

Sachbericht

zum ZIM-Verbundvorhaben

„Entwicklung eines Verfahrens für den abfallbasierten Spülversatz zur Überwindung großer Transportentfernungen“

Teilthema:

Baustoffliche und verfahrenstechnische Untersuchungen zur Entwicklung eines Verfahrens für den abfallbasierten Spülversatz über große Entfernungen (Langdistanzspülversatz)

Förderkennzeichen: KF2424602SA0

Auftraggeber: AiF – Geschäftsstelle Berlin
Tschaikowskistraße 49
13156 Berlin

Auftragnehmer: K-UTEC AG Salt Technologies
Am Petersenschacht 7
99706 Sondershausen

Sondershausen, den 28.11.2012

Dr. H. Marx
Vorstand

Dipl.-Chem. Lack
Projektleiter

Inhaltsverzeichnis

1	Aufgabenstellung	4
2	Projektlauf	4
3	Forschungsergebnisse	5
3.1	Vorbemerkungen	5
3.2	Auswahl und Charakterisierung der staubförmigen Abfälle	6
3.2.1	Einteilung der Stäube in Stoffgruppen	6
3.2.2	Physikalische Parameter	7
3.3	Chemische Zusammensetzung	7
3.3.1	Vorgehensweise	7
3.3.2	Auswertung der Analysen	8
3.3.2.1	Stoffgruppe 1	8
3.3.2.2	Stoffgruppe 2	10
3.3.2.3	Stoffgruppe 3	13
3.3.2.4	Stoffgruppe 4	15
3.3.2.5	Stoffgruppe 5	16
3.4	Gasbildungsverhalten	19
3.5	Baustoffliche Untersuchungen	21
3.5.1	Untersuchungen zur Hygroskopizität	21
3.5.2	Untersuchungen zum Bindemittelcharakter der Stäube	21
3.6	Untersuchungen zur Suspendierung der Einzelstoffe in Wasser.....	22
3.6.1	Ziele	22
3.6.2	Herstellung der Suspensionen	23
3.6.3	Ergebnisse	24
3.7	Suspensionen mit Abfallkombinationen	26
3.7.1	Vorgehensweise	26
3.7.2	Basisrezepturen.....	27
3.8	Ertüchtigung der Basisrezepturen für den Einsatz im Carnallit	31
3.9	Anlagenkonzept.....	33
3.10	Zusammenfassung	35
4	Verwertung der Ergebnisse	36
5	Einschätzung der Markchancen der Ergebnisse und Auswirkungen auf die Unternehmensentwicklung	37
6	Form der gemeinsamen, zukünftigen Verwertung der Ergebnisse	38
7	Fortschreibung des Konzeptes zur Erfolgskontrolle	39

Anhangverzeichnis

Anhang 1	Übersicht - Prüfmethode
Anhang 2	Ergebnisübersicht – Physikalisch-chemische Einzelstoffcharakterisierung
Anhang 3	Ergebnisübersicht – Gasbildungsverhalten - Einzelstoffe
Anhang 4	Ergebnisübersicht – Basisrezeptur
Anhang 5	Ergebnisübersicht - Spülversatzsuspensionen

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Hauptkomponenten von Kesselstäuben.....	8
Abbildung 2	Schwermetallgehalt von Kesselstäuben.....	10
Abbildung 3	Hauptkomponenten von Filterstäuben	11
Abbildung 4	Schwermetallgehalte in den Filterstäuben	12
Abbildung 5	Hauptkomponenten – kalkbasierte, hoch basische Reaktionssalze	13
Abbildung 6	Schwermetalle – kalkbasierte, hoch basische Reaktionssalze.....	14
Abbildung 7	Hauptkomponenten - neutrale bis schwach basische Reaktionssalze auf Calciumbasis	15
Abbildung 8	Schwermetalle - neutrale bis schwach basische Reaktionssalze auf Calciumbasis	16
Abbildung 9	Hauptkomponenten – Reaktionssalze auf der Basis von NaHCO_3	17
Abbildung 10	Hauptkomponenten – Reaktionssalze auf der Basis von NaHCO_3	18
Abbildung 11	Wasserstoffentwicklung von Stäuben aus Abfallverbrennungsanlagen.....	19
Abbildung 12	Dissolver vom Typ DIPERMAT AE6-C.....	23
Abbildung 13	Fließrinne	24
Abbildung 14	Untersuchung der Hartsalzverträglichkeit - Basisrezeptur.....	29
Abbildung 15	Verfestigungsverhalten der Basisrezeptur mit Bindemittelzusatz	30
Abbildung 16	Verfestigungsverhalten der Spülversatzsuspensionen.....	33

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Zusammensetzung der fluiden Phase von Suspensionen aus Staub und Wasser ..	25
Tabelle 2	Kennwerte - Basisrezeptur	28
Tabelle 3	Chemische Zusammensetzung - Grubenlauge	31
Tabelle 4	Verfahrensschritte für den Langdistanzspülversatz.....	34

1 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieses ZIM-Verbundvorhabens sollten Untersuchungen zur Entwicklung eines Verfahrens für den abfallbasierten Spülverfahrens durchgeführt werden, das die Überwindung großer Transportentfernungen in versatzpflichtigen Kaligruben ermöglicht. Innerhalb dieses Verfahrens ist die Verarbeitung von staubförmigen Abfällen aus der Abgasbehandlung von Abfallverbrennungsanlagen mit möglichst hohem Salzgehalt vorgesehen.

Im Unterschied zu den bestehenden Verfahren, in denen üblicherweise bereits über Tage konzentrierte, $MgCl_2$ -basierte Grubenlösungen als Anmischflüssigkeit zur Herstellung geeigneter Spülversatzsuspensionen eingesetzt werden, soll das neue Spülversatzverfahren die Verwendung von Brauchwasser oder industriellen Abwässern bei der übertägigen Suspensionserzeugung ermöglichen.

Diese Zielstellung soll insbesondere dadurch gelöst werden, dass die in den verfügbaren Stäuben enthaltenen Alkali- und Erdalkalisalze herausgelöst und zu einer Sättigung oder auch Vorsättigung des wässrigen Anteils der Versatzsuspension gegenüber typischen Wirtsgesteinen im Kalibergbau führen.

Für Anwendungen in carnallitischen Salzformationen ist die Einstellung einer ausreichend wirtsgesteinverträglichen Mineralisation der fluiden Phase durch das Vermischen der über Tage erzeugten $MgCl_2$ -freien Suspensionen mit $MgCl_2$ -reichen Grubenlaugen im Bergwerk vorgesehen.

2 Projektablauf

Die zu lösenden Aufgabenstellungen wurden innerhalb des ZIM-Verbundprojektes arbeitsteilig in Form von Teilprojekten durch das Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft (IMKM) an der Universität Leipzig und die K-UTEC AG Salt Technologies bearbeitet.

Durch die K-UTEC AG wurden folgende Schwerpunkte bearbeitet:

- **Arbeitspaket 1:** Auswahl und Beschaffung repräsentativer Proben verschiedener Abgasbehandlungstechnologien (MVA EBKW, BMKW, SAV), Auswertung verfügbarer Analysen (Bearbeitungszeitraum: 01.09. - 01.11.2010)
- **Arbeitspaket 2:** Ermittlung der Schwankungsbreite ausgewählter physikalischer Parameter (Bearbeitungszeitraum: 01.09.2010 - 01.09.2011)
- **Arbeitspaket 3:** Ermittlung der Schwankungsbreite in der chemischen Zusammensetzung (Bearbeitungszeitraum: 01.09.2010 - 01.09.2011)

- **Arbeitspaket 4:** Untersuchungen zum Gasbildungsverhalten (Bearbeitungszeitraum: 01.09.2010 - 01.09.2011)
- **Arbeitspaket 5:** Baustoffliche Charakterisierung (Bearbeitungszeitraum: 01.11.2010 - 01.09.2011)
- **Arbeitspaket 6:** Untersuchung von Suspensionen mit Einzelstoffen (Abfällen) in Wasser (Bearbeitungszeitraum: 01.12.2010 - 01.11.2011)
- **Arbeitspaket 7:** Herstellung und Charakterisierung von wässrigen Suspensionen mit Abfallkombinationen (Bearbeitungszeitraum: 01.04.2011 - 01.03.2012)
- **Arbeitspaket 8:** Ertüchtigung der wasserbasierten Suspensionen für den Einsatz in carnallitischen Salzformationen (Bearbeitungszeitraum: 01.07.2011 - 01.06.2012)
- **Arbeitspaket 9:** Erarbeitung eines Anlagenkonzeptes für die großtechnische Umsetzung des Verfahrens (01.04. - 01.07.2012)
- **Arbeitspaket 10:** Abschlussbericht (Bearbeitungszeitraum: 01.05. - 31.08.2012)

Die Arbeitsschwerpunkte des Instituts für Mineralogie, Kristallografie und Materialwissenschaft lagen in der mineralogischen Charakterisierung der ausgewählten Stäube und der erzeugten Versatzstoffe.

Das Vorhaben wurde im Zeitraum vom 01.09.2010 bis 31.08.2012 planmäßig und in enger Zusammenarbeit zwischen der K-UTEC AG und der Universität Leipzig durchgeführt.

3 Forschungsergebnisse

3.1 Vorbemerkungen

Dieser Sachbericht enthält die wesentlichen Ergebnisse durch die K-UTEC AG der im Rahmen ihres Teilprojektes durchgeführten Untersuchungen und Entwicklungen. Punktuell werden Analyseergebnisse des Projektpartners zur Abrundung der eigenen Untersuchungen mit eingeflochten.

Die Gliederung des Sachberichtes orientiert sich im Wesentlichen an den im Projektantrag formulierten Arbeitspaketen.

3.2 Auswahl und Charakterisierung der staubförmigen Abfälle

3.2.1 Einteilung der Stäube in Stoffgruppen

Im Rahmen dieses ZIM-Verbundprojektes wurden insgesamt 18 Stäube aus unterschiedlichen Abfallverbrennungsanlagen untersucht, die sich anhand ihrer Genese und daraus resultierenden Eigenschaften in folgende Stoffgruppen einteilen lassen:

Stoffgruppe 1 - Kesselstäube (3 Abfälle)

Diese Abfälle fallen bei der Grobentstaubung der Verbrennungsgase nach dem Verlassen des Feuerungsraumes an. Die Abscheidung erfolgt in der Regel in einem Zyklon.

Stoffgruppe 2 - Filterstäube (4 Abfälle)

In dieser Stoffgruppe werden die meist an Elektrofiltern abgeschiedenen Feinanteile der Flugasche zusammengefasst.

Stoffgruppe 3 – kalkbasierte, hoch basisch reagierende Reaktionssalze (4 Abfälle)

Diese Stäube fallen in der reaktiven Abgasbehandlung an, in der Reagenzien auf Kalkbasis (CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3) im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt werden. Sie enthalten vielfach den Feinanteil der Flugasche aus dem Feuerungskessel und teilweise beladenen Herdofenkoks, der zur Abtrennung von PCDD/F und Resten der flüchtigen Schwermetalle (Schwerpunkt: Quecksilber) in der Abgasreinigung eingesetzt wird. In einigen Verbrennungsanlagen werden die Reaktionssalze mit den Kesselstäuben zusammengeführt und stehen als Gemisch zur Entsorgung an.

Stoffgruppe 4 – neutrale bis schwach basische Reaktionssalze auf Calciumbasis (3 Abfälle)

In dieser Stoffgruppe werden Stäube zusammengefasst, die z. B. bei der Sprühtrocknung von flüssigen Abwässern aus der Abgasbehandlung von Abfallverbrennungsanlagen anfallen.

Stoffgruppe 5 – Reaktionssalze auf Bicarbonat-Basis (4 Abfälle)

Diese Stäube fallen in der reaktiven Abgasbehandlung von Abfallverbrennungsanlagen an, in der Natriumbicarbonat als Reaktiv eingesetzt wird. In Anhängigkeit von der Staubabscheidung innerhalb der Abgasreinigung können diese Reaktionsprodukte anteilig den Feinanteil der Flugasche und Herdofenkoks enthalten. In einigen Anlagen werden diese Reaktionssalze im Gemisch mit der am Zyklon abgeschiedenen größeren Flugasche entsorgt.

3.2.2 Physikalische Parameter

Zur physikalischen Charakterisierung der in die Stoffgruppe 1 bis 5 eingeteilten Abfälle wurden folgende Parameter bestimmt (Arbeitsanweisungen siehe Anhang 1):

- Reindichte
- Schüttdichte
- Stampfdichte
- Korngrößenanalyse (Laserbeugung, Siebanalyse)

Die Untersuchungsergebnisse (siehe Anhang 2) zeigen für die Kesselstäube eine geringe bis moderate Schwankung der einzelnen Parameter.

Die in der Stoffgruppe 2 zusammengefassten Filterstäube unterscheiden sich bei nur geringen Abweichungen in der Reindichte teilweise deutlich hinsichtlich der Schütt- und Stampfdichte. Diese Unterschiede korrelieren mit der Korngrößenverteilung der Stäube.

Die physikalischen Parameter der hoch basisch reagierenden Reaktionssalze werden vor allem vom Verhältnis zwischen der anteilig enthaltenen Flugasche und den Reaktionsprodukten der reaktiven Abgasreinigung bestimmt. Alle Parameter unterliegen daher größeren Schwankungen. Dies trifft auch für die Reaktionssalze aus einer Verbrennungsanlage zu.

Die Reaktionssalze der Stoffgruppe 4 einer Verbrennungsanlage unterliegen nur geringen Schwankungen hinsichtlich Dichte und Korngrößenverteilung. Zwischen den verschiedenen Anlagen können dagegen deutlichere Unterschiede auftreten.

Die Reaktionssalze auf der Natriumbicarbonat sind in der reinen Form durch eine sehr hohe Feinheit charakterisiert. Größere Körnungen sind auf die anteilig enthaltene Flugasche zurückzuführen. Unterschiedliche Flugascheanteile führen zu größeren Schwankungen in der Dichte und der Korngrößenverteilung.

3.3 Chemische Zusammensetzung

3.3.1 Vorgehensweise

Für die ausgewählten 18 Stäube wurden umfangreiche chemische Analysen (Hauptkomponenten, Schwermetalle, Eluat-pH-Wert) erstellt. Für jeden Abfall wurden mindestens 4-6 Proben untersucht und anhand der erzielten Messwerte die Mittelwerte sowie die entsprechenden Minima und Maxima bestimmt. An ausgewählten Proben erfolgte die Bestimmung von PCDD/F. Die Analyseergebnisse befinden sich in tabellarischer Form im Anhang 2.

Anhand der analytisch bestimmten Element- und Ionengehalte wurden rechnerisch die möglichen Hauptkomponenten der untersuchten Proben bestimmt. Diese bilden die Basis für die Ableitung möglicher Potenziale zur Einstellung der Salzgehalte in den Versatzsuspensionen und der Bindemittelreaktionen für die notwendige Verfestigung der Versatzstoffe.

Die Analyse des Mineralphasenbestandes mittels XRD sowie die Quantitative Bestimmung der Phasenanteile und des röntgenamorphen Anteils nach einem Verfahren von Rietveld erfolgten durch den Kooperationspartner.

3.3.2 Auswertung der Analysen

3.3.2.1 Stoffgruppe 1

Die nachfolgende Abbildung 1 zeigt die für die untersuchten Kesselstäube bestimmten Hauptkomponenten.

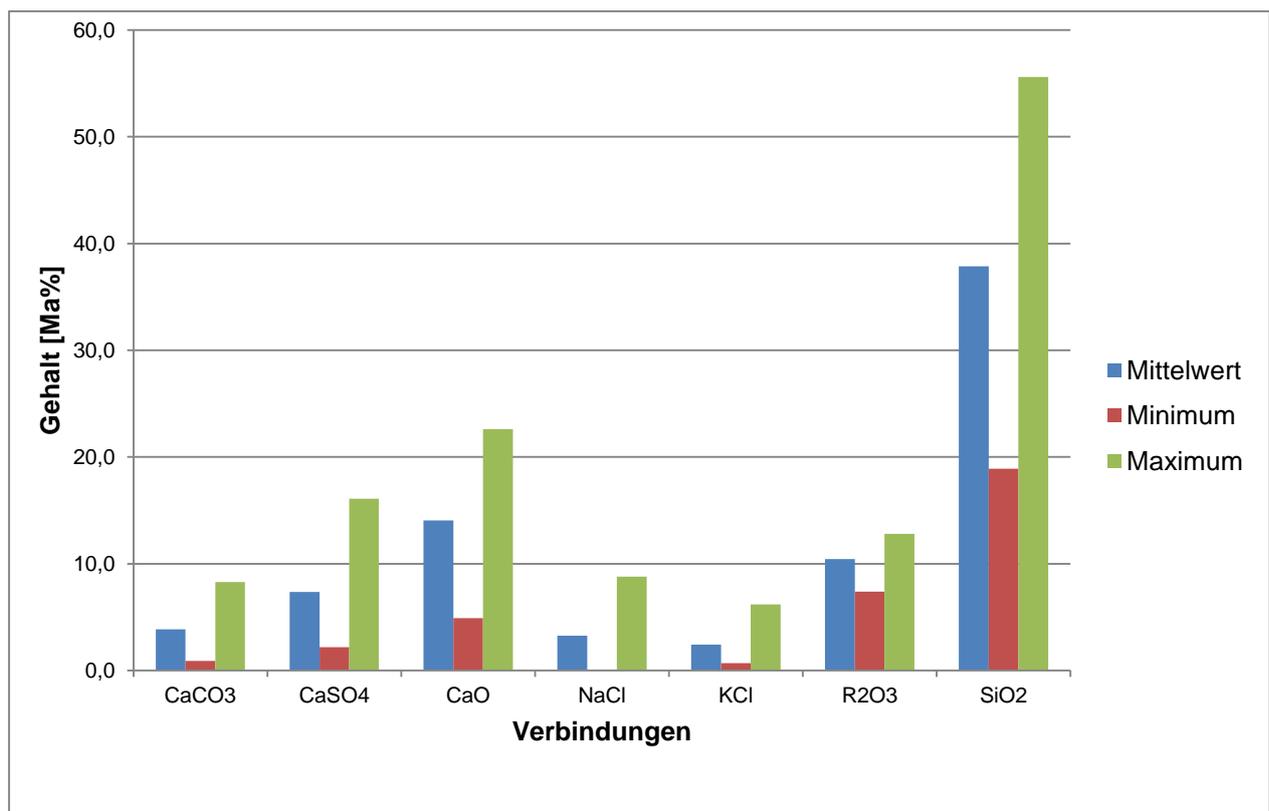


Abbildung 1 Hauptkomponenten von Kesselstäuben

Kesselstäube aus Abfallverbrennungsanlagen setzen sich vor allem aus oxidischen und silicatischen Verbindungen der Element Calcium, Aluminium, Eisen und Silicium ($R_2O_3 = Al_2O_3 +$

Fe₂O₃) zusammen. Darüber hinaus enthalten diese Stäube typischerweise CaCO₃ und CaSO₄. Lösliche Alkalichloride (NaCl, KCl) spielen nur eine untergeordnete Rolle.

Alle Hauptkomponenten unterliegen Schwankungen, die innerhalb einer Anlage jedoch nicht sehr ausgeprägt sind.

Die bestimmten Eluat-pH-Werte zeigen, dass die untersuchten Kesselstäube basisch bis hoch basisch reagieren.

Die an der Universität Leipzig durchgeführten Mineralphasenanalysen ergaben für die Kesselstäube folgende typische Hauptphasen mit schwankendem Anteil:

- Quarz
- Anhydrit
- Gehlenit
- Tricalciumaluminat
- Freikalk
- Calcit
- Halit

Der röntgenamorphe Anteil liegt zwischen 45 und 60 Ma%.

Die wichtigsten Ergebnisse der Schwermetallanalysen sind in der nachfolgenden Abbildung 2 dargestellt.

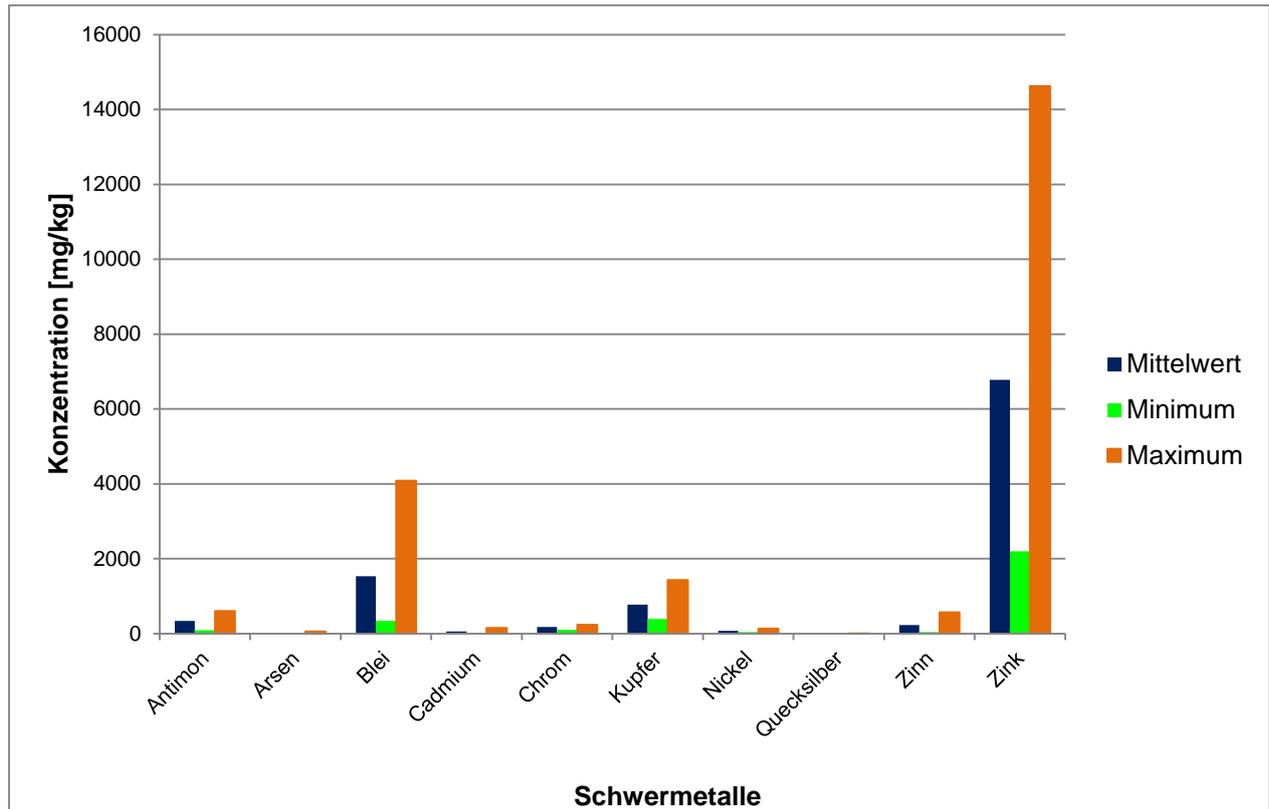


Abbildung 2 Schwermetallgehalt von Kesselstäuben

Kesselstäube aus EBS-Kraftwerken und Hausmüllverbrennungsanlagen weisen moderate Schwermetallgehalte auf. Die hohen Messwerte für Blei und Zink wurden für einen Kesselstaub aus einem Biomassekraftwerk bestimmt. Die für diesen Kesselstaub durchgeführten Messungen ergaben deutlich Schwankungen im Schwermetallgehalt. Dies deutet auf Unterschiede in der Belastung der eingesetzten Brennstoffe hin.

Die punktuell erstellten PCDD/F-Analysen zeigen erwartungsgemäß eine Anreicherung dieser Substanzen in den Kesselstäuben. Die mit Abstand höchsten PCDD/F-Gehalte wurden für den Kesselstaub aus dem Biomassekraftwerk gemessen.

3.3.2.2 Stoffgruppe 2

Die für die Filterstäube bestimmten Hauptkomponenten sind in der nachfolgenden Abbildung 3 zusammengefasst.

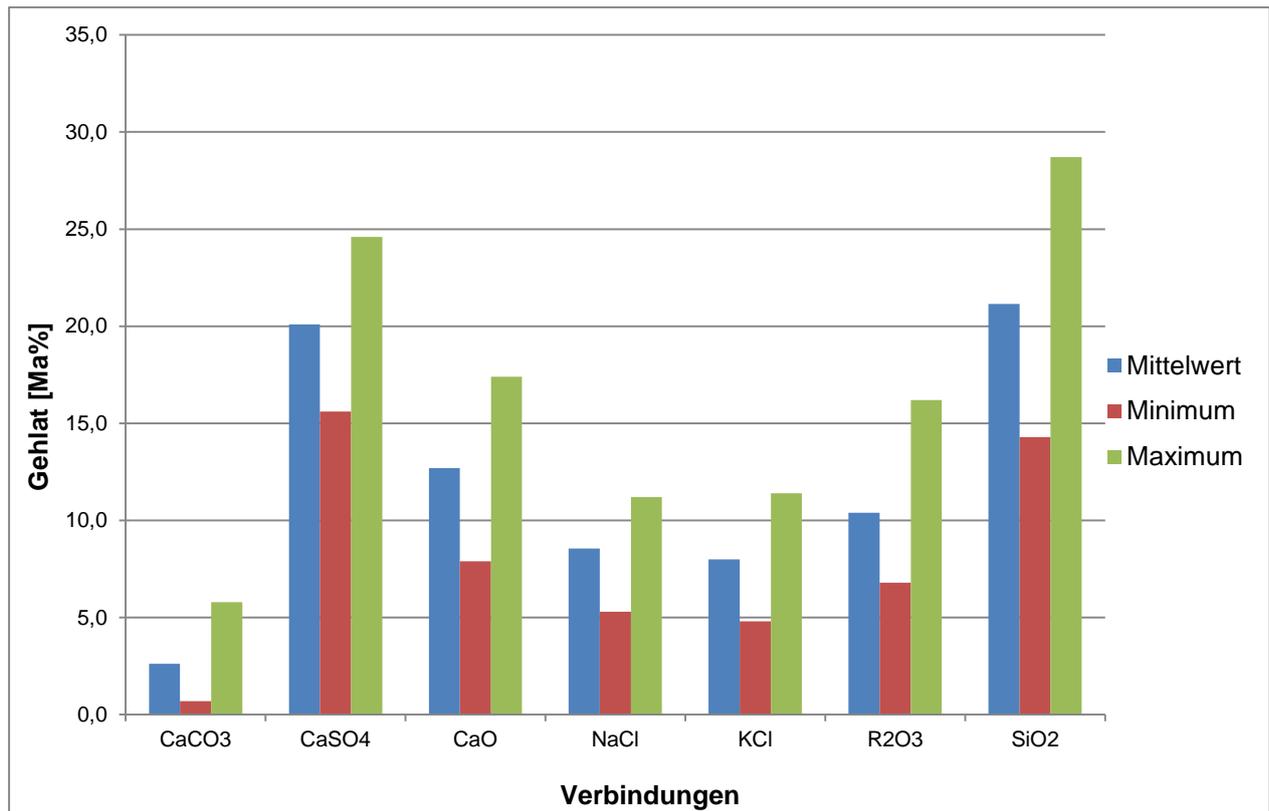


Abbildung 3 Hauptkomponenten von Filterstäuben

Die Filterstäube weisen die gleichen Hauptkomponenten wie die in der Stoffgruppe 1 zusammengefassten Kesselstäube auf. Auffällig sind jedoch die durchschnittlich deutlich höheren Gehalte an CaSO₄ und an Alkalichloriden.

Die untersuchten Filterstäube aus 4 Hausmüllverbrennungsanlagen unterscheiden sich nur moderat in ihrer chemischen Zusammensetzung. Sie weisen typische Schwankungen der Hauptkomponenten auf.

Die untersuchten Proben reagieren überwiegend basisch, wobei in Einzelfällen Abweichungen in den pH-neutralen und den hoch basischen Bereich möglich sind.

Anhand der XRD-Analysen und deren Rietveld-Auswertung lassen sich folgende Verbindungen als Hauptphasen für die Filterstäube angeben:

- Anhydrit
- Halit
- Sylvin
- Gehlenit
- Larnit
- Tricalciumaluminat

- Quarz
- Calcit
- Branntkalk

Der röntgenamorphe Anteil liegt zwischen 40 und 70 %.

Die nachfolgende Abbildung 4 gibt eine Übersicht zu den möglichen Schwermetallgehalten in den Filterstäuben der Stoffgruppe 2.

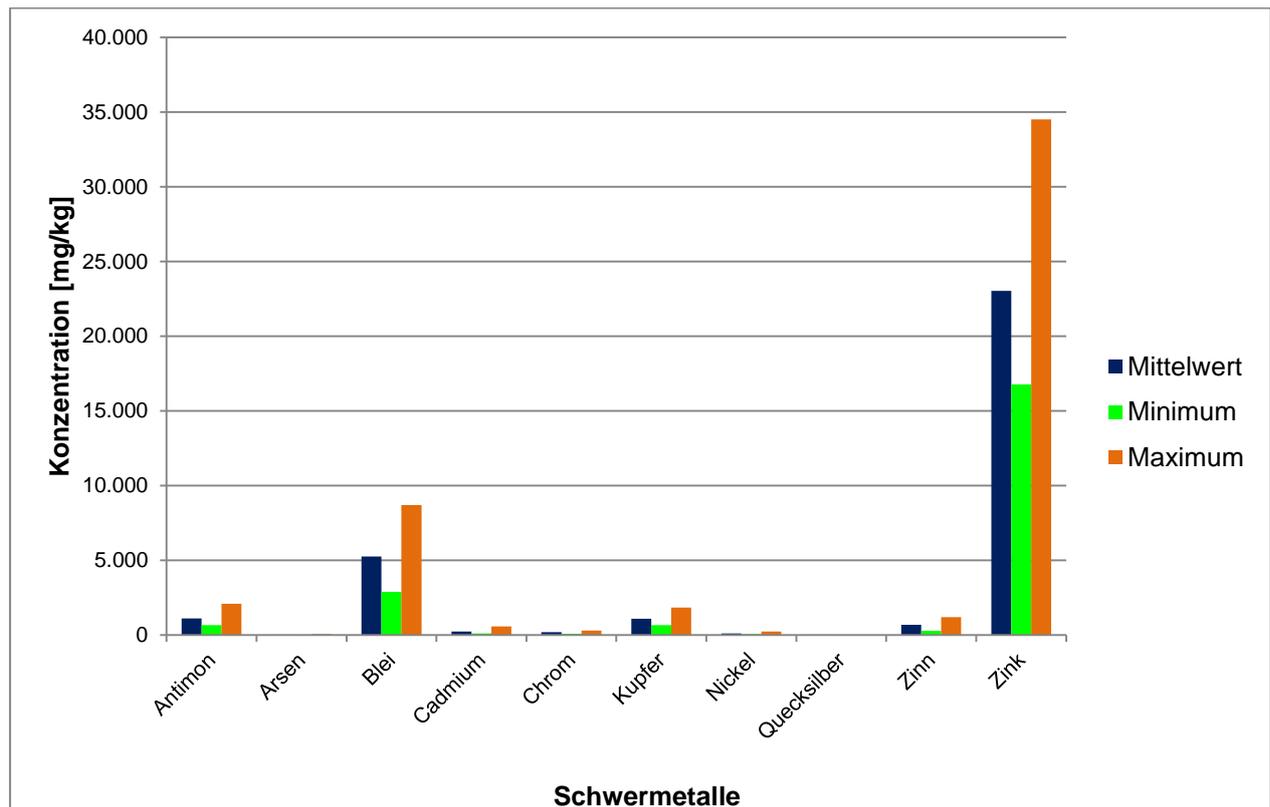


Abbildung 4 Schwermetallgehalte in den Filterstäuben

Die höchsten Konzentrationen wurden für die Elemente Antimon, Blei, Kupfer und Zink bestimmt. Auf Grund der gefahrstoffrechtlichen Bedeutung ist auch das Cadmium ein wichtiger Vertreter der Schwermetalle.

Die Schwermetallgehalte der untersuchten 4 Filterstäube liegen in einer für jedes Element charakteristischen Größenordnung. Die festgestellten Schwankungen werden vor allem durch den Brennstoff bestimmt.

Filterstäube aus Abfallverbrennungsanlagen sind typischerweise mit PCDD/F belastet. Der Verunreinigungsgrad wird vor allem durch das Temperaturprofil der Abgasreinigung bestimmt.

3.3.2.3 Stoffgruppe 3

Für die kalkbasierten, hoch basisch reagierenden Reaktionssalze lassen sich folgende Verbindungen als Hauptkomponenten angeben:

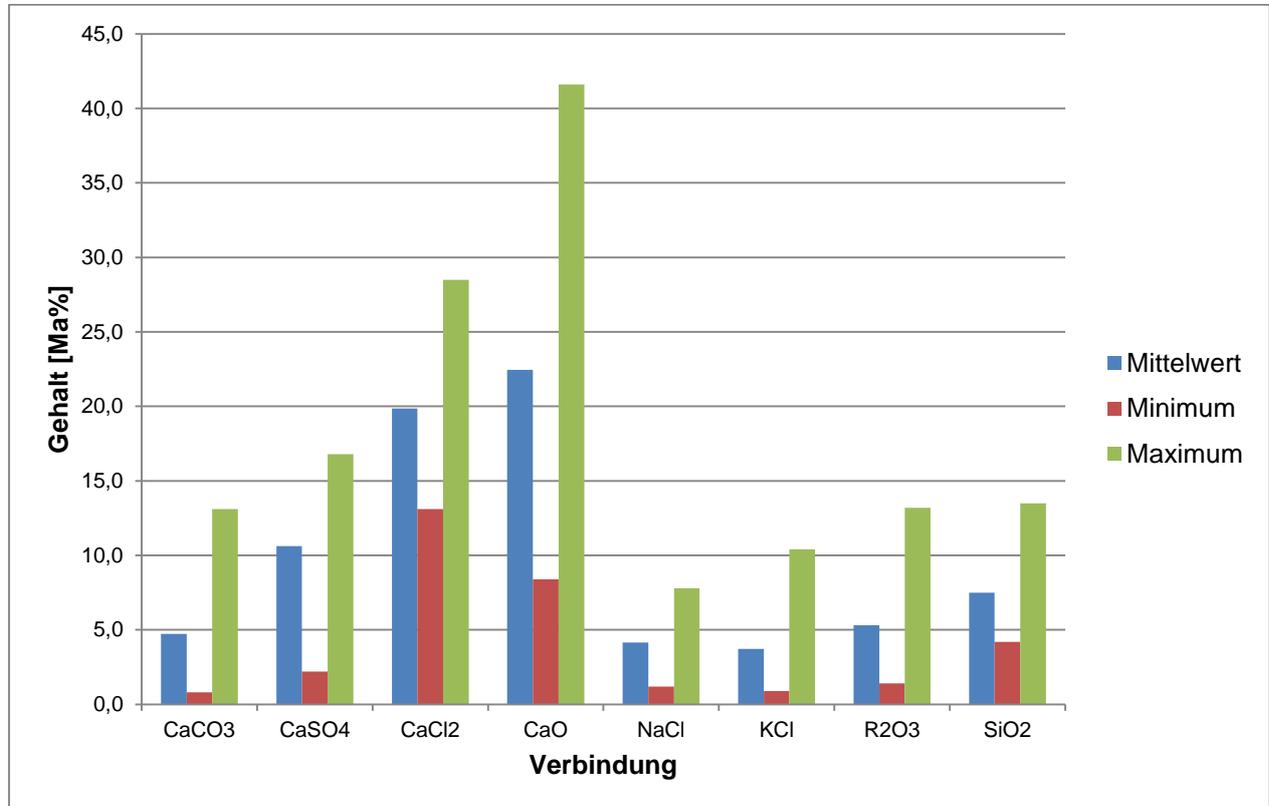


Abbildung 5 Hauptkomponenten – kalkbasierte, hoch basische Reaktionssalze

Erwartungsgemäß bilden Verbindungen des Calciums die Hauptkomponenten dieser Stoffgruppe. Im Unterschied zu den Kessel- und Filterstäuben enthalten diese Reaktionssalze hohe Anteile an CaCl₂. Das ausgewiesene CaO setzt sich aus nicht vollständig umgesetztem Reaktiv (Kalkhydrat) und dem meist silicatisch gebundenem Calciumoxid aus der mit abgeschiedenen Flugasche zusammen. Die Alkalichloride, die Oxide des Aluminium und Eisens (ausgewiesen als R₂O₃) sowie des Siliciums werden gleichfalls mit der Flugasche in diesen Abfallstrom eingetragen.

Diese Reaktionssalze reagieren auf Grund des hohen freien CaO-Anteils hoch basisch.

Die Rietveld-Auswertung der pulverdiffraktometrischen Messungen ergab für diese Abfallart einen sehr hohen röntgenamorphen Anteil von 60 bis 85 %. Als wichtigste kristalline Phase wurden mittels XRD-Analyse folgende Verbindungen identifiziert:

- Portlandit
- basisches Calciumchlorid
- Bassanit

- Anhydrit
- Halit
- Sylvin
- Quarz

Die Ergebnisse der XRD-Messung zeigen, dass das Calciumchlorid nicht in freier Form, sondern als basisches Salz in dieser Abfallart vorliegt. Bassanit wird offensichtlich durch die Neutralisation der Kalkmilch mit dem im Abgas enthaltenen Schwefeldioxid in einem geeigneten Temperaturfenster gebildet.

Die nachfolgende Abbildung 6 gibt eine Übersicht zu den Schwermetallgehalten der untersuchten Proben.

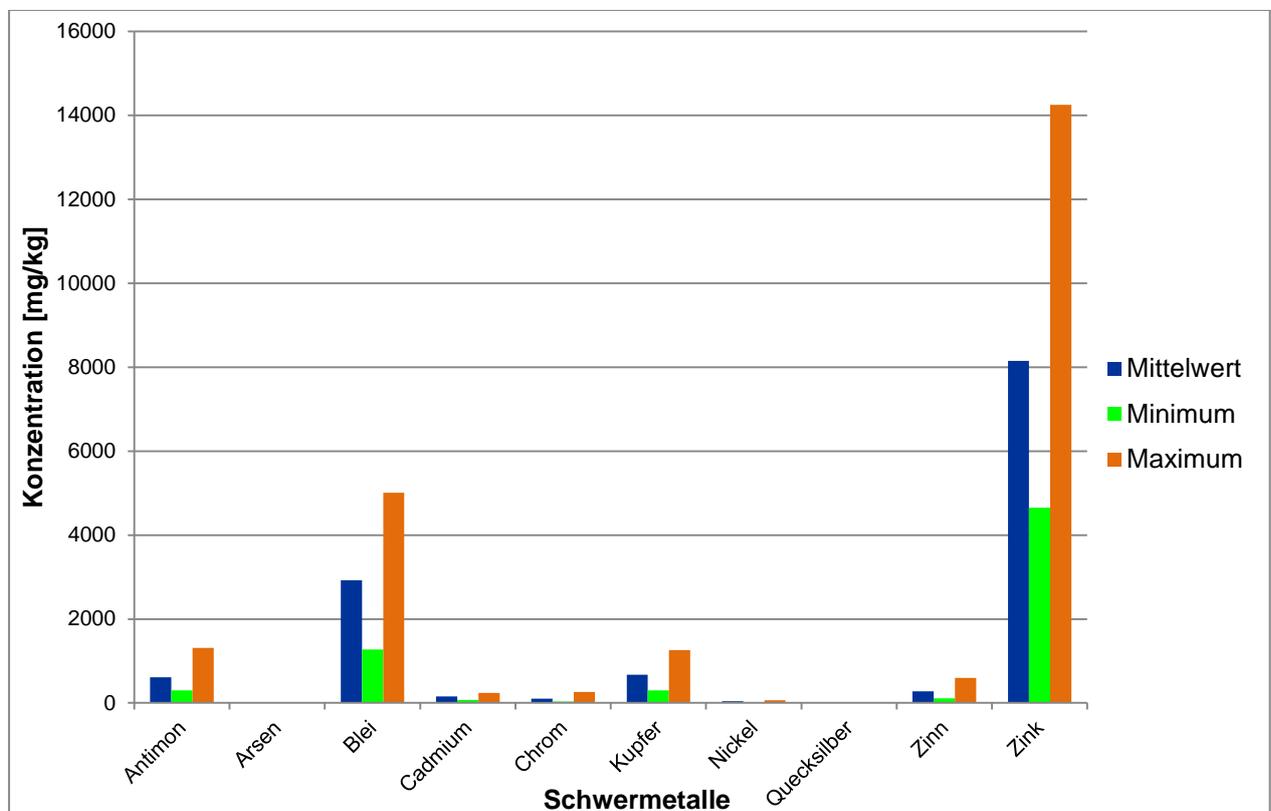


Abbildung 6 Schwermetalle – kalkbasierte, hoch basische Reaktionssalze

Die kalkbasierten, hoch basisch reagierenden Reaktionssalze der Stoffgruppe 3 enthalten die typischen Schwermetallvertreter von Stäuben aus Abfallverbrennungsanlagen in unterschiedlicher Konzentration. Die Hauptvertreter sind wiederum Antimon, Blei, Kupfer und Zink.

Diese Reaktionssalze enthalten gleichfalls PCDD/F.

3.3.2.4 Stoffgruppe 4

Abbildung 7 zeigt die Hauptkomponenten der in der Stoffgruppe 4 vereinten neutralen bis schwach basischen Reaktionssalze auf Calciumbasis.

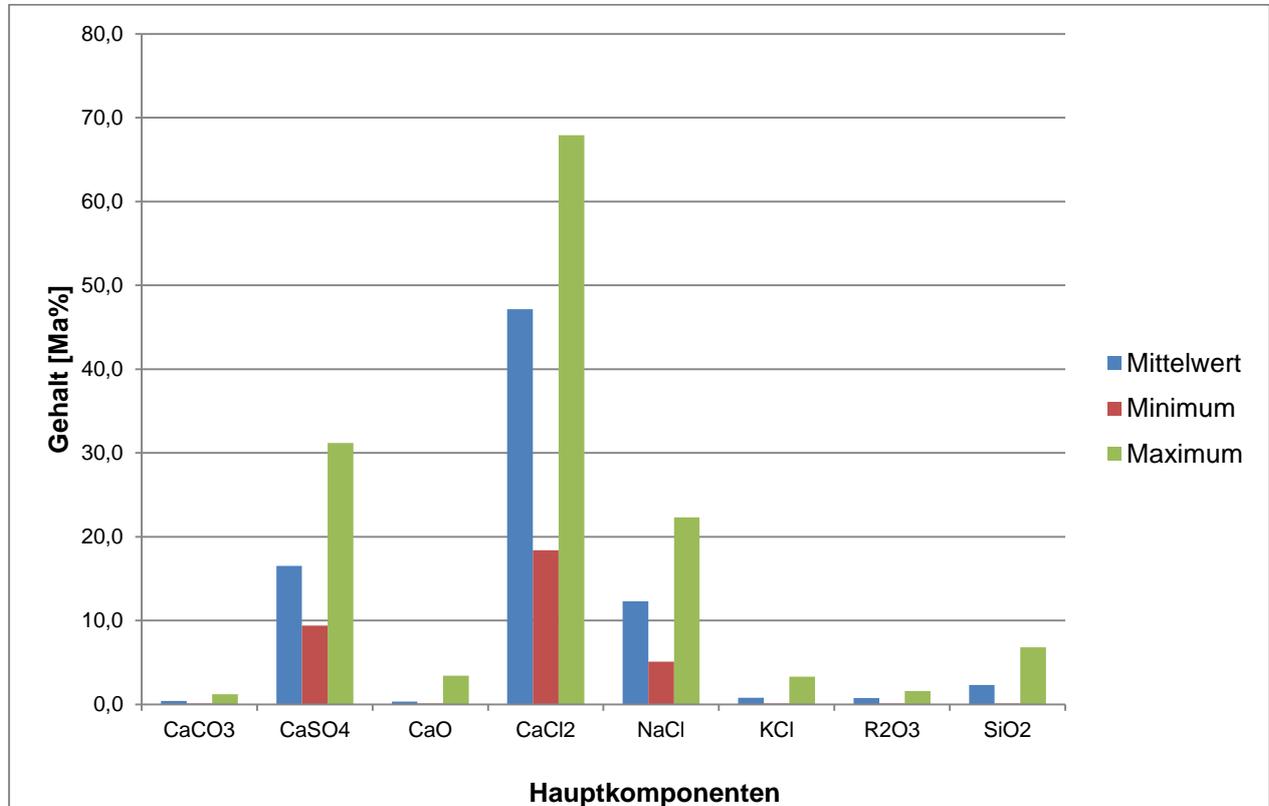


Abbildung 7 Hauptkomponenten - neutrale bis schwach basische Reaktionssalze auf Calciumbasis

Diese Stäube setzen sich aus den 3 Hauptbestandteilen CaCl₂, CaSO₄ und NaCl zusammen. Bei der Anlage mit deutlichen Schwankungen im Gehalt der Hauptkomponenten handelt es sich um eine Sonderabfallverbrennungsanlage (SAV) mit einem sich permanent änderndem Input. Die Stäube der beiden anderen Anlagen (Hausmüllverbrennung) zeigen nur moderate Schwankungen in der Zusammensetzung.

Für die untersuchten Proben wurden in der Regel neutrale bis schwach basische Eluat-pH-Werte gemessen. Die Reaktionssalze aus der SAV können teilweise auch basisch reagieren.

Für diese Stäube lassen sich im Ergebnis der Röntgenbeugungsuntersuchungen folgende Hauptphasen angeben:

- Hydrophilit
- Sinjarit
- Bassanit

- Halit

Der röntgenamorphe Anteil liegt mit 5 bis 45 % deutlich niedriger als bei den übrigen Stoffgruppen.

Die nachfolgende Abbildung 8 zeigt die Ergebnisse der Schwermetallbestimmung für die in der Stoffgruppe 4 zusammengefassten Reaktionssalze

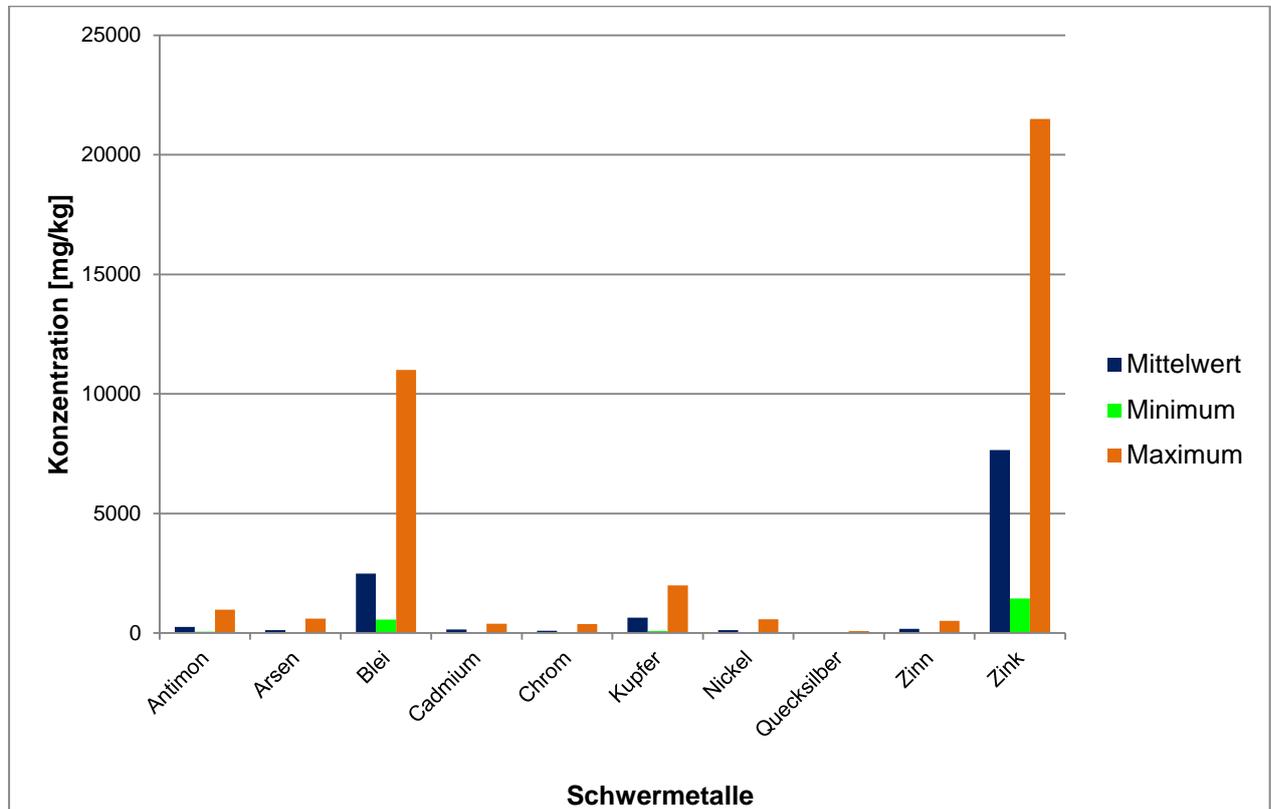


Abbildung 8 Schwermetalle - neutrale bis schwach basische Reaktionssalze auf Calciumbasis

Die Mittelwerte werden sehr stark durch die teilweise hohen Einzelmesswerte für die Reaktionssalze aus der SAV bestimmt. Die beiden Stäube aus den Hausmüllverbrennungsanlagen weisen tendenziell deutlich niedrigere Gehalte der meisten Schwermetalle auf.

Die erstellten PCDD/F-Analysen zeigten eine typische Belastung mit diesen Substanzen.

3.3.2.5 Stoffgruppe 5

Für die Reaktionssalze auf der Basis von Natriumbicarbonat lassen sich im Ergebnis der durchgeführten chemischen Analysen folgende Hauptkomponenten angeben:

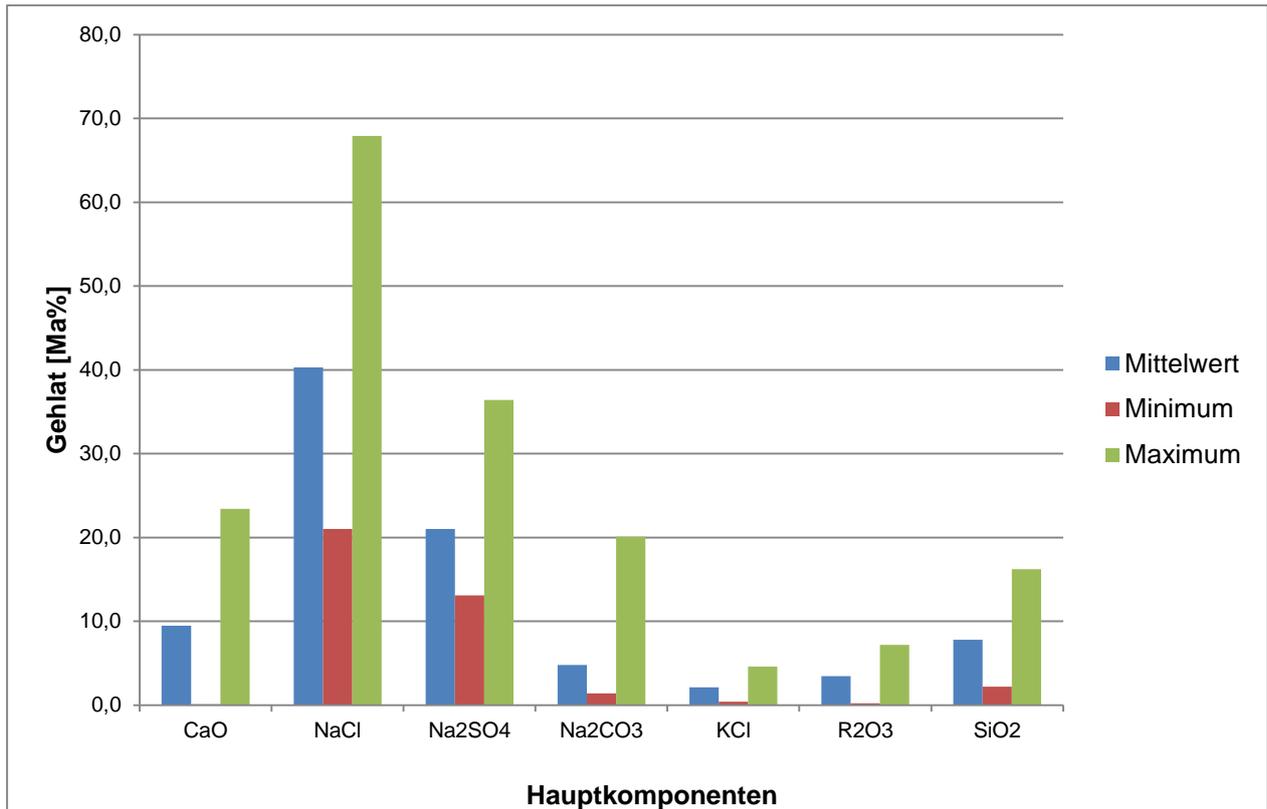


Abbildung 9 Hauptkomponenten – Reaktionssalze auf der Basis von NaHCO_3

Hauptkomponenten dieser Stäube sind neben dem nicht umgesetzten Natriumcarbonat (bildet sich durch die Entwässerung von Natriumbicarbonat beim Eintrag in die Abgasreinigung) vor allem die infolge der Neutralisation des eingesetzten Reagenzes gebildeten Salze (Natriumchlorid, Natriumsulfat). Die übrigen Hauptkomponenten (CaO , KCl , R_2O_3 und SiO_2) treten vor allem in Gemischen aus dem eigentlichen Reaktionssalz und der mit abgeschiedenen oder bei der Silobeladung zugegebenen Flugasche auf.

Die Reaktionssalze auf der Basis von Natriumbicarbonat reagieren basisch bis hoch basisch. Die höchsten Eluat-pH-Werte wurden für die Proben gemessen, die deutliche Anteile an Flugasche enthielten.

Die XRD-Analysen ergaben folgende Verbindungen als Hauptphasen dieser Stoffgruppe:

- Halit
- Thenardit
- Aphthitalit
- Anhydrit
- Quart
- Tricalciumaluminat

Während die ersten drei Verbindungen typische Umsetzungsprodukte des eingesetzten Natriumbicarbonates mit den sauren Abgasbestandteilen sind, werden Anhydrit, Quarz und Tricalciumaluminat mit der Flugasche eingetragen. Diese Phasen sind in den reinen Reaktionssalzen in der Regel nicht nachweisbar.

Für die untersuchten Proben wurden große Unterschiede im röntgenamorphen Anteil festgestellt. Dieser kann zwischen 25 und 85 % liegen.

Für die Reaktionssalze auf Natriumbicarbonatbasis wurden folgende Schwermetallgehalte bestimmt:

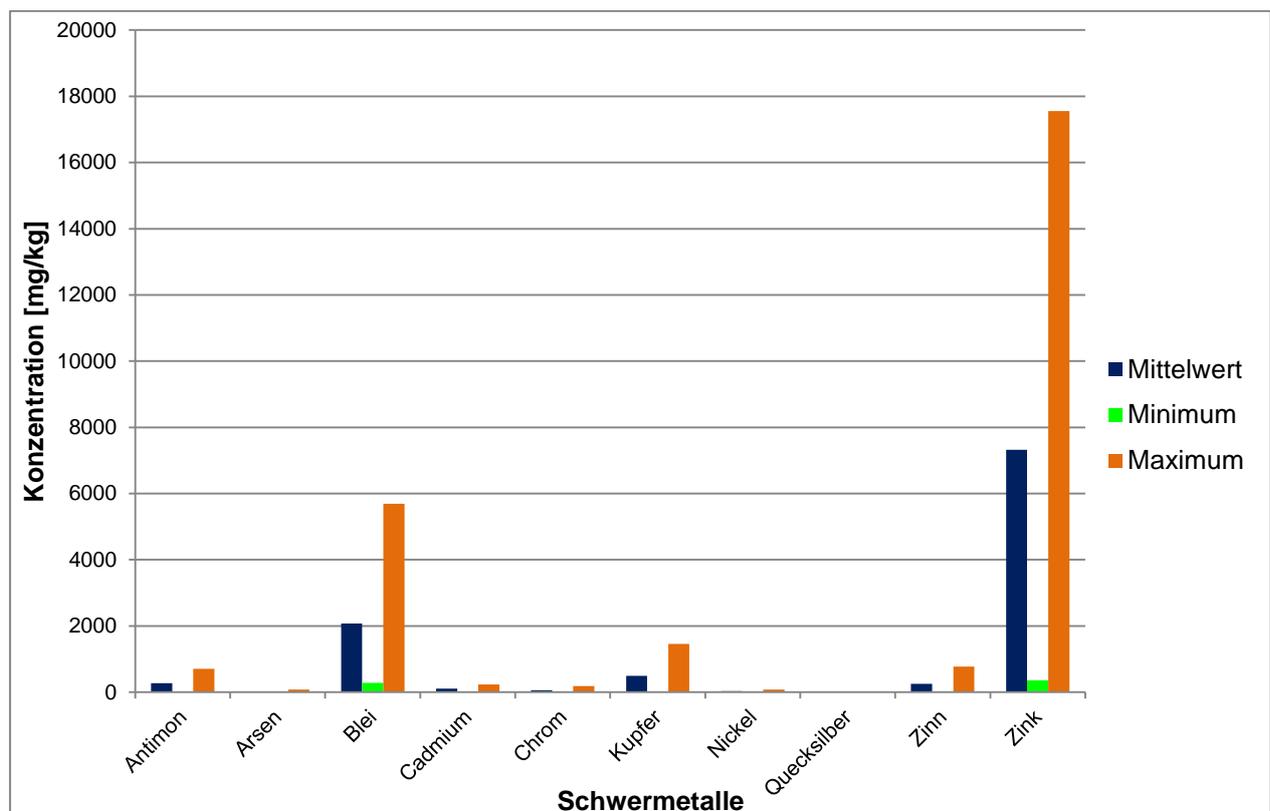


Abbildung 10 Hauptkomponenten – Reaktionssalze auf der Basis von NaHCO_3

Die typischen Schwermetallvertreter Antimon, Blei, Kupfer und Zink unterliegen vor allem anlagentypischen Schwankungen. Innerhalb einer Anlage sind die Konzentrationsschwankungen eher moderat.

Die erstellten PCDD/F-Analysen zeigen gleichfalls deutliche Unterschiede zwischen den vier Anlagen.

3.4 Gasbildungsverhalten

Stäube aus Abfallverbrennungsanlagen können bekanntermaßen metallisches Aluminium in Form feinsten Partikel enthalten, das in Kontakt mit wässrigen Lösungen unter Wasserstoffentwicklung mit unterschiedlicher Geschwindigkeit umgesetzt wird. Das in diesen Stäuben enthaltene metallische Aluminium wird allgemein als Wasserstoffbildungspotenzial bezeichnet. Dieses kann durch vollständiges Auflösen mit Natronlauge und Messung des freigesetzten Gasvolumens bestimmt werden.

Im Rahmen dieses ZIM-Vorhabens wurde für die ausgewählten 18 Stäube das Wasserstoffbildungspotenzial mit Natronlauge und die Gasentwicklung beim Suspendieren in Wasser sowie in konzentrierten salinaren Lösungen (NaCl-, MgCl₂- CaCl₂-Lösung) untersucht:

Zusätzlich wurde punktuell die Gasbildung bei Säurezugabe geprüft. Mittels Prüfröhrchen der Firma Dräger erfolgte ein qualitativer Test auf die Freisetzung von Ammoniak, Phosphin (Arsin und Stibin werden durch das eingesetzte Prüfröhrchen gleichfalls angezeigt) und Schwefelwasserstoff.

Die komplette Übersicht über die erzielten Untersuchungsergebnisse befindet sich in Anhang 3.

Die nachfolgende Abbildung 11 zeigt in zusammengefasster Form die Ergebnisse der Wasserstofffreisetzung der untersuchten staubförmigen Abfälle aus Abfallverbrennungsanlagen.

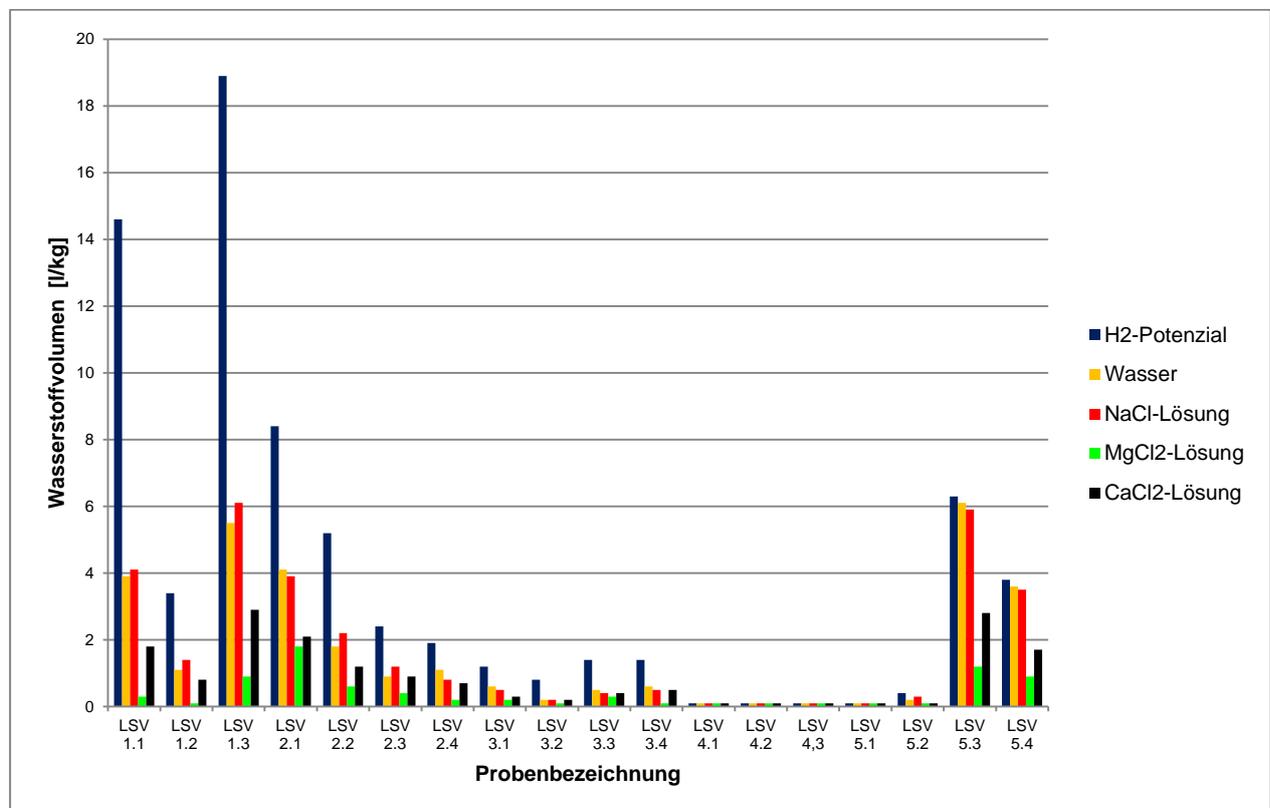


Abbildung 11 Wasserstoffentwicklung von Stäuben aus Abfallverbrennungsanlagen

Die durchgeführten Messungen zeigen, dass insbesondere Kessel- und Filterstäube und solche Reaktionssalze, die im Gemisch mit Kessel- und Filterstäuben vorliegen, ein hohes Potenzial zur Freisetzung von Wasserstoff aufweisen können. Für die untersuchten Stäube der Stoffgruppe 4 und die Reaktionssalze der Stoffgruppe 5 ohne relevanten Kessel- und Flugascheanteil wurde kein oder nur ein geringes Wasserstoffbildungspotenzial nachgewiesen.

Die Wasserstoffentwicklung beim Suspendieren eines Staubes in Wasser und in salinaren Lösungen wird vor allem von der Hydroxidionenkonzentration in der Suspension bestimmt. Im Untersuchungszeitraum von 10d wurde lediglich für die in Wasser und NaCl-Lösung suspendierten Gemische aus Reaktionssalzen auf der Basis von Natriumbicarbonat und Kesselstäuben ein nahezu vollständiger Abbau des vorhandenen Wasserstoffbildungspotenzials nachgewiesen. Unter diesen Prüfbedingungen wurden vereinzelt Wasserstoffbildungsraten von > 1 l/kg-h gemessen. Als Ursache wird eine verstärkte Bereitstellung von Hydroxidionen infolge einer Umsetzung von CaO aus den Kesselstäuben mit dem Natriumcarbonat der Reaktionssalze zu Calciumcarbonat und freier Natronlauge vermutet. Für die übrigen, metallisches Aluminium enthaltenden Proben wurde das Wasserstoffbildungspotenzial nur teilweise freigesetzt.

Die Messergebnisse beim Suspendieren der Proben in CaCl_2 - und insbesondere in MgCl_2 -Lösung zeigen die puffernde Wirkung der Ca^{2+} - und der Mg^{2+} -Ionen. Die Hydroxidionenkonzentration in diesen Suspensionen wird durch die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CaCl_2 -Lösung) und des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (MgCl_2 -Lösung) bestimmt. Natronlauge wird in diesen Lösungen sofort in die schwerlöslichen Erdalkalihydroxide umgewandelt. Der gleiche Effekt bezüglich der Ca^{2+} -Ionen wird beim Suspendieren der Reaktionssalze der Stoffgruppe 3 in Wasser durch das Herauslösen des in Form basischer Calciumchloride vorliegenden CaCl_2 wirksam. Unter diesen Bedingungen erfolgte nur eine schwache bis maximal moderate Wasserstoffentwicklung.

Für einen Großteil der untersuchten Stäube wurde im hoch basischen Milieu (Zugabe von NaOH) sowie beim Suspendieren in Wasser, NaCl- und CaCl_2 -Lösung die Freisetzung von Ammoniak in Spuren festgestellt. Die annähernd pH-neutralen Suspensionen mit MgCl_2 -Lösungen setzten kein Ammoniak frei.

Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure wurde für die meisten Stäube neben der Freisetzung von Wasserstoff eine häufig heftig verlaufende CO_2 -Entwicklung beobachtet. Im stark sauren Milieu setzten zwei Proben von Kesselstäuben Schwefel- und/oder Arsen-/Antimon-/Phosphorwasserstoff¹ frei.

¹ Auf Grund von Querempfindlichkeiten der eingesetzten Prüfröhrchen ist eine Unterscheidung zwischen AsH_3 , SbH_3 und PH_3 nicht möglich.

3.5 Baustoffliche Untersuchungen

3.5.1 Untersuchungen zur Hygroskopizität

Die im Rahmen dieses ZIM-Vorhabens untersuchten Stäube enthalten verschiedene Salze in unterschiedlicher Konzentration. Diese Salze bestimmen die Lagerstabilität der Stäube bei unterschiedlichen Luftfechtigkeiten. Es wurden daher an ausgewählten Proben Messungen zur Feuchteaufnahme und zur Konsistenzänderung bei relativen Luftfechtigkeiten zwischen 30 und 100 % und einer konstanten Temperatur von 20 °C in einem Klimaschrank durchgeführt. Die Feuchtigkeitsaufnahme wurde als Massezunahme der Proben durch Wägung bestimmt. Die Messungen erfolgten jeweils über einen Zeitraum von 48 h.

Die erzielten Messergebnisse zeigen, dass die in der Stoffgruppe 4 zusammengefassten Stäube nur bei einer Luftfeuchtigkeit von 30 % keine messbare Wasseraufnahme zeigten. Bei höheren Luftfechtigkeiten setzte umgehend eine Massezunahme ein und es bildete sich allmählich eine fluide Phase im Probengefäß.

Ab einer Luftfeuchtigkeit von 40 % erhöhte sich die Masse der Proben aus der Stoffgruppe 3. Deren Farbe änderte sich infolge der oberflächlichen Wasserbindung von hell- in dunkelgrau. Mit der Erhöhung der Luftfeuchtigkeit nahm der Durchfeuchtungsgrad der Proben zu. Die Bildung einer fluiden Phase wurde im Prüfzeitraum nicht beobachtet.

Die untersuchten Proben der Stoffgruppe 1, 2 und 5 zeigten bis zu einer Luftfeuchtigkeit von 70 % keine signifikante Masseänderung. Bei höheren Luftfechtigkeiten nahm insbesondere die Masse der reinen Stäube auf Bicarbonatbasis zu. Die Wasseraufnahme zeigte sich visuell durch eine Änderung der Probenfarbe von hell in dunkelgrau sowie durch eine deutliche sichtbare Durchfeuchtung der Probenoberfläche. Für die Kesselstäube wurden insgesamt nur eine geringe Massezunahme und keine Konsistenzveränderung festgestellt.

3.5.2 Untersuchungen zum Bindemittelcharakter der Stäube

Die Ergebnisse der durchgeführten chemischen und mineralogischen Untersuchungen lassen zumindest für einen Teil der Stäube bindemittelähnliche Eigenschaften in Kontakt mit wässrigen Anmischflüssigkeiten erwarten. Dies trifft z. B. auf solche Stäube zu, die Tricalciumaluminat, Branntkalk oder Bassanit enthalten. Darüber hinaus sind auch Reaktionen zwischen den Feststoffphasen und gelösten Salzen in Betracht zu ziehen, die beispielsweise zur Bildung basischer Erdalkalichloridhydrate führen können.

Zur Abschätzung möglicher Bindemittelleigenschaften wurden ausgewählte Stäube mit Wasser, NaCl-, MgCl₂- und CaCl₂-Lösung vermischt. Die Konsistenz der Mischungen wurde so eingestellt,

dass sie weitgehend als sedimentationsstabil einzustufen ist. Das Verfestigungsverhalten der hergestellten Mischungen wurde mit dem Vicat-Test und durch die Prüfung auf der Begehrbarkeit untersucht.

Die erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Abfälle der Stoffgruppen 1 und 2 wiesen in Kontakt mit den eingesetzten Lösungen geringe bis moderate bindende Eigenschaften auf, die sich jedoch erst langsam entfalteten und erst nach Wochen oder Monaten zu einer messbaren Verfestigung führten. Die zügigste Verfestigung und die höchsten Festigkeiten wurden mit Wasser als Anmischflüssigkeit erzielt. In der Reihenfolge: NaCl-, CaCl₂-, MgCl₂-Lösung verschlechterte sich die Bindemittelwirkung der untersuchten Stäube in Kontakt mit wässrigen Lösungen.
- Die Reaktionssalze der Stoffgruppe 3 reagierten im MgCl₂-Milieu innerhalb von 0,5 bis 6 h unter Ansteifung und Verfestigung der Suspensionen. Die Endfestigkeit, die über der Begehrbarkeit von 5 N/cm² liegt, wurde bereits nach 2-3 Tagen erreicht. Bei den übrigen Anmischflüssigkeiten blieb die Verfestigung teilweise aus. Diese Suspensionen lagen in einer stark thixotropen Konsistenz vor.
- Die Reaktionssalze der Stoffgruppen 4 und 5 zeigten weder mit Wasser noch mit den ausgewählten Salzlösungen eine signifikante Verfestigung. Lediglich für die Gemische aus den Salzen auf Bicarbonatbasis und Kesselstäuben wurde ein moderates Ansteifen beobachtet.

Mit Ausnahme der in den Stoffgruppe 1 und 4 zusammengefassten Stäube wiesen die wässrigen Suspensionen der übrigen Abfälle einen thixotropen Charakter auf.

3.6 Untersuchungen zur Suspendierung der Einzelstoffe in Wasser

3.6.1 Ziele

Aufbauend auf den Ergebnissen der Einzelstoffcharakterisierung und zur Abschätzung des Bindemittelverhaltens wurden Untersuchungen zum Suspendierverhalten der Einzelstoffe in Wasser mit folgenden Zielen durchgeführt:

- Herstellung fließfähiger Suspensionen mit maximaler Feststoffbeladung
- Aufkonzentrierung der fluiden Phase mit löslichen Salzen durch Herauslösen aus den eingesetzten Stäuben

Folgende Kriterien wurden untersucht:

- Suspendierverhalten der Stäube

- Temperaturanstieg beim Suspendieren der Feststoffe
- Suspensionsdichte
- Entwicklung des Fließmaßes²
- Ausgasungsverhalten
- Chemische Zusammensetzung der fluiden Phase

3.6.2 Herstellung der Suspensionen

Die durchgeführten Vorversuche zeigten, dass das Suspendierverhalten der Stäube stark durch die Rührtechnik beeinflusst wird. Höhere Feststoffanteile in der Suspension ließen sich nur durch hohe Energieeinträge realisieren.

Für die Mischversuche wurde ein Dissolver vom Typ DIPERMAT AE6-C der Firma Getzmann mit einem Flügelrührer (2 Flügel, schräg angeordnet) eingesetzt (siehe Abbildung 12).



Abbildung 12 Dissolver vom Typ DIPERMAT AE6-C

² Bestimmung der Verarbeitbarkeit – Teil 2: Prüfung des Fließverhaltens von Vergussmörtel, Feinmörtel oder Mörtel; Deutsche Fassung EN 13395-2:2002

Folgende Rührbedingungen wurden einheitlich angewandt:

- Feststoffzugabe: 60 - 90 sec bei 500 U/min
- Intensivmischprozess: 300 sec bei 1.500 U/min
- Reifeprozess: 3 h 500 U/min (mit Unterbrechung für die Fließmaßbestimmung)

Die Einstellung der Suspensionen erfolgte auf ein Fließmaß von 35 bis 44 cm.



Abbildung 13 Fließrinne

3.6.3 Ergebnisse

Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Alle Stäube ließen sich mit der ausgewählten Technik in Wasser suspendieren.
- Mit zunehmender Dichte der Suspension verschlechterte sich die Benetzbarkeit, vor allem die sehr feinen, salzartigen Stäube.
- Es konnten Suspensionen mit Feststoffanteilen von 1.200 g/1.000 ml Wasser (Kesselstaub) bis 300 g/1.000 ml Wasser (reine Reaktionssalze auf Bicarbonat-Basis) hergestellt werden.
- Die Suspensionsdichten lagen zwischen 1,15 und 1,52 g/cm³.
- Die Reaktionssalze der Stoffgruppe 4 zeigten bei einem insgesamt starken Temperaturanstieg auf über 120 °C beim Anmischen eine deutlich erkennbare Schaumentwicklung. Dieser Schaum löste sich während des Rührens größtenteils wieder auf.
- Die hoch basischen Reaktionssalze der Stoffgruppe 3 setzten infolge der Hydratation des CaCl₂ beim Suspendieren gleichfalls erhebliche Wärmemengen frei. Die Suspensionen

erreichten Temperaturen von 80 bis 100 °C und wiesen ausgeprägte thixotrope Eigenschaften auf.

- Die Suspensionen der Kesselstäube (Stoffgruppe 1) sowie teilweise der Filterstäube (Stoffgruppe 2) waren im Ruhezustand nicht sedimentationsstabil. Ein hoher Fein- und Alkalichloridanteil in den Filterstäuben führte zu thixotropen Suspensionen.
- Die Suspensionen mit den reinen Reaktionssalzen auf Natriumbicarbonatbasis waren durch eine extreme Thixotropie charakterisiert, die auch durch eine anhaltende Scherung nicht signifikant verringert werden konnte. Für diese Suspensionen lagen die Fließmaße bereits bei der ersten Messung nach 30 Minuten unter 30 cm. Für die Gemische aus diesen Reaktionssalzen und Kesselstäuben wurde eine geringere Thixotropie festgestellt.
- Die Suspensionen mit den Kesselstäuben (Stoffgruppe 1) zeigten bei der Bestimmung des Fließmaßes deutliche Sedimentationserscheinungen.
- Für die Suspensionen der Stoffgruppen 2 und 3 verbesserten sich die Fließeigenschaften durch das anhaltende Rühren. Die Fließmaße erhöhten sich um 10 bis 15 cm.
- Die Suspensionen mit den Reaktionssalzen der Stoffgruppe 4 zeigten im Untersuchungszeitraum nahezu keine Veränderungen hinsichtlich des Fließmaßes.
- Für die Suspension aus Stäuben mit relevantem Wasserstoffbildungspotenzial wurde während des Rührvorgangs eine Gasentwicklung (Wasserstoff) beobachtet.

Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die chemische Zusammensetzung ausgewählter Fluide, die durch Saugfiltration von der Suspension abgetrennt wurden. Die ausgewiesenen Salzgehalte wurden aus den bestimmten Element- bzw. Ionenkonzentrationen berechnet.

Tabelle 1 Zusammensetzung der fluiden Phase von Suspensionen aus Staub und Wasser

Suspension aus Wasser mit	Salzgehalt in der fluiden Phase (g/l)				
	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	KCl	CaCl ₂
Kesselstaub LSV 1.1	26	< 0,1	< 0,1	12	< 0,1
Filterstaub LSV 2.1	68	< 0,1	< 0,1	73	< 0,1
Filterstaub LSV 2.4	75	< 0,1	< 0,1	71	< 0,1
Reaktionssalz LSV 3.2	54	< 0,1	< 0,1	38	153
Reaktionssalz LSV 3.4	47	< 0,1	< 0,1	62	212
Reaktionssalz LSV 4.2	121	< 0,1	< 0,1	6	408
Reaktionssalz LSV 4.3	72	< 0,1	< 0,1	3	447

Suspension aus Wasser mit	Salzgehalt in der fluiden Phase (g/l)				
	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	KCl	CaCl ₂
Reaktionssalz LSV 5.2	164	47	12	4	< 0,1
Reaktionssalz LSV 5.4	122	91	7	9	< 0,1

Die durchgeführten Versuche belegen, dass die in den Stäuben enthaltenen löslichen Alkali- und Erdalkalisalze zu einem großen Teil in dem als Anmischflüssigkeit eingesetzten Wasser gelöst wurden. Auf diese Weise ist demzufolge eine Vorkonzentrierung von Versatzsuspensionen mit den typischen Salzen verschiedener Salzbergwerke bzw. -kavernen möglich. Die in diesen Abfällen enthaltenen löslichen Salze können daher prinzipiell zur Einstellung wirtsgesteinverträglicher Versatzbaustoffe genutzt werden. Über das höchste Potenzial an löslichen Salzen verfügen die Reaktionssalze der Stoffgruppen 3 bis 5. Die Aufkonzentrierung der fluiden Phase wird durch die Löslichkeit der einzelnen Salze und die Thixotropie der Suspensionen bestimmt.

3.7 Suspensionen mit Abfallkombinationen

3.7.1 Vorgehensweise

Das Verfahrenskonzept des abfallbasierten Spülversatzes zur Überwindung großer Transportentfernungen in Salzbergwerken (Carnallit) sieht über Tage die Herstellung fließfähiger Versatzsuspensionen mit Dickstoff-Konsistenz anhand von Basisrezepturen mit Wasser (Brauchwasser) als Anmischflüssigkeit vor. Nach dem Transport dieser Suspensionen über Rohrleitungen in das Bergwerk ist die Zugabe einer konzentrierten MgCl₂-Lösung zur Einstellung einer ausreichend wirtsgesteinverträglichen Zusammensetzung der Spülversatzsuspension vorgesehen. Im Bedarfsfall kann eine Bindemittelkomponente zur Steuerung der Baustofffestigkeit eingesetzt werden.

Für die baustoffliche Entwicklung wurden folgende Bearbeitungsschritte gewählt:

- (1) Entwicklung von Basisrezepturen zur Herstellung von fließfähigen Suspensionen mit hohem Feststoffanteil (Prozess über Tage)
- (2) Ermittlung des notwendigen MgCl₂-Lösungszusatzes für den Einsatz der Suspensionen in carnallitischen Salzformationen.

Für die Herstellung der Basisrezepturen wurden die im Abschnitt 3.6.2 beschriebenen Anmisch- und Rührbedingungen übernommen.

3.7.2 Basisrezepturen

Die anhand der Suspensionen der Einzelstoffe erzielten Untersuchungsergebnisse bildeten die Grundlage für die Versuche mit Stoffkombinationen aus in den Stoffgruppen 1 bis 5 zusammengefassten Staubarten.

Für den Einsatz von hydraulisch förderbaren Versatzstoffen in carnallitischen Gesteinsformationen kommt einer ausreichend hohen Carnallitsättigung der prozessbedingten überschüssigen Anmischflüssigkeit und des im Versatzkörper verbliebenen Porenfluids eine entscheidende Bedeutung zu. Die Sättigung von Salzlösungen gegenüber dem Carnallit ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) wird neben den gelösten Anteilen an MgCl_2 und KCl durch den Gehalt an CaCl_2 bestimmt. Die im Rahmen der Einzelstoffuntersuchungen erzielten Ergebnisse zeigen, dass die in den Stoffgruppen 3 und 4 zusammengefassten Reaktionssalze beachtliche Gehalte an löslichem CaCl_2 aufweisen. Diese Stäube sind daher für eine Anreicherung von CaCl_2 in der wässrigen Phase von Versatzsuspensionen von besonderem Interesse.

Die Reaktionssalze auf der Basis von Natriumbicarbonat (Stoffgruppe 4) sind für eine Anreicherung von CaCl_2 in den Versatzsuspensionen nicht geeignet. Im Gegenteil, die in diesen Stäuben enthaltenen löslichen Sulfate und Carbonate führen durch Fällung von CaSO_4 und CaCO_3 tendenziell zu einer Reduktion von bereits vorhandenem CaCl_2 . Entsprechende Belegversuche bestätigen diese Hypothese. Aus diesem Grund und wegen der hohen Thixotropie entsprechender Suspensionen wurden die Stäube der Stoffgruppe 5 vor der Entwicklung geeigneter Basisrezepturen ausgeschlossen.

Im Hinblick auf die Einstellung fließfähiger Suspensionen mit möglichst hohem Feststoffanteil erwies sich der Einsatz gröberer Komponenten, wie z. B. Kessel- und Filterstäube, als notwendig.

Die Belange der Gesundheitsschutz-Bergverordnung (GesBergV) standen bei der Rezepturentwicklung nicht im Vordergrund. Die Entwicklung GesBergV-konformer Rezepturen wurde jedoch anhand der ermittelten Einzelstoffdaten (Schwermetalle, PCDD/F) geprüft und als realisierbar eingeschätzt.

Anhand der Laborversuche kann zur Herstellung weitgehend sedimentationsstabiler Suspensionen folgender Grundaufbau einer möglichen Basisrezeptur angegeben werden:

- Stoffgruppe 1 20 - 30 %
- Stoffgruppe 2 20 - 30 %
- Stoffgruppe 3 20 - 30 %
- Stoffgruppe 4 20 - 30 %

Der Anteil der Stoffgruppen 3 und 4 sollte zur Einstellung eines hohen CaCl_2 -Gehaltes in Summe bei mindestens 50 % liegen.

Der Anmischflüssigkeitsanteil (Wasser) liegt bei durchschnittlich 45 Masseprozent bezogen auf die Suspension (entspricht ca. 1,2 kg Feststoff je 1 l Wasser). Der Wasseranteil kann in Abhängigkeit von den Fließeigenschaften der Suspension um ± 5 % vom Durchschnittswert abweichen.

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt eine Zusammenfassung der für ausgewählte Suspensionen bestimmten Messwerte.

Tabelle 2 Kennwerte - Basisrezeptur

Parameter	Dimension	Durchschnitt	niedrigster Wert	Höchstwert
Temperaturanstieg	K	33	22	47
Fließmaß nach dem Anmischen	cm	32	28	38
Fließmaß nach 1 h	cm	42	35	47
Fließmaß nach 2 h	cm	43	35	48
Fließmaß nach 4 h	cm	40	33	44
Suspensionsdichte	cm	1,49	1,47	1,50
CaCl_2 -Gehalt	g/l	206	130	261
NaCl-Gehalt	g/l	92	76	117
KCl-Gehalt	g/l	53	39	74

Erwartungsgemäß zeigten die untersuchten Suspensionen beim Anmischen exotherme Reaktionen, die zu einer deutlichen Erwärmung führten.

Die Fließeigenschaften der nach dem Anmischen thixotropen Suspensionen verbesserten sich durch die anhaltende Scherung innerhalb von 1 h deutlich. Die Fließfähigkeit blieb dann bis 4 h nach dem Anmischen weitgehend unverändert.

Die mit der Basisrezeptur eingestellten Dichten lagen für alle Suspensionen in einem engen Bereich bei durchschnittlich $1,5 \text{ cm}^3$.

Die für die aus den Suspensionen abgetrennten wässrigen Lösungen erstellten chemischen Analysen belegen die angestrebte Anreicherung von CaCl_2 , NaCl und KCl.

Die für die Basisrezeptur bestimmten Messwerte bestätigen deren Anwendbarkeit für die Herstellung hydraulisch förderbarer Suspensionen. Auf Grund des hohen Mineralisationsgrades kommt prinzipiell auch eine direkte Anwendung als Dickstoffversatzmaterial in Steinsalz- und Hartsalzformationen (polymineralisches Hartsalz) in Betracht.

Die Wirtsgesteinverträglichkeit der fluiden Phase der Suspensionen wurde an Hartsalzprüfkörpern untersucht (siehe Abbildung 14).

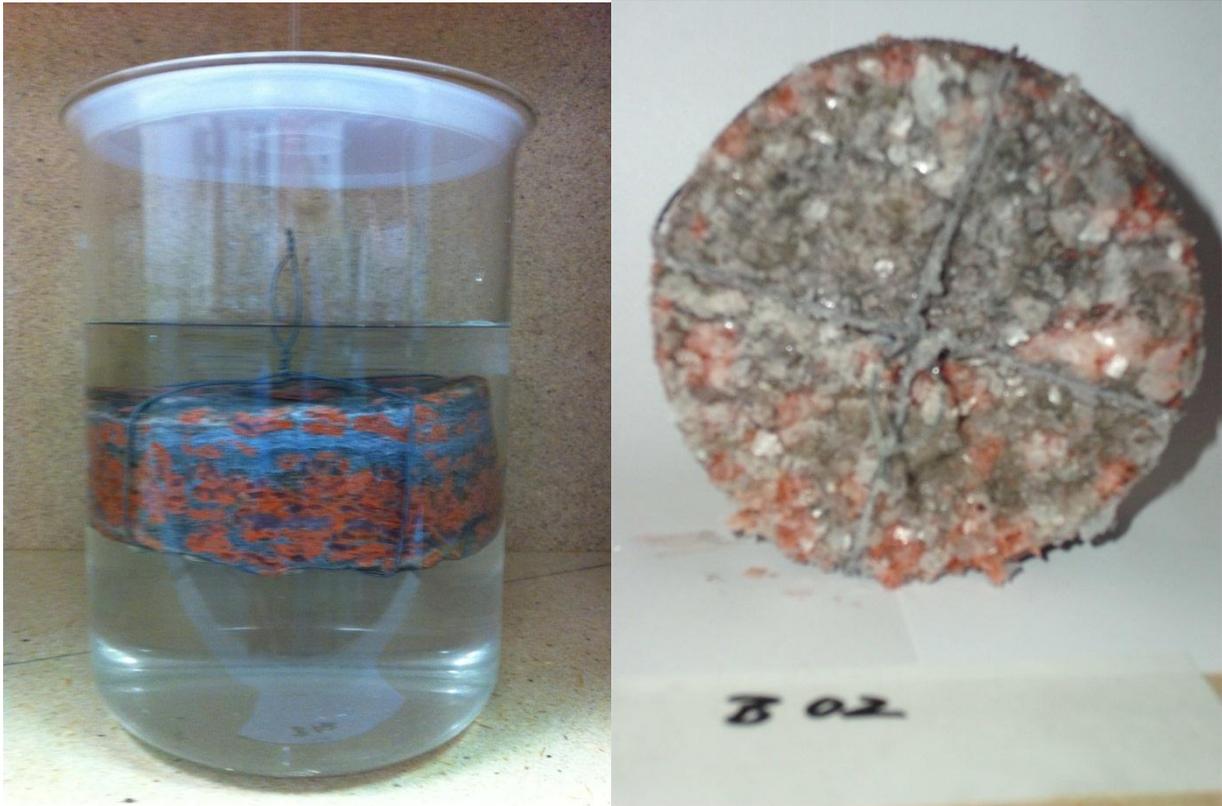


Abbildung 14 Untersuchung der Hartsalzverträglichkeit - Basisrezeptur

Die Untersuchungen an den Hartsalzprüfkörpern ergaben ein partielles (oberflächliches) Herauslösen von KCl aus dem Gesteinsverband. Gleichzeitig kristallisierte an den Prüfkörperoberflächen Steinsalz. Eine Durchfeuchtung oder gar eine Zerstörung des Prüfkörpers wurde nicht beobachtet.

Zur Aussteuerung der bauphysikalischen Kennwerte können in diesem Fall geeignete Bindemittel auf Silicat- und Aluminat-Basis eingesetzt werden. Im Rahmen des Laborversuchsprogramms wurden folgende Bindemittel getestet:

- Portlandzement (PLZ)
- Braunkohlenfilterasche (BFA)
- Bypassstaub aus der Zementherstellung (BySt)

Die hergestellten Prüfkörper wurden unter weitgehendem Luftabschluss in geschlossenen Behältern aufbewahrt. Die Prüfung der einaxialen Druckfestigkeit erfolgte mittels Penetrometertest.

Die nachfolgende Abbildung 15 zeigt die Verfestigung einer gemäß der Basisrezeptur hergestellten beispielhaften Suspension mit unterschiedlichen Zusätzen an PLZ, BFA und BySt.

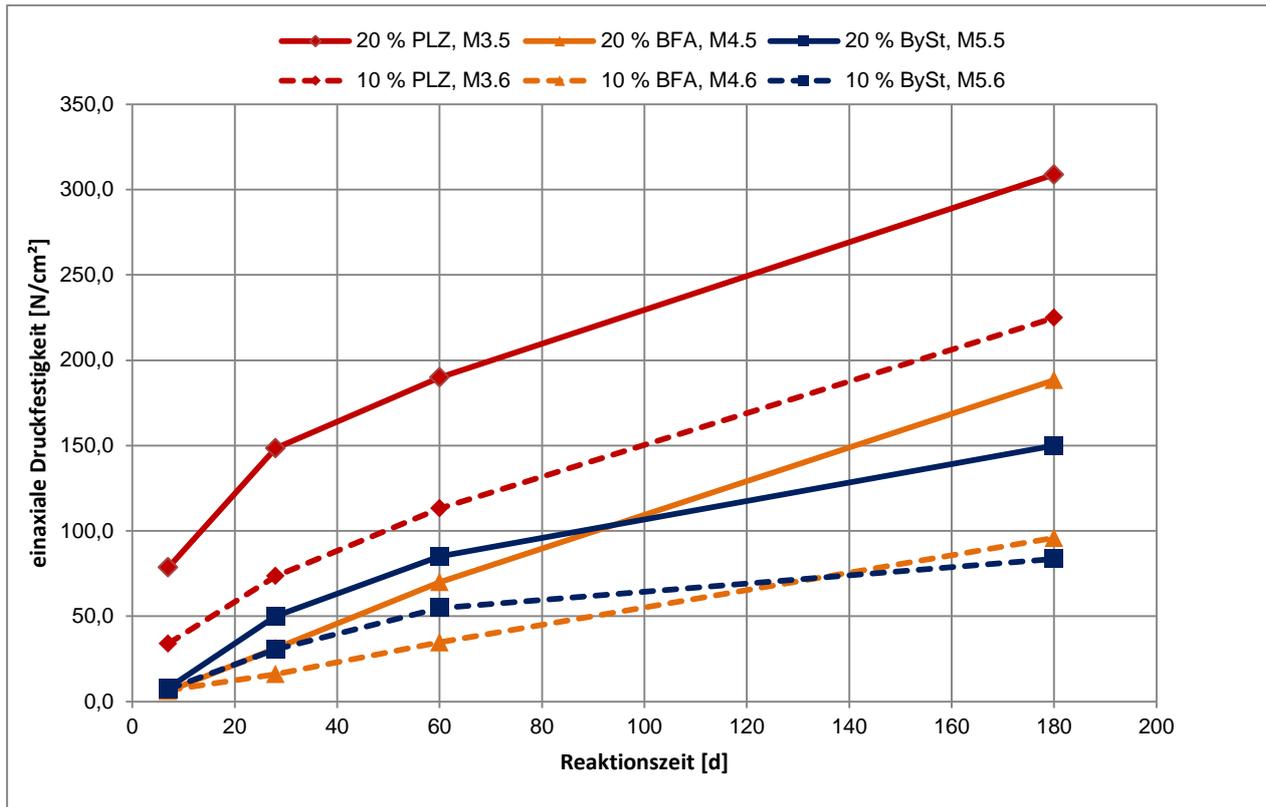


Abbildung 15 Verfestigungsverhalten der Basisrezeptur mit Bindemittelzusatz

Die erzeugten Suspensionen neigten nach dem Abfüllen in die Prüfformen in geringem Umfang zur Absonderung von Überschussfluid. Dieses Fluid wurde innerhalb weniger Tage von der langsam versteifenden Suspension wieder aufgenommen. Eine messbare Verfestigung trat erst nach der Bindung des Überschussfluids ein.

Die bestimmten Messwerte zeigen die stärkste Bindemittelwirkung für den Portlandzement. Höhere Bindemittelanteile führten tendenziell zu höheren Festigkeiten. Der Verfestigungsprozess verläuft über lange Zeiträume (mindestens mehrere Monate) und war bei Beendigung der Messungen nach 120 d offensichtlich noch nicht abgeschlossen. Die Suspensionen mit dem Bypassstaub erreichten innerhalb von 60 d im Vergleich zu denen mit der Braunkohlenfilterasche höhere Festigkeiten. Dieser Trend kehrte sich mit den 120d-Werten um.

Die am IMKM der Universität Leipzig an erhärtenden Suspensionen der Basisrezeptur durchgeführten mineralogischen Messungen zeigen einen hohen röntgenamorphen Anteil. Die zugesetzten Bindemittel, die beim Vermischen mit dem Wasser hydratisieren, lagen zum Zeitpunkt der Messungen offensichtlich überwiegend in amorpher Form vor. Als neue Phase wurde in der Regel Gips nachwiesen.

3.8 Ertüchtigung der Basisrezepturen für den Einsatz im Carnallit

Für den Einsatz in carnallitischen Abbaufeldern ist vorgesehen, die anhand der Basisrezepturen hergestellten Suspensionen unter Tage mit konzentrierten, $MgCl_2$ -basierten Grubenlaugen zu vermischen und diese anschließend in die für den Spülversatz vorbereiteten Versatzbereiche mittels Pumptechnik zu befördern. Auf diese Weise soll eine wirtsgesteinverträgliche chemische Zusammensetzung der fluiden Phase der Spülversatzsuspensionen eingestellt werden.

Am Einbauort sedimentieren die in der Spülversatzsuspension eingebundenen Feststoffpartikel. Nach dem Ablauf der überschüssigen Traglösung erfolgt eine Verfestigung des eingebauten Versatzmaterials mit und ohne Primärbindemittelzusatz. Die Lösungskomponente wird über ein Drainagesystem gefasst zurück zur untertägigen Mischstation geführt und wieder in den Prozess integriert.

Für die Laborversuche wurde eine $MgCl_2$ -haltige, $CaCl_2$ -freie Grubenlösung folgender chemischer Zusammensetzung eingesetzt:

Tabelle 3 Chemische Zusammensetzung - Grubenlauge

Bezeichnung	$MgCl_2$	$MgSO_4$	$NaCl$	KCl	Dichte
Grubenlauge	320 g/l	34 g/l	29	38	1,302

Im Labormaßstab wurden unterschiedliche Mischungsverhältnisse von gemäß der Basisrezeptur hergestellten Suspensionen und der in Tabelle 3 beschriebenen Grubenlauge hergestellt. Die auf diese Weise hergestellten Spülversatzsuspensionen wurden hinsichtlich der für den Spülversatz relevanten Parameter untersucht. Darüber hinaus wurde die Wirksamkeit des Einsatzes von kaustisch gebranntem Magnesiumoxid als Bindemittel auf die Verfestigung der teilentwässerten Spülversatzmischungen geprüft.

Die erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Für die Einstellung einer hohen Carnallitsättigung der Spülversatzsuspensionen und der aus diesen abfließenden überschüssigen Anmischflüssigkeit/Traglösung wurde ein notwendiger Grubenlaugenzusatz von 1,5 bis 2,0 m^3 je Kubikmeter gemäß der Basisrezeptur hergestellten Suspensionen bestimmt.
- Mit dem Grad der Anreicherung von $CaCl_2$ reduzierte sich der notwendige $MgCl_2$ -Lösungszusatz zur Einstellung einer wirtsgesteinverträglichen chemischen Zusammensetzung der fluiden Phase der Suspensionen. Die aus den in der Basisrezeptur verarbeiteten festen Abfällen herausgelösten Salze leisten somit einen Beitrag zur Carnallitsättigung der Spülversatzsuspensionen.

- Der MgCl_2 -Gehalt der aus den Spülversatzsuspensionen drainierten Überschussfluide liegt deutlich unter dem der eingesetzten Grubenlauge. Die Ursachen liegen in der Vermischung mit den MgCl_2 -freien Suspensionen der Basisrezeptur und in den Reaktionen zwischen den $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ -haltigen und dem gelösten MgCl_2 . Im Ergebnis dieser Reaktionen entstehen CaCl_2 und basische Magnesiumchloridhydrate, die zur Verfestigung des Spülversatzes beitragen. Die Umsetzung des MgCl_2 führt gleichzeitig zu einer Anreicherung von CaCl_2 im Überschussfluid.
- Für die Spülversatzmischungen wurden Suspensionsdichten von 1,37 bis 1,38 g/cm^3 gemessen.
- Die Verarbeitungszeit der nur gering thixotropen Spülversatzmischungen lag bei ≥ 2 h, so dass auch größere Transportentfernungen mit geeigneter Pumpentechnik überwunden werden können.
- Durch das Vermischen mit der Grubenlauge wurde die Intensität der Wasserstoffbildung vermindert.
- Für die teilentwässerten Spülversatzkörper wurden Feststoffanteile von durchschnittlich 55 bis 60 Masseprozent bestimmt. Das Porenfluid liegt in Form einer konzentrierten MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl - KCl -Lösung vor.
- Die Verfestigung des Spülversatzes wird vor allem durch die chemischen Reaktionen zwischen dem in der Grubenlauge gelösten MgCl_2 und dem $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus den verarbeiteten Feststoffen bestimmt. In Folge der chemischen Wasserbindung, aber auch durch Austrocknungseffekte (in luffterfüllten Bergwerken) kristallisieren feste Salze aus dem salinaren Porenfluid und beeinflussen den Verfestigungsprozess positiv.
- Der Einsatz von MgO als Primärbindemittel führte tendenziell zu einer höheren Festigkeit des Spülversatzes.
- Für die abgebundenen Spülversatzmischungen wurden Rohdichten von durchschnittlich 1,5 - 1,6 g/cm^3 gemessen.

Die nachfolgende Abbildung 16 zeigt die Festigkeitsentwicklung abbindender Spülversatzsuspensionen mit und ohne Bindemittelzusatz. Die einaxiale Druckfestigkeit wurde mittels Penetrometertest bestimmt.

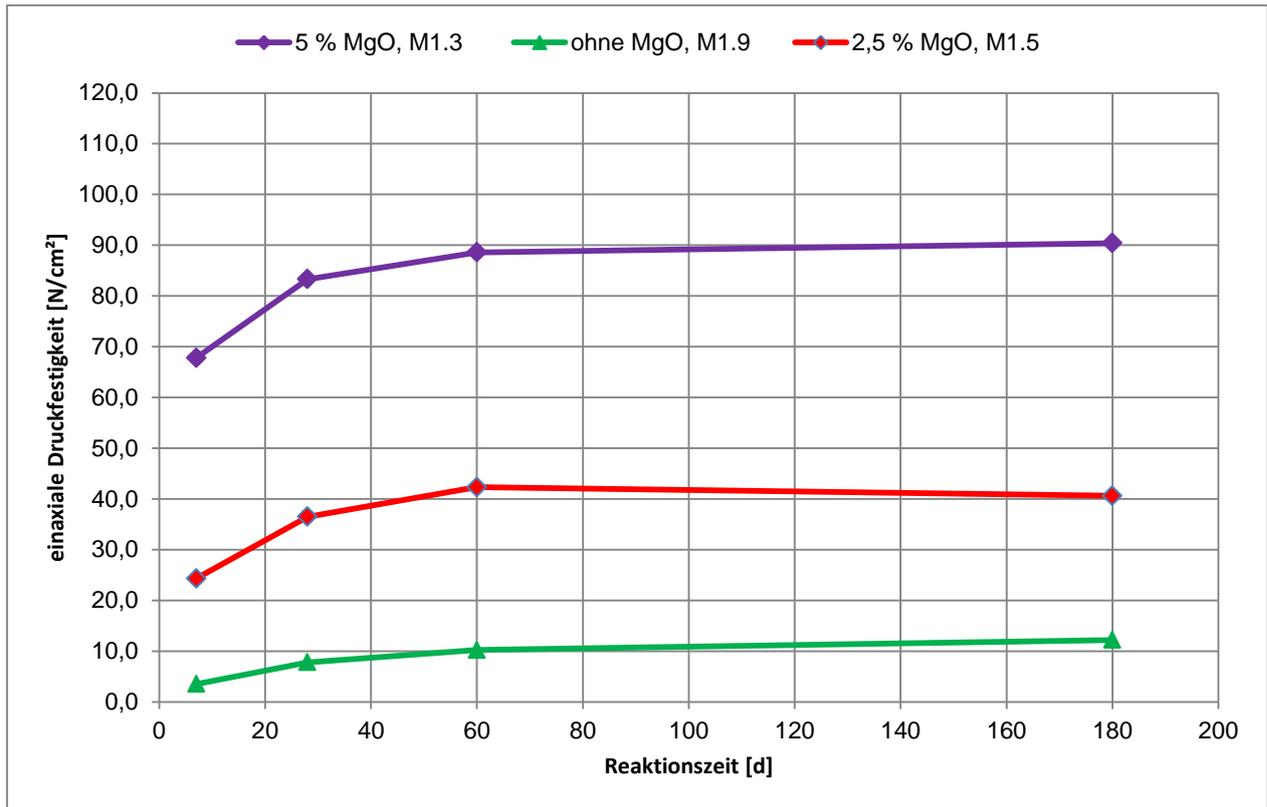


Abbildung 16 Verfestigungsverhalten der Spülversatzsuspensionen

Die Festigkeitsentwicklung der Spülversatzkörper wird deutlich durch den Einsatz des Primärbindemittels MgO bestimmt. Die Messergebnisse zeigen, dass insbesondere bei den bindemittelhaltigen Suspensionen der Verfestigungsprozess offensichtlich bereits nach 60d beendet war.

Das im Labormaßstab entwickelte Verfahren zur Herstellung von Spülversatzsuspensionen führt zu vergleichbaren versatzbaustofflichen Kennwerten, wie die bereits großtechnisch praktizierten Verfahren, bei denen die aus dem Bergwerk geförderte $MgCl_2$ -basierte Grubenlauge über Tage als Anmischflüssigkeit im Überschuss eingesetzt wird.

3.9 Anlagenkonzept

Das im Rahmen dieses ZIM-Vorhabens entwickelte Verfahrenskonzept sieht über Tage die Herstellung einer feststoffreichen, weitgehend sedimentationsstabilen, hydraulisch förderbaren Suspension mit einer Dickstoffkonsistenz vor. Die Suspension wird über ein durch den Schacht geführtes Rohrleitungssystem zu einer unter Tage errichteten Misch- und Pumpstation befördert. In dieser Misch- und Pumpstation erfolgt die Vermischung mit $MgCl_2$ -haltiger Grubenlauge und ggf. einem Bindemittel. Der so erzeugte Spülversatz wird mittels geeigneter Pumpentechnik über

Rohrleitungen in die zu versetzenden Abbaue transportiert. Das aus dem Spülversatz austretende Überschussfluid wird über ein Drainagesystem gefasst und zurück zum Laugensammelbecken an der Misch- und Pumpstation unter Tage geführt.

Die vorgesehenen wesentlichen Verfahrensschritte lassen sich vereinfacht wie folgt darstellen:

Tabelle 4 Verfahrensschritte für den Langdistanzspülversatz

Verfahrensschritt/Aggregat	Anmerkungen
Feststoff- und Flüssigkeitszuführung aus Staubsilos und dem Lösungsbehälter bzw. Wasseranschluss	kontinuierliche Stoffzuführung entsprechend Rezeptur
Intensivmischprozess	Aufschluss des Materials zur homogenen Suspension, Dauer: 30-60 Sekunden
Nachrührbehälter	Kontrolle der Fließfähigkeit und der Dichte der Suspension, ggf. Korrektur des Wasserbedarfs, Dauer: 30 bis 60 Minuten
Zwischenpumpe	
Suspendierbehälter mit Rührwerk	Scherung der Suspension zur Verbesserung der Fließfähigkeit und zum Abbau des Gasbildungspotenzials (H ₂)
Suspensionspumpe (z. B. Kolbenpumpe)	Transport zum Schacht und nach unter Tage, Auswahl der Pumpe abhängig von der Entfernung zum Schacht
Auffang- und Stapelbehälter für die Suspension unter Tage	Behälter mit Rührwerk zur Aufrechterhaltung der Fließfähigkeit
Zwischenpumpe	
Durchlaufmischer für das Vermischen der Suspension auf dem Auffang- und Stapelbehälter mit Grubenlauge sowie ggf. einem Bindemittel	Einstellung einer wirtsgesteinverträglichen Salzkonzentration der Suspension für den Einsatz im Carnallitit
Kolbenpumpe mit Pumpenvorlage	Transport der Spülversatzsuspension zum Versatzfeld

Die Anzahl der Silos für die Vorhaltung der staubförmigen Ausgangsstoffe über Tage ist von der Anzahl der Stoffgruppen innerhalb der Rezepturen und der zur Verarbeitung vorgesehenen Tonnage abhängig. Die Auslegung der einzelnen Aggregate erfolgt standortbezogen und richtet sich nach dem geplanten Produktionsvolumen. An den Stellen, an denen mit einer Wasserstofffreisetzung zu rechnen ist, wird geeignete Messtechnik zur Überwachung der Gaszusammensetzung vorgesehen.

Die teilweise im Kreislauf geführte Grubenlauge wird in Laugensammelbecken gefasst und von dort in den Prozess zurückgeführt. Zur Einstellung der notwendigen Salzkonzentration der Spülversatzsuspensionen wird eine regelmäßige Kontrolle der Laugenzusammensetzung (NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, MgSO₄) und deren Dichte vorgesehen.

3.10 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses ZIM-Vorhabens wurde ein Verfahrenskonzept zur Herstellung und Verarbeitung von Spülversatzsuspensionen zur Überwindung großer Transportentfernungen für den Einsatz in Salzbergwerken mit anstehendem Carnallit entwickelt. Innerhalb dieses Verfahrens können bevorzugt staubförmige Abfälle aus Abfallverbrennungsanlagen verarbeitet werden. Das Verfahrenskonzept sieht über Tage die Herstellung hydraulisch förderbarer Suspensionen mit Dickstoffcharakter anhand von stoffgruppenbasierten Rezepturen mit Wasser (Brauchwasser) als Anmischflüssigkeit vor. Diese Suspensionen werden hydraulisch von über Tage zu einer Misch- und Pumpstation im Bergwerk gefördert, dort durch Vermischen mit MgCl₂-haltiger Grubenlauge und ggf. einem geeigneten Bindemittel (z. B. kaustisch gebranntes MgO) für den Spülversatz im Carnallit eingestellt.

Ein wesentliches Verfahrensmerkmal ist die Nutzung der in den eingesetzten Stäuben enthaltenen löslichen Salze (NaCl, KCl, CaCl₂) für eine Vorsättigung der Dickstoff-Suspensionen an typischen Mineralsalzen von Salzbergwerken. Die finale Einstellung der Wirtsgesteinverträglichkeit der Spülversatzsuspensionen erfolgt unter Tage mit MgCl₂-basierter Grubenlauge.

Ein Arbeitsschwerpunkt in diesem Vorhaben bildete die umfassende physikalische, chemische mineralogische und baustoffliche Charakterisierung von Stäuben aus Abfallverbrennungsanlagen einschließlich der Bestimmung von Schwankungsbreiten wichtiger Parameter. Untersucht wurden darüber hinaus das Gasbildungsverhalten und die baustofflichen Eigenschaften dieser Abfälle.

Auf der Basis der Einzelstoffuntersuchungen erfolgte die Entwicklung einer beispielhaften Rezeptur (Basisrezeptur) zur Herstellung der Dickstoff-Suspension. Stäube mit hohem löslichen Sulfat- und Carbonat-Anteil, wie sie in der reaktiven Abgasbehandlung mit Natriumbicarbonat abfallen, blieben auf Grund der Absenkung des CaCl₂-Gehaltes in der wässrigen Phase der Dickstoff-Suspension bei der Rezepturentwicklung unberücksichtigt.

4 Verwertung der Ergebnisse

Die erzielten überaus positiven Untersuchungsergebnisse fließen bereits in die laufenden Arbeiten der K-UTEC AG im Bereich der Entsorgungs- und Versatztechnik mit ein. Hierbei ist vor allem zwischen den wichtigen Erkenntnissen aus der chemisch-mineralogischen und baustofflichen Charakterisierung der verarbeiteten Abfälle und der Versatzbaustoffe sowie den verfahrenstechnischen Aspekten zur Herstellung und Verarbeitung von Versatzsuspensionen zu unterscheiden.

Der durch die im Rahmen des ZIM-Verbundvorhabens erzielten Ergebnisse erweiterte Kenntnisstand zur chemischen und insbesondere zur mineralogischen Zusammensetzung von staubförmigen Abfällen wird bereits zur Rezepturentwicklung für den hydraulischen Versatz von luffterfüllten bergbaulichen Hohlräumen und Kavernen in Salzformationen genutzt. Durch die verbesserten Möglichkeiten zur Identifikation und zur Quantifizierung von Mineralphasen (einschließlich röntgenamorpher Anteil) in den Abfällen und den Versatzstoffen können durch einen optimierten Rezepturaufbau gezielt Reaktionen eingestellt werden, die zu den erforderlichen festigkeitsmechanischen Eigenschaften führen.

Das erarbeitete technologische Konzept für die Herstellung und den Transport von Spülversatz in carnallitischen Salzformationen über große Transportentfernungen ermöglicht neue Lösungen für die Anwendung des eigentlichen Spülversatzverfahrens mit $MgCl_2$ -Lösung. Infolge der stofflichen Besonderheiten im System $CaO/MgCl_2$ (einsetzende Gelbildung führt zu einem sprunghaften Viskositätsanstieg), die nur begrenzte Verarbeitungszeiten entsprechender Versatzsuspensionen ermöglichen, ist das in der bisherigen Form praktizierte Spülversatzverfahren zur Überwindung großer Entfernungen nicht bzw. nur eingeschränkt anwendbar. Bezüglich einer möglichen großtechnischen Umsetzung des entwickelten neuen Verfahrenskonzeptes gibt es bereits ernsthafte Kontakte zu Versatzbergwerken insbesondere aus dem Altbergbaubereich.

Während der Projektbearbeitung sind neue Kontakt zu Interessenten aus dem europäischen Ausland entstanden, die sich mit der Sicherung von lösungserfüllten Kavernen durch den Einbau von mit Versatzstoffen auf der Basis von Stäuben aus Abfallverbrennungsanlagen befassen. Hieraus ist ein erster Auftrag zur Entwicklung einer Basisrezeptur für die Herstellung eines standortangepassten Versatzmaterials anhand eines vorgegebenen Staubportfolios und zur Mitwirkung an der Erarbeitung eines verfahrenstechnischen Konzeptes zur Herstellung geeigneter Versatzsuspensionen entstanden.

Die stofflichen Kenntnisse über Stäube aus Abfallverbrennungsanlagen, die zukünftig durch die Umsetzung einer entsprechenden EU-Richtlinie (Deponierungsverbot für unbehandelten Haus- und Gewerbeabfall) verstärkt innerhalb der Europäischen Union, aber auch weltweit, anfallen

werden, sollen zukünftig auch dafür herangezogen werden, Behandlungsverfahren für sichere und umweltschonende Deponierung dieser Abfälle über Tage zu entwickeln. Zielstellung ist die Schaffung einer Alternative zu der nur in wenigen Ländern möglichen sicheren Ablagerung oder versatzbaustofflichen Verwertung in geeigneten Salzformationen. Aktuell werden diese Stäube teilweise über 1.000 km aus dem Ausland nach Deutschland zur Entsorgung transportiert. Erste Kontakte zu einem potenziellen Hersteller geeigneter Additive zur chemisch-mineralogischen Bindung der wasserlöslichen Schwermetalle und Halogenide wurden gemeinsam mit dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft der Universität Leipzig unmittelbar nach dem Projektabschluss geknüpft. Die Möglichkeiten eine Kooperation insbesondere für eine Zusammenarbeit auf dem osteuropäischen Markt befinden sich derzeit noch in der Prüfung.

5 Einschätzung der Markchancen der Ergebnisse und Auswirkungen auf die Unternehmensentwicklung

Die Einbindung von Ergebnissen aus dem ZIM-Vorhaben in aktuell begonnene Projekte zeigt bereits die Markfähigkeit der mit diesem Projekt erarbeiteten Erkenntnisse.

Die Kapazitäten zur energetischen Nutzung von Abfällen werden weltweit steigen. Eine große Anzahl von Abfallverbrennungsanlagen befindet sich in Planung oder wird bereits gebaut. Diese Anlagen werden zunehmende Mengen an schwermetall- und salzhaltigen Stäuben produzieren, für die sichere und umweltschonende Entsorgungsmöglichkeiten geschaffen werden müssen. Für die Länder mit geeigneten Hohlräumen im Salinar (Bergwerke, Kavernen) bietet sich die baustoffliche Verwertung dieser Stäube im Rahmen von Versatzmaßnahmen an. Alternativ besteht die Möglichkeit der Beseitigung in Untertagedeponien. Auf diesem Gebiet verfügt die K-UTEC bereits um ein umfangreiches Know-how sowohl bezüglich der stofflichen Entwicklung und Bewertung der Abfälle und Versatzstoffe, als auch hinsichtlich der Planung von Versatzanlagen, welches durch das bearbeitete ZIM-Vorhaben noch erweitert wurde. Die schrittweise Internationalisierung des bisher fast ausschließlich auf Deutschland begrenzten Arbeitsgebietes wurde erfolgreich begonnen und soll forciert werden. Auf Grund der bestehenden hohen Akzeptanz der K-UTEC im Bereich der untertägigen Abfallentsorgung wird die Umsetzung der im Rahmen dieses Vorhabens erzielten Ergebnisse als exzellent eingeschätzt.

Die Herstellung und der Transport von hydraulisch förderbaren Versatzstoffen (Spül- und Dickstoffversatz) erfordern standortangepasste Lösungen. Eine detaillierte Kenntnis der baustofflichen Eigenschaften der eingesetzten Stäube und des rheologischen Verhaltens der Versatzsuspensionen ist eine wesentliche Voraussetzung für die Konzipierung und Detailplanung geeigneter Versatzanlagen. Mit dem erfolgreich bearbeiteten ZIM-Vorhaben hat die K-UTEC AG

den bereits vorhandenen Kenntnisstand signifikant erweitert, die Marktchancen für Ingenieur- und Labordienstleistungen und die Entwicklungsmöglichkeiten auf dem Gebiet des Bergversatzes verbessert.

Mit der Nutzung der vorhanden und mit diesem Vorhaben erweiterten Kenntnisse über Stäube aus Abfallverbrennungsanlagen sowie deren Reaktionsverhalten für die Entwicklung von Rezepturen und Verfahren zu deren Behandlung mit der Zielstellung einer umweltgerechten Ablagerung auf übertägigen Deponien soll ein neues Tätigkeitsfeld für die K-UTEC entwickelt werden. Bisherige Verfahren sind insbesondere hinsichtlich der Halogenid-Bindung und der Dauerhaftigkeit des Behandlungserfolges als kritisch zu bewerten. Bis 2011 in Deutschland praktizierte Verfahren der Stabilisierung von derartigen Stäuben finden auf Grund dieser Probleme aktuell praktisch keine Anwendung mehr. Da sich im internationalen Maßstab infolge der zunehmenden Verbrennungskapazitäten für Abfälle verstärkt ein Bedarf für geeignete Verfahren zur Behandlung von salz- und schwermetallhaltigen Stäuben abzeichnet, besteht seitens K-UTEC begründeter Optimismus für die Erweiterung des aktuellen Tätigkeitspektrums in Richtung übertägige Deponierung.

6 Form der gemeinsamen, zukünftigen Verwertung der Ergebnisse

Die vertrauensvolle Zusammenarbeit zwischen dem Institut für Mineralogie, Kristallographie und Materialwissenschaft an der Universität Leipzig im Rahmen dieses ZIM-Projektes hat sich aus Sicht der K-UTEC als gewinnbringend erwiesen. Beide Partner stimmen darin überein, dass die geknüpften Kontakte beibehalten und projektbezogen ausgebaut werden sollen. Hierzu befindet sich ein weiteres Forschungsvorhaben zur Entwicklung eines Mineralschaumes auf Silicat-/Aluminat-Basis in Vorbereitung.

Wie bereits erwähnt, besteht seit kurzem ein gemeinsamer Kontakt zu einem potenziellen Partner für die Entwicklung von geeigneten Bindemitteln und Additiven zur Immobilisierung von löslichen Schwermetallen und Halogeniden in Stäuben aus Abfallverbrennungsanlagen mit der Zielstellung einer umweltverträglichen Ablagerung auf Deponien über Tage.

K-UTEC hat begonnen, die Abfall- und Versatzstoffbegutachtung schrittweise um eine detaillierte mineralogische Charakterisierung mit Quantifizierung des Phasenbestandes und des röntgenamorphen Anteils zu erweitern. Hierbei wird auf die wissenschaftlich-technischen Kapazitäten des IMKM zurückgegriffen.

Beide Partner haben die Untersuchung des Langzeitverhaltens von Versatzbaustoffen und Immobilisaten/Stabilisaten zur übertägigen Deponierung insbesondere im Hinblick auf die Veränderung des Phasenbestandes als gemeinsame Zielstellung formuliert.

7 Fortschreibung des Konzeptes zur Erfolgskontrolle

Die mit dem Vorhaben angestrebten Ziele wurden in vollem Umfang erreicht. Die in 3 Komplexen geplante Projektbearbeitung wurde planmäßig umgesetzt. Die baustofflichen Basisdaten und das verfahrenstechnische Konzept für eine spätere Planung von Anlagen für den abfallbasierten Spülversatz über große Transportentfernungen wurden erarbeitet.

Ergebnisse dieses ZIM-Vorhabens wurden bereits auf verschiedenen Fachveranstaltungen vorgetragen und mit potenziellen Anwendern diskutiert. Die Möglichkeit einer großtechnischen Umsetzung der Forschungsergebnisse als Ganzes oder auch in Teilen wird als sehr wahrscheinlich bewertet. Insbesondere der Erkenntnisgewinn für die Rezepturentwicklung fließt bereits in die aktuellen Projekte ein und trägt zur weiteren Entwicklung des Arbeitsbereiches: „Entsorgung und Versatztechnik“ der K-UTEC AG bei.

Die im Antrag in Erwägung gezogene Beantragung eines Folgeprojektes zur Verfahrenserprobung wird derzeit zusammen mit einem Versatzbergwerk und einem Maschinenbauunternehmen geprüft. In Abhängigkeit von der Antragstellung und -bewilligung wird der Bau einer Pilotanlage für 2014 als realistisch eingeschätzt. Ohne diesen Zwischenschritt wird eine Markteinführung für 2015/2016 prognostiziert.

Das bearbeitete ZIM-Projekt trägt maßgeblich zur Festigung und zum Ausbau der führenden Marktposition der K-UTEC AG auf den Gebieten der Baustoff- und Verfahrensentwicklung für den abfallbasierten Versatz im Bergbau unter Tage bei. Resultierend aus den erzielten Ergebnissen des ZIM-Vorhabens wird für das Jahr 2013 eine Umsatzsteigerung von 75 bis 100 T€ im Bereich der Entsorgungs- und Versatztechnik erwartet. Mit dem Einstieg in die Planungstätigkeit für eine Pilotanlage und ggf. weitere großtechnische Anlagen werden Umsätze von 50 bis 200 T€ je Auftrag erwartet. Die zu erwartenden höheren Umsätze auf dem vorbereiteten Einstieg in die Rezepturentwicklung zur Immobilisierung/Stabilisierung von salz- und schwermetallhaltigen Stäube aus Abfallverbrennungsanlagen mit der Zielstellung einer umweltschonenden Ablagerung auf übertägigen Deponien sind aktuell nicht abschätzbar. Dieses Marktsegment wird insbesondere für Länder ohne eigene Entsorgungsmöglichkeiten in sicheren Salzformationen als hoch interessant bewertet, da die Verbrennungskapazitäten für Haus- und Gewerbeabfälle in den kommenden Jahren weltweit rasant steigen werden.

Anhang 1

Übersicht - Prüfmethoden

Übersicht der wichtigsten angewandten Prüfverfahren

Verfahren	Vorschrift
Reindichte	DIN 66137-2
Schüttdichte	DIN ISO 697
Stampfdichte	DIN EN ISO 787-11
Korngrößenanalyse mittels Laser-Beugung	in Anlehnung an ISO 13320
Trockenverlust	DIN 12880-S2a
Alkali- und Erdalkalisalze, Oxide der Elemente Al, Mg, Ca, Fe und Fe	DIN EN ISO 11885 (E22), DIN 38405-D1-2, DIN 38405-D5-2, DIN 38406-E5, DIN EN 1484 (H3)
TOC	DIN ISO 10694
Königswasseraufschluss	DIN EN 13346-S7a
Sb, As, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni, Zn	DIN EN ISO 11885-E22
Eluat	DIN 38414-S4
pH-Wert	DIN 38414-C5
Gasbildungsverhalten von Abfällen	interne Vorschrift QM75PA329EVT
Prüfung auf Leichtentzündlichkeit bei Berührung mit Wasser	Verfahren A.12 in der Verordnung (EG) 440/2008
Bestimmung Fließmaß	DIN EN 13395-2
Bestimmung der einaxialen Druckfestigkeit	DIN 18136, T.2
Verfestigungsverhalten von Mörtel/Suspensionen nach VICAT	DIN 1164

Anhang 2

Ergebnisübersicht – Physikalisch-chemische Einzelstoffcharakterisierung

Physikalisch-chemische Charakterisierung - Stoffgruppe 1: Kesselstäube

Parameter	Dimension	LSV 1.1			LSV 1.2			LSV 1.3		
		Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum
Reindichte	g/cm ³	2,607	2,556	2,641	2,531	2,512	2,552	2,642	2,599	2,686
Schüttdichte	g/ml	0,81	0,73	0,98	0,79	0,72	0,85	0,69	0,62	0,79
Stampfdichte	g/ml	0,94	0,84	1,04	0,97	0,85	1,11	0,85	0,78	0,95
d ₅₀ -Wert	µm	207	162	281	120	111	135	183	141	235
CaCO ₃	%	3,7	2,1	4,5	1,2	0,9	1,4	6,7	3,1	8,3
CaSO ₄	% i. TS	5,6	5,1	6,8	2,9	2,2	4,1	13,6	9,6	16,1
CaO	% i. TS	15,2	12,3	18,9	8,4	4,9	13,1	18,6	12,3	22,6
NaCl	% i. TS	2,5	1,1	3,4	0,1	0,1	0,2	7,2	4,1	8,8
KCl	% i. TS	1,2	0,8	1,8	1,2	0,7	1,8	4,9	3,1	6,2
R ₂ O ₃	% i. TS	10	7,8	11,9	11,3	8,9	12,8	10,0	7,4	11,9
SiO ₂	% i. TS	40,6	34,1	42,9	49,6	41,2	55,6	23,4	18,9	30,0
Antimon	mg/kg TS	362	288	401	129	95	143	538	387	602
Arsen	mg/kg TS	8,6	4,8	10,3	24	8,0	62	14	8,0	19
Blei	mg/kg TS	519	338	815	1460	702	2556	2612	1816	4085
Cadmium	mg/kg TS	18	12	28	21	7,9	41	133	91	155
Chrom	mg/kg TS	212	174	236	133	101	178	179	116	201
Kupfer	mg/kg TS	508	399	586	1250	884	1432	568	387	623
Nickel	mg/kg TS	112	80	133	77,5	62	101	47	37	61
Quecksilber	mg/kg TS	0,1	0,1	0,1	1,5	0,1	2,4	0,1	0,1	0,1
Zinn	mg/kg TS	114	86	145	111	41	223	469	280	566
Zink	mg/kg TS	2900	2200	4087	6320	4708	10180	11110	8449	14623
2,3,7,8 TCDD	ng/kg TS	2,0			171			7,54		
Summe 17 PCDD/F	ng/kg TS	21			1280			123		
pH-Wert	ohne	10,8	10,6	11,3	11,1	10,6	11,8	11,3	10,5	12,1

Physikalisch-chemische Charakterisierung - Stoffgruppe 2: Filterstäube

Parameter	Dimension	LSV 2.1			LSV 2.2			LSV 2.3			LSV 2.4		
		Mittelwert	Minimum	Maximum									
Reindichte	g/cm ³	2,606	2,571	2,642	2,634	2,578	2,669	2,596	2,558	2,625	2,664	2,618	2,688
Schüttdichte	g/ml	0,86	0,77	0,81	0,98	0,88	1,12	0,73	0,69	0,84	0,6	0,55	0,71
Stampfdichte	g/ml	1,08	0,98	1,11	1,11	1,02	1,18	1,08	0,88	1,17	0,76	0,68	0,91
d ₅₀ -Wert	µm	139	112	152	78	58	139	74	62	126	61	48	88
CaCO ₃	%	4,1	2,1	5,8	1,6	0,7	2,4	3,3	2,1	3,9	1,5	0,8	2,1
CaSO ₄	% i. TS	18,9	15,6	23,4	22,1	18,6	24,3	19,3	16,5	24,6	20,1	16,4	23,6
CaO	% i. TS	14,1	12,3	17,3	10,1	7,9	13,6	12,4	10,1	16,3	14,2	10,7	17,4
NaCl	% i. TS	8,7	6,1	9,9	7,6	5,3	9,8	8,9	6,1	10,3	9,0	6,8	11,2
KCl	% i. TS	7,7	5,8	10,2	8,9	4,8	11,3	8,1	5,8	11,4	7,3	4,8	10,4
R ₂ O ₃	% i. TS	10,0	6,8	12,2	14,0	8,6	16,2	9,3	6,8	11,3	8,3	6,8	9,9
SiO ₂	% i. TS	18,7	14,3	22,1	25,1	20,3	28,7	20,9	18,7	23,6	19,9	16,6	24,3
Antimon	mg/kgTS	830	681	887	1730	1200	2110	1100	887	1264	857	668	1178
Arsen	mg/kgTS	47	28	61	54	31	74	30	18	51	30	16	51
Blei	mg/kgTS	6100	4410	7866	5160	3550	8696	5190	3865	7860	4600	2890	8003
Cadmium	mg/kgTS	331	228	584	273	131	365	214	137	281	194	121	254
Chrom	mg/kgTS	240	187	302	235	128	302	180	135	216	138	98	161
Kupfer	mg/kgTS	1100	884	1264	1320	984	1856	1000	681	1210	970	690	1240
Nickel	mg/kgTS	160	78	197	153	98	251	82	68	109	88	67	103
Quecksilber	mg/kgTS	1,0	0,1	1,4	0,3	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,6	0,1	2,1
Zinn	mg/kgTS	830	580	988	942	668	1203	450	287	804	580	338	690
Zink	mg/kgTS	27000	21000	34500	24500	17460	31680	20800	16800	27650	19800	16780	24500
2,3,7,8 TCDD	ng/kgTS	20			38,7			33			34		
Summe 17 PCDD/F	ng/kgTS	497			2254			361			499		
pH-Wert	ohne	10,6	7,8	12,1	10,3	8,4	11,6	11,1	10,6	11,9	9,9	8,1	11,5

Physikalisch-chemische Charakterisierung - Stoffgruppe 3: kalkbasierte, hoch basisch reagierende Reaktionssalze

Parameter	Dimension	LSV 3.1			LSV 3.2			LSV 3.3			LSV 3.4		
		Mittelwert	Minimum	Maximum									
Reindichte	g/cm³	2,373	2,349	2,388	2,47	2,424	2,515	2,416	2,369	2,438	2,481	2,448	2,511
Schüttdichte	g/ml	0,47	0,43	0,49	0,54	0,48	0,58	0,65	0,62	0,71	0,58	0,52	0,65
Stamfpflichte	g/ml	0,8	0,68	0,87	0,72	0,65	0,84	0,84	0,78	0,89	0,86	0,74	0,92
d ₅₀ -Wert	µm	7,8	7,1	9,2	19	12	28	32	21	40	32	22	38
CaCO ₃	%	2,1	1,8	2,5	10,6	6,4	13,1	1,9	0,8	2,4	4,3	2,2	5,8
CaSO ₄	% i. TS	14,3	10,9	16,8	11,0	9,2	15,3	3,3	2,2	3,9	13,9	10,3	15,7
CaCl ₂	% i. TS	19,5	16,1	25,6	17,3	13,3	22,7	18,5	13,1	24	24,1	20,8	28,5
CaO	% i. TS	37,6	29,4	41,6	11,4	8,4	13,6	20,0	17,5	24,6	20,8	24,6	26,4
NaCl	% i. TS	3,1	1,8	4,2	6,0	4,3	7,8	2,8	1,2	4,5	4,7	3,1	6,6
KCl	% i. TS	2,2	1,7	2,9	4,1	3,8	4,6	1,8	0,9	3,0	6,8	3,8	10,4
R ₂ O ₃	% i. TS	3,0	2,1	4,2	3,9	1,8	4,9	11,7	8,7	13,2	2,6	1,4	4,1
SiO ₂	% i. TS	6,6	4,8	7,9	11,8	8,2	13,5	6,6	4,7	8,6	5,0	4,2	6,3
Antimon	mg/kg TS	349	301	512	940	575	1310	455	305	582	692	502	845
Arsen	mg/kg TS	10	6,0	12	13	10	18	8,0	3,0	12	8,9	5,5	13
Blei	mg/kg TS	2850	2240	4050	2710	2360	3355	2000	1275	2660	4150	3890	5010
Cadmium	mg/kg TS	139	102	180	156	124	184	95	74	140	219	180	243
Chrom	mg/kg TS	66	34	88	123	85	163	142	94	260	73	51	98
Kupfer	mg/kg TS	393	300	585	760	485	996	587	410	787	960	795	1260
Nickel	mg/kg TS	32	18	61	50	28	68	51	37	63	28	21	40
Quecksilber	mg/kg TS	6,9	1,3	12	5,3	1,8	10	1,7	0,1	4,2	11	6,0	14
Zinn	mg/kg TS	186	110	312	430	265	598	198	168	263	286	223	410
Zink	mg/kg TS	8763	6840	10250	7010	5850	8600	5740	4650	6230	11100	9750	14250
2,3,7,8 TCDD	ng/kg TS	26			11			8,0			10		
Summe 17 PCDD/F	ng/kg TS	227			190			115			165		
pH-Wert	ohne	12,3	11,8	12,9	12,1	11,8	12,5	12,4	12,2	12,7	12,2	11,9	12,6

Physikalisch-chemische Charakterisierung - Stoffgruppe 4: neutrale bis schwach basische Reaktionssalze auf Calciumbasis

Parameter	Dimension	LSV 4.1			LSV 4.2			LSV 4.3		
		Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum	Mittelwert	Minimum	Maximum
Reindichte	g/cm ³	2,433	2,412	2,448	2,105	2,085	2,142	2,159	2,114	2,268
Schüttdichte	g/ml	0,48	0,42	0,53	0,45	0,36	0,51	0,3	0,26	0,35
Stampfdichte	g/ml	0,70	0,66	0,72	0,61	0,52	0,66	0,46	0,44	0,49
d ₅₀ -Wert	µm	32,4	21	40	12	10	15	8,0	6,8	12
CaCO ₃	%	0,3	0,1	0,9	0,8	0,1	1,2	0,1	0,1	0,2
CaSO ₄	% i. TS	18,3	9,4	31,2	14,4	10,8	16,9	16,8	12,3	19,7
CaO	% i. TS	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,2	0,8	0,1	3,4
CaCl ₂	% i. TS	33,4	18,4	51,2	46,8	38,9	58,2	61,3	53,8	67,9
NaCl	% i. TS	13,7	8,7	22,3	17,4	13,2	18,6	5,8	5,1	7,4
KCl	% i. TS	1,3	0,2	3,3	0,7	0,4	1,2	0,3	0,1	0,7
R ₂ O ₃	% i. TS	1,0	0,1	1,6	0,4	0,1	0,7	0,8	0,1	1,3
SiO ₂	% i. TS	5,4	2,4	6,8	1,2	0,4	2,1	0,3	0,1	0,5
Antimon	mg/kg TS	590	105	980	133	84	174	68	54	81
Arsen	mg/kg TS	390	60	610	2,5	0,1	4,2	5,6	3,8	7,4
Blei	mg/kg TS	4400	2440	11000	2270	1660	2580	780	570	945
Cadmium	mg/kg TS	265	90	400	165	130	195	47	31	74
Chrom	mg/kg TS	220	70	385	29	10	41	46	20	81
Kupfer	mg/kg TS	1570	330	2000	194	162	210	170	85	264
Nickel	mg/kg TS	270	186	580	16	10	25	78	61	102
Quecksilber	mg/kg TS	53	3,8	84	12	3,0	17	8,4	6,2	11
Zinn	mg/kg TS	350	112	510	50	31	78	120	95	144
Zink	mg/kg TS	13320	8840	21500	7531	5508	10150	2100	1450	2900
2,3,7,8 TCDD	ng/kg TS	35			7,0			49		
Summe 17 PCDD/F	ng/kg TS	303			407			2060		
pH-Wert	ohne	7,1	4,8	9,3	6,3	5,2	7,3	6,1	4,8	7,4

Physikalisch-chemische Charakterisierung - Stoffgruppe 5: Reaktionssalze auf Bicarbonat-Basis

Parameter	Dimension	LSV 5.1			LSV 5.2			LSV 5.3			LSV 5.4		
		Mittelwert	Minimum	Maximum									
Reindichte	g/cm ³	2,28	2,252	2,297	2,255	2,231	2,274	2,453	2,396	2,514	2,512	2,431	2,554
Schüttdichte	g/ml	0,49	0,38	0,55	0,38	0,32	0,42	0,54	0,41	0,62	0,6	0,48	0,69
Stampfdichte	g/ml	0,76	0,62	0,84	0,57	0,51	0,62	0,82	0,68	0,94	0,87	0,81	0,96
d ₅₀ -Wert	µm	15	11	21	6,3	5,1	7,8	21	11	34	24	16	43
CaO	% i. TS	2,6	0,8	3,9	2,9	0,1	4,1	18,2	10,2	23,4	14,2	10,6	16,9
CaSO ₄	% i. TS	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NaCl	% i. TS	47,6	55,6	42,1	58,2	51,4	67,9	24,2	21	30,3	31,2	26,4	37,6
Na ₂ SO ₄	% i. TS	18,7	14,7	24,6	17,4	13,1	28,5	18,4	14,2	23,1	29,5	20,3	36,4
Na ₂ CO ₃	% i. TS	9,8	5,6	20,1	4,1	2,0	6,3	3,1	1,8	6,4	2,1	1,4	2,6
KCl	% i. TS	1,2	0,4	1,9	1,3	0,4	1,8	3,7	2,1	4,6	2,2	1,1	3,6
R ₂ O ₃	% i. TS	0,9	0,2	1,3	1,6	0,7	2,1	5,8	3,2	7,2	5,5	3,2	6,8
SiO ₂	% i. TS	4,0	2,8	5,1	3,8	2,2	4,9	13,8	8,4	16,2	9,5	6,5	13,6
TOC	% i. TS	2,1	0,1	4,6	2,5	0,9	3,6	2,6	1,2	4,5	0,5	0,1	1,8
Antimon	mg/kg TS	20	10	42	68	33	84	539	332	705	464	387	641
Arsen	mg/kg TS	1,4	0,1	3,4	1,9	0,1	3,4	17	10	31	30	10	74
Blei	mg/kg TS	363	281	503	502	366	654	2400	1849	4116	5040	4006	5695
Cadmium	mg/kg TS	14	10	21	50	22	84	192	140	236	163	142	201
Chrom	mg/kg TS	24	10	42	17	10	31	127	95	187	70	41	102
Kupfer	mg/kg TS	53	15	81	141	98	245	564	336	874	1230	986	1455
Nickel	mg/kg TS	6,0	5,0	16	5,0	5,0	5,0	55	31	78	52	24	71
Quecksilber	mg/kg TS	2,1	0,1	6,2	2,6	0,1	5,8	7,0	0,1	12	2,1	0,1	5,3
Zinn	mg/kg TS	16	10	28	157	121	226	570	405	774	266	186	304
Zink	mg/kg TS	820	360	1120	2474	1877	3605	15200	10680	17558	10800	9400	13800
2,3,7,8 TCDD	ng/kg TS	35			56			32			79		
Summe 17 PCDD/F	ng/kg TS	1290			1040			671			3330		
pH-Wert	ohne	12,3	12,1	12,6	11,4	10,6	12	11,8	11,2	12,1	11,6	11,2	12,1

Anhang 3

Ergebnisübersicht - Gasbildungsverhalten der Einzelstoffe

Gasbildungsverhalten - Einzelstoffe

Proben- bezeichnung	freigesetztes Wasservolumen [l/kg]											
	H ₂ -Potenzial		Wasser		NaCl-Lösung		MgCl ₂ -Lösung		CaCl ₂ -Lösung			
	1. Messung	2. Messung	1. Messung	2. Messung	1. Messung	2. Messung	1. Messung	2. Messung	1. Messung	2. Messung		
LSV 1.1	14,6	16,9	3,9	2,8	4,1	3,3	0,3	0,4	1,8	1,5		
LSV 1.2	3,4	1,8	1,1	1,2	1,4	0,9	0,1	0,3	0,8	0,9		
LSV 1.3	18,9	13,2	5,5	3,9	6,1	3,2	0,9	1,2	2,9	3,1		
LSV 2.1	8,4	8,9	4,1	2,3	3,9	2,8	1,8	1,6	2,1	2,2		
LSV 2.2	5,2	3,2	1,8	1,7	2,2	1,4	0,6	0,8	1,2	1,4		
LSV 2.3	2,4	6,6	0,9	2,4	1,2	2,1	0,4	0,5	0,9	1,2		
LSV 2.4	1,9	7,6	1,1	2,3	0,8	2,8	0,2	0,2	0,7	1,8		
LSV 3.1	1,2	1,8	0,6	0,7	0,5	0,7	0,2	0,1	0,3	0,3		
LSV 3.2	0,8	0,6	0,2	0,4	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1		
LSV 3.3	1,4	2,3	0,5	0,8	0,4	0,8	0,3	0,2	0,4	0,4		
LSV 3.4	1,4	1,9	0,6	0,8	0,5	0,6	0,1	0,4	0,5	0,3		
LSV 4.1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1		
LSV 4.2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
LSV 4.3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
LSV 5.1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
LSV 5.2	0,4	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1		
LSV 5.3	6,3	6,6	6,1	5,4	5,9	5,8	1,2	1,1	2,8	2,1		
LSV 5.4	3,8	3,4	3,6	3,1	3,5	3,2	0,9	0,4	1,7	1,5		

Anhang 4

Ergebnisübersicht – Basisrezeptur

Messwertzusammenfassung - Basisrezeptur

Bezeichnung der Probe	Temperaturanstieg [K]	Suspensionsdichte [g/cm ³]	Fließmaß [cm]				H ₂ -Volumen [kg Feststoff]	Ammoniak [ja/nein]	Zusammensetzung fluide Phase [g/l]		
			0 h	1 h	2 h	4 h			NaCl	KCl	CaCl ₂
LSV B1	37	1,47	29	43	46	41	0,64	ja	39	46	238
LSV B2	35	1,49	33	46	45	40	0,82	ja	51	28	221
LSV B3	42	1,52	30	41	39	37	0,39	ja	74	24	167
LSV B4	28	1,50	34	47	48	42	1,20	ja	61	36	209
LSV B5	23	1,47	36	40	42	39	0,98	nein	48	51	221
LSV B6	22	1,48	38	44	43	40	0,64	ja	35	26	249
LSV B7	41	1,50	28	35	38	41	0,31	ja	50	31	207
LSV B8	32	1,49	37	42	40	42	0,75	ja	34	38	260
LSV B9	29	1,52	31	39	44	41	0,49	ja	46	43	228
LSV B10	40	1,52	29	47	46	43	1,17	ja	53	41	211
LSV B11	47	1,48	27	38	40	42	1,39	ja	69	34	190
LSV B12	26	1,50	36	45	47	42	0,94	nein	72	30	184
LSV B13	24	1,51	39	43	45	37	1,03	ja	38	26	244
LSV B14	31	1,48	33	38	40	43	1,47	ja	76	43	174
LSV B15	39	1,48	29	44	42	44	0,36	ja	47	40	213
LSV B16	24	1,50	35	42	41	33	0,77	ja	64	51	199
LSV B17	28	1,51	39	46	44	36	0,96	ja	46	29	224
LSV B18	45	1,52	30	39	42	40	1,20	ja	50	36	218

Abbindeverhalten der Bindemittel-gestützten Basisrezeptur

Versuchs-Nr.	Bindemittel	MV TM:Lsg.	Begehrbarkeit (>5N/cm ²)	Erstarrungsbeginn	Erstarrungsende
			d	d	d
M3.1	PLZ	50 : 50	> 8 < 10	> 22 < 30	> 49 < 55
M3.2	PLZ	50 : 50	> 6 < 8	> 39 < 47	> 71 < 130
M3.3	PLZ	55 : 45	> 3 < 6	> 15 < 23	> 42 < 48
M3.4	PLZ	58 : 42	> 3 < 4	> 4 < 7	> 7 < 8
M3.5	PLZ	60 : 40	> 2 < 3	> 3 < 7	> 7 < 9
M3.6	PLZ	50 : 50	> 9 < 14	> 14 < 16	> 65 < 100
M4.1	Braunk.FA	45 : 55	> 49 < 55	> 73 < 130	> 130 < 310
M4.2	Braunk.FA	50 : 50	> 71 < 130	> 130	Abbruch
M4.3	Braunk.FA	55 : 45	> 34 < 38	> 66 < 100	> 120; Abbruch
M4.4	Braunk.FA	60 : 40	> 3 < 4	> 28 < 32	> 90 < 120
M4.5	Braunk.FA	60 : 40	> 2 < 8	> 22 < 27	> 51 < 110
M4.6	Braunk.FA	50 : 50	> 66 < 100	> 66 < 100	> 100 > 270
M5.1	Bypass-Stb	45 : 55	> 41 < 44	> 55 < 66	> 73 < 130
M5.2	Bypass-Stb	50 : 50	> 42 < 47	> 130	Abbruch
M5.3	Bypass-Stb	55 : 45	> 42 < 48	> 66 < 120	> 120; Abbruch
M5.4	Bypass-Stb	60 : 40	> 28 < 32	> 40 < 46	> 53 < 64
M5.5	Bypass-Stb	60 : 40	> 13 < 14	> 14 < 21	> 26 < 32
M5.6	Bypass-Stb	50 : 50	> 30 < 37	> 64 < 100	> 100 < 270

Verfestigungsverhalten der Bindemittel-gestützten Basisrezeptur

Reaktionszeit [d]	einaxiale Druckfestigkeit [N/cm ²]					
	20 % PLZ, M3.5	20 % BFA, M4.5	20 % BySt, M5.5	10 % PLZ, M3.6	10 % BFA, M4.6	10 % BySt, M5.6
7	78,6	6,2	8,0	34,0	6,6	7,3
28	148,4	31,2	50,0	73,5	16,1	30,7
60	189,9	70,0	85,0	113,2	34,7	54,8
180	308,7	188,4	150,0	224,8	95,9	83,5

Anhang 5

Ergebnisübersicht –

Spülversatzsuspensionen

Messwertzusammenfassung - Spülversatzsuspensionen

Bezeichnung der Probe	MgCl ₂ -Lösungszusatz [l Suspension]	Suspensionsdichte [g/cm ³]	H ₂ -Volumen [kg Feststoff]	Ammoniak [ja/nein]	Zusammensetzung flüchtige Phase [g/l]			
					NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂
LSV C1	1,6	1,37	0,12	nein	62	51	136	169
LSV B2	1,5	1,38	0,08	nein	68	32	139	150
LSV C3	2,0	1,37	< 0,05	nein	71	27	83	191
LSV C4	1,8	1,37	0,06	nein	55	39	165	131
LSV C5	1,5	1,37	< 0,05	nein	70	43	146	143
LSV C6	1,5	1,37	0,09	nein	67	41	164	138
LSV C7	1,7	1,38	0,10	nein	54	48	111	172
LSV C8	1,7	1,37	< 0,05	nein	42	50	160	148
LSV C9	2,0	1,37	< 0,05	nein	44	41	158	154
LSV C10	1,8	1,38	0,06	nein	74	38	128	161
LSV C11	1,6	1,37	0,09	nein	77	46	108	168
LSV C12	1,6	1,38	1,20	nein	72	45	141	142
LSV C13	1,8	1,38	< 0,05	nein	48	42	175	131
LSV C14	1,5	1,37	0,08	nein	73	39	121	150
LSV C15	1,5	1,37	< 0,05	nein	61	40	140	146
LSV C16	1,7	1,38	< 0,05	nein	58	47	134	151
LSV C17	2,0	1,37	< 0,05	nein	41	40	135	164
LSV C18	2,0	1,38	0,11	nein	38	44	171	130

Verfestigungsverhalten der Spülversatzmischungen

Reaktionszeit [d]	einaxiale Druckfestigkeit [N/cm ²]		
	5 % MgO, M1.3	2,5 % MgO, M1.5	ohne MgO, M1.9
7	67,8	24,3	3,5
28	83,3	36,5	7,8
60	88,6	42,3	10,2
180	90,4	40,6	12,2