

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH (Zementwerke)
Forschungseinrichtung 1:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	-
IGF-Vorhaben-Nr.:	20857 N
Bewilligungszeitraum	01.11.2019 – 31.12.2022
Veröffentlicht VDZ-Webseite	https://www.vdz-online.de/wissensportal/forschungsprojekte/auswirkungen-von-vorhydratation-auf-die-leistungsfaehigkeit-von-zementen-unter-beruecksichtigung-verschiedener-klinkereigenschaften)

Forschungsthema:

Auswirkungen von Vorhydratation auf die Leistungsfähigkeit von Zementen unter Berücksichtigung verschiedener Klinkereigenschaften

1 Ziele

Mit dem Forschungsvorhaben wurden **zwei Ziele** verfolgt:

1. Es sollten Eigenschaften von Klinker identifiziert werden, die zu einer größeren Anfälligkeit bzw. zu einer größeren Robustheit gegenüber einer Vorhydratation durch flüssiges Wasser während der Zementmahlung führen. Als Faktoren wurden vor allem die mineralogischen Eigenschaften des Klinkers, seine Feinheit und die Intensität der Vorhydratation betrachtet. Es wurden die Auswirkungen auf Hydratationsreaktionen und Zementeigenschaften untersucht.
2. Es sollten Maßnahmen identifiziert werden, die den möglichen negativen Auswirkungen einer Vorhydratation entgegenwirken können. Als Faktoren wurden die Feinheit des Klinkers und die Anpassung der Sulfatträgerzusammensetzung untersucht.

Dazu wurden verschiedene Klinker gezielt vorhydratisiert und in Laborzementen mit unterschiedlichen Sulfatträgern kombiniert. Anschließend wurde das Hydratationsverhalten der Laborzemente untersucht.

2 Durchgeführte Untersuchungen

Die Arbeiten waren in **4 Pakete** gegliedert.

Im **1. Arbeitspaket** wurden 16 verschiedene Klinker beschafft und chemisch-mineralogischen charakterisiert. Auf Basis der Ergebnisse wurden 8 Klinker ausgewählt,

- die deutliche Unterschiede in ihren Gehalten verschiedener Klinkerphasen (v. a. C_3A und Alit) aufwiesen; bei zwei Klinkern (I und K) handelte es sich um SR-Klinker;
- die deutlich unterschiedliche Verhältnisse von kubischem C_3A (C_3A_c) zu orthorhombischem C_3A (C_3A_o) aufwiesen;
- die deutliche Unterschiede in der Vorzugsorientierung (preferred orientation, PO) ihrer Alitkristalle aufwiesen, was auf Unterschiede in der Alitgröße hinweist.

Im **2. Arbeitspaket** wurden die Klinker zu Klinkermehlen aufgemahlen und dabei durch direkte Zugabe von flüssigem Wasser in die Mühle vorhydratisiert. In verschiedenen Versuchsreihen wurden die Zielfeinheit des Klinkers (3500, 4000, 5000 cm^2/g gem. Blaine), die Feinheit des Klinkers bei Wasserzugabe (bei 2500 cm^2/g oder 600 cm^2/g unter Zielfeinheit) und die Menge an Wasser (0 M.-%, 0,25 M.-%, 0,5 M.-%, 1,0 M.-%) variiert. Die Klinkermehle wurden auf ihre chemischen, mineralogischen und physikalischen Eigenschaften, insbesondere auf Anzeichen für Produkte der Vorhydratation, untersucht.

Im **3. Arbeitspaket** wurden aus den Klinkermehlen Laborzemente hergestellt, indem Halbhydrat und Anhydrit II als Sulfatträger zugegeben und intensiv mit der jeweiligen Probe homogenisiert wurden. In einer **ersten Serie** wurden alle Klinker mit einer **festen Sulfatisierung** (3,5 M.-% SO_3 , 50 % des fehlenden SO_3 aus HH, 50 % aus AH) versehen. Nach Untersuchung der Laborzemente der ersten Serie wurden in einer **zweiten Serie** weitere Laborzemente mit **angepasster Sulfatisierung** (andere Gesamtsulfatgehalte, andere Verhältnisse HH/AH) hergestellt und untersucht. Die angepassten Sulfatisierungen sollten in erster Linie Monosulfatbildung (Untersulfatisierung) und die Bildung von sekundärem Gips (Übersulfatisierung) während der frühen Hydratation vermeiden. Des Weiteren sollte der sog. „depletion peak“ bei der Hydratationswärmebestimmung zeitlich erst nach dem Hauptpeak der Calciumsilikate auftreten. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass sich trotz Lagerung unter Inertgas die Eigenschaften der meisten, vor allem aber der vorhydratisierten Klinkermehle über die Projektdauer veränderten. Dies äußerte sich insbesondere in einer Verringerung der Reaktivität von C_3A . Dadurch bildeten sich trotz ursprünglich angepasster Sulfatisierung der Laborzemente teilweise deutliche Mengen an sekundärem Gips in den Hydratationsversuchen.

Im **4. Arbeitspaket** wurden die Laborzemente hydratisiert und dabei folgende Eigenschaften untersucht:

- Entwicklung der Hydratationswärme
- Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit
- Bildung von Hydratationsprodukten
- Wasseranspruch und Erstarrungsverhalten
- Druckfestigkeiten (1, 2 und 28 d)

Anhand der Ergebnisse wurden die Auswirkungen von Vorhydratation auf die Zementeigenschaften untersucht, Risikofaktoren identifiziert und mögliche Gegenmaßnahmen bewertet.

3 Ergebnisse

3.1 Auswirkungen der Vorhydratation und Risikofaktoren

3.1.1 Auswirkungen im Klinker

Die in den Klinkermehlen eingebundene Wassermenge stieg wie gewünscht mit steigender Menge an zugegebenem Wasser. Bei Zugabe von 1 M.-% Wasser in die Mühle war nach Fertigmahlung etwa diese Menge im Klinker eingebunden. Die resultierenden Klinkermehle enthielten als Produkte der Vorhydratation neben Portlandit Calciumaluminathydrate verschiedener Zusammensetzung (C_2AH_8 , C_3AH_x , C_3AH_6 , C_4AH_x), teilweise mit CO_3^{2-} -Gruppen (Monocarboaluminat $C_4A\hat{C}H_{11}$, Hemicarboaluminat $C_4A\hat{C}_{0,5}H_{12}$) und teilweise mit Eisen auf der Aluminiumposition ($C_3(A,F)H_6$). Demnach haben, wie erwartet, in erster Linie Freikalk und C_3A bei der Vorhydratation reagiert. Bei einem der beiden SR-Klinker (I) reagierten die Calciumaluminatphasen kaum. Bei dem anderen SR-Klinker (K) wurden deutliche Hinweise eine reaktive Form von C_4AF in Form von entsprechenden Reaktionsprodukten gefunden. Rasterelektronenmikroskopisch konnten Vorhydratationsprodukte nicht mit vertretbarem Aufwand nicht identifiziert werden. Bei den physikalischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die vorhydratisierten und die nicht vorhydratisierten Klinkermehle des jeweils gleichen Klinkers in ihrer spezifischen Oberfläche (gemäß Blaine und BET) sowie in ihrer Korngrößenverteilung keine signifikanten Unterschiede aufwiesen.

3.1.2 Auswirkungen auf Zementeigenschaften und Risikofaktoren im Klinker

Laborzemente mit vorhydratisierten Klinkern wiesen meist eine längere dormante Periode auf als die entsprechenden Laborzemente mit nicht vorhydratisierten Klinkern. Gleichzeitig wurde hier häufig eine Verschiebung von t_w und demnach eine Verzögerung in der Gefügeentwicklung beobachtet. Qualitativ entsprechen die beobachteten Phänomene somit den in der Literatur beschriebenen Effekten. Diese Effekte einer Vorhydratation traten bei beiden Untersuchungen in erster Linie bei höheren Gehalten an reaktivem C_3A_o oder besonders reaktivem C_4AF im Klinker auf. Nachrangig wirkte sich bei mittleren Gehalten reaktiver Aluminate möglicherweise eine geringe Kristallgröße von Alit in Form einer längeren dormanten Periode und einer verspäteten Gefügebrauchung aus. Nach kurzen Lagerdauern von Zementen scheint die Anwesenheit von C_3A_c dagegen keine dominante Rolle zu spielen. Auch Unterschiede in den Gesamtgehalten oder der Modifikation von Alit wirkten sich nicht mit erkennbarer Systematik auf Hydratationswärme und Ultraschallgeschwindigkeit aus.

Die Länge der dormanten Periode erhöhte sich darüber hinaus nach der mehrmonatigen Lagerung vor allem von vorhydratisierten Klinkermehlen bei Laborzementen der zweiten Serie. Zudem wurde hier häufig eine verzögerte Gefügeentwicklung beobachtet. Welche Veränderungen während der Lagerung im Untersuchungsprogramm auftraten ist unklar. Die durch eine Vorhydratation ausgelöste Verzögerung bei Hydratationsreaktionen und Gefügeentwicklung kann sich aber demnach mit zunehmender Lagerdauer noch verstärken. Die Verlängerung der dormanten Periode nach längerer Lagerung war bei vorhydratisierten Klinkern mit höherem Gesamtgehalt an C_3A (Summe aus C_3A_c und C_3A_o) und bei Klinkern mit vermutlich geringerer Kristallgröße von Alit stärker ausgeprägt. Hinweise auf andere Einflüsse, wie Gesamtgehalt oder Modifikation von Alit, wurden nicht identifiziert. Bei der Gefügeentwicklung verhielten sich die Klinker etwas anders. Zwei Klinker folgten nicht der gerade beschriebenen Einteilung. Eine widerspruchsfreie Zuordnung von Klinkermerkmalen zu den Effekten von Vorhydratation und Lagerung auf die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit

war nicht möglich. Dennoch lässt sich vermuten, dass auch hier der Gehalt an C_3A und möglicherweise die Kristallgröße von Alit eine Rolle spielen.

Bei der Untersuchung der Hydratationsprodukte zeigte sich ebenfalls die prominente Rolle des C_3A bei der Anfälligkeit gegenüber einer Vorhydratation. Sowohl Vorhydratation als auch Lagerung der Klinkermehle bewirkten eine deutliche Verringerung in der Reaktivität von C_3A . Dadurch wurde einerseits Ettringit deutlich langsamer gebildet. Andererseits wurden dadurch in Zementsteinen vor allem der Serie 2 trotz Sulfatträgeranpassung zeitweise deutliche Mengen an sekundärem Gips beobachtet. Systematischen Zusammenhänge zwischen den Mengen an Reaktionsprodukten vorhydratisierter Klinker und mineralogischen Eigenschaften der Klinker wurden nicht identifiziert.

Weder bei der Bestimmung des Wasseranspruchs gemäß Punkte noch bei der Charakterisierung des Erstarrungsverhaltens mittels Penetrometermessungen wurden systematische Unterschiede zwischen Laborzementen mit vorhydratisiertem und nicht vorhydratisiertem Klinker beobachtet.

Die Frühfestigkeiten von Laborzementen mit vorhydratisierten Klinkern waren systematisch verringert. Der Effekt war meist nach 1 d am deutlichsten ausgeprägt. Bereits nach 2 Tagen näherten sich bei einigen Klinkern die Festigkeiten an. Nach 28 d wurden jedoch keine signifikanten Unterschiede durch eine Vorhydratation mehr beobachtet. Im Wesentlichen bestätigten die Festigkeitsuntersuchungen die auf Basis der Hydratationswärme- und Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen herausgearbeiteten Zusammenhänge zwischen Klinkereigenschaften und Auswirkungen einer Vorhydratation.

3.2 Mögliche Gegenmaßnahmen

3.2.1 Höhere Feinheit

Eine stärkere Zerkleinerung nach Wasserzugabe und eine insgesamt höhere Feinheit führte teilweise zu einer deutlich geringeren Verlängerung der dormanten Periode und zu einer deutlich geringeren Verzögerung in der Gefügeentwicklung. Teilweise bewirkte eine höhere Feinheit auch eine verstärkte Bildung von Hydratationsprodukten. Somit ist die feinere Mahlung ein grundsätzlich geeignetes Mittel, der verzögernden Wirkung der Vorhydratation entgegenzuwirken. Allerdings erhöht dies natürlich den spezifischen Energiebedarf bei der Zementherstellung. Dies würde das Potential zur Energieeinsparung mindern, das beim Ersatz einer Kugelmühle durch eine Vertikalwälmühl für die Fertigmahlung von Zement eigentlich zu erwarten wäre.

3.2.2 Angepasste Sulfatisierung

Bei Laborzementen mit vorhydratisiertem Klinker wirkten sich unterschiedliche Sulfatisierungen systematisch auf die Länge der dormanten Phase und auf die Gefügeentwicklung aus. In der Regel bewirkte die Verwendung eines geringeren Anteils an löslichem Sulfat (Halbhydrat) eine weitere Verzögerung des Beginns der Akzelerationsperiode und eine Verzögerung in der Gefügeentwicklung. Dies hat einen Konflikt zwischen dem Ziel, eine Sekundärgipsbildung zu vermeiden, und dem Ziel, eine Verzögerung bei Hydratationsreaktionen, Gefügeentwicklung und Festigkeitsentwicklung zu minimieren, zur Folge.

Die Ergebnisse der Penetrometerversuche zeigen, dass ein erhöhter Anteil an leicht löslichem Sulfat (Halbhydrat) zu deutlich verkürzten Erstarrungszeiten führen kann, die vermutlich auf zu große Mengen an sekundärem Gips zurückgehen. Gleichzeitig zeigen die Festigkeitsuntersuchungen, dass dabei keine Verbesserungen in den Frühfestigkeiten erreicht

wurden. Die entsprechenden Laborzemente wiesen jedoch sogar noch mehr Halbhydrat auf als die zum Vergleich untersuchten Laborzemente mit nicht vorhydratisiertem Klinker. Die Daten aus Hydratationswärme- und Ultraschalllaufzeitmessungen deuten darauf hin, dass aus Sicht der Zementreaktivität bei vorhydratisiertem Klinker eine vergleichbare Sulfatisierung wie bei nicht vorhydratisiertem Klinker verwendet werden sollte. Wie sich dies im Einzelfall auf die Verarbeitbarkeit des Zementes auswirkt, lässt sich aus den vorliegenden Ergebnissen nicht ableiten. Diese Frage sollte ggf. im Vorfeld einer Investition in eine Vertikalwälmühle zur Fertigmahlung von Zement durch entsprechende Versuchsserien geklärt werden.

3.2.3 Begrenzung des eingesetzten Wassers

Die Zugabe geringerer Wassermengen führte wie erwartet zu schwächeren Auswirkungen auf Hydratationswärme- und Gefügeentwicklung. Das verzögerte Einsetzen der Akzelerationsperiode wurde bei Vorhydratation mit $\leq 0,5$ M.-% Wasser nicht mehr beobachtet. Auch die Gefügeentwicklung war bei den entsprechenden Laborzementen nicht verzögert. Zusätzlich zeigte die Untersuchung der Hydratationsprodukte, dass sich die Menge an gebildetem Ettringit und somit die Reaktivität des C_3A bei begrenzter Vorhydratation dem nicht vorhydratisierten Zustand annäherte.

In der Praxis lässt sich der Einsatz von Wasser zur Mahlbettstabilisierung in einer Vertikalwälmühle zur Fertigmahlung von Zement durch spezialisierte Mahlhilfsmittel mindern. Darüber hinaus lässt sich die Gesamtmenge an Wasser im Mahlsystem durch einen Heißgaserzeuger mindern. Diese Technik ist ggf. auch notwendig, um Gips gezielt zu Halbhydrat zu entwässern.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 20857 N der VDZ Technology gGmbH, Toulouser Allee 71, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.