

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.:	21384 N
Bewilligungszeitraum	01.10.2020 – 30.09.2022
Veröffentlicht VDZ-Webseite	https://www.vdz-online.de/wissensportal/forschungsprojekte/ressourceneffizienter-einsatz-von-sulfathaltigen-prozessstaeben-zur-sulfatoptimierung-unter-verwendung-der-isothermen-waermeflusskalorimetrie

Forschungsthema:

Ressourceneffizienter Einsatz von sulfathaltigen Prozessstäuben zur Sulfatoptimierung unter Verwendung der isothermen Wärmeflusskalorimetrie

Zusammenfassung und Ergebnisse

Im Forschungsvorhaben wurde untersucht, ob sich sulfatreiche Prozessstäube zur Sulfatoptimierung von Zementen einsetzen lassen, wodurch Anhydrit/Gips eingespart und insbesondere Zemente mit mehreren Hauptbestandteilen hinsichtlich der Frühfestigkeit verbessert werden können. Des Weiteren wurde untersucht, ob die isotherme Wärmeflusskalorimetrie hierfür als schnelle und kostengünstige Untersuchungsmethode genutzt werden kann.

Die durchgeführten Untersuchungen gliederten sich in zwei Phasen.

Phase 1 „Screeningversuche“: mit fünf Zementarten und fünf Variationsparametern, wurden insgesamt 140 Zementgemische hergestellt und geprüft.

Phase 2 „Wirkungsflächenversuche“: mit drei Zementarten und vier Variationsparametern, wurden weitere 90 Zementgemische hergestellt und geprüft.

Phase 1 „Screeningversuche“

Aus zwei Klinkern mit unterschiedlich reaktivem Aluminat wurden fünf verschiedenen Zementarten, CEM I, CEM II/A-LL, CEM III/A, CEM II/B-M (S-LL) und CEM II/B-M (Q-LL), hergestellt. Als Nebenbestandteil wurde sulfathaltiger Prozessstaub zugegeben, wobei dessen Menge zwischen 0, 2,5 und 5 M.-% variierte. Auch wurden Prozessstaubvarianten mit und

ohne Freikalk verwendet. Daneben enthielten die Zemente ein Sulfatträgergemisch. Dieses wurde sowohl in der Zusammensetzung (Halbhydrat, Anhydrit oder ein Gemisch aus beiden) als auch in der Menge des zugegebenen Sulfats variiert (2, 3 und 4 M.-%). Die Auswahl der Gemische erfolgte gemäß statistischer Versuchsplanung. Untersucht wurde die Druckfestigkeit nach 1 Tag, 7 Tage und 28 Tage sowie die Hydrationswärme freisetzung über einen Zeitraum von 7 Tagen.

Die statistische Versuchsauswertung ergab, dass über alle fünf Zementarten betrachtet, die zugegebene Prozessstaubmenge den größten Einfluss sowohl auf die Hydrationswärme freisetzung als auch die Druckfestigkeit hatte, insbesondere für die Ergebnisse nach einem Tag Hydratation.

Phase 2 „Wirkungsflächenversuche“

Die Versuche wurden mit nur noch drei Zementarten und vier Parametern (Faktoren), aber mehr Faktorstufen durchgeführt werden. Aufgrund der Ergebnisse der ersten Phase, wurde auf die Variation der Prozessstaubzusammensetzung und auf die Zementarten CEM I und CEM III/A verzichtet. Die Versuche wurden somit mit den beiden ternären Zementarten und dem Portlandkalksteinzement durchgeführt.

Die statistische Versuchsauswertung bestätigte, dass der größte Einfluss auf die Hydrationswärme freisetzung und die Druckfestigkeit, insbesondere nach einem Tag, von der zugegebenen Prozessstaubmenge ausging. Der Einfluss der anderen drei Parameter variierte zwischen den Zementen und der betrachteten Messgröße, also entweder der Druckfestigkeit oder der Hydrationswärme.

Über alle Zemente gemeinsam betrachtet, konnte zwischen den Druckfestigkeiten nach 7 und 28 Tagen und der Hydrationswärme freisetzung nach 7 Tagen keine gute Korrelation erzielt werden. Eine deutlich bessere Korrelation konnte hingegen zwischen der 1 Tag-Druckfestigkeit und der 1 Tag-Hydrationswärme abgeleitet werden, wenngleich auch nicht mit einem Bestimmtheitsmaß, wie verschiedentlich in der Literatur beschrieben. Grund hierfür war die sehr große Variation der Sulfatkomponenten, die vielfach nicht nur das normale Erstarren, sondern auch schnelles und falsches Erstarren bewirkte, was die Festigkeitsentwicklung ungünstig beeinflusste. Mit Hilfe der statistischen Versuchsauswertung konnten jedoch für alle Zemente klare Abhängigkeiten zwischen den verschiedenen Parametern (Faktoren) und den Größen Hydrationswärme und Festigkeit festgestellt werden.

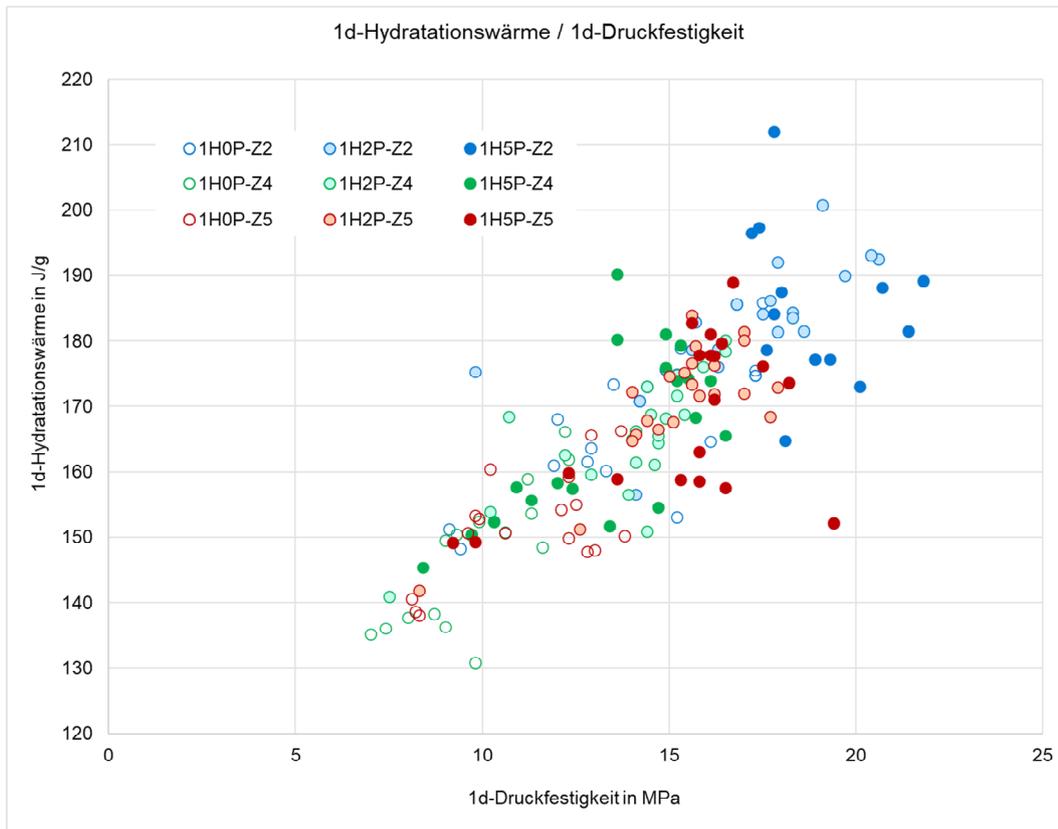


Bild 1 Korrelation der 1 Tag-Druckfestigkeit zu 1 Tag-Hydratationswärme über alle Zementgemische der Zemente CEM II/A-LL (blau), CEM II/B-M (S-LL) (grün) und CEM II/B-M (Q-LL) (rot); ohne Füllung kein Prozessstaub, leichte Füllung 2,5 M.-% und voll gefüllt 5 M.-% Prozessstaub

Verwendung von sulfathaltigem Prozessstaub zur Verbesserung der Frühfestigkeit

Die Verwendung von alkalisulfathaltigem Prozessstaub führte bei allen Zementarten mit mehreren Hauptbestandteilen zu einer Verbesserung der Frühfestigkeit (1 Tag-Druckfestigkeit). Dies wird beispielhaft aus den folgenden beiden Diagrammen (**Bild 2**, **Bild 3**) ersichtlich. Dargestellt sind die erzielten Festigkeiten (Mittelwert plus/minus Standardabweichung) für Sulfatgehalte von 3,0 M.-% (orange) und 4,0 M.-% (blau), über alle Versuchsgemische gemittelt. Bei gleichem Sulfatgehalt führte die Zugabe von Prozessstaub bei den Zementen CEM II/B-M (S-LL) und CEM II/B-M (Q-LL) zu einer relativen Erhöhung der 1 Tag-Druckfestigkeit von rund 20 - 50 %.

Vorrangig führte die Verwendung des alkalisulfathaltigen Staubs zu einer Verbesserung der Frühfestigkeit bei den beiden Mehrkomponentenzementen. Der Gesamtsulfatgehalt konnte dabei mit 3 bis 4 M.-% auf einem üblichen Niveau beibehalten werden.

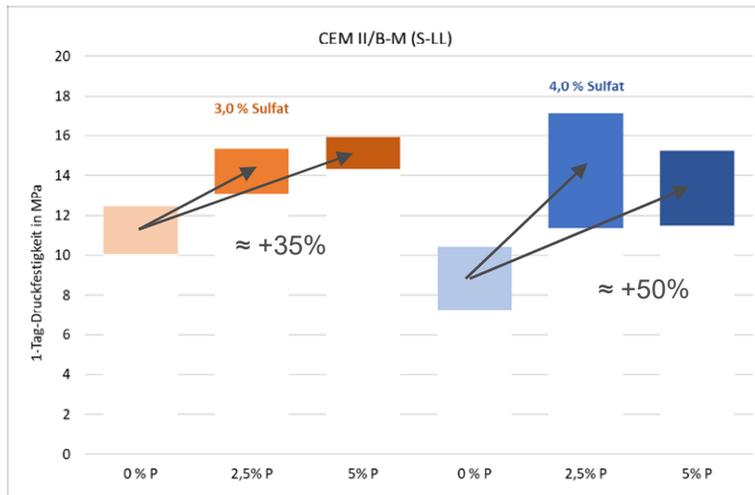


Bild 2 Mittlere 1-d-Druckfestigkeiten von Zementen des Typs CEM II/B-M (S-LL) in Abhängigkeit von Sulfatgehalt und Anteil des Prozessstaubs

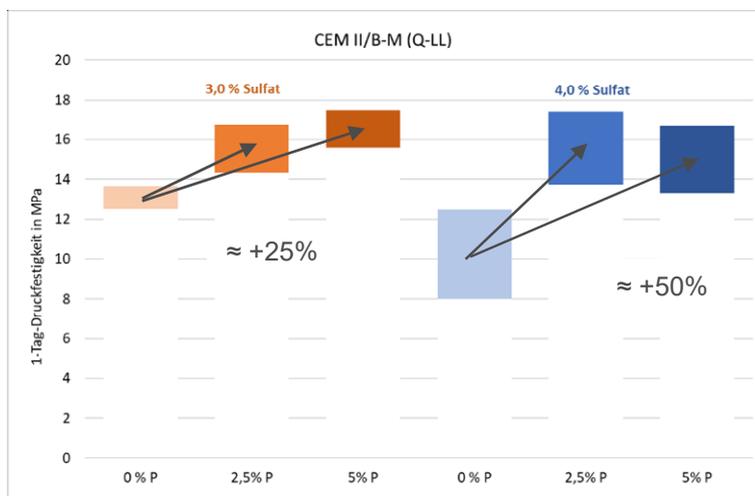


Bild 3 Mittlere 1-d-Druckfestigkeiten von Zementen des Typs CEM II/B-M (Q-LL) in Abhängigkeit von Sulfatgehalt und Anteil des Prozessstaubs

Isotherme Wärmeflusskalorimetrie zur Optimierung des Sulfatangebots und Verbesserung der Frühfestigkeit

Wie zuvor beschrieben, konnte die Zugabe von alkalisulfathaltigem Staub zur Erhöhung der 1 Tag-Druckfestigkeit genutzt werden. Auch wurde gezeigt, dass die 1 Tag-Druckfestigkeit mit der 1 Tag-Hydratationswärme korreliert. Der Verlauf der Hydratationswärme freisetzung lässt sich kontinuierlich mit der isothermen Wärmeflusskalorimetrie messen. Daher kann mit der isothermen Wärmeflusskalorimetrie auch direkt verfolgt werden, wie sich eine Änderung in der Zusammensetzung eines Zements auf die Wärmefreisetzung auswirkt.

Da die Korrelation zwischen Wärmefreisetzung und Druckfestigkeit nicht immer eindeutig ist, sollte im Anschluss an der mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie durchgeführten Optimierung der Sulfatträgerzugabe und -zusammensetzung eine Druckfestigkeitsbestimmung folgen. Auch wird empfohlen zu prüfen, inwieweit sich die veränderte Sulfatzusammensetzung auf das Erstarrungsverhalten auswirkt. Diese Information kann nämlich nur in begrenztem Maß aus dem Verlauf der Hydratationswärme freisetzung abgelesen werden.

Überwiegend führte die Zugabe von Alkalisulfat durch den Prozessstaub nicht nur zu einer höheren Frühfestigkeit, sondern auch zu einer Verkürzung des Erstarrungsbeginns. Zumeist blieb der Erstarrungsbeginn aber im normativen Rahmen der DIN EN 197-1.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 21384 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.