

Projekt 2015-13

Aufbereitung von schwermetallhaltigen Aschen aus Biomasseverbrennungsanlagen

Abschlussbericht



Ansprechpartner

Prof. Dr.-Ing. Joachim Jochum

Erstellungsdatum

24.09.2019

Abkürzungen

Al	Aluminium
AltholzV	Altholzverordnung - Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz
B E B	B E B Bio Energie Baden GmbH
CaCO ₃	Calciumcarbonat
Cd	Cadmium
CO ₂	Kohlendioxid
Cu	Kupfer
DK	Deponieklasse
DME	dropping mercury electrode
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
LAGA M20	Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20
Na ₂ CO ₃	Natriumcarbonat
Pb	Blei
Si	Silicium
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff, englisch: Total Organic Carbon
vgl.	vergleiche
Zn	Zink

Symbole

Ac	die Fläche des Probenquerschnitts, auf den die Druckbeanspruchung wirkt
F	die Höchstkraft beim Bruch
$f_{ck,cyl}$	charakteristische Betondruckfestigkeit von Zylindern
$f_{ck,cube}$	charakteristische Betondruckfestigkeit von Würfeln
$f_{c,cyl}$	Druckfestigkeit geprüft am Zylinder

Inhalt

Abkürzungen	I
Symbole	I
Inhalt	II
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	V
1 Projektüberblick	1
1.1 Ausgangslage	1
1.1.1 Charakterisierung und Verwertung von Altholz	1
1.1.2 Energetische Verwertung von Altholz in Biomassekraftwerken	2
1.1.3 Aschearten und Schwermetalle bei der Verbrennung von Altholz	3
1.1.4 Entsorgung schwermetallhaltiger Aschen aus der Altholzverbrennung (derzeitige Praxis)	4
1.2 Wissenschaftliche und technische Ziele	6
1.3 Herausforderungen // Chancen und Risiken des Vorhabens	6
2 Projektbeschreibung	7
2.1 Projektidee	7
2.1.1 Verwertungsweg Polymerbeton	8
2.1.2 Verwertungsweg Geopolymer	9
2.1.3 Verwertungsweg Sinterleichtbaustoffe und Leichtbeton	9
2.1.4 Verwertungsweg Schaumglas	10
2.2 Experimentelle Untersuchungen	11
2.2.1 Kriterien für die Einstufung von Ausgangsmaterialien, Produkten und Zwischenprodukten	11
2.2.2 Methoden und verwendete Geräte	14
2.2.3 Ascheuntersuchungen	16
2.2.4 Herstellung der Probenkörper	18
3 Ergebnisse Verwertungsweg Polymerbeton	24
3.1 Ergebnisse Polymerbeton	24
3.1.1 Druckfestigkeit	24
3.1.2 Eluierbarkeit der Schwermetalle	27
4 Ergebnisse Verwertungsweg Geopolymer	30
5 Ergebnisse Verwertungsweg Sinterleichtbaustoffe	32
5.1 Ergebnisse gesinterten Pellets	32

5.2	Einsatz der gesinterten Pellets als Zuschlagstoff für Leichtbaustoffe	34
6	<i>Ergebnisse Verwertungsweg Schaumglas</i>	36
7	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	38
8	<i>Literaturverzeichnis</i>	40
9	<i>Veröffentlichungen /Öffentlichkeitsarbeit</i>	42
9.1	Beiträge zu Tagungsbänden	42
9.2	Vorträge	42
9.3	Betreute Projekt- und Abschlussarbeiten	42
9.4	Presse	43
9.5	Handout	44
9.6	Online-Auftritt	46
10	<i>Anlage: Projekterkenntnisse</i>	47

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einteilung von Altholz gemäß der Altholzverordnung [2].....	2
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung (B E B - Bio Energie Baden GmbH) [4]	3
Abbildung 3: Blockschema der Rost- und Wirbelschichtfeuerung	4
Abbildung 4: Übersicht der untersuchten Verwertungswege	8
Abbildung 5: Spindelpresse und hydraulischer Kraftaufnehmer für die Ermittlung der Druckfestigkeiten	14
Abbildung 6: Vibrationssiebmaschine	15
Abbildung 7: Siebanalyse von Kessel- und Rostaschen [15]	17
Abbildung 8: Minitab 18 Simplex-Versuchsplan für das Zyklonasche/Sand/Polymer Mischungsverhältnis [14]	19
Abbildung 9: Prozessablaufschemata zur Herstellung von Sinterleichtzugschlagstoffe und Schaumglas	21
Abbildung 10: Schaumglasprobenkörper	22
Abbildung 11: Polymerbetonprobe nach der Druckprüfung (links: mit Epoxidharz; rechts mit Polyesterharz).....	24
Abbildung 12: Zusammenfassung aller Hauptversuche. Druckfestigkeitsbereiche von Polymerbetonproben auf Polyester- und Epoxidharzbasis mit Polymeranteilen [14]	25
Abbildung 13: Auswirkung der Veränderung des Ascheanteils auf die Druckfestigkeit am Beispiel eines Polymerbetons mit 17,5 % Polymeranteil (Epoxidharz). [14].....	25
Abbildung 14: Minitab 18 Konturdiagramme für Polymerbetonprobenkörper mit Zyklonasche und Polymer (links Polymerbeton mit Polyesterharz, rechts mit Epoxidharz) [14]	26
Abbildung 15: Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Aushärtezeit für Polymerbeton mit Kesselasche als Zuschlagstoff (Angaben der Asche und Polymeranteile in Massen-%)	27
Abbildung 16: Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Aushärtezeit für Polymerbeton mit Filterasche als Zuschlagstoff (Angaben der Asche und Polymeranteile in Massen-%)	27
Abbildung 17: Ergebnisse der Eluattests (ungebrochene Probenkörper) für Polymerbetonproben auf Basis von Epoxidharz in Abhängigkeit vom Polymeranteil, mit Filter- und Kesselasche als Zuschlagstoff. Angabe der Grenzwerte Z0, Z1.1, Z1.2 und Z2 gemäß LAGA M20 Tabelle II.1.4-6 [10].	28
Abbildung 18: Geopolymer Probenkörper mit schaumartiger Struktur	31
Abbildung 19: Einfluss der Schäumungsmittel auf die Dichte der Pellets in Abhängigkeit von der Rohrofentemperatur. Zusammensetzung der Pellets: 50 Massen-% Feinbettasche, 45 Massen-% Glaspulver, 5 Massen-% Schäumungsmittel [16]	32
Abbildung 20: Dichte der Pellets in Abhängigkeit vom Mischascheanteil und von der Zugabe von Natriumcarbonat (Angaben in Massen-%) [16]	33
Abbildung 21: Dichte des Schaumglas in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Ofen und dem Massenanteil an Feinbettasche (Massenanteil Mangandioxid: 10%).....	36
Abbildung 22: Druckfestigkeit der Schaumglasprobenkörper in Abhängigkeit von der Verweilzeit und dem Massenanteil an Feinbettasche. (Massenanteil Mangandioxid: 10%).....	36

Abbildung 23: Prozessablauf der thermischen Verwertungswege (Pellets und Schaumglas) mit Edukt, Produkt und Output	39
--	----

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Beispielhafte Zusammensetzung von Aschen [5]	4
Tabelle 2: Physikalisch chemische Abfall-Zuordnungskriterien für Deponien bzw. Deponieklassen (DK) [6]	5
Tabelle 3: Angewandte Richtlinien/Grundlagen für die Einstufung der Materialien.....	11
Tabelle 4: Druckfestigkeitsklassen für Normal- und Schwerbeton [7].....	12
Tabelle 5: Druckfestigkeitsklassen für Leichtbeton (Legende siehe Tabelle 4) [7]	12
Tabelle 6: Einteilung von Beton in Druckfestigkeitsbereiche (für zylindrische Probenkörper) [8] und [9]	13
Tabelle 7: Rohdichte-Bereiche von Normal-, Schwer- und Leichtbetonbeton [7]	13
Tabelle 8: Grenzwerte für Zink, Cadmium und Blei nach der Mitteilung 20 der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) für Recyclingbaustoffe [10].....	13
Tabelle 9: Untersuchte Aschen aus Biomasse-Heizkraftwerke [14]und [4]	16
Tabelle 10: Ergebnisse der Ascheanalysen.....	18
Tabelle 11: Gewählte Randparameter für das Mischungsverhältnis Polymer/Sand/Asche für die Herstellung der Polymerbeton-Probenkörper [14]	19
Tabelle 12: Mischungsverhältnisse der untersuchten Geopolymer . [15]	20
Tabelle 13: Untersuchte Mischungsverhältnisse für gesinterte Pellets in Massen-% [16]	21
Tabelle 14: Untersuchte Mischungsverhältnisse (Hauptversuch) für die Schaumglasprobenkörper in Massen-%	23
Tabelle 15: Für die Herstellung der Leichtbetonprobenkörper verwendete Pellets (Quelle Probennummer 11 bis 17: [17])	24
Tabelle 16: Ergebnisse der Eluattests (an ungebrochene Probenkörper) für Polymerbetonproben auf Basis von Epoxidharz in Abhängigkeit vom Polymeranteil, mit Rostasche (< 0,5 µm) als Zuschlagstoff. Angabe der Grenzwerte Z0, Z1.1, Z1.2 und Z2 gemäß LAGA M20 Tabelle II.1.4-6 [10].....	29
Tabelle 17: Ergebnisse der Versuchsreihe 1. Geopolymer-Mischungsverhältnisse bei denen die höchsten Druckfestigkeiten erreicht werden sowie die Ergebnisse der Blindprobe. [15].....	30
Tabelle 18: Einfluss der Verweilzeit der Pellets im Ofen bei 800 °C auf die Dichte und Stabilität der Pellets	33
Tabelle 19: Ergebnisse Dichte und Druckfestigkeit der Leichtbetonprobenkörper (Quelle Probennummer 11 bis 17: [17])	34
Tabelle 20: Ergebnisse der Eluattests für gesinterte Pellets und Leichtbetonprobenkörper (für die Schwermetalle Cadmium und Blei)	35

1 Projektüberblick

1.1 Ausgangslage

Bei der Verbrennung von organischem Material zur Energiegewinnung fallen Aschen an. Je nach Einsatzstoff können diese Aschen stark mit einem hohen Anteil an wasserlöslichen Schwermetallverbindungen belastet sein. Dies betrifft vor allem die Aschen, die aus Verbrennung nicht naturbelassener Hölzer stammt. Je nach Konstruktion der Verbrennungsanlage fallen verschiedene Aschefractionen an. Die Belastung der Aschen entsteht vorwiegend durch eine Kondensation der dampfförmig aus dem Feuerraum ausgetragenen Schwermetallverbindungen auf der Oberfläche der Aschepartikel. Je tiefer die Temperatur an der Stelle des Ascheaustrages, desto stärker sind die Aschen belastet. Da kleinere Partikel bezogen auf die Partikelmasse eine größere Oberfläche besitzen, sind diese tendenziell stärker schwermetallbelastet.

In Deutschland wurden im Jahr 2016 6,5 Mt Altholz in 204 Biomasse-Großfeuerungsanlagen (mit einer Feuerungswärmeleistung größer als 1MW) thermisch verwertet. Von den 204 Großfeuerungsanlagen befeuerten 48 Anlagen zu 100% mit Altholz. Die restlichen Großfeuerungsanlagen setzten Holz aus unterschiedlichen Holzsortimenten ein. In 94 der 204 Anlagen betrug der Altholzanteil nur 1 bis 20%. [1]

Geht man von einem Aschegehalt im Altholz von ca. 7% aus, sind im Jahr 2016 455.000 t Aschen bezogen auf den Altholzanteil angefallen.

Je nach Kategorie des verbrannten Altholz, dem Altholzanteil und den anderen parallel verwendeten Holzkategorien, fallen Aschen mit unterschiedlichen Schwermetallbelastungen an.

Derzeit muss ein großer Teil dieser Aschen kostenintensiv in speziellen Deponien entsorgt werden.

Im Rahmen dieses Forschungsprojekts werden möglich Verwertungswege von schwermetallhaltigen Aschen aus der Verbrennung von Altholz und nicht naturbelassenem Holz in Biomassekraftwerken untersucht.

1.1.1 Charakterisierung und Verwertung von Altholz

Altholz wird nach der Verordnung über Anforderungen an die Verwertung und Beseitigung von Altholz (AltholzV) in vier Kategorien (AI bis AIV) eingeteilt (siehe Abbildung 1). Unter Altholz gemäß der AltholzV fallen Industrierestholz und Gebrauchtholz. [2]

Abbildung 1: Einteilung von Altholz gemäß der Altholzverordnung [2]

Altholz-kategorie	Beschreibung
AI	naturbelassenes oder lediglich mechanisch bearbeitetes Altholz, das bei seiner Verwendung nicht mehr als unerheblich mit holzfremden Stoffen verunreinigt wurde
AII	verleimtes, gestrichenes, beschichtetes, lackiertes oder anderweitig behandeltes Altholz ohne halogenorganische Verbindungen in der Beschichtung und ohne Holzschutzmittel
AIII	Altholz mit halogenorganischen Verbindungen in der Beschichtung ohne Holzschutzmittel
AIV	mit Holzschutzmitteln behandeltes Altholz, wie Bahnschwellen, Leitungsmasten, Hopfenstangen, Rebpfähle, sowie sonstiges Altholz, das aufgrund seiner Schadstoffbelastung nicht den Altholzkategorien A I, A II oder A III zugeordnet werden kann, ausgenommen PCB-Altholz

Eine stoffliche Verwertung ist gemäß AltholzV für Holz der Kategorie AI und AII möglich.

Stoffliche Verwertung von Altholz gemäß AltholzV ist:

- Aufbereitung von Altholz zu Holzhackschnitzeln und Holzspänen für die Herstellung von Holzwerkstoffen
- Gewinnung von Synthesegas zur weiteren chemischen Nutzung
- Herstellung von Aktivkohle/Industriekohle

Eine Energetische Verwertung ist für Altholz der Kategorie AI bis AIV gemäß AltholzV zulässig.

Altholz der Altholzklassen II bis IV unterscheidet sich von naturbelassenem Holz durch die Behandlung des Holzes mit Stoffen wie Lacken, Holzschutzmitteln, Beschichtungen und Leimen oder durch andere nachträglich zugeführte Verunreinigungen. Je nach Behandlung weist das Altholz erhöhte Schwermetallkonzentrationen auf. Bei der Verbrennung von Altholz konzentrieren sich diese Schwermetalle in den Aschen auf.

1.1.2 Energetische Verwertung von Altholz in Biomassekraftwerken

Die größte Bedeutung bei der energetischen Verwertung von Altholz hat die direkte Verbrennung. Dabei wird thermische Energie frei, die als Wärme bereitgestellt wird und über einen nachgeschalteten Prozess in elektrische Energie überführt werden kann. Vornehmliches Ziel ist dabei die Substitution fossiler Energieträger wie Kohle, Öl oder Erdgas. Jährlich werden durch die energetische Verwertung von Holz und Altholz ca. 36 Millionen Tonnen CO₂ in Deutschland vermieden. Die energetische Nutzung leistet somit einen wichtigen Beitrag zur Energiewende und zum Klimaschutz. Die Leistungsfähigkeit von Altholzkraftwerken liegt bei bis zu 8.500 Volllaststunden pro Jahr. Die in Deutschland installierte Kraftwerksleistung beträgt ca. 800 MW. [3]

In Biomassekraftwerke für die energetische Verwertung von Altholz kommen hauptsächlich zwei unterschiedliche Feuerungsarten zum Einsatz:

- Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung (siehe Abbildung 2)
- Rostfeuerung

In der Abbildung 2 ist ein Anlagenbeispiel für eine Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung schematisch dargestellt.

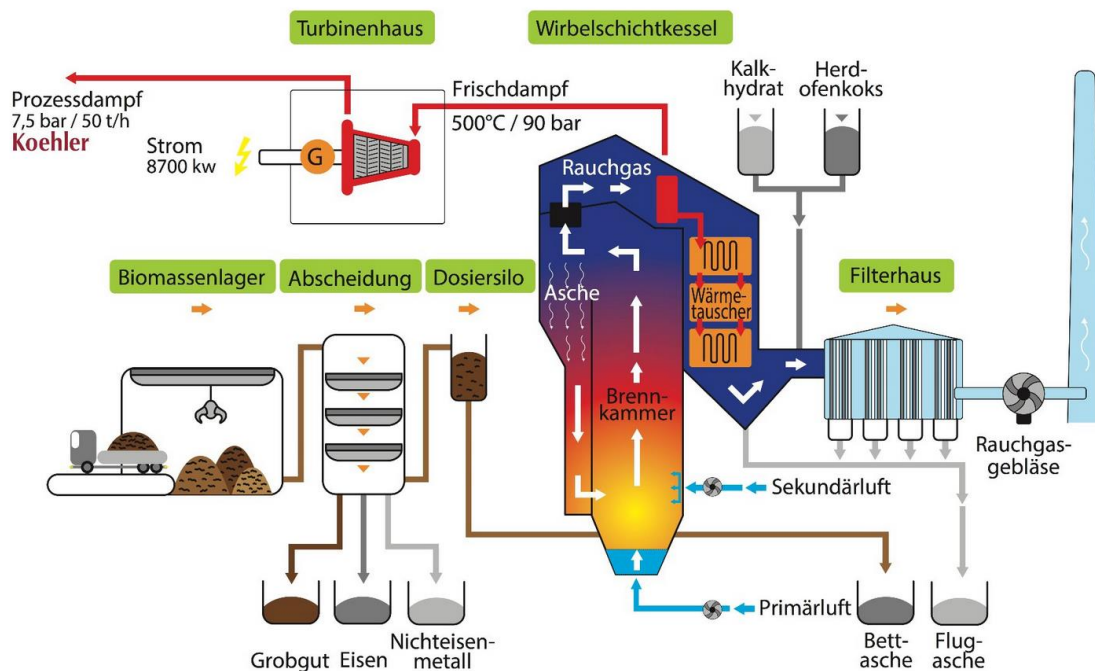


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Zirkulierenden Wirbelschichtfeuerung (B E B - Bio Energie Baden GmbH) [4]

1.1.3 Aschearten und Schwermetalle bei der Verbrennung von Altholz

Je nach Art der Feuerung, Anlagenumsetzung und Abgasreinigung fallen unterschiedliche Aschearten an (siehe Abbildung 3):

- **Rostfeuerung**
Rostasche: Mineralischer Anteil der Biomasse incl. Verunreinigungen (Sand, Steine, Metalle ...)
- **Zirkulierende Wirbelschicht**
Bettaschen (Fein- und Grobbettaschen)
- **Rostfeuerung und Zirkulierende Wirbelschicht**
 - Kesselasche: Fällt bei der Abreinigung der Konvektionskessel durch Klopfer / Rußbläser an
 - Zyklonasche: Im Fliehkraftabscheider abgereinigte Feinpartikel des Rauchgases
 - Filterasche: Feinstanteil des Flugstaubes, ev. gemischt mit Reaktionsprodukten der Rauchgasreinigung

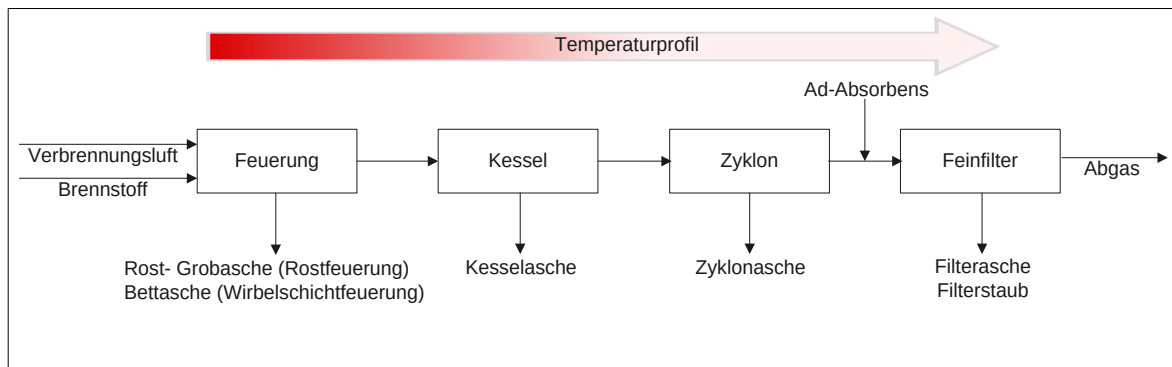


Abbildung 3: Blockschema der Rost- und Wirbelschichtfeuerung

Je nach Dampfdruck der Schwermetallverbindung verlassen die Schwermetalle die Feuerung mit dem Rauchgas oder verbleiben in den Rost- oder Grobaschen sowie in der Bettasche bei Wirbelschichtfeuerungen. Für einige ausgewählte Schwermetalle ergibt sich dann eine Verteilung der Schwermetallverbindungen wie in Tabelle 1 dargestellt. Leicht verdampfbare Schwermetallverbindungen sind oft auch gut wasserlöslich wie z.B. die Chloride der Schwermetalle. Sobald die Schwermetalle in löslichen Verbindungen vorliegen, werden sie eine Gefahr für Mensch und Umwelt. Da die Schwermetallverbindungen beim Abkühlen des Rauchgases auf den Aschepartikeln kondensieren, müssen die Aschen sicher in Deponien abgelagert oder in eine inerte Form überführt werden.

Tabelle 1: Beispielhafte Zusammensetzung von Aschen [5]

Element	Grobasche		Zyklonasche		Feinstflugasche	
	Restholz	Altholz	Restholz	Altholz	Restholz	Altholz
in mg/kg Trockenmasse						
Zn	170	1 234	226	437		422
Cu	503	6 914	3 656	15 667		164 000
Co	25	21	18	30		5
Mo	6,6	7	10	11		11
As		17		59		104
Ni	113	179	61	167		74
Cr	236	466	212	1 415		404
Pb	363	2 144	1 182	8 383		50 000
Cd	3,3	20	16	70		456
V		171		260		153
Hg	<0,5	<0,5	<0,7	0,7		<0,5

1.1.4 Entsorgung schwermetallhaltiger Aschen aus der Altholzverbrennung (derzeitige Praxis)

Vor allem durch die Verbrennung von Altholz der Altholzklassen III und IV reichern sich wasserlösliche Schwermetallsalze in der Asche an. Wodurch eine Entsorgung mit Zuzahlungen notwendig wird.

Nach derzeitiger Praxis werden die Aschen aus den Altholz-Feuerungsanlagen kostenintensiv auf Deponien entsorgt. Dabei erfolgt die Einstufung der Aschen je nach Belastung in die Deponieklassen 1 bis 4 (siehe Tabelle 2). Je höher die Belastung der Aschen, desto höher die Deponieklasse und desto höher sind die Entsorgungskosten.

Die Kriterien für die Ablagerung in den unterschiedlichen Deponieklassen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Je nach Ascheart und Belastung kommen für Aschen aus Biomassefeuerungen die Deponieklassen II bis IV in Frage.

Tabelle 2: Physikalisch chemische Abfall-Zuordnungskriterien für Deponien bzw. Deponieklassen (DK) [6]

Abfallkriterien

Parameter	Einheit	DK 0	DK I	DK II	DK III	DK IV	Bergversatz
		Erddeponie	Bauschutt-deponie	"Siedlungs-abfall"	Sonderabfall-Deponie	Untertage-deponie	(Abfall-verwertung)
Glühverlust	Masse% (TM)	≤ 3	≤ 3	≤ 5	≤ 10	-	≤ 12 *
TOC	Masse% (TM)	≤ 1	≤ 1	≤ 3	≤ 6	-	≤ 6 *
BTEX (Summe)	mg/kg (TM)	≤ 6	-	-	-	-	-
PCB (Summe)	mg/kg (TM)	≤ 1	-	-	-	-	-
Mineralöl KW	mg/kg (TM)	≤ 500	-	-	-	-	-
PAK (Summe EPA)	mg/kg (TM)	≤ 30	-	-	-	-	-
Extr. lipophile Stoffe	Masse% (OS)	≤ 0,1	≤ 0,4	≤ 0,8	≤ 4	-	-

TM: Trockenmasse, OS: Originalsubstanz

* Werte können überschritten werden, wenn sie für gefährliche Gasbildung oder Brandlast nicht relevant sind

- : kein Grenzwert

Eluatkriterien

Parameter	Einheit	DK 0	DK I	DK II	DK III	DK IV	Bergversatz
		Erddeponie	Bauschutt-deponie	"Siedlungs-abfall"	Sonderabfall-Deponie	Untertage-deponie	(Abfall-verwertung)
pH-Wert	-	5,5 - 13	5,5 - 13	5,5 - 13	4 - 13	-	-
DOC	mg/L	≤ 50	≤ 50	≤ 80	≤ 100	-	-
Phenole	mg/L	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 50	≤ 100	-	-
Antimon	mg/L	≤ 0,006	≤ 0,03	≤ 0,07	≤ 0,5	-	-
Arsen	mg/L	≤ 0,04	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 2,5	-	-
Barium	mg/L	≤ 2	≤ 5	≤ 10	≤ 30	-	-
Blei	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,2	≤ 1	≤ 5	-	-
Cadmium	mg/L	≤ 0,004	≤ 0,05	≤ 0,1	≤ 0,5	-	-
Chrom, gesamt	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,3	≤ 1	≤ 7	-	-
Kupfer	mg/L	≤ 0,2	≤ 1	≤ 5	≤ 10	-	-
Nickel	mg/L	≤ 0,04	≤ 0,2	≤ 1	≤ 4	-	-
Molybdän	mg/L	≤ 0,05	≤ 0,3	≤ 1	≤ 3	-	-
Quecksilber	mg/L	≤ 0,001	≤ 0,005	≤ 0,02	≤ 0,2	-	-
Selen	mg/L	≤ 0,01	≤ 0,03	≤ 0,05	≤ 0,7	-	-
Zink	mg/L	≤ 0,4	≤ 2	≤ 5	≤ 20	-	-
Chlorid	mg/L	≤ 80	≤ 1500	≤ 1500	≤ 2500	-	-
Fluorid	mg/L	≤ 1	≤ 5	≤ 15	≤ 50	-	-
Sulfat	mg/L	≤ 100	≤ 2000	≤ 2000	≤ 5000	-	-
Cyanide, leicht freis.	mg/L	≤ 0,01	≤ 0,1	≤ 0,5	≤ 1	-	-
Abdampfrückstand	Masse% (TM)	≤ 0,4	≤ 3	≤ 6	≤ 10	-	-

1.2 Wissenschaftliche und technische Ziele

Der Schwerpunkt der wissenschaftlichen Arbeiten liegt in der Immobilisierung der Schwermetallverbindungen. Sind diese in eine nicht auslösbare Form überführt oder so eingeschlossen, dass sie sich bei der beabsichtigten Verwendung nicht herauslösen lassen, dann öffnen sich den Filterstäuben einige neue Verwertungswege.

Der hier untersuchte Weg „Polymerbeton“ erreicht das Ziel durch Vergießen der Stäube mit einem Kunststoff. Beim Brechen der ausgehärteten Produkte können an den Bruchstellen wieder Schwermetallverbindungen ausgelöst werden.

Die drei weiteren Lösungsansätze (Geopolymer, Sinterleichtbaustoffe und Schaumglas) streben eine chemische Bindung in die Grundmatrix (Silikate, Glas) an. Diese Bindung ist sehr stabil. Hier wird vermutet, dass auch nach Aufbrechen der Produkte kaum messbare Mengen an Schwermetallverbindungen ausgelöst werden. Diese Vorbehandlungsmethoden benötigen zusätzliche Anlagentechnik und Energie. Um die Produkte rentabel vermarkten zu können, soll die Technologie und der Energiebedarf optimiert werden. Dazu werden verschiedene technische Installationen untersucht, z.B. das Aufschäumen in Formen zu Blöcken oder im Drehrohrofen zu Pellets.

Die Verwendung von Aschen aus Kohlefeuerungen als Zuschlagstoff zu Normalbeton ist üblich. Wegen der geringen Schwermetallbelastung der Kohlen ist dieser Weg möglich. In diesem Projekt werden Verwertungswege von schwermetallhaltige Aschen aus der Verbrennung von Altholz in Biomassekraftwerken als Ersatzmaterialien für die Baustoffindustrie untersucht. Da die Beseitigung dieser Aschen teuer ist, können auch aufwendigere Verfahren zu einem wirtschaftlich interessanten Verwertungsweg führen. Zudem werden Produkte angestrebt, die wegen ihrer speziellen Einsatzgebiete einen Nischenmarkt bedienen und einen höheren Erlös erzielen können, was wiederum auch zur Verbesserung der Wirtschaftlichkeit führt.

1.3 Herausforderungen // Chancen und Risiken des Vorhabens

Im Moment müssen die Aschen aus Biomassefeuerungen, je nach Schwermetallbelastung, zu Kosten zwischen 50 und 150 Euro pro Tonne beseitigt werden. Eine große Herausforderung ist es, ein Inertisierungsverfahren zu entwickeln, dessen Behandlungskosten diesen Rahmen nicht übersteigen. Maßgebend sind hierbei die Kosten für die Zuschlagstoffe (Sand, Altglas, Chemikalien, Schäumungsmittel ...) sowie der Energieeinsatz. Letzterer ist besonders bei den beiden thermischen Anlagen hoch und maßgeblich bestimmt durch die Höhe der Behandlungstemperatur. Es müssen daher marktgängige, günstige Zuschlagstoffe gefunden werden, welche ein Herabsetzen der Sinter- oder Schmelztemperatur ermöglichen.

Ein neues Produkt aus Verbrennungsaschen würde nicht nur ein Problem der Abfallbeseitigung lösen, es eröffnet auch die Chance, Rohstoffe vor allem in der Baustoffindustrie einzusparen. Besonders wichtig ist hier die Substitution von Sand und Kies als Zuschlagstoff. Beim klassischen Beton wird Zement verwendet, bei dessen energieintensiven Herstellung CO₂ emittiert wird. Die CO₂ Emissionen

könnten durch die Verwendung anderer Bindemittel verringert werden. Bei allen vier untersuchten Verfahren kommt kein Zement als Bindemittel zum Einsatz. Obwohl die Herstellung von Wasserglas und Natriumhydroxid für Geopolymere energieintensiv ist, findet man in der Literatur, dass die Geopolymerherstellung 10-40 % weniger CO₂ produziert als die Zementproduktion.

An der Hochschule Offenburg wird das Thema „Thermische Behandlung von Biomasse“ und „Inertisierung von Rückständen“ auch in der Lehre vermittelt. Auch die Methoden der Schwermetallrückhaltung werden in einem Technikum mit Studierenden aus vielen Ländern (Master of Process Engineering, Master of Energy Conversion and Management) experimentell demonstriert. Daher können die Erfahrungen aus diesem Projekt auch direkt in die Ausbildung von jungen Nachwuchsingenieuren einfließen.

2 Projektbeschreibung

2.1 Projektidee

In diesem Projekt sollen neue Verwertungswege für Aschen aus Biomassefeuerungen aufgezeigt werden. Mit einbezogen werden auch Überlegungen, ob eine Trennung von Grob- und Feinanteile der Aschen weitere Verwertungsmöglichkeiten eröffnet. Besonders für die hochbelasteten Feinfraktionen sollen Nischenprodukte gefunden werden, bei denen reguläre Einsatzstoffe durch Aschen substituiert werden können.

Ziel ist es durch den Einsatz der Aschen als Edukt, die Herstellkosten des Produkts zu verringern, so dass unter teilweiser Berücksichtigung der Deponiekosten eine wirtschaftliche Produktion umgesetzt werden kann. Dabei müssen die Produkte, die für den entsprechenden Einsatz technisch erforderlichen Eigenschaften einhalten, bei gleichzeitiger Inertisierung der Schwermetalle.

In diesem Projekt wird der Einsatz der Aschen als Zuschlagstoff für Produkte der Baustoffindustrie untersucht. Dabei werden die Zuschlagstoffe durch die Aschen substituiert und die Einhaltung der technisch erforderlichen Eigenschaften für den Einsatz als Baumaterialien überprüft. Es werden vier unterschiedliche Verwertungswege untersucht (siehe Abbildung 4):

- Einsatz der Aschen als Zuschlagstoff bei der Polymerbetonherstellung (siehe Kapitel 2.1.1 und 3)
- Einsatz der Aschen bei der Geopolymerherstellung (siehe Kapitel 2.1.2 und 4)
- Einsatz der Aschen bei der Herstellung von Leichtbaustoffen
 - Einsatz der Aschen bei der Herstellung von gesinterten Pellets (siehe Kapitel 2.1.3 und 0)
 - Einsatz der gesinterten Pellets als Zuschlagstoff für Leichtbeton (siehe Kapitel 2.1.3 und 0)
 - Einsatz der Aschen bei der Herstellung von Leichtbaustoffen durch Aufschäumen - Schaumglas (siehe Kapitel 2.1.4 und 0)

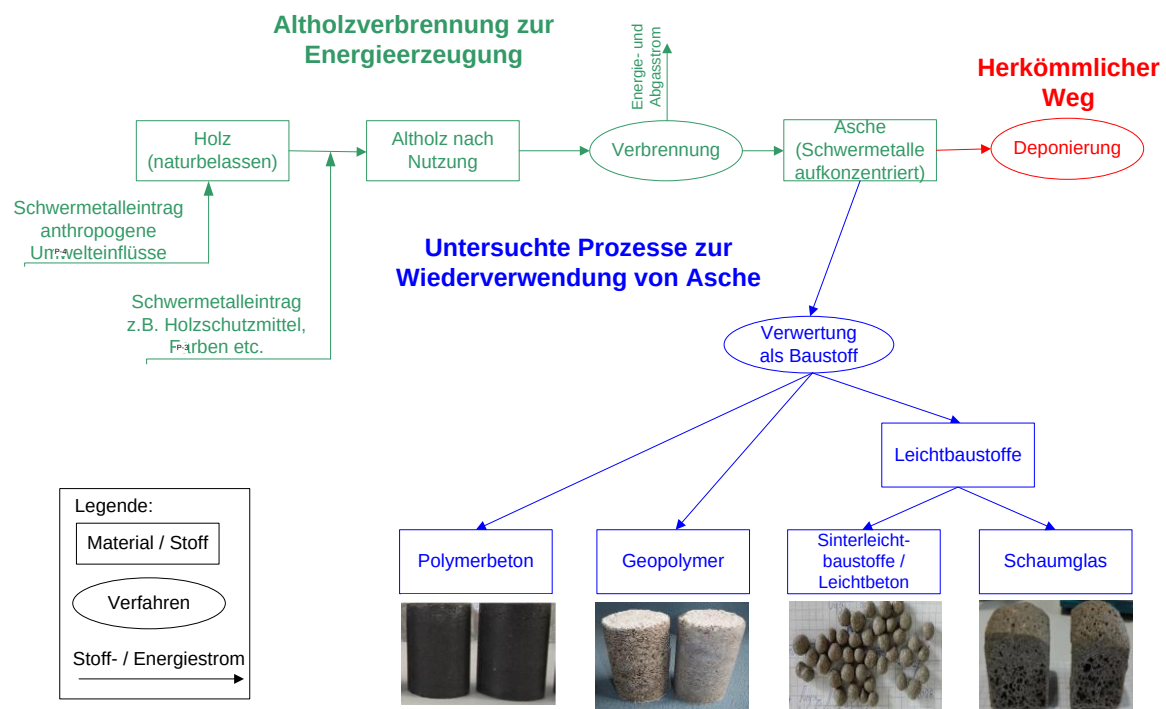


Abbildung 4: Übersicht der untersuchten Verwertungswege

2.1.1 Verwertungsweg Polymerbeton

Bei der Herstellung von Polymerbeton wird ein Polymer als Bindemittel verwendet. Die Kunststoffmatrix hat die Aufgabe die Zuschlagstoffe wie Sand und Kies, aber auch nichtmineralische Zuschlagstoffe zu binden.

Eigenschaften von Polymerbeton:

- hohe Stabilität und geringe Dichte (Bauvorhaben mit geringeren Wandstärken sind möglich)
- hohe Frostbeständigkeit (nahezu keine Wasseraufnahme)
- geringe Ausdehnung bei Temperaturschwankungen
- hohe Korrosions-, Witterungs- und Alterungsbeständigkeit
- sehr kurze Abbindezeiten (unter drei Tagen im Vergleich zu konventionellem Beton mit 28 Tagen)
- nahezu beliebig formbar
- chemikalienbeständig
- wasserundurchlässig
- Bei gleichem Volumen besitzt Polymerbeton eine geringere Masse als Normalbeton
- Geringe Wandstärken sind realisierbar
- Viele optische Varianten sind durch das Einbinden von z.B. Farbstoffen möglich

Anwendungsbeispiele für Polymerbeton

- Sanierungsvorhaben bei denen kurze Aushärtezeiten notwendig sind z.B. Brückensanierung
- Gestelle oder Fundamente für Maschinen und Anlagen
- Rohre und Rinnen
- Treppenstufen
- Tischplatten
- Gartenbänke
- Im Tiefbau: als Fundament für Maschinen, Brückenbau
Ziegel für den Hausbau

Auf Grund der hohen Materialkosten wird Polymerbeton selten eingesetzt. Eine Möglichkeit die Herstellkosten zu senken ist einen Teil des Zuschlagstoffs Sand durch Aschen zu ersetzen. Ziel dieser Anwendung ist es zum einen den mineralischen Rohstoff Sand bei der Herstellung von Polymerbeton durch Asche zu substituieren und zum anderen die Schwermetalle durch Einschluss in die Kunststoffmatrix zu inertisieren.

2.1.2 Verwertungsweg Geopolymer

Durch die Aktivierung der silikathaltigen Aschen mit einer Lauge bildet sich eine dreidimensional vernetzte Silikatstruktur. Diese Alkali-Silikate sind im Gegensatz zu zementgebundenen Baustoffen beständig gegen fast alle anorganischen und organischen Säuren.

Ziel ist es zu untersuchen, wie die Schwermetallsalze das Abbindeverhalten und die Festigkeit des Produkts beeinflussen. Die Rezeptur zur Herstellung der Geopolymere aus Aschen muss so optimiert werden, dass die Produkteigenschaften den Baustoffanforderungen entsprechen.

2.1.3 Verwertungsweg Sinterleichtbaustoffe und Leichtbeton

In diesem Forschungsprojekt werden unterschiedliche Rezepturen für gesinterte Pellets unter Verwendung der schwermetallhaltigen Aschen untersucht.

Durch Erhitzen eines Gemischs aus Aschen und aufgemahlenem Altglas auf die Erweichungstemperatur, schmilzt die Oberfläche der Partikel an und die Partikel kleben zu Agglomeraten zusammen. Das ergibt einen porösen Werkstoff, ähnlich dem Bimsstein oder Blähton. Ziel ist es durch diesen Prozess die Schwermetallverbindungen fest in die Glasmatrix einzubinden, sodass diese nicht mehr ausgelaugt werden können und somit nicht mehr freigesetzt werden.

Ein möglicher Verwertungsweg für die gesinterten Pellets ist der Einsatz als Zuschlagstoff bei der Produktion von Leichtbeton. Dabei wird der bei der Betonherstellung übliche Zuschlagstoff Kies durch die gesinterten Pellets substituiert. Durch den Dichteunterschied zwischen Kies und den Pellets entsteht ein Beton mit geringerer Dichte. Dieser Leichtbeton bietet im Betonbau neue Konstruktionsmöglichkeiten: leichteres Baugewicht bei hohen Festigkeitswerten, gute Wärmedämmung, filigrane Konstruktionselemente.

2.1.4 Verwertungsweg Schaumglas

Schaumglas ist ein Dämmstoff, der aus Glas durch Zugabe eines Schäumungsmittels bei Temperaturen von ca. 800 °C aufgeschäumt wird. Für die Hauptkomponente Glas kommt hauptsächlich Recyclingglas zum Einsatz.

Während des Aufschäumprozesses entsteht eine geschlossenzellige feine Struktur.

Der Baustoff Schaumglas zeichnet sich u.a. durch folgende Eigenschaften aus:

- Geringe Wärmeleitfähigkeit, gutes Wärmedämmmaterial
- druckfest
- nicht brennbar
- feuchtigkeitsunempfindlich
- wasserdicht
- dampfdiffusionsdicht
- schädlingssicher
- maßbeständig
- leicht zu bearbeiten

Durch seine Eigenschaften wird Schaumglas besonders als Dämmstoff z.B. unter Bodenplatten, auf Flachdächern, als Innendämmung und als Perimeterdämmung eingesetzt.

Eine Mischung aus Altglas und Aschen wird zusammen mit einem Schäumungsmittel auf die Transformationstemperatur des Gemischs erhitzt. Dabei bildet sich ein Schaumglas mit feiner Porosität.

2.2 Experimentelle Untersuchungen

Im Rahmen des Projekts werden Aschen und im Technikum hergestellte Prüfkörper untersucht. Die Einstufung der Edukte, Zwischenprodukte und Produkte erfolgt anhand der in Kapitel 2.2.1 aufgeführten Grundlagen und Richtlinien.

In Kapitel 2.2.2 sind die wichtigsten der durchgeführten Methoden und verwendeten Geräte für die Untersuchung der unterschiedlichen Aschen sowie deren Produkte und Zwischenprodukten zusammengestellt.

2.2.1 Kriterien für die Einstufung von Ausgangsmaterialien, Produkten und Zwischenprodukten

Die Einstufung der Edukte, Zwischenprodukte und Produkte erfolgt gemäß der in Tabelle 3 aufgeführten Richtlinien.

Tabelle 3: Angewandte Richtlinien/Grundlagen für die Einstufung der Materialien

Parameter	Für die Einstufung angewandte Richtlinie	Untersuchte Proben
Schwermetalle im Eluat	LAGA M20 : Mitteilung der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall 20 – Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen – Technische Regeln- Stand 11/2003; Tabelle II.1.4-6: Zuordnungswerte Eluat für Recyclingbaustoffe/nicht aufbereiteter Bauschutt	– Asche – Zwischenproduktproben – Produktproben
Schwermetalle im Eluat	Siehe Tabelle 2	– Asche
Druckfestigkeit und Dichte	EN 206:2013 und DIN EN 206 Ausgabe 01/2017 (EN 206:2013+A1:2016 (D)): Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität	– Betonproben mit Sintermaterialien als Zuschlagstoff – Polymerbeton – Geopolymer

Kriterien für Druckfestigkeit und Dichte

Als Einstufungskriterien für die Druckfestigkeit und Dichte der Recycling-/Ersatzbaustoffe werden die Mindestdruckfestigkeiten (siehe Tabelle 4) und die Dichtebereiche (siehe Tabelle 5) von Normal-, Schwer- und Leichtbetonbeton herangezogen.

Tabelle 4: Druckfestigkeitsklassen für Normal- und Schwerbeton [7]

Druckfestigkeitsklasse	Charakteristische Mindestfestigkeit von Zylindern $f_{ck,cyl}$ N/mm ²	Charakteristische Mindestfestigkeit von Würfeln $f_{ck,cube}$ N/mm ²
C8/10	8	10
C12/15	12	15
C16/20	16	20
C20/25	20	25
C25/30	25	30
C30/37	30	37
C35/45	35	45
C40/50	40	50
C45/55	45	55
C50/60	50	60
C55/67	55	67
C60/75	60	75
C70/85	70	85
C80/95	80	95
C90/105	90	105
C100/115	100	115

Legende:

$f_{ck,cyl}$: charakteristische Mindestdruckfestigkeit von Zylindern (Durchmesser 150 mm, Länge 300 mm, Alter 28 Tage, Wasserlagerung)

$f_{ck,cube}$: charakteristische Mindestdruckfestigkeit von Würfeln (Kantenlänge 150 mm, Alter 28 Tage, Wasserlagerung)

Tabelle 5: Druckfestigkeitsklassen für Leichtbeton (Legende siehe Tabelle 4) [7]

Druckfestigkeitsklasse	Charakteristische Mindestfestigkeit von Zylindern $f_{ck,cyl}$ N/mm ²	Charakteristische Mindestfestigkeit von Würfeln $f_{ck,cube}$ N/mm ²
LC8/9	8	9
LC12/13	12	13
LC16/18	16	18
LC20/22	20	22
LC25/28	25	28
LC30/33	30	33
LC35/38	35	38
LC40/44	40	44
LC45/50	45	50
LC50/55	50	55
LC55/60	55	60
LC60/66	60	66
LC70/77	70	77
LC80/88	80	88

Tabelle 6: Einteilung von Beton in Druckfestigkeitsbereiche (für zylindrische Probenkörper) [8] und [9]

Betonart	Bereich Druckfestigkeit in N/mm ²
Hochfester Normal- und Leichtbeton	55 bis 100
Normal- und Leichtbeton	8 bis 55

Tabelle 7: Rohdichte-Bereiche von Normal-, Schwer- und Leichtbetonbeton [7]

Betonart	Dichtebereiche in kg/m ³
Normalbeton	2000 bis 2600
Schwerbeton	> 2600
Leichtbeton	800 bis 2000

Zuordnungskriterien für den Einsatz der Baustoffe bezüglich der Schwermetallgehalte

Die Mitteilung 20 der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA M20) [10] legt die Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen fest. In Tabelle 8 sind die Einbauklassen mit den entsprechenden Zuordnungswerten (Grenzwerten) für die Schwermetalle Zink (Zn), Cadmium (Cd) und Blei (Pb) aufgeführt. Je geringer die Einbauklasse, desto geringer der erlaubte Schwermetall-Grenzwert und desto größer ist das Einsatzgebiet für den Baustoff.

Tabelle 8: Grenzwerte für Zink, Cadmium und Blei nach der Mitteilung 20 der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) für Recyclingbaustoffe [10]¹

Einbauklasse ² gemäß LAGA M20 für Recyclingbaustoffe	Zuordnungswerte ³ / Grenzwerte Schwermetallgehalt Eluat in µg/l			Beschreibung
	Zn	Cd	Pb	
Z0 Uneingeschränkter Einbau	100	2	20	Recyclingbaustoff kann ohne Einschränkung verwendet werden.
Z1.1 Eingeschränkter offener Einbau	100	2	40	Einbau unter Berücksichtigung bestimmter Nutzungseinschränkungen. Grundsätzlich gelten die Z1.1-Werte. Darüber hinaus gelten die Z1.2-Werte in hydrologisch günstigen Gebieten sofern diese länderspezifisch festgelegt sind. Offener Einbau in Flächen möglich, die im Hinblick auf ihre Nutzung als unempfindlich anzunehmen sind (z.B. Straßen- und Wegebau, Industrie- und Lagerflächen, Oberflächenabdichtung von Deponien)
Z1.2 Eingeschränkter offener Einbau	300	5	100	
Z2 Eingeschränkter Einbau mit definierten technischen Sicherheitsmaßnahmen	400	5	100	-

¹ Maßgebend für die Festlegung der Werte ist in der Regel das Schutzgut Grundwasser

² Einordnung der Baustoffe als Recyclingbaustoff, da durch die Verarbeitung der Aschen der Anteil an leichtlöslichen Bestandteilen reduziert wird und damit gemäß LAGA M20 II.2.2.3 die Verwertung ausgeweitet werden kann.

³ Zuordnungswerte gemäß LAGA M20 Tabelle II.1.4-6

Zuordnungskriterien für Deponien bzw. Deponieklassen

Die Zuordnungskriterien zu den Deponieklassen sind in Kapitel 1.1.4, Tabelle 2 aufgeführt.

2.2.2 Methoden und verwendete Geräte

Druckfestigkeit

Im Rahmen dieses Projekts werden zwei unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Druckfestigkeiten angewendet. Die Durchführung erfolgt in Anlehnung an DIN EN 12390-3 (Ausgabe 7/2009) [11] in Verbindung mit der Berichtigung 1 zu DIN EN 12390-3 (Ausgabe 11/2011). Bei beiden Methoden wird die Höchstkraft beim Bruch ermittelt und die Druckfestigkeit f_c nach folgender Gleichung berechnet:

$$f_c = \frac{F}{A_c}$$

Dabei ist

f_c die Druckfestigkeit, in MPa (N/mm²);

F die Höchstkraft beim Bruch, in N;

A_c die Fläche des Probenquerschnitts, auf den die Druckbeanspruchung wirkt, in mm².

Bei dieser Prüfung müssen die Flächen orthogonal zu Krafteinwirkung und planparallel sein.

- Bestimmen der Höchstkraft F beim Bruch mittels Spindelpresse und hydraulischem Kraftaufnehmer (siehe Abbildung 5).

Als Anhaltspunkt für die Festigkeit von Pellets wurden diese ohne Bearbeitung der Krafteinleitungsflächen der Prüfung unterzogen. Somit ist nur eine vergleichende Prüfung möglich.



Abbildung 5: Spindelpresse und hydraulischer Kraftaufnehmer für die Ermittlung der Druckfestigkeiten

- Bestimmen der Höchstkraft beim Bruch mittels Stand-Materialprüfmaschine Z250 der Firma ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm
Aufnahme eines Druck-Weg Diagramms und ermitteln der maximalen Kraft beim Bruch

Durchführung Eluattest

Die Herstellung des Eluats erfolgte in Anlehnung an DIN EN 12457-4-2003 [12].
Es werden Probenkörper ohne vorherige Zerkleinerung eluiert.

Schwermetallanalytik

Die Analytik der Schwermetalle im ELuat wird mit folgenden Geräten / Methoden durchgeführt:

- Polarografie (für Zn, Cd und Pb)
Polarograph: 797 VA Computrace mit Dosiereinheit 800 Dosino der Firma Metrohm,
Filderstadt
Arbeitelektrode: Tropfende Quecksilberelektrode (DME)
Puffer: Acetatpuffer
Methode in Anlehnung an Application Bulletin Nr.: 147/d der Firma Metrohm [13]
- Atomemissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)
Gerät: Spectrometer iCAP 7000 Series ThermoFisher

Trockensiebanalyse der Aschen

Die Trockensiebanalyse von Kessel- und Rostaschen wird mit der Vibrationssiebmaschine der Reihe AS 200, digit CA der Firma Retsch GmbH, Haan (siehe Abbildung 6) durchgeführt. Für die Siebanalyse werden sechs unterschiedliche Gewebesiebe mit den Maschenweiten 0,5 mm, 1 mm, 2 mm, 2,8 mm, 4 mm und 5,6 mm verwendet. Nass ausgetragene Aschen mit hohem Feuchtegehalt werden vor der Siebung luftgetrocknet.

Eine Siebanalyse von Filter, Feinbettaschen und Zyklon-Aschen ist nicht erforderlich, da deren Korngrößen $\leq 0,5$ mm ist.



Abbildung 6: Vibrationssiebmaschine

Weitere verwendete Geräte:

- pH-Wert: WTW pH 3210 SET 2
- Trockenschrank
- Muffelofen
- Taumelmischer
- Rohrofen / Drehrohröfen

2.2.3 Ascheuntersuchungen

In diesem Projekt werden Aschen aus der Rost- und Wirbelschichtfeuerungen untersucht. In der Tabelle 9 sind die untersuchten Aschen, deren Herkunft und die Kategorien der verfeuerten Althölzer aufgeführt.

Die Aschen stammen aus drei unterschiedlichen Biomasse-Heizkraftwerken (siehe auch Tabelle 9). Zwei der Kraftwerke werden von der Firma STEAG New Energies GmbH, Saarbrücken betrieben, die dritte Anlage von der Firma B E B - Bio Energie Baden GmbH, Kehl.

Tabelle 9: Untersuchte Aschen aus Biomasse-Heizkraftwerke [14]und [4]

Art der untersuchten Aschen	Art der Feuerung /Standort Kraftwerk	Betreiber Biomasse-kraftwerk	Brennstoff Altholz-Kategorie	Biomasseeinsatz, ca. in t/a
Rostasche Kesselasche	Rostfeuerung / Buchen	Fa. STEAG	AI bis AIV	72 000
Zyklonasche	Rostfeuerung / Illmenau	Fa. STEAG	AI und A III	4 600
Feinbettasche Flugaschen*	Zirkulierende Wirbelschicht / Kehl	Fa. B E B	AI bis AIV	110 000

*) Setzt sich zusammen aus Zyklon-Aschen, Filteraschen und Zuschlagstoffen aus der Abgasreinigung

In der Tabelle 9 sind die untersuchten Aschen, deren Herkunft und die Kategorien der in den Biomassekraftwerken verbrannten Althölzer aufgeführt.

Die Aschen werden auf ihr Gefährdungspotential bezüglich der löslichen Schwermetallsalze untersucht. Es erfolgt eine Zuordnung der Aschen bzw. Aschefraktionen in die Deponieklassen (siehe Kapitel 1.1.4).

Für die Beurteilung der Aschen werden folgende Parameter untersucht:

- Trockensiebanalyse
- Glühverlust
- Schwermetallanalyse im Eluat für ausgewählte Schwermetalle in den Aschefraktionen
- pH-Wert im Eluat

Anhand der Siebanalyse (siehe auch Kapitel 2.2.2) wird die Massenverteilung von Kessel- und Rostaschen untersucht, um im Anschluss das Gefährdungspotential der einzelnen Siebfractionen zu untersuchen.

Die Ergebnisse der Siebanalyse von Kessel- und Rostaschen sind in Abbildung 7 dargestellt.

Eine Siebanalyse von Filter-, Feinbett- und Zyklonaschen wird nicht durchgeführt, da deren Korngrößen zum überwiegenden Teil $\leq 0,5$ mm sind.

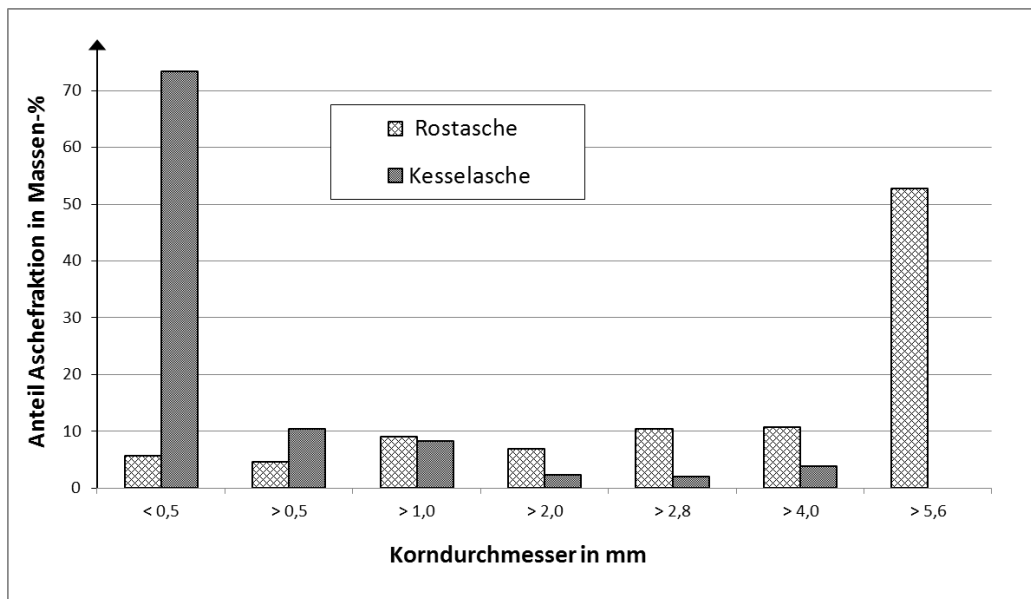


Abbildung 7: Siebanalyse von Kessel- und Rostaschen [15]

Die Kesselasche besteht zu fast 75 % aus Partikeln, deren Partikelgröße $\leq 0,5$ mm sind. Weitere 20 % der Partikel haben eine Korngröße zwischen 0,5 mm und 2 mm.

Im Gegensatz dazu, besteht die Rostasche mit über 80 % aus Fraktionen, deren Partikel > 2 mm sind.

In Abbildung 1 sind die Ergebnisse der Aschenanalysen zusammengefasst. Es sind die Schwermetallanalysen und pH-Werte im Eluat sowie Glühverlust und Feuchte der verwendeten Aschen aufgeführt.

Tabelle 10: Ergebnisse der Ascheanalysen

Asche		Korngröße in mm	Anteil an Gesamt- masse Aschetyp	Feuchte in Massen-% ¹⁾	Glühverlust in Massen-%	pH-Wert des Eluats	Konzentration Schwermetalle im Eluat in µg/l			Einstufung in Deponie- klassen ²⁾ (DK)
Rostfeuerung	Rostasche	< 0,5	5,6	6,9	1,3	14	250000	7,5	5400	DK IV
		> 0,5	4,5	4,7	0,6	14	2250	0,3	210	DK IV
		> 1,0	9,1	2,4	0,8	14	8000	0,0	700	DK IV
		> 2,0	6,9	0,9	1,4	14	674	0,0	420	DK IV
		> 2,8	10,4	0,9	5,8	14	300	150,0	280	DK IV
		> 4,0	10,7	0,5	4,9	14	51	0,0	0	DK IV
		> 5,6	52,8	0,8	0,4	14	k.M.	k.M.	k.M.	DK IV
		Mischung	100,0	1,5	1,6	14	k.M.	k.M.	k.M.	DK IV
	Kesselasche	< 0,5	73,4	0,3	1,5	13	350	33,0	160	DK II
		> 0,5	10,4	1,0	7,8	14	4000	8,7	10260	DK IV
		> 1,0	8,2	4,6	23,3	8	2500	520	28000	DK IV
		> 2,0	2,3	1,2	20,1	8	680	k.M.	k.M.	DK IV
		> 2,8	1,9	0,6	4,0	8	980	4600	k.M.	DK IV
		> 4,0	3,8	0,4	10,1	8	3500	8000	k.M.	DK IV
		Mischung	100,0	0,7	7,2	14	1045	k.M.	k.M.	DK IV
	Filterasche	Mischung	100	1,0	1,4	13	11960	4,6	4330	DK IV
	Zyklonasche	Mischung	100	0,6	8,2	13	1280	0,0	3280	DK III
Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung	Feinbettasche	Mischung								≤ DK I
	Flugasche ³⁾	Mischung	100	0,16	1,0	12	115	0,4	194	
Zirkulierende Wirbelschichtfeuerung	Flugasche ³⁾	Mischung	100	0,42	1,3	13	6202	< 0,2	1817	DK IV

Legende

≤ DK I
DK II
DK III
DK IV
k.M. Keine Messwerte vorhanden

1) Rostasche: Feuchte der luftgetrockneten Asche

2) Die Einstufung erfolgt gemäß Tabelle 2

3) Setzt sich zusammen aus Zyklon-Aschen, Filteraschen und Zuschlagstoffen aus der Abgasreinigung

Für alle verwendeten Aschen ergibt sich die Einstufung in die höchste Deponielasse (DKI V). Bereits die Ergebnisse für den pH-Wert und der Bleikonzentrationen im Eluat führen für alle Aschen zu dieser Einstufung. Für die Aschen mit einem Glühverlust ≤ 12 Massen-% und einem TOC ≤ 6 Massen-% gibt es zusätzlich zu der Untertagedeponie (DK IV) noch den Weg der Abfallverwertung als Bergversatz (siehe auch Tabelle 2).

2.2.4 Herstellung der Probenkörper

Herstellung von Polymerbetonprobenkörper

Es werden zylindrische Polymerbetonprobenkörper (Durchmesser: 50 mm, Länge 100 mm) mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen aus folgenden Aschen hergestellt und untersucht:

- Filteraschen
- Zyklonaschen
- Rostaschen (Siebfractionen: ≤ 0,5mm und 0,5mm ≤ x ≤ 1mm)
- und Kesselaschen

Ober- und Untergrenzen (siehe Tabelle 11) der einzelnen Mischungskomponenten werden in Vorversuchen ermittelt.

Tabelle 11: Gewählte Randparameter für das Mischungsverhältnis Polymer/Sand/Asche für die Herstellung der Polymerbeton-Probenkörper [14]

Bestandteil	Untergrenze in %	Obergrenze in %
Asche	12	20
Polymer	15	20
Sand	60	73

Für die Zyklonaschen wird zusätzlich eine statistische Versuchsplanung mit Hilfe der Statistiksoftware Minitab 18 durchgeführt. Hiermit sollen die Abhängigkeiten der Qualitätsmerkmale vom Mischungsverhältnis graphisch darstellen werden. Zur repräsentativen Auswertung ermittelte das Programm die in Abbildung 8 dargestellten Mischungsverhältnisse. Die Untersuchungen werden für Epoxidharz und Polyesterharz durchgeführt.

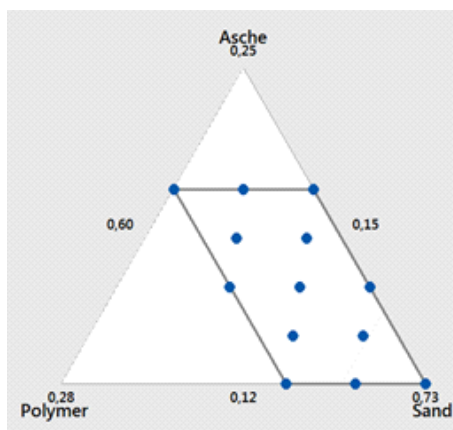


Abbildung 8: Minitab 18 Simplex-Versuchsplan für das Zyklonasche/Sand/Polymer Mischungsverhältnis [14]

Für die Herstellung der zylindrischen Probenkörper werden Formen aus PE mit einem Innendurchmesser von 50 mm und einer Länge von 100 mm gefertigt.

Die Herstellung der Polymerbeton-Probenkörper erfolgt in folgenden Schritten:

- Trocknen von Brechsands und der Aschen im Trockenschrank
- Herstellen eines Sand-/ Aschegemischs im Taumelmischer
- Mischen des Sand-/Aschegemischs mit dem Polymerharz
- Start des Vernetzungs-/ Polymerisationsprozesses durch Zugabe des Härters
- Verfüllen der Masse in die Aushärteformen
- Verdichten der Mischung durch Rütteln und Einstechen mit einem Spachtel
- Auspressen der Probenkörper nach 24 Stunden
- Aushärten bei Raumtemperatur. Untersuchung der Qualitätsparameter (Druckfestigkeit und Schwermetallgehalt im Eluat)

Herstellung von Geopolymerprobenkörper

Im Rahmen des Projekts werden Geopolymerprobenkörper mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen (siehe Tabelle 12) hergestellt.

Für die Herstellung der Probenkörper werden folgende Aschen eingesetzt:

- Filteraschen
- Zyklonaschen
- Rostaschen
- und Kesselaschen

Tabelle 12: Mischungsverhältnisse der untersuchten Geopolymer . [15]

Mischungskomponenten	Bereich der Massenanteile in %
Sand	10 bis 45
Asche	15 bis 40
Wasser	0 bis 30
Verhältniss NaOH zu Wasserglas	1:4 bis 4:1

Die Herstellung der zylindrischen Geopolymerprobenkörper (Innendurchmesser: 50 mm; Länge: 100 mm erfolgt in folgenden Schritten:

- Herstellen des Sand-/ Aschegemischs im Taumelmischer
- Zugabe der Komponenten NaOH, Wasser und Wasserglas.
- Asche und Sand mit Wasser (bzw. Natronlauge) im Eimer vorsichtig verrühren.
- Anschließend Wasserglas (bzw. Wasserglas und NaOH) zugeben.
- Einfüllen der Masse in PE-Formen:
 - Bei zäher Mischung wird die Masse mit einem Spachtel abgefüllt und beim Abfüllen regelmäßig verdichtet.
 - Bei weichen, bis flüssigen Mischungen wird durch Rütteln der gefüllten Probenform das Einlagern der sich bildenden Gase reduziert.
- Aushärten der Probenkörper im Trockenschrank bei 50°C für 28 Tage
- Entfernen der Form mit Hilfe einer Presse nach 2 bis 3 Tagen.
- Nach der Gesamtaushärtezeit von 28 Tagen werden die Probenkörper auf ihre Druckfestigkeit untersucht.

Herstellung von Leichtbaustoffprobenkörper

In dem Prozessablaufschemata (Abbildung 9) ist der Prozessablauf zur Herstellung der Leichtbaustoffe gesinterte Pellets und Schaumglas dargestellt.

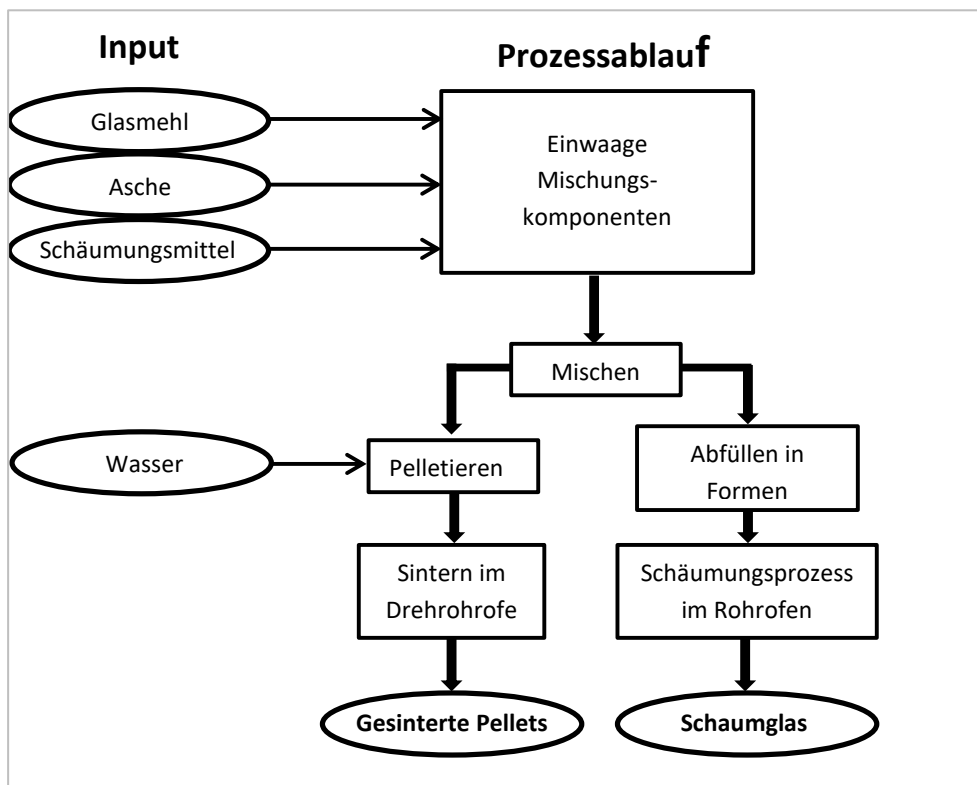


Abbildung 9: Prozessablaufschaema zur Herstellung von Sinterleichtzugschlagstoffen und Schaumglas

Herstellung von Sinterleichtbaustoffprobenkörper (gesinterte Pellets)

Die Herstellung der gesinterten Pellets erfolgt in folgenden Schritten:

- Einwiegen und mischen der Komponenten
- Pelletieren unter Zugabe von Wasser: Dazu wird der Staub in einer schräggestellten sich drehenden Kunststoffschüssel unter Zugabe von Wassertropfen zu Pellets der gewünschten Größe pelletiert.
- Sintern der Pellets im Drehrohrofen: Die Pellets werden in zylinderförmige Brennkammern gefüllt, die in das Arbeitsrohr eines Drehrohrofens eingeführt werden.

Aus den Ergebnissen von Vorversuchen wurden die Grenzen für die Anteile der Mischungskomponenten für die Hauptversuche ermittelt (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Untersuchte Mischungsverhältnisse für gesinterte Pellets in Massen-% [16]

Komponenten	Anteil in Mischung Massen-%
Asche	20 bis 70
Glasmehl	30 bis 80
Schäumungsmittel	0 oder 5

Bei der Herstellung der Proben werden in den Hauptversuchen folgende Prozessparameter variiert bzw. eingehalten:

- Mischungsverhältnisse Edukte (Asche – Glasmehl – Schäumungsmittel) entsprechend Tabelle 13
- Untersuchte Aschearten: Feinbettaschen, Kesselaschen
- Herstellung mit und ohne Schäumungsmittel
- Durchmesser der Pellets
- Rohrofentemperatur (von 760 °C bis 840 °C)
- Verweilzeiten im Rohrofen von 15 min
- Art des Schäumungsmittel

Untersuchte Schäumungsmittel sind:

- Calciumcarbonat - CaCO_3
- Graphit
- Natriumcarbonat- Na_2CO_3

Herstellung von Schaumglasprobenkörper

Die Herstellung der Schaumglasproben erfolgt gemäß dem Prozessablaufschemata zur Herstellung von Sinterleichtzugschlagstoffe und Schaumglas, Abbildung 9.

Als Edukte werden Glasmehl, Asche und Schäumungsmittel eingewogen und in einem Taumelmischer gemischt. Die fertige Mischung wird in Formen abgefüllt und in einem Rohrofen gebacken. Um das fertige Schaumglas besser aus der Backform lösen zu können, wird die Form zunächst mit Bolus (Hauptbestandteile: Siliciumoxid und Aluminiumoxid) benetzt.

Für die Prüfung der Druckfestigkeit und die Bestimmung der Dichte wird aus dem im Ofen gebackenen Schaum ein Quader gesägt und falls erforderlich so gefeilt, dass jeweils die planparallelen Seiten entstehen (siehe Abbildung 10)

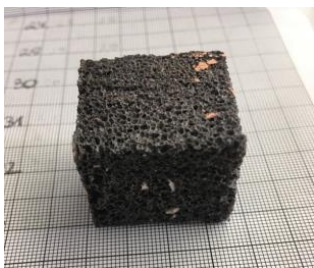


Abbildung 10: Schaumglasprobenkörper

Bei der Herstellung der Proben werden folgende Prozessparameter variiert:

- Mischungsverhältnisse Edukte (Asche – Glasmehl – Schäumungsmittel)
- Ascheart
- Art des Schäumungsmittel
- Backform
- Prozesstemperatur Rohrofen
- Verweilzeit im Rohrofen

Untersuchte Schäumungsmittel sind:

- Calciumcarbonat - CaCO_3
- Graphit
- Mangandioxid – Mn(IV)O_2

Vorversuche haben die besten Schäumungsergebnisse für Proben mit Feinbettasche als Zuschlagstoff und Mangandioxid als Schäumungsmittel bei einer Ofentemperatur von 800 °C ergeben.

Die daran anschließenden Untersuchungen werden daher mit Feinbettasche und Mangandioxid bei einer Ofentemperatur von 800 °C und Verweilzeiten im Ofen von 30 bis 90 Minuten durchgeführt.

Tabelle 16 zeigt die Mischungsverhältnisse dieser Hauptversuche.

Tabelle 14: Untersuchte Mischungsverhältnisse (Hauptversuch) für die Schaumglasprobenkörper in Massen-%

Komponenten	Anteil in Mischung Massen-%
Feinbettasche	20 bis 35
Glasmehl	55 bis 70
Schäumungsmittel Mn(IV)O_2	5 bis 10

Herstellung von Leichtbetonprobenkörper

Für die Herstellung der Leichtbetonproben werden die im Labor produzierten gesinterten Pellets (siehe Tabelle 15) als leichte Gesteinskörnung bei der Herstellung der Leichtbetonprobenkörper eingesetzt. Dabei ersetzen die Pellets den bei der Betonherstellung üblichen Zuschlagstoff Kies.

Es werden Leichtbetonrezepturen mit den im Technikum hergestellten gesinterten Pellets (siehe Kapitel 5.1) als Betonzuschlagstoff hergestellt und untersucht. Die Herstellung der Leichtbeton-Probenkörper erfolgt folgendermaßen:

- Herstellen des Zement-Sand-Wasser-Gemischs
- Zugabe der gesinterten Pellets (80 Schüttvolumen-%) und erneutes Mischen
- Befüllen der zylindrischen Formen mit dem Gemisch.
- Es werden zwei unterschiedliche Probenkörperzylinder gegossen. Durchmesser/Länge: 50 mm/100 mm und 100 mm/200 mm
- Entgasen der Proben durch Rütteln
- Lagerung der befüllten Form für 7 Tage unter Luftabschluss
- Auspressen der Probekörper aus Form
- Lagerung für weitere 21 Tage unter Luftabschluss

Tabelle 15: Für die Herstellung der Leichtbetonprobenkörper verwendete Pellets (Quelle Probennummer 11 bis 17: [17])

Proben- nummer Leichtbeton	Aschetyp	Anteil Asche in Masse-%	Art / Anteil Schäumungs- mittel in Masse-%	Rohrofen- Temperatur in °C	Verweilzeit im Rohrofen in min
1	Feinbett	20	-	760	15
2		30	-	780	15
3		40	-	800	15
4		50	-	800	15
5		50	-	820	15
6		50	-	840	15
7		60	-	820	15
8		50	CaCO ₃ / 5	840	15
9		50	Graphit / 5	840	15
10		50	NaCO ₃ / 5	800	15
11	Kessel (Korngröße < 0,5mm)	20	-	780	15
12		40	-	840	15
13		50	-	850	15
14		50	-	920	15
15		60	-	880	15
16		47,5	NaCO ₃ / 5	900	15
17		47,5	NaCO ₃ / 5	920	15

3 Ergebnisse Verwertungsweg Polymerbeton

3.1 Ergebnisse Polymerbeton

Für die Anwendung und Klassifizierung von Polymerbeton mit schwermetallhaltigen Aschen als Zuschlagstoff sind zwei Parameter von zentraler Bedeutung. Zum einen die Druckfestigkeit und zum anderen die Stabilität der im Polymerbeton gebundenen Schwermetalle - Auslaugstabilität bzw. Schwermetalle im Eluat.

3.1.1 Druckfestigkeit

Bei den Druckprüfungen verhalten sich die Probenkörper auf Polyesterharz- und Epoxidharzbasis unterschiedlich. Die Proben auf Epoxidbasis sind spröder und die Proben auf Polyesterharzbasis zeigen eine plastische Verformung beim Aufgeben der Drucklast (siehe Abbildung 11).



Abbildung 11: Polymerbetonprobe nach der Druckprüfung (links: mit Epoxidharz; rechts mit Polyesterharz)

In Abbildung 12 werden alle Ergebnisse der Druckfestigkeitsbestimmung gegenübergestellt. Die Druckfestigkeitsbereiche (Länge der Balken) ergeben sich durch die Messungen von Proben mit unterschiedlichen Polymeranteilen.

Alle Proben auf Epoxidharzbasis mit der Zugabe von Kessel-, Rost- oder Zyklonasche als Zuschlagstoff halten die Druckfestigkeit von Normalbeton (siehe Abbildung 12) ein.

Die Festigkeiten der Proben mit Polyesterharz sind gleich hoch oder geringer als bei den Proben mit Epoxidharz. Für Zyklon- und Rostasche liegen die Festigkeiten sogar meist unterhalb der Grenze zum Normalbeton (siehe Abbildung 12). [14]

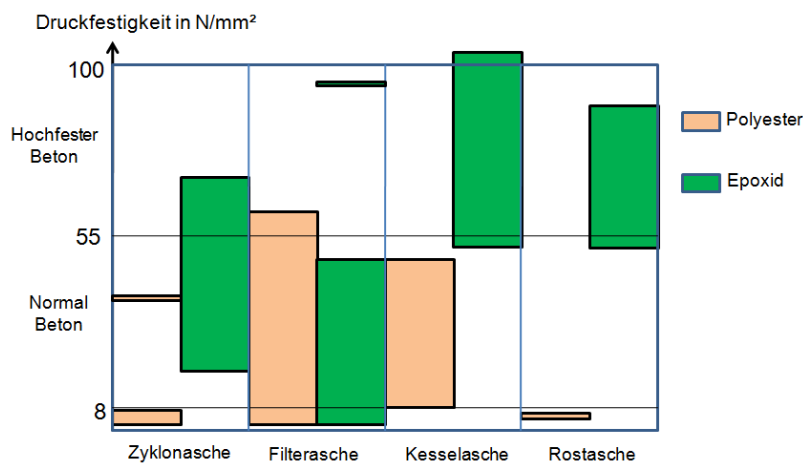


Abbildung 12: Zusammenfassung aller Hauptversuche. Druckfestigkeitsbereiche von Polymerbetonproben auf Polyester- und Epoxidharzbasis mit Polymeranteilen [14]

Abbildung 13 zeigt den Einfluss des Ascheanteils auf die Festigkeit bei konstantem Epoxidharzanteil. Bei der Verwendung von Kessel- und Rostaschen blieb die Druckfestigkeit gleich oder verbesserte sich sogar im Vergleich zu der Vergleichsprobe ohne Asche. Umgekehrtes Verhalten stellt man bei der Verwendung von Zyklon- und Filterasche fest.

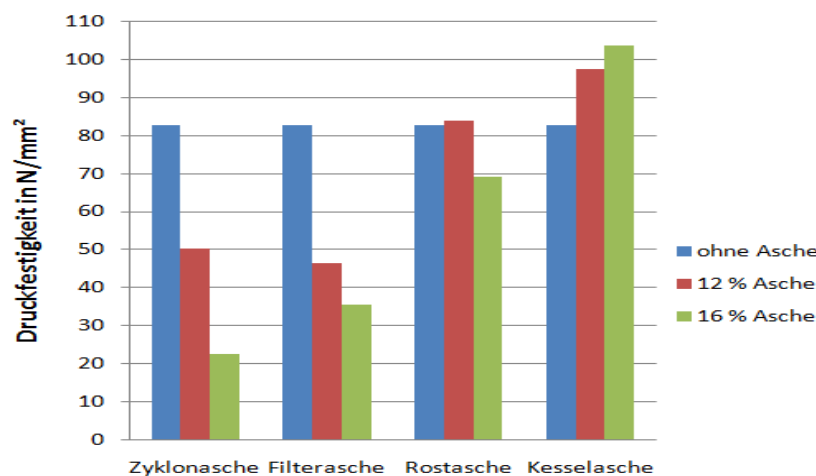
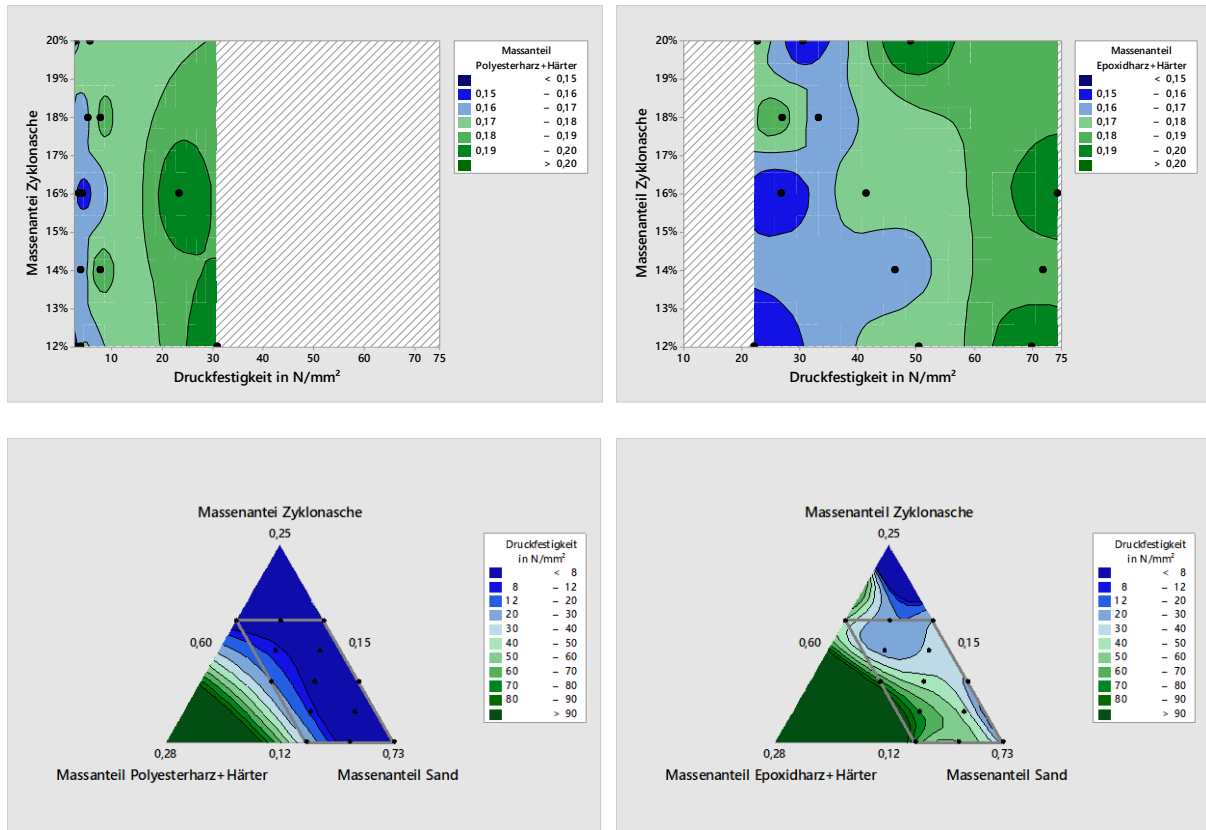


Abbildung 13: Auswirkung der Veränderung des Ascheanteils auf die Druckfestigkeit am Beispiel eines Polymerbetons mit 17,5 % Polymeranteil (Epoxidharz). [14]

In Abbildung 14 ist der Einfluss des Polymeranteils in Abhängigkeit vom Zyklonascheanteil auf die Festigkeit dargestellt. Bei der Verwendung von Epoxidharz als Bindemittel werden im Gegensatz zu Polyesterharz mit geringeren Massen-Anteilen höhere Druckfestigkeiten erreicht.

Je höher der Epoxidanteil, desto höher die Druckfestigkeit. Epoxidharz: Ab einem Ascheanteil von ca. 15 % nimmt die Druckfestigkeit mit steigendem Ascheanteil in weiten Bereichen kontinuierlich ab.



Legende:

● Messpunkt

schraffierte Fläche: Von Minitab nicht berechneter Bereich

Abbildung 14: Minitab 18 Konturendiagramme für Polymerbetonprobenkörper mit Zyklonasche und Polymer (links Polymerbeton mit Polyesterharz, rechts mit Epoxidharz) [14]

In den Abbildung 15 und Abbildung 16 sind die Druckfestigkeiten der Polymerprobenkörper in Abhängigkeit von der Aushärtezeit für Kesselasche (Abbildung 15) und für Filterasche (Abbildung 16) aufgetragen.

Bei der Verwendung von Kesselasche als Zuschlagstoff wird die Endfestigkeit bereits nach ca. zwei bis fünf Tagen erreicht. Im Gegensatz dazu wird bei der Filterasche als Zuschlagstoff die Endfestigkeit verzögert nach ca. fünf bis zehn Tagen erreicht.

Bei einem Epoxidanteil von 15 Massen-% schwankt für beide Aschearten die Druckfestigkeit (im zeitlichen Verlauf). Das deutet darauf hin, dass der Polymeranteil zu gering ist und dadurch andere Faktoren die Druckfestigkeiten beeinflussen können, die bei höherem Polymeranteil nicht stören. Ausgeprägter ist dieses Verhalten bei dem Polymerbeton mit Filterasche.

Die Enddruckfestigkeiten liegen für die Kesselasche und die Filterasche in dem Bereich zwischen 60 N/mm² und 80 N/mm².

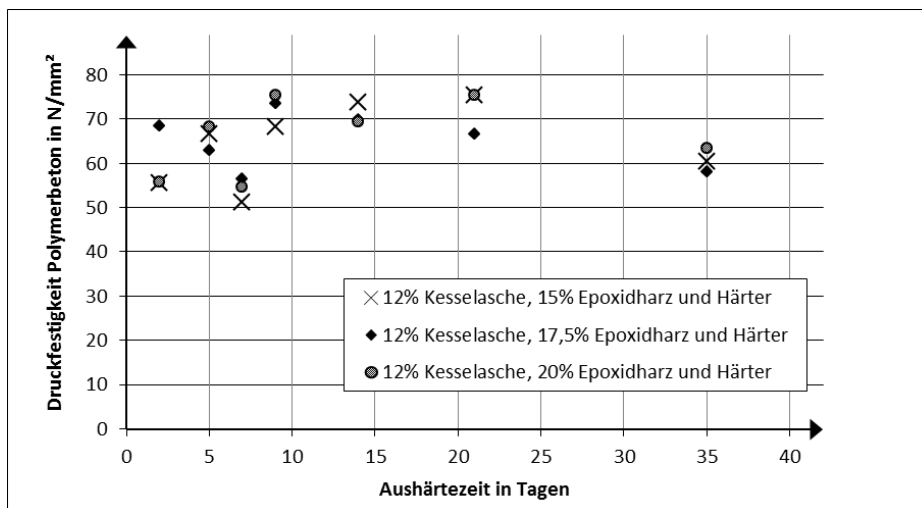


Abbildung 15: Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Aushärtezeit für Polymerbeton mit Kesselasche als Zuschlagstoff (Angaben der Asche und Polymeranteile in Massen-%)

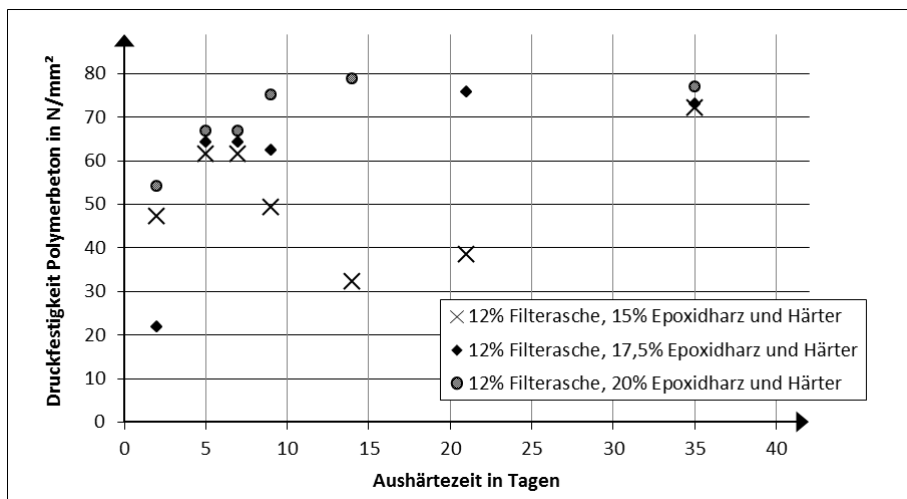


Abbildung 16: Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Aushärtezeit für Polymerbeton mit Filterasche als Zuschlagstoff (Angaben der Asche und Polymeranteile in Massen-%)

Fazit Druckfestigkeit

- Alle Proben auf Epoxidharzbasis mit der Zugabe von Kessel-, Rost- oder Zyklonasche als Zuschlagstoff halten die Druckfestigkeit von Normalbeton ein => Für weitere Versuche wurde Epoxidharz verwendet.
- Bei der Verwendung von Kessel- und Rostaschen als Zuschlagstoff bleibt die Druckfestigkeit gleich oder verbesserte sich gegenüber der Vergleichsproben ohne Asche.

3.1.2 Eluierbarkeit der Schwermetalle

Der Eluattest (siehe auch Kapitel 2.2.10 und 3.1.20) wird auf Grund der guten Ergebnisse aus den Druckprüfungen für Proben auf Epoxidharzbasis durchgeführt. Es werden Probenkörper mit Filter-, Rost- und Kesselaschen als Zuschlagstoff untersucht. Dabei werden die zylindrischen Probenkörper ungebrochen für 24 h eluiert. Die Ergebnisse des Eluattests sind für Kessel- und Filterasche in Abbildung 17 und für Rostaschen in Tabelle 16 aufgeführt.

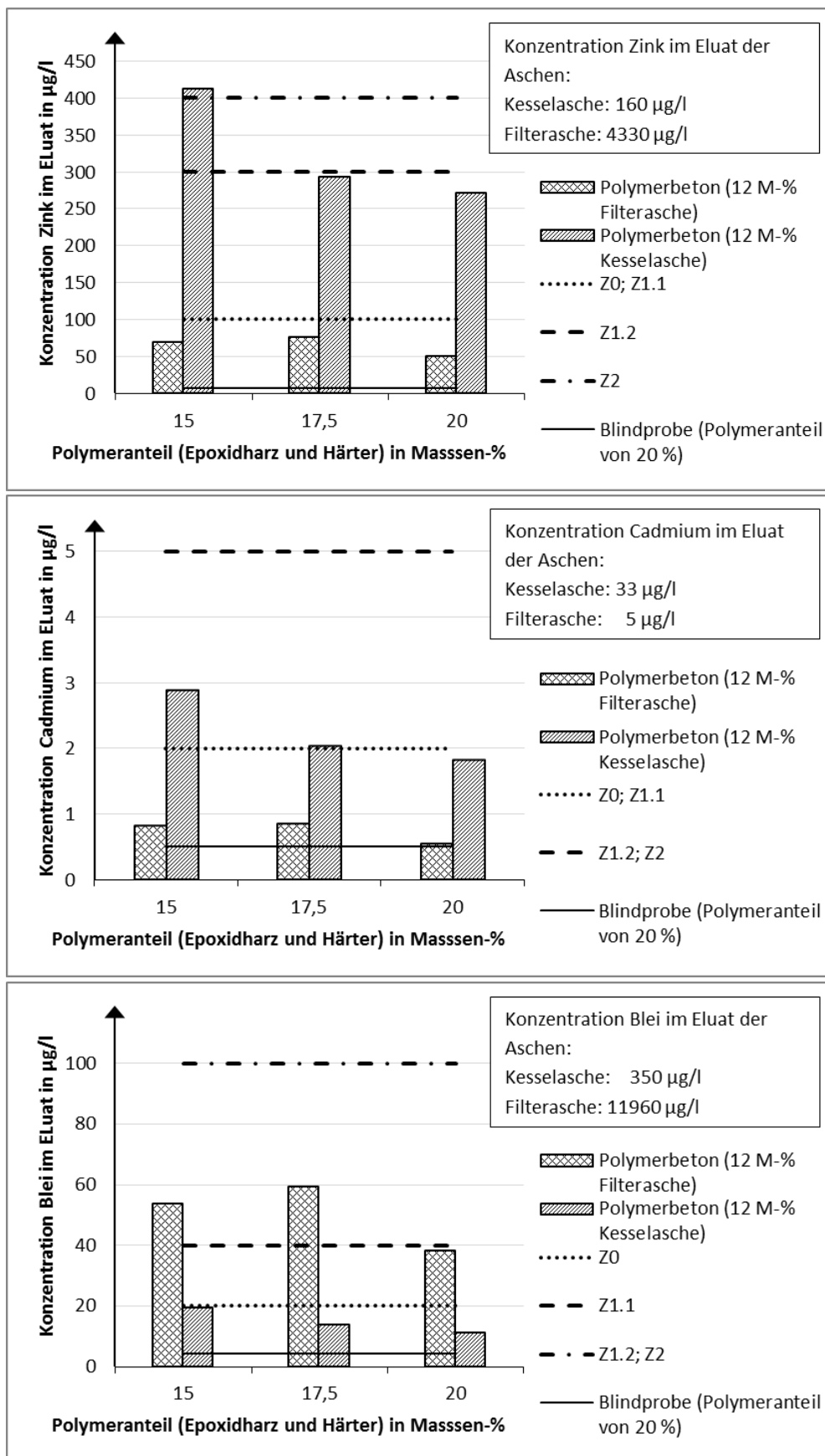


Abbildung 17: Ergebnisse der Eluattests (ungebrochene Probenkörper) für Polymerbetonproben auf Basis von Epoxidharz in Abhängigkeit vom Polymeranteil, mit Filter- und Kesselasche als Zuschlagstoff. Angabe der Grenzwerte Z0, Z1.1, Z1.2 und Z2 gemäß LAGA M20 Tabelle II.1.4-6 [10].

Mit steigendem Polymeranteil (Epoxidharz und Härter) nimmt für Polymerbeton mit Kesselasche als Zuschlagstoff (12 Massen-%) die Konzentration der untersuchten Schwermetalle im Eluat ab. Der Eluatwert für Zink überschreitet den Grenzwert der höchsten Einbauklasse Z 2 (siehe Tabelle 8) und ist somit nur für den eingeschränkten Einbau mit definierten technischen Sicherheitsmaßnahmen zulässig.

Wird Filterasche als Zuschlagstoff verwendet, wird bei dem höchsten Polymeranteil (20 Massen-%) für die untersuchten Schwermetalle die niedrigste Konzentration im Eluat gemessen. Nur die Blei-Konzentration im Eluat überschreitet den Grenzwert der Einbauklasse Z 0. Bei einem Polymeranteil von 15 und 17,5 Massen-% wird der Grenzwert der Einbauklasse Z 1.1 (eingeschränkter Einbau). Bei 20 Massen-% Polymer bleibt die Konzentration im Eluat für Zink, Cadmium und Blei unter der Einbauklasse Z 0 und kann damit voraussichtlich uneingeschränkt eingebaut werden.

Massenanteil der Mischung			Schwermetallkonzentration im Eluat			Bewertung gemäß LAGA M20
Polymer (Epoxidharz und Härter) in Massen-%	Sand in Massen-%	Rostasche (< 0,5µm) in Massen-%	Zink in µg/l	Cadmium in µg/l	Blei in µg/l	
17,5	70,5	12	11,28	0,08	8,19	Z0
15	73	12	0,00	0,01	3,63	Z0
17,5	66,5	16	0,00	0,05	5,04	Z0
20	60	20	9,97	0,05	6,38	Z0
15	65	20	0,00	0,00	6,60	Z0
0	0	100	5400	8	250000	>Z2

Einbau-klasse	Grenzwerte gemäß LAGAM20 in µg/l		
	Zn	Cd	Pb
Z0	100	2	20
Z1.1	100	2	40
Z1.2	300	5	100
Z2	400	5	100
>Z2			

Tabelle 16: Ergebnisse der Eluattests (an ungebrochene Probenkörper) für Polymerbetonproben auf Basis von Epoxidharz in Abhängigkeit vom Polymeranteil, mit Rostasche (< 0,5 µm) als Zuschlagstoff. Angabe der Grenzwerte Z0, Z1.1, Z1.2 und Z2 gemäß LAGA M20 Tabelle II.1.4-6 [10].

Alle Probenkörper, bei denen Rostasche als Zuschlagstoff verwendet wird, unterschreiten für die untersuchten Schwermetallkonzentrationen im Eluat die Grenzwerte der Einbauklasse Z 0 (uneingeschränkter Einbau).

Fazit Eluattest

Rostasche als Zuschlagstoff

Einbauklasse Z0 wird bei den untersuchten Mischungsverhältnissen für die betrachteten Schwermetalle eingehalten. → Der Polymerbeton auf Epoxid-Basis kann voraussichtlich ohne Einschränkungen eingesetzt werden.

Kesselasche als Zuschlagstoff

Bei einem Mindestpolymeranteil von 17,5% werden erhöhte Schwermetalle im Eluat gemessen, die aber noch unterhalb des Grenzwertes der Einbauklasse Z2 liegen.

Bei einem Mindestpolymeranteil von 17,5 % kann der Polymerbeton mit Einschränkungen verwendet werden. Ein Einsatz ohne Einschränkung könnte durch die Verringerung des Ascheanteils erreicht werden.

4 Ergebnisse Verwertungsweg Geopolymer

Es werden Mischungen aus Asche, Sand, NaOH-Lösung, Wasserglas und Wasser hergestellt. Nach 28 Tagen Aushärtezeit werden die Druckfestigkeit und die Dichte der Probenkörper bestimmt. Für jeden eingesetzten Aschetyp werden mehrere Mischungsverhältnisse gewählt. In der Tabelle 17 sind jeweils die Mischungsverhältnisse, bei denen die höchste Druckfestigkeit erreicht wurde aufgelistet sowie die Blindprobe mit der höchsten Druckfestigkeit.

Tabelle 17: Ergebnisse der Versuchsreihe 1. Geopolymer-Mischungsverhältnisse bei denen die höchsten Druckfestigkeiten erreicht werden sowie die Ergebnisse der Blindprobe. [15]

Aschetyp	Mischungsverhältnisse Anteil Komponente in Massen-% (Asche/Sand/NaOH/Wasserglas/Wasser)	Druckfestigkeit* in N/mm ²	Dichte in kg/m ³
Filterasche	20/30/15/15/20	2,46	1784
Zyklonasche	30/26/15/15/14	2,59	1031
Rostasche (< 0,5mm)	35/30/12,5/12,5/10	3,56	1914
Rostasche (> 0,5mm)	30/25/17,5/17,5/10	2,95	1909
Kesselasche (< 0,5mm)	30/30/20/10/10	2,25	1898
Kesselasche (> 0,5mm)	30/30/17,5/17,5/5	2,68	1455
Blindprobe	0/66,67/16,67/16,67/0	17,3	2260

* Messergebnisse nach 28 Tagen Aushärtezeit bei 50°C im Trockenschrank

Wie anhand der Ergebnisse in Tabelle 17 zu sehen ist wird für die Versuchsreihe 1 die höchste Druckfestigkeit ($f_{c,cyl} = 3,56 \text{ N/mm}^2$) bei der Substitution von Sand durch Rostaschen erreicht. Die Druckfestigkeit der Blindproben von $f_{c,cyl} = 17,3 \text{ N/mm}^2$ wird allerdings um ein Vielfaches unterschritten.

Durch die Gasentwicklung während des Abbindeprozesses entsteht in den Probenkörper eine schaumartige Struktur, die vermutlich für die niedrigen Druckfestigkeiten verantwortlich ist. (siehe Abbildung 18)



27 % Zyklonasche Verhältnis
38 % Sand NaOH : Wasserglas: 1:1
13 % Wasser

Abbildung 18: Geopolymer Probenkörper mit schaumartiger Struktur

Es werden weitere Untersuchungen durchgeführt, bei denen das Aluminium/Silicium Verhältnis unter Zugabe von Metakaolin erhöht wird. Die bei diesen Versuchsreihen erzielten Druckfestigkeit lagen unter $f_{c,cyl} = 3 \text{ N/mm}^2$.

Hinzu kommt, dass in der Praxis die Aschezusammensetzungen sehr stark variieren, so dass es nicht möglich ist eine allgemein gültige Rezeptur zu finden.

Fazit

Die maximal erreichte Druckfestigkeit liegt unter $f_{c,cyl} = 4 \text{ N/mm}^2$ und damit unter der von Normalbeton ($f_{c,cyl} \geq 8 \text{ N/mm}^2$). Dieser Verwertungsweg wird nicht weiterverfolgt. Eine Untersuchung der Eluierbarkeit der Schwermetalle wird nicht durchgeführt.

5 Ergebnisse Verwertungsweg Sinterleichtbaustoffe

Es wird der Einsatz der Aschen als Zuschlagstoff bei der Herstellung von gesinterten Pellets untersucht (Kapitel 5.1) sowie der Einsatz dieser gesinterten Pellets bei der Herstellung von Leichtbeton (Kapitel 5.2).

5.1 Ergebnisse gesinterten Pellets

Der Einfluss der untersuchten Schäumungsmittel auf die Dichte der gesinterten Pellets bei unterschiedlichen Rohrofentemperaturen ist in Abbildung 19 dargestellt.

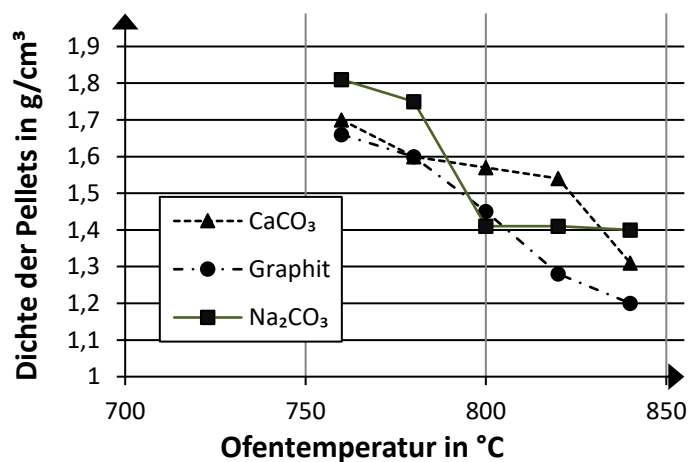


Abbildung 19: Einfluss der Schäumungsmittel auf die Dichte der Pellets in Abhängigkeit von der Rohrofentemperatur. Zusammensetzung der Pellets: 50 Massen-% Feinbettasche, 45 Massen-% Glaspulver, 5 Massen-% Schäumungsmittel [16]

Mit steigender Temperatur nimmt für alle Proben mit Calciumcarbonat (CaCO_3) und Graphit als Schäumungsmittel die Dichte der Pellets kontinuierlich ab.

Bei dem Einsatz von Natriumcarbonat (Na_2CO_3) verändert sich die Dichte ab einer Temperatur von ca. 800 °C nicht mehr.

Bei einer Ofentemperatur von 800 °C wird mit Natriumcarbonat die geringste Dichte erzielt.

Weitere Versuche mit Natriumcarbonat als Schäumungsmittel haben gezeigt, dass eine Zugabe des Schäumungsmittels mit 5 Massen-% erst ab einem Ascheanteil von ca. 50 Massen-% zu einer Dichteabnahme der Pellets führt (siehe Abbildung 20). Bei höheren Ascheanteilen zeigt sich keine Verringerung der Dichte gegenüber den Proben ohne Schäumungsmittel.

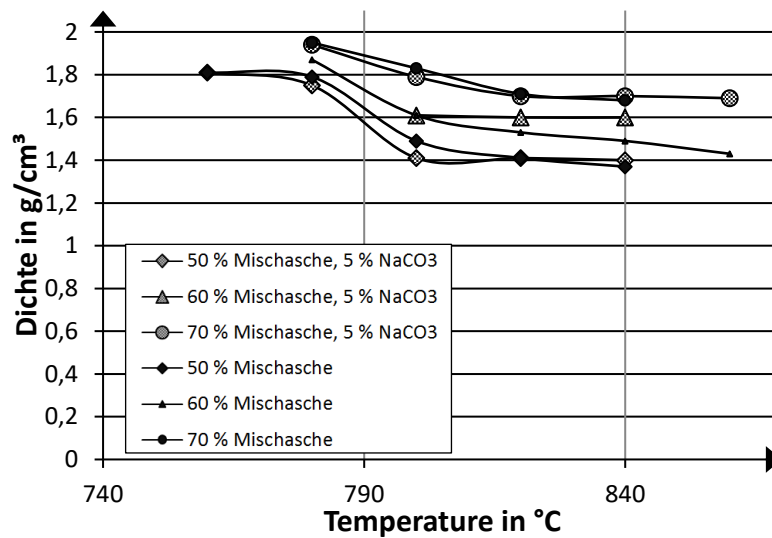


Abbildung 20: Dichte der Pellets in Abhängigkeit vom Mischascheanteil und von der Zugabe von Natriumcarbonat (Angaben in Massen-%) [16]

Tabelle 18 zeigt den Einfluss der Verweilzeit im Ofen bei 800 °C auf die Dichte und die Stabilität der Pellets bei gleicher Rohrofentemperatur. Mit zunehmender Verweilzeit nehmen die Dichte leicht und die Stabilität der Pellets stark zu. Die Erhöhung der Dichte beruht darauf, dass mit längerer Verweilzeit im Ofen der Sinterprozess weiter fortschreitet und die Partikel mehr zusammenschmelzen, was wiederum zur Folge hat, dass die Stabilität der Pellets zunimmt.

Tabelle 18: Einfluss der Verweilzeit der Pellets im Ofen bei 800 °C auf die Dichte und Stabilität der Pellets

Verweilzeit im Ofen in min	Dichte der Pellets in g/cm³	Festigkeit der Pellets in kN
15	1,49	0,14
30	1,6	0,36
45	1,6	0,38

Die Ergebnisse der Eluattests, Diskussion und Fazit sind in Kapitel 5.2 aufgeführt.

5.2 Einsatz der gesinterten Pellets als Zuschlagstoff für Leichtbaustoffe

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse für die Dichte und Druckfestigkeit der Leichtbetonprobenkörper aufgelistet.

Tabelle 19: Ergebnisse Dichte und Druckfestigkeit der Leichtbetonprobenkörper (Quelle Probennummer 11 bis 17: [17])

Probennummer Leichtbeton (siehe auch Tabelle 15)	Dichte verwendete Pellets in g/cm ³	Leichtbeton	
		Dichte in kg/m ³	Druckfestigkeit in N/mm ²
1	0,85	1460	8,3
2	1,15	1610	14,3
3	1,27	1610	9,8
4	1,49	1850	25,9
5	1,41	1730	10,8
6	1,37	1590	12,4
7	1,53	1860	10,6
8	1,31	1650	7,0
9	1,2	1770	15,3
10	1,41	1750	13,3
11	1,3	1717	20,5
12	1,4	1891	23,3
13	1,5	1841	28,4
14	1,3	1878	24,8
15	1,4	1970	20,7
16	1,4	1917	27,4
17	1,4	1940	28,8
Probe mit Kies	2,5 bis 2,7 (Kies)	2168	32,3

Die Pellets, aller aufgeführten Rezepturen erreichen eine Dichte weit unter der von Kies. Bei der Verwendung der gesinterten Pellets als Zuschlagstoff für die Leichtbetonprobenkörper, liegt die Dichte der Leichtbetonprobenkörper unter dem Grenzwert der Dichte für Leichtbeton von 2000 kg/m³. Bis auf Leichtbetonprobenkörper-Nummer 8 wird die Mindest-Druckfestigkeitsklasse von LC8/9 (vgl. Tabelle 5) für alle Probenkörper überschritten.

Der Unterschiede der Druckfestigkeiten zwischen den Messreihen 1 bis 10 und 11 bis 17 liegt vermutlich an den unterschiedlichen Probengrößen. In Messreihe 1 bis 10 werden kleinere Probenkörper verwendet, bei deren Herstellung Lufteinschlüsse nicht vermieden werden können.

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der Eluattests für die Pellets und die Leichtbetonprobenkörper für Cadmium und Blei aufgelistet.

Tabelle 20: Ergebnisse der Eluattests für gesinterte Pellets und Leichtbetonprobenkörper (für die Schwermetalle Cadmium und Blei)

Probennummer Leichtbeton ¹⁾	Aschetyp	Eluatwerte Pellets in µg/l		Eluatwerte Leichtbetonprobenkörper ³⁾ in µg/l	
		Cd	Pb	Cd	Pb
Grenzwert Z0 ²⁾		2	20	2	20
1	Feinbett	0,2	3,7	0,9	1,5
2		0,2	6,5	0,6	2,2
3		0,3	5,5	1,0	2,0
4		k.M.	3,7	1,0	2,0
5		0,7	4,0	1,1	1,9
6		0,9	5,6	1,1	2,4
7		k.M.	5,9	0,9	2,8
8		k.M.	5,9	1,1	2,4
9		k.M.	3,4	0,9	2,8
10		1,7	2,7	0,9	2,2
Eluatwerte Feinbettaische		0,4	115	0,4	115

1) siehe Tabelle 16

2) gemäß LAGA M20 Tabelle II.1.4-6 [10]

3) unzerkleinerte Probenkörper

Legende:

k.M. keine Messwerte vorhanden

Sowohl die Eluatkonzentrationen der gesinterten Pellets, als auch die, der Leichtbetonprobenkörper halten den Grenzwert Z0 der LAGA M20 (siehe Tabelle 8) ein und sind betreffend der Schwermetallkonzentrationen von Cadmium und Blei für den uneingeschränkten Einbau als Recyclingbaustoff geeignet.

Im Vergleich zu den Eluatergebnissen der Feinbettaischen, können die Konzentrationen im Eluat für die Pellets und die Leichtbetonprobenkörper gesenkt werden.

Fazit Verwertungsweg Sinterleichtbaustoffe

- Mit den aufgeführten Pelletrezepturen können Pellets und Leichtbetone mit geringen Dichten hergestellt werden.
- Die Untersuchungen der Konzentrationen von Blei und Cadmium im Eluat zeigen, dass die Schwermetallkonzentrationen im Eluat durch den Sinterprozess reduziert werden können.

6 Ergebnisse Verwertungsweg Schaumglas

Im Folgenden sind die Ergebnisse für Dichte und Druckfestigkeit bei Zugabe von Feinbettasche dargestellt. Je geringer der Feinbettascheanteil in den Schaumglasprobenkörper, desto geringer wird die Dichte des Schaumglases (siehe Abbildung 21). Nach 40 bis 50 Minuten Verweilzeit bei 800°C ist der Schäumungsprozess beendet und die geringste Dichte erreicht. Bei größeren Verweilzeiten fällt der Schaum zusammen und die Dichte steigt wieder leicht an.

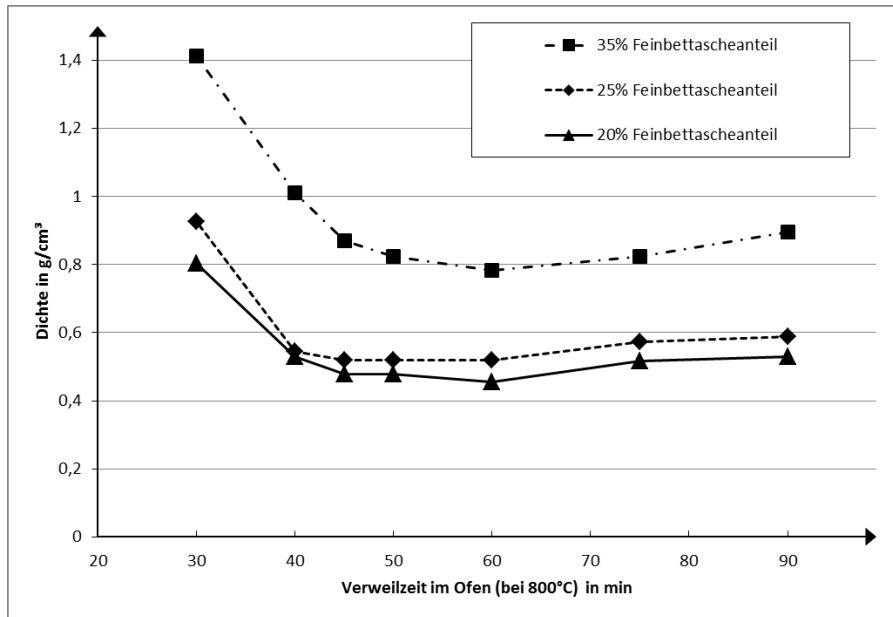


Abbildung 21: Dichte des Schaumglas in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Ofen und dem Massenanteil an Feinbettasche (Massenanteil Mangandioxid: 10%)

Die Druckfestigkeit der Schaumglasprobenkörper erreicht ihr Minimum dort, wo die Dichte am geringsten ist (vgl. hierzu Abbildung 21 und Abbildung 22)

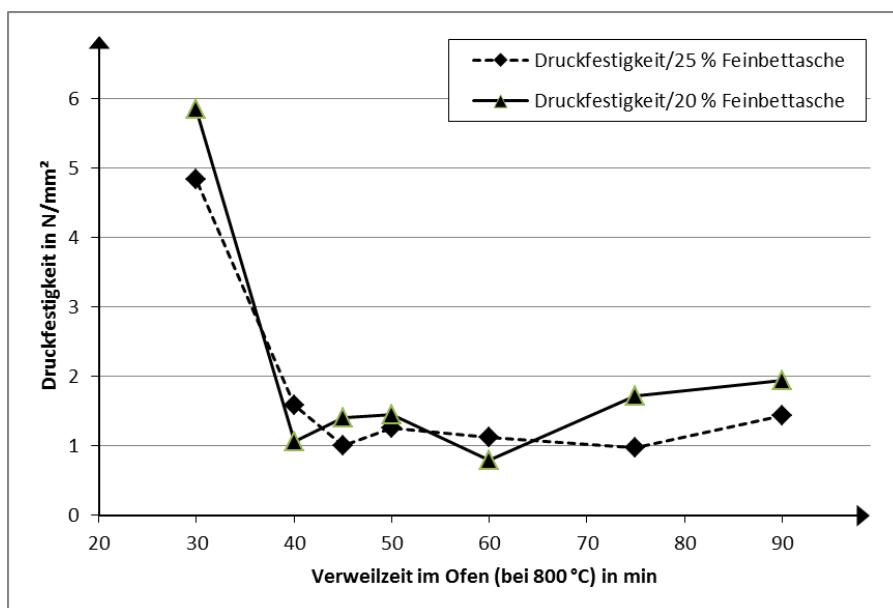


Abbildung 22: Druckfestigkeit der Schaumglasprobenkörper in Abhängigkeit von der Verweilzeit und dem Massenanteil an Feinbettasche. (Massenanteil Mangandioxid: 10%)

Fazit Verwertungsweg Schaumglas

Vorversuche haben die besten Schäumungsergebnisse für Proben mit Feinbettasche als Zuschlagstoff und Mangandioxid als Schäumungsmittel ergeben. Daher werden die vorstehenden Untersuchungen mit Feinbettaschen und Mangandioxid mit unterschiedlichen Masseanteilen durchgeführt.

Mit dem Zuschlagstoff Feinbettasche kann Schaumglas mit sehr geringen Dichten hergestellt werden.

Die Untersuchung der Eluierbarkeit der Schwermetalle wird bei der Herstellung von Pellets im Rohrofen durchgeführt. Da die Herstellung von Schaumglas bei gleichen bzw. höheren Ofentemperaturen durchgeführt wird, kann davon ausgegangen werden, dass ähnliche bzw. bei höheren Ofentemperaturen sogar niedrigere Eluatwerte erreicht werden. Eluatuntersuchungen des Schaumglases konnten im Rahmen des Projektes nicht mehr durchgeführt werden.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Polymerbeton

Die für Normalbeton erforderlichen Druckfestigkeiten werden erreicht. Bei der Verwendung von gering belasteten Aschen können sogar höhere Druckfestigkeiten als bei den Vergleichsproben erzielt werden. Bezüglich der Eluatwerte für die Schwermetalle sind nur die Proben mit geringer belasteten Aschen (Rostaschen) uneingeschränkt einsetzbar.

Da die Immobilisierung der Schwermetallverbindungen nur durch den Einschluss in eine Kunststoffmatrix erreicht wird, ist damit zu rechnen, dass bei den gebrochenen Proben höhere Schwermetallkonzentrationen im Eluat erreicht werden.

Geopolymer

Die Druckfestigkeiten, die bei den untersuchten Rezepturen für Geopolymere erzielt werden, sind zu gering um diese als Baustoff einzusetzen. Bei den Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die Zusammensetzung der Aschen einen großen Einfluss auf das Aushärteverhalten der Geopolymere hat. So müsste für jede Asche eine neue Rezeptur entwickelt werden, was in der Praxis nicht praktikabel ist. Aus diesem Grund wird dieser Verwertungsweg nicht weiterverfolgt.

Gesinterte Pellets / Leichtbeton /Schaumglas

Mit den untersuchten Rezepturen können Pellets und Leichtbetone sowie Schaumglas mit geringen Dichten hergestellt werden.

Die Schwermetallkonzentrationen im Eluat zeigen, dass die Konzentrationen durch den Sinterprozess reduziert werden können. Je nach Ascheart erlauben die Ergebnisse eine Einstufung bis Z0 als Recyclingbaustoff nach LAGA.

Allgemein

Die Aschezusammensetzung ist abhängig von folgenden Faktoren:

- der Art der Feuerung und Anlagentechnik
- dem Prozessschritt in dem die Asche anfällt (Aschetyp)
- der Prozessführung
- dem Brennstoff

Bei Änderung einer dieser Faktoren kann es unter Umständen notwendig sein, die Rezepturen anzupassen.

In der Zukunft wäre es daher sinnvoll, Leitparameter zu finden, aus denen auf die Qualität des gewünschten Baustoffs geschlossen werden kann, bzw. die Rezepturen entsprechend an die Aschequalitäten anpasst werden kann.

Bei der Verwendung der schwermetallhaltigen Aschen zur Herstellung von Baustoffen, ist besonders bei thermischen Prozessschritten (Herstellung von gesinterten Pellets und Schaumglas) zu berücksichtigen, dass während des Herstellungsprozesses schwermetallhaltige Emissionen (siehe

Abbildung 23) entstehen können. Werden Großversuche bei Herstellern durchgeführt muss dies berücksichtigt werden.

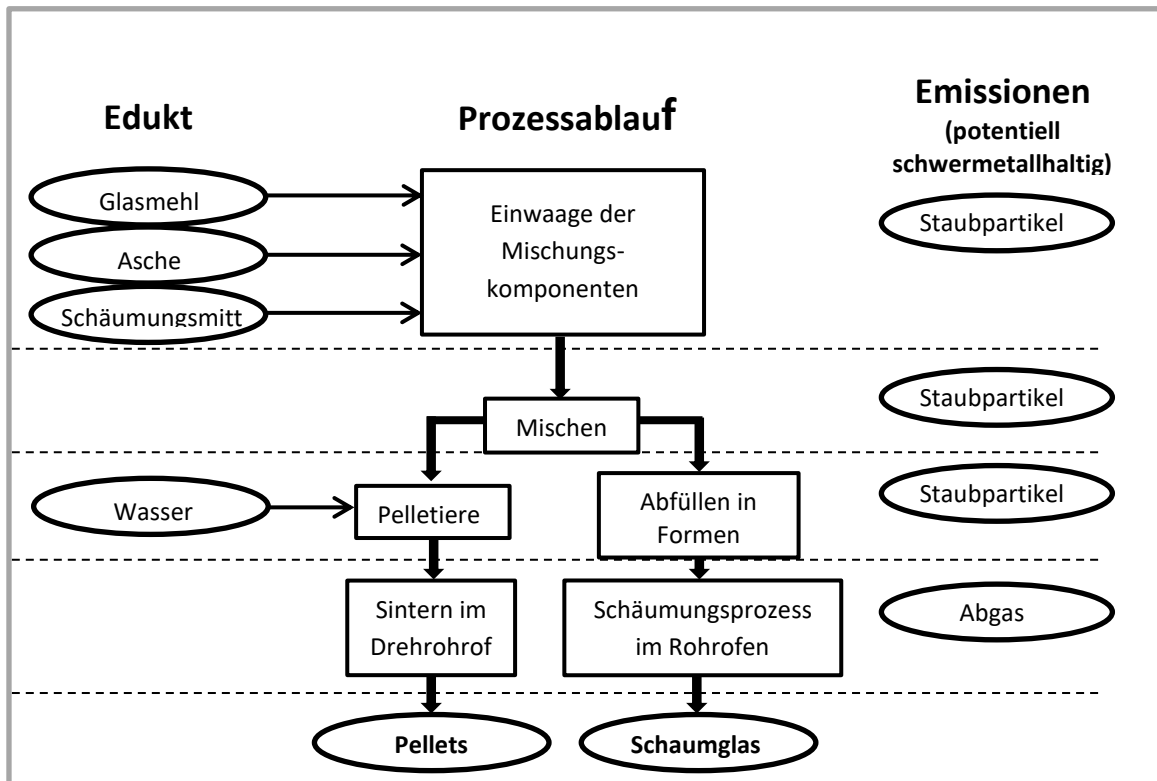


Abbildung 23: Prozessablauf der thermischen Verwertungswege (Pellets und Schaumglas) mit Edukt, Produkt und Output

Am Ende des Projektes wurden Kontakte zu einem Produzenten von Standardbeton hergestellt. Für deren Baustoffprüflabor wurde eine größere Menge Schaumglas produziert mit dem Ziel, die Verwendung als Zuschlagstoff für Transportbeton zu untersuchen (zur Substitution von Kies und Mangelkörnungen). Das Schaumglas wurde einem Brech- und Eluatversuch unterzogen. Die Firma zeigte großes Interesse an dem Schaumglas.

Parallel dazu wurde ein Kontakt zu einem Schaumglasproduzenten hergestellt. Dieser hat bereits Erfahrung mit Aschen als Zuschlagstoff, aber nicht mit Aschen aus der Verbrennung von Altholz. Er zeigte durchaus Interesse an einem Großversuch. Dies wäre ein mögliches Thema für ein zukünftiges Projekt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] P. Döring, H. Weimar und U. Mantau, „Einsatz von Holz in Biomasse-Großfeuerungsanlagen 2016 (Teilbericht),“ INFRO, 2018.
- [2] *Verordnung über Altholzverordnung vom 15. August 2002 (BGBl. I S. 3302), die zuletzt durch Artikel 62 des Gesetzes vom 29. März 2017 (BGBl. I S. 626) geändert worden ist.*
- [3] BAV – Bundesverband der Altholzaufbereiter und -verwerter e. V., „Verwertung,“ [Online]. Available: <https://altholzverband.de/verwertung>. [Zugriff am 22.02.2019].
- [4] B E B - Bio Energie Baden GmbH, „Geschäftstätigkeit,“ [Online]. Available: <http://www.koehlerenergy.com/kre/b-e-b/index.php>. [Zugriff am 22.02.2019].
- [5] I. Obernberger, „Aschen aus Biomassefeuerungen -Zusammensetzung und Verwertung,“ *VDI Bericht 1319, "Thermische Biomassenutzung - Technik und Realisierung"*, VDI Verlag GmbH, pp. 199-222, 1997.
- [6] M. Kranert und K. Cord-Landwehr, Einführung in die Abfallwirtschaft, Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag. 4. Auflage. S. 416, 2010.
- [7] *DIN EN 206 (EN 206:2013+A1:2016 (D)): Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität Ausgabe 2017-01.*
- [8] *DIN 1045-2: Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton –Teil 2: Beton –Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität –Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1; Ausgabe: August 2008.*
- [9] D. Bosold und M. Beck, *Zement-Merkblatt Betontechnik B13 - 6.2014: Leichtbeton*, InformationsZentrum Beton GmbH, Steinhof 39, 40699 Erkrath.
- [10] Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, *Mitteilung 20: Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen-Technische Regeln*, Nov 2003.
- [11] *DIN EN 12390-3: Prüfung von Festbeton - Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern; Ausgabe Juli 2009.*
- [12] *DIN EN 12457-4: Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung - Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 4: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/Feststoffverhältnis von 10 l/kg*, Januar 2003.
- [13] Deutsche METROHM GmbH & Co. KG, *Application Bulletin: Simultane Spurenbestimmung von sieben Metallen in «Electronic grade»-Materialien mit Hilfe der Inversvoltammetrie.*

- [14] T. Sperle, „Neue Verwertungswege für Aschen aus Biomassefeuerungsanlagen – Polymerbeton,“ Bachelorarbeit Hochschule Offenburg, 2014.
- [15] S. Fies, „Neue Verwertungswege für Aschen aus Biomassefeuerungsanlagen - Geopolymer,“ Bachelorarbeit Hochschule Offenburg, 2014.
- [16] U. Bak, „Use of ashes from biomass combustion contaminated by heavy metals in lightweight concrete,“ Masterarbeit Hochschule Offenburg, 2017.
- [17] R. Buchholtz, „New Application for Ashes from Biomass Combustion - Sintered Materials for Lightweight Concrete,“ Masterarbeit Hochschule Offenburg, 2017.
- [18] H. Offenburg, „Ascheverwertung,“ [Online]. Available: <https://ascheverwertung.hs-offenburg.de/ascheverwertung/>. [Zugriff am 05. 03. 2019].
- [19] S. Końpa, *Recycling of combustion ashes contaminated by heavy metals into foam glass*, Masterarbeit Hochschule Offenburg, 2017.

9 Veröffentlichungen / Öffentlichkeitsarbeit

9.1 Beiträge zu Tagungsbänden

Turad, S.; Jochum, J.; (2016) The use of heavy metal contaminated ashes from wood combustion plants; Fifth Environmental Best Practices Conference, 20th-22nd September, Book of Abstracts page 34, Hochschule Offenburg, Germany

9.2 Vorträge

Jochum, J, Turad, S. (2016) The use of heavy metal contaminated ashes from wood combustion plants; fifth Environmental Best Practices Conference 2016, Offenburg; Germany

9.3 Betreute Projekt- und Abschlussarbeiten

Christoph Steiert; (2015), Neue Verwertungswege für Aschen aus Biomassefeuerungsanlagen – Sintermaterial als Leichtbaustoff oder Betonzuschlagstoff; Bachelorarbeit; Hochschule Offenburg

Verena Muchala; (2015), Aschen aus Biomassefeuerungsanlagen als Zuschlagstoffe bei der Herstellung von Geopolymeren; Bachelorarbeit; Hochschule Offenburg

Juan David Arcila Rodríguez; (2016), Application for residual Ashes with heavy metals content; Praxissemester-Berichte (1 bis 3); Hochschule Offenburg

Raphal Buchholtz; (2017), New Applications for Ashes from Biomass Combustion – sintered Materials for lightweight Concrete; Masterarbeit; Hochschule Offenburg

Sebastian Korípa; (2017), Recycling of combustion ashes contaminated by heavy metals into foam glass; Masterthesis; Hochschule Offenburg

Urszula Bąk; (2017), Use of Ashes from Biomass Combustion Contaminated by Heavy Metals in Lightweight Concrete; Masterthesis; Hochschule Offenburg

Markus Hafner; (2018), Physikalische Charakterisierung von Schaumglas; Bachelorarbeit; Hochschule Offenburg

Maxim Bukreev; (2018), Untersuchungen zur Verwertung von Schaumglas aus Aschen von Biomassefeuerungen; Bachelorarbeit; Hochschule Offenburg

Alicja Polewac; (2018), Experimental investigation of fly ashes pretreatment process and its effect on foam glass properties; Masterthesis; Hochschule Offenburg

9.4 Presse

Artikel aus dem Offenburger Tageblatt vom 06.März 2019:

Upcycling: Wird mit Holz Strom produziert, bleiben schwer belastete Rückstände / Hochschule Offenburg entwickelt Verfahren zur Verwertung

Aus Asche etwas Brauchbares machen

Paradox ist es schon:

Wird mit Altholz umweltfreundlich Strom erzeugt, bleibt schadstoffhaltige Asche zurück, die als Sondermüll entsorgt werden muss. Die Hochschule Offenburg hat jetzt ein Verfahren entwickelt, um solche Aschen in einen Baustoff zu verwandeln – ein klarer Fall von Öko-Upcycling.

VON RENATE RECKZIEGEL

Strom aus Biomasse: Mit Altholz und Hackschnitt lässt sich umweltfreundlich Energie gewinnen. Nach dem Verbrennen bleibt nur ein Häufchen Asche, etwa fünf bis acht Prozent der ursprünglichen Holzmenge.

Doch die haben es in sich: »Die Asche aus Holz ist mit Schwermetallen belastet«, sagt Joachim Jochum, Professor für Verfahrenstechnik an der Hochschule Offenburg. »Vor allem Altholz ist durch die Aufnahme von Stoffen aus der Atmosphäre wie auch durch Rückstände von Klebstoff und Lacken stark kontaminiert. In der Asche sind die Schadstoffe dann so konzentriert, dass sie als Sondermüll teuer entsorgt werden müssen.«

Bei der umweltfreundlichen Produktion von Strom bleibt also schadstoffhaltige Asche zurück, die auch noch Kosten verursacht. Für Joachim

Jochum eine unbefriedigende Situation. Mit seinen Studenten beschäftigt er sich deshalb seit fünf Jahren damit, wie sich diese Asche sinnvoll verwerten lässt. Und sie haben ein Rezept gefunden. Der Abschlussbericht des Forschungsprojekts wird dieser Tage vorgelegt.

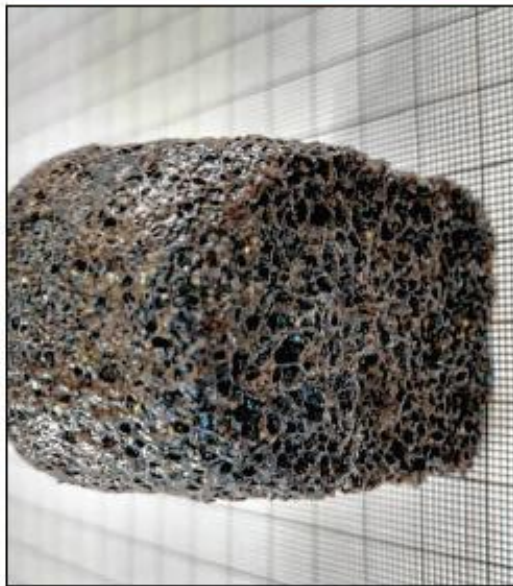
Der Ansatz: Die Asche zu einem Baustoff zu verarbeiten, in dem die Schwermetalle sicher gebunden sind. Das Verfahren dazu hat etwas von Kuchenbacken. Die Asche wird in Formchen unter großer Hitze aufgeschäumt. »Sie geht bei 800 Grad auf wie ein Hefeteig«, schmunzelt Jochum. Das Ergebnis sind Sinterpellets, die mit ihrer porösen Leichtigkeit an Bims- oder Lavastein erinnern.

Bei der Betonherstellung können sie Kies als Zuschlagstoff ersetzen. So lässt sich die kontaminierte Asche sicher entsorgen und das Ergebnis ist noch dazu für die Produktion von Leichtbeton zu verwenden.



Projektleiter
Joachim
Jochum.

Asche zu verbacken klingt nicht kompliziert, doch die Tücke steckt wie so oft im Detail: Das kann man erahnen, wenn man Barbara Kast am PC über die Schultern schaut. Dort hat



Verkohlt Brot? Von wegen: Luftige Sinterpellets entstehen, wenn Asche verbacken wird.

Fotos: Hochschule Offenburg

die akademische Mitarbeit an dem Forschungsprojekt »Aufbereitung von schwermetallhaltigen Aschen aus Biomasse-Verbrennungsanlagen« sämtliche Versuche dokumentiert. 15 Studentinnen und Studenten haben sich innerhalb ihrer Bachelor- und Masterarbeiten daran abgearbeitet, in welchem Verhältnis Asche, Kohlenstaub und Glasmehl gemischt und wie lange sie bei welcher Temperatur gebrannt werden müssen, um ein optimales Ergebnis zu erzielen. Die Pellets, die bei den Versuchen herauskamen, wurden unterm

Energie- und Dampf:

Die Asche für diese Testreihen stammt von der Bio-Energie Baden (BEB) in Kehl. Sie betreibt zwei Biomasseheizkraftwerke. Mit Altholz als Energieträger erzeugt die Kraft-Wärme-Kopp- lung-Anlage Strom und Prozessdampf für den Oberkircher

Papierhersteller Koehler. Etwa 150 000 Tonnen Altholz werden in den beiden Anlagen Jahr für Jahr verbrannt. Die Asche wird von spezialisierten Verwertungsunternehmen entsorgt, um damit beispielsweise stillgelegte Bergwerkstollen aufzufüllen.

Von Badenova gefordert: Doch mit Sinterpellets hat die Hochschule jetzt eine Alternative für die Verwertung kontaminierter Aschen gefunden. Gefördert wurde das Projekt in den vergangenen drei Jahren mit fast 100 000 Euro vom Innovationsfonds Klima und Wasserschutz der Badenova. Das Freiburger Energieversorgungsunternehmen stellt jährlich drei Prozent seines Gewinns für innovative Projekte aus der Region zur Verfügung, die dem Klimaschutz dienen.

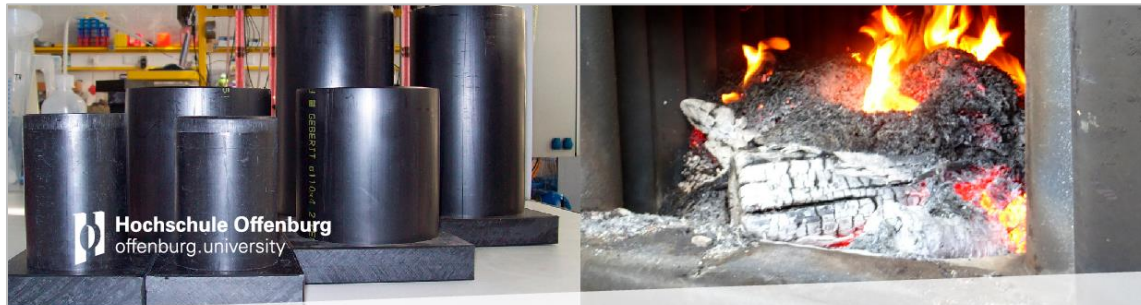
»Die Entsorgung kontaminierter Aschen ist ein riesiges Thema, weil es dafür nur wenige Deponien gibt«, urteilt Richard Tuth, der Leiter des Innovationsfonds. Der innovative Ansatz des Projekts habe die Jury davon überzeugt, die Hochschule finanziell zu unterstützen.

Und wie geht es weiter? »Wir kennen jetzt die nötigen Parameter, um die Produktion im großen Maßstab zu testen«, bilanziert Joachim Jochum. Was jetzt noch fehlt, ist ein Partner aus der Industrie, der von Haus aus über die nötigen Anlagen verfügt. Ein Schaumglas-Hersteller beispielsweise. Fortsetzung folgt.

9.5 Handout

Zweiseitiges Handout (DINA 4):

Handout Seite 1



Ascheverwertung

Einsatz von schwermetallhaltigen Aschen bei der Produktion von Polymerbeton

1. Einleitung

Bei der Verbrennung von vorbehandeltem organischem Material (z.B. lackiertem Altholz) fallen schwermetallhaltige Aschen (Rostasche, Kesselasche und Filterasche) an (siehe Abbildung 1). Diese werden derzeit in Abhängigkeit von der Schwermetallkonzentration kostenintensiv in Deponien gelagert.

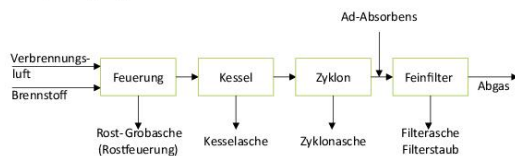


Abb. 1: Schematische Darstellung der Verbrennung

Um den Abfallstoff „schwermetallhaltige Aschen“ in einen Wertstoff zu überführen, werden im Rahmen des Industry on Campus (IoC)-Projekts an der Hochschule Offenburg verschiedenen Verfahren untersucht. Damit auch längere Transportwege der Aschen rentabel sind, ist ein Auswahlkriterium für die untersuchten Verfahren der Marktwert der Produkte. Eine vielversprechende Anwendung ist die Substitution von Sand durch schwermetallhaltige Aschen bei der Herstellung von Polymerbeton.

Vorteile dieser Anwendung sind:

- Überführung eines Abfallstoffs in einen Wertstoff
- Inertisierung der Schwermetalle durch Einschluss der Aschen in die Kunststoffmatrix
- Substitution des immer knapper werdenden Rohstoffs Sand
- Einsparung der Deponiekosten

2. Polymerbeton

Der Polymerbeton besteht aus einer Kunststoffmatrix. Bei der Herstellung wird unter Verwendung von Sand als Zuschlagstoff ein Kunststoffharz mit einem Härter zu Kunststoff umgesetzt. Die Untersuchungen wurden mit Polyester- und Epoxidharz durchgeführt. Mit klassischen Zuschlagstoffen wie Sand werden im Polymerbeton Füllgrade bis zu 90 Prozent erreicht.

2.1 Eigenschaften von Polymerbeton

- hohe Stabilität und geringe Dichte (Bauvorhaben mit geringeren Wandstärken sind möglich)
- hohe Frostbeständigkeit (nahezu keine Wasseraufnahme)
- geringe Ausdehnung bei Temperaturschwankungen
- hohe Korrosions-, Witterungs- und Alterungsbeständigkeit
- sehr kurze Abbindezeiten (unter drei Tagen im Vergleich zu konventionellem Beton mit 28 Tagen)
- nahezu beliebig formbar
- chemikalienbeständig
- wasserundurchlässig

2.2 Anwendungsbeispiele für Polymerbeton

- Sanierungsvorhaben bei denen kurze Aushärtezeiten notwendig sind z.B. Brückensanierung
- Gestelle für Maschinen die eine hohe Präzision benötigen u.a. Dreh- und Fräsmaschinen
- U.a. Unterwasserbauten, Tankstellen (Wasserdichtigkeit und Beständigkeit)
- Rohre und Rinnen in der Chemie

3. Qualitätsparameter und Ergebnisse

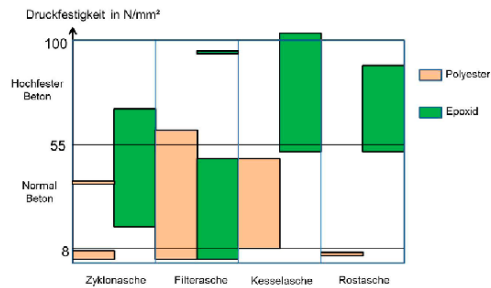
Für die Anwendung und Klassifizierung von Polymerbeton mit schwermetallhaltigen Aschen als Zuschlagstoff sind zwei Parameter von zentraler Bedeutung. Zum einen die Druckfestigkeit (siehe Kapitel 3.1) und zum anderen die Stabilität der im Polymerbeton gebundenen Schwermetalle - Auslaugstabilität bzw. Schwermetalle im Eluat (siehe Kapitel 3.2). Für die Untersuchung der Qualitätsparameter werden Polymerbetonproben mit unterschiedlichem Asche- und Polymeranteil sowie mit unterschiedlichen Aschearten als zylindrische Probenkörper ($H = 100 \text{ mm}$ und $\varnothing = 51 \text{ mm}$) hergestellt. Die Zusammensetzung der Proben befindet sich in den in Tabelle 1 aufgeführten Bereichen der Mischungsverhältnisse.

	Asche	Sand	Polymer
Anteil in Massen-%	12-20	60-73	15-20

Tab. 1: Bereiche der untersuchten Mischungsverhältnisse

Gefördert aus dem Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz von badenova AG & Co. KG und durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst.

Handout Seite 2



Grafik 1: Druckfestigkeitsbereiche von Polymerbetonproben

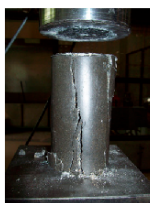


Abb. 2: Polymerbetonprobe nach der Druckprüfung auf Polyester- und Epoxidbasis

3.1 Ergebnisse Druckfestigkeit

Alle Proben auf Epoxidharzbasis mit der Zugabe von Kessel-, Rost- oder Zyklonasche als Zuschlagstoff halten die Druckfestigkeit von Normalbeton (siehe Grafik 1) ein. Bei der Verwendung von Kessel- und Rostaschen blieb die Druckfestigkeit gleich oder verbesserte sich sogar im Vergleich zu den Vergleichsproben ohne Asche.

3.2 Ergebnisse Auslaugstabilität

Die Untersuchung der Schwermetalle im Eluat erfolgte in Anlehnung an DIN EN 12457-4:2003. Es werden vier der nach Mitteilung 20 der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA M20) geforderten Schwermetallkonzentrationen im Eluat gemessen. Die LAGA M20 legt die Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen fest. In Tabelle 2 sind die Einbauklassen mit den entsprechenden Zuordnungswerten (Grenzwerten) für die Schwermetalle Zink (Zn), Cadmium (Cd), Blei (Pb) und Kupfer (Cu) aufgeführt. Je geringer die Einbauklasse, desto geringer der erlaubte Schwermetall-Grenzwert und desto größer ist das Einsatzgebiet für den Polymerbeton. Exemplarisch sind in Grafik 2 die Ergebnisse der Eluattests für Zink bei unterschiedlichen Epoxidanteilen im Polymerbeton dargestellt.

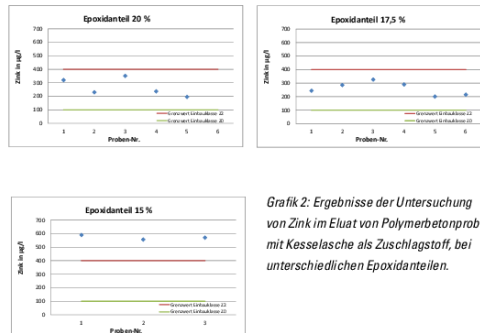
3.3 Fazit

Einbauklasse ¹ gemäß LAGA M20	Zuordnungswerte ² / Grenzwerte Schwermetallgehalt Eluat in µg/l				Beschreibung
	Zn	Cd	Pb	Cu	
Z0 Uneingeschränkter Einbau	100	2	20	50	Recyclingbaustoff kann ohne Einschränkung verwendet werden.
Z1.1 Eingeschränkter offener Einbau	100	2	40	50	Einbau unter Berücksichtigung bestimmter Nutzungseinschränkungen. Grundsätzlich gelten die Z1.1-Werte. Darüber hinaus gelten die Z1.2-Werte in hydrologisch günstigen Gebieten sofern diese länderspezifisch festgelegt sind. Offener Einbau in Flächen möglich, die im Hinblick auf ihre Nutzung als unempfindlich anzunehmen sind (z.B. Straßen- und Wege- bau, Industrie- und Lagerflächen, Oberflächenabdichtung von Deponien)
Z1.2 Eingeschränkter offener Einbau	300	5	100	150	
Z2 Eingeschränkter Einbau mit definierten technischen Sicherheitsmaßnahmen	400	5	100	200	

(1) Einordnung des Polymerbetons zu den Recyclingbaustoffen, da durch die Verarbeitung der Aschen zu Polymerbeton der Anteil an leichtlöslichen Bestandteilen reduziert wird und damit gemäß LAGA M20 II.2.2.3 die Verwertung ausgeweitet werden kann.

(2) Maßgebend für die Festlegung der Werte ist in der Regel das Schutzgut Grundwasser.

(3) Zuordnungswerte gemäß LAGA M20 Tabelle II.1.4-6



Grafik 2: Ergebnisse der Untersuchung von Zink im Eluat von Polymerbetonproben mit Kesselasche als Zuschlagstoff, bei unterschiedlichen Epoxidanteilen.

Im Folgenden sind die Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Epoxid - Polymerbetonproben mit Rost- oder Kesselaschen als Zuschlagstoffe aufgeführt. Es werden nur diese Ergebnisse betrachtet, da sich nur bei der Zugabe von Rost- oder Kesselaschen, die Druckfestigkeit gegenüber den Vergleichsproben ohne Asche verbesserte bzw. gleich blieb (siehe auch Kapitel 3.1).

Rostasche als Zuschlagstoff

Z0 wurde bei den untersuchten Mischungsverhältnissen gemäß Tabelle 1 für die betrachteten Schwermetalle eingehalten.

Fazit: Der Polymerbeton auf Epoxid-Basis kann voraussichtlich ohne Einschränkungen eingesetzt werden.

Kesselasche als Zuschlagstoff

Bei einem Mindestpolymeranteil von 17,5% werden erhöhte Schwermetalle im Eluat gemessen, die aber noch unterhalb des Z2-Grenzwertes liegen.

Fazit: Bei einem Mindestpolymeranteil von 17,5 % kann der Polymerbeton mit Einschränkungen verwendet werden. Ein Einsatz ohne Einschränkung könnte durch die Verringerung des Ascheanteils erreicht werden.

4. Kostenkalkulation

Ein überschlägiger Kostenvergleich hat ergeben, dass die Substitution von Sand durch Aschen im Polymerbeton zu einer geringen Kostenreduktion auf Seiten des Herstellers wie auch auf Seiten des Kraftwerksbetreibers führt. Einen großen Einfluss auf die Kosten haben die Transportkosten der Aschen vom Kraftwerk zum Hersteller des Polymerbetons. Da diese stark von der Entfernung abhängen, kann eine abschließende Bewertung nur im Einzelfall durchgeführt werden.

Ansprechpartner

Prof. Dr.-Ing. Joachim Jochum
Hochschule Offenburg
Badstraße 24 | 77652 Offenburg
Telefon 0781/205-113
E-Mail: jochum@hs-offenburg.de

ascheverwertung.hs-offenburg.de

9.6 Online-Auftritt

Online-Auftritt des Forschungsprojekts Ascheverwertung auf der Homepage der Hochschule Offenburg

[Quelle: H. Offenburg, „Ascheverwertung,“ [Online]. Available: <https://ascheverwertung.hs-offenburg.de/ascheverwertung/>. [Zugriff am 05.03.2019]].

Studieninteressierte | Studierende | Beschäftigte | Wirtschaft | Presse

hochschule englisch pdf login quicklinks suche





M+V Maschinenbau und Verfahrenstechnik

Fakultät

Studium

Ansprechpartner

Labore

Forschung & Projekte

Institut für Energiesystemtechnik

Forschungsprojekte

Industry on Campus

Projektdurchschnitt

Ascheverwertung

Ascheverwertung

Polymerbeton

Arbeitsgruppe Poröse Feststoffe

Arbeitsgruppe Biomasse

Black Forest Formula Team

Schlackspacht

Energieeffizienz im Gebäude

Solarthermie

Sensaty ein intelligenter Roboter

Stahlbautagung

International

Ascheverwertung

Bei der Verbrennung von vorbehandeltem organischem Material (z.B. lackiertem Altholz) fallen schwermetallhaltige Aschen (Rostasche, Kesselasche und Filterasche) an. Diese werden derzeit in Abhängigkeit von der Schwermetallkonzentration kostenintensiv in Deponien deponiert.

Verbrennungsluft
Brennstoff

Feuerung

Kessel

Zyklon

Ad-Absorbens

Feinfilter

Abgas

Rost- Grobasche (Rostfeuerung)

Kesselasche

Zyklonasche

Filterasche
Filterstaub

Um den Abfallstoff „schwermetallhaltige Aschen“ in einen Wertstoff zu überführen, werden im Rahmen des Industry on Campus (IoC)-Projekts an der Hochschule Offenburg verschiedenen Verfahren untersucht. Damit auch längere Transportwege der Aschen rentabel sind, ist ein Auswahlkriterium für die untersuchten Verfahren der Marktwert der Produkte. Vielversprechende Anwendungen sind die Substitution von Sand durch schwermetallhaltige Aschen bei der Herstellung von Polymerbeton und Sinterleichtbaustoffen. Vorteile dieser Anwendungen sind:

- Überführung eines Abfallstoffs in einen Wertstoff
- Inertisierung der Schwermetalle
- Substitution des immer knapper werdenden Rohstoffs Sand / Kies
- Einsparung der Deponiekosten

Unterstützt durch die Industriepartner der Forschungskoooperation Industry-on-Campus der Hochschule Offenburg.

Gefördert durch den Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz

badenova

steag

Moeschle

Baden-Württemberg

rma

iwb

Gefördert aus dem Innovationsfonds Klima- und Wasserschutz von badenova AG & Co. KG und durch das Ministerium für Wissenschaft, Forschung und Kunst

Ansprechpartner



Jochum, Joachim, Prof. Dr.-Ing.

Raum: B253
Badstraße 24
77652 Offenburg

0781 205-113

jochum@hs-offenburg.de

Seite 46

10 Anlage: Projekterkenntnisse

Darstellung drei wesentlicher Erkenntnisse aus dem Projekt.

(Je Punkt maximal 300 Zeichen.)

1.	Der Rohstoff Sand kann prinzipiell in Schaumglas, Leichtbeton, Sinterleichtbaustoffen und in Polymerbeton durch Aschen aus der Biomassefeuerung substituiert werden. Dabei werden die Baustoffanforderungen (Druckfestigkeit, Dichte, Aushärtezeit) erreicht.
2.	Werden Aschen mit geringen Schwermetallgehalten als Zuschlagstoff bei der Herstellung von Recyclingbaustoffen verwendet, können die Produkte ohne Einschränkung eingesetzt werden.
3.	Die Eignung der Asche als Zuschlagstoff für einzelne Verwertungswege hängt von der Feuerungsanlage, der eingesetzten Biomasse, der Art der Aschen und dem Schwermetallgehalt der Asche ab.