

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung: VDZ gGmbH
IGF-Vorhaben-Nr.: 18776 N
Bewilligungszeitraum: 01.07.2015 – 31.03.2018

Forschungsthema:

Beurteilung von Portlandzementklinker mittels mikroskopischer und röntgenografischer Analysemethoden zur Bewertung des Klinkerbrennprozesses

1 Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Das Forschungsvorhaben hatte zwei wesentliche Ziele. Einerseits sollte untersucht werden, ob sich die Ono Methode zur Bewertung der Brennbedingungen auch an mit alternativen Brennstoffen gebrannten Klinkern aus deutschen Zementwerken anwenden lässt. Darüber hinaus sollte nach sinnvollen Korrelationen zwischen mikroskopischen und röntgenographischen Parametern gesucht werden, um mit der auch in den Werken gängigen Röntgenbeugungsanalytik ein Werkzeug zu besitzen, mit dem schnell und einfach auf Änderungen in den Brennbedingungen geschlossen werden kann.

Im ersten Schritt wurden im Labormaßstab Laborklinkerproben hergestellt. Ausgehend von einem Rohmehl wurde bei allen Klinkerproben jeweils eine in der Ono Methode definierte Brennbedingung (Heizrate, Brenndauer, maximale Temperatur und Kühlrate) variiert. Mit beiden analytischen Methoden, Lichtmikroskopie und Röntgendiffraktometrie, wurde dann nach Unterschieden in den Laborklinkern gesucht, die der jeweils geänderten Brennbedingung entsprachen. Auf Grund fehlender Dynamik beim Brennen der Laborklinker im Kammerofen wurden insbesondere die silikatischen Klinkerphasen nur geringfügig verändert, so dass Rückschlüsse auf zwei der vier von Ono genannten Brennbedingungen, nämlich „maximale Temperatur“ und „Brenndauer“, über die mikroskopischen Parameter Alit-Doppelbrechung und Belitgröße nicht möglich waren. Für die Brennbedingung „Heizrate“ konnte eine Abhängigkeit zum mikroskopischen Parameter „Alitgröße“ beobachtet werden. Hingegen konnte bei der Variation der „Kühlrate“ sowohl mit der Ono Methode, anhand des mikroskopischen Parameters „Belitfarbe“, als auch mit der klassischen Mikroskopie durch die Unterscheidung der Feinheit der Grundmassephasen ein Effekt der „Kühlrate“ auf die Klinker nachvollzogen werden. Darüber hinaus konnte auch eine Korrelation zwischen dem

röntgenographischen Parameter „Cristallite Size“ und der Brennbedingung „Heizrate“ festgestellt werden.

Im zweiten Schritt wurden Werksklinkerproben untersucht. Dafür wurden in fünf Zementwerken die Flammenform und -länge im Drehofen variiert, um eine kombinierte Beeinflussung der nach Ono relevanten Brennbedingungen zu gewährleisten. Die Flammenverstellung erfolgte in allen Werken ausschließlich anhand der Verstellung der Luftverhältnisse am Hauptbrenner unter sonst gleichbleibenden Bedingungen.

Mit Verlängerung der Flamme geht eine Verlängerung der Vorkühlzone (Kühlung im Ofen) einher. Bei allen Werksversuchen wurde eine solche Flammenverschiebung anhand der unterschiedlichen Vorkühlung der Proben mit unterschiedlichen Flammeneinstellungen bestätigt. Lediglich bei zwei Werksversuchen war zwischen der Einstellung für die kurze Flamme und die mittlere Flamme kein Unterschied in den mikroskopischen Parametern erkennbar. Eine Bewertung der Vorkühlung war mit mikroskopischen Parametern über die Beurteilung von sekundär gebildetem Belit und der Korrosion der Alitkorn Grenzen möglich. Tendenziell wurde beobachtet, dass die Alit- und Belitkristalle mit Verlängerung der Brennerflamme und damit reduzierter Heizrate bzw. höherer Brenndauer größer wurden. Es konnten jedoch nur Alit- bzw. Belitgrößen im Bereich zwischen 15 und 40 μm ermittelt werden, die somit nur einen Teil des für die Ono Methode notwendigen Größenspektrums abdecken (bis $>60 \mu\text{m}$). Deshalb konnte der von Ono beschriebene Zusammenhang zwischen „Heizrate“ sowie „Brenndauer“ und den Alit- und Belitkristallgrößen nicht eindeutig nachvollzogen werden.

In vier der fünf Werksklinkerproben konnte eine Abhängigkeit zwischen der Alit-Doppelbrechung und der Flammenlänge festgestellt werden. Die Alit-Doppelbrechung nahm mit Verlängerung der Flamme zu. Bezogen auf die Brennbedingung „maximale Temperatur“, die anhand der Alit-Doppelbrechung in der Ono Methode bewertet wird, bedeutet dies, dass mit Verlängerung der Flamme die maximale Temperatur im Drehrohr ansteigt.

Zur Bewertung der Brennbedingung „Kühlrate“ wurden in diesem Projekt zwei mikroskopische Methoden verwendet. Mittels Auflichtmikroskopie wurde die Feinheit der unterschiedlich kristallisierten Grundmasseanteile untersucht und mittels Durchlichtmikroskopie gemäß Ono Methode die Belitfarbe bewertet. Beide Methoden lieferten vor allem bei der Flammenverlängerung übereinstimmende Ergebnisse. Mit Verlängerung der Flamme wurde auch die Kühlung verlängert.

Aus dem Vergleich der lichtmikroskopischen mit der röntgenografischen Analysenmethode konnten mehrere Zusammenhänge abgeleitet werden:

- eine lineare Abhängigkeit zwischen der Alitgröße und dem PO-Wert (Preferred Orientation) und damit der Heizrate -> je niedriger der PO-Wert, umso größer die Alitkristalle
- eine lineare Abhängigkeit zwischen dem CS-Wert (Cristallite Size) in der dominierenden Grundmassephase und der Ausbildung der Grundmassephasen und damit der Kühlrate -> je größer der CS-Wert, umso langsamer die Kühlung (bestimmt am Grundmasserückstand nach Methanol-Salicylsäure-Aufschluss)

- eine Abhängigkeit zwischen α - α' -Belit und sekundär gebildetem Belit sowie der Korrosion der Alitkorngrenzen und damit der Vorkühlung -> je mehr α - α' -Belit, umso länger die Vorkühlung (weitere Untersuchungen zur Bestätigung sind notwendig)

Aus den ermittelten Daten geht hervor, dass die Verwendung der Ono Methode in den jeweiligen Werken unter Berücksichtigung der notwendigen Rahmenbedingungen für die eigene Prozessbewertung möglich ist. Die ermittelten Korrelationen zwischen den röntgenographischen Strukturparametern „Preferred Orientation“ und „Cristallite Size“ ermöglichen eine Beurteilung der Heiz- und Kühlrate mittels eigener Qualitätskontrolle ohne aufwändige Mikroskopie.

Die von Ono beschriebene Korrelation zwischen den Festigkeitswerten und der Flammeneinstellung konnte nicht nachvollzogen werden. Die nach EN 196-1 ermittelten 28-Tage-Druckfestigkeiten lagen durchschnittlich um etwa 30 MPa höher als die nach der Ono Methode berechneten Werte.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 18776 N der VDZ gGmbH, Tannenstraße 2, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.