Zeitschrift: Schweizer Ingenieur und Architekt

Herausgeber: Verlags-AG der akademischen technischen Vereine

Band: 101 (1983)

Heft: 39

Artikel: Kiesschlamm als potentieller Rohstoff?. III. Sinter- und Schmelzverhalten von Kiesschlämmen

Autor: Bayer, Gerhard / Iberg, Rolf

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-75197

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Kiesschlamm als potentieller Rohstoff?

III. Sinter- und Schmelzverhalten von Kiesschlämmen

Von Gerhard Bayer und Rolf Iberg, Zürich

Als Folge der Energiekrise, der verschärften Umweltschutzbestimmungen und der zunehmenden Verknappung von mineralischen Rohstoffen ist auch bei Bau- und Keramikmaterialien die Verwertung von mineralischen Abfallstoffen aktuell geworden. Als Beispiele dafür seien Abfallglas, Flugasche, Sinter- und Schmelzschlacken, Rotschlamm und Chemiegips erwähnt. Derartige «Sekundär-Rohstoffe» können sehr unterschiedliche chemische und mineralische Zusammensetzungen aufweisen, die neben der Zustandsform (stückig, pulverig, Schlamm) ausschlaggebend sind für die Anwendungsmöglichkeit bei der Herstellung von bestimmten Produkten. Dabei hängt die Wirtschaftlichkeit für die Verwendung derartiger Abfallstoffe oft von einer weitgehenden Beibehaltung der bisherigen Prozesstechnologie ab. Wichtige Voraussetzungen sind in jedem Fall die Konstanz und Homogenität der Zusammensetzung sowie eine ausreichende Verfügbarkeit dieser Abfallstoffe bei möglichst geringem Verarbeitungsaufwand.

Kiesschlämme, wie sie als Feinstfraktion beim Waschprozess von verlehmten Kiesvorkommen in grossen Mengen anfallen, stellen unter diesen Gesichtspunkten einen sehr wertvollen «Abfall-Rohstoff» dar. Wie bei allen Schlämmen stellt sich allerdings hier das schwierige Problem der Entwässerung. Auf Grund ihrer mineralogischen Zusammensetzung (Kalzit, Dolomit, Quarz, Feldspäte, Tonmineralien) und der feinen Körnung reagieren getrocknete Kiesschlämme beim Erhitzen sehr leicht zu gesinterten, mehr oder weniger porösen Materialien. Ausserdem bilden sie in vielen Fällen bei hohen Temperaturen glasartige Schmelzen. Diese Eigenschaften sind für die Herstellung von Keramik- und Glasprodukten eine wesentliche Voraussetzung. Generell hängen die chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher Sinter- und Schmelzprodukte und damit ihre Anwendungsmöglichkeiten von der Ausgangszusammensetzung ab.

3. Zwischenbericht aus dem Forschungsprojekt «Beitrag zur Nutzbarmachung und Bewirtschaftung stark verlehmter Kiesvorkommen», das im Rahmen des *Nationalen Forschungsprogramms* «Rohstoff- und Materialprobleme» des *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* durchgeführt wird.

Problemstellung

Die bisher durchgeführten Verwertungsversuche mit schweizerischen Kiesschlämmen beschränkten sich im wesentlichen auf ihre Verwendung in *hydrothermal gehärteten Baustoffen* (*Mumenthaler,* 1979) und als Magerungskomponente bei der Ziegelherstellung (*Peters* und *Iberg,* 1981). Dies liegt in der Tatsache begründet, dass die *meisten Kiesschlämme einen hohen Karbonat- und auch Quarzgehalt* aufweisen, aber meist nur *geringe Anteile an Tonmineralien.* Für Keramikprodukte inklusive Grobkeramik sind sie also von vornherein zu «mager» und dementsprechend als Einzelrohstoffe ungeeignet. Durch Beimischen weiterer Komponenten kann man die Rohstoffeigenschaften der Kiesschlämme verbessern oder derart modifizieren, dass nicht nur die Produktion von Grobkeramik, sondern auch von Feinkeramik (z.B. Fliesen) und Gläsern (z.B. Glasfasern, Pressglas) möglich wäre.

Aufgabe und Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war es, das Sinter- und Schmelzverhalten zunächst von *reinen Kiesschlämmen* (Fraktion <0,063 mm) qualitativ zu charakterisieren. Dafür wurden sieben in der Zusammensetzung stark unterschiedliche Kiesschlämme aus verschiedenen Regionen der Schweiz ausgewählt. Tabelle 1 charakterisiert diese sieben Kiesschlammtypen (Fraktion <0,063 mm) bezüglich ihrer Granulometrie und ihres Mineralbestandes. In Tabelle 2 sind die chemischen Analysen dieser Kiesschlammproben angegeben. Die zu hohen Summenwerte bei den Typen D, E und F wurden in der folgenden Tabelle 3 proportional korrigiert. Dabei wurden zum besseren Vergleich der Viskositätsdaten und anderer Eigenschaften die ursprünglichen Analysen umgerechnet, d.h. auf die Oxidsumme ohne Glühverlust bezogen. Die in der Tabelle 3 angegebenen Kennzahlen S* und K* erlauben eine Beurteilung der Eignung eines Rohstoffes für Glasprodukte, vor allem für Fasern. Sie werden im Abschnitt «Schmelzverhalten» eingehend diskutiert. Auf Grund der sehr verschiedenen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Proben wurden entsprechend unterschiedliche Sinter- und Schmelzverhalten erwartet und experimentell bestätigt. Zum Beispiel zeichnet sich die Kiesschlammprobe A (Region Genfersee) durch einen extrem hohen Karbonatgehalt aus und konnte dementsprechend nicht zu einem Glas geschmolzen werden. Probe F (Region Chur) weist einen relativ hohen Gehalt an Feldspat bzw. Alkali- und Eisenoxid auf, was zu einer Herabsetzung der Sinter- und Schmelztemperatur führt. Die Kiesschlammtypen B, C und E, mit den höchsten Tonanteilen, konnten nassplastisch verarbeitet werden, d.h. in Gipsformen zu Hohlkörpern gegossen werden.

Die hier beschriebenen Versuche sollten vor allem Anhaltspunkte dafür liefern, ob es möglich ist, reine Kiesschlämme aus bestimmten Vorkommen zu *stabilen Gläsern* zu schmelzen. Da für die Verarbeitbarkeit zu verschiedenen Glasprodukten (Hohlglas, Pressglas, Glasfasern) die Viskositäts-/Temperatur-Kurve der Glasschmelzen eine ausschlaggebende Rolle spielt, war die Kenntnis dieser Eigenschaftsbeziehung erforderlich. Die Messungen wurden

Tabelle 1. Zusammensetzung der Fraktion < 0,063 mm verschiedener Kiesschlammtypen

Kiesschlamm-Typ: *Herkunft:*	A Region Genfersee	B Region Fribourg	C Region Aarau/ Luzern	D Region Zürich	E Region Zug	F Region Chur	G Region Bodensee
Labor-Nr.: P -	1982-1815	1982-1816	1982-1817	1981-2050	1981-2051	1981-2052	1982-1818
Granulometrie (Gew.-%):							
Fraktion < 0,002 mm	32,8	30,6	35,1	17,6	42,2	13,1	18,5
0,002-0,020 mm	51,8	48,9	54,6	57,7	45,2	52,9	44,3
> 0,020 mm	15,4	20,5	10,3	24,7	12,6	34,0	37,2
Mineralogie (Gew.-%):							
Kalzit	59,2	38,5	27,0	42,3	38,6	20,3	35,2
Dolomit	4,2	8,1	5,7	6,1	8,3	7,0	22,3
Quarz	10,3	23,6	18,4	29,7	17,6	27,7	19,5
Albit	3,0	4,0	4,0	7,0	5,0	15,0	5,0
K-Feldspat	-	1,0	4,0	2,0	-	3,0	1,0
Tonmineralien	ca. 20	ca. 25	ca. 30	ca. 10	ca. 25	ca. 10 + div. Phyllite, Glimmer, Serizit, Chlorit ca. 15%	ca. 15

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung (Gew.-%) der Kiesschlammfraktionen (< 0,063 mm)

Kiesschlamm-Typ	A	B	C	D	E	F	G
Glühverlust	31,09	23,03	17,78	23,41	23,88	13,40	28,07
SiO_2	21,45	37,09	41,28	40,53	34,83	49,95	30,28
Al_2O_3	5,72	6,80	11,31	4,78	9,46	12,39	5,00
Fe_2O_3	2,14	3,05	4,49	1,78	3,54	5,41	1,94
TiO_2	0,28	0,29	0,52	0,29	0,41	0,54	0,27
CaO	35,13	24,91	18,80	25,55	24,07	13,11	24,85
MgO	1,84	2,32	2,04	3,34	3,91	2,92	7,35
MnO	0,06	0,13	0,12	0,04	0,06	0,08	0,08
K_2O	0,96	1,23	2,12	0,78	1,77	2,29	0,88
Na_2O	0,48	0,57	1,01	0,82	0,50	1,57	0,61
P_2O_5	0,10	0,12	0,12	0,10	0,11	0,15	0,10
Total	99,25	99,54	99,59	101,42	102,54	101,81	99,43

Tabelle 3. Oxidische Zusammensetzung (Gew.-%) der Kiesschlammfraktionen (< 0,063 mm), bezogen auf glühverlustfreie Proben

Kiesschlamm-Typ	A	B	C	D	E	F	G
SiO_2	31,47	48,48	50,46	51,95	44,28	56,50	42,43
Al_2O_3	8,39	8,89	13,82	6,13	12,03	14,01	7,01
Fe_2O_3	3,14	3,99	5,49	2,28	4,50	6,12	2,72
TiO_2	0,41	0,38	0,64	0,37	0,52	0,61	0,38
CaO	51,54	32,56	22,98	32,75	30,60	14,83	34,82
MgO	2,70	3,03	2,49	4,28	4,97	3,30	10,30
MnO	0,09	0,17	0,15	0,05	0,08	0,09	0,11
K_2O	1,41	1,61	2,59	1,00	2,25	2,59	1,23
Na_2O	0,70	0,75	1,23	1,05	0,64	1,78	0,85
P_2O_5	0,15	0,16	0,15	0,13	0,14	0,17	0,14
Total	100,00	100,02	100,00	99,99	100,01	100,00	99,99
Säuregrad Kennzahl	S* = 0,73 K* = 0,67	S* = 1,61 K* = 1,35	S* = 2,52 K* = 1,81	S* = 1,57 K* = 1,39	S* = 1,58 K* = 1,30	S* = 3,89 K* = 2,41	S* = 1,10 K* = 0,98

$$S^* = \frac{Al_2O_3 + SiO_2}{CaO + MgO} \qquad K^* = \frac{Al_2O_3 + SiO_2 + P_2O_5}{Rest}$$

im *Institut für Glaskunde* an der *Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule* in *Aachen* durchgeführt. Im folgenden werden die Untersuchungen über das Sinter- und über das Schmelzverhalten der sieben Kiesschlammproben diskutiert sowie Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Sintereigenschaften der Kiesschlämme

Sintervorgänge laufen im allgemeinen erst bei höheren Temperaturen ab und sind in der Werkstofftechnologie von grosser Bedeutung. Das wichtigste Anwendungsgebiet liegt in der keramischen (und auch pulvermetallurgischen) Formgebung und Verfestigung. Ausserdem werden aber auch staubfeine Erze zu Pellets vorgesintert und so erst für den Verhüttungsprozess verwendbar. Durch das bei höheren Temperaturen ablaufende Zusammensintern der Teilchen erhalten die gepressten Formkörper oder losen Pulverschüttungen die gewünschten Eigenschaften. Bedingt durch die Art der Pulver und durch die Prozessparameter können dabei unterschiedlich poröse bis vollkommen dichte Materialien erzeugt werden. Der noch nicht völlig geklärte Ablauf der Sinterung wird weiter kompliziert, wenn mehrphasige Pulver vorliegen. Hier finden durch Festkörper- und z.T. Schmelzreaktionen Phasenneu- und -umbildungen statt, die den Sinterprozess verändern und überlagern. Dies ist z.B. der Fall bei den hier untersuchten Kiesschlämmen, bei denen nach Zerfall der Karbonate und Tonmineralien Festkörperreaktionen der Zerfallsprodukte untereinander und mit dem im Kiesschlamm vorhandenen Quarz und den Feldspäten auftreten. Als neugebildete Phasen treten vor allem Diopsid ($CaMgSi_2O_6$), Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$), Wollastonit ($CaSiO_3$), Plagioklase ($Ca_{1-x}Na_xAl_{2-x}Si_{2+x}O_8$) und Glasphase auf.

Tabelle 4. Brennschwindung ($\Delta \ell / \ell \cdot 100$) von gepressten Kiesschlammproben

Kiesschlamm-Typ	A %	B %	C %	D %	E %	F %	G %
20 °C	–	–	–	–	–	–	–
1000 °C	+9,15	+ 0,65	+ 0,65	+3,27	−0,65	+2,61	+2,61
1100 °C	+5,23	+ 1,31	+ 0,65	+3,92	−0,65	+1,96	+3,92
1200 °C	+3,92	+ 1,96	0	+7,84	−0,65	+1,31	+5,23
1250 °C	+2,61	0	− 1,31	0	−8,50	geschmolzen	+2,61
1300 °C	+0,65	−11,11	−10,46	−8,50	geschmolzen	geschmolzen	+2,61

Sinterversuche

Für die Herstellung der Proben wurden Kiesschlammpulver zu Pillen gepresst (∅ = 15,3 mm, h ~ 3 mm, Pressdruck 10 N/mm²) und bei steigender Temperatur jeweils zwei Stunden erhitzt. Bedingt durch die Ton- und Karbonatzersetzung, gefolgt von Festkörperreaktionen und Sintervorgängen, zeigen die Probekörper dabei unterschiedliche Dimensionsänderungen. In der Keramik ist es üblich, diesen temperaturabhängigen Effekt durch Messung der sogenannten *linearen Brennschwindung* qualitativ zu charakterisieren.

In Tabelle 4 sind die Werte für die untersuchten Kiesschlämme zusammengefasst. Bild 1 zeigt die entsprechende graphische Darstellung.

Die sehr unterschiedliche mineralogische und chemische Zusammensetzung der Kiesschlämme äussert sich in ihrem Sinterverhalten. Besonders wirken sich dabei höhere Gehalte an Alkali-, Eisen- und Aluminiumoxid aus. So zeigen die Proben E und vor allem F oberhalb 1200 °C eine sehr starke Sinterung infolge Bildung von Schmelzphase. Bereits um 1250 °C schmilzt der Fe_2O_3- und alkalireichste Kiesschlamm F vollständig zusammen gefolgt von Kiesschlamm E bei etwa 1300 °C. Die ebenfalls alkali- und Fe_2O_3-reichen Kiesschlämme B und C zeigen bei 1300 °C eine starke Sinterung, die auch beim Kiesschlamm D auftritt, bedingt durch den Gehalt an Natronfeldspat. Dagegen zeigen die Kiesschlämme A und G bei 1300 °C noch keine Sinterreaktion. Ausschlaggebend für dieses Verhalten dürfte der sehr niedrige Gehalt dieser beiden Kiesschlämme an Alkali- und Eisenoxid sein sowie an SiO_2, das für die Schmelzphasenbildung ebenfalls erforderlich ist. Ausserdem wirken sich der besonders hohe Gehalt an CaO in Probe A und an MgO in Probe G in Richtung auf eine Erhöhung der Schmelztemperatur aus.

Stark fördernd für die Sinterung sind also Fe-oxidreiche Tone und höhere Feldspatanteile. Die letzten werden deswegen auch bei der Herstellung von Feinkeramik als alkalihaltige Flussmittel zugesetzt. Die beim Aufheizen verschiedener Kiesschlammproben anfänglich beobachtete Expansion beruht auf dem Zerfall und der Umordnung der Pulverteilchen (hier Karbonate,

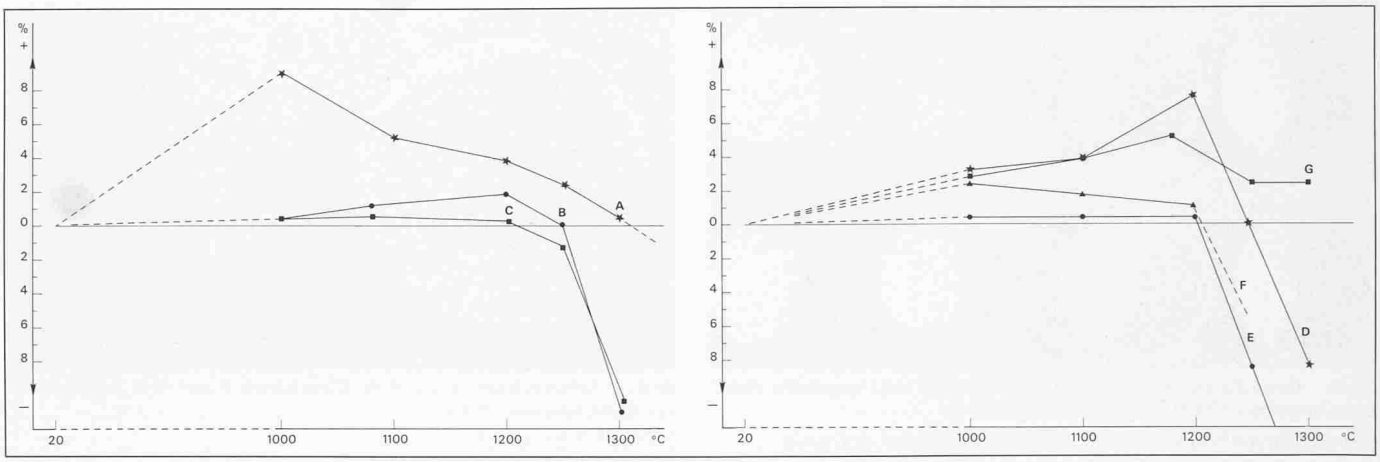


Bild 1. Lineare Brennschwindung (%) von gepressten zylindrischen Kiesschlammproben

Tone) mit entsprechenden Änderungen des Porengefüges. Die CaO-reichste Probe A zeigt nach Erhitzen auf 1000 °C besonders starke Expansion und Rissbildung infolge Bildung von freiem, reaktivem CaO. Die bei den Kiesschlämmen D und G zwischen 1100–1200 °C gefundene Volumenszunahme ist wahrscheinlich auf eine Phasenneubildung (mit geringerer Dichte) zurückzuführen.

Röntgenpulveraufnahmen der verschiedenen Proben zeigen die auch bei früheren Untersuchungen (*Peters* und *Iberg*, 1981) gefundenen Mineralphasen Wollastonit, Gehlenit, Diopsid, Plagioklase, Restquarz und glasig-amorphe Anteile.

Je nach chemischer und mineralogischer Zusammensetzung der Kiesschlämme ergibt sich ein verschiedenartiger Reaktionsablauf und damit Phasenbestand. In den bei 1200 °C erhitzten Proben waren qualitativ folgende Unterschiede festzustellen: Im weitaus CaO-reichsten Kiesschlamm A dominierte Gehlenit als Hauptphase, etwas weniger auch in den Typen B, D, E und G. Die letzte Probe zeigte ausserdem freies, noch unreagiertes MgO. Nur in der CaO-reichsten Probe war Dikalziumsilikat röntgenographisch deutlich erkennbar. Praktisch alle Proben enthielten Feldspatanteile, besonders die Al_2O_3- und SiO_2-reichen Proben C und F. Wollastonit war in allen Proben in grösserer Menge vorhanden, mit Ausnahme der CaO-reichsten (Typ A) und der CaO-ärmsten (Typ F). Vor allem die SiO_2-reichste Probe F zeigte einen beträchtlichen Gehalt an freiem Quarz, während die Proben A und E davon frei waren. Diopsid tritt vor allem in der Probe F auf.

Schlickergiessen

Bei den Kiesschlämmen, die höhere Gehalte an Tonmineralien aufweisen, wurde auch versucht, nassplastische, keramische Formgebungsmethoden (Schlickergiessen in Gipsformen) anzuwenden. So konnten die Kiesschlämme A, B, C und E ohne Zusätze nach Aufschlämmen mit Wasser (+ 0,3% Na_2CO_3) in Gipsformen zu Hohlkörpern gegossen werden. Nach leichtem Antrocknen konnten diese ohne Schwierigkeiten aus der Form genommen werden. Das Brennen dieser Kiesschlammtiegel erfolgte bei 1200 °C (oxidierende Atmosphäre) und führte zu porösen, z.T. harten und mechanisch festen Keramikmaterialien. Bei den Kiesschlämmen D, F und G war es infolge des wesentlich kleineren Tongehaltes (10–15%) und teilweise zu niedrigen Flussmittelgehaltes erforderlich, für das Schlickergiessen und Sintern entsprechende Zusätze zu machen. Als Tonkomponente wurde Kaolin beigemischt und als Flussmittel Na-Feldspat bzw. Duranglaspulver, das sich als besonders wirksam erwies und zu dicht gesinterten Materialien führte. Bild 2 zeigt einige derartige, nassplastisch hergestellte Tiegel, die bei 1200 °C gebrannt wurden.

Bläheigenschaften

Im Rahmen der Sinterversuche wurde auch das Blähverhalten von Kiesschlämmen untersucht. Der Grund dafür war das gegenwärtige Interesse für isolierende Leichtbaustoffe, d.h. poröse, schaumähnliche Formsteine von ausreichender Festigkeit. In früheren eigenen Versuchen (*Bayer* und *Koese*, 1979) wurde gefunden, dass für die Schaumglasherstellung SiC (Siliciumkarbid) ein besonders wirksames Blähmittel ist und dass Zusätze von mineralischen Füllstoffen (z.B. Tone, Quarzmehl) zur Schaumglasmischung in Mengen bis 50% und mehr möglich sind. Die Blähreaktion zwischen SiC und verschiedenen Komponenten des Glases unter Mitwirkung des Luftsauerstoffes läuft im Erweichungsbereich der Gläser ab, d.h. etwa zwischen 900–1150 °C. Es wurde daher versucht, die Kiesschlämme ebenfalls mit Hilfe von SiC-Zusätzen (1–5%) zu blähen. Dabei erwies sich zunächst, dass Kiesschlammpulver direkt keine Reaktion mit SiC zeigen. Nach Aufschmelzen der Kiesschlämme zu Gläsern konnten sie dann in gepulverter Form (<0,063 mm) auch bei Zusatz von 5% SiC nur ganz schwach gebläht werden. Die stärkste Reaktion zeigte dabei das alkali- und Fe_2O_3-reichste Kiesschlammglaspulver F.

Für die Herstellung von stark geschäumten, grobporigen Materialien war es aber notwendig, Natron-Kalk-Glaspulver, z.B. das hier verwendete Abfallglaspulver, beizumischen. Der Vorteil dabei ist, dass dann die Kiesschlämme direkt, ohne vorheriges Aufschmelzen, verwendet werden können. Je nach Alkali- und Fe_2O_3-Gehalt des Kiesschlammes lag der erforderliche minimale Glaszusatz zwischen 25% bei den Kiesschlämmen C, E und F, bis zu etwa 50% bei den flussmittelärmeren Kiesschlämmen. Für eine starke Blähung waren 1% SiC 800 (<0,007 mm) und Temperaturen zwischen 1050–1150 °C ausreichend. Am geeignetsten erwies sich der niedrigst schmelzende Kiesschlamm F. Bild 3 zeigt als Beispiel zwei derartige Schaumkörper, die geschlossene Poren und Raumgewichte zwischen etwa 0,2–0,4 g/cm³ aufweisen.

Schmelzverhalten der Kiesschlämme

Bei kristallinen, einphasigen Materialien ist der Übergang vom festen in den flüssigen Zustand durch den *Schmelzpunkt* T_s charakterisiert. Im Gegensatz dazu erfolgt dieser Übergang bei Gläsern allmählich, über einen grösseren Temperaturbereich, der den sogenannten *Transformationsbereich* (Übergang Festkörper → unterkühlte Schmelze) und den *Erweichungsbereich* (Übergang zur Schmelze) umfasst. Diese Bereiche lassen sich durch entsprechende Viskositätswerte angeben: Transformations-

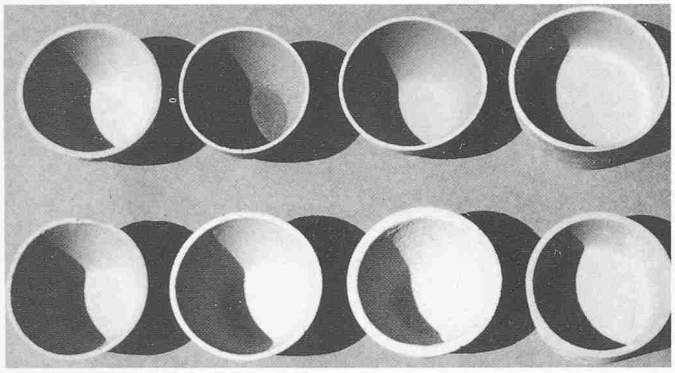


Bild 2. Durch Giessen von Kiesschlämmen (< 0,063 mm) hergestellte Tiegel. Brenntemperatur 1200 °C.

Obere Reihe (von links nach rechts): Reine Kiesschlämme A, B, C und E

Untere Reihe (von links nach rechts): Kiesschlämme mit Kaolin und Flussmittelzusatz

70% Kiesschlamm D, 20% Kaolin, 10% Duranglas
70% Kiesschlamm D, 20% Kaolin, 10% Na-Feldspat
80% Kiesschlamm D, 12% Kaolin, 8% Na-Feldspat
80% Kiesschlamm G, 12% Kaolin, 8% Na-Feldspat

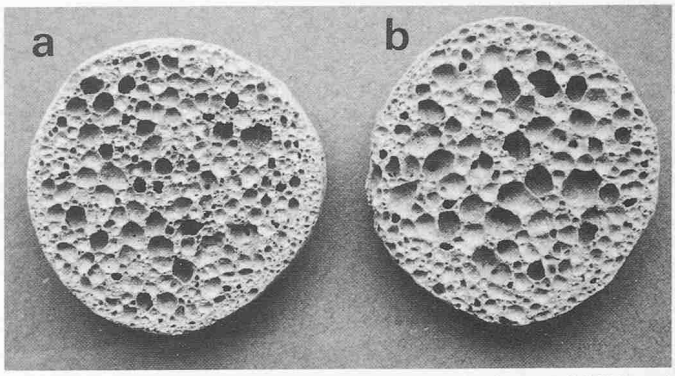


Bild 3. Schaumglaskörper aus 60% Kiesschlamm F und 40% Abfallglaspulver. Blähtemperatur 1150 °C.
a) mit 2,6% SiC-Zusatz
b) mit 1,3% SiC-Zusatz

punkt T_g mit $\eta = 10^{13.5}$ dPa·s (η = dynamischer Viskositätskoeffizient) und Erweichungspunkt E_w mit $\eta = 4{,}46 \cdot 10^7$ dPa·s. Bei Mischungen aus mehreren kristallinen Stoffen, eventuell auch mit amorphen Komponenten, benützt man dagegen den Ausdruck *«Schmelzverhalten»*. Dieser Begriff ist allerdings nicht genau definiert und wird vielfach in Anlehnung an Aschen- und Schlackenuntersuchungen mit der Formänderung und dem Erweichen von zylindrischen Probekörpern beschrieben. Die hier diskutierten Kiesschlämme sind demnach ebenfalls durch ihr Schmelzverhalten zu charakterisieren, sie zeigen weder einen definierten Schmelzpunkt noch rein glasähnliches Erweichen. Dies ist aus dem Sinterverhalten ersichtlich, wo der Kiesschlamm F und Kiesschlamm E bei etwa 1250 °C bzw. 1300 °C in den Schmelzzustand übergehen. Dabei ist anzunehmen, dass noch kein vollständiges Durchschmelzen stattgefunden hat. Dieses erfolgt erst bei Temperaturen im Bereich von 1450–1500 °C, wobei homogene glasige Schmelzen gebildet werden, die ohne Rekristallisation ausgegossen werden können. Erst diese Kiesschlammgläser zeigen die typischen Glaseigenschaften.

Viskosität der Kiesschlammschmelzen

Glasschmelzen haben die Eigenschaft, dass sich ihre Viskosität (oder Zähigkeit) reversibel über einen weiten Temperaturbereich um viele Grössenordnungen kontinuierlich ändern kann. Dies unterscheidet sie von den meisten anderen Schmelzen, bei denen die Viskosität beim Übergang flüssig → fest in der Nähe von T_s schlagartig von wenigen cPa·s (Schmelze) auf > 10^{18} dPa·s (Kristall) zunimmt.

Die Viskosität einer Glasschmelze ist von ihrer Zusammensetzung abhängig, das heisst vor allem vom Gehalt an *Netzwerkbildnern* (SiO_2, Al_2O_3) und *Netzwerkwandlern* (Alkali-, Erdalkalioxide), wobei sie mit steigender Temperatur mehr oder weniger steil abfällt. Diese Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist durch die chemische Zusammensetzung der Gläser kontrollierbar und ist von grosser Wichtigkeit für die Möglichkeiten der Formgebung. Während Glasschmelzen mit einer steilen η/T-Kurve die Verarbeitung nur in einem relativ kleinen Temperaturbereich zulassen («kurze Gläser»), liegt bei flachen η/T-Kurven ein wesentlich grösserer Verarbeitungsbereich vor («lange Gläser»). Für eine vollautomatische Verarbeitung (Hohlglas, Flachglas) ist z.B. eine gewisse «Länge» der Gläser eine notwendige Voraussetzung.

Bei den untersuchten Kiesschlammschmelzen war auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung, d.h. relativ niedriger SiO_2-Gehalt und hoher CaO-Gehalt, anzunehmen, dass es sich hier um «kurze» Gläser handelt. Dies konnte durch die im folgenden diskutierten Viskositätsmessungen bestätigt werden. Für die Verarbeitung der Glasschmelzen sind ausserdem die bereits erwähnten Viskositätsfixpunkte von Interesse, vor allem der Transformationspunkt T_g, der Erweichungspunkt E_w und der Verarbeitungspunkt V_a (Temperatur für $\eta = 10^4$ dPa·s). Beim Durchschreiten des Transformationsbereiches verändern sich die physikalischen Eigenschaften der Gläser kontinuierlich. Nach dem Formgebungsprozess, bei dem die Temperatur ja stets oberhalb des Transformationspunktes liegt, muss daher das Glas langsam auf Raumtemperatur abgekühlt werden, um dabei entstehende thermische Spannungen klein zu halten.

Die Abkühlungsgeschwindigkeit hängt vom Wärmeausdehnungskoeffizienten und der Dicke des Glasartikels ab. Alkalioxide erniedrigen den Transformations- und Erweichungspunkt von Gläsern. Magnesium- und Kalziumoxid erhöhen dagegen beide Werte.

Da die vorliegenden Kiesschlammgläser im Vergleich zu Gebrauchsgläsern weit geringere Gehalte an Alkalioxiden aufweisen, dagegen aber sehr hohe CaO (+MgO)-Werte, wurden entsprechend auch wesentlich höhere Transformations- und Erweichungspunkte erwartet und gefunden. Bei Natronkalkgläsern liegt T_g etwa im Bereich von 450–550 °C. Die Bestimmung erfolgt üblicherweise dilatometrisch, kann aber auch aus dem Auftreten eines endothermen Peaks in der DTA näherungsweise ermittelt werden. Diese Methode wurde für die bei 1500–1550 °C aufgeschmolzenen Kiesschlammproben benützt. Für die Bestimmung der DTA-Kurve wurden jeweils 250 mg Glaspulver (<0,5 mm) mit 4 °C/min. in einer Mettler-Thermowaage bis 1000 °C erhitzt. Die schwachen endothermen Reaktionen, entsprechend den Transformationspunkten, lagen bei den untersuchten Kiesschlammgläsern zwischen etwa 700 °C für Typ F (flussmittelreichster Kiesschlamm) und 820 °C für Typ G (flussmittelarmer, MgO-reichster Kiesschlamm). Diese Werte sind vergleichbar mit Transformationstemperaturen, wie sie in der Literatur für verschiedene Gesteinsgläser angegeben werden. Ganz allgemein hängt T_g auch von der Kühlgeschwindigkeit nach der Glasverarbeitung ab, bei hohen Kühlgeschwindigkeiten (z.B. Faserherstellung) wird T_g zu höheren

Temperaturen verschoben. Was die Werte für die Erweichungspunkte betrifft, so können diese näherungsweise aus den η/T-Kurven (Bild 4) durch Extrapolation bestimmt werden. Sie variieren zwischen etwa 1100 °C (F) und 1300 °C (G).

Messung der Viskosität

Es wurden jeweils 100 g der Kiesschlammfraktionen < 0,063 mm in Korundtiegeln von etwa 200 ml Fassungsvermögen bei 1500 °C über zwei Stunden vorgeschmolzen. Dazu wurde ein elektrisch beheizter Ofen benützt mit oxidierender Atmosphäre. Die Schmelze wurde bei 1500 °C aus dem Ofen genommen und in den 60 ml fassenden zylindrischen Messtiegel aus Pt/Rh 70/30 gegossen, der anschliessend sofort in den Viskosimeterofen eingefahren wurde.

Die Messung der Viskosität erfolgte in Anlehnung an DIN 52 312 mit einem Rotationsviskosimeter vom Searle-Typ, zylindrischer Tiegel mit ebenem Boden und zylindrischer Rotationskörper mit Kegelendflächen, beides aus Pt/Rh. Es handelt sich dabei um ein Relativverfahren. Die Apparatekonstanten konnten durch Eichmessungen an Baysilon-Ölen, an B_2O_3-Schmelzen und an Standardglasschmelzen ermittelt werden. Die Messungen wurden bei fallender Temperatur, von 1500 °C ausgehend, normalerweise im Abstand von 50 °C durchgeführt. Im Gebiet starker Viskositätsänderungen wurden kleinere Temperaturschritte gewählt. Die so gemessenen Werte sind in Tabelle 5 zusammengefasst und in Bild 4 in der üblichen grafischen Darstellung, d.h. log η gegen T (°C), gezeigt. Zum Vergleich wurde auch die Viskositätskurve eines typischen Natron-Kalkglases miteingezeichnet. Die Unterschiede in der Viskositäts-Temperaturabhängigkeit sind stark ausgeprägt und durch die verschiedene chemische Zusammensetzung der Glasschmelzen bedingt. Während das Kalknatronglas ein ausgesprochen langes Glas darstellt, handelt es sich bei den Kiesschlammgläsern B, D, E und besonders bei G um kurze Gläser. Die (SiO_2 + Al_2O_3)-reichsten Kiesschlammgläser C und F dagegen entsprechen im Verarbeitungsbereich von etwa 1200–1500 °C eher langen Gläsern. Für die Glasfaserherstellung z.B. soll die Viskositäts-Temperaturkurve der von kurzen Gläsern entsprechen. Der Kiesschlamm A, der extrem CaO-reich ist, konnte auch bei 1600 °C nicht zu einem Glas geschmolzen werden.

Tabelle 5. Viskosität von geschmolzenen Kiesschlammproben (in dPa · s)

Kiesschlamm-Typ	B	C	D	E	F	G
Temperatur °C						
1500	$1{,}05 \cdot 10^1$	$2{,}60 \cdot 10^1$	$1{,}42 \cdot 10^1$	$1{,}15 \cdot 10^1$	$1{,}13 \cdot 10^2$	$4{,}50 \cdot 10^0$
1450	$1{,}50 \cdot 10^1$	$4{,}20 \cdot 10^1$	$1{,}86 \cdot 10^1$	$1{,}66 \cdot 10^1$	$1{,}68 \cdot 10^2$	$5{,}45 \cdot 10^0$
1400	$2{,}35 \cdot 10^1$	$7{,}30 \cdot 10^1$	$2{,}68 \cdot 10^1$	$2{,}41 \cdot 10^1$	$2{,}77 \cdot 10^2$	$7{,}60 \cdot 10^0$
1375	-	-	-	-	-	$1{,}00 \cdot 10^1$
1350	$3{,}60 \cdot 10^1$	$1{,}28 \cdot 10^2$	$5{,}60 \cdot 10^1$	$3{,}73 \cdot 10^1$	$4{,}60 \cdot 10^2$	$4{,}50 \cdot 10^1$
1335	-	-	-	-	-	$4{,}12 \cdot 10^2$
1320	-	-	-	-	-	$2{,}50 \cdot 10^3$
1310	-	-	-	-	-	$1{,}80 \cdot 10^4$
1300	$5{,}70 \cdot 10^1$	$2{,}20 \cdot 10^2$	$3{,}10 \cdot 10^2$	$5{,}95 \cdot 10^1$	$8{,}20 \cdot 10^2$	$2{,}22 \cdot 10^5$
1272	$8{,}90 \cdot 10^1$	-	-	-	-	-
1250	$1{,}99 \cdot 10^3$	$4{,}18 \cdot 10^2$	$3{,}50 \cdot 10^3$	$1{,}06 \cdot 10^2$	$1{,}64 \cdot 10^3$	-
1225	$5{,}35 \cdot 10^5$	-	$2{,}55 \cdot 10^4$	$1{,}80 \cdot 10^2$	-	-
1212	$2{,}92 \cdot 10^6$	-	-	-	-	-
1200	-	$8{,}45 \cdot 10^2$	$7{,}50 \cdot 10^6$	$2{,}00 \cdot 10^3$	$3{,}88 \cdot 10^3$	-
1185	-	-	-	$1{,}55 \cdot 10^4$	-	-
1175	-	$1{,}30 \cdot 10^3$	-	$8{,}50 \cdot 10^4$	$6{,}30 \cdot 10^3$	-
1150	-	$2{,}76 \cdot 10^3$	-	$7{,}00 \cdot 10^6$	$1{,}45 \cdot 10^4$	-
1145	-	$1{,}60 \cdot 10^4$	-	-	-	-
1140	-	$4{,}20 \cdot 10^5$	-	-	-	-
1125	-	-	-	-	$3{,}80 \cdot 10^5$	-
1115	-	-	-	-	$7{,}00 \cdot 10^6$	-

Chemische Zusammensetzung und Schmelzeigenschaften

Aus der Gesamtanalyse können die Schmelzeigenschaften von Gesteinsgläsern näherungsweise vorausgesagt werden. Sie sind im wesentlichen von den Hauptkomponenten (SiO_2, Al_2O_3, CaO, Alkalioxide) abhängig, werden aber auch durch die Nebenkomponenten (Fe-, Mn-, Ti-oxid) noch zusätzlich beeinflusst. Trotzdem ist es möglich, mit Kennzahlen aus der chemischen Analyse, eine qualitative Charakterisierung der Schmelzeigenschaften zu geben. Vor allem hat sich in der Mineralglasfaser-Industrie für die Beurteilung der Eignung eines Rohstoffes der sogenannte Säuregrad S* bewährt.

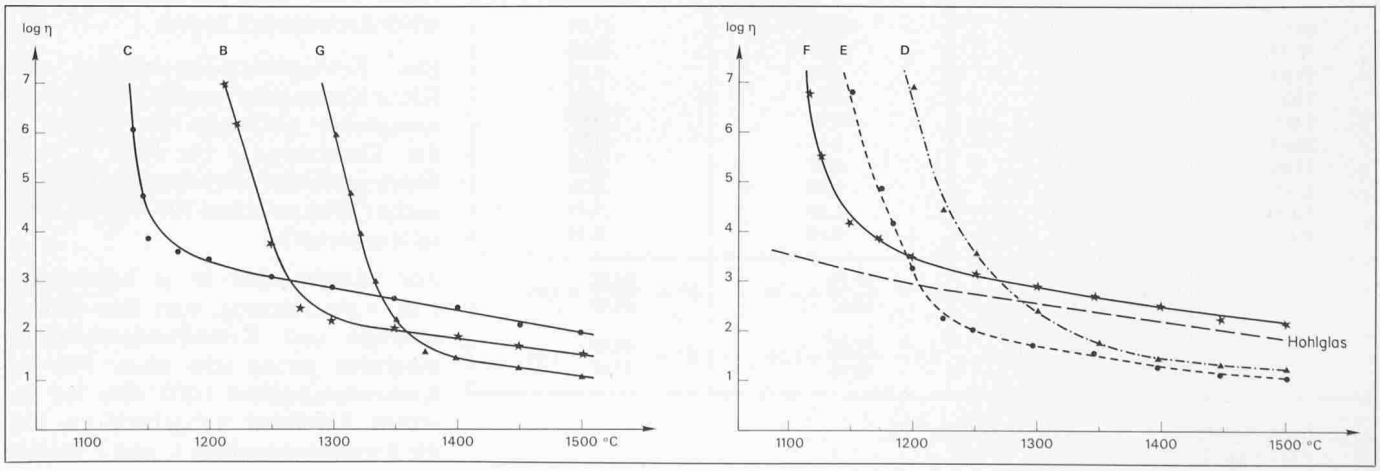
$$S^* = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO} \text{ (Gew.-\%)}$$

Wenn grössere Mengen von Alkali-, Eisen- und Manganoxiden vorhanden sind, erreicht man eine bessere Beurteilung der Schmelzeigenschaften mit der Bezugszahl K*

$$K^* = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + P_2O_5}{CaO + MgO + K_2O + Na_2O + FeO + Fe_2O_3 + MnO} \text{ (Gew.-\%)}$$

Bei Rohstoffen mit einem S*-Wert zwischen etwa 1,0–2,5 erhält man Mineralglasfasern guter Qualität. Wenn S* grösser als 1,8 wird, so verschlechtert sich allerdings die Qualität der Fasern, d.h. Länge und Elastizität nehmen ab, der Durchmesser nimmt zu und ebenso der Perlengehalt. Andererseits sind solche SiO_2 + Al_2O_3-reicheren Fasern aber chemisch widerstandsfähiger als die mit einem sehr niedrigen Säuregrad. In der Literatur wird als optimaler Säuregrad, z.B. bei Hochofenschlacken, ein Wert von S* = 1,22 angegeben, dabei ist

Bild 4. Viskositätsänderung von Kiesschlammschmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur



die Glasschmelze wie folgt zusammengesetzt (Gew.-%):

$40SiO_2$, $15Al_2O_3$, 30CaO, 15 MgO.

Die meisten Mineralglasfasern haben aber höhere SiO_2- und niedrigere CaO+MgO-Gehalte. Entsprechend benötigen sie höhere Schmelztemperaturen, d.h. etwa 1500–1550 °C. Über den Einfluss der verschiedenen Oxidkomponenten auf die Schmelzeigenschaften von Gesteinsgläsern sind zahlreiche Untersuchungen durchgeführt worden.

Die Viskosität nimmt allgemein mit steigendem Anteil an SiO_2 und auch Al_2O_3 zu. CaO wirkt ebenso wie MgO viskositätserniedrigend. Der Gehalt an diesen beiden Oxiden sollte aber < 50% sein, wobei der MgO-Anteil bis zu 20% betragen kann. Ein hoher Kalziumgehalt erhöht ausserdem die Auslaugbarkeit der Fasern durch Wasser, so dass es zum Faserzerfall kommen kann. Der CaO-Gehalt einer Mineralwolle sollte daher nicht über 35% betragen. Der Eisengehalt der Rohstoffe spielt bei der Mineralfaser-Herstellung eine besondere Rolle. FeO wirkt in der Schmelze als Flussmittel, bei Oxidation des FeO zu Fe_2O_3 wird die Viskosität aber erhöht. Über die Wirkung der Alkalioxide auf das Schmelzverhalten und auf die Faserqualität liegen Untersuchungen auf dem Gebiet der Glasfasern vor. Es ist bekannt, dass höhere Gehalte an Alkalioxiden die Gläser «lang» machen, das bedeutet ein grosses Intervall zwischen Erweichungs- und Schmelzbereich.

Auch die Kristallisationsneigung des Glases ist wichtig. Einerseits können bei der Verarbeitung der Schmelze zu Fasern trotz grosser Abkühlgeschwindigkeit kristalline Phasen ausgeschieden werden, andererseits werden die Fasern bei der Verwendung oft längere Zeit erhöhter Temperatur ausgesetzt, wodurch die Kristallisation ebenfalls begünstigt wird. Diese Umwandlungen führten zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Fasern.

Eigenschaften von Kiesschlammschmelzen und -gläsern

Tabelle 3 zeigt die sieben untersuchten Kiesschlämme mit ihrer Zusammensetzung (bezogen auf glühverlustfreie Proben) und den daraus ermittelten Kennzahlen S* und K*. Bei zahlreichen Schmelzversuchen mit diesen Rohmaterialien (jeweils 25 g, Platintiegel, oxidierende Atmosphäre, 1450–1550 °C) konnte festgestellt werden, dass die Kiesschlämme B, D und E bereits bei 1450 °C dünnflüssige Glasschmelzen ergeben, die problemlos ausgegossen oder zu dünnen Glasfasern gezogen werden können. Dies ist in Übereinstimmung mit ihrem S*-Wert und mit der in Bild 4 gezeigten Viskositäts-Temperaturkurve. In diesen Fällen handelt es sich um «kurze» Glasschmelzen, die beim Absenken der Temperatur rasch erstarren.

Sie besitzen die für eine Glasfaserherstellung erforderliche niedrige Viskosität, d.h. etwa 10–30 dPa·s, etwa ab 1400 °C. Dagegen zeigen die Kiesschlammgläser C und F eine andersartige Viskositäts-Temperaturabhängigkeit. Bedingt durch ihren hohen Alkali- und Fe_2O_3-Gehalt sowie den geringeren CaO-Gehalt sind diese Gläser auch bei hohen Temperaturen (1500 °C) noch sehr zähflüssig. Der viskositätserniedrigende Abbau des Fe_2O_3 zum FeO erfolgt nur teilweise und sehr langsam. Erst bei 1550 °C konnten diese Glasschmelzen ausgegossen und zu relativ dicken Fäden gezogen werden. Die Viskositätskurve in Bild 4 zeigt, dass diese Glasschmelzen im Vergleich zu den drei anderen Kiesschlammschmelzen wesentlich länger sind. Dies kommt auch in den sehr hohen S*-Werten dieser Kiesschlämme zum Ausdruck. Durch Zusätze von $CaCO_3$ bzw. Na_2CO_3 wurde daher versucht, die Schmelzeigenschaften dieser Kiesschlämme zu verbessern. Als Beispiel wird in Tabelle 6 die ursprüngliche Zusammensetzung des Kiesschlammes F mit den beiden modifizierten Mischungen verglichen. Die gerechneten S*- und K*-Werte zeigen, dass durch den $CaCO_3$-Zusatz die für die Glasfaserherstellung gewünschte Erniedrigung von S* und damit der Viskosität erreicht wird. Dies konnte durch Schmelzversuche bestätigt werden, wobei das so erhaltene Glas im Bereich von 1450–1500 °C gute Giess- und Fadenzieheigenschaften zeigte. Interessanterweise bewirkt der Zusatz von Na_2CO_3 ebenfalls eine Verbesserung der Glaseigenschaften, obwohl der S*-Wert dadurch ja nicht beeinflusst wird, dagegen aber der K*-Wert. Obwohl diese Glasschmelze viskoser ist als die mit $CaCO_3$-Zusatz modifizierte, kann sie bei etwa 1500 °C ausgegossen und zu langen Fäden gezogen werden. Die Schmelzeigenschaften dieses Fe-oxidreichen Kiesschlammes F – mit und ohne Zusätze – sind aber trotzdem komplex und sehr stark temperatur- und zeitabhängig. Dies beruht auf dem variablen Verhältnis Fe_2O_3/FeO, was entsprechende Auswirkungen auf die Viskositätseigenschaften hat.

Der Kiesschlamm G zeigt ein stark abweichendes Schmelzverhalten. Wahrscheinlich durch den sehr hohen MgO-Gehalt bedingt, sind die damit erhaltenen Glasschmelzen extrem kurz und nicht zu Fäden ziehbar. Bild 4 und Tabelle 5 zeigen, dass innerhalb von nur 50 °C (1300–1350 °C) die Viskosität um vier Grössenordnungen abfällt. Auch hier könnte eine Verbesserung der Glaseigenschaften durch entsprechende Zusätze, in diesem Fall SiO_2 und Al_2O_3, erreicht werden. Das Gleiche gilt für den extrem CaO-reichen Kiesschlamm A, der wie erwähnt überhaupt nicht mehr zu einem Glas geschmolzen werden konnte.

Das Rekristallisationsverhalten der Kiesschlammgläser wurde durch kontinuierliches Aufheizen (4 °C/min) in der Thermowaage bis 1000 °C und durch getrennte isotherme Temperversuche (20 h) zwischen 700–900 °C ebenfalls untersucht.

Für Glasprodukte ist ja bekanntlich eine Voraussetzung, dass ihre Entmischungs- und Kristallisationstendenz möglichst gering sein muss. Für die Kiesschlammgläser trifft dies bei raschem Abkühlen weitgehend zu, nur die Kiesschlammgläser C und F zeigten

Tabelle 6. Kiesschlamm F, modifiziert für dünnflüssigere Glasschmelzen

	Kiesschlamm F (ohne Glühverlust) %	*Korrektur 1:* 100 g F + 41,5 g $CaCO_3$ = 23,3 g CaO %	*Korrektur 2:* 100 g F + 15,0 g Na_2CO_3 = 8,77 g Na_2O %
SiO_2	56,50	45,82	51,94
Al_2O_3	14,01	11,36	12,88
Fe_2O_3	6,12	4,96	5,63
TiO_2	0,61	0,49	0,56
CaO	14,83	30,94	13,63
MgO	3,30	2,68	3,03
MnO	0,09	0,07	0,08
K_2O	2,59	2,10	2,38
Na_2O	1,78	1,44	9,71
P_2O_5	0,17	0,14	0,16
	$S^* = \frac{70,51}{18,13} = 3,89$	$S^* = \frac{57,18}{33,62} = 1,70$	$S^* = \frac{64,82}{16,66} = 3,89$
	$K^* = \frac{70,68}{29,32} = 2,41$	$K^* = \frac{57,32}{42,68} = 1,34$	$K^* = \frac{64,98}{35,02} = 1,86$

$$S^* = \frac{Al_2O_3 + SiO_2}{CaO + MgO} \qquad K^* = \frac{Al_2O_3 + SiO_2 + P_2O_5}{Rest}$$

bei langsamem Abkühlen infolge Reoxidation $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ Entmischungserscheinungen.

Für die Aufheiz- und Temperversuche wurden jeweils gepulverte Proben verwendet (< 0,5 mm), die naturgemäss durch ihre vergrösserte und gestörte Oberfläche eher zur Kristallisation neigen als kompakte Gläser. Diese Versuche zeigten, dass die Gläser aber trotzdem sehr stabil sind. In den DTA-Kurven (Bild 5) ist der exotherme Rekristallisationspeak besonders beim Kiesschlammglas D bei etwa 920 °C sehr deutlich sichtbar, ebenso noch beim Glas G, während er beim Glas F durch den über 800 °C einsetzenden starken Abfall der DTA-Kurve überlagert wird.

Diese Kristallisationstemperaturen im Bereich um 900 °C stimmen gut mit der Erfahrung überein, wonach Gläser etwa 100–200 °C oberhalb ihrer Transformationstemperatur die stärkste Tendenz zur Kristallisation aufweisen. Für die Höhe des DTA-Peaks ist neben der Konzentration auch die Bildungsenthalpie der jeweiligen kristallinen Phase ausschlaggebend.

Die Röntgenaufnahmen der drei Kiesschlammproben nach dem DTA-Versuch zeigten unterschiedliche Primärkristallisation: Bei D hauptsächlich Wollastonit und etwas Plagioklas, bei F praktisch nur Diopsid-Pyroxen und bei G vor allem Gehlenit neben Wollastonit und Diopsid. Bei den isothermen Temperversuchen setzte die Kristallisation dieser Phasen erst oberhalb 800 °C ein. Die Anwendungsgrenze derartiger Kiesschlammgläser dürfte demnach auf etwa 750 °C begrenzt sein. Auslaugeversuche an gepulverten Kiesschlammgläsern (< 0,1 mm, 100 mg/20 cm³ dest. H_2O bzw. 2% HCl, RT, 50 h) zeigten keine Veränderungen des Gewichts der Proben bzw. des pH-Wertes der Lösungen.

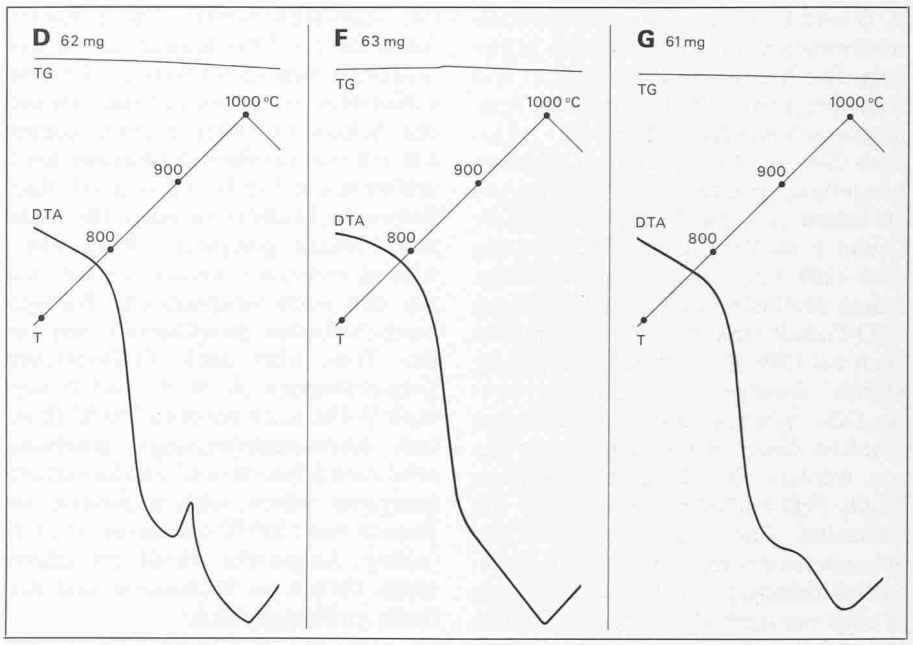


Bild 5. DTA-Kurven von Kiesschlammgläsern (gepulvert, < 0,5 mm, 4 °C/min.)

Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Verwendungsmöglichkeit von Kiesschlämmen als *Sekundär-Rohstoffe bei der Produktion von Keramik- und Glasmaterialien* wurden Sinter- und Schmelzversuche durchgeführt. Dafür wurden sieben Kiesschlämme (Fraktion < 0,063 mm) unterschiedlicher chemischer und mineralischer Zusammensetzung ausgewählt. Der Typ A zeigt den weitaus höchsten Gehalt an Kalzit. Die Kiesschlammtypen B, C und E sind die tonreichsten. D und F enthalten die grösste Menge an freiem Quarz, wobei der Kiesschlamm F den niedrigsten Gehalt an Karbonaten und den höchsten Feldspatanteil aufweist. Der Kiesschlammtyp G schliesslich zeigt einen aussergewöhnlich hohen Dolomitgehalt.

Wie erwartet konnten ausgeprägte Unterschiede im Sinter- und im Schmelzverhalten dieser Kiesschlämme festgestellt werden. Diese sind im folgenden zusammengefasst.

Der Fe_2O_3- und alkalireichste Kiesschlamm F schmilzt bereits bei 1250 °C vollständig zusammen, gefolgt von Kiesschlamm E bei etwa 1300 °C. Infolge des hohen Fe_2O_3-Gehalts sind die geschmolzenen Proben dunkelbraun gefärbt. Die ebenfalls alkali- und Fe_2O_3-reichen Kiesschlämme B und C weisen bei 1300 °C eine starke Sinterung mit entsprechender Braunfärbung auf. Dagegen tritt bei den karbonatreichsten Proben A und G bei 1300 °C noch keine Sinterung ein, da bei diesen alkali- und eisenoxidärmsten Kiesschlämmen auch der SiO_2-Gehalt niedriger ist. Stark fördernd für die Sinterung wirken sich also vor allem Flussmittel wie Fe-oxidreiche Tone und Alkalifeldspäte aus. Was den Phasenbestand der bei 1200 °C erhitzten Proben betrifft, so lassen sich folgende Unterschiede feststellen: Im weitaus CaO-reichsten Kiesschlamm A dominiert Gehlenit als Hauptphase, weniger stark auch in den Typen B, D, E und G. Die letzte Probe zeigt Anteile von freiem, noch unreagiertem MgO. Praktisch alle Proben enthalten Feldspat, besonders die Al_2O_3-reichen Proben C und F. Wollastonit tritt in allen auf 1200 °C erhitzten Kiesschlämmen in grösserer Menge auf, mit Ausnahme des CaO-reichsten Types (A) und des CaO-ärmsten Types (F). Die letzte Probe zeigte ausserdem den höchsten Gehalt an freiem Quarz und an Diopsid.

Die tonreichsten Kiesschlämme A, B, C und E können ohne Zusätze nassplastisch in Gipsformen zu Hohlkörpern gegossen werden. Diese können nach dem Trocknen bei 1150–1250 °C zu poröser bis dichter Tonkeramik gesintert werden. Die «mageren» und z.T. flussmittelarmen Kiesschlämme D, F und G können nach Beimischen von 12 bis 20% Ton und 10% Flussmittel (Na-Feldspat oder Duranglaspulver) ebenfalls nassplastisch zu Formkörpern gegossen werden, die je nach Temperatur und Flussmittelzusatz mehr oder weniger dicht gesintert werden können.

Nach Zusatz von Abfallglaspulver (20–33% in der Mischung) und von SiC (1–2%) als Blähmittel können Kiesschlämme durch Erhitzen auf 1100–1150 °C zu stark porösen Keramikmaterialien geschäumt werden. Das Raumgewicht liegt etwa zwischen 0,2–0,4 g/cm³. Die stärkste Blähreaktion zeigt dabei der am niedrigsten schmelzende Kiesschlamm F, wobei sich auch der hohe Fe_2O_3-Gehalt (Reduktion durch SiC) günstig auswirkt.

Alle hier untersuchten Kiesschlämme, mit Ausnahme des CaO-reichsten (A), können bei Temperaturen zwischen 1450–1550 °C zu Gläsern geschmolzen werden, die typische Eigenschaften aufweisen. Ihre Transformationspunkte liegen zwischen etwa 700 °C für Typ F (flussmittelreichster Schlamm) und 820 °C für Typ G (flussmittelarmer, MgO-reichster Schlamm). Die Erweichungspunkte ergeben sich durch Extrapolation im Bereich von 1100 °C (F) und 1300 °C (G). Die Viskosität dieser Glasschmelzen nimmt mit steigender Temperatur sehr stark ab und beträgt bei 1400 °C 20–30 dPa·s für die Proben

B, D und E, während sie bei den Kiesschlämmen C und F wesentlich höher liegt. Die Kiesschlammgläser B, D und E entsprechen in ihrer Viskositäts-Temperaturabhängigkeit demnach «kurzen» Gläsern, die z.B. für die Glasfaserherstellung geeignet wären. Dagegen verhalten sich die Kiesschlammgläser C und F im Verarbeitungsbereich von etwa 1200–1500 °C wie «lange» Gläser. Durch den hohen Fe_2O_3- und niedrigen CaO-Gehalt sind diese Glasschmelzen auch bei 1500 °C noch sehr zähflüssig. Durch Zusätze von $CaCO_3$ bzw. Na_2CO_3 können die Schmelzeigenschaften dieser Kiesschlämme verbessert werden. Das dadurch veränderte Fe_2O_3/FeO-Verhältnis und damit die Viskosität sind aber auch von der Schmelztemperatur, -dauer und -atmosphäre abhängig. Das Kiesschlammglas G zeigt ein stark abweichendes Verhalten und entspricht einem extrem «kurzen» Glas, das nicht mehr zu Fäden ziehbar ist. Innerhalb von nur 50 °C (1300–1350 °C) fällt die Viskosität fast um vier Grössenordnungen von $2{,}22 \cdot 10^5$ auf $4{,}5 \cdot 10^1$ dPa·s ab. Die Ursache für dieses Verhalten ist wahrscheinlich der sehr hohe MgO-Gehalt dieses Glases. Auch hier könnte eine Verbesserung der Glaseigenschaften durch entsprechende Zusätze wie SiO_2 oder Feldspat erreicht werden.

Versuche über das Rekristallisationsverhalten der Kiesschlammgläser zeigten, dass diese relativ stabil sind. Erst etwa 100 °C über der Transformationstemperatur, d.h. um 800–900 °C erfolgte bei gepulverten Glasproben allmählich Kristallisation: Als Hauptphasen wurden Wollastonit, Gehlenit und Diopsid röntgenographisch identifiziert.

Schlussfolgerungen

Die hier beschriebenen Sinter- und Schmelzversuche an sieben repräsentativen Kiesschlämmen (< 0,063 mm) zeigten, dass solche homogenen und feinkörnigen Mineralgemische beim Erhitzen sehr leicht reagieren. Wenn man wirtschaftliche Erwägungen ausser Betracht lässt, wäre es durchaus möglich, derartige «Sekundärrohstoffe» mit geeigneter Zusammensetzung bei der Herstellung von Feinkeramik und Gläsern einzusetzen. Dabei könnten gewisse, vor allem Fe-oxidarme Kiesschlämme direkt verwendet werden, andere müssten durch Zusatz von weiteren Rohstoffen (Ton, Feldspat, Karbonate, Soda) für die Verarbeitung zu bestimmten Produkten modifiziert werden. Im Prinzip wären z.B. folgende *Anwendungen* denkbar:

Herstellung von *poröser bis dichter Feinkeramik* (z.B. Fliesen, Tiegel, Filter, Haushaltkeramik). Dafür kämen tonreiche (> 20%) Kiesschlämme mit möglichst niedrigen Fe_2O_3- (< 3%) und CaO-Gehalten < 30% in Frage. Da solche Schlämme seltener sind, könnte z.B. ein von vornherein Fe-armer Kiesschlamm wie Typ D und G durch Kaolinzusatz (10–20%) zu einer für Keramikprodukte geeigneten Rohstoffmischung verbessert werden. Damit liessen sich auch nassplastische Formgebungsmethoden durchführen, wie bei den Ton-, aber auch Fe_2O_3-reichen Kiesschlämmen A, B, C und E und nach Vorbrennen bei etwa 750 °C (Ton- und Karbonatzersetzung), anschliessend auch Schnellbrand. Die Sintertemperaturen wären schätzungsweise im Bereich von 1250 °C (porös) bis 1350 °C (dicht). Angestrebt würde ein relativ hoher Gehalt an Wollastonit und Anorthit im Fertigprodukt.

Herstellung von *geschäumten Leichtbaustoffen*. Gewisse, zu Gläsern geschmolzene Kiesschlämme zeigen schwache Bläheigenschaften, vor allem solche mit höheren Fe_2O_3- und Alkaligehalten. Diese Bläheigenschaften kann man durch Zusatz von Abfallglaspulvern (etwa 25–50%) und eines Blähmittels, wie z.B. SiC, MnO_2, Talk, $SrCO_3$ (etwa 1–5%), noch bedeutend verstärken, wobei grobporige Schaum-Glaskeramik mit Raumgewichten zwischen 0,2–0,4 g/cm³ entsteht. Die Blähtemperatur liegt etwa im Bereich von 1100–1200 °C, je nach Kiesschlamm und Glasanteil. Besonders geeignet ist hier der Fe_2O_3- und alkalireiche Kiesschlamm Typ F, der die niedrigste Schmelztemperatur hat.

Herstellung von *Mineralglasfasern*. Für eine derartige Anwendung kämen verschiedene Kiesschlämme in reiner Form, ohne Zusätze, in Frage. Voraussetzung ist, dass der Säuregrad (Verhältnis SiO_2 + Al_2O_3/CaO + MgO) etwa zwischen 1,2–2 liegt und dass der Eisenoxidgehalt unter 5% liegt. Derartige Kiesschlammglasschmelzen, wie z.B. B, D und E, haben die für die Faserherstellung gewünschten Eigenschaften, d.h. sie entsprechen kurzen Gläsern mit niedriger Viskosität (10–30 dPa·s) im Bereich von 1400–1500 °C. Für eine möglichst hohe chemische Stabilität der Glasfasern sollte der CaO+MgO-Gehalt etwa 40% nicht übersteigen. Dies trifft für die obengenannten Kiesschlämme zu. Korrekturen der Zusammensetzung durch Zusatz billiger Rohstoffe (Ton, Felspat, Quarz, Kalzit) wären in den anderen Fällen erforderlich. Welche Bedeutung man der Entwicklung von chemisch beständigen Mineralglasfasern zumisst, z.B. als *Asbestersatz*, geht daraus hervor, dass weltweit auf diesem Gebiet Forschungs- und Entwicklungsprojekte laufen. So wird ein grosses Projekt an der *University of California*, Los Angeles (Prof. *J.D. MacKenzie*), durchgeführt, dass sich mit der Herstellung von alkalibeständigen Glasfasern durch Schmelzen von Schiefer + Kalksteinmischungen befasst. Für die Anwendung der üblichen Schmelzverfahren bei der Mineralglasfaserherstellung, d.h. Kupol- oder Schachtöfen, die mit dem stückigen Rohmaterial (50–100 mm) und Koks beschickt werden, müssten die Kiesschlämme allerdings vorbrikettiert und vorgesintert werden. In neuer Zeit ist auch die Möglichkeit des Schmelzens in Wannenöfen untersucht worden, wobei dann eine derartige Vorbehandlung nicht mehr erforderlich wäre.

Literaturverzeichnis

Bakos, J. (1977): «Herstellung von Faserstoffen auf Silikatbasis aus Rhyolythtuff-Rohmaterialien». Silikattechnik, 28, 10

Bayer, G., Koese, S. (1979): «Reaction of foaming additives with waste glass powders in the preparation of light-weight materials». Rivista della Staz. Sper. Vetro, Vol. 9, 5, 310–320

Endell, K., Kley, R. (1939): «Über die Abhängigkeit der Temperatur-Zähigkeits-Beziehungen saurer Hochofenschlacken von der chemischen Zusammensetzung». Stahl und Eisen, 59, 677–685

Euler, R., Winkler, H.G.F. (1957): «Über die Viskosität von Gesteins- und Silikatschmelzen». Glastechn. Berichte 30, 8

Levin, W.S., Molov, W.F. (1973): «Kristallisation von eisenhaltigem, glas-kristallinem Material in Abhängigkeit vom Verhältnis des zwei- und dreiwertigen Eisens». Steklo i Keramika, 30, 10, S. 9–10

Mumenthaler, Th. (1979): «Zusammensetzung und Verwertbarkeit von schweizerischen Kiesschlämmen im hydrothermalen Härtungsprozess». Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, Lieferung 58

Pavluskin, N.M., Sarkisov, P.D. (1973): «Mechanismus der Kristallisation eisenhaltiger Gläser mit unterschiedlichen Fe^{2+}/Fe^{3+}-Verhältnissen». Neorg. Mater. 9, 12, S. 2198–2201

Peters, T., Iberg, R., Mumenthaler, Th. (1982): «Kiesschlamm als potentieller Rohstoff?» Schweizer Ingenieur und Architekt, 19

Iberg, R., Peters, T., Mumenthaler, Th. (1983): «Kiesschlamm als potentieller Rohstoff? II. Technologisches Verhalten von thermisch aktiviertem Kiesschlamm». Schweizer Ingenieur und Architekt, 36

Steinkopf, B. (1967): «Relative Berechnung der Viskosität komplexer Silikatschmelzen bei der Steinwolle-Herstellung.» Glastechn. Berichte 40, 329

Zagar, L. (1979): «Zusammenhänge zwischen Viskosität, chemischer Zusammensetzung und Temperatur von Basaltschmelzen aufgrund einer statistischen Bearbeitung experimenteller Ergebnisse. Glastechn. Berichte 40, 78 R, S. 1443

Zagar, L., Schaeffer-Rolffs, W. (1981): «Untersuchung von magmatischen Gesteinen im Hinblick auf ihre Verwendbarkeit für die Herstellung von Gesteinsfasern». Sprechsaal, 114, 7

Adressen der Verfasser: Prof. Dr. *G. Bayer*, Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH-Zentrum, 8092 Zürich; Dr. *R. Iberg*, Zürcher Ziegeleien, Postfach, 8021 Zürich.