

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 16566 N

Bewilligungszeitraum: 01.05.2010 – 30.04.2012

Forschungsthema:

Nutzung von natürlichen getemperten Tonen als Zementhauptbestandteil

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Tone werden heute vor allem als Rohstoff in der keramischen Industrie, zur Erzeugung von Lehmziegeln und als Rohmehlkomponente in der Zementindustrie eingesetzt. Die Verwendung gebrannter Tone als Zementhauptbestandteil nach DIN EN 197-1 ist möglich, wenn ihr Gehalt an reaktiver Kieselsäure mindestens 25 M.-% beträgt.

Obwohl auch in Deutschland geeignete Rohstoffvorkommen vorliegen und die Zementhersteller auf diese Vorkommen teilweise Zugriff haben, werden gebrannte Tone nur selten für die Zementherstellung verwendet. Gründe hierfür sind unter anderem der Einsatz anderer Zementhauptbestandteile wie Hüttensand, Kalksteinmehl und Flugasche und vor allem fehlende Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet. Besonders der Einfluss der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der Tone auf ihre Eignung als Zementhauptbestandteil ist bisher nur unzureichend untersucht.

Der Einsatz von Puzzolanen als Zementhauptbestandteil wird zunehmend interessanter, da die vorhandene Hüttensandmenge je nach produzierter Roheisenmenge schwankt. Der Anteil flugaschehaltiger Zemente am deutschen Markt nimmt bereits zu und auch die Nutzung anderer Puzzolane drängt sich bei dem Wunsch nach einem weiter sinkenden Klinkerfaktor zunehmend auf. Tone sind in Europa in nutzbaren Mengen und geeigneten Qualitäten verfügbar, so dass deren Verwendung als natürliches getempertes Puzzolan durchaus in Frage kommt. Die Qualität geeigneter Tonvorkommen liegt zwischen der von Tonen, die in der keramischen Industrie eingesetzt werden können, und der für Zementrohmehle geforderten. Daher würde die Nutzung von Tonen als natürlich getempertes Puzzolan nicht mit anderen Verwertungsinteressen kollidieren.

In dem hier vorgestellten Forschungsprojekt wurden Tone aus mehreren Lagerstätten untersucht und geeignete Brennbedingungen für die Calcinierung jedes einzelnen Tons festgelegt. Nur so können Erfahrungen im Umgang mit Tonen verschiedener Zusammensetzung gesammelt werden. Diese liegen bisher kaum vor, sind aber nötig, um den Zementherstellern die Produktion von Zementen mit getemperten Tonen als Zementhauptbestandteil zu ermöglichen. Im zweiten Teil des Projekts wurden mit den getemperten Tonen Zemente hergestellt, deren physikalische Leistungsfähigkeit untersucht wurde. Dadurch konnte die Eignung der Tone als Zementhauptbestandteil in Abhängigkeit von ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung ermittelt werden.

Das Projekt ist ein wichtiger Schritt auf dem Weg, eine weitere Zementsorte mit mehreren Hauptbestandteilen herzustellen. Besonders die Frage, welche Tonarten zur Herstellung solcher Zemente geeignet sind und wie sie aufbereitet werden müssen, sollte beantwortet werden. Zukünftig können die Zementhersteller sowohl bei der Auswahl geeigneter Rohstoffe als auch bei der Wahl der Brennbedingungen auf die hier erlangten Forschungsergebnisse zu-

rückgreifen. Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit konnten in diesem Forschungsprojekt nicht durchgeführt werden, sollen jedoch in einem Anschlussprojekt folgen.

2 Forschungsziel und Lösungsweg

Ziel des Forschungsvorhabens war die Herstellung von calcinierten Tonen, die für den Einsatz als Zementhauptbestandteil geeignet sind. Außerdem sollte die Leistungsfähigkeit dieser Tone als Zementhauptbestandteil ermittelt und bewertet werden.

Der Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels gliederte sich in drei große Arbeitspakete. In Arbeitspaket 1 wurden unterschiedlich zusammengesetzte Tone aus deutschen Tonlagerstätten ausgewählt und für jeden Ton möglichst optimale Brennbedingungen ermittelt. Nach Abschluss dieses Projektschrittes wurden in Arbeitspaket 2 die ausgewählten Tone getempert. Im dritten Arbeitspaket wurden mit den getemperten Tonen Zemente mit mehreren Hauptbestandteil hergestellt. Die Leistungsfähigkeit dieser Zemente wurde anschließend mit unterschiedlichen Methoden untersucht, um die Eignung der verschiedenen getemperten Tone als Zementhauptbestandteil beurteilen zu können.

In Arbeitspaket 1 wurden 15 Tone ausgewählt, die sich in ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung voneinander unterschieden. Die chemische Zusammensetzung der Tone wurde durch eine Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und spurenanalytisch bestimmt. Die Ermittlung des mineralogischen Phasenbestands erfolgte mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA). Darüber hinaus wurde die Morphologie der Tone rasterelektronenmikroskopisch (REM) untersucht. Zur Ermittlung geeigneter Brenntemperaturen wurden zunächst an allen Tonproben eine Simultane Thermoanalyse (STA) und eine Hochtemperaturröntgenbeugungsmessung durchgeführt.

In Arbeitspaket 2 wurden die Tone jeweils bei verschiedenen Brennbedingungen getempert. Der Erfolg eines jeden Brandes wurde unter Zuhilfenahme verschiedener Analysemethoden wie z. B. der Röntgengenbeugungsanalyse beurteilt. Daneben wurden die Lösungswärme der getemperten Tone in HF/HNO₃ und ihr Gehalt an reaktiver Kieselsäure nach DIN EN 197-1 bestimmt. Darüber hinaus wurde die Reaktivität der erhaltenen Puzzolane nach dem von Surana beschriebenen Verfahren ermittelt. Nach Auswertung der Untersuchungsergebnisse wurden für jeden Ton die Brennbedingungen für die Herstellung größerer Mengen des getemperten Produkts festgelegt und von jedem Ton eine bzw. zwei getemperte Proben von etwa 1 kg Material hergestellt.

In Arbeitspaket 3 wurden aus den getemperten Tonen und einem CEM I 42,5 R Portland-puzzolanzemente (CEM II/A-Q) mit jeweils 20 M.-% getempertem Ton und Puzzolanzemente (CEM IV/B) mit 40 M.-% getempertem Ton hergestellt. Da es in dem Forschungsvorhaben um die grundsätzliche Eignung der Tone als Zementbestandteil ging, wurde auf eine Sulfatträgeroptimierung jedes einzelnen Zements verzichtet und den Mischungen kein weiterer Sulfatträger hinzugefügt. Die hergestellten Zemente wurden auf ihre Puzzolanität nach DIN EN 196-5 untersucht. Daneben wurde ihr Wasseranspruch die Raumbeständigkeit der Zemente nach DIN EN 196-3 ermittelt. Die Druckfestigkeiten der tonhaltigen Zemente wurden nach 2, 7 und 28 Tagen an 1,5 x 1,5 x 6,0 cm³ Miniprismen geprüft.

3 Ergebnisse

3.1 Chemisch-mineralogische Charakterisierung der Tone im Ausgangszustand

Als Ausgangsstoffe wurden Tone aus bentonitischen, kaolinitischen und kaolinitisch-illitischen Lagerstätten beschafft. Alle Materialien befanden sich zur Zeit der Berichtserstellung im Abbau. Die Tone repräsentierten die wichtigsten in Deutschland verfügbaren Tonlagerstätten.

Die Tone wurden im Ausgangszustand chemisch und röntgendiffraktometrisch untersucht. Eine Quantifizierung des Mineralbestands der Tonminerale war nicht möglich. Aufgrund der Reflexintensität, -breite und -form konnte der Mineralbestand aber grob abgeschätzt werden. In der folgenden **Tabelle 3–1** sind diese Abschätzungen aufgetragen.

Tabelle 3–1 Abschätzung der Phasenbestände der untersuchten Tonproben

	Ton 14	Ton 3	Ton 4	Ton 5	Ton 12	Ton 11	Ton 10	Ton 9	Ton 2	Ton 1	Ton 7	Ton 6	Ton 8	Ton 15	Ton 13
Quarz	+	s	s	s	+	+	++	+	++	?	+++	++	++	+	+
Microlin	?	s	-	-	-	-	s	s	-	-	s	s	-	?	?
Calcite	s	s	s	s	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-
Chloritgruppe	s	?	?	?	+++	++	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Kaolinit	++	+	s	s	+	?	++	++	+++	++++	++	++	++	+	+
Montmorillonit	++	+++	+++	+++	?	?	+	++	-	-	-	-	-	+	++
Muscovit/Illit	+	++	++	++	+++	++	+	s	+	+	++	++*	+++	++	++
Goethit	?	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	++
Ankerit	+	s	s	-	-	+*	-	-	-	-	-	-	-	++	-
Siderit	s	-	-	-	-	-	-	-	+	?	s	-	+	?	+
Gips	s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Albit	-	-	-	-	s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lepidocrocit	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-
Pyrit	s	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	s	-

s = Spuren

? = nicht sicher nachweisbar

* eisenreicher Ankerit, Übergang zu Siderit

** schlecht kristallisiert

Die Ermittlung geeigneter Brennbedingungen der verschiedenen Tone wurde in mehreren Schritten durchgeführt. Um mögliche Brenntemperaturen eingrenzen zu können, wurden zunächst STA-Messungen und HT-XRD-Messungen an den Tonen durchgeführt. Anschließend wurden die Brenntemperaturen zunächst so festgelegt, dass alle Tone bei einer Temperatur, die dem Abschluss der ersten Entwässerungsstufe entspricht, getempert wurden. Weiterhin wurden die Tone bei einer Temperatur jenseits einer eventuell zweiten Entwässerungsstufe und bei einer Temperatur kurz vor dem Einsetzen der Rekristallisation der Probe gebrannt.

3.2 Charakterisierung der getemperten Tonproben

Die getemperten Tonproben wurden chemisch-mineralogisch charakterisiert. **Bild 3–1** zeigt den Zusammenhang zwischen dem unlöslichen Rückstand der Tone in KOH/HCl und ihrer durch Auflösung in HF und HNO₃ ermittelten Lösungswärme. Unabhängig von den Brennbedingungen, denen die Tone jeweils ausgesetzt waren, stieg mit abnehmendem unlöslichem Rückstand die Lösungswärme. Je niedriger der unlösliche Rückstand eines Tons war, desto

höher waren sein Anteil an reaktiven Phasen und somit auch sein Energiegehalt, der durch die Auflösung in HF und HNO₃ ermittelt wurde.

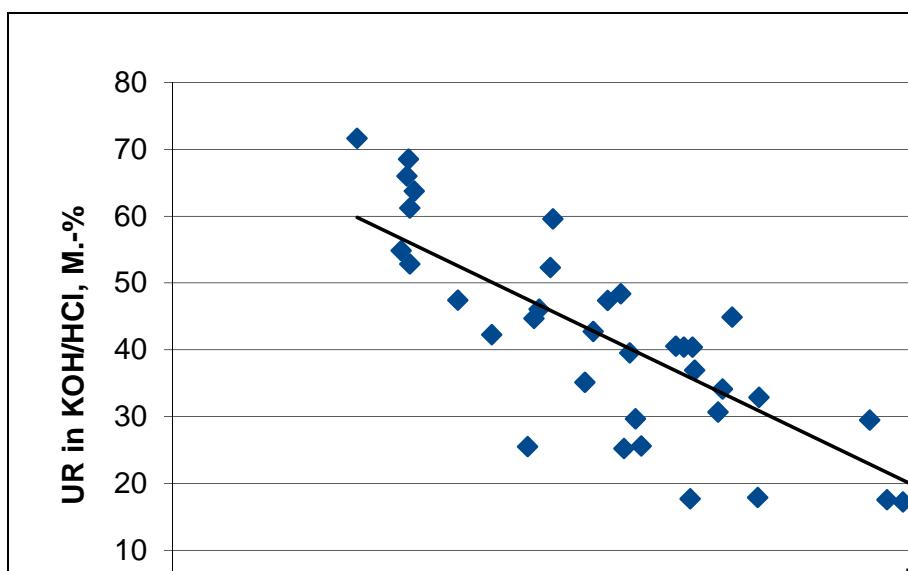


Bild 3-1 Zusammenhang zwischen dem unlöslichen Rückstand der Tone in KOH/HCl und ihrer Lösungswärme in HF/HNO₃

Von den drei untersuchten reaktiven Komponenten SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ korrelierte der Gehalt an reaktiver Kieselsäure am stärksten mit dem unlöslichen Rückstand in KOH/HCl (vgl. **Bild 3-2**). Die Korrelation zwischen der Summe der drei reaktiven Komponenten und dem unlöslichen Rückstand in KOH/HCl war sehr deutlich, da diese den Hauptteil des reaktiven Tonanteils ausmachen. Unabhängig von den jeweiligen Brennbedingungen wurde die Anforderung der DIN EN 197-1 an mindestens 25 M.-% reaktive Kieselsäure erreicht, wenn der Ton einen unlöslichen Rückstand unter 50 M.-% aufwies.

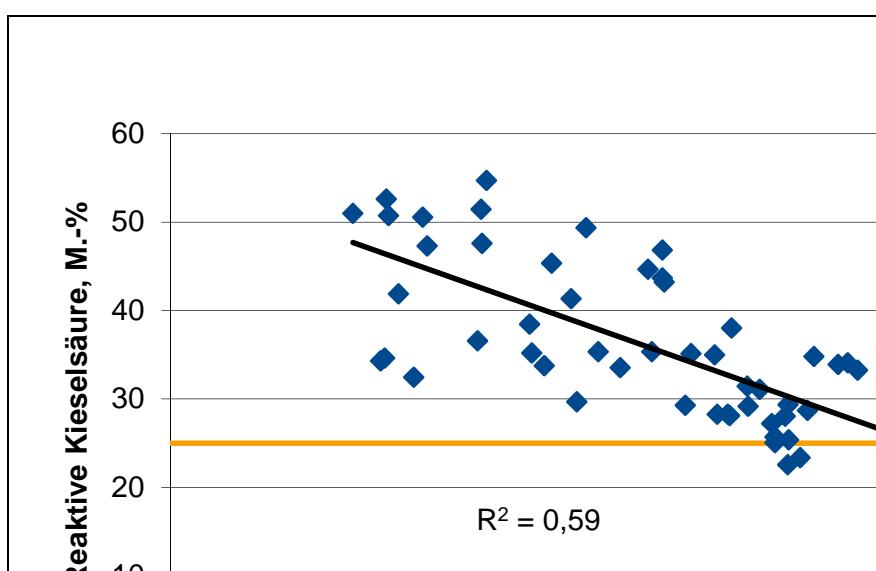


Bild 3-2 Zusammenhang zwischen der reaktiven Kieselsäure der Tone und ihrem unlöslichen Rückstand in KOH/HCl

Der unlösliche Rückstand in KOH/HCl ist somit ein sehr aussagekräftiger Parameter zur Charakterisierung getempelter Tone. Durch seine Bestimmung ließen sich sowohl Aussagen zum Energiegehalt der Tone machen als auch zur Größenordnung des Gehalts an reaktiver Kieselsäure.

Mit steigender Brenntemperatur erhöhte sich der Anteil an reaktiver Kieselsäure in den getemperten Tonen. Der Gehalt an reaktivem Al_2O_3 hingegen sank bei steigender Brenntemperatur eher ab. Daher ist davon auszugehen, dass reaktive siliciumreiche Komponenten erst bei höheren Brenntemperaturen gebildet werden als reaktive aluminiumreiche Komponenten. Letztere wurden bei hoher Temperaturbeanspruchung wieder zerstört. Zwischen dem nach Surana bestimmten reaktiven Siliciumgehalt der getemperten Proben und der nach DIN EN 197-1 bestimmten reaktiven Kieselsäure bestand kein genereller Zusammenhang. **Bild 3-3** zeigt den Zusammenhang zwischen beiden Parametern und den jeweiligen Brennbedingungen. Daraus ist ersichtlich, dass die Bestimmung des reaktiven Siliciums nach Surana eine Veränderung der Brennbedingungen besser widerspiegelt als die Bestimmung der reaktiven Kieselsäure. Letztere Vorgehensweise ist durch die stärkere Auflösung der Probe in KOH und HCl offensichtlich weniger empfindlich als die Vorgehensweise nach Surana, bei der die Probe mit NaOH behandelt wird.

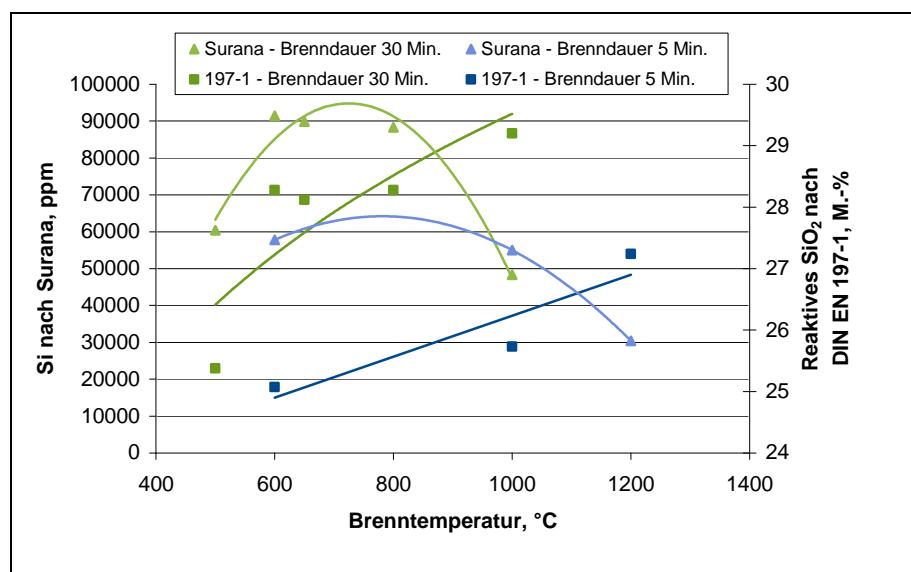


Bild 3-3 Gehalte an Silicium nach Surana und Gehalte an reaktiver Kieselsäure des getemperten kaolinitischen Tones 2 in Abhängigkeit von den Brennbedingungen

Die ausführliche Auswertung der Röntgendiffraktogramme der getemperten Tonproben erfolgte beispielhaft an vier verschiedenen Tonen. Die Zerstörung der Schichtstrukturen der Tonminerale durch die Temperung konnte gut mittels Rasterelektronenmikroskopie nachvollzogen werden. Ebenso ließ sich das Zusammensintern der Proben durch Phasenneubildungen mit dieser Methode beobachten.

Nach Auswertung der Untersuchungsergebnisse der getemperten Tonproben wurden Brennbedingungen ausgewählt, die zur Herstellung größerer Probenmengen genutzt wurden. Insgesamt wurden 22 verschiedene Proben in größeren Mengen hergestellt. Die mittels Röntgendiffraktometrie ermittelte Phasenzusammensetzung dieser Brände entsprach in ho-

hem Maße der Phasenzusammensetzung der entsprechenden kleinen Tonbrände. Die in größeren Mengen getemperten Tone wurden in einer Kugelmühle auf möglichst gleichmäßige Feinheit aufgemahlen und anschließend hinsichtlich ihrer Korngrößenverteilung untersucht. Die Lageparameter der Tonproben lagen zwischen 11,1 und 15,7 µm, die Steigungsmaße variierten zwischen 0,7 und 1,0.

3.3 Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit der tonhaltigen Zemente

Mit den größeren getemperten Probenmengen und einem industriell hergestellten Metakaolin wurden CEM II/A-Q-Zemente mit jeweils 20 M.-% getempertem Ton (kurz CEM II-Zemente) und CEM IV/B-Zemente mit jeweils 40 M.-% getempertem Ton (kurz CEM IV-Zemente) hergestellt. An allen Zementen wurde der Wasseranspruch sowohl in Anlehnung an DIN EN 196-3 als auch nach Puntke bestimmt. Der Wasseranspruch nach Enslin wurde an einigen ausgewählten Proben bestimmt. Der Wasseranspruch in Anlehnung an DIN EN 196-3 der tonhaltigen CEM II-Zemente lag zwischen 28,0 und 34,5 M.-%, der Wasseranspruch der CEM IV-Zemente zwischen 28,5 und 43,5 M.-%. Der nach Puntke bestimmte Wasseranspruch war insgesamt etwas niedriger. Der an ausgewählten Proben bestimmte Wasseranspruch nach Enslin lag deutlich über den nach DIN EN 196-3 ermittelten Werten.

Die Druckfestigkeiten der tonhaltigen Zemente wurde in Anlehnung an DIN EN 196-1 an Miniprismen bestimmt. Die Prüfung an den CEM II-Zementen erfolgte normgemäß mit einem w/z-Wert von 0,50. Da der Wasseranspruch der Zemente mit steigendem Tonanteil stieg, wurde die Prüfung an den CEM IV-Zementen mit einem w/z-Wert von 0,60 durchgeführt. Die Festigkeiten der CEM II-Zemente lagen im Alter von 2 Tagen zwischen rd. 21 und rd. 30 MPa, im Alter von 28 Tagen zwischen rd. 42 und rd. 66 MPa. Die Festigkeiten der CEM IV-Zemente im Alter von 2 Tagen lagen zwischen rd. 9 und rd. 13 MPa, im Alter von 28 Tagen zwischen rd. 24 und rd. 49 MPa. Dabei konnten mit den kaolinitischen Tonen die höchsten Festigkeiten erzielt werden. **Bild 3-4** zeigt jeweils die Druckfestigkeiten der Zemente mit den getemperten Tonen einer Gruppe als Hauptbestandteil, die jeweils die höchste Festigkeit erzielten.

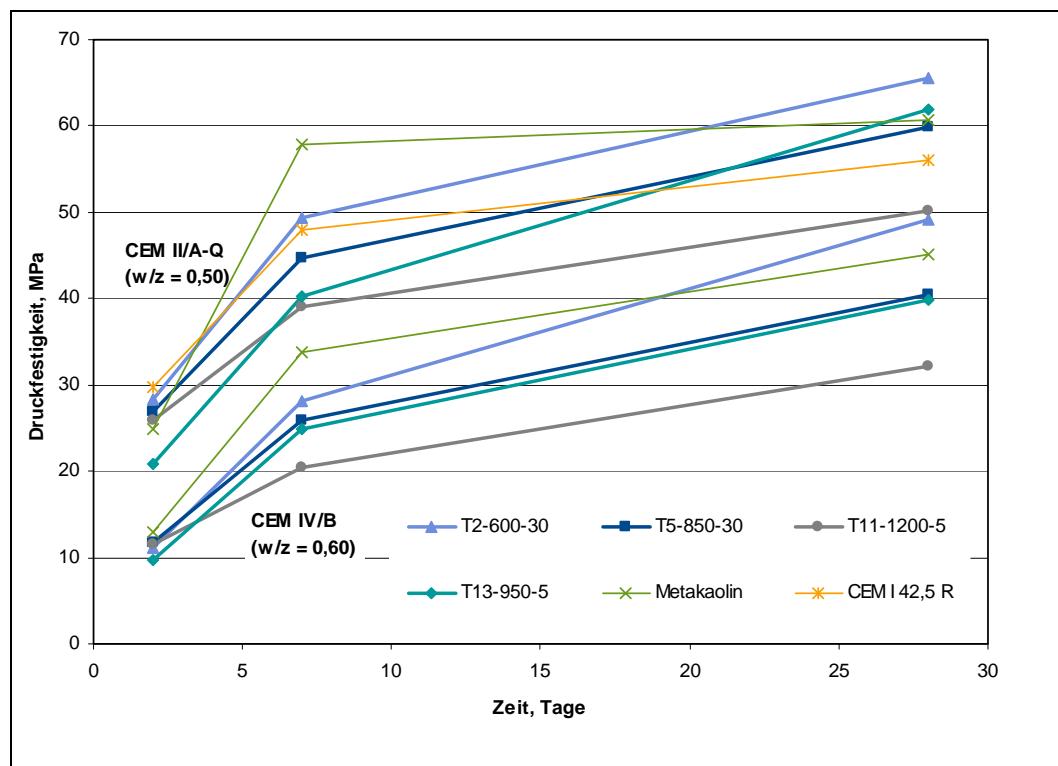


Bild 3-4 Druckfestigkeiten der CEM II- und CEM IV-Zemente mit den getemperten Tonen einer Gruppe, die jeweils die höchste Festigkeit erzielten, als Hauptbestandteil im Vergleich zu den entsprechenden Zementen mit Metakaolin und dem Referenzzement CEM I 42,5 R

Eine große Menge reaktiver Bestandteile der untersuchten Tone wirkte sich grundsätzlich positiv auf die Druckfestigkeit damit hergestellter Zemente aus. Weiterhin war die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen bei der Mehrzahl der untersuchten Proben von der Menge an reaktivem Al_2O_3 in den getemperten Tonen abhängig. Eine direkte Abhängigkeit vom Gehalt an reaktiver Kieselsäure konnte hingegen nicht beobachtet werden. Im Gegensatz hierzu war der Zusammenhang zwischen der nach dem Verfahren von Surana bestimmten Kieselsäure und der Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen erkennbar.

Die Puzzolanitätsprüfung nach DIN EN 196-5 bestanden alle tonhaltigen CEM IV-Zemente. Somit waren alle untersuchten getemperten Tone für die Herstellung von Puzzolanzementen geeignet

Die Raumbeständigkeit nach DIN EN 196-3 wurde an vier CEM IV-Zementen geprüft, die alle die Anforderungen an die Raumbeständigkeit nach DIN EN 197-1 erfüllten. Da aus jeder der vier im Forschungsprojekt untersuchten Gruppen von Tonen ein getempelter Ton für die Prüfung der Raumbeständigkeit ausgewählt wurde, ist davon auszugehen, dass auch die übrigen Zemente die entsprechende Anforderung der Zementnorm erfüllen.

Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit wurden wie geplant in dem Forschungsprojekt nicht durchgeführt. Aspekte der Dauerhaftigkeit von Puzzolanzementen mit getemperten Tonen (z. B. Carbonatisierung, Chlorideindringwiderstand, Sulfatwiderstand, Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand) müssen in einem Anschlussvorhaben beleuchtet werden. Darin sollten auch produktionsspezifische Optimierungspotentiale in der Abstimmung der Zementhauptbestandteile erarbeitet werden. Hierfür sollten in Kombination mit Portlandzementen unterschiedlicher Klinkercharakteristik optimierte Brenn-, Mahl- und Mischbedingungen herausge-

arbeitet werden, die eine hohe Leistungsfähigkeit der Zemente auch in Hinblick auf dauerhaftigkeitsrelevante Betoneigenschaften ergeben.

4 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Ziel des durchgeführten Forschungsvorhabens war die Herstellung von getemperten Tonen, die für den Einsatz als Zementhauptbestandteil geeignet sind. Außerdem sollte die Leistungsfähigkeit dieser Tone als Zementhauptbestandteil ermittelt und bewertet werden.

Als Ausgangsstoffe wurden 15 Tone aus bentonitischen, kaolinitischen und kaolinitisch-illitischen Lagerstätten beschafft, die die wichtigsten in Deutschland verfügbaren Tonlagerstätten repräsentieren. Die Tone wurden umfassend chemisch-mineralogisch charakterisiert und für jeden Ton geeignete Brennbedingungen ermittelt.

Die getemperten Tonproben wurden sowohl nasschemisch als auch mittels Röntgenbeugungsanalyse und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Unabhängig von den jeweiligen Brennbedingungen wurde die Anforderung der DIN EN 197-1 an mindestens 25 M.-% reaktive Kieselsäure erreicht, wenn der Ton einen unlöslichen Rückstand aufwies, der kleiner als 50 M.-% war. Mit steigender Brenntemperatur erhöhte sich der Anteil an reaktiver Kieselsäure in den getemperten Tonen. Der Gehalt an reaktivem Al₂O₃ hingegen sank bei steigender Brenntemperatur eher ab. Daher ist davon auszugehen, dass reaktive siliciumreiche Komponenten verglichen mit reaktiven aluminiumreichen Komponenten erst bei höheren Brenntemperaturen gebildet werden.

Nach Auswertung der Untersuchungsergebnisse der getemperten Tonproben wurden 22 verschiedene Proben in größeren Mengen hergestellt und auf möglichst gleichmäßige Feinheiten aufgemahlen. Die mittels Röntgenbeugungsanalyse ermittelte Phasenzusammensetzung dieser Brände entsprach in hohem Maße der Phasenzusammensetzung der entsprechenden kleinen Tonbrände.

Mit den größeren getemperten Probenmengen und einem industriell herstellten Metakaolin wurden CEM II/A-Q-Zemente mit jeweils 20 M.-% getempertem Ton und CEM IV/B-Zemente mit jeweils 40 M.-% getempertem Ton hergestellt. Von allen Zementen wurde der Wasseranspruch nach verschiedenen Methoden bestimmt. Der Wasseranspruch stieg wie erwartet mit steigendem Tonanteil. Die Druckfestigkeiten der tonhaltigen Zemente wurde in Anlehnung an DIN EN 196-1 bestimmt. Dabei konnten mit den kaolinitischen Tonen die höchsten Zementfestigkeiten erzielt werden. Eine große Menge reaktiver Bestandteile der untersuchten Tone wirkte sich grundsätzlich positiv auf die Druckfestigkeit der Zemente aus. Weiterhin war die Druckfestigkeit im Alter von 28 Tagen bei der Mehrzahl der untersuchten Proben von der Menge an reaktivem Al₂O₃ und der nach Surana bestimmten Kieselsäure in den getemperten Tonen abhängig.

Die Puzzolanitätsprüfung nach DIN EN 196-5 bestanden bis auf eine Ausnahme alle tonhaltigen Zemente. Somit waren alle untersuchten getemperten Tone für die Herstellung von Puzzolanzementen geeignet. Auch die Anforderungen an die Raumbeständigkeit nach DIN EN 197-1 erfüllten alle auf diesen Parameter hin untersuchten Zemente.

Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit wurden wie geplant in dem Forschungsprojekt nicht durchgeführt. Sie sind aber nötig, um die Verwendungsmöglichkeiten von Zementen mit ge-

temperten Tonen im Beton aufzuzeigen und sind im Wesentlichen Gegenstand des geplanten Anschlussvorhabens.

„Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.“

5 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 16566 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.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages