



Lehrstuhl für Gesteinshüttenkunde

Masterarbeit

Untersuchung verschiedener  
Flotationsabgänge in Hinblick auf die  
Verwendung als Rohstoff für alkali-  
aktivierte Bindemittel

Oliver Simon, BSc

Mai 2019

## EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

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

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 09.05.2019



---

Unterschrift Verfasser/in  
Oliver, Simon  
Matrikelnummer: 00910295

## Zusammenfassung

Die bei flotativer Trennung anfallenden Abfallstoffe sind zum einen wegen potentiell gefährlicher Inhaltstoffe wie z.B. Sulfiden und zum anderen wegen ihrer großen Menge für Umwelt und Prozessbetreiber problematisch. Eine Deponierung dieser Abfälle innerhalb von Rückhaltestrukturen, sowie die Gefahr der Entstehung saurer Bergwässer machen ein komplexes Abfallstoffmanagement notwendig. Die Möglichkeit diese Stoffe, bestenfalls gewinnbringend, verwerten zu können bleibt weitgehend ungenützt. Diese Arbeit untersucht alternative Verwertungsmöglichkeiten von Flotationsrückständen aus der Eisen- und Kupferverarbeitung durch Methoden der Alkali-Aktivierung.

Für eine Verwendung von Flotationsabgängen als Rohstoff für alkali-aktivierte Bindemittel spielt das Lösungsverhalten, insbesondere von Aluminium, Silizium und Calcium, eine essentielle Rolle. Für drei Flotationsabgänge und Metakaolin wurde das Lösungsverhalten in 5 und 10 N Natronlauge in Abhängigkeit der Versuchsdauer von 4 bis 72 Stunden bei 40°C untersucht. Die Löslichkeit von Metakaolin in 10 N Natronlauge nach 24 Stunden stimmt mit den Ergebnissen von Panagiotopoulou [1] überein. Über 75 % der enthaltenen Aluminium- und Siliziumoxide wurden gelöst. Der Anstieg der gelösten Mengen dieser Oxide bei höherer Laugenkonzentration (von 5 auf 10 N) konnte ebenso bestätigt werden. Die Flotationsabgänge zeigten vergleichsweise niedrige Löslichkeit. Nach 24 Stunden in 10 N Natronlauge waren sowohl aus dem Flotationsabgang des Kupfer-Nickelerzbergbau als auch aus dem Kupfer-Zinkerzbergbau weniger als 5 % der untersuchten Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  in Lösung. Aus Flotationsrückständen des Eisenerzbergbaus ließ sich, verglichen mit den anderen untersuchten Flotationsabgängen, der größte Anteil an Oxiden lösen: über 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und jeweils über 10 %  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  in 10 N Natronlauge. Die errechneten Si:Al Molverhältnisse der Flotationsrückstände variierten zwischen 1,7 und 8,0.

Flotationsabgänge des Eisenerzbergbaus und des Kupfer-Zinkerzbergbaus wurden als Rohstoffe für alkali-aktivierte Bindemittel verwendet. Das Probematerial wurde mit unterschiedlichen Aktivierungslösungen, bestehend aus Natronlauge, Wasserglas und deionisiertem Wasser, gemischt. Aus diesem Gemenge wurden zylindrische Probenkörper hergestellt. Der Bestimmung der Kaltdruckfestigkeit ging eine Wärmebehandlung bei 60 °C voraus. Mit den Flotationsabgängen aus dem Kupfer-Zinkerzbergbau konnte eine Festigkeit von 3,5 MPa nach 7 Tagen erreicht werden. Flotationsabgängen des Eisenerzbergbaus erreichten durch Zugabe von Aktivierungslösung nur geringe Festigkeit (< 2 MPa). Die Zugabe von Quarzsand erhöhte die Festigkeit nicht. Durch Zugabe von 10 % Metakaolin wurde eine Festigkeit von 48 MPa nach 28 Tagen erreicht.

Ursprung dieser Festigkeiten kann sowohl in Wasserglasbindung durch das zugesetzte Wasserglas als auch in der Ausbildung von CSH-Phasen liegen. Die Art der Bindung wurde nicht untersucht.

Die erreichten Festigkeiten beider Materialien würde eine Verwertung als Pumpversatz für das Verfüllen von Hohlräumen im Untertagebergbau zulassen. Um den tatsächlichen Einsatz für eine derartige Anwendung zu bestätigen sind jedoch weiterführende Versuche unter einsatznäheren Temperaturbedingungen sowie die Bestimmung weiterer Parameter wie z.B.: der Wasserbeständigkeit, Dauerhaftigkeit und Auslaugbarkeit notwendig.

## Abstract

Mineral wastes, produced from flotation are a problem for both environment and process owner due to potentially harmful elements e.g. sulphides as well as their huge amount. A complex waste management is needed to store those wastes in tailing ponds and to avoid acid rock drainage. In most cases the wastes are not valorised. This thesis investigates alternative utilisation of flotation tailings from iron ore and copper ore mines by using the method of alkali-activation.

In order to use those tailings for alkali-activated binders, dissolution behaviour plays a mayor part, especially the dissolution of alumina, silica and calcium. The dissolution behaviour of tailings from three different mine sites and metakaolin in 5 and 10 N NaOH at 40 °C in dependence of time (ranging from 4 to 72 hours) was investigated. In accordance with Panagiotopoulou [1], high amounts were found in solution after treatment with 10 N NaOH for 24 hours: over 75 % the originally contained  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ .

Also a higher dissolution resulting from higher NaOH concentrations could be verified. The tailings showed rather low solubility: less than 5 % of the contained oxides  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  and CaO of the copper-nickel ore and the copper-zinc ore tailings were in solution after 24 hours in 10 N NaOH. The iron ore tailings showed the highest solubility among the investigated tailings: more than 20 % of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and more than 10 % each for  $\text{SiO}_2$  and CaO in 10 N NaOH. Si:Al molar ratios ranged from 1,7 to 8,0.

Tailings from iron ore and copper-zinc ore flotation were used as raw materials for alkali-activated binders. Dried tailing material was mixed with different activator-solutions, consisting of NaOH, water glass and deionised water. Cylindrical samples were made from these mixtures, cured at 60 °C and tested for compressive strength. 3,5 MPa after 7 days were determined for the copper-zinc tailing mixture. For the iron ore tailings, only low compressive strengths (< 2 MPa) could be achieved by solely adding activator-solution. The addition of silica sand also didn't improve strength. By adding 10 % of metakaolin, 48 MPa were determined after 28 days of curing at 60 °C.

Origin of that strength might either be water glass bond or the formation of CSH-phases. The bond-type was not investigated.

The compressive strength of both materials would allow utilisation as backfill material in underground mining, but further investigation under service temperature and parameters such as durability, water resistance and leachability need to be determined.

# Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung .....	I
Zusammenfassung .....	II
Abstract .....	IV
Inhaltsverzeichnis .....	V
1     Problemstellung .....	1
2     Stand der Technik .....	4
2.1   Verwendung und Lagerung von Flotationsabgängen .....	4
2.2   Verwertung der Flotationsabgänge für alkali-aktivierte Bindemittel .....	5
2.3   Alkali-Aktivierte Materialien .....	6
2.3.1   Geopolymerchemie .....	6
2.4   Untersuchung der Löslichkeit verschiedener Rohstoffe .....	10
2.5   Beispiele für die Verwertung von Reststoffen aus dem Bergbau .....	12
2.5.1   Verfestigung und Stabilisierung .....	12
2.5.2   Konsolidierung von Bergbauabgänge mit Geopolymeren .....	12
3     Versuchsdurchführung und Ergebnisse .....	15
3.1   Probencharakterisierung .....	15
3.2   Löslichkeitsversuche .....	18
3.2.1   Probenvorbereitung .....	18
3.2.1   Versuchsaufbau .....	18
3.2.2   Ergebnisse und Diskussion .....	19
3.3   Mischungsherstellung .....	27
3.3.1   Versuchsdurchführung .....	27
3.3.2   Versuchsauswertung .....	28
4     Schlussfolgerungen .....	37
5     Literaturverzeichnis .....	39
6     Abkürzungsverzeichnis .....	42

# 1 Problemstellung

Ziel der Rohstoffindustrie ist die Verbesserung der Lebensqualität der Menschen durch Bedarfsdeckung an (Industrie-) Mineralen und Metallen wie sie z.B. zum Ausbau von Infrastruktur benötigt werden. Typischerweise folgen der bergbaulichen Gewinnung Aufbereitungsschritte. Nicht verwertbare Materialien machen ein Abfallstoffmanagement notwendig [2]. Durch immer fortschrittlichere Aufbereitungsprozesse ist die Gewinnung von Rohstoffen aus Lagerstätten möglich, die in der Vergangenheit auf Grund ihrer Komplexität oder geringen Wertstoffgehaltes als unwirtschaftlich erschienen.

Eine der angewandten Sortierungsmethode ist die Flotation, ein Nassprozess zur Fein- und Feinstkornsortierung. Trennmerkmal der Flotation ist die Oberflächenbenetzbarkeit der einzelnen Minerale. Es wird in hydrophob und hydrophil unterschieden. Die Zugabe sogenannter „Sammler“ dient der selektiven Hydrophobierung ausgewählter Minerale, die dadurch von Luftblasen in der Flotationszelle mitgerissen und ins Schaumprodukt gehoben werden. Weitere eingesetzte Reagenzien sind Schäumer und Regler. In der Kohle-, Salz-, Erz- und Industriemineralaufbereitung liefert flotative Trennung ausgezeichnete Produktqualitäten. Die Entsorgung der anfallenden Abfallstoffe ist jedoch problematisch. Große Mengen an Schlämmen entstehen und bedürfen sicherer Lagerung und Entsorgung [3].

Durch die Emission von Abwässern und Stäuben entstehen in vielerlei Hinsicht Gefahren für Mensch und Umwelt. Emittierte Abwässer können sauer oder alkalisch sein, gelöste Metalle und/oder organische Bestandteile aus der Aufbereitung beinhalten. Ein bekanntes Problem stellen saure Bergbauwässer (Acid Rock Drainage ARD) dar. ARD wird meist mit Bergbau an Pb, Zn, Cu, Au-haltigen Sulfidzörpern und Kohlebergbau verbunden. Dort entstandene Abfälle enthalten häufig sulfidische Metalle, die im Kontakt mit Sauerstoff oxidieren. Durch diese Oxidation entsteht saures, metallhaltiges Sickerwasser welches potentiell Grundwasser und Boden kontaminiert und zur Metalleanreicherung in Pflanzen führt. Winderosion sowie Versagen von Rückhaltstrukturen und die resultierende Freisetzung großer Mengen an Schlämmen sind weitere Gefahren [3]. Die enthaltenen Substanzen zusammen mit ihrem pH-Wert, dem gelösten Sauerstoffgehalt, Temperatur und Härte sind wichtige Aspekte zur Einschätzung ihres Umwelteinflusses [2].

Neue, strengere Umwelt-Auflagen an die Bergbauindustrie, insbesondere im Hinblick auf die Lagerung von Rückständen, üben Druck auf die Bergbautreibenden aus. Zur Genehmigung von Bergbautätigkeiten, Aufbereitung und Entsorgung ist eine Umweltverträglichkeitsprüfung notwendig. Diese soll den adäquaten Schutz „schutzwürdiger“ Gebiete wie Siedlungsbereiche, Wasserressourcen und Tierreich sicherstellen. Die UVP macht die Erstellung

eines detaillierten Gewinnungs- und Entsorgungskonzeptes sowie die Abschätzung und Offenlegung aller damit verbundenen Umweltauswirkungen und geplanten Gegenmaßnahmen für Bergbautreibende verpflichtend. Auf Grund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sind Handhabungs- und Lagerungsmethoden von Schlämmen und anderen Bergbauabfällen von großer Bedeutung [2, 4, 5].

Flotationsabgänge werden in der Regel entweder in Form von Halden auf der Oberfläche gelagert oder innerhalb von Rückhaltestrukturen z.B. als Tal-Aufstauung bzw. als Schlammteich. Sie können aber auch in ausgebeuteten Hohlräumen als Spül- bzw. Pumpversatz unterirdisch gelagert werden, wo sie Boden und Wände unterstützen und Absenkungen verhindern können [4]. Der kosteneffizienteste Weg der Entsorgung ist meist innerhalb von Rückhaltestrukturen. Dadurch werden Winderosion und ARD durch Wasserabdeckung vermieden [2]. Flotationsabgänge bestehen aus 5-50 m% Feststoff (typisch sind 20-40 m%), es werden also große Mengen an Wasser benötigt. Dieses Wasser kann teilweise wieder aufbereitet und in den Prozess zurückgeführt werden kann [3, 6]. Ziel ist es, möglichst viel Wasser rückzugewinnen zu können und dennoch ARD-Prävention durch genügend Wasser in den Teichen zu gewährleisten. Unterschiedliche Möglichkeiten wie z.B. Dekantiersysteme und Klärungsbecken können dabei helfen, den Wasserspiegel der Schlammteiche auf ein Minimum zu reduzieren, mehr Wasser zurückzugewinnen und die Rückhaltestrukturen zu entlasten [2]. Sollte die Rückhaltestruktur versagen sind enorme Schäden zu erwarten. Diese Gefahr führte zur Entwicklung von Systemen zur Eindickung oder Trocknung der Flotationsabgänge. Es besteht die Möglichkeit, Flotationsabgänge mechanisch auf 50-70 % Feststoffgehalt einzudicken und in Schichten auf einem Lagerungsbereich zu deponieren. Durch eine Kombination aus Drainagesystemen und Verdampfung kann mehr Wasser zurückgewonnen und die Abgänge getrocknet werden [6, 7]. Das Konzept der trockenen Lagerung entwässert die Schlämme noch weiter bis auf 12 % Restfeuchte. Die Greens Creek Mine in den USA verwendet rund die Hälfte ihrer trockenen Schlämme untertägig als Verfüllungsmaterial unter Zugabe von 3-5 % Zement. Die Entwässerung von Schlämmen ist aufgrund ihrer Feinheit ( $d_{80}$  liegt bei 20-30  $\mu\text{m}$ ) teuer, da Druckfiltration dafür angewandt werden muss. Für Schlämme mit ARD-Potential eignet sich diese Lagerungsmethode nicht, da die erforderliche Oxidationsprävention nicht wirtschaftlich durchführbar ist [2].

Die Entwicklung neuer Konzepte, wie mit diesen großen Mengen an Abfällen umgegangen werden kann, ist sinnvoll. Noch sinnvoller wäre es, diese Abfälle wirtschaftlich nutzen zu können. Die Aussicht, solche Reststoffe durch Methoden der Alkaliaktivierung nutzbar zu machen scheint attraktiv. Um die Eignung dieser Reststoffe für ein solches Vorhaben festzustellen bedarf es einer Vielzahl an

Untersuchungen. Das Löslichkeitsverhalten der einzelnen Materialien und ihrer Minerale spielt dabei eine wichtige Rolle. Ebenso stellt die Ermittlung von (kosten-)optimierter Reagenzienzugabe, Behandlungstemperaturen und –zeiten, abgestimmt auf das Ausgangsmaterial sowie den Verwendungszweck (z.B. als Hinterfüllungsmaterial oder als Baustoff) eine, mit großem Aufwand verbundene, Herausforderung dar.

## 2 Stand der Technik

### 2.1 Verwendung und Lagerung von Flotationsabgängen

Abfallmanagement stellt eine unliebsame finanzielle Belastung für Bergbaubetriebe dar. Maßgebliche Kriterien für die Auswahl des angewandten Entsorgungskonzeptes sind drei Faktoren: Kosten, Umweltverträglichkeit und Versagensrisiko. Lage und relativer Platzverbrauch so wie Emission von Staub und Abwässern sind weitere wichtige Faktoren. Typische Methoden zur Behandlung von Flotationsabgängen und anderer Abfälle sind [2]:

- Rückstände als Schlamm in Schlammteichen zu entsorgen
- Nutzung zur Verfüllung in Untertagebergbauen
- Nutzung als Baumaterialien zur Erstellung von Dämmen
- Lagerung entwässerter Abfälle auf Halden oder zur Verfüllung von Tälern
- Haldenlagerung eingedickter Materialien

Der wichtigste Aspekt im Abfall-Management, neben der Auswahl eines geeigneten Lagerungsplatzes, ist das Verständnis der einzelnen Mineralcharakteristika. Diese geben Aufschluss über zu erwartendes Langzeitverhalten und Gefahren wie ARD und Faktoren wie Zugfestigkeit, Korngrößenverteilung, Dichte, Plastizität, Feuchtigkeit, Permeabilität und Porosität sind für jedes Entsorgungskonzept entscheidend [2]. In der Praxis werden viele der anfallenden Schlämme in Schlammteichen endgelagert, in Ermangelung an Alternativen.

Der bei der Aluminiumherstellung anfallende Rotschlamm wird entweder in Schlammteichen gelagert oder auf einen Feststoffgehalt von etwa 50 % entwässert und mittels dry-stacking auf Halden deponiert. Die Entsorgung im Meer ist heute nicht mehr gebräuchlich. Basische Schlämme aus der Metallgewinnung werden in Schlammteiche gespült. Da sie häufig viel mehr Sulfide als Bufferminerale enthalten besteht die Gefahr des ARD. In den meisten Fällen wird durch „Nassabdeckung“ die Oxidation der enthaltenen Sulfide verhindert. Eine alternative Verwendung dieser Schlämme ist die Beimengung zu untertägig verwendetem Verfüllungsmaterial. Die Grobfraction von Eisenerzbergbaurückständen wird auf Halden gelagert, die Schlämme in Schlammteichen. Grobfractionen der Boratgewinnung werden auf Halden deponiert und danach als Verfüllungsmaterial verwendet. Für den Fall, dass Cyanidlaugung eingesetzt wurde, wie z.B. für die Goldlaugung, muss das Cyanid vor Entsorgung im Schlammteich neutralisiert werden. Im Kohlebergbau werden grobe Rückstände auf Halden oder in stillgelegten Tagebauen gelagert. Schlämme werden entweder in den Schlammteich gepumpt oder gefiltert und entwässert auf Halden gelagert, sofern kein Verkauf möglich ist [2].

Das Bergbauunternehmen Goldcorp, in Zusammenarbeit mit FLSmidth, arbeitet zurzeit an einem neuen Konzept namens „EcoTails“. Dabei werden filtrierte Schlämme mit grobkörnigen Abraumkomponenten vermischt um „GeoWaste“ zu erstellen. Dieses Konzept soll in Zukunft Schlammteiche überflüssig machen, den Wasserverbrauch senken, ARD reduzieren und die Ökobilanz des Bergbaus verbessern [8].

## **2.2 Verwertung der Flotationsabgänge für alkali-aktivierte Bindemittel**

Die Entsorgung prozessbedingter Abfallstoffe aus der rohstoff- und metallgewinnenden sowie –verarbeitenden Industrie stellt eine große Herausforderung. Es gilt, Konzepte zu entwickeln, welche die Gefährdung der Umwelt minimieren und die Abfallstoffe wiederverwerten. Als wichtigste dieser Abfallstoffe seien der in Kapitel 2.1 angeführte Rotschlamm, pyrihaltige Kohlebergaurückstände, Flotationsabgänge mit ARD-Potential sowie Flugaschen aus Wärmekraftwerken genannt. Komnitsas und Zahari schließen aus ihren Untersuchungen, dass Geopolymerisation eine mögliche Alternative zur Behandlung solcher Abfallstoffe sei. Durch raschen Erstarrungsbeginn und hohe Frühfestigkeit sehen Komnitsas und Zahari in Geopolymerisation großes Anwendungspotential für

- Ver- und Hinterfüllungstechniken,
- zur ARD-Minimierung durch sulfidische Abfallstoffe
- zur Erstellung von Grund- und Deckschichten mit geringer Permeabilität für Mülldeponien und
- zur Stabilisierung und Bau von Rückhaltstrukturen bei Haufenlaugung [9]

## 2.3 Alkali-Aktivierte Materialien

Geopolymere sind anorganische 2-Komponenten-Systeme, bestehend aus:

- einer reaktiven Feststoffkomponente, die  $\text{SiO}_2$  und  $\text{AlO}_3$  in ausreichender Menge und reaktiver Form enthält (z.B. Flugaschen, Metakaolin, Puzzolane, Schlacken) und
- einer alkalischen Aktivierungslösung, die (neben Wasser) einzeln oder in Kombination Alkalihydroxide, -silikate, -aluminat, -carbonate und -sulfate beinhaltet [10].

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung der Herstellung von Geopolymeren.

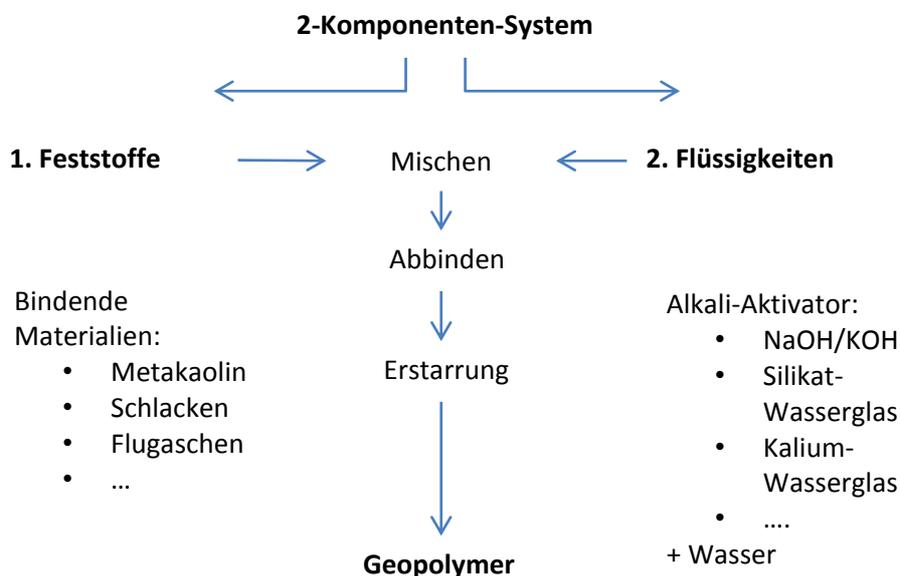


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Geopolymerherstellung nach [40]

### 2.3.1 Geopolymerchemie

Grundbausteine von Geopolymeren sind  $[\text{AlO}_4]^-$  und  $[\text{SiO}_4]^-$  Tetraeder. Diese werden alternierend über ihre Ecken mit anderen Tetraedern verknüpft in dem sie sich Sauerstoffatome teilen. So entstehen Si-O-Si- und Si-O-Al-Bindungen. Al-O-Al-Bindungen dagegen sind nicht möglich (bzw. energetisch nicht favorisiert). Der Verbindungstyp Si-O-Al wurde Sialat-Bindung genannt, Si-O-Si Siloxo-Bindung. Der Ausdruck „Sialat“ leitet sich aus einem Akronym (Silicon-oxo-aluminate) ab [10-13]. In der Biochemie bezeichnet „Sialat“ die Salze von Sialinsäure [14,15].

Die Beschreibung der Zusammensetzung eines Geopolymers nach seinem Si/Al Verhältnis sieht also so aus:

Si:Al = 1, poly(Sialat)

Si:Al = 2, poly(Sialat-Siloxo)

Si:Al = 3, poly(Sialat-Disiloxo) nach [13]

Poly(sialate)	$\begin{array}{c} (-) \\   \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-) \\   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \end{array}$
Poly(sialate-siloxo)	$\begin{array}{c} (-) \\   \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-) \\   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \end{array}$
Poly(sialate-disiloxo)	$\begin{array}{c} (-) \\   \\ (-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-) \\   \quad   \quad   \quad   \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\   \quad   \quad   \quad   \end{array}$

Abbildung 2: Drei mögliche Arten von Poly(Sialaten) [7]

Um die negative Ladung von  $\text{Al}^{3+}$  in IV-Koordination auszugleichen ist der Einbau positiver Ionen wie  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder  $\text{NH}_4^+$  in die Netzwerkstruktur notwendig. Die empirische Formel von Poly(Sialaten) ergibt sich daher zu  $\text{M}_n\{-(\text{SiO}_2)_z\text{-AlO}_2\}_n, w\text{H}_2\text{O}$ . M beschreibt ein Kation (z.B. Natrium, Kalium oder Calcium) und n den Grad der Polykondensation. Z ist 1, 2 oder 3. Poly(Sialate) sind Ketten- und Ringpolymere mit  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  in IV-Koordination mit Sauerstoff. Die amorphe dreidimensionale Silikataluminatstruktur wird Geopolymer genannt [13].

### Aluminosilikat Polymer

Silikat: Si-O-Si

Aluminat: Al-O-Al

Fähigkeit, nichtkristalline Netzwerke zu bilden

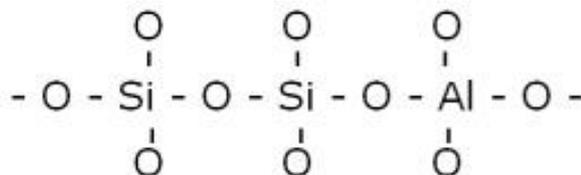


Abbildung 3: Geopolymer nach [40]



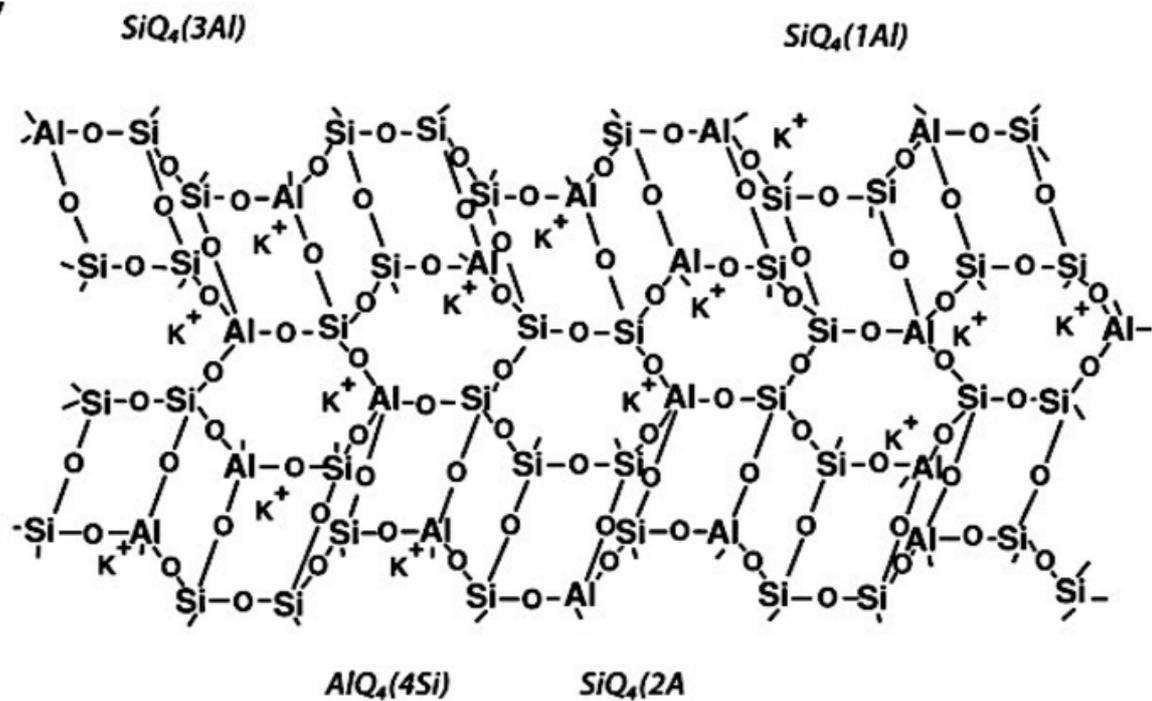


Abbildung 5: 3D- Strukturmodell eines K-Poly(Sialat-siloxo) nach Davidovits [16]

Aktuell werden Geopolymere in 10 Klassen eingeteilt [15]:

- Wasserglasbasierende Geopolymere, Poly(Siloxonate), Lösliche Silikate, Si:Al=1:0
- Kaolinit/Hydrosodalit-basierende Geopolymere, Poly(Sialate) Si:Al=1:1
- Metakaolin MK 750-basierende Geopolymere, Poly(Sialate-Siloxo) Si:Al=2:1
- Calcium -basierende Geopolymere, (Ca, K, Na)-Sialate, Si:Al=1, 2, 3
- Gesteinsbasierende Geopolymere, Poly(Sialate-Multisiloxo)  $1 < Si:Al < 5$
- Silikabasierende Geopolymere, Sialate- und Siloxoverbindung in Poly(Siloxonate) Si:Al>5
- Flugaschebasierende Geopolymere
- Ferrosialatbasierende Geopolymere
- Phosphatbasierende Geopolymere,  $AlPO_4$ -basierende Geopolymere
- Organisch-Mineralische Geopolymere

## 2.4 Untersuchung der Löslichkeit verschiedener Rohstoffe

Zur Herstellung von Geopolymeren ist eine Vielzahl an Materialien potentiell geeignet. Es bedarf mitunter eines hohen Silizium und Aluminiumgehaltes und inkludiert natürlich vorkommende Minerale, kalzinierte Tone, industrielle Abfälle und Nebenprodukte wie Flugasche, Schlacken, Rotschlamm oder Glasabfälle [9, 17-19]. Um Aussagen über die Eignung eines Materials für Alkaliaktivierung treffen zu können gilt es zuerst, die Löslichkeit von Silizium und Aluminium in basischem Milieu zu untersuchen. Mit einem Anteil von über 65 % sind Al-Si-Minerale die am Häufigsten vorkommenden Minerale der Erdkruste. Auf Grund dieser großen Menge an potentiell Rohstoff gilt es herauszufinden, wie die einzelnen Minerale geopolymerisieren um besseres Verständnis über die Neigung von Si-Al-Mineralen zur Geopolymerisation zu erhalten.

Xu und Van Deventer untersuchten die Laugung von 16 Si-Al-Mineralen in unterschiedlich konzentrierter NaOH/KOH Lösung bei Raumtemperatur. Die Zusammensetzung der verwendeten Minerale lagen bei 27,57 m% (Sodalite) bis 64,38 m% (Heulandite)  $\text{SiO}_2$  und 0,21 m% (Hydroxyapophyllite) bis 57,78 m% (Sillimanit)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Fe, Ca, Mg, K und Na als Hauptmetallkomponenten. 10 der Minerale enthielten CaO (2,25 bis 25,41 m%) [17].

„Der Geopolymerisationsprozess beginnt mit der Lösung von Al und Si aus Al-Si-Materialien in alkalischer Lösung und bildet als hydriertes Reaktionsprodukt mit NaOH und KOH ein  $[\text{M}_x(\text{AlO}_2)_y(\text{SiO}_2)_z \cdot n\text{MOH} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$  Gel, das zu einem Geopolymer aushärtet“ [17]. Während der Gelbildung läuft der Lösungsvorgang weiter. Gleichzeitig laufen Polykondensationsreaktionen ab. Da die einzelnen Vorgänge separat nicht untersucht werden können wurden niedrigere Feststoff/Flüssigkeitsverhältnisse gewählt um das Lösungsverhalten zu bestimmen. Die Durchführung dieser Lösungsversuche von 0,5 g Mineralienpulver und 20 ml alkalischer Lösung ließen folgende Schlüsse zu [17]:

- Höhere alkalische Konzentration verursacht stärkere Lösung
- NaOH löst stärker als KOH (Ausnahme: Sodalit)
- Die Si-Konzentration ist höher als die von Al
- Der Korrelationskoeffizient der Lösung von Al und Si beträgt 0,93. Das deutet auf ein Synchro-Lösungsverhalten hin, bei dem sich Si und Al in einer verknüpften Form von der Mineraloberfläche lösen könnten.
- Stärkere Lösung von Mineralien mit Gerüststruktur als Di-, Ortho-, Ring-, Ketten- und Schichtstrukturen in NaOH- und KOH-Lösungen

Xu und Van Deventer fanden heraus, dass durch das Lösungsverhalten der Minerale bei niedrigem Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis Aussagen über hohe Verhältnissen getroffen werden können da die Si- und Al-Konzentrationen in NaOH sowie in KOH linear vom Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis abhingen. Des

Weiteren zeigte sich bei ihren Versuchen, dass bei 10 N NaOH und einem Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis über 0,25 Filtration zur Trennung von Filtrat und Rückstand nicht mehr funktionierte [17].

Durch Mischung von Mineralpulver, Kaolinit, Natrium-Silikat-Lösung und 10 N NaOH und KOH versuchten Xu und Van Deventer anschließend, Geopolymere zu erstellen. Da die verschiedenen Minerale unterschiedliche Lösungsverhalten zeigten erkannten Xu und Van Deventer, dass für jedes Mineral die Konzentration der zugegebenen Natrium-Silikat-Lösung angepasst werden muss, da diese die Eigenschaften des fertigen Geopolymers beeinflusst. Für Stilbit ergab sich eine optimale Druckfestigkeit bei 0,74 M Na-Silikat-Lösung und Stilbit wies mit KOH die höchste erreichte Druckfestigkeit von 18 MPa auf. Die Minerale Stilbit und Sodalit waren in der Lage, auch ohne Zugabe von Kaolin Geopolymere zu bilden. Die anderen, weniger reaktiven Minerale, bedurften jedoch Kaolin-Zugabe. In den später durchgeführten Druckfestigkeitsprüfungen wurden Einflüsse vieler Faktoren wie dem Si/Al-Verhältnis im Ausgangsmaterial, der Art der alkalischen Lösung, dem Si/Al-Verhältnis in Lösung sowie dem prozentuellen Anteils an CaO und K<sub>2</sub>O festgestellt. Xu und Van Deventer kamen zu dem Schluss, dass natürliche Al-Si-Mineralien ein Ausgangsmaterial für Geopolymere sein könnten. Die Reaktionsmechanismen, die an der Lösungs-, Gelbildungs-, Abbindungs- und Aushärtungsphase beteiligt sind, seien äußerst komplex und es sei noch nicht möglich, vorherzusagen, ob sich ein bestimmtes Si-Al-Mineral tatsächlich zur Geopolymerisation eignet [17].

Panagiotopoulou [1] untersuchte das Lösungsverhalten von sechs Aluminosilikat-Industriemineralen, darunter Metakaolin, Flugasche und Ofenschlacke. Die Löslichkeit von Metakaolin war hierbei am stärksten. Höhere Alkalienkonzentration resultierte in stärkerer Lösung. Im Rahmen der durchgeführten Versuche bestätigte sich auch, dass NaOH stärker löst als KOH und Ergebnisse deuten auf ein Synchro-Auflösungsverhalten von Si und Al hin.

## **2.5 Beispiele für die Verwertung von Reststoffen aus dem Bergbau**

### **2.5.1 Verfestigung und Stabilisierung**

Um einen gefährlichen Abfall in umweltverträglicher Form für Bauzwecke verwenden oder deponieren zu können bedarf es einer Stabilisierung bzw. Verfestigung. Stabilisation minimiert die Auslaugbarkeit eines Kontaminationsstoffes physikalisch (durch Absorption oder Einschluss) und chemisch (durch Fixierung) und wird durch Vermischung eines Abfallstoffes mit einem Bindemittel erreicht [20, 21].

Zur Verfestigung/Stabilisierung von Schwermetallen unter Verwendung von Geopolymeren wurden seit Jahren Untersuchungen unternommen - eine Geopolymer-Matrix auf Basis von Metakaolin und Flugasche lieferte ein zufriedenstellendes Bindemittel zur Immobilisierung unterschiedlicher Schwermetalle auf Grund ihrer Beständigkeit, der niedrigen Permeabilität, ihres Widerstandes gegen Säureangriff und im Vergleich zu Portlandzement der erhöhten Beständigkeit gegen Chlorangriff und Frost-Tau-Wechsel [20-22].

### **2.5.2 Konsolidierung von Bergbauabgänge mit Geopolymeren**

Die im Bergbau erzeugten Abfälle bestehen hauptsächlich aus Prozesswasser, Gangartmineralen, Schwermetallen sowie andere potentiell toxische Substanzen, die bei der Aufbereitung von Erzen angewandt werden. Häufigste Entsorgungsmethode für solche Rückstände ist die Deponierung. Neue Abfallmanagementkonzepte inkludieren die Möglichkeit, diese Berge z.B. als Verfüllungsmaterial im untertägigen Bergbau einzusetzen. Das kann eine Reihe von Vorteilen mit sich bringen. Um Flotationsrückstände als Hinterfüllungs- oder Baumaterial verwenden zu können müssen sie konsolidiert und verfestigt werden. Zur Stabilisation und Verfestigung gibt es für Silizium- und Aluminium-reiche Berge-Materialien Untersuchungen zur Geopolymerisation. Auch industriellen Schlacken und Bodenaushüben aus dem Bauwesen, welche die passenden Rohstoffkomponenten enthielten, wurden untersucht [5, 23]. Xu und Van Deventer untersuchten die Geopolymerisation der Industriematerialien Kaolin, Flugasche und Albit sowie unterschiedliche Kombinationen daraus und erzeugten Geopolymere mit Festigkeiten bis zu 32,7 MPa [24].

Untersuchungen zeigten, dass bei der Synthese von flugaschebasierenden Geopolymeren bis zu 10% Flugasche durch Bleiverhüttungsschlacken ersetzt werden können, wodurch diese Bleiverhüttungsschlacken stabilisiert werden könnten [25]. Zhang et al erzeugten einen wirksamen Bodenstabilisator für tonige Böden aus metakaolinbasierenden Geopolymeren für die Anwendung im zivilen Bauwesen [26].

Die Untersuchung von Bergen vier unterschiedlicher Bergbaubetriebe (Metall, Calciumkarbonat, Kohle und Uran) ergaben, dass geopolymerstabilisierte und –

verfestigte Bergbaurückstände „archäologische Langzeitstabilität“ besitzen. Davidovits (1987, 1993) verfestigte diese Berge durch Mischen von Sand, Bergematerial und Geopolymeren im Verhältnis 20:13:7 [5]. Van Jaarsveld et al verwendeten 65-70 % Berge vom Kaltails Project in Australien als Hauptrezepturkomponente und es gelang die Synthese von Geopolymeren mit zufriedenstellender Haltbarkeit niedriger Permeabilität und Kaltdruckfestigkeiten von bis zu 22,6 MPa nach 21 Tagen [27].

Pacheco-Torgal et al. synthetisierten ein Geopolymer auf Basis von Wolframaufbereitungsrückständen, welche hauptsächlich aus Muskovit und Quarz bestehen, als zementartiges Material mit hoher Frühfestigkeit. Die Verwertungsmöglichkeit dieses Materials als Konstruktionsmaterial durch Methoden der Geopolymerisation wurde bewiesen. Der von ihnen verwendete Prozess beinhaltete eine thermische Behandlung für 2 h bei 950 °C [28, 28].

Kiventerä et al verwendeten 2016 die sulfidischen Gold-Bergbauabfälle aus Nordfinnland zur Herstellung eines Geopolymers durch Zugabe von NaOH-Lösung und gemahlener granulierter Hochofenschlacke GGBFS als co-binder. Durch die Zugabe von GGBFS und Optimierung der NaOH-Konzentration der Lösung konnte die einachsiale Druckfestigkeit von 1,3-3,5 MPa für alkali-aktiviertes Bergematerial auf 1,8-25 MPa gesteigert und die Wasserdurchlässigkeit gesenkt werden. Die Proben weisen ausreichend hohe Festigkeit aus, um als Hinterfüllungsmaterial im Bergbau eingesetzt zu werden [30].

Es gelang Wei und Zhang et al thermisch stabile Geopolymere aus Steinkohlebergen der Vanadiumextraktion zu erzeugen. Im Zuge dieser Untersuchungen zeigte sich, dass die durch Mahlung erzeugte Oberflächenvergrößerung sowohl Auflösung als auch Geopolymerisation verbesserte [31].

Ahmari et al verwendeten trockene Kupfererzbergbauabfälle, Flugasche und Aktivator-Lösungen um eine Geopolymerpaste herzustellen [32]. Zhang et al. verwendeten Kupferbergematerial, Flugasche, NaOH-Lösung und deionisiertes Wasser für ihre Versuche [33]. Die chemische Zusammensetzung der Berge lag bei etwa 65 % SiO<sub>2</sub>, 7 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, und 7 % CaO. Der d<sub>50</sub>-Wert der Berge lag bei <100 µm und jener der Flugasche bei <15 µm. Es wurden insgesamt fünf FA-Gehalte (0%, 25%, 50%, 75% und 100% des Gesamtgewichts) für das Ausgangsmaterial und drei NaOH-Konzentrationen (5, 10 und 15 M) angewandt. Das Flüssigkeit/Feststoffverhältnis betrug 0,27 und wurde für alle Proben verwendet. Die Aushärtungstemperatur betrug 60°C, unterschiedliche Aushärtungszeiten wurden berücksichtigt. Bei Zugabe von 0-75% Flugasche, liefere Geopolymerisation vielversprechendes Baumaterial mit Festigkeiten von 1,37 bis 21,2 MPa [33]. Untersuchungen zur Herstellung von Ziegel bei erhöhten Temperaturen (optimal 90 °C) mit Kupfererzbergbaurückständen als Hauptrohstoff zeigten, dass sich so „umweltfreundliche“ Ziegel herstellen lassen, die ASTM

Standards erfüllen [34]. Die Zugabe von Zementofenstaub erhöhte die Kaltdruckfestigkeit und Haltbarkeit weiter [34-36].

Eine Studie von Moukanaa et al untersuchte 2018 erfolgreich die Geopolymerisation von Phosphatschlamm, einem Abfallprodukt von Phosphaterzveredelung, gemischt mit Metakaolin und Flugasche. Der Schlamm bestand zu 22,8 %  $\text{SiO}_2$ , 2,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 34,2 %  $\text{CaO}$  und 14 %  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Hauptmineralkomponenten waren Fluorapatit, Quarz und Kalzit. Die Korngröße des verwendeten Phosphatschlammes war  $<160 \mu\text{m}$ , der Teil  $160-40 \mu\text{m}$  durchlief zuvor noch einen Flotationsschritt. Als Aktivierungslösung wurden NaOH (8 bis 14 M) und Natrium-Silikat verwendet. Das Verhältnis Wasserglas:NaOH betrug etwa 0,6. Als Flüssigkeit/Feststoffverhältnis wurde konstant 0,3 verwendet. In Abhängigkeit von NaOH Konzentration sowie Härtungstemperatur und Härtungszeit konnten sowohl aus Flugasche- als auch metakaolinbasierenden Rezepturen Geopolymere mit guten mechanischen Eigenschaften (bis zu 62 MPa CCS für Flugaschebasierende und bis zu 53 MPa für metakaolinbasierende Geopolymere) hergestellt werden. Für weitere Untersuchungen wurde folgendes Setup vorgeschlagen:

NaOH Konzentration = 12,5 M, Härtungstemperatur =  $83,33 \text{ }^\circ\text{C}$  und Härtungszeit = 14,5 Tage. Es zeigte sich, dass die Härtungstemperatur den größten Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hatte und eine Erhöhung der Temperatur Materialien mit höherer Festigkeit erzeugte [37].

Diese Studien zeigen, dass Stabilisation und Verwendung von Bergbau Bergen durch Geopolymerisation möglich ist. Eine erfolgreiche Geopolymerisation unter Verwendung von 100% Berge-Material als Rohstoff gelang bisher nicht – es wurden immer Additive wie Flugasche und/oder Metakaolin für die Geopolymerisation zur Konsolidierung dieser Berge verwendet [5].

### 3 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

#### 3.1 Probencharakterisierung

Für die Flotationsabgänge eines Kupfer-Nickelerzbergbaus (E044), eines Eisenerzbergbaus (E061) und eines Kupfer-Zinkerzbergbaus (E065) wurde die Korngrößenverteilung der desagglomierten Proben mittels Lasergranulometrie bestimmt.

Die Oxid-Zusammensetzungen wurden durch Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) qualitativ und quantitativ bestimmt. Die mineralogische Zusammensetzung wurde der durchgeführten Röntgendiffraktometrie (RDA) entnommen.

Die Durchgänge  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  und  $d_{90}$  der Proben E044, E061 und E065 ist in Tabelle 1 dargestellt, die jeweiligen Korngrößenverteilungen in Abbildung 6.

	$d_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$d_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
<b>E044</b>	0,91	7,54	54,14
<b>E061</b>	0,77	2,44	8,89
<b>E065</b>	0,96	4,62	25,23

Tabelle 1: Ergebnisse der Siebanalyse: Durchgangswerte

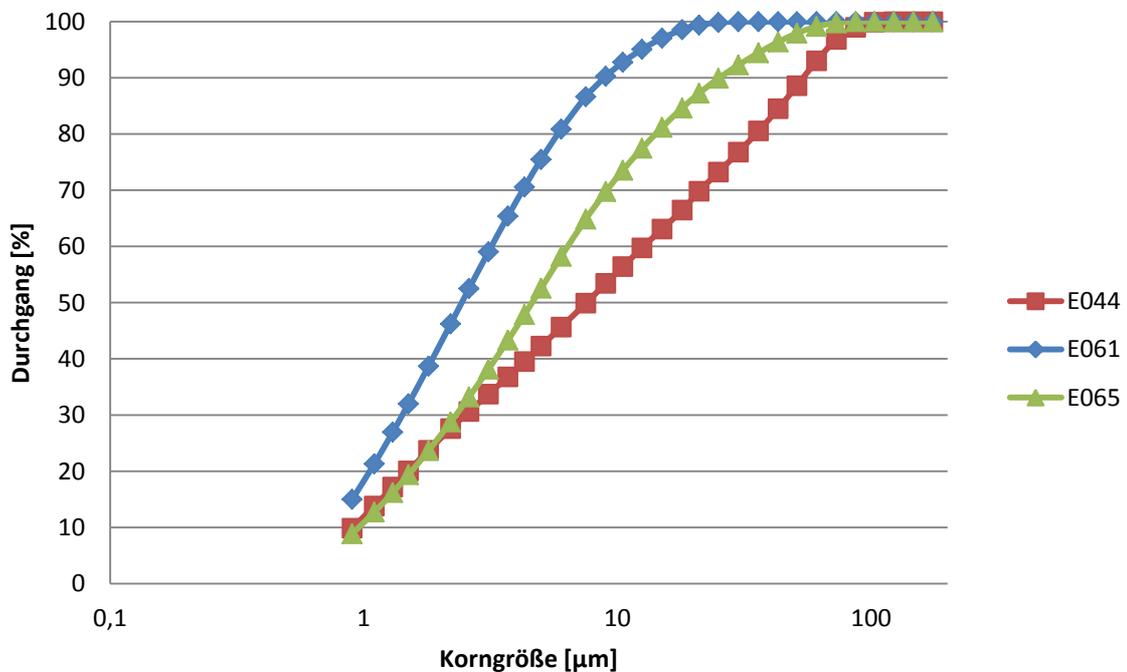


Abbildung 6: Korngrößenverteilung der analysierten Proben

Die Oxidzusammensetzung wurde mittels RFA bestimmt und ist für die einzelnen Proben in Tabelle 2 ersichtlich. Die theoretische Oxidzusammensetzung von E060, Metakaolin, als Reinsubstanz ist 45,90 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 54,10 % SiO<sub>2</sub>.

Oxid[%]	E044	E061	E065
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,06	5,73	11,62
<b>SiO<sub>2</sub></b>	46,59	11,74	38,29
<b>CaO</b>	13,42	0,82	1,02
<b>MgO</b>	22,55	0,40	2,17
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0,02	0,29	0,08
<b>SO<sub>3</sub></b>	1,24	0,09	
<b>S</b>			0,22
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,10	0,99	0,83
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,26	0,22	0,23
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,31	0,01	
<b>MnO</b>	0,15	0,08	0,10
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	11,92	77,30	
<b>FeS</b>			41,21
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,30	0,03	0,30
<b>CuS</b>			1,17
<b>ZnS</b>			1,08
<b>As<sub>2</sub>S<sub>3</sub></b>			1,17
<b>GLV</b>	2,35	2,92	
<b>Summe</b>	101,27	100,62	99,999

**Tabelle 2: Ergebnisse der RFA – Oxid-Zusammensetzung**

Die Ergebnisse der RDA Analysen sind im Anhang als Abbildung 24, Abbildung 25 und Abbildung 26 dargestellt. Die enthaltenen Minerale wurden in Tabelle 3 zusammengefasst.

	<b>E044</b>	<b>E061</b>	<b>E065</b>
<b>Magnesiahornblende</b>	x		
<b>Clinochlor (Cr-hältig)</b>	x		x
<b>Muskovit</b>	x	x	x
<b>Diopsid</b>	x		
<b>Pyrophyllit</b>	x		
<b>Eisenoxid Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>		x	
<b>Quarz</b>			x
<b>Pyrit</b>			x
<b>Siderit</b>			x

**Tabelle 3: Minerale der analysierten Proben laut RDA**

## **3.2 Löslichkeitsversuche**

### **3.2.1 Probenvorbereitung**

Die Materialien E044 und E060 lagen als trockenes Pulver vor. Die Korngrößenverteilung von E044 ist in Abbildung 6 dargestellt.

Die Proben E061/2018 und E065/2018 lagen als Suspension vor. Es erfolgte zunächst eine Trocknung des Materials bei 140°C im Trockenschrank, anschließend wurde es mittels Scheibenschwingmühle desagglomeriert.

### **3.2.2 Versuchsaufbau**

Die benötigte Menge der jeweiligen Proben wurde eingewogen und anschließend im Klimaschrank auf 40° C erwärmt. Die Probe wurde mit Natronlauge unterschiedlicher Konzentrationen, die ebenfalls auf 40° C erwärmt wurde, bei Raumtemperatur in verschließbaren Plastikflaschen vermischt. Dabei wurden, abhängig von der Proben- und somit Laugenmenge, Flaschen unterschiedlicher Größe verwendet. Verwendete Natronlaugekonzentrationen waren 5 N und 10 N.

Die Plastikflaschen mit der enthaltenen Suspension wurden mit einem Probeflaschenroller für 4/8/24/72 h bei 60 rpm dynamisch durchmischt. Nach Ablauf der Versuchsdauer wurde die Suspension filtriert.

5 ml des Filtrats wurden bei Raumtemperatur mit 4 N Salzsäure angesäuert und mit deionisiertem Wasser auf 1:50 verdünnt. Die Bestimmung des pH-Werts ergab pH=2-3. Die verdünnte Lösung wurde mit ICP MS analysiert und die Menge an gelöster Spezies rechnerisch bestimmt. Bei der Auswertung wurde eine Korrektur der Mengen der einzelnen Elemente in Lösungsmittel Natronlauge sowie der verwendeten Salzsäure berücksichtigt.

Filtrerrückstand wurde mit deionisiertem Wasser gewaschen, um NaOH-Rückstände zu entfernen, und samt Filter getrocknet. Die Rückstände wurden gewogen und vereinigt, jedoch nicht weiter untersucht.

### 3.2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Menge an gelöster Spezies in mg/l soll Aussagen über das Vermögen der jeweiligen Natronlauge erlauben, diese Spezies zu lösen. Die Effizienz der Lösung wird durch den absolut gelösten Anteil an Spezies in Prozent bezogen auf den Anteil dieser Spezies im Ausgangsmaterial angegeben.

Das Si:Al Verhältnis als Mol-Verhältnis ist ein wichtiger Faktor zur Abschätzung der Eignung eines Materials zur Herstellung von Geopolymeren und wurde daher rechnerisch bestimmt.

Die Menge an gelöster Spezies aus der IPC MS Analyse wurde auf Ausgangslösung, also auf das Filtrat, zurückgerechnet. Es wurden Mittelwerte für die Menge an gelöster Spezies in mg/l und in Prozent ermittelt. Setzt man diesen mit der gesamt vorhandenen Oxidspezies ins Verhältnis, kann der absolut gelöste Anteil an jeweiliger Spezies in Prozent ermittelt werden.

#### 3.2.3.1 Ergebnisse der Flotationsabgänge eines Kupfer-Nickelerzbergbaus

Die durchschnittlich gelösten Mengen an Al und Si in mg/l sowie die absolute prozentuelle Lösung der Oxide  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  wurden berechnet.

Abbildung 7 stellt das errechnete Si:Al Molverhältnis für die Probe nach Ablauf der Versuchszeiten bezogen auf die gelösten Mol Al und Si dar.

Die Si:Al Verhältnisse liegen für 5 und 10 N Natronlauge im Vergleich zu den anderen betrachteten Materialien sehr hoch (zwischen 3,6 und über 24). Das ist aufgrund der Oxidanalyse aus der RFA zu erwarten gewesen da dieses Material zu etwa 2 % aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aber auch aus über 46 %  $\text{SiO}_2$  besteht.

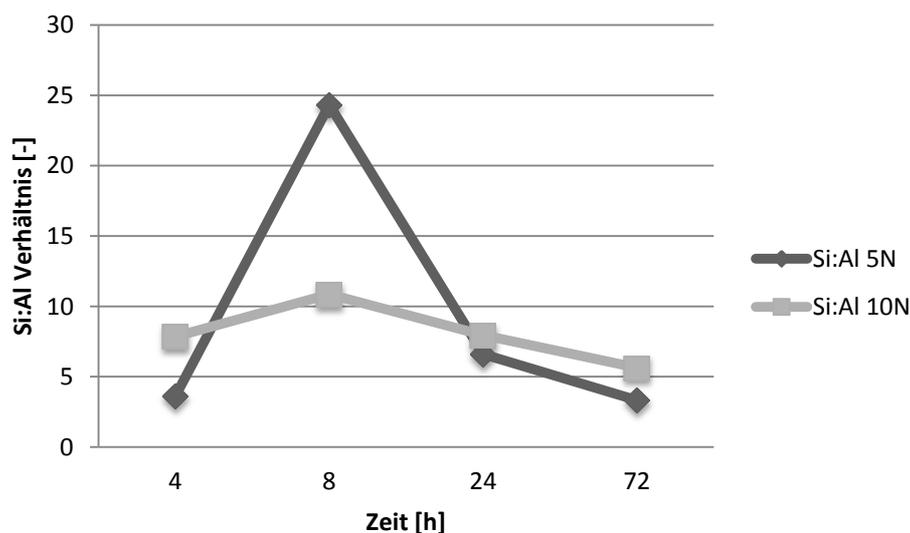
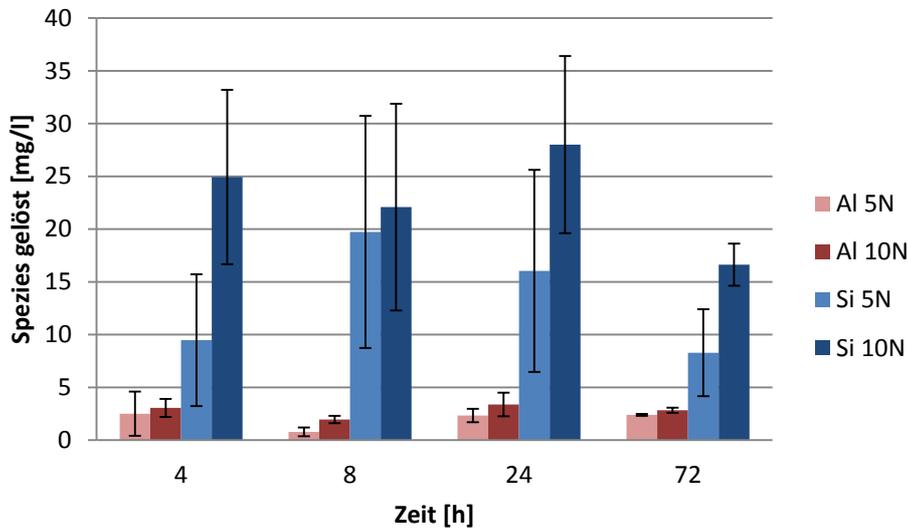
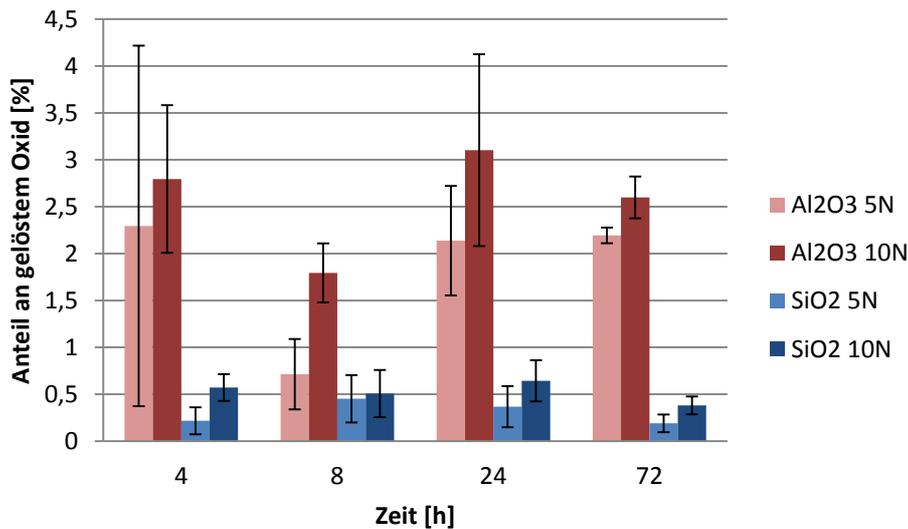


Abbildung 7: Molares Verhältnis Si:Al für 5 und 10 N NaOH nach 4, 24 und 72 Stunden

Abbildung 8 und Abbildung 9 stellen die errechneten Mengen an gelöster Spezies und gelöstem Oxid dar. Es wurde Standardabweichung des Mittelwerts errechnet und angegeben. Zu Material E044/18 wurden keine weiteren Untersuchungen durchgeführt.



**Abbildung 8: Menge an durchschnittlich gelöster Spezies nach 4, 8, 24 und 72 Stunden in 5 und 10 N NaOH in mg/l mit angegebener Standardabweichung**



**Abbildung 9: Menge an durchschnittlich gelöstem Oxid nach 4, 8, 24 und 72 Stunden in 5 und 10 N NaOH in % mit angegebener Standardabweichung**

### 3.2.3.2 Ergebnisse des untersuchten Metakaolins

Die Ergebnisse wurden in Abbildung 10 und Abbildung 11 veranschaulicht und die Standardabweichungen angegeben.

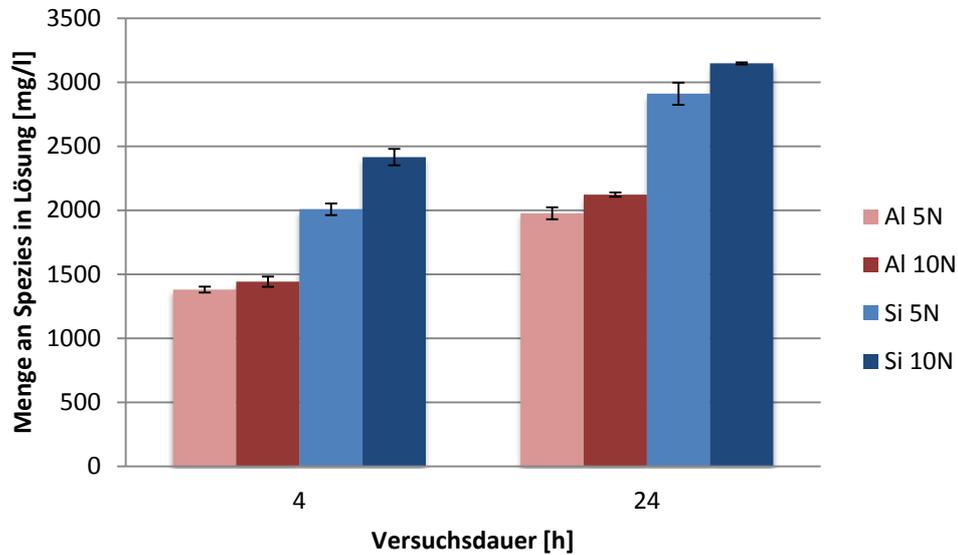


Abbildung 10: Menge an durchschnittlich gelöster Spezies nach 4 und 24 Stunden in 5 und 10 N NaOH in mg/l mit angegebener Standardabweichung

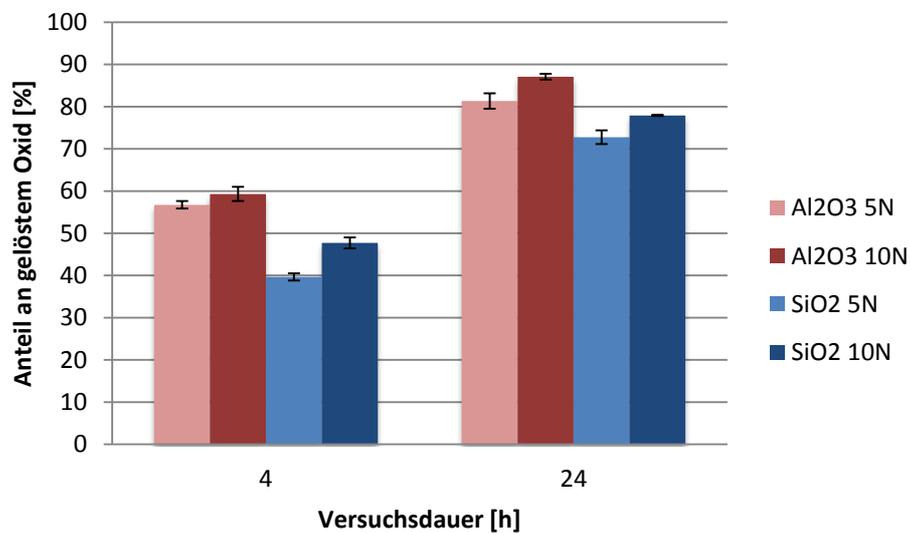


Abbildung 11: Anteile an gelöstem Oxid nach 4 und 24 Stunden in 5 und 10 N NaOH in % mit angegebener Standardabweichung

Es ist ersichtlich, dass sowohl die Anteil an gelöstem Al als auch Si mit der Versuchsdauer steigt. Lösen sich bei 4 Stunden Durchmischung in 5 N NaOH etwa 57 % des vorhandenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sind es nach 24 Stunden 81 %. Diese Werte steigen bei Verwendung von 10 N NaOH weiter an, von 59 auf 87 %. Für  $\text{SiO}_2$  steigt der gelöste Anteil von fast 40 und 48 % auf 73 und 78 %.

Aus diesen Ergebnissen ist klar ersichtlich, dass ein wichtiger Einflussfaktor auf die gelöste Menge Al und Si die Versuchsdauer ist. Auch die Verwendung von höher konzentrierter Natronlauge resultiert in Lösung eines größeren Anteils an Aluminium und Silizium.

Eine starke Lösung von Si und Al aus Metakaolin wurde auch von Panagiotopoulou [1] dokumentiert. Die von Panagiotopoulou durchgeführten Versuche zeigten eine starke Lösung (über 75 %) von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  nach 24 Stunden in 10 N Natronlauge. Panagiotopoulou verwendete 2, 5 und 10 N Lauge und beobachtete einen starken Anstieg der Lösung von Si und Al bei höherer NaOH-Konzentrationen (über 330 ppm Si und Al in 5 N NaOH nach 24 Stunden und über 115 ppm Si und Al in 2 N NaOH innerhalb von 24 Stunden). Panagiotopoulous Versuche unterscheiden sich jedoch von jenen dieser Arbeit da z.B. andere Feststoff/Laugenverhältnisse verwendet wurden.

### 3.2.3.3 Ergebnisse der Flotationsabgänge eines Eisenerzbergbaus

Die Ergebnisse wurden in Abbildung 12 und Abbildung 13 veranschaulicht und die Standardabweichungen angegeben. Es ergibt sich ein Anstieg der gelösten Anteile an Al und Si bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  nach sowohl Versuchsdauer als auch Laugenkonzentration.

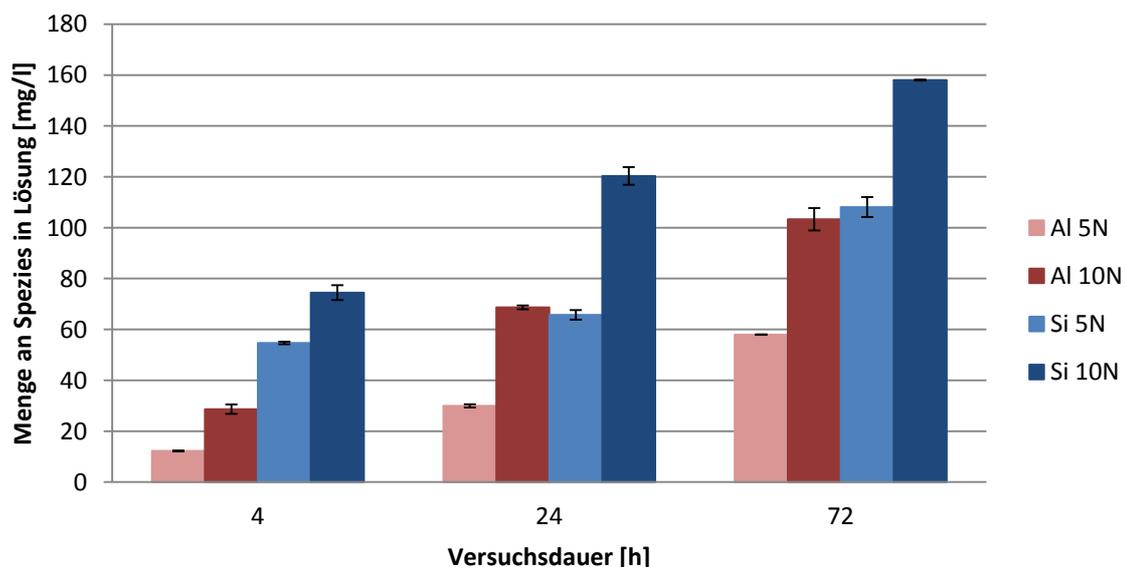
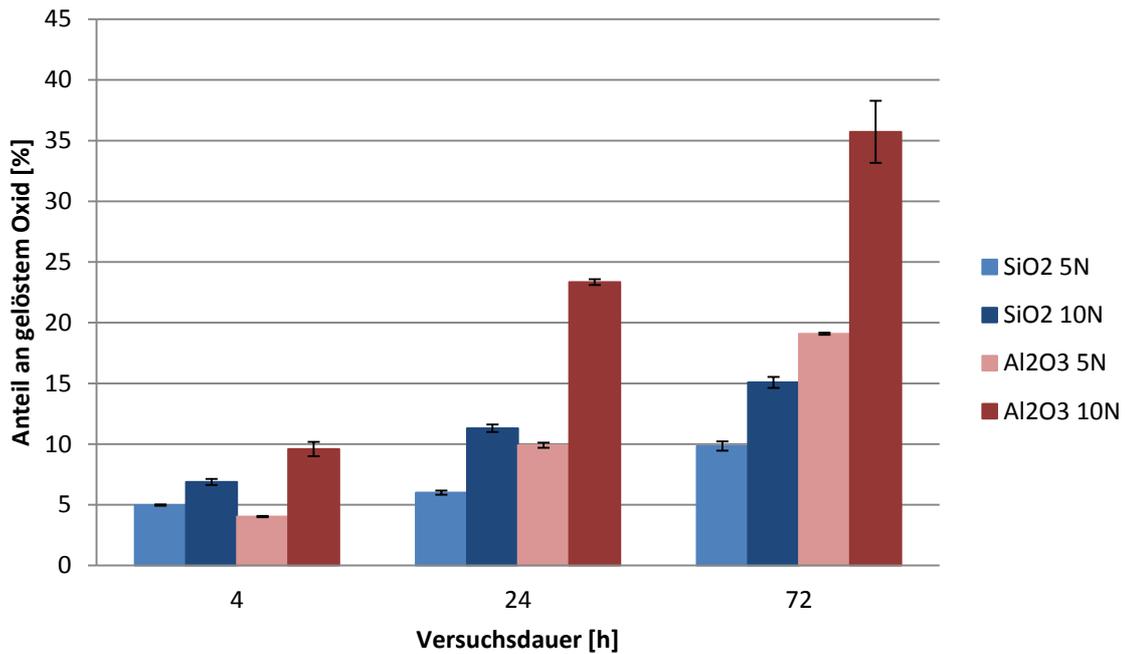
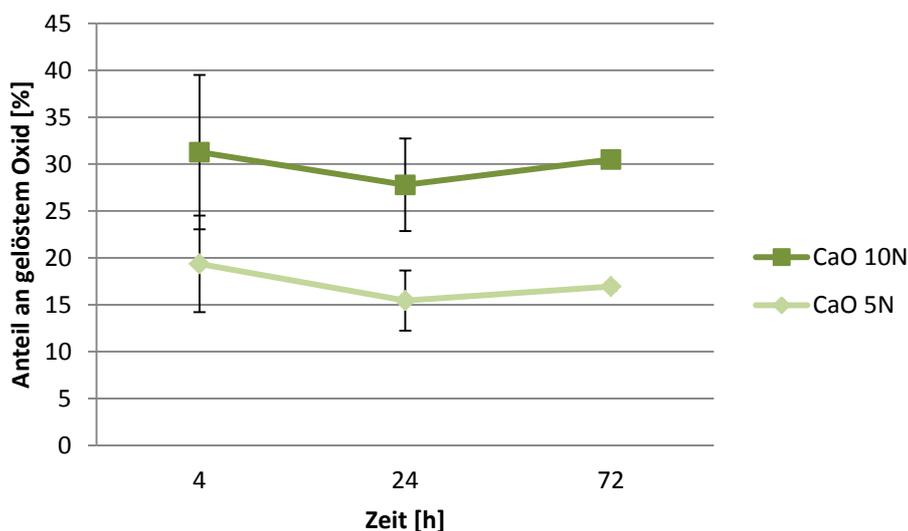


Abbildung 12: Menge an durchschnittlich gelöster Spezies nach 4, 24 und 72 Stunden in 5 und 10 N NaOH in mg/l mit angegebener Standardabweichung



**Abbildung 13: Anteile an gelöstem Oxid nach 4, 24 und 72 Stunden in 5 und 10 N NaOH in % mit angegebener Standardabweichung**

Für die Lösung an CaO ist Abbildung 14 zu entnehmen, dass die Lösung von CaO bereits nach 4 Stunden bei etwa 30 % liegt und bleibt danach annähernd gleich bleibt. Dies deutet darauf hin, dass der CaO-Anteil, der aus der Probe gelöst werden kann, bereits sehr schnell in Lösung geht. Der Gesamtanteil an CaO in der Ausgangsprobe liegt unter 1 %.



**Abbildung 14: Anteil an gelöstem CaO nach 4, 24 und 72 Stunden in 5 und 10 N NaOH in % mit angegebener Standardabweichung**

Es ist aus Abbildung 15 ersichtlich, dass das Verhältnis von Si:Al anfangs höher ist (4,3 für 5 N NaOH und 2,5 für 10 N NaOH). Dies deutet auf eine schnellere Lösung von Si als Al hin. Mit längerer Durchmischungsdauer sinkt das Si:Al Verhältnis auf 1,8 bzw. 1,5 nach 72 Stunden.

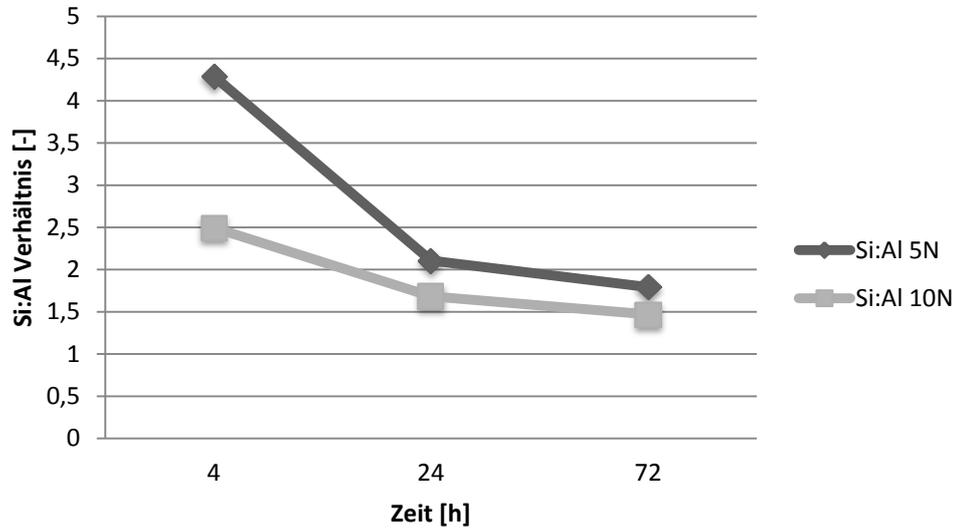


Abbildung 15: Molares Verhältnis Si:Al für 5 und 10 N NaOH nach 4, 24 und 72 Stunden

### 3.2.3.4 Ergebnisse der Flotationsabgänge eines Kupfer-Zinkerzbergbaus

Die Ergebnisse wurden in Abbildung 16 und Abbildung 17 veranschaulicht und die Standardabweichungen angegeben. Der Einfluss der Laugenkonzentration auf die gelöste Menge ist in den Abbildungen ersichtlich.

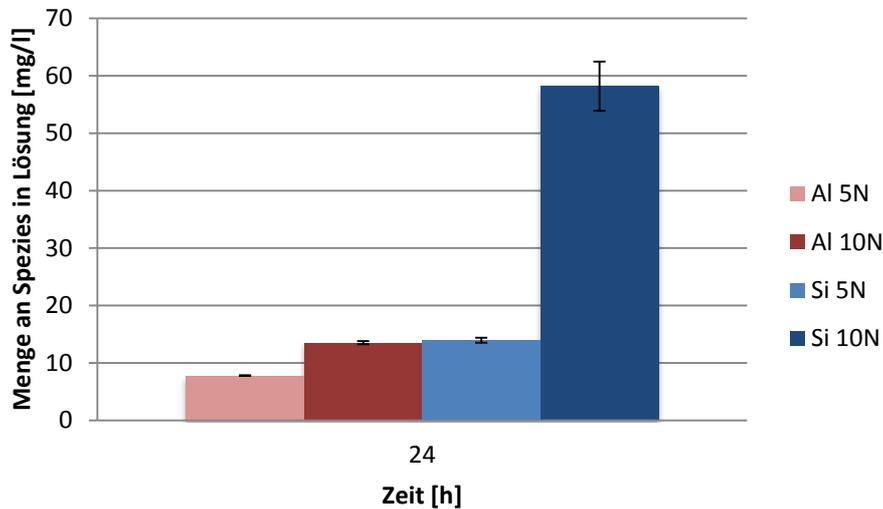


Abbildung 16: Menge an durchschnittlich gelöster Spezies nach 24 Stunden in 5 und 10 N NaOH in mg/l mit angegebener Standardabweichung

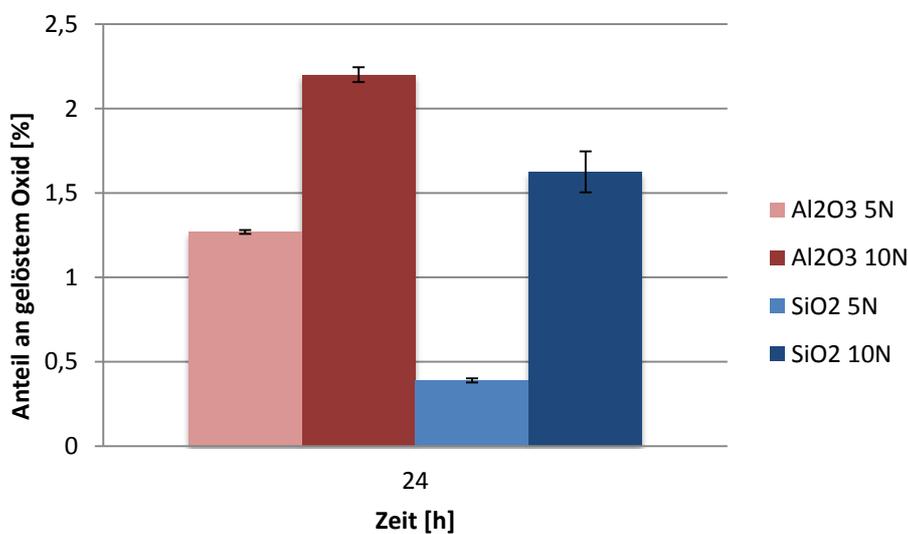


Abbildung 17: Anteile an gelöstem Oxid nach 24 Stunden in 5 und 10 N NaOH in % mit angegebener Standardabweichung

Es ist ein Anstieg des Si:Al Verhältnisses von 1,7 auf 4,1 aufgefallen, was aufgrund des starken Anstiegs der Menge an gelöstem Si zu erwarten war.

Zusammenfassend zeigen Tabelle 4 und Tabelle 5 die Menge an gelöster Spezies nach 24 Stunden in 5 und 10 N Natronlauge (c, Konzentration) sowie den Anteil an gelöstem Oxid bezogen auf die Gesamtprobe.

**Tabelle 4: Gelöste Spezies des einzelnen Proben nach 24 h und Angabe des Si:Al Verhältnisses als Mol-Verhältnis**

	<b>c [N]</b>	<b>Al [mg/l]</b>	<b>Si [mg/l]</b>	<b>Ca [mg/l]</b>	<b>Si:Al</b>
<b>Kupfer-Nickelerzbergbau</b>	5	2,3	16,0	4,4	6,6
	10	3,4	28,0	13,0	8,0
<b>Metakaolin</b>	5	1976,7	2910,9		1,4
	10	2122,4	3148,1		1,4
<b>Eisenerzbergbau</b>	5	30,0	65,7	18,1	2,1
	10	68,7	120,3	14,0	1,7
<b>Kupfer-Zinkerzbergbau</b>	5	7,8	14,0	1,9	1,7
	10	13,5	58,2	0,4	4,1

**Tabelle 5: Anteil an gelöstem Oxid nach 24 h**

	<b>c [N]</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [%]</b>	<b>SiO<sub>2</sub> [%]</b>	<b>CaO [%]</b>
<b>Kupfer-Nickelerzbergbau</b>	5	2,1	0,4	0,2
	10	3,1	0,6	0,7
<b>Metakaolin</b>	5	81,3	72,8	
	10	87,1	77,9	
<b>Eisenerzbergbau</b>	5	9,9	6,0	15,5
	10	23,3	11,3	12,3
<b>Kupfer-Zinkerzbergbau</b>	5	1,3	0,4	
	10	2,2	1,6	0,3

### **3.3 Mischungsherstellung**

#### **3.3.1 Versuchsdurchführung**

Im ersten Schritt wurden 80 g Probe so lange Wasser zugegeben, bis die gewünschte, augenscheinlich pumpfähige Konsistenz erreicht war. Dieses Feststoff/Flüssigkeit Verhältnis wurde für die folgenden Versuche beibehalten, die Zusammensetzung dieses Flüssigkeitsvolumens wurde jedoch durch Zugabe unterschiedlicher Mengen Natronlauge und Wasserglaslösung variiert. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur hergestellt.

80 g Probe wurden in ein Becherglas eingewogen. In einem separaten Gefäß wurden Aktivierungslösungen hergestellt. Fehlende Volumina auf die zuvor bestimmte Flüssigkeitsmenge mit deionisiertem Wasser ergänzt. Diese Lösung wurden anschließend zur Probe hinzugefügt und durch intensives Rühren durchmengt um eine homogene Paste zu erzeugen. Diese Paste wurde in zylindrische Gefäße mit Durchmesser 40x30 mm<sup>2</sup> gefüllt, am Rütteltisch verdichtet und gewogen. Der Probenzylinder wurde anschließend mit Plastik abgedeckt und für 7/14/28 Tage bei 60°C im Trockenschrank gelagert. Nach abgelaufener Wärmebehandlung wurde die auf Raumtemperatur abgekühlte Probe erneut gewogen und gemessen um den aufgetretenen Masseverlust zu ermitteln. Danach wurde die Kaltdruckfestigkeit (KDF) des erhaltenen Probenzylinders ermittelt.

Die verwendeten Natronlauge wurden durch Vermischen von 50 m% Natriumhydroxidlösung und deionisiertem Wasser erstellt. Für alle durchgeführten Versuche wurde 10 N Natronlauge verwendet. Die Herstellerangaben des verwendeten Wasserglases lautet 7,80-8,50 % Na<sub>2</sub>O und 25,80-28,50 % SiO<sub>2</sub>.

### 3.3.2 Versuchsauswertung

#### 3.3.2.1 Serie O1

In Versuchsreihe O1 bis O3 wurde das Material E061/2018 verwendet. Die pumpfähige Konsistenz wurde bei einem Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 0.375 erreicht.

Abbildung 18 zeigt die Variationen der Flüssigkeitszusammensetzung. Die rote Maximum-Linie entsteht durch Verbinden jener Punkte, die bei Zugabe von ausschließlich Natronlauge bzw. Wassergaslösung erhalten werden. Die blauen Punkte zeigen die in Versuchen verwendeten Konzentrationen

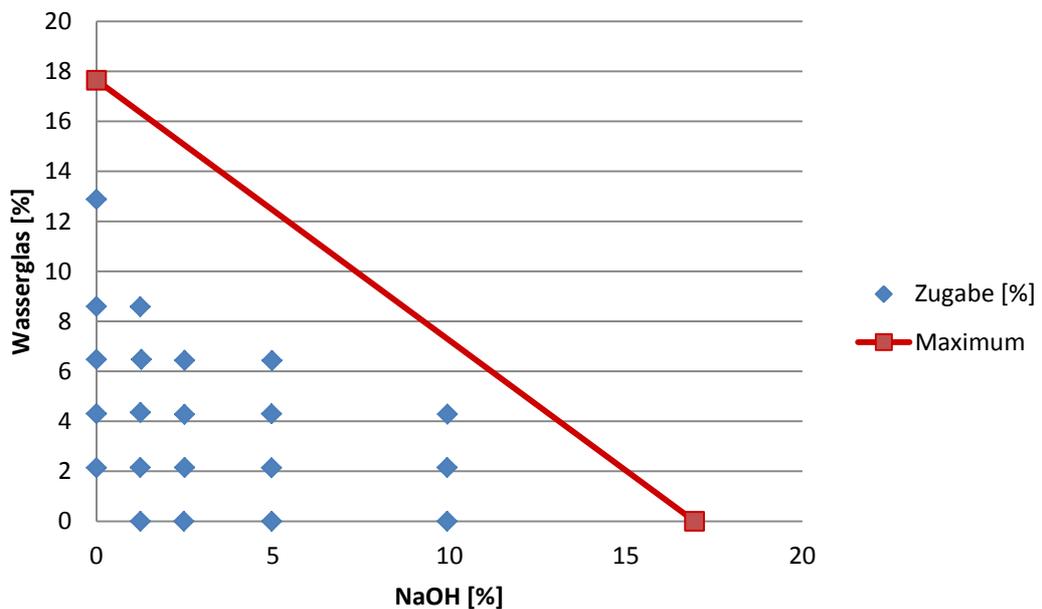
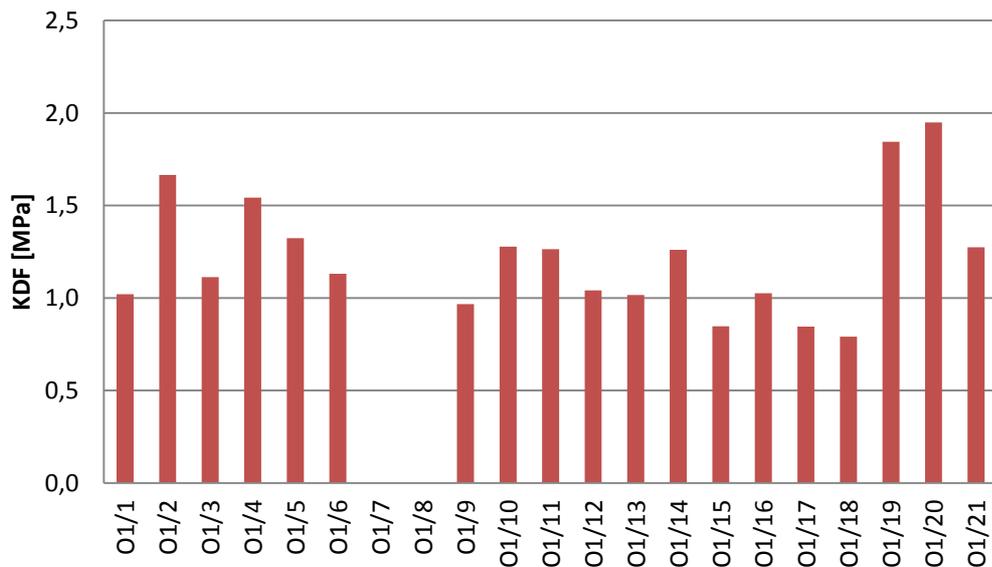


Abbildung 18: Graphische Darstellung der Reagenzienzugabe der Serie O1 in %

Tabelle 6 zeigt die prozentuelle Zugabe an Natriumhydroxid (NaOH) und Wasserglas (WG). Es handelt sich um die errechnete Feststoffmenge an Natriumhydroxid und Wasserglas in den jeweiligen Lösungen und die Prozentangabe ist auf die Probenmasse bezogen. Des Weiteren werden Versuchsdauer und erreichte Kaltdruckfestigkeit angegeben. Abbildung 19 zeigt die Festigkeiten der einzelnen Probekörper nach Ablauf der Versuchszeit. Alle Proben der Serie O1 wiesen nach 7 Tagen Festigkeiten unter 2 MPa auf. Versuche O1/19 bis O1/21 wurden 14 statt 7 Tage bei 60°C aufbewahrt, da sie nach 7 Tagen noch keine Festigkeit besaßen. Für die Proben O1/7 und O1/8 konnte die Festigkeit nicht bestimmt werden, da sich formstabile Prüfkörper nicht herstellen ließen

**Tabelle 6: Versuchszusammensetzung und Ergebnisse der KDF**

Versuchsnummer	NaOH [%]	WG [%]	Dauer [Tage]	KDF [MPa]
O1/1	0	2	7	1,0
O1/2	0	4	7	1,7
O1/3	0	6	7	1,1
O1/4	0	9	7	1,5
O1/5	0	13	7	1,3
O1/6	1	0	7	1,1
O1/7	1	2	7	x
O1/8	1	4	7	x
O1/9	1	6	7	1,0
O1/10	1	9	7	1,3
O1/11	2	0	7	1,3
O1/12	3	2	7	1,0
O1/13	2	4	7	1,0
O1/14	3	6	7	1,3
O1/15	5	0	7	0,8
O1/16	5	2	7	1,0
O1/17	5	4	7	0,8
O1/18	5	6	7	0,8
O1/19	10	0	14	1,8
O1/20	10	2	14	1,9
O1/21	10	4	14	1,3



**Abbildung 19: Graphische Darstellung der KDF aus Serie O1 in MPa**

### 3.3.2.2 Serie O2

Die niedrigen Festigkeiten der Serie O1 und nicht bestimmbare Festigkeit der Proben O1/7 und O1/8 führten zur Versuchsserie O2. Bei selber Zusammensetzung wie O1/7 und O1/8 wurden alternative Lagerungsmethoden angewandt, sowie bei angepasster Flüssigkeitszugabe bis zu 20 % des Probenmaterials durch Quarzsand (QS) der Korngröße 0,06 - 2 mm ersetzt. Die Versuchszusammensetzung ist in Tabelle 7 ersichtlich. Bestimmung der KDF war bei den mit x gekennzeichneten Probenkörpern wegen Probenzerstörung oder unzureichender Festigkeit nicht möglich.

**Tabelle 7: Versuchszusammensetzung und KDF nach unterschiedlicher Versuchsdauer der Serie O2**

Versuchsnummer	NaOH [%]	WG [%]	QS [%]	Dauer [Tage]	KDF [MPa]
O2/1	1,4	2		7	0,8
O2/2	1,3	4		7	0,9
O2/3	1,3	2		28	x
O2/4	1,3	4		28	1,7
O2/5	1,2	2		28	x
O2/6	1,3	2	10	7	0,7
O2/7	1,3	4	10	7	0,9
O2/8	1,2	2	20	7	0,8
O2/9	1,3	4	20	7	0,8
O2/10	1,3	2		7	1,0
O2/11	1,3	2	10	7	1,6
O2/12	1,3	4	10	7	0,9
O2/13	1,3	2	20	7	1,0
O2/14	1,3	4	20	7	1,0

Um Austrocknung zu minimieren und dadurch die Zerstörung der Probe durch zu rasches Schwinden zu verhindern, wurden Proben O2/1 und O2/2 mit Plastik abgedeckt und in einer luftdicht verschließbaren Plastikbox gelagert. Probe O2/3 und O2/4 wurden mit Plastik abgedeckt und in einer verschlossenen Plastiktüte gelagert und Probe O2/5 in einem verschlossenen Einmachglas. Die geplante Versuchsdauer von 7 Tagen musste bei den Proben O2/1 bis O2/5 überschritten werden, da nach 7 Tagen noch keine Festigkeit erreicht wurde. O2/5 konnte auch nach 28 Tagen keine Festigkeit entwickeln. Versuch O2/10 stellt die zerstörte Probe O1/7 nach, bei der keine Festigkeit bestimmt werden konnte.

Bei Versuchen O2/6 bis O2/9 wurden verschiedene Mengen Quarzsand zugegeben, der Flüssigkeitsanteil jedoch nicht angepasst. Bei O2/11 bis O2/14 wurde nach Quarzsandzugabe der Flüssigkeitsanteil angepasst.

Wie in Abbildung 20 ersichtlich wurden auch in Serie O2 keine Druckfestigkeiten über 2 MPa erreicht.

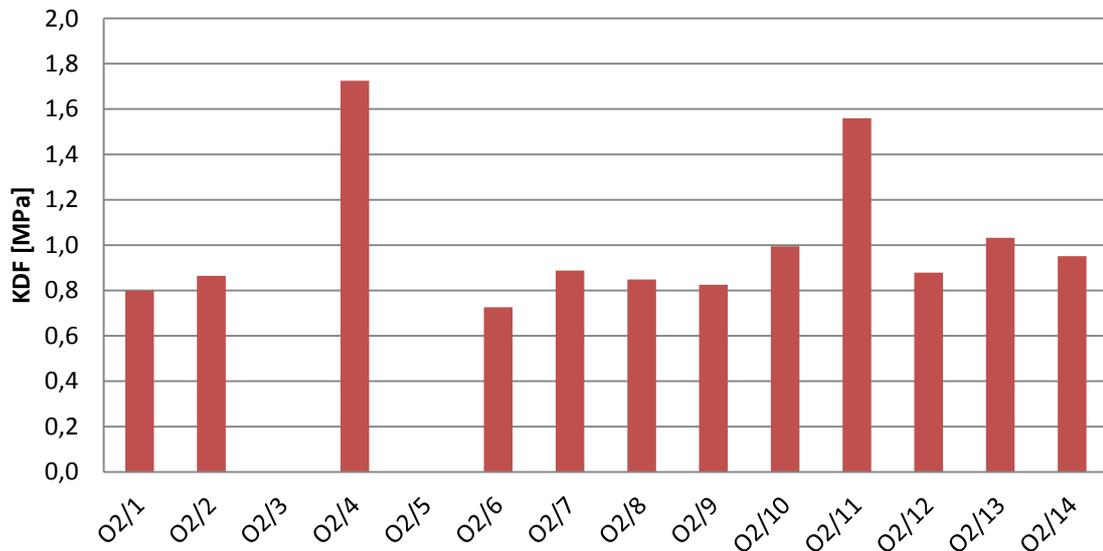


Abbildung 20: Graphische Darstellung der KDF der Serie O2 in MPa

### 3.3.2.3 Serie O3

Um die Festigkeit zu erhöhen wurden in Serie O3 unterschiedliche Mengen an Metakaolin (MK) zugegeben. Dies soll die Geopolymerisation fördern und unterstützen. Der verwendete Metakaolin ist das Material E060/18. Es wurde ein Verhältnis von Wasserglas/NaOH=0,6 der Feststoffe in den Lösungen gewählt.

Die Versuchszusammensetzung der Serie O3 kann Tabelle 8 entnommen werden. Die zugegebenen Mengen an MK ersetzen dieselbe Masse an Probenmaterial. Für die Versuche O3/4 bis O3/12 wurde die zugegebene Flüssigkeitsmenge erhöht, um die Pumpfähigkeit der Proben weiterhin zu gewährleisten.

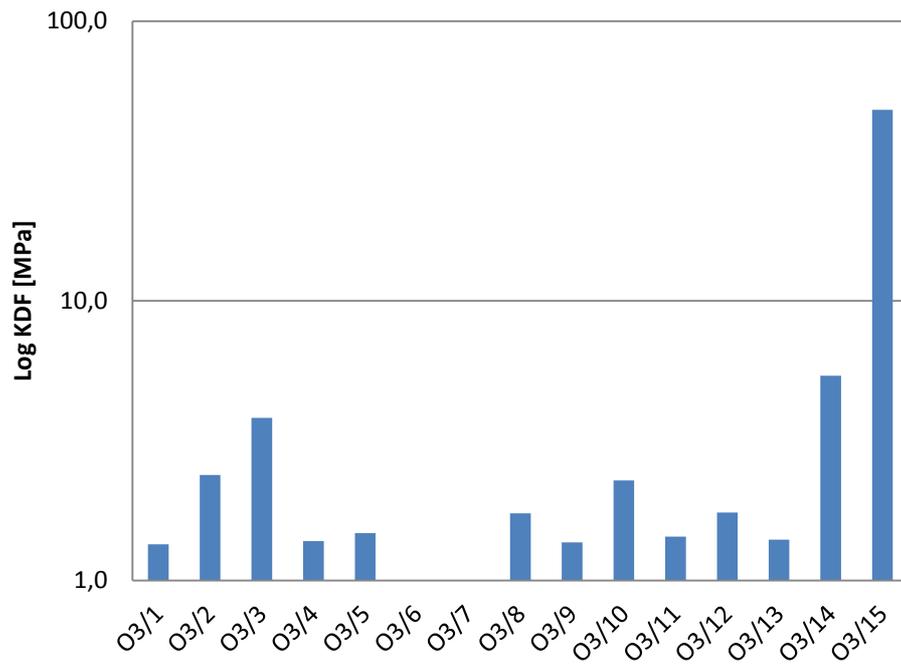
**Tabelle 8: Versuchszusammensetzung der Serie O3 und KDF nach 7 Tagen**

Versuchsnummer	NaOH [%]	WG [%]	MK [%]	Fl. [ml]	KDF [MPa]
O3/1	1	3	10	30	1,3
O3/2	6	4	11	30	2,4
O3/3	8	5	10	30	3,8
O3/4	6	3	11	33	1,4
O3/5	6	4	20	38	1,5
O3/6	8	5	40	50	x
O3/7	4	3	10	32	x
O3/8	7	4	11	32	1,7
O3/9	10	6	10	33	1,4
O3/10	11	7	10	35	2,3
O3/11	7	4	5	30	1,4
O3/12	7	4	15	35	1,8

Die KDF der Versuche O3/2 und O3/3 lag bei Zugabe von 10% Metakaolin über 2 MPa. Auf diesem Ergebnis aufbauend wurden bei den Proben O3/7 bis O3/10 Flüssigkeiten mit ähnlichen NaOH und Wasserglas Mengen hergestellt und das Flüssigkeitsvolumen aus Viskositätsgründen erhöht. Die erreichte Festigkeit von 2,3 MPa von Versuch O3/10 führte zu den Versuchen O3/13 bis O3/15, bei denen die Versuchszusammensetzung gleich blieb. Die KDF wurde nach 7, 14 und 28 Tagen bestimmt. Es ergab sich ein starker Anstieg der Festigkeit mit der Zeit. Die Versuchszusammensetzung für O3/13 bis O3/15 ist in Tabelle 9 ersichtlich und Abbildung 21 stellt die KDF grafisch dar.

**Tabelle 9: Versuchszusammensetzung O3/13 bis O3/15 und KDF nach 7,14 und 28 Tagen**

Nummer	NaOH [%]	WG [%]	MK [%]	Fl. [ml]	KDF [MPa]	Dauer [Tage]
O3/13	11	7	10	35	1,4	7
O3/14	11	7	10	35	5,4	14
O3/15	11	7	10	35	48,2	28



**Abbildung 21: Graphische Darstellung der KDF in logarithmischer Skalierung**

### 3.3.2.4 Diskussion

Versuche der Serie O1 ergaben, dass das Probenmaterial E061/2018 gemischt mit deionisiertem Wasser, 10 N Natronlauge (0-10 %) und Wasserglas (0-13 %) innerhalb von 7 Tagen nur geringe Festigkeiten (< 2 MPa) erreicht.

Eine Veränderung der Aushärtungsbedingungen in Serie O2 mit denselben Versuchszusammensetzungen wie O1/7 und O1/8 ergab keinerlei Festigkeitserhöhung nach 7 Tagen und auch keine signifikante Erhöhung nach 28 Tagen.

Dies legt nahe, dass die verwendeten Flüssigkeitszusammensetzungen in Verbindung mit diesem Probematerial unter den gewählten Versuchsbedingungen keine höhere Festigkeitsentwicklung begünstigt.

Die Zugabe von Quarzsand (10-20 %) hatte weder mit gleichbelassener noch mit angepasster Flüssigkeitszugabe festigkeitserhöhenden Einfluss auf die Probenkörper.

Um die Festigkeitsentwicklung zu fördern wurde in Serie O3 Metakaolin zugegeben und die Aktivierungslösung verändert. Es wurde nun ein Verhältnis von Wasserglas/NaOH=0,6 mit 10 N Natronlauge (1-11 % NaOH) und Wasserglas (3-7 %) bezogen auf den Feststoff, verwendet. O3/2 und O3/3 erreichten nach 7 Tagen Festigkeiten von bis zu 3,8 MPa bei 8 % NaOH und 5 % Wasserglas. Bei den anderen Versuchen konnte auch durch Veränderung der Versuchszusammensetzung keine ausreichende Festigkeitsentwicklung festgestellt werden.

Auf Basis der Versuche O3/2 und O3/3 wurden neue Versuchszusammensetzungen verwendet. 10 % Metakaolin, 11 % Natriumhydroxid und 7 % Wasserglas ergaben innerhalb von 28 Tagen eine Festigkeit von über 48 MPa.

Die Ergebnisse von O3/13 bis O3/15 würden grundsätzlich alternative Verwertungsoptionen des Probenmaterials ermöglichen.

### 3.3.2.5 Serie O4

In Versuchsreihe O4 wurde das Material E065/2018 verwendet. Die pumpfähige Konsistenz wurde bei einem Feststoff/Flüssigkeitsverhältnis von 0.3875 erreicht. Die Versuchszusammensetzung ist in Tabelle 10 angegeben. Abbildung 22 zeigt die verwendeten Variationen der Flüssigkeitszusammensetzung.

Tabelle 10: Versuchszusammensetzung der Serie O4

Nummer	NaOH [%]	WG [%]	Dauer [Tage]
O4/1	0	0	7
O4/2	3	3	7
O4/3	5	3	7
O4/4	7	3	7
O4/5	10	3	7
O4/6	5	5	7
O4/7	3	6	7
O4/8	7	8	7
O4/9	4	10	7

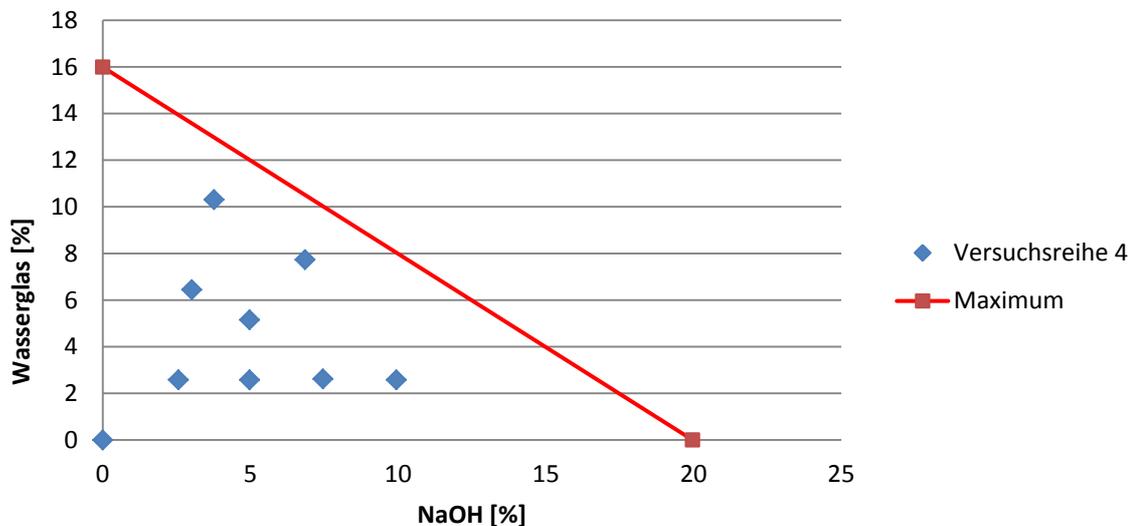
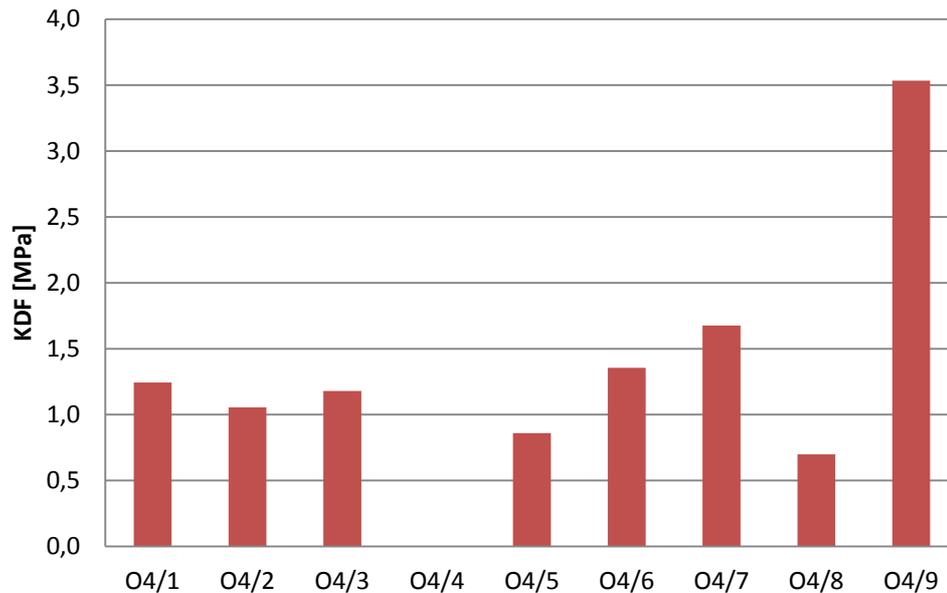


Abbildung 22: Graphische Darstellung der Reagenzienzugabe der Serie O4

Nach 7 Tagen Versuchsdauer wurde die KDF bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt.



**Abbildung 23: KDF der Serie O4 in MPa**

### **Diskussion Serie O4**

Die maximal erreichte Festigkeit in Serie O4 liegt nach 7 Tagen bei 3,5 MPa. Diese wurde bei Zugabe von 4 % NaOH und 10 % Wasserglas, bezogen auf den Feststoff, erreicht.

Bei steigendem Zusatz von Wasserglas in den Versuchen O4/5 bis O5/9 steigen die erreichten Festigkeiten. Ausnahme ist O4/8, bei der trotz 8 % Wasserglas in der Mischung nur geringe Festigkeit erreicht wurde. Ob hierbei ein Zusammenhang mit der erhöhten Menge, relativ zu den anderen Versuchen, an verwendetem Natriumhydroxid (7 %) liegt, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

## 4 Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Löslichkeitsversuche zeigten erwartungsgemäß eine Steigerung der Menge gelöster Spezies mit sowohl mit der Konzentration der Natronlauge sowie der Versuchsdauer.

Der gelöste Anteil an Silizium und Aluminium aus Metakaolin war erwartungsgemäß hoch und ist in Übereinstimmung mit den von Panagiotopoulou erhaltenen Ergebnissen seiner Untersuchungen [1]. Aus den Oxiden aus dem Flotationsabgang des Kupfer-Zinkerzbergbaus wurden jeweils unter 2,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  gelöst. Flotationsabgänge des Kupfer-Nickelerzbergbaus wiesen ebenso niedrige Löslichkeit (unter 3,5 % der jeweiligen Oxide) auf. Aus den Flotationsabgängen des Eisenerzbergbaus wurden über 20 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und je über 10 %  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  gelöst.

Für den Flotationsrückstand aus dem Kupfer-Zinkerzbergbau führte erhöhter Anteil an Wasserglas in der Aktivierungslösung zu einer Erhöhung der erreichten Festigkeit. Mit einer Aktivierungslösung bestehend aus 4 %  $\text{NaOH}$  und 10 % WG wurden 3,5 MPa KDF nach 7 Tagen erreicht.

Die Zugabe von Aktivierungslösung zum Flotationsabgang des Eisenerzbergbaus führte in den durchgeführten Versuchen zu ungenügenden Festigkeiten (< 2 MPa). Durch die Zugabe von Quarzsand konnte die Festigkeit auch nicht gesteigert werden. Durch die Zugabe von Metakaolin (5-15 %) wurden mit Aktivierungslösung aus 3-7 % WG und 1-11 %  $\text{NaOH}$  erhöhte Festigkeit erreicht. Die Zugabe von 10 % Metakaolin zu diesem Material resultierte mit Aktivierungslösung aus 11 % Natriumhydroxid und 7 % Wasserglas in hohen Festigkeiten von bis zu 48 MPa.

Auf Grund der geringen Menge an gelöstem Oxid dieser Probe kann man vermuten, dass entwickelte Festigkeit der Prüfkörper auf eine Wasserglasbindung durch das zugesetzte Wasserglas zurückzuführen ist. Durch die Zugabe von Aktivierungslösung kann es auch zur Bildung festigkeitsgebender CSH-Phasen gekommen sein. Allerdings wurden keine weiteren Untersuchungen zur Klärung der Art der Bindung durchgeführt.

Eine mögliche Anwendung alkali-aktivierter Flotationsabgänge ist der Einsatz als Pumpversatz. Dafür sind Festigkeiten von etwa 2 - 5 MPa erforderlich. Sowohl mit Flotationsabgängen aus dem Eisenerzbergbau als auch mit jenen des Kupfer-Zinkerzbergbaus konnte diese Festigkeit erreicht werden. Um genauere Aussagen über die Eignung für eine solche Anwendung machen zu können wären weitere Versuche bei Raum- oder Einsatztemperatur sinnvoll. Darüber hinaus sollten noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden:

- Volumensänderung bei der Konsolidierung bzw. beim Erhärten
- Beständigkeit der Probekörper unter Einsatzbedingungen
- Auslaugbarkeit des Materials im Hinblick auf eine potentielle Kontamination der Grubenwässer

Um die Wirtschaftlichkeit im Vergleich zu herkömmlichen Pumpversatzrezepten zu gewährleisten sollten weitere Versuche zu der Optimierung der Aktivierungslösung durchgeführt werden.

Für die Flotationsabgänge aus dem Eisenerzbergbau wäre eine Variation der zugesetzten Menge an MK sinnvoll, da so hohe Festigkeit für den Einsatz als Pumpversatz nicht nötig ist. Die hohe Festigkeit dieses Materials mit MK würde den Einsatz in Bauteilen und als Ziegel oder Pflastersteinen zulassen. Dafür sind Eigenschaften wie Abriebfestigkeit, Frost-Tau-Wechselbeständigkeit sowie Kantenfestigkeit relevant und bedürfen weiterführender Versuche. Auch eine Verwendung als Baustoff, z.B. zur Verstärkung von Rückhaltestrukturen wäre denkbar und bedarf weiterer Versuche.

## 5 Literaturverzeichnis

- [1] C. Panagiotopoulou, E. Kontori, T. Perraki und G. Kakali, „Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media,“ *Journal of Material Sciences*, Nr. 42, p. 2967–2973, 2007.
- [2] European Commission, „Draft Reference Document on Best Available Techniques for Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities,“ Seville, Spain, 2004.
- [3] G. Ritcey, „Tailings management in gold plants,“ *Hydrometallurgy*, pp. 3-20, 2005.
- [4] tailings.info, „www.tailings.info,“ [Online]. Available: <http://www.tailings.info/basics/tailings.htm>. [Zugriff am 23 01 2019].
- [5] R. Feng und L. Qi, „Geopolymerization and Its Potential Application in Mine Tailings Consolidation: A Review,“ *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Bd. 36, pp. 1399-1409, 2015.
- [6] EPA, *Best Practice Environmental Management in Mining - Tailings Containment*, Australian Environmental Protection Agency, 1995.
- [7] Å. Nilsson, „Safe dam constructions - Seminar on safe tailings dam constructions. Gallivare, Swedish Mining Association, Natur Vards Verket,“ 2001.
- [8] Goldcorp, „blog.goldcorp.com,“ Goldcorp, 2018. [Online]. Available: <https://blog.goldcorp.com/2018/01/29/goldcorp-and-flsmidth-win-mining-award-for-ecotails/>. [Zugriff am 08 04 2019].
- [9] Komnitsas und Zaharaki, „Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry,“ *Minerals Engineering*, Bd. 20, pp. 1261-1277, 2007.
- [10] A. Buchwald, „Geopolymer binders -Part 1: What are geopolymers?,“ *Zement, Kalk, Gips International*, Bd. 60, Nr. 12, pp. 78-84, 2007.
- [11] W. Kriven, J. Bell und M. Gordon, „Microstructure and Microchemistry of fully reacted Geopolymers and Geopolymer matrix composites,“ *Ceramic Transactions*, Nr. 153, pp. 227-250, 2003.
- [12] J. Davidovits, „Geopolymers, Man-made Rock Geosynthesis and the Resulting Development of Very Early High Strength Cement,“ *Journal of*, pp. 91-137, 1994.

- [13] J. Davidovits, „Properties of Geopolymer Cements,“ in *Proceedings First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, 1994.
- [14] J. Provis und J. Deventer, *Geopolymers - Structure, processing, properties and industrial applications*, Woodhead Publishing Limited, 2009, pp. 1-11, 4, 53-56.
- [15] Geopolymer Institute, „geopolymer.org,“ 13 08 2018. [Online]. Available: <https://www.geopolymer.org/science/introduction/>.
- [16] J. Davidovits, *Why Alkali-Activated Materials (AAM) are Not Geopolymers*, [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org), 2018.
- [17] H. Xu und J. Van Deventer, „The Geopolymerisation Of Aluminosilicate Minerals,“ *International Journal of Mineral Processing*, Bd. 59, pp. 247-266, 2000.
- [18] G. Mucsi und M. Ambrus, „Raw Materials for Geopolymerisation“.
- [19] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J. L. Provis und G. C. Lukey, „Geopolymer technology: The current state of the art,“ *Journal of Material Sciences*, Bd. 42, 2007.
- [20] C. Shi und Fernández-Jiménez, „Stabilization/solidification of hazardous and radioactive wastes with alkali-activated cements,“ *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 137, pp. 1656-1663, 10 2006.
- [21] B. El-Eswed et al., „Stabilization/solidification of heavy metals in kaolin/zeolite,“ *International Journal of Mineral Processing*, Bd. 137, pp. 34-42, 2015.
- [22] J. Zhang, J. Provis et al., „Geopolymers for immobilization of Cr<sup>6+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup>,“ *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 157, 2008.
- [23] B. A. Wills und T. J. Napier-Munn, *Mineral Processing Technology*, New York: Elsevier science & technology, 2006.
- [24] H. Xu und J. Van Deventer, „Geopolymerisation of multiple minerals,“ *Minerals Engineering*, Bd. 15, pp. 1131-1139, 2002.
- [25] Ogundiran et al., „Immobilisation of lead smelting slag within spent aluminate-fly ash based geopolymers,“ *Journal of Hazardous Materials*, Bd. 248, pp. 29-36.
- [26] M. Zhang et al., „Experimental feasibility study of geopolymer as the next-generation soil stabilizer,“ *Construction and Building Materials*, Bd. 47, pp. 1468-1478, 2013.

- [27] J. Van Jaarsveld, G. Lukey, J. Van Deventer und A. Graham, „The stabilisation of mine tailings by reactive geopolymerisation.,“ *MINPREX*, pp. 363-371, 2000.
- [28] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes und S. Jalali, „Properties of tungsten mine waste geopolymeric binder,“ *Construction and Building Materials*, Bd. 22, pp. 1201-1211, 2008.
- [29] F. Pacheco-Torgal, J. Castro-Gomes und S. Jalali, „Investigation about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders,“ *Cement and Concrete Research*, Bd. 37, pp. 933-941, 2007.
- [30] J. Kiventerä et al., „Utilization of sulphidic tailings from gold mine as a raw material in geopolymerization,“ *International Journal of Mineral Processing*, Bd. 149, pp. 104-110, 2016.
- [31] B. Wei und Y. Zhang, „Preparation of geopolymers from vanadium tailings by mechanical activation,“ *Construction and Building Materials*, Nr. 145, pp. 236-242, 08 2017.
- [32] S. Ahmari, L. Zhang und J. Zhang, „Effect of activator type/concentration and curing temperature on alkali-activated binder based on copper mine tailings,“ *Journal of Material Science*, Bd. 47, pp. 5933-5945.
- [33] L. Zhang, S. Ahmari und J. Zhang, „Synthesis and characterization of fly ash modified mine-based geopolymers,“ *Construction and Building Materials*, Bd. 25, pp. 3773-3781, 2011.
- [34] S. Ahmari und L. Zhang, „Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization,“ *Construction and Building Materials*, Bd. 29, pp. 323-331, 2012.
- [35] S. Ahmar und L. Zhang, „Durability and leaching behavior of mine tailings-based geopolymer bricks,“ *Construction and Building Materials*, Bd. 44, pp. 743-750, 2013.
- [36] S. Ahmari und L. Zhang, „Utilisation of cement kiln dust (ckd) to enhance mine tailings based geopolymer bricks,“ *Construction and Building Materials*, Bd. 40, pp. 1002-1011, 2013.
- [37] Moukanaa et al., „Recycling of phosphate mine tailings for the production of geopolymers,“ *Journal of Cleaner Production*, Nr. 185, pp. 891-903, 2018.
- [38] „Uni Weimar,“ [Online]. Available: <https://www.uni-weimar.de/projekte/geton/english/geopolymers.htm>. [Zugriff am 25 08 2018].

## 6 Abkürzungsverzeichnis

ARD	Acid Rock Drainage
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RDA	Röntgendiffraktometrie
ICPMS	Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
KDF	Kaltdruckfestigkeit
GGBFS	gemahlene granulierte Hochofenschlacke
CSH	Calciumsilicathydrat

# E 44/18 KEVITSA 04/18

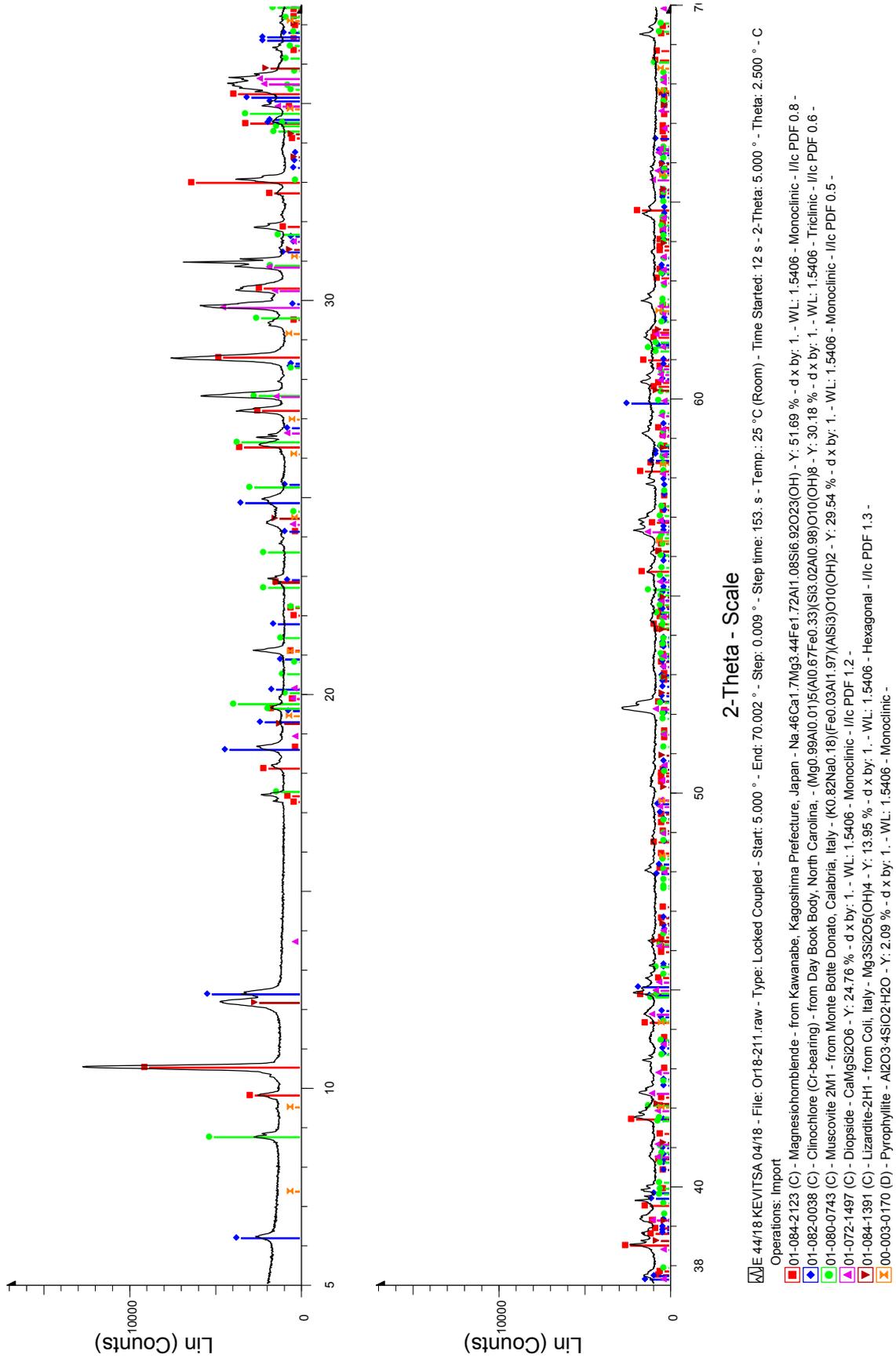


Abbildung 24: Beugungsspektrum der RDA der Probe E044/18

E 2018/061

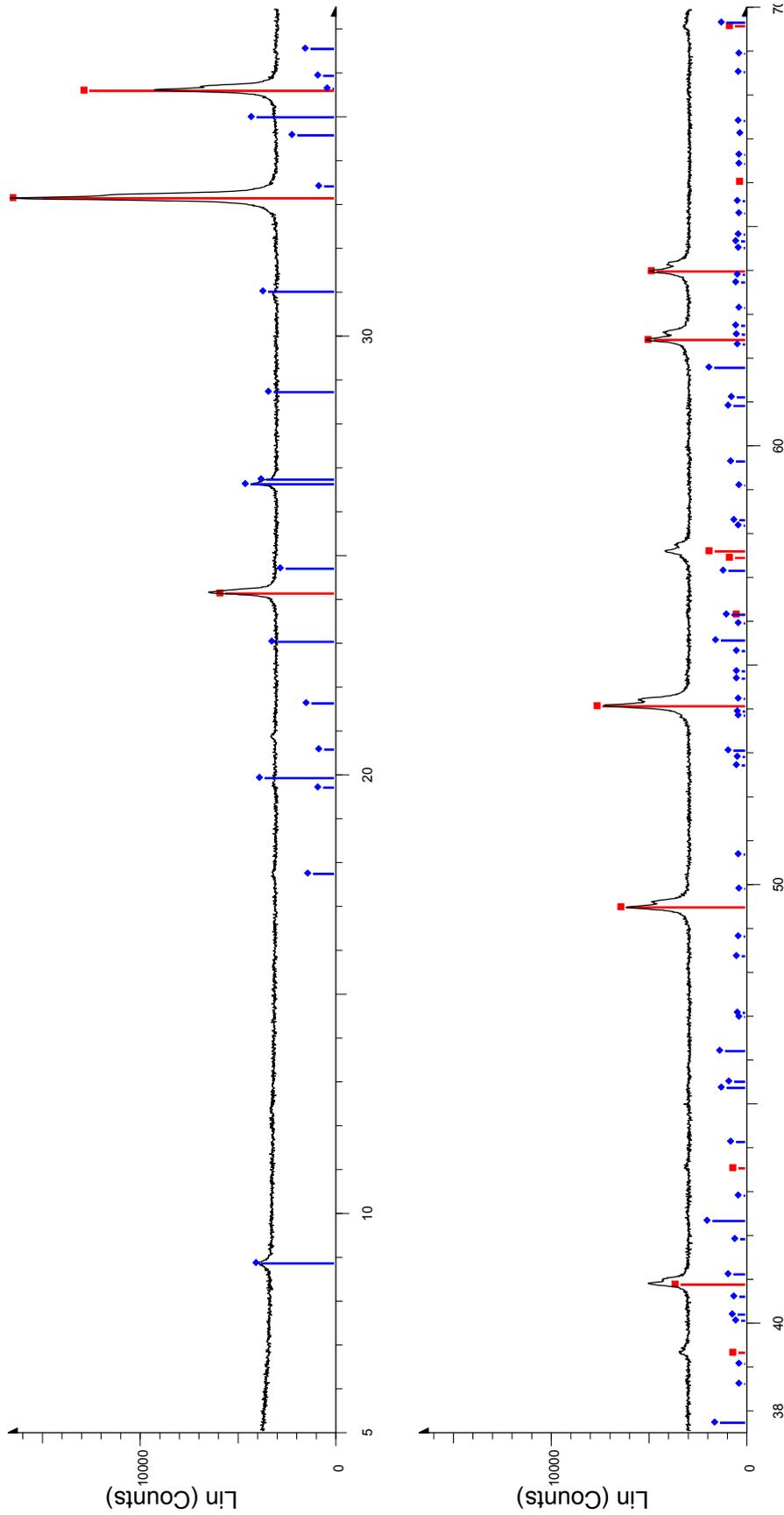


Abbildung 25: Beugungsspektrum der RDA der Probe E061/18

# E 65/18

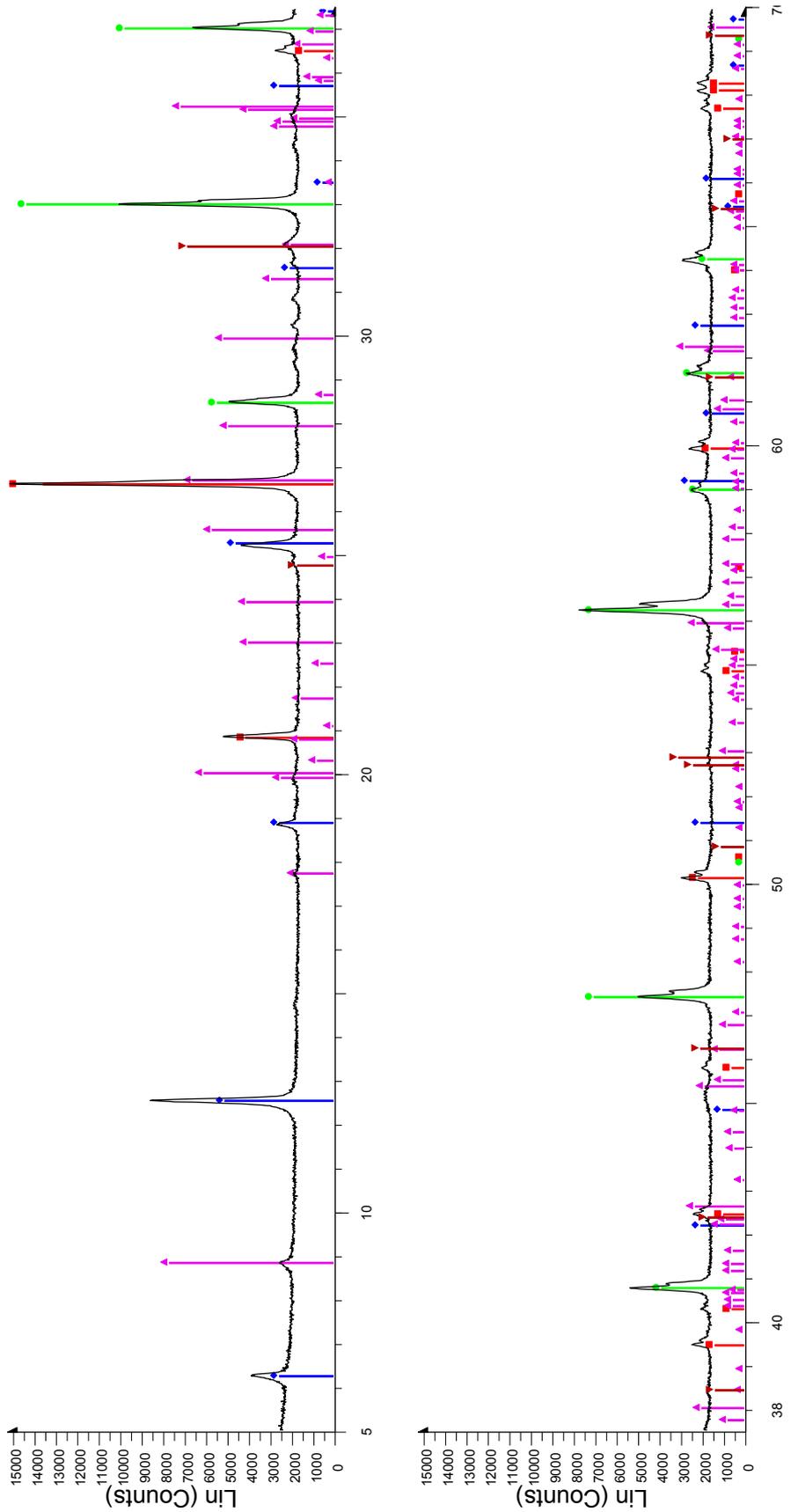


Abbildung 26: Beugungsspektrum der RDA der Probe E065/18