

# Substitution von geogenem Wollastonit durch Reststoffe aus der Produktion von Calciumsilikat-Platten (WoXo)

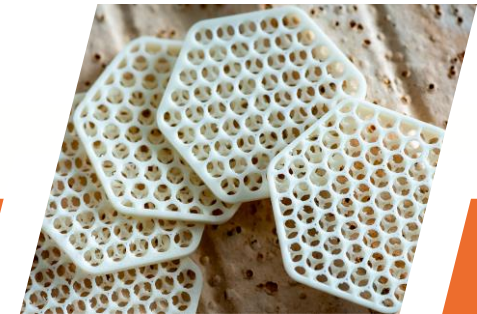
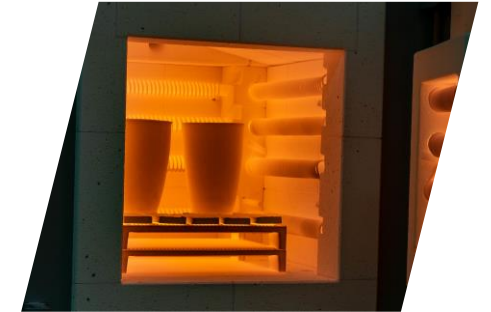
Alena Stein

1. Westerwälder Industriekolloquium, Ransbach-Baumbach

19. November 2024

FGK

Forschungsinstitut für Glas und Keramik  
[www.fgk-keramik.de](http://www.fgk-keramik.de)



# WoXo

## Förderung und Projektkonsortium

- Förderung im Rahmen des 7. Energieforschungsprogramms der Bundesregierung durch die Forschungsförderung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz (BMWK)
- „Ressourceneffizienz im Kontext der Energiewende“
- Projektlaufzeit: 2023 – 2025
- Projektkonsortium:



Gefördert durch:



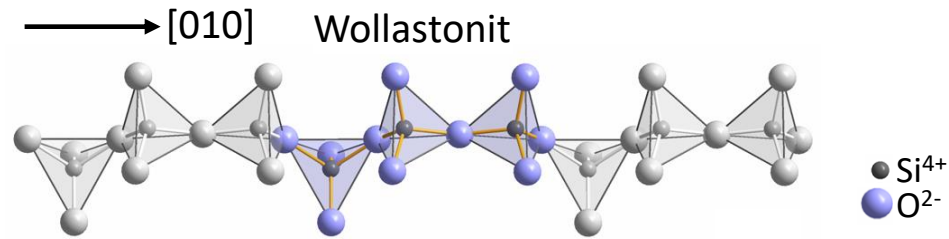
aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

# Einleitung

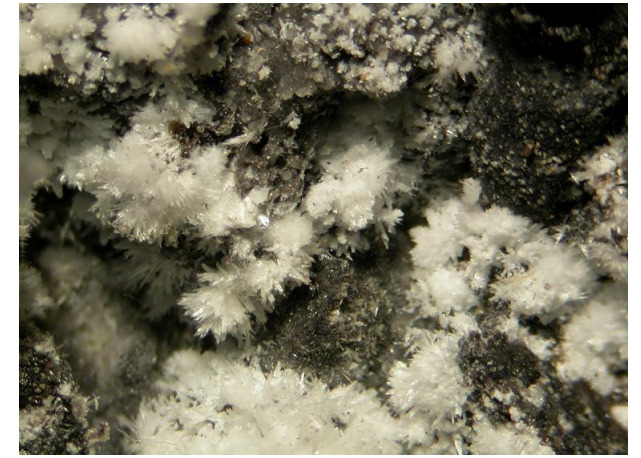
## Was ist Wollastonit?

- Wasserfreies, natürlich vorkommendes Calciumsilikat mit der chemischen Formel  $\text{CaSiO}_3$  oder  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]$
- Kettensilikat mit faserigen bis nadeligen Kristallen und einem hohen Schmelzpunkt

( $T_m = 1540 \text{ °C}$ )



- Entsteht per Kontaktmetamorphose durch Kontakt von Kalkstein mit kieselsäurehaltigem Magma bei  $T > 600 \text{ °C}$   
Wollastonit-Reaktion:  $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$
- Bekannte Vorkommen gibt es in den USA, China, Indien und Mexiko
- Thermisch und chemisch stabil (gute Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen)



Nadeliger Wollastonit (Libušín, Tschechien), Sichtfeld 8 mm

<http://www.mindat.org/photo-91985.html>

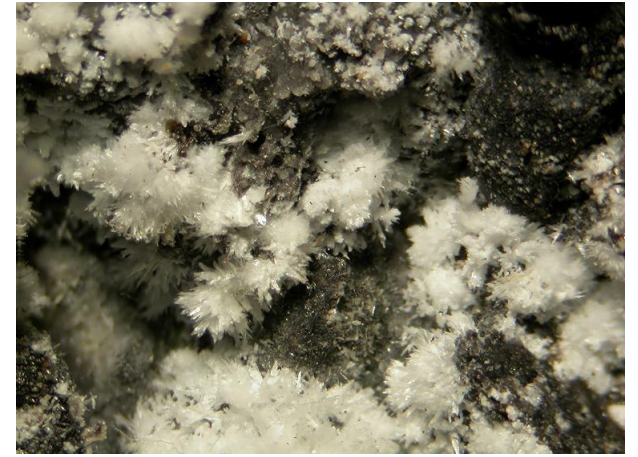


Verarbeiteter Wollastonit, fein gemahlen

# Einleitung

## Was ist Wollastonit?

- Wollastonit wird in vielen Industrien verwendet (Baustoffindustrie, Kunststoffindustrie, Farben und Lacke oder Metallurgie)
- Wichtiger funktioneller Zusatzstoff in der **Keramikindustrie (Sanitärkeramik)**
  - Verbesserung der mechanischen Festigkeit und chemischen Beständigkeit
  - Reduzierung von Verformung und Schwindung während des Brandes
  - Erhöhung der Beständigkeit gegen Rehydroxilierung (nachträgliche Formänderung)
  - Erhöhung der Dichte durch Wirkung als Flussmittel



Nadeliger Wollastonit (Libušín, Tschechien), Sichtfeld 8 mm

<http://www.mindat.org/photo-91985.html>



Verarbeiteter Wollastonit,  
fein gemahlen



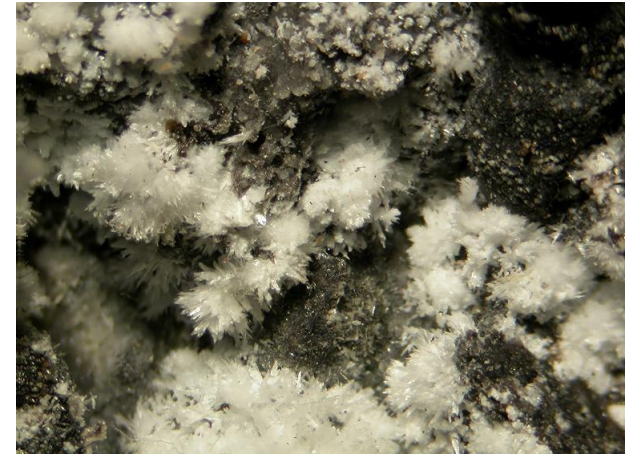
# Einleitung

## Problemstellung

- Abbau/Produktion: 1,22 Mio. t pro Jahr
- Wollastonit ist 2020 als Bergbauprodukt in der Risikogruppe 3 angesiedelt:  
HHI\* 5.561 (2018: 4.910) <sup>1</sup>  
→ erhebliche potenzielle Preis- und Lieferrisiken
- Größte Bergbauländer: **China (73,2 %)**, Mexiko (10,8 %), Indien (8,5 %)
- Preissteigerung 2020/2021 um ca. das 4-fache

\*HHI = Herfindahl-Hirschman-Index (Maß zur Bewertung der Marktkonzentration; Gibt an, wie stark die Marktmacht auf wenige Länder verteilt ist; Werte zwischen 0 und 10.000)

<sup>1</sup> DERA – Deutsche Rohstoffagentur in der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (2023): DERA-Rohstoffliste 2023. – DERA Rohstoffinformationen 56: 122 S., Berlin.



Nadeliger Wollastonit (Libušín, Tschechien), Sichtfeld 8 mm

<http://www.mindat.org/photo-91985.html>



Verarbeiteter Wollastonit,  
fein gemahlen

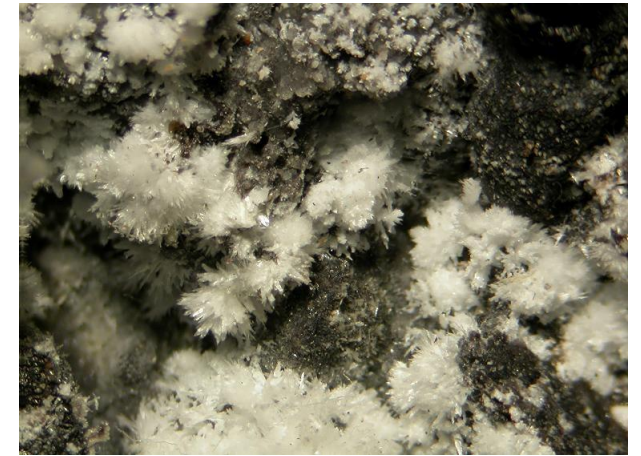
# Einleitung

## Problemstellung

- Abbau/Produktion: 1,22 Mio. t pro Jahr
- Wollastonit ist 2020 als Bergbauprodukt in der Risikogruppe 3 angesiedelt:  
HHI\* 5.561 (2018: 4.910) <sup>1</sup>  
→ erhebliche potenzielle Preis- und Lieferrisiken
- Größte Bergbauländer: **China (73,2 %)**, Mexiko (10,8 %), Indien (8,5 %)
- Preissteigerung 2020/2021 um ca. das 4-fache

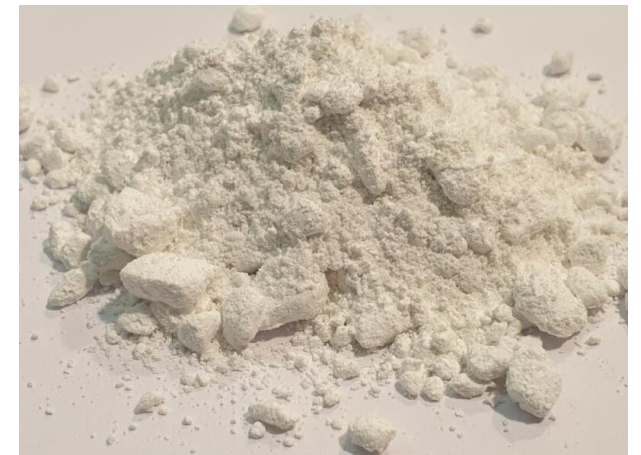
**Wie können wir unabhängiger von Wollastonit-Importen werden?**

**Gibt es eine Alternative zum Einsatz von Wollastonit?**



Nadeliger Wollastonit (Libušin, Tschechien), Sichtfeld 8 mm

<http://www.mindat.org/photo-91985.html>

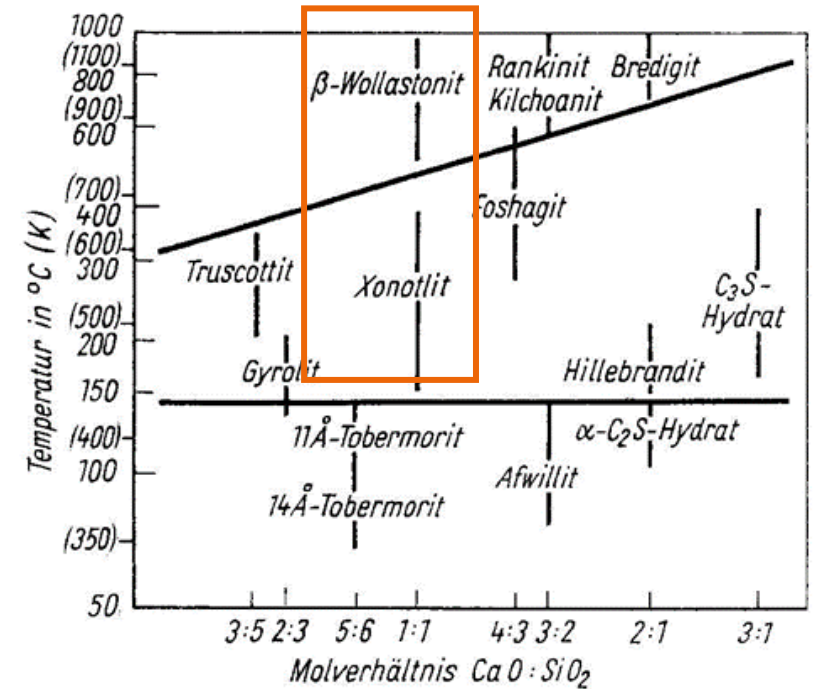


Verarbeiteter Wollastonit,  
fein gemahlen

# Lösungsansatz

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen

- Natürlicher Wollastonit wird durch einen künstlichen/synthetischen Stoff ersetzt, der chemisch und morphologisch möglichst ähnlich ist  
→ Xonotlit?
- Xonotlit ist ebenfalls ein Calciumsilikat mit der chemischen Formel  $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2 | \text{Si}_6\text{O}_{17}]$
- Wandelt sich bei  $T > 800 \text{ °C}$  durch Entwässerung in Wollastonit um:  
 $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2 | \text{Si}_6\text{O}_{17}] \rightarrow 2 \text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9] + \text{H}_2\text{O}$



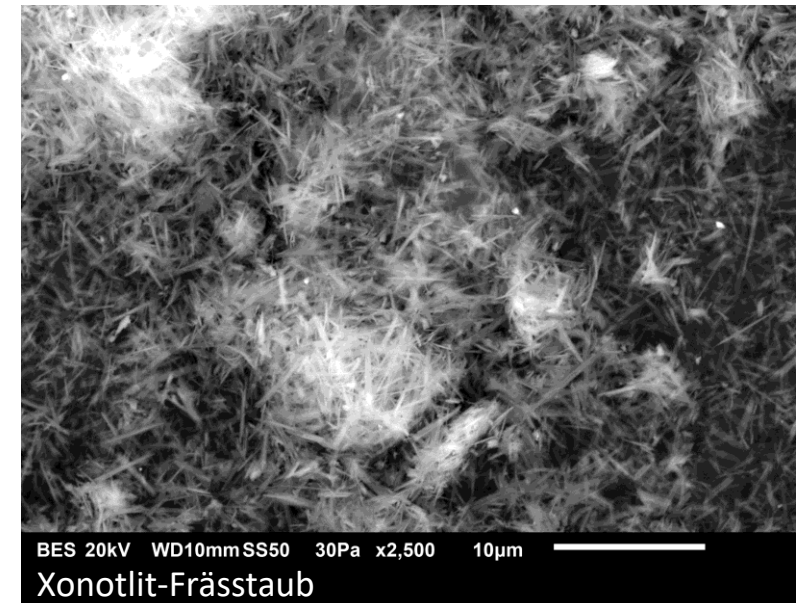
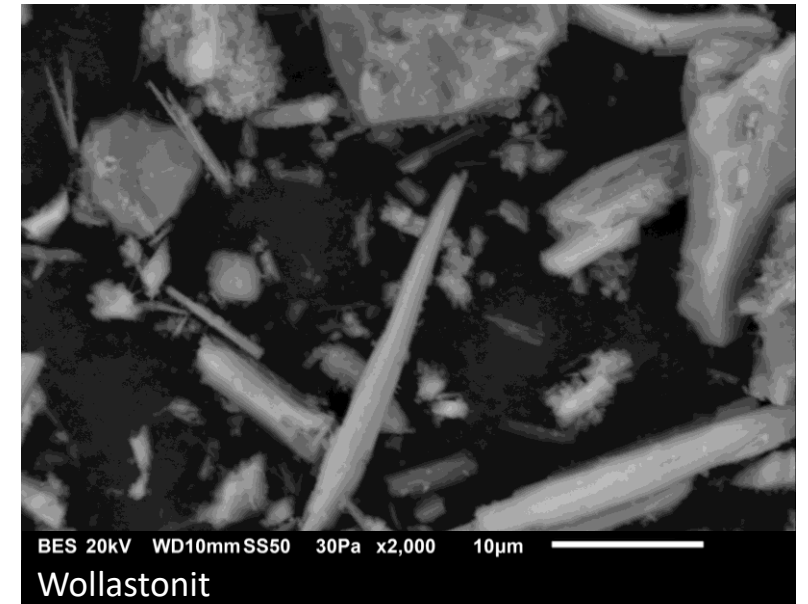
Temperaturen und molare Verhältnisse für die Bildung unterschiedlicher Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen nach Taylor

Petzold, A. und W. Hinz (1978): Silikatchemie, Einführung in die Grundlagen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, S. 207

# Lösungsansatz

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen

- Natürlicher Wollastonit wird durch einen künstlichen/synthetischen Stoff ersetzt, der chemisch und morphologisch möglichst ähnlich ist  
→ Xonotlit?
- Xonotlit ist ebenfalls ein Calciumsilikat mit der chemischen Formel  $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2|\text{Si}_6\text{O}_{17}]$
- Wandelt sich bei  $T > 800\text{ °C}$  durch Entwässerung in Wollastonit um:  
 $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2|\text{Si}_6\text{O}_{17}] \rightarrow 2 \text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9] + \text{H}_2\text{O}$
- Xonotlit fällt als Reststoff bei der Produktion von Calciumsilikat-Platten an (z. B. als Frässtaub)

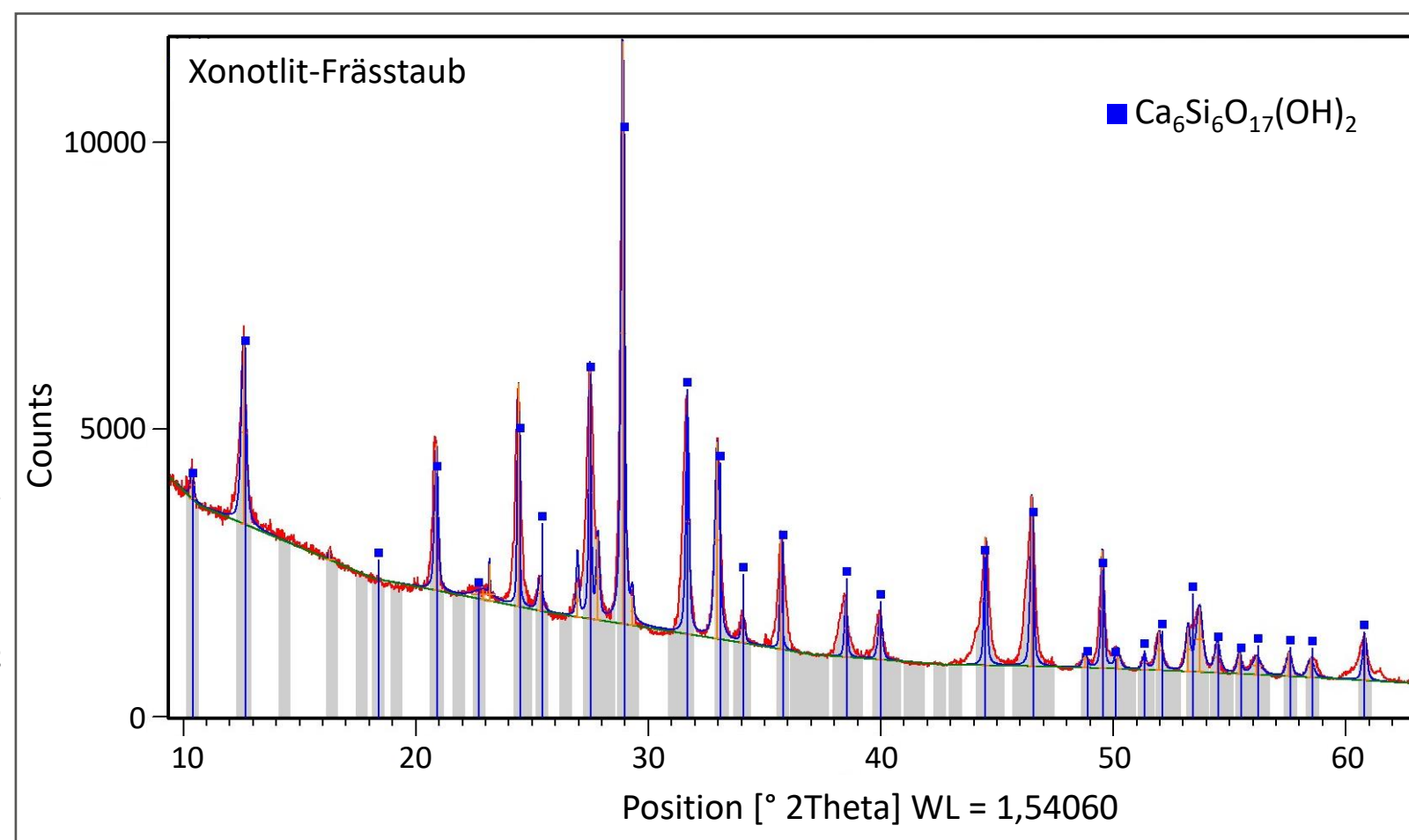




# Lösungsansatz

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen

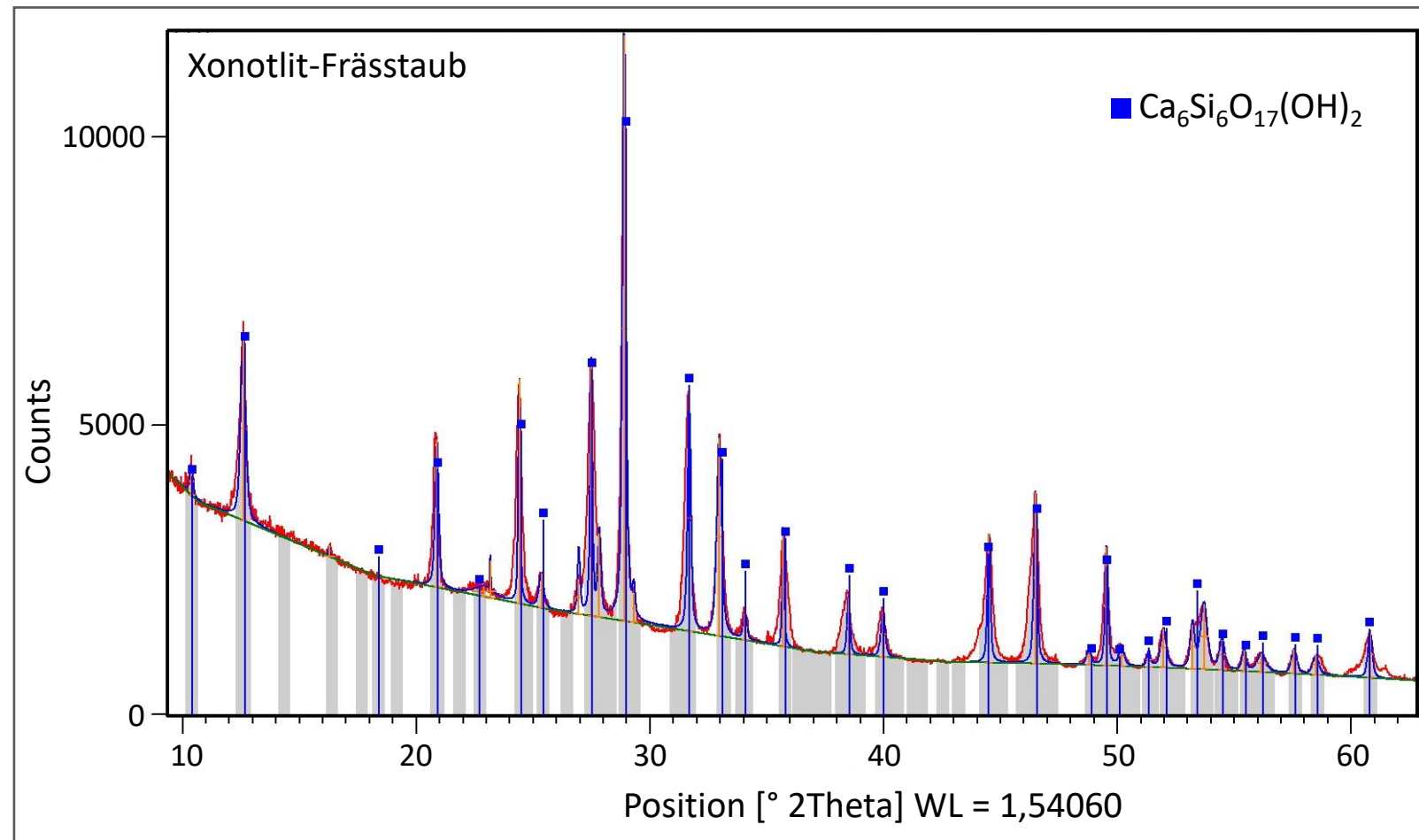
- Natürlicher Wollastonit wird durch einen ersetzt, der chemisch und morphologisch → Xonotlit?
- Xonotlit ist ebenfalls ein Calciumsilikat mit  $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2 | \text{Si}_6\text{O}_{17}]$
- Wandelt sich bei  $T > 800 \text{ °C}$  durch Entwässerung  $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2 | \text{Si}_6\text{O}_{17}] \rightarrow 2 \text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9] + \text{H}_2\text{O}$
- Xonotlit fällt als Reststoff bei der Produktion von Calciumsilikat-Platten an (z. B. als Frässtaub)



# Lösungsansatz

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen

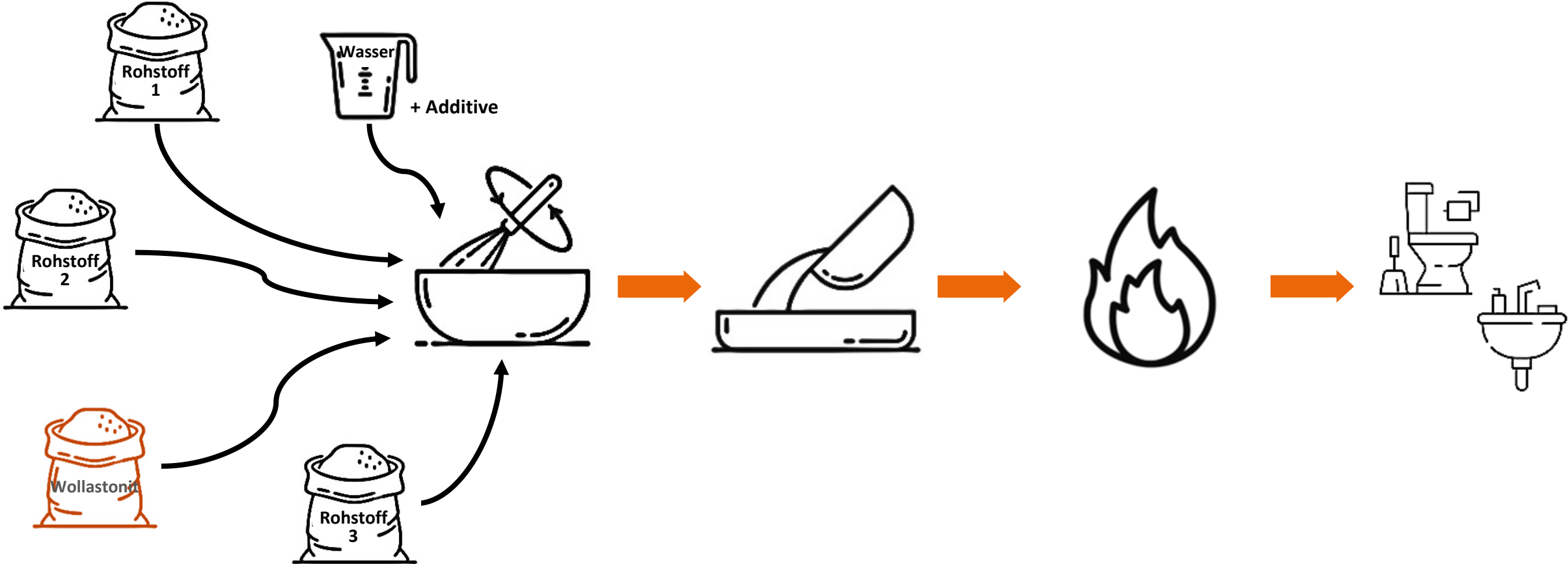
- Natürlicher Wollastonit wird durch einen ersetzt, der chemisch und morphologisch → Xonotlit?
- Xonotlit ist ebenfalls ein Calciumsilikat mit  $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2 | \text{Si}_6\text{O}_{17}]$
- Wandelt sich bei  $T > 800 \text{ °C}$  durch Entwässerung  $\text{Ca}_6[(\text{OH})_2 | \text{Si}_6\text{O}_{17}] \rightarrow 2 \text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9] + \text{H}_2\text{O}$



- Xonotlit fällt als Reststoff bei der Produktion von Calciumsilikat-Platten an (z. B. als Frässtaub)
- **Wichtig:** Xonotlit soll sich möglichst während des Brands (in-situ) umwandeln, um Energie zu sparen

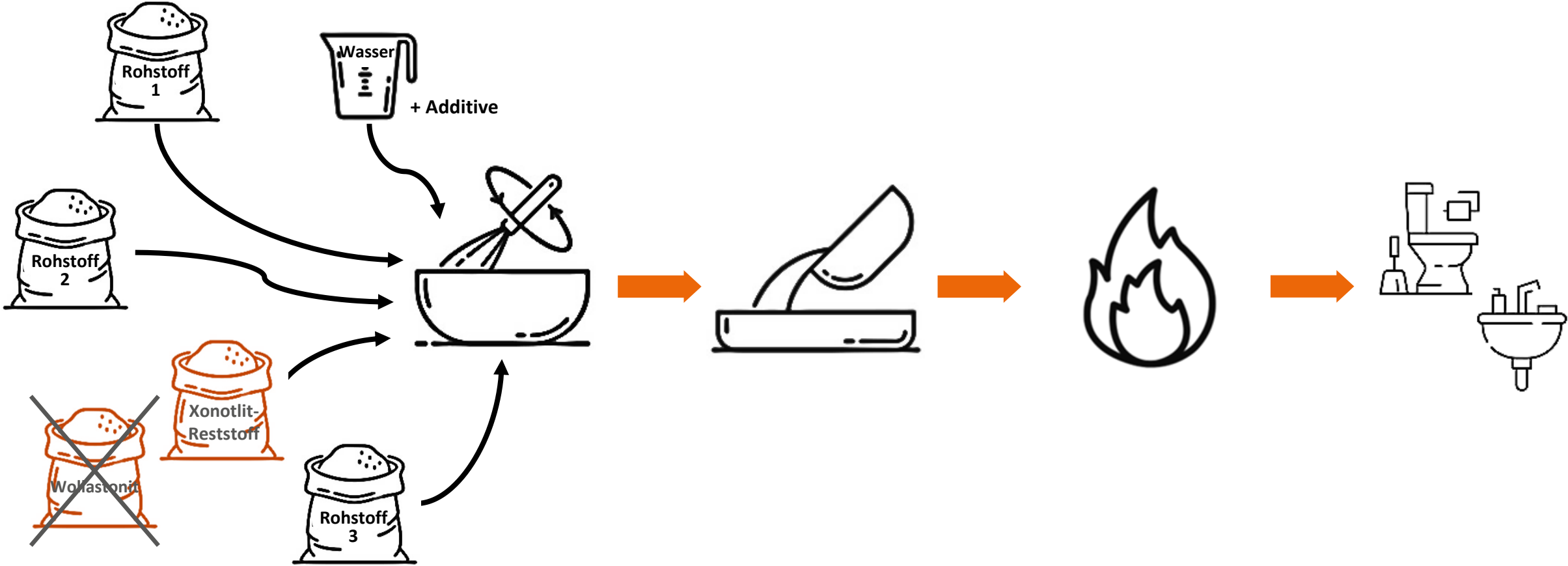
# Lösungsansatz

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen



# Lösungsansatz

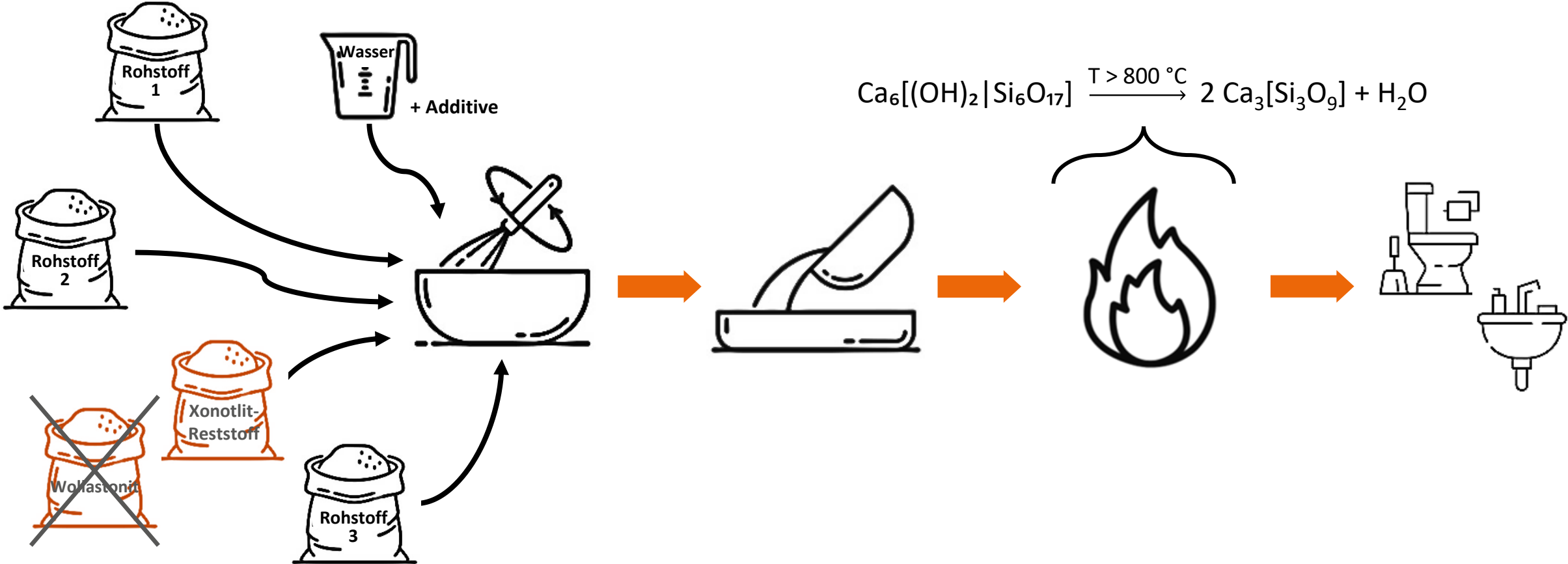
## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen





# Lösungsansatz

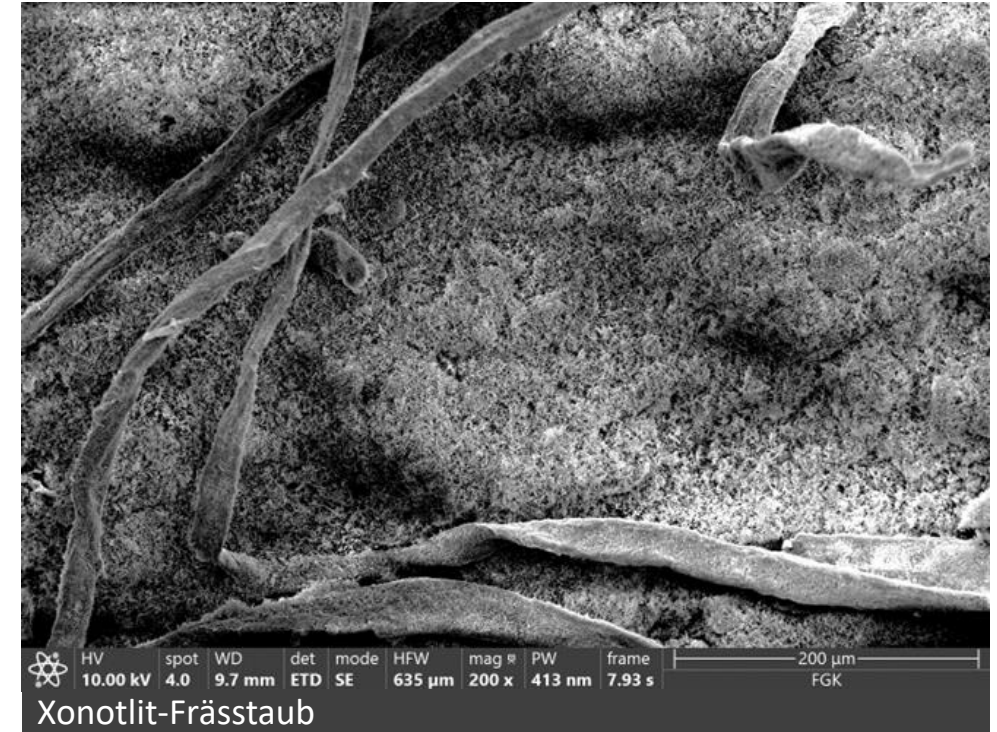
## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen



# Herausforderungen

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen

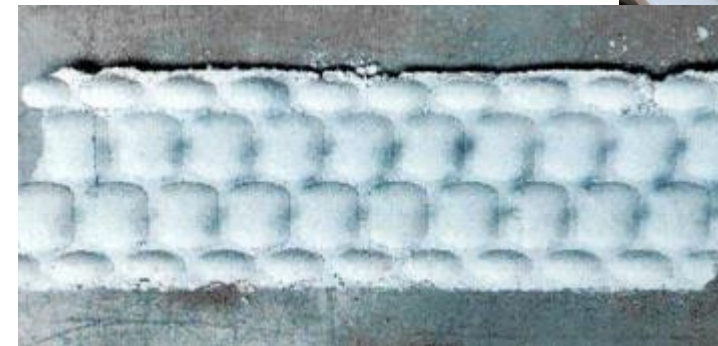
- Xonotlit-Reststoff enthält Verunreinigungen, die im Prozess stören
  - Cellulose
    - Entfernung durch thermische Behandlung bei möglichst niedrigen Temperaturen (ca. 350 – 500 °C)
    - Mechanische Abtrennung
  - Weitere Verunreinigungen?
  - Ist die Qualität immer gleich?



# Herausforderungen

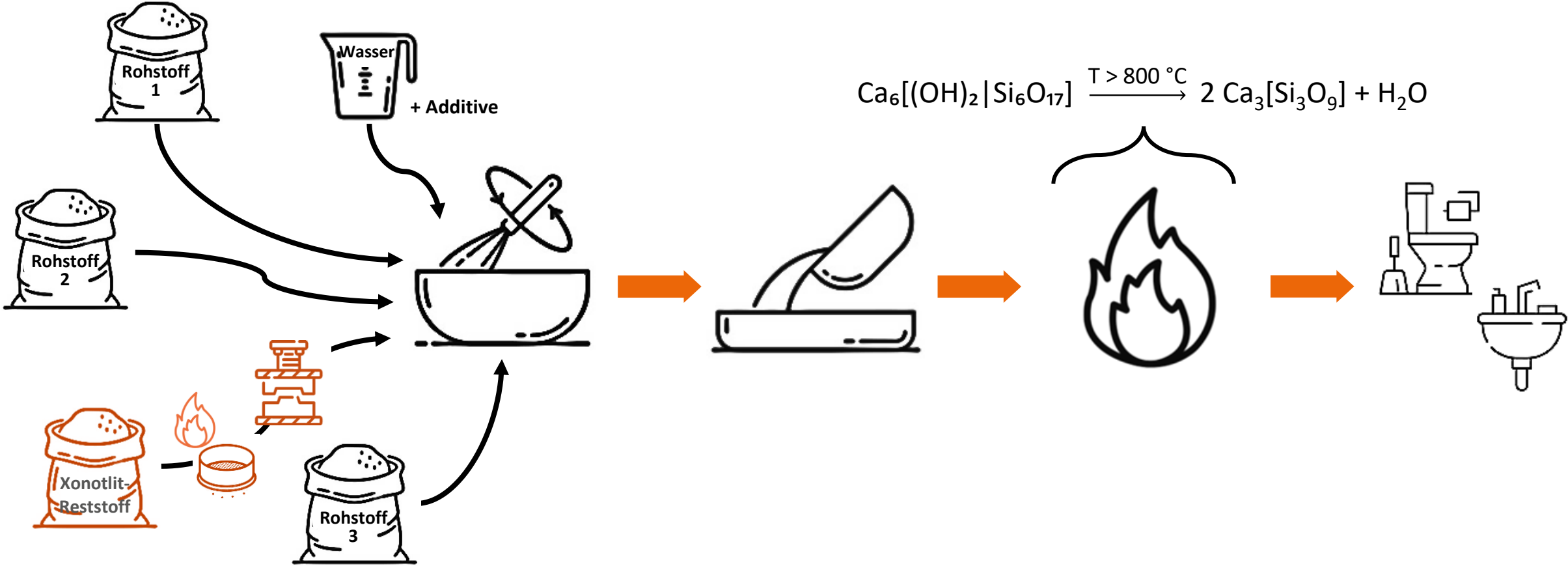
## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen

- Xonotlit-Reststoff enthält Verunreinigungen, die im Prozess stören
  - Cellulose
    - Entfernung durch thermische Behandlung bei möglichst niedrigen Temperaturen (ca. 350 – 500 °C)
    - Mechanische Abtrennung
  - Weitere Verunreinigungen?
  - Ist die Qualität immer gleich?
- Xonotlit-Reststoff liegt als Frässtaub vor und ist nicht transportfähig
  - Kompaktierung oder Vorverarbeitung nötig



# Lösungsansatz

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen





# Herausforderungen

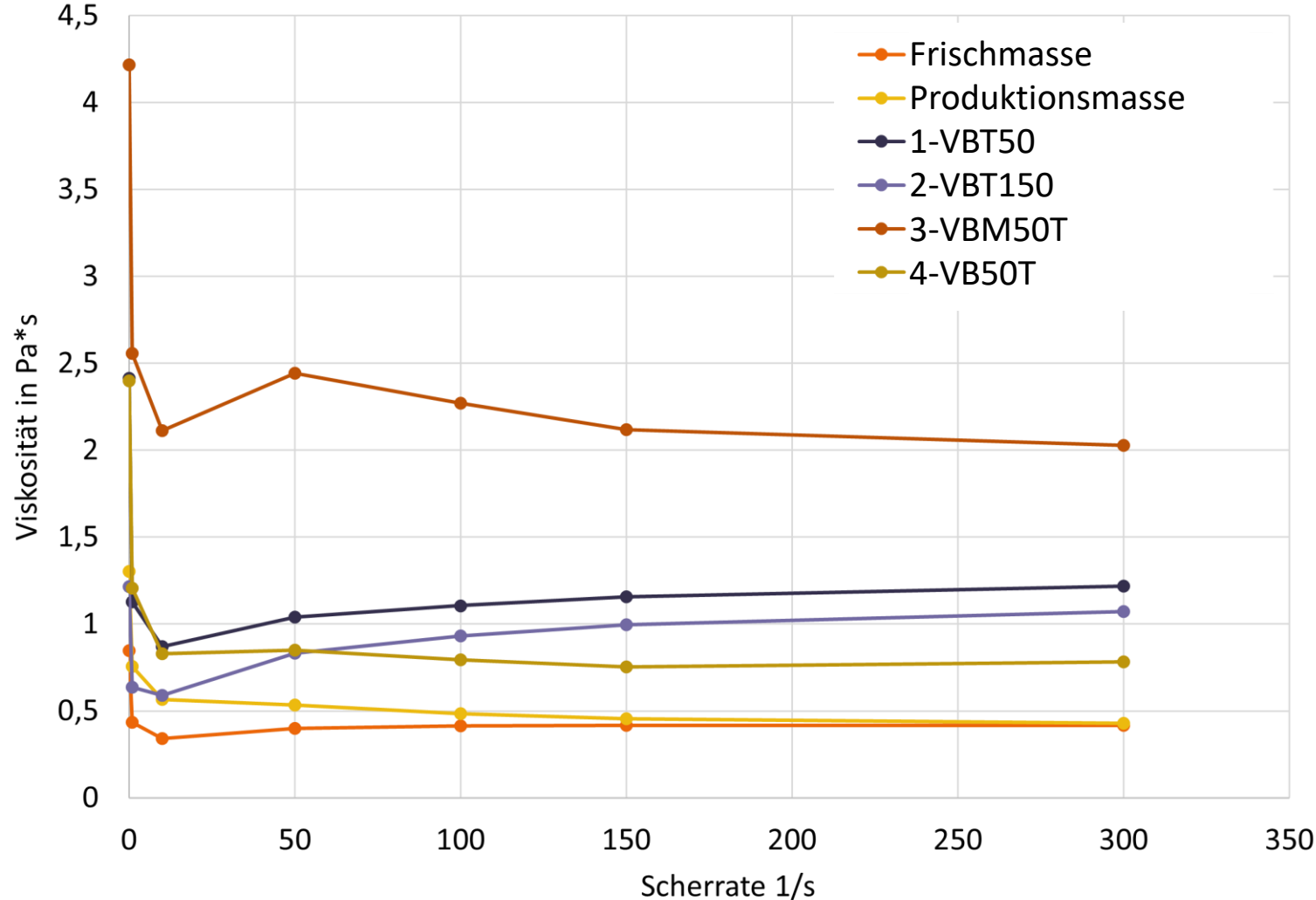
## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Rheologie

- Austausch von Wollastonit gegen Xonotlit-Reststoff verändert die rheologischen Eigenschaften stark



# Herausforderungen

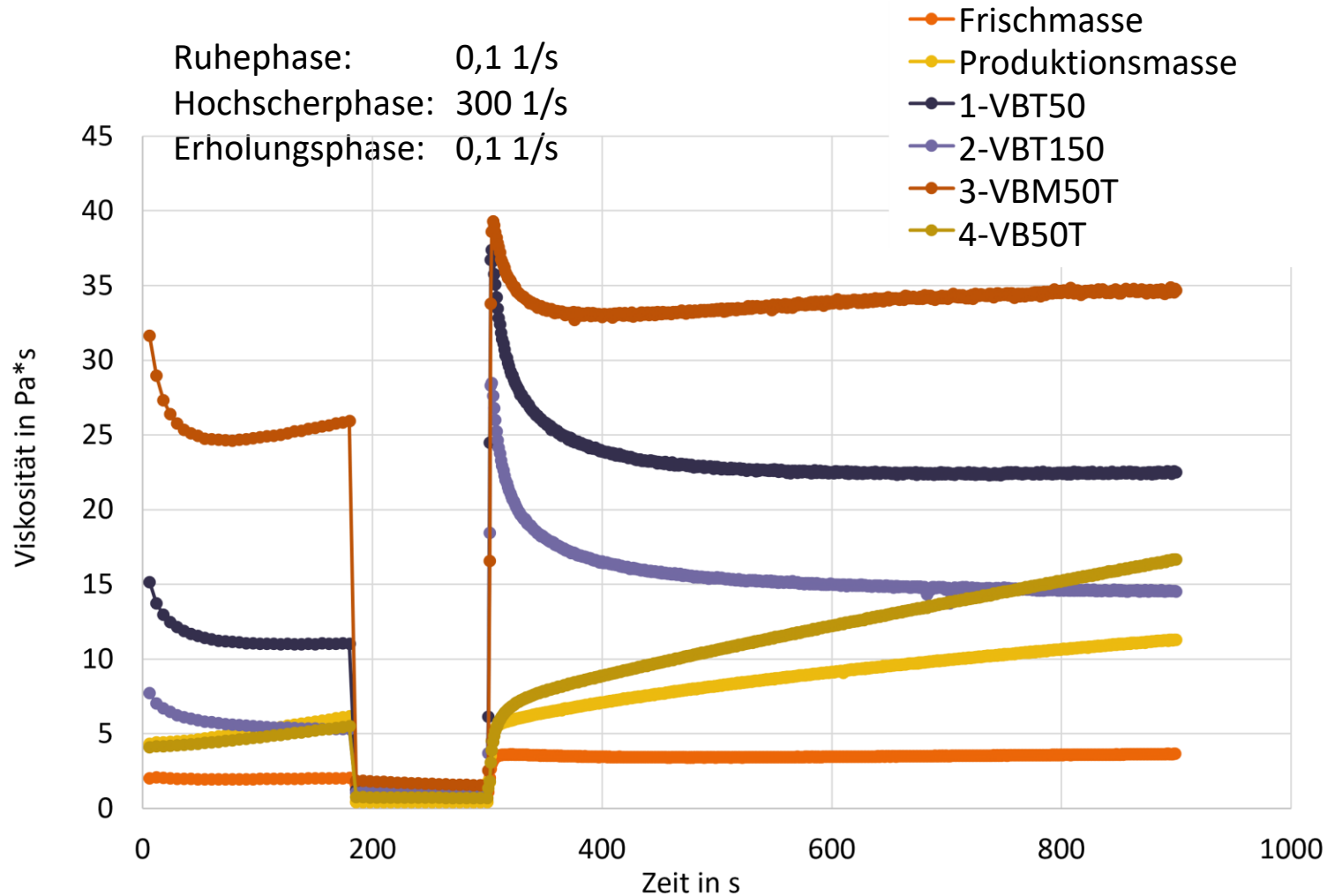
## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Rheologie



Versuch	Viskosität [mPa*s]
Vorgabe	430 - 470
Frischmasse	418
Produktionsmasse	430
1-VBT50	1072
2-VBT150	1218
3-VBM50T	2029
4-VB50T	783

# Herausforderungen

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Rheologie



Versuch	Viskosität [mPa*s]
Vorgabe	430 - 470
Frischmasse	418
Produktionsmasse	430
1-VBT50	1072
2-VBT150	1218
3-VBM50T	2029
4-VB50T	783

# Herausforderungen

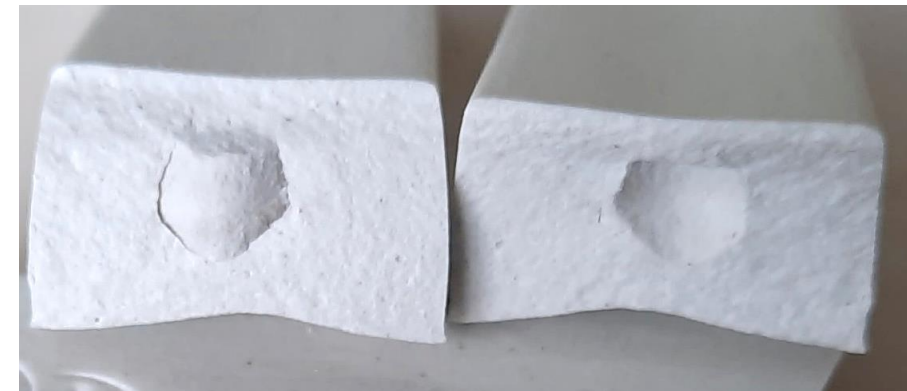
## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Gießstrukturen und Deformationen



3-VBM50T (getrocknete Proben)



4-VB50T (getrocknete Proben)



4-VB50T (gebrannte Proben)



# Herausforderungen

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Rheologie

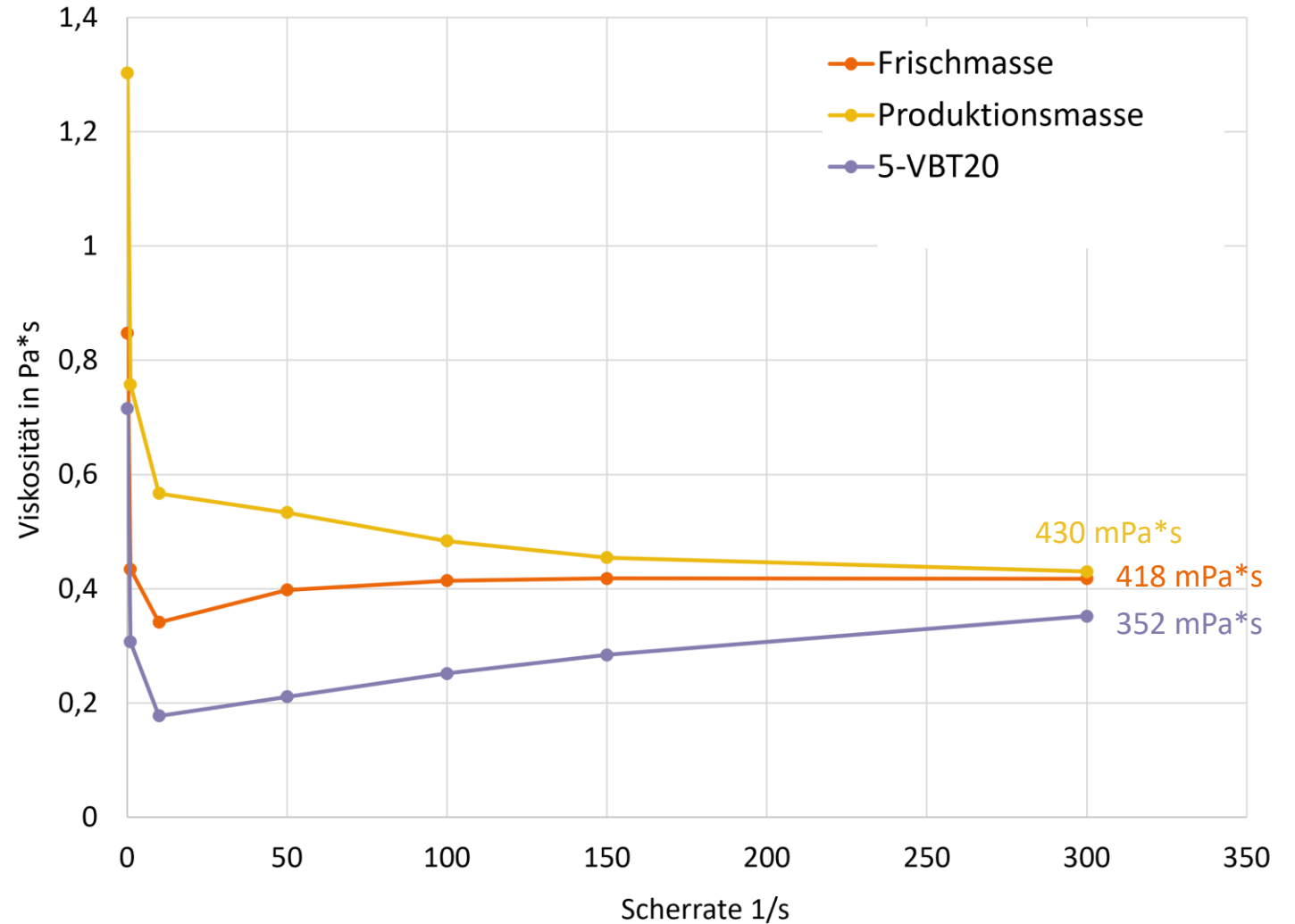
- Anpassung des Litergewichts  
(Verringerung des Feststoffanteils)
- Bestimmung der optimalen Menge an  
Verflüssiger

# Herausforderungen

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Rheologie

- Anpassung des Litergewichts (Verringerung des Feststoffanteils)
- Bestimmung der optimalen Menge an Verflüssiger

Versuch	Viskosität [mPa*s]
Vorgabe	430 - 470
Frischmasse	418
Produktionsmasse	430
5-VBT20	352

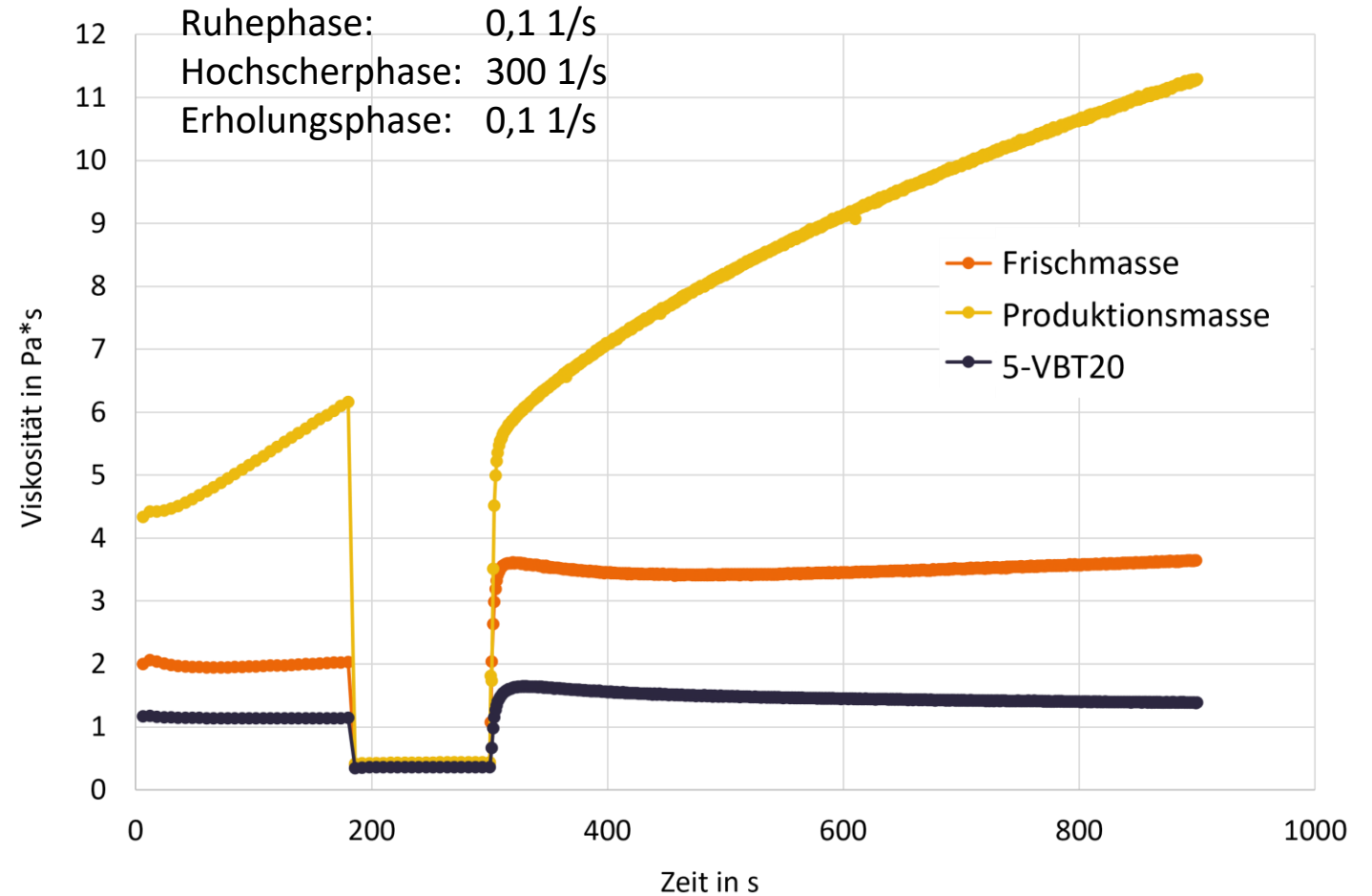


# Herausforderungen

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Rheologie

- Anpassung des Litergewichts  
(Verringerung des Feststoffanteils)
- Bestimmung der optimalen Menge an Verflüssiger

Versuch	Viskosität [mPa*s]
Vorgabe	430 - 470
Frischmasse	418
Produktionsmasse	430
5-VBT20	352



# Herausforderungen

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Schwindung

- Die Gesamtschwindung (nach Brand bei  $T = 1280\text{ °C}$ ) ist im Vergleich zum herkömmlichen Wert deutlich erhöht

Versuch	Trockenschwindung [%]	Brennschwindung [%]	Gesamtschwindung [%]
Vorgabe	2,6 - 3,2	-	6,15 - 6,85
Frischmasse	1,5	5,4	6,9
1-VBT50	1,9	7,8	9,5
2-VBT150	1,9	7,9	9,7
3-VBM50T	2,4	9,1	11,3
4-VB50T	3,2	8,1	11,1
5-VBT20	1,6	7,0	8,5

Mittelwerte aus 30 Einzelwerten

# Möglichkeiten

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Biegefestigkeiten

- Die Biegefestigkeit ist im Vergleich zum herkömmlichen Wert deutlich erhöht

Versuch	Trockenbiegefestigkeit [N/mm <sup>2</sup> ]	Biegefestigkeit gebrannte Proben (T = 1280 °C) [N/mm <sup>2</sup> ]
Vorgabe	> 2,3	> 25
Frischmasse	2,9	35,8
1-VBT50	3,2	46,3
2-VBT150	3,1	40,7
3-VBM50T	1,9	32,6
4-VB50T	2,8	32,8
5-VBT20	3,6	46,6

Mittelwerte aus 6 Einzelwerten



# Möglichkeiten

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen – Dichte

- Bestimmung der Wasseraufnahme nach DIN EN 993-1 (Mittelwerte aus 5 Einzelwerten)
- Die Wasseraufnahme und die offene Porosität sind im Vergleich zum herkömmlichen Wert deutlich niedriger

Versuch	Wasseraufnahme [%]	Offene Porosität [%]	Rohdichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Vorgabe	9,5 - 11,5	-	-
Frischmasse	7,87	16,82	2,14
1-VBT50	2,31	5,26	2,28
2-VBT150	2,92	6,60	2,26
3-VBM50T	2,24	5,15	2,30
4-VB50T	2,64	5,93	2,25
5-VBT20	3,31	7,42	2,24

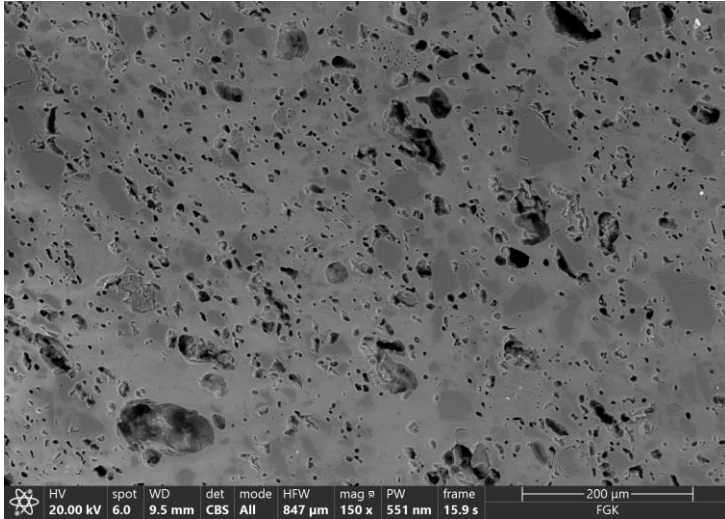
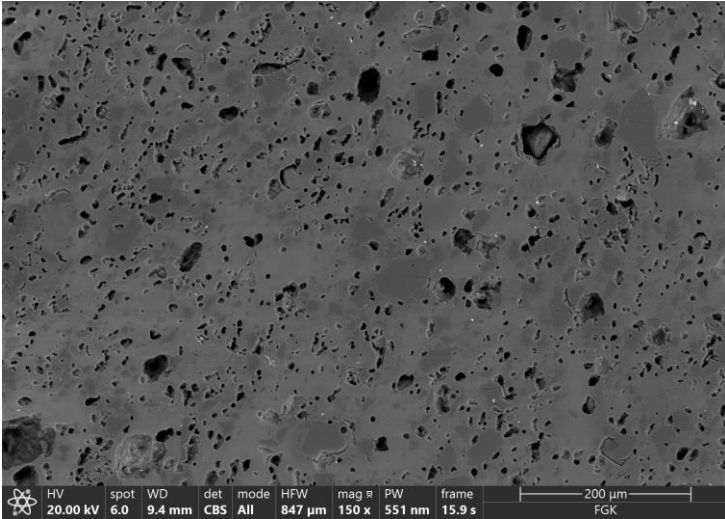
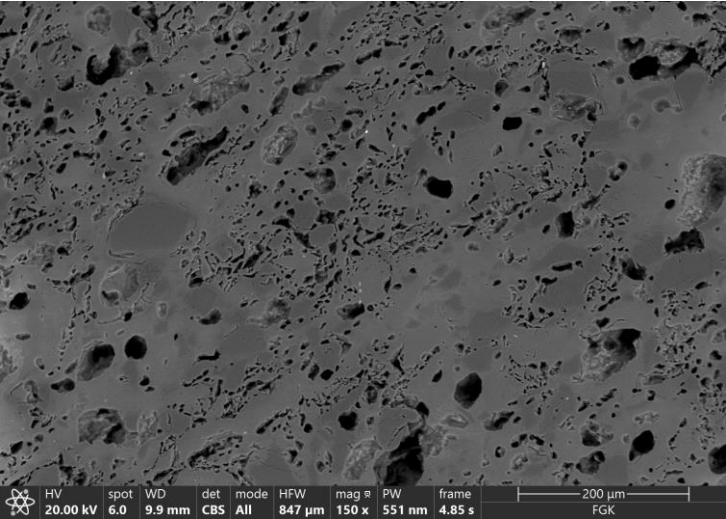
# Strukturanalyse an gebrannten Proben (Anschliffe)

Frischmasse

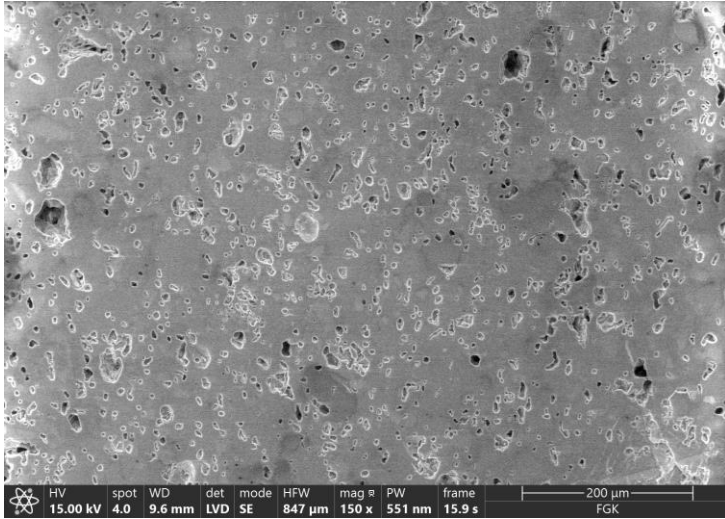
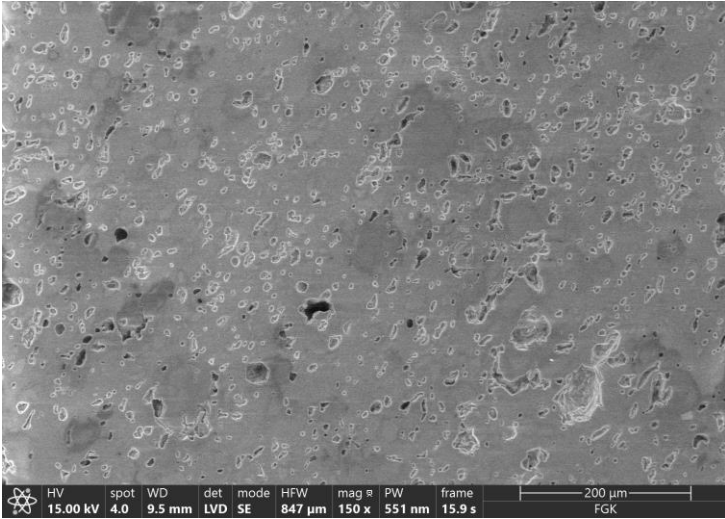
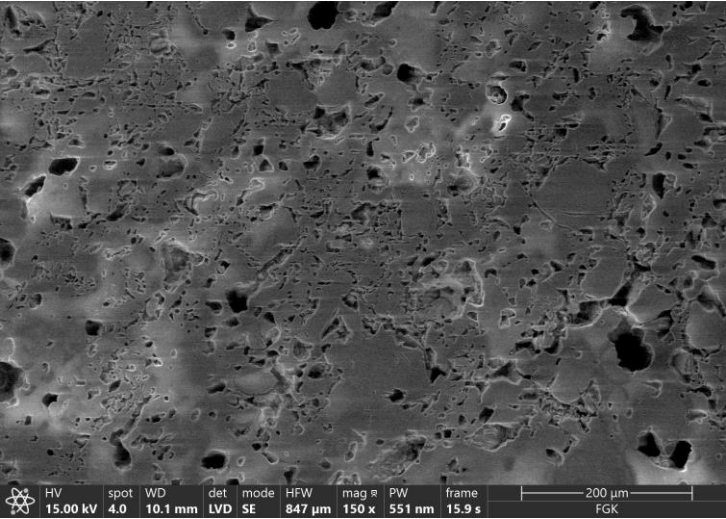
VAT150

2-VBT150

SE



BSE



# Zusammenfassung und Ausblick

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen

- Xonotlit-Reststoff (Frässtaub aus der Produktion von Calciumsilikat-Platten) kann als Ersatz für geogenen Wollastonit in der Sanitärkeramik-Produktion verwendet werden
- Die Vorbehandlung des Frässtaubes stellt eine große Herausforderung dar
- Verunreinigungen und Morphologie haben einen großen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften
- Proben, die mit dem Xonotlit-Reststoff hergestellt wurden, weisen eine größere Schwindung auf und haben ein insgesamt dichteres Gefüge und damit höhere Festigkeiten

# Zusammenfassung und Ausblick

## Einsatz von Xonotlit-Reststoffen

- Xonotlit-Reststoff (Frässtaub aus der Produktion von Calciumsilikat-Platten) kann als Ersatz für geogenen Wollastonit in der Sanitärkeramik-Produktion verwendet werden
  - Die Vorbehandlung des Frässtaubes stellt eine große Herausforderung dar
  - Verunreinigungen und Morphologie haben einen großen Einfluss auf die rheologischen Eigenschaften
  - Proben, die mit dem Xonotlit-Reststoff hergestellt wurden, weisen eine größere Schwindung auf und haben ein insgesamt dichteres Gefüge und damit höhere Festigkeiten
- 
- Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die Produktion (upscaling) muss noch überprüft werden
  - Verringerung der Menge an Wollastonit bzw. Xonotlit in der Rezeptur denkbar
  - Möglichkeit einer Verringerung der Scherbenstärke und somit Materialeinsparung

# Vielen Dank für Ihr Interesse!

**Dr. Alena Stein**

alena.stein@fgk-keramik.de  
02624/186-21



*Connect  
with me*

Forschungsinstitut für Glas – Keramik GmbH  
Heinrich-Meister-Str. 2  
56203 Höhr-Grenzhausen

1. Westerwälder Industriekolloquium, Ransbach-Baumbach  
19.11.2024



Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Forschungsinstitut für Glas und Keramik  
[www.fgk-keramik.de](http://www.fgk-keramik.de)