

Resource efficiency in the clay brick and tile industry

Part VI: Recycled calcite from marble processing

Ressourceneffizienz in der Ziegelindustrie

Teil VI: Recycling-Calcit aus der Marmorbearbeitung

1 Geological background and site

In the Altmuehl valley, Juma GmbH & Co. KG extracts fine-crystalline flat-cleaving limestones (Plattenkalke) and bedded limestones (Bankkalke), which are sold worldwide under the long-established trade name "Jura-Marble". The company maintains representative offices in Abu Dhabi, Italy, Poland, Russia and South Africa and agencies in Benelux, France and the USA. In quarries covering a total area of around 300 000 m², the raw material is extracted and machine-processed at the facilities in Gungolding. During sawing of the blocks of stone, a white carbonate water suspension (»2) is produced, which is dewatered on a modern membrane filter press to a residual water content of around 21 mass %. The filter cake formed is supplied to the ceramics industry under the trade name "Altmuehl White".

The worked strata of the White Jurassic were formed in a period around 157 to 145 million years ago as the result of combined chemical and clastic sedimentation. At this time, Southern Germany was covered by a shallow sub-tropical shelf sea, connected in the south with the Tethys Sea and an archipelago in the north. With increasing warming, the calcareous deep water of the Tethys was particularly conducive to the formation of light-coloured limestones and marls on the Franconian shelf. The climate was dry and hot. The

1 Geologischer Rahmen und Standort

Im Altmühltal gewinnt die Firma Juma GmbH & Co. KG feinkristalline Platten- und Bankkalke, die unter der traditionellen Handelsbezeichnung „Jura-Marmor“ weltweit vertrieben werden. Das Unternehmen unterhält Repräsentanzen in Abu Dhabi, Italien, Polen, Russland und Südafrika sowie Vertretungen in Benelux, Frankreich und den USA. Auf Steinbruchflächen von insgesamt rund 300 000 m² wird der Rohstoff gewonnen und am Standort in Gungolding einer maschinellen Bearbeitung unterzogen. Beim Sägen der Gesteinsblöcke fällt eine weiße Karbonat-Wassersuspension an (»2), die über eine moderne Membranfilterpresse bis auf Restfeuchten von rund 21 Masse-% entwässert wird. Die dabei entstehenden Filterkuchen werden unter der Bezeichnung „Altmühlweiß“ in der keramischen Industrie angeboten.

Die im Abbau stehenden Schichten des Weißen Jura sind im Zeitraum vor rund 157 bis 145 Millionen Jahren durch kombinierte chemische und klastische Sedimentation entstanden. Zu dieser Zeit war der süddeutsche Raum von einem flachen subtropischen Schelfmeer bedeckt, an das sich im Süden das Thetysmeer und im Norden ein Inselarchipel anschlossen. Das kalkreiche Tiefenwasser der Thetys förderte bei zunehmender Erwärmung auf dem fränkischen Schelf die Bildung heller Kalke und Mergel. Es herrschte trocken-



»1 The Altmuehl Valley is one of the largest active quarrying areas for Jurassic marble in Germany
»1 Das Altmühltal gehört zu den größten aktiven Abbaugeländen für Jura-Marmor in Deutschland

clay content of the marl came from the Central German Ridge and was transported as a near-bed mud flow through the Hesse and Saxony straits. The morphology of the sea bed alternated between shallow platforms and extended deeper trough structures. In the deeper trough structures, especially well-bedded flat-cleaving and bedded limestones were sedimented. On the slopes of the platforms, calcareous algae and siliceous sponges formed thick reef complexes, which rose in the form of domes with diameters of around 500 metres over the sea bed. Today these sponge reefs exist as massive limestones. The thickness of the White Jurassic is a maximum of around 600 metres.

2 Mineralogical composition

The particle size distribution of the filter cake is clearly dominated by the slimes range with an average ultrafines content of $d < 2 \mu\text{m} = 28 \text{ mass } \%$. The content $d > 63 \mu\text{m}$ averages 9 mass %. The maximum particle size is 0.2 mm. In respect of the mineral phases contained, the filter cake is characterized by the clear dominance of carbonate, especially ultrafine calcite, which makes up 98 mass %. The content of phyllosilicates is 1 mass % and consists of mica. In the series of tectosilicates, 1 mass % free silica is contained.

In respect of the element distribution, calcium oxide easily dominates with 53.61 mass % ahead of silica with 2.08 mass %, magnesia with 0.64 mass % and alumina with 0.58 mass %. The filter cake is low in alkaline fluxes. 0.13 mass % silica is detected. Sodium is below the detection limit of 0.03 mass %. The content of organically bonded carbon TOC is 0.23 mass %.

3 Ceramics-related characteristics

Owing to the high content of extremely fine calcite, the filter cake exhibits pseudoplastic behaviour with a plasticity index of $IP = 4.4\%$. The consistency is with values around $IC = 0.60$ in the soft range. With regard to ceramics, the material belongs to the group of inorganic poreformers. In the drying process, the material behaviour is absolutely unproblematic as no plastic clay minerals and mineral phases containing water of crystallization are present. The firing behaviour is dominated by the deacidification of the carbonate at temperatures above 600°C . The endogenous reaction is associated with a loss on ignition of 42.41 mass % and a correspondingly strong pore forming effect.

On account of the low content of alkaline fluxes, the linear firing shrinkage varies depending on the peak tempera-



»2 Sawing of the marble blocks with the production of carbonate water suspension

»2 Sägen der Mamorblöcke mit Anfall der Karbonat-Wassersuspension

heißes Klima. Der Tonanteil der Mergel stammte dabei von der Mitteldeutschen Schwelle und wurde als bodennaher Trübestrom durch die hessische und sächsische Meeresstraße antransportiert. Die Morphologie des Meeresbodens wechselte zwischen seichten Plattformen und ausgedehnten tieferen Wannenstrukturen. In den tieferen Wannenstrukturen kamen vor allem gut geschichtete Platten- und Bankkalke zum Absatz. Auf den Hängen der Plattformen bildeten Kalkalgen und Kieselschwämme mächtige Riffkomplexe, die sich mit Durchmesser von rund 500 Metern kuppelförmig über dem Meeresboden erhoben. Heute liegen diese Schwammriffe als Massenkalk vor. Die Mächtigkeit des Weißen Jura beträgt maximal rund 600 Meter.

2 Mineralogische Zusammensetzung

Die Korngrößenverteilung des Filterkuchens wird klar vom Schlämmerkornbereich mit einem durchschnittlichen Feinstkornanteil von $d < 2 \mu\text{m} = 28 \text{ Masse-}\%$ dominiert. Der Anteil $d > 63 \mu\text{m}$ liegt im Schnitt bei 9 Masse-%. Die maximale Korngröße beträgt 0,2 mm. Hinsichtlich der auftretenden Mineralphasen ist der Filterkuchen durch deutliche Dominanz von Karbonat, speziell feinstem Calcit, charakterisiert, der mit 98 Masse-% nachgewiesen wird. Der Anteil an Schichtsilikaten beträgt 1 Masse-% und besteht aus Glimmer. In der Reihe der Tektosilikate tritt freier Quarz mit 1 Masse-% auf.

In Bezug auf die Elementverteilung dominiert Calciumoxid mit 53,61 Masse-% deutlich vor Siliziumdioxid mit



»3 Secondary raw material as a result of membrane filtration of marble sludge

»3 Sekundärrohstoff durch Membranfiltration von Mamorschlamm

Übersichtslageplan Recycling-Calcit EI 6324



»4 Layout showing recycling of calcite EI 6324

»4 Übersichtslageplan Recycling-Calcit EI 6324

ture within narrow limits between 0.4% at 900°C and 0.8% at 1050°C. The formation of a high-porosity body is reflected in the correspondingly low body densities. These vary depending on the selected peak temperature in the range from 0.95 g/cm³ to 0.99 g/cm³.

Use of the filter cake is seen especially in the production of high thermal insulation backing bricks. The filter cake is very suitable for lowering the body density of the non-porous clay matrix. Technical recommendation: application as inorganic pore-former in batch content between 10 and 20% substitution of slightly plastic loams with the usually much higher body densities. Often preservation of the particle structure as well as linear firing shrinkage is largely possible, which technically simplifies substitution. At the same time the drying shrinkage and drying sensitivity are lowered.

4 Volume availability and final remarks

“Altmuehl White” is a valuable secondary resource, which is recovered by means of membrane filtration from marble sludge (»3). The filter cake is produced continuously. The available annual volume is currently around 20 000 t. The specified data are only guide values and are subject to natural fluctuations. This information is not binding. Supplementary details are available for download at www.zi-online.info.

2,08 Masse-%, Magnesiumoxid mit 0,64 Masse-% und Aluminiumoxid mit 0,58 Masse-%. Der Filterkuchen ist arm an alkalischen Flussmitteln. Kalium wird mit 0,13 Masse-% nachgewiesen. Natrium liegt unterhalb der Nachweisgrenze von 0,03 Masse-%. Der Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff beträgt TOC = 0,23 Masse-%.


3 Keramtechnologische Charakteristik

Durch den hohen Anteil an feinstem Calcit weist der Filterkuchen ein pseudoplastisches Verhalten mit einer Plastizitätszahl von IP = 4,4 % auf. Die Konsistenz liegt mit Werten um IC = 0,60 im weichen Konsistenzbereich. Keramtechnologisch zählt das Material zur Gruppe der anorganischen Porosierungsmittel. Im Trocknungsprozess verhält sich das Material absolut unproblematisch, da plastische Tonminerale und kristallwasserhaltige Mineralphasen fehlen. Das Brennverhalten wird durch die Entsäuerung des Karbonates bei Temperaturen oberhalb von 600°C dominiert. Die endogene Reaktion ist mit einem Glühverlust von 42,41 Masse-% und einem entsprechend starken Porosierungseffekt verbunden.

Wegen des geringen Anteils an alkalischen Flussmitteln variiert die lineare Brennschwindung je nach Spitzentemperatur in engen Grenzen zwischen 0,4 % bei 900°C und 0,8 % bei 1050°C. Die Bildung eines hochporösen Scherbens spiegelt sich in entsprechend geringen Scherbenrohddichten wider. Diese variieren in Abhängigkeit von der jeweils gewählten Spitzentemperatur im Bereich von 0,95 g/cm³ bis 0,99 g/cm³.

Der Einsatz des Filterkuchens wird vor allem bei der Herstellung hochwärmedämmender Hintermauerziegel gesehen. Der Filterkuchen ist hervorragend geeignet, die Scherbenrohddichte der unporosierten Tonmatrix zu senken. Technische Empfehlung: Einsatz als anorganisches Porosierungsmittel mit Versatzanteilen zwischen 10 und 20 % Substitution von leicht plastischen Lehmen mit üblicherweise viel höherer Scherbenrohddichte. Oftmals ist der Erhalt von Kornaufbau sowie linearer Brennschwindung weitgehend möglich, was die Substitution technisch vereinfacht. Gleichzeitig werden die Trockenschwindung und die Trocknungsempfindlichkeit herabgesetzt.

4 Mengenverfügbarkeit und Schlussbemerkungen

Altmühlweiß ist ein wertvoller Sekundärrohstoff, der durch Membranfiltration aus Mamorschlamm gewonnen wird (»3). Der Filterkuchen wird kontinuierlich produziert. Die verfügbare Jahresmenge beträgt derzeit rund 20 000 t. Die angegebenen Daten stellen nur orientierende Richtwerte dar und unterliegen natürlichen Schwankungen. Alle Angaben sind unverbindlich. Ergänzende Informationen stehen zum Download bereit unter www.zi-online.info. 

krakow@rohstoffconsult.de
www.dr-krakow-labor.de