

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ gGmbH
Forschungseinrichtung 1:	VDZ gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	-
IGF-Vorhaben-Nr.:	19744 N
Bewilligungszeitraum	01.01.2018 – 31.12.2019

Forschungsthema:

Puzzolane aus Calciniertung kalkhaltiger und dotierter Tone – Untersuchungen zu deren Hydratationsverhalten im Zement

Das durchgeführte Forschungsprojekt zur Eignung calcinierter kalkhaltiger und dotierter Tone als Puzzolan lässt sich inhaltlich in drei große Bereiche gliedern. Im Folgenden werden die in diesen Bereichen erzielten Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert.

Untersuchungen zur Nutzung calcinierter kalkhaltiger Tone als Zementhauptbestandteil

Drei Werkstone (W1, W2 und W3) mit Calcitgehalten von 10, 30 und 50 M.-% wurden bei verschiedenen Temperaturen in einem Kammerofen calciniert und anschließend auf möglichst gleichmäßige Feinheiten aufgemahlen. Auffällig war die starke Temperaturabhängigkeit der BET-Oberfläche der untersuchten Tonproben. Je höher die Brenntemperatur, desto geringer war die BET-Oberfläche der calcinierten Tone, was auf das Zusammensintern der Proben während der Temperaturbehandlung zurückzuführen ist. Der Phasenbestand der calcinierten Tone wurde röntgenographisch ermittelt und eingehend diskutiert. Die erwartete Bildung hydraulischer Phasen durch den natürlichen Calcitgehalt der Tone konnte sowohl bei Werkston W2 als auch bei Werkston W3 beobachtet werden. Die puzzolanische Reaktivität der calcinierten Proben wurde mittels unterschiedlicher Verfahren untersucht. Dabei waren die Ergebnisse der Bestimmung nach Surana am plausibelsten. Die Werkstone W2 und W3 wiesen kaum reaktives Silicium auf. Demnach war nur ein geringer Festigkeitsbeitrag dieser Proben zu erwarten.

Um die puzzolanische Reaktion der bei verschiedenen Temperaturen calcinierten Werkstone ohne den Einfluss des Zementklinkers zu untersuchen, wurden vier verschiedene Tonbrände (W1-800, W2-1300, W3-800 und W3-1200) ausgewählt und im Gemisch mit Calciumhydroxid und Calciumcarbonat hydratisiert. Die abgestoppten Proben wurden mittels

DSC und Röntgenbeugungsanalyse untersucht. Dabei war erkennbar, dass die beiden jenseits der 1000 °C calcinierten Tone kaum puzzolanisch reagierten.

Im Forschungsprojekt wurden Tastversuche zur Ermittlung von Wasserdampfsorptionsisothermen an hydratisierten calcinierten Tonen vorgenommen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen waren plausibel und zeigten, dass diese Methode geeignet ist, die Vorgänge bei der Hydratation der calcinierten Tone nachzuvollziehen. Somit stellt die Ermittlung von Wasserdampfsorptionsisothermen ein weiteres Instrument dar, die Reaktivität calcinierter Tone zu beurteilen.

Aus den aufgemahlten calcinierten Tonen und einem CEM I 52,5 R wurden durch intensives Mischen im Labor CEM II-Zemente mit jeweils 20 M.-% calciniertem Ton und CEM IV-Zemente mit jeweils 40 M.-% calciniertem Ton hergestellt. Alle tonhaltigen CEM-II-Zemente erfüllten die Druckfestigkeitsanforderungen der Festigkeitsklassen 42,5 R bzw. 52,5 N. Die untersuchten tonhaltigen CEM IV-Zemente mit den calcinierten Tonen W1-800 und W2-800 erfüllten die Druckfestigkeitsanforderungen der Festigkeitsklasse 52,5 N. Alle übrigen Zemente könnten, bis auf den Zement mit der Probe W2-1300, in die Festigkeitsklasse 42,5 N eingeordnet werden. Hierbei führte die Erhöhung der Calciniertemperatur bei den Werkstonen W1 und W2 zu einer Verringerung des Festigkeitsbeitrags. Somit können die Aussagen von [Sch19], wonach der Druckfestigkeitsbeitrag calcinierter Tone nicht mit ihrem Gehalt an reaktiver Kieselsäure nach DIN EN 197-1 korreliert, auf Werkstone mit einem Calcitgehalt von bis zu 30 M.-% übertragen werden.

Werkston W3 nahm im Projekt mit einem Calcitgehalt von etwa 50 M.-% eine Sonderstellung ein und zeigte ein von den beiden anderen untersuchten Proben abweichendes Verhalten. In der Reihe dieses Werkstons führte der Brand bei einer Calciniertemperatur von 1000 °C zu den höchsten Zementdruckfestigkeiten. Dieses Verhalten könnte damit begründet werden, dass der Werkston W3, wenn er bei niedrigen Temperaturen calciniert wird, ein eher puzzolanisches Verhalten zeigt. Höhere Calciniertemperaturen führen zur Bildung hydraulischer Phasen, so dass der Werkston dann eher ein hydraulisches Verhalten zeigt. Nach der Calciniertemperatur bei 1000 °C enthielt die Probe bereits Belit und andere hydraulische Phasen, zudem waren die Tonminerale entwässert und die Probe noch nicht stark versintert. Die Kombination dieser Eigenschaften zwischen Puzzolan und hydraulischem Verhalten führte offensichtlich zum höchsten Festigkeitsbeitrag der Zemente mit W3.

Der Wasseranspruch nach Punkte der untersuchten tonhaltigen Zemente lag in einem für solche Zemente üblichen Bereich. Er sank, wie erwartet, innerhalb einer Gruppe mit steigender Calciniertemperatur und war somit eine Funktion der BET-Oberfläche der calcinierten Tone.

Die tonhaltigen CEM II- und CEM IV-Zemente wurden über einen Zeitraum von bis zu 91 Tagen hydratisiert und anschließend ihre Hydratationsprodukte mittels DSC, RBA und REM eingehend untersucht. Diese Untersuchungen bestätigten die Sonderstellung des Werkstons W3 in der Reihe der untersuchten Tone, dessen puzzolanisches Verhalten wenig ausgeprägt war. Zudem war auffällig, dass sich mit steigendem Calcitgehalt im hydratisierten System eher das Monocarboaluminat als das sonst in puzzolanhaltigen Zementen präferierte Hemicarboaluminat stabilisierte. Dabei wurden ungewöhnliche große Mengen an Calcit in Reaktionsprodukte eingebaut.

Untersuchung zur Nutzung calcinierter dotierter Tone als Zementhauptbestandteil

Durch eine Dotierung mit bis zu 15 M.-% CaO wurde versucht, bei moderaten bis hohen Brenntemperaturen den reaktiven Anteil des Tones T7 signifikant zu erhöhen. Bindemittel-technologisch bewegte sich diese Entwicklung in Richtung eines hydraulischen Kalkes. Die calcinierten Proben wurden anschließend hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung und ihrer Reaktivität untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass sich durch die CaO-Dotierung nicht die gewünschten kalkreichen Silicate wie z. B. Belit bildeten. Zudem wirkte sich die Erhöhung des Gehalts an CaO sowie die Erhöhung der Calciniertemperatur negativ auf den Gehalt an reaktiven Komponenten nach Surana aus. Die Untersuchungen zum Festigkeitsbeitrag und Hydratationsverhalten der mit CaO dotierten Tonproben bestätigten diese Aussagen. Je höher der mit 8 M.-% CaO dotierte Ton calciniert wurde, umso geringer waren anschließend sein Festigkeitsbeitrag und Reaktionsumsatz in den untersuchten CEM II- bzw. CEM IV-Zementen. Dabei lag die Druckfestigkeit der Zemente mit diesem dotierten Ton teilweise unterhalb der gerechneten Verdünnung. Die Dotierung von Ton T7 mit CaO war demnach nicht zielführend.

Durch Calciniertung von Ton T7 mit zwei verschiedenen Bypassstäuben bei niedrigen Temperaturstufen ab 600 °C wurde versucht, einen möglichen positiven Einfluss der hohen Alkali-, Sulfat- und Chloridgehalte auf die thermische Umsetzung des nicht reaktiven Tonanteils zu erzielen. Die mittels RBA untersuchten Phasenbestände der calcinierten Proben ähnelten stark denen, die bei der Dotierung mit CaO ermittelt worden waren. Nennenswerte Mengen an reaktiven Phasen hatten sich durch die Staubdotierung nicht ausgebildet. Dennoch führte die Bypassstaubdotierung bei niedrigen Calciniertemperaturen zu einer signifikanten Erhöhung der Gehalte an reaktivem Silicium und Aluminium nach Surana. Entsprechend lagen die Druckfestigkeiten der mit den staubdotierten Tönen hergestellten Zemente in einem zufriedenstellenden Bereich, der über der gerechneten Verdünnung lag. Dabei hatte die Calciniertemperatur nur einen untergeordneten Einfluss. Die Wasseransprüche nach Punkte der mit den bypassstaubdotierten Tönen hergestellten Zemente lagen höher als die des Referenzzements. Die Untersuchung der Hydratationsprodukte dieser Zemente bestätigten die Ergebnisse der Untersuchungen zur Reaktivität sowie zum Festigkeitsbeitrag der bypassstaubdotierten Töne und weisen auf eine hohe puzzolanische Reaktivität hin. Dabei konnte keine Beschleunigung der Reaktion des Zementklinkers durch das in den calcinierten Proben befindliche Calciumchlorid nachgewiesen werden.

Dem kaolinitischen Ton T10 wurden mit dem Ziel, hydraulische CSA-Phasen zu erzeugen, unterschiedliche Mengen an Anhydrit und CaCO₃ zudotiert und die Mischungen anschließend bei verschiedenen Temperaturen calciniert. Die Bildung von Ye'elemit konnte nach keinem der durchgeführten Calciniertversuche beobachtet werden. Daher wurde im Verlauf dieses Projekts von der weiteren Verfolgung dieses Forschungsansatzes Abstand genommen.

Technologisch-ökologische Betrachtungen

Im Forschungsvorhaben wurden die Techniken der Toncalciniertung in einem Flugstromkalinizator, einem Drehrohrföfen und einer Wirbelschicht gegenübergestellt. Anschließend wurde die Calciniertung von vier verschiedenen Tönen (Werkston W1 bis W3 und ein zusätzlicher kaolinitischer Ton) in einem Flugstromkalinizator und einem Drehrohrföfen mit Rostkühler simuliert und die dafür verwendeten Prozessmodelle eingehend beschrieben. Um die Model-

lierungsergebnisse miteinander vergleichen zu können, wurden für die Simulationen auf den beiden Anlagentypen dieselben Ausgangsparameter (Feuchte, Brennstoff, Phasenzusammensetzung, Calciniertemperatur usw.) genutzt.

Die berechneten theoretischen Wärmebedarfe für die Calciniertungen zeigen, dass bei Temperaturen bis 600 °C ausschließlich der Gesamtgehalt der Tonminerale den Wärmebedarf bestimmt. Bei einer Temperatur von 800 °C ist die Dehydroxilierung der Tonminerale weitgehend abgeschlossen, ein Rest des Illits ist jedoch noch nicht entwässert. Die Temperatur ist jetzt ausreichend hoch, um bei dem vorherrschenden CO₂-Partialdruck einen Teil des Calcits umzusetzen, wodurch der Wärmebedarf ansteigt. Bei 1000 °C dominiert schließlich, in Abhängigkeit vom Calcitgehalt des jeweiligen Modelltons, die Entsäuerung des Calcits den erforderlichen Wärmebedarf.

Mittels der Modellierungen der Toncalcination im Flugstromkalzinator und im Drehrohrofen wurde die Auswirkung der Parameter Calciniertemperatur und Rohmaterialfeuchte auf die energetische sowie stoffliche Bilanz untersucht. Dazu wurde die Calciniertung für die jeweiligen Modelltone bei 600 °C, 800 °C und 1000 °C und für Rohmaterialfeuchten von 10, 15 und 20 M.-% bilanziert und deren Einfluss auf den thermischen Energiebedarf und CO₂-Ausstoß untersucht und anschließend die Ergebnisse der beiden Anlagentypen gegenübergestellt. Der Energiebedarf für die Calciniertung der Werkstone bei 800 °C Temperatur lag je nach Anlagentyp und Rohmaterialfeuchte zwischen etwa 1000 und 2600 kJ/kg. Der berechnete CO₂-Ausstoß bei der Calciniertung der drei Werkstone setzt sich aus brenn- und rohstoffbedingtem CO₂ zusammen. Daher hatte der stark unterschiedliche Calcitgehalt in den modellierten Werkstonen einen besonders großen Einfluss auf die emittierte CO₂-Menge, sobald der jeweilige Ton jenseits einer Temperatur von etwa 800 °C calciniert wurde. Der CO₂-Ausstoß durch die Calciniertung bei 800 °C lag je nach Ton, Anlagentechnik und Rohmaterialfeuchte zwischen etwa 0,1 und 0,3 kg CO₂/kg Produkt.

Gemäß Modellierung war die Calciniertung im Flugstromkalzinator sowohl energetisch als auch hinsichtlich des CO₂-Ausstoßes effizienter als die Calciniertung im Drehrohrofen. Dies hängt vor allem damit zusammen, dass der Bilanzraum der Modellierung des Drehrohrofens eine Nutzung der Abwärme, anders als dies beim modellierten Flugstromreaktor der Fall ist, nicht zulässt. Eine Nutzung der Abwärme, beispielsweise für die Trocknung des Rohmaterials, würde sowohl die Wärmebedarfe als auch den CO₂-Ausstoß der Calciniertung im Drehrohrofen signifikant verringern. Ein grundsätzlicher Vorteil des Flugstromreaktors liegt im verbesserten Energieaustausch zwischen Gas und Material, u.a. durch die gute Vermischung der Ströme in den Zyklonstufen gegenüber dem Wärmeübertrag durch die Materialschüttung im Drehrohrofen.

Die Ermittlung des thermischen Energiebedarfs und des CO₂-Ausstoßes bei der Herstellung von Zementen mit calcinierten Tonen unterstrich die Aussagen aus Arbeitspaket 2, wonach die Calciniertung eines calcithaltigen Tons oberhalb der Entsäuerungstemperatur nicht zielführend war. Selbst höhere Festigkeitsbeiträge, die durch die Calciniertung eines Tones oberhalb dieser Temperatur erreicht werden können, kompensieren den dafür nötigen hohen Energiebedarf und die deutlich höheren CO₂-Emissionen nicht.

Unter Berücksichtigung des prozessbedingten spezifischen CO₂-Ausstoßes von 0,842 kg/kg Portlandzementklinker wurden die spezifischen CO₂-Ausstöße für die Herstellung eines CEM II-Zements mit 20 M.-% calciniertem Ton sowie eines CEM IV-Zements mit 40 M.-% calciniertem Ton berechnet. Der spezifische CO₂-Ausstoß bei der Herstellung eines tonhaltigen CEM II-Zements lag demnach um 0,7 kg/kg Zement. Dabei war durch die

hohe CO₂ -Belastung des Klinkers im Vergleich zum eingesetzten Ton der Einfluss der Tonzusammensetzung, Feuchte und Calcinierungstemperatur nahezu vernachlässigbar. Auch der Einfluss der gewählten Anlagentechnik trat in den Hintergrund. Durch den geringeren Klinkergehalt im System kamen bei der Berechnung des spezifischen CO₂ -Ausstoßes während der Herstellung eines CEM IV-Zements die Unterschiede zwischen den modellierten Anlagen wieder deutlicher zum Tragen. Dabei wurde jedoch deutlich, dass hinsichtlich der durch den Ton eingebrachten Parameter Feuchte, Zusammensetzung und Calcinierungstemperatur vor allem die Rohmaterialfeuchte einen Einfluss auf den CO₂ -Ausstoß der Zemente hat. Besonders bei Tonen mit relativ wenig Calcit, die in der Praxis vermutlich eine große Rolle spielen werden, schien die Wahl der Calcinierungstemperatur innerhalb des Temperaturbereiches von 600 bis 800 °C nur einen untergeordneten Einfluss auf den spezifischen CO₂ -Ausstoß des fertigen Zements zu besitzen.

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 19744 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.