

DISS. ETH Nr. 13'904

**Natürliche und technische Petrogenese
von Puzzolanen.**

**Ein Beitrag zur Herstellung
mineralischer Sekundärrohstoffe**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

PETER RASTISLAV KRUŠPÁN

dipl. Erdwissenschaftler Universität Basel

geboren am 5. Oktober 1967

von Biel (BE)

Angenommen auf Antrag von:

Prof. Dr. P. Baccini

Dr. Th. Lichtensteiger

Prof. Dr. R. Nüesch

Zürich und Dübendorf 2000

Zusammenfassung

Aus geologischer Sicht sind die zur Produktion von Beton benötigten Massenrohstoffe Kies, Sand, Kalk und Mergel praktisch unbegrenzt. Da aber Massenrohstoffe nicht über grössere Distanzen transportiert werden (<50 km) und die Abbaumöglichkeiten wegen Nutzungskonflikten (Grundwasser, Siedlungsräume, Landschaftschutz etc.) immer mehr verringert werden, besteht gerade an Orten der grössten Nachfrage eine regionale Knappheit. Dies gilt vor allem für dicht besiedelte urbane Regionen mit einem hohen Bedarf an diesen mineralischen Primärrohstoffen. In denselben Regionen werden die meisten Siedlungsabfälle produziert. Siedlungsabfälle sind wichtige Träger von Metallen wie Kupfer und Zink. Matrixelemente sind vor allem silikatisch. Mit der Rostofentechnologie heutiger Kehrichtverbrennungsanlagen können zwar die Schadstoffe behandelt werden. Die Möglichkeiten einer Ressourcenbewirtschaftung sind allerdings mit dieser Technologie begrenzt.

Aus diesen Gründen werden zurzeit technische Verfahren entwickelt, in denen Siedlungsabfälle in metallurgischen Schmelzprozessen zu mineralischen Sekundärrohstoffen transformiert werden können. Sekundärrohstoffe können Primärrohstoffe nur dann ersetzen, wenn sie dieselben Funktionen wie die Primärrohstoffe übernehmen können. Voraussetzung dafür ist ein gleicher Energieaufwand zur Produktion von Sekundär- oder Primärrohstoffen. In dieser Arbeit wurde das HSR/RCP-Verfahren der Firmen Holderbank und Von Roll näher untersucht. Als feste Hauptfraktion verlässt diese Anlage ein schwermetallabgereichertes silikatisches Granulat, das puzzolanische Eigenschaften aufweist, also zusammen mit Portlandzement und Wasser erhärtet. Das Granulat kann somit den aus Kalk und Mergel gewonnenen Portlandzement partiell substituieren.

Wieviel Portlandzement ersetzt werden kann, hängt in erster Linie von der Intensität der Puzzolanischen Reaktion des Granulates ab. Von zentralem Interesse ist also die Steigerung der Puzzolanischen Reaktion des Granulates. Dazu muss das Wesen der Puzzolane begriffen werden, weshalb in der vorliegenden Arbeit folgende Fragen gestellt werden:

- Wie entstehen puzzolanische Eigenschaften und wie verändern sie sich im Laufe der Zeit?
- Welches sind die wichtigsten puzzolanitätsbestimmenden Faktoren und wie gross ist ihr Einfluss auf die Puzzolanische Reaktion?

Puzzolanische Eigenschaften bzw. eine Puzzolanität erhalten Materialien über eine spezielle Petrogenese. Um die verschiedenen Prozessschritte dieser Petrogenese zu verstehen, wurden natürliche (geogene) Analogmaterialien petrographisch und chemisch untersucht. Als geogene Materialien wurden vulkanische Produkte aus der

Osteifel (Deutschland), Hawai'i und Lanzarote (Kanarische Inseln) gewählt. Neben den Puzzolanen wurden latent-hydraulische und hydraulische Vergleichsmaterialien untersucht, damit die puzzolanische Petrogenese von derjenigen anderer mineralischer Bindemittel abgegrenzt werden kann.

Bei allen untersuchten Puzzolanen läuft die Petrogenese über die 3 Prozesse 'Schmelzen', 'Abkühlung und Fragmentierung' und 'Verwitterung und Diagenese' ab. Die daraus resultierenden Produkte weisen eine lockere partikuläre und molekulare Struktur auf, die mit folgenden 5 puzzolanitätsspezifischen Kenngrößen beschrieben werden kann: 'Partikelgröße', 'spezifische Oberfläche', 'mineralogische Zusammensetzung', 'chemische Zusammensetzung' und 'Anteil an Heterogenitäten, Mikroein-schlüssen und Defekten'.

Einen begünstigenden Einfluss auf die Puzzolanische Reaktion haben vor allem Partikel mit Korngrößen $< 150\mu\text{m}$ und einer zeolithisierten Glasmatrix. Die Puzzolanische Reaktion wird dadurch um bis zu 50% erhöht. Feine Glaspartikel entstehen durch explosive Fragmentierung einer hoch viskosen Schmelze oder durch Abschreckung einer niedrig viskosen Schmelze mit einem unter Druck stehenden Wasserstrahl. Das Verhältnis zwischen Wasser und Schmelze sollte im letzten Fall ca. 10:1 betragen. Die Zeolithisierung der Glasmatrix wurde ausschliesslich in Ascheablagerungen pyroklastischer Ströme beobachtet, die von einem warmen Grundwasser mit pH-Werten >10 durchflossen worden sind. Glasige, anthropogene Schlacken, die bis zu 3000 Jahren auf Haldendeponien einem feucht-temperaten Klima mit neutralen bis leicht sauren pH-Bedingungen ausgesetzt worden sind, zeigten eine randliche, durch Devitrifikation hervorgerufene Glasantrübung (maximale Wachstumsrate ca. 1mm pro 1000 Jahre) sowie carbonatische und oxidische Sekundärminerale. Die Puzzolanische Reaktion wird von diesen Effekten nicht beeinflusst.

Mit diesen Resultaten wurde in Laborexperimenten versucht, die Puzzolanität des HSR/RCP-Granulates positiv zu verändern. Als Modell diente dabei die geogene Petrogenese der Ablagerungen pyroklastischer Ströme. Die Laborexperimente sind also eine Umsetzung und Anwendung des in dieser Arbeit entwickelten petrogenetischen Modells für Puzzolane. Mit einer Feinfragmentierung der Schmelze sowie einer Zeolithisierung der Glasmatrix konnte die Puzzolanische Reaktion einzelner Fraktionen des HSR/RCP-Granulates um bis zu 50% gesteigert werden.

Allgemein können somit die Eigenschaften von Produkten aus technischen Prozessen mit Erkenntnissen aus Untersuchungen an natürlichen Produkten günstig beeinflusst werden. Als verbindendes Element zwischen technischen und natürlichen Prozessen und Produkten dient das Verständnis der Petrogenese. Der in dieser Arbeit an Puzzolanen vorgestellte petrologische Ansatz kann allgemein zum Design von Sekundärrohstoffen verwendet werden.

Abstract

From a geological point of view the bulk raw materials gravel, sand, lime and marl needed for the production of concrete are practically unlimited. However a regional scarceness exists at places of high demand, because bulk raw materials are not transported over large distances (<50 km) and quarrying possibilities are reduced more and more owing to conflicts of interest (groundwater, residential areas, conservation areas etc.). This is especially true for densely populated urban regions which have a high demand of these primary raw materials. In the same regions the highest amount of municipal solid waste (MSW) is produced. MSW is an important carrier of metals such as copper and zinc. Matrix compounds are mainly siliceous. The grate system technology of today's waste incinerators permits specific treatment of hazardous compounds. The technology's possibilities in resource management are limited.

Out of these reasons technical processes are currently developed which are able to pyrometallurgically transform MSW into secondary raw materials. Secondary raw materials can replace primary raw materials only if they are able to exert the same functions as the primary raw materials. Therefore an equal intensity of energy to produce secondary or primary raw materials is prerequisite. In this thesis the HSR/RCP process of the companies Holderbank and Von Roll is studied. The main solid fraction of such processes is a purified siliceous granulate with pozzolanic properties which allow the granulate to harden together with Portland cement and water. Therefore the granulate can partially substitute Portland cement which is produced from lime and marl.

How much Portland cement can be substituted depends largely on the intensity of the pozzolanic reaction of the granulate. Therefore the heightening of the pozzolanic reaction of the granulate is of main interest. For this the nature of the pozzolans has to be understood. This leads to the following questions:

- What is the origin of pozzolanic properties and how are they changed over time?
- What are the main factors which control pozzolanicity and how strong is their influence on the pozzolanic reaction?

Pozzolanic properties or a pozzolanicity of materials are generated in a specific petrogenesis. To understand the different processing steps of this petrogenesis natural (geogenic) analogues were studied petrographically and chemically. As natural analogues volcanic products of the eastern Eifel (Germany), Hawai'i and Lanzarote (Canary Islands) were chosen. Apart from pozzolans latent hydraulic and hydraulic materials were investigated in order to differentiate between the pozzolanic petrogenesis and the petrogenesis of other mineral binders.

The petrogenesis of all pozzolans follows the 3 steps 'melting', 'cooling and fragmentation' and 'weathering and diagenesis'. The products with such a petrogenesis show a loose particular and molecular structure which can be described using the following 5 key indicators specific for pozzolanicity: 'particle size', 'specific surface', 'mineralogical composition', 'chemical composition' and 'amount of heterogeneities, micro-inclusions and defects'.

The pozzolanic reaction is influenced in a positive way mainly by particles with sizes $< 150\mu\text{m}$ and a zeolitized glassy matrix. By this the pozzolanic reaction is increased up to 50%. Fine glassy particles are generated by explosive fragmentation of a highly viscous melt or by quenching a low viscous melt with a water jet under pressure. In the latter case the ratio between water and melt should be approximately 10:1. The zeolitisation of a glassy matrix was observed exclusively in ash deposits of pyroclastic flows penetrated by warm groundwater with $\text{pH} > 10$. Glassy anthropogenic slags deposited for up to 3000 years in a humid, temperate climate with neutral to slightly acid pH conditions showed a devitrification of the rim zone (maximal growth rates of 1mm in 1000 years) and carbonatic as well as oxidic secondary minerals. The pozzolanic reaction is not affected by these features.

With these results it was attempted in laboratory experiments to positively change the pozzolanicity of the HSR/RCP granulate. The geogenic petrogenesis of the deposits of pyroclastic flows served as model. So the laboratory experiments are an application of the petrogenetic model for pozzolans developed in this thesis. The pozzolanic reaction of several fractions of the HSR/RCP granulate could be increased up to 50% by fine fragmentation of the melt and zeolitisation of the glassy matrix.

Generally the properties of products of technical processes can be influenced positively by using results of investigations on natural products. The comprehension of the petrogenesis acts as link between technical and natural processes and products. The petrogenetic approach presented here in the context of pozzolans can be applied to the design of secondary raw materials in general.