

# Diplomarbeit

# Einsatz von chromhaltigen Gerbereiabfällen in der Ziegelindustie

erstellt am

### Institut für Entsorgungs- und Deponietechnik (IED)

Montanuniversität Leoben

Vorgelegt von: Florian Rubelli, 9535048 Mauritzener Hauptstraße 12 8130 Frohnleiten Betreuer:

Dipl.-Ing.Dr.mont. Anton Mayer O.Univ.Prof. Dr.-Ing. Karl E. Lorber

### Inhaltsverzeichnis

#### Seite

1 EINLEITU	NG4
1.1 Proble	mstellung4
1.2 Zielset	zung4
2 GRUNDLA	AGEN5
2.1 Chrom	5
2.2 Falzsp	äne bzw. Chromfalzspäne5
2.3 Ziegelł	herstellung und -produkte5
2.3.1 He	rstellungsprozeß5
2.3.2 Zie	gelprodukte6
2.3.2.1	Mauerziegel [10]6
2.3.2.2	Deckenziegel [10]7
2.3.2.3	Dachziegel [10]7
2.4 Herste	llung von keramischen Werkstoffen allgemein8
2.4.1 Ro	hstoffe8
2.4.2 Ve	rfahrensablauf8
2.4.2.1	Formgebung [12]9
2.4.2.2	Trocknung11
2.4.2.3	Brennen [11], [12], [13]12
2.4.3 Eig	genschaften von keramischen Produkten
2.4.3.1	Wärmeausdehnung
2.4.3.2	Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) [11]13
2.4.3.3	Wärmetransport [14]13
2.4.3.4	Schmelzbarkeit [11]13
2.4.3.5	Festigkeit [14]
2.4.3.6	Härte [11]14
2.4.3.7	Korngröße14
2.5 Einbind	dung von Schadstoffen in die Ziegelmatrix durch Keramisierung [13] 15



3	EXPER	RIMENTELLES	16
	3.1 Ch	arakterisierung der Rohstoffe	16
	3.1.1	Ziegelton	16
	3.1.2	Chromfalzspäne und –schleifspäne	17
	3.1.3	Zuschlagstoffe	18
	3.1.3	.1 Borax [3]	
	3.1.3	2 Silicafume [17]	18
	3.1.3	.3 Eisen(II)-Sulfat [3]	18
	3.2 Pro	bekörperherstellung	18
	3.2.1	Herstellung der Mischungen	18
	3.2.2	Formgebung und Trocknung	20
	3.2.3	Brennen	21
	3.3 Ve	rsuchsmethoden	21
	3.3.1	Schwindungsmessung [7]	21
	3.3.2	Dichtebestimmung	21
	3.3.3	Wasseraufnahme [11]	22
	3.3.4	Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) [3]	22
	3.3.5	Röntgendiffraktometrie (RDA) [20]	23
	3.3.6	Thermoanalyse (TG und DTA) [11]	23
	3.3.7	Eluatanalyse und Ausblühneigung	24
4	ERGE	BNISSE	25
	4.1 Ein	fluß von chromhaltigen Gerbereiabfällen auf die Ziegeleigenschafter	າ25
	4.1.1	Schwindung	25
	4.1.2	Dichte und Porosität	27
	4.1.3	Wasseraufnahme/ Saugfähigkeit	28
	4.1.4	Mineralphasen und Mineralphasenneubildungen	33
	4.1.5	Thermoanalytische Auswirkungen	36
	4.1.6	Chemische Zusammensetzung	
	4.1.7	Eluatanalyse und Ausblühneigung	40
	4.2 Ve	rsuche zur Optimierung der Keramisierung	47
	4.2.1	Zusatz von Borax-Silicafume-Suspension	47
	4.2.1	.1 Rohdichte	47
	4.2.1	2 Wasseraufnahme/ Saugfähigkeit	48



	4	.2.1.3	Mineralphasen und Mineralphasenneubildung	52
	4	.2.1.4	Thermoanalytische Auswirkungen	53
	4	.2.1.5	Eluatanalyse	55
	4.2	.2 Zus	atz von Eisen(II)-Sulfat-Lösung	61
	4	.2.2.1	Rohdichte	61
	4	.2.2.2	Wasseraufnahme/ Saugfähigkeit	62
	4	.2.2.3	Thermoanalytische Auswirkungen	66
	4	.2.2.4	Eluatanalyse	68
5	DIS	SKUSSIC	ON DER ERGEBNISSE	74
	5.1	Verglei	ch mit anderen, ähnlichen Versuchsprojekten	74
6	ZU	SAMME	NFASSUNG UND AUSBLICK	77
7	LIT	ERATU	R	79
8	VE	RZEICH	NISSE	81
	8.1	Verwen	ndete Abkürzungen/Begriffe	81
	8.2	Tabelle	n	81
	8.3	Abbildu	ingen	86



### 1 Einleitung

### 1.1 Problemstellung

Wärmedämmende keramische Baustoffe finden im Wohnbau ein breites Einsatzgebiet. Demzufolge besteht in der Baustoffindustrie ein großes Interesse daran, neue, natürliche Porosierungsmittel mit gleichbleibender Qualität zu finden.

In der Gerbereiindustrie entstehen feste ungegerbte und gegerbte Abfälle, die einen hohen Anteil an organischen Substanzen aufweisen. Es gibt keine Garantie für eine vollständige Verwertung solcher Abfälle [1]. Darüber hinaus dürfen diese aufgrund ihres hohen TOC ab 1.1.2004 nicht mehr unbehandelt deponiert werden [2].

### 1.2 Zielsetzung

In der vorliegenden Diplomarbeit wird versucht, eine Verwertungsmöglichkeit für chromhaltige Gerbereiabfälle (im konkreten Fall Chromfalz- und Chromschleifspäne) zu finden. Dazu werden sie durch Keramisierung in die Ziegelmatrix eingebunden, wobei sie gleichzeitig als Porosierungsmittel fungieren sollen. Diese Abfälle werden in unterschiedlichen Konzentrationen hinzugesetzt, damit man durch anschließende physikalische und chemische Untersuchungen feststellen kann, ob und in welchem Ausmaß sich die Ziegeleigenschaften in Abhängigkeit vom Gehalt an zugesetzten Gerbereiabfällen ändern. Besonderes Augenmerk wird auf die Eluatanalysen gelegt, weil man mit deren Hilfe herausfinden soll, ob derartige Ziegel für den Wohn- und Industriebau bzw. nach einem allfälligen Abbruch des Gebäudes für eine Ablagerung auf einer Baurestmassendeponie geeignet sind.

Zusätzlich wird versucht, mit diversen Zuschlagstoffen die Keramisierung zu optimieren. Solche Substanzen sollen verhindern, daß beim Brennen der Ziegel das in den Gerbereiabfällen enthaltene Chrom(III) zu Chrom(VI) oxidiert wird. Um das herauszufinden, soll wiederum mit Hilfe physikalischer und chemischer Analysen bestimmt werden, ob sich die Ziegel mit den darin enthaltenen Zuschlagstoffen signifikant von denjenigen ohne Zuschlagstoffe unterscheiden.



### 2 Grundlagen

### 2.1 Chrom

Chrom (chem. Symbol Cr, Ordnungszahl 24) ist ein silberglänzendes, in reinem Zustand zähes, dehn- und schmiedbares Metall. Es existiert in Form mehrerer natürlicher und künstlicher Isotope. Cr ist bei gewöhnlichen Temperaturen chemisch äußerst widerstandsfähig. Cr kommt in den Oxidationsstufen 0 bis +6 vor.

Metallisches Chrom sowie seine dreiwertigen Verbindungen sind gesundheitlich unbedenklich. Hingegen besitzen die sechswertigen Chromverbindungen toxikologisch eine große Bedeutung. Sie wirken hautreizend oder können Geschwüre hervorrufen sowie Magen, Darm, Leber und Nieren schädigen [3].

### 2.2 Falzspäne bzw. Chromfalzspäne

Falzspäne fallen in der Gerberei beim Falzen als Abfälle an. Dabei wird mit Hilfe der Falzmaschine, die einer Hobelmaschine ähnelt, ein gegerbtes Leder auf die gewünschte Dicke gebracht. Weil nahezu 90 % aller Leder chromgegerbt sind, enthalten die Falzspäne oft Chrom (im dreiwertigen Zustand), und dann nennt man sie Chromfalzspäne. Die gemahlene Form davon bezeichnet man als Chromschleifspäne (-schleifstaub) [4]. Chromfalzspäne (Chromlederabfälle) mit ihrer Schlüsselnummer 14702 gelten laut Festsetzungsverordnung 1997 (in der Fassung 2000) nicht als gefährliche Abfälle. Solche Abfälle sind also nicht begleitscheinpflichtig und dürfen auf einer Deponie abgelagert werden [5].

### 2.3 Ziegelherstellung und -produkte

Allgemein versteht man unter Ziegel (auch Ziegel-, Tongut) einen silikatkeramischen Werkstoff, der überwiegend aus SiO<sub>2</sub> besteht. Dieses wird durch die tonmineralhaltigen Rohstoffe in die Masse eingeführt, folglich existiert auch die Bezeichnung tonkeramischer Werkstoff. Darüberhinaus ist Ziegel ein grobkeramisches Produkt [6].

### 2.3.1 Herstellungsprozeß

Hinsichtlich des Produktionsvolumens stehen Mauerziegel in der Ziegelindustrie an erster Stelle [7].

Was die für die Ziegelherstellung verwendeten Rohstoffe betrifft, stehen entsprechend den verschiedenen Rohstoffeigenarten vier Varianten an Aufbereitungs- und Formgebungsanlagen zur Verfügung. Die erste Variante beinhaltet einen Koller, einen Sammelteller und zwei Walzwerke und dient zur Aufbereitung von schwer aufschließbaren kalkhaltigen Rohstoffen. Zur Formgebung wird eine Strang- oder Vakuumpresse eingesetzt.



Die zweite Variante ist aus einem Koller und einem Tonraspler aufgebaut, an den sich ebenfalls eine Strang- oder Vakuumpresse anschließt. Diese Variante gelangt zur Aufbereitung von mittelschwer aufschließbaren Tonen zur Anwendung. Die dritte Variante, die nur für kalkfreies, feinkörniges und schon gut vorbereitetes Material einsetzbar ist, besteht aus einem Tonraspler, einem Doppelwellenmischer und einer Vakuumpresse. Die vierte Variante beinhaltet nur einem Tonraspler und ein Vakuumaggregat und ist für sehr leicht aufbereitbares Material vorgesehen [8].

Die Formgebung erfolgt heute meistens in kontinuierlich laufenden Strangpressen, sogenannten Schneckenpressen, die mit einem Mundstück ausgestattet sind, das dem Format der Rohlinge entspricht. Der dabei gebildete Strang wird mit Hilfe eines Drahtschneiders mechanisch abgetrennt. In der Mauerziegelproduktion wird die Formgebung zu 90 % mit Vakuumaggregaten durchgeführt. In automatischen Stempelpressen (Revolverpressen) läuft die Formgebung von Fliesen und Preßdachziegeln ab [7], [9].

Zwecks Trocknung gelangen vorwiegend Kammer- und Durchlauftrockner zur Nutzung. Damit man eine wirtschaftliche Betriebsweise gewährleisten kann, schafft man einen Wärmeverbund Ofen/Trockner [7].

Um die Ziegel zu brennen, kam früher ein Ringofen zur Anwendung. Heute wird in der Regel ein Tunnelofen eingesetzt, der eine ortsfeste Feuerungszone etwa in Tunnelmitte enthält. Dazu wird das Brenngut auf sich langsam bewegenden Wagen durch die Vorwärm-, Brennund Abkühlzone des Tunnelofens geführt. Dabei wird Luft gegen die Fahrtrichtung der Tunnelwagen geblasen. Währenddessen wird sie in der Feuerungszone aufgeheizt, wodurch sie die Rohlinge aufwärmt. Die Feuerungszuführung wird mit Kohle, Öl oder Gas bewerkstelligt [9], [10].

### 2.3.2 Ziegelprodukte

### 2.3.2.1 Mauerziegel [10]

Laut DIN 105 sind Mauerziegel aus Ton, Lehm oder tonigen Massen gebrannte Produkte, die mit oder ohne Zusatz von porenbildenden Materialien produziert werden. Als Porosierungsmittel können organische Substanzen (z.B. Sägespäne, Braunkohlengrus, Torfmull) oder Styropor eingesetzt werden.

Mauerziegel können entweder als Vollziegel oder als Lochziegel hergestellt werden.

Vollziegel weisen keine Lochung auf, allerdings darf ihr Querschnitt bis zu 15 % Löcher (senkrecht zur Lagerfläche) enthalten, um Gewicht zu sparen.

Hochlochziegel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie zu 15 bis 50 % (ebenfalls senkrecht zur Lagerfläche) gelocht sind. Die Löcher können verschiedene Querschnittsformen besitzen: Quadrat, Rechteck, Kreise oder Gitter.



Vormauerziegel können als Vormauer-Vollziegel oder Vormauer-Hochlochziegel ausgeführt werden. Bei diesen Ziegeln muß durch eine Prüfung der Nachweis erbracht werden, daß sie frostbeständig sind. Sie können nämlich als Sichtmauerwerk zur Nutzung gelangen, müssen daher nicht verputzt werden.

Klinker sind bis zur Sinterung gebrannte Ziegel. Sie zeichnen sich durch eine hohe Druckfestigkeit und geringe Saugfähigkeit aus, weiters muß ihre Rohdichte mindestens 1,9 kg/dm<sup>3</sup> betragen. Folglich zeigen sie eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse und Chemikalien. Sie können ebenfalls als Sichtmauerwerk Verwendung finden, deshalb muß Frostbeständigkeit nachgewiesen werden. Klinker können in Form von Voll- oder Hochlochklinkern hergestellt werden.

Leichthochlochziegel sind durch eine Rohdichte von 0,51 bis 1,0 kg/dm<sup>3</sup> gekennzeichnet. Sie weisen eine erhöhte Wärmedämmung auf, weswegen sie sich besonders für die Errichtung von Außenwänden eignen.

Langlochziegel zeichnen sich durch eine zur Lagerfläche parallele Lochung auf. Die Querschnittsform der Löcher kann frei gewählt werden. Die Rohdichte derartiger Ziegel liegt bei maximal 1,0 kg/dm<sup>3</sup>. Sie können als Leichtlanglochziegel oder Leichtlangloch-Ziegelplatten ausgeführt werden.

### 2.3.2.2 Deckenziegel [10]

Deckenziegel, die Hohlräume enthalten, werden zur Ausführung von Decken verwendet, die einen hohen Schall-, Wärme- und Brandschutz gewährleisten. Solche Ziegeldecken werden so konstruiert, daß die in Reihen gelegten Deckenziegel gemeinsam mit den Betonrippen die Biegedruckspannungen übertragen, während die Stahleinlagen die Biegezugspannungen ableiten. Falls eine Decke statisch gering beanspruchte Bereiche aufweist, dann gelangen derartige Ziegel zwecks Hohlraumbildung zur Nutzung, damit das Eigengewicht der Decke reduziert wird.

Es existieren drei Arten von Deckenziegeln:

- 1) Statisch mitwirkende Deckenziegel
- 2) Statisch nicht mitwirkende Deckenziegel
- 3) Tonhohlplatten (Hourdis) und Hohlziegel: Es sind dies dünnwandige Hohlkörper (Lochziegelplatten).

### 2.3.2.3 Dachziegel [10]

Dachziegel sind flächige keramische Bauteile und werden aus tonigen Massen, eventuell mit Zusätzen, erzeugt. Sie dienen zur Deckung von geneigten Dachflächen.



Bei den Dachziegeln unterscheidet man nach der Herstellungsart zwischen Preßdachziegeln und Strangdachziegeln. Darüberhinaus existieren Dachziegel mit oder ohne Verfalzung. Dachziegel mit Verfalzung sind beispielsweise Strangfalz-, Muldenfalz-, Doppelfalzziegel, Falzpfanne und Flachdachpfanne. Dachziegel ohne Verfalzung sind z.B. Biberschwanzziegel, Hohlpfanne, Krempziegel und Mönch und Nonne.

Dachziegel müssen folgende Anforderungen erfüllen: Sie müssen sich durch Wetter-, Frostbeständigkeit und Wasserundurchlässigkeit auszeichnen. Ferner darf die Oberfläche keine Risse aufweisen. Zusätzlich müssen Glasur und Engobe wetterfest und fest mit der Grundmasse verbunden sein, deswegen müssen sie denselben Ausdehnungskoeffizienten wie der Scherben besitzen. Außerdem dürfen keine ausblühfähigen Salze in Dachziegeln enthalten sein, weil sie herausgelöst und die Ziegel durchlässig machen würden.

### 2.4 Herstellung von keramischen Werkstoffen allgemein

### 2.4.1 Rohstoffe

Als Ausgangsmaterial für die Produktion von keramischen Werkstoffen dienen Lehme und Tone [9], [10].

Lehme sind Verwitterungsprodukte aus dem Quartär. Sie bestehen aus feinkörniger Kieselsäure (Quarzschluff), Tonerde aus Tonmineralien, Alkalien und Erdalkalien aus Feldspäten, Glimmer und Kalk. Bräunliche Lehme enthalten Goethit (=Limonit) oder amorphe Eisen(III)oxide, grünblaue Lehme Eisen(II,III)oxide oder –silikate und grüne Lehme eisenhaltige Tonminerale (Nontronit, Chlorit, Glaukonit). Lehme, in denen mehr oder minder quellfähige Tonminerale (Montmorillonit, Illit) vorhanden sind, sind alkalihältig und können leicht geschmolzen werden, weshalb sie für sich allein als Glasuren verwendbar sind [11].

Tone sind plastische Sedimentgesteine, die größtenteils aus Tonmineralen unter 0,002 mm Korngröße aufgebaut sind. Steinguttone und Ball Clays sind weißbrennend. Kaolintone, Fireclays und tonerdereiche Tone sind feuerfest, d.h. sie schmelzen erst bei über 1600°C. Wenig plastische, aber flußmittelhaltige Tone und Tonschiefer kann man als Zuschlagstoffe für Steinzeugmassen verwenden. Ziegeltone weisen einen hohen Gehalt an flußmittelwirksamen Verunreinigungen wie Eisenverbindungen, Kalk und Alkalien auf. Derartige Tone bestehen hauptsächlich aus Kaolinit und Fireclay, in den feinsten Fraktionen aus illitischen Tonmineralen, desweiteren aus Quarz und Resten organischer Stoffe. Gebrannte Ziegeltone sind rot gefärbt [11].

### 2.4.2 Verfahrensablauf

Im folgenden wird nun der Produktionsablauf von keramischen Werkstoffen beschrieben.



### 2.4.2.1 Formgebung [12]

Die Formgebung ist ein Verfahren, aus einer aufbereiteten Masse einen handhabungsfesten Körper herzustellen. Dafür benötigt man eine plastische Phase, die dazu dient, daß die Teilchen der Masse gegeneinander leichter verschoben werden können und unter Druck neue Adhäsionskräfte entstehen zu lassen.

#### 2.4.2.1.1 Formgebung aus Suspensionen - Schlickergießen

Beim Schlickergießen kommt eine poröse, wassersaugende Form zum Einsatz, die dem Schlicker Wasser entzieht und auf diese Weise einen festen Körper (Formling) erzeugt.

Normalerweise versucht man, den Wassergehalt eines noch gießbaren Schlickers möglichst gering zu halten (25 bis 35 Masse-%). Der Bildung eines Formlings liegt das kapillare Saugvermögen der Form für den Wasseranteil des Schlickers zugrunde. Die Form wird aus ökonomischen Gründen aus Gips hergestellt. Die Zeit, die erforderlich ist, um die verlangte Formlingstärke zu erreichen, nennt man Standzeit.

Es existieren bereits neuere Verfahren, um das Schlickergießen zu beschleunigen: Vakuum-, Druck- und Zentrifugalgießen. Auf diese Weise soll der Entwässerungsvorgang durch zusätzliche Kräfte unterstützt werden. Solche Verfahren beruhen vielmehr auf der Phasentrennung fest/ flüssig. Dabei ist jedoch eine hohe Festigkeit der Form erforderlich, weshalb andere feinporige Formenwerkstoffe anstelle von Gips benötigt werden.

Schließlich sei noch die Spritzgußtechnik erwähnt: Hier wird zur Formgebung eine Suspension feiner Teilchen eingesetzt, die mit einem erwärmten Thermoplasten vermengt ist. Die Suspension wird in eine gekühlte Metallform eingepreßt, wo sie zu einem Festkörper erstarrt. Anschließend muß der darin enthaltene Polymeranteil mittels einem Vorbrand eliminiert werden.

#### 2.4.2.1.2 Formgebung im plastischen Zustand

Bei der plastischen Verformung muß die Fließgrenze einer keramischen Rohmasse überwunden werden, die einen Wassergehalt von 18 bis 25 % besitzt. Grundsätzlich muß man beachten, daß es sich bei jeder Formgebungsart (besonders von bildsamen Massen) nicht vermeiden läßt, daß es zu Teilchenorientierungen kommt. Dies hat markante Unterschiede der Trocken- und Brennschwindung in verschiedene Richtungen am keramischen Werkstoff zur Folge.

Wenn die Formgebung mit der Hand durchgeführt wird, dann werden wasserreichere Freidrehmassen verwendet. Dabei muß man darauf achten, daß sie sich nicht durch ihr Eigengewicht verformen. Beim maschinellen Strangpressen und bei der Rollerformung kommt man mit erheblich geringeren Wassergehalten aus, weil man dabei größere Verformungskräfte aufbringen kann.



In der Rollerformgebung wird rundes Hohl- und Flachgeschirr ein- und übergedreht, wobei eine bildsame homogenisierte Masse unter Rotation in oder über eine nicht klebende Form gewalzt wird. Damit ein Ankleben der Masse verhindert wird, läßt man mit Hilfe einer Rollerbeheizung einen Dampffilm entstehen.

Beim Strangpressen werden strangförmige Körper (z.B. Rohre, Stäbe, Hohllochziegel, Vollsteine) in Form endloser Massestränge aus einem starren formgebenden Mundstück herausgepreßt. Den Auspreßdruck bewerkstelligt man mit einem Kolbenvorschub, einer Transportschnecke oder einem anderen Mittel (z.B. Walzenläufer). Die Vorschubvorrichtung bewirkt aufgrund eines ungleichmäßigen Massevorschubs der Schneckenblätter das Auftreten von typischen Schneckentexturen. Diese kann man durch gewisse Aggregate vermeiden oder verändern, wie z.B. durch Evakuierung mittels einer Vakuumstrangpresse oder durch Vorschalten eines Siebkneters.

Zuletzt sei noch das Verformen von plastischen Massen zwischen starren Ober- und Unterstempeln erwähnt. Dabei muß man das Ankleben verhindern. So werden beispielsweise beim RAM-Pressen poröse Formen verwendet, zwischen denen ein Masseabschnitt gepreßt wird. Der Formling wird durch Evakuierung festgehalten und dann durch Überdruck losgelassen. Grobkeramische Dachziegel werden zwischen Gips- oder Metallformen maschinell geformt, wobei das Ablösen durch einen elektrischen Stromstoß erfolgt.

#### 2.4.2.1.3 Formgebung durch Verdichtung von pulverförmigen Massen

Im Zuge des Fortschritts der Maschinentechnik wurden Methoden entwickelt, aus pulverförmigen Massen Formkörper mit Hilfe hoher Drücke herzustellen.

In dieser Hinsicht ist das Trockenpressen die verbreitetste Technik. Dabei können auch tonarme und tonfreie Pulver verarbeitet werden, bei denen oft noch ein Feuchtegehalt von 1 bis 6 Masse-% von Vorteil ist. Den Verdichtungsvorgang kann man in vier Abschnitte einteilen, wenn Pulver verwendet werden, die als Agglomeratkörner z.B. bei der Sprühtrocknung eines Schlickers anfallen.:

- 1. Verdichtung durch eine dichtere Granulatkugelpackung,
- 2. Zerbrechen und plastische Verformung der Granulatkörner,
- 3. Auffüllen der Hohlräume innerhalb der Granulatkugelpackung und
- 4. Bruch und/ oder plastische Verformung der Primärteilchen.

Bei Pulvern, die aus festen, spröden Primärkörnern bestehen, die zahlreiche verschiedene Korngrößen besitzen, wird der Verdichtungsprozeß auf zwei Schritte komprimiert:



- 1. Verdichtung durch Auffüllen der Zwischenräume unter Gleitung der Körner gegeneinander und
- 2. Auffüllen der Zwischenräume durch Brechen der Körner oder plastische Verformung, sofern dies das Primärkorn zuläßt.

Beim isostatischen Pulverpressen ist das Pulverbett in einer Gummiform eingefaßt, auf die von außen der Druck über eine Flüssigkeit übertragen wird (deswegen auch hydrostatisches Pressen genannt). Bei diesem Verfahren ist ein allseitiges Druckaufbringen möglich.

Ein weiteres Verfahren ist das Heißpressen, in dem Formgebung und Temperaturbehandlung vereinigt werden. Dabei kann man einen beschleunigten Verdichtungsprozeß mit einer Festigkeitssteigerung ablaufen lassen, indem man bei gewissen Temperaturen Umwandlungen oder Zersetzungen zu reaktionsfähigen neuen Phasen herbeiführt.

### 2.4.2.2 Trocknung

Weil bei den meisten Formgebungsprozessen mehr oder minder hohe Wassergehalte benötigt werden, müssen die Formlinge getrocknet werden, bevor sie gebrannt werden können. Dabei muß die Trocknung mit besonderer Sorgfalt erfolgen, um eine Beschädigung der Formlinge zu vermeiden [12].

Das in den keramischen Massen vorhandene Wasser teilt sich auf in Wasser, das relativ frei beweglich ist, und in Wasser, das die einzelnen Körner unmittelbar umhüllt und somit stärker gebunden ist. Wenn quellfähige Tonminerale enthalten sind, dann muß man außerdem noch mit Zwischenschichtwasser rechnen [12].

Man kann den Trocknungsprozeß in drei Abschnitte einteilen. Im ersten Abschnitt findet die Trockenschwindung statt, d.h. bei zunehmendem Wasserverlust rücken die Teilchen näher zusammen. Wenn sich die Teilchen überall berühren, d.h. wenn die Schwindung einen Endzustand erreicht, dann beginnt der zweite Trocknungsabschnitt. Dabei nimmt der Formling einen lederharten Zustand an. Der dritte Abschnitt ist durch die Entstehung von Poren gekennzeichnet. Die Feuchtigkeitsabgabe erfolgt nämlich aus den Zwischenräumen, wobei bei starker Trocknung auch noch das adsorbierte und Zwischenschichtwasser entweichen [12].

Bei Zimmertemperatur getrockneter Ton enthält noch 2-3 % Wasser. Wenn man ihn im Brennofen zu Ende trocknet, dann ist er bei 250°C völlig trocken. Ton, der nur bis 70°C getrocknet wird, kann man wieder mit Wasser vermengen und neuerlich verwenden. Hingegen werden bei 80°C die Kolloidteile schon so verändert, daß man den Ton nicht mehr zu einer plastischen Masse anmischen kann. Dies markiert den Beginn des Brennprozesses [11].



### 2.4.2.3 Brennen [11], [12], [13]

Durch die Formgebung und Trocknung erreicht der Formling nur eine geringe Festigkeit. Deswegen ist ein Brennen erforderlich, da man durch hohe Temperaturen ein Sintern bewirken kann, wodurch man eine hohe Festigkeit (eine direkte Bindung zwischen den Körnern) erzielen kann. Ferner schließen sich beim Brand die im getrockneten Formling noch enthaltenen Poren nach und nach, was eine weitere Schwindung bewirkt. Diese nimmt im allgemeinen bei steigender Brenntemperatur zu.

Allgemein bezeichnet man in der Keramik einen durch Brennen einer Masse entstandenen Werkstoff als Scherben.

In der Regel werden die Formlinge im luftgetrockneten Zustand (falls sie nicht im Trockenschrank getrocknet wurden) in den Brennofen eingesetzt. Beim Anheizen entweicht zunächst bis 250°C das Anmachwasser, ab 450 bis 550°C dann das Kristallwasser. Bei Temperaturen von über 250°C sind sämtliche Reaktionen nur noch von der mineralischen, chemischen Zusammensetzung und dem Kornaufbau des Formlings abhängig. Die Temperaturbereiche, bei denen Zerfall oder Neubildung ablaufen, sollen langsamer durchschritten werden, weil derartige Prozesse Volumsveränderungen bewirken können. Die dadurch hervorgerufenen Spannungen haben auf diese Weise Zeit genug, um sich auszugleichen.

Die Endtemperatur des Brandes soll mindestens eine halbe Stunde gehalten werden, damit die Temperatur sich im Ofen und Brenngut ausgleichen kann und die Reaktionen bis zum gewünschten Zustand zu Ende ablaufen können. Beim anschließenden Abkühlen darf die Temperatur nicht zu schnell reduziert werden, da in den Kieselsäuremodifikationen dabei Volumsveränderungen stattfinden.

### 2.4.3 Eigenschaften von keramischen Produkten

#### 2.4.3.1 Wärmeausdehnung

Man kann bei der Wärmeausdehnung unterscheiden zwischen der Längen-, Flächen- und Volumenzunahme beim Erhitzen und –abnahme beim Abkühlen [11].

In der Regel besteht ein keramischer Werkstoff aus einem Gefüge, das mehrere Phasen enthalten kann. Wenn diese Phasen verschiedene Ausdehnungskoeffizienten besitzen, dann werden beim Abkühlen nach dem Brand Spannungen hervorgerufen. Normalerweise wird die Wärmedehnung nicht durch das Vorhandensein von Poren beeinflußt, außer, es treten bei hoher Porosität Orientierungen auf [14].



### 2.4.3.2 Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) [11]

Als TWB bezeichnet man die Widerstandsfähigkeit gegen schroffe Temperaturwechsel (Thermoschock). Sie ist umso größer, je niedriger der thermische Ausdehnungskoeffizient ist. Weiters hängt die TWB noch von der Wärmeübergangszahl und –leitfähigkeit ab.

### 2.4.3.3 Wärmetransport [14]

In keramischen Werkstoffen findet der Wärmetransport vor allem in Form von Wärmeleitung statt. Bei höheren Temperaturen spielt auch die Wärmestrahlung eine wichtige Rolle, hingegen braucht man in der Regel den Einfluß der Konvektion nicht zu berücksichtigen.

Wie schon erwähnt, ist ein keramischer Werkstoff meist aus mehreren Phasen aufgebaut, die kritallin, glasig und gasförmig (Poren) sein können. Wenn man für ein derartiges System die resultierende Wärmeleitfähigkeit berechnet, muß man beachten, daß sich der Einfluß der kontinuierlichen Phase und derjenige der darin dispergierten Phase voneinander unterscheiden. Weiters nimmt die Wärmeleitfähigkeit linear mit steigender Porosität ab. Dabei sind auch die Orientierung der Poren und deren Strahlungseinfluß zu berücksichtigen. Letzterer Einfluß nimmt mit steigender Porengröße zu, insbesondere dann, wenn längliche Poren in Richtung des Wärmeflusses liegen.

### 2.4.3.4 Schmelzbarkeit [11]

Allgemein bezeichnet man als Schmelzen den Übergang eines Festkörpers oder Festkörpergemisches unter Einfluß von Wärme in eine mehr oder weniger zähflüssige (viskose) Schmelzphase. Der Anteil der Schmelzphase bestimmt den Grad des Schmelzens. Kristalle besitzen fixe Schmelzpunkte, Gläser hingegen einen Transformationsbereich.

Mehrstoffsysteme besitzen Schmelzkurven. Aus diesen wird stets eine Herabsenkung der Schmelztemperatur ersichtlich, wenn man eine neue Substanz hinzufügt. Ein Gemenge ist umso leichter schmelzbar, je mehr verschiedene Substanzen darin enthalten sind.

### 2.4.3.5 Festigkeit [14]

Ein Scherben zeigt ein sprödes Verhalten, er geht also relativ schnell zu Bruch. Bei einem Bruch werden benachbarte Atome so weit getrennt, daß das Schließen einer Bindung nicht mehr möglich ist. Die Kräfte, die dafür aufgewendet werden müssen, bzw. der Widerstand gegenüber derartigen Kräften bestimmen die Festigkeit des betreffenden Werkstoffs.

Einen großen Einfluß auf die Festigkeit eines Scherben hat dessen Gefüge, wobei diesbezüglich vor allem die Porosität zu berücksichtigen ist. Eine Zunahme der Porosität geht in der Regel mit einer Verminderung der Festigkeit einher; allerdings muß man beachten, daß bei Porengehalten von 0,1 bis 1 % die Festigkeit zunächst zunimmt. Weiters wird diese durch große Poren stärker reduziert als durch kleine.



Eine wichtige Rolle spielt auch die Korngröße. Es wurde festgestellt, daß die Festigkeit umso geringer ist, je größer der Korndurchmesser ist.

### 2.4.3.6 Härte [11]

Die Härte ist der Widerstand, den ein Körper beim Eindringen eines anderen entgegensetzt. Das Maß dafür ist die Härte nach Mohs, der eine Mineralskala zugrundeliegt.

Durch eine hohe Packungsdichte kann man die Härte von Mineralmischungen sowie von keramischen Scherben steigern. Ein einzelnes Mineralkorn ist umso härter, je kompakter sein Kristallgitter ist. Weiters bewirkt ein derartiges Gitter, daß das Mineral schwer schmelzbar ist.

### 2.4.3.7 Korngröße

Umgangssprachlich wird die Korngröße auch als Teilchen- oder Partikelgröße bezeichnet, wobei man darunter sehr feine, fast kolloidale Größen versteht. In der Keramik werden Korngrößen vor allem nach der Siebmaschenweite klassifiziert [15].

Die Korngröße von Rohstoffen spielt sowohl in Glasuren als auch in Massen eine entscheidende Rolle. Bei Glasuren ist die Zeit, die für ein vollständiges Aufschmelzen eines Rohstoffgemisches erforderlich ist, stark abhängig von dessen Korngröße. Die Glasurmaterialien müssen fein aufgemahlen und gut vermengt sein, wenn die Glasur rasch schmelzen muß [15].

Bei tonigen Ziegelrohstoffen wird die Verarbeitbarkeit insbesondere durch die an Tonmineralen reichen feinsten Fraktionen bestimmt. Tatsächlich beeinflußt der Anteil der Tonfraktion stark die Bildsamkeit, den Anmachwasserbedarf und das Trocknungsverhalten der Masse. Dies liegt an der Fähigkeit der Tonminerale, große Mengen Kapillarwasser aufzunehmen, Wasser an der Oberfläche zu adsorbieren bzw. es zwischen den Schichten des Kristallgitters einzubauen. Oft zeigen sehr feinkörnige Tone bei der Trocknung eine derartig hohe Schwindung, daß dies bei der Fabrikation Probleme bereitet [7].

Von der Korngrößenverteilung hängt auch die Festigkeit eines Scherben ab, wie schon in Kapitel 2.3.3.5 erläutert wurde. Nach dem Prinzip der dichtesten Kugellagerung bewirkt eine ausgewogene Korngrößenverteilung ein stabiles Gerüst. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die Brennschwindung und Rohdichte eines Scherben umso größer sind, je höher der Anteil der Fraktion kleiner 2 µm ist [7].



### 2.5 Einbindung von Schadstoffen in die Ziegelmatrix durch Keramisierung [13]

Aufgrund einer immer größer werdenden Problematik in der Entsorgung von Abfällen, die mehr oder weniger hohe Gehalte an Schadstoffen enthalten, wurde unter anderem die Entsorgungstechnologie der Keramisierung entwickelt. Dabei wird das Ziel verfolgt, ökotoxische Substanzen derartig zu remineralisieren bzw. in ein keramisches Produkt einzubinden, daß dieses nach Ge- und Verbrauch ohne aufwendige Abfallbehandlung auf einer Deponie abgelagert werden kann.

Zunächst werden die Abfälle aufbereitet, um anschließend daraus ein Sinterprodukt herzustellen, das eine schadstofffreie Matrix aufweist. In der keramischen Technologie bestehen nämlich gute Vorraussetzungen, mit Hilfe des Hochtemperaturprozesses organische Schadstoffe thermisch zu zersetzen und Schwermetalle in den keramischen Scherben zu fixieren. Dabei können bei geeigneter Zusammensetzung und Prozeßführung Schwermetalle durch Mineralisierung immobilisiert werden, sodaß sie im keramischen Werkstoff eingebunden bleiben. In Abhängigkeit von der bestehenden Verbindung der Schwermetalle, der Brenntemperatur, der Brenndauer und dem Vorhandensein diverser anderer Begleitsubstanzen findet die Einbindung in die keramische Matrix oder eine Freisetzung als Aerosole im Abgas statt. Um diese sowie anorganische Schadgase und Stäube abzuscheiden, wird eine Abgasreinigung benötigt. Wenn Abfälle mit höheren Konzentrationen an Kohlenstoff und Kohlenwasserstoffen verwertet werden, kommt es zur Entstehung von Schwelgasen. Diese können mittels einer thermischen Nachverbrennungsanlage zerstört werden.

Nach dem Keramisierungsprozeß wird an den Sinterprodukten mittels Eluatanalysen die Umweltverträglichkeit untersucht. Das Eluatverhalten eines solchen Keramikproduktes hängt von verschiedenen Faktoren ab:

- 1. Von der Einbindung, ob in Form von Mineralen oder in einer Glasmatrix, bzw. von der Beständigkeit dieser gegenüber der Eluatflüssigkeit.
- 2. Von der Ausspülung durch das Auslaugmittel.
- 3. Von den Adsorptionseigenschaften der festen Matrix (Sorption/ Desorption).
- 4. Von möglichen chemischen Abbau- und Reaktionsvorgängen (Lösung/ Fällung).
- 5. Von physikalisch chemischen Diffusionsvorgängen.
- 6. Von geometrischen Dispersionsvorgängen.

Ausgehend von den Ergebnissen der Eluattests wird schließlich versucht, das Keramikprodukt zu optimieren.



### **3 Experimentelles**

### 3.1 Charakterisierung der Rohstoffe

### 3.1.1 Ziegelton

Vom verwendeten Ziegelton wurde ein TS-Gehalt von 81,82 % bestimmt. Die nun folgende Tabelle 3.1 zeigt die prozentuelle Zusammensetzung des Ziegeltons, wobei sich die Angaben auf die wasserfreie Probe beziehen.

Tabelle 3.1: Prozentuelle Zusammensetzung	des	Ziegeltons	[Staatlich	akkreditierte
Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]				

Parameter	Gehalt in %	Parameter	Gehalt in %
Glühverlust bei 1050°C	7,71	K <sub>2</sub> O	1,81
SiO <sub>2</sub>	65,90	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,09
CaO	1,12	TiO <sub>2</sub>	0,90
MgO	1,08	S	0,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,63	CI	< 0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,43	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,16
Na <sub>2</sub> O	0,57		



### 3.1.2 Chromfalzspäne und –schleifspäne

Zunächst wurde von den verwendeten Chromfalzspänen ein TS-Gehalt von 79,1 % bestimmt. Anschließend wurden sie einer chemischen Analyse unterzogen, deren Ergebnisse in der folgenden Tabelle 3.2 ersichtlich sind.

Tabelle	3.2:	Chemische	Analyse	der	Chromfalzspäne	[Labor	für	Umwelt-	und
Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]									

Parameter	Meßwert	Parameter	Meßwert
Brennwert H <sub>o</sub> 14335 kJ/kg		Calcium	4689,5 mg/kg TS
TOC fest	303500 mg/kg TS	Chrom	38926 mg/kg TS
Schwefel	29163 mg/kg TS	Eisen	515 mg/kg TS
Glühverlust	87,93%	Magnesium	67 mg/kg TS
Phosphor	56,2 mg/kg TS	Natrium	29313 mg/kg TS
Aluminium	10411 mg/kg TS		

Ebenso wurden die eingesetzten Chromschleifspäne getrocknet, woraus sich ein TS-Gehalt von 79,4 % ergab. Danach wurden sie auf dieselben Parameter analysiert wie die Chromfalzspäne. Die folgende Tabelle zeigt die Analysenergebnisse.

Tabelle 3.3: Chemische Analyse der Chromschleifspäne [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Meßwert	Parameter	Meßwert
Brennwert H <sub>o</sub> 17014 kJ/kg		Calcium	3358 mg/kg TS
TOC fest	385000 mg/kg TS	Chrom	32428 mg/kg TS
Schwefel	35487 mg/kg TS	Eisen	1203 mg/kg TS
Glühverlust	69,49%	Magnesium	160 mg/kg TS
Phosphor	130 mg/kg TS	Natrium	43104 mg/kg TS
Aluminium	182 mg/kg TS		



Sowohl die Chromfalz- als auch die Chromschleifspäne wurden nur auf die Parameter untersucht, die in den beiden Tabellen 3.2 und 3.3 angeführt sind. Die chemischen Analysen müssen also nicht vollständig sein.

### 3.1.3 Zuschlagstoffe

Als Zuschlagstoffe kamen Borax, Silicafume und Eisen(II)-Sulfat zum Einsatz.

### 3.1.3.1 Borax [3]

Borax (Dinatriumtetraborat) hat die Formel Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>[B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>].8H<sub>2</sub>O oder Na<sub>2</sub>O.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O. Es kommt in der Natur in Form großer, meist farbloser, seltener blauer, grauer oder grüner monoklin prismatischer Kristalle vor. Bei zunehmender Erhitzung gibt Borax Wassermoleküle ab, um bei 400°C wasserfrei zu werden. Es besitzt in kaltem Wasser eine mäßige und in siedendem Wasser eine gute Löslichkeit.

### 3.1.3.2 Silicafume [17]

Silicafume (Silicastaub) ist ein sehr feiner Staub und besitzt starke puzzolanische Wirkung. Es wird als Zusatzstoff und Stabilisator eingesetzt. Microsilica besteht zu 85-95 % aus glasartigem (amorphem) Siliziumdioxid und besitzt eine sehr hohe spezifische Oberfläche. Es entsteht bei der Silizium- und Ferrosiliziumherstellung als Abfall- und Nebenprodukt. Nanosilica ist gefällte Kieselsäure und besteht ebenfalls aus amorphem SiO<sub>2</sub>. Es hat noch eine deutlich größere spezifische Oberfläche als Microsilica.

### 3.1.3.3 Eisen(II)-Sulfat [3]

Eisen(II)-Sulfat (Ferrosulfat) hat die Formel FeSO<sub>4</sub>. Es entsteht als weißes hygroskopisches Pulver, wenn man Eisen in wasserfreier Schwefelsäure auflöst. Eisen(II)-Sulfat bildet aus wässerigen Lösungen Kristalle mit der Formel FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (Eisenvitriol), das als hellgrüne monokline Prismen vorliegt. Es existieren auch Hydrate mit 1, 4 und 5 Kristallwassermolekülen. An der Luft oxidiert Eisen(II)-Sulfat zu Fe(III), das eine gelbbraune Farbe aufweist.

### 3.2 Probekörperherstellung

### 3.2.1 Herstellung der Mischungen

Es wurden zwei Ziegelserien hergestellt.

Bei der ersten Ziegelserie wurde Ton mit verschiedenen Gehalten an Chromfalzspänen vermischt. Dazu wurde zunächst vom angelieferten Ton der TS-Gehalt bestimmt. Danach wurden die eigentlichen Mischungen hergestellt, wofür ein (mit der Hand zu bedienender)



Fleischwolf als das am besten geeignete Mischaggregat erschien. Es wurde als ausreichend erachtet, jede Mischung dreimal durch den Fleischwolf zwecks Homogenisierung zu schicken. Darüberhinaus wurde eine Nullprobe benötigt, die mit dem Rohton ident war.

Die verschiedenen Mischungen wurden von null bis vier bezeichnet, wobei sich die angegebenen Gehalte immer auf die TS beziehen:

Mischung 0 = Nullprobe (100% Ton)

Mischung 1 = 99% Ton + 1% Chromfalzspäne

Mischung 2 = 97,5% Ton + 2,5% Chromfalzspäne

Mischung 3 = 95% Ton + 5% Chromfalzspäne

Mischung 4 = 92,5% Ton + 7,5% Chromfalzspäne

Bei der zweiten Ziegelserie kamen Chromschleifspäne anstelle von –falzspänen zum Einsatz, weiters wurden diverse Chemikalien (Borax, Silicafume und Eisen(II)-Sulfat) zugesetzt. Diese Chemikalien sollten dazu dienen, das Chrom(VI) in der Ziegelmatrix zu fixieren.

Zur Herstellung der unterschiedlichen Mischungen mußten zunächst die verschiedenen Zusätze in Lösung gebracht werden. Zuerst wurde Borax in destilliertem Wasser aufgelöst und dann Silicafume dazugegeben. Die so erhaltene Suspension wurde zu Chromschleifspänen dazugeschüttet und anschließend homogenisiert.

Als nächstes wurde Eisen(II)-Sulfat in eine wässerige Lösung überführt, wobei es in Form von FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O eingebracht wurde. Nachher wurde die fertige Lösung ebenfalls zu Chromschleifstaub dazugegeben und die so erhaltene Suspension homogenisiert.

Dann wurde die eigentliche Herstellung der benötigten Mischungen vorgenommen.

Zunächst wurde vom gelieferten Ton wiederum der Gehalt an TS bestimmt. Danach wurden die folgenden Mischungen hergestellt, wobei sich die angegebenen Gehalte wiederum auf die TS beziehen:

Mischung A = 87,5 % Ton + 4 % Silicafume + 1 % Borax + 7,5 % Chromschleifspäne

Mischung B = 87,5 % Ton + 5 % Eisen(II)-Sulfat + 7,5 % Chromschleifspäne

Mischung C = 92,5 % Ton + 7,5 % Chromschleifspäne

Mischung D = 95 % Ton + 4 % Silicafume + 1 % Borax

Mischung E = 95 % Ton + 5 % Eisen(II)-Sulfat



Mischung 0 = Nullprobe (100 % Ton)

Diese Mischungen wurden in einem Mörtelmischer angerührt, weil dies für eine Homogenisierung als ausreichend erachtet wurde.

### 3.2.2 Formgebung und Trocknung

Zwecks Formgebung für beide Ziegelserien erschien ein händisch zu bedienendes Pfefferkornstauchgerät als das passendste Aggregat. Ein derartiges Gerät wird üblicherweise für die Plastizitätsprüfung verwendet [7]. Entspechend der Form dieses Geräts erhielten sämtliche Probekörper eine zylindrische Form.

Insgesamt wurden bei der ersten Ziegelserie zwölf Probekörper aus Mischung 0 (Nullproben), 23 aus Mischung 1, 21 aus Mischung 2, 46 aus Mischung 3 und 20 aus Mischung 4 gepreßt.

Darüberhinaus wurden in einer Prismenform fünf längliche, quaderförmige Probekörper hergestellt (einer pro Mischung), um die Schwindung bestimmen zu können.

Später wurden die Probekörper der zweiten Ziegelserie gepreßt, d.h. aus den Mischungen A, B, C, D, E und 0. Bei den Preßlingen aus den Mischungen B und E wurde schon kurze Zeit nach dem Pressen ein Ausblühen des Eisen(II)-Sulfat festgestellt, was den Schluß zuläßt, daß davon eine zu große Menge hinzugesetzt wurde.

Insgesamt wurden bei der zweiten Ziegelserie 21 Probekörper aus Mischung A, 22 aus Mischung B, 21 aus Mischung C, 16 aus Mischung D, 15 aus Mischung E und 15 aus Mischung 0 (Nullproben) gepreßt.

Alle Preßlinge (einschließlich der länglichen Probekörper) wurden gleich unmittelbar nach der Formgebung abgewogen, wodurch man deren Feuchtgewicht erhielt. Dabei wogen diejenigen der ersten Ziegelserie in etwa zwischen 50 und 55 g und die länglichen zwischen 150 und 200 g. Das Feuchtgewicht der Probekörper der zweiten Serie lag größtenteils zwischen 55 und 60 g.

Da eine große Anzahl von Probekörpern hergestellt wurde, kam einer eindeutigen Probekodierung besondere Wichtigkeit zu.

Nachdem die Probekörper gepreßt worden waren, sollten sie nun getrocknet werden. Um ein zu schockartiges Trocknen zu vermeiden, wurden die Preßlinge zuerst ein paar Tage luftgetrocknet. Bevor sie dann in den Trockenschrank geschoben wurden, wurden sie noch einmal (im luftgetrockneten Zustand) abgewogen. Dabei wogen die Probekörper der ersten Serie meist 38 bis 45 g und die länglichen 125 bis 160 g. Die Preßlinge der zweiten Ziegelserie besaßen ein Lufttrockengewicht von 40 bis 55 g.



Anschließend wurden die Probekörper 24 Stunden im Trockenschrank getrocknet. Danach wurden sie gleich wieder abgewogen, wodurch man deren Trockengewicht erhielt. Dabei wogen die Preßlinge der ersten Ziegelserie zwischen 35 und 43 g und die länglichen zwischen 120 und 145 g. Das Trockengewicht der Probekörper der zweiten Serie betrug meistens 40 bis 50 g.

### 3.2.3 Brennen

Nach dem Trocknungsprozeß wurden die Probekörper bei vier verschiedenen Temperaturen gebrannt, und zwar bei 850, 950, 1050 und 1100°C. Danach wurden die Preßlinge abgewogen. Diejenigen aus Mischung A, B und C, die bei 1100°C gebrannt wurden, waren unbrauchbar, weil sie geplatzt waren. Man kann vermuten, daß die Chromschleifspäne dafür verantwortlich waren. Bei den Probekörper aus Mischung B und E war das ausgeblühte Eisen(II)-Sulfat beim Brennprozeß oxidiert worden, zeigte also eine dunkle Farbe. Weil es nichts brachte, wurde es mit Hilfe eines Pinsels entfernt. Danach wurden die so geputzten Probekörper noch einmal abgewogen.

Das Brenngewicht der Preßlinge der ersten Serie lag im Bereich 33 bis 40 g. Diejenigen der zweiten Ziegelserie wogen zwischen 35 und 46 g.

Die länglichen Probekörper wurden bei 950°C gebrannt und nachher ebenfalls abgewogen, wobei deren Brenngewichte zwischen 115 und 135 g betrugen.

### 3.3 Versuchsmethoden

Im folgenden werden nun einige Untersuchungsmethoden erläutert, denen die Probekörper unterzogen werden sollten.

### 3.3.1 Schwindungsmessung [7]

Die Längenschwindung (Trocken- und Brennschwindung) wird mit Hilfe eines Schwindungsmessers bestimmt. Dazu wird mittels einem Metallstab, auf dem zwei Spitzen mit einem definierten (fixen) Abstand voneinander angebracht sind, eine Schwindmarke auf einem (genug langen) Formling eingekerbt, unmittelbar, nachdem dieser gepreßt wurde. Ferner wird eine Meßuhr benötigt, an welcher eine Metallstange mit zwei gegeneinander verschiebbaren Metallspitzen angebracht sind. Zur Messung der Trockenschwindung werden diese beiden Metallspitzen gleich nach der Trocknung in die beiden Schwindmarken des Formlings einjustiert. Ebenso wird mit dem gebrannten Formling zur Messung der Gesamtschwindung (Summe aus Trocken- und Brennschwindung) verfahren.

### 3.3.2 Dichtebestimmung

Man unterscheidet zwischen Roh- und Reindichte.



Die Rohdichte erhält man, indem man die Masse des Probeziegels durch dessen Gesamtvolumen (d.h. Volumen der Materialmatrix + Volumen der Poren) dividiert. Das Gesamtvolumen des Ziegels bestimmt man durch Abmessen der Höhe und des Durchmessers mittels Schiebelehre [18].

Die Reindichte erhält man durch Division der Masse des Ziegels durch das Volumen der Materialmatrx allein (d.h. ohne Porenvolumen) [18]. Um das Volumen der Materialmatrix zu bestimmen, verwendet man ein Helium-Pyknometer. Dazu wird die Änderung des Heliumdruckes in einer Meßzelle (mit bekanntem Volumen) vor und nach Einbringung der Probe gemessen, woraus das Volumen des Feststoffgerüstes eruiert werden kann. Zur Bestimmung der Reindichte mit Hilfe eines Helium-Pyknometers muß die (trockene) Probe in gemahlener Form vorliegen [19].

### 3.3.3 Wasseraufnahme [11]

Um die Wasseraufnahme von Ziegeln zu bestimmen, werden diese für einen gewissen Zeitraum in ein Wasserbad gestellt. Nachher werden sie herausgenommen und abgewogen.

Der Gehalt an aufgesaugtem Wasser ist ein Maß für die Porosität in einem Ziegel. Jedoch werden mit Hilfe der Wasseraufnahme nur die offenen, also keine geschlossenen Poren erfaßt. Unter den offenen gibt es durchgehende und sackartige Poren. Bei Anwendung von kochendem Wasser werden die sackartigen Poren miterfaßt, weil auch aus diesen beim Kochen die Luft entweicht.

### 3.3.4 Röntgenfluoreszenzspektroskopie (RFA) [3]

Die Röntgenfluoreszenzspektroskopie (Abk. RFA, nach der älteren Bezeichnung Röntgenfluoreszenzanalyse) ist ein sehr rasch und zerstörungsfrei arbeitendes quantitatives Bestimmungsverfahren für Elemente in Festkörpern, Pulverpreßlingen, Pasten und Lösungen.

Die RFA ist ein Verfahren der Röntgenspektroskopie, das die Prinzipien der Fluoreszenzspektroskopie auf Röntgenstrahlen überträgt. Röntgenfluoreszenzstrahlung entsteht, indem durch harte Röntgenquanten Elektronen in den Atomen von inneren auf weiter außen befindlichen Schalen gehoben werden und als Ersatz andere Schalen-Elektronen zurückfallen. Dadurch wird bewirkt, daß die sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung (Eigen-, Sekundärstrahlung) emittiert wird.

Bei der Untersuchung einer Probe mit der RFA regt man sie mit Hilfe der polychromatischen Strahlung einer Röntgenröhre zur Aussendung der Fluoreszenzstrahlung an, wobei die Fluoreszenzanregung auch mittels Gamma- oder Ionenstrahlung erfolgen kann. Dann wird die Röntgenstrahlung durch einen Kollimator parallel gerichtet, durch einen beweglichen Kristall (Analysatorkristall) gebeugt (gestreut, reflektiert) und schließlich durch Photographie,



einen Geiger-, Proportionalitäts- oder Szintillationszähler registriert. Im Gegensatz zum linienreichen optischen Spektrum besteht jedes von einem Element emittierte Röntgenfluoreszenzspektrum nur aus wenigen charakteristischen Linien, anhand derer man es eindeutig identifizieren kann.

Um eine Probe auch quantitativ analysieren zu können, mißt man nicht nur die Wellenlänge, sondern auch die Intensität der ausgesendeten Strahlung. Sie ist nämlich proportional zum Gehalt des betreffenden Elements.

Für die Probenpräparation kommt der Borat-Aufschluß zur Anwendung, wobei das Material in eine glasartige Matrix eingeschlossen wird.

### 3.3.5 Röntgendiffraktometrie (RDA) [20]

Wie bei der RFA, werden auch bei der Röntgendiffraktometrie (RDA) Röntgenstrahlen zur Analyse bzw. zur Identifikation von Mineralen eingesetzt. Die Grundlage der RDA bildet die Bragg-Gleichung  $n\lambda = 2d^*sin\theta$ .

Die RDA ist ein Pulververfahren, denn die Probe wird in aufgemahlener Form analysiert. Das so entstandene Pulver wird mittels röntgenamorphen Bindemitteln (Leim oder Harz) zu einer flachen Schicht geformt. Die so präparierte Probe wird gemeinsam mit einer Röntgenquelle und einem Röntgenstrahlendetektor auf einem Fokussierungskreis positioniert. Während die Analyse läuft, drehen sich der Probenhalter und der Detektor langsam um den Kreismittelpunkt. Dabei rotiert der Detektor mit einer doppelt SO hohen Winkelgeschwindigkeit wie der Probenhalter, damit die Bedingungen der Bragg-Gleichung erfüllt werden. Der Röntgendetektor registriert die reflektierten Strahlen (Signale), deren Intensitäten fortlaufend in einem Diffraktometerdiagramm ausgedruckt werden. Dabei werden auf der Ordinate die Intensitäten und auf der Abszisse die 20-Werte aufgetragen. Mit Hilfe der Bragg-Gleichung werden die 20-Winkel in d-Werte umgerechnet. Durch Vergleich dieser d-Werte und den dazugehörenden Intensitäten mit denjenigen von Standardproben kann man die jeweiligen Minerale identifizieren.

### 3.3.6 Thermoanalyse (TG und DTA) [11]

Bei der Thermogravimetrie (TG) stellt man mittels einer Thermowaage Gewichtsveränderungen fest, die eine Probe beim Erhitzen erfährt. In Abhängigkeit von der Temperatur finden Entwässerung, Entweichen von CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, Hydroxiden, Verbrennung organischer Substanzen etc. in der Probe statt. Derartige Prozesse bewirken Gewichtsverluste. Bei welchen Temperaturen sie ablaufen, machen die aufgenommenen Meßkurven ersichtlich. Ferner kann man aus ihrem Verlauf auf das Vorhandensein und die prozentuelle Menge gewisser Minerale schließen.



Bei der Differentialthermoanalyse (DTA) wird die Probe gemeinsam mit einer gleichgroßen, reaktionslosen Referenzprobe (z.B. Korund) gleichmäßig aufgeheizt. Endotherme und exotherme Prozesse bewirken Ausschläge in der Meßkurve, wobei nach unten gehende Spitzen endotherme und nach oben gehende Spitzen exotherme Reaktionen anzeigen. Weil die Meßkurven für die einzelnen Minerale spezifisch sind, können sie zu deren Identifizierung und – nach der Größe der Spitze – auch zur quantitativen Abschätzung verwendet werden. An den Kurven kann man sehr anschaulich erkennen, bei welchen Temperaturen Zerfalls-(endotherme Spitzen) oder Neubildungsvorgänge (exotherme Spitzen) stattfinden.

### 3.3.7 Eluatanalyse und Ausblühneigung

Bei der Eluatanalyse wird die Auslaugfähigkeit einer Probe mit destilliertem (deionisiertem) Wasser bestimmt. Dazu wird das zu untersuchende Material zuerst zerkleinert, sodaß die Korngröße 10 mm nicht überschreitet. Anschließend wird die Probe 1:10 (Masseverhältnis) mit destilliertem Wasser aufgefüllt (bezogen auf die TS) und dann 24 Stunden lang bei Raumtemperatur eluiert. Dabei wird die Probe mit dem Auslaugmittel (destilliertes Wasser) in einem Auslaugbehälter ständig umgewälzt, wozu z.B. ein Überkopfschüttler zur Anwendung kommt. Währenddessen erfolgt die Elution. Nachher wird das Auslaugmittel mitsamt den darin gelösten (ausgelaugten) Substanzen (das Eluat) vom Feststoff abgetrennt. Schließlich wird das Eluat auf verschiedene Parameter analysiert [2].

Ferner wurde bei manchen Ziegeln die Ausblühneigung bestimmt. Unter Ausblühungen versteht man das Austreten von wasserlöslichen Salzen aus dem Scherben, an dessen Oberfläche diese Salze nach Verdunsten des Wassers auskristallisieren. Meist bestehen Ausblühungen aus Alkali- und Erdalkalisulfaten, seltener aus den betreffenden Carbonaten oder anderen Verbindungen [12].



### 4 Ergebnisse

# 4.1 Einfluß von chromhaltigen Gerbereiabfällen auf die Ziegeleigenschaften

Die erste Ziegelserie (d.h. die Probekörper ohne jegliche Zusätze) wurde dazu verwendet, um den Einfluß von Chromfalzspänen auf die Ziegeleigenschaften festzustellen.

### 4.1.1 Schwindung

Zur Messung der Längenschwindung wurden die länglichen Probekörper (bei 950°C gebrannt) verwendet. Davon wurden insgesamt fünf hergestellt, sodaß zur Messung der Trocken- und Gesamtschwindung (Summe aus Trocken- und Brennschwindung) ein Probekörper pro Mischung zur Verfügung stand.

Tabelle 4.1: T	rockenschwindung	und Gesar	ntschwindung	von	bei	950°C	gebrannten
länglichen Pro	bekörpern in Abhän	gigkeit voi	n Chromfalzsp	äneg	eha	lt	

	0,0%	1,0%	2,5%	5,0%	7,5%
Trockenschwindung in %	8,72	7,80	8,01	7,56	10,25
Gesamtschwindung in %	9,05	7,94	8,30	7,79	10,49





Abbildung 4.1: Trockenschwindung von bei 950°C gebrannten länglichen Probekörpern in Abhängigkeit vom Chromfalzspänegehalt



Abbildung 4.2: Gesamtschwindung (Summe aus Trocken- und Brennschwindung) von bei 950°C gebrannten länglichen Probekörpern in Abhängigkeit vom Chromfalzspänegehalt



### 4.1.2 Dichte und Porosität

Zur Bestimmung der Rohdichten wurden je Mischung pro Brenntemperatur zwei, in der Regel drei Probekörper herangezogen. Bei diesen wurde dann mit einer Schiebelehre der Durchmesser und die Höhe abgemessen. Von den eruierten Rohdichten wurden schließlich die Mittelwerte berechnet.

Wie in der Tabelle 4.2 und Abbildung 4.3 ersichtlich, nimmt mit steigendem Chromfalzspänegehalt im Preßling die Rohdichte ab, ferner nimmt sie (bis auf eine Ausnahme) mit steigender Brenntemperatur zu.

	850°C	950°C	1050°C	1100°C
0,0%	1,811 g/cm <sup>3</sup>	1,829 g/cm <sup>3</sup>	1,907 g/cm <sup>3</sup>	2,001 g/cm <sup>3</sup>
1,0%	1,751 g/cm <sup>3</sup>	1,791 g/cm <sup>3</sup>	1,883 g/cm <sup>3</sup>	1,952 g/cm <sup>3</sup>
2,5%	1,713 g/cm <sup>3</sup>	1,750 g/cm <sup>3</sup>	1,712 g/cm <sup>3</sup>	1,917 g/cm <sup>3</sup>
5,0%	1,616 g/cm <sup>3</sup>	1,675 g/cm <sup>3</sup>	1,693 g/cm <sup>3</sup>	1,815 g/cm <sup>3</sup>
7,5%	1,534 g/cm <sup>3</sup>	1,538 g/cm <sup>3</sup>	1,629 g/cm <sup>3</sup>	1,696 g/cm <sup>3</sup>

Tabelle 4.2: Rohdichte von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt





## Abbildung 4.3: Rohdichte von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt

Zusätzlich wurde von einem Probekörper aus Mischung 3 (mit 5% Chromfalzspänen) (bei 950°C gebrannt) eine Reindichte von 2,725 g/cm<sup>3</sup> festgestellt. Daraus ergibt sich eine Porosität von 38,53 %.

### 4.1.3 Wasseraufnahme/ Saugfähigkeit

Zur Bestimmung der Wasseraufnahme wurde in einer Metalltasse mit quadratischer Grundfläche destilliertes Wasser hineingeschüttet. Dann wurden die Preßlinge vollständig ins Wasserbad getaucht, wobei sie auf ein Sieb gestellt wurden, damit der Wasserdruck auch von unten wirken konnte. Anschließend wurden die Preßlinge nach 1, 3, 5, 15, 30, 60 min, 24 h und 210 h (über 8 Tage) Verweilzeit im Wasserbad abgewogen (wie in den nachfolgenden Tabellen ersichtlich). Dazu wurde jedesmal das Sieb mitsamt den darauf befindlichen Preßlingen aus dem Wasserbad herausgehoben. Daraufhin mußte jeder Preßling mit einem Papiertuch unmittelbar vorm Abwiegen oberflächlich abgetupft werden.

Bei der Bestimmung der Saugfähigkeit wurden immer jeweils Probekörper von ein und derselben Brenntemperatur zusammengefaßt, wobei pro Mischung zwei oder drei davon herangezogen wurden. Bei jeder Untersuchung mußte darauf geachtet werden, daß der Wasserspiegel jedesmal die gleiche Höhe hatte.

In den folgenden Tabellen 4.3 bis 4.6 sowie Abbildungen 4.4 bis 4.7 ist die Wasseraufnahme in Abhängigkeit von der Versuchsdauer ersichtlich, wobei jeweils Probekörper von ein und derselben Brenntemperatur, der Analyse entsprechend, in einer Tabelle bzw. in einer



Abbildung zusammengefaßt sind. In den Abbildungen wurde die Versuchsdauer logarithmisch aufgetragen, weil die Zeitunterschiede z.T. erheblich sind.

Naturgemäß nimmt der Wassergehalt mit zunehmender Verweilzeit der Probekörper im Wasserbad zu.

Tabelle 4.3: Wasseraufnahme von bei 850°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit
von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt

	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
0,0%	6,60%	9,67%	11,27%	11,61%	11,73%	11,79%	12,15%	12,96%
1,0%	6,86%	10,18%	11,12%	11,28%	11,42%	11,60%	12,11%	13,09%
2,5%	6,97%	9,51%	10,86%	11,23%	11,36%	11,64%	12,15%	13,52%
5,0%	8,64%	11,23%	12,33%	12,54%	12,68%	12,90%	13,58%	15,23%
7,5%	11,22%	14,33%	14,55%	14,66%	14,83%	14,98%	15,76%	17,63%



Abbildung 4.4: Wasseraufnahme von bei 850°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt



	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
0,0%	7,28%	10,54%	11,09%	11,16%	11,17%	1,17% 11,19%		12,88%
1,0%	8,05%	11,15%	11,14%	11,56%	11,59%	11,68%	12,31%	13,39%
2,5%	9,27%	11,93%	12,00%	12,12%	12,20%	12,27%	12,93%	13,98%
5,0%	11,07%	13,11%	13,23%	13,32%	13,39%	13,44%	14,15%	15,47%
7,5%	13,91%	15,65%	15,75%	15,82%	15,90%	15,96%	16,63%	18,19%

Tabelle 4.4: Wasseraufnahme von bei 950°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit
von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt



Abbildung 4.5: Wasseraufnahme von bei 950°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt

Tabelle4.5:Wasseraufnahmevonbei1050°CgebranntenProbekörperninAbhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt



	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
0,0%	6,67%	7,64%	7,69%	7,75%	7,78%	7,81%	8,54%	9,81%
1,0%	7,14%	7,64%	7,71%	7,82%	7,94%	8,02%	8,89%	10,29%
2,5%	7,49%	7,87%	7,97%	8,15%	8,33%	8,58%	10,20%	11,41%
5,0%	8,47%	8,91%	9,02%	9,30%	9,47% 9,719		10,95%	12,42%
7,5%	11,81%	12,01%	12,06%	12,15%	12,30%	12,38%	13,40%	15,15%



Abbildung 4.6: Wasseraufnahme von bei 1050°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt

Tabelle4.6:Wasseraufnahmevonbei1100°CgebranntenProbekörperninAbhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt



	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
0,0%	5,06%	6,04%	6,05%	6,19%	6,17%	6,23%	6,52%	7,88%
1,0%	4,64%	5,84%	5,96%	6,15%	6,12%	6,20%	6,63%	8,06%
2,5%	6,34%	6,61%	6,67%	6,66%	6,76%	6,89%	7,49%	9,08%
5,0%	8,08%	8,22%	8,29%	8,30%	8,46%	8,63%	9,33%	10,86%
7,5%	10,54%	10,60%	10,72%	10,70%	10,82%	10,92%	11,37%	12,87%



## Abbildung 4.7: Wasseraufnahme von bei 1100°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt

In Tabelle 4.7 und Abbildung 4.8 sind die Endwerte der Wasseraufnahme angeführt, d.h. die Wassergehalte nach einer Verweilzeit von 210 h (12600 min) im Wasserbad. Dabei wird verdeutlicht, daß das Saugvermögen der Probekörper umso größer ist, je höher der Chromfalzspänegehalt ist. Weiters scheint es offenkundig, daß das Saugvermögen mit steigender Brenntemperatur abnimmt, wobei diesbezüglich eine Diskrepanz bei 850 und 950°C herrscht (außer bei Rohton).



	850°C	950°C	1050°C	1100°C
0,0%	12,96%	12,88%	9,81%	7,88%
1,0%	13,09%	13,39%	10,29%	8,06%
2,5%	13,52%	13,98%	11,41%	9,08%
5,0%	15,23%	15,47%	12,42%	10,86%
7,5%	17,63%	18,19%	15,15%	12,87%

Tabelle 4	.7: Endwerte	von der	Wasseraufnahme	von	Probekörpern	in	Abhängigkeit
von der E	Brenntemperat	tur und v	om Chromfalzspän	egeh	alt		



Abbildung 4.8: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt

### 4.1.4 Mineralphasen und Mineralphasenneubildungen

Mittels RDA wurde der Mineralbestand eines Preßlings aus reinem Ton und von drei weiteren mit jeweils 5 % Chromfalzspänen (bei 850°, 950° und 1050°C gebrannt) bestimmt.





Abbildung 4.9: Röntgendiffraktogramm von Rohton [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]



Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramm eines Probekörpers mit 5 % Chromfalzspänen (bei 850°C gebrannt) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]





Abbildung 4.11: Röntgendiffraktogramm eines Probekörpers mit 5 % Chromfalzspänen (bei 950°C gebrannt) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]



Abbildung 4.12: Röntgendiffraktogramm eines Probekörpers mit 5 % Chromfalzspänen (bei 1050°C gebrannt) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]


## 4.1.5 Thermoanalytische Auswirkungen

Die Abbildungen 4.13 und 4.14 verdeutlichen die thermoanalytischen Unterschiede zwischen Rohton und Mischung 3 (Rohton mit 5 % Chromfalzspänen).

Aus der DTA-Kurve in Abbildung 4.13 wird ersichtlich, daß von etwa 100° bis etwa 140°C noch angelagertes Kapillarwasser des Rohtons verdampft, wobei die verdampfte Menge 2,26 % beträgt. Ab 140°C verdampft schwach gebundenes Kristallwasser der Illit-Phase und von 400° bis ca. 500°C erfolgt die Abspaltung von fest gebundenem Hydroxylwasser des Kaolinitanteiles.

Die DTA-Kurve von Mischung 3 in Abbildung 4.14 läßt bis 100°C keine wesentliche Veränderung im Vergleich zu derjenigen des Rohtons erkennen. Von 100 bis ca. 320°C geht ein vergleichbar starker Gewichtsverlust vor sich, ohne daß eine thermische Reaktion ersichtlich ist. Ab 320°C mit einem Maximum bei 413,6°C finden zwei exotherme Reaktionen mit einem Gewichtsverlust von 3,66 % statt, welcher auf die Oxidation der organischen Substanz der Chromfalzspäne zurückzuführen ist. Diese Reaktion wird vom thermischen Verhalten des Rohtons überlagert. Das dazugehörige Röntgendiffraktogramm (Abbildung 4.10) verdeutlicht, daß bei einer Brenntemperatur von 850°C bereits ein Großteil des ursprünglich in den Chromfalzspänen vorliegenden Chromsulfats in  $Cr_2O_3$  umgewandelt wurde. Ansonsten sind keine Mineralneubildungen erkennbar. Die Abbildung 4.11 zeigt, daß bei 950°C der illitische Glimmeranteil und der Kaolinit weitgehend umgewandelt sind, weiters treten die  $Cr_2O_3$ -Peaks deutlich stärker hervor. Die Abbildung 4.12 macht erkenntlich, daß sich der Feldspat (Albit und Anorthit) bei 1050°C bereits zum Teil zersetzt hat, zusätzlich sind die  $Cr_2O_3$ -Peaks noch größer geworden. Im Untergrund sind einige nicht identifizierte Mineralphasenneubildungen erkennbar.





Abbildung 4.13: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Rohton [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]



Abbildung 4.14: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung 3 (Rohton mit 5 % Chromfalzspänen) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]



## 4.1.6 Chemische Zusammensetzung

Mit Hilfe der RFA wurde die chemische Zusammensetzung von zwei Preßlingen (einer aus Rohton und der andere mit 7,5 % Chromfalzspänen, beide bei 850°C gebrannt) bestimmt. Zwecks dieser Analyse mußten die beiden Probekörper in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen werden.

Die beiden folgenden Tabellen zeigen die prozentuelle Zusammensetzung des Preßlings aus reinem Ton (Tabelle 4.8 in Bezug auf Verbindungen, Tabelle 4.9 in Bezug auf Elemente).

Tabelle	4.8:	Prozentuelle Zu	sammens	etzun	g eines Prob	ekörp	ers aus reine	m Ton in
Bezug	auf	Verbindungen	[Institut	für	Allgemeine	und	Analytische	Chemie,
Montan	unive	ersität Leoben].						

Verbindung	Massen-%	Verbindung	Massen-%	Verbindung	Massen-%
SiO <sub>2</sub>	68,81	CaO	1,34	WO <sub>3</sub>	0,073
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,18	TiO <sub>2</sub>	0,915	ZrO <sub>2</sub>	0,062
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,63	Na₂O	0,733	BaO	0,050
K <sub>2</sub> O	2,43	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,159	SO <sub>3</sub>	0,042
MgO	1,47	MnO	0,107		

Tabelle 4.9: Prozentuelle Zusammensetzung eines Probekörpers aus reinem Ton inBezug auf Elemente [Institut für Allgemeine und Analytische Chemie,Montanuniversität Leoben].

Element	Massen-%	Element	Massen-%	Element	Massen-%
Si	32,17	Са	0,956	W	0,058
AI	9,62	Ti	0,548	Zr	0,0457
Fe	3,94	Na	0,544	Ва	0,0447
К	2,02	Р	0,0693	S	0,0167
Mg	0,885	Mn	0,083		



Die beiden folgenden Tabellen zeigen die prozentuelle Zusammensetzung des Preßlings mit 7,5 % Chromfalzspänen (Tabelle 4.10 in Bezug auf Verbindungen, Tabelle 4.11 in Bezug auf Elemente).

Tabelle4.10:ProzentuelleZusammensetzungeinesProbekörpersmit7,5%Chromfalzspänen in Bezug auf Verbindungen [Institut für Allgemeine und AnalytischeChemie, Montanuniversität Leoben].

Verbindung	Massen-%	Verbindung	Massen-%	Verbindung	Massen-%
SiO <sub>2</sub>	66,70	Na <sub>2</sub> O	1,08	WO <sub>3</sub>	0,067
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,90	TiO <sub>2</sub>	0,958	ZrO <sub>2</sub>	0,062
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,18	SO <sub>3</sub>	0,780	BaO	0,055
K <sub>2</sub> O	2,52	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,494	SnO <sub>2</sub>	0,052
MgO	1,46	$P_2O_5$	0,164	CI	0,0222
CaO	1,41	MnO	0,124		

Tabelle 4.11: Prozentuelle Zusammensetzung eines Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen in Bezug auf Elemente [Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Montanuniversität Leoben].

Element	Massen-%	Element	Massen-%	Element	Massen-%
Si	31,18	Na	0,804	W	0,053
AI	9,47	Ti	0,574	Zr	0,0459
Fe	4,32	S	0,312	Ва	0,050
К	2,09	Cr	0,338	Sn	0,0410
Mg	0,880	Р	0,0717	CI	0,0222
Са	1,01	Mn	0,096		

Bei Vergleich der Tabelle 4.8 mit 4.10 bzw. der Tabelle 4.9 mit 4.11 fällt auf, daß der Probekörper mit 7,5 % Chromfalzspänen zusätzlich  $Cr_2O_3$ ,  $SnO_2$  und Cl bzw. Cr und Sn





enthält und daß er deutlich höhere Konzentrationen an Na<sub>2</sub>O und SO<sub>3</sub> bzw. an Na und S aufweist als der Ziegel aus reinem Ton. Ein Vergleich mit den Tabellen 3.1 und 3.2 (Chemische Analyse des Ziegeltons bzw. der Chromfalzspäne) bestätigt teilweise diese Unterschiede: Dabei wird erkenntlich, daß der Ziegelton, im Gegensatz zu den Chromfalzspänen, kein Chrom enthält.

## 4.1.7 Eluatanalyse und Ausblühneigung

Zur Eluatanalyse wurde von jeder Mischung pro verschiedener Brenntemperatur ein Probekörper benötigt. Es wurden zwanzig Preßlinge eluiert (fünf verschiedene Mischungen und vier unterschiedliche Brenntemperaturen). Zur Eluatherstellung wurde jeder Preßling zu einer Korngröße von unter 10 mm händisch zerhämmert. Danach wurde die zehnfache Menge an destilliertem Wasser dazugeschüttet (bezogen auf die TS) und die so erhaltene Suspension 24 Stunden geschüttelt.

Tabelle 4.12: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C	1100°C
0,0%	0,15 mS/cm	0,15 mS/cm	0,12 mS/cm	0,11 mS/cm
1,0%	0,26 mS/cm	0,18 mS/cm	0,15 mS/cm	0,08 mS/cm
2,5%	0,39 mS/cm	0,41 mS/cm	0,22mS/cm	0,09 mS/cm
5,0%	0,14 mS/cm	0,51 mS/cm	0,20 mS/cm	0,13 mS/cm
7,5%	0,15 mS/cm	0,13 mS/cm	0,10 mS/cm	0,14 mS/cm





Abbildung 4.15: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Tabelle 4.13: pH-Wert im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C	1100°C
0,0%	9,67	8,39	9,37	9,88
1,0%	8,78	8,90	8,85	9,01
2,5%	8,57	8,74	8,78	9,87
5,0%	8,61	8,68	8,70	9,80
7,5%	8,44	9,17	9,65	9,89





Abbildung 4.16: pH-Wert im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Tabelle 4.14: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C	1100°C
0,0%	4700 mg/kg TS	900 mg/kg TS	33250 mg/kg TS	18050 mg/kg TS
1,0%	64850 mg/kg TS	30350 mg/kg TS	68450 mg/kg TS	44200 mg/kg TS
2,5%	39900 mg/kg TS	4300 mg/kg TS	34800 mg/kg TS	35750 mg/kg TS
5,0%	60900 mg/kg TS	4000 mg/kg TS	900 mg/kg TS	104600 mg/kg TS
7,5%	12550 mg/kg TS	42850 mg/kg TS	39250 mg/kg TS	46650 mg/kg TS





# Abbildung 4.17: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Tabelle 4.15 und Abbildung 4.18 zeigen den Chrom(VI)-Gehalt in den Eluaten der verschiedenen Preßlinge. Leider kann hier die Korrelation teilweise nicht stimmen, weil z.B. das Eluat des Preßlings aus Mischung 4 weniger Chrom(VI) enthält als dasjenige aus Mischung 1 (bei 850°C Brenntemperatur). Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich auf mangelhafte Durchmischung zurückzuführen.

Tabelle 4.15: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C	1100°C
0,0%	0,374 mg/kg TS	0,594 mg/kg TS	0,208 mg/kg TS	0,390 mg/kg TS
1,0%	1,650 mg/kg TS	2,000 mg/kg TS	0,996 mg/kg TS	1,630 mg/kg TS
2,5%	2,450 mg/kg TS	2,106 mg/kg TS	0,932 mg/kg TS	1,874 mg/kg TS
5,0%	2,460 mg/kg TS	1,994 mg/kg TS	0,890 mg/kg TS	3,756 mg/kg TS
7,5%	1,102 mg/kg TS	3,244 mg/kg TS	2,148 mg/kg TS	6,900 mg/kg TS





Abbildung 4.18: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Darüberhinaus wurden zwei Preßlinge (mit 7,5% Chromfalzspänen) aufgemahlen und anschließend einer Eluatanalyse unterzogen.

Tabelle 4.16: Eluatanalysenergebnisse eines aufgemahlenen Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen (bei 850°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampfrück- stand	Chrom(VI)- Gehalt
Meßwert	1,30 mS/cm	7,41	7300 mg/kg TS	28,38 mg/kg TS



## Tabelle 4.17: Eluatanalyseergebnisse eines aufgemahlenen Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen (bei 1100°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampfrück- stand	Chrom(VI)- Gehalt
Meßwert	0,23 mS/cm	9,10	38600 mg/kg TS	20,48 mg/kg TS

Zusätzlich wurden zwei Preßlinge (ebenfalls mit 7,5% Chromfalzspänen) zu einer Korngröße von unter 10 mm händisch zerkleinert und anschließend unter einem pH-Wert von 13 eluiert.

### Tabelle 4.18: Analyseergebnisse eines bei pH = 13 eluierten Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen (bei 950°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampfrück- stand	Chrom(VI)- Gehalt
Meßwert	8,79 mS/cm	13,00	21750 mg/kg TS	2,168 mg/kg TS

### Tabelle 4.19: Analyseergebnisse eines bei pH = 13 eluierten Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen (bei 1100°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampfrück- stand	Chrom(VI)- Gehalt
Meßwert	8,95 mS/cm	13,04	19450 mg/kg TS	2,448 mg/kg TS

Desweiteren wurde von zwei Preßlingen (mit 5% Chromfalzspänen) die Ausblühneigung bestimmt. Dazu wurden sie eine Woche lang etwa zur Hälfte in Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung getaucht und nachher so auseinandergesägt, daß man von jedem Preßling einen Teil erhielt, der sich über der Lösung befand, und einen Teil, der in der Lösung eingetaucht war. Anschließend wurde jeder Teil auf unter 10 mm Korngröße zerhämmert und dann eluiert.

Für die Bestimmung der Ausblühneigung wurden Probekörper mit 5 % Chromfalzspänen verwendet, da keine Ziegel mit 7,5 % Chromfalzspänen mehr vorhanden waren.



Tabelle4.20:EluatanalyseergebnissedesjenigenProbekörperteilesmit5%Chromfalzspänen (bei 850°C gebrannt), der sich über der Lösung befand [Labor für<br/>Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampfrück- stand	Chrom(VI)- Gehalt
Meßwert	1,12 mS/cm	8,12	8150 mg/kg TS	3,404 mg/kg TS

Tabelle4.21:EluatanalyseergebnissedesjenigenProbekörperteilesmit5%Chromfalzspänen (bei 850°C gebrannt), der sich unter der Lösung befand [Labor fürUmwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampfrück- stand	Chrom(VI)- Gehalt
Meßwert	0,50 mS/cm	8,51	3450 mg/kg TS	0,454 mg/kg TS

Tabelle 4.22: Eluatanalyseergebnisse desjenigen Probekörperteiles mit 5 % Chromfalzspänen (bei 1100°C gebrannt), der sich über der Lösung befand [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampfrück- stand	Chrom(VI)- Gehalt
Meßwert	0,23 mS/cm	9,09	1700 mg/kg TS	5,804 mg/kg TS

Tabelle4.23:EluatanalyseergebnissedesjenigenProbekörperteilesmit5%Chromfalzspänen (bei 1100°C gebrannt), der sich unter der Lösung befand [Labor fürUmwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampfrück- stand	Chrom(VI)- Gehalt
Meßwert	0,12 mS/cm	9,30	1200 mg/kg TS	1,576 mg/kg TS



# 4.2 Versuche zur Optimierung der Keramisierung

Da die Eluatwerte der ersten Ziegelserie die Grenzwerte der Deponieverordnung größtenteils nicht einhalten, wurde dazu übergegangen, Probekörper herzustellen, in denen mit Hilfe diverser chemischer Zusätze versucht wurde, die Keramisierung zu verbessern. Dabei kam Chromschleifstaub anstelle von Chromfalzspänen zum Einsatz.

## 4.2.1 Zusatz von Borax-Silicafume-Suspension

Im nun folgenden Kapitel wird der Einfluß der hinzugesetzten Borax-Silicafume-Suspension auf die Keramisierung dargestellt. Dazu werden die Analyseergebnisse der Preßlinge aus Mischung A (87,5 % Ton, 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifstaub) mit denjenigen von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifstaub, ohne jegliche Zusätze) verglichen.

### 4.2.1.1 Rohdichte

Bei der Bestimmung der Rohdichten der Probekörper aus Mischung A und C wurde analog wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben vorgegangen.

# Tabelle 4.24: Rohdichte von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

	850°C	950°C	1050°C
Mischung A	1,582 g/cm <sup>3</sup>	1,622 g/cm <sup>3</sup>	1,703 g/cm <sup>3</sup>
Mischung C	1,582 g/cm <sup>3</sup>	1,606 g/cm <sup>3</sup>	1,645 g/cm <sup>3</sup>





Abbildung 4.19: Rohdichte von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

## 4.2.1.2 Wasseraufnahme/ Saugfähigkeit

Bei der Bestimmung der Wasseraufnahme der Preßlinge aus Mischung A und C wurde dieselbe Vorgangsweise gewählt, wie sie in Kapitel 4.1.3 beschrieben wurde.

Tabelle 4.25: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen(Mischung C) (bei 850°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
Mischung A	10,08%	13,33%	13,72%	13,77%	13,84%	13,90%	14,54%	15,83%
Mischung C	6,81%	10,43%	11,68%	12,47%	12,53%	12,67%	13,27%	14,42%





Abbildung 4.20: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 850°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Tabelle 4.26: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen(Mischung C) (bei 950°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
Mischung A	11,03%	12,09%	12,13%	12,22%	12,30%	12,27%	12,98%	14,50%
Mischung C	8,11%	11,10%	11,91%	12,07%	12,08%	12,10%	12,52%	13,95%





Abbildung 4.21: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 950°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Tabelle 4.27: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen(Mischung C) (bei 1050°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
Mischung A	8,58%	8,82%	8,94%	8,91 %	9,01%	9,06%	9,50%	10,94%
Mischung C	8,82%	9,79%	9,85%	9,90%	10,03%	10,07%	10,41%	11,90%





Abbildung 4.22: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 1050°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Tabelle 4.28: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4% Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 %Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

	850°C	950°C	1050°C
Mischung A	15,83%	14,50%	10,94%
Mischung C	14,42%	13,95%	11,90%





Abbildung 4.23: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

### 4.2.1.3 Mineralphasen und Mineralphasenneubildung

Mit Hilfe der RDA wurde der Mineralbestand von ungebrannten Ziegelton, von einem Preßling aus reinem Ton (=Nullprobe), von einem aus Mischung A (87,5 % Ton, 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifstaub), von einem aus Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifstaub) und von einem Preßling aus Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifstaub) bestimmt. Alle diese Preßlinge wurden bei 850°C gebrannt.

Diese vier Preßlinge wurden zwecks RDA-Analyse zerhämmert und dann texturfrei präpariert. Vom Rohton wurde ein Texturpräparat hergestellt, das sowohl unbehandelt als auch nach Ethylenglykolsättigung und thermischer Behandlung (bei 350 und 550°C, jeweils zwei Stunden) einer RDA-Untersuchung unterzogen wurde. Auf diese Weise sollten die Tonminerale genauer charakterisiert werden.

Der Rohton besteht zu ungefähr 50 % aus Tonmineralen (einschließlich Hellglimmeranteile). Davon sind hauptsächlich quellfähige Tonminerale, Illit/Muskovit und Kaolinit vorhanden. Daneben ist auch etwas Chlorit enthalten.

An quellfähigen Tonmineralen waren vor allem Illit-Smektite und in geringen Anteilen solche mit chloritischen Schichtanteilen vorzufinden.



Außerdem enthält der Rohton etwa 40 % Quarz, Feldspäte (Kalifeldspat und Plagioklas) und Spuren von Amphibolen.

In den vier (gebrannten) Probekörpern waren noch Illit/Muskovit (inklusive kontrahierter, ursprünglich quellfähiger Dreischichtsilikate, also insbesondere Illit-Smektite), Quarz, Feldspäte und Spuren von Amphibolen anzutreffen. An Neubildungen waren in allen Probekörpern geringe Anteile an Hämatit festzustellen, wobei davon mengenmäßig am meisten in demjenigen mit Eisen(II)-Sulfat und Chromschleifspänen enthalten ist. Ansonsten zeigten sich in diesen Preßlingen röntgendiffraktometrisch keine eindeutig interpretierbaren Unterschiede, was die diversen Zusätze betrifft.

Das hinzugefügte Chrom könnte sowohl in ein freies Oxid umgewandelt worden sein, als auch in dehydratisierten Gittern der quellfähigen Tonminerale eingebunden sein. Damit man feststellen kann, ob das Chrom gleichmäßig verteilt vorliegt oder noch in Bereichen der ehemaligen (jetzt verbrannten und folglich Hohlräume hinterlassenden) Chromschleifspänen konzentriert ist, müßte man eine Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop durchführen [Prospektion und Angewandte Sedimentologie, Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben].

Aufgrund dessen wird im Kapitel 4.2.2 nicht noch einmal auf diese RDA-Analysen eingegangen.

### 4.2.1.4 Thermoanalytische Auswirkungen

Abbildungen 4.24 und 4.25 zeigen die thermoanalytischen Unterschiede zwischen Mischung A (87,5 % Ton, 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspäne) und C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne).

Die Abbildung 4.24 zeigt bis etwa 200°C keine wesentliche Änderung im thermischen Verhalten von Mischung A im Vergleich zu reinem Ton. Bei 200°C beginnt ein Gewichtsverlust von insgesamt 9,27 %, der von einer endothermen Reaktion bei 371,3°C und zwei exothermen Peaks bei 466,4 und 520,0°C überlagert wird. Letztere werden von einer zweistufigen Oxidation des Chromschleifstaubes hervorgerufen. Ab 600°C erfolgt auch ein Gewichtsverlust, der teilweise von einer SO<sub>3</sub>-Abspaltung herrühren könnte.

Die Abbildung 4.25 läßt erkennen, daß bis 200°C das thermische Verhalten von Mischung C demjenigen von Mischung A sehr ähnlich ist, das gleiche gilt für den Temperaturbereich bis ca. 400°C. Darüberhinaus wird ersichtlich, daß die beiden exothermen Peaks zu etwas niedrigeren Temperaturen (458,5 und 507,3°C) verschoben wurden. Obwohl die DTA-Kurven von den Mischungen A und C nahezu deckungsgleich sind (was bedeutet, daß der Zusatz von Borax und Silicafume nur unwesentliche thermoanalytische Veränderungen mit sich zieht), konnte, wie im Kapitel 4.2.1.5 beschrieben wird, durch eine Zudosierung von Borax und Silicafume die Auslaugebeständigkeit signifikant verbessert werden.





Abbildung 4.24: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung A (87,5 % Ton, 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspäne) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]





Abbildung 4.25: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]

### 4.2.1.5 Eluatanalyse

Bei der Eluatherstellung wurde hier genauso vorgegangen, wie schon in Kapitel 4.1.7 erläutert wurde.

Tabelle 4.29: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung A	0,92 mS/cm	0,84 mS/cm	0,26 mS/cm
Mischung C	1,2 mS/cm	0,5 mS/cm	0,23 mS/cm





Abbildung 4.26: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Tabelle 4.30: pH-Wert im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung A	9,27	9,64	8,61
Mischung C	8,12	9,56	9,64





Abbildung 4.27: pH-Wert im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Laut Tabelle 4.31 und Abbildung 4.28 scheint es offensichtlich, daß mit zunehmender Brenntemperatur der Abdampfrückstand im Eluat abnimmt.

Tabelle 4.31: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung A	8400 mg/kg TS	6250 mg/kg TS	2350 mg/kg TS
Mischung C	9050 mg/kg TS	4050 mg/kg TS	1550 mg/kg TS





Abbildung 4.28: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

In Tabelle 4.32 sowie in Abbildung 4.29 wird ersichtlich, daß die Eluate der Preßlinge mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) wesentlich weniger Chrom(VI) aufweisen als diejenigen mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C). Daraus kann man auf eine gute Fixierung des Chrom(VI) durch Borax und Silicafume schließen.

Tabelle 4.32: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung A	1,968 mg/kg TS	2,84 mg/kg TS	1,996 mg/kg TS
Mischung C	13,864 mg/kg TS	15,74 mg/kg TS	8,412 mg/kg TS





Abbildung 4.29: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Tabelle 4.33: Sulfatgehalt im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung A	6595 mg/kg TS	4348 mg/kg TS	1106 mg/kg TS
Mischung C	6806 mg/kg TS	2184 mg/kg TS	687 mg/kg TS





Abbildung 4.30: Sulfatgehalt im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Darüberhinaus wurde ein Preßling mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) halbiert. Die eine Hälfte wurde aufgemahlen und anschließend einer Eluatanalyse unterzogen.

Tabelle 4.34: Eluatanalyseergebnisse eines aufgemahlenen Probekörpers mit 1 %Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) (bei 1050°Cgebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampf- rückstand	Chrom(VI)- Gehalt	Sulfatgehalt
Meßwert	0,69 mS/cm	8,70	5050 mg/kg TS	1,238 mg/kg TS	2327 mg/kg TS

Die andere Hälfte wurde auf unter 10 mm Korngröße zerhämmert und danach unter einem pH-Wert von 12 bis 13 eluiert. Der Chrom(VI)-Gehalt konnte nicht bestimmt werden, weil zu wenig Probenmenge vorhanden war.



Tabelle 4.35: Analyseergebnisse eines bei pH = 12-13 eluierten Probekörpers mit 1 %Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) (bei 1050°Cgebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampf- rückstand	Sulfatgehalt
Meßwert	8,81 mS/cm	12,63	11750 mg/kg TS	1126 mg/kg TS

# 4.2.2 Zusatz von Eisen(II)-Sulfat-Lösung

Im nun folgenden Kapitel wird der Einfluß der hinzugesetzten Eisen(II)-Sulfat-Lösung auf die Keramisierung dargestellt. Dazu werden, analog zum Kapitel 4.2.1, die Meßergebnisse der Preßlinge aus Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifstaub) mit denjenigen von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifstaub, ohne jegliche Zusätze) verglichen.

### 4.2.2.1 Rohdichte

Bei der Rohdichtebestimmung wurde dieselbe Vorgangsweise gewählt, wie sie in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurde.

Tabelle 4.36: Rohdichte von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

	850°C	950°C	1050°C
Mischung B	1,583 g/cm <sup>3</sup>	1,580 g/cm <sup>3</sup>	1,629 g/cm <sup>3</sup>
Mischung C	1,582 g/cm <sup>3</sup>	1,606 g/cm <sup>3</sup>	1,645 g/cm <sup>3</sup>





Abbildung 4.31: Rohdichte von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

## 4.2.2.2 Wasseraufnahme/ Saugfähigkeit

Bei der Bestimmung der Wasseraufnahme wurde hier ebenfalls analog wie in Kapitel 4.1.3 beschrieben vorgegangen.

Tabelle 4.37: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 850°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
Mischung B	7,41%	10,63%	11,93%	12,56%	12,64%	12,72%	13,18%	14,16%
Mischung C	6,81%	10,43%	11,68%	12,47%	12,53%	12,67%	13,27%	14,42%





Abbildung 4.32: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 850°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Tabelle 4.38: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 950°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
Mischung B	9,93%	12,26%	12,35%	12,44%	12,50%	12,51%	13,06%	14,51%
Mischung C	8,11%	11,10%	11,91%	12,07%	12,08%	12,10%	12,52%	13,95%





Abbildung 4.33: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 950°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Tabelle 4.39: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 1050°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

	1 min	3 min	5 min	15 min	30 min	60 min	1440 min	12600 min
Mischung B	9,96%	10,32%	10,35%	10,37%	10,48%	10,58%	10,77%	12,26%
Mischung C	8,82%	9,79%	9,85%	9,90%	10,03%	10,07%	10,41%	11,90%





Abbildung 4.34: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 1050°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Tabelle 4.40: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 %Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

	850°C	950°C	1050°C
Mischung B	14,16%	14,51%	12,26%
Mischung C	14,42%	13,95%	11,90%





Abbildung 4.35: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

### 4.2.2.3 Thermoanalytische Auswirkungen

Die Abbildungen 4.36 und 4.37 verdeutlichen die thermoanalytischen Unterschiede zwischen Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspäne) und C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne).

In Abbildung 4.36 ist ersichtlich, daß die DTA- und TG-Kurve von Mischung B bis 200°C, verglichen mit derjenigen von Mischung A (siehe Abbildung 4.24), durch einen stark endothermen Gewichtsverlust gekennzeichnet sind. Dieser wird durch eine Kristallwasserabgabe von Fe(II)SO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O verursacht. Bei 368,4°C ist die endotherme Wasserabgabe des Rohtons feststellbar. Die stark exotherme zweistufige Verbrennung des Chromschleifstaubes ist zu höheren Temperaturen (488,1 und 551,0°C) verschoben. Ab ca. 600°C findet wiederum ein Gewichtsverlust statt, der hier zum Teil von einer SO<sub>3</sub>-Abspaltung bewirkt werden könnte.

Auf die Abbildung 4.37 wird hier nicht eingegangen, da die DTA- und TG-Kurve von Mischung C schon in Kapitel 4.2.1.4 zur Genüge erläutert wurden.





Abbildung 4.36: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspäne) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]



Abbildung 4.37: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]



### 4.2.2.4 Eluatanalyse

Bei der Eluatherstellung wurde hier genauso vorgegangen, wie schon in Kapitel 4.1.7 beschrieben wurde.

Tabelle 4.41: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung B	1,53 mS/cm	0,43 mS/cm	0,18 mS/cm
Mischung C	1,2 mS/cm	0,5 mS/cm	0,23 mS/cm



Abbildung 4.38: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]



Tabelle 4.42 und Abbildung 4.39 verdeutlichen, daß die Eluate von Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspäne) weniger basisch sind als diejenigen von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne).

Tabelle 4.42: pH-Wert im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung B	7,48	9,09	9,29
Mischung C	8,12	9,56	9,64



Abbildung 4.39: pH-Wert im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]



Tabelle 4.43: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung B	12700 mg/kg TS	3550 mg/kg TS	1250 mg/kg TS
Mischung C	9050 mg/kg TS	4050 mg/kg TS	1550 mg/kg TS



Abbildung 4.40: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]



Tabelle 4.44 und Abbildung 4.41 zeigen, daß in den Eluaten von Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspäne) erheblich weniger Chrom (VI) enthalten ist als in denjenigen von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne). Dies kann man auf eine gute Einbindung von Chrom(VI) durch Eisen(II)-Sulfat zurückführen.

Tabelle 4.44: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung B	4,896 mg/kg TS	2,62 mg/kg TS	3,564 mg/kg TS
Mischung C	13,864 mg/kg TS	15,74 mg/kg TS	8,412 mg/kg TS



Abbildung 4.41: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]


Auffallend ist, daß die Eluate von Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspäne) nicht markant mehr (bei 950°C sogar etwas weniger) Sulfat aufweisen als diejenigen von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne), wie in Tabelle 4.45 und Abbildung 4.42 ersichtlich.

Tabelle 4.45: Sulfatgehalt im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

	850°C	950°C	1050°C
Mischung B	9034 mg/kg TS	2032 mg/kg TS	740 mg/kg TS
Mischung C	6806 mg/kg TS	2184 mg/kg TS	687 mg/kg TS



Abbildung 4.42: Sulfatgehalt im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Wie bei Mischung A, wurde auch von Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspäne) ein Preßling halbiert, wobei die eine Hälfte aufgemahlen und nachher eluiert wurde.



Tabelle 4.46: Eluatanalyseergebnisse eines aufgemahlenen Probekörpers mit 5 %Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) (bei 1050°C gebrannt)[Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampf- rückstand	Chrom(VI)- Gehalt	Sulfatgehalt
Meßwert	0,32 mS/cm	9,03	1850 mg/kg TS	4,3 mg/kg TS	1131 mg/kg TS

Die andere Hälfte wurde ebenfalls auf unter 10 mm Korngröße zerhämmert und anschließend unter einem pH-Wert von 12 bis 13 eluiert. Auch hier mußte auf die Bestimmung des Chrom(VI)-Gehalts verzichtet werden, da zu wenig Probenmenge vorhanden war.

Tabelle 4.47: Analyseergebnisse eines bei pH = 12-13 eluierten Probekörpers mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) (bei 1050°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]

Parameter	Elektrische Leitfähigkeit	pH-Wert	Abdampf- rückstand	Sulfatgehalt
Meßwert	8,89 mS/cm	12,65	1610 mg/kg TS	793 mg/kg TS



### 5 Diskussion der Ergebnisse

Bei der Bestimmung von physikalischen Parametern (Wasseraufnahme, Dichte und Längenschwindung) wurden keinerlei negative Einflüsse auf die Ziegelqualität durch das Beimengen von Chromfalz- bzw. Chromschleifspänen festgestellt. Ferner zeigten sich bei den gebrannten Preßlingen keine signifikanten Farbveränderungen durch das Entstehen von  $Cr_2O_3$  in der Mineralphase. Hingegen erwies sich bei den Eluatanalysen, daß die Preßlinge mit Chromfalzspänen (ohne jegliche Zusätze) nicht für eine Ablagerung auf einer Baurestmassendeponie geeignet sind, da sie insbesondere die Eluatgrenzwerte für Chrom(VI) nicht einhalten [2].

Allerdings wurde festgestellt, daß durch das Hinzufügen einer Mischung aus Borax und Silicafume bzw. von Eisen(II)-Sulfat das Chrom sehr gut in der Ziegelmatrix fixiert wird. Nichtsdestoweniger überschreiten die Chrom(VI)-Eluatwerte der Probekörper mit hinzugesetzter Borax-Silicafume-Suspension oder Eisen(II)-Sulfat-Lösung bei weitem den Chrom(VI)-Grenzwert der Baurestmassendeponie von 0,5 mg/kg TS [2]. Dieser Umstand läßt den Schluß zu, daß der Gehalt an beigemengten Chromschleifspänen deutlich unter 7,5 % begrenzt werden muß. Dazu sind umfangreichere Versuchsreihen erforderlich, damit man feststellen kann, ob die Verwendung von chromhaltigen Gerbereiabfällen in der Ziegelindustrie wirtschaftlich ist.

#### 5.1 Vergleich mit anderen, ähnlichen Versuchsprojekten

Als erstes wird eine Versuchsreihe vorgestellt, bei der Lederstreifen, ein Nebenprodukt aus der Schuhindustrie, in Ziegeln verwertet wurden. Aufgrund ihres hohen Chromgehaltes sind Lederstreifen als umweltschädlich einzustufen. Deswegen wurde in dieser Versuchsreihe, analog zur Diplomarbeit, die Möglichkeit untersucht, derartige Abfälle als Beimengungen in Ziegeln zu keramisieren. Dazu wurden die Lederstreifen in verschiedenen Prozentsätzen dem Ton zugesetzt. Aus den homogenisierten Mischungen wurden prismatische Ziegel geformt, die dann bei 1000°C gebrannt wurden.

Von den gebrannten Ziegeln wurden zunächst die Rohdichten bestimmt. Dabei zeigte sich, daß diese mit zunehmenden Gehalt an Lederstreifen abnehmen und somit die Porositäten zunehmen. Dies geht also mit einer Verbesserung der Wärmeisolierung und der Schalldämmung einher. Bei der Durchführung der Biege- und Druckfestigkeitstests wurde festgestellt, daß ein Hinzufügen von Lederstreifen eine Verminderung des Bruchmoduls und der Druckfestigkeit zur Folge hat.

Wichtig sind vor allem die Eluatanalysen, wobei in den Eluaten die Konzentrationen an Chrom(gesamt) und Chrom(VI) bestimmt wurden. Darüber hinaus wurden das Ziegelmaterial selbst und die Lederstreifen auf Chrom(gesamt) analysiert, um die Möglichkeit der Verflüchtigung von Chrom während des Brennprozesses nicht außer Acht zu lassen. Interessanterweise erwies sich bei diesen Analysen, daß das Chrom zur Genüge in der



Ziegelmatrix immobilisiert wird. Es wurden also weder eine Auslaugbarkeit noch eine Verflüchtigung des Chroms festgestellt [21].

In einer anderen Versuchsreihe wurde die Verwertung von Maschinenleimleder als Porosierungsmittel in keramischen Baustoffen untersucht. Maschinenleimleder entsteht in der Lederindustrie als Abfall bei der Dickenreduzierung bzw. Säuberung von ungegerbten Häuten. Von besonderer Relevanz ist die Tatsache, daß solche Abfälle, im Gegensatz zu den bei der Diplomarbeit eingesetzten Gerbereiabfällen, nur eine geringe Konzentration an Chrom(gesamt) enthalten.

Zunächst wurden Versuche mit unstabilisiertem Maschinenleimleder durchgeführt. Dazu wurden drei Versätze sowie eine Vergleichsprobe (Versatz vier) hergestellt. Die drei Versätze unterschieden sich voneinander nur durch die Aufbereitungsart des Maschinenleimleders. Alle vier Versätze wurden mittels einer Laborstrangpresse zu Stäben geformt. Die so erhaltenen Prüfkörper wurden auf Feuchtegehalt, Schwindung, Rohbruch-, Brennbiegefestigkeit und Rohdichte untersucht. Allgemein ist zu sagen, daß der Einsatz von Maschinenleimleder eine Reduzierung der Rohdichte, Rohbruch- und Brennbiegefestigkeit und eine Erhöhung der Wasseraufnahme bewirkt.

Darüber hinaus wurde aus Maschinenleimleder mit Aluminiumsalzen, Aldehyden und Chromgerbung ein faseriges, rieselfähiges Gut gewonnen. Das mit Chrom aufbereitete Maschinenleimleder wurde wegen Abschätzungen des Chromgehaltes in einem daraus produzierten Baustoff nicht weiter behandelt. Nach weiteren Überlegungen schied das mit Aldehyden stabilisierte Maschinenleimleder aus, sodaß nur mit dem mit Aluminiumacetat stabilisierten Versuche unternommen wurden. Allerdings wurde diese Versuchsreihe bald abgebrochen, da eine derartige Stabilisierung unverhältnismäßig teuer ist.

Die durchgeführten Versuche haben ergeben, daß Maschinenleimleder (stabilisiert oder unstabilisiert) ohne technische Probleme in der Ziegelindustrie eingesetzt werden kann [1].

Schließlich ist noch ein drittes Versuchsprojekt erwähnenswert, in dem Abwasserschlamm aus einer Gerberei und basische Schlacke aus einer Metallhütte in keramischen Werkstoffen verwertet wurden. Dazu wurden zwei Ziegelserien hergestellt: Bei der ersten wurde Ton mit verschiedenen Gehalten an Abwasserschlamm und bei der zweiten Serie mit unterschiedlichen Gehalten an Abwasserschlamm und Schlacke vermengt. Aus den so erhaltenen Mischungen wurden Proben geformt. Diese wurden dann getrocknet und bei 950, 1000 und 1050°C gebrannt.

Die Ziegel wurden auf Schwindung, offene Porosität, Dichte, Druckfestigkeit, Säure- und Laugenbeständigkeit untersucht. Dabei zeigte sich, daß eine Zunahme des Gehaltes an Abwasserschlamm mit einer Zunahme der offenen Porosität einhergeht. Dementsprechend zieht eine Zunahme der offenen Porosität eine Verminderung der Dichte mit sich. Bei der zweiten Ziegelserie wurde festgestellt, daß eine Zunahme des Schlackengehaltes (mit einer gleichzeitigen Abnahme des Schlammgehaltes) eine Reduzierung der offenen Porosität und



eine Erhöhung der Dichte bewirkt. Bei der ersten Ziegelserie zeigte sich wiederum größtenteils eine abnehmende Druckfestigkeit mit zunehmenden Abwasserschlammgehalt. Allgemein ist zu sagen, daß alle Ziegel, die Schlamm und/oder Schlacke enthielten, eine wesentlich geringere Druckfestigkeit als die Nullprobe (Rohton) aufwiesen.

Aufgrund ihrer höheren Porosität, geringeren Dichte und Wärmeleitfähigkeit besitzen die Ziegel mit diesen Abfällen eine bessere Wärmeisolation und Schalldämmung als reine Tonziegel.

Auf die Ergebnisse der Bestimmung der Säure- und Laugenresistenz wird nicht näher eingegangen, es sei nur erwähnt, daß allgemein die chemische Beständigkeit von der Porosität abhängt, d.h. von der Form und Größenverteilung der Poren und von den Substanzen auf der Porenoberfläche.

Das Hauptanliegen dieses Projektes war es, Schwermetalle, insbesondere Chrom, in eine unlösliche Form zu bringen. Bei den dazu durchgeführten Analysen wurde festgestellt, daß bei der Beimengung von Abwasserschlamm zu Ton Schwermetalle, vor allem Chrom, zur Zufriedenheit in der Ziegelmatrix fixiert werden. Das in den Mischungen vorhandene Reduktionsmittel ermöglicht die Reduktion von Chrom zu einem dreiwertigen Zustand und somit zu einer toxikologisch unbedenklichen Form. Die Schlacke aus der Metallhütte sollte dazu dienen, im Abwasserschlamm vorhandene Anionen (z.B. Cl<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) zu fixieren [22].



## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurde der Versuch unternommen, chromhaltige Gerbereiabfälle (Chromfalz- und Chromschleifspäne) durch Keramisierung in Ziegeln einzubauen, wobei diese Abfälle als Porosierungsmittel fungieren sollten.

Zuerst werden im Theorieteil Grundlagen wie die Entstehung der Gerbereiabfälle und die Herstellung von Ziegeln sowie von keramischen Werkstoffen allgemein erläutert. Bei der Ziegelproduktion wird auf die Produktionsabschnitte Aufbereitung, Formgebung, Trocknung und Brennen eingegangen. Anschließend werden noch diverse Ziegelprodukte aufgezählt. Bei der Erzeugung von keramischen Werkstoffen allgemein werden die verwendeten Rohstoffe und dann ebenfalls die Produktionsschritte Formgebung, Trocknung und Brennen beschrieben. Danach werden noch Eigenschaften von keramischen Produkten erklärt.

Nachher folgt der experimentelle Teil. Dabei wurden zwei Ziegelserien hergestellt.

Bei der ersten Ziegelserie ging es darum, die Auswirkungen von den oben genannten Abfällen auf die Ziegeleigenschaften zu untersuchen. Dazu wurden fünf verschiedene Mischungen hergestellt, wobei eine nur aus Rohton bestand (Nullprobe) und die anderen vier Chromfalzspäne in unterschiedlichen Konzentrationen enthielten. Aus diesen Mischungen wurden zylindrische Probekörper geformt, diese dann getrocknet und anschließend bei 850, 950, 1050 und 1100°C gebrannt.

Die Probekörper wurden auf diverse Parameter untersucht. Dabei wurden die Schwindung, die Dichte, die Wasseraufnahme, der Mineralbestand, das thermoanalytische Verhalten, die chemische Zusammensetzung, das Eluatverhalten und die Ausblühneigung bestimmt.

Das wichtigste Ergebnis ergab sich bei der Eluatanalyse. Dabei wurde unter anderem festgestellt, daß der Chrom(VI)-Gehalt im Eluat den Grenzwert für Baurestmassendeponien laut Deponieverordnung überschreitet.

Aufgrund dessen wurde der Versuch unternommen, die Keramisierung zu verbessern. Dazu wurde eine zweite Ziegelserie hergestellt, in der Borax, Silicafume und Eisen(II)-Sulfat als Zuschlagstoffe zur Verwendung kamen. Diese sollten helfen, das Chrom besser in der Ziegelmatrix einzubinden. Aus organisatorischen Gründen kamen Chromschleifspäne anstelle von –falzspänen zum Einsatz. Analog zur ersten Ziegelserie wurden hier zylindrische Preßlinge geformt, diese getrocknet und bei denselben Temperaturen wie oben gebrannt.

Die Probekörper der zweiten Serie wurden auf diesselben Parameter analysiert wie oben, nur wurde hier auf die Schwindungsmessung und die RFA verzichtet.

Hier seien wieder die Eluatanalyseergebnisse hervorgehoben: Diese zeigten, daß diejenigen Probekörper, die Borax-Silicafume-Mischung oder Eisen(II)-Sulfat enthielten, eine deutlich



geringere Chrom(VI)-Konzentration im Eluat aufwiesen als diejenigen ohne Zuschlagstoffe. Dennoch konnte der Eluatgrenzwert der Baurestmassendeponie nicht erreicht werden.

Daraus kann man den Schluß ziehen, daß noch weitere Versuchsreihen durchgeführt werden müssen, bei denen der Gehalt an Chromfalz- bzw. Chromschleifspänen niedriger angesetzt werden muß. Erst dann kann man beurteilen, ob es im wirtschaftlichen Interesse steht, chromhaltige Gerbereiabfälle in der Ziegelindustrie zu verwerten.

In diesem Zusammenhang fiel ein Vergleich mit anderen, ähnlichen Versuchsprojekten besonders interessant aus. In diesen hat sich nämlich ergeben, daß es möglich ist, chromhaltige Gerbereiabfälle zur Genüge in keramischen Werkstoffen einzubauen.



### 7 Literatur

- KERAMIK-INSTITUT MEIßEN: KÖHLER, R. (HRSG.): Lederabfälle für Baustoffe (Verwertung fester Lederabfälle in keramischen Baustoffen); 2000.
   http://www.keramikinstitut.de/haupttteil lederabfaelle.html
- [2] BUNDESMINISTERIUM FÜR UMWELT: Deponieverordnung, BGBI. 164/1996, Wien.
- [3] CD Römpp Chemie Lexikon Version 1.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag, 1995.
- [4] GIMMEL, M. (HRSG.): Gerbung von Leder aus ökologischer Sicht. http://www.leder-kirsch.de/gerbung.htm
- [5] WIRTSCHAFTSKAMMER OBERÖSTERREICH, ABTEILUNG UMWELTPOLITIK UND TECHNIK (HRSG.): Betriebsanlagen- und Umweltrecht (Verbot der obertägigen Deponierung gefährlicher Abfälle – Ergebnisprotokoll).

http://www.wko.at/ooe/Rechtsservice/Umweltrecht/Neutext/ut\_Aktuell/Depverbot\_Er gebnistpr.htm

- [6] BENDER, W.: Lexikon der Ziegel; Vom Aal-Deckenziegel bis zum Zwischenwandziegel in Wort und Bild; 2., überarbeitete und stark erweiterte Auflage; Bauverlag GmbH; Wiesbaden und Berlin, 1995.
- [7] BENDER, W., HÄNDLE, F.: Handbuch für die Ziegelindustrie; Verfahren und Betriebspraxis in der Grobkeramik; Bauverlag GmbH, Wiesbaden und Berlin, 1982.
- [8] PLAUL, T.: Technologie der Grobkeramik; Band 6: Herstellungs- und Pr
  üfverfahren; VEB Verlag f
  ür Bauwesen, Berlin, 1966.
- [9] HÄRIG, S., GÜNTHER, K., KLAUSEN, D.: Technologie der Baustoffe; Handbuch für Studium und Praxis; 12., völlig überarbeitete Auflage; Verlag C.F. Müller, Heidelberg, 1994.
- [10] WENDEHORST, R.: Baustoffkunde; 25., überarbeitete Auflage; Vincentz Verlag, Hannover, 1998.
- [11] WEIß, G.: Keramik-Lexikon; Verlag Paul Haupt; Bern, Stuttgart, Wien, 1998.



- [12] SALMANG, H., SCHOLZE, H.: Keramik; Teil 2: Keramische Werkstoffe; Sechste, verbesserte und erweiterte Auflage; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1983.
- [13] CHANDLER, M.: Keramische Werkstoffe; Vom Handwerk zur modernen Industrie; Deutsche Verlags-Anstalt, Stuttgart, 1971.
- [14] SALMANG, H., SCHOLZE, H.: Keramik; Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften; Sechste, verbesserte und erweiterte Auflage; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1982.
- [15] HAMER, F., HAMER, J.: Lexikon der Keramik und Töpferei; Material Technik Geschichte; Augustus Verlag, Augsburg, 1990.
- [16] TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERGAKADEMIE FREIBERG (HRSG.): Thermische Abfallbehandlung: Verwerten – Verglasen – Keramisieren; 46. Berg- und Hüttenmännischer Tag; 1. Auflage; Freiberg, 1996.
- [17] Silicastaub; In: Lexikon: Index der Suchbegriffe. http://www.meynadier.ch/german/lexikon/silic.htm
- [18] Software / WUFI / Grundlagen / Materialkenndaten / Grundkennwerte. http://www.hoki.ibp.fhg.de/wufi/grundl\_grund.html
- [19] Software / WUFI / Grundlagen / Meßmethoden / Porosimetrie. http://www.hoki.ibp.fhg.de/wufi/grundl\_poros.html
- [20] JONES, M. P.: Methoden der Mineralogie; Ferdinand Enke Verlag; Stuttgart, 1997.
- [21] AGUIAR, J. B., VALENTE, A., PIRES, M. J., TAVARES, T.: Reutilization of Leather Residue by Incorporation in Bricks; In: Tile & Brick International, Volume 18, Number 1, 2002.
- [22] BELYAKOV, A. V., KOMISSAROV, S. A., KORCHUGANOVA, T. M.: Utilization of wastewater precipitates from tanneries in production of construction ceramics; In: Glass and ceramics, Volume 55, Numbers 3-4, 1998.



# 8 Verzeichnisse

# 8.1 Verwendete Abkürzungen/Begriffe

DTA	Differentialthermoanalyse		
Engobe	Eine Engobe ist eine homogene Mischung aus Ton, Wasser und meist weiteren Mineralen und färbenden Rohstoffen. Sie dient als Überzug auf einem keramischen Werkstoff zur Verbesserung der Oberfläche durch Feinheit und Farbe.		
Flußmittel	Flußmittel sind Substanzen, die das Brenn- und Schmelzverhalten von Mischungen beeinflussen, z.B. Erniedrigung des Schmelzpunktes und der Viskosität.		
H <sub>o</sub>	oberer Heizwert, Brennwert		
RDA	Röntgendiffraktometrie		
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse		
TG	Thermogravimetrie		
ТОС	Total organic carbon = Gesamter organisch gebundener Kohlenstoff		
TS	Trockensubstanz		
TWB	Temperaturwechselbeständigkeit		

### 8.2 Tabellen

Tabelle 3.1: Prozentuelle Zusammensetzung des Ziegeltons [Staatlich akkreditierte Prüf ARP/ECV GesmbH, Leoben]	stelle 16
Tabelle 3.2: Chemische Analyse der Chromfalzspäne [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]	17
Tabelle 3.3: Chemische Analyse der Chromschleifspäne [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]	17
Tabelle 4.1: Trockenschwindung und Gesamtschwindung von bei 950°C gebrannten länglichen Probekörpern in Abhängigkeit vom Chromfalzspänegehalt	25



Tabelle 4.2: Rohdichte von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom      Chromfalzspänegehalt      27
Tabelle 4.3: Wasseraufnahme von bei 850°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt
Tabelle 4.4: Wasseraufnahme von bei 950°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt
Tabelle 4.5: Wasseraufnahme von bei 1050°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt
Tabelle 4.6: Wasseraufnahme von bei 1100°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt
Tabelle 4.7: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern in Abhängigkeit von derBrenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt
Tabelle 4.8: Prozentuelle Zusammensetzung eines Probekörpers aus reinem Ton in Bezug auf Verbindungen [Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Montanuniversität Leoben].
Tabelle 4.9: Prozentuelle Zusammensetzung eines Probekörpers aus reinem Ton in Bezug auf Elemente [Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Montanuniversität Leoben].
Tabelle 4.10: Prozentuelle Zusammensetzung eines Probekörpers mit 7,5 %Chromfalzspänen in Bezug auf Verbindungen [Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Montanuniversität Leoben]
Tabelle 4.11: Prozentuelle Zusammensetzung eines Probekörpers mit 7,5 %Chromfalzspänen in Bezug auf Elemente [Institut für Allgemeine und Analytische Chemie, Montanuniversität Leoben].39
Tabelle 4.12: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]40
Tabelle 4.13: pH-Wert im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]41
Tabelle 4.14: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]42



Tabelle 4.15: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]43
Tabelle 4.16: Eluatanalysenergebnisse eines aufgemahlenen Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen (bei 850°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
Tabelle 4.17: Eluatanalyseergebnisse eines aufgemahlenen Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen (bei 1100°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
Tabelle 4.18: Analyseergebnisse eines bei pH = 13 eluierten Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen (bei 950°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
Tabelle 4.19: Analyseergebnisse eines bei pH = 13 eluierten Probekörpers mit 7,5 % Chromfalzspänen (bei 1100°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
Tabelle 4.20: Eluatanalyseergebnisse desjenigen Probekörperteiles mit 5 % Chromfalzspänen (bei 850°C gebrannt), der sich über der Lösung befand [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]46
Tabelle 4.21: Eluatanalyseergebnisse desjenigen Probekörperteiles mit 5 % Chromfalzspänen (bei 850°C gebrannt), der sich unter der Lösung befand [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]46
Tabelle 4.22: Eluatanalyseergebnisse desjenigen Probekörperteiles mit 5 % Chromfalzspänen (bei 1100°C gebrannt), der sich über der Lösung befand [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]46
Tabelle 4.23: Eluatanalyseergebnisse desjenigen Probekörperteiles mit 5 % Chromfalzspänen (bei 1100°C gebrannt), der sich unter der Lösung befand [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]46
Tabelle 4.24: Rohdichte von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 %Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur
Tabelle 4.25: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 850°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer



Tabelle 4.26: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 950°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
Tabelle 4.27: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 1050°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
Tabelle 4.28: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur
<ul> <li>Tabelle 4.29: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 %</li> <li>Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 %</li> <li>Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
<ul> <li>Tabelle 4.30: pH-Wert im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 %</li> <li>Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in</li> <li>Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED,</li> <li>Montanuniversität Leoben]</li></ul>
<ul> <li>Tabelle 4.31: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
<ul> <li>Tabelle 4.32: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
<ul> <li>Tabelle 4.33: Sulfatgehalt im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
Tabelle 4.34: Eluatanalyseergebnisse eines aufgemahlenen Probekörpers mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) (bei 1050°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]60
Tabelle 4.35: Analyseergebnisse eines bei pH = 12-13 eluierten Probekörpers mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) (bei 1050°C gebrannt) [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]61



Tabelle 4.36: Rohdichte von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 %Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur
Tabelle 4.37: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 850°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
Tabelle 4.38: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 950°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer63
Tabelle 4.39: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 1050°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
Tabelle 4.40: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur
<ul> <li>Tabelle 4.41: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
Tabelle 4.42: pH-Wert im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
<ul> <li>Tabelle 4.43: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5</li> <li>% Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
<ul> <li>Tabelle 4.44: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5</li> <li>% Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
<ul> <li>Tabelle 4.45: Sulfatgehalt im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 %</li> <li>Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in</li> <li>Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED,</li> <li>Montanuniversität Leoben]</li></ul>



#### 8.3 Abbildungen

Abbildung 4.1: Trockenschwindung von bei 950°C gebrannten länglichen Probekörpern in Abhängigkeit vom Chromfalzspänegehalt
Abbildung 4.2: Gesamtschwindung (Summe aus Trocken- und Brennschwindung) von bei 950°C gebrannten länglichen Probekörpern in Abhängigkeit vom Chromfalzspänegehalt 
Abbildung 4.3: Rohdichte von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt
Abbildung 4.4: Wasseraufnahme von bei 850°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt
Abbildung 4.5: Wasseraufnahme von bei 950°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt
Abbildung 4.6: Wasseraufnahme von bei 1050°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt
Abbildung 4.7: Wasseraufnahme von bei 1100°C gebrannten Probekörpern in Abhängigkeit von der Versuchsdauer und vom Chromfalzspänegehalt
Abbildung 4.8: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt
Abbildung 4.9: Röntgendiffraktogramm von Rohton [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]
Abbildung 4.10: Röntgendiffraktogramm eines Probekörpers mit 5 % Chromfalzspänen (bei 850°C gebrannt) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]
Abbildung 4.11: Röntgendiffraktogramm eines Probekörpers mit 5 % Chromfalzspänen (bei



Abbildung 4.12: Röntgendiffraktogramm eines Probekörpers mit 5 % Chromfalzspänen (bei 1050°C gebrannt) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]35
Abbildung 4.13: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Rohton [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]
Abbildung 4.14: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung 3 (Rohton mit 5 % Chromfalzspänen) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]
Abbildung 4.15: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]41
Abbildung 4.16: pH-Wert im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]42
Abbildung 4.17: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]43
Abbildung 4.18: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern in Abhängigkeit von der Brenntemperatur und vom Chromfalzspänegehalt [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]44
Abbildung 4.19: Rohdichte von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur
Abbildung 4.20: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 850°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
Abbildung 4.21: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 950°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
Abbildung 4.22: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 1050°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
Abbildung 4.23: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur



Abbildung 4.24: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung A (87,5 % Ton, 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspäne) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]
Abbildung 4.25: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]
<ul> <li>Abbildung 4.26: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 %</li> <li>Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 %</li> <li>Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
Abbildung 4.27: pH-Wert im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
<ul> <li>Abbildung 4.28: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 %</li> <li>Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 %</li> <li>Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
<ul> <li>Abbildung 4.29: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
<ul> <li>Abbildung 4.30: Sulfatgehalt im Eluat von Probekörpern mit 1 % Borax, 4 % Silicafume und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung A) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]</li></ul>
Abbildung 4.31: Rohdichte von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur
Abbildung 4.32: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 850°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer63
Abbildung 4.33: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 950°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer



Abbildung 4.34: Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) (bei 1050°C gebrannt) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer
Abbildung 4.35: Endwerte von der Wasseraufnahme von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)- Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur
Abbildung 4.36: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung B (87,5 % Ton, 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspäne) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]
Abbildung 4.37: Differentialthermoanalyse (rote Kurve) und Thermogravimetrie (blaue Kurve) von Mischung C (92,5 % Ton und 7,5 % Chromschleifspäne) [Staatlich akkreditierte Prüfstelle ARP/ECV GesmbH, Leoben]
Abbildung 4.38: Elektrische Leitfähigkeit im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
Abbildung 4.39: pH-Wert im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
Abbildung 4.40: Abdampfrückstand im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
Abbildung 4.41: Chrom(VI)-Gehalt im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]
Abbildung 4.42: Sulfatgehalt im Eluat von Probekörpern mit 5 % Eisen(II)-Sulfat und 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung B) und mit 7,5 % Chromschleifspänen (Mischung C) in Abhängigkeit von der Brenntemperatur [Labor für Umwelt- und Prozeßanalytik, IED, Montanuniversität Leoben]



