

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 15251 N
Bewilligungszeitraum: 01.07.2007 – 30.06.2010
Forschungsthema: **Einfluss der Brenn- und Kühlbedingungen auf die Eigenschaften von Portlandzementklinker bei Einsatz von Sekundärbrennstoffen**

1 Anlass für den Forschungsantrag / Ausgangssituation

Beim Brennen von Zementklinker werden als sogenannte Regelbrennstoffe überwiegend Kohlen, Petrolkoks und Mineralöl verwendet. Aus ökologischen und ökonomischen Gründen werden diese Stoffe zunehmend durch alternative Brennstoffe ersetzt. Abhängig von der genehmigungsrechtlichen Situation am jeweiligen Standort und von der Verfügbarkeit geeigneter Materialien kann es sich dabei um Altreifen, Müllfraktionen, Tiermehl, Altöl, Klärschlamm, Bleicherde, Altholz, Pyrolysegase und andere Stoffe handeln. Entscheidend für die Verwendbarkeit dieser sekundären Brennstoffe ist, neben der Einhaltung behördlich festgelegter Emissionsgrenzwerte, ein ausreichender Heizwert, der es erlaubt, das Brenngut im Drehofen auf Sintertemperatur zu erhitzen. Zudem muss sichergestellt sein, dass die Klinkerqualität auf gleichmäßigem und hohem Niveau erhalten wird.

Die bislang vorliegenden Kenntnisse und Erfahrungen zu den Einflüssen der Prozessführung beim Klinkerbrand auf die chemisch-mineralogischen Klinkereigenschaften und die resultierenden Auswirkungen auf die Zementqualität müssen aufgrund des zunehmenden Einsatzes von Sekundärbrennstoffen weitergehend systematisch untersucht werden. Ein erweiterter Einsatz von Sekundärbrennstoffen bedeutet die Erschließung weiterer ökologischer und ökonomischer Potenziale. Daher benötigen die Zementhersteller weitergehende systematische Kenntnisse zu den Auswirkungen von Sekundärbrennstoffen auf die Klinker- und Zementeigenschaften.

2 Forschungsziel und Lösungsweg

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Kenntnisse über die möglichen Auswirkungen von Sekundärbrennstoffen auf die Eigenschaften von Portlandzementklinker und daraus hergestellten Zementen zu erweitern. Dabei sollten zum einen der Einfluss von Ascheeinträgen unterschiedlicher Zusammensetzung und zum anderen die Auswirkungen unterschiedlicher Temperaturbedingungen in der Sinterzone, bei der Vorkühlung und bei der Kühlung untersucht werden.

Dazu wurde ein zweistufiges Untersuchungsprogramm durchgeführt. In Laborversuchen wurden zunächst Klinker hergestellt. Aus Reinstoffen wurden zunächst Rohmehle gemischt und granuliert. Die Zusammensetzungen der Rohmehle für die Laborklinkerherstellung basierten auf 2 Grundrezepturen (RK1 und RK2), die sich im Wesentlichen im Gehalt an Alkalien und Sulfat unterschieden. Innerhalb dieser beiden Serien wurden gezielt die Brennbedingungen, die chemische Zusammensetzung oder die Homogenität der Rohmehlgranalien verändert, um verschiedene mögliche Einflüsse von Sekundärbrennstoffen nachzustellen. Insgesamt wurden 31 Laborklinker hergestellt. Die

Klinker sind mit ihrer Grundzusammensetzung, den Besonderheiten bei der Herstellung der Rohmehlgranalien und ihren Brennbedingungen in **Tabelle 1** im Anhang aufgelistet. Zwei Laborklinker (RK1-60aL und RK2-60aL) wurden als Referenzklinker in Mengen von jeweils mehreren Kilogramm hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der beiden Referenzklinker ist in **Tabelle 2** im Anhang aufgelistet. Von den anderen Laborklinkern wurden jeweils Mengen von wenigen 100 Gramm gebrannt. Die Laborklinker wurden eingehend chemisch-mineralogisch charakterisiert. Die Gefüge ausgewählter Klinker wurden mikroskopisch charakterisiert. An einer Reihe von Proben wurden außerdem EDX-Untersuchungen durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung der silikatischen Klinkerphasen zu bestimmen.

Mit den Laborklinkern wurden Zemente hergestellt. Dazu wurden die Klinker in einer Scheibenschwingmühle vorzerkleinert. Anschließend wurden die Materialien in einer Keramikkugelmühle mit Keramikkugeln auf vergleichbare Feinheiten gemahlen. Die Klinkermehle wurden physikalisch charakterisiert (Reindichte, spezifische Oberfläche nach Blaine, Korngrößenverteilung). und mit einem Sulfatträrgemisch versetzt. Dabei wurde in den Zementen ein Gesamtgehalt an SO_3 von 3 M.-% eingestellt. Das Sulfatträrgemisch bestand aus Halbhydrat und Anhydrit und war so zusammengesetzt, dass beide Stoffe je 50 M.-% des insgesamt im Sulfatträrgemisch enthaltenen SO_3 enthielten. Mit den Zementen wurden Mörtelprismen hergestellt, an denen Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt wurden.

Um die Übertragbarkeit der im Labormaßstab erzielten Erkenntnisse auf den Drehofenbetrieb zu überprüfen, wurden zwei Werksversuche durchgeführt. Dazu wurden Klinker bei verschiedenen Brennstoffmischungen hergestellt. Die Klinker wurden anschließend im Labor charakterisiert. Auch mit den technischen Klinkern wurden Zemente hergestellt und untersucht.

3 Ergebnisse und Interpretation

Generell war das Verhältnis von 28-d-Festigkeiten zu 2-d-Festigkeiten bei den Laborzementen mit alkalireicheren Laborklinkern der Serie RK2 geringer als bei den Zementen auf Basis alkaliärmerer Laborklinker der Serie RK1. Die 28-d-Festigkeiten der Zemente mit alkaliärmeren Klinkern waren meist höher als die der Zemente auf RK2-Basis (**Bild 1**). Die alkaliärmeren RK1-Klinker wiesen tendenziell geringere Gehalte an Alit und C_3A sowie höhere Gehalte an Belit und C_4AF auf. Als Ursache dafür kommt der Ersatz von CaO durch Na_2O und K_2O im C_3A in Frage, das dadurch vermehrt in seinen gering symmetrischen Modifikationen (orthorhombisch, monoklin) auftritt. Das durch Alkalien ersetzte CaO kann so mit Belit zu Alit reagieren und dessen Anteil im Klinker erhöhen. Die Belitkristalle der alkalireicheren Klinker enthielten mehr Alkalien als die Belitkristalle alkaliärmerer Klinker. Die Ergebnisse zeigen, dass sich Schwankungen im Alkalihaushalt des Drehrohrofens auf die Phasenzusammensetzung und Festigkeitsentwicklung des Portlandzementklinkers auswirken können. Allerdings waren die Unterschiede im Alkaligehalt der Laborklinker sehr groß. Die bei den Werksversuchen beobachteten Schwankungen in den Alkaligehalten der Klinker waren trotz deutlicher Veränderungen in der Brennstoffzusammensetzung meist erheblich geringer. Nur bei einem Zement, der mit einem Klinker mit deutlich höherem Alkaligehalt hergestellt wurde, wurde eine deutlich verringerte 28-d-Festigkeit beobachtet.

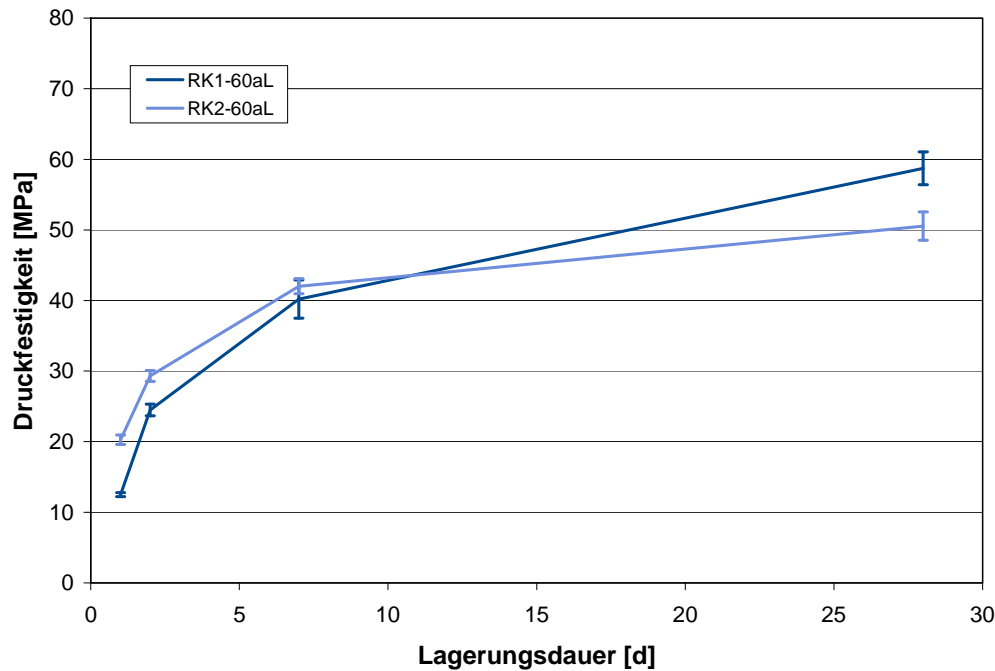


Bild 1 Mörteldruckfestigkeiten von Miniprismen mit Laborzementen aus den beiden Referenzklinkern (jeweils gebrannt für 60 min bei 1450 °C, aus dem Ofen entnommen bei 1450 °C, im Tiegel gekühlt); gezeigt sind Mittelwerte mit Standardabweichung

Die homogene Zugabe von Schwefel in Form von Gips führte in dem entsprechenden Laborklinker zur Ausbildung der triklinen Modifikation des Alit, die in den anderen Klinkern nicht beobachtet wurde. Die Gesamtmenge an Alit war jedoch geringer als im entsprechenden sulfatärmeren Referenzklinker. Die Festigkeiten des aus dem mit Schwefel dotierten Klinker hergestellten Zements waren dagegen höher als die des Zements mit dem Referenzklinker. Die Ursache konnte in dem Forschungsvorhaben nicht geklärt werden. In den technischen Klinkern wurden keine entsprechenden Beobachtungen gemacht.

Die inhomogene Verteilung von SiO_2 wirkte sich je nach Art der Verteilung unterschiedlich aus. Als Hülle auf Rohmehlgranalien aufgebracht bewirkte das SiO_2 die Ausbildung einer porösen Belitschale an der Außenseite der gebrannten Granalien und hohe Freikalkgehalte in ihrem Inneren (**Bild 2**). Die Belit- und Freikalkgehalte waren deutlich höher als beim entsprechenden Referenzklinker. Die etwas homogenere Verteilung des SiO_2 in Form von ins Rohmehl eingebrachten Granalien führte zur Bildung von Belitnestern. Die Phasenzusammensetzung wurde nicht verändert. Trotzdem waren die Festigkeiten der Zemente, die auf Basis der inhomogenen mit SiO_2 dotierten Klinker hergestellt wurden, geringer als die der Zemente mit Referenzklinker.

Die inhomogene Verteilung von Al_2O_3 , die durch die Bildung von Nestern aus $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder einer Hülle von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in bzw. um die Rohmehlgranalien erreicht wurde, ließ keine wesentlichen Auswirkungen auf den Phasenbestand der Klinker, noch negative Auswirkungen auf die Festigkeiten damit hergestellter Zemente erkennen. Die Zemente mit alkaliarmen Laborklinkern, die mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Nestern hergestellt wurden, hatten sogar höhere Druckfestigkeiten als der Zement mit dem entsprechenden Referenzklinker. Im Klinkergefüge bewirkte die inhomogene Verteilung von Al_2O_3 die Ausbildung von Belitschalen (**Bild 3**) oder -nestern. Belitnester beeinträchtigen die Mahlbarkeit eines Klinkers.

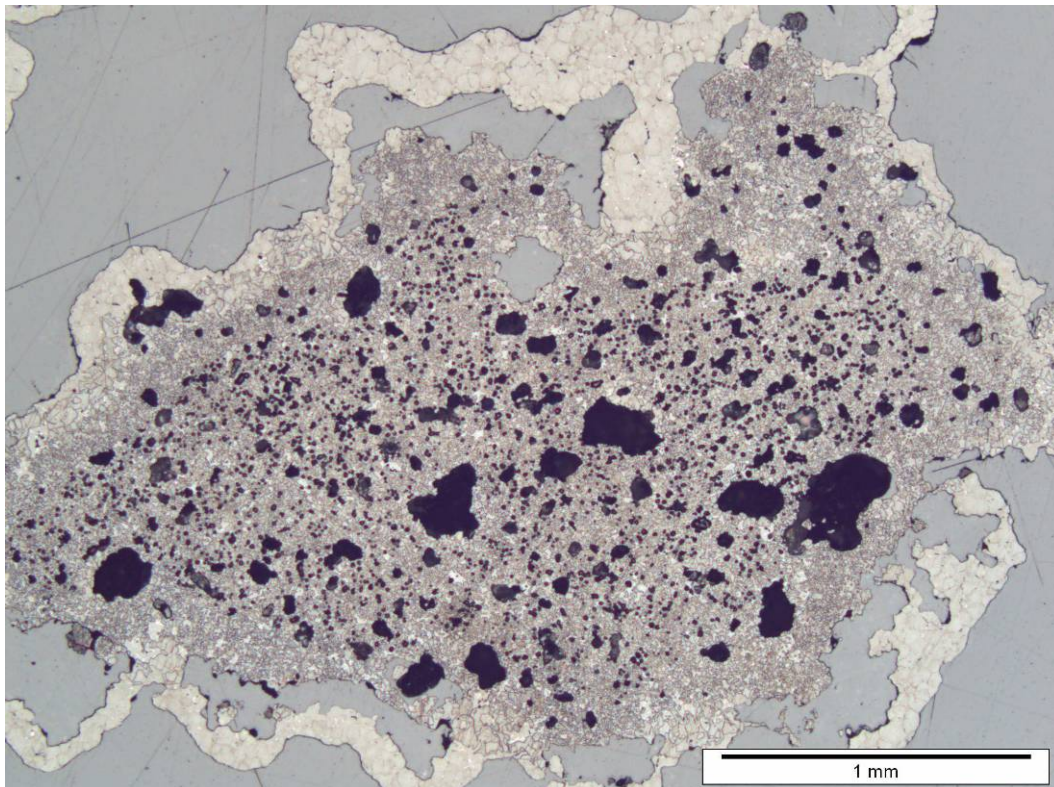


Bild 2 Laborklinker RK1_Si_i2-60aL (Rohmehlgranalien mit SiO_2 -Hülle, gebrannt für 60 min bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$, aus dem Ofen entnommen bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$, im Tiegel gekühlt); Hülle aus stark porösen Belitnestern; Kern mit hohem Anteil an Freikalk

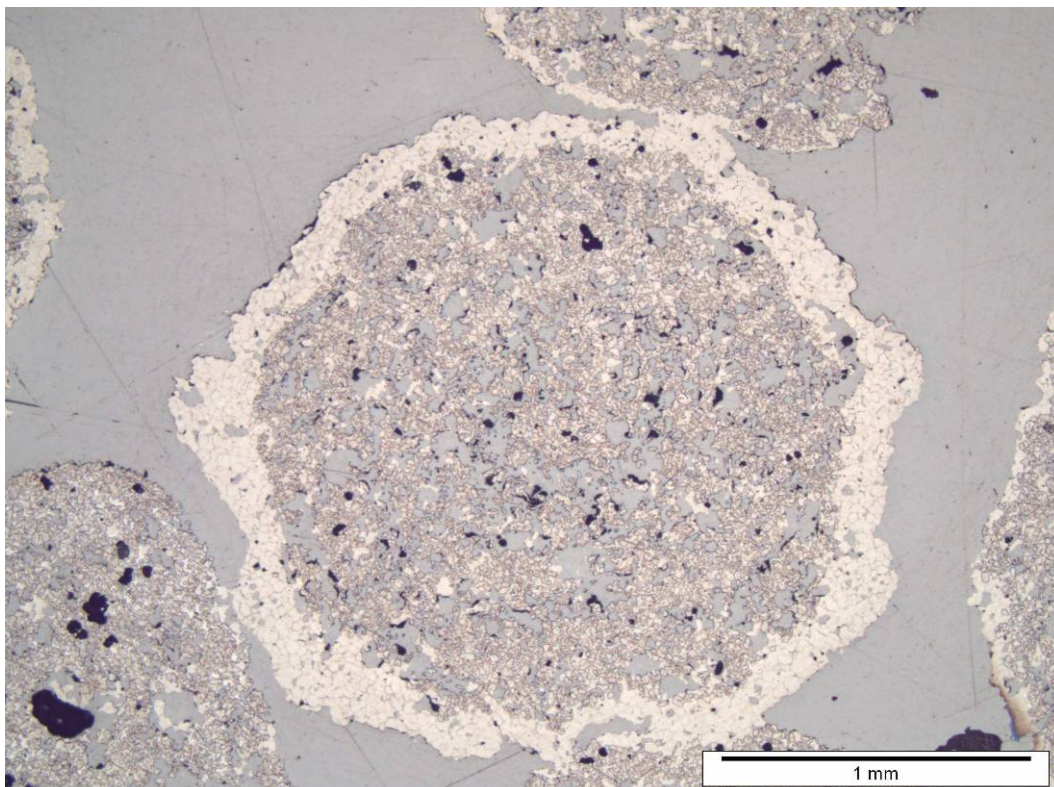


Bild 3 Laborklinker RK1_Al_i1_60aL (Rohmehlgranalien mit $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Hülle, gebrannt für 60 min bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$, aus dem Ofen entnommen bei $1450\text{ }^\circ\text{C}$, im Tiegel gekühlt); dichte Hülle aus Belit um Granalie

Die homogene Zugabe von $\text{Al}(\text{OH})_3$ hatte durch die deutliche Erhöhung des C_3A -Gehalts starke Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit des mit dem entsprechenden Klinker hergestellten Zements. Dadurch konnten die Druckfestigkeiten des Zements nicht untersucht werden. Allerdings war die Erhöhung des Al_2O_3 -Gehalts im Klinker deutlich größer als die Schwankungen im Al_2O_3 -Gehalt der technischen Klinker aus den beiden Werksversuchen.

Systematische Auswirkungen der Sintertemperatur, bei der die Laborklinker hergestellt wurden, sind kaum beobachtet worden. Die Porosität der Klinker sank mit steigender Sintertemperatur. Die Korngrößen von Aliten waren bei hohen Temperaturen (1500 °C) größer als bei 1450 oder 1400 °C . Die silikatischen Klinkerphasen in einem bei 1500 °C gebrannten und schnell vorgekühlten und gekühlten Klinker enthielten scheinbar einen geringeren Anteil an Fremdionen als in anderen Klinkern. Bei der Phasenzusammensetzung der Klinker oder den Festigkeiten der damit hergestellten Zemente wurden jedoch keine systematischen Zusammenhänge beobachtet.

Die unterschiedliche Brenndauer, Vorkühlung und Kühlung der Laborklinker wirkten sich in verschiedenen Kombinationen und bei den Klinkerserien RK1 und RK2 unterschiedlich auf die Eigenschaften der Klinker und der daraus hergestellten Zemente aus. Allgemeingültige Aussagen lassen sich daraus nicht ableiten. Insgesamt bewirkte jedoch eine kurze Brenndauer (5 min) bei den alkaliarmen RK1-Klinkern höhere 2- und 28-d-Festigkeiten der entsprechenden Zemente. Bei den alkalireichen Klinkern war ein entsprechender Trend nicht erkennbar.

Insgesamt ließen sich Erkenntnisse aus den Versuchen an Laborklinkern und den damit hergestellten Zementen an den technischen Klinkern aus den beiden Werksversuchen nur teilweise nachvollziehen, da in den einzelnen Versuchsphasen teils Schwankungen in der stofflichen und dadurch auch in der mineralogischen Zusammensetzung der Werksklinker auftraten. Diese zusätzlichen Einflussfaktoren ließen es nur teilweise zu, Veränderungen in den Eigenschaften der technischen Klinker oder den damit hergestellten Zementen einer in den Laborversuchen nachgestellten Veränderung in den Brennbedingungen gezielt zuzuordnen. Dies zeigt allerdings deutlich, dass die in Laborversuchen beobachteten Effekte verschiedener Brennbedingungen in Klinkern und Zementen in der Größenordnung der Effekte geringfügiger stofflicher Schwankungen technischer Klinker liegen.

4 Zusammenfassung und Bewertung

Die Ergebnisse der Laborversuche und der Abgleich mit Werksklinkern zeigen, dass die Effekte auf die Produkteigenschaften, die durch den Einsatz auch hoher Raten von Sekundärbrennstoffen zu erwarten sind, in derselben Größenordnung liegen wie geringfügige stoffliche Schwankungen, die auch bei konstantem Ofenbetrieb auftreten. Dies gilt insbesondere für die Auswirkungen der Brenntemperatur oder der Geschwindigkeit der Vorkühlung und Kühlung. Die Auswirkungen der inhomogenen Verteilung von Al_2O_3 als wichtigem Bestandteil in den Aschen einiger bedeutender Sekundärbrennstofftypen waren in den Eigenschaften der entsprechenden Zemente entweder nicht oder sogar in Form von höheren Festigkeiten erkennbar. Nur im Klinkergefüge wurde die Bildung von Belitnestern durch die inhomogene Al-Verteilung beobachtet. Bei unverändertem Al_2O_3 -Gehalt des Rohmehls wurde die Gesamtmenge an Belit jedoch nicht beeinflusst. Die Aufgabestelle spielt für Brennstoffe mit Al-reichen Aschen demnach nur eine untergeordnete Rolle.

Die inhomogene Verteilung von SiO_2 führte zu den gleichen Effekten wie bei groben SiO_2 -reichen Rohmehlkomponenten (geringerer Alitgehalt, höherer Freikalkgehalt, niedrigere Festigkeiten im Zement). Wie hier ist daher darauf zu achten, dass die entsprechenden Brennstoffaschen in ausreichender Feinheit vorliegen, oder dem Prozess früh genug zugeführt werden, um eine intensive Homogenisierung zu ermöglichen.

Treten durch Veränderungen in der Aschezusammensetzung größere stoffliche Schwankungen im Klinker auf, so sind die Auswirkungen in den Klinker- und Zementeigenschaften deutlich erkennbar. So führten etwa höhere Alkaligehalte im Klinker zu einer geringeren 28-d-Festigkeit der entsprechenden Zemente. Allerdings gelten die hier gefundenen Zusammenhänge auch für rohstoffbedingte Änderungen in der Klinkerzusammensetzung. Um Veränderungen der chemischen Zusammensetzung von Klinker und den damit einhergehenden Änderungen seiner Eigenschaften vorzubeugen, muss die Zusammensetzung von Brennstoffaschen in einem ausreichend engen Raster analysiert und bei Verwendung hoher Anteile des entsprechenden Sekundärbrennstoffs im Brennprozess bei der Herstellung des Rohmehls berücksichtigt werden.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Das IGF-Vorhaben 15251 N der Forschungsvereinigung Verein Deutscher Zementwerke e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Tabelle 1 Liste der hergestellten Laborklinker; Referenzklinker fett markiert

Bezeichnung Laborklinker	Grundzusammensetzung	Dotierung	Brenndauer [min]	Brenntemperatur [°C]	Temperatur bei Ofenentnahme [°C]	Kühlung
RK1-60aL	RK1	-	60	1450	1450	Platintiegel
RK1-60aS	RK1	-	60	1450	1450	Schüssel
RK1-60cL	RK1	-	60	1450	1250	Platintiegel
RK1-60cS	RK1	-	60	1450	1250	Schüssel
RK1-5aL	RK1	-	5	1450	1450	Platintiegel
RK1-5aS	RK1	-	5	1450	1450	Schüssel
RK1-5cL	RK1	-	5	1450	1250	Platintiegel
RK1-5cS	RK1	-	5	1450	1250	Schüssel
RK1_Si_h-60aL	RK1	SiO ₂ , homogen	60	1450	1450	Platintiegel
RK1_Si_i1-60aL	RK1	SiO ₂ -Hülle	60	1450	1450	Platintiegel
RK1_Si_i2-60aL	RK1	SiO ₂ -Nester	60	1450	1450	Platintiegel
RK1_Al_h-60aL	RK1	Al(OH) ₃ , homogen	60	1450	1450	Platintiegel
RK1_Al_i1-60aL	RK1	Al(OH) ₃ -Hülle	60	1450	1450	Platintiegel
RK1_Al_i2-60aL	RK1	Al(OH) ₃ -Nester	60	1450	1450	Platintiegel
RK1_S_h-60aL	RK1	CaSO ₄ *2H ₂ O, homogen	60	1450	1450	Platintiegel
RK1_Cl_a_h-60aL	RK1	KCl, homogen	60	1450	1450	Platintiegel
RK1_Cl_b_h-60aL	RK1	CaCl ₂ , homogen	60	1450	1450	Platintiegel
RK2-60aL	RK2	-	60	1450	1450	Platintiegel
RK2-60aS	RK2	-	60	1450	1450	Schüssel
RK2-60cL	RK2	-	60	1450	1250	Platintiegel
RK2-60cS	RK2	-	60	1450	1250	Schüssel
RK2-5aL	RK2	-	5	1450	1450	Platintiegel
RK2-5aS	RK2	-	5	1450	1450	Schüssel
RK2-5cL	RK2	-	5	1450	1250	Platintiegel
RK2-5cS	RK2	-	5	1450	1250	Schüssel
RK2_1400-60dS	RK2	-	60	1400	1400	Schüssel
RK2_1400-60cS	RK2	-	60	1400	1400	Schüssel
RK2_1500-60eS	RK2	-	60	1500	1500	Schüssel
RK2_1500-60cS	RK2	-	60	1500	1500	Schüssel
RK2_Al_i1-60aL	RK2	Al(OH) ₃ -Hülle	60	1450	1450	Platintiegel
RK2_Al_i2-60aL	RK2	Al(OH) ₃ -Nester	60	1450	1450	Platintiegel

Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung und zementchemische Parameter der beiden Referenzklinker; glv.h. = glühverlusthaltig; n. b. = nicht bestimmbar

Parameter	Einheit	RK1-60aL	RK2-60aL
Kohlendioxid	M.-%	0,2	0,3
Wasser	M.-%	0,2	0,2
Calciumoxid glv.h.	M.-%	66,5	65,9
Silizium(IV)-oxid glv.h.	M.-%	22,4	21,9
Aluminiumoxid glv.h.	M.-%	6,6	6,4
Eisen(III)-oxid glv.h.	M.-%	2,0	2,0
Magnesiumoxid glv.h.	M.-%	1,0	1,0
Mangan(III)-oxid glv.h.	M.-%	n. b.	n. b.
Titandioxid glv.h.	M.-%	0,1	0,1
Phosphor(V)-oxid glv.h.	M.-%	n. b.	n. b.
Kaliumoxid glv.h.	M.-%	0,6	1,2
Natriumoxid glv.h.	M.-%	0,2	0,5
Natriumaequivalent glv.h.	M.-%	0,6	1,3
Sulfat als SO ₃ glv.h.	M.-%	0,6	1,2
Chlorid	M.-%	0,003	0,001
Kalkstandard	-	92,57	93,90
Silikatmodul	-	2,60	2,60
Tonerdemodul	-	3,31	3,17
Sulfatisierungsgrad	-	77	68