

## ORIGINAL ARTICLE



# Verbesserung der CO<sub>2</sub>-Bilanz von Kalksandsteinen durch den Einsatz von Sägeschlamm als Optimierungszuschlag

Marcel Laabs<sup>1</sup> | Zakaria Istanbuly<sup>2</sup> | Wolfgang Eden<sup>2</sup> | Bernhard Middendorf<sup>1</sup>

## Korrespondenz

Marcel Laabs  
Universität Kassel  
Institut für Konstruktiven Ingenieurbau  
Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie  
Mönchebergstraße 7  
D-34125 Kassel, Germany  
E-Mail: [laabs@uni-kassel.de](mailto:laabs@uni-kassel.de)

<sup>1</sup> Universität Kassel, Institut für Konstruktiven Ingenieurbau, Kassel, Deutschland

<sup>2</sup> Forschungsvereinigung Kalksand e.V., Hannover, Deutschland

## Kurzfassung

Rund 20% der aus den Rohstoffen Kalk, Sand und Wasser hergestellten Kalksandsteine (KS) in KS-XL-Formaten werden zur Vorkonfektionierung gesägt. Dabei fallen in den KS-Werken insgesamt rd. 20.000 t Sägeschlämme pro Jahr an, die derzeit keiner gezielten Verwendung zugeführt werden. Allerdings handelt es sich dabei bereits unter Einsatz von CO<sub>2</sub>-intensivem Branntkalk gehärtetes Material, welches als Optimierungszusatz genutzt werden kann.

Insgesamt 13 verschiedene Sägeschlämme (SäS) wurden hinsichtlich ihrer Eignung chemisch-mineralogisch charakterisiert. Anschließend wurden diese zur Reduzierung der Branntkalkdosis für die KS-Herstellung genutzt. Dazu wurden Versuchsbedingungen und Rezepturen systematisch variiert, wobei die Versuche auf Labor-, Technikums- und Werksebene durchgeführt wurden.

Im Optimalfall können bis zu 2 M.-% des eingesetzten Branntkalks durch SäS substituiert werden, ohne die Eigenschaften der KS negativ zu beeinflussen. In manchen Fällen können Eigenschaften wie Druckfestigkeit und Porosität sogar positiv beeinflusst werden. Durch den vergleichsweise geringen zusätzlichen Aufwand, um die entsprechenden SäS in den Herstellungsprozess einzubinden, können so Produktionskosten und CO<sub>2</sub>-Emissionen gesenkt werden.

## Schlüsselwörter

Kalksandstein, Sägeschlamm, KS, Branntkalk

## 1 Einleitung

Kalksandsteine werden aus den Rohstoffen Kalk, Sand und Wasser hergestellt. Nach Dosieren und Mischen der Rohstoffe werden diese in Formwerkzeugen mechanisch verdichtet und hydrothermal in Autoklaven gehärtet. Die Dampfhärtung findet nach dem Aufheizen und vor dem Entspannungsvorgang bei einer Temperatur von rd. 200 °C und bei einem Druck zugehörigen Sattedampfdruck von 16 bar unter Wasserdampf statt. Dadurch entstehen aus der von der Gesteinskörnung gelösten Kieselsäure zusammen mit dem zum Kalkhydrat abgelöschten Branntkalk CSH-Phasen (Calciumsilikathydrat), die eine dauerhafte Verkittung des Gefüges bewirken und somit für die Festigkeit des Steines sorgen [1].

Rund 20% aller hergestellten KS-XL-Formate werden gemäß Verlegeplänen mittels Sägen vorkonfektioniert. Dabei entstehen pro Jahr insgesamt rd. 20.000 t Sägeschlämme, die bereits gehärtete CSH-Phasen, sowie fein aufgemahlene silikatische Komponenten enthalten. Diese

können somit nicht nur als Kristallkeime und damit als Branntkalkersatz genutzt werden, sondern auch zugekaufte Füllstoffe potenziell ersetzen.

## 2 Proben und Analyse

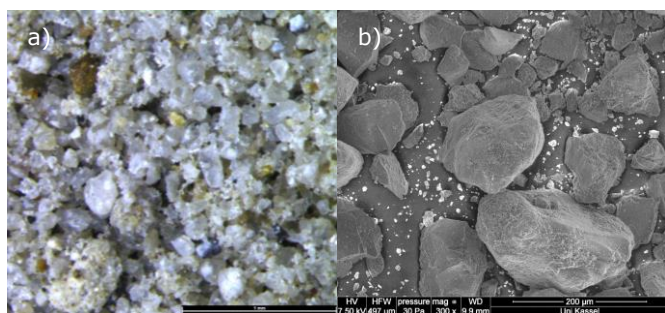
Zunächst wurden sowohl die 13 Sägeschlämme aus 12 KS-Werken als auch die anderen Rohstoffe (Sande, Branntkalk, Quarzmehl) analysiert. Zu den Untersuchungsmethoden gehörten die Betrachtung unter dem Lichtmikroskop, sowie mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM), die Korngrößenverteilung mittels Siebung oder Lasergranulometer, die simultane thermische Analyse, sowie die quantitative Bestimmung der kristallinen Phasen mittels Röntgendiffraktometrie und anschließender Rietveld-Verfeinerung.

Im Labormaßstab wurden Suspensionen aus Branntkalk/Sägeschlamm, Quarzmehl und Wasser mit unterschiedlichen CaO/SiO<sub>2</sub> (C/S) Verhältnissen autoklaviert und hinsichtlich der Phasenentwicklung und Morphologie sowohl als Suspension, als auch als getrocknetes Pulver analysiert. Im Technikumsmaßstab wurden 40 verschiedene Kalksandsteinmuster mit CL90 und SäS (SäS sind keine Kalkträger) (festgelegte Kalkdosis von 7 M.-%), sowie natürlichen Sanden bei gleichem Pressdruck, Härte- druck und gleicher Härte- dauer hergestellt. Zur Phasenent- wicklung wurden weitere Eigenschaften wie Rohdichte, Porosität (Quecksilberdruckporosimetrie) und Druckfestig- keit untersucht. Ebenso wurde das Gefüge mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie bewertet. Die Bestim- mung des Freikalk-Gehaltes wurde mittels differenzieller Thermoanalyse (DTA) durchgeführt. Anschließend wurden auf Werksebene Funktionsmuster von Kalksandsteinen hergestellt, die in gleicher Weise wie die Technikumsserien charakterisiert wurden.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Sägeschlämme

Die untersuchten Sägeschlämme haben größtenteils die gleiche Phasenzusammensetzung. Quarz ist dabei die Phase mit den höchsten Anteilen, die Gehalte an Calcit (zwischen ca. 1 und 17 M.-%) und Tobermorit (zwischen 1 und 13 M.-%) liegen teilweise in zweistelligen Prozent- bereichen. Zu den anderen Phasen gehören Dolomit, Cris- tobalit, sowie Silikate wie Feldspäte (Alkalifeldspäte und Plagioklase), Merwininit und Tonminerale (Glimmer, Chlorit, Chamosit). Mit einer Größe im mm-Bereich sind Quarzkör- ner erkennbar. Bei höheren Vergrößerungen sind auf an- gelösten Quarzkörnern säulenförmige CSH-Phasen er- kennbar. Die Morphologie der Quarzkörner innerhalb der Sägeschlämme unterscheiden sich untereinander. Teil- weise sind die Körner gerundet, bei manchen Sägeschläm- men sind diese subangular und zeigen deutliche Kanten aufgrund des für Quarz typischen, muscheligen Bruches. Abbildung 1 zeigt beispielhaft eine LM- sowie eine REM- Aufnahme eines Sägeschlammes.



**Abbildung 1** a) lichtmikroskopische Aufnahme (Maßstab  $\pm 1$  mm) und b) REM-Aufnahme (Maßstab  $\pm 200$   $\mu$ m) des SäS 1

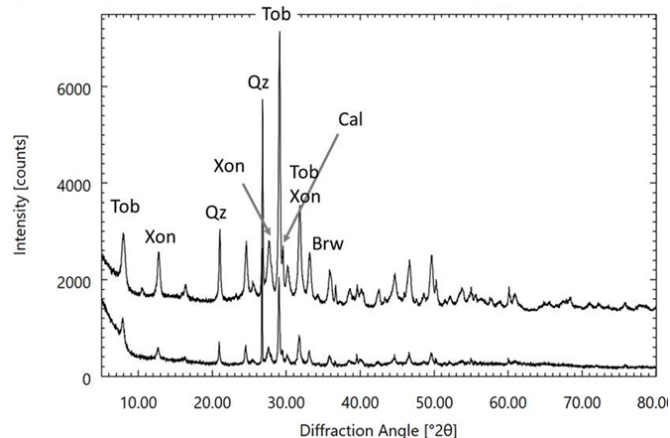
Die mittels Lasergranulometrie bestimmte Korngrößenverteilung zeigt, dass bis auf eine Ausnahme die maximale Korngröße unter 1,5 mm liegt. Tabelle 1 zeigt die charakteristischen Kennwerte der eingesetzten Sägeschlämme.

**Tabelle 1** Kennwerte der Korngrößenverteilung der Sägeschlämme

SäS	D <sub>10</sub> [ $\mu$ m]	D <sub>50</sub> [ $\mu$ m]	D <sub>90</sub> [ $\mu$ m]
1	28,8	131,7	490,3
2	63,7	155,1	290,8
3	2,0	38,4	814,2
4	19,5	93,2	283,8
5	3,2	106,2	3.000
6	2,2	54,6	832,6
7	1,8	26,8	927,7
8	4,0	124,8	1.056,0
9	3,2	119,0	1.408,0
10	1,8	32,3	1.148,0
11	6,0	130,7	1.072,0
12	8,6	96,6	226,0
13	18,3	200,2	1.474,0

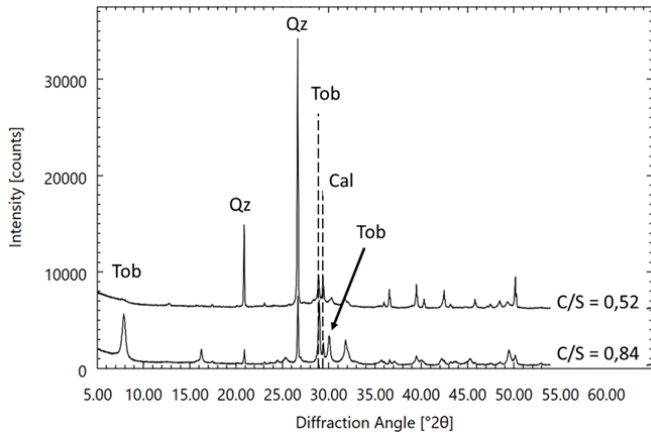
#### 3.2 Laborserien

Die Phasenentwicklung wurde nach Autoklavierung der Suspensionen mit zwei Kalksorten (CL80 und CL90), fünf Sägeschlämmen sowie Quarzmehl und unterschiedlichen C/S-Verhältnissen an insgesamt 42 Proben röntgendiffrakto- metrisch untersucht. Dabei wurden sowohl die Suspen- sionen als auch die anschließend getrockneten Proben un- tersucht. Zu den identifizierten Phasen gehören in (in absteigender Häufigkeit) Quarz, Tobermorit, Calcit, Dolo- mit, Xonotlit, Katoit, und teilweise Silikate und Freikalk, siehe Beispiel in Abb. 2.



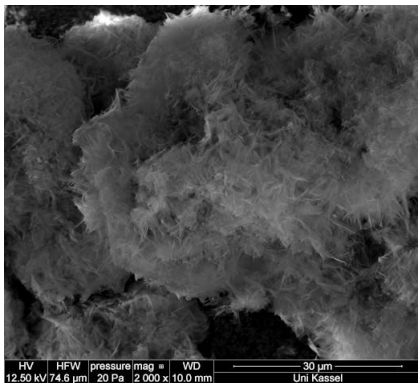
**Abbildung 2** Qualitative XRD-Analyse der getrockneten Probe (obere) und der Suspension (unteres Diffraktogramm). Tob=Tobermorit, Xon=Xonotlit, Qz=Quarz, Cal=Calcit, Brw=Brownmillerit

Mit steigendem C/S-Verhältnis geht eine deutliche Verän- derung bei der Phasenbildung während der Autoklavierung einher. Abbildung 3 zeigt die XRD-Messungen von zwei ge- trockneten Proben nach der Autoklavierung. Die zuneh- mende Tobermorit-Bildung bei höherem C/S-Gehalt (0,84) ist deutlich sichtbar.



**Abbildung 3** Qualitative XRD-Analyse von Laborserien mit einem C/S-Verhältnis von 0,52 (oberes) und 0,84 (unteres Diffraktogramm)

Die Bildung von CSH-Phasen wurde auch bei einem Sägeschlamm-Anteil von bis zu 2 M.-% nicht eingeschränkt, was anhand von REM-Bildern nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 4).

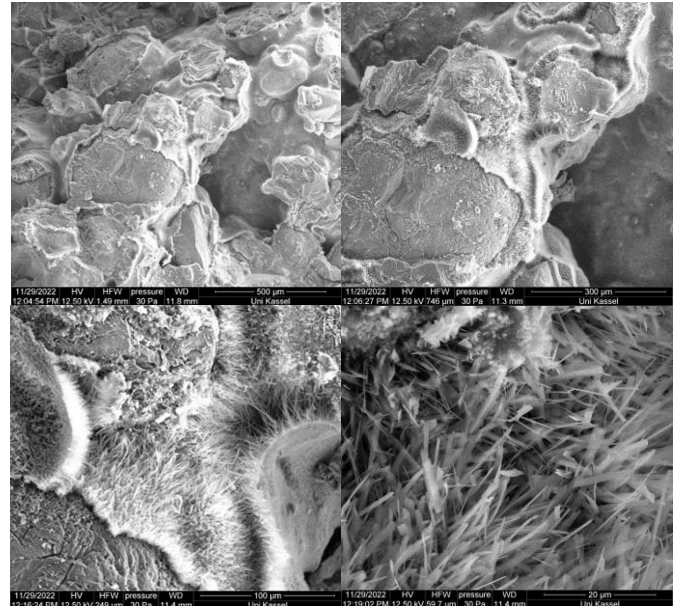


**Abbildung 4** REM-Aufnahme einer autoklavierten und anschließend getrockneten Probe mit einem Sägeschlamm-Anteil von 4 M.-%

Insgesamt zeigten die Laborversuche, dass auch bei einem hohen Anteil von Sägeschlamm eine ausreichende Ausbildung von CSH-Phasen stattfindet.

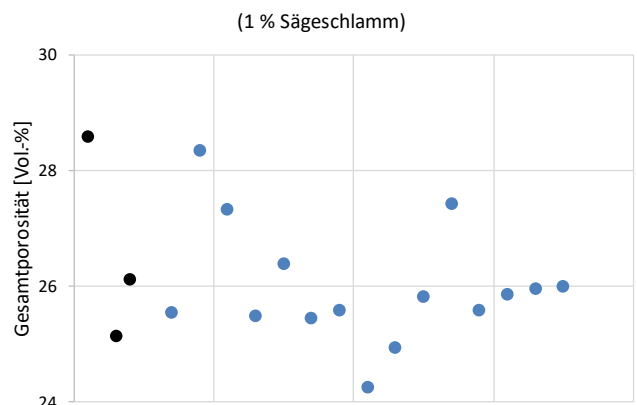
### 3.3 Technikumsserien

Aufbauend auf den Autoklavierungsversuchen wurden 40 verschiedene Musterserien mit den 13 unterschiedlichen Sägeschlämmen und verschiedenen Anteilen (jeweils 1 und 2 M.-%) bei gleichbleibender Kalkdosis (7 M.-%, mit Ausnahme von zwei Nullserien mit 5 M.-% CL90 zum Vergleich) hergestellt und anschließend charakterisiert. Bei allen Proben wurden ähnliche Phasenzusammensetzungen nachgewiesen (mit abnehmender Häufigkeit): Quarz, Silikate (Feldspäte und Tonminerale), Tobermorit, sowie Calcit (teilweise auch Dolomit). Auch bei einem vergleichsweise hohen Sägeschlamm-Gehalt von 2 M.-% wurde Tobermorit nachgewiesen. Dabei machte es keinen Unterschied, welcher Sägeschlamm verwendet wurde. Abbildung 5 zeigt zwei REM-Bilder derselben Position einer Probe, die mit einem Anteil von 1 M.-% Sägeschlamm hergestellt wurden. Die CSH-Phasenbildung auf den angelösten Quarzkörnern ist deutlich zu erkennen.



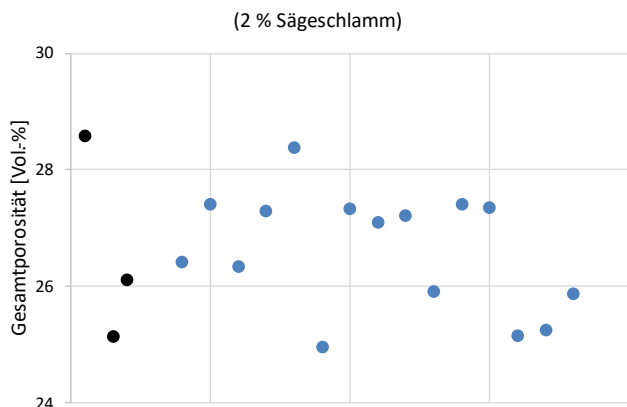
**Abbildung 5** REM-Aufnahmen einer KS-Technikumsserie mit 1 M.-% Sägeschlamm

Die Gesamtporosität der Proben liegen zwischen 22,5 und 32,2 Vol.-%. Tendenziell sinkt die Porosität bei einem SäS-Anteil von 1 M.-% erwartungsgemäß etwas ab, während bei einem Gehalt von 2 M.-% die Porosität leicht steigt und damit etwa wieder auf dem Niveau der Nullserien liegt. In Abbildung 6 sind die Gesamtporositäten der Technikumsserien bei einem SäS-Gehalt von 1 M.-% dargestellt.



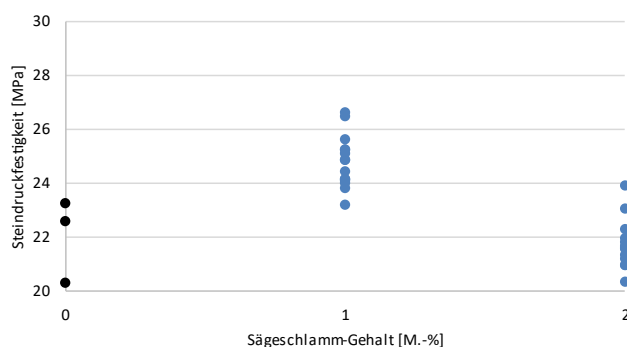
**Abbildung 6** Gesamtporosität der Technikumsserien mit 1 M.-% SäS (blau) und der Nullserien (schwarz) im Vergleich

In Abbildung 7 sind die Porositätswerte der Nullserien im Vergleich mit den Serien mit einem SäS-Anteil von 2 M.-% dargestellt. Durch die geringe Änderung der Porositätswerte wurde kein negativer Einfluss auf die Steinqualität festgestellt.



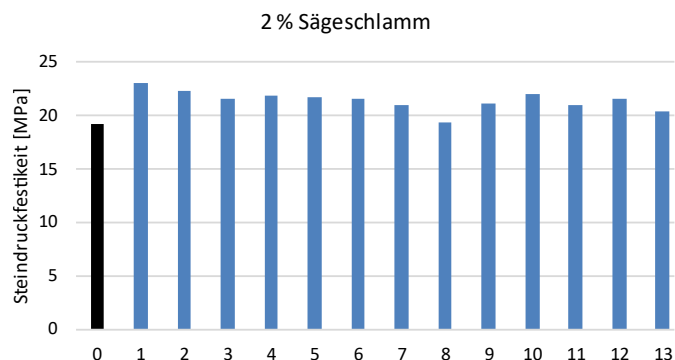
**Abbildung 7** Gesamtporosität der einzelnen Technikumsserien mit 2 M.-% SäS (blau) und der Nullserien (schwarz)

In Abbildung 8 sind die ermittelten Druckfestigkeiten bei einem Gehalt von 1 und 2 M.-% SäS mit den Nullserien vergleichend dargestellt. Die Druckfestigkeiten für die Nullserien betragen 19,2 (5 M.-% CL90) und 23,2 N/mm<sup>2</sup> (bitte immer wie in der KS-Norm N/mm<sup>2</sup>) (7 M.-% CL90). Bei einem höheren Pressdruck steigt dieser Wert aufgrund der höheren Verdichtung auf 20,3 N/mm<sup>2</sup> (5 M.-% CL90) und bleibt ungefähr gleich bei 22,6 N/mm<sup>2</sup> (7 M.-% CL90). In allen Fällen steigt bei einer Kalkdosis von 6 M.-% und 1 M.-% SäS die Druckfestigkeit über den Wert der Nullserie mit 7 M.-% reinem CL90. Der Mittelwert liegt bei 24,8 N/mm<sup>2</sup>. Bei einem Kalkgehalt von 5 M.-% CL90 und 2 M.-% SäS sinkt die mittlere Druckfestigkeit auf ca. 21,6 N/mm<sup>2</sup> und liegt damit aber noch über dem Wert der Nullserien mit einem Kalkgehalt von 5 M.-%.



**Abbildung 8** Darstellung der Steindruckfestigkeit als Funktion des SäS-Gehaltes. Nullserien in schwarz

Dabei konnte keine eindeutige Korrelation zwischen Tobermorit-Gehalt und Druckfestigkeit wie bei vorherigen Publikationen nachgewiesen werden, lediglich der Gehalt an zugegebenem SäS bei gleichzeitiger Reduzierung der Brantkalkdosis hat einen eindeutigen Einfluss. Vergleicht man die mit einer Kalkdosis von 5 M.-% hergestellten KS-Muster mit denen, die als Kalkträger mit zusätzlichen 2 M.-% SäS bei gleichen Bedingungen hergestellt wurden, wurde stets eine höhere Druckfestigkeit festgestellt (s. Abbildung 8)

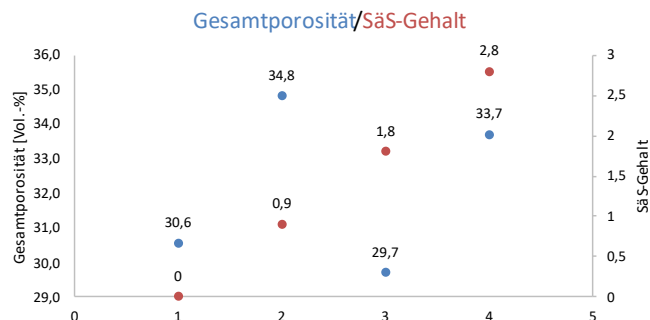


**Abbildung 8** Druckfestigkeiten der Nullserie mit 5 M.-% CL90 (schwarz) im Vergleich mit den Serien mit 5 M.-% CL90 und zusätzlichen 2 M.-% des jeweiligen Sägeschlammes

### 3.4 Werksserien

Aufbauend auf den Technikumsserien wurden Werksserien im Format KS-L12-1,4-3DF mit einem Sägeschlamm-Anteil von 0; 0,9; 1,8 und 2,8 M.-% gefertigt. Der Sägeschlamm-Anteil hatte keinen negativen Einfluss auf mikrostruktureller Ebene. Der mittels XRD ermittelte Tobermorit-Gehalt bewegte sich für alle vier Serien im oberen einstelligen Prozentbereich. Auch mit dem REM konnte eine ausreichende Verkittung der Körner durch CSH-Phasen sichtbar gemacht werden.

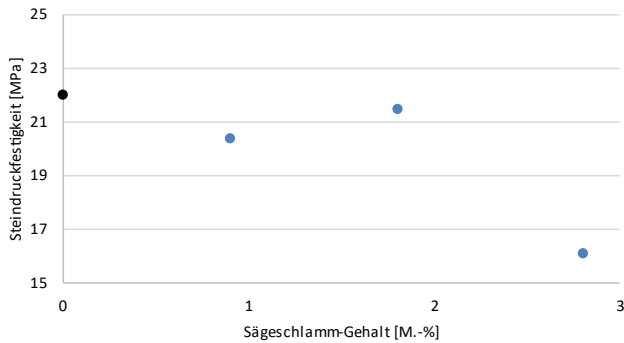
Der Sägeschlamm-Anteil und die Porosität weisen keine eindeutige Korrelation auf. So beträgt bei der Nullserie die Gesamtporosität 30,6 Vol.-%. Bei sukzessiver Steigerung des SäS-Anteils beträgt die Gesamtporosität 34,8 (bei 0,9 M.-% SäS), 29,7 (bei 1,8 M.-% SäS) und 33,7 Vol.-% (bei 2,8 M.-% SäS). Dies ist in Abbildung 9 dargestellt.



**Abbildung 9** Darstellung der Gesamtporosität und des Sägeschlamm-Gehaltes der vier Werksserien

Allerdings sinkt die Steindruckfestigkeit in diesem Fall ab, wenn der Sägeschlamm-Anteil von rd. 2 M.-% übersteigt. Die Druckfestigkeiten bei einem Anteil von 0,9 M.-% (20,4 N/mm<sup>2</sup>) und 1,8 M.-% (21,5 N/mm<sup>2</sup>) unterscheiden sich unwesentlich von der Nullserie (22,0 N/mm<sup>2</sup>), während bei einem Sägeschlamm-Anteil von 2,8 M.-% die Druckfestigkeit 16,1 N/mm<sup>2</sup> beträgt. In Abbildung 10 ist die Steindruckfestigkeit ausgewählter Werksserien als Funktion des SäS-Gehaltes dargestellt.





**Abbildung 10** Darstellung der Steindruckfestigkeit der Werksserien als Funktion des Sägeschlamm-Gehalts.

Mit steigender Gesamtporosität gehen erwartungsgemäß Druckfestigkeitseinbußen einher, wobei die Gesamtporosität nicht mit dem Sägeschlamm-Gehalt korreliert, d.h. die Porosität steigt nicht mit steigendem Sägeschlamm-Anteil.

#### 4 Zusammenfassung und Ausblick

Es konnte nachgewiesen werden, dass durch die Einbringung von Sägeschlämmen bereits in Werksversuchen der Gehalt von eingesetztem Branntkalk bis zu 2 M.-% gesenkt werden kann, ohne die Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Bei einem geringeren Substitutionsgrad wie beispielsweise 1 bis 1,5 M.-% Branntkalk-Ersatz verbessern sich durch den Sägeschlamm bereits baustoffliche Eigenschaften wie beispielsweise die Druckfestigkeit. Durch die relativ kleine Partikelgröße, das enge Kornband sowie die bereits vorhandenen CSH-Phasen fungiert der Sägeschlamm einerseits als Füller und Reaktionspartner und andererseits auch als Kristallkeim zur schnellen Bildung zusätzlicher CSH-Phasen bei der Autoklavierung.

Es kann davon ausgegangen werden, dass die Anzahl an

KS-XL-Produkten und somit auch die Menge an anfallenden Sägeschlämmen in naher Zukunft deutlich erhöht wird. Die Umsetzung der Ergebnisse in den Werken ist mit vergleichsweise geringem technischem Aufwand und zusätzlichen Kosten verbunden und kann in verschiedenen Fällen zeitnah umgesetzt werden. Durch die Verwendung des anfallenden hochwertigen Sägeschlammes können Energiekosten, der Verbrauch an Branntkalk und vor allem auch die Menge an emittiertem CO<sub>2</sub> gesenkt werden.

Weitere Untersuchungen zielen darauf ab, den Sägeschlammanteil weiter zu erhöhen, die Autoklavierungsbedingungen zu variieren und diese Auswirkung auf die CSH-Phasenbildung zu untersuchen.

#### Referenzen

- [1] Gundlach, H. (1973) *Dampfgehärtete Baustoffe*. Bauverlag, Wiesbaden, Berlin
- [2] Eden, W.; Istanbuly, Z.; Laabs, M.; Middendorf, B. (2023) *Eignung von Sägeschlämmen aus der Fertigung von Kalksandstein-Planelement-Bausätzen als Optimierungszusatz für die KS-Produktion*. Forschungsbericht Nr. 137 der Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover