

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH (Zementwerke)
Forschungseinrichtung 1:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
01IGF-Vorhaben-Nr.:	20313 N
Bewilligungszeitraum	01.02.2019 – 31.01.2022
Veröffentlicht VDZ-Webseite	https://www.vdz-online.de/wissensportal/forschungsprojekte/optimierung-der-roentgenographischen-analyse-von-staeuben-aus-der-klinkerproduktion-als-grundlage-zu-ihrer-verwertung-und-zur-prozesskontrolle

Forschungsthema:

Optimierung der röntgenographischen Analyse von Stäuben aus der Klinkerproduktion als Grundlage zu ihrer Verwertung und zur Prozesskontrolle

Ziel des Forschungsvorhabens war, die Vorgehensweise für eine möglichst robuste und präzise chemische und mineralogische Staubanalyse in Werkslaboren zu definieren, um damit eine optimale Verwertung der Produktionsstäube (Bypassstaub und Heißmehl) zu ermöglichen bzw. die Prozesskontrolle zu unterstützen.

Eine präzise chemische Beschreibung von Staubproben gelang durch eine kombinierte Analyse durch nasschemische Methoden (Chlorid, Sulfat, Alkalien) und eine CRM-basierte RFA-Messung an Schmelztabletten für die übrigen Elemente. Hierzu wurde die RFA-Präparation dahingehend optimiert, dass neben CO₂ und Wasser auch die volatilen Salzgehalte vollständig verdampft wurden und so eine reproduzierbare Verrechnung der analytischen Befunde auf den Zustand der Ausgangsprobe ermöglicht wurde. Somit war die Voraussetzung geschaffen, die werkspezifischen Staubserien als Kalibrierproben mit ausreichender Genauigkeit zu charakterisieren.

Bei den RFA-Pressstablettenkalibrierungen erwies sich eine an übliche Werkslaborpraxis angepasste Präparation in der Regel als brauchbar, wenn die Staubserien in ihren Zusammensetzungen nicht zu breit variierten. Es war aber eine deutliche Steigerung der Präzision durch eine intensivere Aufmahlung der Proben zu erreichen (Bild 1), insbesondere bei den Proben, die eine breite Korngrößenverteilung aufwiesen und die im Grobkorn spezifische, schwer mahlbare Komponenten, wie z. B. Quarz, enthielten. Hier war eine begrenzte Aufmahlung sogar kontraproduktiv, weil zunächst die weicheren Bestandteile weiter aufgefieint

wurden, bevor es zur Zerkleinerung der harten Grobpartikel kommt. Die Intensivierung der Mahlung (höhere Schwingzahl der Mühle) war daher effektiver als die reine Steigerung der Mahldauer. Allerdings muss je nach Salzfracht der Stäube ein „Verpelzen“ der Mühle vermieden werden. Im Umkehrschluss zum positiven Einfluss der Feinheit war zu beobachten, dass von der Kalibrierung deutlich abweichende Probenfeinheiten (zu grob oder zu fein) zu Ungenauigkeiten in den Resultaten führten.

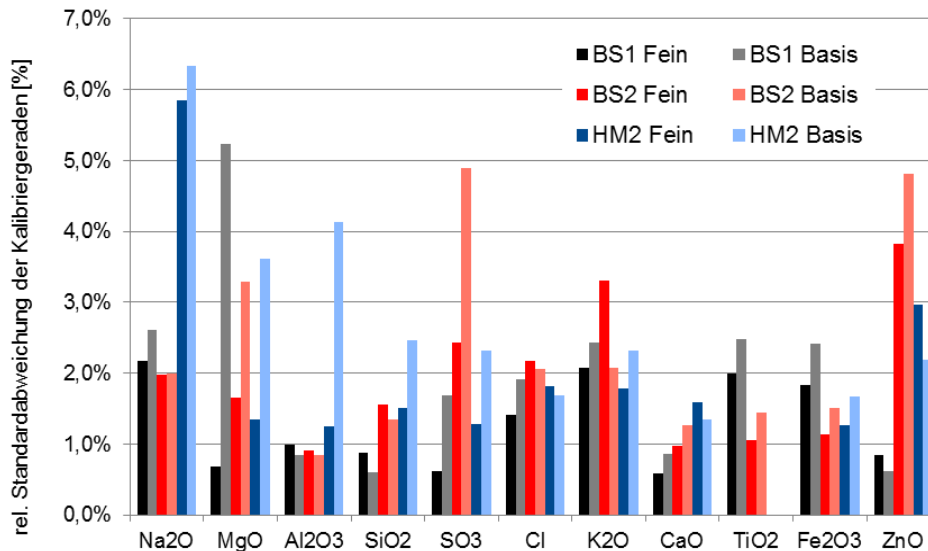


Bild 1 Vergleich der relativen Standardabweichungen der Kalibriergeraden jedes Analyten in den Kalibrierungen „Fein“ und „Basis“ der drei Staubserien
BS = Bypassstaub, HM = Heißmehl

Die verbesserten Messbedingungen zeigten sich sowohl in geringeren Standardabweichungen der Kalibriergeraden als auch in der Wiederfindung von Referenzproben der Staubserien. Enthielten einzelne Proben größere Anteile an nicht über die RFA erfassten Komponenten (z. B. CO₂), war in der Regel eine Normierung der Ergebnisse notwendig. Um die Zusammensetzung dieser Proben im Ausgangszustand zu beschreiben, wäre dann aber zumindest die Analyse des Glühverlustes, besser aber von CO₂ und Wasser durchzuführen.

Einwaagefehler, wie sie zum Beispiel durch die volumetrische Dosierung im automatisierten Labor auftreten können, wirkten sich nur marginal auf die Messgenauigkeit aus. Auch zeitlich begrenzte Messverzögerungen, die im automatisierten Werkslabor durch unterschiedliche Probenhierarchien auftreten können, wirkten sich nicht signifikant auf das Messergebnis aus. Längerfristige Rückstellungen der Presstabletten sind hingegen nicht möglich, da die einsetzende Vorhydratation der hygroskopischen Bestandteile die Probenoberfläche verändert.

Die Versuche, die Präzision der RFA-Messungen über eine Angleichung der Probenmatrix (Dotierung mit Füllstoffen) zu erreichen, waren nur im Einzelfall zielführend. Generell war die feinere Mahlung besser als die Doterversuche.

Die Dotierung von Kalibrierproben mit dem Ziel, den Kalibrierbereich über die verfügbaren Proben hinweg auszuweiten, sollte nur mit Bedacht und im Hinblick auf tatsächlich zu erwartende Probenzusammensetzungen erfolgen. Unbedingte Voraussetzung war das homogene

Mischen der Proben mit den Dotierungen. Erfolgte eine Dotierung mit Kalk, um auch Proben mit höheren Glühverlusten abzubilden, gelang eine brauchbare Kalibrierung nur durch die Normalisierung aller Messergebnisse.

Die Messung von Proben deutlich abweichender Zusammensetzung (Fremdproben, abweichende Prozesszustände) führte erwartungsgemäß nur zu geringer Präzision. Hier ist die Anwendung von „globalen“, standardlosen Messmethoden, wie sie durch die Spektrometerhersteller angeboten werden, von vergleichbarer Qualität.

Die Lagerung von einmal charakterisierten Kalibrierproben mit dem Ziel, auch nach längerer Zeit eine erneute Kalibrierung aufsetzen zu können, erfordert erhöhten Aufwand. Weder die Lagerung im Exsikkator noch die Verpackung in einfache PE-Folie oder PP-Dosen konnte eine Alterung der Proben (Vorhydratation) ausreichend vermeiden. Als dauerhafteste Verpackung erwies sich das Einschweißen in Al-kaschierte Plastikfolie (Alu), wodurch die Proben zumindest schon einmal über die Projektlaufzeit von zwei Jahren hinweg stabil blieben. Eine unsachgemäße, nicht kontinuierlich verschlossenen Lagerung machte die Proben innerhalb kurzer Zeit völlig unbrauchbar (Bild 2).

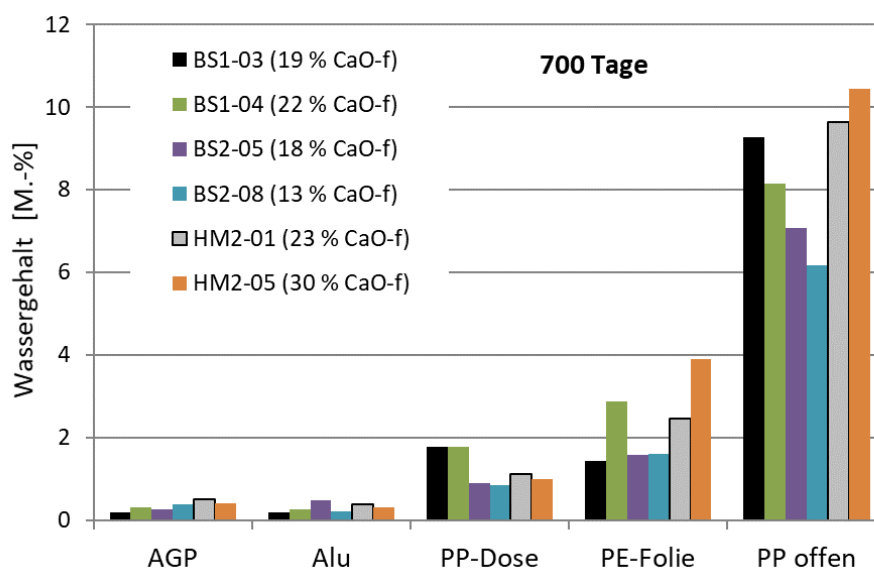


Bild 2 Wassergehalte ausgesuchter Staubproben nach 2-jähriger Lagerung in verschiedenen Gebinden (AGP = Ausgangsprobe)

Die Applikation der Kalibrierreihen in den jeweiligen Werkslaboren führte zu präziseren und vollständigeren Probenbeschreibungen. Dabei wurde insbesondere das Potential der feineren Probenaufbereitung noch nicht in allen Fällen ausgenutzt. In einem der Werkslabore gelang eine deutliche Verbesserung der Analysenpräzision im Vergleich zur bis dahin verwendeten standardlosen RFA-Messung. Durch die resultierende Verringerung des Vorhaltemaßes in der Dosierung des Staubes in Zementprodukten kann dort eine bis zu 30% höheren Verwertungsquote des Bypassstaubes erreicht werden.

Die robuste mineralogische Charakterisierung mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA) erwies sich als Herausforderung. Auch hier wirken sich Matrix- und Präparationseffekte aufgrund unterschiedlicher Korngrößen der Mineralphasen sehr ungünstig aus. Eine

Verringerung der Effekte durch intensivere Mahlung verbietet sich hier aber, weil es dann zur Schädigung bis Zerstörung kristalliner Strukturen kommen kann und spezielle Phasen damit einer Auswertung über die RBA gänzlich entzogen würden. Hierin liegt auch das wesentliche Problem einer in den Werkslaboren gerne praktizierten Verwendung einer gemeinsamen Presstablette für beide Röntgenverfahren. Diese „Kompromisstablette“ ist entweder zu grobkörnig für eine gute Präzision in der RFA, oder sie ist für eine vollständige RBA übermahlen und mikrostrukturell geschädigt. Aufgrund fehlender Kapazitäten in der automatisierten Mahlung werden diese Nachteile aber oft in Kauf genommen.

Allein durch die Justierung der in der Rietveldauswertung verwendeten Strukturparameter ließen sich die Abweichungen zwischen dem gemessenen Mineralbestand und der nach Alternativverfahren oder der chemischen Zusammensetzung stöchiometrisch ermittelten Phasenzusammensetzung nicht völlig aufheben. Eine möglichst genaue quantitative Beschreibung der Mineralogie der Proben erforderte eine interaktive manuelle Auswertung der RBA, die sich an den vorliegenden chemischen Daten und ggf. an selektiven Aufschlüssen (Bild 3) und Ergebnissen alternativer Messverfahren für einzelne Mineralphasen orientierte. Auch das gelegentlich Auftreten spezieller Mineralphasen in einzelnen Proben ließ sich nur auf diesem Wege erkennen.

Für eine möglichst robuste vergleichende Messung von Probenserien, wie sie in den Werkslaboren prozessbegleitend erfolgen, konnten einige Messparameter definiert werden. Insbesondere der Verzicht in der Auswertung auf Phasen, die im Bereich der Nachweisgrenzen auftreten, kann die Stabilität der Quantifizierung erhöhen. Weiterhin lassen sich z. B. Mindestanforderungen an die Kristallinität, Texturvorgaben oder Beschränkungen in der Variation von Gitterparametern festlegen, um eine unkontrollierte Überbestimmung von Nebenphasen zu vermeiden. Treten bei einzelnen Hauptphasen kontinuierliche, signifikante Abweichungen auf (z. B. die Überbestimmung von extrem feinkörnigen Freikalk oder sublimierten Salzen), kann ggf. über empirische Korrekturfaktoren gearbeitet werden, die aber regelmäßig überprüft werden müssten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die RBA-Quantifizierung über die Rietveldmethode immer einen Gesamtphasenbestand von 100 % abdecken muss. Empirische Reduzierungen von überbestimmten Phasen gehen daher immer mit einer Anhebung der übrigen Phasengehalte einher.

Durch die Anwendung der im Forschungsvorhaben erarbeiteten Methodik zur Analyse von Prozessstäuben können Labore, die in Ermangelung geeigneter Vergleichs- und Referenzproben Prozessstäube bislang lediglich mit standardloser, orientierender Analytik beschrieben haben, diese nun deutlich präziser analysieren.

In einem der Werkslabore gelang eine deutliche Verbesserung der Analysenpräzision im Vergleich zur bis dahin verwendeten standardlosen RFA-Messung. Durch die resultierende Verringerung des Vorhaltemaßes in der Dosierung des Staubes in Zementprodukten kann dort eine bis zu 30% höhere Verwertungsquote des Bypassstaubes erreicht werden.

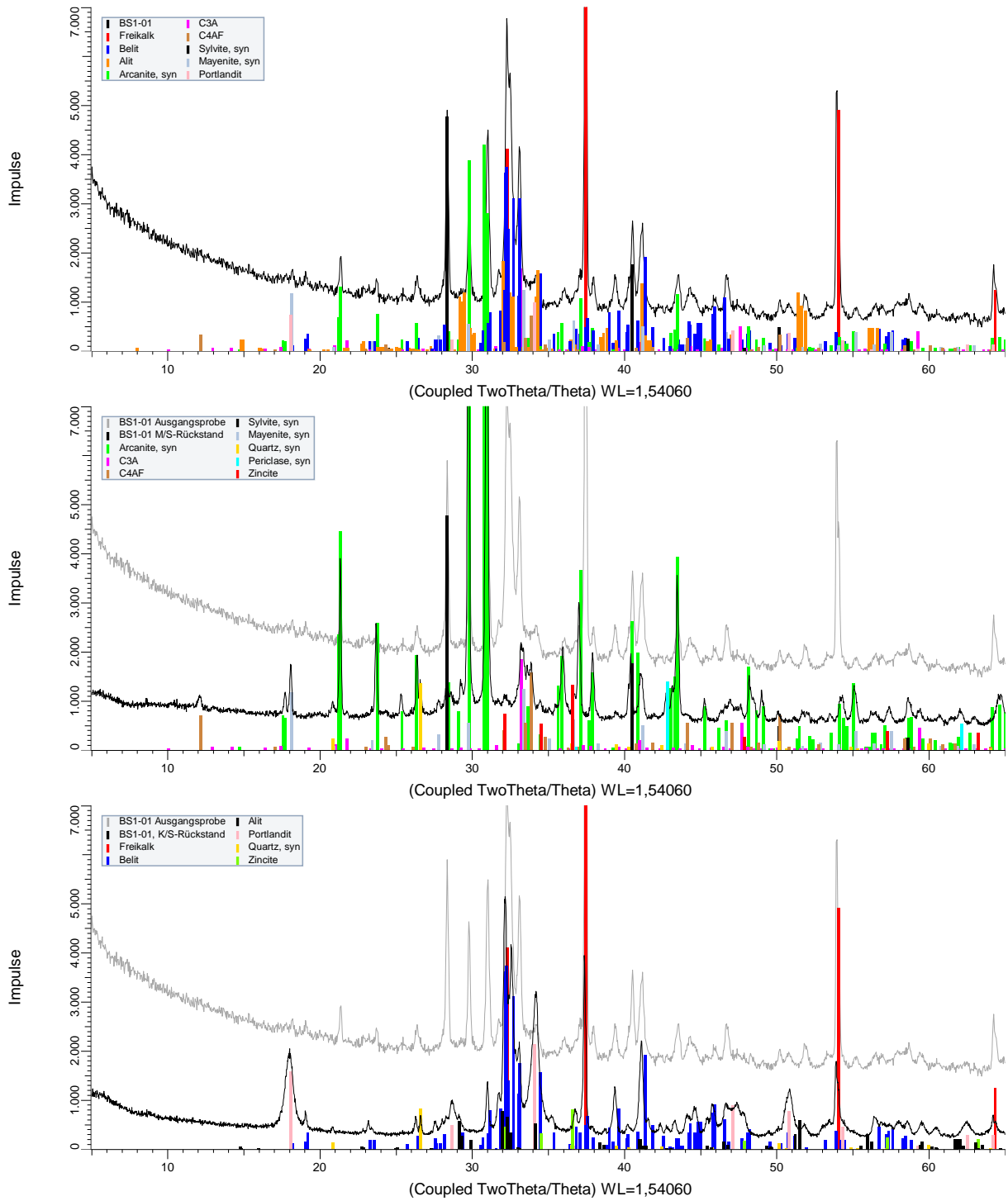


Bild 3 Röntgendiffraktogramme der Bypassstaubprobe BS1-01, oben: RBA-Screening, erste Phasenzuordnung; mittig: Messung des M/S-Rückstandes, unten: Messung des KOH-Rückstandes (Darstellungen im Vergleich zur Ausgangssprobe)

Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben Nr. 20313 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.