

Mikroanalytische Untersuchungen an Filteraschen

Microanalytical analysis of fly ashes

Hardi, P.; Großkurth, K. P.

Abstract

In Germany every year a huge amount of sludge result from the treatment of sewage and waste of the paper processing industry. A great fraction is treated in combustion. The created fly ashes and so-called paper ashes are characterised regarding to their chemical elements and their micromorphology.

1. Einleitung

Klärschlämme werden in Deutschland in großem Umfang in Monoverbrennungsanlagen thermisch behandelt, dabei entstehen pro Jahr ca. 250.000 t/a an Filteraschen /1/. Quellen für feste Abfallstoffe bei der Papierherstellung sind vielfältige Reststoffe aus der Faserstoffherzeugung, der Altpapierentsorgung und aus der innerbetrieblichen Abwasseraufbereitung. Bei der Verbrennung dieser Stoffe entstehen als Abfälle ungefähr 300.000 t/a an Filteraschen, auch als Papieraschen bezeichnet /2/.

Damit eine hochwertige Verwertung solcher Aschen z. B. in Baustoffen möglich ist, müssen die Inhaltsstoffe und deren Verhalten bei Kontakt mit den verschiedenen Baustoffbestandteilen bekannt sein.

2. Materialcharakterisierung

Aschen aus der Wirbelschichtverbrennung von Klärschlämmen (Ksva – Klärschlammverbrennungsaschen) sind in der Regel wasserfreie, feinkörnige, schwermetallhaltige, kohlenstoffarme, pulverförmige Feststoffe. Die Korngrößen schwanken aufgrund der Agglomerationsneigung zwischen 1 und 500 µm mit einem mittleren Korndurchmesser von ca. 70 µm. Papieraschen bestehen überwiegend aus unregelmäßig kantigen und aus kugelförmigen Partikeln.

3. Elementzusammensetzung

In Aschen aus der Klärschlammverbrennung sind neben Aluminium, Silizium und Kalzium verfahrensbedingt die Elemente Phosphor und Eisen angereichert (Tabelle 1). Quantitative Elementaranalysen an Papieraschen er-

gaben, dass Aluminium, Silizium und höhere Konzentrationen an Kalzium ebenfalls die Hauptelemente sind. (Tabelle 1). Dabei können die Kalziumkonzentrationen gegenüber den Ksva doppelt so hohe Werte erreichen. Eisen kommt in Papieraschen nur untergeordnet vor.

Tabelle 1: Elementkonzentrationsbereiche der Matrix von Ksva und Papieraschen

Element	Konzentrationen in Masse-%	
	Ksva	Papieraschen
C	0,16 - 1,16.	1,3 - 2,7
Na	0,4 - 0,7	0,06 - 0,3
Mg	0,7 - 1,1	0,6 - 2,5
Al	6,4 - 11,3	7,4 - 13,2
Si	11,8 - 14,6	12,0 - 13,9
P	6,4 - 7,8	0,1 - 0,5
S	0,6 - 1,1	0,1 - 0,5
K	0,9 - 1,2	0,6 - 1,1
Ca	10,2 - 13,1	18,5 - 24,1
Ti	0,4 - 0,6	0,4 - 0,5
Fe	5,8 - 16,9	0,5 - 1,0

Im Vergleich zu Aschentypen aus der Verbrennung anderer Abfallarten liegen die Gehalte an Schwermetallen und anderen toxischen Elementen auf einem wesentlich niedrigeren Niveau. Ursächlich hierfür ist die Beschränktheit der Aufgabegüter bei der Verbrennung

4. Mineralogische Eigenschaften

Mineralogisch betrachtet bestehen Ksva aus einer Quarz-, Eisenoxid- und Phosphat-betonten Matrix, in die Verbindungen vieler Neben- und Spurenelemente eingebettet sind. Die chemischen Verbindungen SiO_2 in Form von Quarz, $\text{Ca}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$, CaSO_4 als Anhydrit und Fe_2O_3 als Hämatit bilden in wechselnden Konzentrationsverhältnissen die Matrix von Ksva. Bestimmte Schwermetalle wie Nickel, Kupfer, Zink und untergeordnet weitere können im vorkommenden Hämatit eingebaut sein. Die hier untersuchten Papieraschen enthalten Silikate der Reihe Gehlenit-Akermanit

($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), Feldspäte und darüber hinaus Quarz, Kalzit (CaCO_3) und Anhydrit als Hauptbestandteile.

5. Rasterelektronenmikroskopie

Zur Bildentstehung können die nur oberflächlich (wenige nm) austretenden Sekundärelektronen und die auch aus tieferen Schichten zurückkehrenden Rückstreuerelektronen herangezogen werden. Sekundärelektronenabbildungen sind für pulverförmige Proben nur eingeschränkt nutzbar, da trotz Beschichtung mit einer leitfähigen Substanz z. T. sehr starke Aufladungserscheinungen auftreten. Die zur Abbildung hauptsächlich verwendeten Rückstreuerelektronen (RE) kommen aus einer größeren Tiefe und auch von Punkten, wo sich die Elektronendiffusionszone schon weiter ausgebreitet hat. Bei höheren Vergrößerungen macht sich dieses Phänomen als Unschärfe bemerkbar. Rückgestreute Elektronen bewegen sich aufgrund ihrer hohen Energie außerhalb der Probe auf geraden Bahnen, RE-Bilder zeigen deshalb deutliche Schatten (Abschattungscontrast).

Die RE-Ausbeute ist stark von der Ordnungszahl des bestrahlten Atoms abhängig, weil Elemente mit höheren Ordnungszahlen einen größeren Anteil der einfallenden Primärelektronen reflektieren als jene mit niedrigeren Ordnungszahlen. Eine hinreichende Differenz in der mittleren Ordnungszahl zweier Probenbereiche bewirkt einen visuell sichtbaren Unterschied in deren Helligkeit. Hierdurch kann die durchschnittliche Ordnungszahlverteilung der anwesenden chemischen Phasen in einem Partikel oder einer Agglomeration bildlich als hell/dunkel-Kontrast dargestellt werden.

In Bild 1 ist ein stark poröses Aschenteilchen einer KSVa beispielhaft dargestellt. Die hellen Bereiche am unteren Rand sind angereichert an Eisen und Zink. Eingelagert in eine Matrix aus Kalzium, Phosphor und Aluminium, die mit Sauerstoff assoziiert sind, sind etwas dunklere Quarzkörner zu sehen. Die unregelmäßig geformten, im Falle genügend großer Tiefe schwarz wirkenden Bereiche sind Poren. Diese sind in der Regel nicht gefüllt. Trotzdem vorhandene Füllungen sind bei den Anschliffproben überwiegend auf die Verschleppung von Schleifmaterial während des Schleif- und Polierprozesses zurückzuführen.

Bei den Papieraschen sind die morphologischen Verhältnisse ähnlich. Die größtenteils kantigen Teilchen sind häufig agglomeriert; die Teilchengröße ist im Durchschnitt kleiner 10 μm . Sie bestehen unter anderem aus Kalzit, Feldspäten, Anhydrit und Quarz.

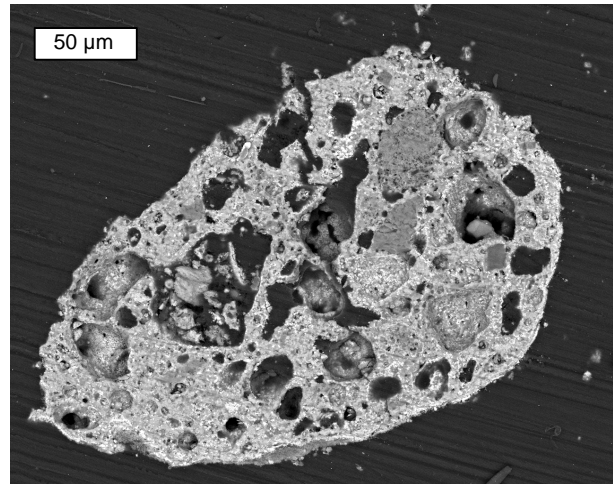


Bild 1: Rasterelektronenmikroskopische Rückstreuerelektronenaufnahme eines porösen Partikels einer KSVa. Anschliff, goldbesputtert

Die mittleren Ordnungszahlen dieser Phasen unterscheiden sich nur wenig; deshalb weist das Rückstreuerelektronenbild nur geringe Grauwertunterschiede auf. Die kugelförmigen Partikel bestehen überwiegend aus Gehlenit-Ackermanit. Darüber hinaus treten im Rückstreuerelektronenbild vereinzelt sehr helle Partikel auf. Diese konnten mittels der energiedispersiven Röntgenmikroanalyse als Bariumsulfat (BaSO_4) identifiziert werden.

6. Zusammenfassung

Klärschlammaschen werden heutzutage überwiegend als Bergversatz verwertet, wobei diese Entsorgung eher einer Untertagedeponierung gleicht. Alternative Verwertungsstrategien können in der Zukunft eine größere Rolle spielen. Dafür müssen die chemisch-mineralogischen Eigenschaften bekannt sein. Die Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit energiedispersiver Röntgenmikroanalyse bietet neben der Darstellung der Mikromorphologie von Partikeln und ihrem Chemismus auch ein Instrument zur Identifizierung von Partikeln mit Größen von wenigen Mikrometern. Darüber hinaus können chemische Phasen, welche in nur geringen Konzentrationen vorliegen, durch die Kombination dieser Methoden aufgefunden und identifiziert werden.

7. Literaturverzeichnis

- /1/ Mitteilung Umweltbundesamt, Daten für 2004
- /2/ vdp-Mitteilung, Daten für 2003