

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieur (Dipl.-Ing./DI) der Studienrichtung „Angewandte Geowissenschaften“ an der Montanuniversität Leoben.

Eignung von Sekundärrohstoffen für die Karbonatisierung

Vorgelegt von:

Markus Stöllner

m0635110

Betreuer:

Univ.-Prof. Mag.rer.nat. Dr.mont. Frank Melcher

Dipl.-Min. Dr.rer.nat. Daniel Höllen

Leoben, September 2015

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

AFFIDAVIT

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Datum

Name

DANKSAGUNG

Mein Dank gilt in erster Linie meinen Betreuern - Dr. rer. nat. Daniel Höllen für die umfassende Unterstützung in allen Bereichen und die zahlreichen fachlichen Hilfestellungen sowie Univ.-Prof. Dr. mont. Frank Melcher für die Ermöglichung dieser fächerübergreifenden Masterarbeit und seine produktive Anregungen.

Dr. Federica Zaccarini danke ich für die wertvolle Beratung während der Mikrosondenmessungen und die Vorbereitungen dazu. Helmut Mühlhans sei für die Erstellung der Schliiffserie aus einer Edelstahlschlacken-Probe gedankt, Sabine Feuchter für die unkomplizierte Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Präparation der übrigen Dünnschliffe.

Katharina Plessl möchte ich für die Mithilfe bei der Aufbereitung und Literaturrecherche zu den Holzaschen danken, DI Iris Niesenbacher für die Zusammenarbeit und den Austausch innerhalb des Projektes.

Ein tiefes Dankeschön möchte ich auch an meine Familie richten, die während des gesamten Studiums immer hinter mir gestanden ist sowie an meine Katti, vor allem für ihre Geduld während der letzten Monate.

Kurzfassung

Eignung von Sekundärrohstoffen für die Karbonatisierung

Die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe ist ein in Hinblick auf die Reduktion von CO₂-Emissionen untersuchtes Forschungsgebiet. Das Prinzip beruht darauf CO₂ in Ca- und Mg-reichen Ausgangsstoffen zu binden, indem stabile Karbonate gebildet werden. Werden während des Prozesses in so genannten indirekten Verfahren unerwünschte Begleitstoffe abgetrennt, können die erzeugten Karbonate Produktqualität erreichen und damit eine Wertschöpfung generieren. Dieses Ziel verfolgt das von der Montanuniversität Leoben betriebene, FFG-geförderte Forschungsprojekt „CarboResources“. Innerhalb dessen beschäftigt sich die vorliegende Masterarbeit mit der ausführlichen Charakterisierung potentieller sekundärer Rohstoffe, welche als Alternative zu primären Rohstoffen für eine Karbonatisierung infrage kommen und damit einen Beitrag zur Ressourcenschonung leisten können.

Im Zuge einer Literaturrecherche wurden in Österreich Ca-reiche Eisen- und Stahlwerkschlacken, Müllverbrennungsschlacken sowie Holzaschen als potentiell geeignete Sekundärrohstoffe vorausgewählt und charakterisiert. Diese Stoffgruppen fallen jährlich im Ausmaß von insgesamt ca. 2,8 Mio. t an und könnten bei einem maximalen CO₂-Bindungspotential von ca. 1,1 Mio. t CO₂ etwa 1,5% der jährlichen CO₂-Emissionen Österreichs mineralisch binden.

An ausgewählten Proben einer Edelstahlschlacke, zwei verschiedenen Müllverbrennungs-Rostaschen sowie einer Holzasche (Rost- und Flugasche) wurden chemische (RFA, ICP-MS, TOC) und mineralogische Untersuchungen (XRD, EMPA, Raman Spektroskopie) durchgeführt. In den Edelstahlschlacken ist Calcium (Ø 30,8% CaO) vor allem in Calciumsilikaten (Alit, Larnit), Gehlenit, untergeordnet auch in Brownmillerit und Calciumchromit gebunden, Magnesium (Ø 6,9% MgO) vor allem in Magnesiowüstit. Ungünstig wirken sich der hohe Chrom-Gehalt und die schlechte Aufbereitbarkeit aus. Günstig hingegen ist die Zusammensetzung der in den Proben enthaltenen sekundärmetallurgischen Schlacken zu bewerten, in denen Calcium (53,6% CaO) vor allem im Aluminat Mayenit gebunden ist.

In den untersuchten Müllverbrennungsschlacken ist Calcium (ca. 21% CaO) vorwiegend in Melilith und Glasphasen gebunden, untergeordnet auch in Wollastonit, Larnit, Plagioklas und Portlandit. Zudem können beträchtliche Mengen bereits karbonatisiert als Calcit oder Dolomit vorliegen. Magnesium tritt nur untergeordnet auf (ca. 3% MgO). Ähnliches gilt für die untersuchten Holzaschen: Bei einem höheren CaO-Gehalt von 27% ist der Großteil in Melilith bzw. seinem Mg-reichen Endglied Åkermanit gebunden, die Glasphase ist hingegen etwas Ca-ärmer.

Abstract

Applicability of secondary raw materials for mineral carbonation

Mineral Carbonation is a field of research with focus on the reduction of CO₂-emissions. Its principle is based on the fixation of CO₂ in Ca- and Mg- rich raw materials forming stable carbonates. If unwanted elements are removed during so called indirect process routes, the produced carbonates are rather pure and can be sold as products to generate added value. This aim is pursued by an FFG-funded research project called "CarboResources", conducted by the Montanuniversität Leoben. Within this project the present master thesis deals with detailed characterisation of potential secondary raw materials, which can represent an alternative to primary raw materials providing a contribution to resource conservation.

Literature research revealed that in Austria Ca-rich iron- and steel slags as well as MSWI bottom ashes and wood ashes seem to be the most applicable secondary raw materials. These groups of materials amount to a total of 2.8 Mt per year. Based on the maximum theoretical CO₂ uptake of 1.1 Mt approximately 1,5% of annual CO₂-emissions in Austria could be fixed in these materials.

Selected samples of a EAF stainless steel slag, two MSWI bottom ashes and one wood ash (bottom and fly ash) have been characterized by different chemical (XRF, ICP-MS, TOC) and mineralogical methods (XRD, EMPA, Raman spectroscopy). In stainless steel slags calcium (∅ 30.8% CaO) is preferably bound in calcium silicates (alite, larnite), gehlenite and to a minor degree also in brownmillerite and calciumchromite. Magnesium (∅ 6.9% MgO) is preferably bound in magnesiowüstite. Unfavourable is the high chromium-content as well as the poor processability of the slags. However, the samples also contain secondary metallurgical ladle slags with a high Ca-content of 53.6% CaO, preferably bound in aluminates (mayenite).

The characterised MSWI ashes show calcium (about 21% CaO) preferably bound in melilite and the glass phase, to a minor degree also in wollastonite, larnite, plagioclase and portlandite. Besides considerable amounts of Ca are already naturally carbonated as calcite or dolomite. Magnesium occurs only subordinate (about 3% MgO). The same applies for the investigated wood ashes: having a higher CaO content of 27%, the majority is bound in melilite or its Mg-rich end member åkermanite, whereas the glass phase is depleted in Ca compared to MSWI ashes.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 EINLEITUNG	4
1.1 Grundlagen der Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe	4
1.1.1 Verfahren.....	5
1.1.2 Ausgangsmaterialien	8
1.1.3 Laufende Projekte.....	10
1.2 Problemstellung	11
1.3 Zielsetzung	14
2 POTENTIELLE SEKUNDÄRROHSTOFFE FÜR DIE KARBONATISIERUNG ..	15
2.1 Karbonatisierungsrelevante Eigenschaften und Aspekte.....	17
2.1.1 Karbonatisierungs- bzw. CO ₂ -Bindungspotential.....	18
2.1.2 Reaktivität und Löslichkeit.....	19
2.1.3 Mahlbarkeit und Korngröße.....	22
2.1.4 Karbonatisierungseffizienz und experimentelle CO ₂ Bindung	22
2.2 Überblick über potentielle sekundäre Rohstoffe und aktuelle Forschungsprojekte dazu.....	23
5.1.1 Metallurgische Schlacken	25
5.1.2 Müllverbrennungsschlacke/-aschen	26
5.1.3 Kraftwerksaschen	28
5.1.4 Abfälle der Zementindustrie	28
5.1.5 Abfälle der Papierindustrie	29
5.1.6 Bergbau- und Aufbereitungsabgänge	30
5.1.7 Sonstige.....	31
6.1 Charakterisierung geeigneter sekundärer Rohstoffe in Österreich	34
6.1.1 Eisenhüttenschlacken	35
6.1.1.1 Begriffsabgrenzung und stoffliche Charakterisierung	35
6.1.1.2 Aufkommen in Österreich.....	44
6.1.1.3 Verwertung und Entsorgung.....	47
6.1.1.4 Rechtliche und wirtschaftliche Aspekte	51
6.1.2 Müllverbrennungsschlacke/ -asche	56
6.1.2.1 Begriffsabgrenzung und stoffliche Charakterisierung	56
7.1.1.1 Aufkommen in Österreich.....	61
7.1.1.2 Verwertung und Entsorgung.....	66
7.1.1.3 rechtliche und wirtschaftliche Aspekte.....	68

7.1.2	Holz- & Biomasseaschen	69
7.1.2.1	Begriffsabgrenzung und stoffliche Charakterisierung	69
7.1.2.2	Aufkommen in Österreich.....	75
7.1.2.3	Verwertung und Entsorgung.....	76
7.1.2.4	Rechtliche und wirtschaftliche Aspekte	79
8	CHARAKTERISIERUNG AUSGEWÄHLTER SEKUNDÄRER ROHSTOFFE ...	80
8.1	Untersuchungsmethoden	80
8.1.1	Polarisationsmikroskopie	81
8.1.2	RAMAN-Spektroskopie	81
8.1.3	Elektronenstrahlmikroanalyse	82
8.1.4	Röntgendiffraktometrie (XRD).....	83
8.1.5	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	85
8.1.6	Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS).....	86
8.1.7	Totaler organischer/anorganischer Kohlenstoffgehalt (TOC/TIC).....	86
8.1.8	Aschegehalt.....	87
8.2	Elektroofenschlacke aus der Edeltahlerzeugung (EDS).....	88
8.2.1	Probenaufbereitung	88
8.2.2	Makroskopische Probenbeschreibung	90
8.2.3	Chemische Analyse (RFA, ICP-MS, TC).....	93
8.2.4	Mikroskopische Probenbeschreibung/Mineralogische Analyse	97
8.2.4.1	Dunkle Schlackenstücke – Elektroofenschlacke.....	97
8.2.4.2	Helle Schlackenstücke – sekundärmetallurgische Schlacke.....	110
8.2.4.3	Röntgendiffraktogramme.....	115
8.3	Müllverbrennungsschlacke (MV-Rostasche).....	117
8.3.1	Probenaufbereitung	117
8.3.2	Makroskopische Probenbeschreibung	119
8.3.3	Chemische Analyse (RFA, ICP-MS, TIC).....	120
8.3.4	Mikroskopische Probenbeschreibung/Mineralogische Analyse	124
8.3.4.1	Schmelzprodukte	124
8.3.4.2	Durchläuferminerale und -Stücke	130
8.3.4.3	(oxidierte) Metalle und Legierungen	133
8.3.4.4	Röntgendiffraktogramm.....	134
8.4	Biomasseasche.....	137
8.4.1	Probenaufbereitung	137
8.4.2	Makroskopische Probenbeschreibung	137
8.4.3	Chemische Analyse (RFA, ICP-MS, TIC).....	138
8.4.4	Mikroskopische Probenbeschreibung/Mineralogische Analyse	140

9 DISKUSSION DER ERGEBNISSE	148
9.1 Auswahlkriterien für Sekundärrohstoffe	148
9.2 Vorauswahl sekundärer Rohstoffe	149
9.3 Eignung der ausgewählten Sekundärrohstoffe	149
9.3.1 Edelstahlschlacken	151
9.3.2 Müllverbrennungsschlacken.....	152
9.3.3 Holzaschen	153
10 ZUSAMMENFASSUNG	154
11 VERZEICHNISSE	159
11.1 Abkürzungsverzeichnis	159
11.2 Tabellen	160
11.3 Abbildungen	163
12 LITERATUR.....	166
13 ANHANG	I
Teil I: Tabellen aus Rechtsvorschriften und Normen.....	I
Teil II: Ergänzende Daten aus den Untersuchungen.....	VI

1 Einleitung

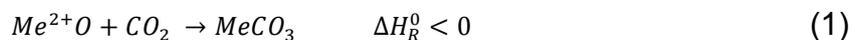
Die Reduktion von anthropogenen CO₂-Emissionen stellt gegenwertig eine der weltweit größten und meistdiskutierten Herausforderungen dar, um der drohenden Klimaentwicklung mit all ihren ökologischen, sozialen und wirtschaftlichen Folgen entgegenzuwirken. Neben den primären Zielen der Vermeidung von CO₂-Emissionen und der Reduktion durch Ressourceneffizienz sind die stoffliche Speicherung (*CCS = Carbon Capture and Storage*) bzw. Nutzung (*CCU = Carbon Capture and Utilisation*) von industriell abgeschiedenem CO₂ wichtige Optionen zur Reduktion.

Am intensivsten diskutiert ist diesbezüglich die Methode des *Carbon Capture and Geological Storage (CCGS)*, also das unterirdische Einbringen und Speichern von CO₂ in geologischen Strukturen (IPCC, 2005, S. 199f). In der Europäischen Union wurde für das unterirdische Einbringen und Speichern von CO₂ mit der Richtlinie 2009/31/EC ein rechtlicher Rahmen geschaffen, der von den einzelnen Mitgliedsstaaten unterschiedlich umgesetzt wurde. Deutschland beispielsweise erlaubt mittels Kohlenstoffdioxid-Speicherungsgesetz-KSpG (BGBl. I S. 1726/2012) eine jährliche Gesamtspeichermenge von 4 Mio. Tonnen CO₂, in Österreich hingegen verbietet die laufende Gesetzgebung (BGBl. I Nr. 144/2011) die geologische Speicherung von CO₂, mit Ausnahme von Forschungsprojekten bis zu einer Kapazität von 100.000 t. Gründe hierfür sind eine noch unzureichende Erforschung sowie unkalkulierbare Risiken, wie etwa die unkontrollierte Wiederfreisetzung des CO₂. Diese Unsicherheiten werden auch in neueren Studien eingeräumt (Boot-Handford et al., 2014, S. 161). Es kann daher erwartet werden, dass *Carbon Capture and Geological Storage (CCGS)* für Österreich zumindest in absehbarer Zeit keine Option darstellt.

Daneben werden weltweit erhebliche Mittel eingesetzt um Technologien zu entwickeln, die über eine reine Speichermöglichkeit des CO₂ hinausgehen und eine Verwertung, also Nutzung von CO₂ als Rohstoff für chemische und biologische Prozesse vorsehen. Diese Technologien werden unter dem Begriff *Carbon Capture and Utilisation (CCU)* zusammengefasst und bieten gegenüber den reinen Speicheroptionen die Chance einer Wertschöpfung, die den gesamten Prozess wirtschaftlich selbsttragend machen könnte (Lehner et al., 2012, S. 63). Eine interessante Möglichkeit, die sowohl hinsichtlich CCS als auch hinsichtlich CCU-Optionen erforscht wird, bietet die Karbonatisierung von mineralischen Rohstoffen (*CCMC – Carbon Capture and Mineral Carbonation*).

1.1 Grundlagen der Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe

Unter Karbonatisierung versteht man definitionsgemäß die exotherme Reaktion von CO₂ mit Metalloxiden (Me²⁺) unter Bildung von Karbonaten nach der allgemeinen Reaktionsgleichung (IPCC, 2005, S. 323):



Die grundlegende Idee der Karbonatisierung ist es also, geeignete mineralische Rohstoffe, das sind vor allem Ca- und Mg-Silikate, durch die Reaktion mit industriell abgeschiedenem

CO₂ in Karbonate umzuwandeln. Aufgrund des niedrigeren Energieinhaltes der Ca- oder Mg-Karbonate im Vergleich zu jenem von reinem CO₂ (siehe Abbildung 1) benötigt dieser Prozess theoretisch keinen Energieinput, die Reaktion verläuft, ähnlich der Verbrennung von Kohlenstoff zu CO₂, exotherm.

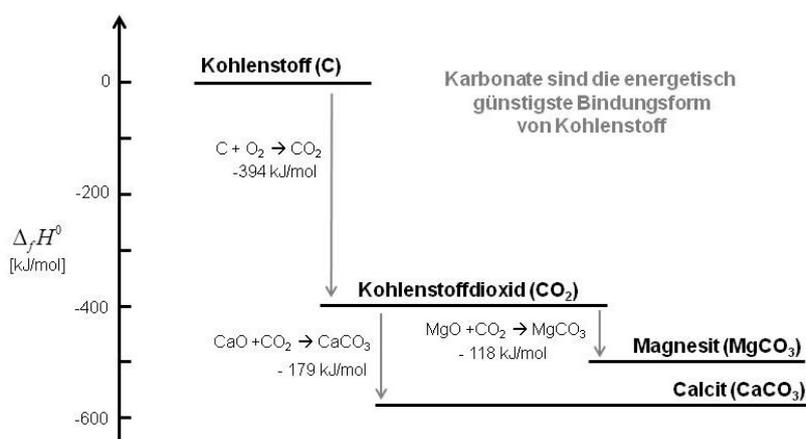


Abbildung 1: Energiezustände von Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen

Als natürliche Prozesse finden Karbonatbildungen über geologische Zeiträume statt, ein Beispiel dafür ist die Bildung von kryptokristallinem Magnesit (MgCO₃) in ultramafischen Gesteinen (Dunit, Peridotit, Serpentin). Aufgrund des langen Bildungszeitraumes über tausende Jahre sind diese natürlichen Karbonatisierungen zwar nicht direkt für eine technische Nutzung übertragbar, die gebildeten Karbonate sind jedoch stabil, das heißt eine Wiederaufbereitung von CO₂ kann ausgeschlossen werden (Lackner et al., 1995, S. 1554). Die erforderlichen primären Rohstoffe, vor allem ultramafische Gesteine mit einem hohen Anteil an Mg-Silikaten (Olivin, Serpentin), sind weltweit in großen Mengen in der Erdkruste verbreitet. In den USA wären beispielsweise die zugänglichen Vorkommen ausreichend, um die gesamten, landesweiten, jährlichen CO₂-Emissionen der nächsten 500 Jahre zu binden (Zevenhoven und Fagerlund, 2010, S. 366f). Auch in Österreich gibt es – vergleichbar kleine – Vorkommen, z.B. in Kraubath/Stmk und im Dunkelsteiner Wald/NÖ.

1.1.1 Verfahren

Über technische Verfahren zur Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe wird in der Literatur seit Beginn der 1990er Jahre berichtet (Seifritz, 1990, S. 486; Lackner et al., 1995, S. 1153; Sipilä et al., 2008, S. 8–10), vorrangig unter dem Ziel der CO₂-Speicherung (CCS). Mittlerweile wurden verschiedenste Verfahrensrouten unterschiedlichster Komplexität vorgeschlagen und erforscht. Abbildung 2 soll darüber einen Überblick geben und stellt die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe gleichzeitig in den Kontext der Möglichkeiten zur CO₂-Reduktion.

Um eine Abgrenzung zu natürlichen Karbonatisierungsprozessen herzustellen, zu denen neben der erwähnten Bildung von kryptokristallinem Magnesit im Speziellen auch Silikatver-

witterung mit anschließender Karbonatausfällung im Allgemeinen sowie Verwitterungsprozesse in basischen industriellen Rückständen wie Schlacken zählen, wird bei technischen Verfahren auch von "beschleunigter Karbonatisierung" gesprochen (Costa, 2009, S. 8).

Prinzipiell kann zwischen *ex-situ* und *in-situ* Verfahren unterschieden werden, je nachdem ob CO₂ direkt in die Gesteinsformation injiziert wird oder die Karbonatisierung in industriellen Anlagen an der Erdoberfläche durchgeführt wird.

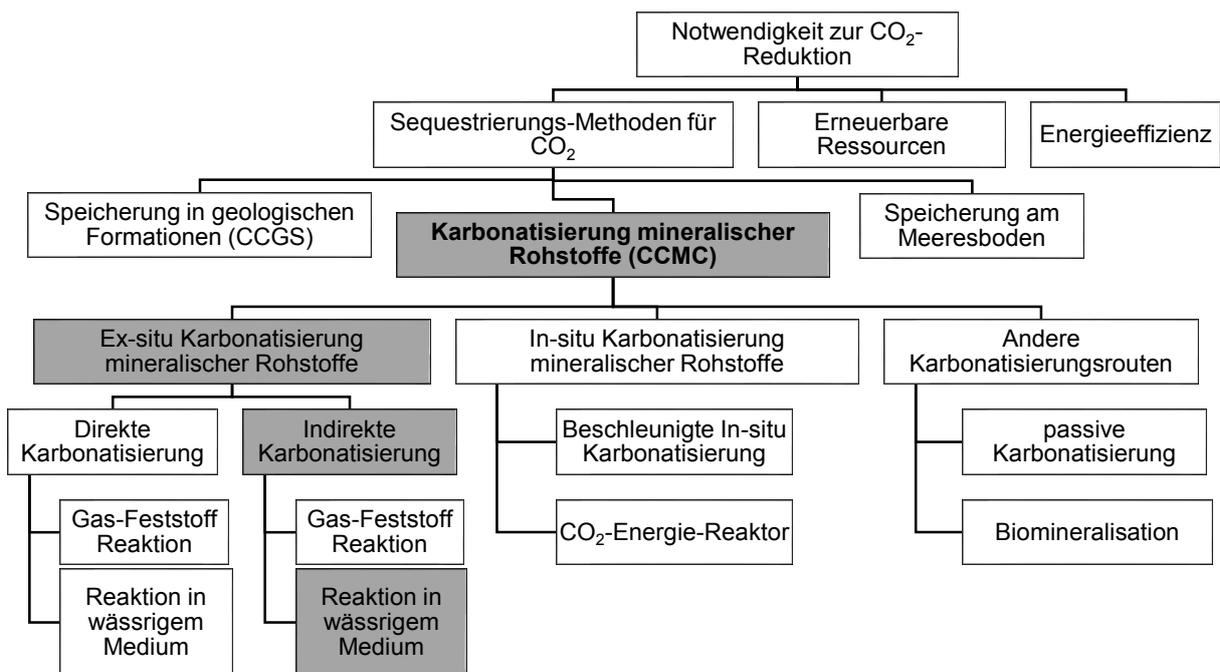


Abbildung 2: Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe im Kontext der CO₂-Reduktion sowie Stammbaum der verschiedenen Prozessrouten (verändert nach Lehner, 2014, S. 8; Olajire, 2013, S. 6). Grau markiert ist die indirekte Karbonatisierung in wässrigem Medium als bevorzugte Methode zur Herstellung karbonatischer Wertstofffraktionen im Kontext von CCU.

In-situ Verfahren sehen vor CO₂ als Gas oder in wässriger Lösung direkt in die Gesteinsformation, z.B. Serpentin einzubringen. Unter optimalen, erhöhten P-T-Bedingungen werden damit natürliche Karbonatisierungsvorgänge stark beschleunigt. Zweck dieser einfacheren Verfahren ist die geologische Speicherung von CO₂ ähnlich dem klassischen CCGS, mit dem Unterschied, dass das CO₂ chemisch gebunden wird. Untersuchungen am weltgrößten oberflächennahen Ophiolithkomplex, dem Samhail Ophiolith im Oman (350x40x5 km) zeigten beispielsweise, dass die Karbonatisierung durch entsprechende Maßnahmen (Hydraulic Fracturing, Karbonatisierung bei 185°C und 150 bar CO₂-Druck), eine Million mal schneller ablaufen könnte als bei natürlicher Karbonatisierung und damit potentiell Milliarden Tonnen CO₂ pro Jahr gebunden werden könnten (Kelemen und Matter, 2008, S. 17295).

Andere Möglichkeiten der Karbonatisierung liegen in verschiedenen **ex-situ Verfahren**, das heißt in Verfahren, in denen die Minerale an der Erdoberfläche in industriellen Prozessen karbonatisiert werden. Voraussetzungen dafür sind (bei primären Rohstoffen) ein bergmänn-

nischer Abbau sowie eine entsprechende Vorbehandlung (Zerkleinerung) der Rohstoffe, um die verfügbare Reaktionsoberfläche und damit die Reaktionsrate zu erhöhen (Olajire, 2013, S. 6).

Innerhalb der ex-situ Karbonatisierung kann zwischen direkten und indirekten Verfahren unterschieden werden (Olajire, 2013, S. 6): Charakteristisch für direkte Verfahren ist, dass die mineralischen Ausgangsstoffe in einem Prozessschritt karbonatisiert werden (siehe Abbildung 3), entweder mittels „trockener“ Gas-Feststoff Reaktion oder mittels Reaktion in einem wässrigen Medium. Indirekte Verfahren sind hingegen durch zwei- oder mehrstufige Prozessrouten charakterisiert. Im ersten Schritt werden die reaktiven Komponenten wie Mg^{2+} und Ca^{2+} zum Beispiel mittels Säureaufschluss extrahiert oder bei trockenen Verfahren durch Wärmezufuhr aktiviert, d.h. in oxidische Form (MgO , CaO) gebracht. Das Einbringen von CO_2 und die Ausfällung der Karbonate finden in nachgereihten Prozessschritten und/oder in verschiedenen Reaktoren statt. Als Hauptprodukt können relativ reine Mischkarbonate gewonnen werden, da Verunreinigungen vor dem Karbonatisierungsschritt abgetrennt werden können. Im Detail werden hierbei verschiedenste Prozessrouten mit unterschiedlichen Ausgangsmaterialien erforscht:

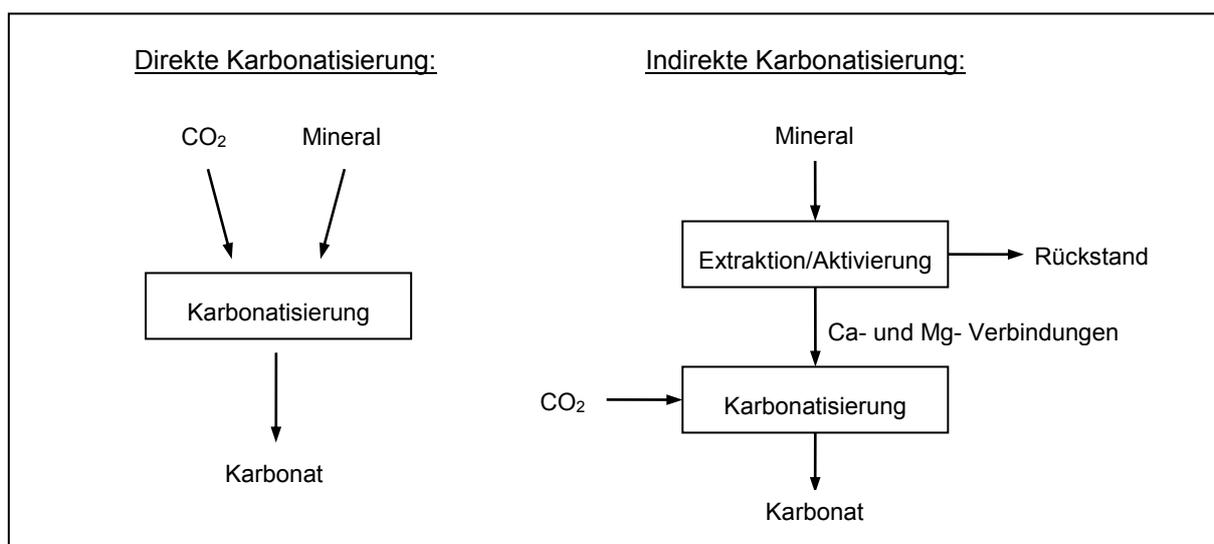


Abbildung 3: Prinzipskizze direkte und indirekte Karbonatisierung, verändert nach Eloneva, 2010, S. 28.

Eine trockene Prozessroute wird beispielsweise mittels mehrstufigen Gas-Feststoff-Reaktionen zur Karbonatisierung von Mg-Silikaten (Zevenhoven et al., 2008, S. 362) vorgeschlagen. Indirekte Verfahrensrouten in wässriger Lösung bilden dagegen die klassischen Ansätze der Karbonatisierung. Schon Lackner et al., 1995 schlugen die Verwendung von Salzsäure (HCl) vor, um Ca^{2+} und Mg^{2+} Ionen aus der Silikatmatrix herauszulösen. Andere Möglichkeiten sind die Verwendung von Schwefelsäure (H_2SO_4), Salpetersäure (HNO_3) (Teir et al., 2007b, S. 1ff), oder die Verwendung von organischen Säuren wie Essigsäure (CH_3COOH) (Kakizawa et al., 2001, S. 341). Auch komplexere Verfahren sind möglich.

Wang und Maroto-Valer (2011) schlagen beispielsweise ein mehrstufiges Verfahren unter der Verwendung von recycelbaren Ammoniumsalzen (NH_3 , NH_4HSO_4 , NH_4HCO_3) vor.

Vergleicht man die prinzipiellen Ansätze von in-situ und ex-situ-Karbonatisierung, ergeben sich jeweils eine Reihe von Vor- und Nachteilen:

In-situ-Karbonatisierung:

- + Wegfall von exzessiven Bergbautätigkeiten, bzw. unter Umständen auch Integration der in-situ-Karbonatisierung in Bergbautätigkeiten
- + Keine Kosten für Materialtransport und Aufbereitung/Zerkleinerung der Gesteine
- + Nutzung der potentiellen chemischen Energie der exothermen Karbonatisierungsreaktionen sowie der erhöhten P-T-Bedingungen in größeren Tiefen zur Einsparung von Energiekosten für die Erwärmung auf die optimale Karbonatisierungstemperatur (Oelkers et al., 2008, S. 335; Kelemen und Matter, 2008, S. 17300).
- Kosten für Bohrungen und Hydraulic Fracturing
- Standortgebundenheit an geeignete Gesteinskomplexe, die weitab großer CO_2 -Emittenten liegen können
- Sehr geringe Reaktionsrate im Vergleich zu aufgemahlene Rohstoffen

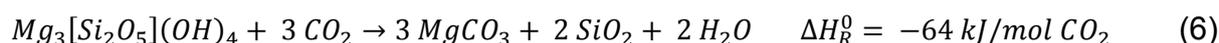
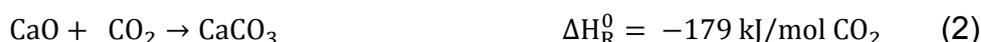
Ex-situ-Karbonatisierung

- + Höhere Reaktionsraten bis hin zur fast vollständigen Karbonatisierung der Ausgangsstoffe durch entsprechende Vorbehandlung der Ausgangsstoffe (Bobicki et al., 2012, S. 306; Boot-Handford et al., 2014).
- + Flexible Prozessführung je nach Zielsetzung, bei indirekter wässriger Karbonatisierung kann beispielsweise sowohl der Extraktions- als auch der Karbonatisierungsschritt separat optimiert werden (Olajire, 2013, S. 9).
- + Möglichkeit der Abtrennung unerwünschter Begleitstoffe und Produktion relativ reiner Karbonate bei mehrstufigen, indirekten ex-situ-Methoden
- Riesiger Maßstab, in dem Rohstoffe zur Verfügung gestellt und damit abgebaut und transportiert werden müssen, um nennenswerte Mengen an CO_2 zu binden
- Hohe Energiekosten für Transport und Aufbereitung der Rohstoffe – für die Lagerung/Deponierung der Produkte sowie für den Karbonatisierungsprozess an sich
- Notwendigkeit zur Beschleunigung des Karbonatisierungsprozesses, der stark von der Auflösungsgeschwindigkeit der Silikatphasen abhängig ist (Rubin, 2008).

1.1.2 Ausgangsmaterialien

Die reaktionsfreudigsten Komponenten für CO_2 -Mineralisierungen sind Oxide von divalenten Metallen, vor allem Ca^{2+} und Mg^{2+} . In der Natur sind diese Ionen selten direkt als Oxide,

sondern vor allem in Form von Silikaten gebunden, wie zum Beispiel in Olivin ((Fe,Mg)₂SiO₄), Orthopyroxen (Mg₂Si₂O₆ – Fe₂Si₂O₆), Klinopyroxen (CaMgSi₂O₆ – CaFeSi₂O₆), Wollastonit (CaSiO₃) und Serpentin ((Mg,Fe)₃Si₂O₅(OH)₄), wobei letzterer durch die Hydratation von Olivin entsteht. Reagieren nun CO₂-reiche Wässer mit diesen Silikaten, entstehen nach Lösung der Ca- oder Mg-Ionen unter der Freisetzung von Wärme entsprechende Karbonate. Die Menge an freigesetzter Wärme ist zwar geringer als bei direkter Reaktion eines Oxides mit CO₂, das ändert aber nichts am exothermen Charakter und damit an ihrer Eignung für die künstliche Karbonatisierung (siehe Gleichungen (2) bis (6)) (Lackner et al., 1995, S. 1155; Bobicki et al., 2012, S. 304f). Die Herausforderung besteht dabei darin, den Karbonatisierungsprozess zu beschleunigen und die daraus gewonnene Wärme zu nutzen.



Eine Übersicht ausgewählter Minerale, die für die Karbonatisierung infrage kommen, zeigt Tabelle 1. Neben der freigesetzten Energie sind vor allem der Massenanteil der karbonatisierungsrelevanten Kationen (Ca, Mg, Fe²⁺) wichtig und damit zusammenhängend das Karbonatisierungspotential R_{CO₂} – ausgedrückt als erforderlicher Rohstoffeinsatz pro gebundene Tonne CO₂ (vgl. Kapitel 2.1.1). Beim günstigsten Mineral Olivin beträgt er z.B. 1,8 t pro t CO₂, bei Serpentin 2,1-2,5 t. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Reaktionseffizienz bzw. Karbonatumwandlungsrate (CD), d.h. der stöchiometrische Anteil an Kationen, der in Karbonate umgewandelt wurde. Er beträgt bis zu 92% und ist von mehreren Parametern abhängig, neben der Zusammensetzung auch von der Löslichkeit und Vorbehandlung des Minerals sowie den Prozessbedingungen (O'Connor et al., 2005, S. 1).

Tabelle 1: Chemismus, Karbonatisierungspotential und Reaktionseffizienz von Mineralen (O'Connor et al., 2005, S. 2).

Mineral	Chem. Formel	Mg	Ca	Fe ²⁺	R _{CO₂}	CD (%)
Forsterit (Olivin)	Mg ₂ SiO ₄	27,9	0,1	6,4	1,8	81
Antigorit (Serpentin)	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	24,6	< 0,1	2,4	2,1	92
Lizardit (Serpentin)	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	20,7	0,3	1,5	2,5	40
Augit (Pyroxen)	(Ca,Fe)(Mg,Fe)Si ₂ O ₆	6,9	15,6	9,6	2,7	33
Wollastonit	CaSiO ₃	0,3	31,6	0,5	2,8	82
Talk	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	15,7	2,2	9,2	2,8	15
Fayalit (Olivin)	Fe ₂ SiO ₄	0,3	0,6	44,3	2,8	66
Anorthit (Feldspat)	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	4,8	10,3	3,1	4,4	9
Basalt	An + Aug + Ol	4,3	6,7	6,7	4,9	15

Versuchsbedingungen: 80% <37 µm; 1 Stunde; 185°C; P_{CO₂} = 150 atm; 15% Feststoffanteil; 0,64 M NaHCO₃, 1M NaCl
R_{CO₂} Massenverhältnis von notwendigem Rohstoff, der notwendig ist um eine Tonne CO₂ zu karbonatisieren
CD (carbonation degree): stöchiometrischer Anteil der Ca, Mg und Fe²⁺-Kationen, der in Karbonate umgewandelt wurde

Vorkommen dieser Minerale finden sich bevorzugt in basischen (Basalt) oder ultrabasischen, Mg-reichen Gesteinen (Dunite, Peridotite, Serpentinite), welche an bestimmte plattentektonische Positionen gebunden sind. Abbildung 4 gibt einen Überblick über die weltweite Verbreitung dieser Rohstoffe inklusive der Kennzeichnung von Gebieten, die für eine in-situ-Karbonatisierung interessant sein könnten (West- und Ostküste Amerikas, Island).

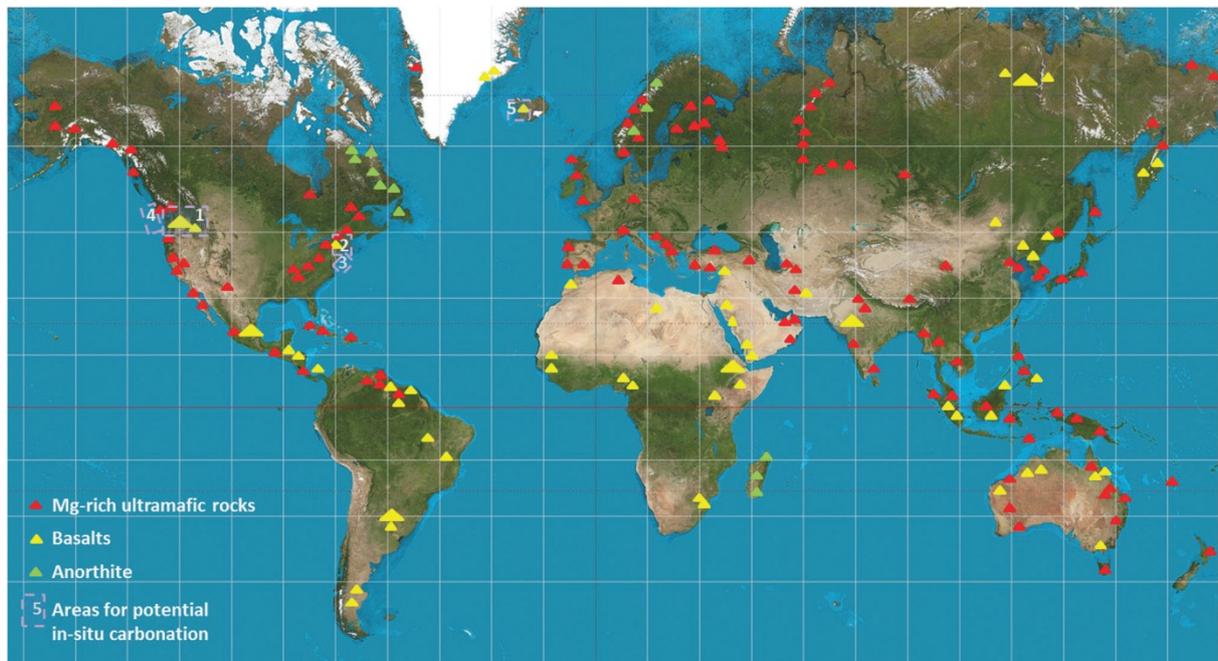


Abbildung 4: Verfügbarkeit von primären Rohstoffe für die Karbonatisierung (Sanna et al., 2014, S. 8052; verändert nach Park et al., 2012).

Neben primären Rohstoffquellen werden zunehmend sekundäre Rohstoffquellen als Alternativen für die Karbonatisierung angesehen. Geeignet sind dafür vor allem feste, Ca- und/oder Mg-reiche industrielle Rückstände, wie Ca-Silikat-reiche Stahlwerksschlacken und Müllverbrennungsaschen, aber auch (Flug-)Aschen aus Kohlekraftwerken und Biomassekraftwerken, Baurestmassen, Bergbauabfälle, Asbest oder Solereinigungs-schlämme. Im Detail werden die Erfahrungen mit, sowie die Eignung, Vor- und Nachteile von sekundären Rohstoffe zur Karbonatisierung in den nächsten Kapiteln erläutert.

1.1.3 Laufende Projekte

Es gibt weltweit bereits eine Reihe von Forschungsinstitutionen, die sich mit dem Thema der CO₂-Sequestrierung mittels Karbonatisierung beschäftigen. Beispiele dafür sind (vgl. Sipilä et al., 2008, S. 8ff; Sanna et al., 2014) die Åbo Akademi University Turku, Finnland; das ECN - Energy Research Centre of the Netherlands; die ETH-Zürich, mehrere Universitäten in Großbritannien, den USA und Kanada sowie die University of Newcastle in New South Wales, Australien.

In New South Wales, Australien wurde beispielsweise 2013 der Startschuss zur Errichtung einer Pilotanlage gegeben, welche über einen Joint Venture aus der University of Newcastle/South Wales, der GreenMag Group und Orica (Orica Ltd, 2014, S. 26) entsteht. Seit einigen Jahren wird dort schon die Karbonatisierung von Serpentin mit konzentriertem CO₂ aus Kohlekraftwerken untersucht. Das gewonnene Magnesiumkarbonat soll als Baurohstoff verwendet werden, Siliziumdioxid soll in der Baurohstoff- bzw. chemischen Industrie verwendet und die Metallkonzentrate (Fe, Ni, Cr) der Stahlindustrie zugeführt werden. Die Inbetriebnahme der Pilotanlage ist für 2016 geplant (Newcastle Innovation, 2013).

1.2 Problemstellung

Die generellen Vorteile der Karbonatisierung liegen in ihrem enormen Mengenpotential und in der über geologische Zeiträume sicheren Speicherung des CO₂ ohne der Notwendigkeit eines CO₂-Monitorings für die Speicherstätten wie etwa beim klassischen CCGS (Zevenhoven, 2009, S. 12–14). In Österreich ist dieses Mengenpotential jedoch nur beschränkt vorhanden. Unter der Annahme, dass für die Umsetzung von 1 t CO₂ ca. 2-3 t Serpentin benötigt werden, wären über 60 Mt Serpentin pro Jahr nötig um 25 Mt CO₂ binden, was etwa 1/3 der jährlichen österreichischen Gesamtemissionen entspricht (70,5 Mt CO₂ im Jahr 2011, Umweltbundesamt, 2013, S. 16). Gleichzeitig entsprechen 60 Mt Serpentin ca. der zehnfachen abgebauten Menge des größten österreichischen Bergbaus am steirischen Erzberg. Alle Serpentin- und vergleichbare (Basalt-)Steinbrüche hingegen produzierten im Jahr 2012 nur ca. 2,7 Mt (BMWFJ, 2013, S. 71). Die verfügbaren Mengen der Sekundärrohstoffseite sind in ähnlicher Weise beschränkt. Das Gesamtabfallaufkommen Österreichs betrug im Jahr 2012 48,8 Mt, wovon alleine 55% diesbezüglich unbrauchbare Aushubmaterialien darstellen (BMLFUW, 2014a, S. 1f). Grob infrage kommende Reststoffe umfassen nur wenige Millionen Tonnen (vgl. Kapitel 2.3). Den Prozess der Karbonatisierung also rein hinsichtlich des Speicherzwecks zur Senkung der CO₂-Emissionen zu entwickeln, ist in Österreich daher wahrscheinlich nicht sinnvoll. Selbst bei hinreichend viel Rohstoff-Material stellte sich auf der anderen Seite die Frage nach der Verbringung der karbonatisierten Output-Materialien. Die Volumina für Bergversatz sind beispielsweise in Österreich nach internen Schätzungen auf ca. 400.000 m³ begrenzt.

Vielfältige Chancen hingegen bietet die Möglichkeit, mittels Karbonatisierung von primären und insbesondere sekundären Rohstoffen Wertstoffe zu entwickeln und mit diesen, in verschiedenen Industriezweigen verwertbaren Zwischenprodukten, eine Wertschöpfung zu generieren. Methodisch kann dies durch Anwendung von mehrstufigen, indirekten Karbonatisierungsverfahren realisiert werden. Dabei können unerwünschte Begleitstoffe abgetrennt und chemisch sehr reine Karbonate erzeugt werden. Die in den Karbonaten gebundene Menge an CO₂ leistet einen kleinen Beitrag zu Emissionsminderung und Klimaschutz im Sinne von *Carbon Capture and Utilisation (CCU)*, sowie zu einer Minderung der Kosten, die ansonsten mit dem Erwerb von CO₂-Zertifikaten verbunden sind. Gleichzeitig können im Idealfall die abgetrennten Begleitstoffe als Nebenprodukte eine zusätzliche Wertschöpfung er-

möglichen. Dazu zählen zum Beispiel reines Siliziumdioxid, Eisenoxid, sowie Chrom- und Nickelverbindungen.

Ein großer Vorteil von sekundären Rohstoffen, das heißt von industriellen Rückständen ist dabei die Nutzung eines Abfallstroms – damit kann eine Deponierung verhindert werden und ein Beitrag zur Verbesserung der Ressourceneffizienz geleistet werden. Im Vergleich zu primären Rohstoffen sind industrielle Rückstände bereits vorhanden und müssen nicht kostenintensiv abgebaut werden. Außerdem fallen sie oft in unmittelbarer Nähe von großen CO₂-Emittenten an, ein weiterer Vorteil.

Industrielle Rückstände werden daher als Wegbereiter für die Entwicklung und Etablierung der Karbonatisierungstechnologie hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Umsetzung im industriellen Maßstab angesehen (IPCC, 2005, S. 324; Bobicki et al., 2012, S. 305). Das könnte helfen in weiterer Folge die Technologie so weiterzuentwickeln, dass auch die reine CCS-Option unter der Verwendung von primären Rohstoffen, mit einem weltweit viel höheren Mengenpotential zur CO₂-Sequestrierung, wirtschaftlich wird.

Wichtig ist aber vorerst eine Zielsetzung, die auf die Erzeugung von karbonatischen Wertstoffen anstatt auf die reine CO₂-Speicheroption fokussiert ist.

Daraus ergeben sich eine Reihe von Problemstellungen und Fragen, die für eine wirtschaftliche, industrielle Umsetzung entscheidend sind:

- Erstens muss die Prozessführung hinsichtlich Reaktions- und Umsatzgeschwindigkeiten sowie Ausbeuten optimiert werden.
- Zweitens muss der Energieverbrauch (Gesamt-CO₂-Bilanz) unter Nutzung der Karbonatisierungswärme minimiert werden; ebenso der Einsatz an Hilfsstoffen (Säuren, Laugen).
- Drittens ist davon auszugehen, dass die Prozessführung sowie die Art und die Qualität der erzeugten Produkte sehr stark von den Eigenschaften der eingesetzten (sekundären) mineralischen Rohstoffe abhängen.
→ Es ist daher wichtig, sowohl die für die Karbonatisierung verwendeten Ausgangsstoffe als auch die erzeugten Produkte sorgfältig zu charakterisieren. An diesem Punkt setzt die vorliegende Masterarbeit an – siehe Zielsetzung, Kapitel 1.3
- Viertens ist ein weiterer entscheidender Punkt die hinreichend überzeugende Darstellung von Nutzungsoptionen für die erzeugten Produkte.

Unter dem Titel *CarboResources* - Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe zur Erzeugung von Wertstofffraktionen widmet sich ein FFG¹-gefördertes, zwei Jahre laufendes Projekt (mit Option auf zwei weitere Jahre) diesen Frage- und Problemstellungen. Betrieben wird dieses Projekt bzw. Research Studio von der Montanuniversität Leoben, beteiligt sind die Lehrstühle für Verfahrenstechnik des industriellen Umweltschutzes, für Bergbaukunde, Bergtechnik und Bergwirtschaft sowie für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft.

¹ Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft

Erstgenannter beschäftigt sich vor allem mit der Prozessführung, d.h. dem Löseprozess (Kinetik, Umsetzungsrate), der Eliminierung von Begleitstoffen (Fällungsreaktionen, Ionentauscher) sowie der eigentlichen Karbonatisierung (drei verschiedene Prozessrouten).

Der Lehrstuhl für Bergbaukunde, Bergtechnik und Bergwirtschaft untersucht die primären Rohstoffquellen in Österreich, die für eine Karbonatisierung infrage kommen, der Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft untersucht sekundäre Rohstoffquellen (Mengenpotential, Charakterisierung) sowie deren aktuelle Verwertungsrouten.

Abbildung 5 zeigt zusammenfassend das Schema, welches bei erfolgreicher Implementierung der Methode der Karbonatisierung laut Projektidee zur Ausführung kommen könnte: Das aus industriellen Prozessen abgeschiedene CO₂ (captured carbon) wird mit bergmännisch gewonnenen Gesteinen (primären Rohstoffen) oder geeigneten industriellen Rückständen (sekundäre Rohstoffen) in Reaktion gebracht, und zwar in eigens dafür errichteten Anlagen und unter Vorbehandlung der Rohstoffe (Mahlung, Auflösung, etc.). Mittels Verfahren der mehrstufigen, indirekten ex-situ-Karbonatisierung werden daraus mineralische Produkte (Karbonate), und je nach Ausgangsstoff Nebenprodukte gewonnen, welche im Idealfall und bei entsprechender Reinheit als Rohstoffe wiederverwendet werden können. Nur ein geringer Teil muss nachfolgend deponiert werden.

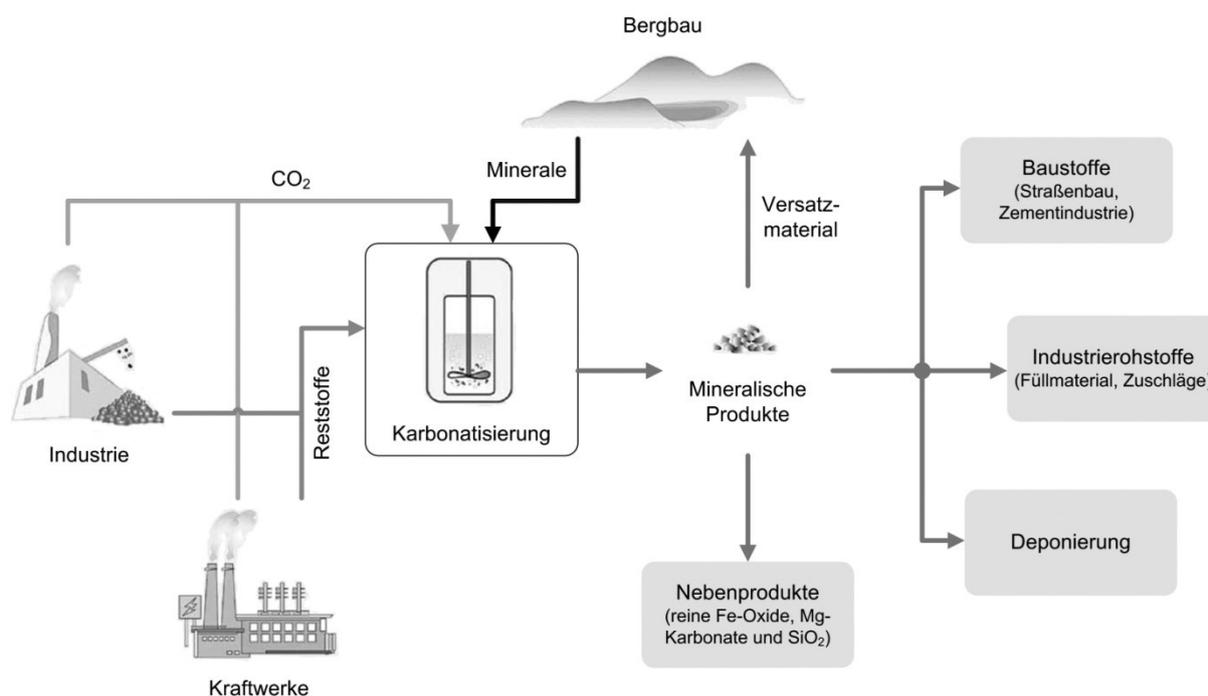


Abbildung 5: Prinzip der ex-situ CO₂-Bindung durch Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe (Lehner et al., 2012, S. 66; verändert nach IPCC, 2005, S. 323).

1.3 Zielsetzung

Die vorliegende Masterarbeit ist als Teil des Gesamtprojektes CarboResources – „Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe zur Erzeugung von Wertstofffraktionen“ zu sehen und beschränkt sich im Wesentlichen auf dessen Arbeitspaket 3, das heißt auf die Eignungsuntersuchung sekundärer Rohstoffquellen, deren Mengenpotentiale, bisherige Verwertungsrouten sowie deren chemische und mineralogische Charakterisierung. Primäre Rohstoffquellen werden in einer eigenen Arbeit am Lehrstuhl für Bergbaukunde, Bergtechnik und Bergwirtschaft untersucht.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll dabei mittels Literaturstudie ein Überblick über Erkenntnisse und bisherige internationale Projekte, die sich der Thematik der Karbonatisierung von sekundären Rohstoffen widmen, geschaffen werden. Darauf aufbauend werden materialspezifische Eigenschaften und Faktoren definiert, die für eine Eignung der Sekundärrohstoffe relevant sind. Mit Fokus auf die Situation in Österreich werden anschließend infrage kommende sekundäre Rohstoffe genauer charakterisiert, ihr aktuelles Aufkommen erfasst sowie ihre aktuellen Verwertungs- und Entsorgungspfade analysiert.

Im zweiten, praktischen Teil werden ausgewählte sekundäre Rohstoffe ausführlich chemisch sowie mineralogisch untersucht und diese Ergebnisse hinsichtlich ihrer Eignung für die Karbonatisierung interpretiert. Für Sekundärrohstoffe ist dabei eine mineralogische Betrachtung wesentlich und gleichzeitig anspruchsvoll (Costa, 2009, S. 29), da sie im Vergleich zu primären Rohstoffen teilweise komplexer zusammengesetzt sind und bei ähnlichem Gesamtchemismus mineralabhängig ein unterschiedliches Auslaugverhalten zeigen können (Doucet, 2010, S. 266). Das heißt, eventuell sind nicht alle Ca- und Mg-reichen Phasen für den Karbonatisierungsprozess verfügbar.

Die konkreten Ziele dieser Arbeit bestehen also zusammenfassend darin,

- Auswahlkriterien für sekundäre Rohstoffe zu definieren, die für den Löseprozess und die Karbonatisierung relevant sind,
- mittels Literaturrecherche und Fokus auf Österreich eine Vorauswahl sekundärer Rohstoffe zu treffen,
- ihr Aufkommen in Österreich zu quantifizieren und ihre bisherigen Verwertungs- und Entsorgungspfade zu identifizieren, sowie
- vorausgewählte sekundäre Rohstoffe auf Basis einer detaillierten chemischen und mineralogischen Charakterisierung auf ihre Eignung für die Karbonatisierung zu überprüfen.

2 Potentielle Sekundärrohstoffe für die Karbonatisierung

Eine Reihe von material- und energieintensiven Industriebranchen wie etwa die Eisen- und Stahlindustrie, die Zementindustrie, die Papierindustrie, aber auch Kohlekraftwerke und thermische Verwertungsanlagen wie Müllverbrennungsanlagen und Biomassekraftwerke produzieren große Abfallströme, die als alkalische Sekundärrohstoffe für eine Verwendung im Rahmen der Karbonatisierung prinzipiell interessant sind. Gegenüber primären Rohstoffen bieten industrielle Reststoffe dabei eine Anzahl von Vorteilen, aber auch einige Nachteile, die hier eingangs dargestellt seien (vgl. z.B. Bobicki et al., 2012, S. 310f).

- + Die Materialien entstehen kontinuierlich durch industrielle Prozesse und müssen nicht wie primäre Rohstoffe extra abgebaut werden.
- + Sie fallen oft direkt an Standorten mit gleichzeitig hohen CO₂-Emissionen an, sind also leicht zugänglich und vermeiden Transportkosten.
- + Industrielle Reststoffe karbonatisieren im Allgemeinen schneller als primäre Rohstoffe, da Calcium (dominierende alkalische Komponente in Sekundärrohstoffen) schneller karbonatisiert als Magnesium (dominierend in Primärrohstoffen) (Huijgen und Comans, 2003, S. 37).
- + Die Materialien bzw. die Minerale sind teilweise chemisch instabiler als natürlich entstandene Minerale in primären Rohstoffen und benötigen daher weniger Vorbehandlung sowie einen geringeren Energieaufwand während des Prozesses um die Effektivität der Karbonatisierung zu erhöhen (Huijgen und Comans, 2005b, S. 9). In einigen Fällen müssen die Reststoffe nicht mehr zerkleinert werden, da sie bereits in sehr geringer Korngröße und mit hoch reaktiver Oberfläche anfallen, z.B. Flugaschen.
- + Die Karbonatisierung kann die chemische Stabilität von Abfällen verbessern und damit ihr Umweltgefährdungspotential verringern; gefährliche Abfälle könnten durch Mineralumwandlung (z.B. Asbest) oder pH-Neutralisation im Rahmen der Karbonatisierung unschädlich gemacht und damit reklassifiziert werden (Sanna et al., 2014, S. 8065).
- + Die einfache Zugänglichkeit verbunden mit den geringen Transport- & Vorbehandlungskosten und der hohen Reaktivität führt dazu, dass Sekundärrohstoffe besonders geeignet sind, um die Technologie der Karbonatisierung zu entwickeln und im industriellen Maßstab zu etablieren (Bobicki et al., 2012, S. 305).
- Im Vergleich zu primären Rohstoffen ist das Mengenpotential sekundärer Rohstoffe zur CO₂-Sequestrierung relativ gering (zu gering für eine wesentliche Reduktion der gesamten CO₂-Emissionen) und darüber hinaus durch technologische und legislative Entwicklungen langfristig nicht stabil (Sanna et al., 2012, S. 546).
- Aufgrund der Heterogenität von Reststoffen können theoretisch eine Vielzahl von (Hydrogen)Carbonaten gebildet werden, auch solche, die leichter, (wasser)löslich oder un-

ter atmosphärischem Druck nicht stabil sind und damit potentiell eine Umweltgefährdung darstellen bzw. das CO₂ wieder freisetzen können (Huijgen und Comans, 2005b, S. 9)

Es gibt bereits eine stattliche Anzahl an internationalen Studien und Berichten, die eine Untersuchung industrieller Reststoffe hinsichtlich ihrer Eignung zur Karbonatisierung zum Ziel hatten. Einen Überblick darüber gaben erstmals Huijgen und Comans, 2005b, aktuelle Reviews bieten beispielsweise Bobicki et al., 2012 sowie Pan et al., 2012 bzw. für alle eingesetzten Rohstoffe und Verfahren Sanna et al., 2014.

Länderspezifische Betrachtungen führten Huijgen und Comans, 2005b für die Niederlande aus, Sanna et al., 2012 für Großbritannien, und Kirchofer et al., 2013 für die USA. Letztere schätzten beispielsweise das CO₂-Bindungspotential von Stahlwerksschlacken, Flugaschen aus Kraftwerken und Zementofenstaub auf 4,2 - 7 Mt/Jahr, was in etwa 0,1% der gesamten US-Amerikanischen CO₂-Emissionen entspricht.

Der Fokus der Forschung in diesem Bereich liegt dabei nach wie vor im Abschätzen und Maximieren der gespeicherten CO₂-Menge durch Auswahl der für die Fragestellung richtigen Prozessroute und Optimierung der Prozessbedingungen. Im Detail geht es dabei um Prozess Temperatur und -druck, Fest-zu-Flüssig-Verhältnis, Gasfeuchte, die Flussrate von Gas und Flüssigkeit, die Partikelgröße sowie die Feststoffvorbehandlung (Pan et al., 2012, S. 772; Huntzinger et al., 2009a; Costa et al., 2007; Chang et al., 2011).

Wie in der Einleitung dargestellt, stehen verschiedenste Prozessrouten für die Karbonatisierung zur Verfügung. Der Großteil davon wurde für die Karbonatisierung von primären Rohstoffen entwickelt, kann jedoch auch an die CO₂-Sequestrierung von Sekundärrohstoffen adaptiert werden. Prinzipiell werden für Sekundärrohstoffe Methoden der ex-situ-Karbonatisierung angewandt. Eine Ausnahme bildet die passive Karbonatisierung von Bergbauabfällen, z.B. in Kanada oder Italien wird CO₂ direkt in Halden eingebracht (Beaudoin et al., 2008; Boschi et al., 2008).

Am vielversprechendsten wird bzw. wurde oftmals die Prozessroute der direkten, wässrigen Karbonatisierung angesehen (mit Fokus auf primäre Rohstoffe) (Huijgen und Comans, 2003, S. 25). Die direkte Gas-Feststoff-Karbonatisierung hat sich hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit als zu langsam für Mg- und Ca-Silikate herausgestellt und indirekte Verfahren mit Säureextraktion haben den großen Nachteil, dass sie durch die Verwendung großer Mengen an Reagenzien sehr teuer sind (Bobicki et al., 2012, S. 307–309). Direkte wässrige Methoden hingegen haben den Vorteil einer hohen Karbonatumwandlungsrate bei akzeptabler Reaktionsgeschwindigkeit und einfacher Prozessführung. Trotzdem werden auch sie im Vergleich zu anderen CCS-Methoden als zu teuer angesehen (Sipilä et al., 2008, S. 37), vor allem aufgrund der für die Erzielung der optimalen Prozessbedingungen zumeist notwendigen Vorbehandlung (Zerkleinerung, evtl. Magnetscheidung, Wärmebehandlung).

Sipilä et al. stellten weiters fest, dass viele verschiedene Studien entweder auf den Prozessschritt der Auflösung oder jenen der Karbonatausfällung fokussieren und es daher Sinn ma-

che, diese beiden Schritte zu trennen - also indirekte Prozessrouten zu verwenden. Dafür spricht außerdem die Tatsache, dass die Karbonatisierung im wässrigen Medium auch bei direkter Prozessführung in zwei Schritten abläuft, wobei der erste Schritt, also die Auslaugung von Calcium und Magnesium der langsamere und damit geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist (Huijgen und Comans, 2005b). Ein großer Vorteil der indirekten Karbonatisierung ist außerdem die Möglichkeit, nicht erwünschte Stoffe (Kieselsäure, Eisen,..) vor der Ausfällung abzutrennen und dadurch reine Karbonate zu produzieren (Eloneva et al., 2008a, S. 1462). Für eine hochwertige Weiterverwendung der Karbonate, wie im Projekt Carbo-Resources vorgesehen, ist dies wesentlich, sodass dafür nur indirekte Prozessrouten infrage kommen. In den folgenden Kapiteln 2.1 und 2.2 werden daher Eigenschaften und Karbonatisierungsprojekte, welche im Zusammenhang mit indirekten Verfahrensrouten stehen, bevorzugt erfasst.

2.1 Karbonatisierungsrelevante Eigenschaften und Aspekte

Die technische Umsetzung der Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe wird von vielen verschiedenen Faktoren und Eigenschaften beeinflusst. Diese umfassen einerseits den Prozessablauf bzw. die Prozessbedingungen, wie zum Beispiel Druck, Temperatur, pH-Wert, eingesetzte Reagenzien oder L/S-Verhältnis, andererseits aber den eingesetzten (Sekundär)-Rohstoff selbst. Hier seien in der Folge alle sekundärrohstoffrelevanten Voraussetzungen, Eigenschaften und Faktoren aufgelistet, gefolgt von einer detaillierteren Betrachtung einzelner Aspekte.

Voraussetzungen von Sekundärrohstoffen für die Karbonatisierung (Huijgen und Comans, 2005b, S. 6f)

- fester Zustand
- anorganisch
- basisch (pH > 8)
- verfügbarer Ca- und/oder Mg-Gehalt

erwünschte Eigenschaften

- hoher Ca- und/oder Mg-Gehalt
- hohe und selektive Löslichkeit der Ca- und Mg-Phasen
- feine Korngröße bzw. gute und vollständige Mahlbarkeit auf < 100 µm
- hohe CO₂-Bindungskapazität pro Masseneinheit (Huijgen und Comans, 2005b, S. 7)
⇒ entscheidend ist nicht der gesamte Ca/Mg-Gehalt, sondern der verfügbare Anteil, welcher vom Gesamtgehalt an Ca & Mg, von der Löslichkeit der Mineralphasen und der spezifischen Oberfläche/Reaktivität abhängig ist
- Verfügbarkeit in der Nähe von CO₂-Emittenten

unerwünschte Eigenschaften:

- hohe Schwermetallgehalte (Pb, Zn, Hg, Cr, Ni)
- hoher Störstoffgehalt (z.B. Störung der Aufbereitung durch metallische Partikel)
- Gefahrenpotential (z.B. Asbest)

sonstige Faktoren

- Mengenpotential (je mehr, desto besser)
- alternative Verwertungsmöglichkeiten (je weniger, desto besser)
- Verbesserung der Umwelteigenschaften des Reststoffes (z.B. geringere Löslichkeit von Schwermetallen aufgrund der Karbonatisierung)
- rechtliche Aspekte (Abfallende, Deponierungskosten,...)

2.1.1 Karbonatisierungs- bzw. CO₂-Bindungspotential

Die Frage, wie viel CO₂ theoretisch maximal in einem Stoff gebunden werden kann, hängt ausschließlich vom Chemismus des Stoffes ab. Für Primäre Rohstoffe einerseits und industrielle Reststoffe andererseits haben sich dabei unterschiedliche Kenngrößen entwickelt:

Für primäre Rohstoffe bzw. Minerale daraus wird das Karbonatisierungspotential R_{CO_2} (engl.: *carbonation potential*) definiert als Masse Mineral (in Tonnen), die theoretisch benötigt wird, um eine Tonne CO₂ zu binden. Die Werte dafür liegen bei 1,8 für Forsterit bis ca. 5 für Basalt (vgl. Tabelle 1)

Umgekehrt wird bei sekundären Rohstoffen das CO₂-Bindungspotential T_{CO_2} (engl.: *theoretical CO₂ uptake*) definiert als maximale Menge CO₂ die gebunden werden kann, ausgedrückt in Massenprozent des eingesetzten Rohstoffes. Typische Werte liegen z.B. für 20-44% bei Hochofenschlacken (Sanna et al., 2012, S. 547). D.h. es können pro kg Hochofenschlacke theoretisch 200 bis 440 g CO₂ gebunden werden. Basis dafür bilden die Anteile in Oxidprozent der divalenten Kationen von Calcium und Magnesium (siehe Formel 7)

$$T_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}}{M_{CaO}} * \%CaO + \frac{M_{CO_2}}{M_{MgO}} * \%MgO = 0,785 * \%CaO + 1,091 * \%MgO \quad (7)$$

M..... Molmasse (g/mol)

Wird auch die bereits als Calcit gebundene Menge Calcium berücksichtigt (= abgezogen) sowie Kalium- und Natriumkarbonate mit einbezogen kann folgende, modifizierte Formel nach Steinour zur Berechnung der maximalen CO₂-Aufnahme verwendet werden (Sanna et al., 2012):

$$T_{CO_2} = 0,785 * (\%CaO - 0,56 * \%CaCO_3) + 1,091 * MgO \\ (+ 0,71 * Na_2O + 0,468 * K_2O) \quad (8)$$

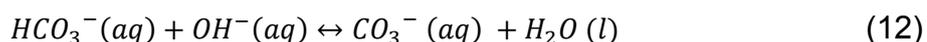
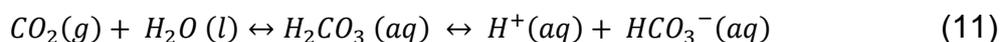
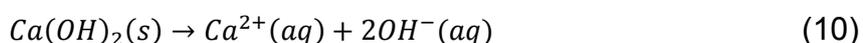
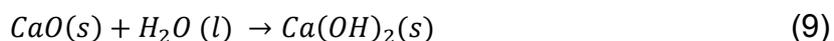
Bei indirekten Verfahren wird zudem teilweise nicht der Gesamtgehalt im Reststoff herangezogen, sondern die Ca- und Mg- Konzentration in der Lösung nach der Extraktion. Mit dem

daraus berechneten "effektiven" Karbonatisierungspotential kann damit abgeschätzt werden, welche Menge CO₂ auf Basis des verfügbaren Ca- und Mg-Gehaltes im nachfolgenden Karbonatisierungsschritt sequestriert werden kann (Doucet, 2010, S. 264).

2.1.2 Reaktivität und Löslichkeit

Neben dem Gesamtchemismus des Rohstoffes, der in erster Linie Auskunft über dessen Karbonatisierungspotential gibt (siehe Kapitel 2.1.1), sind die mineralogische Zusammensetzung sowie die Korngrößenverteilung wichtige materialspezifische Parameter, welche die Reaktivität von industriellen Reststoffen mit CO₂ sowie deren Löslichkeit in einem wässrigen Medium beeinflussen (Costa, 2009, S. 27).

Freie Oxide und Hydroxide wie Freikalk (CaO), Portlandit (Ca(OH)₂) oder Periklas (MgO) sind zum Beispiel sehr reaktiv und können bereits bei sehr milden Prozessbedingungen unter direkter Einbringung von CO₂ karbonatisieren (Costa, 2009, S. 27). Das heißt, eine langsame Karbonatisierung von CaO erfolgt bereits an CO₂-haltiger Atmosphäre, kann aber durch Reaktion im wässrigen Medium beschleunigt werden, wie mittels Formeln (9) bis (13) veranschaulicht wird. Dies geschieht durch Hydratation des Calciumoxids (9), gefolgt von der Auflösung von Ca(OH)₂ (10) und simultaner Dissoziation von CO₂ in Wasser unter Bildung des Karbonat-Ions CO₃²⁻ (11 und 12). Durch Ausfällung von CaCO₃ (13) kann in der Folge weiteres Ca(OH)₂ gelöst werden (Sanna et al., 2014, S. 8065).

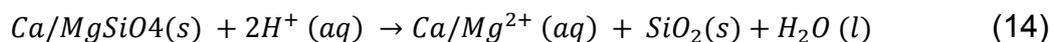


Industrielle Rohstoffe mit einem hohen Anteil an diesen freien Oxiden und Hydroxiden, welche vor allem bei thermischen Prozessen entstehen, eignen sich daher bevorzugt für die direkte Karbonatisierung. Im größeren zeitlichen Maßstab geschieht eine solche beispielsweise auf natürliche Weise bei der Alterung von Müllverbrennungsschlacken auf Deponien (Lechner et al., 1996). Die hohe Reaktivität von CaO kann dabei allerdings gleichzeitig ein Nachteil sein, wenn ein Teil des Freikalks bereits vor Durchführung der künstlichen Karbonatisierung zu CaCO₃ umgewandelt wurde und damit das Karbonatisierungspotential absenkt.

Sind Ca und Mg jedoch in Form von Silikaten gebunden, was vor allem bei Eisen- und Stahlwerksschlacken, aber auch bei anderen industriellen Reststoffen der Fall ist, ist die Reaktivität prinzipiell viel geringer und variiert stark in Abhängigkeit der Kristallphasen und den mineralbildenden Elementen wie Al, Cr, Fe usw. (Costa, 2009, S. 27).

Allgemein kann die Karbonatisierung von Ca- und Mg-Silikaten in wässriger Lösung mit den Gleichungen (12) und (13) beschrieben werden: Ca oder Mg löst sich aufgrund der leicht

sauren Bedingungen (sehr langsam) aus der silikatischen Matrix und fällt unter Reaktion mit Hydrogenkarbonat-Ionen als Karbonat aus (Sanna et al., 2014, S. 8066).



Die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Löslichkeit von Calcium und Magnesium steigen bei wässriger Karbonatisierung allgemein mit sinkendem pH-Wert sowie höherer Temperatur, höherem Druck und größerer spezifischer Oberfläche bzw. abnehmender Partikelgröße (Pan et al., 2012; Gerdemann et al., 2007). Nur auf die Karbonatisierungsgeschwindigkeit, nicht aber auf das Ausmaß wirkt sich hingegen die CO₂-Konzentration aus: je niedriger die CO₂-Konzentration des Reaktionsgases, desto länger dauert die Karbonatisierung (Eloneva et al., 2008a). Die CO₂-Konzentration selbst bzw. ihre Löslichkeit in Wasser steigt mit zunehmendem Druck, aber in Gegensatz zu den Metallionen nimmt sie mit zunehmender Temperatur ab (Huijgen und Comans, 2005a, S. 9679).

Einen weiteren, herabsetzenden Effekt auf die Ca- und Mg Löslichkeit hat bei direkter Karbonatisierung die zum Teil gleichzeitig ablaufende Ausfällung sekundärer Minerale, also vor allem der Karbonate, wie Huijgen und Comans (2005a) anhand von Stahlwerksschlacken feststellten. Dies geschieht, wenn ausgelaugtes Calcium oder Magnesium karbonatisiert und dabei an der Oberfläche von Schlackenpartikeln ausfällt. Die Auslaugung von Ca führt zu einer Ca-verarmten, SiO₂ reichen Zone rund um den Kern des Schlackenpartikels. Die Schicht an ausgefälltem CaCO₃ verhindert gleichzeitig eine weitere Diffusion von Ca aus dem Inneren des Partikels und verringert damit die Reaktionsrate. Rühren oder Ultraschallbehandlung kann die Bildung dieser Karbonathülle verhindern und erlaubt eine bessere Auflösung von Mg und Ca und Diffusion von CO₂ (Santos et al., 2013a).

Bei indirekter Karbonatisierung in mehreren Schritten kann dieser Effekt naturgemäß unterbunden werden, dafür kommt der Löslichkeit der unterschiedlichen Mineralphasen in Abhängigkeit des pH-Wertes eine bedeutende Rolle zu. Während der optimale pH-Wert für die Bildung der Karbonate im alkalischen Bereich bei pH 10 liegt, sind die meisten Stoffe bzw. Ca- und Mg- haltigen Minerale in industriellen Reststoffen bei niedrigen, sauren pH-Werten löslich (Pan et al., 2012, S. 781).

Engström et al. (2013) untersuchten beispielsweise die Löslichkeit von sechs reinen, Ca-haltigen Mineralphasen, welche in Stahlwerksschlacken vorkommen, in Abhängigkeit des pH-Wertes (pH 4, pH 7, pH 10) (siehe Abbildung 6). Dabei konnte festgehalten werden, dass reines Calciumsilikat (Ca₂SiO₄) bereits bei pH 10 eine gute Löslichkeit zeigt, während Calciumaluminat (Tricalciumaluminat Ca₃Al₂O₆, Mayenit Ca₁₂Al₁₄O₃₃) bei pH 10 und pH 7 moderat und im sauren Bereich bei pH 4 gut löslich sind. Merwinat (Ca₃MgSi₂O₈) und Åkermanit (Ca₂MgSi₂O₇, Mg-reiches Endglied der Melilith-Mischreihe) sind bei pH 10 nicht löslich, ab pH 7 jedoch sehr gut. Gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇, Al-reiches Endglied der Melilith-Mischreihe) ist von den sechs Mineralen am schlechtesten löslich, erst im sauren Bereich bei pH4 zeigt sich eine zeitlich ansteigende Löslichkeit.

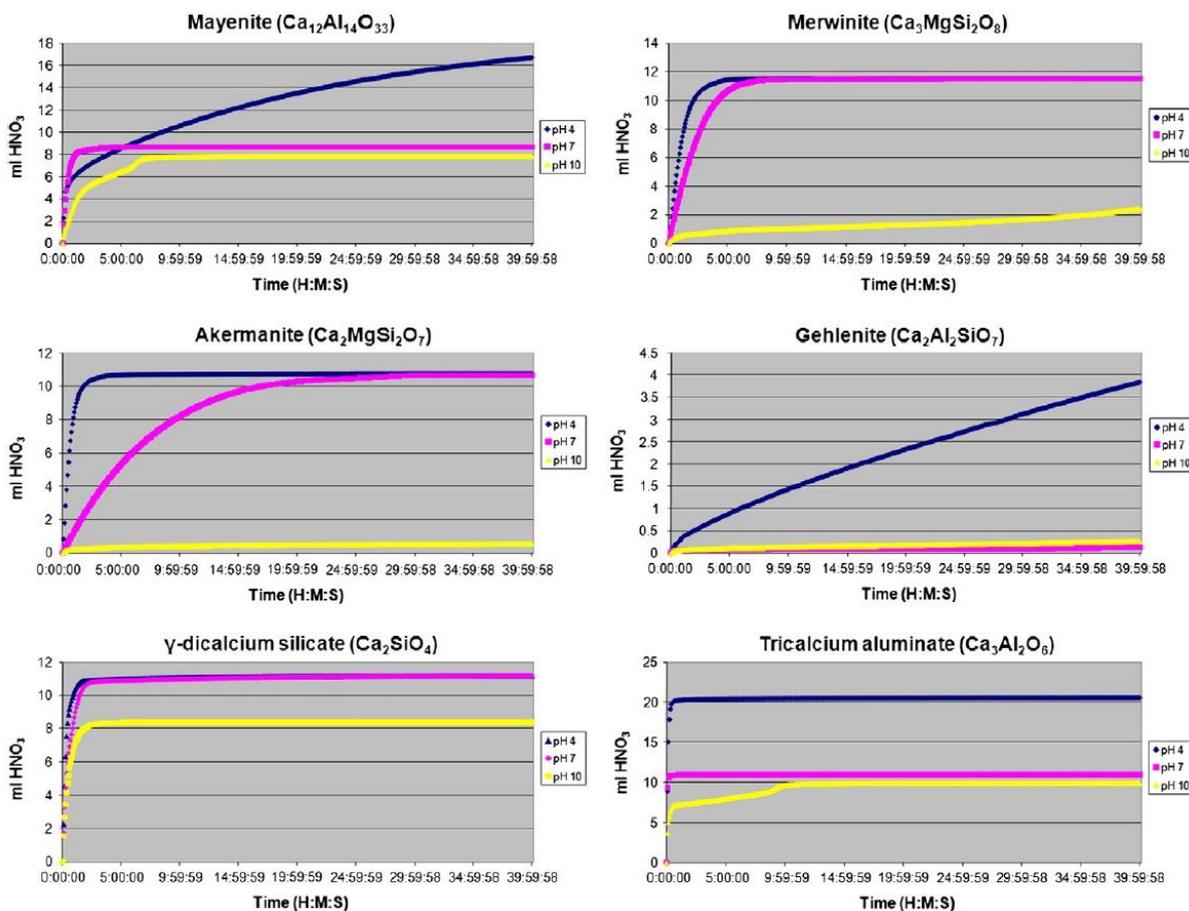


Abbildung 6: Löslichkeit ausgewählter synthetisch erzeugter Mineralen in Abhängigkeit des pH-Wertes (Titrationskurven) (Engström et al., 2013)

Doucet (2010) wiederum untersuchte die Auslaugung von Stahlwerksproben unter Verwendung verschiedener Extraktionslösungen und verglich die mineralischen Zusammensetzungen vor und nach den Auslaugerversuchen. Am wirkungsvollsten stellte sich dabei 0,5 M HNO₃ heraus: Bereits vorhandener Calcit (CaCO₃), aber auch Freikalk (CaO), Portlandit (Ca(OH)₂) und Dicalciumsilikat (Ca₂SiO₄) wurden komplett gelöst, wohingegen sich Brownmillerit (Ca₂(Al,Fe)₂O₅) und Wüstit (FeO) im nicht gelösten Rückstand anreicherten.

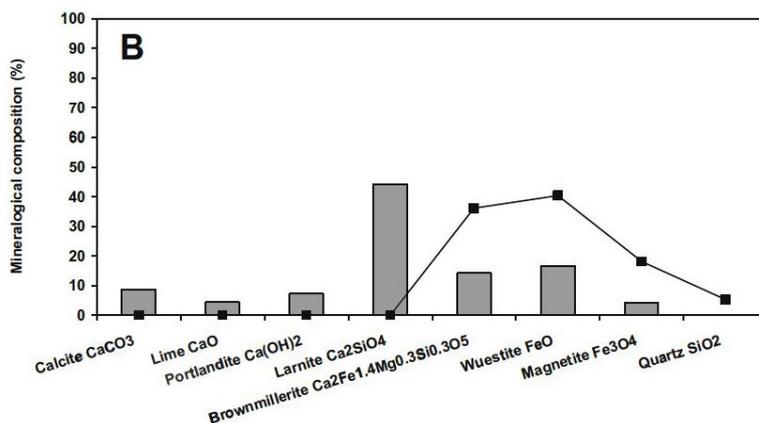


Abbildung 7: Mineralogische Zusammensetzung einer Konverterschlacke: Säulen = unbehandelte Schlacke, Punkte = unlöslicher Rest nach 60min 0,5 M HNO₃-Lösung bei 22°C (Doucet, 2010)

2.1.3 Mahlbarkeit und Korngröße

Korngröße und spezifische Oberfläche sind entscheidende Faktoren, welche die Auflösungskinetik von Materialien beeinflussen. Da die Mahlung von z.B. Schlacke sehr energieintensiv ist, ist es jedoch wichtig, die notwendige Korngröße, die für einen ausreichenden Aufschlussgrad bzw. eine ausreichend hohe Auflösungskinetik notwendig ist, zu ermitteln. Nach Eloneva et al. (2012, S. 332f) sind demnach etwa für Stahlwerksschlacken Korngrößen < 500 µm notwendig, um eine entsprechende (langsame) Auflösung zu erreichen, der optimale Bereich für eine schnelle Reaktionskinetik liegt bei ca. 100 µm.

Eine Reihe von Reststoffen besitzen bei ihrer Entstehung bereits eine sehr feine Korngröße (allgemein < 100 - 150 µm) und befinden sich damit in einem für die Karbonatisierung optimalen Bereich. Dazu zählen Flugaschen, Abgasreinigungsaschen oder Zementofenstaub. Schlacken, z.B. aus der Abfallverbrennung, Stahlwerksschlacken oder Abfälle aus Bau- und Abbrucharbeiten haben hingegen eine viel breitere Korngrößenverteilung mit vielen groben Bestandteilen und müssen daher entsprechend zerkleinert werden. (Costa, 2009, S. 27).

Der Energieverbrauch für die Zerkleinerung durch Brechen und Mahlen kann über die Bond-Gleichung berechnet werden, die in der Literatur häufig verwendet wird. Der Energieverbrauch steigt dabei mit zunehmender Feinheit exponentiell an.

$$W = W_i \left(\frac{10}{\sqrt{k_{P80}}} - \frac{10}{\sqrt{k_{A80}}} \right) \quad (16)$$

W Energieverbrauch (kWh/t)

k_{P80} Korngröße bei 80% Durchgang des Produkts (in µm)

k_{A80} Korngröße bei 80% Durchgang der Aufgabe (in µm)

W_i Work-Index (kWh/t) --> Materialspezifischer Wert (ca. 10 - 30 für Festgestein)

z.B. 30,4 kWh/t für Konverterschlacke (Kodama et al., 2008, S. 783)

Eloneva et al., 2012 errechneten beispielsweise für die Mahlung von finnischer Stahlwerksschlacke auf 100µm einen Energieverbrauch von 29,4 kWh/t - umgerechnet 6kg CO₂/t bzw. Kosten von ca. 2€/t.

2.1.4 Karbonatisierungseffizienz und experimentelle CO₂ Bindung

Während das CO₂-Bindungspotential eine stoffimmanente Größe ist, hängt der Erfolg der beschleunigten Karbonatisierung im Grunde von allen Faktoren ab, die einen Einfluss auf den Karbonatisierungsprozess haben, also sowohl von der Prozessroute und den Prozessbedingungen (Druck, Temperatur, Zeit,...) als auch von den verschiedenen Eigenschaften der eingesetzten Rohstoffe und Reagenzien. Tabelle 2 gibt dazu zusammenfassend noch einmal einen Überblick.

Als zahlenmäßige Kenngrößen dienen dabei die Karbonatisierungseffizienz *C.D.* (engl. *carbonation degree, carbonation efficiency*) und/oder die experimentelle CO₂-Bindung E_{CO_2} (engl. *experimental CO₂ uptake*), bzw. Karbonatisierungsrate.

Die Karbonatisierungseffizienz C.D. wird dabei definiert als stöchiometrischer Anteil der Ca- und Mg-Kationen, der in Karbonate umgewandelt wurde, im Vergleich zu jenem in den Ausgangsmaterialien und liegt im besten Fall bei 100%.

Die Karbonatisierungsrate bzw. experimentell erzielte CO₂-Bindung wird ähnlich wie das Karbonatisierungspotential üblicherweise in Prozent bzw. g CO₂ pro 100 g Rohstoff angegeben. Sie also die Menge CO₂, die pro Masseneinheit des eingesetzten Rohstoffes gebunden werden konnte und liegt in den besten Fällen bei knappen 30% bzw. 30 g pro 100 g Rohstoff (vgl. Tabelle 4). Mit der zuvor beschriebenen theoretischen CO₂-Bindungskapazität ergibt sich daraus der Zusammenhang

$$E_{CO_2} = CD * T_{CO_2} \quad (17)$$

Tabelle 2: relevante Faktoren für die Karbonatisierung (Pan et al., 2012, S. 785)

	Feststoff = Sekundärrohstoff	Flüssige Phase (bei wässriger Karb.)	Gasphase
Physikalische Eigenschaften	Korngröße Mineralogie Spezifische Oberfläche Porosität Permeabilität Oberflächenaktivität Mikrogefüge	Temperatur L/S-Verhältnis	Partialdruck CO ₂ -Flussrate Relative Feuchte Temperatur
Chemische Eigenschaften	Chem. Zusammensetzung z.B. Ca und freier CaO-Gehalt, Ca/Si-Verhältnis Schwermetallgehalt z.B. Pb, Cd, Ni, Cr Freier Wassergehalt Permeabilität	Organische Bestandteile Anorganische Bestandteile Anionen Kationen pH-Wert Permeabilität	CO ₂ -Konzentration Organische Bestandt. Anorganische Bestandt. Feinstaub

2.2 Überblick über potentielle sekundäre Rohstoffe und aktuelle Forschungsprojekte dazu

Wie zuvor beschrieben sollten industrielle Reststoffe, um für die Karbonatisierung infrage zu kommen, grundsätzlich fest, anorganisch und basisch (pH > 8) sein sowie einen möglichst hohen, nicht bereits karbonatisierten, sondern für die Reaktion mit CO₂ verfügbaren Anteil an Calcium und/oder Magnesium besitzen (Huijgen und Comans, 2005b, S. 6). Eine ganze Reihe von Sekundärrohstoffen aus unterschiedlichsten Industriezweigen erfüllen (teilweise) diese Anforderungen und sind daher für eine detailliertere Betrachtung interessant, eine Übersicht dazu bietet Tabelle 3.

Tabelle 3: Überblick über Abfälle bzw. industrielle Reststoffe, die für eine Karbonatisierung prinzipiell infrage kommen, verändert und ergänzt nach Sanna et al., 2014, S. 8066f,

Branche	CaO	MgO	Vorteile & Nachteile
Eisen und Stahlerzeugung [iron and steel making]			
Hochofenschlacke (HOS) <i>blast furnace slag (BFS)</i>	15-42	5-11	+ großes Mengenpotential + hohes CO ₂ -Bindungspotential
LD-Konverter-Schlacke (LDS) <i>converter slag/ basic oxygen furnace slag (BOS)</i>	34-56	2-6	+ Anfallen neben großen CO ₂ -Emittenten + Karbonatisierung verbessert Umweltparameter der Schlacke
Elektroofenschlacke (EOS) <i>electric arc furnace slag (EAFS)</i>	25-47	4-19	- (Fein)Zerkleinerung notwendig (außer AODS) - für gute Umwandlung/Reaktionsrate sind hoher Druck und Temp. oder Additive notwendig
AOD Konverter-Schlacke (für Edelstahl) <i>argon oxygen decarburization slag (AODS)</i>	41-61	4-7,5	
Pfannenschlacke (PS) <i>ladle furnace slag (LFS)</i>	42-58	6-15	
Müllverbrennung [municipal solid waste incineration]			
Schlacken & Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (MVA-Rostasche) <i>MSWI bottom ash</i>	22-53	2,8	+ großes Mengenpotential (Rostasche) + Anfallen neben großen CO ₂ -Emittenten + Karbonatisierung reduziert pH-Wert und Auslaugverhalten schädlicher Elemente
Flugaschen und -Stäube aus Abfallverbrennungsanlagen <i>MSWI fly ash, APC residue</i>	36-60	1-2,5	+ keine Mahlung notwendig (Flugasche) - niedriges CO ₂ -Bindungspotential (Rostasche)
Stromproduktion [power production] und sonstige Brennstoffverbrennung [fuel combustion]			
Kohlenasche <i>coal fly ash (coal FA)</i>	1,3-10	1-3	+ großes Mengenpotential + Anfallen neben großen CO ₂ -Emittenten
Holzkohlenasche <i>Lignite fly ash (lignite FA)</i>	27,5	6,5	+ zumeist keine Mahlung nötig + hohes CO ₂ -Bindungspotential (OS FA)
Ölschieferasche <i>oil shale fly ash (OS FA)</i>	38-50	5-12	- niedriges CO ₂ -Bindungspotential (Kohlenaschen) - nicht überall verfügbar (OS FA)
Holzasche <i>wood ash (WA)</i>	24-46	8-9	
Zementindustrie [cement industry]			
Zementdrehofenstaub <i>cement kiln dust (CKD)</i>	34-48	1-1,5	+ mittleres (CKD) bzw. großes (WC) Mengenpotential + Anfallen neben großen CO ₂ -Emittenten (CKD, CBD)
Bypass-Staub <i>cement bypass dust (CBD)</i>	66	1	+ CKD und CBD haben eine feine Korngröße - Abfallzement muss aufbereitet/zerkleinert werden
Abfallzement <i>waste cement (WC)</i>	25-63	0,3-2	- niedriges CO ₂ -Bindungspotential, da ein Teil des CKD und WC bereits karbonatisiert ist
Papierindustrie [paper industry]			
Alkalische Papierfabriksabfälle <i>alkaline paper mill wastes (APMW)</i>	45-82	1-5	+ hohes CO ₂ -Bindungspotential + keine Mahlung notwendig - geringes Mengenpotential
Bergbauindustrie [mining industry]			
Asbesthaltiger Bergbauabfall <i>asbestos mining waste/tailings</i>	0,2	39	+ Karbonatisierung zerstört Asbeststruktur + keine/wenig Mahlung nötig
Ni-haltige Bergbauabfälle <i>Ni-tailings</i>	3,4	21-40	+ (lokal) großes Mengenpotential + RM wird durch Karb. chemisch stabilisiert - nur Altlasten, keine "neuen" Asbesthalden
Rotschlamm <i>red mud (RM)</i>	2-7	<1	- niedrige CO ₂ -Bindungskapazität und Effizienz - bei RM bilden sich Bikarbonate statt Karbonate
Diverse			
Asbestabfälle [asbestous waste]			
Kontaminierter Boden [contaminated soil]			
Solereinigungsschlamm [industrial brines]			
Gleisschotter [ballast]			
Ofenausbruch, Hüttenschutt [refractories]			

In der Folge werden Reststoffe der verschiedenen, in Frage kommenden Branchen grob und unter Miteinbeziehung von Beispielen aus internationalen Forschungsprojekten charakterisiert. Tabelle 4 zeigt auf Seite 32 und 33 eine Zusammenstellung der wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen. Die wichtigsten Parameter sind dabei (vgl. Sanna et al., 2014, S. 8056):

- das Karbonatisierungspotential T_{CO_2} ,
- die Vorbehandlung des Reststoffes (mechanisch, chemisch, thermisch),
- die Verfahrensrouten inkl. Versuchsbedingungen (P, T, t),
- die verwendeten Reagenzien sowie
- die Karbonatisierungsrate E_{CO_2} = erreichte Menge gebundenes CO_2 pro kg Reststoff

2.2.1 Metallurgische Schlacken

Vorneweg genannt wird im Bereich der Karbonatisierung von Reststoffen zumeist die Eisen- und Stahlindustrie mit ihren großen Mengenströmen an Ca-reicher Schlacke. Weltweit wurden im Jahr 2013 1,17 Mrd. t Roheisen und 1,65 Mrd. t Rohstahl erzeugt (WSA, 2014a, 2014b). Dabei fielen 260 - 320 Mio. t Schlacken aus der Roheisenerzeugung (Hochofenschlacken) sowie verschiedene Stahlwerksschlacken in der Größenordnung von 170 bis 250 Mio. t. an (USGS, 2014, S. 83). Gleichzeitig werden pro erzeugter Tonne Rohstahl (inkl. vorhergehender Roheisenproduktion) durchschnittlich 1,8 t CO_2 freigesetzt, sodass die Eisen- und Stahlindustrie für insgesamt ca. 6,7% der globalen CO_2 -Emissionen verantwortlich ist (WSA, 2014c, S. 2).

Hochofenschlacke entsteht aus der Gangart des Eisenerzes, der Asche des Koks und den zugesetzten Schlackenbildnern (v.a. Kalk), Stahlwerksschlacken wiederum aus Verunreinigungen im Roheisen bzw. Schrott und dem zugesetztem Kalk (siehe Kapitel 2.3.1.1). Letztere können zudem in Konverterschlacke (48%), Elektroofenschlacke (39%) und sekundärmetallurgische Schlacken (13%) unterteilt werden -in Klammer steht dabei ihr Anteil am Aufkommen in Europa (Euroslag, 2012, S. 10). In allen Fällen handelt es sich um gesteinsähnliche, hoch alkalische Stoffe (~ pH 12), die vorwiegend aus Ca-, Mg-, Al-Silikaten und diversen Oxiden in unterschiedlichen Kombinationen bestehen (siehe Kapitel 2.3.1.1). Der CaO-Gehalt kann dabei je nach Schlacke in einem Bereich von 15-60% schwanken, jener von MgO zwischen 2 und 20%.

Neben den für die Karbonatisierung positiven Eigenschaften wie dem großen Mengenpotential, der hohen CO_2 -Bindungskapazität und dem Anfallen direkt an der Stelle eines großen CO_2 -Emittenten, müssen Eisen- und Stahlwerksschlacken allerdings energieintensiv aufgemahlen werden, um eine effiziente Karbonatisierung durchführen zu können (vgl. Tabelle 3).

Für die Karbonatisierung von Stahlwerksschlacken gibt es bereits eine große Anzahl an Studien, in denen sowohl direkte als auch indirekte Verfahren angewandt wurden. Direkte, wässrige Verfahrensrouten wurden beispielsweise von Huijgen und Comans (2005a),

Bonenfant et al. (2008b) sowie Chang et al. (2011; 2012) untersucht. Chang et al. (2012) konnten etwa an LD-Schlacken unter optimalen Bedingungen (1 bar, 60°C, Rührreaktor) eine sehr gute CO₂-Bindung von 28,9 g pro 100 g Schlacke erzielen, Huijgen und Comans (2005a) erreichten unter optimalen Einstellungen (19bar, 100° C) eine CO₂-Bindung von 18,5 g CO₂ pro 100 g Schlacke. Auch unter Umgebungsbedingungen konnte eine hohe Karbonatisierungsrate erreicht werden, und zwar 24,7 g CO₂ pro 100 g an Portlandit-reicher Pfannenschlacke, im Gegensatz zu nur 1,8 g CO₂ pro 100 g Elektroofenschlacke (Bonenfant et al., 2008b). Neben der Optimierung von L/S-Verhältnis, Versuchstemperatur, Gasdruck und Partikelgröße wurde auch versucht, mittels Ultraschall die Karbonatisierungsrate zu erhöhen. Durch die Anregung sollen dabei Passivierungsschichten (gefälltes CaCO₃) gelöst werden, welche noch nicht in Reaktion gebrachten Partikel umgeben und ansonsten einen Massentransport verhindern (Santos et al., 2013a).

Bei indirekten Verfahren wurden unterschiedliche Extraktionsmittel erprobt, darunter Salpetersäure (HNO₃), Schwefelsäure (H₂SO₄), Ammoniumchlorid (NH₄Cl), Essigsäure (CH₃COOH), oder Ammoniumhydrogensulfat (NH₄HSO₄) (Sanna et al., 2014, S. 8068). Doucet (2010) konnten beispielsweise LD- und Elektroofenschlacken erfolgreich mittels HNO₃ bei Raumtemperatur lösen und damit ein effektives CO₂-Bindungspotential von bis zu 39 g pro 100 g Schlacke erreichen, allerdings wurden keine nachfolgenden Karbonatisierungsversuche durchgeführt. Eloneva et al. (2008a; 2008b) wiederum führten Lösungsversuche bei 70°C mittels Essigsäure an Hochofen- und LD-Schlacke durch. Nach Filtrierung und notwendiger Anhebung des pH-Wertes mittels NaOH wurde im Karbonatisierungsschritt eine CO₂-Bindung von 22,7 g pro 100 g Schlacke (HOS) bzw. 9 g (LDS) erreicht. Kodama et al. (2008) lösten mittels Ammoniumchlorid bei 80°C ebenfalls LD-Schlacke und erzielten nachfolgend eine CO₂ Bindung von knapp 16 g pro 100 g Schlacke. Dabei erreichte das chemisch gefällte CaCO₃ (= PCC) eine Reinheit von 98%, was hochwertige Weiterverwendungen ermöglicht.

Generell führen schwache Säuren, erhöhte Temperaturen und längere Reaktionszeiten zu einer selektiveren Lösung von Ca, bei starken Säuren werden auch mehr Nebenelemente wie Al, Fe oder Mn in Lösung gebracht (Eloneva et al., 2008b, S. 7107). Bei Lösung mittels HCl ergibt sich zum Beispiel das Problem, dass auch viel Eisen gelöst wird, welches bei nachfolgender Anhebung des pH-Wertes gemeinsam mit dem amorphen Silikagel wieder ausfällt. Zusätzlich führt das Vorhandensein von Alkalimetallen (Na, K) zur Bildung von löslichen Chloriden, welche die Rückgewinnung der HCl hemmt und damit den Prozess verteuert (Huijgen und Comans, 2003, S. 21).

2.2.2 Müllverbrennungsschlacke/-aschen

Bei der Verbrennung von Abfällen bleiben neben dem entweichenden Gas feste Rückstände zurück, die im Sprachgebrauch als Müllverbrennungsschlacken bezeichnet werden. Technisch handelt es sich dabei um gesinterte, bzw. teilweise aufgeschmolzene Aschen (siehe

Kapitel 2.3.2.1). Sie stellen ein heterogenes Stoffgemisch dar, das entscheidend von der Zusammensetzung des Inputs, beispielsweise gemischtem Siedlungsabfall (Restmüll, Sperrmüll) bestimmt wird, sowie von der eingesetzten Verbrennungstechnologie. Neben der Verbrennung im Drehrohrofen (v.a. für gefährliche Abfälle) und im Wirbelschichtofen (z.B. für Klärschlamm) ist dies vor allem die Rostfeuerung als bevorzugte Technologie für die Verbrennung von Siedlungsabfällen. Pro Tonne Restmüll entstehen etwa 200-250 kg Rostasche, die Abfallverbrennung stellt daher ein wirksames Mittel zur Massen- und vor allem Volumenreduktion (bis zu 90%) von Abfall dar, bei gleichzeitiger Schadstoffreduzierung (v.a. organische Schadstoffe werden eliminiert) und potentieller Energierückgewinnung (Lechner et al., 1996). Die Rostasche enthält Schlackeanteile (gesintert, geschmolzen), unvollständig verbrannte Stoffe (< 1 M-%), Metalle in verschiedenster Form sowie Materialien wie Glas, Keramik und Steine, die nicht an den thermischen Prozessen beteiligt sind (Koralewska, 2013, S. 425). Typisch auftretende Minerale sind Silikate (Quarz, Melilith), Sulfate, Karbonate, aber auch Metalloxide wie Freikalk und Hydroxide wie Portlandit.

Für die Karbonatisierung sind Müllverbrennungsschlacken neben ihrem beträchtlichen Mengenpotential und ihrem Anfallen am Standort eines CO₂-Emittenten auch deshalb interessant, weil dadurch die chemische und auch physikalische Stabilität verbessert werden kann, was z. B. hinsichtlich einer Nutzung als Ersatzbaustoff, alternativ zur langwierigen, natürlichen Alterung der Schlacke, von Vorteil ist (Fernandez Bertos et al., 2004). Wesentlicher Punkt ist dabei die anfangs hohe Reaktivität der Schlacke durch den Anteil an Freikalk. Das CO₂-Bindungspotential ist hingegen deutlich niedriger als bei Eisenhüttenschlacken.

Wissenschaftliche Untersuchungen in diesem Bereich beschränkten sich bisher auf direkte Prozessrouten. Rendek et al. (2006) konnten mittels Gas-Feststoff Reaktion bei Umgebungstemperatur und unterschiedlichen Drücken eine CO₂-Bindung von 3,2 g pro 100 g Schlacke erzielen, allerdings bei vergleichsweise grobem Ausgangsmaterial (< 4mm). Fernandez Bertos et al., 2004 erzielten ein ähnliches Ergebnis mittels direkter, wässriger Karbonatisierung bei leicht erhöhtem Druck und einem optimalen L/S-Verhältnis von 0,3 - 0,4.

Neben den klassischen Müllverbrennungsschlacken entstehen bei der Abfallverbrennung, je nach eingesetzter Technologie unterschiedliche Mengen an Flugaschen (engl. *fly ashes*) und Abgasreinigungsrückständen (engl. *APC ashes*). Diese haben im Vergleich zu Rostaschen den Vorteil, dass sie bereits feinkörnig vorliegen (< 300 µm) und einen höheren CaO-Gehalt, großteils in Form von Portlandit, aufweisen. Nachteilig wirkt sich hingegen die Anreicherung von Schwermetallen in diesen Rückständen aus, teilweise werden Flugaschen daher als gefährliche Abfälle klassifiziert (Fernandez Bertos et al., 2004, S. 429). Versuche zeigten eine, bedingt durch den höheren CaO-Gehalt und die geringere Korngröße, etwas verbesserte CO₂-Bindung, die im Bereich von 7-11 g pro 100 g Flugasche bzw. APC-Rückstand liegt (Li et al., 2007; Fernandez Bertos et al., 2004).

2.2.3 Kraftwerksaschen

Kohlekraftwerke produzieren ungefähr 40% der weltweiten Elektrizität. Nebenbei entstehen dadurch jährlich knapp 14 Mrd. Tonnen CO₂ und 600 Mio. Tonnen Flugasche (eia, 2015; Montes-Hernandez et al., 2009). Damit sind Kohlekraftwerke der größte industrielle CO₂-Emittent und verursachen mehr Rückstände als die Eisen- und Stahlindustrie. Während länderspezifisch unterschiedlich hohe Anteile an Flugaschen für Baumaterialien oder als Versatzmaterial im Bergbau verwendet werden können, sind die Aschen aufgrund ihres Mengenpotentials und ihres teilweise hohen Gehaltes an Freikalk auch für die Karbonatisierung interessant.

Steinkohlenaschen sind typischerweise sehr fein (durchschnittlich 40 µm) und bestehen aus einer amorphen Alumosilikatmatrix (Si_xAl_yO_z) sowie Mullit (3Al₂O₃·2SiO₂), Quarz (SiO₂) und freiem Calciumoxid (Sanna et al., 2012, S. 548; Montes-Hernandez et al., 2009, S. 1348). Hauptbestandteile sind SiO₂, Al₂O₃, unverbrannter Kohlenstoff sowie CaO und Fe₂O₃. Montes-Hernandez et al. (2009) erreichten mittels direkter, wässriger Karbonatisierung von Steinkohleasche eine niedrige CO₂-Bindung von 2,6 g pro 100 g Flugasche. Etwas höher liegt die von Uliasz-Bocheńczyk et al. (2009) erzielte CO₂-Bindung von polnischen Braunkohleaschen (6,3 - 7,8 g CO₂ pro 100 g Asche). Diese Aschen sind etwas grobkörniger (durchschnittlich 50-80 µm) und haben einen in Abhängigkeit des Umgebungsgesteins höheren CaO-Gehalt (15 - 29%, vgl. Tabelle 4).

Neben den klassischen Kohleaschen wurde auch Flugasche aus der Verbrennung von Ölschiefer untersucht. In Estland beispielsweise wird 85% des Strombedarfs durch die Verbrennung von Kuckersit, einem fossilführenden, kalkhaltigen Bitumenschiefer aus dem Ordovizium, gedeckt (van der Hoeven, 2013, S. 6; Aaloe et al., 2007, S. 3ff). Uibu et al. (2011) konnten für die CaO-reiche Asche (ca. 50% gesamt, bis zu 30% als CaO_{frei}) mittels direkter wässriger Karbonatisierung unter atmosphärischen Bedingungen eine hohe CO₂-Bindung von 29 g pro 100 g Asche erreichen. Durch die Karbonatisierung estnischer Ölschieferasche könnten so bis zu 5-6% der landesweiten CO₂-Emissionen gebunden werden (Bobicki et al., 2012, S. 316).

Weiters wurde auch bereits die Karbonatisierung von Aschen aus der Verbrennung fester Biomasse untersucht (Holzasche). Damit konnten Gunning et al. (2010) bei einem hohen CaO-Anteil von 45% eine dafür eher niedrige CO₂-Bindung von 7,5% erreichen.

2.2.4 Abfälle der Zementindustrie

Neben Kohlekraftwerken und der Eisen- und Stahlindustrie gilt auch die Zementindustrie als einer der größten globalen CO₂-Emittenten. Ungefähr 5% des globalen CO₂-Ausstoßes entsteht durch die Herstellung von Portlandzement, aufgeteilt jeweils zur Hälfte auf die Kalzinierung von CaCO₃ einerseits sowie die Brennstoffverbrennung andererseits (Huntzinger und Eatmon, 2009, S. 668). Daneben entstehen bei der Zementherstellung im Drehrohfen aber

auch Asche und feinkörniger Zementofenstaub (engl. *CKD - cement kiln dust*) im Gesamtausmaß von zu 150 bis 200 kg pro Tonne Zementklinker (van Oss und Padovani, 2003, S. 96f). Der Staub wird mit dem Abgas aus dem vor dem Drehrohrofen befindlichen Zyklonwärmetauscher oder aus der nachgeschalteten Klinkerkühlung ausgelesen, kann aber mittels modernen Elektrofiltern zu über 99% abgeschieden und aufgrund seiner ähnlichen chemischen Zusammensetzung zu typischerweise zwei Drittel (in den USA), Tendenz zunehmend, dem Herstellungsprozess rückgeführt werden. Der Rest wird größtenteils deponiert (van Oss und Padovani, 2003, S. 97).

Typischer Zementofenstaub enthält 38-50% CaO und 1-2% MgO, ein großer Teil davon liegt allerdings als CaCO₃ (nicht vollständig kalzinierter Rohstoff) vor, was die CO₂-Bindungskapazität senkt (Huntzinger et al., 2009a, S. 34f). Sogenannter Zement-Bypass-Staub (engl. *CBD - cement bypass dust*), der im Ausmaß von 5-10% zwischen Drehrohrofen und Wärmetauscher zur Senkung der sich im Kreislauf anreichernden flüchtigen Bestandteile abgezogen wird, verfügt bei noch höherem CaO-Anteil hingegen über einen niedrigeren CaCO₃-Gehalt und damit über ein sehr hohes CO₂-Bindungspotential (0,5 t CO₂ pro t CBD) (Gunning et al., 2010, S. 1084f). Bei direkten Karbonatisierungsversuchen von CKD und CBD wurden CO₂-Bindungen von 8 bis 25% erreicht (= 80 - 250 kg CO₂ pro t CKD) (Huntzinger et al., 2009b; Gunning et al., 2010) (siehe Tabelle 4).

Daneben gibt es Zementabfälle aus dem Betonrecycling, die für eine Karbonatisierung infrage kommen. Beispielsweise in Japan sind 40% aller Bauabfälle Betonabbruch, davon wiederum ist ca. ein Drittel Abfallzement (engl. *waste cement*), der als feines Pulver durch Zerkleinerung und Klassierung des Betonabbruchs von den groben Betonzuschlägen abgetrennt werden kann (Katsuyama et al., 2005, S. 162f). Eine Wiederverwendung des Abfallzements als Zementrohstoff führt zu schlechten hydraulischen Eigenschaften des Recyclingzements, aufgrund seines hohen CaO-Gehaltes von ca. 40% kann er aber eine Quelle zur CO₂-Bindung darstellen. Katsuyama et al. (2005) untersuchten beispielsweise die Karbonatisierung von Abfallzementpulver mittels indirekter Karbonatisierung. Dabei wurde Ca²⁺ in wässriger Lösung unter hohem CO₂-Druck (30 bar) extrahiert, unter niedrigem Druck (1 bar) bildete sich im Fällungsreaktor hochreines CaCO₃ (engl. *high-purity PCC*), welches hochwertig wiederverwendet werden kann.

2.2.5 Abfälle der Papierindustrie

Bei der Zellstoffproduktion für die Papierherstellung fallen mehrere Arten von alkalischen Abfällen an, welche reich an Ca(OH)₂, Portlandit sind. Sie sind daher sehr reaktiv, verfügen über eine hohe CO₂-Bindungskapazität und karbonatisieren direkt, unabhängig von Druck und Temperatur sehr schnell (Pérez-López et al., 2008, S. 2299). Ein Beispiel dafür ist so genannter Ca-Schlamm, der bei der Alkalisierung von Schwarzlauge anfällt und einen CaO-Anteil von ca. 80% hat, wobei ein Teil bereits als CaCO₃ vorliegt. Pérez-López et al. (2008) konnten für Ca-Schlamm mittels direkter, wässriger Karbonatisierung eine CO₂-Bindung von

218 g pro kg Abfall erreichen. Allerdings fällt dieser Schlamm nur in geringen Mengen von wenigen Tausend Tonnen pro Jahr an. Gunning et al. (2010) untersuchten Aschen aus der Verbrennung von diversen Schlämmen aus der Papiererzeugung, mit denen bei etwas niedrigeren CaO-Gehalten von 45-70% CO₂-Bindungen von 10-26% erreicht werden konnten.

2.2.6 Bergbau- und Aufbereitungsabgänge

Eine Reihe von Rohstoffen, die für die Erzeugung von Metallen oder Industriemineralen verwendet werden, verursachen bei ihrer Gewinnung Abfälle (bergmännisch: Berge), die den primären Rohstoffen für die Karbonatisierung ähneln. Dazu gehören beispielsweise die Berge von sulfidischen Cu-Ni-PGE Lagerstätten, podiformen Chromitlagerstätten, diamantführenden Kimberlitpipes oder Asbestlagerstätten (Wilson et al., 2009). Ihnen gemein ist der basische bis ultrabasische Charakter des Wirtsgesteins (Gabbros, Norite, Serpentine, Dunit), mit einem hohen bis sehr hohen MgO-Anteil (bis 45%). Für die Karbonatisierung sind sie besonders interessant, weil sie bereits abgebaut sind und im Fall von Aufbereitungsabgängen bereits fein aufgemahlen.

Im Fall von Bergen aus Asbestlagerstätten kommt hinzu, dass durch die Karbonatisierung die asbestiforme Struktur des Chrysotils zerstört wird und dadurch eine sicherere Deponierung oder Weiterverarbeitung erzielt werden kann. Wilson et al. (2009) untersuchten zwei Abraumhalden in Kanada und stellten fest, dass durch natürliche Verwitterung jährlich 0,3% des Chrysotils passiv karbonatisiert. In einem der letzten aktiven Asbestbergbaue, der Thetford Mine in Kanada, führten Larachi et al. (2010) Untersuchungen mittels direkter Gas-Feststoff-Karbonatisierung durch. Bei 375°C, atmosphärischem Druck und feuchtem Milieu wurde dabei eine Karbonatisierungsrate von bescheidenen 0,5% nach 5 h erreicht. Gründe dafür sind laut den Autoren der niedrige CO₂-Partialdruck und eine Passivierung durch Hydromagnesitschichten auf den Chrysotilpartikeln. Bessere Ergebnisse könnten unter Umständen mittels wässriger Karbonatisierung und entsprechender Vorbehandlung erzielt werden. Wissenschaftliche Arbeiten zu diesem Thema sind jedoch spärlich gesät, womöglich aufgrund der gefährlichen Natur im Umgang mit Asbest (Bobicki et al., 2012, S. 313f).

In Finnland wurde in einigen Arbeiten die Karbonatisierung von Serpentin von Halden der ultramafischen Nickellagerstätte Hitura untersucht (Teir et al., 2007b; 2007a; 2009). Mittels indirekter, wässriger Karbonatisierung wurden unter Variation der Extraktionsmittel (HCl, HNO₃, H₂SO₄) bei 70°C bis zu 100% des Magnesiums herausgelaut und im Fällungsschritt bei 30°C und pH 9 bis zu 94% Karbonatumwandlung erreicht, bei einer Reinheit des Hydromagnesits von 93-99%. Nachteil dieser prinzipiell sehr guten Ergebnisse sind allerdings die hohen Kosten für Chemikalien (600 - 1600 USD pro t CO₂), die den Prozess äußerst unwirtschaftlich machen.

Daneben wird noch ein anderer Typ an Aufbereitungsabgängen für die CO₂-Sequestrierung vorgeschlagen, und zwar Rotschlamm aus der Aluminiumerzeugung. Das primäre Ziel hierbei ist jedoch die Neutralisierung bzw. pH-Wert-Absenkung des stark alkalischen Rot-

schlamm, der durch seine ätzenden Eigenschaften ein Umweltproblem darstellt. Studien dazu kommen beispielsweise aus Indien (Yadav et al., 2010; Sahu et al., 2010) und Kanada (Bonenfant et al., 2008a). Mittels direkter wässriger Prozessroute kann typischerweise eine niedrige Bindungskapazität von 0,05 kg CO₂ pro kg Rotschlamm erreicht werden. In West-Australien wird diese Technologie in einer Anlage des US-amerikanischen Aluminiumherstellers Alcoa bereits im großen Maßstab angewandt. Jährlich werden dort 70.000 t CO₂ gebunden (Parsons Brinckerhoff und Global CCS Institute, 2011, S. 29).

2.2.7 Sonstige

Neben den beschriebenen und teilweise schon gut erforschten Stoffen gibt es auch weitere Abfälle, die aus unterschiedlichen Motiven für die Karbonatisierung interessant sein könnten. Asbestabfälle, z.B. Faserzementplatten enthalten Anteile an MgO, welche in Mg-Silikaten gebunden sind und für die Karbonatisierung nutzbar wären. Gadikota et al. (2014) führten beispielsweise Untersuchungen zur Karbonatisierung asbesthaltiger Materialien durch, allerdings mit Fokus auf der Reduktion des Chrysotilgehalts und damit der Gefahrenreduktion durch Asbestfasern.

In den USA wurde weiters die Karbonatisierung von kontaminierten Böden angedacht. Dabei sollen feinkörnige, verunreinigte Sedimente durch Zugabe von Wasser, CO₂ und Portland-Zement zu künstlichen Gesteinskörnungen/Zuschlagsstoffen umgewandelt werden. Bei entsprechendem Festigkeitsverhalten und Immobilisierbarkeit der Schadstoffe könnten diese in der Bauindustrie verwendet werden (Melton et al., 2012).

Eine andere Möglichkeit wäre die Karbonatisierung von Soleenthärtungsrückständen aus der Salzherstellung, einem Filterkuchen mit einem Feststoffgehalt von ca. 60% und hohen Anteilen an Gips (CaSO₄*2H₂O), Calcit (CaCO₃) und Brucit (Mg[OH]₂). Hierbei besteht allerdings nach Auswaschung der salzhaltigen Anteile auch die Möglichkeit der Verwendung als Mineraldünger (BMLFUW, 2002, S. 7, 10).

Hohe bzw. sehr hohe MgO-Gehalte könnten ausgediente Gleisschotter (bei Verwendung von Serpentin) und MgO-basierte Feuerfestmaterialien (Ofenausbrüche) bieten. Allerdings werden diese Stoffe bereits in hohem Ausmaß recycelt und wiederverwendet - Gleisschotter in Österreich zu ca. 90% (BMLFUW, 2011b, S. 63).

Tabelle 4: Überblick über Forschungsprojekte im Bereich der Karbonatisierung sekundärer Rohstoffe

Abfallart	CaO	MgO	TCO ₂		Karbonatisierungsrouten- und -Bedingungen	KG	E _{CO2}	C.D.	Referenz
	[%]	[%]	[%]			[µm]	[%]	[%]	
Eisen und Stahlerzeugung									
Hochofenschlacke (HOS)	40,6	10,7	43,5	IW	pH-Swing (1): 70°C, 1 bar, CH ₃ COOH (20 Vol%), 2h; (2): 30°C, 1 bar; NaOH		22,7		Eloneva et al., 2008a
	41,0	8,4	41,3	IW	pH-Swing (1): 80°C, C ₄ H ₆ O ₄ bzw. CH ₃ COOH, 1h (2): 60°C, 2 bar, NaHCO ₃ bzw. NaOH, 1 h	~ 138,3		30 extr. 99 carb.	Santos et al., 2014
LD-Schlacke (LDS)	31,7	6,0	31,4	DW	100°C; p _{CO2} = 19 bar; 30 min L(DI)/S = 2; 100% CO ₂	< 38	18,5	74	Huijgen und Comans, 2005a
	51,1	4,2	44,7	DW	60°C; 1 bar; 1 h L(DI)/S = 10; 100% CO ₂	< 44	21	72	Chang et al., 2011
	42,4	9,2	43,3	DW	60°C; 1 bar; 30 min L(DI)/S = 20; 100% CO ₂	~ 63	28,9	93,5	Chang et al., 2012
	45,9	3,7	40,1	IW	(1): 70°C, 1 bar CH ₃ COOH (2): 30°C, 1 bar; NaOH	125-250	9	22,5	Eloneva et al., 2008b
	44,5	7,6	43,2	IW	pH-Swing (1): 80°C, HCl bzw. NH ₄ Cl bzw. CH ₃ OOH (2): 80°C, (13% CO ₂)	< 63 µm 63 - 125	16,2	48,1	Kodama et al., 2008
Elektroofenschlacke (EOS)	32,8	10,0	36,7	DW	StB; 40h L/S = 10; 15% CO ₂	38-106	1,7		Bonenfant et al., 2008b
	36,1	18,9	49,0	DW	StB; 65 min L(DI)/S = 10; 15% CO ₂	< 100	8,7	18	Uibu et al., 2011
Pfannenschlacke (LFS)	58,1	6,2	52,4	DW	StB; 40 h; L/S = 10; 15% CO ₂	38-106	24,7		Bonenfant et al., 2008b
	42,2	15,0	49,5	DW	StB; 65 min L(DI)/S = 10; 15% CO ₂	~ 24	4,6	10	Uibu et al., 2011
AOD-Schlacke	56,8	7,0	52,2	DW	50°C, Ultraschall, 4 h L(DI)/S = 10; 100% CO ₂	63 - 200	15,1	48,5	Santos et al., 2013a
	54,8	9,0	52,8	DW	90°C, 9 bar, 2h L/S = 16	< 500	26,4	50	Santos et al., 2013b
Müllverbrennung									
MVA-Rostasche	16,3	2,6	15,6	DS	25°C; 2-17 bar, 2,5 h; 20% LF	< 4000	3,2		Rendek et al., 2006
	33,1	2,8	29,0	D	25°C, 2 bar 72 h; L/S=pastös; LF= 75%, 100% CO ₂	< 250	4,5		Gunning et al., 2010
				DW	25°C; 3 bar 2,5 h; L/S = 0,3-0,4; 100% CO ₂	< 710	3,2		Fernandez Bertos et al., 2004
MVA-Flugasche	36,3		28,5	DW	21°C; 3 bar 3 h; L/S = 0,3, 75% LF, 50% CO ₂		11		Li et al., 2007
APC-Rückstände				DW	25°C; 3 bar 2,5 h; L/S = 0,3-0,4; 100% CO ₂	< 212	7,3		Fernandez Bertos et al., 2004
Kraftwerksaschen									
Steinkohle Flugasche	5		3,9	DW	30°C, 10 bar 18 h, L/S = 10, 100% CO ₂	~ 40	2,6	82	Montes-Hernandez et al., 2009

Braunkohle Flugasche	15,7 29,3	1,9 4,5	14,4 27,9	DW	25°C; 10 bar 24 h 25°C; 10 bar 24 h	L/S = 1,7 L/S = 0,7	~48 ~75	7,8 6,3		Uliasz-Bocheńczyk et al., 2009
Ölschiefer Asche	51,2	4,9	45,4	DW	StB; 65 min	L(DI)/S = 10; 15% CO ₂	~ 42	25,8		Uibu et al., 2011
Holz-asche	45,5	6,9	43,2	D	25°C, 2 bar 72 h;	L/S=pastös; LF= 75%, 100% CO ₂	< 250	7,5		Gunning et al., 2010
Zementabfälle										
Zementdrehofenstaub	48,0	1,4	39,2	D	StB; 8h,	L/S=0,33; 5-15% CO ₂		8-18	> 60	Huntzinger et al., 2009b
	46,2	1,5	37,9	D	25°C, 2 bar 72 h;	L/S=pastös; LF= 75%, 100% CO ₂	< 250	10		Gunning et al., 2010
Zement Bypass-Staub	66,3	1,1	53,2	D	25°C, 2 bar 72 h;	L/S=pastös; LF= 75%,100% CO ₂	< 250	25		Gunning et al., 2010
Abfallzement	38,2	-	30,0	IW	(1): 50°C p _{CO2} = 30 bar, 10 min, L/S= 250; (2): 30°C, p _{CO2} = 1bar, 30 min		10 - 200			Katsuyama et al., 2005
Papierfabriksabfälle										
Ca-Schlamm	83,2	0,35	65,7	DW	30°C, 10 bar; 2h,	L(DI)/S = 50; 100% CO ₂	~15	21,8	85	Pérez-López et al., 2008
Papierschlamm-asche	45-70	1-4,7		D	25°C, 2 bar 72 h;	L/S=pastös; LF= 75%,100% CO ₂	< 250	10-26		Gunning et al., 2010
Bergbauindustrie										
Asbesthaltiger Bergbaub-fall					passiv; StB.; 0,3% Karbonatisierung/Jahr					Wilson et al., 2009
	0,16	39,4	43,1	DS	375 °C; 1 bar; 5h	10% H ₂ O; 56% CO ₂	37-75		2,5	Larachi et al., 2010
Nickel Tailings	0,53	40	44,1	IW	(1): 70°C; 2h; L(4 M HCl, HNO ₃)/S = 10 (2): 30°C; 0,5h; NaOH; 100%CO ₂		~ 100	29	94	Teir et al., 2007b
Rotschlamm	2,99		2,3	DW	20°C, 3,5 bar; 12h + 6,0% Na ₂ O	L/S=0,2-0,6	~ 30	5,3		Yadav et al., 2010
	0,23	0,18	0,4	DW	StB; 3x 5h + 5,8% Na ₂ O	100% CO ₂	< 160	7,2		Sahu et al., 2010
	7,77	0,86	7,0	DW	20°C, 1 bar; 24h +8,1 Na ₂ O	L/S = 10; 15% CO ₂	< 1000	4,2		Bonenfant et al., 2008a
				DW	mit Sole, StB; 30 min Mixen, dann 12 h				17	

DW direkte, wässrige Karbonatisierung
 IW indirekte wässrige Karbonatisierung
 DS direkte Gas-Feststoff-Reaktion
 StB Standardbedingungen (25°C, 1 bar)

L/S (liquid/solid): Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis
 LF: Luftfeuchtigkeit
 DI (deionised water): deionisiertes Wasser

T_{CO_2} = CO₂-Bindungspotential: $T_{CO_2} = 0,785 \cdot \%CaO + 1,091 \cdot MgO$

E_{CO_2} = experimentell erzielte CO₂-Aufnahme in % bzw. g CO₂ pro 100 g Reststoff

C.D. (carbonation degree): stöchiometrischer Anteil der Ca und Mg Kationen, der in Karbonate umgewandelt wurde

Anmerkung: Die Beziehung $E_{CO_2} = T_{CO_2} \cdot C.D.$ stimmt hier nicht immer. Für T_{CO_2} wurde in der Tabelle streng obige Formel verwendet, bei manchen Versuchen wurde dafür jedoch der Mg-Gehalt nicht mit einberechnet sowie ein etwaiger bereits karbonatisierter Anteil an CaCO₃ abgezogen. Die Werte von E_{CO_2} und C.D. stammen dagegen stets aus den Quellenangaben

2.3 Charakterisierung geeigneter sekundärer Rohstoffe in Österreich

Nicht alle industriellen Reststoffe, die in Kapitel 2.2 dargestellt wurden, kommen auch in Österreich für eine Karbonatisierung infrage. Entsprechende Bergbauabfälle beispielsweise gibt es in Österreich nur in sehr geringen Mengen, Aschen aus der Verbrennung von Ölschiefer gibt es in Österreich gar nicht und Aschen aus der Verbrennung von Kohle sind stark im Abnehmen begriffen. Aschen und Stäube aus der Zementindustrie wiederum werden in Österreich zur Gänze intern wiederverwendet (Umweltbundesamt, 2005, S. 37). Für eine detaillierte Betrachtung wurden daher Stoffe gewählt die sowohl in beträchtlicher Menge anfallen, als auch zumindest zu einem Teil deponiert werden.

Als Basis für eine abfallwirtschaftliche Untersuchung dient der Bundesabfallwirtschaftsplan 2011 bzw. aktuelle der Statusbericht 2013, der einen Überblick über alle in Österreich anfallenden Abfallarten gibt, siehe Abbildung 8. Insgesamt wurden im Jahr 2012 in Österreich 48,77 Mio. Tonnen Abfälle erfasst, wovon mehr als die Hälfte (26,80 Mt oder 54,9%) Aushubmaterialien ausmachen, also vor allem Erd- und Bodenaushub aus Bautätigkeiten. Für die Karbonatisierung interessant ist hierbei die Kategorie „Aschen, Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen“, die 1,22 Mt oder 2,5% betragen. Darunter fallen unter anderem MVA-Schlacken als auch Holzaschen. Metallurgische Schlacken, mit ca. 2,7 Mio. t ein noch größerer Mengenstrom, fallen hier unter die Kategorie „weitere Abfälle“. Diese drei Abfallströme sollen in weiterer Folge näher charakterisiert werden.

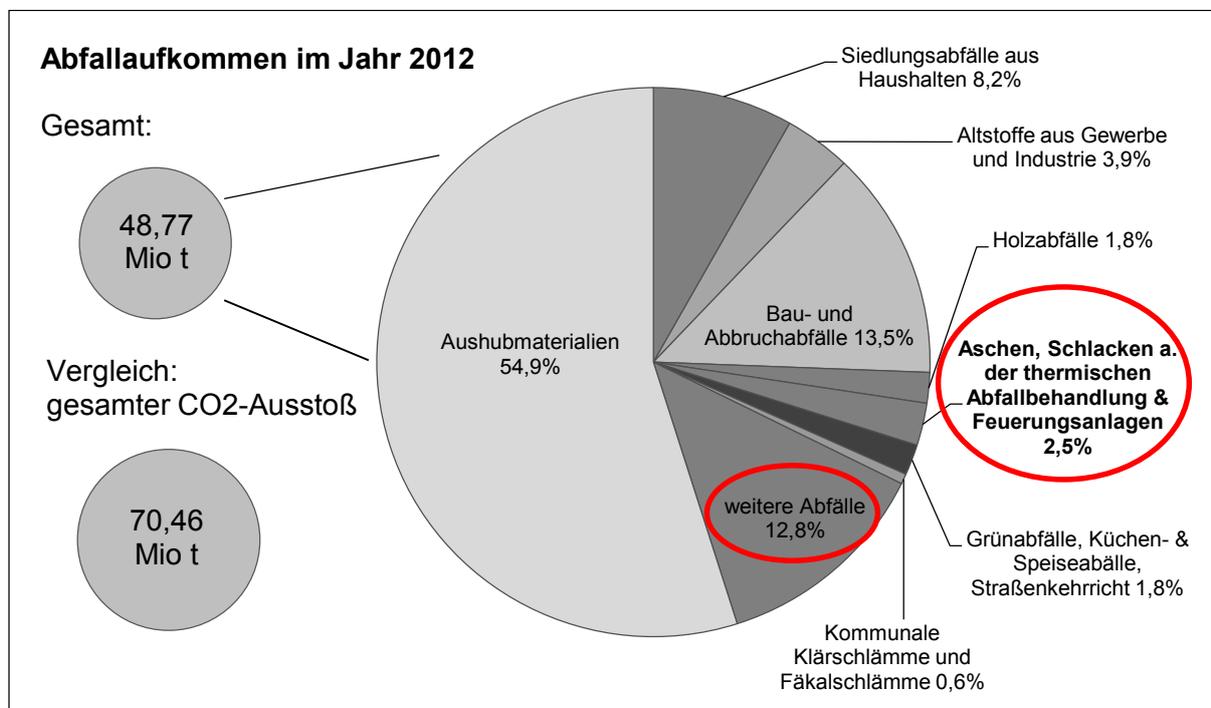


Abbildung 8: Abfallaufkommen in Österreich im Jahr 2012, nach ausgewählten Abfallgruppen (Datenquelle: Umweltbundesamt, 2014, S. 4) im Vergleich mit dem gesamten CO₂-Ausstoß in Österreich im Jahr 2011 (Umweltbundesamt, 2013, S. 16)

2.3.1 Eisenhüttenschlacken

Schlacken aus der Eisen- und Stahlerzeugung werden unter dem Begriff Eisenhüttenschlacken zusammengefasst. In Österreich umfassen diese einen Anteil von ca. 90% aller metallurgischen Schlacken, Stäube und Krätzen (Umweltbundesamt, 2005). Schlacken aus der Nichteisenmetallurgie, die in Österreich in geringem Umfang aus der Sekundärproduktion von Aluminium (ca. 35.000 t/Jahr), Kupfer (ca. 28.000 t/Jahr) und Blei (ca. 5.000 t/Jahr) anfallen, werden hier nicht besprochen.

2.3.1.1 Begriffsabgrenzung und stoffliche Charakterisierung

Eisenhüttenschlacken sind schmelzflüssige und aus dieser Schmelze erstarrte, nichtmetallische, oxidische Stoffe aus der Eisen- und Stahlproduktion. Sie werden gezielt hergestellt, um im Rahmen eines metallurgischen Prozesses bestimmte Aufgaben zu übernehmen und bestehen hauptsächlich aus unterschiedlichen Calcium-, Magnesium- und Aluminiumsilikaten (Drissen, 2004, S. 6; Teir et al., 2007c, S. 529). Hinsichtlich ihrer Entstehung und ihres Gefüges sind sie mit Vulkaniten vergleichbar sowie durch typische mineralische Vergesellschaftungen gekennzeichnet und können daher auch als industrielle Gesteine bezeichnet werden (Drissen, 2004, S. 8). Je nach Prozess und eingesetzten Zuschlägen haben Eisenhüttenschlacken ein unterschiedliches Erscheinungsbild mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Grob können **Hochofenschlacken** (Hochofenstückschlacke, Hüttensand) und verschiedene **Stahlwerksschlacken** (LD-Schlacke, Elektroofenschlacke, Edelstahlschlacke, sekundärmetallurgische Schlacken) unterschieden werden. Ihre unterschiedlichen Entstehungswege sind in Abbildung 9 zusammengefasst.

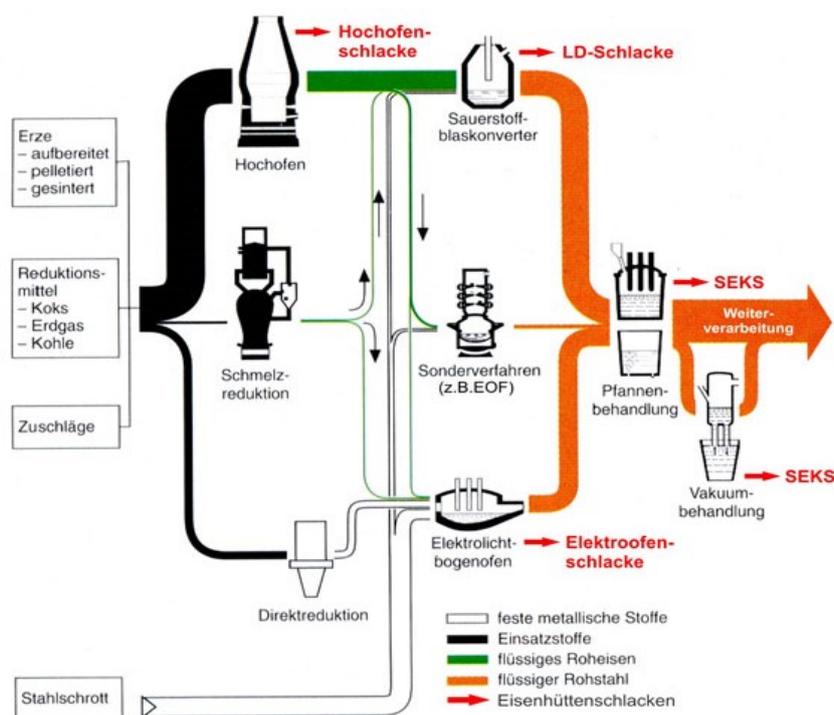


Abbildung 9: Entstehung von Eisenhüttenschlacken (FEhS, 2015)

Hochofenschlacke (HOS)

Hochofenschlacke ist das mengenmäßig bedeutendste Nebenprodukt der Eisen- und Stahlindustrie und fällt heute nur mehr im Ausmaß von etwa 180 bis 280 kg pro Tonne Roheisen an (Durchschnitt: 255 kg/t; Ehrenberg, 2006, S. 37). Zum Vergleich: noch in den 1950er Jahren waren es etwa 700 kg. HOS entsteht bei der Herstellung von Roheisen im Hochofen (engl. *blast furnace*, BF) bei ca. 1500°C aus der Gangart der eingesetzten Eisenerze, der Asche des eingesetzten Koks, dem zugesetzten Kalk und anderer Zuschläge. Ihre Hauptaufgabe liegt in der Abtrennung der Gangart (vor allem Kieselsäure/SiO₂ und Tonerde/Al₂O₃) vom Eisenerz, sowie dem Abbinden der Verunreinigungen aus der Kokskohle (Schwefel und Alkalien). Weiters verhindert sie als schwimmende Schicht auf dem Roheisen, dass das Eisen nicht wieder durch die heiße Luft oxidiert wird.

Aus der flüssigen Hochofenschlacke entsteht entweder durch langsame Abkühlung in Schlackenbeeten an der Luft kristalline **Hochofenstückschlacke** (HOS) oder bei rascher Abkühlung mit Wasser in Granulationsanlagen glasiger, amorpher **Hüttensand** (HS) (siehe Abbildung 10).

CaO und SiO₂ machen mit gemeinsam ca. 75% den Großteil der Hochofenschlacke aus, weitere jeweils ca. 10% sind Al₂O₃ und MgO. Ihre genaue chemische Zusammensetzung ist abhängig von der Gangart und dem hergestellten Roheisen, die Bandbreite der Zusammensetzung ist in Tabelle 5 auf Seite 42 dargestellt.

Bezüglich umweltgefährdender Inhaltsstoffe sind Stückschlacke und Hüttensand sowohl hinsichtlich ihrer Gesamtgehalte als auch ihrer Auslaugbarkeit (Elution) als unbedenklich einzustufen und verfügen über Eigenschaften, die eine vielfältige Verwertung ermöglichen (Umweltbundesamt, 1998, S. 31). Kristalline Hochofenstückschlacke wird vor allem als Trag- und Frostschuttschicht im Straßenbau eingesetzt. Hüttensand ist aufgrund seiner Zusammensetzung und seiner latent hydraulischen Eigenschaften ein begehrter Zuschlagstoff für die Zementindustrie und wird alternativ auch als Strahlmittel für diverse Oberflächen verwendet (keine freie Kieselsäure und damit keine Silikosegefahr bei ähnlicher Härte wie Quarzsand) (Umweltbundesamt, 1998, S. 32).

Hochofenschlacke wird daher nicht als Abfall, sondern als Nebenprodukt (neben dem primären Produkt Roheisen) angesehen, das für die Weiterverarbeitung bestimmten Qualitätsanforderungen genügen muss. Dementsprechend wird die Fahrweise von Hochöfen so eingestellt, dass sowohl die Qualität des Roheisens als auch der Schlacke optimiert wird (Umweltbundesamt, 1998, S. 31; Ehrenberg, 2006). Der rechtliche Status als Nebenprodukt ist für Hochofenschlacken 2007 von der Europäischen Kommission explizit anerkannt worden (KOM(2007) 59 endg./2) (vgl. Kapitel 2.3.1.4).



Abbildung 10: links: granulierte Hochofenschlacke (Hüttensand); rechts: LD-Schlacke

Konverterschlacke bzw. LD-Schlacke (LDS)

Bei der Herstellung von Rohstahl entsteht durch die Verschlackung von Eisen (Roheisen und/oder Schrott) und zugesetztem Kalk oder Dolomit bei ca. 1650°C Stahlwerksschlacke. Passiert dies mittels Sauerstoffblasverfahren in Konvertern (engl. *basic oxygen furnace*, BOF) spricht man auch, bzw. präziser von Konverterschlacke oder LD-Schlacke (nach Linz-Donawitz, den voestalpine-Standorten, wo dieses Verfahren entwickelt wurde). Ziel des LD-Verfahrens ist die Umwandlung von kohlenstoffreichem, schmelzflüssigem Roheisen in kohlenstoffarmen Stahl mittels Einblasen von Sauerstoff, dem so genannten Frischen. Neben Kohlenstoff wird aufgrund der oxidierenden Bedingungen auch ein Teil des Eisens oxidiert und in die Schlacke eingebunden. Weiters werden unerwünschte Begleitstoffe aus der Schmelze gefrischt, wichtig ist insbesondere die Entphosphorung. Die Begleitelemente werden entweder durch Reaktion mit dem Kalk in der Schlacke gebunden (Mn, S, Si, P) oder oxidiert und als Staubpartikel (Zn, Pb, Cd, Fe-Oxid) mit dem Abgas ausgetragen. Pro Tonne Rohstahl fallen etwa 120-150 kg LD-Schlacke an (Umweltbundesamt, 1998, S. 38f).

LD-Schlacken erstarren an der Luft in Beeten unter Ausbildung einer kristallinen Struktur zu einem harten, grauen, steinähnlichen Material, das eine geringere Porosität als Hochofenschlacke aufweist. Ihre genaue chemisch Zusammensetzung (siehe Tabelle 5) ist wiederum stark vom genauen Stahlerzeugungsverfahren und den Zuschlagsstoffen abhängig. Im Vergleich zu Hochofenschlacken zeichnen sich LD-Schlacken vor allem durch höhere FeO-, MnO- und P₂O₅- Anteile aus (ca. 15%, 5%, und 1,5%), aber auch einen noch höheren CaO-Anteil (ca. 50%). Dafür sind die SiO₂-, Al₂O₃- und MgO-Anteile geringer. Ein wichtiger Faktor bei LD-Schlacken ist auch ihre hohe Basizität¹, sowie der Anteil an Freikalk (CaO_{frei}) und untergeordnet Periklas (MgO_{frei}), der bis zu 10% betragen kann. Dadurch sind LD-Schlacken anfangs nicht volumenstabil, sondern erst nach einem künstlichen Alterungsprozess, indem CaO zu Ca(OH)₂ hydratisiert. Alternativ kann LD-Schlacke mit Quarzsand behandelt werden

¹ ≠ chemische Basizität, sondern das Gewichtsverhältnis von CaO zu SiO₂ zur Beschreibung von Schlacken in der Metallurgie

um den Freikalk in silikatischer Form abzubinden, ihre Basizität zu senken und damit ihre Raumbeständigkeit zu verbessern (Drissen und Schrey, 2004, S. 2).

Nach künstlicher Alterung oder Behandlung kann LD-Schlacke aufgrund ihrer hervorragenden bautechnischen Eigenschaften vor allem im Straßenbau als Baumaterial für den Fahrbahndeckenbau verwendet werden. Hervorzuheben sind diesbezüglich die hohe Festigkeit, eine raue Oberfläche und Mikroporosität, welche zu einer hohen Abriebfestigkeit führen und LD-Schlacken besonders geeignet für Asphaltdeckschichten machen. Bei hohen Phosphatgehalten kann LD-Schlacke auch in Pulverform als wertvoller Dünger in der Landwirtschaft eingesetzt werden. In Österreich führte allerdings die seit 2012, auch medial und vor allem kontrovers geführte Schlackendiskussion zu einem vorläufigen Verwertungsstopp in der Bauindustrie (voestalpine AG, 2014a, S. 3). Anstoß dafür waren bzw. sind Befürchtungen, dass der Einsatz von LD- sowie Elektroofenschlacke im Straßenbau gesundheits- und umweltschädigende Auswirkungen nach sich ziehen kann, und zwar aufgrund der Schwermetallgehalte in den Schlacken, insbesondere Chrom (Umweltdachverband, 2014). Für Chrom und Fluor konnten diese Befürchtungen entkräftet werden, für Vanadium und Molybdän können negative Auswirkungen auf das Grundwasser hingegen nicht zur Gänze ausgeschlossen werden (Umweltbundesamt, 2014, S. 10).

Aus mineralogischer Sicht kann diesbezüglich festgehalten werden, dass das Auslaugverhalten nicht vom Gesamtgehalt abhängig ist, sondern in erster Linie von der mineralogischen Bindungsform (Höllen und Pomberger, 2014, S. 377ff). Chrom ist dabei in der LD-Schlacke grundsätzlich in der gesundheitlich unbedenklichen, dreiwertigen Form gebunden, vor allem in den schwer löslichen, Fe-reichen Mineralen Dicalciumferrit/Brownmillerit, Wüstit sowie (Chrom)-Spinell. Vanadium hingegen bindet sich bevorzugt in den leichter löslichen Kalksilikaten, das Auslaugpotential ist allerdings aufgrund der im Vergleich zu Chrom sehr viel geringeren Gesamtgehalte niedrig (Drissen, 2006, S. 8f).

Elektroofenschlacke (EOS) (für niedrig legierte Stähle, "Baustähle")

Wird Rohstahl nicht aus Roheisen in Konvertern, sondern direkt aus Eisenschrott mittels Schmelzverfahren im Elektrolichtbogenofen (engl. *electric arc furnace EAF*) hergestellt, entsteht eine andere Form von Stahlwerksschlacke, und zwar die Elektroofenschlacke. Im Vergleich zur Hochofen-Konverter-Route von integrierten Hüttenwerken hat das Elektrostahlverfahren weltweit in den letzten Jahrzehnten zunehmend an Bedeutung gewonnen, vor allem aufgrund des gesteigerten Recyclingbedarfs (Schrott als Rohstoff), aber auch aufgrund des geringeren Investitions- und Produktionsaufwandes von Elektrostahlwerken (Schüler et al., 2014, S. 110).

Wie bei der LD-Schlacke handelt es sich bei der Elektroofenschlacke um eine sogenannte Frischschlacke, das heißt, sie wirkt oxidierend gegenüber dem Stahlbad. Sie entsteht bei ca. 1650°C aus einem Teil des eingesetzten Eisenschrotts - ca. 5 bis 15% "verbrennen", also oxidieren zu Eisenoxiden - und den eingesetzten Schlackenbildnern (Kalk, Dolomit). Die

EOS übernimmt zwei wesentliche Aufgaben (Markus et al., 2011, S. 70f): erstens die Aufnahme unerwünschter Begleitelemente - vor allem Schwefel und Phosphor, zusätzlich gehen auch manche Legierungselemente aus dem Stahlschrott, z.B. Chrom, in die Schlacke, und zweitens die Ausbildung einer so genannten Schaumslagge unter Zufuhr von Kohlenstoffträgern zur Gasbildung. Dadurch wird der Lichtbogen umhüllt, dessen Wirkungsgrad erhöht und die Ofenwandung vor zu starker Wärmestrahlung abgeschirmt. Pro Tonne Rohstahl fallen ca. 130 kg Elektroofenschlacke an (Umweltbundesamt, 1998, S. 45). Nach der metallurgischen Arbeit gibt es mehrere Methoden die Schlacke erstarren zu lassen bzw. abzuschlacken. Grundsätzlich gilt, dass eine ungestörte langsame Abkühlrate die physikalischen Eigenschaften der Schlacke verbessert (Schüler et al., 2014, S. 113).

Chemisch ist Elektroofenschlacke mit LD-Schlacke vergleichbar, der Anteil an Freikalk ist jedoch geringer. Hauptbestandteile sind, in absteigender Reihenfolge: CaO, FeO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, MnO und Cr₂O₃ (vgl. Tabelle 5). Mitunter kann der FeO-Gehalt auch höher als der CaO-Gehalt sein. Elektroofenschlacke besitzt ebenso wie LD-Schlacke sehr gute technisch physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel eine sehr hohe Festigkeit, einen guten PSV-Wert¹, oder eine hohe Verformungsbeständigkeit und eignet sich daher für Anwendungen im Straßenbau (Schüler et al., 2014, S. 111). In Deutschland z.B. wird Elektroofenschlacke als Gesteinskörnung sowohl für die ungebundene Tragschicht als auch für Asphalt-schichten eingesetzt. Im Zuge der Erarbeitung einer bundesweit geltenden Ersatzbau-stoffverordnung und einer damit verbundenen Verschärfung der (umwelttechnischen) Anforderungen könnten allerdings in Deutschland bislang zulässige Anwendungsbereiche zukünftig wegfallen (Schüler et al., 2014, S. 113).

Elektroofenschlacke als Edelstahlschlacke (EDS) (für hoch legierte Stähle)

Neben gewöhnlichem, niedrig legiertem Stahl kann im Elektrolichtbogenofen und den nachgeschalteten Aggregaten auch hoch legierter, nicht rostender Stahl produziert werden. Die daraus entstehende Schlacke wird teilweise ebenfalls als Elektroofenschlacke bezeichnet, besser ist jedoch die abgrenzende Bezeichnung Edelstahlschlacke (engl.: *stainless steel slag*). Im Vergleich zur Elektroofenschlacke für Qualitätsstähle fällt für Edelstähle etwas mehr Schlacke an, und zwar ca. 170 kg/t Rohstahl (Umweltbundesamt, 1998, S. 45).

In Abhängigkeit von der Schrottqualität, der genauen Verfahrenslinie und der erzeugten Stahlsorte werden unterschiedliche Qualitäten an Edelstahlschlacke erzeugt, die eine größere chemische und mineralogische Variabilität aufweisen als LDS und EOS. Dadurch können sie herstellungsbedingt Besonderheiten aufweisen, die ihre Nutzung z.B. als Baustoff erschweren. Beispiele dafür sind die Neigung zum Zerfall bei Abkühlung, Einschränkungen hinsichtlich Raumbeständigkeit, ein hoher Gehalt an Chrom oder anderen Legierungselementen sowie ihr Gehalt an metallischen Einschlüssen aus hochlegiertem Stahl (Drissen und

¹ Polished Stone Value = Polierwert: Maßzahl für den Widerstand eines Mineralstoffes gegen die polierende Wirkung von Fahrzeugreifen

Mudersbach, 2012, S. 1). Hauptkomponenten sind CaO (bis >50%, bei geringem Freikalkgehalt von zumeist < 5%) und SiO₂ (bis 33%), daneben Al₂O₃, MgO, Cr₂O₃, FeO, und MnO in unterschiedlichen Mengen. Vor allem die Zugabe von Legierungselementen bei hochlegierten Edelstählen, v.a. Chrom, kann die Zusammensetzung stark verändern. Diese Elemente können allerdings im nachfolgenden Schritt, der Schlackereduzierung, teilweise wieder aus der Schlacke in die Stahlschmelze rückgeführt werden. Weiters führt die zumeist feuchte Aufbereitung der Edelstahlschlacke zu sekundärer Portlandit- und Calcitbildung (bei Lagerung an der Luft) und damit zu einem Anteil an gebundenem H₂O bzw. CO₂ von insgesamt bis zu 8%. Daneben kann bei einzelnen Aggregaten der Einsatz von Fluor in Form von Flussspat (CaF₂) erforderlich sein, um ein Ansteifen der Schlacke bei hohen CaO- und niedrigen FeO-Gehalten zu verhindern (Drissen und Mudersbach, 2012, S. 2).

Edelstahlschlacke mit ähnlich guten technologischen Eigenschaften wie z.B. LD-Schlacke kann in ihrer Verwendung jedoch durch Anforderungen aus dem Umweltbereich eingeschränkt sein, beispielsweise durch zu hohe Chromwerte im Feststoff und im Eluat. Die Auslaugbarkeit von Cr kann dabei zum Beispiel durch Zugabe von Al₂O₃ als Konditionierungsmittel gesenkt werden, da dies zur Bildung von Spinellen führt, welche schwer wasserlöslich sind und Chrom in ihrer Matrix fest binden (Mudersbach, 2004). Eine weitere Möglichkeit ist die bessere Abtrennung metallischer Bestandteile in der Aufbereitung, da auch hohe Gehalte an metallischem Chrom höhere Cr-Konzentrationen im Eluat zur Folge haben können. Gleiches gilt bezüglich Molybdän (Drissen und Mudersbach, 2012, S. 3).

Sekundärmetallurgische Schlacken (SEKS)

Um qualitativ hochwertigen Stahl zu erzeugen, werden nach der oxidativen Behandlung im Konverter (BOF) oder im Elektrolichtbogenofen (EAF), bei dem die Elemente C, Mn, Si und P weitgehend entfernt wurden, unterschiedliche sekundärmetallurgische Verfahren eingesetzt, die ebenfalls dem Stahlwerk zugerechnet werden. Hier werden mittels Zugabe von Legierungselementen die endgültige chemische Zusammensetzung, die Gießtemperatur und der Reinheitsgrad (Verringerung von nichtmetallischen Einschlüssen im Stahl) eingestellt. Weitere Aufgaben umfassen die Desoxidation des Stahls, die Verminderung von im Stahl gelösten Mengen an Wasserstoff und Stickstoff, eine Entschwefelung sowie Entfernung von Blei und Zink sowie die Homogenisierung der Schmelze (Markus et al., 2011, S. 76).

Apparativ geschieht dies zum Beispiel mittels AOD¹-Verfahren in Konvertern, oder mittels VOD²-Verfahren in Pfannenöfen. Die dabei entstehenden Schlacken (AOD-Schlacken bzw. Pfannenschlacken) werden unter dem Begriff sekundärmetallurgische Schlacken zusammengefasst, fallen im Ausmaß von ca. 8 kg/t Stahl an und werden meist nicht extra erfasst, sondern mit den anderen Reststoffen des Stahlwerks behandelt.

¹ Argon Oxygen Decarburisation = Argon-Sauerstoff Entkohlung; für rostfreie und hochlegierte Stähle

² Vacuum Oxygen Decarburisation = Vakuum-Sauerstoff Entkohlung; für hochchromhaltige Stähle mit niedrigsten Kohlenstoffgehalten

Die chemische Zusammensetzung von sekundärmetallurgischen Schlacken ist sehr variabel, da breit gefächerte Produktionsprogramme im Stahlwerk unterschiedliche, teilweise gegensätzliche Anforderungen an die Sekundärmetallurgie stellen. In den Lechstahlwerken wird beispielsweise mit 30 verschiedenen Schlackenzusammensetzungen gearbeitet (Markus et al., 2011, S. 77). Typisch sind jedoch sehr hohe Al_2O_3 und CaO -Werte sowie ein sehr niedriger FeO -Wert. Dieser ist notwendig damit die Entschwefelung entsprechend der Reaktion



nach rechts ablaufen kann. Da in diesem Fall FeO als verflüssigender Bestandteil nicht zur Verfügung steht, werden andere schmelzpunktniedrigende Schlackenbildner wie Flussspat CaF_2 oder Tonerde Al_2O_3 hinzugefügt (Rekersdrees et al., 2014, S. 224).

Chemismus und Mineralogie

Zwischen den verschiedenen Eisenhüttenschlacken gibt es erhebliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung, wie bereits teilweise erläutert wurde. Tabelle 5 gibt einen Überblick über die verschiedenen Zusammensetzungsbereiche der einzelnen Schlackentypen (Drissen, 2004), die Daten stammen vom hinsichtlich Schlackenforschung im deutschsprachigen Raum führenden FEhS-Institut für Baustoff-Forschung. Allerdings sind auch die Zusammensetzungsbereiche der einzelnen Schlackentypen nicht immer für den Einzelfall zutreffend. In anderen, internationalen Quellen sind etwas andere Angaben zu finden (z.B. Doucet, 2010, S. 263; Sanna et al., 2014, S. 8066f, siehe Kapitel 2.2) und auch in neueren Veröffentlichungen des FEhS-Instituts werden die Zusammensetzungsbereiche aktualisiert und verändert angegeben (z.B. Drissen und Mudersbach, 2012, für Edelstahlschlacken). Im Sinne der leichteren Vergleichbarkeit werden hier trotzdem für alle Schlackentypen die 2004er Angaben des FEhS-Instituts verwendet.

Die wichtigsten Unterscheidungsmerkmale/Charakteristika zwischen den verschiedenen Eisenhüttenschlacken hinsichtlich Chemismus sind dabei folgende: Hochofenschlacke wird fast ausschließlich aus CaO (ca. 40%), SiO_2 (ca. 35%) und jeweils ca. 10% MgO und Al_2O_3 gebildet, ist damit am SiO_2 -reichsten und enthält sehr wenig Schwermetalle. LD-Schlacke ist am CaO -reichsten (ca. 50%, davon bis zu 10% Freikalk), und enthält bereits beträchtliche Mengen an FeO (ca. 15%) und MnO (bis 5%). Elektroofenschlacke enthält noch mehr FeO (bis 40%) sowie etwas Cr_2O_3 und MnO . Für Edelstahlschlacke ist ein sehr hoher Cr_2O_3 -Anteil charakteristisch (bis 20%), dafür sind die Angaben für den Eisengehalt bei 6-7% wieder niedriger. Im Vergleich zu den Hochofenschlacken treten in Stahlwerksschlacken teilweise auch nennenswerte Anteile an Schwermetallen auf (neben Cr auch V, Mo, W). Sekundärmetallurgische Schlacken sind chemisch sehr variabel und können nicht einheitlich charakterisiert werden, typisch sind aber hohe CaO und Al_2O_3 -Anteile. Zudem enthalten sie oftmals Fluor. Die Basizität ist bei Hochofenschlacken am niedrigsten und bei LD-Schlacken am höchsten.

Ein wichtiger Aspekt hinsichtlich Chemismus ist weiters die Anreicherung von unerwünschten Begleitelementen im gesamten Hüttenkreislauf durch hohe Recyclingquoten von hütteninternen und externen Reststoffen. Vor allem betrifft dies Zink und Blei, Haupteintragsquelle ist dabei der verzinkte Schrott mit ca. 0,4 kg Zn pro Tonne Rohstahl (Umweltbundesamt, 1998, S. 58). Zwar werden 60% des Zinks über den Konverterstaub ausgetragen, trotzdem führt die Verschleppung von Zn in die metallurgischen Prozesse einerseits zu verfahrenstechnischen Problemen, andererseits auch zu sinkender Qualität der Produkte und Nebenprodukte. Beispielsweise kann durch hohen Zn-Gehalt die Eignung von Schlacken für die Bauindustrie beeinträchtigt werden.

Tabelle 5: Zusammensetzungsbereiche von Eisenhüttenschlacken (Drissen, 2004, S. 6)

Parameter (M-%)	Hochofenschlacke HOS	Konverterschlacke LDS	Elektroofenschlacke EOS ¹	Elektroofenschlacke EOS ²	SEKS ³
CaO	39-41	46-53	26-38	37-40	33-61
MgO	7-12	1-4	3-10	7-13	6-13
SiO ₂	34-37	13-16	11-16	14-28	9-24
Al ₂ O ₃	10-12	1-4	3-6	5-13	3-27
Fe _{ges} ⁴⁾	0,2-0,6	14-19	24-40	6-7	0,6-9,4
Cr ₂ O ₃	< 0,01	0,2-0,4	0,7-2,7	5-19	< 0,3
Mn _{ges} ⁵⁾	0,2-0,6	1,8-4,8	3,5-5,5	2,6-4,1	0,2-4,9
P ₂ O ₅	<0,01	1,2-1,8	0,5-0,8	<0,1	<0,03
Na ₂ O + K ₂ O	0,5-1,2	< 0,07	< 0,08	< 0,08	k.A.
S _{ges}	1,0-1,7	< 0,2	k.A.	< 0,4	0,5-2,0
CaO/SiO ₂ ⁶⁾	0,9-1,2	2,8-5,0	1,9-2,6	1,3-2,3	1,3-6,2
(CaO+MgO)/SiO ₂ ⁶⁾	1,2-1,4	3,0-5,2	2,2-3,1	1,6-2,9	1,7-7,8

1) niedrig/nicht legiert (für Baustähle)

2) hoch legiert (für Edelstähle) = Edelstahlschlacke EDS

3) aus Sekundärmetallurgie, z.B.: AODS, VODS, Pfannenschlacke

4) Fe_{ges} = FeO + Fe₂O₃ 5) Mn_{ges} = MnO + MnO₂

6) Basizität 7) erweiterte Basizität

Aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung sind auch die mineralischen Vergesellschaftungen der verschiedenen Eisenhüttenschlacken relativ unterschiedlich (siehe Tabelle 6), wie von Drissen (2004) ausführlich erläutert wird. Prinzipiell dominieren in den Eisenhüttenschlacken Kalksilikate und Eisenoxide. Charakteristisch für Hochofenschlacken sind Gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇) und Åkermanit (Ca₂MgSi₂O₇) (Endglieder der Melilith-Mischkristallreihe) sowie Merwinit (Ca₃Mg(SiO₄)₂). Tricalciumsilikat (Ca₃SiO₅) tritt normalerweise nur in sehr rasch abgekühlten, kalkreichen LD-Schlacken auf. Unter den üblichen Abkühlungsbedingungen wandelt es sich bei etwa 1250°C unter Kalkausscheidung zu β-Dicalciumsilikat (Ca₂SiO₄, Larnit) um. Dieses wiederum tritt in fast allen Eisenhüttenschlacken auf und nimmt dabei eine dominante Rolle ein.

Bedingt durch den Gehalt an oxidischem Eisen finden sich in LD- und Elektroofenschlacken niedrig legierter Stähle auch Kalkferrite - einerseits Dicalciumferrit (bzw. Srebrodolskit, Ca₂Fe₂O₅) in LD-Schlacken und andererseits Brownmillerit (Ca₂AlFeO₅) vorzugsweise in den Al-reicheren Elektroofenschlacken. Außerdem ist der höhere FeO-Gehalt für die Ausbildung

von Wüstit (FeO) und Spinellen ($M^{2+}M^{3+}_2O_4$) in LDS und EOS verantwortlich. Spinelle können hierbei auch Chrom (Cr^{3+}) binden. Weiters können in Stahlwerksschlacken Freikalk und Periklas (freies MgO) auftreten, wenn durch höhere Zugabemengen und kurze Prozesszeiten ein vollständiges Abbinden der Schlackenbildner verhindert wird.

In sekundärmetallurgischen Schlacken kann eine Reihe weiterer Minerale auftreten. Aufgrund ihrer Funktion zur Feinentschwefelung und Desoxidation der Stähle sind sie sehr kalk- und aluminiumreich. Daraus resultiert die Bildung von Tricalciumaluminat ($Ca_3Al_2O_6$) und Mayenit $Ca_{12}Al_{14}O_{32}[\square_5O]$. Bei Zugabe von Fluorit (CaF_2) als Flussmittel kann dieser gemeinsam mit Cuspidin ($Ca_4Si_2O_7(F,OH)_2$) auch in den Schlacken auftreten.

Tabelle 6: typische Mineralzusammensetzung von Eisenhüttenschlacken (Drissen, 2004, S. 7)

Mineral	Chemische Formel	Hochfenschlacke HOS	Konverterschlacke LDS	Elektroofenschlacke EOS ¹	Elektroofenschlacke EOS ²	SEKS ³
Gehlenit	$2CaO * Al_2O_3 * SiO_2$	x		x	x	
Äkermanit	$2CaO * MgO * 2SiO_2$	x		x	x	
Merwinit	$3CaO * MgO * 2SiO_2$	x			x	
Tricalciumsilikat	$3CaO * SiO_2$		(x)			
β-Dicalciumsilikat	$2CaO * SiO_2$		x	x		x
γ-Dicalciumsilikat	$2CaO * SiO_2$					x
Bredigit	$2 (Ca, Mg)O * SiO_2$			x		
Brownmillerit	$2CaO * (Al, Fe)_2O_3$			x		
Dicalciumferrit	$2CaO * Fe_2O_3$		x			
Spinelle	$Me^{2+}O * Me^{3+}_2O_3$			x	x	
Wüstit	FeO_x		x	x		
Freikalk	CaO		x			
Periklas	MgO			x	x	
Mayenit	$12CaO * 7Al_2O_3$			x		x
Tricalciumaluminat	$3CaO * Al_2O_3$					x
Fluorit	CaF_2					x
Cuspidin	$CaF_2 * 4CaO * 2SiO_2$					x
Oldhamit	CaS					x
Jasmundit	$10CaO * CaS * 4SiO_2$					x

1) niedrig/nicht legiert (für Baustähle)

2) hoch legiert (für Edelstähle) = Edelschlacke EDS

3) aus Sekundärmetallurgie, z.B.: AODS, VODS, Pfanenschlacke

pH-Wert und Löslichkeit

Eisenhüttenschlacken bilden in wässriger Lösung vor allem aufgrund des hohen CaO-Anteils einen sehr hohen pH-Wert von typischerweise pH 11 - 12, bei LD-Schlacken bis zu pH 13 und gelten daher als sehr basische Stoffe. Neben der mineralischen Bindungsform ist der pH-Wert maßgeblich für das Auslaugverhalten bestimmter (umweltrelevanter) Elemente verantwortlich, welches wiederum der bestimmende Faktor für die Umweltverträglichkeit von Eisenhüttenschlacken, z.B. zur Verwertung in der Bauindustrie, ist.

Wie in einer Studie des FEhS-Instituts gezeigt wurde (Bialucha, R., 2007, S. 1–4), nimmt die Eluatkonzentration (und damit die Löslichkeit) der meisten in Mineralphasen stöchiometrisch

vorkommenden Elemente mit steigendem pH-Wert ab. Dazu zählen Ca, Fe, Mg, Mn und Si. Dementsprechend wird auch der häufig vorkommende Melilith (Gehlenit - Äkermanit Mischkristallreihe) im sauren Bereich stärker angegriffen. Aluminium hingegen zeigt amphoterer Verhalten und ist sowohl im sauren (< pH 5) und basischen (> pH 10) Bereich gut löslich. Der umweltrelevante Parameter Chrom wird erst bei einem pH-Wert < 5 ausgelaugt, Vanadium dagegen zeigt unterschiedliches Verhalten bei verschiedenen Schlacken mit verschiedenen Gesamtgehalten und kann entweder bei niedrigem pH-Wert stark eluierbar sein oder das Maximum bei pH-Werten von 9-10 haben. Im Zuge des österreichischen "Fachdialogs LD- und EOS-Schlacke im Straßenbau" im Jahr 2014 zur Abschätzung von potentiellen Umweltauswirkungen des Einsatzes von LD- und EOS-Schlacke im Straßenbau (Umweltbundesamt, 2014, S. 9f) konnte ebenfalls festgehalten werden, dass für Chrom durch seine feste Mineralbindung bei den sich einstellenden pH-Werten (langfristig pH 9 bis pH 10) keine nennenswerte Auslaugung und Umweltgefährdung zu erwarten ist. Für Vanadium und Molybdän sei hingegen unter diesen Bedingungen eine mögliche umweltrelevante Freisetzung nicht ausgeschlossen.

Abfallwirtschaftliche Bezeichnungen

Laut österreichischem Abfallverzeichnis gemäß Abfallverzeichnisverordnung (BGBl. II Nr. 570/2003 idF BGBl. II Nr. 498/2008), welche auf der ÖNORM S 2100 basiert, finden sich Rückstände aus der Abfallverbrennung in der Untergruppe 312 " Metallurgische Schlacken, Krätzen und Stäube " mit folgenden Schlüsselnummern und Abfallbezeichnungen:

31218	Elektroofenschlacke
31219	Hochofenschlacke
31220	Konverterschlacke
31221	sonstige Schlacke aus der Stahlerzeugung

Edelstahlschlacken werden hier somit nicht extra geführt, sondern der Schlüsselnummer 31218 Elektroofenschlacke zugerechnet. Sind unter diesen Schlacken gefährliche Abfälle werden sie unter der SNr. 31221 "sonstige Schlacke aus der Stahlerzeugung" subsummiert. Zusätzlich können alle Abfallarten die Spezifizierung "verfestigt oder stabilisiert" mit dem Code-Zusatz 91 (z.B. 31218-91) aufweisen. Angaben über das Anfallen dieser einzelnen Stoffströme werden im Bundeswirtschaftsplan 2011 nicht veröffentlicht, es wird lediglich das Aufkommen der gesamten Untergruppe 312 ausgewiesen.

2.3.1.2 Aufkommen in Österreich

Das Aufkommen von Eisenhüttenschlacken beschränkt sich in Österreich auf fünf Standorte: zwei integrierte Hüttenwerke (Hochofen, Stahlwerk, Walzwerk) sowie drei Elektrostahlwerke. Der mit Abstand größte Anteil fällt dabei auf den Stahlkonzern voestalpine mit den beiden

Hüttenwerken in Linz und Leoben-Donawitz, welche für ca. 96% der österreichischen Stahlproduktion sorgen. Die drei Elektrostahlwerke sind in der Steiermark angesiedelt, erstens Böhler Edelstahl in Kapfenberg (gehört ebenfalls zum voestalpine-Konzern), zweitens die Breitenfeld Edelstahl AG in Mitterdorf im Mürztal und drittens die Marienhütte in Graz, welche niedrig legierten Baustahl (Kohlenstoffstahl, Qualitätsstahl) erzeugt.

1998 wurde vom Umweltbundesamt eine umfassende Studie über Reststoffe in der Eisen- und Stahlindustrie mit Angaben zu allen Stoffströmen der verschiedenen Standorte erstellt (Umweltbundesamt, 1998; Datenstand 1995). Seither wurden in Österreich dazu keine einheitlichen Daten mehr veröffentlicht, im Bundesabfallwirtschaftsplan 2011 sind metallurgische Schlacken nicht extra ausgewiesen und auch im Zuge des zuvor erwähnten "Fachdialogs LD- und EOS-Schlacke im Straßenbau" wurden keine neueren Daten herangezogen (Umweltbundesamt, 2014, S. 25). Aktuelle Daten zur Stahlproduktion werden großteils direkt von den Firmen veröffentlicht, Angaben zum Anfall von Schlacken mussten daraus z.T. abgeleitet, d.h. geschätzt werden. Wie in Tabelle 7 ersichtlich ist, hat sich in den letzten 20 Jahren zumindest die Größenordnung der anfallenden Schlacken nicht geändert. Aktuell fallen ca. 1,6 Mio. t Hochofenschlacke, ca. 650.000 t Konverterschlacke und ca. 95.000 t Elektroofenschlacke an (davon 55.000 t aus der Erzeugung von Kohlenstoffstahl und ca. 40.000 t aus der Erzeugung von Edelstahl), insgesamt also ca. 2,35 Mio. t.

Tabelle 7: Produkte und Reststoffe österreichischer Eisen- und Stahlerzeuger

Betrieb	1995 (in t) ¹⁾				2013 (in t)			
	Stahl	HOS	LDS	EOS	Stahl	HOS	LDS	EOS
voestalpine Stahl Linz	3 440 000	898.700	413.500		5 660 000 ²⁾	1 200 000 ²⁾	500 000 ⁸⁾	
voestalpine Stahl Donawitz	1 095 000	371 000	326.600		1 630 700 ³⁾	400 000 ⁷⁾	150 000 ⁸⁾	
Marienhütte Graz	256 000			48.000	365 000 ⁴⁾			55000 ⁹⁾
Böhler Edelstahl Kapfenberg ¹⁰⁾	122 000			18 000	150 700 ⁵⁾			22500 ⁹⁾
Breitenfeld Edelstahl Mitterdorf i. M. ¹⁰⁾	75 000			5 250	110 000 ⁶⁾			16 500 ⁹⁾
Summe	4 988 000	1 269 700	740 100	71 250	7 916 400	1 600 000	650 000	94 000

1) alle Angaben für 1995: Umweltbundesamt 1998: Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie

2) voestalpine Stahl GmbH 2014, Umwelterklärung 2014

3) voestalpine Stahl Donawitz GmbH: Konsolidierte Umwelterklärung 2014

4) <http://www.marienhuetten.at/Seiten/Stahlwerk.aspx>

5) http://web.archive.org/web/20140222121634/http://www.boehler-edelstahl.com/german/180_DEU_HTML.php

6) mündliche Mitteilung, DI Dr. Friedrich Krumpal

7) Schätzung unter der Annahme von 250 kg Hochofenschlacke pro t. Stahl

8) voestalpine AG 2014: LD-Schlacke - Daten und Fakten

9) Schätzung unter der Annahme von 150kg Schlacke pro t Stahl

10) Böhler und Breitenfeld erzeugen im technischen Sinne Edelstahlschlacke, im abfallwirtschaftlichen Sinne werden diese allerdings auch den Elektroofenschlacken zugeordnet

In einer weiteren Studie des Umweltbundesamtes unter dem Titel "Abfallvermeidung und -verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich" wurden 2005 in Vorbereitung auf den Bundesabfallwirtschaftsplan 2006 Abfallströme aus der Metallurgie entsprechend ihrer Schlüsselnummern erhoben und veröffentlicht. Ca. 90% davon entfallen auf Eisenhütten-schlacken. In den Bundesabfallwirtschaftsplänen 2006 und 2011 wurde nur mehr das Auf-

kommen der gesamten Abfalluntergruppe 312 "Metallische Schlacken, Krätzen und Stäube" erfasst, welches bei 2009 bei 2,72 Mio. t lag. Tabelle 8 fasst diese Daten zusammen und stellt sie den für 2013 erhobenen Daten gegenüber. Dabei kann festgestellt werden, dass es seit 2003 mengenmäßig nur zu geringfügigen Änderungen kam.

Tabelle 8: Abfallaufkommen von Eisenhüttenschlacken in Österreich

SNr.	Abfallbezeichnung gemäß ÖNORM S 2100 (2005)	1999 ¹⁾ [t]	2003 ¹⁾ [t]	2005 [t]	2009 [t]	2013 [t]
31 218	Elektroofenschlacke	78 000	78 000			94 000
31 219	Hochofenschlacke	1 270 000	1 550 000			1 600 000
31 220	Konverterschlacke	740 000	740 000			650 000
31 221	Sonstige Schlacke aus der Stahlerzeugung	80	70 000			
Summe	Eisenhüttenschlacken	2 088 080 92,4%	2 438 000 89,7%			2 340 000
Summe	Sonstige Schlacken, Krätzen und Stäube	172 555 7,6%	279 525 10,3%			
Gesamte Gruppe 312	Metallurgische Schlacken, Krätzen und Stäube ³⁾	2 260 635	2 717 525	2,83 Mio. ²⁾	2,72 Mio. ³⁾	

1) Umweltbundesamt, 2005, S. 51

2) BMLFUW, 2006, S. 80

3) BMLFUW, 2011a, S. 93

Mit Datenstand 1995 fallen pro Tonne erzeugten Rohstahl insgesamt 450-500 kg Reststoffe in der Eisen- und Stahlproduktion an. Schlacken machen davon mit ca. 75% (ca. 370 kg) zwar den Großteil aus, daneben gibt es aber eine Reihe von weiteren Reststoffen, die hier kurz erwähnt seien (Umweltbundesamt, 1998, S.8f):

- Stäube und Schlämme (ca. 7%):
aus Nasswäschern, Abwasserreinigungsanlagen bzw. Abgasreinigungsanlagen in Sinteranlage, Hochofen, Konverter und Elektrobogenofen
- Zunder (ca. 5%):
ölhaltiger Walzzunder grob und fein
- Fe-haltige Reststoffe (ca. 8%):
aus der Schlackenaufbereitung (Feineisen aus der Roheisenentschwefelung, Separationseisen aus der Stahlwerksschlacke und Bröckeleisen aus der Hochofenschlacke)
- Sonstiges (ca. 5%):
Koksabrieb, Koksgrus etc.

Nicht enthalten sind darin das Sinterrückgut (Feinanteil aus der Kalt- und Warmabsiebung der Sinteranlage) und der Eigenschrottanfall, welche zu 100% rückgeführt werden. Auch von den oben genannten Reststoffen kann ein großer Teil hüttenintern wiederverwertet werden. 1995 betrug die Verwertungsquote aller Reststoffe und Abfälle 86%.

2.3.1.3 Verwertung und Entsorgung

Durch ihre guten technologischen Eigenschaften hat die Verwendung von Eisenhüttenschlacken als Sekundärrohstoff bereits eine lange Tradition: als Baustoff für Straßenbau und Gebäude zumindest seit dem frühen 19. Jahrhundert und bereits seit über 100 Jahren findet Hochofenschlacke Verwendung als Zementbestandteil (Ehrenberg, 2006, S. 45ff).

Unterschiedliche Anforderungen an diese Schlacken einerseits sowie das Ziel einer möglichst hohen Verwertungsquote im Sinne der Kreislaufwirtschaft führen heutzutage dazu, dass die Produktion im Hüttenwerk nicht nur hinsichtlich Eisen- und Stahlqualität, sondern auch hinsichtlich Schlackenqualität optimiert wird. Abhängig von Marktbedarf und rechtlicher Situation kann daher potentiell ein Großteil der Eisenhüttenschlacken einer Verwertung zugeführt werden. In Deutschland beispielsweise werden aktuell (Daten für 2013) laut FEhS-Institut 100% der Hochofenschlacke, 90% der LD-Schlacken und Elektroofenschlacken sowie immerhin 70% der Edelstahlschlacken verwertet (Bialucha, R. und Spanka, 2014, S. 1).

Für Österreich liegen solch genaue und zentral erfasste Daten nicht vor. Zumindest für 2005 gibt es veröffentlichte Daten über die Anteile der verschiedenen Verwertungswege der Hochofen- und Stahlwerksschlacke der VOEST-Alpine Stahl Linz (Abbildung 11). Demnach sind die Zementindustrie für Hochofenschlacken und der Straßenbau für LD-Schlacken die wichtigsten Abnehmer. Nicht hervor geht daraus allerdings, welcher Anteil der Schlacken keiner Verwertung, sondern einer Deponierung oder Zwischenlagerung zugeführt wurde.

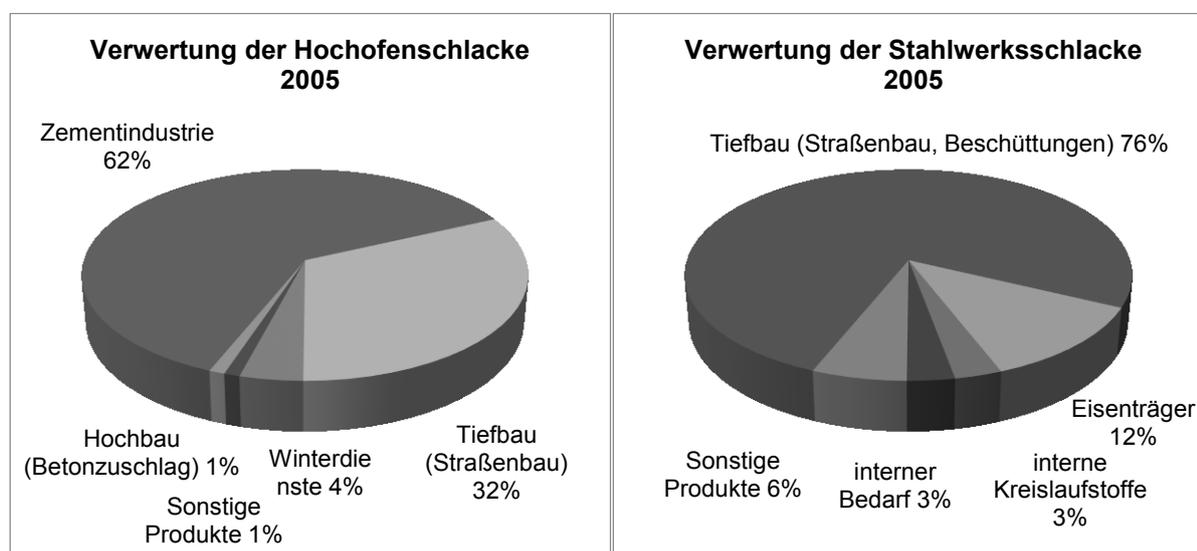


Abbildung 11: Verwertung von Hochofenschlacke und Stahlwerksschlacke der VOEST-Alpine Stahl Linz im Jahr 2005 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, 2007, S. 842ff).

Generell ist die Verwertungsquote in Österreich aber niedriger als in Deutschland. Dazu entbrannte 2012 in Österreich eine Debatte über die Nutzung von LD- und Elektroofenschlacke im Straßenverkehr und damit verbundene, etwaige negative Umweltauswirkungen, die dazu führte, dass der Einsatz von LD-Schlacke im Straßenbau in Österreich aufgrund von Rechts-

unsicherheit und Umweltbedenken seit 2013 praktisch zum Erliegen kam (voestalpine AG, 2014a, S. 3). Potentiell kann jedoch auch in Österreich ein Großteil der Eisenhüttenschlacken einer Verwertung zugeführt werden, wichtig dabei ist allerdings die Unterscheidung zwischen den einzelnen Typen von Eisenhüttenschlacken.

Hochofenschlacke (HOS)

Hauptanwendung findet Hochofenschlacke als granulierter Hüttensand wie bereits erwähnt in der Zementindustrie. Aufgrund seiner latent hydraulischen Eigenschaften und seiner klinkerähnlichen, chemischen Zusammensetzung (Si, Al, Ca-Träger) kann er dem bereits gebrannten Zementklinker als Zementbestandteil zugemahlen werden und dabei einen Teil des energieintensiv hergestellten Klinkers substituieren.

Die voestalpine selbst veröffentlicht keine absoluten Zahlen, wie viel Hüttensand in der Zementindustrie verwertet wird. Laut Vereinigung der österreichischen Zementindustrie wurde im Jahr 2013 in österreichischen Zementwerken 647.000 t Hüttensand als Sekundärzuzugstoff (SZS) verwendet (Mauschitz, 2014, S. 6). Unter der Annahme, dass nur inländischer Hüttensand verwendet wurde, entspricht dies 40 % der gesamt anfallenden Hochofenschlacke.

Zahlen über andere Verwertungsmöglichkeiten von HOS, z.B. als Strahlmittel oder als kristalline Hochofenstückschlacke im Tiefbau konnten nicht eruiert werden. Unter der Verwendung des Verteilungsschlüssels der HOS-Verwertung der VOEST Linz laut Abbildung 11 kann zumindest geschätzt werden, dass weitere knapp 400.000 t HOS in anderer Form verwertet werden. Der Rest von geschätzten 550.000 t pro Jahr landet demnach vermutlich auf den werksinternen Zwischenlagern der voestalpine in Linz und Donawitz.

Konverterschlacke (LDS)

LD-Schlacke aus Linz und Donawitz wird in Österreich bereits seit Jahrzehnten im Straßenbau verwendet, vor allem in gebundener Form in Deck-, bzw. Tragschichten als Alternative zu Hartgestein. Der Großteil davon wird bzw. wurde im Nahbereich der Stahlwerke in Oberösterreich bzw. der Steiermark verwendet. Die restliche LD-Schlacke wird auf werkseigenen Deponien der voestalpine abgelagert, wobei diese Deponierung in einer Art erfolgt, dass das Material jederzeit als Baustoff wieder verwendet werden kann (Greenpeace, 2014).

Exakte, öffentlich verfügbare Daten über die verwendeten Mengen gibt es aber auch dazu nicht. Greenpeace geht in seiner Stellungnahme zur Frage der Umweltverträglichkeit des Einsatzes von LD-Schlacke als Straßenbaumaterial davon aus, dass ca. ein Drittel im Straßenbau verwendet wird, das wären etwas über 200.000 t pro Jahr (Greenpeace, 2014). Das Umweltbundesamt gibt in seinen Recherchen Schätzungen an, wonach etwa 350.000 Tonnen pro Jahr im Straßen- und Tiefbau verwendet werden (Jöbstl, 2013, S. 534f).

Die voestalpine selbst gab in der Vergangenheit zwar bekannt, welchen Anteil der Straßen- und Tiefbau an den verschiedenen Verwertungswegen der LD-Schlacke am Standort Linz hatte (1995 56%; 1999 63%; 2005 76%, siehe Abbildung 11), nicht jedoch, welcher Anteil überhaupt verwertet und wie viel (zwischen)deponiert wurde (Umweltbundesamt, 1998, S. 94; Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, 2007, S. 845).

Daten gibt es hingegen wiederum aus der Zementindustrie, wo LD-Schlacke in begrenztem Maße als Sekundärrohstoff zur Klinkererzeugung eingesetzt werden kann. 2013 wurden demnach 30.000 t auf diese Art verwertet (ca. 5% der gesamten LD-Schlacke) (Mauschitz, 2014, S. 4).

Bezüglich einer Deponierung wurde 2007 in einem Bescheid des Amtes der Steiermärkischen Landesregierung für das UVP-Vorhaben VOEST-Deponie Standort Donawitz mit einem Deponierungsbedarf von jährlich 85.000 t Schlacken und Hüttenschutt gerechnet (Amt der Steiermärkischen Landesregierung, 2009, S. 29). Bei jährlich anfallenden 150.000 t LD-Schlacke kann daraus eine Verwertungsquote von ca. 50% abgeleitet werden.

Im Zuge der teils öffentlich geführten Schlackendiskussion, verbunden mit rechtlichen Unsicherheiten, kam jedoch die Verwertung von LD-Schlacke im Straßenbau seit 2013 praktisch zum Erliegen, wie die voestalpine selbst einräumt (voestalpine AG, 2014a, S. 3). Mit Inkrafttreten der neuen Baustoff-Recyclingverordnung sollen diese Rechtsunsicherheiten zwar aus dem Weg geräumt werden, die Verordnung sieht jedoch verschärfte Regelungen für die Schlackenverwertung im Verkehrswegebau vor (siehe Kapitel 2.3.1.4). Aufgrund dieser geänderten Rahmenbedingungen hat die voestalpine einige Maßnahmen eingeleitet:

- Planung der Errichtung eines Zwischenlagers für Stahlwerksschlacken am Steirischen Erzberg mit einem Zwischenlagervolumen von 490.000m³ in der ersten Ausbaustufe (Teilfertigstellung im März 2015) und bis zu 7,5 Mio. m³ in der Endausbaustufe (bei positivem UVP-Verfahren), Inbetriebnahme frühestens im 2. Halbjahr 2016 (voestalpine AG, 2014b)
- Am Standort Donawitz eine Trennung von LD-Schlacke in niedere und höhere Qualität (Senkung des Cr-Gehaltes auf unter 2500 ppm) zur Herstellung wieder verkaufsfähiger LD-Schlacke für den Einsatz im Straßenbau (mind. 20% der jährlich anfallenden Schlacke, also ca. 30.000 t) (voestalpine Stahl Donawitz GmbH, 2015, S. 17)
- Am Standort Donawitz die Lieferung von mind. 20.000 t LD-Schlacke an die Zementindustrie zur dortigen Verwertung als Sekundärrohstoff (voestalpine Stahl Donawitz GmbH, 2015, S. 17)

Daraus kann abgeleitet werden, dass am Standort Donawitz bei einem Anfall von 150.000 t LDS pro Jahr und einer geplanten Verwertung von 50.000 t (20.000 t Zementindustrie, 30.000 t Straßenbau) weitere 100.000 t deponiert bzw. zwischengelagert werden müssen. Bei gleicher Verwertungsquote (33%) würden in Linz bei einem Anfall von 500.000 t LDS 365.000 t pro Jahr deponiert werden müssen. Das geplante Zwischenlager am Erzberg könnte demnach bei einer Schüttdichte von 1,4 t/m³ (FEhS, 2015) 22,5 Jahre lang die nicht

sofort verwertbaren LD-Schlacken beider Standorte aufnehmen ($7,5 \text{ Mio. m}^3 * 1,4 \text{ t/m}^3 / 0,465 \text{ Mio. t/Jahr} = 22,58 \text{ Jahre}$).

Elektroofenschlacke (EOS)

Prinzipiell kann Elektroofenschlacke technisch ähnlich gute Eigenschaften wie LD-Schlacke aufweisen. Die Elektroofenschlacke aus der Erzeugung von Kohlenstoff-Stahl der Marienhütte in Graz wird allerdings als zu porös angesehen um für eine Verwendung in der Verschleißschicht (gebundene Deckschicht) geeignet zu sein (Umweltbundesamt, 2014, S. 25). In der Vergangenheit wurde sie zur Wiederauffüllung einer Schottergrube verwendet (Umweltbundesamt, 1998, S. 99) sowie im Straßenbau in der ungebundenen Tragschicht (z.B. als Frostkoffer) oder als Vorlastschüttung, kürzlich beispielsweise im Umfang von 40.000 t am Autobahnknoten Graz-Ost (Rossacher, 2014).

In der im Juni 2015 neu beschlossenen Recycling-Baustoffverordnung (siehe Kapitel 2.3.1.4) wird Elektroofenschlacke im Gegensatz zu LD-Schlacke und im Gegensatz zum vorangegangenen Begutachtungsentwurf jedoch nicht erwähnt (BGBl. I Nr. 181/2015, §3, Z. 20). Das heißt, die Verwendung der Elektroofenschlacke im Straßenbau, wie sie bisher beispielsweise in ungebundener Form erfolgte, bleibt rechtlich unreguliert und wird auch zukünftig von Einzelgenehmigungen abhängig sein (Kleine Zeitung, 2015) oder auf Landesebene, in diesem Fall in der Steiermark, zu regeln sein. Dies ist jedoch nicht unbedingt negativ zu bewerten, da eine Miteinbeziehung der EOS in die neue Recycling-Baustoffverordnung in der für Stahlwerksschlacken vorgesehenen Verwertungskategorie die Marienhütte vor massive Verwertungsprobleme gestellt hätte (WKO, 2015, S. 6).

Edelstahlschlacke (EDS)

Für Edelstahlschlacken gibt es aktuell in Österreich keine Verwertungsmöglichkeit, die Schlacken werden auf Reststoffdeponien deponiert. Laut bereits mehrfach zitierter Studie (Umweltbundesamt, 1998) besitzt Böhler Edelstahl eine eigene Deponie, Breitenfeld AG lagert die Schlacke auf einer externen Deponie ab.

In den letzten Jahren wurden jedoch Versuche unternommen, Edelstahlschlacke in Österreich aufzubereiten und zu verwerten. 2013 wurde in Mitterdorf im Mürztal von der Firma Harsco Metals & Minerals eine Aufbereitungsanlage für Edelstahlschlacken (von Böhler und Breitenfeld) in Betrieb genommen. Ziel war einerseits, den enthaltenen Metallanteil (ca. 10%) zurückzugewinnen und andererseits eine Verwertung der entmetallisierten, aufbereiteten Schlacke als Baustoff z.B. für die Asphalterzeugung zu ermöglichen (Kremsl, 2015, S. 491). Ähnlich wie LD-Schlacke verfügen die Edelstahlschlacken der beiden Unternehmen über sehr gute technisch-physikalische Eigenschaften wie hohe Abriebfestigkeit, Oberflächenrauigkeit und Härte.

Eine Miteinbeziehung von EOS aus der Edeltahlerzeugung in die im Juni 2015 beschlossene Recycling-Baustoffverordnung wurde jedoch nicht realisiert. Somit bleibt eine diesbezügliche Verwertung von EDS, z.B. in gebundenen Deckschichten, von Einzelgenehmigungen abhängig, ist jedoch aufgrund der hohen Cr-Gehalte praktisch schwer realisierbar. Da die alleinige Metallrückgewinnung nicht wirtschaftlich ist und pro Tonne aufbereiteter Schlacke ca. 40€ an Kosten (20,6€ ALSAG für Reststoffdeponien + ca. 20€ Betriebskosten) entstehen, wurde die Anlage Ende 2014 temporär wieder stillgelegt. Alternative Verwertungsmöglichkeiten wie ein Export nach Slowenien oder als Bergversatz werden derzeit geprüft. (Kremsl, 2015).

Sekundärmetallurgische Schlacke (SEKS)

Die Gießpfannenschlacke der voestalpine in Linz kommt laut Unternehmenshomepage im Hochofen als Einsatzstoff zur Anwendung, sowie als Kalzium- und aluminiumhaltiger Rohstoff für die Zementindustrie, in der Steinwolleerzeugung und als Kalkdünger in der Landwirtschaft. (voestalpine AG, 2015).

Am Standort Donawitz werden in der Sekundärmetallurgie zwei Pfannenöfen, ein Pfannen-konditionierstand und zwei Vakuumentgasungsanlagen verwendet. Über die Art der Verwertung gibt es keine öffentlichen Informationen.

Die Marienhütte Graz verwendet einen Pfannenofen für die Sekundärmetallurgie. Mit Stand 1998 wird die Pfannenschlacke der EOS beigemischt und gemeinsam mit ihr verwertet (Umweltbundesamt, 1998, S. 101).

Böhler Edelstahl verwendet für die Sekundärmetallurgie sowohl AOD-Konverter als auch VOD-Pfannenöfen. Die entstehende Schlacke wird gemeinsam der Edeltahlschlacke deponiert.

Die Breitenfeld AG betreibt Sekundärmetallurgie mittels Pfannenofen und VD (Vacuum Degassing) zur Entgasung bzw. VOD-Verfahren zur Entschwefelung und Desoxidation. Die nach Aufgabe von FeSi, Aluminium und Feinungsschlacke entstehende Sekundärmetallurgische Schlacke, kann zu einem Teil werksintern im Prozess wiederverwendet werden, der Rest wird gemeinsam mit der Schlacke aus dem Elektrolichtbogenofen deponiert.

2.3.1.4 Rechtliche und wirtschaftliche Aspekte

Schon seit Jahrzehnten sind Schlacken aus der Eisen- und Stahlerzeugung in Österreich und Europa als Baustoffe etabliert und diesbezüglich in vielen nationalen und internationalen Normenwerken verankert. Hochofenschlacke und LD-Schlacke, die beiden quantitativ bedeutendsten und bekanntesten Schlackentypen werden beispielsweise in den Richtlinien und Vorschriften für das Straßenwesen (RVS) des österreichischen Verkehrsministeriums

(BMVIT) ausdrücklich als Einsatzstoffe angeführt (Bergthaler, 2013, S. 22). Stahlerzeuger bezeichnen ihre Schlacken daher als gezielt hergestellte Nebenprodukte, die spezifischen Produktstandards entsprechen müssen um die geforderten Anforderungen zu erfüllen, und nicht als Abfälle (z.B. (Max Aicher Umwelt GmbH, 2014; Umweltbundesamt, 2005, S. 128).

Abfall vs. Nebenprodukt

Trotz ihrer Verankerung in bautechnischen Normen war die abfallrechtliche Frage, ob es sich bei diesen Schlacken um Abfälle und Nebenprodukte handelt (mit all den daraus abzuleitenden Folgen und Verpflichtungen wie Aufzeichnungspflicht, EDM-Registrierung, AISAG-Beitrag, etc.), in Österreich lange nicht eindeutig geklärt, da sie in diesbezüglichen Rechtsvorschriften nicht explizit erwähnt wurden. Im Einzelfall musste dies mittels Feststellbescheid nach § 6, AWG 2002 geklärt werden. Dazu seien hier die die beiden Begriffe "Abfall" und "Nebenprodukt" laut AWG 2002 (BGBl. I Nr. 102/2002 idF BGBl I Nr. 193/2013) dargelegt:

"Abfälle im Sinne dieses Bundesgesetzes sind *bewegliche Sachen*,

1. *deren sich der Besitzer entledigen will oder entledigt hat oder*
2. *deren Sammlung, Lagerung, Beförderung und Behandlung als Abfall erforderlich ist, um die öffentlichen Interessen (§ 1 Abs. 3) nicht zu beeinträchtigen."* [AWG 2002, §2 (1)]

*"Ein Stoff oder Gegenstand, der das Ergebnis eines Herstellungsverfahrens ist, dessen Hauptziel nicht die Herstellung dieses Stoffes oder Gegenstands ist, kann nur dann als **Nebenprodukt** und nicht als Abfall gelten, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:*

1. *es ist sicher, dass der Stoff oder Gegenstand weiterverwendet wird;*
2. *der Stoff oder Gegenstand kann direkt ohne weitere Verarbeitung, die über die normalen industriellen Verfahren hinausgeht, verwendet werden;*
3. *der Stoff oder Gegenstand wird als integraler Bestandteil eines Herstellungsprozesses erzeugt und*
4. *die weitere Verwendung ist zulässig, insbesondere ist der Stoff oder Gegenstand unbedenklich für den beabsichtigten sinnvollen Zweck einsetzbar, es werden keine Schutzgüter (vergleiche § 1 Abs. 3) durch die Verwendung beeinträchtigt und es werden alle einschlägigen Rechtsvorschriften eingehalten."* [AWG 2002, §2 (3a)]

2007 erfolgte auf europäischer Ebene durch eine Kommissionsmitteilung zu Auslegungsfragen betreffend Abfall und Nebenprodukte eine Entscheidung, dass Hochofenschlacke allgemein als Nebenprodukt anzusehen ist (KOM(2007) 59 endg./2). Hüttensand als Spezialform von Hochofenschlacke (granulierte Hochofenschlacke) wurde dieser Produktstatus bereits mit der EG-Abfallverbringungsverordnung (VO (EG) Nr. 1013/2006) zuerkannt. Diese Entscheidung, dass Hochofenschlacken nicht ins Abfallregime fallen, fand auch im österreichischen Bundes- Abfallwirtschaftsplan 2011 Berücksichtigung (BMLFUW, 2011a, S. 93).

Ursprünglich war die Anerkennung des Nebenproduktstatus im BAWP 2011 auch für LD-Schlacken vorgesehen (Bergthaler, 2013, S. 23), wurde jedoch schlussendlich fallengelassen. Im Umfeld der Österreichischen Schlackediskussion der letzten Jahre wurden zur Frage des rechtlichen Status von Stahlwerksschlacken mehrere strittige Feststellungsverfahren geführt. Das BMLFUW beschied schlussendlich, dass für LD-Schlacken die Abfalleigenschaft zutrifft (BMLFUW, 2013a). Eine Beschwerde der Voestalpine Stahl GmbH beim Verwaltungsgerichtshof wurde letztinstanzlich abgewiesen (BMLFUW, 2013b).

AISAG-Novellen BGBl. I 15/2011 BGBl. I 97/2013/

Zur Finanzierung der Sicherung und Sanierung von Altlasten wurde 1989 das so genannte Altlastensanierungsgesetz beschlossen (BGBl. Nr. 299/1989 idF BGBl. I Nr. 103/2013). Demnach muss für das Ablagern von Abfällen (gilt auch für verschiedene Verwertungsarten, z.B. Verbrennen) eine Gebühr entrichtet werden. Für die Deponierung von Abfällen auf eine Reststoffdeponie sind beispielsweise 20,60 € pro Tonne fällig. Durch die großen Schlackentonnagen, die in der Stahlindustrie anfallen, würden demnach jährlich mehrere Millionen Euro zu entrichten sein, aber eben nur, wenn es sich dabei um Abfälle handelt.

Mit der AISAG Novelle BGBl. I 15/2011 wurde für Stahlwerksschlacken (LD-Schlacken, Elektroofenschlacken) eine Beitragsbefreiung verankert, sofern sie zulässigerweise im Ingenieur- und Straßenbau verwendet werden. Mit der Novelle BGBl. I 97/2013 wurde diese Befreiung auch für Stahlwerksschlacken erwirkt, die in ein Kompartiment einer Reststoffdeponie eingebracht werden, welches für eine spätere zulässige Verwertung eingerichtet wird. Der Begriff zulässigerweise bezieht sich dabei auf diverse Kriterien (unbedenkliche Einsetzbarkeit, keine Beeinträchtigung von Schützgütern, Einhaltung der Rechtsordnung, wie z.B. Grenzwerte), welche mit der geplanten Baustoff-Recyclingverordnung näher geregelt werden sollen.

Da laut §3 Abs. 1 AISAG sämtliche Tätigkeiten aufgelistet sind, welche dem Altlastenbeitrag unterliegen, kann daraus abgeleitet werden, dass eine etwaige Verwendung von Stahlwerksschlacken für die Karbonatisierung nicht beitragspflichtig ist.

Österreichische Baustoff-Recyclingverordnung

Mit der Schaffung einer Verordnung über die Herstellung und das Abfallende von Recycling-Baustoffen sollen in Österreich klare rechtliche Rahmenbedingungen für die Rückführung von Sekundärrohstoffen in den Wirtschaftskreislauf definiert werden, insbesondere sind davon auch Stahlwerksschlacken betroffen. Im November 2014 wurde nach langjährigen Vorarbeiten und Diskussionen ein Begutachtungsentwurf präsentiert (BMLFUW, 2014b), im Juni 2015 wurde die Verordnung (BGBl. I Nr. 181/2015) beschlossen und tritt zum 1. Jänner 2016 in Kraft.

Die Verordnung sieht vor, dass Stahlwerksschlacken entsprechend der vorgesehenen Verwendungsklasse D nur mehr in der gebundenen Deck- und Tragschicht (als Asphaltmischgut) verwendet werden dürfen (siehe Tabelle 9). Der bisher auch übliche Einsatz, als ungebundene Tragschicht unter einer gebundenen Deckschicht wird untersagt. Die Übergangsfrist aus dem Begutachtungsentwurf (BMLFUW, 2014b, § 18, Abs. 3), wonach Stahlwerksschlacken bis Ende 2017 noch in ungebundener Form unterhalb einer geringdurchlässigen Deckschicht verwendet werden dürfen, entfällt. Vielmehr gelten die Bestimmungen der beschlossenen Verordnung für Recycling-Baustoffe aus Stahlwerksschlacken im Gegensatz zu jenen aus anderen Materialien bereits ab dem Zeitpunkt der Kundmachung der Verordnung (29.6.2015) und nicht erst ab 1.1. 2016.

Andere Verwendungen von Stahlwerksschlacken, wie z.B. als lose Schüttung oder in Dämmen sind in der Verordnung nicht vorgesehen. Zusätzlich wurde die Einschränkung eingeführt, dass eine Verwendung nur mehr auf höherrangigen Straßen (Bundes- und Landesstraßen) zulässig ist. Eine weitere Einschränkung wurde in den Begriffsbestimmungen der Baustoff-Recyclingverordnung verankert (BGBl. I Nr. 181/2015, §3, Z. 20). Demnach gelten als Stahlwerksschlacken nur jene, die bei der Herstellung nach dem LD-Verfahren kristallin erstarren. Im Gegensatz zum Begutachtungsentwurf finden Schlacken aus dem Elektrostahlverfahren keinerlei Erwähnung. Im zuvor veröffentlichten Begutachtungsentwurf wurden im Gegensatz dazu Elektroofenschlacken aus der Qualitätsstahlerzeugung mit einbezogen, Elektroofenschlacken aus der Edlestahlerzeugung dezidiert ausgeschlossen. Die nun beschlossene Nicht-Regelung von EOS in der Verordnung lässt daher Spielraum für andere Regelungen auf Landesebene bzw. zulässige Verwertungen infolge positiv beschiedener Einzelverfahren.

Im Anhang 2 der Verordnung (siehe Anhang, Tabelle 42) werden stoffliche Grenzwerte für Recyclingbaustoffe aus Stahlwerksschlacken (Verwendungsklasse D) definiert, für Chrom liegen diese z.B. bei 2500 mg/kg TM (Gesamtgehalt) bzw. 0,3 mg/kg TM (Eluat).

Tabelle 9: Auszug aus Anhang 4 der Baustoff-Recyclingverordnung - Zuordnung der Qualitätsklassen zu den Einsatzbereichen und Verwendungsverboten gemäß §§ 13 und 17.

Kurzbezeichnung	D
Qualitätsklasse	Stahlwerksschlacke D
Beschreibung	Gesteinskörnungen aus Stahlwerksschlacken direkt aus der Produktion ausschließlich zur Herstellung von Asphaltmischgut
Ungebundene Anwendung ohne einer gering durchlässigen, gebundenen Deck- oder Tragschicht	Nein
Ungebundene Anwendung unter einer gering durchlässigen, gebundenen Deck- oder Tragschicht	Nein
Herstellung von Beton ab C12/15	Nein
Herstellung von Asphaltmischgut	Nein
Herstellung von Asphaltmischgut zur Verwendung ausschließlich in Bundes- und Landesstraßen gemäß RVS 08.16.01	Ja ⁴⁾

4) Verwendung in Schutzgebieten, in der Kernzone von Schongebieten oder im engeren Schongebiet gemäß §§ 34, 35 und 37 WRG 1959 oder unterhalb der Kote des höchsten Grundwasserstandes plus 1,0m (HGW + 1m) nicht zulässig.

Insgesamt führt die Einführung der Recycling-Baustoffverordnung zu einer Verschärfung des Zulassungsregimes für den (Wieder-)Einbau von Stahlwerksschlacken im Straßen- und Ingenieurbau im Vergleich zur vergangenen Praxis und wird zur Folge haben, dass der Vertrieb erzeugter Schlacken zukünftig in geringeren Mengen und über längere Zeiträume hinweg erfolgen wird. Dies macht die Einrichtung von längerfristigen Pufferlagern für den späteren Einbau notwendig (Republik Österreich, 2013, S. 230).

2.3.2 Müllverbrennungsschlacke/ -asche

2.3.2.1 Begriffsabgrenzung und stoffliche Charakterisierung

Bei der thermischen Behandlung von Abfällen in Abfall- bzw. Müllverbrennungsanlagen (MVA) fallen ca. 30 M-% als nicht verbrannte Rückstände an. Verbrannt werden vor allem (aufbereitete) Siedlungsabfälle (= "Restmüll") sowie sperrige Abfälle, Gewerbe- und Industrieabfälle, Klärschlamm und untergeordnet sonstige Abfälle. Die zurückbleibenden Aschen und Schlacken werden üblicherweise als Müllverbrennungsschlacke oder MVA-Schlacke bezeichnet. Im Englischen hat sich der Terminus MSWI-ashes (municipal solid waste incineration ashes) durchgesetzt. Ebenfalls gebräuchlich und präziser, aber dafür eingrenzender ist im Deutschen der Begriff MV-Rostasche (Lechner et al., 2010b, S. 3) für Rückstände aus der bei der Abfallverbrennung bevorzugt eingesetzten Technologie der Rostfeuerung. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich daher, sofern nicht anders erwähnt, ausschließlich auf MV-Rostaschen. Die zwei anderen Technologien – Verbrennung im Wirbelschichtofen oder im Drehrohrofen unterscheiden sich nämlich von der Rostfeuerung in puncto Vorbehandlung, vor allem aber hinsichtlich der eingesetzten Abfälle und der Prozessführung und somit auch hinsichtlich der entstehenden Rückstände (Schlacken und Aschen).

Generell stellen Müllverbrennungsschlacken ein sehr heterogenes Stoffgemisch dar und bestehen neben geschmolzenen oder gesinterten Schlackeanteilen auch aus unvollständig verbrannten Abfällen (< 1 Gew.-%) sowie Metallen in unterschiedlichster Form und Materialien wie Glas, Keramik und Steine, die während des thermischen Prozesses nicht verändert werden.

Der Begriff Schlacke bezeichnet dabei an und für sich ein Produkt, welches einen Schmelzprozess durchlaufen hat. Für Müllverbrennungsschlacken ist dies aber nur teilweise zutreffend. Laut §7 der Abfallverbrennungsverordnung (BGBl. II Nr. 389/2002 idF BGBl. I Nr. 127/2013) muss die Verbrennungsluft in Verbrennungs- und Mitverbrennungsanlagen nach der letzten Zuführung zwei Sekunden auf mindestens 850°C erhöht sein. Praktisch beträgt sie üblicherweise 850-1000°C bei Rostfeuerungen (Lechner und Huber-Humer, 2011). Dadurch erfährt der Abfall, bzw. genauer die enthaltenen Silikate und Aluminiumoxide auf dem Rost einer Abfallverbrennungsanlage aber nur punktuell eine Aufschmelzung oder Versinterung, entweder durch lokal höhere Temperaturen oder lokal auftretende, schmelzpunktniedrigende Zusammensetzungen (Lechner et al., 1996, S. 2). Technisch physikalisch ist der Verbrennungsrückstand daher als Grobasche anzusehen welche aus Agglomerationen von geschmolzenen und nicht verbrannten Anteilen besteht, trotzdem wird der Begriff Schlacke in diesem Zusammenhang häufig verwendet. Einfacher ist hierbei die Begriffsabgrenzung aus metallurgischer Sicht. Demnach wird nur als Schlacke bezeichnet, was einen metallurgischen Prozess durchlaufen hat und mineralischer Zusammensetzung ist. Rückstände thermischer Prozesse werden hingegen immer als Aschen bezeichnet (Ehrenberg, 2006; Schmid, 2015).

Jedenfalls ähneln die im Verbrennungsprozess entstandenen Rückstände optisch vulkanischen Schlacken/Laven. Sie bestehen ebenso aus einer Mischung aus kristallinen und

amorphen Silikaten und zeichnen sich grundsätzlich wie vulkanische Gesteine durch eine hohe Anzahl verschiedener Phasen aus. Vulkanisches Gestein befindet sich wie MVA-Schlacke durch schnelle Erstarrung in einem chemischen Ungleichgewicht, im Fall von MVA-Schlacke sind die dabei entstehenden Gläser nicht oder wenig verwitterungsbeständig (Zevenbergen et al., 1995).

Andererseits gibt es einige wesentliche Punkte, in denen sich MVA-Schlacke von natürlichen, silikatischen Gesteinen unterscheidet, vor allem hinsichtlich Salzgehalt, pH-Wert, Redoxpotential, Konsistenz der Matrix (hohe Oberfläche, Porosität) sowie Bindungsform der Schwermetalle (nicht unbedingt der Gehalt) (Lechner et al., 1996, S. 2). Hierbei sei noch erläutert:

- Schlacke enthält sehr viele Metalle in elementarer Form, z.B. Kupfer, Eisen, Zink, Blei und Aluminium, welche in der Natur aufgrund ihres unedlen Charakters kaum elementar vorkommen. Sie werden bei Kontakt mit Luftsauerstoff rasch oxidiert.
- Schlacke enthält basische Metalloxide wie Calcium- oder Magnesiumoxid, welche in der Natur kaum, bzw. nicht stabil vorkommen. Beim Kontakt mit Wasser bilden sie in einem exothermen Prozess Hydroxide. Die dabei freiwerdende Wärme führt gemeinsam mit der Metalloxidation zu einer Erhitzung des Deponiekörpers auf bis zu 90°C
- Man findet in Schlacken eine Mischung aus löslichen (Chloride, Sulfate) und unlöslichen Salzen (Sulfide, Phosphate, Schwermetallhydroxide), sowie ein breites Spektrum an verschiedenen Schwermetallen, wie es ein natürliches Gestein im Normalfall nicht bietet.
- Schlacke enthält einen Rest an organischem Kohlenstoff

Chemismus und Mineralogie

Aufgrund der Heterogenität der eingesetzten Brennstoffe (Restmüll, Sperrmüll, etc.) weisen Schlacken und Aschen aus der Abfallverbrennung große Schwankungen in der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung auf. Zusätzlich können die Eigenschaften durch unterschiedliche Betriebsweise und technische Ausstattung der Anlage beeinflusst werden. Bei schlechtem Ausbrand erhöht sich beispielsweise der TOC, durch groß dimensionierte Quenche (Schlackenbad zur Abkühlung) kann der Chloridtransfer in die Rostasche verringert werden und durch Trockenaustrag werden Hydratisierungsreaktionen (vorerst) verhindert. Trotzdem können für MV-Rostaschen aus Anlagen, in denen vorwiegend Restmüll verbrannt wird und welche eine Schlackenquenche durchführen, allgemein gültige Bereiche der Zusammensetzung angegeben werden (Lechner et al., 2010a, S. 20).

Tabelle 10 zeigt die mineralogische Zusammensetzung der dominierenden und häufig identifizierten Mineralphasen. Eine Identifizierung der Mineralphasen mittels XRD ist dabei nur bei kristallinen Phasen möglich. Dieser Anteil beträgt ca. 60% (Eggenberger und Mäder, 2010,

S. 122), nach älteren Studien auch nur 20 bis 40% (Knorr et al., 1999; IAWG, 1997), wobei Eggenberger und Mäder dies darauf zurückführen, dass die Phasen oft kleiner als 20µm sind und der kristalline Anteil daher unterschätzt wird. Der Rest, also ca. 40% der Masse sind amorph oder metallisch (Glas, glasartige Neubildungen, unidentifizierte amorphe Phasen, Metalle). Die wichtigsten identifizierten, kristallinen Phasen sind dabei Quarz, Melilith (Mischkristall-Reihe), Pyroxene, Feldspäte, Calcit sowie Spinelle. Untergeordnet treten auch andere Oxide auf, sowie Sulfate und Hydroxide. Als Metalle sind besonders häufig Eisen und Aluminium enthalten. Vor allem Quarz ist dabei allerdings keine geschmolzene und neu kristallisierte Phase, sondern als so genanntes Durchläufermineral ein thermisch nicht veränderter Rückstand.

Tabelle 10: mineralische Zusammensetzung von gequenchter MV-Rostasche, %-Angaben beziehen sich auf den kristallinen Bereich (Lechner et al., 2010a, S. 21)

Fraktion		0-8 mm	8-32 mm	Gesamte MV-Rostasche
Silikate		M-%	M-%	
Quarz	SiO ₂	26 – 57	17 – 59	dominant
Melilith-Gruppe	(Ca,Na) ₂ (Mg,Al) ^[4] [Si ₂ O ₇]	2 – 20	2 – 21	dominant, z.B. Äkermanit und Gehlenit
Pyroxen-Gruppe		5 – 21	3 – 31	sehr häufig, z.B. Diopsid
Feldspäte		bis 18	4 – 13	häufig, z.B. Plagioklas
Karbonate				
Calcit	CaCO ₃	6 – 25	bis 24	dominant
Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	Selten	bis 27	mehrmals identifiziert, eher wenig
Oxide				
Spinelle		5 – 15	1 – 26	häufig
Hämatit	Fe ₂ O ₃	bis 6	n.n.	häufig
Maghemit	γ-Fe ₂ O ₃			häufig
Rutil	TiO ₂	bis 7	bis 3	häufig identifiziert, eher wenig
Sulfate				
Anhydrit	Ca[SO ₄]	3 – 15	bis 7	häufig
Bassanit	Ca[SO ₄]•0,5H ₂ O			häufig
Gips	Ca[SO ₄]•2H ₂ O			häufig
Hydroxide				
Portlandit	Ca(OH) ₂	bis 10	vereinzelt	häufig in frischer MV-Rostasche
Metalle	besonders Fe, Al			sehr häufig

Der nach der Abfallverbrennung vorliegende Anteil an Freikalk CaO wird im Schlackenbad zu Calciumhydroxid Ca(OH)₂ hydratisiert, in weiterer Folge allerdings an der Luft relativ schnell karbonatisiert, der leicht verfügbare Anteil innerhalb von zwei Wochen (Lechner et al., 1996, S. 95). Damit einhergehend ist eine Matrixverfestigung und pH-Wert-Absenkung (pH 12,0 bei Ca(OH)₂, pH 8,3 bei CaCO₃), welche die Schwermetallmobilität bzw. deren Löslichkeit verringert. Bei einem Überangebot an CO₂ und der damit in der Folge verbundenen weiteren pH-Absenkung kommt es allerdings durch die Bildung von Bikarbonaten (z.B. Ca(HCO₃)₂) zur Auflösung und Auswaschung des Calcits.

Chemisch bestehen Müllverbrennungsschlacken vor allem aus SiO_2 , CaO , Al_2O_3 und Fe_2O_3 , die für die Karbonatisierung relevanten Anteile von CaO und MgO liegen bei ca. 20 bzw. 3 M-%. Der TOC muss lt. AVV geringer als 3% sein. Die durchschnittliche chemische Zusammensetzung von österreichischen MVA-Schlacken ist in Tabelle 11 ersichtlich. Gehalte ausgewählter Neben- und Spurenelemente sind ebenfalls in Tabelle 11 ersichtlich, ebenso wie Vergleichswerte mit der Holland-Liste für Böden: einerseits die Referenzwerte für Stoffkonzentrationen in unbelasteten Böden und andererseits Interventionswerte für Stoffkonzentrationen ab denen Maßnahmen zur Sanierung des betreffenden Bodens notwendig sind. Vor allem die Werte für Kupfer, Zink und Blei liegen dabei weit über den Interventionswerten, ebenso über den Richtwerten für Recyclingbaustoffe und sind daher für eine solche Verwendung in Österreich nicht geeignet (Umweltbundesamt, 2005, S. 69).

Tabelle 11: Links: durchschnittliche chemische Zusammensetzung von MV-Rostaschen (Lechner und Huber-Humer, 2011). Mitte und rechts: Durchschnittsgehalte von Neben- und Spurenelementen aus ausgewählten österreichischen Müllverbrennungsanlagen (Messzeitraum 1997-2004) sowie Vergleiche mit der Hollandliste für Böden (Umweltbundesamt, 2005, S. 67ff).

Hauptelemente in M-%		Nebenelemente in mg/kg TS (ppm)			Hollandliste Boden		
		MVA Spittelau	MVA Flöt-	MVA Dürnröhr	Referenz-	Interventionswert	
CaO	21%	As	13	10	2,5	29	55
MgO	3%	Ba	1366	2038	117	200	625
SiO₂	36%	Cd	10	8	12	0,8	12
Al + Al₂O₃	13%	Co	38	51	16	20	240
Fe + Fe₂O₃	10%	Cr	314	350	218	100	380
Na₂O	3%	Cu	1982	1842	665	36	190
K₂O	1,5%	Hg	1,2	2,3	0,4	0,3	10
Cl	0,5%	Mn	642	700	-	-	-
SO₄	5%	Ni	257	329	125	35	210
TIC	1%	Pb	1336	1954	1013	85	530
TOC	2%	Sb	39			-	-
Phosphat	1%	Sn	128	-	-	-	-
Rest¹	2%	V	30		26		
		Zn	2385	3843	3273	140	720

1: Summe aus Ba, Zn, Cu, Cr, Pb etc.

Schwermetalle

Einer besonderen Bedeutung kommt bei der Abfallverbrennung aufgrund ihrer potentiellen Schadstoffwirkung den Schwermetallen zu, wie von Lechner et al., 1996 erläutert wird (S. 2ff). Im Restmüll kommen Metalle wie Eisen, Aluminium (kein Schwermetall), Kupfer, Zink und Blei zum größten Teil elementar vor (Elektronikschrott, Batterien, Alu-Verpackungen). Während des Verbrennungsprozesses werden diese teilweise aufgeschmolzen und können in die verglaste Matrix der Schlacke eingeschlossen werden, was durch entstehende Schlieren erkennbar ist. Dies geschieht vor allem mit Zink (Schmelzpunkt 419°C), Blei (327°C) und Aluminium (660°C), während Kupfer (1085°C) und Eisen (1538°C) den Prozess relativ unbeschadet überstehen und nur teilweise oxidiert werden. Daneben entstehen bestimmte

Schwermetallverbindungen, wie z.B. Chloride, die einen niedrigen Siedepunkt haben und über das Rauchgas ausgetragen werden, sowie Schwermetallsulfide und andere Salze, die in der Schlacke verbleiben (z.B.: Bornit, Cu_5FeS_4):

Anschließend kommen die Schwermetalle im Schlackebad in Kontakt mit Wasser und werden feucht ausgetragen. Dabei reagieren basische Oxide wie Zink- und Bleioxid mit Wasser zu Hydroxiden, Kupfer bleibt zu einem eher hohen Anteil metallisch. Am Rost oxidierte Kupferoxide (vor allem Cu_2O) sind stabiler gegenüber Hydratation als z.B. Zink und Blei.

Einen Überblick über die Gehalte der wichtigsten Schwermetalle gibt Tabelle 12, einerseits im Restmüll, andererseits in der MVA-Schlacke und zum Vergleich den Gehalt in natürlichen Gesteinen. Weiters sind der metallische Anteil an der Konzentration im Restmüll und der Anteil, der in der Schlacke verbleibt, angegeben. Beide Werte sind hierbei für Kupfer am höchsten, Cadmium und Quecksilber hingegen sind am flüchtigsten und werden fast gänzlich über das Rauchgas ausgetrieben. Auch Zink verbleibt nur knapp zur Hälfte in der Schlacke. Die angegebenen Werte für die Konzentration in der MVA-Schlacke weichen teilweise recht deutlich von den Werten in Tabelle 11 ab – das macht den Einfluss von eingesetzten Abfällen und deren Vorbehandlung (Metallabscheidung etc.) deutlich. Zumindest die Größenordnung (0,1 – 0,4% für Pb, Zn und Cu, sowie ~ 1ppm für Hg und 1-10 ppm für Cd) stimmen aber überein.

Tabelle 12: Verhältnis von Schwermetallkonzentrationen in Restmüll, MVA-Schlacke und natürlichen Gesteinen (Lechner et al., 1996, S. 3).

	Konzentration im Restmüll [ppm]	Metallischer Anteil in %	Anteil in %, der in der Schlacke verbleibt	Konzentration in MVA-Schlacke [ppm]	Konzentration in natürlichen Gesteinen [ppm]
Zn	1100	65 %	46 %	1500	Amphibol bis 5000
Pb	810	68 %	72 %	1800	Granit bis 150 Kalkstein bis 200
Cu	480	89 %	94 %	1500	Schiefer bis 300 Gabbro bis 400
Cd	11		9 %	2,2	Schwarzschiefer bis 11
Hg	1,8		5 %	0,4	Ø Erdkruste 0,08

Alterationsprozesse (Schlackealterung)

Frische Schlacke ist ein chemisch reaktives Material. Obwohl die Schlacke einem Oxidationsprozess entstammt, ist ihr Redoxpotential aufgrund der teilweise auftretenden unvollständigen Oxidation negativ. Sie besitzt also reduzierende Eigenschaften, was die Verfügbarkeit bzw. Mobilisierung der meisten Metalle positiv beeinflusst. Durch beschleunigte Alterung kann die Restreaktivität und die Löslichkeit der Schwermetalle herabgesetzt werden (Umweltbundesamt, 2005, S. 151):

Der Großteil der leicht löslichen Inhalte (Chloride, Sulfate) wird bereits bei der Schlackenquenche ausgewaschen, ebenso erfolgt hierbei die exotherme Hydratation von basischen

Oxiden (CaO, MgO). Dies, sowie die an die Hydratation anschließende natürliche Karbonatisierung werden durch Befeuchtung der Asche, häufiges Umschichten und Lagerung unter Luftzufuhr in den ersten Wochen beschleunigt. Damit wird ausgehend von einem pH-Wert von über 12, ein pH-Wert von unter 11 erreicht, bei dem die Löslichkeit der meisten Schwermetalle deutlich geringer ist. Außerdem wird durch Hydratation die Partikelstabilität erhöht (Umweltbundesamt, 2005, S. 151). Zudem können Schwermetalle wie Blei und Zink durch natürliche Karbonatisierung in neugebildeten Karbonaten gebunden werden, wodurch ihre Auslaugbarkeit reduziert wird (Freyssinet et al., 2002, S. 159).

Abfallwirtschaftliche Bezeichnungen

Laut österreichischem Abfallverzeichnis gemäß Abfallverzeichnisverordnung (idF BGBl. II Nr. 498/2008) finden sich Rückstände aus der Abfallverbrennung in der Untergruppe 313 "Aschen, Schlacken und Stäube aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen" mit folgenden Schlüsselnummern und Abfallbezeichnungen:

31308	Schlacken und Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen
31309	Flugaschen und Stäube aus Abfallverbrennungsanlagen

Neben der klassischen MV-Rostasche aus der Restmüllverbrennung fallen hierunter aber auch andere Rückstände, z.B. Schlacken und Aschen aus der Wirbelschichtfeuerung (v.a. für Klärschlämme) und aus der Verbrennung mittels Drehrohrofen (v.a. für gefährliche Abfälle). Beide Schlüsselnummern führen laut Abfallverzeichnis den das Zusatzkürzel "g" und gelten damit als gefährliche Abfälle, können aber zum Großteil ausgestuft werden und tragen dann den Spezifizierungscode 88 (31308-88 sowie 31309-88). Daten und Erläuterungen über das Aufkommen, die Verwertung und Deponierung von MVA-Aschen und Schlacken sind detailliert im Abfallwirtschaftsplan 2011 und im Statusbericht 2013 des Umweltbundesamts zu finden, bzw. weiters in Berichten des Umweltbundesamtes (z.B. Umweltbundesamt, 2005) oder in öffentlichen Publikationen zu Forschungsprojekten von Universitäten (Lechner et al., 2010a; 2010b).

2.3.2.2 Aufkommen in Österreich

In Österreich darf seit dem vollständigen Inkrafttreten der neuen Deponieverordnung seit 1. Jänner 2009 kein Abfall mehr direkt deponiert werden. Damit sollten organisch hoch belastete Sickerwässer oder treibhausförderndes Methan aus Hausmülldeponien minimiert werden, was durch die thermische Behandlung von Abfällen realisiert werden kann. Außerdem reduziert sich durch die Verbrennung das Abfallvolumen von gemischten Siedlungsabfällen (Restmüll) um 90% und die freiwerdende Energie kann für Fernwärme und/ oder zur Elektrizitätserzeugung genutzt werden (Lechner et al., 1996, S. 1f). Zu guter Letzt können damit Schadstoffe in definierten Senken aufkonzentriert werden (z.B. Feinfraktion der Flug-

asche). Diese Verordnung führte zur Errichtung zusätzlicher Müllverbrennungsanlagen in Österreich und damit erhöhte sich auch das Aufkommen von Müllverbrennungsschlacken. Heute wird gemischter Siedlungsabfall entweder mechanisch-biologisch vorbehandelt - mit anschließender energetischer Verwertung der heizwertreichen Fraktion und Ablagerung der Deponiefraction – oder er gelangt auf direktem Weg in Abfallverbrennungsanlagen. Eine Tonne Restmüll enthält dabei ca. 20-25% Wasser, 45-50% verbrennbare Anteile die als Gas entweichen, sowie 25-30% nicht brennbare, feste Rückstände, welche sich wie folgt aufschlüsseln (bei Verbrennung von 1 t Restmüll mittels Rostfeuerung) (BMLFUW, 2009, S. 53):

- ca. 220 kg Schlacke/Rostasche = Grobasche
- ca. 20 kg Kessel und Filterasche = Flugasche
- ca. 25 kg Eisen und NE-Metalle
- ca. 5 kg Gips
- ca. 1 kg Filterkuchen = Feinstflugasche

Abbildung 12 zeigt dazu das Schema einer typischen Abfallverbrennungsanlage mittels Rostfeuerung inklusive Quantifizierung der Stoffströme. Demnach können drei Bereiche unterschieden werden: 1. Die Verbrennung (inkl. Anfallen von Rostasche und Schrott), 2. die Energierückgewinnung (Kesselasche) und 3. die Rauchgasreinigung (Elektrofilter, DeNOx-Katalysator zur Entstickung, Entschwefelung mittels Sprühadsorption, Filtration von VOC und Schwermetallen mittels Aktivkohle und Gewebefiltern sowie Abwasserreinigung), aus der Filterasche, Gips und Filterkuchen zurückbleiben. Die Angaben für die entstehende Schlacke liegen hier mit 250 kg pro t Restmüll etwas höher.

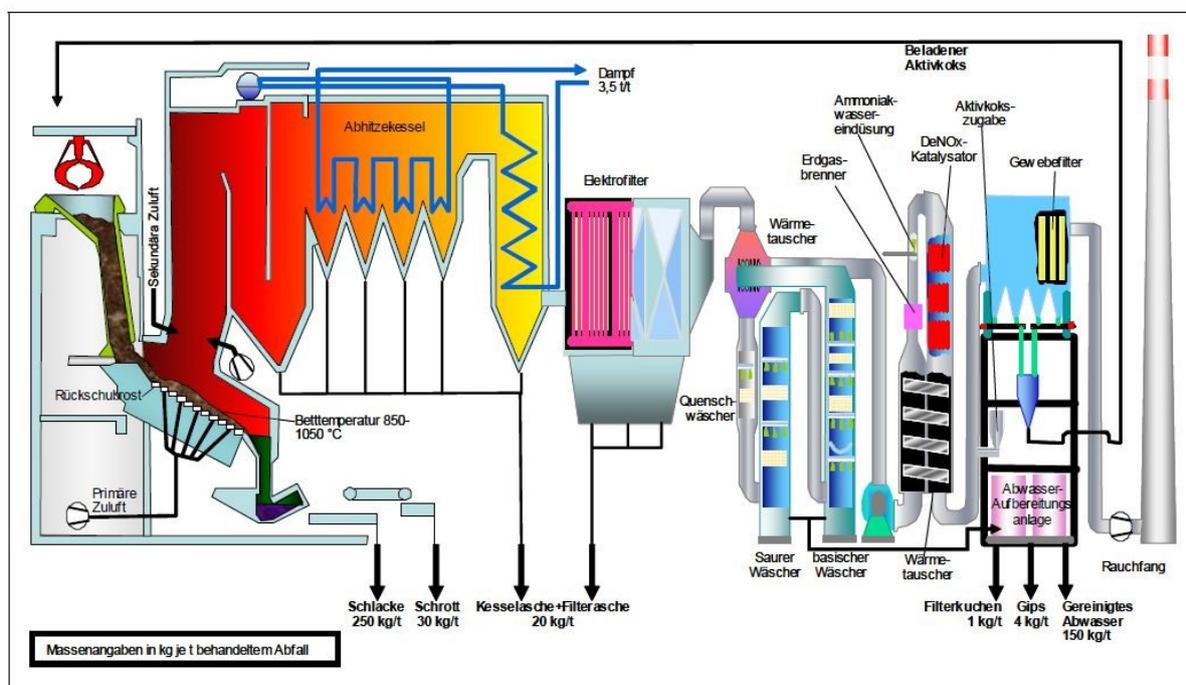


Abbildung 12: Schema einer Rostfeuerung mit Quantifizierung der Stoffströme (Umweltbundesamt, 2005)

Insgesamt fielen im Jahr 2012 in Österreich Müllverbrennungsschlacken bzw. Aschen im Ausmaß von 882.400 t an (siehe Tabelle 13). Sie stellen damit den weitaus größten Abfallstrom aller Aschen, Schlacken und Stäube aus der Verbrennung (71% von 1,26 Mio. t der Schlüsselnummerngruppe 313). Ihr Aufkommen nahm in den letzten 10 Jahren um über 20% zu. Das gesamte Aufkommen von Aschen und Schlacken aus der Verbrennung sank hingegen, vor allem aufgrund des Wegfalls der Verfeuerung von Braunkohle 2007 und des Rückgangs der Verfeuerung von Steinkohle in Kraftwerken und Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen (BMLFUW, 2011a, S. 65).

Der größte Anteil der 882.400 t entfällt auf die Verbrennung von Siedlungsabfällen (Restmüll, Sperrmüll). Derzeit gibt es in Österreich 11 Verbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle mit einer Kapazität von 2,5 Mio. Tonnen. 2012 wurden in ihnen knapp 2,2 Mio. Tonnen Abfälle verbrannt und damit eine Auslastung von fast 90% erreicht (BMLFUW, 2014a, S. 76). Sieben davon sind klassische Müllverbrennungsanlagen mit Rostfeuerung und einer Behandlungskapazität von ca. 1,7 Mio. t, bei den anderen vier handelt es sich um Wirbelschichtöfen, die vor allem Klärschlamm, aber auch die heizwertreiche Fraktion von (mittels MBA) aufbereiteten Siedlungsabfällen verbrennen. Die klassische Müllverbrennungsschlacke, welche zuvor charakterisiert wurde, fällt als Rostasche bei der Rostfeuerung an und umfasst ein Aufkommen von ca. 370.000 t (Lechner et al., 2010a, S. 4). Die restlichen ca. 200.000 t Schlacken und Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen (Schlüsselnummer 31308) sind vor allem feinere Bettaschen aus der Wirbelschichtfeuerung von diversen Abfällen, sowie Schlacken und Aschen aus der Verbrennung von gefährlichen Abfällen (Drehrohrofen 1+2 Simmering, Wirbelschichtofen & Drehrohrofen ABRG Arnoldstein) im Ausmaß von 110.000 t (BMLFUW, 2014a, S. 66).

Tabelle 13: Abfallaufkommen von Müllverbrennungsschlacken im Vergleich zu allen bei Verbrennungsprozessen angefallenen Schlacken & Aschen (BMLFUW, 2014a, S. 42).

SNr.	Abfallbezeichnung gemäß ÖNORM S 2100 (2005)	2004 [t]	2006 [t]	2008 [t]	2010 [t]	2012 [t]
31 308	Schlacken und Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen	380.400	413.900	356.400	517.600	579.000
31 309	Flugaschen und -stäube aus Abfallverbrennungsanlagen	338.400	366.500	368.700	213.300	303.400
Summe		718.800	780.400	725.100	730.900	882.400
Gesamte Gruppe 313	Aschen und Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen	1,57 Mio.	1,61 Mio.	1,68 Mio.	1,37 Mio.	1,26 Mio.

Die ca. 300.000 t Flugaschen und -stäube aus Abfallverbrennungsanlagen (Schlüsselnummer 31309) stammen zum Teil von Rostfeuerungen (Filterasche), vor allem aber von Wirbelschichtfeuerungen unterschiedlicher Abfälle, wo prozessbedingt nur wenig Schlacke bzw. Grobasche anfällt und ein großer Teil der Asche, die 25 bis 35% des eingesetzten Abfalls beträgt, über das Rauchgas ausgetragen wird (Umweltbundesamt, 2005, S. 64ff). Zu dieser Abfallbezeichnung gehören auch Rückstände aus der Mitverbrennung von Abfällen als Brennstoffersatz in industriellen Anlagen (BMLFUW, 2014a, S. 41), insbesondere Abfallbio-

masse ("Biomüll"), welche in den letzten Jahren zunehmend mitverbrannt wurden. Ebenfalls dazu gehören knapp 60.000 t Flugaschen und Stäube aus der Verbrennung von gefährlichen Abfällen.

Tabelle 14 zeigt im Folgenden eine Aufstellung der 11 österreichischen thermischen Behandlungsanlagen für Siedlungsabfälle. Die anfallenden Mengen der relevanten MV-Rostaschen (ca. 380.000 t) können durch diese Aufstellung komplett erfasst werden, der größte Mengenstrom fällt dabei in der MVA Zwentendorf/Dürnrohr der EVN mit 525.000 t Restmüllinput und 131.000 t Schlacke pro Jahr an. Die Angaben zur Behandlungskapazität stammen jeweils aus dem Statusbericht 2013 des BAWP 2011, jene zu den anfallenden Reststoffströmen je nach Verfügbarkeit aus firmeneigenen, öffentlichen Quellen. Nicht aufgelistet in der Tabelle sind die aktuell 56 sonstigen thermische Abfallbehandlungsanlagen. Dabei handelt es sich zum Teil um "Anlagen zur Mitverbrennung" von Abfällen (z.B. Betriebe der Zementindustrie, der Energiewirtschaft, der Zellstoff- und Papierindustrie, der Span- und Faserplatten verarbeitenden Industrie), die neben herkömmlichen Brennstoffen wie Öl, Kohle, Holz u.a. anteilig auch aufbereitete Abfälle (Getränke-Verbundverpackungen, Altreifen, etc.) mitverbrennen.

Tabelle 14: Anlagen zur thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen in Österreich 2012, Quellenangaben sind am Ende des Literaturverzeichnisses zu finden.

Anlage	Betreiber	seit	Abfallinput	Kapazität	Abfallmenge 2012	MV-Rostasche	Flugasche	Grobschrott	NE-Metalle	Filterkuchen	Quelle
Rostfeuerung, 850-1000°C (gemischter Siedlungsabfall)											
MVA ^{a)} Spittelau, Wien Linie 1 + 2	Wien Energie GmbH	1971	Gemischter Siedlungsabfall	270 000	108 851	23 019 21,1 %	1 584 1,5 %	152 0,1 %		106 0,1 %	x [1]
MVA Flötzersteig, Wien		1964	Gemischter Siedlungsabfall	200 000	193 442	40 130 20,7 %	3 145 1,6 %			105 0,1 %	x [1]
MVA Pfaffenau, Wien	WKU GmbH ¹⁾	2008	Hausabfall, Aufbereiteter Siedlungsabfall, Sperrmüll	250 000		55 000 22,0 %	5 000 2,0 %	5 000 2,0 %		250 0,1 %	z
MVA Zistersdorf, NÖ	A.S.A ²⁾	2009	Gemischter Siedlungsabfall	130 000		32 000 24,6 %	6 000 4,6 %	2 700 2,1 %			y [2] [3]
MVA Zwentendorf/Dürrrohr, NÖ, Linien 1+2+3	EVN ³⁾	2004, 2010	Gemischter Siedlungsabfall	525 000		131 250 25,0 %	15 750 3,0 %	13 125 2,5 %		525 0,1 %	y [4]
MVA Arnoldstein, Ktn	KRV ⁴⁾	2004	Gemischter Siedlungsabfall	96 000		24 000 25,0 %	4 000 4,2 %	1 200 1,3 %			y [5]
WAV ^{b)} Wels, OÖ Linie 1 + 2	Energie AG ⁵⁾	1996, 2005	Hausabfall, Gewerbeabfall, Sperrmüll, 10 % Klärschlamm	300 000		75 000 25,0 %		3 750 1,3 %	1 500 0,5 %		x [6]
Summe Rostfeuerung				1 771 000		380 399	35 479	25 927			
Wirbelschichtofen, 650-950°C, meist um 850°C (Klärschlamm, heizwertreiche Fraktion)											
WSO 4 Simmeringer Haide, Wien	Wien Energie GmbH	1980	aufbereiteter Hausmüll, Klärschlamm	110 000	363 672 (WSO 1-4)	25 280 7,0 %	29 749 8,2 %	2 768 0,8 %		2 195 0,6 %	x ¹⁾ [1]
RVL Lenzing, OÖ	RVL ⁶⁾	1998	Verpackungsabfälle, Siebreste, Rejekte, Altholz, Klärschlamm	300 000		?	?				
RHKW ^{c)} Linz, OÖ	Linz AG	2012	Aufbereitete Reststoffe 200.000 t (v.a. Restmüll, Sperrmüll), Klärschlamm 50.000 t	240 000		35 040 14,6 %	5 760 2,4 %	2 280 1,0 %		576 0,2 %	y [7] [8]
TRV ^{d)} Niklasdorf, Stmk	ENAGES ⁷⁾	2003	Verpackungsabfälle, Restmüll, Biomüllrückstände, Rejekte, Altholz, Klärschlamm 9 %	100 000	80 000	7 440 9,3 %	12 960 16,2 %	0	0	320 0,4 %	x [9] [10]
Summe Wirbelschicht				750 000		67 760	48 469				
Gesamt				2 521 000		448 159	83 948				

a) Müllverbrennungsanlage, mittlerweile tlw. ersetzt durch TAB/TAV - thermische Abfallbehandlungs-/verwertungsanlage

b) Welsener Abfallverwertung

c) Reststoffheizkraftwerk

d) Thermische Reststoffverwertung

x = Mengen aus Quelle; y = Mengen abgeleitet; z = Mengen geschätzt

1) Wiener Kommunal-Umweltschutzprojektgesellschaft mbH (100 % Tochter der Stadt Wien)

2) ASA Abfall Service AG

3) EVN Abfallverwertung Niederösterreich GmbH

4) Kärntner Restmüllverwertungs GmbH (74,9 % KELAG - Kärntner Elektrizitäts-AG; 25,1 % Saubermacher

5) Energie AG Oberösterreich Umwelt Service GmbH, vormals AVE Österreich GmbH

6) Reststoffverwertung Lenzing GmbH (100 % Tochter der Energie AG)

7) Energie- und Abfallverwertungs Ges. mbH

2.3.2.3 Verwertung und Entsorgung

In Österreich ist es aus Gründen des Vorsorgeprinzips (Schadstoffe sollen nicht verteilt werden) vom Gesetzgeber erwünscht und gängige Praxis, dass Abfälle und Rückstände aus Abfallverbrennungsanlagen deponiert werden (Umweltbundesamt, 2005, S. 145). Theoretisch sind Anforderungen für den Einsatz in ungebundenen und mit Bindemittel stabilisierten Tragschichten in den Behandlungsgrundsätzen laut Bundesabfallwirtschaftsplan 2011 festgesetzt (BMLFUW, 2011b, S. 289ff). Praktisch ist eine solche Verwendung sowie eine Verwendung beispielsweise als Baumaterial jedoch kaum möglich, da aufgrund des Schadstoffgehaltes und des Elutionsverhaltens die entsprechenden Grenzwerte nicht eingehalten werden könnten (vgl. Anhang, Tabelle 40, Grenzwerte für den Einsatz in Tragschichten, sowie Tabelle 41, Grenzwerte für Recyclingbaustoffe gemäß Richtlinie des ÖBRV). Zudem besteht in Österreich kein Bedarf an Müllverbrennungsschlacken, da kein Mangel an natürlichen Rohstoffen für den Hoch- und Tiefbau herrscht.

Müllverbrennungsschlacke bzw. MV-Rostasche wird daher in Österreich zu fast 100% deponiert (Lechner et al., 2010a, S. 4). Auf der Wiener Deponie Rautenweg hat sich mittlerweile jedoch eine Verwertung innerhalb der Deponie etabliert. Seit 1991 wurden dort 2,7 Mio. t Asche-/Schlackebeton für die Randwallerrichtung der Deponie verwendet. Dazu wird die Schlacke, bzw. die Fraktion < 50 mm (Absiebung mit Stangenrost und Trommelsieb) mit Wasser, Zement und Filteraschen vermischt. Damit kann das Elutionsverhalten verringert werden, Staub- und Geruchsemissionen werden verhindert, die hohe Einbaudichte (1,8 t³) ermöglicht eine steilere Böschungsgestaltung und damit eine optimierte Nutzung des bewilligten Deponievolumens (Brandstätter, 2007).

Müllverbrennungsschlacken/Grobaschen fallen zwar als gefährliche Abfälle an, können aber zumeist ausgestuft werden und werden daher in der Regel auf Reststoffdeponien (mit Basisabdichtung, Sicherwassererfassung und Oberflächenabdichtung) abgelagert. Vor der Ablagerung werden sie zumeist vorbehandelt (beschleunigte Alterung, Verfestigung). Flugaschen werden aufgrund der zumeist höheren Schadstoffbelastung in jedem Fall vorbehandelt. In einigen Fällen wird die hoch belastete Flugasche bzw. die Feinstfraktion der Flugasche (nicht ausstufbarer, gefährlicher Abfall) auch exportiert und untertage abgelagert, da in Österreich gegenwärtig keine Untertagedeponien für gefährliche Abfälle existieren. Der anfallende Gips aus der Rauchgasreinigung wird entweder vor der Ablagerung mit der Grobasche vermischt oder in einigen Fällen auch in der Bauindustrie verwendet. Der Filterkuchen aus der Abgasreinigung wird durchwegs untertage deponiert (Umweltbundesamt, 2005, S. 145). Einen Überblick über die verschiedenen Verwertungs- bzw. Deponierungsarten ausgewählter, großer österreichischer Abfallverbrennungsanlagen gibt Tabelle 15, allerdings mit dem Stand von 2005. Dabei sei angemerkt, dass die Deponierung auf Massenabfalldeponien für Rückstände aus thermischen Prozessen seit Inkrafttreten der Deponieverordnung 2008 (BGBl. II Nr. 39/2008 idF BGBl II Nr. 104/2014) laut §5 Abs. 5 verboten ist.

Tabelle 15: Verbleib der Abfälle und Reststoffe aus der Verbrennung (Referenzjahr 2005) (Umweltbundesamt, 2007, S. 14).

Anlage	Schlacke/ Bettasche	Flugaschen	Filterkuchen	Gips	Eisenschrott
Spittelau (Wien)	MAD ¹	UT	UT	-	Verw.
Flötzersteig (Wien)	MAD ¹	UT	UT	-	-
Dürrrohr (EVN)	MAD	RSD	RSD	Verw.	Verw.
Wels I (WAV)	MAD	MAD	UT	MAD	Verw.
Wels II (WAV)	MAD	UT	UT	Verw.	Verw.
Lenzing (RVL)	MAD	UT	UT	UT	Verw.
Niklasdorf (ENAGES)	RSD	RSD	RSD	RSD	Verw.
Arnoldstein (KRV)	MAD	RSD	-	-	Verw.
Simmering (WSO 1-3)	-	MAD ¹	UT	-	-
Simmering (WSO 4)	MAD ¹	UT	UT	-	-
Arnoldstein (WSO ABRG)	RSD	RSD	RSD	RSD	Verw.
Arnoldstein (DRO ABRG)	RSD	Sonst.	RSD	RSD	Verw.
Simmering DRO 1-2	MAD ¹	UT	UT	-	Verw.

MAD - Massenabfalldeponie, RSD - Reststoffdeponie, UT - Untertagedeponie, Verw. = Verwertung

1) Die Wiener Deponie Rautenweg, auf der die Rückstände aus Simmering, Spittelau und Flötzersteig abgelagert werden, gilt seit Inkrafttreten der DVO 2008 als Reststoffdeponie.

Quantitativ erfasst sind die in Österreich deponierten Mengen der Schlacken und Aschen aus der Abfallverbrennung im Statusbericht 2013 des Bundesabfallwirtschaftsplans 2011 (siehe Tabelle 16), und zwar wiederum nach Schlüsselnummern. Das heißt, die Daten enthalten nicht nur MV-Rostasche, sondern auch andere Schlacken und Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen. Trotzdem zeigt die Tabelle, dass quasi 100% der Schlacken und Aschen der SNr. 31308 deponiert werden (unter Berücksichtigung von Zwischenlagerungen). Bei den Aschen und Stäuben der SNr. 31309 wurde 2012 hingegen nur ein weit geringerer Teil in Österreich deponiert: 55.300 t von 303.400 t bzw. 18,2%. Das liegt einerseits daran, dass hoch belastete Flugaschen und Filterkuchen exportiert und dort untertage deponiert werden, andererseits werden niedrig belastete Flugaschen, z.B. aus Mitverbrennungsanlagen in der Baustoffindustrie etc. stofflich verwertet.

Tabelle 16: Auf österreichischen Deponien abgelagerte Abfälle der Gruppe 313, mit Prozentangabe im Vergleich zum Abfallaufkommen

SNr.	Abfallbezeichnung gemäß ÖNORM S 2100 (2005)	2004 [t]	2006 [t]	2008 [t]	2010 [t]	2012 [t]
31 308	Schlacken und Aschen aus Abfallverbrennungsanlagen	360.200 94,7 %	395.500 95,6 %	356.400 100,0 %	571.100 110,3 %	455.400 78,7 %
31 309	Flugaschen und -stäube aus Abfallverbrennungsanlagen	26.100 7,7 %	49.700 13,6 %	58.100 15,8 %	52.200 24,5 %	55.300 18,2 %
Summe		386.300	445.200	414.500	623.300	510.700
Gesamte Gruppe 313	Aschen und Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen	461.900	762.500	550.200	698.100	591.700

In der gesamten Abfallgruppe 313 „Aschen und Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen“ fielen 2012 1,24 Mio. Tonnen Rückstände an. Davon, wird geschätzt, wurden 285.000 t stofflich verwertet (davon wiederum 160.000 t als Ersatz-

rohstoff für die Zementindustrie), 591.700 t im Inland deponiert und der Rest wurde zwischengelagert oder ins Ausland exportiert (BMLFUW, 2014a, S. 42).

2.3.2.4 rechtliche und wirtschaftliche Aspekte

Müllverbrennungsschlacken und -aschen sind laut Altlastensanierungsgesetz, § 3 (1a) Z 9 (BGBl. Nr. 299/1989 idF BGBl. I Nr. 103/2013) von der Beitragspflicht befreit, sofern sie auf einer dafür genehmigten Deponie abgelagert oder zulässigerweise im Bergversatz verwendet wurden. Hauptgrund dafür ist, dass bereits für das Verbrennen der Abfälle zuvor der Altlastenbeitrag zu entrichten ist.

Anders als in Deutschland, wo die baustoffliche Verwertung von Schlacken aus der Abfallverbrennung bereits seit 1994 in Vorschriften der deutschen Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) geregelt ist - und in der geplanten Ersatzbaustoff-Verordnung auch bundesweit rechtlich verankert werden soll (BMUB, 2012, S. 184, 188), wurden in Österreich Müllverbrennungsschlacken in die nunmehr beschlossene Recycling-Baustoffverordnung nicht inkludiert.

Wie zuvor erwähnt wurde aber im Bundesabfallwirtschaftsplan 2011 ein Behandlungsgrundsatz entwickelt, basierend unter anderem auf einer Studie der Universität für Bodenkultur (Lechner et al., 2010a, S. 46ff,58ff). Demnach ist eine Verwertung von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen in ungebundenen oder gebundenen Tragschichten unter einer gering durchlässigen Deckschicht zulässig, wenn bestimmte Vorgaben erfüllt sind. Dazu gehört die Durchführung einer Metallabscheidung, wonach der Eisenmetallanteil (magnetisierbare Bestandteile) maximal 1% der TM und der Nichteisenmetallanteil maximal 0,8% der TM enthalten darf. Es sind die im Anhang, Tabelle 40 aufgeführten Grenzwerte einzuhalten, dazu zählen z.B. maximal 900 ppm Pb Gesamtgehalt oder 0,5 ppm As im Eluat. Weiters sind diverse Vorschriften bezüglich Probenahme, Probenaufbereitung, Bestimmung der Metallanteile sowie bezüglich der Durchführungen der Bestimmung der Gesamtgehalte und der Gehalte im Eluat einzuhalten (BMLFUW, 2011b, S. 289ff). Aus den zuvor genannten Gründen (siehe Seite 66) kam eine baustoffliche Verwertung von MVA-Schlacke in Österreich bisher trotzdem nicht zur Umsetzung.

2.3.3 Holz- & Biomasseaschen

2.3.3.1 Begriffsabgrenzung und stoffliche Charakterisierung

Ähnlich wie bei Müllverbrennungsschlacken gibt es auch für Rückstände und Abfälle aus Biomasse(heiz)kraftwerken, welche der Versorgung mit Nah- und Fernwärme bzw. der Einspeisung von elektrischem Strom ins Netz dienen, keine einheitliche Terminologie.

Allgemein werden die Rückstände als Biomasseaschen oder Pflanzenaschen bezeichnet. Der Begriff Pflanzenasche ist dabei in einer Richtlinie des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BMLFUW, 2011c, S. 9) definiert als zurückbleibender Bestandteil aus der Verbrennung von nach der Ernte chemisch unbehandelter Biomasse. Dazu zählen

- Rinde
- Hackgut,
- Sägespäne
- Stückholz
- Ganzpflanzen
- Pflanzenteile
- Stroh
- Gräser

sowie sonstige biogene Reststoffe aus der Land- und Forstwirtschaft, dem Garten- und Grünflächenbereich beziehungsweise aus der Nahrungsmittelproduktion.

Der mengenmäßig größte Anteil entfällt davon auf Verbrennungsrückstände diverser Holzabfälle, sodass auch von Holzaschen gesprochen wird. Obwohl dieser Begriff eigentlich enger definiert ist, z.B. in der Salzburger Ascherichtlinie 2006 als Rückstand, der bei der Verbrennung von naturbelassenen unbehandelten Holzbrennstoffen (Rinde, Hackgut, Späne, Pellets oder Briketts) in Feuerungsanlagen anfällt, wird er gleichzeitig teilweise synonym für Pflanzenasche verwendet (Amt der Salzburger Landesregierung, 2006, S. 2). Im österreichischen Abfallverzeichnis (BGBl. II Nr. 570/2003 idF BGBl. II Nr. 498/2008) werden unter der Schlüsselnummer 31306 Holzasche und Strohasche subsummiert, lediglich bei Verwendung als Zuschlagsstoff zur Kompostierung wird der in der Kompostverordnung gebräuchliche Begriff Pflanzenasche (SNr. 92303) verwendet. Eine Abgrenzung gibt es darüber hinaus zu behandelten oder beschichteten Holzabfällen, insbesondere jenen aus Bau- und Abbrucharbeiten (Altholz), welche laut Abfallverbrennungsordnung (BGBl. II Nr. 389/2002 idF BGBl. I Nr. 127/2013) nicht als Biomasse gelten.

Biomasse wird wie Siedlungsabfall bevorzugt in Rostfeuerungen oder Wirbelschichtfeuerungen verbrannt, dementsprechend werden zumeist drei verschiedene Aschefractionen unterschieden, und zwar Grob- oder Rostasche, Flugasche sowie Feinstflugasche. Die Grobasche fällt direkt in der Brennkammer an, die Flugasche wird mit dem Rauchgas ausgetragen und kann weiters in Kesselasche (Abscheidung im Wärmetauscherbereich) und Zyklonasche (aus Fliehkraftabscheidern zur Rauchgasreinigung) unterteilt werden. Feinstflugasche fällt am Ende der Rauchgasreinigung in Elektro- oder Gewebefiltern bzw. als Kondensatschlamm in Rauchgaskondensationsanlagen an.

Im Vergleich zu gemischtem Siedlungsabfall haben Pflanzen- bzw. Biomasseaschen generell einen viel geringeren Ascheanteil, er liegt zwischen 0,5 M-% für Weichholz und 5-8% für Rinde. Stroh und Ganzpflanzen können bis zu 12% Asche enthalten (siehe Tabelle 17). Allerdings kann bei Wirbelschichtfeuerungen der Gesamtaschegehalt durch den Austrag von Bettmaterial mit der Asche deutlich erhöht werden, und zwar bis zum 3-fachen des Brennstoff-Aschegehaltes (Gaderer, 1996).

Tabelle 17: Aschegehalte verschiedener Brennstoffe (Obernberger, 1997, S. 2)

Brennstoff	Aschegehalt [Gew.-% TS]
Rinde	5 - 8
Hackgut mit Rinde	1 - 2,5
Hackgut ohne Rinde	0,8 - 1,4
Späne	0,5 - 1,1
Stroh- und Ganzpflanzen	5 - 12

Erläuterungen: die Werte stellen obere und untere Grenzen dar, bei Hackgut und Spänen gelten die unteren Werte für Weichholz, die oberen für Hartholz; Aschegehaltsbestimmung laut ISO1171-1981 bei 550°C

Biomasseaschen unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer Aschenfraktionen als auch hinsichtlich der eingesetzten Brennstoffe. Grob- bzw. Rostaschen nehmen bei den meisten Brennstoffen mit 60-90% den größten Masseanteil ein (Ausnahme Sägespäne, siehe Tabelle 18). Sie sind relativ grobkörnig und enthalten häufig, bevorzugt beim Einsatz von Rinde und Stroh als Brennstoff, gesinterte Aschenanteile und Schlackebrocken mit mehreren Zentimetern Korngröße. Zudem enthalten sie auch mineralische Brennstoffverunreinigungen wie Sand, Steine und Erde, die bei der Holzernte an der Rinde haften bleiben (Obernberger, 1997, S. 4). Grobaschen besitzen höhere Teilchendichten als Flug- und Feinstflugaschen. Dies ist damit zu erklären, dass Flug- und vor allem Feinstflugaschen geringere mineralische Verunreinigungen (mit größerer Korngröße und Teilchendichte) enthalten, dafür sind spezifisch leichtere Salzpartikel, die durch Abkühlung der Rauchgase kondensieren, angereichert. Auch die Schüttdichten nehmen mit der Feinheit der Aschenfraktion ab. Besonders geringe Schüttdichten weisen Aschen aus Stroh und Ganzpflanzenfeuerungen auf, was an Unterschieden im mineralischen Aufbau und der Kristallstruktur liegt (Obernberger, 1997, S. 7).

Tabelle 18: Anteile der einzelnen Aschenfraktionen an der Gesamtasche (Obernberger, 1997, S. 7).

Aschefraktion [in M-%]	Rindenfeuerungen	Hackgutfeuerungen	Sägespänefeuerungen	Stroh- und GP-Feuerungen
Grobasche	65 – 85	60 – 90	20 – 30	80 – 90
Zyklonflugasche	10 – 25	10 – 30	50 – 70	2 – 5
Feinstflugasche	2 – 10	2 – 10	10 – 20	5 – 15

Anm.: Die tatsächliche Mengenverteilung hängt von vielen Faktoren ab, z.B. von der Korngröße des eingesetzten Brennstoffes, der Feuerraumgeometrie, der Feuerungstechnik, der Regelung der Luftzufuhr und der Flugaschenabscheidetechnologie

Chemismus und Mineralogie

Tabelle 19 stellt die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Brennstofftypen gegenüber. Grundsätzlich kann dabei zwischen Holzaschen im engeren Sinne (aus unbehandeltem Holz, d.h. Rinde, Hackgut und Sägespäne) einerseits und Stroh- und Ganzpflanzena-

sche andererseits unterschieden werden. Aschen aus Altholz (beim Rückbau bzw. Abriss anfallendes Holz, das mit Holzschutzmitteln behandelt, lackiert, beschichtet etc. sein kann) und sonstigen behandelten Hölzern, welche deutlich höhere Schwermetallkonzentrationen aufweisen und oft mit anderen Abfällen mitverbrannt werden, werden hier nicht behandelt. Dazu kommen eine Reihe weiterer Parameter, welche die Zusammensetzung von der Aschen beeinflussen können - bei Holzaschen in engeren Sinn zum Beispiel die Baumart, der Standort (Flurgehölz, dichter Wald, etc.), die Anteile der verschiedenen Pflanzengewebe (Äste, Wurzeln, Stammholz, Rinde etc.) oder die Bodeneigenschaften (Eidg. Forschungsanstalt WSL, 2010, S. 9f). Außerdem können prozessbedingte Parameter wie die Verbrennungstemperatur einen Einfluss auf die chemische Zusammensetzung haben. Auf all diese Einflussfaktoren kann hier allerdings nicht im Detail eingegangen werden.

Holzaschen im engeren Sinne bestehen aus durchschnittlich 35 – 45% CaO sowie ca. 25% SiO₂ (siehe Tabelle 19). Dazu kommen nennenswerte Anteile an MgO, Al₂O₃, und K₂O sowie organischer und anorganischer Kohlenstoff (als CO₂), der bei Sägespanaschen über 10% ausmachen kann. Stroh- und Ganzpflanzenaschen beinhalten nur vergleichsweise wenig für die Karbonatisierung relevantes CaO (6-7%) und MgO (ca. 4%) und bestehen dafür ca. zur Hälfte aus SiO₂. Allerdings verfügen auch sie insgesamt über ein großes Nährstoffpotential, was für Düngung und Bodenverbesserung interessant ist. Zu den Nährstoffen zählen neben CaO und MgO auch K₂O, Na₂O P₂O₅ und Stickstoff, wobei letzterer in Pflanzenaschen nicht vorhanden ist. Bemerkenswert sind bei Ganzpflanzenaschen ein durchschnittlicher K₂O-Gehalt von 18% und ein P₂O₅-Gehalt von 12%.

Auch bezüglich der Schwermetallgehalte können Holzaschen im engeren Sinne von Stroh- und Ganzpflanzenaschen abgegrenzt werden (siehe Tabelle 19). Biomasse allgemein, darunter auch frisches Holz hat einen vergleichsweise sehr geringen Schwermetallgehalt. Durch den gleichzeitig geringen Aschegehalt kommt es aber zu einer beträchtlichen Aufkonzentrierung der Schwermetalle in der Gesamtasche, die beispielsweise bei Rinde zwischen Faktor 10 und 20 liegen kann. Die resultierenden Konzentrationen einiger Schwermetalle in der Rindenasche können demnach Bereiche erreichen, die mit jenen in Müllverbrennungsschlacken durchaus vergleichbar sind (Umweltbundesamt, 2005, S. 117). Dies trifft auf Chrom, Nickel, Vanadium und Zink zu, während die Konzentration von Blei viel geringer ist. Auffallend ist vor allem ein erhöhter Zink-Gehalt, der bei Rindenasche durchschnittlich bei ca. 600ppm und bei Asche aus Spänen sogar bei ca. 1400 ppm liegt. Aschen aus Altholz und sonstigem behandeltem Holz weisen noch deutlich höhere Schwermetallgehalte auf, z.B. durchschnittlich 2.100 ppm Pb und 6.900 ppm Zn bereits in der Grobasche von Altholz (Oberberger, 1997, S. 14).

Stroh- und Ganzpflanzenaschen sind hingegen viel schwermetallärmer als Holzaschen, und zwar um den Faktor 3 bis 20. Grund dafür ist erstens die kurze Umtriebszeit der Einjahrespflanzen im Vergleich zur 70- bis 120 jährigen von Wald, wodurch geringere Metallakkumulationen in der Biomasse auftreten. Zweitens gibt es auf Waldflächen höhere Schwermetalleinträge durch Nass- und Trockendisposition und drittens verfügen Waldböden über einen geringeren pH-Wert, welcher die Mobilisierung von Schwermetallen (insbesondere Cd und Zn)

begünstigt und folglich auch die Wiederaufnahme durch Pflanzen (Oberberger, 1997, S. 12f).

Tabelle 19: durchschnittliche Zusammensetzung von österreichischen Pflanzenaschen (Mittelwerte für die Mischung aus Grob- und Zyklonflugasche (BMLFUW, 2011c, S. 59f (Anhang D); Datenquellen: Ruckebauer et al., 1996; Oberberger et al., 1995, 1997)

Parameter	Rindenasche n=12	Hackgut- asche n=12	Sägespan- asche n=12	Strohasche n=4	Ganzpflan- zenasche
pH-Wert	12,7	12,8	12,5	11,2	10,7
El. Leitfäh. [mS/cm]	9,2	9,8	11,2	9,4	11,4
Hauptelemente in M-%					
CaO	42,2	44,7	35,5	7,4	5,9
MgO	6,5	4,8	5,7	3,8	4,5
SiO ₂ ¹⁾	26,0	25,0	25,0	54,0	45,0
Al ₂ O ₃	7,1	4,6	2,3	1,2	1,4
Fe ₂ O ₃	3,5	2,3	3,7	1,0	1,3
MnO	1,5	1,7	2,6	0,04	0,03
Na ₂ O	0,8	0,6	0,5	0,3	0,2
K ₂ O	5,1	6,7	7,1	11,5	18,4
P ₂ O ₅	1,7	3,6	2,5	2,7	12,0
SO ₃ ¹⁾	0,6	1,9	2,4	1,2	0,8
CO ₂	4,0	3,2	7,9	1,6	1,2
C _{org}	0,8	1,3	5,9	7,0	6,4
Schwermetalle in mg/kg TM					
As	11,4	8,2	7,8	2,9	1,7
Cd	3,9	4,8	16,8	0,7	0,6
Co	23,9	15,3	16,7	1,5	1,7
Cr	132,6	54,1	137,2	12,3	14,0
Cu	87,8	126,8	177,8	23,2	52,4
Mo	4,8	1,7	3,4	7,1	6,8
Ni	94,1	61,5	71,9	3,9	6,9
Pb	25,3	25,4	35,6	7,7	11,7
V	58,4	42,0	26,7	5,5	7,4
Zn	618,6	375,7	1429,8	233,1	465,9

Neben Unterschieden zwischen den verschiedenen Brennstoffen, gibt es für denselben Brennstoff auch Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Aschfraktionen, wie Tabelle 20 am Beispiel eines Rinde-Hackgut-Späne Gemisches zeigt. Demnach ist ersichtlich, dass die meisten umweltrelevanten Schwermetalle in der Feinstflugasche stark angereichert sind (v.a. As, Cd, Hg, Pb und Zn). Das ist darauf zurückzuführen, dass diese Elemente während der Verbrennung (ca. 800 – 1.100°C bei Biomassefeuerungen) bevorzugt in die Gasphase übergehen und anschließend während der Abkühlung der Rauchgase wieder kondensieren (Oberberger, 1997, S. 11). Durch getrennte Erfassung der verschiedenen Aschefraktionen kann hierbei ein sinnvoller Trennschnitt realisiert werden. Demnach sollen hochbelastete Feinstflugaschen deponiert werden, schwermetallarme Grob- und Zyklonflugaschen, die insgesamt zumeist mehr als 90% ausmachen, können hingegen einer Verwertung, z.B. zur Ausbringung auf land- und forstwirtschaftliche Böden, zugeführt werden können.

Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung von verschiedenen Aschfraktionen aus der Verbrennung eines Rinde-Hackgut-Span-Gemisches (n = 10), (Oberberger, 1997, S. 9).

Parameter	Rinden-, Hackgut- und Spänefeuerung		
	Grobasche	Flugasche	Feinstflugasche
Nährstoffgehalte (in M-%)			
CaO	41,7	35,2	32,2
MgO	6,0	4,4	3,6
K ₂ O	6,4	6,8	14,3
P ₂ O ₅	2,6	2,5	2,8
Na ₂ O	0,7	0,6	0,8
Schwermetallgehalte (in mg/kg TM)			
As	4,1	6,7	37,4
Cd	1,2	21,6	80,7
Co	21	19	17,5
Cr	326	158,4	231,3
Cu	165	143,1	389
Hg	0,01	0,04	1,47
Mo	2,8	4,2	13,2
Ni	66	59,6	63,4
Pb	13,6	57,6	1053
V	43	40,5	23,6
Zn	433	1870	12980

Gehalte an organischen Schadstoffen (PCDD/F, PAK¹) sind bei Grob- und Zyklonflugaschen, sowohl bei Holzaschen als auch bei Stroh- und Ganzpflanzenaschen, unbedenklich. Bei Feinstflugaschen können sie wiederum angereichert sein, vor allem bei schlechtem Ausbrand und einem damit verbundenem hohen Anteil an organischem Kohlenstoffe (C_{org}) sowie einem hohen Cl-Gehalt der Biomasse-Brennstoffe (Oberberger, 1997, S. 14ff).

Mineralogisch bestehen Holzaschen zu einem Großteil aus Oxiden, Hydroxiden und Karbonaten der Alkali- und Erdalkalimetalle, aus Silikaten und untergeordnet auch aus Sulfaten und Chloriden. Während der Verbrennung werden die Alkali- und Erdalkalimetalle aus der organischen Substanz in ihre Oxide überführt. Nach der Abkühlung setzt, begünstigt durch eine etwaige Befeuchtung, eine natürliche Verfestigung ein, indem der Freikalk in der Asche langsam zu Ca(OH)₂ hydratisiert und anschließend zu CaCO₃ karbonatisiert (Eidg. Forschungsanstalt WSL, 2010, S. 16). Das heißt, der Gehalt an Oxiden nimmt ab, während jener an Karbonaten zunimmt. Der anfängliche Karbonatanteil ist dabei sehr stark davon abhängig, wie lange die Pflanzenasche einer feuchten und CO₂-reichen Atmosphäre ausgesetzt ist (im Rauchgaskanal oder an offener Luft) und bei welcher Brennkammertemperatur die Biomassefeuerung arbeitet (Oberberger, 1997, S. 18). Bei hohen Temperaturen (über 900°C) und kurzer Verweilzeit in den Rauchgaskanälen liegt das Calcium folglich vorwiegend als CaO_{frei} (Freikalk, Brandkalk) vor.

¹ PCDD/F: polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane; PAK: polychlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe

Konkret dominieren Ca- und K- haltige Minerale und es zeigen sich Unterschiede zwischen frischer, trockener Asche und unter Feuchtigkeitsaufnahme verfestigter Asche (siehe Tabelle 21). Dabei ist ersichtlich dass sich die Anzahl verschiedener Minerale durch sekundäre Neubildungen verringert. Beispielsweise können sich Gips und Ettringit bilden, dafür verschwinden wasserfreie Sulfate (Anhydrit, Arcanit, Glaserit). Primär vorhandene Salze (NaCl, KCl) werden ausgewaschen und freie Oxide werden wie erwähnt hydratisiert und karbonatisiert. Unter den Silikaten sind neben Quarz (als eingetragene mineralische Verunreinigung) vor allem Melilith (aus Schmelzphase kristallisiert) und Feldspäte zu finden.

Tabelle 21: Mineralogische Zusammensetzung von verschiedenen schwedischen Holzaschen (verändert nach Holmberg und Claesson, 2001, S. 822)

Mineral	Chemische Formel	Frische, trockene Holzasche	Verfestigte Holzasche
Silikate			
Quarz	SiO ₂	X	X
Melilith-Gruppe	(Ca,Na) ₂ (Mg,Al) ^[4] [Si ₂ O ₇], z.B. Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ (Åkermanit), Ca ₂ Al ₂ Si ₂ O ₇ (Gehlenit)	X	X
Feldspäte	(Na,Ca)Al(Si,Al) ₃ O ₈ (Plagioklas), CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (Anorthit), KAlSi ₃ O ₈ (Mikroklin)	X	X
Dicalciumsilikat	Ca ₂ SiO ₄	X	
Merwinit	Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂	X	
Afwillit	Ca ₃ (SiO ₃ OH) ₂ *2H ₂ O		X
Karbonate			
Calcit	CaCO ₃	X	X
Hydrocalcit	CaCO ₃ * H ₂ O		X
Alumohydrocalcit	CaAl ₂ (CO ₃) ₂ (OH) ₄ *6H ₂ O		X
Fairchildit	K ₂ Ca(CO ₃) ₂	X	
Oxide			
Freikalk, Brandkalk	CaO	X	
Periklas	MgO	X	X
Hämatit	Fe ₂ O ₃	X	X
Magnesioferrit	MgFe ₂ O ₄	X	
Rutil	TiO ₂	X	
Calciumaluminat	Ca ₃ Al ₂ O ₆	X	
Sulfate			
Ettringit	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ *26H ₂ O		X
Anhydrit	CaSO ₄	X	
Gips	CaSO ₄ *H ₂ O		X
Syngenit	K ₂ Ca(SO ₄) ₂ *H ₂ O		X
Arcanit	K ₂ SO ₄	X	
Aphthitalit/Glaserit	K ₃ Na(SO ₄) ₂	X	
Sonstige			
Portlandit	Ca(OH) ₂	X	X
Sylvin	KCl	X	
Halit	NaCl	X	
Hydroxylapatit	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	X	

Abfallwirtschaftliche Bezeichnungen

Rückstände aus der Verbrennung von unbehandelter Biomasse befinden sich laut österreichischem Abfallverzeichnis (AVV, idF BGBl. II Nr. 498/2008) wie die Müllverbrennungsschlacken in der Untergruppe 313 „Aschen, Schlacken und Stäube aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen“ mit folgender Schlüsselnummer und Abfallbezeichnung:

31306 Holzasche, Strohasche

Dazu existieren drei Spezifikationen für die verschiedenen Fraktionen sowie eine für gefährliche Abfälle:

31306 70 Rostaschen

31306 72 Flugaschen

31306 74 Feinstflugaschen

31306 77 Holzasche, Strohasche- gefährlich kontaminiert

Wird Abfall-Biomasse in industriellen Anlagen als Brennstoffersatz mitverbrannt (z.B. Biomüll, Altholz), wird sie den Flugaschen und –stäuben aus Abfallverbrennungsanlagen zugerechnet (SN 31309). Ähnliches gilt für Altholz und Holz im Sperrmüll.

2.3.3.2 Aufkommen in Österreich

Als Folge des Ökostromgesetzes 2002 (BGBl. I Nr. 149/2002) sowie den Anforderungen aus der EU-Richtlinie über erneuerbare Energieträger (RL 2001/77/EG) haben thermische Anlagen, welche Biomasse entweder gänzlich oder zu einem großen Anteil als Brennstoff verwenden, seit Ende der 90er Jahre zunehmend an Bedeutung gewonnen. Folglich stieg das Aufkommen von Holzasche und Strohasche (SNr. 31306) von 65.000 t im Jahre 1999 (Umweltbundesamt, 2005, S. 51) auf 170.000 t im Jahre 2006. Seither ist der Trend wieder leicht rückläufig. Im Jahr 2012 fielen insgesamt 120.000 t Holzasche an (siehe Tabelle 22). Allerdings wird von Biomasse- und Abfallverbrennern zunehmend auch die Schlüsselnummer 31301 (Flugaschen und -stäube aus sonstigen Feuerungsanlagen) eingesetzt (BMLFUW, 2015, S. 42).

Tabelle 22: Abfallaufkommen von Holz- und Strohaschen im Vergleich zu allen bei Verbrennungsprozessen angefallenen Schlacken und Aschen (BMLFUW, 2014a, S. 42).

SNr.	Abfallbezeichnung gemäß ÖNORM S 2100 (2005)	2004 [t]	2006 [t]	2008 [t]	2010 [t]	2012 [t]
31 306	Holzasche, Strohasche	100.000	170.105	148.911	127.884	120.200
Gesamte Gruppe 313	Aschen und Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen	1,57 Mio.	1,61 Mio.	1,68 Mio.	1,37 Mio.	1,26 Mio.

Anders als Abfallverbrennungsanlagen für Siedlungsabfälle, welche in Österreich auf wenige, große Standorte konzentriert sind und über ein Ascheaufkommen von jeweils 25.000 bis 150.000 t pro Jahr verfügen, verteilen sich die österreichischen Biomasseheiz(kraft)werke auf sehr viele Standorte und haben ein vergleichsweise sehr niedriges Ascheaufkommen.

Insgesamt gibt es in Österreich rund 100 Biomasseheizkraftwerke und 1000 Biomasseheizwerke, davon 19 größere mit einer elektrischen oder thermischen Gesamtleistung von mehr als 10 MW (Plessl, 2015, S. 12). Selbst im größten Biomasseheizkraftwerk Österreichs, dem seit 2006 in Betrieb befindlichen Waldbiomassekraftwerk Simmering, das mit einem Rohstoffinput von 190.000 t Hackgut pro Jahr vergleichbar ist mit der MVA Flötzersteig (200.000 t Abfallbehandlungskapazität), fallen aufgrund des geringen Aschegehalts nur 5.100 t Holz- asche an. Biomasseheizkraftwerke ähnlicher Größenordnung befinden sich weiters in Timelkam/OÖ, Heiligenkreuz/Bgld., Linz/OÖ, Neudörf/Bgld. und Kufstein/Tir. Alle ca. 40 Biomasseanlagen der EVN Wärme GmbH in NÖ produzieren jährlich insgesamt rund 7.000 t Asche (EVN Wärme GmbH, 2014). Daraus kann abgeleitet werden, dass in kleinen Biomassekraftwerken und vor allem in kleinen Biomasseheizwerken ohne Stromerzeugung jährlich nur wenige Tonnen bis Zehner-tonnen an Aschen anfallen. Hierbei hat sich zudem gezeigt, dass bei kleineren Anlagen der Anfall der Holzaschen nicht immer klar dokumentiert wird (Plessl, 2015, S. 11).

Hinsichtlich der eingesetzten Brennstoffe wird in Österreich großteils Fichte verwendet. Das ist insofern naheliegend, als 51% des Ertragswaldes in Österreich von Fichten eingenommen werden (Büchsenmeister, 2013). Auf kommunaler Ebene wird häufig auch Strauch- und Baumschnitt eingesetzt (BMLFUW, 2014a, S. 25).

2.3.3.3 Verwertung und Entsorgung

Holz- asche bzw. Grobasche aus der Verbrennung von Biomasse kann aufgrund ihres hohen Ca, Mg, K, Na und Phosphorgehaltes vor allem als Düngemittel (bzw. offiziell zur Bodenverbesserung, vgl. Kapitel 2.3.3.4) eingesetzt werden (Umweltbundesamt, 2005, S. 121). Dies geschieht vor allem in Sinne einer Rückführung der Nährstoffe sowie zur Anhebung des pH-Wertes auf sauren Böden.

Im Detail gibt es dabei folgende Verwertungsmöglichkeiten:

- Aufbringung auf landwirtschaftliche Flächen (Acker- und Grünland)
- Aufbringung auf Waldflächen,
- Zuschlagsstoff zu Kompostieranlagen

Grundsätzlich gilt dies nur für Aschen aus der Verbrennung von unbehandelter Biomasse. Ausgeschlossen davon sind hingegen chemisch behandelte Hölzer, Altholz sowie Holzwerkstoffe.

Für die direkte Aufbringung von Pflanzenaschen auf Acker- und Grünland bzw. Waldflächen gibt es eine Richtlinie mit definierten Grenzwerten bestimmter Metalle sowie diversen weiteren Vorschriften (BMLFUW, 2011c, vgl. Kapitel 2.3.3.4). Für die Verwendung als Zuschlagsstoff für die Herstellung von Komposten gilt die Kompostverordnung (BGBl. II Nr. 292/2001) mit ähnlichen Grenzwerten (siehe Anhang, Tabelle 43). Grobaschen, bzw. Gemische aus Grob- und Zyklonflugaschen erfüllen diese Grenzwerte üblicherweise. Feinstflugaschen und teilweise auch Zyklonflugaschen sind im Gegensatz zu den Grobaschen aufgrund der hohen Schwermetallgehalte für Düngezwecke oder Kompostzuschläge nicht geeignet und müssen deponiert werden. Abbildung 13 fasst die Nutzungsmöglichkeiten von Holzasche als Düngemittel und Bodenverbesserungsmittel im Sinne eines nachhaltigen Nährstoffkreislaufes zusammen.

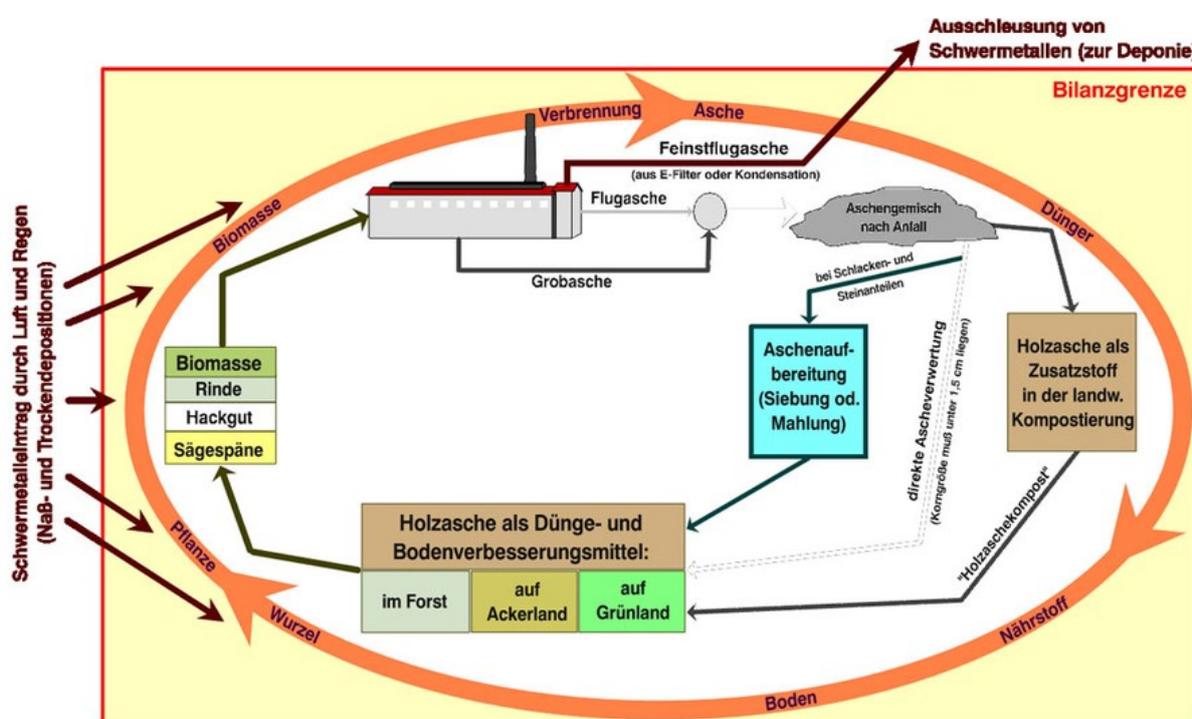


Abbildung 13: Prinzip einer nachhaltigen Nutzung von Biomasseaschen (Bios, 2015; verändert nach Obernberger und Supancic, 2009, S. 5)

Zu beachten ist, dass die Asche auf jenen Boden rückgeführt werden sollte, von dem auch der Brennstoff stammt, das heißt: Ausbringung von Holzasche im Wald und Ausbringung von Stroh- und Ganzpflanzenasche auf landwirtschaftlichen Flächen. Staubentstehung sollte verhindert werden, andererseits muss ein streufähiger Zustand gewährleistet sein, das heißt zumeist muss eine Absiebung von groben Schlacken- und Steinanteilen mit Korngrößen über 1,5 bis 2,0 cm durchgeführt werden (Obernberger und Supancic, 2009, S. 6). Zusätzlich gibt es Behandlungsmethoden zur Reduktion der Reaktivität und des pH-Werts frischer Schlacke, um eine mögliche Verätzung von Bodenpflanzen durch hoch alkalische Schlacken zu verhindern, was vor allem in Skandinavien verbreitet ist (Holmberg und Claesson, 2001). Das kann entweder durch Befeuchtung und Lagerung an der Luft geschehen, wodurch der Anteil an Freikalk innerhalb weniger Wochen zuerst zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hydratisiert und anschlie-

ßend zu CaCO_3 karbonatisiert und natürlich verfestigt, oder durch Granulierung von loser Asche zu Kügelchen (Oberberger und Supancic, 2009, S. 6).

Bei Einsatz der Holzasche als Zuschlagsstoff in der Kompostierung ist hingegen keine Aufbereitung notwendig. Schlacke- und Steinanteile stören nicht, es kommt zu keiner Staubbelastung, die Rottezeit während der Kompostierung wird verkürzt und der pH-Wert der Asche wird durch Zugabe zum Kompost reduziert (Oberberger und Supancic, 2009, S. 7).

Eine weitere Verwertungsmöglichkeit von Biomasseaschen besteht in der Verwendung als Ca-reicher Ersatzrohstoff in der Zementindustrie. Geeignet sind dafür ausschließlich Grobaschen, Flugaschen beinhalten zu viel Chlor, welches später im Zement den Baustahl korrodieren würde (Oberberger und Supancic, 2009, S. 3f). Es wird geschätzt, dass im Jahr 2013 von 120.000 t verwendeten Aschen in der Zementindustrie ca. 10% auf Biomasseaschen entfallen, davon wurden 1.700 t im Zementwerk Retznei und 2.000 t im Zementwerk Mannersdorf eingesetzt (Plessl, 2015, S. 22).

Zahlen für die Verwertung in Land- und Forstwirtschaft sind nicht vorhanden, dafür ist aus den Daten des Statusberichts 2013 zum BAWP 2011 ersichtlich, welcher Anteil an Holzasche in Österreich deponiert wird. Dieser liegt im Jahr 2012 bei knapp über 50% oder 64.000 t (siehe Tabelle 23). Die Deponierung gilt dabei nach wie vor als einfacher und beliebter Entsorgungsweg, der vor allem von großen Biomasseanlagebetreibern genutzt wird (Plessl, 2015, S. 23). Aus Tabelle 24 ist weiters ersichtlich, dass in allen österreichischen Bundesländern, zumeist grob im Verhältnis zur Größe bzw. der Waldwirtschaft (Ausnahme OÖ) Holzasche deponiert wird. Die Deponierung erfolgt dabei zumeist nach Absenkung des pH-Wertes auf Reststoff- oder Massenabfalldeponien (Umweltbundesamt, 2005, S. 121).

Tabelle 23: Auf österreichischen Deponien abgelagerte Holz- und Strohaschen, mit Prozentangabe im Vergleich zum Abfallaufkommen, sowie Massenangabe der gesamten deponierten Abfälle der Gruppe 313 (BMLFUW, 2014a, S. 43).

SNr.	Abfallbezeichnung gemäß ÖNORM S 2100 (2005)	2004 [t]	2006 [t]	2008 [t]	2010 [t]	2012 [t]
31 306	Holzasche, Strohasche	23.700 23,7 %	93.800 55,1 %	72.600 48,8 %	49.100 38,4 %	64.000 53,2 %
Gesamte Gruppe 313	Aschen und Schlacken aus der thermischen Abfallbehandlung und aus Feuerungsanlagen	461.900	762.500	550.200	698.100	591.700

Tabelle 24: Deponierte Holzaschen und Strohaschen der Schlüsselnummer 31 306 nach Bundesländern in Tonnen, 2012 (BMLFUW, 2014a, S. 44).

Bgld	Ktn	NÖ	OÖ	Sbg	Stmk	Tir	Vbg	W	Ohne Zuord	Gesamt
425	5.362	21.690	1.590	7.592	7.679	15.159	647	52	3.812	64.008

2.3.3.4 Rechtliche und wirtschaftliche Aspekte

Laut AWG 2002 gelten Pflanzenaschen generell als Abfall. Erst bei einem sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen, z.B. in land- oder forstwirtschaftliche Kulturen, wird eine Abfallende erreicht (BMLFUW, 2011c, S. 4). Ein solcher sachgerechter Einsatz ist auch kein beitragspflichtiger Tatbestand des Altlastensanierungsgesetzes (BMLFUW, 2011c, S. 9).

Hinsichtlich des Einsatzes von Pflanzenaschen zur Verwertung auf Land- und Forstwirtschaftlich genutzten Flächen gibt es auf Bundesebene weder auf Basis des Düngemittelrechts noch auf der Basis des Abfallrechts gesetzliche Vorschriften (BMLFUW, 2011c, S. 9). Laut Düngemittelgesetz (BGBl. Nr. 513/1994 idF BGBl. I Nr. 189/2013) ist das Inverkehrbringen von Aschen unter dem Titel "Düngemittel" nicht zulässig. Eine mögliche Verwertung auf land- oder forstwirtschaftlich genutzten Böden unter anderen Bezeichnungen zur Bodenverbesserung und Nährstoffversorgung wird damit allerdings nicht ausgeschlossen. Auch innerhalb der Bundesländer, welche mit einer Regelungskompetenz im Bereich Bodenschutz und Landesabfallrecht ausgestattet sind, fehlen detaillierte Vorschriften hinsichtlich Verwertung in Land- und Forstwirtschaft.

Es existiert allerdings eine erstmals 1997 herausgegebene und 2011 vom Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft aktualisierte Richtlinie (BMLFUW, 2011c), welche die Anforderungen für eine sachgerechte Verwertung definiert: Unter anderem ist demnach der Einsatz von Feinstflugaschen unzulässig, die Asche muss kleiner 1,5 bis 2cm und frei von Störstoffen sein sowie hinsichtlich pH-Wert und verschiedenen Inhaltsstoffen (TOC; Nährstoffe, Schwermetalle, ökologisch relevante organische Schadstoffe) untersucht werden. Dementsprechend erfolgt eine Einteilung in zwei Qualitätsklassen A und B, bei Überschreitung der Grenzwerte der Klasse A ist zusätzlich eine Bodenuntersuchung auf Schwermetallgehalte erforderlich, bei Überschreitung der Grenzwerte der Klasse B ist eine land- oder forstwirtschaftliche Verwendung nicht zulässig. (vgl. Anhang, Tabelle 43). Außerdem sind bestimmte Ausbringungsmengen hinsichtlich Schadstoff- und Nährstofffrachten nicht zu überschreiten (sachgerechte Ausbringungsmengen). Pro Hektar Ackerland darf demnach jährlich 1 Tonne Asche aufgebracht werden, pro Hektar Grünland jährlich 500 kg und pro Hektar Waldfläche maximal 2 Tonnen in 20 Jahren. Darüber hinaus können diverse Böden und Flächen, z.B. Moore oder Naturschutzgebiete durch bundes- oder landesrechtliche Vorschriften sowie Behördengutachten gänzlich von einer Ausbringung ausgeschlossen werden. Zu beachten ist weiters, dass es bei unsachgemäßer Ausbringung der Pflanzenasche durch ihren hohen pH-Wert zu Verätzungen an Pflanzen kommen kann,

Geregelt ist weiters die Verwendung von Pflanzenasche für die Herstellung von Komposten: Laut Kompostverordnung (BGBl. II Nr. 292/2001) dürfen Pflanzenaschen im Ausmaß von 2% (bezogen auf die Frischsubstanz der zu kompostierenden Stoffe) als Zuschlagsstoffe für die Herstellung von Komposten verwendet werden, wenn dabei bestimmte Qualitätsanforderungen bzw. Grenzwerte eingehalten werden (siehe Anhang, Tabelle 43).

3 Charakterisierung ausgewählter sekundärer Rohstoffe

Für die praktische Untersuchung geeigneter sekundärer Rohstoffe wurden mehrere Proben aus den drei, zuvor ausführlich charakterisierten Stoffgruppen ausgewählt: Stahlwerksschlacken, Müllverbrennungsschlacken & Holzaschen.

Stahlwerksschlacken wurden in vielen anderen Ländern bereits in Karbonatisierungsversuchen verwendet und untersucht, sie fallen in Österreich in großen Mengen an und können hier nur teilweise verwertet werden. Konkret wurden vier Proben á ca. 10-15 kg einer Edelstahlschlacke entnommen – welche zwar ein geringeres Mengenpotential als z.B. LD-Schlacke aufweist, für die aber aktuell keine Verwertung möglich ist (siehe Kapitel 2.3.1.3). Müllverbrennungsschlacken wurden als zweiter, in Österreich in großen Mengen anfallender Abfallstrom ausgewählt. Hierbei wurden fünf Proben unterschiedlicher Fraktionen bzw. unterschiedlichen Alters einer aufbereiteten Rostasche aus der Abfallverbrennung am Standort des Aufbereiters entnommen, sowie zusätzlich eine Probe frischer MVA-Rostasche direkt aus einer anderen Müllverbrennungsanlage. Als dritte Stoffgruppe wurden die in Österreich in zunehmendem Maße anfallenden und dabei zu ca. 50% deponierten Holzaschen ausgewählt. Auf Anfrage aus der Industrie wurden dabei eine Probe einer Rostasche sowie eine Probe einer Flugasche untersucht.

3.1 Untersuchungsmethoden

Die ausgewählten Proben wurden mit einer Reihe von unterschiedlichen chemischen und mineralogischen Methoden untersucht, um ein möglichst kohärentes Bild der einzelnen Materialien zu erhalten und durch Vergleiche die bestmöglichen Methoden für zukünftige Untersuchungen auszuwählen.

Als Basis dienten einerseits polierte Dünnschliffe einzelner, ausgewählter Stücke und andererseits fein aufgemahlene Analyseproben, welche in mehreren Zerkleinerungs- und Probenenteilungsschritten hergestellt wurden. Details zur Probenaufbereitung sind den entsprechenden Unterkapiteln zu entnehmen. Der Gesamtchemismus der Proben wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht, der Gehalt an Spurenelementen mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und die Gesamtmineralogie mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). Zusätzlich wurde der Aschegehalt bei 815°C bestimmt sowie bei den Edelstahlschlacken der TC-Gehalt und bei den MVA-Rostaschen und den Holzaschen der TOC/TIC-Gehalt zur Abschätzung bereits karbonatisierter Anteile. Neben den Analyseproben wurden insgesamt 20 Dünnschliffe von Einzelstücken hergestellt, und zwar einerseits am Lehrstuhl für Rohstoffmineralogie sowie andererseits großteils in Eigenarbeit am Lehrstuhl für Geologie und Lagerstättenkunde. Anhand der Dünnschliffe konnten die Minerale optisch (Polarisationsmikroskopie), qualitativ (Raman-Spektroskopie) sowie mineralchemisch (Mikrosonde) untersucht werden. Eine Probenliste mit Übersicht der auf die verschiedenen Proben jeweils angewandten Methoden ist im Anhang, Tabelle 44 zu finden.

3.1.1 Polarisationsmikroskopie

Die mikroskopische Betrachtung von Gesteinsdünnschliffen unter polarisiertem Licht gilt in den Geowissenschaften als Standardmethode zur Identifizierung von gesteinsbildenden Mineralen und Erzmineralen. Oftmals dient sie zudem als vorbereitende Methode für weitere, detaillierte mineralische und chemische Untersuchungen z.B. mittels Rasterelektronenmikroskop, Mikrosonde oder Raman-Sonde.

Genau dafür wurde die Polarisationsmikroskopie auch in diesem Projekt verwendet. Sie diente in erster Linie der Untersuchung von Gefüge und Korngrößenverteilung der Materialien zur Bestimmung der für einen ausreichend guten Aufschlussgrad der Mineralphasen notwendigen Aufmahlkorngröße sowie der Unterscheidung der unterschiedlichen Mineral- und Glasphasen. Auf Basis der unterschiedlichen optischen Parameter wie Höhe der Lichtbrechung, Doppelbrechung, Eigenfarbe, Auslöschungsschiefe sowie optischem Charakter (über das Achsenbild) konnten die Phasen zwar voneinander abgegrenzt, bzw. unterschieden werden, zur genauen Identifikation waren zumeist jedoch weitere Untersuchungen (Raman-Sonde, Mikrosonde) nötig.

Als Mikroskop diente ein Zeiss Axio Scope A1, das sich in den Räumlichkeiten des Lehrstuhls für Rohstoffmineralogie befindet. Damit konnten die Dünnschliffe in Durch- und Auflicht in verschiedenen Vergrößerungsstufen (Objektive 2,5x, 5x, 10x, 20x, 50x) untersucht werden. Ausschnitte wurden mittels aufgesetzter Fotokamera (Axio Cam ERc 5s) digital festgehalten und mittels Software AxioVision Re.4.8.2.0 optimiert.

3.1.2 RAMAN-Spektroskopie

Mittels Raman-Spektroskopie können Festkörper, insbesondere Minerale, aber auch gasförmige und flüssige Moleküle, z.B. als Einschlüsse in Mineralen, aufgrund ihrer Wechselwirkung mit monochromatischem Licht ortsaufgelöst identifiziert werden. Die Raman-Spektroskopie gilt als einfache und im Vergleich zur Mikrosonde kostengünstige und schnelle Methode zur qualitativen Mineralbestimmung, weshalb sie in diesem Projekt ergänzend zur Untersuchung mittels Mikrosonde, mit unterschiedlichem Erfolg, eingesetzt wurde.

Methodik

Die Methode nutzt die inelastische Streuung des Lichts, im Normalfall in Form eines Lasers, an Materie. Im Gegensatz zur elastischen Rayleigh-Streuung, bei der die Frequenz des einfallenden Lichts mit der des gestreuten Lichts übereinstimmt, wird durch den Raman-Effekt ein Teil der Strahlungsenergie vom Licht auf die Materie übertragen. Das heißt, das (polarisierbare) Molekül nimmt Rotations- oder Vibrationsenergie auf, das gestreute Licht besitzt eine verringerte Energie und damit eine niedrigere Frequenz (= Stokes Raman-Streuung). Zusätzlich ist auch der umgekehrte Fall möglich, dass Moleküle, die sich bereits in einem höheren Energiezustand befinden, Energie auf das einstrahlende Licht abgeben. Dadurch erhöht sich die Energie bzw. die Frequenz des gestreuten Lichts (= Anti-Stokes Raman-

Streuung) (Schwedt, 2008, S. 292f). Diese Frequenzunterschiede äußern sich in zusätzlichen Spektrallinien (Stokes-Linien, Anti-Stokes Linien), welche charakteristisch für die untersuchte Materie sind. Das so genannte Raman-Spektrum ist dabei ein Plot der Intensität der Streuung als Funktion von Wellenzahlen relativ zur Lichtquelle ($\Delta\bar{\nu}$ in cm^{-1} , = Ramanverschiebung).

Durchführung

Die Untersuchung wurde mit dem Raman-Spektrometer des Lehrstuhls für Rohstoffmineralogie durchgeführt, einem Jobin Yvon (Horiba) LabRAM Raman-Spektrometer mit konfokaler Lochblende. Verwendet wurde ein grüner Laser mit 532 nm Wellenlänge und einer Stärke von primär 169 mW, die durch den Strahlengang (Spiegelung) auf sekundär 79 mW abgeschwächt wird. Die Detektion erfolgt mit einem Peltier-gekühlten, CCD (charge-coupled-Device)-Matrix-Sensor. Zur Kalibrierung der Peakpositionen wurde Silikon und Polyethylen verwendet. Für Laserfokussierung und Probenbetrachtung der Dünnschliffe steht ein Olympus BX 40 Mikroskop mit 10x, 40x und 100x Objektiven (für Auflicht und Durchlicht) zur Verfügung. Die Probenbilder werden über eine Videokamera auf einen Fernseh-Monitor übertragen. Das resultierende Raman-Spektrum wird auf einen PC-Monitor übertragen, wofür die Software Labspec zur Verfügung steht.

3.1.3 Elektronenstrahlmikroanalyse

Die Analyse mittels Elektronenstrahlmikrosonde (engl.: *electron microprobe EMP*) ist ein nicht-destruktives Verfahren zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von winzigen Mengen jeglicher fester Materialien, die unter Hoch-Vakuum stabil bleiben. Die Mikrosonde ist eine Kombination aus Lichtmikroskop, Rasterelektronenmikroskop und Röntgenspektralanalyse (vgl. Skoog und Leary, 1996, S. 412f; Schwedt, 2008, S. 416ff). Sie eignet sich für die Analyse von Haupt- und Nebenelementen, wobei relative Nachweisgrenzen von unter 100 ppm erzielt werden können. Innerhalb dieser Arbeit stellte sie eine zentrale Untersuchungsmethode dar, da mit ihrer Hilfe die chemische Zusammensetzung der Mineral- und Glasphasen orts aufgelöst analysiert und mittels Elementverteilungskarten optisch dargestellt werden konnte. Damit konnten einerseits Minerale zweifelsfrei identifiziert - und die Ca- und Mg-Verteilung in den Proben veranschaulicht werden.

Methodik

Das Prinzip beruht darauf, dass die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl aus einer Wolframkathode beschossen wird, der verschiedene Vorgänge auf der Probe verursacht.

- Elektronen werden absorbiert und sind als Probenstrom direkt messbar. Daher muss die Probe leitend gemacht werden, meist durch Bedampfen mit Kohlenstoff unter Hoch-Vakuum.
- Röntgenstrahlung mit jeweils elementtypischer Wellenlänge bzw. Energie wird freigesetzt. Dies ermöglicht qualitative (EDS) und quantitative Analysen (WDS).

- Elektronen werden rückgestreut und liefern ein Mineralkontrastbild in Abhängigkeit der mittlere Ordnungszahl der Probe (engl.: *back scattered electrons*, BSE).
- Sekundäre Elektronen werden ausgelöst und bilden die Oberfläche ab (SE).
- Es kann Kathodolumineszenz auftreten (CL).

Die Analyse von BSE, SE und CL liefert verschiedene Elektronenbilder und kann zur optischen Untersuchung von Zonierung, Morphologie, Form, interner Textur, Phasenbeziehungen und der Identifikation winziger Phasen verwendet werden. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS, engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) wird die gesamte emittierte Röntgenstrahlung durch Halbleiterdetektoren in ihre Energien getrennt (Schwedt, 2008, S. 261). Die Peaks im EDX-Spektrum sind elementspezifisch, es können qualitativ Probenbereiche bis zu 1µm untersucht werden. Bei der wellenlängendispersiven Analyse (WDS), die eine genaue quantitative Analyse für Phasen mit einer Größe von mindestens 10µm ermöglicht, werden hingegen einzelne Wellenlängen der Röntgenstrahlung mit Hilfe eines Analysatorkristalls herausgefiltert und auf die Zähler gebeugt (Umgekehrtes Prinzip wie bei der Röntgendiffraktometrie, siehe Kapitel 3.1.4) (Schwedt, 2008, S. 261). Danach wird die Probe gegen einen Standard ausgetauscht und die Messwerte verglichen. Um möglichst viele Elemente analysieren zu können, sind dabei unterschiedliche Analysatorkristalle notwendig.

Durchführung

Das im Eugen F. Stumpfl-Mikrosondenlabor der Montanuniversität installierte Gerät ist eine 2007 gekaufte JEOL JXA 8200 Superprobe mit einem Si(Li) EDS-Detektor und 5 WDS Spektrometern (siehe Abbildung 14). Je Spektrometer kann aus zwei bis vier Kristallen ausgewählt werden, womit insgesamt eine Analyse aller Elemente zwischen Bor und Uran möglich ist. SE- und BSE-Bilder können mit einer Vergrößerung von 40x bis 300.000x digital weiterverarbeitet werden. Gleichzeitig können bis zu 3 Dünnschliffe ins Gerät eingeführt werden.

Für die Messung der Punktanalysen wurden je nach zu untersuchender Probe verschiedene Messprogramme mit verschiedenen Elementen gewählt. Anders als in den Geowissenschaften üblich, wurde Sauerstoff zumeist extra mitgemessen und die gemessenen Elemente wurden in Element-% und nicht in Oxid-% dargestellt. Dies ist damit zu begründen, dass eine Vielzahl unterschiedlicher Phasen zu erwarten war - mit teils zwei- und/oder dreiwertigem Eisen und teils nicht oxidischer Bindungsform (Fluoride, Sulfide, Legierungen,...)

3.1.4 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Mittels Röntgendiffraktometrie (engl. *X-ray diffraction*) können kristalline Substanzen, entweder in Pulverform oder als Einzelkristalle semiquantitativ untersucht werden. Sie gilt einfachste und schnellste Methode zur Bestimmung der Gesamtmineralogie von Gesteinen, Sedimenten und Boden und wurde genau dafür im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt.



Abbildung 14: links: Elektronenstrahlmikroskop am Lehrstuhl für Rohstoffmineralogie, rechts: Röntgendiffraktometer am Lehrstuhl für Gesteinshüttenwesen

Methodik

Das Prinzip beruht dabei darauf, dass monochromatische Röntgenstrahlung (zumeist Cu-K α -Strahlung) ähnlich wie Licht an den periodisch angeordneten Netzebenen von Kristallen elastisch gebeugt/gestreut wird. Unter bestimmten Winkeln, die von den Netzebenenabständen der Kristalle abhängen, kommt es dabei zu einer konstruktiven Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen (Schwedt, 2008, S. 505f). Diese kann von einem Zählrohr-Detektor erfasst werden und ist in Intensität und Lage charakteristisch für ein Mineral. Die zugrunde liegende mathematische Beziehung dieses Phänomens liefert die Bragg-Gleichung (7):

$$n * \lambda = 2 d * \sin(\theta) \quad (19)$$

Dabei ist λ die Wellenlänge des monochromatischen Röntgenstrahls, mit dem die Probe bestrahlt wird, d der Netzebenenabstand, θ der Winkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene, sowie n die natürliche Zahl, welche die Ordnung des untersuchten Maximums angibt.

In der Praxis werden zur Änderung des Einfallswinkels Probe (θ) und Detektor (2θ) um 180° gedreht, das resultierende Diffraktogramm zeigt die Intensität der Interferenzen in Abhängigkeit des Beugungswinkels 2θ . Aus diesem Muster können alle in ausreichender Menge enthaltenen Mineralphasen bestimmt werden.

Durchführung

Die Analyse wurde am Lehrstuhl für Gesteinshüttenwesen durchgeführt, mit einem Bruker D8 advance Diffraktometer mit LYNXEYE 1-D Detektor und Szintillationszähler. Es wurde Cu-K-alpha1-Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5406 Å verwendet. Die Auswertung der Diffraktogramme erfolgte in erster Linie mittels der Software Diffrac.eva v3.2, sowie nach Import der Daten ins Microsoft Excel zusätzlich manuell mit Hilfe von online verfügbarer Daten.

3.1.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wird sehr häufig zur Bestimmung der quantitativen, elementaren Zusammensetzung einer Probe eingesetzt. In den Geowissenschaften dient sie vor allem zur Bestimmung der Hauptelemente in Form von Oxidprozent. In dieser Arbeit wurde die RFA sowohl an den Gesamtproben als auch an Einzelstücken angewandt, vorrangig unter dem Ziel der Bestimmung des für die Karbonatisierung relevanten CaO und MgO-Gehaltes.

Methodik

Als Röntgenfluoreszenz wird die Emission von charakteristischen sekundären (oder fluoreszierenden) Röntgenstrahlen von einem Material bezeichnet, welches mit hochenergetischer Röntgenstrahlung angeregt wurde. Durch die Anregung werden Elektronen aus den inneren Orbitalen eines Atoms herausgeschlagen. Dadurch wird die elektronische Struktur des Atoms instabil, Elektronen höherer Schalen fallen in die entstandene Lücke und emittieren dabei eine für das Element charakteristische Strahlung (Schwedt, 2008, S. 257ff).

Diese Fluoreszenzstrahlung kann, ähnlich wie bei der Elektronenstrahlmikroanalyse, von einem energiedispersiven oder wellenlängendispersiven Strahlungsdetektor ausgewertet werden. Der Unterschied besteht darin, dass bei der EMPA die Probe mit einem Elektronenstrahl angeregt wird, bei der RFA mit einem Röntgenstrahl. Die Auswertung erfolgt bei der RFA aufgrund der besseren Auflösung/Genauigkeit zumeist wellenlängendispersiv, das heißt die von der Probe ausgehende Strahlung wird durch Monochromatisierung an Analysator-kristallen so zerlegt, dass die Intensitäten einzelner Spektrallinien bzw. Spektralbereiche (wellenlängendispersiv) gemessen werden können. Nach Korrekturen auf Matrixeffekte und Linienüberlagerungen stellt die gemessene Intensität einer Elementlinie ein Maß für die Konzentration des Elementes dar (Schwedt, 2008, S. 265).

Durchführung

Die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde von der Firma CRB Analyse GmbH in Niedersachsen durchgeführt. Verwendet wurde dabei ein wellenlängendispersives Sequenzspektrometer des Typs PANalytical Axios. Die quantitative Analyse erfolgte mittels Schmelztablette gemäß

DIN EN ISO 12677 auf 12 Elementoxide. Zusätzlich wurde der Glühverlust bei 1025°C gemäß DIN EN ISO 26845 bestimmt.

3.1.6 Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS)

Die ICP-MS ist eine sehr empfindliche spektrometrische Analyseverfahren, die in den Geo- und Umweltwissenschaften vor allem zur Untersuchung von geringen Konzentrationen von Spurenelementen oder von Isotopenzusammensetzungen verwendet wird. In dieser Arbeit diente sie zur Identifikation und Quantifizierung sowohl von Schadstoffen als auch von potentiell rückgewinnbaren kritischen Metallen.

Methodik

Als Massenspektrometrie wird ein Verfahren zur Messung der Masse von Atomen und Molekülen bezeichnet, ein Massenspektrometer besteht dabei aus den vier Teilen Einlasssystem, Ionenquelle, Analysator bzw. Trennsystem und Detektor. Die zu untersuchende, flüssig vorliegende Substanz wird im Einlassteil verdampft und von dort in die Ionenquelle eingeführt und durch Elektronenstöße selbst ionisiert. Nachgeschaltet werden die Ionen durch ein elektrisches Feld beschleunigt und im Analysator entsprechend ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) separiert (Schwedt, 2008, S. 328). Der Detektor, z.B. in Form eines Elektronenvervielfachers erfasst und zählt die separierten Ionen und generiert daraus ein Massenspektrum.

Bei der ICP-MS bilden Ionenquelle und Einlasssystem eine Einheit, als Ionisationsmethode wird induktiv gekoppeltes Plasma verwendet. Dieses entsteht durch elektromagnetische Induktion, welche zur Erhitzung des Plasmagases Argon auf bis zu 10.000°C führt. Die ICP-MS erlaubt sehr geringe Nachweisgrenzen (0,1 bis 10 ppb) und kann ein großes Spektrum von Elementen analysieren (Skoog und Leary, 1996, S. 493).

Durchführung

Die Analyse wurde im akkreditierten Labor des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte mittels Totalaufschluss mit Flusssäure nach ÖNORM EN 13656, das Messverfahren der Spurenelemente in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2.

3.1.7 Totaler organischer/anorganischer Kohlenstoffgehalt (TOC/TIC)

Die Bestimmung des TOC ist in der Umweltanalytik ein wichtiges Maß für die organische Verunreinigung der Probe, jene des TIC dient zur Ermittlung des anorganisch gebundenen Kohlenstoffs. Da der anorganisch gebundene Kohlenstoff vor allem in Karbonaten gebunden ist, kann daraus der in den Proben bereits karbonatisierte Anteil abgeschätzt und mit den semiquantitativen Ergebnissen aus der XRD verglichen werden. Im Gegensatz zu den MV-

Rostaschen und Holzaschen kann bei den Stahlwerksschlacken davon ausgegangen werden, dass der gesamte Kohlenstoff anorganisch vorliegt, demnach wurden hier nicht TIC und TOC separat, sondern der TC (Total Carbon) bestimmt.

Methodik

Die Bestimmung des TOC nutzt im Allgemeinen die Oxidation des Kohlenstoffs der organischen Verbindungen zu Kohlendioxid, wobei die Oxidation entweder thermisch, nasschemisch und/oder durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erfolgen kann. Zur Bestimmung/Detektion des entstehenden Kohlenstoffdioxids können verschiedene Messmethoden verwendet werden. Neben der direkten Bestimmung des TOC wird häufig ein indirektes Verfahren angewandt. Das heißt, zuerst wird der gesamte Kohlenstoff TC durch Verbrennung bei 900 bis 1500°C als CO₂ freigesetzt. Der TIC wird separat aus einer anderen Teilprobe bestimmt, indem der anorganisch gebundene Kohlenstoff mittels Säurezugabe gelöst wird („Strippen“). Das freigesetzte und ausgeblasene CO₂ wird wiederum mit einem der Messverfahren bestimmt. Hierbei kommt beispielsweise NDIR-Spektrometrie (NDIR = nicht dispersives Infrarot) zur Anwendung. Die Konzentration des Messgases kann dabei auf Basis der Durchlässigkeit der mit der Gaskomponente gefüllten Küvette nach dem Lambert-Beerschen Gesetz berechnet werden.

$$I = I_0 * e^{\varepsilon * c * d} \quad (20)$$

Der TOC berechnet sich danach einfach aus TC abzüglich TIC.

Durchführung

Die Analyse wurde im akkreditierten Labor des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft durchgeführt. Die Bestimmungen von TOC und TIC bei den MV-Rostaschen und Holzaschen sowie jene des TC bei den Stahlwerksschlacken erfolgten als akkreditiertes Verfahren gemäß ÖNORM EN 13137, wobei oben erwähntes indirektes Verfahren und zur CO₂-Detektion NDIR-Spektrometrie zur Anwendung kam.

3.1.8 Aschegehalt

Der Aschegehalt gibt als Ergänzung zum TOC/TIC Auskunft darüber, ob sich in der Probe weitere flüchtige Substanzen wie z.B. Wasser oder wasserhaltige Minerale befinden. Die Bestimmung des Aschegehalts erfolgt mittels Glühen bei 815°C und Ermittlung der Mas-sendifferenz.

Durchführung

Die Analyse wurde im akkreditierten Labor des Lehrstuhls für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft durchgeführt. Die Bestimmung des Aschegehalts erfolgte als akkreditiertes Verfahren nach DIN 51719.

3.2 Elektroofenschlacke aus der Edeltahlerzeugung (EDS)

Aus einem österreichischen Stahlwerk wurden Proben einer Elektroofenschlacke aus der Edeltahlerzeugung (=Edeltahlschlacke) entnommen und auf ihre Eignung zur Karbonatisierung untersucht. Die Proben entstammen aus dem firmeninternen Schlackenhaufen, wo die Schlacke langsam abkühlt und auskristallisiert. Die dadurch entstehenden Brocken können bis zu einem Meter groß sein und werden mit Baggern und Bohrhämmern zerkleinert. Entnommen wurden vier Proben á 10-15 kg unterschiedlich großer Schlackenstücke mittels Kübeln aus unterschiedlichen Bereichen des Schlackenhaufens. Das heißt, die vier Proben beproben grundsätzlich das gleiche Material und sind einer zufälligen Schwankung unterworfen. Sie tragen die Bezeichnungen CR23, CR24, CR25 und CR26.

3.2.1 Probenaufbereitung

Zusätzlich zur Herstellung von petrographischen Dünnschliffen, die zur Untersuchung charakteristischer Einzelstücke angefertigt wurden, war die Aufbereitung der gezogenen Kübelproben in mehreren Zerkleinerungs- und Probenteilungsschritten (siehe Abbildung 15) eine zentrale Aufgabe. Ziel dessen war einerseits die Herstellung einer repräsentativen Feinfraktion $< 125 \mu\text{m}$, welche dem Lehrstuhl für Verfahrenstechnik zur Durchführung der Löseversuche übermittelt wurde, und andererseits die Aufmahlung eines kleineren Teils davon auf Analysenfeinheit ($< 63 \mu\text{m}$) für die mineralogische (XRD) und chemische (RFA, ICP-MS) Untersuchung.

Die Aufbereitung erfolgte in den Laborräumlichkeiten des Lehrstuhls für Geologie und Lagerstättenkunde. In einem ersten Schritt wurden die großen Brocken mittels Gesteinsquetsche und Hammer händisch zerkleinert. Dabei wurden Stücke jedes Typs ca. zur Hälfte auf $< 7 \text{ cm}$ für die Aufgabe auf den Backenbrecher gebrochen, die jeweils andere Hälfte verblieb als Rückstellprobe unzerkleinert im Kübel.

Der zweite Schritt umfasste eine mehrstufige Zerkleinerung mittels Kurbelbackenbrecher (Fritsch Pulverisette 1, Typ 01703) bei Spaltweiten von ca. 20 mm und 10 mm (ohne zusätzliche Unterlegsplatte) sowie 8 mm und 4 mm (mit zusätzlicher Unterlegsplatte unter der Brechplatte). Die letzte Brechstufe wurde im Kreislauf mit einem 8mm-Sieb geführt, sodass am Ende 100% der Probe $< 8\text{mm}$ vorlagen. Metallische Partikel wurden zusätzlich händisch, mit Unterstützung eines Handmagneten aussortiert.

Im nächsten Schritt erfolgte eine Probenteilung mittels Riffelteiler. 1/4 Teilprobe (1,5 – 1,8 kg) wurde jeweils dem Mahlprozess zugeführt, der Rest verblieb als Rückstellprobe. Die Mahlung wurde mit einer Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 5, Typ 05.202) durchgeführt, wobei zwei 250 ml Mahlbecher mit Hartmetall-Wolframcarbid-Kugeln bei einer Mahldauer von 12 min verwendet wurden. Nach der Mahlung wurde das Mahlgut in den Siebstufen 1 mm sowie $125 \mu\text{m}$ klassiert. Das Feingut $< 125 \mu\text{m}$ ist dabei das fertige Aufbereitungsprodukt, das Zwischengut $125/1000 \mu\text{m}$ wurde einem zweiten Mahlvorgang unterworfen und

das Grobgut $> 1 \text{ mm}$ wurde als Berge abgetrennt. In dieser Fraktion sammelten sich bevorzugt ferromagnetische, teilweise rein metallische Anteile an, deshalb wurde mit Blick auf eine Verringerung des Mühlenverschleißes von einer erneuten Mahlung dieser Anteile abgesehen. Nach dem zweiten Mahlvorgang des Zwischenguts $125/1000 \text{ }\mu\text{m}$ wurde der verbliebene Anteil $> 125 \text{ }\mu\text{m}$ ebenfalls als Berge abgetrennt. Insgesamt verblieben so zwischen 11% und 22% der Teilprobe des Brechguts nach der Mahlung über $125 \text{ }\mu\text{m}$ und werden daher im weiteren Prozess nicht berücksichtigt.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass bei optimierter Zerkleinerung wahrscheinlich ein höheres Ausbringen des Anteils $< 125 \text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden könnte – gleichfalls wäre eine inkludierte stoffliche Sortierung etwa mittels Schwachfeldmagnetscheider interessant, um einerseits eine Fe-reiche Fraktion zu produzieren, die direkt dem Elektrolichtbogenofen rückgeführt würden könnte, und andererseits eine Fe-arme und damit Ca/Mg-reiche Fraktion, die folglich für die Auflösung und Karbonatisierung höherwertiger ist.

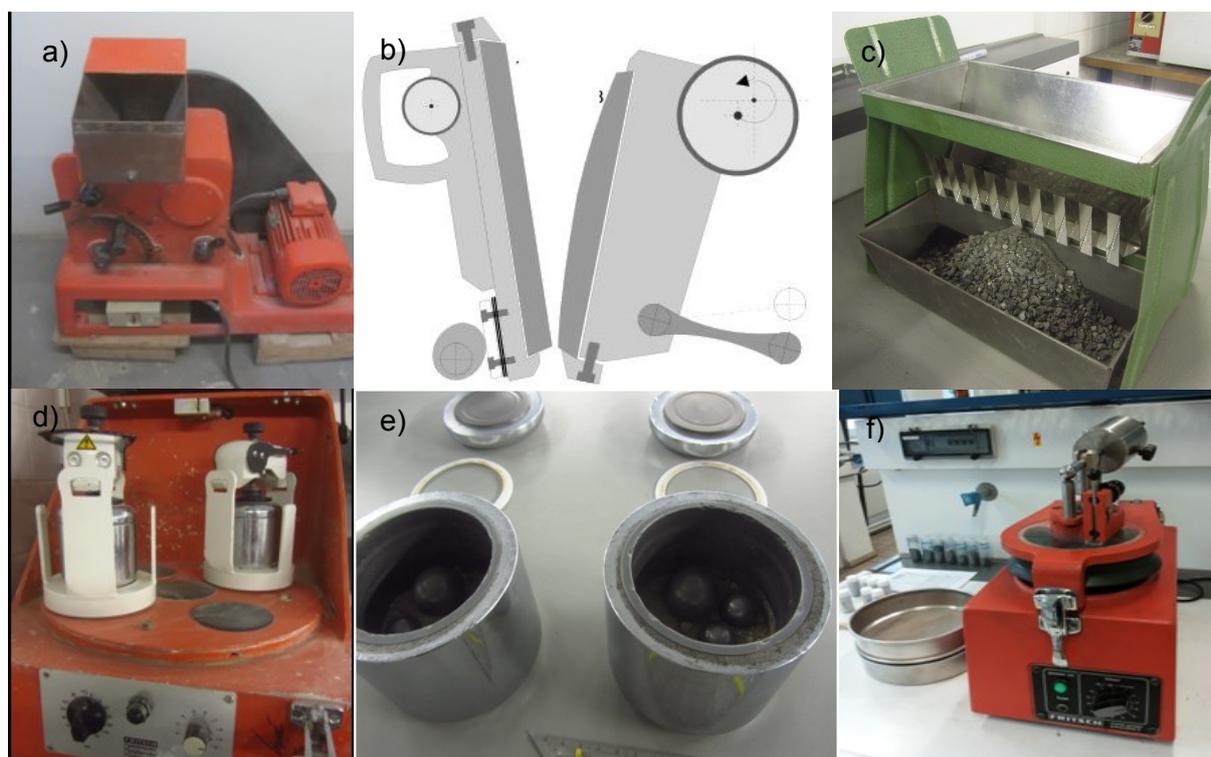


Abbildung 15: Aufbereitungsgeräte: a) Backenbrecher b) Prinzipskizze Kurbelbackenbrecher c) Riffelteiler d) Planetenkugelmühle e) Mahlbecher mit Mahlgut und Kugeln f) Mörsermühle

Anschließend wurde das Feingut $< 125 \text{ }\mu\text{m}$ noch einmal bei $63 \text{ }\mu\text{m}$ abgesiebt um für jede Probe Löseversuche in den Fraktionen $63/125 \text{ }\mu\text{m}$ sowie $0/63 \text{ }\mu\text{m}$ durchführen zu können. Für die weitere mineralogische und chemische Untersuchung wurden 20 g des Mahlguts $< 125 \text{ }\mu\text{m}$ auf Analysenfeinheit aufgemahlen. Diese vollständige Aufmahlung auf $< 63 \text{ }\mu\text{m}$ konnte mittels Kugelmühle nicht mehr realisiert werden und gelang schlussendlich mit einer Achatmörsermühle (siehe Abbildung 15 f) des Typs Fritsch Pulverisette 2, Nr. 02.102/5147,

womit eine Feinheit von ca. 95% < 63 µm hergestellt werden konnte. Eine zusammenfassende Darstellung der Probenaufbereitung ist in Abbildung 16 ersichtlich.

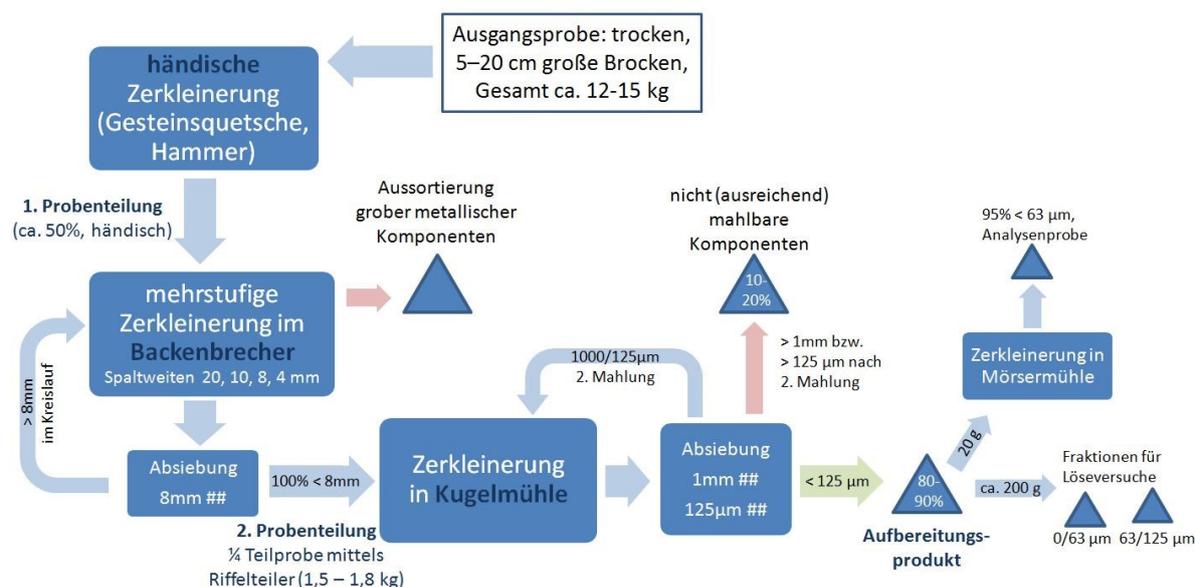


Abbildung 16: Aufbereitungsschema

3.2.2 Makroskopische Probenbeschreibung

Die Schlackenstücke haben eine Korngröße von 5 bis 20 cm und wirken bereits auf den ersten Eindruck sehr hart und widerstandsfähig. Äußerlich weisen die Stücke einen einheitlichen, durch Oberflächenbelag grau erscheinenden Farbeindruck auf. Nach dem Aufbrechen zeigt sich jedoch ein sehr heterogenes Erscheinungsbild. Grob kann zwischen hellen und dunklen Schlackenstücken unterschieden werden, die im Folgenden näher beschrieben werden. Innerhalb der vier Proben CR23, CR24, CR25 und CR26 gibt es Unterschiede in der Verteilung der hellen und dunklen Schlackenstücke. CR23 und CR26 enthalten fast ausschließlich dunkle Schlackenstücke, bei CR24 und CR25 ist der Anteil an hellen Stücken höher.

Dunkle Schlackenstücke

Die dunklen Schlackenstücke entsprechen im Allgemeinen der in der Literatur beschriebenen *schwarzen Elektrolichtbogenofenschlacke* (Rekersdrees et al., 2014, S. 312ff). Das generell dunkle Erscheinungsbild wird dabei durch den hohen Gehalt an FeO verursacht, im Einzelnen zeigen die Stücke aber Unterschiede hinsichtlich Gefüge, Komponenten und Farbeindruck. Dominant sind einerseits grobporige Stücke und andererseits dichte Stücke mit wenigen Poren, welche beide sehr hart und widerstandsfähig sind (siehe Abbildung 17, a) und b)). Erstere verfügen über einen hohen Porenanteil (ca. 35%) mit Porengrößen bis zu 2 cm und weisen einen grauen, z.T. silbrig metallisch glänzenden Farbeindruck auf. An den

Poreninnenwänden glitzern feine Metallpartikel, zusätzlich sind in der Matrix metallische Schmelzeinschlüsse bis zu 7 mm Größe erkennbar. Die dichten Stücke weisen eine homogene, dichte Matrix auf und beinhalten nur wenige, unregelmäßige Poren, in denen teilweise drusiges Kristallwachstum beobachtbar ist. Die Stücke sind dunkelgrau ohne metallischen Glanz, brechen scharfkantig und sind ebenfalls sehr hart und widerstandsfest. Daneben treten häufig dunkelbraune Schlackenstücke mittlerer Härte auf, in denen bereits im Handstück helle, nadelige Mineralphasen erkennbar sind (Abbildung 17, c). Weiters gibt es diverse Varietäten in den Schlackenstücken, z.B. dunkle, mittelharte Stücke mit vielen Poren und hellen, rundlichen Komponenten (Abbildung 17, d).

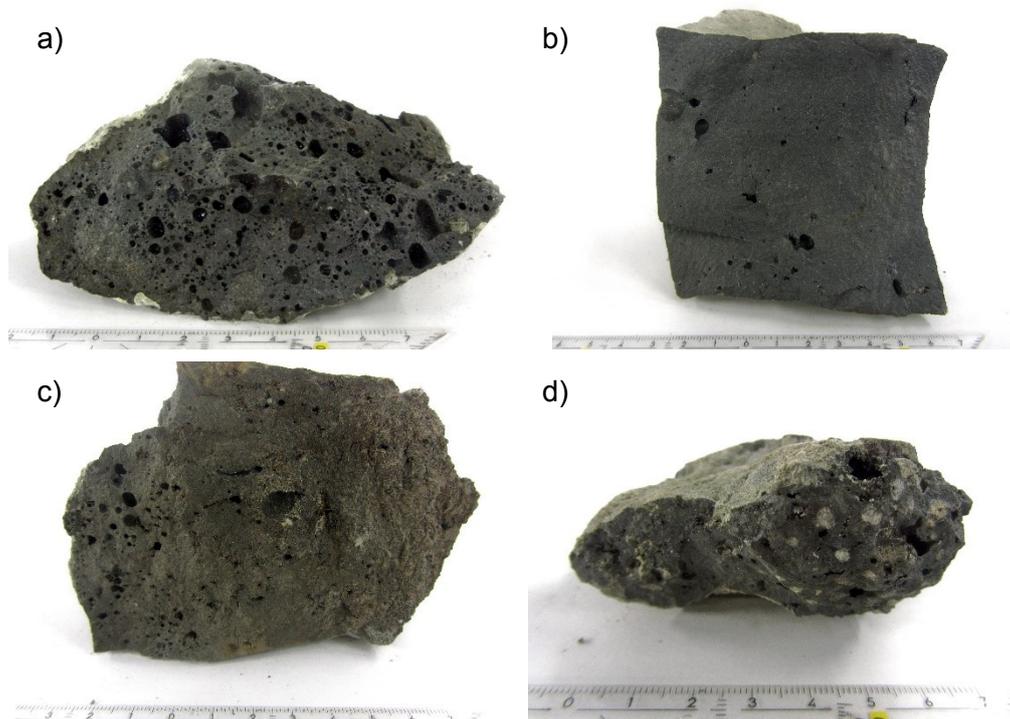


Abbildung 17: dunkle Schlackenstücke der Proben CR23 bis CR26. a) stark poröse Schlacke mit Schmelzeinschlüssen, b) wenig poröse, dichte, harte Schlacke, c) braune Schlacke mit hellen, nadeligen Mineralphasen (rechts im Handstück) d) dunkle Schlacke mit hellen, runden Komponenten.

Helle Schlackenstücke

Die hellen Schlackenstücke sind durchwegs Materialien, welche nicht der klassischen Elektrolichtbogenofenschlacke zugeordnet werden können. Abbildung 18 a) zeigt beispielsweise Freikalk, der in den Proben in geringer Häufigkeit gefunden wurde und hier durch feinkörniges, leicht poriges Gefüge mit bis zu 1 cm großen CaO-Bruchstücken in feiner CaO-Matrix gekennzeichnet ist. Freikalk wird im Prozess zu Beginn als Schlackenbildner direkt in den Schrottkorb mit aufgegeben um für eine rasche Bildung einer reaktionsfähigen Einschmelzschlacke zu sorgen. Zusätzliches CaO kann in weiterer Folge hinzugefügt werden um für eine ausreichende Entphosphorung zu sorgen (Rekersdrees et al., 2014, S. 318). Abbildung 18 b) zeigt ein Schlackenstück, das in seinen Eigenschaften der in der Literatur beschriebene-

nen sekundärmetallurgischen Schlacke (SEKS) ähnelt, die im Pfannenofen anfällt. SEKS ist im Gegensatz zur EOS eisenarm, und kann bei der Abkühlung zu einem hellen, feinkörnigen Pulver zerfallen, was durch die Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung von β -C₂S (Larnit, 2CaOxSiO₂) zu γ -C₂S (Calcio-Olivin) bei < 500°C passiert (Rekersdrees et al., 2014, S. 321f). Das abgebildete Stück ähnelt jedenfalls einem bröseligen Sand/Siltstein, ist HCl-reaktiv und beinhaltet feine, ferromagnetische Metalltropfen unterschiedlicher Farbschattierung (bronzefarben, kupferfarben, eisengrau, violett). In dieser Form war es allerdings nur vereinzelt in den Kübelproben zu finden.

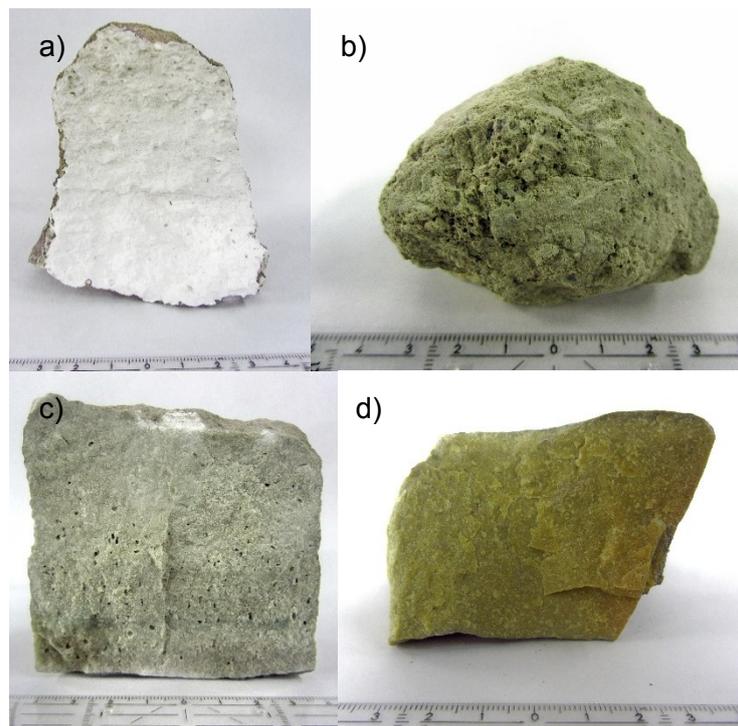


Abbildung 18: helle Schlackenstücke der Proben CR23 bis CR26. a) Freikalk, b) sekundärmetallurgische, bröselige Schlacke, c) quarzitartiges Stück mit Poren im Randbereich d) quarzitartiges Stück mit gelber Eigenfarbe.

Häufig zu finden sind Schlackenstücke, wie sie Abbildung 18 c) und d) zeigen: Einerseits handelt es sich dabei um eine hellgraue Schlacke mit unterschiedlicher Porosität und charakteristischer, skelettartiger Struktur der Mineralphasen, welche in Einzelfällen durch schöne Kristallisation der Minerale in größeren Hohlräumen besonders ausgeprägt ist. Andererseits kommen häufig gelbe Schlackenstücke vor, welche durchwegs sehr dicht, also ohne erkennbare Porosität sind und petrographisch vom Bruchverhalten einem Quarzit ähneln. Während die hellgrauen Schlackenstücke deutlich geringeren Zerkleinerungswiderstand als die dunklen Schlackenstücke zeigen, ist dieser bei den gelben Stücken sehr hoch. Ähnliches zeigt sich hinsichtlich Gesteinshärte: die gelben Schlackenstücke können Stahl ritzen (Mohshärte > 6), die hellgrauen nicht.

3.2.3 Chemische Analyse (RFA, ICP-MS, TC)

Die chemische Analyse der vier entnommenen Kübelproben zeigt, dass die Werte für CaO zwischen 25 und 39% schwanken, jene für MgO zwischen 5 und 9% (Tabelle 25). Damit liegen sie innerhalb des in der Literatur angeführten Zusammensetzungsbereichs, welcher für Edstahlschlacken jedoch eine große Bandbreite umfasst (siehe Tabelle 25). Basierend auf den Durchschnittswerten kann daraus ein respektables CO₂-Bindungspotential von 31,7% nach Formel 7 sowie ein erweitertes CO₂-Bindungspotential von 31,9% nach Formel 8 errechnet werden (vgl. Seite 18). Auffallend hoch ist in den Proben der Fe₂O₃-Gehalt, der zwischen 25 und 37% schwankt und damit teilweise höher als der CaO-Gehalt ist. Dies ist generell für Elektroofenschlacken nicht ungewöhnlich, sehr wohl aber für Schlacken aus der Edelstahlproduktion, welche allgemein viel niedrigere Fe₂O₃-Gehalte besitzen. Der SiO₂-Gehalt ist mit 5 - 9% durchwegs niedriger als in der Literatur angegeben, der Al₂O₃-Gehalt dafür großteils höher (bis zu 21%). Der Cr₂O₃ Gehalt bewegt sich mit durchschnittlich 5% am unteren Ende des erwarteten Bereichs. Abgesehen von CaO, MgO, Cr₂O₃ und MnO liegen die Gehalte der Hauptelemente (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃) also nicht im für Edstahlschlacken erwarteten Bereich. Zusätzlich liegen für einige Elemente auch firmeninterne Ergebnisse vor, die im Rahmen des Beurteilungsnachweises laut DVO 2008 mittels AAS durchgeführt wurden und hier zum Vergleich in ihre Oxidform umgerechnet wurden. Für Cr₂O₃ und Al₂O₃ zeigen die firmeninternen Ergebnisse deutlich geringere Werte, der Rest liegt im Erwartungsbereich.

Tabelle 25: RFA-Ergebnisse der Edstahlschlacken-Sammelproben im Vergleich zu Literaturdaten

Parameter in M-%	CR23	CR24	CR25	CR26	Durchschnitt & Standardabweichung	Firmendaten 2012 ¹⁾	Drissen und Mundersbach, 20012	
							Von - Bis	Beispiel
CaO	30,67	38,70	24,93	28,91	30,81 +/- 5,78	29,82	25 – 56	51,1
MgO	5,39	5,35	9,44	7,54	6,93 +/- 1,96	4,50	4,6 – 12	5,68
SiO ₂	9,35	5,56	5,80	9,43	7,54 +/- 2,15		14 – 33	26,1
Al ₂ O ₃	5,77	15,28	20,88	16,26	14,55 +/- 6,34	3,04	1,5 – 9,6	3,01
Fe ₂ O ₃	37,13	24,98	30,34	29,70	30,54 +/- 5,00	33,61	0,7 – 10	1,70
Cr ₂ O ₃	6,62	5,88	4,47	3,69	5,17 +/- 1,33	1,99	0,5 – 20	3,08
MnO	4,03	1,98	2,60	3,01	2,91 +/- 0,86	3,21	0,4 – 6,8	1,70
TiO ₂	0,15	0,16	0,18	0,22	0,18 +/- 0,03		-	
P ₂ O ₅	0,22	0,06	0,07	0,11	0,12 +/- 0,07		-	
K ₂ O	0,03	<0,02	0,03	0,04	0,03 +/- 0,01		-	
Na ₂ O	0,16	0,16	0,21	0,20	0,18 +/- 0,03		-	
SO ₃	0,24	0,17	0,16	0,16	0,18 +/- 0,04		< 0,1-0,5	0,36
F							0,8 – 5,1	1,10
Metall							0,9 - 27	3,50
Summe	99,75	98,28	99,12	99,28				97,33
T _{CO2} ²⁾	29,95	36,22	29,87	30,93	31,74			
T _{CO2 erw.} ³⁾	30,08	36,34	30,04	31,09	31,88			

Quantitative XRF-Analyse aus der Schmelztablette gemäß DIN EN ISO 12677 auf 12 Elementoxide

1) umgerechnet aus den Elementarergebnissen, die mittels AAS nach EN ISO 15586 ermittelt wurden

2) CO₂-Bindungspotential nach Formel 7; 3) erweitertes CO₂-Bindungspotential nach Formel 8

Es ist augenscheinlich, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Proben auch von der Verteilung bzw. Häufung der hellen und dunklen Schlackenstücke abhängt, sodass zusätz-

lich Einzelstücke der verschiedenen Schlacketypen untersucht wurden. Die Ergebnisse zeigen wie erwartet komplett unterschiedliche Zusammensetzungen. Das dunkelbraune Schlackenstück besteht vor allem aus CaO und Fe₂O₃ und entspricht allgemein viel eher jener chemischen Zusammensetzung, die für Elektroofenschlacken aus der Qualitätsstahlerzeugung typisch ist (siehe Tabelle 26) sowie jener aus den firmeninternen Ergebnissen in Tabelle 25, mit Ausnahme des für Edelschlacken typischen erhöhten Cr₂O₃-Wertes. Die hellen Schlackenstücke zeigen hingegen eine Zusammensetzung, wie sie für sekundärmetallurgische Schlacken typisch sein kann. Sie bestehen fast ausschließlich aus CaO und Al₂O₃ mit nennenswerten Anteilen von MgO und SiO₂. Fe₂O₃, Cr₂O₃ und MnO sind hingegen kaum vorhanden. Die gelbe Farbe der Probe 24.1 kann vermutlich auf den erhöhten Schwefelgehalt zurückzuführen sein.

Dieses Wissen und die Beobachtung, dass die Proben CR24 und CR25 viel helle Schlackenstücke enthält, die Probe CR26 nur wenig und die Probe CR23 fast gar keine, erklärt die im Vergleich zu CR23 niedrigeren SiO₂- und Fe₂O₃ Werte von CR24 und CR25 sowie ihre höheren Al₂O₃-Gehalte. Nicht nachvollziehbar sind allerdings der niedrige CaO-Wert von CR25, wobei ein Teil des Freikalks u.U. durch Dolomit bzw. Periklas ersetzt ist, sowie der hohe Al₂O₃-Wert von CR26 und der Umstand, dass alle CaO-Werte der Einzelstücke höher sind als jene der der Sammelproben. Es muss also auch dunkle Schlackenstücke mit niedrigerem CaO-Gehalt geben – bei einem wahrscheinlich noch höheren Fe₂O₃-Gehalt

Tabelle 26: RFA-Ergebnisse von Einzelstücken der Edelstahlschlacken im Vergleich zu Literaturdaten von Elektroofenschlacke aus der Qualitätsstahlerzeugung sowie sekundärmetallurgischer Schlacke

Parameter in M-%	CR23.1 dunkelbraunes Schlackenstück	CR24.1 gelbes Schla- ckenstück	CR24.2 hellgraues Schlackenstück	CR24.3 grüner Belag	Rekersdrees et al, 2014	
					EOS	SEKS
CaO	36,32	47,31	59,88	50,30	25 - 35	30 – 60
MgO	5,65	5,74	3,84	5,12	3 - 9	5 – 18
SiO ₂	7,93	3,63	5,79	6,75	8 – 18	5 - 18
Al ₂ O ₃	2,55	41,02	29,28	36,05	3 – 10	20 – 40
Fe ₂ O ₃	36,62	0,49	0,25	0,28	30 – 43	< 3
Cr ₂ O ₃	5,23	0,03	0,10	0,22		
MnO	4,54	0,07	0,05	0,11	4 – 7	< 2
TiO ₂	0,15	0,11	0,05	0,39		
P ₂ O ₅	0,34	0,01	0,01	<0,01	0,3 – 0,6	< 0,2
K ₂ O	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02		
Na ₂ O	0,11	0,05	0,11	0,12		
SO ₃	0,27	0,71	0,10	0,07		
Glühverlust	0,03	0,62	0,33	0,30		
Summe	99,74	99,78	99,78	99,72		

Ergänzend zu den Hauptelementen wurden mittels ICP-MS Gehalte von Neben- und Spurenelementen gemessen, um einerseits unerwünschte Begleitelemente zu identifizieren, die im Zuge der Karbonatisierung ungünstig wären, und andererseits kritische Wertmetalle, die eventuell als Nebenprodukte im Prozess abgetrennt werden könnten und damit rückgewinnbar wären. Die Ergebnisse (Tabelle 27) zeigen erhöhte Werte für die in hochlegierten Stäh-

len typischerweise vorkommenden Elemente Molybdän (620 – 1160 ppm), Niob (210 – 520), Vanadium (920 – 1910) und Wolfram (400 – 1010) - der hohe Wolfram-Gehalt ist möglicherweise allerdings durch Verschleiß in der Wolframcarbidge-Kugelmühle beeinflusst. Auffallend ist weiters ein erhöhter Seltene-Erden-Anteil bei Probe CR26 mit 210 ppm Cer und 92 ppm Lanthan. Zusätzlich standen wiederum firmeninterne Daten zur Verfügung, darunter einige umweltrelevante Parameter wie As, Cd, Hg etc., welche in unseren Proben nicht mitgemessen wurden. Elemente, die sowohl in den hier untersuchten Proben als auch firmenintern gemessen wurden, weichen hier großteils voneinander ab: Mo und vor allem V zeigen in den firmeninternen Proben geringere Werte, Se und vor allem Sn hingegen höhere Werte. Ersteres könnte auf eine systematische Abweichung durch die unterschiedlichen Aufschlussmethoden zurückzuführen sein (geringere Auflösungsrate mit Königswasser im Vergleich zum Totalaufschluss).

Der Aschegehalt war in den Proben nicht bestimmbar. Das liegt daran, dass der Gewichtsverlust, der bei der Verbrennung etwaiger wasserhaltiger Phasen entsteht, durch die Gewichtszunahme durch die Oxidation metallischer Phasen mehr als wettgemacht wird. Die zusätzliche Messung des TC zeigt, dass in den Proben nur ein geringer Anteil an Karbonat vorhanden sein kann - alle Messwerte liegen unter der Bestimmungsgrenze von 0,5%.

Tabelle 27: Ergebnisse der Spurenelementanalytik (ICP-MS) sowie des Aschegehalts und des Gesamten Kohlenstoffs der Edelstahlschlacken, Vergleich mit Firmendaten einer AAS-Messung

Parameter in mg/kg TS	CR23	CR24	CR25	CR26	Firmendaten 2012 Q1 ¹⁾
Antimon Sb	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2,5	< 2
Beryllium Be	< 25	< 25	< 25	< 25	0,72
Cer Ce	< 13	34	29	210	
Gallium Ga	< 25	< 25	< 25	19	
Gold Au	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	
Indium In	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	
Lanthan La	< 5,0	7,1	< 5,0	69	
Lithium Li	2,0	3,1	3,0	2,9	
Mangan Mn	29200	13400	18900	22900	24900
Molybdän Mo	1160	650	770	620	526
Neodym Ne	< 25	< 25	< 25	< 25	
Niob Nb	360	350	210	520	
Palladium Pd	< 13	< 13	< 13	< 13	
Platin Pt	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	
Rubidium Rb	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	
Selen Se	4,3	4,3	< 2,1	2,5	7,3
Silber Ag	< 50	< 50	< 50	< 50	<2
Strontium Sr	150	120	85	130	
Tantal Ta	1,6	10	2,2	3,2	
Titan Ti	760	920	820	1030	
Uran U	0,72	0,76	0,78	0,81	
Vanadium V	1690	1660	920	1910	487
Wolfram W	880	1010	400	520	
Zinn Sn	3,6	3,1	3,1	3,7	27
Zirkonium Zr	50	90	140	150	
Arsen As					<1
Barium Ba					264
Blei Pb					3,1
Cadmium Cd					< 0,2
Cobalt Co					24
Chrom, VI Cr ^{VI}					30
Kupfer Cu					113
Nickel Ni					476
Quecksilber Hg					<0,1
Zink Zn					267
Aschegehalt (815°C)	n.b.	n.b.	n.b.	n. b.	
TC	< 0,5 %TS	< 0,5 %TS	< 0,5 %TS	< 0,5 %TS	

Totalaufschluss nach ÖNORM EN 13656, Messung der Elementparameter in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2, Messung des Aschegehalts von festen Brennstoffen (815°C) laut DIN 51719, Messung des gesamten Kohlenstoffs (TC) laut ÖNORM EN 13137. 1): Analysenergebnisse mittels AAS nach EN ISO 15586, außer für As (EN ISO 11969), B (SOPBor120 - HPLC), Cr^{VI} (ÖNORM M 6288), Hg (EN 1483) und Se (ÖNORM M 6604); Probenvorbereitung mittels Königswasseraufschluss

3.2.4 Mikroskopische Probenbeschreibung/Mineralogische Analyse

Aufgrund der kombinierten mineralogischen Analyse mittels Mikroskopie, Raman-Spektroskopie, Elektronenstrahlmikrosonde sowie Röntgendiffraktometrie können mehrere Schlacketypen mit unterschiedlichen Mineralvergesellschaftungen unterschieden werden. Das heißt, es werden nicht die vier verschiedenen Proben unterschieden, sondern die darin befindlichen Schlacketypen. Methodisch wurde dabei so vorgegangen, dass mittels Mikroskopie ein Überblick über die erzeugten Dünnschliffe (4 von den dunklen Stücken, 3 von den hellen) geschaffen wurde, ohne jedoch vorab die Mineralphasen eindeutig identifizieren zu können. Die Raman-Spektroskopie stellte zur qualitativen Mineralbestimmung in diesem Fall nur ein bedingt geeignetes Verfahren dar, da einige Ergebnisse nach Untersuchung mittels Mikrosonde wieder revidiert werden mussten. Die quantitative Untersuchung mittels Elektronenstrahlmikrosonde erzielte hingegen zufrieden stellende Ergebnisse. Minerale konnten aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung eindeutig identifiziert werden und darauf aufbauend auch in anderen, nicht mittels Mikrosonde untersuchten Dünnschliffen unterschieden werden. Dazu noch eine Anmerkung: Elementgehalte, die sich auf die Mikrosonde beziehen, werden hier, sofern nicht anders angemerkt, in Element-% und nicht in Oxid-% angegeben. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme passierte parallel und teilweise mit Hilfe von bereits durchgeführten Mikrosondenanalysen, da aufgrund der komplexen Diffraktogramme einige Peaks sonst nicht eindeutig und richtig zugeordnet werden konnten.

3.2.4.1 Dunkle Schlackenstücke – Elektroofenschlacke

Innerhalb der dunklen Schlackenstücke konnten zwei mineralogisch unterschiedliche Typen differenziert werden, welche auch optisch im Handstück aufgrund ihres Farbeindrucks unterscheidbar sind (vgl. Kapitel 3.2.2, S. 91): im einen Fall dunkelbraune Schlacke, im anderen Fall dunkelgraue Schlacke.

Typ 1 – dunkelbraune Schlacke

Auf Basis von mineralchemischer (Mikrosonde) und optischer (Mikroskop) Untersuchung konnten in den braunen Schlackenstücken fünf verschiedene Hauptmineralphasen identifiziert werden: Magnesiowüstit (Fe,Mg,Mn)O, Brownmillerit $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Cr})_2\text{O}_5$, Eisen gediegen, das Calciumsilikat Alit Ca_3SiO_5 (=C₃S) sowie Calciumchromit CaCr_2O_4 .

Die dominierende Phase ist dabei Magnesiowüstit. Er gibt dem Schliff durch seine dunkelrote Eigenfarbe das rostige, dunkelbraune Erscheinungsbild. In Abhängigkeit von der Schliffdicke können die Mineralphasen auch hellrot oder teilweise tief dunkelrot bis fast schwarz erscheinen. Der Magnesiowüstit ist als kubisches Mineral optisch isotrop. Er bildet zumeist zusammengesetzte, unregelmäßige Aggregate. Erkennbar sind weiters größere Magnesiowüstit-Aggregate (bis 1mm), die aus vielen kleinen rundlichen Komponenten zusammengesetzt sind. Die Aggregate sind deutlich zoniert – dunkelrote, Fe-reiche Bereiche am Rand gehen in

feurig orange bis hellgelbe, Mg-reiche Bereiche im Zentrum über (siehe Abbildung 19). Zusätzlich sind im Wüstit bis zu 12% Mn und geringe Mengen an Cr enthalten. Ein hoher Fe-Gehalt geht mit hohem Mn-Gehalt einher, ein hoher Mg-Gehalt hingegen mit niedrigem Mn-Gehalt. Die Detailergebnisse der Mikrosondenanalysen sind dabei in Tabelle 45 im Anhang zu sehen.

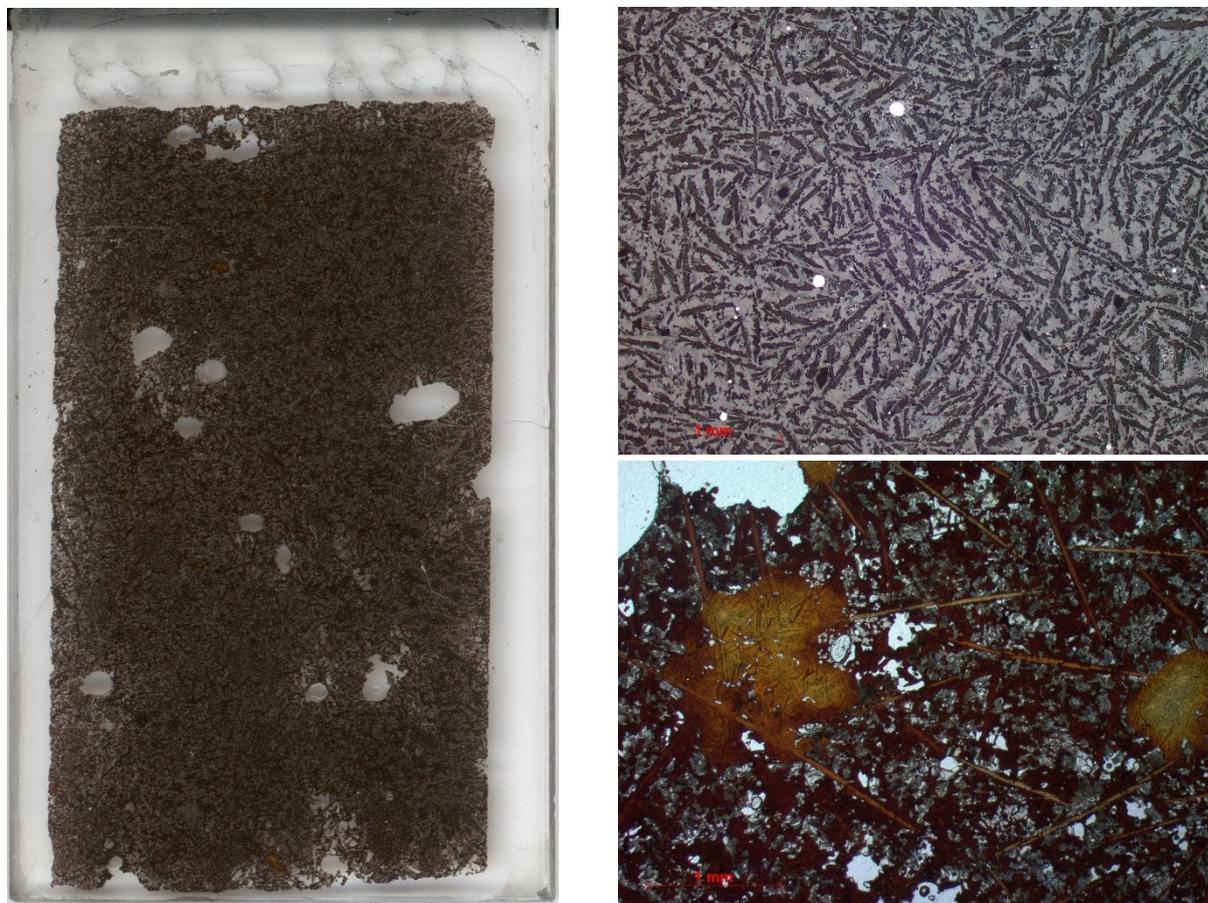


Abbildung 19: links: Scan eines Dünnschliffes dunkelbrauner Schlacke, rechts: grobes Schliiffgefüge, oben im Auflicht mit dunklem, leistenförmigem Alit und hellen, kugeligen Metalleinschlüssen, unten im Durchlicht (Pol II) mit nadelförmigem Calciumchromit und gelb bis rotbraun zoniertem Magnesiowüstit

Die im Handstück teilweise erkennbaren hellen, nadelförmigen Minerale können im Dünnschliff als das Tricalciumsilikat Alit Ca_3SiO_5 identifiziert werden. Alit kristallisiert im monoklinen Kristallsystem, wächst hier vermeintlich in ca. 0,5 mm langen Leisten ohne bevorzugte Orientierung und prägt dadurch das Schliiffgefüge (siehe Abbildung 19). Bei großer Vergrößerung sind sägezahnartige Korngrenzen erkennbar (siehe Abbildung 20 oben). Alit besitzt eine niedrige Lichtbrechung und ist im Durchlicht hell bis durchsichtig, durch Fe-Anteile aber mitunter sehr schmutzig. Bei Auftreten von feinen „Tröpfchen“ innerhalb von Wüstit-Aggregaten ist der Alit eher durchsichtig, d.h. reiner (Fe-arm). Unter Auflicht zeigt Alit das geringste Reflexionsvermögen und wirkt ebenfalls schmutzig. Das Vorhandensein von Alit lässt auf einen raschen Abkühlvorgang der Schlacke schließen, da sich Tricalciumsilikat un-

ter normalen Abkühlungsbedingungen bei ca. 1250° unter Ausscheidung von Freikalk zu β -Dicalciumsilikat (Ca_2SiO_4 , Larnit) umwandelt (Drissen, 2004, S. 7).

Calciumchromit (CaCr_2O_4), eine bislang nur synthetisch hergestellte und von der IMA nicht als Mineral anerkannte Phase, konnte durch den mittels Mikrosonde ermittelten Chemismus eindeutig als solcher identifiziert werden, wobei ein Teil des Cr^{III} durch Fe^{III} substituiert wird. Durch seine Ausprägung in Form von bis zu 0,7 mm langen Nadeln (durchschnittlich 0,4 mm), welche starken Pleochroismus zeigen (gelb in horizontaler Richtung, rot in vertikaler Richtung – manchmal auch hellrot bis dunkelrot oder schwarz), ist er im Dünnschliff leicht erkennbar. Ebenso ist die Reflexion im Auflicht abhängig von der Orientierung. Die Nadeln zeigen eine höhere Lichtbrechung als die Umgebungsminerale. Chemisch ist Calciumchromit hier ziemlich homogen. Teilweise wächst er aber nicht nadelförmig, sondern leistenförmig/plättchenförmig– wobei dann im Vergleich zu den Umgebungsmineralen viele leichte Kratzer in allen Richtungen erkennbar sind. Calciumchromit wurde bereits 1906 von Z. Weyberg synthetisiert und dabei seine nadelige Form, sein Pleochroismus und seine grüne Eigenfarbe beschrieben (Doelter und Leitmeier, 1929, S. 706). Die hier auftretende rote Eigenfarbe könnte also auf den Eisenanteil zurückzuführen sein. Mittlerweile wurden zwei Modifikationen von CaCr_2O_4 charakterisiert, welche im Gegensatz zu anderen Mineralen der Konfiguration $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4$ nicht in der kubischen Spinellstruktur, sondern im orthorhombischen Kristallsystem kristallisieren: α - CaCr_2O_4 ist als Hochtemperaturmodifikation bis ca. 1570°C stabil und isotyp zu SrCr_2O_4 (Pausch und Müller-Buschbaum, 1974), β - CaCr_2O_4 ist als Tieftemperaturform isotyp zu CaFe_2O_4 (Hill et al., 1956). Hashimoto et al. (1997) beschrieben ebenfalls das nadelförmige Wachstum von β - CaCr_2O_4 -Nadeln, sowie die plättchenförmige Ausbildung von α - CaCr_2O_4 , was die in diesem Schliff identifizierte Polymorphie von Calciumchromit widerspiegeln könnte.

Brownmillerit $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe,Cr})_2\text{O}_5$, ein Calciumferrit, ist im Durchlicht aufgrund der roten Eigenfarbe nur schwer von Wüstit zu unterscheiden (zumeist dunkleres Rot als Wüstit), im Auflicht aber durch geringeres Reflexionsvermögen deutlich abzugrenzen. Er wächst bevorzugt rund um die CaCr_2O_4 -Nadeln und kann bis zu 10% Cr enthalten.

Metallisches Eisen ist als opake Phase im Auflicht durch das höchste Reflexionsvermögen (hellgelb) aller Phasen gekennzeichnet. Es tritt entweder isoliert als kugelige Phase auf (siehe Abbildung 19) oder fein verteilt und teilweise verwachsen mit Magnesiowüstit.

Zusätzlich zu diesen Hauptmineralphasen konnten geringe Mengen an Fe-haltigem Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sowie in unterschiedlicher Menge auftretender Srebrodolskit ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) - ein Ferrit, bei dem das Aluminium des Brownmillerits zur Gänze durch Eisen ersetzt ist - identifiziert werden.

Abbildung 20 zeigt im Folgenden mikroskopische Aufnahmen aus Bereichen dunkelbrauner Schlacke. Die oberen Aufnahmen zeigen die typische Mineralvergesellschaftung dunkelbrauner Schlacke in Durch- und Auflicht. Im Durchlicht gut erkennbar sind die leistenförmigen Alitphasen mit ihren sägezahnartigen Korngrenzen, sowie der Pleochroismus der Calci-

umchromitnadeln und die ähnliche, dunkelrote Eigenfarbe von Wüstit und Brownmillerit. Im Auflicht können die fünf Hauptmineralphasen aufgrund ihres Reflexionsvermögens alle unterschieden werden, auch Brownmillerit (mittelgrau) und Wüstit (hellgrau). Die unteren Aufnahmen zeigen die auffällige Zonierung von Magnesiowüstit in größeren Aggregaten: innen kugelige, hellgelbe, Mg-reiche Komponenten, außen orange bis rote, Fe-reiche Bereiche. Die Zonierung ist eine Folge der Mischkristallreihe von Magnesiowüstit zwischen MgO und FeO. MgO hat einen höheren Schmelzpunkt und erstarrt zuerst, die Schmelze reichert sich an FeO an und der Mischkristall wird mit abnehmender Temperatur FeO-reicher. Zusätzlich sind in diese Magnesiowüstit-Aggregate feine Nadeln aus Calciumchromit integriert.

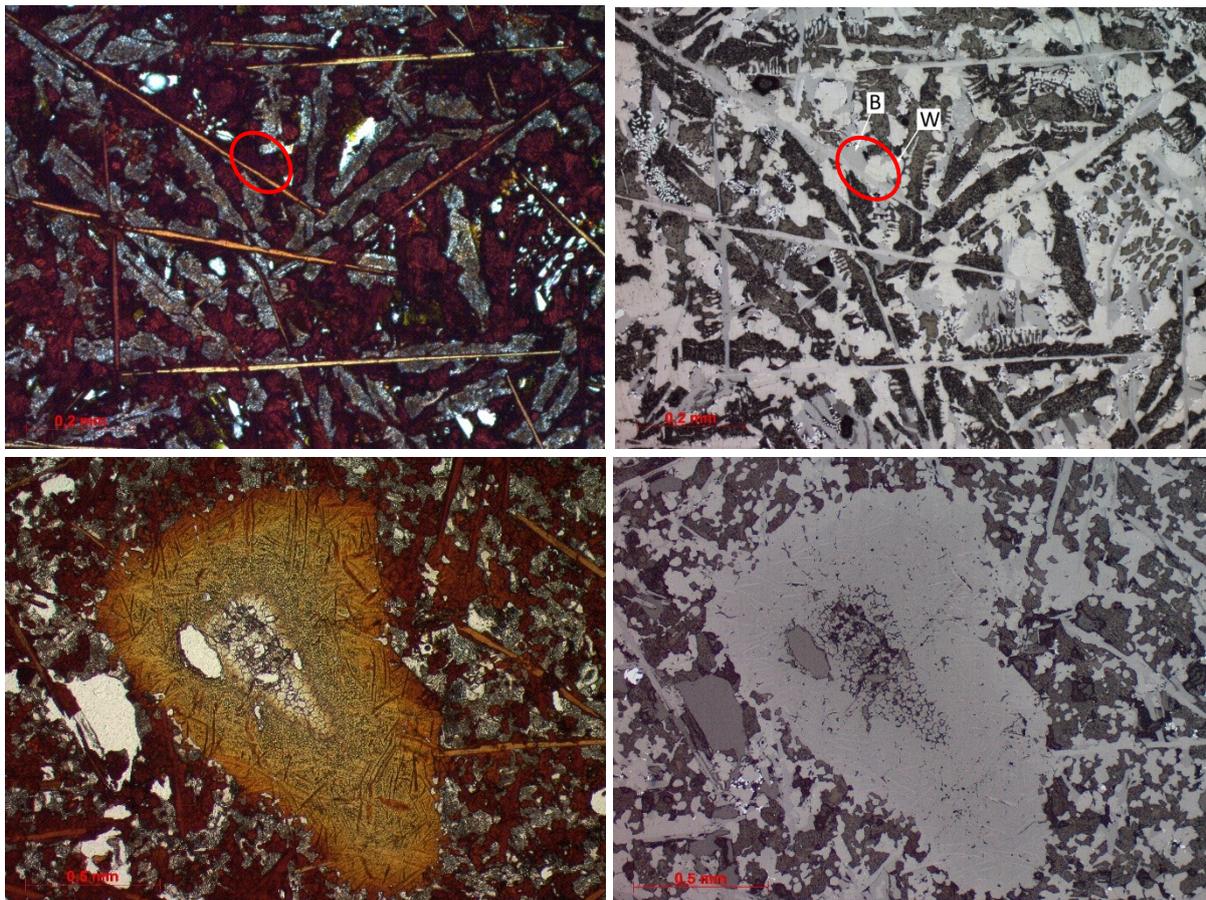


Abbildung 20: mikroskopische Aufnahmen aus Bereichen dunkelbrauner Schlacke, links jeweils im Durchlicht (Pol II), rechts im Auflicht. Oben: erkennbarer Pleochroismus im nadeligen Calciumchromit sowie Unterscheidung von Brownmillerit und Magnesiowüstit im Auflicht (roter Kreis). Unten: Zonierung im Magnesiowüstit inkl. nadeligen Einschlüssen

Von beiden Schlibfbereichen aus Abbildung 20 wurden mittels Mikrosonde so genannte Elementverteilungsbilder aufgenommen. Dadurch können die Elementgehalte der verschiedenen Minerale anschaulich verglichen werden und die Mineralphasen besser voneinander abgegrenzt werden. Abbildung 21 und Abbildung 22 zeigen diese Elementverteilungsbilder und zusätzlich jeweils ein Elektronenbild (BSE) samt Beschriftung der verschiedenen Minerale.

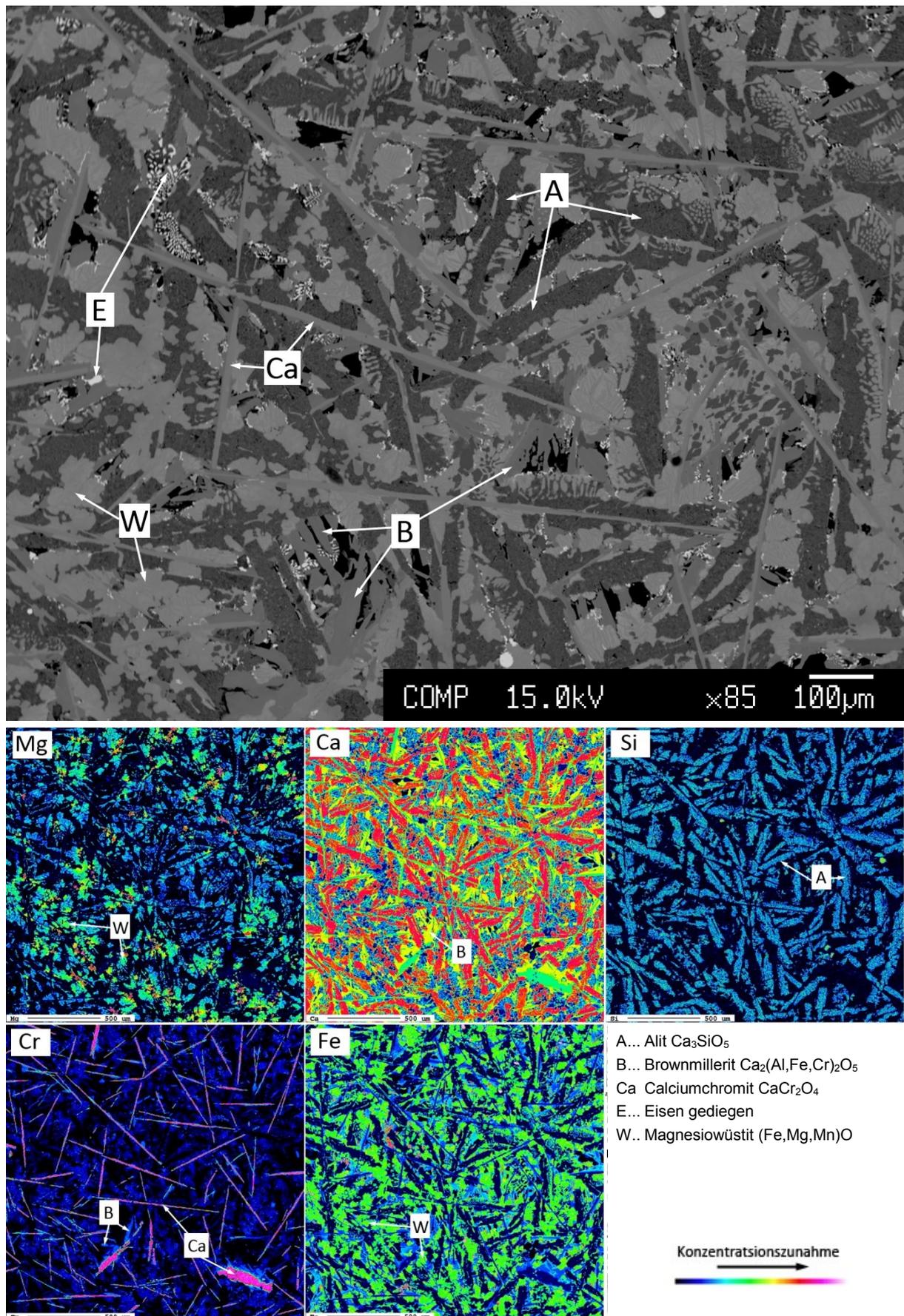


Abbildung 21: Bereich mit charakteristischer Mineralvergesellschaftung mit nadeligem Calciumchromit. Oben: BSE Bild, unten: Elementverteilungsbilder

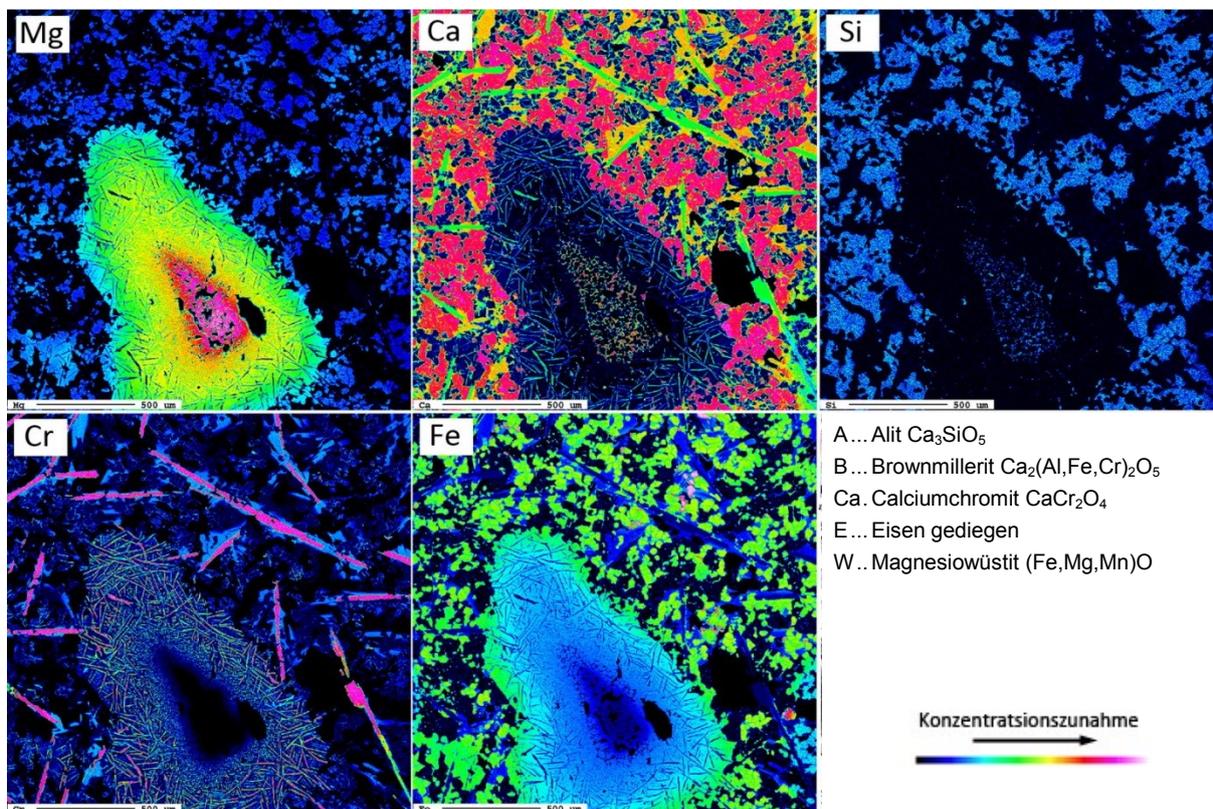
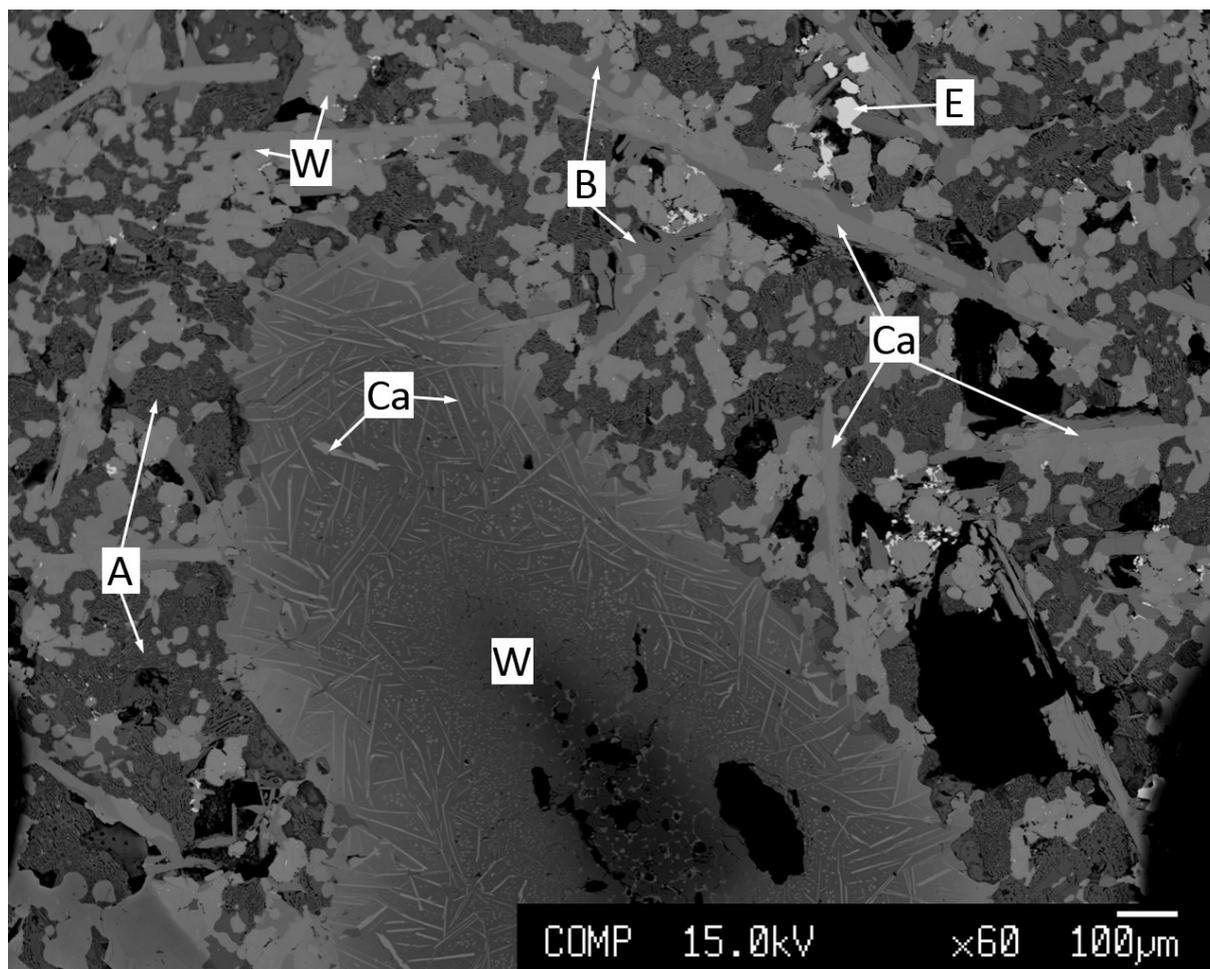


Abbildung 22: Bereich mit charakteristischer Zonierung von Magnesiowüstit. Oben BSE Bild, unten Elementverteilungsbilder

Basierend auf den quantitativen Mikrosondenanalysen (siehe Anhang, Tabelle 45) sowie den Elementverteilungsbildern können folgende Aussagen über den dunkelbraunen Typ der Elektroofenschlacke getroffen werden:

- Calcium: kommt in mehreren Phasen vor: im Alit (40-56%), im Brownmillerit (33%), im Calciumchromit (19-21%), bis zu 3% auch im Magnesiowüstit, sowie im selten auftretenden Portlandit (45%)
- Magnesium: ist fast ausschließlich im Magnesiowüstit (=Ferroperiklas) $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ gebunden (6-50%). Hierbei sieht man oft schöne Zonierungen in größeren Mineralaggregaten – außen Fe-reich und dunkel (rötlich), innen Mg-reich und heller (gelb). Untergeordnetes Auftreten im Alit.
- Eisen: kommt in allen Phasen, untergeordnet auch gediegen vor. Hauptbestandteil im Magnesiowüstit (8-50% Fe^{2+}), dazu 14-24% Fe^{3+} im Brownmillerit, bis 20% Fe^{2+} im Portlandit und 5-13% Fe^{3+} im Calciumchromit. Im Alit verursachen 1-5% Fe^{2+} eine schmutzige Verfärbung
- Silizium: ist nur im Alit gebunden $\text{C}_3\text{S} = \text{Ca}_3\text{SiO}_5$ (11-14 %)
- Aluminium: ist nur im Brownmillerit $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe}^{3+})_2\text{O}_5$ gebunden (6-10%)
- Chrom: ist vor allem im Calciumchromit $\text{CaCr}^{3+}_2\text{O}_5$ gebunden (37-42%), aber auch im Brownmillerit $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe}^{3+},\text{Cr}^{3+})_2\text{O}_5$, (6-10%) im Magnesiowüstit (bis 5%) und im Srebrodolskit (3%), d.h. Chrom liegt fast ausschließlich in dreiwertiger Form vor, im Magnesiowüstit u. U. in zweiwertiger Form
- Mangan: kommt ebenfalls vorwiegend im Magnesiowüstit vor (1-12%), untergeordnet auch im Portlandit $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$

Bezüglich der Kristallisationsreihenfolge können folgende Hypothesen aufgestellt werden:

Alit ist zuerst auskristallisiert und bildet leistenförmige Kristalle. Calciumchromit ist als zweites auskristallisiert und durchschneidet oftmals Larnit-Leisten. Brownmillerit ist als drittes auskristallisiert und bevorzugt um die CaCr_2O_4 -Nadeln zu finden. Magnesiowüstit ist als viertes auskristallisiert und gediegenes Eisen zuletzt erstarrt, entweder als kugeligem Einschluss oder durch Entmischung am Rand von Wüstit-Kristallen.

Typ 2 – dunkelgraue Schlacke

Verglichen mit der dunkelbraunen Schlacke kann bei diesen dunkelgrauen Schlackenstücken, welche einen noch dichteren bzw. widerstandsfähigeren Eindruck machen, ein großteils veränderter Phasenbestand festgestellt werden: neben Magnesiowüstit $((\text{Mg,Fe})\text{O})$ tritt vor allem Gehlenit $(\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7)$, sowie das β -Dicalciumsilikat Larnit $(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)$ und ein Cr-reicher Spinell $((\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4)$ auf, untergeordnet auch gediegenes Eisen.

Dominant in diesem Schliff sind verwachsene bzw. entmischte Nadeln, die parallel, aber in unterschiedlichen Schlibfbereichen in unterschiedliche Richtungen wachsen und aus einer im Durchlicht farblosen und einer opaken Phase bestehen (siehe Abbildung 23). Bei der farblosen Mineralphase handelt es sich um Gehlenit, der hier laut Mikrosondenanalyse annähernd dem Endglied $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ entspricht und weniger als 1% Mg aus dem Åkermanit-Endglied ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) der Melilith-Mischreihe $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7$ beinhaltet. Einzig ca. 1,5% Fe^{3+} sind enthalten. Gehlenit kristallisiert tetragonal und weist eine niedrige Doppelbrechung auf, die sich in den Schliffen in gräulicher, zT. leicht bläulicher Interferenzfarbe äußert.

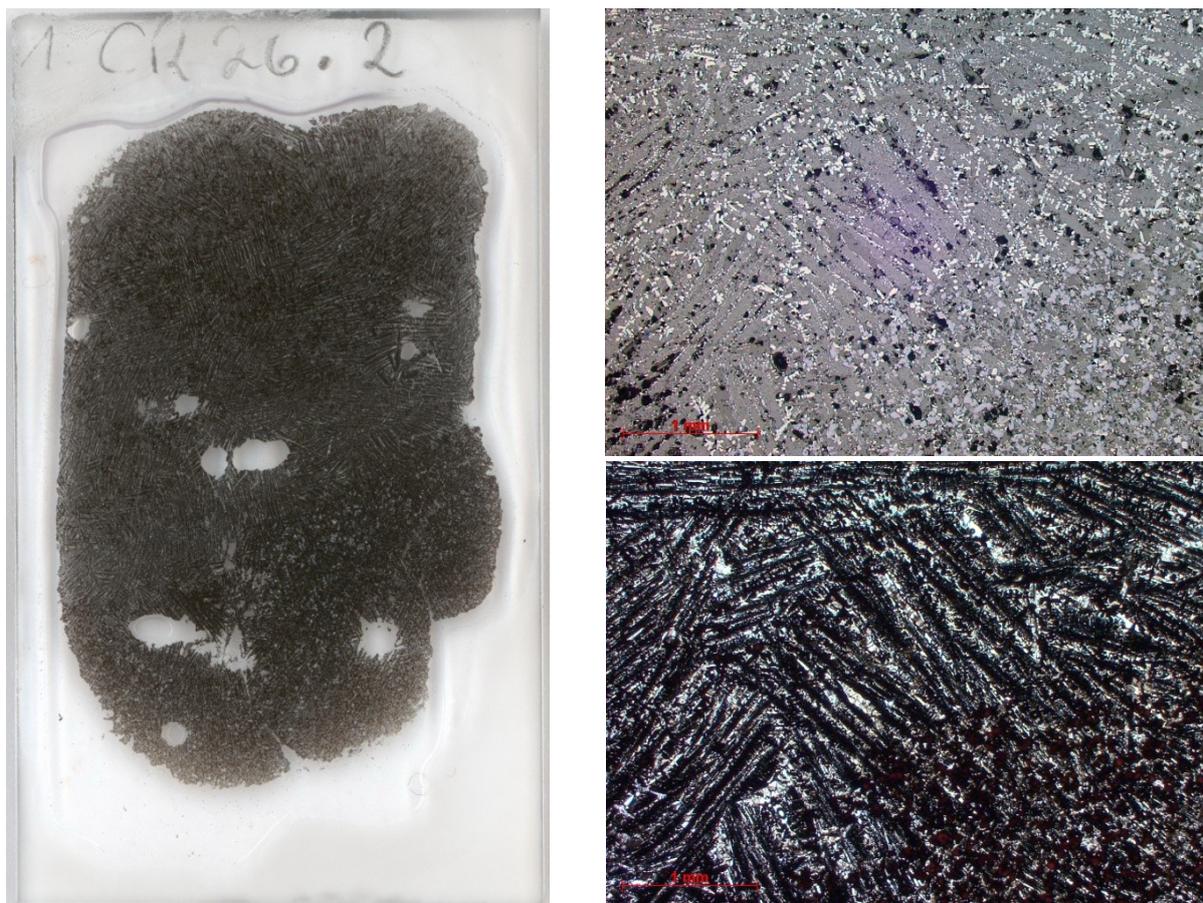


Abbildung 23: links: Scan eines Dünnschliffes dunkelgrauer Schlacke, rechts: grobes Schliffgefüge, oben im Auflicht, unten im Durchlicht (Pol II) - mit in unterschiedlichen Richtungen orientierten, verwachsenen Mineralphasen

Die im Durchlicht opake und im Auflicht durch hohes Reflexionsvermögen gekennzeichnete Phase ist Magnesiowüstit. Anders als in den braunen Schlackenstücken gibt es hier keine Zonierung, der Mg-Anteil liegt konstant bei ca. 6%, dazu kommt ebenso viel Mn. Der Magnesiowüstit entmischt aus dem Gehlenit bevorzugt senkrecht zu den länglichen Gehlenitphasen, was in Abbildung 24 sowohl in den Durchlicht- als auch in den Auflichtaufnahmen zur Geltung kommt. Teilweise ist jedoch auch Entmischung parallel zu Gehlenit festzustellen, sowie die Bildung von kleineren Tröpfchen oder skelettförmigem Wachstum. Diese Festkör-

perreaktion (Entmischung) erklärt auch die die fehlende Zonierung des Magnesiowüstits, die sich bei der Erstarrung aus der sich chemisch verändernden Schmelze bilden würde.

Als dritte Phase ist in den grauen Schlacken das β -Dicalciumsilikat Larnit (Ca_2SiO_4) zu finden. Wie Gehlenit ist er im Durchlicht zumeist farblos, allerdings zum Teil mit leichtem Gelbstich, besitzt eine höhere Lichtbrechung und ist vor allem dadurch charakterisiert, dass er nicht mit Gehlenit verwachsen ist und vollkommene Spaltbarkeit in eine Richtung zeigt (Abbildung 24, links oben). Im Auflicht ist Larnit ebenfalls leicht von Gehlenit zu unterscheiden, da er feine Kratzer mit unterschiedlicher Orientierung aufweist, sowie ein geringfügig anderes Reflexionsvermögen besitzt.

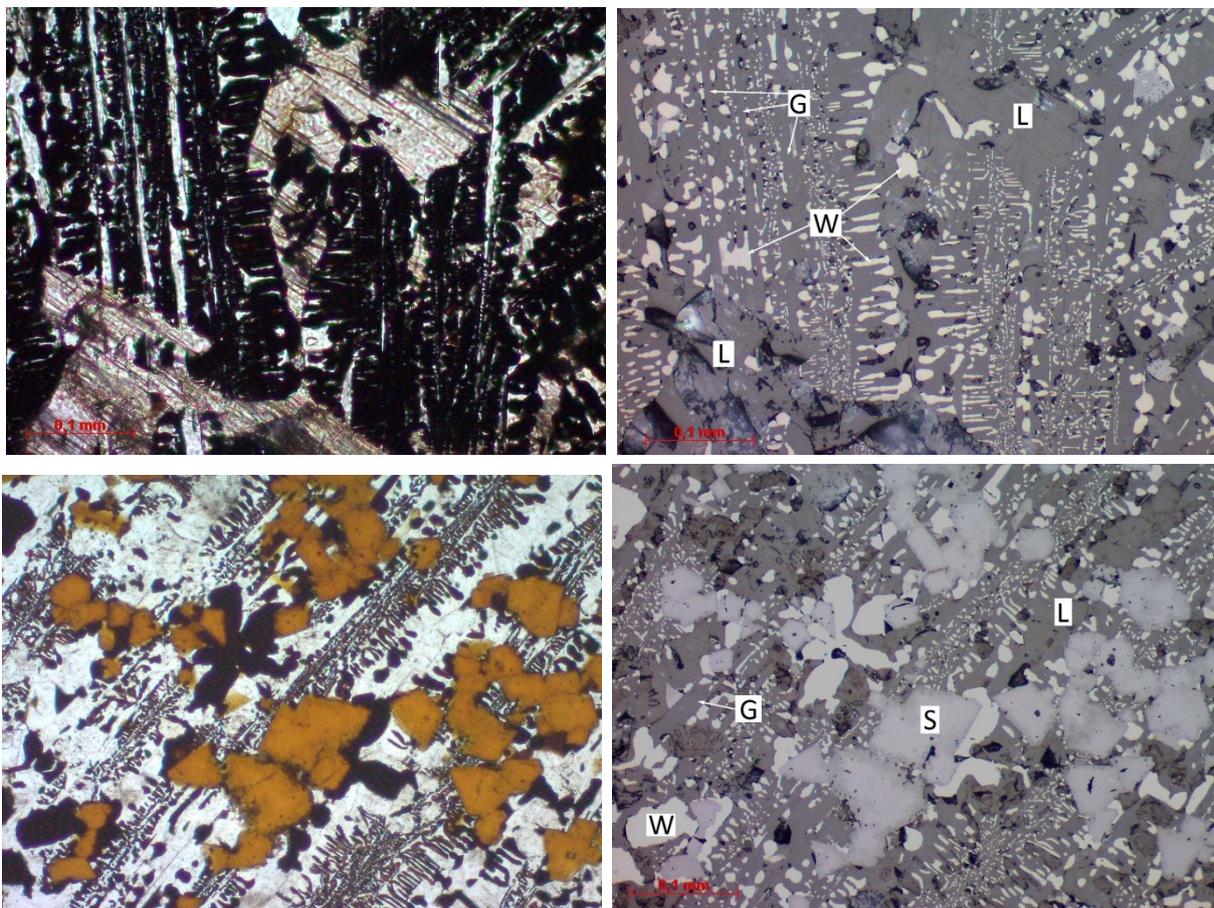


Abbildung 24: mikroskopische Aufnahmen aus Bereichen dunkelgrauer Schlacke, links jeweils im Durchlicht (Pol II), rechts im Auflicht. Oben: Verwachsung/Entmischung von opakem Magnesiowüstit mit länglich/nadelig orientiertem Gehlenit, sowie höher lichtbrechender Larnit mit Spaltbarkeit. Unten: oktaedrische Spinelle, z.T. verzwillingt, durch die sehr geringe Schlifffdicke in diesem Bereich (ca. $15\mu\text{m}$) mit hellerer Eigenfarbe

Chrom-haltiger Spinell kommt als vierte Phase nicht in allen Bereichen der Schlacke vor. In Abbildung 23 kann beispielsweise in der Durchlichtaufnahme rechts unten ein Bereich mit Spinellen beobachtet werden, welcher aber noch vor der Bilddiagonalen endet. Charakteristisch ist eine rötliche Eigenfarbe und typisches oktaedrisches Kristallwachstum mit durch-

schnittlich 50 µm großen Kristallen. Im Auflicht ist zudem eine leichte Zonierung mit dunklerem Rand erkennbar (Abbildung 24 rechts unten). Chemisch kann der Spinell keinem Endglied zugeordnet werden, die mittels Mikrosonde ermittelte Zusammensetzung ergibt ungefähr folgende Zusammensetzung: $(Mg_{0.6}, Fe_{0.4})CrAlO_4$ und damit fast eine 1:1 Mischung aus Spinell ($MgAl_2O_4$) und Chromit ($FeCr_2O_4$) (siehe Tabelle 46 im Anhang).

Von einem Schliffbereich der dunkelgrauen Schlacke wurden wiederum Elementverteilungskarten angefertigt, welche in Abbildung 25 gemeinsam mit einem beschrifteten Elektronenbild (BSE) zu sehen sind. Aus den quantitativen Punktmessungen mittels WDS und den Elementverteilungsbildern kann Folgendes festgestellt werden:

- Calcium: kommt in den dominanten Phasen in großen Mengen vor: 43% im Larnit, 30% im Gehlenit
- Magnesium: kommt in geringen Mengen in mehreren Phasen vor: ca. 2,5% im Larnit, ca. 6% im Magnesiowüstit und ca. 8% im Cr-Spinell
- Eisen: ist Hauptbestandteil im Magnesiowüstit (60% Fe^{2+}), dazu ca. 13% Fe^{2+} im Cr-Spinell und jeweils bis zu 2% in Larnit und Gehlenit. Tritt untergeordnet gediegen auf.
- Silizium: ist im Larnit (16%) und im Gehlenit (10%) gebunden
- Aluminium: ist hier im Spinell (13% im Kern, 26% am Rand) und im Gehlenit (ca. 18%) gebunden
- Chrom: ist hier nur im Spinell (mit bis zu im Kern 30%) gebunden
- Mangan: tritt hier untergeordnet im Chromit (ca. 2%) und im Magnesiowüstit (7%) auf
- Vanadium: wurde hier bei den Punktmessungen mitgemessen und ist im Gegensatz zu Angaben aus der Literatur (van Zomeren et al., 2011) hier nicht im Larnit sondern im Magnesiowüstit (ca. 0,15%) und vor allem im Spinell (ca. 0,4%) gebunden
- Kupfer, Blei, Zink: wurden hier bei den Elementverteilungsbildern mitgemessen, konnten dabei aber in nicht nennenswertem Ausmaß detektiert werden. Leicht erhöhte Gehalte an Kupfer und Zink finden sich in Bereichen mit gediegenem Eisen.

Bezüglich der Kristallisationsreihenfolge wird angenommen, dass Larnit und die Spinelle aufgrund besser definierter Korngrenzen zuerst auskristallisiert sind, anschließend Gehlenit und zuletzt Magnesiowüstit bzw. gediegenes Eisen.

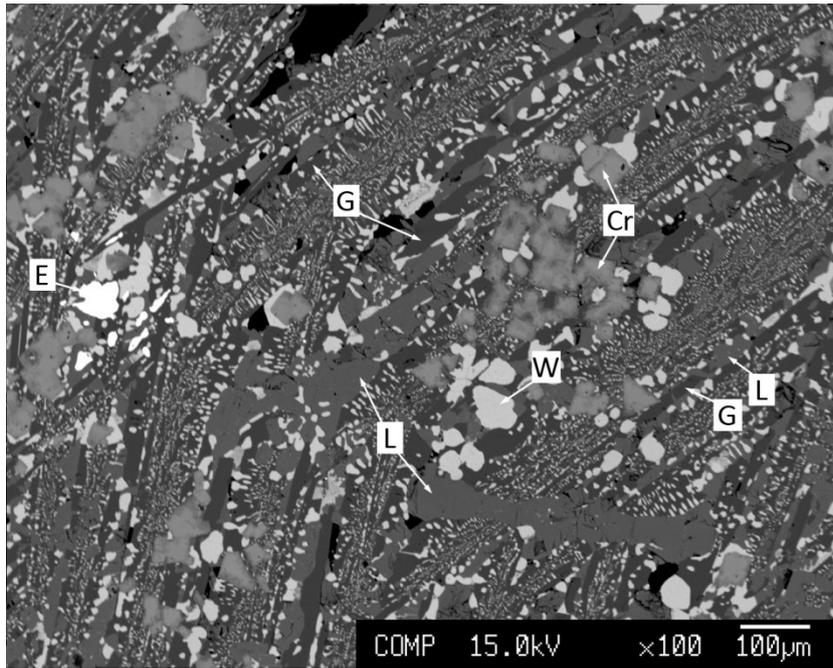
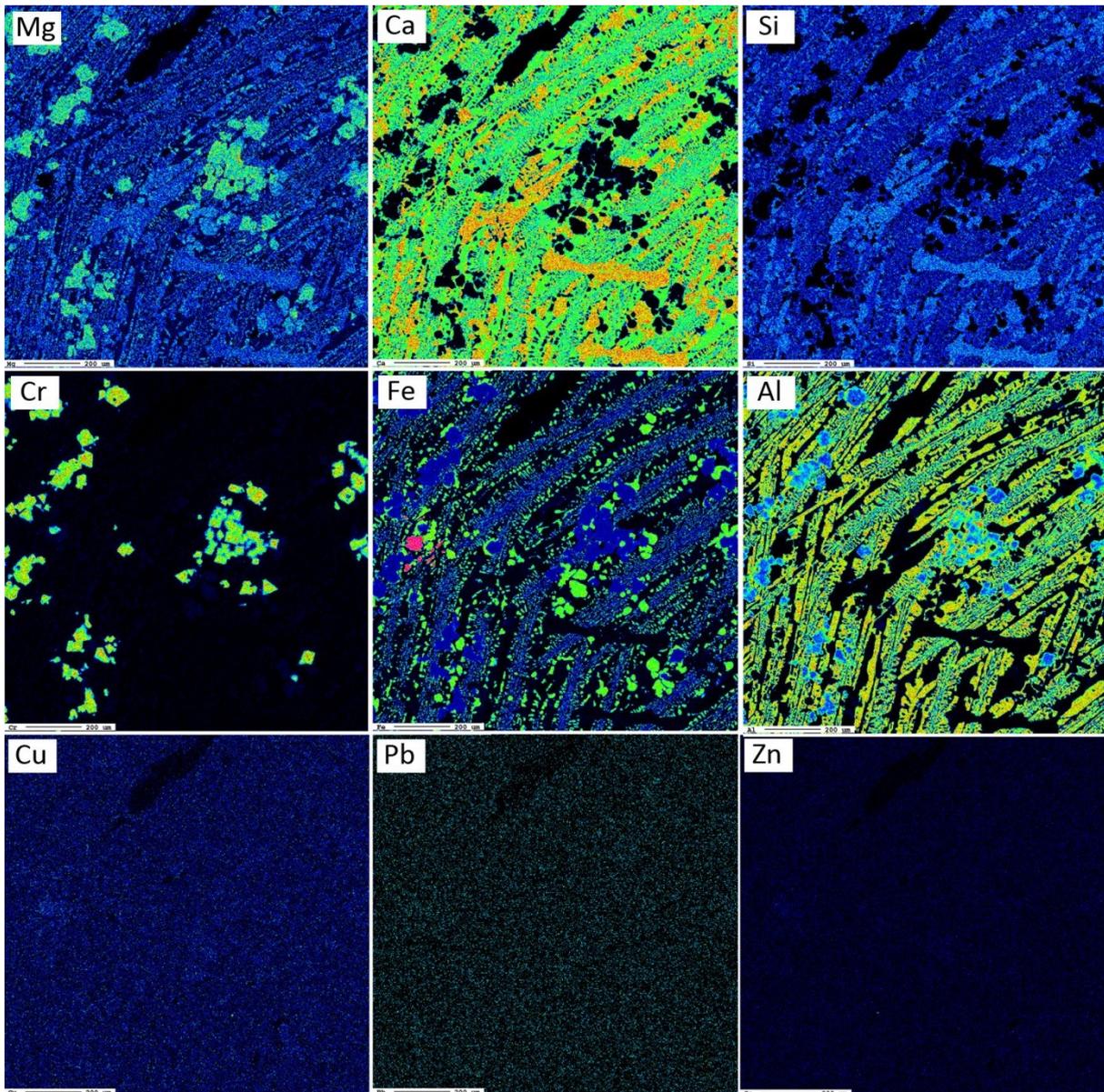


Abbildung 25: charakteristische Mineralvergesellschaftung in dunkelgrauer Schlacke. Links: BSE-Bild, unten Elementverteilungsbilder

- Cr... Chrom-Spinell $(Mg,Fe)(Al,Cr)_2O_4$
- E... Eisen gediegen
- G... Gehlenit $Ca_2SiAl_2O_7$
- L... Larnit Ca_2SiO_4
- W... Magnesiowüstit $(Fe,Mg,Mn)O$



Weitere Beobachtungen

Neben den erwähnten Hauptmineralphasen gibt es in den dunklen Schlackenstücken noch diverse Nebenmineralphasen, Akzessorien und andere Beobachtungen, auf die hier kurz eingegangen wird.

In der dunkelbraunen Schlacke findet sich neben Cr-haltigem Brownmillerit untergeordnet auch Cr-freier Brownmillerit mit der Idealzusammensetzung $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$, der im Durchlicht an einer grünen Eigenfarbe erkennbar ist und mitunter prismatisches Kristallwachstum zeigt, wie in Abbildung 26 (links) erkennbar ist. Teilweise sind die Kristalle auch grün/dunkelrot (= Cr frei/haltig) zoniert. Beobachtbar sind in dieser Abbildung (rechts) auch die bunten Interferenzfarben von Brownmillerit im Kontrast zu den niedrigen Interferenzfarben von Alit.

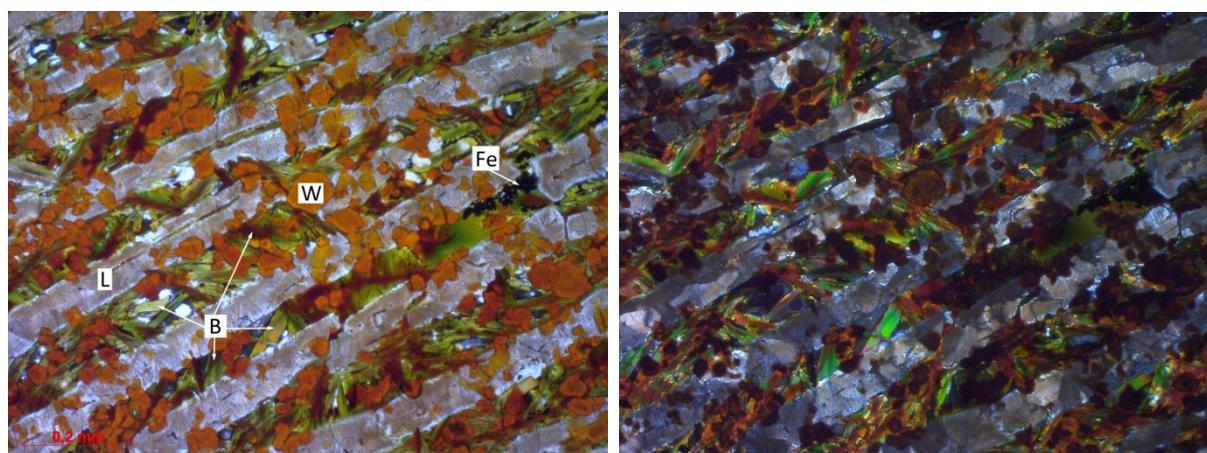


Abbildung 26: Links: Al-reicher, Cr-arter Brownmillerit (B) mit grüner Eigenfarbe in dunkelbrauner Schlacke im Durchlicht mit eingeklappter Kondensorlinse (Pol II). Rechts: bunte Interferenzfarben von Brownmillerit, niedrige beim Calciumsilikat (L), isotroper Magnesiowüstit (W) (Pol X).

In den dunkelbraunen Schlacken sind innerhalb der Magnesiowüstit-Kristalle feine Entmischungsleisten erkennbar (siehe Abbildung 27, oben links). Dabei handelt es sich laut Mikrosondenanalyse um Srebrodolskit ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$), einem reinen Calciumferrit, der allerdings in den gemessenen Punkten ca. 3% Cr enthält, welches Fe^{3+} substituiert.

In den dunkelgrauen Schlacken wurden vereinzelt Phasen mit kritischen Metallen identifiziert: erstens Scheelit (CaWO_4 , Identifizierung mittels EDS-Spektrum, siehe Abbildung 27 oben rechts) und zweitens ein nicht vollständig identifiziertes Nb-haltiges Oxid (siehe Abbildung 27 unten links), unter Umständen aus der Pyrochlorgruppe. Eine WDS-Messung ergab ca. 7 M-% Nb, 31% Ca, 30% O sowie etwas Fe und Si. Es konnten jedoch auch im EDS keine weiteren Elemente detektiert werden.

In einem weiteren Dünnschliff dunkelgrauer Schlacke mit sehr feinkörnigen Mineralphasen konnten große, silikatische Einschlüsse beobachtet werden, welche bereits im Mikroskop als Olivin identifiziert werden konnten (siehe Abbildung 28). Eine Messung mittels Ramansonde ergab hierfür das Mg-Endglied Forsterit.

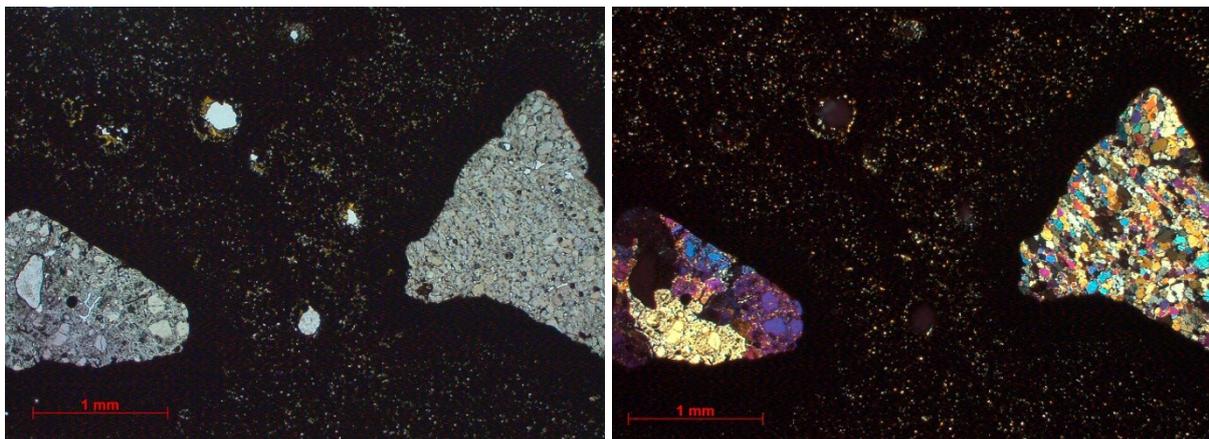
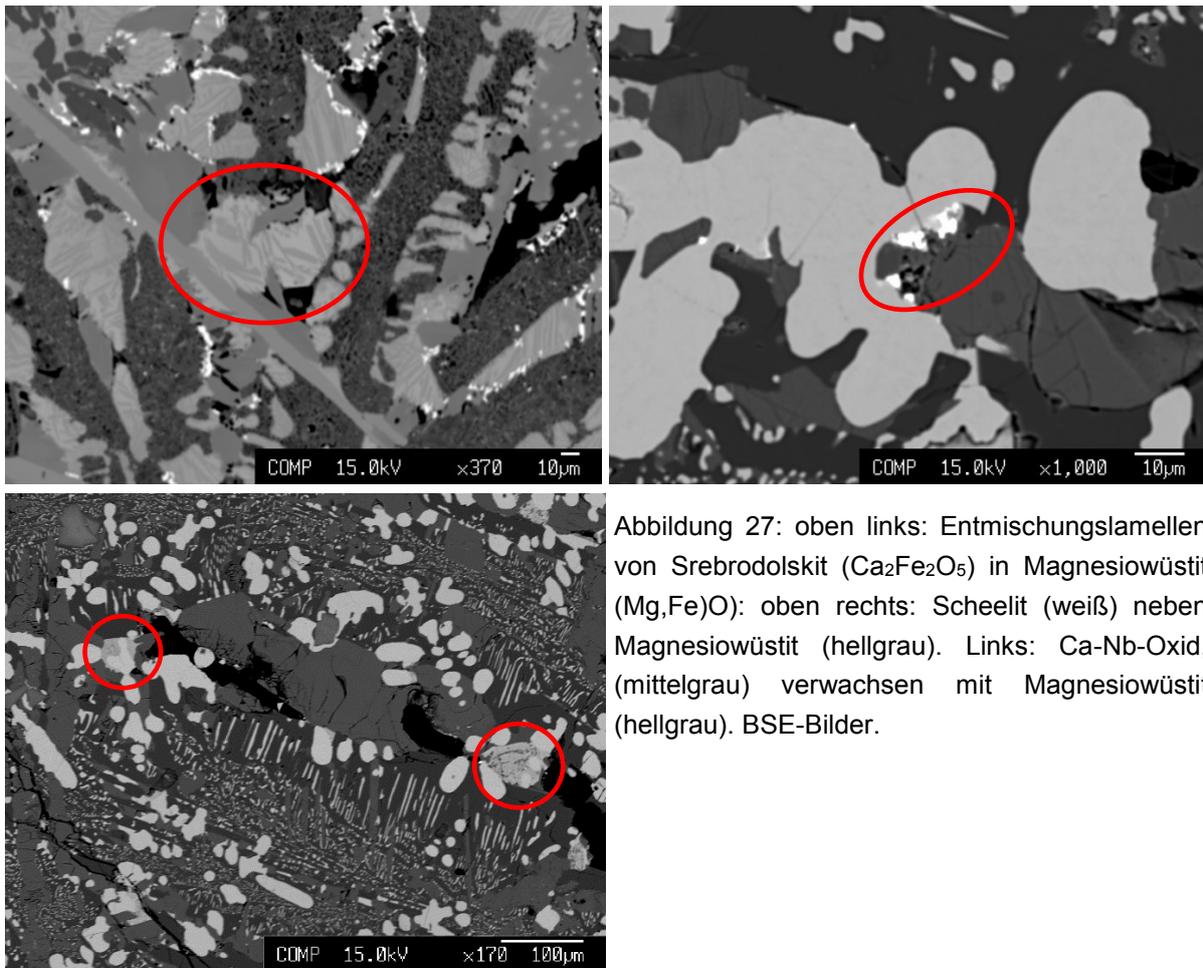


Abbildung 28: Olivineinschlüsse in feinkörniger Wüstit-Calciumsilikat-Matrix. Durchlichtaufnahmen, links bei parallelen (Pol II), rechts bei gekreuzten Polarisatoren (Pol X).

3.2.4.2 Helle Schlackenstücke – sekundärmetallurgische Schlacke

Makroskopisch konnten wie bei den dunklen Schlackenstücken zwei unterschiedliche Typen differenziert werden: gelbe sowie hellgraue Schlacken. Hauptmineral ist in beiden Mayenit, anhand der Nebenminerale gibt es aber Unterschiede. Zusätzlich gibt es eine Varietät der hellgrauen Schlacke mit grüner Oxidschicht, die sich ebenfalls in etwas anderer Mineralogie niederschlägt. Mikroskopisch nicht untersucht wurden die makroskopisch identifizierten Stück an reinem Freikalk.

Typ 1 – gelbe Schlacke

Die gelbe Farbe der Schlacke dürfte hier auf den Schwefelgehalt zurückzuführen sein (0,7% SO₃ laut RFA, siehe Tabelle 26). Auf den ersten Blick wirkt die Schlacke im Dünnschliff fast monomineralisch - mit nadeligen Mineralphasen, die mit dreieckigem bis sternförmigem Querschnitt in unterschiedliche Richtungen orientiert sind (siehe Abbildung 29), sowie sehr feinkörniger Matrix. Auf Basis der Mikrosondenanalyse konnten aber vier verschiedene Phasen unterschieden werden: Mayenit (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), Tricalciumaluminat (Ca₃Al₂O₆), Periklas (MgO) sowie gediegenes Eisen.

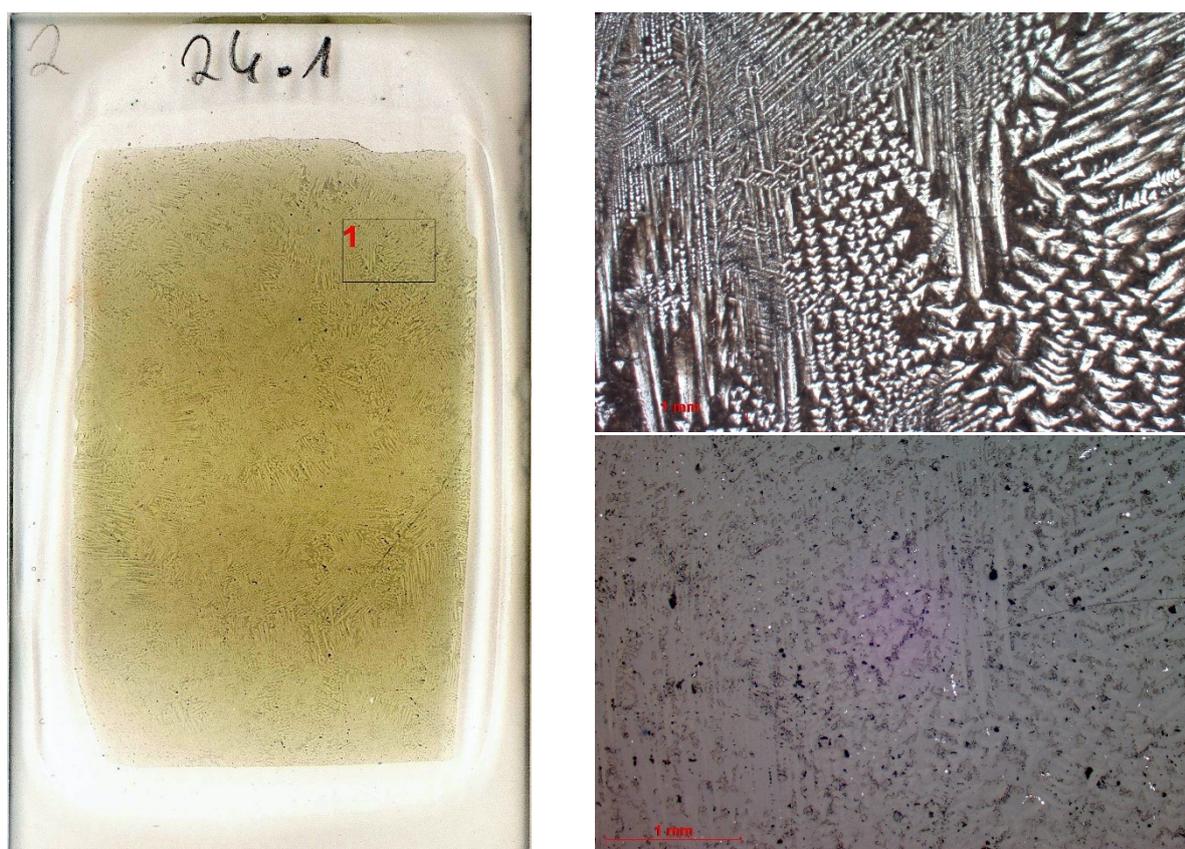


Abbildung 29: links: Scan des Dünnschliffes gelber Schlacke mit Lage der Fotos, rechts: grobes Schliffgefüge - oben im Durchlicht (Pol II), unten im Auflicht.

Mayenit (Ca₁₂Al₁₄O₃₃), ein Aluminat, das im kubischen Kristallsystem kristallisiert und aufgrund seiner ungewöhnlichen Kristallstruktur (positiv geladenes Gerüst, das Anionen in den

Hohlräumen binden kann) auch als eine Art "Anti-Zeolith" beschreibbar (Schmidt, 2014, S. 1), ist die dominierende Hauptphase (ca. 70-80%) mit dem beschriebenen nadeligen Erscheinungsbild. Die Nadeln erreichen eine Länge von ca. 1 mm und einen Querschnitt von bis zu 0,2 mm (siehe BSE-Bild: Abbildung 30).

Als zweites Aluminat konnte das im Zementklinker vorkommende Tricalciumaluminat ($C_3A = Ca_3Al_2O_6$) identifiziert werden. Es zeigt kein bevorzugtes Kristallwachstum, nur sehr geringe Korngröße und ist im BSE-Bild am helleren Grau aufgrund der höheren mittleren Ordnungszahl im Vergleich zu Mayenit erkennen (höherer Ca-Gehalt). Periklas (MgO) hingegen ist im BSE-Bild am dunkelsten und die einzige Mg-haltige Phase. Er ist ebenfalls xenomorph ausgebildet. Gediegenes Eisen tritt fein verteilt, z.T. kugelig auf und ist bereits im Auflicht von den anderen Phasen unterscheidbar.

Zusätzlich gibt es in den Schlackenstücken eine sehr feinkörnige Matrix, die keiner Mineralphase eindeutig zugeordnet werden kann (siehe Abbildung 30, mit x markiert). Von der gemessenen Zusammensetzung entspricht sie ungefähr einer Mischung aus Gehlenit und Tricalciumaluminat, in jedem Fall ist sie Si-Träger in der Schlacke, welche laut RFA insgesamt 3,6% SiO_2 beinhaltet (siehe Tabelle 26). Zudem dürfte in der Matrix der Schwefel gebunden sein. Denkbar wäre z.B. sehr feinkörniger, nadeliger Ettringit ($Ca_6Al_2[(OH)_{12}[(SO_4)_3] \cdot 26 H_2O$).

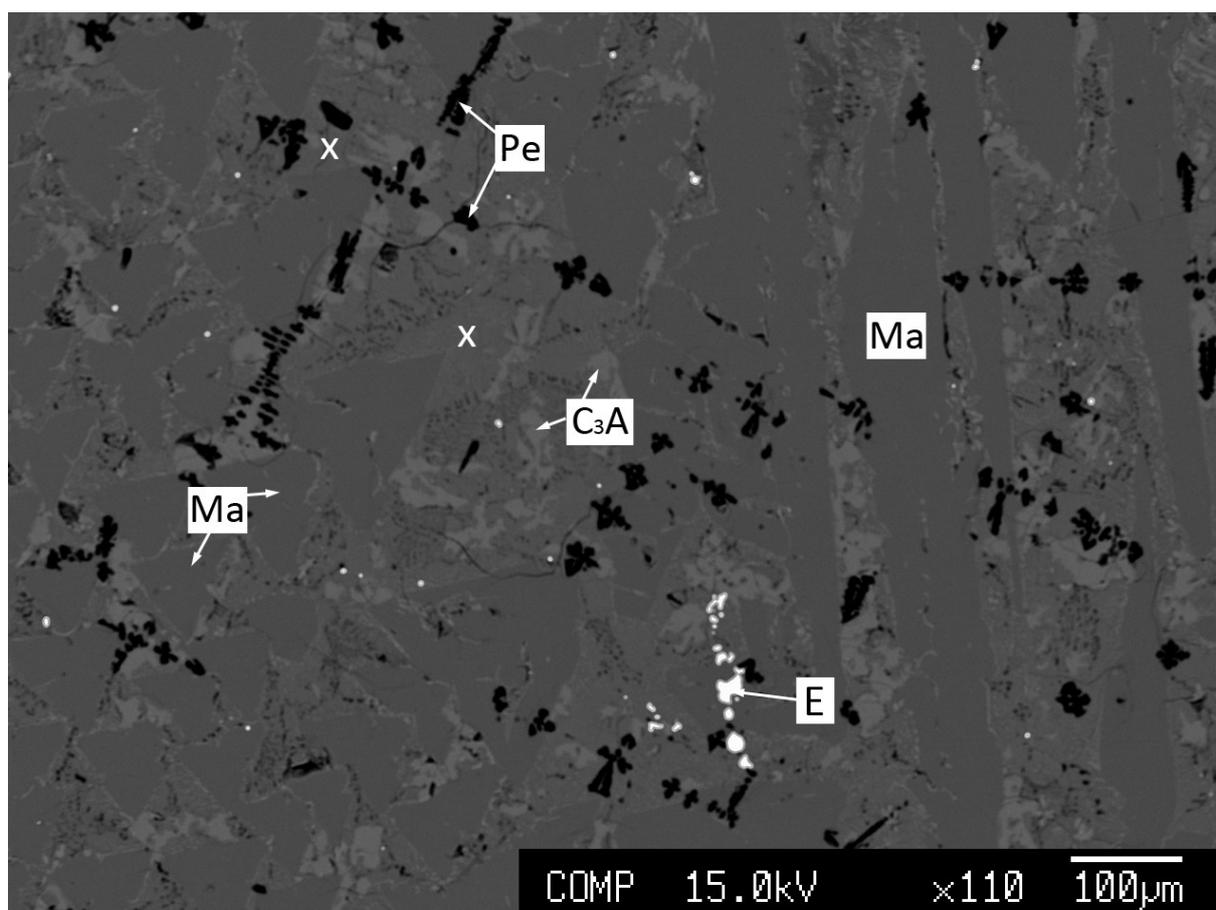


Abbildung 30: BSE-Bild mit den vier verschiedenen Phasen der gelben Schlackenstücke: Mayenit (Ma), Tricalciumaluminat (C3A), Periklas (Pe) sowie gediegenem Eisen (E). Zusätzlich Messpunkte (x) in der feinkörnigen Matrix, die keiner Phase zugeordnet werden können.

Typ 2 – hellgraue Schlacke

Die hellgrauen Schlackenstücke weisen laut RFA einen noch höheren CaO-Gehalt und dafür einen niedrigeren Al_2O_3 -Anteil auf. Der Dünnschliff ist komplett farblos, deshalb wurde auf eine Darstellung des Scans hier verzichtet. Wie bei den gelben Schlackenstücken dominiert Mayenit als nadelig bis skelett- oder gitterförmig wachsende Mineralphase mit dreieckigem Querschnitt (bis 2mm lang, 0,25 im Querschnitt). Die Struktur ist hier allerdings weniger dicht als bei den gelben Stücken, sodass bereits im Auflicht weitere Phasen identifiziert und mittels Mikrosonde verifiziert werden konnten: Periklas (MgO) und Fluorit (CaF_2). Eisen ist hier in vereinzelt aufleuchtenden winzigen gelben Punkten (ca. $1\mu\text{m}$) zu sehen (Abbildung 31).

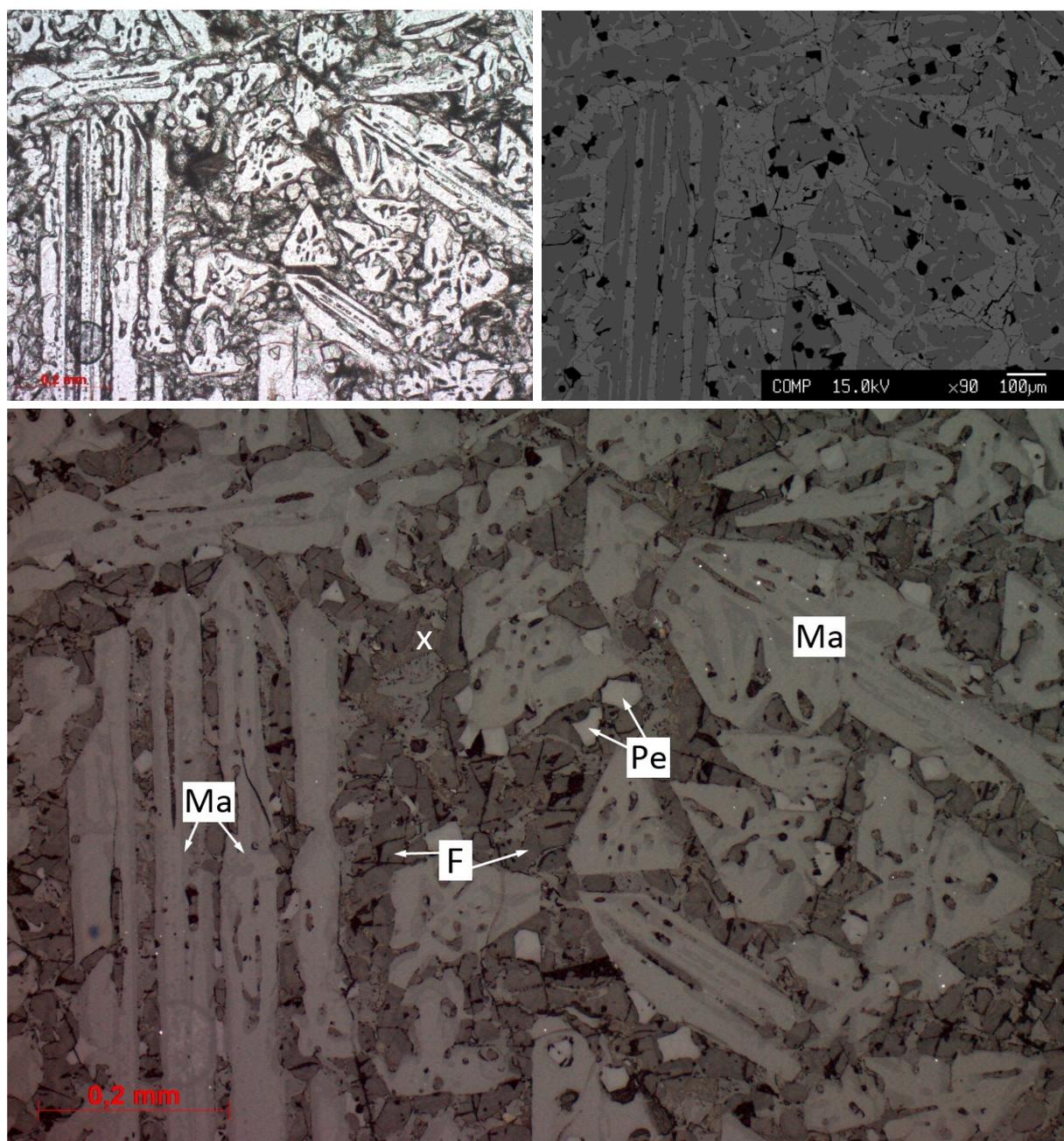


Abbildung 31: Aufnahmen hellgrauer Schlacke: oben links im Durchlicht (Pol II), oben rechts im BSE-Bild, unten im Auflicht. Ma = Mayenit, Pe = Periklas, F = Fluorit, x = nicht definierte Matrixphase

Aufgrund von größerem Detailreichtum wurde in Abbildung 31 statt dem BSE-Bild eine mikroskopische Auflichtaufnahme gewählt, um die Phasen zu unterscheiden. Mayenit zeigt im Auflicht eine Zonierung, chemisch konnten diesbezüglich jedoch keine Unterschiede festgestellt werden. Grundsätzlich ist aber anzumerken, dass der Mayenit in den hellgrauen Schlacken ca. 3% Fluor beinhaltet und damit korrekterweise als Fluor-Mayenit ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}[\text{F}_2]$) bezeichnet werden muss. Periklas (MgO) ist im Gegensatz zur gelben Schlacke hypidiomorph bis idiomorph ausgeprägt, die Korngröße ist ähnlich (ca. 50 μm). Einen großen Teil Räume zwischen den Mayenit-Nadeln/Leisten füllt Fluorit (CaF_2) mit bis zu 0,1 großen Körnern, die jedoch mit Rissen durchzogen und zerteilt sind. Zusätzlich zu den definierten Phasen ist auch hier eine sehr feinkörnige Matrix vorhanden, die, wie im Auflicht zu erahnen ist, wohl zumindest aus zwei Phasen besteht und ein im Vergleich zu Fluorit etwas höheres durchschnittliches Reflexionsvermögen besitzt. Die chemische Zusammensetzung ergibt 42% Ca, 6% Mg, 7,5% Si, 1% Al, 25% F und 24% O, sie ist also wiederum einziger Si-Träger und muss ob des hohen Fluorgehalts bedeutende Mengen an sehr feinkörnigem Fluorit enthalten

Zusätzlich gibt es unter den hellgrauen Schlacken ein Stück mit einem grünen Überzug, das sich auch mineralogisch von den übrigen unterscheidet, was im Wesentlichen auf einen leicht erhöhten Cr-Gehalt zurückführbar scheint (0,22% statt 0,1%, vgl. Tabelle 26). Fluormayenit ist leicht wiederzuerkennen und kann dabei Korngrößen von mehreren mm erreichen. Anstatt Periklas sind hier allerdings bis zu 0,3 mm große, idiomorphe Mg-Al-Spinelle (MgAl_2O_4) vorzufinden, welche mit leichter Zonierung im Kern bis zu 5% Chrom einbauen können, was wiederum die bereits makroskopisch erkennbare rote Farbe der Spinelle verursacht (siehe Abbildung 32). Fluorit erscheint in den Zwischenräumen zwischen Fluormayenit und Spinell in Form feinkörniger (bis 50 μm), annähernd kugelrunder Phasen, wie in den mikroskopischen Aufnahmen deutlich zu sehen ist. Diese Zwischenräume werden hier von einem klar definierten Mineral gefüllt, und zwar Cuspidin $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$, einem Fluorhaltigen Calciumsilikat, welches im Vergleich zu den kubischen, isotropen Mineralen Mayenit, Spinell und Fluorit schöne Interferenzfarben zeigt (siehe Abbildung 32).

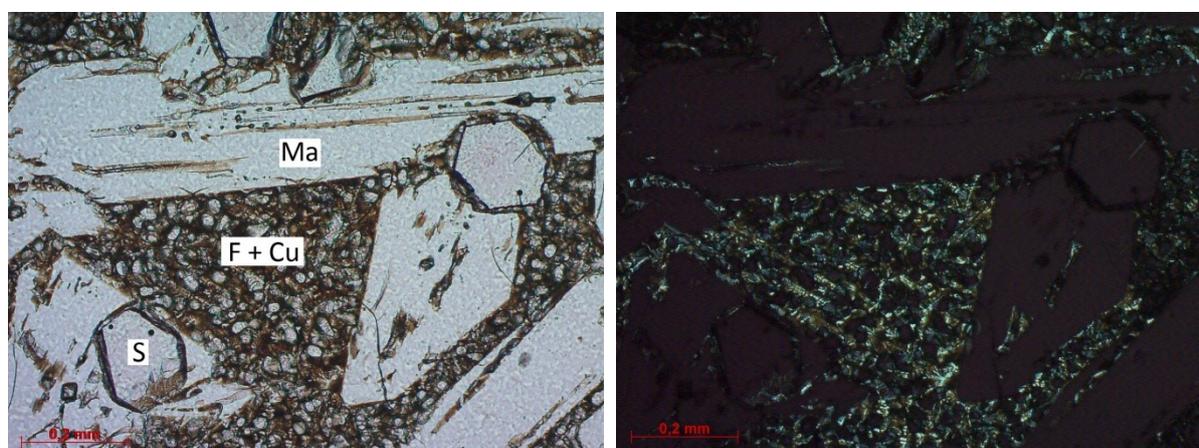


Abbildung 32: durchlichtmikroskopische Aufnahmen der Cr-haltigen hellgrauen Schlacke bei parallelen (links) und gekreuzten (rechts) Polarisatoren. Rotstich der Spinelle links, IF bei Cuspidin rechts.

Von einem charakteristischen Bereich der Cr-haltigen Schlacke wurden auch Elementverteilungsbilder angefertigt (siehe Abbildung 33). Auffallend ist die dezente Konzentrationsabnahme von Al im Spinell zugunsten von Cr und weiters die klare Trennung der feinkörnigen Matrix in rundlichen, Ca-reichen Fluorit und Si-reichen Cuspidin, der alle Zwischenräume ausfüllt.

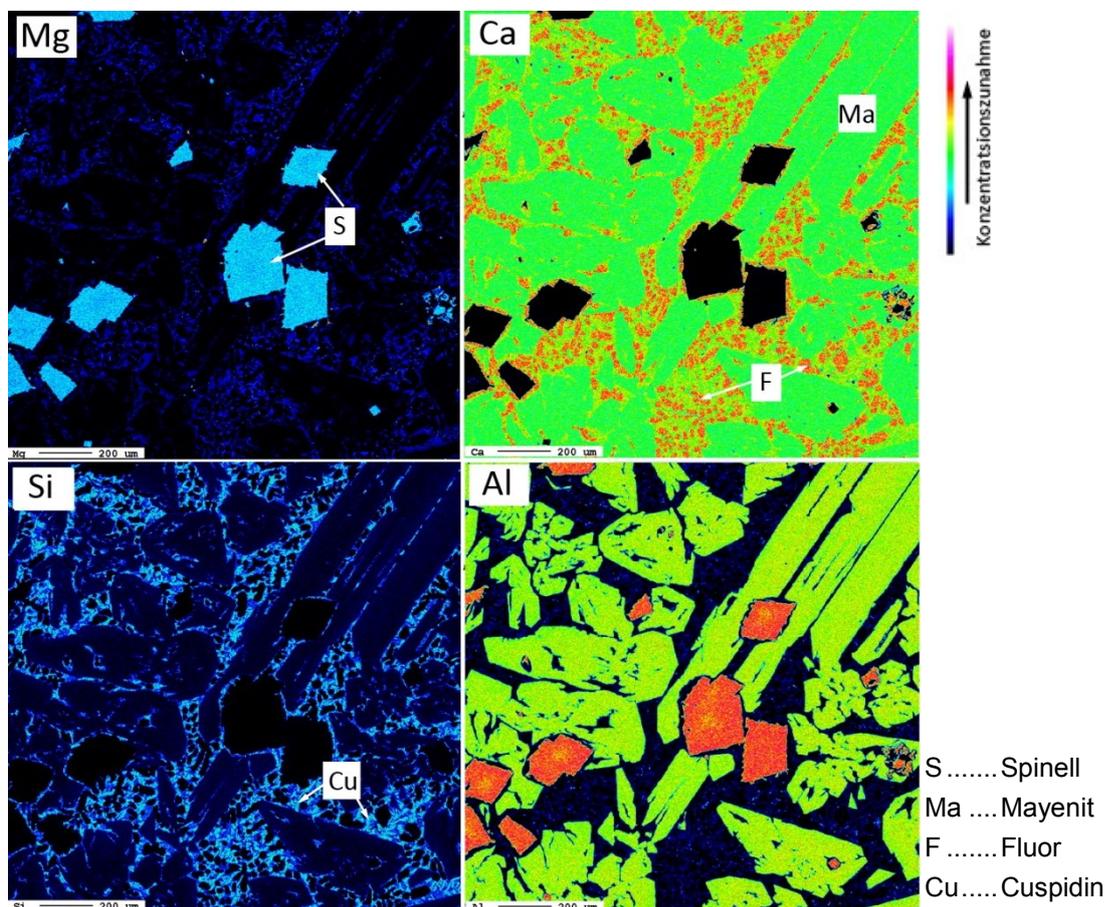


Abbildung 33: Elementverteilungsbilder einer typischen Mineralvergesellschaftung in Cr-haltiger hellgrauer Schlacke.

Auf Basis der Untersuchungen der verschiedenen hellen Schlackenstücke können bezüglich der Elementbindung folgende Aussagen getroffen werden (Detailergebnisse sind wiederum dem Anhang zu entnehmen, siehe Tabelle 47):

- **Calcium:** hat einen für die Karbonatisierung generell sehr günstigen, hohen Gehalt, ist aber in vielen verschiedenen Phasen gebunden (alle bis auf Spinell und Periklas): 51% im Fluorit, 45% im Cuspidin, 43% im Tricalciumaluminat, und 34-36% im (Fluor)-Mayenit und 37-42% in der undefinierten Matrix. An dieser Stelle sei zudem festgehalten, dass innerhalb der hellen Stücke kein Freikalk vorkommt. Ganze Freikalk-Stücke gibt es sehr wohl.
- **Magnesium:** ist in Periklas (62%) und im Spinell (17%) enthalten, allerdings sind diese beiden Minerale nur in geringem Anteil vorhanden (5-10%)

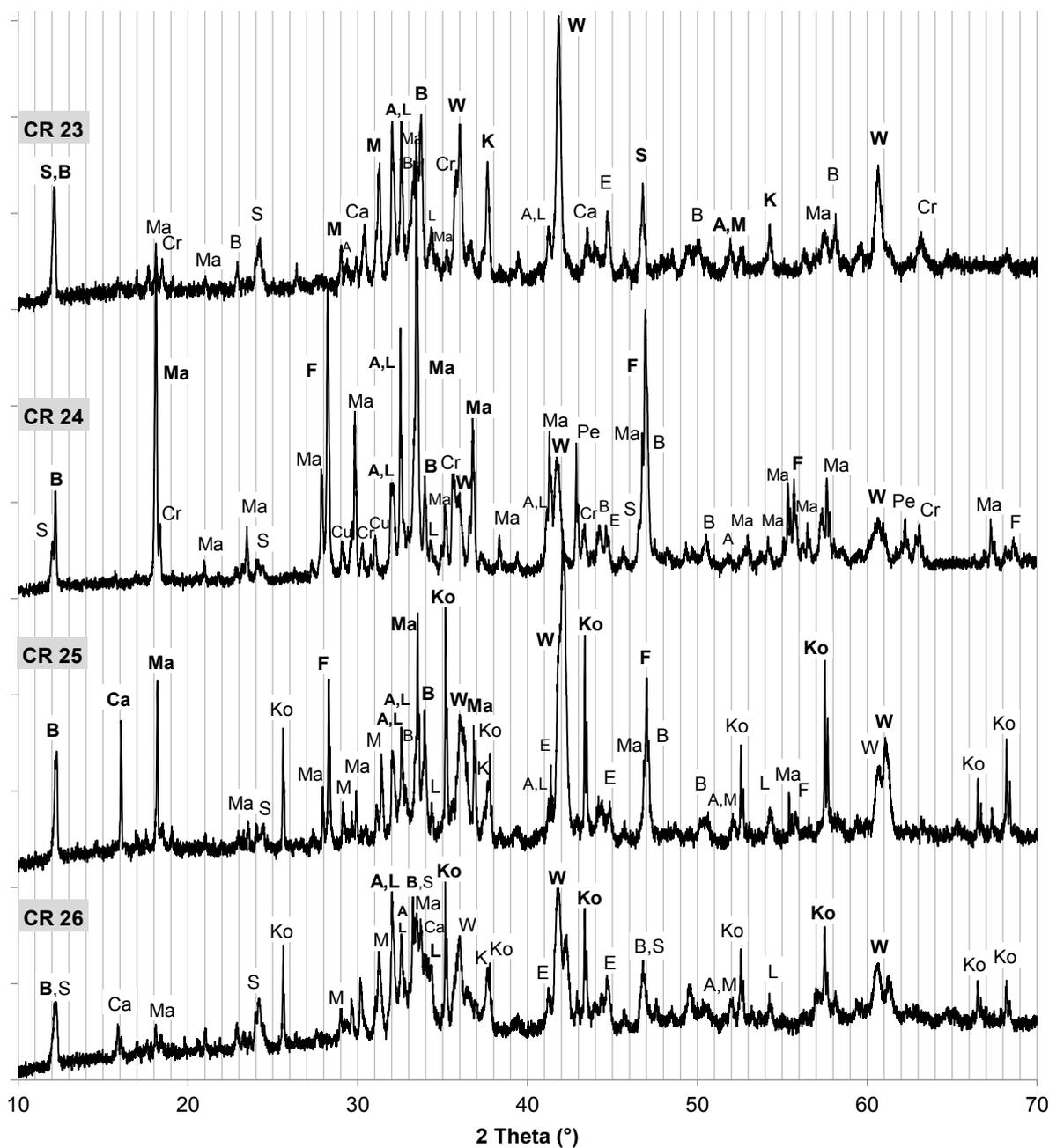
- Eisen: ist in den hellen Schlacken praktisch nicht existent. Ca. 0,5% enthält Periklas, dazu gibt es vereinzelt gediegenes Eisen fein verteilt.
- Silizium: ist im Cuspidin (14%) und z.T. in der undefinierten Matrix (2-8%) gebunden.
- Aluminium: neben Calcium die zweite Hauptkomponente: kommt vor im Spinell (35-37%), im (Fluor)-Mayenit (26%) und in unterschiedlicher Menge in den undefinierten Matrixphasen (2-4% bzw. 19-22%).
- Chrom: ist im Spinell vorhanden (bis 5%), sowie untergeordnet z.T. im Periklas.
- Fluor: ist ein typisches Flussmittel für die ansonsten spröde, Fe-arme Schlacke und kommt hier als Fluorit vor (49% F), sowie im Cuspidin (7%), im Mayenit (bis 3%) und in den Matrixphasen (bis 24%).

Anmerkung: Die Ergebnisse der RFA der hellen Stücke (siehe Tabelle 26) lassen aufgrund der Messsummen von >99,7% nicht darauf schließen, dass weitere Elemente in nennenswertem Anteil enthalten sind. Ein solcher wurde jedoch mittels Mikrosonden-Messungen für Fluor festgestellt. Dies lässt sich hinsichtlich RFA damit erklären, dass dort alle gemessenen Elemente in Oxidprozent angegeben werden, tatsächlich aber ein Teil des Calciums als Fluorid (CaF_2) gebunden ist.

3.2.4.3 Röntgendiffraktogramme

Die Röntgendiffraktogramme der vier untersuchten Proben (Abbildung 34) zeigen ein relativ komplexes Bild, im Großen und Ganzen können aber die erzielten Ergebnisse aus der mikroskopischen Analyse bestätigt werden. Deutlich zu sehen ist der Effekt der Verteilung der hellen Schlackenstücke in den vier Proben: Während in CR23 aufgrund der Intensitäten der Peaks Wüstit, Brownmillerit/Srebrodolskit, Alit und Larnit, untergeordnet auch Melilith als Hauptphasen identifiziert werden können, ist Mayenit nur untergeordnet zu finden. Vor allem in Probe CR24, aber auch CR25 nimmt Mayenit, Hauptmineral in den hellen Stücken, hingegen eine dominante Rolle ein. Zusätzlich sind in diesen beiden Proben starke Fluorit-Peaks festzustellen, in CR24 wurde zudem Cuspidin detektiert. In den meisten Diffraktogrammen, aber jeweils nicht in allen, sind zudem Calciumchromit, Cr-Spinell, Eisen gediegen sowie Freikalk zu finden. Der in den hellen Stücken auftretende Periklas konnte nur in CR24 nachgewiesen werden. CR26, wie CR23 arm an hellen Schlackenstücken, weist prinzipiell ein ähnliches Muster wie CR23 auf. Auffallend sind jedoch, wie in CR25, scharfe Korund-Peaks. Korund wurde in den Dünnschliffen nicht gefunden, muss aber aufgrund der eindeutigen Peaks in den beiden Proben vorhanden sein. Bei der Herstellung von Edelstahlschlacken wird Korund in der Sekundärmetallurgie in Form von Tonerde wie Flussspat zur Schmelzpunktniedrigung zugesetzt (Rekersdrees et al., 2014, S. 224), zudem wird reines Aluminium als Reduktionsmittel zur Schlackenreduktion verwendet, damit der Cr-Gehalt in der Schlacke niedrig bleibt. Anzumerken ist noch, dass sich die Unterscheidung zwischen Alit und Larnit in den Diffraktogrammen eher schwierig gestaltet, da sich die meisten Peaks überlagern. Die Peaks bei $29,5^\circ$ und $51,7^\circ$, welche normalerweise zur Identifikation von Alit

verwendet werden können, sind nur sehr schwach ausgeprägt, der Großteil der Calciumsilicate dürfte demnach als Larnit vorliegen.



- | | |
|---|--|
| A: Alit, Ca_3SiO_5 | L: Larnit, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ |
| B: Brownmillerit, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$ | M: Melilith-Reihe: Äkermanit, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$,
Gehlenit, $\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSi}_7]$ |
| Ca: Calciumchromit, CaCr_2O_4 | Ma: Mayenit, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$,
Fluoro-Mayenit, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{32}\text{F}_2$ |
| Cr: Chrom-Spinell $(\text{Mg,Fe})(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$ | Pe: Periklas, MgO |
| Cu: Cuspidin, $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ | S: Srebrodolskit, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ |
| E: Eisen, Fe | W: Magnesiowüstit, $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ |
| F: Fluorit, CaF_2 | |
| K: Freikalk, CaO | |
| Ko: Korund, Al_2O_3 | |

FETT: 2-3 Hauptpeaks der jew. Hauptphasen

Abbildung 34: Röntgendiffraktogramme der vier Kübelproben der Edelstahlschlacken

3.3 Müllverbrennungsschlacke (MV-Rostasche)

Wie in Kapitel 2.3.2.1 erläutert wurde, kann die Zusammensetzung von Müllverbrennungsschlacken in Abhängigkeit von Abfallinput, Verbrennungstechnologie und Prozessführung stark variieren. Nach ihrer Entstehung kann sie wiederum durch verschiedene Behandlungs- und Aufbereitungsmethoden verändert werden.

Zur Untersuchung ihrer Eignung zur Karbonatisierung wurden daher mehrere unterschiedliche Proben österreichischer Müllverbrennungsschlacken bzw. genauer - MV-Rostaschen – herangezogen, einerseits Proben unterschiedlicher Aufbereitungsfraktionen vom Standort eines Aufbereiters von MV-Rostasche, andererseits eine Probe frischer MV-Rostasche aus einer zweiten Müllverbrennungsanlage.

Am Standort des Aufbereiters erfolgt einerseits eine trockene Eisenabscheidung mittels Magneten, andererseits eine nasse Nichteisenmetallabscheidung mittels Wirbelstromscheider. Als Pilotanlage wird zurzeit eine Setzmaschine erprobt, die ergänzend ebenfalls zur Abscheidung metallischer Anteile dient und dabei eine Schichtung der Schlacke in einen "glasierten" Anteil (Schwergut, dunkler, mehr geschmolzene Anteile) und einen "schaumigen" Anteil (Leichtgut, heller, mehr unverbrannte Anteile) hervorruft. Die metallischen Anteile werden in weiterer Folge einem externen Recyclingprozess zugeführt, die verbleibende Schlacke wird vor Ort deponiert (als Schlamm < 0,1 mm und als Stückschlacke 0,1-40 mm). Insgesamt wurden fünf verschiedene Proben mit einer Menge von ca. 6 bis 15 kg entnommen. Die Proben tragen die Bezeichnungen CR27 bis CR31. Als Probenbehälter fungierten verschließbare Plastikkübel um die Geruchsbelästigung durch freigesetzten Ammoniak zu unterbinden.

Die Probe frischer MV-Rostasche aus der zweiten Müllverbrennungsanlage wurde firmenintern gezogen und uns in feuchter Form in einem Kübel mit ca. 15 kg übergeben. Sie trägt die Bezeichnung CR68.

3.3.1 Probenaufbereitung

Die Probenaufbereitung der Proben CR27 bis CR30 erfolgte ähnlich wie bei der Elektroofenschlacke in mehreren Zerkleinerungs- und Probeteilungsschritten (vgl. Abbildung 16). Unterschiede bestanden darin, dass die MVA-Schlacke aufgrund ihrer geringeren Korngröße (0,1 - 55 mm) nicht händisch vorgebrochen werden musste, dafür war vor der Zerkleinerung eine Trocknung bei 65°C über 40 h im Trockenschrank notwendig. Probe CR31 (Schlamm < 100µm) musste nicht zerkleinert werden, wurde aber gefroren, um eine Entgasung zu vermeiden.

Auch die MVA-Schlacke der Probe CR68 wurde ähnlich aufbereitet. Nach der Probentrocknung (29% Wasseranteil) erfolgte bereits vor der ersten Zerkleinerungsstufe eine Abtrennung der Eisenteile mittels Handmagnet (6,7%). Die Zerkleinerung mittels Backenbrecher auf 100% < 5mm erfolgte allerdings am Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft. Die darauffolgende Aufmahlung und Absiebung wurde wie zuvor beschrieben (Kapitel 3.2.1) durchgeführt.

Generell sei anzumerken, dass die Aufbereitung der Proben, sowohl bei den Stahlwerkschlacken, als auch bei den Müllverbrennungsschlacken durch verschiedene Störstoffe erschwert wird. Dazu zählen vor allem Metallteile, welche so gut wie möglich händisch abgetrennt wurden. Trotzdem verstopften z.B. immer wieder Aluminiumkugeln den Brecher. Manche Metallteile wurden oft auch erst durch den Brechvorgang aus ihrer umgebenden mineralischen Matrix freigesetzt, gelangten so in die Kugelmühle und können dort zu erhöhtem Verschleiß führen.

Als innovative Aufbereitungsmethode, die diese Problematik entschärfen kann, könnte sich in Zukunft die Elektrodynamische Fragmentierung etablieren. Diese nutzt die physikalische Eigenschaft der Durchschlagsfestigkeit eines Materials gegenüber elektrischer Entladung, welche bei sehr geringer Pulsdauer (< 500 ns) für Feststoffe niedriger ist als jene von Wasser. Das heißt, bei ultrakurzen Pulsen verläuft der Impuls durch den Festkörper und zerkleinert ihn dabei. Für Müllverbrennungsschlacken ist die Methode im Labormaßstab bereits erfolgreich erprobt und bietet im Vergleich zur konventionellen Zerkleinerung den Vorteil der anschließend möglichen sortenreinen Trennung (Seifert et al., 2013). Im Zuge des Projekts CarboResources wurde die am Fraunhofer Institut für Bauphysik (IBP) in Bayern situierte Laboranlage besucht und auch an unseren Proben erfolgreich getestet, wobei ein Elektrodenabstand von 30 mm, eine Pulszahl von 50, eine Frequenz von 5 Hz und eine Spannung von 180 kV verwendet wurden (Abbildung 35).

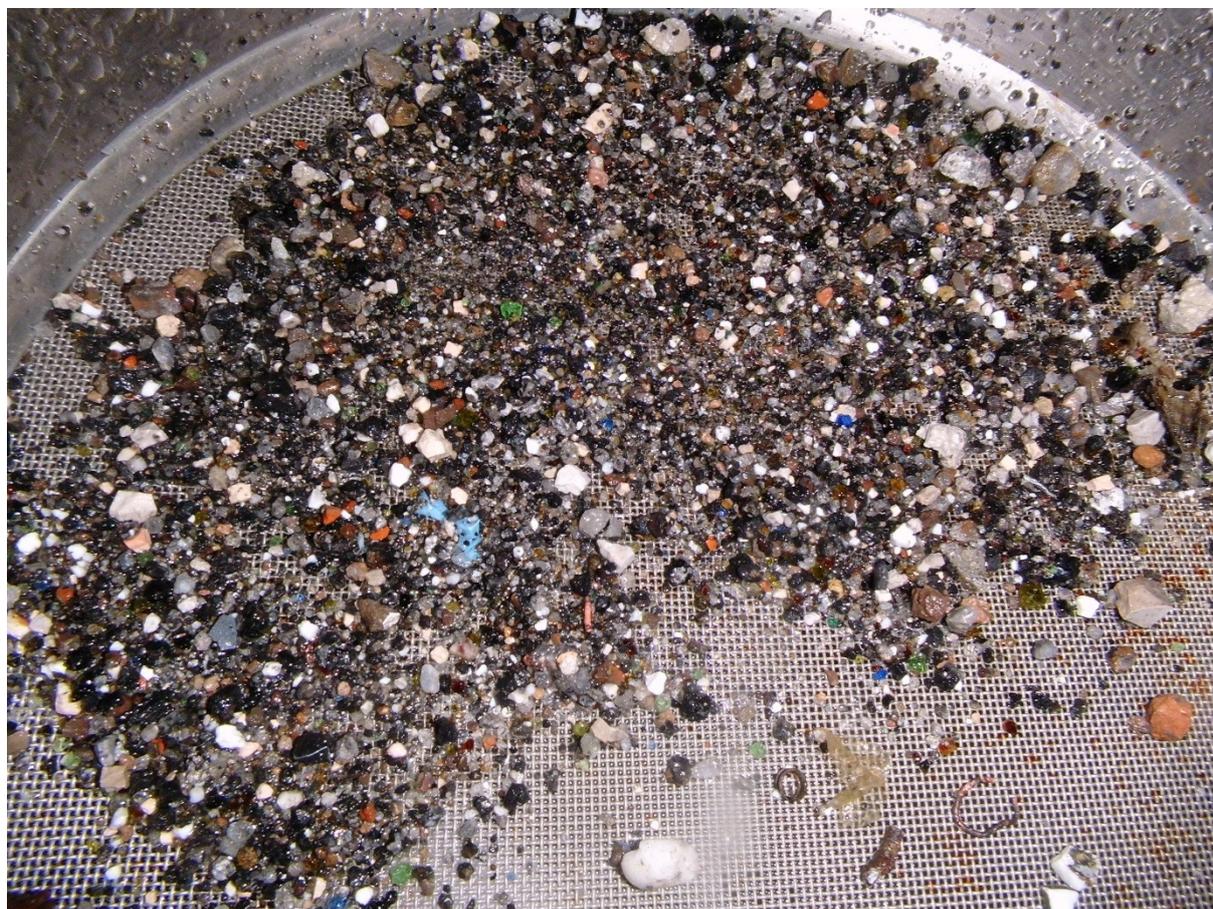


Abbildung 35: Fragmentierte MVA-Rostasche aus Demonstrationsversuch am Fraunhofer IBP

3.3.2 Makroskopische Probenbeschreibung

Wie für Müllverbrennungsschlacken typisch liegen die entnommenen Proben generell als sehr heterogenes Stoffgemisch vor, und zwar einerseits aus gesinterten oder geschmolzenen Schlackenstücken und andererseits aus diversen, durch den thermischen Prozess nicht veränderten "Durchläufermaterialien" wie Glas, Keramik, Ziegeln und Steinen. Zusätzlich finden sich auch, als Störstoffe für die Aufbereitung, diverse Metalle (Bleche, Drähte) und unvollständig verbrannte Kunststoff-, Gummi- und Papierreste. Die Schlackenstücke der feucht angelieferten Proben nehmen nach ihrer Trocknung einen durch das Anhaften feinsten Partikel gleichmäßig grauen Farbton an, der sie auf den ersten Eindruck schwer unterscheidbar macht (Abbildung 36). Im Folgenden sind kurz die unterschiedlichen Proben beschrieben:

CR27: Hierbei handelt es sich um ca. 1 Jahr alte MV-Rostasche der Korngröße 12-55 mm. Diese wird, wie die übrigen Fraktionen 0-3 mm, 3-6 mm und 6-12 mm auf ca. 5m hohen Haufen gelagert. Die Probenahme erfolgte mittels Schaufel aus vier unterschiedlichen Bereichen des Haufens, eher aus dem Bereich des Kernes. Das heißt, die Schlacke war hier in geringerem Ausmaß der Atmosphäre und somit weniger stark natürlichen Karbonisierungsvorgängen ausgesetzt. Auffällig sind nicht verbrannte Rückstände im Schlackenhaufen (v.a. Plastikfetzen und Papierschnipsel) sowie Metallrückstände, z.B. Edelstahlbesteck, die trotz Entmetallisierung in der Schlacke verblieben sind.

CR28: Diese und die restlichen Proben entstammen einer frischen Schlacke und sind Produkte der Nassaufbereitung vor Ort. CR28 ist dabei die mehrstufig entmetallisierte Schlacke der Korngröße 0,1-40 mm, die in weiterer Folge deponiert wird. Die Probeentnahme erfolgte am Förderbandabwurf mittels Durchziehverfahren mit einer Schaufel.



Abbildung 36: links: gesamte Probe CR28 im Einheitsgrau nach der Trocknung. rechts: Siebrückstand bei 8 mm, mit erkennbaren Ziegel- und Keramikbruchstücken

CR29: Diese Probe, KG 0,1-40 mm, entstammt aus einem Zwischenprodukt der Nassaufbereitung, genauer gesagt aus dem oberen Bereich der Setzmaschine (=Leichtgut). Sie ist gekennzeichnet durch einen höheren Anteil nicht geschmolzener Bestandteile, z.B. unver-

brannte Ziegelstücke, weist eine vergleichsweise hellere Farbe auf und wird als "schaumige Schlacke" bezeichnet. Die Probenahme erfolgte durch Ausschaufeln direkt aus der Setzmaschine, da diese Schlacke nach der Setzarbeit wieder mit jener der Probe CR30 vereint wird und daher keinen separaten Produktstrom darstellt. Aktuell dient die Setzmaschine lediglich Versuchszwecken.

CR30: Diese Probe, KG 0,1-40 mm, entstammt aus dem mittleren bis unteren Bereich der Setzmaschine (=Schwergut). Sie ist gekennzeichnet durch einen höheren Anteil an Schmelzprodukten, weist vergleichsweise eine dunklere Farbe auf und wird als "glasige Schlacke" bezeichnet. Die Probenahme erfolgte hier ebenfalls direkt per Ausschaufeln aus der Setzmaschine.

CR31: Hierbei handelt es sich um den Schlamm kleiner $< 100 \mu\text{m}$, der aus der Nassaufbereitung entstammt. Er ist zusätzlich mit Chemikalien, d.h. Flockungsmitteln und anionischen organischen Entschäumern angereichert, die im Aufbereitungsprozess zugeführt werden. Die Probenahme erfolgte hier aus der Anlieferung einer Baggerschaufel voll Schlamm.

CR68: Die Probe, welche der zweiten Müllverbrennungsanlage entstammt, ähnelt optisch der frischen Probe CR28 und umfasst einen ähnlichen Korngrößenbereich bis ca. 5 cm.

3.3.3 Chemische Analyse (RFA, ICP-MS, TIC)

Die gemessenen Werte für CaO (18-22%) und MgO (3-4%) liegen genau im erwarteten Bereich (Tabelle 28). Einzig positiver Ausreißer ist der mit fast 37% sehr hohe CaO-Gehalt der abgetrennten Feinfraktion $< 100 \mu\text{m}$ (CR31) - einhergehend mit einem sehr niedrigen SiO_2 -Gehalt. Damit dürften im Schlamm kaum Silikate vorliegen. Ein Großteil des Calciums wiederum liegt im Schlamm bereits karbonatisiert als Calcit vor, wie in weiterer Folge noch gezeigt wird (siehe TIC-Wert bzw. Röntgendiffraktogramm). Die geringe Streuung der Werte bei CaO und MgO bei den anderen Proben lässt keine Rückschlüsse auf die unterschiedliche Materialbeschaffenheit zu. An anderen Element-Gehalten kann dafür gut der Erfolg der Setzarbeit abgelesen werden. Schweres Fe_2O_3 ist im glasigen Schwergut mit 14% im Vergleich zur frischen Schlacke und zum Leichtgut angereichert, gleiches gilt auf niedrigerem Niveau für Cr_2O_3 (0,20%) MnO (0,27%) und CuO (0,30%). Die Werte entsprechen jeweils ungefähr einer Verdopplung im Vergleich zum Leichtgut. Gegensätzlich verhält es sich dafür bei SiO_2 , welches im Leichtgut angereichert ist (50%). Ein kleiner diesbezüglicher Effekt kann auch bei Al_2O_3 beobachtet werden (12%, u.U. durch vermehrte Ziegelanteile). Nicht ganz erklärbar ist der ebenfalls sehr hohe Fe_2O_3 -Anteil in der alten Schlacke (13%). Bemerkenswert sind zudem die vergleichsweise hohen SiO_2 - und Na_2O -Gehalte (51% bzw. 4,5%) in der zweiten Müllverbrennungsschlacke (CR68), vor allem aber der hohe Sulfatanteil im Schlamm $< 100 \mu\text{m}$, der damit den Großteil des in der unaufbereiteten, frischen Schlacke befindlichen Schwefels bindet. Zusätzlich befinden sich im Schlamm viele wasserhaltige und sonstige flüchtige Phasen, wie knapp 15% Glühverlust zeigen.

Tabelle 28: RFA-Ergebnisse der Müllverbrennungsschlacken im Vergleich zu den von Lechner und Huber-Humer (2011) für Österreich angegebenen Durchschnittsgehalten der Hauptelemente

Parameter in M-%	MVA 1, aufbereitete MV-Rostasche					MVA 2	Lechner und Huber- Humer, 2011
	CR27 Alte Schlacke	CR28 Frische Schl.	CR29 Leichtgut	CR30 Schwergut	CR31 Schlamm	CR68	
CaO	17,93	22,46	18,69	20,79	36,65	21,13	21
MgO	3,08	3,65	3,70	3,70	3,97	3,29	3
SiO ₂	45,55	45,94	49,62	41,30	19,43	51,37	36
Al ₂ O ₃	11,66	9,06	12,44	10,87	7,54	8,52	13
Fe ₂ O ₃	13,04	7,46	6,03	14,03	3,73	5,00	10
Cr ₂ O ₃	0,11	0,12	0,09	0,20	0,11	0,20	
MnO	0,19	0,19	0,13	0,27	0,16	0,13	
TiO ₂	1,00	1,03	1,69	1,07	1,20	1,05	
P ₂ O ₅	0,61	0,98	0,87	0,75	1,20	0,54	1
K ₂ O	1,21	1,09	1,51	0,81	0,77	1,43	1,5
Na ₂ O	2,88	3,92	2,78	2,84	1,72	4,51	3
SO ₃	1,20	1,88	1,16	1,10	7,20	1,13	5
Glühverlust Bei 550°C					14,76	0,55	Cl 0,5
							TIC 1
CuO	0,313	0,292	0,155	0,301	0,536		TOC 2
ZnO	0,265	0,342	0,173	0,234	0,584		Rest 2
BaO	0,196	0,190	0,123	0,186	0,227		
Summe	99,20	98,61	99,13	98,45	99,77	98,30	

Quantitative XRF-Analyse aus der Schmelztablette gemäß DIN EN ISO 12677 auf 12 Elementoxide

Die Analyse der Spurenelementgehalte führt zu folgenden Ergebnissen (Tabelle 29): Die bei Müllverbrennungsschlacken im Fokus stehenden Elemente Blei (570 - 1340 ppm), Kupfer (2510 - 2950 ppm) und Zink (1810 - 3140 ppm) sind sowohl in den Proben der MVA 1 (CR27 und CR28) als auch in jener der MVA 2 (CR68) ungefähr in einem Ausmaß angereichert, wie auf Basis der Literaturdaten (hier: MVA Spittelau) zu erwarten war. Vergleicht man die verschiedenen Proben untereinander, gibt es zwischen alter (CR27) und frischer (CR28) Schlacke der MVA 1 generell kaum Unterschiede, sehr wohl aber zur Schlacke der MVA 2. Innerhalb der Aufbereitungsfraktionen der MVA 1 (Leichtgut und Schwergut der Setzmaschine, sowie Abtrennung Feinfraktion) streuen die Werte noch stärker.

Vergleich MVA 1 (CR27 und CR28) mit MVA 2 (CR68): Auffallend ist der mit 540 ppm vergleichsweise ca. 6fach erhöhte Antimon Gehalt in der MVA 2, sowie der ca. 3fach erhöhte Wert von Vanadium (170 ppm). Auch viele andere Metalle wie Blei, Zink und Zinn sowie untergeordnet Cer, Gallium, Lanthan, Rubidium und Strontium sind in Probe CR68 stärker konzentriert als in den Schlacken der MVA 1. Dies könnte auf eine generell schlechtere Metallabscheidung der Schlacke der MVA 2 zurückzuführen sein, steht allerdings im Gegensatz zum aus der RFA bekannten vergleichsweise niedrigeren Fe₂O₃-Gehalt (Tabelle 28).

Vergleich Leichtgut (CR29) mit Schwergut (CR30) der Setzmaschine: Einige Schwermetalle sind erwartungsgemäß im Schwergut stark angereichert, und zwar Kupfer, Mangan, Molybdän, Zinn und Zink, was auf deren metallisches, z.T. in Legierungen vorliegendes Vorkommen in der Müllverbrennungsschlacke zurückzuführen ist. Die gegenläufigen Effekte sind bei Lithium, Rubidium und vor allem Titan zu beobachten, welche bevorzugt in silikatischer Form

gebunden sind; Titan auch als Legierungsbestandteil im Leichtmetall Aluminium, und ist deshalb im Leichtgut angereichert. Überraschenderweise sind auch Antimon und Wolfram im Leichtgut angereichert. Im Fall von Antimon kann dies dadurch erklärt werden, dass dieses als Weichmacher in Kunststoffen eingesetzt wird und daher in die neu gebildeten Schlackenphasen gelangt. Keine signifikanten Unterschiede zeigen sich in den Gehalten von Arsen, Cer, Gallium, Kobalt, Lanthan, Nickel, Niob, Selen, Strontium, Tantal und Uran.

Tabelle 29: ICP-MS Ergebnisse der Müllverbrennungsaschen im Vergleich zu Gehalten von Nebenelementen der MVA Spittelau (Lechner und Huber-Humer, 2011, S.22)

Parameter in mg/kg TS (ppm)	MVA 1, aufbereitete MV-Rostasche					MVA 2	MVA Spittelau
	CR27 Alte Schlacke	CR28 Frische Schl.	CR29 Leichtgut	CR30 Schwergut	CR31 Schlamm	CR68	
Antimon Sb	73	100	71	52	240	540	39
Arsen As	26	36	36	29	22		13
Beryllium Be	< 25	< 25	< 25	< 25	< 5,0	< 5,0	
Blei Pb	570	950	200	310	1070	1340	1336
Cadmium Cd	2,6	3,6	< 2,5	< 2,5	9,4		10
Cer Ce	45	41	45	39	16	76	
Gallium Ga	110	110	82	100	49	250	
Gold Au	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 2,5	< 2,5	
Indium In	< 0,25	0,27	< 0,25	0,27	0,57	0,46	
Kobalt Co	42	37	33	34	26		38
Kupfer Cu	2830	2510	1090	2880	1600	2950	1982
Lanthan La	18	15	18	15	9,4	40	
Lithium Li	40	23	37	21	20	44	
Mangan Mn	1600	1530	1040	2460	1460	1350	642
Molybdän Mo	22	63	22	83	22	49	
Neodym Ne	< 25	< 25	< 25	< 25	6,9	29	
Nickel Ni	160	130	140	130	120		257
Niob Nb	12	9,7	16	10	7,0	21	
Platin Pt	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	< 0,25	
Rubidium Rb	49	33	63	28	16	83	
Selen Se	2,2	2,4	2,2	2,7	< 2,5	4,6	
Silber Ag	< 50	< 50	< 50	< 50	< 10	< 10	29
Strontium Sr	390	340	280	340	410	640	
Tantal Ta	1,9	2,6	2,6	1,2	< 0,25	0,30	
Thallium Tl	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 1,3	< 0,25	< 0,25	
Titan Ti	5750	5770	10200	6260	6330	9500	
Uran U	2,3	2,1	2,6	2,0	2,1	3,8	
Vanadium V	67	53	67	55	35	170	30
Wolfram W	100	120	120	61	30	150	
Zinn Sn	75	86	54	77	110	130	128
Zink Zn	1810	2290	1160	1650	4060	3140	2385
Zirkonium Zr	270	180	210	210	68	280	
Aschegehalt (815°C) in % TS	95,25	94,23	95,34	97,91	91,3 ¹⁾	92,39	
TOC in %TS	1,1	1,0	1,1	0,7	3,3	1,1	1,39
TIC in %TS	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	2,0	1,1	
Restfeuchte in%					37,9		

Probenvorbereitung: Totalaufschluss nach ÖNORM EN 13656, Messung der Elementparameter in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294-2, Messung des Aschegehalts von festen Brennstoffen (815°C) laut DIN 51719, Messung des gesamten organisch (TOC) bzw. anorganisch (TIC) gebundenen Kohlenstoffs laut ÖNORM EN 13137, Messung Restfeuchte in Anlehnung an DIN EN 14346. 1): Messung Glühverlust bei 550°C laut DIN EN 12879.

Analyse Feinfraktion (CR31) im Vergleich zur frischen Schlacke (CR38): Blei und vor allem Zink sind (evtl. als Hydroxide, vgl. Seite 60) in der Feinfraktion im Vergleich zur frischen, groben Schlacke angereichert, Kupfer hingegen verarmt. Angereicht sind weiters Antimon, Cadmium und Zinn, wohingegen Gallium, Rubidium, Wolfram, Vanadium und Zirkonium geringere Konzentrationen aufweisen.

Zusätzlich hat der Feinanteil den mit Abstand höchsten Glühverlust (8,7%) sowie einen hohen TOC (3,3%) und TIC (2,0%). Unter der Annahme, dass der gesamte anorganische Kohlenstoff als Calcit gebunden ist, kann daraus nach Formel 21 ein Karbonatanteil von knapp 17% abgeschätzt werden.

$$\%_{CaCO_3} = \frac{\%TIC}{M_C} * M_{CaCO_3} = \frac{2,0\%}{12,01 \text{ g/mol}} * 100,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 16,7\% \quad (21)$$

Aus den "normalen" Proben der MVAs (CR28 und CR68) lässt sich daraus analog ein Calcitanteil von 4,2% bzw. 9,2% ableiten. Damit und auf Basis der Ergebnisse aus der RFA kann folglich das CO₂-Bindungspotential nach Formel 7 und das erweiterte Karbonatisierungspotential nach Formel 8 berechnet werden (Tabelle 30). Demnach hat der Feinanteil < 100 µm trotz des hohen Calcitanteils mit 27% das höchste Karbonatisierungspotential, gefolgt von der frischen Schlacke der MVA 1 mit 23%.

Tabelle 30: abgeschätzter Calcitanteil und Karbonatisierungspotential der Müllverbrennungsschlacken

Parameter	CR28	CR31	CR68
CaCO ₃ -Gehalt abgeschätzt aus TIC	4,2 %	16,7 %	9,2 %
Karbonatisierungspotential T _{CO₂} in g CO ₂ /100 g Schlacke	21,6	33,1	20,2
Erweitertes Karbonatisierungspotential T _{CO₂} erw.	23,1	27,3	20,0

3.3.4 Mikroskopische Probenbeschreibung/Mineralogische Analyse

Insgesamt wurden aus den Müllverbrennungsschlacken elf Dünnschliffe aus Einzelstücken oder Körnerpräparaten hergestellt und untersucht, je drei aus den Proben CR27 (alte Schlacke), CR28 (frische Schlacke) und CR30 (Schwergut/glasige Schlacke), dazu zwei der Probe CR68 (MVA). Im Gegensatz zu den Edelstahlschlacken beziehen sich die Probenbezeichnungen also auf unterschiedliche Materialströme. Allerdings können aufgrund der Heterogenität von Müllverbrennungsschlacken die ausgewählten Einzelstücke/Dünnschliffe bei dieser geringen Anzahl nicht als repräsentativ für die jeweilige Probe bezeichnet werden. Verstärkt wird diese Tatsache dadurch, dass der vereinheitlichende, graue Oberflächenbelag auch komplett unterschiedliche Stücke auf den ersten Blick ähnlich aussehen lässt, und damit die Auswahl der Stücke bis zu einem gewissen Grad dem Zufall unterworfen ist. Ziel der mikroskopisch-mineralogischen Analyse war es daher, einen Überblick über die verschiedenen möglichen Mineralvergesellschaftungen und Bindungsformen von Ca und Mg aus den unterschiedlichen Dünnschliffen zu bekommen, ohne diese jedoch quantitativ zu bewerten.

3.3.4.1 Schmelzprodukte

Den größten Anteil der untersuchten Stücke bilden Schmelzprodukte, das heißt Stoffe, die sich während des Verbrennungsprozesses in der Schmelzphase befunden haben und danach in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Abkühlgeschwindigkeit unterschiedlich erstarrt sind. Einerseits können glasige Schlacken beobachtet werden, die oftmals Schlierenbildung zeigen, andererseits mikrokristalline Schlacken mit sehr feinkörniger Matrix und vergleichsweise größeren (50 - 200 µm) rekristallisierten Mineralen. Zusätzlich kommt es auch zu Reaktionsprodukten mit eingeschlossenen, teilweise oxidierten und/oder aufgeschmolzenen Metallteilen.

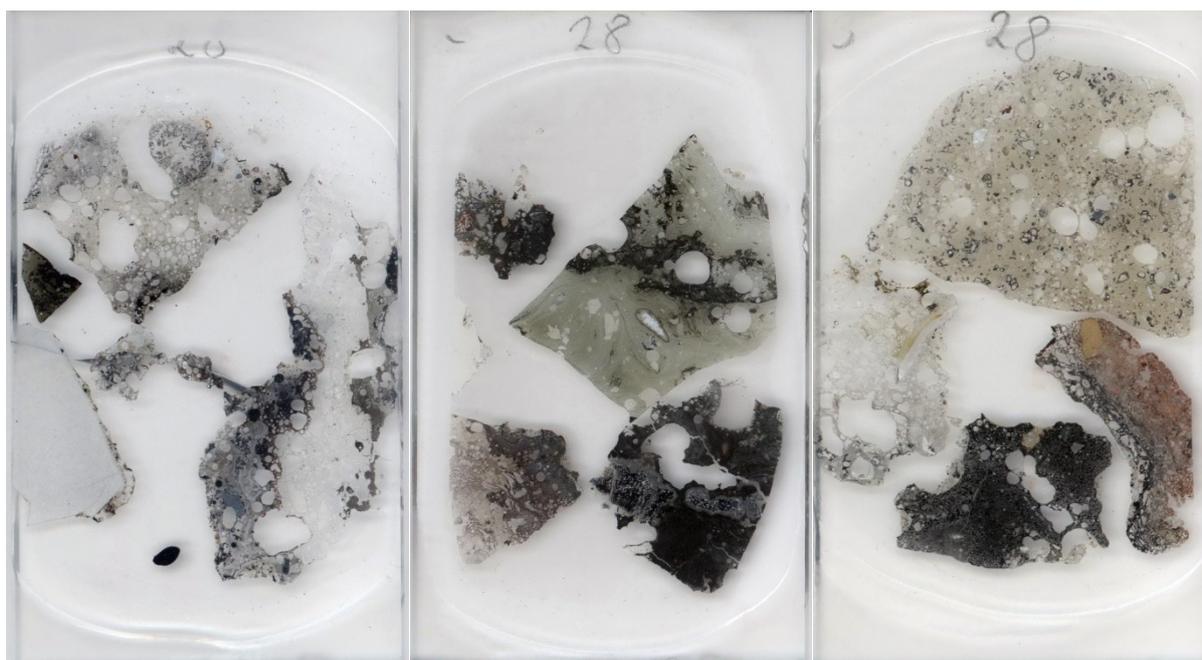


Abbildung 37: Scans von Dünnschliffen diverser MVA-Schlackenstücke

Abbildung 37 zeigt einen Überblick über verschiedene Schlackenstücke anhand von Dünnschliffscans. Charakteristisch ist dabei, dass auch die verschiedenen Stücke selbst sehr inhomogen sein können, u.U. auch mit Anteilen glasiger und mikrokristalliner Schlacke. Die Scans zeigen außerdem das gesamte beobachtete Farbspektrum der Stücke, das von Weiß, über verschiedene Grün- und Grautöne, Rot und Braun bis hin zu Schwarz reicht.

Zusammenfassend kann vorweg festgehalten werden, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Matrixphasen (Glas und mikrokristalline Schlacke) sehr unterschiedlich sein kann, wie Tabelle 31 verdeutlicht. Diese, und die in der Folge erwähnten Elementgehalte basieren wiederum auf mineralchemischen Punktanalysen mittels Mikrosonde, welche für die Müllverbrennungsschlacken im Anhang in Tabelle 48 aufgelistet sind. Teilweise gleicht oder ähnelt die Zusammensetzung der Matrixphasen jener von Melilith, meistens ist sie allerdings Ca-ärmer. Als Kristallite rekristallisieren aus der glasigen oder feinkörnigen Matrix vier verschiedene Ca-reiche Silikate. Zumeist ist dies Melilith ($(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe)(Si,Al)_2O_7$) mit durchschnittlich 23,5% Ca und geringem Mg-Anteil (2,9%), das heißt, die Kristalle entsprechen eher dem Gehlenit-Endglied. Zweitens ist in Al-armen Bereichen das Wachstum von nadeligen Wollastonit-Kristallen ($CaSiO_3$) (~ 33% Ca) zu beobachten. In unmittelbarer Nähe zu Aluminiumeinschlüssen bildet sich bevorzugt Al-reicher Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) (14% Ca) als Kristallit. Einmal wurde zudem Diopsid ($CaMgSi_2O_6$) als Mg-reiche, Al-freie Phase (18% Ca, 10% Mg) identifiziert. Generell ist festzustellen, dass Ca und Mg in den Kristalliten angereichert sind, K und Fe hingegen in den Glasphasen verbleiben. Anhand von einigen mikroskopischen und elektronenmikroskopischen Aufnahmen sowie Elementverteilungsbildern sollen in der Folge diese Beobachtungen dargestellt bzw. ergänzt werden.

Tabelle 31: Zusammensetzung der feinkörnigen und glasigen Matrix der untersuchten MV-Rostaschen. Datenbasis bzw. Einzelwerte (n = 32) siehe Tabelle 48 im Anhang.

Glasige und mikrokristall. Matrix n = 32	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Mn	Ti	K	Na	S	O	Σ
Von	1,10	0,41	11,41	2,48	0,00	0,00	0,03	0,03	0,26	0,00	31,25	88,25
Bis	32,89	6,46	27,15	12,78	34,48	1,04	4,05	3,64	6,80	1,56	48,05	105,70
Mittelwert	16,55	2,54	19,15	7,15	9,77	0,13	0,81	0,73	2,04	0,29	41,16	100,32
Standardabweichung	+/- 7,35	+/- 1,54	+/- 3,62	+/- 2,86	+/- 10,87	+/- 0,17	+/- 0,94	+/- 0,85	+/- 1,41	+/- 0,36	+/- 3,86	+/- 2,90

Abbildung 38 zeigt ein typisch glasiges, vergleichsweise niedrig poröses Schlackenstück mit Schlierenbildung. In diesen Schlieren ist bevorzugt Al angereichert, während Eisen zumeist in klar begrenzten feinkörnigen Punkten angereichert ist. Als Entglasungsprodukte sind einerseits ganz feine Nadeln erkennbar, welche die schwarze Färbung des Stücks verursachen, andererseits farblose Melilith-Kristallite. In den Elementverteilungsbildern sind diese leicht am erhöhten Mg- und Ca- Gehalt (24,5 - 27,8% Ca) erkennbar. Im Mikroskop können zum Teil Durchkreuzungszwillinge beobachtet werden, zudem hat Melilith sehr niedrige Interferenzfarben. Im Schlackenstück ist weiters ein Si-reicher und Fe- bzw. Al-ärmer Einschluss

erkennbar, der von der Zusammensetzung einem Pyroxen entspricht bzw. genauer einem Mg-reichen Diopsid und an einer anderen Stelle einem Augit.

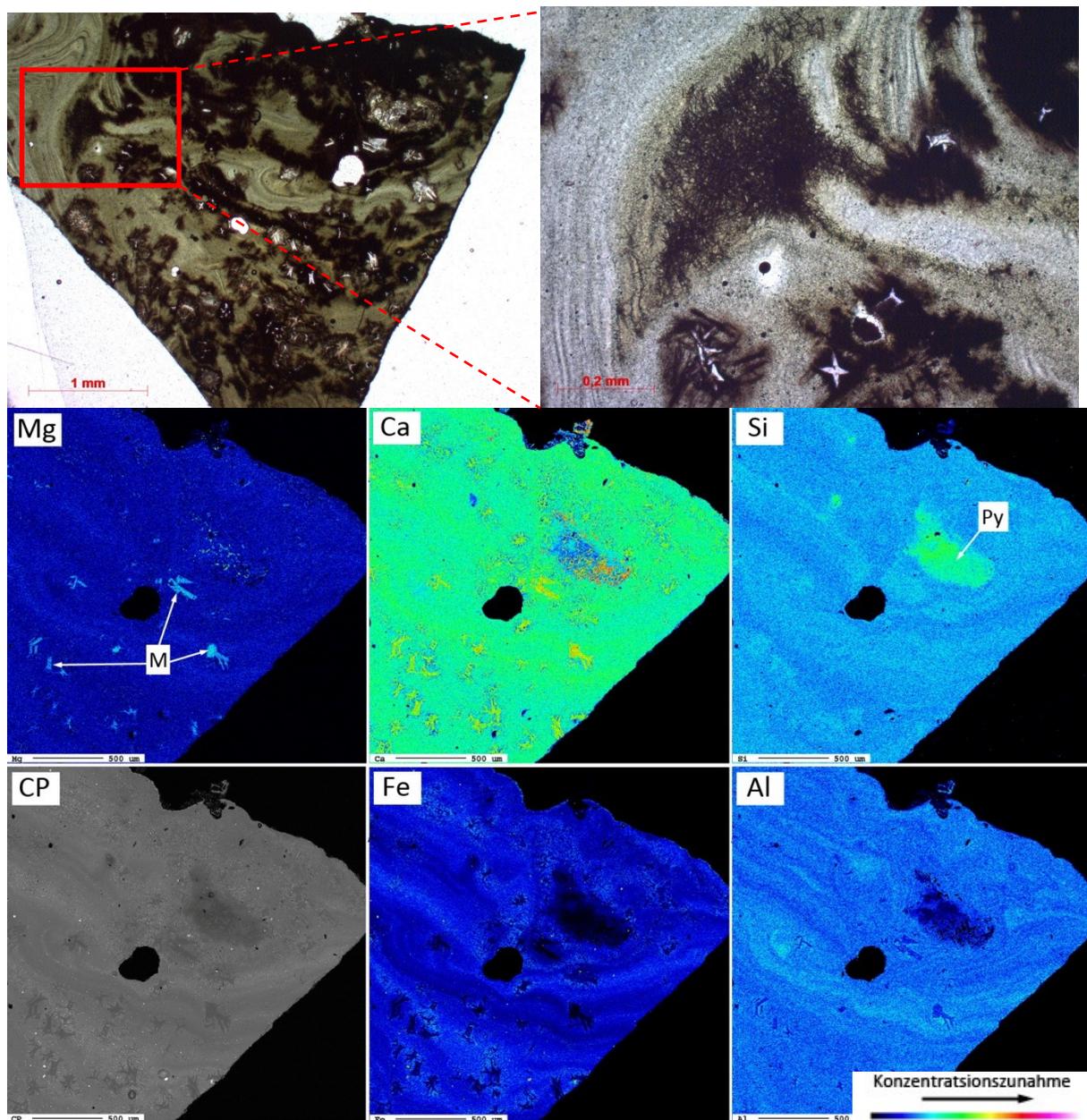


Abbildung 38: glasiges Schlackenbruchstück mit Schlierenbildung und wenigen Kristalliten. Oben im Durchlicht (Pol II), unten Elementverteilungsbilder. M = Melilith, Py = Pyroxen

Abbildung 39 zeigt ein weiteres Beispiel glasiger Schlacke - hier mit höherer Porosität und ebenfalls charakteristischer Schlierenbildung, die dem ansonsten weißen Stück eine hellgraue bis grüne oder braune Farbe verleiht. Als rekristallisierte Minerale sind hier nadelige Wollastonite erkennbar, die sich von den tafelig wachsenden Melilithen auch durch eine höhere Interferenzfarbe unterscheiden.

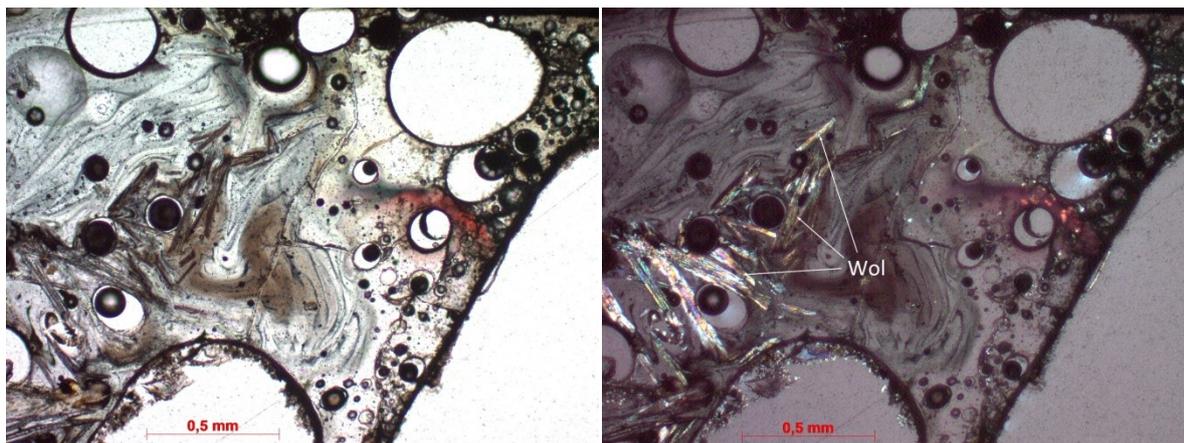


Abbildung 39: glasige Schlacke mit Schlierenbildung. Links Pol II, rechts Pol X mit nadeligen Wollastonit-Kristallen

Auch Abbildung 40 scheint im ersten Blick ein glasiges Gefüge zu zeigen. Allerdings fehlt bei diesem hellgrünen Schlackenstück die Schlierenbildung, und wie die Aufnahme unter gekreuzten Polarisatoren zeigt, handelt es sich vielmehr um eine sehr feinkörnige Matrix mit vielen, ca. 10 bis 50 μm großen Melilith-Kristalliten. Die Porosität beträgt hier ca. 25%, zusätzlich sind Quarz und Kalifeldspat als Durchläuferminerale eingeschlossen.

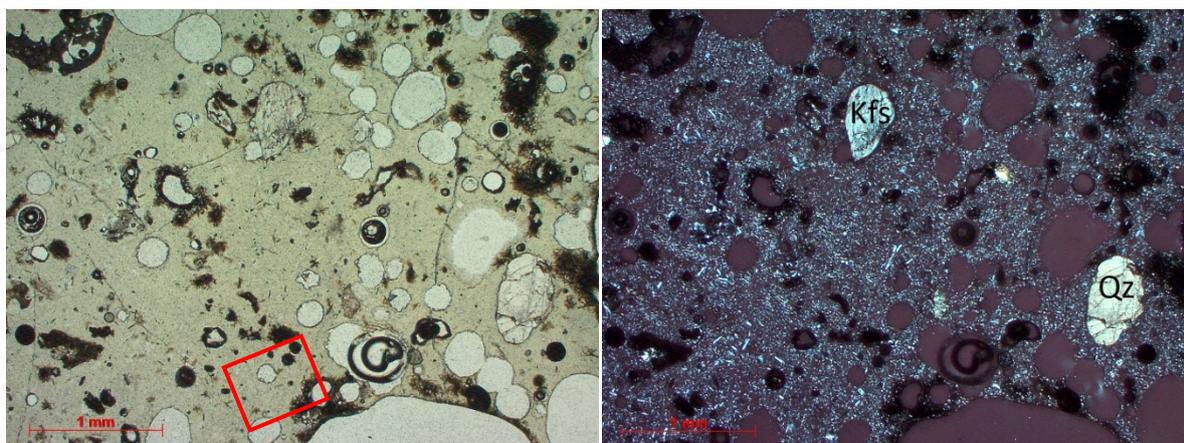


Abbildung 40: Durchlichtaufnahme einer hellgrünen, mikrokristallinen Schlacke. Links Pol II, rechts Pol X. Kfs = Kalifeldspat, Qz = Quarz. Rahmen = Untersuchungsbereich Mikrosonde

Von diesem Bereich wurden weiters Elementverteilungsbilder angefertigt (Abbildung 41). Dabei zeigt sich sehr schön, dass Mg und Ca in den tafelig wachsenden Melilith-Kristallen im Vergleich zur amorphen (?) Matrix angereichert sind, K, Fe, und Al hingegen verarmt. Allerdings ist hier bereits die Matrix vergleichsweise Fe-arm (5,4%). Im Durchlicht sind in diesem Stück, bevorzugt im Randbereich von Poren, auch einige dunkle Flecken zu erkennen, welche als Al-reiche Einschlüsse identifiziert werden können. Im Nahbereich von diesen wachsen nadelig sekundäre Anorthit-Kristalle. Aus den Elementverteilungskarten kann zudem erkannt werden, dass Schwermetalle wie Zink ziemlich homogen in der feinkörnigen Matrix verteilt sind - evtl. geringfügig angereichert in den Melilith-Kristalliten. Kupfer ist hingegen als

nicht aufgeschmolzene Phase bevorzugt in sehr feinkörnigen Einschlüssen zu finden oder gemeinsam mit Aluminium in einer Legierung.

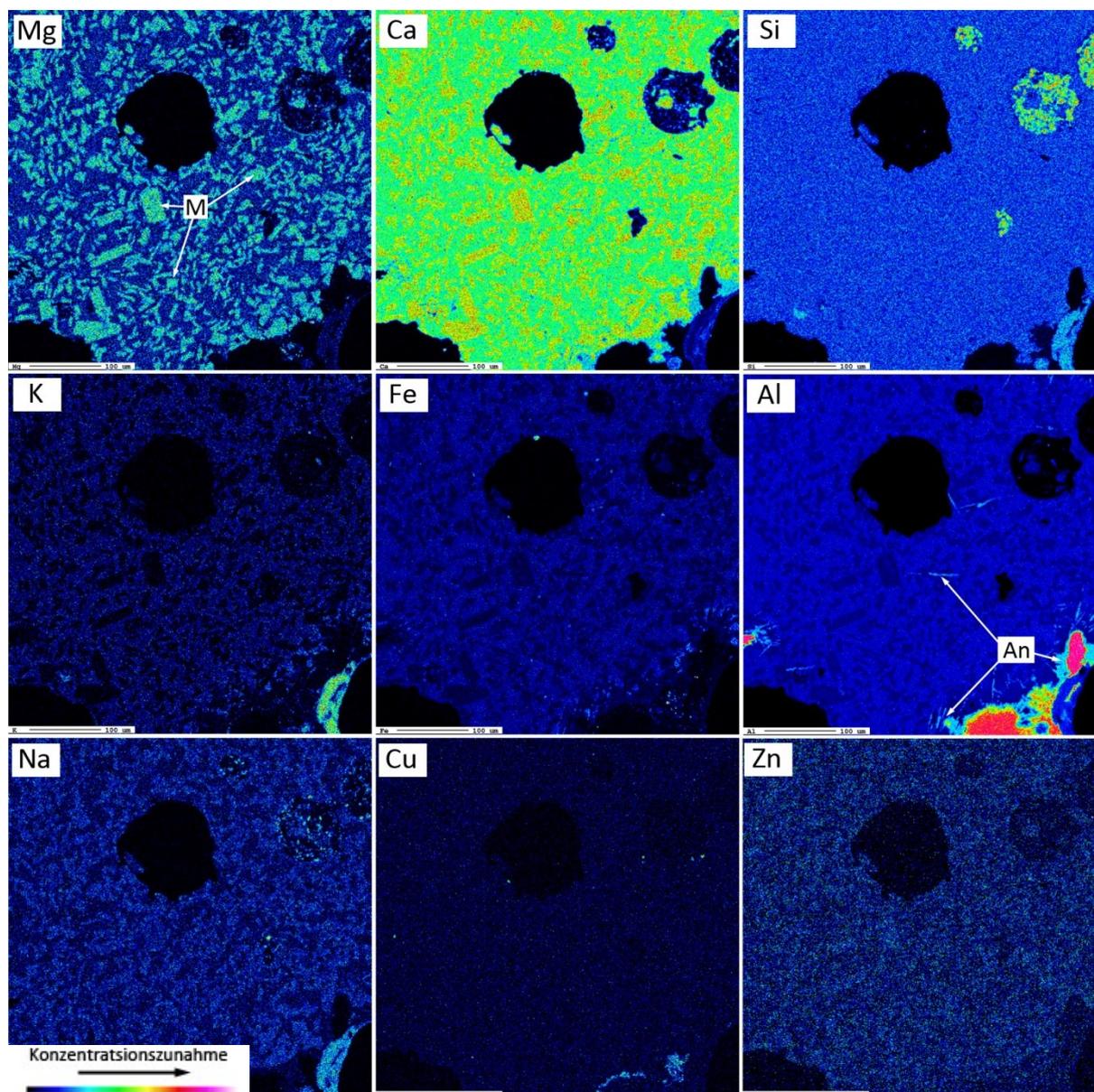


Abbildung 41: Elementverteilungsbilder einer sehr feinkörnigen Schlacke (M = Melilith, An = Anorthit)

Abbildung 42 zeigt ein gutes Beispiel einer Fe-reichen Matrix mit ausgeprägter Rekristallisation. Das Schlackenstück weist makroskopisch einen sehr dunklen Farbeindruck auf (siehe Abbildung 37, rechter Scan, unteres Stück), doch bereits bei geringer Vergrößerung sind im Durchlicht durchsichtige, skelettförmige bis idiomorphe tafelige Kristalle sichtbar, die aus der Schmelze auskristallisiert sind. Auch sie weisen eine typische Melilith-Zusammensetzung auf, bilden z.T. Durchkreuzungszwillinge und sind im Vergleich zur opaken Matrix stark an Fe verarmt und an Ca angereichert (Glasphase: 9% Ca, 29% Fe, Melilith: 26% Ca, 6% Fe). Zusätzlich ist die Matrix hier sehr Ti-reich (4%). Bei detaillierter Betrachtung ist weiters zu erkennen, dass die Matrix nicht glasig, sondern dendritisch erstarrt und zudem als sehr Fe-

reiche Phase Magnetit vorhanden ist - erkennbar an seiner kubisch oktaedrischen, im Schnitt drei- bis viereckigen Spinellstruktur (Abbildung 43).

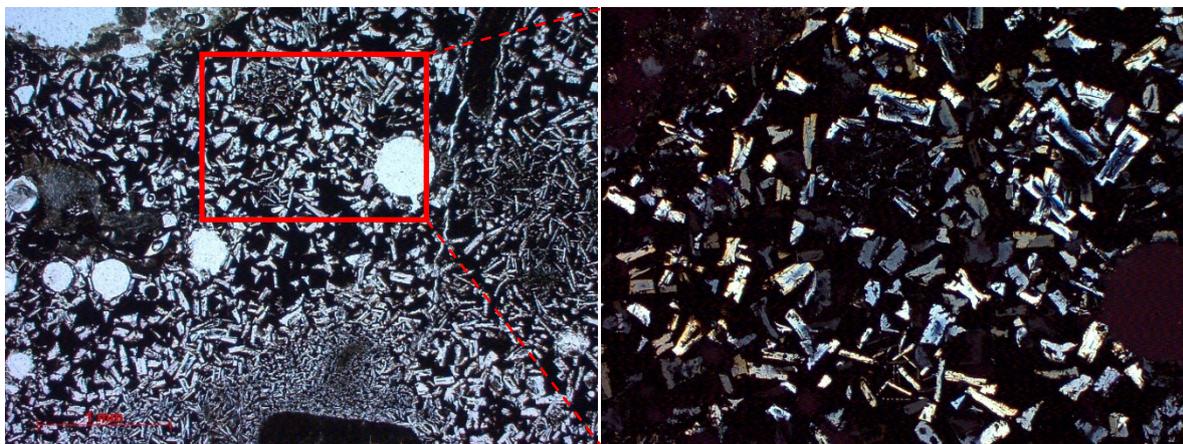


Abbildung 42: Durchlichtaufnahmen großer Melilith-Kristalle in opaker, Fe- und Ti-reicher Matrix. Links Pol II, rechts Pol X.

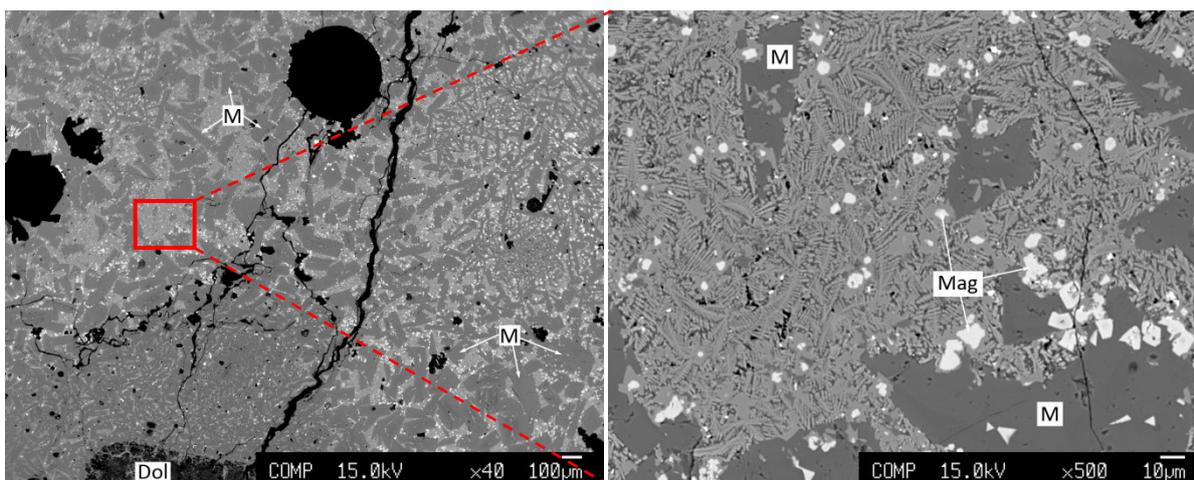


Abbildung 43: BSE-Aufnahmen einer Fe- und Ti-reichen Matrix mit Melilith-Kristalliten (M) und Magnetit (Mag). Links unten ist zudem ein Dolomiteinschluss erkennbar (Dol).

Auch Abbildung 44 zeigt einen Bereich aus einem sehr dunklen Schlackenstück. Charakteristisch ist hier der Übergang von einer glasigen, im Durchlicht hellbraun erscheinenden Matrix zu einer dunkelbraunen, kristallinen Matrix. Letztere ist dabei deutlich Fe-reicher. In beiden Bereichen gibt es wiederum durchsichtige Melilith-Kristallite, die gegenüber der Matrix mit Ca angereichert sind (~ 25% Ca). Deutlich erkennbar ist zudem ein im Durchlicht opaker Einschluss, der sich bei näherer Betrachtung allerdings als dendritisches Gemenge aus kleinen Wüstit-Mineralen herausstellt. Solche dendritischen FeO-Gemenge sind häufig festzustellen. Sie können entweder durch dendritische Kristallisation in Fe-reichen Schmelzen entstehen (BAFU, 2010, S. 108) oder als Festkörperreaktion durch klassische Entglasungsprozesse.

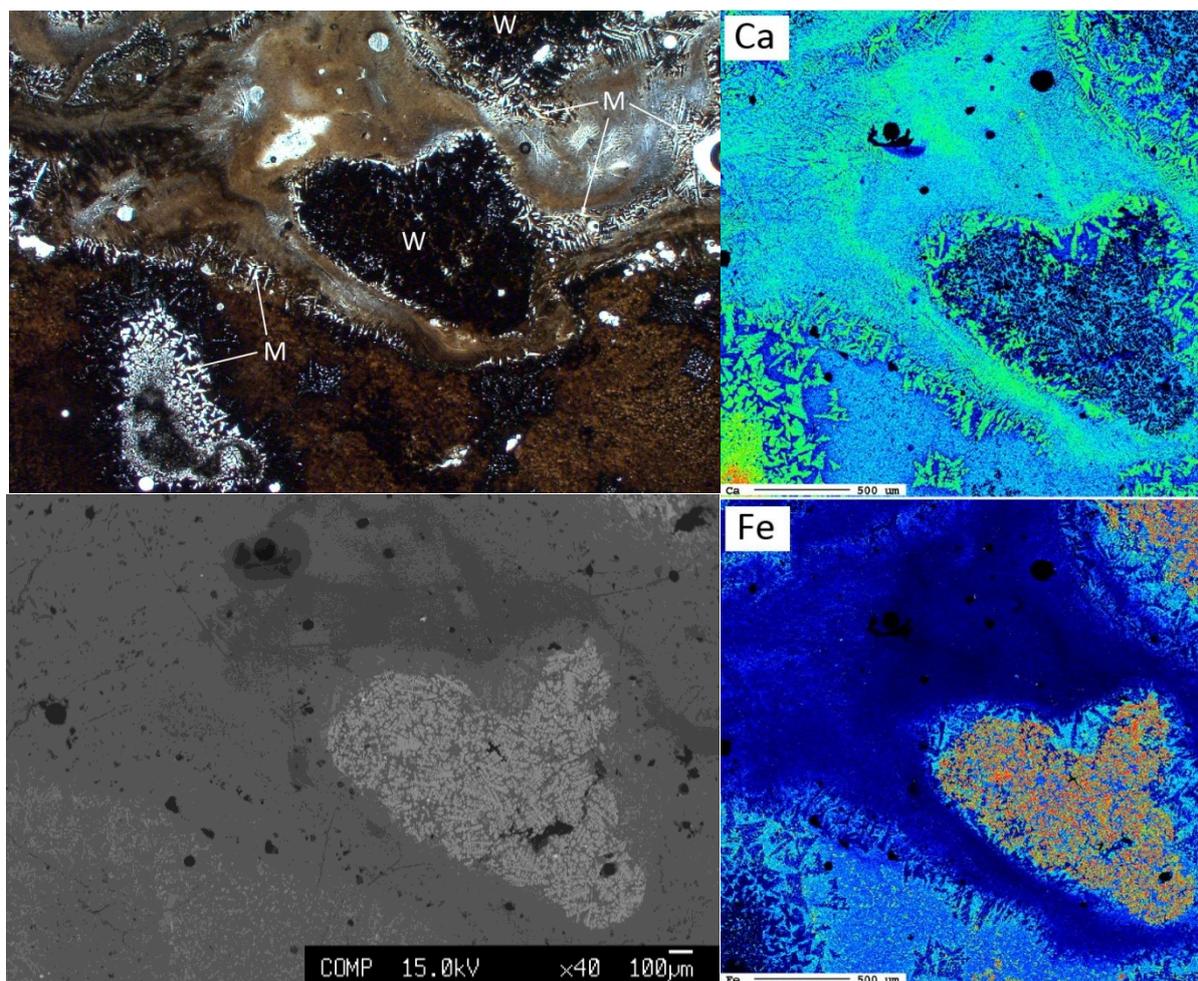


Abbildung 44: dunkles Schlackestück mit Übergang von glasiger zu kristalliner Matrix. Links oben Pol II, links unten BSE-Bild, rechts Elementverteilungsbilder (M = Melilith, W = Wüstit)

3.3.4.2 Durchläuferminerale und -Stücke

So genannte Durchläufer, also Materialien, die während des thermischen Prozesses nicht verändert werden, können auf unterschiedliche Weise in den Müllverbrennungsschlacken vorhanden sein. Entweder sind sie, wie bereits gezeigt, als einzelne Minerale in die Schlackenmatrix eingeschlossen oder feinkörnig an der Oberfläche durch Anbackungen gebunden, oder aber es handelt sich um ganze Gesteine oder künstlich hergestellte mineralische Produkte (Beton-, Ziegel-, Fliesen- oder Glasbruchstücke, etc.).

Abbildung 45 zeigt beispielsweise einen künstlichen Kalksandstein mit hoher Porosität. Die Kalkentsäuerung beginnt zwar bereits ab etwa 800°C, die Materialien werden in der Rostfeuerungs allerdings vermutlich nicht genügend, bzw. lange genug durcherhitzt, sodass CaCO_3 erhalten bleiben kann. Für die Karbonatisierung ist das Vorhandensein von Karbonaten hinderlich, da im Löseprozess CO_2 freigesetzt wird, welches später ja wieder mineralisch gebunden werden soll. Auch Betonbruchstücke können Karbonate als Calcit enthalten und sind daher ungünstig. Ziegel, Glas- und Keramikbruchstücke wiederum enthalten üblicherweise nur geringe Mengen an CaO und MgO , ihr Auftreten ist daher auch unvorteilhaft.

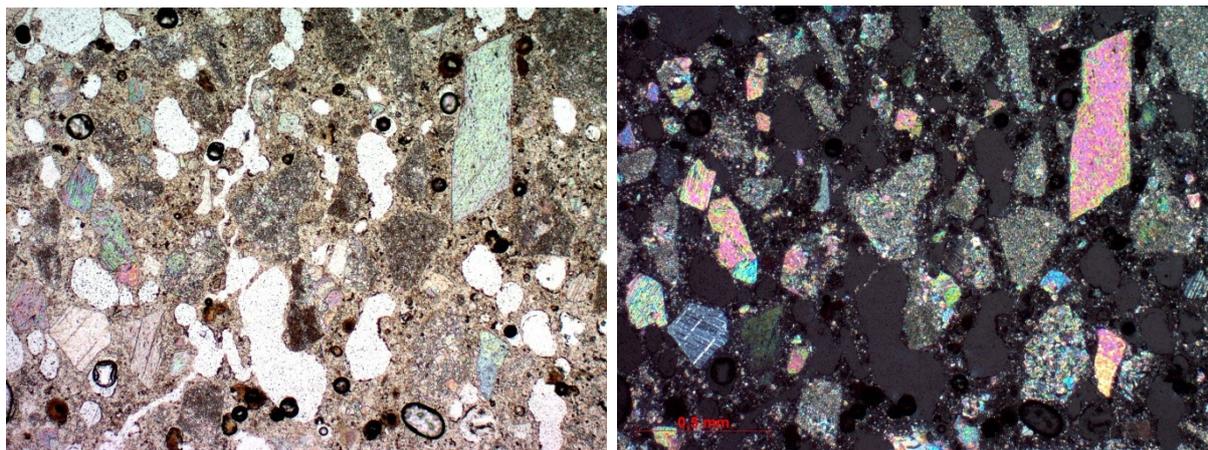


Abbildung 45: Durchlichtaufnahmen von einem künstlichen Kalksandstein. Links Pol II, Rechts Pol X

Abbildung 46 zeigt dagegen größere, klassische mineralische Einschlüsse: links ein Gemenge aus Biotit, Plagioklas und Ilmenit. Auffallend sind dabei die Risse im Plagioklas, die höchstwahrscheinlich auf eine Schwächung infolge der thermischen Beanspruchung zurückzuführen sind. Rechts zu sehen ist ein Bruchstück eines Quarzsandsteins. Die isotropen Flecken stellen dabei Ausbrüche kleinerer Quarzkörner aus der Matrix dar.

Abbildung 47 wiederum zeigt verschiedene Bestandteile, die als Anbackung an ein Schlackenstück auftreten. Auffällig ist dabei ein Glasbruchstück in der Mitte. Die Aufnahme einer Elementverteilungskarte verdeutlicht hier das Vorhandensein sowohl von (sekundär entstandenem) Dolomit, Quarz, metallischem Aluminium mit Reaktionssaum sowie von verschiedenen Schlackenbruchstücken.

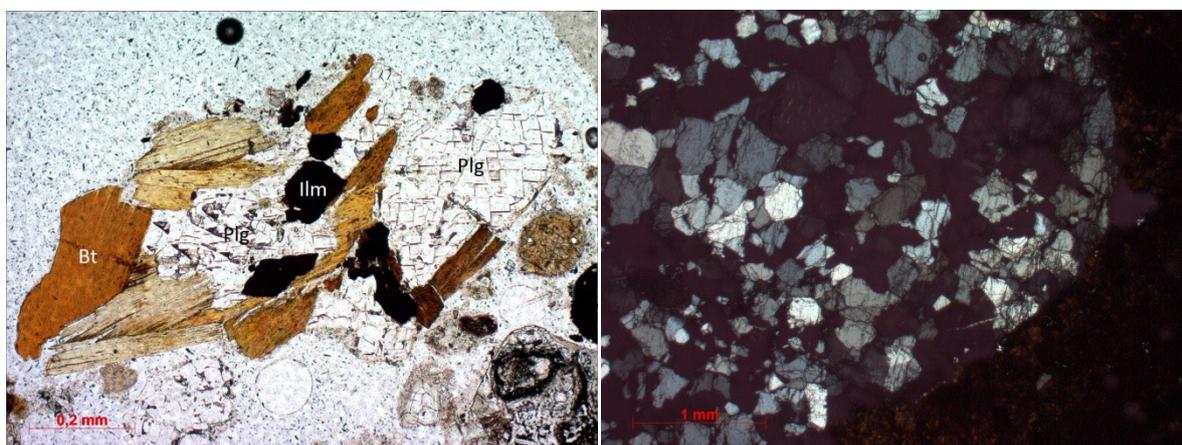


Abbildung 46: Links: Gemenge aus Plagioklas (Plg), Biotit (Bt) und Ilmenit (Ilm) (Pol II). Rechts: Quarzeinschluss mit Ausbrüchen (Pol X)

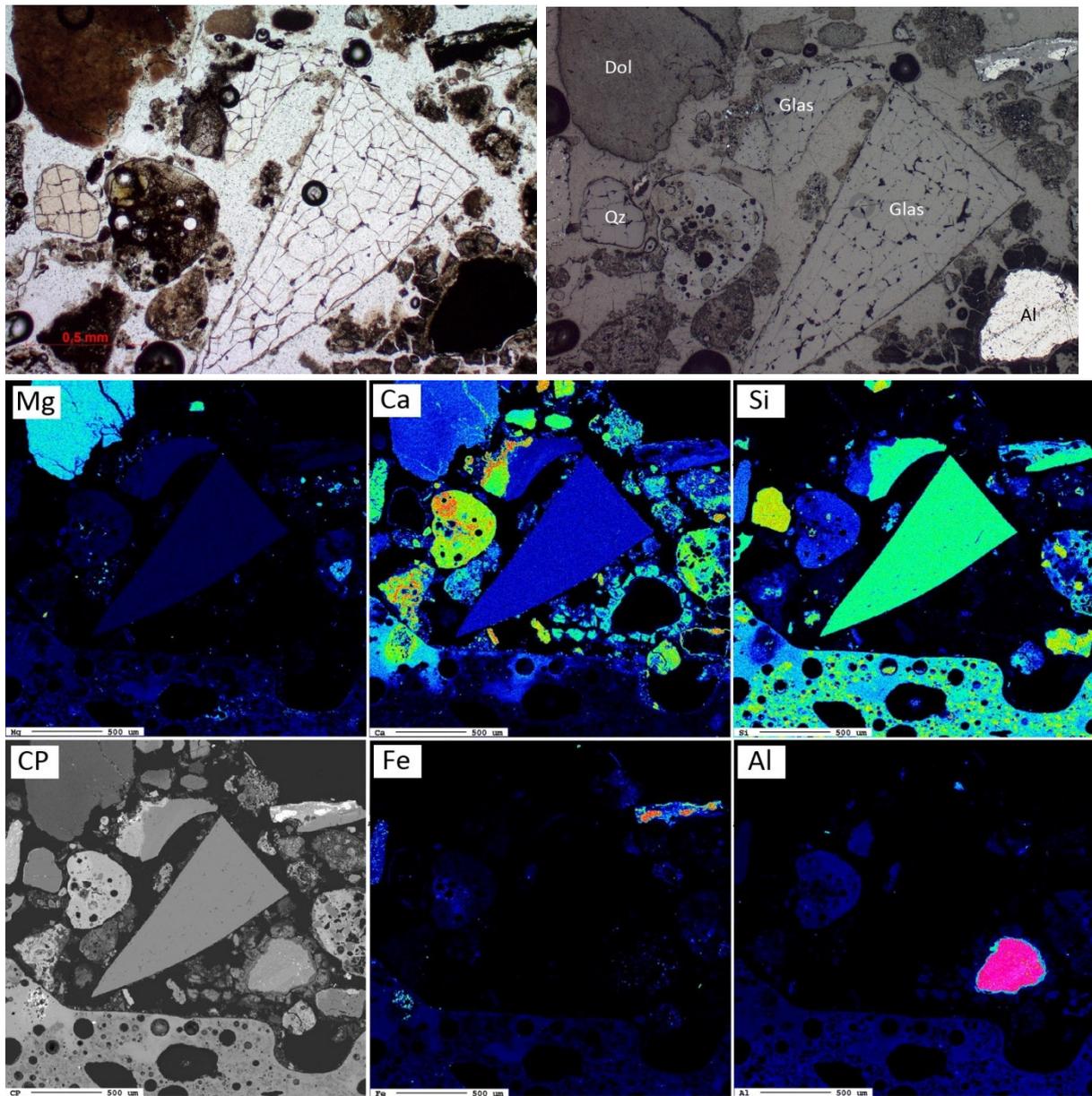


Abbildung 47: Keramikbruchstück mit anderen Komponenten als Anbackung an ein Schlackenstück. Oben links im Durchlicht (Pol II), oben rechts im Auflicht.

3.3.4.3 (oxidierte) Metalle und Legierungen

Die am häufigsten in die Schlackenstücke eingeschlossenen Metalle sind Eisen und Aluminium. Eiseneinschlüsse sind dabei zumeist durch eine abgerundete Form, klare Korngrenzen und nur einen sehr schmalen Reaktionssaum gekennzeichnet ($< 100 \mu\text{m}$). In einem größeren Eisenstück konnten zudem Bronzeeinschlüsse und andere kupferhaltige Phasen identifiziert werden (Abbildung 48), darunter Idait (Cu_3FeS_4) und reines Kupfer.

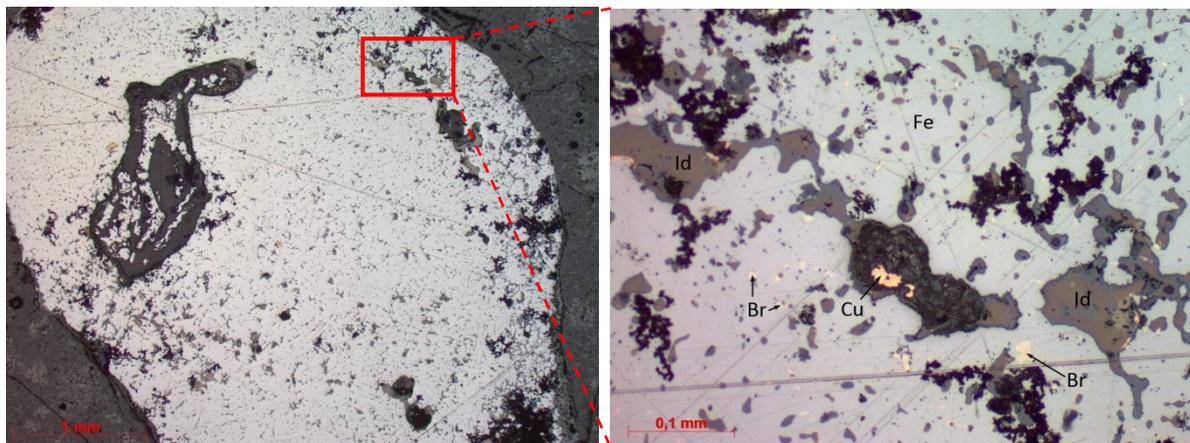


Abbildung 48: großer Eiseneinschluss im Auflicht– im Detail sind verschiedene Kupferphasen ersichtlich: Kupfer (Cu), Idait (Id), und Bronze (Br).

Aluminiumeinschlüsse bilden in den Schlacken nicht immer eine homogene Phase, sondern sind teilweise mit metallischem Silizium verwachsen (Aluminiumguss). Aluminium erscheint dabei im Auflicht gelb, Silizium hellgrau. Zudem kommt es zu Mischungen mit Eisen und Kupfer (Abbildung 49). Die Aluminiumeinschlüsse nehmen zumeist unregelmäßige Formen an und sind durch einen breiten Reaktionssaum gekennzeichnet, der aus Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Korund (Al_2O_3) besteht. Abbildung 49 zeigt weiters einen kugeligen Einschluss, der aus einer Mischung aus Bronze und Ferrosilizium besteht.

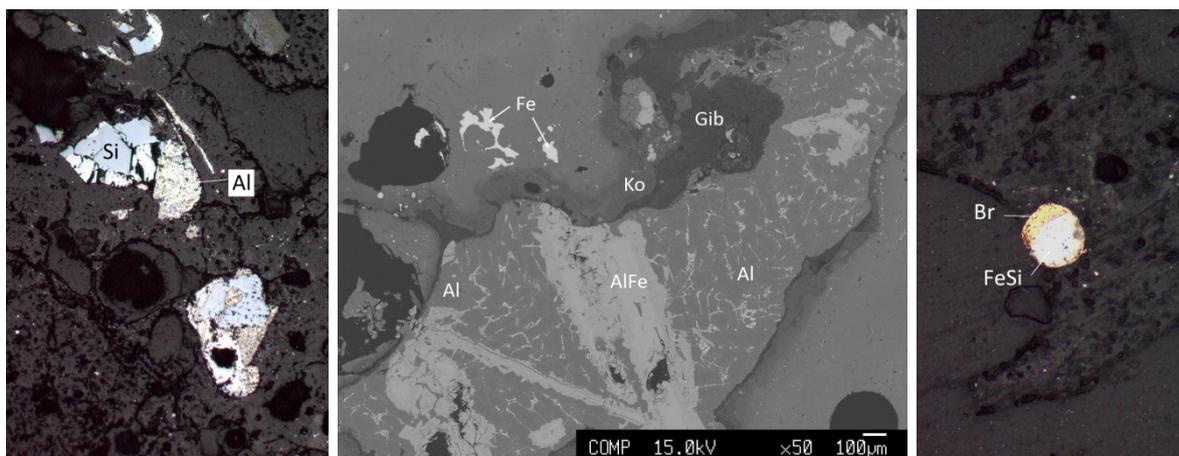


Abbildung 49 Links: Aluminium/Silizium-Einschluss (Auflicht). Mitte: Aluminiumeinschluss mit Fe-Anteilen und Reaktionssaum aus Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) und Korund (Al_2O_3) (BSE-Bild). Rechts: kugeliger Bronzeeinschluss (Br), verwachsen mit Ferrosilizium.

Kugelige Metalleinschlüsse sind generell häufig zu finden, wie Abbildung 50 zeigt. Hier sind verschiedene Einschlüsse in einer glasigen Matrix zu sehen, darunter Eisen-Silizium-Titan-Legierungen - mit Verwachsung verschiedener Komponenten daraus.

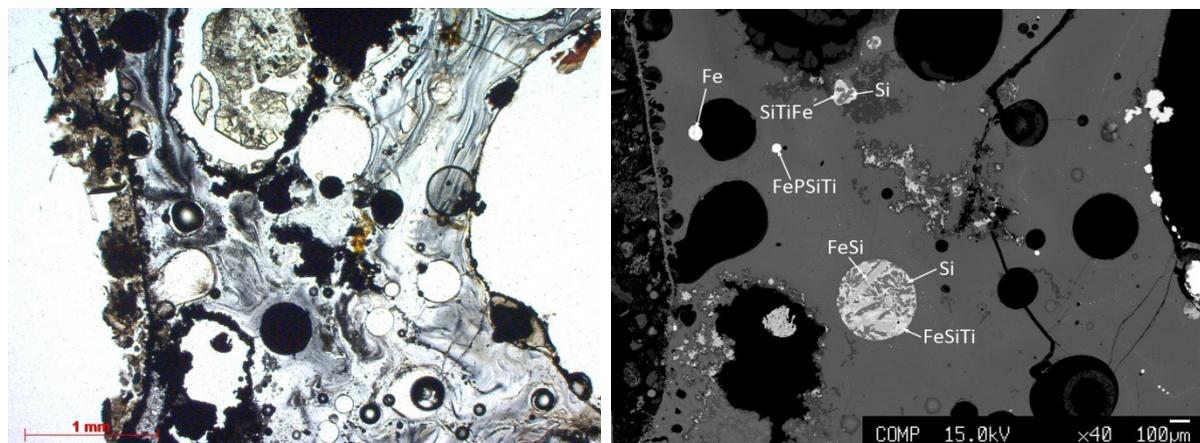
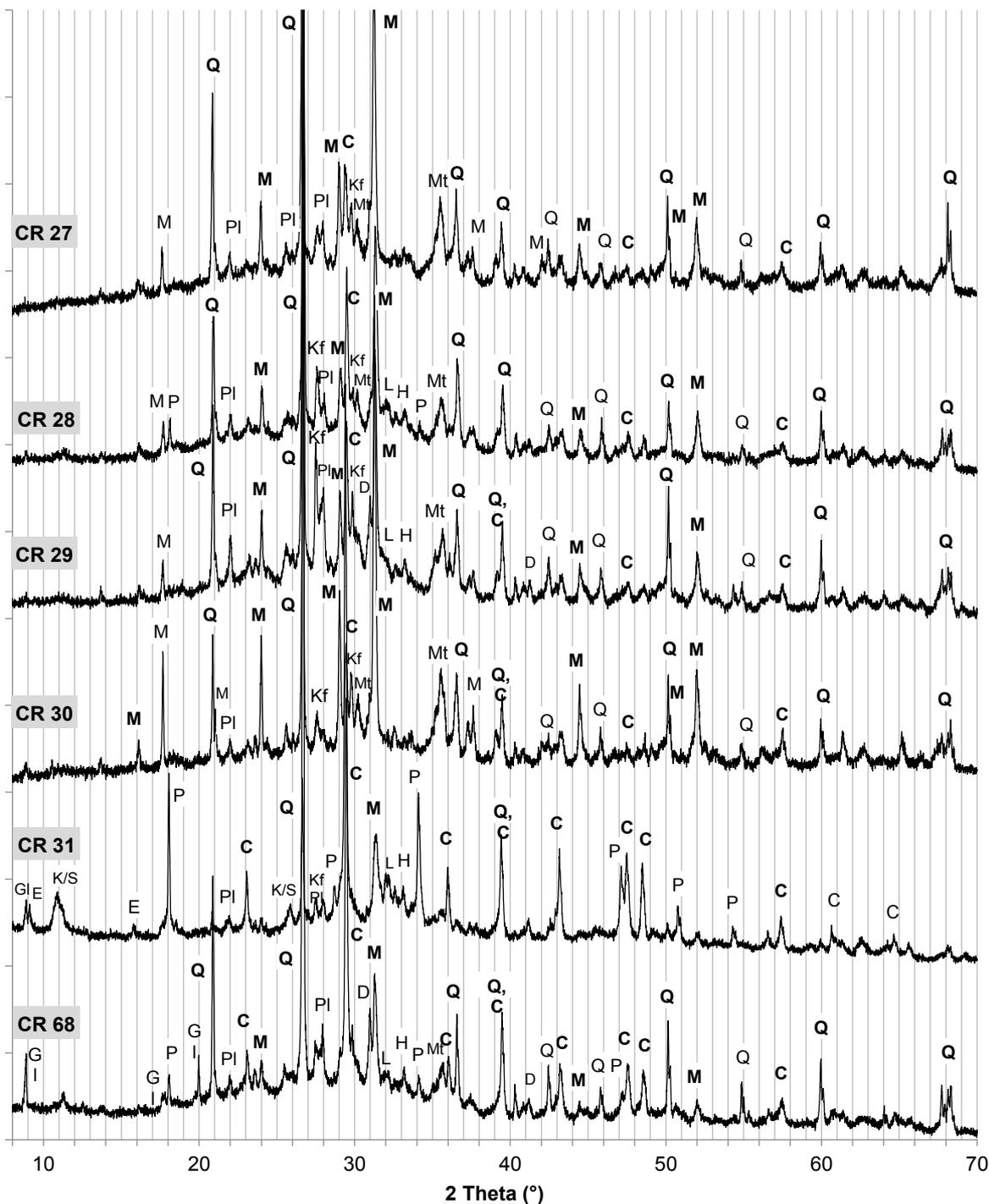


Abbildung 50: glasiges Schlackenstück mit einigen kugelig-metallischen Einschlüssen. Links Pol II, rechts BSE-Bild

3.3.4.4 Röntgendiffraktogramm

Als Hauptmineralphasen können in allen Röntgendiffraktogrammen der Müllverbrennungsschlacken Quarz und Melilith ausgemacht werden, in den Proben CR31 und CR68 (zweite MVA) ist der Melilith-Anteil geringer, dafür ist Calcit eine zusätzliche Hauptmineralphase. Dies steht in Einklang mit den ermittelten TIC-Werten der Proben, welche ebenfalls für CR31 und CR68 auf hohe Karbonatanteile schließen lassen (vgl. Seite 122). Die feinkörnige Probe CR31 enthält zusätzlich größere Mengen an Portlandit, geringe Mengen davon gibt es auch in den frischen Schlacken CR28 und CR68, nicht jedoch in der alten Schlacke CR27 und den Aufbereitungsprodukten der Setzmaschine (CR29 und CR30). Zum dominanten Auftreten von Quarz sei noch erwähnt, dass er in den Dünnschliffen mengenmäßig nur untergeordnet festgestellt wurde. Aufgrund der SiO_2 -Untersättigung der Schmelzphase ist zudem davon auszugehen, dass der Quarz durchwegs als Durchläufer vorliegt.

Von Probe zu Probe unterschiedliche Mengen wurden für Dolomit, Fayalit, Larnit, Glimmer, Plagioklas, Kalifeldspat, Magnetit, und Hämatit bestimmt. In Probe CR31 wurde zudem ein geringer Anteil an Ettringit sowie an Tonmineralen (Kaolinit-Smektit-Wechselagerung) festgestellt. Was in den Röntgendiffraktogrammen fehlt, sind die an der Mikrosonde als Neukristallisationen identifizierten Minerale Wollastonit und Diopsid sowie Wüstit - was vermutlich an der Nachweisgrenze der Röntgendiffraktometrie liegt (Detektionslimit ca. 2%). Deutlich zu erkennen ist in den Diffraktogrammen auch die Aufwölbung jeweils zwischen $15 - 40^\circ$ - diese repräsentiert den amorphen Glasanteil, auch "Glaspeak" genannt, und wird hier auf Basis der Dünnschliffuntersuchungen auf ca. 30-40% abgeschätzt.



- C:** Calcit, CaCO_3
- D:** Dolomit, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- E:** Ettringit, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$
- G:** Glimmer, z.B. Muskovit, KAl_2
- H:** Hämatit, Fe_2O_3
- K/S:** Kaolinit $\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}] + \text{Smektit}$
- Kf:** Kalifeldspat, KAlSi_3O_8
- L:** Larnit, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$
- M:** Melilith, $(\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Al})^{[4]}[\text{Si}_2\text{O}_7]$
- Mt:** Magnetit, Fe_3O_4
- P:** Portlandit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- PI:** Plagioklas, $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Al},\text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$
- Q:** Quarz, SiO_2

FETT = 7 Hauptpeaks von Q, C, M laut Mindat

Abbildung 51: Röntgendiffraktogramme der verschiedenen untersuchten Müllverbrennungsschlacken

Auf Basis der mineralogischen Analysen können für die Müllverbrennungsschlacken folgende Schlüsse hinsichtlich der Elementbindung getroffen werden.

- **Calcium:** Der Großteil des gebundenen Calciums ist in den Schmelzprodukten zu finden, hauptsächlich in rekristallisiertem Melilith (20-28% Ca), untergeordnet auch in Wollastonit (~33%), Anorthit (~14%), Larnit (44%) oder Diopsid (18%). Die glasige Matrix ist zumeist gegenüber den rekristallisierten Mineralen an Ca verarmt und beinhaltet zwischen 1 und 33% Ca (durchschnittlich 16,5%, siehe Tabelle 31). Abgesehen von den Schmelzprodukten tritt Ca untergeordnet in Durchläufermineralen wie Plagioklas oder Durchläufermaterialien wie Glas (~7% Ca) auf. Nachteilig auf das Karbonatisierungspotential wirkt sich das Vorhandensein von Calcit und Dolomit in Durchläufermaterialien (Beton, Kalksandstein) oder als bereits natürlich karbonatisierte Sekundärminerale aus.
- **Magnesium:** Der Großteil des gebundenen Magnesiums ist ebenfalls in rekristallisierten Melilith-Mineralen zu finden (2-8% Mg), in der mikrokristallinen oder glasigen Matrix sind durchschnittlich 2,5% zu finden. In Durchläufern ist Mg z.B. in Glimmern zu finden, vor allem aber auch in primärem und sekundärem (karbonatisierten) Dolomit.
- **Silizium:** Im Gegensatz zu den Stahlwerksschlacken ist Silizium das Hauptelement und fast in allen nichtmetallischen Phasen vorhanden. Die mikrokristallinen und glasigen Matrixphasen beinhalten durchschnittlich 19,5% Si - das entspricht 41% SiO₂, also einer ultrabasischen Zusammensetzung. Untergeordnet kann Silizium auch als Legierungsbestandteil in metallischem Aluminium auftreten
- **Eisen:** Eisen ist größtenteils in elementarer Form in metallischen Einschlüssen in den Schlackestücken gebunden - durch partielle Aufschmelzung und Reaktion mit der Schmelzphase können auch Fe-reiche glasige Schlacken erstarren (bis zu 34% Fe) sowie Wüstit-Mineralen mit ca. 80% Fe. Rekristallisierter Melilith enthält durchschnittlich 4,5% Fe.
- **Aluminium:** Ist ebenfalls wie Eisen hauptsächlich metallisch vorhanden, zusätzlich mit durchschnittlich 7% in der feinkörnigen bis glasigen Matrix und mit ca. 5% im rekristallisierten Melilith.
- **Schwermetalle:** Blei und Zink konnten mittels mineralogischer Analysen nicht in diskreten Phasen identifiziert werden. Zumindest Zink scheint aber sehr gering konzentriert in den Schmelzprodukten vorhanden zu sein. Kupfer konnte, ähnlich wie Eisen, in metallischer Form sowie in Legierungen (z.B. mit Zinn als Bronze) identifiziert werden.

3.4 Biomasseasche

Aus einer österreichischen Biomasseanlage wurden zwei Proben einer Holzasche entnommen und auf ihre Eignung zur Karbonatisierung untersucht. Es handelt sich dabei um eine grobe Rostasche sowie eine feine Flugasche mit den Bezeichnungen CR69 bzw. CR97. Beide Proben wurden in einem verschlossenen Plastikkübel angeliefert. Die Ausgangsprobemasse betrug ca. 12 kg (CR69) bzw. ca. 3,5 kg (CR97).

3.4.1 Probenaufbereitung

Von charakteristischen Einzelstücken der groben Holzasche wurden zwei Dünnschliffe angefertigt, auf die Herstellung eines Körnerpräparates aus der Flugasche wurde verzichtet. Die Aufbereitung der Analyseproben erfolgte für die grobe Rostasche analog zur MV-Rostasche aus der zweiten MVA (CR68). Das heißt, nach einer Trocknung (10% Wasseranteil) wurde die Probe im Backenbrecher auf $100\% < 5\text{mm}$ zerkleinert und dann auf eine 1/8-Teilprobe verjüngt. Eine Magnetscheidung war im Gegensatz zur MV-Rostasche nicht nötig. Die Feinmahlung und Absiebung der Fraktionen für die Löseversuche und die Analyseproben erfolgte analog wie für die MV-Rostaschen und die Edelstahlschlacken (siehe Kapitel 3.2.1). Die Flugasche (CR69) musste naturgemäß nicht gebrochen werden und wurde nach einer Probenteilung (1/4 TP) direkt aufgemahlen.

3.4.2 Makroskopische Probenbeschreibung

Rostasche CR69: Auf den ersten Blick zeigt die Holzasche ein ähnliches Erscheinungsbild wie die MV-Rostasche, das heißt sie besteht aus großteils geschmolzenen bzw. gesinterten Schlackenstücken, welche durchwegs mit grauen, sehr feinen Partikeln überzogen sind. Die Korngröße der Holzasche schwankt in einem Bereich von kleiner 1mm bis ca. 50 mm. Im Gegensatz zur MV-Rostasche wirkt sie allgemein aber nicht sehr hart und widerstandsfähig, sondern zerbricht bzw. zerbröseln leicht. Die Porosität ist sehr hoch, geschätzt bei 30-40%. Die verschiedenen Stücke weisen eine makroskopisch großteils ähnliche Zusammensetzung auf. Der Kern der meisten Stücke besteht aus einer leicht grünlichen, zerbrechlichen, feinkörnigen bis glasigen Matrix mit hohem Porenanteil (ca. 40%) (Abbildung 52). Äußerlich ist sie teilweise mit einem braunen, glatten Überzug umgeben, auf dem wiederum diverse Anbackungen festzustellen sind (feine Körner, evtl. Salze). In der feinkörnigen bis glasigen Matrix sind teilweise rein weiße Komponenten erkennbar, mit geringer Härte, welche nicht wasserlöslich sind, aber unter geringem Aufbrausen sich in Salzsäure auflösen. Mittels Mikroskopie konnten diese als Dolomit identifiziert werden. Zusätzlich sind diverse Durchläuferminerale als Einschlüsse erkennbar.

Flugasche CR97: Die Flugasche liegt bereits sehr feinkörnig vor und zeigt ein hellgraues Erscheinungsbild. Auffallend sind vergleichsweise grobe Rückstände in Form von unvollständig verbrannten Fichtennadeln (Abbildung 52)



Abbildung 52: Bruchstücke der verschlackten Holzasche, links mit eingeschlossenen, weißen Komponenten (Dolomit). Rechts unvollständig verbrannte Fichtennadeln in der Flugasche

3.4.3 Chemische Analyse (RFA, ICP-MS, TIC)

Die analysierte Grobasche enthält ca. 27% CaO, die Flugasche 34% (Tabelle 32). Umgekehrt dazu ist die Grobasche dafür SiO₂-reicher (48% bzw. 37%). Die restlichen Gehalte der Hauptelemente unterscheiden sich nicht signifikant, mit Ausnahme von SO₃, welches in der Grobasche praktisch inexistent ist. Im Vergleich zu den Referenzwerten von österreichischer Hackgut-asche (Gemisch aus Rostasche und Zyklonflugasche) sind die gemessenen CaO-Gehalte deutlich geringer, die MgO-Gehalte liegen mit jeweils ca. 5% genau im Erwartungsbereich. Der SiO₂-Gehalt wiederum wird in der Literatur mit durchschnittlich 25% deutlich niedriger beziffert. Alle anderen Werte sind jedoch sehr gut mit den gemessenen vergleichbar. Auffallend sind die für Biomasseaschen typisch hohen Nährstoffgehalte an K₂O (> 6%) und P₂O₅ (ca. 2%) sowie die typischerweise im Vergleich zu Müllverbrennungsschlacken niedrigen Al₂O₃- und Fe₂O₃-Werte.

Tabelle 32: RFA-Ergebnisse der Holzaschen im Vergleich zum den Referenzwerten eines Rostasche-Zyklonflugasche-Gemisches von Hackgut (vgl. Tabelle 19)

Parameter in M-%	CR69 Grobasche	CR97 Flugasche	Vergleich Hackgut-asche
CaO	27,17	34,05	44,7
MgO	5,32	5,51	4,8
SiO ₂	48,19	36,99	25,0
Al ₂ O ₃	5,75	6,25	4,6
Fe ₂ O ₃	3,22	2,40	2,3
Cr ₂ O ₃	0,03	0,03	
MnO	0,53	0,40	1,7
TiO ₂	0,40	0,43	
P ₂ O ₅	1,80	2,65	3,6
K ₂ O	6,41	6,34	6,7
Na ₂ O	0,79	1,09	0,6
SO ₃	0,06	2,64	1,9
Glühverlust	0,06	0,79	
Summe	99,72	99,55	

Quantitative XRF-Analyse aus der Schmelztablette gemäß DIN EN ISO 12677 auf 12 Elementoxide

Die Analyse der Spurenelemente zeigt prinzipiell, dass die Holzaschen geringer schwermetallbelastet sind als die untersuchten Müllverbrennungsschlacken (Tabelle 33). Dies wird vor allem bei Blei, Kupfer und Zink deutlich, aber auch bei Antimon. Stärker angereichert als in den Müllverbrennungsschlacken sind hingegen Mangan (7170 ppm und 6070 ppm) und Vanadium (170 ppm und 120 ppm). Letzteres übertrifft auch die jeweiligen Vergleichswerte für Grob- und Flugasche.

Tabelle 33: ICP-MS-Ergebnisse der untersuchten Holzaschen im Vergleich zu Literaturdaten (Grob- asche, Flugasche, vgl. Tabelle 19) sowie Ergebnissen aus der untersuchten MV-Rostasche.

Parameter in mg/kg TS (ppm)	CR69	CR97	Vergleich		
			Grob- asche	Flugasche	MV-Rostasche CR28
Antimon Sb	2,8	12			100
Beryllium Be	< 5,0	< 5,0			<25
Blei Pb	12	150	13,6	57,6	950
Cer Ce	63	56			41
Chrom Cr	520	200	326	158	
Gallium Ga	90	93			110
Gold Au	< 2,5	< 2,5			<0,25
Indium In	< 0,25	< 0,25			<0,27
Kupfer Cu	120		165	143,1	2510
Lanthan La	32	28			15
Lithium Li	27	26			23
Mangan Mn	7170	6070			1530
Molybdän Mo	12	13	2,8	4,2	63
Neodym Ne	29	26			<25
Niob Nb	28	11			9,7
Platin Pt	< 0,25	< 0,25			<0,25
Rubidium Rb	160	190			33
Selen Se	3,9	4,9			2,4
Silber Ag	< 10	< 10			<50
Strontium Sr	780	1050			340
Tantal Ta	< 0,25	< 0,25			2,6
Thallium Tl	< 0,25	1,5			<1,3
Titan Ti	3940	3460			5770
Uran U	3,6	2,5			2,1
Vanadium V	170	120	43	40,5	53
Wolfram W	100	20			120
Zink Zn	82		433	1870	2290
Zinn Sn	< 0,50	9,1			86
Zirkonium Zr	320	85			180
Aschegehalt (815°C) (in % TS)	97,53	88,29			
TOC (in % TS)	<0,5	7,6			
TIC (in% TS)	< 0,5	1,6			

Anmerkungen Tabelle 33: Probenvorbereitung: Totalaufschluss nach ÖNORM EN 13656, Messung der Elementparameter in Anlehnung an ÖNORM EN ISO 17294,2, Messung Restfeuchte in Anlehnung an DIN EN 14346, Messung Glühverlust und Glührückstand laut DIN EN 12879, Messung des Aschegehalts von festen Brennstoffen (815°C) laut DIN 51719, Messung des gesamten organisch (TOC) bzw. anorganisch (TIC) gebundenen Kohlenstoffs laut ÖNORM EN 13137.

Im Vergleich zwischen den gemessenen Werten und den nur für wenige Elemente vorhandenen Literaturdaten ist zudem bei Zink ein signifikanter Unterschied festzustellen, und zwar enthält die analysierte Probe deutlich weniger (CR69: 82ppm) als erwartet (433 ppm). Die

anderen Werte liegen ungefähr im Erwartungsbereich. Zwischen Grob- und Flugasche gibt es bei einigen Elementen Unterschiede: in der feinen Flugasche angereichert sind lediglich Antimon und Blei, bei Zink fehlt der Gehalt in der Flugasche. Im Groben angereichert sind hingegen Chrom, Niob und Zirkon. Hier sei anzumerken, dass eine höhere Schwermetallbelastung bei Holzaschen vor allem in der Feinstflugasche auftritt, wie im Theorieteil erläutert wurde (siehe Seite 72).

Zusätzlich analysiert wurden wiederum Aschegehalt, TOC und TIC. Diese Untersuchungen zeigen, dass die Flugasche CR97 mit viel Organik belastet ist (7,6% TIC). Ein Großteil davon kann sicherlich auf die unvollständig verbrannten Fichtennadeln zurückzuführen sein. Aus dem TIC kann wiederum, analog wie bei den Müllverbrennungsschlacken die bereits als Karbonat vorliegende Menge abgeschätzt werden (vgl. Formel 21, Seite 123). Auf Basis von 1,6% TIC ergeben sich dadurch 13,3% Calcit in der Flugasche. TIC und TOC der Grobasche (CR69) liegen jeweils unter der Bestimmungsgrenze von 0,5%.

Auf Basis der RFA-Daten und des Calcitanteils in der Flugasche kann für die beiden Proben das CO₂-Bindungspotential errechnet werden. Dieses beträgt nach 27,1 % für die Grobasche und 32,7% für die Flugasche (Formel 7, Seite 18). Unter Berücksichtigung von K₂O und Na₂O sowie dem bereits karbonatisierten Anteil kann das erweiterte Karbonatisierungspotential berechnet werden (Formel 8, Seite 18). Demnach kommen aufgrund des das Potential verringernenden hohen Calcit-Anteils in der Flugasche beide Proben auf ein T_{CO₂-erweitert} von 30,6%.

Tabelle 34: abgeschätzter Calcitanteil und Karbonatisierungspotential der Holzaschen

Parameter	CR69	CR97
CaCO ₃ -Gehalt abgeschätzt aus TIC	-	13,3 %
Karbonatisierungspotential T _{CO₂} in g CO ₂ /100 g Schlacke	27,1	32,7
Erweitertes Karbonatisierungspotential T _{CO₂-erw}	30,6	30,6

3.4.4 Mikroskopische Probenbeschreibung/Mineralogische Analyse

Die mineralogische Untersuchung der groben Rostasche stützt sich auf Polarisationsmikroskopie, Mikrosonde und Röntgendiffraktogramm, jene der feinen Flugasche nur auf letzteres. Aufgrund der beiden untersuchten Dünnschliffe der Rostasche können zwar keine unterschiedlichen Aschetypen unterschieden werden, aber verschiedene Bereiche mit charakteristischen Mineralvergesellschaftungen. Generell kann, ähnlich wie bei den Müllverbrennungsschlacken zwischen Durchläufermineralen (zumeist als Einschlüsse, teilweise mit Reaktionssaum), glasiger Matrix, feinkörniger Matrix, neu kristallisierten Mineralen und diversen Anbackungen unterschieden werden. Abbildung 53 zeigt mittels Scan einen Überblick über das grobporige Gefüge der Grobaschen (inkl. den zuvor beschriebenen weißen, hier mit leichtem Grau- bis Blaustich erscheinenden Dolomiteinschlüssen) sowie nebenbei Durchlichtaufnahmen eines Bereichs mit Kristalliten, die sich aus einer feinkörnigen Matrix gebildet haben.

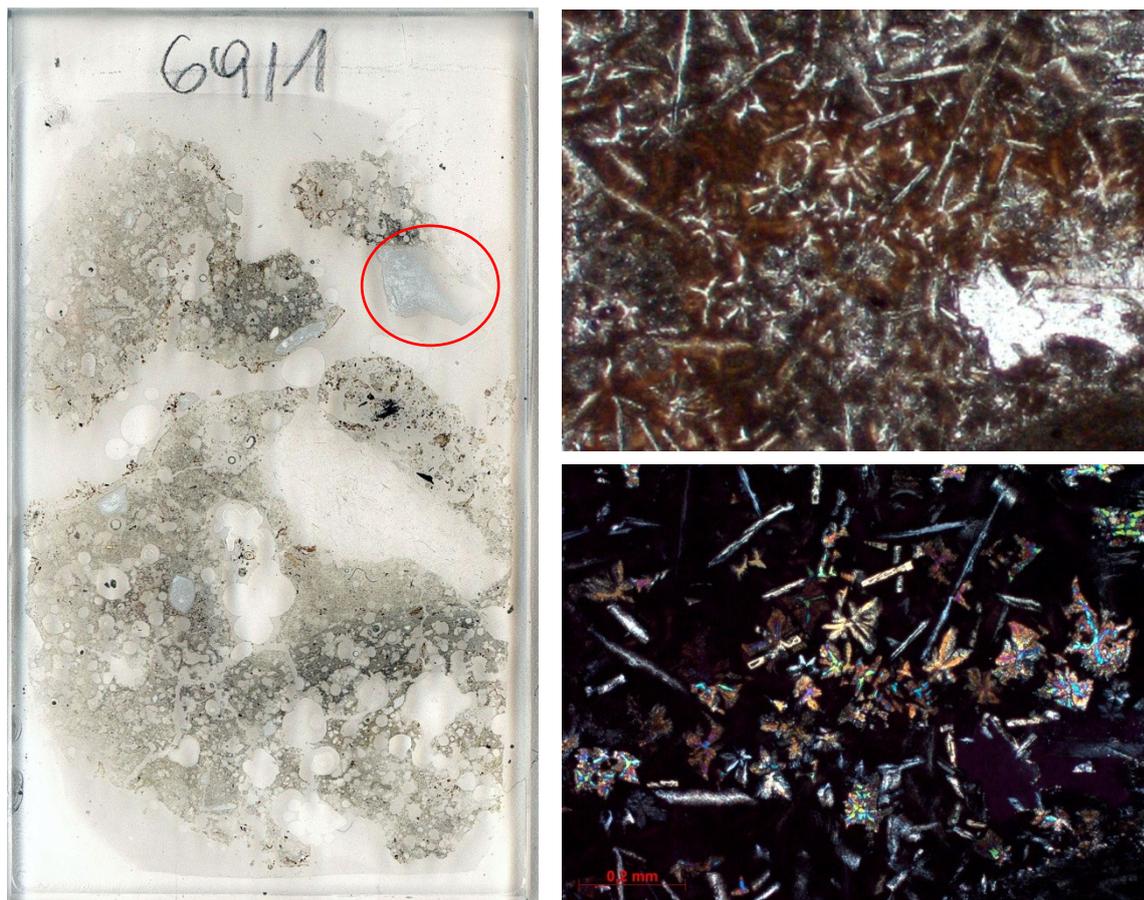


Abbildung 53: links: Dünnschliffscan der Holzasche, rot eingekreist ein Dolomitmikrokorn. rechts: rostig braune, feinkörnige Matrix mit Wollastonit-Kristalliten. Oben Pol II, unten Pol X

Häufig anzutreffen sind Bereiche mit rostig brauner, feinkörniger Matrix, welche aber vor allem durch ihren hohen Anteil an rekristallisierten Phasen gekennzeichnet sind (Abbildung 53 und Abbildung 54). Bei diesen Kristalliten handelt es sich um Wollastonit (CaSiO_3) und Åkermanit ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$), welche nadelig oder in kleinen Leisten in einem Korngrößenbereich von 50 bis 200 μm wachsen. Die feinkörnige Matrix ist ebenfalls Ca-reich und entspricht in ihrer Zusammensetzung ungefähr einem Melilith $(\text{Ca,K})_2(\text{Mg,Fe,Al})\text{Si}_2\text{O}_7$. Sie kann auch Fe-reich sein (ca. 10%) und zudem bis zu 11% Kalium und etwas Phosphor (~1%) beinhalten. Die in der Folge in Abbildung 55 ersichtlichen Elementverteilungsbilder zeigen zudem winzige Punkte stärker erhöhter Phosphor-Konzentration. Dabei könnte es sich um sehr feinkörnigen Apatit handeln. Die Ergebnisse der mineralchemischen Analysen mittels Mikrosonde sind wiederum im Anhang zu finden, für die Holzaschen in Tabelle 50.

In Bereichen mit dunklerer, noch feinkörnigerer Grundmasse können keine schönen Kristallite erkannt werden, höchstens ganz feine Nadeln (Abbildung 54, jeweils unterer Bereich). Die Ca-reiche Matrix ähnelt in ihrer Zusammensetzung einem Al-armen Melilith bzw. eher einem Wollastonit, sie ist Fe- und P-ärmer als im rostig braunen Bereich. Charakteristisch sind hier allerdings Quarzeinschlüsse, um die sich ein glasiger, im Gegensatz zur Matrix weiß durchsichtiger Reaktionssaum bildet. Diese Glasphase ist im Vergleich zur Matrix angereichert an Si, K, und Na und entspricht in ihrer Zusammensetzung ungefähr einem Kalifeldspat. Das

heißt, sie ist gleichzeitig stark verarmt an Mg, Ca, Al und P. Dies wird anhand der Elementverteilungsbilder deutlich, die in Abbildung 55 zu sehen sind. Neben der Glasphase gibt es hier auch Einschlüsse an K-reichem Leucit (KAISi_2O_6), der, aus der Schmelze auskristallisiert, in seiner kubischen Modifikation als "Hoch-Leucit" (stabil über 600°C) auftritt.

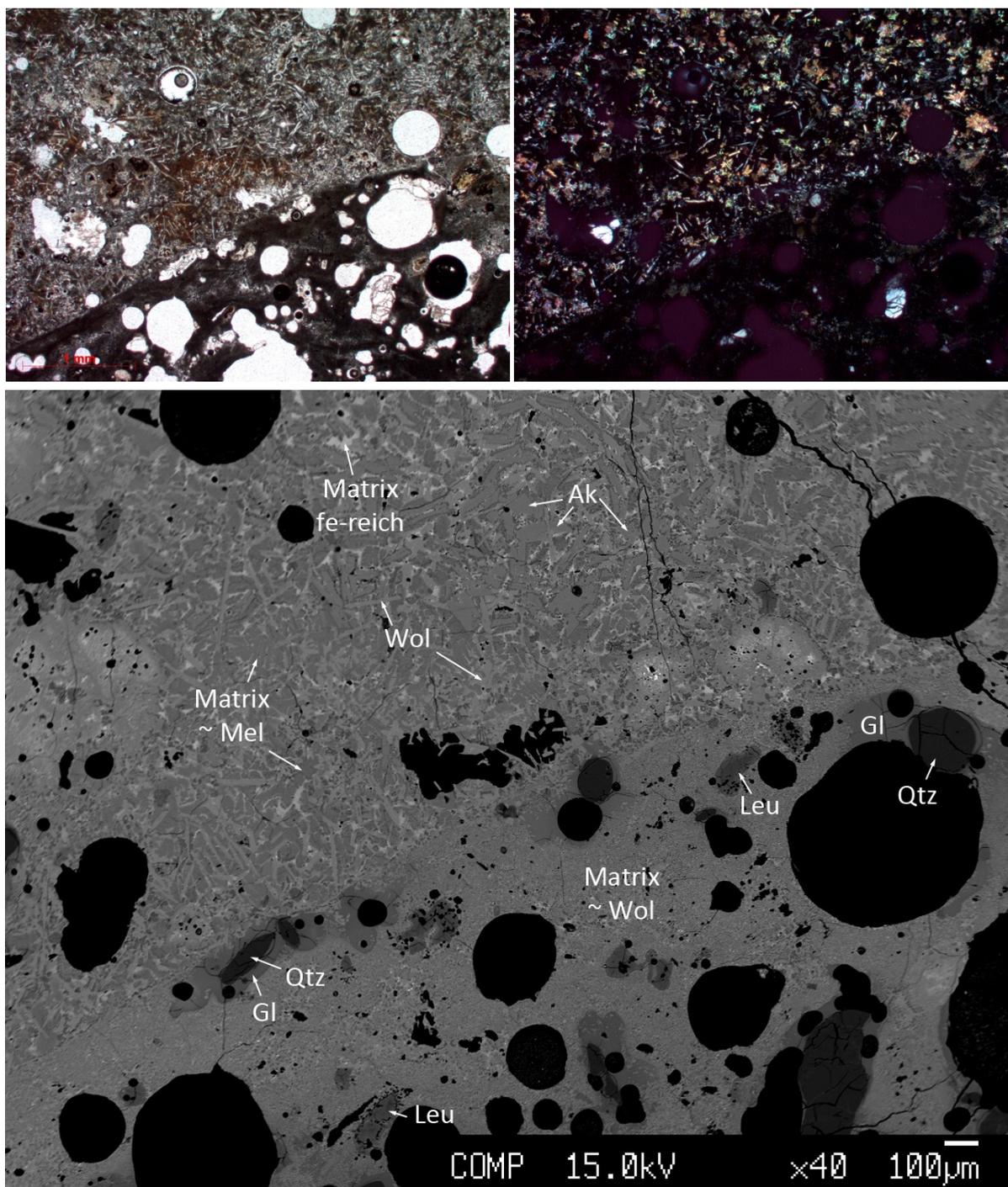


Abbildung 54: Vergleich zweier Schlifffbereiche - mit rostig brauner und sehr dunkler Matrix. Oben Durchlichtaufnahmen (links Pol II, rechts Pol X), unten beschriftetes BSE-Bild.

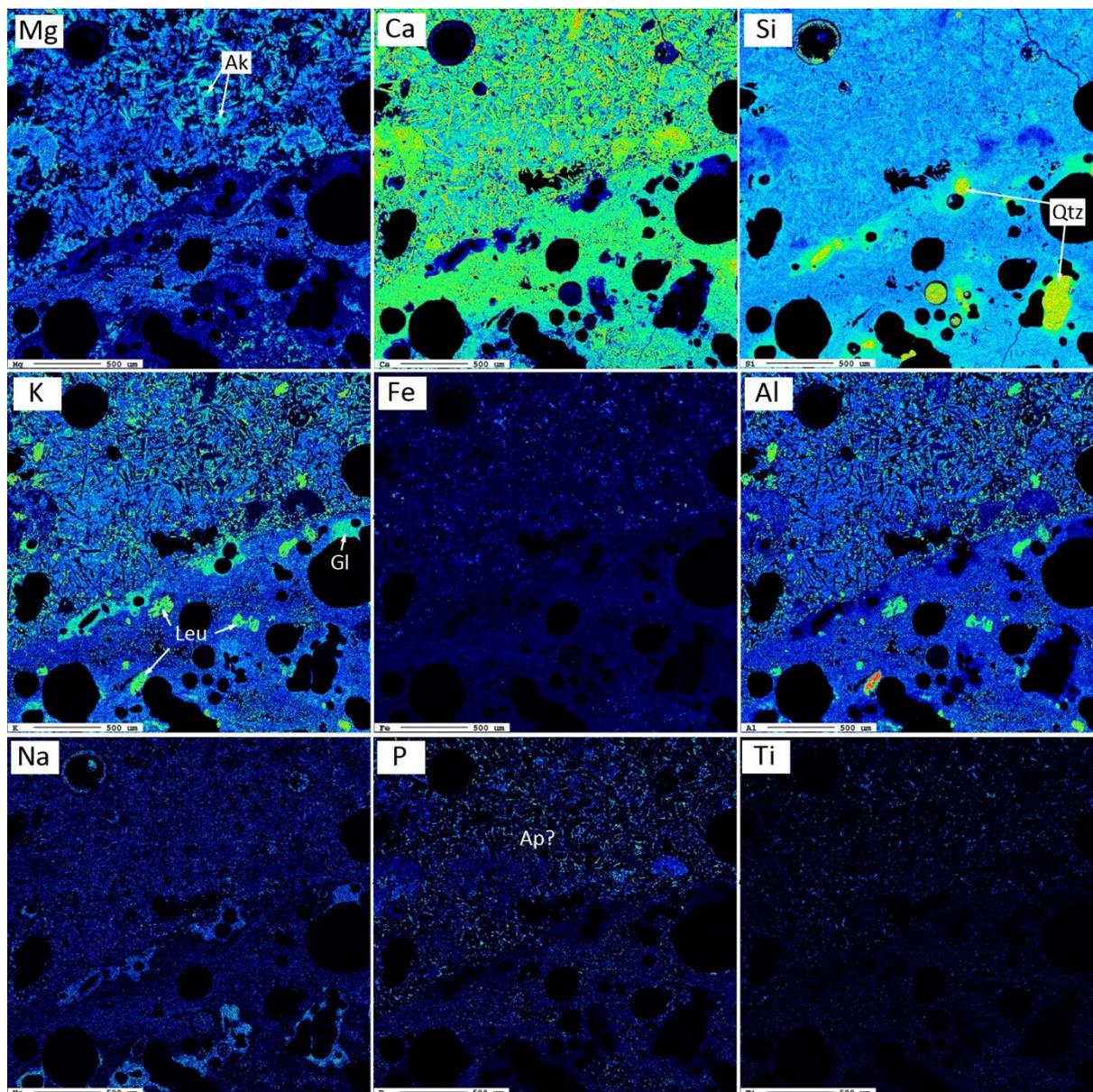


Abbildung 55: Elementverteilungsbilder von zwei verschiedenen Bereichen in der Holzasche

Charakteristisch für die Holzaschen sind weiters diverse Anbackungen an die Schlackenstücke, wie z.B. in Abbildung 56 ersichtlich ist. Diese können aus Durchläufermineralen wie Quarz oder Kalifeldspat KAlSi_3O_8 , aber auch aus Bruchstücken rekristallisierter Phasen wie Åkermanit, Melilith, Wollastonit oder Larnit (Ca_2SiO_4) bestehen und sind in eine sehr feinkörnige, im Durchlicht hellbraun erscheinende Matrix eingebettet, welche vermutlich aus Dolomit besteht. Das Schlackenstück in Abbildung 56 besteht wie zuvor beschrieben aus einer rostig-braunen Melilith-ähnlichen Matrix und nadeligen Wollastonit-Kristalliten. Zusätzlich ist hier auch Leucit zu sehen.

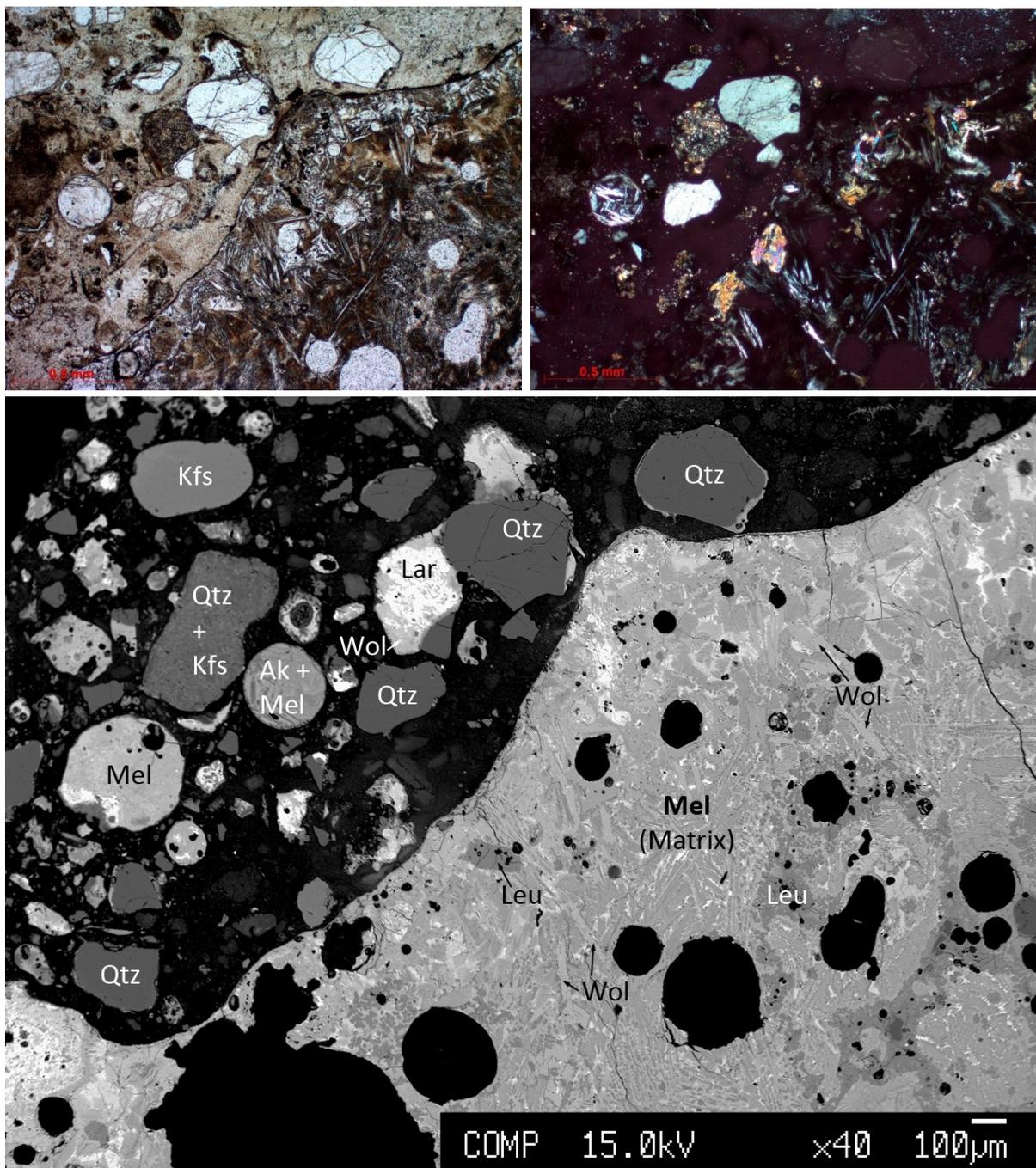


Abbildung 56: Anbackungen an die Holzasche. Oben: mikroskopische Aufnahmen bei parallelen (links) und gekreuzten Polarisatoren (rechts). Unten: beschriftetes BSE-Bild.

Abbildung 57 zeigt in vier Aufnahmen weitere Beobachtungen, die in den Holzasche-Dünnschliffen getätigt wurden: Quarzeinschlüsse können mehrere mm bis cm Korngröße erreichen und sind zudem oft polykristallin (links oben). Die makroskopisch rein weiß erscheinenden, eingeschlossenen Dolomitbruchstücke sind mikroskopisch schmutzig braun und oft von einem Reaktionssaum aus Kristalliten umgeben. Der gezeigte Bereich ist zudem stark von Rissen durchzogen (rechts oben) Die beiden unteren Aufnahmen zeigen einen sehr Fe-reichen Bereich aus dem skelettartig bis dendritisch kleine Wüstit-Kristallite (gelb im Auflicht) entmischt sind, sowie Fe-reiche Melilith-Kristallite (rot im Durchlicht). Im oberen Bereich ist zudem ein Karbonatbruchstück erkennbar, das aus kleinen Dolomitrhomboedern

besteht, welche von einer Calcit-Matrix umgeben sind. Zusätzlich zu den gezeigten Abbildungen konnte mittels EDS in den Proben ein Zirkon, sowie eine undefinierte Eisen-Phosphor-Verbindung und eine Fe-Cr-Ti-Legierung identifiziert werden.

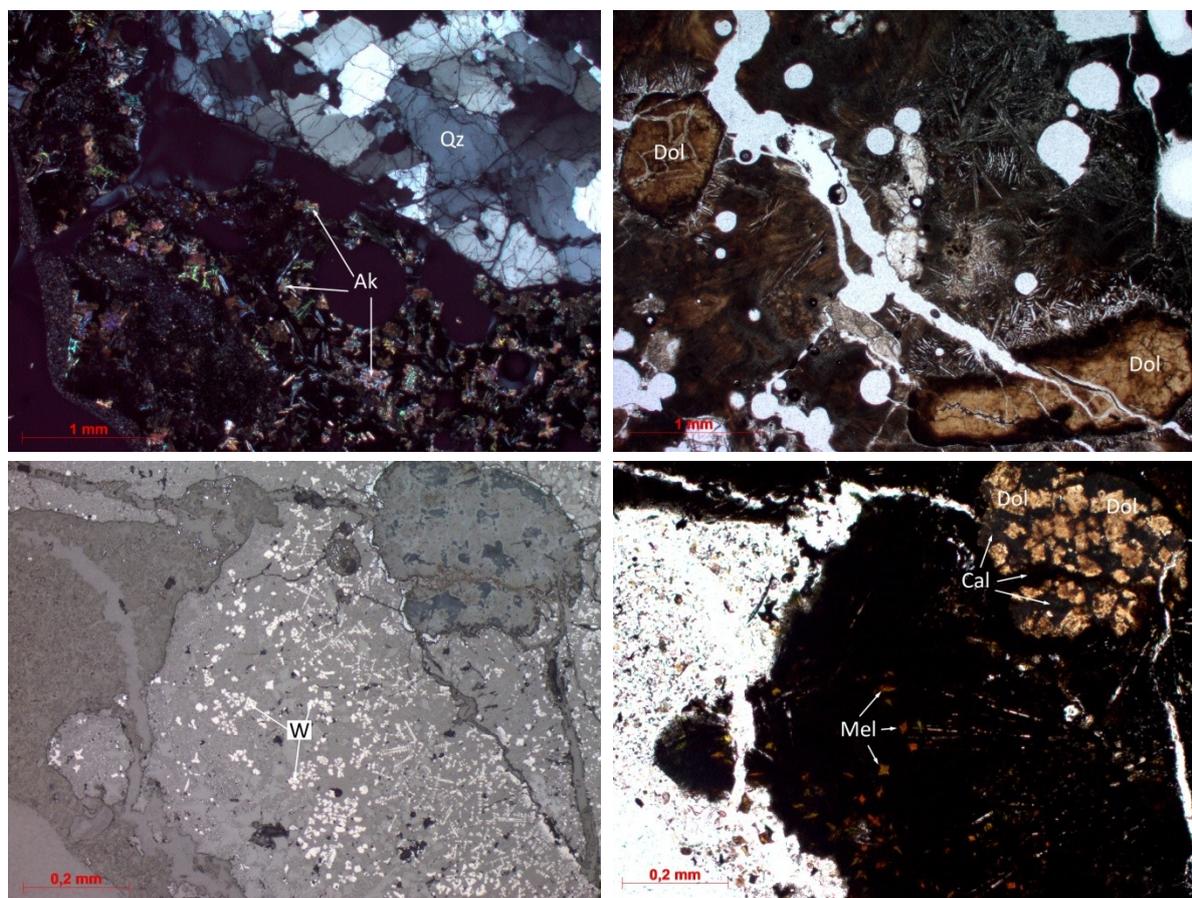


Abbildung 57: links oben: großer Quarzeinschluss (Qz) sowie Åkermanit-Kristallite (Ak) (Pol X). rechts oben: schmutzig braune Dolomiteinschlüsse (Dol), um die sich radialstrahlig Kristallite bilden (Pol II). unten links: Wüstit Kristallite (W) entmischen aus Fe-reichem Einschluss. unten rechts: schmutzige, rhomboedrische Dolomitmikrokristalle (Pol II).

Im Vergleich zum in Abbildung 58 dargestellten Röntgendiffraktogramm zeigt sich eine hohe Übereinstimmung zwischen den mikroskopisch detektierten und den gesamtmineralogisch gemessenen Phasen. Laut XRD sind als Hauptphasen Quarz und Melilith (inkl. Åkermanit) zu nennen, gefolgt von Dolomit, Wollastonit, Apatit, Leucit und Calcit und Portlandit. Letzterer wurde in den Dünnschliffen nicht identifiziert. Auffallend ist zudem, dass die Aufwölbung des Diffraktogramms zwischen 20 und 35° geringer ausfällt als bei den MV-Rostaschen. Dies erhärtet, was auch in den Dünnschliffen zu sehen war: der amorphe Glasanteil ist in den Holzaschen geringer.

Die Flugasche weist eine im Vergleich zur Rostasche deutlich veränderte Mineralogie auf: und zwar ist neben Quarz Calcit die Hauptmineralphase, was wiederum die RFA-Ergebnisse bestätigt. Melilith fehlt, dafür sind als weitere Ca-Träger in größerem Umfang Portlandit und Freikalk, sowie Albit und Anhydrit vorhanden. Als K-Träger ist Pottasche identifiziert worden, weitere Silikate hingegen scheinen nicht auf.

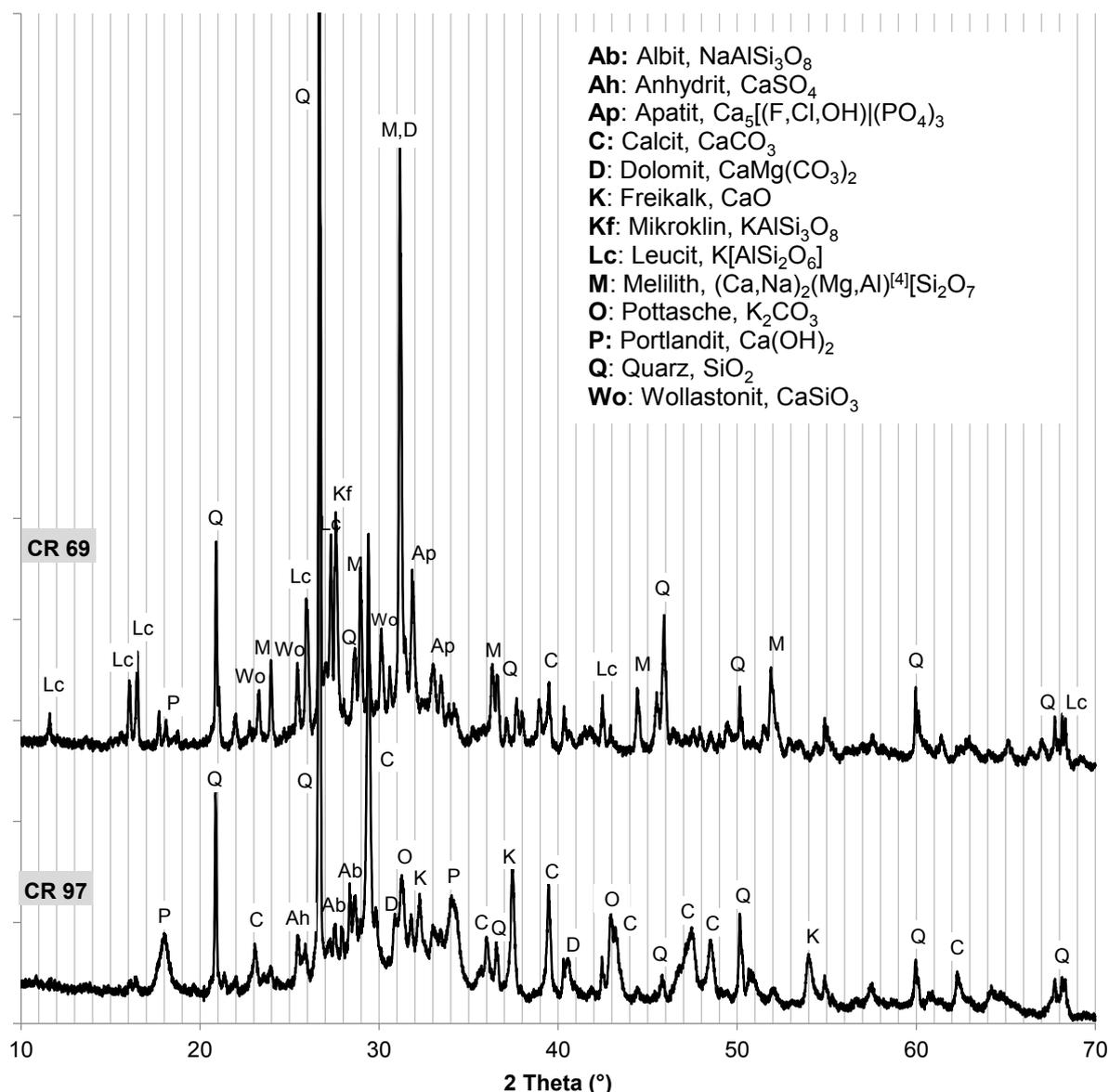


Abbildung 58: Röntgendiffraktogramm der Holzaschen

Auf Basis der umfassenden mineralogischen Analysen können für die Holzaschen folgende Schlüsse hinsichtlich Elementbindung getroffen werden.

- **Calcium:** Calcium tritt mit Ausnahme von Quarz, Leucit und Kalifeldspat in allen mengenmäßig relevanten Phasen auf. In der groben Rostasche ist Calcium vor allem in den rekristallisierten Silikaten gebunden, mit 29-37% im Wollastonit, 29% im Åkermanit, 15-25% im Melilith - zudem auch in der feinkörnigen bis glasigen Matrix in unterschiedlichen Mengen (2-34%). Grundsätzlich ist dabei zu beobachten, dass die jeweilige Matrix wie bei den MV-Rostaschen zugunsten der Kristallite an Ca-verarmt ist. Ca ist auch bereits karbonatisiert in Form von Dolomit enthalten, untergeordnet auch als Calcit oder Portlandit.

- **Magnesium:** Tritt vor allem im Dolomit (bis 20% Mg) sowie im Äkermanit (7%) auf. Im Melilith und den verschiedenen Matrixphasen werden bis zu 5% Melilith eingebaut.
- **Eisen:** Abgesehen von metallischen Einschlüssen, die in den beobachteten Schlif-
fen zu Wüstit (70% Fe) oxidiert sind bzw. mit der Schmelzphase reagiert
haben (bis zu 18% Fe in Melilith), gibt es in den Holzaschen keine eisenrei-
chen Mineralphasen.
- **Silizium:** Mit Ausnahme der Karbonate ist Silizium Hauptbestandteil aller vorkom-
mender Hauptminerale. Daraus resultiert auch der hohe gemessene SiO₂-
Wert aus der RFA (48%). Bei den Holzaschen ist dieser mit 37% geringer.
- **Kalium:** Kalium ist neben Ca und Si Hauptbestandteil in den Holzaschen und dort
als Leucit (15-18%), als Kalifeldspat oder auch im Melilith (~6%) und den
diversen Matrixphasen (5-11%) enthalten.
- **Aluminium:** Tritt in den Holzaschen nur untergeordnet auf, ist aber wichtiger Bestandteil
von Leucit (9-12%) und Melilith (~5%).
- **Phosphor:** Auf Basis der Mikrosondendaten ist Phosphor mit bis zu 1,5% im Melilith
eingebunden und bis zu 3% in der feinkörnigen Matrix. Im Apatit beträgt der
stöchiometrische P-Gehalt 18,25%.

4 Diskussion der Ergebnisse

Im Zuge der Ergebnisdiskussion soll in der Folge ein Abgleich der Ergebnisse mit den Zielen durchgeführt werden. Des Weiteren wird die stoffliche Eignung der untersuchten Sekundärrohstoffe auf Basis der chemischen und mineralogischen Untersuchungen kritisch diskutiert.

4.1 Auswahlkriterien für Sekundärrohstoffe

Das erste Ziel der Arbeit bestand darin, Auswahlkriterien für Sekundärrohstoffe zu definieren. Dies wurde in Kapitel 2.1 ab Seite 17 umgesetzt und ist in Kapitel 5 noch einmal zusammengefasst. Als wichtigstes stoffliches Kriterium gilt dabei der verfügbare Ca- und Mg-Gehalt, der für die Karbonatisierung zur Verfügung steht. Dies ist jedoch kein einfach zu quantifizierender Faktor, da er bei der indirekten Karbonatisierung auch bereits den Erfolg des Löseprozesses mit einbezieht. Als erste Annäherung wird daher der Gesamtgehalt von CaO und MgO in den Ausgangsstoffen verwendet, welcher in allen Literaturquellen dokumentiert ist. Zur besseren Vergleichbarkeit wird daraus das theoretische CO₂-Bindungspotential errechnet (in Gramm CO₂ pro Masseneinheit Rohstoff). In einer zweiten Annäherung kann darin optional auch der Gehalt der Alkalimetalle Na und K mit einbezogen werden, sofern die Erzeugung von Alkalikarbonaten angestrebt wird, sowie der Gehalt von bereits karbonatisierten Mineralen abgezogen werden. Dies wird **erweitertes CO₂-Bindungspotential** genannt.

Weitere stoffliche Auswahlkriterien wie die Löslichkeit der Mineralphasen sowie die Mahlbarkeit und der Störstoffgehalt der Sekundärrohstoffe können aufgrund von Erfahrungswerten in der Literatur zwar abgeschätzt werden, müssen für den jeweiligen ausgewählten Rohstoff aber direkt herausgefunden werden. Zwar gibt es in der Literatur Daten zur Löslichkeit von einigen der in den Sekundärrohstoffen vorkommenden Phasen, allerdings beziehen sich diese Daten zumeist auf die ideale Mineralzusammensetzung. In der Praxis können diverse eingebaute Elemente jedoch einen Einfluss auf die Löslichkeiten haben. Zudem, kann die mineralogische Zusammensetzung in vielen Sekundärrohstoffen schwanken und damit von den Literaturangaben abweichen. Auf Basis der Untersuchungen von Doucet (2010) und Engström et al. (2013) kann zumindest eine Relativbeziehung der Löslichkeiten einiger wichtiger Ca- und Mg- Phasen aufgestellt werden. Demnach zeigen im sauren Bereich Freikalk (CaO), Portlandit (Ca(OH)₂) und Calcit (CaCO₃) vollständige Löslichkeit. Larnit (CaSiO₄) ist bei niedrigen pH-Werten ebenfalls sehr gut löslich, gefolgt von den Aluminaten Tricalciumaluminat (Ca₃Al₂O₅) und Mayenit (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) sowie Merwinit (Ca₃MgSi₂O₇). Äkermanit (Ca₂MgSi₂O₇) ist innerhalb der Melilith-Mischreihe besser löslich als Gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇). Am schlechtesten löslich sind Brownmillerit (Ca₂(Al,Fe,Cr)₂O₅) und Wüstit (FeO).

Im Gegensatz zu mineralogischen Parametern müssen abfallwirtschaftliche Parameter wie das Mengenpotential, die rechtlichen Rahmenbedingungen und die aktuellen Entsorgungs- und Verwertungswege der Reststoffe bzw. Sekundärrohstoffe bereits im Vorfeld abgeklärt sein.

4.2 Vorauswahl sekundärer Rohstoffe

Das zweite Ziel bestand darin mittels Literaturrecherche und Fokus auf Österreich eine Vorauswahl sekundärer Rohstoffe zu treffen, ihr Aufkommen in Österreich zu quantifizieren und ihre bisherigen Verwertungs- und Entsorgungspfade zu identifizieren. Diese Vorauswahl wurde auf Basis der aufgezeichneten Abfallgruppen des österreichischen Bundesabfallwirtschaftsplans in Kombination mit intensiver Literaturrecherche aus zur besseren Vergleichbarkeit bevorzugt österreichischen Quellen verwirklicht. Dabei zeigt sich, dass nicht alle international bereits erforschten Stoffgruppen auch in Österreich vorhanden oder geeignet sind. Beispielsweise gibt es kaum geeignete Bergbauabfälle, Zementabfälle werden zu 100% wieder verwendet und Kraftwerksaschen sind im Vergleich zu anderen Ländern nur in geringen Mengen vorhanden. Dafür gibt es in Österreich vergleichsweise große Mengen an Eisen- und Stahlwerksschlacken sowie Müllverbrennungsschlacken - welche in Österreich gleichzeitig niedrigere Verwertungsquoten als im Ausland, beispielsweise in Deutschland oder den Niederlanden, aufweisen. Als dritte Stoffgruppe wurden für eine genauere Charakterisierung die mengenmäßig in den letzten Jahren wachsenden Holzaschen ausgewählt.

Im Detail zeigt sich, dass einige Daten hinsichtlich Aufkommen und Verwertung nicht öffentlich zugänglich sind und teilweise abgeschätzt werden müssen. Trotzdem kann für diese drei Stoffgruppen ein umfassendes Bild gezeichnet werden - eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse ist in Kapitel 5 zu sehen. Erwähnenswert ist dabei vor allem, dass innerhalb der verschiedenen Eisen- und Stahlwerksschlacken große Unterschiede aufgezeigt werden - sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung als auch hinsichtlich ihres Aufkommens und ihres Verwertungspotentials.

Auf Basis der ermittelten Daten aus Kapitel 2.3 (zusammenfassend auch in Kapitel 5, Tabelle 35 ersichtlich) kann für die drei Stoffströme Eisen- und Stahlwerksschlacken, MV-Rostasche und Holzasche ein CO₂-Bindungspotential (T_{CO_2} , Formel 7, Seite 18) von insgesamt 1,1 Mio. t CO₂ errechnet werden. Dies entspricht 1,5% der gesamten CO₂-Emissionen Österreichs (70,5 Mio. t im Jahr 2011, Umweltbundesamt, 2013, S. 16). Unter Berücksichtigung der davon aktuell nicht verwerteten Mengen ergibt sich immerhin noch ein Potential von 530.000 t oder 0,75% der gesamten CO₂-Emissionen.

4.3 Eignung der ausgewählten Sekundärrohstoffe

Als drittes Ziel, und gleichzeitig Hauptziel der praktischen Tätigkeiten sollten die vorausgewählten sekundären Rohstoffe auf Basis einer detaillierten chemischen und mineralogischen Charakterisierung auf ihre Eignung für die Karbonatisierung überprüft werden.

Die chemischen Analysen, bzw im Detail die CaO- und MgO-Gehalte, zeigen für die untersuchten Proben unterschiedliche Ergebnisse (vgl. Abbildung 59). Bei den Müllverbrennungsschlacken liegen die ermittelten Werte (18-22,5% CaO, 3-4% MgO) genau im Erwartungsbereich, einziger Ausreißer ist der hohe CaO-Gehalt des analysierten Feinanteils <100µm.

Auch die Werte der analysierten Gesamtproben der Edelstahlschlacken liegen grob innerhalb des Erwartungsbereiches – allerdings innerhalb des normal für Elektroofenschlacken aus der Qualitätsstahlerzeugung erwarteten Bereiches. Bei Edelstahlschlacken liegt der CaO-Gehalt normal höher (37-40%, vgl. Tabelle 5) Die höchsten CaO-Gehalte wurden an Einzelstücken heller, sekundärmetallurgischer Schlacke gemessen (bis 60%). Bei der untersuchten Holzasche liegt der CaO-Gehalt hingegen mehr als 10% unterhalb des Erwartungsbereiches, das CO₂-Bindungspotential ist aber immer noch bedeutend höher als jenes der Müllverbrennungsschlacken. Rein auf Basis der CaO und MgO-Gehalte zeigen daher alle untersuchten Proben gute Voraussetzungen für die Karbonatisierung.

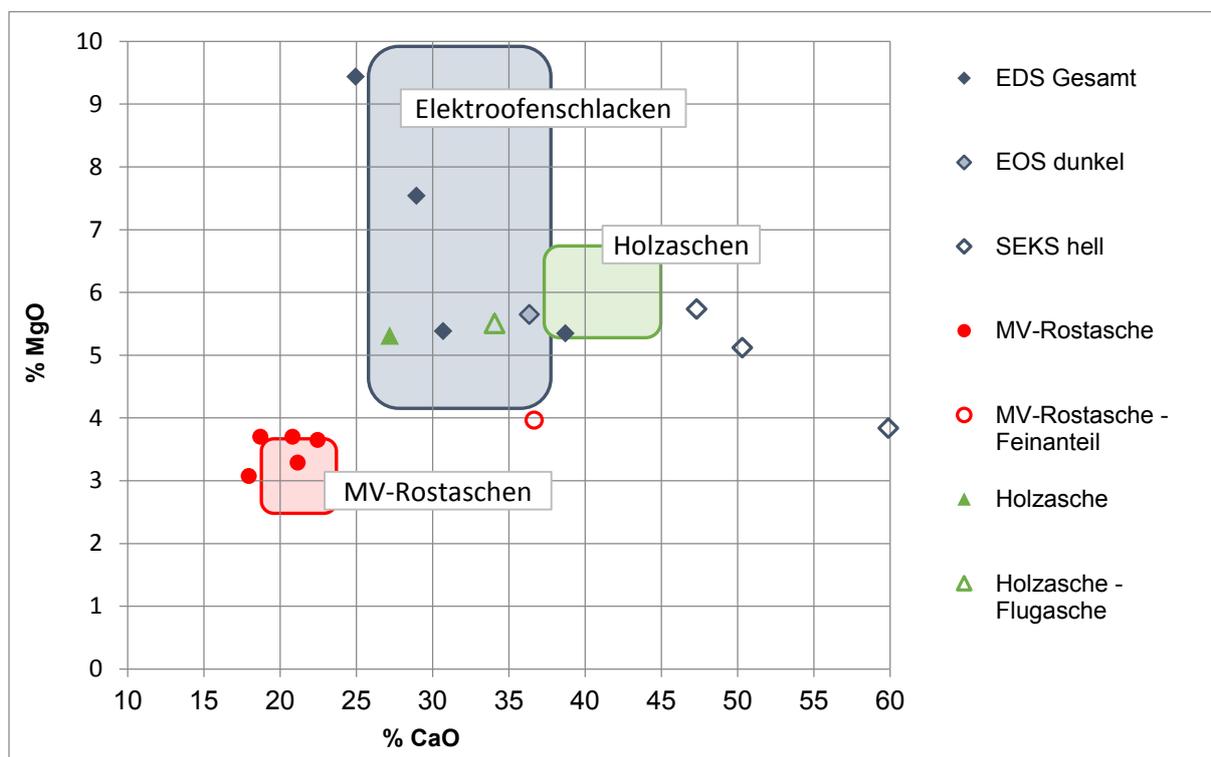


Abbildung 59: CaO- und MgO-Gehalte der untersuchten Proben im Vergleich zum jeweiligen Erwartungsbereich

Die Ergebnisse aus der Mineralogie zeigen jedoch, dass ihre Komplexität in den untersuchten Proben, gepaart mit den Schwermetallgehalten eine Herausforderung für den Löseprozess darstellt. Die Qualität der Löslichkeit der unterschiedlichen Minerale kann dabei zwar aufgrund von Literaturangaben teilweise prognostiziert werden, für eine abschließende Beurteilung der Eignung der Sekundärrohstoffe ist jedoch auch die quantitative Analyse der Lösungsrückstände sowie der Lösungen notwendig, was im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr geschah. Dies soll in nachfolgenden Tätigkeiten innerhalb des Projekts "CarboResources" durchgeführt werden. Ein wichtiges Ergebnis aus der Analyse der Lösungsrückstände ist dabei die Menge an Ca- und Mg, welche nicht aufgelöst wurde. Aus der Analyse der Lösungen kann festgestellt werden, welcher Anteil unerwünschter Elemente in Lösung gegangen ist. Was bereits beobachtet werden konnte, waren die Lösungsversuche an sich. Dabei wur-

de zumindest qualitativ festgestellt, dass sich die sekundären Rohstoffe wie erwartet inkongruent in der verwendeten Säure, 8%ige HCl, auflösen. Das heißt, Ca bzw. Mg gehen bevorzugt in Lösung und ein Si-reicher Rückstand bleibt zurück.

4.3.1 Edeltahlschlacken

Im Hinblick auf die Karbonatisierung ist die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Edeltahlschlacken als nicht optimal zu beurteilen: Ein beträchtlicher Anteil von Ca liegt nicht in den gut löslichen Calciumsilikaten vor, sondern z.B. im Brownmillerit (ca. 33% Ca). Dieser ist, ebenso wie Wüstit - mit ca. 8% Hauptbindungsform von Mg, laut Literatur auch bei niedrigeren pH-Werten schlecht löslich und im Lösungsrückstand angereichert (Doucet, 2010, vgl. Kapitel 2.1.2). Somit kann in Abhängigkeit der Qualität des Löseprozesses vermutlich nicht das ganze CO₂-Bindungspotential ausgenutzt werden. Auch Melilith zeigt allgemein eine schlechtere Löslichkeit als Calciumsilikate. Eine gute Option wäre in jedem Fall die Trennung von dunklen und hellen Stücken, also von Elektroofen- und sekundärmetallurgischer Schlacke. Letztere besteht größtenteils aus Mayenit, welches nach Engström et al. (2013) im sauren Milieu eine gute Löslichkeit zeigt und über viel Ca verfügt (ca. 35%). Abbildung 60 zeigt zusammenfassend die Vielzahl der in den Dünnschliffen identifizierten Ca- und Mg-Phasen mit ihren mittleren, laut Mikrosonde gemessenen Ca- und Mg-Gehalten inklusive dem jeweiligen Schwankungsbereich (Stichwort Mischbarkeit von Magnesio-wüstit). Hauptmineralphasen sind dabei schwarz umrandet.

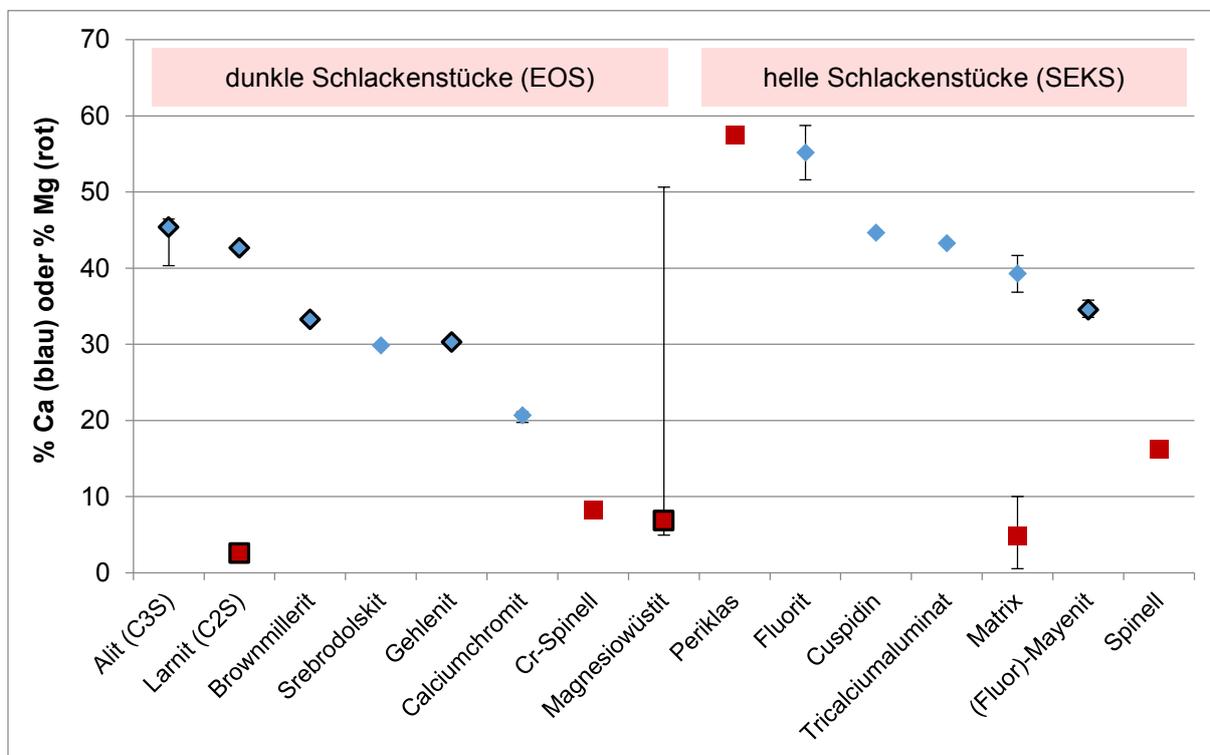


Abbildung 60: Ca und Mg-Gehalte der mittels Mikrosonde identifizierte Mineralphasen der Edeltahlschlacken. Punkte = Mittelwert, Linien = Schwankungsbereich. Schwarze Umrahmung = Hauptmineralphase

Ungünstig auf die Karbonatisierung wirkt sich in jedem Fall der hohe Cr-Gehalt der Edstahlschlacken aus, vor allem auch deshalb, weil Chrom nicht nur in den sehr schwer löslichen Spinellen gebunden ist, sondern auch in Calciumchromit sowie Wüstit und Brownmillerit, welche zumindest teilweise löslich sind. Auf der anderen Seite ist der hohe Cr-Gehalt (\varnothing 5,2% Cr_2O_3) durchaus für eine Rückgewinnung interessant. Nicht geklärt werden konnte die genaue mineralische Bindung von Vanadium, welches in Stahlwerksschlacken üblicherweise an Larnit gebunden ist (van Zomeren et al., 2011). Wolfram ist auf Basis der Mikrosondenuntersuchung an Scheelit gebunden.

4.3.2 Müllverbrennungsschlacken

Auch die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Müllverbrennungsschlacken ist in Hinblick auf die Karbonatisierung als nicht optimal zu beurteilen. Ein Teil des im Vergleich zu den Edstahlschlacken niedrigeren CaO-Gehaltes (ca. 21%) ist bereits als Calcit oder Dolomit gebunden, wodurch das CO_2 -Bindungspotential verringert wird. Besonders stark ist dies im Feinanteil $< 100\mu\text{m}$ ausgeprägt, der zwar einen sehr hohen CaO-Gehalt besitzt (37%), davon ist allerdings ein beträchtlicher Anteil schon karbonatisiert (ca. 20% CaCO_3). Der in den Schmelzprodukten als Hauptträger von Ca identifizierte Melilith (20-28% Ca) dürfte in den Löseversuchen bei niedrigen pH-Werten langsam, aber doch löslich sein. Glasphasen sind aufgrund ihrer nicht vorhandenen kristallinen Ordnung allgemein leichter löslich, allerdings können damit auch etwaige gebundene Schwermetalle (z.B. Zink) freigesetzt werden. Gemeinsam mit den zahlreichen weiteren, in unterschiedlicher Form vorhandenen Schwermetallen (bis zu 540 ppm Sb, 1340 ppm Pb, 2950 ppm Cu, 4060 ppm Zn) stellt dies eine Herausforderung für den Löseprozess bzw. die nachfolgende Herstellung relativ reiner Karbonate dar.

In Abbildung 61 sind überblicksmäßig wiederum die identifizierten Ca- und Mg-Phasen mit ihren mittels Mikrosonde gemessenen Ca- und Mg-Gehalten dargestellt, wobei reine Mg-Phasen bei den Müllverbrennungsschlacken nicht vorhanden sind. Calcit ist in den Proben zwar Hauptmineralphase, wurde in mittels Mikrosonde aber nicht gemessen

Als hilfreich könnte sich für Müllverbrennungsschlacken die Etablierung der Aufbereitung mittels elektrodynamischer Fragmentierung und anschließend sortenreiner Sortierung erweisen. Damit könnte das Metallrecycling verbessert werden, auch Durchläuferminerale könnten u.U. abgetrennt werden, sodass nach diesem Aufbereitungsprozess vor allem die Ca-reichen Schmelzprodukte (Melilith, Wollastonit, Glasphasen) zur Verfügung stünden, die für die Karbonatisierung besser geeignet sind.

4.3.3 Holzaschen

Holzaschen sind unter den drei untersuchten Materialien stofflich am positivsten zu beurteilen. Der CaO- (27,2%) und MgO-Gehalt (5,3%) und damit das CO₂-Bindungspotential sind zwar niedriger als bei den Edelstahlschlacken, dafür ist die Schwermetallbelastung sehr gering und im Vergleich zu den Müllverbrennungsschlacken ist der karbonatisierte Anteil niedriger. Calcium ist vor allem in Form von Melilith bzw. im Unterschied zu den Müllverbrennungsschlacken bevorzugt in seinem Mg-reichen Endglied Åkermanit (29% Ca) gebunden, dazu im Wollastonit in der glasigen und feinkörnigen Matrix und untergeordnet in Dolomit und Calcit. Die Gehalte der Ca- und Mg-Phasen sind wiederum in Abbildung 61 ersichtlich.

Als eher ungeeignet für die indirekte Karbonatisierung sind allerdings die untersuchten Flugaschen einzustufen. Grund dafür ist vor allem der hohe bereits karbonatisierte Anteil (13% CaCO₃). Aufgrund der laut XRD vorhandenen Menge an Portlandit könnte die Flugasche allerdings ähnlich wie Flugaschen aus anderen Industriezweigen für eine direkte Karbonatisierung interessant sein, da damit die Auflösung des bereits karbonatisierten Anteils und somit die Freisetzung von CO₂ unterbunden werden könnte.

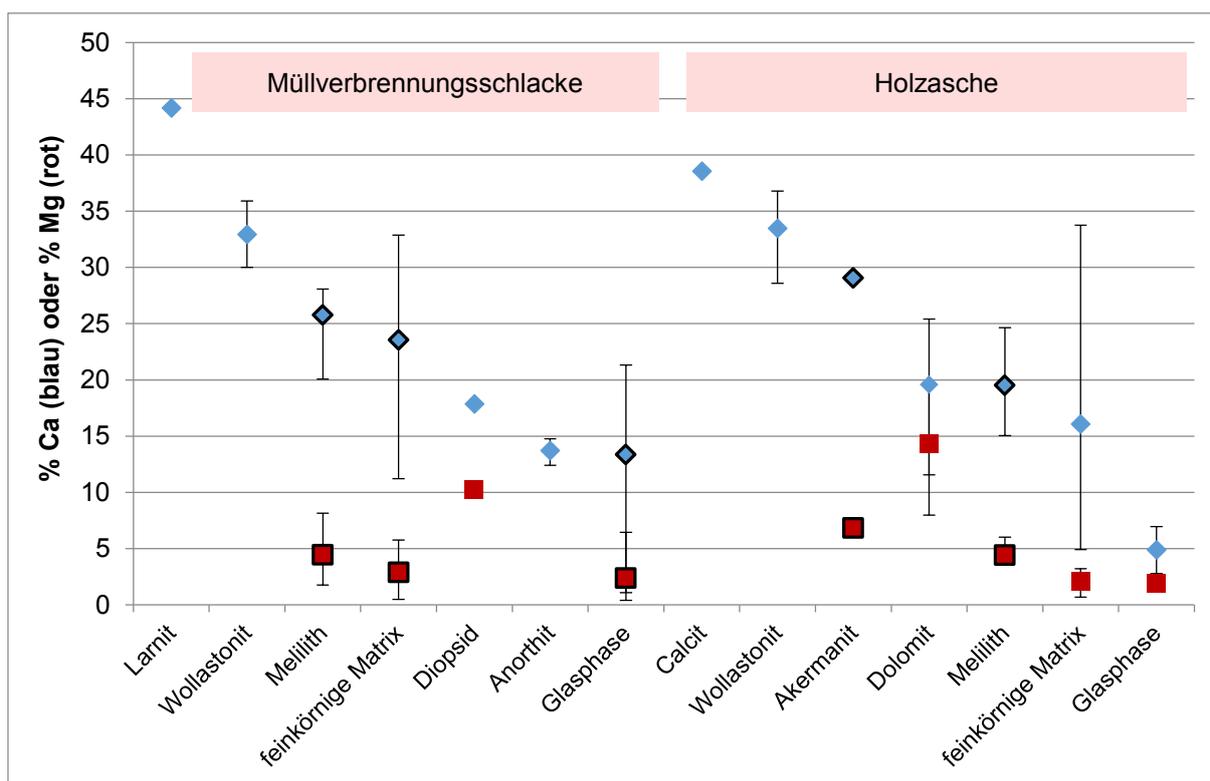


Abbildung 61: Ca und Mg-Gehalte der mittels Mikrosonde identifizierten Mineralphasen der Müllverbrennungsschlacken und Holzaschen. Punkte = Mittelwert, Linien = Schwankungsbereich. Schwarze Umrahmung = Hauptmineralphase

5 Zusammenfassung

Die Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe ist eine viel diskutierte und aktuell erforschte Methode mit dem primären Ziel der CO₂-Speicherung in einer sicher gebundenen Form. Unter dem Titel CarboResources widmet sich ein FFG-gefördertes Projekt an der Montanuniversität Fragestellungen, um mittels Karbonatisierung zusätzlich zur CO₂-Bindung Wertstoffe herzustellen, welche als Produkt eine Wertschöpfung generieren und den Prozess im besten Fall damit wirtschaftlich machen können. Zu diesem Zweck werden Verfahrensrouten der indirekten Karbonatisierung angewandt, das heißt, die entsprechenden Rohstoffe werden in einem ersten Schritt in Säure aufgelöst, anschließend sollen unerwünschte Begleitelemente abgetrennt werden und im eigentlichen Karbonatisierungsschritt werden die in Lösung befindlichen Mg- und Ca-Ionen wieder extrahiert, oxidiert und mit CO₂ versetzt. Damit können sehr reine und damit hochwertige Karbonate erzeugt werden. Neben der Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte kommt der Auswahl und Charakterisierung geeigneter Rohstoffe eine zentrale Bedeutung zu. Dabei kommen neben primären Rohstoffen auch sekundäre Rohstoffe infrage. Diese verfügen über den Vorteil, dass sie nicht kostenintensiv abgebaut werden müssen, sondern kontinuierlich als Abfallstrom in industriellen Prozessen anfallen. Eine Nutzung sekundärer Rohstoffe für die Karbonatisierung kann zudem Deponievolumen sowie Transportwege einsparen, da geeignete industrielle Reststoffe oft in der Nähe von CO₂-Emittenten anfallen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden erstens karbonatisierungsrelevante Auswahlkriterien für sekundäre Rohstoffe definiert, zweitens mittels Literaturrecherche und Fokus auf Österreich potentiell geeignete Rohstoffe charakterisiert sowie ihr aktuelles Aufkommen und ihre Verwertungs- bzw. Entsorgungswege quantifiziert, und drittens ausgewählte Proben ausführlich chemisch und mineralogisch analysiert.

Als Auswahlkriterien dienen sowohl chemische, physikalische als auch abfallwirtschaftliche Parameter. Ideal geeignete Sekundärrohstoffe besitzen

- einen hohen verfügbaren Ca- und/ oder Mg-Gehalt, ausgedrückt als CO₂-Bindungspotential (in Gramm CO₂ pro Masseneinheit Rohstoff),
- eine hohe selektive Löslichkeit der Ca- und Mg-Phasen,
- eine feine Korngröße bzw. gute und vollständige Mahlbarkeit auf < 100µm,
- niedrige Schwermetallgehalte,
- keine Störstoffe (für die Aufbereitung),
- ein großes Mengenpotential,
- geringe alternative Verwertungsmöglichkeiten und
- sind verfügbar in der Nähe von großen CO₂-Emittenten.

Weltweit wurden bereits sehr viele verschiedene Stoffe aus unterschiedlichsten Branchen für die Karbonatisierung in Erwägung gezogen, darunter Schlacken aus der Eisen- und Stahlerzeugung sowie aus der Müllverbrennung, Aschen aus der Verbrennung diverser Brennstoffe zur Strom- und Wärmeproduktion, Abfälle aus der Zementindustrie, der Papierindustrie so-

wie diverse Bergbauabfälle. Auf Basis der Literaturrecherche werden für Österreich als potentiell am Geeignetsten die in großen Mengen anfallenden Eisen- und Stahlwerksschlacken sowie Müllverbrennungsschlacken angesehen. Aus einem chemischen Blickwinkel sind auch Holzaschen sehr interessant. In Tabelle 35 sind für diese drei Stoffgruppen die verschiedenen recherchierten Einflussparameter zusammengefasst, in Tabelle 36 werden sie bewertet. CaO+MgO - Gehalte über 30% werden dabei als sehr positiv bewertet (+++). Bei der mineralischen Bindung werden MV-Rostasche und Holzasche leicht negativ (-) bewertet, weil ein Teil des Calciums bereits karbonatisiert vorliegt, Hochofenschlacken hingegen positiv (+), weil dort das Calcium typischerweise in wenigen unterschiedlichen Phasen gebunden ist. Das Mengenpotential wird für HOS, LDS und MV-Rostasche als sehr positiv bewertet (> 300.000 t), sowie der deponierte Anteil bei EDS und MV-Rostasche (100%) und die Konzentration auf wenige Produzenten bei allen Eisen- und Stahlwerksschlacken (höchstens zwei). Für Edelstahlschlacken gibt es aktuell keine Verwertungsmöglichkeit (sehr positiv hinsichtlich Karbonatisierung); der rechtliche Status ist bei Hochofenschlacken sehr positiv zu bewerten (gilt nicht als Abfall).

Tabelle 35: Quantifizierung der Einflussfaktoren auf die Eignung zur Karbonatisierung von potentiellen Rohstoffen in Österreich, teilweise unter Anwendung von Schätzungen und Interpretationen. Die Datenquellen und Erläuterungen dazu sind dem Unterkapitel 2.3 ab Seite 34 zu entnehmen.

Parameter	Eisen- und Stahlwerksschlacken				MV-Rostasche	Holzasche
	Hochofenschlacke HOS	Konverterschlacke LDS	Elektro-ofenschlacke EOS	Edelstahlschlacke EDS		
CaO+MgO Gehalt gesamt (in %)	46 - 53	47 - 57	29 - 48	44 - 53	20 - 25	40-50
Mineralische Bindung von Ca und Mg	Calciumsilikate	div. Silikate, Oxide	div. Silikate, Oxide, Aluminate	div. Silikate, Oxide	Silikate, Karbonate, Sulfate. (Hydr)oxide	Silikate, Karbonate, Sulfate, (Hydr)oxide
Unerwünschte Begleitelemente	keine	Cr, V, Mo	Viel Fe, Cr, V, Mo	Cr, V, Mo, F	Pb, Zn, Cd	Cd, Zn
Mengenpotential Gesamt (pro Jahr)	1,6 Mio. t	650.000 t	55.000 t	39.000 t	370.000 t +	120.000 t
Deponierter Anteil (pro Jahr)	550.000 t ¹⁾	435.000 t ²⁾	0 ?	100%	100%	60.000 t
Konzentration auf wenige Produzenten in AUT	Voest Linz & Donawitz	Voest Linz & Donawitz	Marienhütte	Böhler, Breitenfeld	7	> 100
Alternative Verwertungsmöglichkeiten	Zementindustrie, (Straßenbau)	Straßenbau, (Zementindustrie)	Straßenbau	keine	Deponiebau	Bodenverbesserer
Rechtlicher Status	Nebenprodukt	Abfall	Abfall	Abfall	Gefährl. Abfall, zumeist austufbar	Abfall
AISAG	-	Befreit bei zulässiger Verwertung	Befreit bei zulässiger Verwertung	Pflichtig	Befreit bei sachgerechter Deponierung	Befreit bei sachgerechtem Einsatz

1) wird nicht deponiert, sondern werksintern zwischengelagert

2) wird teilweise zwischengelagert

Insgesamt werden in Österreich basierend auf den Recherchen Hochofenschlacken als am besten für die Karbonatisierung geeignet angesehen. Dies liegt einerseits an ihren sehr guten stofflichen Eigenschaften (hoher Ca-Gehalt, gebunden in wenig unterschiedlichen Mineralphasen, keine bzw. nur in geringer Menge vorhandene unerwünschte Begleitelemente) und andererseits an ihrem großen Mengenpotential, das gleichzeitig auf wenige Produzenten konzentriert ist (voestalpine-Standorte in Linz und Donawitz). Da die Zementindustrie als Hauptabnehmer für Hochofenschlacke bei weitem nicht die erzeugten Mengen benötigt, gibt es daher in Österreich, im Gegensatz beispielsweise zu Deutschland, auch ungenutzte Mengen, die aktuell zwischengelagert werden, für die Karbonatisierung aber ein begehrter Rohstoff sind. Auch eine genauere Untersuchung aller anderen hier dargestellten Stoffe ist anzustreben.

Tabelle 36: Bewertung der Einflussfaktoren auf die Eignung zur Karbonatisierung von potentiellen Rohstoffen in Österreich

Der Parameter X wirkt sich auf den Sekundärrohstoff Y wie folgt aus:	Eisen- und Stahlwerksschlacken				MV-Rostasche	Holzasche
	Hochofenschlacke HOS	Konverterschlacke LDS	Elektroofenschlacke EOS	Edelstahlschlacke EDS		
CaO+MgO Gehalt gesamt	+++	+++	+++	+++	+	+++
Mineralische Bindung von Ca und Mg	+	o	o	o	-	-
Unerwünschte Begleitelemente	+	-	-	---	-	-
Mengenpotential Gesamt	+++	+++	-	-	+++	+
Deponierter Anteil	+	+	?	+++	+++	+
Konzentration auf wenige große Produzenten	+++	+++	+++	+++	+	---
Alternative Verwertungsmöglichkeiten	-	+	+	+++	+	+
Rechtlicher Status	+++	+	-	-	-	-

+++ sehr positiv + positiv o neutral - negativ --- sehr negativ

Für die praktische Untersuchung potentiell geeigneter Stoffe stand zwar keine Hochofenschlacke zur Verfügung, dafür wurden Proben einer Elektroofenschlacke aus der Edelstahlproduktion (EDS) untersucht, verschiedene Proben von MV-Rostaschen aus zwei Müllverbrennungsanlagen sowie aus einem Biomassekraftwerk eine Rostasche und eine Flugasche (Holzasche). Von den Proben wurden aus charakteristischen Stücken insgesamt 20 Dünnschliffe zur mineralogischen Untersuchung erstellt. Mittels Kombination mehrerer Untersuchungsmethoden (Polarisationsmikroskopie, Ramanspektroskopie und Elektronenstrahlmikroanalyse) wurden damit Gefüge, Korngrößen und Mineralvergesellschaftungen untersucht, zur Ermittlung der Gesamtmineralogie wurde weiters Röntgendiffraktometrie herangezogen. Daneben wurden die verschiedenen Proben aufbereitet und fein aufgemahlen - einerseits für die chemische Analyse (RFA, ICP-MS, TIC), andererseits für die weiterführenden Löseversuche. Durch ihre große Härte und Widerstandsfähigkeit, sowie metallische Einschlüsse wurde die Aufbereitung der Edelstahlschlacken erschwert. Auch in den Müllver-

brennungsschlacken waren metallische Störstoffe enthalten, die Holzaschen ließen sich hingegen leicht aufmahlen.

Tabelle 37 zeigt in der Folge eine Zusammenstellung der karbonatisierungsrelevanten Parameter der verschiedenen analysierten Proben. Dabei muss festgestellt werden, dass der CaO+MgO-Gehalt bei den Edelstahlschlacken (37,7%) und der Holzasche (32,5%) jeweils etwas niedriger ist als laut Literatur erwartet. Das resultierende erweiterte CO₂-Bindungspotential ist mit 31,9% (EDS) bzw. 30,7% (Holzasche) aber trotzdem relativ hoch zu bewerten. Die untersuchten Proben der Edelstahlschlacken sind zudem durch zwei unterschiedliche Typen gekennzeichnet: dunkle Schlacke, die, abgesehen vom typisch hohen Chrom-Gehalt (5% Cr₂O₃), chemisch der in der Literatur beschriebenen, sehr Fe-reichen Elektroofenschlacke aus der Qualitätsstahlerzeugung entspricht, sowie helle Schlacke, die einer Fluor-haltigen sekundärmetallurgischen Schlacke (SEKS) entspricht. Letztere besteht fast ausschließlich aus CaO und Al₂O₃, mineralisch gebunden als Mayenit, und würde sich stofflich besonders gut für die Karbonatisierung eignen. Allerdings fällt SEKS mengenmäßig nur untergeordnet an. In der dunklen Elektroofenschlacke ist Calcium vor allem im Dicalciumsilikat Larnit gebunden, sowie in Brownmillerit und in Calciumchromit, einer Cr-reichen, bisher nur synthetisch nachgewiesenen Phase.

In den untersuchten Müllverbrennungsschlacken, deren CaO+MgO-Werte innerhalb des vergleichsweise niedrigen Erwartungsbereiches liegen (ca. 25%), ist CaO in den Schmelzprodukten, das heißt in der glasigen bis mikrokristallinen Matrix und den daraus rekristallisierten Mineralen, vor allem Melilith, gebunden. Neben Melilith können auch Wollastonit und Anorthit als weitere Ca-Träger aus der Matrix rekristallisieren. Allerdings kann Ca in den MV-Schlacken auch bereits in karbonatisierter Form vorliegen - entweder als sekundär entstandenes Karbonat, oder häufig auch als Durchläufermineral, z.B. in Betonbruchstücken, Kunststeinen etc. Sehr stark trifft dies in den untersuchten Proben auf den feinkörnigen Schlamm < 100µm zu.

Bereits karbonatisierte Anteile senken das CO₂-Bindungspotential, welches ebenfalls in Tabelle 37 dargestellt ist. Dabei basiert das "normale" CO₂-Bindungspotential nur auf den CaO und MgO-Gehalten, das erweiterte Karbonatisierungspotential bezieht auch die Alkalimetalle K und Na (erhöhend) sowie bereits karbonatisierte Anteile (mindernd) mit ein.

Die untersuchten Holzaschen weisen, wie bereits erwähnt, einen etwas niedrigeren CaO+MgO-Gehalt auf als erwartet. Er ist aber trotzdem wesentlich höher als jener der Müllverbrennungsschlacken. Die Mineralbindung ist relativ ähnlich jener der MV-Schlacken. Es dominiert eine feinkörnige Ca-reiche Matrix aus der vor allem Melilith (bzw. hier das Mg-reiche Endglied Äkermanit) und Wollastonit rekristallisieren. Zudem kann Ca in Dolomit, untergeordnet in Calcit, Portlandit und Apatit gebunden sein. Charakteristisch sind außerdem ein hoher Kalium- und Phosphor-Gehalt, wobei das Kalium vor allem in Silikaten gebunden ist (Kalifeldspat, Leucit).

Hinsichtlich der unerwünschten Begleitelemente sind vor allem die Edelstahlschlacken mit ihren erhöhten Cr-, V- und Mo-Werten (Ø 5% Cr_2O_3 , 1500 ppm V, 800 ppm Mo) als ungünstig einzustufen - außer es gelingt sie im Prozess abzutrennen und als Wertminerale rückzugewinnen. In den Müllverbrennungsschlacken sind wiederum bis zu 1300 ppm Blei, 3000 ppm Kupfer und 4000 ppm Zink enthalten, während die Schwermetallbelastung in den Holzaschen um einiges geringer ist, lediglich 170 ppm Vanadium sind auffallend.

Generell stellen die komplexe Mineralogie der untersuchten Proben sowie die erhöhten Schwermetallgehalte eine große Herausforderung für die Herstellung von Produktfraktionen dar. Es kann daher aus stofflicher Sicht festgehalten werden, dass keiner der drei Sekundärrohstoffe optimal für die Karbonatisierung geeignet ist. Die Edelstahlschlacken, aber auch die Müllverbrennungsschlacken sind zudem schwer aufzubereiten. Aus stofflicher Sicht am günstigsten wird daher die Holzasche angesehen, aufgrund der leichten Aufbereitbarkeit, der vergleichsweise geringen Schwermetallbelastung und der ebenso vergleichsweise weniger komplexen Mineralbindung von Ca. Für eine abschließende Beurteilung sind in jedem Fall noch die Lösungen und Rückstände aus den Löseversuchen zu untersuchen.

Tabelle 37: Einflussfaktoren auf die Eignung zur Karbonatisierung der untersuchten Rohstoffe

	EDS Gesamt	EDS hell (SEKS)	MVA 1 (CR28)	MVA 1 (CR31)	MVA 2	Holzasche (CR 69)
CaO+MgO Gehalt gesamt	37,7 %	58,4%	26,1%	40,6%	24,4%	32,5%
CO ₂ -Bindungspotential	31,7	47,3	21,6	33,1	20,2	27,1
Bereits karbonatisiert (CaCO ₃)	Nichts	Nichts	4,2%	16,7%	9,2%	Wenig
Erweitertes CO ₂ -Bindungspotential (mit K, Na)	31,9	47,4	23,1	27,3	20,0	30,7
Mahlbarkeit	Schlecht	Mittel	Eher schlecht	Bereits feinkörnig	Eher schlecht	Gut
Störstoffe	Einige Metallkugeln	Keine	Viele verschiedene	Keine	Viele verschiedene	Keine
Bindungsformen von CaO	Lar, Al, Brm, Geh, Ccr, May, CaO	May, Flu, CaO, C₃A, Cus, Mx,	Mel, Mx, Plg, Wol, Cal, Ptl, Lar	Mel, Cal, Ptl, Plg, Lar, Etr	Mel, Mx, Cal, Ptl, Plg, Dol, Lar	Mel, Åk, Dol, Wol, Cal, Ptl, Apt, Mx
Bindungsformen von MgO	Wue, Lar, Spl	Per, Spl	Mel, Mx	Mel, Mx	Mel, Mx, Dol	Mel, Mx, Dol
Unerwünschte Begleitelemente	Cr, V, Mo	F	Pb, Zn, Cu	Pb, Zn, Cu	Pb, Zn, Cu	V

fett = CaO oder MgO sind in diesem Mineral zu über 10% vorhanden und das Mineral ist ein Hauptmineral

Åk = Åkermanit, Al = Alit, Apt = Apatit, Brm = Brownmillerit, C₃A = Tricalciumaluminat, CaO = Freikalk, Ccr = Calciumchromit, Cus = Cuspidin, Dol = Dolomit, Etr = Ettringit, Flu = Fluorit, Geh = Gehlenit, Lar = Larnit, May = Mayenit, Mel = Melilith, Mx = undefinierte, zT glasige Matrix, Per = Periklas, Plg = Plagioklas, Ptl = Portlandit, Spl = (Cr-)Spinell, Wue = (Magnesio-)Wüstit

6 Verzeichnisse

6.1 Abkürzungsverzeichnis

a	Jahr
Å	Ångström = 10^{-10} m
AISAG	Altlastensanierungsgesetz
AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AOD	Argon Oxygen Decarburisation = Argon-Sauerstoff Entkohlung
APC-Rückstände	Air Pollution Control - Abgasreinigungsrückstände
AWG	Abfallwirtschaftsgesetz
AVV	Abfallverbrennungsverordnung
BAWP	Bundes-Abfallwirtschaftsplan
BSE	Back Scattered Electrons (Rückgestreute Elektronen)
BGBI	Bundesgesetzblatt
BMVIT	Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie
BMLFUW	Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BMWFJ	Bundesministerium für Wirtschaft, Familie und Jugend
°C	Grad Celsius
C.D.	Carbonation degree - Karbonatumwandlungsrate [%]
CCMC	Carbon Capture and Mineral Carbonation
CCGS	Carbon Capture and Geological Storage
CCS	Carbon Capture and Sequestration
CCU	Carbon Capture and Utilisation
DIN	Deutsches Institut für Normung
E _{CO2}	Experimental CO ₂ -uptake - erzielte CO ₂ -Bindung [$\text{g}_{\text{CO}_2}/100\text{g}_{\text{Rohstoff}}$]
EDM	Elektronisches Datenmanagement
EDS	Edelstahlschlacke
EN	Europäische Normen
EOS	Elektroofenschlacke
FEhS	Forschungsgemeinschaft Eisenhüttenschlacken e.V.
FFG	Österreichische Forschungsförderungsgesellschaft
HOS	Hochofenschlacke
HS	Hüttensand
idF	In der Fassung
IMA	International Mineralogical Association
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
L/S	Liquid/Solid - Flüssig zu Feststoffverhältnis [-]
LDS	Linz-Donawitz-Schlacke (=Konverterschlacke)
mg/kg TM	Milligramm pro Kilogramm Trockenmasse
Mt	Millionen Tonnen
MBA	Mechanisch-biologische Abfallbehandlungsanlage
MSWI	Municipal solid waste incineration (Hausmüllverbrennung)
MVA	Müllverbrennungsanlage
ÖBRV	Österreichischer Baustoff-Recycling Verband
PCC	Precipitated calcium carbonate - chemisches gefälltes Kalziumkarbonat

PGE	Platingruppenelemente
R _{CO2}	Carbonation Potential - Karbonatisierungspotential [kg _{Feststoff} /kg _{CO2}]
Pol II	Einfach polarisiertes Licht im Durchlichtmikroskop
Pol X	Gekreuzte Polarisatoren im Durchlichtmikroskop
RVS	Richtlinien und Vorschriften für das Straßenwesen
SEKS	Sekundärmetallurgische Schlacke
T _{CO2}	Theoretical CO ₂ -uptake - CO ₂ -Bindungspotential [g _{CO2} /100g _{Rohstoff}]
TC	Total Carbon - gesamter Kohlenstoff
TIC	Total Inorganic Carbon - gesamter anorganischer Kohlenstoff
TOC	Total Organic Carbon - gesamter organischer Kohlenstoff
USGS	United States Geological Survey
UVP	Umweltverträglichkeitsprüfung
VD	Vacuum Degassing - Vakuum-Entgasung
VOC	Volatile organic compounds – Flüchtige organische Verbindungen
VOD	Vacuum Oxygen Decarburisation = Vakuum-Sauerstoff Entkohlung
WKO	Wirtschaftskammer Österreich
WSA	World Steel Association

6.2 Tabellen

Tabelle 1: Chemismus, Karbonatisierungspotential und Reaktionseffizienz von Mineralen (O'Connor et al., 2005, S. 2).	9
Tabelle 2: relevante Faktoren für die Karbonatisierung (Pan et al., 2012, S. 785)	23
Tabelle 3: Überblick über Abfälle bzw. industrielle Reststoffe, die für eine Karbonatisierung prinzipiell infrage kommen, verändert und ergänzt nach Sanna et al., 2014, S. 8066f.	24
Tabelle 4: Überblick über Forschungsprojekte im Bereich der Karbonatisierung sekundärer Rohstoffe	32
Tabelle 5: Zusammensetzungsbereiche von Eisenhüttenschlacken (Drissen, 2004, S. 6)	42
Tabelle 6: typische Mineralzusammensetzung von Eisenhüttenschlacken (Drissen, 2004, S. 7)	43
Tabelle 7: Produkte und Reststoffe österreichischer Eisen- und Stahlerzeuger	45
Tabelle 8: Abfallaufkommen von Eisenhüttenschlacken in Österreich	46
Tabelle 9: Auszug aus Anhang 4 der Baustoff-Recyclingverordnung - Zuordnung der Qualitätsklassen zu den Einsatzbereichen und Verwendungsverböten gemäß §§ 13 und 17	54
Tabelle 10: mineralische Zusammensetzung von gequenchter MV-Rostasche, %-Angaben beziehen sich auf den kristallinen Bereich (Lechner et al., 2010a, S. 21)	58
Tabelle 11: Links: durchschnittliche chemische Zusammensetzung von MV-Rostaschen (Lechner und Huber-Humer, 2011). Mitte und rechts: Durchschnittsgehalte von Neben- und Spurenelementen aus ausgewählten österreichischen Müllverbrennungsanlagen (Messzeitraum 1997-2004) sowie Vergleiche mit der Hollandliste für Böden (Umweltbundesamt, 2005, S. 67ff)	59
Tabelle 12: Verhältnis von Schwermetallkonzentrationen in Restmüll, MVA-Schlacke und natürlichen Gesteinen (Lechner et al., 1996, S. 3)	60
Tabelle 13: Abfallaufkommen von Müllverbrennungsschlacken im Vergleich zu allen bei Verbrennungsprozessen angefallenen Schlacken & Aschen (BMLFUW, 2014a, S. 42)	63

Tabelle 14: Anlagen zur thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen in Österreich 2012, Quellenangaben sind am Ende des Literaturverzeichnisses zu finden.	65
Tabelle 15: Verbleib der Abfälle und Reststoffe aus der Verbrennung (Referenzjahr 2005) (Umweltbundesamt, 2007, S. 14).	67
Tabelle 16: Auf österreichischen Deponien abgelagerte Abfälle der Gruppe 313, mit Prozentangabe im Vergleich zum Abfallaufkommen	67
Tabelle 17: Aschegehalte verschiedener Brennstoffe (Oberberger, 1997, S. 2).....	70
Tabelle 18: Anteile der einzelnen Aschenfraktionen an der Gesamtasche (Oberberger, 1997, S. 7).....	70
Tabelle 19: durchschnittliche Zusammensetzung von österreichischen Pflanzenaschen (Mittelwerte für die Mischung aus Grob- und Zyklonflugasche (BMLFUW, 2011c, S. 59f (Anhang D); Datenquellen: Ruckenbauer et al., 1996; Oberberger et al., 1995, 1997).....	72
Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung von verschiedenen Aschfraktionen aus der Verbrennung eines Rinde-Hackgut-Span-Gemisches (n = 10), (Oberberger, 1997, S. 9).....	73
Tabelle 21: Mineralogische Zusammensetzung von verschiedenen schwedischen Holzaschen (verändert nach Holmberg und Claesson, 2001, S. 822)	74
Tabelle 22: Abfallaufkommen von Holz- und Strohaschen im Vergleich zu allen bei Verbrennungsprozessen angefallenen Schlacken und Aschen (BMLFUW, 2014a, S. 42).....	75
Tabelle 23: Auf österreichischen Deponien abgelagerte Holz- und Strohaschen, mit Prozentangabe im Vergleich zum Abfallaufkommen, sowie Massenangabe der gesamten deponierten Abfälle der Gruppe 313 (BMLFUW, 2014a, S. 43).....	78
Tabelle 24: Deponierte Holzaschen und Strohaschen der Schlüsselnummer 31 306 nach Bundesländern in Tonnen, 2012 (BMLFUW, 2014a, S. 44).	78
Tabelle 25: RFA-Ergebnisse der Edelstahlschlacken-Sammelproben im Vergleich zu Literaturdaten	93
Tabelle 26: RFA-Ergebnisse von Einzelstücken der Edelstahlschlacken im Vergleich zu Literaturdaten von Elektroofenschlacke aus der Qualitätsstahlerzeugung sowie sekundärmetallurgischer Schlacke.....	94
Tabelle 27: Ergebnisse der Spurenelementanalytik (ICP-MS) sowie des Aschegehalts und des Gesamten Kohlenstoffs der Edelstahlschlacken, Vergleich mit Firmendaten einer AAS-Messung.....	96
Tabelle 28: RFA-Ergebnisse der Müllverbrennungsschlacken im Vergleich zu den von Lechner und Huber-Humer (2011) für Österreich angegebenen Durchschnittsgehalten der Hauptelemente	121
Tabelle 29: ICP-MS Ergebnisse der Müllverbrennungsschlacken im Vergleich zu Gehalten von Nebenelementen der MVA Spittelau (Lechner und Huber-Humer, 2011, S.22).....	122
Tabelle 30: abgeschätzter Calcitanteil und Karbonatisierungspotential der Müllverbrennungsschlacken	123
Tabelle 31: Zusammensetzung der feinkörnigen und glasigen Matrix der untersuchten MV-Rostaschen. Datenbasis bzw. Einzelwerte (n = 32) siehe Tabelle 48 im Anhang.	125
Tabelle 32: RFA-Ergebnisse der Holzaschen im Vergleich zum den Referenzwerten eines Rostasche-Zyklonflugasche-Gemisches von Hackgut (vgl. Tabelle 19)	138
Tabelle 33: ICP-MS-Ergebnisse der untersuchten Holzaschen im Vergleich zu Literaturdaten (Grobasche, Flugasche, vgl. Tabelle 19) sowie Ergebnissen aus der untersuchten MV-Rostasche.....	139
Tabelle 34: abgeschätzter Calcitanteil und Karbonatisierungspotential der Holzaschen	140
Tabelle 35: Quantifizierung der Einflussfaktoren auf die Eignung zur Karbonatisierung von potentiellen Rohstoffen in Österreich, teilweise unter Anwendung von Schätzungen und Interpretationen. Die Datenquellen und Erläuterungen dazu sind dem Unterkapitel 2.3 ab Seite 34 zu entnehmen.	155

Tabelle 36: Bewertung der Einflussfaktoren auf die Eignung zur Karbonatisierung von potentiellen Rohstoffen in Österreich	156
Tabelle 37: Einflussfaktoren auf die Eignung zur Karbonatisierung der untersuchten Rohstoffe	158
Tabelle 38: Grenzwerte für die Gehalte im Feststoff (Gesamtgehalte) für die Annahme von Bodenaushubmaterial bzw. von Abfällen auf Deponien laut Deponieverordnung 2008, Anhang 1	I
Tabelle 39: Grenzwerte die Gehalte im Eluat für die Annahme von Bodenaushubmaterial bzw. von Abfällen auf Deponien laut Deponieverordnung 2008, Anhang 1	II
Tabelle 40: Anforderungen an Rückstände aus Abfallverbrennungsanlagen beim Einsatz in ungebundenen und mit Bindemittel stabilisierten Tragschichten (BAWP 2011, Teil 2, S. 289)	III
Tabelle 41: Richtwerte der Richtlinie für Recyclingbaustoffe des Österreichischen Baustoff-Recycling Verbands (Umweltbundesamt, 2005, S. 107).	IV
Tabelle 42: Parameter und Grenzwerte für Gesteinskörnungen aus Stahlwerksschlacken direkt aus der Produktion, die ausschließlich zur Herstellung von Asphaltmischgut verwendet werden (Recyclingbaustoffverordnung, Anhang 2, Tabelle 4)	IV
Tabelle 43: Qualitätsanforderungen an Asche aus Biomassefeuerungen (Pflanzenaschen) für die Verwendung als Zuschlagsstoff für die Herstellung von Komposten (Kompostverordnung, Anlage 1, Teil 4, Tabelle 3) sowie für die Ausbringung zur Verwertung auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen (BMLFUW, 2011, S. 19).	V
Tabelle 44: Übersicht über die Untersuchungsmethoden an den einzelnen Proben	VI
Tabelle 45: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der dunkelbraunen Elektroofenschlacke (EDS). Sauerstoff wurde extra gemessen, aber nach den Messungen manuell um jeweils -10% korrigiert. Werte für Wasserstoff im Portlandit wurden anhand der theoretischen Stöchiometrie ergänzt.	VII
Tabelle 46: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der dunkelgrauen Elektroofenschlacke (EDS). Sauerstoff wurde extra gemessen, aber nach den Messungen manuell um jeweils -10% korrigiert. Für ein entdecktes Nb-haltiges Mineral wurde mittels eigenem WDS-Spektrum der Nb-Gehalt abgeschätzt....	VIII
Tabelle 47: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der hellen Elektroofenschlacke (SEKS). Datengrundlage sind hier die Messwerte in Oxidprozent, welche in Massenprozent umgerechnet wurden. D.h. Sauerstoff wurde nicht extra gemessen.	VIII
Tabelle 48: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der Müllverbrennungsschlacken: Matrix- und Glasphasen sowie Kristallite	IX
Tabelle 49: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der Müllverbrennungsschlacken - Fortsetzung: Durchläuferminerale, oxidierte Metalle, Legierungen. Als Basis der Messung dienten jeweils die gemessenen Massenprozent, d.h. Sauerstoff wurde extra gemessen, aber teilweise manuell nachträglich korrigiert: um -5% bei CR30_3 A bis P und um 10% bei CR30_3 1 bis 7, CR27_1 und CR28_1). Typen: 1 = feinkörnige Matrix oder Glasphase; 2 = Kristallit; 3 = Durchläufermineral; 4 = oxidiertes Metall; 5 = Sulfid; 6 = Metall bzw. Legierung	X
Tabelle 50: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der Holzaschen. Datengrundlage sind hier die Messwerte in Oxidprozent, welche in Massenprozent umgerechnet wurden. D.h. Sauerstoff wurde nicht extra gemessen. Aufgrund der Tatsache dass die Messsumme in direkter Korrelation mit der Zunahme des gemessenem CaO-Gehalt z.T. deutlich über 100% stieg, wurde der CaO-Gehalt manuell um relativ -11% korrigiert. Die Werte für Kohlenstoff (in den Karbonaten) wurden anhand theoretischer Stöchiometrie hinzugefügt.	XI

6.3 Abbildungen

Abbildung 1: Energiezustände von Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen.....	5
Abbildung 2: Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe im Kontext der CO ₂ -Reduktion sowie Stammbaum der verschiedenen Prozessrouten (verändert nach Lehner, 2014, S. 8; Olajire, 2013, S. 6). Grau markiert ist die indirekte Karbonatisierung in wässrigem Medium als bevorzugte Methode zur Herstellung karbonatischer Wertstofffraktionen im Kontext von CCU.....	6
Abbildung 3: Prinzipskizze direkte und indirekte Karbonatisierung, verändert nach Eloneva, 2010, S. 28.....	7
Abbildung 4: Verfügbarkeit von primären Rohstoffe für die Karbonatisierung (Sanna et al., 2014, S. 8052; verändert nach Park et al., 2012).....	10
Abbildung 5: Prinzip der ex-situ CO ₂ -Bindung durch Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe (Lehner et al., 2012, S. 66; verändert nach IPCC, 2005, S. 323).....	13
Abbildung 6: Löslichkeit ausgewählter synthetisch erzeugter Mineralen in Abhängigkeit des pH-Wertes (Titrationskurven) (Engström et al., 2013).....	21
Abbildung 7: Mineralogische Zusammensetzung einer Konverterschlacke: Säulen = unbehandelte Schlacke, Punkte = unlöslicher Rest nach 60min 0,5 M HNO ₃ -Lösung bei 22°C (Doucet, 2010).....	21
Abbildung 8: Abfallaufkommen in Österreich im Jahr 2012, nach ausgewählten Abfallgruppen (Datenquelle: Umweltbundesamt, 2014, S. 4) im Vergleich mit dem gesamten CO ₂ -Ausstoß in Österreich im Jahr 2011 (Umweltbundesamt, 2013, S. 16).....	34
Abbildung 9: Entstehung von Eisenhüttenschlacken (FEhS, 2015).....	35
Abbildung 10: links: granuliert Hochofenschlacke (Hüttensand); rechts: LD-Schlacke.....	37
Abbildung 11: Verwertung von Hochofenschlacke und Stahlwerkschlacke der VOEST-Alpine Stahl Linz im Jahr 2005 (Amt der Oberösterreichischen Landesregierung, 2007, S. 842ff).....	47
Abbildung 12: Schema einer Rostfeuerung mit Quantifizierung der Stoffströme (Umweltbundesamt, 2005).....	62
Abbildung 13: Prinzip einer nachhaltigen Nutzung von Biomasseaschen (Bios, 2015; verändert nach Oberberger und Supancic, 2009, S. 5).....	77
Abbildung 14: links: Elektronenstrahlmikrosonde am Lehrstuhl für Rohstoffmineralogie, rechts: Röntgendiffraktometer am Lehrstuhl für Gesteinshüttenwesen.....	84
Abbildung 15: Aufbereitungsgeräte: a) Backenbrecher b) Prinzipskizze Kurbelbackenbrecher c) Riffelteiler d) Planetenkugelmühle e) Mahlbecher mit Mahlgut und Kugeln f) Mörsermühle.....	89
Abbildung 16: Aufbereitungsschema.....	90
Abbildung 17: dunkle Schlackenstücke der Proben CR23 bis CR26. a) stark poröse Schlacke mit Schmelzeinschlüssen, b) wenig poröse, dichte, harte Schlacke, c) braune Schlacke mit hellen, nadeligen Mineralphasen (rechts im Handstück) d) dunkle Schlacke mit hellen, runden Komponenten.....	91
Abbildung 18: helle Schlackenstücke der Proben CR23 bis CR26. a) Freikalk, b) sekundärmetallurgische, bröselige Schlacke, c) quarzartiges Stück mit Poren im Randbereich d) quarzartiges Stück mit gelber Eigenfarbe.....	92
Abbildung 19: links: Scan eines Dünnschliffes dunkelbrauner Schlacke, rechts: grobes Schliffgefüge, oben im Auflicht mit dunklem, leistenförmigem Alit und hellen, kugeligen Metalleinschlüssen, unten im Durchlicht (Pol II) mit nadelförmigem Calciumchromit und gelb bis rotbraun zoniertem Magnesiowüstit.....	98
Abbildung 20: mikroskopische Aufnahmen aus Bereichen dunkelbrauner Schlacke, links jeweils im Durchlicht (Pol II), rechts im Auflicht. Oben: erkennbarer Pleochroismus im nadeligen Calciumchromit sowie Unterscheidung von Brownmillerit und Magnesiowüstit im Auflicht (roter Kreis). Unten: Zonierung im Magnesiowüstit inkl. nadeligen Einschlüssen.....	100

Abbildung 21: Bereich mit charakteristischer Mineralvergesellschaftung mit nadeligem Calciumchromit. Oben: BSE Bild, unten: Elementverteilungsbilder.....	101
Abbildung 22: Bereich mit charakteristischer Zonierung von Magnesiowüstit. Oben BSE Bild, unten Elementverteilungsbilder.....	102
Abbildung 23: links: Scan eines Dünnschliffes dunkelgrauer Schlacke, rechts: grobes Schliftgefüge, oben im Auflicht, unten im Durchlicht (Pol II) - mit in unterschiedlichen Richtungen orientierten, verwachsenen Mineralphasen	104
Abbildung 24: mikroskopische Aufnahmen aus Bereichen dunkelgrauer Schlacke, links jeweils im Durchlicht (Pol II), rechts im Auflicht. Oben: Verwachsung/Entmischung von opakem Magnesiowüstit mit länglich/nadelig orientiertem Gehlenit, sowie höher lichtbrechender Larnit mit Spaltbarkeit. Unten: oktaedrische Spinelle, z.T. verzwilligt, durch die sehr geringe Schlifffdicke in diesem Bereich (ca. 15µm) mit hellerer Eigenfarbe.....	105
Abbildung 25: charakteristische Mineralvergesellschaftung in dunkelgrauer Schlacke. Links: BSE-Bild, unten Elementverteilungsbilder.....	107
Abbildung 26: Links: Al-reicher, Cr-armer Brownmillerit (B) mit grüner Eigenfarbe in dunkelbrauner Schlacke im Durchlicht mit eingeklappter Kondensorlinse (Pol II). Rechts: bunte Interferenzfarben von Brownmillerit, niedrige beim Calciumsilikat (L), isotroper Magnesiowüstit (W) (Pol X).	108
Abbildung 28: Olivineinschlüsse in feinkörniger Wüstit-Calciumsilikat-Matrix. Durchlichtaufnahmen, links bei parallelen (Pol II), rechts bei gekreuzten Polarisatoren (Pol X).....	109
Abbildung 27: oben links: Entmischungslamellen von Srebrodolskit ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) in Magnesiowüstit (Mg,Fe)O: oben rechts: Scheelit (weiß) neben Magnesiowüstit (hellgrau). Links: Ca-Nb-Oxid, (mittelgrau) verwachsen mit Magnesiowüstit (hellgrau). BSE-Bilder.....	109
Abbildung 29: links: Scan des Dünnschliffes gelber Schlacke mit Lage der Fotos, rechts: grobes Schliftgefüge - oben im Durchlicht (Pol II), unten im Auflicht.	110
Abbildung 30: BSE-Bild mit den vier verschiedenen Phasen der gelben Schlackenstücke: Mayenit (Ma), Tricalciumaluminat (C3A), Periklas (Pe) sowie gediegenem Eisen (E). Zusätzlich Messpunkte (x) in der feinkörnigen Matrix, die keiner Phase zugeordnet werden können.....	111
Abbildung 31: Aufnahmen hellgrauer Schlacke: oben links im Durchlicht (Pol II), oben rechts im BSE-Bild, unten im Auflicht. Ma = Mayenit, Pe = Periklas, F = Fluorit, x = nicht definierte Matrixphase	112
Abbildung 32: durchlichtmikroskopische Aufnahmen der Cr-haltigen hellgrauen Schlacke bei parallelen (links) und gekreuzten (rechts) Polarisatoren. Rotstich der Spinelle links, IF bei Cuspidin rechts.	113
Abbildung 33: Elementverteilungsbilder einer typischen Mineralvergesellschaftung in Cr-haltiger hellgrauer Schlacke.	114
Abbildung 34: Röntgendiffraktogramme der vier Kübelproben der Edelschlacken	116
Abbildung 35: Fragmentierte MVA-Rostasche aus Demonstrationsversuch am Fraunhofer IBP	118
Abbildung 36: links: gesamte Probe CR28 im Einheitsgrau nach der Trocknung. rechts: Siebrückstand bei 8 mm, mit erkennbaren Ziegel- und Keramikbruchstücken.....	119
Abbildung 37: Scans von Dünnschliffen diverser MVA-Schlackenstücke.....	124
Abbildung 38: glasiges Schlackenbruchstück mit Schlierenbildung und wenigen Kristalliten. Oben im Durchlicht (Pol II), unten Elementverteilungsbilder. M = Melilith, Py = Pyroxen.....	126
Abbildung 39: glasige Schlacke mit Schlierenbildung. Links Pol II, rechts Pol X mit nadeligen Wollastonit-Kristallen.....	127
Abbildung 40: Durchlichtaufnahme einer hellgrünen, mikrokristallinen Schlacke. Links Pol II, rechts Pol X. Kfs = Kalifeldspat, Qz = Quarz. Rahmen = Untersuchungsbereich Mikrosonde	127

Abbildung 41: Elementverteilungsbilder einer sehr feinkörnigen Schlacke (M = Melilith, An = Anorthit)	128
Abbildung 42: Durchlichtaufnahmen großer Melilith-Kristalle in opaker, Fe- und Ti-reicher Matrix. Links Pol II, rechts Pol X.	129
Abbildung 43: BSE-Aufnahmen einer Fe- und Ti-reichen Matrix mit Melilith-Kristalliten (M) und Magnetit (Mag). Links unten ist zudem ein Dolomiteinschluss erkennbar (Dol).	129
Abbildung 44: dunkles Schlackestück mit Übergang von glasiger zu kristalliner Matrix. Links oben Pol II, links unten BSE-Bild, rechts Elementverteilungsbilder (M = Melilith, W = Wüstit).....	130
Abbildung 45: Durchlichtaufnahmen von einem künstlichen Kalksandstein. Links Pol II, Rechts Pol X	131
Abbildung 46: Links: Gemenge aus Plagioklas (Plg), Biotit (Bt) und Ilmenit (Ilm) (Pol II). Rechts: Quarzeinschluss mit Ausbrücken (Pol X).....	131
Abbildung 47: Keramikbruchstück mit anderen Komponenten als Anbackung an ein Schlackenstück. Oben links im Durchlicht (Pol II), oben rechts im Auflicht.	132
Abbildung 48: großer Eiseneinschluss im Auflicht– im Detail sind verschiedene Kupferphasen ersichtlich: Kupfer (Cu), Idait (Id), und Bronze (Br).	133
Abbildung 49 Links: Aluminium/Silizium-Einschluss (Auflicht). Mitte: Aluminiemeinschluss mit Fe-Anteilen und Reaktionssaum aus Gibbsit (Al(OH) ₃) und Korund (Al ₂ O ₃) (BSE-Bild). Rechts: kugelige Bronzeinschluss (Br), verwachsen mit Ferrosilizium.....	133
Abbildung 50: glasiges Schlackenstück mit einigen kugeligen, metallischen Einschlüssen. Links Pol II, rechts BSE-Bild	134
Abbildung 51: Röntgendiffraktogramme der verschiedenen untersuchen Müllverbrennungsschlacken	135
Abbildung 52: Bruchstücke der verschlackten Holzasche, links mit eingeschlossenen, weißen Komponenten (Dolomit). Rechts unvollständig verbrannte Fichtennadeln in der Flugasche	138
Abbildung 53: links: Dünnschliffscan der Holzasche, rot eingekreist ein Dolomitkorn. rechts: rostig braune, feinkörnige Matrix mit Wollastonit-Kristalliten. Oben Pol II, unten Pol X	141
Abbildung 54: Vergleich zweier Schlibfbereiche - mit rostig brauner und sehr dunkler Matrix. Oben Durchlichtaufnahmen (links Pol II, rechts Pol X), unten beschriftetes BSE-Bild.....	142
Abbildung 55: Elementverteilungsbilder von zwei verschiedenen Bereichen in der Holzasche.....	143
Abbildung 56: Anbackungen an die Holzasche. Oben: mikroskopische Aufnahmen bei parallelen (links) und gekreuzten Polarisatoren (rechts). Unten: beschriftetes BSE-Bild.....	144
Abbildung 57: links oben: großer Quarzeinschluss (Qz) sowie Äkermanit-Kristallite (Ak) (Pol X). rechts oben: schmutzig braune Dolomiteinschlüsse (Dol), um die sich radialstrahlig Kristallite bilden (Pol II). unten links: Wüstit Kristallite (W) entmischen aus Fe-reichem Einschluss. unten rechts: schmutzige, rhomboedrische Dolomitekristalle (Pol II).	145
Abbildung 58: Röntgendiffraktogramm der Holzaschen	146
Abbildung 59: CaO- und MgO-Gehalte der untersuchten Proben im Vergleich zum jeweiligen Erwartungsbereich.....	150
Abbildung 60: Ca und Mg-Gehalte der mittels Mikrosonde identifizierten Mineralphasen der Edelstahlschlacken. Punkte = Mittelwert, Linien = Schwankungsbereich. Schwarze Umrahmung = Hauptmineralphase.....	151
Abbildung 61: Ca und Mg-Gehalte der mittels Mikrosonde identifizierten Mineralphasen der Müllverbrennungsschlacken und Holzaschen. Punkte = Mittelwert, Linien = Schwankungsbereich. Schwarze Umrahmung = Hauptmineralphase	153

7 Literatur

- AALOE, A., H. BAUERT und A. SOESOO. **2007**. Kukersite Oil Shale. MTÜ GEOGuide Baltoscandia. 31 S.
http://www.gi.ee/geoturism/KukerOilShale_ENG_062011_100dpiS.pdf
- AMT DER OBERÖSTERREICHISCHEN LANDESREGIERUNG. **2007**. Bescheid - Genehmigung für das Vorhaben "L6" - Teil 1. 1866 S.
<http://www5.umweltbundesamt.at/uvpdb/docs/Bescheide/LinzL6/Grundsatzgenehmigung.pdf>
- AMT DER SALZBURGER LANDESREGIERUNG. **2006**. Richtlinie für die Aufbringung von Asche aus Holzfeuerungsanlagen auf landwirtschaftlich genutzte Böden - Asche-Richtlinie 2006. 16 S.
http://www.salzburg.gv.at/pdf_bodenschutz_ascherichtlinie_06
- AMT DER STEIERMÄRKISCHEN LANDESREGIERUNG. **2009**. Bescheid über das UVP-Vorhaben "Voest Deponie". 151 S. http://www.umwelt.steiermark.at/cms/dokumente/11103700_9176022/abeb180b/Bescheid_041109_mit_Matrix.pdf
- BAFU - BUNDESAMT FÜR UMWELT (Hg). **2010**. *KVA-Rückstände in der Schweiz - Der Rohstoff mit Mehrwert*. Bern. 230 S.
- BEAUDOIN, G., R. HÉBERT, M. CONSTANTIN, J. DUCHENSE, E. CECCHI und F. HUOT. **2008**. Spontaneous carbonation of serpentinite in milling and mining waste, Southern Québec and Italy. In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, (ACEME-08)*. Sapienza Università di Roma. Roma, Italy, S. 73-82.
- BERGTHALER, W. **2013**. Zum Entwurf der österreichischen Recyclingbaustoffverordnung am Beispiel der Stahlwerksschlacken - Chronik eines (vorläufig) gescheiterten abfallrechtlichen Regelungsversuchs und Grund zur Hoffnung. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hg). *Aschen, Schlacken, Stäube - Aus Abfallverbrennung und Metallurgie*. Neuruppin: TK-Verlag, S. 21-28. ISBN 978-3-935317-99-3.
- BGBl. I Nr. 102/2002 idF BGBl. I Nr. 193/2013 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **2002**. *Bundesgesetz über eine nachhaltige Abfallwirtschaft (Abfallwirtschaftsgesetz 2002 - AWG 2002)*.
- BGBl. I Nr. 144/2011 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **2011**. *Bundesgesetz über das Verbot der geologischen Speicherung von Kohlendioxid*.
- BGBl. I Nr. 181/2015 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **2015**. *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Pflichten bei Bau- und Abbruchtätigkeiten, die Trennung und die Behandlung von bei Bau- und Abbruchtätigkeiten anfallenden Abfällen, die Herstellung und das Abfallende von Recycling-Baustoffen (Recycling-Baustoffverordnung)*.
- BGBl. I S. 1726/2012 - BUNDESGESETZBLATT DER BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND. **2012**. *Gesetz zur Demonstration der dauerhaften Speicherung von Kohlendioxid (Kohlenstoffdioxid-Speicherungsgesetz - KSpG)*.
- BGBl. II Nr. 292/2001 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **2001**. *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Qualitätsanforderungen an Komposte aus Abfällen (Kompostverordnung)*.
- BGBl. II Nr. 389/2002 idF BGBl. I Nr. 127/2013 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **2002**. *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft und des Bundesministers für Wirtschaft, Familie und Jugend über die Verbrennung von Abfällen (Abfallverbrennungsverordnung - AVV)*.
- BGBl. II Nr. 39/2008 idF BGBl. II Nr. 104/2014 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **2008**. *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über Deponien (Deponieverordnung - DVO 2008)*.
- BGBl. II Nr. 570/2003 idF BGBl. II Nr. 498/2008 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **2003**. *Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über ein Abfallverzeichnis (Abfallverzeichnisverordnung)*.

BGBl. Nr. 299/1989 idF BGBl. I Nr. 103/2013 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **1989.** Bundesgesetz vom 7. Juni 1989 zur Finanzierung und Durchführung der Altlastensanierung (Altlastensanierungsgesetz - ALSAG).

BGBl. Nr. 513/1994 idF BGBl. I Nr. 189/2013 - BUNDESGESETZBLATT FÜR DIE REPUBLIK ÖSTERREICH. **1994.** Bundesgesetz über den Verkehr mit Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelgesetz 1994 - DMG 1994).

BIALUCHA, R. **2007.** Löslichkeit umweltrelevanter Elemente aus Eisenhüttenschlacken in Abhängigkeit vom pH-Wert. *FEhS-Institut für Baustoff-Forschung: Report*, **14**(1), 1-5. <http://www.fehs.de/uploads/media/report14-a2007.pdf>

BIALUCHA, R. und M. SPANKA. **2014.** Zeitliche Entwicklung der Karbonatisierung von Stahlwerksschlacken und Auswirkung auf die Löslichkeit umweltrelevanter Bestandteile. *FEhS-Institut für Baustoff-Forschung: Report*, **21**(1), 1-7. http://www.fehs.de/uploads/media/Juli_Report_2014.pdf

BIOS - BIOENERGIESYSTEME GMBH. **2015.** *Aschennutzung* [online]. <http://www.bios-bioenergy.at/de/taetigkeitsfeld/aschennutzung.html>

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (Hg). **2002.** Erläuterungen zur AEV Salzherstellung - BGBl II Nr. 43/2002. <http://wko.at/up/enet/wasser/aevsalzherstellung.pdf>

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (Hg). **2006.** Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2006. 332 S. http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/dms/bawp/BMLFUW_BAWP_2007/BMLFUW_BAWP_2006.pdf

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (Hg). **2011a.** Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011 - Band 1. 241 S. http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/dms/bawp/BAWP_2011_Teil_1_13.pdf

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (Hg). **2011b.** Bundes-Abfallwirtschaftsplan 2011 - Band 2. 182 S. http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/dms/bawp/BAWP_2011_Teil_2_2012-07-25-1-/BAWP_2011_Teil_2_2012.07.25%5B1%5D.pdf

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (Hg). **2014a.** Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich, Statusbericht 2013. 95 S. http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/dms/bawp/Statusbericht_2017/Statusbericht_2013.pdf

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (Hg). **2015.** Die Bestandsaufnahme der Abfallwirtschaft in Österreich, Statusbericht 2014. 94 S. http://www.bundesabfallwirtschaftsplan.at/dms/bawp/Statusbericht_2018/Statusbericht_2014.pdf

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (Hg): HOLZNER, H. und I. OBERNBERGER. **2011c.** Richtlinie für den sachgerechten Einsatz von Pflanzenaschen zur Verwertung auf Land- und Forstwirtschaftlich genutzten Flächen. Fachbeirat für Bodenfruchtbarkeit und Bodenschutz. 75 S. http://www.bmlfuw.gv.at/dms/lmat/publikationen/richtlinie_pflanzenasche/Richtlinie%20Pflanzenasche.pdf

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT (Hg): NEUBACHER, F. **2009.** Thermische Abfallbehandlung in Österreich - Weißbuch - Zahlen, Daten, Fakten - 2. Auflage. 117 S. http://www.bmlfuw.gv.at/dms/lmat/greentec/abfall-ressourcen/behandlung-verwertung/behandlung-thermisch/Abfallverbrennung/Weißbuch_Verbrennung_2009/Wei%C3%9Fbuch_Verbrennung_2009.pdf

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT. **2013a.** Bescheid vom 27.06.2013; GZ: BMFLUW UW2.1.2/0266-VII/2013-Ga.

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT. **2013b**. Gegenschrift zur Beschwerde der voestalpine Stahl GmbH; do. Zl. 2013/07/153-2. 9 S.

http://www.umweltdachverband.at/fileadmin/user_upload/pdfs/Presse/Presse_2014/Erledigung_I_BMLFUW-UW_2_1_2_0412-VI_1_2013_30_10_2013_.pdf

BMLFUW - BUNDESMINISTERIUM FÜR LAND- UND FORSTWIRTSCHAFT, UMWELT UND WASSERWIRTSCHAFT. **2014b**. Entwurf einer Recycling-Baustoffverordnung. 25 S.

https://www.wko.at/Content.Node/branchen/oe/sparte_iuc/Abfall--und-Abwasserwirtschaft/2014_11_18_Entwurf_RecyclingbaustoffVO.pdf

BMUB - BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT, NATURSCHUTZ, BAU UND REAKTORSICHERHEIT (Hg). **2012**. 2. Arbeitsentwurf (Stand 31.10.2012) Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen und das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzbaustoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material - Mantelverordnung.

http://www.bmub.bund.de/fileadmin/Daten_BMU/Download_PDF/Bodenschutz/entw_mantelverordnung.pdf

BMWFJ - BUNDESMINISTERIUM FÜR WIRTSCHAFT, FAMILIE UND JUGEND (Hg). **2013**. Österreichisches Montan-Handbuch 2013. Bergbau - Rohstoffe - Grundstoffe - Energie. 309 S.

<https://www.bmwfj.gv.at/EnergieUndBergbau/Montanhandbuch/Documents/MHB2013.pdf>

BOBICKI, E.R., Q. LIU, Z. XU und H. ZENG. **2012**. Carbon capture and storage using alkaline industrial wastes. *Progress in Energy and Combustion Science*, **38**(2), 302-320. doi:10.1016/j.pecs.2011.11.002

BONENFANT, D., L. KHAROUNE, S. SAUVÉ, R. HAUSLER, P. NIQUETTE, M. MIMÉAULT und M. KHAROUNE. **2008a**. CO₂ Sequestration by Aqueous Red Mud Carbonation at Ambient Pressure and Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**(20), 7617-7622. doi:10.1021/ie7017228

BONENFANT, D., L. KHAROUNE, S. SAUVÉ, R. HAUSLER, P. NIQUETTE, M. MIMÉAULT und M. KHAROUNE. **2008b**. CO₂ Sequestration Potential of Steel Slags at Ambient Pressure and Temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**(20), 7610-7616. doi:10.1021/ie701721j

BOOT-HANDFORD, M.E., J.C. ABANADES, E.J. ANTHONY, M.J. BLUNT, S. BRANDANI, N. MAC DOWELL, J.R. FERNÁNDEZ, M.-C. FERRARI, R. GROSS, J.P. HALLETT, R.S. HASZELDINE, P. HEPTONSTALL, A. LYNDFELT, Z. MAKUCH, E. MANGANO, PORTER, R. T. J., M. POURKASHANIAN, G.T. ROCHELLE, N. SHAH, J.G. YAO und P.S. FENNELL. **2014**. Carbon capture and storage update. *Energy & Environmental Science*, **7**(1), 130-189. doi:10.1039/c3ee42350f

BOSCHI, C., A. DINI, L. DALLAI, G. GIANELLI und G. RUGGIERI. **2008**. Mineralogical sequestration of carbon dioxide: new insights from the Malenrata magnesite deposit (Tuscany, Italy). In: *Proceedings of the 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, (ACEME-08)*. Sapienza Università di Roma. Roma, Italy, S. 55-61.

BRANDSTÄTTER, P. **2007**. Behandlung von Aschen/Schlacken in Wien. 8. Internationaler Abfallwirtschaftskongress. ITNP, WU Wien. 20 S. <http://www.wu.ac.at/itnp/downloads/kongress2007/02brandstaetter-de.pdf>

BÜCHSENMEISTER, R. **2013**. *Verbreitung und Leistung der Fichte in Österreich* [online]. http://www.waldwissen.net/wald/baeume_waldpflanzen/nadel/bfw_fichte_verbreitung/index_DE

CHANG, E.E., C.-H. CHEN, Y.-H. CHEN, S.-Y. PAN und P.-C. CHIANG. **2011**. Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor. *Journal of hazardous materials*, **186**(1), 558-564. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.11.038

CHANG, E.E., S.-Y. PAN, Y.-H. CHEN, C.-S. TAN und P.-C. CHIANG. **2012**. Accelerated carbonation of steelmaking slags in a high-gravity rotating packed bed. *Journal of hazardous materials*, **227-228**, 97-106. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.05.021

COSTA, G. **2009**. *Accelerated carbonation of minerals and industrial residues for carbon dioxide storage*. Dissertation. Università degli Studi di Roma Tor Vergata. Rom. 165 S.

- COSTA, G., R. BACIOCCHI, A. POLETTINI, R. POMI, C.D. HILLS und P.J. CAREY. **2007**. Current status and perspectives of accelerated carbonation processes on municipal waste combustion residues. *Environmental monitoring and assessment*, **135**(1-3), 55-75. doi:10.1007/s10661-007-9704-4
- DOELTER, C. und H. LEITMEIER. **1929**. *Handbuch der Mineralchemie - Band IV: Sulfate, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Haloidsalze und Salzlagerstätten*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 1494 S. ISBN 978-3-642-49580-9.
- DOUCET, F. **2010**. Effective CO₂-specific sequestration capacity of steel slags and variability in their leaching behaviour in view of industrial mineral carbonation. *Minerals Engineering*, **23**(3), 262-269. doi:10.1016/j.mineng.2009.09.006
- DRISSEN, P. **2004**. Eisenhüttenschlacken - industrielle Gesteine. *FEhS-Institut für Baustoff-Forschung: Report*, **11**(1), 4-9. <http://www.fehs.de/uploads/media/report11-a2004.pdf>
- DRISSEN, P. **2006**. Mineralische Bindung von Spurenelementen in Stahlwerksschlacken. *FEhS-Institut für Baustoff-Forschung: Report*, **13**(1), 6-10. <http://www.fehs.de/uploads/media/report13-a2006.pdf>
- DRISSEN, P. und D. MUDERSBACH. **2012**. Entwicklung von Baustoffen aus Edelstahlschlacken für Flächensanierung und Deponiebau. *FEhS-Institut für Baustoff-Forschung: Report*, **19**(1), 1-6. http://www.fehs.de/uploads/media/Report_19-a2012.pdf
- DRISSEN, P. und H. SCHREY. **2004**. Verbesserung der Raumbeständigkeit von Stahlwerksschlacken. *FEhS-Institut für Baustoff-Forschung: Report*, **11**(1), 2-4. <http://www.fehs.de/uploads/media/report11-a2004.pdf>
- EGGENBERGER, U. und U. MÄDER. **2010**. Charakterisierung und Alterationsverfahren von KVA-Schlacken. In: BUNDESAMT FÜR UMWELT (Hg). *KVA-Rückstände in der Schweiz - Der Rohstoff mit Mehrwert*. Bern, S. 116-137.
- EHRENBERG, A. **2006**. Hüttensand - Ein leistungsfähiger Baustoff mit Tradition und Zukunft - Teil 1. *Beton-Information*, (4), 35-63. <http://www.beton-informationen.de/downloads/1-2006-04-01.pdf>
- EIA - U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **2015**. *International Energy Statistics [online]CO₂ Emissions from the Consumption of Coal*. <http://www.eia.gov/cfapps/ipdbproject/iedindex3.cfm?tid=90&pid=1&aid=8&cid=regions&syid=2008&eyid=2012&unit=MMTCD>
- EIDG. FORSCHUNGSANSTALT WSL (Hg): ZIMMERMANN, S., J. HÄSSIG und W. LANDOLT. **2010**. Literaturreview Holzasche - Wald - Studie im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt BAFU. 80 S. http://www.bafu.admin.ch/wald/01234/01240/index.html?lang=de&download=NHZLpZeg7t,Inp6l0NTU042l2Z6ln1acy4Zn4Z2qZpnO2Yuq2Z6gpJCGd4R3gGym162epYbg2c_JjKbNoKSn6A--
- ELONEVA, S. **2010**. *Reduction of CO₂ Emissions by Mineral Carbonation*. Dissertation. Aalto University. Helsinki. 102 S.
- ELONEVA, S., A. SAID, C.-J. FOGELHOLM und R. ZEVENHOVEN. **2012**. Preliminary assessment of a method utilizing carbon dioxide and steelmaking slags to produce precipitated calcium carbonate. *Applied Energy*, **90**(1), 329-334. doi:10.1016/j.apenergy.2011.05.045
- ELONEVA, S., S. TEIR, J. SALMINEN, C.-J. FOGELHOLM und R. ZEVENHOVEN. **2008a**. Fixation of CO₂ by carbonating calcium derived from blast furnace slag. *Energy*, **33**(9), 1461-1467. doi:10.1016/j.energy.2008.05.003
- ELONEVA, S., S. TEIR, J. SALMINEN, C.-J. FOGELHOLM und R. ZEVENHOVEN. **2008b**. Steel Converter Slag as a Raw Material for Precipitation of Pure Calcium Carbonate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**(18), 7104-7111. doi:10.1021/ie8004034
- ENGSTRÖM, F., D. ADOLFSSON, C. SAMUELSSON, Å. SANDSTRÖM und B. BJÖRKMAN. **2013**. A study of the solubility of pure slag minerals. *Minerals Engineering*, **41**, 46-52. doi:10.1016/j.mineng.2012.10.004

- EUROSLAG - THE EUROPEAN SLAG ASSOCIATION. **2012**. Position Paper on the Status of Ferrous Slag - complying with the Waste Framework Directive (Articles 5/6) and the REACH Regulation. http://www.euroslag.com/fileadmin/_media/images/Status_of_slag/Position_Paper_April_2012.pdf
- EVN WÄRME GMBH. **2014**. *Abholung und Entsorgung von Biomasseasche aus EVN Biomasseheizwerke in Niederösterreich - Auftragsbekanntmachung* [online]. http://ausschreibungen-oesterreich.at/21885_Abholung_und_Entsorgung_von_Biomasseasche_aus_EVN_Biomasseheizwerke_in_Niederoesterreich_2014_Maria_Enzersdorf
- FEHS. **2015**. *Eigenschaften von Eisenhüttenschlacken* [online]. <http://www.fehs.de/eisenhuettenschlacken/eigenschaften>
- FERNANDEZ BERTOS, M., X. LI, SIMONS, S. J. R., C.D. HILLS und P.J. CAREY. **2004**. Investigation of accelerated carbonation for the stabilisation of MSW incinerator ashes and the sequestration of CO₂. *Green Chemistry*, **6**(8), 428. doi:10.1039/b401872a
- FREYSSINET, P., P. PIANTONE, M. AZAROUAL, Y. ITARD, B. CLOZEL-LELOUP, D. GUYONNET und J. BAUBRON. **2002**. Chemical changes and leachate mass balance of municipal solid waste bottom ash submitted to weathering. *Waste Management*, **22**(2), 159-172. doi:10.1016/S0956-053X(01)00065-4
- GADERER, M. **1996**. *Ash behaviour in biomass combustion plants*. MS-thesis. University of Technology Graz. Graz.
- GADIKOTA, G., C. NATALI, C. BOSCHI und A.-h.A. PARK. **2014**. Morphological changes during enhanced carbonation of asbestos containing material and its comparison to magnesium silicate minerals. *Journal of hazardous materials*, **264**, 42-52. doi:10.1016/j.jhazmat.2013.09.068
- GERDEMANN, S.J., W.K. O'CONNOR, D.C. DAHLIN, L.R. PENNER und H. RUSH. **2007**. Ex Situ Aqueous Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology*, **41**(7), 2587-2593. doi:10.1021/es0619253
- GREENPEACE. **2014**. *LD-Schlacke als Straßenbaumaterial* [online] *Greenpeace-Stellungnahme zur Frage der Umweltverträglichkeit des Einsatzes von LD-Schlacke als Straßenbaumaterial*. <http://www.greenpeace.org/austria/de/themen/umweltgifte/hintergrund-info/LD-Schlacke/>
- GUNNING, P.J., C.D. HILLS und P.J. CAREY. **2010**. Accelerated carbonation treatment of industrial wastes. *Waste management (New York, N. Y.)*, **30**(6), 1081-1090. doi:10.1016/j.wasman.2010.01.005
- HASHIMOTO, S., A. YAMAGUCHI und Y. TAKAHASHI. **1997**. Growth and characterization of needle-like β -CaCr₂O₄ crystals. *Materials Research Bulletin*, **32**(11), 1593-1602. doi:10.1016/S0025-5408(97)00142-6
- HILL, P.M., H.S. PEISER und J.R. RAIT. **1956**. The crystal structure of calcium ferrite and β calcium chromite. *Acta Crystallographica*, **9**(12), 981-986. doi:10.1107/S0365110X56002862
- HÖLLEN, D. und R. POMBERGER. **2014**. Mineralogie und Auslaugbarkeit von Stahlwerksschlacken. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hg). *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle - Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen*. Neuruppin: TK-Verlag, S. 377-386. ISBN 978-3-944310-11-4.
- HOLMBERG, S. und T. CLAESSESON. **2001**. Mineralogy of granulated wood ash from a heating plant in Kalmar, Sweden. *Environmental Geology*, **40**(7), 820-828. doi:10.1007/s002540100261
- HUIJGEN, W.J. und R.N. COMANS. **2003**. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation - Literature Review. ECN-C-03016. Energy Research Center of the Netherlands. 52 S. <ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2003/c03016.pdf>
- HUIJGEN, W.J. und R.N. COMANS. **2005a**. Mineral CO₂ Sequestration by Steel Slag Carbonation. *Environmental Science & Technology*, **39**(24), 9676-9682. doi:10.1021/es050795f
- HUIJGEN, W.J. und R.N. COMANS. **2005b**. Mineral CO₂ sequestration by carbonation of industrial residues - Literature overview and selection of residue. ECN-C-05-074. Energy Research Center of the Netherlands. 22 S. <ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2005/c05074.pdf>

- HUNTZINGER, D.N. und T.D. EATMON. **2009**. A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, **17**(7), 668-675. doi:10.1016/j.jclepro.2008.04.007
- HUNTZINGER, D.N., J.S. GIERKE, L.L. SUTTER, S.K. KAWATRA und T.C. EISELE. **2009a**. Mineral carbonation for carbon sequestration in cement kiln dust from waste piles. *Journal of hazardous materials*, **168**(1), 31-37. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.122
- HUNTZINGER, D.N., J.S. GIERKE, S.K. KAWATRA, T.C. EISELE und L.L. SUTTER. **2009b**. Carbon Dioxide Sequestration in Cement Kiln Dust through Mineral Carbonation. *Environmental Science & Technology*, **43**(6), 1986-1992. doi:10.1021/es802910z
- IAWG - The International Ash Working Group: CHANDLER, A.J., T.T. EIGHMY, J. HERTLÉN, O. HJELMAR, D.S. KOSSON, S.E. SAWELL, H.A. VAN DER SLOOT und J. VEHLOW. **1997**. *Municipal solid waste incinerator residues*. Amsterdam: Elsevier. *Studies in Environmental Science* 67. 973 S. ISBN 0-444-82563-0.
- IPCC - INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Hg). **2005**. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press. x, 431 S. ISBN 978-0-521-86643-9.
- JÖBSTL, R. **2013**. Anforderungen an die umweltfreundliche Entsorgung von Stahlwerksschlacken am Beispiel der LD-Schlacken. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hg). *Aschen, Schlacken, Stäube - Aus Abfallverbrennung und Metallurgie*. Neuruppin: TK-Verlag, S. 523-540. ISBN 978-3-935317-99-3.
- JOHNSTON, M., M.W. CLARK, P. MCMAHON und N. WARD. **2010**. Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. *Journal of hazardous materials*, **182**(1-3), 710-715. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.091
- KAKIZAWA, M., A. YAMASAKI und Y. YANAGISAWA. **2001**. A new CO₂ disposal process via artificial weathering of calcium silicate accelerated by acetic acid. *Energy*, **26**(4), 341-354. doi:10.1016/S0360-5442(01)00005-6
- KATSUYAMA, Y., A. YAMASAKI, A. IIZUKA, M. FUJII, K. KUMAGAI und Y. YANAGISAWA. **2005**. Development of a process for producing high-purity calcium carbonate (CaCO₃) from waste cement using pressurized CO₂. *Environmental Progress*, **24**(2), 162-170. doi:10.1002/ep.10080
- KELEMEN, P.B. und J. MATTER. **2008**. In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**(45), 17295-17300. doi:10.1073/pnas.0805794105
- KIRCHOFER, A., A. BRANDT, S. KREVER, V. PRIGIOBBE, A. BECKER und J. WILCOX. **2013**. Assessing the Potential of Mineral Carbonation with Industrial Alkalinity Sources in the U.S. *Energy Procedia*, **37**, 5858-5869. doi:10.1016/j.egypro.2013.06.510
- KLEINE ZEITUNG. **2015**. Verordnung über Schlacke ärgert Steirer [online]. *Kleine Zeitung*. 27. Jun 2015. http://www.kleinezeitung.at/s/steiermark/4764059/Strassenbau_Verordnung-uber-Schlacke-aergert-Steirer
- KNORR, W., B. HENTSCHEL, C. MARB, S. SCHÄDEL, M. SWEREV, O. VIERLE und J.P. LAY. **1999**. *Rückstände aus der Müllverbrennung - Chancen für eine stoffliche Verwertung von Aschen und Schlacken*. Berlin: Erich Schmidt Verlag. *Initiativen zum Umweltschutz* Bd. 13. ix, 258 S. ISBN 978-3503048588.
- KODAMA, S., T. NISHIMOTO, N. YAMAMOTO, K. YOGO und K. YAMADA. **2008**. Development of a new pH-swing CO₂ mineralization process with a recyclable reaction solution. *Energy*, **33**(5), 776-784. doi:10.1016/j.energy.2008.01.005
- KOM(2007) 59 endg./2 - KOMMISSION DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN. **2007**. *Mitteilung der Kommission an den Rat und das Europäische Parlament - zur Mitteilung zu Auslegungsfragen betreffend Abfall und Nebenprodukte* .
- KORALEWSKA, R. **2013**. Verfahren zur Inertisierung von Aschen/Schlacken aus der Rostfeuerung. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hg). *Aschen, Schlacken, Stäube - Aus Abfallverbrennung und Metallurgie*. Neuruppin: TK-Verlag, S. 423-435. ISBN 978-3-935317-99-3.

- KREMSL, W. **2015**. Rückgewinnung kritischer Metalle und Produktion von Baustoffen aus EDS-Gestein in Österreich. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hg). *Mineralische Nebenprodukte und Abfälle 2 - Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen*. Neuruppin: TK-Verlag, S. 489-501. ISBN 978-3-944310-21-3.
- LACKNER, K.S., C.H. WENDT, C.P. BUTT, E.L. JOYCE und D.H. SHARP. **1995**. Carbon dioxide disposal in carbonate minerals. *Energy*, **20**(11), 1153-1170. doi:10.1016/0360-5442(95)00071-N
- LARACHI, F., I. DALDOUL und G. BEAUDOIN. **2010**. Fixation of CO₂ by chrysotile in low-pressure dry and moist carbonation: Ex-situ and in-situ characterizations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**(11), 3051-3075. doi:10.1016/j.gca.2010.03.007
- LECHNER, P. und M. HUBER-HUMER. **2011**. *Abfallwirtschaft und Abfallentsorgung - LV Nr. 813,100, WS 2011/12*. Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Wien. Wien. 2011.
- LECHNER, P., H. HUBER und M. JAROS. **1996**. Emissionsverhalten von MVA-Schlacke nach künstlicher Alterung - Endbericht. Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Wien. 131 S. <https://www.wien.gv.at/kontakte/ma22/studien/pdf/schlacke.pdf>
- LECHNER, P., P. MOSTBAUER und K. BÖHM. **2010a**. Grundlagen für die Verwertung von MV-Rostasche - Teil A: Entwicklung des Österreichischen Handlungsgrundsatzes. Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Wien. 81 S. http://www.bmlfuw.gv.at/dms/lmat/greentec/abfall-ressourcen/behandlung-verwertung/behandlung-thermisch/Studien/BOKU_Grundsatz_Teil_A_Rostasche.pdf
- LECHNER, P., P. MOSTBAUER und K. BÖHM. **2010b**. Grundlagen für die Verwertung von MV-Rostasche - Teil B: Aufbereitungstechnik und Innovationen. Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Wien. 53 S. http://www.bmlfuw.gv.at/dms/lmat/greentec/abfall-ressourcen/behandlung-verwertung/behandlung-thermisch/Studien/BOKU_Grundsatz_Teil_B_Rostasche.pdf
- LEHNER, M. **2014**. *Karbonatisierung mineralischer Rohstoffe zur Erzeugung von Wertstofffraktionen (Vortrag)*. Leoben. 24. Sep 2014.
- LEHNER, M., M. ELLERSDORFER, R. TREIMER, P. MOSER, V. THEODORIDOU und H. BIEDERMANN. **2012**. Carbon Capture and Utilization (CCU) – Verfahrenswege und deren Bewertung. *BHM (Berg- und Hüttenmännische Monatshefte)*, **157**(2), 63-69. doi:10.1007/s00501-012-0056-1
- LI, X., M.F. BERTOS, C.D. HILLS, P.J. CAREY und S. SIMON. **2007**. Accelerated carbonation of municipal solid waste incineration fly ashes. *Waste management (New York, N.Y.)*, **27**(9), 1200-1206. doi:10.1016/j.wasman.2006.06.011
- MARKUS, H., H. HOFMEISTER und M. HEUßEN. **2011**. Die Lech-Stahlwerke in Bayern - ein modernes Elektrostahlwerk und seine Schlackenmetallurgie. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. und VERSTEYL, A. (Hg). *Schlacken aus der Metallurgie - Rohstoffpotential und Recycling*. Neuruppin: TK-Verlag, S. 67-88. ISBN 978-3-935317-71-9.
- MAUSCHITZ, G. **2014**. Emissionen aus Anlagen der österreichischen Zementindustrie - Berichtsjahr 2013. Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Wien. http://www.zement.at/downloads/emissionen_2013.pdf
- MAX AICHER UMWELT GMBH. **2014**. *Elektroofenschlacke als Ersatzbaustoff*. Pressemitteilung [online]. Piding. 3 S.
- MELTON, J.S., T. KETAKI und K. GARDNER. **2012**. Project 34 Accelerated Carbonation of Contaminated Soils for Beneficial Use Applications. University of New Hampshire, USA. 8 S. <http://rmrc.wisc.edu/wp-content/uploads/2012/10/P34Final.pdf>
- MONTES-HERNANDEZ, G., R. PEREZ-LOPEZ, F. RENARD, J.M. NIETO und L. CHARLET. **2009**. Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash. *Journal of hazardous materials*, **161**(2-3), 1347-1354. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.04.104
- MUDERSBACH, D. **2004**. Verbesserung der Eigenschaften von Elektroofenschlacke aus der Herstellung von nicht-rostenden Stählen zur Nutzung dieser Schlacken im Verkehrswegebau - Zusammenfassung der Dissertation. *Schriftenreihe des FEhS - Instituts für Baustoff-Forschung e.V. Heft 11*. 4 S. http://www.fehs.de/uploads/media/kurzfassung_heft11.pdf

- NEWCASTLE INNOVATION. **2013**. *Pilot plant to trial new carbon capture technology* [online]. <http://newcastleinnovation.com.au/news-events/pilot-plant-trial-new-carbon-capture-technology>
- O'CONNOR, W.K., D.C. DAHLIN, G.E. RUSH, S.J. GERDEMANN, L.R. PENNER und D. NILSEN. **2005**. Aqueous mineral carbonation, Final Report. DOE/ARC-TR-04-002. National Energy Technology Laboratory, Department of Energy, USA. 462 S. <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/Research/Coal/NETLAlbanyAqueousMineralCarbonation.pdf>
- OBERNBERGER, I. **1997**. Aschen aus Biomassefeuerungen - Zusammensetzung und Verwertung. In: VDI Bericht 1319. *Thermische Biomassenutzung - Technik und Realisierung; Tagung Salzburg, 23. und 24. April 1997*. Düsseldorf: VDI-Verlag, S. 199-222. ISBN 3-180-913193.
- OBERNBERGER, I. und K. SUPANCIC. **2009**. Possibilities of Ash Utilisation from Biomass Combustion Plants. In: ETA-RENEWABLE ENERGIES (Hg). *Proceedings of the 17th European Biomass Conference & Exhibition*. Hamburg.
- OBERNBERGER, I., W. WIDMANN, F. WURST und M. WORGETTER. **1995**. Beurteilung der Umweltverträglichkeit des Einsatzes von Einjahresganzpflanzen und Stroh zur Fernwärmeerzeugung - Jahresbericht 1995 zum gleichnamigen Forschungsprojekt. Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Graz.
- OBERNBERGER, I., W. WIDMANN, F. WURST und M. WORGETTER. **1997**. Beurteilung der Umweltverträglichkeit des Einsatzes von Einjahresganzpflanzen und Stroh zur Fernwärmeerzeugung - Endbericht zum gleichnamigen Forschungsprojekt. Institut für Verfahrenstechnik, Technische Universität Graz.
- OELKERS, E.H., S.R. GISLASON und J. MATTER. **2008**. Mineral Carbonation of CO₂. *Elements*, **4**(5), 333-337. doi:10.2113/gselements.4.5.333
- OLAJIRE, A.A. **2013**. A review of mineral carbonation technology in sequestration of CO₂. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **109**, 364-392. doi:10.1016/j.petrol.2013.03.013
- ORICA LTD. **2014**. Sustainability Report 2014. 44 S. http://www.orica.com/ArticleDocuments/311/2014_Orica_Sustainability-Report.pdf.aspx
- PAN, S.-Y., E.E. CHANG und P.-C. CHIANG. **2012**. CO₂ Capture by Accelerated Carbonation of Alkaline Wastes: A Review on Its Principles and Applications. *Aerosol and Air Quality Research*, (12), 770-791. doi:10.4209/aaqr.2012.06.0149
- PARK, A.-h.A., P.B. KELEMEN, J. MATTER und G. GADIKOTA. **2012**. Geo-Chemo-Mechanical Studies for Permanent Storage of CO₂ in Geologic Formations - U.S. Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, Carbon Storage R&D Project Review Meeting. Columbia University, New York. 37 S. https://www.netl.doe.gov/File%20Library/Events/2012/Carbon%20Storage%20RD%20Project%20Review%20Meeting/8-50-Park-2012-DOE-review-meeting_PK-AHP.pdf
- PARSONS BRINCKERHOFF und GLOBAL CCS INSTITUTE (Hg). **2011**. Accelerating the uptake of CCS: Industrial use of captured carbon dioxide. 260 S. <http://hub.globalccsinstitute.com/sites/default/files/publications/14026/accelerating-uptake-ccs-industrial-use-captured-carbon-dioxide.pdf>
- PAUSCH, H. und H. MÜLLER-BUSCHBAUM. **1974**. Die Kristallstruktur von α -CaCr₂O₄. *Z. Anorg. Allg. Chem. (Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie)*, **405**(1), 113-118. doi:10.1002/zaac.19744050113
- PÉREZ-LÓPEZ, R., G. MONTES-HERNANDEZ, J.M. NIETO, F. RENARD und L. CHARLET. **2008**. Carbonation of alkaline paper mill waste to reduce CO₂ greenhouse gas emissions into the atmosphere. *Applied Geochemistry*, **23**(8), 2292-2300. doi:10.1016/j.apgeochem.2008.04.016
- PLESSL, K. **2015**. Holzaschen in Österreich - unveröff. Studie. Lehrstuhl für Abfallverwertungstechnik und Abfallwirtschaft, Montanuniversität Leoben. 29 S.
- REKERSDREES, T., H. SCHLIEPHAKE und K. SCHULBERT. **2014**. Aufbau und Prozessführung des Lichtbogenofens unter besonderer Berücksichtigung des Schlackenmanagements. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hg).

Mineralische Nebenprodukte und Abfälle - Aschen, Schlacken, Stäube und Baurestmassen. Neuruppin: TK-Verlag, S. 305-326. ISBN 978-3-944310-11-4.

RENDEK, E., G. DUCOM und P. GERMAIN. **2006**. Carbon dioxide sequestration in municipal solid waste incinerator (MSWI) bottom ash. *Journal of hazardous materials*, **128**(1), 73-79. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.07.033

REPUBLIK ÖSTERREICH. **2013**. Stenographisches Protokoll 203. Sitzung des Nationalrates der Republik Österreich. XXIV. Gesetzgebungsperiode. 280 S.

http://www.parlament.gv.at/PAKT/VHG/XXIV/NRSITZ/NRSITZ_00203/fname_325904.pdf

RL 2001/77/EG - AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN GEMEINSCHAFTEN. **2001**. Richtlinie 2001/77/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 27. September 2001 zur Förderung der Stromerzeugung aus erneuerbaren Energiequellen im Elektrizitätsbinnenmarkt (ABl. L 283 vom 27.10.2001, S. 33-40).

ROSSACHER, T. **2014**. Land fährt nun wieder mit Schlacke [online]. *Kleine Zeitung*. 16. Mai 2014.

http://www.kleinezeitung.at/s/steiermark/graz/4154660/Freigabe_Land-faehrt-nun-wieder-mit-Schlacke

RUBIN, E.S. **2008**. CO2 Capture and Transport. *Elements*, **4**(5), 311-317. doi:10.2113/gselements.4.5.311

RUCKENBAUER, P., I. OBERNBERGER und H. HOLZNER. **1996**. Erforschung der Verwendungsmöglichkeiten von Aschen aus Hackgut- und Rindenfeuerungen - Endbericht der Projektphase II, Forschungsprojekt StU 48 der Bund-Bundesländerkooperation. Institut für Pflanzenbau und Pflanzenzüchtung, Universität für Bodenkultur Wien.

SAHU, R.C., R.K. PATEL und B.C. RAY. **2010**. Neutralization of red mud using CO2 sequestration cycle. *Journal of hazardous materials*, **179**(1-3), 28-34. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.02.052

SANNA, A., M. DRI, M.R. HALL und M.M. MAROTO-VALER. **2012**. Waste materials for carbon capture and storage by mineralisation (CCSM) – A UK perspective. *Applied Energy*, **99**, 545-554.

doi:10.1016/j.apenergy.2012.06.049

SANNA, A., M. UIBU, G. CARAMANNA, R. KUUSIK und M.M. MAROTO-VALER. **2014**. A review of mineral carbonation technologies to sequester CO2. *Chemical Society reviews*, **43**(23), 8049-8080. doi:10.1039/c4cs00035h

SANTOS, R.M., D. FRANÇOIS, G. MERTENS, J. ELSEEN und T. VAN GERVEN. **2013a**. Ultrasound-intensified mineral carbonation. *Applied Thermal Engineering*, **57**(1-2), 154-163. doi:10.1016/j.applthermaleng.2012.03.035

SANTOS, R.M., J. VAN BOUWEL, E. VANDELDELDE, G. MERTENS, J. ELSEEN und T. VAN GERVEN. **2013b**. Accelerated mineral carbonation of stainless steel slags for CO2 storage and waste valorization: Effect of process parameters on geochemical properties. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **17**, 32-45.

doi:10.1016/j.ijggc.2013.04.004

SANTOS, R.M., Y.W. CHIANG, J. ELSEEN und T. VAN GERVEN. **2014**. Distinguishing between carbonate and non-carbonate precipitates from the carbonation of calcium-containing organic acid leachates. *Hydrometallurgy*, **147-148**, 90-94. doi:10.1016/j.hydromet.2014.05.001

SCHMID, H. **2015**. *Aufbereitung von industriellen Reststoffen - LV Nr. 180.014, WS 2014/15*. Institut für Aufbereitung und Veredlung, Montanuniversität Leoben. Leoben. 15. Jan 2015.

SCHMIDT, A. **2014**. *Synthese und Charakterisierung substituierter Mayenitphasen*. Dissertation. Technische Universität Berlin. Berlin.

SCHÜLER, S., D. ALGERMISSEN, H. MARKUS und D. MUDERSBACH. **2014**. Einfluss der Metallurgie auf die Umweltverträglichkeit von Elektroofenschlacke. In: HEUßEN, M. und MOTZ, H. (Hg). *Schlacken aus der Metallurgie - Band 3*. Neuruppin: TK-Verlag, S. 107-126. ISBN 978-3-944310-17-6.

SCHWEDT, G. **2008**. *Analytische Chemie - Grundlagen, Methoden und Praxis*. 2., vollst. überarb. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH-Verl. IX, 542 S. S. ISBN 978-3-527-31206-1.

SEIFERT, S., V. THOME, C. KARLSTETTER und M. MAIER. **2013**. Elektrodynamische Fragmentierung von MVA-Schlacken - Zerlegung der Schlacken und Abscheidung von Chloriden und Sulfaten. In: THOMÉ-KOZMIENSKY, K.J. (Hg). *Aschen, Schlacken, Stäube - Aus Abfallverbrennung und Metallurgie*. Neuruppin: TK-Verlag, S. 353-365. ISBN 978-3-935317-99-3.

- SEIFRITZ, W. **1990**. CO₂ disposal by means of silicates. *Nature*, **345**(6275), 486. doi:10.1038/345486b0
- SIPILÄ, J., S. TEIR und R. ZEVENHOVEN. **2008**. Carbon dioxide sequestration by mineral carbonation Literature review update 2005-2007. Åbo Akademi University, Turku. 52 S.
<http://users.abo.fi/rzevenho/MineralCarbonationLiteratureReview05-07.pdf>
- SKOOG, D.A. und J.J. LEARY. **1996**. *Instrumentelle Analytik - Grundlagen, Geräte, Anwendungen*. Berlin [u.a.]: Springer. XVIII, 898 S. ISBN 3-540-60450-2.
- TEIR, S., H. REVITZER, S. ELONEVA, C.-J. FOGELHOLM und R. ZEVENHOVEN. **2007a**. Dissolution of natural serpentinite in mineral and organic acids. *International Journal of Mineral Processing*, **83**(1-2), 36-46.
doi:10.1016/j.minpro.2007.04.001
- TEIR, S., R. KUUSIK, C.-J. FOGELHOLM und R. ZEVENHOVEN. **2007b**. Production of magnesium carbonates from serpentinite for long-term storage of CO₂. *International Journal of Mineral Processing*, **85**(1-3), 1-15.
doi:10.1016/j.minpro.2007.08.007
- TEIR, S., S. ELONEVA, C.-J. FOGELHOLM und R. ZEVENHOVEN. **2007c**. Dissolution of steelmaking slags in acetic acid for precipitated calcium carbonate production. *Energy*, **32**(4), 528-539.
doi:10.1016/j.energy.2006.06.023
- TEIR, S., S. ELONEVA, C.-J. FOGELHOLM und R. ZEVENHOVEN. **2009**. Fixation of carbon dioxide by producing hydromagnesite from serpentinite. *Applied Energy*, **86**(2), 214-218. doi:10.1016/j.apenergy.2008.03.013
- UIBU, M., R. KUUSIK, L. ANDREAS und K. KIRSIMÄE. **2011**. The CO₂ -binding by Ca-Mg-silicates in direct aqueous carbonation of oil shale ash and steel slag. *Energy Procedia*, **4**, 925-932.
doi:10.1016/j.egypro.2011.01.138
- ULIASZ-BOCHEŃCZYK, A., E. MOKRZYCKI, Z. PIOTROWSKI und R. POMYKAŁA. **2009**. Estimation of CO₂ sequestration potential via mineral carbonation in fly ash from lignite combustion in Poland. *Energy Procedia*, **1**(1), 4873-4879. doi:10.1016/j.egypro.2009.02.316
- UMWELTBUNDESAMT (Hg): BÖHMER, S., I. KÜGLER, H. STOIBER und B. WALTER. **2007**. Abfallverbrennung in Österreich - Statusbericht 2006. *REP -113*. 175 S.
<http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0113.pdf>
- UMWELTBUNDESAMT (Hg): NAGL, C., I. BUXBAUM, M. DENNER, G. DÖBERL, H. REISINGER, J. SCHNEIDER und M. UHL. **2014**. Fachdialog LD- und EOS-Schlacke im Straßenbau - Endbericht. 69 S.
http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/aktuelles/Endbericht_Fachdialog_Schlacke_April_2014.pdf
- UMWELTBUNDESAMT (Hg): PAZDERNIK, K. **2013**. Austria's National Inventory Report 2013 - Submission under the United Nations Framework Convention on Climate Change and under the Kyoto Protocol. *REP -0416*. 776 S. <http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0416.pdf>
- UMWELTBUNDESAMT (Hg): WINTER, B., I. SZEDNYI, H. REISINGER, S. BÖHMER und T. JANHSEN. **2005**. Abfallvermeidung- und Verwertung: Aschen, Schlacken und Stäube in Österreich. *REP -0003*. 226 S.
<http://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/REP0003.pdf>
- Umweltbundesamt: GARA, S. und S. SCHRIMPF. **1998**. *Behandlung von Reststoffen und Abfällen in der Eisen- und Stahlindustrie*. Wien: Umweltbundesamt. Monographien / Umweltbundesamt Bd. 92. 114 S. ISBN 3-85457-394-4.
- UMWELTDACHVERBAND. **2014**. LD-Schlacke in Österreich - Fragen und Antworten. 2 S.
http://www.umweltdachverband.at/fileadmin/user_upload/pdfs/Publikationen/fact.sheet/201401_fact_sheet_Schlacke_final.pdf
- USGS - U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **2014**. *Mineral commodity summaries*. 196 S.
- VAN DER HOEVEN, M. **2013**. In-Depth energy Policy Review of Estonia. IEA - International Energy Agency. 12 S. https://www.iea.org/newsroomandevents/speeches/20130920_Estonia_IDRLaunch_presentation_SLIDES.pdf

- VAN OSS, H.G. und A.C. PADOVANI. **2003**. Cement manufacture and the environment, part II - environmental challenges and opportunities. *Journal of Industrial Ecology*, **7**(1), 93-127.
- VAN ZOMEREN, A., VAN DER LAAN, S. R., H.B. KOBESSEN, W.J. HUIJGEN und R.N. COMANS. **2011**. Changes in mineralogical and leaching properties of converter steel slag resulting from accelerated carbonation at low CO₂ pressure. *Waste management (New York, N.Y.)*, **31**(11), 2236-2244. doi:10.1016/j.wasman.2011.05.022
- VO (EG) Nr. 1013/2006 - AMTSBLATT DER EUROPÄISCHEN UNION. **2006**. *Verordnung (EG) Nr. 1013/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 14. Juni 2006 über die Verbringung von Abfällen (ABl. L 190 vom 12.7.2006, S. 1-98)*.
- VOESTALPINE AG. **2014a**. LD-Schlacke - Daten und Fakten. 16 S.
<https://www.voestalpine.com/group/static/sites/default/downloads/de/konzern/2013-weissbuch-ld-schlacke.pdf>
- VOESTALPINE AG. **2014b**. Zwischenlager für Stahlwerksschlacken am Erzberg - Stand Juni 2014. 6 S.
<https://www.voestalpine.com/group/static/sites/default/downloads/de/konzern/2014-06-zwischenlager-fuer-stahlwerksschlacken-am-erzberg.pdf>
- VOESTALPINE AG. **2015**. *Schlackenprodukte* [online].
<http://www.voestalpine.com/stahl/Produkte/Produkte/Huettennebenprodukte/Schlackenprodukte>
- VOESTALPINE STAHL DONAWITZ GMBH. **2015**. Konsolidierte Umwelterklärung 2014 - gemäß EMAS-Verordnung Nr. 1221/2009. 32 S.
<http://www.voestalpine.com/stahldonawitz/static/sites/c012/downloads/de/quality/VASD-Umwelterklaerung-2014-konsolidiert.pdf>
- WANG, X. und M.M. MAROTO-VALER. **2011**. Dissolution of serpentine using recyclable ammonium salts for CO₂ mineral carbonation. *Fuel*, **90**(3), 1229-1237. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.040
- WILSON, S.A., G.M. DIPPLE, I.M. POWER, J.M. THOM, R.G. ANDERSON, M. RAUDSEPP, J.E. GABITES und G. SOUTHAM. **2009**. Carbon Dioxide Fixation within Mine Wastes of Ultramafic-Hosted Ore Deposits: Examples from the Clinton Creek and Cassiar Chrysotile Deposits, Canada. *Economic Geology*, **104**(1), 95-112.
doi:10.2113/gsecongeo.104.1.95
- WKO - WIRTSCHAFTSKAMMER ÖSTERREICH. **2015**. Stellungnahme zur geplanten Recycling-Baustoffverordnung. 22 S. https://www.wko.at/Content.Node/Interessenvertretung/Umwelt-und-Energie/Positionen-/tf_25_StN-Recycling-BaustoffVO.pdf
- WSA - WORLD STEEL ASSOCIATION. **2014a**. *Blast Furnace Iron Production, 1980-2013* [online].
http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/production-archive/iron-archive/iron-annually/BFI_yearly_1980-2012/document/BFI%20annual%201980-2013.pdf
- WSA - WORLD STEEL ASSOCIATION. **2014b**. *Crude Steel Production, 1980-2013* [online].
<http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/statistics-archive/production-archive/steel-archive/steel-annually/steel-annually-1980-2013/document/steel%20annually%201980-2013.pdf>
- WSA - WORLD STEEL ASSOCIATION. **2014c**. Steel's contribution to a low carbon future - worldsteel position paper. 6 S. http://www.worldsteel.org/dms/internetDocumentList/bookshop/Steel-s-contribution-to-a-Low-Carbon-Future-2014/document/Steel_s%20contribution%20to%20a%20Low%20Carbon%20Future%202014.pdf
- YADAV, V.S., M. PRASAD, J. KHAN, S.S. AMRITPHALE, M. SINGH und C.B. RAJU. **2010**. Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of hazardous materials*, **176**(1-3), 1044-1050.
doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.146
- ZEVENBERGEN, C., VAN REEUWIJK, L. P., J.P. BRADLEY, J. KEIJZER und R. KROES. **1995**. Leaching of heavy metals from MSW incineration bottom ash in a disposal environment. In: CHRISTENSEN, T.H. (Hg). *Proceedings of Sardinia 95 - Fifth International Landfill Symposium, Vol III*. CISA Environmental Sanitary Engineering Centre. Cagliari Italy.

ZEVENHOVEN, R. **2009**. Inorganic CO₂ utilization, mineralization - Joint Seminar BMBF and Siemens "CO₂ utilization potential" Bonn, Sept. 22-23, 2009. 45 S. http://www.fona.de/CO2-seminar/090922_5_Zevenhoven_CO2-seminar.pdf

ZEVENHOVEN, R. und J. FAGERLUND. **2010**. Fixation of carbon dioxide into Inorganic Carbonates: The Natural and Artificial "Weathering of Silicates". In: ARESTA, M. (Hg). *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*: Wiley-VCH, S. 353-379. ISBN 978-352732475-0.

ZEVENHOVEN, R., S. TEIR und S. ELONEVA. **2008**. Heat optimisation of a staged gas–solid mineral carbonation process for long-term CO₂ storage. *Energy*, **33**(2), 362-370. doi:10.1016/j.energy.2007.11.005

Internetquellen: alle zuletzt aufgerufen am 04.09.2015

- [1] http://www.wienenergie.at/media/files/2014/umwelterkl%C3%A4rung_2014_128460.pdf
- [2] <http://www.fcc-group.eu/Files/documents/asa-zistersdorf.exe>
- [3] <http://www.fcc-group.eu/files/documents/group/zisterdorf-at.pdf>
- [4] http://www.evn-abfallverwertung.at/de/aktuell/avn_technik_und_kompetenz.pdf
- [5] http://www.krv.co.at/default2.asp?active_page_id=303&parent_page_id=91
- [6] <http://umweltservice.energieag.at/Energie-AG-Umwelt-Service-Umwelterklaerung-Stand-2014.pdf>
- [7] http://www.eib.org/attachments/pipeline/20070007_nts_de.pdf
- [8] <http://www.linzag.at/portal/portal/linzag/linzag/linzstrom/kraftwerke/linzmitterhkw/centerWindow?plaginit=1&action=1>
- [9] http://www.bmlfuw.gv.at/dms/lmat/greentec/abfall-ressourcen/behandlung-verwertung/behandlung-thermisch/Abfallverbrennung/Wei-buch_Verbrennung_2009/Wei %C3 %9Fbuch_Verbrennung_2009.pdf
- [10] <http://www.abfallwirtschaft.steiermark.at/cms/beitrag/10009745/4336268/>

8 Anhang

Teil I: Tabellen aus Rechtsvorschriften und Normen

Tabelle 38: Grenzwerte für die Gehalte im Feststoff (Gesamtgehalte) für die Annahme von Bodenaushubmaterial bzw. von Abfällen auf Deponien laut Deponieverordnung 2008, Anhang 1

Grenzwerte in mg/kg TM	Bodenaushubdeponien		Inertabfalldeponie	Baurestmassendeponie	Massenabfalldeponie	Reststoffdeponie
	I	II ¹⁾				
Anorganische Stoffe						
Arsen (als As)	50	200	200	200	500	5 000
Barium (als Ba)					10 000	
Blei (als Pb)	150	500	500	500	5 000	
Cadmium (als Cd)	2	4	4	10	30	5 000
Chrom ges. (als Cr)	300	500	500	500	8 000	
Cobalt (als Co)	50		50	100	500	
Kupfer (als Cu)	100	500	500	500	5 000	
Nickel (als Ni)	100	500	500	500	2 000	
Quecksilber (als Hg)	1	2	2	3	20	20 ²⁾
Silber (als Ag)					100	
Zink (als Zn)	500	1 000	1 000	1 500	5 000	
Organische Summenparameter						
TOC (als C)	30 000 ³⁾		30 000 ⁴⁾	30 000 ⁴⁾⁵⁾	50 000 ⁶⁾⁷⁾	50 000 ⁶⁾⁸⁾
Kohlenwasserstoff-Index	50/100/200 ⁹⁾		500		20 000	5 000
POX (als Cl)					1 000	
PAK (16 Verbindungen)	4		20		300	300 ¹⁰⁾
davon Benzo(a)pyren	0,4		2			
PCB (7 Verbindungen)			1			
BTEX	6		6		6	6
Brennwert & Stabilitätsparameter für mechanisch-biologisch behandelte Abfälle gemäß §7 Z7 lit. f						
Brennwert (kJ/kg TM)					6 600	
Atmungsaktivität nach 4 Tagen (AT4) (mg O ₂ /g TM)					7	
Gasspendensumme im Inkubationsversuch nach 21 Tagen (GS ₂₁) oder Gasbildung im Gärtest nach 21 Tagen (GB ₂₁) (NI/kg TM)					20	

1) Ist bei Bodenaushubmaterial der Gehalt eines Schadstoffes geogen bedingt, so ist eine Überschreitung bis zu dem in Spalte II angeführten Grenzwert zulässig. Für Bodenaushubmaterial mit geogener Belastung ist die Schlüssel-Nummer 31411 33 zu verwenden.

2) Wenn Quecksilber in Form schwerlöslicher sulfidischer Verbindungen vorliegt, ist ein Quecksilbergehalt bis maximal 100 mg/kg TM zulässig. Liegt Quecksilber in Form schwerlöslicher sulfidischer Verbindungen vor und wurde der Abfall stabilisiert oder immobilisiert, ist ein Quecksilbergehalt bis maximal 3 000 mg/kg TM zulässig.

3) Bei nicht verunreinigtem Bodenaushubmaterial und nicht verunreinigten Bodenbestandteilen mit aufgrund ihrer Humusgehalte erhöhten TOC-Werten: 90 000 mg/kg

4) Bei einem Glühverlust von nicht größer als 5 Masseprozent gilt der TOC-Grenzwert als eingehalten.

5) Nicht maßgeblich für Abfälle gemäß § 7 Z 7 lit. b, c und h

6) Bei einem Glühverlust von nicht größer als 8 Masseprozent gilt der TOC-Grenzwert als eingehalten.

7) Dieser Grenzwert gilt nicht für Abfälle gemäß § 7 Z 7 lit. a bis d, f und h bis j

8) Dieser Grenzwert gilt nicht für Abfälle gemäß § 7 Z 7 lit. a bis c.

9) – 50 mg/kg TM gilt für Bodenaushubmaterial mit TOC ≤ 5 000 mg/kg TM,
– 100 mg/kg TM gilt für Bodenaushubmaterial mit TOC > 5 000 und ≤ 20 000 mg/kg TM,
– 200 mg/kg TM gilt für Bodenaushubmaterial mit TOC > 20 000 mg/kg TM.

10) Für Abfälle, deren Eluatwert (zentrifugiert, nicht gefiltert) weniger als 1,5 mg/kg TM beträgt, ist ein Grenzwert von 500 mg/kg TM zulässig.

Tabelle 39: Grenzwerte die Gehalte im Eluat für die Annahme von Bodenaushubmaterial bzw. von Abfällen auf Deponien laut Deponieverordnung 2008, Anhang 1

Grenzwerte in mg/kg TM	Bodenaushubdeponien	Inertabfalldeponie	Baurestmassendeponie	Massenabfalldeponie	Reststoffdeponie
pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit					
pH-Wert	6,5 bis 11 ^{1) 2)}	6,5 bis 12 ¹⁾	6,5 bis 13 ¹⁾	6 bis 13	6 bis 12 ^{3) 4)}
Elektrische Leitfähigkeit	150 mS/m ⁵⁾	150 mS/m ⁶⁾	300 mS/m ^{7) 8)}		(*) ⁹⁾
Abdampfrückstand			25 000	100 000	60 000
Anorganische Stoffe					
Aluminium (als Al)	(*) ¹⁰⁾	(*) ¹⁰⁾			100 ¹¹⁾
Antimon (als Sb)		0,06		5	0,7
Arsen (als As)	0,5	0,5	0,75	25	2
Barium (als Ba)	10	20	20	300	100
Blei (als Pb)	1	0,5	2	50	10
Bor (als B)			30		
Cadmium (als Cd)	0,05	0,04	0,5	5	1
Chrom ges. (als Cr)	1	0,5	2	70	10
Chrom, ^{+VI} (als Cr)			0,5	20	
Cobalt (als Co)	1	1	2	50	5
Eisen (als Fe)	(*) ¹⁰⁾	(*) ¹⁰⁾			20 ¹¹⁾
Kupfer (als Cu)	2	2	10	100	50
Molybdän (als Mo)		0,5		30	10
Nickel (als Ni)	1	0,4	2	40	10
Quecksilber (als Hg)	0,01	0,01	0,05	0,5	0,1
Selen (als Se)		0,1		7	0,5
Silber (als Ag)	0,2	0,2	1	10	0,5
Zink (als Zn)	20	4	20	200	50
Zinn (als Sn)	2	2	10	200	20
Ammonium (als N)	8	8	40	10 000	300
Chlorid (als Cl)		800 ¹²⁾	5 000		
Cyanide (als CN)	0,2	0,2	1	20	1
Fluorid (als F)	20	10	50	500	150
Nitrat (als N)	100	100	500		
Nitrit (als N)	2	2	10	1 000	15
Phosphat (als P)	5	5	50		50
Sulfat (als SO ₄)		1000 ^{12) 13)}	6000 ¹⁴⁾	25 000 ¹⁵⁾	
Organische Summenparameter					
TOC (als C)	200	500	500	2 500 ¹⁶⁾	500
Kohlenwasserstoff-Index	5	5	50	200 ¹⁷⁾	100
EOX (als Cl)	0,3 ¹⁸⁾	0,3 ¹⁸⁾	3 ¹⁹⁾	30 ²⁰⁾	30 ²⁰⁾
Anionenaktive Tenside (als MBAS)	1	1	5		20
Phenolindex		1		1000	

1) Für aufgrund natürlicher Entwicklung versauerten Boden gilt der pH-Wertebereich ab 3,5.

2) Werden die Gesamtgehalte der Spalte I in Tabelle 1 eingehalten, so ist ein pH-Wert von 6,5 bis 12 zulässig. In diesem Fall beträgt bei einem pH-Wert zwischen 11 und 12 der Grenzwert für die elektrische Leitfähigkeit 250 mS/m.

3) Für mit hydraulischen Bindemitteln verfestigte oder stabilisierte Abfälle ist ein pH-Wert bis 13 zulässig.

4) Für stark alkalische Rückstände aus thermischen Prozessen gelten die Bestimmungen des § 9.

5) Für geogen bedingt gipshaltiges Bodenaushubmaterial beträgt der Grenzwert für die elektrische Leitfähigkeit 300 mS/m.

6) Bei einem pH-Wert zwischen 11 und 12 beträgt der Grenzwert für die elektrische Leitfähigkeit 250 mS/m. Für geogen bedingt gipshaltiges Bodenaushubmaterial beträgt der Grenzwert für die elektrische Leitfähigkeit 300 mS/m.

7) Für mit hydraulischen Bindemitteln verfestigte Abfälle oder stabilisierte nicht gefährliche Abfälle oder stabilisierte gefährliche Abfälle, sofern sie ausschließlich die gefahrenrelevante Eigenschaft reizend oder ätzend aufweisen, ist der Grenzwert von 300 mS/m nach 28 Tagen Aushärtezeit einzuhalten.

8) Bei frisch gebrochenem Beton, Betonierungsrückständen und Bentonit-Schlammern: 800 mS/m.

9) Der Wert ist zu bestimmen (in mS/m) und in die Beurteilung mit einzubeziehen.

10) Der Wert ist zu bestimmen und in die Beurteilung des Deponieverhaltens mit einzubeziehen.

- 11) Nur gültig für mit hydraulischen Bindemitteln stabilisierte Abfälle, ausgenommen stabilisierte Schlacken und Aschen aus (Mit-)Verbrennungsanlagen im Sinne der Abfallverbrennungsverordnung, BGBl. II Nr. 389/2002, in der Fassung der Verordnung BGBl. II Nr. 296/2007, sofern die Anforderungen des Anhangs 5 Kapitel 3.2.3 a) eingehalten werden.
- 12) Statt der Grenzwerte für Chlorid und Sulfat kann ein Grenzwert für den Abdampfdruckstand von 4 000 mg/kg TM angewendet werden.
- 13) Wird bei einem Abfall der Grenzwert von 1 000 mg/kg TM nicht eingehalten, ist eine Annahme dennoch zulässig, wenn die Auslaugung die folgenden Werte nicht überschreitet: 1 500 mg/l als Co bei L/S = 0,1 l/kg und 6 000 mg/kg bei L/S = 10 l/kg. Zur Ermittlung des Grenzwerts bei L/S = 0,1 l/kg unter anfänglichen Gleichgewichtsbedingungen ist ein Perkolationsstest erforderlich. Der Wert bei L/S = 10 l/kg kann entweder durch den Chargen-Auslaugtest oder einen Perkolationsstest unter annähernden lokalen Gleichgewichtsbedingungen ermittelt werden.
- 14) Für gipshaltigen Bauschutt und andere gipshaltige Abfälle, sofern letztere auf einem Monokompartiment abgelagert werden, ist eine Überschreitung bis zu 14 000 mg/kg Sulfat unter der Bedingung zulässig, dass die Ca-Konzentration im Eluat mindestens die 0,43-fache ermittelte Sulfatkonzentration erreicht; in diesen Fällen ist auch eine Überschreitung des Grenzwertes für die elektrische Leitfähigkeit zulässig.
- 15) Für magnesitgebundene Holzwoolledämmbauplatten: 50 000 mg/kg TM.
- 16) Gilt nicht für mechanisch-biologisch behandelte Abfälle gemäß § 7 Z 7 lit. f, ist jedoch zu bestimmen und in die Beurteilung des Deponieverhaltens mit einzubeziehen.
- 17) Für Bodenaushubmaterial: 50 mg/kg TM.
- 18) Gilt auch als eingehalten, wenn der Parameter AOX nicht mehr als 0,3 mg/kg TM beträgt.
- 19) Gilt auch als eingehalten, wenn der Parameter AOX nicht mehr als 3 mg/kg TM beträgt.
- 5) Gilt auch als eingehalten, wenn der Parameter AOX nicht mehr als 30 mg/kg TM beträgt.

Tabelle 40: Anforderungen an Rückstände aus Abfallverbrennungsanlagen beim Einsatz in ungebundenen und mit Bindemittel stabilisierten Tragschichten (BAWP 2011, Teil 2, S. 289)

Parameter	Grenzwert (in mg/kg TM)
Gesamtgehalt	
Blei (als Pb)	900
Cadmium (als Cd)	10
Chrom gesamt (als Cr)	800
Nickel (als Ni)	300
TOC (als C)	10 000
Gehalt im Eluat	
pH-Wert	max. 12
Antimon (als Sb)	0,3
Arsen (als As)	0,5
Blei als (Pb)	0,5
Chrom gesamt (als Cr)	0,5
Kupfer (als Cu)	4
Molybdän (als Mo)	1
Nickel (als Ni)	0,4
Chlorid (als Cl)	3 000
Sulfat (als SO ₄)	5 000

Erläuterungen:

Unter Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen werden für diesen Behandlungsgrundsatz Rost-1, Kessel- und Vorabscheideraschen² sowie Bettaschen aus Wirbelschichtfeuerungsanlagen verstanden. Bei Einhaltung der nachfolgend angeführten Vorgaben ist der Einsatz von Rückständen aus Abfallverbrennungsanlagen in ungebundenen oder mit Bindemittel stabilisierten Tragschichten jeweils mit gering durchlässiger Deckschicht (hydraulische oder bituminöse Stabilisierung) zulässig. Unter Tragschicht wird die druckverteilende Schicht unterschiedlichen Aufbaues zwischen Unterbau bzw. Untergrund und Straßendecke verstanden (Definition gemäß RVS 01.02.11 Grundlagen – Begriffsbestimmungen, Bautechnik vom September 1984). Bei Rostaschen aus Abfallverbrennungsanlagen und Bettaschen aus Wirbelschichtfeuerungsanlagen, die einem zulässigen Einsatz in ungebundenen oder mit Bindemittel stabilisierten Tragschichten zugeführt werden, ist eine Metallabscheidung durchzuführen, wobei ein Eisenmetallanteil in der Höhe von maximal 1 % TM (Anteil der magnetisierbaren metallischen Bestandteile in der Trockenmasse) und ein Nichteisenmetallanteil in der Höhe von maximal 0,8 % TM (Anteil der nicht magnetisierbaren metallischen Bestandteile in der Trockenmasse) einzuhalten ist.

Tabelle 41: Richtwerte der Richtlinie für Recyclingbaustoffe des Österreichischen Baustoff-Recycling Verbands (Umweltbundesamt, 2005, S. 107).

Parameter	Richtwert (in mg/kg TM)
Gesamtgehalt	
Arsen (als As)	30
Blei (als Pb)	100
Cadmium (als Cd)	1,1
Chrom gesamt (als Cr)	90
Kupfer (als Cu)	90
Nickel (als Ni)	55
Quecksilber (als Hg)	0,7
Zink (als Zn)	450

Tabelle 42: Parameter und Grenzwerte für Gesteinskörnungen aus Stahlwerksschlacken direkt aus der Produktion, die ausschließlich zur Herstellung von Asphaltmischgut verwendet werden (Recyclingbaustoffverordnung, Anhang 2, Tabelle 4)

Parameter (in mg/kg TM)	Qualitäts- klasse D
Gesamtgehalt	
Cadmium (als Cd)	1,1
Chrom gesamt (als Cr)	2 500
Molybdän	50
Thallium	50
Wolfram	450
Eluatwerte bei L/S 10	
pH-Wert	bis 12,5
Barium (als Ba)	20
Cadmium (als Cd)	0,04
Chrom gesamt (als Cr)	0,3
Cobalt (als Co)	1,0
Molybdän (als Mo)	0,5
Thallium	0,1
Vanadium	1,0
Wolfram	1,5
Fluorid	10,0

Anmerkung: Hinsichtlich der bautechnischen Eigenschaften für den Ersteinsatz von Stahlwerksschlacken gilt die ÖNORM B 3130 „Gesteinskörnungen für Asphalte und Oberflächenbehandlungen für Straßen, Flugplätze und andere Verkehrsflächen – Regeln zur Umsetzung der ÖNORM EN 13043“, ausgegeben am 1. August 2010.

Tabelle 43: Qualitätsanforderungen an Asche aus Biomassefeuerungen (Pflanzenaschen) für die Verwendung als Zuschlagsstoff für die Herstellung von Komposten (Kompostverordnung, Anlage 1, Teil 4, Tabelle 3) sowie für die Ausbringung zur Verwertung auf land- und forstwirtschaftlich genutzten Flächen (BMLFUW, 2011, S. 19).

Parameter in mg/kg TM	Zuschlagsstoff für die Herstellung von Komposten	Ausbringung auf land- und forstwirtschaftliche Flächen	
		Qualitätsklasse A	Qualitätsklasse B
Allgemeine Anforderungen			
keine Feinstflugasche	x	x	x
max. 2 Massenprozent	x		
Gesamtgehalt			
Arsen (als As)	20	20	20
Blei (als Pb)	100	100	200
Cadmium (als Cd)	8	5	8
Chrom gesamt (als Cr)	250	150	250
Cobalt (als Co)	100	-	-
Kupfer (als Cu)	250	200	250
Molybdän (als Mo)	20	-	-
Nickel (als Ni)	100	150	200
Vanadium (als V)	100	-	-
Zink (als Zn)	1500	1200	1500
PAK (Summe 6 WHO-PAK)	-	6	6
PCDD/PCDF	100 ng TE/kg TM	20 ng TE/kg TM	20 ng TE/kg TM

- 1) Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
- 2) Polychlorierte Dibenzodioxine/ Polychlorierte Dibenzofurane
- 3) Toxizitätsäquivalente

Teil II: Ergänzende Daten aus den Untersuchungen

Tabelle 44: Übersicht über die Untersuchungsmethoden an den einzelnen Proben

Probe, Bezeichnung		Beschreibung	Aschegehalt bei 815°C (Glühverlust)	TOC/TIC bzw. TC	RFA	ICP-MS	XRD	Mikroskopie	Raman	Mikrosonde
EOS Gesamtproben	CR 23	Gemischte Kübelprobe	x	x	x	x	x			
	CR 24	Gemischte Kübelprobe	x	x	x	x	x			
	CR 25	Gemischte Kübelprobe	x	x	x	x	x			
	CR 26	Gemischte Kübelprobe	x	x	x	x	x			
EOS Einzelstücke	CR 23.1	Dunkelbraune Schlacke (Schliffserie)	x		x			x	x	x
	CR 24.1	Gelbe Schlacke	x		x			x		x
	CR 24.2	Hellgraue Schlacke	x		x			x		x
	CR 24.3	Hellgraue Schlacke, grüne Oxidschicht	x		x			x	x	x
	CR 25.1	Dunkle Schlacke m. hellen Einschlüssen						x	x	
	CR 26.1	Dunkelbraune Schlacke mit Nadeln						x		
	CR 26.2	dunkelgraue Schlacke						x	x	x
MV-Rostaschen	CR 27	Alte Schlacke (0,5-1 Jahr) 12-55 mm	x	x	x	x	x			
	CR 28	frische Schlacke GESAMT 0,1-40 mm	x	x	x	x	x			
	CR 29	"schaumige Schlacke" - Leichtgut Setzmaschine = Teil von frische Schlacke	x	x	x	x	x			
	CR 30	"verglaste Schlacke" - Schwergut Setzmaschine = Teil von frische Schlacke	x	x	x	x	x			
	CR 31	Schlackenschlamm 0-100 µm		x	x	x	x			
	CR 68	frische Rostasche zweite MVA	x	x	x	x	x			
MV-Rostaschen Dünnschliffe	CR 27.1	graue, schaumige Schlacke						x		x
	CR 27.2	Kunstsandstein (karbonatisch)						x		
	CR 27.3	Betonbruchstück						x		
	CR 28.1	Körnerpräparat, versch. Schlackestücke						x	x	x
	CR 28.2	Körnerpräparat, versch. Schlackestücke						x		
	CR 28.3	Körnerpräparat, versch. Schlackestücke						x		x
	CR 30.1	verfestigter Kalkkies/Sand						x		
	CR 30.2	graue glasige Schlacke mit roten Komp.						x		
	CR 30.3	sehr dunkle glasige Schlacke						x		x
	CR 68.1	helles Stück, eher gepresst als geschmolzen							x	x
CR 68.2	Körnerpräparat, hoher Glasanteil							x		
Holzaschen	CR 69	Biomasse Rostasche (EVN)	x	x	x	x	x			
	CR 97	Biomasse Flugasche (EVN)	x	x	x	x	x			
	CR 69.1	Körnerpräparat, versch. Schlackestücke						x		x
	CR 69.2	grünliches Schlackestück, viele Poren						x		x

Tabelle 45: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der dunkelbraunen Elektroofenschlacke (EDS). Sauerstoff wurde extra gemessen, aber nach den Messungen manuell um jeweils - 10% korrigiert. Werte für Wasserstoff im Portlandit wurden anhand der theoretischen Stöchiometrie ergänzt.

Schliff/Nr.	Mineral	Chem. Formel	Komm.	Messung in Massenprozent									Umrechnung in Formeleinheiten								Σ	
				Ca	Mg	Si	Al	Fe	Cr	Mn	O _{korrt}	Total	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Cr	Mn	O		
CR_23_3_49	Eisen	Fe		0,00	0,01	0,01	0,00	99,71	0,02	0,01	0,25	100,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00	0,01	1	
CR_23_1_10	Eisen	Fe		0,42	0,00	0,01	0,00	98,63	0,30	0,06	0,53	99,94	0,01	0,00	0,00	0,00	0,97	0,00	0,00	0,02	1	
CR_23_1_22	Eisen	Fe		0,86	0,00	0,00	0,00	98,53	0,10	0,08	0,35	99,92	0,01	0,00	0,00	0,00	0,97	0,00	0,00	0,01	1	
CR_23_1_16	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	1,48	6,28	0,01	0,00	55,63	1,20	12,44	26,30	103,34	0,02	0,16	0,00	0,00	0,63	0,01	0,14	1,03	2	
CR_23_1_31	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	2,37	10,48	0,01	0,06	49,48	3,17	9,84	27,45	102,86	0,04	0,26	0,00	0,00	0,53	0,04	0,11	1,03	2	
CR_23_3_47	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	1,76	12,28	0,01	0,00	49,13	1,97	10,03	28,82	104,01	0,03	0,29	0,00	0,00	0,51	0,02	0,11	1,04	2	
CR_23_1_33	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	2,84	13,04	0,00	0,03	47,14	3,43	8,91	29,27	104,65	0,04	0,31	0,00	0,00	0,48	0,04	0,09	1,04	2	
CR_23_3_56	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	1,81	16,29	0,00	0,00	47,07	2,18	8,55	29,88	105,79	0,02	0,37	0,00	0,00	0,47	0,02	0,09	1,03	2	
CR_23_3_37	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	1,78	17,51	0,01	0,01	43,01	2,85	9,06	30,37	104,59	0,02	0,39	0,00	0,00	0,42	0,03	0,09	1,04	2	
CR_23_3_38	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	1,90	22,30	0,01	0,04	38,14	3,07	7,37	32,12	104,94	0,02	0,48	0,00	0,00	0,35	0,03	0,07	1,04	2	
CR_23_3_51	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	2,27	25,87	0,01	0,06	32,79	4,76	6,18	33,75	105,68	0,03	0,53	0,00	0,00	0,29	0,05	0,06	1,05	2	
CR_23_3_39	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O	viel Mn	0,39	33,82	0,01	0,01	26,37	2,06	6,88	35,70	105,25	0,00	0,65	0,00	0,00	0,22	0,02	0,06	1,05	2	
CR_23_3_40	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O		0,67	40,17	0,04	0,11	18,15	1,48	4,49	37,79	102,90	0,01	0,74	0,00	0,00	0,15	0,01	0,04	1,06	2	
CR_23_3_43	Magnesiowüstit	(Mg,Fe)O		0,48	50,63	0,02	0,13	8,56	0,13	1,27	41,17	102,40	0,00	0,86	0,00	0,00	0,06	0,00	0,01	1,06	2	
CR_23_1_16	Srebrodolskit	Ca ₂ Fe ₂ O ₅		29,83	0,04	0,01	0,04	38,69	2,84	0,53	29,54	101,52	2,00	0,00	0,00	0,00	1,86	0,15	0,03	4,96	9	
CR_23_1_35	Brownmillerit	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅		33,20	0,19	0,31	9,83	23,62	0,22	0,35	31,95	99,67	2,05	0,02	0,03	0,90	1,05	0,01	0,02	4,94	9	
CR_23_1_23	Brownmillerit	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅		33,59	0,25	0,45	10,03	22,58	0,35	0,39	32,23	99,86	2,06	0,02	0,04	0,91	0,99	0,02	0,02	4,94	9	
CR_23_3_50	Brownmillerit	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	mit Cr	33,09	0,29	0,33	8,55	18,52	5,91	0,36	31,63	98,69	2,07	0,03	0,03	0,79	0,83	0,28	0,02	4,95	9	
CR_23_1_11	Brownmillerit	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	mit Cr	33,53	0,39	0,83	7,57	17,75	6,53	0,49	31,80	98,89	2,09	0,04	0,07	0,70	0,79	0,31	0,02	4,97	9	
CR_23_1_17	Brownmillerit	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	mit Cr	32,99	0,31	0,66	6,34	17,22	9,16	0,48	30,93	98,10	2,10	0,03	0,06	0,60	0,79	0,45	0,02	4,94	9	
CR_23_3_46	Brownmillerit	Ca ₂ (Al,Fe) ₂ O ₅	mit Cr	33,13	0,40	0,57	8,13	14,19	9,75	0,41	31,89	98,46	2,06	0,04	0,05	0,75	0,63	0,47	0,02	4,97	9	
CR_23_3_52	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		19,73	0,78	0,01	0,29	12,82	36,74	0,44	31,51	102,31	1,00	0,07	0,00	0,02	0,47	1,43	0,02	4,00	7	
CR_23_3_57	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		20,86	0,53	0,01	0,33	6,90	41,59	0,14	31,09	101,45	1,06	0,04	0,00	0,02	0,25	1,64	0,01	3,97	7	
CR_23_3_53	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		20,44	0,56	0,01	0,34	6,79	41,61	0,17	30,85	100,76	1,05	0,05	0,00	0,03	0,25	1,65	0,01	3,97	7	
CR_23_1_28	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		20,50	0,59	0,01	0,33	6,53	41,65	0,16	31,47	101,23	1,04	0,05	0,00	0,02	0,24	1,63	0,01	4,01	7	
CR_23_3_48	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		20,99	0,66	0,00	0,31	6,09	41,93	0,13	31,40	101,50	1,06	0,06	0,00	0,02	0,22	1,64	0,00	3,99	7	
CR_23_1_18	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		20,70	0,63	0,00	0,31	5,88	42,20	0,19	31,60	101,51	1,05	0,05	0,00	0,02	0,21	1,65	0,01	4,01	7	
CR_23_1_14	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		20,64	0,70	0,01	0,31	5,41	42,19	0,16	31,48	100,90	1,05	0,06	0,00	0,02	0,20	1,65	0,01	4,01	7	
CR_23_1_8	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		21,03	0,77	0,01	0,30	5,07	42,10	0,17	30,78	100,22	1,08	0,07	0,00	0,02	0,19	1,67	0,01	3,97	7	
CR_23_1_36	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		21,12	0,87	0,01	0,32	4,77	42,71	0,15	31,78	101,72	1,06	0,07	0,00	0,02	0,17	1,66	0,01	4,01	7	
CR_23_3_41	Calciumchromit	CaCr ₂ O ₄		20,53	0,64	0,01	0,40	4,67	43,04	0,23	31,55	101,07	1,04	0,05	0,00	0,03	0,17	1,68	0,01	4,01	7	
CR_23_3_58	Alit	Ca ₃ SiO ₅		40,34	1,24	11,25	0,39	7,67	0,06	1,26	36,32	98,52	2,32	0,12	0,92	0,03	0,32	0,00	0,05	5,23	9	
CR_23_1_21	Alit	Ca ₃ SiO ₅	schmutzig	45,73	0,35	10,71	0,35	4,44	0,08	0,90	36,57	99,12	2,61	0,03	0,87	0,03	0,18	0,00	0,04	5,23	9	
CR_23_1_12	Alit	Ca ₃ SiO ₅		46,19	0,05	12,32	0,39	1,34	0,03	0,28	37,73	98,31	2,60	0,00	0,99	0,03	0,05	0,00	0,01	5,31	9	
CR_23_1_13	Alit	Ca ₃ SiO ₅		46,20	0,02	13,02	0,32	1,08	0,15	0,09	37,09	97,98	2,61	0,00	1,05	0,03	0,04	0,01	0,00	5,25	9	
CR_23_3_45	Alit	Ca ₃ SiO ₅		46,12	0,01	13,73	0,32	0,78	0,15	0,04	37,12	98,26	2,60	0,00	1,10	0,03	0,03	0,01	0,00	5,23	9	
CR_23_3_42	Alit	Ca ₃ SiO ₅		46,05	0,01	13,71	0,32	0,77	0,18	0,06	37,26	98,35	2,59	0,00	1,10	0,03	0,03	0,01	0,00	5,24	9	
CR_23_1_19	Alit	Ca ₃ SiO ₅		46,47	0,02	13,15	0,47	0,72	0,06	0,08	37,25	98,23	2,62	0,00	1,06	0,04	0,03	0,00	0,00	5,25	9	
CR_23_3_44	Alit	Ca ₃ SiO ₅		45,92	0,08	13,77	0,89	0,27	0,03	0,05	43,23	104,23	2,35	0,01	1,01	0,07	0,01	0,00	0,00	5,55	9	
CR_23_1_34	Srebrodolskit+Wüstit			20,45	2,07	0,01	0,01	41,66	3,23	4,03	26,31	97,78										
CR_23_1_32	Srebrodolskit+Wüstit			22,03	2,44	0,01	0,16	39,94	4,01	4,10	28,72	101,40										

Schliff/Nr.	Mineral	Chem. Formel	Komm.	Messung in Massenprozent									Umrechnung in Formeleinheiten								Σ		
				Ca	Mg	Si	Al	Fe	Cr	Mn	O _{korrt}	H _{kalk}	Total	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Cr	Mn		O	H
CR_23_3_54	Portlandit	Ca(OH) ₂	viel Fe	31,54	0,32	0,20	1,62	19,63	0,16	3,38	39,48	2,7	99,03	0,61	0,01	0,01	0,05	0,27	0,00	0,05	1,92	2,08	5
CR_23_3_55	Portlandit	Ca(OH) ₂		44,24	0,32	0,19	0,38	5,86	0,02	4,89	42,28	2,7	100,87	0,83	0,01	0,00	0,01	0,08	0,00	0,07	1,99	2,01	5

Tabelle 48: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der Müllverbrennungsschlacken: Matrix- und Glasphasen sowie Kristallite

Schliff/Nr.	Kommentar	Mineral	Chem. Formel	Typ	Messung in Massenprozent													Umrechnung in Formeleinheiten										Σ			
					Ca	Mg	Si	Al	Fe	Mn	Ti	Cu	K	Na	S	O	Total	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Mn	Ti	Cu	K	Na		S	O	
CR30_3_G	mittelgraue Glasphase	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	11,21	0,49	18,83	4,74	21,68	0,15	0,40	0,09	0,81	1,56	0,63	37,46	98,06	0,84	0,06	2,01	0,53	1,17	0,01	0,03	0,00	0,06	0,20	0,06	7,03	12	
CR30_3_F	dunkle Glasphase	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	17,24	1,59	19,88	4,52	12,51	0,07	0,35	0,07	0,33	3,78	0,39	39,53	100,26	1,21	0,18	1,99	0,47	0,63	0,00	0,02	0,00	0,02	0,46	0,03	6,96	12	
CR30_3_K	dunkle Glasphase	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	22,00	2,16	19,76	4,45	7,74	0,05	0,11	0,04	0,21	4,15	0,20	41,41	102,25	1,49	0,24	1,91	0,45	0,38	0,00	0,01	0,00	0,01	0,49	0,02	7,01	12	
CR30_3_L	dunkle feinkörnige Matrix	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	22,01	2,66	19,51	5,34	5,21	0,08	0,44	0,00	0,18	3,63	0,27	40,68	100,00	1,51	0,30	1,91	0,54	0,26	0,00	0,02	0,00	0,01	0,43	0,02	6,99	12	
CR30_3_6	amorphe Glasphase	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	23,29	1,94	19,19	5,62	6,38	0,07	0,50	0,00	0,26	3,52	0,25	41,09	102,12	1,58	0,22	1,86	0,57	0,31	0,00	0,03	0,00	0,02	0,42	0,02	6,98	12	
CR27_1_46	feinkörnige Matrix, braun	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	25,80	3,52	18,74	5,48	3,01	0,07	0,18	0,00	0,18	2,31	0,00	42,06	101,35	1,74	0,39	1,80	0,55	0,15	0,00	0,01	0,00	0,01	0,27	0,00	7,09	12	
CR27_1_50	feinkörnige Matrix	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	26,48	4,19	19,40	5,06	2,26	0,09	0,09	0,00	0,25	2,37	0,09	41,75	102,02	1,77	0,46	1,85	0,50	0,11	0,00	0,00	0,00	0,02	0,28	0,01	6,99	12	
CR27_1_48	feinkörnige Matrix	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	26,52	4,66	18,25	4,21	2,35	0,07	0,06	0,00	0,11	1,95	0,00	41,15	99,33	1,82	0,53	1,79	0,43	0,12	0,00	0,00	0,00	0,01	0,23	0,00	7,07	12	
CR28_1_19	helle Glasphase Ca-reich	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	28,08	5,76	20,26	2,48	2,37	0,06	0,03	0,00	0,08	1,46	0,00	41,74	102,31	1,88	0,64	1,94	0,25	0,11	0,00	0,00	0,00	0,01	0,17	0,00	7,00	12	
CR28_1_36	weiße Glasphase	(Meliith)	(Ca,Na) ₂ (Al,Mg,Fe)(Si,Al) ₂ O ₇	1	32,89	1,81	13,63	10,04	1,44	0,03	0,51	0,00	0,03	0,26	0,03	41,06	101,73	2,25	0,20	1,33	1,02	0,07	0,00	0,03	0,00	0,00	0,03	0,00	7,05	12	
CR28_1_22	weißes Gesteinsglas			1	17,66	3,59	19,41	12,78	0,00	0,03	0,16	0,00	0,59	1,46	0,68	44,86	101,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
CR28_1_28	weißes Gesteinsglas			1	15,34	3,30	20,95	12,49	0,05	0,04	0,52	0,00	0,65	2,17	0,84	45,76	102,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
CR28_1_32	Glasphase, Bruchstück			1	21,32	6,45	15,54	8,87	0,07	1,04	0,30	0,00	1,74	0,58	1,56	40,60	98,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
CR28_1_26	dunkles Gesteinsglas			1	14,22	1,62	21,78	12,37	0,18	0,06	0,32	0,00	1,37	3,47	1,09	44,89	101,37	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_1_20	Glasphase			1	7,90	0,41	24,00	10,86	0,69	0,09	0,25	0,00	3,35	6,80	0,09	45,24	99,68	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_1_38	weißes Gesteinsglas			1	3,08	1,93	27,15	11,16	1,33	0,00	0,65	0,00	1,70	2,97	0,02	48,05	98,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR27_1_45	feinkörnige Matrix			1	17,06	0,61	20,93	9,86	2,43	0,27	2,01	0,00	1,07	0,59	0,03	42,15	97,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_1_39	feinkörnige Matrix			1	10,41	2,21	24,02	9,08	3,50	0,04	0,44	0,00	1,19	2,22	0,13	45,24	98,48	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_1_44	braunes Gesteinsglas			1	1,10	2,44	27,07	11,20	4,08	0,03	0,37	0,00	3,64	1,42	0,00	47,91	99,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_1_42	weißes Gesteinsglas			1	19,98	2,63	20,74	5,98	4,22	0,11	1,03	0,00	0,45	0,52	0,27	43,28	99,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_1_17	weißes Gesteinsglas			1	17,63	2,35	23,03	5,99	4,34	0,14	0,69	0,00	0,76	1,78	0,23	43,89	100,81	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_3_1	Glasphase			1	20,25	2,19	17,07	8,14	4,62	0,22	2,07	0,00	0,70	1,15	0,03	43,55	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_3_5	Glasphase, inhomogen			1	18,94	2,38	16,61	8,23	5,44	0,14	1,91	0,00	0,76	0,97	0,11	43,92	99,43	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR30_3_M	dunkle Glasphase, Fe-arm			1	16,23	1,71	22,23	4,10	7,29	0,09	0,54	0,04	0,52	4,03	0,22	31,25	88,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_1_11	amorphe Glasphase			1	17,73	2,19	18,82	6,25	10,69	0,09	1,00	0,00	0,61	1,89	0,37	41,00	100,63	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR30_3_5	mittelgraue Glasphase in FeO			1	15,91	0,79	17,81	5,41	22,36	0,13	0,09	0,00	0,41	2,34	0,37	38,69	104,31	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR30_3_A	dunkle f. Matrix, Fe-reich			1	14,92	1,61	17,03	3,94	24,15	0,16	0,23	0,03	0,38	1,83	0,26	33,59	98,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR30_3_7	dunkle f. Matrix, Fe-reich			1	11,86	2,79	15,15	6,23	25,99	0,11	1,43	0,00	0,12	0,70	0,14	37,95	102,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_3_11	Glasphase opak, > Ti, > Fe			1	9,03	6,46	11,41	6,77	28,63	0,11	4,05	0,00	0,06	0,48	0,09	38,62	105,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR30_3_P	Glasphase, Entm. aus FeO			1	8,35	2,08	14,25	6,17	30,86	0,11	2,90	0,01	0,08	0,86	0,17	35,28	101,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR30_3_3	Glasphase, Entm. aus FeO			1	9,08	1,90	12,89	7,32	32,20	0,08	2,25	0,00	0,04	0,43	0,02	37,70	103,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR30_3_N	Glasphase, Entm. aus FeO			1	6,07	0,72	17,40	3,71	34,48	0,21	0,06	0,02	0,65	1,53	0,87	35,50	101,22	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR27_1_47	Kristallite dunkel im BSE	Anorthit/Bytonit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2	12,41	0,19	21,52	17,83	0,28	0,00	0,05	0,00	0,27	1,39	0,02	47,28	101,22	0,84	0,02	2,09	1,80	0,01	0,00	0,00	0,00	0,02	0,16	0,00	8,05	13	
CR28_3_8	zwischen Al und Glasphase	Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2	13,60	0,08	18,15	18,49	0,19	0,01	0,04	0,16	0,12	0,57	0,00	47,64	99,04	0,94	0,01	1,79	1,90	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,07	0,00	8,26	13	
CR28_1_41	als Reaktionssaum zu Metall	Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2	14,05	0,04	20,17	19,36	0,06	0,01	0,04	0,00	0,03	0,50	0,01	45,75	100,04	0,98	0,00	2,00	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	7,96	13	
CR28_1_40	weiße Nadeln	Anorthit	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	2	14,77	0,04	19,11	19,59	0,03	0,05	0,27	0,00	0,01	0,06	0,01	45,81	99,74	1,03	0,00	1,90	2,03	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00					

Tabelle 49: Ergebnisse der Mikrosondenanalyse (WDS) der Müllverbrennungsschlacken - Fortsetzung: Durchläuferminerale, oxidierte Metalle, Legierungen. Als Basis der Messung dienten jeweils die gemessenen Massenprozent, d.h. Sauerstoff wurde extra gemessen, aber teilweise manuell nachträglich korrigiert: um -5% bei CR30_3 A bis P und um 10% bei CR30_3 1 bis 7, CR27_1 und CR28_1). Typen: 1 = feinkörnige Matrix oder Glasphase; 2 = Kristallit; 3 = Durchläufermineral; 4 = oxidiertes Metall; 5 = Sulfid; 6 = Metall bzw. Legierung

No.	Comment	Mineral	ideale Formeleinheit	Typ	Messung in Massenprozent														Umrechnung in Formeleinheiten											
					Ca	Mg	Si	Al	Fe	Mn	Ti	Cu	K	Na	S	O	Total	Ca	Mg	Si	Al	Fe	Mn	Ti	Cu	K	Na	S	O	
CR28_1_14	Ca-amer Einschluss	Augit	(Ca,Na)(Mg,Al,Fe)Si ₂ O ₆	3	12,70	5,51	28,42	1,58	2,03	0,05	0,46	0,00	1,44	3,20	0,06	46,75	102,18	0,67	0,48	2,13	0,12	0,08	0,00	0,02	0,00	0,08	0,29	0,00	6,14	10
CR28_1_30	Glimmer	Biotit	K(Mg,Fe ²⁺) ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	3	0,26	5,68	14,58	9,89	14,96	0,08	0,75	0,00	5,77	0,25	0,06	35,65	87,92	0,04	1,35	3,01	2,12	1,55	0,01	0,09	0,00	0,85	0,06	0,01	12,90	22
CR28_1_29	Glimmer	Biotit	K(Mg,Fe ²⁺) ₃ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂	3	0,30	5,57	14,37	10,16	14,20	0,07	0,87	0,00	3,34	0,14	0,01	35,75	84,79	0,04	1,35	3,02	2,22	1,50	0,01	0,11	0,00	0,50	0,04	0,00	13,20	22
CR28_1_33	Ilmenit	Ilmenit	FeTiO ₃	3	0,00	0,06	0,01	0,01	33,36	1,02	25,80	0,00	0,01	0,00	0,01	31,79	92,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,95	0,03	0,86	0,00	0,00	0,00	0,00	3,16	5
CR28_3_3	Einschluss in Glasphase	Kalifeldspat	KAlSi ₃ O ₈	3	0,04	0,00	26,46	9,99	0,00	0,02	0,01	0,00	11,84	1,69	0,03	48,23	98,31	0,00	0,00	2,60	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	0,20	0,00	8,33	13
CR28_3_2	Einschluss in Glasphase	Kalifeldspat	KAlSi ₃ O ₈	3	0,06	0,00	26,89	9,90	0,02	0,00	0,00	0,04	11,88	1,62	0,04	45,03	95,49	0,00	0,00	2,76	1,06	0,00	0,00	0,00	0,00	0,87	0,20	0,00	8,10	13
CR28_1_37	Glasbruchstück	Kalk-Natron-Glas		3	7,41	2,00	31,64	0,98	0,03	0,02	0,01	0,00	0,85	6,44	0,16	49,10	98,61	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_1_31	Andesin?	Plagioklas	(Na _{0,75} Ca _{0,25})(Si _{0,75} Al _{0,25}) ₄ O ₈	3	3,42	0,01	28,25	13,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,06	7,49	0,01	50,01	102,27	0,22	0,00	2,60	1,25	0,00	0,00	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	8,08	13
CR28_3_9	Einschluss in Glasphase	Quarz	SiO ₂	3	0,00	0,00	37,90	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,00	52,44	90,40	0,00	0,00	0,87	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,12	3
CR28_1_43	Quarzeinschluss	Quarz	SiO ₂	3	0,00	0,01	45,18	0,01	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	54,17	99,45	0,00	0,00	0,97	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,03	3
CR28_1_35	sehr schmutzig	Dolomit?	CaMg(CO ₃) ₂	3	11,15	16,78	0,32	0,07	0,00	0,03	0,01	0,00	0,03	0,09	0,34	26,53	55,35	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR28_3_7	Mini-Bruchstück in Pore	Siliciumcarbid?	SiC	3	0,04	0,02	69,03	0,01	0,09	0,00	0,01	0,00	0,02	0,02	0,01	0,20	69,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CR30_3_H	oxidiertes Aluminium	Gibbsit	Al(OH) ₃	4	0,05	0,00	2,24	29,19	0,25	0,03	0,00	0,04	0,11	0,13	2,47	47,91	82,40	0,00	0,00	0,07	1,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,07	2,82	4
CR30_3_I	oxidiertes Aluminium	Korund	Al ₂ O ₃	4	0,05	0,02	5,77	50,85	2,00	0,04	0,02	0,09	0,00	0,10	0,67	42,26	101,87	0,00	0,00	0,21	1,96	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	2,75	5
CR28_1_27	oxidiertes Aluminium + H?	Korund?	Al ₂ O ₃	4	1,74	0,11	0,81	43,26	0,61	0,01	0,03	0,00	0,10	0,07	0,22	43,18	90,13	0,05	0,00	0,03	1,82	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	3,07	5
CR28_1_25	oxidiertes Aluminium	Korund?	Al ₂ O ₃	4	0,01	0,03	0,49	56,23	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	48,86	105,68	0,00	0,00	0,02	2,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,96	5
CR30_3_B	dentritische Fe-reiche Entm.	Wüstit	FeO	4	0,00	0,72	0,07	0,51	81,23	0,08	0,34	0,02	0,00	0,01	0,00	24,82	107,80	0,00	0,02	0,00	0,01	0,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,01	2
CR30_3_1	dentritische Fe-reiche Entm.	Wüstit	FeO	4	0,07	0,46	0,09	0,42	81,63	0,10	0,20	0,00	0,02	0,02	0,02	25,40	108,42	0,00	0,01	0,00	0,01	0,94	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,03	2
CR30_3_C	Cu-reiche Phase	Idait	Cu ₃ FeS ₄	5	0,00	0,00	0,00	0,00	19,28	0,00	0,03	57,58	0,00	0,01	40,91	0,47	118,29	0,00	0,00	0,00	0,00	1,08	0,00	0,00	2,83	0,00	0,00	3,99	0,09	8
CR30_3_D	reines Eisen	reines Eisen	Fe _{0,95} Cu _{0,05}	6	0,00	0,02	0,00	0,00	104,00	0,02	0,00	5,94	0,00	0,06	0,02	0,35	110,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,94	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	1
CR28_1_24	reines Silizium	reines Silizium	Si	6	0,00	0,00	88,27	0,00	0,28	0,01	0,06	0,00	0,01	0,01	0,01	0,20	88,84	0,00	0,00	0,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1
CR27_1_49	Legierung	Al-Si-Fe-Legierung	Al-Si-Fe	6	0,00	0,00	9,64	59,60	23,24	7,35	0,06	0,00	0,00	0,03	0,00	1,23	101,15	0,00	0,00	0,11	0,69	0,13	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	1	
CR28_1_23	Legierung	Si-Fe-Ti-Legierung	Si-Fe-Ti	6	0,00	0,00	33,57	0,00	35,68	2,19	23,33	0,00	0,01	0,03	0,00	0,47	95,27	0,00	0,00	0,50	0,00	0,27	0,02	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	1

