

BBSR-  
Online-Publikation  
65/2024

# Das Potential mineralischer Feststoffsuspensionen

von

Dr. Ruth Haas Nüesch  
Astrid Hirsch  
Petra Schlager  
Prof. Dr.-Ing. Frank Dehn



# Das Potential mineralischer Feststoffsuspensionen

Verbesserung der Ökobilanz von Baustoffen im Gebäudesektor durch nachhaltige Nutzung von Nebenprodukten mineralischer Stoffströme

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wohnen, Stadtentwicklung  
und Bauwesen

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

**ZUKUNFT BAU**  
FORSCHUNGSFÖRDERUNG

Dieses Projekt wurde gefördert vom Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR) im Auftrag des Bundesministeriums für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen (BMWSB) aus Mitteln des Innovationsprogramms Zukunft Bau.

Aktenzeichen: 10.08.18.7-21.08

Projektlaufzeit: 08.2021 bis 11.2023

## IMPRESSUM

### Herausgeber

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung (BBSR)  
im Bundesamt für Bauwesen und Raumordnung (BBR)  
Deichmanns Aue 31–37  
53179 Bonn

### Fachbetreuerin/Fachbetreuer

Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung  
Referat WB 3 „Forschung und Innovation im Bauwesen“  
Daniel Wöffen  
daniel.woeffen@bbr.bund.de

### Autorinnen und Autoren

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)  
Institut für Massivbau und Baustofftechnologie  
Abteilung Baustoffe und Betonbau, Karlsruhe  
Prof. Dr.-Ing. Frank Dehn (Projektleitung)  
frank.dehn@kit.edu

Dr. Ruth Haas Nüesch  
ruth.haas@kit.edu

Dipl.-Geol. Petra Schlager  
petra.schlager@kit.edu

Dipl.-Geol. Dipl.-Min. Astrid Hirsch  
a.hirsch@geol-min-hirsch.de

### Redaktion

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

### Stand

Mai 2024

### Gestaltung

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

### Bildnachweis

Titelbild: Astrid Hirsch  
Astrid Hirsch: S. 18

### Vervielfältigung

Alle Rechte vorbehalten

Der Herausgeber übernimmt keine Gewähr für die Richtigkeit, die Genauigkeit und Vollständigkeit der Angaben sowie für die Beachtung privater Rechte Dritter. Die geäußerten Ansichten und Meinungen müssen nicht mit denen des Herausgebers übereinstimmen.

### Zitierweise

Haas Nüesch, Ruth; Hirsch, Astrid; Schlager, Petra; Dehn, Frank, 2024: Das Potential mineralischer Feststoffsuspensionen: Verbesserung der Ökobilanz von Baustoffen im Gebäudesektor durch nachhaltige Nutzung von Nebenprodukten mineralischer Stoffströme. BBSR-Online-Publikation 65/2024, Bonn.

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Kurzfassung</b>   | <b>6</b>  |
| <b>Abstract</b>  | <b>7</b>  |
| <b>Einleitung: Problemstellung und Lösungsansatz</b>   | <b>8</b>  |
| <b>Materialbeprobung und Methoden</b>  | <b>10</b> |
| <b>Beprobung der mineralischen Feststoffsuspensionen</b>   | <b>10</b> |
| Definition der Materialbezeichnungen   | 10        |
| Auswahl der Untersuchungsstandorte und Zeitraum der Beprobung  | 10        |
| Produktionsstätten: Prozessiertes Material und Prozesstechnik  | 11        |
| Gegebenheiten und Probenahme an Untersuchungsstandorten  | 12        |
| <b>Methoden der Laboruntersuchungen</b>  | <b>13</b> |
| Korngrößenverteilung   | 13        |
| Bestimmung von Gesamtkohlenstoff, Schwefel und organischem Kohlenstoff   | 13        |
| Carbonatbestimmung mittels Carbonatbombe   | 14        |
| Mineralphasenbestimmung durch Röntgendiffraktometrie (XRD)   | 14        |
| Bestimmung der Hauptelemente mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)   | 14        |
| Calcinierung   | 14        |
| Kalorimetrie   | 14        |
| <b>Forschungsteam</b>  | <b>16</b> |
| <b>Ergebnisse und Diskussion</b>   | <b>17</b> |
| <b>Bestimmung der Materialcharakteristika</b>  | <b>17</b> |
| Probenbeschreibung   | 17        |
| Feststoffanteil in Suspension  | 17        |
| Wassergehalt der abgesetzten Waschschlämme aus Absetzbecken und einer Kammerfilterpresse   | 17        |
| Korngrößenverteilung   | 18        |
| Chemische Zusammensetzung  | 22        |
| Mineralogische Zusammensetzung   | 25        |
| <b>Bestimmung baustofflich relevanter Performance-Eigenschaften</b>  | <b>31</b> |
| Calcinierung des Waschschlamm zur Aktivierung von festigkeitsbildenden Eigenschaften   | 31        |
| Kalorimetrie an Mischungen von Waschschlamm, Zement und Wasser   | 33        |
| R3 Test  | 35        |
| Bestimmung von Druckfestigkeiten an Zement-Waschschlamm-Mörtelprismen  | 38        |
| <b>Vergleich von Performance-Eigenschaften und Materialcharakteristika der Feststoffe aus Suspensionen und Waschschlämme mit denen etablierter Baustoffe</b> | <b>39</b> |
| Einsatz von Feststoffen aus Suspensionen und Waschschlamm als Rohstoff für die Zementherstellung   | 39        |
| Eignung der Feststoffe aus Suspensionen und Waschschlämme für grobkeramische Produkte  | 40        |
| <b>Bildung von Standortclustern anhand von festgestellten Identifikationsparametern</b>  | <b>43</b> |
| <b>Erstellung einer Anwender-Matrix</b>  | <b>43</b> |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Erstellung eines Performance- und Materialkatasters</b>  | <b>44</b> |
| <b>Zusammenfassung</b>  | <b>46</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>48</b> |
| <b>Abkürzungen</b>  | <b>51</b> |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>  | <b>52</b> |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>  | <b>54</b> |
| <b>Anlagen</b>  | <b>55</b> |
| A 1 Kieswerke und Probenmaterial  | 55        |
| A 2 Korngrößenverteilung durch Siebung  | 56        |
| A 3 Korngrößenverteilung durch Lasergranulometrie   | 57        |
| A 4 Lasergranulometrie und Nasssiebung – Gegenüberstellung Feinanteile                              | 58        |
| A 5 Chemische Zusammensetzung der Hauptelemente   | 59        |
| A 6 Gesamtkohlenstoff TC, Schwefel, Corg (TOC), Bestimmung Calcit und Dolomit mit Carbonatbombe     | 60        |
| A 7 Qualitative Phasenanalyse der Hauptminerale   | 61        |
| A 8 Rezepturen für Versuche am Kalorimeter  | 62        |
| A 9 Rezeptur Mörtelprismen  | 63        |
| A 10 Druckfestigkeitsprüfungen  | 64        |
| A 11 Kalkstandard, Silikatmodul, Tonerdemodul und Magnesiumoxidgehalt der Proben                    | 65        |
| A 12 Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung mit Werten von Ziegelmassen aus der Literatur | 66        |

## Kurzfassung

Bei der aktuellen Praxis des Nassgewinnungsprozesses von Kiesen und Sanden entstehen enorme Mengen an mineralischen Feststoffsuspensionen. Da stofflich aufwertende Verwendungsmöglichkeiten fehlen, werden diese Materialien nach Förderung meist ungenutzt in die Lagerstätte, den Vorfluter oder in Absetzbecken geleitet. Dabei kann die Praxis der Feststoffsuspension-Rückführung in die Lagerstätte eine Überdeckung tieferliegender Kies- und Sandschichten durch Waschschlämme zur Folge haben, welche nur durch erheblichen technischen Aufwand wieder entfernt werden kann. Diese Vorgehensweisen können somit zu einer potentiellen Reduzierung der Ressourcenproduktivität führen und generieren zum anderen einen Verlust potentieller Rohstoffe.

In dieser Arbeit werden mineralische Feststoffsuspensionen und Waschschlämme aus 29 baden-württembergischen Kies- und Sandwerken auf deren Eignung für grobkeramische Produkte und für zementäre Baustoffsysteme evaluiert.

Aufbauend auf granulometrischen, chemischen und mineralogischen Analysen der beprobten Materialien wurden hierzu isotherme kalorimetrische Untersuchungen von getrockneten und von calcinierten Waschschlämmen durchgeführt. Zudem wurde die Druckfestigkeit an Mörtelprismen bestimmt, die mit getrockneten und calcinierten Waschschlämmen versetzt waren. Für die Einschätzung der hier untersuchten Waschschlämme als Rohstoff für grobkeramische Produkte wurden die granulometrischen und chemischen Parameter jenen aus der Literatur gegenübergestellt.

Die untersuchten Waschschlämme wurden als tonige Schluffe oder schluffige Feinsande identifiziert. In der vorliegenden Studie wurde hierbei zur Bestimmung der Korngrößenverteilung die Methode der Lasergranulometrie gewählt und der in der Literatur erwähnten Korngrößenverteilung von Ziegelei-Rohstoffen gegenübergestellt, welche mittels Sedimentationsmethode bestimmt wurde.

Die Proben wiesen einen Hauptmineralbestand von Quarz, Feldspat, Carbonaten und Schichtsilikaten wie Chlorit, Illit/Glimmer und Kaolinit auf. Der Carbonatmineralgehalt variiert von etwa 5 Gew.-% im Nordwesten Baden-Württembergs bis hin zu 52 Gew.-% im Südosten Baden-Württembergs. Der Anteil an Schichtsilikaten liegt für die untersuchten Standorte bei ca. 15 Gew.-% bis 40 Gew.-%, an einem Standort bei 48 Gew.-%. Quellfähige Tonminerale konnten nicht nachgewiesen werden.

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Waschschlämme dieser Studie wurden mit Daten aus der Literatur bewertend verglichen. Hierbei zeigte sich, dass ein Teil der untersuchten Proben direkt als Ton- oder Mergelrohstoff für die Zementklinkerherstellung in Frage kommt. Der andere Teil der Waschschlämme könnte durch geeignete Mischung mit anderen Rohstoffen in der Zusammensetzung für dieses Anwendungsgebiet optimiert werden.

Die Ergebnisse der Performance-Versuche mittels Kalorimetrie und Druckfestigkeitsprüfungen deuten darauf hin, dass getrocknete Waschschlämme als Betonzusatzstoff (Typ I) nach derzeitigem Kenntnisstand prinzipiell nutzbar sind. Auch der Einsatz thermisch aktivierter Waschschlämme als reaktiver Betonzusatzstoff (Typ II) ist damit prinzipiell denkbar. Dies konnte in Versuchen bestätigt werden, wobei das festigkeitsbildende Potential jedoch als deutlich geringer einzuschätzen ist, als das herkömmlicher reaktiver Betonzusatzstoffe (Typ II).

## Abstract

The current practice of wet extraction of gravel and sand produces enormous quantities of mineral solid suspensions. As there are no options for upgrading the materials, these materials are usually discharged unused into the deposit receiving waters or sedimentation basins after extraction. The practice of returning suspended solids to the deposit can result in deeper layers of gravel and sand being covered by wash sludge, which can only be removed again with considerable technical effort. These procedures can therefore lead to a potential reduction in resource productivity on the one hand and generate a loss of potential raw materials on the other.

In this project, mineral solid suspensions and washing sludges from 29 gravel and sand plants in Baden-Württemberg are evaluated for their suitability for heavy clay products and cementitious building material systems.

Based on granulometric, chemical and mineralogical analyses of the sampled materials, isothermal calorimetric investigations of dried and calcined washing sludges were carried out. In addition, the compressive strength of mortar prisms mixed with dried and calcined washing sludges was determined. The granulometric and chemical parameters were compared with those from the literature in order to assess the suitability of the wash sludges investigated here as a raw material for heavy clay products.

The investigated wash sludges were identified as clayey silts or silty fine sands. The particle size distribution determined here using laser granulometry is being compared to the particle size distribution of brickworks raw materials mentioned in the literature, which was determined using the sedimentation method.

The samples showed a main mineral content of quartz, feldspar, carbonates and phyllosilicates such as chlorite, illite/mica and kaolinite. The carbonate mineral content varies from around 5% by weight in the northwest of Baden-Württemberg to 52% by weight in the southeast of Baden-Württemberg. The proportion of phyllosilicates for the investigated sites is approx. 15 wt.-% to 40 wt.-%, and at one site even 48 wt.-%. Swelling clay minerals could not be detected.

The chemical composition of the investigated washing sludge in this study was compared with data from the literature. This showed that some of the samples examined could be used directly as clay or marl raw material for cement clinker production. The composition of the remaining samples of the washing sludge could be optimized for this area of application by suitable mixing with other raw materials.

Performance of the samples was analysed via calorimetry and compressive strength tests, and results indicate that dried washing sludge can in principle be used as a concrete additive (type I) according to the current state of knowledge. The use of thermally activated washing sludge as a reactive concrete additive (type II) is therefore also conceivable in principle. This has been confirmed in tests, although the strength-building potential is estimated to be significantly lower than that of conventional reactive concrete admixtures (type II).

## Einleitung: Problemstellung und Lösungsansatz

Der Bedarf an mineralischen Rohstoffen ist seit Jahrzehnten nahezu gleichbleibend hoch, wobei die in Deutschland abgebaute Menge an Kiesen und Sanden sowie gebrochenem Naturstein zu rund 95 % in der Bauindustrie verwendet wird (Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe – BGR 2022: 59). Nach dem Geschäftsbericht 2023 des Bundesverbandes Mineralische Rohstoffe (MIRO) e. V. lag der Bedarf an Baukies und -sand in Deutschland im Jahr 2022 bei 253 Mio. t (MIRO 2023: 130). Die Neuberechneten Fördermengen des BGR (BGR 2022: 6) ergaben für das Jahr 2021 sogar 309 Mio. t abgebaute Kiese und Sande, wovon 277 Mio. t als „verwertbar“ eingestuft sind. Die „nicht-verwertbare“ Differenzmenge besteht aus den Feinanteilen, d.h. abschlämmbaren Bestandteilen (Schluff, Ton) sowie vor allem aus Feinsand.

Der für die Kies- und Sandproduktion gewonnene Rohkiessand ist ein Rohstoff mit wechselnder Zusammensetzung aus Kies, Sand, Feinanteilen mit Korndurchmessern  $< 63 \mu\text{m}$  und evtl. organischen sowie anderen Bestandteilen (Elsner 2022 I: 14). Rohkiessand wird i.d.R. gewaschen und in verschiedene Fraktionen getrennt. Dabei fallen Waschschlämme mit erhöhten Gehalten von Feinanteilen, das heißt Bestandteile  $< 0,63 \mu\text{m}$  Durchmesser (entspricht Schluff und Ton), an. Diese Feinanteile müssen für die Verwendung in der Betonherstellung abgetrennt werden, da bei zu hohen Mengen an Feinanteilen der Zementleim nicht an den Sand- und Kieskörnern haftet (Elsner 2022 I: 31). Die aktuelle Praxis sieht u.a. eine Rückführung dieser Feinanteile als mineralische Feststoffsuspension (auch als Waschwasser bezeichnet) in ausgekieste Areale der Lagerstätte bzw. des Baggersees, eine Einleitung in den Vorfluter oder in betriebseigene Absetzbecken vor, da eine externe Lagerung der Materialien einen zusätzlichen, hohen genehmigungspflichtigen Flächenbedarf und Kostenfaktor darstellen würde. Vereinzelt wird diese feinste Fraktion als Waschschlamm u.a. zur Gestaltung von Flachwasserzonen in den Abbaugebieten, zur Bodenverbesserung in der Land- und Forstwirtschaft oder zur Renaturierung eingesetzt. Letzteres betrifft aber nur einen Bruchteil der Waschschlämme. Somit wird ein bereits geförderter, potentieller Rohstoff verschwendet. Die dadurch verringerte Ressourcenproduktivität und -effizienz wird zusätzlich weiter reduziert, da die rückgespülten mineralischen Feststoffe als Waschschlamm die abbauwürdigen Kies- und Sandschichten technisch bisher irreversibel überdecken (Elsner 2022 I: 64; BMBF 2023: Internetquelle; UM 2021). Die Rückführungspraxis der mineralischen Feststoffsuspensionen verursacht somit einen volkswirtschaftlichen Verlust. Eine Abfrage des Landesamtes für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg (LGRB) unter Rohstoffproduzenten bestätigt, dass bei vielen Unternehmen bereits mächtige Feinsedimentlagen über tieferen Horizonten von Kiesen und Sanden liegen und so den Abbau des darunter liegenden Rohstoffs verhindern bzw. deutlich erschweren. Es besteht dringender Handlungsbedarf, diesen Mechanismus zu unterbrechen. Eine verminderte Ressourcenproduktivität bzw. die ineffiziente Ressourcennutzung steht im Widerspruch zum Deutschen Ressourceneffizienzprogramm (ProgRess III 2020: 1 ff.) und den Zielen der Ressourceneffizienzpolitik der Bundesregierung. Des Weiteren ist dieser Rohstoffgewinnungsprozess nicht mit dem BMI-Leitfaden Nachhaltiges Bauen (2019: 1 ff.) und den dort aufgeführten Dimensionen und Prinzipien des nachhaltigen Bauens vereinbar. Hier werden für die ökologische Dimension als ein primäres Schutzziel, die Ressourcenschonung durch einen optimierten Einsatz von Baumaterialien und Bauprodukten und eine geringe Flächeninanspruchnahme unter Berücksichtigung der Stoffströme ausgewiesen.

Der Prozess der Kies- und Sandgewinnung bietet hinsichtlich der gebotenen Ressourceneffizienz ein erkennbares Optimierungspotential. Bereits seit zwei Jahrzehnten beschäftigen sich Forschungsprojekte mit dem Thema der Verwertung von Waschschlämmen in Deutschland und der Schweiz, wie die zahlreichen damit verbundenen Publikationen bestätigen. Grundvoraussetzung für eine solche Verwertung ist die detaillierte physikalisch-chemische und mineralogische Charakterisierung der Waschschlämme.

In dieser Arbeit werden die granulometrischen sowie die chemisch-mineralogischen Eigenschaften von Feststoffen aus den Suspensionen der aktuellen Rohkiesaufbereitung und bereits abgesetzten Waschschlämmen aus 29 Standorten in Baden-Württemberg charakterisiert und die Provenienzabhängigkeit von Materialeigenschaften betrachtet. Auf Grundlage dieser Charakterisierung und weiterer Performance-

---

Untersuchungen wird das Anwendungspotential von getrockneten und calcinierten Waschschlamm in Baustoffsystemen für den Gebäudesektor untersucht.

Das Ziel ist eine Steigerung der Nutzungseffizienz der endlichen Ressource Kies und Sand, um somit einen Beitrag zur zukunftsweisenden und nachhaltigen Entwicklung im Bauwesen zu ermöglichen.

# Materialbeprobung und Methoden

## Beprobung der mineralischen Feststoffsuspensionen

### Definition der Materialbezeichnungen

Im vorliegenden Bericht steht der Begriff mineralische Feststoffsuspension für die nach der Abtrennung aller zu gewinnenden Kornfraktionen im Kieswerk anfallenden Waschwässer. Diese liegen als trübe, wässrige bis leicht dickflüssige Flüssigkeiten mit Feststoffgehalten von ca. 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-% vor. Der Begriff mineralische Feststoffsuspension bzw. Waschwasser (WW) wird im Bericht als Synonym verwendet.

Bei Waschschlamm (WS) handelt es sich um abgesetzten bzw. deponierten Feinschlamm in Absetzbecken, Kanälen oder Halden. Waschschlämme zeichnen sich im Rahmen der bei dieser Studie entnommenen Proben durch breiige bis stichfeste, selten flüssige oder trockene Konsistenz aus und besitzen Wassergehalte zwischen 12 Gew.-% und 120 Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse.

### Auswahl der Untersuchungsstandorte und Zeitraum der Beprobung

Nach Festlegung der genauen Anforderungen, welche potentielle Untersuchungsstandorte aufweisen müssen, wurde das Abfrageprozedere zentral vom Industrieverband Steine und Erden Baden-Württemberg e.V. (ISTE) im Herbst 2021 initiiert. Hierbei wurden die einzelnen Sand-, Kies- und Edelsplittwerke in Baden-Württemberg, welche im Vorfeld ihr prinzipielles Interesse bekundet hatten, zur Teilnahme als Untersuchungsstandort eingeladen, mit der Bitte, bei Zustimmung ggf. auch weitere Daten zu Material und Prozessierung zur Verfügung zu stellen.

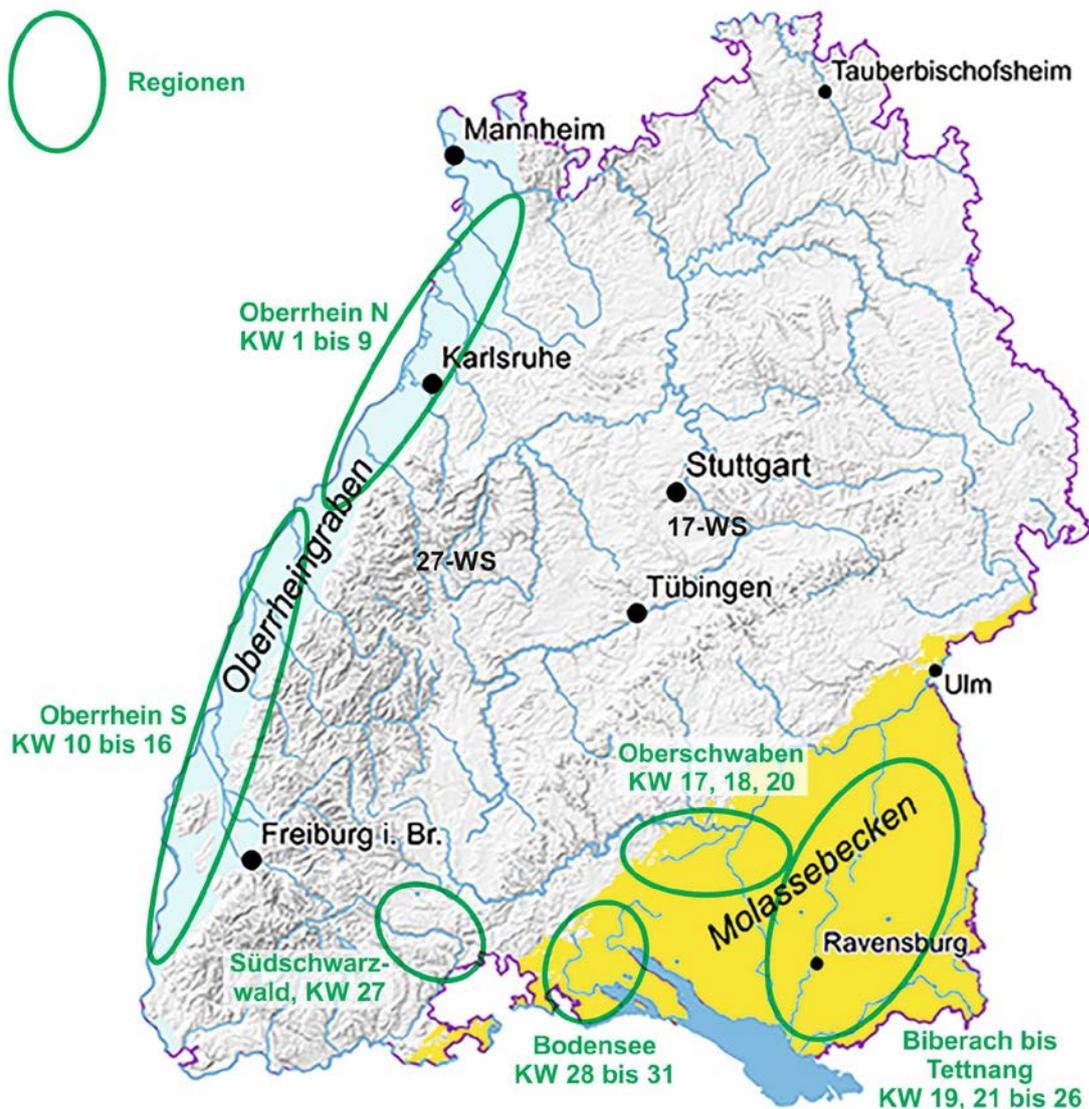
Bis Januar 2022 gingen von 31 Produktionsstätten Zusagen zur Probenentnahme von mineralischen Feststoffsuspensionen aus dem laufenden Waschprozess ein. Zur Vereinfachung der Terminologie werden diese Produktionsstätten von Sand, Kies und Edelsplitt in den nachfolgenden Kapiteln als Kieswerke bzw. Werke, Betriebe oder Standorte bezeichnet.

Insgesamt konnten von den 31 teilnahmewilligen Kieswerken 29 in den Untersuchungsrahmen aufgenommen werden. Kieswerke 2 und 3 wurden aufgrund des Gefahrenpotentials, welches eine Beprobung der Standorte mit sich gebracht hätte, aus dem Untersuchungsrahmen ausgeschlossen. Bedingt durch Frost und Wartungsarbeiten, die zum Jahresanfang seitens der Kieswerke durchgeführt werden, konnte die Beprobung der Werke zum Großteil erst ab Februar 2022 beginnen. Im Herbst 2022 wurden von vier bereits beprobten Kieswerken noch weitere Waschschlammproben entnommen.

Die Kieswerke liegen geographisch zwischen Nord- und Südbaden entlang der Rheinschiene bis fast an die Schweizer Grenze sowie in den Regionen Bodensee und Bodensee-Oberschwaben

Die Entnahmestellen in diesem Bericht wurden zusammengefasst in die Regionen Oberrhein N, Oberrhein S, Südschwarzwald, Bodensee, Oberschwaben sowie Biberach bis Tettang (Abbildung 1). Eine detaillierte Liste der Kieswerke ist Anlage A 1 zu entnehmen.

Abbildung 1  
Geographische Lage der Regionen mit zugehörigen beprobten Kieswerken.



Datenquelle: geograph. Grundlage vom RPF-LGRB

### Produktionsstätten: Prozessiertes Material und Prozesstechnik

In 26 Werken wurde zum Zeitpunkt der Probennahme nur grubeneigenes Material verarbeitet. In fünf Werken (16, 17, 18, 21, 28) wurde auch Material aus dem Umland von bis zu acht Kilometern Entfernung prozessiert. Bei einem Teil der Werke wurde die Feststoffsuspension aus der Kies- und Splittproduktion getrennt behandelt und in getrennte Absetzbecken geleitet.

In neun der beprobten Kieswerke wurde zum Zeitpunkt der Probennahme Polysepar oder Praestol 2540 TR als organisches Flockungsmittel eingesetzt, bevorzugt im Südosten von Baden-Württemberg (Bodenseeraum, Oberschwaben, Biberach bis Tettang). Nur in einem Werk wurde eine Kammerfilterpresse zur Entwässerung der Feinstoffsuspensionen eingesetzt (Kieswerk 16). In 21 der 29 beprobten Kieswerke werden Zyclone eingesetzt, vier setzen keine Zyclone ein. In einem Kieswerk wird ein Schöpfrad genutzt, in einem anderen ein Freifallklassierer, in zwei weiteren ein Aquamator und ein Kieswerk nutzt eine Teilchentrennung über die

Schwertwäsche. Eine tabellarische Zusammenstellung der an den Standorten vorhandenen Prozesstechnik ist Anlage A 1 zu entnehmen.

### **Gegebenheiten und Probenahme an Untersuchungsstandorten**

Entlang der Rheinschiene zwischen Nord- und Südbaden erfolgt vorwiegend Nassabbau. Das für den Waschprozess notwendige Wasser steht dabei direkt aus dem Abbaugbiet bzw. Baggersee zur Verfügung und wird nach dem Waschprozess, angereichert mit Feststoffen, als mineralische Feststoffsuspension entweder direkt in den Baggersee oder in den Vorfluter (Rhein), seltener in Absetzbecken zurückgeführt. In einem Kieswerk (Kieswerk 16) wurden die Feinanteile aus der Feststoffsuspension über eine Kammerfilterpresse gewonnen. Bei den Werken in den Regionen Südschwarzwald, Bodensee, Oberschwaben sowie Biberach bis Tettang erfolgt in den Kieswerken 17, 18, 20, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 31 Trockenabbau. In den Kieswerken 19, 21 erfolgt etwa je zur Hälfte Trocken- bzw. Nassabbau, in den Kieswerken 25 und 26 wurde früher trocken abgebaut, heute erfolgt aufgrund der tieferen Abbaumöglichkeiten Nassauskiesung. Das für den Waschprozess notwendige Wasser wird dabei größtenteils aus dem Grundwasser entnommen. Nach dem Waschprozess wird das mit Feststoffen angereicherte Wasser als mineralische Feststoffsuspension in Absetzbecken geleitet. Manchmal sind mehrere Absetzbecken kaskadenartig nacheinander geschaltet. Nach Sedimentation der Feinanteile wird das überstehende Wasser meist bis zu 80 % wieder dem Kreislauf im Werk zugeführt, zurückbleibt Waschschlamm.

Die Beprobung der mineralischen Feststoffsuspensionen erfolgte aus dem laufenden Prozess. Die Zugänglichkeit zu den Feststoffsuspensionen war sehr unterschiedlich. Es zeigte sich oft erst vor Ort, ob und wo eine Probenahme erfolgen konnte. Bei vier Kieswerken gab es keine Möglichkeit zur gefahrlosen Entnahme von Feststoffsuspensionen (Kieswerke 2, 3, 20, 26). Von Kieswerk 2 und 3 konnten infolgedessen keine Proben entnommen werden. Bei Kieswerk 20 wurde alternativ Waschschlamm aus zwei Absetzbecken (20-WS-Kies und 20-WS-Splitt) beprobt, da die Feststoffsuspensionen aus Kies- und Splittwerk in getrennte Becken geleitet wurden. Bei Kieswerk 26 war es möglich, unmittelbar unterhalb der Rohreinleitung der Feinstoffsuspension aus dem Absetzbecken abgesetzten Schlamm zu entnehmen. Bei Kieswerk 30 lag die Waschwasseranlage zur Zeit der Beprobung still. Daher erfolgte die Entnahme von frisch sedimentiertem Material aus der Feststoffsuspension direkt an der Einlaufstelle in das Absetzbecken. Bei zwei weiteren Kieswerken wurden die Feststoffsuspensionen vom Kieswerkbetreiber überreicht (Kieswerke 6 und 7), das heißt, es bestand keine Möglichkeit, die Entnahmestelle in Augenschein zu nehmen. Bei Kieswerk 16 war es im Krählwerk nicht möglich die Feststoffsuspension zu entnehmen. Jedoch konnte gepresstes Material aus der unmittelbar nachgeschalteten Kammerfilterpresse beprobt werden.

Für die Beprobung wurden in den dafür geeigneten 25 Kieswerken nach dem laufenden Waschprozess durchschnittlich 25 Liter Feststoffsuspension entnommen. Die daraus gewonnene Menge an Feststoff reichte für die Bestimmung der Korngrößenverteilung und die chemisch-mineralogische Charakterisierung aus. Zu Beginn der Probenkampagne stellte sich jedoch heraus, dass die Menge des auf diese Weise gewonnenen Feststoffs für zuvor definierte Versuche zur Überprüfung der Performance-Eigenschaften nicht ausreichen wird. Daher wurde bei der laufenden Probenkampagne die Möglichkeit genutzt, an 16 Produktionsstätten zusätzliches Material in ausreichender Menge (insgesamt 17 Proben) für die Performance-Versuche zu entnehmen. Bei diesem Material handelt es sich um bereits abgesetzten bzw. deponierten Waschschlamm aus Halden, Absetzbecken sowie Kanälen. Durchlief die Feststoffsuspension mehrere Becken, wurde abhängig von der Zugänglichkeit vor Ort entschieden, aus welchem Becken die Probe entnommen wurde. Für die Performance-Versuche an ausgewählten Proben wurden aufgrund der verfügbaren Mengen ausschließlich Waschschlämme und ein Filterkuchen eingesetzt.

Insgesamt wurden an den 29 beprobten Untersuchungsstandorten 25 mineralische Feststoffsuspensionen, ein Filterkuchen, und 17 Waschschlammproben entnommen. Im Rahmen dieses Projekts erfolgte die Beprobung unabhängig von den jeweils anfallenden Mengen an Feststoffsuspension bzw. Waschschlamm in den Werken. Die Beprobung erfolgte punktuell und kann somit nicht zwingend in jedem Falle als gänzlich repräsentativ für die gesamte Produktion betrachtet werden.

Die Absetzbecken werden je nach verfügbarem Areal in den Kieswerken mehrmals jährlich ausgebaggert oder bei großzügig vorhandenem Gelände aufgefüllt und nicht mehr geräumt. Das heißt, der im Rahmen dieser Arbeit beprobte Waschschlamm stammt wahrscheinlich aus den Waschvorgängen des der Beprobung vorausgegangenen Jahres.

## Methoden der Laboruntersuchungen

### Korngrößenverteilung

Die Analyse der Korngrößenverteilung sämtlicher Proben erfolgte über zwei Methoden: Siebung (Nass/Trocken) und Lasergranulometrie (PSA). Bei der Wahl der Methode und dem Vergleich der Ergebnisse ist zu beachten, dass Ergebnisse immer methodenspezifisch betrachtet werden müssen. Die Probenvorbereitung, z.B. mit und ohne Auflösen von Partikelaggregaten, sowie die methodenspezifische Technik, z.B. hinsichtlich Berücksichtigung der Kornform, sind ergebnisrelevant und entsprechend der Fragestellung zu wählen.

Im vorliegenden Projekt wurde zur Probenvorbereitung das überstehende Wasser der Feststoffsuspensionen in den Probebehältnissen nach Sedimentation des Feststoffs im Labor dekantiert bzw. abgesaugt, ebenfalls überstehendes Wasser bei nassen Waschschlämmen. Anschließend wurden die Proben mit einem Spatel durch Mischen homogenisiert und eine repräsentative Teilprobe entnommen.

Für die Nasssiebung wurde eine Teilprobe von ca. 40 bis 60 g je nach verfügbarer Probenmenge verwendet. Die Proben wurden mit Leitungswasser aufgeschlämmt und die einzelnen Fraktionen durch Siebe ausgewaschen. Der letzte Waschgang erfolgte mit deionisiertem Wasser. Gesiebt wurde mit den Sieben der Maschenweiten 63 µm, 125 µm, 250 µm und 500 µm. Alle Fraktionen wurden anschließend bis zur Gewichtskonstanz bei 105 °C im Ofen getrocknet und dann gewogen. Die Fraktion > 500 µm wurde anschließend durch Trockensiebung noch näher bestimmt (1 mm und 2 mm-Sieb).

Die Korngrößenverteilung der Gesamtproben, gemessen an einer Teilprobenmenge von 100 mg bis 200 mg, wurde mittels Laserbeugung am Particle Size Analyzers (PSA) 1190 LD von Anton Paar im Nass-Modus bestimmt. Die Partikelgrößenbezeichnungen im Messergebnis der Laserbeugung sind als Äquivalentdurchmesser zu betrachten. Das bedeutet, dass der gemessene Wert rechnerisch als der Äquivalentdurchmesser definiert wird, der dem Durchmesser eines Korns äquivalent ist, welches die gleiche Streulichtverteilung erzeugt wie eine Kugel dieses Durchmessers. Die wahre Kornform kann nicht bestimmt werden (Markl 2014: 223). Die Partikelgrößenverteilung wird im Bereich 0,04 µm bis 2 mm erfasst. Um zu gewährleisten, dass nicht vorliegende Partikelaggregate, sondern die Primärkörner analysiert werden, wurden Dispergierungsmittel und integrierter Ultraschall für die Probenvorbereitung im Gerät eingesetzt. Als Dispergierungsmittel wurde eine 0,2-prozentige Natriumpyrophosphat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) Lösung verwendet. Dafür wurde deionisiertes Wasser mit einer Leitfähigkeit von 10 µS/cm eingesetzt. Die eingestellten Dispergierparameter waren: Ultraschall 38 kHz, Leistung 50 W, 5 Minuten Beschallung vor Messung; Messung: Messzeit: 60 sec mit Ultraschall, Rührergeschwindigkeit 250 rpm. Die Proben für dieses Projekt wurden vor der Messung nicht getrocknet, um dadurch keine Artefakte zu erzeugen. Bei Beschickung des Lasergranulometers waren bis auf zwei Proben alle wassergesättigt, das heißt sie lagen als Sedimente von entnommenen Feststoffsuspensionen oder als Waschschlamm vor. Die zwei trockenen Proben stammten aus Kieswerk 16 (Filterkuchen) und Kieswerk 29 (Waschschlamm aus abgetrocknetem Absetzbecken). Da nur ein kleiner Anteil an Partikeln < 2 µm Durchmesser erwartet wurde, erfolgte die Berechnung der Partikelgrößenverteilung basierend auf den Theorien von Fraunhofer.

### Bestimmung von Gesamtkohlenstoff, Schwefel und organischem Kohlenstoff

Der Kohlenstoff- (C) und Schwefelgehalt (S) wurde mittels Kohlenstoff-Schwefel-Analysator (CSA) ELTRA CS 2000 bestimmt. Dabei wurde die Probe im Induktionsofen bei bis zu 2000 °C im reinen Sauerstoffstrom aufgeschmolzen. Der in der Probe enthaltene Schwefel reagiert zu Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), der enthaltene

Kohlenstoff zu einem Gemisch von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>). Diese Gase wurden dann mittels Infrarotmesszellen detektiert und als Messwerte in Gewichtsprozent ausgegeben.

Der organische Kohlenstoff (TOC) ist der nach Behandlung mit Salzsäure im Rückstand verbliebene Kohlenstoff, dessen Gehalt ebenfalls mittels CSA bestimmt wurde.

### **Carbonatbestimmung mittels Carbonatbombe**

Die Carbonatbombe dient der einfachen und schnellen Bestimmung von Calcit und Dolomit in festen Proben. Mit dieser Methode wurde die Menge an Calcit und Dolomit in dieser Studie bestimmt. Dafür werden ca. 0,75 g getrocknetes und gemahlenes Material in einem geschlossenen Reaktionsgefäß mit einer definierten Menge Salzsäure (etwa 25%ig) versetzt. Dabei lösen sich die Carbonate und setzen CO<sub>2</sub> frei. An einem mit dem Reaktionsgerät fest verschraubten Manometer wird die Druckveränderung durch die Freisetzung von CO<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Zeit abgelesen. Dadurch lassen sich die Menge an Calcit und Dolomit in der Probe ableiten (vgl. Horváth/Opara-Nadi/Beese 2005: 3).

### **Mineralphasenbestimmung durch Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Zur Bestimmung der Mineralphasen mittels Röntgendiffraktometer wurden die Proben in einer Scheibenschwingmühle analysenfein aufgemahlen. Die Übersichtsaufnahmen zur qualitativen Bestimmung der Mineralphasen der Gesamtproben erfolgten am Röntgendiffraktometer Bruker D8 Advance Serie II. Die Identifizierung der Mineralphasen anhand der d-Werte und 2θ-Werte erfolgte mit dem Programm EVA. Auf die Identifizierung amorpher Phasen wurde verzichtet.

Die semiquantitative Analyse von sechs ausgewählten Proben wurde auf Grundlage der Rietveld-Methode durchgeführt. Dazu wurden möglichst texturfreie Pulverpräparate der Gesamtproben hergestellt und von 5 - 80° 2θ gemessen. Für die Texturproben zur Bestimmung der quellfähigen Tonminerale wurden etwa 100 mg des Gesamtmaterials in wässrige Suspension gebracht und eine Minute beschallt. Nach ca. fünf Minuten wurden 1,5 - 2 ml abpipettiert und Tropfpräparate auf rauen Glaträgern hergestellt. Diese wurden wie folgt von 3 - 35° 2θ, in Abständen von 0,02° und je 2 sec Messzeit aufgenommen: a) luftgetrocknet, b) 24 h in Ethylenglykoldampf bei 40 °C solvatisiert und c) 3 h bei 550 °C im Muffelofen gebrannt.

### **Bestimmung der Hauptelemente mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)**

Zur Bestimmung der Hauptelemente wurden die Proben bei 950 °C für 8 h geglüht und der Glühverlust durch Differenzwägung bestimmt. Anschließend wurden die geglühten Proben mit Schmelzmittel (5 g Spectromelt 110 auf 0.5 g geglühte Probe) versetzt und bei Temperaturen von ca. 1000 bis 1050 °C auf einem Gasbrenner stufenweise zu einer Schmelztablette verarbeitet. Die Analyse der Hauptelementgehalte erfolgte mittels wellenlängendispersiver Röntgenfluoreszenzanalyse (WDX; Bruker S4 Explorer). Die so erhaltenen Messwerte wurden anschließend unter Berücksichtigung des zugehörigen Glühverlusts korrigiert.

### **Calcinierung**

Zur Analyse von Einsatzmöglichkeiten der aus den Suspensionen gewonnenen Feststoffe in zementären Baustoffsystemen sollte eine Untersuchung möglicher festigkeitsbildender Eigenschaften calcinierter Waschschlämme (analog zu der von calcinierten Tonen) (Avet 2016: 1 ff.) erfolgen. Daher wurden getrocknete Waschschlämme calciniert. Je nach weiterführenden Untersuchungen wurden zwischen 20 und 200 g ausgewählter Proben in einer Schwingmühle mehlfein gemahlen und bei 550, 700, und 800 °C in einem Labormuffelofen (Heraeus Instruments, Hanau, Deutschland) für 3 Stunden calciniert.

### **Kalorimetrie**

Zur zeitlich aufgelösten Erfassung und Aufzeichnung von reaktionsbedingten Wärmeflüssen wurde die isotherme Wärmeflusskalorimetrie eingesetzt. Dabei kam ein isothermes Wärmeflusskalorimeter TAM Air (TA Instruments) zum Einsatz. Es wurden zwei unterschiedliche Messmodi (Kalorimetrie mit internem Mischen und R3-Test) angewandt.

Bei der Kalorimetrie mit internem Mischen wird in speziell dafür vorgesehenen Glasampullen mit angebrachter Einspritz- und Rührvorrichtung Feststoffpulver ins Messgerät eingebracht. Nach erfolgtem Temperatúrausgleich im Gerät kann dann über die Einspritzvorrichtung Flüssigkeit injiziert und im Gerät anschließend über Rühren mit dem Pulver homogenisiert werden. Für die Untersuchungen wurden im vorliegenden Fall bei 20 °C jeweils bis zu 3 g Pulver (getrockneter oder calcinierter Waschschlamm, Zement) mit bis zu 3 g destilliertem Wasser für 3 Minuten verrührt und beginnend von diesem Zeitpunkt der Wärmefluss aufgezeichnet. Die Integration des Wärmeflusses über die Versuchsdauer (meist 7 Tage) ergab jeweils die insgesamt freigesetzte kumulative Hydratationswärme. Dieser Messmodus wurde überwiegend dazu verwendet, um das festigkeitsbildende Potential der getrockneten oder calcinierten Waschschlämme im Zusammenspiel mit Zement direkt beurteilen zu können. Dafür wurde die freiwerdende Hydratationswärme von reinen Zementproben mit der von solchen Proben verglichen, bei denen 20 Gew.-% des Zements mit getrocknetem oder calciniertem Waschschlamm ersetzt wurde. Daneben erfolgte an zwei ausgewählten Waschschlämmen der Einsatz des Messmodus dazu, um den Anteil der freiwerdenden Reaktionswärme halbquantitativ abschätzen zu können, die bei calciniertem Waschschlamm auf die Reaktion von CaO bzw. MgO mit Wasser zurückzuführen ist. Bei diesen Messungen wurde calcinierter Waschschlamm mit destilliertem Wasser gemischt (ohne Zementzugabe). Die Bildung von CaO und MgO ist durch Freisetzung von CO<sub>2</sub> beim Calcinieren von Carbonatmineral-haltigen Waschschlämmen zu erwarten (Dolomit und Calcit werden bei Temperaturen bis 800 °C unter Bildung von CaO und MgO sowie CO<sub>2</sub> zersetzt).

Beim von Avet et. al. (2016: 1 ff.) vorgestellten R3-Test wird die kumulative Hydratationswärme einer definierten Mischung aus calcinierten Tonen oder anderen Zementsubstitutionsstoffen sowie Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser im Wärmeflusskalorimeter bestimmt (vgl. Avet et. al. 2016: 11). Der Test beruht auf der sehr guten Korrelation zwischen chemischer Reaktivität (Freisetzung Hydratationswärme) der calcinierten Tone bzw. Zementsubstitutionsstoffe in einem vereinfachten System und der Druckfestigkeit von Mischungen mit einem Standardzement (vgl. Avet et. al. 2016: 11). Er wurde von Avet et. al. (2016: 1 ff.) zur Beurteilung der puzzolanischen (festigkeitsbildenden) Aktivität calcinierter Tone bzw. von Zementsubstitutionsstoffen eingesetzt, wobei die Mischung aus Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser als eine Art künstlicher Zementstein-Porenlösung betrachtet werden kann. Für die vorliegenden Untersuchungen in Anlehnung an Avet et. al. 2016 wurden im Labor getrocknete oder calcinierte Waschschlämme mit Ca(OH)<sub>2</sub>, KOH, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Wasser vorgemischt und jeweils 15 g der Mischung in einem Probengläschen versiegelt und anschließend ins Kalorimeter eingebracht. Nach Ausgleich der Temperatur im Gerät erfolgte dann die Aufzeichnung des Wärmeflusses sowie die Integration der freigesetzten kumulativen Hydratationswärme bei 40 °C über eine Dauer von mindestens 24 Stunden.

## Forschungsteam

Das Projekt wurde am Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Abteilung Baustoffe und Betonbau, Karlsruhe, unter der Leitung von Prof. Dr.-Ing. Frank Dehn durchgeführt. Die Projektbearbeitung von August 2021 bis November 2023 erfolgte durch Dr. Ruth Haas Nüesch, der Doktorandin Astrid Hirsch, sowie Petra Schlager, Abteilungsleiterin der Abteilung III Chemie und Physik der Baustoffe.

Die Untersuchungen wurden zudem durch technisches Personal sowie studentische Hilfskräfte unterstützt.

# Ergebnisse und Diskussion

## Bestimmung der Materialcharakteristika

### Probenbeschreibung

Die Farbe der aus den Feststoffsuspensionen in den Eimern abgesetzten Feststoffe war zwischen ocker über bräunlich zu rötlich, in seltenen Fällen gräulich, jene der Waschschlammproben meist ocker. Die allermeisten Proben fühlten sich siltig bis tonig an, wenige Proben wiesen beim Schmieretest zwischen den Fingern auch spürbare Sandkörnchen auf. In den Feststoffsuspensionen wurde rein visuell kein organisches Material beobachtet, nur in den Waschschlämmen waren durch aktuellen Bewuchs des Standorts öfters Blättchen oder dünne Ästchen zu finden. Das Material roch jedoch niemals faulig.

### Feststoffanteil in Suspension

Bei 25 der 29 beprobten Werke wurde die Feststoffsuspension unter laufender Produktion vor Einleitung in den Rhein, Baggersee oder das Absetzbecken beprobt. Der Feststoffanteil in den Feststoffsuspensionen variierte stark zwischen 0,2 Gew.-% bis 4 Gew.-%. Das heißt, bei Entnahme derselben Menge an Feststoffsuspensionen (i.d.R. 25 Liter) variierte die daraus gewonnene Feststoffmasse von ca. 50 g bis 1000 g.

### Wassergehalt der abgesetzten Waschschlämme aus Absetzbecken und einer Kammerfilterpresse

Der Wassergehalt der beprobten abgesetzten Waschschlämme variiert stark, da einerseits frisch sedimentierte Proben aus den Kanälen oder Absetzbecken entnommen wurden, andererseits aber auch aus bereits abgetrockneten Absetzbecken. Ergänzend wurde auch eine Probe aus einer Kammerfilterpresse berücksichtigt.

Der Wassergehalt bewegt sich zwischen 12 Gew.-% (getrocknet in Absetzbecken), 30 Gew.-% (Kammerfilterpresse) und bis zu 120 Gew.-% (abgesetzt und dekantiert). Die Angabe des Wassergehalts bezieht sich auf die Trockenmasse (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 Wassergehalt der Waschschlämme bzw. des Filterkuchens in Gewichtsprozent bei Entnahme bezogen auf 100 Gew.-% Trockenmasse

| Kieswerk und Probenmaterial | Zustand Waschschlamm oder Filterkuchen bei Beprobung | Wassergehalt in Gew.-% der Waschschlämme bezogen auf Trockenmasse | Ort Beprobung Waschschlamm |
|-----------------------------|--|---|----------------------------|
| 1-WS                        | stichfest  | 36  | Kanal                      |
| 4-WS                        | stichfest/breiig                                     | 44  | Absetzbecken               |
| 5-WS                        | stichfest/breiig                                     | 50  | Kanal                      |
| 10-WS                       | stichfest/breiig                                     | 40  | Halde                      |
| 11-WS                       | stichfest  | 36  | Halde                      |
| 14-WS                       | breiig   | 58  | Absetzbecken               |
| 16-FK                       | gepresst, stichfest                                  | 30  | Kammerfilterpresse         |
| 17-WS                       | breiig/flüssig                                       | 85  | Absetzbecken               |
| 18-WS                       | breiig   | 65  | Absetzbecken               |
| 20-WS-Kies                  | stichfest  | 28  | Absetzbecken               |
| 23-WS                       | stichfest/breiig                                     | 38  | Rand Absetzbecken          |
| 25-WS                       | stichfest/breiig                                     | 44  | Rand Absetzbecken          |
| 26-WS                       | breiig   | 63  | Absetzbecken               |
| 27-WS                       | flüssig/breiig                                       | 120   | Absetzbecken               |
| 28-WS                       | breiig   | 68  | Absetzbecken               |
| 29-WS                       | trocken  | 12  | Absetzbecken               |
| 30-WS                       | stichfest/breiig                                     | 41  | Absetzbecken               |

Die z.T. sehr hohen Wassergehalte der Waschschlämme bei Probennahme sind der Tatsache geschuldet, dass ein Zugang zu bereits stark abgetrockneten Waschschlämmen in Absetzbecken entweder aus Sicherheitsgründen oder wegen bereits ausgebaggelter, abgetrockneter Becken nur bei einem Standort möglich war. Jedoch wurden in vielen Absetzbecken von der Ferne polygonale Trockenrisse wahrgenommen. Daraus kann abgeleitet werden, dass das Material in Absetzbecken unter trockenen, atmosphärischen Bedingungen eine Reduzierung des Wassergehalts bis zur Stichfestigkeit erfährt und damit ein Transport zu Verwertungsstationen ermöglicht wird. Einen Eindruck von noch breiig/stichfestem und gut getrocknetem Material zeigt Abbildung 2.

Abbildung 2

Waschschlamm mit stichfest/breiiger Konsistenz bzw. mit polygonalen Trockensäulen



Foto Astrid Hirsch

### Korngrößenverteilung

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung erfolgte anhand von zwei verschiedenen Methoden. Zum einen wurden die Fraktionen mit Korndurchmessern von  $> 63 \mu\text{m}$  bis  $500 \mu\text{m}$  (Sand) sowie  $< 63 \mu\text{m}$  (Feinanteil) mittels Nasssiebung bzw. wurde die Fraktion  $> 500 \mu\text{m}$  mittels Trockensiebung bestimmt. Zum anderen wurde für das Gesamtsamtmaterial auch eine detaillierte Korngrößenanalyse mittels Lasergranulometrie (PSA) durchgeführt. Ebenfalls wurde die Korngrößenverteilung von gemahlener Waschschlämme vor und nach Calcinierung bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  mittels PSA bestimmt.

Die mittels Nass- und Trockensiebung ermittelte Korngrößenverteilung an insgesamt 42 Proben (25 Feststoffsuspensionen, ein Filterkuchen und 17 Waschschlammproben) ist in Abbildung 3 und 4 dargestellt. Die Fraktionen im Detail sind in Anlage A 2 zusammengefasst.

Abbildung 3  
Korngrößenverteilung der durch Nasssiebung gewonnenen Fraktionen der mineralischen Feststoffsuspensionen (Waschwasser WW)

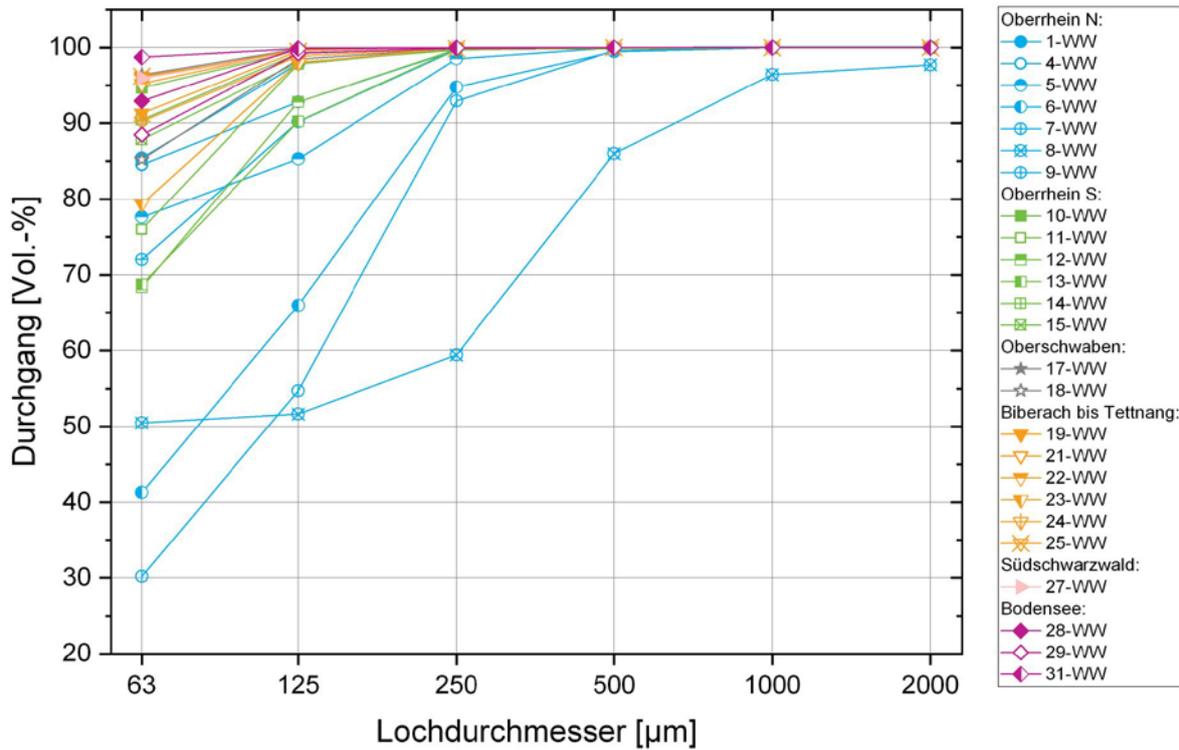
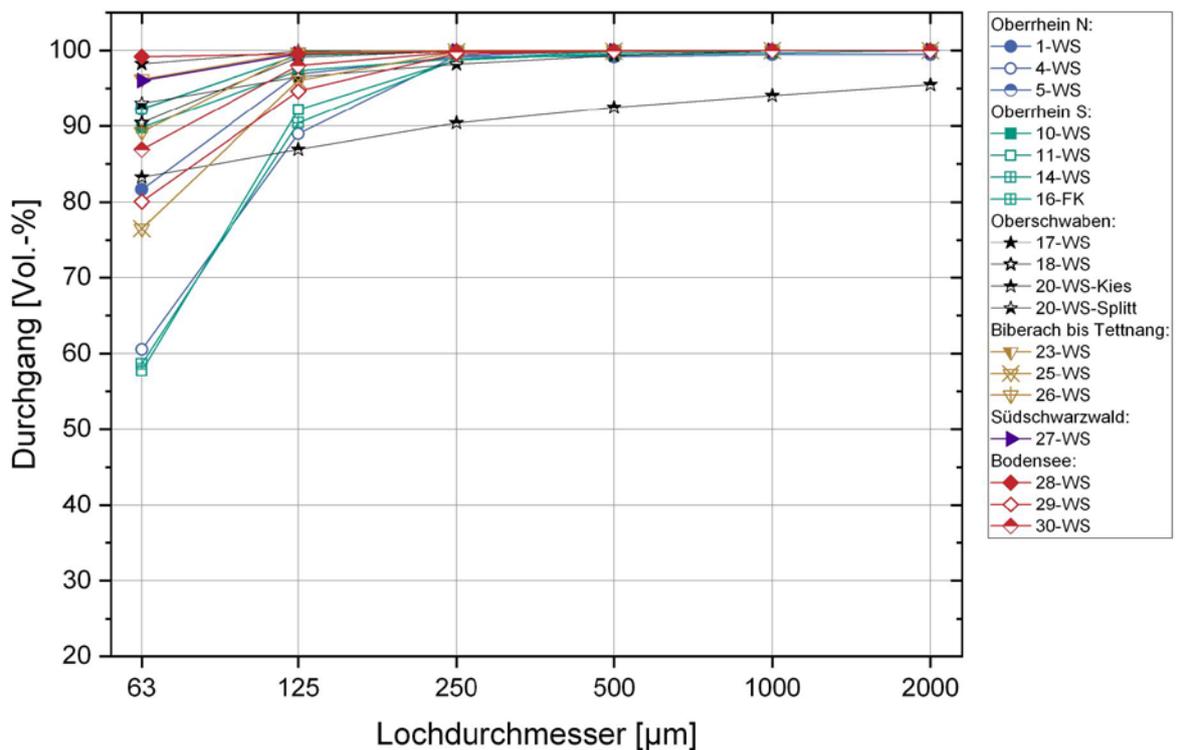


Abbildung 4  
Korngrößenverteilung der durch Nasssiebung gewonnenen Fraktionen der Waschl mme WS und des Filterkuchens FK



Bei den untersuchten Proben handelt es sich vorwiegend um schluffige Feinsande und feinsandige Schluffe (4-WW und 6-WW). Bis auf vier Proben weisen alle Proben ausschließlich Korngrößen  $< 500 \mu\text{m}$  auf.

Tendenziell sind die Feststoffe aus den Feststoffsuspensionen aus dem Westen Baden-Württembergs (Region Oberrhein N und Oberrhein S) etwas gröber als jene aus dem Südwesten Baden-Württembergs (Abbildung 3). Bei den Waschschlammern ist dieser Unterschied nicht mehr so ausgeprägt (Abbildung 4). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich sandige Bestandteile sehr nahe der Einspeisung in Kanäle oder Absetzbecken ablagern und damit die Waschschlämme um gröbere Partikel abgereichert werden.

Die Effizienz der Trennung der Feinanteile ( $< 63 \mu\text{m}$ ) von Sand und Kies bei dem Waschen in den Kieswerken erreicht fast durchgehend zwischen 80 und 100 % (29 von 44 Proben). Bei annähernd der Hälfte der Proben betrug die Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$  mehr als 90 Gew.-% (Abbildung 3 und 4 und Anlage A 2.) Die Fraktion  $63 - 125 \mu\text{m}$  bewegte sich durchschnittlich bei 11 Gew.-%, wobei 14 Proben  $< 5$  Gew.-% dieser Fraktion aufwiesen. Wenige Proben erreichen 15 Gew.-% und in Proben aus acht Werken wurden höhere Werte mit einem Maximum von 34 Gew.-% beobachtet. Die Fraktion  $125 - 250 \mu\text{m}$  lag häufig bei annähernd 0 Gew.-% Anteil. Der Mittelwert betrug 4 Gew.-%, das Maximum erreichte eine Probe (9-WW) mit 38 Gew.-%. Von der Fraktion  $250 - 500 \mu\text{m}$  wiesen bis auf drei Proben (6-WW, 8-WW, 9-WW) alle  $< 2$  Gew.-% auf. Es gibt wenig Unterschiede zwischen den aus der aktuellen Tagesproduktion stammenden Feststoffen aus Suspensionen und den bereits über einen längeren Zeitraum abgesetzten Waschschlammern. Das legt die Schlussfolgerung nahe, dass die Effizienz älterer Waschvorgänge ähnlich hoch ist wie die aktuelle.

Die mittels Lasergranulometrie bestimmte kumulative Korngrößenverteilung der Gesamtproben getrennt nach Feststoffen aus Suspensionen und Waschschlammern ist in Abbildung 5 und Anlage A 3 dargestellt. Der Volumenanteil der Tonfraktion (Material  $< 2 \mu\text{m}$ ) ist mit 2 Gew.-% bis 19 Gew.-% vertreten. Der Schluffanteil von  $2 \mu\text{m}$  bis  $63 \mu\text{m}$  variiert zwischen 64 Gew.-% und 92 Gew.-%. Der Mittelwert liegt bei ca. 86 Gew.-%. Nur bei vier Proben (4-WS, 9-WW, 11-WS, 13-WW) wurde am Lasergranulometer ein Sandanteil  $> 63 \mu\text{m}$  gemessen. Dieser bewegt sich zwischen 0,5 Gew.-% und 19 Gew.-% (Anlage A 3).

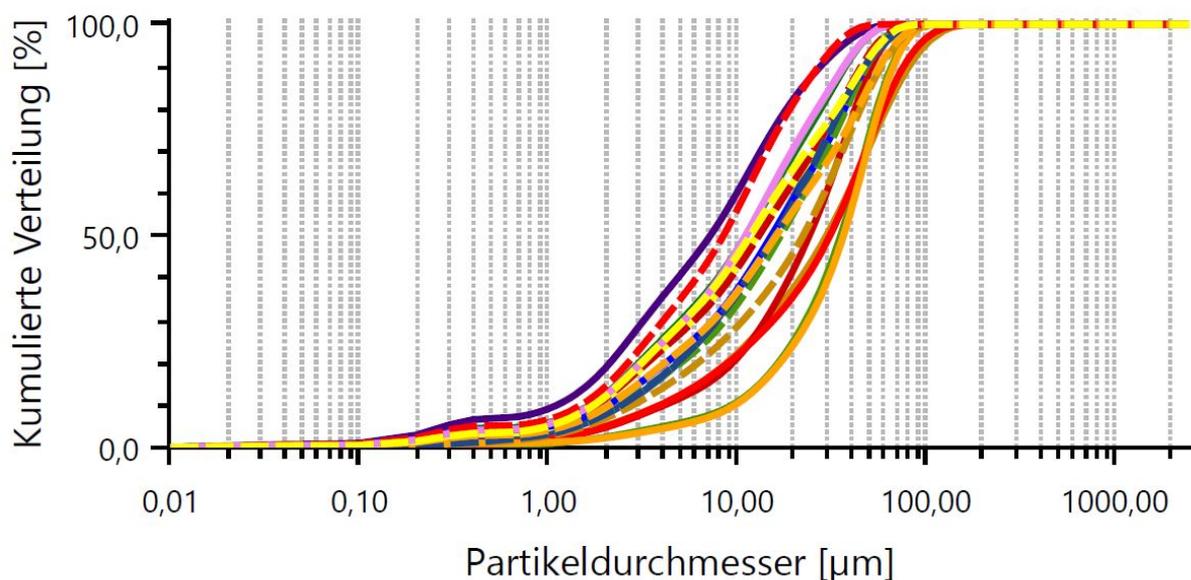
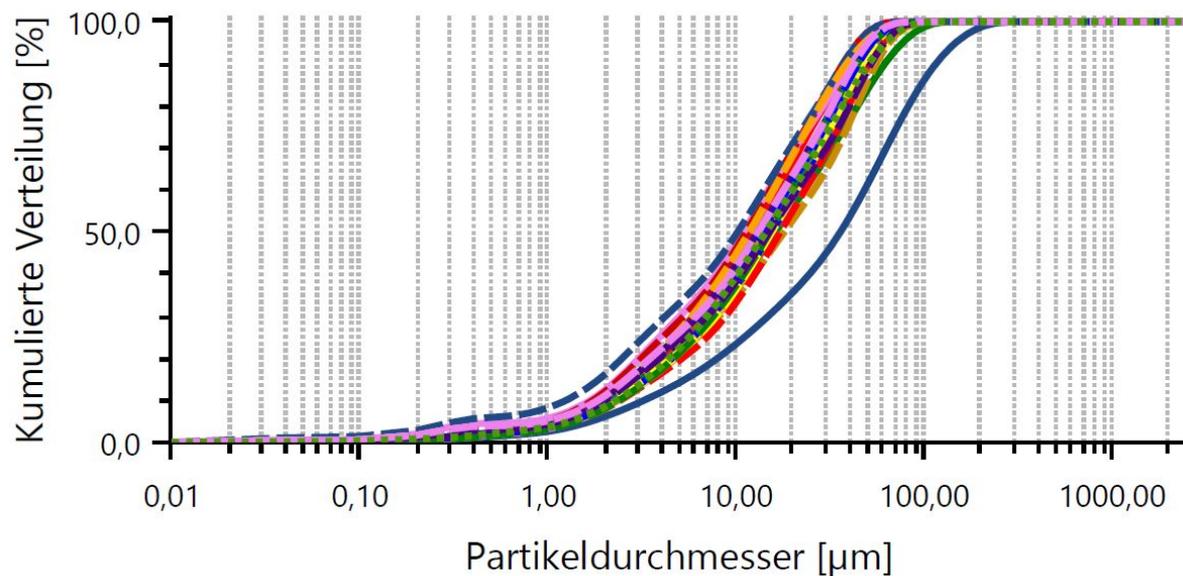
Die Feststoffe aus Suspensionen zeigen bis auf 9-WW eine deutlich homogenere Korngrößenverteilung als die Waschschlämme (Abbildung 5). Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass die Feststoffsuspensionen aus dem laufenden Prozess immer unmittelbar nach der letzten Anlage zur Trennung von Fraktionen entnommen wurden. Bei den Waschschlammern hingegen wurde abhängig von der Zugänglichkeit des Materials an verschiedenen Abschnitten der Kanäle und Absetzbecken beprobt, sodass die Fraktionierung durch Sedimentation zwischen Einspeisung und Ablagerung zum Tragen kommt.

Die Gegenüberstellung der Menge der Feinanteile (Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$ ) bestimmt durch Nasssiebung und Lasergranulometrie zeigt eine Zunahme der Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$  von bis zu 4 Gew.-% bis maximal 47 Gew.-% bezogen auf das Gesamtmaterial von Nasssiebung zu Lasergranulometrie (Anlage A 4). Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass durch die Ultraschalldispersion bei der Korngrößenbestimmung mittels Lasergranulometrie Aggregate im Korngrößenbereich von  $63 - 250 \mu\text{m}$  in ihre Primärpartikel zerfallen, welche daher häufig kleiner als  $63 \mu\text{m}$  sein müssen. Diese Aggregate im Korngrößenbereich von  $63 - 250 \mu\text{m}$  wurden somit vermutlich methodenbedingt bei Bestimmung mittels Nasssiebung als Aggregatkörner und nicht als Primärkörner erfasst.

Die mittels Lasergranulometrie bestimmten Korngrößenverteilungen von acht gemahlenden Proben vor und nach Calcinierung ( $800 \text{ }^\circ\text{C}$  für drei Stunden) stimmen überein, mit Ausnahme von Probe 27-WS. Bei dieser Probe verschob sich die mittlere Korngröße von  $13,5 \mu\text{m}$  bei der uncalinierten gemahlenden Probe auf  $18 \mu\text{m}$  bei der calcinierten Probe.

Abbildung 5

Übersicht der kumulierten Korngrößenverteilung von 40 Proben. Mineralische Feststoffsuspension oben, Waschschlamm unten



Schmitz/Röhling/Dohrmann (2011: 9, Abb. 1) untersuchten 28 Waschschlammproben aus verschiedenen Standorten in Deutschland. Aus deren Abbildung geht hervor, dass in zwei Drittel der von DERA untersuchten Werken im Jahre 2011, die Waschschlämme einen beachtlichen Anteil der Fraktion  $> 63 \mu\text{m}$ , also Sand aufweisen. Darunter waren zwei Proben aus dem Süden Baden-Württembergs mit mehr als 30 Gew.-% der Fraktion  $> 63 \mu\text{m}$  vertreten. Die Korngrößenverteilung  $> 63 \mu\text{m}$  ermittelten sie mittels Nasssiebung. Die Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$  ermittelten sie nach Gefrietrocknung und Ultraschalldispersion mit einem SediGraph (ebd.: 19). Die Autoren gehen davon aus, dass nicht alle Agglomerate im Zuge der Probenaufbereitung gelöst werden konnten und der Anteil der Tonfraktion größer ist. Bei den im vorliegenden Projekt untersuchten Proben überwiegt, anders als in der Arbeit von Schmitz/Röhling/Dohrmann (2011: 9, Abb. 1), bis auf wenige Ausnahmen die Schlufffraktion. Da die Feinsandfraktion wirtschaftlich gut abgesetzt werden kann, werden in

den hier untersuchten Werken meist Zyklone oder andere Anlagen zur Abtrennung der Feianteile eingesetzt. Es wird vermutet, dass die Werke in dem letzten Jahrzehnt aufgerüstet haben, um auch Feinsand zu gewinnen.

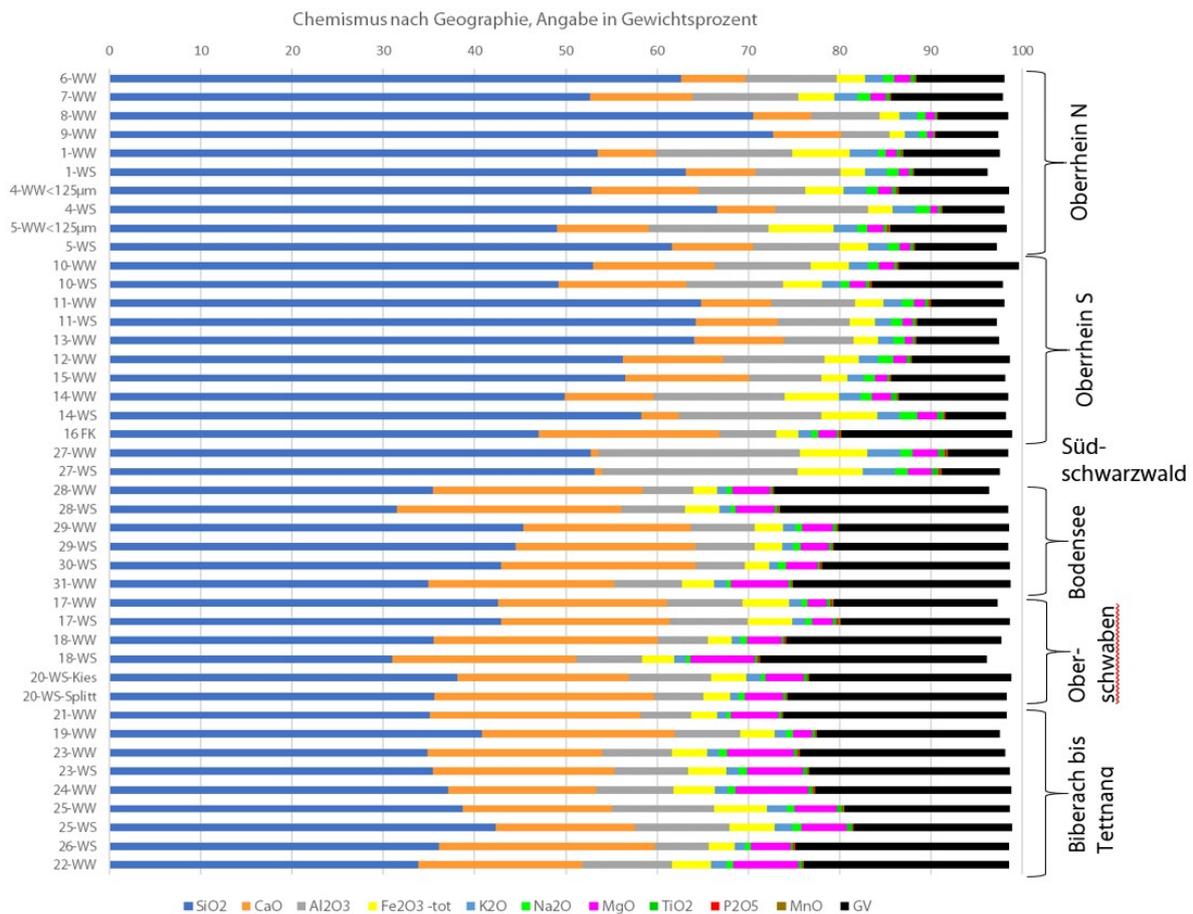
Die Korngrößenverteilung der Feststoffsuspensionen und Waschschlämme ist im Wesentlichen abhängig von der Rohkiesaufbereitung in den Werken. Durch die der Nasssiebung häufig nachgeschalteten Zyklone oder anderer Aufbereitungsanlagen werden fast alle Bestandteile > 100 µm aus den Feststoffsuspensionen gewonnen und einer Verwertung zugefügt.

**Chemische Zusammensetzung**

Hauptelemente:

Die einzelnen Gehalte der Hauptelement-Oxide der Proben sind Abbildung 6 zu entnehmen, die zugehörigen Messdaten sind in Anlage A 5 zusammengestellt. In Abhängigkeit von den Gehalten an Quarz, Carbonaten, Feldspat und Schichtsilikaten variieren die Gehalte an unterschiedlichen Oxiden. Die analysierten Proben enthalten zwischen 31,0 Gew.-% und 72,7 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, tendenziell abnehmend gegen Südosten Baden-Württembergs. CaO variiert zwischen 0,9 Gew.-% und 24,6 Gew.-%; MgO zwischen 0,7 Gew.-% und 7,3 Gew.-%. Beide nehmen tendenziell gegen Südosten Baden-Württembergs zu. Parallel dazu steigt auch der Glühverlust der Proben und erreicht ein Maximum mit 25,1 Gew.-% bei der Probe mit dem höchsten CaO-Gehalt. Der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt schwankt zwischen 5,3 Gew.-% und 22,1 Gew.-%. Den höchsten Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt mit 7,11 Gew.-% weist die Probe mit dem höchsten Aluminium-Gehalt von 22,1 Gew.-% auf.

Abbildung 6  
Chemische Zusammensetzung der Feststoffe aus den Suspensionen (WW) und der Waschschlämme (WS), bestimmt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Hauptelemente als Oxide), dargestellt nach Geographie von NW nach SE in Baden-Württemberg



Ein Vergleich zu den von Ettenhuber (2020: 120 f.) publizierten Daten aus Bayern zeigt, dass die CaO-Gehalte der Feinschlämme von Kieswerken in den Regionen Oberrhein N und Oberrhein S im Bereich jener von Nordbayern liegen. Wohingegen Kieswerke aus den Regionen Bodensee, Oberschwaben sowie Biberach bis Tettnang größtenteils deutlich geringere Gehalte an CaO (16,2 Gew.-% bis 25,1 Gew.-%) als jene aus Südbayern (23,07 Gew.-% bis 47,89 Gew.-%) aufweisen. Ein ähnlicher Trend ist auch bei MgO zu beobachten.

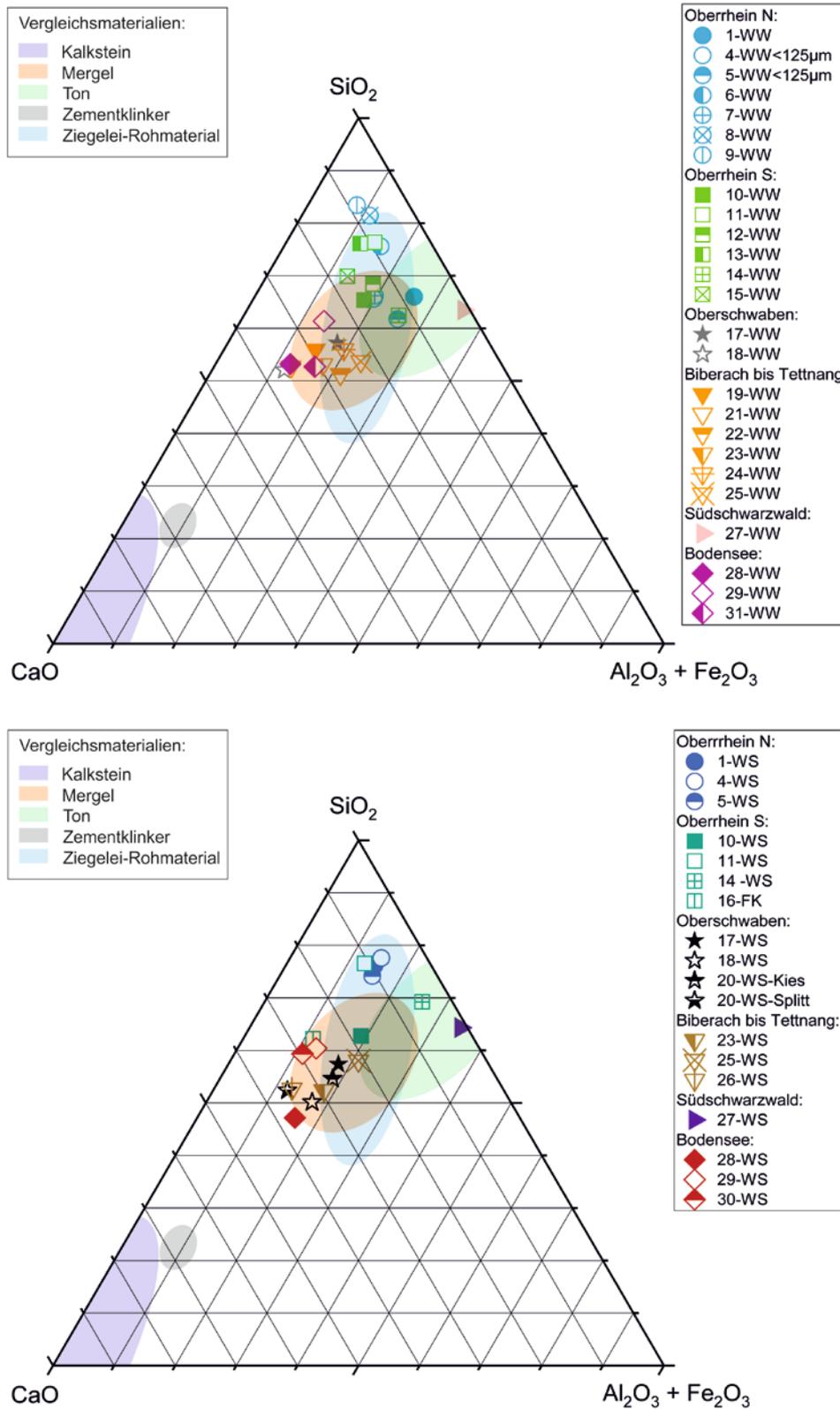
Eine Ausnahme bildet das Material aus Kieswerk 27, das keine Carbonate enthält.

In Anlage A 6 sind die Analysen zu Schwefel, Gesamtkohlenstoff, organischem Kohlenstoff sowie die mittels Carbonatbombe bestimmten Gehalte an Calcit und Dolomit aufgelistet.

In Abbildung 7 werden die in diesem Bericht analysierten Proben im Dreistoffsystem ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) getrennt nach Feststoffen aus Suspension und Waschschlämmen dargestellt. Der Vergleich mit Daten aus der Schweiz von Zementklinker und Ziegelei-Rohmaterialmischungen sowie mit den Zementklinker-Rohmaterialien Kalkstein, Mergel und Ton (Fisch/Eggenberger 2017: 49 ff.) zeigt, dass viele der hier analysierten Proben in die Felder von Mergel, Ton und Ziegelei-Rohmaterial fallen, aber es keine Übereinstimmung mit der Zusammensetzung von Zementklinker oder Kalkstein gibt.

Abbildung 7

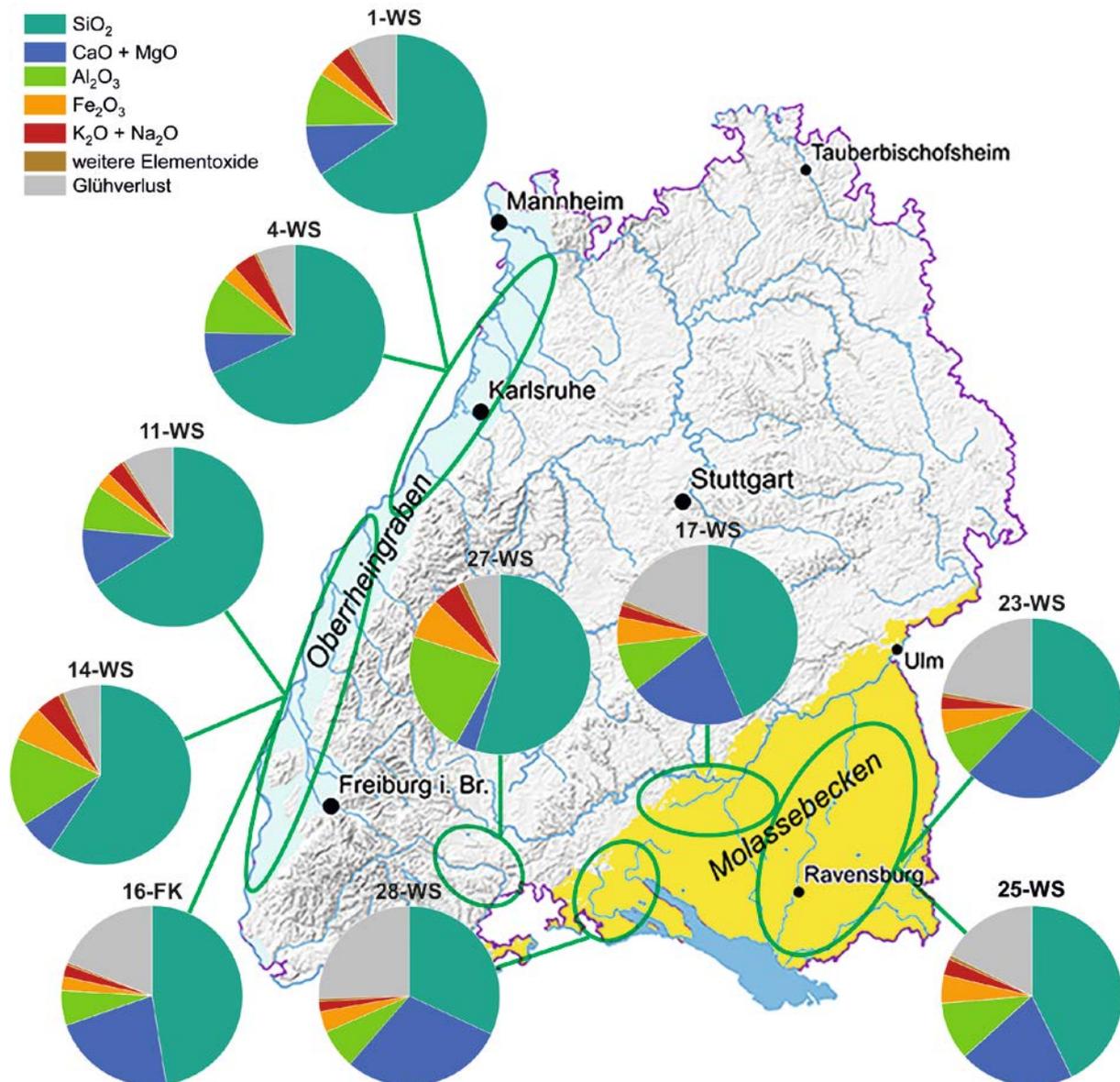
Dreistoffsystem (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Gegenüberstellung mineralischer Feststoffsuspensionen (WW) oben und Waschschlamm (WS) unten sowie Filterkuchen (FK) unten aus diesem Projekt mit Rohmaterialien aus der Schweiz (bunt hinterlegte Felder, nach Fisch/Eggenberger 2017: 49 ff.)



In Abbildung 8 wird die chemische Zusammensetzung der WaschschlÄmme und eines Filterkuchens exemplarisch an zehn Proben nach geographischer Verbreitung dargestellt.

Abbildung 8

Chemische Zusammensetzung (Oxide) der WaschschlÄmme und eines Filterkuchens nach Regionen, exemplarisch dargestellt an 10 ausgewÄhlten Proben.



Datenquelle: geographische Grundlage vom RPF-LGRB

Abbildung 8 verdeutlicht die Abnahme von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  von NW nach SE, sowie die Zunahme von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$  gepaart mit der Zunahme des Glühverlustes. Damit einher geht eine Änderung der mineralogischen Zusammensetzung der WaschschlÄmme von NW nach SE.

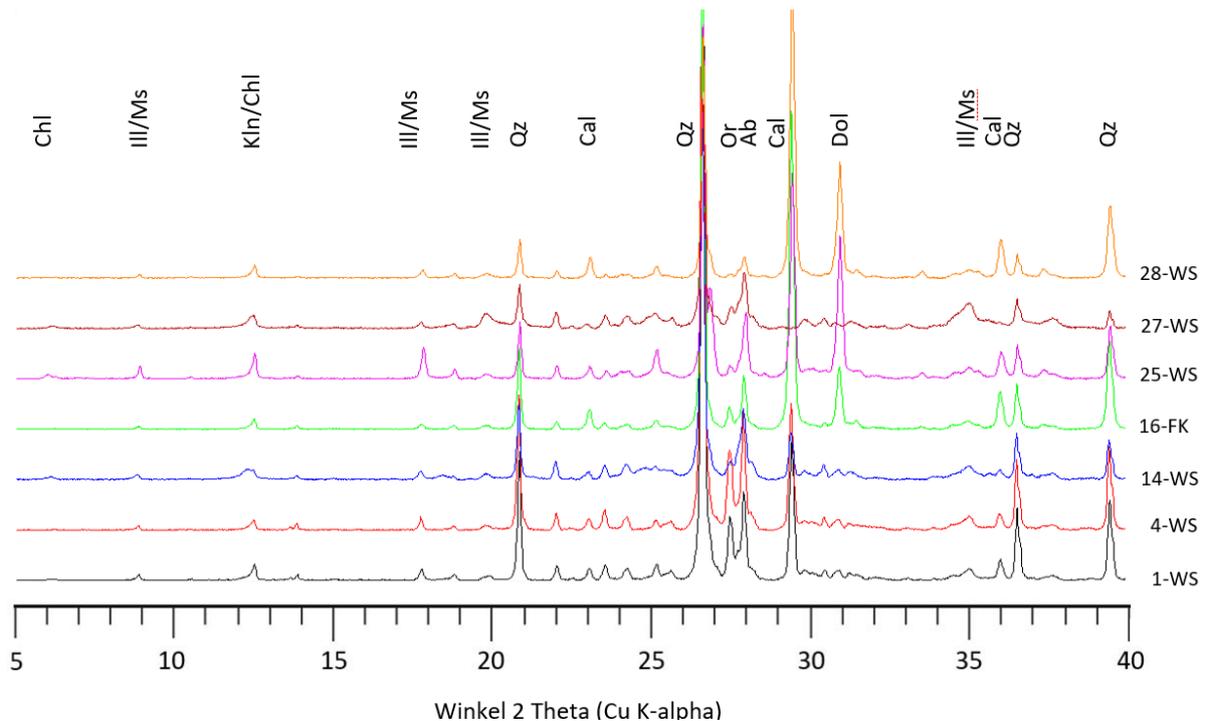
### Mineralogische Zusammensetzung

Die Mineralphasenbestimmung erfolgte an texturfreien Pulverproben mittels Röntgendiffraktometrie (XRD). In Abbildung 9 werden beispielhafte Röntgendiffraktogramme von sieben sich mineralogisch unterscheidenden Proben dargestellt. Die Proben bestehen mineralogisch gesehen überwiegend aus einem Gemenge an Quarz,

Carbonaten (Calcit und Dolomit), Feldspäten (Orthoklas und Albit) und Schichtsilikaten (Illit/Muskowit, Chlorit und Kaolinit). Der röntgenamorphe Anteil wurde nicht quantitativ bestimmt.

Abbildung 9

Beispielhafte Darstellung der Röntgendiffraktometer-Aufnahmen von sieben sich mineralogisch unterscheidenden Proben an texturfreien Pulverpräparaten. Die Minerale Quarz (Qz), Calcit (Cal), Dolomit (Dol), Albit/Plagioklas (Ab), Orthoklas/Kalifeldspat (Or), Muskowit (Ms), Illit (Ill), Chlorit (Chl), Kaolinit (Kln) sind gekennzeichnet. Abkürzungen der Mineralnamen nach Warr (2021: 292 ff.).



An sechs Proben erfolgte eine semiquantitative Phasenanalyse an den XRD-Analysen mithilfe der Rietveld-Methode, wobei keine röntgenamorphen Phasen berücksichtigt wurden. Die Quantifizierung wurde für alle Proben mit dem gleichen Phasenbestand durchgeführt. Probe 16-FK enthält zusätzlich Dolomit (Tabelle 2).

Anschließend erfolgte ein Vergleich der gemessenen elementaren Zusammensetzung (RFA-Daten) sowie den Ergebnissen der Carbonatbestimmung (Carbonatbombe) mit den aus der semiquantitativen Phasenanalyse ableitbaren berechneten elementaren Zusammensetzung der Proben. Es war eine gute bis sehr gute Übereinstimmung der Methoden zu verzeichnen; lediglich Quarz scheint in der semiquantitativen Phasenanalyse etwas überschätzt, die Carbonatminerale (Calcit und Dolomit) etwas unterschätzt zu werden.

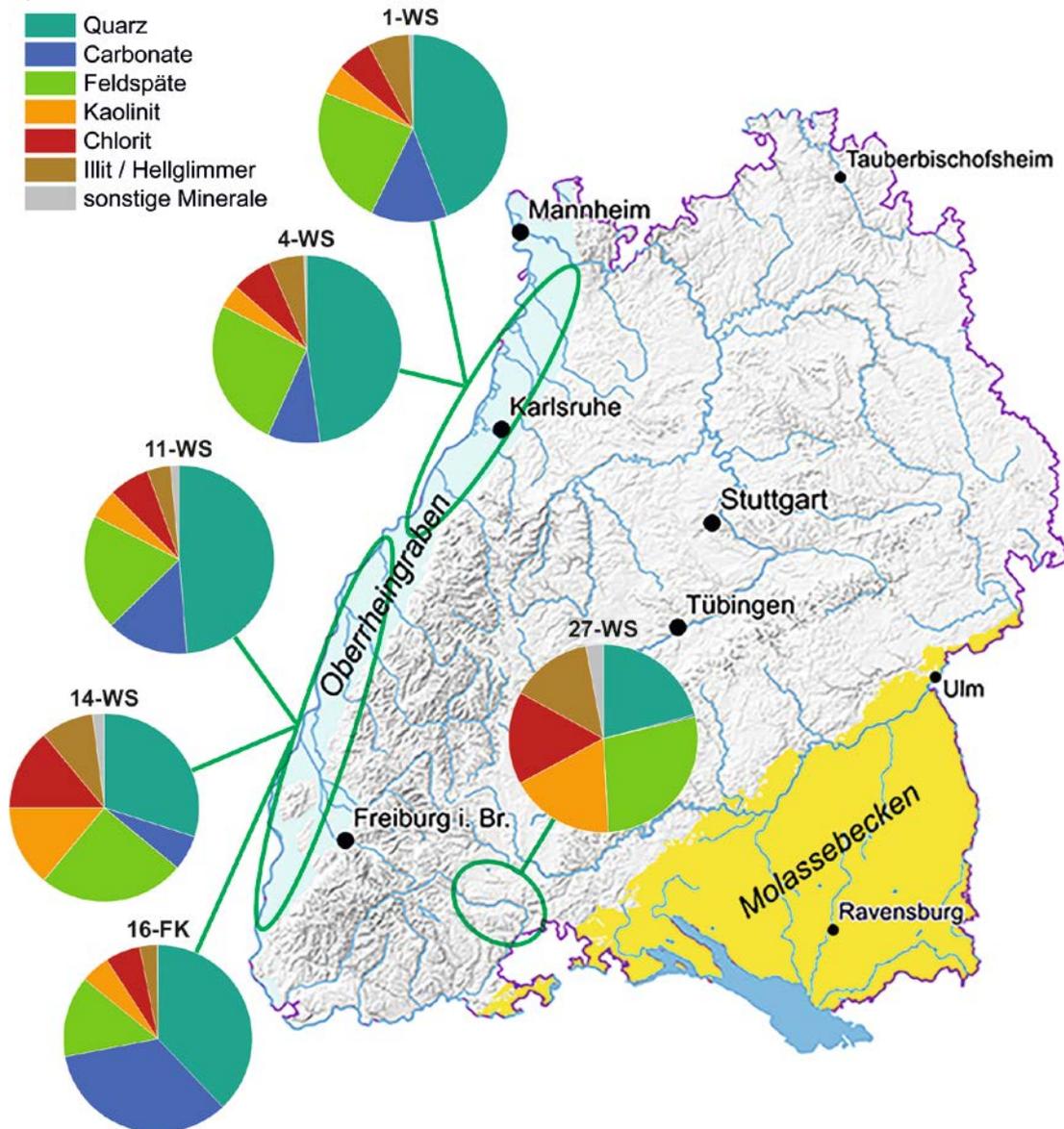
Tabelle 2

Semiquantitative Phasenanalyse ausgewählter Waschschlämme und eines Filterkuchens (XRD mit Rietveld-Methode). Bei der Berechnung wurden keine röntgenamorphen Phasen berücksichtigt. Angabe in Gew.-%.

|                               | 1-WS<br>[%] | 4-WS<br>[%] | 11-WS<br>[%] | 14-WS<br>[%] | 16-FK<br>[%] | 27-WS<br>[%] |
|-------------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>Nichttonminerale</b>       |             |             |              |              |              |              |
| Quarz                         | 44          | 48          | 49           | 30           | 38           | 21           |
| Plagioklas                    | 12          | 14          | 14           | 17           | 9            | 17           |
| K-Feldspat                    | 12          | 12          | 6            | 8            | 5            | 11           |
| Calcite                       | 13          | 9           | 14           | 6            | 31           | 0,3          |
| Dolomit                       | 0           | 0           | 0            | 0            | 3            | 0            |
| Hornblende                    | 0,3         | 0           | 1            | 1            | 0            | 1            |
| Rutil                         | 0,4         | 0,5         | 0,5          | 1            | 0,1          | 2            |
| Summe                         | 82          | 83          | 84           | 63           | 85           | 52           |
| <b>Tonminerale</b>            |             |             |              |              |              |              |
| Kaolinit                      | 5           | 4           | 5            | 14           | 5            | 18           |
| Chlorit                       | 6           | 7           | 7            | 14           | 6            | 16           |
| dioktaedrischer Illit/Glimmer | 7           | 6           | 4            | 9            | 3            | 14           |
| Summe                         | 18          | 17          | 16           | 37           | 15           | 48           |
| Total                         | 100         | 100         | 100          | 100          | 100          | 100          |

Die geographische Zuordnung dieser sechs Proben zu Regionen ist in Abbildung 10 dargestellt. Es wird deutlich, dass der Quarz- und Feldspatgehalt von Nord nach Süd entlang der Rheinschiene abnimmt, dafür aber der Carbonatgehalt steigt. Probe 14-WS bildet eine Ausnahme. Sie wurde in einem Kieswerk unweit des Kaiserstuhls entnommen, welcher vulkanischen Ursprungs ist und keine Carbonate liefert. Probe 27-WS stammt vom Südschwarzwald. Geologisch gesehen liegt dieses Kieswerk im Liefergebiet der Abtragungsprodukte des kristallinen Grundgebirges und damit außerhalb der stark carbonatführenden Moränenkiese.

Abbildung 10  
Darstellung der Mineralogie ausgewählter Waschschlämme als semiquantitative Phasenanalyse (XRD mit Rietveld-Methode). Jeder Kreis repräsentiert 100 %.

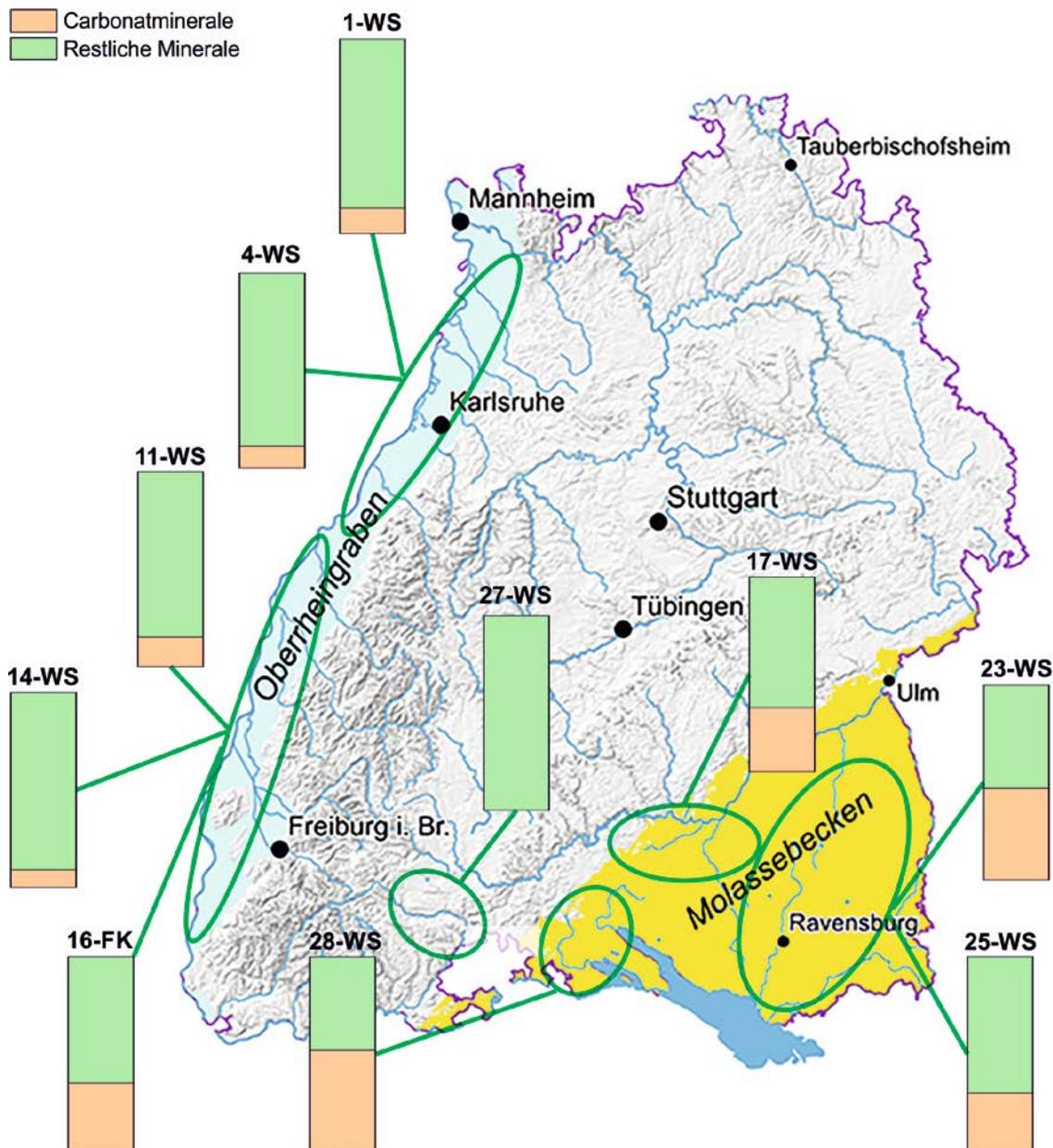


Datenquelle: geographische Grundlage vom RPF-LGRB

Während am Oberrhein in Baden vorwiegend Quarz und Feldspäte dominieren, sind in den untersuchten Produktionsstätten in den Regionen Bodensee, Oberschwaben sowie Biberach bis Tettngang Carbonate stärker vertreten. In Abbildung 11 wird von zehn ausgewählten Proben der Carbonatgehalt in Säulendiagrammen beispielhaft im Verhältnis zum Gesamtmaterial dargestellt.

Abbildung 11

Anteil der Carbonatminerale im Verhältnis zum Gesamtmaterial ausgewählter Waschschlämme. Jede Säule repräsentiert 100 %.



Datenquelle: geograph. Grundlage vom RPF-LGRB

Der Carbonatgehalt wurde mit der Carbonatbombe bestimmt. Der Carbonatgehalt in den Feinschlämmen steigt von ca. 5 Gew.-% im NW von Baden-Württemberg auf bis zu 52 Gew.-% im SE.

Während entlang des Oberrheins Calcit dominiert und Dolomit eine untergeordnete Rolle spielt, nimmt gegen SE der Anteil an Dolomit zu. Dies bestätigt die Daten aus Schmitz/Röhling/Dohrmann (2011: 10, Abb. 2). Der ermittelte Anteil an Calcit- bzw. Dolomit in Relation zum Gesamtmaterial ist anschaulich in dem Dreiecksdiagramm in Abbildung 12 dargestellt. Die Einzelergebnisse sind in Anlage A 6 aufgelistet.

Abbildung 12  
 Calcit- und Dolomitgehalt der Feststoffe aus Suspension (oben) und der Waschschlämme (unten) im Verhältnis zur Gesamtmineralogie.

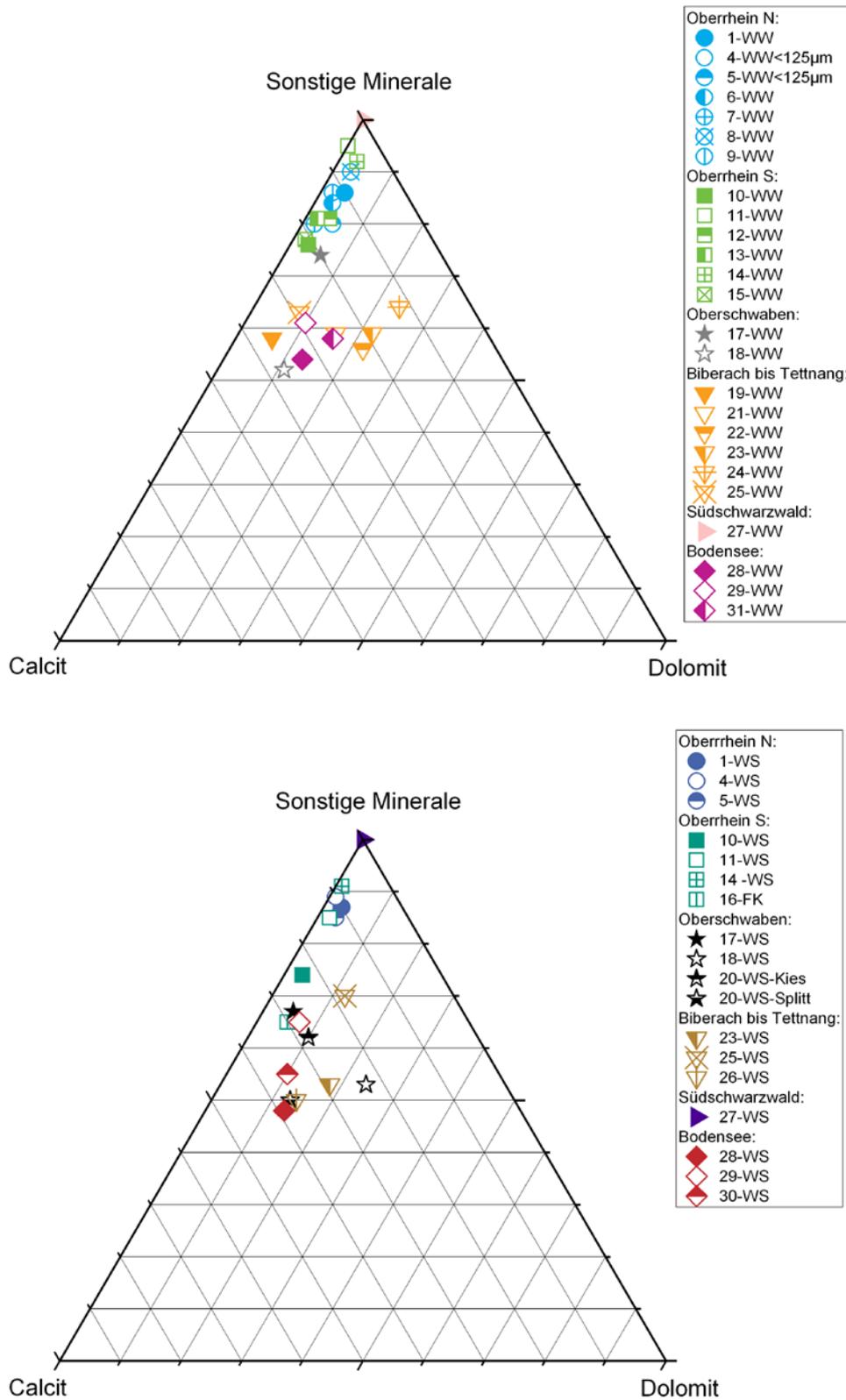


Abbildung 12 zeigt deutlich, dass bei den Feststoffsuspensionen zwei Häufungen auftreten. Der Calcitgehalt in den Feststoffsuspensionen entlang vom Oberrhein bewegt sich in einem klar definierten Feld, Dolomit ist

nur untergeordnet vertreten. Ebenso sind die Calcit- und Dolomitgehalte im Südwesten von Baden-Württemberg enger geschart bei insgesamt höheren Calcit- und Dolomitgehalten. Die Waschschlammproben hingegen streuen stärker.

### **Bestimmung baustofflich relevanter Performance-Eigenschaften**

Da der Einsatz der Waschschlämme und der Feststoffe aus den Suspensionen in zementären Baustoffsystemen untersucht werden sollte, wurden hierfür etablierte Performance-Eigenschaften bestimmt.

Hierzu wurden sowohl die Reaktionswärmeentwicklung mittels isothermer Kalorimetrie an waschschlammhaltigen Mischungen als auch die Druckfestigkeit an waschschlammhaltigen Mörtelprismen untersucht, wobei sowohl getrockneter als auch calcinierter Waschschlamm zum Einsatz kam.

### **Calcinierung des Waschschlammes zur Aktivierung von festigkeitsbildenden Eigenschaften**

Die vorliegenden Proben aus dem Waschprozess enthalten stets Quarz und Feldspäte, welche als thermisch inert gelten, sowie Schichtsilikate wie Tonminerale oder Glimmer. Daneben sind größere Mengen an Carbonatmineralen enthalten, welche in den Regionen Oberrhein N und S v.a. als Calcit bzw. in den Regionen Bodensee, Oberschwaben sowie Biberach bis Tettang vermehrt auch in Form von Dolomit vorliegen.

Es sollte untersucht werden, ob durch gezieltes Erhitzen des Materials (Calcinierung) eine signifikante Erhöhung der Reaktivität der Waschschlämme mit dem Potential für die Entstehung festigkeitsbildender Phasen hervorzurufen war. Der erwartete Effekt beruht darauf, dass beim Calcinieren eine Entwässerung bzw. Dehydroxylierung der enthaltenen Schichtsilikate erfolgt, wodurch die Löslichkeit der Si- und Al-Ionen erhöht wird und diese in der alkalischen, calciumreichen Zementsuspension zu festigkeitsbildenden Phasen (C-S-H, C-A-S-H-Phasen) reagieren können. Zur Ermittlung der optimalen Calcinierungstemperatur wurden Proben nach unterschiedlichem Chemismus und Mineralogie ausgewählt und bei 550 °C, 700 °C und 800 °C für 3 h im Muffelofen calciniert. Es ist bekannt, dass die Dehydroxylierung von Kaolinit zwischen 500 °C und 600 °C (Gasparini et al. 2013: 420) und von feinkörnigen Glimmern nahe 500 °C (Drits/Besson/Müller 1995: 718) erfolgt. Illit und Muskowit weisen einen ersten Dehydroxylierungspeak um ca. 550 °C auf, können aber auch einen weiteren nahe 700 °C und 800 °C aufweisen (Thienel/Beutner 2018: 38).

Der in den Proben nachgewiesene, teilweise sehr hohe Gehalt an Carbonatmineralen im Allgemeinen und magnesiumhaltigen Carbonatmineralen im Speziellen muss bei den Calcinierungsversuchen mitbetrachtet werden. Folgende Punkte sind dazu in der Literatur beschrieben:

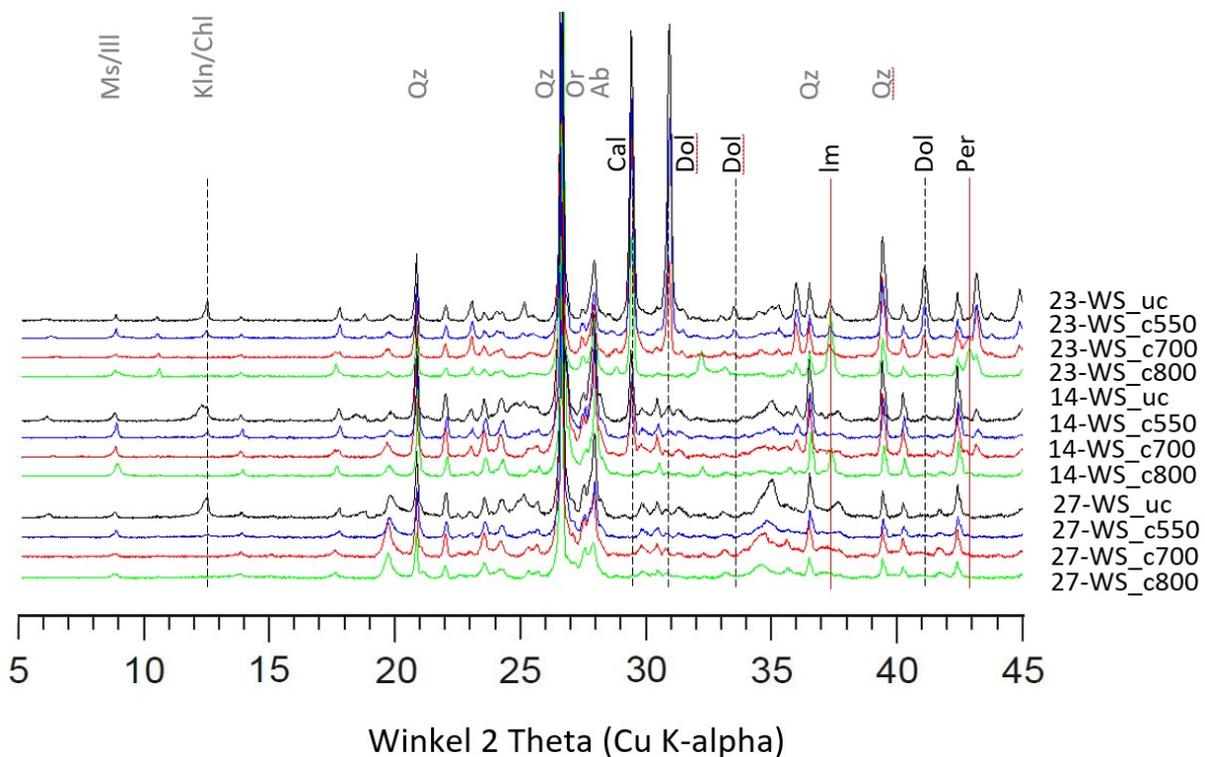
- Laut Boynton (1980: 160) liegt die Dissoziationstemperatur von Calcit zu CaO und CO<sub>2</sub> in 100 % CO<sub>2</sub> Atmosphäre bei einer Temperatur von 898 °C, also deutlich höher als die in diesem Versuch gewählte Temperatur. Desto geringer aber der CO<sub>2</sub> Partialdruck in der Atmosphäre, desto geringer ist die Dissoziationstemperatur. Aus Fig. 6-2 in Boynton (1980: 162) geht hervor, dass bei einer CO<sub>2</sub> Konzentration annähernd Null, wie in Luft vorhanden, die Dissoziationstemperatur für Calcit bei ca. 660 °C beginnt. Für Dolomit streuen die angegebenen Werte merklich, je nach Kristallinität und Reinheit des Ausgangsmaterials zwischen 510 °C und 725 °C.
- Aus Fig. 1 in Valverde et al. (2015: 1625) kann abgeleitet werden, dass die thermische Zersetzung von Calcit CaCO<sub>3</sub> zu CaO und CO<sub>2</sub> unter atmosphärischen Bedingungen bereits knapp unterhalb 700 °C beginnt.
- Olszak-Humienik/Jablonski (2015: 2243) beschreiben, dass der Zersetzungsmechanismus von Dolomit Quelle vieler Kontroversen ist. Sie untersuchten die Zersetzung eines natürlichen leicht eisenhaltigen Dolomits unter Luftatmosphäre bei isothermen Bedingungen in einem Muffelofen zwischen 650 °C und 680 °C (Olszak-Humienik/Jablonski (2015: 2241). Bei 650 °C zersetzte sich der Dolomit in 7 h und 25 min komplett zu CaCO<sub>3</sub> und MgO.
- Laut Kohobhange et al. (2019: 23) beginnt die Dissoziationstemperatur von Calcit zu CaO und CO<sub>2</sub> knapp über 700 °C und steigt ab 750 °C stark an. Je nach Zusammensetzung und Mikrostruktur des Ausgangsmaterials kann Calcit bei 800 °C schon komplett zu CaO und CO<sub>2</sub> zerfallen sein.

- Bei Nobre et al. (2020: 1 ff.) wird zusammengefasst, dass MgO generell die mechanische Festigkeit und das Schwinden von Zementprodukten verringert und Porosität, Ausdehnung, Carbonatisierung und die Migration von Chloridionen erhöht. Aber es wird auch beschrieben, dass durch Variation der Calciniertemperatur MgO mit völlig unterschiedlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften gebildet werden kann (v.a. Reaktivität und spezifische Oberfläche) und dies einen wesentlichen Einfluss auf die Charakteristika des hergestellten Hydratationsprodukts hat.

Die im vorliegenden Versuch gewählte Calciniertemperatur der Waschschlämme von 700 °C für die Herstellung von Mörtelprismen liegt nahe der beginnenden Dissoziationstemperatur von Calcit, jedoch bereits oberhalb jener von Dolomit sowie oberhalb der Dehydroxylierungstemperatur von Kaolinit. Die daher zu erwartende Dissoziation von Dolomit zu  $\text{CaCO}_3$  und MgO beginnend bei Temperaturen < 700 °C sowie die Dehydroxylierung von Kaolinit  $\geq 550$  °C konnte durch die Auswertung der Röntgendiffraktometeraufnahmen bestätigt werden (Abbildung 13). Der Kaolinitpeak nimmt bei den drei Proben zu höheren Temperaturen ab, bei 700 °C ist er nicht mehr vorhanden. Bei Probe 23-WS wird der Dolomitpeak von uncalciniert zu calciniert immer kleiner. Er ist bei 550 °C bereits kleiner, bei 700 °C noch vorhanden und bei 800 °C nicht mehr zu beobachten. Für eine vollständige Zersetzung bei 700 °C war vermutlich die Calciniertemperatur zu kurz. Parallel dazu nimmt der Peak von Periklas MgO bei höheren Temperaturen zu. Der Peak von Freikalk CaO ist als Dehydroxylierungsprodukt erstmalig bei 800 °C zu beobachten. Für Probe 14-WS gilt dasselbe. Aus dieser Beobachtung wird abgeleitet, dass die Dehydroxylierung von Calcit in den hier calcinierten Proben bei Temperaturen größer als 700 °C beginnt. Allerdings wurde der Calcit in den untersuchten Proben bei 800 °C nicht komplett zersetzt, wie Abbildung 13 zu entnehmen ist. Dies könnte auf die zu geringe Calciniertemperatur von drei Stunden im Muffelofen zurückzuführen sein. Probe 27-WS enthält kein Carbonat.

Abbildung 13

Röntgendiffraktometer-Aufnahmen von drei ausgewählten Waschschlämmen mit sinkendem Gehalt an Calcit- und Dolomit von unten nach oben: uncalciniert uc, calciniert c für drei Stunden bei 550, 700 und 800 °C. Die Minerale Quarz (Qz), Calcit (Cal), Dolomit (Dol), Albit/Plagioklas (Ab), Orthoklas/Kalifeldspat (Or), Muskowit (Ms), Illit (Ill), Chlorit (Chl), Kaolinit (Kln), Freikalk (Im), Periklas (Per) sind gekennzeichnet. Abkürzungen der Mineralnamen nach Warr (2021: 292 ff.)



### Kalorimetrie an Mischungen von Waschschlamm, Zement und Wasser

Mittels isothermer Kalorimetrie kann untersucht werden, wie sich die Zugabe von Waschschlamm zu Zement auf die Hydratationswärmeabgabe beim Erhärten der Zement-Waschschlamm-Mischung auswirkt. Dies kann indirekt bei der prinzipiellen Beantwortung der Frage helfen, ob sich getrockneter Waschschlamm als inerter Betonzusatzstoff (Typ I) bzw. ob sich calcinierter Waschschlamm als reaktiver Betonzusatzstoff (Typ II) eignet.

Für die Kalorimetrie an Zement-Waschschlamm-Mischungen mit internem Mischen wurde in Laborversuchen im Kalorimeter reiner Zement sowie mit getrocknetem oder bei 700 °C für drei Stunden calciniertem Waschschlamm versetzter Zement (1-WS, 4-WS, 14-WS, 16-FK, 17-WS, 23-WS, 25-WS, 27-WS, 28-WS) mit Wasser intern im Kalorimeter gemischt und die infolgedessen freiwerdende Wärme sieben Tage lang aufgezeichnet. Eine Auswahl der daraus folgenden Summenkurven ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Rezeptur kann Anlage A 8 entnommen werden. Es wurden jeweils Kurven für reinen Zement (rote Kurven) solchen gegenübergestellt, bei denen 20 Gew.-% des Zements durch getrockneten Waschschlamm (durchgezogene Kurven) oder durch bei 700 °C calcinierten Waschschlamm (gepunktete Kurven) ersetzt wurden.

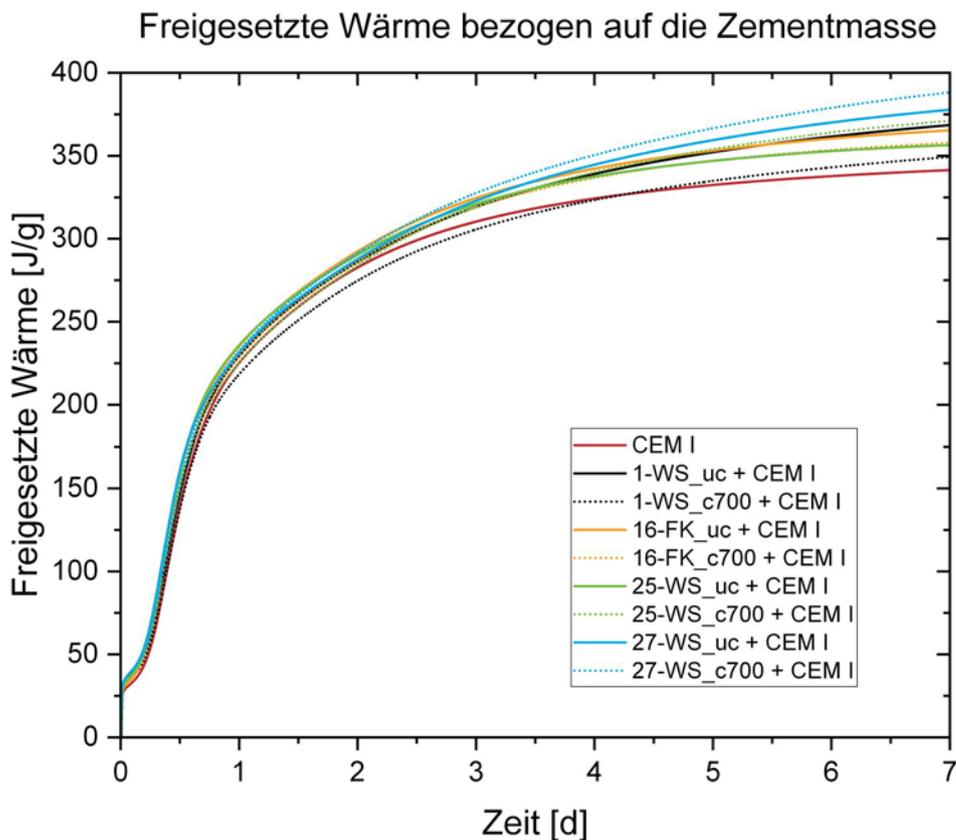
In Abbildung 14 ist die auf der y-Achse aufgetragene Wärmeabgabe jeweils auf die eingesetzte Masse an Portlandzement bezogen. Alle Kurven mit Waschschlamm liegen oberhalb von reinem Zement. Dies zeigt, dass die Zugabe von uncalciniertem oder calciniertem Waschschlamm bewirkt, dass in den ersten 7 Tagen mehr Wärme freigesetzt wird als von reinem Zement. Dafür sind zwei prinzipiell unterschiedliche Gründe denkbar:

- Die teils sehr feinen Partikel in den Waschschlämmen können als Hydratationskeime bzw. Hydratationsoberflächen für die Entstehung von Zementhydratphasen dienen und so zur Beschleunigung der eigentlichen Zementhydratation beitragen.
- Insbesondere bei calcinierten Waschschlämmen können Bestandteile desselben mit Bestandteilen der Zementsuspension exotherm reagieren und so zusätzliche Wärme im Vergleich zum reinen Zement freisetzen. Zum einen können durch das Calcinieren entstandene Metakomponenten bei den vorliegenden hohen pH-Werten mit Calcium aus der Zementsuspension reagieren. Zum anderen ist davon auszugehen, dass die durch das Calcinieren nachgewiesene thermische Zersetzung von ggf. vorhandenem Dolomit im Waschschlamm (z.B. in 25-WS) ein exothermes Reagieren von MgO mit Wasser aus der Suspension zur Folge hat.

Bei den nicht calcinierten Waschschlämmen ist davon auszugehen, dass vorwiegend der erste Effekt zum Tragen kommt. Bei calcinierten Waschschlämmen zeigt sich ein komplexeres Bild aus beiden Effekten, was zur Folge hat, dass die Kurven teilweise unter, teilweise über denen von nicht calcinierten Waschschlämmen liegen. Das prinzipielle festigkeitsbildende Potential der calcinierten Waschschlämmen wurde daher in R3-Tests und Druckfestigkeitsprüfungen genauer betrachtet.

Abbildung 14

Isotherme Kalorimetrie von reinem Zement sowie mit Waschschlamm versetztem Zement. Y-Achse aufgetragene Wärmefreisetzung bezogen jeweils auf die eingesetzte Masse an Portlandzement.



Kalorimetrie an Mischungen von calciniertem Waschschlamm und Wasser in Abbildung 15 zeigt die Größenordnung der freiwerdenden Reaktionswärme an den zwei ausgewählten Waschschlämmen 23-WS und 27-WS, wenn bei 550 °C und bei 800 °C calcinierter Waschschlamm mit Wasser versetzt wird. Dabei wird der Unterschied zwischen einem dolomitfreien Material (27-WS) und einem dolomitreichen Material (23-WS) sehr deutlich.

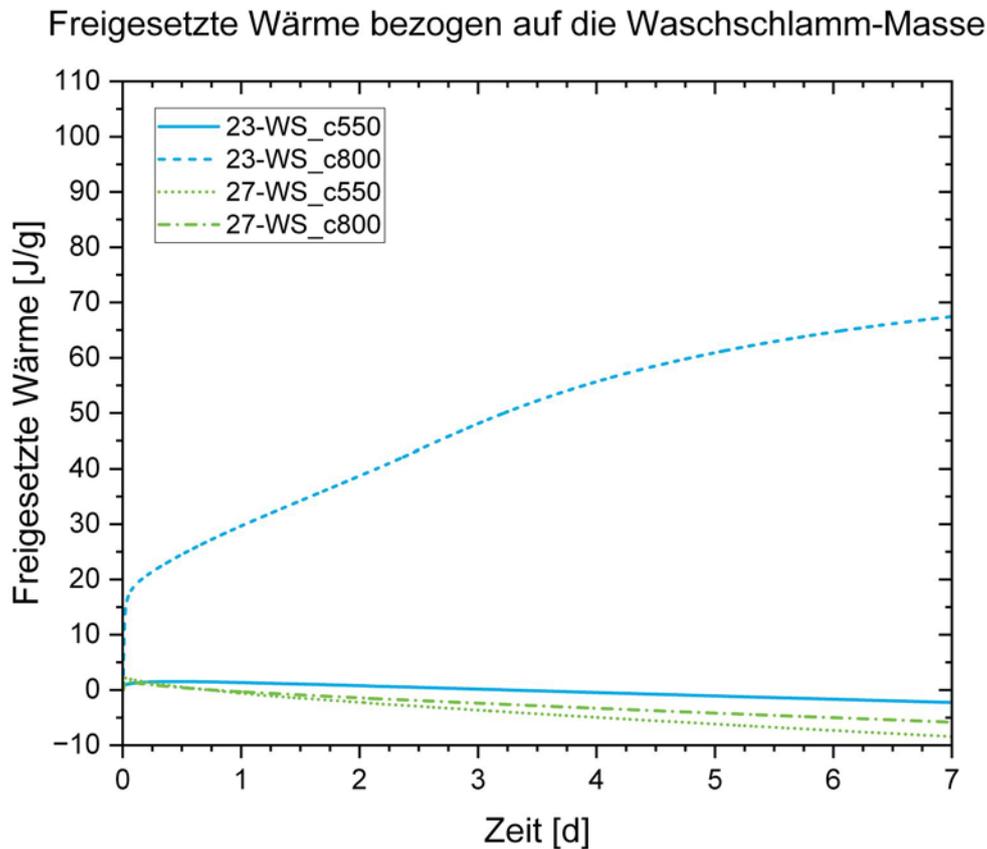
Sowohl der bei 550 °C und 800 °C calcinierte dolomitfreie Waschschlamm 27-WS als auch der bei 550 °C calcinierte Waschschlamm 23-WS setzen im Kontakt mit Wasser über die beobachteten 7 Tage keine signifikanten Wärmemengen frei. Der in Abbildung 15 zu beobachtende Verlauf der Kurven auf Werte < 0 J/g Waschschlamm muss als Artefakt betrachtet werden. Dies kann so gedeutet werden, dass keine der Komponenten in diesen Proben mit reinem Wasser signifikant reagieren. Außerdem zeigt dieses Ergebnis, dass die in 23-WS in großer Menge vorhandenen Carbonatminerale Dolomit und Calcit bei 550 °C noch nicht signifikant entsäuert/zersetzt werden.

Deutlich anders verhält sich der bei 800 °C calcinierte Waschschlamm 23-WS, bei dem über 7 Tage hinweg Reaktionswärme in der Größenordnung von 50 J/g Waschschlamm freigesetzt werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass im bei 800 °C calcinierten Waschschlamm 23-WS (vgl. auch Abbildung 13) Dolomit zu CaO, MgO und CO<sub>2</sub> und Calcit zumindest teilweise zu CaO und CO<sub>2</sub> zersetzt wurden und somit CaO und MgO in der Probe vorliegen. Der in den ersten Minuten zu messende Anstieg auf etwa 20 J/g Waschschlamm ist auf das Lösen von MgO und CaO bzw. die Entstehung von Mg(OH)<sub>2</sub> und Ca(OH)<sub>2</sub> zurückzuführen. Der über die darauffolgenden Tage zu beobachtende Anstieg auf etwa 50 J/g Waschschlamm kann vermutlich damit

erklärt werden, dass festigkeitsbildende Phasen (C-S-H, C-A-S-H-Phasen) durch das Zusammenspiel von Ca-haltiger alkalischer Lösung und aktivierten Tonkomponenten entstehen.

Abbildung 15

Isotherme Kalorimetrie von mit Wasser versetztem calcinierten Waschschlamm. Y-Achse aufgetragene Wärmefreisetzung bezogen jeweils auf die eingesetzte Masse an Waschschlamm.



### R3 Test

In Abbildung 16 ist beispielhaft die Wärmefreisetzung bei R3-Tests über 24 Stunden für die Proben 4-WS, 14-WS, 16-FK, 23-WS und 27-WS dargestellt. Zum Vergleich ist die Wärmefreisetzung bei R3-Tests von besonders reaktivem Metakaolin sowie von als inert betrachtetem Quarz- und Kalksteinmehl gezeigt (Rezeptur Anlage A 8.2)

Es ist gut ersichtlich, dass die künstliche Zementstein-Porenlösung kaum mit den uncalcinierten Waschschlammern sowie mit den Vergleichsmaterialien Quarz und Kalksteinmehl reagiert. Dies zeigt sich darin, dass bei diesen R3-Tests nur eine sehr geringe Wärmefreisetzung stattfindet (vgl. durchgezogene Linien in Abbildung 16). Eine Ausnahme bildet 27-WS. Hier wird beim uncalcinierten Waschschlamm eine Wärme von ca. 50 J/g Waschschlamm freigesetzt. Es wird vermutet, dass dieses Material von Natur aus eine puzzolanische Komponente enthalten könnte, z. B. in Form feinkörniger oder glasiger Vulkanite, und daher mit der künstlichen Zementstein-Porenlösung stärker reagiert als die anderen uncalcinierten Waschschlämme.

Beim Vergleich uncalciniertes und calciniertes Proben (vgl. durchgezogene Linien mit gepunkteten/gestrichelten Linien in Abbildung 16) wird bei calcinierten Waschschlammern stets signifikant mehr Reaktionswärme freigesetzt. Wie weiter oben erläutert ist dies dadurch zu erklären, dass durch die Calcinierung ab 500 °C sukzessive eine Aktivierung des Materials durch die Dehydroxylierung von Kaolinit

(ab 500 °C) und Glimmern (bis 800 °C) stattfindet und im R3-Test die so entstandenen dehydroxylierten Phasen mit der künstlichen Zementstein-Porenlösung zu festigkeitsbildenden neuen Phasen wie C-S-H und C-A-S-H-Phasen reagieren. Dass die Dehydroxylierung über das untersuchte Temperaturintervall von 550 °C bis 800 °C ansteigt ist darin zu erkennen, dass 800 °C-Kurven stets oberhalb von 550 °C-Kurven liegen (Strich-Punkt-Linien oberhalb von gepunkteten Linien in Abbildung 16).

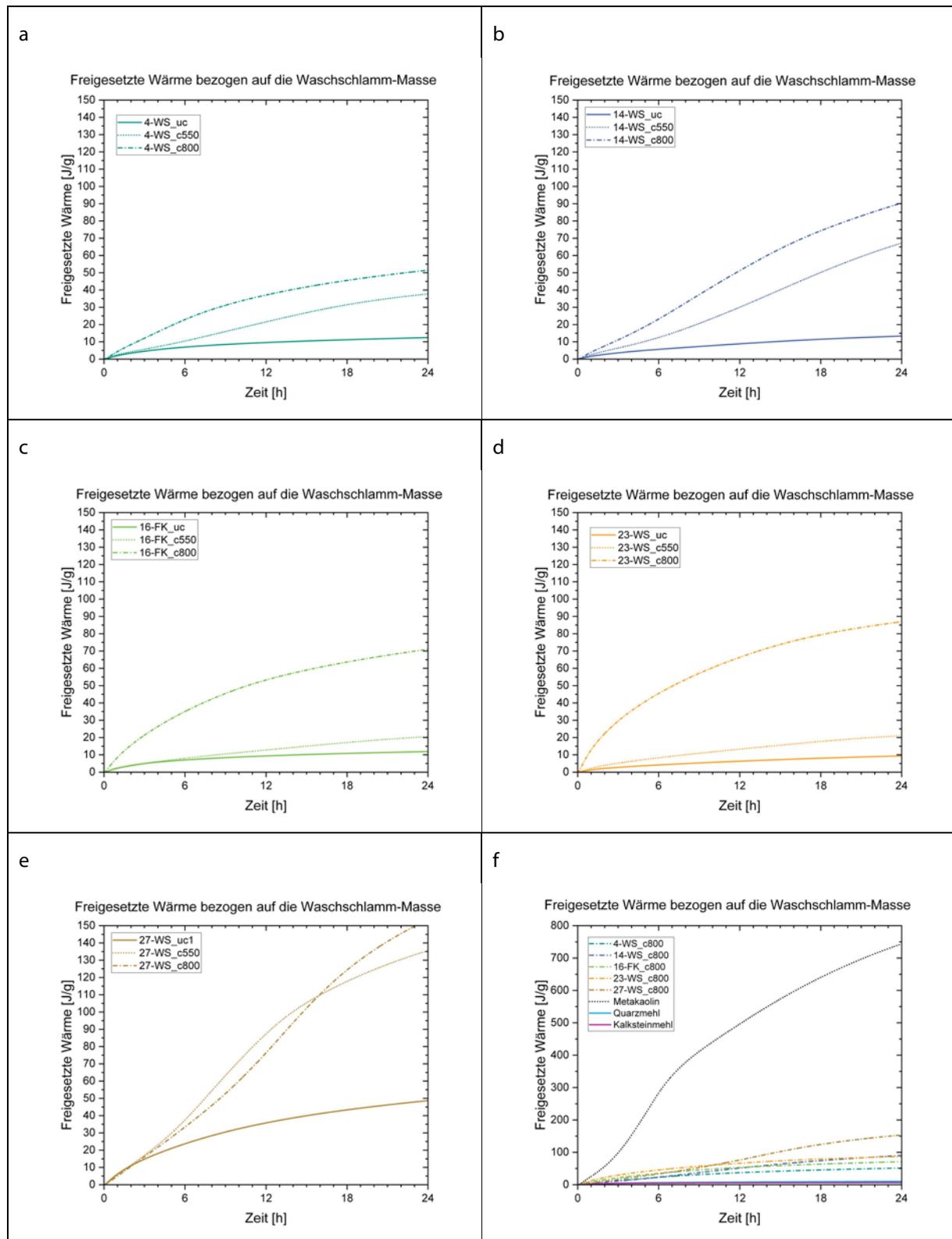
Die freigewordene Reaktionswärme korreliert gut mit dem in den getrockneten Waschschlammern bestimmten Anteilen an Schichtsilikaten. So liegen z. B. die gepunkteten Kurven der bei 500 °C calcinierten Waschschlammern der an Illit und Kaolinit reichen Proben 27-WS und 14-WS deutlich höher als die entsprechenden gepunkteten Kurven der an diesen Komponenten ärmeren Proben 4-WS und 16-FK (vgl. Abbildung 10 und Tabelle 2).

Da jedoch alle untersuchten calcinierten Waschschlammern aufgrund ihrer Ausgangsmineralogie deutlich geringere Anteile an dehydroxyliertem Kaolinit und/oder Glimmer enthalten als der zum Vergleich untersuchte Metakaolin, bleibt bei allen Waschschlammern die freigesetzte Wärme deutlich unterhalb der des Metakaolins (vgl. WS- und FK-Kurven mit Metakaolin-Kurve in Abbildung 16 f).

Wie weiter oben beschrieben, ist bei carbonathaltigen Proben ein durch Lösung von MgO und CaO resultierender Anteil an der Reaktionswärme zu erwarten. Dies zeigen auch die Resultate der R3-Tests: So weisen die carbonathaltigen Proben 16-FK und 23-WS einen deutlich größeren Zuwachs an freiwerdender Reaktionswärme auf zwischen der Calciniierungsstufe 550 °C zu 800 °C als die carbonatarmen Proben 4-WS, 14-WS und 27-WS (vgl. jeweils gepunktete mit gestrichelten Kurven).

Abbildung 16

R3-Test-Ergebnisse für zwei Gesteinsmehle, Metakaolin und verschiedene nicht calcinierte und calcinierte Waschlämme. Y-Achse: aufgetragene Wärmefreisetzung bezogen jeweils auf die eingesetzte Masse an Waschlamm, Gesteinsmehl, Metakaolin.



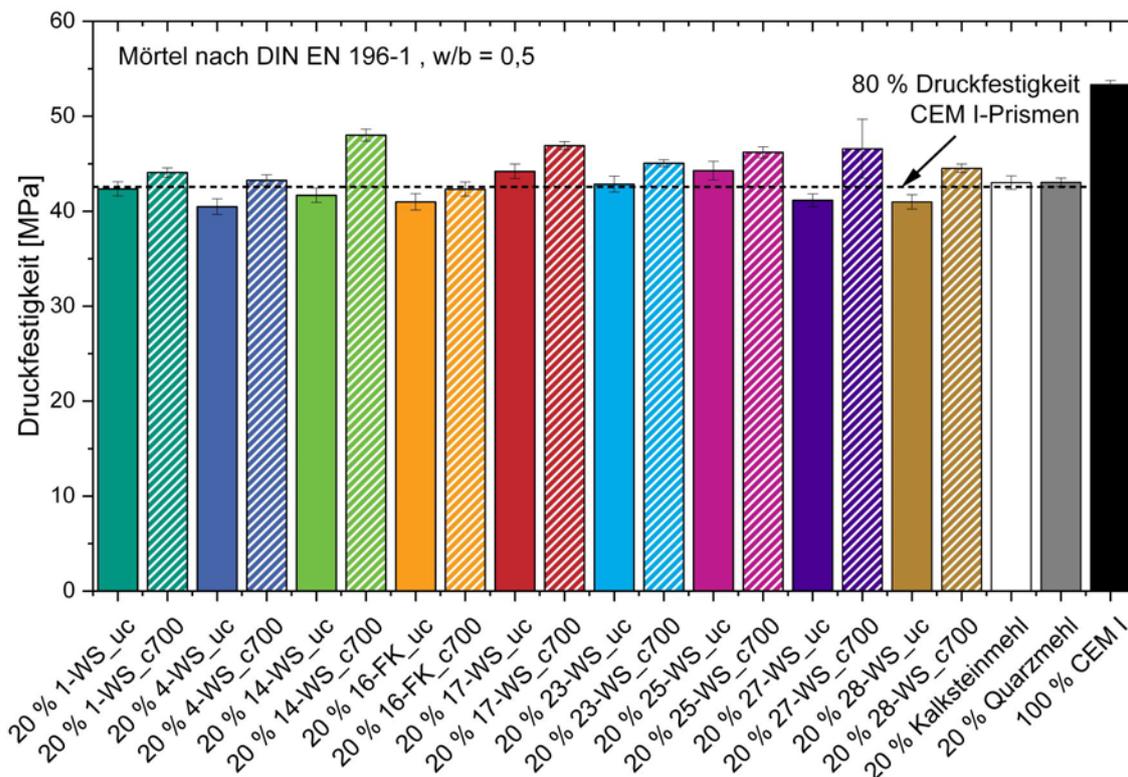
### Bestimmung von Druckfestigkeiten an Zement-Waschschlamm-Mörtelprismen

Der Einfluss von mechanisch und thermisch konditionierten Waschschlämmen als Betonzusatzstoff auf die Druckfestigkeiten von Mörtelprismen wurde an neun ausgewählten Proben untersucht. Alle hierbei eingesetzten Waschschlämme wurden bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und dann pulverfein gemahlen. Die Hälfte der so konditionierten Waschschlämme wurde anschließend bei 700 °C drei Stunden im Muffelofen calciniert. In Anlehnung an die DIN EN 196-1 wurde die Bestimmung der Druckfestigkeiten an 28 Tage alten Mörtelprismen durchgeführt (Abbildung 17).

Für die Versuchsreihe wurde ein Vergleich gezogen zwischen einer Mörtelmischung ohne Waschschlamm (0 % Waschschlamm) mit Mischungen, bei denen 20 Gew.-% von Zement durch Waschschlamm ersetzt wurde. Ausgewählt wurden ein Probe ohne Carbonatphase (27-WS), drei Proben mit Calcit als Carbonatphase (1-WS, 4-WS, 14-WS) und fünf Proben mit Calcit und Dolomit als Carbonatphase (16-FK, 17-WS, 23-WS, 25-WS, 28-WS). Letztere wurden in die Versuche einbezogen, um einen gegebenenfalls vorhandenen Unterschied in den untersuchten Eigenschaften durch den Einfluss von MgO festzustellen. Zur Überprüfung der Vergleichbarkeit mit handelsüblichen Betonzusatzstoffen wurden Mörtelmischungen mit 80 Gew.-% Zement und 20 Gew.-% der als inert bekannten Materialien Quarzmehl und Kalksteinmehl hergestellt. Beide Mehle wiesen eine ähnliche Korngrößenverteilung wie die Waschschlämme auf. In Anlage A 9 ist die Rezeptur der Mörtelprismen angegeben, in Anlage A 10 die Resultate aller Druckfestigkeitsprüfungen.

Abbildung 17

Druckfestigkeitsprüfungen an Mörtelprismen mit ausgewählten Waschschlämmen, uncalciniert (uc) oder calciniert bei 700 °C (c700).



In Abbildung 17 ist zu erkennen, dass die Druckfestigkeit der reinen Zement-Mörtelprismen (100 % CEM I, Abbildung 17) signifikant höher ist als bei Mörtelprismen mit Waschschlamm oder Quarz- und Kalksteinmehl. Dies war zu erwarten, da die Mörtelprismen mit Waschschlamm 20 Gew.-% weniger Portlandzement enthalten und der „Ersatzstoff“ Waschschlamm (getrocknet oder calciniert) trotz der bei calcinierten Proben erzielten zusätzlichen Reaktivität keine mit Portlandzement vergleichbare hydraulische Reaktivität und Abbindefähigkeit besitzen kann. Gleiches gilt für Quarz- und Kalksteinmehl.

Abbildung 17 ist zu entnehmen, dass alle mit getrocknetem, uncalcinierten Waschschlamm versetzte Proben Festigkeiten erzielen, die ca. bei 80 % der Druckfestigkeit reiner Zement-Mörtelprismen liegen (vgl. schwarze gestrichelte Linie in Abbildung 17). Ihre Druckfestigkeiten sind damit vergleichbar hoch wie die von mit inertem Quarz- und Kalksteinmehl versetzten Mörtelprismen. Die im Vergleich zu reinem Zement beobachtete reduzierte Festigkeit ist in erster Linie auf den oben genannten „Verdünnungseffekt“ zurückzuführen.

Die Beobachtung, dass die mit calciniertem Waschschlamm versetzten Proben jeweils etwas höhere Festigkeiten erzielen als die mit nur entsprechendem getrockneten Waschschlamm, zeigt erneut das Vorhandensein von durch das Calcinieren entstandene Metakomponenten, welche mit Calcium aus der Zementsuspension zu festigkeitsbildenden Phasen wie C-S-H oder C-A-S-H reagieren.

Es ist kein systematischer Unterschied zwischen der Festigkeit Carbonat-reicher und Carbonat-ärmer Waschschlämme zu beobachten. Eine negative Auswirkung von vorhandenem MgO in den calcinierten dolomithaltigen Waschschlämmen auf die Druckfestigkeit ist zumindest nach 28 Tagen nicht zu beobachten.

### Vergleich von Performance-Eigenschaften und Materialcharakteristika der Feststoffe aus Suspensionen und Waschschlämme mit denen etablierter Baustoffe

Um das Anwendungspotential der untersuchten Proben für Baustoffe im Gebäudesektor zu identifizieren, wurden die Bereiche Zementindustrie und grobkeramische Industrie betrachtet. Hierbei wurde der Einsatz als Klinkerbestandteil, Betonzusatzstoff des Typs I oder II (Rohstoff für die Zementherstellung) und als Ziegelrohstoff (grobkeramische Produkte) untersucht.

#### Einsatz von Feststoffen aus Suspensionen und Waschschlämmen als Rohstoff für die Zementherstellung

Das Rohmaterial für die Zementklinkerherstellung besteht hauptsächlich aus Kalkstein, Tonstein und/oder Mergel. Ein besonderes Augenmerk ist hierbei auf den MgO-Gehalt zu legen, da ein zu hoher MgO-Gehalt des potentiellen Ausgangsmaterials, aufgrund des negativen Einflusses auf die Dauerhaftigkeit von Zement und Beton, häufig ein Ausschlusskriterium für die Zementherstellung darstellt.

Nach Tabelle 3, entnommen aus Fisch/Eggenberger (2017: 48, vereinfacht nach Taylor 1990: 61 und British Geological Survey: 2005) gelten folgende Richtwerte für die chemischen Parameter der Rohmaterialmischung für Zementklinker:

Tabelle 3

Richtwerte für die chemischen Parameter der fertigen Klinker-Rohmaterialmischung, aus Fisch/Eggenberger (2017: 48, vereinfacht nach Taylor 1990: 61; und British Geological Survey 2005: 1 ff.)

| Richtwerte für die chemischen Parameter der fertigen Klinker-Rohmaterialmischung |  |                     |
|--|--|---------------------|
| Parameter  | Berechnung   | Richtwert           |
| Kalkstandard   | $100 \text{ CaO} / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ | 92 – 98*            |
| Silikatmodul   | $\text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$                                   | 2,0 bis 3,0*        |
| Tonerdemodul   | $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$  | 1,9 bis 4,0*        |
| Magnesium-Oxid   | MgO  | Max. ca. 3 Gew.-%** |

In Tabelle 4 sind die berechneten Werte für die Proben dieser Arbeit zusammengefasst

Tabelle 4

Kalkstandard, Silikatmodul, Tonerdemodul und MgO-Gehalte der untersuchten Proben, Minimal- und Maximalwerte

| Extrema | Parameter    |              |              |             |
|---------|--------------|--------------|--------------|-------------|
|         | Kalkstandard | Silikatmodul | Tonerdemodul | MgO         |
| Minimum | 0,5          | 1,8          | 1,6          | 0,68 Gew.-% |
| Maximum | 24,9         | 10,4         | 3,7          | 8,00 Gew.-% |

Aus Tabelle 4 geht hervor, dass der Kalkstandard der in dieser Studie untersuchten Proben weit unterhalb der Richtwerte für Zementklinker liegt. Das heißt, bei ihrem Einsatz als Rohmaterial für Zementklinker müsste dies durch die Zugabe von Kalkstein kompensiert werden. Von den insgesamt 44 untersuchten Proben könnten sich fünf als Ersatz für Ton und Mergel in der Zementklinkerherstellung eignen, da sie innerhalb der Bandbreite des Silikat- wie Tonerdemoduls bzw. des Mg-Gehaltes liegen (1-WW, 14-WW, 14-WS, 27-WW, 27-WS, vgl. Anlage A 11). Alle anderen Feinanteile erfüllen je nur ein oder zwei chemische Parameter und müssten durch geeignete Mischung mit anderen Rohstoffen in der Zusammensetzung optimiert werden.

Die Druckfestigkeitsbestimmungen und Kalorimetrie-Messungen zeigten, dass uncalciniertes und getrockneter Waschschlamm beim Einsatz als Betonzusatzstoff (Typ I) ähnliche Performance-Eigenschaften aufweist wie herkömmliche Kalkstein- und Quarzmehle (Abbildung 17).

Die chemische Zusammensetzung der in diesem Projekt untersuchten Proben im Bereich von Mergeln bis Tonen (vgl. Abbildung 7) führte zu der Vermutung, dass Waschschlämme im calcinierten Zustand ähnlich wie z. B. Metatone oder vulkanische Puzzolane in zementären Baustoffsystemen festigkeitsbildende Eigenschaften entwickeln können. Dies wurde mit den Performanceprüfungen mittels Kalorimetrie und Druckfestigkeitsprüfung prinzipiell klar bestätigt, wobei infolge des nur begrenzten Gehalts an Schichtsilikaten, insbesondere Kaolinit, das festigkeitsbildende Potential der meisten Waschschlämme wie zu erwarten deutlich unter dem von Metakaolinit lag.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die Waschschlämme und Feststoffe aus Suspensionen als Betonzusatzstoff (Typ I) nach derzeitigem Kenntnisstand prinzipiell nutzbar sind. Durch Calcinierung können in den untersuchten Proben zudem festigkeitsbildende Eigenschaften aktiviert werden, wenn das festigkeitsbildende Potential dieser auch geringer ist als das herkömmlicher reaktiver Betonzusatzstoffe (Typ II). Der Einsatz thermisch aktivierter Waschschlämme als reaktiver Betonzusatzstoff (Typ II) ist damit jedoch prinzipiell denkbar.

### Eignung der Feststoffe aus Suspensionen und Waschschlämme für grobkeramische Produkte

Für eine erste Beurteilung der Eignung des Materials in grobkeramischen Produkten ist u.a. die Korngrößenverteilung ein entscheidender Kennwert.

Abbildung 18 zeigt das Dreiecks-Diagramm für die günstige Korngrößenverteilung von Ziegeltonen und -lehm von Lorenz/Gwosdz (2003: 414, Abb. 5; vereinfacht nach Winkler 1954: 339) zugrunde. Die Korngrößenverteilung in Lorenz/Gwosdz (2003: 414, Abb. 5; vereinfacht nach Winkler 1954: 339) wurde durch Sedimentationsanalyse mit der Pipettenmethode an 50 Proben ermittelt. Diese Einteilung gilt jedoch nur für Tone und Lehme, deren Mineralbestand und Chemismus für die Verziegelung geeignet sind, und zwar für die Produkte Vollziegel, Viellochziegel, Dachziegel und Deckenziegel. Die als geeignet klassifizierten Bereiche werden im Dreiecksdiagramm durch Polygone begrenzt.

In der vorliegenden Studie wurde zur Bestimmung der Korngrößenverteilung die Methode der Lasergranulometrie gewählt, da diese das dem Äquivalentdurchmesser besser entsprechende Ergebnis liefert (Markl et al. 2014: 225).

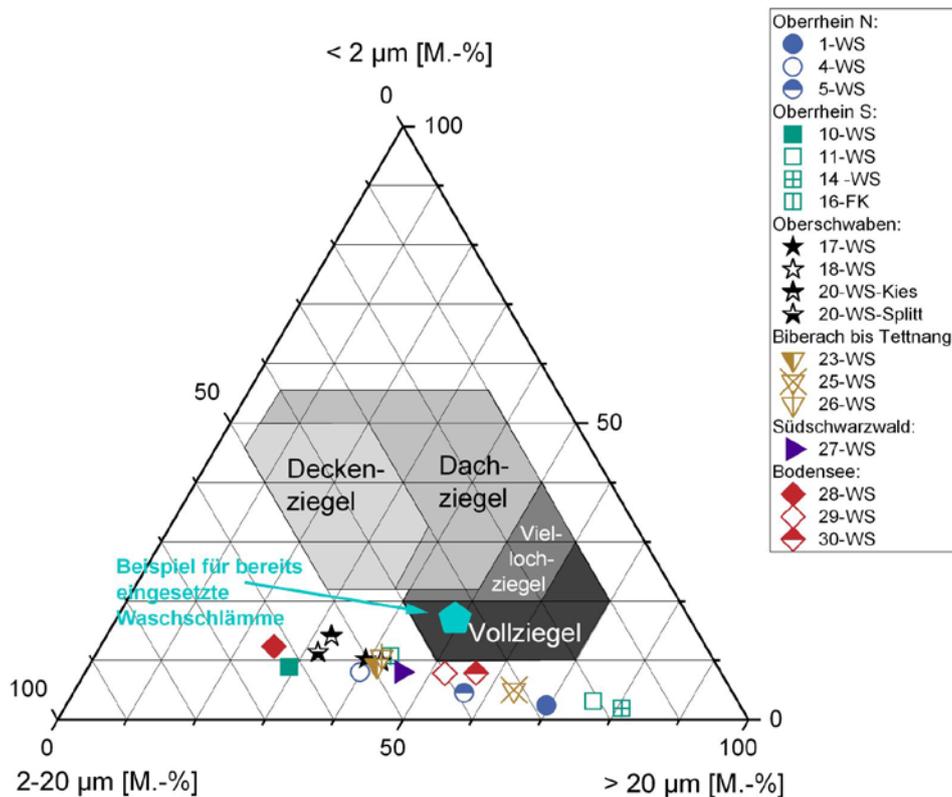
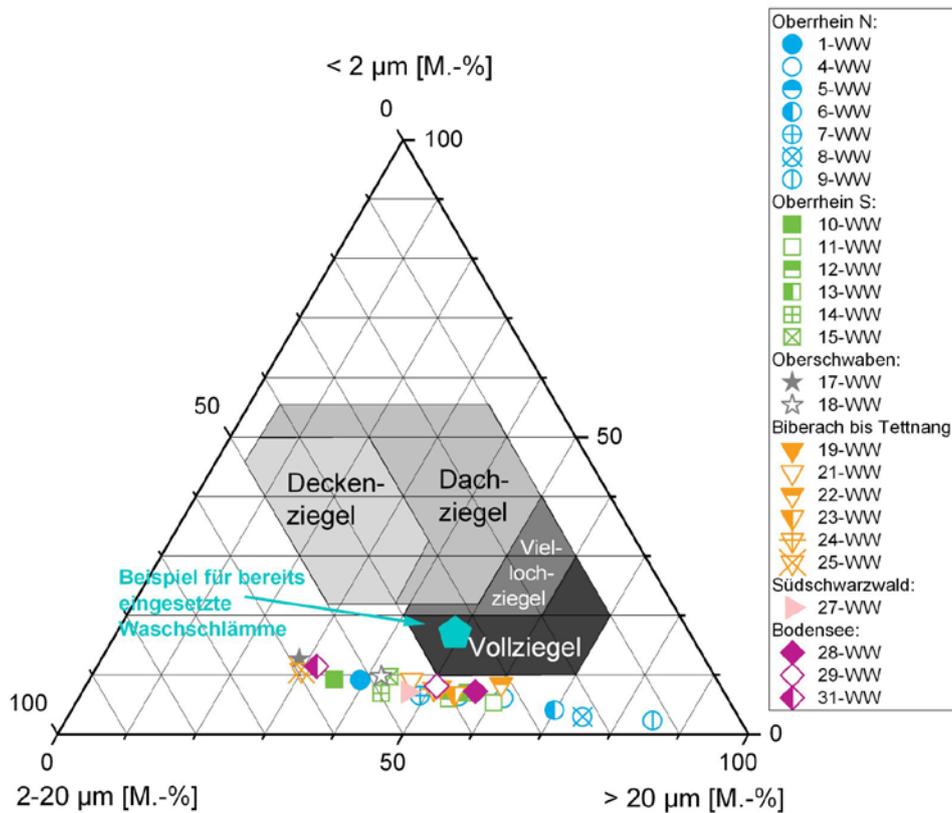
In Abbildung 18 wird die durch Lasergranulometrie (PSA) ermittelte Korngrößenverteilung aller hier untersuchten Proben der Verteilung im Diagramm von Lorenz/Gwosdz (2003: 414, Abb. 5; vereinfacht nach

Winkler 1954: 339) gegenübergestellt. Die Daten der vorliegenden Arbeit zeigen mit dem ermittelten Äquivalentdurchmesser einen geringeren Anteil der Fraktion  $< 2 \mu\text{m}$ , als die von Winkler (1954: 339) durch Sedimentationsanalyse ermittelten Korngrößen. Allerdings liefern unterschiedliche Messmethoden auch unterschiedliche Ergebnisse. D.h. die Lasergranulometrie liefert eher die tatsächliche Korngrößenverteilung, während Sedimentationsanalysen nicht zu einer echten Korngrößentrennung führen, sondern eher zu einer „Habitus“-Trennung. Die Sedimentationsmethoden liefern bei plättchenförmigen Partikeln wie Tonmineralen, die aufgrund ihrer Kornform deutlich langsamer absinken als Kugeln, einen signifikant höheren Feinkornanteil als die Lasergranulometrie (Markl et al. 2014: 224, 225). Die Wahl der Methode zur Bestimmung einer Korngrößenverteilung ist daher immer anwendungsorientiert bzw. produktspezifisch zu wählen, da jede Methode in sich konsistente Werte liefert, aber verschiedene Methoden unterschiedliche Resultate ergeben können. Bei der Interpretation der Ergebnisse dieser beiden Methoden ist also zu beachten, dass bei großen Anteilen an plättchenförmigen Teilchen deutlich unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden. Es ist wahrscheinlich, dass viele der untersuchten Proben bei Anwendung einer anderen Methode in den von Winkler als geeignet klassifizierten Bereichen des Dreiecksdiagramms liegen würden.

Auch in Abbildung 18 wird deutlich, dass die Feststoffe aus Suspensionen bei den Feinanteilen eine geringere Streuung zeigen als die Waschschlämme.

Abbildung 18

Korngrößenverteilung der in dieser Arbeit untersuchten Proben im Diagramm nach Winkler 1954: 339, in Lorenz/Gwosdz (2003: 414, Abb. 5.7) für Vollziegel, Viellochziegel, Dachziegel und Deckenziegel. Feststoffe aus Suspension oben, Waschschlämme unten.



Nach Lorenz/Gwosdz (2003: 412 ff., Tab. 5.54) können Muskowit, Quarz, Feldspat und Carbonate in Ziegelmassen magernd wirken. Die in dieser Studie beschriebenen Proben sind durch ihre Zusammensetzung damit als potentiell Magerungsmittel einzuordnen.

In bestimmten Bereichen der grobkeramischen Industrie (Ziegeleien) werden geeignete Waschschlämme (Filterkuchen) bereits eingesetzt. Der Vorteil sind die geringen Scherbenrohdichten. Entscheidend für die Eignung ist die Homogenität des Materials und ein maximaler Wassergehalt bei Anlieferung von ca. 18 Gew.-% bis 22 Gew.-%. Die mineralogische und chemische Zusammensetzung und die Korngrößenverteilung der Waschschlämme (Filterkuchen) spielt je nach Einsatz eine Rolle. In Hinsicht auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz ist ein geringer Gehalt an Carbonaten wünschenswert (frdl. Mitt. aus der Industrie. 2022)

Eine Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der hier untersuchten Proben mit Werten aus der Literatur (Lorenz/Gwosdz 2003: 410) und den Daten aus einem Kieswerk, dessen Filterkuchen in der grobkeramischen Industrie (Ziegelei) Anwendung gefunden hat, finden sich in Anlage A 12. Aus dem Vergleich in Anlage A 12 geht hervor, dass CaO, MgO und der gemessene TC (Gesamtkohlenstoff) bereits mit dem errechneten Mittelwert den Wert für Rohstoffe für die Dachziegel- und Mauerziegelproduktion bei weitem übersteigt. Betrachtet man alle Produktionsstätten einzeln, so ergibt sich ein vergleichbares Bild wie aus Anlage A 11, das heißt, dass aus chemischer Sicht nur wenige Proben den Rohstoffen für die Dachziegel- und Mauerziegelproduktion entsprechen könnten.

### **Bildung von Standortclustern anhand von festgestellten Identifikationsparametern**

Zur Identifikation notwendiger Materialparameter wurden die Abhängigkeiten der Charakteristika der mineralischen Feststoffsuspensionen und Waschschlämme ausgewertet. Hierbei zeigten sich auf der einen Seite zwar leichte Tendenzen, welche zu einer Reduzierung des notwendigen Untersuchungsumfangs für eine adäquate Materialcharakterisierung herangezogen werden könnten. Aber auf der anderen Seite gibt es zu viele „Ausreißer“, deren Materialeigenschaften mit interpolierten Werten nicht korrekt wiedergegeben würden. Dies könnte zu einer fehlerhaften Einschätzung hinsichtlich deren Anwendungspotentials führen. Für die homogen zusammengesetzten Feststoffe aus Suspensionen sind hierbei bessere Korrelationen der Materialparameter festzustellen als für die Waschschlämme.

Prinzipiell ist festzustellen, dass sowohl geologische Bedingungen, Geographie und auch Gewinnungsprozess in ihrem Zusammenspiel eine schwer zu klassifizierende komplexe Heterogenität hervorbringen.

Unabhängig von den zuvor genannten Beschränkungen, ist die erstellte ausführliche Charakterisierungsmatrix ein praktikables Tool für die Erst-Einschätzung der Materialeigenschaften von neu zu beurteilenden Standorten. Auf deren Grundlage kann die Sinnhaftigkeit weiterer Untersuchungen im Hinblick auf potentielle Anwendung der mineralischen Feststoffsuspensionen abgeschätzt werden.

In Abbildung 6 sowie in den Anlagen 5 und 6 ist die chemische Zusammensetzung der Feststoffe aus Suspensionen und der Feinschlämme im Detail dargestellt. Diese Charakterisierungsmatrix bildet auch die Grundlage der nachfolgend aufgeführten Anwender-Matrix.

### **Erstellung einer Anwender-Matrix**

Zur Verbesserung der Benutzerfreundlichkeit bei der Verwendung der Ergebnisse aus der granulometrischen, chemischen und mineralogischen Charakterisierung der untersuchten Materialien wurde eine Anwender-Matrix erstellt.

Hierbei wurde auch erweiternd der seitens des Anwenders benötigte bzw. gewünschte Aufbereitungszustand berücksichtigt. Der Aufbereitungszustand beschreibt dabei zum einen den benötigten Trocknungsgrad und, wo benötigt, den pulverförmigen Zustand des Materials. Der Aufbereitungszustand der Feinschlämme entspricht hierbei dem Wassergehalt der untersuchten Probe bei deren Entnahme. Nach Ettenhuber (2020: 74) ist ein Wassergehalt von 15 Gew.-% bis 20 Gew.-% für viele Anforderungen gewünscht.

Die Anwender-Matrix (Tabelle 5) wurde aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit der Ergebnisse analog zu Eggenberger/Fisch (2017: 46 ff.) sowie aus Gründen der Systematik und anzuwendenden Parameter analog nach Ettenhuber (2020: 73 ff.) erstellt.

Die Systematik, wie detaillierte Kriterien zu Anforderungsparametern (A, P, C) ausgewertet und zusammengefasst werden, erfolgte auf Grundlage von Ettenhuber (2020: 73ff, Tabelle 29 und 30). Die Bewertung der Verwendungsmöglichkeiten der in Tabelle 5 aufgeführten Einsatzgebiete beruhen auf der im Rahmen des vorliegenden Berichts betrachteten Kriterien (Korngrößen, Mineralogie, Chemismus).

Tabelle 5  
Anwender-Matrix

| Einsatzgebiet                                   | Kieswerk Nummer       |        |        |        |        |        |        |        |        |         |          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|   | 1                     | 4      | 5      | 10     | 11     | 14     | 16-FK  | 17     | 18     | 20-Kies | 20-Split | 23     | 25     | 26     | 27     | 28     | 29     | 30     |        |        |        |        |        |        |
|   | Anforderungsparameter |        |        |        |        |        |        |        |        |         |          |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|   | A                     | P      | C      | A      | P      | C      | A      | P      | C      | A       | P        | C      | A      | P      | C      | A      | P      | C      | A      | P      | C      | A      | P      | C      |
| Füllstoff in Verfüllbaustoffen                  | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Füllstoff in Injektionsbaustoffen               | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Füllstoff in Einphasen-Schlitzwandbaustoffen    | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Füllstoff in Schmalwandbaustoffen               | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| zeitw. fließfähige selbstverdichtende Verfüllb. | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Ziegeleirohstoff                                | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Porosierungsmittel                              | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Magerungsmittel                                 | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Blähtonproduktion                               | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Calcinierung                                    | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |
| Kalksandstein                                   | Orange                | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange  | Orange   | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange | Orange |

Anforderungsparameter: A = benötigter Aufbereitungszustand, P = geforderte Korngrößen, C = Mineralogie, Hauptelemente

Anforderungsstatus: Grün = erfüllt, Gelb = teilweise erfüllt, Orange = nicht erfüllt

16 der 18 beprobten Waschschlämme waren zum Zeitpunkt der Entnahme dickflüssig bis breiig und bei langer Sedimentationszeit stichfest, aber nicht erdfeucht oder trocken. Nur Probe 16-FK aus einer Kammerfilterpresse hat einen niedrigen Wassergehalt von 30 Gew.-% bezogen auf die Trockenmasse. Probe 29-WS stammte aus einem Absetzbecken, das unter atmosphärischen Bedingungen zum Zeitpunkt der Beprobung polygone Trockenrisse und Säulen zeigte und den niedrigsten Wassergehalt aller Proben mit 12 Gew.-% hatte (Tabelle 1).

Der hohe Wassergehalt der Waschschlämme war der Möglichkeit des Zugangs zur Beprobungsstelle und dem aktuell verfügbaren Waschschlamm geschuldet. In allen Werken mit Absetzbecken werden die Schlämme so lange gelagert, bis sie ohne Gefahr ausgebaggert werden können. Der minimale Wassergehalt, den Schlämme durch Sedimentation und Trocknung in den Absetzbecken tatsächlich erreichen können, ist daher hier außer für 29-WS nicht abgebildet.

Der Wassergehalt der Probe 29-WS bei deren Entnahme macht klar, dass neben der Entwässerung in der Kammerfilterpresse bei entsprechend langer Lagerung in einem Absetzbecken und atmosphärischer Trocknung, ein für verschiedene Anwendungsgebiete und den Transport angepasster Trocknungszustand erreicht werden kann. Das heißt, dass Materialien bei entsprechendem Trocknungsgrad auch als Ziegeleirohstoff, Porosierungs- oder Magerungsmittel Einsatz finden könnten. Die hier dargestellte grobe Eignungsabschätzung ist nicht generell für die in diesem Projekt untersuchten Proben gültig. Letztlich muss jeder potentielle Rohstoff gesondert untersucht und getestet werden, da i.d.R. für die Herstellung von Baumaterialien verschiedene Rohstoffe gemischt werden.

### Erstellung eines Performance- und Materialkatasters

Als weiteres Anwendungstool wurde neben der Anwendermatrix auch ein frei zugängliches Performance- und Materialkataster erarbeitet.

Zu beachten ist hierbei, dass das System Waschschlamm aufgrund zahlreicher Variablen, wie Geologie, Geographie und Gewinnungsprozess des Materials als sehr komplex zu bewerten ist. Die Auswertung der in

dieser Arbeit bestimmten und betrachteten Parameter Materialeigenschaften, Performance-Parameter, geographische Lage und Geologie der Standorte sowie Anwendungspotential ließ nur vereinzelte Korrelationen dieser Parameter erkennen, jedoch keine Gesamtkorrelation.

Folgende Korrelationen sind identifizierbar:

- Geographisch ist eine Gruppierung der Standorte nach chemischer Zusammensetzung teilweise möglich.
- Die Reaktionswärme von calcinierten Waschschlamm hängt direkt mit dem Gehalt an Schichtsilikaten zusammen.

Im vorliegenden Performance- und Materialkataster sind standortspezifisch die granulometrischen, mineralogischen sowie chemischen Analysen zusammengefasst. Die Resultate der Druckfestigkeitsprüfungen an mit uncalciniertem und calciniertem Waschschlamm versetzten Mörtelprismen sowie die kalorimetrischen Messungen sind in die Übersichtstabelle integriert. Dabei werden die Produktionsstandorte zur Anonymisierung als Nummer in der Tabelle dargestellt und in Regionen zusammengefasst.

Das Performance- und Materialkataster soll ein wachsendes, sich weiterentwickelndes Tool sein und kann von interessierten Kreisen z.B. um weitere Materialarten, andere Eigenschaften, weitere Substitutionsstufen oder durch zusätzliche Performance-Eigenschaften ergänzt werden.

Bei dem Bedarf einer Kontaktherstellung mit den Produktionsstandorten wenden Sie sich bitte an die Verfassenden.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Berichts wurden mineralische Feststoffsuspensionen aus dem aktuellen Waschprozess von Kiesen und Sanden (Waschwässer) sowie bereits abgesetzte Waschschlämme und ein Filterkuchen von 29 Werken in Baden-Württemberg in den Regionen Oberrhein N, Oberrhein S, im Südschwarzwald, Bodensee, Oberschwaben sowie Biberach bis Tettang untersucht.

Im vorliegenden Bericht wurde die Provenienzabhängigkeit der chemischen, mineralogischen sowie granulometrischen Eigenschaften der untersuchten Materialien herausgearbeitet. Auf Grundlage dieser Charakterisierung und weiterer Performance-Untersuchungen wurde das Anwendungspotential der getrockneten und calcinierten mineralischen Feststoffsuspensionen und Waschschlämme in Baustoffsystemen für den Gebäudesektor untersucht, insbesondere zum Einsatz als grobkeramische Produkte und als Zementersatzstoff. Die Performance-Untersuchungen umfassten kalorimetrische Untersuchungen und mechanische Prüfungen, wie Druckfestigkeitsprüfungen an Mörtelprismen.

Die Auswertung der chemisch-mineralogischen Untersuchungen zeigt geologisch bedingt großregionale Unterschiede. In den Proben entlang des Oberrheins dominieren Silikate. Carbonate sind mit Calcit als Hauptvertreter mit ca. 10 Gew.-% bis 20 Gew.-% vertreten. In der Bodenseeregion, in Oberschwaben sowie von Biberach bis Tettang hingegen steigt der Carbonatgehalt auf bis zu 50 Gew.-%, Silikate nehmen ab. Im Südosten ist neben Calcit auch immer Dolomit als Carbonat vertreten. Dolomit tritt hierbei mit einem Mittelwert von ca. 13 Gew.-% bezogen auf das Gesamtmaterial (Minimum 5 Gew.-%, Maximum 24 Gew.-%) auf. Die Proben im gesamten Untersuchungsgebiet weisen zudem Schichtsilikate von ca. 15 Gew.-% bis 35 Gew.-% auf, vorwiegend in Form von Glimmern und Illiten. Tonminerale bewegen sich meist um die 10 Gew.-%, erreichen bei einzelnen Proben auch fast 30 Gew.-% bis 35 Gew.-%. Vertreter in diesen Proben sind Kaolinit und Chlorit zu fast gleichen Teilen. Quellfähige Tonminerale konnten nicht nachgewiesen werden.

Eine vergleichende Bewertung der chemischen Zusammensetzung der Proben dieses Projekts mit Daten aus der Literatur zur Zusammensetzung von Rohstoffen für die Zementklinkerherstellung ergibt, dass ein Teil der untersuchten Proben als Ersatz für Ton oder Mergel in Frage kommen. Andere Waschschlämme müssten durch geeignete Mischung mit anderen Rohstoffen in der Zusammensetzung optimiert werden. Die Ergebnisse der Performance-Versuche mittels Kalorimetrie und Druckfestigkeitsprüfung deuten darauf hin, dass getrocknete Waschschlämme als Betonzusatzstoff (Typ I) nach derzeitigem Kenntnisstand prinzipiell nutzbar sind. Auch der Einsatz thermisch aktivierter Waschschlämme als reaktiver Betonzusatzstoff (Typ II) ist prinzipiell denkbar. Ihr festigkeitsbildendes Potential ist jedoch als deutlich geringer einzuschätzen als das herkömmlicher reaktiver Betonzusatzstoffe (Typ II).

Für eine erste Beurteilung der Eignung der Feststoffe aus Suspensionen und Waschschlämme in grobkeramischen Produkten ist u.a. die Korngrößenverteilung ein entscheidender Kennwert. Die durch Lasergranulometrie ermittelte Korngrößenverteilung zeigt, dass die im Rahmen dieses Projekts analysierten Proben einen kleineren Anteil der Fraktion  $< 2 \mu\text{m}$  aufweisen als jene aus der Literatur, welche die Anforderungen an die Rohstoffe für Ziegelton und Lehme widerspiegeln und mittels einer Sedimentationsmethode bestimmt wurden. Für eine Bewertung dieser Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass bei der Korngrößenanalyse mittels Lasergranulometrie eher eine echte Korngrößenverteilung gemessen wird als bei Sedimentationsmethoden, bei denen eine Teilchentrennung durch Kornhabitus erfolgt. Da die Bestimmung der Korngrößenverteilung mittels unterschiedlicher Methodik nicht direkt vergleichbar ist, ist also bei der Interpretation der Ergebnisse dieser beiden Methoden zu beachten, dass bei großen Anteilen an plättchenförmigen Teilchen deutlich unterschiedliche Ergebnisse erhalten werden.

Eine Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der hier untersuchten Proben mit Werten aus der Literatur für Rohstoffe in der Dachziegel- und Mauerziegelproduktion zeigt, dass aus chemischer Sicht nur vereinzelt Proben den Anforderungen an Rohstoffe für die Dachziegel- und Mauerziegelproduktion unmittelbar entsprechen. Hier müsste im jeweiligen Anwendungsfall geprüft werden, wie eine Anpassung des

Materials durch geeignete Mischung mit anderen Rohstoffen vorzunehmen wäre und ob diese Optimierung der Zusammensetzung praxistauglich wäre.

Die Auswertung der isothermen Kalorimetrie von Mischungen von uncalcinierten oder calcinierten Waschschlamm mit

- Zement und Wasser bei internem Mischen,
- Wasser bei internem Mischen
- künstlicher Zementstein-Porenlösung (R3-Tests)

zeigt, dass calcinierte Waschschlamm infolge der durch Dehydroxilierung aktivierten Schichtsilikate und ihrer Reaktion zu festigkeitsbildenden C-S-H und C-A-S-H-Phasen stets höhere Reaktionswärme freisetzen als vergleichbare uncalcinierte Waschschlamm. Die Menge der so freigesetzten Reaktionswärme hängt direkt mit dem Gehalt an Schichtsilikaten in Waschschlamm zusammen. Außerdem wird bei carbonatreichen Waschschlamm beobachtet, dass die bei einer Calciniierung auf 800 °C entstehenden Anteile an MgO und CaO eine zusätzliche Freisetzung von Reaktionswärme bewirken.

Eine Prüfung der Druckfestigkeit an Prismen mit Mörtelmischungen ohne Waschschlamm und mit Mörtelmischungen mit einer Zementaustauschrates von 20 Gew.-% Waschschlamm ergab, dass die mit uncalciniertem Waschschlamm versetzten Proben Festigkeiten von 80 % der Druckfestigkeit reiner Zement-Mörtelprismen erzielen. Hervorzuheben ist, dass die mit calciniertem Waschschlamm versetzten Proben um bis zu 10 % mehr als die rechnerisch zu erwartenden 80 %, also rund 90 %, der Druckfestigkeit reiner Zement-Mörtelprismen erreichen. Daraus kann gefolgert werden, dass die calcinierte Waschschlammkomponente meist einen gewissen Beitrag zur Festigkeit der Mörtelprismen liefert. Anwendungsfallbezogen ist daher ein potentieller Einsatz als Zementersatzstoff möglich. Bei calcinierten, carbonathaltigen Proben wurden keine systematisch niedrigeren Druckfestigkeiten als bei carbonatarmen festgestellt.

Der Aufbereitungszustand der Feststoffe aus Suspensionen und Waschschlamm ist für viele Anwendungen und auch für den Transport von Relevanz. Dabei wird ein erdfeuchter, steif-halbfester Zustand und ein geringer Wassergehalt von 15 bis 20 Gew.-% bzw. ein trockener Zustand bevorzugt. Dieser Materialzustand ist durch Kammerfilterpressen, aber auch durch Abtrocknung in Absetzbecken oder Halden bereits erreichbar.

## Literaturverzeichnis

Avet, F.; Snellings, R., Diaz A. A.; Haha, M. B.; & Scrivener, K., 2016: Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. *Cement and Concrete Research*, 85: 1-11.

Boynnton, R. S., 1980: *Chemistry and technology of lime and limestone*. John Wiley & Sons, Inc.: 1-578

Drits, V.; Besson, G.; Muller, F., 1995: An improved model for structural transformations of heat-treated aluminous dioctahedral 2: 1 layer silicates. *Clays and Clay Minerals*, 43. Jg. (6): 718-731.

Elsner, H., 2022: Sand und Kies in Deutschland, Band I: Grundlagen. Hrsg.: BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover. 1-93. Zugriff: [https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min\\_rohstoffe/Downloads/studie\\_sand\\_und\\_kies\\_Band\\_I\\_2022.pdf](https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/studie_sand_und_kies_Band_I_2022.pdf) [letztmalig abgerufen am 6.3.2023].

Elsner, H., 2022: Sand und Kies in Deutschland, Band II: Gewinnung in den Bundesländern. Hrsg.: BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover. 1-218. Zugriff: [https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min\\_rohstoffe/Downloads/studie\\_sand\\_und\\_kies\\_Band\\_II\\_2022.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/studie_sand_und_kies_Band_II_2022.pdf?__blob=publicationFile) [letztmalig abgerufen am 6.3.2023].

Ettenhuber, R., 2020: Ressourceneffiziente Lagerstättennutzung durch Verwertung mineralischer Reststoffe in der Sand- und Kiesindustrie. Hrsg.: Technische Universität München. 1. Auflage. München: 1-128.

Fisch, M.; Eggenberger, U., 2017: Inventar der Schweizerischen Kieswaschschlämme. Hrsg.: FSKB – Fachverband der Schweizerischen Kies- und Betonindustrie. Bern: 1-56.

Gasparini, E.; Tarantino, S. C.; Ghigna, P.; Riccardi, M. P.; Cedillo- González, E. I.; Siligardi, C.; Zema, M., 2013: Thermal dihydroxylation of kaolinite under isothermal conditions. *Applied Clay Science*, (80-81): 417-425.

Horváth, B.; Opara-Nadi, O.; Beese, F., 2005: A simple method for measuring the carbonate content of soils. In: *Soil Science Society of America Journal – SSSAJ* (69): 1066-1068. Zugriff: [https://www.researchgate.net/publication/250129201\\_A\\_simple\\_method\\_for\\_measuring\\_the\\_carbonate\\_content\\_of\\_soils](https://www.researchgate.net/publication/250129201_A_simple_method_for_measuring_the_carbonate_content_of_soils) [letztmalig abgerufen am 10.09.2023].

Kimmig, B.; Köster, M.; Wittenbrink, J.; Werner, W.; Dreher, L.; Bock, H.; Kleinschnitz, M.; Lehner, K. 2020: Rohstoffbericht Baden-Württemberg 2019. Gewinnung und Sicherung von mineralischen Rohstoffen – Vierter Landesrohstoffbericht. Hrsg.: LGRB, Regierungspräsidium Freiburg – Abteilung 9. Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau. LGRB Informationen, 31. Freiburg i. Br.: 1-192. Zugriff: [https://produkte.lgrb-bw.de/docPool/c680\\_data.pdf](https://produkte.lgrb-bw.de/docPool/c680_data.pdf) [letztmalig abgerufen am 3.11.2023].

Karunadasa, K. S.; Manoratne, C. H.; Pitawala, H. M. T. G. A.; & Rajapakse, R. M. G., 2019: Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. *Journal of Physics and Chemistry of solids*, 134: 21-28.

Lorenz, W.; Gwosdz, W., 2003: Handbuch zur geologisch-technischen Bewertung von mineralischen Baurohstoffen. *Geologisches Jahrbuch Reihe H, Heft SH 16*: 1-498.

Markl, G., 2014: *Minerale und Gesteine: Mineralogie–Petrologie–Geochemie*. Springer-Verlag, 3. Auflage, Springer Spektrum: 1-610.

Nobre, J.; Hawreen, A.; Bravo, M.; Evangelista, L.; de Brito, J., 2020: Magnesia (MgO) Production and Characterization, and Its Influence on the Performance of Cementitious Materials: A Review. In: *Materials*, 13. Jg. (21) 4752: 1-31 Zugriff: <https://doi.org/10.3390/ma13214752> [letztmalig abgerufen am 30.10.2023].

Olszak-Humienik, M.; Jablonski, M., 2015: Thermal behavior of natural dolomite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 119, 2239-2248.

Schmitz, M; Röhling, S.; Dohrmann, R. 2011: In der grobkeramischen Industrie nutzbares Rohstoffpotenzial der bei Gewinnung und Aufbereitung in der deutschen Steine- und Erden- Industrie anfallenden Feinanteile. BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (Hrsg.): DERA Rohstoffinformationen, 5, Hannover: 1-78. Zugriff:

[https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/DERA\\_Rohstoffinformationen/rohstoffinformationen-05.pdf](https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/DERA_Rohstoffinformationen/rohstoffinformationen-05.pdf) [letztmalig abgerufen am 24.01.2019]

Taylor, H. F. W., 1990: Cement Chemistry. Academic Press. London: 1-475.

Thienel, K.; Beuntner, N., 2018: Calcinierte Tone und ihr Potenzial für die moderne Betontechnologie. In: Nolting, U.; Dehn, F.; Haist, M.; Link, J. (Hrsg.): 14. Symposium Baustoffe und Bauwerkserhaltung, Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Karlsruhe: 37-48.

Valverde, J. M., Sanchez-Jimenez, P. E., & Perez-Maqueda, L. A., 2015: Limestone calcination nearby equilibrium: kinetics, CaO crystal structure, sintering and reactivity. The Journal of Physical Chemistry C, 119 (4), 1623-1641.

Warr, L. N. 2021: IMA–CNMNC Approved Mineral Symbols. Mineralogical Magazine, 85 (3): 291-320.

Winkler, H. G. F., 1954: Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestands von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. In: Deutsche Keramische Gesellschaft e.V.: Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft. Köln: 337-343.

## Normen

DIN EN 196-1 2016: Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit. Hrsg.: Beuth Verlag. Berlin. 1-34.

## Institutionen

BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe 2021: Deutschland – Rohstoffsituation 2021. Hrsg.: BGR - Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover. 1-162. Zugriff: [https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min\\_rohstoffe/Downloads/rohsit-2021.pdf;jsessionid=F4AEFF8D0877CF0476810541862353A9.internet951?\\_\\_blob=publicationFile&v=4](https://www.bgr.bund.de/DE/Themen/Min_rohstoffe/Downloads/rohsit-2021.pdf;jsessionid=F4AEFF8D0877CF0476810541862353A9.internet951?__blob=publicationFile&v=4) [letztmalig abgerufen am 28.11.2023].

BMBF 2023 Hilgert [https://www.fona.de/de/aktuelles/nachrichten/2023/projekt\\_kiesdetektion.php](https://www.fona.de/de/aktuelles/nachrichten/2023/projekt_kiesdetektion.php)

BMI - Bundesministerium des Innern, für Bau und Heimat 2019: Leitfaden Nachhaltiges Bauen. Hrsg.: Berlin.: 1-175. Zugriff:

[https://www.bmwsb.bund.de/SharedDocs/downloads/Webs/BMWSB/DE/publikationen/bauen/leitfaden-nachhaltiges-bauen.pdf;jsessionid=548BDABD3DBF5AFEBB537A97303E1516.1\\_cid504?\\_\\_blob=publicationFile&v=5](https://www.bmwsb.bund.de/SharedDocs/downloads/Webs/BMWSB/DE/publikationen/bauen/leitfaden-nachhaltiges-bauen.pdf;jsessionid=548BDABD3DBF5AFEBB537A97303E1516.1_cid504?__blob=publicationFile&v=5). [letztmalig abgerufen am 5.11.2023].

BMU - Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit, 2020: Deutsches Ressourceneffizienzprogramm III, 2020 – 2023: Programm zur nachhaltigen Nutzung und zum Schutz der natürlichen Ressourcen. Berlin: 1-80. Zugriff: [https://www.bmuv.de/fileadmin/Daten\\_BMU/Pool/Broschueren/ressourceneffizienz\\_programm\\_2020\\_2023.pdf](https://www.bmuv.de/fileadmin/Daten_BMU/Pool/Broschueren/ressourceneffizienz_programm_2020_2023.pdf) [letztmalig abgerufen am 29.10.2023].

British Geological Survey, 2005: Mineral Profile: Cement Raw Materials.1-20. Zugriff: [link https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/534454/1/cement\\_profile.pdf](https://nora.nerc.ac.uk/id/eprint/534454/1/cement_profile.pdf) [letztmals abgerufen 13.11.2023]

---

MIRO – Bundesverband Mineralische Rohstoffe e.V., 2022: Bericht der Geschäftsführung 2022/2023. 1-144. Zugriff: <https://www.bv-miro.org/wp-content/uploads/MIRO-Geschaeftsbericht-2023-1.pdf> [letztmalig abgerufen am 30.10.2023].

UM - Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg, 2021: Nachhaltige Nutzung mineralischer Rohstoffe in Baden-Württemberg. Stuttgart. 1-96. Zugriff: [https://um.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/m-um/intern/Dateien/Dokumente/2\\_Presse\\_und\\_Service/Publikationen/Allgemein/Nachhaltige-Nutzung-mineralischer-Rohstoffe-in-Baden-Wuerttemberg\\_01.pdf](https://um.baden-wuerttemberg.de/fileadmin/redaktion/m-um/intern/Dateien/Dokumente/2_Presse_und_Service/Publikationen/Allgemein/Nachhaltige-Nutzung-mineralischer-Rohstoffe-in-Baden-Wuerttemberg_01.pdf) [letztmalig abgerufen am 5.11.2023].

#### Bildmaterial, Karten

Geographische Grundlage (DHM, Gewässer, Städte sowie Oberrheingraben und Molassebecken) aus: <https://lgrbwissen.lgrb-bw.de/geothermie/tiefe-geothermie/tiefe-geothermie-baden-wuerttemberg>, © Regierungspräsidium Freiburg – LGRB. [letztmaliges Abrufdatum: 14.11.2023)

## Abkürzungen

|   |   |
|---|---|
| BBSR  | Bundesinstitut für Bau-, Stadt- und Raumforschung                                 |
| BGR   | Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe. Hannover                       |
| BMBF  | Bundesministerium für Bildung und Forschung                                       |
| BMI   | Bundesministerium des Innern und für Heimat                                       |
| BMU   | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und nukleare Sicherheit                 |
| BMWSB (Bundesministerium für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen) |   |
| C-A-S-H   | Calcium-Aluminium-Silikat-Hydratphasen in Zement                                  |
| CSA   | Kohlenstoff-Schwefel-Analyse  |
| C-S-H   | Calcium-Silikat-Hydratphasen in Zement  |
| DERA  | Deutsche Rohstoffagentur  |
| DIN   | Deutsches Institut für Normung e. V.  |
| EVA   | Software zur Auswertung von XRD Daten   |
| FK  | Filterkuchen  |
| GV  | Glühverlust   |
| KFP   | Kammerfilterpresse  |
| LGRB  | Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau                                     |
| MIRO  | Bundesverband Mineralische Rohstoffe e.V.   |
| N   | Nassabbau   |
| n.g.  | nicht gemessen  |
| n.n.  | nicht nachgewiesen  |
| PSA   | Lasergranulometrie (particle size analyser)                                       |
| RFA   | Röntgenfluoreszenzanalyse   |
| RPF   | Regierungspräsidium Freiburg  |
| T   | Trockenabbau  |
| TC  | Gesamtkohlenstoff   |
| TOC   | Organischer Kohlenstoff (total organic carbon)                                    |
| UM  | Ministerium für Umwelt, Klima und Energiewirtschaft Baden-Württemberg             |
| WS  | Waschschlamm  |
| WW  | mineralische Feststoffsuspension, bzw. Waschwasser aus Kies- und Sandaufbereitung |
| XRD   | Röntgendiffraktometrie  |

## Abbildungsverzeichnis

|   |    |
|---|----|
| Abbildung 1 Geographische Lage der Regionen mit zugehörigen beprobten Kieswerken.   | 11 |
| Abbildung 2 Waschschlamm mit stichfest/breiiger Konsistenz bzw. mit polygonalen Trockensäulen   | 18 |
| Abbildung 3 Korngrößenverteilung der durch Nasssiebung gewonnenen Fraktionen der mineralischen Feststoffsuspensionen (Waschwasser WW)   | 19 |
| Abbildung 4 Korngrößenverteilung der durch Nasssiebung gewonnenen Fraktionen der Waschschlämme WS und des Filterkuchens FK  | 19 |
| Abbildung 5 Übersicht der kumulierten Korngrößenverteilung von 40 Proben. Mineralische Feststoffsuspension oben, Waschschlamm unten   | 21 |
| Abbildung 6 Chemische Zusammensetzung der Feststoffe aus den Suspensionen (WW) und der Waschschlämme (WS), bestimmt mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Hauptelemente als Oxide), dargestellt nach Geographie von NW nach SE in Baden-Württemberg  | 22 |
| Abbildung 7 Dreistoffsystem (CaO, SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), Gegenüberstellung mineralischer Feststoffsuspensionen (WW) oben und Waschschlamm (WS) sowie Filterkuchen (FK) unten aus diesem Projekt mit Rohmaterialien aus der Schweiz (bunt hinterlegte Felder, nach Fisch/Eggenberger 2017: 49 ff.)   | 24 |
| Abbildung 8 Chemische Zusammensetzung (Oxide) der Waschschlämme und eines Filterkuchens nach Regionen, exemplarisch dargestellt an 10 ausgewählten Proben.  | 25 |
| Abbildung 9 Beispielhafte Darstellung der Röntgendiffraktometer-Aufnahmen von sieben sich mineralogisch unterscheidenden Proben an texturfreien Pulverpräparaten. Die Minerale Quarz (Qz), Calcit (Cal), Dolomit (Dol), Albit/Plagioklas (Ab), Orthoklas/Kalifeldspat (Or), Muskowit (Ms), Illit (Ill), Chlorit (Chl), Kaolinit (Kln) sind gekennzeichnet. Abkürzungen der Mineralnamen nach Warr (2021: 292 ff.).  | 26 |
| Abbildung 10 Darstellung der Mineralogie ausgewählter Waschschlämme als semiquantitative Phasenanalyse (XRD mit Rietveld-Methode). Jeder Kreis repräsentiert 100 %.   | 28 |
| Abbildung 11 Anteil der Carbonatminerale im Verhältnis zum Gesamtmaterial ausgewählter Waschschlämme. Jede Säule repräsentiert 100 %.   | 29 |
| Abbildung 12 Calcit- und Dolomitgehalt der Feststoffe aus Suspension (oben) und der Waschschlämme (unten) im Verhältnis zur Gesamtmineralogie.  | 30 |
| Abbildung 13 Röntgendiffraktometer-Aufnahmen von drei ausgewählten Waschschlämmen mit sinkendem Gehalt an Calcit- und Dolomit von unten nach oben: uncalciniert uc, calciniert c für drei Stunden bei 550, 700 und 800 °C. Die Minerale Quarz (Qz), Calcit (Cal), Dolomit (Dol), Albit/Plagioklas (Ab), Orthoklas/Kalifeldspat (Or), Muskowit (Ms), Illit (Ill), Chlorit (Chl), Kaolinit (Kln), Freikalk (Im), Periklas (Per) sind gekennzeichnet. Abkürzungen der Mineralnamen nach Warr (2021: 292 ff.) | 32 |
| Abbildung 14 Isotherme Kalorimetrie von reinem Zement sowie mit Waschschlamm versetztem Zement. Y-Achse aufgetragene Wärmefreisetzung bezogen jeweils auf die eingesetzte Masse an Portlandzement.  | 34 |
| Abbildung 15 Isotherme Kalorimetrie von mit Wasser versetztem calcinierten Waschschlamm. Y-Achse aufgetragene Wärmefreisetzung bezogen jeweils auf die eingesetzte Masse an Waschschlamm.   | 35 |
| Abbildung 16 R3-Test-Ergebnisse für zwei Gesteinsmehle, Metakaolin und verschiedene nicht calcinierte und calcinierte Waschschlämme. Y-Achse: aufgetragene Wärmefreisetzung bezogen jeweils auf die eingesetzte Masse an Waschschlamm, Gesteinsmehl, Metakaolin.  | 37 |
| Abbildung 17 Druckfestigkeitsprüfungen an Mörtelprismen mit ausgewählten Waschschlämmen, uncalciniert (uc) oder calciniert bei 700 °C (c700).   | 38 |

Abbildung 18 Korngrößenverteilung der in dieser Arbeit untersuchten Proben im Diagramm nach Winkler 1954: 339, in Lorenz/Gwosdz (2003: 414, Abb. 5.7) für Vollziegel, Viellochziegel, Dachziegel und Deckenziegel. Feststoffe aus Suspension oben, Waschschlämme unten. 42

---

## Tabellenverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Tabelle 1 Wassergehalt der Waschschlämme bzw. des Filterkuchens in Gewichtsprozent bei Entnahme bezogen auf 100 Gew.-% Trockenmasse  | 17 |
| Tabelle 2 Semiquantitative Phasenanalyse ausgewählter Waschschlämme und eines Filterkuchens (XRD mit Rietveld-Methode). Bei der Berechnung wurden keine röntgenamorphen Phasen berücksichtigt. Angabe in Gew.-%. | 27 |
| Tabelle 3 Richtwerte für die chemischen Parameter der fertigen Klinker-Rohmaterialmischung, aus Fisch/Eggenberger (2017: 48, vereinfacht nach Taylor 1990: 61; und British Geological Survey 2005: 1 ff.)        | 39 |
| Tabelle 4 Kalkstandard, Silikatmodul, Tonerdemodul und MgO-Gehalte der untersuchten Proben, Minimal- und Maximalwerte  | 40 |
| Tabelle 5 Anwender-Matrix  | 44 |

# Anlagen

## A 1 Kieswerke und Probenmaterial

A 1.1 Kieswerke mit Angabe der entnommenen Proben. Angabe der Technik zur Abtrennung der Feinanteile, Einsatz von Flockungsmittel, Trocken- oder Nassabbau. Kieswerk 2 und 3 wurden nicht beprobt.

| Kieswerk Nummer | Feststoffsuspension (Waschwasser WW) | Waschschlamm (WS) Filterkuchen (FK) | Rückgewinnung von Feinsand durch Aquamator, Freifallklassierer, Kammerfilterpresse KFP, Schöpfrad, Schwert, Zyklon | Flockungsmittel | Trocken (T) - oder Nassabbau (N) |
|-----------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--|-----------------|----------------------------------|
| 1               | WW                                   | WS                                  | nein   | nein            | N                                |
| 2               | nicht beprobt                        | nicht beprobt                       |  | k.A.            | N                                |
| 3               | nicht beprobt                        | nicht beprobt                       |  | k.A.            | N                                |
| 4               | WW                                   | WS                                  | Schöpfrad  | k.A.            | N                                |
| 5               | WW                                   | WS                                  | Zyklon   | nein            | N                                |
| 6               | WW                                   | ---                                 | Aquamator  | nein            | N                                |
| 7               | WW                                   | ---                                 | Zyklon   | nein            | N                                |
| 8               | WW                                   | ---                                 | Aquamator, Zyklon  | nein            | N                                |
| 9               | WW                                   | ---                                 | Zyklon   | nein            | N                                |
| 10              | WW                                   | WS                                  | mehrere Zyklone  | nein            | N                                |
| 11              | WW                                   | WS                                  | nein   | nein            | N                                |
| 12              | WW                                   | ---                                 | mehrere Zyklone  | nein            | N                                |
| 13              | WW                                   | ---                                 | Freifallklassierer   | nein            | N                                |
| 14              | WW                                   | WS sandig                           | Zyklon   | nein            | N                                |
| 15              | WW                                   | ---                                 | nein   | nein            | N                                |
| 16              | ---                                  | FK                                  | Zyklon, KFP  | ja              | N                                |
| 17              | WW                                   | WS                                  | Zyklon   | nein            | T                                |
| 18              | WW aus Splitt                        | WS Kies                             | Zyklon   | Ja              | T                                |
| 19              | WW                                   | ---                                 | Zyklon   | nein            | T / N                            |
| 20              | ---                                  | WS Kies, Splitt                     | nein   | nein            | T                                |
| 21              | WW                                   | ---                                 | 2 Zyklone  | nein            | ½ T, ½ N                         |
| 22              | WW                                   | ---                                 | Zyklon   | nein            | T                                |
| 23              | WW                                   | WS                                  | 2 Zyklon   | Ja              | T                                |
| 24              | WW                                   | ---                                 | Zyklon   | nein            | T                                |
| 25              | WW                                   | WS                                  | Zyklon   | nein            | früher T, heute N                |
| 26              | ---                                  | WS                                  | Zyklon   | Ja              | früher T, heute N                |
| 27              | WW                                   | WS                                  | Schwertwäsche  | Ja              | T                                |
| 28              | WW                                   | WS                                  | Zyklon   | Ja              | T                                |
| 29              | WW                                   | WS                                  | Zyklon   | Ja              | T                                |
| 30              | ---                                  | WS                                  | Zyklon   | Ja              | T + N                            |
| 31              | WW                                   |                                     | Zyklon   | Ja              | T                                |

## A 2 Korngrößenverteilung durch Siebung

A 2.1 Korngrößenverteilung durch Nass- und Trockensiebung. Angabe in Gewichtsprozent. Mineralische Feststoffsuspension WW (Waschwasser), Waschschlamm WS, Filterkuchen FK.

| Kieswerk<br>Nummer<br>Probenmaterial | <63 µm | 63 - 125 µm | 125 - 250 µm | 250 - 500 µm | 0,5 - 1 mm | 1 – 2 mm | > 2 mm |
|--------------------------------------|--------|-------------|--------------|--------------|------------|----------|--------|
| 1-WW                                 | 85,42  | 12,46       | 1,93         | 0,17         | 0,03       | 0        | 0      |
| 1-WS                                 | 81,65  | 15,25       | 2,28         | 0            | 0,29       | 0        | 0      |
| 4-WW                                 | 84,54  | 8,24        | 6,91         | 0,31         | 0,08       | 0        | 0      |
| 4-WS                                 | 60,55  | 28,44       | 10,35        | 0,61         | 0,05       | 0        | 0      |
| 5-WW                                 | 77,61  | 7,69        | 13,23        | 1,47         | 0          | 0        | 0      |
| 5-WS                                 | 92,24  | 7,13        | 0,54         | 0,04         | 0,05       | 0        | 0      |
| 6-WW                                 | 41,27  | 24,71       | 28,78        | 4,7          | 0,54       | 0        | 0      |
| 7-WW                                 | 72,02  | 18,19       | 9,5          | 0,22         | 0,07       | 0        | 0      |
| 8-WW                                 | 50,47  | 1,17        | 7,78         | 26,57        | 10,45      | 1,27     | 2,27   |
| 9-WW                                 | 30,21  | 24,5        | 38,21        | 6,66         | 0,42       | 0        | 0      |
| 10-WW                                | 94,68  | 4,93        | 0,29         | 0,05         | 0          | 0        | 0      |
| 10-WS                                | 89,82  | 7,52        | 1,59         | 0,49         | 0,24       | 0,34     | 0      |
| 11-WW                                | 76,02  | 21,8        | 2,06         | 0,04         | 0,08       | 0        | 0      |
| 11-WS                                | 57,7   | 34,48       | 6,57         | 0,89         | 0,37       | 0        | 0      |
| 12-WW                                | 68,37  | 24,45       | 6,95         | 0,1          | 0,13       | 0        | 0      |
| 13-WW                                | 68,75  | 21,49       | 9,6          | 0,15         | 0,03       | 0        | 0      |
| 14-WW                                | 90,46  | 8,79        | 0,68         | 0,05         | 0,02       | 0        | 0      |
| 14-WS                                | 58,66  | 31,76       | 8,4          | 1,07         | 0,11       | 0        | 0      |
| 15-WW                                | 87,85  | 10,22       | 1,62         | 0,29         | 0,02       | 0        | 0      |
| 16-FK                                | 92,29  | 7,07        | 0,53         | 0,09         | 0,02       | 0        | 0      |
| 17-WW                                | 96,42  | 3,41        | 0,1          | 0,03         | 0,03       | 0        | 0      |
| 17-WS                                | 98,26  | 1,65        | 0,05         | 0,03         | 0,02       | 0        | 0      |
| 18-WW                                | 85,24  | 13,25       | 1,4          | 0,1          | 0,01       | 0        | 0      |
| 18-WS                                | 90,44  | 8,65        | 0,8          | 0,1          | 0,02       | 0        | 0      |
| 19-WW                                | 91,31  | 8,22        | 0,41         | 0,07         | 0          | 0        | 0      |
| 20-WS-Kies                           | 83,28  | 3,63        | 3,51         | 2,05         | 1,61       | 1,41     | 4,52   |
| 20-WS-Splitt                         | 93,02  | 3,51        | 1,65         | 1,13         | 0,62       | 0,075    | 0      |
| 21-WW                                | 95,98  | 3,76        | 0,25         | 0,01         | 0,01       | 0        | 0      |
| 22-WW                                | 95,23  | 4,48        | 0,23         | 0            | 0,05       | 0        | 0      |
| 23-WW                                | 79,36  | 18,6        | 2,03         | 0,02         | 0          | 0        | 0      |
| 23-WS                                | 96,23  | 3,56        | 0,2          | 0,01         | 0,01       | 0        | 0      |
| 24-WW                                | 90,22  | 8,63        | 1,11         | 0,05         | 0          | 0        | 0      |
| 25-WW                                | 96,24  | 3,24        | 0,39         | 0,11         | 0,03       | 0        | 0      |
| 25-WS                                | 76,52  | 19,53       | 3,77         | 0,09         | 0,09       | 0        | 0      |
| 26-WS                                | 89,23  | 10,44       | 0,26         | 0,02         | 0,06       | 0        | 0      |
| 27-WW                                | 95,97  | 3,49        | 0,52         | 0,03         | 0          | 0        | 0      |
| 27-WS                                | 96,04  | 3,51        | 0,35         | 0,07         | 0,03       | 0        | 0      |
| 28-WW                                | 92,95  | 6,95        | 0,09         | 0,01         | 0          | 0        | 0      |
| 28-WS                                | 99,18  | 0,37        | 0,37         | 0,04         | 0,05       | 0        | 0      |
| 29-WW                                | 88,5   | 10,77       | 0,64         | 0,07         | 0,02       | 0        | 0      |
| 29-WS                                | 80,06  | 14,57       | 4,96         | 0,33         | 0,07       | 0        | 0      |
| 30-WS                                | 86,93  | 11,09       | 1,8          | 0,15         | 0,03       | 0        | 0      |
| 31-WW                                | 98,73  | 1,15        | 0,06         | 0,04         | 0,01       | 0        | 0      |

### A 3 Korngrößenverteilung durch Lasergranulometrie

A 3.1 Korngrößenverteilung in Volumenprozent. Mineralische Feststoffsuspension WW, Waschschlamm WS, Filterkuchen FK.

| Kieswerk Nummer<br>Probenmaterial | <2 µm | < 6 µm | < 20 µm | < 32 µm | < 63 µm | < 112 µm | < 140 µm | < 224 µm |
|-----------------------------------|-------|--------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| 1-WW                              | 9,12  | 28,16  | 60,83   | 75,13   | 94,81   | 100      | 100      | 100      |
| 1-WS                              | 2,41  | 6,62   | 25,19   | 44,18   | 87,88   | 100      | 100      | 100      |
| 4-WW*                             |       |        |         |         |         |          |          |          |
| 4-WS                              | 5,02  | 14,36  | 37,7    | 52,55   | 80,8    | 97,22    | 99,4     | 100      |
| 5-WW*                             |       |        |         |         |         |          |          |          |
| 5-WS                              | 4,66  | 13,37  | 42,14   | 63,88   | 96,54   | 100      | 100      | 100      |
| 6-WW*                             |       |        |         |         |         |          |          |          |
| 7-WW                              | 8,15  | 25,14  | 60,74   | 77,37   | 96,34   | 100      | 100      | 100      |
| 8-WW                              | 9,78  | 30,28  | 67,25   | 82,41   | 97,4    | 100      | 100      | 100      |
| 9-WW                              | 6,06  | 16,22  | 35,56   | 46,57   | 69,97   | 89,18    | 94,1     | 99,33    |
| 10-WW                             | 9,33  | 28,11  | 66,43   | 82,83   | 98,43   | 100      | 100      | 100      |
| 10-WS                             | 7,74  | 23,96  | 59,24   | 76,46   | 96,26   | 100      | 100      | 100      |
| 11-WW                             | 8,14  | 24,07  | 57,35   | 74,67   | 95,68   | 100      | 100      | 100      |
| 11-WS                             | 4,9   | 14,4   | 35,83   | 51,16   | 82,65   | 98,22    | 99,68    | 100      |
| 12-WW                             | 8,37  | 24,78  | 58,06   | 73,82   | 94,62   | 100      | 100      | 100      |
| 13-WW                             | 9,39  | 25,5   | 55,83   | 69,52   | 90,48   | 99,5     | 100      | 100      |
| 14-WW                             | 8,39  | 25,16  | 58,21   | 74,97   | 95,86   | 100      | 100      | 100      |
| 14-WS                             | 2,19  | 6,11   | 24,31   | 42,2    | 86,71   | 100      | 100      | 100      |
| 15-WW                             | 10,65 | 29,29  | 63,33   | 78,58   | 96,35   | 100      | 100      | 100      |
| 16-FK                             | 11,06 | 30,74  | 62,83   | 76,14   | 97,08   | 100      | 100      | 100      |
| 17-WW                             | 12,32 | 33,63  | 69,18   | 83,09   | 99,11   | 100      | 100      | 100      |
| 17-WS                             | 12,5  | 33,52  | 69,42   | 84,73   | 99,72   | 100      | 100      | 100      |
| 18-WW                             | 10,81 | 28,51  | 61,62   | 75,52   | 96,94   | 100      | 100      | 100      |
| 18-WS                             | 9,54  | 25,76  | 58,63   | 74,15   | 97,3    | 100      | 100      | 100      |
| 19-WW                             | 9,18  | 24,6   | 52,76   | 66,72   | 94,11   | 100      | 100      | 100      |
| 20-WS-Kies                        | 18,64 | 45,13  | 82,42   | 92,89   | 99,9    | 100      | 100      | 100      |
| 20-WS-Splitt                      | 12,2  | 32,68  | 70,8    | 85,76   | 99,72   | 100      | 100      | 100      |
| 21-WW                             | 11,94 | 32,56  | 69,33   | 85,09   | 99,74   | 100      | 100      | 100      |
| 22-WW                             | 16,07 | 36,6   | 70,87   | 85,25   | 99,73   | 100      | 100      | 100      |
| 23-WW                             | 7,87  | 22,22  | 54,94   | 71,12   | 96,53   | 100      | 100      | 100      |
| 23-WS                             | 7,99  | 22,73  | 55,49   | 72,81   | 97,31   | 100      | 100      | 100      |
| 24-WW                             | 8,76  | 24,48  | 58,4    | 74,83   | 97,66   | 100      | 100      | 100      |
| 25-WW                             | 10,64 | 30,63  | 68,2    | 84,34   | 98,71   | 100      | 100      | 100      |
| 25-WS                             | 6,84  | 19,41  | 46,19   | 64,4    | 92,56   | 100      | 100      | 100      |
| 26-WS                             | 11,49 | 30,12  | 62,85   | 77,57   | 97,94   | 100      | 100      | 100      |
| 27-WW                             | 7,96  | 24,75  | 59,86   | 78,39   | 97,98   | 100      | 100      | 100      |
| 27-WS                             | 7,8   | 24,1   | 57,76   | 75,8    | 96,55   | 100      | 100      | 100      |
| 28-WW                             | 9,98  | 27,76  | 62      | 77,53   | 98,26   | 100      | 100      | 100      |
| 28-WS                             | 14,28 | 39,57  | 81,44   | 94,19   | 99,29   | 100      | 100      | 100      |
| 29-WW                             | 9,83  | 27,01  | 58,31   | 71,77   | 95,53   | 100      | 100      | 100      |
| 29-WS                             | 9,36  | 25,92  | 56,1    | 69,33   | 93,15   | 100      | 100      | 100      |
| 30-WS                             | 11,92 | 32,68  | 66      | 78,49   | 97,33   | 100      | 100      | 100      |
| 31-WW                             | 10,97 | 29,48  | 63,38   | 79,41   | 98,82   | 100      | 100      | 100      |

\* nicht genügend Probenmaterial zur Analyse vorhanden.

#### A 4 Lasergranulometrie und Nasssiebung – Gegenüberstellung Feinanteile

A 4.1 Massenprozent sind Volumenprozent gleichgesetzt. Mineralische Feststoffsuspension WW, Waschschlamm WS, Filterkuchen FK.

| Kieswerk Nummer und Material | < 63 µm Laser | < 63 µm Siebung | Differenz Siebung Laser |
|------------------------------|---------------|-----------------|-------------------------|
| 1-WW                         | 94,81         | 85,42           | 9,39                    |
| 1-WS                         | 87,88         | 81,65           | 6,23                    |
| 4-WW*                        |               |                 |                         |
| 4-WS                         | 80,8          | 60,55           | 20,25                   |
| 5-WW*                        |               |                 |                         |
| 5-WS                         | 96,54         | 92,24           | 4,3                     |
| 6-WW*                        |               |                 |                         |
| 7-WW                         | 96,34         | 72,02           | 24,32                   |
| 8-WW                         | 97,4          | 50,47           | 46,93                   |
| 9-WW                         | 69,97         | 30,21           | 39,76                   |
| 10-WW                        | 98,43         | 94,68           | 3,75                    |
| 10-WS                        | 96,26         | 89,82           | 6,44                    |
| 11-WW                        | 95,68         | 76,02           | 19,66                   |
| 11-WS                        | 82,65         | 57,7            | 24,95                   |
| 12-WW                        | 94,62         | 68,37           | 26,25                   |
| 13-WW                        | 90,48         | 68,75           | 21,73                   |
| 14-WW                        | 95,86         | 90,46           | 5,4                     |
| 14-WS                        | 86,71         | 58,66           | 28,05                   |
| 15-WW                        | 96,35         | 87,85           | 8,5                     |
| 16-FK                        | 97,08         | 92,29           | 4,79                    |
| 17-WW                        | 99,11         | 96,42           | 2,69                    |
| 17-WS                        | 99,72         | 98,26           | 1,46                    |
| 18-WW                        | 96,94         | 85,24           | 11,7                    |
| 18-WS                        | 97,3          | 90,44           | 6,86                    |
| 19-WW                        | 94,11         | 91,31           | 2,8                     |
| 20-WS-Kies                   | 99,9          | 83,28           | 16,62                   |
| 20-WS-Splitt                 | 99,72         | 93,02           | 6,7                     |
| 21-WW                        | 99,74         | 95,98           | 3,76                    |
| 22-WW                        | 99,73         | 95,23           | 4,5                     |
| 23-WW                        | 96,53         | 79,36           | 17,17                   |
| 23-WS                        | 97,31         | 96,23           | 1,08                    |
| 24-WW                        | 97,66         | 90,22           | 7,44                    |
| 25-WW                        | 98,71         | 96,24           | 2,47                    |
| 25-WS                        | 92,56         | 76,52           | 16,04                   |
| 26-WS                        | 97,94         | 89,23           | 8,71                    |
| 27-WW                        | 97,98         | 95,97           | 2,01                    |
| 27-WS                        | 96,55         | 96,04           | 0,51                    |
| 28-WW                        | 98,26         | 92,95           | 5,31                    |
| 28-WS                        | 99,29         | 99,18           | 0,11                    |
| 29-WW                        | 95,53         | 88,5            | 7,03                    |
| 29-WS                        | 93,15         | 80,06           | 13,09                   |
| 30-WS                        | 97,33         | 86,93           | 10,4                    |
| 31-WW                        | 98,82         | 98,73           | 0,09                    |

\* nicht genügend Probenmaterial zur Analyse vorhanden.

## A 5 Chemische Zusammensetzung der Hauptelemente

A 5.1 Angabe in Gewichtsprozent. Mineralische Feststoffsuspension WW, Waschschlamm WS, Filterkuchen FK, Glühverlust GV.

| Kieswerk Nummer<br>Material | Na <sub>2</sub> O | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | MnO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>tot | GV*  | SUM   |
|-----------------------------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------|------------------|------|---|------|-------|
| 1-WW                        | 0,87              | 1,21 | 14,9                           | 53,5             | 0,11                          | 3,09             | 6,4  | 0,43             | 0,15 | 6,28                                    | 10,6 | 97,54 |
| 1-WS                        | 1,40              | 1,11 | 9,34                           | 63,1             | 0,10                          | 2,32             | 7,75 | 0,4              | 0,05 | 2,69                                    | 8,05 | 96,31 |
| 4-WW<125µm                  | 1,25              | 1,58 | 11,6                           | 52,8             | 0,15                          | 2,49             | 11,8 | 0,47             | 0,14 | 4,23                                    | 12,1 | 98,61 |
| 4-WS                        | 1,59              | 0,94 | 10,1                           | 66,7             | 0,11                          | 2,54             | 6,41 | 0,3              | 0,08 | 2,74                                    | 6,75 | 98,26 |
| 5-WW<125µm                  | 1,11              | 1,75 | 13,1                           | 49,0             | 0,13                          | 2,57             | 10,1 | 0,45             | 0,23 | 7,15                                    | 12,8 | 98,39 |
| 5-WS                        | 1,30              | 1,12 | 9,49                           | 61,6             | 0,11                          | 2,18             | 8,85 | 0,34             | 0,08 | 3,10                                    | 8,97 | 97,14 |
| 6-WW                        | 1,19              | 1,71 | 9,99                           | 62,6             | 0,12                          | 2,01             | 7,11 | 0,50             | 0,04 | 3,11                                    | 9,67 | 98,05 |
| 7-WW                        | 1,40              | 1,66 | 11,6                           | 52,6             | 0,13                          | 2,50             | 11,3 | 0,41             | 0,07 | 3,94                                    | 12,3 | 97,91 |
| 8-WW                        | 0,87              | 1,03 | 7,47                           | 70,5             | 0,07                          | 1,94             | 6,44 | 0,26             | 0,04 | 2,16                                    | 7,69 | 98,47 |
| 9-WW                        | 0,86              | 0,68 | 5,34                           | 72,7             | 0,07                          | 1,58             | 7,44 | 0,18             | 0,04 | 1,64                                    | 6,88 | 97,41 |
| 10-WW                       | 1,21              | 1,61 | 10,5                           | 53,0             | 0,11                          | 2,06             | 13,3 | 0,39             | 0,08 | 4,28                                    | 13,1 | 99,64 |
| 10-WS                       | 1,00              | 1,76 | 10,6                           | 49,2             | 0,11                          | 2,00             | 14,3 | 0,41             | 0,09 | 4,33                                    | 14,4 | 98,20 |
| 11WW                        | 1,33              | 1,21 | 9,14                           | 64,8             | 0,12                          | 1,98             | 7,74 | 0,41             | 0,08 | 3,17                                    | 8,06 | 98,04 |
| 11-WS                       | 1,32              | 1,12 | 7,91                           | 64,3             | 0,11                          | 1,70             | 9    | 0,34             | 0,07 | 2,81                                    | 8,73 | 97,41 |
| 12-WW                       | 1,62              | 1,47 | 11,1                           | 56,2             | 0,11                          | 2,10             | 11   | 0,42             | 0,07 | 3,84                                    | 10,7 | 98,63 |
| 13-WW                       | 1,31              | 0,82 | 7,61                           | 64,1             | 0,09                          | 1,65             | 9,8  | 0,26             | 0,06 | 2,71                                    | 9,08 | 97,49 |
| 14-WW                       | 1,29              | 2,11 | 14,3                           | 49,9             | 0,14                          | 2,35             | 9,73 | 0,61             | 0,11 | 5,96                                    | 11,9 | 98,4  |
| 14 -WS                      | 1,86              | 2,22 | 15,6                           | 58,3             | 0,11                          | 2,50             | 4,15 | 0,75             | 0,07 | 6,14                                    | 6,63 | 98,33 |
| 15-WW                       | 1,32              | 1,28 | 7,87                           | 56,5             | 0,11                          | 1,75             | 13,6 | 0,29             | 0,07 | 2,84                                    | 12,5 | 98,13 |
| 16-FK                       | 0,76              | 2,04 | 6,2                            | 47               | 0,11                          | 1,38             | 19,9 | 0,27             | 0,07 | 2,45                                    | 18,8 | 98,98 |
| 17-WW                       | 0,69              | 2,12 | 8,26                           | 42,6             | 0,17                          | 1,36             | 18,5 | 0,37             | 0,21 | 5,09                                    | 18   | 97,37 |
| 17-WS                       | 0,71              | 2,33 | 8,56                           | 42,9             | 0,16                          | 1,42             | 18,4 | 0,39             | 0,23 | 4,92                                    | 18,6 | 98,62 |
| 18-WW                       | 0,73              | 3,76 | 5,39                           | 35,5             | 0,1                           | 0,93             | 24,6 | 0,3              | 0,09 | 2,66                                    | 24,9 | 98,96 |
| 18-WS                       | 0,48              | 7,1  | 7,21                           | 31               | 0,1                           | 1,28             | 20,1 | 0,35             | 0,09 | 3,5                                     | 23,6 | 94,81 |
| 19-WW                       | 0,68              | 2,05 | 7,11                           | 40,8             | 0,12                          | 1,27             | 21,2 | 0,34             | 0,12 | 3,83                                    | 20,1 | 97,62 |
| 20-WS-Kies                  | 0,49              | 4,22 | 8,98                           | 38,1             | 0,1                           | 1,60             | 18,8 | 0,38             | 0,1  | 3,91                                    | 22,2 | 98,88 |
| 20-WS-Splitt                | 0,67              | 4,2  | 5,41                           | 35,6             | 0,1                           | 0,97             | 24,1 | 0,30             | 0,09 | 2,87                                    | 24   | 98,31 |
| 21-WW                       | 0,57              | 5,24 | 5,54                           | 35,1             | 0,11                          | 0,96             | 23,1 | 0,27             | 0,11 | 2,86                                    | 24,5 | 98,36 |
| 22-WW                       | 0,72              | 7,11 | 9,76                           | 33,8             | 0,12                          | 1,72             | 18   | 0,42             | 0,08 | 4,35                                    | 22,5 | 98,58 |
| 23-WW                       | 0,97              | 7,32 | 7,63                           | 34,8             | 0,12                          | 1,22             | 19,2 | 0,44             | 0,08 | 3,9                                     | 22,5 | 98,18 |
| 23-WS                       | 0,92              | 6,06 | 8,05                           | 35,4             | 0,12                          | 1,37             | 19,9 | 0,46             | 0,09 | 4,24                                    | 22   | 98,61 |
| 24-WW                       | 0,86              | 8,04 | 8,49                           | 37,1             | 0,13                          | 1,44             | 16,2 | 0,48             | 0,11 | 4,5                                     | 21,5 | 98,85 |
| 25-WW                       | 0,83              | 4,59 | 11,1                           | 38,7             | 0,13                          | 2,19             | 16,4 | 0,55             | 0,12 | 5,87                                    | 18,2 | 98,68 |
| 25-WS                       | 1,00              | 4,97 | 10,3                           | 42,3             | 0,13                          | 1,93             | 15,3 | 0,52             | 0,1  | 5,00                                    | 17,4 | 98,95 |
| 26-WS                       | 0,69              | 4,33 | 5,88                           | 36,1             | 0,11                          | 1,03             | 23,7 | 0,31             | 0,09 | 2,87                                    | 23,5 | 98,61 |
| 27-WW                       | 1,35              | 2,78 | 22,1                           | 52,7             | 0,23                          | 3,62             | 0,88 | 0,74             | 0,11 | 7,33                                    | 6,6  | 98,44 |
| 27-WS                       | 1,45              | 2,62 | 21,4                           | 53,1             | 0,24                          | 3,51             | 0,91 | 0,72             | 0,11 | 7,11                                    | 6,4  | 97,57 |
| 28-WW                       | 0,64              | 4,1  | 5,54                           | 35,4             | 0,11                          | 1,04             | 23   | 0,3              | 0,09 | 2,61                                    | 23,5 | 96,33 |
| 28-WS                       | 0,53              | 4,35 | 6,99                           | 31,5             | 0,1                           | 1,24             | 24,6 | 0,32             | 0,11 | 3,7                                     | 25,1 | 98,54 |
| 29-WW                       | 0,76              | 3,4  | 7,03                           | 45,3             | 0,12                          | 1,33             | 18,4 | 0,37             | 0,08 | 3,06                                    | 18,7 | 98,55 |
| 29-WS                       | 0,82              | 3,07 | 6,49                           | 44,5             | 0,11                          | 1,23             | 19,7 | 0,33             | 0,09 | 3,00                                    | 19,1 | 98,44 |
| 30-WS                       | 0,86              | 3,50 | 5,42                           | 42,9             | 0,11                          | 0,97             | 21,3 | 0,27             | 0,09 | 2,65                                    | 20,6 | 98,67 |
| 31-WW                       | 0,55              | 6,26 | 7,45                           | 34,9             | 0,11                          | 1,33             | 20,4 | 0,36             | 0,1  | 3,47                                    | 23,8 | 98,73 |

**A 6 Gesamtkohlenstoff TC, Schwefel, Corg (TOC), Bestimmung Calcit und Dolomit mit Carbonatbombe**

A 6.1 Angabe in Gewichtsprozent, n.g. nicht gemessen. Mineralische Feststoffsuspension WW, Waschschlamm WS, Filterkuchen FK.

| Kieswerk Nummer Material | Gesamtkohlenstoff TC | Schwefel S | TOC  | TC - TOC als Karbonat CaCO <sub>3</sub> | Carbonatbombe Calcit | Carbonatbombe Dolomit |
|--------------------------|----------------------|------------|------|---|----------------------|-----------------------|
| 1-WW                     | 2,5607               | 0,3522     | 0,9  | 13,83                                   | 10                   | 4                     |
| 1-WS                     | 2,02                 | 0,10       | 0,23 | 14,91                                   | 10                   | 3                     |
| 4-WW<125µm               | 2,683                | 0,0217     | n.g. |   | n.g.                 | n.g.                  |
| 4-WS                     | 1,6199               | 0,1104     | 0,1  | 12,66                                   | 10                   | 1                     |
| 5-WW<125µm               | 3,0318               | 0,1255     | 0,66 | 19,76                                   | 15                   | 5                     |
| 5-WS                     | 2,2465               | 0,1367     | 0,27 | 16,46                                   | 12                   | 3                     |
| 6-WW                     | 2,8651               | 0,1508     | 1,19 | 13,95                                   | 13                   | 3                     |
| 7-WW                     | 3,3687               | 0,1        | 0,87 | 20,81                                   | 18                   | 2                     |
| 8-WW                     | 2,4448               | 0,142      | 0,76 | 14,03                                   | 7                    | 3                     |
| 9-WW                     | 1,8421               | 0,0425     | 0,11 | 14,43                                   | 12                   | 2                     |
| 10-WW                    | 3,3098               | 0,0705     | 0,31 | 24,99                                   | 21                   | 3                     |
| 10-WS                    | 3,7291               | 0,2462     | 0,41 | 27,65                                   | 23                   | 3                     |
| 11-WW                    | 1,9                  | 0,01       | 0,14 | 14,66                                   | 5                    | 0                     |
| 11-WS                    | 2,177                | 0,0422     | 0,1  | 17,30                                   | 13                   | 2                     |
| 12-WW                    | 2,52                 | 0,05       | 0,09 | 20,24                                   | 15                   | 4                     |
| 13-WW                    | 2,19                 | 0,01       | 0,06 | 17,74                                   | 17                   | 2                     |
| 14-WW                    | 2,27                 | 0,01       | 0,12 | 17,91                                   | 5                    | 3                     |
| 14-WS                    | 0,9299               | 0,0698     | 0,1  | 6,91                                    | 8                    | 1                     |
| 15-WW                    | 3,16                 | 0,01       | 0,06 | 25,82                                   | 21                   | 2                     |
| 16-FK                    | 4,93                 | 0,02       | 0,17 | 39,65                                   | 30                   | 5                     |
| 17-WW                    | 4,46                 | 0,02       | 0,1  | 36,40                                   | 20                   | 6                     |
| 17-WS                    | 4,3542               | 0,0153     | 0,1  | 35,44                                   | 28                   | 5                     |
| 18-WW                    | 6,4126               | 0,0194     | 0,08 | 52,75                                   | 37                   | 11                    |
| 18-WS                    | 6,5259               | 0,0165     | 0,07 | 53,78                                   | 23                   | 24                    |
| 19-WW                    | 4,9814               | 0,0149     | 0,09 | 40,75                                   | 36                   | 6                     |
| 20-WS-Kies               | 5,0188               | 0,015      | 0,08 | 41,14                                   | 28                   | 10                    |
| 20-WS-Splitt             | 6,3436               | 0,0241     | 0,09 | 52,09                                   | 37                   | 13                    |
| 21-WW                    | 6,3957               | 0,015      | 0,08 | 52,61                                   | 25                   | 16                    |
| 22-WW                    | 5,4983               | 0,0141     | 0,09 | 45,05                                   | 22                   | 22                    |
| 23-WW                    | 5,79                 | 0,0187     | 0,08 | 47,56                                   | 19                   | 22                    |
| 23-WS                    | 5,5894               | 0,0239     | 0,08 | 45,89                                   | 29                   | 18                    |
| 24-WW                    | 5,4101               | 0,019      | 0,12 | 44,07                                   | 12                   | 24                    |
| 25-WW                    | 4,3721               | 0,0183     | 0,17 | 35,00                                   | 29                   | 8                     |
| 25-WS                    | 4,2531               | 0,0203     | 0,16 | 34,10                                   | 18                   | 12                    |
| 26-WS                    | 6,16                 | 0,02       | 0,12 | 50,31                                   | 36                   | 14                    |
| 27-WW                    | 0,26                 | 0,01       | 0,14 | 1,00                                    | 0                    | 0                     |
| 27-WS                    | 0,31                 | 0,01       | 0,16 | 1,25                                    | 0                    | 0                     |
| 28-WW                    | 6,12                 | 0,02       | 0,09 | 50,23                                   | 33                   | 13                    |
| 28-WS                    | 6,42                 | 0,03       | 0,16 | 52,15                                   | 39                   | 13                    |
| 29-WW                    | 4,72                 | 0,02       | 0,1  | 38,48                                   | 29                   | 10                    |
| 29-WS                    | 4,9                  | 0,02       | 0,09 | 40,07                                   | 28                   | 7                     |
| 30-WS                    | 5,33                 | 0,02       | 0,07 | 43,82                                   | 35                   | 10                    |
| 31-WW                    | 5,98                 | 0,02       | 0,01 | 49,72                                   | 26                   | 16                    |

## A 7 Qualitative Phasenanalyse der Hauptminerale

A 7.1 Hauptminerale, abgeleitet aus den XRD-Aufnahmen\* mit grober Mengenschätzung. Mineralische Feststoffsuspension WW, Waschschlamm WS, Filterkuchen FK. Zum Vergleich siehe Anlage A 6 Bestimmung Calcit und Dolomit mit Carbonatbombe.

| Kieswerk Nummer<br>Material | Quarz | Calcit | Dolomit | Fsp (Ab/Or) | Ill/Ms | Kln/Chl | Smektit |
|-----------------------------|-------|--------|---------|-------------|--------|---------|---------|
| 1-WW                        | XXXX  | XX     | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 1-WS**                      | 44    | 13     | 0       | 24          | 7      | 11      | n.n.    |
| 4-WW                        | XXXX  | XX     | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 4-WS**                      | 48    | 9      | 0       | 26          | 6      | 11      | n.n.    |
| 5-WW                        | XXXX  | XXX    | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 5-WS                        | XXXX  | XXX    | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 6-WW                        | XXXX  | XX     | x       | X           | x      | x       | n.n.    |
| 7-WW                        | XXXX  | XXX    | x       | X           | X      | XX      | n.n.    |
| 8-WW                        | XXXX  | XX     | x       | X           | x      | x       | n.n.    |
| 9-WW                        | XXXX  | XX     | x       | X           | x      | x       | n.n.    |
| 10-WW                       | XXXX  | XXX    | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 10-WS                       | XXXX  | XXX    | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 11-WW                       | XXXX  | X      | n.n.    | X           | x      | X       | n.n.    |
| 11-WS**                     | 49    | 14     | 0       | 20          | 4      | 12      | n.n.    |
| 12-WW                       | XXXX  | XX     | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 13-WW                       | XXXX  | XX     | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 14-WW                       | XXXX  | X      | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 14-WS**                     | 30    | 6      | 0       | 25          | 9      | 28      | n.n.    |
| 15-WW                       | XXXX  | XXX    | x       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 16 FK**                     | 38    | 31     | 3       | 14          | 3      | 11      | n.n.    |
| 17-WW                       | XXXX  | XXX    | X       | X           | x      | X       | n.n.    |
| 17-WS                       | XXXX  | XXX    | X       | X           | x      | x       | n.n.    |
| 18-WW                       | XXXX  | XX     | XX      | X           | x      | x       | n.n.    |
| 18-WS                       | XXX   | XXX    | XXX     | X           | x      | XX      | n.n.    |
| 19-WW                       | XXX   | XXX    | X       | X           | x      | XX      | n.n.    |
| 20-WS-Kies                  | XXX   | XXX    | XX      | X           | x      | X       | n.n.    |
| 20-WS-Splitt                | XX    | XXX    | XX      | X           | n.n.   | X       | n.n.    |
| 21-WW                       | XXX   | XXXX   | XXXX    | X           | x      | X       | n.n.    |
| 22-WW                       | XXX   | XXX    | XXXXX   | X           | X      | X       | n.n.    |
| 23-WW                       | XXX   | XXX    | XXXXX   | X           | X      | XX      | n.n.    |
| 23-WS                       | XXXX  | XXX    | XXX     | X           | x      | XX      | n.n.    |
| 24-WW                       | XXXX  | XX     | XXXXX   | X           | x      | X       | n.n.    |
| 25-WW                       | XXXXX | XXX    | XX      | X           | X      | XX      | n.n.    |
| 25-WS                       | XXXXX | XXX    | XX      | X           | X      | XX      | n.n.    |
| 26-WS                       | XXXX  | XXXX   | XX      | X           | x      | XX      | n.n.    |
| 27-WW                       | XXXX  | n.n.   | n.n.    | XX          | x      | XX      | n.n.    |
| 27-WS**                     | 21    | 0,3    | 0       | 28          | 14     | 34      | n.n.    |
| 28-WW                       | XXXX  | XXXX   | XX      | X           | x      | XX      | n.n.    |
| 28-WS                       | XXX   | XXXX   | XX      | X           | x      | XX      | n.n.    |
| 29-WW                       | XXXX  | XXX    | XX      | X           | x      | X       | n.n.    |
| 29-WS                       | XXXX  | XXX    | XX      | X           | x      | X       | n.n.    |
| 30-WS                       | XXXX  | XXX    | XX      | X           | x      | x       | n.n.    |
| 31-WW                       | XXX   | XXX    | XXX     | X           | x      | x       | n.n.    |

\* XXXXX sehr viel, XXXX viel, XXX mittel, XX eher wenig, X sehr wenig, x Spuren, n.n. nicht nachgewiesen

\*\* semiquantitative Phasenanalyse an den XRD-Analysen mithilfe der Rietveld-Methode, siehe auch Tabelle 2

## A 8 Rezepturen für Versuche am Kalorimeter

A 8.1. Rezeptur zur Messung der Reaktionswärme von Mischungen aus Waschschlamm, Zement und Wasser.

|    | w/z-Wert | CEM I 42,5 R<br>(Institutszement) | Waschschlamm, 5 d<br>getrocknet bei 40 °C | Wasser | Referenzwasser |
|----|----------|-----------------------------------|---|--------|----------------|
| 1. | 0,5      | 3 g                               | 0,0 g                                     | 1,5 g  | 2,04 g         |
| 2. | 0,5      | 2,4 g                             | 0,6 g                                     | 1,5 g  | 2,04 g         |
| 3. | 0,67     | 2,4 g                             | 0,6 g                                     | 2 g    | 2,54 g         |
| 4. | 1        | 2,4 g                             | 0,6 g                                     | 3 g    | 3,54           |
| 5. | 1        | 1,6 g                             | 0,4g                                      | 2 g    | 2,36 g         |

### A 8.2 Rezeptur R 3 Test

| Rezeptur für K-Lösung |                                     |   |           |
|-----------------------|-------------------------------------|---|-----------|
|                       | KOH (Plätzchen), $\geq 85\%$ , Roth | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Pulver), $\geq 99\%$ , Roth | VE Wasser |
|                       | 0,1578 g                            | 0,7765 g  | 30 g      |

| Rezeptur für Mischung              |   |  |                |
|------------------------------------|---|--|----------------|
| Ausgangsmaterial<br>(Waschschlamm) | Ca(OH) <sub>2</sub><br>$\geq 96\%$ p.a., Roth | Lösung aus KOH, K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> und<br>Wasser | Referenzwasser |
| 6,25 g                             | 18,75 g                                       | 55,93 g  | 9,3 g          |

A 8.3 Rezeptur zur Messung der Reaktionswärme von Mischung aus calciniertem Waschschlamm und Wasser

| Waschschlamm, calciniert | Wasser | Referenzwasser |
|--------------------------|--------|----------------|
| 2 g                      | 2 g    | 2,36 g         |

**A 9 Rezeptur Mörtelprismen**

| Prismenbezeichnung                                  | CEN Normsand | CEM I 42,5 R | Waschschlamm,<br>1. fünf Tage getrocknet bei 40 °C,<br>gemahlen<br>2. gemahlen bei 700 °C, drei<br>Stunden calciniert | Wasser |
|---|--------------|--------------|---|--------|
| Vergleichsprisma                                    | 1350 g       | 450 g        | 0 g   | 225 g  |
| Prismen mit Waschschlämmen<br>oder inertem Material | 1350 g       | 360 g        | 90 g  | 225 g  |

## A 10 Druckfestigkeitsprüfungen

| Probe                     | Druckfestigkeit [MPa]<br>(Mittelwert aus sechs Einzelwerten, $\pm$ Standardabweichung) |
|---------------------------|--|
| 1-WS-uc**                 | 42,3 $\pm$ 0,8   |
| 1-WS-c700**               | 44,1 $\pm$ 0,5   |
| 4-WS-uc**                 | 40,5 $\pm$ 0,8   |
| 4-WS-c700**               | 43,3 $\pm$ 0,6   |
| 14-WS-uc**                | 41,7 $\pm$ 0,8   |
| 14-WS-c700**              | 48 $\pm$ 0,6   |
| 16-FK-uc**                | 41 $\pm$ 0,9   |
| 16-FK-c700**              | 42,3 $\pm$ 0,7   |
| 17-WS-uc**                | 44,2 $\pm$ 0,8   |
| 17-WS-c700**              | 46,9 $\pm$ 0,4   |
| 23-WS-uc**                | 42,8 $\pm$ 0,8   |
| 23-WS-c700**              | 45,1 $\pm$ 0,4   |
| 25-WS-uc**                | 44,3 $\pm$ 1   |
| 25-WS-c700**              | 46,2 $\pm$ 0,6   |
| 27-WS-uc**                | 41,1 $\pm$ 0,7   |
| 27-WS-c700**              | 46,6 $\pm$ 3,1   |
| 28-WS-uc**                | 41 $\pm$ 0,8   |
| 28-WS-c700**              | 44,5 $\pm$ 0,4   |
| CEM I*                    | 53,3 $\pm$ 0,4   |
| Quarzmehl W12**           | 43 $\pm$ 0,5   |
| Kalksteinmehl Flan 5/74** | 43 $\pm$ 0,7   |

\* Mörtelprismen hergestellt nach DIN EN 196-1 mit CEM I

\*\* Mörtelprismen hergestellt nach DIN EN 196-1, 20 Gew.-% des CEM I durch Waschlamm oder Gesteinsmehl ersetzt

## A 11 Kalkstandard, Silikatmodul, Tonerdemodul und Magnesiumoxidgehalt der Proben

|  |                          |
|--|--------------------------|
|  | überschreitet Richtwert  |
|  | erfüllt den Richtwert    |
|  | unterschreitet Richtwert |

| Kieswerk Nummer, Material | Kalkstandard | Silikatmodul | Tonerdemodul | Magnesiumoxid |
|---------------------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| 1-WW                      | 3,7          | 2,5          | 2,4          | 1,2           |
| 1-WS                      | 4,1          | 5,2          | 3,5          | 1,1           |
| 4-WW<125µm                | 7,2          | 3,3          | 2,7          | 1,6           |
| 4-WS                      | 3,2          | 5,2          | 3,7          | 0,9           |
| 5-WW<125µm                | 6,4          | 2,4          | 1,8          | 1,8           |
| 5-WS                      | 4,8          | 4,9          | 3,1          | 1,1           |
| 6-WW                      | 3,8          | 4,8          | 3,2          | 1,7           |
| 7-WW                      | 6,9          | 3,4          | 2,9          | 1,7           |
| 8-WW                      | 3,1          | 7,3          | 3,5          | 1             |
| 9-WW                      | 3,5          | 10,4         | 3,3          | 0,7           |
| 10-WW                     | 8,1          | 3,6          | 2,5          | 1,6           |
| 10-WS                     | 9,3          | 3,3          | 2,4          | 1,8           |
| 11-WW                     | 4,0          | 5,3          | 2,9          | 1,2           |
| 11-WS                     | 4,7          | 6            | 2,8          | 1,1           |
| 12-WW                     | 6,4          | 3,8          | 2,9          | 1,5           |
| 13-WW                     | 5,1          | 6,2          | 2,8          | 0,8           |
| 14-WW                     | 6,1          | 2,5          | 2,4          | 2,1           |
| 14-WS                     | 2,2          | 2,7          | 2,5          | 2,2           |
| 15-WW                     | 8,0          | 5,3          | 2,8          | 1,3           |
| 16-FK                     | 14,2         | 5,4          | 2,5          | 2             |
| 17-WW                     | 14,0         | 3,2          | 1,6          | 2,1           |
| 17-WS                     | 13,8         | 3,2          | 1,7          | 2,3           |
| 18-WW                     | 22,9         | 4,4          | 2            | 3,8           |
| 18-WS                     | 20,6         | 2,9          | 2,1          | 7,1           |
| 19-WW                     | 16,9         | 3,7          | 1,9          | 2,1           |
| 20-WS-Kies                | 15,7         | 3            | 2,3          | 4,2           |
| 20-WS-Splitt              | 22,3         | 4,3          | 1,9          | 4,2           |
| 21-WW                     | 21,6         | 4,2          | 1,9          | 5,2           |
| 22-WW                     | 16,5         | 2,4          | 2,2          | 7,1           |
| 23-WW                     | 17,6         | 3            | 2            | 7,3           |
| 23-WS                     | 17,8         | 2,9          | 1,9          | 6,1           |
| 24-WW                     | 13,8         | 2,9          | 1,9          | 8             |
| 25-WW                     | 13,1         | 2,3          | 1,9          | 4,6           |
| 25-WS                     | 11,4         | 2,8          | 2,1          | 5             |
| 26-WS                     | 21,5         | 4,1          | 2            | 4,3           |
| 27-WW                     | 0,5          | 1,8          | 3            | 2,8           |
| 27-WS                     | 0,5          | 1,9          | 3            | 2,6           |
| 28-WW                     | 21,4         | 4,3          | 2,1          | 4,1           |
| 28-WS                     | 24,9         | 2,9          | 1,9          | 4,4           |
| 29-WW                     | 13,4         | 4,5          | 2,3          | 3,4           |
| 29-WS                     | 14,7         | 4,7          | 2,2          | 3,1           |
| 30-WS                     | 16,6         | 5,3          | 2            | 3,5           |
| 31-WW                     | 18,7         | 3,2          | 2,1          | 6,3           |

## A 12 Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung mit Werten von Ziegelmassen aus der Literatur

| Hauptelemente in Gew.-%        | Waschschlämme aus diesem Projekt<br>Hauptelemente in Gew.-% |             | Lorenz & Gwosdz, 2003: 410 |                   | Filterkuchen                                   |
|--------------------------------|---|-------------|----------------------------|-------------------|--|
|                                | Mittelwert  | min., max.  | Dachziegelmassen           | Mauerziegelmassen | Beispiel aus der Ziegelindustrie (anonym 2022) |
| GV                             | 15,5  | 6,4 - 25,1  | 5,8 - 9,9                  | 4,2 - 9,1         | 7,16 - 9,03                                    |
| SiO <sub>2</sub>               | 72,7  | 31 - 72,7   | 59 - 70                    | 49,2 - 68         | 63,99 - 68,70                                  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9,3   | 5,3 - 22,1  | 13,2 - 17,9                | 10,2 - 19,4       | 9,92 - 10,96                                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,9   | 1,6 - 7,3   | 4,3 - 6,9                  | 2,7 - 8           | 2,3 - 2,52                                     |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,4   | 0,2 - 0,8   | 0,8 - 1,3                  | 0,3 - 1,7         | 0,343 - 0,384                                  |
| CaO                            | 14,7  | 0,9 - 24,6  | 0,2 - 3,3                  | 0,3 - 9,4         | 6,02 - 8,06                                    |
| MgO                            | 3,01  | 0,7 - 8,0   | 0,8 - 2,7                  | 0,5 - 2,9         | 0,83 - 1,01                                    |
| K <sub>2</sub> O               | 1,8   | 0,9 - 3,6   | 1,7 - 2,7                  | 1,3 - 4           | 2,59 - 2,75                                    |
| Na <sub>2</sub> O              | 1   | 0,5 - 1,9   | 0,2 - 0,8                  | 0,3 - 1,2         | 0,94 - 1,16                                    |
| CaCO <sub>3</sub>              | 25  | 1,5 - 41,8  | 0,2 - 12                   | 0 - 18            |  |
| TC                             | 3,81  | 0,26 - 6,53 | 0,08 - 0,16                | 0,04 - 0,56       |  |
| TOC                            | 0,21  | 0,01 - 1,19 | 0,04 - 0,7                 | 0,04 - 0,7        |  |
| S <sub>tot</sub>               | 0,05  | 0,01 - 0,35 | 0,08 - 0,16                | 0,04 - 0,56       |  |