

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6617

Gefährdungspotential pyrit- und schwermetallhaltiger
Kiesabbrände aus der Schwefelsäureproduktion

—

Eine mineralogische Analyse am Beispiel des Standorts
Kelheim a.d. Donau*

Ellen Clauß

Institut für Technische Chemie

*Von der Fakultät für Geowissenschaften der Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
2001

Impressum der Print-Ausgabe:

**Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Ing. für Mineralogie Ellen Clauß
aus Chemnitz
2000

Gefährdungspotential pyrit- und schwermetallhaltiger
Kiesabbrände aus der Schwefelsäureproduktion

—

Eine mineralogische Analyse am Beispiel des Standorts
Kelheim a.d. Donau

Gutachter: Prof. Dr. Horst Pentinghaus
Prof. Dr. Dominique Lattard

Tag der Disputation: 14.02.2001

Zusammenfassung

Ein Hauptprodukt der chemischen Industrie ist Schwefelsäure. Bei deren Gewinnung durch Röstung von Pyrit fallen weltweit mindestens 20 Mio. Tonnen des Reststoffs Kiesabbrand frisch an. Er wird meist einfach am Ort der Herstellung deponiert. Zusätzlich lagern weltweit enorme Mengen der seit Ende des 19. Jahrhunderts laufenden Produktion in alten, ungesicherten Halden. Das Gefährdungspotential frischer und alter Halden wurde in Kooperation mit der GSF im Rahmen eines Projekts: „Die Umweltrelevanz des Stoffaustrags von Produktionsresten und Sonderabfällen am Beispiel von Schwermetallen im Boden und unterirdischen Wasser des Industriestandortes Kelheim“ untersucht. Die Kiesabbrandhalden der Firma Südchemie AG in Kelheim wurden beprobt und analysiert.

Proben unterschiedlich alter Abbrandhalden und Proben direkt aus dem Prozeß wurden umfassend mineralogisch, chemisch und physikalisch charakterisiert.

Die Proben zweier Halden bestehen hauptsächlich aus Quarz, Gips und silikatischer Kesselschlacke. Sie sind eindeutig mit Fremdmaterial vermischt und wurden deshalb für die Beurteilung des Gefährdungspotentials der Kiesabbrände nicht betrachtet. Die frischen Proben und die einer 40 Jahre alten Halde bestehen hauptsächlich aus Hämatit, Quarz, Gips, Magnetit und Feldspat. Die für die Beurteilung des Gefährdungspotentials bedeutsamen Phasen Jarosit, Sulfid (Pyrit, Sphalerit) und verschiedene Schwermetallsulfate wurden nachgewiesen.

Makro- und mikroporöse Hämatitpartikel in beiden Proben bilden Agglomerate. Körner $< 1 \mu\text{m}$ bedecken die Oberflächen aller Abbrandbestandteile. Verschiedene Separationsverfahren bewirkten eine leichte Anreicherung der Schwermetalle in der Feinfraktion des frischen Abbrands. Sie sind als oder an wasserlösliche Sulfate gebunden, die während des Abkühlens nach dem Rösten als dünne Schichten auf den Oberflächen der Abbrandpartikel abgeschieden wurden.

Jarosit konnte ebenfalls in der Feinfraktion angereichert werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sowohl Natro- als auch K-Jarosit im frischen Abbrand vorliegen. Die Gitterkonstanten wurden entsprechend denen des Natrojarosits verfeinert. Im alten Abbrand wurde nur K-Jarosit nachgewiesen. Pyritkörner im frischen Abbrand weisen keine Oxidationsschichten auf und enthalten im Rahmen der EDX-Genauigkeit (REM) keine Schwermetalle. In der alten Probe konnten unterschiedlich stark oxidierte Relikte von Pyritkörnern mit Schwermetallen in unmittelbarer Umgebung mit EDX nachgewiesen werden.

Der alte Abbrand enthält in der Summe mehr Schwermetalle. Sie sind hauptsächlich in den Phasen Jarosit, Schwertmannit und in silikatischen Phasen gebunden. Die Sekundärphasen bilden Verwitterungsschichten auf Quarz oder wachsen auf Eisenoxidoberflächen.

Aufgrund der Zusammensetzung des frischen und des alten Abbrands wurden Elutionsverfahren ausgewählt, die sowohl das Kurz- als auch das Langzeitverhalten der Abbrände beschreiben. Die Ergebnisse von DEVS4-Tests und sequentiellen Elutionen mit Wasser beschreiben den Zeitraum von direkt nach der Ablagerung bis zu mehreren Jahren (seq. Elution). Die Soxhletextraktion zeigt das Verhalten über mehrere Dekaden mit permanentem Wasseraustausch. In Autoklavenversuchen wurde das Verhalten bei wassergesättigter Lagerung ohne Wasseraustausch simuliert.

Kurzfristig, d.h. bei den ersten Durchströmungen, werden aus frischem Abbrand Schwefelsäure und 30 – 90 % der Schwermetallgehalte aus leicht löslichen Sulfaten in die Umgebung freigesetzt. Die Mobilisierung wird durch den hohen Sulfatgehalt in den Eluaten limitiert. Alter Abbrand ist über kurze Zeiträume kaum eluierbar. Die Eluatkonzentrationen im DEVS4-Test überschreiten die Grenzwerte der Deponieklasse II nicht bzw. nur im pH-Wert (1-10 % der Schwermetallgehalte).

Mittelfristig, d.h. nach ca. 5 Wasseraustauschvorgängen bzw. nach ca. 2 Jahren in Lysimeter-Säulenversuchen, wird vor allem Pyrit oxidiert und dadurch Säure nachgeliefert. Inventare des Pyrits werden mobilisiert. Nach ca. 15 Wasseraustauschvorgängen beginnt die Hydrolyse des Jarosits, Schwertmannit wird gebildet und beginnt ebenfalls zu hydrolysieren. Die Reaktionen bewirken ein Absinken des pH-Werts und die Erhöhung der Lösungsinventare an Schwermetallen. Das Ausmaß der Protonen- und Schwermetallfreisetzung ist bei altem Abbrand höher.

Langfristig, d.h. nach mehr als 1000 Wasseraustauschvorgängen bei erhöhten Temperaturen, verhalten sich frischer und alter Abbrand gleich. Aus frischem Abbrand wird vergleichbar viel Inventar mobilisiert, wie bei der sequentiellen Elution; aus altem Abbrand dagegen ca. 40% mehr. Alter Abbrand enthält mehr Jarosit in dem ein Großteil der Schwermetalle gebunden ist.

In pH_{stat} -Titrationsen bei pH 8 konnte eine verstärkte Mobilität von As nachgewiesen werden. Das korreliert mit den Ergebnissen der Untergrunduntersuchungen der GSF in Kelheim, wo hauptsächlich As in den karbonatischen Kiesen unterhalb der Abbrandhalden nachgewiesen wurde.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß Kiesabbrand sowohl kurzzeitig als auch über lange Zeiträume eine Gefährdung für das Grundwasser darstellt. Eine Deponierung außerhalb des Grundwasserspiegels in Halden mit schräger Böschung und Bewuchs führt im Haldenkörper zur Bildung von schwer löslichen Sulfaten die Schwermetalle fixieren und die Belastung des Ausflusses reduzieren. Auch nach 40 Jahren Lagerung ist ein Großteil der Schwermetalle nicht mobilisiert worden und in schwer löslichen Phasen gebunden.

Veränderungen des Milieus können aber, wie auch bei natürlichen, geologischen Körpern erneut zur Mobilisierung der Inventare führen (siehe Abraumhalden des Braunkohletagebaus).

Als langfristiges Ziel sollte nicht die Deponie sondern die sinnvolle Wiederverwertung des Materials stehen. Gegenwärtig wird Kiesabbrand vor allem in der Zementindustrie eingesetzt. Die höherwertige Wiederverwendung z.B. in der Ferritherstellung könnte eine aufwendigere Aufbereitung der Abbrände rechtfertigen. Sinterexperimente an frischem Abbrand mit und ohne Flüssigphase führten zur Kornvergrößerung und zur Anreicherung der Schwermetalle in der Schmelz- und Gasphase.

Das Ausmaß dieses Trenneffekts bestimmt die Wiederverwendungsmöglichkeiten.

Es wurde gezeigt, daß eine mineralogische Charakterisierung bei der Beurteilung des Gefährdungspotentials von Reststoffen oder Altlasten unabdingbar ist und zusammen mit hydrologischen, chemischen und physikalischen Informationen eine Vorhersage des Kurz- und Langzeitverhaltens ermöglicht. Zusätzlich eröffnet die genaue Kenntnis des untersuchten Materials Wege für die Entwicklung sinnvoller Wiederverwendungskonzepte.

The hazard potential of heavy metal containing pyrite cinders from the sulfuric acid production

—

A mineralogical analysis by samples from Kelheim at the Danube

One principal product of the chemical industry is sulfuric acid. The worldwide production by burn-up of pyrite in roasting plants results in about 20 million tons of solid residuals called pyrite cinders. It is usually deposited in dumps near the place of the production. Additionally there exist enormous old, unsecured waste dumps, as a result of more than 100 years of pyrite roasting tradition in the world.

The hazard potential of fresh and old waste dumps became examined in co-operation with the GSF in the context of a project: environmental relevance of the material discharge of production remainders and special refuse by the example of heavy metals in the soil and underground water of the industrial site Kelheim. Samples of the pyrite cinders dumps of the company Suedchemie AG in Kelheim were analyzed.

Samples of differently old pyrite cinders dumps and samples directly from the process were characterized mineralogically, chemically and physically. The samples of two waste dumps consist mainly of quartz, gypsum and a silicon slag. They are blended with foreign material. For the evaluation of the hazard potential of pyrite cinders these samples were therefore not considered. The fresh samples and the samples of a 40 years old waste dump consist mainly of haematite, quartz, gypsum, magnetite and feldspar. The phases jarosite, sulfide (pyrite, sphalerite) and different heavy metal sulfates, important for the evaluation of the hazard potential, were proven.

Macro and micro-porous hematite particles in both samples form agglomerates. Grains $< 1 \mu\text{m}$ cover the surfaces of all pyrite cinders constituents. Different separation procedures caused a slight enrichment of the heavy metals in the fine grain size fraction of the fresh cinders. The heavy metals are bound as water-soluble sulfates, which were precipitated during the cooling after roasting as thin layers on the surfaces of the cinders particles.

Jarosite could be likewise enriched in the fine grain size fraction. It is very probable that both natro- and K-jarosite are present in the fresh cinders. The unit cell parameters were refined according to those of natrojarosite. In the old pyrite cinders only K-jarosite was proven. Pyrite grains in the fresh cinders have no oxidation layers and contain in the context of the EDX accuracy (SEM) no heavy metals. In the old sample differently oxidized pyrite grains with heavy metals in direct environment could be proven by EDX (SEM).

The old cinders contain in the total more heavy metals. They are bound mainly in jarosite, schwertmannite and silicon phases. The secondary phases form weathering layers on quartz or grow on ferric oxide surfaces. Due to the composition of the fresh and the old cinders leaching procedures were chosen, which describe both the short and the long-term behaviour of the cinders. The results of DEVS4-tests and sequential leaching procedures with water describe the period direct after the deposition up to several years (seq. elution). The soxhlet-extraction describes the behavior over several decades with permanent water exchange. In autoclave attempts the behavior in water saturated storage without water exchange was simulated.

At short timescale, i.e. during the first percolations, sulfuric acid and about 30 to 90 % of heavy metal contents from easily soluble sulfates are set free into the environment. The mobilization is limited by the high sulfate content in the drainage waters. Old cinders are hardly leachable for short periods

(mobilisation of about 1 to 10 % of the heavy metal contents). In the DEVS4-test, the concentrations do not cross the limit values of the dump reglementation class II (except the pH value).

After approximately 5 water exchange processes corresponding to approximately 2 years in column attempts, pyrite oxidizes and acid is delivered subsequently. Inventories of the pyrite are mobilized. After about 15 water exchange processes the hydrolysis of the jarosites begins, schwertmannit is formed and begins likewise to hydrolyze. The reactions cause a dropping of the pH value and the increase of the solution inventories of heavy metals. The extent of the proton and heavy metal release is higher with old cinders samples.

On a long-term time scale, i.e. after more than 1000 water exchange processes at increased temperatures, the behavior of fresh and old cinders are equal. The quantity of mobilized inventory from fresh cinders is comparably as with the sequential leaching test; from old cinders about 40% more inventory is mobilized. Old cinders contain more jarosite containing the majority of the heavy metals. In pH_{stat} -titrations at pH 8 an intensified mobility of As could be proven. This correlates with the results of the underground investigations of the GSF in Kelheim, where mainly As was proven in the carbonatic gravels underneath the pyrite cinders dumps.

The investigations showed that pyrite cinders represent both a short and a long term endangerment for the groundwater. To minimize the outflow a deposition outside of the ground-water level in steeply shaped and well covered (vegetation) dumps is favourable. These conditions leads to the formation of secondary minerals which immobilize the heavy metals. Even after 40 years of storage a majority of the heavy metals were not mobilized and are bound in not readily soluble phases. Like in natural, geological systems, modifications of the environmental conditions can lead to a re-mobilization of the inventories (see stockpiles of the brown coal open mining). The long-term target should not be the deposition but the meaningful recycling of the material. At present pyrite cinders are used in the cement industry. The re-use, e.g. in the ferrite production, could justify a more complex treatment of the cinders. Sintering experiments with fresh cinders with and without liquid phase led to a grain growth and to the enrichment of the heavy metals in the melt and gaseous phase. The extent of this separation effect determines the re-use possibilities.

It was shown that a mineralogical characterisation is indispensable for the evaluation of the hazard potential of residual substances or dumps and enables together with hydrologic, chemical and physical information a forecast of the short and long-term behaviour. Additionally the exact knowledge of the examined material opens ways for the development of meaningful re-use concepts.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Was ist Kiesabbrand?	1
1.2. Problemstellung	1
1.3. Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit	3
1.4. Abschätzung des Gefährdungspotentials	4
1.5. Stand der Forschung	5
1.6. Fallbeispiel Kelheim an der Donau	9
1.7. Möglichkeiten zur Beurteilung von Reststoffen	11
2. Experimentelle Methoden	13
2.1. Probennahme	13
2.2. Charakterisierung des Probenmaterials	15
2.2.1. Röntgenographische Untersuchungsmethoden	15
2.2.2. Mikroskopische Methoden	16
2.2.3. Chemische Analyse	16
2.2.4. Korngrößenverteilung, spezifischen Oberfläche und Dichte	17
2.2.5. Thermische Analyse	18
2.2.6. Magnetische Eigenschaften, Mößbauer- und IR-Spektroskopie	18
2.3. Separationsverfahren	19
2.4. Elutionsverfahren	20
2.5. Sinterversuche	24
3. Ergebnisse	27
3.1. Charakterisierung der Proben	27
3.1.1. Probenbeschaffenheit	27
3.1.2. Bestimmung des Phasenbestands	28
3.1.3. Chemische Zusammensetzung	31
3.1.4. Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche	35
3.1.4.1. Chemische Zusammensetzung der Siebfractionen	37

3.1.5. Mikroskopische Gefügeuntersuchungen	38
3.1.6. Thermisches Verhalten	46
3.1.7. Magnetische Eigenschaften	49
3.1.8. Mößbaueruntersuchungen	53
3.1.9. IR-Spektroskopie	58
3.1.10. Zusammenfassung der Charakterisierung der Abbrandproben	61
3.2. Separationsverfahren	64
3.2.1. Magnettrennung	64
3.2.2. Dichtentrennung	66
3.2.3. Zusammenfassende Beurteilung der Ergebnisse der Separationsverfahren	68
3.3. Elutionsverfahren	69
3.3.1. Bestimmung des pH-Werts (Boden-pH nach DIN 38 414)	69
3.3.1.1. Bestimmung des Schwefelsäuregehalts	70
3.3.2. Bestimmung des Anteils an leicht löslichen Sulfaten	71
3.3.3. Säurelöslicher Anteil in frischem Abbrand	73
3.3.4. DEV S4-Test	74
3.3.5. Sequentielle Elution mit Wasser	75
3.3.5.1. Elution von frischem Abbrand	76
3.3.5.2. Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands	83
3.3.5.3. Nach-Elutionen des Rückstands der Elution des frischen Abbrands	89
3.3.6. pH _{stat} -Titrationen	93
3.3.7. Soxhletextraktion	97
3.3.8. Reaktionen unter milden,hydrothermalen Bedingungen	102
3.3.7. Zusammenfassende Diskussion der Elutionsverfahren	109
3.4. Sinterexperimente	114
3.4.1. Sintern ohne Sinterhilfsmittel	114
3.4.2. Sintern mit Sinterhilfsmittel	117
3.4.3. Sintern mit Sinterhilfsmittel im Glühröhr	119
3.4.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Sinterexperimente	121
4. Diskussion	123
5. Ausblick	128
6. Literaturverzeichnis	129
7. Anhang	139
Verzeichnis der Abkürzungen	181
Verzeichnis der Tabellen und Abbildungen	182

1. Einleitung

1.1. Was ist Kiesabbrand?

Kies ist die bergmännische Bezeichnung für "bunte Blenden", d.h. nutzbare, sulfidische Erze des Pyrit-, Markasit- und Pyrrhotintyps, wie Pyrit, Kupferkies (Chalkopyrit), Nickelmagnetkies (Pentlandit), Arsenkies (Arsenopyrit) (Kis = pyrites, Übersetzung von Agricola, 1546 [25]).

Kies- oder auch Pyritabbrand (engl. pyrite cinder) ist der feste Rückstand, der bei der Gewinnung von Schwefeldioxid bzw. Schwefelsäure durch thermische Behandlung von Pyrit, dem Rösten, als Abfallprodukt anfällt (siehe 1.5.).

1.2. Problemstellung

Eine der herausragendsten Eigenschaften des Menschen ist seine Fähigkeit Werkzeuge zu entwickeln, zu benutzen und mit ihrer Hilfe die Schätze der Erde zu seinem Vorteil auszubeuten. Dabei ist der Bergbau zwingend einer der ältesten Berufszweige, da erst mit seiner Hilfe wirkungsvolle Werkzeuge und Waffen aus Metall ihren triumphalen Einzug in den Alltag der Menschen hielten.

Abgesehen von wenigen Schriften über den Bergbau aus der Zeit der Antike, schrieb Georg Agricola, einer der berühmtesten Chemnitzler, das erste systematische Werk über den Bergbau. Sein Buch : "*De re metallica libri XII*", bzw. in deutscher Übersetzung "*Vom Berg- und Hüttenwesen*", das 1556 erschien, gilt als eines der ersten technologischen Bücher der Neuzeit [1].

Er beschränkt sich in seinem 12-teiligen Werk nicht auf die Beschreibung des damaligen Wissensstands über die Technik im Berg- und Hüttenwesen, sondern führt in seinem ersten Buch auch eine sehr detaillierte Diskussion über Schaden und Nutzen. Sogar der zerstörerische Effekt auf die Natur wurde bereits erkannt und gegen den Gewinn abgewogen:

"Durch das Schürfen nach Erz werden Felder verwüstet; deshalb ist einst in Italien durch ein Gesetz dafür gesorgt worden, daß niemand um der Erze willen die Erde aufgrabe und jene überaus fruchtbaren Gefilde und die Wein- und Obstbaumpflanzungen verderbe. Wälder und Haine werden umgehauen; denn man bedarf zahlloser Hölzer für die Gebäude und das Gezeug sowie, um die Erze zu schmelzen. Durch das Niederlegen der Wälder und Haine aber werden die Vögel und andren Tiere ausgerottet, von denen sehr viele den Menschen als feine und angenehme Speise dienen. Die Erze werden gewaschen; durch dieses Waschen aber werden, weil es die Bäche und Flüsse vergiftet, die Fische entweder aus ihnen vertrieben oder getötet. ..., so ist es vor aller Augen klar, daß bei dem Schürfen mehr Schaden entsteht, als in den Erzen, die durch den Bergbau gewonnen werden, Nutzen liegt."

Das ist nicht die Meinung Agricolas, sondern er zitiert die den Bergbau ablehnende Meinung einiger seiner Zeitgenossen, die er nicht näher identifiziert.

Seit der Zeit Agricolas hat sich der Bedarf der Menschheit an "Werkzeugen" im weitesten Sinne aus vielerlei Gründen millionenfach erhöht. Allein die größere Zahl von Menschen sorgt schon für eine

¹ Agricola , Erstes Buch, Seite 6

enorme Steigerung der geförderten und verarbeiteten Rohstoffe, und der immer höhere Lebensstandard verlangt nach immer aufwendiger hergestellten Produkten. Damit haben sich auch die schädlichen Effekte des Bergbaus am Ort der Gewinnung, der Weiterverarbeitung und der Veredelung der Rohstoffe in ähnlichem Maße verstärkt.

Heute weiß man, daß neben den von Agricola beschriebenen Folgen des Bergbaus auch viel weitreichendere Veränderungen durch den Eingriff des Menschen in stabile geologische Formationen ausgelöst werden.

Erze bzw. erzhaltige Formationen reagieren sehr sensibel auf Änderungen des Milieus, vor allem auf Sauerstoff- und Wasserzutritt. Auch die mechanische Stabilität z.B. von aufgeschütteten Halden ist sehr gering und bedarf teurer Stabilisierungsmaßnahmen [2]. Hinzu kommt eine Steigerung des Ausmaßes der Eingriffe im Rahmen der Industrialisierung. Die Untergründe riesiger Landschaftsräume werden geradezu umgekehrt und ausgehöhlt. Zurück bleiben sowohl mechanisch als auch chemisch/geologisch völlig instabile Mondlandschaften oder Höhlensysteme. Beispiele sind riesige Abraumhalden als Reste des Braunkohletagebaus, Restgewölbe des Uranbergbaus und andere "Bergbaufolgelandschaften". Es bedurfte schon einer neuen Wortschöpfung, um diese Effekte zu beschreiben.

Eine typische Bergbaufolge ist die Oxidation vorhandener Sulfide im abgelagerten Bergematerial, vor allem von fast überall vorhandenem Pyrit ("Hans Dampf in allen Gassen des Mineralreichs", [3]). Daraus resultiert die Bildung von Schwefelsäure und die Freisetzung von vorher im Pyrit gebundenen Schadstoffen (siehe Literatur zum Thema "acid mine drainage", z.B. [4-9]). Saure Lösungen greifen wiederum andere Minerale z.B. Tonminerale an, lösen sie auf und erhöhen die Beladung der Lösungen mit toxischen Inventaren.

Neben diesem Problem am Ort der bergmännischen Förderung fallen bei der Verarbeitung der gewonnenen Erze und Rohstoffe, z.B. in der chemischen Industrie, Reststoffe an. Die Möglichkeiten der Verwertung oder gar der Vermeidung der Reststoffe ist schon von der mengenmäßigen Betrachtung her bedeutend.

Ein wichtiger Grundstoff der chemischen Industrie ist Schwefel bzw. Schwefelsäure (ca. 50 Mill. t Schwefel pro Jahr, [10]). Schwefel wird zum einen aus Pyrit und Frasch-Schwefel gewonnen und zum anderen aus verschiedenen Arten von Rekuperationsschwefel. Der Anteil an Rekuperationsschwefel nimmt stetig zu, da immer größere Mengen z.B. aus Kohle-, Erdgas-, Erdölentschwefelungen, aus der Gewinnung von NE-Metallen aus Sulfiden oder der thermischen Spaltung von Abfallsäuren und Sulfaten anfallen. Dennoch ist der Anteil des aus Pyrit hergestellten Schwefels vor allem in Ländern mit großen Pyritvorkommen noch bedeutend (Bsp.: 1995: Spanien: 55% bzw. 1.5 Mio t Schwefelsäure pro Jahr, ehemalige SU: 60 % bzw. 14.5 Mio t Schwefelsäure pro Jahr, [11]). Die dabei entstehenden Pyrit- bzw. Kiesabbrände stellen neben den Abfallsäuren ein gravierendes Problem dar, für das Lösungen gesucht werden. Die Abbrände werden derzeit vorwiegend deponiert und bilden so eine Gefahr für lokale Fließgewässer und das Grundwasser. Austretende Sickerwässer sind z.T. sehr sauer (pH 0-3) und enthalten neben hohen Sulfatbeladungen ökotoxische Inventare wie Schwermetalle und Arsen.

1.3. Aufgabenstellung und Ziele der Arbeit

Im Rahmen des Projekts: „Umweltrelevanz des Stoffaustrags von Produktionsresten und Sonderabfällen am Beispiel von Schwermetallen im Boden und unterirdischen Wasser des Industriestandortes Kelheim“ [12] in Kooperation mit dem Institut für Hydrologie der GSF München soll ein abschließendes Urteil über das Freisetzungspotential und die Freisetzungsgeschwindigkeit der Schadstoffe aus unterschiedlich alten Kiesabbrandhalden gegeben und dazu einzelne Minerale als Quellen der Schadstoffe identifiziert werden.

Konkret bedeutet das:

1. Charakterisierung des Haldenmaterials nach Phasenbestand und Gefüge
2. Identifizierung einzelner Minerale als Quellen der Schwermetalle und Beschreibung des Verhaltens dieser Minerale unter den Ablagerungsbedingungen in Kelheim
3. Beschreibung und Beurteilung der als Folge der Verwitterung unter den in Kelheim vorherrschenden Bedingungen entstehenden Phasenneu- bzw. umbildungen

Das bezüglich der Freisetzung zu entwickelnde Modell soll auch auf andere Standorte und andere saure Altlasten bzw. allg. saure Körper in der Umwelt übertragbar sein.

Zusätzlich werden verschiedene Wege überprüft, die eine Wiederverwertung der NE-Metalle und des Hämatits erlauben würden, da sie einen enormen volkswirtschaftlichen Wert darstellen.

Zur Beurteilung des Gefährdungspotentials eines geologischen Systems bzw. zur Anwendung eines geochemischen Modells ist eine genaue Kenntnis der mineralogischen Zusammensetzung nötig. Die folgenden Fragen sind von herausragender Bedeutung:

- Welcher Art sind die vorhandenen Minerale und in welcher Menge liegen sie vor?
- Wie variieren Mineralverteilung und Mineralzusammensetzung, auch in Spuren, räumlich in dem untersuchten System (auch bezüglich von Elementsubstitution und Ionenaustausch)?
- Gibt es Anzeichen für Sekundärmineralbildung (nach mikroskopischen Untersuchungen)?

Mineralogische Untersuchungen z.B. von Altlasten, Abraumhalden, Erzbergwerken etc. sind aus Umweltgesichtspunkten sehr wichtig, da die meisten Erzminerale sehr sensitiv auf Umweltveränderungen, wie Temperatur-, Feuchtigkeit-, pH- und Eh-Änderungen reagieren. Durch Oxidation und Auflösung primärer Minerale freigesetzte Elemente können durch Fällung, Mitfällung, Sorption oder Ionenaustausch in sekundäre Phasen eingebaut oder in Lösung aus dem Deponie- oder Erzkörper abtransportiert werden. Letzteres wäre mit einer Kontamination der Geländeoberfläche und des Grundwassers verbunden.

Nur aus einem gründlichen Verständnis der chemischen Reaktionen und Mineralumwandlungen, die als Funktion der Veränderung der Lage des Systems im Eh-pH-Zustandsraum auftreten, kombiniert mit der Kenntnis der Mineralogie und Mineralchemie der primären Zusammensetzung, kann das Verhalten in der Umwelt vorhergesagt werden.

Nach Jambor 1994 [13] kann man den Ist-Zustand des Phasenbestands von Erzabfällen in vier Kategorien einteilen: primär, sekundär, tertiär und quarternär. Dabei sind primäre Mineralphasen solche, die nach der Erzgewinnung und Aufbereitung als Abfall abgelagert wurden. Sekundärminerale bilden sich daraufhin während der Ablagerung als Folge der chemischen Verwitterung. Tertiäre Minerale werden bei der Trocknung von Abfallproben gebildet, nachdem diese vom Ort der Ablagerung entfernt wurden. Als Folge der Sulfidoxidation während der Lagerung der Proben nach

deren Trocknung bilden sich quarternäre Phasen. Diese Klassifizierung kann auf alle Arten von in der Umwelt gelagerten Abfallstoffen angewendet werden.

1.4. Abschätzung des Gefährdungspotentials

Beim Rösten von einer Tonne Pyrit fallen in erster Näherung 0.7 Tonnen Abbrand und ca. 0.9 Tonnen 100 %-ige Schwefelsäure an [14]. 1990 produzierten allein Spanien, Südafrika, die Länder der ehemaligen Sowjetunion und Jugoslawiens zusammen knapp 26 Mio. t Schwefelsäure aus Pyrit [15]. Das ergab eine Menge von fast 20 Mio. t Kiesabbrand. 1995 wurden in diesen Staaten noch ca. 18.5 Mio. Tonnen Schwefelsäure bzw. 13 Mio. t Abbrand produziert [11].

Die für diese Arbeit als Fallbeispiel untersuchten Abbrandhalden in Kelheim a. d. Donau haben, ausgehend von der mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gemessenen chemischen Zusammensetzung des frischen Abbrands, ein Gefährdungspotential durch die in folgender Tabelle aufgeführten Inventare.

Tab. 1.4.1: Inventare von frischem Abbrand und von 40 Jahre abgelagertem Abbrand (40a), Kelheim, Probennahme 1993 (siehe auch Tab. 3.1.3.1.)

		Fe	S	Al	Zn	Cu	Mn	Pb	Co	As	Ni	Cr	Se
frisch	kg/t	567	29.3	13.1	6.2	2.9	2.5	2.4	0.5	0.4	0.2	0.1	0.09
40a	kg/t	457	25.4	19.9	9.2	5.6	0.4	6.7	0.2	1.0	-	0.07	-

In frischem Kelheimer Abbrand liegt der Gehalt an freier Schwefelsäure zwischen 0.001 und 0.4 Gew.%, also maximal 4 kg pro Tonne. Bei einer durchschnittlichen Dichte des frischen Abbrands von ca. 4 g/cm³ entspricht das einer Menge Schwefelsäure von ca. 16 kg/m³. Hochgerechnet auf die in den oben genannten Staaten angefallene Menge von ca. 20 Mio t Röstrückstand im Jahr 1990 würde dies folgenden, potentiell ökotoxisch wirkenden Inventaren oder aber extrahierbaren Rohstoffen entsprechen:

2 000 t Chrom	10 000 t Kobalt	58 000 t Kupfer
8 000 t Arsen	48 000 t Blei	50 000 t Mangan
4 000 t Nickel	1 800 t Selen	586 000 t S, davon 80 000 t Schwefelsäure
124 000 t Zink	12 Mio.t Eisen	

Hydrometallurgisch ist die Aufarbeitung des Abbrands möglich, aber nicht ökonomisch. Die Halden verbleiben dennoch als potentielle Rohstoffreserven.

Für die regionale Belastung von Wasser und Boden sind nicht die absoluten Gehalte an Schadstoffen, sondern das Ausmaß der wirklichen Freisetzung entscheidend. Die Art der Fixierung und die Ablagerungsbedingungen vor Ort bestimmen dabei die Mobilisierbarkeit.

Das Gefährdungspotential des Reststoffs Kiesabbrand wurde erkannt. Neuere Untersuchungen an alten Halden z.B. in Falun (Schweden) haben gezeigt, daß dort alte und neue Abbrandhalden die Hauptbelastung der lokalen Fließgewässer durch saure Lösungen mit hohen Cd-, Cu-, Fe-, Zn- und Sulfatgehalten bilden und Sanierungsmaßnahmen nötig sind [16].

In vielen anderen pyritröstenden Ländern spielt der ökonomische Gewinn und nicht das Gefährdungspotential bei der Wiederverwertung die entscheidende Rolle [17-22]. Im Rahmen der

europäischen Einigung und auch der Umweltdiskussion allgemein wird diese Fragestellung zunehmend an Bedeutung gewinnen. Die Kombination des ökonomischen Interesses mit ökologisch sinnvoller Behandlung der Reststoffe könnte die ideale Lösung sein.

1.5. Stand der Forschung

Bei der Gewinnung von Schwefelsäure aus Pyrit entsteht als fester Abfall Kiesabbrand. Das eigentliche Produkt Schwefelsäure wird aus Schwefeldioxid gewonnen, das über verschiedene Filteranlagen von Stäuben getrennt wird (**Abb. 1.5.1.**).

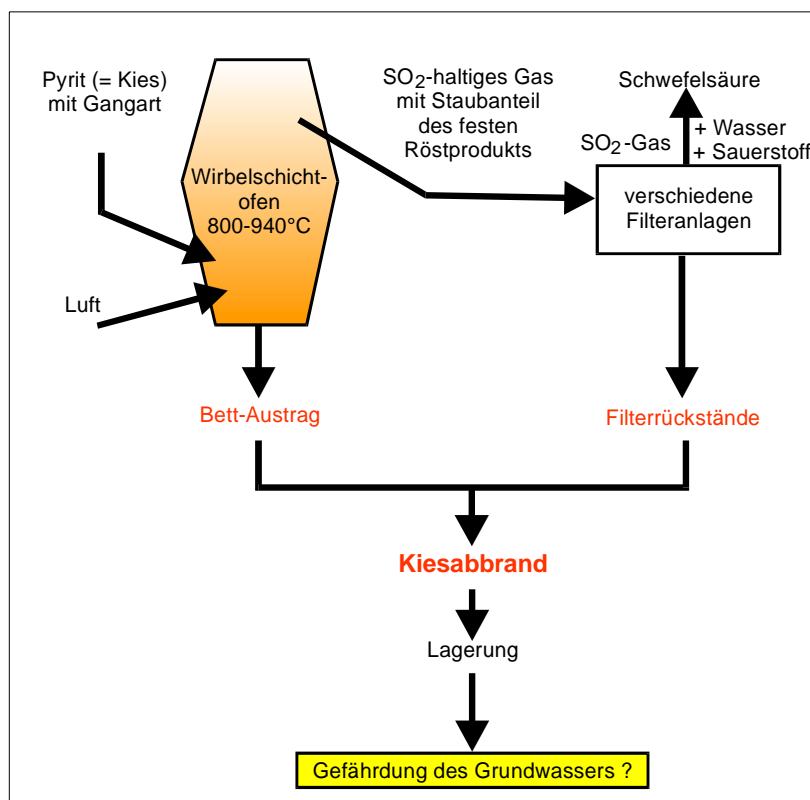
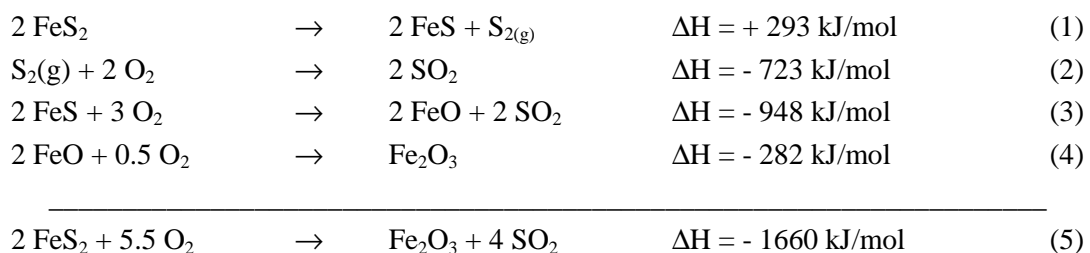


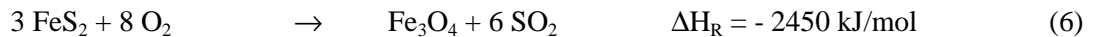
Abb.1.5.1.: Schematisches Fließbild der Pyritröstung

Der in Wirbelschichtöfen bei 850 - 940°C geröstete Pyrit wird hauptsächlich zu Hämatit oxidiert. Die beim Rosten ablaufenden Reaktionen kann man folgendermaßen formulieren (Angabe der Enthalpien für Reaktionen bei 298 K) [23].



Die Summengleichung ist stark exotherm. Pro Kilogramm Pyritschwefel wird eine Energie von ca. 13000 kJ frei [23].

Bei Sauerstoffarmut in der Wirbelschicht kann nach folgender Reaktion auch Magnetit gebildet werden.

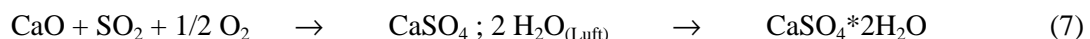


Eine Steigerung der Temperatur hat keinen positiven Effekt auf die Ausbeute des Verfahrens, da sich bei 940 °C eine eutektische Schmelze bildet (56.2 % FeS, 43.8 % FeO). Aufgeschmolzenes Material setzt sich auf der Oberfläche der Pyritpartikel ab und verhindert weitere Oxidation (siehe **Abb. 3.1.5.4.**).

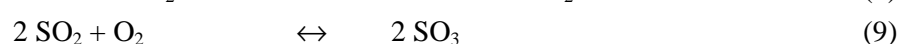
Im Pyrit und der ihn umgebenden Gangart enthaltene, potentiell toxische Elemente z.B. Zn, Pb, Cu, Cd, As etc. werden entweder direkt mit in das feste Abfallprodukt eingetragen oder gelangen durch das Zuführen der im Filter abgeschiedenen Stäube in den Reststoff Kiesabbrand. Dabei sind die im Abbrand enthaltenen Elemente charakteristisch für den verwendeten Pyrit. Pyrit aus Meggen/Westphalen enthält z.B. einen bedeutenden Anteil an Thallium (300-400 ppm), den man dann auch im Abbrand wiederfindet [24].

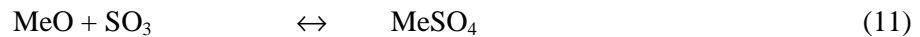
Die während des Abröstens auftretende Verringerung der Korngröße durch Zerplatzen (Dekrepitieren) und gegenseitiges Abreiben führt dazu, daß bei der Verwendung von vorher schon sehr feinkörnigen Pyriten oder Flotationspyriten (fein: 0-6 mm, Flotationspyrit: < 0.1 mm) ein großer Teil des Abbrands von den Röstgasen mitgerissen und in den Filtern abgeschieden wird (ca. 50 %, bis zu 90 % bei Flotationspyrit). Die so auftretende Trennung von Betaustrag und verschiedenen Filterrückständen wird leider durch das Zusammenführen aller festen Abfallstoffe am Ausgang des Verfahrens zunichte gemacht. Dadurch werden die sehr feinkörnigen, stark mit leicht flüchtigen Schwermetallverbindungen belasteten Filterrückstände und der etwas gröbere Betaustrag mit relativ geringer Schwermetallbelastung zu einem Reststoff mittlerer Belastung vermengt. Ein möglicher Lösungsansatz zur Verringerung der anfallenden Menge an besonders überwachungsbedürftigem Müll liegt in der getrennten Behandlung der anfallenden Rückstände.

Die Schwermetalle und Arsen werden durch den Prozeß ebenfalls oxidiert und bilden mit dem SO₂ des Röstgases Oxide bzw. Sulfate. Außerdem bildet sich sofort nach der Röstung Kalziumsulfat, bzw. bei Wasserzutritt aus der Luft, Gips nach folgender Reaktion aus SO₂ und Branntkalk:



Früher wurden Abbrände normalerweise in der Eisenindustrie verhüttet oder zur Farbherstellung verwendet. Die charakteristische braunrote Farbe alter Holzbauten in Schweden wurde aus Kiesabbränden aus Falun hergestellt [25]. Zur Verhüttung mußten vorhandene Begleitmetalle größtenteils vorher entfernt werden. Bis Ende der 60er Jahre wurde das in einem Verfahren der chlorierenden Röstung bei ca. 600 °C unter Zugabe von ca. 10 Gew. % NaCl realisiert. Dabei wurden die NE-Metalle (Me) in lösliche Chloride oder Sulfate überführt, während das Eisen in oxidischer Form verbleibt. Folgende Reaktionen überlagern sich dabei.





Bei anschließender Laugung werden Eisenoxide und NE-Metallsalze getrennt und können aufgearbeitet werden. Das Eisenoxid wurde als so genanntes "purple ore" zur Verhüttung in der Eisenindustrie eingesetzt (für Stahlherstellung akzeptable Restkonzentrationen: 65 Gew. % Fe, 0.5 Gew. % S, 0.1 Gew. % Zn, 0.06 Gew. % As und 0.02 Gew. % Pb).

Dieses Verfahren wurde durch verschiedene Firmen abgewandelt, z.B. [26-30]. Heute ist die Wirtschaftlichkeit der Verfahren nicht mehr gegeben, da alle apparativ aufwendig, also teuer, und unter Umweltschutzgesichtspunkten schwierig zu betreiben sind. Vor allem in Spanien oder Japan wird aber weiterhin an verbesserten Verfahren gearbeitet. Es besteht großes Interesse, die bedeutenden Mengen Kiesabbrand erneut als Rohstoff zu nutzen [31,32]. Auch in Deutschland gibt es in dieser Hinsicht Untersuchungen [33-35].

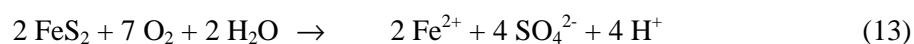
Allgemein hat sich die Reinigung des Pyrits durch Flotationsaufbereitung vor der Röstung d.h. unmittelbar nach der bergmännischen Gewinnung durchgesetzt. Auch die Weiterverarbeitung zu Schwefel und Schwefelsäure wird zunehmend in den Pyrit-fördernden Ländern durchgeführt, so daß nicht mehr Pyrit, sondern die Produkte Schwefel und Schwefelsäure exportiert werden.

Der nur noch geringe Mengen NE-Metalle enthaltende Abbrand wird gegenwärtig nicht verhüttet, da sehr reine Eisenerze reichlich und billig auf dem Weltmarkt zur Verfügung stehen. Zum Beispiel enthalten brasilianische Itabiriterze durchschnittlich 69 % Fe, 0.03 % P, 0.5 % SiO₂, 0.63 % Al₂O₃, 0.08 % Mn und 0.78 % H₂O. Sichere Hämatitlagerstätten erreichen mehrere 10⁹ t [25]. Zusätzlich müssen pulverförmige Rohstoffe bzw. Reststoffe wie Kiesabbrand vor der Verarbeitung im Hochofen gesintert und pelletiert werden.

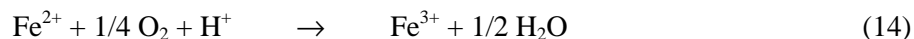
Abbrände werden meist einfach vor Ort deponiert und bilden riesige Abbrandhalden (z.B. in Spanien). Dieser Zustand ist sowohl unter dem Gesichtspunkt der Rohstoffverluste als auch aus Umweltschutzgründen sehr unbefriedigend. Bei einer kontrollierten Ablagerung in Monodeponien bleibt Abbrand zumindest als Quelle für die erneute Nutzung in der Zukunft erhalten.

Bei der Deponierung von Kiesabbrand unter Zutritt von Sauerstoff und meteorischem Wasser entstehen extrem schwefelsaure Porenlösungen, die weitere Minerale angreifen und auflösen (pH = 0-3). Dabei entstehen, wie z.B. in den Kohleabraumhalden, saure Sickerwässer mit hoher Salinität. Hohe Gehalte an ökotoxischen Inventaren belasten das lokale Grundwasser und oberirdische Fließgewässer. Kiesabbrände haben eine sehr geringe Pufferkapazität und können die entstehende Säure nicht neutralisieren [36]. Vielmehr entsteht durch die Oxidation von "Restpyrit" weitere Säure. Die Oxidation von Pyrit im sauren Milieu wird einmal durch gelösten Sauerstoff und zum anderen durch Fe³⁺ hervorgerufen. In der Literatur werden die Hauptreaktionen dazu folgendermaßen beschrieben [37, 38].

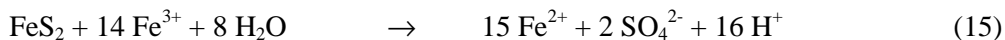
Initialstadium der Pyritoxidation durch Sauerstoff:



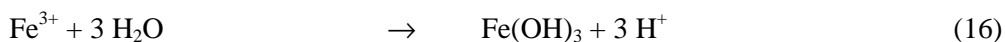
Oxidation des Fe²⁺ zu Fe³⁺:



Pyritoxidation durch Fe^{3+} :



Dabei wird Pyrit bei niedrigen pH-Werten (ab pH 4.5) von Fe^{3+} viel schneller oxidiert als durch Sauerstoff (ca. 5 - 50 x schneller, **Tab. 1.5.1.**, [39]). Die Reaktionsrate der Pyritoxidation durch Fe^{3+} (15) ist auch höher, als die der Oxidation von gelöstem Fe^{2+} zu Fe^{3+} (14). Bei neutralen bis alkalischen Bedingungen steigt die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxidation durch Fe^{3+} weiter an, die Rolle als Oxidationsmittel wird durch die geringe Löslichkeit von Fe^{3+} limitiert, das ab pH - Werten von 4.3 als Fe(III)-Hydroxid gefällt wird.



In sulfidischen Reststoffdeponien, Bergbauhalden oder Böden wird Pyrit anfänglich durch im meteorischen Wasser gelösten Sauerstoff oxidiert. Die bei der Sulfidoxidation zu Sulfat gebildeten Protonen senken den pH-Wert und Fe^{3+} übernimmt die Rolle des Sauerstoffs als Oxidationsmittel. Da die Reaktion (16) schneller verläuft, als weiteres Fe^{2+} zu Fe^{3+} oxidiert wird, stoppt die Reaktion, wenn kein Fe^{3+} mehr vorhanden ist. Problematischerweise wird die Fe-Oxidation besonders durch die Anwesenheit von eisenoxidierenden Bakterien der Art *Thiobacillus ferrooxidans* katalysiert und soweit beschleunigt, daß sie sogar etwas schneller abläuft als die Pyritoxidation durch Fe^{3+} (**Tab. 1.5.1.**)[40].

Tab. 1.5.1.: Vergleich von Oxidationsraten von Eisen(II) und Pyrit [40]

Reaktion	abiotische Rate	mikrobiotische Rate
Oxidation von Fe^{2+}	$3 \times 10^{-12} \text{ mol/l*s}$	$5 \times 10^{-7} \text{ mol/l*s}$
Pyritoxidation durch O_2	$0.3 - 3 \times 10^{-9} \text{ mol/l*s}$	$8.8 \times 10^{-8} \text{ mol/l*s}$
Pyritoxidation durch Fe^{3+}	$1 - 2 \times 10^{-8} \text{ mol/l*s}$	

Unter den sauren Bedingungen im Deponiekörper bilden sich Sekundärphasen wie Gips und verschiedene Eisensulfhydrat, wie z.B. Jarosit, und fixieren durch kristallchemischen Einbau, Adsorption oder Mitfällung einen Teil der Lösungsinventare. Durch Milieuveränderungen, z.B. Neutralisation, infolge von Sanierungsmaßnahmen können diese Phasen auch wieder aufgelöst und die Inventare erneut mobilisiert werden [41, 42].

Deponien von Kiesabbränden stellen also, wie andere saure Körper, eine Langzeitgefährdung dar und erfordern teure Deponieabdichtmaßnahmen und Kontrollen der Sickerwässer.

Bezüglich der Deponierung gab es in Deutschland 1986 Untersuchungen der Sachtleben AG zur Konditionierung von Kiesabbränden mit anderen vor Ort anfallenden Reststoffen. Diese Arbeiten scheinen dort auch zu befriedigenden Ergebnissen geführt zu haben [43]. Dennoch wurde das Meggener Metallergbergwerk 1992 nicht zuletzt wegen nicht mehr zu erreichender Umweltauflagen bei der Verarbeitung des Kiesabbrands geschlossen [44]. Auch in anderen Ländern, z.B. in Schweden,

bilden alte und neuere Kiesabbrandhalden die Hauptschadstoffquellen für die Belastung lokaler Fließgewässer und werden in neuerer Zeit wieder untersucht [16].

In Deutschland wurde vorwiegend an zwei Standorten Pyrit geröstet. Bei der Sachtleben Chemie AG in Duisburg wo jährlich etwa 300 000 t Abbrand anfielen und deponiert wurden, und bei der Südchemie AG in Kelheim a. d. Donau in etwas geringerem Umfang. Hier konnte der in den letzten Jahren der Produktion anfallende Abbrand als Zuschlagstoff an die Zementindustrie verkauft werden. Dort dient er zur Einstellung des hydraulischen Moduls, d.h. dem Verhältnis von basischen zu sauren Oxiden. Dies ist für Kelheim eine recht gute Lösung, stellt aber für die riesigen Mengen in anderen Ländern keine Möglichkeit dar. Außerdem können Probleme durch im Abbrand enthaltene Schadstoffe auftreten, die bei der Verarbeitung zu Zement freigesetzt werden. Ein Beispiel dafür war das 1979 im Zementwerk Lengerich (Dyckerhoff AG) aufgetretene Problem einer TI-Verseuchung der Umgebung des Werkes [23, 45 - 47]. Außerdem kann das enthaltene Sulfat störend auf die Festigkeit des Zements einwirken (Sulfattreiben, Ettringitbildung).

Zusätzlich stellt die Beimengung des belasteten Kiesabbrands zu Zement, wie auch schon die Zusammenführung der Filtrerrückstände mit dem Betaustrag während des Prozesses, eine Verdünnung des Reststoffs dar, die nach neueren Gesetzen zur Abfallentsorgung nicht mehr zulässig ist. Dort wird eine getrennte Entsorgung bzw. Haltung von Sonderabfällen vorgeschrieben.

1.6. Fallbeispiel Kelheim an der Donau

Kelheim bzw. Kelheimer Kiesabbrand wird als Fallbeispiel behandelt. Das hier betrachtete Industriegebiet Kelheim liegt ca. 60 km nördlich von Ingolstadt am Zufluß der Altmühl in die Donau (**Abb. 1.6.1.**).

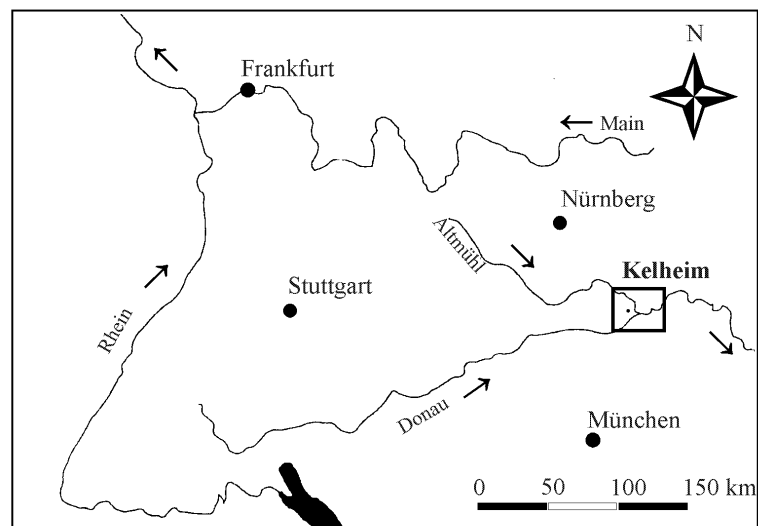


Abb. 1.6.1.: Geographische Lage des Industriegebiets Kelheim

Die durch die Ablagerungen von Reststoffen belasteten Gebiete befinden sich direkt im Uferbereich der Donau (siehe Karte **Abb. 2.1.1.**).

Geologisch liegt das betreffende Gebiet auf verkarsteten Malmoberflächen, die von quartären Niederterrassenkiesen überlagert sind. Als jüngste Ablagerung findet man Auenlehme. Die Kiese wurden in der Vergangenheit ausgebeutet; die entstandenen Gruben mit Reststoffen der lokalen

Industrie wie organischen "Resten" aus der Zellulosegewinnung, Kohleschlacken, Gerbereiabfällen und Schwermetall-Arsen/Selenkonzentraten aus der Pyritröstung verfüllt [48-53]. Dabei kann die Aufschüttung einiger dieser Gruben heute nicht mehr rekonstruiert werden.

Der 1. Grundwasserleiter liegt im Malmkarst und in quartären Kiesen. Das örtliche Trink- und Brauchwasser wird aus diesem Karstwasser entnommen. Der Umfang dieser Entnahme hat dazu geführt, daß sich die Grundwasserfließrichtung umgekehrt hat, so daß die Donau nicht mehr Vorfluter ist, sondern das Grundwasser in der Kelheimer Schüssel speist. Das Grundwasser hat hauptsächlich die Zusammensetzung eines Kalzium-Magnesium-Hydrogenkarbonat- bzw. Kalk-schotterwassers [50, 52].

In Kelheim bilden die Kiesabbrandablagerungen eine Altlast, die während der letzten 100 Jahre als Abfall bei der Gewinnung von SO_2 aus Pyrit zur Schwefelsäureherstellung für die örtliche Zelluloseproduktion anfielen. Die Rückstände wurden neben dem zum Rösten bestimmten Pyrit zwischen- oder endgelagert oder als Schüttmaterial für z.B. Bahndämme benutzt. Die als Monodeponien oder gemischt mit anderen vor Ort anfallenden Reststoffen zum Verfüllen ehemaliger Kiesgruben im Uferbereich der Donau gelagerten Abbrände könnten einen erheblichen Schadstoffeintrag in das Grundwasser und in die Donau bewirken. Zudem ist freie Schwefelsäure vorhanden, die sich direkt nach dem Röstprozeß gebildet hat und außerdem aus der Oxidation von noch vorhandenem Restpyrit progressiv gebildet wird. Bei Ausspülung durch Regenwasser wirkt sie korrosiv auf die karbonatischen Kiese des Untergrunds und führt zu Verkarstung [48]. Sie wird gleichzeitig durch die karbonatischen Kiese neutralisiert. Aufgrund der hohen Sulfatgehalte bilden sich Gipsbänke am Ort des pH-Wertumschlags.

Die lokale Belastung des Grundwassers und damit auch der Donau sowie der Sedimente im Untergrund des Industriegebietes und des Flußbettes wird am INSTITUT FÜR HYDROLOGIE der GSF MÜNCHEN im Projekt „UMWELTRELEVANZ DES STOFFAUSTRAGS VON PRODUKTIONSRESTEN UND SONDERABFÄLLEN AM BEISPIEL VON SCHWERMETALLEN IM BODEN UND UNTERIRDISCHEN WASSER DES INDUSTRIESTANDORTES KELHEIM“ seit mehreren Jahren untersucht [12]. Erhöhte elektrische Leitfähigkeiten (bis 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Vergleich zu ca. 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ für Kalkschotterwasser) und Schadstoffgehalte (Fe, Mn, Zn, Cu, As) zusammen mit niedrigen pH-Werten konnten vor allem im Winterhalbjahr bzw. nach starken Regenereignissen im Bereich direkt unterhalb ehemaliger Abbrandhalden an Grundwassermeßstellen nachgewiesen werden [48-50].

Die Produktion von Schwefelsäure in Kelheim wurde 1993 eingestellt. Eine potentielle Gefahr für das Grundwasser geht von den vorhandenen Halden und dem anderweitig lokal verteilten Material aus (Bahndämme, Mischdeponien mit anderen lokal angefallenen Reststoffen, ungeordnete Deponien unbekanntem Ort und Ausmaßes, durch mechanischen Austrag über Wind und Wasser dispergierter Abbrand). Die Mono- und Mischdeponien um Kelheim bedecken mindestens eine Fläche von 300 000 m^2 [49]. Die tatsächliche Gefährdung hängt dort vor allem von der Art der Fixierung ökotoxischer Inventare, also der Phasenzusammensetzung und dem Gefüge des Abbrands ab, die in der vorliegenden Arbeit aufgeklärt werden sollten.

Neben Proben des frischen Materials aus der Produktion von 1993 standen für diese Arbeit Proben von unterschiedlich alten Halden zur Verfügung. Dabei waren auch die Ablagerungsbedingungen stark unterschiedlich. Eventuelle Unterschiede der Proben könnten also zum einen auf verschieden lange Lagerzeit und zum anderen auf unterschiedliche Lagerungsbedingungen zurückgeführt werden.

Nach Informationen der Mitarbeiter der GSF München wurden in Kelheim vorwiegend Pyrite aus Deutschland, Jugoslawien und Russland in einem in etwa gleichgebliebenen Prozeß geröstet. Alle Halden sollten demzufolge zum Zeitpunkt der Ablagerung eine vergleichbare Zusammensetzung und ein ähnliches Gefüge gehabt haben.

1.7. Möglichkeiten zur Beurteilung von Reststoffen

Reststoffe werden derzeit nach den Ergebnissen verschiedener Standardlaugungsverfahren in ihrer Gefährlichkeit eingestuft und beurteilt. Mineralogische Untersuchungen sind vom Gesetzgeber nicht vorgesehen.

In Deutschland sind zwei Verfahren anerkannt, der Aufschluß in Königswasser nach DIN 38414 S7 zur Bestimmung des säurelöslichen Anteils und der so genannte DEV S4-Test nach DIN 38414 S4 zur Bestimmung des wasserlöslichen Anteils [54, 55]. Dabei kann aus dem S7-Test der Gesamtgehalt an nicht-silikatisch gebundenen Schadstoffen quantifiziert, aber keine Aussage über Mobilisierbarkeiten getroffen werden. Die Ergebnisse können als Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen genutzt werden.

Im S4-Test wird in einem 24-Stunden Schütteltest der Anteil an wasserlöslichen Inventaren bestimmt. Das Ergebnis entspricht in etwa dem Initialstadium einer Deponie, die erstmalig von reinem Regenwasser durchspült wird. Aussagen über die Mobilisierung enthaltener Schadstoffe bei Veränderungen des chemischen Milieus (pH, Eh etc.) oder über die Langzeitstabilität können nicht getroffen werden.

Verschiedene Autoren haben versucht, weitere Laugungsverfahren zu entwickeln, die Aussagen über Mobilisierung und Langzeitstabilität zulassen, oder kombinieren Aussagen anderer, standardisierter Verfahren mit den Ergebnissen der S4- und S7-Tests. *Tabelle 1.7.1.* gibt einen Überblick einiger Verfahren [36, 43, 56-58].

Alle Verfahren haben Vor- und Nachteile und können allein keine befriedigende Aussage über die von einem Deponiekörper ausgehende Gefährdung geben. Nur gekoppelt mit mineralogischen Untersuchungen können die für den jeweiligen Reststoff adäquaten Verfahren ausgewählt und die Ergebnisse der Tests sinnvoll ausgewertet werden. Mineralogische Untersuchungen der Elutionsrückstände oder z.B. der Inhalte von Lysimetertestsäulen vor und nach den Versuchen können die Ergebnisse der Verfahren auf wasserchemischem Gebiet enorm bereichern und dazu dienen, tatsächliche Vorgänge während der Elution aufzuklären.

Informationen über die Ablagerungsbedingungen vor Ort und die physikalischen Eigenschaften des Untersuchungsmaterials (Verdichtungsfähigkeit, Durchlässigkeitsbeiwert etc.) erweitern die Beurteilung und ermöglichen eine Aussage über die tatsächliche Gefährdung und vor allem auch über das Langzeitverhalten.

Tab. 1.7.1: Verschiedene Elutionsverfahren zur Beurteilung von Reststoffen

Verfahren	Milieu	Vorteile	Nachteile
DEV S4	24 Stunden Schütteltest, dest. Wasser, Feststoff/Lösungsvolumen (F/L) = 1:10, pH-Wert stellt sich ein	schnell, einfach, viele Vergleichsmöglichkeiten	keine Aussage über Langzeitstabilität oder Mobilisierbarkeit unter veränderten Milieus
Königswasser-Auszug (S7)	heißes Königswasser	einfach, schneller Überblick über nicht silikatisch gebundenen Schadstoffgehalt	keine Aussage über Mobilisierbarkeit, kein Bezug zu realen Umweltgegebenheiten
Schweizer Test	wie DEV S4, Lösungsmedium CO ₂ gesättigtes Wasser mit pH 5.5	wie DEV S4, näher an Haldenrealität mit pH 5.5	wie DEV S4
Sequentielle Extraktion	Einwirkung verschiedener Lösungsmittel nacheinander auf Probe, F/L unterschiedlich (1:10 bis 1:25), verschiedene Strategien von verschiedenen Autoren	"theoretisch" verschieden gebundene Fraktionen quantitativ bestimmbar	langwierig und aufwendig, verschiedene Lösungsmittel, keine Aussage über Langzeitverhalten, operationale Trennung, keine eindeutige Differenzierung der verschieden gebundenen Fraktionen
pH-stat-Titration	pH vorgegeben bei bestimmtem Wert, "worst case"-Bedingungen pH 4 und 11, Probe in Suspension durch Rühren, Dauer 24 Stunden bis 1 Woche, F/L kleiner als in Schütteltests, Säure/Basenzugabe als Funktion der Neutralisierungskapazität der Probe	stabile pH-Bedingungen, keine Komplexbildung mit Puffersubstanzen, Aussage über worst case-Bedingung und deren Eintrittswahrscheinlichkeit	Vergleich nur mit Ergebnissen dieses Verfahrens, keine Aussage über Entwicklung des Sickerwassers einer möglichen Deponie
Lysimeter- bzw. Säulen-tests	Elutionslösung fließt durch Säule mit Reststoff, Milieu stellt sich ein, Dauer: Stunden bis Jahre, Feststoff/Lösungsvolumen viel größer als in den übrigen Tests, bisher nur wasserchemisch untersucht	Langzeitstabilität bei ähnlicher Lagerungsdichte etc. bestimmbar, mechanisches Verhalten, Sekundärphasenbildung sichtbar, bisher aber fast nie ausgewertet	sehr aufwendig (Kosten, Zeit, Material), keine gleichmäßige Durchströmung, Werte nicht mit Schütteltests etc. vergleichbar

2. Experimentelle Methoden

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Probennahmebedingungen und die Methoden zur mineralogischen, chemischen und physikalischen Charakterisierung des Probenmaterials beschrieben. Der zweite Teil behandelt die Methodik verschiedener, auf das Abbrandmaterial angewandeter Separationsverfahren. Im dritten Teil werden die durchgeführten Elutionsverfahren zur Beurteilung der von Kelheimer Kiesabbrand ausgehenden Gefährdung dargestellt.

Ein weiterer Teil beschreibt die Methodik zur Sinterung des Abbrandmaterials. Damit sollte zum einen die Korngröße so verändert werden, daß eine bessere Trennung ermöglicht wird, zum anderen eine weitere Charakterisierung des Abbrandmaterials durch Auffangen der während der Sinterung flüchtigen Phasen.

2.1. Probennahme

Die Abbrandproben stammen z.T. direkt aus dem Prozeß der Südchemie AG oder wurden von Mitarbeitern des Instituts für Hydrologie der GSF München an Halden vor Ort, d.h. im Industriegebiet Kelheim, genommen. Dabei handelt es sich bei dem 10 und 60 Jahre abgelagerten Material um Haldenreste und bei dem 40 Jahre abgelagerten Abbrand um Proben aus ca. 1 m Tiefe eines aufgeschütteten Bahndamms mit schräger und bewachsener Böschung (**Tab. 2.1.1.**). Die Proben (jeweils ca. 50 kg) wurden 1990 nach DIN 4021 genommen. Es wurde jeweils etwa das 3-5-fache der benötigten Menge Material entnommen, gemischt und durch die Methode des Viertels geteilt, um die Homogenität zu gewährleisten [50].

Die Halden wurden nicht tiefenabhängig beprobt, was leider auch nicht nachgeholt werden kann, da sie abgetragen und als Zuschlag in der Zementherstellung verbraucht wurden. Frischer Abbrand lag in Form einer Probe direkt aus dem Prozeß der Südchemie AG vor und hat noch nicht auf Halde gelegen. Eine zweite, als frisch II bezeichnete Probe wurde von den Mitarbeitern der GSF an einer frisch aufgeschütteten Halde genommen. Die beiden Proben unterscheiden sich nur sehr unwesentlich in ihrer chemischen Zusammensetzung (siehe dort, Kap. 3.1.3.) und werden in der weiteren Arbeit z.T. als eine Probe betrachtet. Ein ausführlicher Probenplan befindet sich im Anhang.

Abbildung 2.1.1. zeigt eine Karte Kelheims und des Industriegebiets mit eindeutig detektierten Abbrandhalden und anderen Reststoffdeponien. Die hauptsächlich untersuchten Proben stammen von Halden auf dem Gelände der Südchemie AG (10a, 40a und 60a, siehe Rahmen) bzw. von einer Deponie am alten Standort der Südchemie AG in Heufeld (Probe 60a).

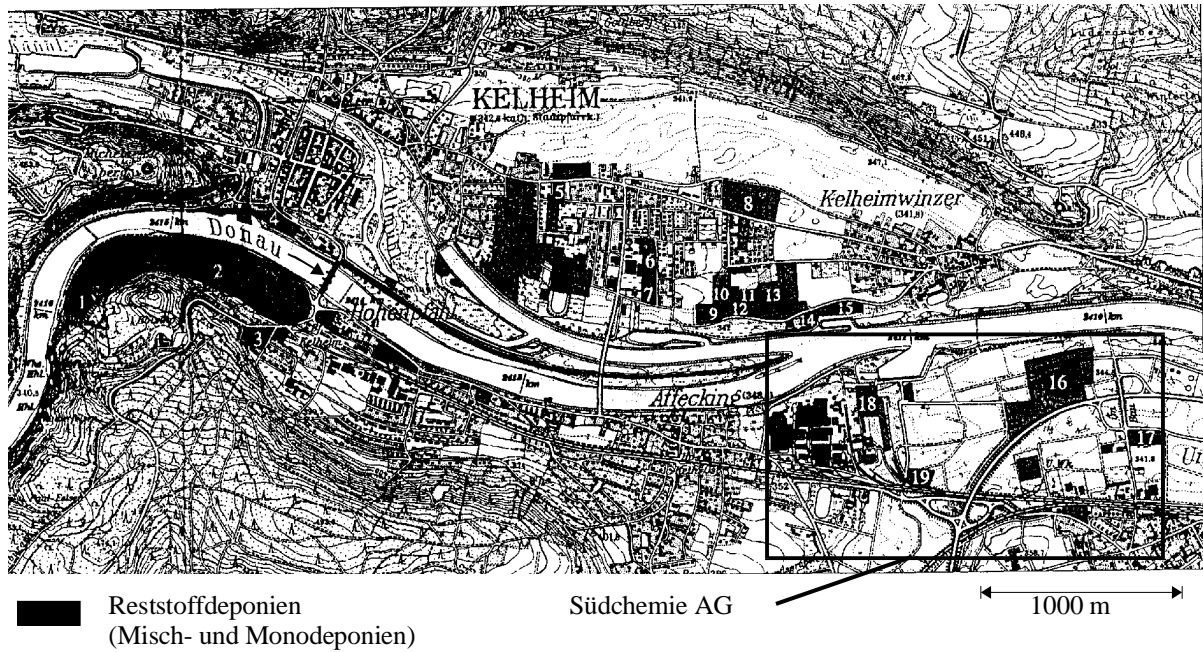


Abb. 2.1.1.: Lage Deponien im Industriegebiet Kelheim, 18, 19 Monodeponien Abbrand, 1-5, 7, 11 vermengt mit anderen Reststoffen, sonst andere Reststoffe [49]

Die Probe eines marokkanischen Abbrands wurde zum Vergleich direkt von der Oberfläche einer dortigen Halde genommen (Safi, Atlantikküste). Dabei wurde kein Homogenisierungsverfahren o.ä. angewendet.

Der Filterkuchen stammt aus der Waschsäurefiltration der Firma Südchemie AG. Bei seiner Lagerung im Labor und einer damit verbundenen Trocknung bildeten sich dicke, gelb-graue Ausblühungen auf der Oberfläche aller als Brocken von ca. 5 cm verbackenen Aggregate (tertiäre bzw. quarternäre Phasen).

Zur Vereinfachung werden die Abbrandproben im folgenden so benannt, wie unter "Kurz" in **Tab. 2.1.1.** dargestellt.

Tab. 2.1.1.: Übersicht des Probenmaterials

Proben	Kurz	Eigenschaften	Bemerkungen
Frischer Abbrand	Frisch I II	rot, sehr feinkörnig und homogen, nur Quarz und Gipskörner mit dem Auge differenzierbar	I: eine Probe direkt von der Südchemie AG, 2.7.1993, 5 kg II: eine zweite Probe von der GSF von einer frischen Halde, ca. 2 kg
10 Jahre abgelagerter Abbrand (2 kg)	10a	gelb bis rotbraun, inhomogen, grobkörnig, glasige Anteile, große Kiesel	von GSF, Probe von Oberfläche eines Haldenrestes, mit Tonmaterial vermengt und abgedeckt, wassergesättigt/durchströmt
40 Jahre abgelagerter Abbrand (2 kg)	40a	dunkelrot, homogen, wenig Grobkorn, Agglomerate	von GSF, aus Aufschüttung eines Bahndamms, 1 m Tiefe, schräge Böschung mit Bewuchs, wasserungesättigt.
60 Jahre abgelagerter Abbrand (2 kg)	60a	graugelb mit ziegelroten Partikeln, sehr grob und inhomogen, 5 - 8 cm große Kiesel, grau-schwarze Schlacke	von GSF, Probe aus Oberfläche eines Haldenrestes aus Heufeld, Lagerung in wasserungesättigter Zone
Filterkuchen (5 kg)	FK	rot, sehr feinkörnig und Homogen, agglomeriert (\varnothing ca. 3 cm), gelbe Ausblühungen	direkt von der Südchemie AG, 2.7.1993
Abbrand aus Safi/Marokko (50 g)	Safi	rotbraun, gelbe Partikel, oft agglomeriert	1998 von Haldenoberfläche in Marokko genommen, keine Information über Alter der Halde
Flotationspyrit aus Bor	Flotpy	graugrün, glitzernd, homogen,	von GSF, zuletzt verwendeter Pyrit

2.2. Charakterisierung des Probenmaterials

2.2.1. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Für die röntgenographische Phasenanalyse (XRD) stand ein Gerät der Firma Siemens vom Typ D5000 mit $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -Strahlung ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54051 \text{ \AA}$), Sekundärmonochromator und Szintillationszähler zur Verfügung.

Zur Vermeidung von Eisen-Fluoreszenzstrahlung bei der Anregung durch Cu-Strahlung wurden zusätzlich Aufnahmen mit $\text{MoK}_{\alpha 1,2}$ Strahlung ($\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 0.7093 \text{ \AA}$) an einem Siemens-Diffraktometer vom Typ D 5000 mit Drehanodengenerator aufgenommen. Zur Bestimmung und Verfeinerung von Gitterparametern stand das Programm FINAX [59] zur Verfügung.

Für eine quantitative Abschätzung der Phasengehalte der Hauptphasen wurden Spektren verschiedener Standardmischungen aufgenommen und mit den Spektren der Abbrandproben verglichen. Zusätzlich wurden dem frischen Abbrand definierte Mengen Pyrit (Flotationspyrit) zugemengt. Durch einen Vergleich mit den Spektren der reinen Abbrandproben sollte der Gehalt an Pyrit abgeschätzt werden.

Tab. 2.2.1.: Standardmischungen für eine quantitative Abschätzung der Phasengehalte in den Abbrandproben (in Gew. %)

Abbrand frisch	Hämatit (p.a. Merck)	Quarz (Riedel-de Haen, 18643)	Gips (natürl.)	Jarosit (synth.)	Pyrit
0	60	34	5	1	0
0	60	35	0	5	0
0	60	35	5	0	0
0	65	34	0	1	0
99.5	0	0	0	0	0.5
99	0	0	0	0	1
95	0	0	0	0	5

2.2.2. Mikroskopische Methoden

Die Abbrandproben wurden direkt als Streupräparate unter lichtoptischen und elektronenoptischen Mikroskopen betrachtet. Dazu wurden sie für die Elektronenmikroskopie mit einer ca. 20 nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft, um eine elektrisch leitende Oberfläche zu schaffen. Zur besseren Visualisierung der Kornverbände, des Gefüges und einer genaueren EDX-Analyse der Elementverteilung wurden Proben in Zweikomponentenharz eingebettet, mit bzw. ohne Wasser poliert und ebenfalls mit Kohlenstoff bedampft.

Für lichtoptische Untersuchungen diente ein Polarisationsmikroskop Orthoplan der Firma Leitz mit Auf- und Durchlichtmodus. Elektronenmikroskopische Untersuchungen wurden hauptsächlich an einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Phillips vom Typ SEM 505, ausgestattet mit einem energiedispersiven Röntgendetektor (EDX) zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse der Firma EDAX durchgeführt.

Für höhere Auflösung wurden bestimmte Proben zusätzlich an einem REM mit Feldemissionskathode der Firma Leo vom Typ DMS 982 Gemini mit einem EDX-System der Firma Oxford vom Typ LINK-ISIS 300 analysiert.

Am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) 200 FX der Firma Jeol wurden Elektronenbeugungsuntersuchungen und Analysen in Transmission durchgeführt. Auch hier stand ein EDX-System zur quali- und quantitativen Elementanalyse zur Verfügung.

2.2.3. Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung aller festen Proben wurde neben den EDX-Messungen am REM und TEM mit einer wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) SRS-303 der Firma Siemens und der zugehörigen Auswertesoftware SSQ-3000 bestimmt. Dazu wurden die Proben entweder als Pellets mit 5% Wachszusatz gepreßt oder, bei zu geringen Probenmengen, in 4µm Folienbechern gemessen. Dabei wurden 93 ± 5 % der Probenmenge bestimmt. Die Festkörpermessungen wurden durch ICP Untersuchungen der nicht-silikatischen Phasen nach einem Königswasseraufschluß verifiziert.

Zusätzlich wurde an einer Probe des frischen und des 40-jährigen Abbrands der Gesamtkohlenstoffgehalt bestimmt. Da kein Kohlenstoff nachgewiesen werden konnte, wurde diese Messung nicht weitergeführt.

Die chemischen Inventare aller Eluate und sonstiger flüssiger Proben wurden nach einer 0.45 µm Filtration und Ansäuern mit ca. 100 µl Salpetersäure suprapur pro 25 ml Probenflüssigkeit mit ICP-AES untersucht. Als Vergleichsproben wurden mehrere Blindproben bestehend aus zweifach deionisiertem Wasser nach der gleichen Prozedur präpariert und analysiert. Die Blindwerte lagen innerhalb der Fehlergrenzen der Meßwerte.

Zur quantitativen Bestimmung des Pyritanteils im Abbrand wurde eine Standardprozedur zum Entfernen aller Eisenoxidphasen außer Pyrit aus Sedimenten durch die Behandlung der Proben mit einer Citrathydrogenkarbonat-Dithionit-Lösung angewendet [60].

Herstellung der Citratbicarbonatlösung: 78 g Natriumcitrat ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und
9.3 g Natriumhydrogenkarbonat (NaHCO_3)
in 1 l zweifach deionisiertem Wasser auflösen.

Die getrocknete Probe des frischen Abbrands (0.25 g) wird mit 10 ml der Citrathydrogenkarbonatlösung in eine 50 ml Polypropylen-Flasche eingefüllt und in ein bei 75°C temperiertes Schüttelbad gestellt. Nach der Zugabe von 0.25 g Natriumdithionit als Reduktionsmittel verbleibt die Probe 10 min im Schüttelbad. Nach zwei Wiederholungen dieser Prozedur wird die Probe zentrifugiert, die Lösung dekantiert und der Rückstand zuerst mit 10 ml der Citrathydrogenkarbonatlösung gewaschen und anschließend mit 10 ml deionisiertem Wasser gespült. Die Lösungen werden zentrifugiert und dekantiert.

Der Phasenbestand des Rückstands wird danach röntgenographisch analysiert. Wenn keine eisenhaltigen Phasen außer Pyrit mehr detektiert werden, kann der Gehalt an Eisen im Rückstand dem Gehalt an Pyrit gleichgesetzt werden.

Der Gehalt an freier Schwefelsäure wurde ebenfalls bestimmt. Die Beschreibung folgt in Kapitel 2.4. Elutionsverfahren.

2.2.4. Korngrößenverteilung (KGV), spezifische Oberfläche und Dichte

Neben Siebanalysen der trockenen Proben wurde die Korngrößenverteilung mit Hilfe der Lasergranulometrie bestimmt. Für die Siebanalyse wurden 100g Probe für 1 Stunde bei Stufe 30-40 in einem Vibrator der Firma Retsch vom Typ 3D, 24837 in Edelstahlsieben nach DIN/ISO 3310/1 trocken gesiebt und anschließend ausgewogen. Die Meßdaten bildeten die Grundlage für die Berechnung der spezifischen Oberfläche. Unter der Annahme von kugelförmigen Partikeln mit der Korngröße der Maschenweite des jeweiligen Siebs wurde eine mittlere spezifische Oberfläche aus der Korngrößenverteilung für die verschiedenen alten Abbrände berechnet. Die Maschenweite stellt einen Grenzwert dar, so daß die berechnete spezifische Oberfläche nicht die tatsächliche Verteilung widerspiegelt, sondern ebenfalls einen Grenzwert.

Für die lasergranulometrische Messung standen ein Master Sizer MS20 Lasergranulometer der Firma Malvern Instruments und ein Galai CIS-100 System, Version 1.0, 1993 zur Verfügung. Zusätzlich wurde die Korngröße in einem Sedimentationsmedium (SedisPers A-12, Fa. Micrometrics GmbH) nach einer 5 minütigen Ultraschallbehandlung gemessen.

Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode mit einem 5-Multipoint Autosorb Automated Gas Sorption System von Quantachrom Corporation bestimmt. Es wurden jeweils ca. 0.5 g Probe zur Desorption 3 - 4 Stunden auf 150°C aufgeheizt und danach eine Monoschicht Stickstoff an die verfügbare Oberfläche adsorbiert. Die bei der Adsorption frei werdende Adsorptionsenergie wird gemessen und auf die Oberfläche umgerechnet. Die Auswertung geschah mit Autosorb Version 1.142 für Windows.

Zum Vergleich bzw. zur Überprüfung der Desorption bei 150°C wurden vergleichbare Proben für 4 Stunden auf 300°C aufgeheizt und anschließend in oben beschriebener Weise die Oberfläche bestimmt. Bei 300°C sollten evtl. adsorbierte Gase oder z.B. Sulfat vollständig desorbiert werden.

Die spezifische Dichte wurde mit Hilfe eines AccuPyc 1330 der Firma Micrometrics GmbH über 5 Meßzyklen bestimmt.

2.2.5. Thermische Analyse

Das Verhalten des Abbrands bei Temperaturerhöhung bis 1300°C wurde in einer DSC/DTA und TG SSC/5200SII der Firma Seiko Instruments unter Verwendung eines mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ gefüllten Platinreferenztiegels in Stickstoffatmosphäre untersucht. Dabei wurden Proben des 40 Jahre abgelagerten Abbrands, des frischen Abbrands und Proben der jeweiligen Elutionsrückstände (Elution siehe Kap. 3.3.5.) mit einer Rate von 10°/min von 40 °C bis 1300 °C in einem Platintiegel aufgeheizt und die Gewichtsänderung sowie die sich aus der unterschiedlichen Temperatur der Probe zum Referenztiegel ergebende Thermospannungsdifferenz gemessen. Die Thermospannungsdifferenz wird durch eine integrierte Software in Energieeinheiten umgerechnet. Eine vorher am leeren Platinprobentiegel aufgenommene Grundlinie wurde von den gemessenen DTA-Kurven abgezogen.

Der Phasenbestand der temperaturbehandelten Proben wurde röntgenographisch untersucht.

2.2.6. Magnetische Eigenschaften, Mößbauer- und IR-Spektroskopie

Die Messung der magnetischen Eigenschaften von frischem Abbrand wurden am Mineralogischen Institut der Universität Marburg an einem SQUID-Magnetometer durchgeführt. Die Magnetisierung M in [emu/g] wurde zum einen bei 5 K als Funktion des Magnetfelds H (0 und 55 kG) und zum anderen bei einem Magnetfeld von 1 kG, 10 kG bzw. 30 kG als Funktion der Temperatur T in [K] gemessen. Die spezifische Suszeptibilität χ_g in [emu/g] wurde bei konstantem Magnetfeld von $H = 1, 10$ bzw. 30 kG als Funktion der Temperatur ($1.8 \text{ K} \leq T \leq 330 \text{ K}$) bestimmt.

Zusätzlich wurden Hysteresekurven (Magnetisierung als Funktion der Feldstärke) von 5-10 mg frischem Abbrandmaterial und unterschiedlich behandelten Abbrandproben in SiO_2 -Glaskapillaren an einem Alternating Gradient Magnetimeter (AGM) der Firma Princeton Measurements Corp. Model 2900 MicroMagTM aufgenommen und die Koerzitivkraft, die Sättigungsmagnetisierung und die Remanenzmagnetisierung bestimmt. Aus Vergleichen mit synthetischem und natürlichem Magnetit und Hämatit wurde der Anteil an Magnetit in den untersuchten Proben berechnet.

Die Mößbauer-Spektroskopie Messungen wurden bei Raumtemperatur ebenfalls an der Universität Marburg unter Standardbedingungen durchgeführt.

Für die schwingungsspektroskopischen Messungen an Tabletten des frischen Abbrands mit KBr stand ein BRUKER IFS 48 bzw. 28 Zweistrahlenspektrometer (FTIR) mit einem Scannbereich von 400 - 4000 cm^{-1} und mit Stickstoff- bzw. Luftspülung zur Verfügung. Zur Interpretation der Spektren wurden Literaturwerte herangezogen und Standardspektren von Hämatit, Quarz, Gips, Pyrit und Jarosit aufgenommen und mit den Spektren der Abbrandproben verglichen. Dabei sollten Unterschiede im unbehandelten und ausgelaugten Abbrandmaterial festgestellt werden.

2.3. Separationsverfahren

Zur Anreicherung vor allem der schwermetallhaltenden Phasen in verschiedenen Fraktionen und deren Trennung von der Hauptphase Hämatit, wurden verschiedene Trennverfahren angewendet.

Als erstes wurden jeweils 100 g des frischen, 10, 40 und 60 Jahre abgelagerten Abbrands für 1 Stunde auf Stufe 30 - 40 trocken gesiebt (siehe 2.2.4.). Die chemische Zusammensetzung und der Phasengehalt der ausgewogenen Siebfraktionen wurden mit RFA und XRD untersucht.

Mit Hilfe eines isodynamischen Frantz-Separators sollte eine **Trennung von magnetischem und unmagnetischem Material** erreicht werden, indem die Schwerkraft als Gegenkraft zur magnetischen Anziehung verwendet wird (Neigung: 20°, Gefälle 25°, Permanentmagnet, [61]).

Aufgrund der starken Agglomeration wurde eine weitere Trennung in einer Tetra-Natriumdiphosphatlösung unter Verwendung von Ultraschallenergieeintrag zum Verhindern von Koagulation im Durchfluß durch eine Küvette mit Permanentmagneten durchgeführt [62]). Dabei sollten die magnetischen Partikel durch einen Permanentmagneten in der Küvette zurückgehalten werden. Der unmagnetische Anteil wird am Ausfluß der Küvette durch einen 3 μm Filter aufgefangen. Auch der Trennerfolg der Magnetseparationen wurde durch XRD-Analysen der getrennten Fraktionen und zusätzlich durch Messungen der Hysteresekurve der Magnetisierung als Funktion des Magnetfelds beurteilt (siehe Kap. 2.2.6. und 3.1.7.).

Aufgrund der stark unterschiedlichen Dichten der im Abbrand gefundenen Phasen (**Tab. 2.3.1.**) wurde das Material mittels einer Schwereflüssigkeit in einer **Dichtentrennung** separiert.

Tab. 2.3.1.: Theoretische Dichten der verschiedenen, im Abbrand gefundenen Phasen

Mineral	Dichte [g/cm^3]	Mineral	Dichte [g/cm^3]
Hämatit	5.2 - 5.3	Albit	2.67
Magnetit	5.2	Mikroclin	2.6
Pyrit	5.0 - 5.2	Quarz	2.65
Rutil	4.2 - 4.3	Gips	2.3
Jarosit	3.1 - 3.3	versch. Sulfathydrate	1.7 - 2.5
Gimmer	2.75 - 3.2	Polywolframatlösung	2.7

Es wurde zunächst festes Natriumpolywolframat $\text{Na}_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ in deionisiertem Wasser gelöst, bis eine Dichte der Lösung von $\rho = 2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ eingestellt war [63]. Danach wurde die Lösung in einen Scheidetrichter eingefüllt und 5 g Abbrand hinzugegeben. Um Agglomerate aufzutrennen wurde die Lösung mit Ultraschallenergie behandelt und danach eine Phasentrennung abgewartet. Nachdem sich die Lösung wieder aufgeklärt hatte, wurde die schwere Fraktion abgenommen, filtriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Der Anteil in der Schwebelösung wurde zentrifugiert und ebenfalls

gewaschen. Zusätzlich wurde noch ein geringer Anteil von der Oberfläche der Schwerelösung abgezogen.

Die verschiedenen Fraktionen wurden ausgewogen und ihre Phasenzusammensetzung röntgenographisch untersucht.

Eine weitere Trennung nach dem Prinzip des Windsichtens in einer Art Zyklon wurde mit Hilfe von Pressluft in der in **Abb. 2.3.1.** dargestellten Apparatur durchgeführt. Dabei wurden 3 verschiedene Fraktionen gewonnen und ebenfalls mit XRD auf ihren Phasengehalt untersucht. Zusätzlich wurde die spezifische Oberfläche mit der BET-Methode gemessen.

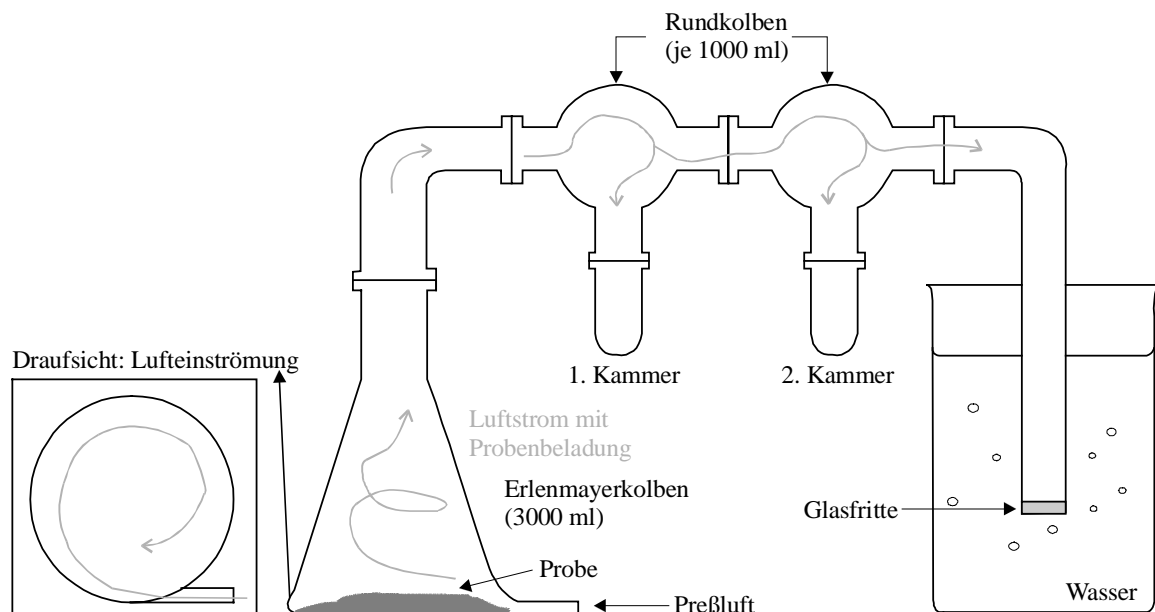


Abb. 2.3.1.: Zyklon für eine Trennung nach der Dichte im Luftstrom

2.4. Elutionsverfahren

Aus dem Elutionsverhalten der Abbrände können zum einen Rückschlüsse auf die Schadstoffquellen gezogen werden, zum anderen ermöglichen sie eine Quantifizierung des im wässrigen Milieu mobilisierbaren Inventars einschließlich der ökotoxischen Elemente. Verschiedene Elutionsverfahren sollen dabei die Bandbreite möglicher Szenarien in der Umwelt überspannen.

Die Bedingungen im wassergesättigten Haldenmilieu wurden simuliert und der pH-Wert bestimmt. Das hierzu angewendete Verfahren ist in der DIN Nr. 38 414 beschrieben und besteht darin, den pH-Wert in einem gerade wassergesättigten Schlamm zu messen [64]. Dazu wurden zum einen 5 g Abbrand mit 2 ml deionisiertem Wasser versetzt und der pH-Wert in dem sich bildenden Schlamm gemessen, zum anderen wurden 10 ml Abbrand frisch und 40a jeweils mit 5 und 10 ml Wasser vermengt und auch hier der pH-Wert im Schlamm gemessen.

Der Gehalt an freier Schwefelsäure in frischem Abbrand wurde über die Dampfdruckkurve von Schwefelsäure bestimmt [65]. Dazu wurden 12 g frischer Abbrand in 50 ml Wasser gegeben, die Lösung filtriert, bei 60 °C getrocknet und im Exikator abgekühlt. Anschließend wurde die

Wasseraufnahme der Schwefelsäure über die Gewichtszunahme des Trockenrückstands an Luft gemessen und über Eichkurven mit reiner Schwefelsäure deren Gehalt im frischen Abbrand bestimmt. Ein Fehler entsteht hier durch die Wasseraufnahme anderer, im Trockenrückstand vorhandener Phasen wie z.B. der Reaktion von Anhydrit zu Gips. Deshalb wurde als Vergleichswert jeweils aus dem sich in wässriger Lösung ergebenden pH-Wert die Konzentration an Säure bestimmt. Der tatsächliche Gehalt sollte zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen.

Zur ersten Orientierung in Bezug auf das Elutionsverhalten von Kiesabbrand wurde der so genannte DEV S4-Test [54] als derzeit vorgeschriebener Standardauslaugtest zur Beurteilung von Reststoffen angewendet und die Ergebnisse mit den Grenzwerten der Deponieklassen I und II verglichen [66]. Das Ergebnis des Tests beschreibt nach der Zielsetzung der Einheitsverfahren die Eluierbarkeit eines Reststoffs mit Wasser. Es werden 100 g Reststoff mit 1000 ml deionisiertem Wasser für 24 Stunden in einem 2000 ml Kunststoffbehälter über Kopf geschüttelt, die Lösung wird filtriert (S & S, 598/3 Blauband) und die elektrische Leitfähigkeit, der pH-Wert und die Elementkonzentrationen im Filtrat bestimmt.

In einem sequentiellen Extraktionsverfahren mit deionisiertem Wasser nach Ney [63] das man auch als einem kaskadenartig erweiterten S4-Test bezeichnen könnte, wurde das maximal in Wasser mobilisierbare Inventar von jeweils 100g frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand bestimmt. Dabei wurden die Proben mit je 200 ml Wasser (Oberfläche Feststoff/Volumen Flüssigkeit (O/V) = 10^5 m^{-1}) für 30 Minuten über Kopf geschüttelt, die überstehende Lösung dekantiert und filtriert (S & S, 598/3 Blauband). Im so gewonnenen Eluat wurden pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit gemessen sowie die Lösungsinventare mit ICP bestimmt. Dazu wurden jeweils 25 ml des unverdünnten Eluats mit einem $0.45 \mu\text{m}$ Filter filtriert und mit $100 \mu\text{l HNO}_3$ suprapur angesäuert.

Die Elutionsprozedur wurde bis zum Erreichen einer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von $< 0.5 \text{ mS/cm}$ im Eluat wiederholt.

Die während des Filterns aufgefangenen „Schwebstoffe“ wurden bei den Elutionen des frischen Abbrands in den Elutionsbehälter zurückgeführt. Bei den Elutionen der Probe 40a wurde der Filterrückstand abgezogen und seine chemische Zusammensetzung und der Phasenbestand analysiert. Zusätzlich wurden verschiedene Nachelutionen der gleichen Prozedur mit dem ausgelaugten Rückstand durchgeführt. Vor der ersten Nachelution wurde der Rückstand 40 Tage wassergesättigt gelagert. Der Einfluß von Ultraschallenergieeintrag auf das Elutionsverhalten des Rückstands wurde in zwei weiteren Nachelutionen untersucht.

50g trocken gelagerter Rückstand der Elution des frischen Abbrands wurde mit 100 ml einer wässrigen, schwefelsauren Lösung (pH 0 3) eluiert. Die Elutionslösungen wurden in der gleichen Weise analysiert, wie die übrigen Eluate.

Die gesamte Elutionsprozedur der als sequentielle Elution bezeichneten Verfahren sind in einem Fließschema im Anhang dargestellt (**Anhang A, Abb. A.1.**).

Leicht lösliche Sulfate wurden nach einer Prozedur von Jambor und Boyle (1962) durch sehr kurzes Lösen (30 - 60 s) von 100 g Abbrand in 200 ml deionisiertem Wasser eluiert, filtriert (S & S, 589/3 Blauband) und anschließend eingetrocknet [67]. Der Phasengehalt des Trockenrückstands wurde röntgenographisch und im REM analysiert.

In Anlehnung an die Prozedur von Obermann und Cremer [36] wurde frischer Abbrand in pH_{stat} -Titrationsen auf pH 2 bis 4 bzw. 8 titriert.

Benutzt wurde ein DL67 Labortitrator der Firma Mettler-Toledo mit einem PC zur Datenerfassung. Es wurden jeweils ca. 100 mg frischen Abbrands in 50 ml zweifach deionisiertem Wasser suspendiert ($\text{O/V} = 10^3 \text{ m}^{-1}$) und in einem Kunststoffbehälter ($V = 110 \text{ ml}$) an den Titrator angebracht. Die Apparatur des Titrators ist so aufgebaut, daß eine pH-Meßkette, ein Propellerrührer und die Säurezuleitung in die Suspension eintauchen. Die pH-Meßkette wurde vor jeder Messung mit drei Pufferlösungen kalibriert.

Titriert wurde zum einen mit Schwefelsäure (0.05 mol/l) auf saure pH-Werte und mit NaOH (0.1 und 0.01 mol/l) auf pH 8. Nach dem Start der Messung wird durch Säure/Basezugabe der gewünschte pH-Wert eingestellt und immer wieder nachgeregelt, falls durch Reaktionen der Proben pH-Änderungen auftreten. Die Regelung der Säure-/Basenzugabe erfolgt mehrmals in der Sekunde, die Meßwerterfassung ist auf 300 Werte pro Versuch beschränkt. Deshalb wurden für die Messung bei pH 8 mit 0.01 N NaOH nach Ablauf eines 48 h Versuchs sofort ein neuer 48 h Versuch angeschlossen und so bis auf 573 h verlängert. Nach 573 h traten in 48 h keine Veränderungen des pH-Werts mehr auf und der Versuch wurde beendet.

Zur Bestimmung der Konzentrationen der eluierten Elemente mit ICP wurden die Lösungen unverdünnt filtriert ($0.45 \mu\text{m}$) und mit $100 \mu\text{l}$ HNO_3 suprapur zusätzlich angesäuert. Aus der verbrauchten Säure- bzw. Basenmenge wurde eine Säuren- bzw. Basenneutralisationskapazität ANC bzw. BNC zu den verschiedenen Versuchszeiten bestimmt und auf die Feststoffeinwaage bezogen [68].

$$\text{ANC /BNC [meq/g]} = V_{\text{s/b}} * c_{\text{säure/Base}} * Z_{\text{säure/Base}} * 1000 / V_{\text{e}} * c_{\text{Feststoff}}$$

wobei: $V_{\text{s/b}}$ = Zutitriertes Volumen der Säure / Base [ml]

$c_{\text{säure/Base}}$ = Konzentration der Säure / Base [mol/l]

$Z_{\text{säure/Base}}$ = Normalität der Säure / Base [mol^{-1}]

V_{e} = Volumen der Lösung am Ende der Titration [ml]

$c_{\text{Feststoff}}$ = Konzentration des Feststoffs [g/l]

Um evtl. ablaufende Reaktionen während der Elution zu beschleunigen, wurden Versuche bei 100°C in einer Soxhlet-Apparatur nach DIN 12 602 (**Abb. 2.4.1.**, [69].) durchgeführt.

In einem Rundkolben wird Wasser verdampft und über den Soxhlet-Extraktor in einem Intensivkühler kondensiert. Von dort tropft es mit ca. 5 ml/min zurück in den Extraktor und damit auf eine Papierfaserstoffhülse (nach DIN 12 449) mit der Probe, die dadurch immer mit frischem Wasser in Kontakt steht. Bei Erreichen von 100 ml in der Extraktor-Probenkammer wird die gesamte Lösung über eine Hebereinrichtung in den Rundkolben zurückgeführt.

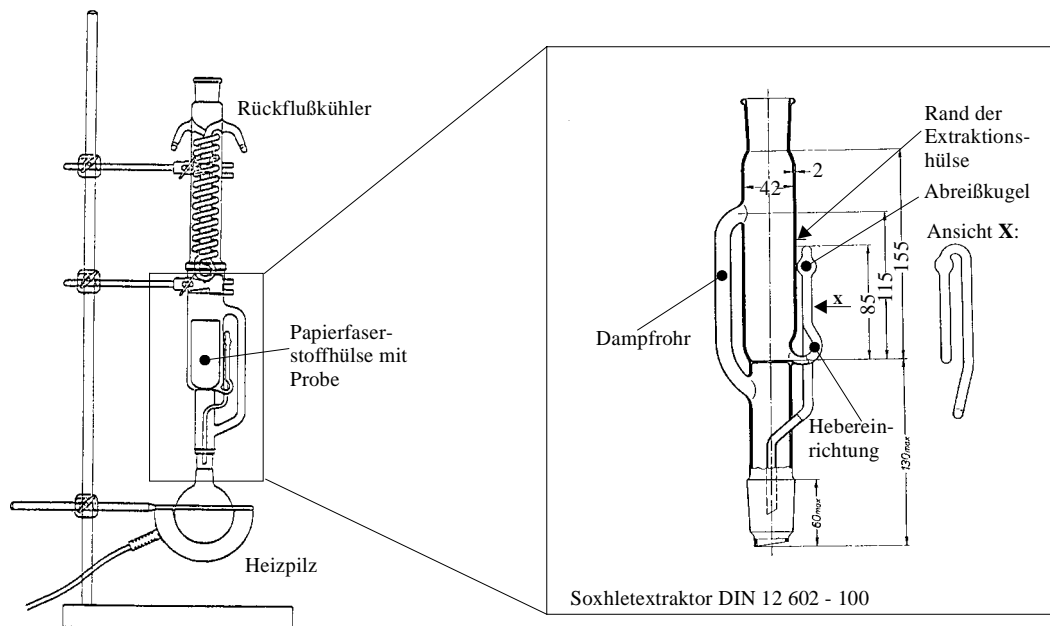


Abb. 2.4.1.: Schematische Darstellung einer Soxhletapparatur (alle Zahlenwerte in [mm])

Für die Versuche wurden jeweils 2 g frischer bzw. 40 Jahre abgelagerter Abbrand mit 250 ml zweifach deionisiertem Wasser in die Apparatur eingebracht und der pH-Wert über die Versuchsdauer von 6 Wochen verfolgt. Nach Versuchsende wurde die an eluierten Elementen angereicherte Lösung aus dem Rundkolben unverdünnt filtriert (0,45 µm Filter) durch die Zugabe von 100 µl HNO₃ suprapur angesäuert und mit ICP analysiert. In den 6 Wochen Versuchsdauer wurden ca. 3025 Zyklen von jeweils ungefähr 20 min Dauer durchlaufen.

In hydrothermalen Autoklavenversuchen bei 200°C wurden ebenfalls die Reaktionsprodukte einer möglichen Hydrolyse der Abbrandproben und die Eluatgehalte in den Reaktionslösungen untersucht. Dazu wurden jeweils 10 g des frischen Abbrands mit 40 ml zweifach deionisiertem Wasser in einen verschließbaren Teflonbehälter von 55 cm³ Fassungsvermögen gegeben und in einem Stahlautoklaven druckdicht verschlossen [70]. Das Wasser wurde heiß eingefüllt, um CO₂ weitgehend auszuschließen. Bei dem sich ergebenden Füllungsgrad von 73 % stellt sich ein Gleichgewichtsdruck von 1,55 MPa entsprechend der Temperatur von 200 °C im Autoklaven ein [71].

Nach Reaktionszeiten von 14, 50, 160 und 250 Tagen wurden die Autoklaven unter Wasser abgeschreckt, geöffnet und die Reaktionslösung, sowie der Feststoff entnommen. Die Reaktionslösungen wurden gefiltert (S&S, 598/3 Blauband), der pH-Wert bestimmt und nach der üblichen Behandlung verdünnt oder unverdünnt zur Elementanalyse mittels ICP gegeben. Die Verdünnung ergab sich aus der unterschiedlichen Menge an Lösung, die nach Versuchsende noch im Autoklaven vorhanden war. Der Feststoff wurde mit zweifach deionisiertem Wasser gewaschen und im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Anschließend wurden XRD und REM Untersuchungen daran durchgeführt.

Zusätzlich wurden die säurelöslichen Anteile von 2 g frischem Abbrand durch Lösen in 70 ml konzentrierter Salzsäure (37 %) während 20 Tagen unter Rühren bestimmt. Nach dem Absetzen des festen Rückstands war die Lösung gelb und klar. Sie wurde in verschiedenen Verhältnissen von 1:10, 1:100 und 1:1000 verdünnt und durch Membranfilter (0,45 µm) in PE-Fläschchen zur ICP-Analyse

gegeben. Der feste Rückstand wurde mit zweifach deionisiertem Wasser gespült, bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend mit XRD und am REM auf seinen Phasenbestand und seine chemische Zusammensetzung hin analysiert.

2.5. Sinterversuche

In Sinterversuchen, d.h. durch eine Temperaturbehandlung bei ca. $2/3$ des Schmelzpunkts von Hämatit sollte zum einen ein Kornwachstum erreicht werden. Zum anderen können leichter flüchtige Substanzen aus dem Abbrand ausgetrieben, aufgefangen und charakterisiert werden.

Das Sintern ist ein wichtiger Verfahrensschritt der Pulvermetallurgie zur Herstellung dichter, fester Formkörper aus Pulvern. Dabei werden meist unter Schutzgas, wegen hoher Oxidationsneigung, bei Temperaturen oberhalb von $2/3 - 3/4$ der wahren Schmelztemperatur Preßlinge aus Pulvern hergestellt. Das Resultat ist eine Steigerung der Dichte bei Verringerung des Volumens und der Porosität. Das wird erreicht durch ein anfängliches Teilchenwachstum über Sinterbrücken verbunden mit einer geringen Schrumpfung. Die ursprünglichen Korngrenzen bleiben zuerst erhalten. Im weiteren Verlauf der Sinterung entsteht ein zusammenhängendes Porenskelett, die ursprünglichen Korngrenzen verschwinden unter Ausbildung neuer, größerer Körner und der Preßling schwindet weiter. In der Endphase schrumpft der Körper weiter, die Poren werden gerundet und z.T. eliminiert. Offene Poren verschwinden weitgehend und es bleibt ein geschlossener Porenraum bzw. im Grenzfall eine vollständige Verdichtung. Dabei gilt als Regel, daß feine Pulver bei schwacher Pressung einer starken Schrumpfung unterliegen bzw. gröbere Pulver, stark gepreßt nur gering schrumpfen. Eine Temperaturerhöhung als auch die Verlängerung der Sinterzeit erhöhen die Verdichtung.

Insgesamt wurden drei verschiedene Sinterprogramme angewendet. Allen Verfahren gemeinsam ist die erste Verdichtung des Abbrandmaterials durch Druck. Dabei werden 5 - 8 Spatelspitzen frischen Abbrands mit unterschiedlichen Mengen NaCl $1/4$ Stunde gemörsert und in ein Tablettenpreßwerkzeug der Firma Paul-Otto Weber, Maschinen-Apparatebau, Remshalden-Grunbach eingegeben (**Tab. 2.5.1.**). Das verschlossene Preßwerkzeug wird in die zugehörige Preßvorrichtung der gleichen Firma eingespannt und ein Druck von 20 bzw. 40 kN aufgebracht und für 1 - 5 min gehalten. Anschließend wird langsam entlastet und die fertige Tablette mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 2 - 3 mm kann entnommen werden. Z.T. zerbrachen die gepreßten Tabletten bei der Entnahme in zwei Hälften, sie wurden aber trotzdem für die Sinterversuche benutzt.

Tab. 2.5.1.: Zusammensetzungen der Preßlinge

	% NaCl	Druck [kN]	Zeit [min]	Zustand
frisch20	-	20	0.5 - 1	ganz
frisch40	-	40	1	2 Hälften
frisch5%	5	20	1	ganz, 2 Hälften
frisch10%	10	20	1	2 Hälften
frisch15%	15	20	1	ganz

Die anschließenden Temperaturbehandlungen werden in drei Verfahren aufgeteilt.

1. Sintern der Tabletten aus frischem Abbrand ohne Sinterhilfsmittel für 2 - 4 Stunden bei 1000, 1100 und 1200 °C in Korundtiegel.
2. Sintern der Tabletten mit 5, 10 und 15 Gew. % NaCl als Sinterhilfsmittel für eine Woche bei 600, 700 und 800 °C in Korundtiegel.

Für Kiesabbrand kann man das System grob vereinfachen, indem man nur die Phase Hämatit und das Sinterhilfsmittel Halit betrachtet. Es gibt keine Verbindungsbildung zwischen Fe-O-Na-Cl sondern nur drei ternäre Stoffsysteme mit Verbindungsbildung. So agiert NaCl als Flüssigphase zur Erleichterung der Diffusion während der Sinterung und zum Lösen und Austreiben flüchtiger Phasen.

3. Sintern der Tabletten mit 5 und 10 Gew. % NaCl für eine Woche bei 800 °C in einem zum Ofenausgang offenen Glasrohr (Abb. 2.5.1.).

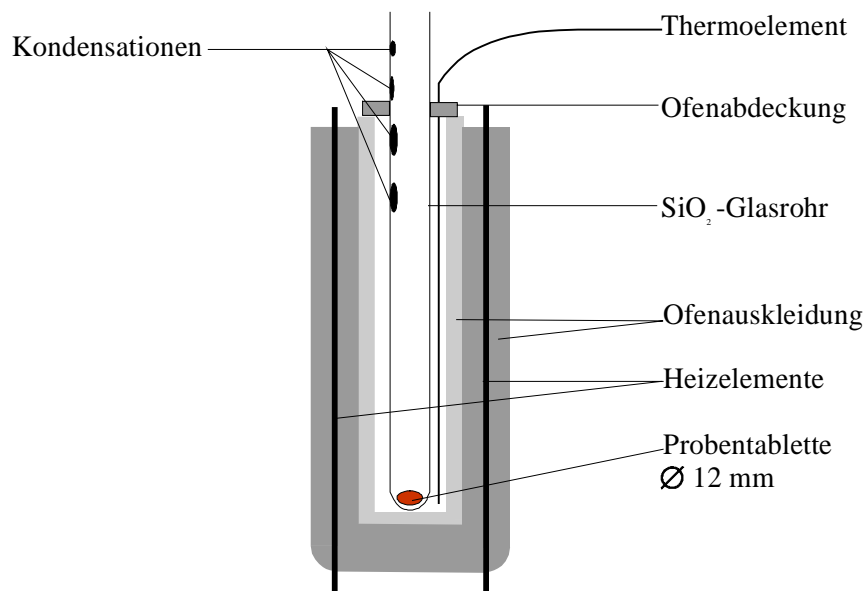


Abb. 2.5.1.: Versuchsaufbau zur Sinterung im Glasrohr im vertikalen Rohrofen

Die Verfahren 1 und 2 dienen zur Kornvergrößerung des Abbrandmaterials. Diese Kornvergrößerung soll eine spätere Trennung erleichtern, die vorher aufgrund der geringen Korngröße des Hämatits im Abbrand mit herkömmlichen Trennverfahren nicht möglich ist.

Die Tabletten werden jeweils bei Raumtemperatur in einen Ofen der Firma Naber-Industrieofenbau mit Euritherm-Steurelement gestellt und die Temperatur während 3 - 4 Stunden langsam auf die Sintertemperatur gebracht. Die Temperatur wurde zusätzlich mit einem Pt/Rh/Pt-Thermoelement der Firma LEMC kontrolliert und entsprechend nachgeregelt. Nach der jeweiligen Sinterzeit (siehe **Tab. 2.5.1.**) wurden die Tiegel aus dem Ofen entnommen und an Luft abgekühlt.

Die Phasenzusammensetzung und das Gefüge wurden vor und nach der Temperaturbehandlung mit XRD und am REM analysiert.

Im dritten Verfahren sollen flüchtige Phasen am kühleren Ende des Glasrohres aufgefangen und analysiert werden. Dazu werden die Tabletten in ein ca. 50 cm langes SiO₂-Glasrohr gegeben. Das nach oben offene Rohr wird in einen vertikalen Pyrox-Rohrofen mit Gulon-West-2050-Steurelement

gestellt, so daß ca. 10 cm des Rohres aus der oberen Ofenöffnung herausragen. Die Temperatur wird in Höhe der Tabletten am Boden des Ofens ebenfalls mit Hilfe eines Pt/Rh/Pt-Thermoelements gemessen und dementsprechend geregelt (**Abb. 2.5.1.**).

Nach Einführen des Rohres wurde der Ofen in 4 Stunden auf 800 °C gebracht, die Temperatur eine Woche gehalten und das Glasrohr entnommen. Da die sich am kalten Ende absetzenden Phasen stark hygroskopisch reagieren wurde das Rohr sofort nach der Entnahme mit einem Gummistopfen verschlossen und im Trockenschrank bei 100 °C bis zur Analyse aufbewahrt.

Die Tabletten als auch die am Glasrohr abgesetzten Phasen wurden röntgenographisch, am REM und am Polarisationsmikroskop analysiert.

3. Ergebnisse

3.1. Charakterisierung der Proben

In diesem Kapitel werden die unterschiedlich lang abgelagerten Abbrände mineralogisch, chemisch und physikalisch charakterisiert. Als Vergleichswerte dienen Literaturdaten und Analysen ähnlicher Abbrandmaterialien. Ein Probenplan befindet sich im **Anhang B (Abb. B.1.)**.

3.1.1. Probenbeschaffenheit

Am Institut für Hydrologie der GSF in München wurden neben Lysimetertests und Untersuchungen der hydrologischen Verhältnisse in Kelheim auch die hydraulischen und strömungsmechanischen Kenngrößen in Tracerversuchen [72], die spezifischen Gewichte, die Wassergehalte und das Gesamtporenvolumen der verschieden lang abgelagerten und frischen Abbrandproben bestimmt bzw. berechnet. Sie sind in **Tabelle 3.1.1.** zusammengefaßt. Das Gesamtporenvolumen der verwendeten Lysimetersäulen wurde aus der Lagerungsdichte und der spezifischen Dichte der Abbrandproben [73] berechnet. Die spezifischen Gewichte wurden nach der Pyknometermethode [74] bestimmt.

Tab. 3.1.1.: Physikalische und hydraulische Kenngrößen der Abbrandproben aus Kelheim [50]

Probe	spez. Gewicht [g/cm ³]	Effektive Porosität [%]	Porenvolumen [%]	Wassergehalt [Gew. %]	Abstandsgeschwindigkeit [cm/s]	longitudinale Dispersivität α [cm]
frisch II	4.47	51	67	14	$2.79 * 10^{-5}$	1.6
10a	2.63	35	51	23	$4.10 * 10^{-5}$	1.1
40a	3.73	48	61	26	$3.07 * 10^{-5}$	4.5
60a	2.79	40	65	39	$3.75 * 10^{-4}$	13.7

Die Werte für das spezifische Gewicht bestätigen den makroskopischen Eindruck des Gefüges der Abbrandproben (siehe **Tab. 2.1.1.**). Der makroskopisch homogene, feinkörnige und sehr dichte, frische Abbrand hat ein größeres spezifisches Gewicht, als der 40 Jahre abgelagerte Abbrand und vor allem die sehr grobkörnig und inhomogen erscheinenden 10 und 60 Jahre abgelagerten Proben. Eine eigene Messung der spezifischen Dichte an einer Probe des frischen Abbrands (frisch II) ergab einen Wert von 4.190 g/cm^3 mit einer Standardabweichung von 0.001 g/cm^3 . Aus der Korngrößenverteilung wurde der Durchlässigkeitskennwert $k_f [\text{ms}^{-1}]$ für die verschieden alten Kiesabbrände berechnet [75]. Frischer Abbrand hat die kleinste Durchlässigkeit mit $1.1 * 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$, derjenige der Probe 40a liegt mit $3.5 * 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$ ebenfalls in diesem Bereich. Die Durchlässigkeitskennwerte für die Proben 10a und 60a liegen dagegen um 2 Größenordnungen darüber (3.0 bzw. $1.3 * 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$). Damit liegt frischer und 40 jähriger Abbrand im Bereich "feinkörniger Sand" bis "schluffiger Sand" mit Durchlässigkeiten der Stufe "durchlässig" und die Proben 10a und 60a im Bereich "grobkörniger Sand" mit "starker" Durchlässigkeit [75]. Diese Ergebnisse entsprechen den in München bestimmten Werten der effektiven Porosität. Frischer Abbrand hat die größte Porosität und zeigt daher im Tracerversuch die geringste Abstandsgeschwindigkeit.

Bei Untersuchungen anderer Abbrände wurde der Durchlässigkeitskennwert k_f des verwendeten Abbrandmaterials mit $5.3 \cdot 10^{-6}$ angegeben [36]. Damit liegt er niedriger, also im Bereich von "schluffigem Sand" bis "tonigem Schluff" [75].

Die longitudinale Dispersivität α spiegelt die unterschiedliche Homogenität der Abbrandproben wieder. Frischer Abbrand ist makroskopisch homogen und zeigt geringe Werte für α . Die etwas inhomogenere Probe 40a und vor allem die sehr inhomogene Probe 60a haben dagegen höhere Dispersivitäten. Der Wert der makroskopisch ebenso inhomogenen Probe 10a entspricht nicht dieser Tendenz.

Der Wassergehalt ist im frischen Abbrand aufgrund des thermischen Herstellungsprozesses sehr gering, nimmt aber mit zunehmender Ablagerungszeit auf 20 - 25 Gew. % bzw. auf fast 40 Gew. % im 60 Jahre abgelagerten Abbrand zu. Der überwiegende Anteil des Wassers ist an Mineraloberflächen adsorbiert und in Neubildungen enthalten. Vor allem in frischem Abbrand ist ein Teil durch die Bildung freier Schwefelsäure gebunden. (Kap. 2.4. und 3.3.2.).

3.1.2. Bestimmung des Phasenbestands

Jeweils ca. 10 g der pulverförmigen und z.T. inhomogenen Proben der verschiedenen Abbrände wurden bei 60°C getrocknet bzw. auch ohne vorherige Trocknung in einem Mörser homogenisiert und röntgenographisch untersucht. Teilweise wurden auch einzelne, im optischen Mikroskop aussortierte Partikel separat analysiert. Eine Übersicht der identifizierten Phasen ist in **Tab. 3.1.2.1.** dargestellt.

Tab. 3.1.2.1.: Phasenzusammensetzung des Probenmaterials mit Einteilung in primäre bis tertiäre Phasen nach [13], (siehe Kap. 1.3.)

Probe	Hauptphasen		Phasengehalt < 5 Gew.%	
	primär ¹⁾	sekundär ²⁾ tertiär ³⁾	primär ¹⁾	sekundär ²⁾ tertiär ³⁾
frisch	Hämatit, Quarz, Gips	Gips	Feldspat, Magnetit, Sphalerit, Rutil, Pyrit	Jarosit, Alunit (?)
10a	Quarz, Gips, Feldspat, Pyrit, glasige Kesselschlacke	Gips	Hämatit, Magnetit Glimmer	Alunit, Jarosit,
40a	Hämatit, Quarz, Gips	Gips	Feldspat, Magnetit, Rutil, Glimmer	Jarosit, Schwertmannit (?)
60a	Quarz, Gips, Feldspat, glasige Kesselschlacke	Gips	Hämatit, Magnetit, Pyrit, Rutil, Pyroxen (Augit)	Jarosit, Alunit
Fk	Hämatit, Quarz	Anhydrit, Bassanit	Feldspat, Magnetit	<i>Ferricopiapit</i> , "Se- Mineral"
Safi	Hämatit, Quarz, Gips, Magnetit	Gips	Feldspat, Sphalerit, Pyrit	Jarosit, Basaluminit (?)
Flotpyr	Pyrit, Sphalerit, Quarz, Gips	Gips	Markasit, Feldspat	Jarosit, Melanterit

1) zum Zeitpunkt der Ablagerung vorhanden, 2) Bildung während der Ablagerung, 3) Entstehung während der Lagerung der aus der Halde entnommenen Proben

Auffällig sind schwarz-graue, geblähte, schlackeartige Körner bzw. Agglomerate und der geringe Gehalt an Hämatit in den Proben 10a und 60a. Beide bestehen hauptsächlich aus Quarz und Gips (**Anhang B, Abb. B.2.3. und B.2.5.**). Das spiegelt das makroskopisch unterschiedliche Gefüge dieser beiden Proben mit großen Anteilen an Quarzkieseln und anderen sand- und kieselartigen Partikeln wieder (siehe **Tab. 2.1.1.**). Die schlackeartigen Partikel konnten in Einzelanalysen als röntgenamorphes SiO₂-reiches Glas (wahrscheinlich Kesselschlacke) identifiziert werden. Da auch Sekundärmineralphasen der Verwitterung von Kiesabbränden, wie z.B. Jarosit, nachgewiesen wurden, scheint es sich um Abbrandreste zu handeln. Der Anteil an Kesselschlacke und an groben Kieseln bedeutet jedoch eine starke Vermischung mit Fremdstoffen. Die Eigenschaften dieser beiden Proben können deshalb nicht als charakteristisch für Kiesabbrandablagerungen gelten und sie werden für die späteren Elutionsuntersuchungen in Kapitel 3.3. nicht herangezogen.

Der frische Abbrand und 40a zeigen dagegen einen sehr ähnlichen Phasengehalt (**Anhang B, Abb. B.2.1. und B.2.4.**). Pyrit konnte dabei erst durch manuelles Auslesen gelber, metallisch glänzender Körner aus frischem Abbrand eindeutig identifiziert werden (**Anhang B, Abb. B.2.2.**). Auch der Nachweis von Magnetit gelang erst nach einer magnetischen Anreicherung. Amorphe Eisenoxidhydroxidkrusten und Überzüge, wie durch die Arbeitsgruppe in München beschrieben, wurden röntgenographisch nicht identifiziert [50, 51]. Vielmehr sind fast alle Partikel mit einer mehr oder weniger starken Schicht feiner Hämatitpartikel umgeben.

Durch den Vergleich mit verschiedenen Standardmischungen von Hämatit, Quarz, Gips und Jarosit bzw. Pyrit wurden die Mengenverhältnisse dieser primären bzw. sekundären Phasen röntgenographisch folgendermaßen abgeschätzt:

Frisch:	40a:
70 - 80 Gew. % Hämatit	60 - 70 Gew. % Hämatit
7 - 10 Gew. % Quarz	15 - 20 Gew. % Quarz
4 - 6 Gew. % Gips	4 - 6 Gew. % Gips
1 - 3 Gew. % Jarosit	2 - 4 Gew. % Jarosit
0.5 - 1 Gew. % Pyrit	kein Pyrit

Die quantitative Bestimmung des Pyritanteils durch Lösen in Citrat-Bikarbonat-Dithionit hatte keinen Erfolg (Methodenbeschreibung siehe Kap. 2.2.3.). Der Rückstand des Abbrands nach der Behandlung enthielt neben Quarz, Glimmer und Feldspäten auch Reste an Hämatit und Magnetit. Pyrit konnte röntgenographisch im Rückstand nicht nachgewiesen werden. Die Pyritkonzentration im Abbrand scheint für diese Methode zu gering zu sein.

Eine zum Vergleich untersuchte Abbrandprobe aus Safi/Marokko hat ungefähr die gleiche Phasenzusammensetzung wie Abbrand aus Kelheim. Es treten die gleichen Sekundärminerale Gips und Jarosit auf.

Die Gitterkonstanten des Hämatits des frischen Abbrands wurden verfeinert und zeigen keine Abweichungen von reinem Hämatit durch evtl. Einbau von z.B. Al in die Hämatitstruktur (**Anhang B, Tab. B.1.**).

Der in allen Proben in geringen Mengen enthaltene Jarosit sollte anhand von Gitterkonstantenverfeinerungen näher definiert werden. Aufgrund der wenigen vorhandenen Linien im

Röntgenpulverdiffraktogramm sind die Ergebnisse allerdings nicht eindeutig. Die errechneten Gitterkonstanten entsprechen aber dem eines Natrojarosits ($\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, siehe Kapitel 3.2.1.). Prozeßdurchläufer sind Quarz, Rutil, Glimmer, Feldspäte und der geringe Anteil an Pyrit im frischen Abbrand, der bei der Röstung nicht oxidiert wurde. Sowohl Quarz als auch Feldspäte sind im untersuchten Flotationspyrit nachweisbar.

Die Magnetitpartikel bestehen aus Kugeln- bzw. Hohlkugeln und haben dendritische Wachstumsformen auf der Oberfläche (**Abb. 3.1.2.1.**). Sie scheinen aus einer eutektische Schmelze aus 56.3 % FeS-43.8 % FeO bei 940°C und lokal niedrigem Sauerstoffpartialdruck gebildet worden zu sein.

Der Filterkuchen aus der Waschsäurefiltration der Südchemie AG Kelheim besteht ebenfalls hauptsächlich aus Hämatit, Quarz und viel Ca-Sulfat mit und ohne Wasser. Als Nebenphasen findet man Magnetit, Feldspat und Ferricopiapit ($\text{Fe}_{4,67}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \times 20 \text{H}_2\text{O}$) [76]. Dieser bildet sich auf der Oberfläche der ca. 6 cm großen Filterkuchenstücke. Er wächst in gelb-grauen Ausblühungen plättchenförmig während der Lagerung und der damit verbundenen langsamen Trocknung als tertiäre Neubildung. Auf seiner Oberfläche sind kleinere Partikelagglomerate mit hohen Selengehalten nachweisbar (**Abb. 3.2.1.2.**). Sie scheinen über Kapillartransport auf die Oberfläche des neu gebildeten Ferricopiapits gelangt und als separate Phase kristallisiert zu sein.

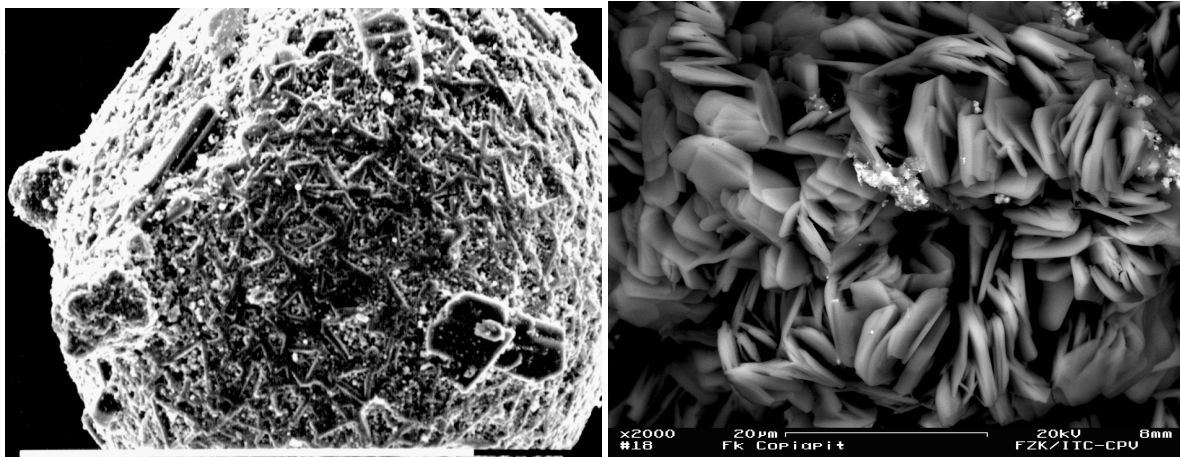


Abb. 3.1.2.1.: SE-FE-REM-Aufnahme einer Magnetitkugel aus einer Probe des frischen Abbrands (Maßstabballen weiß 0.1 mm)

Abb. 3.1.2.2.: BSE-FE-REM-Aufnahme der Ferricopiapitplättchen mit Se-haltigen Partikelagglomeraten (heller) auf der Oberfläche des Filterkuchens

Die chemische Zusammensetzung der Plättchen wurde mit EDX bestimmt (**Tab. 3.1.2.2.**). Die Messwerte für Fe sind zu hoch. Das Fe/S-Verhältnis ist dadurch deutlich höher, als aus der Formel berechenbar (0.9 im Vergleich zu 0.8 aus der Formel [76]). Zusätzlich wird ein deutlich geringerer Sauerstoffgehalt gemessen, was aber in der Methode begründet liegt. Der Nachweis leichter Elemente ist in der EDX schwierig und bedarf besonderer Verfahren [77].

Die selenhaltige Phase konnte keinem Mineral eindeutig zugeordnet werden, da für die Analyse der Partikel aufgrund ihrer Größe immer Elektronen aus dem Ferricopiapit mit zum Ergebnis beitragen. Außerdem konnte sie röntgenographisch nicht identifiziert werden. Das XRD-Spektrum weist neben den Reflexen des Ferricopiapits nur Reflexe von Hämatit, Anhydrit und Bassanit auf (Reflexliste: **Anhang B, Tab. B.2.**).

Tab. 3.1.2.2.: Chemische Zusammensetzung des Oberflächenbelags der Filterkuchenstücke aus standardlosen EDX-Messungen und Literaturwerte für Ferricopiapit

Element	Ferricopiapit (exp.)		[76]	Se-Partikel	
	Gew. %	Mol. %	Mol. %	Gew. %	Mol. %
O	50.2	73.3	81.2	44 - 47	69 - 73
Si	-	-	-	3 - 12	3 - 11
S	19.1	13.9	10.6	6 - 7	5 - 6
Ca	-	-	-	1 - 3	0.5 - 2
Fe	30.7	12.8	8.2	20 - 36	9 - 16
Se	-	-	-	5 - 15	2 - 5

3.1.3. Chemische Zusammensetzung

Die chemischen Zusammensetzungen der Abbrände, des Filterkuchens, eines Flotationspyrits aus Bor in Jugoslawien und verschiedener Siebfraktionen des frischen Abbrands wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) an den festen Proben bestimmt (**Tab. 3.1.3.1.**).

Bei einer Messung des Gesamtkohlenstoffgehalts an frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand konnte in beiden Proben kein Kohlenstoff nachgewiesen werden.

Tab. 3.1.3.1.: Chemische Zusammensetzung der Abbrandproben und des Flotationspyrits aus RFA-Messungen (in Gew. %) mit Standardabweichung aus 3-4 Vergleichsmessungen (\pm)

Haupt-Komponenten	Frisch I	Frisch II	10a	40a	60a	Fk	Flotpy
Fe	57 \pm 1.4	55 \pm 1.6	11.3	45.7 \pm 0.8	5.7	30.6	26.1
O	33 \pm 2	34 \pm 3	44.9	35.8 \pm 0.2	45.6	47	48.0
S	2.8 \pm 0.1	3.2 \pm 0.8	9.7	2.5 \pm 0.2	9.56	4.77	23.2
Si	3.9 \pm 0.1	2.9 \pm 0.2	21.3	9 \pm 2	18.8	3.66	1.05
Al	1.1 \pm 0.1	1.1 \pm 0.1	3.31	1.99 \pm 0.07	6.4	0.25	0.38
Ca	0.68 \pm 0.09	1.14 \pm 0.09	6.22	1.3 \pm 0.1	9.49	3.15	0.38
Na	0.36 \pm 0.03	0.29 \pm 0.05	0.23	n. n.	0.39	n.n.	n. best.
Mg	0.16 \pm 0.03	0.2 \pm 0.2	0.03	0.13 \pm 0.01	0.71	0.07	0.22
K	0.306 \pm 0.008	0.29 \pm 0.03	1.31	0.6 \pm 0.04	2.01	0.03	0.10
Mn	0.207 \pm 0.003	0.3 \pm 0.1	0.03	0.042 \pm 0.003	0.04	0.14	0.045
Ti	0.14 \pm 0	0.120 \pm 0.005	0.24	0.10 \pm 0.01	0.38	0.16	0.02
P	0.11 \pm 0.007	0.089 \pm 0.005	0.12	0.039 \pm 0.002	0.07	0.01	0.023
C	n. best.	0	n. best.	0	n. best.	n. best.	n. best.

Schadstoff-Komponenten	Frisch I	Frisch II	10a	40a	60a	Fk	Flotpy
Zn	0.30±0.03	0.7±0.3	0.17	0.9±0.2	0.08	0.062	0.245
Cu	0.32±0.03	0.2±0.1	0.16	0.6±0.1	0.01	0.04	0.06
Pb	0.040±0.004	0.37±0.02	0.32	1.1±0.3	0.1	0.41	0.05
Co	0.040±0.005	0.07±0.05	n.n.	0.012±0.002	n.n.	n.n.	n. best.
Ni	0.019±0.009	0.010±0.005	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n. best.
As	0.020±0.003	0.041±0.005	0.03	0.100±0.004	0.02	0.02	0.02
Se	n.n.	0.01±0.05	n.n.	n.n.	n.n.	7.27	n. best.
Cr	0.010±0.001	0.011±0.005	0.007	n.n.	0.01	0.026	n. best.
Summe	0.75	1.41	0.69	2.71	0.22	7.83	0.375

- Frisch: Die Gehalte an F (< 0.2), Se, Ag, Cd, Sn, und Hg der Probe frisch I liegen unterhalb der Nachweisgrenze der RFA (< 0.007). In frisch II ist die Konzentration von Se mit 0.01 über der Nachweisgrenze, die anderen Elemente liegen auch hier darunter.
- 10a, 60a: Bei diesen beiden Proben liegen zusätzlich zu den oben genannten Elementen noch die Konzentrationen von Co, Ni und Se unterhalb der Nachweisgrenze.
- 40a: Die Konzentrationen der Elemente F, Na, Cr, Ni, Se, Ag, Cd und Hg liegen unterhalb der NWG. Sn ist mit 0.02 Gew. % nachweisbar.
- Fk: In dieser Probe liegen F, Na, Co, Ni, Ag und Cd unterhalb der NWG. Sn und Hg sind mit 0.01 bzw. 0.1 Gew. % nachweisbar.

In frischem Abbrand bzw. in der Probe 40a sind ca. 45.7 - 57 Gew.% Eisen enthalten, das hauptsächlich in Form von Hämatit vorliegt. Die mit Fremdstoffen vermischten Proben 10a und 60a dagegen enthalten nur 5.7 - 11.3 Gew. % Eisen und in der Summe ca. 25 Gew. % Silizium und Aluminium, die Gehalte an Kalzium und Kalium sind deutlich höher als in den Proben frisch und 40a. Der Gehalt an potentiell toxischen Inventaren liegt bei 10a und 60a zwischen 0.2 und 0.7 Gew.%, bei den Proben frisch und 40a etwas höher bei 0.7 - 2.7 Gew. % (**Abb. 3.1.3.1.**). Die meisten Schadstoffe enthält die Probe 40a. Bestimmte Elemente wie Na, Mg, Cr und Mn sind im Vergleich zu frischem Abbrand eindeutig abgereichert. Möglicherweise war der 40 Jahre abgelagerte Abbrand zum Zeitpunkt seiner Ablagerung chemisch/mineralogisch anders zusammengesetzt als frischer Abbrand.

Die chemische Analyse der Proben bestätigt die nach der röntgenographischen Phasenanalyse festgestellte Verunreinigung der Proben 10a und 60a mit silikatischen Schlacken und Quarz-Kiesel.

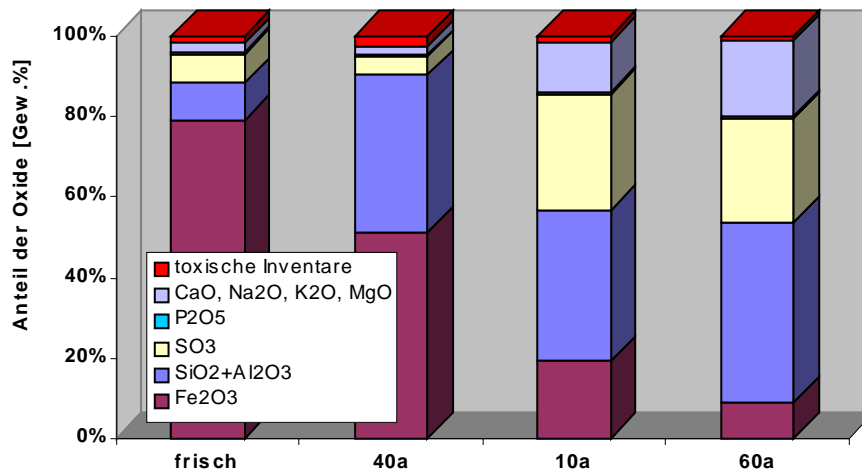


Abb. 3.1.3.1.: Hauptbestandteile der verschiedenen Abbrandproben frisch, 40a, 10a und 60a aus RFA-Messungen

Auffällig ist die hohe Konzentration von Selen im Filterkuchen. Selen wird beim Röstprozeß aufgrund seines hohen Dampfdrucks als SeO_2 (Sublimation ab $160\text{ }^\circ\text{C}$) ausgetrieben und im Filterrückstand angereichert. Dieses Verhalten ist lange bekannt. Das Element Selen wurde sogar im Filterrückstand einer schwedischen Schwefelsäurefabrik im Jahre 1817 von Berzelius zum ersten Mal nachgewiesen [14]. Es handelt sich bei dem untersuchten Filterrückstand um Konzentrationen von ca. 7 Gew. %, die durchaus nutzbar sind.

Neben Se werden die Elemente Pb, Hg, Sn, Cr und Ca im Filterkuchen leicht angereichert. Hg und Sn sind nur im Filterkuchen mit RFA nachweisbar. Die Elemente Zn und Cu sind eindeutig abgereichert. Eine getrennte Aufbereitung des Filterrückstands vom übrigen Abbrand wäre sinnvoll. Leider werden aber im industriellen Prozeß alle Rückstände gemischt und als Gesamtreststoff Kiesabbrand deponiert. Im frischen Abbrand liegt die Selenkonzentration nur noch bei 0.01 Gew. %.

Der Rohstoff Flotationspyrit enthält nur geringe Schadstoffkonzentrationen. Das ist eine Folge der heute durchgeführten Reinigung des Pyriterzes am Ort der Gewinnung durch Flotation. Das hat dazu geführt, daß z.B. die Sachtleben Chemie AG in Duisburg die Röstung wiederaufgenommen hat und den Rückstand als Eisenerzkonzentrat als Zuschlagsstoff für die Zementindustrie, zur Blähtonherstellung oder als Schlackenbildner in der NE-Hüttenindustrie vermarkten kann. Sie beziehen sehr reine Flotationspyrite aus Finnland [78].

Zum Vergleich sind in **Tab. 3.1.3.2.** die in dieser Arbeit bestimmten Gehalte einiger Elemente im Kelheimer Abbrand und Literaturdaten aufgeführt [14, 16, 48]. Der Vergleich mit Abbränden aus der Röstung von Pyriten gesicherter Herkunft zeigt, daß in Kelheim eine Mischung verschiedenener Pyrite geröstet wurde. Leider ist die Herkunft der Pyrite vor 1960 nicht mehr zu klären. Ab 1960 wurden immer Mischungen von Pyrit aus Bor, Waldsassen und Meggen, später auch aus Rußland und Rumänien geröstet. Auszüge der chemischen Zusammensetzung dieser Pyrite und ihre Verwendung im Laufe der Jahre finden sich im **Anhang B (Tab. 3.1.-3.)**. Von der GSF in München [50] wird angegeben, daß während der 60 Jahre Deponierung, die für die Probenahme entscheidend sind, immer gleiche Pyritzusammensetzungen geröstet wurden. Die Herkunft dieser Information konnte jedoch nicht geklärt werden.

Tab. 3.1.3.2.: Gehalte einiger Elemente in Kiesabbränden aus Kelheim und Literaturwerte

¹: Kiesabbrände aus Pyriten genannter Herkunft [48]; ²: Durchschnittliche Gehalte in Kiesabbränden [14]; ³: schwarze Abbrände von 1850 - 1948 [16]; ⁴: rote Abbrände von 1948 - 1983 [16]

Gew. %	frisch	nach Römpp ²	Waldsassen ¹	Meggen ¹	Bor (Jugosl.) ¹	Falun (Schweden) ³	Falun (Schweden) ⁴
Fe	55 - 58	54 - 58	53.1	58.1	56.7	56.7	60.8
Zn	0.3 - 1.1	2 - 3.5		0.04 - 1.2**	0.04 - 0.1**	1.76	0.75
Mn	0.2 - 0.4					0.2	0.1
Cu	0.1 - 0.4	0.8 - 1.5	0.75	0.04	0.74	0.37	0.15
S	1.8 - 4.2	2.5 - 4	1.1	1.3	1.0	2	0.5
Pb	0.04 - 0.39	0.3 - 0.7	0.05	0.18	Spuren	0.47	0.21
Gang-art*	ca. 10	6 - 10				11.1	6.0

in ppm:

Co	350 - 1500	300 - 1500				76	114
Ag	< 60	25 - 50				40	23
Au	< 30	0.5 - 1.5					n. best.
Ni						29	51
Cd	< 60	40 - 100				161	20
Tl	< 26	15 - 45					n. best.
P	920 - 1230					606	63

*: Kieselsäure, Tonerde und Kalk

** : Konzentrationen in Pyriten dieser Herkunft

Der Vergleich der Schadstoffgehalte in Kiesabbrand mit Grenzwerten verschiedener Richtwertsysteme für z.B. Klärschlamm oder kontaminierte Böden zeigt, daß alle Richtwerte z.B. nach Kloke [66] überschritten werden. Nach dem System der Holland Liste (Niederländischer Leitfaden zur Bodenbewertung und Sanierung, [66]) besteht eindeutig Sanierungsbedarf, da die Konzentrationen an Co, Cu, Zn, As und Pb im Abbrand den dritten Prüfwert C überschreiten (Prüfwerte überschritten: **fett** in **Tab. 3.1.3.3.**). Der Referenzwert B der Holland Liste gilt bei diesem Bewertungssystem als ein Prüfwert. Wenn die Konzentrationen an einem Element im Reststoff den Wert B überschreiten, sind genauere Untersuchungen vorgeschrieben. Bei Überschreiten des Prüfwerts C muß eine Sanierung durchgeführt werden.

Tab. 3.1.3.3.: Chemische Zusammensetzung von Abbrand, Abraummateriale des Braunkohletagebaus (verschiedene Sande), eines Basalts³ und Grenzwerte der Holland- und Kloke-Liste [66]

In [mg/kg]	Abbrand frisch	Abbrand 40a	HT-MVS ¹	Abraum ²	Basalt ³	Kloke	Holland B	Holland C
Cr	50 - 150	n.n.	1000 - 1100	150 - 1030	700	100	250	800
Co	350 - 1500	120	n. best.	8 - 12	n. best.	50	50	300
Ni	50 - 280	n.n.	200 - 400	14 - 44	200	50	100	500
Cu	1000 - 3500	6000	400 - 1800	8 - 22	500	100	100	500
Zn	2700 - 11000	9000	1600-17000	36 - 68	400	300	500	3000
As	170 - 460	1000	n. best.	12 - 35	n. best.	20	30	50
Pb	360 - 3900	11000	300 - 4000	8 - 24	300	100	150	600

¹ Hochtemperatur-Müllverbrennungsschlacke, experimentell [79]

² Abraummateriale aus Braunkohletagebauen in Zwenkau und Garzweiler [80]

³ Teichelberg, Oberpfalz berechnet aus [79]

fett: Gehalte im frischen Abbrand über Grenzwert, **fett-kursiv:** auch Gehalte von 40a über Grenzwert

3.1.4. Korngrößenverteilung und spezifische Oberfläche

Zur Differenzierung einzelner Korngrößenfraktionen wurden alle Kelheimer Abbrandproben trocken gesiebt. Die einzelnen Fraktionen wurden ausgewogen und danach separat untersucht.

Die Korngrößenverteilung spiegelt die bereits festgestellten Unterschiede in Farbe und makroskopischem Gefüge der verschieden lang abgelagerten Abbrände wieder.

Nach den Siebanalysen besteht frischer Abbrand zu mehr als 50 % aus Teilchen unter 100 µm. Dieser Medianwert verschiebt sich in Richtung 300 µm bei der Probe 40a. Die Verteilung ist bei beiden Proben bis in sehr feinkörnige Bereiche hinein relativ breit (**Abb. 3.1.4.1.**).

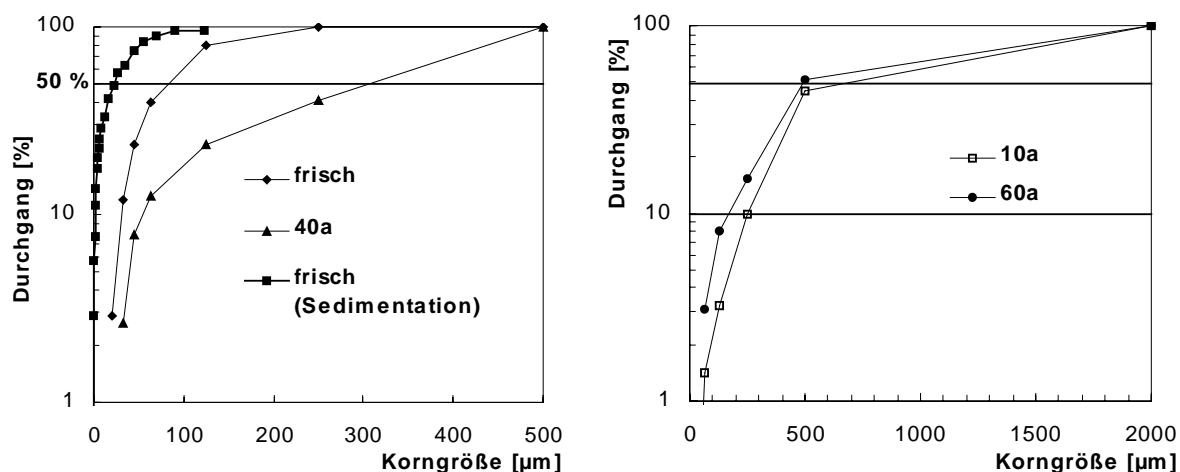


Abb. 3.1.4.1.: Sieblinien der Abbrandproben frisch, 40a, 10a und 60a aus Trockensiebanalysen und Vergleich mit einer Sedimentationsanalyse des frischen Abbrands (Beschreibung siehe Kap. 2.2.4.)

Die 10 und 60 Jahre alten Ablagerungen sind gröber und haben einen geringen Anteil an Feinkorn. Für die Probe 10a liegt der Medianwert bei 500 µm, für die Probe 60a liegt er bei 700 µm. Da es sich bei

den groben Partikeln nicht nur um Agglomerate handelt, sondern z.B. um gewachsene Quarzkörner, ist das ein weiteres Indiz für Vermischung mit Fremdmaterial.

Nach der Korngrößenbestimmung von frischem Abbrand in einem Sedimentationsmedium und nach 5 Minuten Ultraschallenergieeintrag sind

ca.	90 % der Partikel	< 65 µm
ca.	50 % der Partikel	< 20 µm (Medianwert)
ca.	25 % der Partikel	< 5 µm
ca.	8 % der Partikel	< 1 µm.

Durch Ultraschallenergieeintrag werden Agglomerate getrennt und die Sieblinie wird steiler und zu kleineren Korngrößen verschoben (siehe **Abb. 3.1.4.1.**).

Rechenexempel: 90 % der Partikel des frischen Abbrands sind kugelförmig mit einem Durchmesser von 65 µm. Die spezifische Oberfläche berechnet sich zu 0.02 m²/g.

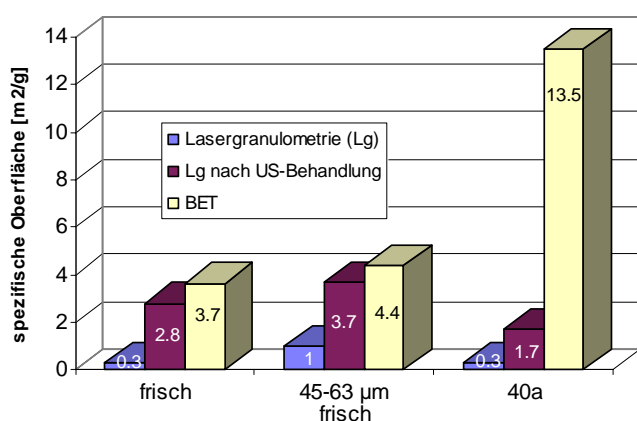
Wenn 50 % der Partikel eine Korngröße von 20 µm aufweisen, repräsentiert das eine spezifische Oberfläche von 0.04 m²/g.

Aus den Ergebnissen der Trockensiebung wurde die spezifische Oberfläche der verschiedenen Abbrandproben berechnet (Kap. 2.2.4.).

frisch:	1.9 * 10 ⁻² m ² /g
40a:	1.3 * 10 ⁻² m ² /g
10a:	4.2 * 10 ⁻³ m ² /g
60a:	4.5 * 10 ⁻³ m ² /g

Sie liegen weit unter den nach Literaturangaben für Hämatit zu erwartenden Wert von ca. 5 m²/g [81]. Die aus lasergranulometrischen Messungen und nach der BET-Methode ermittelten Werte entsprechen in ihrer Größenordnung den Literaturwerten (**Abb. 3.1.4.2.**).

Werden die Teilchen vor der lasergranulometrischen Messung durch Ultraschallenergieeintrag (15 min) dispergiert, ergibt sich eine größere spezifische Oberfläche.



Aus Trockensiebanalysen berechnete spezifische Oberfläche des frischen und des 40-jährigen Abbrands:

frisch:	0.0185 m ² /g
40a:	0.0129 m ² /g
45-63µm frisch:	0.0037 m ² /g

Abb. 3.1.4.2.: Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Oberfläche mit verschiedenen Methoden (US = nach Ultraschallenergieeintrag)

Die lasergranulometrisch bestimmte spezifische Oberfläche der Korngrößenfraktion 45 - 63 µm der Trockensiebung des frischen Abbrands zeigt sehr ähnliche Werte wie ungesiebter frischer Abbrand. Die leicht erhöhten Werte können darauf zurückgeführt werden, daß auf jeden Fall größere Partikel

durch den Siebvorgang entfernt wurden. Der Wert für die spezifische Oberfläche (Lg, BET) liegt aber auch hier deutlich über dem aus der Teilchengröße von 45 - 63 µm berechneten Betrag.

Die BET-Messungen der spezifischen Oberfläche des 40 Jahre abgelagerten Abbrands nach der Temperung bei 150°C und bei 300°C ergaben den gleichen Wert von 13.66 m²/g, eine Wiederholungsmessung (150°C Temperung) ergab eine spezifische Oberfläche von 13.14 m²/g (Versuchsbeschreibung siehe Kap. 2.2.4.). Damit ist sie deutlich größer als die Oberfläche von frischem Abbrand. Die spezifische Oberfläche, berechnet aus der lasergranulometrischen Bestimmung der Korngrößenverteilung ist kleiner als die des frischen Abbrands. Das bedeutet, die große Oberfläche des alten Materials wird durch eine größere Oberflächenrauigkeit der einzelnen Partikel und eine größere, offene Porosität ohne Verringerung der Korngröße verursacht. Diesen Effekt kann man auch bei der Untersuchung des Gefüges im Elektronenmikroskop beobachten. Die Oberflächen z.B. der Silikate des 40 Jahre abgelagerten Abbrands sind viel poröser und weisen viele Risse auf (siehe Kapitel 3.2.5). Gleichzeitig ist das feinporige Gefüge des Hämatits erhalten geblieben. Feinkörnige Neubildungen tragen zusätzlich zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche bei.

Zur näheren Betrachtung der kleinen Partikel wurden Analysen des frischen Abbrands am Transmissionselektronenmikroskop (TEM) unternommen. Die Aufnahmen bestätigen die Ergebnisse der Korngrößenmessungen und zeigen sowohl Partikel von ca. 1 µm und kleiner, als auch größere Körner und Agglomerate. Die kleinsten, in **Abbildung 3.1.5.6.** wenig transparenten, dunklen Partikel, sind als Hämatit bestimmt worden (Kap. 3.1.5).

3.1.4.1. Chemische Zusammensetzung der verschiedenen Siebfractionen

Ungeachtet der oben beschriebenen Probleme wurde die chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen mit RFA untersucht. Dabei konnten gegenüber der Konzentrationen in der Probe frisch II hauptsächlich Anreicherungen von Pb, K, Ti, Cr, Si sowie von As, Zn, P, Al, Mn und Cu in der Fraktion unter 20 µm beobachtet werden (siehe **Tab. 3.1.4.1.1. und 3.1.3.1.**). Abgereichert in dieser Fraktion ist dagegen Ca, Fe, Se und S. Im Fall des Ca beträgt die Abreicherung ca. 90 %. In den zugehörigen XRD-Analysen konnte kein Gips mehr nachgewiesen werden. Erst in den Fraktionen > 32 µm ist Gips wieder deutlich nachweisbar. Dementsprechend nehmen die S- und Ca-Gehalte mit der Korngröße zu (siehe **Anhang B, Abb. B.2.1.**). Der Schwefelgehalt ist in der Fraktion < 20 µm nur leicht abgereichert, was auf weiter(e) Schwefelquelle(n) neben Gips hinweist. Diese S-haltigen Phasen scheinen feinkörnig zu sein oder haften an der im Feinkornbereich großen Oberfläche der anderen Partikel.

Der Gehalt an Fe ist in allen Fraktionen fast gleich, aber etwas niedriger als der Gehalt der Summenprobe. Allerdings liegt der Unterschied innerhalb der Fehlergrenze des Verfahrens. Die Konzentrationen der Elemente Na, Mg, Co und Sauerstoff sind in allen Fraktionen gleich der Konzentration in der ungesiebten Probe und werden hier nicht aufgeführt.

Tab. 3.1.4.1.1.: An- und Abreicherungen bestimmter Elemente in den Trockensiebfraktionen des frischen Abbrands im Vergleich zur ungesiebten Probe (AF+/-= An-/Abreicherungsfaktoren zwischen den Konzentrationen in der Gesamtprobe im Vergleich zu der Fraktion mit der maximalen Konzentration - **fett** und in der der Minimalkonzentration - unterstrichen)

Element	> 125 µm	125 - 63 µm	63 - 45 µm	45 - 32µm	32 - 20 µm	< 20 µm	AF+	AF-
Al	1.0	<u>0.82</u>	0.97	1.0	1.13	1.42	1.3	0.8
Si	2.9	<u>2.0</u>	2.5	2.85	3.35	4.26	1.5	0.7
P	0.09	<u>0.07</u>	0.08	0.09	0.09	0.12	1.3	0.8
S	4.1	3.6	3.5	3.37	<u>3.13</u>	3.18	1.1	0.9
K	0.25	<u>0.20</u>	0.25	0.29	0.37	0.53	1.8	0.7
Ca	1.5	1.39	1.24	1.28	0.98	<u>0.14</u>	1.3	0.1
Ti	0.16	<u>0.10</u>	<u>0.10</u>	0.11	0.14	0.21	1.7	0.9
Cr	n.n.	<u>0.009</u>	0.010	<u>0.009</u>	0.013	0.02	1.5	0.8
Mn	0.21	<u>0.17</u>	0.18	0.21	0.24	0.30	1.1	0.6
Fe	53.5	54.7	54.3	54.8	54.1	<u>51.4</u>	1	0.6
Co	n.n.	0.03	0.03	n.n.	0.03	0.03	1	1
Cu	0.18	<u>0.16</u>	0.17	0.19	0.22	0.27	1.1	0.6
Zn	0.48	<u>0.42</u>	0.51	0.64	0.78	0.98	1.2	0.5
As	<u>0.03</u>	<u>0.03</u>	n.n.	0.04	0.05	0.06	1.4	0.6
Se	0.009	0.008	<u>0.004</u>	0.006	n.n.	<u>0.004</u>	1.7	0.7
Pb	0.34	<u>0.27</u>	0.30	0.38	0.53	0.81	2.2	0.7

Röntgenographisch konnten in den verschiedenen Trockensiebfraktionen keine Phasenreicherungen festgestellt werden. Ausnahme bildet dabei die Fraktion > 125 µm in der mehr Quarz als in den anderen Fraktionen und kein Jarosit enthalten ist.

Die Trockensiebfraktionen der 10, 40 und 60 Jahre abgelagerten Abbrände zeigen ebenfalls keine eindeutige Phasenverteilung nach Korngrößen. Die Anreicherung von Quarz in den größeren Fraktionen ist aber bei allen gegeben. Die Untersuchung der Feinfraktionen von < 32 µm und 32-45 µm der Probe 40a zeigte Anreicherungen der Elemente S, Ca, As und Pb um einen Faktor 2-3. Die Elemente Al, K, Cu, Zn und Mn sind leicht gegenüber der ungesiebten Probe angereichert (AF: 1.2-1.3). Abgereichert sind Fe und Si. Im Unterschied zum frischen Abbrand ist Gips bzw. Bassanit in der Feinfraktion nachweisbar, was auf sekundäre oder tertiäre Bildung von feinkörnigem Gips bzw. Bassanit während der Ablagerung oder bei der Trocknung hinweist.

3.1.5. Mikroskopische Gefügeuntersuchungen

Zur Aufklärung des Gefüges und der Morphologie wurden Streupräparate und Anschliffe von frischem und 40 Jahre abgelagertem Abbrand unter dem Stereomikroskop, im REM und im TEM betrachtet. Es konnten dabei folgende Partikel unterschieden werden:

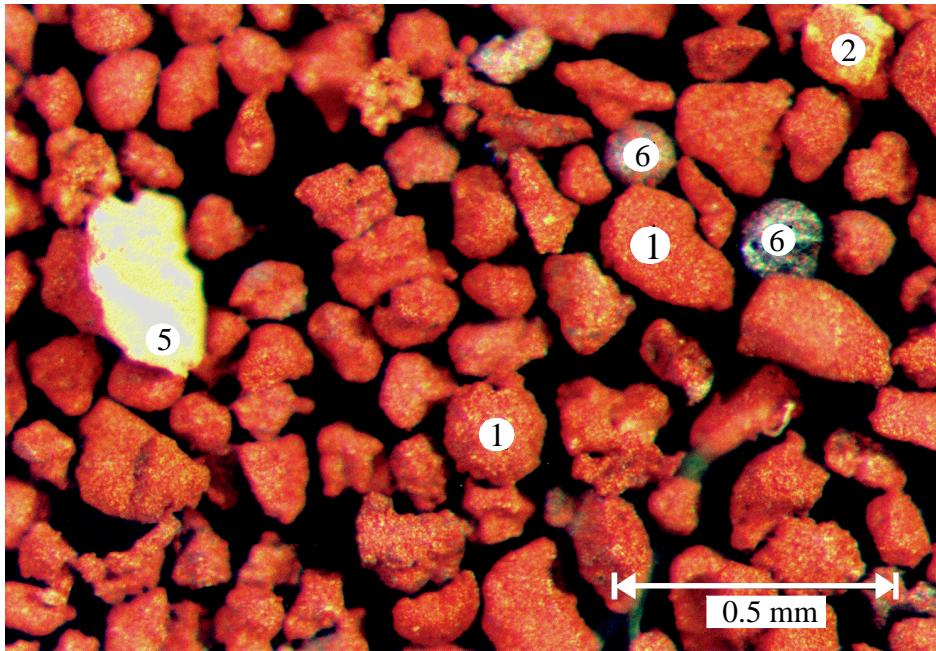


Abb. 3.1.5.1.: Übersichtsaufnahme des Gefüges von frischem Abbrand: 1) Hämatit, 2) Quarz, 5) Gips, 6) Magnetit

- 1) Rote Partikel bzw. Agglomerate unbestimmter Kornform und schwammartiger Struktur, die hauptsächlich aus **Hämatit** bestehen. Die Agglomerate enthalten aber auch **Quarz** und **Gips**. Ursache des Gefüges: Beim Röstvorgang wird Pyrit oxidiert, S entweicht als SO_2 -Gas; zurück bleibt ein poröses Gefüge des oxidierten Eisens in Form von schwammartigen Hämatitagglomeraten (**Abb. 3.1.5.1.** und **3.1.5.3.**).
- 2) Grobe, fettglänzende **Quarzpartikel** deren Oberfläche mehr oder weniger stark mit kleineren **Hämatitpartikeln** belegt ist (Prozeßdurchläufer) (**Abb. 3.1.5.1.**)
- 3) Metallisch-glänzende, gelbliche **Pyritagglomerate** (ca. 1 mm), die bei Druckanwendung zerfallen. Die zerfallenen Einzelpartikel weisen glatte Kanten und Oberflächen auf und zeigen muscheligen Bruch, es gibt keine sichtbaren Oxidationsschichten auf den Oberflächen (Prozeßdurchläufer).
- 4) Orange verfärbte, aufgeplatzte bzw. geblähte **Gipskörner**, deren Oberfläche ebenfalls mit **Hämatit** belegt ist. Hierbei könnte es sich um primäre Gipspartikel handeln, die beim Röstprozeß nicht zersetzt wurden (**Abb. 3.1.5.2.**).
- 5) Feine, weiße **Gipsplättchen** ohne **Hämatitbelegung** die als Phasenneubildung während der Lagerung entstehen (**Abb. 3.1.5.1.** und **3.1.5.2.**).

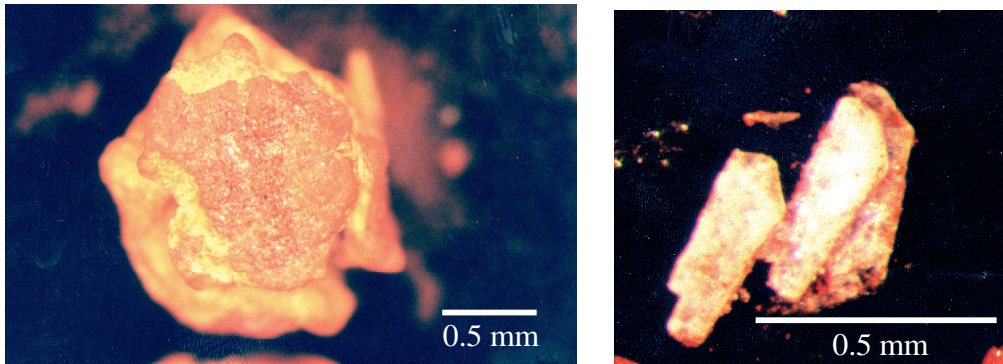


Abb. 3.1.5.2.: Zwei verschiedene Formen von Gips im frischen Abbrand, links: primärer Gips (siehe 4), rechts während der Lagerung neu gebildeter Gips, (siehe 5)

- 6) Grau-schwarze, metallisch glänzende, kugelartige Partikel, z.T. auch Hohlkugeln die nach einer Magnettrennung als **Magnetit** identifiziert werden konnten. Sie haben einen Durchmesser von ca. 125 μm . Die Oberflächen zeigen z.T. dendritische Wachstumsformen und sind ebenfalls häufig mit Hämatit belegt (**Abb. 3.1.5.4.**).

Erklärungsansatz für das Gefüge: Die Reaktionen im Wirbelbett laufen scheinbar nicht homogen. Es treten Zonen höherer Temperatur und unterschiedlicher Eh-Bedingungen auf, was zur Teilaufschmelzung des Fe-Oxids bzw. eines eutektischen Gemisches aus Fe-O-S und zu keiner vollständigen Oxidation des Fe(II) aus dem Pyrit führt. Möglicherweise wird die Fe-O-S-Schmelze weiter oxidiert und S entweicht. Bei einer anschließenden Abschreckung erstarren Schmelztropfen kugelförmig.

- 7) Massive **Feldspatpartikel** von ca. 50 μm Größe, die meist mit Hämatitschichten umgeben sind. Hämatitpartikel füllen auch Risse und Spalten der Körner, die keine Verwitterungserscheinungen zeigen (Prozeßdurchläufer). Röntgenographisch und durch EDX-Analysen ist eine Differenzierung in Na- und K- Feldspat möglich (**Abb. 3.1.5.5.** und **Tab. 3.1.5.1.**)
- 8) Verschiedene **Alumosilikate**, deren eindeutige Identifizierung wegen der geringen Gehalte nicht möglich ist. Allgemein enthalten diese Phasen geringe Konzentrationen an Alkali- und Erdalkalimetallen und Schwermetalle wie Zn, Cu, Pb und auch As (**Abb. 3.1.5.5.** und **Tab. 3.1.5.2.**)

in Mol. %	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Mg-Ca-Al-Silikat	-	41.4	4.1	46.5	-	7.3	0.8
"Feldspat" (Albit)	18.6	-	16.0	63.1	0.4	1.2	0.7
idealer Albit	12.5	-	12.5	75	-	-	-

Eindeutige Schwermetallphasen konnten nicht differenziert werden. Schwermetalle wie Pb, Zn, Cu und As fanden sich immer in Verbindung mit Alumosilikaten und/oder S, Fe und häufig K (siehe **Tab. 3.1.5.2.**). Einmalig wurden jeweils ein Ba-Sulfid mit geringen Fe- und Mn-Gehalten und ein Zn-Fe-Sulfid nachgewiesen und analysiert (EDX Ba-S: 57.3 Mol. % S, 40.2 Mol. % Ba, 1.0 Mol. % Mn, 1.5 Mol. % Fe, EDX Fe-Zn-S: 46.2 Mol. % S, 12.8 Mol. % Fe, 41.0 Mol. % Zn).

Tab. 3.1.5.2.: Chemische Zusammensetzungen von schwermetallhaltigen Partikeln aus standardlosen EDX-Analysen

in Mol. %	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
Korn a*	-	-	10.0	1.6	8.6	75.4	0.2	0.1	0.06	-	0.3	2.8	-	0.2	0.8
Korn b	68.1	-	0.3	7.2	20.4	0.2	0.8	-	-	-	0.1	0.5	-	2.4	-
Korn c	70.1	1.1	0.2	2.5	13.8	1.2	0.1	-	0.5	2.0	-	8.0	0.8	-	-
Korn d*	-	-	-	1.4	7.7	7.9	1.5	2.0	-	-	5.8	67.9	-	-	5.9

* Analyse ohne Sauerstoff auf 100 % normiert

Im TEM zeigt sich, daß die Partikel bis in nm-Bereiche agglomeriert sind (**Abb. 3.1.5.5.**). Die dunklen, nicht transparenten Bereiche bestehen im Rahmen der Genauigkeit der EDX nur aus Fe und O, wohingegen die transparente Matrix unterschiedliche chemische Zusammensetzungen hat und die Fe-Oxidpartikel regelrecht einbettet.

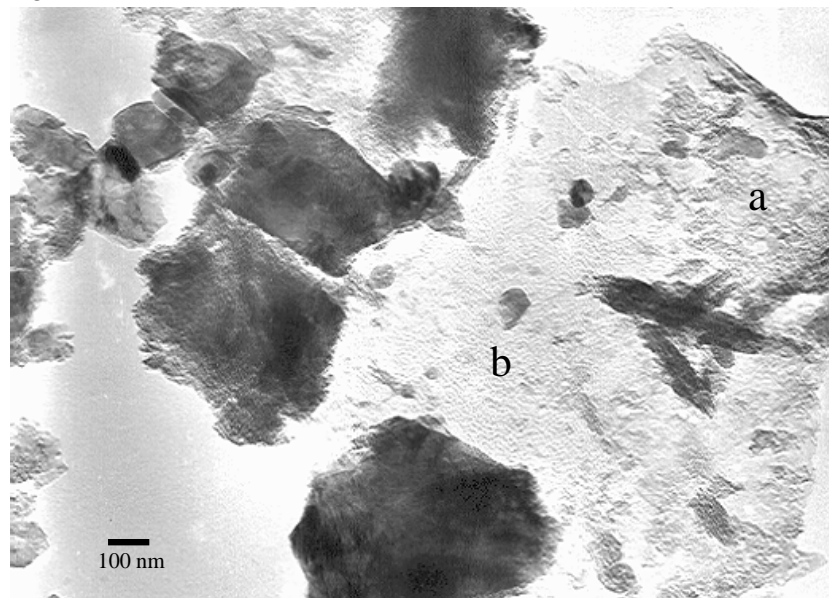


Abb. 3.1.5.6.: TEM-Aufnahme, Hellfeld, 200 kV, 50 000fach, Kornagglomerat des frischen Abbrands, dunkel: Hämatitpartikel, transparente Matrix siehe **Tab. 3.1.5.3.**

Tab. 3.1.5.3.: Chemische Zusammensetzung der transparenten Matrix in **Abb. 3.1.5.6.** aus standardlosen EDX-Messungen am TEM, *möglicher Fehler durch Cu-Trägernetzchen

Mol %	Stelle a	Stelle b
Al	10.0	20.1
Si	12.4	26.8
Mg	0.9	2.8
K	1.2	2.5
Mn	0.6	0.6
Fe	40.5	17.2
Zn	1.2	0.7
Pb	Nicht bestimmt	2.5
S	2.3	5.0
Cu*	30.9	21.8

40 Jahre abgelagerter Abbrand:

Der 40 Jahre abgelagerte Abbrand zeigt im Überblick ein ähnliches Gefüge wie frischer Abbrand. Die Hämatitpartikel weisen auch nach 40 Jahren Lagerung die schwammartige Struktur der Agglomerate auf und umgeben als Schicht einen Großteil der enthaltenen Partikel. Auch Magnetitkugeln sind nachweisbar (**Abb. 3.1.5.7.**).

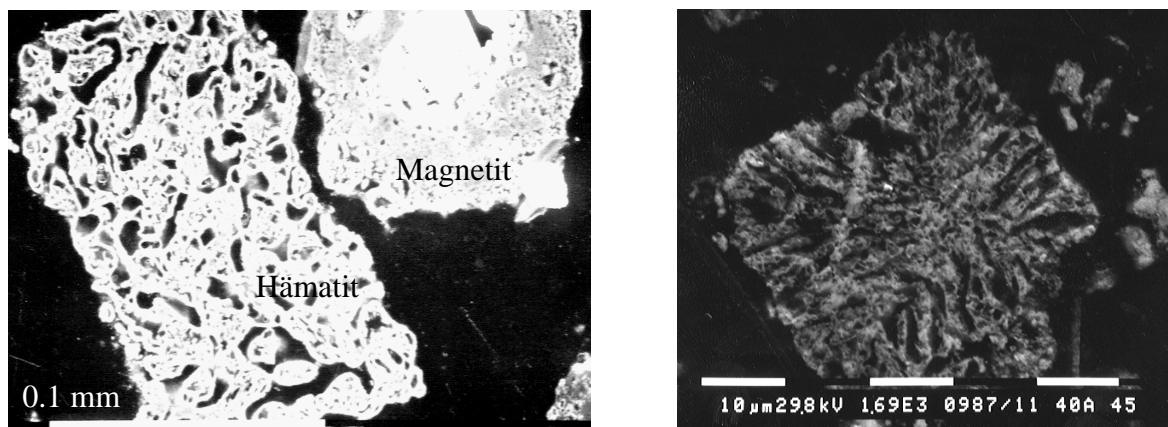


Abb. 3.1.5.7.: REM-Aufnahmen eines Anschliffs der Hämatit- und Magnetitpartikel im 40 Jahre abgelagerten Abbrand, **rechts:** Hämatitpartikel mit annähernd kubischer Form und radial nach außen verlaufenden Porenkanälen (siehe 1) Seite 38)

Feldspat, Quarz und andere aluminiumsilikatische Partikel zeigen dagegen starke Verwitterungsmerkmale. Sie sind zerfurcht, zerbrochen und mit Sekundärphasen verwachsen (möglicherweise K-Jarosit) wobei keine klaren Korngrenzen erkennbar sind (**Abb. 3.1.5.8.** und **Tab. 3.1.5.4.**).

Idiomorphe Kristalle von 1-2 µm Größe, möglicherweise Jarosit, sind auf Magnetitoberflächen bzw. in den Porenräumen gewachsen (**Abb. 3.1.5.9.**). Die chemische Zusammensetzung aus EDX-Analysen ist nicht eindeutig, da umliegende Phasen mit zum Analyseergebnis beitragen (**Tab. 3.1.5.4.**). Die Kristallform spricht aber für Jarosit, da er aufgrund seiner trigonalen Struktur ähnlichen Habitus zeigt [83].

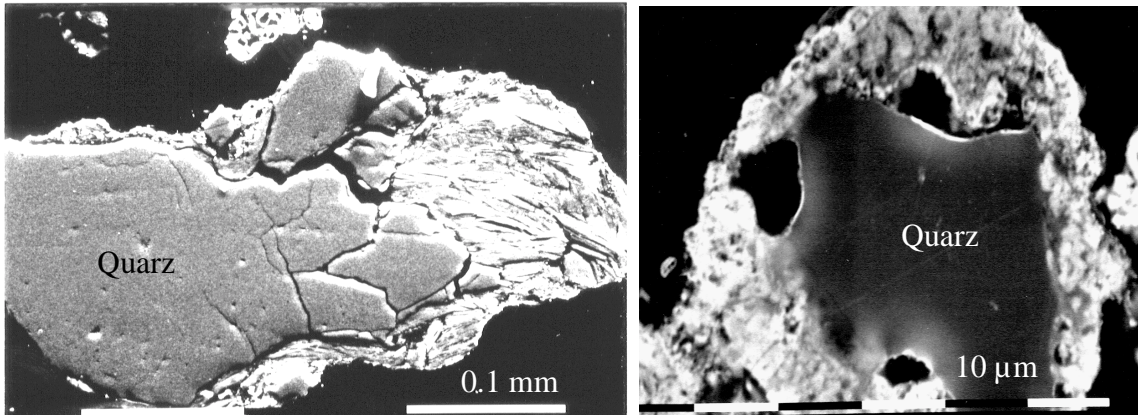


Abb. 3.1.5.8.: REM-Aufnahmen im Anschlag: **links:** zerbrochenes Quarzpartikel umgeben von lagigem "Mikroclin", **rechts:** Quarzkorn umgeben von einer Schicht mit "Jarosit-Zusammensetzung" ohne scharfe Phasengrenze (Verwitterungsschicht) (chem. Zusammensetzungen siehe **Tab. 3.1.5.4.**)

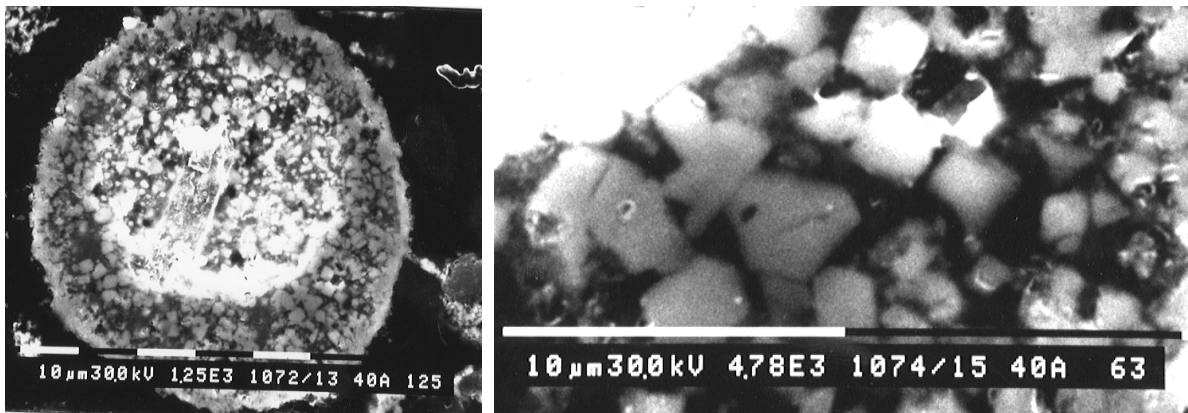


Abb. 3.1.5.9.: REM-Aufnahmen eines Anschliffs der Probe 40a, Magnetitkugel mit idiomorph gewachsenen (K,Cu)Fe-S-O-Körnern auf der Oberfläche und in den Porenräumen, chemische Zusammensetzung siehe **Tab. 3.1.5.4.**

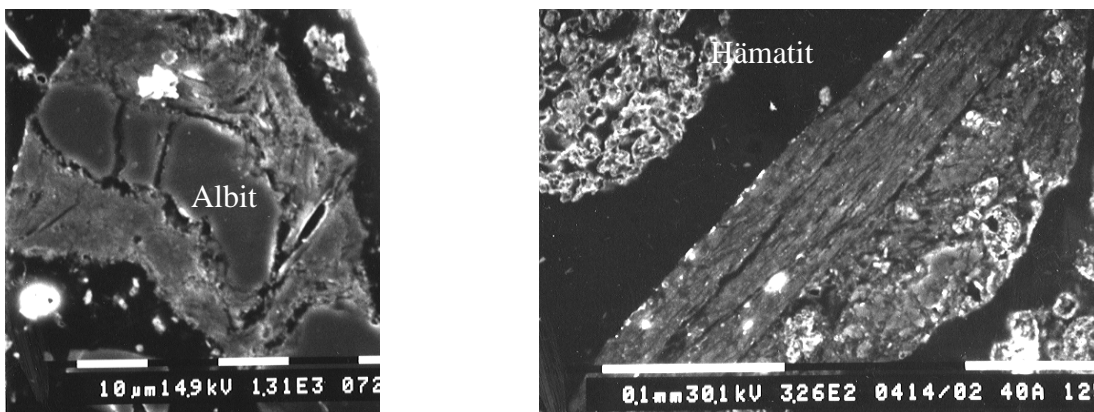


Abb. 3.1.5.10.: REM-Aufnahmen eines Anschliffs der Probe 40a, **links:** Albitkorn mit Schichten aus Si-Al-Fe-S-K, **rechts:** lagiges Aluminiumsilikat, evtl. Mikroclin, der Bereich rechts des lagigen Kornes hat die gleiche chemische Zusammensetzung siehe **Tab. 3.1.5.4.**

Albitpartikel sind umgeben von dicken Schichten aus Aluminosilikaten mit geringen Mengen an Fe, K und S oder an Fe, Ti und S (**Abb. 3.1.5.10.**). Diese Schichten scheinen eine Folge der Reaktion mit der schwefelsäurehaltigen Porenlösung zu sein.

Tab. 3.1.5.4.: Chemische Zusammensetzung verschiedener Phasen in der Probe 40a aus standardlosen EDX-Analysen (* hier nur qualitative Angabe)

in Mol. %	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₂	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO
Mikroklin (Abb. 3.1.5.8. li)		1.2	28.5	56.2		9.6	1.6	3.0	
Jarositschicht (Abb. 3.1.5.8. rechts)			5.9	10.3	25.5	2.4		55.9	
Jarosite (Abb. 3.1.5.9.)*			x	x	x	x		x	x
"Albit" (Abb. 3.1.5.10.)	22.0		14.7	63.3					
Schicht um Albit (Abb. 3.1.5.10.)			12.1	74.1	8.8	1.9		3.2	
lagiges Korn (Abb. 3.1.5.10. rechts)			20.1	67.4	2.3	5.0	1.8	3.5	

Stark verwitterte, skelettartige Kornreste mit Fe zu S Molverhältnissen von fast 1:1 bis ca. 30:1 verweisen auf ehemaligen Pyrit. Vorher im Pyrit enthaltene Schwermetalle wie z.B. Pb, Zn, Cu sind dabei auch nach 40 Jahren Lagerung noch in unmittelbarer Umgebung des nun verwitterten, d.h. fast vollständig oxidierten Pyritkornes nachweisbar (Abb. 3.1.5.11.).

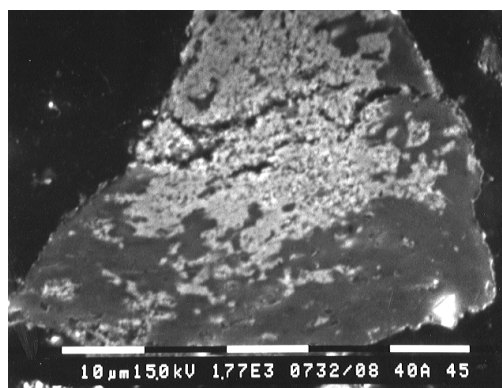
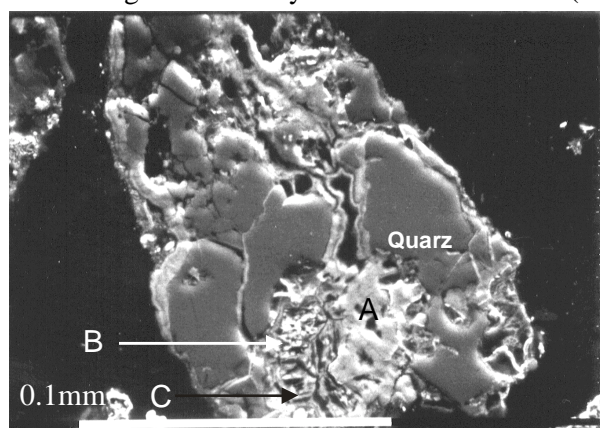


Abb. 3.1.5.11.: REM-Aufnahmen im Anschliff, **links:** Agglomerat aus Quarz und skelettartig verwittertem Pyrit aus einer Probe des 40 Jahre abgelagerten Abbrands mit verschiedenen Fe:S-Verhältnissen und Gehalten an Pb, Zn und Cu, **rechts:** Quarzkorn mit (K,Cu)Fe-Sulfat, chemische Zusammensetzung siehe **Tab. 3.1.5.5.**

Tab. 3.1.5.5.: Chemische Zusammensetzung der verschieden stark oxidierten Pyrit- bzw. Fe-Sulfatkörner und der hellen Phase in **Abb. 3.1.5.11.** aus standardlosen EDX-Analysen

in Mol. %	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	PbO	Fe : S-Verhältnis
Stelle A	-	4.9	4.7	-	75.1		15.4	-	32 : 1
Stelle B	-	3.2	13.2	-	71.2	2.0	6.0	4.4	11 : 1
Stelle C	-	5.5	59.6	0.6	26.5	2.3	1.2	4.2	1 : 1.1
helle Phase	4.4	17.0	39.2	1.4	34.3	3.8	-	-	1.7 : 1

3.1.6. Thermisches Verhalten

Das thermische Verhalten des Abbrands wurde aus zwei Gründen untersucht. Zum einen zur weiteren Charakterisierung und evtl. Quantifizierung der enthaltenen Phasen. Zum anderen ist das thermische Verhalten im Hinblick auf eine mögliche thermische Aufbereitung der Abbrände interessant. Die thermische Behandlung kann die Korngröße durch Sintern der einzelnen Partikel vergrößern, und es ist möglich, Schadstoffe durch Flüssigphasensinterung oder auch nur aufgrund des höheren Dampfdrucks bestimmter Phasen auszutreiben oder in der Schmelzphase anzureichern. Eine Kornvergrößerung könnte die Effektivität verschiedener Standardtrennverfahren erhöhen (siehe Kapitel 3.2.).

In DTA/TG-Messungen wurde der Wasser- und Gasverlust enthaltener Mineralphasen und die Reduktion des Hämatits verfolgt.

Die in den Thermoanalysen bestimmten Gewichtsverluste können in verschiedene Stufen unterteilt werden.

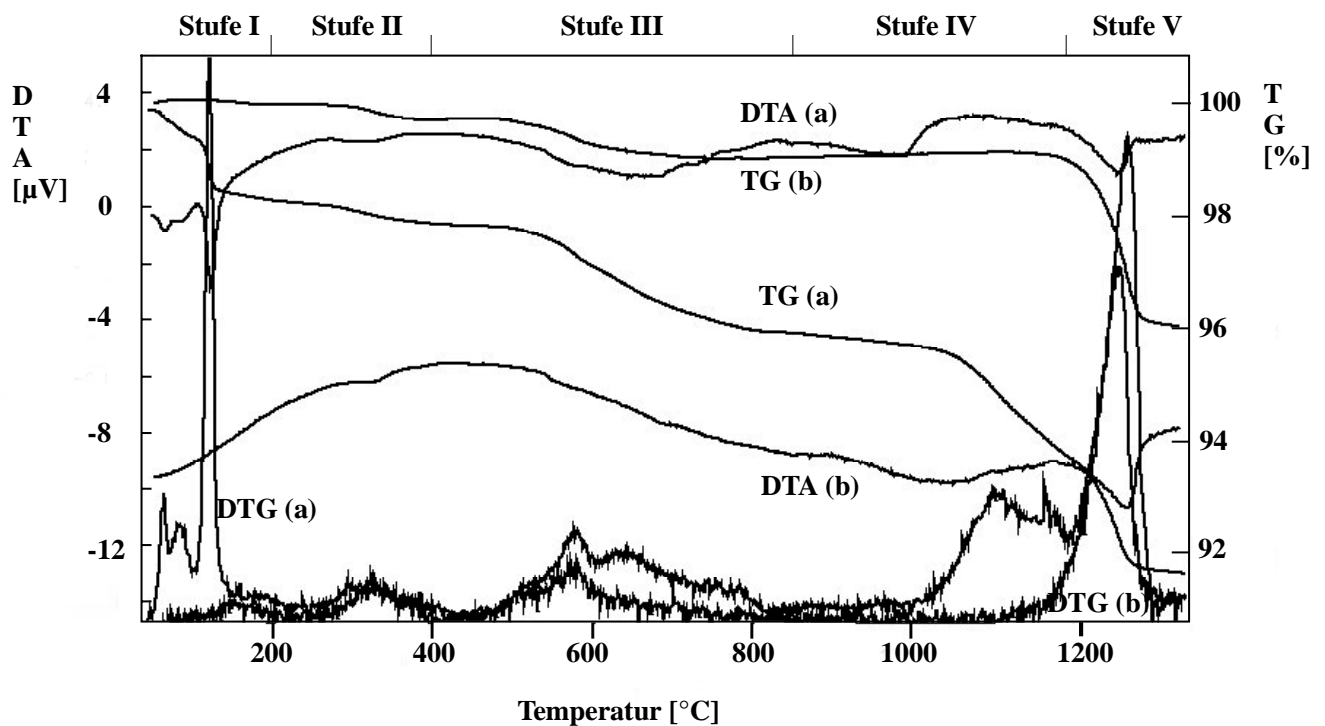


Abb. 3.1.6.1.: DTA/TG-Analysen einer Probe des frischen Abbrands (a) und einer Probe des Elutionsrückstands der sequentiellen Elution mit Wasser (b, siehe Kap. 3.3.), DTG: Ableitung der TG

Tab. 3.1.6.1.: DTA/TG Analyseergebnisse der Proben frisch, 40a und der jeweiligen Elutionsrückstände (sequentielle Elution mit Wasser, Kap. 3.3.6.)

	Stufe	I	II		III	IV	V
frisch	T [°C]	116-120		282-324	535-696	1071-1176	1235-1284
	DTA	endoth.		endoth.	endoth.	-	endoth.
	Δm [%]	0.9		0.28	1.9	1.96	2.01
Elutions- rückstand	T [°C]	-		293-365	526-623	-	1235-1284
	DTA	-		endoth.	-	-	endoth.
	Δm [%]	-		0.27	0.71	-	2.90
40a	T [°C]	107-119	215-247	339-411	516-618	1054-1125	1212-1273
	DTA	endoth.	endoth.	endoth.	endoth.	endoth.	endoth.
	Δm [%]	0.66	0.3	0.6	1.3	1.5	2.2
40a Elutions- rückstand	T [°C]	-	215-248	334-414	545-666	-	1220-1284
	DTA	-	Endoth.	endoth.	endoth.	-	endoth.
	Δm [%]	-	0.32	0.41	1.16	-	2.2

In der **Stufe I** wird das in den Proben enthaltene Haftwasser ausgetrieben. Zusätzlich tritt ein scharfer, endothermer Peak verbunden mit einem differenzierten Gewichtsverlust bei ca. 116 - 120 auf. Das entspricht der Reaktion von Gips zu Bassanit. Aus dem Massenverlust errechnet sich ein Gipsgehalt von ca. 5.7 Gew. % im frischen Abbrand und 4.2 in der Probe 40a. In den Elutionsrückständen ist kein Gips mehr vorhanden; der Peak bei 116 - 120 °C in der DTA/TG tritt nicht auf.

Die Reaktionen in **Stufe II** können in 2 Abschnitte unterteilt werden. Ein Gewichtsverlust bei 215 - 250 °C tritt nur in den Proben 40a auf. Die Gewichtsverluste im zweiten Abschnitt liegen für frischen Abbrand bei 282-324 °C bzw. im Elutionsrückstand bei 293 - 365 °C. Die Reaktion liegt bei der Analyse der Probe 40a bei höheren Temperaturen. Da die Effekte jeweils in den Ausgangsproben als auch in den Elutionsrückständen nachweisbar sind, kann es sich nicht um die Umwandlung des Bassanits zu Anhydrit handeln. Der Gewichtsverlust im ersten Abschnitt kann durch die Freisetzung molekularen Wassers aus Jarosit bewirkt werden (25). Im zweiten Abschnitt wird Jarosit dehydroxyliert und deprotoniert (26). Möglicherweise enthält der im frischen Abbrand enthaltene Jarosit deutlich weniger molekular gebundenes Wasser in seiner Struktur. Wasser wurde evtl. erst während der 40 Jahre Lagerung aufgenommen. Zusätzlich tritt die Dehydroxilierung in der Probe des frischen Abbrands bei niedrigeren Temperaturen auf, als im Elutionsrückstand und in den Proben des alten Abbrands. Das kann als Hinweis darauf gedeutet werden, daß im frischen Abbrand Natrojarosit vorhanden ist, im alten Abbrand dagegen K-Jarosit. Natrojarosit dehydroxiliert bei niedrigeren Temperaturen K-Jarosit [83].

In der Literatur wurde ein Gewichtsverlust von ca. 7.2 % bei ca. 200 °C entsprechend der ersten Phase beschrieben [84]. Der für die Probe 40a gemessene Gewichtsverlust entspricht demnach einem Jarositgehalt von ca. 4.2 Gew. %, für den 40a-Elutionsrückstand ergibt sich ein Gehalt von 4.4 %. Bei einer Vergleichsmessung an synthetischem Jarosit konnte nur ein Gewichtsverlust von 1.6 % gemessen werden (bei 97 °C synthetisiert [42], **Anhang B, Abb. B.3.**). Die unterschiedlichen Ergebnisse zeigen, daß der Gehalt an molekularem Wasser in Jarositen als Funktion der Bildungsbedingungen schwankt. Die Reaktion kann also nicht zur Quantifizierung des Jarositgehalts im Abbrand herangezogen werden.

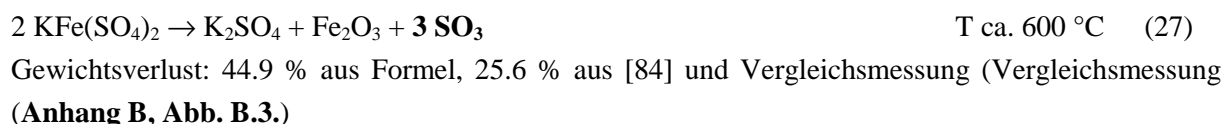
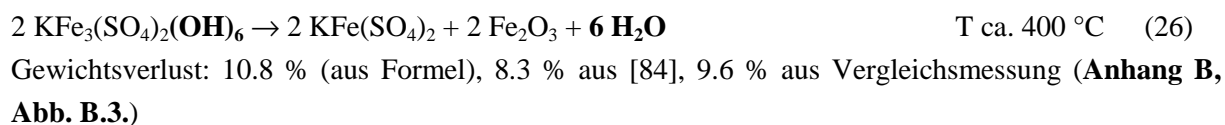
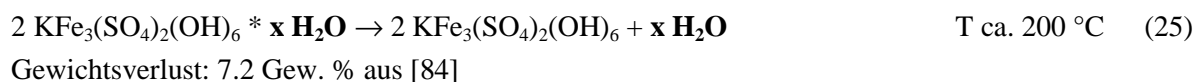
Die Berechnung des Jarositgehalts aus dem Gewichtsverlust entsprechend der Reaktion (26) in der zweiten Phase der **Stufe II** ergab folgende Gehalte:

frisch	: 2.6 % (2.9, 3.4)	40a	: 5.6 % (6.25, 7.2)
Elutionsrückstand	: 2.5 % (2.8, 3.3)	Elutionsrücksd.	: 3.8 % (4.3, 4.9)

Die Werte in Klammern sind Gehalte die sich unter Verwendung der Vergleichsmessung des synthetischen Jarosits bzw. von Literaturdaten [84] ergeben. Dabei wurde für die Berechnung aus der Summenformel nur die Dehydroxylierungsreaktion betrachtet (26). Möglicherweise in der Struktur eingebautes H_3O^+ (K-Position) wurde nicht berücksichtigt, so daß der berechnete Anteil an Jarosit wahrscheinlich etwas zu hoch liegt. Das gilt auch für die entsprechend der Literaturwerte und der Vergleichsmessung berechneten Gehalte. Ausserdem werden die Dehydratisierung und die Dehydroxylierung in den Ausgangsproben frisch und 40a durch Reaktionen anderer, wasserhaltiger Sulfate überlagert.

Den endothermen Peaks der **Stufe III** mit Gewichtsverlusten zwischen 516 und 666 °C können SO_3 -Freisetzungen aus verschiedenen Sulfatphasen des Abbrandmaterials (Jarosit, Zn-, Al-, Mg- und Mn-Sulfate) zugeordnet werden. In den Elutionsrückständen beider Proben sind keine leicht löslichen Sulfate mehr vorhanden und die Desulfatisierung entspricht hauptsächlich der Reaktion des Jarosits (27).

Reaktionen des Jarosits während der DTA/TG bis 1300 °C:



Die daraus berechneten Jarositgehalte liegen bei 1.6 Gew. % bzw. 2.8 Gew. % nach [84] und Vergleichsmessung für den Elutionsrückstand des frischen Abbrands. Der Rückstand der Probe 40a enthält demnach 2.6 Gew. % Jarosit (bzw. 4.5 Gew. %).

Die Gewichtsverluste in **Phase IV** entsprechen der Desulfatisierung des Anhydrits. Der sich daraus ergebende Gipsgehalt errechnet sich zu 4.5 Gew. % für frischen Abbrand und zu 2 Gew. % für die Probe 40a. Auch diese Reaktion ist in den Analysen der Elutionsrückstände nicht nachweisbar.

Der endotherme Peak der **Stufe V**, der in allen Proben auftritt, entspricht der Reduktion des Hämatits zu Magnetit mit einem theoretischen Gewichtsverlust von ca. 3.33 %.

frisch: gemessener Gewichtsverlust 2.0 %, entsprechender Hämatitgehalt: 60.4 Gew. %

Elutionsrückstand: Gewichtsverlust 2.9 %, zugehöriger Hämatitgehalt: 87 Gew. %

40a: Gewichtsverlust 1.9 %, entsprechender Hämatitgehalt: 58.3 Gew. %

40a, Elutionsrückstand: Gewichtsverlust 2.2 %, entsprechender Hämatitgehalt: 66.4 Gew. %

Diese Gehalte entsprechen gut der röntgenographisch bestimmten Phasenzusammensetzung bzw. liegen etwas darunter. Hämatit reagiert bei 1300 °C nicht vollständig zu Magnetit bzw. der entstehende Magnetit enthält, je nach Sauerstoffpartialdruck, einen Anteil Fe_2O_3 [85].

In der DTA-Kurve der 40a-Proben ist bei 575 - 582 °C ein scharfer, endothermer Peak nachweisbar. Dabei könnte es sich um die displazive Tief-Hochquarzumwandlung bei 573 °C handeln. Diese Umwandlung ist nur beim alten Abbrand nachweisbar, da hier deutlich mehr Quarz vorhanden ist (Kap. 3.1.2., 3.1.9.). Weitere Umwandlungen z.B. in Cristobalit sind aufgrund der Überlagerungen bei höheren Temperaturen nicht differenzierbar.

Die XRD-Analysen nach den DTA/TG-Messungen zeigen je nach Abkühlprogramm unterschiedliche Ergebnisse. Die im Luftstrom gekühlten Proben Frisch, Elutionsrückstand und 40a-Elutionsrückstand bestehen röntgenographisch aus Hämatit, etwas Magnetit und Quarz. Die Analysen der alten Abbrandproben zeigen zusätzlich Cristobalit. Ca-, K-Sulfat- oder Oxidphasen, Jarosit und Feldspäte sind röntgenographisch nicht nachweisbar. Im Röntgendiffraktogramm der Probe 40a, die im Stickstoffstrom abgekühlt wurde, sind Magnetit, etwas Hämatit, etwas Quarz und Cristobalit nachweisbar.

3.1.7. Magnetische Eigenschaften

Bei Voruntersuchungen wurde festgestellt, daß ein Großteil des frischen und 40 Jahre abgelagerten Abbrands von Magneten angezogen wird und sich die Partikel beim Suspendieren in Wasser entlang der Feldlinien um den Magnetührfisch ausrichten. Dabei konnte Magnetit angereichert und identifiziert werden (siehe Kapitel 3.1.2. und 3.1.5.).

Die Hämatitpartikel reagieren ebenfalls magnetisch, d.h. auch sie richten sich entlang der Feldlinien aus. Nach Temperaturbehandlungen von einer Woche bei 800 und 1000°C und DTA-Analysen bis 1300 °C (10°/min) ist dieser Effekt nicht mehr nachweisbar.

In der Literatur gibt es viele Veröffentlichungen über die magnetischen Eigenschaften von Hämatit, die zum Teil kontrovers sind. Svoboda schreibt: "Hematite is a much studied and little understood material." und diskutiert ausführlich verschiedene Untersuchungen [61]. Demnach ist idealer Hämatit antiferromagnetisch und zeigt nur eine geringe Magnetisierbarkeit (ca. 0.5 % der von Magnetit). Der Magnetismus resultiert dabei nicht, wie früher vermutet, aus geringen Verunreinigungen mit Magnetit, sondern ist eine Materialeigenschaft des Hämatits selbst. Die magnetischen Momente der Fe^{3+} -Ionen sind innerhalb jeder Ebene senkrecht zur c-Achse (111) parallel, d.h. ferromagnetisch und zwischen den Ebenen antiferromagnetisch gekoppelt, so daß sich entlang der c-Achse Paare mit antiparallelem Spin bilden. Diese antiferromagnetische Spin-Anordnung ist nicht ganz perfekt. Oberhalb von -10°C sind die Spins leicht zur den c-Ebenen verkantet (0.1°) und Hämatit zeigt so z.B. bei Raumtemperatur eine leichte, spontane Magnetisierung von 0.4 Am^2/kg in der c-Ebene und senkrecht zur Spin-Achse. Unterhalb -10°C ändert sich das Vorzeichen der magnetkristallinen Anisotropie und die Spins orientieren sich so, daß die c-Achse gleich der Spin-Achse ist. Die Spins sind also dann parallel oder antiparallel der c-Achse ausgerichtet. Dabei gibt es keine Verkantung und so auch keine resultierende Magnetisierung. Unterhalb dieser Temperatur ist Hämatit ein perfekter Antiferromagnet [86, 87]. Der Umwandlungspunkt ist nach F.J. Morin benannt, der diese Transformation entdeckt und genau beschrieben hat [88]. Entsprechend der Probenpräparation, Verunreinigungen, Korngrößen und anderer Variablen ändern sich die magnetischen Eigenschaften von Hämatit stark [89 - 94]. Verschiedene Substitutionen, wie z.B. durch Al, Si oder Mn als auch geringe Korngrößen ändern die

magnetische Struktur des Hämatits und verschieben die Lage der Morin-Temperatur zu tieferen Temperaturen bzw. blockieren z.T. die Umwandlung in die antiferromagnetische Phase [95 - 98].

Messungen der Magnetisierung als Funktion der Temperatur und des Magnetfeldes an frischen Abbrandproben zeigen den magnetischen Charakter des Hämatits und die magnetische Verunreinigung der frischen Abbrandproben mit Magnetit (**Abb. 3.1.7.1.-3.1.7.3.**).

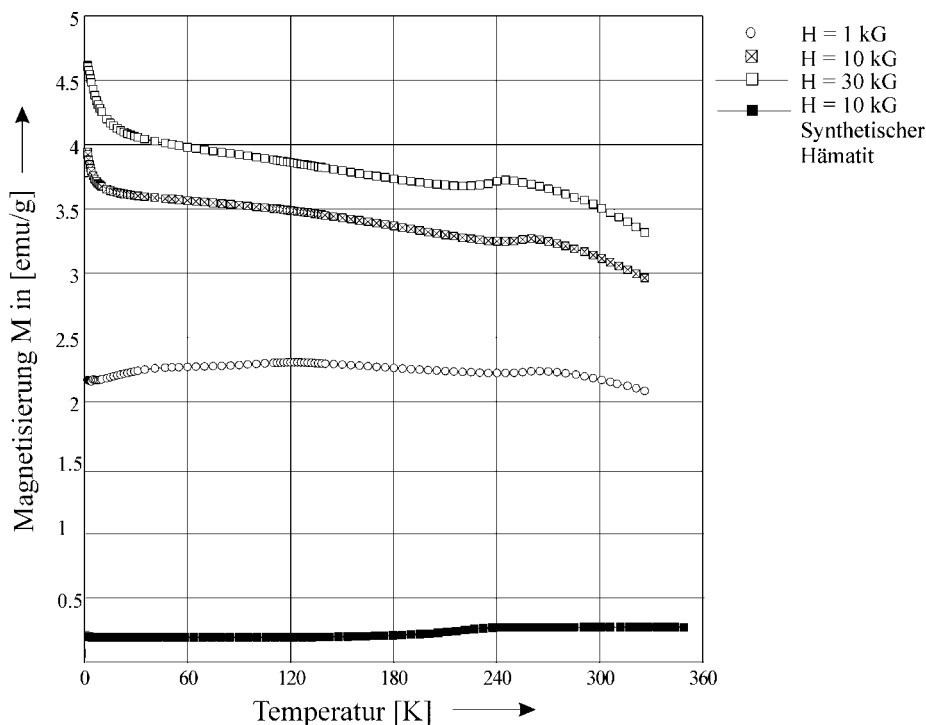


Abb. 3.1.7.1.: Magnetisierung als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Magnetfeldstärken für frischen Abbrand und synthetischen Hämatit bei 10 kG

In **Abb. 3.1.7.1.** erkennt man zum einen einen magnetischen Phasenübergang bei ca. 250 K. Er entspricht der Morin-Temperatur und damit der Umwandlung des antiferromagnetischen in den ferromagnetischen Hämatit. Die Temperatur dieses Phasenübergangs ist feldabhängig und verschiebt sich bei größeren Feldern zu kleineren Temperaturen (ca. 270 K bei 1 kG, 250 K bei 30 kG). Typischerweise liegt die Morin-Temperatur für reinen Hämatit bei ca. 265 K [99].

Ein Vergleich der Kurven ergibt, daß die Probe des natürlichen Hämatits und die Abbrandprobe mit Magnetit vermischt sind. Die Magnetisierung der synthetischen Hämatitprobe liegt bei ca. $0.3 \text{ Am}^2/\text{kg}$ und damit nahe dem Idealwert für Hämatit (ca. $0.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Die Probe des frischen Abbrands hat dagegen eine Magnetisierung von ca. $3.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$.

In **Abb. 3.1.7.2.** zeigt sich deutlich die Verunreinigung der Probe des frischen Abbrands mit Magnetit. Im Vergleich zur synthetischen Hämatitprobe steigt die Magnetisierung des Abbrands bei kleinen Magnetfeldstärken steiler und gleicht sich erst ab ca. 25 kG einer Geraden für paramagnetische Stoffe an. Die Differenzkurve liegt nach Abzug des paramagnetischen Anteils bei einer wesentlich höheren Magnetisierung (----- in **Abb. 3.1.7.2.**). Die synthetische Probe ist paramagnetisch aufgrund des linearen Anstiegs der Magnetisierung mit steigender Magnetfeldstärke. Bei Raumtemperatur zeigt die Vergrößerung des Bereichs niedriger Magnetisierung den nicht-linearen Anstieg entsprechend dem ferromagnetischen Anteil von Hämatit (**Abb. 3.1.7.3.**).

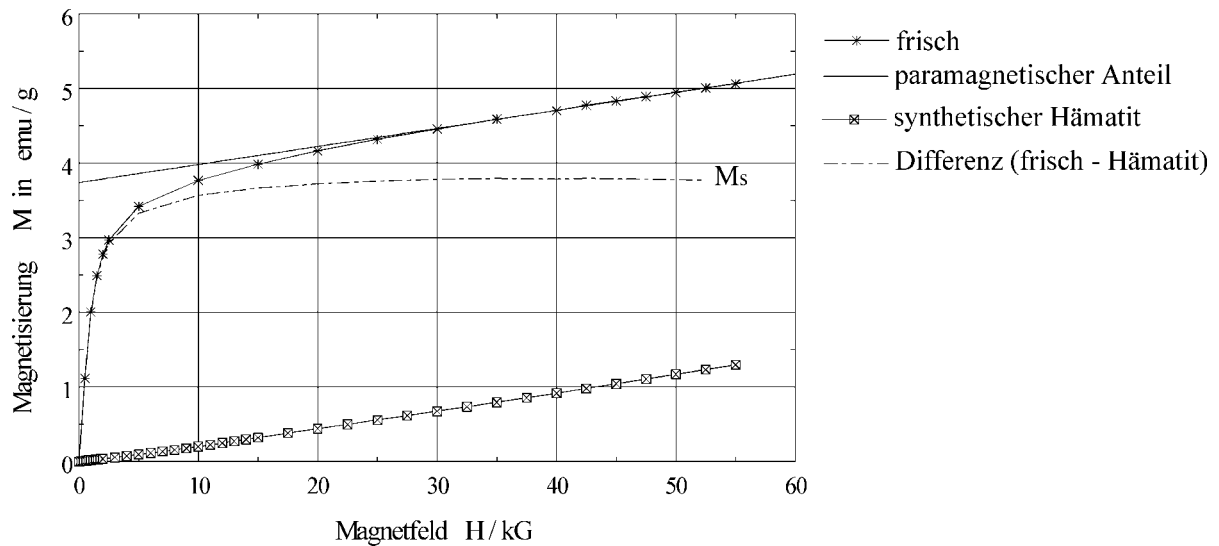


Abb. 3.1.7.2.: Magnetisierung von frischem Kiesabbrand (frisch) und synthetischem Hämatit als Funktion des Magnetfelds bei 5 K, M_s = Sättigungsmagnetisierung des ferromagnetischen Anteils in frischem Abbrand (Magnetit)

Der paramagnetische Anteil der Kurve für frischen Abbrand wurde abgezogen (Differenz frisch - Hämatit), Man erhält einen Wert für die Sättigungsmagnetisierung (M_s) des ferromagnetischen Anteils in der Probe, der sich bei 5 K nur aus dem Magnetitanteil zusammensetzt ($M_s = 3.75 \text{ Am}^2/\text{kg}$). Aus dem Vergleich der Magnetisierungskurven bzw. den Werten der Sättigungsmagnetisierung M_s von Hämatit und Magnetit läßt sich der Gehalt an Magnetit im frischen Abbrandmaterial abschätzen (**Abb. 3.1.7.2., Tab. 3.1.7.1.**).

$$\begin{aligned} \text{Mittelwert der } M_s \text{ (frisch)} - M_s \text{ (Hämatit)} &= M_s \text{ des Magnetitanteils im Abbrand} \\ 3.96 - 0.31 &= 3.65 \text{ Am}^2/\text{kg} \end{aligned}$$

Das entspricht ca. 4.3 % der Sättigungsmagnetisierung von Magnetit bzw. einem Magnetitgehalt von 4.3 Gew. % im frischen Abbrand.

In Abbildung **3.1.7.3.** erkennt man den ferromagnetischen und den paramagnetischen Anteil des Hämatits bei Raumtemperatur (c). Die Kurve für Hämatit entspricht der des Magnetits mit geringeren Magnetisierungen, geht aber in keine Sättigungsmagnetisierung über, sondern zeigt die "paramagnetische" Steigung der Magnetisierung mit zunehmender Magnetfeldstärke. Die Kurve für frischen Abbrand entspricht der Kurve für Hämatit, liegt aber bei deutlich höherer Magnetisierung, verursacht durch den Anteil an Magnetit im Abbrand (**Abb. 3.1.7.4.** im Vergleich zur Messung bei 5 K, **Abb. 3.1.7.2.**).

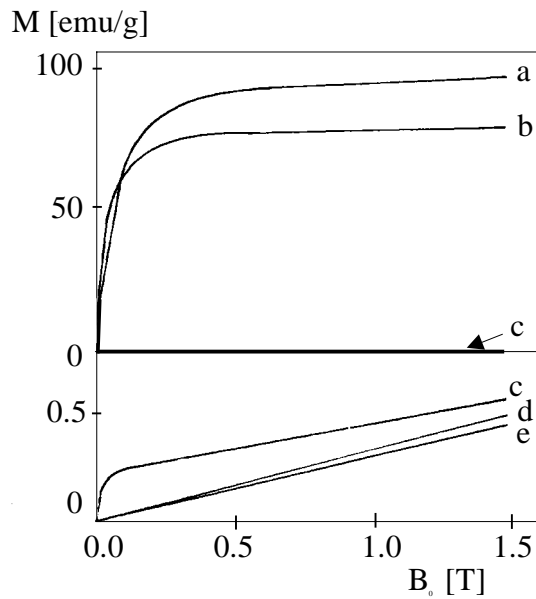


Abb. 3.1.7.3.: Magnetisierungskurven (M) als Funktion der Magnetfeldstärke (B_0) bei Raumtemperatur für a) Magnetit, b) Maghemit, c) Hämatit, d) Goethit und e) Ferrihydrit, ($G = 10^{-4} \text{ T}$, $\text{kA/m} = 4\pi 10^{-4} \text{ T}$) [100]

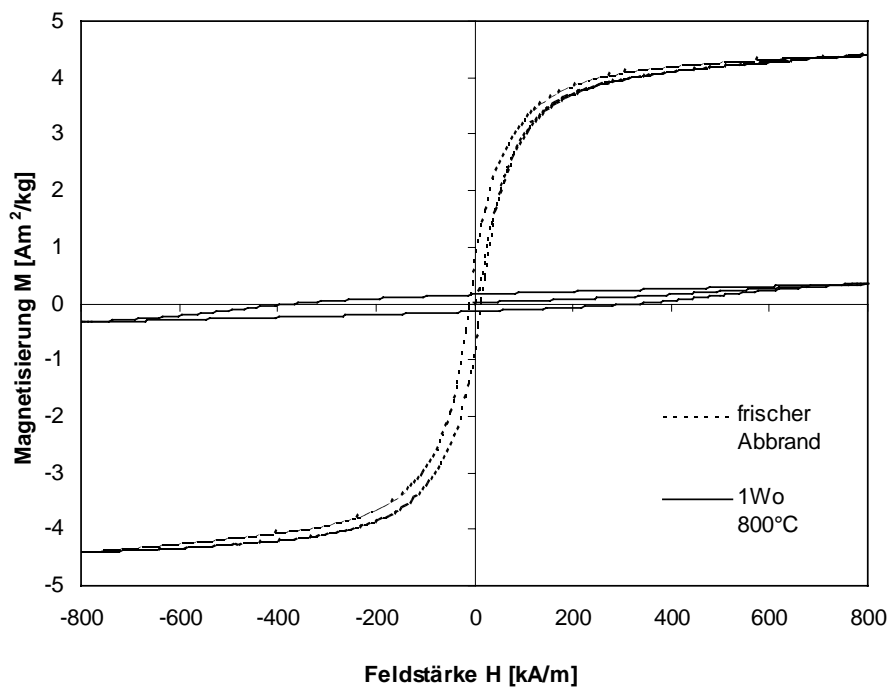


Abb. 3.1.7.4.: Hysteresemessungen bei Raumtemperatur an frischem Abbrand und an einer eine Woche bei 800°C getemperten Probe des frischen Abbrands ($\text{kA/m} = 4\pi 10^{-4} \text{ T}$)

Aus Hysteresemessungen verschiedener Proben des frischen Abbrands, natürlichen und synthetischen Magnetits und von gesinterten Proben wurden die Sättigungsmagnetisierungen und die Koerzitivfeldstärken bestimmt (*Tab. 3.1.7.1.*).

Tab. 3.1.7.1.: Sättigungsmagnetisierung (M_s) und Koerzitivfeldstärken (H_c) für Hämatit¹, natürlichen Magnetit, synthetischen Magnetit und frischen Abbrand (a: Messung Marburg, b: Messung Karlsruhe)

	Hämatit < 50 µm	Natürl. Magnetit b	synth. Magnetit b	frisch a	frisch b	frisch b 1Wo, 800°C	frisch b 1Wo, 1000°C	frisch b 3h 1100°C	frisch b 2h 1200°C
M_s [Am ² /kg]	0.31	81.50	84.22	3.75	4.17	0.16	1.43	0.76	1.67
H_c [kA/m]	250 (0.8*)	5.31	11.87	nicht best.	12.22	467.3	9.43	23.45	11.72

* Korngröße einige mm

¹ [61], [101]

Die Messergebnisse im rechten Teil der **Tab. 3.1.7.1.** zeigen Koerzitivfeldstärken und Sättigungsmagnetisierungen von Abbrandproben nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen (Versuchsbeschreibung siehe Kapitel 2.4. und 3.4.). Die Werte für die Sättigungsmagnetisierung liegen deutlich unterhalb der Werte für frischen, unbehandelten Abbrand. Die geringste Magnetisierung wird von der Probe nach einer einwöchigen Temperung bei 800 °C erreicht (siehe auch **Abb. 3.1.7.4.**). In röntgenographischen Phasenuntersuchungen wurde weder Magnetit noch Maghemit nachgewiesen. Möglicherweise sind in dieser Probe aber geringe Mengen Maghemit vorhanden. Das würde die sehr hohe Koerzitivkraft H_c von 467.3 kA/m erklären.

Magnetische Werkstoffe werden entsprechend ihrer Koerzitivfeldstärke in drei Klassen eingeteilt:

weichmagnetische Werkstoffe (H_c : 0.001 - 5 A/m)

magnetisch halbharte Werkstoffe (H_c : 10 - 100 A/m)

hartmagnetische Werkstoffe (H_c : 100 - 10000 A/m und größer) [102].

Danach liegt das Abbrandmaterial im Bereich der Hartmagneten. Die Größe der Koerzitivkraft ist stark von der Korngröße abhängig (siehe **Tab. 3.1.7.1.**, [61]). Die Korngröße der Hämatitpartikel im frischen Abbrand liegt zu mindestens 50 % unter 20 µm (Kap. 3.1.4.). Dennoch liegt die Koerzitivfeldstärke deutlich unter dem Wert für Hämatit mit Korngrößen unter 50 µm [61]. Die Koerzitivfeldstärken der gesinterten Proben schwanken, liegen im Mittel aber im Bereich der Messung des ungesinterten Abbrands (Ausnahme: frisch b, 1Wo-800°C, Maghemitbildung?). Kornvergrößerung durch Sinterung ist für die untersuchten Proben mit dieser Methode nicht nachweisbar.

3.1.8. Mößbaueruntersuchungen

Mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie sollte der Anteil an Magnetit, Hämatit und evtl. anderer Fe-Phasen in den verschieden vorbehandelten Proben des frischen Abbrands bestimmt werden. Die Parameter der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung der Kernspins des Hämatits von seiner Partikelgröße und von Substitutionen (z.B. mit Al auf Fe-Plätzen) ab und können so Aufschluß über diese Eigenschaften geben [92, 95, 98, 103, 104]. Zusätzlich sollte der Trennerfolg verschiedener Separationsverfahren (Kap. 3.2.) bewertet werden.

Alle untersuchten Proben zeigen das für Hämatit (α -Fe₂O₃) typische Sextett mit den charakteristischen hyperfein Parametern (**Tab. 3.1.8.1.**).

Tab. 3.1.8.1.: Parameter der Mößbauermessungen an verschiedenen Abbrandproben für Hämatit (PW: Fraktionen der Dichtentrennung mit Na-Polywolframat, Kap. 3.2.2)

	Literatur- daten* Hämatit	frisch	frisch 63-125 µm	PW-schwer, nicht magnetischer Anteil	PW-schwer, magnetischer Anteil	frisch magnetischer Anteil
δ [mm/s]	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
ΔE_Q [mm/s]	- 0.21	- 0.21	- 0.18	- 0.19	- 0.17	- 0.16
H_{int} [kOe]	519	518	518.9	516.9	514.9	517.0

* [98]

Das Sextett mit diesen Parametern ist charakteristisch für die schwach ferromagnetische Phase (wfm) des Hämatits unterhalb der Curie-Temperatur und oberhalb der Temperatur der Morin-Umwandlung (**Abb. 3.1.8.1.**). Die Curie-Temperatur ist die Temperatur, bei der während der Abkühlung der Übergang von der Phase mit ungeordneten magnetischen Momenten (paramagnetisch) zu der mit geordneten Momenten erfolgt.

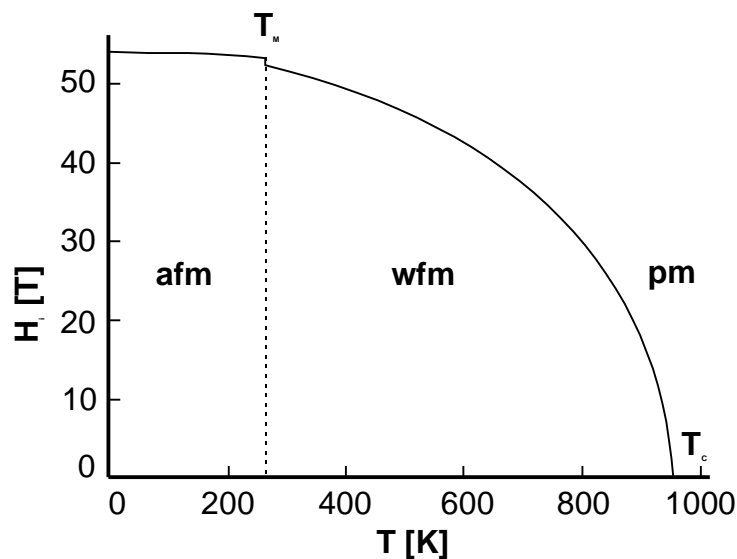


Abb. 3.1.8.1.: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von Hämatit (H_i = internes Magnetfeld, T_C = Curie-Temperatur, T_M = Morin-Temperatur, pm= paramagnetischer Bereich, wfm= schwach ferromagnetischer Bereich, afm= antiferromagnetischer Bereich) [104]

Die magnetisch angereicherten Proben mit höheren Gehalten an Magnetit zeigen zusätzlich zum Hämatitsextet noch 2 Subspektren (**Abb. 3.1.8.2.**). Sie sind dem Fe^{3+} in den Tetraederplätzen und den Fe^{2+} / Fe^{3+} in den Oktaederplätzen des Magnetits zuzuordnen. Die hyperfein Parameter entsprechen denen des Magnetits (**Tab. 3.1.8.2.**).

Tab. 3.1.8.2.: Parameter der Mößbauermessungen für Magnetit an magnetisch angereicherten Proben des frischen Abbrands

	magnetischer Anteil		PW*-schwer, magnetischer Anteil		Literaturdaten Murad & Johnston [105]	
	Fe ²⁺ / Fe ³⁺ (Elektronenhopping)	Fe ³⁺	Fe ²⁺ / Fe ³⁺ (Elektronenhopping)	Fe ³⁺	Fe ²⁺ / Fe ³⁺ (Elektronenhopping)	Fe ³⁺
δ [mm/s]	0.651	0.315	0.645	0.314	0.67	0.26
ΔE_Q [mm/s]	0.009	- 0.043	0.004	- 0.054	0	- 0.02
H_{int} [kOe]	457.1	494.4	456.2	492.8	460	490
area [%]	24.05	33.256	24.416	37.338	-	-

*(PW: Fraktion der Dichtentrennung mit Na-Polywolframat (PW), Kap. 3.2.2)

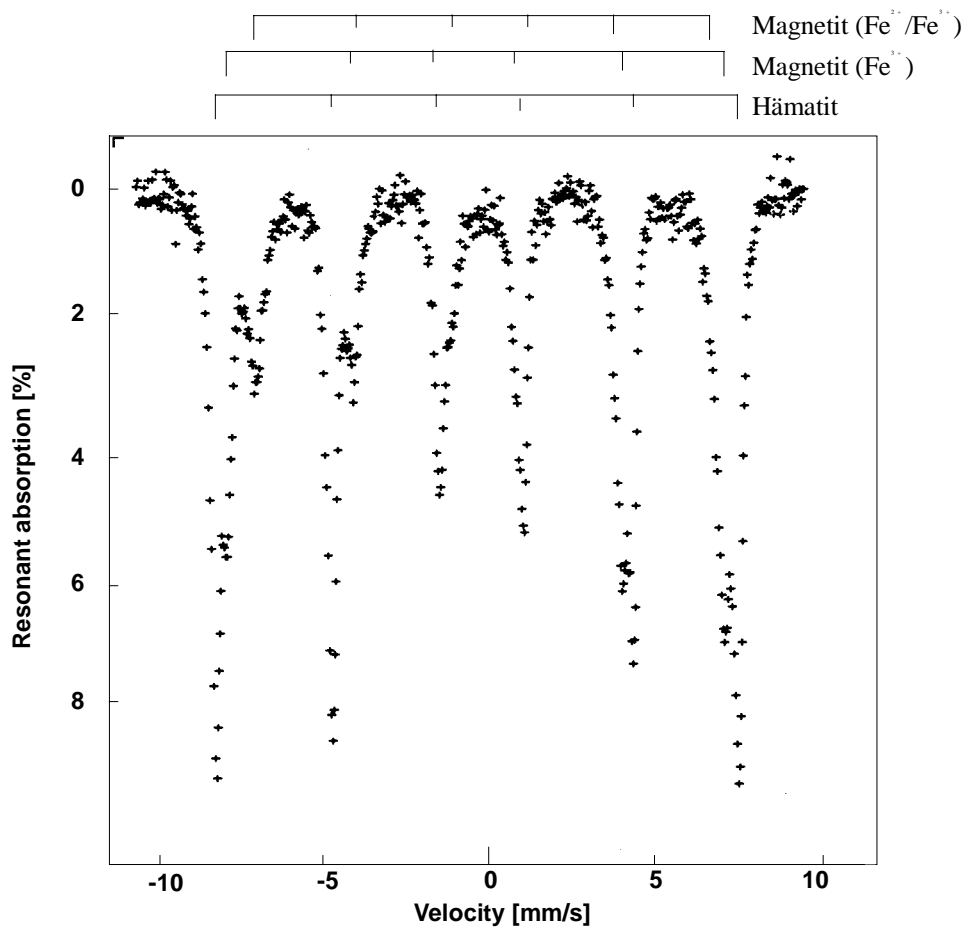


Abb. 3.1.8.2.: Raumtemperatur-Mößbauerspektrum des magnetischen Anteils der schweren Fraktion aus der Dichtentrennung mit Schwereflüssigkeit (PW-schwer, magnetischer Anteil), das Spektrum kann in 3 Subspektren aufgelöst werden, entsprechend den Fe-Positionen in der Hämatit- und in der Magnetitstruktur (Zahlenwerte siehe **Tab. 3.1.8.2.**)

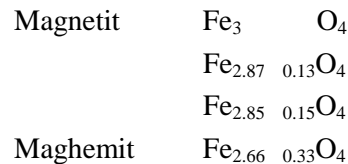
Über die Flächen- bzw. Intensitätsverhältnisse der beiden Subspektren (area) kann mit folgender Formel die Leerstellenverteilung für Magnetit berechnet werden [106].

$$\text{Flächenverhältnis} = x = \frac{\text{Fläche Subsp. (Fe}^{2+/3+}\text{)}_{\text{okt.}}}{\text{Fläche Subsp. (Fe}^{3+}_{\text{okt.}} + \text{Fe}^{2+}_{\text{tetr.}})} = \frac{2(1-3v)}{1+5v}$$

$$\text{Leerstellen} = v = \frac{2-x}{5x+6}$$

Für den magnetischen Anteil (**Tab. 3.1.8.2.**) ist $x = 0.72$ und die Besetzung der Leerstellen demzufolge $v = 0.13$. Für den Anteil PW-schwer, magnetischer Anteil ergibt sich x zu 0.65 und $v = 0.15$.

Der sich daraus ableitende Magnetit liegt zwischen Magnetit und Maghemit:



Die magnetische Fraktion der Magnettrennung mit Hilfe des Magnetseparators (Kapitel 3.2.1) zeigt keine solchen Subspektren, wie auch die XRD-Analyse keine signifikante Anreicherung von Magnetit nachweisen konnte.

Auffällig an fast allen Messungen sind zwei kleine, asymmetrische Signale in der Mitte der Spektren (**Abb. 3.1.8.3.**). Sie treten bei der Probe des frischen Abbrands ohne Vorbehandlung am stärksten hervor und in der nicht magnetischen, schweren Fraktion der Dichtentrennung mit Na-Polywolframat nur sehr wenig. Bei den Proben mit deutlichen Magnetitsubspektren werden sie durch die Magnetitsignale überlagert und können nicht differenziert werden.

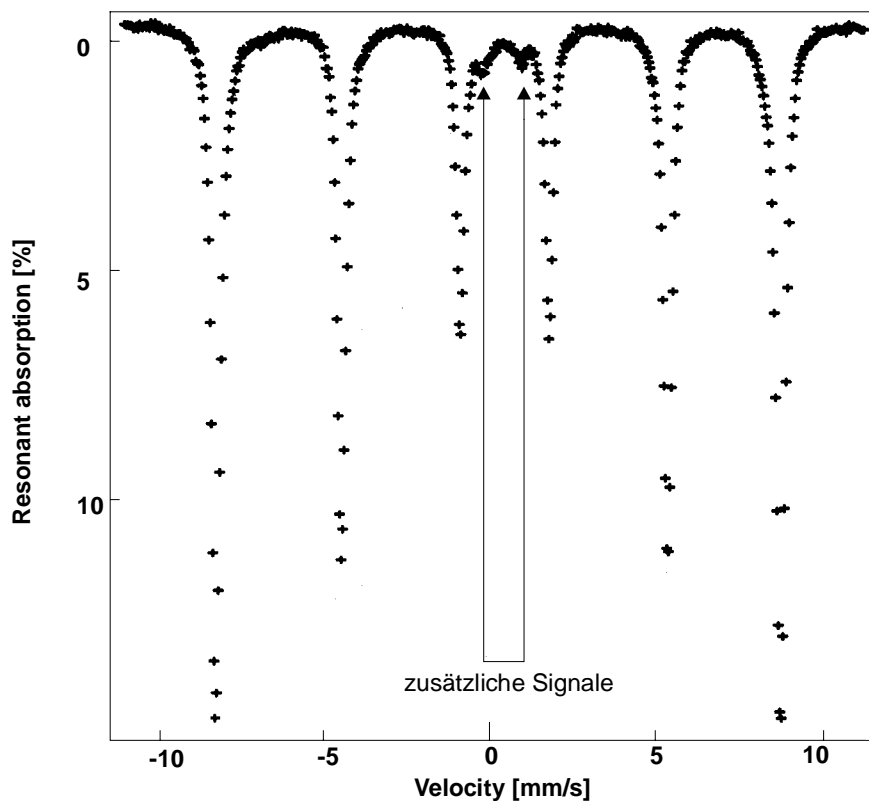


Abb. 3.1.8.3.: Mößbauerspektrum einer Probe des frischen Abbrands bei Raumtemperatur mit Hämatitsextekt und zusätzlichen Signalen ($\delta = 0.40$ mm/s, $\Delta E_Q = 1.16$ mm/s))

Die Deutung dieser Signale ist schwierig. Verschiedene Autoren haben ähnliche Beobachtungen auf Oberflächeneffekte bei Partikeln $< 10 \mu\text{m}$ zurückgeführt [92, 98, 104].

Auch Verunreinigungen bzw. Mischkristallbildungen mit Al, Mn o.ä. könnten derartige Signale zur Folge haben [95]. Im Rahmen der Meßgenauigkeit der EDX am REM konnten keine solchen Verunreinigungen festgestellt werden. Auch die magnetischen Eigenschaften, vor allem die Lage der Morinmwandlung, entsprechen reinem Hämatit.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung dieser Signale wäre die Absorption einer weiteren Fe-Phase im Abbrand. Dafür kommen vor allem Jarosit und Pyrit in Frage. Die hyperfine Parameter entsprechen gut den Literaturwerten für Jarosit (**Tab. 3.1.8.3.**).

Tab. 3.1.8.3.: Hyperfine Parameter der zusätzlichen Signale im Mößbauerspektrum des frischen Abbrands (**Abb. 3.1.8.3.**) im Vergleich zu Literaturdaten von Pyrit und Jarosit [107]

	Jarosit	Pyrit	frischer Abbrand
δ [mm/s]	0.40	0.22 - 0.24	0.40
ΔE_Q [mm/s]	1.00	0.59 - 0.63	1.16

3.1.9. IR-Spektroskopie

Es wurden unbehandelte, separierte und eluierte Proben des frischen und des 40 Jahre abgelagerten Abbrands untersucht (*Tab. 3.1.9.1.*).

Tab. 3.1.9.1.: Liste der untersuchten Abbrandproben

Probe	Beschreibung
frisch	unbehandelte Probe des frischen Abbrands
40a	unbehandelte Probe des 40 Jahre abgelagerten Abbrands
40a Elutionsrückstand	Rückstand der sequentiellen Elution des 40 Jahre abgelagerten Abbrands mit deionisiertem Wasser (Kap. 3.3.4.)
Elutionsrückstand	Rückstand der sequentiellen Elution des frischen Abbrands mit deionisiertem Wasser (Kap. 3.3.4.)
frisch, Hämatit und Jarosit	Filterrückstand (3 μm) der Magnetseparation in Suspensionsmedium (Kap. 3.2.1.) , röntgenographisch: Hämatit, Quarz, Jarosit

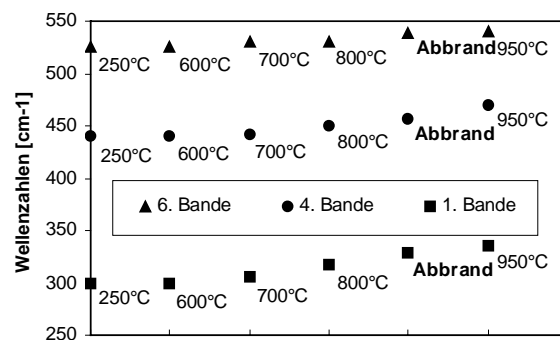
Die schwingungsspektroskopische Untersuchung des frischen Abbrands zeigt für Hämatit typische Absorptionsbanden bei 332 - 638 cm^{-1} . Sie sind charakteristisch für bei 700 - 900 $^{\circ}\text{C}$ entstandenen Hämatit mit breiter Korngrößenverteilung und Kornform sowie Agglomeratbildungen [108].

Theoretisch hat Hämatit bei einer D_{3d}^6 -Symmetrie 6 Infrarot-aktive Schwingungen, zwei bei Einstrahlung parallel der c-Achse ($E \parallel c$) und vier Schwingungen bei $E \perp c$ [109].

Bei Pulverproben werden je nach Bildungstemperatur, Korngröße und Kristallform verschiedene Schwingungen angeregt und nachgewiesen.

Tab.: 3.1.9.2.: Lage der IR-Banden von Hämatit als Funktion der Herstellungstemperaturen [108] im Vergleich zu frischem Abbrand (Rösttemp. 800 - 950 $^{\circ}\text{C}$)

T[$^{\circ}\text{C}$]	Lage in cm^{-1}						
250 $^{\circ}\text{C}$	650		525	470	440	400	300
600 $^{\circ}\text{C}$		565	525	470	440	400	350
700 $^{\circ}\text{C}$	640		530	465	442	400	305
800 $^{\circ}\text{C}$	632	572	530	465	450	395	318
950 $^{\circ}\text{C}$	630		540		470	382	335
Abbrand	619	582	538	470	457	372	328



Die bei Herstellungstemperaturen von 700 - 950 $^{\circ}\text{C}$ auftretende Sinterung führt zu einer Veränderung der Kornform und der Korngröße. Das äußert sich im IR-Spektrum durch eine generelle Bandenverbreiterung und die Verschiebung der Banden bei 400 und 650 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen. Diese Banden werden in der Literatur den Oberflächenvibrationen zugeordnet. Ihre Lage scheint von der Kristallform abhängig zu sein [108].

Die Banden der Hämatitstruktur werden bei ca. 475 und 511 cm^{-1} durch die Fe-O-Jarosit-Streckschwingung überlagert (**Anhang B, Tab. B.4.** [110]). Der Beitrag der Fe-O-Schwingungen der Jarositstruktur an der Intensität ist aber aufgrund des geringen Gehalts sehr klein.

Anders bei den Schwingungen der Sulfat- und der Wasserstoff-Sauerstoffgruppen. Durch Vergleichen von Literaturdaten und Referenzspektren mit unterschiedlich behandelten Abbrandproben können einzelne Banden und Schultern Gips oder Jarosit zugeordnet werden (**Abb. 3.1.9.1.**) [109, 110].

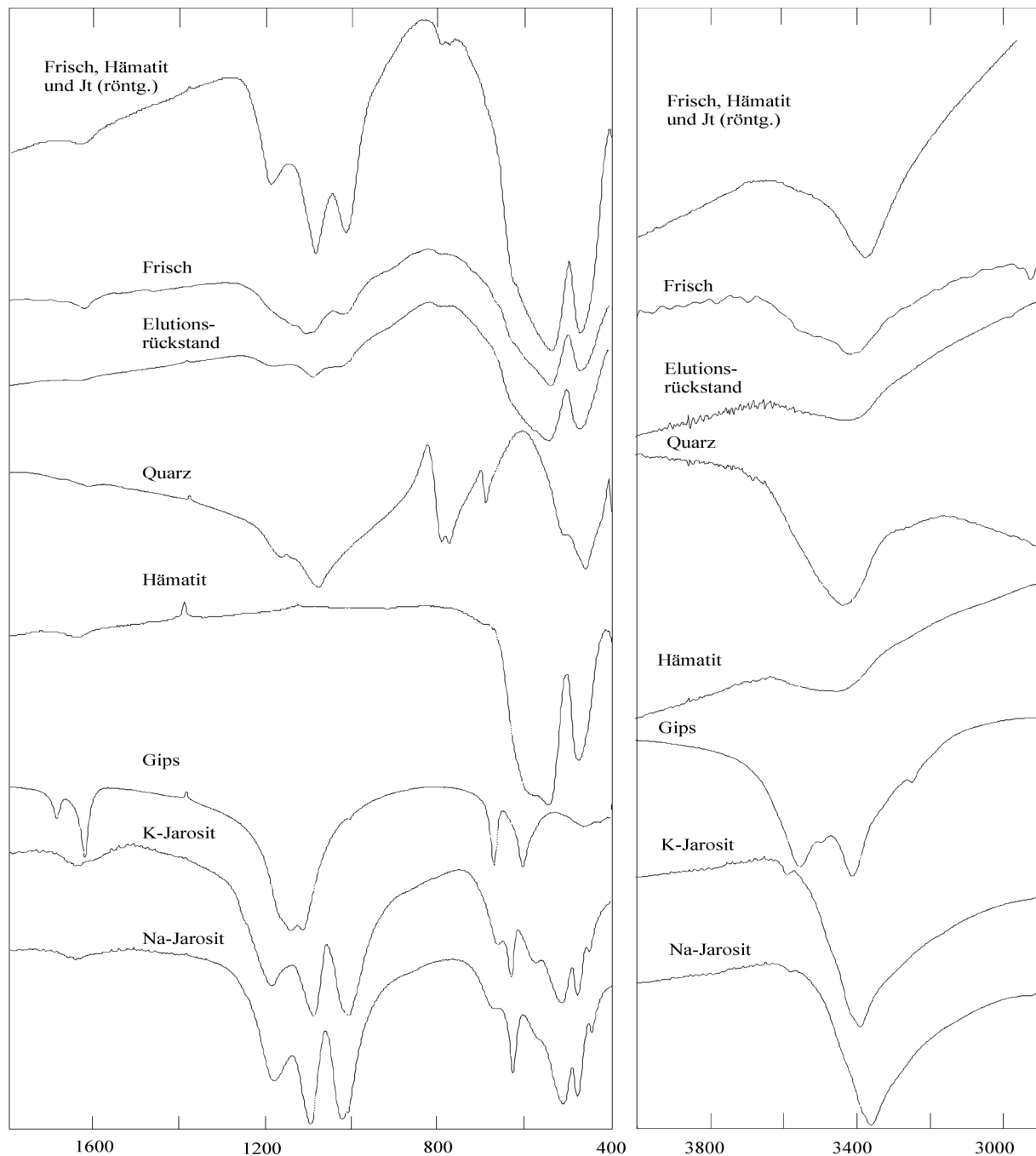


Abb. 3.1.9.1.: IR-Spektren der verschiedenen Proben des frischen Abbrands im Vergleich zu Referenzspektren (Liste der gemessenen Frequenzen siehe **Anhang B, Tab. B.4.**)

Dabei sind z.B. die Banden bei ca. $660 - 670 \text{ cm}^{-1}$, bei 1118 cm^{-1} und bei 1142 cm^{-1} , die im frischen Abbrand auftreten, in der Probe des Elutionsrückstands und der Probe "frisch, Hämatit, Jt" nicht vorhanden. Röntgenographisch ist kein Gips nachweisbar. Die verbleibenden Sulfatbanden, z.B. die $\text{S-O}_{(1)}$ -Jarosit-Streckschwingung bei 1180 cm^{-1} und die asymmetrische SO_4 -Jarosit-Streckschwingung 1088 cm^{-1} treten deutlicher hervor. Dabei entspricht die Lage vor allem des Peaks bei 1088 cm^{-1} im frischen Abbrand der des Natrojarosits (Na-Jarosit) und nach der Elution und in der Probe "frisch,

Hämatit, Jt" der des K-Jarosits (**Abb. 3.1.9.1.** und **Anhang B, Tab. B.4.**). Diese Aussage ist aufgrund der Vielzahl der Überlagerungen und der Phasenvielfalt im Abbrandmaterial nicht eindeutig. Zur eindeutigeren Unterscheidung müssten die Lagen der Banden im Bereich $< 200 \text{ cm}^{-1}$ untersucht werden. Dieser Bereich stand aber bei dem verwendeten Gerät nicht zur Verfügung.

Die Verfeinerung der Gitterkonstanten aus der röntgenographischen Analyse des Jarosits im frischen Abbrand ergab diejenigen des Natrojarosits. Möglicherweise liegen aber sowohl Natro- als auch K-Jarosit im frischen Abbrand vor (**Anhang B, Abb. B.5.**).

Im Spektrum der 40 Jahre abgelagerten Probe sind ebenfalls Hämatit, K-Jarosit, Gips und deutlich mehr Quarz nachweisbar (**Abb. 3.1.9.2.**).

Die Banden im Bereich 550 cm^{-1} und zwischen 1000 und 1200 cm^{-1} sind breiter als bei frischem Abbrand. Das könnte zum einen an einem höheren Jarosit- und Gipsgehalt liegen, oder aber auf geringe Anteile an amorphem Material hindeuten. Die Menge z.B. an Jarosit und Gips reicht nicht aus, um scharfe Peaks zu erzeugen sondern die Banden werden durch "Schultern" verbreitert. Diese Bandenverbreiterung tritt auch in der Probe des Elutionsrückstands des frischen Abbrands im Vergleich zur unbehandelten Probe auf.

Wie bei den Spektren des frischen Abbrands treten die K-Jarositbanden im Elutionsrückstand des alten Abbrands deutlicher hervor. Gips entsprechende Peaks bzw. Schultern verschwinden.

Pyritbanden konnten in keinem der Spektren eindeutig nachgewiesen werden. Allerdings liegen die meisten Banden im Bereich unterhalb von 400 cm^{-1} und so außerhalb des gemessenen Bereichs. Der intensivste Peak bei 415 cm^{-1} wird durch eine breite Quarz- und Hämatitbande überlagert.

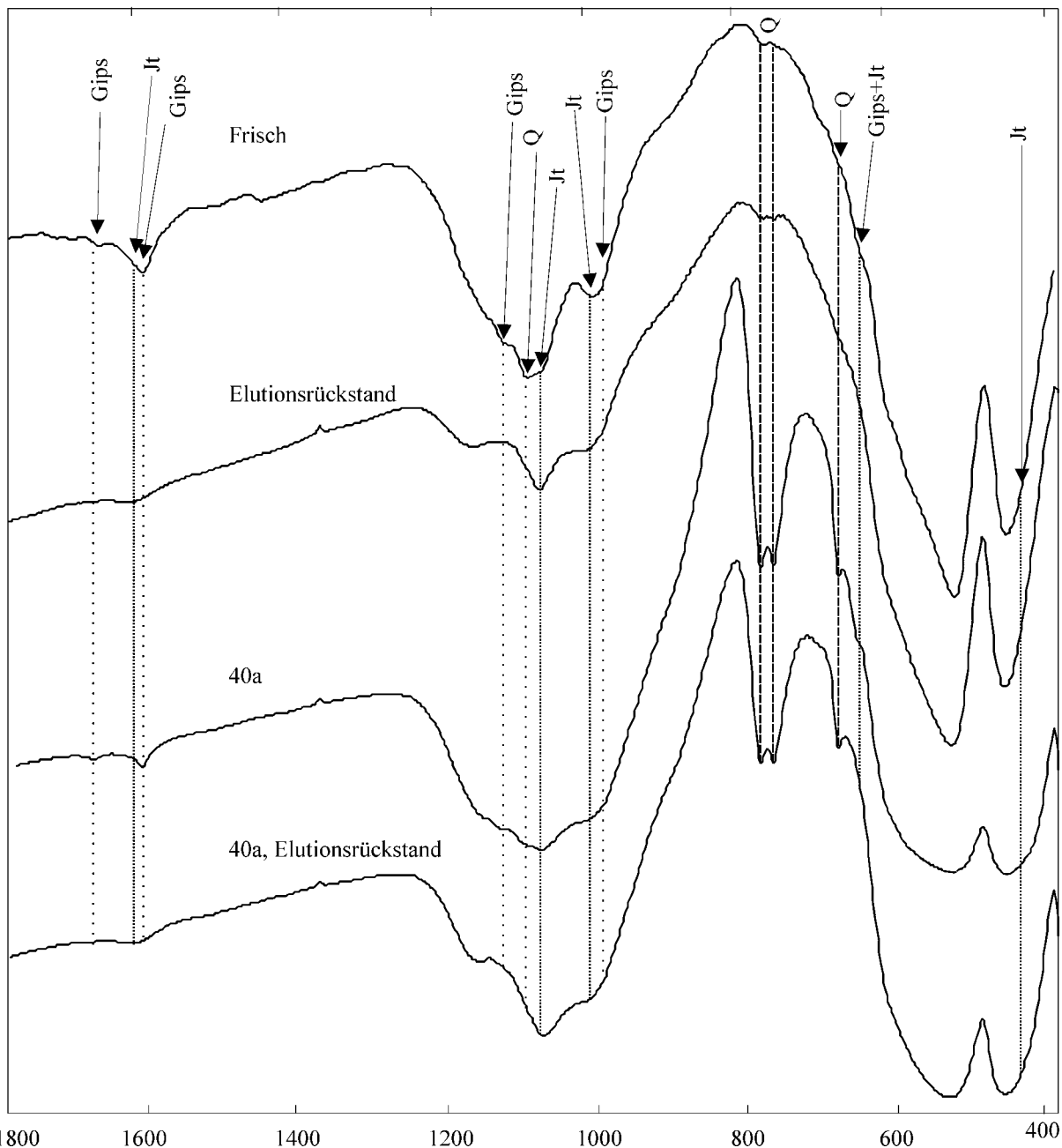


Abb. 3.1.9.2.: IR-Spektren des frischen Abbrands (frisch und Elutionsrückstand) im Vergleich zu Proben des 40 Jahre abgelagerten Abbrands (Jt = K-Jarosit, 40a und 40a, Elutionsrückstand (Liste der gemessenen Frequenzen, Vergleich mit Referenzspektren, siehe **Anhang B, Tab. B.5**.)

3.1.10. Zusammenfassung der Charakterisierung der Abbrandproben

Alle Untersuchungen zur Charakterisierung haben übereinstimmend gezeigt, daß die 10 und 60 Jahre abgelagerten Abbrandproben stark mit Fremdmaterial vermengt sind. Ihre Eigenschaften und ihr Verhalten können nicht als charakteristisch für entsprechend gealterte Abbrandproben gelten. Sie werden daher für die weiteren Separations- und Elutionsverfahren nicht verwendet.

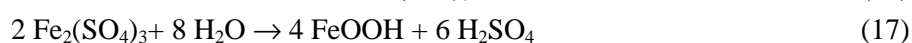
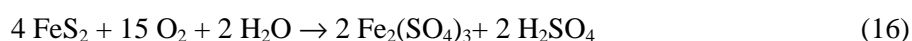
Die frischen und die 40 Jahre abgelagerten Proben bestehen aus ca. 60-80 % porösem, schwammartigem Hämatit, 7-20 % Quarz, ca. 5 % Gips (primär und sekundär) und 1-4 % Jarosit (sekundär), Magnetit, Feldspäten, Glimmer, Chlorit und in frischem Kiesabbrand auch Pyrit. Es konnten keine Sekundärphasenbildungen von amorphen Fe-Oxiden/Hydroxiden nachgewiesen werden. Magnetit liegt in Form von Schmelzkugeln von ca. 125 µm Durchmesser vor und ist während des Röstprozesses in der Wirbelschicht an Orten mit Sauerstoffarmut entstanden.

Der frische Abbrand ist z.T. sehr feinkörnig (< 1µm), wobei die Partikel stark aneinander haften und auch nach Behandlung mit Ultraschallenergie nicht vollständig dispergieren. Im TEM ist eine aluminiumsilikatische Matrix zwischen nm-großen Hämatitpartikeln sichtbar.

40 Jahre abgelagerter Abbrand weist gröbere Agglomerate, deutlich mehr Quarz, und unverändert feine Hämatitpartikel auf. Die aus BET-Messungen bestimmte spezifische Oberfläche ist größer als die des frischen Abbrands. Das Gefüge des Hämatits ist in beiden Proben ähnlich. Im alten Abbrand sind die Oberflächen z.B. der Feldspäte stark zerfurcht und es gibt poröse Sekundärphasenbildungen (Jarosit, Schwertmannit) mit großen Oberflächens. Im frischen Abbrand scheint, im Gegensatz zu 40 Jahre abgelagertem Abbrandmaterial, die Porosität z.T. geschlossen und einer Bestimmung mit BET nicht zugänglich zu sein.

Mikroskopische Untersuchungen an den 40a-Proben zeigen Reste von ehemaligen Pyritkörnern und sekundäre Verwitterungsschichten auf Quarz und Feldspäten (Albit). Schwermetalle sind dabei noch in unmittelbarer Umgebung der ehemaligen Pyrite nachweisbar. Das deutet darauf hin, daß keine vollständige Perkolation in ca. 1 m Tiefe, dem Ort der Probennahme des 40 Jahre abgelagerten Materials, stattgefunden hat. Außerdem scheint es entweder eine Anreicherung der Schadstoffe in der Umgebung der ehemaligen Pyritpartikel gegeben zu haben oder der vor 40 Jahren geröstete Pyrit mit Gangart enthielt mehr Schadstoffe, war also anders zusammengesetzt, als die 1993 gerösteten Pyrite (1993: Flotationspyrit mit wenig Gangart, geringerer Quarzgehalt). Das wurde zwar von den Mitarbeitern der GSF ausgeschlossen, doch weisen die insgesamt erhöhten Schadstoffgehalte im 40 Jahre abgelagerten Material eindeutig darauf hin. In den Pyriten der 1993 entstandenen, frischen Abbrände konnten im Rahmen der EDX-Meßgenauigkeit keine Schadstoffe nachgewiesen werden.

Bei beiden Proben konnte K-Jarosit bzw. im frischen Abbrand auch Natrojarosit als Sekundärmineralphasen auf Quarz- und Eisenoxidoberflächen und im Gemenge mit sehr feinkörnigem Hämatit nachgewiesen werden. Natrojarosit kann sich direkt nach dem Verlassen des Röstprozesses bilden, wenn genügend Na, Fe und Sulfat zur Verfügung stehen. Na könnte aus der Auflösung der Albit-Komponente von Plagioklasen stammen, die mit der ersten Feuchte unter den sauren Bedingungen im Porenwasser wesentlich leichter reagieren als Orthoklas oder Mikroklin. Feldspäte in der Probe 40a haben dicke Schichten (10 µm bei Korngrößen von 15 bis 100 µm) aus Alumosilikaten mit Gehalten an Fe, K und S oder an K, Ti, Fe und S. Dabei könnte es sich ebenfalls um die Sekundärphasenbildung von Jarosit handeln der sich unter den schwefelsauren Bedingungen aus Eisenoxidhydroxiden oder Eisensulfaten bildet (siehe Reaktionen 16 - 18).



Analysen der chemischen Zusammensetzung verschiedener Siebfraktionen des frischen Abbrands ergaben mittlere bis leichte Anreicherungen von Pb, K, Ti, Cr, Si, As, Zn, P, Al, Mn und Cu in der

Fraktion < 20 µm. Das könnte an die größere Oberfläche und einer damit verbundenen, größeren Menge sorptiv bzw. an/in Oberflächenausfällungen gebundener Schwermetalle und anderer Elemente gekoppelt sein. Sekundär gebildete Phasen sind feinkörnig und binden ebenfalls Schwermetalle an ihren großen Oberflächen.

Eindeutige Schwermetallphasen konnten aufgrund der sehr geringen Konzentrationen gegenüber z.B. dem nicht abtrennbaren Hämatit nicht identifiziert werden. Als Tendenz kann aber gelten, daß Schwermetalle wie Pb, Zn und Cu neben As immer in Verbindung mit Alumosilikaten oder mit S, Fe, O und häufig K auftreten. Teilweise wurden Schadstoffe in Körnern nachgewiesen, die sowohl Al und Si als auch Fe, S und Alkalien enthalten.

In thermischen Analysen bis 1300 °C konnten Transformationen des Gipses, des Jarosits und des Quarzes nachgewiesen werden. Die daraus berechneten Gehalte bestätigen die röntgenographisch abgeschätzte Phasenzusammensetzung. Zusätzlich wurde die Reduktion des Hämatits zu Magnetit in Stickstoffatmosphäre bei 1280 °C beobachtet.

Die magnetischen Eigenschaften des frischen Abbrands entsprechen denen von reinem Hämatit vermischt mit 4.3 Gew. % Magnetit. Dabei ist die typische Transformation der antiferromagnetischen Phase in die schwach ferromagnetische Phase bei ca. 250 K, die Morin-Umwandlung von Hämatit, deutlich messbar.

Auch in den Mößbauer-Analysen sind Hämatit und Magnetit nachweisbar. Zusätzliche Signale im Spektrum des frischen Abbrands können nicht eindeutig erklärt werden, sind aber wahrscheinlich auf Oberflächeneffekte oder Gehalte an Jarosit zurückzuführen.

In schwingungsspektroskopischen Messungen an Proben des frischen und 40 Jahre abgelagerten Abbrands sind Banden des Hämatits, Sulfatbanden und Absorptionen des in den Proben enthaltenen Wassers nachweisbar. Dabei ist die Lage der Hämatitbanden bei beiden Abbränden charakteristisch für zwischen 800 °C und 950 °C gebildeten Hämatit. Pyritbanden konnten nicht differenziert werden.

Der größte Unterschied zwischen den Abbränden liegt im deutlich höheren Quarzgehalt in der Probe 40a. Die Banden sind etwas breiter, was auch auf einen höheren Gips und Jarositgehalt hinweist. In den Spektren der Elutionsrückstände beider Proben sind die Gipsbanden nicht mehr nachweisbar und die Banden der Jarosit- und Quarzstruktur treten deutlicher hervor.

Die Peaks der Jarositstruktur entsprechen in ihrer Lage besser denen des K-Jarosits. Eine Ausnahme davon ist der frische Abbrand. Hier entspricht die Lage eher Natrojarosit. Im Spektrum des Elutionsrückstands des frischen Abbrands sind die Peaklagen so verschoben, daß sie besser zum Referenzspektrum des K-Jarosits passen. Möglicherweise wird während der Elution Natrojarosit gelöst und K-Jarosit gebildet bzw. weniger gelöst (siehe Kap. 3.3.4.).

Die Ergebnisse lassen eine Trennung und anschließende Anreicherung solcher Phasen als unabdingbar erscheinen, die in geringer Menge im Abbrand enthalten sind. Auch zur evtl. Wiederverwertung der Nichteisenmetalle und des Eisenoxids ist die Auftrennung notwendig. Daher werden im Folgenden verschiedene Versuche beschrieben, Separationstechniken anzuwenden.

Verschiedene Elutionsverfahren können neben Aussagen über das Gefährdungspotential auch Informationen über die Speziation der Schadstoffe liefern. Aufgrund der Ergebnisse der Charakterisierung sind an potentiell schwermetallfreisetzenden Phasen neben Pyritresten vor allem Sulfatsalze, Alumosilikate und Sekundärphasen wie Jarosite identifiziert worden. Ein Teil der Schwermetalle ist sorptiv an die Oberflächen, hauptsächlich der Sekundärphasen, des Hämatits und des Quarzes gebunden.