

# ***Gips-Entwässerungspotential und mittlere Verweilzeit einer Rührwerkskugelmühle bei der Feinstvermahlung von Klinker und Gips***

*Autoren: M.Sc. Jonas Knappert, Projektleiter (Project Manager), Mechanische Verfahrenstechnik (Mechanical Process Technology).*

*Dr. Kevin Treiber, Projektleiter (Project Manager), Digitale Prozessunterstützung (Digital Process Support).*

*Dr. Stefan Seemann, Leiter Mechanische Verfahrenstechnik (Head of Mechanical Process Technology)*

*Firma: VDZ Technology gGmbH, Deutschland*

## **Zusammenfassung**

Der Fokus der aktuellen Forschung zur Zementmahlung liegt auf einer anteiligen, separaten Feinstmahlung mittels Rührwerkskugelmühle und einer nachträglichen Mischung unterschiedlich feiner Haupt-Bestandteile. Über das Gips-Entwässerungspotential dieser Mühlen ist jedoch nur wenig bekannt. Dieses wurde erstmals systematisch untersucht.

## **1 Einleitung**

Aufgrund wachsender Herausforderungen an die Zerkleinerungstechnik hinsichtlich steigender Produktfeinheiten, kontrollierbarer Korngrößenverteilungen und höherer Energieeffizienz liegt der aktuelle Trend der Forschungsarbeiten auf einer anteiligen Feinstvermahlung von Zement-Hauptbestandteilen mittels Rührwerkskugelmühle (RWKM). Das Verfahren der „separaten Feinstmahlung“ nutzt dabei energetisch hocheffiziente Vorzerkleinerungsstufen wie beispielsweise Hochdruckzerkleinerungsanlagen (1. Mahlschritt (MS)), mit denen mehrere unterschiedlich feine Zwischenprodukte (ZP) vorgemahlen werden. Ein geringer Anteil des feinsten Zwischenprodukts aus dem 1. Mahlschritt wird anschließend separat mittels RWKM auf sehr hohe Feinheiten aufgemahlen (2. Mahlschritt), sodass für die Mischung von Zementen eine Auswahl an unterschiedlich feinen Zwischenprodukten besteht (Bild 1) [1; 2; 3].

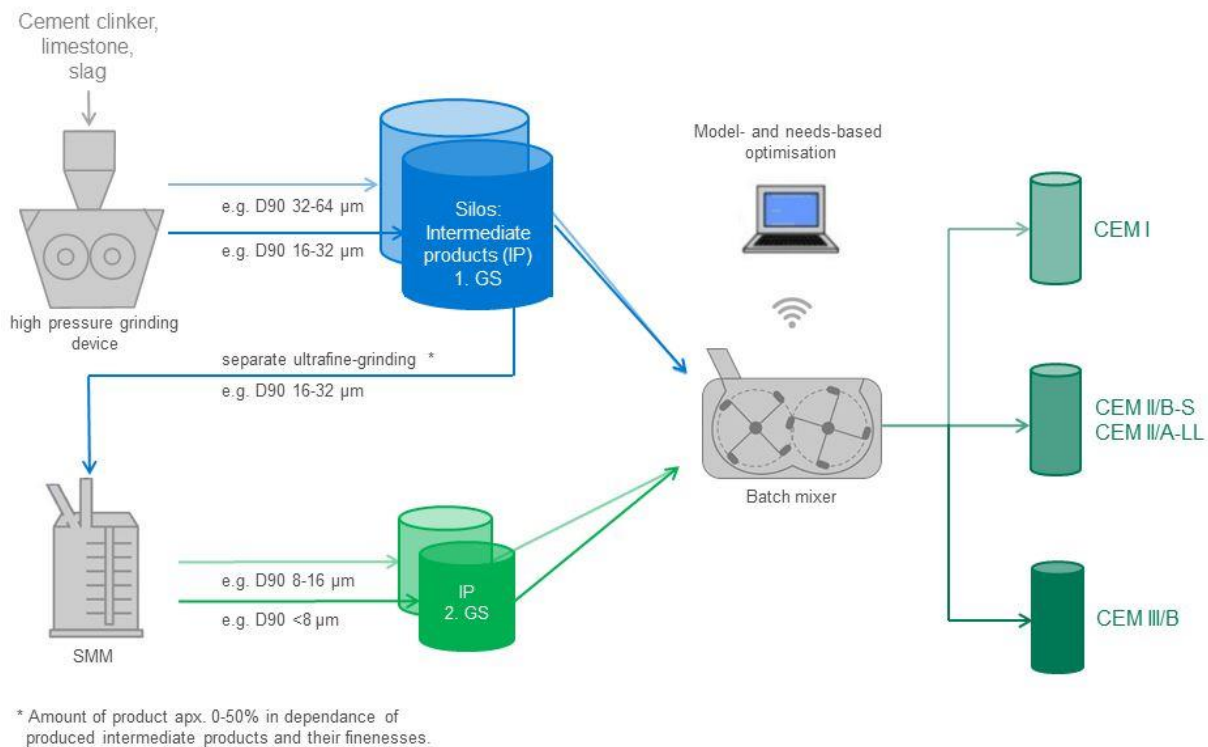


Bild 1 Schematisches Fließbild zur separaten Feinstmahlung und Mischung von Zement mittels Rührwerkskugelmühle.

Dass RWKM zur Feinstvermahlung von Zement-Hauptbestandteilen geeignet sind, ist hinreichend bekannt und bereits nachgewiesen worden. Durch separates Feinstmahlen und gezieltes Mischen von groben und teilweise hochfeinen Zwischenprodukten ist es möglich, Zemente herzustellen, deren Korngrößenverteilungen sich nur geringfügig von denen aus Kugelmühlen unterscheiden. Mittels separater Feinstmahlung und Mischung kann der spezifische Energiebedarf zur Herstellung von Zementen im Vergleich zur Kugelmühle jedoch reduziert werden [2; 3]. Aufgrund hoher Verweilzeiten und Mahlkammertemperaturen ist eine für die Zementigenschaften wichtige Gips-Entwässerung in Kugelmühlen gewährleistet. Für Rührwerkskugelmühlen liegen jedoch nur wenige Erkenntnisse zum Umfang der Gips-Entwässerung vor, sodass dieses Entwässerungspotential zur Herstellung von Zementen systematisch untersucht werden muss.

## 2 Gips-Entwässerung bei der Zementherstellung

Sulfatträger werden in der Zementindustrie zur Regelung der Erstarrungszeiten von Zementen eingesetzt und bestehen je nach Werksstandort aus einem Gemisch aus Gips ( $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ ) und Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ). Üblicherweise werden dem Zement bis zu etwa 5 M.-% an Sulfatträgern zugegeben, wobei die unterschiedlich löslichen Calciumsulfate die Erstarrungsgeschwindigkeit der Zemente steuern. Das am leichtesten lösliche Calciumsulfat ist das

Halbhydrat ( $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ ), welches bei der Entwässerung von Gips zu Anhydrit entsteht und nur selten in der Natur vorkommt [4]. In wässrigen Lösungen und bei 20 °C ist es etwa um den Faktor 4 leichter löslich als Anhydrit und Gips [5] und wird vor allem bei reaktivem Klinker benötigt. Anhand der Menge an Halbhydrat werden eine frühe planmäßige Bildung von Ettringit und eine Kontrolle des Erstarrungsbeginns des Zements ermöglicht. Ein zu hoher Anteil an Halbhydrat führt zu einem Überangebot an gelöstem Sulfat und zu „falschem Erstarren“ infolge der Bildung von sekundärem Gips. Schwerer lösliche Sulfatphasen, wie beispielsweise die des natürlichen Anhydrits, sorgen dafür, dass auch für späte Hydratationsreaktionen ausreichend Sulfat zur Verfügung steht [6]. Die Anteile an Gips, Halbhydrat und Anhydrit, werden für jede Zementsorte individuell optimiert [7].

Die Entwässerung von Gips zu Halbhydrat findet üblicherweise während des Mahlvorgangs in der Zementmühle statt. Je nach Mühlentemperatur entwässert Gips teilweise oder vollständig zu Halbhydrat bzw. Anhydrit. Temperaturen, innerhalb derer eine Gips-Entwässerung zu Halbhydrat ablaufen kann, liegen nach [8] zwischen 95 und 170 °C. Den Ergebnissen von [9] zufolge, kann die Gips-Entwässerung auch bereits bei Temperaturen von unter 70 °C beginnen. Typische Kugelmühlen, die derzeit vorrangig für die Zementmahlung in Deutschland eingesetzt werden, erreichen Temperaturen von bis zu 125 °C. Diese Mahlraumtemperaturen ermöglichen erfahrungsgemäß eine vollständige Gips-Entwässerung zu Halbhydrat. Auch Gutbett-Walzenmühlen, Horizontal- oder Vertikal-Wälzmühlen erreichen im Verbund mit Heißgaserzeugern oder unter Nutzung von Prozessabgasen ähnliche Temperaturbereiche [10; 11]. Eine vollständige Gips-Entwässerung ist hier jedoch aufgrund der recht kurzen Verweilzeiten nicht immer möglich [11], was bei den entsprechend ermahlten Zementen berücksichtigt wird. Um das Gips-Entwässerungspotential einer RWKM zu untersuchen, müssen dementsprechend die Temperaturen im Mahlssystem erfasst, sowie die mittlere Verweilzeit des Mahlguts ermittelt werden. Da die Produkte der RWKM bei der separaten Feinstmahlung dem Zement aus energetischen und zementtechnologischen Gründen nur in geringen Mengen zugemischt werden, kann ein höherer Sulfatträgeranteil in der RWKM ermahlen werden, der über den üblichen 5 M.-% liegt. Im folgenden Mahlversuch mittels vertikaler Rührwerkskugelmühle wird daher ein Vorprodukt aus 85 M.-% Klinker und 15 M.-% REA-Gips (C85/G15) verwendet.

### 3 Methodik

Der Versuchsaufbau bestand aus einer vertikalen Rührwerkskugelmühle (vRWKM), welche in einer Anlage mit Aufgabebunker, Becherwerk, Siebter der 3. Generation sowie einem Filter integriert ist (Bild 2). Die Abluft wurde dabei rezirkuliert. Die Produktionseinstellungen der vRWKM und des dynamischen Siebters sind in Tabelle 1 angegeben. Die Drehzahl des Siebters und die des Rührwerks bzw. der Mahlkammerwand wurde über die gesamte Versuchszeit konstant gehalten. Da die maximale Aufgabekorngröße der verwendeten vRWKM auf etwa 2 mm beschränkt war, wurde der Klinker zuvor bereits auf eine spezifische Oberfläche von etwa 3700 cm<sup>2</sup>/g nach Blaine vorgemahlen und weist einen RRSB-Lageparameter  $x'$  von 13 µm auf. Nachdem die Mahlanlage mit reinem Klinker in den stabilen Zustand gefahren wurde, betrug die Mahlraumtemperatur etwa 75 °C. Der Durchsatz der Anlage betrug während dieses Versuchs konstant 170 kg/h. Um sowohl die mittlere Verweilzeit als auch den Gips-Entwässerungsgrad der vRWKM zu erfassen, wurde nach einer reinen Vermahlung von Klinker und nach dem Erreichen des stabilen Anlagenbetriebs ein REA-Gips aufgegeben. Der hier verwendete REA-Gips wurde bei etwa 40 °C vorgetrocknet. Der RRSB-Lageparameter  $x'$  des REA-Gipses beträgt etwa 67 µm. Insgesamt wurden 15 M.-% des Klinkers durch REA-Gips ersetzt, welcher kontinuierlich über eine Öffnung im Becherwerk aufgegeben wurde (vgl. Punkt G in Bild 2). Nach einer erneuten Stabilisierung des Anlagenbetriebs wurde folglich ein Produkt aus 85 M.-% Klinker und 15 M.-% REA-Gips erzeugt (Mischung C85/G15). Der REA-Gipsgehalt, bzw. dessen Wasseranteil im Mahlgut, wurde über die Mahldauer vom Beginn der Gipszugabe bis zum erneuten Erreichen des stabilen Anlagenbetriebs bestimmt.

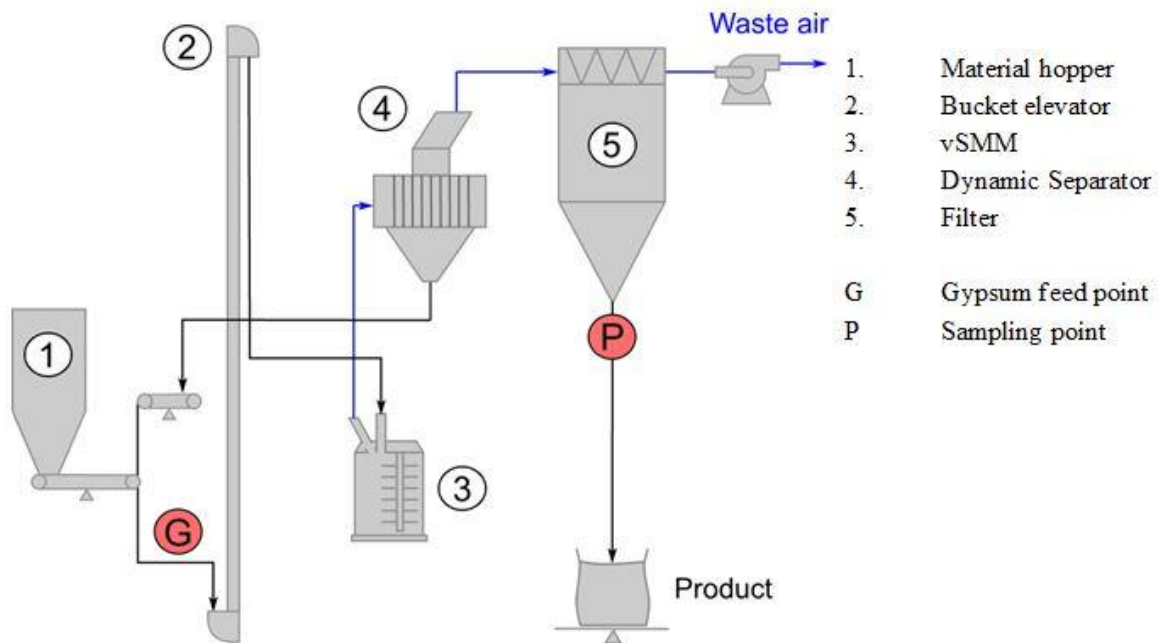


Bild 2 Schematisches Anlagenfließbild der verwendeten Mahlanlage [12].

Tabelle 1 Produktionseinstellungen und Anlagendaten der verwendeten vertikalen Rührwerkskugelmühle (vRWKM) sowie des dynamischen Sichters.

Produktionseinstellungen und Anlagendaten der vRWKM		
Maximale Aufgabekorngröße	[mm]	2
Mahlkammervolumen	[L]	190
Mahlkugeldurchmesser	[mm]	6 (Stahl)
Mahlkörperfüllungsgrad	[Vol.-%]	70
Installierte Leistung	[kW]	55
Drehzahl Rührwerk	[U/Min.]	451
Drehzahl Mahlkamerwand	[U/Min.]	20
Dynamischer Sichter (3. Generation)		
Drehzahl (Stabkorb)	[U/Min.]	1800

Die Probenahme (vgl. Punkt P in Bild 2) erfolgte zeitgleich mit dem Beginn der Aufgabe des REA-Gipses, in zeitlich vordefinierten Intervallen. Mit den gewonnenen Proben lässt sich der zeitliche Konzentrationsverlauf des Gipses im Produkt vom Beginn der Zugabe bis zur Stabilisierung der Anlage ermitteln. Darüber hinaus wurde die Phasenzusammensetzung (Gips – Halbhydrat) im Produkt bestimmt. Während über den zeitlichen Konzentrationsverlauf Aussagen zur Verweilzeit der Sulfatpartikel in der Anlage möglich sind, geben die Gehalte der

verschiedenen Calciumsulfatphasen Hinweise auf den Grad der Gips-Entwässerung innerhalb der vRWKM.

## 4 Analytik

### 4.1 Glühverlust

Da REA-Gips Kristallwasser enthält, erhöht sich mit steigender Menge an Gips im Produkt auch der Wassergehalt. Daher wurden an den entnommenen Proben, nach einer entsprechenden Homogenisierung die Wassergehalte ermittelt. Dabei wurde ein Analysator der Firma Eltra (CW Multiphase) genutzt. Die Ergebnisse sind in Bild 3 (links) grafisch dargestellt.

### 4.2 Gips- und Halbhydratgehalt

Um den Gehalt an Halbhydrat zu bestimmen, wurde an den Proben jeweils eine DSC-Messung (dynamische Differenzkalorimetrie) durchgeführt. Hierfür wurde ein Differenzkalorimeter von Mettler-Toledo (DSC 821) mit einer Aufheizrate von etwa 30 K/Min. genutzt. Bild 3 (rechts) zeigt die Ergebnisse der DSC-Messungen für alle Proben.

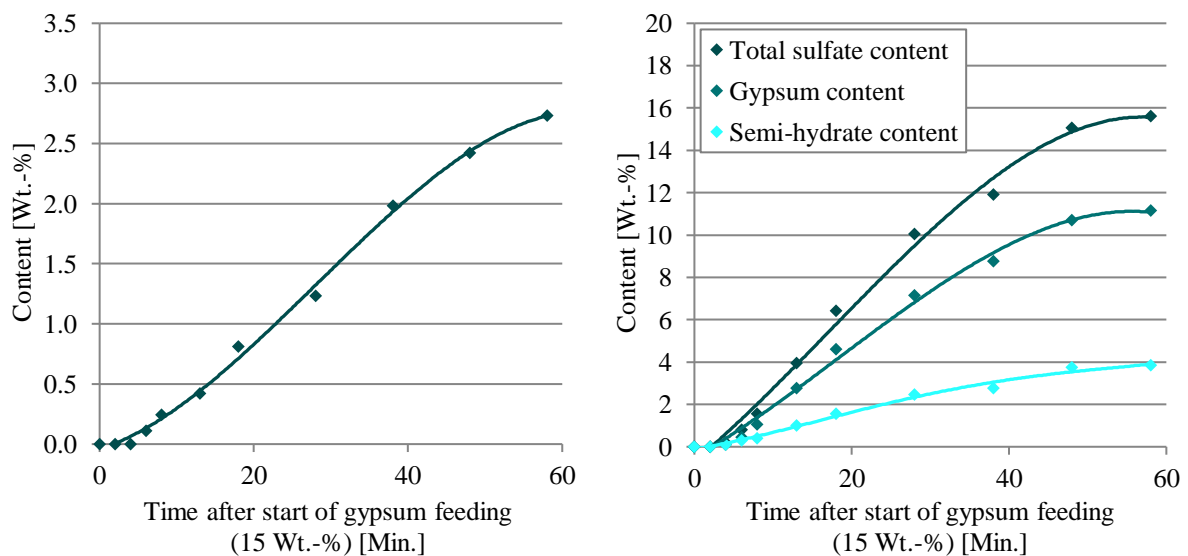


Bild 3 *Links*: Ergebnisse des Wassergehalts in Abhängigkeit der Versuchsdauer. *Rechts*: Ergebnisse des Gesamtsulfat-, des REA-Gips- sowie des Halbhydratgehalts in Abhängigkeit der Versuchsdauer.

## 5 Ergebnisse

Mit zunehmender Versuchsdauer nimmt der Wasseranteil infolge des zunehmenden Gipsgehalts zu (Bild 3, links) und erreicht nach Beginn des stabilen Anlagenbetriebs (nach ca. 60 Minuten) ein Maximum. Aus Bild 3 (rechts) geht hervor, dass bis etwa 2 Minuten nach Versuchsstart noch kein Sulfat in den Proben vorhanden war und folglich keine Entwässerungsreaktion stattgefunden haben kann. Zwischen 4 und 6 Minuten nach Versuchsbeginn liegt der Anteil des Halbhydrats bezogen auf den Gesamtsulfatanteil im Durchschnitt bei 45 %. Erst nach rund 60 Minuten stellt sich mit dem maximalen Sulfatanteil auch die maximale Menge an Halbhydrat von etwa 26 % bezogen auf den Gesamtsulfatgehalt ein. Somit beträgt der Gips-Entwässerungsgrad der verwendeten vRWKM unter den gegebenen Versuchsbedingungen etwa 26 %. Gesamtsulfatgehalte von etwas über 15 M.-% wie in Bild 3 (rechts) dargestellt, gehen auf Schwankungen bei der Dosierung zurück.

Anhand der ermittelten Wassergehalte der Proben ist es zusätzlich möglich, die mittlere Verweilzeit der Partikel im Mahlsystem zu berechnen. Auf Grundlage der Ergebnisse Bild 3 (links) lässt sich unter Berücksichtigung der in [13] beschriebenen Methode eine mittlere Verweilzeit von etwa 24 Minuten bestimmen. Im Durchschnitt benötigt ein Partikel demzufolge 24 Minuten, um die Anlage (Becherwerk, vRWKM und Sichter) zu durchlaufen.

## 6 Bewertung der Ergebnisse

Das unter den gegebenen Versuchsbedingungen ermittelte Entwässerungsvermögen des Gipses von etwa 26 % in der vertikalen Rührwerkskugelmühle ist im Vergleich zum Entwässerungsvermögen von Kugelmühlen (bis 100 %) als relativ gering einzuschätzen. Vergleichbare Mahlversuche mit einer halbtechnischen, horizontalen RWKM haben gezeigt, dass bei längeren Betriebszeiten, Mahlkammertemperaturen von bis zu 130 °C bei der Mahlung von Klinker möglich sind [14]. Die im Versuch ermittelten Temperaturen in der Mahlkammer der vRWKM von etwa 75 °C sind zu gering und eine mittlere Verweilzeit von rund 24 Minuten zu kurz, um eine höhere Gips-Entwässerung zu erreichen. Die Daten zeigen, dass der Entwässerungsgrad nach etwa 8 Minuten konstant bei rund 26 % liegt und die Entwässerungsbedingungen danach (Temperatur und Wasserdampfdruck) bis zum Versuchsende nahezu unverändert geblieben sind. Tang et al. haben in [9] die Phasenübergänge von Gips zu Halbhydrat bzw. zu Anhydrit mittels thermodynamischer Daten bei unterschiedlichen Temperaturen und partiellen Wasserdampfdrücken modelliert und berechnet. Zu den Ergebnissen der Modellrechnungen sind zusätzlich experimentelle Daten von [15] in Bild 4 aufgenommen worden. Aus Bild 4 lässt sich ableiten, dass der partielle Wasserdampfdruck bei einer Temperatur von

75 °C theoretisch etwa 0,30 bar betragen darf, um eine Phasenumwandlung von Gips zu Halbhydrat zu erreichen. Mit 15 M.-% lagen der Sulfatträgergehalt und damit auch der Wasseranteil der Mischung C85/G15 bei den Versuchsmahlungen jedoch wesentlich höher als bei einer üblichen Zementherstellung. Der partielle Wasserdampfdruck bei den Versuchen lag deshalb vermutlich über 0,30 bar, was den geringen Entwässerungsgrad des Gipses erklären würde. Bei einem Sulfatträgeranteil im Zement von üblicherweise 5 M.-% wäre daher theoretisch auch eine höhere Gips-Entwässerung in der vRWKM zu erwarten. Unter Beachtung der beschriebenen Versuchsbedingungen werden folgende Möglichkeiten vorgeschlagen, um den Gips-Entwässerungsgrad des Klinker-Gips-Gemischs (C85/G15) in einer vRWKM zu erhöhen:

- Verlängerung der mittleren Verweilzeit des Mahlguts im System,
- Erhöhung der Temperatur in der Mahlkammer (z.B. durch Isolation des Mahlbehälters oder unter Nutzung von Heißgasen),
- Reduzierung des Wasserdampfdrucks im Mahlsystem durch eine Verringerung der rezirkulierenden Luftmenge.

Die Verweilzeit lässt sich zwar durch die Aufgabe eines gröberen Aufgabematerials erhöhen; allerdings wäre dies aus rein energetischen Gründen nicht zweckdienlich. Auch entsprechende feinheitsabhängige Verweilzeiten und Gips-Entwässerungsgrade sind denkbar. Da die verwendete Rührwerkskugelmühle nicht für die Zementmahlung optimiert wurde, besteht vor allem im Rahmen einer Anpassung der Mahlraumgeometrie, des Kugelfüllgrades sowie des -durchmessers das Potential den Betrieb so zu beeinflussen, dass eine Verlängerung der mittleren Verweilzeit ohne übermäßigen Feinheitszuwachs erreicht werden kann.



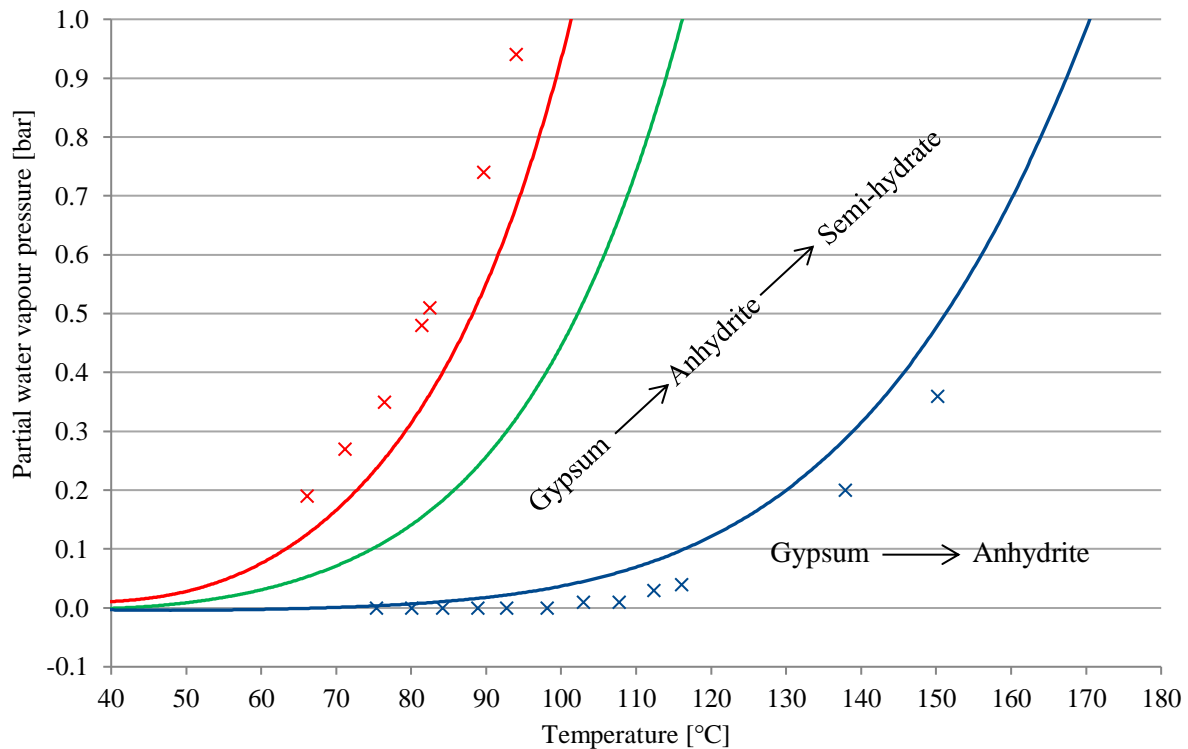


Bild 4 Berechnete Phasenübergänge von Gips, Halbhydrat und Anhydrit in Abhängigkeit der Temperatur und des partiellen Wasserdampfdrucks nach [9]. Experimentelle Datenpunkte von [15].

#### Literatur:

- [1] Altun, O.; Benzer, H.; Karahan, E.; Zencirci, S.; Toprak, A.: *The impacts of dry stirred media milling on quality and production rate of cement grinding circuits*. Minerals Engineering Vol. 155 (2020).
- [2] Treiber, K.: *Herstellung von Zementen mit separater Feinstmahlung*. Dissertation (2021), Technische Universität Clausthal, 145 S.
- [3] Knappert, J.; Fleiger, P.M.; Seemann, S.: *Energy saving with separate fine grinding*. International Cement Review 10 (2020), pp 63-66.
- [4] Tiemann, H.; Sötje, I.; Jarms, J; Paulmann, C.; Epple, M.; Hasse, B.: *Calcium sulfate hemihydrate in statoliths of deep-sea medusae*. J. Chem. Soc. Dalton Trans. (2002), pp. 1266-1268.
- [5] *Zement-Taschenbuch*. Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.), Verlag Bau + Technik GmbH, Düsseldorf 2008.

- [6] Winnefeld, F.; Lothenbach, B.; Figi, R.; Rytz, G.; Plötze, M.: *Einflüsse verschiedener Sulfatträger auf die Hydratation von Portlandzement – eine praxisnahe Studie* – ZKG International Vol. 58 (2005), pp 62-70.
- [7] Locher, F.W.: *Zement – Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. Verlag Bau + Technik, Düsseldorf 2000.
- [8] Strydom, C. A.; Hudson-Lamb, D. L.; Potgieter, J. H.; Dagg, E.: *The thermal dehydration of synthetic gypsum* – Thermochemica Acta Vol. 269/270 (1995), pp 631-638.
- [9] Tang, Y.; Gao, J.; Liu, C.; Chen, X.; Zhao, Y.: *Dehydration pathways of gypsum and the rehydration mechanism of soluble anhydrite  $\gamma$ -CaSO<sub>4</sub>* – ACS Omega Vol. 4 (2019), pp 7636-7642.
- [10] *Trial Report – High Pressure Grinding Rollers*. European Cement Research Academy (2019), unpublished.
- [11] *Merkblatt Zerkleinerung*. Verein Deutscher Zementwerke, VDZ, Hrsg., Düsseldorf.
- [12] *Trial Report – Vertical Stirred Media Mill*. European Cement Research Academy (2020), unpublished.
- [13] Fitzer, E.; Fritz, W.: *Verweilzeitverteilung und Vermischung in kontinuierlich betriebenen Reaktoren* – Technische Chemie (1989), pp 277-305, Springer, Heidelberg.
- [14] *Trial Report – Horizontal Stirred Media Mill*. European Cement Research Academy (2018), unpublished.
- [15] Kelley, K.K.; Southard, J.C.; Anderson, C. T.: *Thermodynamic properties of gypsum and its dehydration products* – United States Bureau of Mines 1941, pp 22-29.