

Untersuchungen zur Verwertung und Beseitigung industrieller mineralischer Reststoffe aus der Rauchgasreinigung

Dynamische Brennversuche im halbtechnischen Maßstab

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 Rainer Schmidt

geb. am 09.08.1967 in Coburg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr. Richard Wenda
3. Prof. Dr. H. J. Tobschall

Die Verteidigung der vorliegenden Arbeit fand am 15.05.2000 in Halle (Saale) statt.

Erklärung über selbständiges Abfassen der Dissertation

Die Arbeit „Untersuchungen zur Verwertung und Beseitigung industrieller mineralischer Reststoffe aus der Rauchgasreinigung – Dynamische Brennversuche im halbtechnischen Maßstab“ habe ich selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt. Ich habe keine anderen als in der Arbeit genannten Quellen und Hilfsmittel benutzt und die wörtlich oder inhaltlich aus fremden Werken benutzten Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

(Rainer Schmidt)

Inhaltsverzeichnis

I.	Nomenklatur	I
II.	Kurzzusammenfassung	II
III.	Abstract	III
1.	EINLEITUNG	1
2.	EXPERIMENTELLE METHODEN	3
2.1	Synthese	3
2.2	Untersuchungsverfahren	3
2.2.1	Röntgenbeugungsanalyse	3
2.2.2	Die Rietveld Methode	4
2.2.3	Elutionsversuche	5
2.2.4	Chemische Analytik	6
2.2.4.1	Atomabsorptionsspektrometrie	6
2.2.4.2	Röntgenfluoreszenzspektrometrie	6
2.2.4.3	Ionenchromatographie	6
2.2.4.4	Gravimetrie	6
2.2.4.5	pH-Wert Messung/Leitfähigkeitsmessung	6
2.2.4.6	Photometrie	6
2.2.4.7	Mikrosonde	6
2.2.5	Rasterelektronenmikroskopie	7
2.2.6	Wärmeleitungs kalorimetrie	7
2.3	Brennversuche im Drehrohrofen	7
2.3.1	Übersicht über die Gesamtanlage	7
2.3.2	Beschreibung der einzelnen Komponenten	10
2.3.2.1	Dosiergerät	10
2.3.2.2	Plattformwaage	10
2.3.2.3	Drehrohrofen	11
2.3.2.4	Austragsgehäuse	12
2.3.2.5	Abgasreinigung	12
2.3.2.6	Eigenkonstruktionen am Versuchsstand	14
2.4	Voruntersuchungen zum Ofenbetrieb	15
2.4.1	Temperaturprofile	15
2.4.2	Verweilzeitversuche	16
2.4.3	Zusammenfassung der technischen Daten zum Betrieb der Versuchsanlage	16
3.	STAND DES WISSENS	17
3.1	Abfallwirtschaftliche Einordnung	17
3.1.1	Produkte aus der Abfall- und Sonderabfallverbrennung	17
3.1.2	Produkte aus der Verfeuerung fossiler Brennstoffe	20
3.2	Das Konzept der Inneren Barriere	21
3.3	Zemente mit der hydraulisch aktiven Phase $C_4A_3\bar{S}$	22
3.4	Kristallchemische Grundlagen	24
3.4.1	Verbindungen mit Apatitstruktur – Ellestadit	24
3.4.2	Ettringitverbindungen	25

3.4.3 Calciumsulfoaluminat - $C_4A_3\bar{S}$ - $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$	27
4. ERGEBNISSE	29
4.1 Untersuchungen in den Basissystemen.....	29
4.1.1 Phasenbestand im System $Na_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ nach dem Sintern bei 1000°C	31
4.1.2 Phasenbestand im System $K_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ nach dem Sintern bei 1000°C	35
4.2 Immobilisierung von Reststoffen/Abfällen	39
4.2.1 Ausgangssubstanzen	39
4.2.2 Chemische und mineralogische Charakterisierung der Ausgangssubstanzen	39
4.2.3 Versuchsparameter	43
4.2.4 Phasenbestand nach der thermischen Behandlung	44
4.2.5 Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse	47
4.2.6 Elutionsverhalten der unbehandelten Abfälle/Reststoffe.....	50
4.2.7 Elutionsverhalten nach Behandlung der Abfälle/Reststoffe	51
4.2.8 Hydraulische Reaktion (Bildung der sekundären Speicherminerale)	51
4.2.9 Variation der Ofenatmosphäre	53
4.2.10 Fixierung von Chlorid im Stabilisat	55
4.2.11 Abdampfrückstand	57
4.2.12 Massenbilanz relevanter Elemente.....	59
4.2.13 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen	60
4.2.14 Beurteilung der Versuchsergebnisse	62
4.3 Einsatz von Abfällen/Reststoffen zur Produktion hydraulischer Bindemittel	64
4.3.1 Phasenbestand des Klinkers	65
4.3.1.1 Die Hauptphasen $\beta-C_2S$ und $C_4A_3\bar{S}$	65
4.3.1.2 Einfluß des Fe_2O_3 -Gehaltes auf die Phasenbildung von $\beta-C_2S$ und $C_4A_3\bar{S}$	65
4.3.1.3 Nebenphasen	70
4.3.1.4 Phasenbildung bei Veränderung des Gesamtchemismus	71
4.3.2 Herstellung eines Klinkers aus Braunkohlenflugasche	75
4.3.2.1 Charakterisierung der Ausgangssubstanzen.....	75
4.3.2.2 Brennversuche zum Sulfoaluminatzement.....	77
4.3.3 Quantitative Röntgenographische Qualitätskontrolle des Sulfoaluminatzementes	80
4.3.3.1 Strategie der Rietveld Analyse.....	80
4.3.3.2 Anpassung der Einzelphasen	81
4.3.3.3 Quantifizierung synthetischer Mischungen.....	86
4.3.3.4 Reproduzierbarkeit der Quantifizierung in Abhängigkeit von der Probenpräparation.....	87
4.3.3.5 Übertragung auf das technische Produkt.....	89
4.3.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Zementklinkers	91
4.3.5 Zementtechnische Untersuchung des Sulfoaluminatzementes aus dem Technikumsversuch	92
4.3.5.1. Probepaufbereitung	92
4.3.5.2 Untersuchungen am trockenen Zement, Anmachwasserbedarf und Vicat	92

4.3.5.3 Untersuchung der Mechanischen Kennwerte.....	93
4.3.5.4 Hydratationseigenschaften	96
5. ZUSAMMENFASSUNG UND DISKUSSION.....	102
5.1 Immobilisierung von Reststoffen/Abfällen	102
5.2 Aktuelle abfallwirtschaftliche Entwicklung	104
5.3 Einsatz von Abfällen/Reststoffen zur Produktion hydraulischer Bindemittel	105
5.4 Untersuchungen in den Basissystemen.....	105
6. LITERATURVERZEICHNIS	109
7. ANHANG	117
7.1 Synthesen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$: Phasenbestand bei 700°C, 800°C und 900°C	117
7.2 Rietveld Quantifizierungsroutinen	130
7.3 Gitterkonstanten Grenzmischkristall	141
7.4 Definition der allgemeinen Formeln	143
7.4.1 Metall-Metall-Hydroxy-Salze.....	143
7.4.2 Sodalithe	143
8. DANKSAGUNG	144
9. LEBENS LAUF	145

I. Nomenklatur

Folgende Abkürzungen gemäß dem Cement Chemical Nomenclature System (CCNS) werden verwendet. Es basiert auf der Kennzeichnung von Oxiden durch ihre Anfangsbuchstaben:

A	für	Al_2O_3	H	für	H_2O
C	für	CaO	$\bar{\text{C}}$ o. c	für	CO_2
F	für	Fe_2O_3	N	für	Na_2O
S	für	SiO_2	M	für	MgO
$\bar{\text{S}}$ o. s	für	SO_3			
K	für	K_2O			

So ergibt sich z.B. für eine Verbindung mit der Zusammensetzung Ca_2SiO_4 die vereinfachte Schreibweise C_2S oder für die Formel $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$ die Verkürzung $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$.

Für die hier behandelten Verbindungen wird sowohl die obige Kurzschreibweise wie auch der Trivial- bzw. Mineralname verwendet:

$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	CF	Calciumferrit
$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_2F	Dicalciumferrit
$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	CA	Monocalciumaluminat
$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{C}\bar{\text{S}}\cdot\text{H}_{32}$	Ettringit
$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	Belit / Larnit
$4\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_4\cdot\text{CaSO}_4$	$\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$	Sulfat-Silicocarnotit
$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	C_2AS	Gehlenit
$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	Brownmillerit
$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	C_{12}A_7	Mayenit
$2\text{CaO}\cdot\text{K}_2\text{O}\cdot 3\text{SO}_3$	$\text{C}_2\text{K}\bar{\text{S}}_3$	Calcium - Langbeinit

Weitere Abkürzungen und Bezeichnungen:

AVA	Abfallverwertungsanlage
BFA	Braunkohlenflugasche
C-S-H-Phasen	Calciumsilikathydrate
F+E	Forschung und Entwicklung
KrW-/AbfG	Kreislaufwirtschafts-/Abfallgesetz
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
PZ	Portlandzement
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RIR	Relative Intensität Ratio
TOC	total organic carbon
TZ	Tonerdezement
W/F-Wert	Verhältnis Wasser zu Feststoff

II. Kurzzusammenfassung

In der Rauchgasreinigung verschiedener industrieller Prozesse der thermischen Abfallbeseitigung oder Energiegewinnung fallen große Mengen mineralischer Reststoffe an (mit Inkrafttreten des KrW-/AbfG ist der Begriff Reststoffe durch die Formulierungen „Abfälle zur Verwertung“ bzw. „Abfälle zur Beseitigung“ ersetzt worden). Je nach Belastung dieser Reststoffe wird in dieser Arbeit entweder eine Inertisierung (hoch- bis mittelbelastete Abfälle) oder eine Verwertung in der Bindemittelproduktion (niedrigbelastete Abfälle) verfolgt.

Bei Filterstäuben und Reaktionsprodukten aus der Rauchgasreinigung thermischer Abfallbeseitigungsanlagen handelt es sich in der Regel um hoch- bis mittelbelastete Produkte, die besonders überwachungsbedürftig sind (Schwermetallgehalte, leicht lösliche Chloride und Sulfate, organische Substanzen wie Dioxine und Furane). Falls stofflich nicht verwertbar, sind sie in weitgehend umweltneutrale Abfälle umzuwandeln, die dann entsorgt werden müssen. Hierbei werden zur Zeit verschiedene Wege der Beseitigung oder Verwertung besprochen.

In dieser Arbeit soll ein neuer Ansatz zur Immobilisierung dieser Abfälle untersucht werden. Die theoretische Grundlage der Arbeiten ist das Konzept der „Inneren Barriere“. Es ermöglicht eine Verringerung des Auslaugverhaltens von Reststoffen durch Bildung von stabilen Verbindungen. Die Wirkung beruht auf dem Prinzip der kristallchemischen Fixierung von Schadstoffkationen und -anionen in sogenannten „Speichermineralen“. Diese entstehen entweder durch thermische Behandlung (primäre Speicherminerale wie Apatite) oder durch hydraulische Reaktion (sekundäre Speicherminerale wie Ettringit und Calciumaluminathydroxisalze). Zur primären Speichermineralbildung sind Temperaturen um 800°C erforderlich.

Dieses Konzept wurde am Lehrstuhl für Mineralogie der Universität Erlangen-Nürnberg entwickelt. Die Leistungsfähigkeit wurde im Labormaßstab an verschiedenen Reststoffen unter Beweis gestellt. In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatechnik sollte im Rahmen dieses Projektes die Umsetzung in einen technischen Prozeß erfolgen. Hierzu wurde eine Drehrohr-ofenanlage im Technikummaßstab konstruiert, um ein realitätsnahes kontinuierliches Verfahren zu simulieren.

Durch Variation verschiedener Versuchsparameter (Sintertemperatur, Ofenatmosphäre, Reaktionszeit) wurde die Prozeßführung untersucht und optimiert. Die Bewertung erfolgte u.a. durch Kontrolle des Reaktionsumsatzes mittels Pulverdiffraktometrie, durch analytische Methoden zur Untersuchung der Schwermetallfixierung (Aufstellung von Massenbilanzen) und durch Untersuchung des Elutionsverhaltens.

Die Verwertung von niedrig belasteten Abfällen als Sekundärrohstoff in der Bindemittelproduktion stellt den zweiten Teil des Vorhabens dar. Ein hierfür ungenütztes Potential bieten Braunkohlenflugaschen, die zur Zeit größtenteils deponiert oder zur Verfüllung ehemaliger Tagebaugruben eingesetzt werden. Der Gesamtchemismus dieser Aschen eignet sich zur Herstellung von Sulfoaluminatzementen auf Basis der hydraulisch aktiven Verbindungen Ye'elimit $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$ und Larnit Ca_2SiO_4 . Um das Verwendungspotential des produzierten Bindemittels zu charakterisieren, wurden die zementtechnischen Eigenschaften (Hydratationsverlauf, mechanische Kennwerte) untersucht. Zur Kontrolle des Klinkers wurde eine Routine zur quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse mit der Rietveld-Methode entwickelt.

III. Abstract

Flue gas purification of industrial processes, like refuse incineration and energy production, leads to great amounts of mostly inorganic, mineral byproducts. Depending on the pollution of these products different strategies of treatment or use are worked out in this project. On the one hand immobilization/stabilization of highly polluted byproducts is the interest of investigation, on the other hand utilization of lower polluted byproducts as secondary raw material in cement production is aimed.

The resulting flue gas cleaning products of refuse incineration plants have to be specially supervised because of the high content of heavy metals, easily soluble chlorides and sulphates and harmful organic substances like dioxine and furane. Due to environmental protection the disposal of these byproducts should be ecologically responsible. At present several strategies of treatment and waste management are applied.

In this work the new concept of the "internal barrier", developed at the Department of Mineralogy (Friedrich-Alexander University Erlangen), is realized. It is based on the fixation and incorporation of hazardous materials in mineral phases ("storage minerals"). Waste products are changed into stable material by the change of the phase composition. This will be achieved by a two step process. In the first step thermal treatment (temperatures about 800°C) leads to primary mineral reservoirs (like Apatite-structures) and to hydraulic phases. These hydraulic materials react in the second step at disposal site with H₂O and CO₂ to the secondary mineral reservoirs (like Calciumaluminatohydrates).

Using different gas purification byproducts it has been shown that this concept is working in laboratory scale. In Co-work with the Department of Apparatus and Chemical Machinery this concept was transformed in a technical process by realizing an electrical heated rotary kiln pilot-plant. The process was optimized by variation of different parameters (reaction temperature, atmosphere, reaction time). Success of immobilization was controlled by analytical methods (leaching tests, determination of fractional conversion by XRD etc.).

The utilization of lower polluted industrial wastes as secondary raw material in cement production was from interest in the second part of this work. Since several decades coal fly ash is used in the cement industry because of its pozzuolanic properties. About 2/3 of it is used as admixture in concrete. On the other side the utilization of lignite fly ash still is a problem due to varying composition depending on its origin. Additionally it can obtain an excess proportion of free lime which is leading to non desired expansion effects. At present lignite fly ash is mainly dumped or used to refill open cast lignite mines. The chemical composition of some lignite fly ashes is ideal to produce a Calcium Sulphoaluminate Cement consisting of the hydraulic phases Ye'elite $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$ and Larnite $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. The limiting parameters for clinker production were investigated. The technical properties of the resulting cement were determined (mechanical characteristics, hydration) to show the possibilities of its use.

1. Einleitung

Mit Inkrafttreten des Bundesimmissionsschutzgesetzes (BimSchG) im Jahre 1986 und seinen diversen Verordnungen ist auch die weitgehende Emissionsminderung für Kraftwerke und thermische Abfallbehandlungsanlagen vorgeschrieben. Die wesentliche Aufgabe der hierfür eingesetzten Abgasreinigungstechniken ist, staubförmige Verbrennungsrückstände (Aschen) über filternde oder elektrostatische Entstaubungsanlagen sowie gasförmige Schadstoffe und Feinstaub mit chemischen Absorptions- bzw. physikalischen Adsorptionsverfahren aus dem Abgas weitgehend abzuscheiden.

Die dabei anfallenden Abfälle/Reststoffe sind gemäß §5 Abs. Nr. 3 BimSchG zu vermeiden, es sei denn, sie werden ordnungsgemäß und schadlos verwertet, oder soweit Vermeidung und Verwertung technisch nicht möglich oder unzumutbar sind, als Abfälle ohne Beeinträchtigung des Wohls der Allgemeinheit zu beseitigen.

Der im Abfall- und Immissionsschutzrecht verwendete, jedoch unterschiedlich definierte Begriff „Reststoff“ wurde mit Inkrafttreten des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) am 07.10.1996 mit Blick auf die europäische abfallrechtliche Harmonisierung aufgegeben. Das KrW-/AbfG unterscheidet bei der Abfallentsorgung (§ 3 Abs. 7) zwischen stofflicher und energetischer Verwertung (§ 4 Abs. 3 und 4) einerseits und Abfallbeseitigung (§ 10) andererseits. Daraus ergeben sich als zu verwendende Begrifflichkeiten die Formulierungen „Abfälle zur Verwertung“ und „Abfälle zur Beseitigung“ (Vetter (1998) [1]). Im folgenden wird sowohl die alte als auch die neue Regelung gleichberechtigt eingesetzt.

Je nach Art und Belastung dieser Reststoffe/Abfälle wird in dieser Arbeit entweder eine **Inertisierung zur Verbesserung der Deponieeigenschaften** oder eine **Verwertung in der Bindemittelproduktion** verfolgt.

Filterstäube und Reaktionsprodukte aus der Rauchgasreinigung thermischer Abfallbeseitigungsanlagen sind in der Regel hoch- bis mittelbelastete Produkte, die besonders überwachungsbedürftig sind (Schwermetallgehalte, leicht lösliche Chloride und Sulfate, organische Substanzen wie Dioxine und Furane). Falls stofflich nicht verwertbar, sind sie in weitgehend umweltneutrale Abfälle umzuwandeln, die dann entsorgt werden müssen. Hierbei werden zur Zeit verschiedene Wege der Behandlung zur Beseitigung oder Verwertung besprochen (Kap. 3.1.1).

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuer Ansatz zur Immobilisierung dieser Reststoffe/Abfälle untersucht. Die theoretische Grundlage der Arbeiten ist das Konzept der „Inneren Barriere“ (Pöllmann et al. (1991) [2]) (Kap. 3.2). Es ermöglicht eine Verringerung des Auslaugverhaltens von Reststoffen durch Bildung von stabilen Verbindungen. Die Wirkung beruht auf dem Prinzip der kristallchemischen Fixierung von Schadstoffkationen und -anionen in sogenannten „Speichermineralen“. Diese entstehen entweder durch thermische Behandlung (primäre Speicherminerale wie Apatite) oder durch hydraulische Reaktion (sekundäre Speicherminerale wie Ettringit und Calciumaluminathydroxisalze).

Dieses Konzept wurde am Lehrstuhl für Mineralogie der Universität Erlangen-Nürnberg entwickelt. Die Leistungsfähigkeit wurde im Labormaßstab an verschiedenen Reststoffen unter Beweis gestellt (Pöllmann et al. (1996) [3], Kuzel et al. (1995) [4]). In Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatechnik erfolgte im Rahmen dieser Arbeit als Vorstufe zu einem technischen Prozeß das „upscaling“ in ein realitätsnahes, kontinuierliches Verfahren. Hierzu wurde

durch Konstruktion und Bau einer Drehrohrofenanlage im Technikumsmaßstab die notwendige anlagentechnische Voraussetzung geschaffen. Der Versuchsstand ist in Kap. 2.3 detailliert beschrieben.

Mineralische industrielle Reststoffe (Abfälle zur Verwertung / Beseitigung) stellen bei geeigneter Zusammensetzung und geringer Belastung Sekundärrohstoffe dar. Ihre Verwendung kann zur Schonung natürlicher Ressourcen beitragen. Insbesondere der Baustoffsektor bietet ein weites Feld von Einsatzmöglichkeiten. Eine Verwertung ist aufgrund der Konkurrenz auf dem Sektor der Sekundärbaustoffe in der Regel nur dann sinnvoll, wenn ein qualitativ hochwertiges Produkt erzielbar und absetzbar ist.

Braunkohlenflugaschen werden zur Zeit unter Ausnutzung des Eigenverfestigungspotentials im wesentlichen zur Verfüllung von Hohlräumen des Braunkohlen-Tagebaus eingesetzt. Dies erfolgt entweder im Rahmen des Bergrechts als Verwertung oder im Rahmen des Abfallrechts als Entsorgung. In dieser Arbeit wird die Verwendung von Braunkohlenflugasche als Rohstoff zur Produktion hydraulischer Bindemittel untersucht.

Aufgrund der chemischen Zusammensetzung derartiger Aschen bietet sich als Einsatzmöglichkeit die Gruppe der Sulfoaluminatzemente an. Es handelt sich um Bindemittel, die als Hauptkomponenten die hydraulischen Verbindungen $C_4A_3\bar{S}$ (Mineralname: Ye'elimit) und β - C_2S (Mineralname: Larnit, Belit) enthalten. Diese Spezialzemente werden u.a. als Zumischung zur Herstellung von Expansivzementen eingesetzt.

Neben der Ressourcenschonung durch den Einsatz von Braunkohlenflugasche sind Sulfoaluminatzemente wegen einer Reihe von Vorteilen in den letzten Jahren vermehrt Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten geworden. Die Sintertemperaturen liegen unter den für die Portlandzementherstellung notwendigen Temperaturen (1200...1300°C gegenüber 1450°C). Der zusätzlich geringere Gesamt-CaO-Gehalt bedeutet eine Reduktion der Kohlenstoffdioxid Emission bei der Kalzinierung der Zementrohmeisls. Unterstützt wird dieser Effekt dadurch, daß bei der Braunkohlenverbrennung bereits eine Decarbonatisierung stattfindet, also keine zusätzlichen Emissionen auftreten. Dies bedeutet einerseits Energieeinsparung und andererseits Reduzierung der Umweltbelastung.

Zum weitergehenden Verständnis der Phasenbildungen bei Anwesenheit von Alkalien, die in Reststoffen/Abfällen in mehreren Massen % Gehalten vorliegen können, wurden grundsätzliche Untersuchungen im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ unter Dotierung mit Na_2O und K_2O durchgeführt. Diese Komponenten wurde gewählt, um in einem System zu arbeiten, daß eine ausreichende Beschreibung von realitätsnahen Reaktionen erlaubt. Es wurden Festkörpersynthesen im Temperaturbereich von 700°C bis 1000°C vorgenommen, um Rückschlüsse auf technische Sinterprozesse ziehen zu können.

2. Experimentelle Methoden

2.1 Synthesen

Für die durchgeführten Festkörpersynthesen wurden folgende handelsübliche Substanzen verwendet:

Al ₂ O ₃	p.a. Fluka
CaO	Glühen von CaCO ₃ (p.a. Fluka) bei 1000°C
CaSO ₄	Glühen von CaSO ₄ ·2H ₂ O (p.a. Fluka) bei 600°C
Fe ₂ O ₃	p.a. Fluka
KCl	p.a. Fluka
K ₂ SO ₄	p.a. Fluka
Na ₂ SO ₄	p.a. Fluka
SiO ₂	p.a. Merck

Die Reinphasen wurden durch stöchiometrische Mischungen der entsprechenden Edukte synthetisiert. Die Sinterung erfolgte in Platintiegeln mit ca. 10 ml Inhalt. Wenn nicht anders vermerkt erfolgten drei Sinterschritte von je einer Stunde. Dazwischen wurden die Proben in einer Scheibenschwingmühle mit Achateinsatz intensiv aufgemahlen. Zur Vermeidung von Abdampfverlusten bei sulfat- oder chloridhaltigen Synthesen wurde mit der „crucible-in-crucible“ Methode gearbeitet um einen entsprechenden Partialdruck dieser flüchtigen Komponenten einzustellen. Bei diesem Vorgehen wird der verschlossene Synthesetiegel in einen weiteren größeren Tiegel eingebracht, der die drei- bis vierfache Menge der gleichen Mischung enthält und ebenfalls verschlossen wird.

Zur Synthese der Proben in den Mehrkomponentensystemen wurde das gleiche Vorgehen gewählt.

2.2 Untersuchungsverfahren

2.2.1 Röntgenbeugungsanalyse

Die Pulverdiffraktometrie diente zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse. Die quantitative Phasenanalyse wurde mit der Rietveld-Methode durchgeführt. Für die Messungen stand ein Siemens Kristalloflex D 5000 Pulverdiffraktometer in Bragg-Brentano-Geometrie mit Cu-Röhre ($\text{CuK}_{1,2} = 1,5418 \cdot 10^{-10}\text{m}$), Szintillationszähler und sekundärseitigem Nickelfilter zur Verfügung. Das Diffraktometer arbeitet im Continuous-Scan Modus. Übersichtsaufnahmen wurden mit variablem Blendensystem gefahren. Aufnahmen für die Rietveld-Analyse wurden mit festen Blenden angefertigt.

Die Auswertung und Bearbeitung der Daten erfolgte rechnergestützt mit dem Programm Diffrac Plus EVA MFC Application Version 3.0 von SOCABIM. Es ermöglicht umfangreiche Bearbeitungs- und Editiermöglichkeiten.

Zur Rietveld-Analyse wurde das Programm von Howard H 2.0 (1988) [5], in der überarbeiteten Version von Rohleder et al. (1997) [6] eingesetzt. Dieses Programm arbeitet mit einem verbesserten Algorithmus nach Wiles & Young (1981) [7] und ermöglicht neben der Strukturverfeinerung die Quantifizierung einer unbegrenzten Anzahl von Phasen.

2.2.2 Die Rietveld-Methode

Die röntgenographische Quantifizierung der Syntheseprodukte erfolgte mit der Rietveldmethode / Rietveldverfeinerung. Diese Methode wurde von H. Rietveld ursprünglich für die Neutronenbeugung entwickelt (Rietveld 1969 [8]). Es handelt sich um ein full-pattern-refinement, d.h. die Information des gesamten Beugungsdiagrammes wird genutzt. Diese Methode wurde dann unter Berücksichtigung der komplizierteren Reflexprofile an die Röntgenbeugung angepaßt (Young et al. (1977) [9]). Sie stellt einen wesentlichen Fortschritt zu den semiquantitativen Methoden dar (z.B. RIR-Methode), da z.B. Textureffekte und Interferenzen von Reflexen verschiedener Phasen berücksichtigt werden können. Durch die Verfügbarkeit leistungsfähiger Rechner wurde der Einsatz dieser Methode in den letzten Jahren möglich. Neben der Strukturverfeinerung an Pulverdaten bietet sie in diesem Rahmen die wichtige Option der quantitativen Analyse. Diese Methode bietet sich zur Einbindung in automatisierte, industrielle Prozesse an. Sie findet zunehmend Verwendung bei der Untersuchung mineralischer Rohstoffe und technischer Produkte wie Keramiken (z.B. Hochtemperatursupraleiter) und Zemente. Die Rietveldmethode ermöglicht durch simultane Profilverfeinerung der Einzelphasen selbst bei stark überlappenden Reflexen die vollständige Aufteilung der Intensitätsanteile der Einzelphasen. Die verfeinerbaren Parameter sind in erster Linie die Parameter der Strukturmodelle unter Berücksichtigung zusätzlicher Parameter von Proben-/Präparationseffekten und die sogenannten globalen Parameter (v.a. gerätespezifische Parameter). Bei der simultanen Verfeinerung wird für jede Phase ein Skalierungsfaktor S_p errechnet, der über folgende Beziehung eine quantitative Phasenanalyse ermöglicht (Young 1993 [10]):

$$W_p = S_p(Z M V)_p / \sum_{i=1}^n S_i(Z M V)_i$$

W_p stellt den relativen Gewichtsanteil der Phase p in einem Gemisch aus n Phasen dar. S_p ist der Skalierungsfaktor. Z ist die Zahl der Formeleinheiten, M das mittlere Atomgewicht und V das Volumen der Elementarzelle.

Bei der Rietveldmethode werden „least squares Verfeinerungen“ solange durchgeführt, bis die bestmögliche Übereinstimmung zwischen einem gemessenen und einem - anhand von Strukturdaten sowie von globalen Parametern - berechneten Beugungsdiagramm erreicht ist. Dies geschieht im iterativen Prozeß durch Variation der Kristallstruktur- und Profilparameter.

Zur Verfolgung des Verfeinerungsprozesses und zum Abbruch der Verfeinerung finden verschiedene Übereinstimmungsfaktoren, die sogenannten R(esiduum)-Werte Verwendung, welche die erzielte Übereinstimmung durch die mittlere Abweichung in % angeben.

1. ungewichteter R-Wert:
$$R = 100 \sqrt{\frac{\sum_i [I(i)_{\text{obs}} - I(i)_{\text{calc}}]^2}{\sum_i (I(i)_{\text{obs}})^2}}$$

2. gewichteter R-Wert:
$$R_{\text{wp}} = 100 \sqrt{\frac{\sum_i w(i)[I(i)_{\text{obs}} - I(i)_{\text{calc}}]^2}{\sum_i w(i)(I(i)_{\text{obs}})^2}}$$

$$3. \quad \text{Bragg-R-Wert:} \quad R_B = 100 \frac{\sum_i |F(i)_{\text{obs}} - F(i)_{\text{calc}}|}{\sum_i F(i)_{\text{obs}}}$$

Neben diesen numerischen Kriterien können auch graphische Darstellungen, z.B. Differenzdarstellungen zwischen gemessenen und berechneten Profilen, sehr aussagekräftig zur Beurteilung einer Verfeinerung sein. Mit der graphischen Darstellung können mögliche Phasenverunreinigungen, fehlerhafte Strukturmodelle oder die Wahl ungeeigneter Profilkfunktionen oft sehr leicht erkannt werden.

Die verwendeten Aufnahme- und Geräteparameter des Siemens D5000 Diffraktometers für die Rietveld Auswertung waren:

Generator:	40mA, 30KV	Detektorblende:	0,1°
Röhre:	fine focus	Detektor:	Szintillationszähler
Röntgenstrahlung:	Cu $K\alpha_{1,2}$ (Ni-Filter)	Stepweite/Zeit:	0,02° 2 θ / 4s
Blenden:	0,5° und 0,5°	Winkelbereich:	15°...65° 2 θ

2.2.3 Elutionsversuche

Im Rahmen der Kontrolle und Bewertung von Reststoffen/Abfällen werden zur Beurteilung der Entsorgungsmöglichkeit/Verwertungsmöglichkeit Elutionsverfahren herangezogen. Sie dienen zur Abschätzung des mittel- und langfristigen Stabilitätsverhaltens.

Die Elutionsversuche wurden gemäß TA Sonderabfall und TA Siedlungsabfall nach DIN 38414-S4 (DEV S4) [11] durchgeführt. Bei einem Massenverhältnis Probe/Lösungsmittel von 1/10 wird 24 Stunden in dest. H₂O über Kopf eluiert. Die Probe wird vorher so zerkleinert, daß die Korngröße nicht über 10mm liegt. Aufmahlung ist nicht zulässig. Nach Ablauf der Elutionsdauer wird der ungelöste Rückstand durch Filtrieren abgetrennt und das Filtrat der Analytik zugeführt.

Folgende in Tab.1 aufgeführten Eluatkriterien wurden berücksichtigt. Die Grenzwerte für die oberirdische Ablagerung von Abfällen sind ebenfalls dieser Tabelle zu entnehmen.

Tabelle 1: Grenzwerte der TA Sonderabfall und der TA Siedlungsabfall

Parameter	TA Sonderabfall	TA Siedlungsabfall Deponieklasse I	TA Siedlungsabfall Deponieklasse II
PH-Wert	4...14	5,5...13,0	5,5...13,0
Leitfähigkeit	<100 mS/cm	<10 mS/cm	<50 mS/cm
Arsen	<1,0 mg/l	<0,2 mg/l	<0,5 mg/l
Blei	<2,0 mg/l	<0,2 mg/l	<1,0 mg/l
Cadmium	<0,5 mg/l	<0,05 mg/l	<0,1 mg/l
Chrom-VI	<0,5 mg/l	<0,05 mg/l	<0,1 mg/l
Kupfer	<10 mg/l	<1,0 mg/l	<5,0 mg/l
Nickel	<2,0 mg/l	<0,2 mg/l	<1,0 mg/l
Zink	<10 mg/l	<2,0 mg/l	<5,0 mg/l
Chlorid	<6000 mg/l	-	-
Sulfat	<5000 mg/l	-	-
Abdampfrückstand	<10 Gew. %	<3 Gew. %	<6 Gew. %

2.2.4 Chemische Analytik

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der eingesetzten Reststoffe, der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte und der Eluatwerte nach DIN 38414-S4 (DEV S4) wurden folgende Analysemethoden eingesetzt:

2.2.4.1 Atomabsorptionsspektrometrie

Die Oxide Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 , MgO , Mn_2O_3 , K_2O und Na_2O wurden mit einem Atomabsorptionsspektrometer PERKIN ELMER PC 5100 bestimmt.

2.2.4.2 Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Die Analyse von Haupt- und Spurenelementen wurde mit einem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer PHILIPS PW 2400 mit HERZOG-Probenwechsler durchgeführt.

2.2.4.3 Ionenchromatographie

Die Bestimmung des Chlorid- und Sulfatgehaltes in den Filtraten erfolgte mit einem Chromatograph 690 der Firma METROHM mit einer PRP-X 100 Anionensäule.

2.2.4.4 Gravimetrie und Titration

Sulfat und Chlorid im Festkörper wurde gravimetrisch nach DIN 1164 bestimmt bzw. nach MOHR titriert. SiO_2 im Festkörper wurde klassisch mittels basischem Soda/Pottasche Aufschluß untersucht.

2.2.4.5 pH-Wert Messung/Leitfähigkeitsmessung

Der pH-Wert und die Leitfähigkeit der Eluate wurde mit einer pH-Elektrode bzw. mit einer Leitfähigkeitsmeßzelle bestimmt.

2.2.4.6 Photometrie

Die Schwermetallgehalte der Eluate (Blei, Cadmium, Chrom-VI, Kupfer, Nickel, Zink) wurden mittels UV-VIS-Spektroskopie photometrisch analysiert.

2.2.4.7 Mikrosonde

Die Untersuchung des eisenhaltigen Sulfoaluminatgrenzmischkristalls wurde mit einer CAMECA Mikrosonde vom Typ Camebax 50 durchgeführt. Die Datenumrechnung und -korrektur erfolgte mit dem ZAF-Programm. Als Geräteeinstellungen wurden vorgegeben: Filamentstrom 40 nA, Anodenspannung 15 kV, Meßzeit pro Meßpunkt 10 s. Die verwendeten Standards zur Bestimmung der Elemente Ca, Al, Fe und S waren Wollastonit (Ca: 34,50 Gew. %), Korund (Al: 52,80 Gew. %), Hämatit (Fe: 69,30 Gew. %) und Sphalerit (S: 32,10 Gew. %). Im allgemeinen wurden Analysen mit Summen zwischen 98% und 102% akzeptiert. Abweichende Summen wurden verworfen. Während der Mikrosondenanalysen wurden regelmäßig Standards nachgemessen, um Strahldrift, Probenstromänderungen etc. kontrolliert überprüfen zu können.

2.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Als ergänzende Methode zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte wurden mikroskopische Methoden eingesetzt. Form, Habitus und Oberflächenbeschaffenheit können hiermit beschrieben werden. Gearbeitet wurde an einem AMRAY 1610T Rasterelektronenmikroskop.

2.2.6 Wärmeleitungs kalorimetrie

Die Wärmeleitungs kalorimetrie bestimmt den Wärmefluß einer chemischen Reaktion über die Messung einer örtlichen Temperaturdifferenz an einer definierten Festkörper-Wärmeleitstrecke. Sie eignet sich besonders zur Untersuchung des Hydratationsverhaltens von Zementen und zur Beschreibung der Wirkungsweise von Additiven (Pöllmann et al. (1991) [12]).

Für die Messungen stand ein Vierlingskalorimeter mit drei Meß- und einer Referenzstelle zur Verfügung. Als Temperatursensoren und Wärmeleitstrecken dienten an jeder Meßstelle BiTe-Halbleiterelemente mit geschliffenen Auflagen aus Messing, auf die die Behälter (dünnwandige Kupfertigel) für Proben und Vergleichsprobe aufgesetzt wurden. Die drei Meßzellen waren zur Kompensation von Schwankungen der Umgebungstemperatur, von Wärmebrücken und Meßwertfehlern jeweils mit der Referenzzelle in Differenz geschaltet. Die Temperaturdifferenz als Maß des Wärmeflusses bzw. der Wärmeleistung zum Zeitpunkt t_x wurde alle 60 s als elektrische Spannung mit einem scanning-fähigen Digitalmultimeter der Firma PREMA gemessen und online an einen Computer weitergegeben, der alle Meßwerte des gewählten Zeitintervalles durch ein Meßdatenerfassungsprogramm registriert.

Die Kalibrierung bzw. Ermittlung der Zellkonstanten erfolgte über die definiert eingebrachte Wärmeleistung eines 10k.-Widerstandes. Die Meßwerte in mV werden mit der Zellkonstanten (mW/mV) multipliziert. Der somit ermittelte Wärmefluß in mW zum Zeitpunkt t_x auf ein Gramm Stoffmenge normiert und gegen die Hydratationszeit aufgetragen, kann in einem Diagramm Aufschluß über den Verlauf einer Reaktion geben. Durch Integrieren der Kurve kann der Gesamtwärmeumsatz bestimmt werden.

2.3 Brennversuche im Drehrohrofen

Die Konstruktion und Realisierung der Versuchsanlage für die Durchführung der Brennversuche wurde in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatechnik der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt (Schröder (1995) [13], Kastenmeier (1996) [14]). Um das Kernstück der Anlage - den elektrisch beheizten Drehrohrofen - wurden umfangreiche Peripherieeinheiten zur Massendosierung und zur Steuerung der Ofenatmosphäre geschaffen. Im folgenden ist der Versuchsstand im Detail beschrieben.

2.3.1 Übersicht über die Gesamtanlage

Abb. 1 zeigt die schematische Darstellung der um die Ofeneinheit gruppierten Komponenten. Die dem Drehrohrofen vorgeschalteten Komponenten sind der Dosierer für die Zuführung des Gutes und die darunterstehende Plattformwaage für die Gewichtserfassung des Schüttguts. Die nachgeschalteten Komponenten sind das Austragsgehäuse für den Schüttgutaustrag, der Quench für die Gaskühlung, der Labor-Gaswäscher und die Aktivkohleeinheit für die Abgasreinigung.

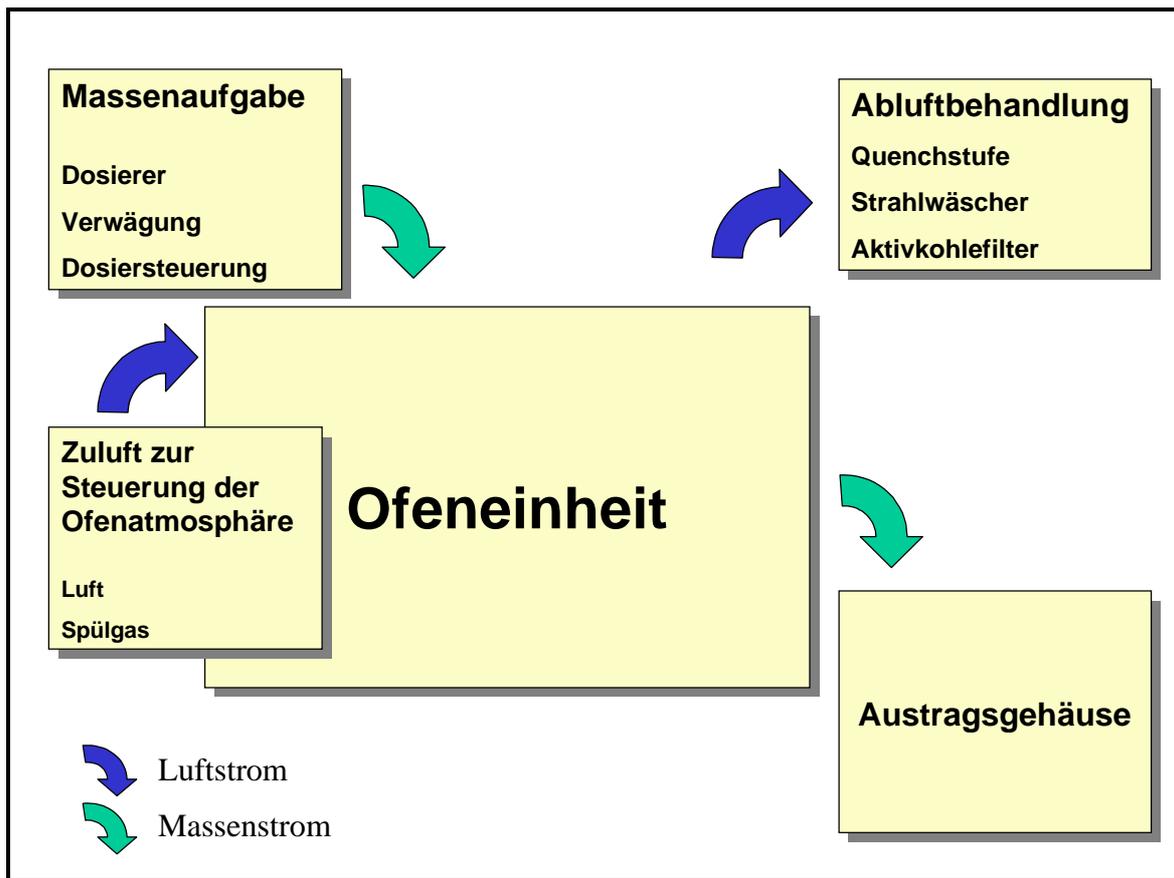


Abbildung 1: Hauptkomponenten der Versuchsanlage

Die im Drehrohrföfen eingebrachten Reststoffe werden extern pelletiert. Die Pellets mit der Korngröße bis 5 mm werden manuell in den Vorratsbehälter des Dosiergerätes eingefüllt (max. 50 l entsprechen 20 kg). Mit Hilfe der unter dem Dosierer befindlichen Plattformwaage und des dazugehörigen Displays wird bei Betrieb die konstante Entnahme der Pellets angezeigt. Die Meßsignale der Waage können direkt von der angeschlossenen EDV erfaßt werden. Mit dem Computerprogramm SATORIUS (Kastenmeier (1996) [9]) kann der Massenstrom graphisch angezeigt werden. Die Regelung des Massenstroms dem Sollwert entsprechend erfolgt rechnergesteuert über die Drehzahleinstellung des Dosierers.

Die Pellets werden direkt dem Drehrohrföfen zudosiert. Die Verweilzeit der Pellets im Ofenraum kann über die am Ofengestell befindliche Winkelverstellung (0 bis 15°) und die Drehgeschwindigkeit des Ofenrohres variiert werden. Über eine im Ofen befindliche Drei-Zonen-Temperaturregelung kann die Sintertemperatur bis maximal 1500°C eingestellt werden. Die Befuerung des Ofens erfolgt elektrisch durch Heizstäbe, die ober- und unterhalb des Drehrohres angeordnet sind. Nach Durchlaufen des Drehrohres fallen die Pellets in einen Austragbehälter.

Die während des Brennvorgangs entstehenden Abgase werden durch einen Abgasquench gekühlt. Da chlorid- und schwermetallhaltige Abfälle/Reststoffe eingesetzt werden, wurde eine aufwendige Rauchgasreinigung installiert. Die HCl-Absorption und Schwermetallkondensation erfolgt mit Hilfe eines Laborgaswäschers. Zur Vervollständigung der Abgasreinigung ist eine Aktivkohlefiltereinheit nachgeschaltet. Der erforderliche Überdruck wird durch einen davor installierten Ventilator aufgebaut. Das Reingas wird der Außenluft zugeführt. Durch Abdichtung der Eintragsseite kann die Ofenatmosphäre durch Gasspülung gezielt gesteuert werden.

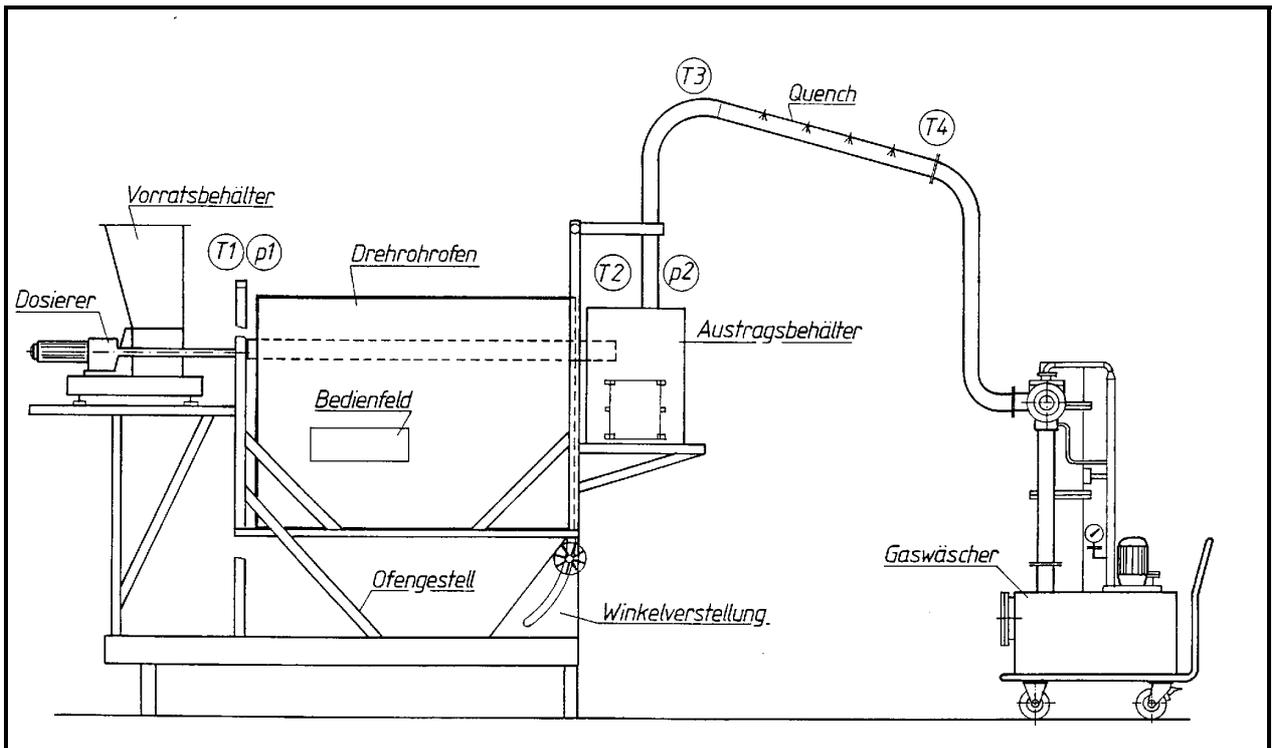


Abbildung 2: Aufbau der Versuchsanlage (ohne Aktivkohleeinheit)

T1-T4 Temperaturmeßpunkte

p1, p2 Druckmeßstellen

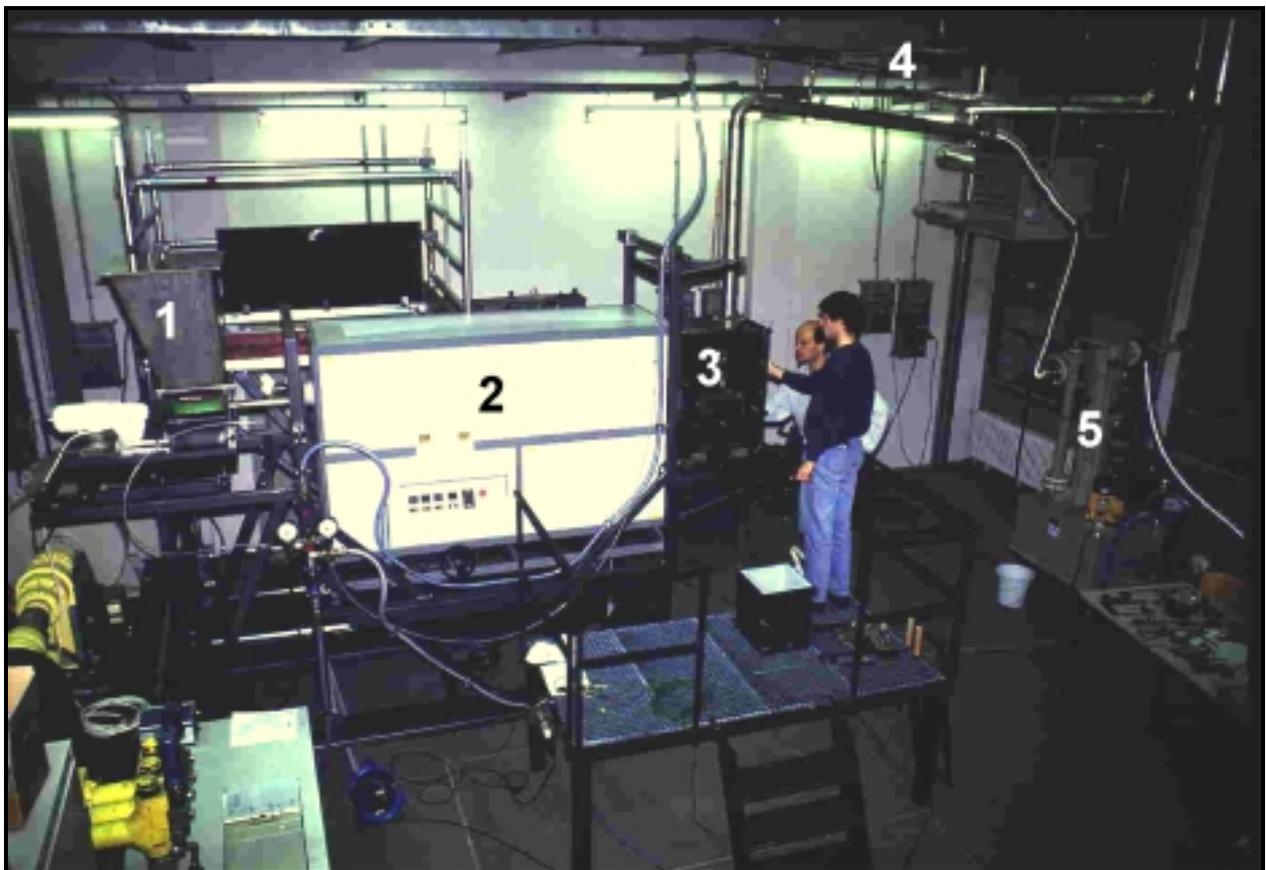


Abbildung 3: Gesamtansicht der Versuchsanlage

1 Dosiereinheit mit Verwägung

2 Drehrohröfen

3 Austraggehäuse

4 Quench

5 Labor-Gaswäscher

2.3.2 Beschreibung der einzelnen Komponenten

2.3.2.1 Dosiergerät

Es handelt sich um ein Präzisionsdosiergerät vom Typ GDU 300 der Firma GERICKE GmbH. Das Dosiergerät mit Dosierkammer und fliegend eingesetzter Dosierspirale ist restentleerbar. Entsprechend

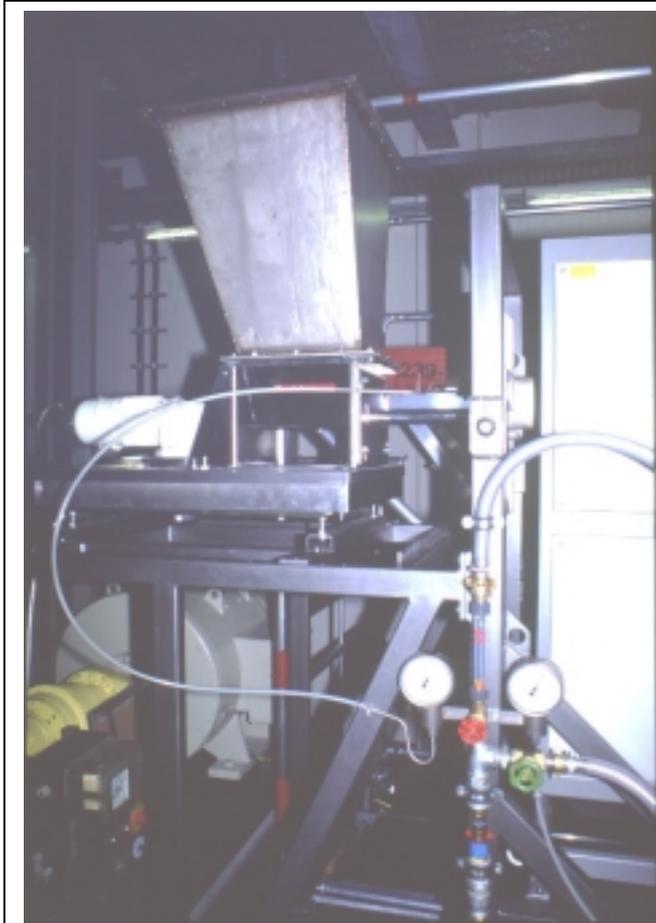


Abb. 4: Ansicht der Massenaufgabe mit Vorratsbehälter, Dosierer und Plattformwaage

den Schüttgutparametern ist es mit einem Dosierrohrdurchmesser von 38 mm und einer Dosierspirale mit einem Durchmesser von 20mm ausgestattet. Alle produktberührten Teile sind aus rostfreiem Stahl (Werkst.-Nr. 1.4571). Die Frontplatte und das Dosierwerkzeug sind ausbaubar. Der Dauerbetrieb des Drehrohrofens mit hohen Betriebstemperaturen kann zu höheren Umgebungstemperaturen führen. Das Motorgehäuse ist deshalb nicht aus Kunststoff, sondern aus Gußstahl, um Schädigung durch plastische Verformung zu vermeiden. Um auch bei niedrigen Drehzahlen (kleiner 5 U / min) einen störungsfreien Dauerbetrieb zu gewährleisten, dient als Antrieb ein Gleichstromgetriebemotor mit eingebautem Tachogenerator. Die Drehzahl wird mit Hilfe des Drehzahlreglers GERITRON GT 181 gesteuert. Die Kopplung des Dosierers mit der SARTORIUS-Dosiersteuerung und der Plattformwaage wurde durch den Einbau eines Extern-Eingangsmoduls in den Drehzahlregler möglich. Damit können die analogen Ausgangssignale des SARTORIUS-Dosierreglers zur automatisierten Massenstromregelung verarbeitet werden.

2.3.2.2 Plattformwaage

Zur Kontrolle des Massenstroms dient die Plattformwaage SARTORIUS FACTORY F150 S-*D2. Die elektronische Industriewaage mit Datenschnittstelle besitzt eine separate Anzeigeeinheit mit Auswerteelektronik sowie eine eingebaute motorisierte Kalibrierautomatik. Es besteht die Option zur Koppelung mit dem Drehzahlregler GERITRON GT 181 über die Dosiersteuerung YFCO2Z zur automatisierten Massenstromregelung.

Die maximale Betriebstemperatur der Waage beträgt 70°C. Bei Temperaturen zwischen 8 und 50°C zeigt die Waage ein Driftverhalten. Da die Waage unmittelbar vor dem Drehrohrofen eingang angebracht ist, mußte das Auftreten von erhöhten Umgebungstemperaturen berücksichtigt werden. Durch Montieren von Hitzeschilden (alukaschierte Wärmedämmplatten) zwischen der Waage und dem Ofen besteht die Möglichkeit, Wärmeübertragung durch Strahlung zu verhindern.

2.3.2.3 Drehrohrofen

Das Kernstück der Anlage ist ein Drehrohrofen vom Typ TZF 15/110/1300/3x891 der englischen Firma CARBOLITE. Er ist eine Sonderanfertigung für den Versuchsstand.

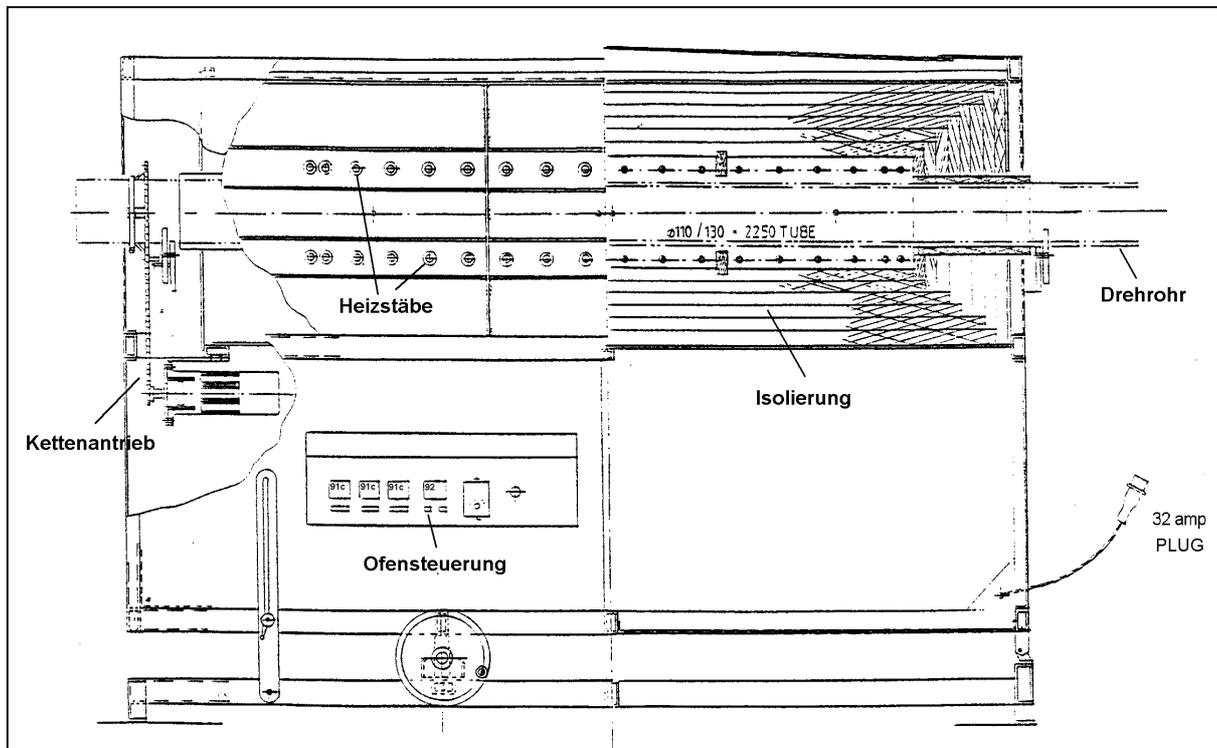


Abbildung 5: Drehrohrofen

Der Ofen besteht aus einem isolierten Gehäuse mit eingebautem Drehrohr aus einem keramischen Werkstoff (Innendurchmesser 110 mm; Länge 2250 mm), das sich mit Hilfe eines motorbetriebenen Zahnradantriebs dreht. Die Drehzahl kann mit Hilfe eines Reglers stufenlos zwischen 2-10 U / min variiert werden. Eingesetzt wurden Drehrohre aus den Werkstoffen Pythagoras oder Sillimantin.

Die Beheizung erfolgt durch eine außerhalb des Keramikdrehrohres befindliche elektrische Drei-Zonen-Heizung. Mittels Temperaturregler der Firma EUROTHERM können Temperaturen bis 1500°C eingestellt werden. Zum Schutz des Drehrohrs und zur Kontrolle des Sinterprozesses ist zusätzlich ein EUROTHERM Übertemperaturregler eingebaut. An den Drehrohrenden sind Hitzeschilde angebracht, die in das Drehrohr hineinreichen. Sie sollen die Wärmeübertragung durch Strahlung verringern. Diese Konstruktion besteht aus einem Aluminiumoxidrohr mit mehreren hintereinander versetzten Scheiben aus einer Keramik-Aluminiumoxid-Mischung. Der Scheibendurchmesser beträgt ca. 100 mm. Das Keramikrohr mit den aufgeklebten Keramikscheiben ist an ein Stahlrohr mit dem Außendurchmesser von 25mm angeklemt. Dadurch ist die Befestigung der Hitzeschilde am Ofenein- und Ofenausgang möglich.

Der Drehrohrofen wurde von CARBOLITE in ein winkelverstellbares Gestell eingebaut. Durch die ungünstige Wahl des Drehpunkts im vorderen Drittel der Ofenkonstruktion wäre ein Nachführen der empfindlichen Dosiereinrichtung mit Waage in x-y-Richtung erforderlich gewesen. Durch eine Neukonstruktion des Gesamtofengestells wurde der Drehpunkt an die Unterkante des Ofenrohreinganges gelegt. Es besteht aus einem inneren schwenkbaren und einem äußeren statischen Gestell. Damit erübrigt sich die Nachführung der Dosiervorrichtung.

2.3.2.4 Austragsgehäuse

Das Austragsgehäuse erfüllt fünf Funktionen:

1. Auffangen der gebrannten Pellets in einem Behälter für eine spätere Verwägung
2. Abführung der heißen Abgase
3. Befestigung der Hitzeschilde mit Möglichkeit der Justierung
4. Verminderung der Wärmeübertragung an die Umgebung durch Isolierung
5. Betriebskontrolle durch ein Sichtfenster

Das Austragsgehäuse ist auf einem Gestell angebracht, das an das winkerverstellbare innere Ofengestell angeschraubt ist. Die gebrannten Pellets fallen aus dem Ofenrohr in eine mit einer feuerfesten Keramik ausgekleideten Schublade. Diese kann auf Schienen herausgezogen werden.

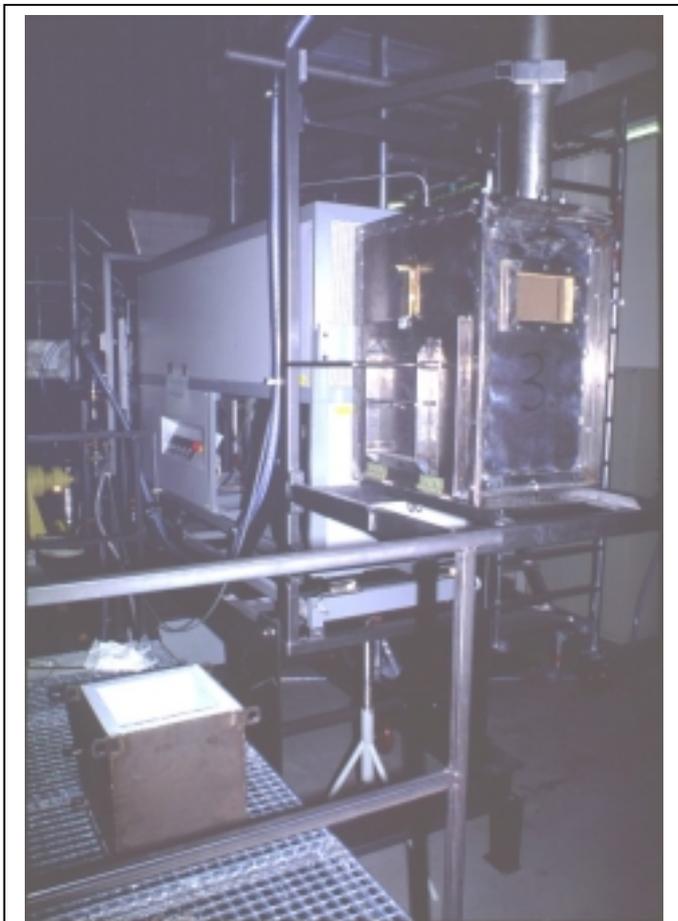


Abb. 6: Ansicht des Austraggehäuses

Die heißen Abgase werden durch einen am Ende der Rohrleitung befindlichen Strahlwäscher abgesaugt. Eine Rohrleitung aus Edelstahl mit Außendurchmesser 89 mm (DN 80) wird an der Decke des Austragsgehäuses angeflanscht. Die Rohrleitung besteht aus einem 1100 mm langen Rohr (Außendurchmesser 88,9 mm, Wanddicke 2,9 mm), einem 90 Grad und 45 Grad Bogenstück, sowie einem 1500 mm langen Rohrstück, in das vier Einkomponenten-Quenchdüsen eingebaut wurden. Zwischen der Rohrleitung und dem Strahlwäscher ist eine 2 m lange Ringwellschlauchleitung Typ RS330L00 aus Edelstahl (Werkst.-Nr. 1.4541) angeflanscht. Dies ermöglicht eine flexible Verbindung des ruhig stehenden Strahlwäschers und der gemäß der Winkelverstellung mitgeschwenkten Rohrleitung. Das Gehäuse ist innen durch 20 mm dicke Wärmedämmplatten WDS 1000 (WACKER Chemie) isoliert.

Ein hitzebeständiges Sichtfenster (HERAEUS Quarzglas) bietet die Möglichkeit der Einsichtnahme (135 mm x 200 mm). Es ist auf gleicher Höhe mit dem Drehrohrausgang.

2.3.2.5 Abgasreinigung

Die Abgasreinigung besteht aus der Abkühlung der Gase (Quench) und der nachgeführten Gaswäsche im Labor-Gaswäscher LGW1 der Firma GEA WIEGAND. Ein Aktivkohle-Faßadsorber (CARBOTECH) vervollständigt diese Maßnahmen. Der vorgeschaltete Quench ist nötig um die Abgastemperatur auf 50°C zu senken. Die Maximaleintrittstemperatur für den aus PP bestehenden Gaswäscher ist 80°C.

Quench

Das den Drehrohrföfen verlassende Abgas muß mit Frischwasser auf $T = 50^{\circ}\text{C}$ abgekühlt werden. Die Abkühlung der Gase im Rohr erfolgt durch Einsprühen des Wassers über vier Einstoffdüsen. Entsprechend den Gaskühlungsberechnungen werden zur Wasserzerstäubung 2 Stück Vollkegeldüsen (60° Sprühwinkel) und 2 Stück Hohlkegeldüsen (80° Sprühwinkel) eingesetzt.

Die Düsen wurden hintereinander in die Rohrleitung eingebaut. Da die Düsen für eine Gleichstromkühlung geeignet sind, erfolgt der Einbau in die Rohrleitung mit innenliegenden Rohrbögen, die zwecks Demontierbarkeit von außen an die Rohrleitung angeflanscht werden. Die Düsen wurden an die Rohrbögen montiert und besprühen den entgegenkommenden Abgasstrom.

Gaswäscher

Das den Ofen verlassende Abgas wird mit einem Laborgaswäscher (LGW1 GEA WIEGAND) gereinigt. Der Gaswäscher bewältigt Gasströme zwischen 5 und $150\text{ m}^3/\text{h}$. Der Flüssigkeitsstrom beträgt $6\text{ m}^3/\text{h}$. Der Wäscher arbeitet als Strahlwäscher, der als Ejektor die Gase ohne zusätzlichen Ventilator ansaugt. In einem nachgeschalteten Zentrifugalabscheider wird das Gas/Flüssigkeitsgemisch getrennt. Das Waschwasser fließt zunächst in die Flüssigkeitsvorlage zurück und wird dort über eine trockenlauf-sichere Tauchpumpe geführt. Das gereinigte Gas durchströmt eine nachgeschaltete Gegenstromwaschkolonne mit Füllkörperschüttung, in dem es nochmals mit Waschwasser besprüht wird. Mitgerissene Flüssigkeitströpfchen werden vor dem Gasaustritt in einem nachgeschalteten Demister abgeschieden. Das auf Abwassergrenzwerte beprobte und abgekühlte Waschwasser wird mit einer Kunststoff-Schlauchleitung in den Abfluß der Versuchshalle geleitet.

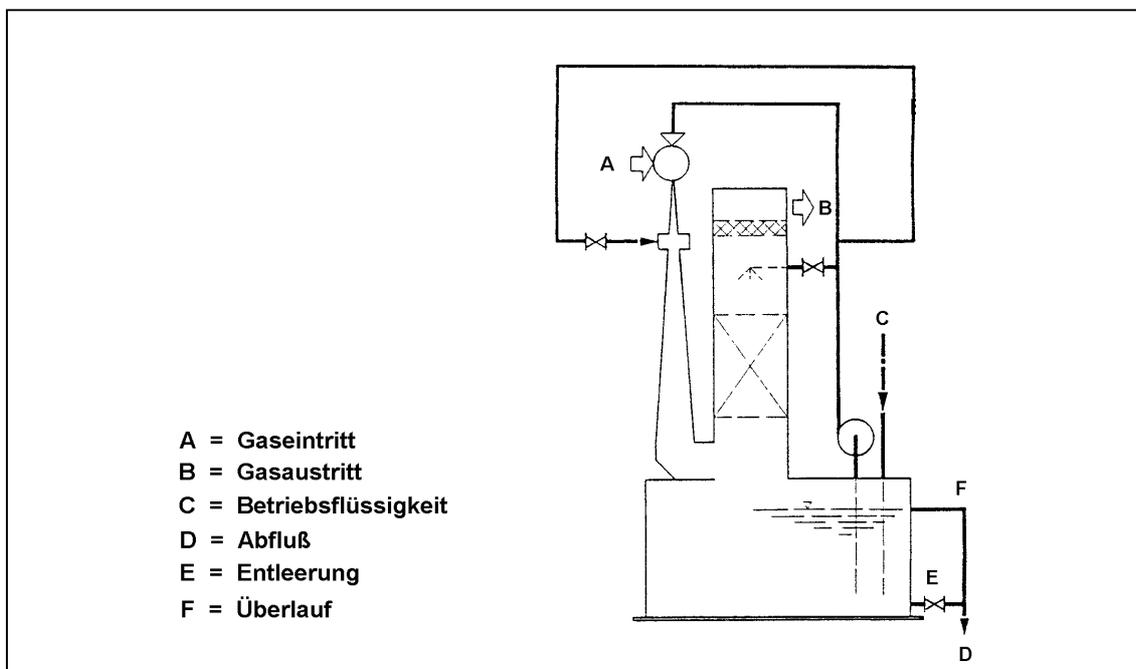


Abbildung 7: Labor-Gaswäscher

Aktivkohlefilter

Die zweite Stufe der Abgasreinigung ist ein Aktivkohlefilter. Es handelt sich um einen 80-Liter-Faßadsorber, der als zusätzliche Sicherheitsmaßnahme noch verbleibende Schadstoffe fixieren soll. Den notwendigen Überdruck erzeugt ein Ventilator. Das abgekühlte Reingas wird an die Außenluft abgeführt.

2.3.2.6 Eigenkonstruktionen am Versuchsstand

Neben diesen beschriebenen Einheiten mußten umfangreiche Konstruktionen vorgenommen werden, um den Drehrohrofen den benötigten Vorstellungen gemäß einsetzen zu können:

- Ofengestell
- Eintraggestell
- Austragsgehäuse
- Ofenabdichtung und Hitzeschildbefestigung
- Vorratsbehälter und Abdeckplatte
- Waagenrahmen zur Sicherung des Dosierers

Das Ofengestell, das wiederum auf einen Tisch montiert ist, besteht aus einem inneren und einem äußeren Gestell (Abb. 8). Der Drehpunkt des verstellbaren inneren Gestells ist dabei so gewählt, daß die Eintragsvorrichtung (Dosiergerät und Waage) unabhängig von der Winkeleinstellung des Gestells nicht nachgeführt werden muß. Der Drehpunkt befindet sich auf Höhe der Unterkante des Drehrohrs.

Um die Verweilzeit der Pellets im Ofen zu variieren, ist am Ofengestell eine Winkelverstellung angebracht. Damit kann die Lage des Keramikdrehrohrs und somit des gesamten Ofens zwischen 0 und 15 Grad verändert werden.

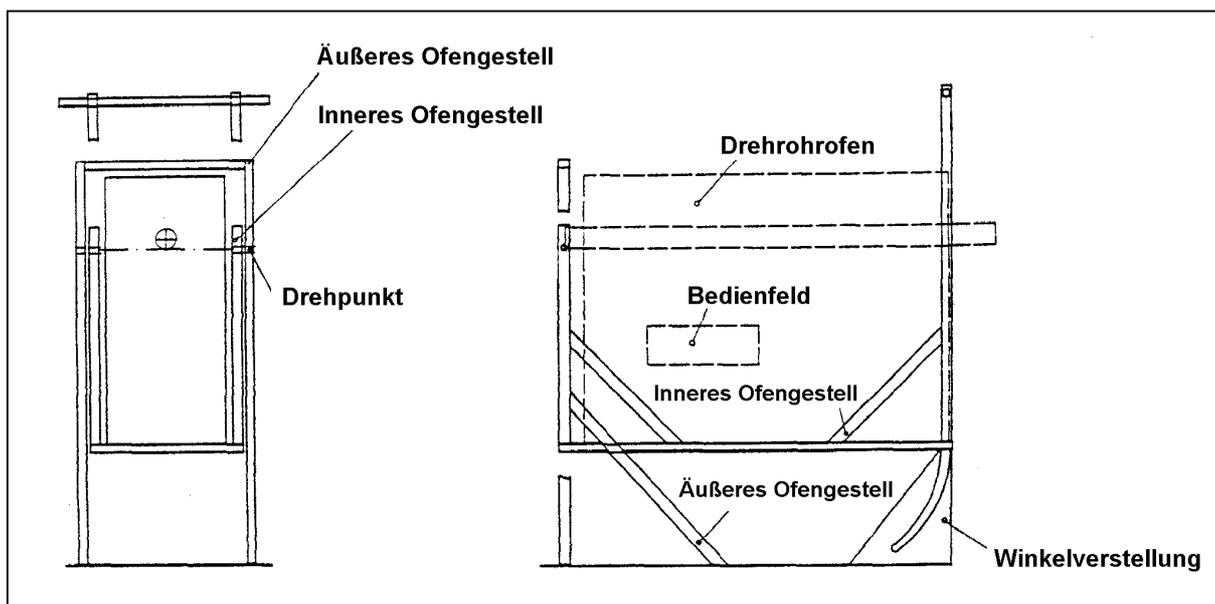


Abbildung 8: Gesamtansicht des Ofengestells

Das Eintraggestell ist an das äußere Ofengestell angeschraubt. Darauf ist ein beweglicher Schlitten für die Waage und den Dosierer angebracht. Durch die Bewegung des Schlittens ist ein Herausziehen des Dosierrohres aus dem Drehrohr möglich.

2.4 Voruntersuchungen zum Ofenbetrieb

Die axiale Temperaturverteilung im Drehrohr und die Verweilzeit des Schüttgutes in der Ofenanlage wurden zur Definition der Versuchsparameter vor der Inbetriebnahme untersucht.

2.4.1 Temperaturprofile

Die Ofenanlage wird durch drei Temperaturmeßstellen gesteuert, die sich im isolierten Raum zwischen dem Keramikdrehrohr und den Heizstäben befinden. Das Temperaturprofil im Drehrohr selber wurde durch ein unabhängiges PtRh/Pt-Thermoelement vermessen, das mittels eines 1,5 m langen Keramikrohres (Durchmesser 5,5 mm) in den Ofenraum eingeführt werden konnte. Es wurden Messungen von 500° bis 1200°C ohne Schüttgutdosierung in unmittelbarer Nähe der Rohrwand durchgeführt. Es konnte für alle Temperaturen folgender Verlauf ermittelt werden: im Bereich der Hitzeschilde an Ofenein- und Ofenausgang findet ein Anstieg auf die Solltemperatur statt. In der Ofenmitte ist ein annähernd konstantes Plateau, daß gering über der eingestellten Temperatur liegt. Abbildung 9 zeigt exemplarisch einige ausgewählte Temperaturprofile.

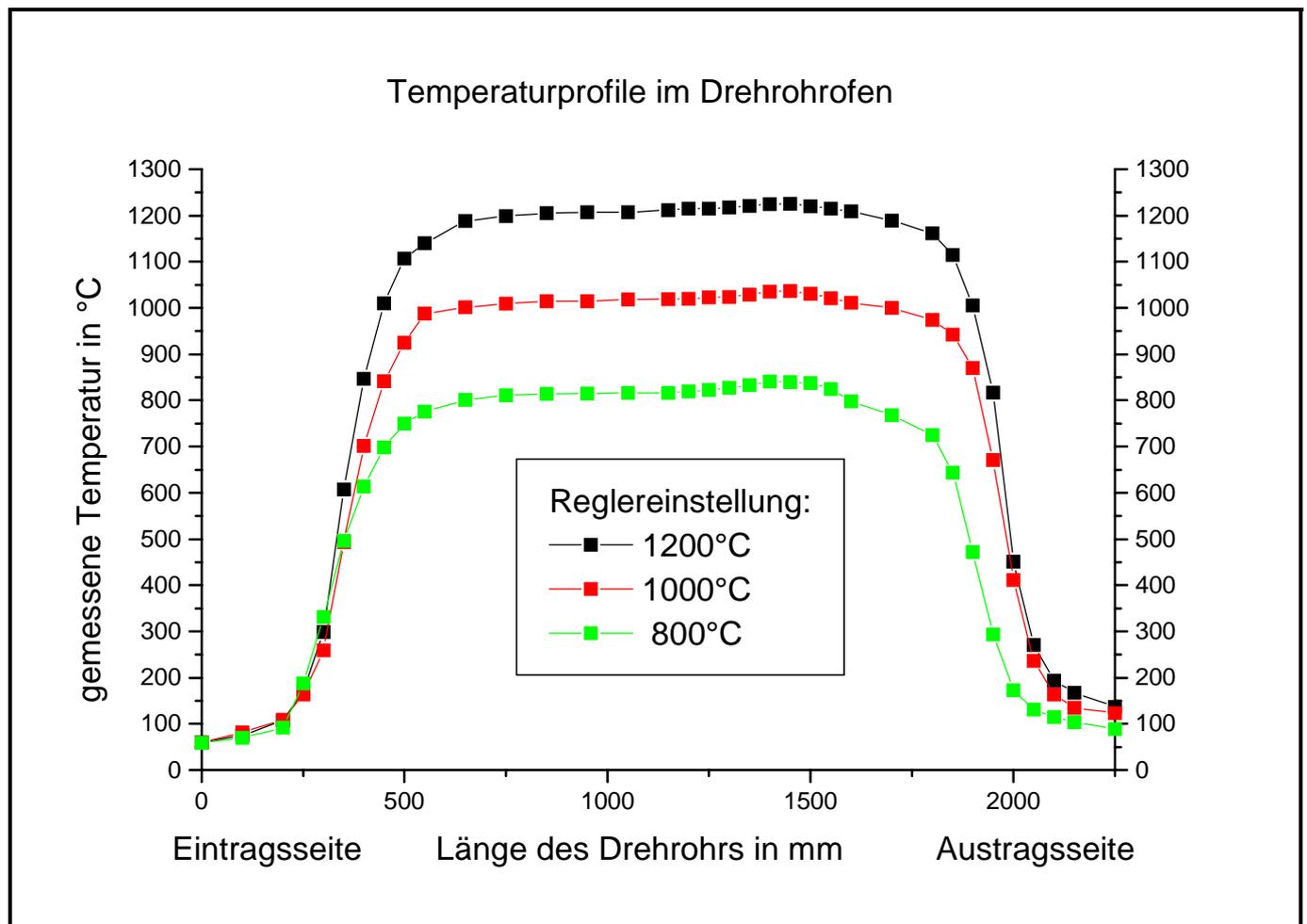


Abb. 9: Temperaturprofile bei 800°C, 1000°C und 1200°C.

2.4.2 Verweilzeituntersuchungen

Ein wichtiger Parameter der Versuchsführung ist die Verweilzeit des Probengutes in der Sinterzone. Dazu wurden umfangreiche Untersuchungen zur Verweilzeitverteilung des Schüttgutes unter Variation der Parameter Neigung des Drehrohrofens, Drehzahl des Keramikrohres, Massenstrom des Schüttgutes, Position der Hitzeschilde und der Korngrößenverteilung durchgeführt. Sie wurden als Stoßmarkierungen im kontinuierlichen Massenstrom ausgeführt. Als für die Brennversuche geeignet erwiesen sich folgende Einstellungen.

Tab. 2: Zusammenstellung der für die Brennversuche eingestellten Parameter zur Einstellung der Verweilzeit des Granulates in der Sinterzone.

Ofenneigung (in Grad)	Drehzahl des Ofenrohres (in U/min)	Korngröße des Schüttgutes (in mm)	Mittlere Verweilzeit im Ofen (in min)	Mittlere Verweilzeit in der Sinterzone (in min)
6	1	1...5	31	20,6
8	1	1...5	22	14,6

2.4.3 Zusammenfassung der technischen Daten zum Betrieb der Versuchsanlage

Tab. 3: Die technischen Daten zum Betrieb der Ofenanlage

Technische Daten zum Anlagenbetrieb	
Korngröße des eingesetzten Granulates	1...5 mm
Massendurchsatz	2...5 kg/h
Verweilzeit im Sinterbereich des Ofenraumes	5...23 Minuten
Steuerung der Ofenatmosphäre	stark oxidierend bis schwach reduzierend
Sintertemperatur	maximal 1500°C

3. Stand des Wissens

3.1 Abfallwirtschaftliche Einordnung

3.1.1 Produkte der Abfall- und Sonderabfallverbrennung

In der Bilanz der thermischen Abfallbehandlungsanlagen ergeben sich je nach Systemsteuerung und Abfallzusammensetzung bezogen auf eine Tonne Müll ca. 250 bis 350 kg Reststoffe bzw. Abfälle zur Verwertung/Beseitigung. Im einzelnen sind dies 200 bis 300 kg Schlacke. Weiterhin 25 bis 50 kg Filterstaub und je nach Rauchgasreinigungsverfahren 10 bis 50 kg Reaktionsprodukte aus Naßsorption bzw. Trockensorption.

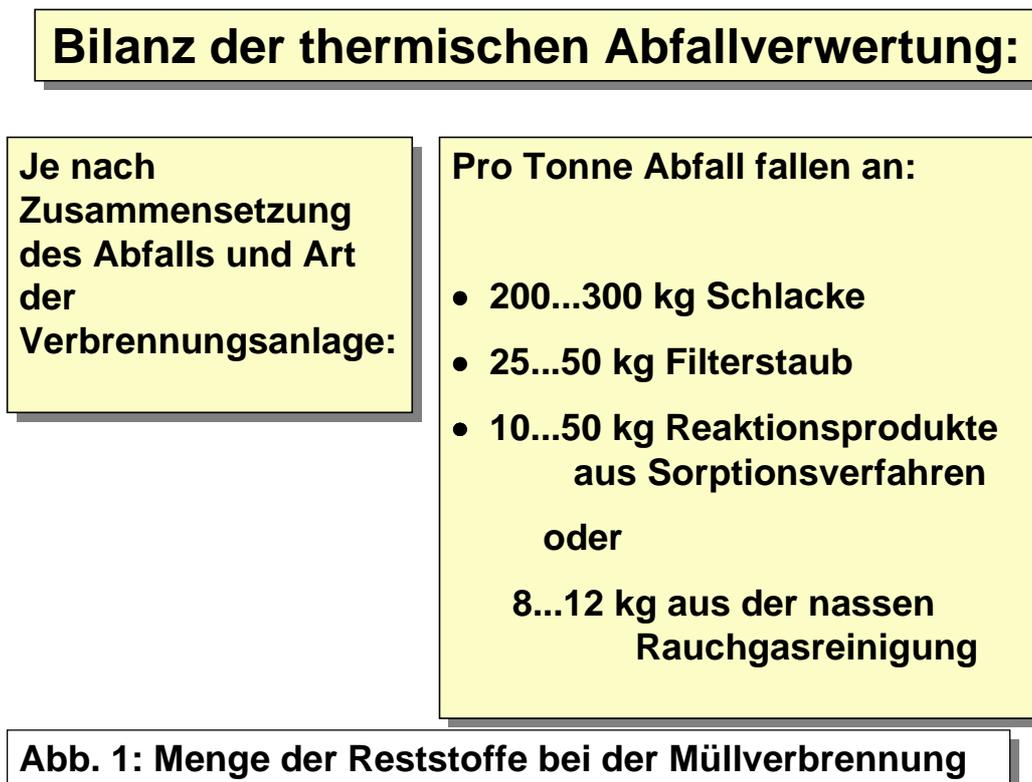


Abb. 10: Bilanz der thermischen Abfallverwertung

In der Bundesrepublik fallen bei der Abfallverbrennung in 51 Anlagen (1996) bei einem Umsatz von z. Zt. ca. 10,9 Mio Tonnen/a ungefähr 2,5 bis 3,0 Mio Tonnen aufbereitbare, schadstoffarme Schlacke und ca. 0,3 bis 0,5 Mio Tonnen schadstoffangereicherte Reststoffe aus der Rauchgasreinigung als Abfälle zur Verwertung bzw. Beseitigung an (Reimann (1996) [15]).

Es ist davon auszugehen, daß durch weitere emissionsminimierende Maßnahmen die Reststoffmengen aus der Rauchgasreinigung ansteigen, da die meisten Rauchgasreinigungstechniken zur Erhöhung der Abscheideleistung auf vermehrte Zugabe von Additiven, Reaktionsprodukten und Chemikalien angewiesen sind.

Die Reststoffe (bzw. Abfälle) aus der Rauchgasreinigung thermischer Abfallbehandlungsanlagen sind in der Regel besonders überwachungsbedürftig (Schwermetallgehalte, leicht lösliche Chloride und Sulfate, organische Substanzen wie Dioxine und Furane). Sie sind, falls stofflich nicht verwertbar, in weitgehend umweltneutrale Abfälle umzuwandeln, die dann z.B. gemäß TA Abfall (Technische Anleitung für Sonderabfall) entsorgt werden müssen. Hierbei werden zur Zeit verschiedene Wege der Beseitigung

oder Verwertung beschriften. Abbildung 11 gibt einen schematischen Überblick über die verschiedenen Strategien.

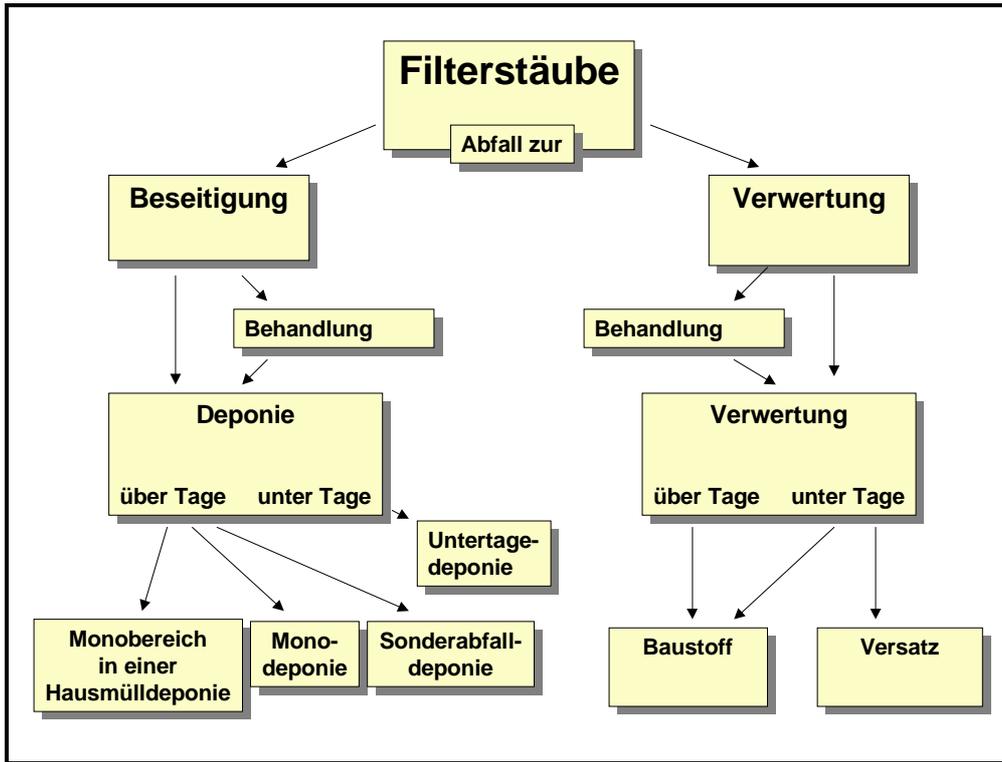


Abb. 11: Entsorgungs- und Verwertungswege für Filterstäube und Reaktionsprodukte nach Leclair und Schmidt (1996) [16].

Die existierenden Rückstandsbehandlungsverfahren lassen sich systematisch in thermische und in chemisch-physikalische Verfahren unterscheiden.

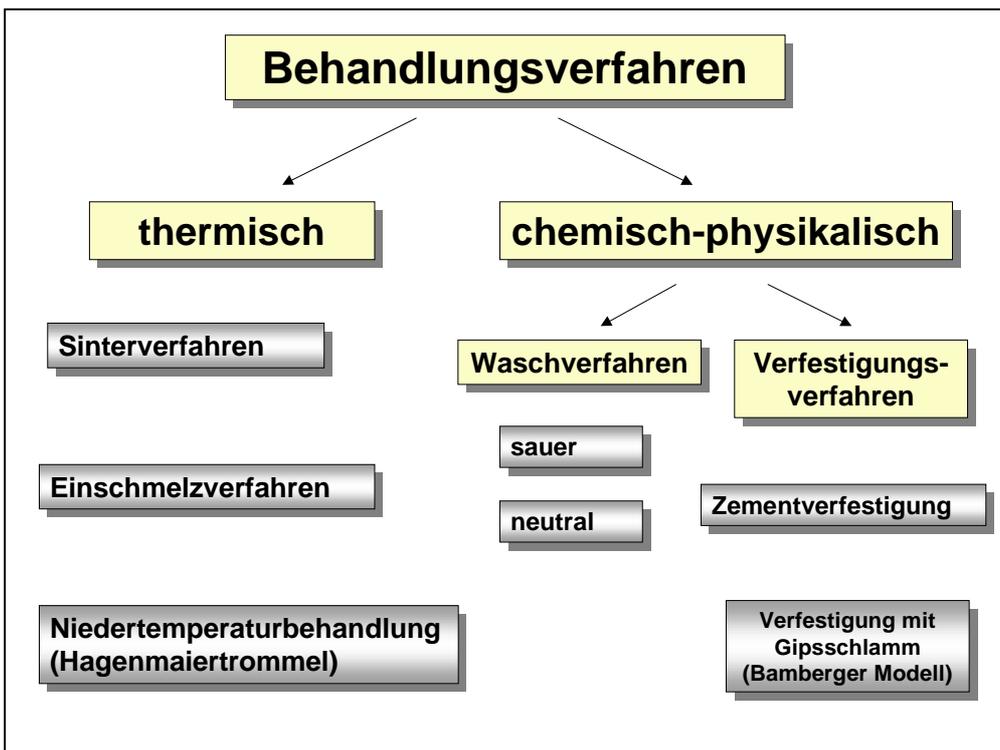


Abb. 12: Überblick über die Prinzipien verschiedener Rückstandsbehandlungsverfahren

Je nach Verfahren sind verschiedene Behandlungsschritte verknüpft. So ist einer Wäsche in der Regel ein Verfestigungsschritt nachgeschaltet. In der Praxis existieren zu den meisten Verfahrensprinzipien mehrere Verfahren unterschiedlicher Entwickler/Anbieter. Eine detaillierte Aufstellung gibt Leclaire & Schmidt (1996) [16].

Thermische Verfahren

Es ist zwischen Hoch- und Niedertemperaturverfahren zu unterscheiden. Die sogenannte „Hagenmaiertrommel“ zerstört zwischen 300°C und 400°C unter Sauerstoffabschluß Dioxine und Furane. Eine Großanlage zur Behandlung von Filterstaub-Adsorbens-Gemisch wurde im MHKW Bonn 1992 in Betrieb genommen. Hochtemperaturverfahren lassen sich einteilen in Sinterprozesse (Herstellung von Alinitzement), bei denen unterhalb des Schmelzpunktes gearbeitet wird, in Schmelzverfahren ohne Zusätze und in Verglasungsverfahren, bei denen zur Erzeugung höherwertiger Produkte Zuschläge beigefügt werden.

Waschverfahren

Bei den Waschverfahren werden Rauchgasreinigungsprodukte gewaschen um leichtlösliche Salze (hauptsächlich Chloride) und Schwermetalle auszuschleusen. Die Separierung kann durch Fällung, Ionenaustausch oder Elektrolyse etc. erfolgen. Die organische Schadstoffbelastung bleibt bestehen.

Verfestigungsverfahren

Unter dem Begriff Verfestigung werden Prozesse zusammengefaßt, die durch Aufbau einer Barriere zu einer physikalischen Einkapselung kritischer Stoffe führen. Dies wird erreicht durch den Einsatz von Zement oder von porenfüllenden Additiven, die eine Diffusion behindern. Ziel ist die Verringerung der Auslaugbarkeit. Mit Ausnahme des „Bamberger Modells“ (Reimann (1990) [17]) – einer durch Vermischung von Neutralisationsschlamm und Filterstäuben bewirkten Monolithbildung auf einer Deponie – ist kein derartiges Verfahren in Deutschland in großtechnischem Einsatz (Vehlow (1996) [18]).

Kombinationsverfahren

Kombinierte Verfahren, über die ausreichende Kenntnisse aus einem längeren Praxisbetrieb im großtechnischen Maßstab existieren, sind das „Schweizer Konzept“, das MR-Verfahren und das IVR-Verfahren.

Das Prinzip des im Entsorgungsmaßstab in mehreren Schweizer Anlagen praktizierten Vorgehens des „Schweizer Konzeptes“ beruht auf einer neutralen Reststoffwäsche mit anschließender Zementverfestigung. Im MR-Verfahren werden die Stäube nach einer neutralen und sauren Wäsche in einem Drehrohr thermisch behandelt. Der großtechnische Einsatz findet in der AVA Wels, Österreich statt. Beim IVR-Verfahren handelt es sich um ein weiteres in der Schweiz realisiertes Konzept. Hier wird eine Kombination aus saurer Filterstaubwäsche mit Zementverfestigung und elektrolytischer Schwermetallbehandlung angewendet.

Erwähnung soll hier noch das 3R-Verfahren finden, daß im Rahmen eines F+E Vorhabens unter Beteiligung des Forschungszentrums Karlsruhe im halbtechnischen Maßstab verwirklicht wurde. Das Prinzip beruht auf einer sauren Extraktion der Schwermetalle mit einer anschließenden Sinterung der kompaktierten Extraktionsrückstände im Brennraum der Abfallverwertungsanlage selbst (Leclaire und Schmidt (1996) [16]).

Die Bewertung der behandelten oder nicht behandelten Reststoffe (Abfälle zur Verwertung/Beseitigung) für ihre Verwertung oder Beseitigung im Straßen-, Wege- und Erdbau erfolgt nach den Technischen

Regeln der LAGA ((1994) [19]). Hier sind die Einbauklassen für mineralische Reststoffe (Zuordnungswerte Z0 – Z5) definiert. Die Zuordnungswerte Z3 – Z5 stehen für den Einbau bzw. die Ablagerung in Deponien gemäß TA Abfall und TA Siedlungsabfall.

Aufgrund der Schadstofffrachten (Chloride, Schwermetalle, Dioxine und Furane) stellen die Rückstände aus der Rauchgasreinigung von Müll und Sondermüllverbrennungsanlagen in der Regel Sonderabfälle dar. Die untertägige Sonderdeponierung der Rückstände erfolgt im wesentlichen in sogenannten „big bags“. „Big bags“ sind doppelwandige Kunststoffsäcke mit einem Volumen von ca. 1,5 m³. Dies entspricht einem Fassungsvermögen von ca. 1 Mg.

Als untertägige Verwertung wird die Verfüllung versatzpflichtiger Hohlräume im Bergbau betrachtet. Sie ist nicht dem Abfallrecht oder dem Bundesimmissionsschutzgesetz (BimSchG) unterworfen, sondern wird nach dem Bergrecht mit seinen technischen Regeln behandelt. Die abfallwirtschaftliche Realität der Bundesrepublik wurde in den letzten Jahren zunehmend von dieser Variante dominiert.

3.1.2 Produkte aus der Verfeuerung fossiler Brennstoffe

Die Energiegewinnung in Feuerungsanlagen führt ebenfalls zu einem beträchtlichen Ausstoß an mineralischen Reststoffen (Abfälle zur Verwertung/Entsorgung). Bei der Verbrennung von Stein- und Braunkohle fallen neben den Reaktionsprodukten aus unterschiedlichen Entschwefelungsverfahren unverbrannte Anteile an, die als Flugaschen mit dem Abgasstrom aus dem Feuerraum ausgetragen werden.

Steinkohlenflugasche (Jahresproduktion 3,7 mio t) wird aufgrund ihrer puzzolanischen Eigenschaften seit Jahrzehnten in der Zementindustrie eingesetzt. Annähernd zwei Drittel aller in der Bundesrepublik anfallenden Steinkohlenflugaschen werden als Zuschlagstoff zum Beton verwendet. Insgesamt werden über 95% der jährlich anfallenden Menge einer Verwertung zugeführt (Demmich 1996). Die Verwendung von Steinkohlenflugasche als Betonzusatzstoff erfolgt nach DIN 1045 mit Prüfzeichen des Deutschen Instituts für Bautechnik.

Im Gegensatz dazu ist der Einsatz von Braunkohlenflugasche in der Baustoffproduktion in großem Maßstab nicht realisiert. Gründe sind der Gehalt an CaSO₄, der hohe Freikalkgehalt sowie die - in Abhängigkeit vom Abbaurevier - sich stark ändernde Zusammensetzung der Braunkohlenflugasche.

Die anfallenden Mengen beliefen sich im Jahr 1992 auf 4,9 Mio t in den alten Bundesländern und 5,3 Mio t (Demmich 1996 [20]) in den neuen Bundesländern. 1995 wurden bei der Verbrennung von ca. 170 Mio Mg Braunkohle ca. 12 Mio Mg Braunkohlenflug-/Kesselasche erzeugt (Reimann 1996 [14]). Aufgrund der schwankenden Qualitäten werden Braunkohlenflugaschen überwiegend für Verfüllungs- und Rekultivierungsmaßnahmen ehemaliger Tagebaugruben eingesetzt. Dies erfolgt entweder im Rahmen des Bergrechts oder als Deponierung im Rahmen des Abfallrechts.

Zur Zeit laufen verschiedene Forschungsvorhaben, in denen Verwertungsmöglichkeiten für Braunkohlenflugaschen in den Bereichen Baustoffe, Straßenbau, Bodenverbesserung und Deponiebau untersucht werden (Demmich 1996 [20]).

3.2 Das Konzept der Inneren Barriere

Das Konzept der "Inneren Barriere" (Pöllmann et al. (1991) [2]) ist eine Entwicklung zur Immobilisierung belasteter industrieller Reststoffe. Mit Inkrafttreten des Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetzes (KrW-/AbfG) wurde mit Blick auf eine europäische abfallrechtliche Homogenisierung der Begriff „Reststoff“ durch die Begriffe „Abfall zur Entsorgung“ und „Abfall zur Verwertung“ ersetzt. Beide Begrifflichkeiten werden in dieser Arbeit gleichberechtigt verwendet. Dieses Konzept ermöglicht eine Verringerung der Auslaugbarkeit von belasteten Reststoffen durch gezielte Bildung von stabilen Phasen, den sogenannten "Speichermineralen". Die Wirkung des "Innere-Barriere-Systems" beruht auf der kristallchemischen Fixierung von Schadstoffkationen und -anionen. Geeignete Mineralphasen müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

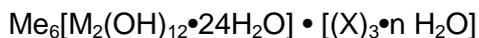
1. **Große chemische Variabilität für den Einbau von umweltrelevanten Kationen und Anionen (Diadochie und gekoppelter Ersatz).**
2. **Stabilität im geochemischen Milieu der Deponie.**
3. **Möglichkeit für Sorptionseffekte.**
4. **Permeabilitätserniedrigung durch Verdichtung bei der Bildung in der Deponie.**

Folgende Mineralgruppen bieten sich zur Verwendung als Speicherminerale besonders an:

1. **Metall-Metall-Hydroxy-Salze**



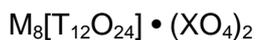
2. **Ettringitverbindungen**



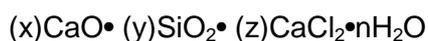
3. **Apatite**



4. **Sodalithe**



5. **Calciumchlorosilikate und Calciumchlorosilikathydrate**



Me, M, A, T = Metallionen
 X = Anionen und Oxoanionen
 (nähere Definition in Kapitel 3.4 und im Anhang)

Die Bildung dieser Speicherminerale erfolgt entweder durch thermische Behandlung mit dem Ziel wasserfreier Minerale (Apatite, Sodalithe) oder die Synthese erfolgt durch eine hydraulische Reaktion (Ettringit, Calciumaluminathydroxysalze etc.). Erstere (Apatite, Sodalithe) werden im Rahmen dieses Konzeptes als primäre Speicherminerale bezeichnet. Letztere Verbindungen werden als sekundäre Speicherminerale bezeichnet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein zweistufiger Prozeß zur Immobilisierung von belasteten Reststoffen/Abfällen eingesetzt. In einem ersten thermischen Schritt erfolgt eine Umsetzung der Reststoffabmischung zu Verbindungen mit Apatitstruktur. Im zweiten Reaktionsschritt wird durch eine hydraulische Reaktion eine weitere Inertisierung durch Ettringitbildung und Schwermetallfällung bezweckt (Abb. 13).

Nach erfolgreichen Untersuchungen im Labormaßstab in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatechnik der Universität Erlangen-Nürnberg und dem Zweckverband Sondermüll Mittelfranken (ZVSMM) (Pöllmann et al. 1996 [3], Kuzel et al. 1995 [4]) sollte in dieser Arbeit die Übertragung in einen halbtechnischen Prozeß realisiert werden.

Als Ergebnis der zitierten Versuche wurden folgende Vorschriften zur Einstellung des Gesamtchemismus der Abfallabmischung erstellt, um einen optimalen Umsatz zu den Verbindungen Ellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$ und Mayenit (C_{12}A_7) / Brownmillerit (C_4AF) zu erhalten. Mayenit und Brownmillerit stellen als hydraulische Verbindungen Precursor-Phasen für die Bildung der sekundären Speicherminerale dar.

Vorschriften zur Erstellung des Gesamtchemismus

- A) Berechnung von Al_2O_3 und Fe_2O_3 als $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$
- B) Der restliche CaO-Gehalt muß folgende Parameter erfüllen :
- $\text{CaO}/\text{CaCl}_2 = 5,3$
 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1,56$
 $\text{CaO}/\text{CaSO}_4 = 2,1$ (alle Verhältnisse molar)
- C) Gesamtalkaligehalt < 5 Gew. %

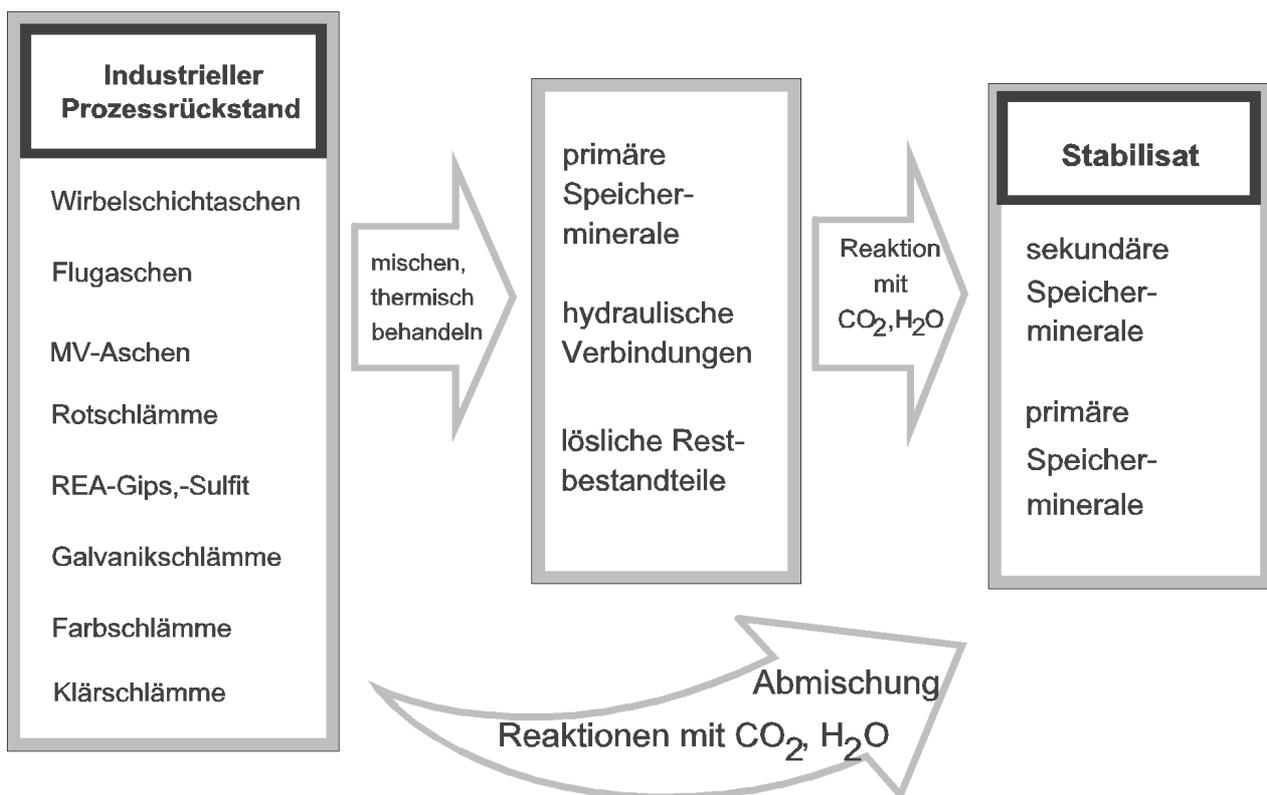


Abb. 13: Das Konzept der „Inneren Barriere“ nach Pöllmann et al. (1991) [2]

3.3 Zemente mit der hydraulisch aktiven Phase $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$

Spezialzemente im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ bestehen in der Regel aus den Hauptphasen $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, einer hydraulischen Verbindung aus der Sodalithgruppe, und aus dem Dicalciumsilikat C_2S (Belit).

Je nach Zusammensetzung können sich Zemente auf Basis dieses Calciumsulfoaluminates durch eine hohe Frühfestigkeit, durch Volumenbeständigkeit und eine Endfestigkeit vergleichbar dem Portlandzement auszeichnen. In der Literatur werden verschiedene Bezeichnungen für diese Gruppe von Zementen verwendet. Die am häufigsten zu findenden Begriffe sind: Sulfoaluminatzement (Deng Jun-An et al. (1980) [21]), Sulfoaluminat-Belit Zement (Ivashchenko (1980) [22]), Niedrigenergiezement (Mehta (1980) [23]), „supersulfated alumina-belit cement“ (Ikeda (1980) [24]), schnell erhärtender und/oder hochfrühfester Zement (Sudoh et al. (1980) [25]), Non-Alitic Zement (Mudbhatkal et al. (1986) [26]).

Ein wichtiger Anwendungsbereich der Calciumsulfoaluminatzemente ist der Einsatz in der Produktion von Expansivzementen. Die am häufigsten angewendete Technologie zur Herstellung dieser schwindungskompensierten Zemente beruht auf dem Einsatz des Calciumsulphoaluminates $C_4A_3\bar{S}$ als Aluminaträger. Sie wurde von Klein in den Vereinigten Staaten entwickelt (Kurdowski (1980) [27]). Deshalb werden sie auch als „Typ K“ Expansivzemente bezeichnet. Andere Expansivzemente enthalten als Aluminaträger CA und $C_{12}A_7$ (Typ M) oder C_3A (Typ S). Diese Typ K Zemente bestehen aus einer Mischung aus Portlandzement, einem expansivem Anteil auf Basis von $C_4A_3\bar{S}$ und aus Gips bzw. einer Mischung aus Gips und Anhydrit. Neben den USA werden sie sowohl in Japan als auch in der ehemaligen Sowjetunion und in China produziert. Die Volumenausdehnung dieser Gruppe von Zementen gehen auf die Bildung von Ettringit zurück. Hierzu existieren in der Literatur verschiedene Ansätze zur Beschreibung der auftretenden Mechanismen. Einen Überblick über die Theorien zur Expansion von Sulphoaluminatzementen gibt Cohen (1983) [28].

Calciumsulfoaluminatzemente bieten aus energetischen Gründen einige Vorteile. Die notwendige Brenntemperatur liegt zwischen 1100°C ... 1300°C und ist deutlich niedriger als für Portlandzemente, die Temperaturen ab 1450°C benötigen. Der Klinker ist relativ weich, weshalb ebenfalls weniger Mahlenergie aufgewendet werden muß.

Die Beeinflussung der Festigkeitseigenschaften, des Abbindeprozesses und die Steuerung des Expansionsverhaltens waren Gegenstand unterschiedlicher Untersuchungen. Beretka (1996) [29] variierte den Gehalt der Phase $C_4A_3\bar{S}$ mit dem Ziel Früh- und Endfestigkeit zu optimieren. Es wurde mit steigendem Calciumsulfoaluminatgehalt eine höhere Frühfestigkeit erzielt, die aber zu Lasten der Endfestigkeit geht. Der beste Kompromiß konnte in einem Anteil von 30...40 Massen.% $C_4A_3\bar{S}$ erreicht werden. Kasselouri (1995) [30] stellte fest, daß hohe Konzentrationen an CaO zu Expansion führen und bei niedrigen CaO Konzentrationen keine Expansion stattfindet. Weiterhin hat die Korngrößenverteilung einen wichtigen Einfluß auf die Expansionseigenschaften. Die Erhöhung der Frühfestigkeit durch feinere Aufmahlung wird ebenfalls von Ikeda (1980) [24] beschrieben. Die Expansionsdauer selber kann durch Zugabe von Silicastaub verkürzt werden (Lobo & Cohen (1992) [31]). Kurdowski (1980) [28] untersuchten den Einfluß des MgO-Gehaltes auf die Volumenausdehnung. Neben der Nutzung der Expansionseigenschaften weisen Sudoh et al. (1980) [25] auf die Möglichkeiten hin, schnell erhärtende und hochfeste Bindemittel herzustellen. Dies ist durch gezielte Steuerung des Hydratationsprozesses mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und CaSO_4 möglich.

In den letzten Jahren wurden verschiedene Versuche unternommen, neben natürlichen Rohstoffen industrielle Reststoffe und Abfallprodukte als Einsatzstoffe zu verwenden. Beretka et al. (1992) [32] experimentierten mit verschiedenen Ausgangsmaterialien, u.a. mit Phosphogips, einem Abfallprodukt der Düngemittelindustrie. Sahu & Majling (1994) [33] untersuchten verschiedene Abmischungen mit einer nicht näher bezeichneten tschechischen Flugasche. Ein aluminathaltiger Schlamm aus der Wasseraufbereitung war der Hauptbestandteil des Rohmehls einer von Ikeda et al. (1997) [34] in Japan durchgeführten Studie.

3.4 Kristallchemische Grundlagen

3.4.1 Verbindungen mit Apatitstruktur - Ellestadit

Die Mineralklasse der Verbindungen mit Apatitstruktur ist wegen umfangreicher Diadochiemöglichkeiten besonders artenreich. Das namensgebende Mineral, der Apatit wurde erstmals von Kokscharoff (1854) [35] beschrieben. Eine Strukturbestimmung des $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ erfolgte von Nabay-Szabo (1930) [36]. Es folgten weitere Untersuchungen struktureller Zusammenhänge durch Hendricks et al. (1932) [37], McConnel (1937) [38] & (1938) [39], Beevers & McIntyre (1946) [40], und Huges et al. (1990) [41]. Die Struktur besteht aus isolierten tetraedrischen Anionenkomplexen $(\text{PO}_4)^{3-}$ als wichtigste Baueinheit. Zwischen diesen sind Anionen 2. Stellung (F^- , Cl^- , OH^-) und Kationen (Ca^{2+}) angeordnet.

Einen Überblick über die mögliche Besetzung der Anionenpositionen erster und zweiter Stellung sowie der Kationenposition gibt Neubauer (1992) [42] (Tab. 4). Zu beachten ist, daß nicht alle Elementkombinationen realisierbar sind.

Tab. 4: Diadochiemöglichkeiten in der Apatitstruktur

$\text{M}_5(\text{TO}_4)_3\text{X}$	
M	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ , Mn^{2+} , SEE^{3+} (Seltenerdelemente), Mg^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Th^{4+} , Sn^{2+} , Tl^{3+}
T	S^{6+} , Cr^{6+} , Cr^{5+} , Se^{6+} , W^{6+} , Si^{4+} , P^{5+} , As^{5+} , Mn^{7+} , V^{5+}
X	CO_3^{2-} , Cl^- , OH^- , F^- , Br^- , O^{2-}

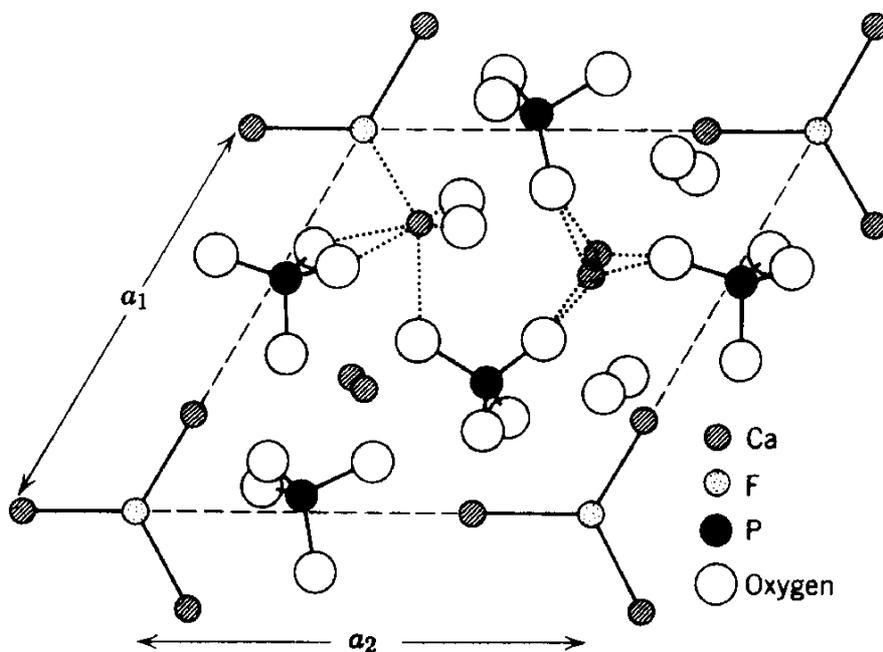


Abb. 14: Struktur von Fluorapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Projektion auf die (0001) Ebene. Die gestrichelte Linie stellt die Elementarzelle dar (Klein & Hurlbut (1977) [43]).

Im Rahmen des Konzeptes der Inneren Barriere ist eine Verbindung, die durch Substitution von $(\text{PO}_4)^{3-}$ durch $(\text{SO}_4)^{2-}$ und $(\text{SiO}_4)^{4-}$ zustande kommt, von besonderer Bedeutung. Dieser Calcium-Silikat-Sulfat-

Chlorid-Apatit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$ trägt den Mineralnamen Ellestadit und wurde erstmals von McConnell (1937) [38] beschrieben. Röntgenographische Untersuchungen dieser Verbindung wurden von Mingyuan Cheng & Yi Fang (1988) [44] und Neubauer (1992) [42] durchgeführt. Ausführlich über die Phasenbeziehungen und die Kristallchemie in Bezug auf das Vorkommen im Zementklinker arbeiteten Pliego-Cuervo & Glasser (1978) [45].

3.4.2 Ettringitverbindungen

Ettringit ist namensgebend für eine ganze Gruppe natürlicher und synthetischer Verbindungen. Er kristallisiert in langnadeligen bis kurz gedrunenen hexagonalen Prismen. Ettringit ist in seiner Zusammensetzung äußerst variabel. Es sind verschiedene Mischkristallbildungen und Diadochie-möglichkeiten beschrieben worden.

Der zur Zeit gültige Strukturvorschlag für den Sulfatettringit (trigonal, Raumgruppe P 31c) wurde von Moore & Taylor (1969) [46] veröffentlicht. Die von anderen Autoren (Bannister et al. (1936) [47], Welin (1956) (48), Bezjak & Jelenic (1966) [49]) beobachtete hexagonale Symmetrie wird als Verzwilligung gedeutet. Die Struktur (Abb. 15 u. 16) baut sich aus Säulen der Zusammensetzung $[\text{Ca}_6[(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6]_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+}$ die parallel der kristallographischen c-Richtung angeordnet sind, auf. Die Säulen bestehen wechselweise aus eckenverknüpften $(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6^{3-}$ Oktaedern und CaO_8 -Polyedern. Die 8er Koordination des Calciums ergibt sich aus vier H_2O Molekülen und aus vier OH- Gruppen. Letztere werden mit den nach oben und unten benachbarten (Al,Fe)-Koordinationspolyedern geteilt. Die Anionengruppen und weitere H_2O Moleküle finden sich in den Kanälen zwischen den Säulen $[(\text{X})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{6-}$.

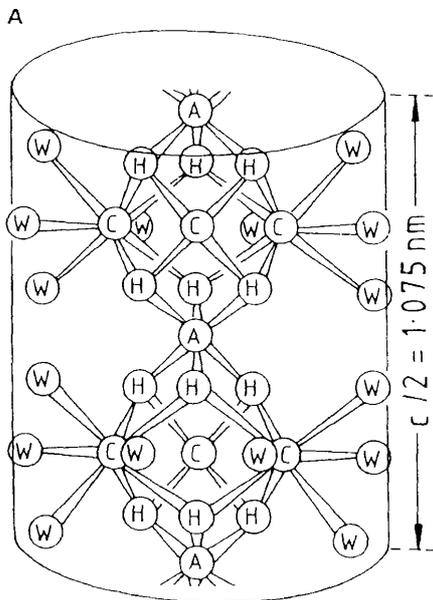


Abb. 15: Kristallstruktur des Ettringits. Projektion einer Säule in $(11\bar{2}0)$. A=Al, C=Ca, H=O einer OH Gruppe, W=O eines H_2O Moleküls.

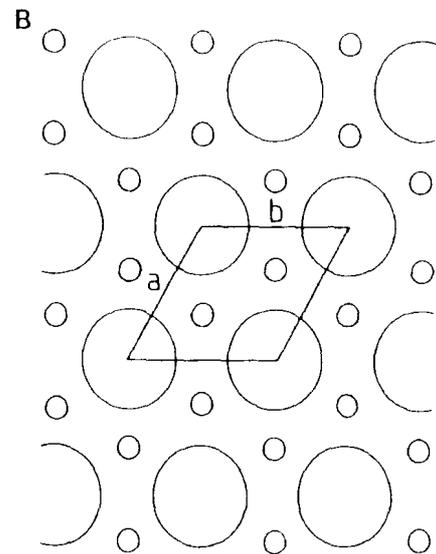


Abb. 16: Projektion in die ab-Ebene. Die großen Kreise stellen die Säulen dar, die kleinen Kreise die Kanäle der Ettringitstruktur. Die Elementarzelle mit $a = 11,23 \cdot 10^{-10}\text{m}$ ist eingezeichnet.

Durch den offenen Aufbau der Ettringitstruktur ist sowohl ein Austausch der Kationen in den Säulen, als auch der Austausch von Anionen in den Kanälen möglich. Besonders umfangreich ist die Substitution und Mischkristallbildung durch verschiedene Oxoanionen (Kumarathasan et al. (1990) [50]). Bei der Substitution der Aluminiumposition ist nahezu vollständige Mischkristallbildung mit Fe^{3+} , Cr^{3+} und Ga^{3+} möglich. Die Calcium-Substitution ist nur in geringem Umfang möglich. Auer (1992) [51] beschreibt den Ersatz von maximal 1/6 der Calciumpositionen durch Cadmium. Einen Überblick über die Kristallchemie der Verbindungen mit Ettringitstruktur gibt Tabelle 5.

Tabelle 5: Kristallchemie der Ettringite nach Pöllmann et al. (1989) [52] und Pöllmann (1991) [53]

$A_6[Me_2(OH)_{12} \cdot 24H_2O] [(X_3) \cdot nH_2O]$		
A	Me	X
Ca^{2+} , Cd^{2+} , (Sr^{2+}), (K^+)	Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Si^{4+} , Mn^{4+}	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , SO_3^{2-} , OH^- , NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- , ClO_4^- , $HCOO^-$, $[2[B(OH)_4]^- \cdot 4(OH^-)]$, $[4[B(OH)_4]^- \cdot 2(OH^-)]$, SiO_4^{4-}

3.4.3 Calciumsulfoaluminat - $C_4A_3\bar{S}$ - $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$

Das Calciumsulfoaluminat $Ca_4(Al_6O_{12})(SO_4)$ ist eine Verbindung mit Sodalithstruktur, die hydraulische Eigenschaften besitzt. Entdeckt wurde sie von Klein & Troxell (1958) [54]. Die Zuordnung zur Sodalithgruppe erfolgte durch Fukuda (1961) [55].

Sodalithe haben die sich auf eine innenzentrierte (pseudo)kubische Elementarzelle beziehende allgemeine Formel $M_8[T_{12}O_{24}]X_2$. Sie bauen sich aus TO_4 -Tetraedern auf, die durch ein Netzwerk aus Vierer- und Sechseringen den sog. Sodalithkäfig (β -cage) aufspannen. Die Besetzung der M-Position erfolgt durch große, gering geladene Kationen (cage cations). Die X-Position kann durch kugelförmige oder tetraedrische Oxoanionenkomplexe XO_4^{2-} eingenommen werden (cage anions).

Die reinen Aluminatsodalithe sind durch ein $[Al_{12}O_{24}]^{12-}$ Netzwerk, zweiwertige Kationen und einen tetraedrischen Anionenkomplex XO_4^{2-} charakterisiert. Dieses Netzwerk ist in seiner Anordnung durch Rotation und Verkippung der TO_4 -Tetraeder in Abhängigkeit von der Größe der Käfigkationen und -anionen flexibel. Diese Strukturänderung wird als partieller Kollaps (Pauling (1930) [56]), „folding“ oder „crumpling“ (Depmeier (1988) [57]) bezeichnet. Sie führt zu einer Symmetrierniedrigung der idealen kubischen Struktur über Gruppen/Untergruppen Beziehungen zu tetragonalen und orthorhombischen Strukturen. Die Deformation wird als Kippwinkel δ angegeben, um den ein TO_4 -Tetraeder um die lokale $\bar{4}$ -Achse der idealen Struktur gedreht ist (Depmeier (1988) [57]). Eine Phase einer definierten Zusammensetzung kann verschiedene Übergänge von der höhersymmetrischen Hochtemperaturmodifikation zu niedrigsymmetrischen Tieftemperaturmodifikationen zeigen.

Die Struktur des Calciumsulfoaluminates $C_4A_3\bar{S}$ wurde von verschiedenen Autoren bearbeitet, die teilweise zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen. Eine Zusammenstellung gibt nachfolgende Tabelle.

Tab. 6: Zusammenfassung der existierenden Strukturbestimmungen für das Calciumsulphoaluminat.

Strukturbestimmungen $C_4A_3\bar{S}$			
Autor	Symmetrie	Raumgruppe	Gitterparameter
Kondo (1965) [58]	Kubisch	$I\bar{2}3$	$a_0 = 9,190 \cdot 10^{-10} \text{m}$
Saalfeld & Depmeier (1972) [59]	Kubisch	$I\bar{4}3m$	$a_0 = 9,205 \cdot 10^{-10} \text{m}$
Zhang Peixing et al. (1992) [60]	Tetragonal	$P\bar{4}c2$	$a_0 = 13,031 \cdot 10^{-10} \text{m}$ $c_0 = 9,163 \cdot 10^{-10} \text{m}$
Brenchley & Weller (1992) [61]	Kubisch	$I\bar{4}3m$	$a_0 = 9,022 \cdot 10^{-10} \text{m}$
Calos et al. (1995) [62]	Orthorhombisch	$Pcc2$	$a_0 = 13,028 \cdot 10^{-10} \text{m}$ $b_0 = 13,037 \cdot 10^{-10} \text{m}$ $c_0 = 9,161 \cdot 10^{-10} \text{m}$

Darüberhinaus existieren in der ICDD-Datenbank Indizierungsvorschläge von Halstead & Moore (1962) [63] und Krstanovic et al. (1992) [64]. Erstere arbeiteten mit einer kubischen Elementarzelle mit $a_0 = 18,39 \cdot 10^{-10} \text{m}$ (ICDD-Karte Nr. 33-256), wohingegen letztere eine tetragonale Aufstellung mit $a_0 = 13,03 \cdot 10^{-10} \text{m}$ und $c_0 = 9,161 \cdot 10^{-10} \text{m}$ wählten (ICDD-Karte Nr. 42-1478).

Eigene Untersuchungen (Kap 4.3.1.2) stehen in Einklang mit der Arbeit von Calos et al., die die plausibelste der oben genannten Strukturbestimmungen darstellt. Sie fußt auf den Ergebnissen von

Neutronenbeugung, IR-Spektroskopie und NMR. Mit ihr läßt sich ein gemessenes Pulverdiffraktogramm am vollständigsten beschreiben. Sie entwarfen eine zweifache Sodalith-Überstruktur, die durch z-Modulation des Netzwerkes in Richtung [110] der kubischen Subzelle zustande kommt. Der Kippwinkel der TO_4 -Tetraeder ist der größte aller bis jetzt bestimmten Aluminatsodalithe (Depmeier (1988) [57]).

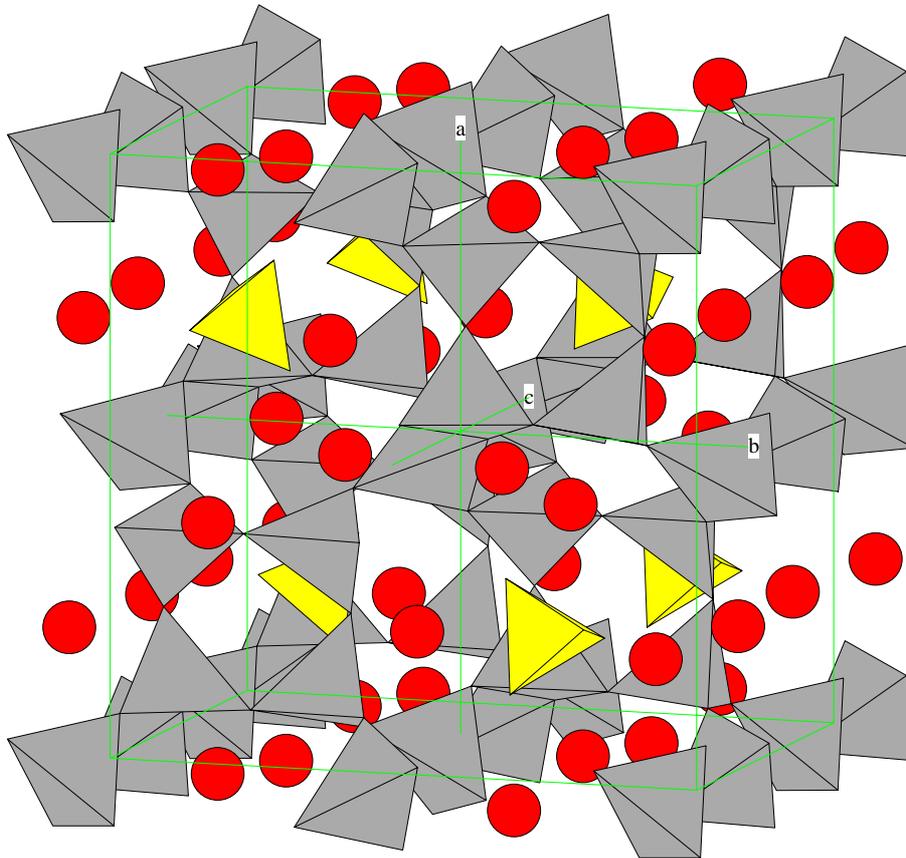


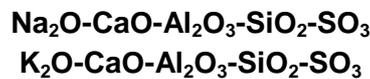
Abb. 17: Die Struktur von $C_4A_3\bar{S}$ nach Calos et al. (1995) [62]. Die Elementarzelle und die Lage der Gittervektoren sind grün eingezeichnet (rote Kreise Ca^{2+} , graue Tetraeder AlO_4^{5-} , gelbe Tetraeder SO_4^{2-}).

4. Ergebnisse

4.1 Untersuchungen in den Basissystemen

In Ergänzung zu den von Stemmermann (1992) [65] und Neubauer (1992) [42] durchgeführten grundlegenden Arbeiten zum Konzept der „Inneren Barriere“ wurden in dieser Arbeit weitergehende Untersuchungen in relevanten Basissystemen vorgenommen. Ziel war die Klärung des Einflusses der Alkalien K_2O und Na_2O auf die Phasenzusammensetzung im zugrundeliegenden quaternären System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$. Dies ist deswegen von Interesse, da viele Reststoffe/Abfälle - vor allem Filterstäube und Sorptionsprodukte aus der Rauchgasreinigung - Alkaligehalte im Prozentbereich aufweisen.

Das System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ ist hinreichend bekannt. Die Subsolidusbeziehungen auf der CaO -reichen Seite wurden z.B. ausführlich von Pliego-Cuervo & Glasser (1979) [66] studiert. Folgende Systeme waren Gegenstand der eigenen Untersuchungen:



Experimentell wurde so vorgegangen, daß Festkörpersynthesen im Labormaßstab (Platintiegel) aus den Edukten CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , $CaSO_4$ und Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurden. Jede Probe wurde dreimal für 30 min gesintert. Zwischen diesen Sinterschritten wurde in einer Scheibenschwingmühle mit Achateinsatz aufgemahlen, um einen möglichst vollständigen Reaktionsumsatz zu erhalten. Die Abschreckung erfolgte an Luft.

Die Auswahl der Abmischungen wurde derart durchgeführt, daß verschiedene zur Basisfläche ($CaO-Al_2O_3-SiO_2$) parallele Ebenen des Vierstoffsystems $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4$ gewählt wurden, die sich im $CaSO_4$ -Gehalt unterscheiden. Dazu wurde jeweils eine für alle Synthesen gleiche Konzentration an Alkalien zugefügt. Innerhalb dieser einzelnen Ebenen wurden verschiedene darstellende Punkte nach dem in Abb. 18 gezeigten Schema gesetzt.

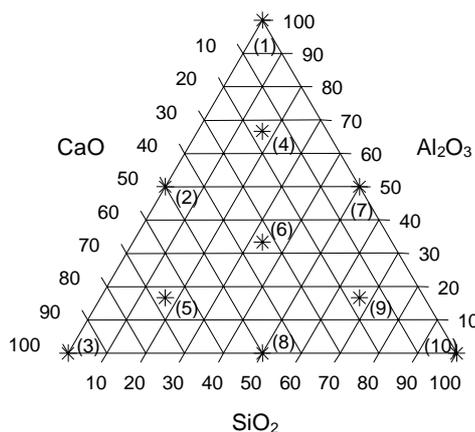


Abb. 18: Darstellung der Zusammensetzungen der Synthesen in der Ebene $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$

Es wurden drei verschiedene Sulfatgehalte (10, 20 und 30 Mol%) bezogen auf die Gesamteinwaage realisiert. Die Stöchiometrie der Einwaagen setzt sich zusammen aus 10 Mol% Na_2O bzw. K_2O , $CaSO_4$ in verschiedenen Konzentrationen (10, 20 und 30 Mol%) und eine Kombination von Al_2O_3 , CaO und SiO_2

nach obigem Schema. In der Summe ergeben sich 100 Mol%. Eine Übersicht über die Zusammensetzung der durchgeführten Synthesen gibt Tabelle 7 und 8.

Tab. 7: Stöchiometrie der Synthesen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$

	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{SiO}_2$	CaSO_4	Na_2O
jeweils 10 Synthesen N1-N10	80 Mol%	10 Mol%	10 Mol%
jeweils 10 Synthesen N11-N20	70 Mol%	20 Mol%	10 Mol%
jeweils 10 Synthesen N21-N30	60 Mol%	30 Mol%	10 Mol%

Tab. 8: Stöchiometrie der Synthesen im System $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$

	$\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{SiO}_2$	CaSO_4	K_2O
jeweils 10 Synthesen K1-K10	80 Mol%	10 Mol%	10 Mol%
jeweils 10 Synthesen K11-K20	70 Mol%	20 Mol%	10 Mol%
jeweils 10 Synthesen K21-K30	60 Mol%	30 Mol%	10 Mol%

Untersucht wurden die Phasenbildungen bei den Sintertemperaturen 700, 800, 900 und 1000°C. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Syntheseprodukte nicht unbedingt ein thermodynamisches Gleichgewicht, sondern vielmehr eingefrorene Sinterprozesse darstellen. Da es sich um Festkörpersynthesen handelt, spielt die Reaktionskinetik eine entscheidende Rolle. Es ist bei diesem Vorgehen eine gute Näherung zu in technischen Brennprozessen auftretenden Reaktionen gegeben.

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Synthesen bezogen auf die Oxide Al_2O_3 , CaO und SiO_2 wird als Molverhältnis $A_x C_y S_z$ durch die Indizes x , y und z angegeben. Der bei der Reaktionstemperatur von 1000°C auftretende Phasenbestand ist im folgenden wiedergegeben, um die stattfindenden Mechanismen zu diskutieren. Die bei niedrigeren Temperaturen durchgeführten Versuche zeigten im wesentlichen einen unvollständigeren Reaktionsumsatz. Die Ergebnisse dieser Versuche sind im Anhang aufgeführt.

4.1.1 Phasenbestand im System Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ nach dem Sintern bei 1000°C

Stöchiometrie der Synthese (10 Mol% CaSO ₄)	Phasenbestand nach dem Sintern
80 Mol% A ₁ C ₀ S ₀ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (Probe N 1)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃
80 Mol% A _{0,5} C _{0,5} S ₀ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 2)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA, C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaO
80 Mol% A ₀ C ₁ S ₀ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 3)	CaO, CaSO ₄ Na ₂ SO ₄
80 Mol% A _{4/6} C _{1/6} S _{1/6} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 4)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ , CaO, SiO ₂
80 Mol% A _{1/6} C _{4/6} S _{1/6} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 5)	C ₁₂ A ₇ C ₂ S (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaO
80 Mol% A _{1/3} C _{1/3} S _{1/3} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 6)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
80 Mol% A _{0,5} C ₀ S _{0,5} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 7)	Na ₈ [(SO ₄)/(AlSiO ₄) ₆] CS Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
80 Mol% A ₀ C _{0,5} S _{0,5} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 8)	C ₃ S ₂ C ₂ S (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ SiO ₂
80 Mol% A _{1/6} C _{1/6} S _{4/6} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 9)	Na ₈ [(SO ₄)/(AlSiO ₄) ₆] CS (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
80 Mol% A ₀ C ₀ S ₁ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 10)	CS (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ SiO ₂

Stöchiometrie der Synthese (20 Mol% CaSO ₄)	Phasenbestand nach dem Sintern
70 Mol% A ₁ C ₀ S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 11)	C ₄ A ₃ \bar{S} Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃
70 Mol% A _{0,5} C _{0,5} S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 12)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA, C ₁₂ A ₇ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ Al ₂ O ₃ , CaO
70 Mol% A ₀ C ₁ S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 13)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ CaO
70 Mol% A _{4/6} C _{1/6} S _{1/6} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 14)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
70 Mol% A _{1/6} C _{4/6} S _{1/6} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 15)	C ₄ A ₃ \bar{S} C ₂ S (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ , CaO
70 Mol% A _{1/3} C _{1/3} S _{1/3} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 16)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA C ₃ S ₂ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
70 Mol% A _{0,5} C ₀ S _{0,5} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 17)	Na ₈ [(SO ₄)/(AlSiO ₄) ₆] NaAlSi ₃ O ₈ CS C ₃ S ₂ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
70 Mol% A ₀ C _{0,5} S _{0,5} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 18)	CS C ₃ S ₂ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaSO ₄ Na ₂ SO ₄ SiO ₂

70 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 19)	$Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3, SiO_2
70 Mol% $A_0C_0S_1$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 20)	CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ SiO_2

Stöchiometrie der Synthese (30 Mol% $CaSO_4$)	Phasenbestand nach dem Sintern
60 Mol% $A_1C_0S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 21)	$C_4A_3\bar{S}$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3
60 Mol% $A_{0,5}C_{0,5}S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 22)	$C_4A_3\bar{S}$ CA $CaSO_4$ Al_2O_3, CaO
60 Mol% $A_0C_1S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 23)	$(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ CaO
60 Mol% $A_{4/6}C_{1/6}S_{1/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 24)	$C_4A_3\bar{S}$ CA $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3, CaO, SiO_2
60 Mol% $A_{1/6}C_{4/6}S_{1/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 25)	$C_4A_3\bar{S}$ CA C_2S $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3, CaO
60 Mol% $A_{1/3}C_{1/3}S_{1/3}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 26)	$C_4A_3\bar{S}$ CA C_3S_2 $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3

60 Mol% $A_{0,5}C_0S_{0,5}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 27)	$Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ $NaAlSi_3O_8$ CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3, SiO_2
60 Mol% $A_0C_{0,5}S_{0,5}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 28)	C_3S_2 $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Na_2SO_4 SiO_2
60 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 29)	$Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3, SiO_2
60 Mol% $A_0C_0S_1$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 30)	CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ SiO_2

Die Festkörperreaktionen führten in der Regel nicht zur Einstellung eines Reaktionsgleichgewichtes. Vollständiger Reaktionsumsatz zum Gleichgewicht wurde nur bei den Proben N1, N3, N6, N7, N8, N10, N11, N20 und N21 erreicht.

Das Einbringen der fünften Komponente Na_2O in das System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ hat auf die Phasenbildung im folgenden beschriebene Auswirkungen. Natrium ist im wesentlichen an Sulfate unterschiedlicher Zusammensetzung gebunden ($Na_4Ca(SO_4)_3$, $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$). Im SiO_2 -reichen, CaO -armen Bereich des Systems bildet sich mit $Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ (Nosean) eine natriumhaltige Sodalithverbindung. In den Synthesen N17 und N27 koexistiert dieser Feldspatvertreter mit $NaAlSi_3O_8$ (Albit).

Im Al_2O_3 -reichen, SiO_2 -armen Teilbereich des Systems bildet sich das Calciumsulphoaluminat $C_4A_3\bar{S}$ (Ye'elimite). Dabei handelt es sich ebenfalls um eine Verbindung vom Strukturtyp der Sodalithe. Inwiefern Mischkristallbildung zwischen beiden Sodalithverbindungen stattfinden kann, ist bis jetzt noch nicht bekannt. Natrium ist in diesem Bereich des Systems ausschließlich in Sulfaten stabil.

Je nach Stöchiometrie der Abmischung treten verschiedene Calciumsilikate (CS, C_2S , C_3S_2) auf. Unabhängig vom Gesamtchemismus entsteht bei unvollständiger Synthesereaktion anstelle des Monocalciumaluminates (CA) die Phase Mayenit ($C_{12}A_7$). Nach Nurse et al. (1965) [67] & [68] ist die Verbindung $C_{12}A_7$ unter normalen Herstellungsbedingungen an Luft nicht völlig kristallwasserfrei. Die Hydroxyl-Ionen sind zwingend notwendig zur Stabilisierung der Hohlräume der Defektstruktur. Die korrekte Zusammensetzung von $C_{12}A_7$ wird deshalb durch die Formel $C_{11}A_7.CaX$ (mit $X = \frac{1}{2} O^{2-}, OH^-, Cl^-, F^-$) beschrieben (Zhmoidin & Chatterjee (1984) [69]). Der Sulfat-Silicocarnotit $C_5S_2\bar{S}$, der sich nach Muzhen et al. (1992) [70] erst ab $1298^\circ C$ wieder in C_2S und $CaSO_4$ zersetzt, trat bei der Reaktionstemperatur von $1000^\circ C$ nicht mehr auf. In der Synthesereihe mit der Sinter Temperatur $900^\circ C$ wurde die Bildung diese Phase noch beobachtet.

4.1.2 Phasenbestand im System K_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - SO_3 nach dem Sintern bei $1000^\circ C$

Stöchiometrie der Synthese (10 Mol% $CaSO_4$)	Phasenbestand nach dem Sintern
80 Mol% $A_1C_0S_0$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (Probe K 1)	CA K_2SO_4 Al_2O_3
80 Mol% $A_{0,5}C_{0,5}S_0$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 2)	CA $C_{12}A_7$ K_2SO_4 Al_2O_3
80 Mol% $A_0C_1S_0$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K3)	CaO, K_2SO_4
80 Mol% $A_{4/6}C_{1/6}S_{1/6}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 4)	C_2AS C_2S CA K_2SO_4 Al_2O_3, SiO_2
80 Mol% $A_{1/6}C_{4/6}S_{1/6}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 5)	$C_{12}A_7$ C_2S C_3A K_2SO_4 CaO
80 Mol% $A_{1/3}C_{1/3}S_{1/3}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 6)	C_2AS C_2S CA K_2SO_4 Al_2O_3, SiO_2
80 Mol% $A_{0,5}C_0S_{0,5}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 7)	$KAISiO_4$ CS K_2SO_4 Al_2O_3, SiO_2
80 Mol% $A_0C_{0,5}S_{0,5}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 8)	C_2S K_2SO_4 SiO_2
80 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 9)	C_2AS CS K_2SO_4 Al_2O_3, SiO_2
80 Mol% $A_0C_0S_1$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 10)	CS K_2SO_4 SiO_2

Stöchiometrie der Synthese (20 Mol% CaSO ₄)	Phasenbestand nach dem Sintern
70 Mol% A ₁ C ₀ S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% K ₂ O (K 11)	C ₄ A ₃ \bar{S} K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃
70 Mol% A _{0,5} C _{0,5} S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% K ₂ O (K 12)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA, C ₁₂ A ₇ K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ , CaO
70 Mol% A ₀ C ₁ S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% K ₂ O (K 13)	K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ SO ₄ CaO
70 Mol% A _{4/6} C _{1/6} S _{1/6} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% K ₂ O (K 14)	C ₄ A ₃ \bar{S} C ₂ AS K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
70 Mol% A _{1/6} C _{4/6} S _{1/6} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% K ₂ O (K 15)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA C ₁₂ A ₇ K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ SO ₄ CaO
70 Mol% A _{1/3} C _{1/3} S _{1/3} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% K ₂ O (K 16)	C ₄ A ₃ \bar{S} C ₂ AS C ₂ S CS K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
70 Mol% A _{0,5} C ₀ S _{0,5} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% K ₂ O (K 17)	C ₄ A ₃ \bar{S} KAISi ₂ O ₆ CS K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ Al ₂ O ₃ , SiO ₂
70 Mol% A ₀ C _{0,5} S _{0,5} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% K ₂ O (K 18)	C ₃ S ₂ C ₂ S K ₂ Ca ₂ (SO ₄) ₃ K ₂ SO ₄ SiO ₂

70 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 19)	C_2AS CS $K_2Ca_2(SO_4)_3$ K_2SO_4 Al_2O_3, SiO_2
70 Mol% $A_0C_0S_1$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 20)	CS $K_2Ca_2(SO_4)_3$ K_2SO_4 SiO_2

Stöchiometrie der Synthese (30 Mol% $CaSO_4$)	Phasenbestand nach dem Sintern
60 Mol% $A_1C_0S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 21)	$C_4A_3\bar{S}$ $K_2Ca_2(SO_4)_3$ K_2SO_4 Al_2O_3
60 Mol% $A_{0,5}C_{0,5}S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 22)	$C_4A_3\bar{S}$ CA $K_2Ca_2(SO_4)_3$ Al_2O_3, CaO
60 Mol% $A_0C_1S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 23)	$K_2Ca_2(SO_4)_3$ CaO
60 Mol% $A_{4/6}C_{1/6}S_{1/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 24)	$C_4A_3\bar{S}$ $K_2Ca_2(SO_4)_3$ Al_2O_3, SiO_2
60 Mol% $A_{1/6}C_{4/6}S_{1/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 25)	$C_4A_3\bar{S}$ C_2S $K_2Ca_2(SO_4)_3$ CaO
60 Mol% $A_{1/3}C_{1/3}S_{1/3}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 26)	$C_4A_3\bar{S}$ C_2AS C_3S_2 $K_2Ca_2(SO_4)_3$ SiO_2, Al_2O_3
60 Mol% $A_{0,5}C_0S_{0,5}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 27)	$C_4A_3\bar{S}$ $KAlSi_2O_6$ CS $K_2Ca_2(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3, SiO_2

60 Mol% $A_0C_{0,5}S_{0,5}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 28)	C_3S_2 $K_2Ca_2(SO_4)_3$ $CaSO_4$ SiO_2
60 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 29)	$C_4A_3\bar{S}$ CS $K_2Ca_2(SO_4)_3$ Al_2O_3, SiO_2
60 Mol% $A_0C_0S_1$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% K_2O (K 30)	CS $K_2Ca_2(SO_4)_3$ SiO_2

Aufgrund der Synthesebedingungen verliefen einige Reaktionen wie in den Untersuchungen zum System Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - SO_3 unvollständig bzw. stellten in ihrer Phasenzusammensetzung ein Ungleichgewicht dar (Synthesen K4, K5, K6, K12, K14, K15, K16, K17, K18, K22, K26, K27).

Das Calciumsulfoaluminat bildet sich im Gegensatz zu den Synthesereihen mit Na_2O erst bei einer Sulfatkonzentration von 20 Mol% $CaSO_4$. In der Synthesereihe mit 10 Mol% $CaSO_4$ ist als sulfathaltige Phase nur das Kaliumsulfat K_2SO_4 stabil. Bei höherem $CaSO_4$ Gehalt bildet sich mit $C_2K\bar{S}_3$ (Calcium Langbeinit) ein weiteres komplexes Sulfat.

Neben den Sulfaten traten als weitere kaliumhaltige Phasen nur Kalsilit $KAlSiO_4$ und der Feldspatvertreter Leucit $KAlSi_2O_6$ auf. Eine kaliumhaltige Sodalithverbindung analog dem System Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - SO_3 konnte nicht beobachtet werden. Es bilden sich die der Stöchiometrie der Abmischungen entsprechenden Calciumaluminat und Calciumsilikate. Im Unterschied zur Na_2O -Versuchsreihe konnte mit Gehlenit C_2AS die Bildung einer weiteren ternären Phase festgestellt werden.

In den durchgeführten Untersuchungen traten keine neuen Phasen auf, die sich durch ihre strukturellen Eigenschaften als „Speicherminerale“ auszeichnen und sich somit für das Konzept der „Inneren Barriere“ anbieten. Die Anwesenheit von Alkalien führt überwiegend zur Bildung von löslichen Sulfaten verschiedener Zusammensetzung. Allein im Stabilitätsbereich der natriumhaltigen Sodalithe besteht die Möglichkeit der Fixierung in stabileren Phasen mit Speichermineralcharakter.

4.2 Immobilisierung von Reststoffen/Abfällen

In den im folgenden beschriebenen Untersuchungen wurden Reststoffe/Abfälle nach dem Konzept der „Inneren Barriere“ behandelt, um die darin enthaltenen Schadstoffe immobil zu fixieren. Dies erfolgt durch gezielte Veränderung des Phasenbestandes in einem zweistufigen Prozeß. Die Bindung der Schadstoffe erfolgt dabei einerseits in einem Calcium-Silikat-Sulfat-Apatit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$ mit dem Mineralnamen Ellestadit als primärem Speichermineral und andererseits in dem sekundären Speichermineral Ettringit, einem Calciumaluminathydroxysalz, das durch Hydratation der Precursorphasen Mayenit bzw. Brownmillerit entsteht.

Um den Umsatz zu dem primären Speichermineral und den Precursorphasen zu erhalten, muß ein definierter Ausgangschemismus eingestellt werden. Erreicht wird dies durch Abmischung verschiedener Reststoffe und Additive. Die Richtlinien zur Einstellung des Gesamtchemismus wurden in Kuzel et al. 1995 [4] erarbeitet.

4.2.1 Ausgangssubstanzen

Als Abfälle/Reststoffe bzw. notwendige Additive zur Einstellung des Chemismus wurden eingesetzt:

- **FSS:** E-Filterstaub aus einer Sondermüllverbrennungsanlage
- **RGR:** Rauchgasreinigungsprodukt einer Müllverbrennungsanlage (es handelt sich um ein Mischprodukt bestehend aus den Stäuben der Vorentstaubung und dem Reaktionsprodukt aus dem Sprühabsorptionsverfahren (Trockensprühabsorption))
- **REA:** REA-Gips aus einem Steinkohlekraftwerk
- **WFKH:** Als CaO-Komponente wurde ein industrielles Weißfeinkalkhydrat eingesetzt
- **QZM:** Als SiO_2 -Komponente wurde ein industrielles Quarzmehl verwendet

4.2.2 Chemische und mineralogische Charakterisierung der Ausgangssubstanzen

Die Phasenanalyse erfolgte röntgenographisch mittels Pulverdiffraktometrie. Die chemische Zusammensetzung der Reststoffe wurde mit verschiedenen Methoden ermittelt (Röntgenfluoreszenzanalyse, Atomabsorptionsspektrometrie, klassische naßchemische Methoden zur Sulfat- und Chlorid-Bestimmung):

E-Filterstaub aus einer Sondermüllverbrennungsanlage

Phasenbestand:	NaCl	Halit	CaTiO ₃	Perowskit
	SiO ₂	Quarz	Na ₂ Ca(SO ₄) ₂	Glauberit
	Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat		
	ZnTiO ₃	Zink-Titanoxid		

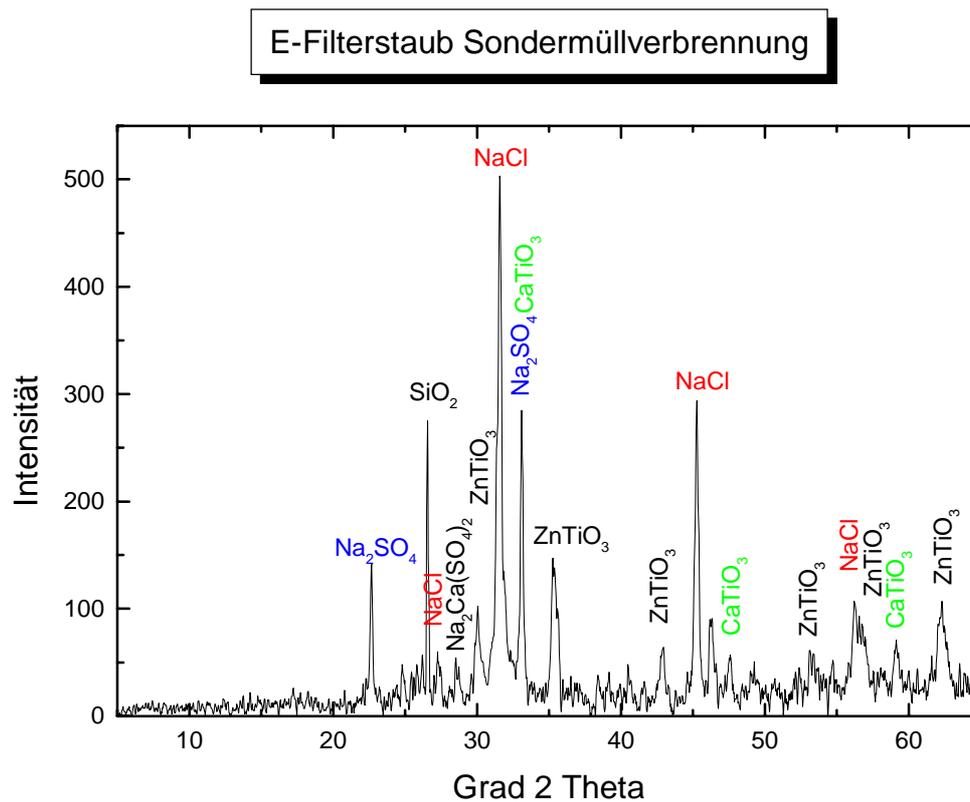


Abb. 19: Röntgenbeugungsdiagramm des E-Filterstaubes einer Sondermüllverbrennungsanlage mit Zuordnung der wichtigsten Reflexe (Cu K.-Strahlung)

Chemische Zusammensetzung (FSS):

Tab. 9: Hauptelemente (in Gew.%):

CaO	12,2	SiO ₂	12,3	Mn ₂ O ₃	0,2	SO ₃	17,9
Na ₂ O	8,4	Fe ₂ O ₃	8,1	TiO ₂	4,2	P ₂ O ₅	2,0
NaCl	16,7	Al ₂ O ₃	4,4	PbO	1,0	GV(600°C)	0,05
K ₂ O	4,7	MgO	2,6	ZnO	4,5	Gesamt	99,2

Tab. 10: Spurenelemente (in ppm):

As	82	Cr	1603	Zn	35621	Sn	923
Pb	9337	Cu	5084	Ba	2772	Sb	645
Cd	166	Ni	1244	Mo	779		
Co	279	V	831	P	7990		

Rauchgasreinigungsprodukt einer Müllverbrennungsanlage:

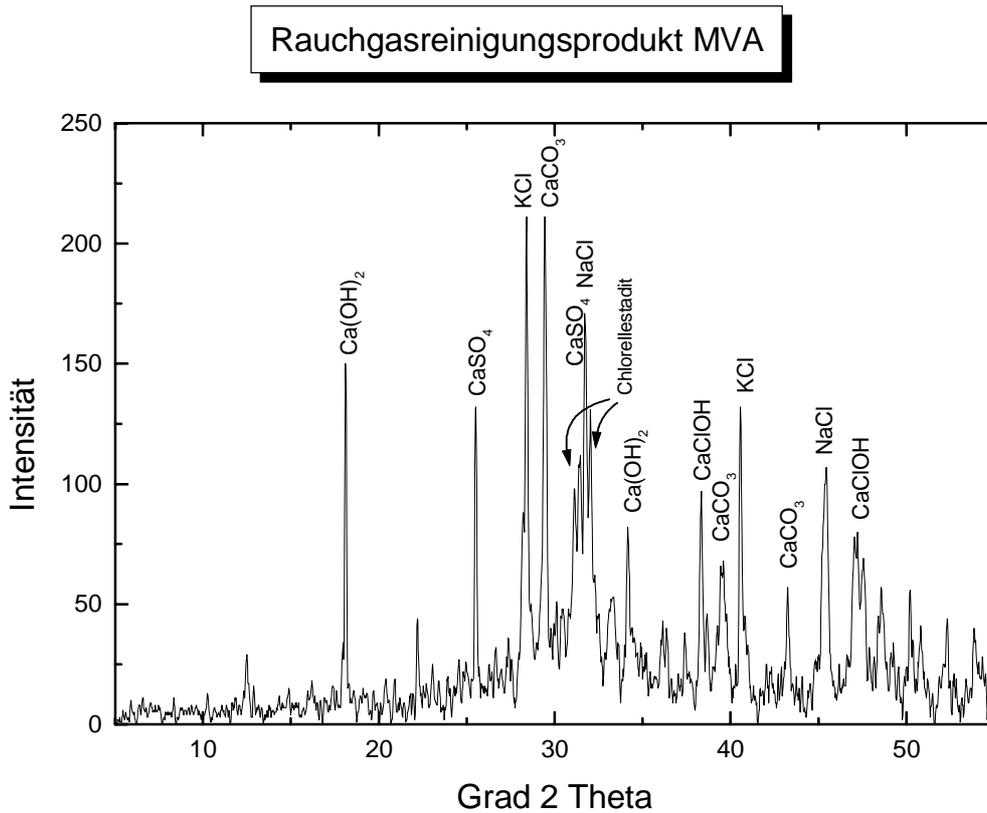


Abb. 20: Röntgenbeugungsdiagramm des Rauchgasreinigungsproduktes einer Müllverbrennungsanlage mit Zuordnung der wichtigsten Reflexe (Cu K.-Strahlung)

Phasenbestand: NaCl Halit CaCO₃ Calcit
 KCl Sylvin Ca(OH)₂ Portlandit
 CaSO₄ Anhydrit CaClOH Calcium Chlorid Hydroxyd
 Ca₁₀(SiO₄)₃(SO₄)₃Cl₂ Chlorellestadit

Chemische Zusammensetzung (RGR):

Tab. 11: Hauptelemente (in Gew.%):

CaO	19,5	SiO ₂	10,7	Mn ₂ O ₃	0,1	SO ₃	8,5
CaCl ₂	24,3	Fe ₂ O ₃	1,5	TiO ₂	1,0	P ₂ O ₅	1,1
Na ₂ O	4,1	Al ₂ O ₃	6,4	PbO	0,7	GV(600°C)	13,4
K ₂ O	2,8	MgO	1,8	ZnO	2,9	Gesamt	98,8

Tab. 12: Spurenelemente (in ppm):

As	30	Cr	305	Zn	22796	Sn	1218
Pb	6526	Cu	1635	Ba	1481	Sb	1068
Cd	423	Ni	164	Mo	26		
Co	45	V	36	P	4497		

REA-Gips

Als Sulfatträger wurde ein Rauchgasentschwefelungsgips aus einem Steinkohlekraftwerk eingesetzt. Neben $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Gips) enthielt er geringe Mengen an SiO_2 (Quarz).

Tab. 13: Ergebnis der chemischen Analyse des REA-Gipses (in Massen %):

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	SO ₃	GV (600°C)	Gesamt
30,3	3,1	0,3	0,6	0,2	0,02	0,02	43,7	20,8	99,0

Industrielles Weißfeinkalkhydrat

Als CaO-Träger wurde ein industrieller Weißfeinkalk verwendet. Neben der Hauptphase $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Portlandit) enthielt dieses Produkt als Nebenphasen CaCO_3 (Kalzit) und das Dicalciumsilikat C_2S .

Tab. 14: Ergebnis der chemischen Analyse des Weißfeinkalkhydrates (in Massen %):

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	SO ₃	GV (1000°C)	Gesamt
66,2	3,6	1,3	0,6	0,3	0,03	0,03	0,7	26,8	99,6

Industrieller Quarz

Als SiO_2 -Träger wurde ein industrielles Quarzmehl verwendet.

Tab. 15: Ergebnis der chemischen Analyse des Quarzmehls (in Massen %):

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	GV (1000°C)	Gesamt
0,02	98,9	0,03	0,6	0,03	0,03	0,15	0,02	0,2	100,0

Die Abmischung der beschriebenen Abfälle/Reststoffe und Additive wurde nach den im BayFORREST (Bayerischer Forschungsverbund Abfallforschung und Reststoffverwertung) Forschungsvorhaben F 7 „Eluierverhalten fester Rückstände aus der thermischen Abfallverwertung und Entsorgung“ (Kuzel et al. (1995) [7]) erarbeiteten Richtlinien durchgeführt. Hierin sind die folgenden Parameter definiert, die die erforderlichen stöchiometrischen Verhältnisse der Komponenten Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , CaO , Cl_2 und SO_3 zueinander angeben.

Richtlinien zur Einstellung des Gesamtchemismus:

$$\begin{aligned}
 (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \text{ zu CaO} &= 2:1 \text{ (molar)} \\
 \text{restliches CaO muß folgenden Bedingungen genügen:} \\
 \text{CaO/CaCl}_2 &= 5,3 \\
 \text{CaO/CaSO}_4 &= 2,1 \\
 \text{CaO/SiO}_2 &= 1,56 \text{ (alle molar)}
 \end{aligned}$$

Die Reststoffabmischung einschließlich der notwendigen Additive hatte die folgende Zusammensetzung (Tab. 16). Für die thermische Behandlung im Drehrohrofen wurde diese Mischung pelletiert. Der Chemismus ist in Tab. 17 und Tab. 18 zusammengefaßt.

Tab. 16: Zusammensetzung der Reststoffabmischung

	FSS	RGR	REA	WFKH	QZM
Gew. %	9,7%	29,1%	22,6%	27,8%	10,7%

Tab. 17: Chemismus der Reststoffabmischung - Hauptelemente (in Gew. %):

CaO	32,1	NaCl	1,6	MgO	1,2	SO ₃	14,3
SiO ₂	16,6	CaCl ₂	7,1	TiO ₂	0,7	Mn ₂ O ₃	0,1
Fe ₂ O ₃	1,4	Na ₂ O	2,0	PbO	0,3	P ₂ O ₅	0,5
Al ₂ O ₃	2,7	K ₂ O	1,3	ZnO	1,3	GV(600°C)	16,1
						Gesamt	99,2

Tab. 18: Chemismus der Reststoffabmischung - Spurenelemente (in ppm):

As	11	Cr	244	Zn	10089	Sn	443
Pb	2805	Cu	969	Ba	700	Sb	373
Cd	139	Ni	168	Mo	83	Ti	4180
Co	40	V	91				

4.2.3 Versuchsparmeter

Um die Übertragbarkeit der unter statischen Bedingungen im Labortiegel geführten Untersuchungen (Kuzel et al. (1995) [4]) unter den Versuchsbedingungen der Drehrohrofenanlage zu überprüfen, wurden Versuche unter Variation von Reaktionszeit und Sintertemperatur durchgeführt. Die Sinterzeiten des Brenngutes ergeben sich aus den Verweilzeitversuchen zum Massendurchsatz durch die Ofenanlage und aus der Ermittlung der Temperaturprofile im Drehrohr (Kastenmeier (1996) [14]). Es wurde eine Versuchsreihe mit ca. 15 Minuten Sinterdauer, und eine Versuchsreihe mit ca. 20 Minuten Sinterdauer gefahren. Tabelle 19 gibt die eingestellten Parameter an der Versuchsanlage wieder.

Tab. 19: Versuchsparmeter der thermischen Behandlung

Drehrohr- neigung	Drehzahl des Ofenrohres	Sinterdauer	Ofentemperaturen in [°C]	Probenbe- zeichnung
6°	1 U/min	20,6 min	750, 775, 800, 825, 850, 875, 900, 950, 1000	Versuchsreihe A
8°	1 U/min	14,6 min	775, 800, 825, 850, 875,	Versuchsreihe B

4.2.4 Phasenbestand nach der thermischen Behandlung

Die mineralogische Zusammensetzung der Reststoffabmischung nach der thermischen Behandlung wurde durch röntgenographische Phasenanalyse ermittelt.

Ziel ist die Umsetzung der Abmischung zu dem primären Speichermineral Ellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$ und zu den hydraulisch reagierenden Phasen Mayenit (C_{12}A_7) bzw. Brownmillerit (C_4AF).

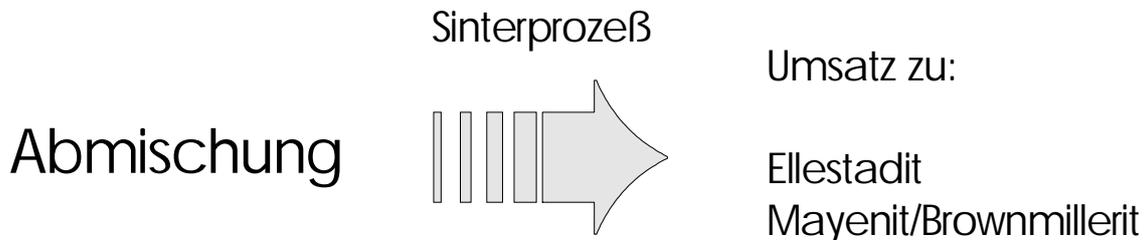


Abbildung 21: Veränderung des Phasenbestandes durch thermische Behandlung

Die röntgenographische Quantifizierung der Syntheseprodukte erfolgte mit der Rietveldmethode/Rietveldverfeinerung. In der Quantifizierung wurden die bei den Synthesen auftretenden Phasen Ellestadit, Mayenit, Brownmillerit, Quarz, Anhydrit, Gehlenit, Halit, Calciumoxid und Calcit berücksichtigt. Folgende Strukturmodelle lagen der Rietveldverfeinerung zugrunde:

- Ellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}_2$: Symmetrie: monoklin $P 1 1 2_1/b$
MACKIE ET AL. (1988) [71]
- Mayenit $12(\text{CaO}) \cdot 7(\text{Al}_2\text{O}_3)$: Symmetrie: kubisch $I \bar{4} 3 d$
WILLIAMS (1987) [72]
- Brownmillerit $4(\text{CaO})(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{Fe}_2\text{O}_3)$: Symmetrie: orthorhombisch $I b m 2$
COLVILLE & GELLER (1971) [73]
- Quarz SiO_2 : Symmetrie: hexagonal $P 3_2 2 1$
WILL et al. (1988) [74]
- Anhydrit CaSO_4 : Symmetrie: orthorhombisch $C m c m$
KIRFEL & WILL (1996) [75], transformiert nach c
- Gehlenit $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$: Symmetrie: tetragonal $\bar{4} 2_1 m$
KORCZAK & RAAZ (1996) [76]
- Halit NaCl : Symmetrie: kubisch $F m \bar{3} m$
BARRETT & WALLACE (1986) [77]
- Calciumoxid CaO : HUANG et al. (1994) [78]
Symmetrie: kubisch $F m \bar{3} m$

- Calcit CaCO_3 MASLEN et al. (1994) [79]
Symmetrie: trigonal $R\bar{3}c$

Da für den Calcium-Silikat-Sulfat-Chlorid-Apatit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$ keine geeignete Strukturbeschreibung existiert, wurde mit verschiedenen Strukturvorschlägen zum Apatit gearbeitet, um eine Anpassung an das gemessene Pulverdiagramm zu erhalten. Es zeigte sich, daß im Gegensatz zu den bestehenden hexagonalen Indizierungen der Pulverdaten eine monokline Strukturbestimmung des Chlorapatites von Mackie et al. (1988) [71] den brauchbarsten Ansatz lieferte. Es mußten Modifikationen dahingehend vorgenommen werden, daß die drei Phosphor-Positionen in der asymmetrischen Einheit durch Silizium und Schwefel ersetzt wurden. Die anschließende Verfeinerung aller Atompositionen der Elementarzelle und der Besetzungsdichten der Silizium- und Schwefelpositionen führten zu einer sehr guten Lösung. Die Ergebnisse sind in Tab. 20 zusammengefaßt. Abb. 22 zeigt den resultierenden Differenzplot.

Tab. 20: Ergebnisse der Rietveld Verfeinerung für Ellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$

Gitterparameter	a_o	b_o	c_o	α	β	γ
In 10^{-10}m	9,6749	19,3460	6,8521	90°	90°	$119,995^\circ$
	+/- 0,0006	+/- 0,0010	+/- 0,0002			+/- 0,005
Zellvolumen	$1110,74 (10^{-10}\text{m})^3$					
Dichte	$3,09 \text{ g/cm}^3$					
Residualwerte	$R = 6,58\%$		$R_{\text{wp}} = 11,91\%$		$R_{\text{Bragg}} = 7,63$	

Rietveld Verfeinerung Ellestadit

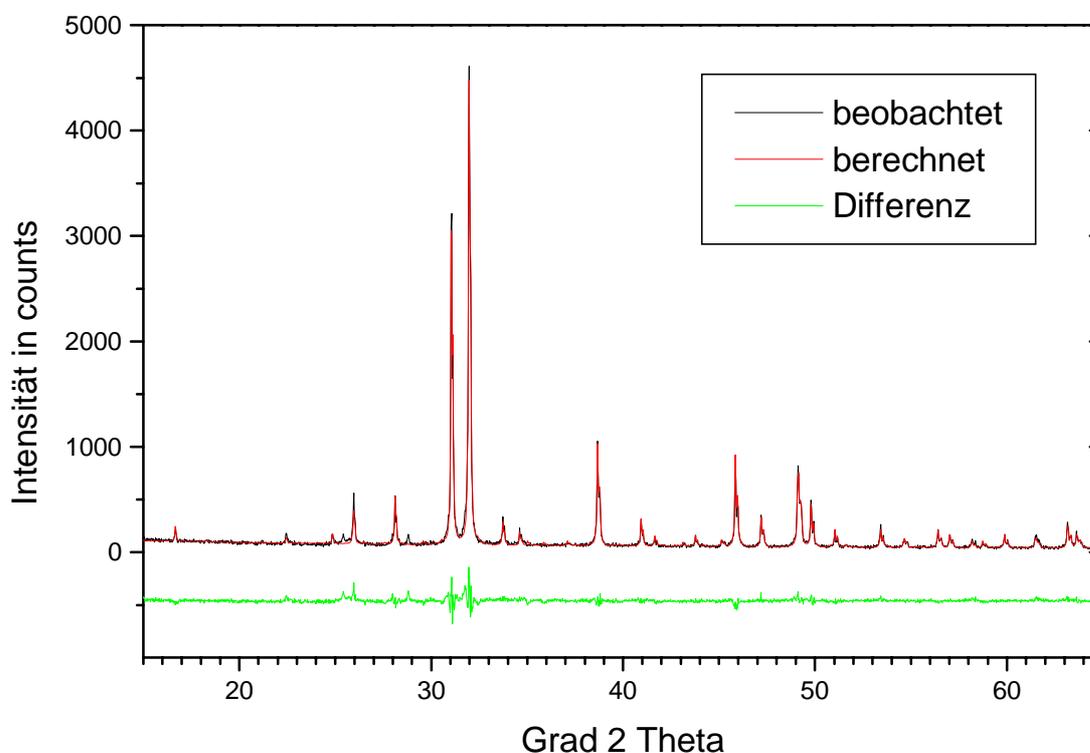


Abb. 22: Differenzplot der Rietveld Verfeinerung der synthetisierten Reinphase $\text{Ca}_{10}(\text{SiO}_4)_3(\text{SO}_4)_3\text{Cl}_2$ (Ellestadit) auf Basis des Strukturvorschlages von Mackie et al. (1988) [71] zum Chlorapatit.

Dieses Ergebnis wurde als Grundlage für das weitere Vorgehen zur Erstellung der Quantifizierungsroutine verwendet, wobei berücksichtigt werden mußte, daß sich der beim Brennprozeß bildende Ellestadit von der synthetischen Reinphase unterscheidet. Sowohl Gitterkonstanten als auch Intensitäten zeigen deutliche Unterschiede, da aus dem komplexen System der Reststoffabmischung verschiedene Kationen und Anionen in das Kristallgitter eingebaut werden .

Die sich bildende Verbindung vom Ellestadit-Typ konnte nicht aus dem Phasengemisch isoliert und somit separat verfeinert werden. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, diese Phase im Reaktionsprodukt selber anpassen zu müssen. Aufgrund der fehlenden Kenntnisse über die strukturellen Daten und den exakten Chemismus der gebildeten Ellestaditverbindung war es nicht möglich die **absolute** Genauigkeit der Quantifizierungsroutine an synthetischen Phasengemischen zu überprüfen.

Das resultierende Quantifizierungsverfahren ist hinreichend genau zur Bestimmung von Veränderungen der Phasenzusammensetzung des thermisch behandelten Reststoffgemisches. Aufgrund der beschriebenen Problematik war eine exakte, kristallographisch richtige Bearbeitung nicht möglich. Das Ergebnis ist aber eine effiziente Quantifizierungsroutine zur Interpretation der Auswirkungen unterschiedlicher Versuchsparameter des Brennprozesses auf die Zusammensetzung des Sinterproduktes.

Bei den Phasen Mayenit, Brownmillerit, Quarz, Anhydrit, Gehlenit, Halit, Calciumoxid und Calcit wurden die üblichen Parameter (Gitterkonstanten, Peakform, Peakbreite, etc.) angepaßt. Der nachfolgende Differenzplot (Abb. 23) zeigt die gute Übereinstimmung, die mit diesem Vorgehen erreicht wurde.

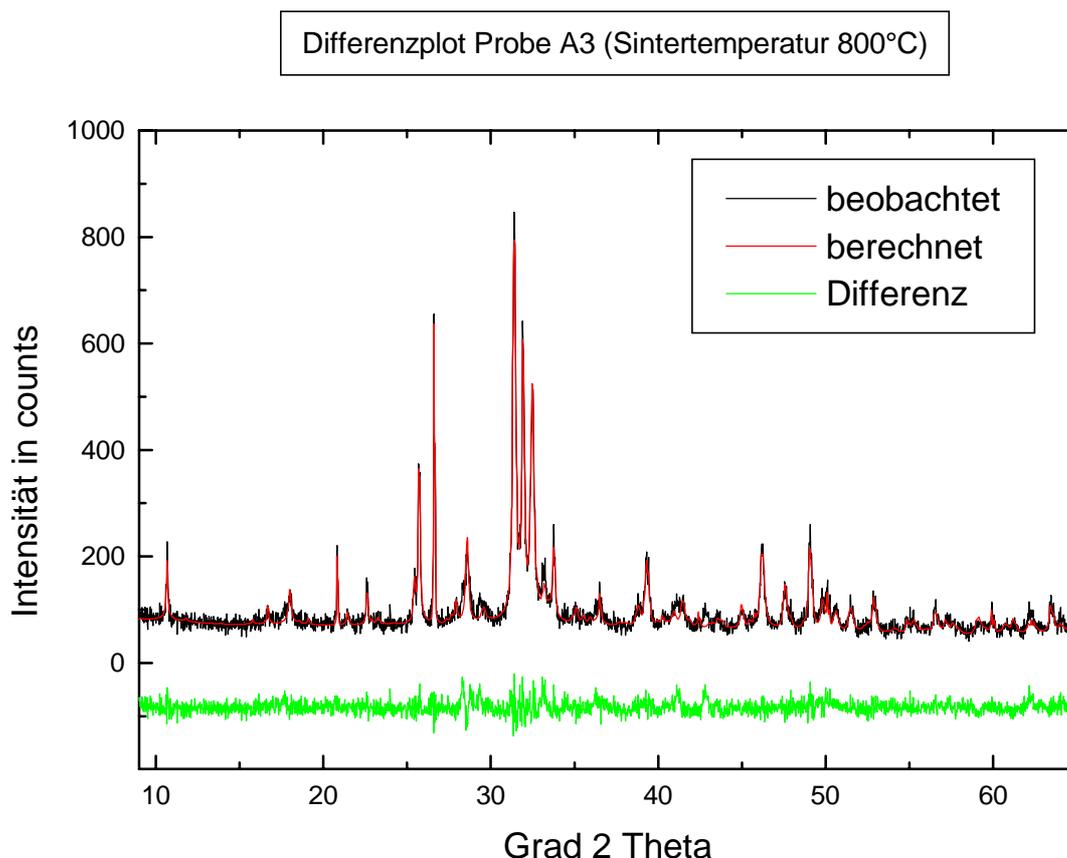


Abb. 23: Anwendung der erstellten Quantifizierungsroutine auf das Sinterprodukt.

4.2.5 Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse

Tab. 21: Phasenzusammensetzung in Gew.% Versuchsreihe A (Sinterdauer 20,6 min, Angaben in Gew.%)

Probenbez.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Sinter- temperatur	750°C	775°C	800°C	825°C	850°C	875°C	900°C	950°C	1000°C
Ellestadit	62	77	79	81	77	72	71	68	63
Mayenit	6	7	7	7	7	7	7	5	3
Anhydrit	6	2	1	1	3	4	5	6	6
Quarz	12	10	10	6	6	3	4	4	3
Halit	<1	<1	<1	<1	1	1	1	1	1
Brownmillerit	2	2	3	4	4	7	7	6	5
Gehlenit	<1	<1	<1	<1	1	6	7	10	18
Calciumoxid	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Calcit	10	1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1

In Abb. 24 ist der Verlauf des Phasenbestandes für das primäre Speichermineral Ellestadit $\text{Ca}_{10}(\text{SO}_4)_3(\text{SiO}_4)_3\text{Cl}_2$, für die hydraulischen Verbindungen Mayenit C_{12}A_7 und Brownmillerit C_4AF in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur aufgetragen. Weiterhin ist die Verbindung Gehlenit C_2AS berücksichtigt.

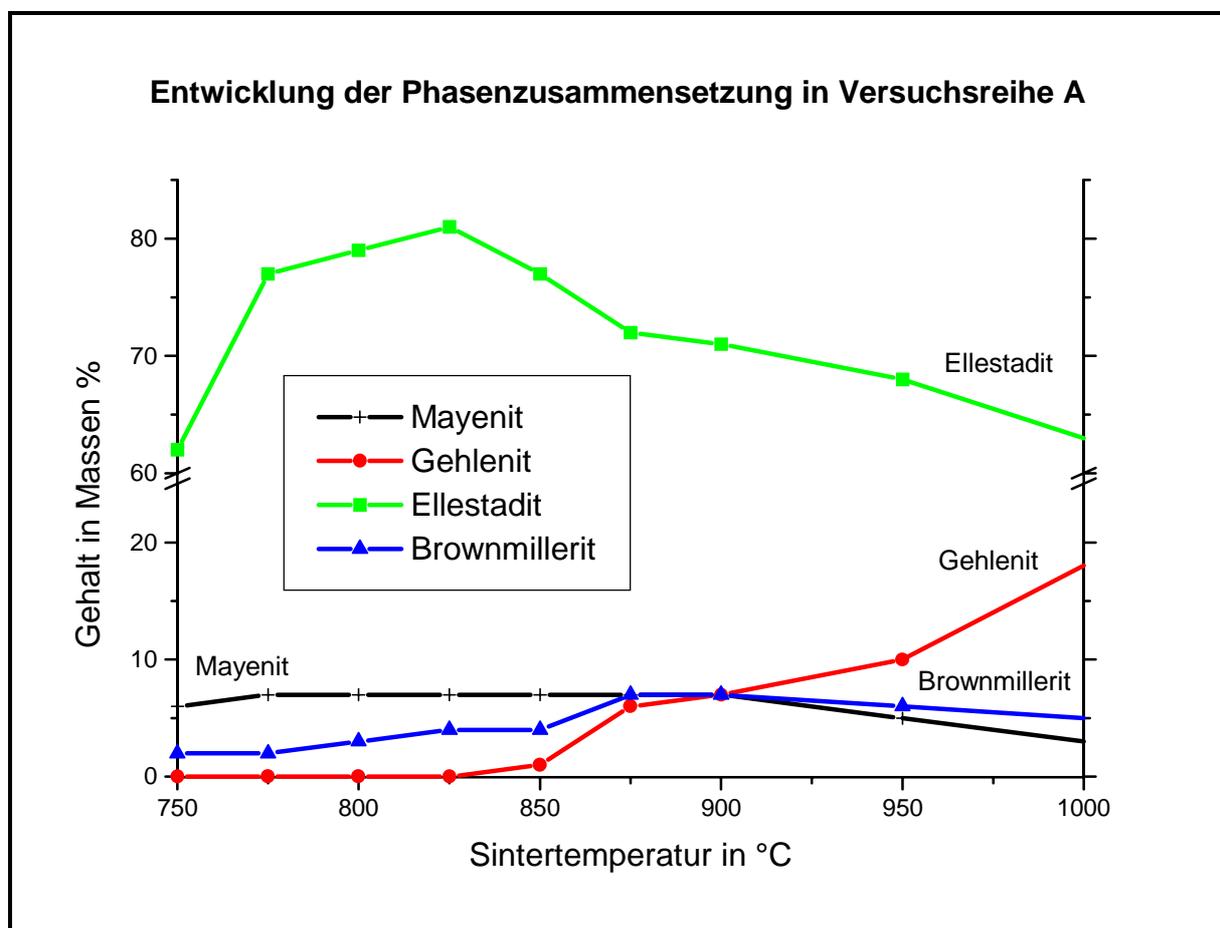


Abb. 24: Veränderung der Phasenzusammensetzung in Versuchsreihe A

Das Maximum der Phasenbildung für Ellestadit liegt bei 825°C. Bei niedrigeren Temperaturen ist der Reaktionsumsatz zu dieser Verbindung unvollständig. Es ist noch nicht reagiertes CaO bzw. CaCO₃ im gebrannten Produkt vorhanden (Versuch A1 und A2). Ab 850°C fällt der Ellestaditgehalt kontinuierlich ab. Die Ellestaditbildung spiegelt sich auch im Anhydritgehalt wieder. Anhydrit wird bei der Ellestaditsynthese umgesetzt. Der maximale Anhydritverbrauch liegt bei 800°C bis 825°C. Ein ähnlicher Trend wie bei der Verbindung Ellestadit ist für Mayenit C₁₂A₇ zu beobachten. Das Konzentrationsmaximum liegt für diese Phase zwischen 775°C und 900°C. Zu höheren Temperaturen findet ebenfalls ein deutlicher Abfall statt. Mit steigender Sintertemperatur bildet sich vermehrt eine eisenhaltige hydraulische Phase (Brownmillerit (C₄AF)), die ab 950°C Brenntemperatur wieder leicht abnimmt. Der Grund für die Abnahme der Bildung des primären Speicherminerals Ellestadit und der hydraulischen Verbindungen (Mayenit und Brownmillerit) ist die ab der Sintertemperatur von 850°C einsetzende Reaktion zu der Phase Gehlenit (Ca₂Al₂SiO₇ / C₂AS).

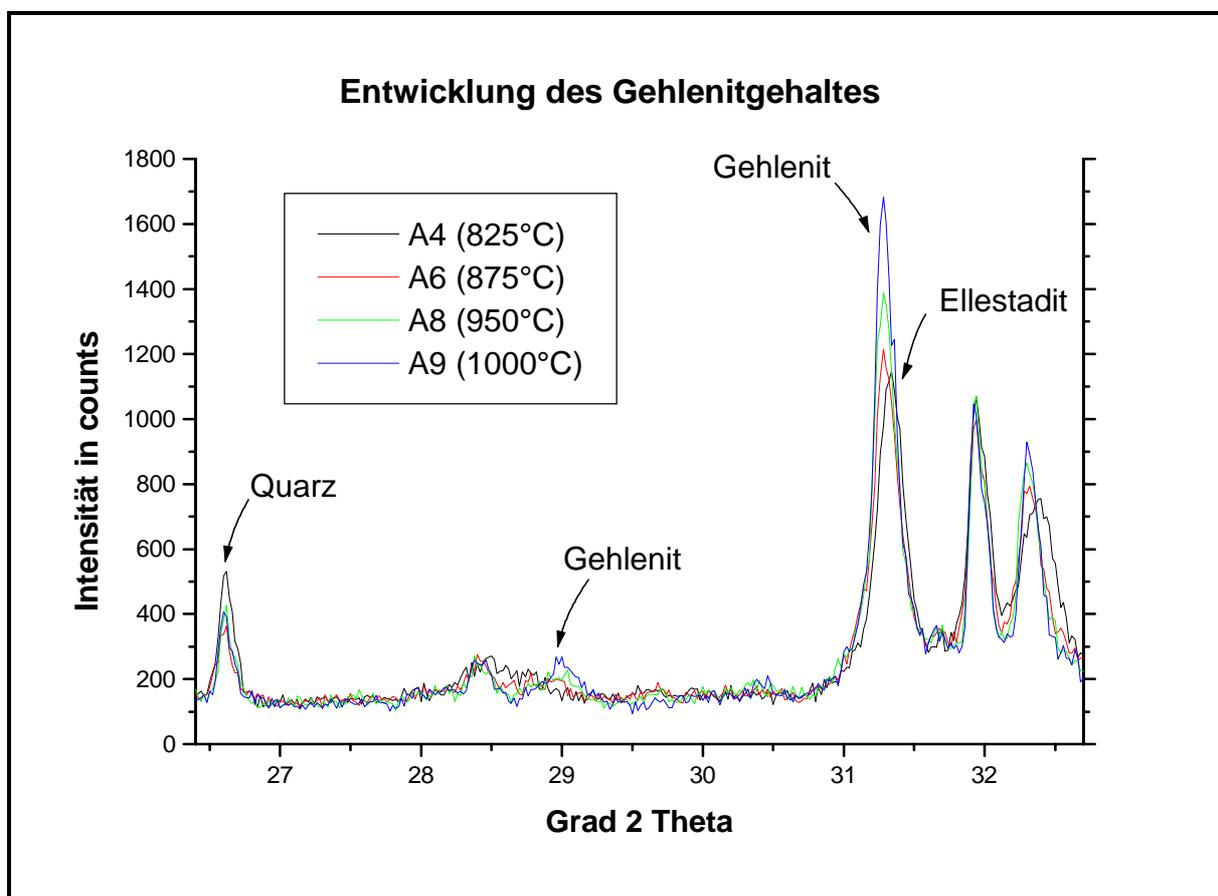


Abb. 25: Röntgenbeugungsdiagramm zur Entwicklung der Gehlenitbildung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur. Die intensitätsstärksten Reflexe des Gehlenits und des Ellestadits überlagern sich.

Dieser Reaktionsverlauf ist unerwünscht, da Gehlenit weder zur Fixierung von Schwermetallen, Sulfat und Chlorid beiträgt noch hydraulische Eigenschaften aufweist. Die Gehlenitbildung erfolgt hauptsächlich durch Umsetzung des überschüssigen Quarzes mit den hydraulischen Verbindungen Mayenit C₁₂A₇ und Brownmillerit C₄AF, deren Stöchiometrie ein ähnliches oder das gleiche Verhältnis CaO/Al₂O₃ bzw. CaO/(Al₂O₃+Fe₂O₃) wie Gehlenit (C₂AS) aufweist. Die Folge ist eine Verringerung des sekundären Immobilisierungsschrittes durch hydraulische Reaktion. In den statischen Voruntersuchungen konnte dieser Reaktionsmechanismus nicht beobachtet werden. Ausschlaggebend für das geänderte Reaktionsverhalten ist der bessere Reaktionsumsatz, bedingt durch den Einsatz eines reaktiveren,

feinkörnigeren Quarzes und durch die kontinuierliche Bewegung und Durchmischung im Drehrohr. Im Unterschied zu den Voruntersuchungen läßt sich ebenfalls NaCl röntgenographisch nachweisen. Mit einer zweiten Versuchsreihe (Tab. 22) sollten die Auswirkungen einer kürzeren, energiesparenden Reaktionszeit auf den Reaktionsumsatz untersucht werden. Die Sinterdauer wurde auf 15 min reduziert.

Tab. 22: Phasenzusammensetzung in Gew.% Versuchsreihe B (Sinterdauer 14,6 min, Angaben in Gew.%)

Probenbez.	B1	B2	B3	B4	B5
Sintertemperatur	775°C	800°C	825°C	850°C	875°C
Ellestadit	76	77	81	75	75
Mayenit	6	7	7	6	5
Anhydrit	4	3	1	5	5
Quarz	9	8	8	6	6
Halit	1	1	1	1	2
Brownmillerit	3	4	3	4	5
Gehlenit	<1	<1	<1	2	2
Calciumoxid	<1	<1	<1	<1	<1
Calcit	1	<1	<1	<1	<1

Die Entwicklung des Phasenbestandes ist in Abb. 26 für die Verbindungen Ellestadit, Mayenit, Brownmillerit und Gehlenit dargestellt.

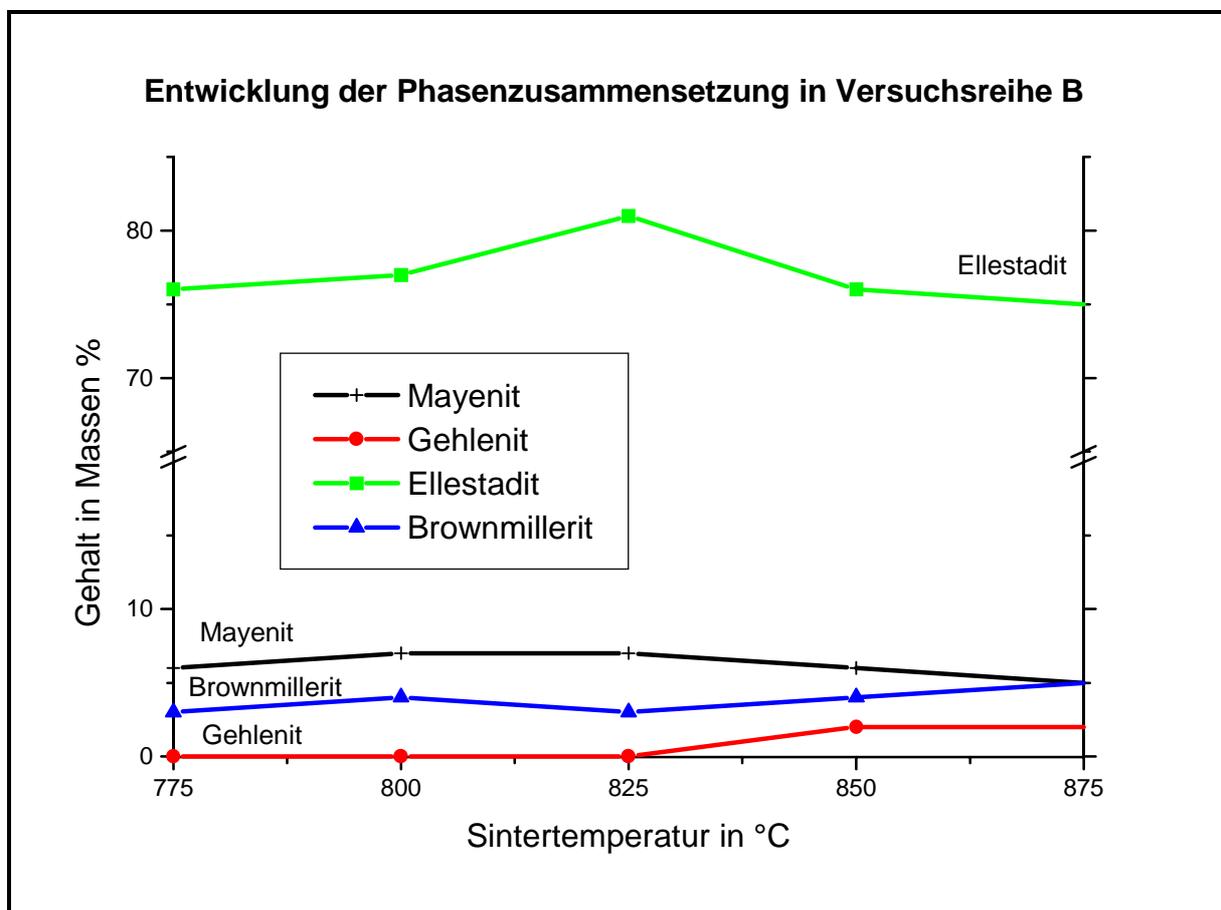


Abb. 26: Veränderung der Phasenzusammensetzung in Versuchsreihe B

Die festgestellten Trends der Versuchsreihe A bestätigten sich. Insbesondere die Bildung des nicht hydraulischen Gehlenits aus den hydraulischen Phasen und SiO_2 , wobei der absolute Umsatz zu dieser Verbindung bei 875°C geringer ist. Dies bedeutet, daß aufgrund der langsamen Reaktionskinetik der Gehlenitbildung kürzere Brennzeiten diese Phasenbildung vermeiden. Der röntgenographisch ermittelte Phasenbestand der anderen Verbindungen zeigt keine signifikante Verschlechterung des Reaktionsumsatzes im Vergleich zur längeren Sinterdauer.

4.2.6 Elutionsverhalten der unbehandelten Abfälle/Reststoffe

Die Reststoffe und die Sinterprodukte wurden nach DIN 38414-S4 (DEV S4) eluiert. Probe und dest. Wasser werden im Verhältnis 1/10 über Kopf 24h geschüttelt. Das Filtrat wird nach den Eluatkriterien der TA Siedlungsabfall beprobt.

Der angewendete Elutionstest (DEV S4) stellt aufgrund des hohen Wasser/Feststoff Verhältnisses deutlich höhere Anforderungen an das Stabilisat als sie in einem realen Deponiekörper auftreten.

Tab.23: Eluatwerte der eingesetzten Abfälle/Reststoffe

Eluatkriterien Din 38414-S4	TA Siedlungsabfall B Dep.-Kl. I	TA Siedlungsabfall B Dep.-Kl. II	RGR	FSS
pH-Wert	5,5...13	5,5...13,0	12,0	9,9
Leitfähigkeit in mS/cm	<10	<50	43,5	47,1
Arsen in mg/l	<0,2	<0,5	0,1	0,5
Blei in mg/l	<0,2	<1,0	21,0	0,6
Cadmium in mg/l	<0,05	<0,1	0,04	5,3
Chrom-VI in mg/l	<0,05	<0,1	<0,03	1,0
Kupfer in mg/l	<1,0	<5,0	0,2	4,1
Nickel in mg/l	<0,2	<1,0	1,0	7,4
Zink in mg/l	<2,0	<5,0	4,8	46,8

Sowohl der Filterstaub der Sondermüllverbrennungsanlage als auch das Rauchgasreinigungsprodukt der Müllverbrennungsanlage liegen in einigen Parametern über den Kriterien der Deponieklasse II der TA Siedlungsabfall. Beide Reststoffe sind für eine oberirdische Ablagerung nicht geeignet.

4.2.7 Elutionsverhalten nach Behandlung der Abfälle/Reststoffe

Tab. 24: Eluatwerte Versuchsreihe A

Eluatkriterien	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Din 38414-S4									
pH-Wert	12,5	11,9	11,7	11,6	11,5	11,5	11,5	11,7	11,8
Leitfähigkeit in mS/cm	19,6	13,9	13,4	13,3	13,4	14,4	14,6	15,4	15,6
Arsen in mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Blei in mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,11	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cadmium in mg/l	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
Chrom-VI in mg/l	11,7	13,5	17,2	22,0	24,7	24,5	18,9	13,0	14,3
Kupfer in mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,104	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nickel in mg/l	0,25	0,29	0,36	0,46	0,55	0,54	0,40	0,29	0,31
Zink in mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Tab. 25: Eluatwerte Versuchsreihe B

Eluatkriterien	B1	B2	B3	B4	B5
Din 38414-S4					
pH-Wert	12,3	11,6	12,1	11,5	11,6
Leitfähigkeit in mS/cm	13,4	13,6	14,4	14,2	14,7
Arsen in mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Blei in mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,11
Cadmium in mg/l	0,03	0,04	0,03	0,04	0,03
Chrom-VI in mg/l	20,0	24,3	16,0	26,7	25,7
Kupfer in mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Nickel in mg/l	0,44	0,43	0,34	0,56	0,52
Zink in mg/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2

Die Eluatwerte beider Versuchsreihen liegen abgesehen von dem Kriterium Chrom (VI) alle unter den Grenzwerten der TA Siedlungsabfall Deponieklasse II. Die Chrom(VI)-Werte sind Ergebnis der oxidierenden Ofenatmosphäre beim Brennprozeß. Durch gezielte Steuerung dieses Parameters ließe sich Chrom (VI) zu Chrom (III) reduzieren. In Kap. 4.2.9 wird näher auf diese Problematik eingegangen. Der Verdünnungseffekt, der durch die Abfallmischung zustande kommt, wird in der Diskussion berücksichtigt.

4.2.8 Hydraulische Reaktion (Bildung der sekundären Speicherminerale)

Durch den Versatz mit Wasser (im DEV-S4 Test) reagieren die hydraulischen Verbindungen Mayenit ($C_{12}A_7$) und Brownmillerit (C_4AF) mit $CaSO_4$ zu dem Calciumaluminatsulfathydrat Ettringit. Diese Reaktion stellt den zweiten Schritt der Immobilisierung dar, da diese Verbindung umweltrelevante Kationen und Anionen in die Kristallstruktur einbaut. In einem Deponiekörper führt die Bildung von Hydratationsprodukten wie Ettringit zusätzlich zu einer Gefügeverdichtung und verringert dadurch die

Auslaugbarkeit. Das Ergebnis ist ein Stabilisat bestehend aus dem primären Speichermineral Ellestadit und dem sekundären Speichermineral Ettringit. Mayenit und Brownmillerit unterscheiden sich in ihrer Reaktivität. Mayenit reagiert sehr schnell mit Wasser, während die Hydratation von Brownmillerit langsam einsetzt. Brownmillerit muß deshalb nach der Elution nach DEV S4 noch vorhanden sein. Die röntgenographische Phasenanalyse der Rückstände aus den Eluattests führte zu folgenden Ergebnissen:

für Versuchsreihe A (Sinterdauer 23 min):

- In Probe A1 (Sinter Temperatur 775°C) bis Probe A5 (Sinter Temperatur 850°C) setzt sich nach der Hydratation der Phasenbestand aus Ellestadit, Ettringit und SiO_2 zusammen.
- Das Maximum der Ettringitbildung liegt bei dem Reaktionsprodukt von Versuch A5 (Sinter Temperatur 850°C).
- Von Probe A6 (Sinter Temperatur 875°C) bis Probe A9 (Sinter Temperatur 1000°C) tritt zusätzlich die nicht hydraulische Verbindung Gehlenit auf. Wie in Kapitel 6.2.6 beschrieben geht diese Phasenbildung zulasten der hydraulischen Verbindungen Mayenit C_{12}A_7 und Brownmillerit C_4AF . Es bildet sich deshalb weniger Ettringit, da weniger Calciumionen in Lösung gehen. Dies hat zur Folge, daß Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ auftritt, weil Sulfat nicht in Ettringit umgesetzt werden kann.

Diese Veränderung des Phasenbestandes ist in den Röntgenbeugungsdiagrammen in Abbildung 27 und 28 dargestellt.

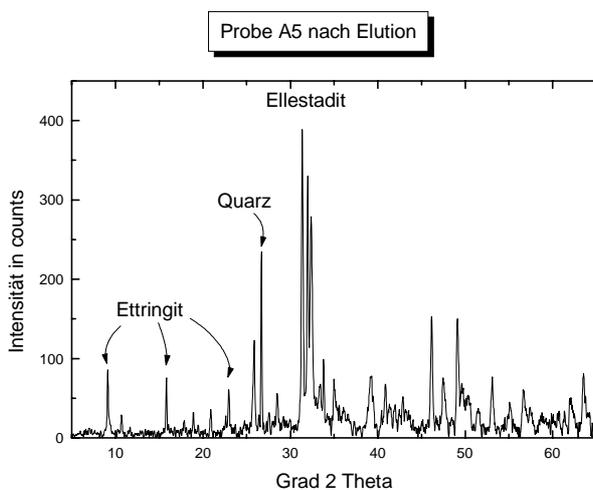


Abb. 27: Phasenbestand der Probe A5

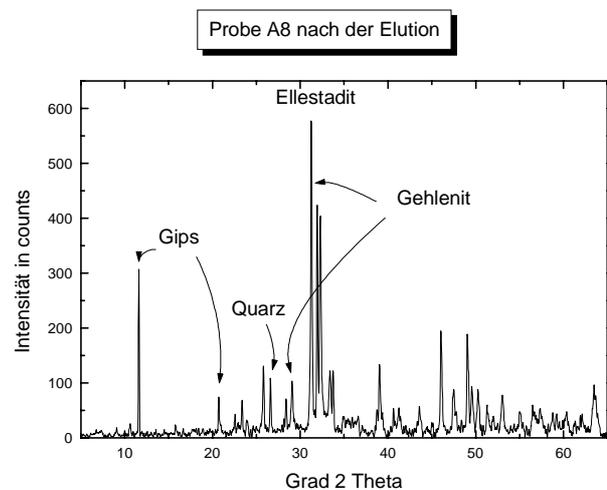


Abb. 28: Phasenbestand der Probe A8

Der Vergleich von Abb. 27 (links) und Abb. 28 (rechts) zeigt die Unterschiede im Phasenbestand von Probe A5 und Probe A8. Probe A5 zeigt die Umsetzung zum sekundären Speichermineral Ettringit. Aufgrund der Gehlenitbildung (Koinzidenz mit dem intensitäts-stärksten Ellestadit-Reflex) in Probe A8 treten die hydraulischen Phasen nur untergeordnet auf. Es bildet sich weniger Ettringit als in Probe A5. Deswegen tritt wie beschrieben Gips auf. Die Abnahme des Quarzes (SiO_2) in Abb. 28 ist ebenfalls Folge der Gehlenitbildung.

Den beschriebenen Zusammenhängen liegen folgende Reaktionsgleichungen zugrunde:

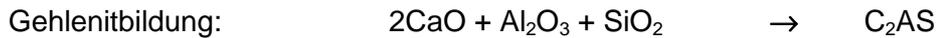


Abb. 29 zeigt im Detail die Entwicklung der Hydratationsprodukte Ettringit und Gips in Abhängigkeit von der Sinterterperatur. Der Ettringitgehalt nimmt ab, da weniger Mayenit für die hydraulische Reaktion zur Verfügung steht. Gleichzeitig erhöht sich der Gipsgehalt.

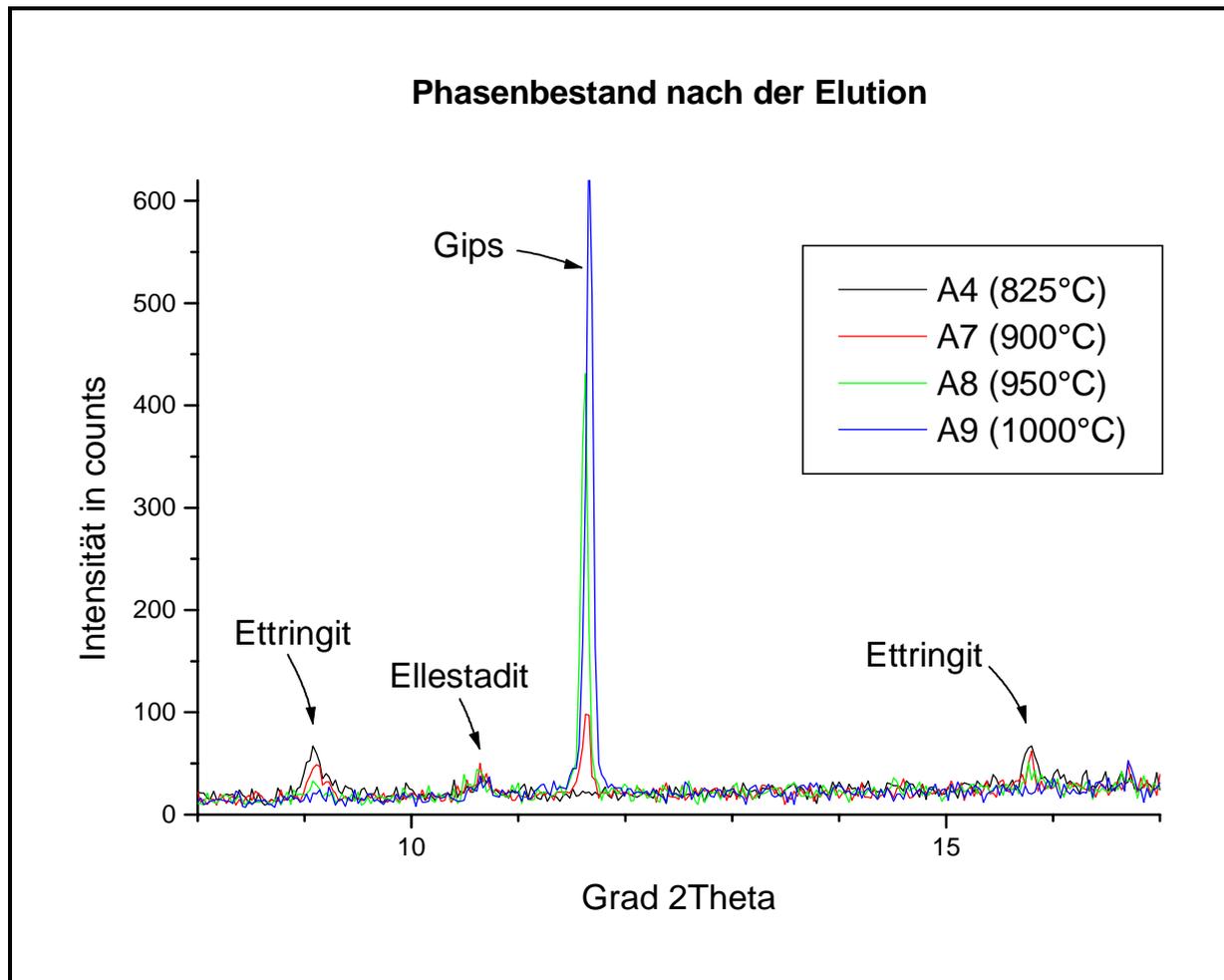


Abb. 29: Ausschnitt der Röntgenbeugungsaufnahmen der hydratisierten Proben

Versuchsreihe B (Sinterdauer 15 min) bestätigt die beobachteten Ergebnisse aus Versuchsreihe A (Sinterdauer 23 min).

4.2.9 Variation der Ofenatmosphäre

Die hohen Cr (VI) Werte im Eluat der Versuchsreihen A und B sind auf die Oxidation des Cr (III) während des Sintervorganges zurückzuführen. Um dies zu unterbinden, wurden weitergehende Versuche (Versuchsreihe C) unter Variation der Ofenatmosphäre gefahren. Zur Anwendung kamen folgende Strategien zur Verminderung des Sauerstoffpartialdruckes:

- Maximale Drosselung des Fremdlufteinzuges. Der durch die Abluftreinigung an den Ofenraum angelegte Unterdruck wurde auf ein Minimum reduziert durch Drosselung des Strahlwäschers **(1)**.
- Brennen unter CO₂-Atmosphäre (Simulation eines brennstoffbefeuerten Ofens). Der Ofenraum wurde während des Versuchsablaufs mit CO₂ gespült. Der Eintritt von Fremdluft am Ofeneingang wurde durch Dichtungsmaßnahmen verhindert. **(2)**.
- Brennen unter statischen, reduzierenden Bedingungen im Graphittiegel **(3)**.

Tabelle 26 zeigt die Auswirkung der Ofenatmosphäre auf die Gehalte von Chrom (VI) im Eluat nach DEV S4.

Tab. 26: Vergleich der Cr (VI) Werte im Eluat bei unterschiedlichen Atmosphärenbedingungen, alle Versuche bei 850°C.

Steuerung der Ofenatmosphäre	Standard Oxidierend Versuch A5	Minimaler Fremdlufteinzug (1) Versuch C1	CO ₂ - Atmosphäre (2) Versuch C4	statisch reduzierend (3)
Cr (VI) in mg/l	24,5	17,1	2,7	0,05

Die Chromatbelastung im gebrannten Produkt ist durch gezielte Führung der Ofenatmosphäre zu steuern. Ein Ausschluß von Sauerstoff alleine ist nicht ausreichend. Die Grenzwerte nach TA-Siedlungsabfall Deponieklasse 2 können durch reduzierende Brennbedingungen eingehalten werden. Ein technischer Drehrohrföfen wird fossil und nicht elektrisch befeuert. In ihm sind reduzierende Brennbedingungen über den CO₂-Partialdruck einzustellen. Die Auswirkung der unterschiedlichen Brennbedingungen auf die Phasenbildung ist in folgender Gegenüberstellung dargestellt (Tab. 27).

Tab.27: Quantitativer Phasenbestand der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Ofenatmosphären (Angaben in Massen %)

Probenbezeichnung	A5	C1	C4
Brenntemperatur	850°C	850°C	850°C
Ellestadit	77	74	77
Mayenit	7	7	9
Anhydrit	3	5	3
Quarz	6	7	5
Halit	1	1	<1
Brownmillerit	4	5	3
Gehlenit	1	1	1
Calciumoxid	<1	<1	<1
Calcit	<1	<1	<1

Unter oxidierenden bis schwach reduzierenden Brennbedingungen treten als hydraulisch reagierende Phasen sowohl Mayenit C₁₂A₇ als auch Brownmillerit C₄AF auf. Wird die Atmosphäre zu stark reduzierend eingestellt, kann sich keine ferrithaltige Phase bilden, da Eisen als Fe(II) vorliegt. Eine

Auswirkung der Ofenatmosphäre auf die Bildung des primären Speicherminerals Ellestadit ist nicht festzustellen.

4.2.10 Fixierung von Chlorid im Stabilisat

Ein weiteres Kriterium für den Reaktionsumsatz ist der Chloridgehalt im Eluat. Die TA Siedlungsabfall gibt für die Deponieklassen 1 und 2 keine Richtwerte an. Der leichtlösliche Anteil (Chloride etc.) wird hier durch den Abdampfdruckstand bzw. die Leitfähigkeit erfaßt. Die Technischen Regeln der LAGA ((1994) [5]) geben ebenfalls nur Zuordnungswerte für Z0 (uneingeschränkter Einbau), Z1 (eingeschränkter offener Einbau) und Z2 (eingeschränkter Einbau mit definierten technischen Sicherungsmaßnahmen).

Tab.28: Chloridwerte im Eluat nach DEV S4.

Probenbez.	FSS	RGR
Chlorid in mg/l	8030	13820

Tab.29: Chloridwerte im Eluat nach DEV S4.

Probenbez.	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Chlorid in mg/l	2950	2310	2295	2060	1955	1835	1910	1980	1890

Tab.30: Chloridwerte im Eluat nach DEV S4.

Probenbez.	B1	B2	B3	B4	B5
Chlorid in mg/l	2575	2395	2525	2315	1955

Chlorid stellt, wenn es in den Ausgangsstoffen in höheren Konzentrationen vorliegt, aus dem Grund einen Problemfall dar, da die Einbaurrate in die stabilen Phasen (Ellestadit, Calciumaluminat-hydroxisalze) begrenzt ist. Aus der Analyse des Chloridgehaltes im behandelten Material und dem löslichen Chlorid des Eluates ergeben sich für das im gebrannten Produkt immobilisierte Chlorid nachfolgende Werte. Der Fehler der Analyse liegt bei +/- 0.1 Gew. %.

Tab. 31: Einbau Chlorid im Festkörper Versuchsreihe A

Probenbezeichnung	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Chlorid im Stabilisat in Massen %	3,3	3,2	3,5	3,6	3,4	3,3	3,3	3,4	3,2
Lösl. Chlorid bez. auf den Festkörper in Massen %	3,0	2,3	2,3	1,9	1,9	1,8	1,9	2,0	1,9
Chlorid immobil in Massen %	0,3	0,9	1,2	1,7	1,5	1,5	1,4	1,4	1,3

Tab. 32: Einbau Chlorid im Festkörper Versuchsreihe B

Probenbezeichnung	B1	B2	B3	B4	B5
Chlorid im Stabilisat in Massen %	3,4	3,4	3,5	3,4	3,1
Lösl. Chlorid bez. auf den Festkörper in Massen %	2,6	2,4	2,5	2,3	2,0
Chlorid immobil in Massen %	0,8	1,0	1,0	1,1	1,1

Die Chlorid-Fixierung zeigt in Versuchsreihe A ein Maximum bei 825°C. Unterhalb dieser Temperatur ist der Reaktionsumsatz zum primären Speichermineral Ellestadit, das für die Chlorid-Immobilisierung verantwortlich ist, unvollständig. Zu höheren Temperaturen fällt der unlösliche Chlorid-Anteil, da der Ellestaditgehalt wieder abnimmt. Die Werte der Chlor-Fixierung bei kürzerer Sinterdauer (Versuchsreihe B) sind geringer und zeigen einen gleichmäßigen Verlauf in Entsprechung zu den annähernd konstanten Ellestaditgehalten im gesinterten Probenmaterial.

In Abb. 30 ist der immobile Chloridgehalt in Abhängigkeit von der Sintertemperatur für beide Versuchsreihen aufgetragen. Die längere Sinterdauer führt zu einer besseren Immobilisierung. Für Versuchsreihe A ist in Abb. 31 der Zusammenhang zwischen der Ellestaditbildung und der Chloridimmobilisierung aufgetragen. Die Versuche A1 und A2 fallen aus der Korrelation. Dies kann so interpretiert werden, daß die bei niedrigen Sintertemperaturen (bis 775°C) gebildeten Ellestaditphasen instabiler sind.

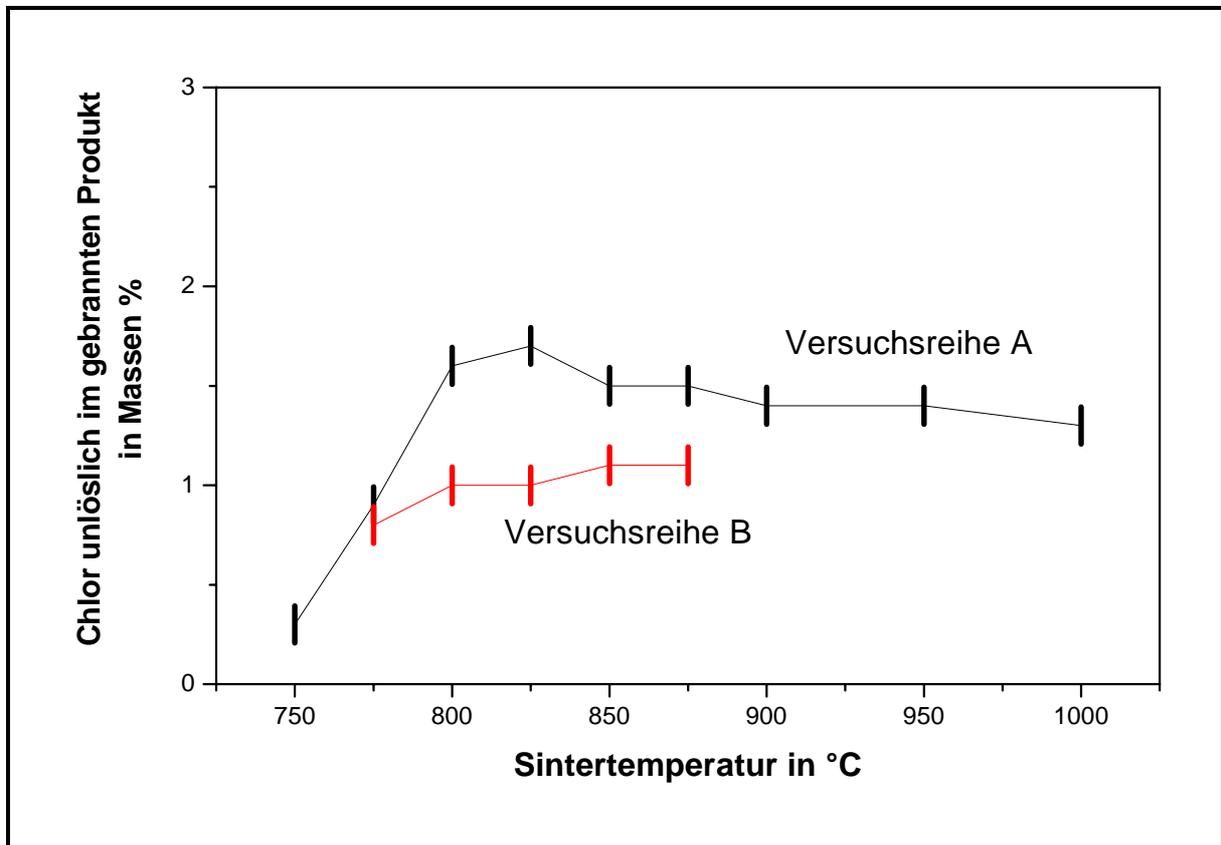


Abb. 30: Einbau von Chlorid in Abhängigkeit von Reaktionstemperatur und -zeit

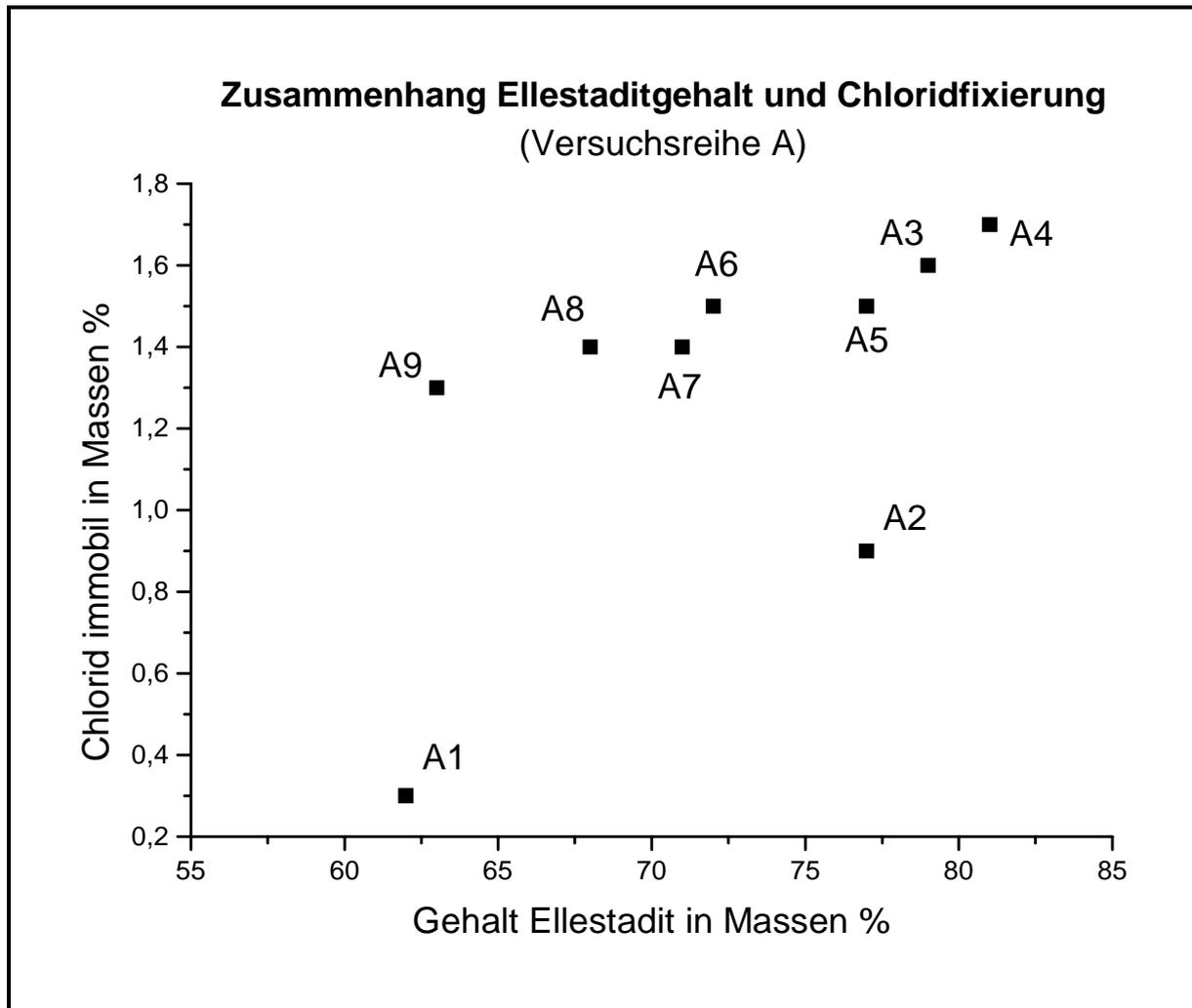


Abb. 31: Korrelation von Ellestaditbildung und Chloridfixierung in Versuchsreihe A

6.2.11 Abdampfrückstand

In den Kriterienkatalogen für die oberirdische Ablagerung von Abfällen sind folgende Werte für die Abdampfrückstände definiert:

Tabelle 33: Eluatkriterien Abdampfrückstände für oberirdische Ablagerung

	Abdampfrückstand
TA Siedlungsabfall Dep.-Kl. I	<3 Massen %
TA Siedlungsabfall Dep.-Kl. II	<6 Massen %
TA Abfall	<10 Massen %

Die Abdampfrückstände der eingesetzten Rauchgasreinigungsprodukte liegen über diesen Grenzwerten (Tab. 34)

Tabelle 34: Abdampfrückstände der eingesetzten Abfälle nach DEV-S4

	Abdampfrückstand
E-Filterstaub Sondermüll-Verbrennung (FSS)	27,2 Massen %
Rauchgasreinigungsprodukt Müllverbrennung (RGR)	23,1 Massen %

In den Tabellen 35 und 36 sind die Abdampfrückstände für die beiden Versuchsreihen zusammengefaßt. Der lösliche Anteil des Stabilisates aus Versuchsreihe A entspricht in dem Temperaturfenster von 775°C bis 825°C den Anforderungen der Deponieklasse II der TA Siedlungsabfall. Die Versuchsreihe B (kürzere Reaktionszeit) zeigt den gleichen Trend, wobei das Minimum zu höheren Reaktionstemperaturen verschoben ist. Bezogen auf das Kriterium Abdampfrückstand ist kein geringerer Reaktionsumsatz festzustellen.

Tabelle 35: Abdampfrückstände der Versuchsreihe A.

Probenbezeichnung	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
Brenntemp. in °C	750	775	800	825	850	875	900
Abdampfrückstand in Massen %	8,2	4,5	4,9	5,5	6,1	8,2	9,8

Tabelle 36: Abdampfrückstände der Versuchsreihe B.

Probenbezeichnung	B1	B2	B3	B4	B5
Brenntemp. in °C	775	800	825	850	875
Abdampfrückstand in Massen %	5,4	4,8	4,5	7,1	10,1

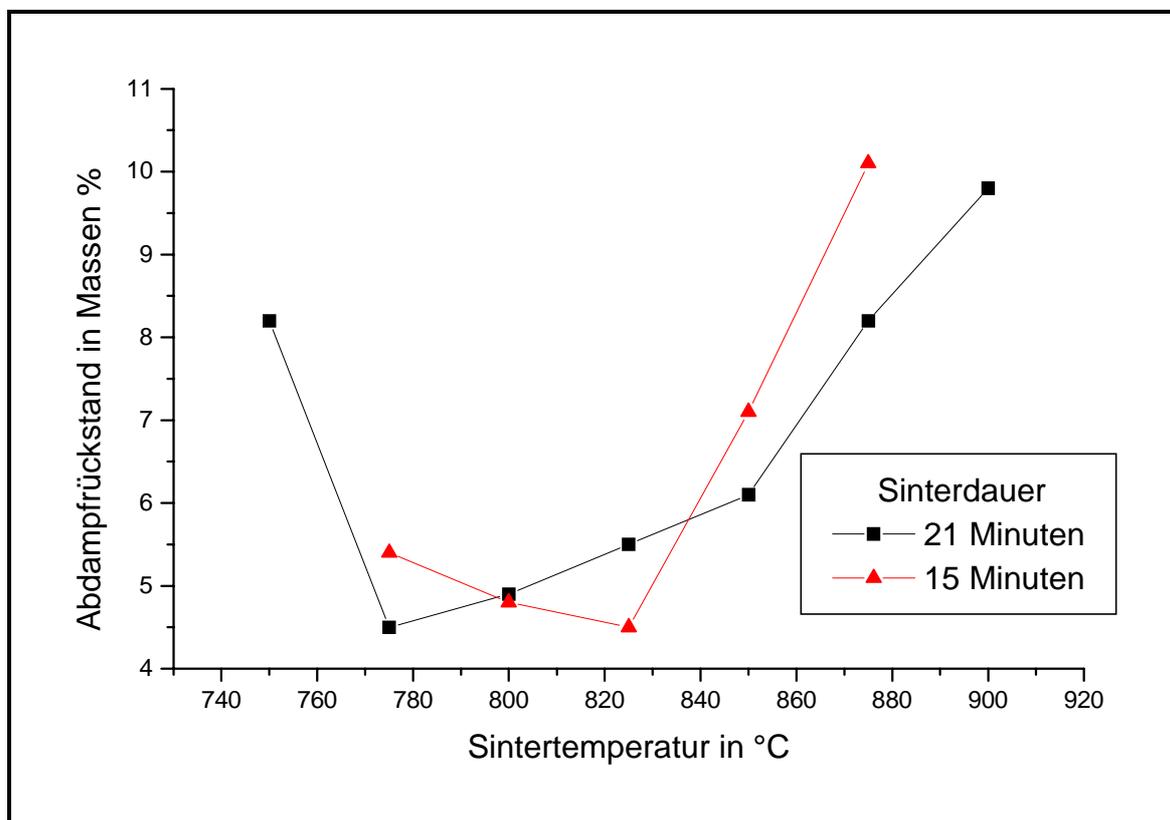


Abbildung 32: Abdampfrückstände in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur

Unterhalb der Reaktionstemperatur von 775°C ist die Bildung des primären Speicherminerals Ellestadit und der hydraulischen Verbindungen (Mayenit und Brownmillerit) unvollständig. Der Abdampfdruckstand erhöht sich. Bei Sintertemperaturen über 850°C nimmt der Anteil der hydraulischen Phasen durch die Gehlenitbildung ab (siehe Kap. 6.2.9) und damit unterbleibt der zweite Schritt der Immobilisierung, die Hydratation dieser Verbindungen.

4.2.13 Massenbilanz relevanter Elemente

Die prozeßbedingten Sintertemperaturen führen bei leichtflüchtigen Komponenten in Abhängigkeit von Dampfdrücken, Phasenbildungen und Reaktionsgleichgewichten zu Abdampfverlusten.

Die dabei relevanten Elemente wurden einer Analyse in Ausgangssubstanz und Reaktionsprodukt unterzogen um eine Bilanzierung der Massenverluste zu erstellen. Die Konzentrationen in der unbehandelten Abmischung und im gebrannten Material sind nicht direkt in Beziehung zu setzen, da beim Sinterprozeß ein Massenverlust von ca. 12% durch Austreibung von hauptsächlich H₂O und untergeordnet CO₂ auftritt. Zur Berechnung der Abdampfverluste der relevanten Elemente wurde deshalb die theoretischen Konzentration dieser Elemente ohne Abdampfverluste rechnerisch ermittelt, indem auf ein inertes Oxid (SiO₂) normiert wurde.

Aufgrund der Ergebnisse der in den vorherigen Kapiteln angeführten Untersuchungen wurde die Probe mit den optimalen Ergebnissen, die Probe A4 (825°C), für eine Quantifizierung herangezogen.

Tabelle 37: Quantifizierung der Abdampfverluste in Probe A4.

	Konzentration in der unbehandelten Abmischung (gemessen)	Konzentration im gebrannten Material (gemessen)	Theoretisch berechnete Konzentration ohne Abdampfverlust	Abdampfverlust [in %]
As in mg/kg	17	13	20	35,0
Pb in mg/kg	2805	2640	3220	18,0
Cd in mg/kg	139	118	160	26,3
Cr in mg/kg	244	267	280	0,0
Zn in mg/kg	10089	11550	11581	0,0
Cl in Massen %	4,5	3,6	5,1	29,4

Entscheidend für eine sinnvolle Prozeßführung ist, daß keine Ausschleusung der genannten Elemente über eine zusätzlich notwendige Rauchgasreinigung stattfindet. Die ermittelten Abdampfverluste zeigen, daß in der Bilanz eine Austragung im Festkörper erfolgt. Ein zusätzliches Rauchgasreinigungsprodukt kann wieder in den Prozeß eingebracht werden.

4.2.14 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Zur rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung wurden die gesinterten Pellets gebrochen und die frischen Bruchflächen analysiert.

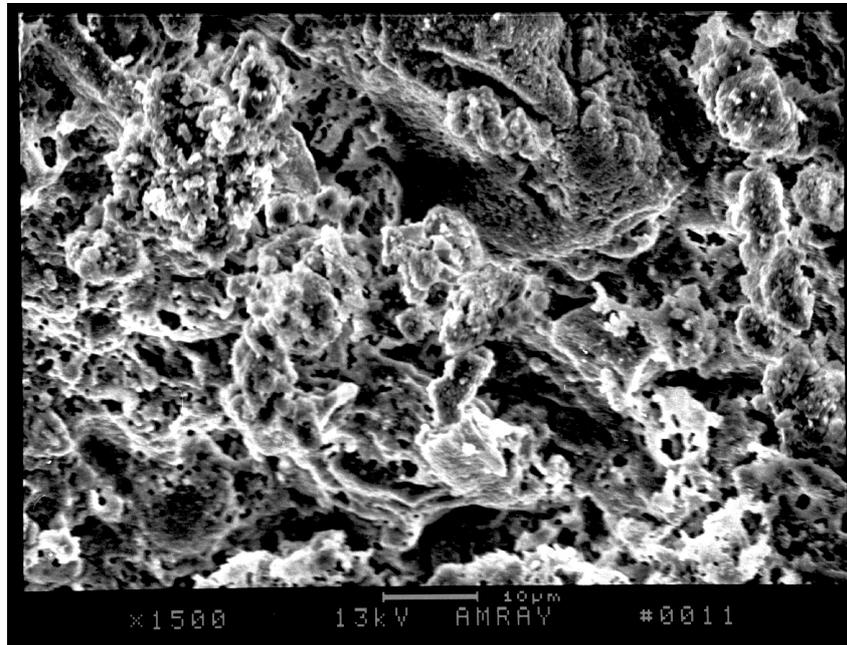


Abb. 33: Probe A4 (Sintertemperatur 825°C); das gebrannte Produkt zeigt ein poröses Gefüge und eine geringe Kristallinität.

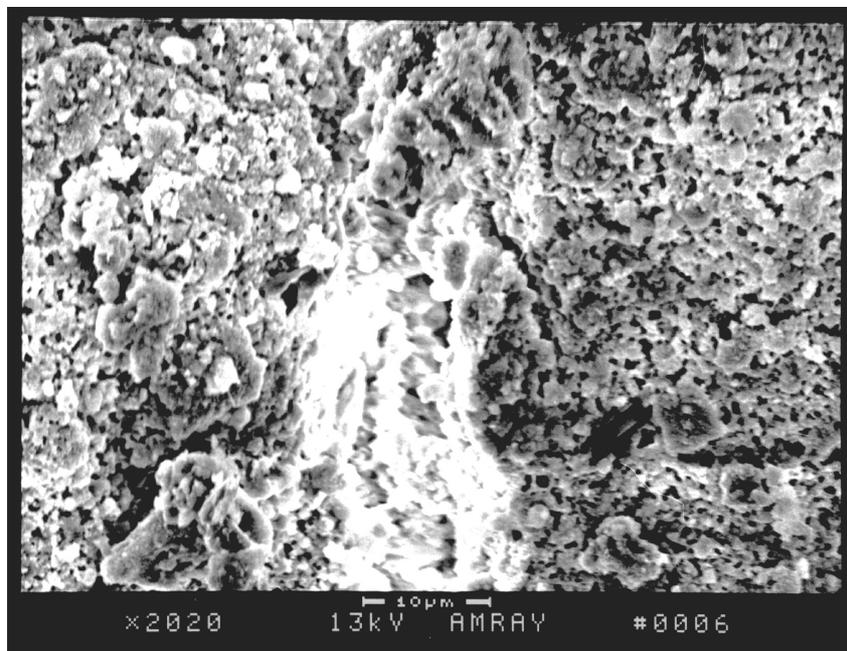


Abb. 34: Probe A4 (Sintertemperatur 825°C); die Detailaufnahme zeigt keine Ausbildung von idiomorphen Kristalliten

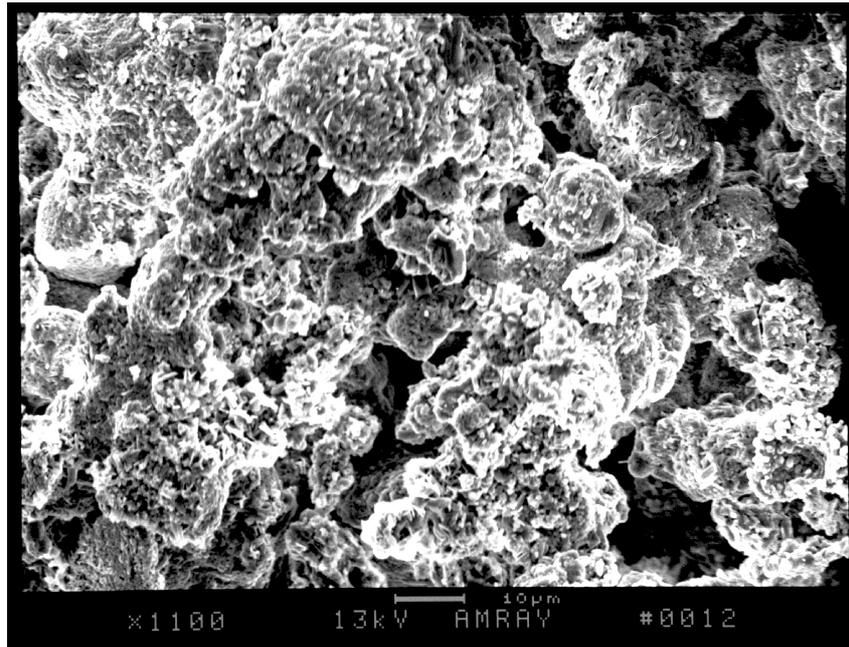


Abb. 35: Probe A9 (Sintertemperatur 1000°C); die höhere Reaktionstemperatur führt zum Zusammensintern von Aggregaten. Das Reaktionsprodukt zeigt eine bessere Kristallinität.

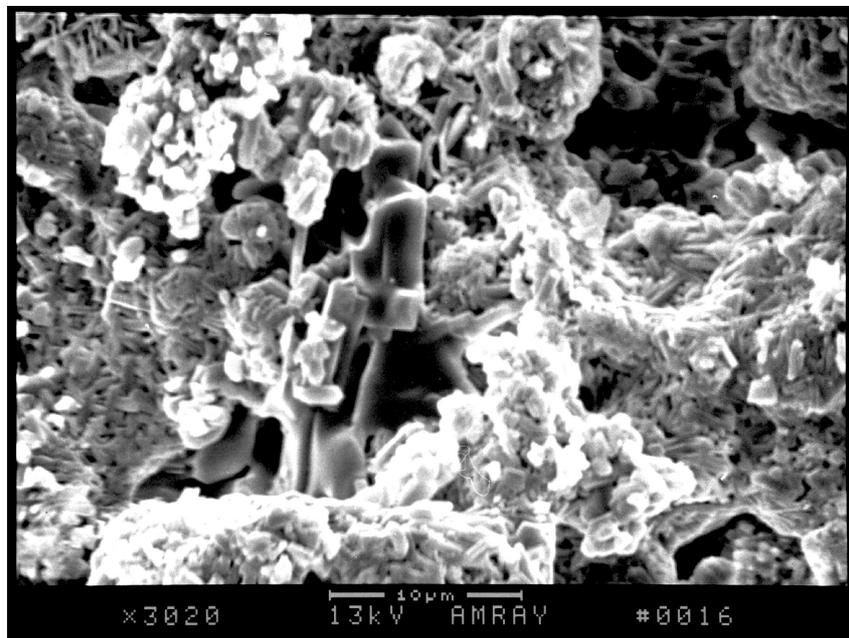


Abb. 36: Probe A9 (Sintertemperatur 1000°C); die Detailaufnahme zeigt gut ausgebildete Ellestaditkristallite (klein, langgestreckter Habitus, bildet die Hauptphase des Bildausschnittes); in der Bildmitte ein nicht reagiertes Quarzrelikt aus dem basischen Rauchgasreinigungsprodukt (muscheliger Bruch).

4.2.15 Beurteilung der Versuchsergebnisse

Aufbauend auf den Ergebnissen des BayFORREST Forschungsvorhabens F7(F) (Eluierverhalten fester Rückstände aus der thermischen Abfallverwertung und -entsorgung) [4] wurde in dieser Arbeit die Übertragung des Konzeptes der „Inneren Barriere“ in den halbertechnischen Maßstab vorgenommen. In dem Vorhaben F7(F) wurden im Labormaßstab die Grundlagen zur Einstellung des Chemismus zur Behandlung der Reststoff/Abfallmischung erarbeitet. Der Reaktionsumsatz durch den Sinterprozeß in der Drehrohrofenanlage wurde bei unterschiedlichen Brenntemperaturen, Brenndauern und Ofenatmosphären untersucht.

Die phasenanalytische Quantifizierung des gesinterten Produktes mittels Pulverdiffraktometrie zeigte, daß die Bildung der gewünschten Verbindungen – primäre Speicherminerale (Ellestadit) und Precursor Phasen (Mayenit, Brownmillerit) – im Sinterintervall von 775°C bis 850°C optimal verläuft. Das Maximum der Ellestaditbildung findet bei 825°C statt. Bei Reaktionstemperaturen von 775°C und weniger ist die Bildungsreaktion nicht vollständig. Es liegen mit CaO und CaCO₃ noch nicht umgesetzte Phasen vor. Ab 850°C Sintertemperatur setzt die Bildung der Verbindung Gehlenit C₂AS zu Lasten der hydraulischen Phasen Mayenit/Brownmillerit und des Ellestadites ein. Die Gehlenitbildung wirkt sich negativ für die Immobilisierung aus, da diese Phase keine Kapazitäten als Speichermineral und auch keine hydraulischen Eigenschaften besitzt. Bei den statischen Brennversuchen der Voruntersuchungen im Labortiegel konnte diese Reaktion nicht beobachtet werden. Die Kinetik dieser Phasenbildung wird durch die Sinterbedingungen im Drehrohrofen beschleunigt. Diese Befunde gelten sowohl für Versuchsreihe A (Sinterdauer 21 min) als auch für Versuchsreihe B mit kürzerer Sinterdauer (15 min). Ein Lösungsansatz zur Unterbindung der Gehlenitbildung ist die Veränderung des Abmischungsparameters CaO/SiO₂.

Die Eluatwerte der relevanten Schwermetallkationen liegen mit Ausnahme des Chromatgehaltes in allen Versuchen unter den Grenzwerten der TA Siedlungsabfall Deponieklasse II oder unter der Erfassungsgrenze. Dies bedeutet, daß die Menge der Speichermineralbildung in allen Versuchen ausreicht um eine ausreichende Fixierung zu erzielen. Ein Problem stellen die Cr (VI) Werte dar, da sie deutlich über dem Grenzwert liegen. Die Gründe liegen darin, daß die Sinterversuche unter oxidierender Atmosphäre gefahren wurden. Die Ofenatmosphäre wird durch Anlegen eines Unterdruckes kontrolliert. Es wird permanent Frischluft durch die Reaktionskammer gezogen. Dadurch wurde das in der Oxidationsstufe 3+ vorliegende Chrom oxidiert. In den Voruntersuchungen trat dieser Reaktionsmechanismus nicht auf, da unter reduzierender Atmosphäre im Graphittiegel gearbeitet wurde. Durch gezielte Steuerung der Ofenatmosphäre konnte in weiteren Versuchen gezeigt werden, daß eine Oxidation des Chroms unterbunden werden kann. In einem technisch realistischen Ofen mit fossiler Befeuerung ist eine reduzierende Atmosphäre einzustellen.

Das Eluatkriterium Leitfähigkeit, das eine tendenzielle Aussage über die in Lösung gehende Stoffmenge der Probe ermöglicht, zeigt in Versuchsreihe A für die Proben mit den Sintertemperaturen 800°C bis 850°C die günstigsten Werte. Versuchsreihe B zeigt im untersuchten Bereich im wesentlichen leicht höhere Werte mit ansteigendem Trend.

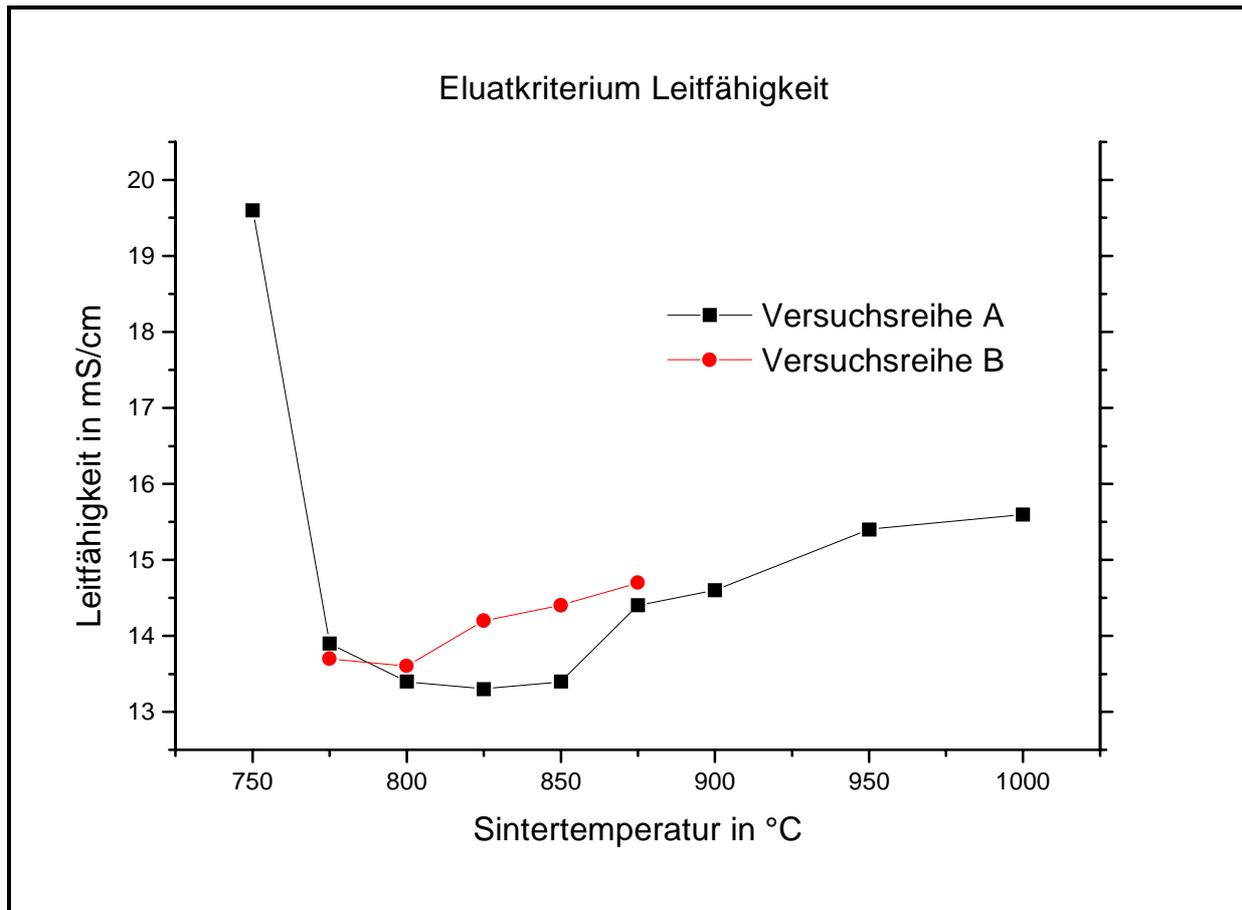


Abb. 37: Leitfähigkeit des Eluates nach DEV-S4 für Versuchsreihe A

Exakt wird der lösliche Anteil der behandelten Abfallmischung mit dem Eluatkriterium Abdampfrückstand erfaßt. Hier wird für Versuchsreihe A und B im Temperaturintervall von 775°C bis 825°C der Grenzwert der TA Siedlungsabfall Deponieklasse II erreicht.

Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Ergebnissen zeigen die Untersuchungen zum Eluierverhalten von Chlorid, daß mit kürzerer Sinterdauer schlechtere Ergebnisse erreicht werden. Die Fixierung von Chlorid ist in Versuchsreihe A höher. Der optimale Umsatz zum chloridhaltigen Speichermineral Ellestadit erfolgte bei Versuch A4 (Sinterdauer: 23 min, Sintertemperatur 825°C).

Unter Berücksichtigung der konzeptbedingten Verdünnung, die notwendig ist, um den erforderlichen Gesamtchemismus einzustellen, ergibt sich für Versuch A4 folgende Verbesserung (Tab. 38) der Eluatwerte bezogen auf die Schwermetalle Arsen, Blei, Cadmium, Kupfer, Nickel und Zink.

Tab. 38: Eluatwerte der eingesetzten Abfälle, des rechnerisch ermittelten Eluatwertes der Gesamtmischung und des Stabilisates aus Versuch A4 (fettgedruckte Parameter liegen über den Grenzwerten der TA Siedlungsabfall Deponieklasse II).

	RGR	FSS	Eluatwert der Gesamtmischung	Versuch A4
Arsen in mg/l	0,1	0,5	0,16	<0,1
Blei in mg/l	21,0	0,6	2,2	<0,1
Cadmium in mg/l	0,04	5,3	1,5	0,03
Kupfer in mg/l	0,2	4,1	1,2	<0,1
Nickel in mg/l	1,0	7,4	2,3	0,46
Zink in mg/l	4,8	46,8	14,1	<0,2

4.3 Einsatz von Abfällen/Reststoffen zur Produktion hydraulischer Bindemittel

Mineralische industrielle Reststoffe (bzw. Abfälle zur Verwertung/Beseitigung) bieten sich bei geeigneter Zusammensetzung als Sekundärrohstoffe in der Produktion hydraulischer Bindemittel an. So stellen Braunkohlenflugaschen einen mineralischen Rohstoff dar, dessen Zusammensetzung sich für höherwertige Einsatzmöglichkeiten anbietet, als es die zur Zeit im wesentlichen beschrittenen Wege der Verfüllung von Hohlräumen sind. In Tabelle 39 sind zur Verdeutlichung der qualitativen und quantitativen Zusammenhänge die Zusammensetzungen einiger Braunkohlenflugaschen aufgeführt. Die darauffolgende Zusammenstellung (Tab. 40) zeigt die chemische Zusammensetzung verschiedener Bindemittel (Portlandzement, diverse Tonerdezemente und Expansivzemente).

Tabelle 39: Chemismus verschiedener Braunkohlenflugaschen (Gehalte in Gew. %),¹ Aschen Mittelreinigung aus Bambauer (1988) [80];² Gesamtanalysen aus Pöhl (1994) [81].

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Alkalien	TiO ₂	SO ₃
Rheinisch ¹	18...44	2...13,5	15...37	8...24	5,3...10	1	1,3	1,8...14
Boxberg ²	16...21	5...7	33...50	15...22	3,7...5,1	-	-	4,5...7,8
Jänschwalde ²	10...15	7...10	57...63	6...10	1,4...2,4	-	-	1,6...6,5
Thierbach ²	12...22	8...16	41...47	7...8	1,3...1,9	-	-	2,1...6,8

Tabelle 40: Chemismus verschiedener Bindemittel (Gehalte in Gew. %),¹ Zusammensetzung von Tonerdezementen nach Taylor (1991) [82];² Zusammensetzung verschiedener Typ K Expansivzemente nach Taylor (1991) [82].

	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	Alkalien	TiO ₂	SO ₃
Portlandzement	60...67	3...8	17...25	0,5...6	0,1...4	0,2...3	-	-
Tonerdezemente ¹ :								
Ciment Fondu	37...39	38...40	3...5	15...18	<1,5	<0,4	2...4	<0,2
40% Al ₂ O ₃	42...48	40...45	5...8	<10	<1,5	<0,4	<2	<0,2
50% Al ₂ O ₃	34...39	49...55	4...6	<3,5	<1	<0,4	<2	<0,3
50% Al ₂ O ₃ Low Fe	36...38	50...55	4...6	<2	<1	<0,4	<2	<0,3
70% Al ₂ O ₃	27...29	69...72	<0,8	<0,3	<0,3	<0,5	<0,1	<0,3
80% Al ₂ O ₃	17...20	79...82	<0,4	<0,25	<0,2	<0,7	<0,1	<0,2
Expansivzemente ² :								
-	62,4	4,8	21,6	2,8	0,7	-	-	6,2
-	61,4	5,7	18,8	1,9	3,4	-	-	6,5
-	57,6	8,4	14,6	1,6	2,7	-	-	12,4

Der Vergleich der Zusammensetzung von Braunkohlenflugaschen mit verschiedenen Bindemitteln zeigt die potentiell möglichen Einsatzbereiche in der Zementproduktion. Der SiO₂ Gehalt der Braunkohlenflugaschen ist für eine Verwendung im Bereich der Tonerdezementproduktion ungünstig. Der hohe Sulfatgehalt der Braunkohlenflugaschen ist sowohl in Tonerdezement- als auch Portlandzementproduktion ein limitierender Faktor.

Für eine sinnvolle und effektive Rohstoffsubstitution bieten sich Bindemittel an, die die hydraulischen Verbindungen C₄A₃ \bar{S} (Mineralname: Ye'elimit) und β -C₂S (Mineralname: Larnit, Belit) enthalten. Es handelt sich um Sulfoaluminatzemente, die u.a. in Expansivzementen eingesetzt werden (Kap. 3.3).

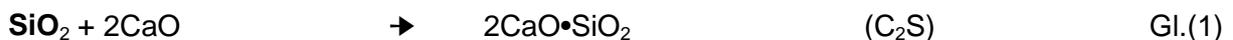
Eine Optimierung der Aschenzusammensetzung läßt sich durch die Selektion von in unterschiedlichen Reinigungsstufen anfallenden Teilfraktionen der Braunkohlenflugasche erreichen. Flugaschen aus den Mittelreinigungsstufen sind in ihrer Zusammensetzung besonders geeignet.

Neben der Ressourcenschonung durch den Einsatz von Braunkohlenflugasche sind Sulphoaluminatzemente vor allem wegen folgender Vorteile in den letzten Jahren vermehrt Gegenstand wissenschaftlicher Arbeiten (Takuma et al. (1994) [83]). Die Sintertemperaturen liegen unter den für die Portlandzementherstellung notwendigen Temperaturen (1200...1300°C gegenüber 1400...1500°C). Der zusätzlich geringere Gesamt-CaO-Gehalt bedeutet eine Reduktion der Kohlenstoffdioxid Emission bei der Kalzinierung der Zementrohmeis. Unterstützt wird dieser Effekt dadurch, daß bei der Braunkohlenverbrennung bereits eine Decarbonisierung stattfindet, also keine zusätzlichen Emissionen auftreten. Dies bedeutet Energieeinsparung einerseits und Reduzierung der Umweltbelastung andererseits.

4.3.1 Phasenbestand des Klinkers

4.3.1.1 Die Hauptphasen β -C₂S und C₄A₃ \bar{S}

Um eine optimale Umsetzung zu den hydraulisch aktiven Verbindungen zu erreichen, muß die chemische Zusammensetzung des Klinkerrohmeis definiert eingestellt werden. Der Gesamtgehalt an CaO muß ausreichen um SiO₂ und Al₂O₃ nach folgenden Reaktionsgleichungen vollständig zu Calciumsilikat β -C₂S und zu Calciumsulphoaluminat C₄A₃ \bar{S} reagieren zu lassen.



Dies wird durch Zugabe eines CaO-Trägers zur Braunkohlenflugasche erreicht. Das in Gleichung (2) benötigte Sulfat stammt aus der Flugasche und ist in der Regel in Braunkohlenflugaschen im Überschuß vorhanden, so daß es keinen limitierenden Faktor für die Bildung des Sulfatsodalithes darstellt. Bei ungünstiger Flugaschenzusammensetzung kann der Sulfatgehalt z.B. mit einem REA-Produkt eingestellt werden.

4.3.1.2 Einfluß des Fe₂O₃-Gehaltes auf die Phasenbildung von β -C₂S und C₄A₃ \bar{S}

Der Eisengehalt der Braunkohlenflugasche stellt ebenfalls ein Kriterium dar, das in die Überlegungen einbezogen werden muß. Zum einen sinkt mit wachsendem Fe₂O₃-Gehalt die Schmelztemperatur des Klinkerrohmeis und beeinflusst somit die technische Handhabung des Sinterprozesses, zum anderen ist die Auswirkung auf die Phasenbildung zu beachten. Von entscheidender Bedeutung ist die Fragestellung, ob in der Berechnung der Rohmeiszusammensetzung Fe₂O₃ als Komponente berücksichtigt werden muß, die eine eigene Phase bildet, oder ob es partiell in die Kristallstruktur anderer Verbindungen eingebaut wird.

Während für die Phase Belit ein ausreichender Kenntnisstand bezüglich des Fremdioneneinbaus existiert, ist die Datenlage für das Calciumsulphoaluminat unzureichend bzw. widersprüchlich.

Im Calciumsilikat β -C₂S können in begrenztem Umfang Si⁴⁺-Positionen durch Fe³⁺-Ionen ersetzt werden. Taylor (1991) [80] gibt als typische Zusammensetzung für Belit in Portlandzementklinkern einen Gehalt von 0,9 Gew. % Fe₂O₃ in dieser Phase an (Tab. 41).

Tab. 41: Zusammensetzung von Belit im Portlandzement in Massen % (nach Taylor (1991) [82]).

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Belit	0,1	0,5	2,1	31,5	0,2	0,1	0,9	63,5	0,2	0,0	0,9

Über den Fe-Einbau in Ye´elimiten finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben. Osokin & Odler (1992) [84] beschreiben ein Eisenanalogon zum Calcium-Aluminium-Sulfat-Sodalith mit der Zusammensetzung $C_4F_3\bar{S}$. Dies könnte ein Hinweis auf die Bildung einer Mischkristallreihe sein und müßte in der Kalkulation der Rohmehlzusammensetzung berücksichtigt werden. Krivoborodov & Samchenko (1992) [85] führten Untersuchungen zur Mischkristallbildung durch und beschreiben in ihrer Arbeit, daß $C_4A_3\bar{S}$ bis zu 9 Gew. % Fe₂O₃ enthalten kann.

Eigene Syntheseveruche im Temperaturintervall von 1000°C bis 1200°C zur Bildung dieser Verbindung führten zu den Phasen CF und CaSO₄. Als Edukte dienten CaO, Fe₂O₃ und CaSO₄. Die Synthesen wurden parallel im Platin- als auch im Korundtiegel durchgeführt. Zwischen den drei Sinterperioden von jeweils 30 min wurden die Proben in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen um die Einstellung des Reaktionsgleichgewichtes zu beschleunigen.

Tab. 42: Phasenzusammensetzung der Versuche zur Synthese des Eisenanalogon zum Sulfatsodalith

Temperatur	Phasenzusammensetzung	Bemerkungen
1000°C	CF, CaSO ₄	
1100°C	CF, CaSO ₄	
1200°C	CF, CaSO ₄	Probe aufgeschmolzen

Da das reine Eisenanalogon zum Calciumsulfoaluminat (Ye´elimit) unter den genannten Versuchsparametern nicht nachgewiesen werden konnte, wurden Untersuchungen zum partiellen Einbau von Fe³⁺ in $C_4A_3\bar{S}$ durchgeführt.

Folgende Einwaagen wurden gewählt:



Die Synthesen erfolgten wie oben beschrieben im Platintiegel. Die Sintertemperaturen betragen 1100°C und 1200°C.

Bei der Reaktionstemperatur von 1100°C läuft die Phasenbildung nicht vollständig ab (Tab. 43). Neben Ye´elimit sind noch Anhydrit und das Monocalciumaluminat CA vorhanden. Fe₂O₃ bildet bei allen Zusammensetzungen eine eigene Verbindung, die auch bei geringem Eisengehalt (x = 0,05) im System röntgenographisch noch nachweisbar ist. Auch bei hohem Eisengehalt (x = 0,5) tritt noch keine Schmelzphase auf. In Tab. 44 ist der röntgenographisch bestimmbare Phasenbestand bei 1200°C Sintertemperatur aufgeführt.

Tab. 43: Phasenzusammensetzung der Synthesen zum partiellen Einbau von Fe_2O_3 in Ye'elimit bei 1100°C.

Probe	Stöchiometrie	Phasenzusammensetzung	Anteil Fe_2O_3 (in Massen %)
A1	X = 0,05	Ye'elimit, $CaSO_4$, CA, CF	3,9
B1	X = 0,1	Ye'elimit, $CaSO_4$, CA, CF	7,6
C1	X = 0,2	Ye'elimit, $CaSO_4$, CA, CF	14,9
D1	X = 0,5	Ye'elimit, $CaSO_4$, CA, CF	34,4

Tab. 44: Phasenzusammensetzung der Synthesen zum partiellen Einbau von Fe_2O_3 in Ye'elimit bei 1200°C.

Probe	Stöchiometrie	Phasenzusammensetzung	Anteil Fe_2O_3 (in Massen %)
A2	X = 0,05	Ye'elimit	3,9
B2	X = 0,1	Ye'elimit, CF	7,6
C2	X = 0,2	Ye'elimit, $CaSO_4$, CF	14,9
D2	X = 0,5	Ye'elimit, $CaSO_4$, CF	34,4

Bei 1200°C zeigen die Calciumsulfoaluminat-Synthesen mit Substitution von Al_2O_3 für Fe_2O_3 Veränderungen im Röntgenbeugungsdiagramm, die auf eine begrenzte Substitution von Al^{3+} durch Fe^{3+} deuten (Abb. 38). Mit steigendem Fe_2O_3 Angebot verändern sich die Gitterparameter. Bei $x = 0,05$ bildet sich die Sodalithstruktur, ohne daß eine Nebenphase röntgenographisch erfaßbar ist. Ab $x = 0,1$ treten mit CF und $CaSO_4$ Nebenphasen auf, d.h. die Einbaugrenze für Fe^{3+} in diese Verbindung liegt unter 10 Mol% Fe_2O_3 für Al_2O_3 , da sich eine weitere eisenhaltige Verbindung bildet.

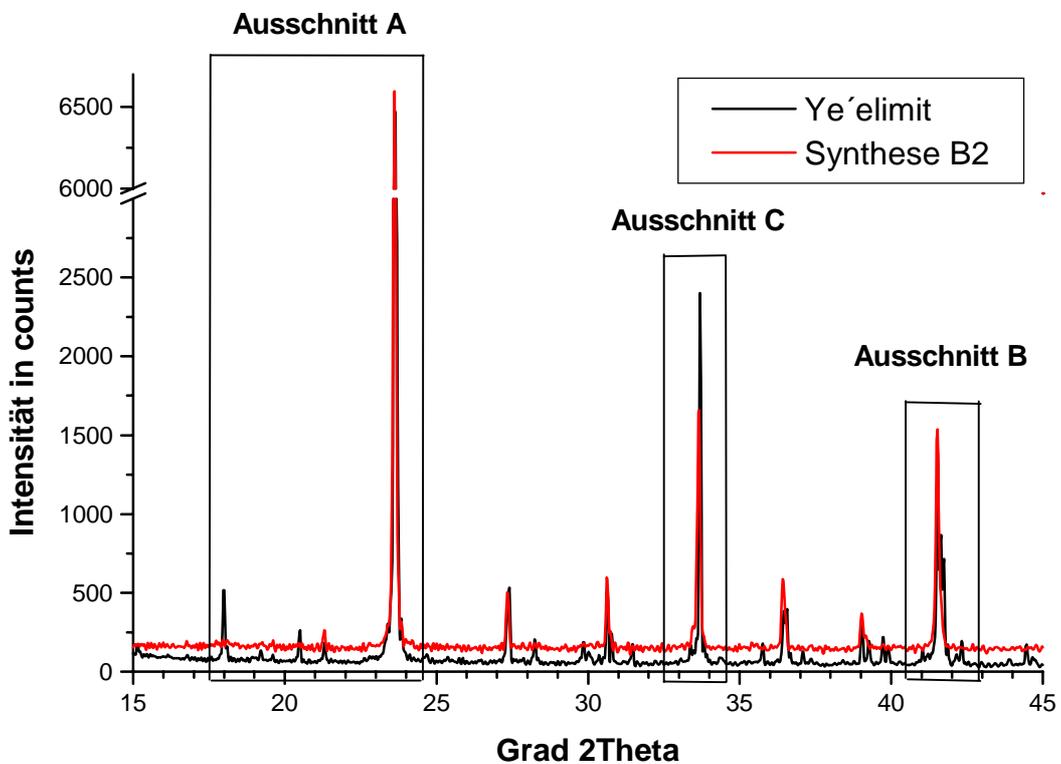


Abb. 38: Röntgenbeugungsaufnahmen des Calciumsulphoaluminats (Ye'elimit) und der eisenhaltigen Synthese B2 ($x = 0,1$), (Cu $K\alpha_1$ Strahlung)

Die Auswirkungen des Fe^{3+} -Einbaus in die Kristallstruktur des Calciumsulfoaluminates auf die Röntgenbeugungsaufnahme soll im folgenden dargestellt werden. Abb. 38 zeigt den Unterschied zwischen der Reinphase Ye'elimit $C_4A_3\bar{S}$ und der Sodalithstruktur die bei einem Fe_2O_3 -Angebot von $x = 0,1$ entsteht. Neben dem Wegfall einer Reihe intensitätsschwacher Reflexe gehen die Aufsplittings einiger Reflexgruppen verloren. Dies deutet neben der Veränderung der Gitterparameter auf eine Symmetrienerhöhung der Calciumsulfoaluminatstruktur durch den Fe^{3+} Einbau hin. Folgende Detailaufnahmen sollen dies verdeutlichen. Dazu wurde zusätzlich die Synthese A2 ($x = 0,05$) berücksichtigt. Durch die Fluoreszenzstrahlung des Eisens bei $Cu K\alpha$ Strahlung erhöht sich mit steigendem Fe_2O_3 Gehalt der Synthese der Untergrund.

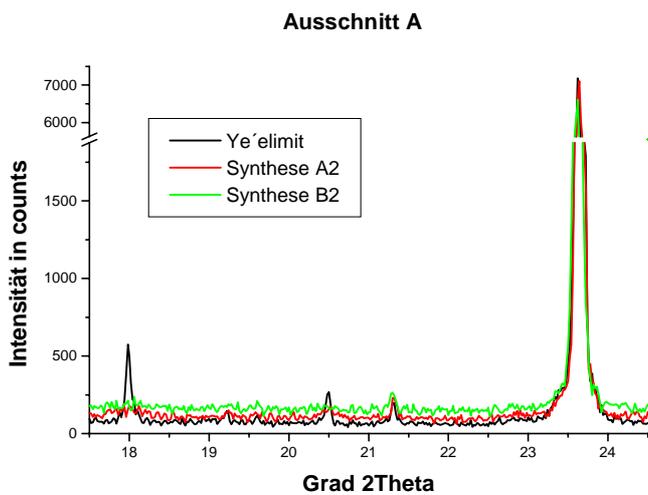


Abb. 39: Ausschnitt A des Diagramms: der Fe^{3+} Einbau führt zum Wegfall von Reflexen ($Cu K\alpha_1$ Strahlung).

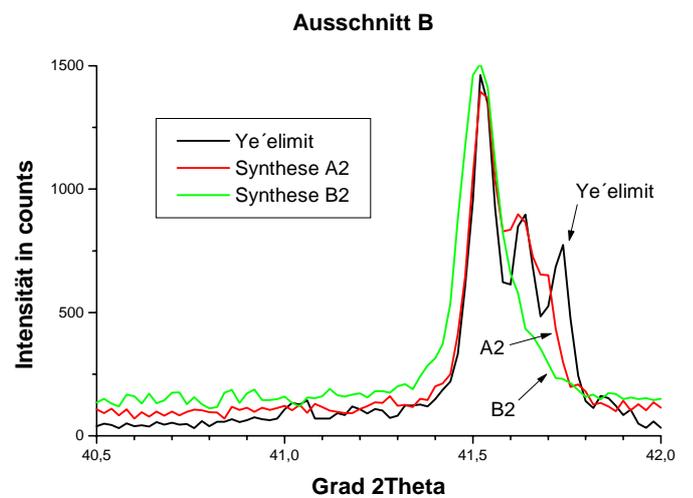


Abb. 40: Ausschnitt B des Diagramms: die Triplettaufspaltung bei ca. 41,5 Grad 2 Theta geht mit steigendem Fe^{3+} Gehalt verloren ($Cu K\alpha_1$ Strahlung).

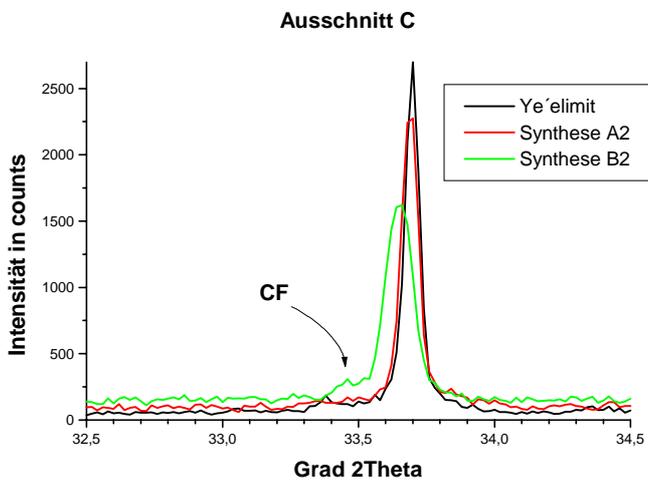


Abb. 41: Ausschnitt C des Diagramms: unter der linken Peakschulter (Synthese B2) liegt der intensivitätsstärkste Reflex des Calciumferrites CF. Der Fe^{3+} Einbau führt zur Vergrößerung der Gitterkonstanten (Peakverschiebung zu kleineren 2Theta Werten) ($Cu K\alpha_1$ Strahlung).

In der Gitterkonstantenberechnung macht sich die Veränderung der Elementarzelle folgendermaßen bemerkbar. Den Verfeinerungen wurde ein orthorhombisches Strukturmodell (siehe Kap. 4.3.1.2) zugrundegelegt:

Tab. 45: Vergleich der ermittelten Gitterkonstanten und der Volumina der Elementarzelle. Der Fehler ist durch die Standardabweichung angegeben. Es handelt sich um den mathematischen Fehler der Berechnung.

	Ye'elimit	Ye'elimit Synthese mit 5 Mol.% Fe ₂ O ₃ für Al ₂ O ₃	Ye'elimit Synthese mit 10 Mol.% Fe ₂ O ₃ für Al ₂ O ₃
a ₀ in 10 ⁻¹⁰ m	26,055 ± 0,001	26,070 ± 0,003	26,076 ± 0,003
b ₀ in 10 ⁻¹⁰ m	13,028 ± 0,0005	13,037 ± 0,001	13,036 ± 0,002
c ₀ in 10 ⁻¹⁰ m	9,161 ± 0,0003	9,178 ± 0,001	9,216 ± 0,002
Zellvolumen in (10 ⁻¹⁰ m) ³	3109,7	3119,4	3132,8

Der Einbau des Fe³⁺-Ions macht sich in der Vergrößerung der Elementarzelle bemerkbar. Die Bestimmung der Zusammensetzung des Grenzmischkristalls durch Interpolation der Gitterkonstanten ist nicht möglich, da kein linearer Zusammenhang zum Chemismus festgestellt werden konnte. Der Grund hierfür können z.B. röntgenographisch nicht erfaßbare Nebenphasen sein. Deswegen wurden Mikrosondenanalysen durchgeführt, um weiteren Aufschluß zu erhalten. Hierzu wurden Preßtablettten hergestellt, die bei 1280°C acht Tage gesintert wurden, um für die Analyse ausreichend große Kristallite zu erhalten. Die Zusammensetzungen der Synthesen wurden eisenhaltiger als der vermutete Grenzmischkristall gewählt, so daß neben dem Calciumsulphoaluminatferrit die Phasen Calciumferrit und Anhydrit entstehen sollten (Chemische Zusammensetzung Probe MSA: 3CaO•3(A_{0,9}F_{0,1})•CaSO₄, Chemische Zusammensetzung Probe MSB: 3CaO•3(A_{0,8}F_{0,2})•CaSO₄). Die SO₃ Konzentration ist bedingt durch das Kalibrationsverfahren mit einem Fehler von ca. 1 Massen % behaftet. Die Fehler der restlichen Oxide liegt unter 0,5 Massen %.

Tab. 46: Ergebnisse der Mikrosondenanalytik zum Einbau von Fe₂O₃ in das Calciumsulfoaluminat.

Meßpunkt	1	2	3	4	5	6	7
Probe	MSA	MSA	MSB	MSB	MSB	MSB	MSB
CaO in Massen %	37,0	37,4	37,3	36,9	36,7	37,0	36,9
Al ₂ O ₃ in Massen %	47,6	48,0	45,5	47,0	46,3	47,0	47,0
Fe ₂ O ₃ in Massen %	3,2	3,2	3,9	3,3	3,7	3,0	2,9
SO ₃ in Massen %	10,8	10,6	10,9	11,4	11,6	11,1	11,0
Molverhältniss Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	23,6	23,6	18,4	22,1	19,6	24,9	25,7
in Formel- schreibweise: A _{1-x} F _x	A _{0,959} F _{0,041}	A _{0,959} F _{0,041}	A _{0,948} F _{0,052}	A _{0,957} F _{0,043}	A _{0,952} F _{0,048}	A _{0,961} F _{0,039}	A _{0,962} F _{0,038}

Die Ergebnisse zeigen eine geringe Inhomogenität des Probenmaterials an, wie es für synthetische Proben nicht zu vermeiden ist. Der Eisengehalt liegt zwischen 3,8 bis 5,2 Mol. % Fe_2O_3 für Al_2O_3 -bezogen auf die Gesamtverbindung. Der Mittelwert der Analysen ist 4,3 Mol. % Fe_2O_3 für Al_2O_3 .

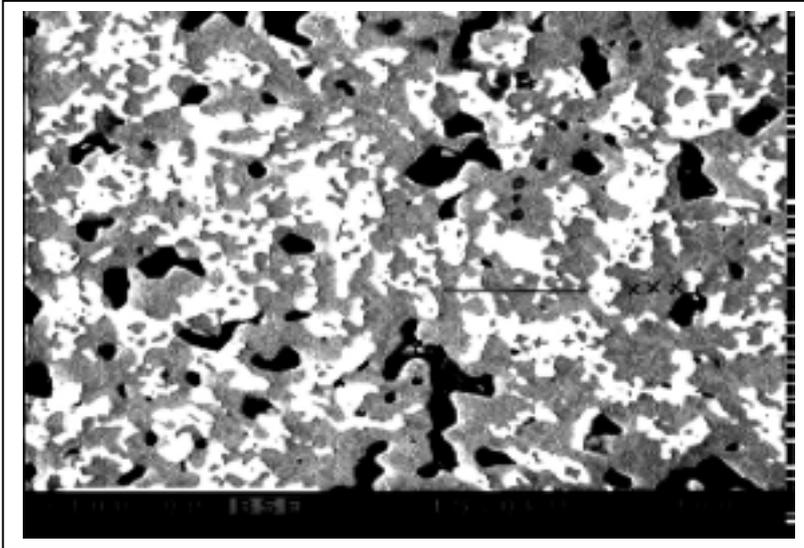


Abb. 42: Rückstrahlelektronenbild von Probe MSB (15kV, 40nA). Die schwarzen Bereiche des Bildes sind mit Einbettungsmittel gefüllte Porenräume. Es sind zwei Phasen zu unterscheiden:

Dunkelgrau: das Calciumsulfoaluminat mit einem Eisengehalt bis maximal 5,2 Mol. % Fe_2O_3 für Al_2O_3 .

Hellgrau: ein mit Aluminium dotiertes Dicalciumferrit mit der annähernden Zusammensetzung $\text{C}_2\text{A}_{0,3}\text{F}_{0,7}$.

Statt des erwarteten Calciumferrites CF trat in den Synthesen ein aluminiumhaltiges C_2F auf. Die lange Synthesedauer führte zu einer vollständigen Zersetzung des Anhydrites unter Abdampfung von SO_3 zu CaO . Es bildete sich die calciumreichere Ferritphase.

Für den Einbau von Fe^{3+} in das Calciumsulfoaluminat ist folgender Grenzmischkristall bei 1280°C zu formulieren:



4.3.1.3 Nebenphasen

Untergeordnet können im Klinker mit MgO und CaSO_4 zwei weitere Mineralphasen auftreten. Periklas (MgO) stammt aus den Magnesiumgehalten der Braunkohlenflugasche und ist in geringeren Prozentgehalten unproblematisch. Bei größeren Mengen kann Periklas analog dem Kalktreiben im hydratisierten Produkt zum sogenannten Magnesiatreiben führen. Zum anderen tritt Anhydrit (CaSO_4) in geringen Prozentgehalten auf. Braunkohlenflugaschen enthalten in der Regel mehr Sulfat als zur Umsetzung des Aluminiums zum Calciumsulfoaluminat notwendig ist. Der überschüssige Anhydrit im Klinker ist erwünscht, da er zur Steuerung der Hydratation des Zementes notwendig ist.

4.3.1.4 Phasenbildung bei Veränderung des Gesamtchemismus

Die Auswirkungen von Variationen der Rohmehlzusammensetzung auf den Phasenbestand des Klinkers waren Gegenstand der folgenden Untersuchungen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$. Es sollte vor allem Aufschluß über die Phasenbildung bei steigender Fe_2O_3 Konzentration erhalten werden.

Bei der Berechnung der Einwaagen wurde von einem Modellzement bestehend aus den Phasen Larnit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) und Ye´elimit ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) ausgegangen, die in einem Molverhältnis von 1:1 vorliegen sollten. Variiert wurde der Chemismus in Bezug auf den CaO -, CaSO_4 - und Fe_2O_3 -Gehalt. Insgesamt wurden vier Versuchsreihen durchgeführt. Innerhalb jeder Versuchsreihe wurde Fe_2O_3 zunehmend für Al_2O_3 substituiert. Das Molverhältnis der Mischungen ist in Indizes angegeben.

Versuchsreihe 1: Modellmischung $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$

Stöchiometrie der synthetischen Mischungen: $\text{C}_6 \text{A}_{3-x} \text{F}_x \bar{\text{S}} \text{S}$ mit $x = 0,1,2$

Versuchsreihe 2: Modellmischung $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ mit CaSO_4 – Überschuß

Stöchiometrie der synthetischen Mischungen: $\text{C}_7 \text{A}_{3-x} \text{F}_x \bar{\text{S}}_2 \text{S}$ mit $x = 0,1,2$

Versuchsreihe 3: Modellmischung $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ mit CaO - Überschuß

Stöchiometrie der synthetischen Mischungen: $\text{C}_7 \text{A}_{3-x} \text{F}_x \bar{\text{S}} \text{S}$ mit $x = 0,1,2$

Versuchsreihe 4: Modellmischung $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ mit CaO - Unterschuß

Stöchiometrie der synthetischen Mischungen: $\text{C}_5 \text{A}_{3-x} \text{F}_x \bar{\text{S}} \text{S}$ mit $x = 0,1,2$

Experimentell wurde so vorgegangen, daß jede Modellmischung dreimal für 20 min in einem Platintiegel bei 1250°C gesintert wurden. Edukte waren die Oxide CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 und Anhydrit CaSO_4 . Zwischen den Sintervorgängen wurde in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen, um einen möglichst vollständigen Reaktionsumsatz zu erreichen.

Modellmischung $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$:

Tab. 37: Phasenbestand der Syntheseversuche zur Variation des Gesamtchemismus der Modellmischung.

Versuchsreihe 1: Stöchiometrie der synthetischen Mischungen: $\text{C}_6 \text{A}_{3-x} \text{F}_x \bar{\text{S}} \text{S}$ mit $x = 0,1,2$		
x=0	x=1	x=2
$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ Ye´elimit $\beta\text{-C}_2\text{S}$ Larnit	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ Ye´elimit $\beta\text{-C}_2\text{S}$ Larnit CF Monocalciumferrit CaSO_4 Anhydrit	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ Ye´elimit CF Monocalciumferrit CaSO_4 Anhydrit $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ Sulfat-Silicocarnotit

Fe_2O_3 wird in die Phasen Ye´elimit und Larnit - wie gezeigt - nur untergeordnet eingebaut. Wird Fe_2O_3 angeboten bleiben CaO und CaSO_4 übrig. Fe_2O_3 bildet mit dem überschüssigen CaO die Verbindung Monocalciumferrit (CF). CaSO_4 reagiert mit Larnit $\beta\text{-C}_2\text{S}$ weiter zum Sulfat-Silicocarnotit

(Ca₅(SiO₄)₂SO₄). Dieser Reaktionsmechanismus tritt unter den genannten Reaktionsparametern erst bei ausreichendem CaSO₄-Überschuß auf und bewirkt eine Verschlechterung der hydraulischen Eigenschaften des Klinkers, da eine gering reaktive Verbindung (Ca₅(SiO₄)₂SO₄) eine hydraulisch bessere Verbindung (C₂S) ersetzt. Der Sulfat-Silicocarnotit wird bei höheren Temperaturen instabil und zersetzt sich wieder in C₂S und CaSO₄.

Für die beobachteten Phasenbildungen lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren:

für x=0:



für x=1:



für x=2:



Modellmischung β-C₂S und C₄A₃̄S mit CaSO₄ – Überschuß:

Tab. 48: Phasenbestand der Syntheseveruche zur Variation des Gesamtchemismus der Modellmischung.

Versuchsreihe 2:					
Stöchiometrie der synthetischen Mischungen: C ₇ A _{3-x} F _x ̄S ₂ S mit x = 0,1,2					
x=0		X=1		x=2	
C ₄ A ₃ ̄S	Ye´elimit	C ₄ A ₃ ̄S	Ye´elimit	C ₄ A ₃ ̄S	Ye´elimit
β-C ₂ S	Larnit	β-C ₂ S	Larnit		
CaSO ₄	Anhydrit	CaSO ₄	Anhydrit	CaSO ₄	Anhydrit
		CF	Monocalciumferrit	CF	Monocalciumferrit
		C ₅ S ₂ ̄S	Sulfat-Silicocarnotit	C ₅ S ₂ ̄S	Sulfat-Silicocarnotit

CaSO₄- Überschuß führt zur Bildung von Sulfat-Silicocarnotit. Substitution von Al₂O₃ durch Fe₂O₃ führt zu den bereits beschriebenen Reaktionsmechanismen und Phasenbildungen (Monocalciumferrit). Für die beobachteten Phasenbildungen lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren:

für x=0:



für x=1:



für x=2:



Modellmischung $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ mit CaO – Überschuß:

Tab. 49: Phasenbestand der Syntheseversuche zur Variation des Gesamtchemismus der Modellmischung.

Versuchsreihe 3:					
Stöchiometrie der synthetischen Mischungen: $\text{C}_7\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$ mit $x = 0,1,2$					
x=0		x=1		X=2	
$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	Ye'elimit	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	Ye'elimit	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	Ye'elimit
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	Larnit	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	Larnit	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	Larnit
CaO	Freikalk	C_2F	Dicalciumferrit	CF	Monocalciumferrit
		CaSO_4	Anhydrit	C_2F	Dicalciumferrit
				CaSO_4	Anhydrit

Ein Überschuß an CaO hat keine Auswirkungen auf die Phasenbildung von Ye'elimit und Larnit. Es bildet sich mit C_2F solange eine Calcium-reichere eisenhaltige Verbindung bis der Überschuß an CaO für diese Reaktion verbraucht ist. Reicht der CaO -Gehalt für eine vollständige Umsetzung nicht aus, koexistieren CF und C_2F . Für die beobachteten Phasenbildungen lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren:

für $x=0$:



für $x=1$:



für $x=2$:



Modellmischung $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ mit CaO – Unterschluß:

Tab. 50: Phasenbestand der Syntheseversuche zur Variation des Gesamtchemismus der Modellmischung.

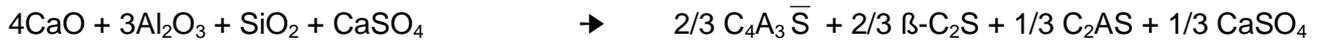
Versuchsreihe 4:					
Stöchiometrie der synthetischen Mischungen: $\text{C}_5\text{A}_{3-x}\text{F}_x\bar{\text{S}}$ mit $x = 0,1,2$					
x=0		x=1		x=2	
$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	Ye'elimit	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$	Ye'elimit		
$\beta\text{-C}_2\text{S}$	Larnit			CF	Monocalciumferrit
CaSO_4	Anhydrit	CF	Monocalciumferrit	CaSO_4	Anhydrit
C_2AS	Gehlenit	CaSO_4	Anhydrit	C_2AS	Gehlenit
		C_2AS	Gehlenit		

CaO -Unterschluß führt zu einer nicht vollständigen Umsetzung zum Sulfatsodalith $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. Es resultiert ein Überschuß an Al_2O_3 und CaSO_4 . Mit Gehlenit C_2AS wird in diesem System eine weitere Al_2O_3 -haltige Phase stabil. Diese Reaktion verläuft unter Umsetzung von Larnit $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Mit zunehmendem Fe_2O_3 -Gehalt wird auch der Stabilitätsbereich des Ye'elimit verlassen. Dann liegt Gehlenit neben

Monoferrit und CaSO_4 vor. Gehlenit reagiert unter Normalbedingungen nicht hydraulisch und ist deswegen in einem Bindemittel unerwünscht.

Für die beobachteten Phasenbildungen lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren:

für $x=0$:



für $x=1$:



für $x=2$:



Aus diesen Untersuchungen zur Variation des Gesamtchemismus und aus den Ergebnissen zum Fe^{3+} Einbau in das Calciumsulfoaluminat ergeben sich für die Berechnung der Rohmehlzusammensetzung folgende Schlußfolgerungen: Bis zu einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Verhältnis von 0,95/0,05 – dies entspricht dem Verhältnis im Grenzmischkristall – muß keine weitere eisenhaltige Phase berücksichtigt werden. Bei höheren Gehalten an Fe_2O_3 muß unter Berücksichtigung der Sintertemperatur Gleichung (3) in die Gesamtberechnung einbezogen werden:



Mit steigender Temperatur tritt Aluminiumeinbau in die Ferritphase auf. Muzhen et al. (1992) [70] beschreiben im System $\text{C}_2\text{F} - \text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ die Bildung von C_6AF_2 bei 1230°C und die Bildung von C_4AF bei 1320°C . In der Regel ist der Gesamteisengehalt der Rohmehlmischung gering, so daß die beschriebenen Reaktionsmechanismen nicht realisiert werden. Der Fe_2O_3 Gehalt hat ebenfalls temperaturerniedrigenden Einfluß auf die Zersetzung von $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ (Sulfat-Silicocarnotit).

4.3.2 Herstellung eines Klinkers aus Braunkohlenflugasche

Als Ausgangssubstanz wurde eine Braunkohlenflugasche der Mittelreinigungsstufe eines mitteldeutschen Kraftwerks eingesetzt. Zur Einstellung des notwendigen Gesamtchemismus wurde ein technisches Kalkprodukt verwendet.

4.3.2.1 Charakterisierung der Ausgangssubstanzen

Braunkohlenflugasche

Eingesetzt wurde eine Flugasche aus der Mittelreinigungsstufe eines Braunkohlenkraftwerkes. Der Chemismus ist in Tab. 51 wiedergegeben. Der Phasenbestand des kristallinen Anteils ist Abb. 43 zu entnehmen.

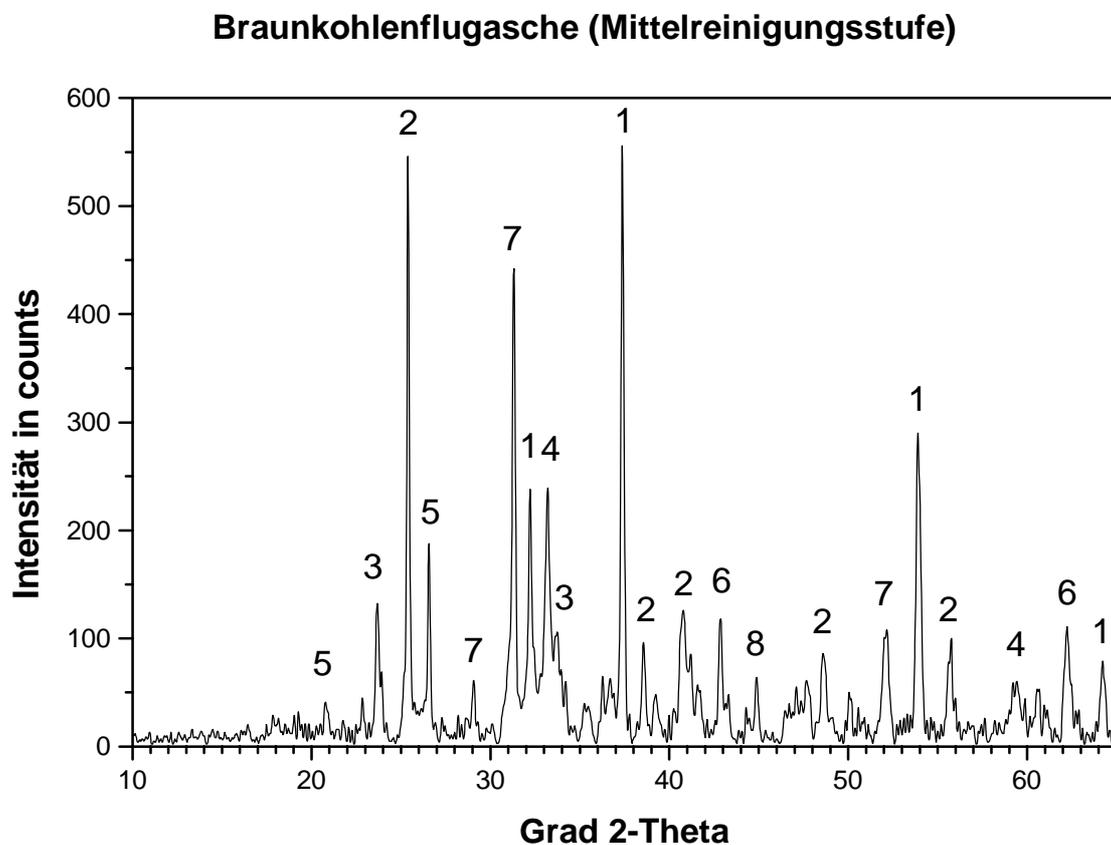


Abb. 43: Pulverdiffraktogramm der Probe „Braunkohlenflugasche“ (Cu $K\alpha_1$ Strahlung, variable Blende, Stepweite: 0,03).

Qualitativer Phasenbestand (Zuordnung der wichtigsten Reflexe):

1	CaO	Freikalk	5	SiO ₂	Quarz
2	C \bar{S}	Anhydrit	6	MgO	Periklas
3	C ₄ A ₃ \bar{S}	Ye'elimit	7	C ₂ AS	Gehlenit
4	C ₃ A	Tricalciumaluminat	8	MA ₂	Spinell

Tab. 51: Ergebnisse der chemischen Analyse der eingesetzten Braunkohlenflugasche in Massen %

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	CaO frei	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	GV 1000°C	Ges.
23,7	1,4	20,4	36,5	5,7	4,7	10,2	0,06	0,04	0,8	0,53	98,8

Die Ergebnisse der Elution nach DIN 38414-S4 (DEV S4) sind in Tab. 52 aufgeführt. Die Belastung der Braunkohlenflugasche ist abgesehen von den Nickelgehalten gering. Dieser Eluatwert fällt aus den Kriterien für eine oberirdische Ablagerung von Abfällen heraus.

Tab. 52: Eluatwerte der eingesetzten Braunkohlenflugasche nach DEV S4.

Eluatkriterien DIN 38414-S4	Braunkohlen- flugasche	TA Siedlungsabfall Dep.-Kl. I	TA Siedlungsabfall Dep.-Kl. II
pH-Wert	12,3	5,5 – 13,0	5,5 – 13,0
Leitfähigkeit (in mS/cm)	5,3	<10	<50
Arsen (in mg/l)	<0,1	<0,2	<0,5
Blei (in mg/l)	<0,1	<0,2	<1,0
Cadmium (in mg/l)	0,03	<0,05	<0,1
Chrom-VI (in mg/l)	<0,03	<0,05	<0,1
Kupfer (in mg/l)	0,16	<1,0	<5,0
Nickel (in mg/l)	3,3	<0,2	<1,0
Zink (in mg/l)	0,1	<2,0	<5,0

Weißfeinkalkhydrat

Als CaO-haltige Komponente zur Einstellung des erforderlichen Gesamtchemismus wurde ein technisches Weißfeinkalkhydrat eingesetzt. Der Phasenbestand ist Abb. 44 zu entnehmen. Der Chemismus dieses Produktes ist in nachfolgender Tabelle aufgeführt.

Tab. 53: Ergebnis der chemischen Analyse (in Massen %):

CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	SO ₃	GV (1000°C)
66,2	3,6	1,3	0,6	0,3	0,03	0,03	0,7	26,8

Gesamt 99,6

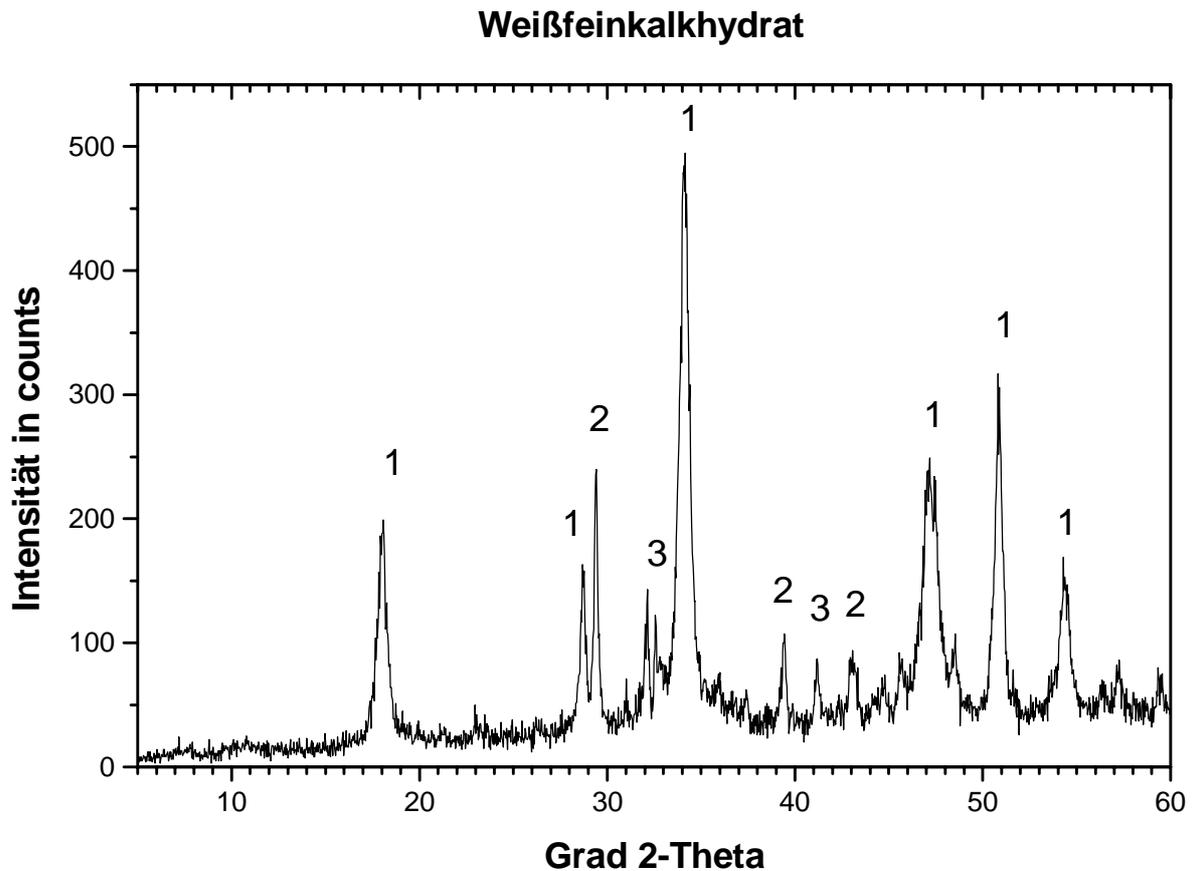


Abb. 44: Pulverdiffraktogramm des technischen Weißfeinkalkhydrates (Cu $K\alpha_1$ Strahlung, variable Blende, Stepweite: 0,03).

Qualitativer Phasenbestand (Zuordnung der wichtigsten Reflexe):

1	Ca(OH) ₂	Portlandit	3	β -C ₂ S	Larnit
2	CaCO ₃	Calcit			

4.3.2.2 Brennversuche zum Sulphoaluminatzement

Aus dem Chemismus der beiden Ausgangssubstanzen ergibt sich nach Reaktionsgleichung (1) und (2) (Kap. 4.3.1.1) unter Berücksichtigung des Eisengehaltes der Braunkohlenflugasche für die Abmischung des Klinkerrohmeis folgendes Abmischungsverhältnis für das Rohmehl:

71,7 Gew. % Braunkohlenflugasche
28,3 Gew. % Weißfeinkalkhydrat

Das Klinkerrohmeis wurde für den Einsatz im Drehrohrföfen mittels Aufbaugranulierung pelletiert. Die Brennversuche wurden in einem Temperaturbereich zwischen 1100°C und 1300°C gefahren. Dabei wurde die optimale Sintertemperatur hinsichtlich des Reaktionsumsatzes zu den hydraulisch reaktiven Verbindungen Belit und Calciumsulfoaluminat ermittelt. Es war notwendig, den Anteil der sich bildenden

Schmelzphase gering zu halten, um das Keramikdrehrohr der Ofenanlage nicht unnötig zu belasten. Die Bildung einer Schmelzphase im Sinterbereich führt zu Anbackungen und zu Korrosion des keramischen Werkstoffes. Die mittlere Sinterdauer des Probengutes betrug bei allen Versuchen 21 Minuten.

Der beste Reaktionsumsatz zu den Phasen Ye'elimit und Larnit wurde bei einer Sinter Temperatur von 1280°C erzielt. Als Nebenphasen treten Anhydrit und Periklas auf. Bei geringeren Temperaturen ist die Phasenbildung unvollständig und es tritt mit dem Sulfat-Silicocarnotit eine Phase auf (Abb. 45), die unerwünscht ist, da sie geringe hydraulische Eigenschaften besitzt.

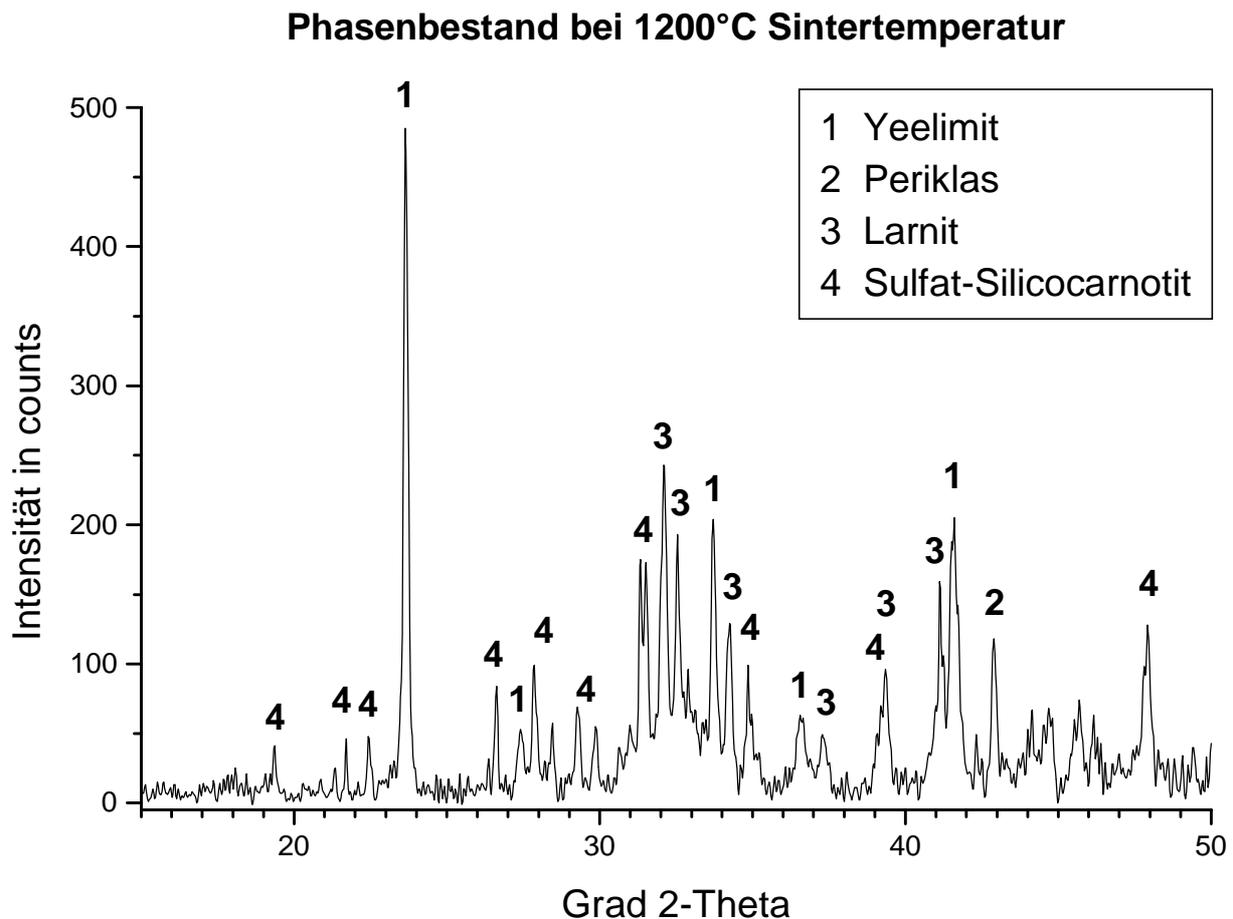


Abb. 45: Pulverdiffraktogramm des bei 1200°C gesinterten Rohmehls. Zuordnung der wichtigsten Reflexe durch Indizes (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, variable Blende, Schrittweite: 0,03° 2THETA).

Ab 1300°C ist der Anteil an Schmelzphase so groß, daß der Sinterprozeß negativ beeinflusst wird. Der Transport des Granulates durch das Drehrohr wird behindert, da dieses an der Drehrohroberfläche haften bleibt bzw. selbst zusammensintert. Die Bildung der Schmelzphase bei dieser Temperatur ist auf den Eisengehalt der Rohmehlmischung zurückzuführen. Es ist weiterhin eine Abnahme der Bildung der Phasen Ye'elimit und Larnit im Vergleich zum Reaktionsumsatz bei 1280°C zu beobachten. Mit Brownmillerit (C_4AF) tritt eine Verbindung auf, die ein wachsendes Ungleichgewicht im Klinker durch die Schmelzphasenbildung widerspiegelt (Abb. 46).

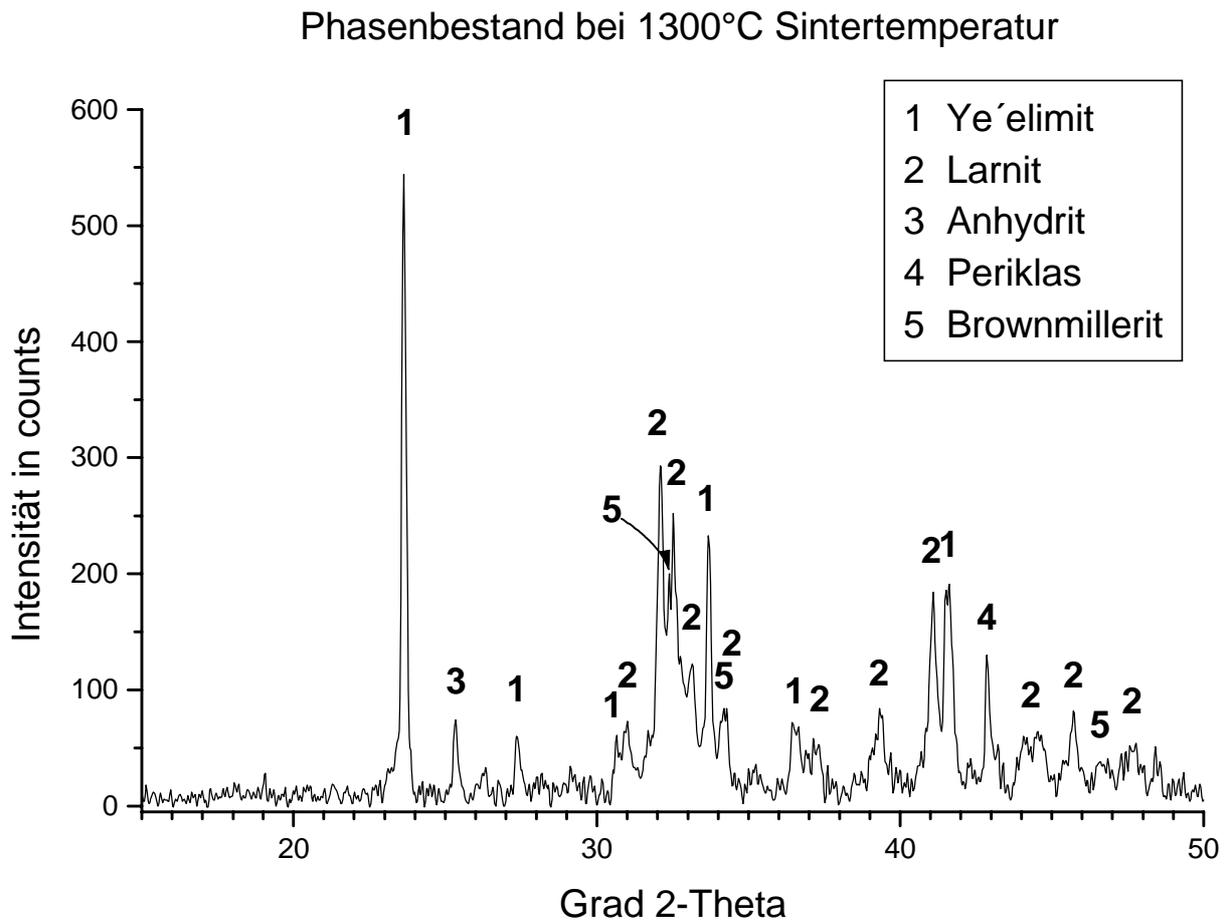


Abb. 46: Pulverdiffraktogramm des bei 1300°C gesinterten Rohmehls. Zuordnung der wichtigsten Reflexe durch Indizes (Cu $K\alpha_1$ -Strahlung, variable Blende, Stepweite: 0,03° 2THETA).

Aus den durchgeführten Versuchen lassen sich für die Klinkerproduktion allgemeine Regeln zur Steuerung des Sinterprozesses ableiten:

- Die Sinteremperatur muß über 1200°C liegen, damit der Reaktionsumsatz zu Ye'elimit $C_4A_3\bar{S}$ vollständig abläuft.
- Ist Sulfat im Überschuß vorhanden muß über das Stabilitätsfeld des Sulfat-Silicocarnotites $C_5S_2\bar{S}$ hinaus gebrannt werden um die Phasen C_2S und $CaSO_4$ im Klinker zu erhalten (vgl. Kap. 4.3.1.4).
- In Abhängigkeit vom Eisengehalt der Rohmehlmischung wird das Sinterintervall nach oben begrenzt. Bei einem Eisengehalt von 1,1 Gew. % ist bei 1300°C Sinteremperatur die Obergrenze erreicht.

4.3.3 Quantitative Röntgenographische Qualitätskontrolle des Sulfoaluminatzementes

Die qualitativen Eigenschaften des Zementklinkers hängen entscheidend von der quantitativen Zusammensetzung des Phasenbestandes ab. Zur Ergänzung der idealisierten modalen Berechnung wurde zur Produktkontrolle eine Quantifizierungsroutine mittels Rietveld Methode entwickelt.

4.3.3.1 Strategie der Rietveld Analyse

Die Rietveldmethode beruht auf einem Vergleich von gemessenen Pulverdiffraktometeraufnahmen mit theoretisch berechneten Diagrammen. Den berechneten Diagrammen liegen die Strukturdaten der einzelnen Phasen zugrunde. Es wurden die im Klinker auftretenden Phasen Larnit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), Ye'elimit ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$), Anhydrit (CaSO_4) und Periklas (MgO) berücksichtigt.

Zur Erstellung der Quantifizierungsroutine wurde die im folgenden beschriebene Strategie angewendet. Der erste Schritt war die Ermittlung brauchbarer Strukturdaten für die zu quantifizierenden Phasen. Da für die Phase Ye'elimit ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) zur Zeit der Durchführung der Arbeiten kein Strukturvorschlag existierte, der das tatsächliche Röntgenbeugungsdiagramm beschreibt, mußte durch Modifikation strukturverwandter Verbindungen eine geeignete Anpassung an die synthetische Reinphase gesucht werden. Für die Verbindungen Larnit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$), Anhydrit (CaSO_4) und Periklas (MgO) existieren plausible Strukturmodelle. Nach der Rietveldverfeinerung der Einzelphasen wurde anhand verschiedener synthetischer Mischungen der vier Phasen eine Quantifizierungsroutine erstellt. Da die Reproduzierbarkeit der Einzelmessung in der Pulverdiffraktometrie stark von der Probenpräparation abhängt wurde die Statistik verschiedener Präparationsmethoden untersucht. Die Übertragbarkeit der Quantifizierungsroutine auf das technische Produkt wurde durch den Vergleich mit dem modal berechneten Phasenbestand gezeigt.

Die verwendeten Aufnahme- und Geräteparameter des Siemens D5000 Diffraktometers für diese Untersuchungen sind in Kapitel 2.2.2 beschrieben.

4.3.3.2 Anpassung der Einzelphasen

Die in der Quantifizierung berücksichtigten Phasen standen entweder als Reinphasen zur Verfügung (Periklas MgO) oder wurden aus Chemikalien synthetisiert (Larnit (β - C_2S) Ye'elimit ($C_4A_3\bar{S}$) und Anhydrit ($CaSO_4$)). Um eine für die Diffraktometrie notwendige Korngrößenverteilung zu erhalten wurden alle Proben in einer Scheibenschwingmühle 3 min im Achateinsatz aufgemahlen.

Die Synthese von β - C_2S erfolgte aus den Oxiden CaO und SiO_2 bei $1300^\circ C$ im Platintiegel an Luftatmosphäre. Da die β -Modifikation des C_2S ohne chemische Verunreinigungen bei Raumtemperatur nicht stabil ist, mußte sie durch Zugabe einer Kalium-haltigen Verbindung bei der Synthese stabilisiert werden. Bezogen auf die stöchiometrische Mischung von $2CaO + 1SiO_2$ wurden 4 Gew. % KCl zugegeben. Der Rietveld-Verfeinerung lagen die Strukturdaten von Jost et al. (1977) [86] zugrunde. Es handelt sich um eine monokline Aufstellung in der Raumgruppe $P12_1/n1$ mit den Gitterparametern $a_0=5,502 \cdot 10^{-10}m$, $b_0=6,745 \cdot 10^{-10}m$, $c_0=9,297 \cdot 10^{-10}m$, $\beta=94,6^\circ$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 7 Atome. Das Ergebnis der Anpassung zeigt Abb. 47.

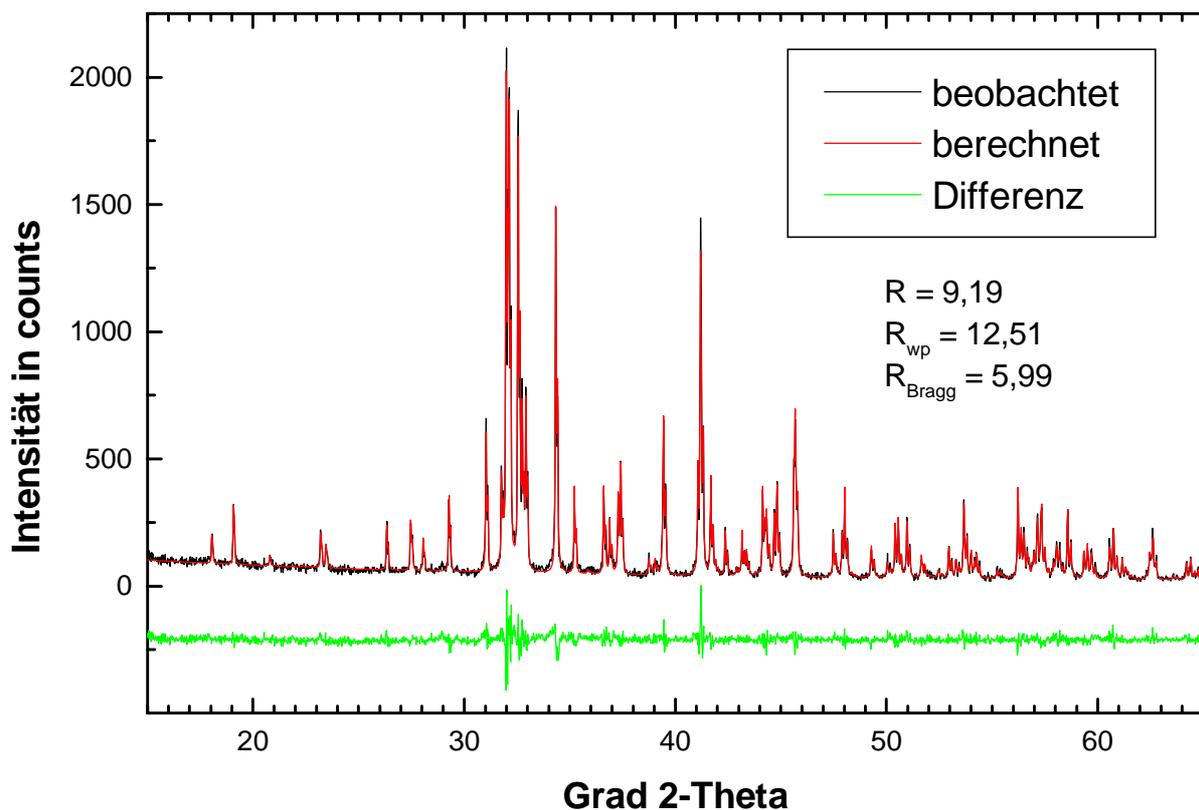
Belit - Struktur nach Jost et al. (1977)

Abb. 47: Graphische Darstellung des Ergebnisses der Rietveld-Analyse der Reinphase β - C_2S (Belit) (Cu $K\alpha$ -Strahlung).

CaSO_4 (Anhydrit) wurde durch Dehydratation von Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 600°C an Luftatmosphäre dargestellt. Grundlage der Rietveld-Verfeinerung waren die Daten von Kirfel & Will (1980) [75]. Die orthorhombische Elementarzelle in der Aufstellung A mma wurde nach c transformiert. Die Originaldaten der Gittertranslationen sind $a_0=7,006 \cdot 10^{-10}\text{m}$, $b_0=6,998 \cdot 10^{-10}\text{m}$, $c_0=6,245 \cdot 10^{-10}\text{m}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 4 Atome. Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung zeigt der Differenzplot in Abb. 48.

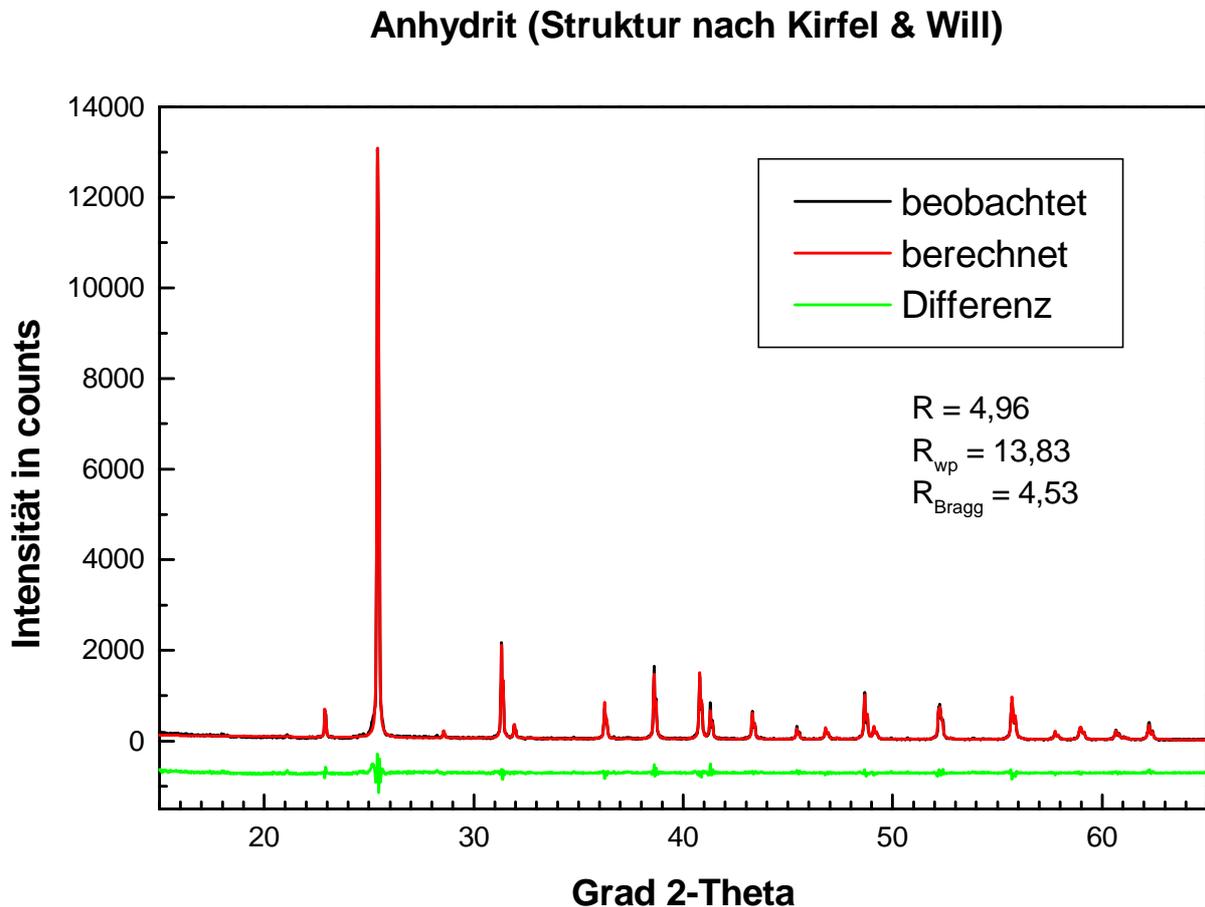


Abb. 48: Graphische Darstellung des Ergebnisses der Rietveld-Analyse der Reinphase CaSO_4 (Anhydrit) ($\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung).

Die Synthese von $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ (Ye'elimit) erfolgte bei 1300°C im Platintiegel mit der „crucible-in-crucible“ Methode zur Einstellung des SO_3 -Partialdruckes. Als Edukte wurden Al_2O_3 , CaO und CaSO_4 eingesetzt. Die bei Durchführung der Arbeiten existierenden Strukturdaten für die Sodalithverbindung $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ waren nicht ausreichend, um das gemessene Beugungsdiagramm zu beschreiben. Peakaufspaltungen und zusätzliche Reflexe im Diffraktogramm konnten mit den kubischen Strukturvorschlägen von Saalfeld & Depmeier (1972) [59] und Brenchley & Weller (1992) [61] nicht interpretiert werden. Vielmehr weisen sie auf eine Symmetrierniedrigung hin. In der Arbeit von Zhang Peixing et al. (1992) [60], der eine tetragonale Aufstellung zugrundeliegt, sind nur die Startkoordinaten der Atompositionen eines Arbeitsmodelles veröffentlicht. Diese erlauben keine ausreichende Anpassung (Abb. 49) an das gemessene Pulverdiagramm.

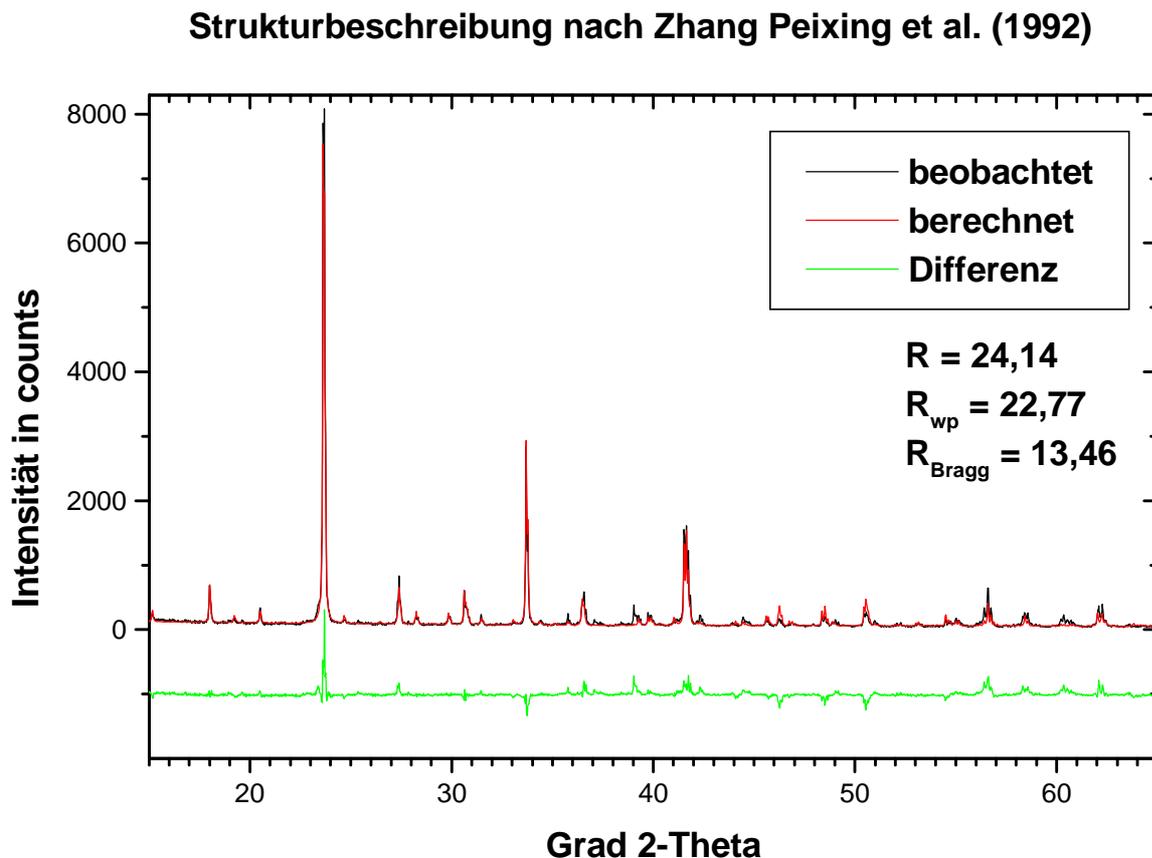


Abb. 49: Graphische Darstellung der Rietveldverfeinerung von $C_4A_3\bar{S}$ auf Basis der Strukturdaten von Zhang Peixing et al. (1992) [60] (Cu $K\alpha$ -Strahlung).

Ausgehend von den Startparametern wurden in einem ersten Schritt Skalierung, Untergrund, Gitterkonstanten, Halbwertsbreite (w), Peakform (m_0) und Orientierung verfeinert. Mit diesem Modell waren alle Peaklagen zu erfassen, aber die kalkulierten Intensitäten zeigten die Ungenauigkeit des verwendeten Arbeitmodelles. In einem zweiten Schritt wurden deswegen zusätzlich die Atompositionen der allgemeinen Lagen und die Besetzungsdichten verfeinert. Das Ergebnis dieses Schrittes ist in obiger Abbildung dargestellt. Mit diesem Vorgehen konnte die Übereinstimmung wesentlich verbessert werden, wobei einige berechnete Strukturparameter kristallographisch nicht sinnvoll waren. Der Differenzplot stellt deutlich die noch vorhandenen Defizite dieser Anpassung dar.

Aufgrund dieser unzureichenden Datenlage wurde die empirische Strategie gewählt, verschiedene strukturisotype Verbindungen mit ähnlicher Stöchiometrie durch Modifikation an das Beugungsmuster anzupassen. Eine brauchbare Grundlage lieferte eine von Depmeier (1984) [87] publizierte Strukturbeschreibung zum Wolframat-Aluminat-Sodalith $Ca_8(Al_{12}O_{24})(WO_4)_2$. Bei dieser Verbindung führt der partielle Kollaps der idealen Sodalithstruktur zu einer orthorhombischen Aufstellung mit den Zellparametern $a_0=26,151 \cdot 10^{10}m$, $b_0=13,075 \cdot 10^{10}m$, $c_0=9,139 \cdot 10^{10}m$.

Die Substitution der Wolfram-Position durch Schwefel und die anschließende Verfeinerung aller allgemeinen Atomlagen führte zu einem sehr guten Ergebnis. Der Differenzplot (Abb. 50) zeigt die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den aus der Struktur berechneten Intensitäten, die

durch dieses Vorgehen erreicht wurde. Zur Erstellung einer Rietveld-Quantifizierung ist die erreichte Genauigkeit ausreichend.

Ergebnis der Modifizierung der Wolframat-Aluminat-Sodalith Struktur

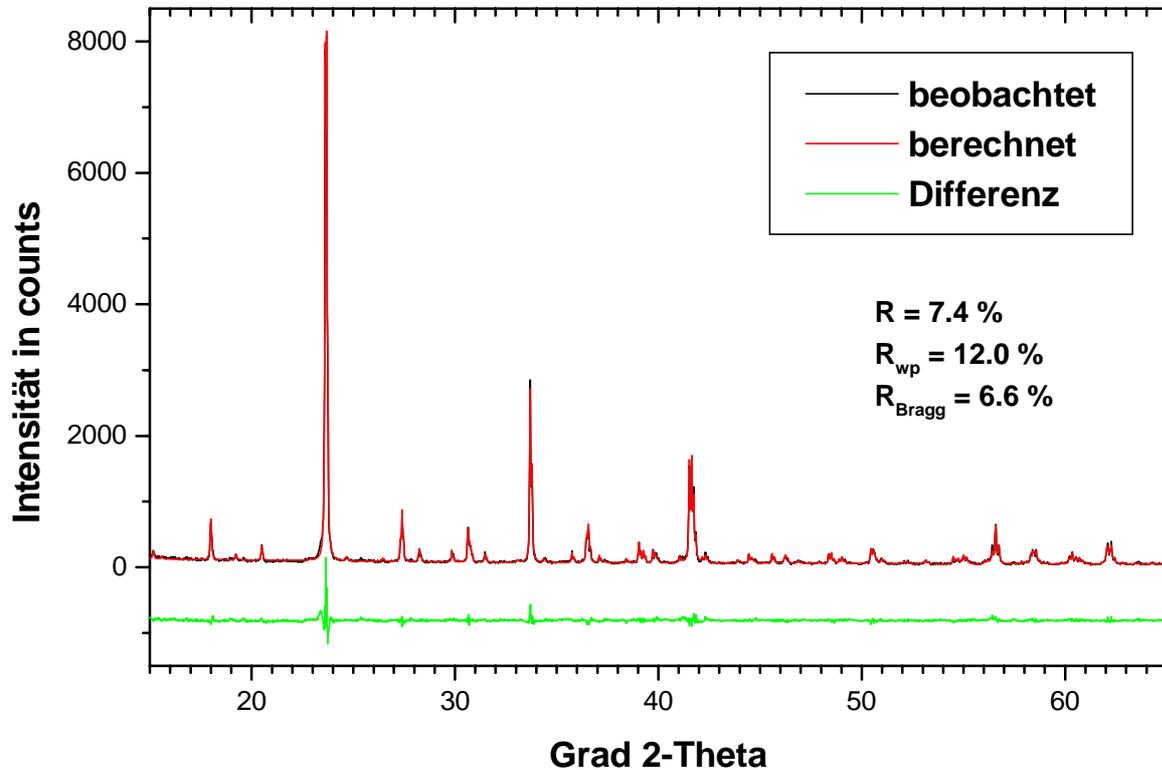


Abb. 50: Graphische Darstellung des Ergebnisses der Rietveld Anpassung der Reinphase $C_4A_3\bar{S}$ (Ye'elimit) (Cu $K\alpha$ -Strahlung) an das Strukturmodell von Depmeier (1984).

Bestätigung findet das beschriebene Lösungsmodell in der aktuellen Strukturbestimmung von Calos et al. (1995) [62]. In dieser Arbeit wurde ebenfalls die Reduzierung der Symmetrie durch ein orthorhombisches Strukturmodell beschrieben.

Für die Einzelstrukturverfeinerung von MgO (Periklas) (Abb. 51) stand ein Präparat der Fa. Merck zur Verfügung. Verwendet wurden die Strukturdaten von Sasaki et al. (1979) [88]. Die kubische Elementarzelle mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ hat die Elementartranslation $a_0=4,217\cdot 10^{10}\text{m}$.

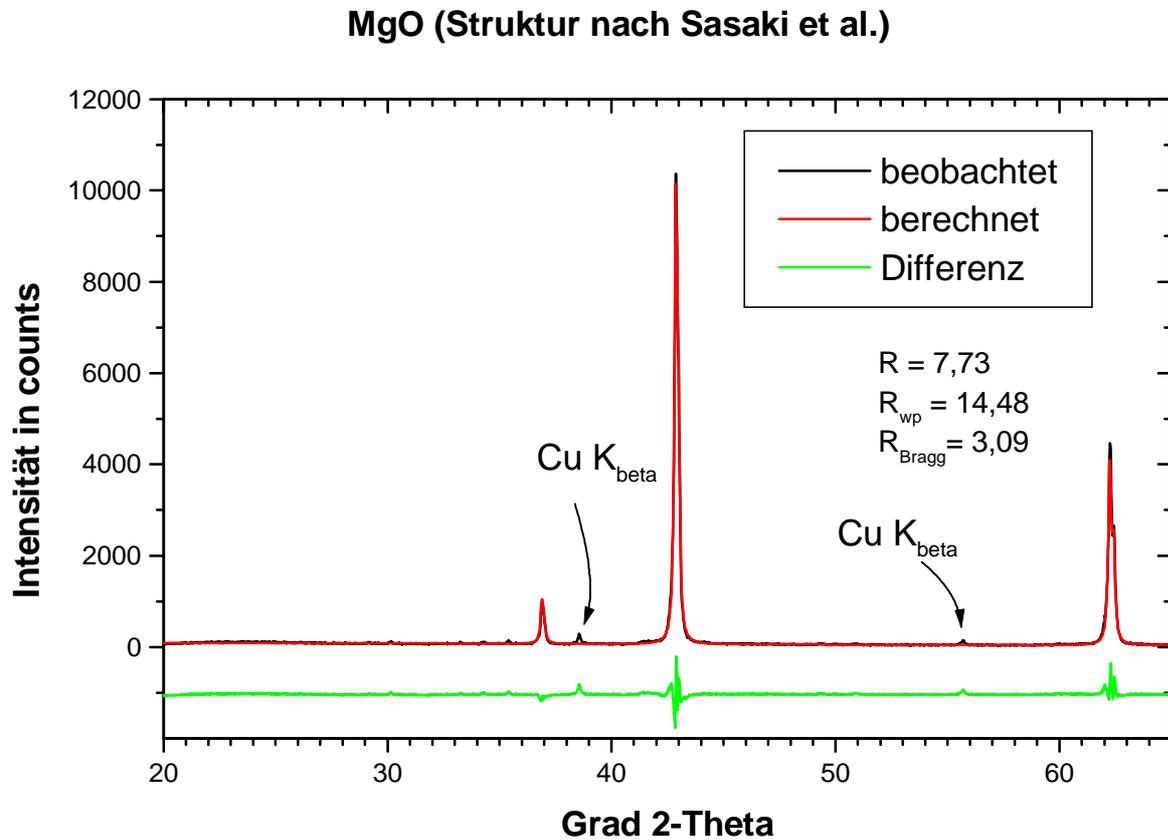


Abb. 51: Graphische Darstellung des Ergebnisses der Rietveld-Analyse der Phase MgO (Periklas) (Cu K α -Strahlung).

4.3.3.3 Quantifizierung synthetischer Mischungen

Ausgehend von der Anpassung der Einzelphasen wurde eine Rietveld-Quantifizierungsroutine erstellt. Sie wurde an synthetischen Mischungen dieser Phasen verifiziert. Die Zusammensetzung dieser Mischungen wurde so gewählt, daß die Bandbreite der sinnvollen realen Zusammensetzungen eines Calciumsulfoaluminatzementes abgedeckt wurden. Die Homogenisierung der Phasengemische erfolgte in einem Mörser unter Verwendung von Aceton. Jede Probe wurde insgesamt fünf mal präpariert und pulverdiffraktometrisch gemessen. Angewendet wurde ein modifiziertes „backloading“-Präparationsverfahren, bei dem definierte Preßtabletten hergestellt wurden (Möderl (1998) [89]). Die Ergebnisse der Quantifizierung für drei synthetische Mischungen zeigen die Tabellen 53 bis 55. In Abb. 51 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Tabelle 53: Quantifizierung der synthetischen Mischung A (Werte in Massen %).

Phase	Zusammensetzung der synthetischen Mischung	Durchschnittswert der Quantifizierung	Standardabweichung der Quantifizierung
Ye´elimit	40	40.2	0.16
Belit	50	50.3	0.26
Anhydrit	7	6.5	0.18
Periklas	3	3.0	0.05

Tabelle 54: Quantifizierung der synthetischen Mischung B (Werte in Massen %).

Phase	Zusammensetzung der synthetischen Mischung	Durchschnittswert der Quantifizierung	Standardabweichung der Quantifizierung
Ye´elimit	50	50.2	0.27
Belit	40	39.9	0.33
Anhydrit	6	5.9	0.12
Periklas	4	4.0	0.04

Tabelle 55: Quantifizierung der synthetischen Mischung C (Werte in Massen %).

Phase	Zusammensetzung der synthetischen Mischung	Durchschnittswert der Quantifizierung	Standardabweichung der Quantifizierung
Ye´elimit	30	29.8	0.35
Belit	60	60.1	0.34
Anhydrit	5	4.9	0.11
Periklas	5	5.3	0.09

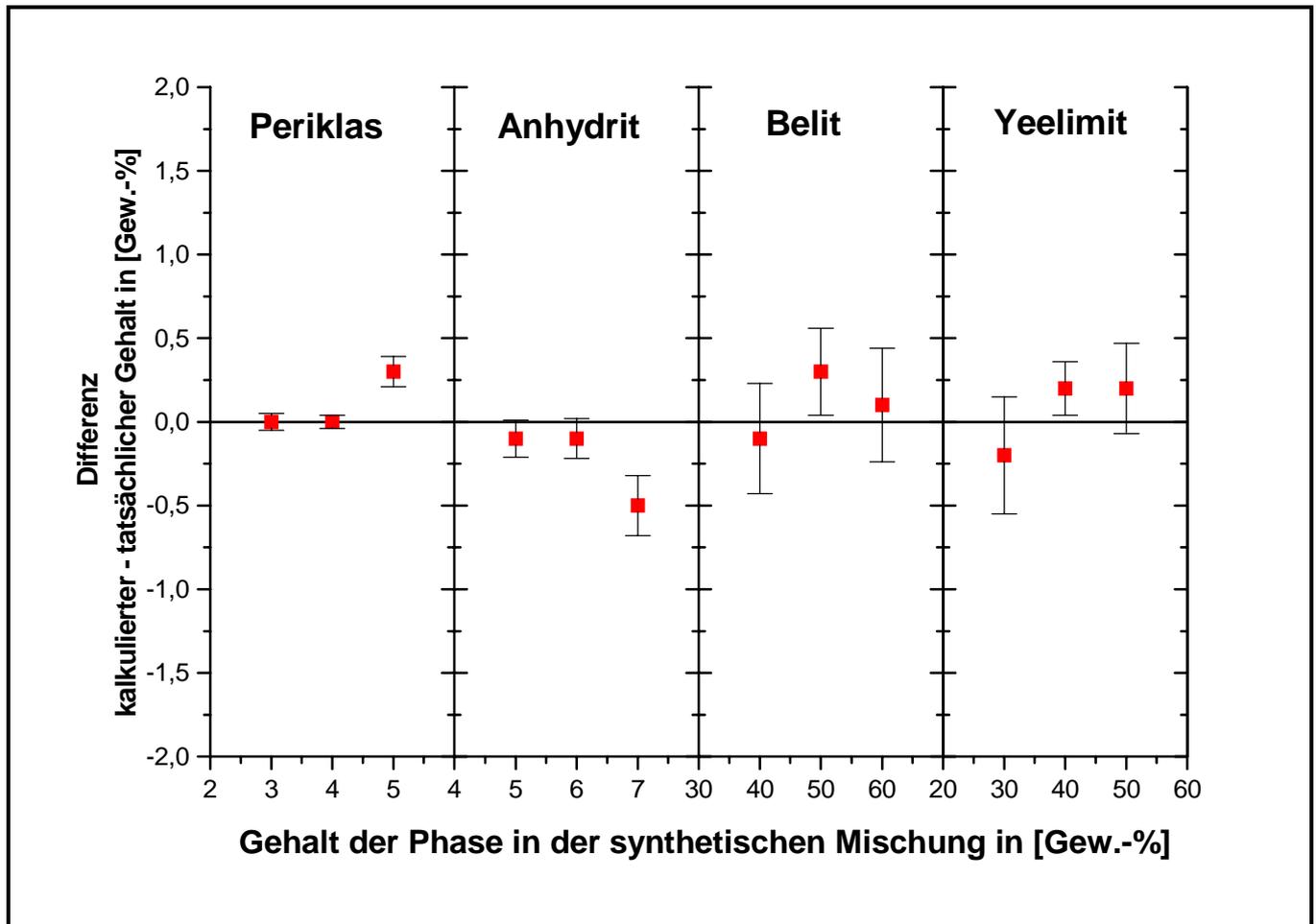


Abb. 51: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Quantifizierung der synthetischen Phasengemische. Die Ordinate stellt die Differenz aus der kalkulierten minus der tatsächlichen Phasenzusammensetzung der Mischung dar. Jeder darstellende Punkt repräsentiert den Mittelwert aus fünf Messungen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.

Die obigen Ergebnisse zeigen die sehr gute Übereinstimmung der röntgenographisch ermittelten Phasenzusammensetzung mit der tatsächlichen Zusammensetzung. Kein Mittelwert liegt mehr als 0,5 Massen % vom realen Wert entfernt. Insbesondere der prozentuale Fehler für die Bestimmung der Hauptphasen Ye'elimit und Belit liegt deutlich unter einem Prozent. Die Auflistung der einzelnen Meßwerte befindet sich im Anhang.

4.3.3.4 Reproduzierbarkeit der Quantifizierung in Abhängigkeit von der Probenpräparation

In der Pulverdiffraktometrie spielt die Probenpräparation eine bedeutende Rolle. Für eine verlässliche Qualitätskontrolle eines Produktes ist die Reproduzierbarkeit einer Einzelmessung ausschlaggebend. Es wurde deswegen neben der üblichen Präparationstechnik („frontloading“) ein modifiziertes „backloading“-Verfahren eingesetzt. Bei ersterem wird das Pulverpräparat von oben in den Probenträger hineingestrichen. Bei letzterem wird die Probe in einem Preßgeschirr mit einem Stempel verdichtet und auf der Unterseite des Preßlings gemessen. In der statistischen Auswertung führten beide Präparationsmethoden zu beträchtlichen Unterschieden (Tab. 56 und Abb. 52). Untersucht wurde ein synthetisches Phasengemisch mit bekannter Zusammensetzung. Die Homogenisierung der Probe erfolgte in einer Scheibenschwingmühle.

Tab. 56: Vergleich der Quantifizierung verschiedener Probenpräparationsverfahren (Werte in Massen %).

Phase	Zusammensetzung der synthetischen Mischung	Durchschnittswert der Quantifizierung „backloading“	Durchschnittswert der Quantifizierung „frontloading“	Standardabweichung „backloading“	Standardabweichung „frontloading“
Ye´elimit	50	49.6	51.0	0.26	0.93
Belit	40	40.6	39.7	0.12	0.64
Anhydrit	6	5.9	5.6	0.19	0.23
Periklas	4	3.9	3.8	0.07	0.15

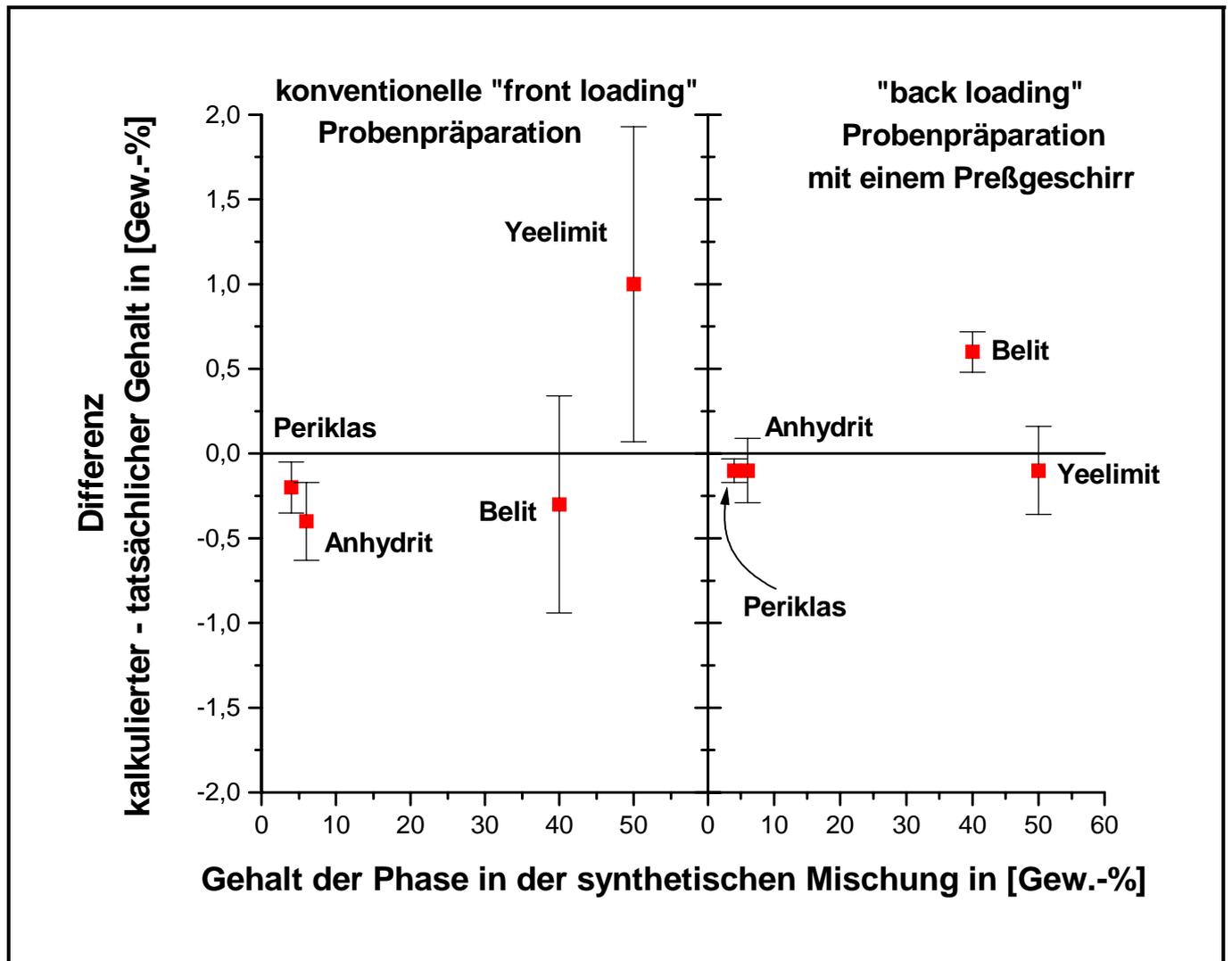


Abb. 52: Graphische Darstellung der Ergebnisse der Quantifizierung eines synthetischen Phasengemisches mit unterschiedlichen Präparationsverfahren. Die Ordinate stellt die Differenz aus der kalkulierten minus der tatsächlichen Phasenzusammensetzung der Mischung dar. Jeder darstellende Punkt repräsentiert den Mittelwert aus fünf Messungen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung wieder.

Die „backloading“-Probenpräparation (rechte Seite der Abbildung) zeigt eine bessere Reproduzierbarkeit der Einzelmessung als die konventionelle „frontloading“-Methode (linke Seite der Abbildung). Die Standardabweichung ist für Ye´elimit mehr als dreifach, für Belit mehr als fünffach geringer. Bezogen auf

die Phase Ye´elimit kann bei „frontloading“-Präparation eine Einzelmessung um fast 1 Gew. % um den Mittelwert streuen. Zusätzlich liegen alle Mittelwerte näher am tatsächlichen Gehalt der synthetischen Probe. Aufgrund dieser Befunde stellt bei dieser Phasenzusammensetzung die beschriebene „backloading“-Präparation die zuverlässigere Methode dar. Die Gründe für die Vorteile dieser Methode sind:

- Die Probe hat immer die gleiche Dichte, da eine definierte Probenmenge mit einem definierten Druck zu einer Preßtablette verdichtet wird
- Es treten weniger Oberflächeneffekte bei der Präparation auf, da die Probe nicht in den Probenträger hineingestrichen wird.

4.3.3.5 Übertragung auf das technische Produkt

Die an Mischungen aus synthetischen Phasen entwickelte Quantifizierungsroutine muß an das technische Produkt angepaßt werden. Dieser Schritt ist notwendig, da sich Korngrößenverteilung und Morphologie der Kristallite unterscheiden. Diese müssen durch geeignete Aufmahlung aneinander angeglichen werden. Über die Berechnung des modal möglichen Phasenbestandes erfolgte eine Überprüfung der Richtigkeit der Quantifizierung. Abb. 53 zeigt das Ergebnis der Anwendung der Quantifizierungsroutine auf das technische Produkt.

Rietveld Analyse des bei 1280°C gesinterten Klinkers

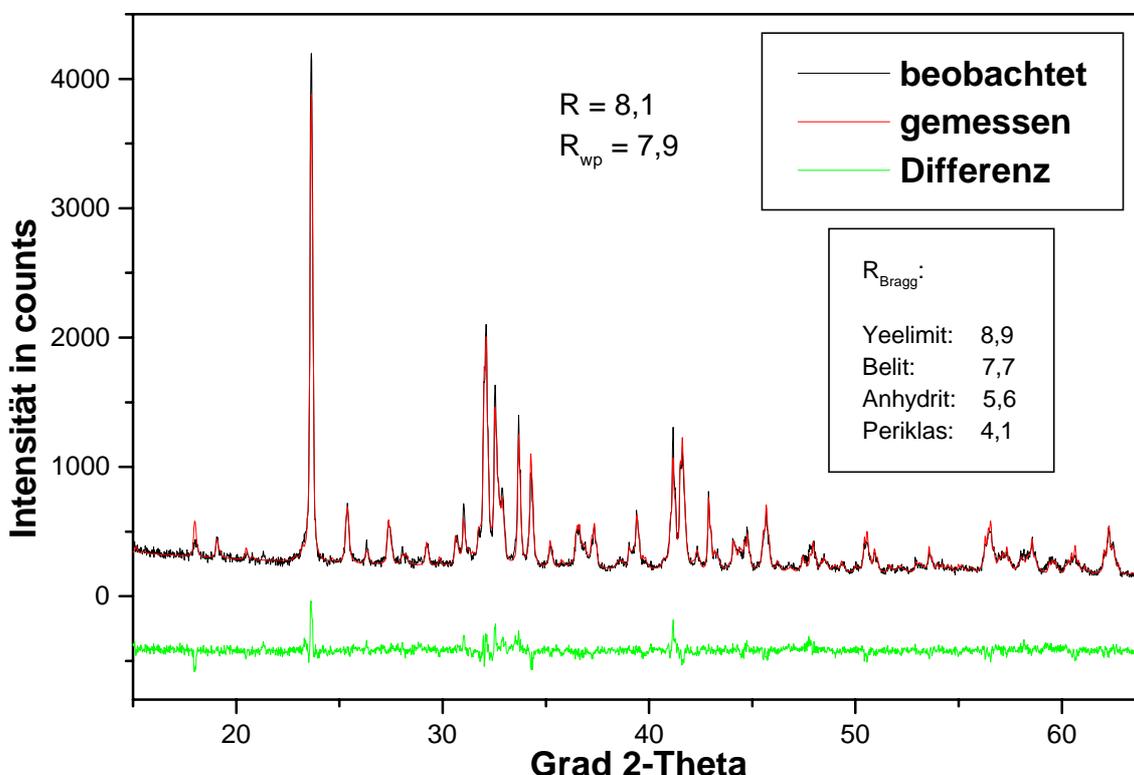


Abb. 53: Graphische Darstellung der Rietveldanalyse des bei 1280°C produzierten Klinkers (Cu α -Strahlung).

Im Differenzplot ist die sehr gute Anpassung der einzelnen Phasen festzustellen. Unterstützt wird dieser Befund durch den Vergleich der röntgenographisch bestimmten Zusammensetzung mit der modal berechneten Phasenzusammensetzung.

Tab. 57: Vergleich der Ergebnisse der Rietveld Quantifizierung mit der modal berechneten Phasenzusammensetzung des Klinkers (Werte in Massen %).

Phase	Durchschnittswert der Rietveld Quantifizierung	Standardabweichung (5 Messungen)	Modal kalkulierte Zusammensetzung
Ye'elimit	36.1	0.31	34.4
Belit	56.8	0.44	56.1
Anhydrit	3.2	0.11	6.2
Periklas	3.8	0.14	4.0

Für die modale Kalkulation wurde der Fe_2O_3 -Gehalt bei der Berechnung des Ye'elimit-Anteils berücksichtigt, da wie in Kapitel 4.3.1.2 gezeigt, ein untergeordneter Einbau erfolgt. Im Rahmen der Genauigkeit der Methode ist die Übereinstimmung für die quantitative Phasenanalyse des Klinkers überzeugend. Die Differenz in der Anhydrit-Kalkulation konnte noch nicht plausibel geklärt werden.

Die in der Rietveldverfeinerung ermittelten Gitterparameter für das im Klinker auftretende Calciumsulfoaluminat zeigen eine Vergrößerung der Elementarzelle im Vergleich zur Reinphase $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$. Nach der modalen Berechnung der Klinkerzusammensetzung sind im Calciumsulfoaluminat 4,1 Mol% Al_2O_3 durch Fe_2O_3 ersetzt. Dies korreliert mit den Werten der Gitterkonstantenbestimmung zu den synthetischen Calciumsulphoaluminaten (Tab. 58).

Tab. 58: Gitterkonstanten des Calciumsulphoaluminates im Klinker im Vergleich mit den Gitterkonstanten der Reinphasen. Der Fehler ist durch die Standardabweichung angegeben. Es handelt sich um den mathematischen Fehler der Berechnung.

	Ye'elimit im Klinker	Ye'elimit	Ye'elimit (5 Mol% Fe_2O_3)
A_0 in 10^{-10}m	26,057 ± 0,002	26,055 ± 0,001	26,070 ± 0,003
B_0 in 10^{-10}m	13,034 ± 0,001	13,028 ± 0,0005	13,037 ± 0,001
C_0 in 10^{-10}m	9,177 ± 0,001	9,161 ± 0,0003	9,178 ± 0,001
Zellvolumen $\ln(10^{-10}\text{m})^3$	3117,0	3109,7	3119,4

4.3.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung des Zementklinkers

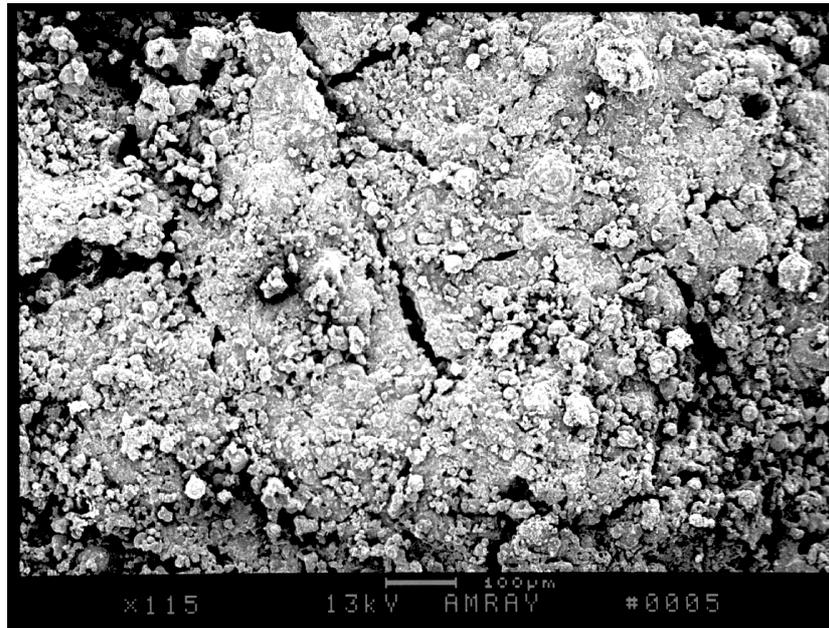


Abb. 54: Klinkergranalie Sulfoaluminatzement gesintert bei 1280°C (Übersichtsaufnahme)

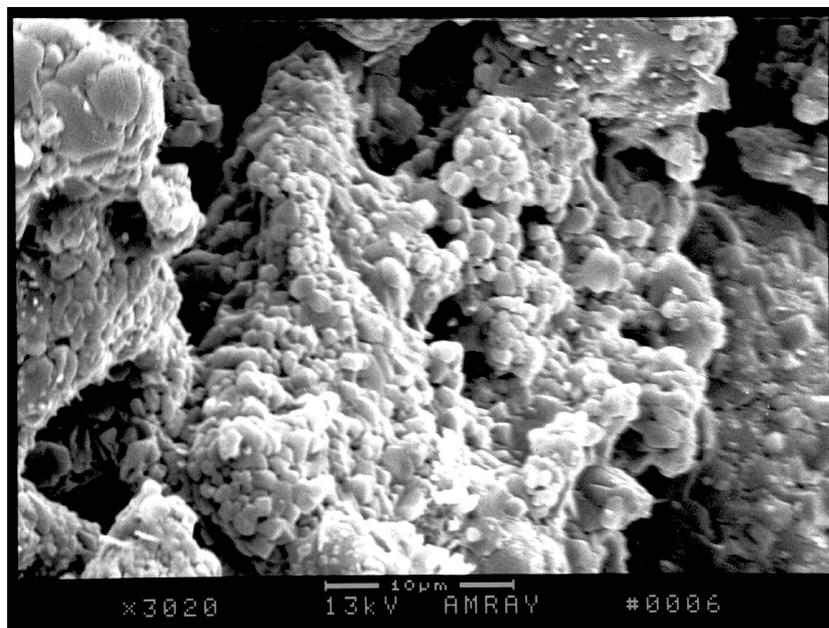


Abb. 55: Klinkergranalie Sulfoaluminatzement gesintert bei 1280°C (Detailaufnahme)

4.3.5 Zementtechnische Untersuchung des Sulfoaluminatzementes aus dem Technikumsversuch

Zur Untersuchung des Anwendungspotentials des produzierten Bindemittels wurden die mechanischen Kennwerte und der Hydratationsverlauf mittels Wärmeleitungs kalorimetrie untersucht. Beides gibt Aufschluß über die technischen Einsatzmöglichkeiten des Bindemittels.

Die Kenntnis der Mechanismen des Abbindeprozesses ist zur Steuerung der Verarbeitbarkeit des Zementes von entscheidender Bedeutung. Der Hydratationsprozeß ist abhängig von verschiedenen Parametern wie der Phasenzusammensetzung, der Korngrößenverteilung, der Art und Menge der Additive und Zusätze, des W/Z - Wertes und der Temperatur. Diese Faktoren haben einen Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften, die Mikrostruktur und die freigesetzte Reaktionswärme. Sie können ebenfalls eine Veränderung der Phasenzusammensetzung des Hydratationsproduktes bewirken (Massazza & Daimon (1992) [90]).

4.3.5.1 Probenaufbereitung

Der Klinker wurde in einer Wolframcarbid-Mörsermühle vorgebrochen und weitgehend aufgemahlen. Die Feinmahlung der Gesamtmenge erfolgte in einem mit Al_2O_3 ausgekleidetem Mahlgefäß mittels Al_2O_3 -Mahlkörpern auf einer Rollenbank. Die Mahldauer betrug 3 Tage. Dieses Verfahren wurde gewählt um weitgehend fremdelementfrei zu arbeiten. Der gemahlene Zementklinker wurde stufenweise bis auf $<63 \mu\text{m}$ abgesiebt. Diese Fraktion bildete die Basis für die nachfolgenden Untersuchungen.

4.3.5.2 Untersuchungen am trockenen Zement, Anmachwasserbedarf und Vicat

Durchgeführt wurden folgende Bestimmungen: die Dichte, die spezifischen Oberfläche, die Kornverteilung nach CILAS und der Wasserbedarf. Aufgrund der Schnelligkeit des Zementes konnte die Erstarrungszeit nach VICAT nicht gemessen werden. Zur Analyse der Kornverteilung stand ein Cilas-Alcatel Granulometer HR 850 zur Verfügung. Es wurde zusätzlich zur Fraktion 1 - 150 μm die Feinfraktion 0,1 – 60 μm charakterisiert.

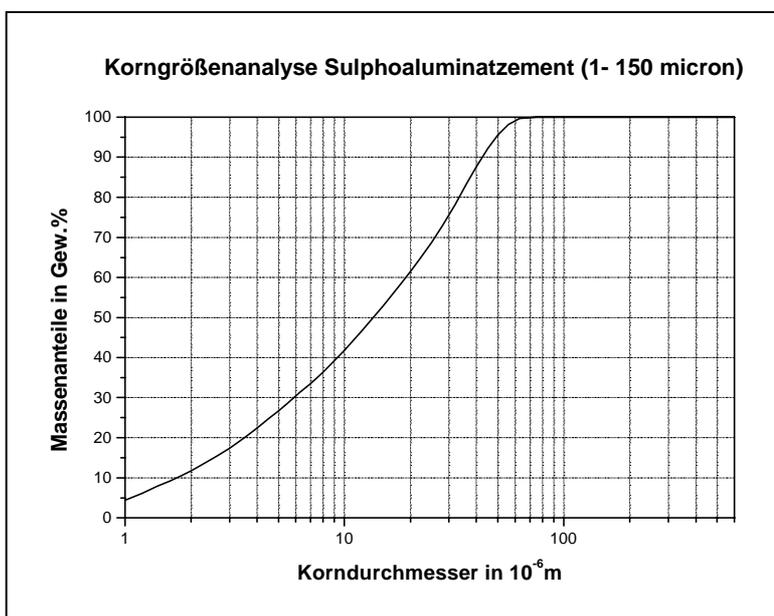


Abb. 56: Kornverteilung Sulphoaluminatzement 1–150 μm .

Charakteristische Größen:

d_8 : 1,18 μm

d_{50} : 13,54 μm

d_{97} : 53,26 μm

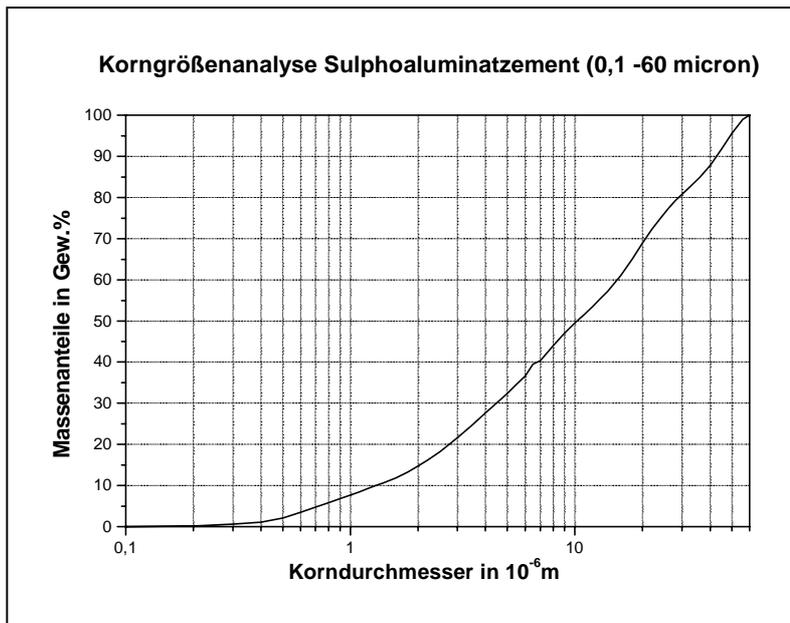


Abb. 57: Kornverteilung Sulphoaluminatzement 0,1-60 μm .

Charakteristische Größen:

d_8 : 0,82 μm

d_{50} : 10,24 μm

d_{97} : 52,37 μm

Weitere Ergebnisse:

Dichte mit Luftvergleichpyknometer:	3,06 g/cm ³
Spezifische Oberfläche nach Blaine:	5670 cm ² /g
Wasserbedarf:	32...33%
Erstarrungszeit mit dem VICAT-Nadelgerät:	Bestimmung nicht möglich (flash setting)

4.3.5.3 Untersuchung der Mechanischen Kennwerte

Für die Untersuchung der mechanischen Kennwerte wurden gemäß DIN Prismen der Größe 4x4x16 cm³ angefertigt. Das Probematerial wurde normgerecht mit einem W/Z-Wert von 0,5 und Normsand in einem DIN-Mischer angemischt und auf dem Rütteltisch in die DIN-Formen eingefüllt. Die Rütteldauer während des Einfüllens betrug 120s. Entschalt wurden die Probenkörper nach 24h. Die Lagerung der Prismen erfolgte an Luft (20°C / 50% r.F.) und unter Wasser. Das E-Modul wurde dynamisch mittels Ultraschall ermittelt. Gemessen wird dabei die Laufzeit der Longitudinalwelle durch das Prisma. Die gemessenen Kennwerte sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Tab. 59: Mechanische Kennwerte (BZF: Biegezugfestigkeit; DF: Druckfestigkeit)

Tage	BZF naß N/mm ²	BZF trocken N/mm ²	DF naß N/mm ²	DF trocken N/mm ²	E-Modul naß kN/mm ²	E-Modul trocken kN/mm ²	Länge naß mm/m	Länge trocken mm/m	Carbonati- sation in mm
0	0	0	0	0	0	0	0	0	
7	3,5		34,9		38	29,9	+0,025	-0,288	
28	4,1	4,4	43,1	37,3	43,1	31,0	+0,063	-0,375	9...13

Die graphische Darstellung der zeitlichen Veränderung der Festigkeitswerte, des E-Moduls und der Längenänderung ist in den Abb. 58, 59 und 60 aufgetragen.

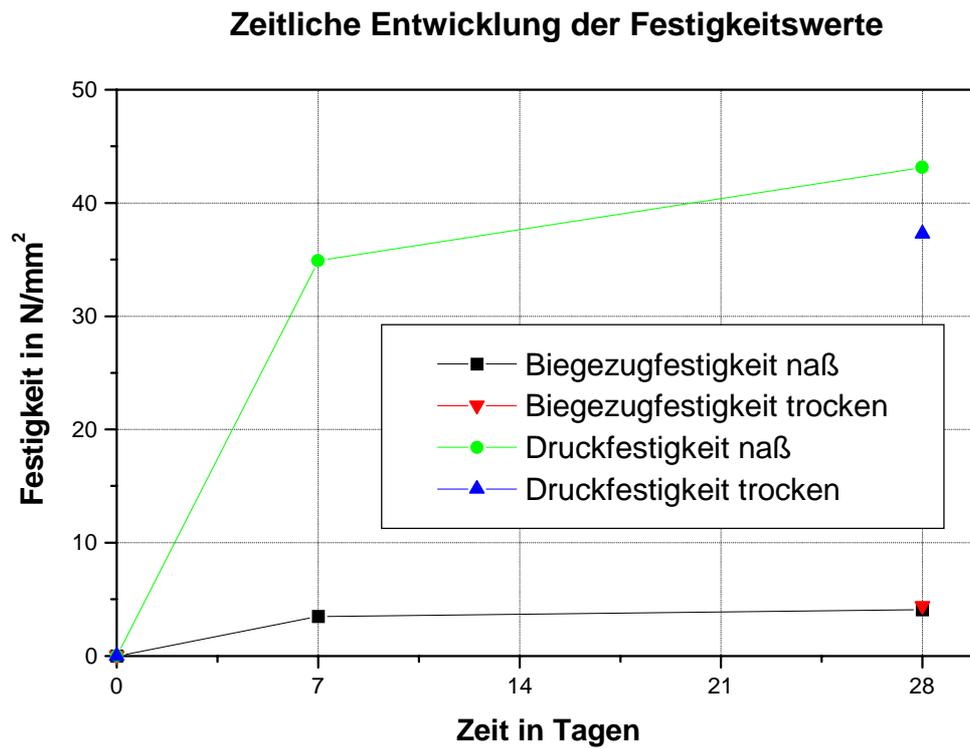


Abb. 58: Entwicklung der Biegezugfestigkeit und Druckfestigkeit

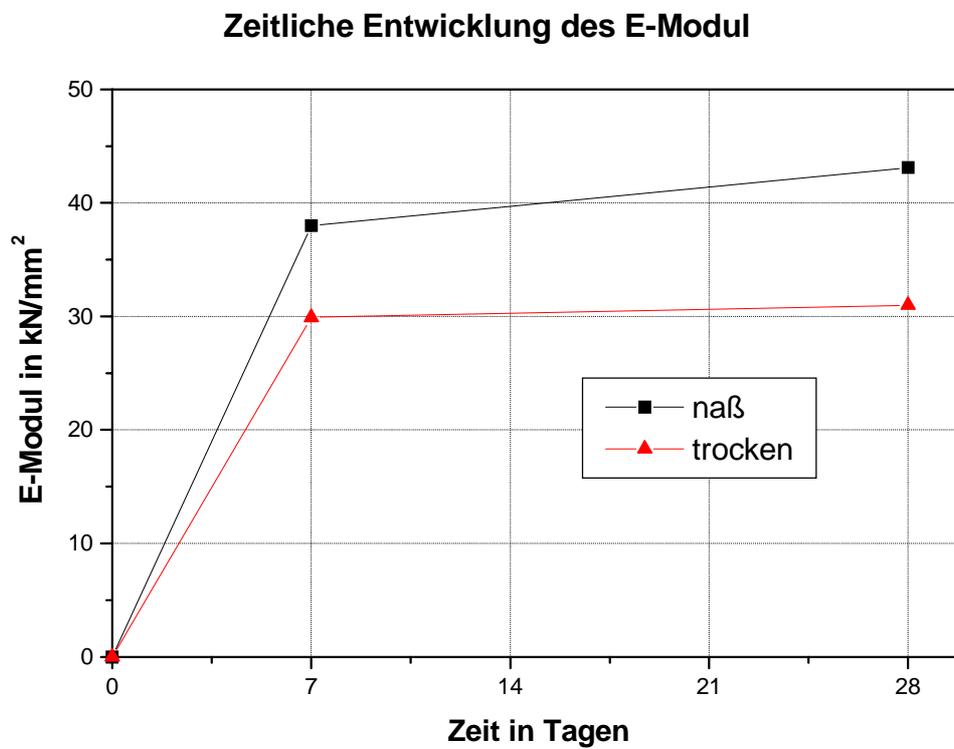


Abb. 59: Entwicklung des E-Modul

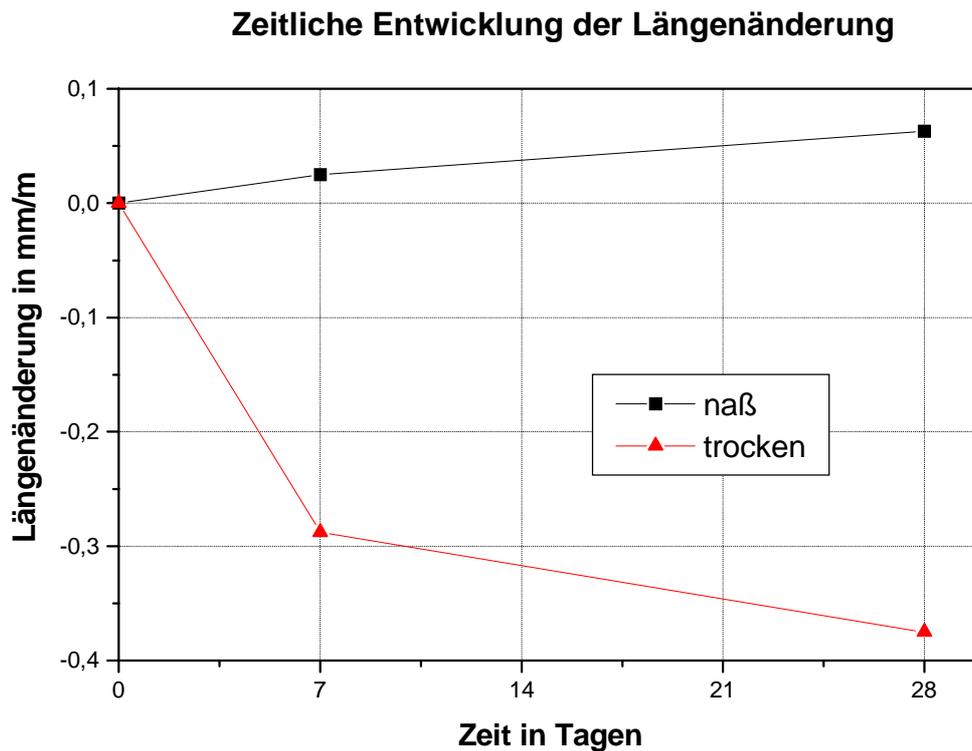


Abb. 60: Entwicklung der Schwindung bzw. Ausdehnung

Die ermittelten Werte der Längenänderung zeigen eine geringe Expansion für die im Wasser gelagerten Prismen. Die Schwindung der bei 50% r. F. gelagerten Prismen ist vergleichsweise gering. Portlandzemente weisen üblicherweise Werte im Bereich 0,6...0,8 mm/m (negative Längenänderung) auf. PZ/TZ-Mischungen (Portlandzement/Tonerdezement) liegen teilweise bei Schwindungswerten von 2...3 mm/m.

Die Festigkeitsentwicklung zeigt den Verlauf eines „ungebremsten“ Zementes (flash setting) der Festigkeitsklasse 42,5 (vergl. Tab. 60) zuzuordnen ist. Auf die Entwicklung der Hydratation wird im folgenden Kapitel näher eingegangen. Die Biegezugfestigkeit des Produktes ist mit Werten um 4 N/mm² niedrig. Die mechanischen Kennwerte des aus Braunkohlenflugasche produzierten Sulfoaluminatzementes sind vergleichbar mit den von anderen Autoren beschriebenen Daten von Zementen ähnlicher Phasenzusammensetzung (Sudoh et al. (1980) [25], Beretka et al. (1992) [91], Ikeda et al. (1997) [92]).

Tab. 60: Festigkeitsklassen Zemente nach DIN V ENV 197-1.

Festigkeits- klasse	Druckfestigkeit in N/mm ²			
	Anfangsfestigkeit		Normfestigkeit	
	2 Tage	7 Tage	28 Tage	
32,5	-	.16	.32,5	.52,5
32,5 R	.10	-		
42,5	.10	-	.42,5	.62,5
42,5 R	.20	-		
52,5	.20	-	.52,5	-
52,5 R	.30	-		

Die verschiedenen zementtechnischen Parameter von Calciumsulfoaluminatzementen sind gezielt beeinflussbar. So sind sowohl die Festigkeitswerte als auch das Hydratationsverhalten durch Veränderung des Chemismus des Klinkers wesentlich zu beeinflussen. Insbesondere die Druckfestigkeit kann durch Variation des Freikalk- und des CaSO_4 -Gehaltes wirkungsvoll erhöht werden (Sudoh et al. (1980) [25]).

4.3.5.4 Hydratationseigenschaften

Das Hydratationsverhalten des Klinkers aus dem Technikumsversuch wurde mittels Wärmeleitungs-kalorimetrie untersucht. Die Mechanismen des Hydratationsprozesses von Sulfoaluminat-Belit Zementen sind äußerst komplex und in besonderem Maße von der jeweiligen quantitativen Phasenzusammensetzung des Zementes abhängig. In der Literatur beschriebene Zemente unterscheiden sich vor allem in den auftretenden Nebenphasen (C_{12}A_7 , CA, C_3A , C_4AF , $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$, CaO, CaSO_4). Deshalb werden im folgenden im wesentlichen die Reaktionen der Hauptphasen Ye'elimit ($\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$) und Belit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) betrachtet.

Die Hydratation des Calciumsulfoaluminates erfolgt in einer sehr schnellen Reaktion durch Ettringitbildung. Sie ist verantwortlich für die sofortige Erstarrung der Sulfoaluminatzemente. Die Ettringitbildung wird durch verschiedene Reaktionsgleichungen beschrieben (Kasselouri et al. (1995) [30]):



Sind die Komponenten Portlandit (durch Hydratation des Belit ($\beta\text{-C}_2\text{S}$)) und Sulfat (Anhydrit) im Zementleim ausreichend vorhanden, wird die Ettringitbildung beschleunigt. Die Hydratation der Reinphase $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ selber, die zur Bildung von Gibbsit und Ettringit (Kudryavtsev et al. (1990) [93]) führt verläuft sehr langsam. Sie zeigt nach Neubauer (1992) [42] und eigenen Untersuchungen erst nach 18 Stunden ein Wärmeflußmaximum. Interessant ist in diesem Zusammenhang die von mehreren Autoren beschriebene Beobachtung, daß die Ettringitbildung bei hohen CaO-Konzentrationen zu Expansion führt, wohingegen in „CaO-armen“ Klinkerzusammensetzungen keine Expansion resultiert (Nakamura et al. (1968) [94], Ogawa & Roy (1982) [95], Kurdowski & Thiel (1981) [96]). Die Umsetzung des Dicalciumsilikates zu C-S-H-Phasen verläuft langsam. In dem von (Kasselouri et al. (1995) [30]) beschriebenen nicht expansiven Sulphoaluminatzement ist die Hydratation von Belit erst nach sieben Tagen nachzuweisen und schreitet dann mit geringer Rate fort. Die genannten Autoren zeigen in ihrer Studie auch, daß die Ettringitbildung in mehreren Stufen verläuft. In den ersten 12 Stunden liegt Ettringit in feinkristalliner Form vor. Nach einem bzw. zwei Tagen beobachteten sie die für Ettringit typische nadelförmige Kristallitbildung in den Poren des Gefüges. Nach sieben Tagen Hydratation veränderte sich die Form der Ettringite zu prismatisch, zylinderförmigen Kristalliten. Selbst nachdem das Calciumsulphoaluminat vollständig durchreagiert war, bildeten sich nach 28 bzw. 90 Tagen noch geringe Mengen wieder nadelförmiger Ettringite.

Eigene röntgenographische Untersuchungen (Abb. 61) zur Hydratation in den ersten 24 Stunden zeigten als neugebildete Phase nur Ettringit. Gibbsit, Portlandit oder Gips konnten nicht detektiert werden. Die

Ettringitbildung erfolgte durch Umsetzung des Calciumsulfoaluminates und des Anhydrites. Nach 24 Stunden war der größte Teil dieser Verbindungen bereits verbraucht. Eine Hydratation des Belits konnte mit röntgenographischen Mitteln nach dieser Zeit nicht nachgewiesen werden.

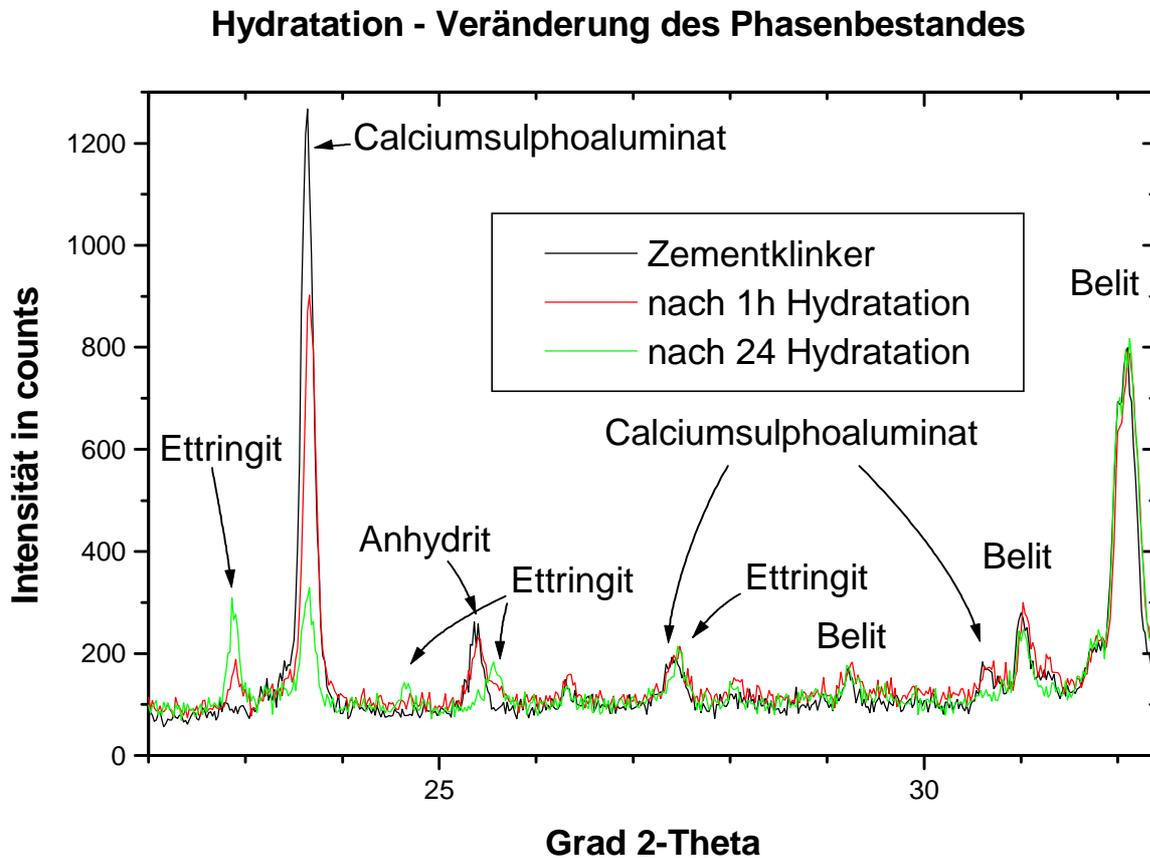


Abb. 61: Röntgenbeugungsaufnahmen des hydratisierten bzw. nicht hydratisierten Klinkers (Cu $K\alpha$ -Strahlung)

Das Wärmeflußdiagramm des produzierten Sulphoaluminatzementes ist in Abb. 62 (schwarze Kurve) wiedergegeben. Es lassen sich folgende kalorische Effekte beschreiben. Es tritt unmittelbar eine starke Anfangsreaktion mit einer Wärmeentwicklung um 25 mW/g ein. Die Intensität dieser Reaktion läßt keine Aufschlüsselung der Benetzungswärme zu. Dieses erste Maximum, das nach drei bis vier Stunden abgeklungen ist spiegelt die schnelle Erstarrung des Zementleimes (flash setting) durch Ettringitbildung wieder. Nach einer Ruheperiode setzt nach ca. 15 Stunden eine weitere Reaktion ein, die deutlich langsamer als der erste Reaktionsschritt abklingt. Aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen zur Phasenveränderung und der von anderen Autoren beschriebenen Ergebnisse muß dieser Reaktionsschritt einer weiteren Bildung von Ettringit zugeordnet werden. Der in Abb. 63 dargestellte Gesamtwärmeumsatz zeigt einen - geringen - stetigen Fortlauf der Hydratation an. Es kann sich zum einen um die restliche Umsetzung zum Ettringit handeln, zum anderen um die beginnende langsame Hydratation des Belits zu den CSH-Phasen.

Durch Zugabe von verschiedenen Additiven sollte die Veränderung des Hydratationsverhalten des Zementes untersucht werden. Zur Anwendung kamen unter anderem für Calciumaluminat als Verzögerer bekannte Substanzen (Zitronensäure, Pöllmann (1990) [97]), aber auch Additive mit bekannter beschleunigender Wirkung (Triphosphate, Wällisch (1997) [98]).

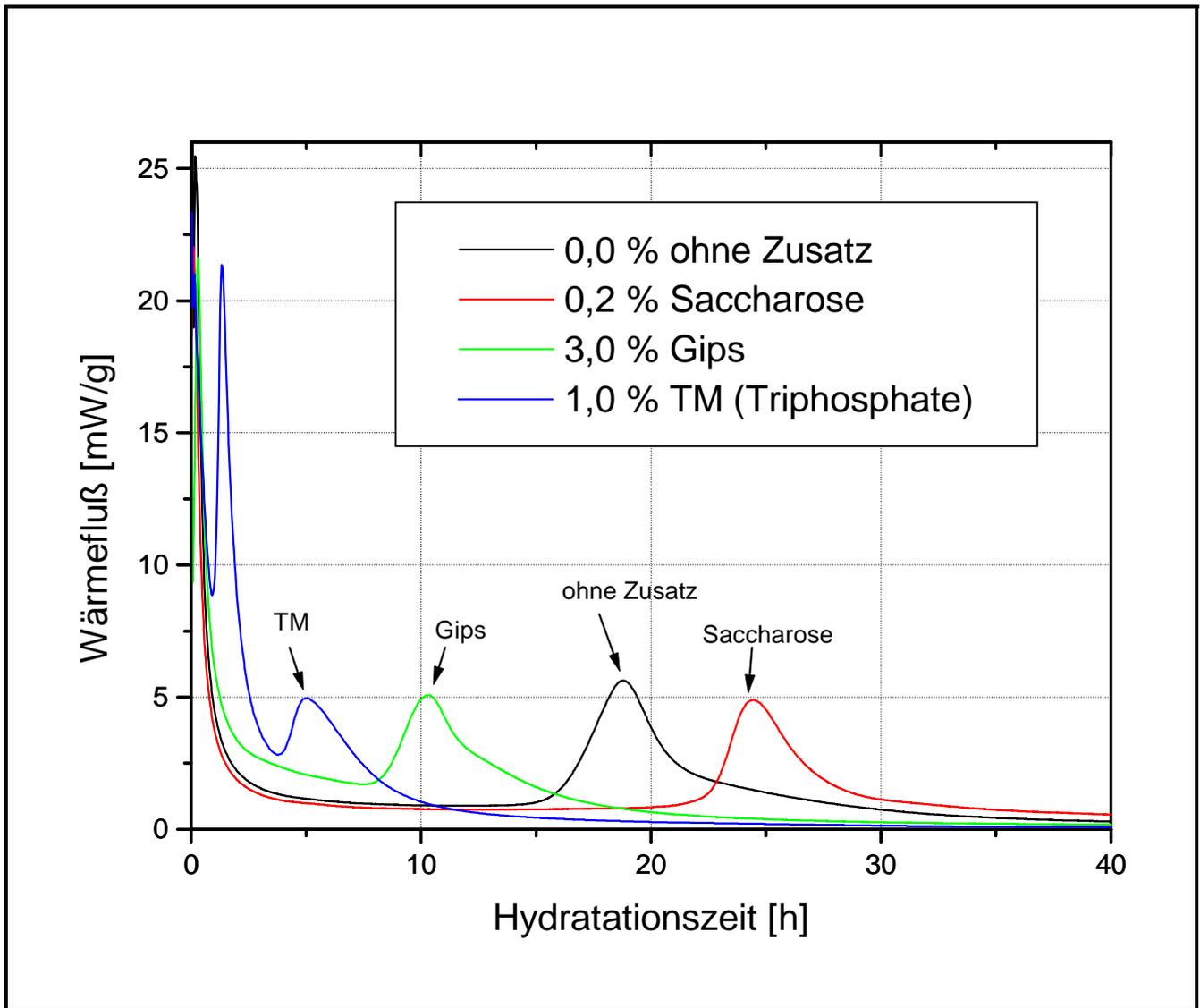


Abb. 62: Wärmeflußdiagramm: produziertes Klinker unter Zugabe verschiedener Additive, W/F = 0,4, T = 28°C

Saccharose stellt einen Komplexbildner für das Ca^{2+} -Ion dar, der das Löslichkeitsprodukt dieses Kations erhöht. Die Anfangsreaktion wird durch dieses Additiv kaum beeinflusst. Der zweite kalorische Effekt, der ebenfalls als Ettringitbildung nach einer Induktionsperiode interpretiert wird, wird um ca. sieben Stunden verzögert.

Die Zugabe von Gips führt zu einem erhöhten Sulfatangebot beim Hydratationsprozeß. Hierdurch wird folgerichtig die gesamte Ettringitbildung beschleunigt. Das zweite Wärmeflußmaximum wird bei ca. zehn Stunden erreicht.

Durch den Einsatz von Verzögerern sollte das schnelle Erhärten des Zementes verhindert werden. Das Triphosphat Targon TM ist ein großtechnisch verwendetes Additiv zur Steuerung des Hydratationsverlaufes von Tonerdezementen. Targon TM bewirkt eine Verzögerung der Anfangsreaktion. Sie setzt erst nach ca. einer Stunde ein. Nach dem Freiwerden der Benetzungswärme wird aber keine richtige Ruheperiode realisiert. Der zweite beschriebene Reaktionsmechanismus wird deutlich beschleunigt (Maximum bei ca. fünf Stunden).

Der Gesamtwärmeumsatz der oben beschriebenen Reaktionsverläufe ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Der Wärmeumsatz gibt Aufschluß über den quantitativen Reaktionsumsatz bei der Hydratation des Zementes.

Der Wärmeumsatz des produzierten Zementes ohne Additiv liegt mit ca. 300 J/g in einer ähnlichen Größenordnung wie Tonerdezement. Durch die Zugabe der eingesetzten Additive wird der Reaktionsumsatz reduziert. Die Reaktionsenthalpie verringert sich um ca. 50 J/g (Saccharose, Gips) bzw. um 70 J/g (Targon TM) bezogen auf eine Hydratationszeit von 100 Stunden.

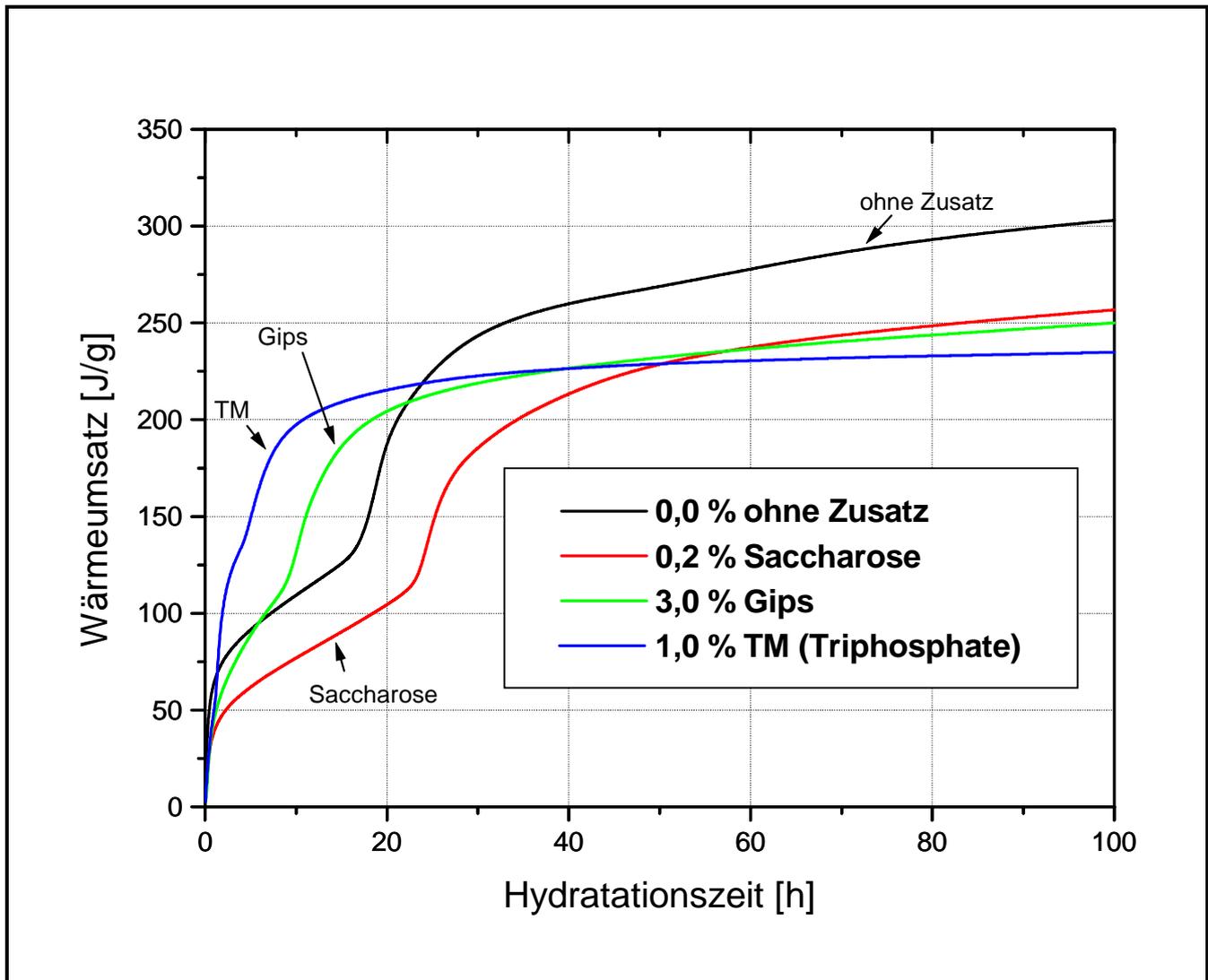


Abb. 63: Wärmeumsatz des produzierten Klinkers unter Zugabe verschiedener Additive, W/F = 0,4, T = 28°C

Durch die Verwendung des verzögernd wirkenden Additives Zitronensäure konnte neben der Verschiebung des ersten Reaktionsschrittes zu höheren Hydratationszeiten auch eine kurze Ruheperiode nach der Benetzungsreaktion beobachtet werden (Abb. 64). Vergleichbar der Targon TM- und der Gips-Zugabe wird das zweite Hydratationsmaximum zunehmend beschleunigt. Mit steigender Additivzugabe ist eine Aufspaltung des ersten Reaktionsschrittes in mehrere Teilreaktionen zu beobachten. Bei Zugabe von 1% Zitronensäure werden beide Wärmeflußmaxima so beeinflusst, daß die Zuordnung zu den genannten Reaktionsschritten nicht mehr angewendet wird.

Tab. 60: Kalorische Kenndaten aus den Wärmeflußdiagrammen (Sulphoaluminatzement ohne und mit Additiven).

	ohne Zusatz	0,2 % Zitronensäure	0,5 % Zitronensäure
1. Wärmeflußmaximum	20 min	35 min	65 min
2. Wärmeflußmaximum	8h 50 min	14 h 30 min	18 h 45 min

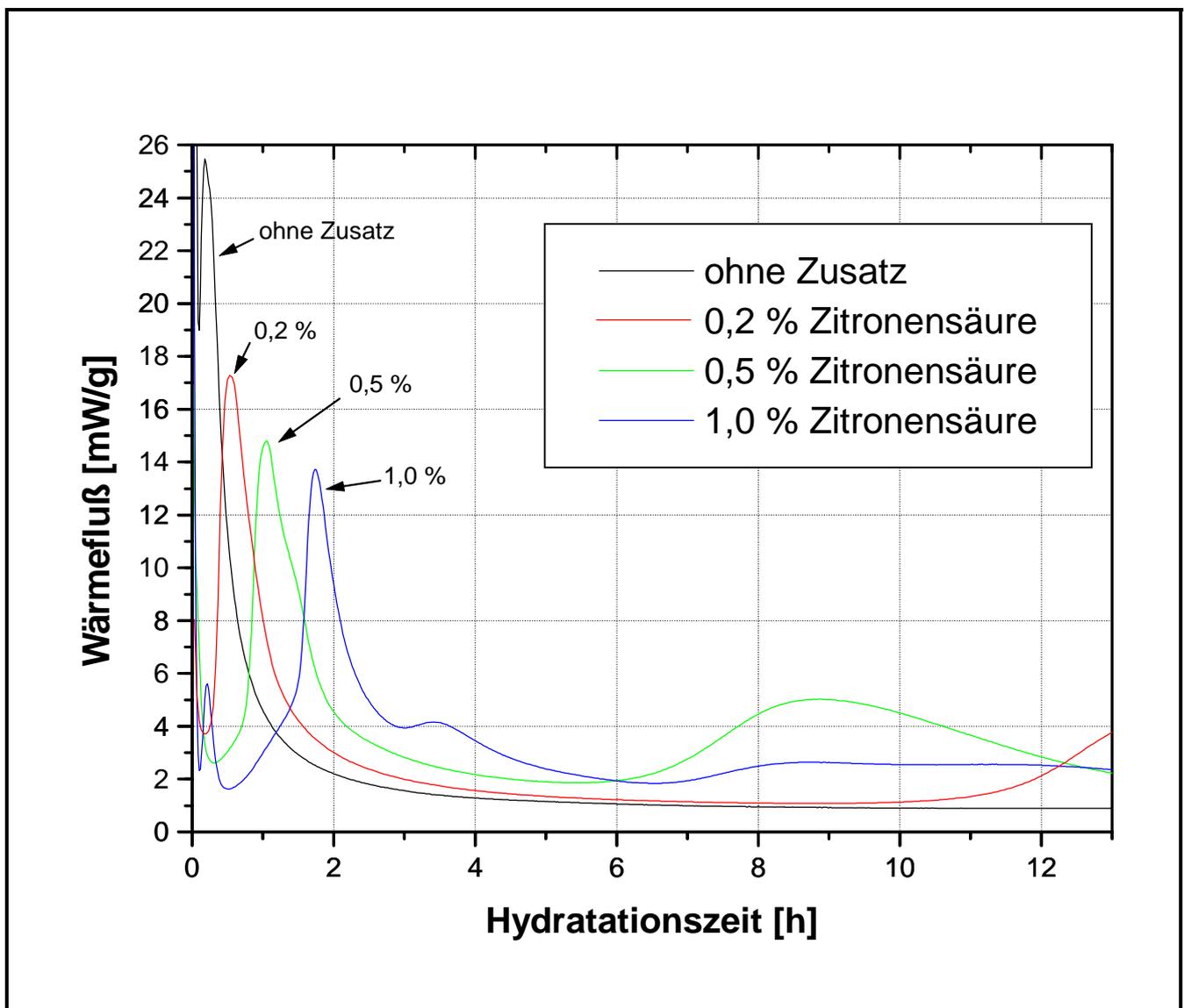


Abb. 64: Hydratationsverlauf des produzierten Klinkers unter Zugabe verschiedener Konzentrationen von Zitronensäure, W/F = 0,4, T = 28°C

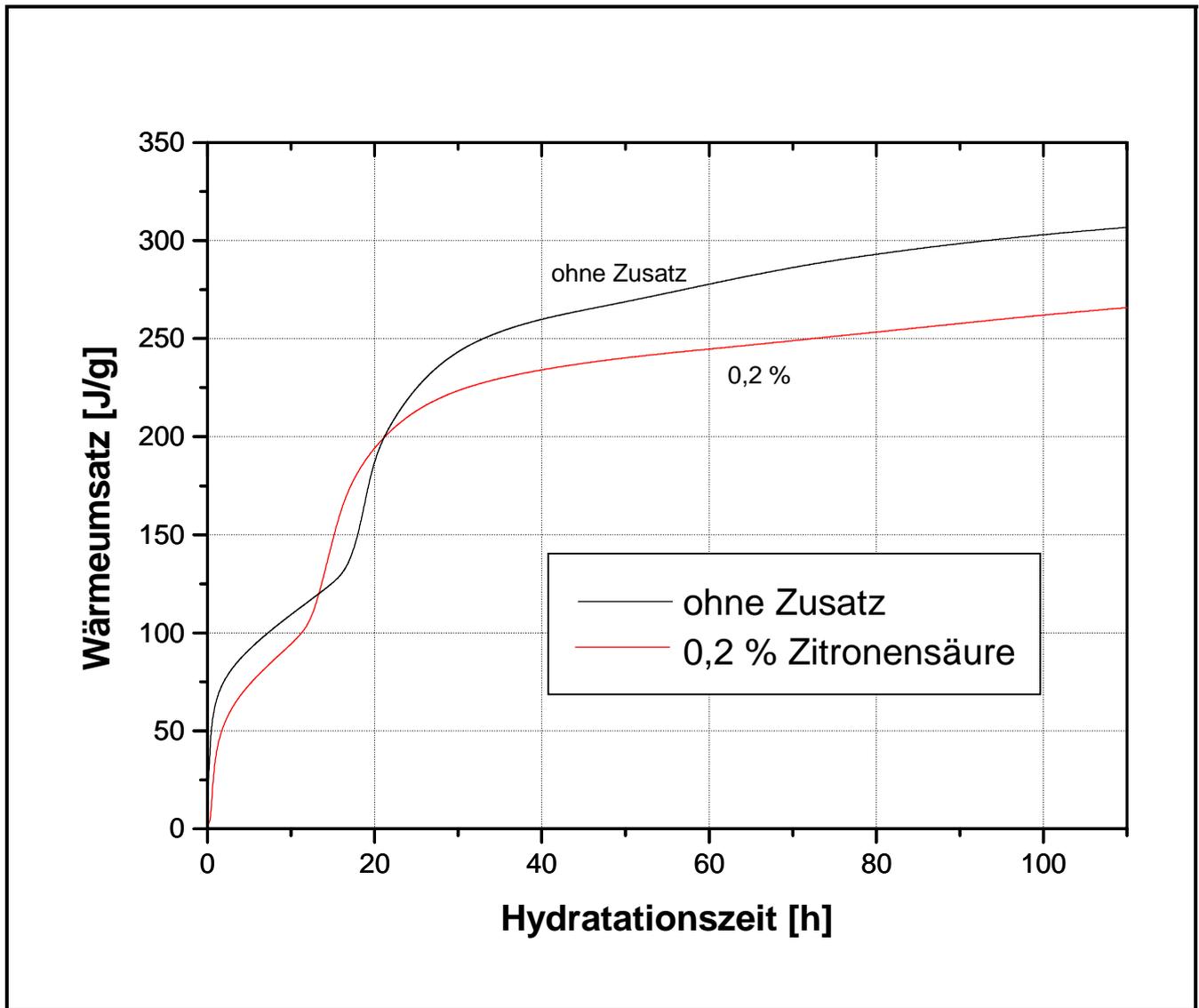


Abb. 65: Wärmeumsatz des produzierten Klinkers unter Zugabe verschiedener Additive, W/F = 0,4, T = 28°C

Auch die Zugabe des Additives Zitronensäure führt zu einer Reduzierung des Reaktionsumsatzes. Die Differenz des Wärmeumsatzes beträgt bei 0,2 % Zitronensäure Zusatz nach 110 Stunden Hydratationszeit ca. 40 J/g.

5. Zusammenfassung und Diskussion

5.1 Immobilisierung von Reststoffen/Abfällen

Mit der vorliegenden Arbeit wurde erstmals die Immobilisierung von realen industriellen Reststoffen/Abfällen nach dem Konzept der Inneren Barriere in einem zweistufigen Prozeß (Sintern und hydraulische Reaktion) im Technikumsmaßstab untersucht. Ziel ist die Umsetzung von löslichen Verbindungen in einen stabilen, unlöslichen Phasenbestand.

Zur Versuchsdurchführung wurde eine elektrisch befeuerte Drehrohrofenanlage verwendet. Die aufwendige Peripherie dieses Versuchsstandes umfaßt eine rechnergesteuerte Massendosierung und eine zweistufige Rauchgasreinigung, über die zusätzlich die Ofenatmosphäre zu kontrollieren ist. Die Inbetriebnahme erfolgte durch Verweilzeitversuche zum Massentransport im Drehrohr und durch Aufnahme der Temperaturprofile.

Folgende Reststoffe / Abfälle wurden für die halbtechnischen Versuche herangezogen:

- **Ein hochbelasteter Filterstaub aus einer Sondermüllverbrennungsanlage.**
- **Ein Rauchgasreinigungsprodukt aus einer kommunalen konventionellen Müllverbrennungsanlage. Es handelt sich um ein Mischprodukt aus Sprühsorptionswäsche und Vorentstaubung.**
- **Ein Rauchgasentschwefelungsgips aus einem Kohlekraftwerk.**

Als Silikaträger zur Einstellung des erforderlichen Gesamtchemismus (Abmischungsparameter siehe Kap. 4.2.2) wurde ein handelsübliches, technisches Quarzmehl eingesetzt.

Die definiert eingestellte Reststoffabmischung sollte durch thermische Behandlung in einen Phasenbestand bestehend aus einer Verbindung vom Ellestadit-Typ (primäres Speichermineral) und in hydraulisch reagierende Calciumaluminat (sog. Precursor Phasen) umgesetzt werden. Es wurden die Auswirkungen verschiedener Brennparameter (Sinterdauer, Sintertemperatur, Ofenatmosphäre) auf die Phasenzusammensetzung und den Reaktionsumsatz untersucht.

Die quantitative Phasenzusammensetzung des gebrannten Produktes wurde röntgenographisch mit der Rietveld Methode (full-profile-refinement) ermittelt. Die erstellte Quantifizierungsroutine berücksichtigte die Phasen Ellestadit, Mayenit, Brownmillerit, Quarz, Anhydrit, Gehlenit, Halit, Calcit und Calciumoxid.

Der für die Umsetzung bestimmende Parameter ist die Sintertemperatur. Unterhalb 775°C ist der Reaktionsumsatz unvollständig. Es liegt noch nicht reagiertes CaO vor. In dem Temperaturfenster ab dieser Temperatur bis zu einer Brenntemperatur von einschließlich 850°C liegen nur die gewünschten Verbindungen Ellestadit, Anhydrit, Quarz und die Calciumaluminat vor. Mit steigender Sintertemperatur wird durch die einsetzende Gehlenitbildung (C_2AS) die obere Temperaturgrenze des Verfahrens erreicht. Diese Reaktion erfolgt zu Lasten der hydraulisch reagierenden Verbindungen $C_{12}A_7$ und C_4AF . Gehlenit ist unter Normalbedingungen nicht hydraulisch und deswegen unerwünscht. Im Rahmen der vorausgegangenen Untersuchungen im Labormaßstab (Pöllmann et al. (1996) [3], Kuzel et al. (1995) [4]) trat dieser Reaktionsmechanismus nicht auf. Denkbar ist, daß das „upscaling“ von einem statischen auf einen dynamischen Brennprozeß die Kinetik der vorwiegend diffusionsgesteuerten Reaktionen des Sintervorganges beschleunigt. Zu berücksichtigen ist ebenfalls, daß der eingesetzte Silikaträger durch seine hohe Oberfläche reaktiver ist, als das verwendete Produkt der zitierten Vorversuche. Um die

Gehlenitbildung bei höheren Sinter Temperaturen zu unterbinden, müssen die Abmischungsparameter SiO_2 -ärmer eingestellt werden.

Die Variation der Sinterdauer (Versuchsreihe A: 20,6 min, Versuchsreihe B: 14,6 min) zeigte in Bezug auf die röntgenographisch bestimmbare Phasenzusammensetzung des Produktes keine signifikanten Unterschiede.

Die Steuerung der Ofenatmosphäre stellt einen weiteren wichtigen Punkt dar, der in der Verfahrensführung berücksichtigt werden muß. In Abhängigkeit von der Einstellung der Ofenatmosphäre liegt Eisen entweder in zwei- oder dreiwertiger Oxidationsstufe vor. In dreiwertiger Form erfolgt ein diadocher Ersatz von Al^{3+} . Es bildet sich C_4AF neben C_{12}A_7 .

Tab.61: Auswirkung der Ofenatmosphäre auf die Bildung der Calciumaluminatphase

Auswirkung des Sauerstoffpartialdruckes		
Ofenatmosphäre	Oxidierend (Fe liegt in dreiwertiger Form vor)	reduzierend (Fe liegt in zweiwertiger Form vor)
Phasenbildung der hydraulischen Verbindungen	C_{12}A_7 und C_4AF	C_{12}A_7

Ist Chrom in den eingesetzten Reststoffen/Abfällen vorhanden, muß der Brennprozeß unter reduzierenden Bedingungen gefahren werden, um die Oxidation zu Cr^{6+} zu unterbinden (Kap. 4.2.9). In der elektrisch geheizten Drehrohrofenanlage konnte verfahrensbedingt keine stark reduzierende Atmosphäre ohne Zugabe von Additiven eingestellt werden. Der größtmögliche Reduktionsgrad konnte durch Einleiten von CO_2 in den Ofenraum erreicht werden. In einer großtechnischen Anlage, die fossil befeuert ist, kann die Ofenatmosphäre entsprechend den benötigten Anforderungen eingestellt werden. Dabei muß einerseits die Oxidation von Chrom (III) zu Chromat verhindert werden, andererseits darf der Reduktionsgrad nicht so hoch sein, daß Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird.

Durch hydraulische Reaktion von C_{12}A_7 (bzw. C_4AF) und CaSO_4 findet der zweite Immobilisierungsschritt statt. Es bildet sich die Phase Ettringit ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{C}\bar{\text{S}} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$), die zu einer weiteren Fixierung umweltrelevanter An- und Kationen führt. In einem Deponiekörper wird durch die Ettringitbildung eine Gefügeverdichtung erreicht. Die Folge ist eine Permeabilitätserniedrigung, die eine weitere Elution des Produktes auf physikalischem Weg verhindert.

Die Bewertung der Immobilisate erfolgte zum einen nach den Kriterien der TA Siedlungsabfall (TASi). Sie schreibt den Elutionstest gemäß DEV S4 (DIN 38414-S4) vor. Zum anderen wurden zusätzlich die Fixierung von Chlorid im Stabilisat und die Ergebnisse der quantitativen röntgenographischen Phasenanalyse berücksichtigt. Folgende Brennparameter führen in Bezug auf die angewendeten Kriterien zu einem optimalen Ergebnis:

Sintertemperatur: 825°C
Sinterdauer: ca. 20 Minuten

In Tab. 62 sind die Eluatwerte zu Versuch A4 in Gegenüberstellung zu den Anforderungen der TASi zusammengefaßt.

Tab.62: Eluatwerte der Probe A4

Eluatkriterien Din 38414-S4	TA Siedlungsabfall B Dep.-Kl. I	TA Siedlungsabfall B Dep.-Kl. II	Probe A4
PH-Wert	5,5 – 13	5,5 - 13,0	11,6
Leitfähigkeit In mS/cm	<10	<50	13,3
Abdampfrückstand In Gew. %	3	6	5,5
Arsen in mg/l	<0,2	<0,5	<0,1
Blei in mg/l	<0,2	<1,0	<0,1
Cadmium in mg/l	<0,05	<0,1	0,03
Chrom-VI in mg/l	<0,05	<0,1	22,0
Kupfer in mg/l	<1,0	<5,0	<0,1
Nickel in mg/l	<0,2	<1,0	0,46
Zink in mg/l	<2,0	<5,0	<0,2

Die aufgeführten Ergebnisse zeigen die Leistungsfähigkeit des Verfahrens. Mit Ausnahme des bereits diskutierten Chrom (VI)-Wertes liegen alle Eluatwerte unter den Grenzwerten der Deponieklasse II der TA Siedlungsabfall. Wie in Kap. 4.2.9 gezeigt kann die Oxidation von Chrom durch entsprechende Verfahrensführung verhindert werden. Die Übertragung des Konzeptes der „Inneren Barriere“ vom Labormaßstab in einen kontinuierlichen Sinterprozeß ist aufgrund der dargestellten Ergebnisse möglich. Eine Umsetzung muß sich neben der potentiellen Machbarkeit an politischen und vor allem wirtschaftlichen Gesichtspunkten orientieren.

5.2 Aktuelle abfallwirtschaftliche Entwicklung

Ab dem Jahr 2005 müssen die Vorgaben der TAsi (TA Siedlungsabfall) erfüllt werden. Die Festlegung der Feststoffparameter Glühverlust und TOC im Anhang B wird allgemein so interpretiert, daß damit indirekt die Verbrennung von Abfällen in Deutschland festgeschrieben ist, da unter allen derzeit zur Verfügung stehenden Verfahren nur die thermische Behandlung die Einhaltung der vorgegebenen Kriterien gewährleistet. Inzwischen gibt es aber in verschiedenen Bundesländern Kommunen die eine Ausnahmegenehmigung zu den Anforderungen der TAsi erhalten haben.

In Bayern standen 1997 für Siedlungsabfälle 20 thermische Behandlungsanlagen zur Verfügung. Es ist damit ein kapazitäts- und flächendeckender Anlagenbestand erreicht. Bundesweit werden derzeit lediglich etwa 25% des Hausmülls und des hausmüllähnlichen Gewerbemülls thermisch behandelt. In einigen anderen Bundesländern spielen deswegen die mechanisch-biologische Abfallbehandlung oder stoffstromspezifische Konzepte in der Diskussion noch eine Rolle. So wurde mittlerweile durch Forschungs- (Bilitewski et al. (1997) [99]) und Praxisergebnisse (Collins et al. (1997) [100]) gezeigt, daß durch mechanisch-biologische Abfallbehandlung ein emissionsarmes und weitgehend inertes Deponiegut erzeugt werden kann.

Für die sich aus der Müllverbrennung ergebenden Reststoffströme, insbesondere die Produkte aus der Rauchgasreinigung, hat sich in den letzten Jahren eine grundlegende Veränderung der Entsorgungswege entwickelt. Die Kosten für die untertägige Deponierung sind seit Projektbeginn stark gefallen. Zusätzlich hat sich die Entsorgungsschiene der untertägigen Verwertung durch Bergwerksversatz etabliert. Dies hat sich mittlerweile zur Regellösung für nahezu alle mineralischen Abfälle im Bereich der Abfallentsorgung entwickelt.

Die Kostenentwicklung stellt sich zur Zeit folgendermaßen dar. Der Preis für die untertägige Abfallbeseitigung liegt allgemein höher als derjenige für die untertägige Abfallverwertung. Erstere belaufen sich zur Zeit auf ca. 300 bis 500 DM/Tonne. Für Versatzbergwerke liegt die Kostenbandbreite je nach Versatztechnik und eingesetzten Abfällen zwischen z. Zt. ca. 40 bis 300 DM/Tonne. Der ZVSMM (Zweckverband Sondermüllentsorgung Mittelfranken) zahlte Mitte 1997 für die untertägige Entsorgung der Flugasche aus der Sondermüllverbrennung ca. 300 bis 330 DM/Tonne.

Behandlungsverfahren, die auf eine Verbesserung der Ablagerungsqualität oder auf eine Weiterentwicklung von Verwertungstechniken zielen, werden bei dieser Entwicklung nicht standhalten können. Die in der Bundesrepublik vorhandenen Kapazitäten zur Untertagedeponierung und Untertageverwertung sind zudem auf Jahrzehnte hinaus ausreichend, so daß sich kein unmittelbarer Handlungsbedarf abzeichnet, falls sich nicht aufgrund politischer Vorgaben eine Neubewertung der Versatztechniken ergibt. Die Speichermineralbildung stellt dann eine Alternative zur gängigen Praxis dar.

5.3 Einsatz von Abfällen/Reststoffen zur Produktion hydraulischer Bindemittel

Braunkohlenflugaschen werden zur Zeit im wesentlichen zur Verfüllung und Rekultivierung von Tagebauhohlräumen im Bergbau eingesetzt. Der hohe Sulfat- und Freikalk-Gehalt verhindern z.B. den Einsatz als Zuschlagstoff zum Portlandzement. Der Gesamtchemismus der meisten Braunkohlenflugaschen weist eine Zusammensetzung auf, die sie als Sekundärrohstoffe zur Herstellung von Calciumsulphoaluminatzementen eignen.

Diese Gruppe von Spezialzementen besteht in der Regel aus den Hauptphasen Ye'elimit $C_4A_3\bar{S}$ und Belit (C_2S). Je nach Zusammensetzung können diese Zemente eine hohe Frühfestigkeit, Volumenbeständigkeit und eine Endfestigkeit vergleichbar mit Portlandzementen aufweisen. Sie sind Bestandteil der „Type K“ Expansivzemente.

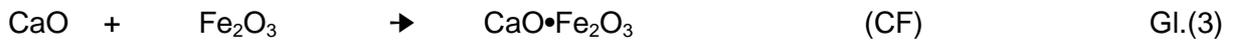
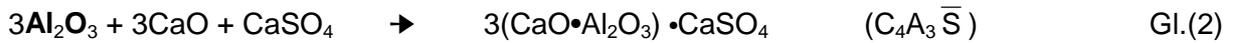
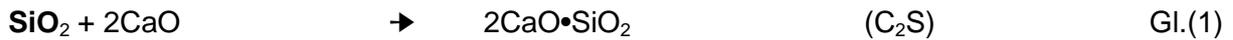
Zur Klärung der Stabilitätsbeziehungen der auftretenden Phasen wurden unter Berücksichtigung des in Braunkohlenflugaschen vorhandenen Fe_2O_3 -Gehaltes Untersuchungen im System $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2-SO_3$ durchgeführt. Ausgehend von einem Modellzement bestehend aus den Phasen $C_4A_3\bar{S}$ und C_2S im Molverhältnis 1:1 wurden die Komponenten CaO , Fe_2O_3 und SO_3 variiert. Die Sinterversuche wurden bei $1250^\circ C$ durchgeführt. Es sollte vor allem darüber Aufschluß erhalten werden, welche Auswirkungen unterschiedliche Fe_2O_3 -Gehalte auf die Phasenbildung haben.

Es konnte gezeigt werden, daß im Calciumsulphoaluminat begrenzter diadocher Ersatz von Al^{3+} durch Fe^{3+} stattfindet. Der Grenzmischkristall der sich bei der Synthesetemperatur von $1280^\circ C$ bildet lautet $C_4A_{2,85}F_{0,15}\bar{S}$. Als weitere eisenhaltige Phasen traten Monocalciumferrit CF und Dicalciumferrit C_2F auf. Brownmillerit C_4AF oder andere Ferrit-Mischkristalle konnten nicht nachgewiesen werden.

Für die Bindemittelproduktion lassen sich daraus folgende Schlußfolgerungen ziehen:

- **Bis zu einem Molverhältnis Al_2O_3/Fe_2O_3 von 0,95/0,05 in der Braunkohlenflugasche muß der Eisengehalt bei der Einstellung der Rohmehlmischung in einem Calciumsulphoaluminatzementmischkristall berücksichtigt werden**
- **Bei einem höheren Verhältnis Al_2O_3/Fe_2O_3 bildet sich mit CF eine zusätzliche eisenhaltige Phase**

Die Berechnung der Rohmehlzusammensetzung richtet sich also nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Dies bedeutet, daß die Einstellung der Rohmehlzusammensetzung durch Zugabe eines Kalkträgers zur Braunkohlenflugasche erfolgt. In der Regel enthalten die meisten Aschen hohe Konzentrationen an Sulfat, so daß im Klinker Anhydrit auftritt. Die im Technikumsversuch eingesetzte Flugasche war zudem Magnesium-haltig.

Es wurden Sinterversuche bei verschiedenen Temperaturen gefahren. Die optimale Umsetzung wurde im Temperaturbereich von 1260°C bis 1280°C erreicht. Bei 1300°C konnte der Sinterprozeß im Drehrohrföfen durch die steigende Schmelzphasenbildung nicht mehr kontrolliert werden. Niedrigere Sintertemperaturen als 1260°C sind nicht zu realisieren, da über den Stabilitätsbereich des Sulfat-Silicocarnotites $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ hinaus gebrannt werden muß, um Belit C_2S und Anhydrit CaSO_4 zu erhalten.

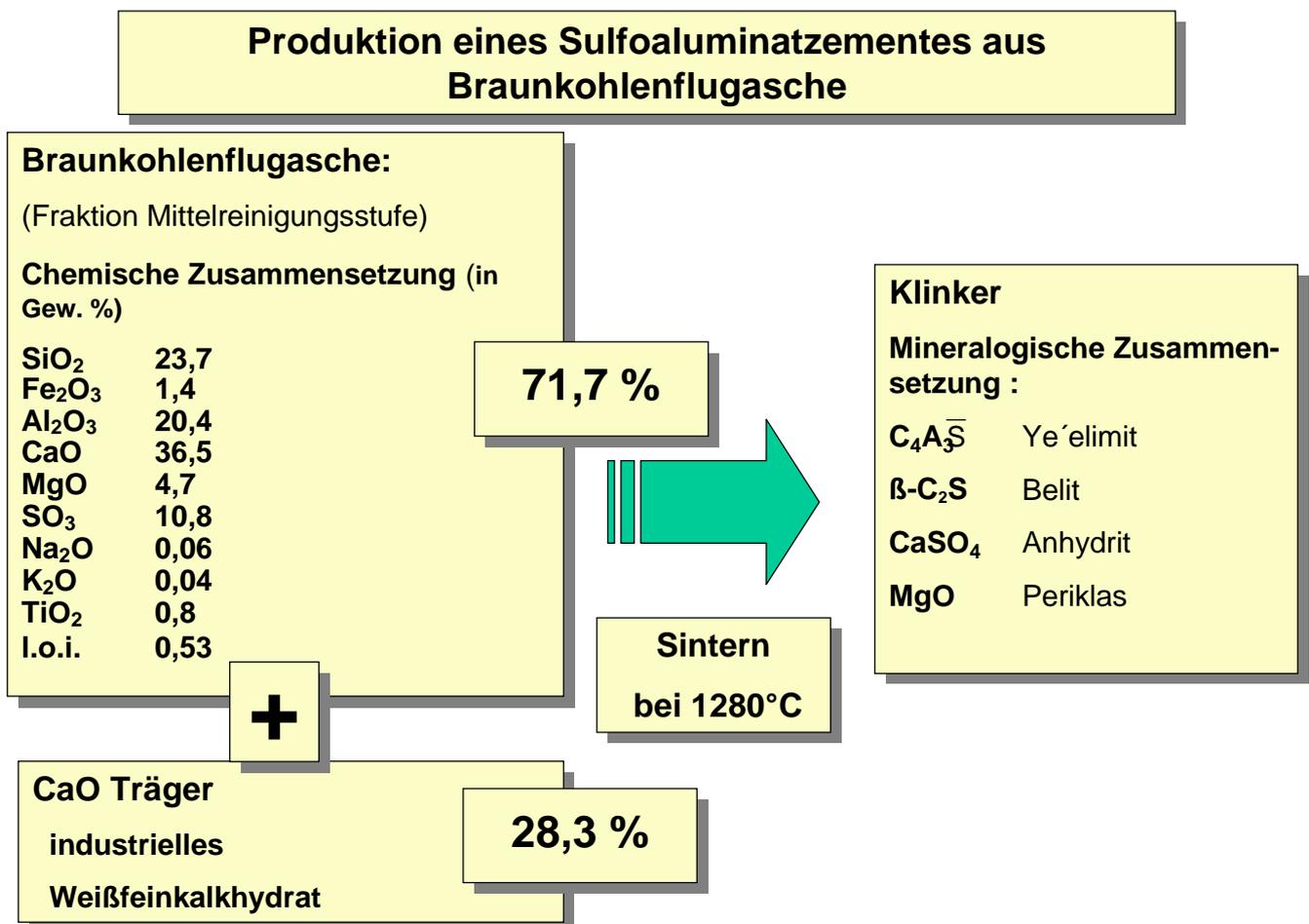


Abb. 66: Braunkohlenflugasche als Sekundärrohstoff zur Bindemittelproduktion

Notwendig ist dies, da der Sulfat-Silicocarnotit nach allgemeiner Lehrmeinung eine nicht, oder nur gering hydraulische Phase darstellt (Sudoh et al. (1980) [25], Ikeda (1980) [24]). Neuere Untersuchungen zu dieser Verbindung diskutieren hydraulische Eigenschaften (Beretka et al. (1992) [91], Sherman et al. (1995) [101]).

Die Zersetzungstemperatur des $C_5S_2\bar{S}$ ist offensichtlich abhängig vom Einbau von Fremdatomen in diese Phase, da sie sowohl von Nakamura et al. (1968) [94] mit 1300°C, als auch von Muzhen et al. (1992) [70] mit 1298°C angegeben wird. Pliego-Cuervo & Glasser (1978) [102] stellten z.B. fest, daß der Sulfat-Silicocarnotit in einer trockenen, Wasserdampf-freien Atmosphäre ab 800°C nicht mehr stabil ist.

Der quantitative Phasenbestand des Zementklinkers wurde röntgenographisch ermittelt. Dazu wurde eine Rietveld-Quantifizierungsroutine an synthetischen Mischungen aus den Reinphasen Ye'elimit, Belit, Anhydrit und Periklas entwickelt. Die Genauigkeit, die für alle Phasen erreicht werden konnte, liegt deutlich unter einem Massen %. Die Anwendbarkeit dieser Methode auf das technische Produkt konnte durch Vergleich mit dem modal berechneten Phasenbestand gezeigt werden.

Der im Technikumsversuch auf Basis der Braunkohlenflugasche produzierte Klinker weist die in nachfolgender Tabelle wiedergegebene Phasenzusammensetzung auf.

Tab. 63: Zusammensetzung des produzierten Calciumsulfoaluminatzementes (Ergebnisse der Rietveld Quantifizierung und der modal berechneten Phasenzusammensetzung) (Angaben in Massen %).

Phase	Durchschnittswerte der Rietveld Quantifizierung	Modal kalkulierte Zusammensetzung
Ye'elimit	36.1	34.4
Belit	56.8	56.1
Anhydrit	3.2	6.2
Periklas	3.8	4.0

Das Hydratationsverhalten des Klinkers wurde mittels Wärmeleitungs kalorimetrie untersucht. Der beschriebene Phasenbestand führt zu einem für Calciumsulfoaluminatzemente charakteristischen Abbindeverlauf. In einer schnellen Anfangsreaktion erfolgt durch Hydratation des $C_4A_3\bar{S}$ unmittelbar Ettringitbildung ($C_3A \cdot 3C\bar{S} \cdot 32H$). Sie führt zu einer sofortigen Erstarrung des Zementes (flash setting). Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist Folge der hohen Sulfatkonzentration in der Zementpaste da Anhydrit in Lösung geht. Muzhen et al. (1992) [70] beschreiben einen direkten Zusammenhang zwischen dem $CaSO_4$ -Anteil in Sulphoaluminatzementen und der Hydratationsgeschwindigkeit des $C_4A_3\bar{S}$. Die Anfangsreaktion ist nach drei bis vier Stunden abgeklungen. Nach einer Ruheperiode setzt nach ca. 15 Stunden eine weitere Reaktion ein, die deutlich langsamer als der erste Reaktionsschritt verläuft. Aufgrund der röntgenographischen Untersuchungen zur Phasenveränderung und der von anderen Autoren beschriebenen Ergebnisse (Kasselouri et al. (1995) [30]) wird dieser Reaktionsschritt als weitere Ettringitbildung interpretiert. Die Hydratation von Belit setzt erst nach mehreren Tagen ein und verläuft langsam. Sie trägt sowohl zur Ettringitbildung bei, als auch zur Bildung von CSH-Phasen (Muzhen et al. (1992) [70]) bei. Ikeda (1980) [24] nimmt zur Erklärung der schnellen Anfangsreaktion einen katalytischen Effekt von in Lösung gehenden Calciumionen des C_2S an. Röntgenographisch konnte nach 24 Stunden keine signifikante Veränderung des Belit-Gehaltes beobachtet werden.

Die Auswirkungen verschiedener Additive und Beimischungen auf den Hydratationsverlauf des Zementes wurden mit dem Ziel untersucht, weitere Erkenntnisse über die auftretenden Mechanismen zu erlangen. Durch die Zugabe von Gips konnten die oben beschriebenen Zusammenhänge bestätigt werden. Die kalorischen Effekte, die alle als Ettringitbildung betrachtet werden wurden durch das erhöhte Sulfatangebot beschleunigt. Weiterhin kann das Erstarrungsverhalten beeinflusst werden. Die Zumischung der auf den Abbindeprozeß verzögernd wirkenden Zitronensäure führt zu einer Induktionsperiode, die eine Verarbeitbarkeit des Zementes ermöglicht.

Im Rahmen der zementtechnischen Untersuchungen wurden die mechanischen Kennwerte nach EN 196 [103] & [104] (vormals DIN 1164) ermittelt. Die einaxiale Druckfestigkeit erreicht nach 28 Tagen 43,1 N/mm² und entspricht damit einem Zement der Festigkeitsklasse 42,5. Die Längenänderung liegt nach 28 Tagen bei +0,063 mm/m und ermöglicht damit schwindkompensierten bzw. expansiven Einsatz in bauchemischen Formulierungen. In Tab. 64 sind die weiteren mechanischen Kennwerte zusammengefaßt.

Tab. 64: Mechanische Kennwerte des Sulfoaluminatzementes aus dem Technikumsversuch nach EN 196

Tage	Biegezugfestigkeit in N/mm ²	Druckfestigkeit in N/mm ²	E-Modul in kN/mm ²	Längenänderung in mm/m
7	3,5	34,9	38	+0,025
28	4,1	43,1	43,1	+0,063

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen die Eignung von Braunkohlenflugaschen zum Einsatz als Sekundärrohstoff zur Produktion hochwertiger Spezialzemente auf der Basis der hydraulischen Verbindungen $Ye'elimit C_4A_3\bar{S}$ und $Belit C_2S$.

5.4 Untersuchungen in den Basissystemen

Ergänzend wurden weiter Grundlagen zum Konzept der „Inneren Barriere“ erarbeitet. Es wurde der Einfluß der Alkalien Natrium und Kalium auf die Phasenbildung im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ untersucht. Es lassen sich folgende Ergebnisse zusammenfassen:

Natrium ist im wesentlichen an Sulfate unterschiedlicher Zusammensetzung gebunden ($Na_4Ca(SO_4)_3$, $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$). Im SiO_2 -reichen, CaO -armen Bereich des Systems bildet sich mit $Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ (Nosean) eine natriumhaltige Sodalithverbindung. Als natriumhaltige Verbindung tritt weiterhin der Feldspatvertreter $NaAlSi_3O_8$ (Albit) auf.

Kalium bildet Kaliumsulfat (K_2SO_4) und das komplexe Sulfat Calcium Langbeinit ($C_2K\bar{S}_3$). Als weitere kaliumhaltige Verbindungen treten sonst nur Kalsilit ($KAlSiO_4$) und der Feldspatvertreter Leucit ($KAlSi_2O_6$) auf.

In den durchgeführten Untersuchungen traten keine neuen Phasen auf, die sich durch ihre strukturellen Eigenschaften als „Speicherminerale“ auszeichnen. Die Anwesenheit von Alkalien führt überwiegend zur Bildung von löslichen Sulfaten verschiedener Zusammensetzung. Allein im Stabilitätsbereich der natriumhaltigen Sodalithe besteht die Möglichkeit der Fixierung in stabileren Phasen mit Speichermineralcharakter.

6. Literaturverzeichnis

- [1] **Vetter, A.** (1998): Abgrenzung, Verwertung und Beseitigung – Aktuelle rechtliche Rahmenbedingungen, 3. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung, 09.-11.02.1988, Garching bei München
- [2] **Pöllmann, H., Auer, S., Neubauer, J., Stemmermann, P.** (1991): Bildung eines Innere - Barriere-Systems in Abfalldeponien. Immobiler Bindung von Chlorid und Schwermetallen in Speichermineralen, Buch der Umweltanalytik, Band 3, 82-83, GIT-Verlag
- [3] **Pöllmann, H., Neubauer, J., Vetter, G.** (1996): Immobilisierung von Schadstoffen aus mineralischen Prozeßrückständen durch gezielte Speichermineralbildung, Wasser & Boden, 48. Jahrg., 3/1996
- [4] **Kuzel, H.-J., Pöllmann, H., Neubauer, J., Vetter, G.** (1995): Abschlußbericht zum BayFORREST-Projekt F7(F): Eluierverhalten fester Rückstände aus der thermischen Abfallverwertung und -entsorgung, Februar 1995
- [5] **Howard, S.A., Bish, D.L.** (1988): A Programm for the Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Data, J. Appl. Cryst., Bd. 27, S. 86-91
- [6] **Göske, J., Neubauer, J., Pöllmann, H., Riedmiller, J., Rohleder, M.**: Software "Quantit Version 0.96", Copyright 1995-1997 Rohleder, M. & Lehrstuhl für Mineralogie und Geochemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- [7] **Wiles, D.B., Young, R.A.** (1981): A new Computer Programm for Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Patterns, J. Appl. Cryst. 14, 149
- [8] **Rietveld, H., M.** (1969): A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures, J. Appl. Crystal. 2, 65
- [9] **Young, R.A., Mackie, D.B., von Dreele, R.B.** (1977): Application of the Pattern-Fitting Structure-Refinement Method to X-Ray Powder Diffractometer Patterns, J. Appl. Cryst., Bd. 10, 262-269
- [10] **Young, R. A.** (1993): The Rietveld Method, Oxford University Press, Oxford
- [11] **Deutsche Norm, DIN 38414 Teil 4**, Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser
- [12] **Pöllmann, H., Kuzel, H.-J., Meyer, H.W.** (1991): Heat-Flow Calorimetry in Cement Chemistry – Construction and Application of low cost, high-sensitive Calorimeter. Proc. 13th Int. Conf. Cem. Mic., 254-272, 08.-11.04.1991, Tampa - Florida

-
- [13] **Schröder, B.** (1995): Konstruktion, Aufbau und Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Immobilisierung von Schadstoffen durch Brennen im Drehrohrofen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatetechnik, Universität Erlangen-Nürnberg
- [14] **Kastenmeier, T.** (1996): Inbetriebnahme einer Versuchsanlage zur Immobilisierung von Schadstoffen durch Brennen im Drehrohrofen, Diplomarbeit, Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatetechnik, Universität Erlangen-Nürnberg
- [15] **Reimann, D.O.** (1996): Entsorgung der Reststoffe und Abfälle aus unterschiedlichen Rauchgasreinigungssystemen, Handbuch VDI Seminar 436006, München
- [16] **Leclaire, T., Schmidt, K.G.** (1996): Ökologischer Vergleich verschiedener Behandlungsverfahren zur Inertisierung und Verwertung von HMV-Rückständen, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben UBA-FB 10310902, Duisburg
- [17] **Reimann, D.O.** (1990): Reststoffe aus thermischen Abfallverwertungsanlagen, Beihefte zu Müll und Abfall, 29, 12
- [18] **Vehlow, J.** (1996): Ergebnisse der International Ash Working Group (IAWG) zur Beurteilung und Handhabung von Reststoffen aus der Abfallverbrennung, Handbuch VDI Seminar 436006, München
- [19] **LAGA TR** (1994), Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen, Technische Regeln, Stand 7. September 1994, Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
- [20] **Demmich, J.** (1996): „Menge und Beschaffenheit und Nutzbarkeit von Kraftwerksnebenprodukten in Abhängigkeit von der Rauchgasreinigungstechnik“, Handbuch zum Seminar des VDI Bildungswerkes 43-60-06, München 07./08.05.1996
- [21] **Deng Jun-An, Ge Wen-Min, Su Mu-Zhen, Li Xiu-Ying** (1980): Sulfoaluminate Cement series, Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Paris, Vol. 3, Theme V, 381-386
- [22] **Ivashchenko, S.I.** (1992): Cements based on modified portland and sulfoaluminate-belit clinkers, Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi, Vol. III, Theme II, 222-226
- [23] **Mehta, P.K.** (1980): Investigations on energy-saving cements, World Cement Technology, Vol. 11, No. 5, 166-177
- [24] **Ikeda, K.** (1980): Cements along the join $C_4A_3\bar{S}-C_2S$, Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Paris, Vol. 2, Theme III, 31-36
- [25] **Sudoh, G., Ohta, T., Harada, H.** (1980): High strength cement in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$ system and its application, Paris, Vol. 3, Theme V, 152-157

- [26] **Mudbhatkal, G.A., Parmeswaran, P.S, Heble, A.S., Pat, B.V.B., Chatterjee, A.K.** (1986): Non-alitic cement from calcium sulfoaluminate clinker – optimisation for high-strength and low-temperature application, Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cement, Rio de Janeiro, Vol. 4, 364-370
- [27] **Kurdowski, W.** (1980): Expansive Cements, Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Paris, Vol. I, Sub Theme II, V 2/1-11
- [28] **Cohen, M.D.** (1983): Theories of Expansion in Sulfoaluminate-Type Expansive Cements: Schools of Thought, Cement and Concrete Research, Vol. 13, 809-818
- [29] **Beretka, J., Marroccoli, M., Sherman, N., Valenti, G.L.** (1996): The influence of $C_4A_3\bar{S}$ content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements, Cement and Concrete Research, Vol. 26, 1673-1681
- [30] **Kasselouri, V., Tsakiridis, P., Malami, Ch., Georgali, C., Alexandridou, C.** (1995): A study on the hydration products of non-expansive sulfoaluminate cement, Cement and Concrete Research, Vol.25, 1726-1736
- [31] **Lobo, C., Cohen, M.D.** (1992): Hydration of Type K Expansive Cement Paste and the Effect of Silica Fume: Expansion and Solid Phase Analysis, Cement and Concrete Research, Vol. 22, 961-969
- [32] **Beretka, J., Santoro, L., Sherman, N., Valenti, G.L.** (1992): Synthesis and Properties of Low Energy Cements based on $C_4A_3\bar{S}$, Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi, Vol. III, Theme II, 195-200
- [33] **Sahu, S., Majling, J.** (1994): Phase compatibility in the system $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ referred to Sulfoaluminate Belit Clinker, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 1331-1339
- [34] **Ikeda, K., Fukuda, K., Shima, H.** (1997): Calcium sulphoaluminate cements prepared from low-alumina waterworks slime, Proc. 10th Int. Congr. Chem. Cement, Göteborg, Vol. 1, li025, 8pp
- [35] **Kokscharoff** (1854): Mater. z. Min. Rußlands, St. Petersburg, 2, 50ff, 1854-57
- [36] **Nabay-Szabo, St.** (1930): The structure of Apatite $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$, Zeit. Krist., 75, 387-398
- [37] **Hendricks, S.B., Jefferson, M.E., Mosley, V.M.** (1932): The crystal structure of some natural and synthetic apatite-like substances, Zeit. Krist., 81, 352-369
- [38] **McConnel, D.** (1937): The substitution of SiO_4^- and SO_4^- groups for PO_4^- groups in the apatite structure; Ellestadite, the end-member, American Mineralogist, 22, 977-986
- [39] **McConnel, D.** (1938): A structural investigation of the isomorphism of the apatite group, American Mineralogist, 23, 1-19

-
- [40] **Beevers, C.A., McIntyre, D.B.** (1946): The atomic structure of fluor-apatite and its relation to that of tooth and bone material, *Min. Mag.*, 27, 254-257
- [41] **Huges, J.M., Cameron, M., Crowley, K.D.** (1990): Crystal structures of natural ternary apatites: Solid Solution in the $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}$) system, *American Mineralogist*, 75, 295-304
- [42] **Neubauer, J.** (1992): Realisierung des Deponiekonzeptes der „Inneren Barriere“ für Rauchgasreinigungsrückstände aus Müllverbrennungsanlagen, Dissertation, Erlangen
- [43] **Klein, C., Hurlbut, C.S.** (1977): *Manual of Mineralogy*, John Wiley & Sons, New York
- [44] **Mingyuan Cheng, Yi Fang** (1988): The chemical composition and crystal parameters of calcium chlorosulfato-silicate, *Cement and Concrete Research*, Vol. 19, 184-188
- [45] **Pliego-Cuervo, Y., Glasser, F.P.** (1978): Phase relations and crystal chemistry of apatite and silicocarnotite solid solutions, *Cement and Concrete Research*, Vol. 8, 519-524
- [46] **Moore, A.E., Taylor, H.F.W.** (1969): Crystal structure of Ettringite, *Acta Cryst.*, B26, 386-393
- [47] **Bannister, F.A., Hey, M.H., Bernal, J.D.** (1936): Ettringite from Scawt Hill, Co Antrim, *Min. Mag.*, 24, 324-329
- [48] **Welin, E.** (1956): The crystal structure of Thaumassite $\text{Ca}_3\text{H}_2(\text{CO}_3/\text{SO}_4) \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, *Ark. Min. Geol.*, 2, 137-147
- [49] **Bezjak, A., Jelenic, J.** (1966): Crystal structure investigation of calcium aluminium sulfate hydrate – Ettringite, *Croat. Chem. Act.*, 38, 239-242
- [50] **Kumarathasan, P., McCarthy, G.J., Hassett, D.J., Pflughoeft-Hassett, D.F.** (1990): Oxyanion substituted ettringites: Synthesis and characterization and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se, V, *Mat. Res. Soc. Proc.*, Vol. 69
- [51] **Auer, S.** (1992): Bindung umweltrelevanter Ionen in Ettringit und in Schichtstrukturen vom Typus TCAH, Dissertation, Erlangen
- [52] **Pöllmann, H., Kuzel, H.J., und Wenda, R.** (1989): Compounds with ettringite structure, *N. Jb. Miner. Abh.*, 160(2), 133-158
- [53] **Pöllmann, H.** (1991): Immobilization of pollutants in waste disposals by forming storing up mineral reservoirs, *Proc. Int. Con. Applied Min.*, Pretoria, Theme 43
- [54] **Klein, A., Troxell, G.E.** (1958): Studies of Calcium Sulfoaluminate admixtures for Expansive Cement, *Proc.*, ASTM, 58, 986-1008
- [55] **Fukuda, N.** (1961): Sulfoaluminous Cements, *Bull. Chem. Soc. of Japan*, 34, 138-147
- [56] **Pauling, L.** (1930): The structure of Sodalithe and Helvite, *Z. Krist.*, 74, 213-225

- [57] **Depmeier, W.** (1988): Aluminate Sodalites – A Family with Strained Structures and Ferroic Phase Transitions, *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. 15, 419-426
- [58] **Kondo, R.** (1965): The synthesis and cristallography of a group of new compounds belonging to the Hauyne type structure, *Journal of the Ceramic Assosiation of Japan*, 73, 1-8
- [59] **Saalfeld, H., Depmeier, W.** (1972):“Silicon-Free Compounds with Sodalite Structure”, *Kristall und Technik, KRTEA* 7, 229-233
- [60] **Zhang Peixing, Chen Yimin, Shi Liping, Zhang Guanying, Huang Wenmei, Wu Jianguo** (1992): The crystal structure of $C_4A_3\bar{S}$, *Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi*, Vol. III, Theme II, 201-208
- [61] **Brenchley, M. E., Weller, M. T.** (1992): Synthesis and Structure of Sulfide Aluminate Sodalites, *J. Materials Chemistry JMACE* 2, 1003-1005, Issue 10
- [62] **Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L.** (1995): Structure of Calcium Aluminate Sulfate $Ca_4Al_6O_{16}S$, *Journal of Solid State Chemistry*, 119, 1-7
- [63] **Halstead, P.E., Moore, A.E.** (1962): The composition and cristallography of anhydrous Calcium Aluminosulfate occuring in Expanding Cements, *Jour. App. Chemistry*, 12, 413-417
- [64] **Krstanovic, I., Radakovic, A., Karanovic, Lj.** (1992): X-Ray Powder Data for $Ca_4Al_6O_{12}SO_4$, *Powder Diffraction*, 7, 47
- [65] **Stemmermann, P.** (1992): Silikatapatite: Struktur, Chemismus und Anwendung als Speichermineral zur Konditionierung von Rauchgasreinigungsrückständen, *Dissertation, Erlangen*
- [66] **Pliego-Cuervo, Y.B., Glasser, F.B.** (1979): Role of sulphates in cement clinkering: Subsolidus phase relations in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-SO_3$, *Cement and Concrete Research*, Vol. 9 51-56
- [67] **Nurse, R.W., Welch, J.H., Majumdar, A.J.** (1965a): The $12CaO.7Al_2O_3$ Phase in the $CaO-Al_2O_3$ System, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, Vol. 64, No. 6, 323-332
- [68] **Nurse, R.W., Welch, J.H., Majumdar, A.J.** (1965b): The $CaO-Al_2O_3$ System in a moisture-free atmosphere, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, Vol. 64, No. 9, 409-418
- [69] **Zhmoidin, G.I., Chatterjee, A.K.** (1984): Conditions and mechanism of interconvertibility of compounds $12CaO.7Al_2O_3$ and $5CaO.3Al_2O_3$, *Cement and Concrete Research*, Vol. 14, 386-396
- [70] **Muzhen, S., Kurdowski, W., Sorrentino, F.** (1992): Development in non-portland cements, *Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi*, Vol. I, Specific Theme IIB, 317-354

- [71] **Mackie, P.E., Elliott, J.C., Young, R.A.** (1972): Monocline structure of synthetic $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (Chlorapatite), *Acta Crystallographica B* (24, 1968-38, 1982), ACBCA 28, 1840-1848
- [72] **Williams, P.P.** (1973): Refinement of the Structure of $(\text{CaO})_{11}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7\text{CaF}_2$, *Acta Crystallographica B* (24, 1968-38, 1982), ACBCA 29, 1550-1551
- [73] **Colville, A.A., Geller, S.** (1971): The crystal structure of Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, *Acta Crystallographica B* (24, 1968-38, 1982), ACBCA 27, 2311-2315
- [74] **Will, G., Bellotto, M., Parrish, W., Hart, M.** (1988): Crystal structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data, *J. Appl. Cryst.*, 21, 182-191, Issue 2
- [75] **Kirfel, A., Will, G.** (1980): Charge Density in Anhydrite, CaSO_4 , from X-ray and Neutron Diffraction Measurements, *Acta Cryst. B* (24, 1968-38, 1982), ACBCA 36, 2881-2890
- [76] **Korczak, P., Raaz, F.** (1967): Verfeinerung der Kristallstruktur von Gehlenit unter Zugrundelegung des Gallium-Gehlenites, *Anzeiger der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse*, 104, 383-387
- [77] **Barrett, W.T., Wallace, W.E.** (1954): Studies of NaCl-KCl Solid Solutions. I. Heats of Formation, Lattice Spacings, Densities, Schottky Defects and Mutual Solubilities, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 366-369
- [78] **Huang, Q., Chmaissem, O., Caponi, J.J., Marezio, M.** (1994): Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structure of $\text{HgBa}_2\text{Ca}_4\text{Cu}_5\text{O}_{12+d}$ at Room Temperature and at 10K (Impurity Phase), *PHYCE* 227, 1-9
- [79] **Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R.** (1993): X-Ray Study of the Electron Density in Calcite, *Acta Cryst. B* (39, 1983-) ASBSD 49, 636-641
- [80] **Bambauer, H.U., Gebhard, H., Holzapfel, Th., Krause, Ch., Willner, G.** (1988): Schadstoff-Immobilisierung in Stabilisaten aus Braunkohlenaschen und REA-Produkten, *Fortschr. Miner.*, 66, 253-279
- [81] **Pöhl, K.** (1994): Zur Konstitution und Hydratation dt. Braunkohlefilteraschen, Dissertation, Leipzig
- [82] **Taylor, H. F. W.** (1991): *Cement Chemistry*, Academic Press, London
- [83] **Takuma, Y., Shirasaka, T., Kanaya, M., Kobayashi, K. and Uchida, S.** (1994): Effect of Reducing the Emission of CO_2 and the Characters of Clinker in the System $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}-\text{C}_4\text{AF}-\text{CS}$, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol 1.102, No. 12, pp. 1115-1121
- [84] **Osokin, A.P. und Odler, I.** (1992): Eigenschaften von calciumferritsulfathaltigen Zementen, *Zement-Kalk-Gips*, Nr. 10, 536-537

- [85] **Krivoborodov, Yu.R., Samchenko, S.V.** (1992): Sulfate-bearing solid solution of Calcium Aluminates and Ferrites, Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi, Vol. III, Theme II, 209-215
- [86] **Jost, K. H., Ziemer, B., Seydel, R.** (1977): Redetermination of beta-dicalcium silicate, Acta Cryst. B (24, 1968-38, 1982), ACBCA 33, 1696-1700
- [87] **Depmeier, W.** (1984): Aluminate Sodalite $\text{Ca}_8(\text{Al}_{12}\text{O}_{24})(\text{WO}_4)_2$ at Room Temperature, Acta Cryst. C (39, 1983-), ACSCE 40, 226-231
- [88] **Sasaki, S., Fujinok, K., Takeuchi, Y.** (1997): X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms, Proceedings of the Japan Academy PJACA 55, 43-48
- [89] **Möderl, Th.** (1998): Quantitative Analysis of multi-phase-mixtures between different Feldspars and Quartz, European Powder Diffraction, Proceedings of EPDIC 6, in press
- [90] **Massazza, F., Daimon, M.** (1992): Chemistry of hydration of cements and cementitious systems, Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi, Vol. I, Generic Theme III, 383-446
- [91] **Beretka, J., Santoro, L., Sherman, N., Valenti, G.L.** (1992): Synthesis and properties of low energy cements based on $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, Proc. 9th Int. Congr. Chem. Cement, New Delhi, Vol. III, 195-200
- [92] **Ikeda, K., Fukuda, K., Shima, H.** (1997): Calcium Sulphoaluminate Cements prepared from low-alumina waterworks slime, Proc. 10th Int. Congr. Chem. Cement, Göteborg, Vol. I, li025
- [93] **Kudryavtsev, A.B., Kouznetsova, T.V., Pyatkova, A.V.** (1990): Proton relaxation and high resolution solid state Al 27 NMR study of hydration of calcium oxide sulfoaluminat, Cement and Concrete Research, Vol. 20, 407-418
- [94] **Nakamura, T., Sudoh, G., Akaiwa, S.** (1968): Mineralogical composition of expansive cements rich in SiO_2 and in expansibility, Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo, Pt 4, 351-365
- [95] **Ogawa, K., Roy, D.M.** (1982): $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ hydration, Ettringite formation, and its expansion mechanism: III. Effect of CaO, NaOH and NaCl; Conclusions, Cement and Concrete Research, Vol. 12, 247-256
- [96] **Kurdowski, W., Thiel, A.** (1981): On the role of free calcium oxide in expansive cements, Cement and Concrete Research, Vol. 11, 29-40
- [97] **Pöllmann, H.** (1990): Study on the Influence of Citric Acid on Retardation and Formation of new hydrates in Cement, Proc. of the 12th Int. Conf. on Cement Microscopy, Vancouver, Canada, 303-322
- [98] **Wällisch, A.** (1997): Der Einfluß von Pentanatriumtriphosphat auf das Hydratationsverhalten von Tonerdezementen, Diplomarbeit, Erlangen

-
- [99] **Bilitewski, B., Stegmann, R.** (1997): Mechanisch-biologische Verfahren zur stoffspezifischen Abfallbeseitigung, Heft 33 der Beihefte zu Müll und Abfall, Erich Schmidt Verlag, ISBN 3 503 043446
- [100] **Collins, H.-J., Maak, D.** (1997): MBA Meisenheim, Landkreis Bad Kreuznach, in: Mechanisch-biologische Verfahren zur stoffspezifischen Abfallbeseitigung, Heft 33 der Beihefte zu Müll und Abfall, Erich Schmidt Verlag, ISBN 3 503 043446
- [101] **Sherman, N., Beretka, J., Santoro, L., Valenti, G.L.** (1995): Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate, Cement and Concrete Research, Vol. 25, 113-126
- [102] **Piiego-Cuervo, Y.B., Glasser, F.B.** (1978): Role of sulphates in cement clinkering: The calcium silicosulphate phase, Cement and Concrete Research, Vol. 8, 455-460
- [103] **EN 196, Teil 1** (1990): Prüfverfahren für Zement: Bestimmung der Festigkeit, Beuth Verlag, Berlin
- [104] **EN 196, Teil 3** (1990): Prüfverfahren für Zement: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit, Beuth Verlag, Berlin

7. Anhang

7.1 Synthesen im System Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃: Phasenbestand bei 700°C, 800°C und 900°C

Phasenbestand im System Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ nach dem Sintern bei 700°C

Stöchiometrie der Synthese (10 Mol% CaSO ₄)	Phasenbestand nach dem Sintern
80 Mol% A ₁ C ₀ S ₀ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (Probe N 1)	C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ CaO
80 Mol% A _{0,5} C _{0,5} S ₀ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 2)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ CaO
80 Mol% A ₀ C ₁ S ₀ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 3)	Na ₂ SO ₄ CaO
80 Mol% A _{4/6} C _{1/6} S _{1/6} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 4)	C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
80 Mol% A _{1/6} C _{4/6} S _{1/6} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 5)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
80 Mol% A _{1/3} C _{1/3} S _{1/3} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 6)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
80 Mol% A _{0,5} C ₀ S _{0,5} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 7)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
80 Mol% A ₀ C _{0,5} S _{0,5} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 8)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaO SiO ₂
80 Mol% A _{1/6} C _{1/6} S _{4/6} + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 9)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
80 Mol% A ₀ C ₀ S ₁ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 10)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaO SiO ₂

Stöchiometrie der Synthese (20 Mol% CaSO ₄)	Phasenbestand nach dem Sintern
70 Mol% A ₁ C ₀ S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 11)	C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO
70 Mol% A _{0,5} C _{0,5} S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 12)	C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ CaO
70 Mol% A ₀ C ₁ S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 13)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO
70 Mol% A _{4/6} C _{1/6} S _{1/6} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 14)	C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
70 Mol% A _{1/6} C _{4/6} S _{1/6} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 15)	C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
70 Mol% A _{1/3} C _{1/3} S _{1/3} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 16)	C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
70 Mol% A _{0,5} C ₀ S _{0,5} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 17)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂

70 Mol% $A_0C_{0,5}S_{0,5}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 18)	C_2S $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ CaO SiO_2
70 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 19)	C_2S $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2
70 Mol% $A_0C_0S_1$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 20)	$(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ SiO_2

Stöchiometrie der Synthese (30 Mol% $CaSO_4$)	Phasenbestand nach dem Sintern
60 Mol% $A_1C_0S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 21)	$C_{12}A_7$ $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3 CaO
60 Mol% $A_{0,5}C_{0,5}S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 22)	$C_{12}A_7$ $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3 CaO
60 Mol% $A_0C_1S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 23)	$(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ CaO
60 Mol% $A_{4/6}C_{1/6}S_{1/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 24)	$C_{12}A_7$ $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3 SiO_2 CaO
60 Mol% $A_{1/6}C_{4/6}S_{1/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O	$(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$

(N 25)	CaSO ₄ Al ₂ O ₃ SiO ₂ CaO
60 Mol% A _{1/3} C _{1/3} S _{1/3} + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 26)	C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ SiO ₂ CaO
60 Mol% A _{0,5} C ₀ S _{0,5} + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 27)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ SiO ₂ CaO
60 Mol% A ₀ C _{0,5} S _{0,5} + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 28)	C ₂ S (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ SiO ₂ CaO
60 Mol% A _{1/6} C _{1/6} S _{4/6} + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 29)	C ₂ S (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ SiO ₂ CaO
60 Mol% A ₀ C ₀ S ₁ + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 30)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ SiO ₂ CaO

Phasenbestand im System $\text{Na}_2\text{O-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-SO}_3$ nach dem Sintern bei 800°C

Stöchiometrie der Synthese (10 Mol% CaSO_4)	Phasenbestand nach dem Sintern
80 Mol% $\text{A}_1\text{C}_0\text{S}_0$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (Probe N 1)	CA C_{12}A_7 $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ Al_2O_3
80 Mol% $\text{A}_{0,5}\text{C}_{0,5}\text{S}_0$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 2)	CA C_{12}A_7 $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ Al_2O_3 CaO
80 Mol% $\text{A}_0\text{C}_1\text{S}_0$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 3)	Na_2SO_4 CaO
80 Mol% $\text{A}_{4/6}\text{C}_{1/6}\text{S}_{1/6}$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 4)	CA C_{12}A_7 $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2
80 Mol% $\text{A}_{1/6}\text{C}_{4/6}\text{S}_{1/6}$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 5)	CA C_{12}A_7 $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2
80 Mol% $\text{A}_{1/3}\text{C}_{1/3}\text{S}_{1/3}$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 6)	CA C_{12}A_7 C_2S $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2
80 Mol% $\text{A}_{0,5}\text{C}_0\text{S}_{0,5}$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 7)	CS $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ Al_2O_3 SiO_2
80 Mol% $\text{A}_0\text{C}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 8)	C_2S $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ CaO SiO_2
80 Mol% $\text{A}_{1/6}\text{C}_{1/6}\text{S}_{4/6}$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ C_2S

(N 9)	CS (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
80 Mol% A ₀ C ₀ S ₁ + 10 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O	CS (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄
(N 10)	SiO ₂

Stöchiometrie der Synthese (20 Mol% CaSO ₄)	Phasenbestand nach dem Sintern
70 Mol% A ₁ C ₀ S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 11)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃
70 Mol% A _{0,5} C _{0,5} S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 12)	C ₄ A ₃ \bar{S} C ₁₂ A ₇ CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO
70 Mol% A ₀ C ₁ S ₀ + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 13)	(Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ CaO
70 Mol% A _{4/6} C _{1/6} S _{1/6} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 14)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
70 Mol% A _{1/6} C _{4/6} S _{1/6} + 20 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 15)	C ₄ A ₃ \bar{S} C ₁₂ A ₇ CA Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂

<p>70 Mol% $A_{1/3}C_{1/3}S_{1/3}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O</p> <p>(N 16)</p>	<p>$C_4A_3\bar{S}$ CA C_2S $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2</p>
<p>70 Mol% $A_{0,5}C_0S_{0,5}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O</p> <p>(N 17)</p>	<p>$Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ $C_4A_3\bar{S}$ CA $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3 SiO_2</p>
<p>70 Mol% $A_0C_{0,5}S_{0,5}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O</p> <p>(N 18)</p>	<p>C_2S $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ CaO SiO_2</p>
<p>70 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O</p> <p>(N 19)</p>	<p>$Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ $C_4A_3\bar{S}$ C_2S CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3 SiO_2</p>
<p>70 Mol% $A_0C_0S_1$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O</p> <p>(N 20)</p>	<p>CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ SiO_2</p>

Stöchiometrie der Synthese (30 Mol% CaSO ₄)	Phasenbestand nach dem Sintern
60 Mol% A ₁ C ₀ S ₀ + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 21)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaSO ₄ Al ₂ O ₃
60 Mol% A _{0,5} C _{0,5} S ₀ + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 22)	C ₄ A ₃ \bar{S} C ₁₂ A ₇ (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO
60 Mol% A ₀ C ₁ S ₀ + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 23)	Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ CaO
60 Mol% A _{4/6} C _{1/6} S _{1/6} + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 24)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
60 Mol% A _{1/6} C _{4/6} S _{1/6} + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 25)	C ₄ A ₃ \bar{S} C ₁₂ A ₇ C ₂ S (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ Na ₄ Ca(SO ₄) ₃ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
60 Mol% A _{1/3} C _{1/3} S _{1/3} + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 26)	C ₄ A ₃ \bar{S} CA C ₂ S (Na _{0,8} Ca _{0,1}) ₂ SO ₄ CaSO ₄ Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂
60 Mol% A _{0,5} C ₀ S _{0,5} + 30 Mol% CaSO ₄ + 10 Mol% Na ₂ O (N 27)	Na ₈ [(SO ₄) ₆ /(AlSiO ₄) ₆] C ₄ A ₃ \bar{S}

	$(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ CaSO_4 Al_2O_3 SiO_2
60 Mol% $\text{A}_0\text{C}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ + 30 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 28)	C_2S $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ CaSO_4 SiO_2
60 Mol% $\text{A}_{1/6}\text{C}_{1/6}\text{S}_{4/6}$ + 30 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 29)	$\text{Na}_8[(\text{SO}_4)/(\text{AlSiO}_4)_6]$ $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ CS $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 Al_2O_3 CaO SiO_2
60 Mol% $\text{A}_0\text{C}_0\text{S}_1$ + 30 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 30)	CS $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 SiO_2

Phasenbestand im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SO}_3$ nach dem Sintern bei 900°C

Stöchiometrie der Synthese (10 Mol% CaSO_4)	Phasenbestand nach dem Sintern
80 Mol% $\text{A}_1\text{C}_0\text{S}_0$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (Probe N 1)	CA C_{12}A_7 $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ Al_2O_3
80 Mol% $\text{A}_{0,5}\text{C}_{0,5}\text{S}_0$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 2)	CA C_{12}A_7 $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ Al_2O_3 CaO
80 Mol% $\text{A}_0\text{C}_1\text{S}_0$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 3)	Na_2SO_4 CaO
80 Mol% $\text{A}_{4/6}\text{C}_{1/6}\text{S}_{1/6}$ + 10 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 4)	CA C_{12}A_7 $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2

80 Mol% $A_{1/6}C_{4/6}S_{1/6}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 5)	CA $C_{12}A_7$ C_2S $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2
80 Mol% $A_{1/3}C_{1/3}S_{1/3}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 6)	CA $C_{12}A_7$ C_2S $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2
80 Mol% $A_{0,5}C_0S_{0,5}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 7)	CS $NaAlSiO_4$ $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ Al_2O_3 SiO_2
80 Mol% $A_0C_{0,5}S_{0,5}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 8)	C_2S CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ CaO SiO_2
80 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 9)	C_2S CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ Al_2O_3 SiO_2
80 Mol% $A_0C_0S_1$ + 10 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 10)	CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ SiO_2

Stöchiometrie der Synthese (20 Mol% $CaSO_4$)	Phasenbestand nach dem Sintern
70 Mol% $A_1C_0S_0$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 11)	$C_4A_3\bar{S}$ CA $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3
70 Mol% $A_{0,5}C_{0,5}S_0$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 12)	$C_4A_3\bar{S}$ $C_{12}A_7$

	CA $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ Al_2O_3 CaO
70 Mol% $\text{A}_0\text{C}_1\text{S}_0$ + 20 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 13)	$(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 CaO
70 Mol% $\text{A}_{4/6}\text{C}_{1/6}\text{S}_{1/6}$ + 20 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 14)	$\text{Na}_8[(\text{SO}_4)/(\text{AlSiO}_4)_6]$ $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ CA $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 Al_2O_3 CaO SiO_2
70 Mol% $\text{A}_{1/6}\text{C}_{4/6}\text{S}_{1/6}$ + 20 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 15)	$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ CA C_2S $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 Al_2O_3 CaO
70 Mol% $\text{A}_{1/3}\text{C}_{1/3}\text{S}_{1/3}$ + 20 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 16)	$\text{Na}_8[(\text{SO}_4)/(\text{AlSiO}_4)_6]$ $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ CA C_2S $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ CaSO_4 Al_2O_3 CaO SiO_2
70 Mol% $\text{A}_{0,5}\text{C}_0\text{S}_{0,5}$ + 20 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 17)	$\text{Na}_8[(\text{SO}_4)/(\text{AlSiO}_4)_6]$ CA $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 Al_2O_3 SiO_2
70 Mol% $\text{A}_0\text{C}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ + 20 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 18)	C_2S CS $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ CaSO_4 CaO SiO_2

70 Mol% $A_{1/6}C_{1/6}S_{4/6}$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 19)	$Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3 SiO_2
70 Mol% $A_0C_0S_1$ + 20 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 20)	CS $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ SiO_2

Stöchiometrie der Synthese (30 Mol% $CaSO_4$)	Phasenbestand nach dem Sintern
60 Mol% $A_1C_0S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 21)	$C_4A_3\bar{S}$ CA $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3 CaO
60 Mol% $A_{0,5}C_{0,5}S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 22)	$C_4A_3\bar{S}$ CA $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $CaSO_4$ Al_2O_3 CaO
60 Mol% $A_0C_1S_0$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 23)	$Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ CaO
60 Mol% $A_{4/6}C_{1/6}S_{1/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 24)	$Na_8[(SO_4)/(AlSiO_4)_6]$ $C_4A_3\bar{S}$ CA $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$ Al_2O_3 CaO SiO_2
60 Mol% $A_{1/6}C_{4/6}S_{1/6}$ + 30 Mol% $CaSO_4$ + 10 Mol% Na_2O (N 25)	$C_4A_3\bar{S}$ CA C_2S $(Na_{0,8}Ca_{0,1})_2SO_4$ $Na_4Ca(SO_4)_3$ $CaSO_4$

	Al_2O_3 CaO
60 Mol% $\text{A}_{1/3}\text{C}_{1/3}\text{S}_{1/3}$ + 30 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 26)	$\text{Na}_8[(\text{SO}_4)/(\text{AlSiO}_4)_6]$ $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ CA $\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ C_2S $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 Al_2O_3 SiO_2
60 Mol% $\text{A}_{0,5}\text{C}_0\text{S}_{0,5}$ + 30 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 27)	$\text{Na}_8[(\text{SO}_4)/(\text{AlSiO}_4)_6]$ CA $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 Al_2O_3 SiO_2
60 Mol% $\text{A}_0\text{C}_{0,5}\text{S}_{0,5}$ + 30 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 28)	$\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$ CS $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 CaO SiO_2
60 Mol% $\text{A}_{1/6}\text{C}_{1/6}\text{S}_{4/6}$ + 30 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 29)	$\text{Na}_8[(\text{SO}_4)/(\text{AlSiO}_4)_6]$ CS $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ CaSO_4 Al_2O_3 SiO_2
60 Mol% $\text{A}_0\text{C}_0\text{S}_1$ + 30 Mol% CaSO_4 + 10 Mol% Na_2O (N 30)	CS $(\text{Na}_{0,8}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SO}_4$ $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3$ CaSO_4 SiO_2

10.00000	0.0000	0.0000					
41.00	0.00	0.00					
3	0	0.0000	0.0000	1.1900	0.0000	0.0000	
			0.00	321.00	0.00	0.00	
	0.00000	0.00000	0.00500				
	0.00	0.00	271.00				
4.21700	4.21700	4.21700	90.0000	90.0000	90.0000		
181.00	181.00	181.00	0.00	0.00	0.00		
2	0	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000	
					230.00	0.00	

Control File „Innere Barriere“

Berücksichtigte Phasen: Ellestadit, Mayenit, Anhydrit, Quarz, Halit, Brownmillerit, Gehlenit, Calcit, Calciumoxid

1	9	0	0	0	0	0	0						
	0	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	0	
	2	5	10	16	22	27	40	63					
	3	3	3	5	5	5	5	5					
1.54056	1.54439	0.5000	20.0000	1.0000	9.0000	0.0200	65.0000						
0.3300	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000								
0	-0.01620	0.00000											
	121.00	0.00											
5.0000E+001	0.0000E+000												
11.00	111.00	171.00	191.00	231.00	0.00								
1	1	1	1	1	1								

ELLESTADIT

P 1 1 21/B

monoclinic

21	0	0	0										
CA1	CA+2	0		0.33899	0.57662	0.03604	1.05713	1.08635					
				250.00	260.00	270.00	0.00	0.00					
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
CA2	CA+2	0		0.33352	0.57514	0.49405	1.71891	1.08868					
				280.00	290.00	300.00	0.00	0.00					
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
CA3	CA+2	0		0.25019	0.23512	0.23712	0.77607	1.06747					
				310.00	320.00	330.00	0.00	0.00					
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
CA4	CA+2	0		-0.00068	0.61079	0.74711	0.46124	0.94568					
				340.00	350.00	360.00	0.00	0.00					
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
CA5	CA+2	0		0.26144	0.36859	0.74185	1.85179	1.28258					
				370.00	380.00	390.00	0.00	0.00					
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
SI1	SI+4	0		0.38844	0.44411	0.25056	0.50908	1.37025					
				400.00	410.00	420.00	0.00	0.00					
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
S2	S	0		0.60708	0.27635	0.24359	0.74018	0.94812					
				430.00	440.00	450.00	0.00	0.00					

				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
25.82360	0.0000	0.0000							
21.00	0.00	0.00							
3	0	0.0000	0.0000	0.2887	0.0289	-0.0003			
			0.00	551.00	0.00	0.00			
	0.06689	-0.03700	0.02261						
	0.00	0.00	461.00						
9.5948319	.16082	6.89383	90.0000	90.0000	120.0378				
131.00	141.00	151.00	0.00	0.00	161.00				
2	0	0.0000	0.0000	1.0000	1.0067	0.0000			
					371.00	0.00			

C11A7.CaF2

I -4 3 D

Cubic

7	0	0	0						
CA	CA+2	0		0.11484	0.00000	0.25000	0.57000	0.37184	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CA	CA+2	0		0.07035	0.00000	0.25000	0.35000	0.11997	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL	AL+3	0		0.37500	0.00000	0.25000	0.19000	0.25000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL	AL+3	0		0.22883	0.22883	0.22883	0.27000	0.33333	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.19340	0.28755	0.09547	0.80000	1.00000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.31128	0.31128	0.31128	0.80000	0.33333	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.87500	0.00000	0.25000	0.80000	0.03334	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
0				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3.000000	0.0000	0.0000							
31.00	0.00	0.00							
3	0	0.0000	0.0000	1.3000	0.0000	0.0000			
			0.00	560.00	0.00	0.00			
	0.00000	0.00000	0.06000						
	0.00	00.00	470.00						
12.0550012	.0550012	.05500	90.0000	90.0000	90.0000				
180.00	180.00	180.00	0.00	0.00	0.00				
0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000			
					380.00	0.00			

Anhydrite

C M C M

Orthorhombic

4 0 0 0

Ca	CA+2	0	0.00000	0.65220	0.25000	0.70000	0.25000	
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A			0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	S	0	0.00000	0.15560	0.25000	0.70000	0.25000	
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A			0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0	0.17000	0.01570	0.25000	0.90000	0.50000	
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A			0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0	0.00000	0.29720	0.08140	0.90000	0.50000	
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A			0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.000000	0.0000	0.0000						
41.00	0.00	0.00						
3	0	0.0000	0.0000	1.5000	0.0000	0.0000		
			0.00	570.00	0.00	0.00		
	0.00000	0.00000	0.01000					
	0.00	0.00	480.00					
6.99812	6.22780	6.98614	90.0000	90.0000	90.0000			
201.00	211.00	221.00	0.00	0.00	0.00			
0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000			
				390.00	0.00			

QUARTZ

P	32	2	1	Hexagonal				
	2	0	0	0				
SI	SI+4	0	0.48078	0.48078	0.00000	0.50000	0.50000	
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A			0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0	0.15018	0.41459	0.11665	1.20000	1.00000	
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A			0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.857644	0.0000	0.0000						
51.00	0.00	0.00						
3	0	0.0000	0.0000	1.7000	0.0000	0.0000		
			0.00	580.00	0.00	0.00		
	0.00000	0.00000	0.00500					
	0.00	0.00	490.00					
4.91683	4.91683	5.40359	90.0000	90.0000	120.0000			
241.00	251.00	261.00	0.00	0.00	271.00			
0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000			
				400.00	0.00			

HALIT

F	M	3	M	Kubisch				
	2	0	0	0				
NA	NA+1	0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.02083	
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A			0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
			0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CL	CL-1	0	0.50000	0.50000	0.50000	0.00000	0.02083	

				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.000000	0.0000	0.0000							
61.00	0.00	0.00							
3	0	0.0000	0.0000	1.5440	0.0000	0.0000			
				0.00	590.00	0.00	0.00		
	0.00000	0.00000	0.00531						
	0.00	0.00	500.00						
5.64192	5.64192	5.64192	90.0000	90.0000	90.0000				
281.00	281.00	281.00	0.00	0.00	0.00				
0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000			
					400.00	0.00			
Brownmillerite									
I B M 2				Orthorhombic					
8	0	0	0						
CA	CA+2	0		0.02730	0.10870	0.49200	1.00000	1.00000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE	FE+3	0		0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.45000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL	AL+3	0		0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.05000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE	FE+3	0		0.92830	0.25000	0.95330	1.00000	0.21000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL	AL+3	0		0.92830	0.25000	0.95330	1.00000	0.29000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.25230	0.98610	0.24910	1.00000	1.00000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.06800	0.14390	0.02460	1.00000	1.00000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.86070	0.25000	0.61930	1.00000	0.50000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.475250	0.0000	0.0000							
71.00	0.00	0.00							
2	0	0.0000	0.0000	1.2000	0.0000	0.0000			
				0.00	600.00	0.00	0.00		
	0.00000	0.00000	0.04000						
	0.00	0.00	510.00						
5.4453214	9.98447	5.39063	90.0000	90.0000	90.0000				
291.00	301.00	311.00	0.00	0.00	0.00				

0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	420.00	0.00
Gehlenit								
P -4 21 M			Tetragonal					
10	0	0	0					
AL	AL+3	0		0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.20000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE	FE+3	0		0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.05000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL	AL+3	0		0.35780	0.85780	0.95770	1.00000	0.20000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FE	FE+3	0		0.35780	0.85780	0.95770	1.00000	0.05000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SI	SI+4	0		0.35780	0.85780	0.95770	1.00000	0.25000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CA	CA+2	0		0.16140	0.66140	0.51090	1.00000	0.45000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
AL	AL+3	0		0.16140	0.66140	0.51090	1.00000	0.05000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.00000	0.50000	0.18310	1.00000	0.25000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.35670	0.85670	0.27070	1.00000	0.50000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.09060	0.16590	0.18610	1.00000	1.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.000001	0.0000	0.0000						
80.00	0.00	0.00						
2	0	0.0000	0.0000	2.0115	0.0000	0.0000		
				0.00	610.00	0.00	0.00	
	0.00000	0.00000	0.00400					
	0.00	0.00	520.00					
7.74524	7.74524	5.04490	90.0000	90.0000	90.0000			
320.00	320.00	330.00	0.00	00.00	0.00			
0	0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000		
				430.00	0.00			

CALCITE

R 3BAR C

Trigonal on Hexag.

3	0	0	0						
Ca	CA+2	0		0.00000	0.00000	0.00000	0.50000	0.16660	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C	C	0		0.00000	0.00000	0.25000	1.00000	0.16660	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.25680	0.00000	0.25000	1.20000	0.50000	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.000001	0.0000	0.0000							
91.00	0.00	0.00							
3	0	0.0000	0.0000	0.59200	0.00000	0.00000			
				0.00	620.00	0.00	0.00		
	0.00000	0.00000	0.00633						
	0.00	0.00	530.00						
4.98960	4.98960	17.06100	90.0000	90.0000	120.0000				
340.00	340.00	350.00	0.00	0.00	0.00				
2	0	1.0000	0.0000	1.0000	0.8787	0.0000			
					440.00	0.00			

Lime

F M 3BAR M

cubic

2	0	0	0						
Ca	CA+2	0		0.00000	0.00000	0.00000	0.50000	0.02083	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O	O-1	0		0.50000	0.00000	0.00000	2.30000	0.02083	
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
N/A				0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
				0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2.000020	0.0000	0.0000							
101.00	0.00	0.00							
3	0	0.0000	0.0000	1.30000	0.00000	0.00000			
				0.00	630.00	0.00	0.00		
	0.00000	0.00000	0.00852						
	0.00	0.00	540.00						
4.80500	4.80500	4.80500	90.0000	90.0000	90.0000				
360.00	360.00	360.00	0.00	0.00	0.00				
2	0	1.0000	0.0000	1.0000	0.9650	0.0000			
					450.00	0.00			

7.3 Gitterkonstanten der Phase $\text{Ca}_4 ((\text{Al}_{0,95}\text{Fe}_{0,05})_6 \text{O}_{12}) (\text{SO}_4)$ (Calciumsulfoaluminatferrit)

SG: orthorhombic A ba2

 $a_0 = 26.0698 \text{ \AA}$ $b_0 = 13.0368 \text{ \AA}$ $c_0 = 9.1784 \text{ \AA}$ $V = 3119.43 \text{ \AA}^3$ $F_{30} = 384.0 (0.000, 199)$

2Thetaexp CuKα1 [Grad]	Int. I/I₁₀₀	d [Å]	h	k	l	Δ2Theta [Grad]
13.60	4	6.5040	2	1	1	0.000
20.50	2	4.3287	2	0	2	0.000
22.88	2	3.8838	1	3	1	0.000
23.64	100	3.7606	2	3	1	0.000
23.69	50	3.7525	0	2	2	0.000
27.34	5	3.2592	0	4	0	0.000
27.40	7	3.2520	4	2	2	0.000
30.65	9	2.9148	8	2	0	0.000
30.77	3	2.9037	2	1	3	0.000
33.70	35	2.6573	0	4	2	-0.001
33.88	3	2.6436	1	4	2	-0.001
36.45	7	2.4629	2	5	1	0.001
36.49	6	2.4604	8	2	2	0.001
36.54	6	2.4567	6	1	3	0.000
37.11	2	2.4206	10	2	0	0.000
39.05	6	2.3044	8	4	0	0.001
39.23	3	2.2946	0	0	4	0.000
41.54	20	2.1722	6	5	1	0.000
41.62	12	2.1680	6	3	3	0.000
41.69	7	2.1644	0	2	4	0.000
46.19	2	1.9638	0	6	2	0.000
46.23	2	1.9619	2	5	3	-0.001
48.37	3	1.8803	4	6	2	0.000
48.48	2	1.8761	8	0	4	0.001
50.44	3	1.8076	2	7	1	-0.001
50.52	3	1.8050	10	3	3	0.001
50.58	2	1.8030	4	4	4	0.000
50.66	2	1.8003	2	1	5	0.001
54.51	2	1.6820	8	6	2	0.000

54.69	2	1.6769	6	1	5	0.000
56.41	5	1.6296	0	8	0	0.000
56.55	8	1.6260	8	4	4	0.000
58.32	3	1.5807	16	2	0	0.001
58.39	4	1.5790	10	5	3	0.001
58.45	3	1.5777	0	6	4	0.000
58.52	3	1.5759	6	3	5	-0.002
60.18	3	1.5363	12	6	0	0.000
60.21	3	1.5357	0	8	2	-0.002
60.31	3	1.5333	12	2	4	0.001
60.47	2	1.5297	0	0	6	0.002
62.04	5	1.4946	16	2	2	-0.002
62.20	4	1.4911	10	1	5	-0.001
62.29	2	1.4893	0	2	6	0.002

7.4 Definition der allgemeinen Formeln

7.4.1. Metall-Metall-Hydroxy-Salze $\text{Me}_4[\text{M}_2(\text{OH})_{12}] \cdot [\text{X} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ - $\text{Me}_6[\text{M}_2(\text{OH})_{16}] \cdot [\text{X} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$

Me	M	X
Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+}	Ga^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , In^{3+}	CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , ClO_3^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, OH^- , NO_2^- , Cl^- , JO_3^- , SCN^- , SO_4^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, BrO_3^- , Br^- , CO_3^{2-} , ClO_4^- , SO_3^{2-} , NO_3^- , J^- , MnO_4^- , CN^- , HCOO^- , OCN^-

7.4.2 Sodalithe



M	T	X
Ca^{2+} , Sr^{2+} , Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , Tl^+ , Mn^{2+}	Al^{3+} , Ga^{3+} , Si^{4+} , Ge^{4+} , Be^{2+} , B^{3+}	SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , SeO_4^{2-} , WO_4^{2-} , Cl^- , SiO_4^{4-} , $\text{B}(\text{OH})_4^-$, OH^- , S^{2-} , NO_2^- , TeO_4^{2-} ,

8. Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Mineralogie der Friedrich Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg und am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg erstellt. Die Technikumsversuche wurden am Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatechnik der Friedrich Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Zementtechnischen Untersuchungen konnten am Fachbereich Werkstofftechnik der Georg-Simon-Ohm Fachhochschule Nürnberg bei Prof. Dr. R. Wenda realisiert werden.

Herrn Prof. Dr. Dr. H. Pöllmann danke ich sehr herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und die wissenschaftliche Betreuung. Seine stete Unterstützung war mir eine unersetzliche Hilfe. Für die wohlwollende Hilfsbereitschaft möchte ich an dieser Stelle den Leitern des Lehrstuhls für Mineralogie in Erlangen, den Herren Prof. Dr. H. Kuzel[†] und Prof. Dr. M. Göbbels und der Leitung des Lehrstuhles für Chemiemaschinenbau und Apparatechnik, den Herren Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter und Dr. L. Depmeier danken.

Allen Kolleginnen und Kollegen danke ich für die vielen fachlichen Diskussionen und für die freundliche Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt dabei: Jürgen Neubauer, Friedlinde Götz-Neunhoeffler, Alexander Risch, Edda Stern, Thomas Möderl, Peter Gäberlein, Michael Ecker, Andrea Gaal, Marion Hoch, Stefan Stöber, Jürgen Göske, Joachim Riedmiller, Hubert Motzet, Michael Heinz.

Für die Unterstützung bei der Mikrosondenanalytik danke ich Michael Huber vom Mineralogischen Institut der Ludwig-Maximilian Universität München.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Mineralogie Herrn Dipl.-Phys. H. Kohler, Herrn R. Schubert und Herrn S. Beer danke ich für ihre Hilfe bei röntgenographischen und handwerklichen Problemstellungen. Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des Technikums des Lehrstuhls für Chemiemaschinenbaus und Apparatechnik, ohne deren großes Engagement die Drehrohrofenanlage nicht in Betrieb genommen werden hätte können.

9. Lebenslauf

Persönliche Daten:

Vor- und Zuname: Rainer Schmidt
 Geburtsdatum: 09.08.1967
 Geburtsort: Coburg
 Familienstand: ledig

Schulbildung:

1973...1974 Volksschule Oeslau
 1974...1977 Volksschule „Am Moos“ Neustadt/Coburg
 1977...1986 Arnold Gymnasium Neustadt/Coburg
 Allgemeine Hochschulreife am 27.06.1986

Grundwehrdienst:

1986...1987 Heidenheim/Hahnenkamm

Hochschulstudium:

1987...1990 Studium der Geologie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen Nürnberg
 12.03.1990 Vordiplom Geologie in den Prüfungsfächern Mineralogie, Geologie, Chemie und Physik
 1990...1994 Hauptstudium der Mineralogie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
 18.11.1994 Abschluß zum „Diplom-Mineralogen Univ.“ in den Prüfungsfächern Geochemie, Angewandte Mineralogie, Werkstoffwissenschaften (Glas/Keramik) und Physikalische Chemie
 seit 01.01.1995 Promotionsstudium Mineralogie

Berufstätigkeit:

1/1995...4/1998 Wissenschaftlicher Angestellter am Lehrstuhl für Chemiemaschinenbau und Apparatechnik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg