

# Quantifizierung und Optimierung von Deponiestabilisaten aus calciumreichen Braunkohlenfilteraschen unter Verwendung statistischer Versuchsplanung



Dissertation  
zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der

Naturwissenschaftlichen Fakultät III -  
Institut für Geowissenschaften und Geographie  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von  
Dipl.-Geol. Marko Ranneberg,  
geboren am 30. Dezember 1979 in Halle (Saale)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr.-Ing. Thomas A. Bier

Tag der Verteidigung: 03.12.2018



## Zusammenfassung

Bei der Stromerzeugung aus Braunkohlen entstehen jährlich beträchtliche Mengen Braunkohlenfilteraschen. Sie haben hydraulische bzw. puzzolanische Eigenschaften, die für baustofftechnische Anwendungen genutzt werden könnten. Die schwankende chemische Zusammensetzung der Aschen sowie die oft hohen Gehalte an  $\text{CaO}_{\text{frei}}$  und  $\text{CaSO}_4$  verhindern jedoch den Einsatz als Zuschlagsstoff in Bindemitteln. Der überwiegende Teil der Aschen wird daher mit Umlaufwässern aus den Rauchgasentschwefelungsanlagen der Kraftwerke gemischt und als sogenanntes Deponiestabilisat zur Auffüllung von Tagebaurestlöchern verwendet. Jedes Jahr gehen dadurch mehrere Mio. t dieser potentiellen Ressourcen verloren. Spätestens seit den Veröffentlichungen von OTTEMANN (1951) wird der Ansatz verfolgt, eigenständige Bindemittel aus BFA herzustellen. Zur Umsetzung dieses Vorhabens fehlen jedoch noch immer Erkenntnisse zum Zusammenwirken der Vielzahl unterschiedlicher Aschekomponenten bei der Hydratation und dem damit verbundenen Einfluss auf die Entwicklung der technischen Eigenschaften. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 10 Braunkohlenfilteraschen, 11 Braunkohlenfilteraschen mit 15 Gew.% Wirbelschichtaschen und 11 REA Wässer aus Kraftwerken des Mitteldeutschen Reviers sowie 106 daraus hergestellte Deponiestabilisate nach 28 d, 90 d, 180 d und 365 d physikalisch, chemisch und mineralogisch charakterisiert. Um die Hydratationsreaktionen der Aschen sowie die Phasenentwicklung in den Deponiestabilisaten nachvollziehen zu können, wurde eine Strategie zur Quantifizierung und Verifizierung der Reststoffe mittels Rietveld- und Einzelpeak-Methoden entwickelt. Das Ziel waren Erkenntnisse zur Beziehung zwischen der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Aschen, ihrem Hydratationsverhalten und der Entwicklung der Druckfestigkeit. Die Ergebnisse wurden genutzt, um aus der großen Anzahl möglicher Einflussgrößen diejenigen Faktoren zu bestimmen, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Entwicklung der Druckfestigkeit der Deponiestabilisate haben. Anschließend wurde durch Variation der identifizierten Faktoren die 28-Tage-Druckfestigkeit von selbst hergestellten Stabilisaten optimiert. Es konnte gezeigt werden, dass die schwankenden Festigkeiten der Stabilisate hauptsächlich auf Unterschiede in der Korngrößenverteilung, der chemischen Zusammensetzung, dem quantitativen Phasenbestand sowie der chemischen Zusammensetzung des amorphen Anteils der zur Stabilisatherstellung verwendeten Ausgangsaschen zurückgeführt werden kann. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Zumischung von Freikalk und eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche einen positiven, hohe Anmachwassergehalte sowie die Zumischung von Anhydrit dagegen einen negativen Effekt auf die Entwicklung der 28-Tage-Druckfestigkeit der Deponiestabilisate hat. Durch Variation der Einflussgrößen mit statistischer Versuchsplanung (STAVEX<sup>®</sup>) konnte eine maximale Druckfestigkeit von  $31,6 \text{ N/mm}^2$  erreicht werden.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung .....	II
Abkürzungsverzeichnis .....	IV
1. Einleitung und Zielsetzung .....	1
2. Literaturübersicht .....	3
2.1 Aufbau, Eigenschaften und mineralische Bestandteile von Braunkohle .....	3
2.2 Feuerungssysteme für Braunkohle .....	6
2.2.1 Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung .....	6
2.2.2 Kohlenstaubfeuerungen .....	8
2.3 Braunkohlefilteraschen (BFA) .....	13
2.4 Wirbelschichtaschen (WSA) .....	24
2.5 Deponiestabilisate .....	27
3. Methodik .....	33
3.1 Probentrocknung und -aufbereitung .....	33
3.2 Lichtmikroskopie .....	33
3.3 Rasterelektronenmikroskopie .....	33
3.4 Chemische Analytik .....	34
3.5 Röntgenbeugungsanalyse .....	34
3.5.1 Qualitative Phasenanalyse .....	35
3.5.2 Quantitative Phasenanalyse .....	35
3.5.2.1 Die Rietveld-Methode .....	36
3.5.2.2 Verifizierung der quantitativen Phasenanalysen .....	39
3.6 Freikalkbestimmung .....	42
3.7 Korngrößenbestimmung .....	42
3.8 Wasseranspruch .....	42
3.9 Bestimmung der spezifischen Oberfläche .....	42
3.10 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Feststoffgehalt der REA-Wässer .....	42
3.11 Mineralsynthese und verwendete Chemikalien .....	42
3.12 Prüfkörperherstellung und -lagerung .....	43
3.13 Druck- und Biegezugfestigkeit der Prüfkörper .....	43
3.14 Statistische Versuchsplanung und -durchführung mit STAVEX® .....	43
4. Ergebnisse .....	48
4.1 Braunkohlenfilteraschen mit und ohne WSA .....	51
4.1.1 Makroskopische Untersuchungen .....	51
4.1.2 Korngrößenverteilung .....	51
4.1.3 Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen .....	52

4.1.4 Chemische Zusammensetzung .....	57
4.1.5 Qualitative Phasenanalyse.....	60
4.1.6 Quantitative Phasenanalyse und Verifizierung .....	61
4.1.6.1 Voruntersuchungen.....	61
4.1.6.1.1 Testquantifizierung mittels Rietveld-Methode .....	61
4.1.6.1.2 Verifizierung der Testquantifizierung .....	62
4.1.6.2 Bestimmung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung .....	67
4.1.6.3 Chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils .....	68
4.1.6.4 Korrelationen mit der chemischen Zusammensetzung der Aschen .....	69
4.2 REA-Wasser .....	72
4.2.1 Chemische Zusammensetzung .....	72
4.2.2 Leitfähigkeit, pH-Wert, Dichte, Feststoffgehalt.....	73
4.3 Deponiestabilisate aus BFA mit und ohne WSA .....	73
4.3.1 Makroskopische Untersuchungen .....	73
4.3.2 Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen .....	73
4.3.3 Qualitative Phasenanalyse.....	81
4.3.4 Quantitative Phasenanalyse und Verifizierung .....	81
4.3.4.1 Voruntersuchungen.....	81
4.3.4.1.1 Testquantifizierung mittels Rietveld-Methode .....	81
4.3.4.1.2 Verifizierung der Testquantifizierung .....	83
4.3.4.2 Bestimmung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung.....	87
4.3.5 Druckfestigkeiten .....	88
4.4 Optimierung der 28-Tage-Druckfestigkeit mit statistischer Versuchsplanung.....	89
4.4.1 Ausgangsstoffe.....	91
4.4.1.1 Braunkohlenfilterasche mit WSA 03.07.2014.....	91
4.4.1.2 REA-Wasser 03.07.2014.....	93
4.4.2 Versuchsplanung und -durchführung mit STAVEX® .....	93
4.4.2.1 Versuchsreihe 1 (Optimierungsstufe, 4 Faktoren) .....	93
4.4.2.2 Versuchsreihe 2 (Optimierungsstufe, 2 Faktoren) .....	97
5. Zusammenfassung und Diskussion.....	102
6. Literatur.....	108
7. Anhang .....	i
Eidesstattliche Erklärung .....	xx
Danksagung.....	xxi
Lebenslauf.....	xxii

## Abkürzungsverzeichnis

### Allgemeine Abkürzungen

MA	Mischasche aus Braunkohlenfilterasche
MA/WSA	Mischasche aus Braunkohlenfilterasche und 15 Gew.% Wirbelschichtasche
BFA	Braunkohlenfilterasche
WSA	Wirbelschichtasche
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
ZWSF	zirkulierende Wirbelschichtfeuerung
waf	wasser- und aschefreie Substanz
EDX	energy dispersive X-ray (Energie-dispersive Röntgenanalyse)

### Maßeinheiten

W/A-Wert	Wasser/Asche-Wert (Anmachwassergehalt)
mm	Millimeter
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
m/s	Meter pro Sekunde
cm <sup>2</sup> /g	Quadratcentimeter pro Gramm
g/cm <sup>3</sup>	Gramm pro Kubikcentimeter
mg/kg	Milligramm pro Kilogramm
mg/l	Milligramm pro Liter
Ma. %	Masseprozent
Gew. %	Gewichtsprozent
%	Prozent
t	Tonne
TWh	Terrawattstunden
MW	Megawatt
MW <sub>th</sub>	Megawatt thermisch
MW <sub>el</sub>	Megawatt elektrisch
σ	Sigma (Standardabweichung)
θ	Theta (Glanzwinkel)

### Zementchemische Kurzschreibweise

C = CaO	A = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
S = SiO <sub>2</sub>	F = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Beispiel: C<sub>2</sub>S = 2CaO · SiO<sub>2</sub>

### 1. Einleitung und Zielsetzung

Der Ausstieg aus der Kernenergie sowie der jährlich steigende Energiebedarf macht die Stromerzeugung aus Braunkohlen in Deutschland – auch in Zeiten des Übergangs von fossilen Brennstoffen zu regenerativen Energien – vorerst unerlässlich. Braunkohlen sind der einzige inländische Energieträger, der subventionsfrei in ausreichender Menge zur Verfügung steht (BALLISOY & SCHIFFER 2001). Der Abbau ist im Wesentlichen in drei Regionen konzentriert: Rheinisches Revier, Lausitzer Revier und Mitteldeutsches Revier. Im Jahr 2006 beliefen sich die Vorräte auf etwa 77 Mrd. t. Nach dem Stand der Tagebautechnik und der Energiepreise wurden davon circa 41 Mrd. t als gewinnbar eingestuft. Rund 6,3 Mrd. t sind in genehmigten und erschlossenen Tagebauen direkt verfügbar (MAABEN & SCHIFFER 2009).

Im Jahr 2015 wurde in allen Revieren zusammen 178 Mio. t Rohbraunkohle gefördert, aus denen 155 TWh (brutto) Strom erzeugt wurden. Im gleichen Zeitraum betrug die Brutto-Stromerzeugung mit erneuerbaren Energien 195,9 TWh, Steinkohle 118 TWh, Kernenergie 91,8 TWh, Erdgas 59,9 TWh und Sonstigen 31,5 TWh (DEBRIV 2016). Braunkohlen sind damit nach den erneuerbaren Energien gegenwärtig der wichtigste Energieträger für die Primärenergiegewinnung in Deutschland. Bis zum vollständigen Ausstieg aus der Braunkohlenverstromung, den das Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit in einer Leitstudie (BMU 2012) spätestens für das Jahr 2050 annimmt, wird der Anteil der Braunkohle am deutschen Energiemix schrittweise, durch Stilllegung der Kraftwerke, abnehmen.

Bei der Energieerzeugung aus Braunkohlen entstehen beträchtliche Mengen Filteraschen. Sie werden im Kraftwerk an Elektro- oder Gewebefiltern aus dem Rauchgas abgeschieden. Allein in Deutschland wurden laut Vereinigung der Großkesselbesitzer (VGB POWERTECH 2014) im Jahr 2011 rund 8,81 Mio. t Braunkohlenfilteraschen (BFA) erzeugt. Ihre chemisch-mineralogische Zusammensetzung ist im Wesentlichen von der Ausgangszusammensetzung der Rohbraunkohle und dem bei der Verbrennung eingesetzten Feuerungssystem abhängig. Anhand ihres Chemismus können SiO<sub>2</sub>-reiche, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-betonte, eisen-, kalk- und sulfatreiche BFA unterschieden werden (SCHREITER *et. al* 1995 a). Die Kraftwerksaschen haben hydraulische bzw. puzzolanische Eigenschaften, die für baustofftechnische Anwendungen genutzt werden könnten.

Bereits ab den 1950er Jahren wurde in der ehemaligen DDR, aus Mangel geeigneter Bindebaustoffe, intensiv an der Konstitution und dem Hydratationsverhalten von BFA geforscht (z. B. OTTEMANN 1951, FRIEDRICH 1965, LANGNER & FRIEDRICH 1965, SCHREITER 1968, FUNGK, ILGNER & LANG 1969). Die Untersuchungen ergaben, dass ausgewählte Braunkohlefilteraschen, unter Beachtung der chemischen Zusammensetzung und bei gleichbleibender Aschequalität, Verwendung als Zuschlagsstoff in Bindemitteln finden können. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde unter anderem der Zement PZ 9/45 entwickelt, der etwa 22 % der puzzolanisch wirkenden BFA Hagenwerder enthielt und von dem zuletzt rund 1 Mio. t jährlich produziert wurden (STARK & WICHT 1998). Nach der

Wiedervereinigung wurden alte Kraftwerke sukzessive stillgelegt und die Anforderungen für die Verwendung von Zuschlagsstoffen in Bindemitteln angepasst. Damit wurde auch die Produktion BFA-haltiger Zemente eingestellt. Aufgrund der schwankenden chemischen Zusammensetzung und der oft hohen Gehalte an  $\text{CaO}_{\text{frei}}$  und  $\text{SO}_3$  wird der Einsatz von BFA in Bindemitteln heute, vor allem in Bezug auf die Raumbeständigkeit, als problematisch angesehen. Der überwiegende Teil wird daher mit Umlaufwässern aus den Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) der Kraftwerke gemischt und als sogenanntes Deponiestabilisat zur Auffüllung von Tagebaurestlöchern verwendet (FEUERBORN, MÜLLER, WALTER 2012). Mangels geeigneter Anwendungen im Baustoffsektor gehen jährlich mehrere Mio. t dieser potentiellen Ressourcen verloren.

Ein vielversprechender Ansatz, der diesem Trend entgegenwirkt, ist die seit den Veröffentlichungen von OTTEMANN (1951) verfolgte Idee der Entwicklung eines eigenständigen hydraulischen Bindemittels aus BFA. Trotz der heute zahlreich vorliegenden Arbeiten zum mineralogischen Aufbau und dem Hydratationsverhalten von BFA fehlen jedoch zur Umsetzung noch immer Erkenntnisse zum Zusammenwirken der Vielzahl unterschiedlicher Aschebestandteile bei der Hydratation und dem damit verbundenen Einfluss auf die Entwicklung der technischen Eigenschaften. Die Fortschritte auf dem Gebiet des Aschenbinders sind damit überschaubar geblieben.

In der vorliegenden Arbeit wurden Braunkohlenfilteraschen, Braunkohlefilteraschen mit einem Anteil von 15 Gew.% Wirbelschichtaschen (WSA) und REA-Wässer aus Kraftwerken des Mitteldeutschen Reviers sowie daraus hergestellte Deponiestabilisate umfassend charakterisiert. Um die Hydratationsreaktionen sowie die Phasenentwicklung in den Stabilisaten genauer nachvollziehen zu können, wurde eine Strategie zur Quantifizierung und Verifizierung der Reststoffe mittels Rietveld- und Einzelpeak-Methoden entwickelt. Mit den Ergebnissen wurden Faktoren bestimmt, die im System BFA-REA-Wasser bzw. BFA/WSA-REA-Wasser einen maßgeblichen Einfluss auf die Druckfestigkeitsentwicklung der Stabilisate haben. In einem weiteren Schritt wurde, durch Variation der identifizierten Parameter mit statistischer Versuchsplanung (STAVEX), die 28-Tage-Druckfestigkeit von selbst hergestellten Deponiestabilisaten optimiert.

Ziel der Untersuchungen waren Erkenntnisse, die Aussagen zum Zusammenhang zwischen dem mineralogischem Aufbau der Aschen, dem daraus resultierenden Hydratationsverhalten und der Druckfestigkeit ermöglichen. Die Ergebnisse sollten einen Ansatz zur gezielten Steuerung der Druckfestigkeit der Aschebinder aufzeigen, der als Ausgangspunkt für die zukünftige Entwicklung eigenständiger Bindemittel aus kalk- und sulfatreichen BFA genutzt werden kann.



## 2. Literaturübersicht

### 2.1 Aufbau, Eigenschaften und mineralische Bestandteile von Braunkohle

Braunkohlen sind braun-schwarze, lockere bis kompakte, brennbare Sedimentgesteine, die durch Inkohlung höherer, fossiler Pflanzen entstanden sind. Die Hauptentstehungszeit der heimischen Vorkommen ist das Tertiär. Ausgehend vom Inkohlungsgrad werden in Deutschland Weich-, Matt- und Glanzbraunkohlen unterschieden (PETRASCHKEK & PETRASCHKEK 1950, NEUKIRCHEN & RIES 2016), wobei Weichbraunkohlen dominieren (VULPIUS 2015). Im Allgemeinen setzen sich Braunkohlen aus brennbaren, organischen Verbindungen von C, H, O, N und S, Wasser sowie veränderlichen Anteilen mineralischer, unbrennbarer Stoffe, der Asche, zusammen (JURASKY 1936). Ihr Heizwert schwankt, abhängig vom Kohlerevier, im Bereich von 7700 - 11500 kJ/kg (DEBRIV 2016).

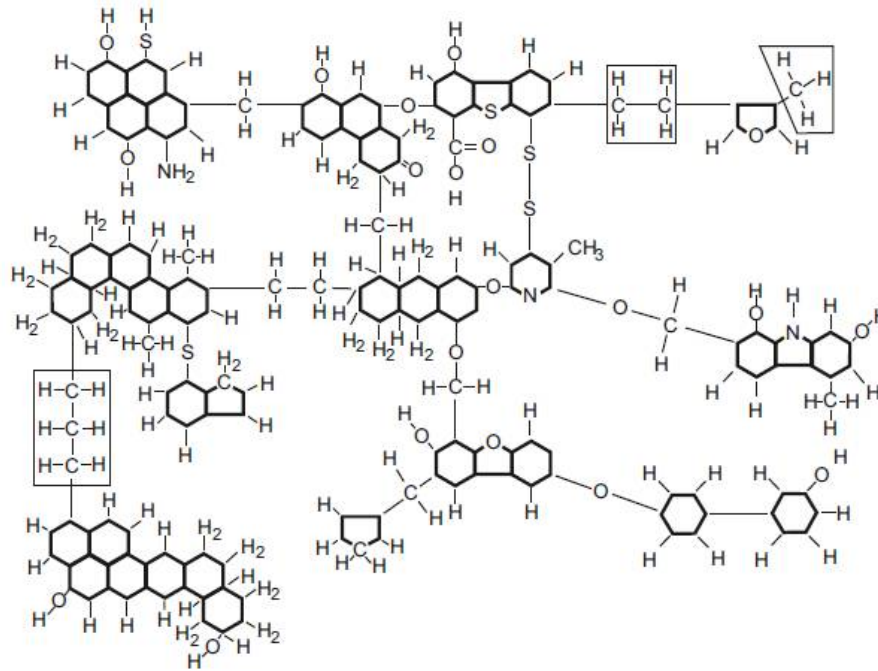
Die organischen Anteile der Braunkohlen bestehen aus einer komplexen Mischung von Molekülen unterschiedlicher Struktur und Molmasse, die durch Extraktionsprozeduren in die drei Komponenten Bitumen, Huminsäuren und Humin zerlegt werden können. Huminsäuren und Humin, die zur Gruppe der Huminstoffe gehören, bilden den Hauptanteil. Ihre Makromoleküle bestehen aus aromatischen Baueinheiten, die sauerstofffunktionelle Gruppen als Substituenten haben und durch Brückenglieder miteinander vernetzt sind. Häufige Substituenten sind Carboxyl-, Hydroxyl- und Methoxylgruppen. Sauerstoff, Schwefel, Methylengruppen unterschiedlicher Kettenlänge sowie Esterbindungen treten als Brückenglieder auf (VULPIUS 2015, ZIECHMANN 1980).

Im Gegensatz zu den Huminstoffen ist Bitumen ein Gemisch niedrigmolekularer Substanzen, die aus aliphatischen Verbindungen mittlerer Kettenlänge (Wachssäuren, Wachsalkohole, Hydroxycarbonsäuren, Kohlenwasserstoffe), alicyclischen (z.B. Sterole) und aromatischen Verbindungen (bspw. Reten) bestehen (VULPIUS 2015). Die Elementarzusammensetzung der wasser- und aschefreien Substanz (waf) ausgewählter Braunkohlen ist in Tabelle 2.1 dargestellt.

**Tab. 2.1:** Elementare Zusammensetzung der organischen Substanz von Braunkohlen (waf) verschiedener Lagerstätten und Flöze (aus VULPIUS 2015).

Lagerstätte/Flöze		C	H	O	N	S
Jung- tertiäre (miozäne) Flöze	Niederlausitzer Revier (2. Niederlausitzer Flöz)	66 - 69	4,8 - 5,3	27	0,4 - 0,5	0,3 - 0,4
	Niederrheinisches Revier	67 - 69	4,7 - 5,3	25	1	0,5
	Berzdorf	71	5,3		23	0,7
	Bitterfelder Flöz	71 - 72	5,3 - 5,5		20	2,8 - 3,1
Altertiäre (eozäne) Flöze	Flöze des Weißelsterbeckens	70 - 74	5,9 - 6,2		19 - 22	0,9 - 2,4
	Geiseltal	72 - 73	5,0 - 5,5		21	1,8
	Nachterstedt	71 - 74	6,1 - 6,4		18 - 20	1,7 - 1,9

Die Bestandteile und die Zusammensetzung von Huminstoffen sind heute weitgehend bekannt. Dennoch ist es derzeit nicht möglich eindeutige Aussagen über die Art der Verknüpfung der verschiedenen Strukturelemente und damit über ihre räumliche Molekülstruktur zu treffen (JÄKLE 2002). Diese Unsicherheiten spiegeln sich in den Modellen wider, die in der Vergangenheit zur molekularen Struktur von Braunkohlen veröffentlicht wurden. Eine Übersicht schematischer Strukturmodelle geben z. B. MATHEWS & CHAFFEE (2012). Abbildung 2.1 zeigt als Beispiel ein Ergebnis der Modellierung eines Braunkohlemoleküls.



**Abb. 2.1:** Modell der molekularen Struktur von Braunkohle (aus STRAUß 2016).

Wichtige Parameter zur Beurteilung der Qualität von Braunkohlen sind die Wasser- und Aschegehalte. Diese, häufig als Ballast bezeichneten Anteile, mindern den Heizwert des Brennstoffs durch das Zurückdrängen des Anteils brennbarer Substanz sowie die Inanspruchnahme eines Teils der Nutzwärme (GUMZ, KIRSCH & MACKOWSKI 1958).

Wasser tritt in Braunkohlen als grobe Feuchtigkeit, Adhäsions-, Adsorptions-, Kapillar- und Hydrat-Wasser auf. Außerdem ist Wasser an die organische Substanz der Kohle gebunden (LISSNER 1960). Es kann durch Trocknung relativ einfach entfernt werden. Trockene Braunkohle ist hygroskopisch. Sie nimmt 18 - 24 % Wasser aus der Luft auf (PETRASCHKEK & PETRASCHKEK 1950). Der durchschnittliche Wassergehalt anstehender Braunkohlen liegt zwischen 40 - 60 % (JURASKY 1936). Neuere Untersuchungen an Rohbraunkohlen aus dem Mitteldeutschen Revier ergaben Wassergehalte zwischen 48 - 54 % (DEBRIV 2016).

Die nach der Verbrennung zurückbleibenden Aschen bestehen aus den anorganischen Anteilen der Kohlen. Ihr Gehalt ist jedoch nicht identisch mit dem Anteil an anorganischen Bestandteilen oder an

Mineralbestandteilen in der ursprünglichen Kohlesubstanz (GUMZ, KIRSCH & MACKOWSKI 1958). Da flüchtige Bestandteile, wie z. B. aus Halogenverbindungen, nicht berücksichtigt werden, bezieht sich der Aschegehalt nur auf den Rückstand nach der Verbrennung. Mit steigendem Aschegehalt sinkt die Qualität von Braunkohlen zunehmend. Die Grenze für die Entzündbarkeit der Trockensubstanz liegt zwischen 40 - 50 % (PETRASCHKEK & PETRASCHKEK 1950). In Braunkohlen aus der ehemaligen DDR wurden häufig Aschegehalte von 5 - 10 % bestimmt. Die Rückstandsmengen können aber zwischen 1 - 20 % schwanken (LISSNER 1956). Aktuelle Bestimmungen des Aschegehaltes von Braunkohlen aus dem Mitteldeutschen Revier ergaben Werte von 6,5 - 11 % (DEBRIV 2016).

Der anorganische Inhalt von Braunkohlen setzt sich aus den Einlagerungen der Pflanzen (primäre Pflanzenasche), syn- und/oder epigenetischen Mineralbildungen bzw. Beimengungen sowie Verunreinigungen aus dem Liegenden und Hangenden bei der Förderung zusammen (LISSNER 1956). Es dominieren Al-, Si-, Ca- und Fe-Verbindungen. Daneben treten untergeordnet auch Verbindungen von Mg, K und Na auf. Außerdem wurden Spuren der Elemente Ba, Sr, Ti, Cu, Zn, Ge, Pb, As, Sb, Bi, V, Ni, Mn, Edelmetalle, J und gelegentlich auch Mo, U und B bestimmt (LISSNER 1956 & 1960). Die wichtigsten Mineralien, die in Braunkohlen vorkommen, sind:

Tonmineralien (Alumosilikate): Kaolinit, Halloysit, Montmorillonit, Leverrierit

Siliziumdioxid: Quarz

Eisenoxide: Nadeleisenerz, Hämatit, Magnetit

Eisensulfide: Pyrit, Markasit, Melnikovit

Sulfate: Gips

Karbonate: Kalkspat, Magnesit, Dolomit, Eisenspat

Chloride: Natriumchlorid

Phosphate: Phosphatit

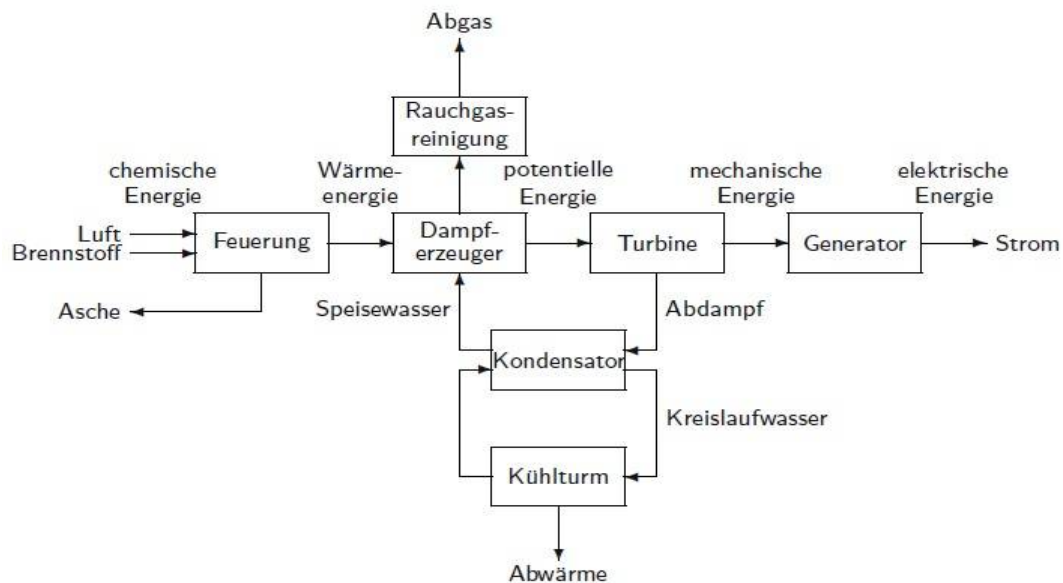
Humate: Dopplerit

Weiterhin können auch Albit, Anorthit, Biotit, Muscovit, ferner Enstatit, Hypersten, Wollastonit, Olivin, Diopsid, Augit und Fayalit auftreten (LISSNER 1956). Zahlreiche Kationen wie z. B.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  und  $Al^{3+}$  sind darüber hinaus an Huminstoffe gebunden (ZSCHACH 1978). Angaben dazu finden sich unter anderem bei TERRES & ROST (1935), JURASKY (1936), LISSNER (1956) sowie GUMZ, KIRSCH & MACKOWSKI (1958).

Unter verfahrens- und umweltschutztechnischen Aspekten ist auch die Kenntnis des Schwefelgehaltes von großer Bedeutung (VULPIUS 2015). Die niedrigsten Schwefelgehalte kommen in Rohbraunkohlen aus dem Rheinland (0,15 - 0,5 %) und der Lausitz (0,2 - 1,5 %) vor. Höhere Schwefelgehalte treten dagegen in Rohbraunkohlen aus Mitteldeutschland (1,3 - 2,1 %) und Helmstedt (1,0 - 2,5 %) auf (DEBRIV 2016).

## 2.2 Feuerungssysteme für Braunkohle

Die Stromerzeugung aus Braunkohlen erfolgt in Dampfkraftwerken. In den Anlagen wird die chemische Energie des Brennstoffs über Bewegungsenergie in elektrische Energie umgewandelt. Oft wird im gleichen Verfahren durch Kraft-Wärme-Kopplung Prozess- und Fernwärme zur Verfügung gestellt. Das Prinzip der Energieumwandlung, dargestellt in Abbildung 2.2, beruht in allen Dampfkraftwerken auf der gleichen Prozesskette, die in die vier Abschnitte Feuerung → Dampferzeugung → Turbine → Generator gegliedert werden kann (STRAUß 2016).



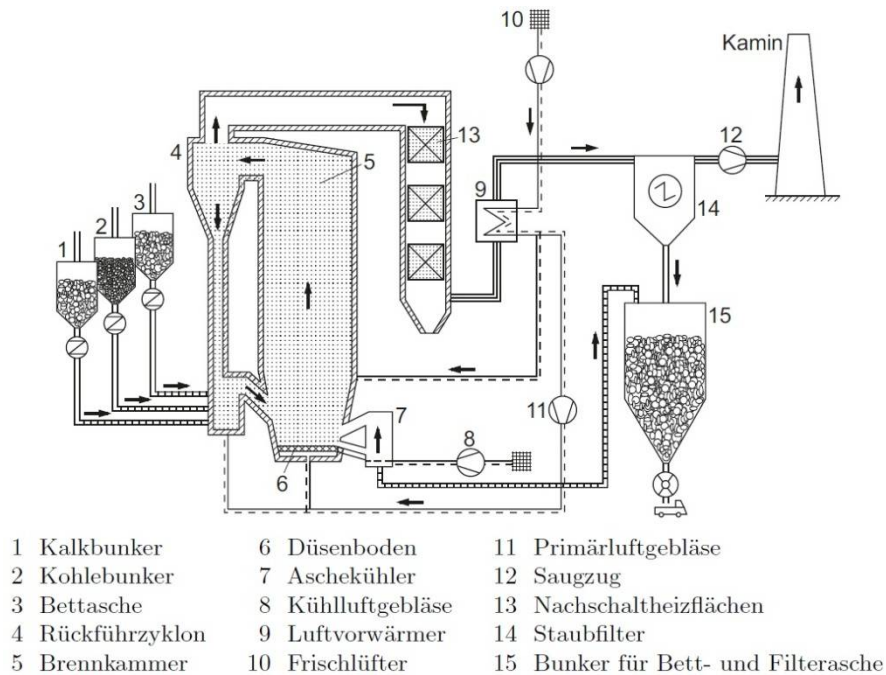
**Abb. 2.2:** Schema eines Dampfkraftwerkes (aus STRAUß 2016).

Für die Dampferzeugung können verschiedene Feuerungssysteme eingesetzt werden, die sich erheblich voneinander unterscheiden und einen großen Einfluss auf die Konstitution der resultierenden Aschen haben. Generell wird zwischen Rostfeuerungen, stationären und zirkulierenden Wirbelschichtfeuerungen sowie Staubfeuerungen unterschieden. In neuerer Zeit werden zur Verbrennung von Braunkohlen jedoch hauptsächlich zirkulierende Wirbelschicht- und Staubfeuerungen eingesetzt. Die ältesten Verfahren zur Verbrennung von Feststoffen, die Rostfeuerungen, haben an Bedeutung verloren. Ihre Leistungen sind, je nach Bauart, auf 100 - 150 MW beschränkt (STRAUß 2016). Heute werden Rostfeuerungen, von kleinen Industrieanlagen abgesehen, vor allem bei der Verbrennung von Müll (DOLEŽAL 1985) und Biomasse (UBA 2010) verwendet.

### 2.2.1 Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung

Wirbelschichtfeuerungen wurden in den 1970er Jahren als neue Feuerungsbauart zur Verbrennung von Kohle in die Kraftwerkstechnik eingeführt (EFFENBERGER 2000). Seither hat sich die Technik für mittlere Anlagen, zwischen 50 - 500 MW, als gut geeignet erwiesen. Die Entwicklung begann mit der stationären Wirbelschichtfeuerung. Sie wurde später durch die zirkulierende Wirbelschichtfeuerung

(ZWSF) nahezu vollständig verdrängt (STRAUB 2016). Abbildung 2.3 zeigt eine schematische Darstellung einer ZWSF.



**Abb. 2.3:** Feuerungsanlage mit zirkulierender Wirbelschicht (aus STRAUB 2016).

Die Funktionsweise des Feuerungssystems ist im Vergleich zur Staubfeuerungs-technik relativ einfach. Eine Brennstoffaufbereitung ist in der Regel nicht erforderlich. Es genügt, wenn der Brennstoff in einem Brecher vorgebrochen wird (STRAUB 2016). Die auf eine Korngröße von  $\leq 10$  mm zerkleinerte Rohbraunkohle (ALLHORN, BIRNBAUM & HUBER 1984) wird zusammen mit Inertmaterial (Bettasche) und pulverisiertem Kalkstein in die Brennkammer eingebracht. Der brennbare Anteil des Gemisches beträgt nur etwa 1 - 3 % der Gesamtmasse (EFFENBERGER 2000). In einigen Anlagen werden auch Abfallstoffe, wie z. B. Klärschlamm, mit verbrannt (VULPIUS 2015).

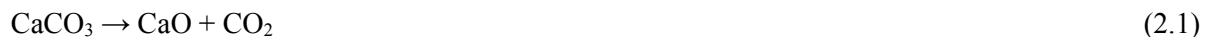
Das Brennstoffgemisch wird in der Brennkammer mit Verbrennungsluft (Primärluft), die über den Düsenboden mit Geschwindigkeiten zwischen 4 - 8 m/s (STRAUB 2016) eingeblasen wird, in eine zirkulierende Bewegung versetzt und bei Temperaturen im Bereich von 850 - 900 °C (GÖRNER 1991) schwebend verbrannt. Die restliche Verbrennungsluft (Sekundärluft) wird mit Geschwindigkeiten von etwa 60 m/s gestuft über die gesamte Höhe der Brennkammer zugegeben (WIRTH 1996). Solange eine Temperatur von etwa 1000 °C nicht überschritten wird, bleiben die Aschen fest, d. h. das Erweichen bzw. Schmelzen wird vermieden (DOLEŽAL 1985).

Durch die Fahrweise mit höheren Gasgeschwindigkeiten, die über den Einzelkornsinkgeschwindigkeiten liegen, werden die Feststoffteilchen in einer ZWSF mit dem Rauchgas aus der Brennkammer ausgetragen (EFFENBERGER 2000). Sie werden in einem am oberen Ende der Brennkammer installierten Zyklon weitgehend vom Rauchgas getrennt und z. T. über eine Rückführleitung der

Wirbelschicht erneut zugeführt (WIRTH 1996). Die heißen Rauchgase werden anschließend zu den Nachschaltheizflächen weitergeleitet und zur Auf- und Vorwärmung des Dampfes, des Speisewassers und der Verbrennungsluft genutzt (VULPIUS 2015).

Die Feststoffteilchen unterliegen in einer ZWSF Zerkleinerungsprozessen sowie Separationsvorgängen. Teilweise zirkulieren sie als Umlaufmassen, teilweise fallen sie in das Wirbelbett zurück. Ein Teil der Feststoffmasse wird vom Zyklon nicht abgetrennt, durchläuft die Anlage und wird erst in den Staubfiltern (Gewebe- oder Elektrofilter) abgeschieden (EFFENBERGER 2000). Aus diesem Prozess resultieren WSA unterschiedlicher Menge und Körnung, die nach dem Ort ihres Anfalls als Bett-, Umlauf- oder Flug- bzw. Filterasche bezeichnet werden. Häufig werden die verschiedenen WSA als Mischaschen (MA) in einem Bunker gesammelt. Sie können der Anlage bei Bedarf als Inertmaterial erneut zugeführt oder abtransportiert werden.

Zur Abscheidung von Schadgasen aus dem Brennstoff sind bei ZWSF keine zusätzlichen Anlagen erforderlich. Bei den für Wirbelschichtfeuerungen typischen Verbrennungstemperaturen kann der Bildung bzw. Freisetzung von Schadgasen, wie  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  und Halogenverbindungen, im Brennraum selbst (Primärmaßnahmen) entgegengewirkt werden (STRAUB 2016). Die Entstehung von Stickoxiden wird durch die niedrigen Verbrennungstemperaturen sowie einer gestuften Luftzuführung weitgehend verhindert (EFFENBERGER 2000). Schwefel-, Chlor- und Fluorverbindungen, die im Brennstoff enthalten sind, werden durch Kalksteinzusatz in die Aschen eingebunden (STRAUB 2016). Die Bindung erfolgt in zwei Teilschritten. Zunächst wird der Kalkstein calciniert:



In einem zweiten Schritt kann das frei werdende Calciumoxid (CaO) z. B. mit Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) oder Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) reagieren:

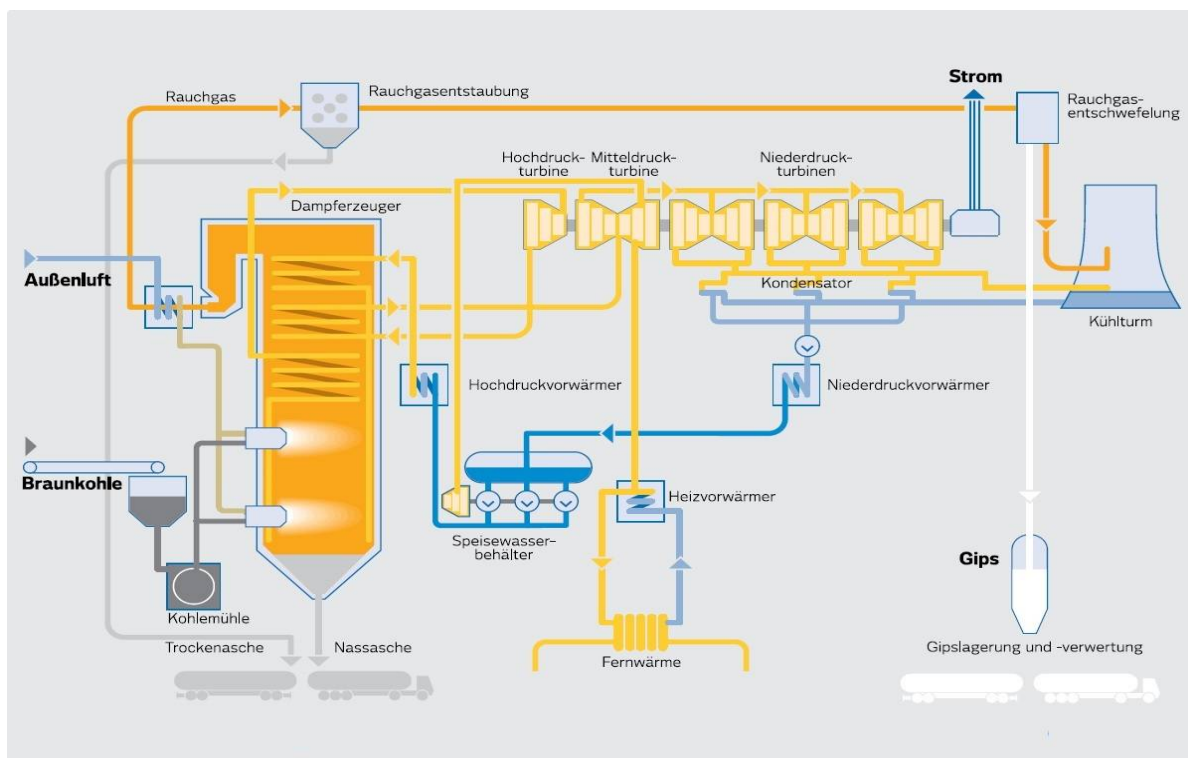


### 2.2.2 Kohlenstaubfeuerungen

Kohlenstaubfeuerungen wurden erstmalig 1926 im Kraftwerk Böhlen erprobt. Heute ist das Feuerungssystem in den Großkesselanlagen der Braunkohlekraftwerke weit verbreitet (VULPIUS 2015). Der Vorteil einer Kohlenstaubfeuerung besteht darin, dass ein Kohlenstaub/Luftgemisch ähnlich wie ein Gas brennt, und daher leicht gezündet und einfach geregelt werden kann. Darüber hinaus kann ein breites Brennstoffband, von Braunkohle bis Anthrazit, verfeuert werden (STRAUB 2016). In Kombination mit anderen Brennstoffen ist in den Anlagen auch die Verbrennung von

Abfallstoffen, wie z. B. Klärschlamm (EFFENBERGER 2000) oder Tiermehl, möglich. Die pro Block installierte Leistung erreicht bei Staubfeuerungen bis 2000 MW<sub>th</sub> (WIRTH 1996). Kennzeichnend ist die Brennstoffaufbereitung außerhalb der Brennkammer (STRAUB 2016).

Seit Einführung der Technik haben sich verschiedene Bauarten entwickelt, die den Eigenschaften der verwendeten Brennstoffe angepasst wurden. Unterschieden wird zwischen Feuerungssystemen mit direkter und indirekter Brennstaubeinblasung sowie trockenem (Trockenfeuerung) und flüssigem Ascheabzug (Schmelzfeuerung). Welche Bauart eingesetzt wird, hängt hauptsächlich von den Aschegehalten sowie den Anteilen flüchtiger Bestandteile des Brennstoffs ab. Braunkohle wird bevorzugt in Trockenfeuerungen mit direkter Staubeinblasung verbrannt (EFFENBERGER 2000). Abbildung 2.4 zeigt das Funktionsschema des Braunkohlekraftwerks Lippendorf, welches nach diesem Prinzip arbeitet.

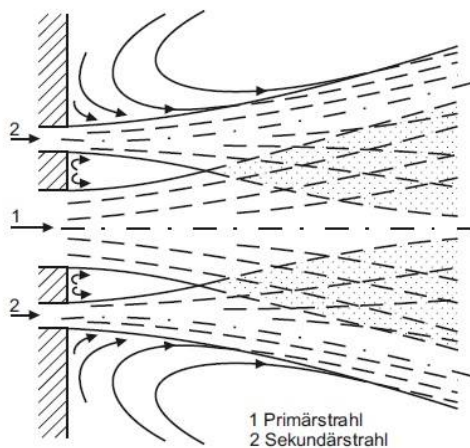


**Abb. 2.4:** Funktionsschema eines mit Braunkohlenstaub befeuerten Kraftwerks mit direkter Staubeinblasung und trockenem Ascheabzug (Kraftwerk Lippendorf) (aus VATTENFALL 2014).

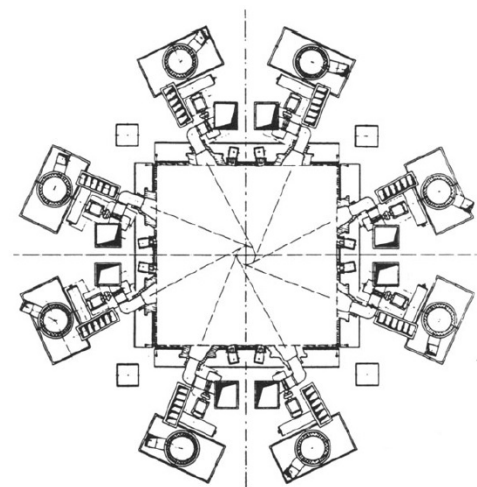
Bei einer Trockenfeuerung mit direkter Staubeinblasung wird die grob vorgebrochene Rohbraunkohle (0 - 80 mm) Schlagrad- oder Hammermühlen zugeführt (VULPIUS 2015), die ringförmig um die Brennkammer angeordnet sind. In den Mühlen wird die Kohle auf eine Korngröße von kleiner als etwa 100 - 300 µm gemahlen (WIRTH 1996). Die Mahlfeinheit wird durch einen der jeweiligen Mühle nachgeschalteten Sichter kontrolliert (EFFENBERGER 2000). Während der Zerkleinerung wird die Kohle mit heißem Rauchgas, welches aus dem oberen Teil der Brennkammer zurückgesaugt und gegebenenfalls mit Kaltluft gemischt wird, bei rund 200 °C auf eine Restfeuchte von 14 - 20 %

getrocknet (VULPIUS 2015). Der dafür erforderliche Wärmestrom entspricht bei Braunkohlen mit mittleren Wassergehalten zwischen 40 - 60 % etwa 15 % des zugeführten Energiestroms (STRAUB 2016).

Die aufbereitete Braunkohle wird mit dem Rauchgas (Primärluft) zu den Brennern geleitet und zusammen mit vorgewärmter Verbrennungsluft (Sekundärluft) in die Brennkammer eingeblasen. Gewöhnlich beträgt die Geschwindigkeit der Primärluft 20 - 25 m/s, die der Sekundärluft etwa 50 - 70 m/s (STRAUB 2016). Um hohe Wirkungsgrade und eine schadstoffarme Verbrennung zu erzielen, wird ein Teil der Sekundärluft gestuft über die gesamte Höhe der Brennkammer zugegeben (VULPIUS 2015). In Abhängigkeit des verwendeten Brennstoffs können Trockenfeuerungen mit verschiedenen Brennern (Wirbelbrenner, Strahlbrenner) und Brenneranordnungen (Tangential-, Linear-, Deckenfeuerung) betrieben werden. Am Häufigsten wird bei Braunkohlenstaubfeuerungen die Tangentialfeuerung mit Strahlbrennern (Abb. 2.5) verwendet. Bei dieser Feuerung sind die Brenner in mehreren Ebenen zu Gruppen zusammengefasst und in den Ecken bzw. der Nähe der quadratischen bis achteckigen Brennkammer angeordnet (EFFENBERGER 2000). Jede Brennergruppe wird von einer ihr zugeordneten Mühle mit Kohlenstaub versorgt. Die Brennerstrahlen sind auf einen Kreis in der Feuerraummitte ausgerichtet, wodurch eine Drallströmung entsteht (Abb. 2.6). Sie fördert die Vermischung und erhöht damit den Ausbrand sowie die Stabilität der Flamme (STRAUB 2016).



**Abb. 2.5:** Strömungsfeld eines Strahlbrenners. Jeder Brenner besteht aus Kohlenstaubdüsen mit zugeordneten Sekundärluftdüsen (aus STRAUB 2016).



**Abb. 2.6:** Mühlen- und Brenneranordnung bei einem 600-MW-Braunkohle-Dampferzeuger mit Tangentialfeuerung (Werkbild EVT, Stuttgart) (aus EFFENBERGER 2000).

Die Brennkammer einer Kohlenstaubfeuerung hat eine prismatische Form und wird im unteren Teil von einem Aschetrichter begrenzt (DOLEŽAL 1985). In ihr findet die Zündung und Verbrennung der Staubpartikeln statt. Feine Partikeln verbrennen in der Nähe der Brenner, die größeren auf dem Weg bis zum Brennkammerende (EFFENBERGER 2000). Dabei werden Verbrennungstemperaturen zwischen



1100 - 1300 °C erzielt (GÖRNER 1991). Sie liegen im Bereich der Ascheerweichungstemperaturen, die von 1100 - 1500 °C schwanken können (EFFENBERGER 2000). Die freigesetzte Wärmeenergie wird durch Strahlung und Konvektion an über dem Brennraum eingebaute Heizflächen abgegeben und damit auf das Wasser-Dampf-System übertragen (VULPIUS 2015).

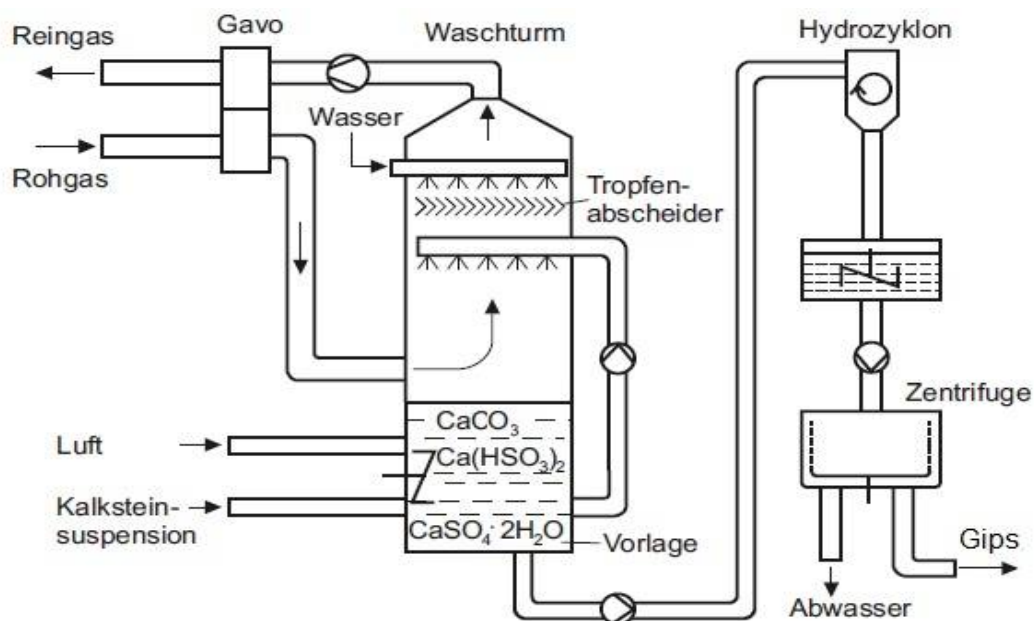
Die Reststoffe aus der Verbrennung werden bei Staubfeuerungen mit trockenem Ascheabzug in gesinterter Form als Schlacke oder als Staub trocken aus der Brennkammer entfernt. Die Schlacke wird mittels des Aschentrichters abgeschieden, während der Staub von den Rauchgasen aus dem Dampferzeuger ausgetragen und erst in den Elektrofiltern gesammelt wird (STRAUB 2016). Über den Aschentrichter werden vorwiegend gröbere Ascheteilchen, wie z. B. Quarz und dehydratisierte Tonmineralaggregate (BLANKENBURG & SOMMER 1985), oder Aschenkonglomerate abgeführt, die bspw. durch Absetzen der Asche an den Feuerraumwänden bzw. den Heizflächen entstehen und als große Asche- und Schlackenkrusten herab rutschen (DOLEŽAL 1985). Sie werden in ein Wasserbad überführt, abgekühlt und mittels eines Kratzerbandes als Nassasche kontinuierlich abgezogen (PIEKOS & LEMKE 1995). Etwa 2 - 10 % der anorganischen Komponenten des Braunkohlenstaubs fallen als Rückstände in der Brennkammer an (VULPIUS 2015).

Die während der Verbrennung entstehenden Rauchgase werden mit einem Saugzug aus der Brennkammer abgezogen (STRAUB 2016). Bei Gasgeschwindigkeiten von 5 - 10 m/s beträgt ihre Verweilzeit im Feuerraum nur etwa 1 - 3 s (GÖRNER 1991). Um Ansatzbildung und Verschlackung an den Heizflächen zu vermindern, müssen die Rauchgase am Ende der Brennkammer auf eine Temperatur abgekühlt sein, die niedriger als die Ascheerweichungstemperatur ist (EFFENBERGER 2000). Die Rauchgase durchlaufen zunächst den Luftvorwärmer, in dem sie im Gegenstrom mit der Verbrennungsluft auf etwa 150 °C abgekühlt werden (FEUERBORN 2007). Anschließend werden sie zur Rauchgasreinigung weitergeleitet. In herkömmlichen braunkohlebefeueten Kraftwerken umfasst dieser Prozess ausschließlich die Entstaubung und die Entschwefelung. Eine Abscheidung von Stickoxiden ist nicht notwendig. Ihre Bildung kann durch eine Optimierung von Brenner, Luftversorgung und Rauchgasführung größtenteils verhindert werden, so dass die vorgegebenen Emissionsgrenzwerte ohne zusätzliche Anlagen eingehalten werden können (VULPIUS 2015).

Die Staubabscheidung aus dem Rauchgas erfolgt bei Großkesselanlagen zumeist dreistufig (Vor-, Mittel-, Nachreinigung), seltener zweistufig (Vor- und Nachreinigung) mit Elektrofiltern (PIEKOS & LEMKE 1995). Der relative Massenanteil in den Filterstufen ist dabei unterschiedlich. In der Vorreinigung wird mit 50 - 75 % der größte Anteil, insbesondere gröbere Aschepartikel wie Quarz, aus dem Rauchgas gefiltert. Die Mittelreinigung macht rund 10 - 30 % und die Nachreinigung etwa 5 - 10 % des Gesamtanfalls aus (BLANKENBURG & SOMMER 1985, SCHREITER *et al.* 1995 a). In den Filtern werden die im Gas mitgeführtem Staubteilchen mittels Sprühelektroden elektrisch geladen und an geerdeten Niederschlagselektroden abgeschieden (DOLEŽAL 1985). Die angesammelten Partikel werden durch regelmäßiges Rütteln entfernt. Infolge der mehrstufigen Staubabscheidung fallen die

Aschen nach der Korngröße fraktioniert als Vor-, Mittel- und Nachreinigungsaschen an, werden jedoch meistens als Mischaschen in ein Trockenaschesilo überführt (FEUERBORN 2007). Der Abscheidungsgrad von Elektrofiltern beträgt  $> 99,5\%$  für Partikeln  $> 10\ \mu\text{m}$  (STRAUB 2016).

Zur Schwefelabscheidung aus den Rauchgas werden bei kohlebefeuerten Kraftwerksblöcken mit einer Leistung  $> 200\ \text{MW}_{\text{el}}$  bevorzugt nasse Waschverfahren mit Calciumverbindungen ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$ ), sogenannte Kalkwaschverfahren (Abb. 2.7), eingesetzt (EFFENBERGER 2000). Mit dieser Technik können  $\text{SO}_2$ -Abscheidungsgrade von  $> 95\%$  erreicht werden (VULPIUS 2015). Beim Kalkwaschverfahren wird das Rauchgas im Waschturm der REA-Anlage mit einer wässrigen Kalk- bzw. Kalkstein-Suspension besprüht. Das im Rauchgas mitgeführte  $\text{SO}_2$  wird dabei durch eine chemische Reaktion in wässriger Phase absorbiert (EFFENBERGER 2000). Als Endprodukt entsteht hochwertiger Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), der leicht entwässert werden kann (STRAUB 2016). Der Gesamtprozess kann für  $\text{CaCO}_3$  als Absorptionsmittel nach STRAUB & ZWIGART (1993) durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



**Abb. 2.7:** Funktionsweise eines einstufigen Kalkwaschverfahrens (aus STRAUB 2016).

Außer  $\text{SO}_2$  werden in der REA-Anlage auch die im Rauchgas kohlegefeuerter Kraftwerke mitgeführten Halogenverbindungen  $\text{HF}$  und  $\text{HCl}$  als  $\text{CaF}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  gebunden (STRAUB 2016).

Die Abwässer aus dem Kalkwaschverfahren enthalten große Mengen suspendierter Feststoffe und gelöste Salze. Sie können in kraftwerkseigenen REA-Abwasseraufbereitungsanlagen gereinigt und in

den Kalkwäscher rückgeführt, zum Befeuchten der Filterasche verwendet oder zur Stabilisierung des Gemisches aus REA-Gips und Filterasche vor der Entsorgung in einer Deponie genutzt werden (UBA 2006).

### 2.3 Braunkohlefilteraschen (BFA)

#### Allgemeines

Braunkohlenfilteraschen sind komplexe, heterogene, äußerst feinkörnige Stoffgemische, die aus einer Vielzahl kristalliner und amorpher Komponenten bestehen. Sie werden bei der Verbrennung von Braunkohlen in Kohlenstaubfeuerungen mit trockenem Ascheabzug erzeugt. Es gibt eine große Anzahl unterschiedlicher Aschen, deren Qualitäten von der verwendeten Rohbraunkohle und der Verbrennungstechnologie abhängen (PIEKOS & LEMKE 1995). Nach MEISEL (1956), ZSCHACH (1978) und MÜNCH (1995) sind für die Konstitution von Braunkohlenfilteraschen insbesondere folgende Faktoren entscheidend:

- Typ und mineralogische Zusammensetzung der Rohbraunkohle
- Grad der Aufmahlung der Rohbraunkohle vor der Verbrennung
- Luft- und Gaszufuhr während der Verbrennung
- Verbrennungstemperatur und Länge der Temperatureinwirkung
- Wechselwirkung zwischen Asche und Verbrennungsgasen
- Reaktionen zwischen Aschepartikeln innerhalb des Kohlekorns
- Abkühlungsgeschwindigkeit der Asche
- Art der Rauchgasentschwefelung
- Ort des Ascheabzuges

Zur eindeutigen Kennzeichnung einer BFA-Probe reicht die Angabe des Kraftwerkes allein nicht aus. Es müssen Aschen aus der Vor-, Mittel- und Nachreinigung sowie Mischaschen unterschieden werden, deren Zusammensetzung und Korngrößenverteilung variieren (SCHREITER *et al.* 1995 a).

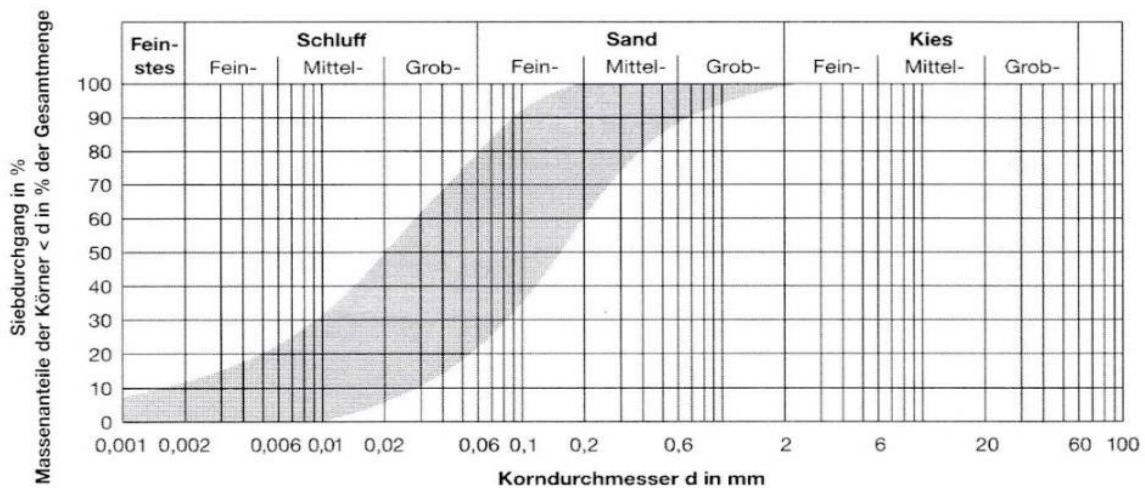
#### Farbe

Die Farbe von Braunkohlenfilteraschen reicht von verschiedenen Brauntönen über zementähnliche bis hin zu dunkelgrauen Färbungen (ZSCHACH 1978, SCHREITER & WERNER 1984, FEUERBORN 2007). Sie wird von der chemischen Zusammensetzung und den mineralischen Bestandteilen bestimmt. Helle Farbtöne sind mit höheren Kalkgehalten, bräunliche Farben mit hohen Eisengehalten und dunkelgraue Färbungen mit erhöhten Anteilen unverbrannter Kohle verbunden (SIDDIQUE & IQBAL KAHN 2011).

#### Korngrößenverteilung, Dichte, spezifische Oberfläche

Das Korngrößenspektrum erstreckt sich über den Schluff- und Sandbereich und ist damit weit gefächert. Die Verteilung der Partikeln auf einzelne Fraktionen ist vom Grad der Aufmahlung der Rohbraunkohle, dem verwendeten Staubfiltersystem (SIDDIQUE & IQBAL KAHN 2011) sowie der BFA-

Variante (Vor-, Mittel-, Nachreinigungs-, Mischasche) abhängig (PIEKOS & LEMKE 1995). Generell nimmt die mittlere Korngröße von der Vor- zur Nachreinigung ab (FRIEDRICH 1967). Der Durchmesser einzelner Partikel kann dabei zwischen  $< 1 \mu\text{m}$  bis  $1,5 \text{ mm}$  variieren (Abb. 2.8) (OTTEMANN 1951 b, FUNGK, ILGNER & LANG 1969, ZSCHACH 1978, KEYN *et al.* 1985, BAMBAUER *et al.* 1988 a, AUFDERHEIDE 1994, MÜNCH 1995, HEINRICH-BISPING 1995, PIEKOS & LEMKE 1995, PÖHL 1994, SEIDEL 1996 a, MALLMANN 2002, FEUERBORN 2007, FGSV 2009, BRETT *et al.* 2015 a).



**Abb. 2.8:** Bereich der Korngrößenverteilung von Braunkohlenfilteraschen (aus FGSV 2009).

Im Normalfall liegen die  $D_{50}$ -Werte der Kornsummenkurve für BFA aus der Vorreinigung im Bereich von  $60 - 100 \mu\text{m}$ , für BFA aus der Mittel-/Nachreinigung zwischen circa  $10 - 40 \mu\text{m}$  und für Mischaschen bei etwa  $20 - 70 \mu\text{m}$ . Ausnahmen bilden bspw. die mittleren Korngrößen von BFA aus der Vorreinigung des Kraftwerks Jänschwalde (Lausitzer Revier), die mit etwa  $35 - 70 \mu\text{m}$  ungewöhnlich feinkörnig sind, oder des Kraftwerks Frimmersdorf (Rheinisches Revier), die mit rund  $165 \mu\text{m}$  als außerordentlich grobkörnig bezeichnet werden können (PIEKOS & LEMKE 1995, MÜNCH 1995, HEINRICH-BISPING 1995, SEIDEL 1996 a, SCHREITER *et al.* 1995 a, FEUERBORN 2007) (Tab. 2.2).

**Tab. 2.2:** Mittlere Korngrößen von BFA aus verschiedenen Reinigungsstufen und Revieren nach PIEKOS & LEMKE (1995), HEINRICH-BISPING (1995), SCHREITER *et al.* (1995 a) und FEUERBORN (2007) [in  $\mu\text{m}$ ]. VR = Vorreinigung, MR = Mittelreinigung, NR = Nachreinigung, MA = Mischasche.

Kraftwerk / Revier	VR	MR	NR	MA
Boxberg / Lausitzer Revier	75 - 100	20 - 40	15 - 30	25 - 60
Jänschwalde / Lausitzer Revier	35 - 70	10 - 20	10 - 20	30 - 60
Thierbach / Mitteldeutsches Revier	86	38		62
- / Mitteldeutsches Revier	35, 85	-	22, 28	23 - 40, 60
Neurath / Rheinisches Revier	83	11		35
Frimmersdorf / Rheinisches Revier	165	-	15	-

Zahlreiche Untersuchungen belegen, dass zwischen der Korngröße und der chemischen Zusammensetzung eine Beziehung besteht. CaO, MgO und SO<sub>3</sub> nehmen mit der Kornfeinheit zu, SiO<sub>2</sub> und unverbrannte Bestandteile dagegen ab. Die Zunahme von SiO<sub>2</sub> mit steigender Korngröße ist auf eine Anreicherung von Quarz in den größten Fraktionen zurückzuführen. Freikalk, Periklas und Anhydrit sind dagegen in den feineren Fraktionen konzentriert. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verhalten sich eher unspezifisch. Ihre Anteile können sowohl gleichmäßig verteilt erscheinen als auch mit zunehmender Korngröße ab- oder zunehmen (FRIEDRICH 1967, SCHREITER 1968, FUNGK, ILGNER & LANG 1969, OSTROWSKI 1976, ZSCHACH 1978, SCHREITER & WERNER 1984, KEYN *et al.* 1985, SCHREITER *et al.* 1995 a, HEINRICH-BISPING 1995, PÖHL 1994, MÜNCH 1995).

Die mittleren Kornrohdichten liegen für die einzelnen BFA-Varianten zwischen 2,1 - 3,3 g/cm<sup>3</sup> (FUNGK, ILGNER & LANG 1969, ZSCHACH 1978, MÜNCH 1995, PIEKOS & LEMKE 1995, SCHREITER *et al.* 1995 a, WALTER & GALLENKEMPER 1996, FEUERBORN 2007). Die durchschnittliche Schüttdichte beträgt zwischen 0,7 - 1,5 g/cm<sup>3</sup>, während für die mittlere Proctordichte, bei einem optimalen Wassergehalt von 17 - 30 %, Werte im Bereich von 1,1 und 2,0 g/cm<sup>3</sup> gemessen wurden (FGSV 2009).

Die mittlere spezifische Oberfläche nach BLAINE nimmt infolge der Korngrößenabnahme von der Vor- zur Nachreinigung zu. Sie schwankt, abhängig von der Reinigungsstufe, zwischen 1200 - 6800 cm<sup>2</sup>/g (FUNGK, ILGNER & LANG 1969, ZSCHACH 1978, MÜNCH 1995, FEUERBORN 2007).

### Partikelmorphologie

Ein großer Teil der BFA-Partikeln ist, bedingt durch seine Entstehung, verglast (PIEKOS & LEMKE 1995) und besitzt eine sphärische Form, die auch in Korngrößenbereichen, die unterhalb des Auflösungsvermögens eines Lichtmikroskops liegen, dominiert (ZSCHACH 1978). Von der Vor- zur Nachreinigung nimmt der kugelige Habitus der Partikeln, auf Grund stärkerer thermischer Beeinflussung der kleineren Aschepartikeln, zu (SCHREITER & WERNER 1984). Die sphärischen Teilchen können als Voll- oder Hohlkugeln ausgebildet sein. Leere Hohlkugeln werden als *Cenosphären*, mit Feinstkorn gefüllte Hohlkugeln dagegen als *Plerosphären* bezeichnet (MÖRTEL 1983, KEYN *et al.* 1985, SCHREITER *et al.* 1995 a, SIDDIQUE & IQBAL KAHN 2011). Neben den verglasten, kugelförmigen Partikeln treten untergeordnet auch gedrungene, ungleichmäßige Koksteilchen mit poröser Struktur (WALTER & GALLENKEMPER 1996), unregelmäßig geformte Quarzkörnchen, aus Schluffeinlagerungen der Kohle hervorgegangene, asymmetrische, aufgeblähte, hochporöse Partikeln, opake Eisenoxidkugeln mit teilweise ausgebildeten Kristallflächen, heterogene Sinteraggregate sowie Staubpartikel < 1 µm auf, die überwiegend adhäsiv als Haftkörner an gröbere Partikeln gebunden sind. Idiomorphe Kristalle sind selten (SCHREITER *et al.* 1995 a).

### Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung von BFA unterliegt, wie die physikalischen Eigenschaften, starken Schwankungen. Hauptursachen sind die stofflichen Variationen der Braunkohlen sowie die zum Teil

großen Unterschiede zwischen einzelnen Aschevarianten (BAMBAUER *et al.* 1988 a). In Bezug auf ihren Partikelbestand sind BFA sehr heterogen zusammengesetzte Stoffgemische. Die chemische Analyse dient nur zur Orientierung, jedoch nicht zur Vorhersage von Materialeigenschaften (SCHREITER *et al.* 1995 a). Zu den chemischen Hauptkomponenten von BFA gehören vor allem SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, MgO und C. Als Nebenbestandteile treten häufig Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Cl auf (HENNING & DANOWSKI 1966, SCHREITER 1968, FUNGK, ILGNER & LANG 1969, OSTROWSKI 1976, ZSCHACH 1978, SCHREITER & WERNER 1984, BAMBAUER *et al.* 1988 a, WERNER, ADAM & SCHREITER 1988, AUFDERHEIDE 1994, PÖHL 1994, SCHREITER *et al.* 1995 a, PIEKOS & LEMKE 1995, MÜNCH 1995, SEIDEL 1996 a, MALLMANN 2002, VASSILEV & VASSILEVA 2005, FEUERBORN 2007, FGSV 2009, BRETT *et al.* 2015 a). Gewöhnlich liegt die Summe der Haupt- und Nebenbestandteile zwischen 97 und 99 % (PIEKOS & LEMKE 1995). Der übrige Teil besteht aus bereits aufgenommenen Wasser und Spurenelementen, zu denen u. a. Schwermetalle wie z. B. Co, Cr, Cu, Cd, Mo, Ni, Sn, Zn, Hg, Pb und Metalle der Seltenen Erden wie bspw. Y, Ce und Nd gehören können (BLANKENBURG & SOMMER 1985, MÜNCH 1995, PIEKOS & LEMKE 1995, HEINRICH-BISPING 1995, SCHREITER *et al.* 1995 a, VASSILEV & VASSILEVA 2005, BRETT *et al.* 2015 a). Die Schwankungsbreite der Haupt- und Nebenbestandteile sowie den Glühverlust verschiedener BFA zeigt Tabelle 2.3.

**Tab. 2.3:** Schwankungsbreite chemischer Haupt- und Nebenbestandteile verschiedener BFA aus unterschiedlichen Kohlerevieren [in Ma%] (aus FEUERBORN, MÜLLER, WALTER 2012).

Bestandteil	Rheinisches Revier	Mitteldeutsches Revier	Lausitzer Revier
SiO <sub>2</sub>	20 - 80	18 - 36	32 - 68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 - 15	7 - 19	5 - 14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5 - 20	1 - 6	6 - 22
CaO	2 - 45	30 - 52	8 - 23
CaO <sub>frei</sub>	2 - 25	9 - 25	0,1 - 4
MgO	0,5 - 11	2 - 6	2 - 8
SO <sub>3</sub>	1,5 - 15	7 - 15	1 - 6
C	< 2	< 1	< 2
K <sub>2</sub> O	0,1 - 1,5	0,1 - 0,5	0,5 - 2
Na <sub>2</sub> O	0,1 - 2	0,01 - 0,2	0,01 - 0,2
TiO <sub>2</sub>	0,1 - 1	0,5 - 1,3	0,2 - 1
Cl	< 0,2	< 0,1	< 0,02
Glühverlust	≤ 5	≤ 5	≤ 5

Die Variationsbreiten sind für BFA aus einem einzelnen Kraftwerk, bei gleichbleibender Bekohlung, wesentlich geringer (FGSV 2009). Das verdeutlichen die in Tabelle 2.4 dargestellten Schwankungen der Hauptkomponenten von Mischaschen der Kraftwerke Jänschwalde, Boxberg, Thierbach und Neurath aus den Jahren 1992/93. Ein Vergleich der BFA aus den Lausitzer Kraftwerken zeigt zudem, dass eine Einteilung in revierspezifische Typen nicht möglich ist. Alle Aschen müssen unabhängig von ihrer geographischen Herkunft eingestuft werden (SCHREITER *et al.* 1995 a).

**Tab. 2.4:** Variationsbreite chemischer Hauptkomponenten von Mischaschen verschiedener Kraftwerke aus den Jahren 1992/93 [in Ma%] (aus SCHREITER *et al.* 1995 a).

Kraftwerk/Revier	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
Jänschwalde / Lausitzer Revier	56 - 60	9 - 11	9 - 9	13 - 16	2 - 3	2 - 6
Boxberg / Lausitzer Revier	23 - 36	5 - 9	19 - 23	19 - 26	5 - 7	9 - 11
Thierbach / Mitteldeutsches Revier	30 - 40	13 - 19	6 - 8	30 - 36	2 - 3	8 - 11
Neurath / Rheinisches Revier	42 - 47	3 - 8	8 - 10	25 - 27	7 - 8	2 - 6

### Klassifizierung

Zur Klassifizierung von Braunkohlenfilteraschen wird ihre mittlere chemische Zusammensetzung herangezogen. In der deutschsprachigen Literatur werden die Aschen häufig in kalkreiche, kieselsäurereiche und alumosilikatische BFA eingeteilt (Tab. 2.5). Die Klassifizierung geht auf FRIEDRICH (1965 a, b, c), LANGNER & FRIEDRICH (1965), FRIEDRICH (1967) sowie FUNGK, ILGNER & LANG (1969) zurück. Die Autoren untersuchten systematisch BFA aus Braunkohlen des Lausitzer und Mitteldeutschen Reviers, die in den Großkraftwerken der ehemaligen DDR angefallen sind.

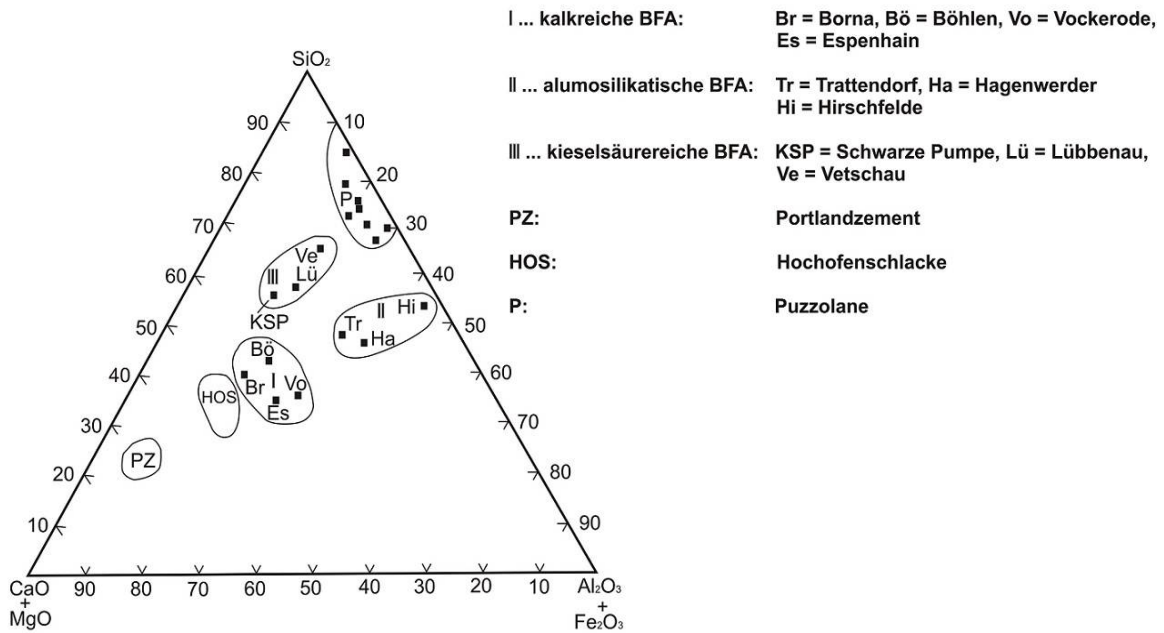
**Tab. 2.5:** Klassifizierung von BFA nach der chemischen Zusammensetzung (nach ILGNER 1995).

kalkreiche BFA		kieselsäurereiche BFA	alumosilikatische BFA
CaO	> 20 %	10 - 20 %	< 10 %
SiO <sub>2</sub>	-	> 50 %, bei hohen Anteilen freier Kieselsäure	> 50 %, bei < 10% freier Kieselsäure
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	> 20 %

FUNGK, ILGNER & LANG (1969) stellten die Mittelwerte der chemischen Hauptkomponenten (Tab. 2.6), von etwa 80 Stichproben pro Kraftwerk, im ternären System SiO<sub>2</sub> - (CaO + MgO) - (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dar und ergänzten das Dreistoffdiagramm mit den Phasenfeldern der Portlandzemente, Hochofenschlacken und Puzzolane (Abb. 2.9). Die Lage der Aschen im ternären System veranschaulicht die Einteilung. Sie ermöglicht darüber hinaus Vergleiche mit anderen hydraulischen, latent hydraulischen und puzzolanischen Bindemitteln.

**Tab. 2.6:** Mittlere chemische Zusammensetzung verschiedener BFA-Typen aus ausgewählten Kraftwerken [in Ma%] (nach FUNGK, ILGNER & LANG 1969).

	kalkreiche BFA			kieselsäurereiche BFA		alumosilikatische BFA	
	Borna	Espenhain	Vockerode	Schwarze Pumpe	Lübbenau	Hagenwerder	Hirschfelde
SiO <sub>2</sub>	34,5	31,1	32,5	<b>46,2</b>	<b>54,3</b>	<b>42,7</b>	<b>51,5</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,2	14,2	19	12,8	9,9	<b>26,6</b>	<b>32,0</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,6	8,9	10,0	14,5	12,1	10,5	8,3
CaO	<b>33,2</b>	<b>31,0</b>	<b>29,0</b>	12,0	15,0	13,8	2,0
CaO <sub>frei</sub>	6,6	3,2	4,0	-	0,6	-	-
MgO	2,5	4,0	2,0	2,9	2,5	2,4	1,1
SO <sub>3</sub>	8,5	6,8	4,6	4,4	4,6	1,6	1,1



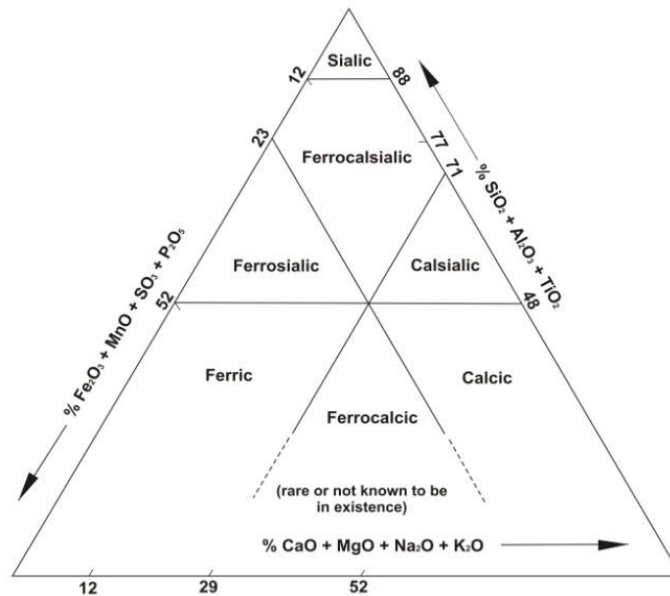
**Abb.2.9:** Lage kalkreicher, kieselsäurereicher und aluminosilikatischer BFA, Hochofenschlacken, Portlandzemente und Puzzolane im ternären System  $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  (aus FUNGK, ILGNER & LANG 1969).

Ein komplexeres Klassifizierungssystem für Braunkohlenfilteraschen wurde von ROY *et al.* (1981) vorgestellt. Es stützt sich auf 479 publizierte chemische Analysen und bezieht neben dem Sulfat-Gehalt auch die wichtigsten Nebenbestandteile, den pH-Wert in wässriger Lösung sowie individuelle Merkmale im Chemismus von BFA mit ein. Das Klassifizierungssystem unterscheidet sieben BFA-Gruppen nach ihrer chemischen Zusammensetzung (Tab. 2.7). Sie werden von den Schnittpunkten der Endglieder in einem ternären System gebildet. Zu den Endgliedern gehören die Sialic-Gruppe ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ), die Calcic-Gruppe ( $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) sowie die Ferric-Gruppe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ ). Die Kombination der Sialic-, Calcic- und Ferric-Komponenten ergibt die Ferrosialic-, Ferrocalsialic-, Calsialic- und Ferrocalcic-Gruppe. Abbildung 2.10 zeigt die Lage der verschiedenen BFA-Gruppen im ternären System  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) - (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$ .

**Tab. 2.7:** Einteilung von BFA nach der chemischen Zusammensetzung [in %] (aus ROY *et al.* 1981).

Gruppe	Sialic-Komponente ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ )	Calcic-Komponente ( $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ )	Ferric-Komponente ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ )
Sialic	> 88	0 - 12	0 - 12
Ferrosialic	48 - 88	0 - 29	23 - 52
Calsialic	< 29 - 48	> 29 - 52	0 - 23
Ferrocalsialic	> 48-88	0 - 29	0 - 23
Ferric	< 48	0 - 29	> 23
Calcic	< 48	> 29	0 - 23
Ferrocalcic	< 48	29 - 77	> 23 - 71





**Abb. 2.10:** Lage verschiedener BFA-Gruppen im ternären System  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) - (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$  (aus ROY *et al.* 1981).

Im Klassifizierungssystem von ROY *et al.* (1981) wird der an einer 1:1 Mischung aus BFA und destilliertem Wasser gemessene pH-Wert der jeweiligen BFA-Gruppe als Präfix vorangestellt. BFA mit einem pH-Wert  $< 5$  tragen den Präfix *Ad* (nach acidic), Aschen mit einem pH-Wert zwischen 5 - 9 erhalten die Vorsilbe *Nu* (nach neutral) und BFA mit einem pH-Wert  $> 9$  werden mit dem Präfix *Al* (nach alkaline) versehen. Individuelle Merkmale im Chemismus der BFA, bspw. ein Mangangehalt von 1500 mg/kg, werden mit dem entsprechenden Elementsymbol vor dem Präfix zum Ausdruck gebracht. Nach der dargestellten Nomenklatur würde z. B. eine BFA der Calcic-Gruppe, die in wässriger Lösung einen pH-Wert im basischen Bereich hat und mit 1500 mg/kg einen relativ hohen Mangangehalt aufweist, die Bezeichnung *Mn-Alcalcic* tragen.

### Mineralogische Zusammensetzung

Die mineralogische Zusammensetzung von Braunkohlenfilteraschen hängt von der Ausgangszusammensetzung der Rohbraunkohle und den Verbrennungsbedingungen ab. Im Allgemeinen können die Aschekomponenten in kristalline und amorphe Bestandteile eingeteilt werden. Sie kommen nebeneinander und miteinander verwachsen vor (PIEKOS & LEMKE 1995).

Zu den kristallinen, röntgenographisch bestimmbaren Komponenten gehören im Wesentlichen unterschiedliche Oxide, Silikate, Aluminate, Sulfate, Carbonate und Halogenide. Je nachdem, welcher BFA-Typ vorliegt, können folgende Mineralphasen in wechselnden Anteilen auftreten: Quarz, Magnetit, Hämatit, Anhydrit,  $\text{CaO}_{\text{frei}}$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_2\text{F}$ , Brownmillerit, Mg-Ca-Aluminate, Hercynit, Wollastonit, Pseudowollastonit, Mullit, Gehlenit, Calcit, Periklas, BaO, „Metakaolin“, Rutil, Halit und Sylvit (PÖLLMANN 2007). Darüber hinaus wurden auch Pseudobrookit, Feldspäte (PÖHL 1994), Zirkon, Ilmenit (SCHREITER *et al.* 1995 a) Yeelimit, Oldhamit (SEIDEL 1996 a), Merwinit,

(HEINRICH-BISPING 1995), Diopsid und Magnesit (BRETT *et al.* 2015 a) nachgewiesen. Quarz, Tonmineralrelikte, Feldspäte und einige Akzessorien (z. B. Rutil, Zirkon, Th-haltiger Ilmentit) gehören zum Altbestand der Kohle. Alle anderen Komponenten sind während der Verbrennung entstandene Neubildungen (SCHREITER *et al.* 1995 a).

Die amorphen Bestandteile, die einen großen Teil der BFA-Komponenten ausmachen, bestehen aus verschiedenfarbigen, durchsichtigen bis durchscheinenden Partikeln, die inhomogen aufgebaut, d. h. von Sekundärkristalliten durchsetzt sind, eine sehr große chemische Variationsbreite aufweisen und als Glas interpretiert werden können (SCHREITER *et al.* 1995 a). In zahlreichen Einzelkornanalysen konnte gezeigt werden, dass die Partikel meist unstöchiometrische Zusammensetzungen aufweisen, so dass der Mineral- bzw. Phasenbegriff für diese Bestandteile nicht angewendet werden kann (PÖHL 1994). Die quantitative mineralogische Zusammensetzung von zwei verschiedenen Braunkohlenfilteraschen zeigt Tabelle 2.8.

**Tab. 2.8:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung (RBA) von BFA der Kraftwerke Boxberg und Schwarze Pumpe [in Gew. %] (nach BRETT *et al.* 2015 a).

Phase	Formel	BFA Boxberg	BFA Schwarze Pumpe
Röntgenamorph		39 (3)	43 (3)
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	4 (1)	3 (1)
Anorthit	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3 (1)	-
Brownmillerit	Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14 (1)	11 (1)
Calciumoxid	CaO	< 1	< 1
Diopsid	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5 (1)	5 (1)
Gehlenit	Ca <sub>2</sub> Al(AlSi)O <sub>7</sub>	2 (1)	3 (1)
Hämatit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 (1)	2 (1)
Magnesit	MgCO <sub>3</sub>	2 (1)	2 (1)
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	6 (1)	5 (1)
Mullit	Al <sub>4+2x</sub> Si <sub>2-2x</sub> O <sub>10-x</sub>	4 (1)	-
Periklas	MgO	3 (1)	2 (1)
Quarz	SiO <sub>2</sub>	18 (1)	24 (1)
Rutil	TiO <sub>2</sub>	< 1	< 1

Das Reaktionsvermögen der BFA-Komponenten, aus dem sich die hydraulischen Eigenschaften ergeben, ist sehr verschieden. Zur Beurteilung der Materialeigenschaften ist daher eine Unterscheidung zwischen reaktivem und inertem Stoffbestand notwendig (SCHREITER *et al.* 1995 a) (Tab. 2.9). Diese Einteilung ist aber insbesondere im Hinblick auf die amorphen Bestandteile mit größeren Schwierigkeiten verbunden. In zahlreichen älteren Publikationen werden „Aktivgläser“ von „Inertgläsern“ unterschieden (z. B. SCHREITER 1968, FUNK, ILGNER & LANG 1969, ZSCHACH 1978, KEYN *et al.* 1985, WERNER, ADAM & SCHREITER 1988). Die Begriffe wurden von SCHREITER (1968) für HCl-lösliche und HCl-unlösliche Glasarten eingeführt, nachdem OTTEMANN (1951 a) zu dem Schluss kam, dass die hydraulisch wirksamen, amorphen Komponenten aus „basischen, tonerdereichen Schlacken-gläsern“ bestehen, „kieselsäurereiche Schlacken“ dagegen inaktiv sind und nur als Füllstoffe dienen.

**Tab. 2.9:** Einteilung von BFA-Bestandteilen nach ihrem Reaktionsverhalten (nach PÖLLMANN 2007, ergänzt nach PÖHL 1994, ILGNER 1995, SCHREITER *et al.* 1995 a, HEINRICH-BISPING 1995, SEIDEL 1996 a, BRETT *et al.* 2015 a).

Bestandteil	Chemismus	Reaktionsverhalten	
Glas	„Inertglas“	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwach reaktiv
	„Aktivglas“	CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO	reaktiv
Quarz	SiO <sub>2</sub>	inert	
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	inert	
Hämatit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	inert	
Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	reaktiv	
CaO <sub>frei</sub>	CaO	reaktiv	
Restkohle	C	inert	
C <sub>3</sub> S	3CaO·SiO <sub>2</sub>	reaktiv	
C <sub>2</sub> S	2CaO·SiO <sub>2</sub>	schwach reaktiv	
C <sub>3</sub> A	3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	reaktiv	
C <sub>2</sub> F	2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	schwach reaktiv	
Brownmillerit	Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	reaktiv	
Mg-Ca-Aluminate	Mg <sub>x</sub> Ca <sub>y</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	reaktiv	
Hercynit	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	inert	
Wollastonit	CaSiO <sub>3</sub>	inert	
Pseudowollastonit	CaSiO <sub>3</sub>	inert	
Mullit	Al <sub>4+2x</sub> Si <sub>2-2x</sub> O <sub>10-x</sub>	inert	
Gehlenit	Ca <sub>2</sub> Al(AlSi)O <sub>7</sub>	inert	
Calcit	CaCO <sub>3</sub>	inert	
Magnesit	MgCO <sub>3</sub>	inert	
Diopsid	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	inert	
Periklas	MgO	reaktiv	
BaO	BaO	reaktiv	
Pseudobrookit	Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>	inert	
Yeelimit	Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> )	reaktiv	
Feldspäte	z.B. CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	inert	
Merwinit	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	inert	
Oldhamit	CaS	reaktiv	
„Metakaolin“	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub>	schwach reaktiv	
Zirkon	ZrSiO <sub>4</sub>	inert	
Ilmenit	FeTiO <sub>3</sub>	inert	
Rutil	TiO <sub>2</sub>	inert	
Halit	NaCl	löslich	
Sylvin	KCl	löslich	

Die „Inertgläser“ werden vorwiegend aus SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, untergeordnet (< 10 %) auch aus CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>; K<sub>2</sub>O sowie Na<sub>2</sub>O aufgebaut. Ihre Dichte ist durchschnittlich größer als 2,5 g/cm<sup>3</sup>, die Lichtbrechung liegt im Mittel unter 1,55. Im Gegensatz dazu bestehen die „Aktivgläser“ hauptsächlich aus SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neben Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO (Tab. 2.10). An ihnen wurden mittlere Dichten von mehr als 2,65 g/cm<sup>3</sup> und Lichtbrechungen über 1,55 bestimmt (SCHREITER 1968, FUNK, ILGNER & LANG 1969, ZSCHACH 1978, WERNER, ADAM & SCHREITER 1988, SCHREITER *et al.* 1995 a, ILGNER 1995, HEINRICH-BISPING 1995).

**Tab. 2.10:** Chemische Zusammensetzung von „Aktivgläsern“ und „Inertgläsern“ verschiedener Kraftwerke [in Ma%] (aus ZSCHACH 1978).

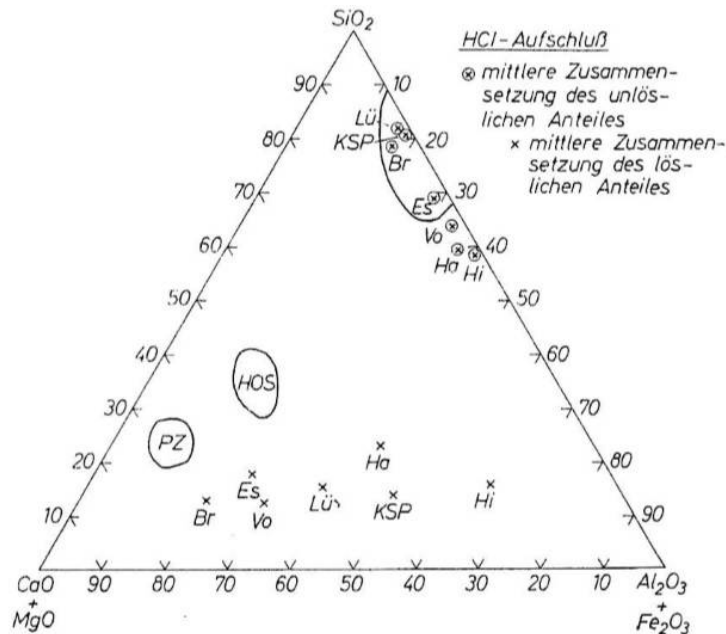
Kraftwerk	„Aktivglas“					„Inertglas“			
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
Espenhain	24,4	23,3	4,6	40,0	7,7	82,7	16,6	0,4	-
Vockerode	25,1	23,0	4,1	43,5	4,4	65,8	27,2	4,4	2,4
Borna	15,9	19,9	3,9	53,8	6,6	83,9	2,2	14,4	-
Böhlen	12,4	18,0	5,6	55,0	8,9	93,9	6,1	-	-
Lübbenau	27,8	28,1	1,9	37,8	4,2	87,9	5,8	5,3	-
Schwarze Pumpe	31,4	24,3	16,3	20,3	7,5	84,1	10,4	5,3	-
Hagenwerder	37,4	31,2	6,3	20,4	4,6	63,6	33,4	3,0	-
Hirschfelde	20,8	71,7	0,8	2,7	4,0	59,2	40,8	-	-

Nach der chemischen Zusammensetzung der „Aktivgläser“ sind mineralogisch sowohl C<sub>3</sub>S oder C<sub>3</sub>A verwandte Phasen als auch die gemeinsame Verbindung Gehlenit möglich. Die Bildungswahrscheinlichkeit wird vom Verhältnis CaO zu SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bestimmt, wobei hohe Kalküberschüsse die Bildung von C<sub>3</sub>S und C<sub>3</sub>A begünstigen. In kalkreichen sowie in kalk- und sulfatreichen BFA sind diese Bestandteile nachweisbar. Kieselsäurereiche Aschen haben aufgrund niedrigerer Kalkgehalte einen geringeren Anteil „aktiver“ Gläser. Nahezu keine Bedeutung haben die „Aktivgläser“ in alumosilikatischen BFA, da ihre chemische Zusammensetzung weitgehend der von Gehlenit entspricht (ILGNER 1995).

In neueren Untersuchungen, die PÖHL (1994) an BFA aus Braunkohlen des Mitteldeutschen, Rheinischen und Lausitzer Reviers durchgeführt hat, spielt das „Inertglas“ nur noch eine untergeordnete Rolle, da es lediglich in geringen Mengen im HCl-Löserückstand vorkommt (SCHREITER *et al.* 1995 a). PÖHL (1994) konnte zeigen, dass das HCl-unlösliche überwiegend aus Quarz und metakaolinitischen Teilchen bzw. gefritteten Tonmineralen besteht. Sie folgerte daraus, dass das „Inertglas“ eher mit Metakaolin gleichzusetzen ist. Die HCl-löslichen Bestandteile definierte die Autorin neu. Sie unterscheidet silikatisch-aluminatische Partikel mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt > 10 % und ferritische Partikel mit relativ hohem Eisengehalt und einem SiO<sub>2</sub>-Anteil < 10 %. Beide Partikelarten betrachtet PÖHL (1994) als Agglomerat von Glasmatrix und krypto- bzw. mikrokristallinen Phasen (Quarz, CaO, Calciumferrite, Eisenoxide), die im basisch wässrigen Milieu hydrolysisierbar sind.

Demnach besteht der maßgebliche Unterschied zwischen „Aktivgläsern“ und „Inertgläsern“ darin, dass die „Aktivgläser“ weitgehend hydraulisch reagieren, die „Inertgläser“ demgegenüber jedoch keineswegs inaktiv sind, sondern puzzolanischen Charakter aufweisen. Sie reagieren nicht selbstständig, sondern erst in Anwesenheit von Stoffen, die Calciumhydroxid im Anmachwasser freisetzen (ILGNER 1995). Diese Einschätzung deckt sich mit den Angaben von FUNGK, ILGNER &

LANG (1969), die feststellten, dass der HCl-Löserückstand im Dreistoffsystem  $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  im Feld der Puzzolane oder in dessen unmittelbarer Nähe liegt, was nach Meinung der Autoren wiederlegt, dass das Salzsäureunlösliche als reine Inertkomponente anzusehen ist (Abb. 2.11).



**Abb. 2.11:** Lage der mittleren chemischen Zusammensetzung des HCl-löslichen und -unlöslichen Anteils verschiedener BFA im ternären System  $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  (aus FUNGK, ILGNER & LANG 1969). Lü = Lübbenau, KSP = Kraftwerk Schwarze Pumpe, Br = Borna, Es = Espenhain, Vo = Vockerode, Ha = Hagenwerder, Hi = Hirschfelde

Nach heutiger Auffassung weisen alle BFA-Glaspartikel Hydrolysierbarkeit in basisch wässriger Lösung auf und nehmen an Mineralneubildungsreaktionen teil. Daher hat es sich als sinnvoll erwiesen, die mittlere Glaszusammensetzung zu berechnen, auch wenn die Standardabweichungen vergleichsweise hoch sind. Die Ergebnisse zeigen, dass die Unterschiede zwischen der mittleren BFA-Glaszusammensetzung der verschiedenen Kraftwerke relativ gering sind. Das wird besonders deutlich, wenn die in Hydratationsreaktionen gleichartig wirkenden Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zusammengefasst werden (Tab. 2.11) (SCHREITER *et al.* 1995 a).

**Tab. 2.11:** Mittlere Glaszusammensetzung von BFA verschiedener Kraftwerke [in Ma%] (aus SCHREITER *et al.* 1995 a).

BFA	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{SO}_3$
Jänschwalde	33 ± 12	14 ± 6	15 ± 8	32 ± 12	4 ± 2
Boxberg	25 ± 10	12 ± 6	26 ± 10	29 ± 7	6 ± 2
Thierbach	38 ± 14	21 ± 10	2 ± 3	32 ± 13	3 ± 1
Neurath	36 ± 14	11 ± 6	12 ± 7	32 ± 12	6 ± 2

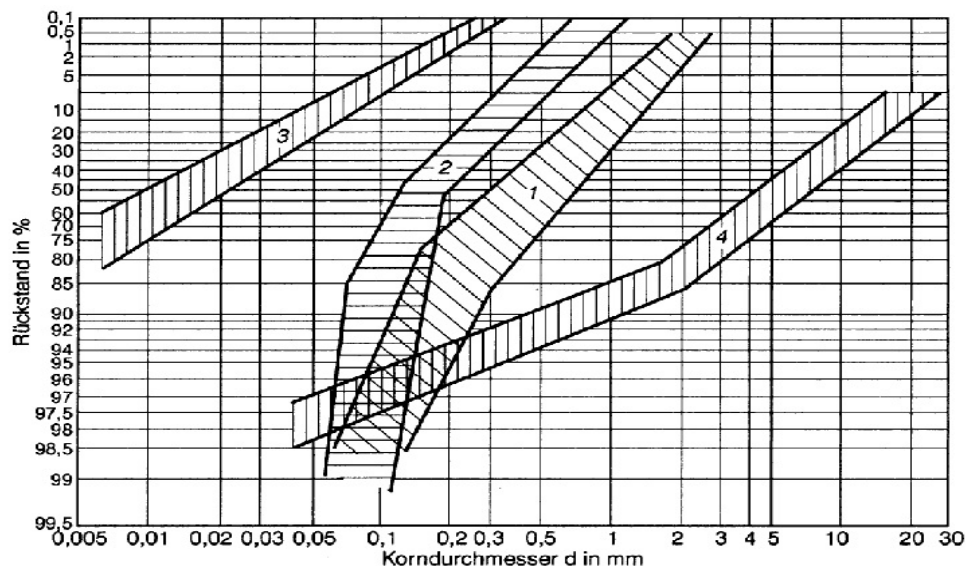
## 2.4 Wirbelschichtaschen (WSA)

### Allgemeines

Wirbelschichtaschen werden in Feuerungsanlagen mit stationärer und zirkulierender Wirbelschicht bei etwa 850 °C erzeugt. Im Allgemeinen sind kohlestämmige WSA Mischungen aus Brennstoffasche, Unverbranntem, Entschwefelungsprodukt ( $\text{CaSO}_4$ ) und Resten des zur Entschwefelung eingesetzten Absorptionsmittels ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ) (WINKLER 1992). Charakteristisch sind daher hohe Gehalte von Anhydrit und Freikalk, die ein hohes Eigenverfestigungspotential und gutes Wasserbindevermögen bewirken (WIN 2016). An den Abzugsstellen fallen, je nach Feuerungsbauart, Bettaschen, Umlaufaschen, Filteraschen oder bei Zusammenführung Mischaschen an. Bett- und Filteraschen können sich erheblich in ihrer Zusammensetzung, Korngrößenverteilung und Morphologie unterscheiden (EFFENBERGER 2000).

### Korngrößenverteilung, Dichte, spezifische Oberfläche

Das Korngrößenspektrum von WSA erstreckt sich, wie bei BFA, über den Schluff- und Sandbereich, wobei der Durchmesser einzelner Partikel im Bereich zwischen  $< 0,01 - > 2$  mm liegen kann. Die mittlere Korngröße ist von verschiedenen Einflussfaktoren, wie z. B. Brennstoff und Aufbereitungstechnik, abhängig (WALTER & GALLENKEMPER 1996). Grundsätzlich nimmt sie aber von der Filterasche über die Umlaufasche zur Bettasche deutlich zu (Abb. 2.12).



**Abb. 2.12:** Korngrößenverteilung verschiedener WSA und der Rohbraunkohle im doppelt logarithmischen Körnungsnetz nach RRSB (aus EFFENBERGER 2000). 1 = Bettasche, 2 = Umlaufasche, 3 Filterasche, 4 = zugeführte Kohle

Die mittlere Kornrohdichte von WSA liegt zwischen  $2,2 - 2,6 \text{ g/cm}^3$  (WALTER & GALLENKEMPER 1996). Die spezifische Oberfläche nach BLAINE beträgt für Filteraschen  $6000 - 17000 \text{ cm}^2/\text{g}$ . Infolge der Grobkörnigkeit erreicht die spezifische Oberfläche der Bettaschen nur Werte zwischen  $400 - 600 \text{ cm}^2/\text{g}$  (WINKLER 1992).

### Partikelmorphologie

Bedingt durch die niedrigen Feuerraumtemperaturen sind Wirbelschichtaschen, im Gegensatz zu Braunkohlenfilteraschen, nicht von Sinter- und Aufschmelzvorgängen betroffen (WIN 2016). Die Mineralsubstanz der Kohle erfährt daher nur Umwandlungen durch Festkörperreaktionen, wobei die kristalline, unregelmäßige und blättchenartige Struktur der Kohleminerale weitgehend erhalten bleibt (WINKLER 1992). Schmelzkugeln, die in BFA überwiegen, treten nach MÜNCH (2002) in WSA nur sporadisch auf. Der Autor beschreibt neben kristallinen Partikeln mit hell- bis dunkelbraunem Reaktionssaum, poröse, im Anschliff raue und stark rissige Partikel, Agglomerationen, Teilchen mit framboidaler Oberflächenstruktur, glatte, kantige, langgestreckte Partikel, glatte und unregelmäßig geformte Teilchen sowie schwammartige, poröse Partikel.

### Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung von WSA wird von der Ausgangszusammensetzung der Rohbraunkohle, dem zur Entschwefelung eingesetzten Absorber und dem Entschwefelungsprodukt bestimmt. Zu den Hauptkomponenten gehören daher insbesondere  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$  neben  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{C}$  (Tab. 2.12). Als Nebenbestandteile treten vorwiegend  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  auf. Schwermetalle, wie z. B. Arsen, Cadmium, Chrom, Kupfer, Blei und Nickel, können in Spuren nachgewiesen werden. Der Glühverlust liegt für WSA oft über 5 % (EFFENBERGER 2000).

**Tab. 2.12:** Ascheoxidanalysen [in Gew.%], ausgewählte Spurenelementkonzentrationen [in mg/kg] sowie Glühverlust [in %] von Aschen aus Wirbelschichtfeuerungen (nach EFFENBERGER 2000 und WALTER & GALLENKEMPER 1996).

	Bettasche	Filterasche
$\text{SiO}_2$	63,3 - 89,8	3,0 - 29,8
$\text{CaO}$	11,0 - 18,5	26,6 - 49,2
$\text{SO}_3$	1,3 - 7,2	10,0 - 25,1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,0 - 3,5	8,9 - 24,0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,5 - 1,0	1,4 - 3,9
$\text{MgO}$	1,0 - 2,6	6,5 - 13,0
$\text{C}$	0,1 - 4,5	1,0 - 3,6
$\text{Na}_2\text{O}$	< ,02	0,3 - 1,3
$\text{K}_2\text{O}$	< 0,1	0,2 - 0,5
As	5 - 27	
Cd	< 1	
Cr	11 - 50	
Cu	10 - 24	
Pb	2 - 19	
Ni	5 - 16	
Glühverlust	> 5	

Wie aus Tabelle 2.12 hervorgeht, unterscheiden sich Bett- und Filteraschen in ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich voneinander. Bettaschen bestehen praktisch nur aus SiO<sub>2</sub>, CaO und SO<sub>3</sub>. Alle anderen Komponenten treten in den Hintergrund. Die Filteraschen enthalten außer hohen SiO<sub>2</sub>-, CaO- und SO<sub>3</sub>- Gehalten auch bedeutende Anteile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und MgO.

Aufgrund weitgehend erhaltener Element-/Mineralbeziehungen lassen sich bei Wirbelschichtaschen Elementkorrelationen und deren Beziehungen zu Mineralen beschreiben. So können u. a. höhere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- oder SiO<sub>2</sub>-Gehalte auf eine steigende Konzentration an Tonmineralen bzw. Glimmer zurückgeführt werden. Untersuchungen zum Schwermetallgehalt ergaben, dass durch die niedrigen Verbrennungstemperaturen der Wirbelschichtfeuerung die Schwermetallmobilisierung, im Vergleich zu anderen Feuerungssystemen, nicht geringer ausfällt. Die hohen Stoffkonzentrationen und die relativ geringe Temperatur begünstigt die Entstehung flüchtiger Verbindungen, deren Bildung bei höheren Temperaturen ausgeschlossen ist (WALTER & GALLENKEMPER 1996).

Mineralogische Zusammensetzung

Mineralogisch setzen sich Wirbelschichtaschen aus etwa 70 - 80 % kristallinen und circa 20 - 30 % amorphen Bestandteilen zusammen (Tab. 2.13). Es sind Mischungen aus Komponenten des Altbestandes der Kohle, unreaktierten Absorberanteilen und Neubildungen. Unter den kristallinen Phasen dominieren dehydratisierte Tonminerale und Glimmer. Daneben treten Quarz, Anhydrit, Freikalk, Calcit, Hämatit, Hydrophilit und einige Akzessorien (z. B. Feldspäte) auf. Die Zusammensetzung des amorphen Anteils wurde von MÜNCH (2002) an einer Wirbelschichtasche aus Braunkohlen des Rheinischen Reviers untersucht. Der Autor stellte anhand rasterelektronenmikroskopischer Untersuchungen fest, dass Schmelzkugeln vielfach aus Ca, Mg, Al, Si und O bestehen. Nach HCl-Aufschluss berechnete er für diese Probe einen „Inertglasanteil“ von 6 % und einen „Aktivglasanteil“ von 53 %.

**Tab. 2.13:** Mineralogische Zusammensetzung von Aschen aus der zirkulierenden, atmosphärischen Wirbelschichtfeuerung [in Gew.%] (nach UMBW 1990, aus WINKLER 1992).

Aschebestandteile		Filterasche	Bettasche
kristallin	dehydratisierte Tone und Glimmer	40 - 70	40 - 85
	Quarz	2 - > 7	2 - > 7
	Hämatit	2 - > 7	2 - > 7
	Anhydrit	7 - 32	3 - 25
	Calcit	< 1 - 3	2 - 17
	Freikalk	< 2 - < 10	< 1 - < 5
	Hydrophilit	< 3	-
	Akzessorien (z. B. Anorthit)	> 4	> 4
amorph	20 - 30	20 - 30	



### 2.5 Deponiestabilisate

#### Allgemeines

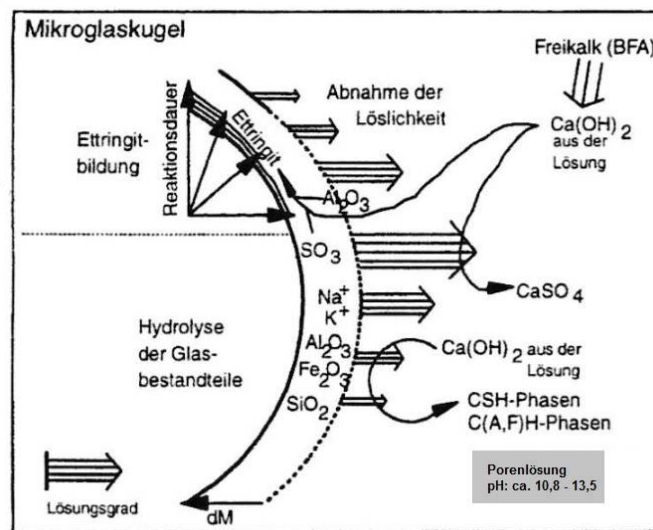
Deponiestabilisate werden durch Mischung von Kraftwerksaschen mit REA-Wasser hergestellt. Das Gemisch bindet verhältnismäßig schnell ab und erreicht eine relativ hohe Druckfestigkeit bei geringer Permeabilität. Die Verfestigung der Aschen beruht auf hydraulischen Reaktionen, die nach der Zugabe des Anmachwassers in einem stark alkalischen Milieu ablaufen. Dabei entstehen aus dem reaktiven Altbestand der Aschen und den Komponenten des REA-Wassers eine Vielzahl Mineralneubildungen die mit fortschreitender Reaktionsdauer eine Verkittung des ursprünglich lockeren Zusammenhalts bewirken (BAMBAUER *et al.* 1988 a). Die inaktiven Bestandteile der Aschen verhalten sich im basischen Milieu inert und bilden Füllstoffe (OTTEMANN 1951 a).

Die Reaktionen, die zum Erstarren von mit Wasser versetzter Kraftwerksasche führen, weisen vielfältige Analogien zum Abbinden von Zementen auf (BAMBAUER *et al.* 1995). Das Bildungsmilieu unterscheidet sich jedoch von dem herkömmlicher Zemente durch geringere Ca-Silikat- und Ca-Aluminat-Gehalte, gegebenenfalls höhere Ca-Ferrit-Gehalte und, wenn REA-Wasser verwendet wird, Ca-Sulfat-Überschuss sowie hohe Chlorid- und Nitratgehalte im Anmachwasser (BAMBAUER *et al.* 1988 a). Neben dem Bildungsmilieu können auch Unterschiede im Reaktionsverhalten festgestellt werden. Das Reaktionsverhalten der Aschen wird im Gegensatz zu Zementen nicht durch wenige gut aufeinander abgestimmte Anteile hochreaktiver Phasen bestimmt, sondern von einer großen Anzahl verschiedenartiger Komponenten mit unterschiedlicher Reaktivität (DIETZ 1996). Für den Reaktionsverlauf sind das Verhältnis zwischen hydraulischen, latent hydraulischen sowie puzzolanischen Bestandteilen und die Gehalte von Anregersubstanzen, wie Kalk und Sulfat, entscheidend. Kalkreiche Aschen enthalten neben hohen Anteilen an Freikalk und hydraulisch wirksamen, reaktiven Bestandteilen auch latent hydraulische und puzzolanische Komponenten, die nach Wasserzugabe zu einer Selbsterhärtung führen. Kieselsäurereiche und alumosilikatische Aschen haben demgegenüber deutlich weniger Calciumoxid und weisen hauptsächlich puzzolanisch wirksame Bestandteile auf. Sie haben nur ein schwach ausgeprägtes oder kein eigenes Erhärungsvermögen und binden im Normalfall erst nach Zugabe eines Kalkträgers ab (SCHREITER & WERNER 1984, FGSV 2009).

#### Hydratationsverhalten von BFA

Wird BFA mit Wasser vermischt, setzt in Abhängigkeit des Altbestandes der Aschen ein sehr komplexer, relativ lang anhaltender Hydratationsprozess ein (HERR & SCHOLZE 1995), der im Allgemeinen mit der Hydratation und Hydrolyse verhältnismäßig leicht löslicher Bestandteile wie Freikalk und Anhydrit beginnt (PÖHL 1994). Freikalk reagiert dabei zu Calciumhydroxid, das bis zu seiner Sättigungskonzentration in Lösung geht. Calciumsulfat wird ebenfalls bis zu seiner Sättigungskonzentration gelöst. Es entsteht eine gesättigte Calciumhydroxid- und Calciumsulfatlösung, die einen stark basischen pH-Wert  $> 12$  hat und eine erhebliche Pufferkapazität in Form

ungelöster Freikalk- und Anhydrit-Gehalte aufweisen kann (SCHREITER *et al.* 1995 b). Die alkalische Porenlösung wirkt auf die BFA-Gläser ein und führt zu deren partieller Auflösung. Da die Lösegeschwindigkeit eisenreicher Aschegläser vergleichsweise niedrig ist, werden im Anfangsstadium vor allem silikatisch-aluminatische Partikel gelöst (PÖHL 1994). Aus den frei werdenden chemischen Hauptbestandteilen der BFA-Partikel und der Porenlösung bilden sich anschließend stets zwei Generationen von Hydratphasen (BAMBAUER *et al.* 1995), die zum Abbinden der BFA führen und maßgeblich zur Festigkeitsentwicklung der Stabilisate beitragen. Ein Modell der ersten Einwirkungsphase von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf ein Aschekorn zeigt Abbildung 2.13.



**Abb. 2.13:** Modell der ersten Einwirkungsphase von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf ein Aschekorn (aus DIETZ 1996).

In der Frühphase der BFA-Hydratation werden vor allem Ca-Aluminat(ferrit)sulfat-Hydrate wie Ettringit- und Monosulfat-Phasen (Kuzelit), unter Verbrauch von Aluminaten, Ferriten, Gläsern und Sulfaten, aus der Porenlösung ausgefällt (BAMBAUER *et al.* 1995, HERR & SCHOLZE 1995). Die Art und Menge der entstehenden Hydratphasen ist von der Wasserstoffionenkonzentration der Porenlösung, der Löslichkeit der Gläser sowie vom Freikalk- und Anhydrit-Gehalt abhängig (DIETZ 1996). In sulfatärmeren und kalkreicheren Porenlösungen kristallisiert Monosulfat, dessen Existenzgebiet bei pH-Werten im Bereich von 12,5 - 13,4 liegt. Ettringit bildet sich bevorzugt in sulfatreichen Lösungen bei pH-Werten zwischen 10,8 - 12,5 (OTTEMANN 1951 b, VDZ 2002). Steht für die Ausfällung von Ca-Aluminat(ferrit)sulfat-Hydraten, infolge zu geringer Lösegeschwindigkeit der Aschegläser, zu wenig Aluminium bzw. Eisen zur Verfügung, können Zwischenprodukte wie Gips und Portlandit entstehen, die bei entsprechendem Ionenangebot teilweise oder vollständig wieder gelöst werden können (PÖHL 1994). Die in der Frühphase gebildeten Verbindungen wachsen in Porenräumen und topochemisch auf den Oberflächen von Glaskugeln („Ettringit-Igel“) (SCHREITER *et al.* 1995 b). Damit gehen eine Verdichtung des Gefüges sowie eine Verzahnung der Partikel einher, die den Erstarrungsbeginn einleitet und für die Anfangsfestigkeit des BFA-Wasser-Gemisches verantwortlich ist. Die Kristallisation der Ca-Aluminat(ferrit)sulfat-Hydrate und die damit verbundene

Resorption der Glaspartikel halten im wässrigen Medium an, bis die Pufferkapazität von Kalk und Sulfat aufgebraucht ist. Danach stagniert ihre Bildung (SCHREITER *et al.* 1995 b).

In der Spätphase der BFA-Hydratation setzt eine langsame Bildung von röntgenamorphen, gelartigen bis schlecht kristallinen Calcium-Silikat-Hydrat (CSH)-Phasen ein, die unter Verbrauch von Portlandit, reaktiven Silikaten und Gläsern entstehen (BAMBAUER *et al.* 1995, SCHREITER *et al.* 1995 b). Die CSH-Phasen sind die für die Endfestigkeit entscheidenden Mineralneubildungen (BAMBAUER *et al.* 1988 a). Sie füllen die Bereiche zwischen den Ettringitkristallen auf oder umhüllen die Aschepartikel, wodurch ihre weitere Hydrolyse verhindert werden kann (PÖHL 1994).

In BFA mit Gehalten an ferritischen Partikeln schließt sich nach der Bildung von Ettringit bzw. Monosulfat und CSH-Phasen eine weitere Hydratationsphase an, die in Aschen mit aluminatischen, nahezu eisenfreien Gläsern fehlt. Sie ist durch die Hydrolyse ferritischer Partikel mit starker Gelbildung gekennzeichnet und erstreckt sich über Zeiträume von mehr als 50 Tagen. Charakteristisch für diese späte Hydratationsphase ist ein geringer Anstieg des Ettringitgehaltes, Abnahme von unverbrauchtem Gips, Dominanz der Gelbildung im Mikrogefüge mit eingeschlossenen Ettringitkristallen, langsame, kontinuierliche Auflösung der kugelförmigen Partikel sowie eine merkliche Nacherhärtung (SCHREITER *et al.* 1995 b).

### Mineralogische Zusammensetzung

Mineralogisch setzen sich Deponiestabilisate hauptsächlich aus inerten sowie unvollständig umgesetzten, schwach reaktiven Bestandteilen der Kraftwerksaschen und Mineralneubildungen zusammen. In Abhängigkeit des BFA-Typs können in abgebundenen Aschen hauptsächlich folgende Komponenten des Altbestandes auftreten: Quarz, Magnetit, Hämatit, Gehlenit, Restkohle, Mullit, Diopsid, Feldspäte und „inaktive“ Gläser (OTTEMANN 1951 a, BAMBAUER *et al.* 1988 a, SEIDEL 1996 a, SEIDEL 1996 b, BRETT *et al.* 2015 a).

Darüber hinaus wurden z. T. auch nach einer längeren Hydratationszeit von mehreren Tagen oder Wochen geringe Anteile reaktiver Aschekomponenten, wie z. B. Anhydrit oder Freikalk, nachgewiesen. Sie sind integrierter Bestandteil (OTTEMANN 1951 a) (Sekundärkristallite) von vor allem ferritischen BFA-Partikeln (PÖHL 1994) und werden erst nach deren Lösung umgesetzt. Das Auftreten von Freikalk in abgebundenen BFA kann außerdem auf die Anwesenheit von sogenanntem „Metakalk“ hinweisen. Nach SCHREITER *et al.* (1995 a) handelt es sich dabei um inhomogen zusammengesetzte Partikel, die vorwiegend aus „CaO“-Teilchen mit Anhydritkrusten bestehen, die mit Mg, Al, Fe dotiert oder mit deren Verbindungen verunreinigt sind. Die Autoren vermuten, dass es submikroskopische Verwachsungen von Ca-Ferriten und Ca-Aluminaten sind, deren Ursprung im ankeritischen Dentritus der Kesselkohle liegt.

Unter den Mineralneubildungen dominieren Ettringit- bzw. Monosulfat-Phasen, Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen, Gips und Portlandit (OTTEMANN 1951 b, BAMBAUER *et al.* 1988 a, PÖHL 1994,

BAMBAUER *et al.* 1995 a, HERR & SCHOLZE 1995, SEIDEL 1996 a, SEIDEL 1996 b, BRETT *et al.* 2015). Weiterhin wurden Calcit, Brucit, Baryt, Gibbsit, Kieselsäure, Thaumasil, Dolomit sowie diverse leicht lösliche Chloride (z. B. Ca-, Na-, K-Chlorid) nachgewiesen (BAMBAUER *et al.* 1988 a). In Mg-reichen Stabilisaten konnten außer Brucit auch Minerale wie Hydrotalkit und die strukturell artverwandten Phasen Sjörgrenit und Meixnerit bestimmt werden (HERR & SCHOLZE 1995). Die wichtigsten Mineralphasen, die in Deponiestabilisaten auftreten können, sind in Tabelle 2.14. zusammengefasst.

**Tab. 2.14:** Übersicht der wichtigsten Mineralphasen, die in Deponiestabilisaten auftreten können (nach BAMBAUER *et al.* 1995, modifiziert nach BAMBAUER *et al.* 1988 a, CHAMPENOIS *et al.* 2012, BRETT *et al.* 2015 a).

<b>Komponenten des Altbestandes der Braunkohlenfilteraschen</b>	
Quarz	SiO <sub>2</sub>
Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
Hämatit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Diopsid	CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Restkohle	C
Feldspäte (z. B. Anorthit)	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Gehlenit	Ca <sub>2</sub> Al(AlSi)O <sub>7</sub>
Mullit	Al <sub>4+2x</sub> Si <sub>2-2x</sub> O <sub>10-x</sub>
Brownmillerit	Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Neubildungen</b>	
<i>relativ rasche Bildung</i>	<i>Zeitraum: Tage-Wochen-Monate</i>
Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
Gips	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Baryt	BaSO <sub>4</sub>
Brucit	Mg(OH) <sub>2</sub>
Ettringitphasen:	3CaO · (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) · 3CaX <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O (n = 30 - 36) X = 1/2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , 1/2 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , OH <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> u. a.
Monosulfatphasen	3CaO · (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) · CaX <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O (n = 10-12) X = weitgehend analog Ettringit
Thaumasil	CaSiO <sub>3</sub> · CaSO <sub>4</sub> · CaCO <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O
Calcit	CaCO <sub>3</sub>
Dolomit	MgCa(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Gibbsit	Al(OH) <sub>3</sub>
Kieselsäure?	H <sub>4</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>14</sub>
<i>relativ langsame Bildung</i>	<i>Zeitraum: Wochen-Monate-Jahre</i>
Ca-Silikat-Hydrate ("CSH-Phasen")	Ca:Si ~ 1-2 (?)

Die neu gebildeten Verbindungen der Typen Ettringit und Monosulfat zeichnen sich durch äußerst vielfältige diadoche Ersatzmöglichkeiten in ihrer Kristallstruktur aus (PÖLLMANN 2007). Ettringit („Ca<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub> · 26H<sub>2</sub>O“) ist namensgebend für die Gruppe der Minerale mit Ettringitstruktur

(WENDA 1984). Seine Kristallstruktur wird nach MOORE & TAYLOR (1970) aus parallel zur c-Achse verlaufenden Säulen aus  $[\text{Ca}_6[\text{Al}_2(\text{OH})_{12}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+}$  aufgebaut. Zwischen den Säulen liegen die drei Sulfatgruppen und die verbleibenden zwei Wassermoleküle. Sowohl die Kationen der Säulen, als auch die dazwischen liegenden Anionen sind austauschbar (PÖLLMANN 2007). Die allgemeine Formel der Verbindungsgruppe kann vereinfacht mit  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 30 - 36$ ) angegeben werden, wobei X ein einwertiges Anion, wie z. B.  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , oder ein halbes zweiwertiges Anion, wie bspw.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  ist (PÖLLMANN, WENDA & KUZEL 1983, PÖLLMANN 1984, WENDA 1984, BAMBAUER *et al.* 1995, PÖLLMANN 2007, CHAMPENOIS *et al.* 2012). Das  $\text{Al}^{3+}$  der Säulen kann unter anderem durch  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  ersetzt werden (BUHLERT & KUZEL 1971). Zwischen den Endgliedern der Verbindungen existieren vielfältige Mischkristallbildungen (PÖLLMANN, WENDA & KUZEL 1983, PÖLLMANN 1984, WENDA 1984).

Zu den Mineralen mit Ettringitstruktur gehört auch der in Deponiestabilisaten von BAMBAUER *et al.* (1988 a) nachgewiesene Thaumazit („ $\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3) \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ “). Seine Kristallstruktur ist nach EDGE & TAYLOR (1971) ettringitähnlich. Sie besteht aus parallel zur c-Achse verlaufenden Säulen aus  $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]^{4+}$ , zwischen denen die  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gruppen liegen. Thaumazit bildet mit Sulfat-Ettringit laut KOLLMANN, STRÜBEL & TROST (1977) Mischkristalle. Das Silizium kann demnach in der Ettringitstruktur als tetraedrischer Anionenkomplex und auch in oktaedrischer Koordination in den Säulen eingebaut werden (MOENKE 1964, PÖLLMANN 2007).

Monosulfat („ $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ “ ist ein lamellares Ca-Al-Hydroxisalz (PÖLLMANN 2007) das zur Gruppe der *layered double hydroxides* (LDH) gehört (ZANEVA & STANIMIROVA 2004). Nach ALLMANN (1968) bildet die Verbindung eine Doppelschichtstruktur mit einer brucitähnlichen, positiv geladenen Hauptschicht aus  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$  und einer negativ geladenen Zwischenschicht aus  $[\text{SO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ . Das Wasser der Zwischenschicht ist strukturell nicht notwendig und kann reversibel entfernt werden (PÖLLMANN, WITZKE & KOHLER 1997). Außerdem ist in der Kristallstruktur von Monosulfat der Austausch der Kationen der Hauptschicht und der Anionen der Zwischenschicht möglich (PÖLLMANN 2007). Die allgemeine Formel der Verbindungsgruppe kann stark vereinfacht mit  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 10-12$ ) angegeben werden. X entspricht einem einwertigen Anion, wie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  u. a., oder einem halben zweiwertigen Anion, wie z. B.  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ . Anstelle des  $\text{Al}^{3+}$  kann in der Hauptschicht unter anderem auch  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  oder  $\text{Ga}^{3+}$  eingebaut werden (ALLMANN 1968, PÖLLMANN 1984, WENDA 1984, CHAMPENOIS *et al.* 2012). Die Endglieder der Verbindungen bilden vielfach Mischkristallreihen (PÖLLMANN & KUZEL 1982, PÖLLMANN 1984, WENDA 1984, MOTZET & PÖLLMANN 1999).

### Baustofftechnische Eigenschaften

Die baustofftechnologischen Eigenschaften von Deponiestabilisaten unterliegen starken Schwankungen. Sie hängen in erster Linie von den Anteilen hydraulischer, latent hydraulischer und puzzolanischer Komponenten sowie den Gehalten an Anregersubstanzen (Freikalk, Anhydrit) in den

Ausgangsaschen ab. Je nachdem, welcher Asche-Typ zur Stabilisatherstellung verwendet wird, kann nach 28 - 180 Tagen Reaktionszeit die Druckfestigkeit zwischen rund 1 - 32 N/mm<sup>2</sup>, die Biegezugfestigkeit im Bereich von circa 0,8 - 6,7 N/mm<sup>2</sup> und der Wasserdurchlässigkeitsbeiwert (Kf-Wert) in der Größenordnungen von etwa  $1,4 \cdot 10^{-6}$  -  $1 \cdot 10^{-10}$  m/s liegen (BAMBAUER *et al.* 1988 a, AUFDERHEIDE 1994, SCHREITER *et al.* 1995 a, HEINRICH-BISPING 1995, SEIDEL 1996 a, SEIDEL 1996 b).

Außer dem BFA-Typ haben nach derzeitigem Kenntnisstand auch die Reaktionszeit, das verwendete Anmachwasser, die Reaktionstemperatur, die Reinigungsstufe der BFA (Vor-, Mittel-, Nachreinigung), der Anmachwassergehalt (W/A-Wert) und der Feststoffgehalt des REA-Wassers einen Einfluss auf die Festigkeiten und das Eluatverhalten von Deponiestabilisaten.

Mit fortschreitender Hydratationszeit nehmen, infolge zunehmender Mineralbildungen, unabhängig vom Feststoffgehalt des REA-Wassers, die Festigkeiten zu und die Wasserdurchlässigkeit ab (SEIDEL 1996 b). Die Reaktionen, die zu dieser Entwicklung führen, sind auch nach 180 Tagen noch nicht abgeschlossen (BAMBAUER *et al.* 1988 a).

Wird REA-Wasser anstelle von Leitungswasser zur Herstellung der Stabilisate verwendet, verbessern sich die baustofftechnischen Eigenschaften (BAMBAUER *et al.* 1988 a, AUFDERHEIDE 1994, SEIDEL 1996 a, SEIDEL 1996 b). Das im REA-Wasser gelöste Chlorid bewirkt mit steigender Konzentration einen beschleunigten Abbau von Calciumhydroxid und führt zu einer Gefügeverdichtung (LUKAS & GEBHARDT 1988). Besonders deutlich wird dieser Effekt ab 10 g/l Cl<sup>-</sup> (BAMBAUER *et al.* 1988 a, b).

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf z. B. 40 °C führt, durch verstärkte Zunahme der Neubildungen, ebenfalls zu einer Gefügeverdichtung (BAMBAUER *et al.* 1988 a). Zu hohe Temperaturen, von bspw. 70 °C, haben dagegen negative Auswirkungen auf alle Stabilisateigenschaften (SEIDEL 1996 b).

Durch die Anreicherung von Freikalk und Anhydrit in den feinen sowie Quarz in den gröberen Fraktionen nehmen die Festigkeiten von Stabilisaten mit zunehmender Korngröße der Ausgangsaschen ab. Stabilisate aus Aschen der Mittel-/Nachreinigung erreichen daher höhere Festigkeiten, als Deponiestabilisate, die aus Mischaschen hergestellt werden (SCHREITER *et al.* 1995 a, SEIDEL 1996 a).

Wasserüberschuss wirkt sich negativ auf die technischen Eigenschaften von Stabilisaten aus. Hohe Festigkeiten werden erzielt, wenn niedrige Anmachwassergehalte im Bereich von 0,25 - 0,3 verwendet werden (SCHREITER *et al.* 1995 a, SEIDEL 1996 b). SEIDEL (1996 a) kommt zum gegenteiligen Ergebnis. Ihren Angaben zufolge bewirken hohe Anmachwassergehalte von 0,7 hohe Druckfestigkeiten.

Steigende Feststoffgehalte im REA-Wasser (bis 20 Gew.%) führen bei optimalen Anmachwassergehalten zu höheren Festigkeiten und niedrigeren Wasserdurchlässigkeiten (SEIDEL 1996 b)

## **3. Methodik**

### **3.1 Probentrocknung und -aufbereitung**

#### Aschen

Vor der Präparation wurden die Aschen mit einem Riffelteiler geteilt und im Trockenschrank bei 105 °C bis zur Massenkonstanz getrocknet. Für die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden anschließend Streupräparate hergestellt. Aschen, die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und Röntgenbeugungsanalyse (RBA) untersucht wurden, wurden von Hand, in einem Achatmörser, gemahlen und stufenweise auf eine Korngröße < 56 µm gesiebt.

#### Deponiestabilisate

Die Deponiestabilisate wurden zunächst in etwa 1 x 1 cm große Bruchstücke gebrochen und bei 40 °C im Trockenschrank bis zur Massenkonstanz getrocknet. Ein Teil dieser Bruchstücke wurde für die Mikrostrukturanalysen am Rasterelektronenmikroskop verwendet. Aus anderen Probenstücken wurden Anschliffe hergestellt. Dazu wurden die Probenstücke in Epoxidharz eingebettet, wasserfrei geschliffen und poliert. Um Mahleinflüsse auf die Hydratphasen auszuschließen, wurden die Deponiestabilisatbruchstücke, die mittels RBA untersucht wurden, vorsichtig mit einem Pestill zerdrückt, von Hand, in einem Achatmörser gemahlen, und stufenweise auf eine Korngröße < 56 µm gesiebt.

### **3.2 Lichtmikroskopie**

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen stand ein Polarisationsmikroskop der Firma Zeiss (*Axiophot*) zur Verfügung. Das Gerät ist zur fotografischen Dokumentation mit einer Kamera (Nikon) ausgestattet. Es verfügt über einen Objektiv-Revolver, an dem verschiedene Objektive (5-, 10-, 20-, 40-fache Vergrößerung) angebracht sind. Es kann im Durch- und Auflicht betrieben werden. Außer dem Polarisationsmikroskop wurde ein Binokular der Firma Leica (MZ 6) verwendet. Das Mikroskop ist mit einer Kamera (*Leica*) ausgerüstet, die mit einem Computer gesteuert wird. Mit der Steuerungssoftware (*Leica Application Suite*) können Ebenenfotos erstellt werden, aus denen das Programm automatisch ein Bild mit hoher Tiefenschärfe berechnen kann.

### **3.3 Rasterelektronenmikroskopie**

Die rasterelektronenmikroskopischen Analysen fanden am Institut für Geowissenschaften der MLU Halle - Wittenberg und am Zentrum für Werkstoffanalytik in Lauf a. d. Pegnitz (ZWL) statt. Für die Untersuchungen am Institut für Geowissenschaften wurde ein *JEOL JSM-6400* verwendet, das mit einer Wolfram - Haarnadelkathode ausgerüstet ist. Die Messungen am ZWL wurden an einem *LEO 1525 Gemini* vorgenommen. Das Gerät ist mit einer Feldemissionskathode ausgestattet, wodurch hohe Auflösungen, bis circa 100 nm, erzielt werden können. Beide Rasterelektronenmikroskope sind mit Detektoren für energie-dispersive Röntgenmikroanalysen ausgerüstet, die neben einer EDX-Analyse

auch Messungen der Elementverteilung (Element Mapping) ermöglichen. Zur Verbesserung der Leitfähigkeit wurden die Proben vor den Analysen durch ein Kupferband mit dem Probenträger verbunden und mit einer dünnen Kohlenstoff- bzw. Goldschicht bedampft. Die Messungen erfolgten anschließend mit einer Beschleunigungsspannung von 12 - 20 kV.

### 3.4 Chemische Analytik

Die Haupt- und Nebenelementoxide sowie die Spurenelemente der Proben der Voruntersuchungen wurden von der Firma IFN FTZ GmbH mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bzw. optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) nach den in Anhang A1 und A2 dargestellten Normen bestimmt. Alle weiteren Messungen wurden in den Laboren des Institutes für Geowissenschaften der MLU Halle-Wittenberg durchgeführt. Zur Verifizierung der extern durchgeführten Analysen wurden an ausgewählten Proben Vergleichsmessungen vorgenommen. Die Haupt- und Nebenelementoxide wurden an einem wellenlängen-dispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometer (*SRS 3000*) der Firma Siemens untersucht, das mit einem Endfenster - Röntgenstrahler (AG66) mit Rh - Anode und variablen Analysatorkristallen (LiF 200, LiF 220, Ge, PET, OVO - 55, OVO - 160) ausgestattet ist. Für die Analysen wurden Wachs- und Schmelztabletten hergestellt. Der zur computergestützten Auswertung der Ergebnisse notwendige Glühverlust wurde in Anlehnung an DIN 12879, bei 815 °C ermittelt. Die Bestimmung der Kat- und Anionenkonzentrationen des REA-Wassers, das zur Stabilistatherstellung genutzt wurde, erfolgte mittels Ionenchromatographie (*Dionex*). Als Eluenten wurden 2,7 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/0,3 mM NaHCO<sub>3</sub> (Anionen) und 20 mM Methansulfonsäure (Kationen) verwendet. Die Schwermetallgehalte wurden mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS, *Plasmaquant MS Elite*) gemessen.

### 3.5 Röntgenbeugungsanalyse

Die qualitativen und quantitativen Röntgenbeugungsanalysen wurden an einem *PANalytical X'Pert Pro* Röntgendiffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Cu-Keramikköhre (Cu-K $\alpha$ -Strahlung) und einem *X'Celerator RTMS Detektor* ausgestattet. Die Proben wurden mit einem konventionellen Probenträger für Pulverpräparate (10 mm Durchmesser) gemessen. Zur Verminderung von Textureffekten wurden sie nach dem „backloading-Verfahren“ präpariert. Bei einzelnen Messungen (z. B. HCl-Rückstände oder magnetische Fraktion) reichte die Probenmenge für einen herkömmlichen Probenträger nicht aus. In diesen Fällen wurde ein untergrundreduzierter Siliziumeinkristallprobenträger verwendet. Für die Untersuchungen wurden folgende Messparameter und Geräteeinstellungen gewählt:

Messbereich [ $^{\circ}2\theta$ ]:	5 - 70	Divergenzblende:	variabel/fest (0,5 °)
Scanzeit pro Schritt [s]:	20	Detektoreintrittsblende	0,1 mm
Schrittweite [ $^{\circ}2\theta$ ]:	0,017	Probenträgerrotation [U/s]:	16
Stromstärke [mA]	40	Anregungsspannung [kV]	45



Die qualitativen und quantitativen Analysen der erhaltenen Rohdiagramme wurden mit der Software „High Score Plus“ (Version 4) der Firma Panalytical durchgeführt.

#### 3.5.1 Qualitative Phasenanalyse

Nach Bestimmung des Untergrundes wurde eine zunächst eine automatische Reflexsuche vorgenommen. Die angezeigten Reflexe wurden manuell überprüft und gegebenenfalls korrigiert oder ergänzt. Im Folgenden wurden die Reflexe mit entsprechenden Mineralen aus der integrierten Datenbank (PDF-2) des International Centre for Diffraction Data (ICDD) abgeglichen. Die akzeptierten Karten sind in Tabelle 3.6 dargestellt. Zur Identifizierung akzessorischer Anteile und Phasen, die durch Reflexüberlagerungen nicht sicher identifiziert werden konnten, wurden folgende Trennverfahren durchgeführt:

##### Selektives Lösen

Ausgewählte Filterasche- und Stabilisatproben wurden einer Laugung mit konzentrierter HCl, konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl + HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O (1:3:6) und 0,2 M HNO<sub>3</sub>, in Anlehnung an DIN 196-2, unterzogen. Zur Anreicherung von Silikaten wurde an den Stabilisaten zusätzlich eine KOH-Zuckerextraktion (GUTTERIDGE 1979) vorgenommen. Nach der Laugung wurden die Proben im Trockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

##### Magnetscheidung

An einigen Filteraschen wurde eine Magnetscheidung durchgeführt, um die magnetischen Anteile zu separieren. Dafür wurde ein Neodym-Magnet in ein Papiertuch gewickelt und über die entsprechende Ascheprobe gezogen. Die anhaftende magnetische Fraktion wurde in eine Petrischale überführt, durch Entfernen des Magneten gelöst und damit von den nicht magnetischen Anteilen der Probe getrennt.

##### Dichtentrennung

Zur Anreicherung von Filteraschepartikeln nach ihrer spezifischen Dichte wurden Dichtentrennungen mit Methanol durchgeführt. Dafür wurden jeweils 5 g von ausgewählten Filteraschen in ein Reagenzglas mit Methanol gegeben und geschüttelt. Die Schwebeteilchen wurden anschließend durch Filterpapier abgossen und Methanol nachgefüllt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt bis das zugegebene Methanol frei von Schwebeteilchen war. Die so erhaltene „schwere“ und „leichte“ Fraktion wurde bei 40 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

#### 3.5.2 Quantitative Phasenanalyse

Zur Bestimmung des quantitativen Phasenbestandes der Proben wurde die Rietveld-Methode angewandt. Die dafür erforderlichen Strukturdaten wurden aus der International Crystal Structure Database (ICSD) entnommen. Eine Zusammenstellung aller verwendeten Strukturkarten zeigt Tabelle 3.6. Für die Profilanpassung wurde eine Pseudo Voigt Funktion verwendet. Die in die Verfeinerungen einbezogenen Parameter umfassten: Skalierungsfaktoren, Elementarzellenparameter, Präparathöhen-

fehler, Peakform, Peakbreite, Asymmetrie und gegebenenfalls Vorzugsorientierung. Der Untergrund wurde aufgrund seiner Komplexität in allen Verfeinerungen konstant gehalten. Die Bestimmung des amorphen Anteils erfolgte mit einem internen Standard. Dazu wurde den Proben jeweils 15 Gew. % Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) (*Kronos*) zugemischt. Probe und Standard wurden anschließend von Hand in einem Achatmörser 5 min. homogenisiert. Alle Proben wurden drei Mal präpariert und gemessen. Die Ergebnisse stellen somit Mittelwerte aus drei Einzelmessungen dar. Sie wurden, um gerätebedingte Messfehler sowie Fehler bei der Probenpräparation zu berücksichtigen, ganzzahlig gerundet.

**Tab. 3.1:** Übersicht der für die qualitativen und quantitativen Phasenanalysen verwendeten ICDD-PDF- und ICSD-Nummern.

Name	Formel	ICDD-PDF Nr.	ICSD Nr.	Referenz
Anhydrit	$\text{CaSO}_4$	01-072-0916	016382	KIRFEL & WILL (1980)
Calcit	$\text{CaCO}_3$	01-086-2334	40544	BORODIN et al. (1979)
Hämatit	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	01-089-0599	082137	SADYKOV et al. (1996)
$\text{C}_2\text{S}$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	01-083-0461	079551	TSURIMI et al. (1994)
Rutil	$\text{TiO}_2$	01-087-0920	082656	GREY et al. (1994)
Periklas	$\text{MgO}$	01-077-2179	060492	SCHMAHL et al. (1964)
Gehlenit	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{0,75})(\text{Si}_{1,25}\text{Al}_{0,75}\text{O}_7)$	01-079-2422	067688	SWAINSON et al. (1992)
Quarz	$\text{SiO}_2$	00-046-1045	67117	DUBROVINSKI et al. (1992)
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	01-086-1362	082456	OKUDERA et al. (1996)
Freikalk	$\text{CaO}$	01-082-1690	075785	HUANG et al. (1994)
Anorthit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	01-089-1459	086317	ANGEL et al. (1990)
Mullit	$\text{Al}_{2,4}\text{Si}_{0,6}\text{O}_{4,8}$	01-073-1389	023867	SADANAGA et al. (1962)
Merwinitt	$\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$	01-089-2432	043078	YAMAGUCHI & SUZUKI (1967)
$\text{C}_3\text{A}$	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	00-038-1429	01841	WONG-NG et al. (1987)
Yeelimitt	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$	01-071-0969	009560	SAALFELD & DEPMEIER (1972)
Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	01-076-0571	034241	BUSING & LEVY (1957)
Ettringit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	00-041-0451	155395	GOETZ-NEUNHOEFFER & NEUBAUER (2006)
Hydrocalumitt	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 [\text{Cl}_{0,5}(\text{CO}_3)_{0,25}] \cdot 2,4\text{H}_2\text{O}$	01-078-2050	063250	SCADERDOTI & PASSAGLIA (1988)
Kuzelit	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	01-083-1289	100138	ALLMANN (1977)
Ca-Hemicarboaluminat-Hydrat	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH}) \cdot 11,5 \text{H}_2\text{O}$	00-041-0221	0263124	RUNČEVSKI et al. (2012)
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	01-076-1746	036186	ONORATO (1929)

### 3.5.2.1 Die Rietveld-Methode

#### Allgemeines

Die Rietveld-Methode ist ein von HUGO M. RIETVELD (1967, 1969) veröffentlichtes Rechenverfahren, das ursprünglich zur Anpassung einer Kristallstruktur in einem Pulverdiffraktogramm aus der Neutronendiffraktometrie entwickelt wurde. Seit Mitte der 1970er Jahre wird die Methode auch für Röntgenbeugungsdaten (RIETVELD 1995) und zur quantitativen Phasenanalyse angewendet (RIETVELD 2010). Zur Durchführung ist ein Startmodell der Kristallstrukturen erforderlich, das nicht zu weit von der exakten Lösung entfernt sein darf. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass alle gemessenen Intensitäten

eines Beugungsspektrums in die Berechnung einfließen und Reflexüberlagerungen, die in Multikomponentensystemen zwangsläufig auftreten, durch Vorgabe des Strukturmodells in die Intensitätsbeiträge der beteiligten Phasen zerlegt werden können („whole pattern structure refinement“) (ALLMANN 2003).

### Mathematische Grundlagen

Das Prinzip der Rietveld-Methode beruht auf einer „least squares“ Verfeinerung, bei dem ein angenähertes mathematisches Modell aus Strukturdaten der Einzelkomponenten und weiteren analytischen Funktionen mit dem gemessenen Beugungsspektrum verglichen wird. Die Abweichungen zwischen berechnetem und gemessenem Beugungsspektrum werden durch Variation der Parameter des Modells nach der Methode der kleinsten Quadrate angenähert. Das Ziel ist die Minimierung der Fehlerquadratsumme  $R$  zwischen berechneten und gemessenen Intensitäten (WILL 2006):

$$R = \sum_i \omega_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2 = \text{Minimum.} \quad (3.1)$$

$\omega_i$  = Gewichtungsfaktor ( $1/\sigma_i^2 = 1/y_i^{\text{obs}}$ )  
 $y_i^{\text{obs}}$  = gemessene Intensität am  $i$ -ten Punkt

$y_i^{\text{calc}}$  = berechnete Intensität am  $i$ -ten Punkt  
 $\sum_i$  = Summe über alle Datenpunkte  $i$

Dabei wird  $y_i^{\text{calc}}$  nach YOUNG (1995) aus phasen- und geräteabhängigen Parametern nach folgender Funktion berechnet:

$$y_i^{\text{calc}} = S \sum_k L_k |F_k|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi}. \quad (3.2)$$

$S$  = Skalierungsfaktor  
 $k$  = Miller'sche Indizes  
 $L_k$  = Lorenz-, Polarisations- und Multiplizitätsfaktor  
 $\Phi$  = Profil Funktion

$P_k$  = Funktion für bevorzugte Orientierung  
 $A$  = Absorptionsfaktor  
 $F_k$  = Strukturfaktor für die  $k$ -te Reflexion  
 $y_{bi}$  = Untergrundintensität am Punkt  $i$

Bei bekannten Kristallstrukturen kann aus dem Skalierungsfaktor  $S$ , der während der Rietveld-Verfeinerung für jede Phase ermittelt wird, der Gewichtsanteil  $W$  einer Komponente  $p$  in einer Probe aus  $n$  Bestandteilen nach folgender Beziehung berechnet werden (HILL & HOWARD 1987):

$$W_p = S_p (ZMV)_p / \sum_{i=1}^n S_i (ZMV)_i. \quad (3.3)$$

$S$  = Skalierungsfaktor  
 $Z$  = Formeleinheiten pro Elementarzelle

$M$  = Atommasse pro Formeleinheit  
 $V$  = Volumen der Elementarzelle

Voraussetzung für die Gültigkeit der Funktion ist, dass alle Phasen kristallin sind und die Summe ihrer Gewichtsanteile 1 ergibt. Enthält die Probe amorphe Bestandteile und/oder geringe Anteile nicht identifizierter kristalliner Bestandteile, werden die Gehalte der analysierten Komponenten über-

bewertet (MADSEN & SCARLETT 2008). Durch Zugabe einer bekannten Menge  $W$  eines internen Standards  $s$  kann dieser Effekt kompensiert werden. Nach HILL (1995) werden die absoluten Gehalte der übrigen Komponenten  $p$  dann mit der Gleichung von HOWARD *et al.* (1988) berechnet:

$$W_p = W_s S_p (ZMV)_p / S_s (ZMV)_s \quad (3.4)$$

$W_s$  = Gewichtsanteil des Standards

$M$  = Atommasse pro Formeleinheit

$S$  = Skalierungsfaktor

$V$  = Volumen der Elementarzelle

$Z$  = Formeleinheiten pro Elementarzelle

Aus dem Fehlbetrag zu 1, der sich aus der Summe der nach Gleichung 3.4 berechneten Gewichtsanteile der  $n$  Komponenten ergibt, kann in einem weiteren Schritt der Anteil der amorphen Bestandteile einer Probe bestimmt werden.

### Gütekriterien

Die Güte einer Rietveld-Verfeinerung wird anhand von Kennziffern (R-Werte) oder graphisch, mittels einer Differenzkurve, beurteilt. Ein bedeutende Größe stellt der gewichtete Profil-R-Wert  $R_{wp}$  dar, der die zu minimierende Fehlerquadratsumme im Zähler enthält. Ungewichtet wird der Profil-R-Wert als  $R_p$  ausgegeben. Eine Abschätzung des geringstmöglichen Wertes für  $R_{wp}$  ermöglicht der erwartete Profil-R-Wert  $R_{exp}$  (ALLMANN 2003).  $R_p$ ,  $R_{wp}$  und  $R_{exp}$  werden nach PECHARSKY & ZAVALIJ (2009) wie folgt berechnet:

$$R_p = \frac{\sum_{i=1}^n |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_{i=1}^n y_i^{obs}} \cdot 100 \quad (3.5)$$

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_{i=1}^n \omega_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \cdot 100 \quad (3.6)$$

$$R_{exp} = \left[ \frac{n - p}{\sum_{i=1}^n \omega_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \cdot 100 \quad (3.7)$$

$n$  = Gesamtanzahl der Messpunkte

$p$  = Anzahl freier least squares Parameter

Ein weiteres hilfreiches Kriterium zur Beurteilung der Güte einer Rietveld-Verfeinerung ist der *GOF*-Wert  $\chi^2$  („goodness of fit“), der aus dem  $R_{wp}$ - und dem  $R_{exp}$ -Wert bestimmt werden kann und ebenfalls die zu minimierende Summe der Fehlerquadratsumme im Zähler enthält. Wird der *GOF*-

Wert zu groß, deutet das auf ein fehlerhaftes Verfeinerungsmodell hin. Ein zu kleiner GOF-Wert ( $< 1$ ) zeigt dagegen unter anderem an, dass die statistischen Fehler die Modellfehler überwiegen. Bei einer guten Anpassung des Verfeinerungsmodells an das gemessene Beugungsspektrum hat  $\chi^2$  einen Wert im Bereich von 1,3 oder kleiner (YOUNG 1995, ALLMANN 2003). Nach PECHARSKY & ZAVALIJ (2009) wird der GOF-Wert nach folgender Gleichung berechnet:

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \omega_i (y_i^{\text{obs}} - y_i^{\text{calc}})^2}{n - p} = \left[ R_{\text{wp}} / R_{\text{exp}} \right]^2 \quad (3.8)$$

### 3.5.2.2 Verifizierung der quantitativen Phasenanalysen

Vor der Bestimmung des quantitativen Phasenbestandes der Proben wurden die Ergebnisse aus der Rietveld-Analyse einer Filteraschen- (MA/WSA 15.09.2011) und einer Stabilisatprobe (MA/WSA 15.09.2011 28d) mit drei verschiedenen Methoden verifiziert. Dafür wurde den Proben eine bekannte, konstante Menge eines internen Standards (15 Gew. % Rutil ( $\text{TiO}_2$ )) und bekannte, zunehmende Gehalte des jeweiligen Analyten zugemischt. Das Inkrement für die Zumischungen ist vom quantitativen Gewichtsanteil des Analyten und vom amorphen Anteil der zugemischten Phase abhängig. Es liegt zwischen 1 - 20 Gew. %. Die Zumischreihe wurde zunächst mit der Rietveld-Methode ausgewertet und der quantifizierte Gewichtsanteil gegen den zugemischten Gewichtsanteil des Analyten in einem Koordinatensystem aufgetragen. Die Konzentration des Analyten ohne Zumischung kann bei dieser Methode am Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate ( $x = 0$ ) abgelesen werden. Neben diesem Verfahren wurde die Interne-Standard-Methode und die Additionsmethode angewendet. Im Gegensatz zur Rietveld-Analyse, bei der alle Phasen einer Mischung aus  $n$  Komponenten simultan quantifiziert werden, wird bei diesen sogenannten „Einzelpeak-Methoden“ der Gewichtsanteil einer Phase unabhängig von der Gesamtzusammensetzung bestimmt. Hierzu wird die integrale Intensität eines Reflexes (im Normalfall der stärkste) des Analyten zur integralen Intensität desselben Reflexes aus einer Probe mit bekanntem, zugemischtem Analytgehalt (Additionsmethode) oder zur integralen Intensität eines Reflexes einer Standardphase (Interner-Standard-Methode) ins Verhältnis gesetzt. Da den Verfahren im Normalfall kein Strukturmodell zugrunde liegt, muss der Analyt und die gegebenenfalls verwendete Standardphase mindestens einen aufgelösten Reflex aufweisen. Wird diese Bedingung nicht erfüllt, kann die Intensität des betrachteten Reflexes unter Umständen durch Profilanpassung mit geeigneten Strukturdaten in die Intensitätsbeiträge der beteiligten Einzelkomponenten zerlegt werden.

#### Interner-Standard-Methode

Bei der quantitativen Phasenanalyse mit der Internen-Standard-Methode wird der Probe eine konstante, bekannte Menge einer Standardphase (z. B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , Si) zugemischt. Es wird die integrale Intensität  $I$  eines Reflexes  $i$  des Analyten  $j$  und die integrale Intensität  $I$  eines Reflexes  $k$  des

internen Standards  $s$  gemessen. Nach ALEXANDER & KLUG (1948) ist bei Zugabe einer konstanten Menge  $x$  eines Standards  $s$  die Konzentration  $x$  einer Phase  $j$  proportional zum Verhältnis ihrer Intensitäten  $I_{ij}/I_{ks}$ . Es gilt:

$$\frac{I_{ij}}{I_{ks}} = K \frac{x_j}{x_s} \quad (3.9)$$

$I_{ij}$  = integrale Intensität des  $i$ -ten Reflexes der Phase  $j$        $x_j$  = gesuchter Gewichtsanteil der Phase  $j$   
 $I_{ks}$  = integrale Intensität des  $k$ -ten Reflexes des Standards  $s$        $x_s$  = Gewichtsanteil des Standards  $s$   
 $K$  = Konstante

Zur Bestimmung des Gewichtsanteils  $x$  der Phase  $j$ , ist die Ermittlung der unbekanntenen Konstante  $K$  erforderlich.  $K$  ist der Anstieg einer Ursprungsgeraden der Darstellung  $I_{ij}/I_{ks}$  gegen  $x_j/x_s$  (COPELAND & BRAGG 1958). Gewöhnlich wird die Konstante durch Intensitätsmessungen an synthetischen, binären Mischungen mit bekannten  $x_j/x_s$  durch Umstellung der Gleichung 6.3.9 nach  $K$  berechnet oder anhand einer Kalibriergeraden bestimmt, die sich aus dem Plot  $I_{ij}/I_{ks}$  gegen  $x_j/x_s$  ergibt (KLUG & ALEXANDER 1974). In der vorliegenden Arbeit wurde das Multikomponentensystem als binäre Mischung des Analyten  $j$  und einer weiteren nicht analysierten Phase  $n$ , mit einer konstanten Standardphase  $s$  betrachtet. Unter dieser Annahme kann die Kalibriergerade auch aus dem Verhältnis der gemessenen integralen Intensitäten  $I_{ij}/I_{ks}$  und dem Verhältnis der bekannten Zumischungen  $x_j/x_s$  zur Probe erstellt werden.

Mit der Konstante  $K$  ist durch Umstellen und Einsetzen der bekannten Werte in Gleichung 6.3.9 die Berechnung der Größe  $x_j'$  möglich, die der Konzentration des Analyten in der Mischung aus Probe und Standard entspricht. Der gesuchte Gewichtsanteil  $x_j$  ergibt sich aus der Korrektur von  $x_j'$  um die zugemischte Menge  $x$  des Standards  $s$ :

$$x_j = \frac{x_j'}{(1 - x_s)} \quad (3.10)$$

$x_j'$  = Gewichtsanteil der Phase  $j$  in der Mischung aus Probe und Standard       $x_s$  = Gewichtsanteil des Standards

#### Additionsmethode

Bei der Additionsmethode wird die Konzentration  $x$  einer Phase  $j$  durch Zumischen bekannter Mengen  $y$  der Phase  $j$  zur Probe bestimmt. Die Größe  $x_j$  kann anschließend rechnerisch oder graphisch ermittelt werden. Zur graphischen Bestimmung werden die mit der Zumischung steigenden integralen Intensitäten  $I$  eines Reflexes  $i$  des Analyten  $j$  zur integralen Intensität  $I$  eines Reflexes  $k$  einer beliebigen in der Probe vorkommenden Phase  $n$  ins Verhältnis gesetzt und in einem Koordinatensystem gegen die Zumischungen  $y$  der Phase  $j$  aufgetragen. Die Konzentration  $x$  des Analyten  $j$  ergibt sich dann aus der Extrapolation der Kalibriergeraden auf die Abszisse ( $y = 0$ ) (Abb. 3.1). Nach KLUG & ALEXANDER (1974) gilt:

$$\frac{I_{ij}}{I_{kn}} = K(x_j + y_j) \quad (3.11)$$

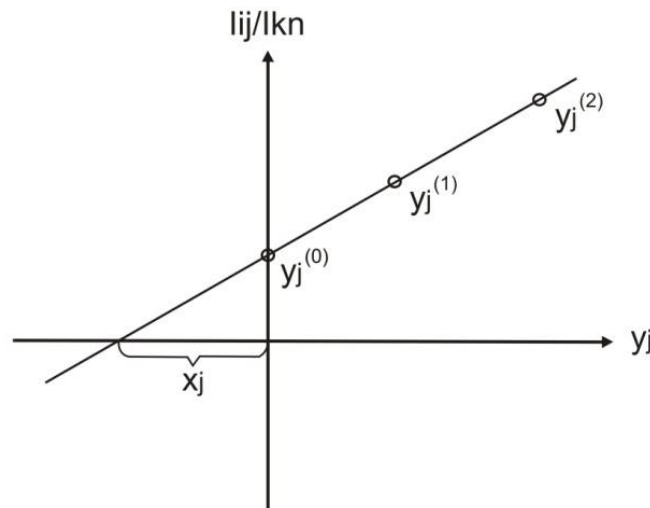
$I_{ij}$  = integrale Intensität des i-ten Reflexes der Phase j

K = Konstante

$I_{kn}$  = integrale Intensität des k-ten Reflexes einer in der Probe vorhandenen Phase n

$x_j$  = gesuchter Gewichtsanteil der Phase j

$y_j$  = bekannte, zugemischte Menge der Phase j



**Abb. 3.1:** Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{ij}/I_{kn}$  als Funktion der Zumischung  $y$  des Analyten  $j$  bei der quantitativen Phasenanalyse nach der Additionsmethode. Die Größe  $y_j^{(0)}$  entspricht der Konzentration  $x$  der Phase  $j$  vor der Zumischung.  $x_j$  wird durch Extrapolation der Regressionsgeraden auf die Abszisse bestimmt (nach PECHARSKY & ZAVALIJ 2009).

Aus dem Anstieg der Kalibriergeraden kann, wie bei der Internen-Standard-Methode, die Konstante  $K$  ermittelt und der Gewichtsanteil  $x$  des Analyten  $j$  durch umstellen und einsetzen der bekannten Größen in Gleichung 3.11 berechnet werden. Laut ZEVIN & KIMMEL (1995) ist jedoch zur Bestimmung der Konzentration  $x$  einer Phase  $j$  nach der Additionsmethode keine Kalibriergerade erforderlich. Durch Messung der integralen Intensität eines Reflexes der reinen Phase  $I_{ij(0)}$ , der integralen Intensität desselben Reflexes vor der Zumischung  $I_{ij}$  und der integralen Intensität desselben Reflexes nach der Zumischung  $I_{ij(a)}$ , kann  $x_j$  auch nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$x_j = \frac{x_{jd} \cdot 1 - (I_{ij})_a / (I_{ij})_0}{1 - x_{jd} \cdot (I_{ij})_a / (I_{ij}) - 1} \quad (3.12)$$

$x_{jd}$  = Gewichtsanteil  $x$  der Zumischung der Phase j

$(I_{ij})$  = integrale Intensität des i-ten Reflex der Phase j ohne Zumischung

$(I_{ij})_a$  = integrale Intensität des i-ten Reflex der Phase j nach der Zumischung

$(I_{ij})_0$  = integrale Intensität des i-ten Reflex der reinen Phase j

Wie bereits dargestellt wurde, enthält die zur Verifizierung verwendete Messreihe sowohl zunehmende Gehalte des Analyten als auch eine bekannte Menge eines internen Standards, der bei

diesem Verfahren nicht erforderlich ist. Um die Konzentration des Analyten nach der Additions-  
methode dennoch bestimmen zu können, muss zum Ausgleich der Intensitätsverhältnisse der  
originalen Probe ( $y^{(0)}$  in Abb. 3.1) der Standard in gleicher Konzentration zugemischt werden. Die  
Ergebnisse aus den graphischen und rechnerischen Lösungen können dann leicht um die zugegebene  
Konzentration  $x$  des Standards  $s$  nach Gleichung 3.10 korrigiert werden.

#### **3.6 Freikalkbestimmung**

Der Freikalkgehalt der Aschen aus den Voruntersuchungen wurde extern von der Firma IFN FTZ  
GmbH nach FRANKE-Methode (1941) bestimmt. Im Rahmen der Verifizierung wurden  
Vergleichsmessungen an ausgewählten Proben nach der gleichen Methode durchgeführt.

#### **3.7 Korngrößenbestimmung**

Die Korngrößenanalysen wurden an Lasergranulometern über Nassdispergierung in Isopropanol mit  
Ultraschallbehandlung durchgeführt. Die Aschen der Voruntersuchungen wurden extern, von der  
Firma IFN FTZ GmbH, an einem *analysette 22* Lasergranulometer, gemessen. Für alle übrigen Proben  
wurde ein *Cilas 920* Lasergranulometer verwendet.

#### **3.8 Wasseranspruch**

An der Asche, die für die Herstellung der Stabilisate verwendet wurde, wurde der Wasseranspruch zur  
Erzielung der Normsteife gemäß DIN 196-3 ermittelt.

#### **3.9 Bestimmung der spezifischen Oberfläche**

Zur Bestimmung der Mahlfeinheit der zur Stabilisatherstellung verwendeten Asche wurde ihre  
spezifische Oberfläche nach BLAINE gemäß DIN 196-6 gemessen. Die dafür erforderliche Dichte  
wurde mit einem Heliumpyknometer (Micromeritics) ermittelt.

#### **3.10 pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Feststoffgehalt der REA-Wässer**

Die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert sowie der Feststoffgehalt der REA-Wässer der Vorunter-  
suchungen wurde extern, von der Firma IFN FTZ GmbH, nach den in Anhang A2 dargestellten  
Normen bestimmt. Das zur Herstellung der Stabilisate verwendete REA-Wasser wurde in den Laboren  
des Institutes für Geowissenschaften der MLU Halle-Wittenberg untersucht. Die Leitfähigkeit wurde  
mit einem Leitfähigkeitsmessgerät (WTW Cord 3110), der pH-Wert mit einem Labor-pH-Meter  
(Schott Typ CG843) und der Feststoffgehalt entsprechend DIN EN 38409-2 gemessen.

#### **3.11 Mineralsynthese und verwendete Chemikalien**

Für die Erstellung der Zumischreihen bei der Verifizierung des quantitativen Phasenbestandes der  
Rietveld-Analysen wurden verschiedene Referenzmaterialien benutzt. Soweit es möglich war, wurden



kommerzielle, analysenreine Substanzen (Quarz, Rutil, Anhydrit) verwendet oder die Phasen wurden durch Sintern aus solchen hergestellt (Freikalk). Zur Verifizierung des amorphen Anteils wurde feingemahlene Proben-trägerglas benutzt. In den Fällen, in denen nicht auf Reinsubstanzen zurückgegriffen werden konnte, wurden die Verbindungen mittels Polymer-Precursor-Synthese nach PECHINI (1967) (Gehlenit) bzw. über eine Festkörpersynthese (Mullit, C<sub>3</sub>A, Yeelimit) hergestellt. Ettringit wurde als reiner Sulfatettringit nach der Saccharatmethode (RENAUDIN *et al.* 2010) synthetisiert. Alle Verbindungen wurden vor der Verwendung mit Rutil gemischt, um ihren amorphen Anteil mit der Rietveld-Methode zu bestimmen. Der amorphe Anteil des Rutils wurde mit Yttriumoxid (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ermittelt. Die Zusammensetzung der synthetisierten Verbindungen sowie ihr amorpher Anteil sind im Anhang A 34 dargestellt.

### 3.12 Prüfkörperherstellung und -lagerung

Die Deponiestabilisatprüfkörper der Voruntersuchungen wurden extern, von der Mitteldeutschen Umwelt- und Entsorgung GmbH (MUEG), als Prüfzylinder (30 cm x 15 cm) in Anlehnung an DIN 18127 gefertigt. Prüfkörper, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit angefertigt wurden, wurden nach DIN 196-1 hergestellt. Das gegebenenfalls zugemischte Calciumoxid wurde aus Calciumcarbonat durch Sintern bei 1000 °C erzeugt. Die Filteraschen wurden teilweise in einer Scheibenschwingmühle, in einem Wolframcarbid-Topf, bei 700 U/min 3 min gemahlen. Nach dem Anmischen wurden die Pasten in prismatische Styroporformen (40 mm x 40 mm x 160 mm) gefüllt und mittels eines Vibrationstisches zweistufig verdichtet. Die Formen wurden anschließend bei 20 °C und > 90 % relativer Feuchte 7 Tage vorgelagert. Nach der Vorlagerungszeit wurden die Prüfkörper vorsichtig ausgeschalt und bis zur Messung der Druck- und Biegezugfestigkeit in verschlossenen Plastiktüten mit feuchten Papiertüchern, bei 20 °C aufbewahrt. Eine Unterwasserlagerung war nicht möglich, da die Prüfkörper auch nach einer längeren Vorlagerungszeit zertreiben.

### 3.13 Druck- und Biegezugfestigkeit der Prüfkörper

Die Druckfestigkeit der Deponiestabilisatprüfkörper der Voruntersuchungen wurde extern, von der Mitteldeutschen Umwelt- und Entsorgung GmbH (MUEG), gemäß DIN EN 12390-2 bestimmt. An den selbst hergestellten Prüfkörpern wurde die Druck- und die Biegezugfestigkeit nach DIN 196-1 ermittelt.

### 3.14 Statistische Versuchsplanung und -durchführung mit STAVEX<sup>®</sup>

#### Allgemeines

Zur Optimierung der Druckfestigkeit der Deponiestabilisate wurde die Software STAVEX<sup>®</sup> (Version 5.1) der Firma Aicos Technologies AG eingesetzt. STAVEX<sup>®</sup> (**S**tatistische **V**ersuchsplanung mit **E**xpertensystemen) ist nach Angaben des Herstellers eine Software für statistische Versuchsplanung und Versuchsplanauswertung, die gewöhnlich bei der Prozess- bzw. Produktoptimierung im Labor

oder in der Pilotierung eingesetzt wird. Das Programm erstellt anhand von Benutzervorgaben Versuchspläne, in denen alle Einflussgrößen, die (möglicherweise) eine Wirkung auf die interessierenden Zielgrößen haben, gleichzeitig variiert werden. Die Versuchspläne werden im Allgemeinen so gewählt, dass mit einer minimalen Anzahl Experimente die maximale Information erzielt wird (AICOS TECHNOLOGIES AG 2008). Als Ergebnis der Versuchsplanung und der statistischen Auswertung erhält der Anwender ein empirisches Modell, das den Zusammenhang zwischen den untersuchten Einflussgrößen und den Zielgrößen quantitativ beschreibt (KLEPPMANN 2013). Im Vergleich zu den gebräuchlichen ad-hoc-Versuchen (z. B. „Trial and Error“, „One factor at a time“) führt statistische Versuchsplanung zu systematischeren Experimenten mit größerer Aussagekraft der Ergebnisse (AICOS TECHNOLOGIES AG 2008). So kann zum Beispiel neben der Bestimmung der Signifikanz einer Wirkung eines einzelnen Faktors auf die Zielgröße(n) auch geprüft werden, ob die Einflussgrößen voneinander unabhängig wirken oder Wechselwirkungen bestehen (SCHIFFMANN 2005).

#### Begriffsdefinitionen

##### *Zielgröße*

Die Zielgröße ist von den Faktoren abhängig und beschreibt das Ergebnis eines Versuchs (KLEPPMANN 2013). Ihre Spezifizierung erfordert die Angabe eines Namens, einer Maßeinheit sowie die Optimierungsrichtung (Minimum, Maximum, Sollwert). Innerhalb eines Versuches können mehrere Zielgrößen definiert und bestimmt werden (AICOS TECHNOLOGIES AG 2008). In der vorliegenden Arbeit wurde die Druckfestigkeit in  $\text{N/mm}^2$  mit der Optimierungsrichtung „maximal“ als Zielgröße festgelegt.

##### *Einflussgrößen*

Einflussgrößen werden diejenigen Größen genannt, die das Versuchsergebnis (Zielgröße) mutmaßlich beeinflussen. Die Einflussgrößen werden im Versuch als Faktoren systematisch variiert oder auf einem festgelegten Wert konstant gehalten (KLEPPMANN 2013).

##### *Faktoren*

Für den Versuch werden aus den Einflussgrößen diejenigen ausgewählt, von denen angenommen wird, dass sie einen Einfluss auf das Versuchsergebnis haben. Die ausgewählten Einflussgrößen werden Faktoren genannt. Abhängig von der Art der Faktorstufen werden quantitative (numerische) und qualitative (kategorische) Faktoren unterschieden (KLEPPMANN 2013). Die Spezifizierung der Faktoren erfolgt durch die Angabe des Namens, der Maßeinheit, des Typs (qualitativ/quantitativ) und der Faktorstufen (AICOS TECHNOLOGIES AG 2008). In der vorliegenden Arbeit wurden zur Optimierung der Druckfestigkeit folgende Faktoren und Wertebereiche festgelegt:

**Quantitative Faktoren:**

- CaO-Gehalt in Gew. %: 0 - 10
- CaSO<sub>4</sub>-Gehalt in Gew. %: 0 - 5
- Anmachwassergehalt (W/A-Wert): 0,35 - 0,45
- Feststoffgehalt des REA-Wassers in g/l: 0 - 100

**Qualitative Faktoren:**

- spezifische Oberfläche 3401 cm<sup>2</sup>/g,  
5744 cm<sup>2</sup>/g

*Faktorstufe / Faktorniveau*

Als Faktorstufe bzw. Faktorniveau wird ein vorab definierter Wert bezeichnet, den ein Faktor während des Versuchs annehmen kann (KLEPPMANN 2013).

*Effekt*

Bezeichnet das Maß für die Wirkung eines Faktors bzw. einer Wechselwirkung. Es gibt an, um wie viel sich die Mittelwerte der Versuchsergebnisse einer Faktorstufe von denen anderer unterscheiden (KLEPPMANN 2013).

STAVEX<sup>®</sup>-Struktur

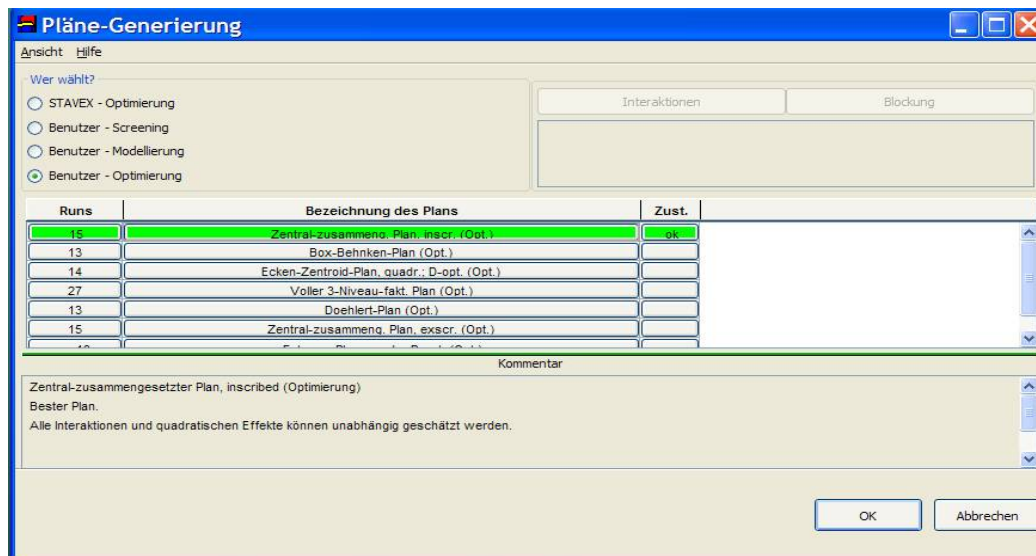
Die Struktur der Software STAVEX<sup>®</sup> besteht aus den Teilen Versuchsplanung, Versuchsdurchführung und Versuchsauswertung (Abb. 3.2).



**Abb. 3.2:** STAVEX<sup>®</sup>-Struktur (aus AICOS TECHNOLOGIES 2012).

In der Versuchsplanungsphase werden die Faktoren mit den Faktorstufen, die Zielgröße(n) und eventuelle Interaktionen festgelegt. Die Software erstellt auf Basis der Angaben verschiedene Versuchspläne für Laborversuche, die unterschiedliche Eigenschaften haben, eine verschiedene Anzahl Experimente erfordern und nach absteigender Präferenz gelistet werden. An erster Stelle steht dabei jeweils der von STAVEX<sup>®</sup> favorisierte „beste“ Versuchsplan (Abb. 3.3). In allen

Versuchsplänen sind die Einzelversuche zufällig angeordnet (randomisiert). Damit soll verhindert werden, dass ein Trend oder eine andere unerkannte Änderung der Ergebnisse die Schätzung der Effekte der Faktoren verfälscht (KLEPPMANN 2013).



**Abb. 3.3:** Versuchsauswahl in der Software STAVEX<sup>®</sup>. Der „beste“ Versuchsplan ist in dem gewählten Beispiel ein „Zentral-zusammengesetzter Plan“, der 15 Einzelversuche (Runs) erfordert und mit dem alle Interaktionen sowie quadratischen Effekte unabhängig geschätzt werden können.

Nach der Auswahl eines Versuchsplans (i. d. R. des „besten“ Plans) werden die Versuche nach dessen Vorgaben durchgeführt. Die Ergebnisse (quantitative Bestimmung der Zielgröße) werden zur Versuchsauswertung in die Software eingegeben. STAVEX<sup>®</sup> wertet sie statistisch aus und erzeugt einen umfangreichen Versuchsbericht. Dieser enthält neben zahlreichen Kenngrößen, die eine Beurteilung der Anpassungsgüte des Modells an die Versuchsergebnisse ermöglichen (z. B. Residuen, Shapiro-Wilk-Test) auch graphische Darstellungen, wie Höhenlinienplots. Weiterhin wird die optimale Faktorkombination für den betrachteten Versuchsraum mit 90 % Konfidenzintervall sowie Vorschläge für das weitere Vorgehen ausgegeben. Der Benutzer bewertet die Auswertung und entscheidet anschließend, ob weitere Durchläufe, gegebenenfalls mit reduzierten Faktoren und/oder geänderten Faktorniveaus, zur Optimierung der Zielgröße erforderlich sind.

### Versuchsplanungsstufen

Werden sehr viele Faktoren betrachtet, nimmt die Anzahl der möglichen Faktorkombinationen sehr schnell zu und der Versuchsaufwand wird zu groß (KLEPPMANN 2013). Zur Reduzierung des Aufwandes geht die Software STAVEX<sup>®</sup> sequenziell vor. Dabei wird in den ersten Versuchsplanungsschritten zunächst versucht, mit möglichst wenigen Versuchen die für die Zielgröße relevanten Faktoren zu identifizieren. Danach wird erst die optimale Faktorkombination gesucht (AICOS TECHNOLOGIES AG 2008). Je nachdem wie viele Faktoren einbezogen werden, können bei der sequenziellen Versuchsplanung bis zu drei Versuchsplanungsstufen angewendet werden: Screening,

Modellierung, Optimierung. Jede einzelne Stufe erfordert einen vollständigen Durchlauf mit allen notwendigen Experimenten. In der Screening- (> 8 Faktoren) und Modellierungsstufe (4 - 8 Faktoren) werden nur die Haupteffekte bzw. die Haupteffekte und einige mögliche Interaktionen betrachtet. Das Ziel ist jeweils die Bestimmung und Eliminierung offensichtlich unwichtiger Faktoren, um den experimentellen Aufwand bei der nachfolgenden genaueren Untersuchung des Zusammenhangs zwischen den Zielgrößen und den Einflussgrößen zu minimieren. Erst in der Optimierungsstufe ( $\leq 4$  Faktoren) werden dann diejenigen Faktorniveaus der nach der Screening- und Modellierungsstufe verbleibenden Faktoren bestimmt, die die Zielgröße(n) optimieren (AICOS TECHNOLOGIES AG 2008). Auf Grundlage der Anzahl der betrachteten Faktoren legt die Software im Allgemeinen selbstständig fest, in welcher Stufe die Versuchsplanung durchgeführt wird. Zur Vermeidung unnötiger Experimente ist es daher sinnvoll unwichtige Einflussgrößen nach Möglichkeit im Vorfeld zu identifizieren und die Versuchsplanung nur mit den für die Zielgröße relevanten Faktoren durchzuführen.

### 4. Ergebnisse

#### Probenherkunft und Ausgangsmaterialien

In der vorliegenden Arbeit wurden Braunkohlenfilteraschen, Braunkohlenfilteraschen mit einem Anteil von 15 Gew.% Wirbelschichtaschen, REA-Wässer und daraus hergestellte Deponiestabilisate untersucht. Die Braunkohlenfilteraschen sowie die REA-Wässer stammen aus dem Kraftwerk Lippendorf, die Wirbelschichtaschen wurden im Industriekraftwerk Wähltitz erzeugt. Beide Kraftwerke verbrennen Braunkohle des Weißelsterbeckens (Mitteldeutsches Revier), die in den Tagebauen Vereinigtes Schleenhain (Lippendorf) bzw. Proofen (Wähltitz) südlich von Leipzig abgebaut wird.

Bei den Braunkohlenfilteraschen handelt es sich um Mischaschen aus sechs Stichproben, die in einem halbstündlichen Rhythmus aus dem Trockenaschesilo entnommen wurden. Die Wirbelschichtaschen, die den Braunkohlenfilteraschen zum Teil zugemischt wurden, setzen sich ausschließlich aus Feinaschen zusammen. Das REA-Wasser wurde jeweils am Vormischer abgezogen.

Die Proben der Voruntersuchungen wurden von der Mitteldeutschen Umwelt- und Entsorgung GmbH (MUEG) angeliefert. Insgesamt wurden 10 Braunkohlenfilteraschen, 10 Braunkohlenfilteraschen mit 15 Gew. % Wirbelschichtaschen, 10 REA-Wässer sowie 78 Deponiestabilisate nach 28 d, 90 d, 180 d und 365 d zur Verfügung gestellt. Die Reststoffe enthalten teilweise geringe Anteile eines Absorptionsmittels aus Aktivkohle (C) und Kalksteinmehl ( $\text{CaCO}_3$ ), das temporär zur verbesserten Quecksilberabscheidung aus dem Rauchgas im Kraftwerk Lippendorf eingesetzt wurde. Der Zeitpunkt der Probenahme für die Aschen und die REA-Wässer der Voruntersuchungen lag zwischen dem 08.09.2011 - 22.11.2011. Die Deponiestabilisate wurden aus den einzelnen Aschen der jeweiligen Probenahmetage und den dazugehörigen REA-Wässern als Prüfzylinder angefertigt. Der zur Herstellung der Deponiestabilisate verwendete Anmachwassergehalt ist im Anhang A 33 dargestellt.

Die Asche sowie das REA-Wasser, das zur Optimierung der Druckfestigkeit benutzt wurde, wurde ebenfalls von der Mitteldeutschen Umwelt- und Entsorgung GmbH zur Verfügung gestellt. Sie wurden am 03.07.2014 an den entsprechenden Abzugsstellen entnommen. Im Rahmen der Optimierung wurden aus den Reststoffen in zwei Versuchsreihen insgesamt 28 Deponiestabilisate mit einer Hydratationszeit von 28 d selbst hergestellt.

Eine vollständige Übersicht sowie die Bezeichnung der analysierten Proben ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Abbildung 4.1 zeigt den Ablaufplan der Untersuchungen.

Tab. 4.1: Übersicht und Bezeichnung der untersuchten Proben.

<b>Voruntersuchungen</b>			
<i>BFA ohne WSA (n = 10)</i>		<i>BFA mit 15 Gew.% WSA (n = 10)</i>	
MA 08.09.2011	MA 08.11.2011	MA/WSA 08.09.2011	MA/WSA 08.11.2011
MA 15.09.2011	MA 10.11.2011	MA/WSA 15.09.2011	MA/WSA 10.11.2011
MA 23.09.2011	MA 15.11.2011	MA/WSA 23.09.2011	MA/WSA 15.11.2011
MA 29.09.2011	MA 17.11.2011	MA/WSA 29.09.2011	MA/WSA 17.11.2011
MA 06.10.2011	MA 22.11.2011	MA/WSA 06.10.2011	MA/WSA 22.11.2011
<i>REA-Wässer (n = 10)</i>			
RW 08.09.2011, RW 15.09.2011, RW 23.09.2011, RW 29.09.2011, RW 06.10.2011, RW 08.11.2011, RW 10.11.2011, RW 15.11.2011, RW 17.11.2011, RW 22.11.2011			
<i>Deponiestabilisate aus BFA ohne WSA 28 d, 90 d, 180 d, 365 d (n = 39)</i>		<i>Deponiestabilisate aus BFA mit 15 Gew.% WSA 28 d, 90 d, 180 d, 365 d (n = 39)</i>	
MA 08.09.2011 90 - 365 d	MA 08.11.2011 28 - 365 d	MA/WSA 08.09.2011 90 - 365 d	MA/WSA 08.11.2011 28 - 365 d
MA 15.09.2011 28 - 365 d	MA 10.11.2011 28 - 365 d	MA/WSA 15.09.2011 28 - 365 d	MA/WSA 10.11.2011 28 - 365 d
MA 23.09.2011 28 - 365 d	MA 15.11.2011 28 - 365 d	MA/WSA 23.09.2011 28 - 365 d	MA/WSA 15.11.2011 28 - 365 d
MA 29.09.2011 28 - 365 d	MA 17.11.2011 28 - 365 d	MA/WSA 29.09.2011 28 - 365 d	MA/WSA 17.11.2011 28 - 365 d
MA 06.10.2011 28 - 365 d	MA 22.11.2011 28 - 365 d	MA/WSA 06.10.2011 28 - 365 d	MA/WSA 22.11.2011 28 - 365 d
<b>Optimierung der 28-Tage-Druckfestigkeit</b>			
<i>BFA mit 15 Gew.% WSA (n = 1)</i>		<i>REA-Wasser (n = 1)</i>	
MA/WSA 03.07.2014		RW 03.07.2014	
<i>Versuchsreihe I: Stabilisate aus BFA mit 15 Gew.% WSA (n = 19) Variation CaO-Gehalt, CaSO<sub>4</sub>-Gehalt, Anmachwassergehalt und spezifische Oberfläche</i>			
MA/WSA 03.07.2014_V1_1 28d - MA/WSA 03.07.2014_V1_19 28d			
<i>Versuchsreihe II: Stabilisate aus BFA mit 15 Gew.% WSA (n = 9) Variation CaO-Gehalt und Feststoffgehalt des REA-Wassers</i>			
MA/WSA 03.07.2014_V2_1 28d - MA/WSA 03.07.2014_V2_9 28d			

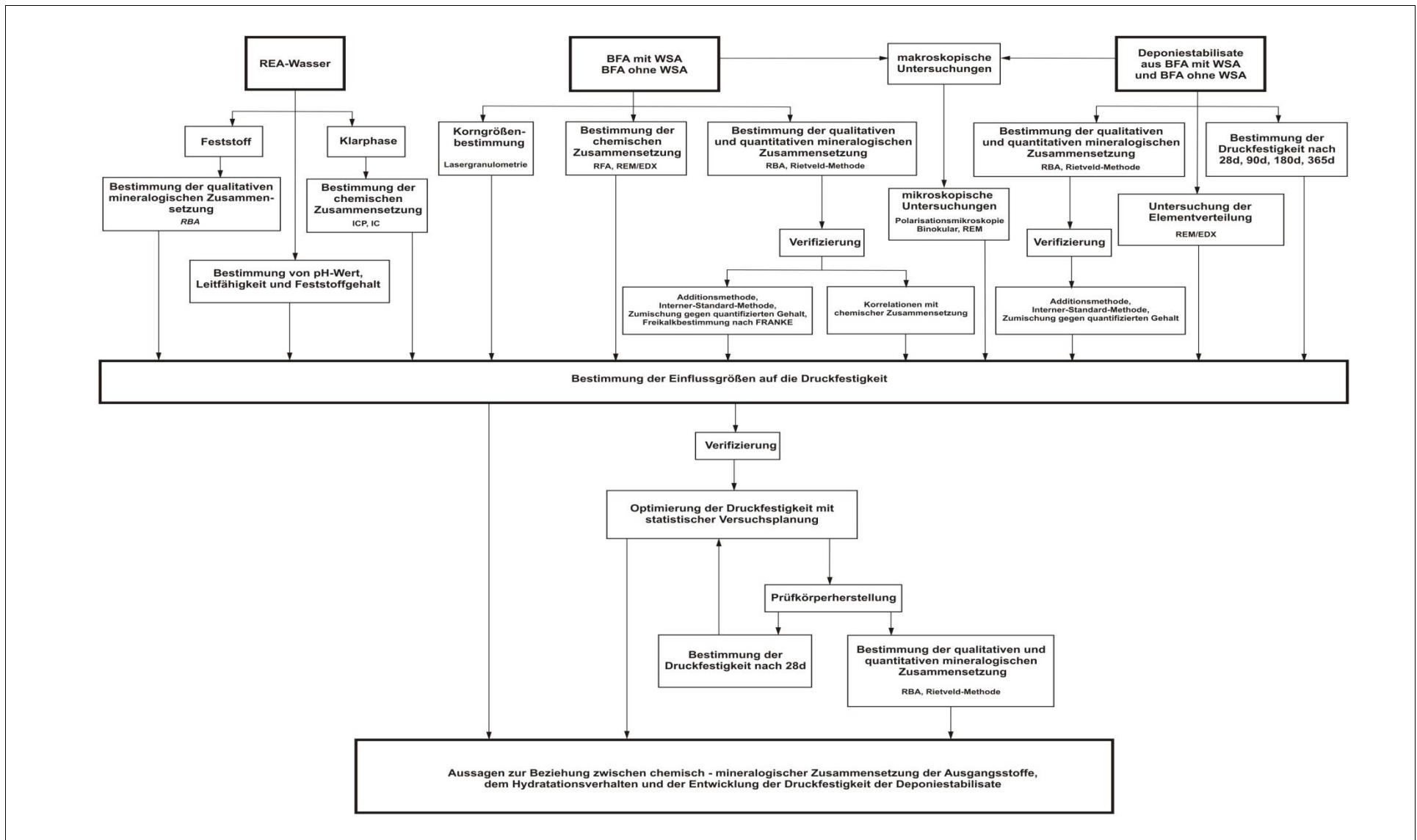


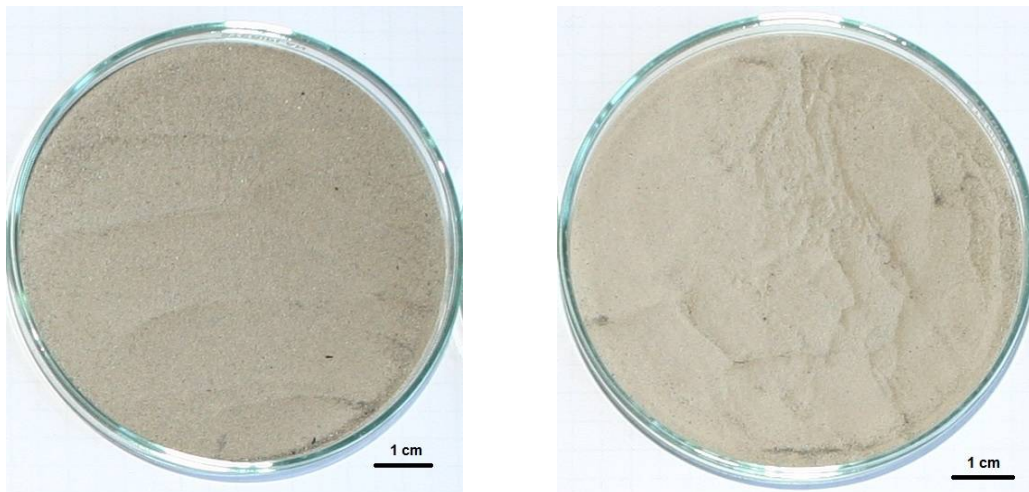
Abb. 4.1: Ablaufplan der Untersuchungen.



## 4.1 Braunkohlenfilteraschen mit und ohne WSA

### 4.1.1 Makroskopische Untersuchungen

Im Anlieferungszustand sind die Aschen trocken, äußerst feinkörnig und relativ homogen. Bei näherer Betrachtung können in allen Proben wenige, gut sichtbare, schwarze, bis circa 1 mm lange Restkohlepartikel festgestellt werden. Die Farbe der Aschen reicht von beige bis hellgrau. Unterschiede zwischen BFA mit WSA und BFA ohne WSA können in der Korngrößenverteilung und der Farbe festgestellt werden. BFA mit WSA enthalten im Vergleich zu BFA ohne WSA geringere Anteile größerer Partikeln, wodurch sie insgesamt feinkörniger wirken. Pure BFA sind etwas dunkler gefärbt als Mischungen aus BFA und WSA (Abb. 4.1.1). Ein Schnelltest auf Calciumcarbonat mit 10 %-iger HCl führt, außer bei den Aschen MA 08.09.2011, MA 15.09.2011, MA 06.10.2011, zu einer mäßigen bis starken Gasentwicklung.

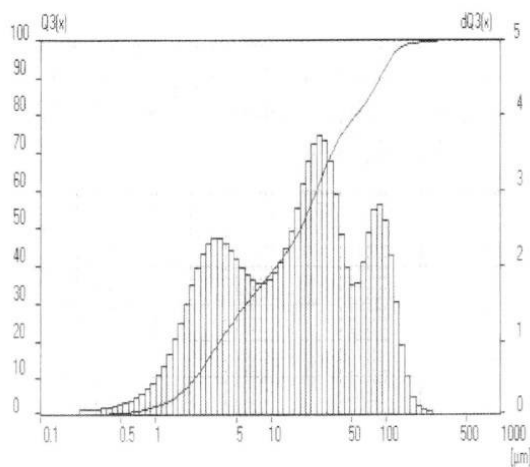


**Abb. 4.1.1:** Vergleich von BFA ohne WSA (links, Probe: MA 15.09.2011) und BFA mit WSA (rechts, Probe: MA/WSA 15.09.2011).

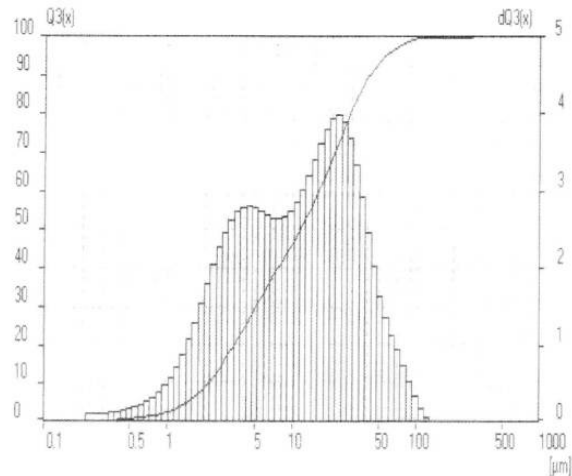
### 4.1.2 Korngrößenverteilung

Das Korngrößenspektrum von BFA ohne WSA sowie der Mischungen aus BFA und WSA erstreckt sich über den Schluff- und Sandbereich. Es umfasst hauptsächlich Partikel zwischen etwa  $> 1 - 200 \mu\text{m}$ . Mischungen aus BFA und WSA enthalten, bis auf die Probe MA/WSA 10.11.2011, niedrigere Anteile von Partikeln der Fraktionen  $> 100 \mu\text{m}$  und sind damit feinkörniger. Der überwiegende Teil der Proben zeigt multimodale Korngrößenverteilungen mit drei Partikelpopulationen zwischen  $1 - 5 \mu\text{m}$ ,  $10 - 50 \mu\text{m}$  und  $50 - 200 \mu\text{m}$  (Abb. 4.1.2). Nur die Proben MA 29.09.2011, MA 10.11.2011, MA/WSA 23.09.2011, MA/WSA 10.11.2011 und MA/WSA 22.11.2011 weisen bimodale Verteilungen mit zwei Partikelpopulationen zwischen  $10 - 50 \mu\text{m}$  und  $50 - 200 \mu\text{m}$  (MA) bzw.  $1 - 5 \mu\text{m}$  und  $10 - 50 \mu\text{m}$  (MA/WSA) auf (Abb. 4.1.3). Die  $D_{50}$ -Werte von BFA ohne

WSA liegen im Bereich von 10,8 - 28,5  $\mu\text{m}$ , die von BFA mit WSA zwischen 10,5 - 21,3  $\mu\text{m}$ . Das entspricht den mittleren Korngrößen, die gewöhnlich an BFA aus der Mittel-/Nachreinigung gemessen werden. Die Einzelergebnisse der Korngrößenanalysen sind im Anhang A 3 zusammengefasst.



**Abb. 4.1.2:** Multimodale Korngrößenverteilung der Partikel in der Probe MA 08.11.2011.

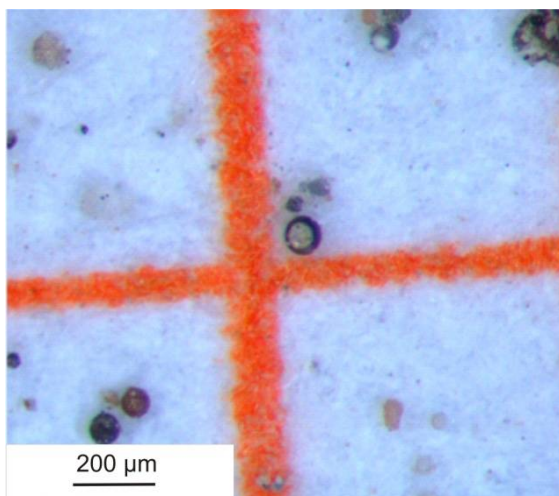


**Abb. 4.1.3:** Bimodale Korngrößenverteilung der Partikel in der Probe MAWSA 23.09.2011.

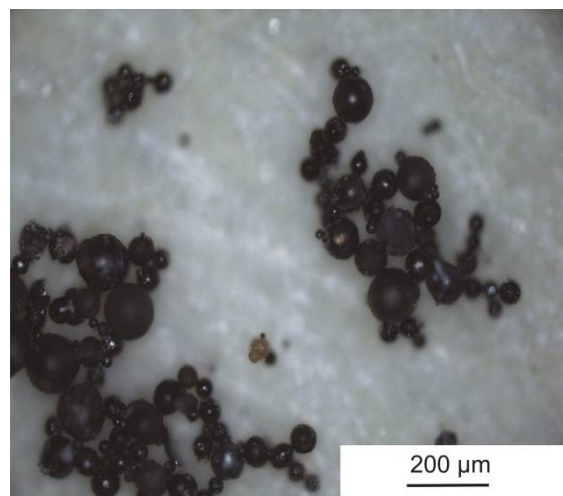
### 4.1.3 Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen

#### Lichtmikroskopie

Lichtmikroskopisch können in den untersuchten Aschen zwei Partikelarten unterschieden werden. Den größten Teil nehmen glasige, sphärische Partikeln unterschiedlicher Größe (etwa 10 - 150  $\mu\text{m}$ ) und Farbe (farblos, gelb, rötlich, braun, schwarz) ein. Sie liegen als Voll- oder Hohlkugeln vor. Die Hohlkugeln können leer (Cenosphären) oder mit Feinstkorn gefüllt sein (Plerosphären) (Abb. 4.1.4). Zu den kugelförmigen Teilchen gehört auch die magnetische Fraktion der Aschen. Sie besteht aus opaken, metallisch glänzenden Partikeln (Abb. 4.1.5).

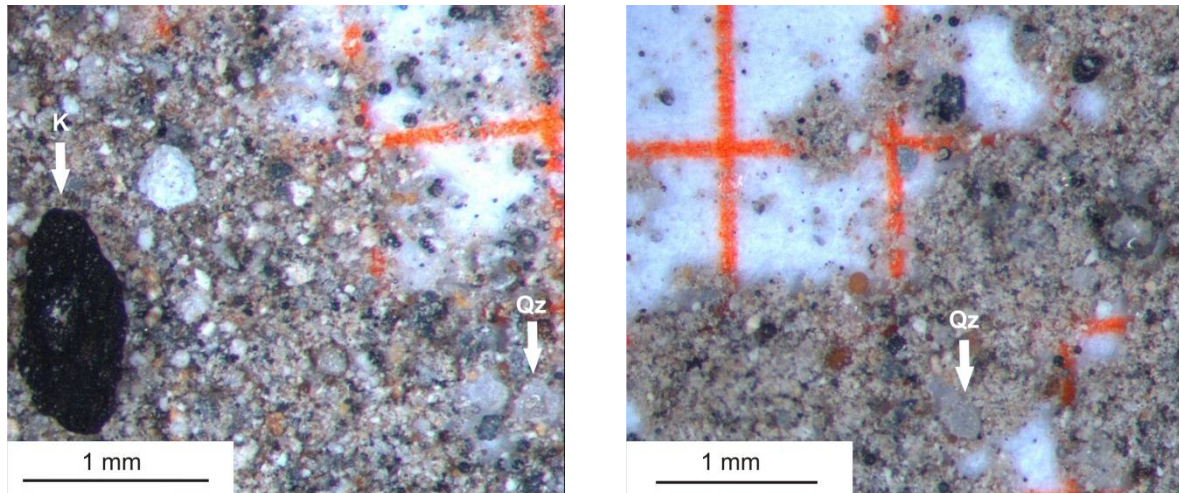


**Abb. 4.1.4:** Mit Feinstkorn gefüllte Hohlkugel (Plerosphäre). Probe MA 15.09.2011



**Abb. 4.1.5:** Polarisationsmikroskopische Aufnahme der magnetischen Fraktion der Probe MAWSA 17.11.2011 (Auflicht).

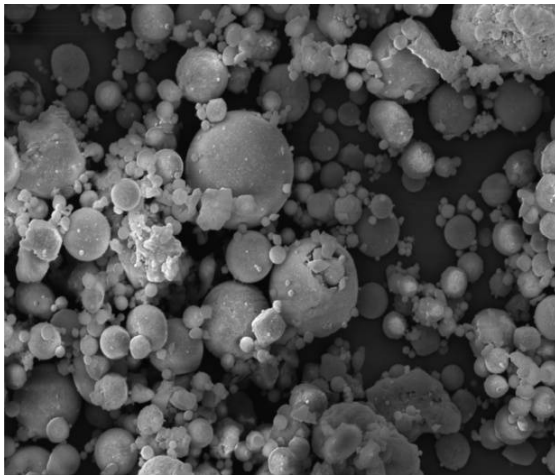
Neben den sphärischen Teilchen treten kantige, massige und poröse Körnchen auf, deren Farbton von farblos über weiß und beige bis schwarz reicht. Häufig liegen diese Partikeln in den größten Fraktionen der Aschen vor. Einzelne Körnchen weisen eine Größe bis etwa 1 mm auf. Lichtmikroskopisch können milchig trüber bis durchsichtiger Quarz und schwarze Restkohlepartikel identifiziert werden (Abb. 4.1.6). Idiomorphe Minerale wurden lichtmikroskopisch nicht beobachtet.



**Abb. 4.1.6:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von BFA ohne WSA (links, Probe MA 15.09.2011) und BFA mit WSA (rechts, Probe MA/WSA 15.09.2011). Die größten Fraktionen der Aschen bestehen u. a. aus Quarz und vereinzelt auftretenden Restkohlepartikeln. Qz = Quarz, K = Restkohlepartikel

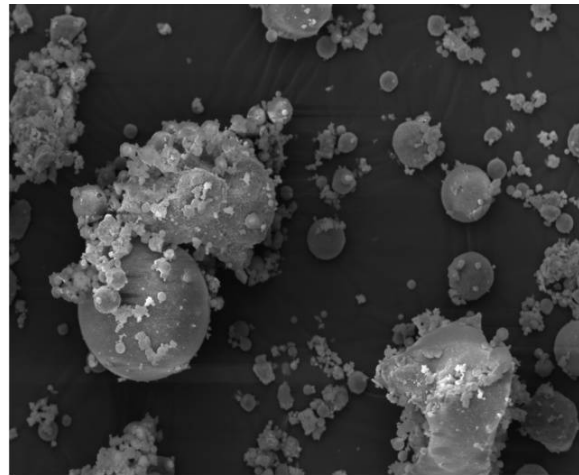
### Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopisch sind Unterschiede zwischen BFA ohne WSA und BFA mit WSA feststellbar. Mischungen aus BFA und WSA enthalten deutlich höhere Anteile an feinen, unregelmäßigen Partikeln und plättchenförmigen Teilchen, die oft zu Clustern zusammengeballt sind (Abb. 4.1.7). EDX-Messungen lassen den Schluss zu, dass diese Gemenge aus Anhydrit, Periklas und Mullit bestehen (Abb. 4.1.12). Unabhängig von der Zumischung der WSA treten in allen Proben diverse Partikeln mit verschiedenartiger Morphologie auf. Außer kugelförmigen Teilchen kommen unregelmäßige Quarzkörnchen, plättchenförmige Tonmineralrelikte, schwammartige Restkohlepartikel, Eisenoxidschmelzkugeln mit teilweise ausgebildeten Kristallen und Staubpartikeln vor, die als Haftkörner an größere Aschebestandteile gebunden sind (Abb. 4.1.8 - 4.1.11). Wie bereits lichtmikroskopisch festgestellt wurde, überwiegen in allen Proben sphärische Partikeln. Sie sind hauptsächlich als Vollkugeln ausgebildet. Ihre Oberflächen können glatt, rau oder porös sein. Teilweise wurden Mineralaufwachsungen beobachtet (Abb. 4.1.11). Die chemische Zusammensetzung der Schmelzkugeln ist äußerst variabel. Sie bestehen in erster Linie aus wechselnden Gehalten der Hauptelemente Si, Ca, Al, S, Mg, Fe und O, untergeordnet aus Na, K und Ti (Abb. 4.1.13, 4.1.14). EDX-Messungen und Untersuchungen zur Verteilung der Haupt- und Nebenelemente belegen, dass die Aschen neben Quarz und Restkohle aus Ca-Sulfaten (Abb. 4.1.15), Fe-Oxiden (Abb. 4.1.16, 4.1.17) Ca-, Al-, Ca-Al- und Ca-Mg-Al-Silikaten bestehen (Abb. 4.1.18).



MA 08.11.2011, 1000x, 20 KV

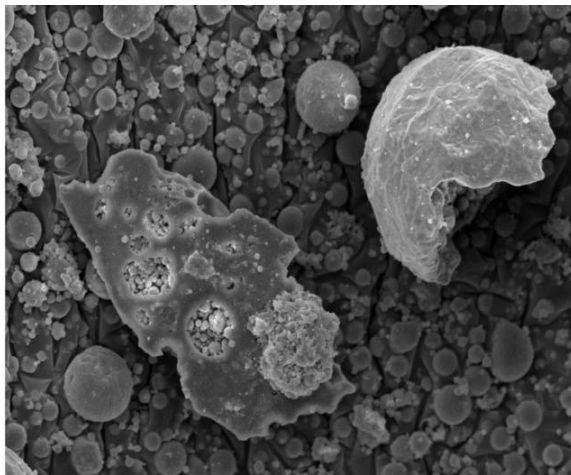
30µm



MA/WSA 17.11.2011, 500x, 20 KV

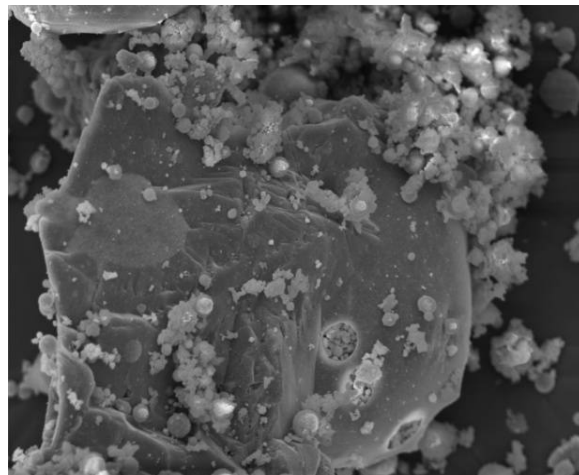
50µm

**Abb. 4.1.7:** Vergleich von purer BFA (links, Probe MA 08.11.2011) und BFA mit WSA (rechts, Probe MA/WSA 17.11.2011).



MA 08.09.2011, 500x, 20 KV

50µm



MA/WSA 17.11.2011, 700x, 20 KV

40µm

**Abb. 4.1.8:** Unregelmäßiges Quarzkörnchen (links). Probe MA 08.09.2011

**Abb. 4.1.9:** Plättchenförmiges Tonmineralrelikt. Probe MA/WSA 17.11.2011



MA 08.09.2011, 300x, 20 KV

90µm

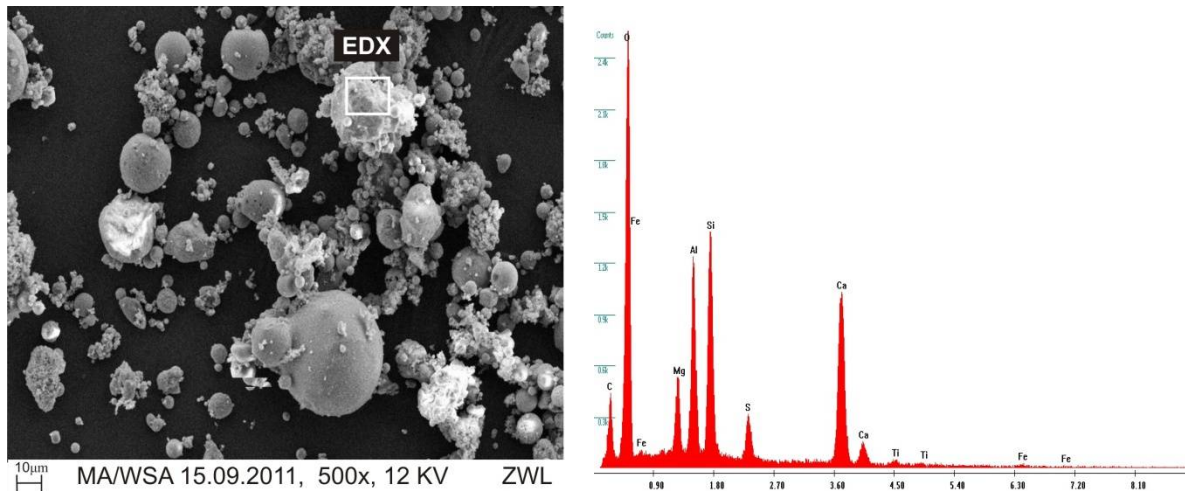


2µm MA 08.09.2011, 5000x, 12 KV

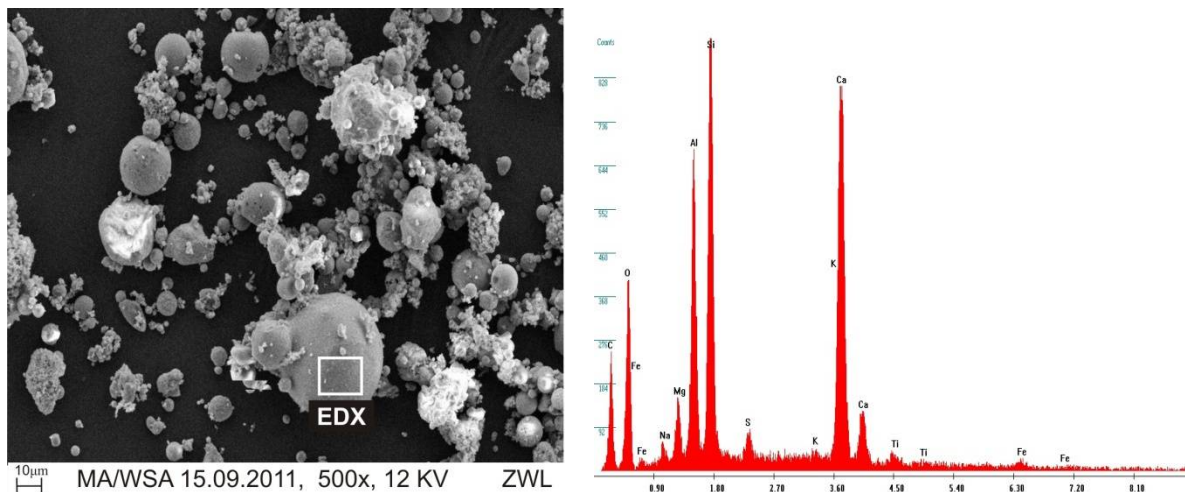
ZWL

**Abb. 4.1.10:** Schwammartiger Restkohlepartikel. Probe MA 08.09.2011

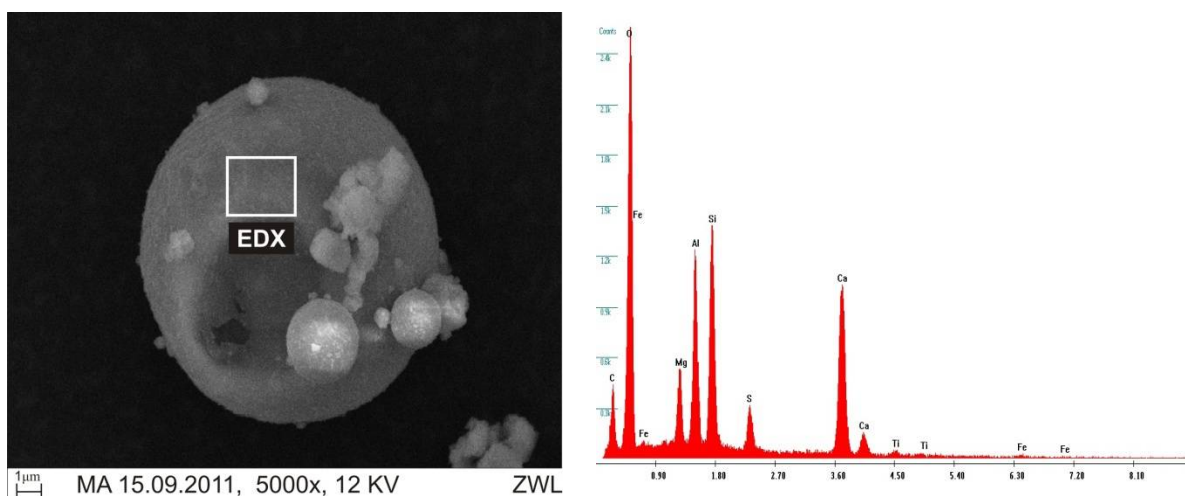
**Abb. 4.1.11:** Idiomorphe Kristalle und Staubpartikeln auf der Oberfläche eines sphärischen Partikels. Probe MA 08.09.2011



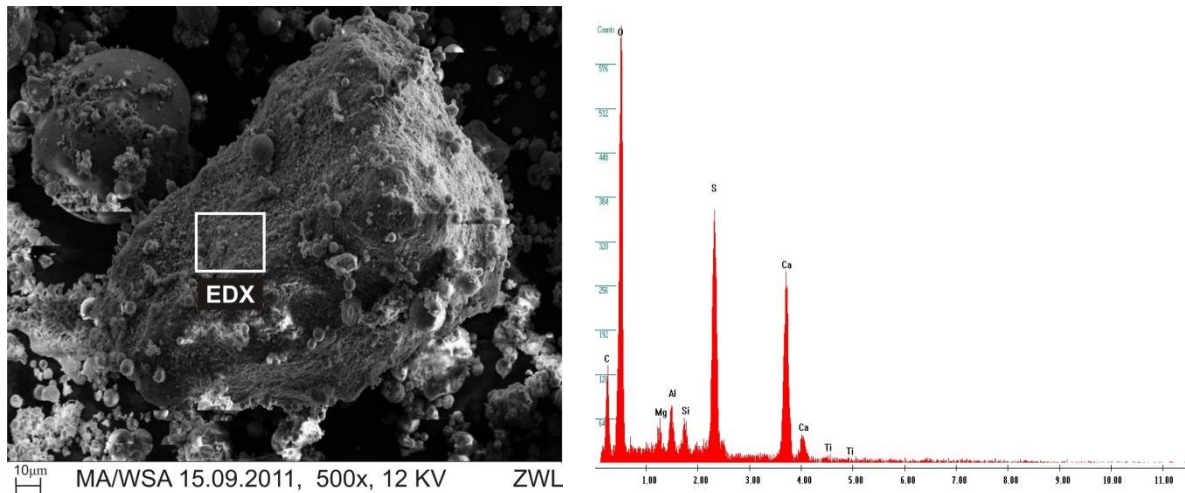
**Abb. 4.1.12:** EDX-Messung an lose zusammengeballten, ungleichmäßigen Aschekörnchen. Probe MA/WSA 15.09.2011. Die Partikeln bestehen überwiegend aus Si, Al, Ca, Mg, S und O. Aus ihrer chemischen Zusammensetzung kann auf eine Mischung aus Anhydrit, Periklas und Mullit geschlossen werden.



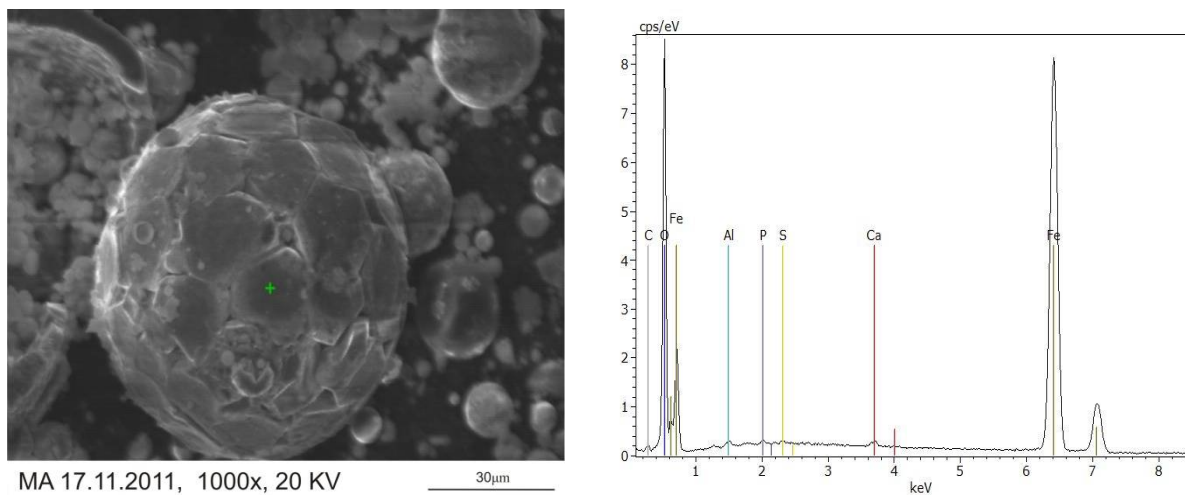
**Abb. 4.1.13:** EDX-Messung an einem sphärischen Partikel. Probe MA/WSA 15.09.2011. Das Aschekörnchen setzt sich aus Si, Al, Ca, Mg, S, O, Fe, K und Ti zusammen.



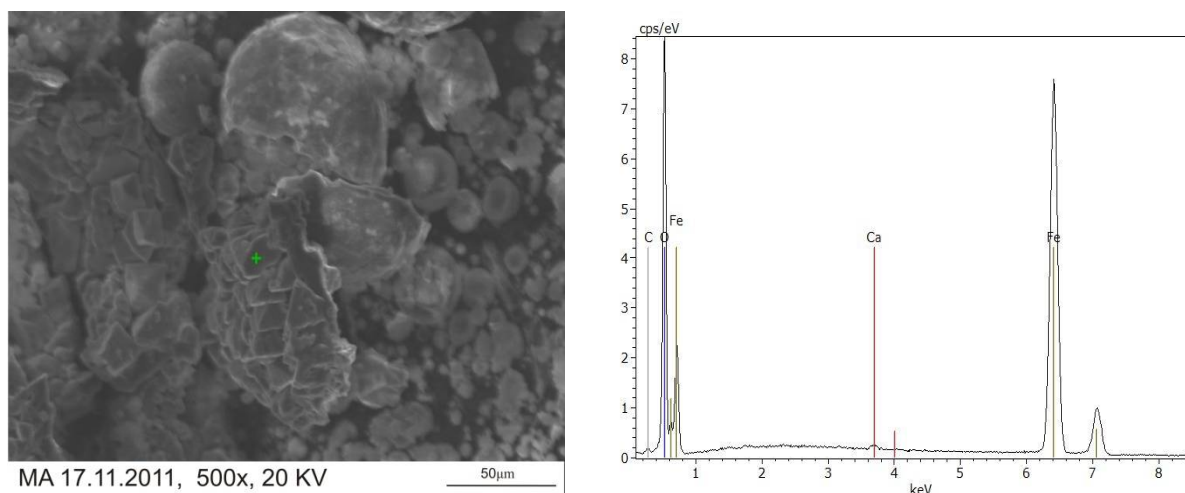
**Abb. 4.1.14:** EDX-Messung an einem sphärischen Partikel. Probe MA 15.09.2011. Die Schmelzkugel besteht aus Si, Al, Ca, Mg, S, O, Fe und Ti.



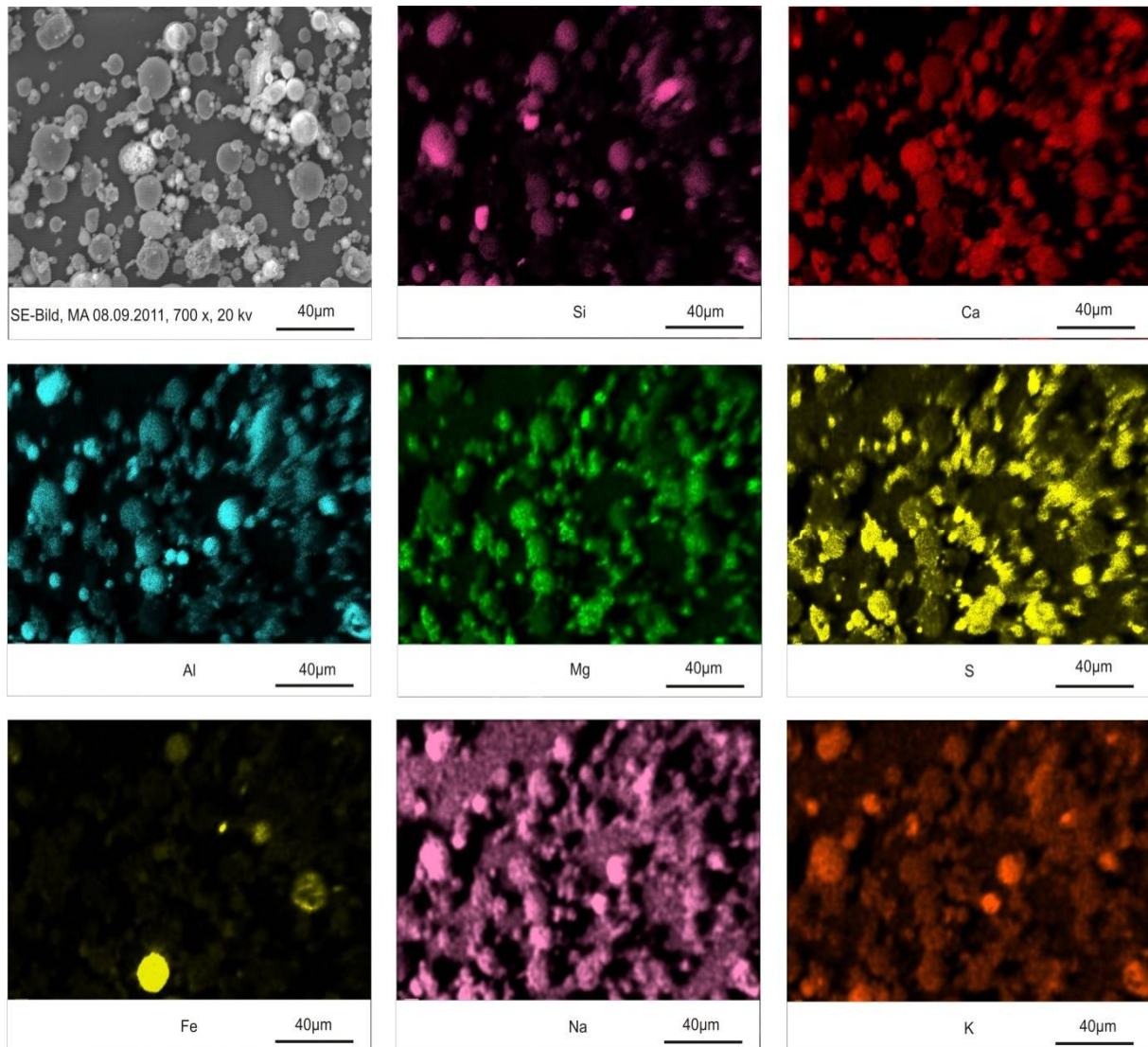
**Abb. 4.1.15:** EDX-Messung an einem irregulären Aschekörnchen. Probe MA/WSA 15.09.2011  
Aus der chemischen Zusammensetzung kann auf Ca-Sulfat (Anhydrit) geschlossen werden.



**Abb. 4.1.16:** EDX-Messung an einem kugelförmigen Partikel der magnetischen Fraktion (grünes Kreuz). Probe MA 17.11.2011. Das Ascheteilchen besteht hauptsächlich aus Fe und O. Die sechsseitigen, plättchenförmigen Kristalle sind charakteristisch für Hämatit.



**Abb. 4.1.17:** EDX-Messung an idiomorphen Kristallen der magnetischen Fraktion (grünes Kreuz). Probe MA 17.11.2011. Sie bestehen aus Fe und O. Die oktaedrische Form der Kristalle ist typisch für Magnetit.



**Abb. 4.1.18:** Messung der Verteilung der Hauptelemente Si, Ca, Al, Mg, S, Fe sowie der Nebenelemente Na und K. Probe MA 08.09.2011. Die Elementverteilung belegt, dass die Asche im überwiegend aus Quarz, Fe-Oxiden, Ca-Sulfaten, Ca-, Al-, Ca-Al- und Ca-Mg-Al-Silikaten aufgebaut wird.

#### 4.1.4 Chemische Zusammensetzung

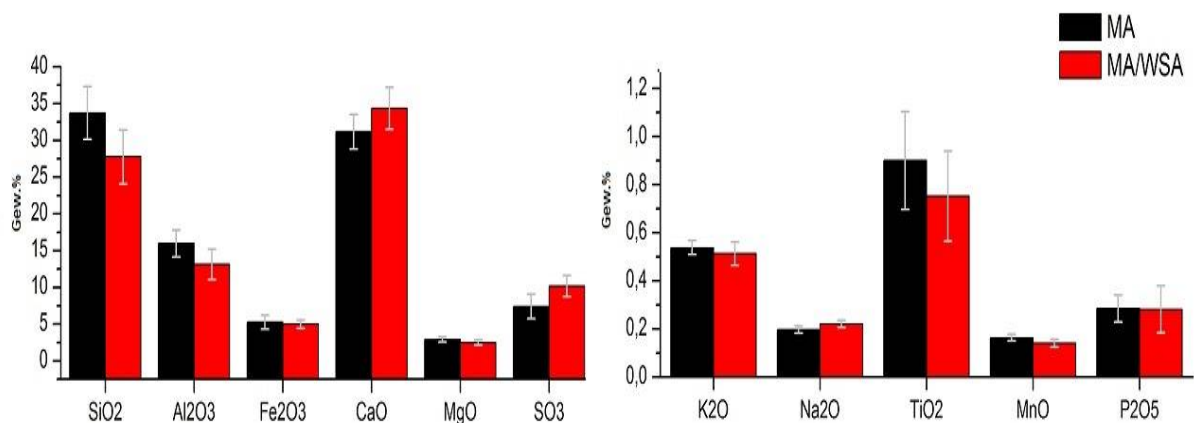
Die Einzelergebnisse der chemischen Analysen sind im Anhang A 4 - A 7 zusammengefasst. Sie zeigen, dass alle Aschen hauptsächlich aus CaO (28,0 - 38,9 Gew.%), SiO<sub>2</sub> (21,2 - 39,7 Gew.%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9,8 - 18,3 Gew.%), SO<sub>3</sub> (5,5 - 12,3 Gew.%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5 - 6,7 Gew.%) und MgO (2,2 - 3,6 Gew.%) bestehen. Die Summe der Hauptelementoxide beträgt 90,2 - 98,3 Gew. %. Der Glühverlust schwankt zwischen 0,1 - 1 % (Tab. 4.1.1). Unterschiede zwischen BFA mit WSA und BFA ohne WSA können in den SiO<sub>2</sub>-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, CaO-, SO<sub>3</sub>-, TiO<sub>2</sub>- und CaO<sub>frei</sub>-Gehalten festgestellt werden. BFA ohne WSA enthalten im Mittel höhere Gehalte an SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>. Demgegenüber haben BFA mit WSA durchschnittlich höhere CaO-, CaO<sub>frei</sub>- und SO<sub>3</sub>-Gehalte. Die mittleren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, K<sub>2</sub>O-, Na<sub>2</sub>O-, MnO- und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalte von BFA mit WSA und BFA ohne WSA unterscheiden sich nur geringfügig voneinander (Abb. 4.1.19). Bemerkenswert ist der relativ hohe Mn-Gehalt der Aschen (Tab. 4.1.2). Er schwankt in den betrachteten Aschen im Bereich von 622 - 1140 mg/kg.

**Tab. 4.1.1:** Variationsbreite der Haupt- und Nebenelementoxide [in Gew.%], des Freikalkgehaltes [in Gew.%] und des Glühverlustes (GV) [in %] von BFA ohne WSA (MA) (n = 10) und BFA mit WSA (MAWSA) (n = 10).

	MA	MA/WSA
GV	0,2 - 1	0,1 - 1
SiO <sub>2</sub>	29,9 - 39,7	21,2 - 34,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,6 - 18,3	9,8 - 16,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5 - 6,7	4,2 - 5,7
CaO	28,0 - 34,2	29,4 - 38,9
MgO	2,5 - 3,6	2,20 - 3,3
SO <sub>3</sub>	5,5 - 10,6	7,5 - 12,2
CaO <sub>frei</sub>	3,2 - 5,9	4,3 - 6,7
K <sub>2</sub> O	0,51 - 0,6	0,42 - 0,57
Na <sub>2</sub> O	0,17 - 0,22	0,20 - 0,24
TiO <sub>2</sub>	0,7 - 1,4	0,45 - 1,10
MnO	0,14 - 0,18	0,12 - 0,16
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,17 - 0,36	0,13 - 0,38

**Tab. 4.1.2:** Mittlere Spurenelementgehalte [in mg/kg] von BFA ohne WSA (MA) (n = 10) und BFA mit WSA (MAWSA) (n = 10).

	MA	MA/WSA
Cd	0,4	0,4
Tl	0,2	0,2
Hg	0,3	0,4
As	24,5	20,0
Co	9,1	8,3
Cu	67,7	56,5
Cr	41,5	36,2
Mn	1051,8	843,3
Ni	9,3	10,1
Pb	21,7	16,4
Sb	4,2	2,8
Sn	4,1	2,6
V	45,1	41,1
Zn	108,4	92,3
Se	5,8	4,2
Te	1,7	2,1

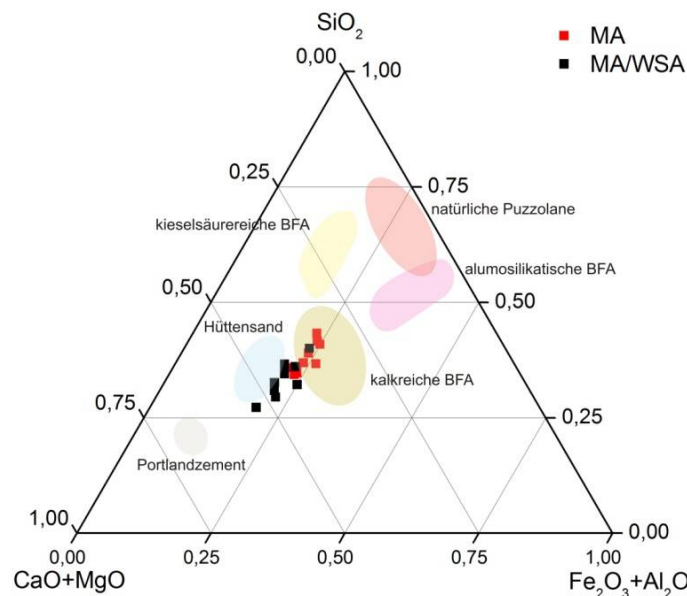


**Abb. 4.1.19:** Mittlere chemische Zusammensetzung von BFA ohne WSA (MA) (n = 10) und BFA mit WSA (MAWSA) (n = 10).

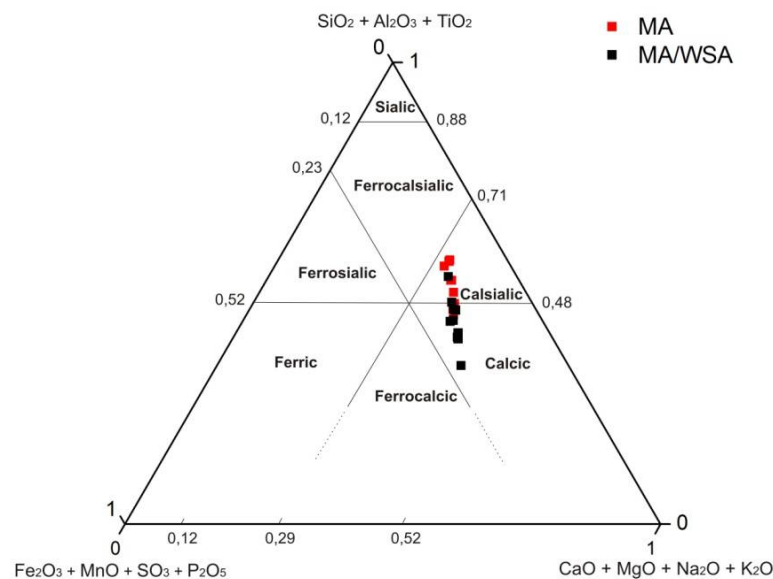
Die chemische Zusammensetzung der betrachteten Aschen liegt in dem für Kraftwerksaschen aus dem Mitteldeutschen Revier typischen Bereich. Sie können im Allgemeinen als kalk- und sulfatreich klassifiziert werden. Im ternären System SiO<sub>2</sub> - (CaO + MgO) - (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nach DIETZ (1996) liegen die SiO<sub>2</sub>-reicheren BFA ohne WSA überwiegend im Gebiet des Phasenfeldes kalkreicher BFA, die CaO-reicheren BFA mit WSA hauptsächlich im Bereich von Hüttensand (Abb. 4.1.20). Im



ternären System ( $\text{SiO}_2 + \text{A}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) - ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ ) - ( $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) nach ROY *et al.* (1981) liegen die Zusammensetzungen von BFA ohne WSA vornehmlich im Feld Calsialic, die von BFA mit WSA weitgehend im Feld Calcic (Abb. 4.1.21). Die Aschen haben in wässriger Lösung einen basischen pH-Wert und mit 622 - 1140 mg/kg einen relativ hohen Mn-Gehalt. Nach dem Klassifizierungssystem von ROY *et al.* (1981) können sie als Mn-Alcalsialic bzw. Mn-Alcalcic eingestuft werden.



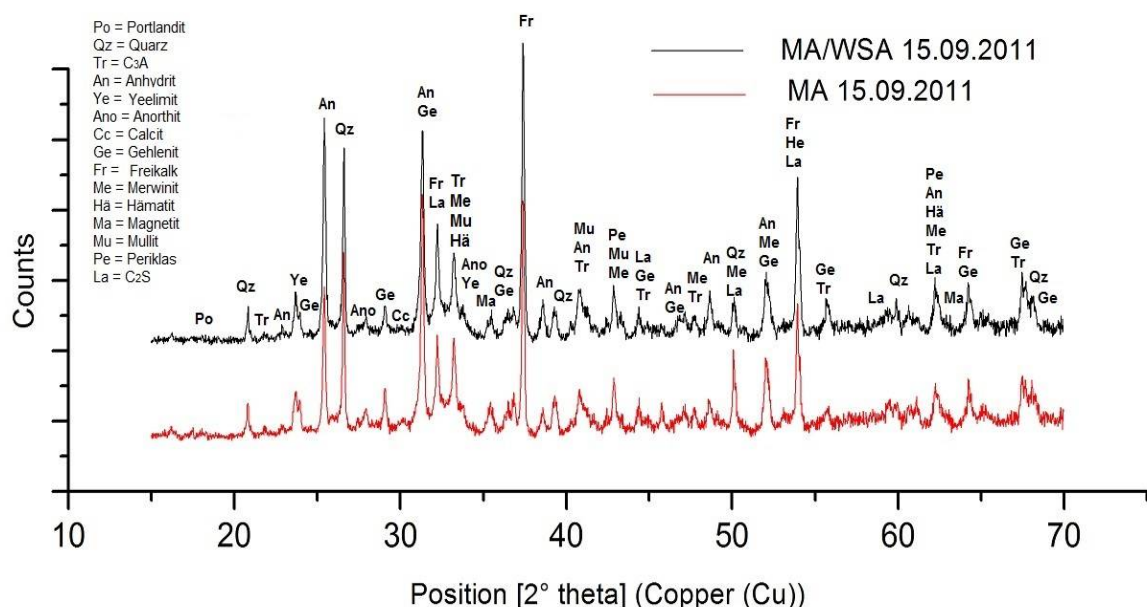
**Abb. 4.1.20:** Darstellung der chemischen Zusammensetzung von BFA ohne WSA (MA) ( $n = 10$ ) und BFA mit WSA (MA/WSA) ( $n = 10$ ) im ternären Diagramm  $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  nach DIETZ (1996).



**Abb. 4.1.21:** Darstellung chemischen Haupt- und Nebenelemente von BFA ohne WSA (MA) ( $n = 10$ ) und BFA mit WSA (MA/WSA) ( $n = 10$ ) ternären Diagramm ( $\text{SiO}_2 + \text{A}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ ) - ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$ ) - ( $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) nach ROY *et al.* (1981).

### 4.1.5 Qualitative Phasenanalyse

Der qualitative Phasenbestand der Proben wurde mittels Röntgendiffraktometrie an aufbereiteten Ascheproben im Anfallzustand und an Fraktionen aus verschiedenen physikalischen und chemischen Trennverfahren (Magnetscheidung, Dichtentrennung, selektives Lösen mit unterschiedlichen Säuren) sowie mit ergänzend durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen ermittelt. Die Anreicherung einzelner Mineralphasen war notwendig, da sich die Identifizierung von Nebenphasen und akzessorischer Bestandteile in den röntgenographischen Übersichtsaufnahmen, aufgrund vielfältiger Reflexüberlagerungen und der vergleichsweise geringen Intensitäten, schwierig gestaltete. Zusammen mit den mikroskopischen Untersuchungen konnten 15 verschiedene inerte und reaktive Minerale qualitativ nachgewiesen werden, die sowohl in BFA mit WSA als auch in BFA ohne WSA auftreten. Zu den inerten Bestandteilen gehören insbesondere Quarz, Magnetit, Hämatit, Gehlenit, Anorthit, Merwinit und Mullit. Weiterhin wurde Calcit bestimmt, der nur in den Proben MA 08.09.2011, MA 15.09.2011 und MA 06.10.2011 fehlt. Die reaktiven Aschenbestandteile bilden Freikalk, Anhydrit,  $C_2S$ ,  $C_3A$ , Periklas, Yeelimit und Portlandit (Abb. 4.1.22). Unter den nachgewiesenen Verbindungen nehmen Calcit und Portlandit eine Sonderstellung ein, da sie nicht zu den primären Aschebestandteilen gehören. Sie entstehen sekundär aus dem hochreaktivem Freikalk, der mit zunehmender Lagerungsdauer der Aschen mit Kohlenstoffdioxid bzw. Wasser aus der Luft reagiert.



**Abb. 4.1.22:** Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von BFA ohne WSA (Probe MA 15.09.2011) und BFA mit WSA (Probe MAWSA 15.09.2011). Abgesehen von Calcit, der in den Proben MA 08.09.2011, MA 15.09.2011 und MA 06.10.2011 fehlt, ist der qualitative Phasenbestand von purer BFA und Mischungen aus BFA und WSA identisch.

Neben den Mineralphasen wurde in allen Beugungsspektren der Aschen im Anfallzustand ein leicht erhöhter Untergrund im Winkelbereich zwischen 25 - 34 °2 $\theta$  registriert. Er deutet darauf hin, dass die Proben signifikante Gehalte amorpher Bestandteile enthalten.

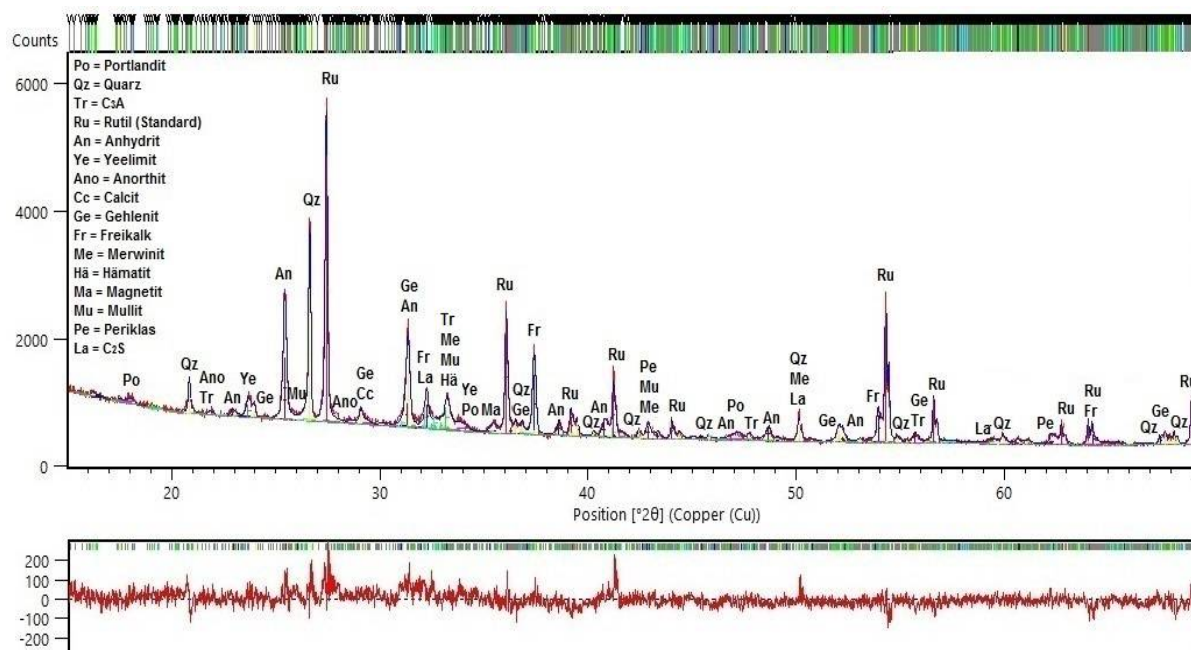
## 4.1.6 Quantitative Phasenanalyse und Verifizierung

### 4.1.6.1 Voruntersuchungen

Aus der qualitativen Phasenanalyse geht hervor, dass die Aschen komplexe Multikomponentensysteme darstellen. In die Rietveld-Verfeinerungen müssen bis zu 15 Phasen sowie ein Standard zur quantitativen Bestimmung des amorphen Anteils einbezogen werden. In Voruntersuchungen sollte zunächst eine ausgewählte Aschenprobe quantifiziert werden, um anhand der Gütekriterien zu überprüfen, ob das berechnete Modell aus den gewählten Strukturdaten der identifizierten Phasen das gemessene Beugungsspektrum hinreichend beschreibt oder weitere, nicht identifizierte Phasen vorhanden sind. Die Ergebnisse sollten anschließend im Hinblick auf die zu erwartenden Phasengehalte bewertet und mit alternativen Quantifizierungsmethoden überprüft werden.

#### 4.1.6.1.1 Testquantifizierung mittels Rietveld-Methode

Für die Testquantifizierung wurde eine BFA mit WSA (Probe MA/WSA 15.09.2011) ausgewählt. Zur Bestimmung des Gehalts des amorphen Anteils wurde 15 Gew. % Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) als interner Standard verwendet. Die Probe wurde dreimal präpariert und gemessen. In die Rietveld-Verfeinerung wurden alle Verbindungen einbezogen, die in den qualitativen Phasenanalysen nachgewiesen wurden. Die makroskopisch und mikroskopisch beobachtete Restkohle wurde vernachlässigt, da sie in keiner Probe röntgenographisch erfasst wurde. Ihr Gehalt liegt deutlich unter 1 Gew. %. Damit wird sie als akzessorischer Bestandteil der Aschen betrachtet. In Abbildung 4.1.23 und Tabelle 4.1.3 sind die Ergebnisse der Testquantifizierungen dargestellt.



**Abb. 4.1.23:** Rietveld-Verfeinerung der Probe MA/WSA 15.09.2011, Messung 2. Das gemessene Beugungsspektrum ist rot dargestellt. Die rote Kurve im unteren Teil zeigt den Differenzplot.  $R_{exp} = 3,73$ ,  $R_{wp} = 5,02$ ,  $GOF = 1,34$ .

**Tab. 4.1.3:** Quantitativer Phasenbestand, Mittelwerte, Standardabweichungen ( $\sigma$ ) [in Gew.%] und Kennzahlen zur Beurteilung der Güte der Rietveld-Verfeinerungen aus den Testquantifizierungen der Probe MA/WSA 15.09.2011.

Messung	1	2	3	Mittelwert	$\sigma$
Quarz	8,4	8,9	9,5	8,9	0,48
amorpher Anteil	51,2	50,7	49,4	50,4	0,75
Calcit	0,7	0,5	0,8	0,7	0,15
Magnetit	0,0	0,6	0,7	0,4	0,31
Hämatit	0,6	0,1	0,5	0,4	0,20
Freikalk	3,9	4,0	4,1	4,0	0,09
Anhydrit	10,5	10,2	9,7	10,1	0,35
C <sub>2</sub> S	1,9	1,4	2,0	1,8	0,25
Periklas	1,3	1,1	1,4	1,3	0,15
Portlandit	1,3	1,8	1,2	1,4	0,25
Gehlenit	8,2	8,6	8,8	8,5	0,23
Anorthit	2,4	1,2	2,0	1,8	0,49
Mullit	2,0	2,5	2,4	2,3	0,20
Merwinit	2,7	2,9	2,4	2,7	0,24
C <sub>3</sub> A	2,9	3,5	3,2	3,2	0,24
Yeelimit	2,1	1,9	1,9	2,0	0,11
Rexp	3,76	3,73	3,77		
Rwp	5,39	5,02	4,70		
GOF	1,43	1,34	1,24		

Die geringen Abweichungen der Differenzkurve in Abbildung 4.1.23 sowie die Kriterien zur Beurteilung der Anpassungsgüte (R-Werte, GOF-Wert) in Tabelle 4.1.3 zeigen insgesamt eine gute Übereinstimmung zwischen dem Verfeinerungsmodell und dem gemessenen Beugungsspektrum. Unidentifizierte Phasen liegen nicht vor. Zu den Hauptphasen der Probe MA/WSA 15.09.2011 gehören amorphe Bestandteile, Quarz, Gehlenit, Anhydrit, Freikalk und C<sub>3</sub>A. Im Durchschnitt beträgt die Summe ihrer Gehalte rund 85 Gew. %. Merwinit, Mullit, Anorthit, Yeelimit und Periklas bilden Nebenphasen. Die Summe ihrer Gehalte liegt im Mittel bei etwa 13 Gew. %. Magnetit, Hämatit und Calcit kommen nur akzessorisch vor. Zusammen nehmen sie durchschnittlich circa 2 Gew. % der Probe ein. Die Standardabweichungen der Phasen liegen zwischen 0,1 - 0,8 Gew. %. Sie deuten auf eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hin.

#### 4.1.6.1.2 Verifizierung der Testquantifizierung

Zur Überprüfung der Ergebnisse aus den Testquantifizierungen wurden, bis auf Merwinit, alle Phasen mit einem Gehalt > 2 Gew. % mit alternativen Methoden quantifiziert. Dafür wurden der Probe MA/WSA 15.09.2011 jeweils bekannte, zunehmende Gehalte des Analyten (1 - 20 Gew. %) und eine konstante Menge eines internen Standards (15 Gew. % Rutil) zugemischt. Die Mischungsreihen

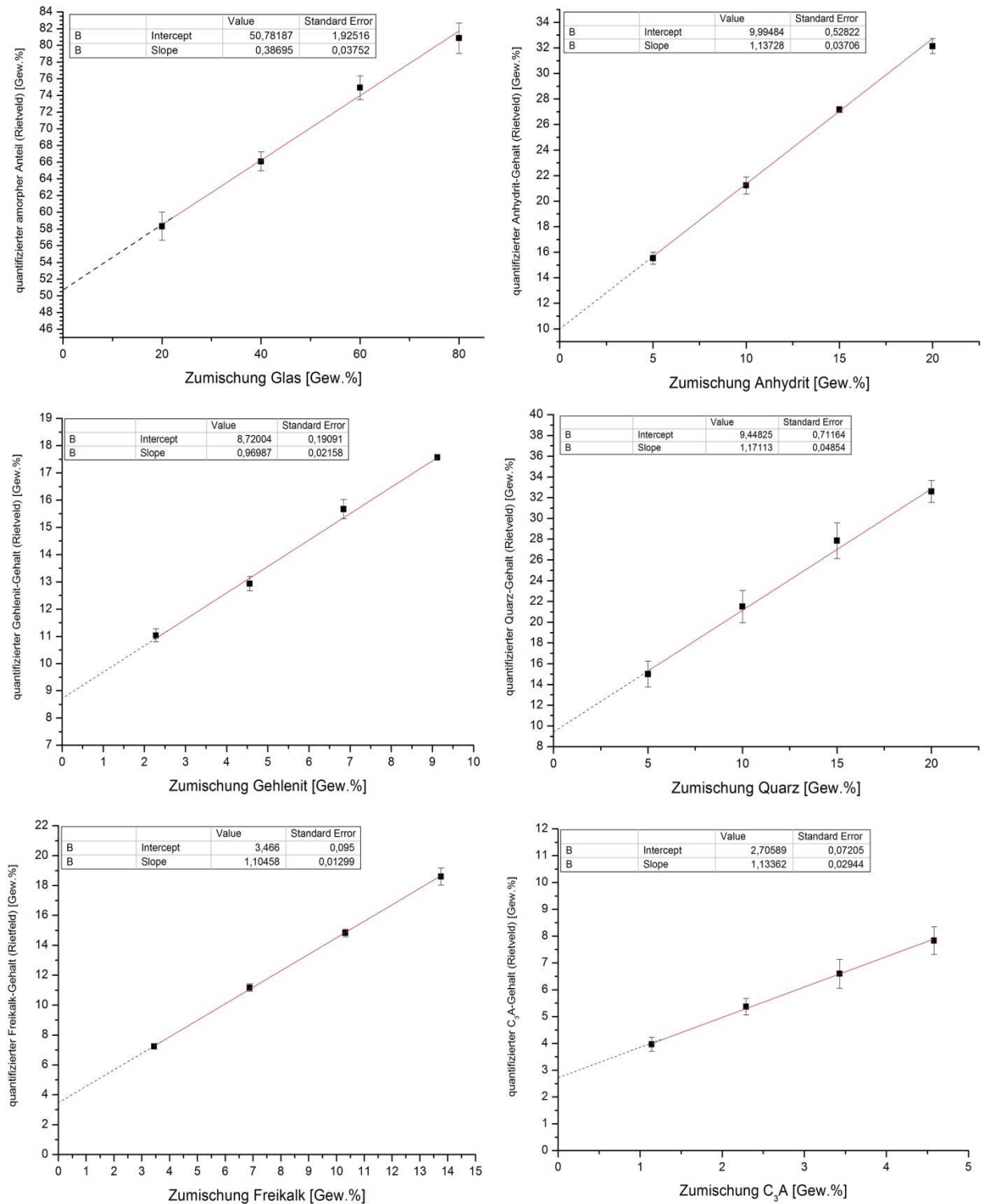
wurden jeweils dreimal präpariert und gemessen. Die Messungen wurden mit drei verschiedenen Verfahren ausgewertet: Quantifizierung der Zumischreihe mittels Rietveld-Methode, Interner Standard-Methode und Additionsmethode. Zusätzlich wurde der Freikalkgehalt nach der FRANKE-Methode bestimmt und der quantitative Phasenbestand der Proben mit der chemischen Zusammensetzung verglichen (Abschnitt 4.1.6.4).

Für die Phasenanalysen mit den Einzelpeak-Methoden sind vollständig aufgelöste Reflexe erforderlich. In den untersuchten Proben erfüllen nur die Verbindungen Quarz, Anhydrit und Freikalk diese Bedingung (Abb. 4.1.22), so dass die integralen Intensitäten aus der Profilanpassung verwendet werden konnten. Bei Gehlenit, Mullit, Yeelimit und C<sub>3</sub>A wurden die integralen Intensitäten aus der Rietveld-Verfeinerung genutzt. Merwinit kann mangels geeigneter Referenzpeaks nicht mit der Internen-Standard-Methode und der Additionsmethode quantifiziert werden. Die sechs stärksten Reflexe der Phase treten im Winkelbereich zwischen 32,94 - 33,79 °2θ auf. Sie überlagern sich gegenseitig. Daher wurde Merwinit nur indirekt, durch Vergleich der Phasengehalte in den Proben mit der chemischen Zusammensetzung, verifiziert (Abb. 4.1.32). In Tabelle 4.1.4 sind die Resultate der alternativen Quantifizierungsmethoden den Ergebnissen aus den Rietveld-Analysen gegenübergestellt. Die Abbildungen 4.1.24 - 4.1.26 zeigen die erstellten Regressionsgeraden für die Hauptphasen der Probe MA/WSA 15.09.2011. Die übrigen Regressionsgeraden sind in Anhang A 8 - A 10 zusammengefasst.

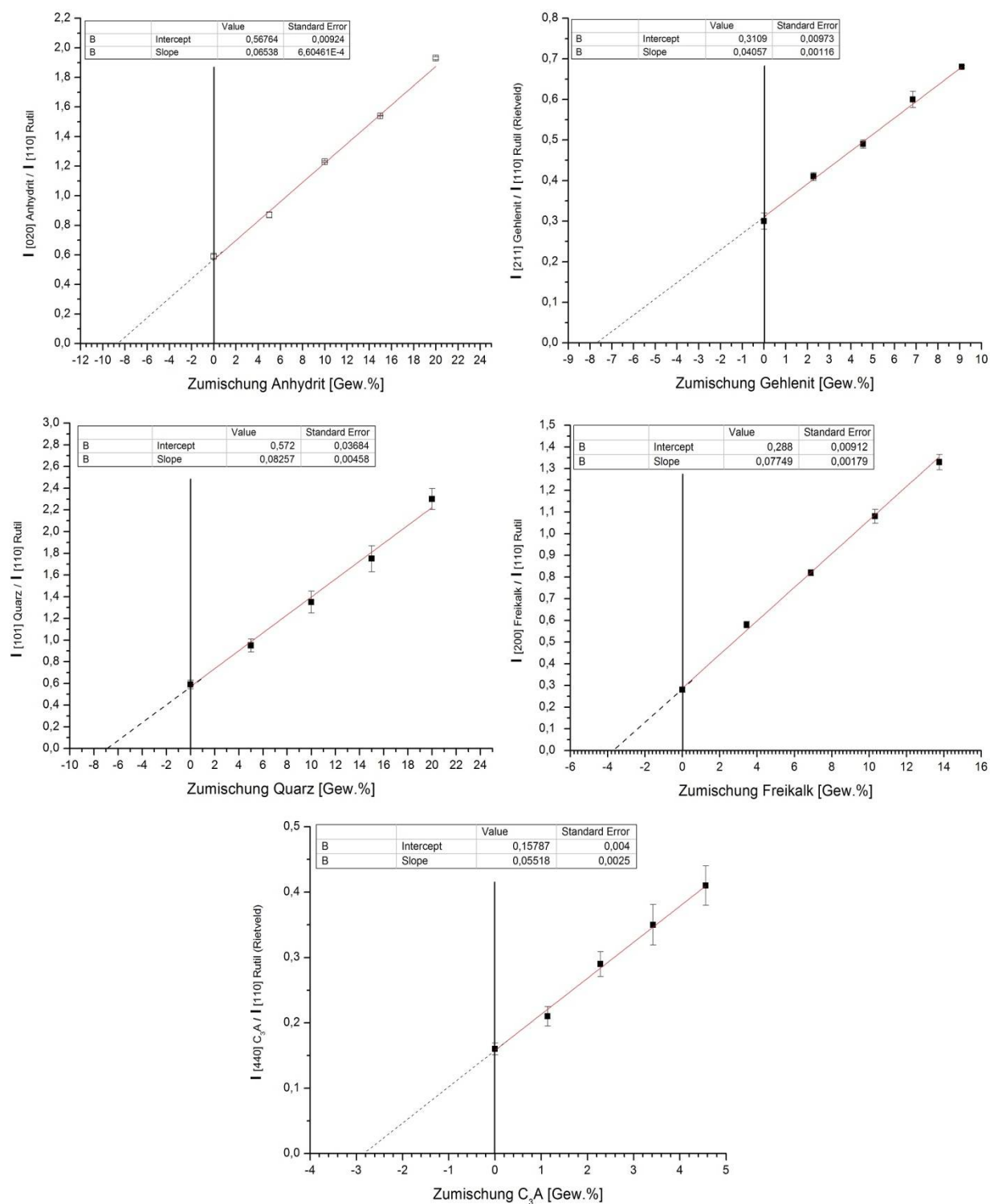
**Tab. 4.1.4:** Vergleich der Ergebnisse der alternativen Quantifizierungsmethoden mit den Ergebnissen der Rietveld-Analyse [in Gew.%].

Phase	Quantifizierung der Zumischreihe (Rietveld)	Interner- Standard- Methode	Additions- methode	Rietveld- Methode	Freikalk- bestimmung nach Franke
amorpher Anteil	50,8	-	-	50,4	-
Quarz	9,4	8,3	8,2	8,9	-
Freikalk	3,5	4,2	4,2	4,0	4,2
Anhydrit	10,0	10,6	10	10,1	-
Gehlenit	8,7	8,8	8,9	8,5	-
Mullit	2,8	2,4	2,4	2,3	-
C <sub>3</sub> A	2,7	3,4	3,3	3,2	-
Yeelimit	1,7	2,1	2,1	2,0	-

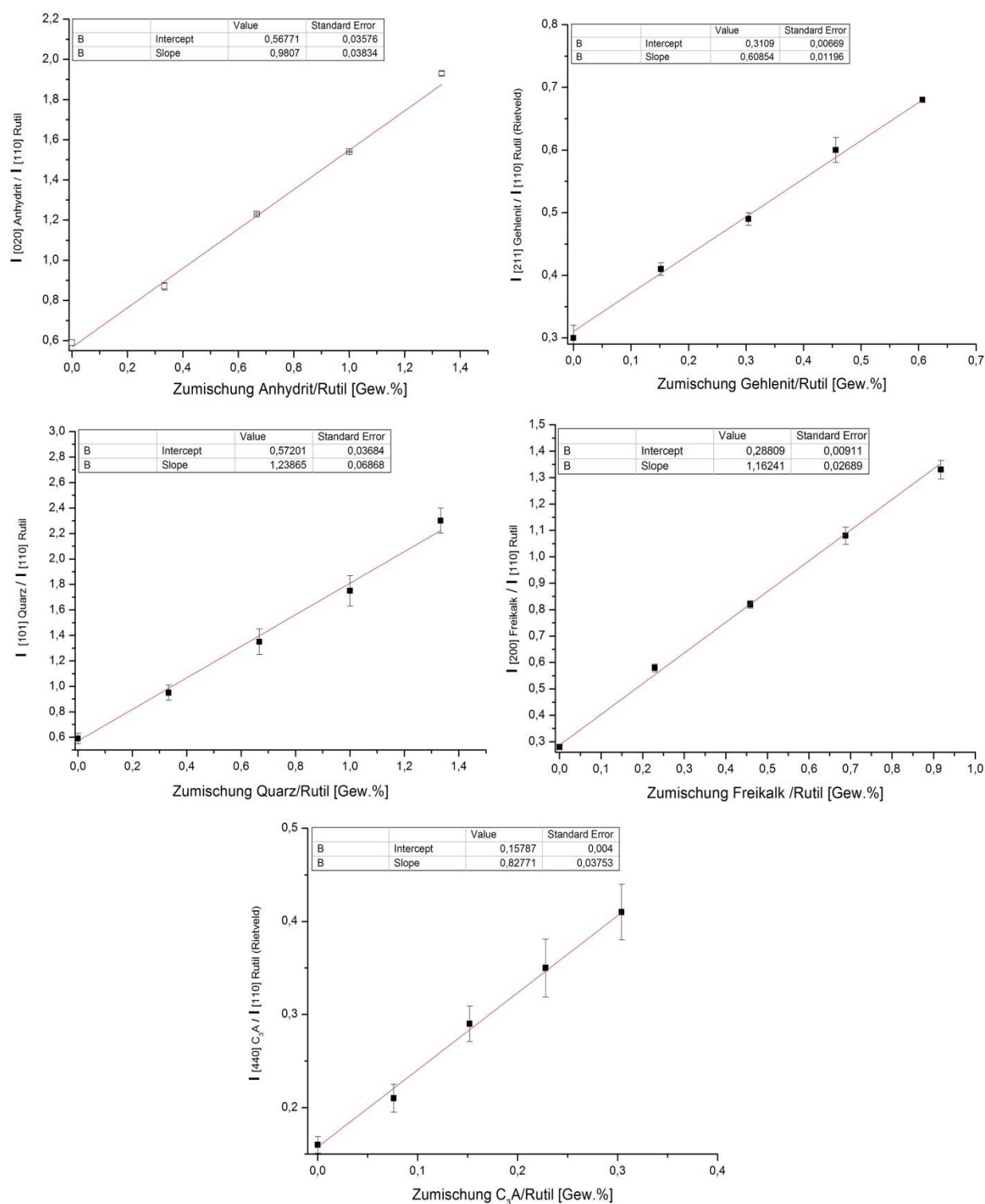
Wie die Zusammenstellung in Tabelle 4.1.4 zeigt, liegen die Ergebnisse aus den Quantifizierungen der Zumischreihen, der Internen-Standard-Methode, der Additionsmethode und der Freikalkbestimmung nach FRANKE nah an den Ergebnissen aus den Rietveld-Analysen. Größere Variationen treten vor allem bei Quarz auf. Sie können auf Korngrößeneffekte zurückgeführt werden. Die Abweichungen zwischen den Einzelergebnissen liegen im Bereich von 0,1 - 1,2 Gew. %. Unter Berücksichtigung der Schwankungsbreite, gerätebedingter Messfehler und Fehler bei der Probenpräparation zeigt sich, dass die Angabe von Dezimalstellen nicht sinnvoll ist.



**Abb. 4.1.24:** Darstellung des quantifizierten Gehaltes als Funktion der Zumischung des Analyten bei der Quantifizierung der Zumischreihe mittels Rietveld-Methode. Amorpher Anteil (oben links), Anhydrit (oben rechts), Gehlenit (Mitte links), Quarz (Mitte rechts), Freikalk (unten links), C<sub>3</sub>A (unten rechts). Die Messpunkte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate (Intercept) entspricht dem Gehalt des Analyten in der Probe ohne Zumischung (x = 0).



**Abb. 4.1.25:** Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{jk}/I_{kn}$  als Funktion der Zumischung des Analyten bei der Additionsmethode. Anhydrit (oben links), Gehlenit (oben rechts), Quarz (Mitte links), Freikalk (Mitte rechts), C<sub>3</sub>A (unten Mitte). Bei Gehlenit und C<sub>3</sub>A wurden die integralen Intensitäten aus der Rietveld-Verfeinerung verwendet. Die Messpunkte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen. Alle Proben enthalten einen internen Standard. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse entspricht somit dem Gehalt des Analyten in der Mischung aus Probe und Standard. Die Ergebnisse wurden um die zugegebene Menge des Standards nach Gleichung 3.10 korrigiert.



**Abb. 4.1.26:** Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{jk}/I_k$  als Funktion des Verhältnisses der Zumischung des Analyten/Standard zur Bestimmung der Konstante  $k$  (Slope) bei der Internen-Standard-Methode. Anhydrit (oben links), Gehlenit (oben rechts), Quarz (Mitte links), Freikalk (Mitte rechts), C<sub>3</sub>A (unten Mitte). Bei Gehlenit und C<sub>3</sub>A wurden die integralen Intensitäten aus der Rietveld-Verfeinerung verwendet. Die Messpunkte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen. Die Konzentration des Analyten in der Probe wird aus dem Intensitätsverhältnis  $I_{jk}/I_k$  der Konstante  $k$  sowie dem bekannten Gehalt des Standards nach Gleichung 3.9 und 3.10 berechnet.



#### 4.1.6.2 Bestimmung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung

Die Einzelergebnisse aus den quantitativen röntgenographischen Phasenanalysen der Aschen sind im Anhang A 11 und A 12 dargestellt. Aus den Daten geht hervor, dass die betrachteten Proben überwiegend aus amorphen Anteilen, Quarz, Gehlenit, Anhydrit und Merwinit bestehen. In BFA mit WSA treten zudem auch größere Mengen Calcit auf.  $C_2S$ , Freikalk, Periklas, Portlandit, Anorthit, Mullit,  $C_3A$ , Yeelimit und in BFA ohne WSA auch Calcit bilden Nebenphasen. Ihre durchschnittlichen Gehalte sind  $\leq 3$  Gew. %. Magnetit und Hämatit kommen in allen Aschen nur akzessorisch vor. Die Summe ihrer Gehalte beträgt etwa 1 Gew. %. In Tabelle 4.1.5 ist die Variationsbreite des quantitativen Phasenbestandes von BFA mit WSA und BFA ohne WSA dargestellt. Sie zeigt, dass der röntgenographisch gemessene Freikalkgehalt wesentlich niedriger ist, als der, der extern mittels FRANKE-Methode bestimmt wurde. Die Ursache liegt in einer teilweisen Umwandlung von Freikalk in Calcit und Portlandit. In den freikalkreicheren BFA mit WSA wurden bis zu 7 Gew. % Calcit (z. B. Probe MA/WSA 23.09.2011) und bis 3 Gew. % Portlandit (bspw. Probe MA/WSA 18.11.2011) gemessen.

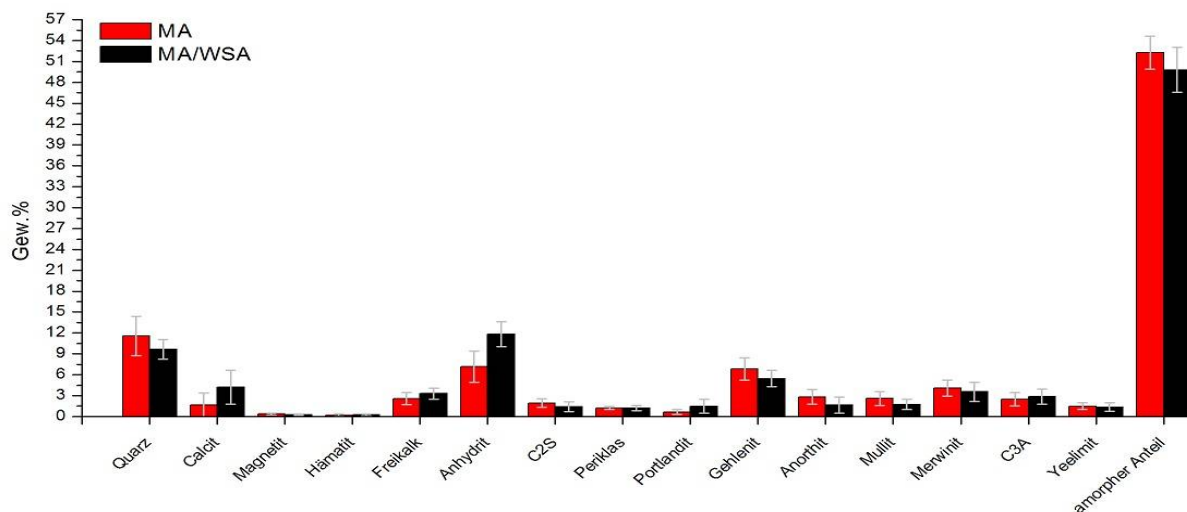
**Tab. 4.1.5:** Variationsbreite des quantitativen mineralogischen Phasenbestandes von BFA ohne WSA (MA) ( $n = 10$ ) und BFA mit WSA (MAWSA) ( $n = 10$ ) [in Gew.%].

Phase	MA	MAWSA
Quarz	9 - 18	8 - 12
amorpher Anteil	48 - 57	45 - 57
Calcit	0 - 5	1 - 7
Magnetit	0 - 1	-
Freikalk	2 - 4	2 - 4
Anhydrit	5 - 11	9 - 14
$C_2S$	0 - 2	0 - 2
Periklas	1 - 2	1 - 2
Portlandit	0 - 1	0 - 3
Gehlenit	5 - 10	4 - 9
Anorthit	1 - 4	0 - 4
Mullit	1 - 4	1 - 3
Merwinit	3 - 6	1 - 6
$C_3A$	1 - 5	2 - 5
Yeelimit	1 - 3	1 - 3

Ein Vergleich der mittleren quantitativen mineralogischen Zusammensetzung von BFA mit WSA und BFA ohne WSA (Abb. 4.1.28) ergibt, dass BFA mit WSA höhere Freikalk-, Portlandit-, Anhydrit-,  $C_3A$ - und Calcit-Gehalte aufweisen. Dagegen enthalten BFA ohne WSA mehr Quarz,  $C_2S$ , Gehlenit, Anorthit, Mullit, Merwinit und amorphe Anteile. Wird der amorphe Anteil als reaktiv betrachtet,

beträgt das durchschnittliche Verhältnis von reaktiven zu inerten Bestandteilen in BFA ohne WSA 70:30, in BFA mit WSA 73:27.

Der mittlere quantitative Phasenbestand der Aschen zeigt eine deutliche Korrelation zur mittleren chemischen Zusammensetzung (Abb. 4.1.19). Höhere Gehalte von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in BFA ohne WSA sind mit höheren Anteilen Quarz bzw. Gehlenit, Anorthit und Mullit verbunden. Die höheren CaO- und  $\text{SO}_3$ -Gehalte in BFA mit WSA können auf größere Anteile an Freikalk, Portlandit, Calcit bzw. Anhydrit zurückgeführt werden.



**Abb. 4.1.28:** Mittlere quantitative mineralogische Zusammensetzung von BFA ohne WSA (MA) ( $n = 10$ ) und BFA mit WSA (MA/WSA) ( $n = 10$ ).

#### 4.1.6.3 Chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils

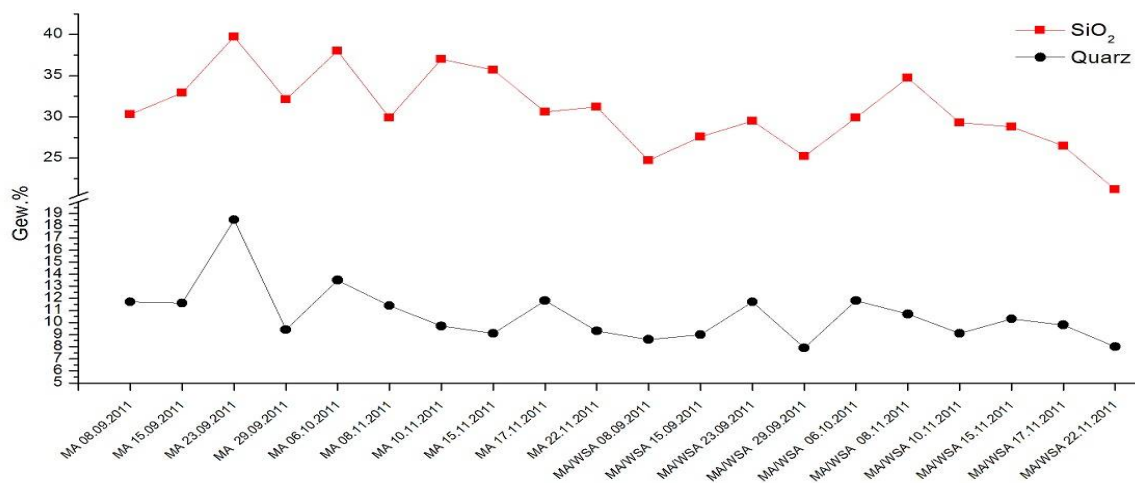
Aus dem Chemismus und der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung der Aschen wurde die chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils berechnet. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Gehalte auf 100 % normiert. Die Einzelergebnisse sind im Anhang A 13 dargestellt. In Tabelle 4.1.6 ist die mittlere chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils von BFA mit WSA der von BFA ohne WSA gegenübergestellt. Der Vergleich der Daten zeigt, dass die Unterschiede relativ gering sind. Die Abweichungen in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -, CaO- und  $\text{SiO}_2$ -Gehalten der amorphen Anteile korrelieren mit den mittleren chemischen Zusammensetzungen der Aschen (Abb. 4.1.19). Der amorphe Anteil der BFA ohne WSA enthält durchschnittlich mehr  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der amorphe Anteil von BFA mit WSA weist im Mittel höhere CaO-Gehalte auf.

**Tab. 4.1.6:** Mittlere chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils von BFA ohne WSA (MA) ( $n = 10$ ) und BFA mit WSA (MA/WSA) ( $n = 10$ ) [in Gew.%].

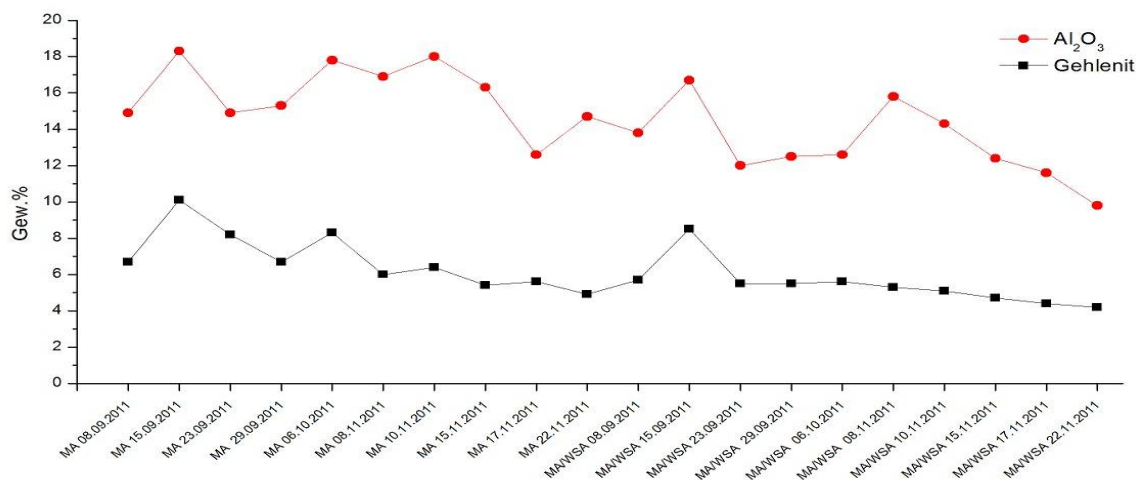
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MgO	$\text{SO}_3$	$\text{SiO}_2$
MA	21 ± 4	30 ± 6	11 ± 2	1 ± 1	6 ± 4	32 ± 7
MA/WSA	18 ± 3	34 ± 3	12 ± 2	1 ± 1	6 ± 3	28 ± 5

## 4.1.6.4 Korrelationen mit der chemischen Zusammensetzung der Aschen

Zur indirekten Verifizierung der Ergebnisse aus den Rietveld-Analysen wurde der quantitative mineralogische Phasenbestand mit der chemischen Zusammensetzung der Aschen verglichen. In den Abbildungen 4.1.29 - 4.1.36 sind Korrelationen für die Hauptphasen dargestellt. Sie zeigen insgesamt betrachtet eine gute Übereinstimmung. Die  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte der Aschen korrelieren mit den amorphen Anteilen. Der Vergleich der amorphen Anteile mit den CaO- und den  $\text{SO}_3$ -Gehalten weist dagegen gespiegelte Kurvenverläufe auf (Abb. 4.1.35 u. 4.1.36). Das deutet darauf hin, dass  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überwiegend an die Aschengläser, CaO und  $\text{SO}_3$  dagegen zu größeren Teilen an die Mineralphasen gebunden sind. Der quantitative Phasenbestand der Probe MA 08.11.2011 weicht, trotz durchgeführter Wiederholungsmessung, deutlich von der extern gemessenen chemischen Zusammensetzung ab.



**Abb. 4.1.29:** Korrelation der  $\text{SiO}_2$ -Gehalte aus den chemischen Analysen der Aschen mit den quantitativen Quarz-Gehalten ( $n = 20$ ).



**Abb. 4.1.30:** Korrelation der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte aus den chemischen Analysen der Aschen mit den quantitativen Gehlenit-Gehalten ( $n = 20$ ).

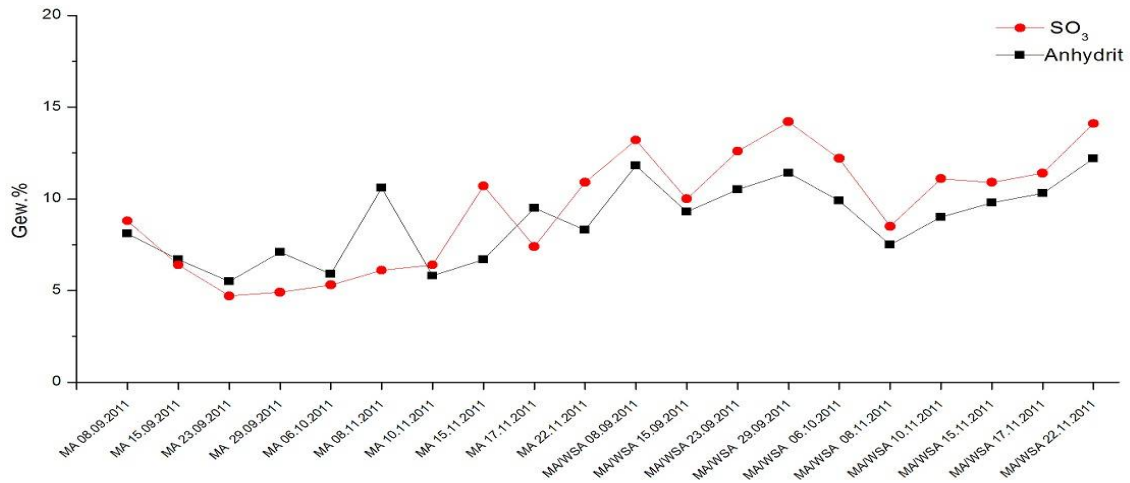


Abb. 4.1.31: Korrelation der SO<sub>3</sub>-Gehalte aus den chemischen Analysen der Aschen mit den quantitativen Anhydrit-Gehalten (n = 20).

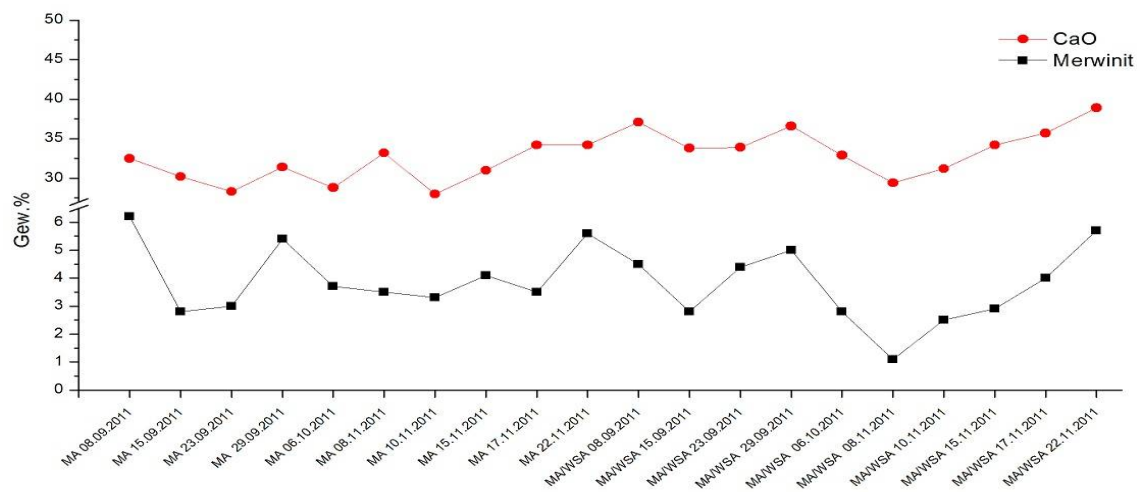


Abb. 4.1.32: Korrelation der CaO-Gehalte aus den chemischen Analysen der Aschen mit den quantitativen Merwinit-Gehalten (n = 20).

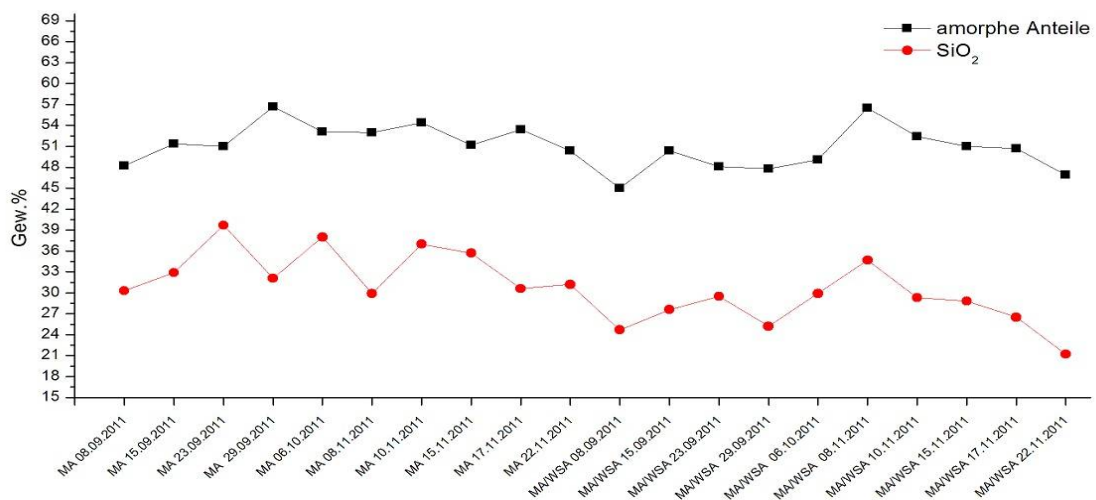


Abb. 4.1.33: Korrelation der SiO<sub>2</sub>-Gehalte aus den chemischen Analysen der Aschen mit den quantitativen Gehalten der amorphen Anteile (n = 20).

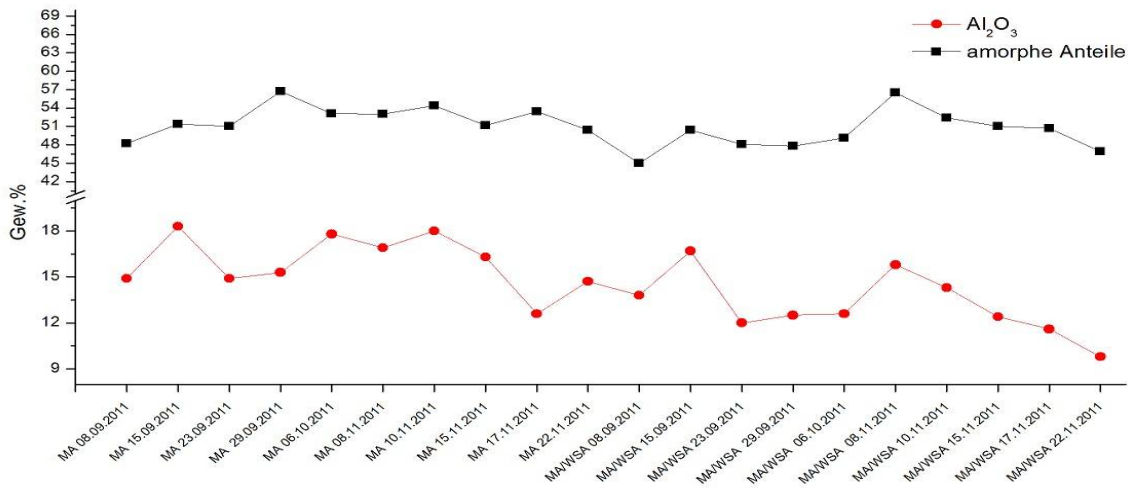


Abb. 4.1.34: Korrelation der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalte aus den chemischen Analysen der Aschen mit den quantitativen Gehalten der amorphen Anteile (n = 20).

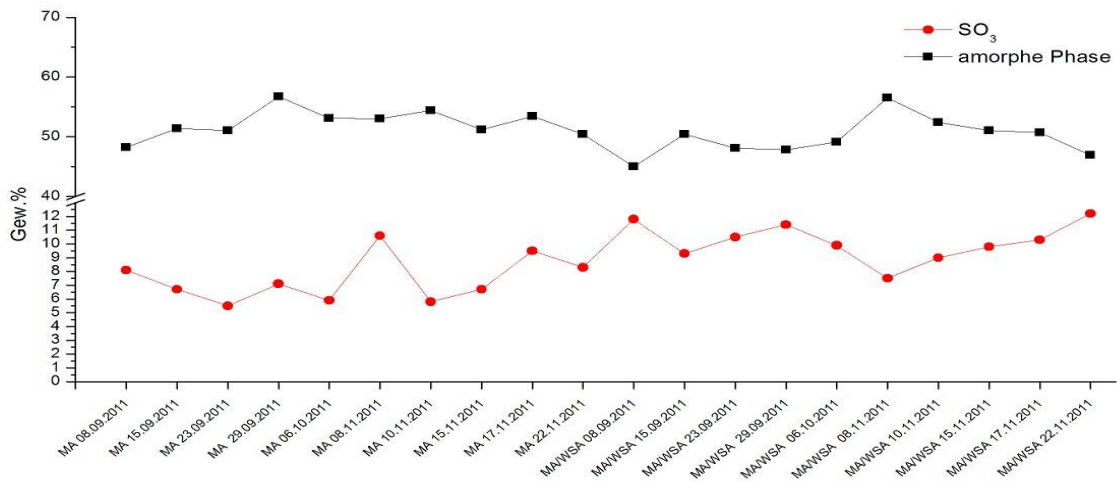


Abb. 4.1.35: Korrelation der SO<sub>3</sub>-Gehalte aus den chemischen Analysen der Aschen mit den quantitativen Gehalten der amorphen Anteile (n = 20).

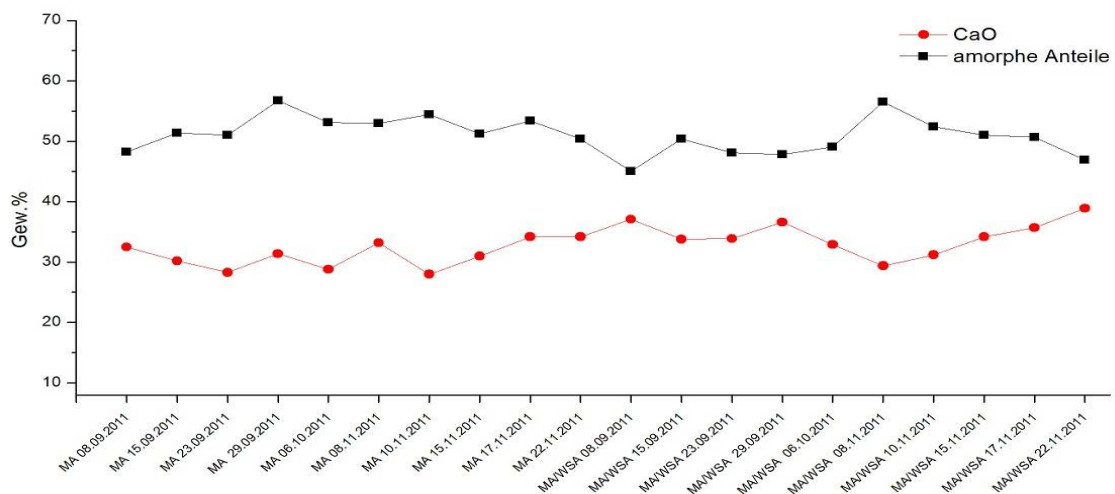


Abb. 4.1.36: Korrelation der CaO-Gehalte aus den chemischen Analysen der Aschen mit den quantitativen Gehalten der amorphen Anteile (n = 20).

## 4.2 REA-Wasser

REA-Wässer entstehen als Nebenprodukte bei der nassen Rauchgasentschwefelung mit Calciumverbindungen in Rauchgasentschwefelungsanlagen. Sie setzen sich aus einer Klarphase und variablen Gehalten suspendierter Feststoffe zusammen. Wie Röntgendiffraktometer-Analysen zeigen, bestehen die Feststoffe der charakterisierten REA-Wässer mineralogisch aus Gips.

### 4.2.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Analysen ergeben, dass die REA-Wässer außer Gips u. a. auch verschiedene Schwermetalle, Magnesium, Jod, Fluorid, Chlorid, Nitrat, Sulfat und Ammonium enthalten. Schwermetalle sind besonders im Feststoff angereichert. Die Einzelergebnisse der chemischen Analysen der REA-Wässer, die zur Herstellung der Deponiestabilisate verwendet wurden, sind im Anhang A 15 - A 17 zusammengefasst. In Tabelle 4.2.1 ist die Variationsbreite der Schwermetallgehalte dargestellt. Bemerkenswert ist die relativ hohe Mangankonzentration in den Feststoffen, die schon in den Ascheproben beobachtet wurde.

**Tab. 4.2.1:** Variationsbreite der Schwermetallgehalte in Feststoffen und Klarphasen der REA-Wässer, die zur Herstellung der Deponiestabilisate der Voruntersuchungen verwendet wurden (n = 10).

		Feststoff		Klarphase	
Cd	mg/kg	0,4 - 317,0	mg/l	0,002 - 0,02	
Tl	mg/kg	0,2 - 0,4	mg/l	0,001	
Hg	mg/kg	65,8 - 146,0	mg/l	0,002 - 0,02	
As	mg/kg	26,5 - 41,3	mg/l	0,01 - 0,02	
Co	mg/kg	4,5 - 11,1	mg/l	0,005 - 0,014	
Cu	mg/kg	5,8 - 42,2	mg/l	0,008 - 0,24	
Cr	mg/kg	49,0 - 67,8	mg/l	0,001 - 0,01	
Mn	mg/kg	1650,0 - 7650,0	mg/l	19,9 - 93,0	
Ni	mg/kg	17,2 - 37,3	mg/l	0,001 - 0,08	
Pb	mg/kg	42,5 - 103,0	mg/l	0,006 - 0,02	
Sb	mg/kg	0,5 - 10,6	mg/l	0,005	
Sn	mg/kg	1,0 - 13,5	mg/l	0,005 - 0,06	
V	mg/kg	56,0 - 75,0	mg/l	0,001	
Zn	mg/kg	111,0 - 228,0	mg/l	0,007 - 0,09	
Se	mg/kg	386 - 575,0	mg/l	0,8 - 3,3	
Te	mg/kg	0,6 - 3,5	mg/l	0,005	

Tabelle 4.2.2 zeigt die Schwankungsbreite der Gehalte von Magnesium, Jod, Fluorid, Chlorid, Nitrat, Sulfat und Ammonium in den Klarphasen der REA-Wässer. Daraus ist ersichtlich, dass die Chlorid-Konzentrationen mit Werten zwischen 3700 - 11800 mg/l in einem verhältnismäßig großen Bereich variieren.

**Tab. 4.2.2:** Schwankungsbreite von Magnesium, Chlorid, Sulfat, Jod, Nitrat, Ammonium und Fluorid in Klarphasen der zur Herstellung der Stabilisate der Voruntersuchungen verwendeten REA-Wässer (n = 10).

	Magnesium	Chlorid	Sulfat	Jod	Nitrat	Ammonium	Fluorid
mg/l	2850 - 4780	3700 - 11800	5240 - 8050	82,2 - 251,0	483,0 - 941,0	0,6	54,2 - 137

#### 4.2.2 Leitfähigkeit, pH-Wert, Dichte, Feststoffgehalt

Die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert, die Dichte sowie der Feststoffgehalt der REA-Wässer, die zur Herstellung der Deponiestabilisate verwendet wurden, sind im Anhang A 18 zusammengefasst. In Tabelle 4.2.3 ist die Variationsbreite dieser Parameter dargestellt. Aus den Daten geht hervor, dass die Feststoffgehalte großen Schwankungen unterliegen. Der pH-Wert der REA-Wässer liegt vorwiegend im schwach basischen Bereich (pH > 8 - 8,6). Nur die Probe vom 15.09.2011 hat mit 6,8 einen leicht sauren pH-Wert.

**Tab. 4.2.3:** Variationsbreite des Feststoffgehaltes (n =8), der Dichte (n = 10), des pH-Wertes (n = 10) und der Leitfähigkeit (n = 10) von REA-Wässern, die zur Herstellung der Deponiestabilisate der Voruntersuchungen verwendet wurden.

Feststoffgehalt [g/l]	Dichte [kg/m <sup>3</sup> ]	pH - Wert	elektr. Leitfähigkeit [µS/cm]
59,2 - 114,2	1058 - 1083	6,8 - 8,6	32000 - 39400

### 4.3 Deponiestabilisate aus BFA mit und ohne WSA

#### 4.3.1 Makroskopische Untersuchungen

Im Anlieferungszustand sind alle Deponiestabilisatproben trocken und wirken äußerlich betrachtet relativ homogen. Unterschiede zwischen Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA und BFA ohne WSA können makroskopisch nicht festgestellt werden. Alle Proben haben eine hellgraue Farbe, sind verhältnismäßig hart und zeigen eine geringe Porosität. Bei näherer Betrachtung sind auf der Oberfläche und auf Bruchflächen einzelner Stabilisate weiße, leicht zu entfernende Beläge zu erkennen, bei denen es sich um Gips handelt. Auf Bruchflächen können zudem gelegentlich kleine schwarze Restkohlepartikeln festgestellt werden.

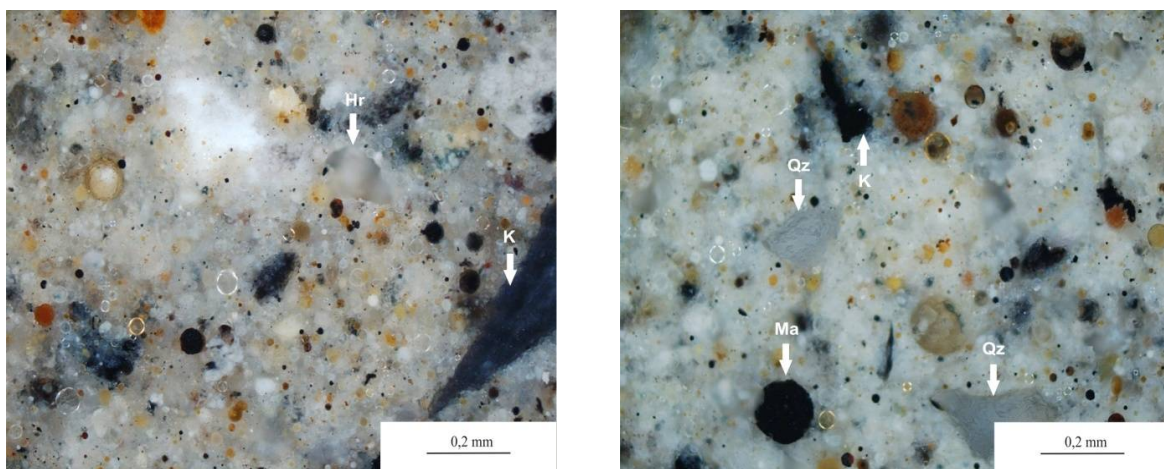
#### 4.3.2 Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen

An Anschliffen und Bruchstücken von Deponiestabilisaten mit einer Hydratationszeit von bis zu 180 d wurden Licht- und elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Da sich das Gefüge aller bis zu diesem Zeitpunkt untersuchten Stabilisate nur in Größe, Anzahl und Verteilung der Porenräume unterscheidet, waren keine wesentlichen Veränderungen in der Mikrostruktur der 365 d gelagerten Deponiestabilisate zu erwarten. Ein Einfluss der Zumischung von WSA auf die Gefügeentwicklung

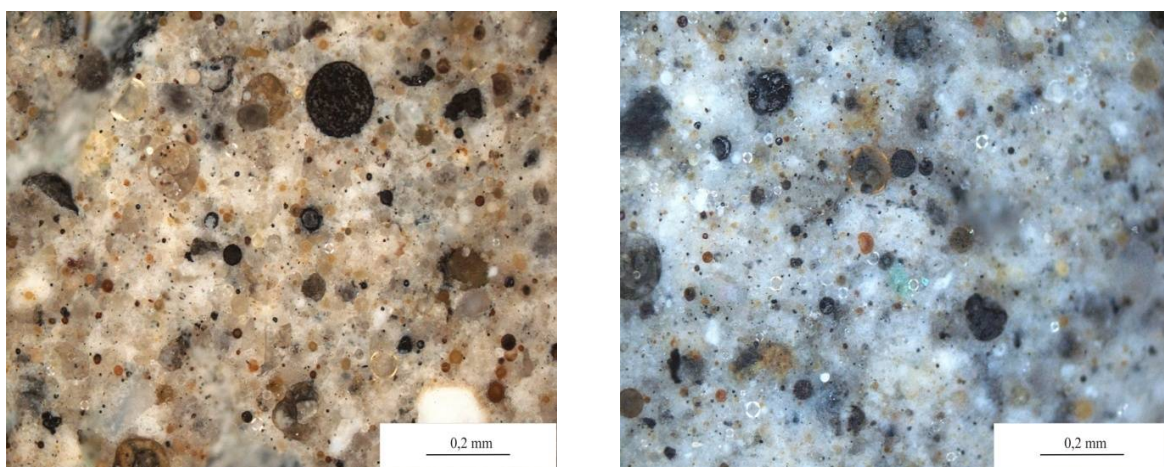
wurde nicht festgestellt. Nur die Größe der Partikeln der in den Stabilisaten aus BFA mit WSA gebundenen Teilchen ist etwas kleiner, wodurch sie feinkörniger erscheinen. Stabilisate aus BFA mit WSA und Stabilisate aus BFA ohne WSA werden im Folgenden zusammen beschrieben.

### Lichtmikroskopie

Das Gefüge aller 28 d bis 180 d gelagerten Deponiestabilisate setzt sich aus verschiedenfarbigen (durchsichtig, gelb, braun, rot) glasigen und opaken, inhomogenen, häufig von Sekundärkristallen durchsetzten, sphärischen Partikeln, milchig trüben Quarzkörnchen und vereinzelt auftretenden schwarzen, unregelmäßig geformten Restkohlepartikeln zusammen, die in eine helle, feinkörnige Matrix eingebunden sind (Abb. 4.3.1- 4.3.7). Die Korngrenzen der glasigen, kugelförmigen Partikeln sind oft geradlinig ausgebildet. Nur vereinzelt können Lösungserscheinungen beobachtet werden.

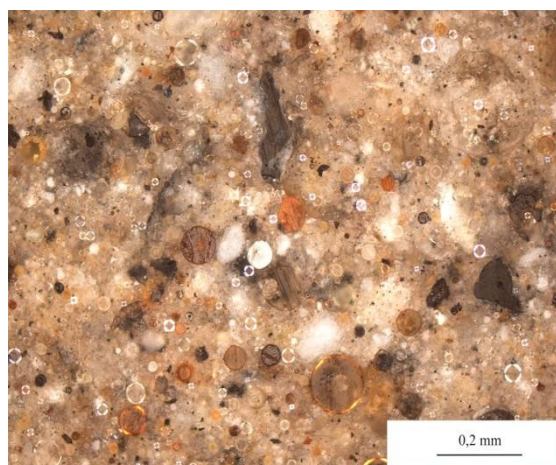
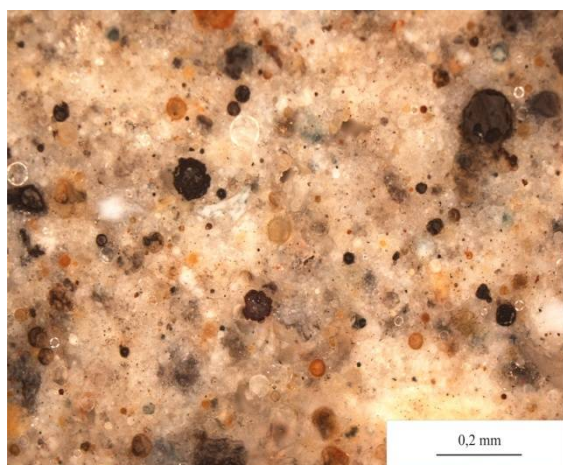


**Abb. 4.3.1:** Auflichtmikroskopische Aufnahme von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (links, Probe MA/WSA 08.09.2011 28 d) und BFA ohne WSA (rechts, Probe MA 08.09.2011 28 d) nach 28 d Hydratationszeit. Das Gefüge beider Proben ist identisch. Qz = Quarz, K = Restkohlepartikel, Ma = Schmelzkugel aus Magnetit, Hr = Hohlraum



**Abb. 4.3.2:** Auflichtmikroskopische Aufnahme von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (links, Probe MA/WSA 08.09.2011 90 d) und BFA ohne WSA (rechts, Probe MA 08.09.2011 90 d) nach 90 d Hydratationszeit. Das Gefüge der Proben entspricht dem der 28 d gelagerten Deponiestabilisate.





**Abb. 4.3.3:** Auflichtmikroskopische Aufnahme von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (links, Probe MAWSA 15.09.2011 180 d) und BFA ohne WSA (rechts, Probe MA 22.11.2011 180 d) nach 180 d. Das Gefüge unterscheidet sich nicht von dem der 28 d und 90d gelagerten Stabilisate.



**Abb. 4.3.4:** Inhomogener, glasiger Partikel. Probe MA 15.09.2011 28 d

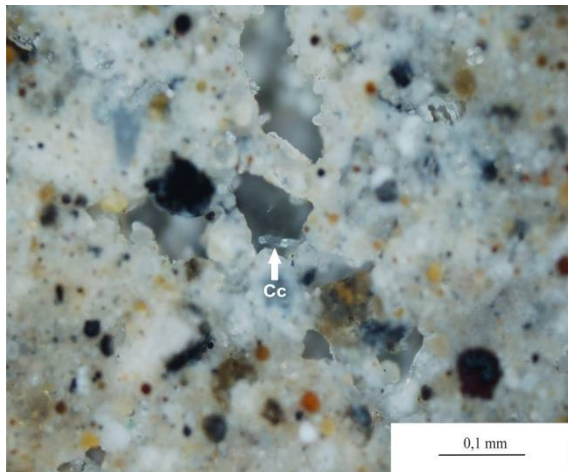
**Abb. 4.3.5:** Opake Schmelzkugel in glasigem Partikel. Probe MAWSA 15.09.2011 90 d



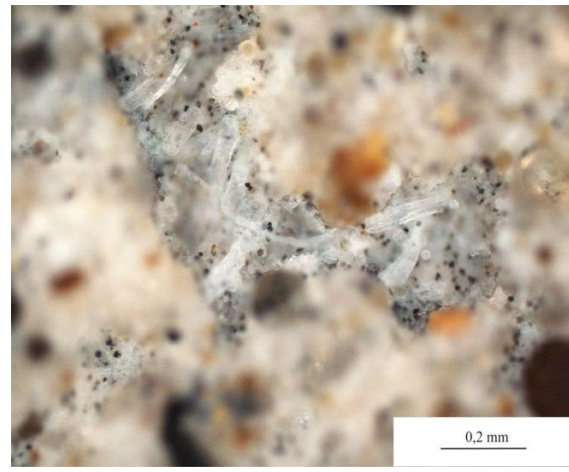
**Abb. 4.3.6:** Teilweise in Hämatit umgewandelte Magnetitkristalle (Martitisierung) in glasiger Schmelzkugel. Probe MA 15.09.2011 180 d

**Abb. 4.3.7:** Opake, kugelförmige Partikeln mit Magnetitkristallen. Probe MAWSA 15.11.2011 180 d

In allen Deponiestabilisaten mit einer Hydratationszeit von 28 d treten zahlreiche bis 1 mm große Poren auf, die zum Teil miteinander verbunden sind. Mitunter können in den Porenräumen vereinzelt durchsichtige, leistenförmige Calcitkristalle beobachtet werden (Abb. 4.3.8). Größe, Anzahl und Verteilung der Poren nehmen durch vermehrte Kristallbildung in den Hohlräumen mit zunehmender Hydratationszeit in allen charakterisierten Deponiestabilisaten ab (Abb. 4.3.9). Infolge dessen erreicht die Porosität in den 180 d gelagerten Stabilisaten ein Minimum. Es ist davon auszugehen, dass sich dieser Prozess in den Deponiestabilisaten mit einer Lagerungsdauer von 365 d weiter fortsetzt.



**Abb. 4.3.8:** Calcitkristall (Cc) in einem Porenraum. Probe MA 08.09.2011 28 d

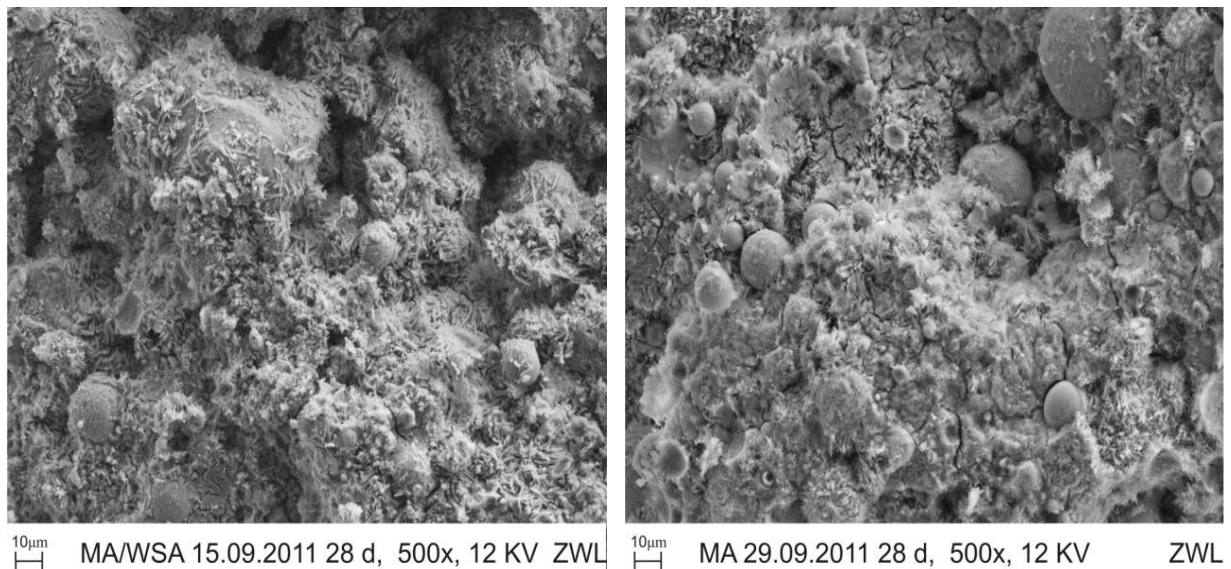


**Abb. 4.3.9:** Porenraumfüllung aus Calcit. Probe MA/WSA 08.09.2011 90d

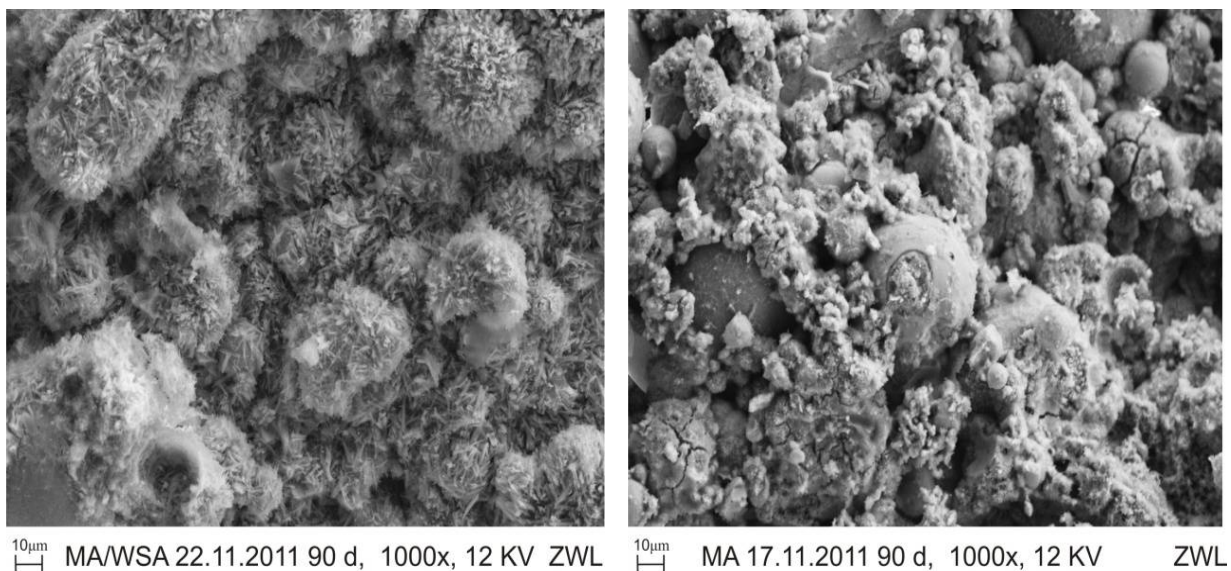
### Rasterelektronenmikroskopie

Mit dem Rasterelektronenmikroskop ist zu erkennen, dass die primären Aschenpartikeln in den Deponiestabilisaten durch Mineralneubildungen gebunden werden. Die Hauptphase ist in allen Proben hexagonal säulenförmiger Ettringit, der in Zwischenräumen kristallisiert und die Oberflächen der Partikeln mit einem dichten Kristallrasen überzieht (Abb. 4.3.10). EDX-Messungen zeigen, dass es sich dabei nicht um reine Sulfatettringite handelt. Sie enthalten bisweilen geringe Anteile Silizium (Abb. 4.3.12) und Chlorid. Mit zunehmender Lagerungsdauer der Stabilisate nimmt die Menge des gebildeten Ettringits in allen Proben zu. Besonders deutlich ist die Entwicklung in Deponiestabilisaten aus den freikalk- und sulfatreicheren BFA mit WSA ausgeprägt. In diesen Proben füllen die Ettringitkristalle die Zwischenräume bereits nach einer Lagerungsdauer von 90 d nahezu vollständig aus (Abb. 4.3.11). Bei Untersuchungen an älteren Stabilisatproben (> 90 d) wurden teilweise netz- und gelartige Strukturen beobachtet, die die Räume zwischen den Ettringiten besetzen und die Kristalle partiell überwachsen. EDX-Messungen belegen, dass die Verbindungen bis zu 14,37 Gew. % Silizium enthalten. Sehr wahrscheinlich handelt es sich dabei um Calcium-Silikat-Hydrate (CSH-Phasen) (Abb. 4.3.13, Abb. 4.3.14). Neben den genannten Phasen wurden in Einzelproben neugebildete, traubenartige Aggregate von Gips (Abb. 4.3.15) und hexagonal tafelige Portlandit (Abb. 4.3.16) nachgewiesen. Die inerten Phasen des Altbestandes, wie z. B. Quarz, Gehlenit (Abb.

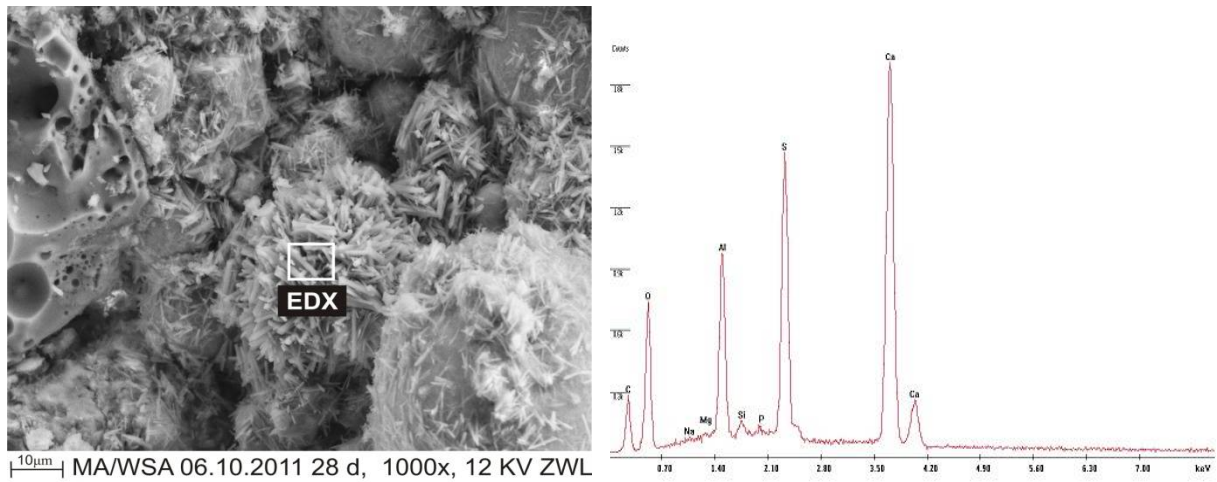
4.3.17) oder Fe-Oxide, dienen, wie bereits OTTEMANN (1951 a) festgestellt hat, als Füllstoffe. Sie liegen in den Stabilisaten unverändert vor. Messungen der Elementverteilung in Deponiestabilisatproben zeigen, dass diese überwiegend aus Quarz, Ca-Sulfaten, Al-, Ca-Mg- und Ca-Al-Silikaten bestehen. Ferner wurde festgestellt, dass Schwermetalle wie Cd, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Hg, Tl und Pb, die über die Filteraschen eingetragen werden, in den Fe-Oxiden der Stabilisate angereichert sind (Abb. 4.3.18).



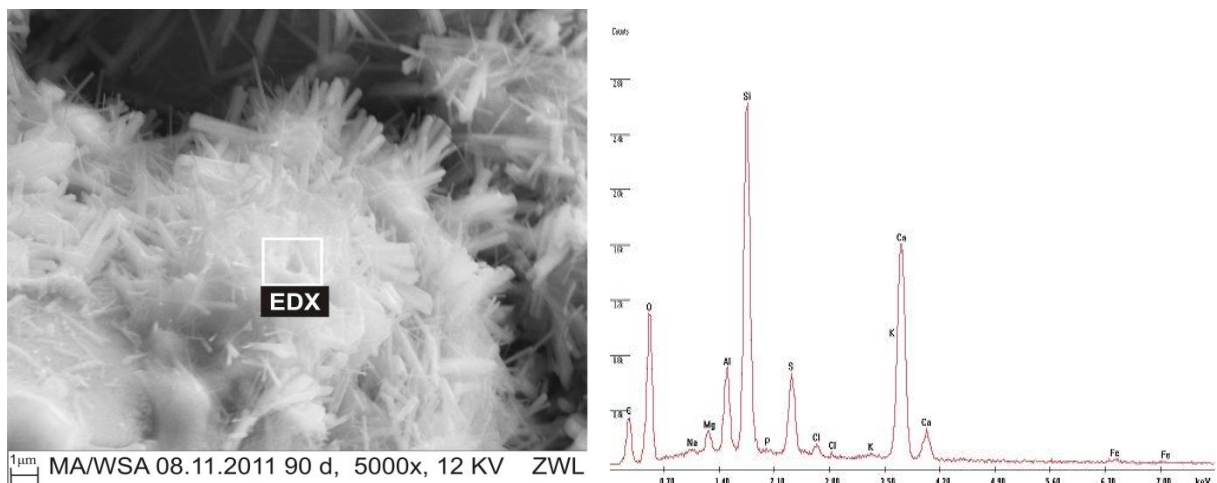
**Abb. 4.3.10:** Übersichtsaufnahme von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (links, Probe MA/WSA 15.09.2011 28 d) und BFA ohne WSA (rechts, Probe MA 29.09.2011 28 d) nach einer Hydratationszeit von 28 d.



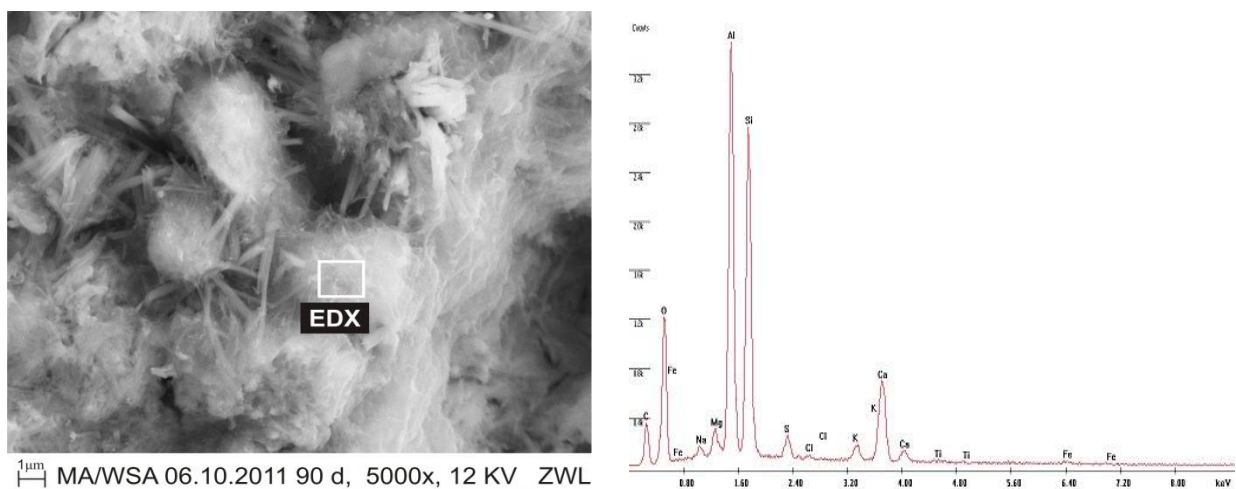
**Abb. 4.3.11:** Übersichtsaufnahme von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (links, Probe MA/WSA 22.11.2011 90 d) und BFA ohne WSA (rechts, Probe MA 17.11.2011 90 d) nach 90 d Hydratationszeit.



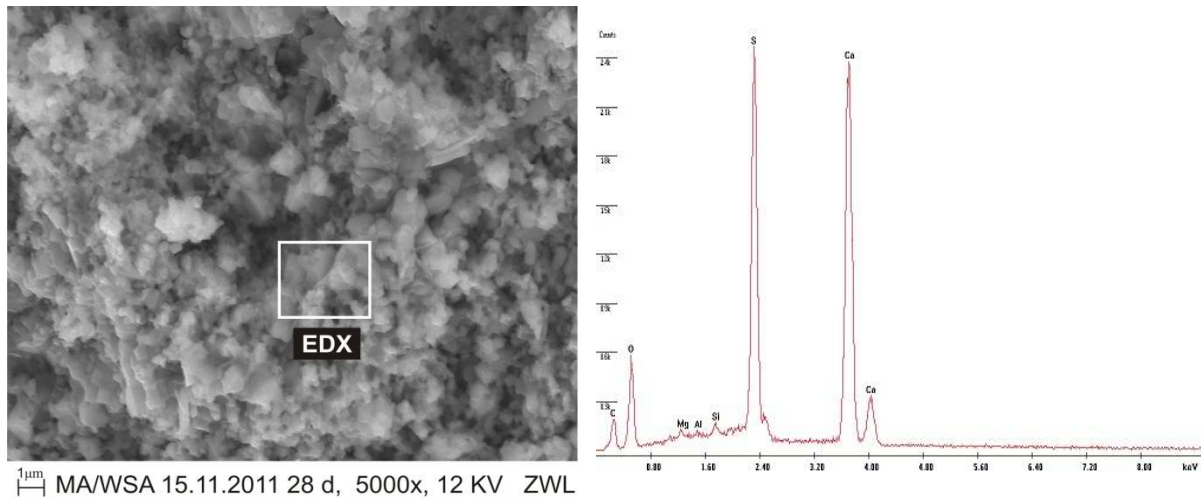
**Abb. 4.3.12:** EDX-Messung an Ettringitkristallen. Probe MAWSA 06.10.2011 28 d. Das EDX-Spektrum zeigt, dass die Kristalle keine reinen Sulfatettringite sind. Sie enthalten 0,4 Gew. % Silizium.



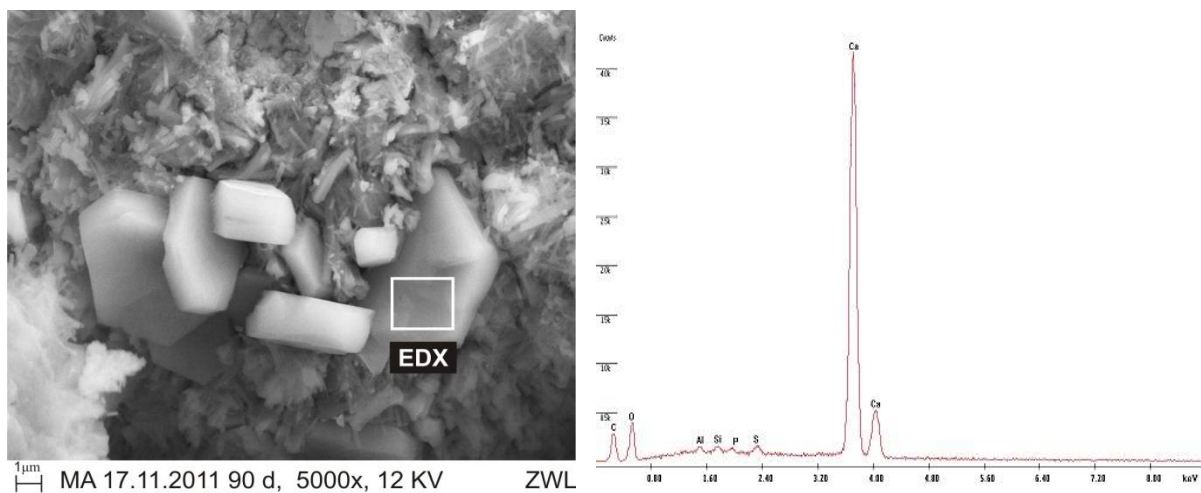
**Abb. 4.3.13:** EDX-Messung an Verwachsungen aus Ettringiten und gelartigen Strukturen, bei denen es sich nach dem hohen Siliziumgehalt im EDX-Spektrum um CSH-Phasen handeln könnte. Probe MAWSA 08.11.2011 90 d.



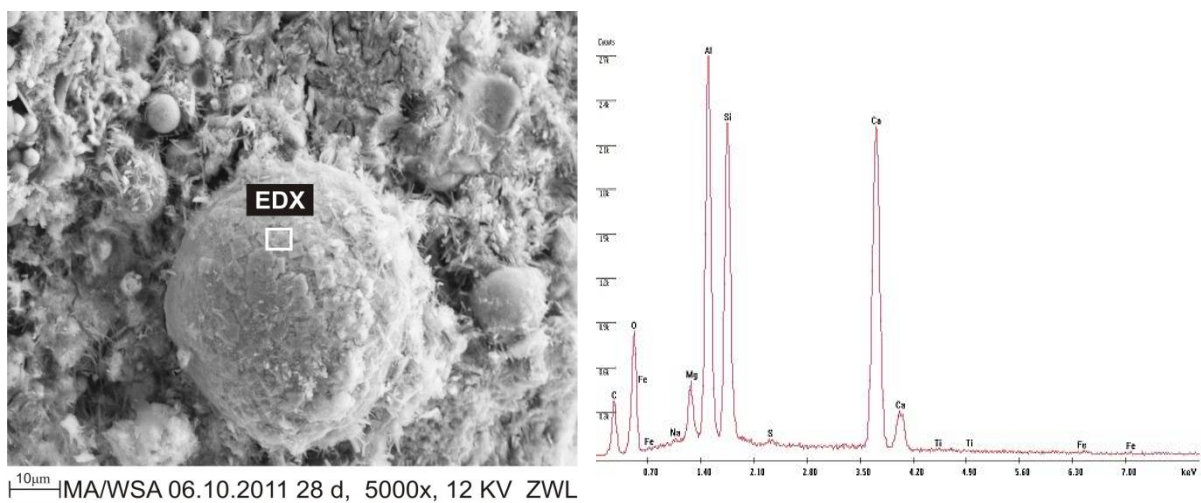
**Abb. 4.3.14:** EDX-Messung an Verwachsungen aus Ettringit und netzartigen Strukturen. Probe MAWSA 06.10.2011 90 d. Die hohen Siliziumgehalte im EDX-Spektrum weisen darauf hin, dass die netzartigen Strukturen aus CSH-Phasen bestehen.



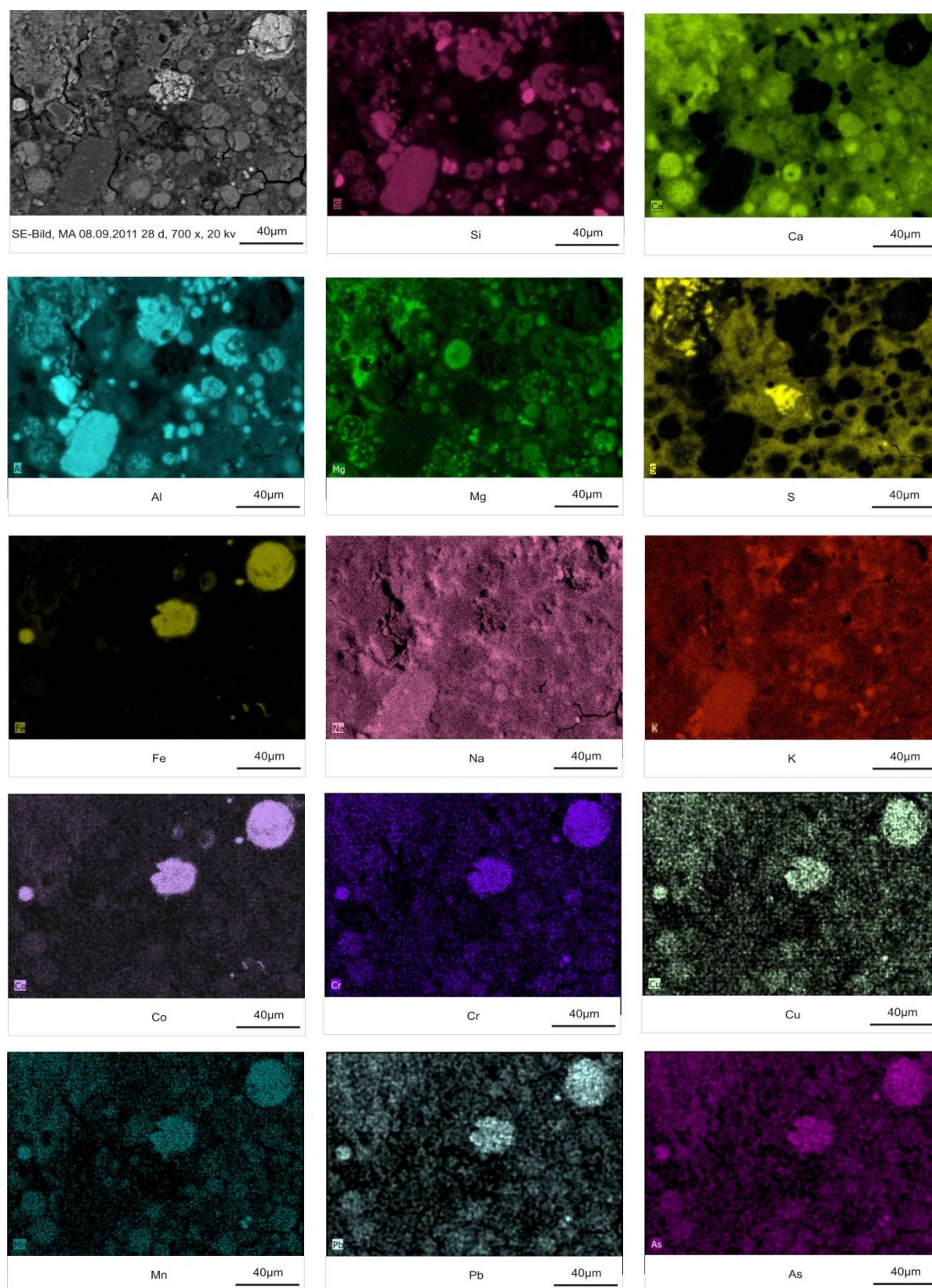
**Abb. 4.3.15:** EDX-Messung an traubenartigen, undifferenzierten Aggregaten. Probe MAWSA 15.11.2011 28 d. Die chemische Zusammensetzung deutet auf Gips hin.



**Abb. 4.3.16:** EDX-Messung an hexagonal tafeligen Kristallen. Probe MA 17.11.2011 90d. Aus dem EDX-Spektrum kann auf Portlandit geschlossen werden.



**Abb. 4.3.17:** EDX-Messung an kurzprismatischen Kristallen auf der Oberfläche einer Schmelzkugel. Probe MAWSA 06.10.2011 28 d. Die chemische Zusammensetzung entspricht der von magnesiumhaltigem Gehlenit.



**Abb. 4.3.18:** Messung der Verteilung der Hauptelemente Si, Ca, Al, Mg, S, Fe, der Nebenelemente Na und K sowie der Schwermetalle Co, Cr, Cu, Mn, Pb und As. Probe MA 08.09.2011 28 d. Die Deponiestabilisate bestehen im Wesentlichen aus Quarz, Fe-Oxiden, Ca-Sulfaten, Al-, Ca-Mg- und Ca-Al-Silikaten. Die Schwermetalle, die über die Filteraschen eingetragen werden, sind in den Fe-Oxiden gebunden.

### 4.3.3 Qualitative Phasenanalyse

Der qualitative Phasenbestand der Deponiestabilisate wurde mittels Röntgendiffraktometrie an aufbereiteten Proben im Anfallzustand, an Fraktionen aus der Laugung mit unterschiedlichen Säuren sowie mit ergänzend durchgeführten mikroskopischen Untersuchungen bestimmt. Insgesamt konnten 10 Minerale des Altbestandes und 5 Neubildungen nachgewiesen werden. Die Minerale des Altbestandes bestehen aus den inerten Phasen Quarz, Calcit, Magnetit, Hämatit, Gehlenit, Anorthit, Mullit, Merwinit und auch aus den als reaktiv eingestuften Verbindungen  $C_2S$  und Periklas. Zu den Neubildungen gehören Ettringit, Portlandit, Gips, CSH-Phasen und zusätzlich gebildeter Calcit. Die Phasen des Altbestandes und Ettringit kommen in allen Proben, unabhängig von der Lagerungsdauer, vor. Gips tritt nur in den Deponiestabilisaten der Versuchstage 17.11.2011 und 22.11.2011 (28 - 365 d) sowie in den Proben MA/WSA 23.09.2011 (90 - 65 d) auf. Portlandit kommt ausschließlich in den Proben der Versuchstage 17.11.2011 und 22.11.2011 (28 - 365 d) vor. Die röntgenamorphen CSH-Phasen wurden nur in Einzelproben, mittels EDX-Analyse am Rasterelektronenmikroskop, bestimmt. Es muss jedoch davon ausgegangen werden, dass Calcium-Silikat-Hydrate in allen Deponiestabilisatproben auftreten.

### 4.3.4 Quantitative Phasenanalyse und Verifizierung

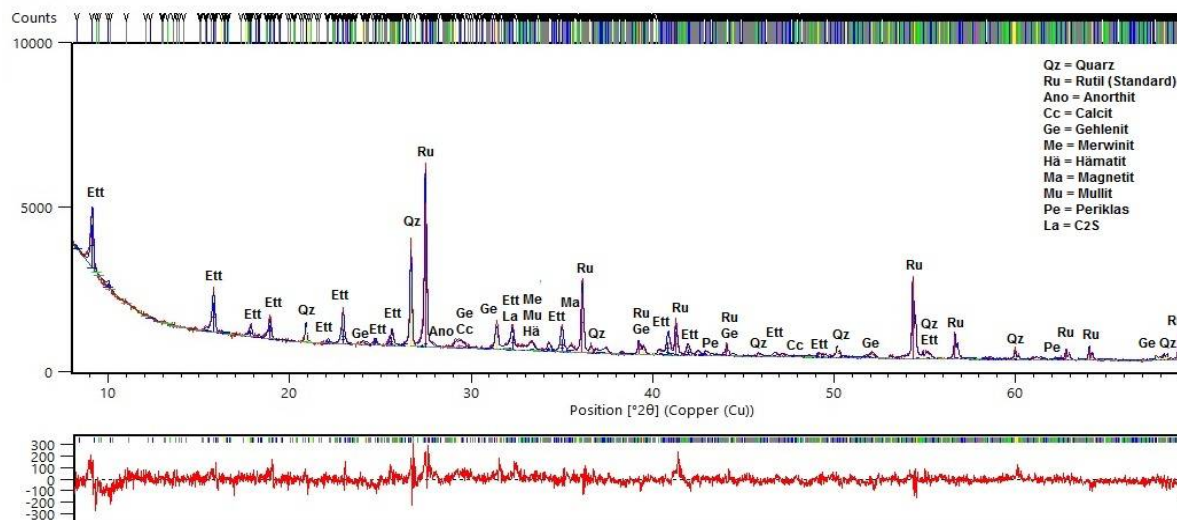
#### 4.3.4.1 Voruntersuchungen

Die qualitativen Phasenanalysen zeigen, dass die Deponiestabilisate komplexe Phasengemische mit 11 bis 13 kristallinen Komponenten und amorphen Bestandteilen darstellen. In Vorversuchen sollte zunächst die Anwendbarkeit der Quantifizierungsstrategie, die für die Aschenproben verwendet wurde, auf die Stabilisate untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde eine ausgewählte Deponiestabilisatprobe mittels Rietveld-Methode quantifiziert und anhand der Gütekriterien überprüft, ob die gewählten Strukturdaten zur Beschreibung des gemessenen Beugungsspektrums genügen oder möglicherweise nicht identifizierte Phasen vorhanden sind. Die Ergebnisse sollten wiederum im Hinblick auf die zu erwartenden Phasengehalte bewertet und mit alternativen Quantifizierungsmethoden verifiziert werden.

#### 4.3.4.1.1 Testquantifizierung mittels Rietveld-Methode

Für die Testquantifizierung wurde die Probe MA/WSA 15.09.2011 28 d ausgewählt, die aus Quarz, Calcit, Magnetit, Hämatit, Gehlenit, Anorthit, Mullit, Merwinit,  $C_2S$ , Periklas, Ettringit und amorphen Bestandteilen aufgebaut ist. Die mineralogische Zusammensetzung der Probe entspricht der des überwiegenden Teils der Deponiestabilisate nach 28 - 365 d Lagerungszeit. Zur Bestimmung des amorphen Anteils wurde 15 Gew. % Rutil als interner Standard verwendet. Die Probe wurde jeweils dreimal präpariert und gemessen. In die Rietveld-Verfeinerung wurden alle oben genannten Phasen einbezogen. Die makroskopisch und mikroskopisch beobachtete Restkohle wurde, aufgrund ihres

geringen Gehaltes von < 1 Gew. %, vernachlässigt. In Abbildung 4.3.19 und Tabelle 4.3.1 sind die Ergebnisse der Testquantifizierungen dargestellt.



**Abb. 4.3.19:** Rietveld-Verfeinerung der Probe MAWSA 15.09.2011 28 d, Messung 3. Das gemessene Beugungsspektrum ist rot dargestellt. Die rote Kurve im unteren Teil zeigt den Differenzplot. Rexp = 3,22, Rwp = 4,17, GOF = 1,30

**Tab. 4.3.1:** Quantitativer Phasenbestand, Mittelwerte, Standardabweichungen ( $\sigma$ ) [in Gew.%] und Kennzahlen zur Beurteilung der Güte der Rietveld-Verfeinerungen aus den Testquantifizierungen der Probe MAWSA 15.09.2011 28 d.

Messung	1	2	3	Mittelwert	$\sigma$
Quarz	8,82	8,71	8,82	8,78	0,1
amorpher Anteil	50,6	52,24	50,71	51,18	0,8
Calcit	1,88	1,29	1,52	1,56	0,2
Magnetit	0,58	0,58	0,47	0,54	0,1
Hämatit	0,82	0,58	0,71	0,70	0,1
C <sub>2</sub> S	0,58	1,29	1,29	1,05	0,3
Periklas	0,58	0,47	0,47	0,51	0,1
Gehlenit	5,18	5,29	5,18	5,22	0,1
Anorthit	0,47	0,58	0,94	0,66	0,2
Mullit	0,71	0,1	0,94	0,58	0,4
Merwinit	3,41	2,47	2,47	2,78	0,4
Ettringit	26,35	26,35	26,47	26,39	0,1
Rexp	3,23	3,21	3,22		
Rwp	4,38	4,12	4,17		
GOF	1,35	1,28	1,30		

Der Differenzplot sowie die Kriterien zur Beurteilung der Anpassungsgüte zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen dem berechneten Verfeinerungsmodell und dem gemessenen



Beugungsspektrum. Die Quantifizierungsstrategie, die zur Bestimmung des quantitativen Phasenbestandes der Aschenproben verwendet wurde, ist damit auf die Deponiestabilisate übertragbar. Aus den Ergebnissen der Testquantifizierung geht hervor, dass die Stabilisatprobe hauptsächlich aus amorphen Anteilen, Ettringit, Quarz, Gehlenit und Merwinit besteht. Die durchschnittliche Summe dieser Komponenten beträgt rund 94 Gew. %. Calcit und C<sub>2</sub>S bilden Nebenphasen. Zu den akzessorischen Bestandteilen gehören Magnetit, Hämatit, Anorthit, Mullit und Periklas. Zusammen nehmen die Phasen etwa 3 Gew. % der Probe ein. Die Standardabweichungen deuten auf eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hin. Sie liegen zwischen 0,1 und 0,8 Gew. %.

#### 4.3.4.1.2 Verifizierung der Testquantifizierung

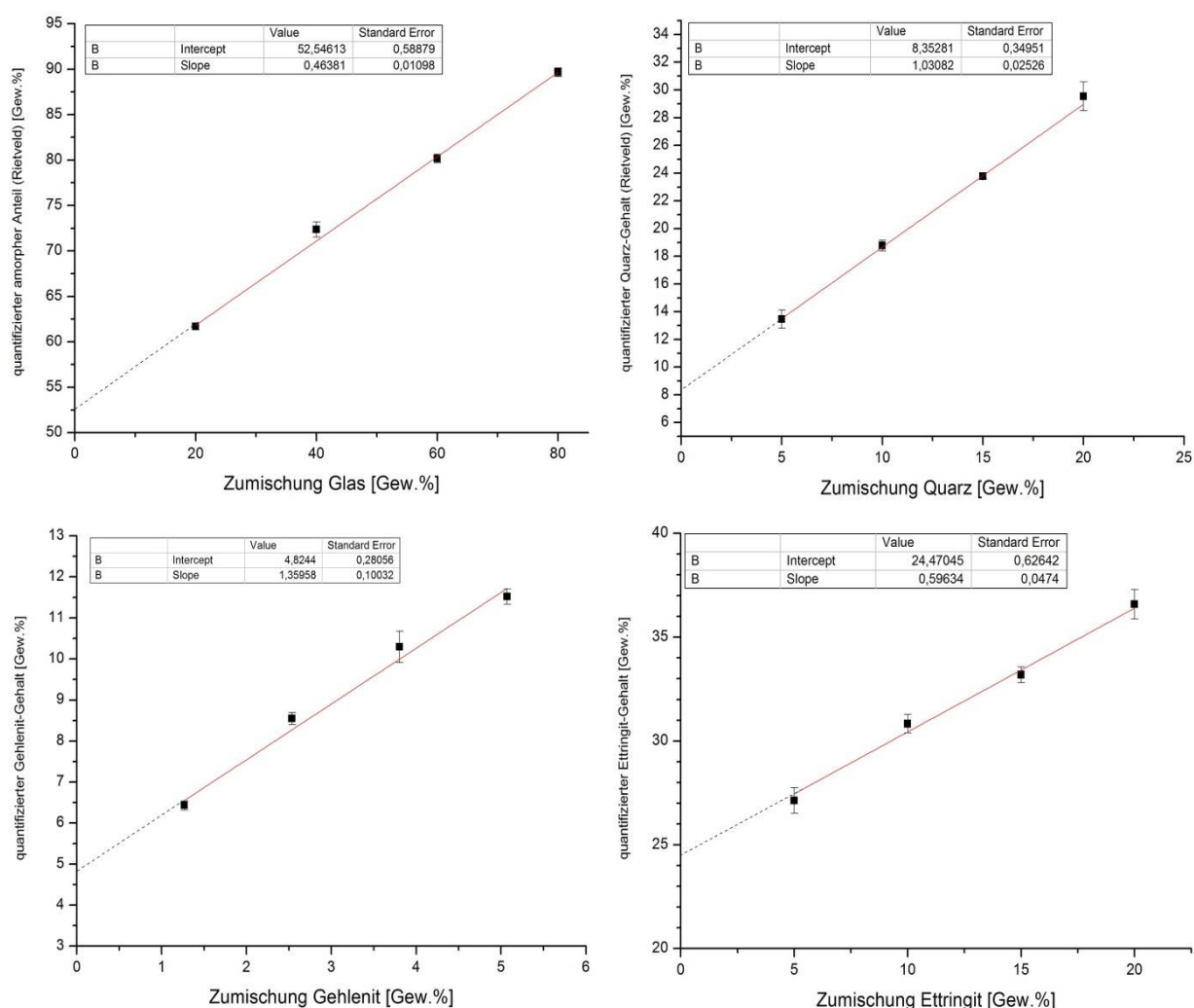
Zur Verifizierung der Ergebnisse aus den Rietveld-Analysen wurden Quarz, Gehlenit, Ettringit und die amorphen Anteile mit den gleichen Verfahren quantifiziert, die zur Überprüfung des quantitativen Phasenbestandes der Aschenproben angewendet wurden: Quantifizierung der Zumischreihe mittels Rietveld-Methode, Interner-Standard-Methode und Additionsmethode. Merwinit wurde nicht verifiziert, da die Phase, wie bei den Untersuchungen an den Aschenproben bereits festgestellt wurde, mangels geeigneter Referenzreflexe nicht mit den Einzelpeak-Methoden quantifiziert werden kann. Den Proben wurden jeweils bekannte, zunehmende Gehalte des Analyten und eine konstante Menge eines internen Standards (15 Gew. % Rutil) zugemischt. Die Zumischreihen wurden dreimal präpariert und gemessen. Zur Verifizierung des Ettringit-Gehaltes aus den Rietveld-Analysen wurde ein reiner Sulfatettringit verwendet. Seine Zusammensetzung entspricht nicht exakt der Zusammensetzung der in den Deponiestabilisaten vorkommenden Ettringite. Sie enthalten, wie EDX-Analysen belegen geringe, wechselnde Gehalte Silizium und Chlorid. In Tabelle 4.3.2 sind die Ergebnisse der Quantifizierungen der alternativen Methoden den Ergebnissen aus den Rietveld-Analysen gegenübergestellt. Die erstellten Regressionsgeraden zeigen die Abbildungen 4.3.20 - 4.3.22.

**Tab. 4.3.2:** Vergleich der Ergebnisse der Quantifizierung der Zumischreihe, der Internen-Standard-Methode und der Additionsmethode mit den Ergebnissen der Rietveld-Analysen [in Gew.%].

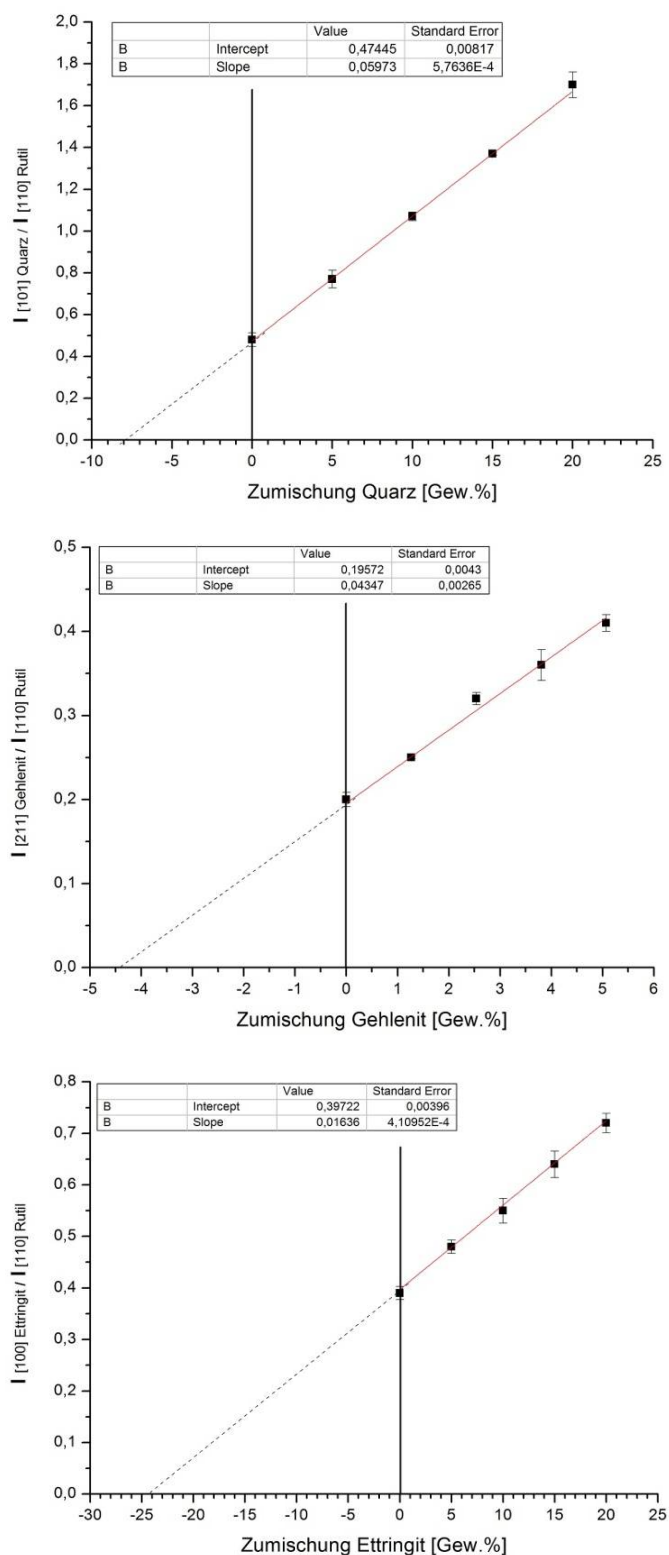
Phase	Quantifizierung der Zumischreihe (Rietveld)	Interner-Standard- Methode	Additions- methode	Rietveld- Methode
amorpher Anteil	52,6	-	-	51,2
Quarz	8,4	9,6	9,4	8,8
Gehlenit	4,8	5,4	5,2	5,2
Ettringit	24,5	28,7	28,4	26,4

Die Ergebnisse in Tabelle 4.3.2 zeigen, dass die Differenzen zwischen den mit den alternativen Quantifizierungsmethoden und den Rietveld-Analysen bestimmten Phasengehalten bei der Deponiestabilisatprobe größer sind, als bei der entsprechenden Aschenprobe. Die Gehalte, die für

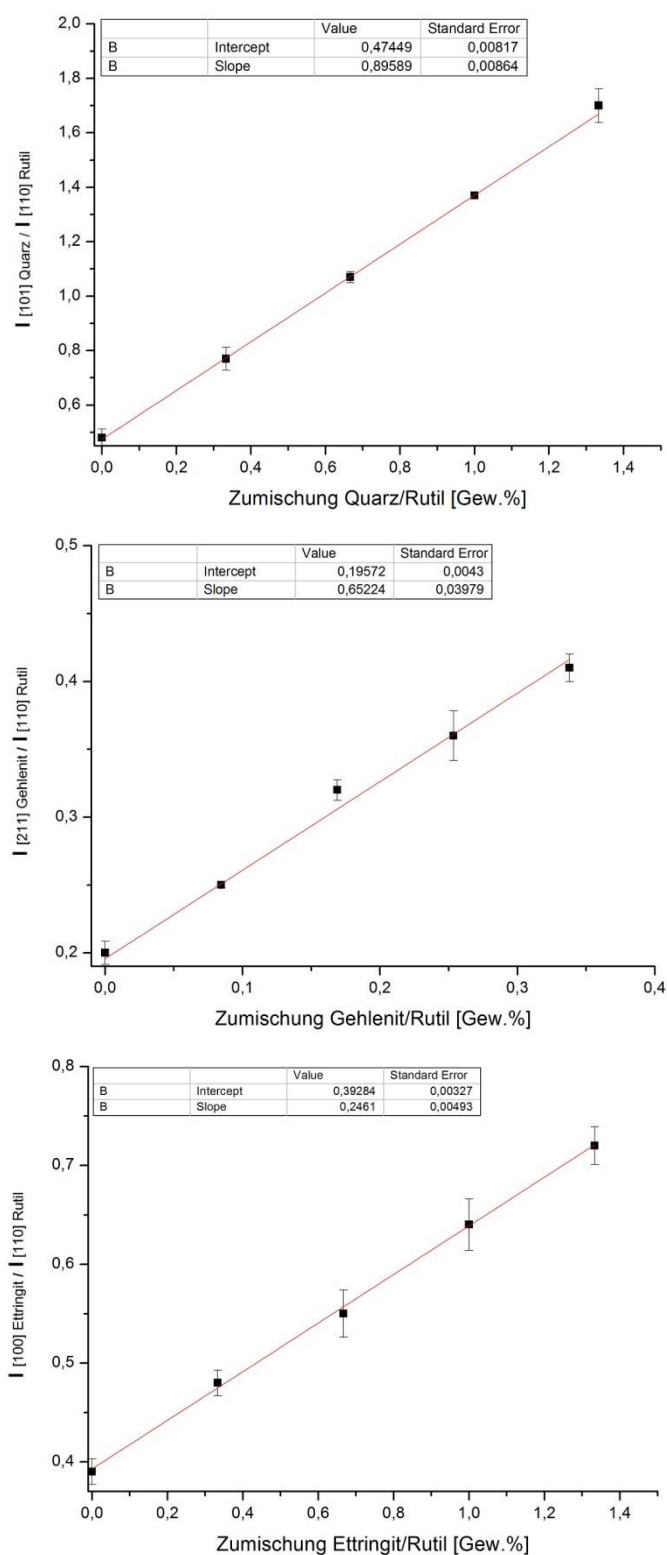
Gehlenit ermittelt wurden, liegen nah an den Gehalten der Rietveld-Analysen. Größere Abweichungen treten bei Quarz, den amorphen Anteilen und insbesondere bei Ettringit auf. Als Hauptursache für die divergenten Ettringit-Gehalte ist die Vorzugsorientierung der Kristallite anzusehen. Die Abweichungen zwischen den einzelnen Quantifizierungsmethoden betragen für Gehlenit bis zu 0,4 Gew. %, für die amorphen Anteile 1,3 Gew.%, für Quarz bis 0,8% und für Ettringit bis zu 2,3 Gew.%. Damit zeigt sich auch bei der Verifizierung der Hauptphasen der Deponiestabilisatorprobe, dass die Angabe von Dezimalstellen bei der Bestimmung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung nicht sinnvoll ist.



**Abb. 4.3.20:** Darstellung des quantifizierten Gehaltes als Funktion der Zumischung des Analyten bei der Quantifizierung der Zumischreihe mittels Rietveld-Methode. Amorpher Anteil (oben links), Quarz (oben rechts), Gehlenit (unten links), Ettringit (unten rechts). Die Messpunkte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Ordinate (Intercept) entspricht dem Gehalt des Analyten in der Probe ohne Zumischung ( $x = 0$ ).



**Abb. 4.3.21:** Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{jk}/I_{kn}$  als Funktion der Zumischung des Analyten bei der Additionsmethode. Quarz (oben), Gehlenit (Mitte), Etringit (unten). Die Messpunkte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen. Alle Proben enthalten einen internen Standard. Der Schnittpunkt der Regressionsgeraden mit der Abszisse entspricht somit dem Gehalt des Analyten in der Mischung aus Probe und Standard. Die Ergebnisse wurden um die zugegebene Menge des Standards nach Gleichung 3.10 korrigiert.



**Abb. 4.3.22:** Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{jk}/I_{ks}$  als Funktion des Verhältnisses der Zumischung des Analyten/Standard zur Bestimmung der Konstante  $k$  (Slope) bei der Internen-Standard-Methode. Quarz (oben), Gehlenit (Mitte), Ettringit (unten). Die Messpunkte sind Mittelwerte aus drei Einzelmessungen. Die Konzentration des Analyten in der Probe wird aus dem Intensitätsverhältnis  $I_{jk}/I_{ks}$  der Konstante  $k$  sowie dem bekannten Gehalt des Standards nach Gleichung 3.9 und 3.10 berechnet.

#### 4.3.4.2 Bestimmung der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung

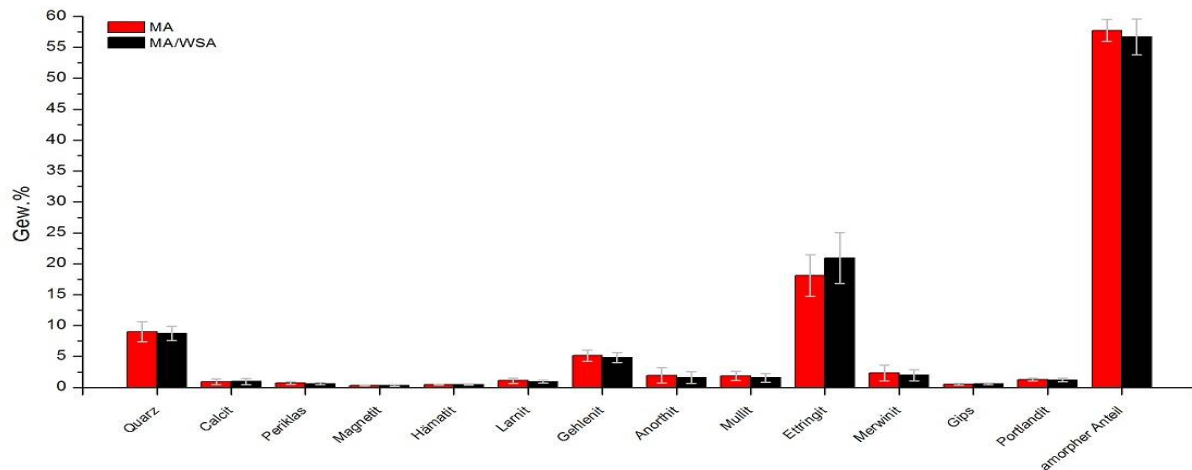
Die Ergebnisse aus den quantitativen röntgenographischen Phasenanalysen der Deponiestabilisate sind im Anhang A 19 - A 26 dargestellt. Tabelle 4.3.3 zeigt die Variationsbreite der Phasengehalte in den Deponiestabilisaten nach 28 - 365 d Hydratationszeit. Aus den Daten geht hervor, dass alle Deponiestabilisatproben, unabhängig von der WSA-Zumischung, vorwiegend aus amorphen Anteilen, Ettringit, Quarz und Gehlenit bestehen. Als Nebenphasen treten variable Anteile Merwinit, Mullit und Anorthit auf. Untergeordnet wurden Calcit, C<sub>2</sub>S und vereinzelt Portlandit gemessen. Zu den akzessorischen Bestandteilen der Deponiestabilisate gehören der in Einzelproben nachgewiesene Gips sowie Periklas, Magnetit und Hämatit. Nahezu alle Proben enthalten die als reaktiv eingestuften Verbindungen Periklas und C<sub>2</sub>S. Periklas liegt vermutlich als Einschluss in den glasigen Aschenbestandteilen vor. Das Auftreten von C<sub>2</sub>S in den Stabilisaten lässt den Schluss zu, dass verschiedene Modifikationen (STARK & WICHT 2000) dieser Phase mit unterschiedlichem Hydratationsverhalten vorliegen.

**Tab. 4.3.3:** Variationsbreite des quantitativen mineralogischen Phasenbestandes von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) und BFA mit WSA (MA/WSA) nach 28 d - 365 d Hydratationszeit [in Gew.%] (n<sub>28 d</sub> = 9, n<sub>90 d-365 d</sub> = 10) \* Nachweis nur in Einzelproben

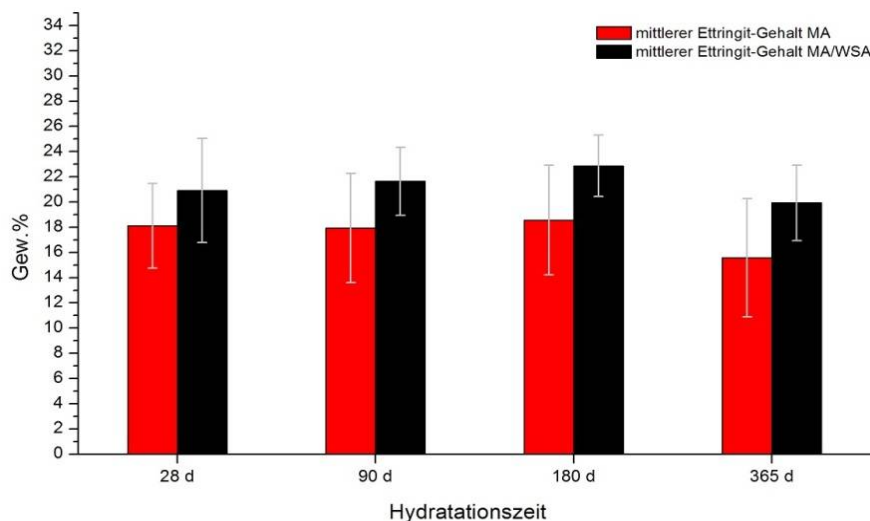
	28 d		90 d		180 d		365 d	
	MA	MA/WSA	MA	MA/WSA	MA	MA/WSA	MA	MA/WSA
Quarz	6 - 12	7 - 11	6 - 12	7 - 11	6 - 14	6 - 10	7 - 14	7 - 12
amorphe Anteile	55 - 61	52 - 62	55 - 63	53 - 59	53 - 61	54 - 59	53 - 62	54 - 59
Calcit	0 - 2	0 - 2	0 - 2	1 - 3	0 - 2	0 - 3	0 - 3	1 - 2
Magnetit	-	0 - 1	-	-	-	-	0 - 1	-
Hämatit	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	-	0 - 1	0 - 1	0 - 1
C <sub>2</sub> S	1 - 2	0 - 1	1 - 2	1	1 - 2	1	1 - 2	1 - 2
Periklas	0 - 1	0 - 1	0 - 1	0 - 1	1	0 - 1	1	0 - 1
Gehlenit	4 - 7	4 - 6	4 - 8	4 - 7	3 - 8	4 - 7	4 - 9	4 - 8
Anorthit	0 - 4	0 - 3	0 - 4	0 - 3	1 - 5	0 - 3	0 - 5	1 - 3
Mullit	1 - 3	1 - 3	1 - 4	1 - 2	1 - 4	1 - 2	1 - 4	1 - 2
Merwinit	1 - 4	1 - 3	1 - 5	0 - 3	1 - 5	0 - 3	1 - 5	1 - 3
Ettringit	12 - 26	13 - 26	11 - 26	17 - 26	11 - 27	18 - 26	9 - 24	15 - 26
Gips*	0 - 1	0 - 1	-	0 - 1	0 - 1	-	1	-
Portlandit*	0 - 1	0	1	1	1	1	1	1

Ein Vergleich des mittleren quantitativen Phasenbestandes der Deponiestabilisate aus BFA ohne WSA und BFA mit WSA nach 28 - 365 d Hydratationszeit belegt, dass Stabilisate aus BFA mit WSA durchschnittlich mehr Ettringit aufweisen. Demgegenüber haben Deponiestabilisate aus BFA ohne WSA im Mittel höhere Gehalte an Quarz, Gehlenit, Anorthit, Mullit, Merwinit und amorphen Anteilen. Der mittlere Ettringit-Gehalt nimmt in Proben aus BFA mit WSA und Proben aus BFA ohne WSA kontinuierlich bis zu einer Lagerungsdauer von 180 d zu. Nach einer Hydratationszeit von 365 d

stagniert die Ettringitbildung in allen Proben weitestgehend. Die amorphen Anteile nehmen jedoch geringfügig zu. Das führt zu einer leichten Abnahme des durchschnittlichen Ettringit-Gehaltes im Verhältnis zu den Gehalten der amorphen Anteile. Exemplarisch ist in Abbildung 4.3.23 die mittlere quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate nach einer Hydratationsdauer von 28 d dargestellt. Die Entwicklung des mittleren Ettringit-Gehaltes in Proben aus BFA mit WSA und BFA ohne WSA nach 28 - 365 d zeigt Abbildung 4.3.24.



**Abb. 4.3.23:** Mittlere quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) und BFA mit WSA (MA/WSA) nach 28 d Hydratationszeit (n = 9). Portlandit und Gips treten nur in Einzelproben auf.



**Abb. 4.2.24:** Entwicklung des mittleren Ettringit-Gehaltes in Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) und BFA mit WSA (MA/WSA) mit zunehmender Hydratationszeit (n<sub>28 d</sub> = 9, n<sub>90-365 d</sub> = 10).

#### 4.3.5 Druckfestigkeiten

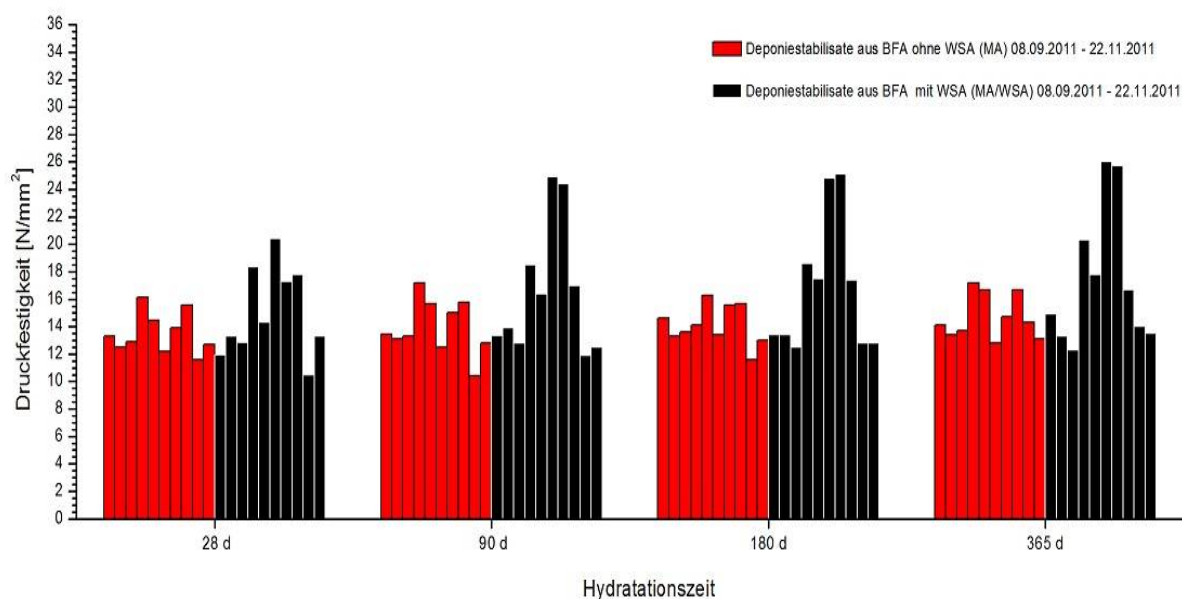
Die Druckfestigkeiten der Deponiestabilisatproben sind im Anhang A 27 und A 28 zusammengefasst. Es ist der Trend erkennbar, dass die Festigkeiten nahezu aller Deponiestabilisate mit zunehmender Hydratationszeit steigen. Ausnahmen bilden nur die Proben MA/WSA 15.09.2011, MA/WSA

23.09.2011 und MA/WSA 15.11.2011, bei denen die Festigkeiten nach 365 d leicht abnehmen oder auf einem mittleren Niveau stagnieren. Die gemessenen Werte liegen für die betrachteten Proben in einem Bereich von 10,4 - 26 N/mm<sup>2</sup>. Tabelle 4.3.4 zeigt die Schwankungsbreite der Druckfestigkeiten der Deponiestabilisate aus BFA ohne WSA und BFA mit WSA nach 28 - 365 d Hydratationszeit.

**Tab. 4.3.4:** Schwankungsbreite der Druckfestigkeiten ( $f_{c,cyl}$ ) von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) und BFA mit WSA (MA/WSA) nach 28 - 365 d Lagerungsdauer [in N/mm<sup>2</sup>] (n = 10)

	28 d	90 d	180 d	365 d
MA	11,6 - 16,1	10,4 - 17,2	11,6 - 16,3	12,8 - 17,2
MA/WSA	10,5 - 20,4	11,9 - 24,9	12,5 - 25,1	12,3 - 26

In Abbildung 4.3.25 ist die Entwicklung der Druckfestigkeiten aller Deponiestabilisatproben mit zunehmender Hydratationszeit dargestellt. Daraus wird ersichtlich, dass Stabilisate aus BFA mit WSA nach 28 d, 90 d, 180 d und 365 d im Mittel höhere Festigkeiten erreichen als Deponiestabilisate aus BFA ohne WSA. Die höchsten Druckfestigkeiten wurden an den Proben MA/WSA 08.11.2011 365 d (26 N/mm<sup>2</sup>) und MA/WSA 10.11.2011 365 d (25,7 N/mm<sup>2</sup>) gemessen.

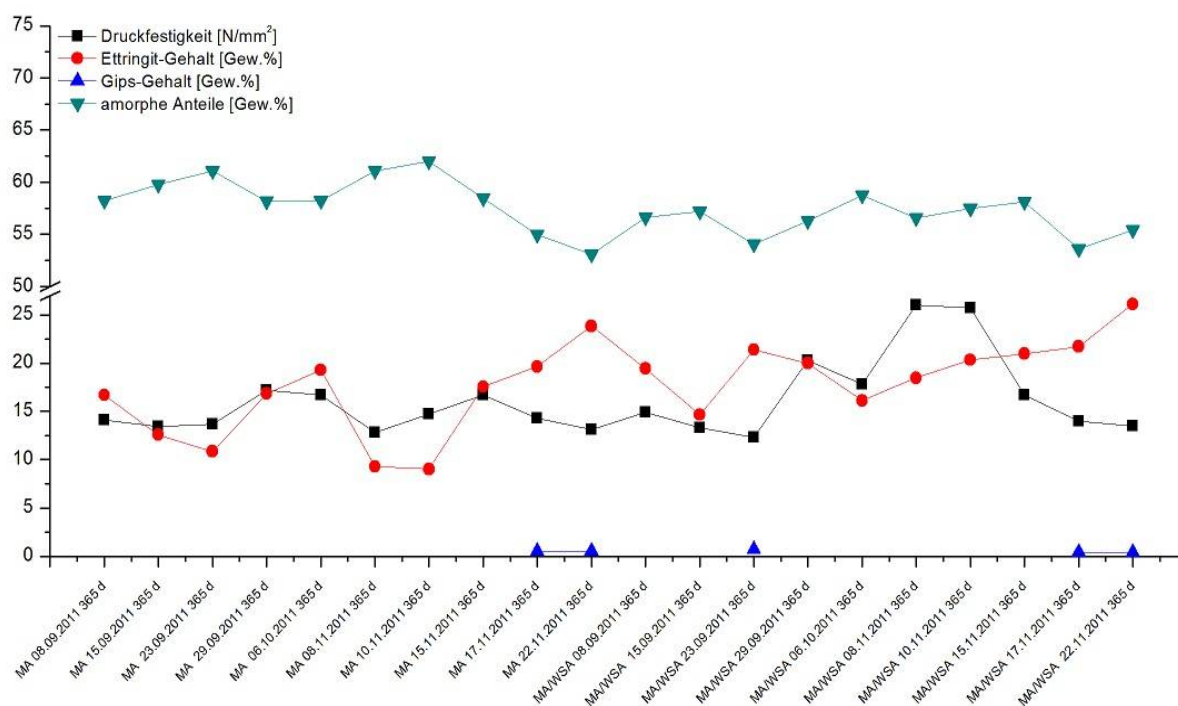


**Abb. 4.2.25:** Entwicklung der Druckfestigkeiten ( $f_{c,cyl}$ ) von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) und BFA mit WSA (MAWSA) mit zunehmender Hydratationszeit (n = 10).

#### 4.4 Optimierung der 28-Tage-Druckfestigkeit mit statistischer Versuchsplanung

Aus den Voruntersuchungen wird deutlich, dass die Druckfestigkeiten der Deponiestabilisate aus BFA mit WSA und BFA ohne WSA von der Menge der Mineralneubildungen und damit hauptsächlich von der Konstitution der betrachteten Aschentypen abhängt. Alle Stabilisatproben wurden mit REA-Wasser hergestellt und bis zu 365 d gelagert. Ein Einfluss des Anmachwassergehaltes (Anhang A 33)

und des Feststoffgehaltes der verwendeten REA-Wässer kann, aufgrund der schwankenden chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Ausgangsaschen, nicht festgestellt werden. Sowohl BFA ohne WSA als auch BFA mit WSA enthalten hydraulische, latent hydraulische und puzzolanische Bestandteile, die nach der Zugabe von Anmachwasser zu einer Selbsterhärtung führen. Im Gegensatz zu BFA ohne WSA sind BFA mit WSA jedoch feinkörniger, enthalten durchschnittlich niedrigere Anteile der inerten Phasen Quarz, Gehlenit, Merwinit, Anorthit und Mullit sowie höhere Konzentrationen der hydraulisch wirksamen, reaktiven Verbindungen Freikalk, C<sub>3</sub>A und Anhydrit. BFA mit WSA sind demnach reaktiver als BFA ohne WSA. Insbesondere die höheren Gehalte der Anregersubstanzen Freikalk und Anhydrit haben einen signifikanten Effekt auf die Entwicklung der Druckfestigkeit in den aus BFA mit WSA hergestellten Deponiestabilisaten. Sie halten den stark basischen pH-Wert der Porenlösung nach der Zugabe von Anmachwasser durch ihre größere Pufferkapazität länger aufrecht, wodurch die Aschengläser effektiver gelöst und mehr Ionen zur Bildung von Hydratphasen freigesetzt werden. Daraus resultiert eine beschleunigte, vermehrte Bildung von Ettringit und wahrscheinlich auch CSH-Phasen, die die Aschenpartikeln besser binden und miteinander verzahnen. In Stabilisatproben mit Sulfatüberschuss kristallisiert Gips, der die Festigkeiten auch bei vergleichsweise hohen Ettringit-Gehalten negativ beeinflusst (Abb. 4.4.1). Im Hinblick auf die Optimierung der 28-Tage-Druckfestigkeit der Deponiestabilisate kann aus den Voruntersuchungen abgeleitet werden, dass die verfügbaren Gehalte an Calcium und Sulfat bei der Hydratation der Aschen die entscheidenden Einflussgrößen zur Steuerung der Festigkeiten darstellen.



**Abb. 4.4.1:** Korrelation der Druckfestigkeit mit den quantitativen Gehalten von Ettringit, Gips und den amorphen Anteilen aller Deponiestabilisatproben der Voruntersuchungen nach 365 d Hydratationszeit.



#### 4.4.1 Ausgangsstoffe

Zur Optimierung der 28-Tage-Druckfestigkeit der Deponiestabilisate wurde eine BFA mit WSA (MA/WSA 03.07.2014) ausgewählt. Das verwendete REA-Wasser (RW 03.07.2014) stammt vom Tag der Probenahme der Aschen.

##### 4.4.1.1 Braunkohlenfilterasche mit WSA 03.07.2014

###### Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der Ausgangsasche zeigt Tab. 4.4.1. Das Korngrößenspektrum erstreckt sich über den Schluff- und Sandbereich. Der  $D_{10}$ -Wert beträgt 2,1  $\mu\text{m}$ , der  $D_{50}$ -Wert 17,2  $\mu\text{m}$  und der  $D_{90}$ -Wert 53,7  $\mu\text{m}$ . Die Asche ist sehr feinkörnig. Ihre mittlere Korngröße entspricht der mittleren Korngröße, die gewöhnlich an BFA aus der Mittel-/Nachreinigung gemessen werden.

**Tab. 4.4.1:** Korngrößenverteilung der Ausgangsasche MA/WSA 03.07.2014 [in  $\mu\text{m}$ ].

$d_{\min}$	> 1	> 5	>10	> 23	> 30	> 45	> 56	> 70	> 90	$D_{10}$	$D_{50}$	$D_{90}$
100	93	79,4	65,1	40,7	31,8	16,4	8,5	2,8	0,3	2,1	17,2	53,7

###### Spezifische Oberfläche nach BLAINE

Die spezifische Oberfläche der Ausgangsasche beträgt 3401  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Im Rahmen der Optimierung wurde die Asche zur Erhöhung der Reaktivität teilweise bei 700 U/min 3 min. aufgemahlen. Die spezifische Oberfläche der gemahlene Asche beträgt 5744  $\text{cm}^2/\text{g}$ .

###### Wasseranspruch

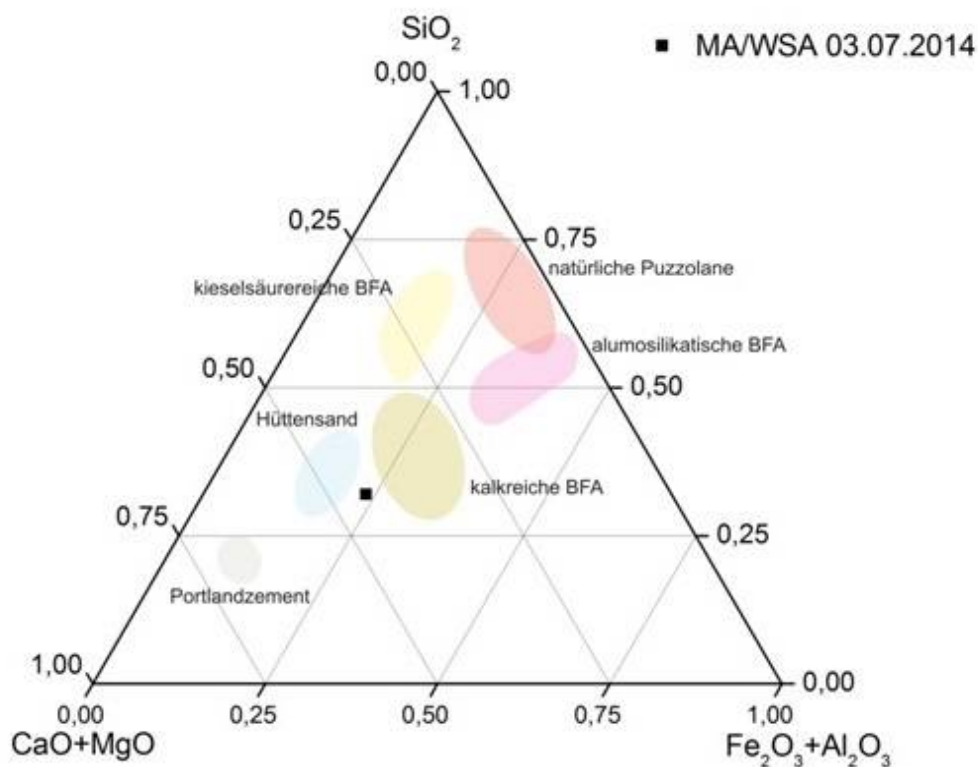
In der Versuchsreihe 1 wurde u. a. der Anmachwassergehalt (W/A-Wert) variiert. Zur Bestimmung der oberen und unteren Grenze wurde der Wasseranspruch der Ausgangsasche zur Erzielung der Normsteife (DIN 196-3) bestimmt. Die Asche erreicht die Normsteife bei einem W/A-Wert von 0,32.

###### Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Asche vom 03.07.2014 ist in Tabelle 4.4.2 dargestellt. Sie besteht zu mehr als 95 Gew. % aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  sowie  $\text{SO}_3$  und kann als kalk- und sulfatreich klassifiziert werden. Der Glühverlust beträgt weniger als 0,1 Gew. %. Auffällig sind die vergleichsweise hohen  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalte. Sie deuten auf die Mitverbrennung von Tiermehl hin. Im ternären Diagramm  $\text{SiO}_2$ -( $\text{CaO} + \text{MgO}$ )-( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nach DIETZ (1996) liegt die chemische Zusammensetzung der Asche im Bereich zwischen kalkreichen BFA und Hüttensand (Abb. 4.4.2).

**Tab. 4.4.2:** Chemische Zusammensetzung und Glühverlust (GV) der Ausgangsasche MA/WSA 03.07.2014 [in Gew.%, GV in %].

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	GV
26,6	16,2	3,5	33,8	3,12	12,3	0,49	0,16	1,39	0,19	1,36	< 0,1



**Abb. 4.4.2:** Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsasche MA/WSA 03.07.2014 im ternären Diagramm  $\text{SiO}_2$  -  $(\text{CaO} + \text{MgO})$  -  $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  nach DIETZ (1996).

#### Quantitative mineralogische Zusammensetzung

Tabelle 4.4.3 zeigt quantitative mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsasche. Die Hauptbestandteile werden von amorphen Anteilen, Quarz, Anhydrit, Gehlenit und Freikalk gebildet. Ihre Summe beträgt rund 83 Gew. %. Als Nebenphasen kommen Anorthit, Mullit, Portlandit,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ , Yeelimt und Periklas vor. Zu den akzessorischen Bestandteilen gehören Restkohle, Magnetit und Hämatit. Der quantitative Phasenbestand der Ausgangsasche entspricht der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung der BFA/WSA, die im Rahmen der Voruntersuchungen betrachtet wurden.

**Tab. 4.4.3:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung der Ausgangsasche MA/WSA 03.07.2014 [in Gew.%].

Quarz	Freikalk	Anhydrit	$\text{C}_2\text{S}$	Periklas	Portlandit	Gehlenit	Anorthit	Mullit	$\text{C}_3\text{A}$	Yeelimt	amorphe Anteile
9	5	8	2	1	2	5	3	3	2	2	56

Die berechnete chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils der Ausgangsasche ist in Tabelle 4.4.4 abgebildet. Die Gehalte für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und CaO liegen im Bereich der Werte, die an den BFA/WSA der Voruntersuchungen ermittelt wurden. Ein niedrigerer Wert wurde für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ein höherer für MgO bestimmt. Der Sulfat-Gehalt ist für den amorphen Anteil deutlich zu hoch.

**Tab. 4.4.4.** Berechnete chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils der Ausgangsasche MA/WSA 03.07.2014 [in Gew. %].

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
18	34	6,1	2,5	14	25

#### 4.4.1.2 REA-Wasser 03.07.2014

##### Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung des REA-Wassers, das für die Optimierung der Druckfestigkeit benutzt wurde ist in Anhang A 16 und A 17 zusammengefasst. Es besteht aus einer Klarphase und suspendierten Feststoffen (Gips). Neben verschiedenen Schwermetallen wurden in der Klarphase 6106 mg/l Chlorid, 6946 mg/l Sulfat und 766 mg/l Calcium gemessen.

##### Feststoffgehalt, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit

Das im Rahmen der Versuchsplanung und -durchführung verwendete REA-Wasser hat einen Feststoffgehalt von 130 g/l, einen pH-Wert von 8 und eine elektrische Leitfähigkeit von 26.700 µS/cm. Die Dichte des REA-Wassers wurde nicht bestimmt.

#### 4.4.2 Versuchsplanung und -durchführung mit STAVEX®

##### 4.4.2.1 Versuchsreihe 1 (Optimierungsstufe, 4 Faktoren)

##### Faktoren, Wertebereiche, Zielgröße

Aus den Voruntersuchungen wurde abgeleitet, dass die Druckfestigkeit der Deponiestabilisate maßgeblich von der verfügbaren Menge Calcium und Sulfat bei der Hydratation der Aschen abhängt. In der ersten Versuchsreihe wurde daher der Freikalk- und der Anhydrit-Gehalt der Ausgangsaschen durch Zumischung variiert. Weiterhin wurde der Anmachwassergehalt (W/A-Wert) und die spezifische Oberfläche der Ausgangsaschen in die Versuchsplanung und -durchführung einbezogen. Ein optimaler Anmachwassergehalt ist für die vollständige Umsetzung der reaktiven Aschenbestandteile entscheidend. Durch eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche kann die Reaktivität der Asche gesteigert werden. Freikalk, Anhydrit sowie der W/A-Wert wurden als quantitative Faktoren mit folgenden Wertebereichen in die Software STAVEX® eingegeben:

CaO:	0 - 10 Gew.%
CaSO <sub>4</sub>	0 - 5 Gew.%
W/A-Wert:	0,35 - 0,45

Die spezifische Oberfläche wurde als qualitativer Faktor mit den nachstehend aufgeführten Faktorstufen in die statistische Versuchsplanung und -durchführung einbezogen:

spezifische Oberfläche:	3401 cm <sup>2</sup> /g, 5744 cm <sup>2</sup> /g
-------------------------	--

Als Zielgröße wurde die Druckfestigkeit ( $f_{c, \text{cube}}$ ) in  $\text{N}/\text{mm}^2$  nach 28 d Hydratationszeit mit der Optimierungsrichtung „maximal“ festgelegt. Da an den Probekörpern an denen die Druckfestigkeit bestimmt wird ohne großen Mehraufwand die Biegezugfestigkeit ermittelt werden kann, wurde dieser Parameter ebenfalls gemessen. Die Biegezugfestigkeit wird im Rahmen der statistischen Versuchsplanung und -durchführung jedoch nicht weiter berücksichtigt.

### Planauswahl

Nach der Eingabe der Faktoren wurde im Programm STAVEX® in der Optimierungsstufe der in Tabelle 4.4.5 dargestellte „Ecken-Zentroid-Plan“ ausgewählt. Ein Ecken-Zentroid-Plan ist ein sogenannter D-optimaler Versuchsplan, bei dem die Faktoren auf die Eckpunkte und auf Kantenmittelpunkte des Wertebereiches verteilt werden. Alle Interaktionen, die nicht als Null angegeben wurden, können unabhängig geschätzt werden. Für die statistische Auswertung sind 18 Versuche erforderlich. Durch einen Bestätigungsversuch können die Ergebnisse der Auswertung überprüft werden.

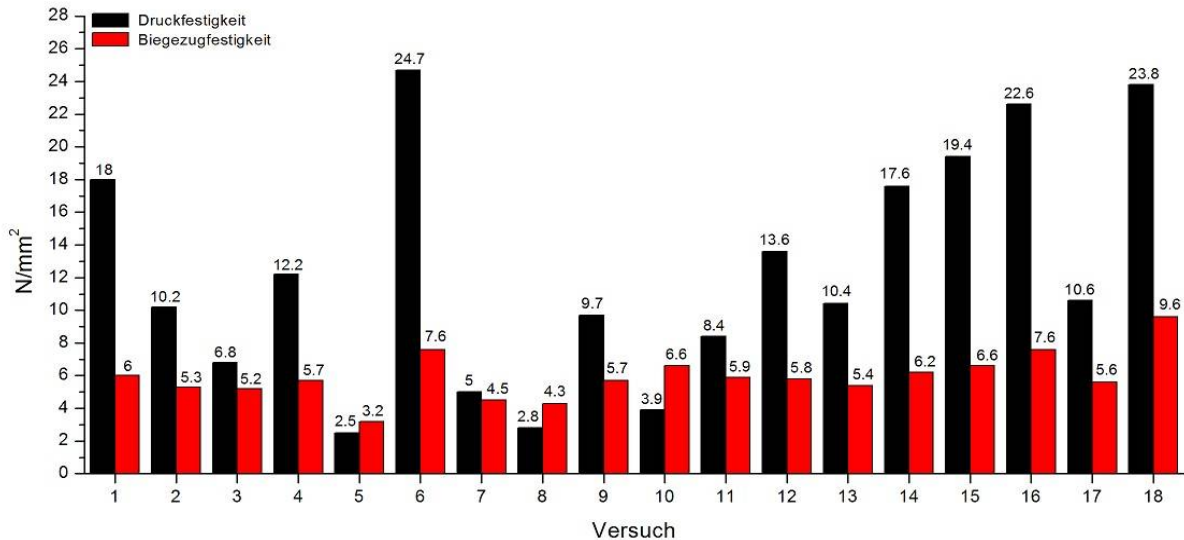
**Tab. 4.4.5:** Ecken-Zentroid-Plan mit den Faktoren CaO, CaSO<sub>4</sub>, spezifische Oberfläche und W/A-Wert.

Versuch	CaO (Gew.%)	CaSO <sub>4</sub> (Gew.%)	spezifische Oberfläche (cm <sup>2</sup> /g)	W/A-Wert
1	0	0	5744	0.35
2	10	5	5744	0.45
3	0	5	3401	0.45
4	0	5	3401	0.35
5	0	5	3401	0.45
6	10	0	3401	0.35
7	10	0	3401	0.45
8	10	5	3401	0.35
9	10	5	3401	0.45
10	5	3	3401	0.4
11	0	3	5744	0.45
12	5	0	5744	0.45
13	0	5	5744	0.4
14	5	5	5744	0.35
15	10	0	5744	0.4
16	10	3	5744	0.35
17	0	0	3401	0.4
18	5	0	3401	0.35

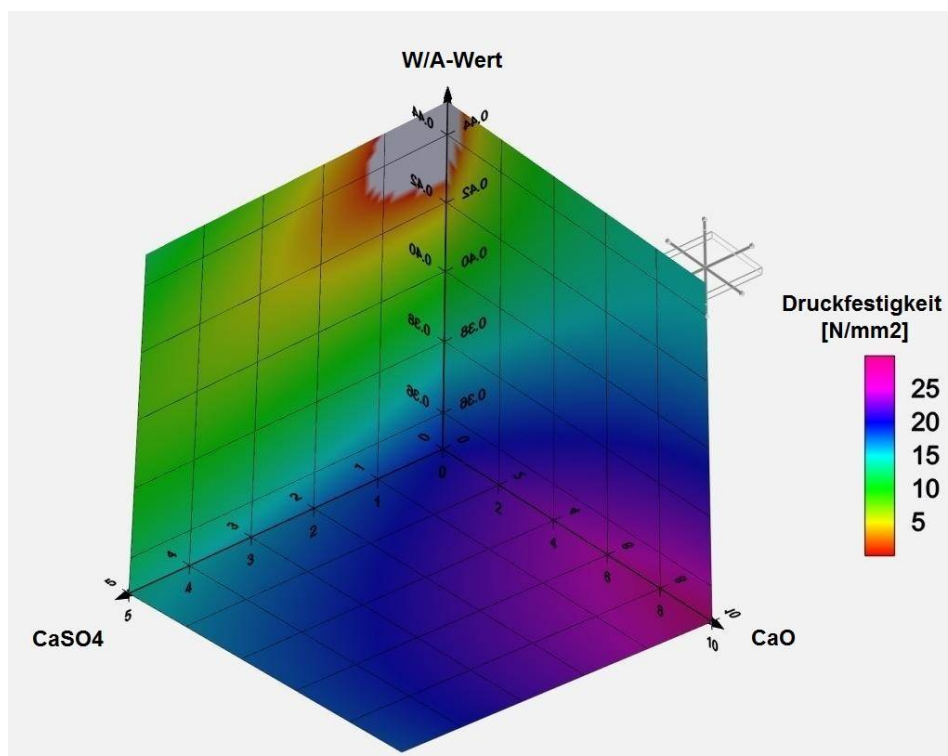
### Auswertung

Die Ergebnisse der Messung der Druck- und Biegezugfestigkeiten an den Deponiestabilisaten, die nach den Vorgaben des Ecken-Zentroid-Plans angefertigt wurden, zeigt Abbildung 4.4.3. Durch Variation der Faktoren CaO, CaSO<sub>4</sub>, W/A-Wert und spezifische Oberfläche bei der Herstellung der Deponiestabilisate konnte nach 28 d Hydratationzeit eine Druckfestigkeit ( $f_{c, \text{cube}}$ ) von 24,7  $\text{N}/\text{mm}^2$

sowie eine Biegezugfestigkeit von  $9,6 \text{ N/mm}^2$  erreicht werden. Die statistische Auswertung der Ergebnisse liefert das in Abbildung 4.4.4 und 4.4.5 dargestellte Modell, in dem die optimale Faktorkombination für den Faktorbereich und das globale Optimum mit 90 % Konfidenzintervall berechnet wurde (Abb. 4.4.7). In Abbildung 4.4.6 ist der Normalplot der Modellabweichungen dargestellt. Der Shapiro-Wilk-Test zeigt keine Anzeichen für Nichtnormalität der Modellabweichungen. Die Anpassung des Modells an die Ergebnisse wird als mittelmäßig eingestuft (Abb. 4.4.8).



**Abb. 4.4.3:** Druck- ( $n = 4$ ) und Biegezugfestigkeiten ( $n = 2$ ) der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 1 nach 28 d Hydratationszeit.



**Abb. 4.4.4:** Höhenlinienplot der Faktoren CaO [Gew.%], CaSO<sub>4</sub> [Gew.%] und W/A-Wert. Die spezifische Oberfläche ist auf die Faktorstufe  $5744 \text{ cm}^2/\text{g}$  eingestellt.

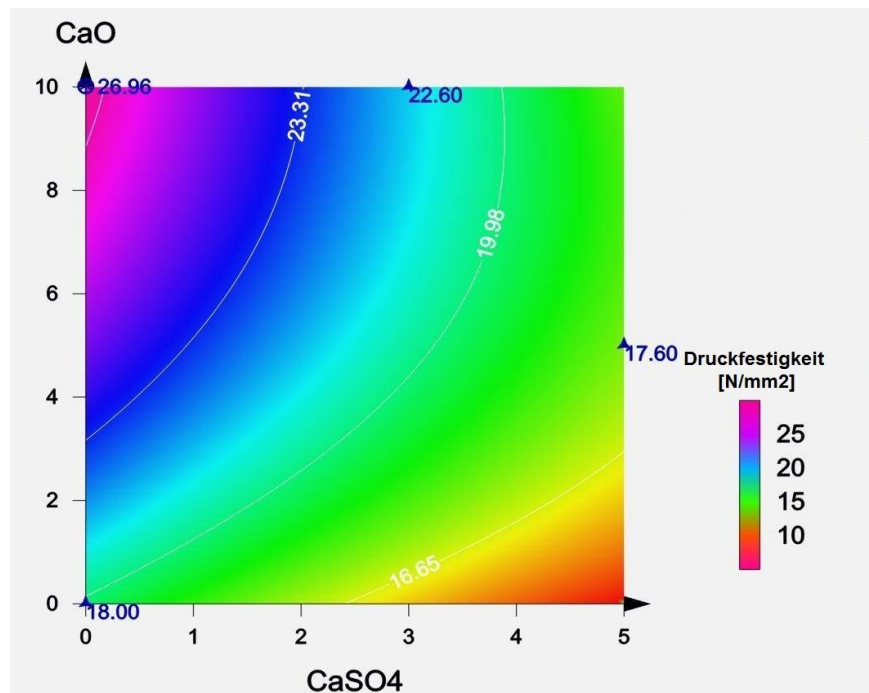


Abb. 4.4.5: Höhenlinienplot der Faktoren CaO [Gew.%], CaSO<sub>4</sub> [Gew.%]. Die spezifische Oberfläche ist auf 5744 cm<sup>2</sup>/g, der W/A-Wert auf 0,35 eingestellt. Der Kreis symbolisiert das berechnete Optimum des Faktorbereiches. Die Dreiecke markieren gemessene Druckfestigkeiten.

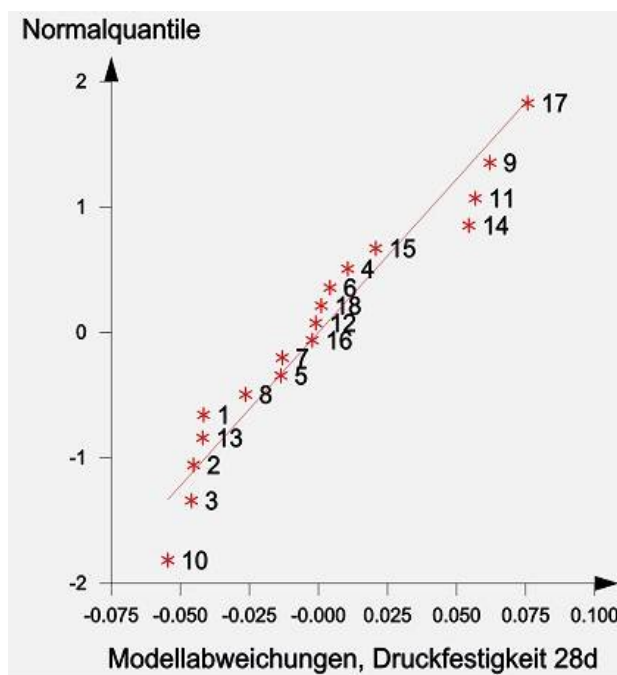


Abb. 4.4.6: Normalplot der Modellabweichungen.

Bestimmung des Maximums mit 90 % Konfidenzintervall		
	Global	Faktorbereich
CaO [Gew. %]	10	10
CaSO <sub>4</sub> [Gew. %]	0	0
W/A-Wert	0,37	0,35
spez. Oberfläche [cm <sup>2</sup> /g]	5744	5744
untere Grenze [N/mm <sup>2</sup> ]	18,13	21,51
Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	23,65	26,96
obere Grenze [N/mm <sup>2</sup> ]	28,1	31,47
Bestätigungsversuch [N/mm <sup>2</sup> ]		25,2

Abb. 4.4.7: Berechnete Faktorkombination zur Erzielung der maximalen Druckfestigkeit im Faktorbereich und Global.

Modelldiagnose	
Anpassung	mittelmäßig
Normalität der Modellabweichungen	ja
Mittelwerte unabhängig vom Niveau	ja
Varianzen unabhängig vom Niveau	ja

Abb. 4.4.8: Modelldiagnose.

Die statistische Auswertung der Ergebnisse zeigt, dass hohe Anmachwassergehalte und die Zumischung von Anhydrit zu niedrigeren Druckfestigkeiten führt. Eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche sowie die Zugabe von Freikalk hat dagegen einen positiven Effekt auf die Entwicklung der 28-Tage-Druckfestigkeiten. Das wird besonders aus Abbildung 4.4.4 deutlich, in der der

Höhenlinienplot der Faktoren CaO, CaSO<sub>4</sub> und W/A-Wert dargestellt ist. Der Wert für die spezifische Oberfläche ist auf die Faktorstufe 5744 cm<sup>2</sup>/g eingestellt. Das berechnete Optimum des Faktorbereiches liegt im Punkt CaO = 10 Gew. %, CaSO<sub>4</sub> = 0 Gew. %, W/A = 0,35 und spezifische Oberfläche = 5744 cm<sup>2</sup>/g. Wenn die Faktoren CaSO<sub>4</sub> > 0 Gew. %, W/A > 0,35 und CaO < 6 Gew. % werden, nimmt die Druckfestigkeit ab. Für einen W/A-Wert > 0,42 wird die Druckfestigkeit besonders niedrig, wenn die Faktoren CaSO<sub>4</sub> < 2 Gew. % und CaO < 1 Gew. % sind. Bei höheren CaSO<sub>4</sub>- bzw. CaO-Gehalten nimmt die Festigkeit auch bei größeren Anmachwassergehalten infolge des erhöhten Wasserbedarfs der Probe zu. Die Abbildung 4.4.5 zeigt den Höhenlinienplot der Faktoren CaO und CaSO<sub>4</sub>. Der W/A-Wert ist auf die Faktorstufe 0,35 und die spezifische Oberfläche auf das Faktorniveau 5744 cm<sup>2</sup>/g eingestellt. Das berechnete Optimum des Faktorbereiches (26,96 N/mm<sup>2</sup>) wird auf den Punkt CaO = 10 Gew. % und CaSO<sub>4</sub> = 0 Gew. % projiziert. Der Bestätigungsversuch ergibt für die optimale Faktorkombination des Faktorbereiches eine Druckfestigkeit von 25,2 N/mm<sup>2</sup>. Sie liegt innerhalb des ermittelten Konfidenzintervalls (Abb. 4.4.7). Das gesuchte globale Optimum befindet sich außerhalb des betrachteten Faktorbereiches, in Richtung der negativen Achse von CaSO<sub>4</sub>.

### Quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 1

Die Ergebnisse der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 1 nach 28 d Hydratationszeit sind im Anhang A 30 zusammengefasst. In allen hergestellten Deponiestabilisaten treten amorphe Anteile, Ettringit, Quarz und Gehlenit als Hauptbestandteile auf. Anorthit und Mullit bilden Nebenphasen. Periklas, C<sub>2</sub>S, Magnetit, Hämatit und Merwinat kommen im überwiegenden Teil der Proben nur als akzessorische Bestandteile vor. Stabilisate denen Freikalk zugemischt wurde enthalten neben den genannten Phasen bis 5 Gew. % Portlandit. In Einzelproben wurden außerdem bis 1 Gew. % Gips (Versuch Nr. 8 und 14), Kuzelit (Versuch Nr. 12) sowie Hydrocalumit (Versuch Nr. 6 und 7) nachgewiesen. Die Anwesenheit der Phasen Portlandit und Gips deutet auf Calcium- bzw. Calciumsulfatüberschuss hin. Das Auftreten der Afm-Phasen Kuzelit und Hydrocalumit zeigt dagegen an, dass für die Ettringitkristallisation zu wenig Sulfat zur Verfügung stand. Der Vergleich der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 1 belegt allerdings, dass ein hoher Ettringit-Gehalt allein nicht zu einer hohen Druckfestigkeit führt. Das Stabilisat mit dem höchsten Ettringit-Gehalt (31 Gew. %, Probe Nr. 5) weist zugleich die niedrigste gemessene Druckfestigkeit (2,5 N/mm<sup>2</sup>) auf. Die Probe mit der höchsten Druckfestigkeit (24,7 N/mm<sup>2</sup>, Versuch Nr. 6) enthält neben 20 Gew. % Ettringit auch rund 1 Gew.% Hydrocalumit. Daraus kann geschlossen werden, dass zur Erzielung der maximalen Druckfestigkeit kein hoher Ettringit-Gehalt, sondern ein genau eingestellter Sulfat entscheidend ist.

#### **4.4.2.2 Versuchsreihe 2 (Optimierungsstufe, 2 Faktoren)**

##### Faktoren, Wertebereiche, Zielgröße

Die Interpretation der Ergebnisse der Versuchsreihe 1 führt zu dem Schluss, dass sich ein niedriger W/A-Wert von 0,35, die Zumischung von 10 Gew. % CaO sowie eine Erhöhung der spezifischen

Oberfläche positiv auf die Entwicklung der Druckfestigkeit der Deponiestabilisate auswirken. Der Sulfat-Gehalt stellt im System BFA/WSA - REA-Wasser einen limitierenden Faktor dar. Sulfat ist für die Kristallisation von Ettringit notwendig. Hohe Sulfatkonzentrationen bewirken aber niedrigere Festigkeiten. Demzufolge kann das globale Optimum erreicht werden, wenn der Sulfat-Gehalt in den Ausgangsstoffen reduziert wird. Da der Sulfat-Gehalt der verwendeten Asche nicht erniedrigt werden kann, wurde in der zweiten Versuchsreihe der Feststoffgehalt (Gips) des zur Stabilisatherstellung benutzten REA-Wassers und die zugegebene Menge Freikalk mit der Software STAVEX® variiert. Die Faktoren wurden als quantitative Faktoren mit folgenden Wertebereichen in die Versuchsplanung einbezogen:

CaO	5 - 10 Gew.%
Feststoffgehalt des REA-Wassers	0 - 100 g/l

Der Anmachwassergehalt und die spezifische Oberfläche wurden nicht weiter betrachtet. Für alle Proben wurde ein W/A-Wert von 0,35 und eine spezifische Oberfläche von 5744 cm<sup>2</sup>/g übernommen. Als Zielgröße wurde wiederum die Druckfestigkeit ( $f_{c, \text{cube}}$ ) in N/mm<sup>2</sup> nach 28 d Hydratationszeit mit der Optimierungsrichtung „maximal“ spezifiziert. Wie bei der Versuchsreihe 1 wurde die Biegezugfestigkeit der hergestellten Deponiestabilisatproben mit gemessen. Sie wird auch in der Versuchsreihe 2 nicht weiter berücksichtigt.

### Planauswahl

In der Planauswahl der Optimierungsstufe wurde in der Software STAVEX® der in Tabelle 4.4.6 gezeigte „Zentral-zusammengesetzte-Plan“ gewählt. Bei diesem Versuchsplan werden die Faktoren auf die Kanten und im Gebiet der Mittelpunkte des Wertebereiches verteilt. Alle quadratischen Effekte und Interaktionen können unabhängig geschätzt werden. Für die statistische Auswertung sind für die betrachteten Faktoren 9 Versuche erforderlich. Mit einem Bestätigungsversuch können die Ergebnisse der statistischen Auswertung überprüft werden.

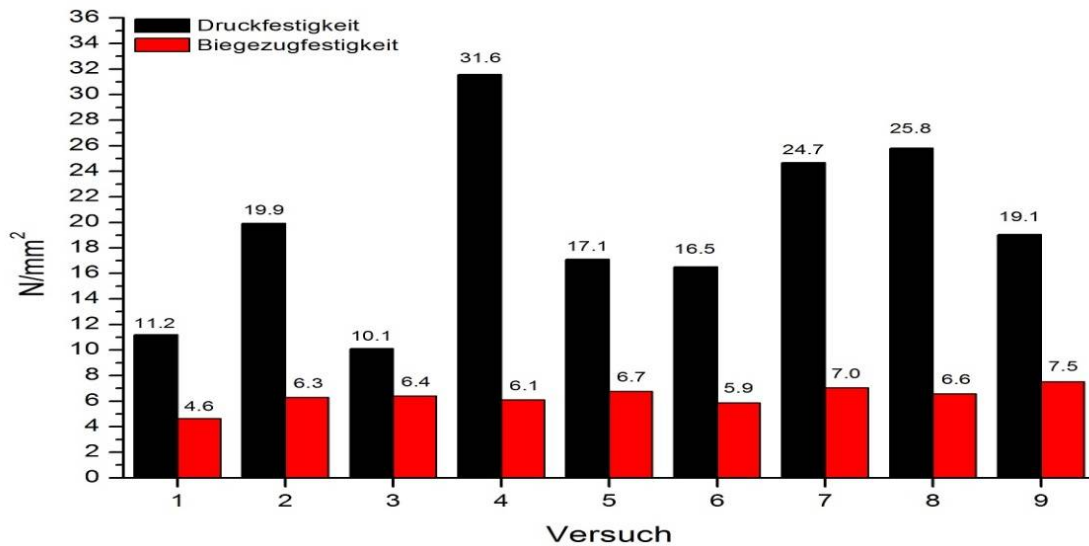
**Tab. 4.4.6:** Zentral-zusammengesetzter Plan mit den Faktoren CaO und Feststoffgehalt des REA-Wassers.

Versuch	CaO [Gew. %]	Feststoffgehalt REA Wasser [g/l]
1	5	0
2	10	0
3	5	100
4	10	100
5	7,5	50
6	5,625	50
7	9,375	50
8	7,5	12,5
9	7,5	87,5

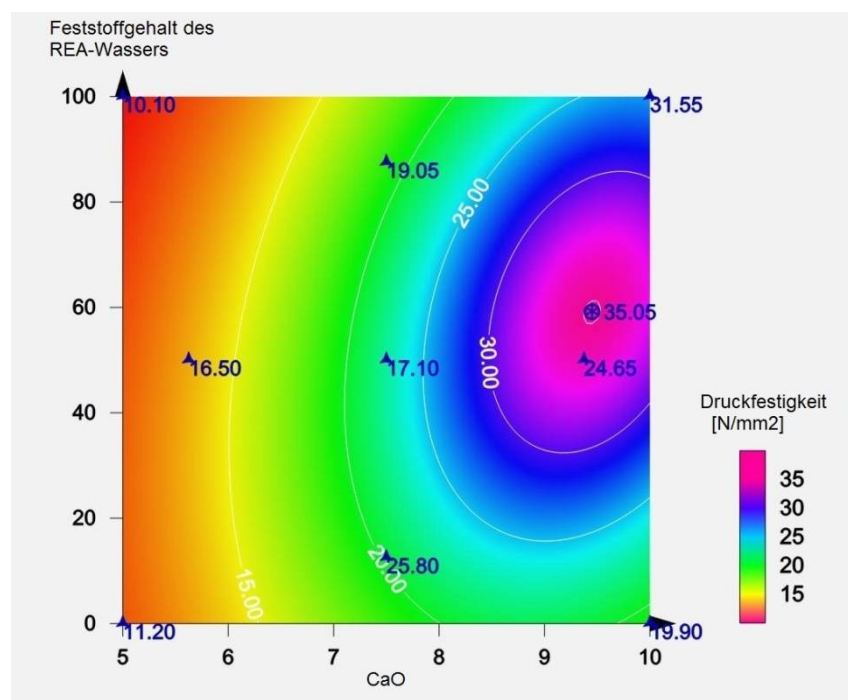


Auswertung

Durch Variation der Faktoren CaO und Feststoffgehalt des REA-Wassers bei der Herstellung der Deponiestabilisate konnte die Druckfestigkeit auf 31,6 N/mm<sup>2</sup> gesteigert werden. Für die Biegezugfestigkeit wurde ein Wert von 7,5 N/mm<sup>2</sup> erzielt. Die Ergebnisse der Messungen der Druckfestigkeit der Proben sind in Abbildung 4.4.9 dargestellt. Das Modell, das auf Basis der Versuchsergebnisse berechnet wurde, zeigt Abbildungen 4.4.10.



**Abb. 4.4.9:** Druck- (n = 4) und Biegezugfestigkeiten (n =2) der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 nach 28 d Hydratationszeit.



**Abb.4.4.10:** Höhenlinienplot der Faktoren Feststoffgehalt des REA-Wassers [g/l] und CaO [Gew.%]. Die Dreiecke markieren gemessene Druckfestigkeiten. Der Kreis symbolisiert das berechnete globale Optimum.

In Abbildung 4.4.11 ist der Normalplot der Modellabweichungen dargestellt. Der Shapiro-Wilk-Test zeigt keine Anzeichen für Nichtnormalität der Modellabweichungen. Die Anpassung des Modells an die Ergebnisse ist mittelmäßig (Abb. 4.4.13). Das berechnete Optimum des Faktorbereiches deckt sich mit dem globalen Optimum (Abb. 4.4.12). Für die Faktorstufen CaO 9,45 Gew. % und Feststoffgehalt des REA-Wassers 59,1 g/l sagt die Software STAVEX<sup>®</sup> eine Druckfestigkeit von 35,05 N/mm<sup>2</sup> voraus. Der Höhenlinienplot (Abb. 4.4.10) zeigt jedoch, dass das globale Optimum nicht ausreichend an die Versuchsergebnisse angepasst ist. Das wird insbesondere für die Faktorniveaus CaO 9,375 Gew. % und Feststoffgehalt des REA-Wassers 50 g/l deutlich (Versuch 7). Die Faktorkombination liegt nah am berechneten globalen Optimum, erreicht jedoch nur eine Druckfestigkeit von 24,7 N/mm<sup>2</sup>. Auf einen Bestätigungsversuch wurde aus diesem Grund verzichtet. Sehr wahrscheinlich liegt das tatsächliche globale Optimum im Bereich der gemessenen maximalen Druckfestigkeit (Versuch 4).

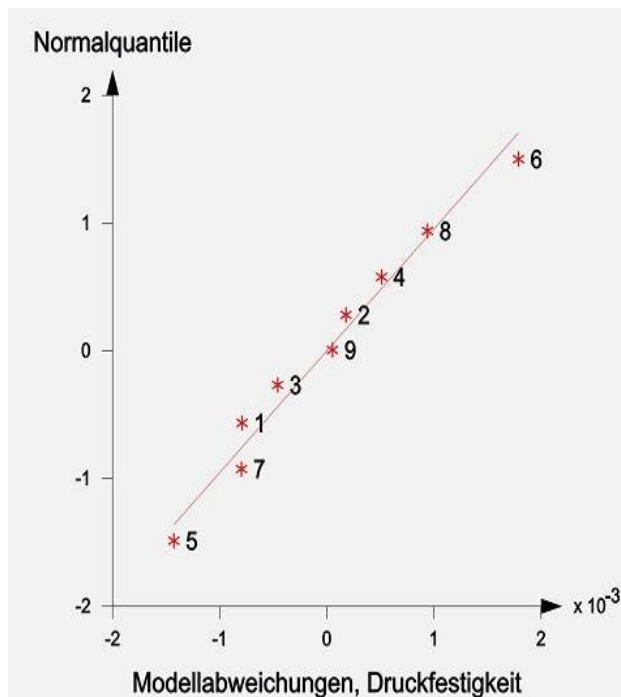


Abb. 4.4.11: Normalplot der Modellabweichungen.

Bestimmung des Maximums mit 90 % Konfidenzintervall		
	Global	Faktorbereich
CaO [Gew. %]	9,45	9,45
Feststoffgehalt REA-Wasser [g/l]	59,1	59,1
untere Grenze [N/mm <sup>2</sup> ]	16,58	16,58
Druckfestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	35,05	35,05
obere Grenze [N/mm <sup>2</sup> ]	?	?

Abb. 4.4.12: Berechnete Faktorkombination zur Erzielung der maximalen Druckfestigkeit im Faktorbereich und Global.

Modelldiagnose	
Anpassung	mittelmäßig
Normalität der Modellabweichungen	ja
Mittelwerte unabhängig vom Niveau	ja
Varianzen unabhängig vom Niveau	ja

Abb. 4.4.13: Modelldiagnose.

Die Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung und -durchführung belegen, dass die Entwicklung der Druckfestigkeit der Deponiestabilisate von allen betrachteten Faktoren beeinflusst wird. Für die Faktorkombination CaO 10 Gew. %, Feststoffgehalt des REA-Wassers 100 g/l, W/A-Wert 0,35 und spezifische Oberfläche 5744 cm<sup>2</sup>/g wurde mit 31,6 N/mm<sup>2</sup> die höchste Druckfestigkeit nach 28 d Hydratationszeit bestimmt. Durch Zugabe von Freikalk, Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Ausgangsaschen sowie der Verwendung eines dem Wasseranspruch der Aschen angepassten Anmachwassergehaltes kann die Druckfestigkeit von Deponiestabilisaten gesteigert werden. Der Sulfat-Gehalt der Ausgangsstoffe wirkt sich nur vorteilhaft auf die Druckfestigkeit der Deponiestabilisate aus, wenn

er auf einen optimalen Wert eingestellt wird. Zu hohe Sulfat-Gehalte können zur Bildung von Gips führen, was die Festigkeiten der Stabilisate negativ beeinflusst.

### Quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2

Die Ergebnisse der quantitativen röntgenographischen Phasenanalysen der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 sind in Tabelle 4.4.7 zusammengefasst. Zu den Hauptphasen der Proben gehören amorphe Anteile, Ettringit, Quarz, Gehlenit und Portlandit. Die Verbindungen Anorthit, Mullit sowie die Afm-Phasen Hydrocalumit und Ca-Hemicarboaluminat-Hydrat bilden Nebenphasen. Calcit, Periklas, C<sub>2</sub>S, Merwinit, Hämatit und Magnetit treten weitgehend akzessorisch auf. Insgesamt betrachtet ist die quantitative mineralogische Zusammensetzung der Stabilisatproben der Versuchsreihe 2 nahezu identisch. Ursachen für die wechselnden Festigkeiten können daraus nicht abgeleitet werden. Das wird vor allem durch einen Vergleich des Phasenbestandes der Stabilisate mit den niedrigsten (Probe 1: 11,2 N/mm<sup>2</sup>, Probe 3: 10,1 N/mm<sup>2</sup>) und den höchsten Druckfestigkeiten (Probe 4: 31,6 N/mm<sup>2</sup>, Probe 7: 24,7 N/mm<sup>2</sup>, Probe 8: 25,8 N/mm<sup>2</sup>) deutlich. Die Unterschiede sind nur marginal. Das führt zu dem Schluss, dass die Gründe für die schwankenden Druckfestigkeiten auch in den amorphen Anteilen liegen. Sehr wahrscheinlich enthalten die Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 unterschiedliche Gehalte röntgenamorpher CSH-Phasen.

**Tab. 4.4.7:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 nach 28 d Hydratationszeit [in Gew.%].

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Quarz	8	9	8	8	8	8	8	8	8
Calcit	0	0	1	1	1	1	1	1	1
Periklas	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C <sub>2</sub> S	1	1	1	0	0	1	0	1	0
Gehlenit	4	4	4	3	4	3	3	4	4
Anorthit	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mullit	3	2	2	2	2	2	2	3	3
Ettringit	16	14	16	17	15	15	16	14	16
Merwinit	1	0	1	1	0	1	0	1	0
Hydrocalumit	1	1	1	2	2	1	1	2	2
Ca-Hemicarboaluminat-Hydrat	1	1	1	2	1	1	3	2	1
Portlandit	3	7	2	5	4	3	4	3	4
amorpher Anteil	59	58	62	58	59	61	58	60	59

### 5. Zusammenfassung und Diskussion

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden Braunkohlenfilteraschen, Braunkohlenfilteraschen mit 15 Gew. % Wirbelschichtaschen, REA-Wässer sowie daraus hergestellte Deponiestabilisate nach 28 d, 90 d, 180 d und 365 d umfassend physikalisch, chemisch und mineralogisch charakterisiert. Die BFA sowie die REA-Wässer stammten aus dem Kraftwerk Lippendorf, die WSA wurden im Industriekraftwerk Währlitz erzeugt. Beide Kraftwerke verbrennen Braunkohlen aus dem Weißelsterbecken (Mitteldeutsches Revier), die in den Tagebauen Vereinigtes Schleenhain bzw. Proofen abgebaut wird. Um die Hydratationsreaktionen der Aschen und die Phasenentwicklung in den Deponiestabilisaten nachvollziehen zu können, wurde eine Strategie zur Quantifizierung und Verifizierung der Reststoffe mittels Rietveld und Einzelpeak-Methoden entwickelt. Das Ziel der Voruntersuchungen waren Erkenntnisse zum Zusammenhang zwischen der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Aschen, dem daraus resultierenden Hydratationsverhalten und der Entwicklung der Druckfestigkeit. Die Ergebnisse wurden genutzt, um aus der Vielzahl möglicher Einflussgrößen diejenigen zu bestimmen, die einen maßgeblichen Einfluss auf die Druckfestigkeit der Deponiestabilisate haben. Im zweiten Teil der Arbeit wurde durch Variation der identifizierten Parameter mit statistischer Versuchsplanung (STAVEX<sup>®</sup>) die 28-Tage-Druckfestigkeit von selbst hergestellten Deponiestabilisaten optimiert.

Aus den Ergebnissen der Voruntersuchungen geht hervor, dass die Entwicklung der der betrachteten Deponiestabilisate im Wesentlichen von der Konstitution der zur Stabilisatherstellung verwendeten Aschen abhängt. BFA mit WSA und BFA ohne WSA weisen Unterschiede in der Korngrößenverteilung, der chemischen Zusammensetzung, dem quantitativen mineralogischen Phasenbestand und der chemischen Zusammensetzung der amorphen Anteile auf.

Beide Aschentypen können als feinkörnig bezeichnet werden. Sie werden vorwiegend aus verschiedenfarbigen (farblos, gelb, rötlich, braun) bis opaken, glasigen, sphärischen Partikeln und untergeordnet aus unregelmäßig geformten Teilchen aufgebaut. Quarz und Restkohle sind jeweils in den größten Fraktionen angereichert. Die  $D_{50}$ -Werte von BFA mit WSA liegen zwischen 10,5 - 21,3  $\mu\text{m}$ , die von BFA ohne WSA liegen im Bereich von 10,8 - 28,5  $\mu\text{m}$ . Das entspricht den mittleren Korngrößen, die gewöhnlich an BFA aus der Mittel-/Nachreinigung gemessen werden (PIEKOS & LEMKE 1995, HEINRICH-BISPING 1995, SCHREITER *et al.* 1995 a, FEUERBORN 2007). BFA mit WSA sind etwas feinkörniger als BFA ohne WSA. Durch die Verdünnung mit WSA enthalten sie geringere Anteile der Kornfraktionen  $> 100 \mu\text{m}$ .

Chemisch bestehen BFA mit WSA und BFA ohne WSA größtenteils aus  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{MgO}$ . Die Summe der Hauptelementoxide liegt in allen untersuchten Aschen über 90 Gew. %. Sie können als kalk- und sulfatreich eingestuft werden. Ihre chemische Zusammensetzung ist typisch für Kraftwerksaschen aus Braunkohlen des Mitteldeutschen Reviers (FUNGK, ILLGNER &

LANG 1969, SCHREITER *et al.* 1995 a, FEUERBORN 2007, FEUERBORN, MÜLLER, WALTER 2012). BFA ohne WSA weisen durchschnittlich höhere Anteile an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$  auf. Demgegenüber enthalten BFA mit WSA infolge der WSA-Zumischung im Mittel höhere Gehalte an  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$ . Der  $\text{SiO}_2$ - und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt korreliert mit den Gehalten der amorphen Anteile der Aschen. Der Vergleich der  $\text{CaO}$ - und  $\text{SO}_3$ -Gehalte mit den amorphen Anteilen der Aschen führt zu gespiegelten Kurvenverläufen. Das zeigt, dass  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hauptsächlich in den amorphen Anteilen,  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$  dagegen überwiegend an die Mineralphasen gebunden ist. Die chemische Zusammensetzung von BFA mit WSA liegt im ternären Diagramm  $\text{SiO}_2 - (\text{CaO} + \text{MgO}) - (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  nach DIETZ (1996) vorwiegend im Bereich von Hüttensand, die von BFA ohne WSA dagegen weitgehend im Gebiet des Phasenfeldes von kalkreichen BFA. Im ternären System  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) - (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO} + \text{SO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5)$  nach ROY *et al.* (1981) liegen BFA ohne WSA größtenteils im Feld Calsialic, BFA mit WSA vorrangig im Feld Calcic.

Der qualitative mineralogische Phasenbestand von BFA ohne WSA und BFA mit WSA ist praktisch identisch. Unterschiede können nur in der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung festgestellt werden. Die Hauptphasen von BFA mit WSA und BFA ohne WSA sind amorphe Anteile, Quarz, Gehlenit, Anhydrit und Merwinit. In BFA mit WSA treten zudem auch größere Mengen Calcit auf.  $\text{C}_2\text{S}$ , Freikalk, Periklas, Portlandit, Anorthit, Mullit,  $\text{C}_3\text{A}$ , Yeelimit und in BFA ohne WSA Calcit bilden Nebenphasen. Magnetit, Hämatit und Restkohle kommen in allen Aschenproben nur als Akzessorien vor. Der Vergleich des mittleren quantitativen Phasenbestandes von BFA mit WSA und BFA ohne WSA belegt, das BFA mit WSA höhere Anteile der reaktiven Phasen Freikalk, Anhydrit,  $\text{C}_3\text{A}$  und Portlandit enthalten. BFA ohne WSA weisen im Gegensatz dazu größere Gehalte der inerten Verbindungen Quarz, Gehlenit, Merwinit, Anorthit und Mullit sowie höhere Gehalte amorpher Anteile auf. Wird der amorphe Anteil der Aschen als reaktiv betrachtet, beträgt das mittlere Verhältnis der reaktiven zu den inerten Bestandteilen in BFA mit WSA 73:27, in BFA ohne WSA 70:30. Der röntgenographisch bestimmte Freikalk-Gehalt ist niedriger als der, der mittels FRANKE-Methode bestimmt wurde. Die Ursachen liegen in einer teilweisen Umwandlung von Freikalk in Calcit und Portlandit.

Die mittlere chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils von BFA mit WSA und BFA ohne WSA unterscheidet sich in den  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$ -Gehalten. Der amorphe Anteil von BFA mit WSA beinhaltet mehr  $\text{CaO}$ , der von BFA ohne WSA mehr  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Unter Berücksichtigung des Chemismus von „Aktiv- und Inertgläsern“ (SCHREITER 1968, FUNK, ILGNER & LANG 1969, ZSCHACH 1978, KEYN *et al.* 1985, WERNER, ADAM & SCHREITER 1988) kann daraus geschlossen werden, dass BFA mit WSA höhere Gehalte der hydraulisch wirksamen „Aktivgläser“ aufweisen, BFA ohne WSA dagegen größere Anteile der puzzolanisch wirkenden „Inertgläser“ enthalten, die nach ILLGNER (1995) erst in Anwesenheit von Stoffen reagieren, die Calciumhydroxid im Anmachwasser freisetzen. Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils

der untersuchten Aschen ist mit der von SCHREITER *et al.* (1995 a) veröffentlichten mittleren Glaszusammensetzung der BFA Thierbach (Mitteldeutsches Revier) vergleichbar (Tab. 2.11). Nur die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und die  $\text{SO}_3$ -Gehalte des amorphen Anteils der BFA Thierbach sind niedriger.

Die verschiedenartige Konstitution der Aschen führt zu einem unterschiedlichen Hydratationsverhalten. Sowohl BFA mit WSA als auch BFA ohne WSA enthalten hydraulische, latent hydraulische und puzzolanische Bestandteile, die nach der Zugabe von Anmachwasser zu einer Selbsterhärtung führen. BFA mit WSA sind jedoch wesentlich reaktiver als BFA ohne WSA. Das äußert sich vor allem in der Menge der Mineralneubildungen und der Entwicklung der Druckfestigkeit der Deponiestabilisate, die aus diesen Aschen hergestellt wurden.

Das Gefüge der Stabilisate aus BFA ohne WSA und BFA mit WSA nach 28 d, 90 d und 180 d Hydratationszeit ist nahezu identisch. Es setzt sich aus verschiedenfarbigen (farblos, gelb, braun, rot) bis opaken, glasigen, inhomogenen, oft von Sekundärkristalliten durchsetzten, kugelförmigen Teilchen, milchig trüben Quarzkörnchen und vereinzelt auftretenden Restkohlepartikeln zusammen, die in eine helle Matrix aus Ettringit eingebettet sind. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass es sich bei den Ettringiten nicht um reine Sulfatettringite handelt. Sie enthalten geringe Anteile Silizium und Chlorid. Der Silizium-Gehalt der Ettringite nimmt mit zunehmender Hydratationszeit leicht zu, was im Einklang mit den Angaben von PÖLLMANN (2007) steht. In allen 28 d Stabilisatproben treten teilweise miteinander verbundene Porenräume auf, in denen bisweilen farblose, leistenförmige Calcite kristallisieren. Größe, Anzahl sowie die Verteilung der Poren nimmt in allen Deponiestabilisatproben mit zunehmender Hydratationszeit ab. Infolge dessen sinkt die Porosität.

Die qualitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA und BFA ohne WSA ist nach einer Hydratationszeit von 28 d, 90 d, 180 d und 365 d nahezu gleich. Abweichungen können vorwiegend im quantitativen Phasenbestand festgestellt werden. Die Hauptphasen von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA und BFA ohne WSA nach 28 - 365 d Lagerungsdauer werden von amorphen Anteilen, Ettringit, Quarz und Gehlenit gebildet. Als Nebenphasen treten wechselnde Gehalte Merwinit, Mullit und Anorthit auf. Untergeordnet wurden auch Calcit,  $\text{C}_2\text{S}$  und in Einzelproben Portlandit bestimmt. Akzessorisch kommen weiterhin vereinzelt nachgewiesener Gips sowie Periklas, Hämatit, Magnetit und Restkohle vor. Rasterelektronenmikroskopisch konnten in einzelnen Stabilisatproben mit einer Hydratationszeit  $> 90$  d neben den genannten Phasen auch röntgenamorphe Calcium-Silikat-Hydrate nachgewiesen werden. Es muss davon ausgegangen werden, dass diese Verbindungen in allen Deponiestabilisaten auftreten.

Quarz, Gehlenit, Merwinit, Anorthit, Calcit, Hämatit,  $\text{C}_2\text{S}$ , Periklas, Magnetit, Mullit und Restkohle gehören zum Altbestand der Aschen. Ettringit, CSH-Phasen sowie die in Einzelproben nachgewiesenen Verbindungen Gips und Portlandit stellen Mineralneubildungen dar. Die Phasen des

Altbestandes liegen, bis auf  $C_2S$  und Periklas, unverändert in den Deponiestabilisaten vor und dienen, wie bereits OTTEMANN (1951 a) festgestellt hat, als Füllstoffe. Der Nachweis der als reaktiv eingestuften Verbindungen  $C_2S$  und Periklas in praktisch allen Stabilisatproben bis 365 d Hydratationszeit belegt, dass diese Phasen eher ein schwaches Reaktionsvermögen aufweisen. Wahrscheinlich ist Periklas integrierter Bestandteil von glasigen Aschenbestandteilen und wird erst nach deren Lösung umgesetzt. Das Auftreten von  $C_2S$  deutet darauf hin, dass verschiedene Modifikationen (STARK & WICHT 2000) dieser Phase mit unterschiedlichem Hydratationsverhalten vorliegen.

Der Vergleich der mittleren quantitativen mineralogischen Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA und BFA ohne WSA nach 28 - 365 d Hydratationszeit ergibt, dass Stabilisate aus BFA mit WSA höhere Gehalte an Ettringit aufweisen. Deponiestabilisate aus BFA ohne WSA enthalten demgegenüber höhere Anteile Quarz, Gehlenit, Anorthit, Mullit, Merwinit und amorphe Bestandteile. Der mittlere Ettringit-Gehalt nimmt in praktisch allen Deponiestabilisatproben kontinuierlich bis zu einer Hydratationszeit von 180 d zu. Nach 365 d Hydratationszeit stagniert die Ettringit-Bildung weitgehend. Die amorphen Anteile nehmen leicht zu. Das führt zu einer geringfügigen Abnahme des Ettringit-Gehaltes im Verhältnis zu den Gehalten der amorphen Anteile.

Die Druckfestigkeit von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA und BFA ohne WSA nimmt in nahezu allen Proben mit steigender Hydratationszeit zu. Es wurden Werte zwischen 10,4 - 26  $N/mm^2$  gemessen. Stabilisate aus BFA mit WSA erreichen nach 28 d, 90 d, 180 d und 365 d im Mittel höhere Druckfestigkeiten als Deponiestabilisate aus BFA ohne WSA. Die mit 26  $N/mm^2$  und 25,7  $N/mm^2$  höchsten Festigkeiten wurden nach 365 d an Proben aus BFA mit WSA gemessen.

Aus den Ergebnissen der Voruntersuchungen wird deutlich, dass vor allem die höheren Kalk- und Sulfat-Gehalte in BFA mit WSA einen signifikanten Effekt auf die Entwicklung der Druckfestigkeiten der Deponiestabilisate haben. Sie halten durch ihre größere Pufferkapazität den stark basischen pH-Wert der Porenlösung nach der Zugabe von Anmachwasser zu den Aschen länger aufrecht, wodurch die Aschengläser effektiver gelöst und damit mehr Ionen zur Bildung von Hydratphasen freigesetzt werden. Das führt zu einer beschleunigten, vermehrten Bildung von Ettringit und wahrscheinlich auch CSH-Phasen, die die Aschenpartikel besser binden und miteinander verzahnen.

Zur Optimierung der 28-Tage-Druckfestigkeit der Deponiestabilisate wurde daher in der Versuchsreihe 1 der Freikalk- und der Anhydrit-Gehalt der zur Stabilisatherstellung verwendeten BFA mit WSA durch Zumischung verändert. Neben diesen Größen wurde der Anmachwassergehalt sowie die spezifische Oberfläche der Asche in die Versuchsplanung und -durchführung mit STAVEX® einbezogen. Durch Variation der Faktoren konnten nach 28 d Hydratationszeit Druckfestigkeiten zwischen 2,5 - 24,7  $N/mm^2$  und Biegezugfestigkeiten im Bereich von 3,2 - 9,6  $N/mm^2$  erreicht werden. Die statistische Auswertung der Versuchsergebnisse ergibt, dass alle betrachteten Faktoren

einen Einfluss auf die Entwicklung der Druckfestigkeit haben. Hohe Anmachwassergehalte (SCHREITER *et al.* 1995 a, SEIDEL 1996 b)  $> 0,35$  und die Zumischung von Anhydrit wirken sich negativ auf die Festigkeiten aus. Die Zumischung von Freikalk sowie eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche hat dagegen einen positiven Effekt. Das von der Software STAVEX<sup>®</sup> berechnete Optimum des Faktorbereiches ( $26,96 \text{ N/mm}^2$ ) wird auf den Punkt  $\text{CaO} = 10 \text{ Gew. \%}$ ,  $\text{CaSO}_4 = 0 \text{ Gew. \%}$ , W/A-Wert =  $0,35$  und spezifische Oberfläche =  $5744 \text{ cm}^2/\text{g}$  projiziert. In einem Bestätigungsversuch mit dieser Faktorkombination wurde eine 28-Tage-Druckfestigkeit von  $25,2 \text{ N/mm}^2$  erzielt. Das gesuchte globale Optimum liegt in der Versuchsreihe 1 außerhalb des Faktorbereiches.

Die quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate die im Rahmen der Versuchsreihe 1 hergestellt wurden belegt, dass in allen Proben amorphe Anteile, Ettringit, Quarz und Gehlenit als Hauptbestandteile auftreten. Zu den Nebenphasen gehören Anorthit und Mullit. Stabilisate denen Freikalk zugemischt wurde enthalten außerdem bis  $5 \text{ Gew. \%}$  Portlandit. Als akzessorische Bestandteile kommen Periklas,  $\text{C}_2\text{S}$ , Magnetit, Hämatit und Merwinith vor. In Einzelproben wurden außerdem bis  $1 \text{ Gew. \%}$  Gips sowie die Afm-Phasen Kuzelit und Hydrocalumit bestimmt. Der Vergleich des quantitativen Phasenbestandes mit den erzielten Druckfestigkeiten beweist, dass hohe Ettringit-Gehalte nicht zu hohen Druckfestigkeiten führen. Die Probe mit der niedrigsten Druckfestigkeit ( $2,5 \text{ N/mm}^2$ ) hat mit  $31 \text{ Gew. \%}$  den höchsten Ettringit-Gehalt. Das Stabilisat mit der höchsten Druckfestigkeit ( $24,7 \text{ N/mm}^2$ ) enthält neben  $20 \text{ Gew. \%}$  Ettringit auch  $1 \text{ Gew. \%}$  Hydrocalumit. Das deutet darauf hin, dass zur Erzielung hoher Festigkeiten kein hoher Ettringit-Gehalt, sondern ein genau eingestellter Sulfat-Gehalt erforderlich ist.

Die Ergebnisse der Versuchsreihe 1 zeigen, dass der Sulfat-Gehalt der Ausgangsstoffe zur Ermittlung des globalen Optimums zu hoch ist. Da der Sulfat-Gehalt der verwendeten Asche nicht reduziert werden kann, wurde in einer zweiten Versuchsreihe der Feststoffgehalt (Gips) des zur Stabilisatherstellung benutzten REA-Wassers und die zugegebene Menge Freikalk mit der Software STAVEX<sup>®</sup> variiert. Für alle hergestellten Deponiestabilisate wurde ein W/A-Wert von  $0,35$  und eine spezifische Oberfläche von  $5744 \text{ cm}^2/\text{g}$  verwendet. Damit konnten nach 28 d Hydratationszeit Druckfestigkeiten zwischen  $10,1 - 31,6 \text{ N/mm}^2$  und Biegezugfestigkeiten von  $4,6 - 7,5 \text{ N/mm}^2$  erreicht werden. Das von der Software STAVEX<sup>®</sup> berechnete Optimum des Faktorbereiches deckt sich mit dem globalen Optimum. Für die Faktorniveaus  $\text{CaO} = 9,45 \text{ Gew. \%}$  und Feststoffgehalt des REA-Wassers =  $59,1 \text{ g/l}$  wird von der Software STAVEX<sup>®</sup> eine Druckfestigkeit von  $35,05 \text{ N/mm}^2$  berechnet. Die Bewertung der Auswertung ergibt jedoch, dass das globale Optimum nur unzureichend an die Versuchsergebnisse angepasst ist. Das wahre globale Optimum liegt sehr wahrscheinlich im Bereich der gemessenen maximalen Druckfestigkeit. Sie wurde mit der Faktorkombination  $\text{CaO} = 10 \text{ Gew. \%}$  und Feststoffgehalt des REA-Wassers  $100 \text{ g/l}$  erzielt.

Die quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 ist nahezu gleich. Die Hauptphasen der Proben werden von amorphen Anteilen, Ettringit, Quarz, Gehlenit



und Portlandit gebildet. Als Nebenphasen treten die Verbindungen Anorthit, Mullit sowie die Afm-Phasen Hydrocalumit und Ca-Hemicarboaluminat-Hydrat auf. Periklas,  $C_2S$ , Merwinit, Hämatit und Magnetit kommen weitgehend akzessorisch vor. Aus dem kristallinen Phasenbestand können nach 28 d Hydratationszeit keine Gründe für die variablen Festigkeiten abgeleitet werden. Es muss daher davon ausgegangen werden, dass die mineralogischen Ursachen für die wechselnden Festigkeiten auch in den amorphen Anteilen liegen. Sehr wahrscheinlich tragen schwankende Gehalte der röntgenamorpher CSH-Phasen dazu bei.

Die Ergebnisse der statistischen Versuchsplanung- und -durchführung belegen, dass die Druckfestigkeit der untersuchten Deponiestabilisate aus BFA mit WSA durch Anpassung der Faktoren Freikalk-Gehalt, Feststoffgehalt des REA-Wassers, spezifische Oberfläche und Anmachwassergehalt gezielt gesteuert werden kann. Mit der Faktorkombination

- Anmachwassergehalt: 0,35
- Zumischung Freikalk: 10 Gew.%
- spezifische Oberfläche: 5744  $cm^2/g$
- Feststoffgehalt des REA-Wassers: 100 g/l

konnte mit den verwendeten Ausgangsstoffen nach 28 d Hydratationszeit eine maximale Druckfestigkeit von 31,6  $N/mm^2$  erreicht werden. Generell hat eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Aschen, die Zumischung von Freikalk im Überschuss sowie die Verwendung eines niedrigen, dem Wasseranspruch der Ausgangsaschen angepassten Anmachwassergehaltes einen positiven Effekt auf die Druckfestigkeit der untersuchten Deponiestabilisate. Der Sulfat-Gehalt der Ausgangsstoffe wirkt sich nur dann vorteilhaft auf die Entwicklung der Druckfestigkeiten aus, wenn er auf einen optimalen Wert eingestellt wird. Sulfat ist für die Kristallisation von Ettringit notwendig, führt aber insbesondere in hohen Konzentrationen zu niedrigeren Druckfestigkeiten. Variationen des Calcium- und Sulfatangebotes in den zur Sabilisatherstellung verwendeten Ausgangsstoffen haben einen direkten Einfluss auf die Art und die Menge der sich bildenden Hydratphasen. Überschüssiges Calcium, das während der initialen Hydratationsreaktionen nicht in Ettringit gebunden wird, führt zur Kristallisation von Portlandit und begünstigt bei moderaten Sulfagehalten höchstwahrscheinlich die Bildung von CSH-Phasen. Enthalten die Ausgangsstoffe niedrige bis mittlere Sulfatkonzentrationen können sich neben Ettringit Afm-Phasen wie Ca-Hemicarboaluminat-Hydrat, Hydrocalumit und Kuzelt bilden. Bei hohen Sulfat-Gehalten kann neben Ettringit auch Gips auftreten, der infolge des Kristallisationsdrucks das Gefüge der Deponiestabilisate zerstören kann.

## 6. Literatur

- AICOS TECHNOLOGIES AG (2008): Versuchsplanung und Auswertung mit STAVEX. Aicos Technologies AG, Basel
- AICOS TECHNOLOGIES AG (2008): Versuchsplanung und Auswertung mit STAVEX -Teil A: Einführung. Aicos Technologies AG, Basel
- ALEXANDER L. & KLUG H. P. (1948): Basic Aspects Of X-Ray Absorption In Quantitative Diffraction Analysis Of Powder Mixtures. Anal. Chem., Vol. 20, No. 10, 886 - 889
- ALLHORN H., BIRNBAUM U. & HUBER W. (1984): Kohleverwendung und Umweltschutz. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo
- ALLMANN R. (1968): Die Doppelstruktur der plättchenförmigen Calcium-Aluminium-Hydroxysalze am Beispiel des  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . N. Jb. Miner. Mh, S. 140-144
- AUFDERHEIDE C.(1994): Untersuchungen zum Abbindeverhalten von Flugaschen als Mittel zur Darstellung des Mischungszustandes der Asche beim Abzug eines Silos des Kraftwerks Jänschwalde. Diplomarbeit Universität Münster, FB Chemie
- BALLISOY N. & SCHIFFER H.-W. (2001) Braunkohle in Europa. RWE Rheinbraun Aktiengesellschaft (Hrsg.), Köln
- BAMBAUER H. U., GEBHARD G., HOLZAPFEL T. KRAUSE C & WILLNER G. (1988 a): Schadstoff-Immobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohlenaschen und REA-Produkten - Teil 1: Mineralreaktionen und Gefügeentwicklung; Chlorid-Fixierung. Fortschr. Miner. Bd. 66, S. 253 - 279
- BAMBAUER H. U., GEBHARD G., HOLZAPFEL T. & KRAUSE C (1988 b): Schadstoff-Immobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohlenaschen und REA-Produkten - Teil 2: Schwermetall-Fixierung, Bilanzen. Fortschr. Miner. Bd. 66, S. 281 - 290
- BAMBAUER H. U., HOLZAPFEL T., SCHREITER P. & WERNER M. (1995): Mineralogische Spurstoffimmobilisierung in Körpern aus Reststoffen von Braunkohlenkraftwerken. In: Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland. RWE AG (Hrsg.), Essen, S. 533 - 544
- BLANKENBURG H.-J. & SOMMER A. (1985): Freisetzung, Migration und Fixierung der anorganischen Komponenten der Braunkohle in Staubfeuerungsanlagen. Silikatechnik 36, H. 1, S. 20 - 22
- BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (2012): Langfristszenarien und Strategien für den Ausbau erneuerbarer Energien in Deutschland bei Berücksichtigung der Entwicklung in Europa und global. Schlussbericht, Stuttgart
- BRETT B., SCHRADER D., RÄUCHLE K., HEIDE G. & BERTAU M. (2015 a): Wertstoffgewinnung aus Kraftwerksaschen - Teil 1: Charakterisierung von Braunkohlenkraftwerksaschen zur Gewinnung strategischer Metalle. Chem. Ing. Tech. 87, Nr. 10, S 1383-1391

- BUHLERT R. & KUZEL H.-J. (1971): Über den Einbau von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  in Ettringit. ZKG 24, S. 83 - 85
- CHAMPENOIS J.-B., MESBAH A., CAU DIT COUMES C., RENAUDIN G. LEROUX F., MERCIER C., REVEL B. & DAMIDOT D. (2012): Cement and Concrete Research 42, S. 1362-1370
- COPELAND L. E. & BRAGG R. H. (1958): Quantitative X-Ray Diffraction Analysis. Anal. Chem., Vol. 30, No. 2, S. 196 - 201
- DIETZ S. (1996): Mineralogische, chemische und baustofftechnische Eigenschaften von Braunkohlefilteraschen-Zement-Systemen. Dissertation Universität Heidelberg, Heidelberger Beitr. Umwelt-Geochemie 7
- DOLEŽAL R. (1985): Dampferzeugung - Verbrennung, Feuerung, Dampferzeuger. Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo
- EDGE R. A. & TAYLOR H. F. W. (1971): Crystal Structure of Thumasite,  $[\text{Ca}_3\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ . Acta Cryst. B 27, S. 594 - 601
- EFFENBERGER H. (2000): Dampferzeugung. Springer Verlag Berlin Heidelberg GmbH
- FEUERBORN H.-J. (2007): Mittel- und ostdeutsche Braunkohlenflugaschen in hydraulischen Bindemitteln. Dissertation Technische Hochschule Aachen, Verlagshaus Mainz GmbH, Aachen
- FEUERBORN H.-J., MÜLLER B. & WALTER E. (2012): Use of Calcareous Fly Ash in Germany. Proceedings of the EUROCOALASH 2012 Conference, Thessaloniki Greece
- FGSV - FORSCHUNGSGESELLSCHAFT FÜR STRAßEN UND VERKEHRSWESEN (2009): Merkblatt über die Verwendung von Kraftwerksnebenprodukten im Straßenbau. Forschungsgesellschaft für Straßen und Verkehrswesen, M KNP 624
- FRANKE B. (1941): Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat. Z. anorg. allg. Ch., 247, 180 184
- FRIEDRICH W. (1965 a): Chemische Schnellanalyse von Verbrennungsrückständen (Teil 1). Inst. f. Energetik, H.71, S 1 - 10
- FRIEDRICH W. (1965 b): Chemische Schnellanalyse von Verbrennungsrückständen (Teil 2). Inst. f. Energetik, H. 72, S 69 - 171
- FRIEDRICH W. (1965 c): Chemische Schnellanalyse von Verbrennungsrückständen (Teil 3). Inst. f. Energetik, H. 73, S 137 - 171
- FRIEDRICH W. (1967): Aschenkatalog I - Kontrollsystem für Aschen im Industriezweig Chemische Industrie. Inst. f. Energetik, Leipzig
- FUNGK E., ILGNER R. & LANG E. (1969): Braunkohlenfilteraschen der DDR als Zumahlstoffe in der Zementindustrie. Silikattechnik 20, H. 9, S.302-307

- GÖRNER (1991): Technische Verbrennungssysteme - Grundlagen, Modellbildung, Simulation. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo
- GUMZ W., KIRSCH H. & MACKOWSKY M.-T. (1958): Schlackenkunde - Untersuchungen über die Minerale im Brennstoff und ihre Auswirkungen auf den Kesselbetrieb. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg
- GUTTERIDGE W. A. (1979): On the dissolution of the interstitial phases in Portland cement. *Cement & Concrete Research* 9, S. 319 - 324
- HEINRICH-BISPING (1995): Mineralogisch/chemische Untersuchungen von Braunkohlenfilteraschen aus dem rheinischen Revier (KW Frimmersdorf). Dissertation Universität Münster, FB Chemie
- HENNING & DANOWSKI (1966): Untersuchungen an einigen Braunkohlenfilteraschen und deren Hydratationsprodukten. *Wiss. Zeitschr. der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar*, 13 Jg., H. 3, S. 317 - 320
- HERR R. & SCHOLZE H.(1995): Immobilisierungseigenschaften von BFA-Bindersystemen (Immobilisierung und Stoffumwandlung von toxischen Elementen und Verbindungen durch Hydratphasen in erhärteten Braunkohlenfilteraschen (BFA)). In: *Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland*. RWE AG (Hrsg.), Essen, S. 475 - 510
- HILL R. J. (1995): Data collection strategies: fitting the experiment to the need. In: *The Rietveld Method*. YOUNG R. A. (Hrsg.), Oxford University Press, Oxford, 61-101
- HILL R. J. & HOWARD C. J. (1987): Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld-Method. *J. Appl. Crystallogr.* , 20, S. 467 - 474
- ILGNER R. (1995): BFA als Zuschlagstoff für Zement; Verwertung von BFA in der Zementindustrie der ehemaligen DDR. In: *Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland*. RWE AG (Hrsg.), Essen, S. 295 - 321
- JÄKLE F. (2002): Struktur- und Größencharakterisierung von Huminstoffen und ihren methylierten Derivaten. Dissertation Technische Universität München, Lehrstuhl für Ökologische Chemie und Umweltanalytik
- JURASKY K. A. (1936): Deutschlands Braunkohlen und ihre Entstehung. Verlag Gebrüder Bornträger, Berlin
- KEYN J., SCHREITER P., SANSONI G. & WERNER M. (1985): Zum Phasen- und Gefügebau von Braunkohlenfilteraschen im Feinstkornbereich. *Silikatechnik* 36, Heft 11, S. 341 - 343
- KLEPPMANN W. (2013): *Versuchsplanung - Produkte und Prozesse optimieren*. Praxisreihe Qualitätswissen, Karl Hanser Verlag München Wien
- KLUG H. P. & ALEXANDER L. E. (1974): *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. J. Wiley & Sons, New York-Sydney-Toronto

- KOLLMANN H., STRÜBEL G. & TROST F. (1977): Mineralsynthetische Untersuchungen zu Treibursachen durch Ca-Al-Sulfat-Hydrat und Ca-Si-Carbonat-Sulfat-Hydrat. *Tonind. Zeitg.* 101/3, 63-70
- LANGNER & FRIEDRICH (1965): Physikalisch-chemische Schnellanalyse von Verbrennungsrückständen (Teil 1). *Inst. f. Energetik, Leipzig*, H. 75, S. 300 - 321
- LISSNER A. (1956): Über die Mineralstoffe der Braunkohlen. *Sitzungsberichte der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Klasse für Chemie, Geologie und Biologie*, Nr. 1, Akademie Verlag Berlin
- LISSNER A. (1960): Charakteristische Eigenschaften der Braunkohlen. *Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse*, Akademie Verlag Berlin, Bd. 104, H. 2
- LUKAS W. & GEBHARDT G. (1988): Auswirkungen von Cl-haltigem REA-Wasser auf die Phasenbildung und Mikroporosität in Flugasche-Reaktionsprodukten. *TIZ International*, Vol. 112, No. 5, S. 302 - 306
- MAAßEN U. & SCHIFFER H.-J. (2009): Deutsche Braunkohle im Energiemix - Gewinnung und Nutzung der Braunkohle im Jahr 2006. In: *Der Braunkohletagebau*. Hrsg.: STOLL R. D., NIEMANN-DELIUS C., DREBENSTEDT C. & MÜLLENSIEFEN K., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, S. 35-51
- MADSEN I. C. & SCARLETT N. V. Y. (2008): Quantitative Phase Analysis. In *Powder Diffraction: Theory and Practice*. DINNEBIER R. E. & BILLIGE S. J. L. (Hrsg.), RSC Publishing, Cambridge, S. 298 - 331
- MALLMANN R. (2002): Entwicklung hydraulischer Bindemittel mit rheinischen Braunkohlenfilteraschen. *Dissertation Universität Siegen, Fachbereich 8*
- MATHEWS J. P. & CHAFFEE A. L. (2012): The molecular representations of coal - A review. *Fuel* Vol. 96, S. 1-14
- MEISEL A. (1956): Röntgenographische Untersuchungen von Braunkohlenfilteraschen. *Dissertation Universität Leipzig*
- MOENKE H. (1964): Ein weiteres Mineral mit Silizium in 6er - Koordination: Thauwasit. *Nat. Wiss.* 51, H. 10, S. 239
- MOORE A. & TAYLOR H. F. W. (1970): Crystal structure of ettringite. *Acta Cryst.* B26, 386 - 393
- MOTZET H. & PÖLLMANN H. (1999): Synthesis and characterisation of sulfite-containing AFm phases in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research* 29, S. 1005 - 1011
- MÖRTEL, A. (1983): Einsatzmöglichkeiten für Flugaschen. *Berichte a. Keram. Ges.*, H. 4, S. 136-143

- MÜNCH U. (1995): Zu Konstitution, Elutionsverhalten und Kathodolumineszenz von Braunkohlenaschen. Dissertation Technische Universität Freiberg
- NEUKIRCHEN F. & RIES G. (2016): Die Welt der Rohstoffe - Lagerstätten, Förderung und wirtschaftliche Aspekte. Springer Spektrum, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg
- OSTROWSKI C. (1976): Einfluss des Kalziumhydroxids und des Gipses auf die puzzolanischen Eigenschaften von Flugaschen (Teil 1). Baustoffindustrie A6, S. 13 - 17
- OTTEMANN J. (1951 a): Über die Mineralbestandteile von Braunkohlenaschen und ihre Bedeutung für die Beurteilung von Aschenbindern. Mitteilungen aus den Laboratorien des Geologischen Dienstes Berlin, Akademie-Verlag Berlin, H. 1, S. 1-18
- OTTEMANN J. (1951 b): Untersuchung zur Kenntnis der hydraulischen Erhärtung von Braunkohlenaschen. Mitteilungen aus den Laboratorien des Geologischen Dienstes Berlin, Akademie-Verlag Berlin, H. 3, 1 - 16
- PECHARSKY V. K. & ZAVALIJ P. Y. (2009): Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer Science + Business Media, 741 S.
- PECHINI M. P. (1967): Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using The Same To Form A Capacitor. US Patent Office, Patent No. 3330697
- PETRASCHEK & PETRASCHEK (1950): Lagerstättenlehre - Ein kurzes Lehrbuch von den Bodenschätzen in der Erde. Springer-Verlag Wien
- PIEKOS S. & LEMKE D. (1995): Physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung von Braunkohlenflugaschen. In: Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland. RWE AG (Hrsg.), Essen, S. 71 - 85
- PÖHL K. (1994): Zur Konstitution und Hydratation deutscher Braunkohlenfilteraschen. Dissertation Universität Leipzig
- PÖLLMANN H (1984): Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel. Dissertation Universität Erlangen
- PÖLLMANN H (2007): Immobilisierung von Schadstoffen durch Speichermineralbildung. Shaker Verlag Aachen
- PÖLLMANN H., WENDA R. & KUZEL H.-J. (1983): Neue Verbindungen mit Ettringit Struktur. Fortschr. Mineral. Bd. 61, Bh. 1, S. 176 - 177
- PÖLLMANN H., WITZKE T. & KOHLER H. (1997): Kuzelite  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , a new Mineral from Maroldsweisach/Bavaria, Germany. N: Jb. Miner., Mh. 9, S. 423 - 432
- RENAUDIN G., FILINCHUK Y., NEUBAUER J. & GOETZ-NEUNHOEFER F. (2010): A comparative structural study of wet and dried ettringite. Cement and Concrete Research 40, S. 370 - 375

- RIETVELD H. M. (1967): Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.* 22, S. 151
- RIETVELD H. M. (1969): A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Cryst.* 2, S. 65-71
- RIETVELD H. M. (1995): The early days: a retrospective view. In: *The Rietveld Method*. YOUNG R. A. (Hrsg.), Oxford University Press, Oxford, S. 39-42
- RIETVELD H. M. (2010): The Rietveld Method: a retrospection. *Z. Kristallogr.* 225, S. 545-547
- ROY W. R., THIERY R. G., SCHULLER R. M. & SULOWAY J. J. (1981): Coal fly ash: a review of the literature and proposed classification system with emphasis on environmental impacts. *Environmental Geology Notes* 96
- SCHIFFMANN A. U. (2005): Modellierung und Formulierung von WIP (Washing In Place) - und CIP (Cleaning In Place) - Konzepten für Wirbelschichtaschen. Dissertation Universität Basel
- SCHREITER P. (1968): Zum Phasenaufbau von Braunkohlenfilteraschen. *Silikattechnik* 19, S. 358 - 361
- SCHREITER P. & WERNER M. (1984): Gefügekatalog. *Silikattechnik* 9
- SCHREITER P., BAMBAUER H. U., WERNER M. & PÖHL K. (1995 a): Chemisch-mineralogische Zusammensetzung von Braunkohlenflugasche. In: *Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland*. RWE AG (Hrsg.), Essen, S. 87 - 117
- SCHREITER P., BAMBAUER H. U., WERNER M. & PÖHL K. (1995 b): Puzzolanische und hydraulische Eigenschaften von Braunkohlenflugasche. In: *Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland*. RWE AG (Hrsg.), Essen, S. 119 - 144
- SEIDEL S. (1996 a): Korrosion und Stoffaustausch an Stabilisaten aus freikalkreicher Braunkohlenfilterasche aus dem Mitteldeutschen Revier. Dissertation Universität Münster, FB Chemie
- SEIDEL ST. (1996 b): Bestimmung der stofflichen Zusammensetzung von REA-Wässern und deren Einfluss auf das Abbindeverhalten einer Braunkohlenfilterasche aus dem Niederlausitzer Revier. Dissertation Universität Münster, FB Chemie
- SIDDIQUE R. & IQBAL KAHN M. (2011): Fly Ash. In: *Supplementary Cementing Materials*, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, S. 1 - 66
- STARK J. & WICHT B. (1998): *Geschichte der Baustoffe*. Bauverlag, Wiesbaden und Berlin
- STARK J. & WICHT B. (2000): *Zement & Kalk - Der Baustoff als Werkstoff*. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus Universität Weimar (Hrsg.), Birkhäuser Verlag Basel
- STRAUß J. & ZWIGART T. (1993): Die Rauchgasentschwefelung bei Block 5 Kraftwerk Altenbach Dezisau der Neckarwerke Elektrizitätsversorgungs AG, Esslingen

- STRAUß K. (2016): Kraftwerkstechnik - zur Nutzung fossiler, nuklearer und regenerativer Energiequellen. Springer Vieweg, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg
- TERRES E. & ROST A. (1935): Beiträge zur Kenntnis der Asche der Kohlen. Die Bindung der anorganischen Bestandteile und der wahre Aschegehalt. Gas- und Wasserfach, Bd. 78, Nr. 8, S. 129-136
- VASSILEV S. V. & VASSILEVA C. G. (2005): Methods for Characterization of Composition of Fly Ashes from Coal-Fired Power Stations: A Critical Overview. Energy & Fuels 19, S. 1084 - 1098
- VDZ - VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E. V. (2002): Zement Taschenbuch. Verein Deutscher Zementwerke e. V. (Hrsg.), Verlag Bau + Technik, Düsseldorf
- VULPIUS R. (2015): Die Braunkohlenlagerstätten Deutschlands - ein Überblick. GDMB Verlag GmbH, Clausthal-Zellerfeld
- WALTER G. & GALLENKEMPER B. (1996): Verwertung von Steinkohlen- und Braunkohlenaschen. In: Produktions- und produktintegrierter Umweltschutz, Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik Bd. 2, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, S. 1037 - 1058
- WENDA R. (1984): Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydratationsprodukte borathaltiger Zemente. Dissertation Universität Erlangen
- WERNER M. , ADAM K. & SCHREITER P. (1988): Die chemische Zusammensetzung der Glasphase und quantitative Phasenbestände von Flugaschen braunkohlebefuerter Großkessel. Silikatechnik 39, H. 8, S. 263 - 266
- WINKLER R. (1992): Konzeption und Bewertung technischer Entsorgungswege: Dargestellt am Beispiel von Reststoffen aus der Rauchgasreinigung in Baden-Württemberg. Umwelt und Ökonomie 5, Physica-Verlag Heidelberg
- WILL G. (2006): Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method. Springer Verlag Berlin Heidelberg
- WIRTH (1996): Produktintegrierter Umweltschutz in Kohlekraftwerken. In: Produktions- und produktintegrierter Umweltschutz, Handbuch des Umweltschutzes und der Umweltschutztechnik Bd. 2, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, S. 238 - 322
- ZIECHMANN W. (1980): Huminstoffe - Probleme, Methoden, Ergebnisse. Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach/Florida, Basel
- ZANEVA S. & STANIMIROVA T. (2004): Crystal chemistry, classification position and nomenclature of layered double hydroxides. Bulgarian Geological Society, Annual Scientific Conference „Geology 2004“, Sofia, Bulgaria
- ZSCHACH S. (1978): Mineralogische Eigenschaften von Braunkohlenfilteraschen. Chemie der Erde, Gustav Fischer Verlag Jena, Bd. 37, S. 330-356



### Internetquellen (Stand 01/2017):

- DEBRIV (2016): Braunkohle in Deutschland 2015, Daten und Fakten. Bundesverband Braunkohle, Köln, 2 S. [www.braunkohle.de](http://www.braunkohle.de)
- UBA - UMWELTBUNDESAMT (2010): Merkblatt über beste verfügbare Techniken für Großfeuerungsanlagen. UBA Dessau, <http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm>
- UBA - UMWELTBUNDESAMT (2006): Merkblatt über beste verfügbare Techniken für Großfeuerungsanlagen. UBA, Dessau, <http://www.bvt.umweltbundesamt.de/kurzue.htm>
- VATTENFALL (2014): Energie aus Mitteldeutschland - Braunkohlekraftwerk Lippendorf. Vattenfall BU Mining & Generation, Cottbus, [www.vattenfall.de](http://www.vattenfall.de)
- VGB POWERTECH (2014): Produktion und Verwendung von Kraftwerksnebenprodukten aus Kohlekraftwerken in Deutschland im Jahr 2011. [www.vgb.org](http://www.vgb.org)
- WIN - WIRTSCHAFTSVERBAND MINERALISCHE NEBENPRODUKTE e. V. (2016): Produktinformation Wirbelschichtaschen. [www.win-ev.org](http://www.win-ev.org)

### Normen:

- DIN 196-1: Prüfverfahren für Zement: Teil 1: Bestimmung der Festigkeit.
- DIN 196-2: Prüfverfahren für Zement: Teil 2: Chemische Analyse von Zement.
- DIN 196-3: Prüfverfahren für Zement: Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit.
- DIN 196-6: Prüfverfahren für Zement: Teil 6: Bestimmung der Mahlfeinheit.
- DIN 12390-2: Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen, (Gr. H): Teil 2: Bestimmung der abfiltrierbaren Stoffe und des Glühverlustes.
- DIN 12879: Charakterisierung von Schlämmen - Bestimmung des Glühverlustes der Trockenmasse
- DIN 18127: Baugrund, Untersuchung von Bodenproben - Proctorversuch.
- DIN 38409-2: Prüfung von Festbeton: Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen.

## 7. Anhang

### Verzeichnis des Anhangs

**A 1:** Extern durchgeführte Prüfverfahren an Kraftwerksaschen

**A 2:** Extern durchgeführte Prüfverfahren an REA-Wässern

**A 3:** Korngrößenverteilung von BFA ohne WSA (MA) und BFA mit WSA (MA/WSA)

**A 4:** Chemische Zusammensetzung, Freikalkgehalt und Glühverlust von BFA ohne WSA (MA)

**A 5:** Spurenelementgehalte von BFA ohne WSA (MA)

**A 6:** Chemische Zusammensetzung, Freikalkgehalt und Glühverlust von BFA mit WSA (MA/WSA)

**A 7:** Spurenelementgehalte von BFA mit WSA (MA/WSA)

**A 8:** Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{jk}/I_{kn}$  als Funktion der Zumischung des Analyten bei der Additionsmethode

**A 9:** Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{jk}/I_{ks}$  als Funktion des Verhältnisses der Zumischung des Analyten/Standard zur Bestimmung der Konstante  $k$  bei der Internen-Standard-Methode

**A 10:** Darstellung des quantifizierten Gehaltes als Funktion der Zumischung des Analyten bei der Quantifizierung der Zumischreihe mittels Rietveld-Methode

**A 11:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von BFA ohne WSA (MA)

**A 12:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von BFA mit WSA (MA/WSA)

**A 13:** Chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils von BFA ohne WSA (MA)

**A 14:** Chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils von BFA mit WSA (MA/WSA)

**A 15:** Schwermetallgehalte in Feststoffen der verwendeten REA-Wässer

**A 16:** Schwermetallgehalte in den Klarphasen der verwendeten REA-Wässer

**A 17:** Magnesium-, Chlorid-, Sulfat-, Jod-, Nitrat-, Ammonium-, Fluorid-, Calcium- und Kalium-Konzentrationen in Klarphasen der verwendeten REA-Wässer

**A 18:** Dichte, pH-Wert, Feststoffgehalt und elektrische Leitfähigkeit der verwendeten REA-Wässer

**A 19:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 28 d Hydratationszeit

**A 20:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 90 d Hydratationszeit

**A 21:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 180 d Hydratationszeit

**A 22:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 365 d Hydratationszeit

**A 23:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 28 d Hydratationszeit

**A 24:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 90 d Hydratationszeit

**A 25:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 180 d Hydratationszeit

**A 26:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 365 d Hydratationszeit

**A 27:** Druckfestigkeiten ( $f_{c, \text{cyl}}$ ) von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 28 - 365 d Hydratationszeit

**A 28:** Druckfestigkeiten ( $f_{c, \text{cyl}}$ ) von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 28 - 365 d Hydratationszeit

**A 29:** Druckfestigkeiten ( $f_{c, \text{cube}}$ ) und Biegezugfestigkeiten der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 1 nach 28 d Hydratationszeit

**A 30:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 1 nach 28 d Hydratationszeit

**A 31:** Druckfestigkeiten ( $f_{c, \text{cube}}$ ) und Biegezugfestigkeiten der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 nach 28 d Hydratationszeit

**A 32:** Quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 nach 28 d Hydratationszeit

**A 33:** Anmachwassergehalte der Deponiestabilisate der Voruntersuchungen

**A 34:** Chemische Zusammensetzung und amorpher Anteil der zur Verifizierung verwendeten Referenzmaterialien

## A 1: Extern durchgeführte Prüfverfahren an Kraftwerksaschen

Trockenrückstand	DIN EN 12880	Selen	DIN EN ISO 11885
Königswasseraufschluss	DIN EN 13346	Tellur	DIN EN ISO 11885
Eluierbarkeit	DIN 38414-S4	Thallium	DIN 38406 E26
Glühverlust	DIN EN 12879	Vanadium	DIN EN ISO 11885
Chlor	DIN 51577	Quecksilber	NF EN 1483:2007
Fluor	DIN 51723/DIN 38504-D4	Zinn	DIN EN ISO 11885
Brom	DIN 51729-10	Zink	DIN EN ISO 11885
Jod	DIN 51729-10	Nickel	DIN EN ISO 11885
Ascheoxidanalyse	DIN 51729-10	Mangan	DIN EN ISO 11885
Antimon	DIN EN ISO 11885	Kupfer	DIN EN ISO 11885
Arsen	DIN EN ISO 11885	Kobalt	DIN EN ISO 11885
Blei	DIN EN ISO 11885	Chrom	DIN EN ISO 11885
Cadmium	DIN EN ISO 11885		

## A 2: Extern durchgeführte Prüfverfahren an REA-Wässern

Trockenrückstand	DIN EN 12880	Kobalt	DIN EN ISO 11885
Königswasseraufschluss	DIN EN 13346	Kupfer	DIN EN ISO 11885
Feststoffgehalt	DIN EN 38409-H2	Chrom	DIN EN ISO 11885
Dichte	Wägung	Mangan	DIN EN ISO 11885
pH-Wert	DIN 38404-C5	Nickel	DIN EN ISO 11885
elektr. Leitfähigkeit	DIN EN 27888	Blei	DIN EN ISO 11885
Magnesium	DIN EN ISO 11885	Antimon	DIN EN ISO 11885
Chlorid	DIN 38405-D1	Zinn	DIN EN ISO 11885
Sulfat	LCK 153/353	Vanadium	DIN EN ISO 11885
Nitrit	LCK 341	Zink	DIN EN ISO 11885
Nitrat	LCK 339	Selen	DIN EN ISO 11885
Ammonium	DIN 38406-E5	Tellur	DIN EN ISO 11885
Fluorid	DIN 38405-D4	Brom	DIN 51729-10
Phosphor, ges.	DIN 51729-10	Chlor	DIN 51577
Cadmium	DIN EN ISO 11885	Jod	DIN 51729-10
Thallium	DIN EN ISO 11885	Stickstoff, ges.	DIN ISO 10694
Quecksilber	DIN EN 1483	Bromid	DIN EN ISO 10304-1(D20)
Arsen	DIN EN ISO 11885	Jodid	DIN EN ISO 10304-1(D20)

A 3: Korngrößenverteilung von BFA ohne WSA (MA) und BFA mit WSA (MA/WSA).

Probe	Korngröße [in µm]												
	d <sub>min</sub>	> 1	> 10	> 20	> 30	> 40	> 50	> 60	>100	> 200	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
MA													
08.09.2011	100	97,5	51,6	33,4	20,0	12,5	8,8	6,6	1,5	0	-	10,8	-
15.09.2011	100	98,2	59,0	45,7	33,9	26,5	22,6	19,9	8,9	0,2	-	16,8	-
23.09.2011	100	98,4	68,4	55,1	41,5	32,6	27,9	24,8	10,8	0,3	-	23,6	-
29.09.2011	100	98,9	77,0	64,1	47,7	36,7	31,3	28,4	19,2	4,6	-	28,5	-
06.10.2011	100	98,3	72,7	56,7	42,0	32,9	28,3	25,4	14,1	2,0	-	24,2	-
08.11.2011	100	97,8	61,9	46,9	33,7	25,5	21,3	18,4	6,8	0,2	-	17,9	-
10.11.2011	100	97,2	69,5	45,2	26,6	16,3	11,5	8,6	1,9	0	-	19,9	-
15.11.2011	100	97,2	68,6	47,5	32,3	23,7	19,4	16,9	9,2	2,6	-	18,7	-
17.11.2011	100	97,7	69,9	51,5	36,9	28,1	23,4	20,4	9,8	0,6	-	20,9	-
22.11.2011	100	97,2	62,0	42,2	28,5	20,9	17,1	14,5	5,4	0	-	15,7	-
MA/WSA													
08.09.2011	100	97,5	51,2	31,2	17,3	10,3	7,2	5,6	1,4	0	-	10,5	-
15.09.2011	100	97,7	65,0	44,2	28,3	19,2	14,7	11,8	3,7	0,1	-	17,0	-
23.09.2011	100	97,6	53,7	32,9	18,7	10,6	6,3	3,9	0,4	0	-	11,5	-
29.09.2011	100	97,3	55,7	34,8	21,0	13,5	9,7	7,4	1,9	0	-	12,4	-
06.10.2011	100	97,6	60,3	41,0	26,0	17,2	12,5	9,6	1,7	0	-	10,8	-
08.11.2011	100	97,5	65,5	45,5	30,2	21,8	17,7	15,1	5,6	0	-	17,6	-
10.11.2011	100	97,4	67,1	45,0	31,6	24,5	20,8	18,3	10,1	1,5	-	17,6	-
15.11.2011	100	97,4	70,3	52,3	37,4	28,3	23,4	20,0	8,7	0,3	-	21,3	-
17.11.2011	100	97,3	63,2	42,2	27,6	19,4	15,4	12,9	5,6	0,3	-	15,9	-
22.11.2011	100	97,1	58,7	33,3	19,6	12,8	9,3	7,1	1,9	0	-	12,8	-
Probe	Korngröße [in µm]												
	d <sub>min</sub>	> 1	> 5	>10	> 23	> 30	> 45	> 56	> 70	> 90	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>
MA/WSA													
03.07.2014	100	93	79,4	65,1	40,7	31,8	16,4	8,5	2,8	0,3	2,1	17,2	53,7

A 4: Chemische Zusammensetzung, Freikalkgehalt und Glühverlust von BFA ohne WSA (MA).

MA		08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
SiO <sub>2</sub>	Gew. %	30,3	32,9	39,7	32,1	38,0	29,9	37	35,7	30,6	31,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	14,9	18,3	14,9	15,3	17,8	16,9	18	16,3	12,6	14,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	5,4	5,3	6,4	5,5	4,3	3,5	4,6	5,5	5,5	6,7
CaO	Gew. %	32,5	30,2	28,3	31,4	28,8	33,2	28	31	34,2	34,2
MgO	Gew. %	3,1	3,0	2,5	2,8	2,6	3,6	2,9	3,1	2,6	3,2
SO <sub>2</sub>	Gew. %	8,1	6,7	5,5	7,1	5,9	10,6	5,8	6,7	9,5	8,3
K <sub>2</sub> O	Gew. %	0,51	0,55	0,54	0,51	0,54	0,6	0,51	0,51	0,56	0,55
Na <sub>2</sub> O	Gew. %	0,21	0,19	0,19	0,20	0,19	0,19	0,17	0,19	0,21	0,22
TiO <sub>2</sub>	Gew. %	0,76	0,70	0,80	0,77	1,40	0,92	1	1	0,78	0,87
MnO	Gew. %	0,16	0,17	0,15	0,17	0,17	0,18	0,15	0,16	0,14	0,18
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gew. %	0,32	0,36	0,26	0,28	0,30	0,17	0,27	0,26	0,36	0,27
CaO <sub>frei</sub>	Gew. %	5,5	3,2	4	4,1	4,7	4,6	4,7	5,3	5,9	5,8
GV	%	0,1	0,1	0,1	1,0	0,1	0,6	0,8	0,5	0,5	0,7

A 5: Spurenelementgehalte von BFA ohne WSA (MA).

MA		08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
Cd	mg/kg	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Tl	mg/kg	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Hg	mg/kg	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,4	0,2	0,3
As	mg/kg	22,1	20,6	17,7	21,3	22,4	34,2	33,1	29,9	23,0	20,2
Co	mg/kg	8,2	8,2	8,8	7,6	11,0	10,0	10,0	10,5	9,3	7,4
Cu	mg/kg	79,2	77,2	59,1	58,3	64,3	52,5	91,5	77,8	69,2	47,9
Cr	mg/kg	37,6	36,1	36,7	33,2	46,3	46,6	48,6	46,0	45,4	38,0
Mn	mg/kg	1020,0	1040,0	995,0	1020,0	1020,0	983,0	1100,0	1140,0	1100,0	1100,0
Ni	mg/kg	9,5	10,5	10,6	8,2	8,1	7,0	9,4	10,9	9,2	9,7
Pb	mg/kg	22,8	22,4	15,1	17,6	20,5	28,9	32,4	24,0	17,6	15,9
Sb	mg/kg	2,5	1,9	0,5	1,8	5,2	9,4	10,5	7,2	2,6	0,5
Sn	mg/kg	4,9	3,8	1,3	2,3	0,5	9,2	11,1	4,4	0,8	2,5
V	mg/kg	38,4	43,7	40,0	36,9	50,3	55,6	52,7	48,0	45,4	40,3
Zn	mg/kg	138,0	111,0	86,7	91,3	78,7	83,4	165,0	141,0	104,0	84,5
Se	mg/kg	1,7	1,4	1,1	1,3	0,5	11,6	17,0	10,1	6,5	6,9
Te	mg/kg	2,8	1,3	1,5	1,2	1,3	0,8	0,9	2,2	2,7	2,1

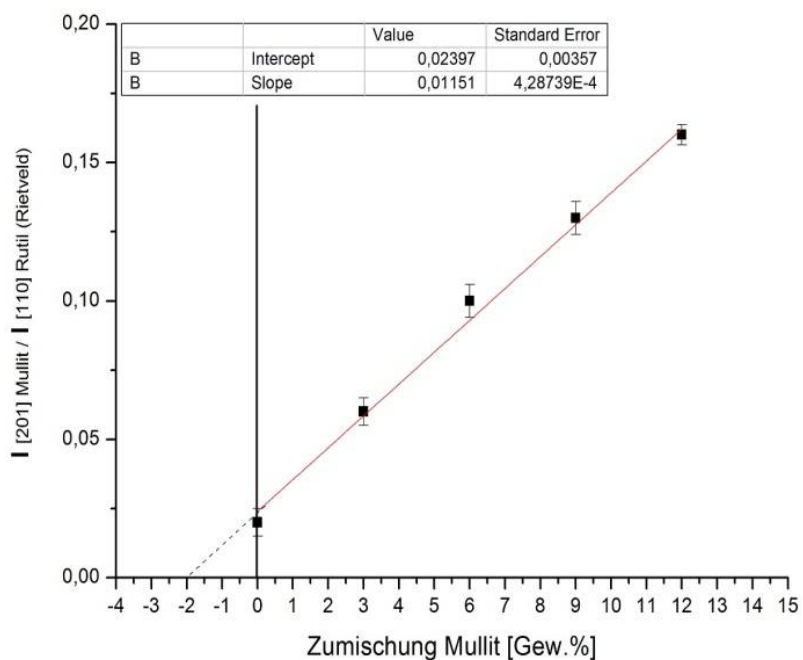
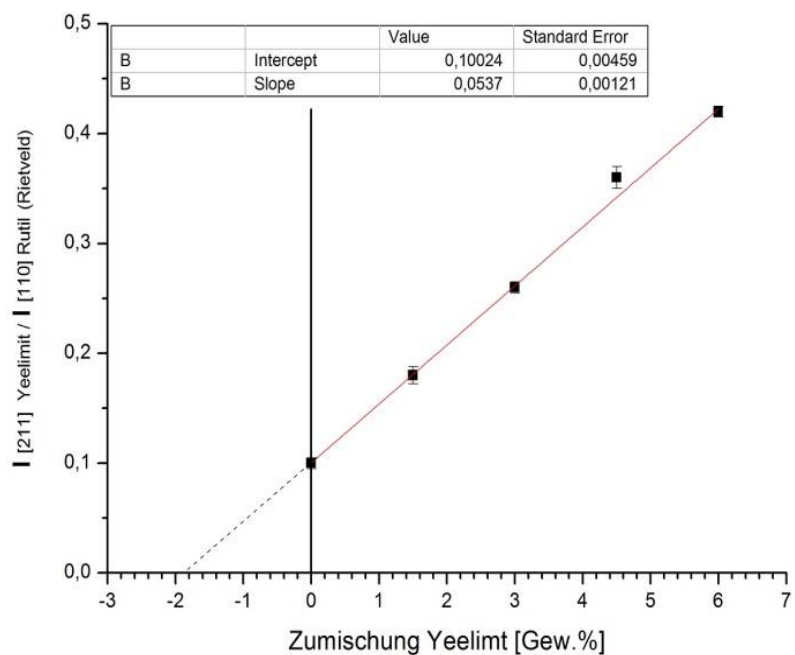
A 6: Chemische Zusammensetzung, Freikalkgehalt und Glühverlust von BFA mit WSA (MA/WSA).

MA/WSA		08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
SiO <sub>2</sub>	Gew. %	24,7	27,6	29,5	25,2	29,9	34,7	29,3	28,8	26,5	21,2	26,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	13,8	16,7	12,0	12,5	12,6	15,8	14,3	12,4	11,6	9,8	16,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gew. %	5,0	4,8	5,7	5,0	4,2	4,5	4,2	5,6	5,2	5,7	3,45
CaO	Gew. %	37,1	33,8	33,9	36,6	32,9	29,4	31,2	34,2	35,7	38,9	33,8
MgO	Gew. %	3,3	2,9	2,5	2,3	2,2	2,3	2,3	2,5	2,4	2,3	3,12
SO <sub>3</sub>	Gew. %	11,8	9,3	10,5	11,4	9,9	7,5	9	9,8	10,3	12,2	12,3
K <sub>2</sub> O	Gew. %	0,55	0,56	0,57	0,51	0,49	0,42	0,53	0,46	0,55	0,49	0,49
Na <sub>2</sub> O	Gew. %	0,23	0,21	0,21	0,24	0,21	< 0,20	< 0,21	< 0,23	< 0,23	< 0,24	0,16
TiO <sub>2</sub>	Gew. %	0,68	0,66	0,65	0,62	1,10	0,97	0,82	0,84	0,72	0,45	1,39
MnO	Gew. %	0,17	0,16	0,14	0,15	0,14	0,12	0,12	0,13	0,14	0,13	0,189
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Gew. %	0,28	0,31	0,25	0,20	0,19	0,13	0,45	0,25	0,38	0,37	1,36
CaO <sub>frei</sub>	Gew. %	6,7	4,3	5,9	5,1	5,5	5,1	5,1	5,9	6,5	6,4	4,30
GV	%	0,1	0,1	0,3	0,4	0,3	0,4	0,6	0,9	1,0	0,9	< 0,1

A 7: Spurenelementgehalte von BFA mit WSA (MA/WSA). n. b. = nicht bestimmt

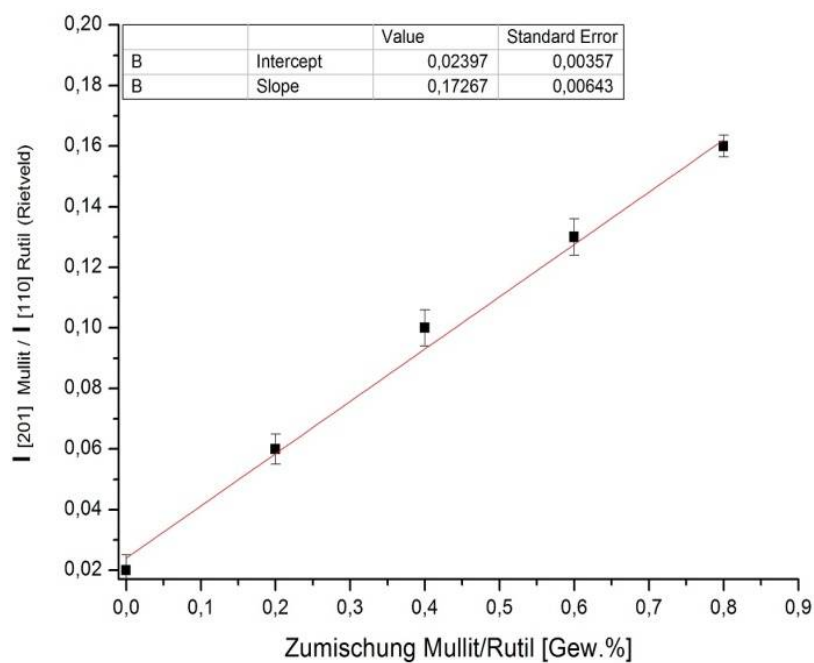
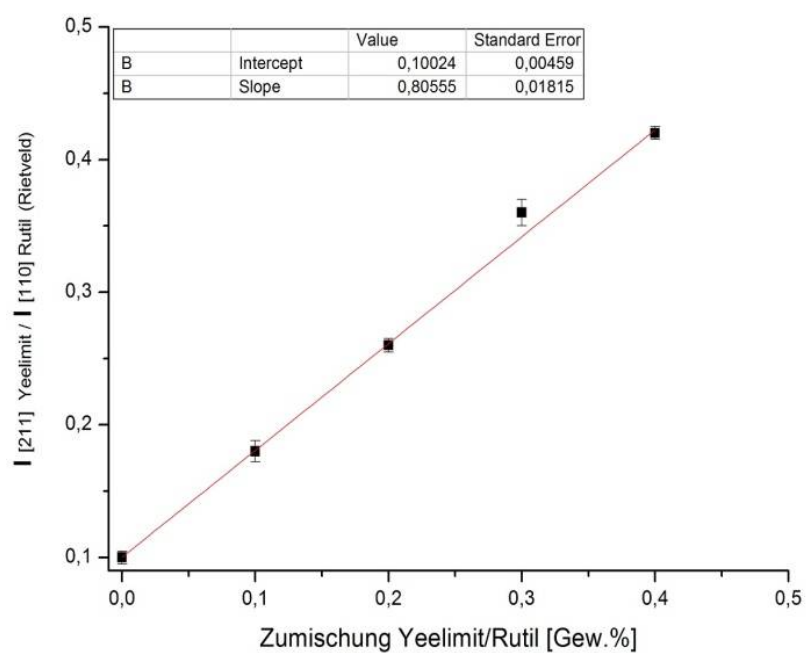
MA/WSA		08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
Cd	mg/kg	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	0,40	n. b.
Tl	mg/kg	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	n. b.
Hg	mg/kg	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,24	0,49	0,55	0,65	0,58	n. b.
As	mg/kg	14,70	15,40	11,20	14,80	14,60	22,40	32,00	27,20	24,20	23,10	n. b.
Co	mg/kg	5,11	5,12	5,10	5,19	8,81	9,97	12,00	11,40	11,10	8,90	n. b.
Cu	mg/kg	57,80	56,60	33,10	36,90	45,40	44,50	87,20	72,70	69,70	61,40	n. b.
Cr	mg/kg	27,50	27,70	22,80	23,40	32,50	39,50	53,30	45,90	46,40	43,10	n. b.
Mn	mg/kg	750,00	782,00	622,00	672,00	642,00	856,00	951,00	998,00	1100,00	1060,00	n. b.
Ni	mg/kg	7,57	7,10	7,88	7,40	10,50	8,22	14,30	13,10	11,00	13,60	n. b.
Pb	mg/kg	15,20	17,50	9,04	12,80	12,10	16,10	25,80	20,30	19,30	15,80	n. b.
Sb	mg/kg	3,03	2,17	0,50	1,29	3,36	4,41	5,82	3,21	4,08	0,50	n. b.
Sn	mg/kg	6,77	4,74	0,78	2,52	0,50	4,04	3,49	1,09	0,53	1,84	n. b.
V	mg/kg	28,20	31,10	24,60	24,80	37,50	52,90	61,30	49,70	54,10	46,80	n. b.
Zn	mg/kg	114,00	87,80	57,70	68,30	54,30	50,00	133,00	123,00	130,00	105,00	n. b.
Se	mg/kg	0,72	0,75	0,50	0,50	0,50	5,41	11,20	7,65	8,78	6,29	n. b.
Te	mg/kg	1,01	0,50	0,50	0,50	0,50	5,25	3,84	2,15	3,10	3,79	n. b.

A 8: Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{jk}/I_{kn}$  als Funktion der Zumischung des Analyten bei der Additionsmethode. Yeelimit (oben), Mullit (unten). Die Ergebnisse wurden um die zugegebene Menge des Standards nach Gleichung 3.10 korrigiert.

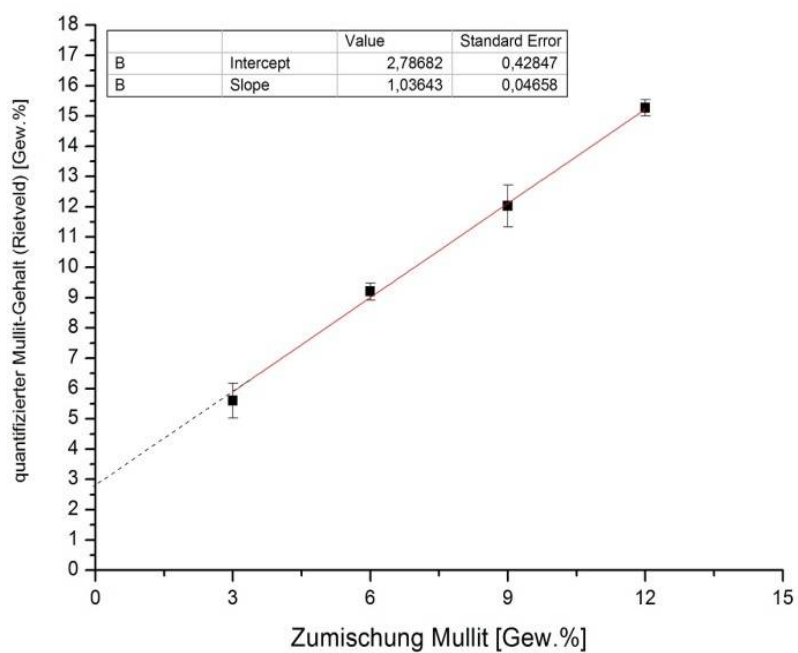
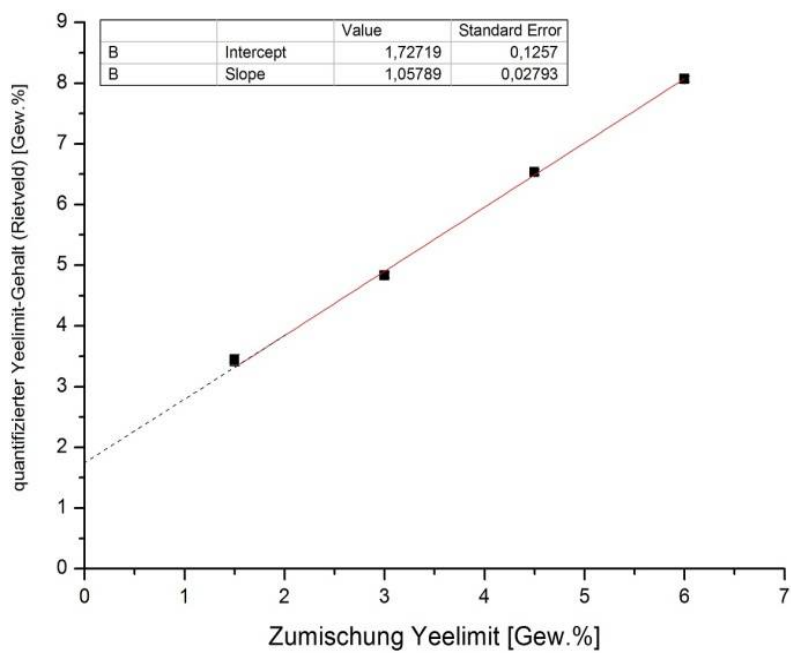




A 9: Darstellung des Intensitätsverhältnisses  $I_{jk}/I_{ks}$  als Funktion des Verhältnisses der Zumischung des Analyten/Standard zur Bestimmung der Konstante  $k$  (Slope) bei der Internen-Standard-Methode. Yeelimit (oben), Mullit (unten).



A 10: Darstellung des quantifizierten Gehaltes als Funktion der Zumischung des Analyten bei der Quantifizierung der Zumischreihe mittels Rietveld-Methode. Yeelimit (oben), Mullit (unten).



A 11: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von BFA ohne WSA (MA) [in Gew.%]. n. b. = nicht bestimmt

MA	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
Quarz	12	12	18	9	13	11	10	9	12	9	n. b.
Calcit	0	0	0	2	0	2	2	3	3	5	n. b.
Magnetit	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	n. b.
Hämatit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	n. b.
Freikalk	4	2	2	2	2	2	2	4	3	4	n. b.
Anhydrit	9	6	5	5	5	6	6	11	7	11	n. b.
C <sub>2</sub> S	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	n. b.
Periklas	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	n. b.
Portlandit	1	0	0	1	1	0	0	1	1	1	n. b.
Gehlenit	6	10	8	7	8	6	6	5	6	5	n. b.
Anorthit	1	3	3	3	3	4	4	2	2	2	n. b.
Mullit	3	3	2	2	3	4	4	2	3	1	n. b.
Merwinitt	4	3	3	5	4	3	3	4	3	6	n. b.
C <sub>3</sub> A	3	3	3	2	2	2	2	2	2	1	n. b.
Yeelimitt	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	n. b.
amorpher Anteil	49	51	51	57	53	53	54	51	53	50	n. b.

A 12: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von BFA mit WSA (MA/WSA) [in Gew.%].

MA/WSA	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
Quarz	9	8	12	8	13	11	9	10	10	8	9
Calcit	3	1	6	4	0	2	3	3	3	7	0
Magnetit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hämatit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Freikalk	4	4	3	4	3	2	3	3	4	4	5
Anhydrit	13	11	12	14	6	9	11	11	11	14	8
C <sub>2</sub> S	2	2	2	2	2	1	2	2	1	2	2
Periklas	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Portlandit	1	2	1	1	1	2	3	2	3	1	2
Gehlenit	6	9	6	6	7	5	5	5	4	4	5
Anorthit	1	2	1	2	3	4	3	1	1	0	3
Mullit	2	2	1	1	2	3	2	2	2	1	3
Merwinitt	4	3	4	4	3	1	2	3	4	6	2
C <sub>3</sub> A	5	3	1	2	2	2	2	2	3	2	2
Yeelimitt	3	2	1	1	2	1	1	1	1	1	2
amorpher Anteil	45	50	49	48	55	57	52	51	51	47	56

A 13: Chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils von BFA ohne WSA (MA) [in Gew.%].

MA	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19	23	16	16	26	17	21	25	17	24
CaO	31	32	33	34	28	39	24	20	35	24
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14	9	14	11	9	7	10	12	13	15
MgO	0	1	2	1	1	3	1	1	0	1
SO <sub>3</sub>	5	5	5	8	4	16	3	-3	9	1
SiO <sub>2</sub>	31	30	30	29	33	18	40	45	26	35

A 14: Chemische Zusammensetzung des amorphen Anteils von BFA mit WSA (MA/WSA) [in Gew.%].

MA/WSA	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19	22	22	17	12	20	20	15	17	20	18
CaO	32	31	34	36	40	29	30	35	36	37	34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	10	13	13	10	9	11	14	15	16	6
MgO	0	1	1	1	0	2	1	0	1	0	3
SO <sub>3</sub>	7	5	5	3	15	3	3	5	6	7	14
SiO <sub>2</sub>	28	30	24	30	23	37	34	31	26	21	25

A 15: Schwermetallgehalte in Feststoffen der verwendeten REA-Wässer. n. b. = nicht bestimmt

		08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
Cd	mg/kg	2,28	2,18	2,22	1,55	1,65	317	1,60	< 0,4	< 0,4	< 0,4	n. b.
Tl	mg/kg	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,4	< 0,2	n. b.
Hg	mg/kg	99,1	88,3	65,8	67,3	84,6	126,0	146,0	145,0	146,0	138,0	n. b.
As	mg/kg	27,8	36,5	34,8	26,5	31,2	34,9	33,70	29,40	35,50	41,30	n. b.
Co	mg/kg	6,23	5,25	6,51	4,49	4,91	10,30	11,10	9,54	6,42	6,57	n. b.
Cu	mg/kg	41,40	21,30	18,60	8,52	5,76	42,20	5,97	14,0	18,90	20,60	n. b.
Cr	mg/kg	67,8	53,6	55,8	49,0	57,9	55,0	54,60	52,70	56,50	62,20	n. b.
Mn	mg/kg	5300	1650	4880	4430	4640	6780	5960	7650	3870	3720	n. b.
Ni	mg/kg	20,2	18,1	19,6	17,2	19,4	34,0	37,30	29,90	18,80	20,70	n. b.
Pb	mg/kg	53,5	52,1	74,1	70,2	103,0	47,7	42,50	44,90	43,80	47,50	n. b.
Sb	mg/kg	3,95	10,60	7,48	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,21	< 0,5	< 0,5	0,676	n. b.
Sn	mg/kg	13,50	5,82	5,60	3,67	2,92	0,993	1,71	2,94	1,63	1,34	n. b.
V	mg/kg	59,4	66,2	63,2	56,0	67,6	69,1	65,90	66,90	71,10	75,0	n. b.
Zn	mg/kg	154	132	144	111	115	228	163	190	129	136	n. b.
Se	mg/kg	386	575	445	411	569	406	411	445	443	481	n. b.
Te	mg/kg	0,56	2,35	2,12	0,96	1,70	2,22	1,29	2,01	3,08	3,47	n. b.

A 16: Schwermetallgehalte in den Klarphasen der verwendeten REA-Wässer.

		08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
Cd	mg/l	0,011	0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,006	< 0,002	0,017	0,005	< 0,002	0,002
Tl	mg/l	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,002
Hg	mg/l	0,017	0,018	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,005	0,0036	< 0,0002	< 0,0002	< 0,0002	0,03
As	mg/l	0,018	0,012	0,022	0,022	0,019	0,017	0,015	0,022	0,016	0,023	0,096
Co	mg/l	< 0,005	0,014	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,001
Cu	mg/l	0,235	0,022	0,061	0,018	0,008	0,018	0,014	0,022	0,025	0,02	0,19
Cr	mg/l	< 0,001	0,003	0,01	0,002	0,008	0,003	0,007	0,005	0,011	0,01	0,002
Mn	mg/l	17,90	93,00	21,40	24,80	21,90	30,30	19,90	38,40	41,50	62,20	16,8
Ni	mg/l	< 0,001	0,081	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,004
Pb	mg/l	0,013	0,018	0,013	0,007	0,006	0,020	0,015	0,016	0,017	0,01	0,003
Sb	mg/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,005	0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,01
Sn	mg/l	0,008	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,058	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,012	0,002
V	mg/l	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,003
Zn	mg/l	0,031	0,089	0,02	0,007	0,008	0,020	0,019	0,015	0,019	0,022	0,004
Se	mg/l	3,00	0,83	2,26	2,52	1,84	3,040	2,54	2,91	3,17	3,26	1,9
Te	mg/l	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,001

A 17: Magnesium-, Chlorid-, Sulfat-, Jod-, Nitrat-, Ammonium-, Fluorid-, Calcium- und Kalium-Konzentrationen in Klarphasen der verwendeten REA-Wässer. n. b. = nicht bestimmt

		08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
Magnesium	mg/l	4.130	3.620	2.850	4.340	4.000	4.720	3.960	4.780	4.510	4.210	1716,95
Chlorid	mg/l	11.800	11.300	10.700	10.800	10.800	4.850	3.700	9.250	8.800	8.100	6106,03
Sulfat	mg/l	5.940	7.230	5.440	8.050	5.500	6.530	5.240	6.290	6.380	5.910	6946,76
Jod	mg/l	240	82,20	179	185	115	238	251	240	162	143	n. b.
Nitrat	mg/l	941	898	865	712	676	591	547	513	645	483	572,7
Ammonium	mg/l	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	n. b.
Fluorid	mg/l	123	85,9	125	81,1	54,2	136	136	104	137	129	98
Calcium	mg/l	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	766
Kalium	mg/l	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.	1150

A 18: Dichte, pH-Wert, Feststoffgehalt und elektrische Leitfähigkeit der verwendeten REA-Wässer. n. b. = nicht bestimmt

		08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	03.07.2014
Feststoffgehalt	g/l <sup>a</sup>	113	59	86	101	114	66	n. b.	86,00	n. b.	89,90	130
Dichte	kg/m <sup>3</sup>	1.083	1.058	1.069	1.076	1.082	1.062	n. b.	1.069	n. b.	1.075	n. b.
pH-Wert		8,31	6,77	8,44	8,5	8,63	8,29	8,21	8,42	8,21	8,05	8,0
Leitfähigkeit	µS/cm	38.800	39.400	35.400	37.700	32.000	38.000	36.100	35.300	33.500	34.300	26.700

A 19: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 28 d Hydratationszeit.

MA 28 d	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	
Quarz	7	9	Probe fehlt	9	9	10	10	12	9	6	
Calcit	1	0		0	0	1	1	1	2	1	
Periklas	1	1		1	1	0	1	1	1	1	
Magnetit	0	0		0	0	0	0	0	0	0	
Hämatit	0	1		0	0	1	0	0	1	0	
C <sub>2</sub> S	1	2		1	2	1	1	1	1	1	
Gehlenit	5	7		6	5	5	5	5	5	4	
Anorthit	1	2		2	2	4	4	2	1	0	
Mullit	2	2		2	1	3	3	2	1	1	
Ettringit	18	18		17	20	17	12	18	19	26	
Merwinitt	4	1		3	2	1	1	2	3	4	
Gips	-	-		-	-	-	-	-	-	1	0
Portlandit	-	-		-	-	-	-	-	-	1	2
amorpher Anteil	59	57		59	58	58	61	56	57	55	

A 20: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 90 d Hydratationszeit.

MA 90 d	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
Quarz	8	8	12	8	8	9	9	9	10	6
Calcit	0	0	1	1	0	1	1	2	1	1
Periklas	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
Magnetit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hämatit	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
C <sub>2</sub> S	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1
Gehlenit	5	8	5	5	5	5	5	4	4	4
Anorthit	1	2	1	2	1	4	4	1	1	0
Mullit	2	3	1	2	1	4	3	1	2	1
Ettringit	21	16	15	20	20	11	12	17	20	26
Merwinitt	5	2	1	1	2	1	1	1	3	3
Gips	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0
Portlandit	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
amorpher Anteil	55	59	60	58	59	63	63	61	55	55

A 21: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 180 d Hydratationszeit.

MA 180 d	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
Quarz	7	9	14	9	9	10	9	11	10	6
Calcit	1	0	1	1	0	1	1	2	1	1
Periklas	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Magnetit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hämatit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>2</sub> S	1	2	2	1	1	1	1	1	1	1
Gehlenit	4	8	6	6	5	5	5	4	5	3
Anorthit	1	2	1	2	1	5	4	2	1	1
Mullit	2	2	1	2	1	4	3	2	2	1
Ettringit	22	16	15	20	20	11	14	20	20	27
Merwinit	5	1	1	2	2	1	1	1	4	3
Gips	-	-	-	-	-	-	-	-	1	0
Portlandit	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
amorpher Anteil	56	59	58	56	58	61	61	56	54	53

A 22: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 365 d Hydratationszeit.

MA 365 d	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
Quarz	9	9	14	9	9	11	10	10	10	7
Calcit	1	0	0	0	0	1	3	1	1	2
Periklas	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Magnetit	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Hämatit	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0
C <sub>2</sub> S	1	2	2	1	2	1	1	1	1	1
Gehlenit	5	9	6	6	5	6	5	5	4	4
Anorthit	1	2	1	2	2	5	4	2	1	0
Mullit	2	3	1	2	1	4	4	2	2	1
Ettringit	17	13	11	17	19	9	9	18	20	24
Merwinit	5	2	2	2	2	1	2	2	4	4
Gips	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
Portlandit	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
amorpher Anteil	58	60	61	58	58	61	62	58	55	53

A 23: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 28 d Hydratationszeit.

MA/WSA 28 d	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011	
Quarz	8	8	Probe fehlt	8	11	9	8	8	10	7	
Calcit	0	1		1	0	1	2	1	1	1	
Periklas	1	1		1	1	1	0	1	1	1	
Magnetit	0	1		0	0	0	0	0	0	0	
Hämatit	0	1		0	0	0	0	1	0	1	
CzS	1	1		1	1	1	1	1	0	1	
Gehlenit	5	5		5	6	5	5	4	4	4	
Anorthit	1	1		2	3	3	3	1	1	0	
Mullit	2	1		2	1	3	2	1	1	1	
Ettringit	21	26		20	16	13	21	23	22	26	
Merwinitt	3	3		2	2	1	1	2	3	2	
Gips	-	-		-	-	-	-	-	-	1	0
Portlandit	-	-		-	-	-	-	-	-	1	1
amorpher Anteil	57	52		58	59	62	58	57	53	55	

A 24: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 90 d Hydratationszeit.

MA/WSA 90 d	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
Quarz	7	10	10	9	11	10	8	8	8	7
Calcit	1	1	3	1	1	2	2	2	2	1
Periklas	1	1	0	1	1	0	0	1	1	1
Magnetit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hämatit	1	0	0	0	0	1	0	0	0	0
CzS	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Gehlenit	4	7	4	6	5	4	4	4	4	4
Anorthit	1	1	2	2	2	3	2	1	1	0
Mullit	2	2	1	2	1	2	2	2	1	1
Ettringit	25	19	23	18	17	21	23	20	23	26
Merwinitt	3	1	3	2	2	0	1	1	3	1
Gips	-	-	1	-	-	-	-	-	0	1
Portlandit	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
amorpher Anteil	54	55	53	58	58	57	56	59	55	57



A 25: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 180 d Hydratationszeit.

MA/WSA 180 d	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
Quarz	8	9	10	8	10	9	7	8	8	6
Calcit	1	1	1	1	0	2	3	2	1	1
Periklas	1	1	0	0	1	0	0	1	1	1
Magnetit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hämatit	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
C <sub>2</sub> S	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Gehlenit	4	7	4	5	6	4	4	4	4	4
Anorthit	0	2	1	2	2	3	2	1	1	1
Mullit	1	2	1	2	1	2	1	1	1	1
Ettringit	24	21	24	23	18	22	26	22	24	26
Merwinitt	3	1	2	1	2	0	0	1	1	1
Gips	-	-	1	-	-	-	-	-	0	0
Portlandit	-	-		-	-	-	-	-	1	1
amorpher Anteil	56	54	54	55	59	58	54	58	57	56

A 26: Quantitative mineralogische Zusammensetzung von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 365 d Hydratationszeit.

MA/WSA 365 d	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	17.11.2011	22.11.2011
Quarz	9	10	12	9	11	10	8	8	10	7
Calcit	1	1	1	1	1	2	1	2	1	1
Periklas	1	0	0	1	1	0	0	1	1	1
Magnetit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Hämatit	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1
C <sub>2</sub> S	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1
Gehlenit	5	8	4	5	6	5	5	4	4	4
Anorthit	1	2	1	2	2	3	3	1	1	1
Mullit	2	2	1	2	2	2	2	1	1	1
Ettringit	19	15	21	20	16	18	20	21	22	26
Merwinitt	3	3	3	2	1	1	1	1	3	1
Gips	-	-	1	-	-	-	-	-	0	0
Portlandit	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1
amorpher Anteil	57	57	54	56	59	57	57	58	54	55

A 27: Druckfestigkeiten ( $f_c$ , cyl) von Deponiestabilisaten aus BFA ohne WSA (MA) nach 28 - 365 d Hydratationszeit [in  $N/mm^2$ ].

MA	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	18.11.2011	22.11.2011
28 d	13,3	12,5	12,9	16,1	14,4	12,2	13,9	15,6	11,6	12,7
90 d	13,5	13,1	13,3	17,2	15,7	12,5	15	15,8	10,4	12,8
180 d	14,6	13,3	13,6	14,1	16,3	13,4	15,6	15,7	11,6	13
365 d	14,1	13,4	13,7	17,2	16,7	12,8	14,7	16,7	14,3	13,1

A 28: Druckfestigkeiten ( $f_c$ , cyl) von Deponiestabilisaten aus BFA mit WSA (MA/WSA) nach 28 - 365 d Hydratationszeit [in  $N/mm^2$ ].

MA/WSA	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	18.11.2011	22.11.2011
28 d	11,9	13,3	12,8	18,4	14,3	20,4	17,3	17,8	10,5	13,3
90 d	13,4	13,9	12,8	18,5	16,4	24,9	24,4	17	11,9	12,5
180 d	13,4	13,4	12,5	18,6	17,5	24,8	25,1	17,4	12,78	12,8
365 d	14,9	13,3	12,3	20,3	17,8	26	25,7	16,7	14	13,5

A 29: Druckfestigkeiten ( $f_c$ , cube) und Biegezugfestigkeiten der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 1 nach 28 d Hydratationszeit [in  $N/mm^2$ ].

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Druckfestigkeit	18	10,2	6,8	12,2	2,5	24,7	5	2,8	9,7	3,9	8,4	13,6	10,4	17,6	19,4	22,6	10,6	23,8
Biegezugfestigkeit	6	5,3	5,2	5,7	3,2	7,6	4,5	4,3	5,7	6,6	5,9	5,8	5,4	6,2	6,6	7,6	5,6	9,6

A 30: Quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 1 nach 28 d Hydratationszeit [in Gew.%].

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Quarz	9	6	8	8	7	7	7	7	6	7	8	8	8	8	7	8	9	8
Calcit	1	3	1	0	1	0	1	1	2	2	1	0	0	1	1	0	0	1
Periklas	1	0	1	1	1	1	1	0	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1
C <sub>2</sub> S	1	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3
Gehlenit	5	3	5	4	3	4	3	3	3	4	4	5	4	4	4	4	5	5
Anorthit	2	2	2	2	2	2	1	2	1	2	2	2	2	2	2	2	3	2
Mullit	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	3	2	3	3	3	3
Ettringit	22	27	22	29	31	19	20	24	29	23	26	14	24	22	14	18	16	14
Merwininit	1	0	1	2	0	0	0	1	1	1	0	0	2	1	1	1	1	0
Hydrocalumit	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Kuzelit	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
Gips	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Portlandit	0	2	0	0	0	5	3	4	2	1	0	2	0	1	4	5	0	2
amorpher Anteil	57	54	58	53	52	58	58	55	53	57	55	65	55	56	63	59	62	62

A 31: Druckfestigkeiten ( $f_c$ , cube) und Biegezugfestigkeiten der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 nach 28 d Hydratationszeit [in  $N/mm^2$ ].

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Druckfestigkeit	11,2	19,9	10,1	31,55	17,1	16,5	24,65	25,8	19,05
Biegezugfestigkeit	4,6	6,3	6,4	6,0	6,7	5,9	7,0	6,6	7,5

A 32: Quantitative mineralogische Zusammensetzung der Deponiestabilisate der Versuchsreihe 2 nach 28 d Hydratationszeit [in Gew.%].

Versuch	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Quarz	8	9	8	8	8	8	8	8	8
Calcit	0	0	1	1	1	1	1	1	1
Periklas	1	1	1	1	1	1	1	1	1
C <sub>2</sub> S	1	1	1	0	0	1	0	1	0
Gehlenit	4	4	4	3	4	3	3	4	4
Anorthit	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Mullit	3	2	2	2	2	2	2	3	3
Ettringit	16	14	16	17	15	15	16	14	16
Merwinit	1	0	1	1	0	1	0	1	0
Hydrocalumit	1	1	1	2	2	1	1	2	2
Ca-Hemicarboaluminat-Hydrat	1	1	1	2	1	1	3	2	1
Portlandit	3	7	2	5	4	3	4	3	4
amorpher Anteil	59	58	62	58	59	61	58	60	59

A 33: Anmachwassergehalte (W/A-Werte) der Deponiestabilisate der Voruntersuchungen.

Deponiestabilisate aus BFA ohne WSA										
MA	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	18.11.2011	22.11.2011
Vormischung	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07	0,05	0,08	0,05	0,05	0,05
Nachmischung	0,27	0,24	0,25	0,26	0,26	0,22	0,22	0,2	0,23	0,22
Deponiestabilisate aus BFA mit WSA										
MA/WSA	08.09.2011	15.09.2011	23.09.2011	29.09.2011	06.10.2011	08.11.2011	10.11.2011	15.11.2011	18.11.2011	22.11.2011
Vormischung	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,06	0,07	0,07
Nachmischung	0,27	0,24	0,25	0,24	0,26	0,22	0,23	0,2	0,23	0,22

A 34: Chemische Zusammensetzung und amorpher Anteil der zur Verifizierung verwendeten Referenzmaterialien.

Verbindung	chemische Zusammensetzung	amorpher Anteil
Quarz	$\text{SiO}_2$	-
Anhydrit	$\text{CaSO}_4$	-
Freikalk	$\text{CaO}$	14 Gew. %
Gehlenit	$\text{Ca}_2(\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{0,75})(\text{Si}_{1,25}\text{Al}_{0,75})\text{O}_7$	37 Gew. %
Yeelimite	$\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$	25 Gew. %
C3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	43 Gew. %
Mullit	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	25 Gew. %
Ettringit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	-

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Göttingen, im Februar 2019

Marko Ranneberg

### Danksagung

Zahlreiche Menschen haben mich bei der Erstellung der vorliegenden Arbeit unterstützt, denen ich auf diesem Wege danken möchte.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Herbert Pöllmann möchte ich herzlich für die Förderung meiner Arbeit, die wissenschaftliche Betreuung sowie seine stete Diskussionsbereitschaft danken.

Für die Unterstützung bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen danke ich den Geschäftsführern des Zentrums für Werkstoffanalytik Lauf GmbH, Herrn Dr. Jürgen Göske und Herrn Werner Kachler, sowie deren Mitarbeitern.

Herrn Bernd Müller von der Mitteldeutschen Umwelt- und Entsorgung GmbH gilt mein Dank für die Überlassung eines Teils des Probenmaterials.

Meinen ehemaligen Kollegen am Institut für Geowissenschaften und Geographie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Herrn PD Dr. Stefan Stöber, Herrn Dr. Ronny Kaden, Herrn Axel Horn und Frau Dr. Katharina Pöhler möchte ich herzlich für anregende fachliche Diskussionen, das angenehme Arbeitsklima sowie die gute, freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

Den Laborantinnen des Institutes für Geowissenschaften und Geographie, Frau Gabriele Kummer und Frau Diana Becher, danke ich für die Hilfe bei den chemischen Analysen und die moralische Unterstützung.

Von ganzem Herzen möchte ich mich bei meiner Freundin Sylvia Siersleben bedanken, die stets an mich und meine Fähigkeiten geglaubt hat, auch in schwierigen Zeiten aufmunternde Worte fand und mir den nötigen Freiraum zur Erstellung der Arbeit geschaffen hat.

Abschließend möchte ich meinen Eltern Birgit und Dieter herzlich danken, die mich in den vergangenen Jahren in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

## **Lebenslauf**

### Persönliche Daten

Vor- und Zunahme	Marko Ranneberg
Geburtstag	30.12.1979
Geburtsort	Halle (Saale)
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

### Schul- und Berufsausbildung

1986 - 1996	verschiedene Sekundarschulen in Halle (Saale), zuletzt Sekundarschule „Heide Nord“, Abschluss: Mittlere Reife
1996 - 1999	Bauhof Kühn in Gröbers, Berufsausbildung zum Maurer, Abschluss: Facharbeiter
1999 - 2003	Kolleg und Abendgymnasium in Halle (Saale), Abschluss: Abitur

### Studium

2003 - 2011	Studium der Geologie/Paläontologie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Abschluss: Diplom Geologe
01/2013	Aufnahme der Arbeiten zur Dissertation, Arbeitstitel: „Quantifizierung und Optimierung von Deponiestabilisaten aus Braunkohlenfilteraschen unter Verwendung statistischer Versuchsplanung“, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, AG Mineralogie/Geochemie

### Beruflicher Werdegang

10/2011 - 03/2012	Projektbearbeiter, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, AG Mineralogie/Geochemie
10/2011 - 03/2012	Lehrbeauftragter Modul Tonmineralogie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
04/2012 - 12/2014	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, AG Mineralogie/Geochemie