

Mineralische Rohstoffe in der Ziegelindustrie – Wichtige Parameter in der täglichen Praxis des Geowissenschaftlers (Teil 1)

(erschienen: Ziegelindustrie International ZI – 11/2001)

Dr. Thomas Hatzl, D-München; Dr. Peer-L. Gehlken, D-Ebergötzen

Einleitung

In unserer täglichen Praxis der Rohstoffcharakterisierung und -bewertung für unterschiedlichste, meist tonreiche, mineralische Rohstoffe konzentriert sich die Arbeit häufig auf einige wesentliche Parameter.

Die Aufgabendichte hängt im wesentlichen davon ab, ob es sich um Rohstoffe aus bereits länger im Abbau befindlichen Lagerstätten oder aus Vorkommen handelt, die noch in der Prospektions- bzw. frühen Explorationsphase einer völligen Neubewertung unterzogen werden müssen.

Eine Erstbewertung in der Erkundungs- und frühen Explorationsphase muss eine umfangreiche Charakterisierung umfassen, damit die möglichen Einsatzgebiete und die Bereiche der Aufbereitung, des Ziegelbrandes und der resultierenden Ziegelqualität detailliert erfasst werden können.

Aus dieser Gesamtbetrachtung sollte es das Ziel des Ziegeleibetriebs in Zusammenarbeit mit dem Geowissenschaftler sein, einige wenige aber rohstoffrelevante Parameter herauszuarbeiten, um eine stetige Kontrolle des Rohstoffs für eine kontinuierliche und störungsfreie Ziegelproduktion zu ermöglichen.

Ein immer größeres Problem für die Ziegelproduktion stellen die steigenden Qualitätsanforderungen - vor allem im Dachziegelbereich - der Kunden dar, die kaum Unregelmäßigkeiten der Produkte zulassen. Dies erfordert eine möglichst gleichbleibende Qualität und eine relativ dichte Überwachungsstruktur der verwendeten Rohstoffe. Auch die immer häufiger eingesetzten Qualitäts- und Umweltmanagementsysteme (ISO 14000ff bzw. EG Öko-Audio-Verordnung) verlangen eine kontinuierliche Überwachung und Einstufung der Rohstoffe, damit die Prozesse der Ziegelproduktion möglichst energiesparend und umweltschonend ablaufen können. Da Ziegelrohstoffe in erster Linie natürliche Rohstoffe darstellen, sind, je nach Rohstofftyp, mehr oder weniger relevante Variabilitäten in deren Zusammensetzung zu erwarten.

Die Kontrolle der tolerierbaren Variabilitäten stellt natürlich auch einen wichtigen Kostenfaktor dar. Daher muss es das Ziel sein, sich in der Routinekontrolle auf einige wesentliche Parameter, die individuell auf den jeweiligen Rohstoff abzustimmen sind, zu konzentrieren. Im folgenden sollen diese, aus unseren gewonnenen Erfahrungen der Praxis, wesentlichen Kontrollparameter beleuchtet werden.

Teil 1 (diese Ausgabe) zeigt die generelle Darstellung und Teil 2 (Ausgabe ZI 12/2001) wird an einigen wenigen Beispielen die praktische Anwendung darstellen.

Wichtige Parameter und deren Bedeutung

Ziegelprodukte werden überwiegend aus natürlichen (spezielle Zuschlagstoffe sollen hier nicht näher betrachtet werden) tonmineralhaltigen Rohstoffen hergestellt. Bei diesen Rohstoffen handelt es sich zumeist um Verwitterungsprodukte der unterschiedlichsten Ausgangsgesteine (Magmatite, Metamorphite und Sedimente). Da magmatische Gesteine (z.B. Granite, Vulkanite, etc.) mit sehr variabler primärer Zusammensetzung häufig die Ausgangsgesteine für Ziegelrohstoffe sind, ist verständlich, dass die stofflichen Charakteristika bei der Verwitterung dieser Magmatite zu „Tonen“ sich ebenfalls sehr variabel darstellen können. Das bedeutet, dass hier vor allem die mineralogische Zusammensetzung der Rohstoffe ein entscheidender Faktor ist.

Weitere wichtige Rohstofftypen werden von sedimentär umgelagerten und angereicherten „Tonvorkommen“ (z.B. Auelehme) bestimmt. Auch hier sind die Lagerstätten selten homogen aufgebaut. Neben der Mineralogie ist hier vor allem die Korngrößenverteilung ein wichtiger Parameter, da der Transport der Ausgangsmaterialien im jeweiligen Sedimentationsmilieu unterschiedliche Partikelanreicherungen hervorruft.

Das Herausfiltern der wesentlichen Parameter der unterschiedlichen Rohstofftypen stellt einen wichtigen Teilbereich (hier Punkt 2) in einem Gesamtzusammenhang dar, den man folgendermaßen komprimiert darstellen kann:

1. Aufnahme und Beurteilung der Rohstofflagerstätte
 - *Lagerungsverhältnisse und Vorräte*
 - *Repräsentative Probenauswahl*
2. **Stoffliche Charakterisierung**
 - ***Korngrößenverteilung***
 - ***Mineralogische Zusammensetzung***
 - ***Korngrößenverteilung***
 - ***Chemische Zusammensetzung***
 - ***Feuchte und strukturell gebundenes Wasser***
 - ***Rohstoffverhalten beim Brand im Labormaßstab***
3. Trocknen und Brand des Rohstoffs in der industriellen Produktion
 - *Reaktionsmechanismen*
 - *Reaktionszwischenprodukte*
 - *Gefügeentwicklung*
4. Produkteigenschaften des Endprodukts Ziegel
 - *Stofflich-mineralogische Zusammensetzung*
 - *Gefügebetrachtung - Porosität und Festphasenverzahnung*
 - *Technische Eigenschaften*

Vor der eigentlichen Charakterisierung des Rohstoffs ist der Aufbau der Lagerstätte und das daraus resultierende Beprobungsraster festzulegen. Eine sinnvolle Beschreibung des Rohstoffs ist nur an Hand einer geeigneten Probenauswahl möglich. Gerade die Probenauswahl (repräsentative Probenmenge und Entnahmestelle) ist eine meist unterschätzte Voraussetzung für eine relevante Bewertung der Ergebnisse.

Korngrößenverteilung

Ein sehr wichtiger Parameter für die Beurteilung von Ziegelrohstoffen stellt die Verteilung des Korngrößenspektrums dar. Hier hat sich vor allem die Betrachtung der Fraktionen in den Bereichen $< 2 \mu\text{m}$, $2 - 20 \mu\text{m}$ und $> 20 \mu\text{m}$ [1,2] durchgesetzt.

Die Korngrößenanalyse wird im wesentlichen mittels zweier genereller Verfahren durchgeführt: Sedimentationsverfahren und Lasergranulometrie. All diese Verfahren „kämpfen“ mit dem Problem, dass die Auswertung grundsätzlich auf der Basis der Berechnung von idealen kugelförmigen Kornformen ausgeht und Tonminerale (bis auf seltene Ausnahmen) immer blätchenförmigen Habitus besitzen, also eine stark flächenbetonte Charakteristik aufweisen. Daher kann man sich immer nur mittels einem idealisierten Bild der Korngrößenbetrachtung annähern. Die Lasergranulometrie, die zusätzlich auf dem optischen Brechungsindex des Materials basiert, hat zwar den Vorteil, dass sie schnell durchzuführen ist, sie besitzt aber den Nachteil, dass die vorherige Aufbereitung des Probenmaterials mittels Ultraschall (bei zu intensiver Einwirkung) die Schichtpakete in unbekannter Weise zerstören kann und daher das Korngrößenspektrum vor der Messung verändert werden kann.

Die Sedimentationsverfahren lassen sich wieder in mehrere Unterverfahren aufteilen: die Siebanalyse für die gröberen Bestandteile, das Aräometerverfahren (DIN 18123), der Sedigraph, die Sedimentationswaage und die Pipettanalyse ($< 63 \mu\text{m}$), das Atterbergverfahren ($2 - 63 \mu\text{m}$) und das Zentrifugenverfahren ($< 2 \mu\text{m}$). Die meisten Sedimentationsverfahren (Siebanalyse, Pipettanalyse, Atterbergverfahren und Zentrifugenverfahren) bieten den großen Vorteil, dass unterschiedliche Fraktionen der Probe gewonnen werden können (effektive Korngrößentrennung) und damit für weitere Untersuchungen, zum Beispiel der Bestimmung des Mineralbestandes, zur Verfügung stehen. Dies ist vor allem für die Fraktionen $< 2 \mu\text{m}$ von großem Interesse. Der Nachteil dieser Verfahren liegt in der aufwendigen Aufbereitung der Proben (Dispergierung, unter Umständen Entfernen der Bindemittel, Filtri-

erung, Trocknung, etc.) und z.T. zeitaufwendigen Durchführung der Fraktionsauftrennung (z.B. Fallzeiten im Atterbergzylinder).

Natürlich sollten auch die groben Anteile (v.a. Karbonate, Organik etc.) erfasst werden, damit die nötigen Aufbereitungsschritte (Brechen, Kollern, Walzen) bis zum Pressverfahren beurteilt werden können.

Von der Korngrößenverteilung werden insbesondere die Menge des Anmachwassers, das Schwindungsverhalten, die Trocknungseigenschaften und das Sinterverhalten beeinflusst. Ganz entscheidend ist dabei natürlich festzustellen, welche Minerale in welchen Fraktionen (v.a. in den Tonfraktionen $< 2 \mu\text{m}$) in welchen Verhältnissen zueinander vorkommen (Reaktionsmechanismen beim Brand!).

Mineralogische Zusammensetzung

Es soll hier nur kurz auf die Methodik zur Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung eingegangen werden, da es eine Vielzahl von detaillierten Veröffentlichungen gibt, welche die Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Methoden beschreiben [zum Beispiel: 3, 4, 5, 6].

Zur Bestimmung des Mineralbestandes haben sich insbesondere die Röntgendiffraktometrie (Röntgenbeugung, XRD; an der unveränderten Probe sowie am luftgetrockneten und glycolisierten Texturpräparat) und die Fourier Transform Infrarotspektroskopie (FTIR) als geeignete Methoden herauskristallisiert. Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie lassen sich zwar zu einer relativ großen Probenmenge (mehrere hundert Milligramm; repräsentative Probe) analysieren, sie stellt aber hohe Anforderungen an die Präparation (zum Beispiel: Herstellung der Texturpräparate, Glykol-Bedampfung zur Unterscheidung der innerkristallin quellfähigen und nicht quellfähigen Dreischichtminerale, Erhitzen auf ca. 550°C zur Unterscheidung Kaolinit / Chlorit) und die Interpretation der Ergebnisse (Schwierigkeiten beim Auftreten von Mischkristallen, schlecht- und feinkristallinen Substanzen etc.).

Bei der Infrarotspektroskopie können dagegen nur sehr kleine Probenmengen eingesetzt werden (wenige Milligramm), wodurch es leicht zu Fehlern bei der Herstellung repräsentativer Proben (Homogenisierung) kommen kann. Mit Hilfe der Infrarotspektroskopie lassen sich aber neben gut kristallinen auch schlecht kristalline und amorphe anorganische Bestandteile und darüber hinaus auch organische Substanzen identifizieren und sogar quantifizieren.

Durch die Kombination der röntgendiffraktometrischen und infrarotspektroskopischen Bestimmungsverfahren wird es möglich, die modalen (wahren) Zusammensetzungen der Rohstoffe mit hinreichender Genauigkeit zu erfassen und auch mit der chemischen Zusammensetzung zu korrelieren [7].

Des Weiteren können indirekte Bestimmungsmethoden eingesetzt werden, die Hinweise auf bestimmte Mineralphasen geben. Darunter fallen unter anderem die Differenzthermoanalyse (DTA) und die Thermogravimetrie (TG), mittels derer sich Veränderungen des Stoffbestandes beim Ausheizen von Zimmertemperatur bis über 1000°C bestimmen lassen. Dabei werden vor allem das Austreiben von adsorptiv gebundenem Wasser, von strukturell gebundenem Wasser (z.B. Kristallwasser von Gips und Hydroxylgruppen der Tonminerale), von CO_2 -Gruppen (Karbonate) und Reaktionsabläufe (Bildung von Kalksilikaten aus Karbonaten und Quarz) betrachtet. All diese exothermen und endothermen Reaktionsmechanismen sind für unterschiedliche Mineralphasen und deren Kombinationen bei mehr oder weniger bestimmten Temperaturen typisch.

Weitere ins Detail gehende Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Mineralogie sind die Rasterelektronenmikroskopie, die Transmissions-elektronenmikroskopie, die Bestimmung des Adsorptionsverhaltens der Tonminerale von bestimmten Stoffen (Alkylammoniummethode) und andere Spezialverfahren (z.B. Bestimmung der spezifischen Oberfläche und des Kationenaustauschvermögens).

Einige wichtige Mineralphasen und ihre ziegeltechnische Bedeutung sollen im folgenden Abschnitt kurz beschrieben werden. Der Stoffbestand (Minerale, amorphe und organische Bestandteile) stellt den bestimmenden Faktor für die Verarbeitung der Rohstoffe in der

Ziegelindustrie dar. Alle Bereiche der Ziegelherstellung vom Abbau des Rohstoffs bis zum Ziegelbrand (Trocknung, Formgebung, Brennverhalten, Energieeinsatz) und die technischen Eigenschaften des Ziegelproduktes (Farbe, technische Eigenschaften) sind davon abhängig [8,9].

Die wichtigsten Minerale der Ziegelrohstoffe sind die Tonminerale. Die Begriffe „Ton“ und „Tonmineral“ werden leider nicht immer eindeutig verwendet. Der Begriff „Ton“ belegt im wesentlichen ein Material, das gut bildsam ist, aus feinkörniger Matrix und vorwiegend aus Tonmineralen besteht. Die „Tonfraktion“ als Korngrößenbezeichnung belegt hingegen ganz definiert einen Korngrößenanteil von kleiner zwei Mikrometer und der Begriff „Tonmineral“ bezeichnet definierte, meist plättchenförmige Schichtsilikate, in denen SiO_4 -Tetraeder-Schichten mit einer oder zwei Oktaederschichten ($\text{Al}(\text{O}/\text{OH})_6$ oder $\text{Mg}(\text{O}/\text{OH})_6$) verbunden sind. Diese Schichtsilikate können aber durchaus Korngrößen erreichen, die über einem Korndurchmesser von zwei Mikrometer liegen. In der sogenannten „Tonfraktion“ sind dagegen auch andere Mineralgruppen als die der „Tonminerale“ enthalten, wie zum Beispiel Quarz. Man muss bei der Beschreibung eines Rohstoffs die Begriffe also auch klar benutzen und voneinander trennen. Auf eine detaillierte Beschreibung der kristallographischen Charakteristika und chemischen Zusammensetzungen der Minerale muss hier verzichtet werden. Hier steht eine Vielzahl von Arbeiten (z.B. [3, 7, 10]) zur Verfügung.

Die wichtigsten Tonminerale sind die Kaolinminerale (Fireclay und Kaolinit), Smektite (i. w. Montmorillonit), Chlorite und die Glimmermineralanteile < 2 Mikrometer (Muskowit, Illit, Serizit) sowie die Wechsellagerungstonminerale (z.B. Illit-Smektit).

Kaolinminerale sind ein häufiger und wichtiger Bestandteil von Ziegelrohstoffen. Sie bewirken eine hohe Plastizität, gute Formgebung, ca. 3-10 % Trockenschwindung, 2-17 % Volumenschwund bei der Sinterung und verlängern das Erweichungsintervall.

Smektite (z.B. Montmorillonit) werden zumeist nur bis in einen Bereich von ca. 10 % toleriert, da sie einen hohen Anmachwasserbedarf besitzen und thixotrop reagieren (Verpressprobleme). Geringe Anteile erhöhen die Plastizität des Tones. Die lineare Brennschwindung reicht bis zu ca. 20 % und bei Calcitbeimengung kann eine höhere Scherbenfestigkeit erreicht werden.

Illit, Serizit und **Muskowit** sind ebenfalls häufige Bestandteile von Ziegeltonen. Vor allem Illit ist für die Plastizität von Tonen verantwortlich. Sie zeichnen sich alle durch einen relativ hohen Gehalt an Kalium aus, das ein gutes Flussmittel darstellt und eine frühe Schmelzbildung (950-1050 °C) und ein kurzes Sinterintervall (Brennschwindung ca. 9-15 %) bewirkt. Hohe Gehalte an grobkörnigen Glimmern verursachen unerwünschte laminare Pressstrukturen beim Verarbeiten.

Chlorite verhalten sich zum Teil ähnlich wie die Glimmer, vor allem die Magnesiumgehalte (Viskosität der Schmelze wird erhöht) und die Eisengehalte (Hämatitbildung bereits ab ca. 550 °C) stellen wichtige Parameter dar. Brennschwindungen bis zu 15 % sind anzunehmen.

Sowohl in Smektiten, Chloriten als auch in den Glimmermineralen können Eisengehalte im Kristallgitter enthalten sein, die einen hohen Beitrag zur Farbe (Rotfärbung durch Hämatitbildung) des Ziegelproduktes liefern können.

Weitere sehr wichtige Bestandteile von Ziegelrohstoffen stellen die Mineralphasen Quarz, Feldspäte, Karbonate (Calcit, Dolomit und Siderit), Eisenoxide/-hydroxide, Sulfate (Gips), Sulfide (Pyrit), amorphe Phasen (Allophane) und organische Phasen dar.

Quarz tritt neben den Tonmineralen stets in Ziegelrohstoffen auf und kann als Stabilisator des Gesamtsystems betrachtet werden. Bei 573 °C muss der sogenannte „Quarzsprung“ (Umwandlung von Beta- zu Alpha-Quarz) mit entsprechender Volumenänderung beachtet werden. Sind Karbonate im System ist die Bildung von Kalksilikaten zu erwarten. Bei sehr hohen Quarzgehalten wird die Druckfestigkeit im Scherben herabgesetzt.

Feldspäte stellen bei den üblichen Ziegelbrenntemperaturen im wesentlichen inertreaktionsträge Füller dar.

Karbonate sind für die Ziegelherstellung sehr wichtig. Sie besitzen einen erheblichen Einfluss auf die ziegeltechnischen Eigenschaften in der Verarbeitung und in den Produkten. Calcit und Dolomit (sowie untergeordnet Siderit) beeinflussen vor allem die Scherbenroh-

dichte (Porosität und Wasseraufnahme), die Brennfarbe, die Brennschwindung (Dolomit) und die Scherbenfestigkeit. Während des Ziegelbrandes werden zum einen erhebliche Mengen an CO_2 frei, zum anderen reagieren die Karbonate (CaO - und MgO -Anteile) als Flussmittel mit den Silikaten zu sogenannten Kalksilikaten. Gerade die Karbonate sind mit der Infrarotspektroskopie im Detail zu erfassen und ersparen ungenaue (trotz DIN-Norm) Analysen mittels dem sogenannten „Scheibler“-Verfahren. Je nach Komplexität der Rohstoffzusammensetzung können die Karbonate ebenso komplexe Reaktionsmechanismen verursachen. Insbesondere für Karbonat-reiche Rohstoffe sind die TG- und DTA-Analysen unabdingbare Bestandteile der Rohstoffprüfung.

Grobkörnige Karbonatanteile sind unerwünscht, da diese später zu schädlichen Kalkabplatzern (Hydratisierung, Karbonatisierung) führen können.

Eisenoxide/-hydroxide (Hämatit, Goethit, etc.) sind bei möglichst gleichmäßig feiner Verteilung im Zusammenspiel mit Karbonaten ein wichtiger Parameter für die Farbe des späteren Ziegelproduktes [4].

Sulfate (v.a. Gips, Anhydrit) und **Sulfide** (v.a. Pyrit, Markasit) sind generell unerwünschte mineralische Bestandteile, da spätere Ausblühungen am Endprodukt auftreten können und die SO_3 - und SO_2 -haltigen Abgase die Produkte und Anlagen belasten können.

Organische Anteile sind bei geringer Korngröße und gleichmäßiger Verteilung im Rohstoff erwünscht, da sie den Brennstoffeinsatz vermindern helfen. Grobe Anteile stören dagegen den Verarbeitungsprozess. Die Infrarotspektroskopie kann hier im Gegensatz zu den Röntgen-diffraktometerverfahren wesentliche Informationen liefern.

Chemische Zusammensetzung

Aus den oben beschriebenen mineralogischen Komponenten resultiert auch die chemische Zusammensetzung der Rohstoffe. Hier ist es unseres Erachtens sehr wichtig, klar zu stellen, dass in den Mineralen die Elemente überwiegend oxidisch gebunden sind (z.B. SiO_4 -Tetraeder-Schichten in den Tonmineralen). Daher sollten die Hauptkomponenten in der Form von Oxiden dargestellt werden (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , K_2O , Na_2O , P_2O_5). Die wesentlichen Spurenelemente (Fluor, Chlor, Schwefel, Übergangs- und Schwermetalle, Uran, Thorium, etc.) werden üblicherweise in Elementdarstellung (F, Cl, S, ...) aufgelistet.

Wichtige Methoden zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung sind in der Praxis vor allem die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA; DIN 51001 bzw. DIN EN 955-5) und für bestimmte Elemente weitere Verfahren wie die nasschemische Analyse, die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS), die Coulometrie und die ICP-Massenspektrometrie (ICP-MS). Im wissenschaftlichen Bereich sind natürlich viele weitere Spezialmethoden anwendbar, sie spielen hier aber praktisch keine Rolle (z.B. die instrumentelle Neutronenaktivierungsanalytik - INAA). Vor allem die RFA bietet das bei weitem größte Potential für eine Multielementanalyse, deren Nachweisgrenze und Messgenauigkeit für den Ziegelrohstoffbereich hinreichend ist. Spezielle Elemente wie F, Cl und S müssen mit gesonderten Verfahren ermittelt werden, da die RFA in der Nachweisgrenze nicht ausreicht und auch bei der Herstellung von sogenannten Schmelztabletten die Gefahr besteht, dass diese Elemente zum Teil oder ganz ausgetrieben werden und dann nicht mehr nachgewiesen werden können.

Aufgrund der möglichen Mineralzusammensetzung der Rohstoffe (s.o.) sind folgende Elementoxidparameter besonders hervorzuheben:

SiO_2 muss auf alle Silikatbestandteile (Quarz, Tonminerale, Feldspäte etc.) aufgeteilt werden und stellt für sich allein keinen spezifischen Parameter zur Rohstoffkontrolle dar.

Al_2O_3 (+ TiO_2 = „Tonerdegehalt“) spiegelt im wesentlichen den Tonmineralgehalt wider. Bei fast reinen Kaolinittonen sind Al_2O_3 -Gehalte bis zu 40 Gew.-% möglich. Allerdings sind u.a. auch Feldspäte (Vorläufer der Tonminerale), sofern diese noch nicht vollständig abgebaut sind, für die Al_2O_3 -Gehalte verantwortlich.

CaO - und MgO -Gehalte wirken vor allem als Flussmittel und reagieren beim Brand mit den Silikaten des Rohstoffs. CaO und MgO sind in erster Linie den Karbonaten zuzurechnen, aber auch Plagioklase und Smektite (CaO) sowie Chlorite, Smektite und Glimmerminerale (MgO) bauen diese Bestandteile in ihr Kristallgitter ein.

Die Alkalioxide K_2O und Na_2O kommen vor allem in Feldspäten (Kali-feldspäte, Albit), in Glimmermineralen (Illit, Serizit, Muskowit) und untergeordnet Smektiten (Montmorillonit) vor. Die Alkalioxide wirken beim Ziegelbrand als Flussmittel und führen daher zu entsprechender Erniedrigung der Schmelzpunkte.

Der Fe_2O_3 -Gehalt stellt einen entscheidenden Parameter zur Färbung (Grad der Rotfärbung) dar. Je nach CaO-Gehalt kann die Färbung des Produkts bereits aus der chemischen Analyse abgeschätzt werden [4].

Bei den Spurenelementen sind vor allem **Fluor, Chlor, Schwefel** und **Vanadium** zu beachten, da hier sowohl die Ofenatmosphäre (Umweltauflagen) als auch die Ziegelprodukte (Ausblühungen) stark beeinträchtigt werden können.

Feuchte und strukturell gebundenes Wasser

Als Ergänzung zur chemischen Zusammensetzung sollten der Trocknungsverlust (DIN 18121 Teil 1) und der Glühverlust (DIN 18128 bzw. DIN 51081) ermittelt werden. Der Trocknungsverlust (bei $105^\circ C$ bestimmt), der den adsorptiv gebundenen Wasseranteil widerspiegelt, kann darüber Aufschluss geben, welche Anmachwassermengen für die Verarbeitung in der Ziegelei benötigt werden. Dieser Parameter verändert sich aber meist sehr stark, da die Rohstoffe häufig zwischengelagert werden.

Der Glühverlust (bei ca. $1050^\circ C$ bestimmt) ist davon hingegen unabhängig und belegt in seiner Gesamtheit unterschiedliche Parameter des Rohstoffs: den ausgeglühten organischen Anteil, den Verlust des strukturell gebundenen Wassers (Kristallwasser in z.B. Gips und Hydroxylgruppen vieler Mineralphasen v.a. der Tonminerale, Glimmer, Eisen- und Aluminiumhydroxide) und den Verlust von CO_2 der Karbonatanteile. Die Glühverlustbestimmung liefert demnach weitere Indizien der Zusammensetzungsparameter. Reiner Kaolinit besitzt zum Beispiel einen Glühverlust (strukturell gebundenes Wasser) von ca. 14 Gew.-%.

Rohstoffverhalten beim Brand im Labormaßstab

Dehnungs- und Schwindungsprozesse sowie endotherme und exotherme Reaktionsmechanismen beim Tempern (routinemäßig bis ca. $1100^\circ C$) lassen ebenfalls Rückschlüsse auf die stoffliche Beschaffenheit des Rohstoffs zu und geben gleichzeitig direkte Hinweise auf die Eigenschaften des Rohstoffs beim Ziegelbrand (z.B. Brennfarbe, Blasenbildung, etc.).

Im wesentlichen sind die Dilatometrie und die Simultanthermoanalyse (STA - Thermogravimetrie kombiniert mit der Differenzthermoanalyse) die häufig eingesetzten Methoden.

Die Simultanthermoanalyse (STA) wird in Anlehnung an DIN 51006/51007 (Standardparameter, Luft als Atmosphäre) durchgeführt.

Hier lassen sich, in Erweiterung zur Bestimmung des Gesamtglühverlustes, über die gesamte Temperaturspanne bis ca. $1100^\circ C$ die einzelnen Veränderungen im Rohstoff beurteilen und direkte Rückschlüsse auf die günstigsten Einstellungen der Ofenanlagen für den Ziegelbrand erfassen.

Rückschlüsse auf Phasen, Phasenumwandlungen, Reaktionskinetik, Stabilität und Reaktivität des Gesamtsystems sind somit möglich. Es ist Ziel exotherme (Kristallisationsvorgänge) und endotherme (Zersetzungs Vorgänge) Reaktionsmechanismen zu erfassen, die wiederum sowohl den Stoffbestand als auch das Verhalten bei der Ziegelproduktion beurteilen lassen.

Die Dilatometermessung (DSA) wird in Anlehnung an DIN 51045 (Standardparameter, Luft als Atmosphäre) vorgenommen. Wesentliche Erkenntnisse der DSA sind auf thermische Längenänderungen wie zum Beispiel der Abgabe von Wasser, dem Quarzprung bei ca. $573^\circ C$, der Bildung von Schmelzphasen und schließlich dem Entstehen von neuen Phasen (z.B. Kalksilikate im Bereich oberhalb von $850^\circ C$) zu gewinnen.

Im Teil 2 (ZI 12/2001) wird für eine Probe beispielhaft das Potential dieser beiden Analyseverfahren dargestellt.

Zusammenfassung

Die Kenntnis der beschriebenen Parameter - der Korngrößenanteile, der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung und des Wassergehalts der Proben - sind in der Praxis der Ziegelbetriebe die wesentlichen Voraussetzungen zur Beurteilung der Rohstoffe. Sobald

der Rohstoff in seiner generellen Zusammensetzung im Detail erfasst ist, kann eine Routinekontrolle die Analyseverfahren auf wenige Methoden einschränken. Erst wenn hier Abweichungen auftreten, sind weitere Untersuchungen zur Bestätigung nötig. Die Einschränkung der Parameter zur Routinekontrolle muss individuell auf den jeweiligen Rohstoff zugeschnitten werden. Dominiert in dem Rohstoff beispielsweise Kaolinit, kann eventuell schon die Bestimmung des Glühverlustes ausreichend sein. Ist der Rohstoff in seiner Zusammensetzung generell sehr komplex zusammengesetzt (unterschiedliche Tonminerale, Karbonate, Feldspäte, Quarz, organische Bestandteile) dann wird man auf eine chemische und/oder mineralogische Charakterisierung als Routinekontrolle zurückgreifen.

Der Teil 2 mit der Darstellung von Rohstoffbeurteilungen an einigen wenigen Beispielen folgt in der ZI-Ausgabe 12/2001.

Literatur

- [1] Niesper, A. A.: „Über das Trocknen von Ziegeltonen“, 153 S., Dissertation – ETH – Zürich, 1958.
- [2] Winkler, H. G. F.: „Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse, Ber. Dt. Keram. Ges., 31, 337-343, Bonn, 1954.
- [3] Jasmund, K. und Lagally, G. (Hrsg.): „Tonminerale und Tone“, 490 S., Steinkopf-Verlag Darmstadt, 1993.
- [4] Hirner, A. V., Rehage, H. und Sulkowski, M.: „Umweltgeochemie“, 836 S., Steinkopf-Verlag Darmstadt, 2000.
- [5] Hiltmann, W. und Stribny, B. (Hrsg.): „Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten“, BGR Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Bd. 5, 297 S., Springer-Verlag Heidelberg, 1998.
- [6] Köster, H. M.: Kritische Bemerkungen zu Methoden der quantitativen Analyse von Tonmineralen. In: Quantitative Tonmineralanalyse, Beiträge zur Jahrestagung, Trier 18.-21.9.1997, J.-F. Wagner (Hrsg.), Ber. Dt. Ton- und Tonmineralgruppe e.V., 5, 24-30, 1997.
- [7] Gehlken, P.-L. und Krakow L.: „Schadensanalyse an Ziegelerzeugnissen mit Infrarotspektroskopie (FTIR)“, ZI-Jahrbuch, S. 41-53, Bauverlag, 2000.
- [8] Bender, W. und Händle, F. (Hrsg.): „Handbuch für die Ziegelindustrie“, Bauverlag GmbH – Wiesbaden/Berlin, 832 S., 1982.
- [9] Schmidt, H.: Neuere Erkenntnisse über den Einfluss des Mineralbestandes auf die stofflichen Eigenschaften von grobkeramischen Massen und Erzeugnissen, Fortschr. Mineral., 59, 227-266, Stuttgart, 1981.
- [10] Gehlken, P.-L.: Quantitative Phasenanalyse sedimentärer Minerale unter Berücksichtigung ihrer kristallchemischen Zusammensetzung. In: Quantitative Tonmineralanalyse, Beiträge zur Jahrestagung, Trier 18.-21.9.1997, J.-F. Wagner (Hrsg.), Ber. Dt. Ton- und Tonmineralgruppe e.V., 5, 14-23, 1997.