

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

Autor(en): **Bayer, Gerhard / Iberg, Rolf**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Schweizer Ingenieur und Architekt**

Band (Jahr): **101 (1983)**

Heft 39

PDF erstellt am: **23.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-75197>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Kiesschlamm als potentieller Rohstoff?

## III. Sinter- und Schmelzverhalten von Kiesschlamm

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 verlehnten 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, Tonminerale) 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.

### Problemstellung

Die bisher durchgeführten Verwertungsversuche mit schweizerischen Kiesschlamm 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-

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

und Schmelzverhalten zunächst von reinen Kiesschlamm (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
Tonminerale	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 <sub>2</sub>	21,45	37,09	41,28	40,53	34,83	49,95	30,28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,72	6,80	11,31	4,78	9,46	12,39	5,00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14	3,05	4,49	1,78	3,54	5,41	1,94
TiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O	0,96	1,23	2,12	0,78	1,77	2,29	0,88
Na <sub>2</sub> O	0,48	0,57	1,01	0,82	0,50	1,57	0,61
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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 <sub>2</sub>	31,47	48,48	50,46	51,95	44,28	56,50	42,43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,39	8,89	13,82	6,13	12,03	14,01	7,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,14	3,99	5,49	2,28	4,50	6,12	2,72
TiO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub> O	1,41	1,61	2,59	1,00	2,25	2,59	1,23
Na <sub>2</sub> O	0,70	0,75	1,23	1,05	0,64	1,78	0,85
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	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

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

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 staubfei-

ne 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<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), Gehlenit (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>), Wollastonit (CaSiO<sub>3</sub>), Plagioklase (Ca<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>Al<sub>2-x</sub>Si<sub>2+x</sub>O<sub>8</sub>) und Glasphase auf.

### Sinterversuche

Für die Herstellung der Proben wurden Kiesschlammpulver zu Pillen gepresst (Ø = 15,3 mm, h ~ 3 mm, Pressdruck 10 N/mm<sup>2</sup>) 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 Brennschwindigkeit* 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und alkalireichste Kiesschlamm F vollständig zusammen gefolgt von Kiesschlamm E bei etwa 1300 °C. Die ebenfalls alkali- und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>, 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,

Tabelle 4. Brennschwindigkeit (Δl/l · 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

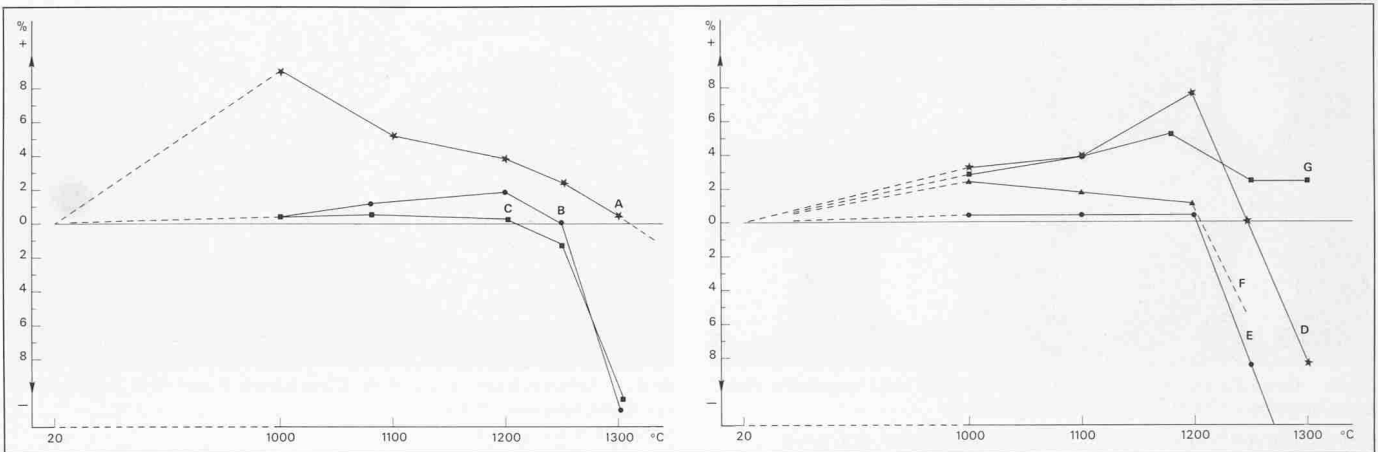


Bild 1. Lineare Brennschwindung (%) von gepressten zylindrischen Kiesschlammproben

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 Kiesschlammproben D und G zwischen 1100–1200 °C gefundene Volumenzunahme ist wahrscheinlich auf eine Phasenrebildung (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 unreaktiertes MgO. Nur in der CaO-reichsten Probe war Dikalziumsilikat röntgenographisch deutlich erkennbar. Praktisch alle Proben enthielten Feldspatanteile, besonders die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-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 Kiesschlammproben, die höhere Gehalte an Tonmineralien aufweisen, wurde auch versucht, nassplastische, keramische Formgebungsmethoden (Schlickergiessen in Gipsformen) anzu-

wenden. So konnten die Kiesschlämme A, B, C und E ohne Zusätze nach Aufschlammern mit Wasser (+ 0,3% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in Gipsformen zu Hohlkörpern gegossen werden. Nach leichtem Antrocknen konnten diese ohne Schwierigkeiten aus der Form genommen werden. Das Brennen dieser Kiesschlammteigel erfolgte bei 1200 °C (oxidierende Atmosphäre) und führte zu porösen, z.T. harten und mechanisch festen Keramikmaterialien. Bei den Kiesschlammproben 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 beigeischt 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 Kiesschlammproben 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 alkalische und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt des Kiesschlammes lag der erforderliche minimale Glaszusatz zwischen 25% bei den Kiesschlammproben C, E und F, bis zu etwa 50% bei den flussmittelärmeren Kiesschlammproben. 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/cm<sup>3</sup> 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-

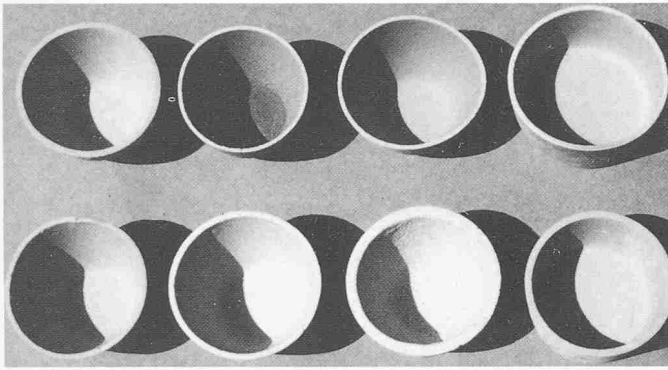


Bild 2. Durch Giessen von Kiesschlämmen ( $< 0,063$  mm) hergestellte Tiegel. Brenntemperatur  $1200^{\circ}\text{C}$ .

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

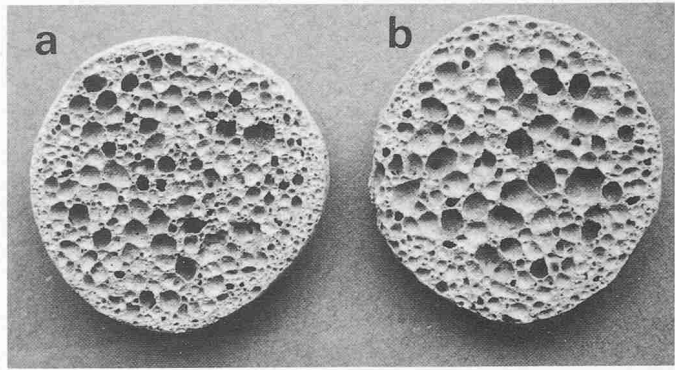


Bild 3. Schaumglaskörper aus 60% Kiesschlamm F und 40% Abfallglaspulver. Blähtemperatur  $1150^{\circ}\text{C}$ .

a) mit 2,6% SiC-Zusatz

b) mit 1,3% SiC-Zusatz

punkt  $T_g$  mit  $\eta = 10^{13.5} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  ( $\eta$  = dynamischer Viskositätskoeffizient) und Erweichungspunkt  $E_w$  mit  $\eta = 4,46 \cdot 10^7 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ . 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  $1250^{\circ}\text{C}$  bzw.  $1300^{\circ}\text{C}$  in den Schmelzzustand übergehen. Dabei ist anzunehmen, dass noch kein vollständiges Durchschmelzen stattgefunden hat. Dieses erfolgt erst bei Temperaturen im Bereich von  $1450$ – $1500^{\circ}\text{C}$ , wobei homogene glasige Schmelzen gebildet werden, die ohne Rekristallisation ausgegossen werden können. Erst diese Kiesschlammgläser zeigen die typischen Glaseigenschaften.

### Viskosität der Kiesschlammsschmelzen

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  $\rightarrow$  fest in der Nähe von  $T_s$  schlagartig von wenigen  $\text{cPa}\cdot\text{s}$  (Schmelze) auf  $> 10^{18} \text{ dPa}\cdot\text{s}$  (Kristall) zunimmt.

Die Viskosität einer Glasschmelze ist von ihrer Zusammensetzung abhängig, das heisst vor allem vom Gehalt an *Netzwerkbildnern* ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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  $\eta/T$ -Kurve die Verarbeitung nur in einem relativ kleinen Temperaturbereich zulassen («kurze Gläser»), liegt bei flachen  $\eta/T$ -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 Kiesschlammsschmelzen war auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung, d.h. relativ niedriger  $\text{SiO}_2$ -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  $\eta = 10^4 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ ). 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  $450$ – $550^{\circ}\text{C}$ . 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  $1500$ – $1550^{\circ}\text{C}$  aufgeschmolzenen Kiesschlammproben benützt. Für die Bestimmung der DTA-Kurve wurden jeweils  $250 \text{ mg}$  Glaspulver ( $< 0,5 \text{ mm}$ ) mit  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . in einer Mettler-Thermowaage bis  $1000^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Die schwachen endothermen Reaktionen, entsprechend den Transformationspunkten, lagen bei den untersuchten Kiesschlammgläsern zwischen etwa  $700^{\circ}\text{C}$  für Typ F (flussmittelreichster Kiesschlamm) und  $820^{\circ}\text{C}$  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  $\eta/T$ -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 Kieschlammfraktionen < 0,063 mm in Korundtieglern 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 Kegelflächen, beides aus Pt/Rh. Es handelt sich dabei um ein Relativverfahren. Die Apparatekonstanten konnten durch Eichmessungen an Baysilolölen, an B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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  $\eta$  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 ausgespro-

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

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

chen langes Glas darstellt, handelt es sich bei den Kiesschlammgläsern B, D, E und besonders bei G um kurze Gläser. Die (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-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.

**Chemische Zusammensetzung und Schmelzeigenschaften**

Aus der Gesamtanalyse können die Schmelzeigenschaften von Gesteinsgläsern näherungsweise vorausgesagt werden. Sie sind im wesentlichen von den Hauptkomponenten (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, Alkalioxide) abhängig, werden aber auch durch die Nebenkomponten (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.

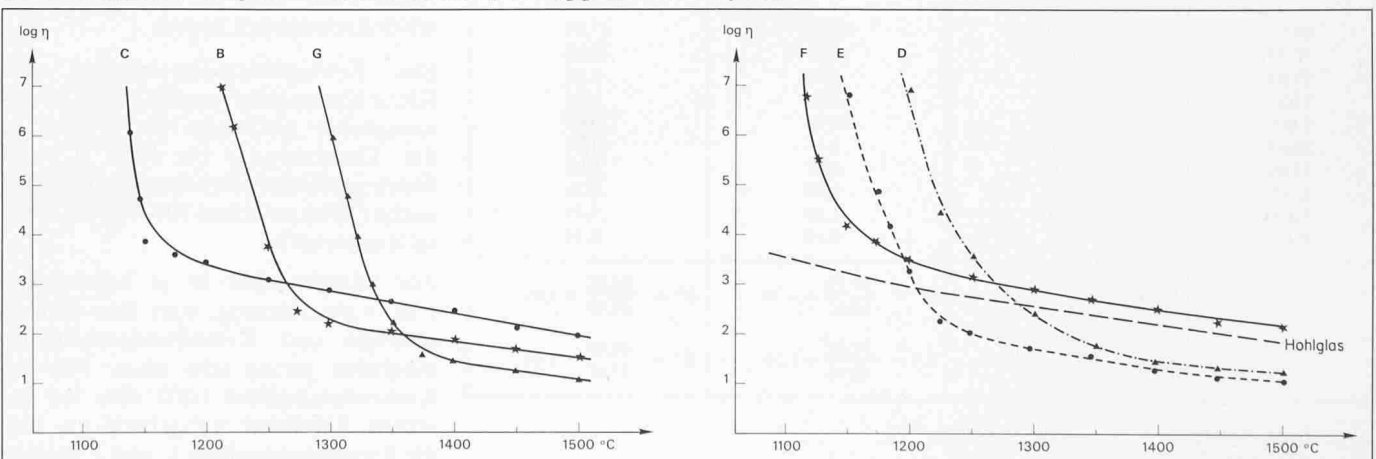
$$S^* = \frac{SiO_2 + Al_2O_3}{CaO + MgO} \text{ (Gew.}\%)$$

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

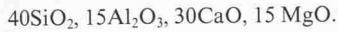
$$K^* = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + P_2O_5}{CaO + MgO + K_2O + Na_2O + FeO + Fe_2O_3 + MnO} \text{ (Gew.}\%)$$

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<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 Kiesschlammsschmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur



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



Die meisten Mineralglasfasern haben aber höhere  $\text{SiO}_2$ - und niedrigere  $\text{CaO}+\text{MgO}$ -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  $\text{SiO}_2$  und auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zu.  $\text{CaO}$  wirkt ebenso wie  $\text{MgO}$  viskositätserniedrigend. Der Gehalt an diesen beiden Oxiden sollte aber < 50% sein, wobei der  $\text{MgO}$ -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  $\text{CaO}$ -Gehalt einer Mineralwolle sollte daher nicht über 35% betragen. Der Eisengehalt der Rohstoffe spielt bei der Mineralfaser-Herstellung eine besondere Rolle.  $\text{FeO}$  wirkt in der Schmelze als Flussmittel, bei Oxidation des  $\text{FeO}$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 Kiesschlamm-schmelzen 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt sowie den geringeren  $\text{CaO}$ -Gehalt sind diese Gläser auch bei hohen Temperaturen (1500 °C) noch sehr zähflüssig. Der viskositätserniedrigende Abbau des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zum  $\text{FeO}$  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 Kiesschlamm-schmelzen wesentlich länger sind. Dies kommt auch in den sehr hohen  $S^*$ -Werten dieser Kiesschlämme zum Ausdruck. Durch Zusätze von  $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{CaCO}_3$ -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 Fadenzieigenschaften zeigte. Interessanterweise bewirkt der Zusatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  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  $\text{CaCO}_3$ -Zusatz modifizierte, kann sie bei etwa 1500 °C ausgegossen und zu langen Fäden gezogen werden. Die Schmelzeigenschaften dieses  $\text{Fe}$ -oxidreichen Kiesschlammes F – mit und ohne Zusätze – sind aber trotzdem komplex und sehr stark temperatur- und zeitabhängig. Dies beruht auf dem variablen Verhältnis  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ , was entsprechende Auswirkungen auf die Viskositätseigenschaften hat.

Der Kiesschlamm G zeigt ein stark abweichendes Schmelzverhalten. Wahrscheinlich durch den sehr hohen  $\text{MgO}$ -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  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , erreicht werden. Das Gleiche gilt für den extrem  $\text{CaO}$ -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 $\text{CaCO}_3$ = 23,3 g $\text{CaO}$ %	Korrektur 2: 100 g F + 15,0 g $\text{Na}_2\text{CO}_3$ = 8,77 g $\text{Na}_2\text{O}$ %
$\text{SiO}_2$	56,50	45,82	51,94
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14,01	11,36	12,88
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,12	4,96	5,63
$\text{TiO}_2$	0,61	0,49	0,56
$\text{CaO}$	14,83	30,94	13,63
$\text{MgO}$	3,30	2,68	3,03
$\text{MnO}$	0,09	0,07	0,08
$\text{K}_2\text{O}$	2,59	2,10	2,38
$\text{Na}_2\text{O}$	1,78	1,44	9,71
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,17	0,14	0,16
	$S^* = \frac{70,51}{18,13} = 3,89$	$S^* = \frac{57,18}{33,62} = 1,70$	$S^* = \frac{64,82}{16,66} = 3,89$
	$K^* = \frac{70,68}{29,32} = 2,41$	$K^* = \frac{57,32}{42,68} = 1,34$	$K^* = \frac{64,98}{35,02} = 1,86$

$$S^* = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}{\text{CaO} + \text{MgO}} \quad K^* = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5}{\text{Rest}}$$

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

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. Auslaugerversuche an gepulverten Kiesschlammgläsern ( $< 0,1$  mm,  $100$  mg/ $20$  cm<sup>3</sup> dest. H<sub>2</sub>O bzw. 2% HCl, RT, 50 h) zeigten keine Veränderungen des Gewichts der Proben bzw. des pH-Wertes der Lösungen.

## Zusammenfassung

Zur Untersuchung der Verwendungsmöglichkeit von Kiesschlamm 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 Feld-

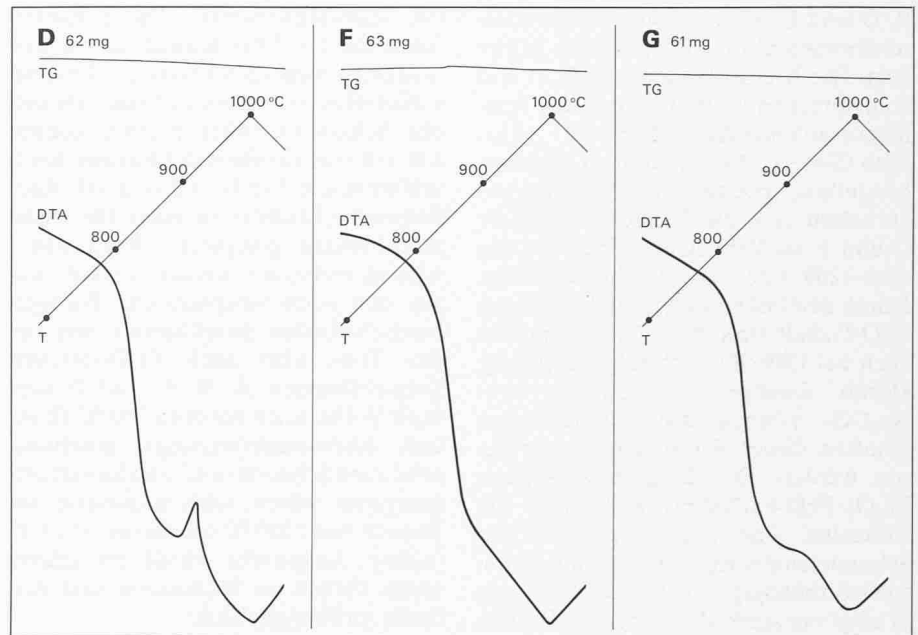


Bild 5. DTA-Kurven von Kiesschlammgläsern (gepulvert,  $< 0,5$  mm,  $4$  °C/min.)

spatanteil 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und alkalireichste Kiesschlamm F schmilzt bereits bei  $1250$  °C vollständig zusammen, gefolgt von Kiesschlamm E bei etwa  $1300$  °C. Infolge des hohen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalts sind die geschmolzenen Proben dunkelbraun gefärbt. Die ebenfalls alkali- und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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 Kiesschlammarten auch der  $\text{SiO}_2$ -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 unreaktiertem MgO. Praktisch alle Proben enthalten Feldspat, besonders die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Proben C und F. Wollastonit tritt in allen auf  $1200$  °C erhitzten Kiesschlammarten in grösserer Menge auf, mit Ausnahme des CaO-reichsten Typs (A) und des CaO-ärmsten Typs (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/cm<sup>3</sup>. Die stärkste Blähreaktion zeigt dabei der am niedrigsten schmelzende Kiesschlamm F, wobei sich auch der hohe  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -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 Kiesschlammern 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und niedrigen CaO-Gehalt sind diese Glasschmelzen auch bei 1500 °C noch sehr zähflüssig. Durch Zusätze von  $\text{CaCO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  können die Schmelzeigenschaften dieser Kiesschlämme verbessert werden. Das dadurch veränderte  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ -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  $\text{SiO}_2$  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 Kiesschlammern (< 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, Fil-

ter, Haushaltkeramik). Dafür kämen tonreiche (> 20%) Kiesschlämme mit möglichst niedrigen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (< 3%) und CaO-Gehalten < 30% in Frage. Da solche Schlämme seltener sind, könnte z.B. ein von vornherein Fe-ärmerer 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -reichen Kiesschlammern 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und Alkaligehalten. Diese Bläheigenschaften kann man durch Zusatz von Abfallglaspulvern (etwa 25–50%) und eines Blähmittels, wie z.B.  $\text{SiC}$ ,  $\text{MnO}_2$ , Talk,  $\text{SrCO}_3$  (etwa 1–5%), noch bedeutend verstärken, wobei grobporige Schaumglaskeramik mit Raumgewichten zwischen 0,2–0,4 g/cm<sup>3</sup> entsteht. Die Blähtemperatur liegt etwa im Bereich von 1100–1200 °C, je nach Kiesschlamm und Glasanteil. Besonders geeignet ist hier der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - 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  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO} + \text{MgO}$ ) 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, Feldspat, 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 Rhyolythuff-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 Keramik, 30, 10, S. 9–10
- Mumenthaler, Th.* (1979): «Zusammensetzung und Verwertbarkeit von schweizerischen Kiesschlammern im hydrothermalen Härtingsprozess». Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotechnische Serie, Lieferung 58
- Pavluskin, N.M., Sarkisov, P.D.* (1973): «Mechanismus der Kristallisation eisenhaltiger Gläser mit unterschiedlichen  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -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.