

Resource efficiency in the clay brick and roofing tile industry

Part IV: Recycled marl from dolomite washing

Ressourceneffizienz in der Ziegelindustrie

Teil IV: Recycling-Mergel aus der Dolomitwäsche

1 Geological frame and location

Since 1902 raw dolomite rock has been extracted from Grevenbrueck quarry and processed to high-quality raw materials for the steel and foundry industry. The quarry is operated by Grevenbruecker Kalkwerk GmbH & Co. KG and is located directly on the B 236 road between Finnentrop and Lennestadt. In geological terms, the deposit is situated in the northern part of the Slate Mountains on the right bank of the Rhine, in the outcrop of strata from the Middle to Upper Devonian. Around 385 million years ago, up to 1 000-m-thick reef complexes, that is massive limestones, were deposited by corals and stromatoporids. At that time the area covered by Germany today lay at the southern edge of the Old Red continent and was located geographically somewhat south of the Equator, comparable with where the South Seas are today. As a result of the exchange of calcium ions with magnesium ions, the biogenically sedimentary reef limestone was later transformed into dolomite.

The reserves in this deposit total around 80 mill. t. In dolomite processing, all fines < 40 µm are deslimed and dewatered on a modern membrane filter press to a residual moisture content of around 25 mass %. As a recycled product, considerable volumes of marl filter cake are produced with long-term supply reliability. The filter cake has a plastic consistency and is free of coarse impurities of any type.

1 Geologischer Rahmen und Standort

Seit dem Jahr 1902 werden aus dem Steinbruch Grevenbrück Dolomitrohsteine gewonnen und zu hochwertigen Rohstoffen für die Stahl- und Gießereiindustrie aufbereitet. Der Steinbruch wird von der Grevenbrücker Kalkwerk GmbH & Co. KG betrieben und befindet sich direkt an der B 236 zwischen Finnentrop und Lennestadt. Geologisch liegt die Lagerstätte im nördlichen Teil des rechtsrheinischen Schiefergebirges im Ausstrich von Schichten des Mittel- bis Oberdevons. Vor ungefähr 385 Millionen Jahren sind hier durch Korallen und Stromtoporen bis zu 1 000 m mächtige Riffkomplexe, sogenannte Massenkalk, abgelagert worden. Das Gebiet des heutigen Deutschlands lag zu dieser Zeit am Südrand des sogenannten Old Red Kontinents und befand sich geografisch etwas südlich des Äquators, vergleichbar mit der heutigen Südsee. Durch Austausch von Calcium-Ionen durch Magnesium-Ionen ist der biogen sedimentierte Riffkalk nachträglich in Dolomit umgewandelt worden.

Die Vorräte des Vorkommens betragen rund 80 Mio. t. Im Zuge der Dolomitaufbereitung werden alle Feinanteile < 40 µm abgeschlämmt und über eine moderne Membranfilterpresse bis auf Restfeuchten von rund 25 Masse-% entwässert. Dabei fallen als Recyclingprodukt erhebliche Mengen eines Mergel-Filterkuchens mit langfristiger Liefersicherheit an. Der Filterkuchen hat plastische Konsistenz und ist frei von störenden Grobbestandteilen jeglicher Art.



»1 Extraction of dolomite from the Grevenbrueck quarry in Sauerland
»1 Gewinnung von Dolomit aus dem Steinbruch Grevenbrück/Sauerland



»2 Site plan for the recycling of marl OE 6263
 »2 Übersichtslageplan Recycling-Mergel OE 6263

2 Mineralogical composition

The filter cake has a loam-like particle size distribution with an average fines content of $d < 2 \mu\text{m} = 19 \text{ mass } \%$. The content $d > 63 \mu\text{m}$ averages $6 \text{ mass } \%$. With regard to the mineral phases present, the filter cake is characterized by the clear dominance of carbonates, dolomite being detected as making up $64 \text{ mass } \%$ and calcite with only $2 \text{ mass } \%$. The content of phyllosilicates is $\Sigma \text{ TM} = 23 \text{ mass } \%$ and is predominantly illitic. Innercrystalline swelling clay minerals are generally not detected. In the series of tectosilicates, free quartz is present with only $6 \text{ mass } \%$ as the only mineral phase. Iron is present predominantly in the form of goethite, making up $5 \text{ mass } \%$.

With regard to the element distribution, calcium oxide dominates clearly before silica and magnesia. Iron oxide and alumina are also present as secondary elements. The filter cake has a low content of alkaline flux. $1.20 \text{ mass } \%$ potassium is detected. Sodium is below the detection limit of $0.03 \text{ mass } \%$. The content of organically bonded carbon TOC is $0.16 \text{ mass } \%$.

3 Ceramic technological characteristics

The filter cake is characterized by a soft- to stiff-plastic consistency and can be processed in conventional brickworks preparation plants. It exhibits slightly plastic properties and can be easily dried. During firing, the material is characterized up to around 550°C by only limited releases of OH groups from the adsorption and crystallization water of the present clay materials and from the goethite, which is reflected in an appropriately low loss on ignition of just $3.9 \text{ mass } \%$. Above this temperature, the neutralization of carbonates gradually

2 Mineralogische Zusammensetzung

Der Filterkuchen weist eine lehmähnliche Korngrößenverteilung mit einem durchschnittlichen Feinstkornanteil von $d < 2 \mu\text{m} = 19 \text{ Masse-}\%$ auf. Der Anteil $d > 63 \mu\text{m}$ liegt im Schnitt bei $6 \text{ Masse-}\%$. Hinsichtlich der auftretenden Mineralphasen ist der Filterkuchen durch deutliche Dominanz von Karbonaten charakterisiert, wobei Dolomit mit $64 \text{ Masse-}\%$ und Calcit mit lediglich $2 \text{ Masse-}\%$ nachgewiesen werden. Der Anteil an Schichtsilikaten beträgt $\Sigma \text{ TM} = 23 \text{ Masse-}\%$ und ist überwiegend illitisch. Innerkristallin quellfähige Tonminerale werden in der Regel nicht nachgewiesen. In der Reihe der Tectosilikate tritt freier Quarz mit lediglich $6 \text{ Masse-}\%$ als einzige Mineralphase auf. Eisen liegt überwiegend in Form von Goethit mit $5 \text{ Masse-}\%$ vor.

In Bezug auf die Elementverteilung dominiert Calciumoxid, deutlich vor Siliziumdioxid und Magnesiumoxid. Untergeordnet treten Eisenoxid und Aluminiumoxid auf. Der Filterkuchen ist arm an alkalischen Flussmitteln. Kalium wird mit $1,20 \text{ Masse-}\%$ nachgewiesen. Natrium liegt unterhalb der Nachweisgrenze von $0,03 \text{ Masse-}\%$. Der Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff TOC beträgt $0,16 \text{ Masse-}\%$.

3 Keramtechnologische Charakteristik

Der Filterkuchen ist durch eine weich- bis steifplastische Konsistenz gekennzeichnet und in konventionellen ziegelechnischen Aufbereitungsanlagen zu verarbeiten. Er weist leicht plastische Eigenschaften auf und ist problemlos zu trocknen. Beim Brennen ist das Material bis rund 550°C durch nur geringe Abgaben von OH-Baugruppen aus dem Adsorptions- und Kristallwasser der vorhandenen Tonminerale sowie aus dem Goethit gekennzeichnet, was sich in einem entsprechend geringen Glühverlust von nur $3,9 \text{ Masse-}\%$ widerspiegelt. Oberhalb dieser Temperatur setzt allmählich die Entsäuerung der Karbonate ein, die im Intervall zwischen 600 und 800°C an einem signifikanten endogenen Peak erkennbar und mit einem Glühverlust von $20,8 \text{ Masse-}\%$ korreliert ist. Ab 800°C stellt sich ein maximaler Gewichtsverlust von $29,7 \text{ Masse-}\%$ ein, womit alle Entgasungen abgeschlossen sind.

Wegen des geringen Anteils an alkalischen Flussmitteln variiert die lineare Brennschwindigkeit je nach Spitzentemperatur in engen Grenzen zwischen $0,2 \%$ bei 1000°C und $0,6 \%$ bei 1150°C . Analog stabil reagiert der Scherben in Bezug auf die Wasseraufnahme, die zwischen $41,5 \text{ Masse-}\%$ bei 900°C und $34,4 \text{ Masse-}\%$ bei 1150°C schwankt. Die Bildung eines gleichermaßen stabilen wie auch porösen Scherbens spiegelt sich in entsprechend geringen Scherbenrohdichten wider. Diese variieren in Abhängigkeit von der jeweils gewählten Spitzentemperatur im Bereich von $1,35 \text{ g/cm}^3$ bis $1,39 \text{ g/cm}^3$. Die Scherbenwärmeleitfähigkeit beträgt $0,26 \text{ W/mK}$ bei 950°C Brenntemperatur.

Der Einsatz des Filterkuchens wird vor allem bei der Herstellung hochwärmedämmender Hintermauerziegel



»3 Fired samples
 »3 Brennproben

starts, which can be identified in the range between 600 and 800°C from a significant endogenous peak and correlates with a loss on ignition of 20.8 mass %. From 800°C a maximum weight loss of 29.7 mass % ensues, at which point all degasification is completed.

On account of the low content of alkaline fluxes, the linear firing shrinkage varies depending on the peak temperature within narrow bounds between 0.2% at 1 000°C and 0.6% at 1 150°C. The body exhibits a similarly stable reaction in respect of water absorption, which fluctuates between 41.5 mass % at 900°C and 34.4 mass % at 1 150°C. The formation of equally stable and porous body is reflected in correspondingly low body densities. These vary as a function of selected peak temperature in the range from 1.35 g/cm³ to 1.39 g/cm³. The thermal conductivity is 0.26 W/mK at 950°C firing temperature.


The main use of the filter cake is seen in the production of high thermal insulation backing bricks. The filter cake is ideally suitable for lowering the body density of the non-porous clay matrix. Technical recommendation: use as slightly plastic clay for addition to the batch in percentages between 10 and 30%, substitution of slightly plastic loams and clays with usually much higher body density. Often the preservation of grain structure, plasticity and linear drying and firing shrinkage is possible to a large extent, which technically simplifies substitution.

4 Volume availability and final remarks

The filter cake is produced continuously in the frost-free weather periods. The available annual volume currently amounts to around 50 000 t. The specified data are only guide values for the purpose of orientation and are subject to natural fluctuation. The information provided is not binding. Additional information is available for download at www.zi-online.info.

gesehen. Der Filterkuchen ist hervorragend geeignet, die Scherbenrohddichte der unporosierten Tonmatrix zu senken. Technische Empfehlung: Einsatz als leicht plastischer Zusatzton mit Versatzanteilen zwischen 10 und 30 %, Substitution von leicht plastischen Lehmen und Tonen mit üblicherweise viel höherer Scherbenrohddichte. Oftmals ist der Erhalt von Kornaufbau, Plastizität sowie linearer Trocken- und Brennschwindung weitgehend möglich, was die Substitution technisch vereinfacht.

4 Mengenverfügbarkeit und Schlussbemerkungen

Der Filterkuchen wird in der dauerfrosthfreien Witterungsperiode kontinuierlich produziert. Die verfügbare Jahresmenge beträgt derzeit rund 50 000 t. Die angegebenen Daten stellen nur orientierende Richtwerte dar und unterliegen natürlichen Schwankungen. Alle Informationen sind unverbindlich. Ergänzende Informationen stehen zum Download bereit unter www.zi-online.info. 

krakow@rohstoffconsult.de

www.dr-krakow-labor.de
