

# Speichermineralbildung und Alinitherstellung aus MVA-Flugasche, Mansfelder Kupferschlacke und Kalksteinmehl

Dissertation



zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

**von Herrn Mulugheta Tewelde**

geb. am 22. 10. 59 in Asmara (Eritrea)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr. Richard Wenda
3. PD Dr. habil. Jürgen Neubauer

Tag der Verteidigung: 05. Juli 2004

**urn:nbn:de:gbv:3-000007191**

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000007191>]

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>Nomenklatur</b> .....	<b>1</b>
<b>1.0 Kurzfassung</b> .....	<b>2</b>
<b>2.0 Abstract</b> .....	<b>5</b>
<b>3.0 Forschungsvorhaben</b> .....	<b>8</b>
3.1 Einführung in den Problemkreis.....	8
<b>4.0 Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Einsatzstoffe</b> .....	<b>11</b>
4.1 Mansfelder Kupferschlacke .....	11
4.2 MVA-Flugasche .....	13
<b>5.0 Vorgehensweise</b> .....	<b>14</b>
<b>6.0 Experimentelle Methoden</b> .....	<b>17</b>
6.1 Brennversuche im Labormaßstab (statischer Versuch).....	17
6.2 Brennversuche im Labor-Drehrohrofen (dynamischer Versuch).....	17
6.2.1 Pelletierung mit Zwangsmischer.....	17
6.2.2 Aufbau des Drehrohrofens.....	18
6.2.2.1 Schüttgutdosierer.....	20
6.2.2.2 Ofen.....	22
6.2.2.3 Austragsgehäuse.....	23
6.2.2.4 Abluftreiniger (Gaswäscher) .....	23
6.3 Elutionsversuche .....	24
6.4 Chemische Analytik (ICP-OES).....	24
6.5 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	25
6.6 Untersuchung der Hydratation mittels Wärmeflusskalorimetrie .....	25
6.7 Rasterelektronenmikroskopie .....	26
6.8 Kryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie.....	26
<b>Teil A: Immobilisierung von MVA-Flugasche unter Zusatz von Mansfelder Kupferschlacke durch Bildung von Speichermineralen</b> .....	<b>27</b>
<b>7.0 Speicherminerale</b> .....	<b>27</b>
7.1 Chlorellestadit.....	28
<b>8.0 Versuchsbeschreibung zur Immobilisation von MVA-Flugasche</b> .....	<b>30</b>
<b>9.0 Ergebnis der statischen Brennversuche im Labormaßstab</b> .....	<b>30</b>
9.1 Einbaufähigkeit von kontaminierter MVA-Flugasche in Fluorellestadit .....	30
9.1.1 Synthese von Chlorellestadit .....	34

9.1.2 Optimierung der Zusammensetzung und Prozessbedingungen .....	36
9.1.3 Elutionstest (Ausgangsstoffe und Abmischungen P27, P29 und P30) .....	41
9.1.4 Röntgenographische Untersuchung der Elutionsrückstände .....	42
<b>10.0 Ergebnis der dynamischen Brennversuche im Drehrohrofen .....</b>	<b>43</b>
10.1 Mineralogische Phasen der gebrannten Abmischung .....	44
10.2 Elutionstest .....	47
10.3 Mineralogische Phasen in den Elutionsrückständen .....	48
<b>Teil B: Herstellung von Alinitzement aus Mansfelder Kupferschlacke, MVA-Flugasche und Kalksteinmehl .....</b>	<b>54</b>
<b>11.0 Alinit.....</b>	<b>54</b>
11.1 Versuchsbeschreibung zur Synthese von Alinit.....	58
<b>12.0 Ergebnis der Synthese von Alinit.....</b>	<b>59</b>
12.1 Optimierungsergebnisse bei der Synthese von Alinitzement.....	59
12.2 Einfluss der Brenntemperatur und der Brenndauer auf den Phasenbestand der Abmischung B19.....	62
12.3 Kalorimetrische Messung .....	65
12.4 Mineralphasen der hydratisierten Alinit-Abmischung B19 .....	69
12.5 Ergebnisse aus den Elutionsmessungen.....	72
<b>13.0 Zusammenfassung und Diskussion .....</b>	<b>74</b>
13.1 Immobilisation von MVA-Flugasche unter Zusatz von Mansfelder Kupferschlacke .....	74
13.2 Synthese von Alinitzement aus MVA-Flugasche, Mansfelder Kupferschlacke und Kalksteinmehl .....	76
<b>14.0 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>78</b>

## Nomenklatur

DEV	= Deutsches Einheitsverfahren	
REM	= Rasterelektronenmikroskopie	
ICP-OES	= Optische Emissionsspektrometrie mittels Plasmaanregung (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometer)	
MVA-Flugasche	= Flugasche aus der Müllverbrennungsanlage	
Schlacke	= Mansfelder Kupferschlacke	
TA Kl. 1	= Technische Anleitung Siedlungsabfall (Deponieklasse 1)	
TA Kl. 2	= Technische Anleitung Siedlungsabfall (Deponieklasse 2)	
C <sub>2</sub> S	= 2CaO * SiO <sub>2</sub>	
C <sub>3</sub> A	= 3CaO * Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Kalkstein	= Kalksteinmehl	CaCO <sub>3</sub>
Ake	= Akermanit	Ca <sub>2</sub> MgSi <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Al	= Alinit	Ca <sub>10</sub> Mg[(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AlO <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /Cl]
Anh	= Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>
CaMgSil	= Calciummagnesiumsilikat	Ca <sub>5</sub> Mg(Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> )
Chl	= Chlorellestadit	Ca <sub>10</sub> [(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> ]
Clmay	= Chloromayenit	11CaO * 7Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * CaCl <sub>2</sub>
Ett	= Ettringit	Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> [(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> ] * 26 H <sub>2</sub> O
Fle	= Fluorellestadit	Ca <sub>10</sub> [(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F <sub>2</sub> ]
Fri	= Friedel'sches Salz	C <sub>3</sub> A * CaCl <sub>2</sub> * 10H <sub>2</sub> O
Elle	= Ellestadite	Ca <sub>10</sub> [(SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (Cl, OH, F) <sub>2</sub> ]
May	= Mayenit	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>
Mer	= Merwinit	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
P	= Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>
REA	= Rauchgasentschweflungsanlage	CaSO <sub>4</sub> * 2H <sub>2</sub> O
Syl	= Sylvin	KCl
Ter	= Ternesit	Ca <sub>5</sub> [(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]
Yel	= Yeelimit	Ca <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>12</sub> * CaSO <sub>4</sub>
W / F	= Wasser / Feststoff-Verhältnis	
CSH	= Kalziumsilikathydrate	

## 1.0 Kurzfassung

Die erste Erwähnung des Kupferschieferbergbaus in der Mansfelder Region datiert aus dem Jahre 1199. Von dem intensiven Bergbau im Mansfelder Revier und der Verhüttung zeugen zahlreiche Halden mit Bergmaterial und nicht verhüttbarem Kupferschiefer sowie Schlacke (WITZKE und PÖLLMANN, 1996). Der Abbau und die Verhüttung des Kupferschiefers sind seit etlichen Jahren eingestellt.

Der Kupferschieferbergbau im Mansfelder Land hinterließ mehr als 2000 Halden. Im Raum Eisleben / Helbra lagern oberirdisch ca. 50 Mio. t verwendungsfähige Rohhüttenschlacke, die bei der über 800-jährigen Kupferschieferverhüttung angefallen sind. Diese Schlackenhalde der Rohhütte Helbra, deren Schlacken bei dieser Arbeit verwendet wurden, lagern im Gegensatz zu den von Pflanzen besiedelten Kupferschieferhalden, vegetationslos in der Landschaft. Aber trotz dieser riesigen Schlackenhalde sind in den Gewässern, in den Böden und in den Sedimenten keine Inhaltsstoffe der Kupferschlacke festzustellen (SCHRECK, 1997).

Die Kupferschlacke stellt für ihre weitere Verwendung aus umwelttechnischen Gründen keine Problematik dar. Es wurde deshalb schon frühzeitig versucht, die Schlacken einer sinnvollen Nutzung zuzuführen.

Die Kupferschlacken bestehen im wesentlichen aus Glas und Fe-, Mg-, Ca-Silikaten (WITZKE UND PÖLLMANN, 1996). Untersuchungen an Mansfelder Kupferschlacken wurden von WITZKE (1997) und GALONSKA (1997) durchgeführt. Außerdem wurde die Frage der Nutzung der Mansfelder Kupferschlacke als alternativer Baustoff von PENTINGHAUS et al. (1997) und VIEHL (1997) erörtert. Im Gegensatz zu Roheisenschlacken, bei denen der Verwertungsgrad fast 100% ist, werden die Mansfelder Kupferschlacken ganz wenig genutzt (LEEDER et al., 1989). Bisher wurden sie fast ausschließlich im Straßenbau eingesetzt. In Hinblick auf eine Sanierung des Mansfelder Reviers, im Rahmen des Haldenabbaus als Grundlage für eine Rekultivierung des Gebiets, ist die Erforschung weiterer Einsatzmöglichkeiten erforderlich. Diese Arbeit soll einen Beitrag dazu leisten. Sie ist in zwei verschiedene Forschungsvorhaben, die nachstehend kurz erläutert werden, geteilt.

**1)** Das erste Vorhaben besteht darin, die Mansfelder Kupferschlacke für Schadstoffimmobilisierung (Schwermetalle von MVA-Flugasche) durch Bildung von Speichermineralen einzusetzen (HAMROLL und PÖLLMANN 1997, PÖLLMANN et al., 1986 und PÖLLMANN, 1998). Diese entstehen durch thermische Behandlung der Abmi-

schungen (primäre Speicherminerale) sowie durch hydraulische Reaktionen (sekundäre Speicherminerale). Die Wirkung der Speicherminerale beruht auf der kristallchemischen Fixierung von Schadstoffkationen und -anionen in ihren Gittern (NEUBAUER, 1992). Nachfolgend sind einige Speicherminerale (primäre und sekundäre) beispielhaft aufgelistet.

#### **PRIMÄRE SPEICHERMINERALE**

Ellestadit ----  $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{Cl,OH,F})_2]$

Ternesit -----  $\text{Ca}_5[(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4]$

Nasonit -----  $\text{Me}_6\text{Me}_4[(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2]$

#### **SEKUNDÄRE SPEICHERMINERALE**

Ettringit ---  $\text{Ca}_6[\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}][(\text{SO}_4)_3n\text{H}_2\text{O}]$

Calciumsilikathydrat ---  $(x)\text{CaO}(y)\text{SiO}_2(n)\text{H}_2\text{O}$

Zeolith -----  $((\text{M}^{\text{II}}, \text{M}_2^{\text{I}})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (x)\text{SiO}_2(y)\text{H}_2\text{O})$

Es konnten in dieser Arbeit Speicherminerale durch thermische Behandlung geeigneter Abmischungen von Kupferschlacke, MVA-Flugasche, REA-Gips und Kalksteinmehl (zum Einstellen des Chemismus) in statischen Versuchen im Labormaßstab gebildet werden. Dadurch konnte die anfangs vorhandene Eluierbarkeit der Schwermetalle (die aus MVA-Flugaschen stammten) soweit erniedrigt werden, dass sie weit unter den erlaubten Werten nach TA (Technische Anleitung)-Siedlungsabfall Deponieklasse II lagen.

Anschließend wurden Vorversuche im Labormaßstab in einem Labordrehrohrofen zur Überprüfung der Möglichkeit einer Übertragung dieser Ergebnisse auf einen kontinuierlichen technischen Prozess durchgeführt. Die Eluierbarkeit der Schwermetalle des dynamischen Versuches im Drehrohrofen war deutlich niedriger als die des statischen Versuches.

**2)** Beim zweiten Vorhaben dieser Arbeit wird der Einsatz von Mansfelder Kupferschlacke zur Herstellung von Alinitzement (OBERSTE-PADTBERG et al., 1989, MOTZET et al., 1994) (hydraulische Bindemittel) durch Zumischung von MVA-Flugasche und Kalksteinmehl untersucht. Alinitzement ist ein chloridhaltiges hydraulisches Bindemittel, das Portlandzement in nicht stahlbewehrten Betonen ersetzen kann (MOTZET, 1994). Alinitzemente können u.a. als Expansivzemente und als schnell erhärtende Bindemittel verwendet werden (PÖLLMANN et al., 1995).

Alinitzement wird in Osteuropa und der GUS hergestellt und wurde im Baubereich in der Größenordnung von ca. 100.000 t/a eingesetzt (MOTZET et al., 1994).

Alinitzement kennzeichnet sich u.a. durch:

- hohe Frühfestigkeit
- schnelle Erstarrungszeit

- Verarbeitbarkeit auch bei niedrigen Temperaturen (<5°C)
- Verwendung als Deponiebaustoff (MOTZET UND ZYSK, 1994).

In dieser Arbeit konnte Alinit durch Zumischen von Kupferschlacken, MVA-Flugasche und Kalksteinmehl (zum Einstellen des Chemismus) synthetisiert werden. Es wurden dabei neben Alinit Speicherminerale wie Chlorellestadit gebildet.

Die Eluierbarkeit der Schwermetalle lag dabei weit unter den Grenzwerten des TA-Siedlungsabfalls Deponie-Klasse I\*. Weiterhin zeigten die wärmeleitungs-kalorimetrischen Untersuchungen der Alinit-Abmischung eine früh auftretende Hydratation. Die Hydratation trat in den ersten zwei Stunden auf.

Damit können als Ergebnis dieser Arbeit 2 mögliche Einsatzgebiete der Mansfelder Kupferschlacke aufgezeigt werden:

1. Verwertung der Mansfelder Kupferschlacke zur Immobilisierung von Schadstoffen und
2. Verwertung der Mansfelder Kupferschlacke in der Spezialzementherstellung.

*\* Laut der Dritten Allgemeinen Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz vom 14. Mai 1993 gehören zur Deponieklasse I solche Abfälle, die einen sehr geringen organischen Anteil enthalten und eine sehr geringe Schadstofffreisetzung im Auslaugungsversuch zeigen.*

*Zur Deponieklasse II gehören solche Abfälle, die einen höheren organischen Anteil enthalten als die, die auf Deponien der Klasse I abgelagert werden dürfen, und bei denen auch die Schadstofffreisetzung im Auslaugungsversuch größer ist als bei der Deponieklasse I.*

## 2.0 Abstract

Coppermining in the Mansfeld region was first mentioned back in the year 1199. Numerous dumps of unsmeltable copper-schicht and slag give evidence of the one time intensive mining in the Mansfeld area (WITZKE und PÖLLMANN, 1996). The mining and smelting activity of copper-schicht in this area was terminated since many years.

The copper mining industries in Mansfeld area have left almost 2000 waste dumps. About 50 Million tons applicable copper slags which are remains of the 800 years of copper production are stored in the area of Eisleben / Helbra.

Those copper-slag-dumps of Helbra, which are used in this research work, are stored, contrary to those, which are covered with plants, without any cover of vegetation.

In spite of this huge amount, there is no indication of any substances of the copper-slags in the surrounding soil, sea sediments and waters (SCHRECK, 1997).

As a result, from the environmental technical reasons point of view, the copper slags do not cause any harm if utilised properly.

The copper-slags consist of mainly glass and Fe-, Mg-, Ca-silicates (WITZKE und PÖLLMANN, 1996). Examination of the copper slag has been also performed by several authors such as WITZKE (1997) and GALONSKA (1997).

Moreover, the question of using the copper slag as alternative building material is discussed, by, among others, PENTINGHAUS et. al. (1997) and VIEHL (1997).

Compared to those pig-iron slags, of which the degree of utilisation is almost 100%, the Mansfeld copper-slags are used very seldom (LEEDER et al. 1989).

So far, this particular copper slag has been used exclusively in road constructions. In view of restoration of the Mansfeld district, with the aim of reducing its dump areas, researches should be made so as to assure further applications of the copper slags. It is the aim of this research to contribute to this idea; and it is divided into two parts, which are explained in short below.

**1)** The first part deals with the examination of the application of copper slag in immobilising hazardous elements through formation of mineral reservoirs (HAMROLL und PÖLLMANN, 1997, PÖLLMANN et al., 1986 und PÖLLMANN, 1998). These can be formed by thermal treatment of an appropriate mixture (primary mineral reservoirs) as well as by hydraulic reactions (secondary mineral reservoirs). The effect of



mineral reservoirs is based on the fixation of detrimental cations and anions in their lattice (NEUBAUER, 1992). Some examples of mineral reservoirs are listed in the following.

### **Primary mineral-reservoir**

Ellestadite ----  $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{Cl,OH,F})_2]$

Ternesite -----  $\text{Ca}_5[(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4]$

Nasonite -----  $\text{Me}_6\text{Me}_4[(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{Cl}_2]$

### **Secondary mineral-reservoir**

Ettringite ---  $\text{Ca}_6[\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}][(\text{SO}_4)_3n\text{H}_2\text{O}]$

Calciumsilicatehydrate ---  $(x)\text{CaO}(y)\text{SiO}_2(n)\text{H}_2\text{O}$

Zeolite -----  $((\text{M}^{\text{II}}, \text{M}_2^{\text{I}})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (x)\text{SiO}_2(y)\text{H}_2\text{O})$

It could be shown in this research that primary mineral reservoirs could be formed by thermal treatment of an appropriate mixture of Mansfeld-copper-slugs, MSWI-residue, gypsum from flue gas desulfurizing plant and limestone fine in a static experiment at a laboratory scale. Through formation of mineral reservoirs, the leaching out of heavy metals (which originated from MSWI) could be highly decreased, so that it could be kept below the permitted leaching-values, which the technical instructions on municipal wastes for dump category II (Technische Anleitung-Siedlungsabfall Deponieklasse II) stipulates.

Afterwards the possibility of transferring these results into a dynamic technical process using a laboratory kiln was also carried through. The leaching ability of the heavy metals of this dynamic experiment was much more lower than that of the static experiments.

**2)** The second part deals with the synthesis of alinite cement (OBERSTE-PADTBERG et al., 1989, MOTZET et al., 1994) out of copper-slag, MSWI-residues and limestone fine. Alinite cement is a chloride bearing hydraulic binder, which can replace Portland cement in many fields (MOTZET, 1994). Alinite cement can be applied generally in mining mortars, expansive cements, rapid hardening binders and in landfill technologies (PÖLLMANN et al., 1995). Alinite cement is produced in Eastern Europe and in CIS (Commonwealth of Independent States) and is applied in construction fields within the magnitude of approximately 100,000 t/a (MOTZET et al. 1994).

The main characteristics of alinite are:

- high early strength
- rapid hardening time
- processibility at low temperatures (<5°C)

- application as building material in landfill sites (MOTZET und ZYSK, 1994).

It could be shown in this research that alinite could be synthesised by thermal treatment of an appropriate mixture of copper-slag, MSWI (**Municipal Solid Waste Incineration**) residues and limestone fines (to correct the chemistry of the mixture). Mineralreservoirs such as Chlorellestadite could also be formed along with alinite. The leaching out of heavy metals, which originated from MSWI, was very much lower than the permitted leaching-values according to the technical instructions on municipal wastes for dump category I\*. Heatflow calorimetric investigations on this alinite-mixture showed earlier hydration behaviour. The hydration took place during the first two hours.

As a result of this research work, two possible applications of Mansfeld copper-slag could be shown:

1. Usage for immobilising of detrimental substances and
2. Usage for production of special cement.

*\* In accordance with the third administrative regulation on waste avoidance and management of 14 May 1993 belong those wastes, which contain very little organic part and which show a lower release of pollutants during a leach ability test, to dump category I (Deponieklasse I).*

*To dump category II (Deponieklasse II) belong those wastes, which contain higher organic part than those of dump category I and which release also higher amount of pollutants than those of dump category I during a leachability test.*

### 3.0 Forschungsvorhaben

Bei diesem Vorhaben wird die Möglichkeit der Verwendung von Mansfelder Kupferschlacke einerseits zur Immobilisierung von Schwermetallen kontaminierter Flugaschen aus Müllverbrennungsanlagen und andererseits zur Synthese eines hydraulischen Bindemittels (Alinit) aus den beiden Industrie-Reststoffen (Schlacke und MVA-Flugasche) untersucht.

#### 3.1 Einführung in den Problemkreis

In der Rohhütte Helbra wurde der Mansfelder Kupferschiefer mit basischen Zuschlägen und Koks zu Kupferstein und Schlacke geschmolzen. Der Kupferstein wurde in der Hettstedter Raffinerie zu Kupfer weiterverarbeitet, die Schlacke glutflüssig per Haldensturz verkippt. Abb. 1 zeigt einen Teil dieser riesigen Kupferschlacke-Halden. Wie eingangs erwähnt, gibt es im Mansfelder Raum zur Zeit über 50 Mio. t ungenutzter Rohhütten-Schlacke.

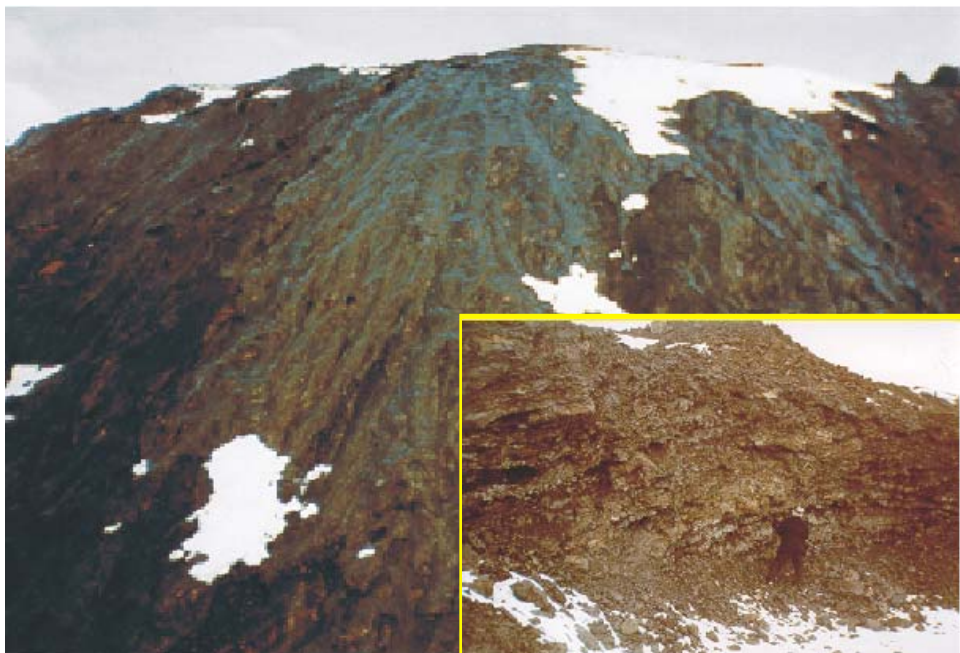


Abb. 1: Halde der Mansfelder Kupferschlacke bei Helbra (das Bild rechts unten zeigt den Querschnitt des größeren Bildes)

Abb. 2 zeigt Gießmulden der Kupferschlacke, die zum Vergießen auf Halde oder zur Weiterverarbeitung zu Schlackenprodukten auf Gießwagen gefahren wurden.



Abb. 2: Ausgegossene Gießmulden ( $2\text{m}^3$ , ca. 5t) auf der Halde

Bei sorgfältiger und gezielter Anwendung können diese Schlacken als sekundäre Rohstoffe der Wirtschaft zur Verfügung stehen, da primäre Rohstoffe knapp und im allgemeinen endlich sind. Um dieses Ziel zu erreichen, bedarf es einer zielgerichteten Forschung.

Auf der anderen Seite gibt es enorme Mengen von Müllverbrennungsrückständen (Reste aus der thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen), die zum Teil für die Umwelt schädlich sind und daher umweltgerecht entsorgt werden müssen (Abb. 3).

In der Bilanz der thermischen Abfallbehandlungsanlagen ergeben sich je nach Systemsteuerung und Abfallzusammensetzung bezogen auf eine Tonne Müll ca. 250 kg bis 350 kg Reststoffe bzw. Abfälle zur Verwertung/Beseitigung. Im Einzelnen sind dies 200–300 kg Schlacke, weiterhin 25–50 kg Filterstaub und je nach Rauchgasreinigungsverfahren 10–50 kg Reaktionsprodukte aus Nasssorption bzw. Trockensorption (VETTER et al., 1996).

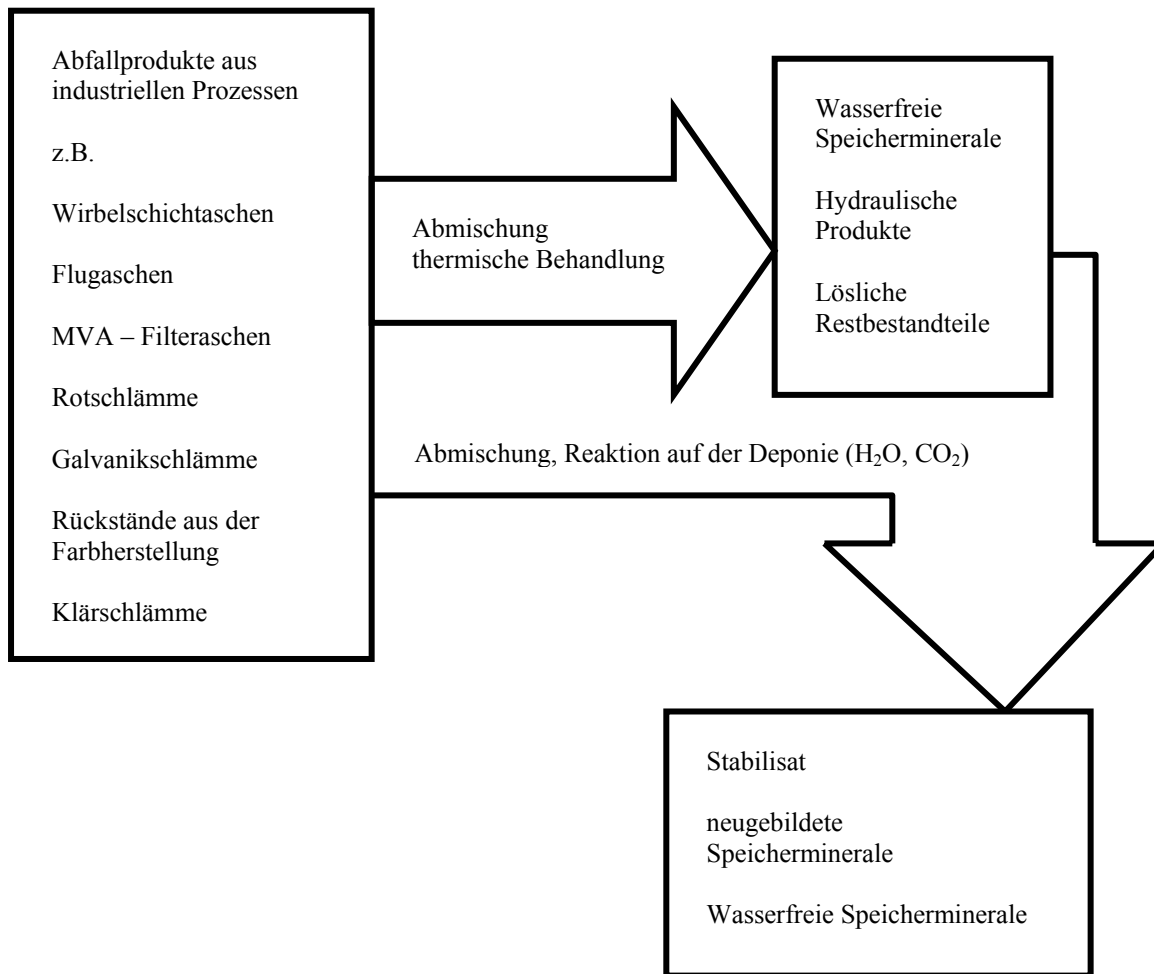


Abb. 3: Möglichkeiten zur Entsorgung industrieller Abfälle [PÖLLMANN et al., 1991]

Zur Ablagerung dieser enormen Abfallmengen werden zum Teil Abdichtungssysteme mit einer Mindestlebensdauer von 50 bis 100 Jahren als äußere Barriere (mineralische Dichtungsschicht, Spezialfolien) verwendet.

Im Gegensatz zu dieser äußeren Barriere wird bei dem Prinzip der inneren Barriere, d.h. Bindung der Schadstoffe in meist kristallinen Mineralphasen (Speicherminerale), die Bildung von Speichermineralen unter Beteiligung der Abfälle selbst als Ziel gesetzt.

## 4.0 Chemische und mineralogische Zusammensetzung der Einsatzstoffe

Die Mansfelder Kupferschlacke und die MVA-Flugasche wurden mittels RFA (Typ = SRS 3000 der Firma Siemens) auf ihre chemische Zusammensetzung hin untersucht. Die Untersuchung der mineralogischen Phasen erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie. Hierfür stand ein Siemens Diffraktometer D-5000 zur Verfügung. In Tabelle 1, 2, 3 und 4 sind die Ergebnisse der beiden Untersuchungen aufgelistet. Abb. 4 zeigt die Übergangszone der Mansfelder Kupferschlacke von kristalliner zu glasiger Phase.

### 4.1 Mansfelder Kupferschlacke

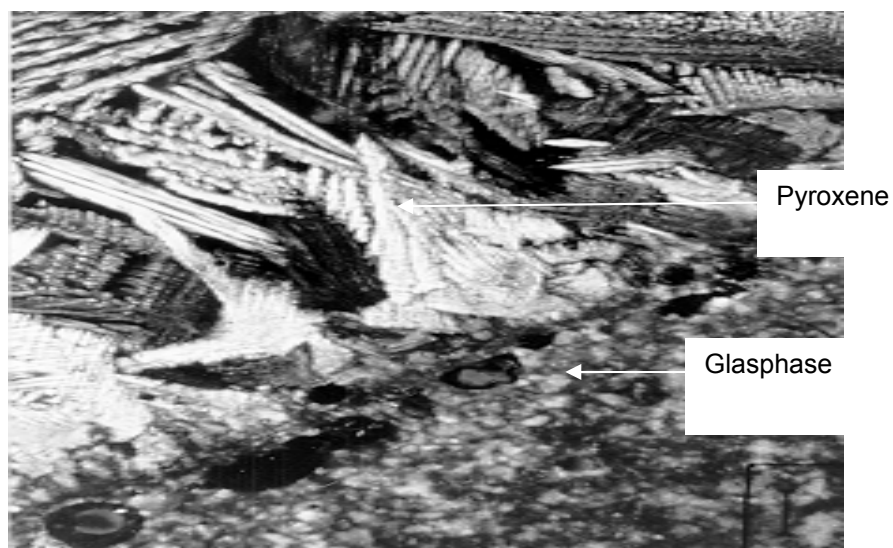


Abb. 4: Übergangszone der Mansfelder Kupferschlacke von kristalliner zu glasiger Phase (lichtmikroskopische Aufnahme; Bildbreite = 5mm)

In den folgenden Tabellen (Tab. 1 und 2) sind die chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen der Kupferschlacke dargestellt.

<b>Chemische Zusammensetzung</b>							
<b>Oxidgehalte</b> [Gew.%]		<b>Elementgehalte</b> [Gew.%]		<b>Oxidgehalte</b> [mg/kg]		<b>Elementgehalte</b> [mg/kg]	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	49,1	<b>Si</b>	23,0	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	1410	<b>V</b>	790
<b>CaO</b>	17,4	<b>Ca</b>	12,4	<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	1110	<b>Cr</b>	762
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13,5	<b>Al</b>	7,1	<b>SrO</b>	1000	<b>Sr</b>	845
<b>MgO</b>	6,7	<b>Mg</b>	4,0	<b>SnO<sub>2</sub></b>	329	<b>Sn</b>	259
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,1	<b>Fe</b>	3,6	<b>PbO</b>	257	<b>Pb</b>	238
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,7	<b>K</b>	3,1	<b>ZrO<sub>2</sub></b>	213	<b>Zr</b>	158
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	1,4	<b>Na</b>	1,0	<b>CoO</b>	136	<b>Co</b>	107
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,8	<b>Ti</b>	0,5	<b>MoO<sub>3</sub></b>	108	<b>Mo</b>	72
<b>BaO</b>	0,4	<b>Ba</b>	0,4	<b>UO<sub>2</sub></b>	96	<b>U</b>	85
<b>MnO</b>	0,4	<b>Mn</b>	0,3	<b>NiO</b>	91	<b>Ni</b>	71
<b>ZnO</b>	0,3	<b>Zn</b>	0,3	<b>Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	51	<b>Ga</b>	38
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,3	<b>P</b>	0,1				
<b>SO<sub>3</sub></b>	0,3	<b>S</b>	0,1				
<b>CuO</b>	0,2	<b>Cu</b>	0,2				
Gesamt = 99,6%							

Tab. 1: Chemische Zusammensetzung der Mansfelder Kupferschlacke

<b>Mansfelder Kupferschlacke</b>
Diopsid (Hauptphase)
Clinoenstatit
Augit
Magnetit
Leucit
Melilith, Chalkosin, Bornit

Tab. 2: Mineralogische Zusammensetzung der Mansfelder Kupferschlacke

## 4.2 MVA-Flugasche

Chemische Zusammensetzung					
Oxidgehalte [Gew. %]		Elementgehalte [Gew. %]		Spurenelementgehalte [mg/kg]	
CaO	37,2	Ca	26,6	Pb	2016
Cl <sub>2</sub>	14,6			Cu	557
SiO <sub>2</sub>	9,1	Si	4,2	Cr	122
SO <sub>3</sub>	5,8	S	2,3	Cd	109
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,6	Al	1,9	Ni	<10
K <sub>2</sub> O	2,4	K	2,0	As	2
Na <sub>2</sub> O	1,7	Na	1,3		
MgO	1,0	Mg	0,6		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0	Fe	0,7		
Zn	0,9				
TiO <sub>2</sub>	0,7	Ti	0,4		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	P	0,2		
MnO	0,1	Mn	0,08		
GV (700°C)	19,5				
<b>Gesamt = 98,0 %</b>					

Tab. 3: Chemische Zusammensetzung von MVA-Flugasche

MVA-Flugasche	
Halit (NaCl)	Gehlenit (Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub> )
Sylvin (KCl)	Calciumaluminatsilikathydrat (CaAl <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub> ·6H <sub>2</sub> O)
Anhydrit (CaSO <sub>4</sub> )	
Calcit (CaCO <sub>3</sub> )	
Quarz (SiO <sub>2</sub> )	
Calciumchloridhydroxid (CaClOH)	

Tab. 4: Mineralogische Zusammensetzung der MVA-Flugasche



## 5.0 Vorgehensweise

Auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung (siehe Seite 12) eignet sich die Mansfelder Kupferschlacke einerseits zur Immobilisierung von industriellen Reststoffen, wie Flugasche (mit Blei kontaminiert) aus Müllverbrennungsanlagen (siehe Seite 13) unter Bildung von Speichermineralen und andererseits zur Herstellung von Alinitzement (hydraulische Bindemittel).

Dementsprechend ist diese Arbeit in zwei Teile, Teil A (Seite 27) und Teil B (Seite 54), gegliedert. Die beiden Themen werden nachfolgend kurz beschrieben.

### **Teil A: Immobilisierung von MVA-Flugasche unter Zusatz von Mansfelder Kupferschlacke durch Bildung von Speichermineralen:**

Die Synthese von Speichermineralen, insbesondere Chlorellestadit, erfolgte zunächst in statischen Versuchen, in Korundtiegel, durch thermische Behandlung geeigneter Abmischungen von Mansfelder Kupferschlacke, Flugasche aus Müllverbrennungsanlagen, Kalksteinmehl und REA-Gips. Die Untersuchungen zur Synthese des Speicherminerals Chlorellestadit bauen sich auf die Vorarbeiten zur Synthese des Speicherminerals Fluorellestadit von HAMROLL und PÖLLMANN (1997) auf.

HAMROLL und PÖLLMANN (1997) synthetisierten zunächst Fluorellestadit (im statischen Laborversuch) aus reinen Chemikalien ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) mit dem Ziel, die Brennparameter für die spätere Synthese von Chlorellestadit aus Rest- und Zusatzstoffen festzulegen.

In einem zweiten Schritt wurden die Reinstoffe ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaSO}_4$ ) schrittweise durch die Industriereststoffe (Mansfelder Kupferschlacke und REA-Gips) und den Zusatzstoff Kalksteinmehl ersetzt, wobei nur die Bildung von Fluorellestadit an erster Stelle verfolgt wurde.

**Reinstoffe** (p.a. Merck):  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$

**Industriereststoffe:** Mansfelder Kupferschlacke, REA-Gips, MVA-Flugasche

**Zusatzstoff:** Kalksteinmehl

Bei dieser Arbeit wird dann als nächster Schritt  $\text{CaF}_2$  durch MVA-Flugasche zur Bildung von Chlorellestadit ersetzt und die Bildung von Chlorellestadit hinsichtlich der Versuchsparameter (Zusammensetzung, Brenntemperatur und Brenndauer) opti-

miert. Anschließend wurden dann mit den optimierten Versuchsparametern Vorversuche in einem Labordrehrohrofen zur Überprüfung der Möglichkeit einer Übertragung dieser Ergebnisse auf einen kontinuierlichen technischen Prozess durchgeführt.

Die Synthese von Chlorellestadit wurde aus folgenden Gründen verfolgt:

- a) Chloride (Bestandteil von Chlorellestadit) sind in Flugasche bereits enthalten
- b) aufgrund der Kristallstruktur von Chlorellestadit können Schwermetalle (z.B. Blei in MVA-Flugasche) im Kristallgitter von Chlorellestadit eingebaut und somit immobilisiert werden.

### **Teil B: Herstellung von Alinitzement aus Mansfelder Kupferschlacke, MVA-Flugasche und Kalksteinmehl:**

Die Herstellung von Alinitzement aus Mansfelder Kupferschlacke, MVA-Flugasche und Kalksteinmehl stellt die zweite Verwertungsmöglichkeit dieser Arbeit dar.

Um dies zu realisieren, wird zunächst ausgehend von der Zusammensetzung des Alinites, der aus reinen Chemikalien synthetisiert wird, der Anteil der reinen Chemikalien schrittweise durch die Industrie-Reststoffe Mansfelder Kupferschlacke und MVA-Flugasche und den Zusatzstoff Kalksteinmehl ersetzt.

Die Einsatzstoffe entsprechen denen, die bei den Immobilisierungsversuchen (Seite 27) eingesetzt wurden.

Abb. 5 zeigt die Vorgehensweise zur Verwertung von Mansfelder Kupferschlacke und MVA-Flugasche; und zwar einerseits zur Bildung von Speichermineralen und andererseits zur Synthese von Alinitzement.

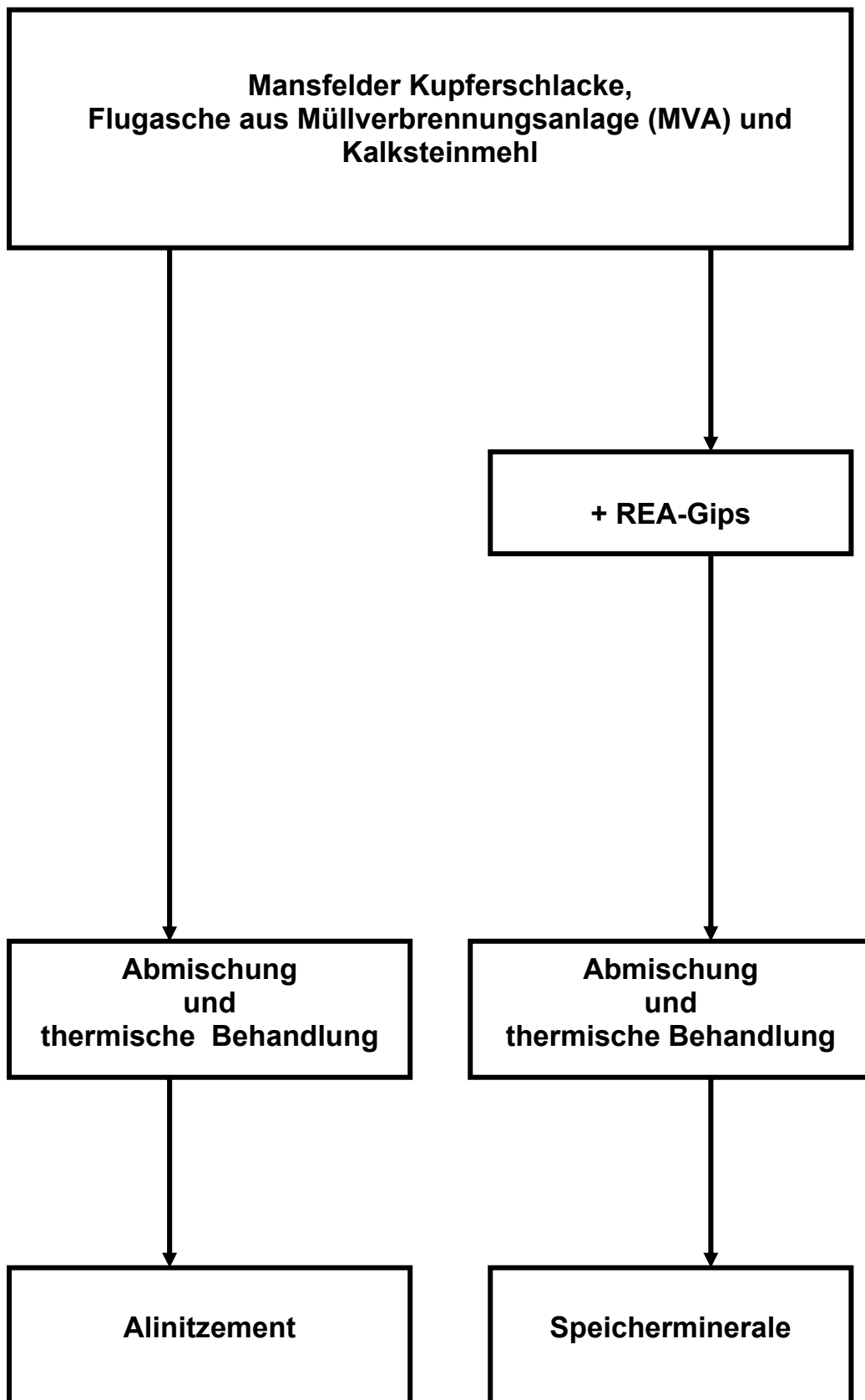


Abb. 5: Schema der Verwertung von Mansfelder Kupferschlacke, MVA-Flugasche und Kalksteinmehl (als Zusatzstoff)

## 6.0 Experimentelle Methoden

### 6.1 Brennversuche im Labormaßstab (statischer Versuch)

Die mit der Scheibenschwingmühle fein vermahlene Proben wurden in einen Korundtiegel (pro Versatz ~ 5g eingewogen) gegeben und im Muffelofen gebrannt. Dabei wurden als Versuchsparameter die Variierung der Zusammensetzung, die Synthese-Temperatur und die Brenndauer gewählt.

### 6.2 Brennversuche im Labor-Drehrohrofen (dynamischer Versuch)

Mit Hilfe eines Drehrohrofens in halbtechnischem Maßstab kann man die Vorgänge, die bei der Herstellung von industriellen Zementen vorkommen, nachvollziehen. Somit sind die Ergebnisse dieser Versuche auf einen kontinuierlichen Prozess übertragbar. Die dabei zugrunde liegenden Versuchsparameter sind die folgenden:

Ofentemperatur = 900°C bzw. 1000°C
Ofenneigung = 6°
Umdrehung (U) des Drehrohres = 1U/Minute
Korngrößen der Probe = 1 bis 5 mm
Aufgabe der Probenmenge im Dosierer = 2,5 Kg/h

#### 6.2.1 Pelletierung mit Zwangsmischer

Die Ausgangssubstanzen für die Probe P30 wurden zuerst mit der Scheibenschwingmühle fein gemahlen und entsprechend der folgenden Zusammensetzung eingewogen und gemischt.

Mansfelder Kupferschlacke = 23,1%
MVA-Flugasche = 34,4%
Kalksteinmehl = 35,7%
REA-Gips = 6,8%

Die Abmischung wurde dann in einem Zwangsmischer der Firma Bilfinger und Berger Umweltverfahrenstechnik GmbH ( Abb. 6) etwa 20 Minuten lang pelletiert. Dabei wurde als Zellulose „Wandkleister“ mit Wasser verwendet, weil sich die Probe zunächst mit Wasser nicht pelletieren ließ.



Abb. 6: Zwangsmischer (Pelletierer) der Firma Bilfinger und Berger

### 6.2.2 Aufbau des Drehrohrofens

Die Anlage wurde am Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatechnik in Erlangen konstruiert (KATZENMAIER, 1995). Abb. 7 zeigt den Aufbau der Versuchsanlage schematisch. Es sind auf der Abbildung der Vorratsbehälter (für die Probenaufnahme in Form von Pellets), der Drehrohrofen (das Kernstück für das Brennen der Probe), das Austragsgehäuse (wo die gebrannten Pellets aufgefangen werden) und der Gaswäscher (für die Reinigung der Abgase) skizziert.

Brennversuche bei Reaktionstemperaturen bis zu 1500°C können mit diesem Drehrohrofen realisiert werden.

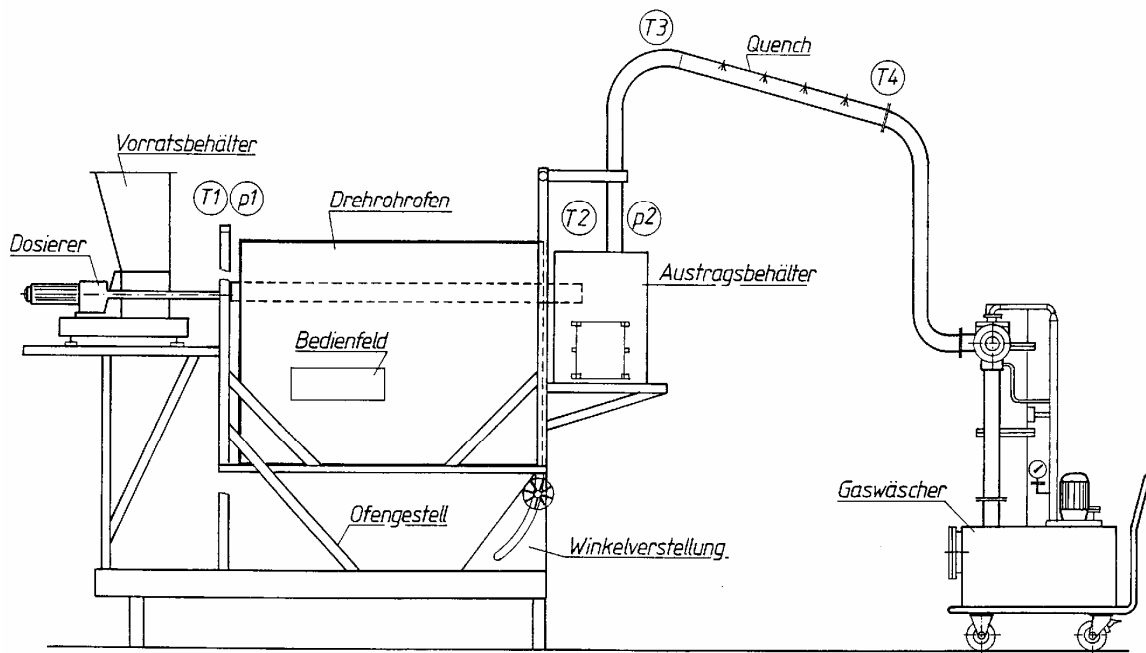


Abb. 7: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage ohne Aktivkohleeinheit  
(SCHMIDT, 2000)

T1-T4 = Temperaturmesspunkte

P1, P2 = Druckmessstelle

Die Anlage besteht im Wesentlichen aus den folgenden drei Bauteilen:

- 1) Schüttgutdosierer
- 2) Ofen
- 3) Abluftreiniger

Die unten dargestellte schematische Abbildung (Abb. 8) der Anlage zeigt die ungefähre Anordnung der einzelnen Teile des Ofenaufbaues zueinander.

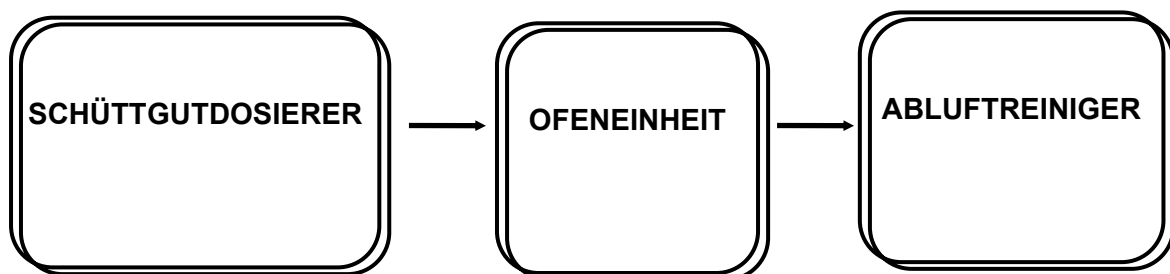


Abb. 8: Schematische Darstellung des Ofenaufbaues

Nachfolgend ist die Gesamtansicht der Anlage auf Abb. 9 abgebildet.

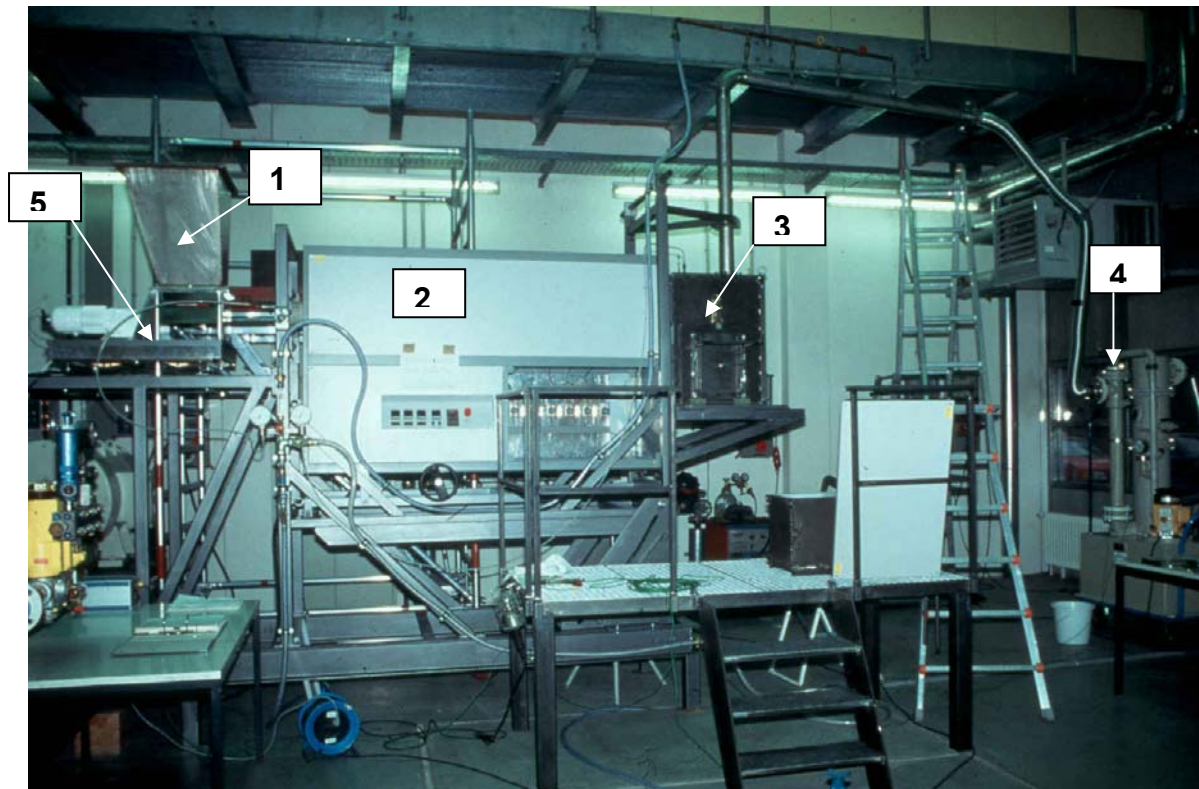


Abb. 9: Gesamtansicht der Anlage

- 1 = Schüttgutdosierer
- 2 = Drehrohrföfen
- 3 = Austragsgehäuse
- 4 = Gaswäscher (Abluftreiniger)
- 5 = Plattformwaage

### 6.2.2.1 Schüttgutdosierer

Die Aufgabe der Probe erfolgt im Schüttgutdosierer (Abb. 10), der mit einer darunter liegenden Plattformwaage der Firma SARTORIUS versehen ist.

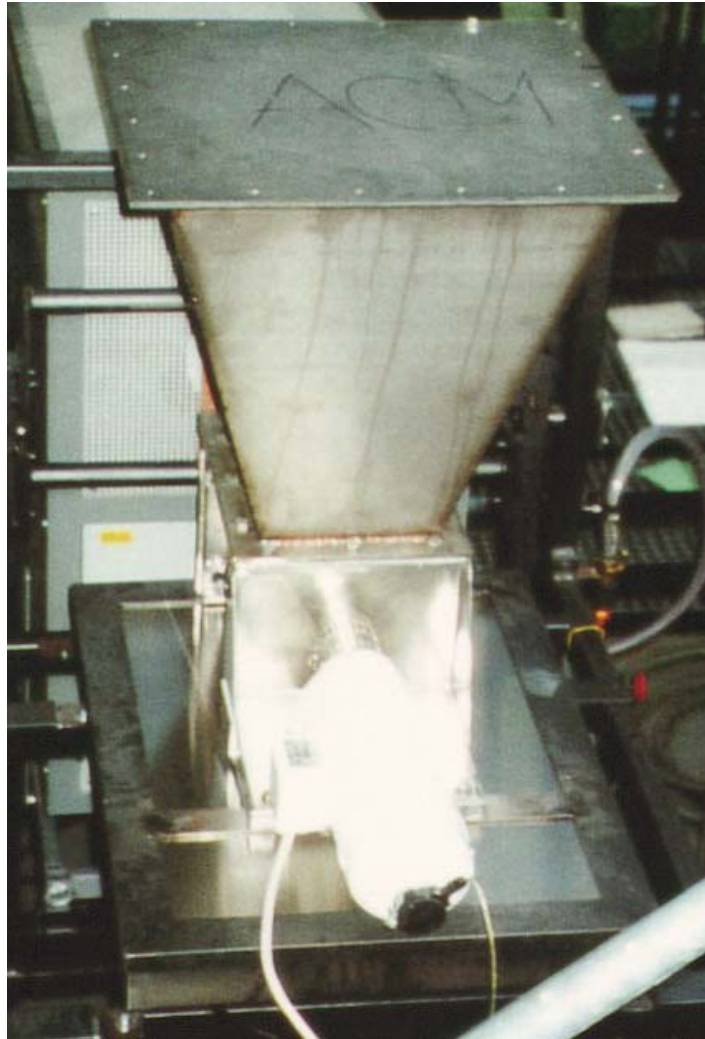


Abb. 10: Ansicht des Schüttgutdosierers

Mit Hilfe einer Waage, die mit einem Rechner über eine Schnittstelle verbunden ist, kann man die Dosierung der Probenmenge kontrollieren. Dabei hat der Rechner nur eine Überwachungsfunktion und greift nicht in den Regelbetrieb ein. Er dient lediglich zur Abfrage des Soll- und Istwertes des Dosierreglers und gibt diese gegen die Zeit graphisch auf dem Bildschirm wieder. Der Wägebereich geht bis 151 kg mit einer Auflösung von 1 g. Im Inneren des Schüttgutdosierers befindet sich der Schneckendosierer (ein Präzisionsdosiergerät GDU 300 von GERICKE zur Dosierung des Aufgabegutes). Ein Elektromotor mit Getriebe dient zum Antrieb des Dosierers. Über die Regelung der Drehzahl des Schneckendosierers wird der gewünschte Massenstrom eingestellt. Der Dosierrohrdurchmesser beträgt 38 mm und der Durchmesser der Dosierspirale 20 mm.



### 6.2.2.2 Ofen

Der Ofen besteht aus einem inneren und äußeren Ofengestell, einem Austragsgehäuse und dem Ofen selbst. Das Drehrohr des Ofens besteht aus Sillimatin (besteht aus über 75%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Es hat einen Innendurchmesser von 110 mm und eine Länge von 2250 mm. Die Drehung des Rohres wird mit einem Elektromotor betrieben. Die Drehzahl des Motors ist bis zu 13 U/Min einstellbar.

Die Beheizung des Drehrohrofens (Abb. 11) erfolgt durch SiC-Heizstäbe. Es sind insgesamt 36 solcher Heizelemente im Inneren des Ofens, jeweils 18 davon unterhalb und oberhalb des Drehrohres angebracht. Die Heizleistung eines Heizelementes beträgt ca. 670 W. Je 12 Heizstäbe bilden eine Heizzone, die von einem Regler aus gesteuert wird. Jeder Regler ist zur unmittelbaren Kontrolle des Istwertes der Temperatur mit einem Thermoelement (Pt / Pt+13%Rh), der in der Mitte der Heizzonen angebracht ist, versehen.

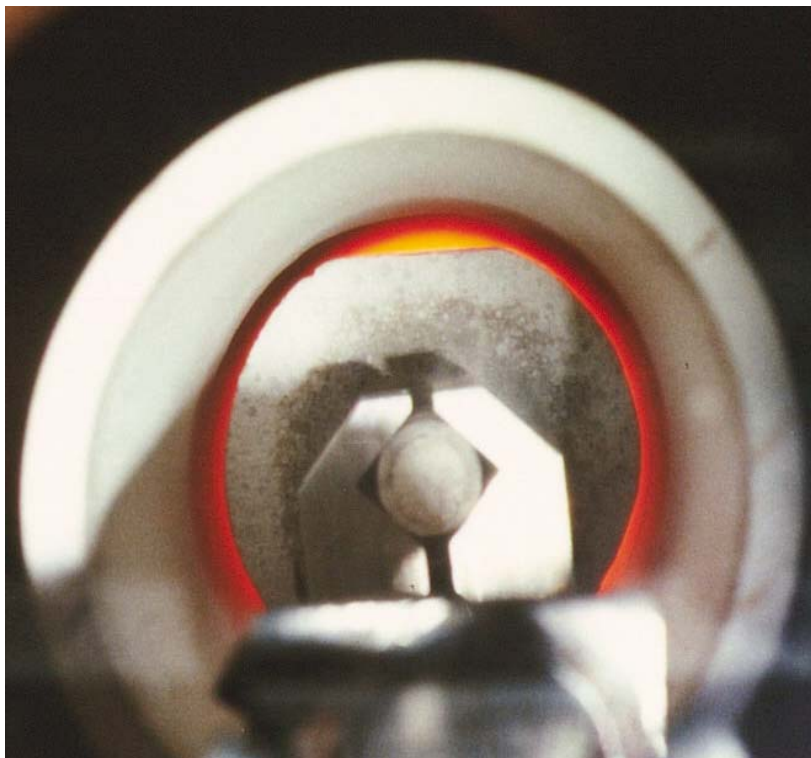


Abb. 11: Ansicht des beheizten Drehrohres während der Brennversuche

### **6.2.2.3 Austragsgehäuse**

Das Austragsgehäuse befindet sich am Ende des Ofens. In diesem Gehäuse werden die fertigen Produkte, also die gebrannten Pellets, auf einer mit feuerfester Keramik ausgekleideten Schublade aufgefangen.

Die Abführung der heißen Abgase erfolgt durch eine Quenchleitung, die an der Oberseite des Austragsgehäuses angeschlossen ist. Zur Funktion des Austragsgehäuses gehört auch die Verminderung der Wärmeübertragung an die Umgebung durch eine gute Isolierung. Ferner bietet sich die Möglichkeit einer Betriebskontrolle durch ein Sichtfenster, das aus einem hitzebeständigen Quarzglas der Firma HERAEUS besteht. Von hier aus kann man dann das Innere des Keramikrohres beobachten und so den Brennvorgang der Pellets verfolgen.

### **6.2.2.4 Abluftreiniger (Gaswäscher)**

Die Abluftreinigung ist dem Austragsgehäuse nachgeschaltet. Deren Funktion ist, die Abgase (bestehend aus Chloriden) bzw. alle leichtflüchtigen Substanzen und einige Schwermetalle zu reinigen. Dies geschieht mit Hilfe eines Laborgaswäschers (Abb. 12) der Firma GEA WIEGAND. Ein Zentrifugalabscheider zur Trennung der Gase von Flüssigkeit ist dem Gaswäscher nachgeschaltet. Anschließend werden die gereinigten Abgase mit trockener Raumluft gemischt, um das Auskondensieren von Wasser im Aktivkohleabsorber zu verhindern.



Abb. 12: Ansicht des Gaswäschers

### **6.3 Elutionsversuche**

Als einer der wichtigsten Parameter bei der Beurteilung der Entsorgung oder Verwertung von Reststoffen dient deren Elutionsverhalten. Die Elutionsversuche wurden nach der Vorschrift des TA-Siedlungsabfalls (Deponieklasse II) durchgeführt. Demnach wurden die Ausgangsstoffe und die thermisch behandelten Proben jeweils in einer PE-Flasche mit Wasser im Verhältnis 1:10 versetzt und 24 Stunden eluiert.

### **6.4 Chemische Analytik (ICP-OES)**

Für die Analyse der Schwermetalle in den Eluaten aus thermisch behandelten und nicht behandelten Abmischungen stand ein ICP-OES (Typ = Plasmaquant 110) der Firma Analytik Jena zur Verfügung.

Zur Überführung der Festproben in eine lösliche Form (ICP-Analyse) wurden die Proben aufgeschlossen.

## 6.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Durchführung der mineralogischen Phasenanalyse stand ein Röntgenpulverdiffraktometer D5000 der Firma SIEMENS zur Verfügung. Es wurden hiermit qualitative Phasenbestimmungen durchgeführt. Die Geräteparameter sind nachfolgend aufgelistet.

Generator = 40 kV, 30 mA  
Strahlung = Cu  $\alpha$   
Schrittweite =  $0,04^\circ 2\theta$   
Zählzeit = 2 Sec.  
Apertur- und Divergenzblende = variabel (V20)  
Monochromatisierung = Ni-Filter

## 6.6 Untersuchung der Hydratation mittels Wärmeflusskalorimetrie

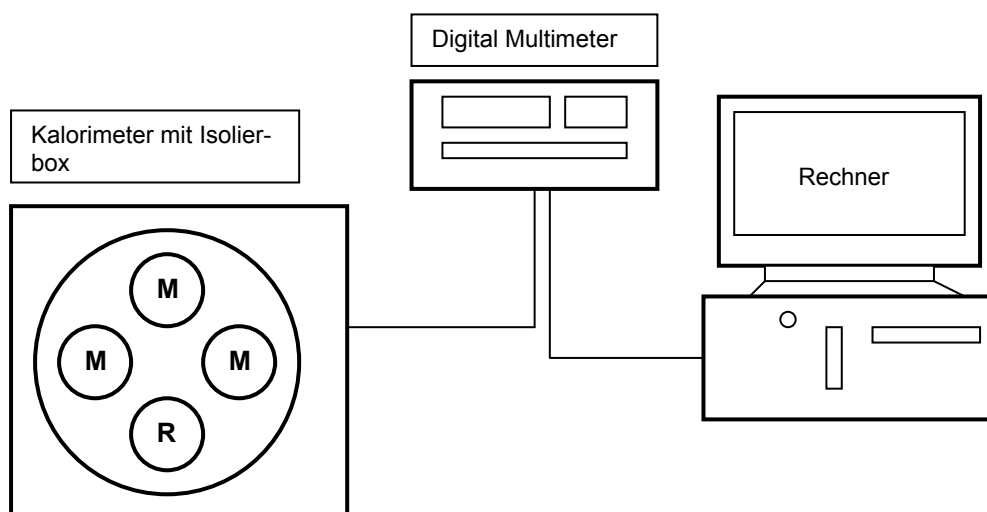


Abb. 13: Vierlingswärmeflusskalorimeter (M = Proben-Messplatz; R = Referenz)

Wärmeflusskalorimetrische Messungen wurden an einem isoperibol arbeitenden

Wärmeleitungs-Kalorimeter (KUZEL, 1982, 1984 und 1989; PÖLLMANN et al., 1991) durchgeführt (Abb. 13). Bei diesem Gerät handelt es sich um ein Vierlingswärmeflusskalorimeter mit vier Messzellen, das in einer Isolierbox eingebaut ist.

In drei Messzellen (M in Abb. 13) werden die zu messenden Proben (im Kupfertiegel) platziert und die vierte Messzelle dient als Referenz (R in Abb. 13). Die Referenzzelle ist zur Kompensation der Umgebungstemperatur mit der Messzelle in Differenz geschaltet. Die Kupferplatten (auf der die Kupfertiegel beim Messen liegen) der Messplätze und der Referenzzelle sind mit Temperatursensoren (Bi-Te-Halbleiterelemente) versehen. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  ist dem Wärmefluss zwischen Probe und Umgebung proportional und bei Kenntnis der Zellkonstanten können die in der Probe umgesetzten Wärmemengen quantitativ bestimmt werden. Die Zellkonstanten wurden mit Hilfe eines Hochpräzisionswiderstandes ermittelt.

Die Wasserzugabe erfolgte mittels Injektion mit einer Einwegspritze durch das Deckelloch im Kupfertiegel.

Die Messdaten wurden über ein Digitalvoltmeter der Firma PREMA 6110 erfasst, auf einem Rechner gespeichert und mit der Origin-Software graphisch dargestellt und ausgewertet.

## **6.7 Rasterelektronenmikroskopie**

Für die rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen stand ein Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL (Typ-JSM 6300) zur Verfügung. Hiermit können unter anderem Kristallformen und Gefügeentwicklungen der hydratisierten Proben untersucht werden.

## **6.8 Kryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie**

Bei normalen Temperaturen geht das Wasser hydratisierter Proben schnell verloren, wenn diese in das Vakuum eines REM eingebracht werden. Bei dieser Methode werden die zu untersuchenden Proben in flüssigem Stickstoff schock gefroren. Die hydratisierten Proben können dann bei  $-150^{\circ}\text{C}$  ohne Wasserverlust im Vakuum untersucht werden (GÖSKE, 1999).

# Teil A: Immobilisierung von MVA-Flugasche unter Zusatz von Mansfelder Kupferschlacke durch Bildung von Speichermineralen

## 7.0 Speicherminerale

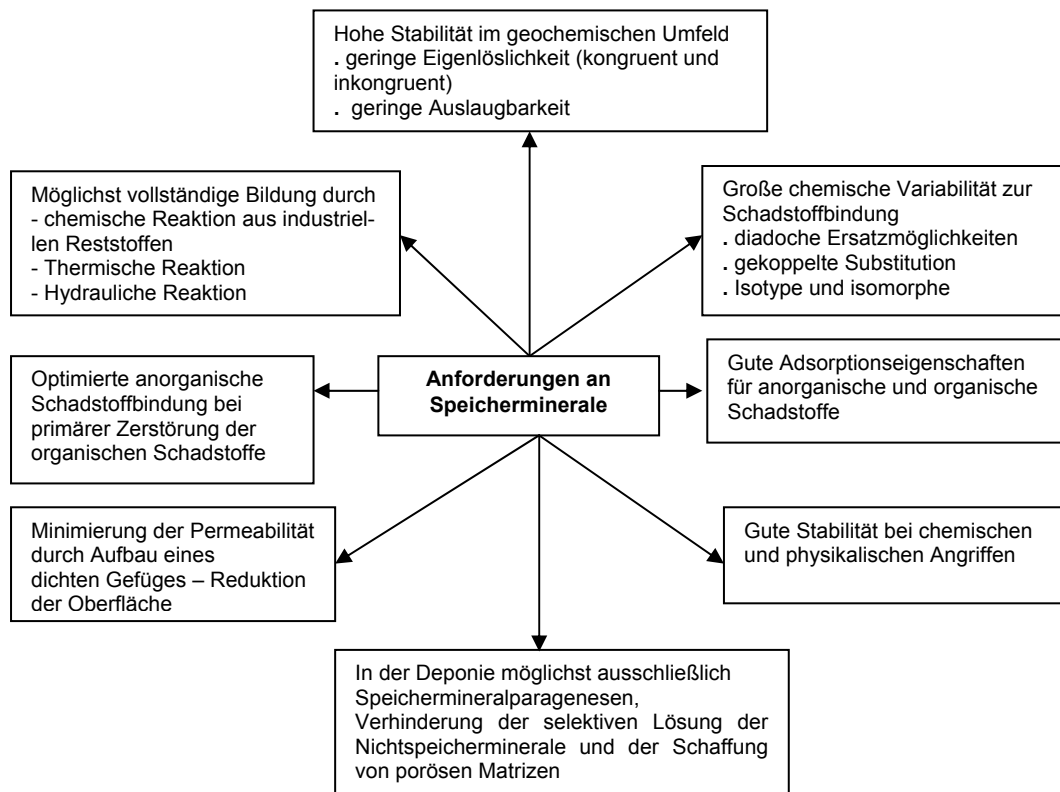


Abb. 14: Anforderungen an Speicherminerale (PÖLLMANN, 1998)

In Abb. 14 sind die Anforderungen an Speicherminerale nach PÖLLMANN (1998) dargestellt.

Die Entstehung der Speicherminerale, die eine auslaugungssichere Fixierung der Schadstoffe ermöglicht, beruht im Wesentlichen auf thermischer und hydraulischer Bildung. Nach PÖLLMANN et al. (1996) weisen primäre und sekundäre Speicherminerale eine ausgeprägte Möglichkeit des diadochen Ersatzes der Hauptbestandteile durch Schwermetalle auf und es werden dabei thermodynamisch stabile Speicherminerale gebildet, die sich durch ein hervorragendes Elutionsverhalten auszeichnen.

Die Art der zu bildenden Speicherminerale hängt von den zu entsorgenden Abfällen ab. Daher muss für jede Abfallart eine eigene Rezeptur entwickelt werden. Die Güte der Immobilisation ist zum großen Teil durch das Elutionsverhalten der gebildeten Minerale gegeben.

## 7.1 Chlorellestadit

Chlorellestadit ist isostrukturell zu Apatit und kristallisiert im hexagonalen System in der Raumgruppe  $P6_3/m$ . Er zeichnet sich durch seine hohe chemische Variabilität aus. Einen Überblick über die Diadochiemöglichkeiten in der Apatitstruktur zeigt Tabelle 5 (NEUBAUER, 1992).

$M_5(TO_4)_3X$	
<b>M</b>	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Na^+, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Li^+, K^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+, Mn^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Th^{4+}, Sn^{2+}, Tl^{3+}$
<b>T</b>	$S^{6+}, Cr^{6+}, Cr^{5+}, Se^{6+}, W^{6+}, Si^{4+}, P^{5+}, As^{5+}, Mn^{7+}, V^{5+}$
<b>X</b>	$CO_3^{2-}, Cl^-, OH^-, F^-, Br^-, O^{2-}$

Tab. 5: Diadochiemöglichkeiten in der Apatitstruktur

Bei den Silikatapatiten (STEMERMANN, 1992) wird ein Teil der  $[PO_4^{3-}]$ -Anionen durch  $[SiO_4^{4-}]$ -Anionen ersetzt; dadurch wird ein Ladungsausgleich durch  $[SO_4^{2-}]$ -Ionen notwendig (RÖSLER, 1988). Hierdurch entstehen die Calcium-Silikat-Sulfat-Apatite (Ellestadite), die im Rahmen dieser Arbeit bei der Immobilisation von Schadstoffen von großer Bedeutung sind. Die allgemeine Formel von Ellestaditen lautet  $Ca_{10}[(SiO_4)_3(SO_4)_3(OH, F, Cl)_2]$ . Die darstellende Ebene von Chlorellestadit ( $(Ca_{10}[(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2])$ ) ist auf dem quaternären Diagramm von KAMMERER und PÖLLMANN (1993) in Abbildung 15 dargestellt und Abb. 16 zeigt deren Kristallstruktur.

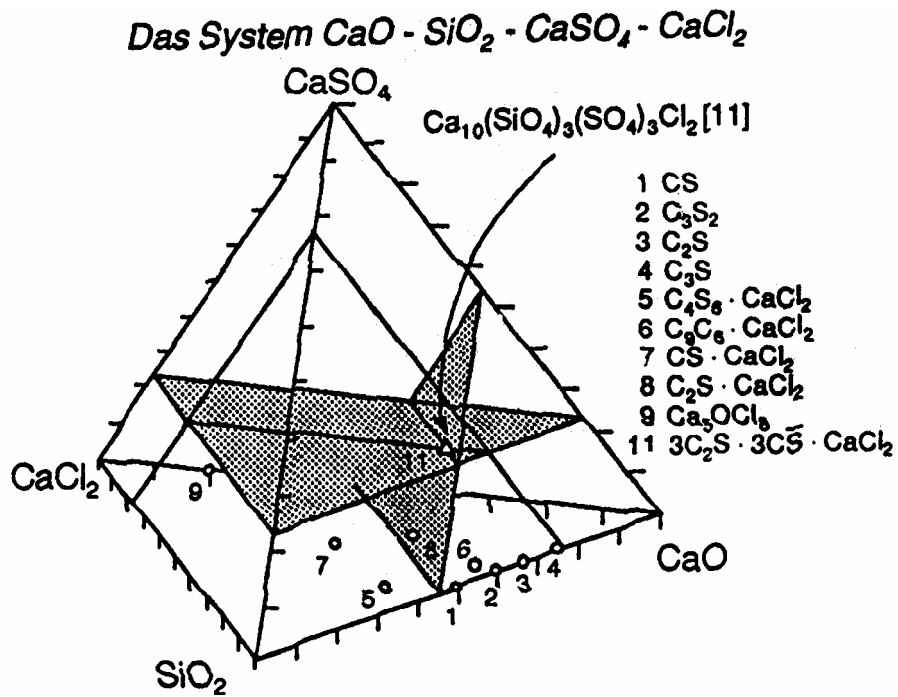


Abb. 15: Das System  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaSO}_4 - \text{CaCl}_2$  mit den darstellenden Ebenen von Ellestadit (KAMMERER und PÖLLMANN, 1993) in PÖLLMANN, 1993

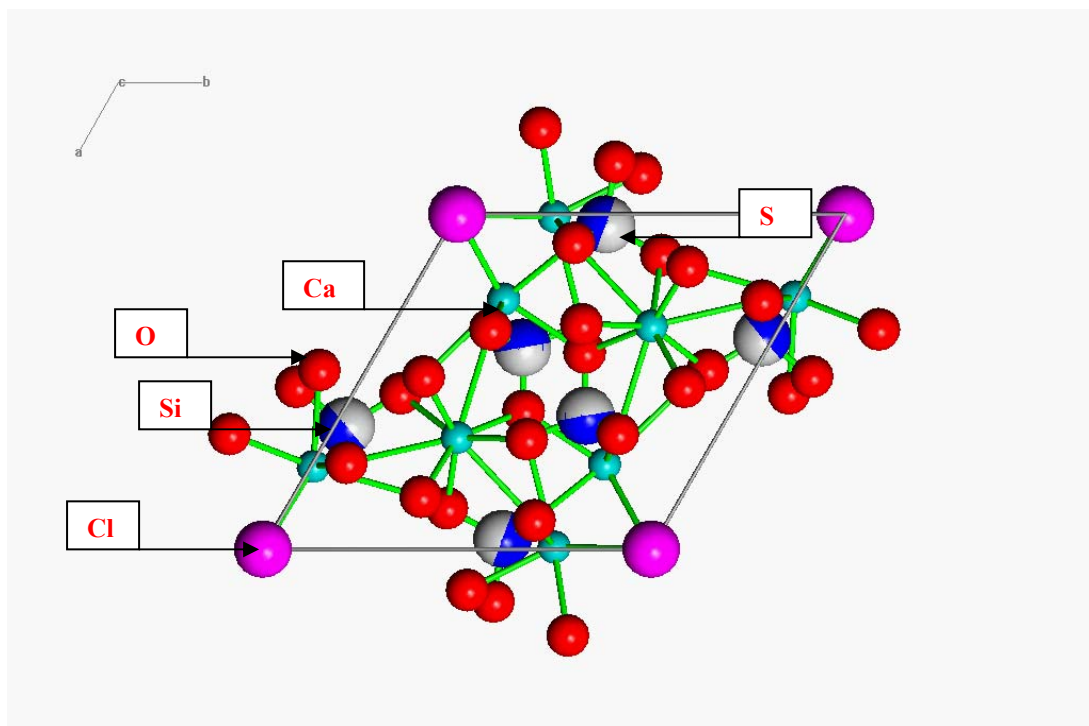


Abb. 16: Projektion der Kristallstruktur von Chlorellestadit ( $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2]$ ) auf die 001-Ebene



## **8.0 Versuchsbeschreibung zur Immobilisation von MVA-Flugasche**

Die Mansfelder Kupferschlacke und die MVA-Flugasche bestehen überwiegend aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Chloriden. Aus diesem Grund ist es möglich, die Synthese von Chlorellestadit als Speichermineral durchzuführen. Da Fluorellestadit von HAMROLL und PÖLLMANN (1997) aus Mansfelder Kupferschlacke, REA-Gips, Kalksteinmehl und Fluorit erfolgreich synthetisiert wurde („Fluorellestadit“ - Abmischung P4 in Tab. 6), liegt der Schwerpunkt des ersten Teiles dieser Arbeit bei der Substitution von Fluorit durch MVA-Flugasche als Chlorid-Träger zur Synthese von Chlorellestadit.

Zu diesem Zweck wurde zunächst durch eine entsprechende Mischung der Ausgangssubstanzen und deren thermischer Behandlung in einem statischen Versuch im Muffelofen versucht, eine optimale Bildung von Speichermineralen zu erreichen.

Die Übertragung der Ergebnisse der statischen Versuche im Labormaßstab auf einen kontinuierlichen technischen Prozess in einem Drehrohrofen wurde überprüft (siehe Kap. 10.0).

Die anschließende Untersuchung der synthetisierten Produkte auf Eluierbarkeit nach TA-Siedlungsabfall (Deponie Klasse II) sollte zeigen, inwieweit der in der MVA-Flugasche enthaltene hohe Blei-Gehalt in den Speichermineralen fixiert worden ist.

## **9.0 Ergebnis der statischen Brennversuche im Labormaßstab**

### **9.1 Einbaufähigkeit von kontaminierter MVA-Flugasche in Fluorellestadit**

Das Zumischen von MVA-Flugasche zur „Fluorellestadit-Abmischung“ P4 (Tab. 6), die zur optimalen Bildung von Fluorellestadit als Hauptphase führte, wird hierbei genauer untersucht. Zu diesem Zweck wurden zur Abmischung des Fluorellestadites („Fluorellestadit-Abmischung“ P4 in Tab. 6) unterschiedliche Mengen von MVA-Flugasche (10%, 20% und 30%) zugegeben und thermisch in einem Muffelofen bei  $1000^\circ\text{C}$  / 1 Stunde behandelt (Tab. 7).

Abmischungszusammensetzung von P4	Menge [%]
Mansfelder Kupferschlacke	25,5
Kalksteinmehl	38,5
REA-Gips	30,0
Calciumfluorid	6,0

Tab. 6: Zusammensetzung der „Fluorellestadit-Abmischung“ P4

Ausgangsstoffe (Angaben in Gew. %)	P4	P5	P6	P7
Kupferschlacke	25,5	22,9	20,4	17,9
Kalksteinmehl	38,5	34,6	30,8	26,9
REA-Gips	30,0	27,0	24,0	21,0
Calciumfluorid	6,0	5,4	4,8	4,2
MVA-Flugasche	-----	10,0	20,0	30,0

P4 (ohne MVA-Flugasche); P5 = P4 + 10% (MVA-Flugasche); P6 = P4 + 20% (MVA-Flugasche); P7 = P4 + 30% (MVA-Flugasche)

Tab. 7: Zusammensetzung der „Fluorellestadit-Abmischung“ P4 (siehe Tab. 6) mit zugesetzter MVA-Flugasche

Die Untersuchung der thermisch behandelten Abmischungen in Tab. 7 mittels Röntgendiffraktometrie ergab folgende Resultate (siehe Tab. 8):

Als Hauptphase wurde Ellestadit (Mischkristall von Chlor- und Fluorellestadit) neben Mayenit, Anhydrit und Sylvin identifiziert. Demnach begünstigt die Zugabe von MVA-Flugasche die Bildung von Ellestaditmischkristallen ( $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2]$ ). Dies macht sich durch die Verschiebung der Fluorellestaditpeaks zu größeren d-Werten hin bemerkbar (Abb. 17), denn durch die Zugabe von MVA-Flugasche werden Chloridionen auf Plätzen der Fluoridionen im Kristallgitter von Fluorellestadit mit eingebaut (Abb. 18). Da die Chloridionen größer als die Fluoridionen sind, führt es zur Vergrößerung des Netzebenenabstandes (d-Wert).

P4	P5	P6	P7
Fle	Elle	Elle	Elle
May	May	May	May
	Anh	Anh	Anh
		Syl	Syl

Anh = Anhydrit (CaSO4); Syl = Sylvin (KCl); May = Mayenit (Ca12Al14O33); Elle = Ellestadite (Ca10[(SiO4)3(SO4)3(F,Cl,OH)2]); Fle = Fluorellestadit

Tab. 8: Phasenbestand der thermisch behandelten Abmischungen P4, P5, P6 und P7

Je mehr MVA-Flugasche zugemischt wurde, erhöhte sich auch der Anteil von Mayenit, Anhydrit und Sylvin dementsprechend. In Tab. 8 ist der Phasenbestand der thermisch behandelten Abmischungen P4, P5, P6 und P7 eingetragen.

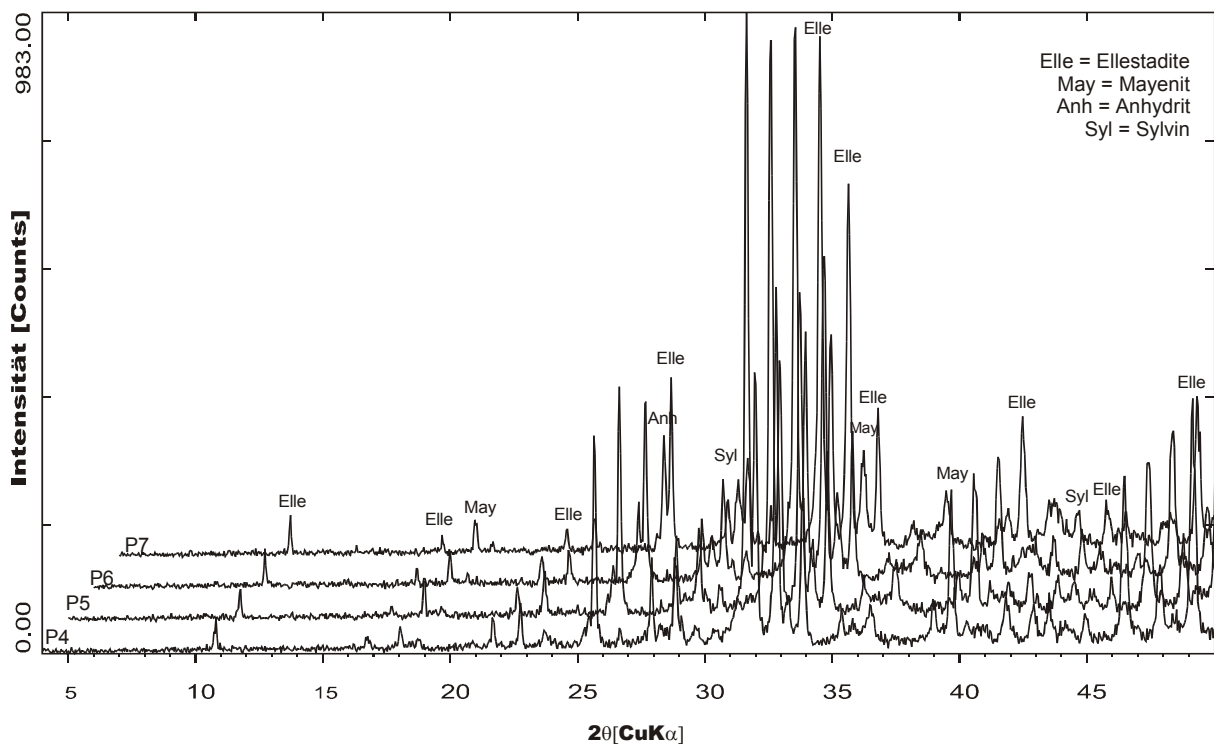
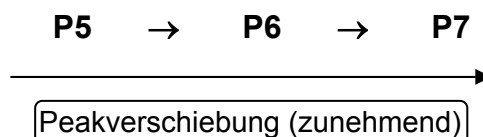


Abb. 17: Röntgendiagramme der Abmischungen von P4 „(Fluorellestadit-Abmischung)“, P5, P6 und P7

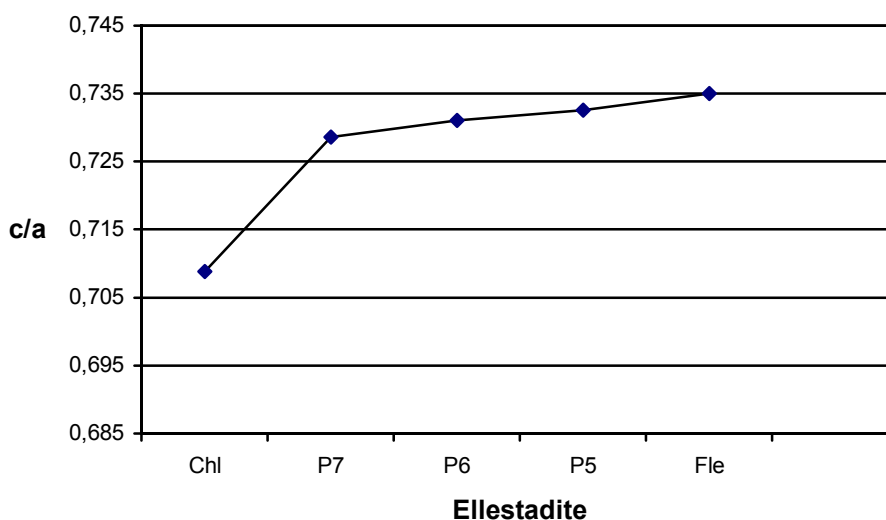
Die Verschiebungen der Peaks nehmen entsprechend der zugesetzten Menge an MVA-Flugasche gemäß der folgenden Reihenfolge zu.



Diese Feststellung wurde durch die Verfeinerung der Gitterkonstanten bestätigt (Tab. 9 und Abb. 18). Tabelle 9 zeigt, dass das Gitterkonstantenverhältnis -  $c_0/a_0$  - der Proben erwartungsgemäß zwischen den von Fluorellestaditen und Chlorellestaditen liegt. Dies ist ein Hinweis für eine Mischkristallbildung der beiden Komponenten. Die Gitterkonstanten wurden mit dem Programm POWD für ein hexagonales Kristallsystem berechnet.

	$a_0$ [Å°]	$c_0$ [Å°]	$v_0$ [Å° <sup>3</sup> ]	$c_0/a_0$
P5 (P4 + 10% MVA)	9,474	6,941	539,47	0,733
P6 (P4 + 20% MVA)	9,488	6,937	540,77	0,731
P7 (P4 + 30% MVA)	9,494	6,918	539,96	0,729
$\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2]$	9,668	6,853	554,73	0,709
$\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2]$	9,441	6,939	535,73	0,736
$\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{OH}]_2$	9,484	6,927	538,37	0,730

Tab. 9: Gitterkonstanten der Calciumellestadite der Abmischungen P5, P6 und P7 der reinen Calciumellestadite



P5= P3+10%MVA-Flugasche; P6= P3+20%MVA-Flugasche; P7= P3+30%MVA-Flugasche; Chl=  $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2]$  = Chlorellestadit;  
 Fle=  $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{F}_2]$  = Fluorellestadit

Abb. 18: Graphische Darstellung des Gitterkonstanten-Verhältnisses ( $c/a$ ) der reinen Calciumellestaditen im Vergleich mit den Ellestaditen aus den Versuchen

Für die weiteren Untersuchungen wurde eine Abmischung mit dem höheren Anteil an MVA-Flugasche gewählt (Abmischung P7; siehe Tab. 7), da das Ziel dieser Arbeit die Immobilisation von möglichst viel MVA-Flugasche ist. Zu diesem Zweck wurde die Abmischung durch Variation der Parameter (Temperatur und Zusammensetzung) so optimiert, dass sich am Ende eine hohe Ausbeute von Chlorellestaditen ergab (siehe Kapitel 9.1.1).

### 9.1.1 Synthese von Chlorellestadit

Die Fluorid-Komponente der Abmischung P7 wurde ganz mit der Chlorid-Komponente aus der MVA-Flugasche ersetzt (Abmischung P8 in Tab. 10), um hauptsächlich Chlorellestadit zu synthetisieren.

Die Abmischung P8 wurde gemäß Tab. 10 ohne Calciumfluorid eine Stunde lang im Muffelofen bei einer Temperatur von 1000°C thermisch behandelt. Anschließend wurde sie mittels Röntgendiffraktometrie auf den Phasenbestand hin untersucht.

Ausgangsstoffe	P8 [%]
Mansfelder Kupferschlacke	20,6
Kalksteinmehl	31,1
REA-Gips	24,2
Calciumfluorid	-----
MVA-Flugasche	24,2

Bem.: P8 ist gemäß Zusammensetzung wie Abmischung P7, aber ohne Calciumfluorid.

Tab. 10: Zusammensetzung der Abmischung ohne Calciumfluorid (P8)

Die Untersuchung der thermisch behandelten Abmischung P8 mittels Röntgendiffraktometrie lieferte folgendes Resultat (Tab. 11):

P7	P8
Ellestadite $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{F,Cl,OH})_2]$	Chlorellestadit $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2]$
Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )	Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ )

P7	P8
Sylvin (KCl)	Sylvin (KCl)
Mayenit ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )	Merwinit ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ )
	Mayenit ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )

Tab. 11: Mineralogischer Phasenbestand der Abmischung P8 im Vergleich zur Abmischung P7

Tabelle 11 zeigt, dass sich statt wie bisher Ellestadite (Mischkristall von Chlor-, Fluor- und Hydroxyellestadit) jetzt bei Abmischung P8 (Tab. 11) Chlorellestadit gebildet hat. Diese Tatsache ist verständlich, weil bei Abmischung P8 Calciumfluoride zur Bildung von Mischkristallen fehlen. Abb. 19 und 20 zeigen die Röntgendiffraktogramme der Abmischungen P7 und P8. Auffallend bei Abb. 20 ist die Bildung von Chlorellestadit ( $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2]$ ) anstatt des Mischkristalls  $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})_2]$  (Abb. 19), da zur Bildung des Mischkristalls bei Abmischung P8  $\text{CaF}_2$  fehlte. Um möglichst viel Chlorellestadit zu erhalten, damit viel Blei in deren Kristallgittern eingebaut werden kann, wurde die Abmischung P8 weiter optimiert. Die Optimierung erfolgte durch Variation der drei Versuchsparameter: Zusammensetzung, Sintertemperatur und Reaktionszeit.

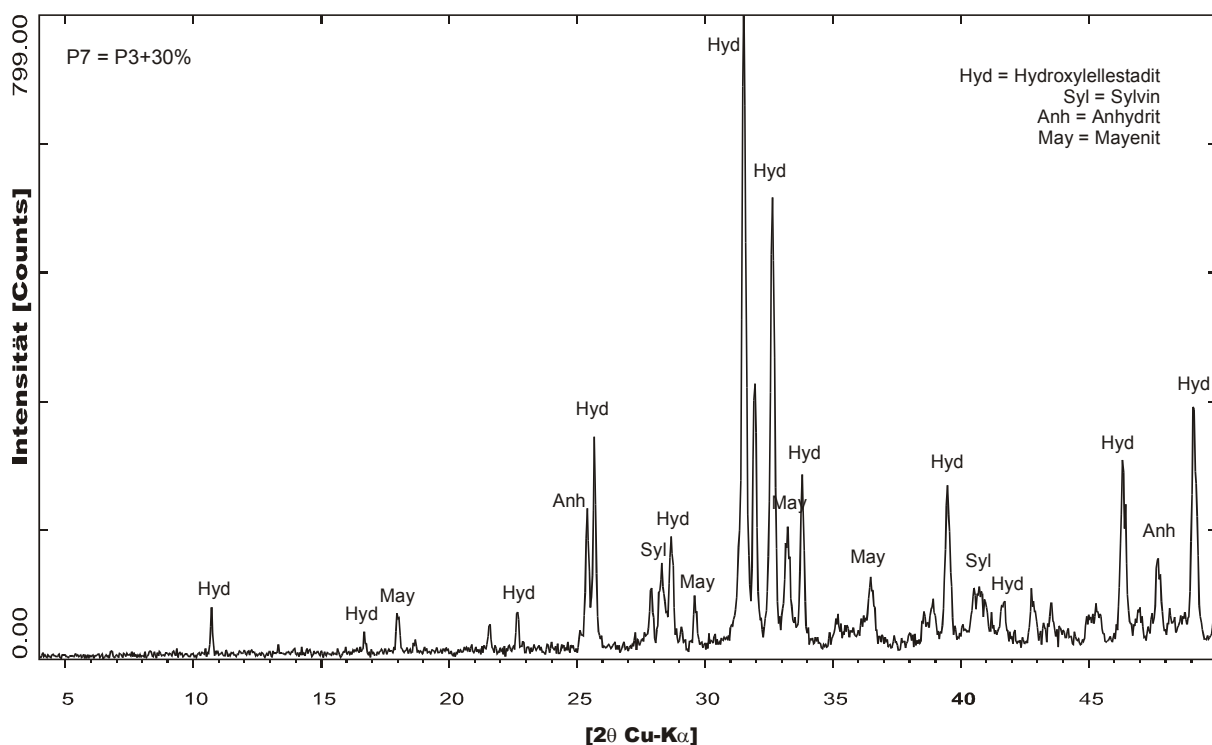


Abb. 19: Röntgendiagramm der Abmischung P7 (Kupferschlacke = 17,9%; Kalksteinmehl = 26,9%; REA-Gips = 21,0%; Calciumfluorid = 4,2% und MVA-Flugasche = 30%)

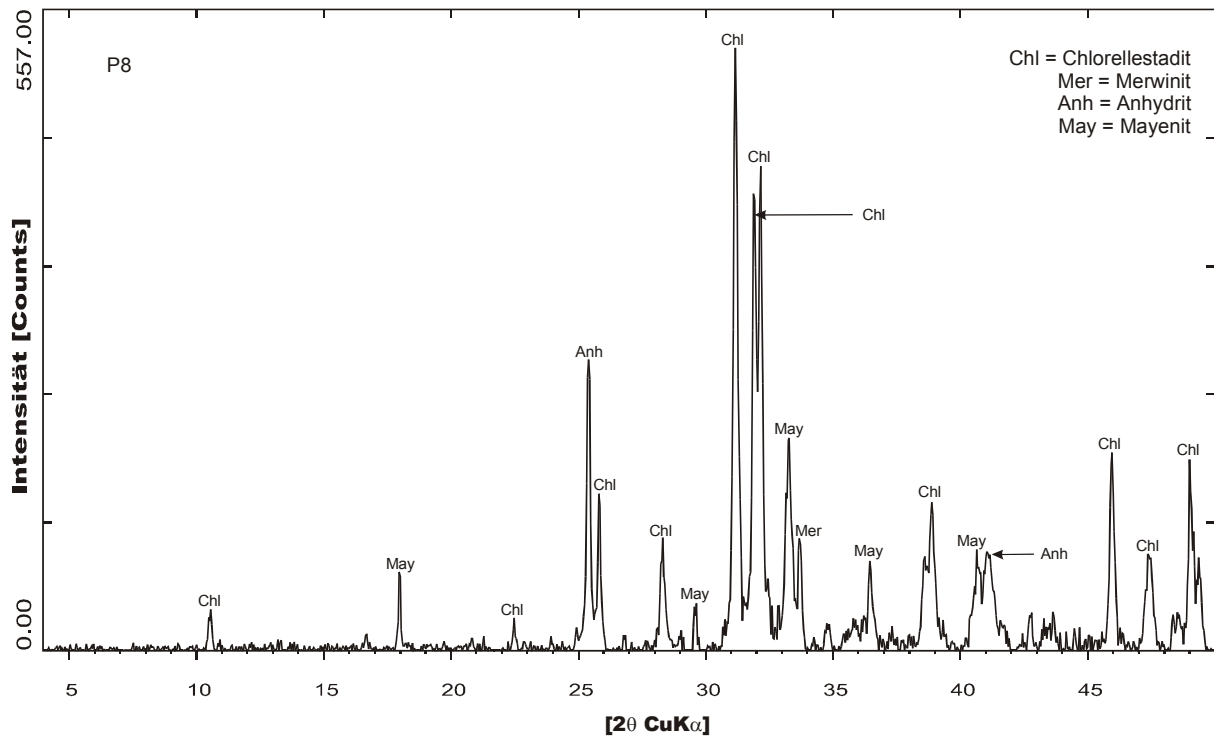


Abb. 20: Röntgendiagramm der Abmischung P8 (Kupferschlacke = 20,6%; Kalksteinmehl = 31,1%; REA-Gips = 24,2% und MVA-Flugasche = 24,2%)

### 9.1.2 Optimierung der Zusammensetzung und Prozessbedingungen

Der Optimierungsvorgang der Abmischung P8 hinsichtlich der Variation der Zusammensetzung, Sinter Temperatur und Sinterzeit wird nachfolgend beschrieben (Tab. 12 und Abb. 21 und 22).

**Optimierungsvorgang:** Da bei der Abmischung P8 immer noch viel Anhydrit vorhanden war, wurde im weiteren Verlauf der Versuche bei den Abmischungen P10, P11 und P15 der REA-Gips-Anteil um jeweils 5% erniedrigt (siehe Tab. 12).

- Bei den Abmischungen P15, P20 und P22 handelt es sich um dieselbe Zusammensetzung mit unterschiedlichen Sinterzeiten.

- Bei Abmischung P23 wurde der Gehalt von Kalksteinmehl der Abmischung P22 um 1% erhöht, da immer noch Anhydrit im Diffraktogramm zu beobachten war. Es wurde bei 1000°C /1h thermisch behandelt.

- Bei Abmischung P24 wurde der Gehalt von Kalksteinmehl der Abmischung P23 um 3% erhöht, da immer noch Anhydrit zu beobachten war.

- Bei Abmischung P25 wurde der Gehalt an Kalksteinmehl der Abmischung P23 um 2% erhöht.
- Bei Abmischung P26 wurde der Gehalt an MVA-Flugasche der Abmischung P25 um 2% erhöht, um damit die Bildung der Chlorellestadit zu steigern.
- Bei Abmischung P27 wurde der Gehalt an Kupferschlacke der Abmischung P26 um 1% erhöht.
- Bei Abmischung P28 wurde der Gehalt an MVA-Flugasche um 4% erhöht.
- Die Zusammensetzung der Abmischung P29 entspricht der von Abmischung P27, aber sie wurde bei unterschiedlicher Sintertemperatur und -zeit (900°C/1h) behandelt. Bei Abmischung P30 wurde der Gehalt an MVA-Flugasche, gegenüber P27, um 8% erhöht.

	P8	P10	P11	P15	P20	P22	P23	P24	P25
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Schlacke	20,5	21,4	23,4	25,1	25,1	25,1	24,9	24,2	24,4
Kalksteinmehl	31,1	32,4	35,3	37,9	37,9	37,9	38,5	40,3	39,7
REA-Gips	24,2	21,0	13,8	7,4	7,4	7,4	7,3	7,1	7,2
Flugasche	24,2	25,2	27,5	29,6	29,6	29,6	29,3	28,4	28,7
Gesamt	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	P26	P27	P28	P29	P30	P31	P32	P33	P34
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
Schlacke	23,9	24,9	23,7	24,9	23,1	33,1	23,1	23,9	19,3
Kalksteinmehl	39,1	38,5	37,7	38,5	35,7	25,7	25,7	26,6	21,4
REA-Gips	7,0	7,3	7,0	7,3	6,8	6,8	6,8	3,5	5,7
Flugasche	30,0	29,3	31,6	29,3	34,4	34,4	44,4	46,0	53,6
Gesamt	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	P36	P37	P38	P39	P40	P41	P42		
	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]		
Schlacke	27,8	24,1	23,3	23,9	23,9	24,7	23,9		
Kalksteinmehl	25,2	26,5	29,0	29,8	32,0	32,9	34,9		
REA-Gips	5,4	5,7	5,4	5,1	3,0	----	----		
Flugasche	41,6	43,7	42,3	41,2	41,1	42,4	41,2		
Gesamt	100	100	100	100	100	100	100		

**Bemerkung:** P8, P10, P11, P15, P23, P25, P26, P27, P28, P30= bei 1000°C / 1h thermisch behandelt; P29 = bei 900°C / 1h thermisch behandelt; P20 = bei 1000°C/2h thermisch behandelt; P22, P24 = bei 1000°C/3h thermisch behandelt

Tab. 12: Zusammensetzung der Abmischungen P7 – P42 (Angaben in Gew.%)



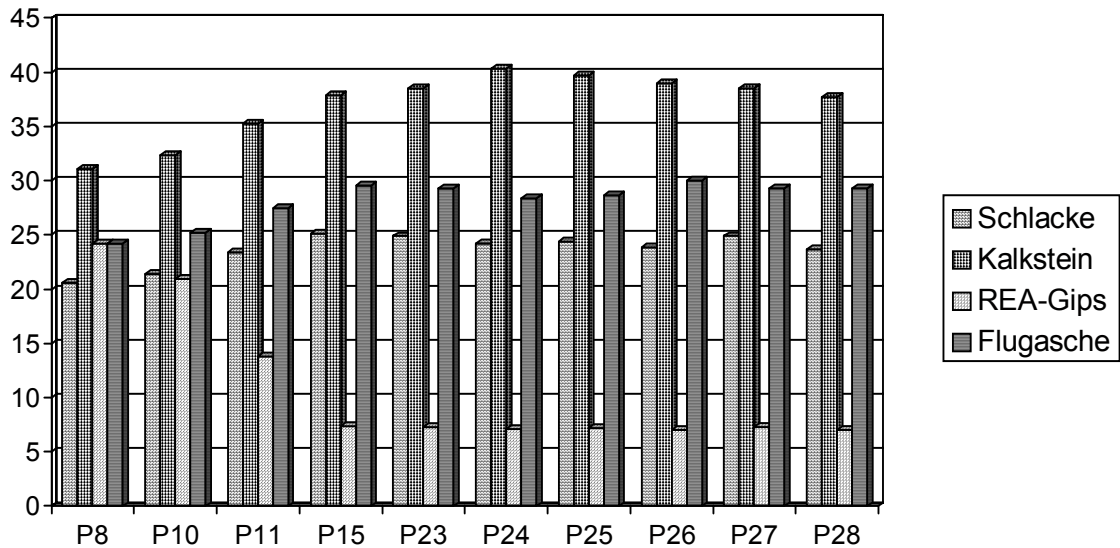


Abb. 21: Graphische Darstellung der Zusammensetzungen der Abmischungen P8 – P28 in Tab. 12

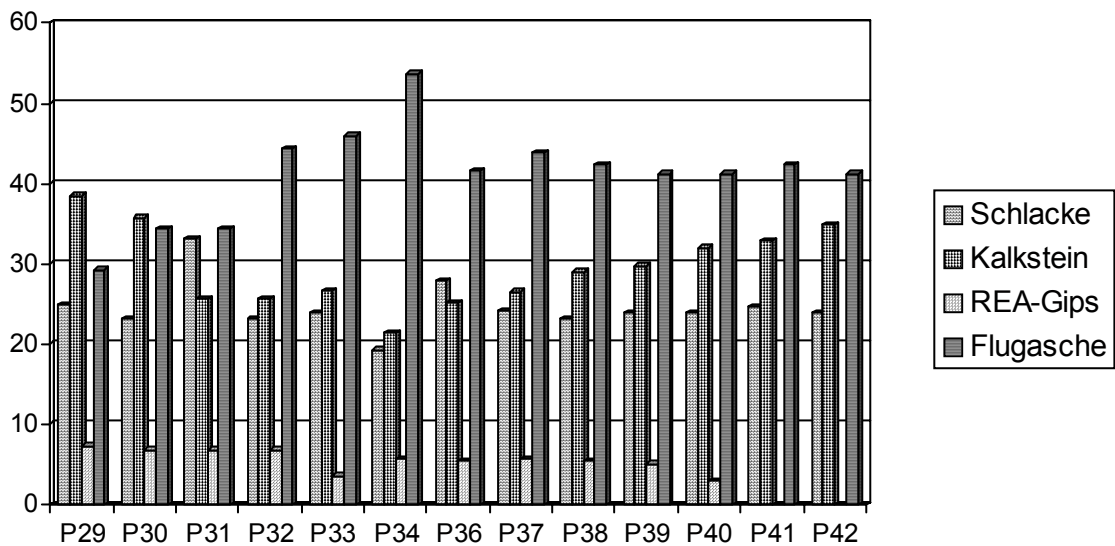


Abb. 22: Graphische Darstellung der Zusammensetzungen der Abmischungen P29 – P42 in Tab.12

**Ergebnis der Optimierung:** Die Untersuchung der Proben mittels Röntgendiffraktometrie lieferte die in Tab. 13 aufgelisteten Mineralphasen als Resultate.

P10	P11	P15	P20	P22	P23	P24	P25	P26	P27	P28	P29	P30
Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl
May	May	May	May	May	May	May	May	May	May	May	May	May
Mer	Mer	Mer	Mer	Mer	Mer	Mer	Mer	Mer	Mer	Mer	Mer	Mer
Anh	Anh	Anh	Anh	Anh	Anh	Ter	Anh	Anh	Anh	Anh	Anh	Anh
		CaO			Ter	Anh						
P31	P32	P33	P34	P36	P37	P38	P39	P40	P41	P42		
Ake	Chl	Ake	Chl	Ake	Ake	Ake	Ake	Ake	CaMgSil	CaMgSil		
Chl	Ake	Chl	Ake	Chl	Chl	Chl	Chl	May	May	Mer		
Mer	May	May	Mer	Mer	May	May	May	Mer	Mer	May		
May	Mer	Mer	May	CaO	Mer	Mer	Mer	CaMgSil	Syl	Chl		
CaO	CaO	CaO	Syl	May	Anh	CaO	Anh	Chl	Ack	Syl		
	Anh	Anh	Anh	Anh	CaO	Anh			Chl			

(Die Intensität der Phasen im Diffraktogramm innerhalb einer Probe nimmt in der Reihenfolge von oben nach unten ab.)

Tab. 13: Mineralogische Phasen der thermisch behandelten Abmischungen P10-P42

Bei den Abmischungen P10-P22 bilden sich fast die gleichen Mineralphasen, wobei die Intensität der Phasen insbesondere von Chlorellestadit in der Reihenfolge P10 – P22 zunimmt. Es wurde dabei jedes Mal der Anteil von MVA-Flugasche um einige Prozente erhöht (siehe Tab. 12). Ternesit ( $\text{Ca}_5[(\text{SiO}_4)_2\text{SO}_4]$ ) tritt bei Abmischung P23 und P24 auf.

Akermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) tritt erstmals bei Abmischung P31 auf. Es wurden bei Abmischung P31 gegenüber Abmischung P30 die Gehalte an Schlacke um 10% erhöht und Kalksteinmehl um 10% erniedrigt (Tab. 12).

Als Ergebnis tritt die verstärkte Bildung von Akermanit ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) und der Rückgang von Chlorellestadit und Merwinit auf. Dies kann auf die Erniedrigung von CaO zurückgeführt werden, da man zur Bildung von Chlorellestadit ( $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2]$  oder  $6\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCl}_2$ ) der chemischen Formel nach 6 mol CaO gegenüber 3 mol  $\text{SiO}_2$  benötigt. Für Merwinit ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ ) werden 3 mol CaO auf 2 mol  $\text{SiO}_2$  gebraucht, dagegen bildet sich Akermanit schon bei niedrigen CaO-Gehalten.

Wird bei Abmischung P32 gegenüber Abmischung P31 der Schlackegehalt um 10% erniedrigt und der MVA-Flugasche-Gehalt um 10% erhöht, so bilden sich mehr Chlorellestadit und Merwinit. Der Akermanitgehalt erniedrigt sich dementsprechend.

Ausgehend von Abmischung P30 wurde bei Abmischung P34 versucht, das Erniedrigen des Anteils an Kalksteinmehl um 10% durch Erhöhen des MVA-Flugasche-Gehaltes um 30% zu ersetzen, die etwa 37% CaO enthält. Die Erhöhung des MVA-Flugasche-Gehaltes bei den Abmischungen P32 bis P42 führte nicht zur Erhöhung von Chlorellestadit.

Von allen Abmischungen wurden die Abmischungen P27, P29 und P30 aus folgenden Gründen für die weiteren Untersuchungen ausgewählt. Die zugehörigen Diffraktogramme sind in Abb. 23 dargestellt.

- Abmischung **P27** wurde ausgewählt, und zwar auf Grund der Abmischungszusammensetzung und der beim Sintern (bei 1000°C / 1h) entstandenen mineralogischen Phasen.

- Abmischung **P29** wurde ausgewählt, weil sie der Zusammensetzung nach der Probe P27 entspricht, aber bei 900°C/1h gesintert wurde.

- Abmischung **P30** (100°C/1h) wurde ausgewählt, weil sie zusammensetzungsmäßig mehr MVA-Flugasche (5% mehr) und relativ mehr Chlorellestadit (nach dem Sintern) als Probe P27 enthält.

### Abmischungen P27, P29 und P30

#### Einwaagen der Abmischungen P27 und P29:

0,498g Schlacke + 0,770g Kalksteinmehl + 0,146g REA-Gips + 0,586g MVA-Flugasche

#### Einwaage der Abmischung P30:

0,462g Schlacke + 0,714g Kalksteinmehl + 0,136g REA-Gips + 0,688g MVA-Flugasche

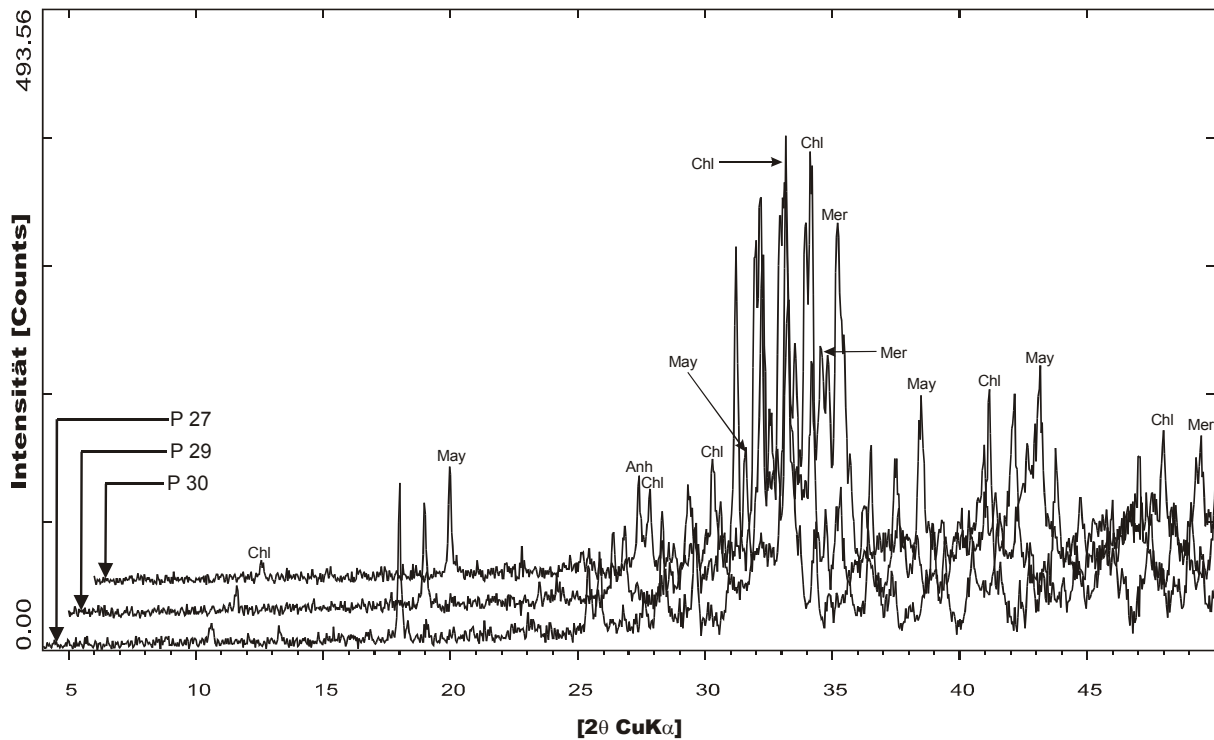


Abb. 23: Röntgendiagramme der Abmischungen P27, P29 und P30

### 9.1.3 Elutionstest (Ausgangsstoffe und Abmischungen P27, P29 und P30)

Anhand dieser Elutionsversuche soll festgestellt werden, inwieweit die anfangs in den Ausgangsstoffen enthaltenen Schwermetalle durch Überführung in Speichermminerale immobilisiert worden sind. Die Eluate und Aufschlüsse wurden mittels ICP-OES analysiert. Die Untersuchung der Rückstände auf eventuell neu gebildete mineralogische Phasen erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie.

Schwermetallgehalte der Eluate in [ppb]									
	Schlacke	MVA-Flugasche	Kalkstein	REA-Gips	P27	P29	P30	TA-KI.II	Nachweisgrenze
<b>Pb</b>	84,8	5592,6	95,5	448,4	328,1	345,1	312,0	<1000	200 ppb
<b>Cd</b>	----	41,7	----	21,2	18,2	19,1	17,6	<100	30 ppb
<b>Cu</b>	93,3	----	----	----	----	----	----	<5000	30 ppb
<b>Ni</b>	24,0	351,2	22,8	179,5	68,4	95,3	97,5	<1000	50 ppb
<b>Zn</b>	50,5	713,3	----	107,8	18,7	32,8	23,3	<5000	30 ppb

Tab. 14: Mittels ICP-OES gemessene Schwermetallgehalte im Eluat

**Bemerkung:** ---- = unterhalb der Nachweisgrenze; TA-KI.II = zugelassene Werte nach TA-Siedlungsabfall Deponie-Klasse II  
Schlacke, MVA-Flugasche, Kalksteinmehl und REA-Gips sind die ungebrannten Ausgangssubstanzen.

P27, P29 und P30 (siehe Diffraktogramme in Abb. 21) sind die gebrannten Abmischungen der Ausgangssubstanzen (Schlacke, Flugasche, Kalksteinmehl, REA-Gips).

Der Tabelle 14 entnimmt man, dass die Auslaugung der Schwermetalle bei den thermisch behandelten Produkten (also in Speicherminerale überführte Produkte; siehe Abb. 23) sehr niedrig ist. Ein Vergleich der Werte mit den nach dem TA-Siedlungsabfall (Deponieklasse II) zugelassenen Analysenwerten zeigt, dass diese Methode der Behandlung von mit Schwermetallen kontaminierten Reststoffen eine obertägige Deponierung der Abfälle durchaus erlaubt.

#### 9.1.4 Röntgenographische Untersuchung der Elutionsrückstände

Die Rückstände der eluierten Abmischungen (P27, P29 und P30) wurden mittels Röntgendiffraktometrie auf ihren Phasenbestand hin untersucht. Es wurden die primären Speicherminerale Chlorellestadit und Merwinit und die sekundären Speicherminerale (Ettringit und Friedel'sches Salz) identifiziert (Tab. 15).

P27	P29	P30
Chl	Chl	Chl
Ett	Ett	Ett
Fri	Mer	Mer
Mer	Fri	Fri
CIMay	CIMay	

Tab. 15: Mineralogische Phasen der Rückstände der Elutionsversuche von den Abmischungen P27, P29 und P30

**Bemerkung:**

**P27** = Schlacke (24,6%) + Kalksteinmehl (39,1%) + REA-Gips (7,2%) + MVA-Flugasche (29,0%); Bei 1000°C/1h thermisch behandelt.

**P29** = **P27**; aber bei 900°C/1h thermisch behandelt.

**P30** = Schlacke (23,1%) + Kalksteinmehl (35,7%) + REA-Gips (6,8%) + MVA-Flugasche (34,4%); Bei 1000°C/1h thermisch behandelt.

Aus Tabelle 15 entnimmt man folgendes:

- 1) Bei Abmischungen P27 und P29 wurde Ettringit aus den noch vorhandenen Ca-SO<sub>4</sub>, Mayenit und Wasser gebildet. Der Anteil an Calciumsulfat war nicht ausreichend, um mit dem gesamten Mayenit zu reagieren. Trotzdem ist die Immobilisation erfolgreich, da
  - a) Chlorellestadit ein primäres Speichermineral und Monochloride (Friedel'sches Salz) sekundäre Speicherminerale sind,

b) Merwinit ebenfalls ein Speichermineral ist,

c) Mayenit mit Wasser und Rest-Anhydrit zur Bildung von Ettringit beiträgt.

2) Bei Abmischung P30 ist der ganze Mayenit mit dem Calciumsulfat und Wasser zu Ettringit reagiert. Dies ist im Vergleich zu Abmischung P27 verständlich, wenn man bedenkt, dass in Abmischung P30 etwa 5% mehr MVA-Flugasche enthalten ist. Damit wurde mehr Sulfat aus der MVA-Flugasche eingebracht.

Da die Abmischung P30 aus allen untersuchten Proben eine optimale Abmischung (hinsichtlich des thermischen und hydraulischen Verhaltens) darstellt, wurde sie für den halbtechnischen Versuch im Drehrohrföfen ausgewählt (siehe Kapitel 10.0). Die dabei zu untersuchenden Parameter sind die Brenntemperatur und die jeweilige Verweilzeit der Probe (bei den entsprechenden Brenntemperaturen) im Föfen.

## **10.0 Ergebnis der dynamischen Brennversuche im Drehrohrföfen**

Es wird hierbei die Übertragung der statischen Ergebnisse der Sinterversuche im Muffelofen (Kapitel 9.0) auf einen dynamischen Versuch im halbtechnischen Maßstab untersucht.

Zu diesem Zweck wurden die Pellets der Abmischung P30 (Abb. 24) bei zwei Ofentemperaturen, und zwar bei 900°C und 1000°C thermisch behandelt.

Die Pellets haben eine kugelige Gestalt mit einer Korngröße zwischen 1mm und 5 mm. Nur Körner solcher Größen sind für den halbtechnischen Versuch im Drehrohrföfen notwendig. Auf Grund der Konstruktion der Anlage ist diese Einschränkung der Korngröße einzuhalten.

Die homogene Farbe der Pellets weist auf eine relativ gute Homogenisierung der Ausgangssubstanzen hin.

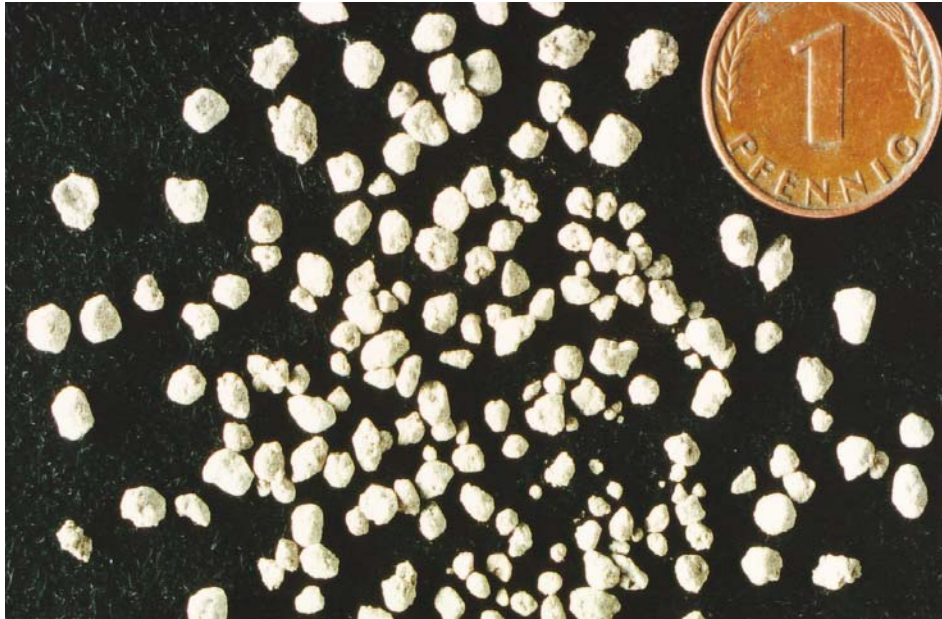


Abb. 24: Ansicht der Pellets vor dem Brennen

Es wurden folgende Untersuchungen an den gebrannten Pellets durchgeführt:

- Untersuchung der mineralogischen Phasen nach der thermischen Behandlung im Drehrohrofen mittels Röntgenpulverdiffraktometrie.
- Untersuchung der Eluate auf Schwermetall-Gehalte mit Hilfe des ICP-OES.
- Untersuchung der mineralogischen Phasen nach der hydraulischen Behandlung (nach dem Eluieren mit Wasser unter ständigem Schütteln in einer PE-Flasche 24 Stunden lang) mittels Röntgendiffraktometrie.

### 10.1 Mineralogische Phasen der gebrannten Abmischung

Die Pellets (Abb. 25), die bei 900°C gebrannt wurden, enthalten im Vergleich zu dem Versuch bei 1000°C noch ein wenig Calciumoxid. Dies könnte mit der niedrigen Temperatur und kurzen Verweilzeit (25 Minuten) im Drehrohrofen zusammenhängen. Die niedrige Temperatur reicht nicht aus, um die gesamten Ausgangsstoffe bei der kurzen Verweilzeit vollständig reagieren zu lassen. Um eine vollständige Reaktion der Ausgangsstoffe bei dieser Temperatur zu erreichen, muss die Verweilzeit der Pellets im Drehrohrofen wahrscheinlich verlängert werden. Diese Verweildauer der Pellets im Drehrohrofen hängt von der Ofenneigung (in diesem Fall 6°) der Anlage ab. Um eine höhere Verweilzeit zu erreichen, muss die Ofenneigung entsprechend

erniedrigt werden. Die optimalsten Ergebnisse wurden bei einer Ofenneigung von  $6^\circ$  erzielt.



Abb. 25: Ansicht der gebrannten Pellets

Im Vergleich zu  $900^\circ\text{C}$  zeigt der Brand bei  $1000^\circ\text{C}$  (gebrannt bei derselben Ofenneigung von  $6^\circ$ ) einen relativ vollständigen Brand. Die Pellets zeigen im allgemeinen einen vollständigen Brand der Ausgangsstoffe und dies ist durch die homogene Farbe der gebrannten Pellets erkennbar. Offenbar sind hier die Ofentemperatur und die Verweilzeit ausreichend, um eine optimale Verbrennung der Ausgangssubstanzen zu gewährleisten.

Diese Beobachtung wird durch röntgendiffraktometrische Untersuchungen der gebildeten mineralogischen Phasen belegt. Als Relikte der Ausgangsstoffe sieht man Calciumoxid bei dem Versuch bei  $900^\circ\text{C}$  und dagegen eine fast vollständige Reaktion bei dem Versuch von  $1000^\circ\text{C}$ .

Die Größe der ungebrannten Pellets, die für diese Versuche relevant waren, war kleiner 5 mm. Die Korngrößen der gebrannten Pellets bei beiden Temperaturen,  $900^\circ\text{C}$  und  $1000^\circ\text{C}$ , ist kleiner als 3 mm. Die kleineren Korngrößen der Pellets nach dem Brand könnten durch das Drehen des Drehrohrofens während des Brennversuchs hervorgerufen worden sein. Dabei wurden wahrscheinlich die Oberflächen der Pellets während des gesamten Versuches durch die ständige Bewegung der Pellets gegeneinander abgetragen, was zu der beobachteten Verkleinerung der Granulate führt. Es wurden nur Pellets mit einer Korngröße  $< 5$  mm verwendet.



In Tab. 16 ist der Vergleich der mineralogischen Phasen der Abmischung P30, gebrannt bei 900°C/1h und 1000°C/1h im Korund-Tiegel und im Drehrohrföfen bei 900°C/25 Minuten und 1000°C/25 Minuten, dargestellt.

Abmischung P30 (im Korund-Tiegel)		Abmischung P30 (im Drehrohrföfen)	
Bei 1000°C	Bei 900°C	Bei 1000°C	Bei 900°C
Chl	Chl	Chl	Chl
May	May	May	May
Mer	Mer	Mer	CaO
Anh	CaO		Mer
	Anh		Syl

Tab. 16: Die mineralogischen Phasen der Abmischung P30 (gesintert im Korund-Tiegel bei 900°C : 1h und 1000°C : 1h und im Drehrohrföfen bei 900°C : 25 Minuten und 25 Minuten bei 1000°C)

Der Vergleich der halbtechnischen Versuche der Abmischung P30 im Drehrohrföfen mit dem statischen Versuch derselben Abmischung P30 im Korundtiegel liefert folgende Aussagen:

- 1) Der Versuch bei 1000°C: 25 Minuten Verweilzeit im Drehrohrföfen ermöglichten erwartungsgemäß eine hohe Ausbeute an Chlorellestadit (primäres Speichermineral).
- 2) Für den Versuch bei 900°C: 25 Minuten Verweilzeit im Drehrohrföfen reichten nicht aus, um das ganze CaO reagieren zu lassen.

Auf Abb. 26 ist die REM-Aufnahme der Abmischung P30 (gebrannt im Drehrohrföfen bei 1000°C / 25 Minuten) mit ausgebildeten Chlorellestadit-Kristallen abgebildet.

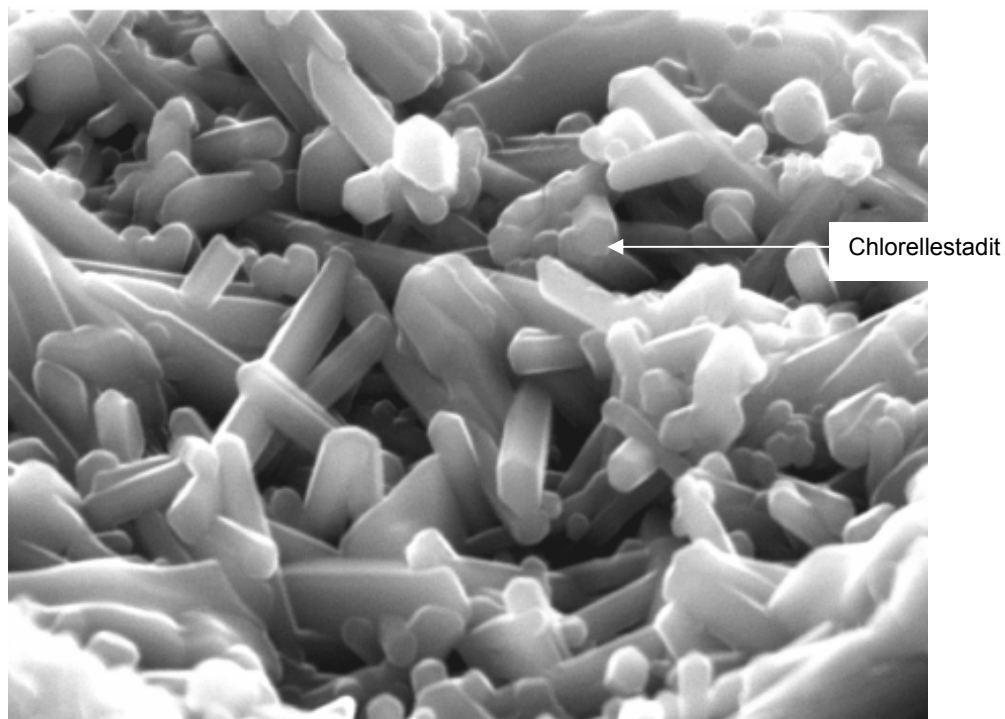


Abb. 26: REM-Aufnahme von Abmischung P30; Bildbreite = 13µm

## 10.2 Elutionstest

Schwermetallgehalte der Eluate							
	Abmischung P30 (900°C)		Abmischung P30 (1000°C)				Nachweisgrenze
	Korund-Tiegel (Im Muffelofen)	Drehrohrofen	Korund-Tiegel (Im Muffelofen)	Drehrohrofen	TA-KI-II	TA-KI-I	
<b>Pb</b>	450,1 ppb	-----	312,0 ppb	-----	< 1000 ppb	< 200 ppb	200 ppb
<b>Cd</b>	-----	-----	-----	-----	< 100 ppb	< 50 ppb	30 ppb
<b>Ni</b>	117,3	88,4	97,5	67,3	< 1000 ppb	< 200 ppb	50 ppb
<b>Zn</b>	34,8	-----	-----	-----	< 5000 ppb	< 2000 ppb	30 ppb

Bemerkung:

----- = unterhalb der Nachweisgrenze

Im Muffelofen (in Korund-Tiegel) wurden die Proben 1 Stunde lang gebrannt. Im Drehrohrofen wurden die Proben 25 Minuten gebrannt. TA-KI-I = Technische Anleitung Deponieklasse I; TA-KI-II = Technische Anleitung Deponieklasse II

Tab. 17: Messungsergebnisse aus Eluaten der Abmischung P30 (gesintert im statischen Versuch im Korund-Tiegel und im halbtechnischen Versuch im Drehrohrofen)

Das Eluat der im Drehrohrofen thermisch behandelten Abmischung P30 erfüllt die Eluatkriterien für TA-Deponieklasse I (Tab. 17). Dagegen erfüllt die im Muffelofen

thermisch behandelte Abmischung P30 nur die Eluatkriterien der TA-Deponieklasse II.

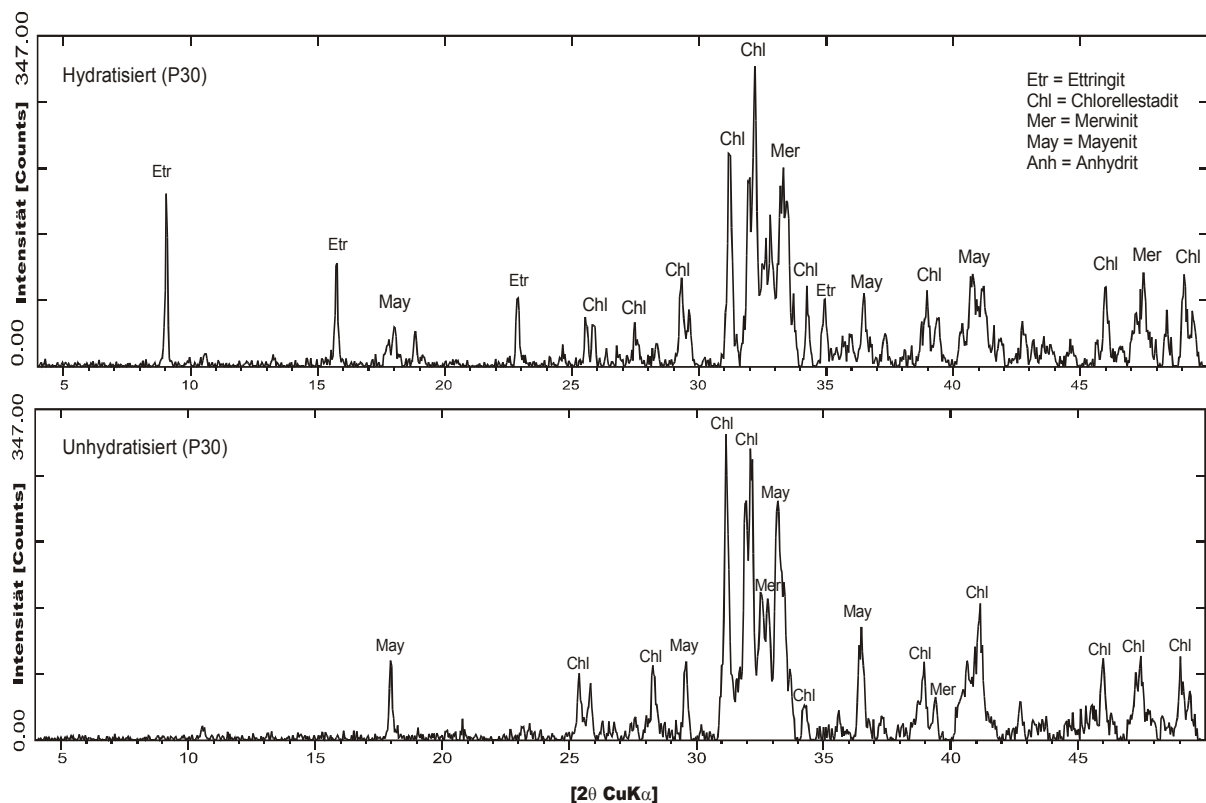
Dies ist interessant, da die Reaktionszeiten des Versuches im Drehrohrofen um die Hälfte kürzer waren als die im Muffelofen (im Korund-Tiegel). Die gute Wärmeverteilung im Drehrohrofen und das ständige Drehen des Drehrohres während der gesamten Reaktionszeit sind Ursache dafür. Durch die ständige Homogenisierung der Probe im Drehrohrofen wird der Umsatz zu Speichermineralen erhöht und dadurch der Einbau von Schwermetallen in ihre Strukturen begünstigt.

### 10.3 Mineralogische Phasen in den Elutionsrückständen

Die Elutionsrückstände der halbtechnischen Versuche im Drehrohrofen wurden mit Röntgendiffraktometrie auf ihre mineralogischen Phasenbestände untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 eingetragen.

<b>Mineralogische Phasen der Elutionsrückstände</b>	
900°C	1000°C
Chlorellestadit	Chlorellestadit
Ettringit	Ettringit
Merwinit	Merwinit
Portlandit	Monochlorid
Monochlorid	

Tab. 18: Mineralogische Phasen der Elutionsrückstände der Abmischung P30 bei 900°C und 1000°C (beide Versuche im Drehrohrofen)

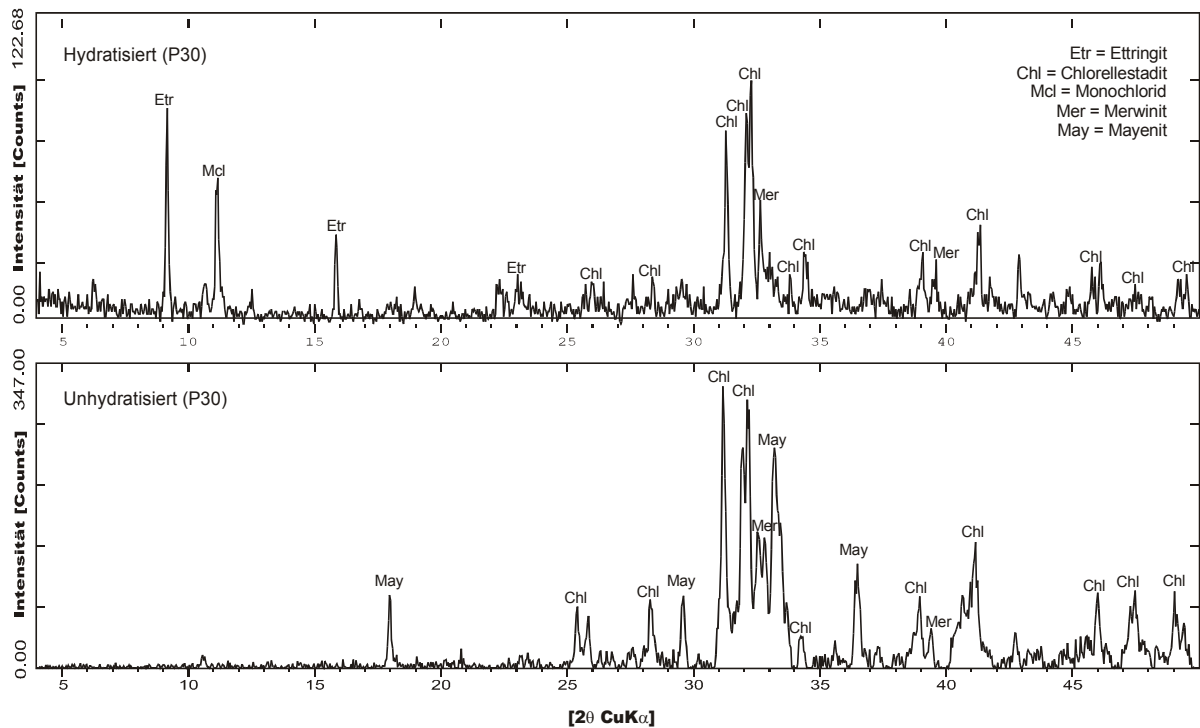


Nach einer Hydratationszeit von 24 Stunden

Abb. 27: Die mineralogischen Phasen der thermisch (halbtechnischer Versuch im Drehrohrföfen bei 1000°C/25 Minuten - unteres Diagramm) und die zusätzlich zur thermischen Behandlung auch hydraulisch (Hydratationszeit von 24 Stunden – oberes Diagramm) behandelten Abmischung P30

In Abbildung 27 sind die Röntgendiagramme von Abmischung P30 des halbtechnischen Versuches im Drehrohrföfen (1000°C/25 Minuten) gegenüber dem Röntgendiagramm des Elutionsrückstandes (Hydratationszeit von 24h – oberes Diagramm) derselben Probe aufgetragen. Bei der oberen Aufnahme (Elutionsrückstand) sieht man die Bildung von Ettringit und Monochlorid als neue Phasen als Folge der Hydratation. Dagegen verhalten sich Chlorellestadit und Merwinit inert gegenüber Wasser und daher bleiben sie unverändert.

Um das weitere Verhalten der Hydratation der Abmischung P30 zu beobachten, wurde der Rest des feuchten Elutionsrückstandes dieser Abmischung in einer PE-Flasche luftdicht über ein Jahr aufbewahrt und geröntgt. In Abb. 28 sind die Röntgenbeugungsdiagramme der hydratisierten (Hydratationszeit von über einem Jahr) und unhydratisierten Abmischung P30 dargestellt.



Nach einer Hydratationszeit von über einem Jahr

Abb. 28: Die mineralogischen Phasen der thermisch (halbtechnischer Versuch im Drehrohrfen bei 1000°C/25 Minuten - unteres Diagramm) und zusätzlich zu thermischer Behandlung auch hydraulisch (Hydratationszeit von über einem Jahr - oberes Diagramm) behandelten Abmischung P30

In Abb. 28 sind die Aufnahme der Röntgenbeugungsdiagramme derselben Abmischung P30 (siehe Abb. 27) nach einer längeren Hydratationszeit (über ein Jahr), als es in Abb. 27 der Fall ist, dargestellt.

Im Vergleich zur relativ kürzeren Hydratationszeit von 24 Stunden (siehe Abb. 27) hat der ganze Mayenit, bei einer Hydratationszeit von über einem Jahr (Abb. 28), ganz zu Monochlorid (Friedel'sches Salz) und Etringit reagiert.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass hierbei Speicherminerale mit sehr guten Elutionseigenschaften gebildet wurden. Die anschließende hydraulische Reaktion der löslichen Bestandteile und der hydraulischen Phasen verbessert das Elutionsverhalten durch Bildung von sekundären Speichermineralen unter Fixierung von Chlorid, Sulfat und Schwermetallen. Als sekundäre Speicherminerale kommen bei diesen Versuchen Etringit und Monochlorid vor und sie entstehen nach den folgenden Reaktionsmechanismen bei den hydraulischen Reaktionen.

**Anhydrit + Mayenit + Wasser → Ettringit**



Eventuelle restliche Anteile von Anhydrit reagieren mit Mayenit und Wasser zum sekundären Speichermineral Ettringit.

**Chloromayenit + Wasser → Monochlorid (Friedel'sches Salz)**



Chloromayenit reagiert mit Wasser ebenfalls zum sekundären Speichermineral Monochlorid.

Es werden nachfolgend die mineralogischen Hauptphasen der Probe P30 (die Probe, die für die Versuche im Drehrohrofen eingesetzt wurde) vor und nach der hydraulischen Behandlung aufgelistet. Dabei sind Chlorellestadite und Merwinite inert, sie reagieren nicht mit Wasser.

### **Vor der hydraulischen Behandlung ( mineralogische Hauptphasen)**

Chlorellestadite ( $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2]$ )----- inert

Merwinite ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ )----- inert

Mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ )----- hydraulisch

### **Nach der hydraulischen Behandlung**

Chlorellestadit ( $\text{Ca}_{10}[(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2]$ )

Merwinit ( $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ )

Monochlorid ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )

Ettringit ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ )

Bei der hydraulischen Behandlung wird der leicht lösliche Sulfatanteil (Rest aus dem REA-Gips) in Ettringit (Abb. 29 und 30) als dessen Bestandteil kristallchemisch fixiert. Chlorid wird genauso in Monochlorid fest eingebaut.

In Abb. 29 erkennt man stengelige Kristalle. In Abb. 30 sind diese stengeligen Kristalle in einer Ausschnittsvergrößerung als prismatische Ettringit-Kristalle deutlich zu erkennen.

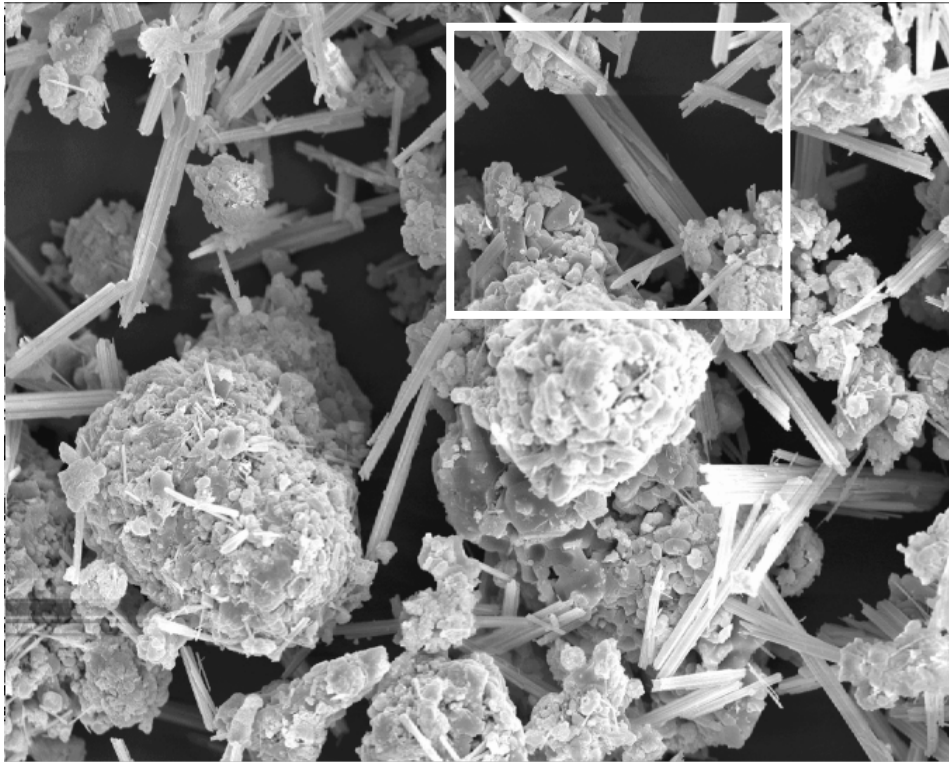


Abb. 29: REM-Aufnahme der hydratisierten Abmischung P30; Ettringit und unhydratisierte Phase; Bildbreite = 67 µm

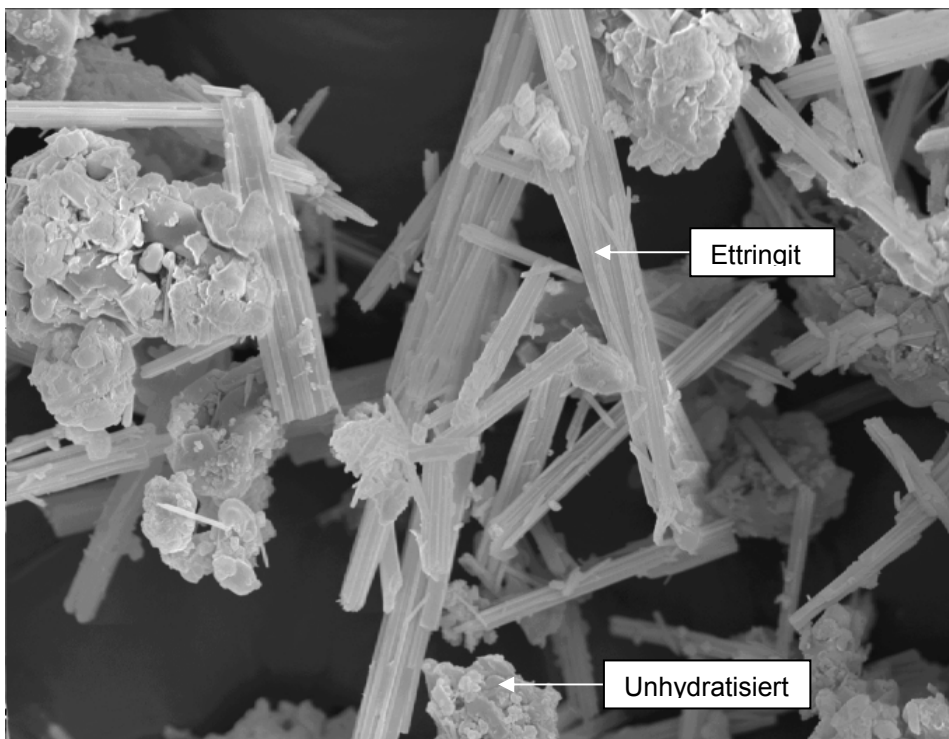


Abb. 30: REM-Aufnahme der Ausschnittsvergrößerung von Abb. 28 der Abmischung P30; Ettringit und unhydratisierte Phase; Bildbreite = 67 µm

In Abb. 31 ist das Immobilisationsverfahren von MVA-Flugasche durch Zusätze von Mansfelder Kupferschlacke, REA-Gips und Kalksteinmehl schematisch dargestellt.

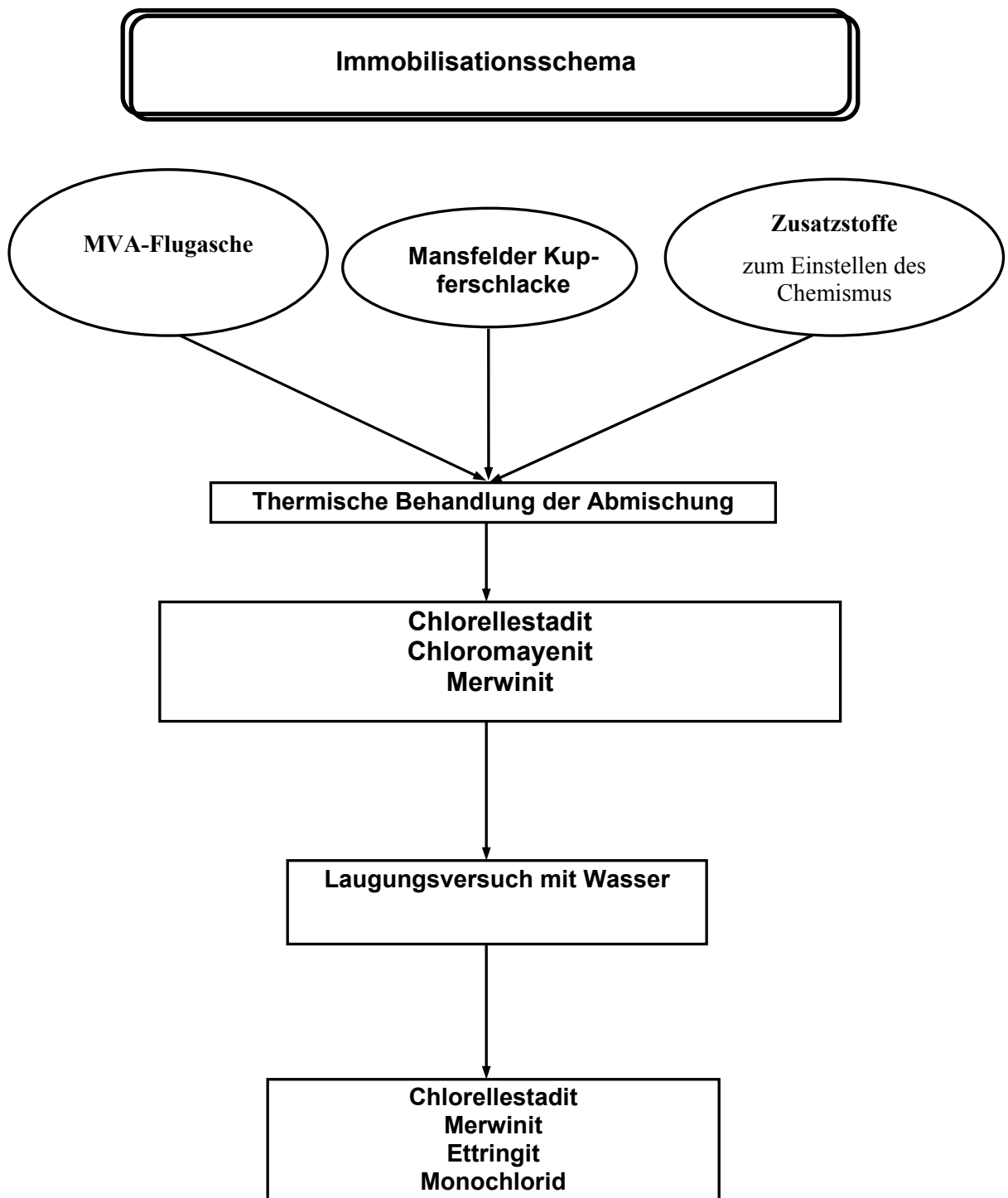


Abb. 31: Schema des verwendeten Immobilisationsvorganges von MVA-Flugasche, Mansfelder Kupferschlacke und Kalksteinmehl



## Teil B: Herstellung von Alinitzement aus Mansfelder Kupferschlacke, MVA-Flugasche und Kalksteinmehl

### 11.0 Alinit

Nachfolgend ist die chemische Zusammensetzung von Alinit nach verschiedenen Autoren angegeben (Tab. 19).

Autor	Formel
Massazza (1983)	$3(\text{CaO}_{0,875}\text{MgO}_{0,070}(\text{CaCl}_2)_{0,055})((\text{SiO}_2)_{0,885}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,115})$
Ilykuhin (1977)	$\text{Ca}_{11}(\text{Si}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_4[\text{O}_{18}\text{Cl}]$
Lampe (1986)	$\text{Ca}_{9,9}\text{Mg}_{0,8} \overset{\cdot}{\cdot} \overset{\cdot}{\cdot} \overset{\cdot}{\cdot} [(\text{SiO}_4)_{3,4}(\text{AlO}_4)_{0,6}/\text{O}_{1,9}/\text{Cl}]$
Lampe (1988)	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_{1-z} \overset{\cdot}{\cdot} \overset{\cdot}{\cdot} \overset{\cdot}{\cdot} [(\text{SiO}_4)_{3+x}(\text{AlO}_4)_{1-x}/\text{O}_{2-y}/\text{Cl}]$ ; mit $(y = z+x/2)$
Noudelmann (1986)	$\text{Ca}_{11}(\text{Si,Al})_4[\text{O}_{18}\text{Cl}]$
Neubauer (1992)	$\text{Ca}_{10}\text{Mg}_{1-x} \overset{\cdot}{\cdot} \overset{\cdot}{\cdot} \overset{\cdot}{\cdot} [(\text{SiO}_4)_{3+x}(\text{AlO}_4)_{1-x}/\text{O}_2/\text{Cl}]$ ; mit $0,35 < x < 0,45$

$\overset{\cdot}{\cdot}$  = eine Gitterleerstelle

Tab. 19: Chemische Zusammensetzung von Alinit nach verschiedenen Autoren  
(NEUBAUER, 1992)

In der früheren UdSSR wurde durch Zugabe von 6-18%  $\text{CaCl}_2$  zur Mischung von Portlandzementklinkern und bei einer Brenntemperatur von 1000 - 1100°C Alinitzement hergestellt. Durch Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  wurde die Temperatur im Vergleich zur Bildung von Portlandzementklinkern um etwa 400 - 500°C erniedrigt. Dies entspricht einem Energiegewinn von etwa 1250 kJ / kg. Weiterhin wird aufgrund der schwachen Ca-Cl Bindung im Alinit viel weniger Energie zur Mahlung der Klinker benötigt. Nach YOUNG-MIN KIM et al. (2003) sind Zn-Alinite noch leichter zu mahlen als Mg-Alinite. Die Festigkeitseigenschaften von Alinitzementen sind mit denen von Portlandzement vergleichbar (HEWLETT, 1998). Der Vergleich der Zusammensetzung von Alinit und Portlandzement ist in Tabelle 20 dargestellt.

	<b>Alinitzement</b>	<b>Portlandzement</b>
CaO	45-55	62-67
SiO <sub>2</sub>	13-19	18-24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9-12	4-8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4-10	1,5-4,5
MgO	1-10	0,5-4
CaCl <sub>2</sub>	6-18	-
Kalkstein (%)	60-70	75-80

Tab. 20: Zusammensetzung von Alinit- und Portlandzement (HEWLETT, 1998)

Die Anforderungen an frühtragende Bergbaumörtel mit konventionellen Baustoffsystemen werden erfüllt, indem zu einem Gemisch, bestehend aus Portlandzement und Gesteinskörnung, Calciumchlorid als zementbeschleunigende Komponente zugegeben wird (OBERSTE-PADTBERG et al. 1997).

Alinitzement weist im allgemeinen eine frühtragende Eigenschaft auf. Aufgrund eines im Zement enthaltenen Chloridgehaltes entwickelt Alinitzement ohne weitere Zusatzmittel hohe Festigkeiten, so dass es sich als Bindemittel für schnell erhärtende Baustoffe hervorragend eignet. Die Frühfestigkeitsentwicklung des Alinitzement-Baustoffes nach MOTZET, H. & ZYSK, K.H., 1994 ist tabellarisch und graphisch in Tab. 21 und Abb. 32 dargestellt. Der Festigkeitsverlauf in Abb. 32 zeigt, dass der Alinitzement-Baustoff in die Klasse der frühtragenden Baustoffe einzuordnen ist.

<b>Abbindezeit</b>	<b>Mittlere Druckfestigkeit in N/mm<sup>2</sup></b>
1 h	0,8
2 h	1,3
4 h	3,7
5 h	5,4
24 h	17,1
48 h	21,6
7 d	23,1
28 d	32,4

Tab. 21: Betontechnologische Daten des Alinitzement-Baustoffs (MOTZET, H. & ZYSK, K.H., 1994)

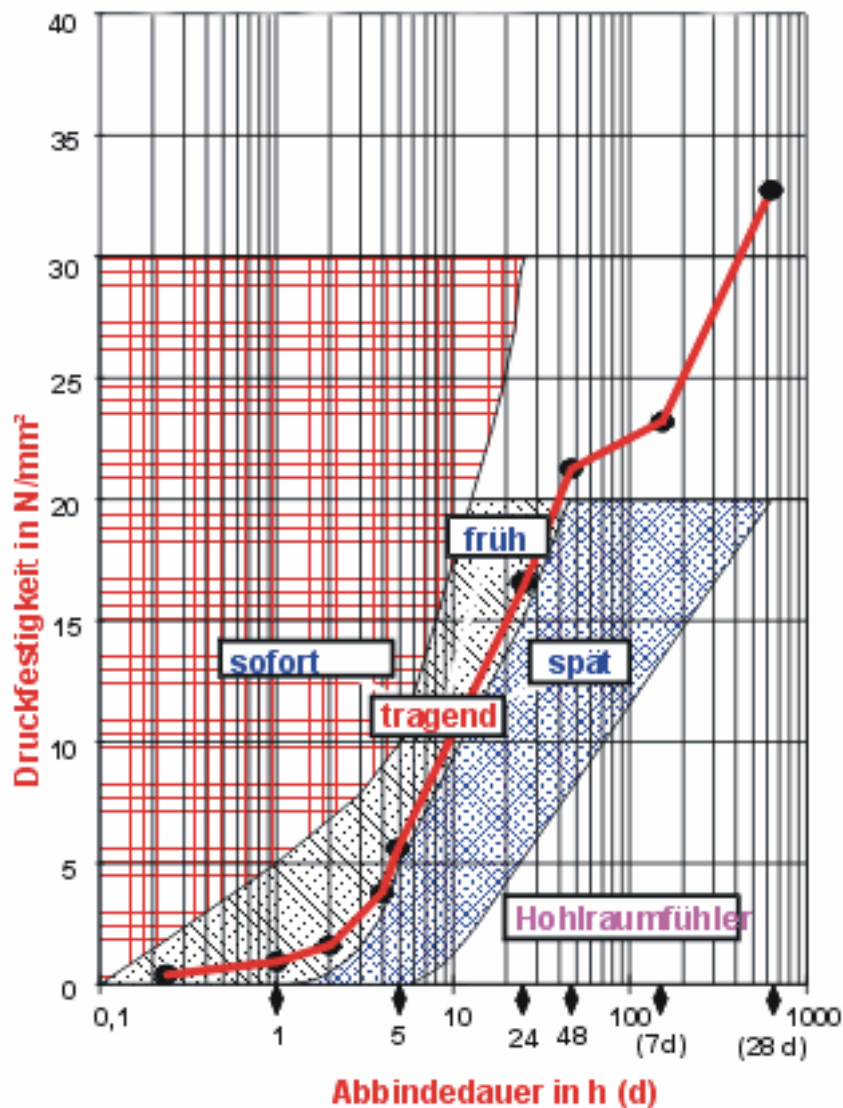


Abb. 32: Festigkeitsverlauf des Alinitzement-Baustoffs nach MOTZET, H. & ZYSK, K.H., 1994

Die Hydratationszeit von Alinitzement lässt sich durch einen Zusatz von 2,5%-Borsäure ( $H_3BO_3$ ) verzögern (OBERSTE-PADTBERG et al., 1993).

Bei der Hydratation von Alinit entstehen C-S-H-Gele, die ein hohes Schadstoffbindungspotenzial besitzen (NEUBAUER, 1992). Dies führt u.a. auch zur Verbesserung des Elutionsverhaltens und damit zur Möglichkeit der Immobilisierung von Schadstoffen mit Hilfe von hydraulischen Bindemitteln (BAMBAUER et al., 1988).

SPRUNG (1998) berichtet über die Möglichkeit der Einbindung von Schwermetallen durch Verfestigen mit Zement. Alinitzement kann als Bindemittel für spezielle Anwendungen eingesetzt werden, bei denen die Chloridkonzentration kein Problem

darstellt (M. MOTZET et al., 1995). ROEDER et al. (1987, 1988) beschreiben die Möglichkeiten des Einsatzes von Zement als Deponiebinder zur Verfestigung von Rauchgas-Reinigungsrückständen aus der Müllverbrennung.

OBERSTE-PADTBERG UND NEUBAUER (1989) führten 1989 Versuche zur Herstellung von Alinitzementen aus Rauchgasreinigungsrückständen durch.

In Abb. 33 ist das Behandlungskonzept von MVA-Rauchgasreinigungsrückständen mit dem Ziel der thermischen Behandlung zu Alinitzement nach R. OBERSTE-PADTBERG et al. (1993) dargestellt. Abb. 34 zeigt das Verfahren zur Auflagerungsdeponie der Rheinischen Kalksteinwerke GmbH (Wülfrath). Dabei wurde aus geeigneten Industrie-Reststoffen und MVA-Rückständen Alinitzement hergestellt und zur Verfestigung von unbehandelten Rückständen mit dem Ziel der sicheren Auflagerung als Deponie verwendet (RHEINISCHE KALKSTEINWERKE (1992)).

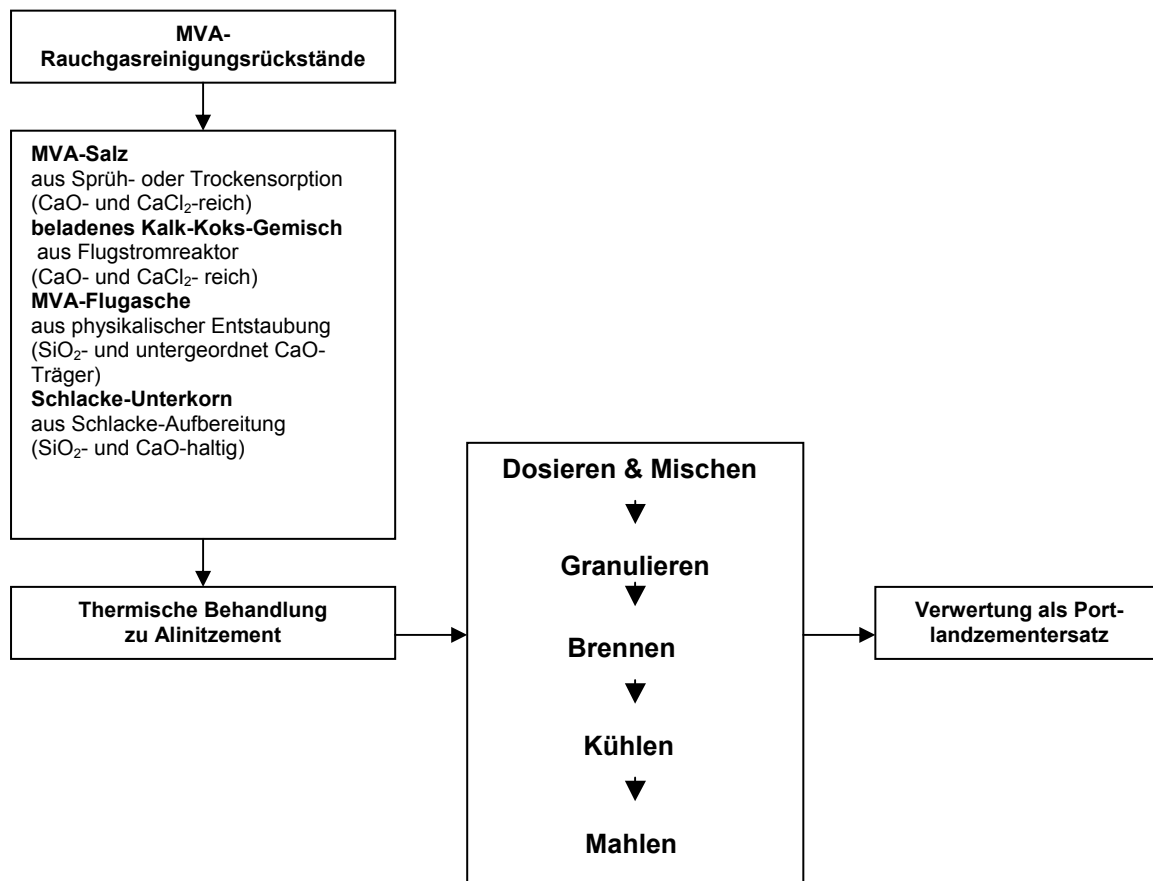


Abb. 33: Behandlungsalternativen für MVA-Rauchgasreinigungsrückstände nach R. OBERSTE-PADTBERG et al. (1993)

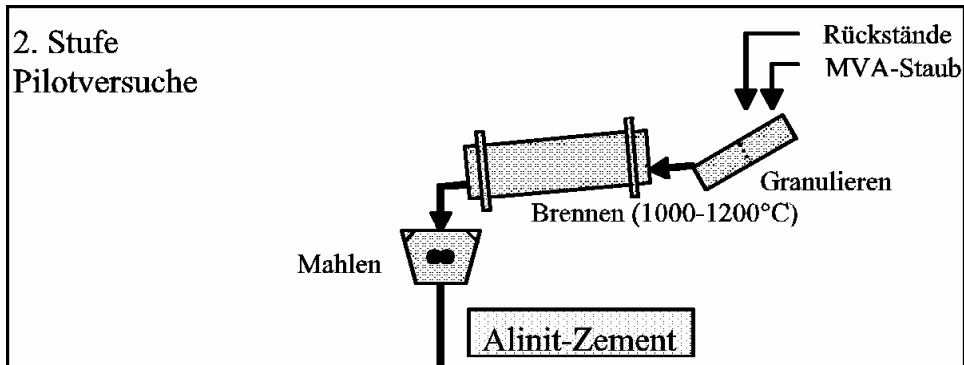


Abb. 34: Zweistufiges Konzept einer Auflagerungsdeponie nach RHEINISCHE KALKSTEINWERKE GmbH (Wülfrath) (1992)

Das Ziel dieser Arbeit ist die Verwertung von MVA-Flugasche unter Zusatz von Mansfelder Kupferschlacke zur Bildung von Alinit-Zement zu verwirklichen. Dies geschieht durch eine geeignete Abmischung von Kupferschlacke (Tab. 1, Seite 12) und MVA-Flugasche (Tab. 3, Seite 13) und einer Korrektur der Zusammensetzung durch Kalksteinmehl und anschließender thermischer Behandlung bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten. Es wird dabei versucht, den Anteil von MVA-Flugasche in der Zusammensetzung soweit wie möglich zu erhöhen, um davon soviel wie möglich zu verwerten. Als letzter Schritt wird die Entwicklung der Rezeptur zur Synthese von Alinitzement optimiert.

### 11.1 Versuchsbeschreibung zur Synthese von Alinit

Alinit besteht aus folgenden Komponenten:

CaO = 62,29%

MgO = 3,28%

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4,72%

SiO<sub>2</sub> = 23,12%

CaCl<sub>2</sub> = 7,59%

Alinit besteht demnach insgesamt zu fast 93% aus SiO<sub>2</sub>, CaO, MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Auf der anderen Seite enthalten die Mansfelder Kupferschlacke etwa 87% dieser Oxide

und die MVA-Flugasche etwa 65%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaCl}_2$ . Durch geeignete Abmischung von Kupferschlacke und MVA-Flugasche und Korrektur des Chemismus mit Kalksteinmehl kann eine Synthese von Alinit erfolgen.

Aus diesem Grunde wurden ausgehend von der reinen Zusammensetzung des Alinites, der zunächst aus reinen Chemikalien synthetisiert wurde (Tab. 22), die Anteile der reinen Chemikalien schrittweise durch die Industrie-Reststoffe Kupferschlacke und MVA-Flugasche und Kalksteinmehl zur Korrektur der Chemismus ersetzt (Tab. 22 und Tab. 23); und zwar wie folgt:

- a) Beim ersten Schritt wurde der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteil von Alinit durch den entsprechenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Mansfelder Kupferschlacke ersetzt. Bei diesem Sinter-Versuch wurde hauptsächlich die Synthese von Alinit als Hauptphase verfolgt. Dabei wurde versucht, durch Variation der Zusammensetzung die Nebenphasen Chlorellestadit und Mayenit soweit wie möglich gering zu halten.
- b) Der  $\text{CaO}$ -Anteil wurde im zweiten Schritt durch Kalksteinmehl ersetzt.
- c) Beim dritten Schritt wurde der  $\text{CaCl}_2$ -Anteil durch MVA-Flugasche ersetzt, wodurch die Beeinflussung der Gehalte an  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zwangsläufig eintrat. Dementsprechend mussten die Gehalte der Mischung an die Zusammensetzung des Alinites angepasst werden.
- d) Als letzter Schritt erfolgte die Optimierung der Temperatur und der Brenndauer.

## **12.0 Ergebnis der Synthese von Alinit**

### **12.1 Optimierungsergebnisse bei der Synthese von Alinitzement**

Die besten Ergebnisse im Hinblick auf die Entwicklung von Rezepturen zur Synthese von Alinitzement aus den Industrie-Reststoffen Mansfelder Kupferschlacke und MVA-Flugasche und dem Zusatzstoff Kalksteinmehl wurden durch die Optimierung der Zusammensetzung, Brenntemperatur und Brenndauer erzielt. Bei den Ergebnissen in den Tabellen 24 und 25 handelt es sich um folgende zwei Serien:

- A-Serie (diese Probenserie enthält Kupferschlacke und Zusatzstoffe zur Einstellung des Chemismus des Alinit)
- B-Serie (diese Probenserien enthalten anfangs Kupferschlacke, MVA-Flugasche, Kalksteinmehl und Zusatzstoffe; danach enthalten sie unserem Ziel entsprechend nur noch die drei Komponenten Kupferschlacke, MVA-Flugasche und Kalksteinmehl)

	<b>Alinit</b>	A1	A1A	A3	A1C	A1D	A1F	A1G	A1I
Schlacke	-----	32,0	32,0	-----	30,9	21,7	30,8	30,0	30,8
CaO	<b>62,3</b>	51,8	51,8	62,3	50,0	62,8	50,0	51,0	50,0
SiO <sub>2</sub>	<b>23,1</b>	8,2	8,2	23,1	8,0	5,3	8,0	8,2	8,0
MgO	<b>3,3</b>	1,0	1,0	3,3	1,0	0,7	1,0	1,0	1,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>4,7</b>	-----	-----	4,7	-----	-----	-----	-----	-----
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	<b>7,6</b>	7,0	7,0	7,6	10,1	9,5	10,2	9,8	10,2
Flugasche	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Gesamt	<b>100,0</b>	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Temp. [°C]	<b>1050</b>	1050	1130	1130	1100	1100	1100	1100	1100
Brennzeit [Minuten]	<b>150</b>	150	150	150	135	135	90	120	135

Tab. 24: Zusammensetzung der synthetisierten Proben

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	
Schlacke	25,8	28,2	20,6	18,7	17,5	15,9	14,4	13,1	
Kalksteinmehl	41,7	45,5	59,8	54,1	50,8	46,2	42,0	38,2	
SiO <sub>2</sub>	6,7	7,3	5,1	4,6	4,3	3,9	3,6	3,3	
MgO	0,8	0,9	0,7	0,6	0,5	0,5	0,4	0,4	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
CaCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	8,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	
Flugasche	16,7	18,1	13,8	22,0	26,9	33,5	39,6	45,0	
Gesamt	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
Temp. [°C]	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	
Brennzeit [Minuten]	135	90	135	135	135	135	135	135	

	B9	B11	B12	B13	B14	B15	B16	B17	B18
Schlacke	15,9	17,7	13,2	12,0	12,0	17,5	15,9	17,7	15,9
Kalksteinmehl	46,2	40,2	38,3	43,9	34,8	42,6	38,7	31,9	28,7
SiO <sub>2</sub>	3,9	4,3	3,3	3,0	3,0	-----	-----	-----	-----
MgO	0,5	0,5	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Flugasche	33,5	37,3	45,2	41,1	50,2	39,9	45,4	50,4	55,4
Gesamt	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Temp. [°C]	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	B18
Brennzeit [Minuten]	135	135	135	135	135	135	135	135	15,9
	B19	B20	B21	B22	B23				
Schlacke	14,4	23,5	13,1	12,0	13,2				
Kalksteinmehl	35,2	35,2	32,0	38,2	41,1				
SiO <sub>2</sub>	-----	-----	-----	-----	-----				
MgO	-----	-----	-----	-----	-----				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----	-----	-----	-----	-----				
CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	-----	-----	-----	-----	-----				
Flugasche	50,4	41,3	54,9	49,8	45,7				
Gesamt	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0				
Temp. [°C]	1100	1100	1100	1100	1100				
Brennzeit [Minuten]	135	135	135	135	135				

Tab. 25: Zusammensetzung der synthetisierten Proben

**Bemerkung:**

- Flugasche = Flugasche aus der Müllverbrennungsanlage
- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Anteile von SiO<sub>2</sub> und CaO werden von Kupferschlacke mitgebracht
- A1C und A1D haben die gleiche Zusammensetzung. Bei A1D sind statt CaO und CaCl<sub>2</sub> Kalksteinmehl und CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O angegeben.
- Bei den B-Probenreihen sind zusätzlich zu den Abmischungen MVA-Flugasche zugegeben, um damit die reinen Komponenten wie SiO<sub>2</sub>, MgO und CaCl<sub>2</sub> zu ersetzen; z.B.: B1 = A11 + 20% MVA-Flugasche

Ab Probe B15 sind dann die Komponenten nur noch Kupferschlacke, Müllverbrennungsgasche und Kalksteinmehl.

Die mineralogischen Phasen der gebrannten Abmischungen (siehe Tab. 24 und 25) sind in Tabelle 26 aufgelistet.

Probe	Mineralogische Phasen
<b>A1</b>	C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A, MgO, Mg <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O, Alinit
<b>A1A</b>	C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A, MgO, Mg <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O, Alinit
<b>A3</b>	Alinit, CaO, C <sub>2</sub> S, MgO
<b>A1C</b>	Alinit und wenig Lime und MgO
<b>A1D</b>	C <sub>2</sub> S, wenig Alinit, MgO
<b>A1F</b>	C <sub>2</sub> S, CaO, MgO, Alinit
<b>A1G</b>	C <sub>2</sub> S, Alinit, CaO, MgO
<b>A1I</b>	Alinit, C <sub>3</sub> A



Probe	Mineralogische Phasen
B3	C <sub>2</sub> S, CaO, C <sub>3</sub> A, MgO, Alinit
B4	C <sub>2</sub> S, CaO, C <sub>3</sub> A, MgO, Alinit
B5	C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A, CaO, MgO
B6	Alinit, CaO, MgO
B7	Alinit, C <sub>2</sub> S, CaO, MgO
B8	Alinit, C <sub>2</sub> S, CaO, MgO
B9	Alinit, C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A
B11	Alinit, C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A
B12	Alinit, C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A
B13	Alinit, Akermanit, Chloromayenit
B14	Alinit, C <sub>2</sub> S, C <sub>3</sub> A, CaO
B15	Alinit, Akermanit, Chloromayenit
B16	Alinit, Portlandit, C <sub>3</sub> A
B17	Alinit, Larnit, Portlandit, Akermanit
B18	Alinit, Larnit, Portlandit, Akermanit
B19	Alinit, Chlorellestadit, Chloromayenit
B20	Larnit, Akermanit, C <sub>3</sub> A, Chloromayenit
B21	Alinit, Lime, Portlandit, C <sub>3</sub> A, Akermanit
B22	Alinit, Lime, Portlandit, C <sub>3</sub> A, Akermanit
B23	Alinit, Lime, Portlandit, C <sub>3</sub> A, Akermanit

Tab. 26: Mineralogische Phasen der A- und B-Serie

Für die weiteren Messungen wurde die Probe B19 (14,5% Kupferschlacke, 50,4% MVA-Flugasche und 35,1% Kalksteinmehl) aufgrund der Ausgangszusammensetzung und der daraus bei thermischer Behandlung entstandenen mineralogischen Phasen (Alinit, Mayenit und Chlorellestadit) als beste ausgewählt. Denn Alinit und Chloromayenit sind hydraulische Substanzen und Chlorellestadit ist ein gutes Speichermineral. Diese Abmischung (B19) wurde bei verschiedenen Sintertemperaturen und Reaktionszeiten im Muffelofen thermisch behandelt, um die beiden Parameter (Temperatur und Zeit) weiter zu optimieren.

## 12.2 Einfluss der Brenntemperatur und der Brenndauer auf den Phasenbestand der Abmischung B19

Die Abmischung B19 wurde aufgrund der Zusammensetzung (enthält relativ viel MVA-Flugasche) und der daraus entstandenen drei mineralogischen Phasen (Alinit, Chloromayenit und Chlorellestadit) (siehe Abb. 35) für die weitere Messung ausgewählt. Die Phasen sind deswegen gut, weil Alinit und Chloromayenit hydraulisch sind

und Chlorellestadit ein Speichermineral ist. Demnach kann Pb (Blei) aus der Müllverbrennungsasche in Chlorellestadit eingebaut und somit immobilisiert werden.

Die Proben wurden während des Brennversuches zweimal homogenisiert. Für die Versuche wurden folgende Parameter ausgewählt:

T [°C] (Brenntemperatur) = 900, 950, 1000, 1050 und 1100

t [Minuten] (Brenndauer) = 60, 90, 120 und 150

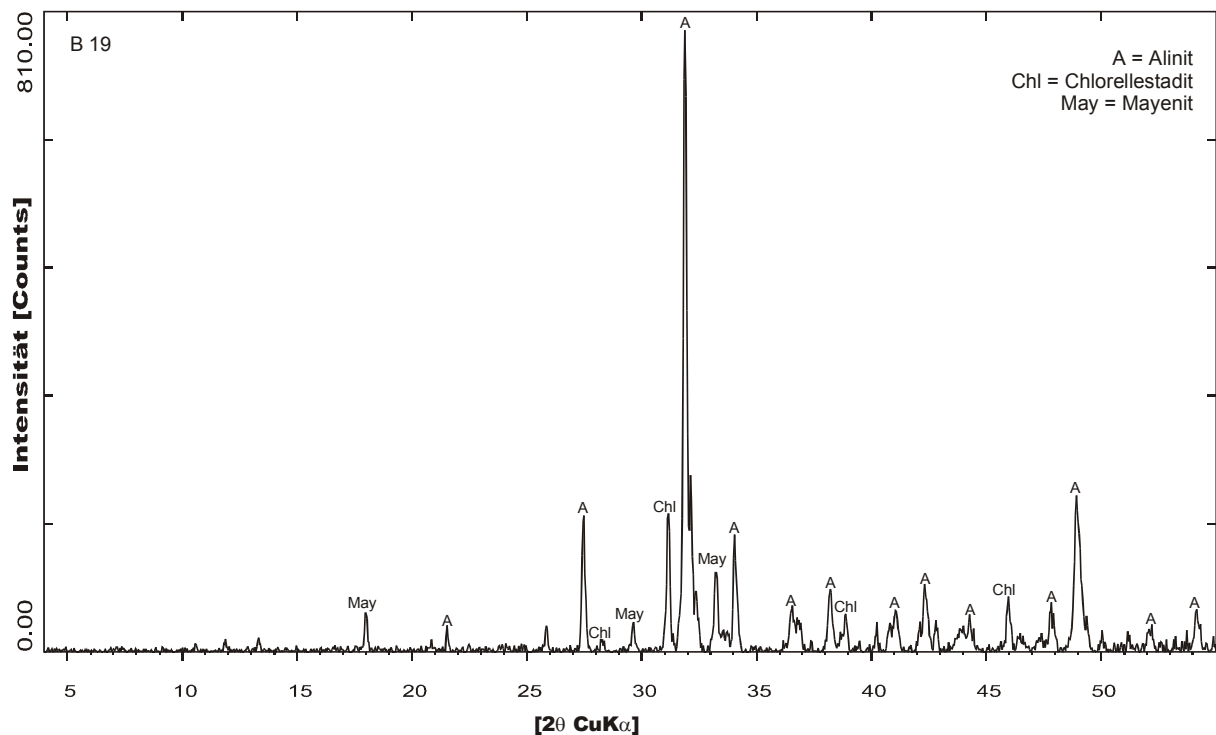


Abb. 35: Röntgenbeugungsdiagramm von Probe B19

	Synthesetemperatur				
	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C
<b>Hauptphase</b>	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit
<b>Nebenphase</b>	Chl	Chl	Chl	Chl	Chl
	Clmay	Clmay	Clmay	Clmay	Clmay
	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl
	CaO	CaO			

Tab. 27: Mineralogische Zusammensetzung von Abmischung B19 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Brenndauer von 60 Minuten

	Synthesetemperatur				
	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C
<b>Hauptphase</b>	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit
<b>Nebenphase</b>	Chl Clmay KCl CaO	Chl Clmay KCl CaO	Chl Clmay KCl	Chl Clmay KCl	Chl Clmay KCl

Tab. 28: Mineralogische Zusammensetzung von Abmischung B19 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Brenndauer von 90 Minuten

	Synthesetemperatur				
	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C
<b>Hauptphase</b>	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit
<b>Nebenphase</b>	Chl Clmay KCl CaO	Chl Clmay KCl	Chl Clmay KCl	Chl Clmay KCl	Chl Clmay KCl

Tab. 29: Mineralogische Zusammensetzung von Abmischung B19 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Brenndauer von 120 Minuten

	Synthesetemperatur				
	900°C	950°C	1000°C	1050°C	1100°C
<b>Hauptphase</b>	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit	Alinit
<b>Nebenphase</b>	Chl Clmay KCl CaO	Chl Clmay KCl CaO	Chl Clmay KCl	Chl Clmay KCl	Chl Clmay KCl

Tab. 30: Mineralogische Zusammensetzung von Abmischung B19 in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Brenndauer von 150 Minuten

Alinit bildet sich als Hauptphase bei allen Brenntemperaturen und Brenndauern (Tab. 27-30), aber er bildet sich verstärkt insbesondere bei Temperaturen von 1000°C und einer Brenndauer von 90 Minuten (Tab. 28). CaO ist dabei nicht nachzuweisen und muss demnach völlig reagiert haben.

Es ist festzustellen, dass bei niedrigen Temperaturen (900-950°C) ein höherer Umsatz zu Chlorellestadit erfolgt als bei höheren Temperaturen.

Es besteht eine gewisse Analogie zur Bildung von Chloromayenit, der sich auch bei relativ niedrigen Temperaturen bildet. Beide, nämlich Chlorellestadit und Chloromayenit, bilden sich verstärkt bei niedrigen Temperaturen. Dies hängt mit den Einbindungen der Chloride in den Kristallgittern zusammen. Beide Minerale (Chlorellestadit und Chloromayenit) enthalten in ihren Strukturen Chloride und diese entweichen bei hohen Temperaturen schneller als bei niedrigen.

Als zweite Argumentation könnte die bevorzugte Bildung von Alinit bei höherer Temperatur sein, da für die Alinit-Bildung auch Chloride verbraucht werden. Dadurch fehlen sie dann zur Bildung von Chlorellestadit und Chloromayenit.

Die obigen Schlussfolgerungen wurden durch Vergleich der Intensitäten der gebildeten Mineralphasen in Röntgendiffraktogrammen getroffen. Es muss hierbei betont werden, dass die Intensitäten der Mineralphasen auch zu einem großen Teil von der Matrix abhängen.

### **12.3 Kalorimetrische Messung**

Die kalorimetrischen Messungen wurden mit Hilfe eines Wärmeflusskalorimeters (siehe Abb. 13, Seite 25) durchgeführt.

Hiermit wurde das Hydratationsverhalten der „Alinit-Abmischung“ B19 (14,5% Kupferschlacke, 50,4% MVA-Flugasche und 35,1% Kalksteinmehl) bei einem Wasser zu Feststoff-Wert ( $W/Z = 1$ ) 24 Stunden untersucht. Die „Alinit-Abmischung“ (B19), die bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Verweilzeiten in einem Muffelofen synthetisiert wurde, wurde aufgrund einer hohen Alinitausbeute für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

„Alinit-Abmischung“ B19 = 14,5% Kupferschlacke, 50,4% MVA-Flugasche und 35,1% Kalksteinmehl		
Probenname (Brenntemperatur/Zeit)	Siehe Abb.	Messdauer (Kalorimeter)
B19A (900°C/90 Minuten)	36	24h
B19B (900°C/120 Minuten)	36	24h
B19C (900°C/150 Minuten)	36	24h
B19A (1000°C/90 Minuten)	37	24h
B19B (1000°C/120 Minuten)	37	24h
B19C (1000°C/150 Minuten)	37	24h
B19A (1050°C/90 Minuten)	38	24h
B19B (1050°C/120 Minuten)	38	24h
B19C (1050°C/150 Minuten)	38	24h
B19 (900°C; 950°C, 1000°C)/60Minuten	39	24h

Tab. 31: Mit der Wärmeflusskalorimetrie untersuchte Abmischungen

Nachfolgend sind die Ergebnisse der kalorimetrischen Messungen in den Abbildungen 36-39 dargestellt.

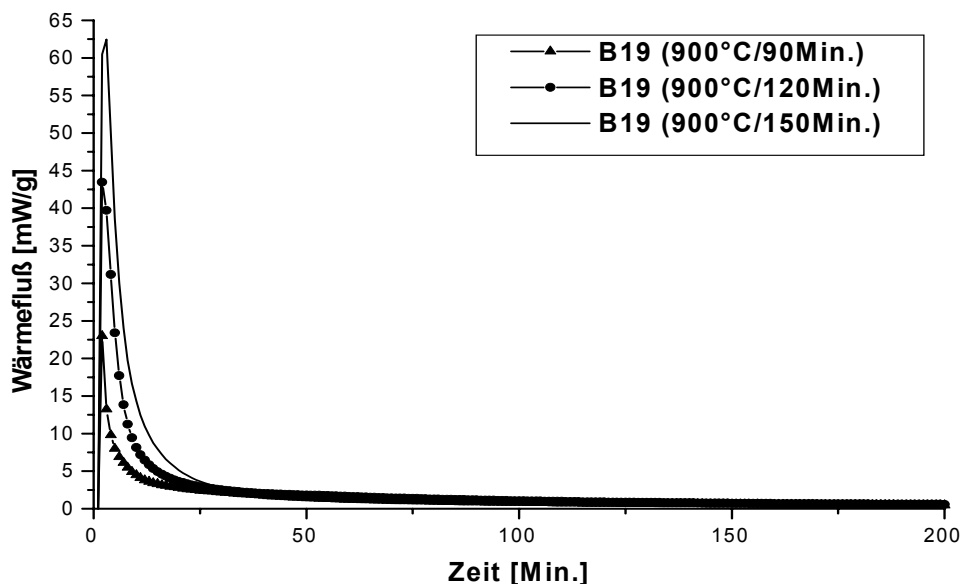


Abb. 36: Wärmeflussdiagramm der Abmischungen B19A (900°C/90 Minuten), B19B (900°C/120 Minuten) und B19C (900°C/150 Minuten) (siehe Tab. 31)

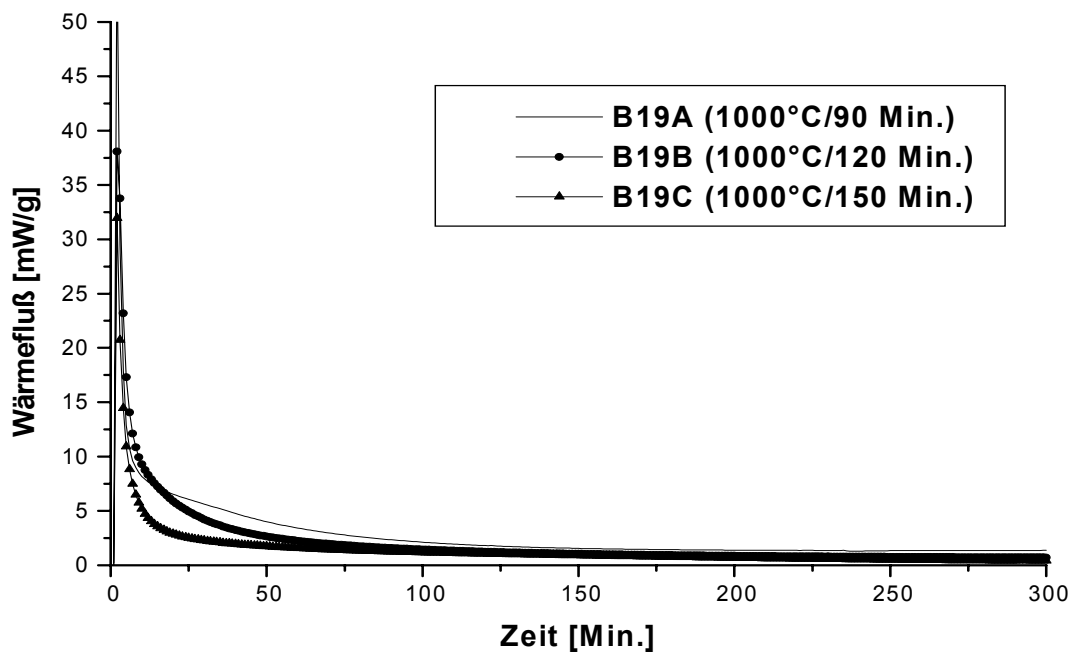


Abb. 37: Wärmeflussdiagramm der Abmischungen B19A (1000°C/90 Minuten), B19B (1000°C/120 Minuten) und B19C (1000°C/150 Minuten) (siehe Tab. 31)

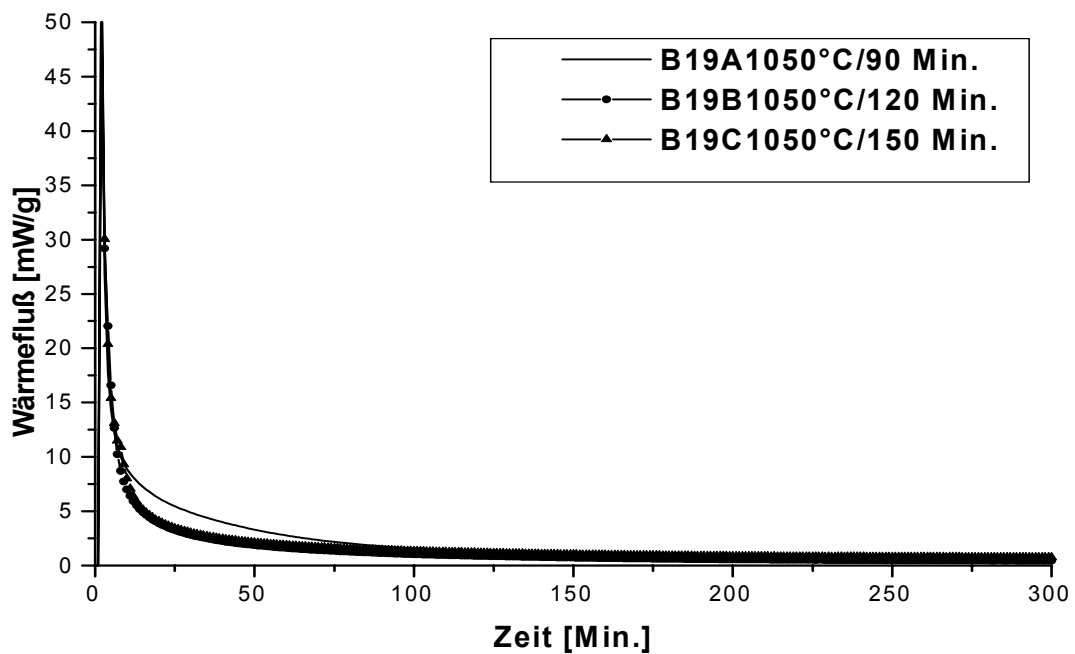


Abb. 38: Wärmeflussdiagramm der Abmischungen B19A, B19B und B19C (siehe Tab. 31)

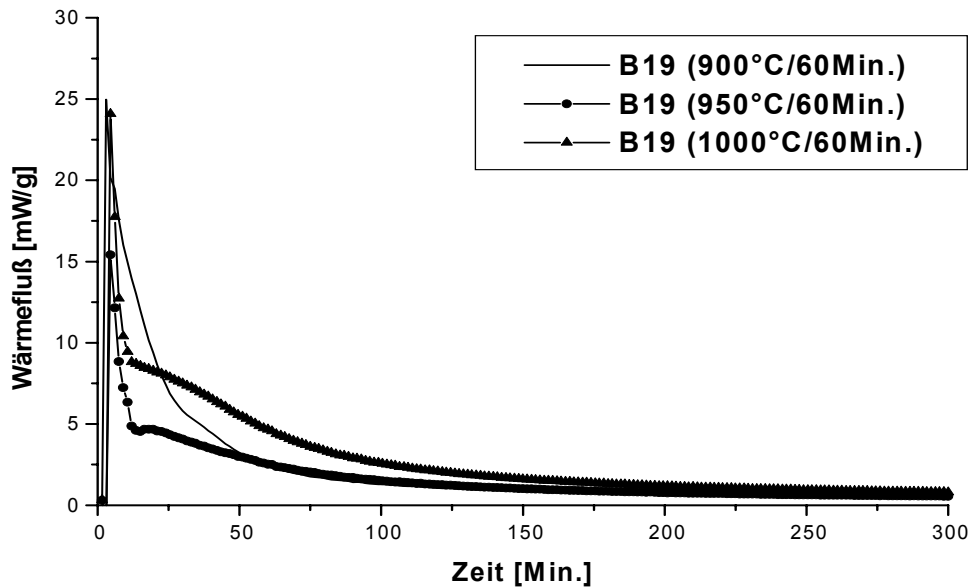


Abb. 39: Wärmeflussdiagramm der Proben B19 (900°C / 60 Minuten), B19 (950°C / 60 Minuten) und B19 (1000°C / 60 Minuten) (siehe Tab. 31)

In den Abbildungen 36-39 sind die Wärmeflusskurven der Abmischung B19, die bei unterschiedlichen Temperaturen und Verweilzeiten behandelt wurden, aufgetragen. Der Wärmeentwicklungsbereich der Kalorigramme der Abmischung B19 (gesintert bei 900°C für 90, 120 und 150 Minuten) in Abbildung 36 weitet sich mit steigender Sinterzeit auf. Dagegen weiten sich die Kalorigramme der Abmischung B19 (gesintert bei 1000°C für 90, 120 und 150 Minuten) in Abb. 37 mit abnehmender Sinterzeit auf. In Abb. 38 fallen die Wärmeflusskurven von Abmischung B19 (gesintert bei 1050°C für 120 und 150 Minuten) zusammen und im Vergleich zeigt das Kalorigramm der Abmischung B19 (gesintert bei 1050°C / 90 Minuten) einen erhöhten Wärmefluss. In Abb. 39 sind die Wärmeleitungs-kalorigramme der Abmischung B19 (gesintert für 60 Min, bei 900°C, 950°C und 1000°C) aufgetragen. Der Wärmeentwicklungsbereich der Probe B19 (gesintert bei 950°C / 60 Minuten) ist am schmalsten, dagegen ist ein breiter Hydratationsbereich bei Abmischung B19 (gesintert bei 900°C / 60 Minuten) zu beobachten. Im Vergleich mit der Wärmeflusskurve des reinen Alinites (NEUBAUER, 1992) zeigen die Kalorigramme in Abb. 36–39 einen identischen Verlauf im Hinblick auf den Wärmeentwicklungsverlauf. Bei der Arbeit von NEUBAUER (1992) tritt die Hydratation von Alinit in den ersten zwei Stunden auf. Diese Beobachtung konnte auch bei dieser Arbeit bestätigt werden. Der Vergleich der Wärmeflusskurven von NEUBAUER (1992) und dieser Arbeit

zeigt, dass die Kurven bei allen Proben dieser Arbeit im allgemeinen schmaler sind. Das heißt, die Kurven fallen schneller ab als bei der Arbeit von NEUBAUER (1992) und der Wärmeentwicklungsbereich ist etwas geringer. Es muss aber in diesem Zusammenhang gesagt werden, dass es sich bei der Arbeit von NEUBAUER (1992) um reinen Alinit handelt und bei dieser Arbeit zusätzlich zu Alinit Nebenphasen wie Chlorellestadit und Chloromayenit anwesend sind. Diese Nebenphasen beeinflussen wahrscheinlich die allgemeinen Hydratationseigenschaften der untersuchten Probe. Nach NEUBAUER (1992) beschleunigt eine nur geringfügige Erhöhung des Chlorid-Gehaltes die Reaktion mit Wasser stark. Diese beschleunigende Wirkung von  $\text{CaCl}_2$  wird auch in KEIL (1971) erwähnt. Bei der Synthese von Alinit beschleunigt die Erhöhung des MVA-Flugasche-Gehaltes die Reaktion mit Wasser stark, weil durch die Zugabe von MVA-Flugasche der Chlorid-Gehalt erhöht wird. Demnach beeinflusst die Menge von MVA-Flugasche das Hydratationsverhalten der Probe. Die Hydratationsdauer von allen untersuchten Proben war 24h.

## 12.4 Mineralphasen der hydratisierten Alinit-Abmischung B19

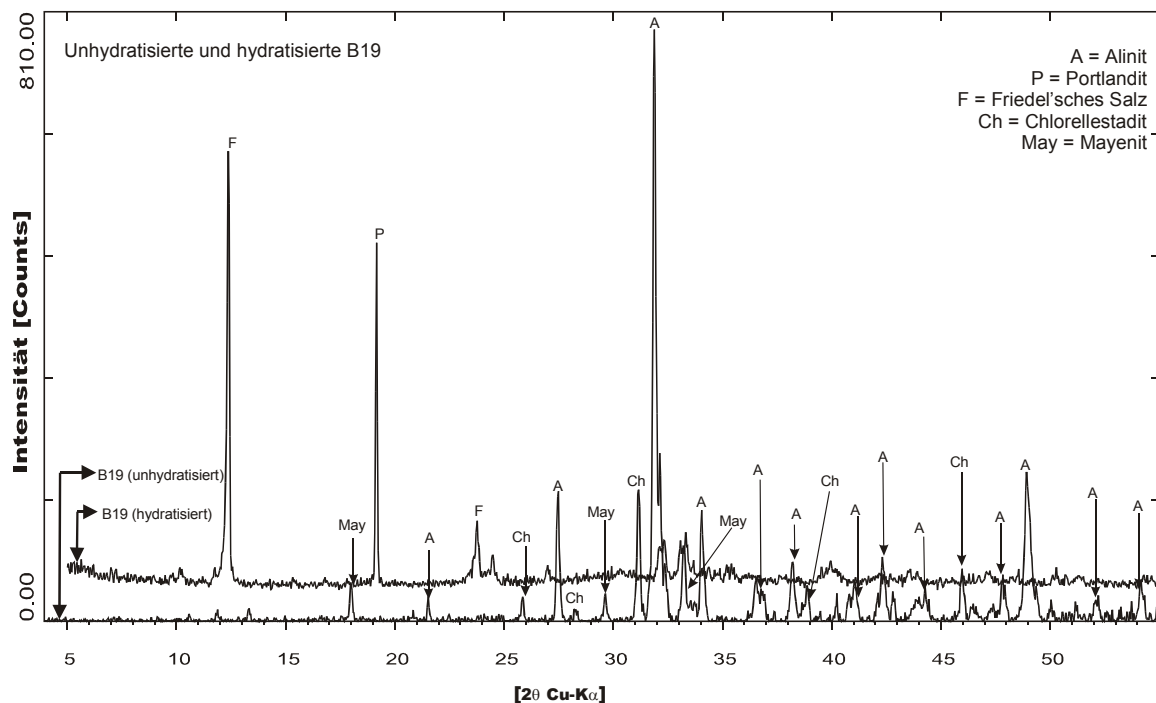


Abb. 40: Vergleich von Röntgendiffraktogrammen der hydratisierten und unhydratisierten Alinit-Abmischung B19



Die Röntgenbeugungsaufnahme der hydratisierten Abmischung B19 in Abb. 40 zeigt die Bildung der hydratisierten Phasen von Alinit, also  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Portlandit),  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Friedel'sches Salz) und Rest-Alinit. Die Ergebnisse der Hydratationsversuche entsprechen den von NEUBAUER (1992) beschriebenen.

Rest-Alinite waren auch bei den Versuchen von YOUNG-MIN et al. (2002) und (2003) nach einer Hydratationszeit von einem Jahr immer noch zu beobachten. Chlorrellestadit bleibt unverändert.

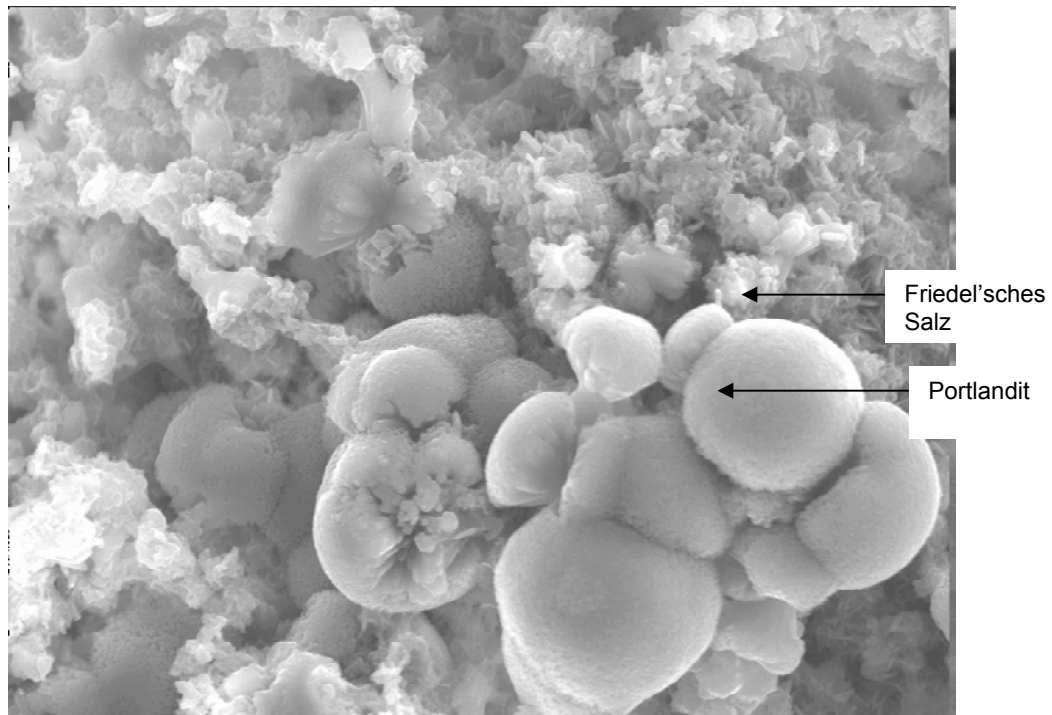


Abb. 41: REM-Aufnahme der hydratisierten Abmischung B19; Bildbreite =  $57\mu\text{m}$

In den Abb. 41-42 sind REM-Aufnahmen der hydratisierten Abmischungen B19 dargestellt. Es sind Kristalle von Portlandit und Friedel'sches Salz (Monochlorid) zu sehen. Abb. 42 zeigt die Detailaufnahme von Abb. 41.

Auffallend in Abb. 41 und 42 ist die kugelförmige Ausbildung der Portlandit ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )-Kristalle. YOUNG-MIN KIM et al. (2002) berichteten auch über die Kristallisation von solchen u.a. kugelförmigen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Kristallen bei der Hydratation von Alinit.

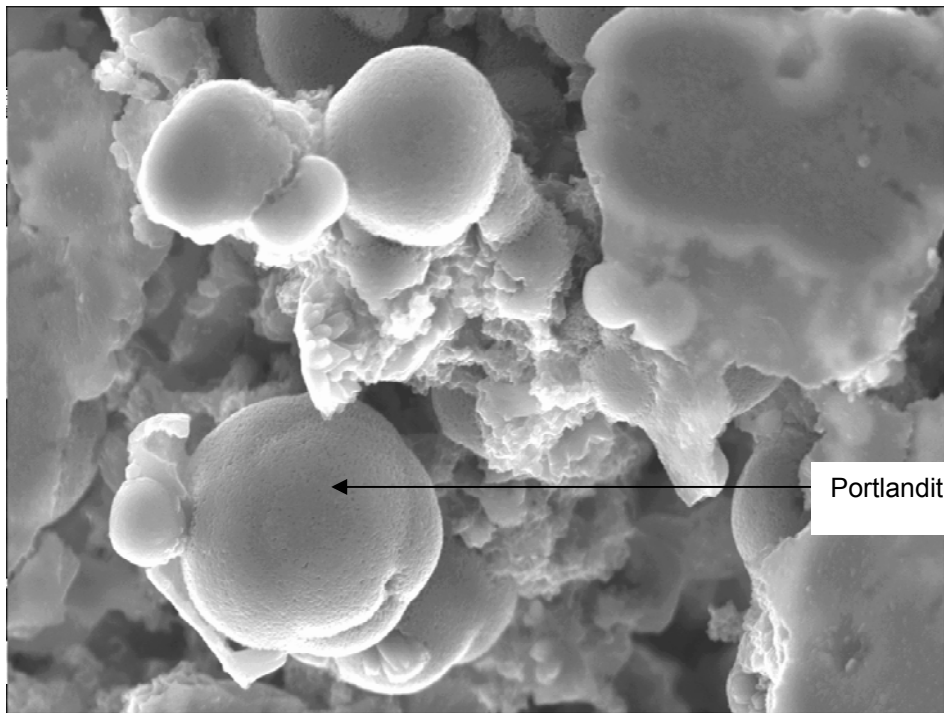


Abb. 42: Detail-Aufnahme von Abb. 41; Bildbreite = 65µm  
EDX-Analysenergebnis des kugelförmigen Portlanditkristalles in Abb. 42.

	Ca	O	Si	S	Cl	K
Atom %	21,75	77,06	0,28	0,22	0,51	0,18

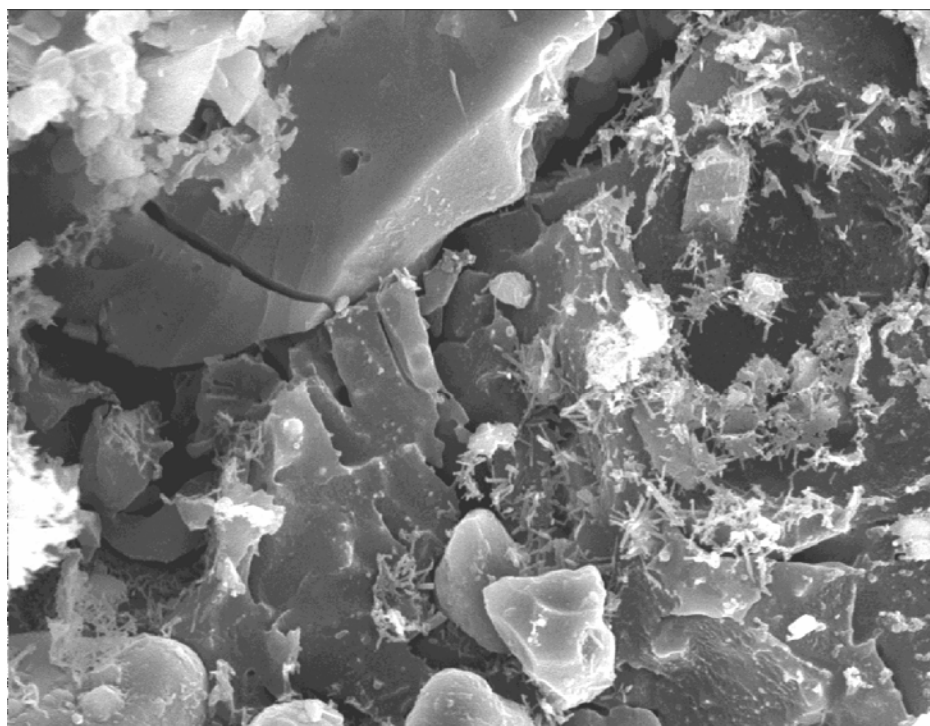


Abb. 43: Kryo-REM-Aufnahme der hydratisierten Abmischung B19 (W/Z = 0,5 bei einer Hydratationszeit von 10 Minuten); Bildbreite = 30µm

Bei einer sehr kurzen Hydratationszeit (10 Minuten) der Alinit-Abmischung B19 sieht man in Abb. 43 deutlich Kristalle mit nadelförmiger Ausbildung.

## 12.5 Ergebnisse aus den Elutionsmessungen

In Tab. 32 sind die Ergebnisse der ICP-OES Messung der Elutionsversuche der Alinitabmischung aufgetragen.

	Pb [ppb]	Ni [ppb]	Cd [ppb]
Ungesintert - Festprobe	3200	20	340
Gesintert bei 900°C (60 Minuten) - Festprobe	2500	----	290
Gesintert bei 900°C (60 Minuten) - Eluate	----	----	----
Nachweisgrenze	200	50	30
TA-Kl. II	< 1000	< 1000	< 1000
TA-Kl. I	< 200	< 200	< 50

Bemerkung:

---- = unterhalb der Nachweisgrenze

Tab. 32: Mittels ICP-OES gemessene Elementgehalte der Alinit-Abmischung B19 (Festprobe und Eluate)

Man sieht, dass die Eluierbarkeit insbesondere von Blei bei der unbehandelten Probe B19 (~3200 ppb) über dem erlaubten Wert von <1000 nach TA-Kl. 2 (Technische Anleitung – Deponie Klasse 2) liegt. Nach dem Sintern der Probe bei 900°C und einer Reaktionsdauer von 60 Minuten liegt die Elution von Pb, Ni und Cd in der Probe unter der Nachweisgrenze. Damit wurden die Eluatkriterien für die Deponieklasse I erfüllt. Dies ist auf die Bildung von Alinit und Chlorellestadit bei der thermischen Behandlung der Probe zurückzuführen. Außerdem ist die Bildung von Chlorellestadit bei 900°C größer als bei höheren Temperaturen. Chlorellestadit besitzt eine apatit-ähnliche Struktur und zeigt daher eine Variabilität des Chemismus. An Stelle von Ca kann in diesem Falle Pb in die Struktur eingebaut werden.

Bei der Hydratation von Alinit entstehen unter anderem CSH-Phasen, die Schwermetalle in ihrem Kristallgitter einbinden können. Aus diesem Grunde ist vorzuschlagen, dass die Abmischung B19 am besten bei 900°C / 60 Minuten gesintert werden soll, um u.a. den Anforderungen an die Eluatkriterien gerecht zu werden.

Abb. 44 zeigt die Herstellung von Alinitzement aus den Reststoffen MVA-Flugasche und Mansfelder Kupferschlacke und dem Zusatzstoff Kalksteinmehl.

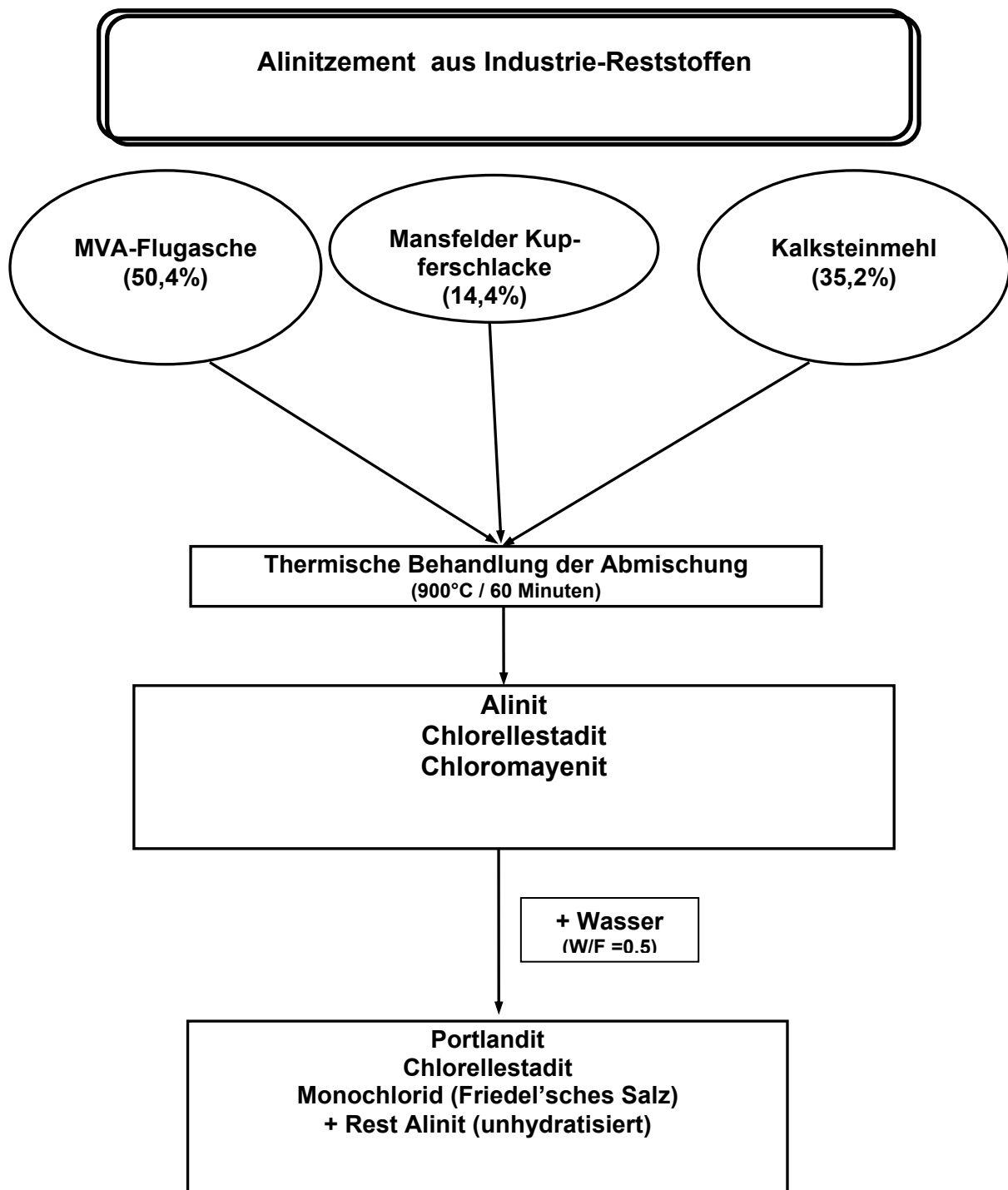


Abb. 44: Übersicht zur Herstellung von Alinitzement aus den Industrie-Reststoffen MVA-Flugasche und Mansfelder Kupferschlacke und dem Zusatzstoff Kalksteinmehl

## 13.0 Zusammenfassung und Diskussion

### 13.1 Immobilisation von MVA-Flugasche unter Zusatz von Mansfelder Kupferschlacke

Diese Arbeit, also die Immobilisation von Schwermetallen (enthalten in MVA-Flugasche) durch Bildung des Speicherminerals Chlorellestadit, baut sich auf die Vorarbeiten zur Synthese des Speicherminerals Fluorellestadit von HAMROLL und PÖLLMANN (1997). Nachfolgend werden diese kurz erläutert.

Durch HAMROLL und PÖLLMANN (1997) wurden Vorversuche (statische Versuche im Labormaßstab) zur Synthese der schwermetallfixierenden Speicherminerale, insbesondere Fluorellestadit, aus Mansfelder Kupferschlacken und Zusatzstoffen durchgeführt. Um das Reaktionsverhalten der Mansfelder Kupferschlacken bei der Speichermineralbildung zu untersuchen, wurden die Schlacken mit reinen Zusatzstoffen (wie Calciumoxid, Gips und für die Bildung von Fluorellestadit zusätzlich Calciumfluorid) abgemischt und thermisch bei verschiedenen Temperaturen behandelt.

Der Chemismus der Abmischungen und die Reaktionstemperaturen wurden hinsichtlich eines vollständigen Umsatzes der Ausgangsstoffe optimiert. Anhand von Laugungsversuchen mit Wasser und unterschiedlich konzentrierter Salzsäure und anschließender röntgenographischer Untersuchung der Rückstände wurde festgestellt, dass der gebildete Fluorellestadit bis zu HCl-Konzentrationen von etwa 0,1 mol/l stabil ist.

Im Laufe meiner Arbeit wurde dann der Calciumfluoridgehalt durch Chloridionen aus MVA-Flugasche total ersetzt, um so hauptsächlich Chlorellestadit (primäres Speichermineral) synthetisieren zu können. Es wurden zahlreiche statische Versuche unter Variation der Prozess-Bedingungen mit dem Ziel der Optimierung der Speichermineral-Ausbeute durchgeführt.

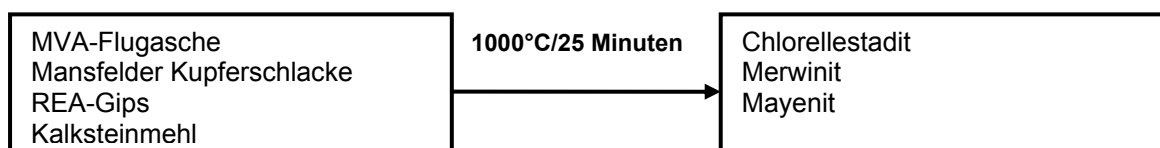
Für den anschließenden halbtechnischen Versuch im Drehrohrofen wurde aus den statischen Versuchen die optimierte Abmischung P30 (Mansfelder Kupferschlacke = 23%; MVA-Flugasche = 34%; REA-Gips = 7% und Kalksteinmehl = 36%) auf Grund der optimalen Zusammensetzung und der daraus bei 900°C und 1000°C (Brennzeit 1h) entstandenen Speicherminerale, insbesondere Chlorellestadit, gewählt. Bei dem Versuch im Drehrohrofen wurde eine Erhöhung des Chlorellestadit -Speichermineral-Gehaltes festgestellt, da die Wärmeverteilung und die Homogenität der Probe (be-

dingt durch das ständige Drehen des Drehrohrs während der gesamten Zeit des Brennens) verglichen mit dem statischen Versuch im Muffelofen sehr viel besser war. Die Erhöhung des Speichermineralanteils führte zu einer Verbesserung des Eluati-  
onsverhaltens der Abmischung.

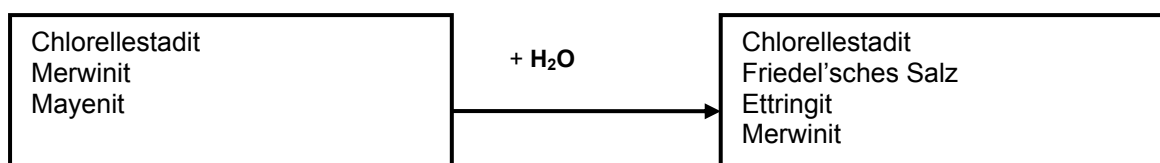
Aus den Ergebnissen der Elutionsuntersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Auslaugung der Schwermetalle bei den thermisch behandelten Produkten (also in Speicherminerale überführte Produkte) sehr niedrig ist. Der Vergleich mit den zugelassenen Analysewerten des TA-Siedlungsabfalles (TASi-Deponieklasse I und II) zeigte, dass diese Methode der Behandlung von mit Schwermetallen kontaminierten Reststoffen (industrielle Abfälle) eine obertägige Deponierung durchaus erlauben könnte.

Die Reaktionsabläufe während der thermischen Behandlung im Ofen und die spätere hydraulische Behandlung bei Laugungsversuchen lassen sich grundsätzlich mit folgenden Abbildungen beschreiben:

### Thermische Reaktion



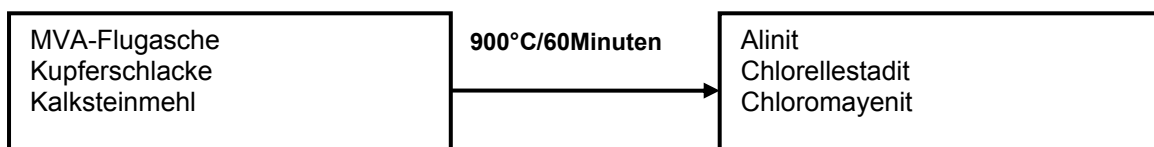
### Hydratationsreaktion



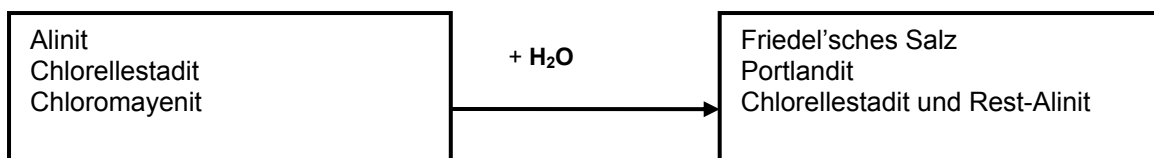
## 13.2 Synthese von Alinitzement aus MVA-Flugasche, Mansfelder Kupferschlacke und Kalksteinmehl

Im zweiten Teil dieser Arbeit ging es um die Herstellung von Alinitzement aus Mansfelder Kupferschlacke, Flugasche aus Müllverbrennungsanlagen und Kalksteinmehl. Zu diesem Zwecke wurde zuerst reiner Alinit synthetisiert und danach die Komponenten schrittweise durch die drei oben genannten Industrie-Reststoffe ersetzt und bei verschiedenen Temperaturen und Verweilzeiten in einem Muffelofen untersucht. Auf Grund der komplexen Zusammensetzung der eingesetzten Reststoffe waren neben Alinit als Hauptphase, Nebenphasen wie Chlorellestadit und Chloromayenit (hydraulisch) nicht auszuschließen. Obwohl Chlorellestadit im Gegensatz zu Alinit und Mayenit nicht hydraulisch ist, hat er aber gute Eigenschaften im Hinblick auf Immobilisation von Schadstoffen (z.B. Blei in MVA-Flugaschen). Die Hydraulizitätseigenschaften der Abmischung B19 wurde mit dem Wärmeflusskalorimeter untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, dass die Hydratationszeit sehr schnell ist (sie tritt in den ersten zwei bis drei Stunden auf). Die thermischen und hydraulischen Reaktionen, die dabei auftreten, sind im nachfolgenden Schema dargestellt. Die Hydratationsprodukte Portlandit und Friedel'sches Salz, die die Hauptphase weitgehend darstellen, sind hydraulisch und Chlorellestadit (Nebenphase) ist nicht hydraulisch.

### Thermische Reaktion



### Hydratationsreaktion



Die Eluierbarkeit insbesondere von Blei lag bei der unbehandelten Probe B19 mit ~3200 ppb über dem erlaubten Wert von <1000 ppb nach TA-KI. II (technische Anleitung - Deponie Klasse 2). Nach der thermischen Behandlung der Alinit-Abmischung B19 bei 900°C und 60 Minuten Brenndauer liegen die eluierten Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. Die mineralischen Phasen Alinit und Chlorellestadit sind maßgebend für die Verbesserung dieser Elutionseigenschaft. Es wird festgestellt, dass die Alinit-Abmischung B19 am optimalsten bei einer Temperatur von 900°C und einer Brenndauer von 60 Minuten zu synthetisieren ist, um die Anforderungen u.a. der Eluatkriterien zu erfüllen.

Damit wurden in dieser Arbeit zwei Möglichkeiten der Immobilisation von mit Schwermetallen kontaminierten MVA-Flugaschen gezeigt:

- 1) Die Immobilisation durch u.a. Bildung von Chlorellestadit.
- 2) Die Wiederverwendung zur Herstellung von Alinitzement.



## 14.0 Literaturverzeichnis

- BAMBAUER, H.U., GEBHARD, G., HOLZAPFEL, T. , KRAUSE, C. UND WILLNER, G. (1988):** Mineralreaktionen und Gefügeentwicklung; Chlorid-Fixierung. Fortschr. Miner., 66 (2), 253-279.
- BAMBAUER, H.U., GEBHARD, G., HOLZAPFEL, T. UND KRAUSE, C. (1988):** Schadstoffimmobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohleaschen und REA-Produkten, II. Schwermetallfixierung, Bilanzen. Fortschr. Miner., 66 (2), 281-290.
- BAMBAUER, H.U. (1991):** The application of mineralogy to environmental management-Proc. Int. Conf. On Applied Min., Vol. I, paper 3, Pretoria.
- GALONSKA, K. (1997):** Phasenbestand, Gefüge und Spurenelementgehalt sowie Elution von Kupferrohhtschlacken (Helbra/Eisleben), UFZ-Bericht, Nr. 23/1997, 31-36.
- GÖSKE, J. (1999):** Die mineralogisch-chemische Barriere. Dissertation, 142 S., Halle.
- HAMROLL, K. UND PÖLLMANN, H. (1997):** Untersuchungen zur Speichermineralbildung aus Mansfelder Kupferschlacken, UFZ- Bericht, Nr. 23/1997, 47-50.
- HEWLETT, P. (1998):** Lea's chemistry of cement and concrete. Arnold publishers Ltd., 4. Aufl., London, pp. 436-438, 822-823.
- ILYKUHIN, V. :, NEVSKY, N.N., BIKBAOU, M.J. (1977):** Crystal structure of alinite. Nature, 269, 397-398.
- KAMMERER, F. UND PÖLLMANN, H. (1993):** Gleichgewichtsreaktionen im quaternären System CaO-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCl<sub>2</sub> – Eur. J. Min. Bh., 5, 1993.
- KATZENMAIER, T. (1995):** Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Immobilisierung von Schadstoffen durch Brennen im Drehrohrofen, Diplomarbeit Erlangen.
- KEIL, F. (1971):** Zement (Herstellung und Eigenschaften) Berlin/Heidelberg/New York: Springer-Verlag.
- KUZEL, H.-J. (1982):** Ein einfaches Wärmeleitungs-kalorimeter mit hoher Empfindlichkeit, Fortschr. Min. 60, 128-129.
- KUZEL, H.-J. (1984):** Ein leistungsfähiges Wärmeleitungs-kalorimeter. TIZ Fachberichte, Vol. 108, Nr. 1, 46-51.
- KUZEL, H.-J. (1989):** Einsatz von Wärmeleitungs-kalorimetrie bei der Untersuchung chemischer Reaktionen, Eur. J. Min. Bh. 107

- KUZEL, H.-J., PÖLLMANN, H., NEUBAUER, J. UND VETTER, G. (1995):** Abschlußbericht zum BayFORREST-Projekt F7(F): Eluierverhalten fester Rückstände aus der thermischen Abfallverwertung und –entsorgung, Feb. 1995.
- LAMPE VON F. (1988):** Isomorphe Substitution bei Alinit. Silikattechnik, 6, 194-198.
- LEEDER, O. und BLANKENBURG, H. J. (1989):** Polarisationsmikroskopie, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.
- MASSAZZA, F. UND GILILI, C. (1983):** Contribution to the alinite knowledge. II Cemento, 2, 101.
- MOTZET, H., PÖLLMANN, H. UND NEUBAUER, J. (1995):** A reply to a discussion by John Bensted of the paper “Alinite – chemical composition, solid solution and hydration behaviour”, cement and concrete research, vol. 25, No. 8, pp. 1808-1810.
- MOTZET, H., NEUBAUER, J. UND PÖLLMANN, H. (1994):** Alinite-cement made from waste incineration residues from basic research to application, Proc. Of the 16<sup>th</sup> int. conference on cement microscopy, 210-229.
- MOTZET, H. UND ZYSK, K.H. (1994):** Alinitzement - ein neues Bindemittel für Bergbaumaterial. Glückauf 124.
- MOTZET, H. (1994):** Wülfrather Konzept: Alinitzement, Institut für Umwelttechnologie und Umweltanalytik (Vortrags- und Diskussionsworkshop „Einschmelzen von Filteraschen und Verwertung der Produkte), 28.04.94.
- NEUBAUER, J. (1992):** Realisierung des Deponiekonzeptes der „inneren Barriere“ für Rauchgasreinigungsrückstände aus Müllverbrennungsanlagen, Dissertation, 152 S., Erlangen.
- NEUBAUER, J. UND PÖLLMANN, H. (1994):** Alinite – chemical composition, solid solution und hydration behaviour, cement and concrete research, vol. 24, pp. 1413-1422.
- NEUBAUER, J. UND PÖLLMANN, H. (1992):** Synthesis and characterization of chloride bearing silico-sulfate-apatites, N. Jb. Miner. Mh., 7, 295-310.
- NOUDELMAN, B. (1986):** Fabrication de ciment d'alinite a basse tempratur. – Ciments, Betons, Platre, Chaux, No 735-2/82, 111-112.
- OBERSTE-PADTBERG, R., MOTZET, H. UND SPICKER, V. (1993):** Herstellung und Verwendung von Alinitzement aus Müllverbrennungsrückständen, VGB Kraftwerkstechnik 73 (1993), Heft 10.

- OBERSTE-PADTBERG, R. UND NEUBAUER, J. (1989):** Laborversuche zur Herstellung von Alinitzementen aus Müllverbrennungsrückständen, Wasser, Luft und Boden, Heft 10/89.
- PENTINGHAUS, H.J., ISTRATE, G. UND SCHRECK, P. (1997):** Mansfelder Kupferschlackenpflaster - Phasenbestand, Gefüge und Verwitterung, UFZ-Bericht, Nr. 23/1997, 37-45.
- PÖLLMANN, H. (1991):** Immobilisation of pollutants in waste disposals by forming mineral reservoirs.- Proc. Int. Conf. on Applied Min., Vol. II, paper 43, Pretoria.
- PÖLLMANN, H., KUZEL, H.-J. UND MEYER, H. W. (1991):** Heat-flow calorimetry in cement chemistry – construction and application of a low cost high-sensitive calorimeter – proc. of the 13<sup>th</sup> int. conf. on cement microscopy, Tampa, USA, S. 254-272.
- PÖLLMANN, H. (1993):** Immobilisation von Schadstoffen durch Speichermineralbildung. Das Konzept der Inneren Barriere. Fachtagung Innsbruck-Igls, Dez. 1993; 51-59.
- PÖLLMANN, H. (1994):** Immobiler Fixierung von Schadstoffen in Speichermineralen, Geowissenschaften und Umwelt. 331-340; Heidelberg (Springer-Verlag).
- PÖLLMANN, H., NEUBAUER, J. UND MOTZET, H. (1995):** The usage of industrial waste materials for the production of special cements and binders, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 370, 169-178.
- PÖLLMANN, H., GEBHARD, G. UND GÖSKE, J. (1996):** Immobilisation of Pollutants by Mineral Storage- Abstracts ICAM, 15th General Meeting, Warschau/Polen; 216.
- PÖLLMANN, H., NEUBAUER, J. UND VETTER, G. (1996):** Immobilisierung von Schadstoffen aus mineralogischen Prozessrückständen durch gezielte Speichermineralbildung, Wasser und Boden, 48. Jhrg., Heft 3, 28-30, 41-42.
- PÖLLMANN, H. (1998):** Immobilisation of industrial waste with cement – WABE Symposium, Montreal, Canada, 181-189.
- PÖLLMANN, H. (1998):** Formation of mineral reservoirs by thermal treatment of fly ashes – waste reports, BOKU, 42-51.
- PÖLLMANN, H. (1998):** Immobilisierung von Schadstoffen durch Speichermineralbildung, Fördergemeinschaft Ökologische Stoffverwertung, Berichte 3/98, Halle/Saale, 59-71.

**PÖLLMANN, H. (1998):** The formation and stability of stable mineral assemblages coming from wastes and their probable reuse, Waste Characterisation and Treatment, 149-159, in Petruk (ed.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.

**RHEINISCHE KALKSTEINWERKE (1992):** Patent Nr. EP00520327 A1 – Method of consolidating dust residues.

**RHEINISCHE KALKSTEINWERKE (1992):** Patent Nr. EP00482314 A2 – Method for the harmless dumping of solidified inorganic residues and wastes in abandoned quarries.

**ROEDER, A., HENNECKE, H.P., STRADTMANN, J. UND RADERMACHER, G. (1987):** Die Deponierung verfestigter Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen auf zwei Deponien, Teil I. Auswahl und Beschreibung der Rückstände und der durchgeführten Untersuchungen. Müll und Abfall 19 (7), S. 277-287.

**ROEDER, A., SCHÄFER, R., LIEBETREU, W. UND WENZEL, F.W. (1988):** Die Deponierung verfestigter Rückstände aus Rauchgasreinigungsanlagen auf zwei Deponien, Teil II. Technische Details zu den Monodeponien. Müll und Abfall 20, S. 46-58.

**SCHMIDT, R. (2000):** Untersuchung zur Verwertung und Beseitigung industrieller mineralischer Rohstoffe aus der Rauchgasreinigung. Dynamische Brennversuche im halbtechnischen Maßstab, Dissertation, Halle.

**SCHRECK, P. (1997):** Schadstoffausträge aus den Halden der Kupferschieferverschmelzung, UFZ-Bericht, Nr. 23/1997.

**SPRUNG, S. UND RECHENBERG, W. (1998):** Einbindung von Schwermetallen in Sekundärstoffe durch Verfestigen mit Zement. Betontech. Berichte 5, 193-198.

**STEMERMANN, P. (1992):** Silikatapatite: Struktur, Chemismus und Anwendung als Speichermineral zur Konditionierung von Rauchgasreinigungsrückständen, Dissertation, Erlangen.

**TA-SIEDLUNGSABFALL (1993):** Dritte allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Abfallgesetz (TASi), technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstiger Entsorgung von Siedlungsabfällen, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn, 21.

**VETTER, G., PÖLLMANN, H. UND KUZEL, H.-J. (1996):** Immobilisierung von Schadstoffen aus industriellen Reststoffen durch Speichermineralbildung - Dynamische Brennversuche im halbtechnischen Maßstab. Berichte des BayFORREST, H. 5, 4. Statusseminar, Okt. 1996, Projekt F92 (Bereich 4).

**VIEHL, W. (1997):** Erfahrungen über Einsatzmöglichkeiten von Mansfelder Kupferschlacke, UFZ-Bericht, Nr. 23/1997, 51-54.

**WITZKE, T. UND PÖLLMANN, H. (1996):** Mineralneubildungen in den Schlacken der Kupferschieferverschüttung des Mansfeld Reviers, Sachsen-Anhalt, Hallesches Jahrb. Geowiss., 1996, 109-118.

**WITZKE, T. (1997):** Sekundärmineralbildungen in Kupferschlacke als Indikator für Schwermetallmobilisierung und -fixierung, UFZ-Bericht, Nr. 23/1997, 25-29.

**YOUNG-MIN KIM, JONG-HEUN LEE UND SEONG-HYEON HONG (2003):** Study of alinite cement hydration by impedance spectroscopy, cement and concrete research, vol. 33, pp. 299-304.

**YOUNG-MIN KIM, SEONG-HYEON HONG UND HWAN KIM (2002):** Synthesis and hydration characteristics of alinite cement, J. Am. Ceram. Soc. 85 [8], pp. 1941-46.

**YOUNG-MIN KIM, SEONG-HYEON HONG UND HYUN-MIN PARK (2003):** Isomorphic substitution and the hydration behaviour of alinite cement, Journal of the European Ceramic Society, vol. 23, pp 2067-2073.