

Schlussbericht vom 30.03.2026

zum IGF-Vorhaben 01IF21871N

Thema

Klinkerbrand mit Alternativbrennstoffen bei niedrigen Prozesstemperaturen – Auswirkungen auf die Coatingbildung und auf die Korrosion feuerfester Erzeugnisse im Zementdrehrohrofen sowie auf die Leistungsfähigkeit von Zement

Berichtszeitraum

01.07.2021 bis 31.12.2024

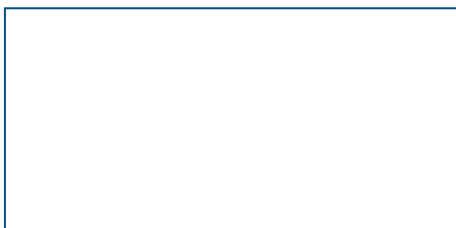
Forschungsvereinigung

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V
Rheinstraße 58
56203 Höhr-Grenzhausen

Forschungseinrichtungen

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V
Rheinstraße 58
56203 Höhr-Grenzhausen

VDZ Technology gGmbH
Toulouser Allee 71
40476 Düsseldorf



Inhaltsverzeichnis

1	Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	3
1.1	Arbeitspaket 1a, b: Ausgangsstoffe und Herstellung der Gemische (FE 2, VDZ)	4
1.1.1	Durchgeführte Arbeiten	4
1.1.2	Ergebnisse	4
1.2	Arbeitspaket 2a: Statischer Klinkerbrand (FE 2, VDZ)	13
1.2.1	Durchgeführte Arbeiten	13
1.2.2	Ergebnisse	13
1.3	Arbeitspaket 2b: Dynamischer Klinkerbrand / Brennbedingungen (FE 1, FGF)	16
1.3.1	Durchgeführte Arbeiten	16
1.3.2	Ergebnisse	18
1.4	Arbeitspaket 2c: Dynamischer Klinkerbrand / Temperatur (FE 1, FGF)	39
1.4.1	Durchgeführte Arbeiten	39
1.4.2	Ergebnisse	41
1.5	Arbeitspaket 3: Klinkeranalytik (FE 2, VDZ)	41
1.5.1	Durchgeführte Arbeiten	41
1.5.2	Ergebnisse	42
1.6	Arbeitspaket 4: Ansatzneigung und Feuerfestkorrosion während der Klinkerproduktion (FE 1, FGF)	46
1.6.1	Ergebnisse: Makroskopische Beurteilung der Ansatzneigung	47
1.6.2	Ergebnisse: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Ansatzneigung	50
1.6.3	Ergebnisse: Infiltration der Feuerfesterzeugnisse	57
1.6.4	Ergebnisse: Korrosion der Feuerfesterzeugnisse (FE 1, FGF)	61
1.7	Arbeitspaket 5: Zementuntersuchungen (FE 2, VDZ)	81
1.7.1	Durchgeführte Arbeiten	81
1.7.2	Ergebnisse	81
1.8	Arbeitspaket 6: Prozessmodellierung (FE 2, VDZ)	93
1.8.1	Durchgeführte Arbeiten	93
1.8.2	Ergebnisse	97
2	Literaturverzeichnis	104
3	Anhang	105
3.1	Chemische Analysen	105
3.2	Mineralogische Analysen	115
3.3	Thermische Analysen	124
3.4	Sonstiges	131

1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

Das FuE-Vorhaben war in sechs aufeinander aufbauende Arbeitspakete (AP) unterteilt, deren Abfolge und Ziele schematisch in **Bild 1** dargestellt sind.

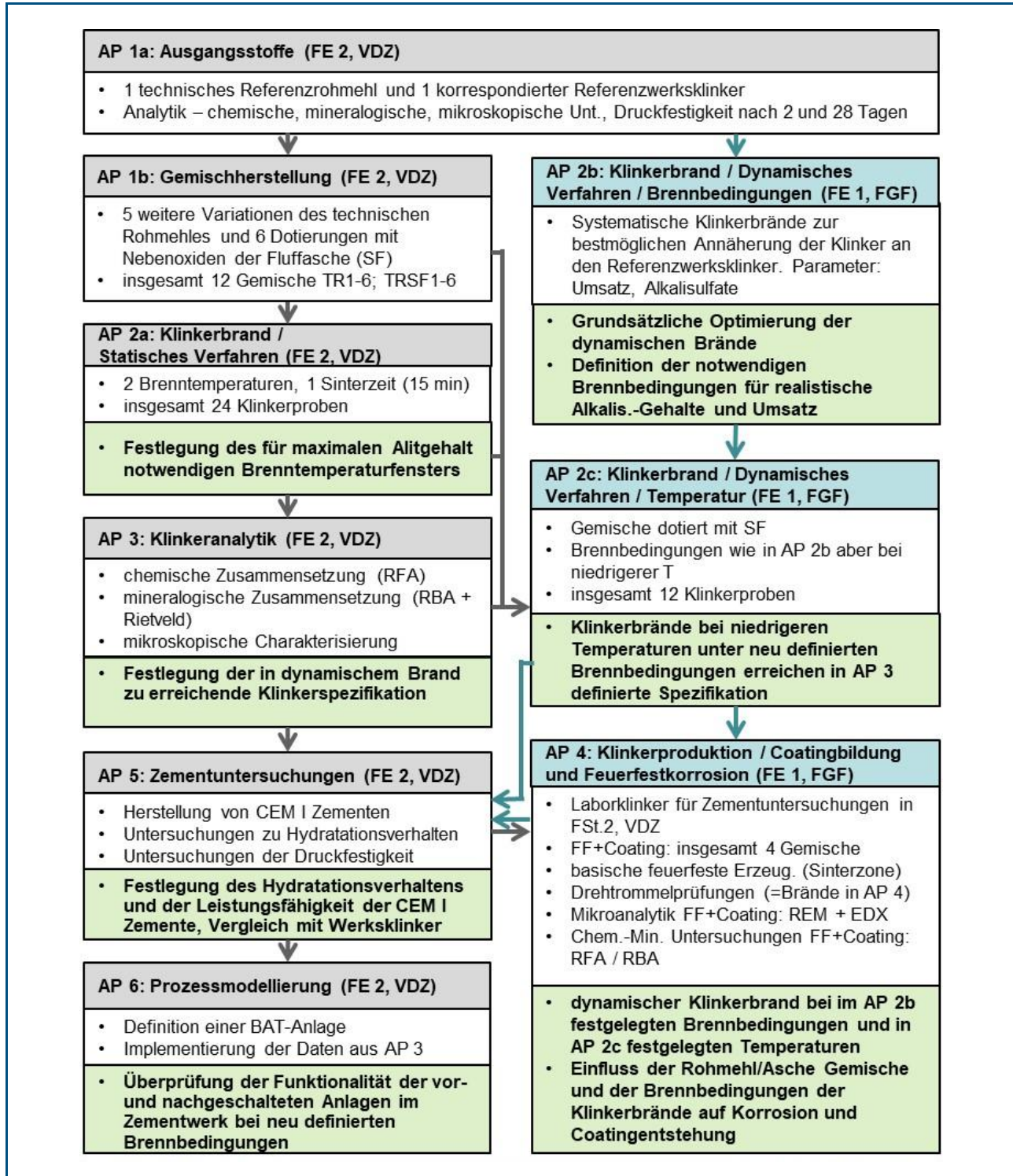


Bild 1 Arbeitsschema.

1.1 Arbeitspaket 1a, b: Ausgangsstoffe und Herstellung der Gemische (FE 2, VDZ)

1.1.1 Durchgeführte Arbeiten

Für die Arbeiten im AP 1a wurde ein technisches Rohmehl (TR) und ein dazugehöriger technisch gebrannter Klinker (TK) als Ausgangsstoff beschafft. Die Spezifikation des Rohmehles wurde zusammen mit dem projektbegleitenden Ausschuss im Kick-Off Meeting festgelegt und war an die Modellsysteme der abgeschlossenen Forschungsvorhaben IGF 16905 N und IGF 19221 N angelehnt.

Das Ausgangsmaterial wurde homogenisiert und in entsprechenden Mengen auf beide Forschungseinrichtungen aufgeteilt, so dass die Arbeiten in weiteren Arbeitspaketen parallel durchgeführt werden konnten. Die angestrebte chemische Zusammensetzung des TR und des TK wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) überprüft. Die mineralogische Zusammensetzung des Klinkers wurde mit Röntgenbeugungsanalyse (RBA) und anschließend mit Rietveld-Auswertung charakterisiert. Für eine detaillierte Auswertung der Grundmassephasen wurde der Klinker durch Methanol-Salicylsäure aufgeschlossen und der Rückstand mittels RBA erneut untersucht. Die Spezifika der Klinkermikrostruktur wurden mit Auflichtmikroskopie (LM, VDZ) sowie Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Analyse (REM/EDX, FGF) ermittelt. Der Referenzklinker wurde im Labor auf eine Zielfeinheit gemahlen. Für die Herstellung von Referenzzement aus technisch gebranntem Klinker wurden Sulfatträger aus reinem Gips durch Trocknen bei 105 bzw. 450 °C hergestellt. Der jeweilige Entwässerungsgrad wurde mittels thermoanalytischer Messungen (DSC) überprüft. Der Referenzlaborzement, bestehend aus technisch gebranntem Klinker und Sulfatträger, wurden gemischt und die Druckfestigkeiten nach 2 und 28 Tagen Teil gemäß DIN EN 196-1 an 4 cm x 4 cm x 16 cm großen Mörtelprismen bestimmt. Im AP 1b wurde das im AP 1a charakterisierte technische Rohmehl durch geeignete Dotierungen mit reinen Stoffen und mit synthetischer Fluffasche (SF) so variiert, dass an die in IGF 16905 N und IGF 19221 N erzielten Ergebnisse angeknüpft werden konnte.

1.1.2 Ergebnisse

1.1.2.1 Chemische, mineralogische und mikroskopische Untersuchungen der Ausgangsstoffe

In der **Tabelle 1** sind die zementchemischen Parameter und die Phasenzusammensetzung nach Bogue des beschafften technischen Rohmehls (TR) und des dazugehörigen technischen Klinkers (TK) dargestellt. Die gesamte chemische Analyse ist im Anhang der **Tabelle 41** zu entnehmen.

Tabelle 1 Zementchemische Parameter und Phasenzusammensetzung berechnet nach Bogue der Ausgangsstoffe.

Parameter / Phasen	Einheit	TR	TK
KST	%	101,9	94,8
SM	-	2,45	2,70
TM	-	1,05	1,13
C ₃ S	M.-%	78,8	63,8
C ₂ S	M.-%	1,3	16,8
C ₃ A	M.-%	4,6	5,1
C ₄ AF	M.-%	12,8	12,0
Na ₂ O-Äquivalent	M.-%	0,26	0,25

Die Zusammensetzung des technischen Rohmehls entsprach den definierten Anforderungen und ähnelte der Zusammensetzung der untersuchten Systeme aus vorläufigen FuE-Vorhaben. Da das Rohmehl im weiteren Verlauf des FuE-Vorhabens einerseits durch geeignete Dotierungen in den zementchemischen Parametern verändert und andererseits mit Nebenoxiden der synthetischen Flugasche (SF) versetzt werden sollte, sollte der Gesamtalkaligehalt (Na_2O -Äquivalent) deutlich unter 0,5 Massenprozent liegen. Der Kalkstandard (KST) betrug 101,9 %, das Silikatmodul (SM) lag bei 2,45 und das Tonerdemodul (TM) bei 1,05. Entsprechend dem TM dominierte C_4AF der Grundmassephasen mit einem Gehalt von 12,8 M.-%. Der C_3A -Gehalt nach Bogue lag bei 4,6 M.-%. Der Gesamtalkaligehalt des Rohmehles betrug 0,26 M.-%.

Die Ergebnisse des technischen Klinkers wichen bei den zementchemischen Parametern deutlicher ab. So betrug der KST nur 94,8 %. SM stieg auf 2,70 und TM auf 1,13. Dies deutet auf einen hohen Ascheintrag während des Klinkerbrennens hin. Diese Asche war eindeutig siliziumreich, was zur deutlichen Absenkung des KST und Anhebung des SM beigetragen hat. Dies entsprach ebenfalls den definierten Anforderungen an das Ausgangsmaterial und deutete darauf hin, dass im Zementwerk überwiegend primäre Brennstoffe verwendet wurden.

Die mineralogische Zusammensetzung des technischen Klinkers (TK) ist in **Tabelle 2** angegeben. Die entsprechende Röntgendiffraktogramme der Originalprobe und des Rückstandes nach Methanol-Salicylsäure-Auflösung (MS) sind im Anhang dem **Bild 96** zu entnehmen.

Tabelle 2 Mineralogische Zusammensetzung des technischen Klinkers (TK).

Parameter	Einheit	TK
Alit (M3/M1)	M.-%	67,7 (45,0/22,7)
Belit (α , α' , β)	M.-%	19,7 (1,2/1,4/17,1)
C_3A (orthorhombisch/kubisch)	M.-%	1,8 (1,1/0,7)
C_4AF	M.-%	10,1
Freikalk	M.-%	<0,5
Periklas	M.-%	Spuren
Quarz	M.-%	Spuren
Arkanit	M.-%	Spuren
Aphthitalit	M.-%	Spuren

Der Alitgehalt des Klinkers „TK“ betrug nach Rietveld-Analyse 67,7 M. %, was deutlich höher war als der C_3S -Gehalt, der nach Bogue berechnet wurde (63,8 M. %). Es überwog die M3-Alitmodifikation mit 45,0 M.-%. Der Gehalt an Belit lag bei 19,7 M. % und war somit leicht höher als der C_2S -Gehalt nach Bogue (16,8 M. %). In den Belitmodifikationen dominierte β -Belit mit 17,1 M.-%. Die reaktiven α - und α' -Belitmodifikationen waren nur geringfügig vertreten (1,2 bzw. 1,4 M.-%). Da der Freikalkgehalt kleiner als 0,5 M.-% war, kann man auf einen sehr hohen Brenngrad der Klinkerprobe schließen. Der Gesamtgehalt an Grundmassephasen war nach der Rietveld-Auswertung mit 11,9 M.-% niedriger als nach der Berechnung nach Bogue mit 17,1 M.-%. Dies bestätigte die Annahme, dass hohe Mengen silikatischer Asche inkorporiert wurden. Dies führte zur Bildung von Belit auf Kosten der Grundmassephasen. Das C_4AF dominierte mit 10,1 M. %. Der Gesamtgehalt an C_3A (1,8 M. %) bestand aus 1,1 M. % alkalireichen orthorhombischen und 0,7 M. % alkaliarmen kubischen Modifikationen. Darüber hinaus konnten Spuren von Periklas, Quarz und

Alkalisulfaten (Arkanit und Aphthitalit) nachgewiesen werden. Aus der Bewertung der Strukturparameter (Preferred Orientation „PO“ und Kristallitgröße „CS“) der Rietveld-Analyse, kann auf durchschnittliche Alitgröße von 30 µm und eine eher langsame Kühlung des Klinkers geschlossen werden.

Aus den mikroskopischen Untersuchungen des technischen Klinkers „TK“ konnten folgende Aussagen getroffen werden:

- sehr hoher Brenngrad → kein Freikalk im Gefüge sichtbar
- Alitkristalle überwiegend gröber ausgebildet
- höhere Gehalte von fein verteiltem Belit im Gefüge vorhanden → Einfluss der Brennstoffasche
- Grundmasse enthält überwiegend C_4AF
- in der Grundmasse wurden zwei typische Domänenausprägungen wiederholt beobachtet:
 - grob ausgebildete C_4AF Kristalle, tertiärer Belit und primärer Belit, die gefingert ausgebildet waren → langsame Kühlung
 - mittelmäßig grob ausgebildete C_4AF Kristalle, sehr kleine C_3A Kristalle, sekundärer Belit und primärer Belit, die Ausscheidungen zeigten → mittlere Kühlung

Die Ergebnisse deuteten auf eine sehr gute Übereinstimmung zwischen lichtmikroskopischen und mineralogischen Untersuchungen hin. Die Ausbildung des Gefüges mit den wichtigsten Erkenntnissen sind in **Bild 2** bis **Bild 4** dargestellt.

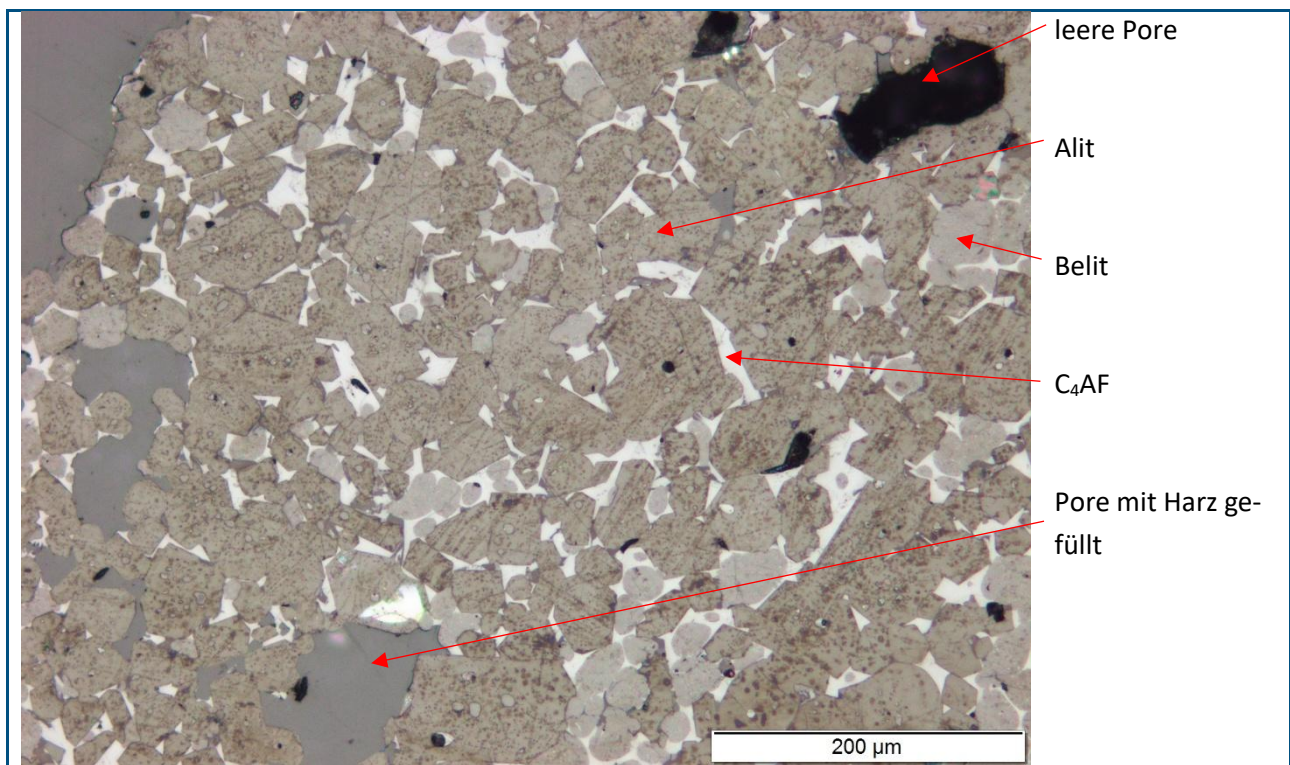


Bild 2 Probe „TK“, Fraktion 2-4 mm, geätzt, hoher Brenngrad, fein verteilter Belit im alitreichen Gefüge, kein Freikalk in unmittelbarer Nähe.

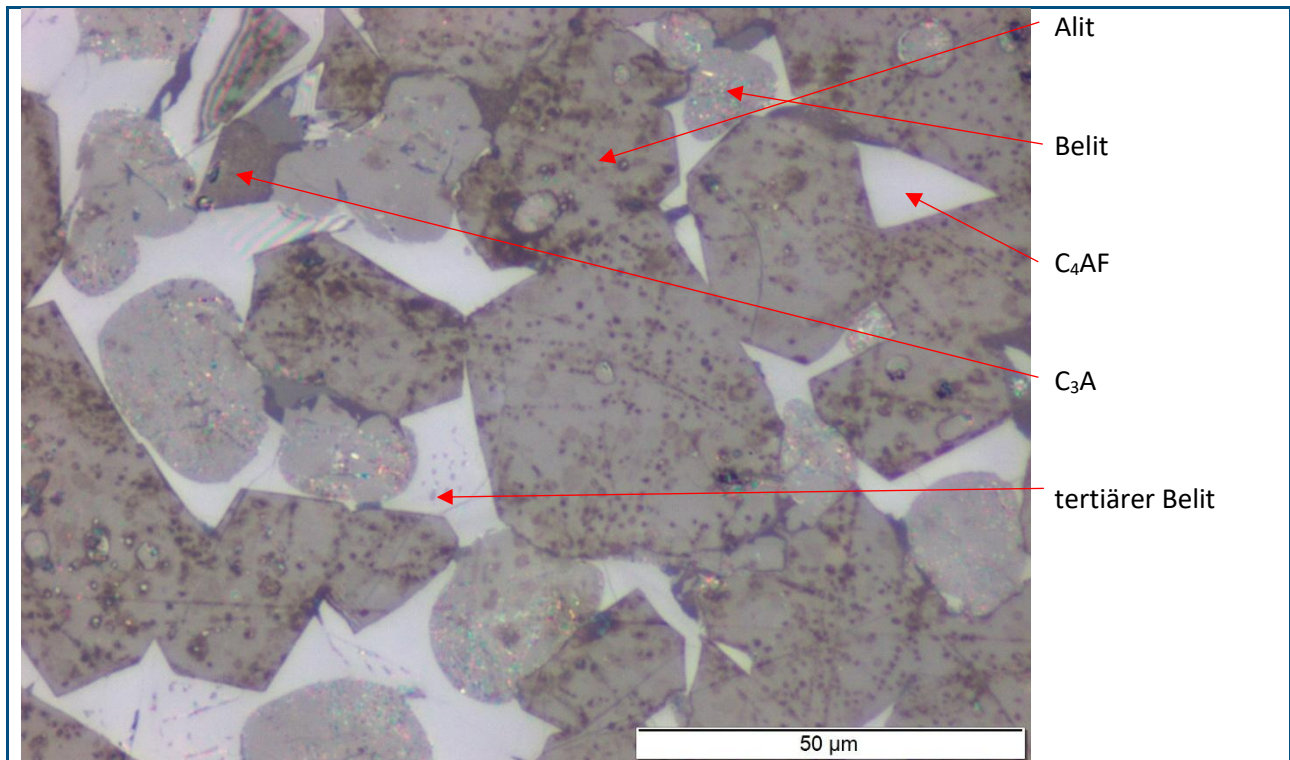


Bild 3 Probe „TK“, Fraktion 2-4 mm, geätzt, sehr grobe C₄AF Kristalle in der Grundmasse, primärer Belit teils gefingert ausgebildet und mit Ausscheidungen, tertiärer Belit aus der Schmelze → langsame Kühlung.

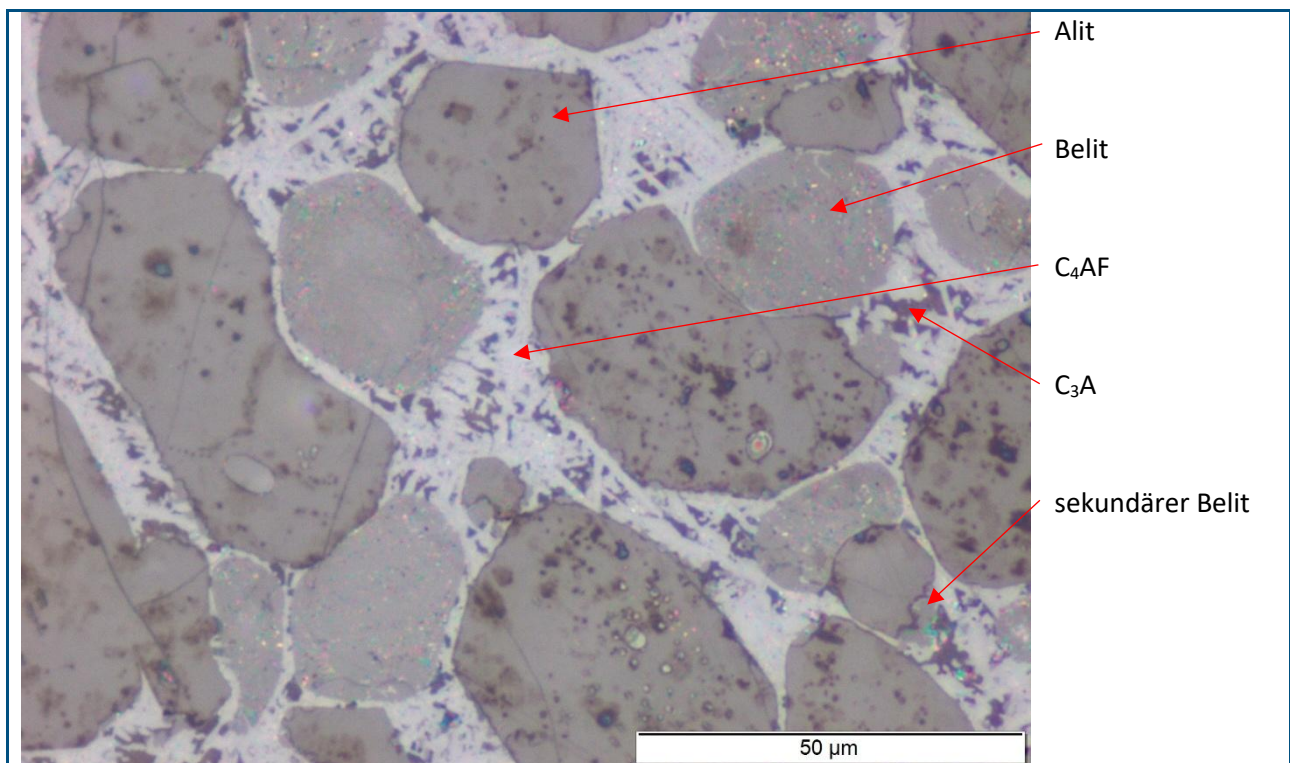


Bild 4 Probe „TK“, Fraktion 2-4 mm, geätzt, feine kristalline C₄AF Kristalle mit C₃A-Kristallen in den Zwickeln in der Grundmasse → mittlere Kühlung.

Mineralogische Charakterisierung des technischen Klinkers mit REM/EDX (FGF)

Die rasterelektronenmikroskopische Charakterisierung des TK erfolgte mit einem Zeiss "Sigma 300" Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop unter Verwendung eines BSE-Detektors (Rückstreuielektronen = Back Scattered Electron). Chemische Analysen wurden mit dem angeschlossenen Oxford Instruments energiedispersiven Detektorsystem und der Analysesoftware AZtec® 6.2 durchgeführt. Die Anregungsspannung betrug 15 keV. Alle Untersuchungen erfolgten an polierten Anschliffen, die wasserfrei präpariert wurden.

Eine rasterelektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme des Gefüges des TK ist in **Bild 5** dargestellt. Die Aufnahme zeigt ein relativ dichtes Gefüge, bestehend aus überwiegend grob kristallisiertem C_3S (+/- idiomorph, bis ca. 100 μm) mit eingeschalteten C_2S -Aggregaten bis mehrere 100 μm , (rundliche Einzelkristalle < 40 μm) und unregelmäßig geformten Poren (schwarz erscheinend) im Bereich von 100 μm . Die Grundmasse (C_4AF , C_3A) ist gleichmäßig verteilt und befindet sich in den Zwickeln der Calciumsilikate. Freikalk wurde nicht beobachtet.

Bei mittlerer (**Bild 6**) und höherer Vergrößerung (**Bild 7**) ist erkennbar, dass C_2S auch reliktsch eingeschlossen in größeren C_3S -Kristallen auftritt. Die zwickelfüllende Grundmasse enthält C_4AF in Form leistenförmiger Kristalle, die oft gitterartige Aggregate bilden. In den Zwickeln befindet sich C_3A als die zuletzt kristallisierte Phase. Bei 2000-facher Vergrößerung wird tertiärer Belit als Entmischung aus C_4AF deutlich erkennbar (**Bild 8**).

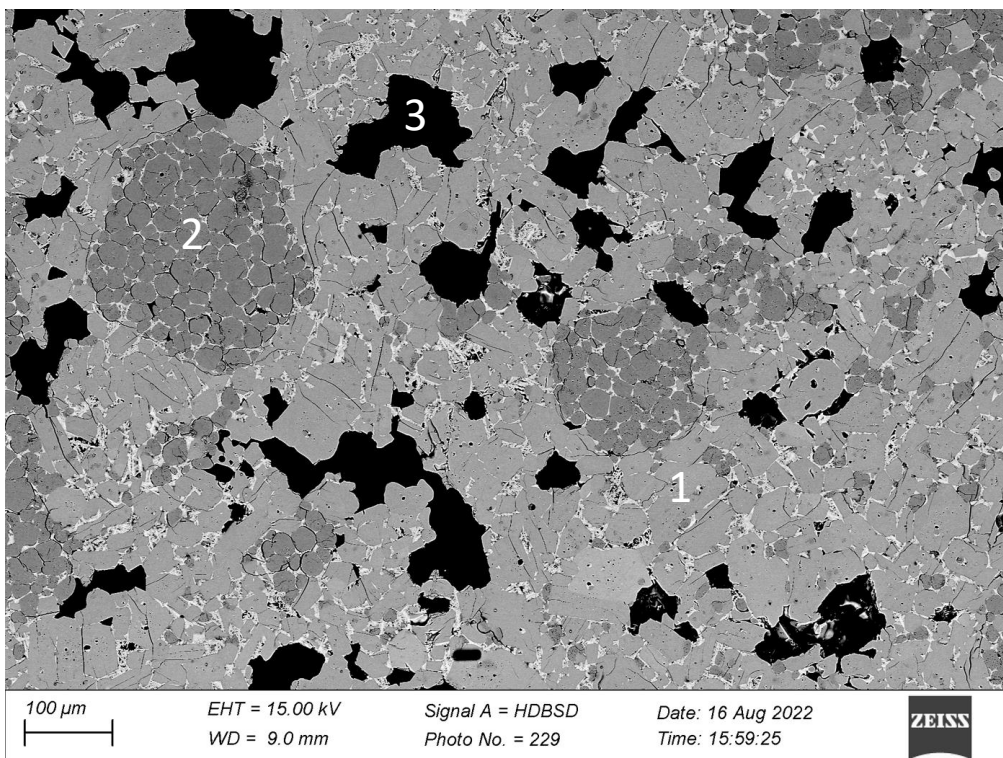


Bild 5 Technischer Klinker (TK), Übersichtsaufnahme. Alit (1) = hellgrau; Belit (2) = dunkleres grau; Grundmasse = weiß, fein verteilt in den Zwickeln der Calciumsilikate; Poren (3) = schwarz. In dieser Domäne tritt Belit meist in Form nestartiger Aggregate auf.

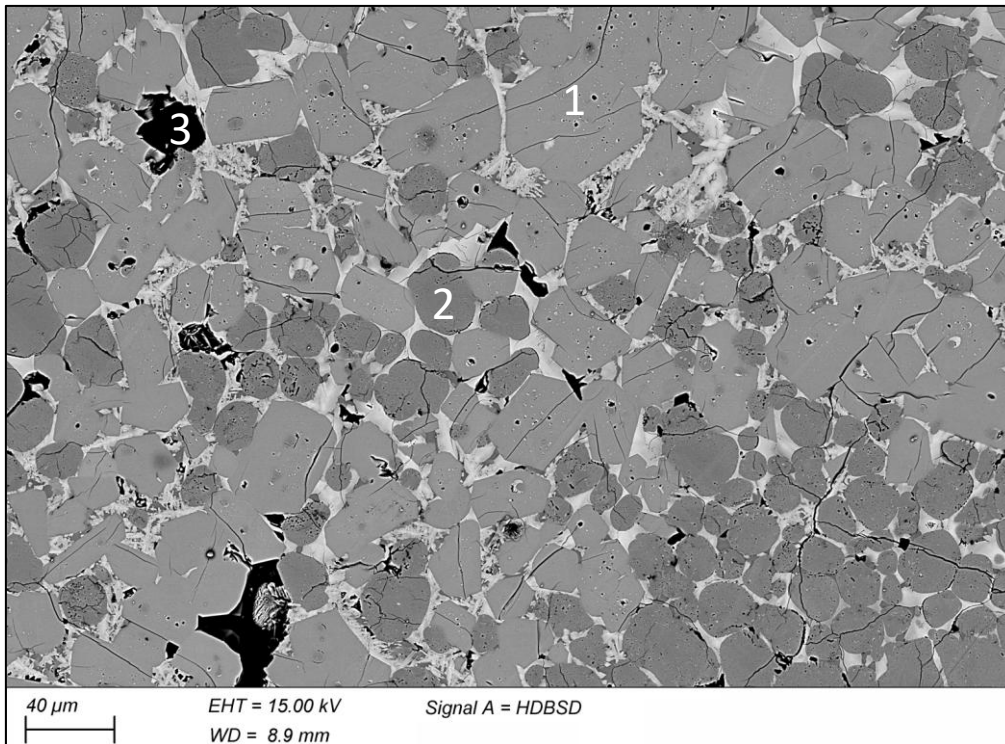


Bild 6 Technischer Klinker (TK), mittlere Vergrößerung. Alit (1) = hellgrau; Belit (2) = dunkleres grau; Grundmasse = C_4AF (weißlich) und C_3A (dunkelgrau, sehr klein in Zwickeln von C_4AF); Poren (3) = schwarz.

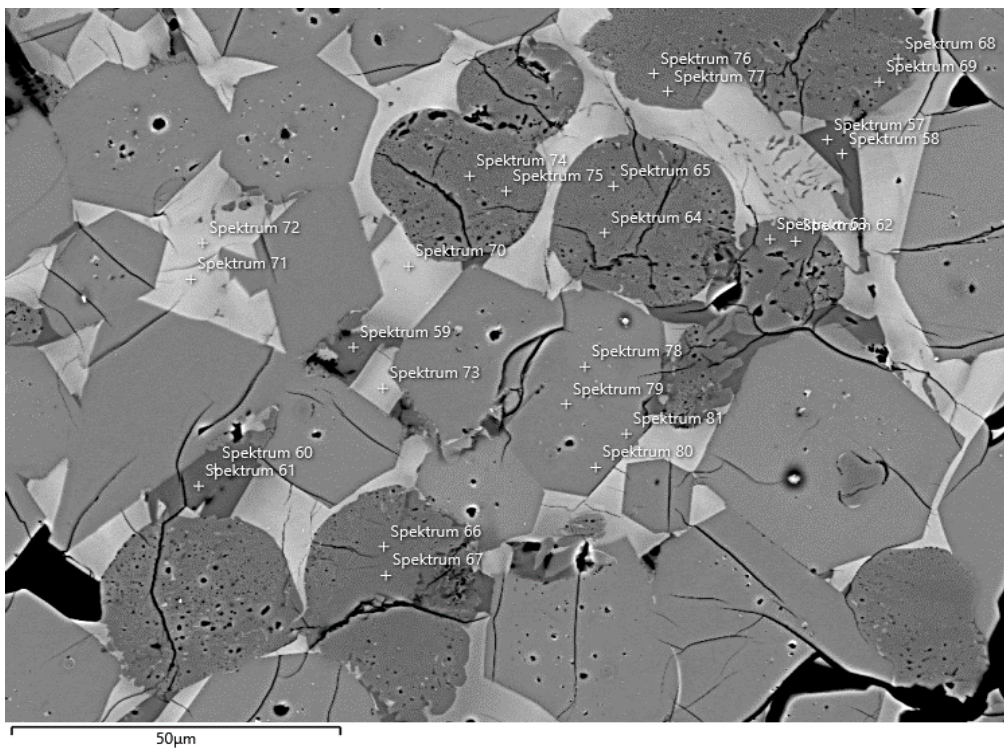


Bild 7 Technischer Klinker (TK), Detailaufnahme und Positionen der durchgeführten EDX-Analysen (**Tabelle 3**).

Tabelle 3 Ergebnisse der in **Bild 7** eingezeichneten EDX-Analysen. Die Ergebnisse wurden auf 100 % normiert.

Spek.	Phase	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Summe
57	C3A	4,7		32,0	3,5	56,0	0,9		1,8	1,1		100
58	C3A	4,8		32,2	3,3	56,0	0,9		1,7	1,1		100
59	C3A	5,1		30,4	4,3	55,4	0,4		3,5	0,9		100
60	C3A	5,3		31,3	3,3	56,7	0,3		2,1	1,2		100
61	C3A	4,9		30,7	4,6	55,8	0,8		2,3	1,0		100
62	C2S	34,1		0,7	0,6	63,7	0,3		0,6			100
63	C2S	33,5		0,7	0,9	64,0			0,5		0,4	100
64	C2S	33,4		0,8	1,0	64,2			0,6			100
65	C2S	33,1		1,0	0,9	63,4	0,4		0,7			100
66	C2S	34,2		0,6	0,5	64,1	0,2		0,4			100
67	C2S	34,6		0,4		64,1	0,4		0,5			100
68	C2S	30,1		4,3	2,7	61,5	0,5		0,6	0,2		100
69	C2S	33,1		1,6	0,6	63,1	0,3		0,8	0,1	0,4	100
70	C4AF	3,3	1,2	17,6	27,0	45,9	2,5	2,7				100
71	C4AF	3,8	1,3	16,1	25,1	47,4	2,5	3,8				100
72	C4AF	3,6	1,1	17,0	24,8	47,7	2,6	3,2				100
73	C4AF	3,2	1,2	18,7	24,8	47,3	2,6	2,2				100
74	C2S	33,2		1,1	0,7	63,9	0,2		0,4	0,2	0,4	100
75	C2S	32,6		1,3	1,3	63,4	0,3		0,5	0,2	0,4	100
76	C2S	32,7		1,1	1,3	63,8	0,3		0,4		0,3	100
77	C2S	32,4		1,5	1,4	63,6	0,4		0,6	0,2		100
78	C3S	26,0		0,9	0,6	71,6	0,9					100
79	C3S	25,0		1,3	1,1	71,6	0,9					100
80	C3S	26,1		0,5	0,6	71,9	1,0					100
81	C3S	26,0		0,6	0,5	72,0	0,9					100

Bild 7 zeigt das Gefüge des technischen Klinkers bei hoher Vergrößerung mit den eingezeichneten Positionen der durchgeführten EDX-Analysen, deren Ergebnisse in **Tabelle 3** zusammengefasst sind. Die Analyse der Grundmassephasen ergab variable Alkaliegehalte. Für die mineralogischen Phasen ergaben sich folgende chemische Merkmale:

Alit C₃S: Neben den Hauptelementen wurden Al₂O₃ (0,5 – 1,3 Gew.-%), Fe₂O₃ (0,5 – 1,1 Gew.-%) und MgO (0,9 – 1,0 Gew.-%) nachgewiesen. Alit enthält somit etwas geringere Anteile an Nebenelementen als Belit, insbesondere keine Alkalien.

Belit C₂S: Neben den Hauptelementen wurden Spuren von Na₂O und K₂O sowie SO₃ nachgewiesen (jeweils < 0,5 Gew.-%). Zusätzlich sind enthalten: Al₂O₃ (0,4 – 1,6 Gew.-%), Fe₂O₃ (0,5 – 1,4 Gew.-%) und MgO (0,2 – 0,5 Gew.-%). Höhere Gehalte an Nebenelementen (**Tabelle 3**) sind vermutlich auf Fremdanregung eng benachbarter Phasen oder kleinen Einschlüssen zurückzuführen (Mischanalysen). Lamellenartige Entmischungen von tertiärem Belit in C₄AF (**Bild 8**) konnten aufgrund ihrer geringen Größe (Lamellenbreite < 1) µm nicht mit EDX analysiert werden.

Caciumferrit C₄AF: Die Phase ist chemisch komplex zusammengesetzt und enthält neben den Hauptelementen auch SiO₂ (3,3 – 3,8 Gew.-%), TiO₂ (1,1 – 1,3 Gew.-%), MgO (2,4 – 2,6 Gew.-%) und MnO (2,2 – 3,8 Gew.-%).

Tricalciumaluminat C₃A: Neben den Hauptelementen wurden 1,7 bis 3,5 Gew.-% K₂O und 0,9 bis 1,2 Gew.-% Na₂O festgestellt. Zudem enthält C₃A ca. 5 Gew.-% SiO₂ und 3,3 bis 4,6 Gew.-% Fe₂O₃ sowie Spuren von MgO (<1 Gew.-%). Aufgrund der Alkaliegehalte handelt es sich möglicherweise um orthorhombisches C₃A.

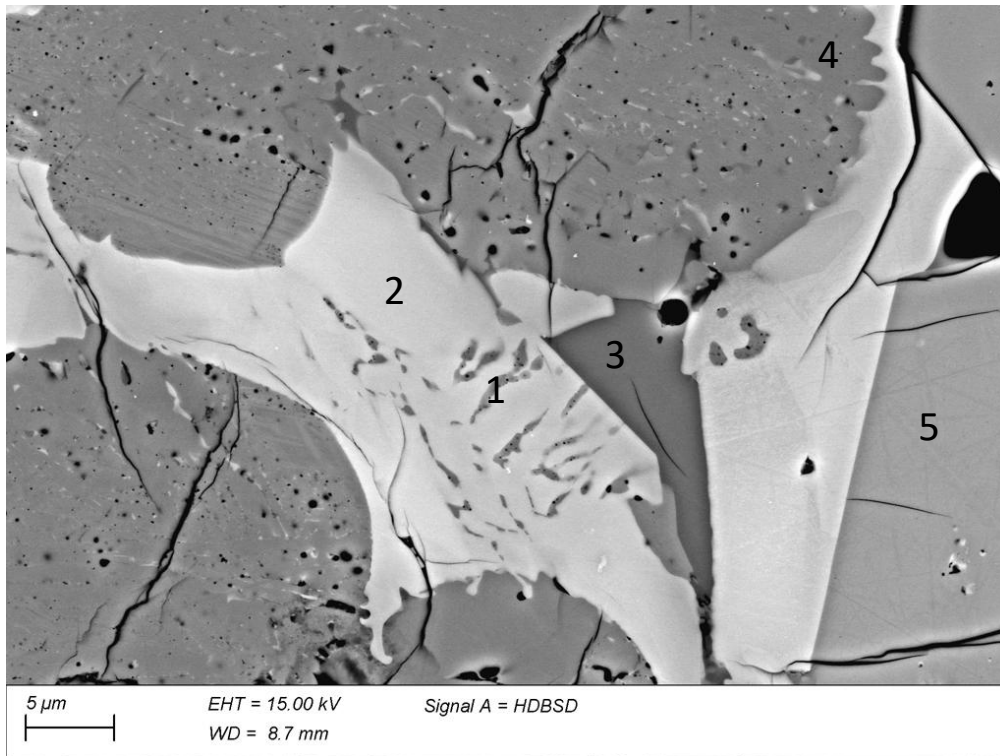


Bild 8 Technischer Klinker (TK), Detailaufnahme (2000x) eines Bereichs in **Bild 7**. Zu erkennen sind tertiärer Belit (1) als Entmischung in C_4AF (2), C_3A (3) sowie gefingert ausgebildeter Belit (4) und Alit (5).

1.1.2.2 Herstellung des Referenzzementes und Bestimmung der Druckfestigkeiten

Der angelieferte technische Klinker (TK) wurde zuerst im Backenbrecher gebrochen und anschließend in einer Laborkugelmühle auf eine Zielfeinheit von 4100 Blaine trocken gemahlen. Für die Laborzementherstellung wurden ausschließlich chemisch reine Calciumsulfate als Sulfatträger verwendet. Halbhydrat (im Folgenden teilweise mit HH abgekürzt) und Anhydrit II (im Folgenden teilweise mit AH abgekürzt) wurden aus Gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ p.a., Fa. Merck) hergestellt.

Feingemahlener Klinker wurde mit Sulfatträger (HH+AH im Verhältnis 1:1) auf einem Gesamtsulfatgehalt von 3,5 % SO_3 zu einem Referenzlaborzement gemischt und homogenisiert. Die Druckfestigkeiten von Laborzement im Prüfalalter von 2 und 28 d wurden gemäß DIN EN 196-1 an 4 cm x 4 cm x 16 cm großen Mörtelprismen bestimmt. Die Ergebnisse sind der **Tabelle 4** zu entnehmen.

Tabelle 4 Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 am Referenzlaborzement aus TK.

Festigkeit nach Prüfalalter	Einheit	TK (1:1, 3,5) Zement
2 d	MPa	21,3
28 d	MPa	60,1

Die erzielten Festigkeiten von 21,3 MPa nach 2 d und 60,1 MPa nach 28 d entsprechen der Zementqualität, die durch die Spezifikation CEM I 52,5 N definiert ist. Diese Werte werden zu einem späteren Zeitpunkt als Referenzwerte zur Bewertung der Festigkeiten der aus geplanten Laborklinkern hergestellten Laborzemente herangezogen.

1.1.2.3 Berechnung und Herstellung der Gemische

Aus den Ergebnissen früherer Vorhaben ging hervor, dass das Verhältnis der Grundmassephasen (C_3A und C_4AF) durch den Eintrag der Nebenoxide, die in den Aschen der alternativen Brennstoffe enthalten sind, beeinflusst wird. Es wurde festgestellt, dass trotz eines TM von unter 1,6 in der Grundmasse nach der Dotierung mit Aschen eine C_3A -dominierte Grundmasse vorlag. Eine solche Änderung der Grundmassephasen kann das Hydratationsverhalten und die Verarbeitbarkeit des daraus hergestellten Zements in früher Alterungsphase unerwünscht beeinflussen. Um die notwendigen Zusammenhänge zu ermitteln, wurde das TR in den zementchemischen Parametern variiert. **Die Schmelzmenge wurde durch Variation des SM verändert und der C_3A -Gehalt durch entsprechende Variation des TM beeinflusst.** Durch geeignete Dotierung wurde stets nur ein Parameter verändert, sodass die übrigen Parameter konstant blieben. Dotiert wurde mit möglichst reinen Stoffen wie Kalkstein, Sand, Eisenerz bzw. Bauxit. Ihre chemische Zusammensetzung ist im Anhang in der **Tabelle 42** aufgeführt.

Die geplanten Variationen der zementchemischen Parameter und die berechnete Zusammensetzung der zu untersuchenden Referenzgemische sind der **Tabelle 5** zu entnehmen.

Tabelle 5 Variationen der Versuchsmatrix und Zusammensetzung der Gemische in %.

Parameter/Rohstoff in %	TR 1	TR 2	TR 3	TR 4	TR 5
KST in %	99	99	99	99	99
SM	2,5	2,0	3,0	2,5	2,5
TM	1,0	1,0	1,0	0,63	0,3
Technisches Rohmehl (TR)	100	95,2	68,0	34,4	37,9
Kalkstein	0	3,0	26,0	52,1	49,6
Sand	0	0	5,6	10,2	8,0
Eisenerz/Bauxit	0	0,3/1,6	0,5/0	3,3/0	4,5/0

Identisch zur Vorgehensweise in früheren FuE-Vorhaben wurde allen Referenzgemischen die alternativ-Brennstoffasche zugemischt. Als Brennstoff wurde synthetischer Fluff (SF) angenommen. Die absolute eingesetzte Aschemenge beruhte auf dem notwendigen Heizwert von 3800 kJ/kg Klinker. Die Zusammensetzung der SF-Asche war bekannt [FGF-15] und wurde durch reine Chemikalien nachgestellt. Die Hauptoxide (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) wurden auf die Referenzgemische angerechnet, so dass die eingestellten zementchemischen Parameter nicht beeinflusst wurden. Die Nebenoxide (K_2O , Na_2O , TiO_2 , $SO_3...$) der Aschen wurden den Referenzgemischen zugerechnet, um die Wirkung dieser Oxide auf die Klinkerphasenbildung für die unterschiedlichen TM- und SM-Variationen zu untersuchen. Die komplette Untersuchungsmatrix ist in der **Tabelle 6** aufgeführt.

Tabelle 6 Versuchsmatrix.

	Variation SM		Referenz für beide Variationen	Variation TM	
Referenzgemisch	TR 2	TR 3	TR 1	TR 4	TR 5
Referenzgemisch + Asche	TR 2 + SF	TR 3 + SF	TR 1 + SF	TR 4 + SF	TR 5 + SF

1.2 Arbeitspaket 2a: Statischer Klinkerbrand (FE 2, VDZ)

1.2.1 Durchgeführte Arbeiten

Um die geeigneten Brenntemperaturen zu ermitteln, wurde zunächst ein Testbrand bei 1450 °C durchgeführt. Um optimale Brennbedingungen und einen guten Umsatz (Reaktion von Belit und Freikalk zu Alit) zu gewährleisten, wurde TR mittels Handpresse bei einem definierten Anpressdruck von 10 bzw. 15 bar zu einem zylindrischen Probekörper, einem sogenannten „Puck“, verpresst. Die vorbereiteten Pucks wurden in Platintiegeln in einem HT-Kammerofen der Firma Nabertherm gebrannt. Alle Klinkerproben wurden mit einer Heizrate von 1.600 °C/h bis auf 900 °C aufgeheizt und bei dieser Temperatur 30 Minuten gehalten. Im nächsten Brennschritt wurde mit einer Heizrate von 600 °C/h bis zur Endtemperatur weiter aufgeheizt. Die ersten Testbrände erfolgten bis 1450 °C, die Sinterzeit betrug eine Stunde. **Bild 9** zeigt die Pucks vor dem Verpressen, nach dem Verpressen und nach dem Brand bei 1450 °C. Nach den ersten Ergebnissen, die einzeln in Kapitel 1.2.2 beschrieben sind, wurde zuerst die Feinheit des gelieferten Rohmehles durch Sieben ermittelt. Anschließend wurde die Gesamtmenge des Rohmehles nachgemahlen, um die Brennbarkeit zu fördern. Um die Feinheit des Rohmehles zu bestimmen, wurde „TR“ bei 90 und 200 µm gesiebt und der Rückstand auf den jeweiligen Sieben ermittelt. Anschließend wurde die Gesamtrohmehlmenge in einer Laborkugelmühle auf definierte Rückstandsmengen ($R_{200} = 0,5 \%$, $R_{90} = 14\text{--}15 \%$) nachgemahlen.



Bild 9 Gepresster Puck aus TR (links), 2 Pucks im Platinbecher vorbereitet für den Brand (Mitte), 2 Pucks im Platinbecher nach dem Brand bei 1450 °C (rechts)

Alle im AP 1 berechneten Gemische (Referenzgemische und Referenzgemische mit Asche) wurden gemäß der Rezeptur mit nachgemahlenem technischen Rohmehl hergestellt und im AP 2a unter statischen Bedingungen bei 1450 °C bzw. 1500 °C (Referenzrohmehl) bzw. 1400 °C bzw. 1450 °C (Referenzrohmehl mit Asche) für 20 Minuten gebrannt. Die Ergebnisse dieser Brände wurden im AP 3 ermittelt und bewertet.

1.2.2 Ergebnisse

Die mineralogischen Phasenzusammensetzung der im ersten Testbrand erzeugten Laborklinkerproben aus „TR“ bei 1450 °C sind in der **Tabelle 7** aufgeführt.

Der Freikalkgehalt beider Laborklinker war mit 8,4 M.-% bzw. 9,4 M.-% vergleichbar und unabhängig vom Anpressdruck bei der Puck-Herstellung sehr hoch. Vergleichend mit den Ergebnissen des technisch hergestellten Klinkerprobe („TK“) war der Alitgehalt deutlich niedriger („TK“: 63,8 M.-%; „LK“: 58,4 M.-% bzw.

57,1 M.-%). Der ermittelte Belitgehalt der Proben „LK“ war mit 16,5 M.-% bzw. 17,2 M.-% mit dem vom „TK“ vergleichbar. Unter der Betrachtung der nicht vorhandenen silikatischen Asche im „LK“, war der Belitgehalt gegenüber der Referenz auch als zu hoch zu bewerten. Aus dieser Betrachtung ging hervor, dass der Laborbrand nicht den erwarteten Brenngrad erreicht hat. Da parallel zu AP 2a die Untersuchungen in AP 2b verliefen, gab es aus den REM-Untersuchungen an dynamisch gebranntem Laborklinker der FE 2 (FGF) Hinweise auf zu grobes Rohmehl. Die Feinheit des Rohmehles spielt für den Brenngrad eine wichtige Rolle. Eine ungenügende Feinheit führte zu ungleichmäßigen Reaktionen infolge zu grober Partikel während des Brennens. Zu grobe Partikel im Rohmehl reagieren grundsätzlich langsamer und meist nicht vollständig.

Tabelle 7 Mineralogische Zusammensetzung des Laborklinkers (LK).

Parameter	Einheit	TK	LK	LK
Pressdruck	bar	-	10	15
Alit (M3/M1)	M.-%	67,7 (45,0/22,7)	58,4 (28,1/30,3)	57,1 (28,5/28,6)
Belit (α , α' , β)	M.-%	19,7 (1,2/1,4/17,1)	16,5 (0,4/0,9/15,2)	17,2 (0,4/1,2/15,6)
C ₃ A (orthorhombisch/kubisch)	M.-%	1,8 (1,1/0,7)	1,9 (0/1,9)	1,9 (Spuren/1,8)
C ₄ AF	M.-%	10,1	13,8	13,2
Freikalk	M.-%	<0,5	8,4	9,4
Periklas	M.-%	Spuren	Spuren	Spuren
Quarz	M.-%	Spuren	Spuren	Spuren
Arkanit	M.-%	Spuren	<0,5	0,5
Aphthitalit	M.-%	Spuren	<0,5	<0,5

Die Rohmehlfeinheit wurde überprüft. Die Ergebnisse sind der **Tabelle 8** zu entnehmen. Der R200-Wert betrug 1,26 %, der R90-Wert lag bei 20,11 %. Da diese Werte über den optimalen Werten (R200 = 0,5 %, R90 = 14–15 %) lagen, wurde das „TR“ als zu grob abgestuft. Die Gesamtmenge des „TR“ von 200 kg wurde in einer Laborkugelmühle nachgefeinert. Die Ergebnisse der Siebung nach der Aufbereitung sind ebenfalls der **Tabelle 8** zu entnehmen. Die Werte nach der Mahlung wurden deutlich verbessert und entsprechen nahezu den Anforderungen an eine optimale Feinheit. Die chemische Zusammensetzung von „TR nachgemahlen“ wurde erneut überprüft und mit den Ergebnissen von „TR“ nach Anlieferung verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in **Tabelle 9** aufgeführt. Der KST ist von 101,9 % auf 98,9 % gesunken. Die anderen Parameter wurden nur marginal beeinflusst. Dies deutet auf eine Kalksteinabreicherung während des Mahlvorgangs hin. Kalkstein ist im Vergleich zu den anderen Rohmehlbestandteilen deutlich weicher und liegt im Rohmehl bereits sehr fein vor. Es ist davon auszugehen, dass durch die intensive Nachmahlung ein Teil des Kalksteins in Form von Staub verloren gegangen ist. Bei der Kalkulation der einzelnen Gemische, wurden die nach der Nachmahlung ermittelten zementchemischen Parameter berücksichtigt.

Tabelle 8 Feinheit des technischen Rohmehles und des nachgemahlenen technischen Rohmehles.

Rückstand	Einheit	TR	TR nachgemahlen
R200	%	1,26	0,72
R90	%	20,11	14,85

Tabelle 9 Vergleich der zementchemischen Parameter und Phasenzusammensetzungen nach Bogue des technischen Rohmehl und des nachgemahlene technischen Rohmehles.

	Einheit	TR	TR nachgemahlen
KST	%	101,9	98,9
SM	-	2,45	2,52
TM	-	1,05	1,04
C ₃ S	M.-%	78,8	72,6
C ₂ S	M.-%	1,3	7,5
C ₃ A	M.-%	4,6	4,5
C ₄ AF	M.-%	12,8	12,8
Na ₂ O-Äquivalent	M.-%	0,26	0,25

Im Anschluss wurden mit „TR nachgemahlen“ vergleichende Testbrände durchgeführt und die mineralogische Zusammensetzung der Laborklinker bestimmt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 10** zusammengefasst.

Es zeigte sich, dass die Nachmahlung des „TR“ zu einer deutlichen Verbesserung des Brennrades geführt hat. Der Alitgehalt der „LK nachgemahlen“ ist gegenüber der „LK“ signifikant gestiegen und erreichte 64,9 M.-% bzw. 66,1 M.-%, wenn der Puck mit erhöhtem Druck gepresst wurde. Der Belitgehalt sank und der Freikalkgehalt halbierte sich. Dennoch blieb der Freikalkgehalt, auch im Vergleich zu ähnlichen technischen Rohmehlzusammensetzungen, sehr hoch („LK nachgemahlen“: 4,2 M.-% bzw. 4,3 M.-%; „LK“: 8,4 M.-% bzw. 9,4 M.-%). Aus den vorliegenden Daten ließ sich keine klare Ursache für den schlechten Umsetzungsgrad ableiten. Für den weiteren Verlauf des FuE-Vorhabens bedeutete dies, dass mit TR nicht mit einer Absenkung der Brenntemperatur auf einen Wert < 1450 °C zu rechnen war. Der Einfluss von Alternativbrennstoffen auf die Brenntemperatur konnte somit nur relativ bewertet werden.

Tabelle 10 Mineralogische Zusammensetzung des nachgemahlene Laborklinkers (LK).

Parameter	Einheit	LK nachgemahlen	LK nachgemahlen
Pressdruck	bar	10	15
Alit (M3/M1)	M.-%	64,9 (33,1/31,8)	66,1 (32,4/33,7)
Belit (α , α' , β)	M.-%	15,3 (0/1,9/13,5)	13,8 (0,7/1,0/12,1)
C ₃ A (orthorhombisch/kubisch)	M.-%	2,0 (0/1,9)	1,8 (0/1,8)
C ₄ AF	M.-%	12,5	13,1
Freikalk	M.-%	4,2	4,3
Periklas	M.-%	Spuren	Spuren
Quarz	M.-%	Spuren	Spuren
Arkanit	M.-%	0,5	<0,5
Aphthitalit	M.-%	Spuren	Spuren

1.3 Arbeitspaket 2b: Dynamischer Klinkerbrand / Brennbedingungen (FE 1, FGF)

1.3.1 Durchgeführte Arbeiten

In früheren IGF-Vorhaben zeichneten sich die in der Labor-Drehtrommelanlage der FGF dynamisch gebrannte Klinker gegenüber den beim VDZ statisch gebrannten Laborklinkern durch einen höheren Umsatz aus, jedoch waren die reaktiveren Klinkerphasen (α - und α' -Belit sowie orthorhombisches und monoklines C_3A) sowie volatile Komponenten (Alkalien, SO_3 , Cl- u.a.) nicht enthalten. Es wurde daher angenommen, dass die intensive Wechselwirkung des rotierenden Klinkers mit der Ofenatmosphäre zum erleichterten Abdampfen der volatilen Komponenten führte. In industriellen Zement-Drehrohröfen ist die Atmosphäre durch Kreislaufprozesse an den leichtflüchtigen Komponenten angereichert und die gebrannten Klinker enthalten Alkalisulfate.

In diesem Arbeitspaket wurde daher angestrebt, die Bedingungen der dynamischen Klinkerbrände in dem Labor-Drehtrommelofen der FE 1 (FGF) so einzustellen, dass mit dem technischen Referenzrohmehl (TR) im Ergebnis (Mineralogische Zusammensetzung des gebrannten Klinkers) die betriebliche Situation besser simuliert wird als in früheren FuE-Vorhaben. In Bezug auf die Volatil-Gehalte in den dynamisch gebrannten Laborklinkern wurde über die Absenkung der Brenntemperatur ein positiver Einfluss erwartet.

Die dynamischen Klinkerbrände mit dem technischen Rohmehl TR zur Ermittlung geeigneter Brennbedingungen wurden bei 1380 °C, 1450 °C und 1500 °C durchgeführt (**Tabelle 11**). Auch die Brenndauer wurde variiert (5, 10 und 20 Minuten Haltezeit bei Brenntemperatur). Zusätzlich wurde untersucht, ob der Verlust an Volatilen während des dynamischen Klinkerbrandes durch den direkten Zusatz von Alkalisulfaten in der Brennkammer (durch Zusätze zu dem technischen Rohmehl) ausgeglichen werden kann.

Durch die Variation der Brenntemperatur sollte ermittelt werden, bei welcher Temperatur sich das technische Rohmehl zu einem dem technischen Klinker entsprechenden Laborklinker brennen lässt. Dabei sollte ein entsprechender Umsatz erreicht werden und auch die oben erwähnten reaktiveren Klinkerphasen sollten sich bilden. Ziel war die Ermittlung der Brennbedingungen, mit denen in der Labor-Drehtrommelanlage aus dem technischen Rohmehl ein Laborklinker gebrannt werden kann, der mineralogisch dem technischen Klinker TK weitgehend entspricht.

Die in AP 2b dynamisch gebrannten Laborklinker wurden mit den in AP 1a (VDZ) festgestellten mineralogischen Eigenschaften des technischen Klinkers verglichen, um Übereinstimmungen und Unterschiede der dynamisch gebrannten Laborklinker und dem technischen Klinker zu erkennen. Zudem wurden die dynamisch gebrannten Laborklinker auch mit dem Rasterelektronenmikroskop und energiedispersiver Elementanalyse charakterisiert und mit dem technischen Klinker verglichen (FGF). Im Fokus standen hier insbesondere die Gehalte an Nebenelementen (Alkalien, Schwefel) in den jeweils vorhandenen Grundmassephasen, aber auch die Gefüge der dynamisch gebrannten Laborklinker und des technischen Klinkers.

Tabelle 11 Zusammenstellung der variierten Betriebsparameter der Klinkerbrände in Arbeitspaket 2b.

Serie	Versuchs- bezeichnung	Brenn- temperatur /°C	Sauerstoff/Brenngas- Verhältnis (Lambda)	Haltezeit /min	Alkali- sulfate	Rohmehl Konsistenz	Klinker- entnahme
A	A-20	1380	1,05	20	-	granuliert	Löffel
	A-10	1380	1,05	10	-	granuliert	Löffel
	A-5	1380	1,05	5	-	granuliert	Löffel
	A-10	1380	1,05	1	-	granuliert	Löffel
B	B-20	1450	1,05	20	-	granuliert	Löffel
	B-10	1450	1,05	10	-	granuliert	Löffel
	B-5	1450	1,05	5	-	granuliert	Löffel
	B-5s	1450	1,05	5	+	granuliert	Löffel
C	C-20	1450	1,1	20	-	granuliert	Sauger
	C-10	1450	1,1	10	-	granuliert	Sauger
	C-5	1450	1,1	5	-	granuliert	Sauger
	C-5s	1450	1,1	5	+	granuliert	Sauger
D	D-20	1500	1,1	20	-	granuliert	Sauger
	D-10	1500	1,1	10	-	granuliert	Sauger
	D-5	1500	1,1	10	-	gepresst - granuliert	Sauger
	D-5s	1500	1,1	10	+	granuliert	Sauger

Die Einstellungen der Klinkerbrände wurden jeweils auf Basis der Ergebnisse der vorherigen Klinkerbrände angepasst mit dem Ziel, Unterschiede in der Mineralogie des Laborklinkers im Vergleich zum technischen Klinker durch verbesserte Brennbedingungen zu eliminieren. Im Verlauf der Klinkerbrände und der anschließenden Klinkeranalysen wurden Korrekturen hinsichtlich der Brenntemperaturen, der Redoxbedingungen in der Brennkammer (Lambda-Wert = Verhältnis Sauerstoff/Brenngas) und der Abkühlgeschwindigkeit der gebrannten Klinker als notwendig erkannt (**Tabelle 11**). Zusätzlich wurde die Brenndauer (Haltezeit bei Brenntemperatur) variiert, um den Einfluss der Brenndauer auf den Brenngrad der Klinker zu erkennen. In Anlehnung an typische, industrielle Brennzeiten wurde hier eine maximale Brenndauer von 20 Minuten eingehalten. Eine sich als notwendig erweisende Beschleunigung der Abkühlung der gebrannten Klinker wurde erreicht, indem sie mit Hilfe einer speziell hierfür gebauten Saugvorrichtung aus der Brennkammer herausgesaugt und in einen großen Abkühlbehälter überführt wurden.

Die dynamischen Klinkerbrände in der Labor-Drehtrommelanlage erfolgten immer chargenweise. In jeder Charge wurden 300 g Rohmehl gebrannt. Aus früheren FuE-Vorhaben war bereits bekannt, dass die Korngrößenverteilung eines angeschlammten und gebrochenen Rohmehls großen Einfluss hat auf die Bildung einer Ansatzschicht auf der feuerfesten Zustellung der Labor-Drehtrommel. So muss das eingebrachte Rohmehl einerseits eine ausreichende Menge an Feinanteil enthalten, um die Bildung einer Ansatzschicht zu ermöglichen. Andererseits ist der Feinanteil im Rohmehl anfällig dafür, über die Brennerflamme und den Abgasstrom aus der Brennkammer ausgeblasen zu werden.

Die vom VDZ bereitgestellten Rohmehle und Rohmehlgemische wurden daher an der FGF aufbereitet, um in jeder Charge eine einheitliche Größenverteilung der Rohmehlkörnungen einstellen zu können, entsprechend früheren FuE-Vorhaben [FGF-15, VDZ-20]. Durch Anschlammern, Trocknen, erneutes Brechen und Sieben der Rohmehle wurden die Kornfraktionen 4-10 mm, 1-4 mm und < 1 mm gewonnen. Für jede

Charge wurden von der groben und der mittleren Fraktion jeweils 125 g verwendet und von der Feinfraktion 50 g. Die Einhaltung einer konstanten Korngrößenverteilung ist insbesondere auch zur späteren, vergleichenden Beurteilung der Ansatzneigung der verschiedenen Rohmehlgemische während ihres Brandes notwendig.

Die nachfolgende Analyse der gebrannten Klinker mit REM/EDX und die Konsequenzen für die jeweils nachfolgende Brennserie werden in Kapitel 1.3.2 beschrieben.

1.3.2 Ergebnisse

1.3.2.1 Chemische Untersuchungen (VDZ)

Mithilfe der chemischen Untersuchungen mittels RFA sollte die Gleichmäßigkeit des Rohmehles bei Entnahme und Handhabung während des FuE-Vorhabens bewertet werden. Zudem sollte auch überprüft werden, wie erfolgreich die Bedingungen im dynamischen Klinkerbrand dazu führen, volatile Bestandteile des Rohmehls (Alkalien, Schwefel) in den Klinker zu binden. Die chemische Zusammensetzung der ausgewählten dynamisch gebrannten Laborklinker, die unter verschiedenen Brenneinstellungen hergestellt wurden, ist in **Tabelle 12** aufgelistet. Die kompletten RFA-Daten aller untersuchten Laborklinkerproben, die in diesem Arbeitspaket (AP2b) hergestellt wurden, sind dem Anhang (**Tabelle 43** und **Tabelle 44**) zu entnehmen.

Bei den ersten Versuchen der Serien A und B (**Tabelle 11**) wurde das angeschlammte und wieder getrocknete TR gebrochen und fraktioniert. Zum Brennen wurde anschließend die Fraktion 1–3,5 mm verwendet. Aus den RFA-Ergebnissen (**Tabelle 12**) geht hervor, dass dabei eine leichte Abreicherung an SiO_2 und eine Anreicherung an CaO stattgefunden hat. Dies spiegelte sich im berechneten KST wider, der mit 107,5 bis 109,3 % **sehr hoch** ausfiel. Aus diesem Grund wiesen alle Proben der Serien A und B einen Kalküberschuss (CUE) auf. Der Freikalk lag rechnerisch zwischen 3,1 und 4,3 M.-%. Alle anderen Parameter blieben von der Fraktionierung unabhängig. In den Laborklinkerproben der Serien C und D wurde abweichend von den Serien A und B mit Teilproben des „TR nachgemahlen“ in deren Grundgesamtheit gearbeitet. Die Ergebnisse entsprechen den Erwartungswerten: Der KST lag im Mittelwert bei 100,7 %, der SM bei 2,5 und der TM bei 1,0. Die Ergebnisse lassen sich so deuten, dass beim Aufschlännen des originalen TR insbesondere größere Quarzkörner durch Fraktionierung verlogen gingen, was durch das Nachmahlen später verhindert wurde.

Unabhängig von den Serien und den jeweils eingestellten Brennbedingungen wurden in den dynamisch gebrannten Laborklinkerproben sehr niedrige Gehalte an SO_3 , K_2O und Na_2O nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass trotz aller Bemühungen um eine optimale Brennereinstellung in der Drehtrommelanlage ein Großteil dieser Bestandteile in die Gasphase übergegangen sind und daher im Klinker nicht erhalten sind.

Die ermittelten chemischen Zusammensetzungen der dynamisch gebrannten Laborklinker sind insgesamt sehr gleichmäßig. Dies deutet auf eine gute Homogenisierung und stabile Rohmehlführung im Zementwerk während der Rohmehlentnahme hin.

Tabelle 12 Chemische Zusammensetzung der ausgewählten Laborklinkerproben aus dynamischem Klinkerbrand.

Prüfung	Prüf- verfahren	Ein- heit	A-10*	A-20*	B-10*	B-20*	C-10	C-20	D-10	D-20
Nachbehandlung			keine		keine		nachgemahlen Sauger ¹		nachgemahlen Sauger ¹	
Sinterdauer in min			10	20	10	20	10	20	10	20
SiO ₂	RFA	%	20,11	20,17	20,03	20,41	21,58	21,50	21,76	21,68
Al ₂ O ₃	RFA	%	4,44	4,43	4,44	4,42	4,44	4,42	4,38	4,27
TiO ₂	RFA	%	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
P ₂ O ₅	RFA	%	0,11	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Fe ₂ O ₃	RFA	%	4,44	4,41	4,46	4,31	4,30	4,24	4,18	4,07
Mn ₂ O ₃	RFA	%	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,20	0,20	0,20
MgO	RFA	%	1,57	1,34	1,20	1,32	1,18	1,20	1,18	1,19
CaO	RFA	%	68,92	69,08	69,26	69,05	68,06	68,04	68,12	68,13
SO ₃	RFA	%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	RFA	%	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Na ₂ O	RFA	%	0,03	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
Na ₂ O-Äq.	RFA	%	0,05	0,03	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01
C ₃ S	Bogue	%	76,4	76,7	76,1	77,6	77,1	77,8	76,5	78,1
C ₂ S	Bogue	%	0,00	0,00	0,00	0,00	3,75	2,95	4,68	3,28
C ₃ A	Bogue	%	4,25	4,28	4,22	4,42	4,49	4,54	4,53	4,43
C ₄ AF	Bogue	%	13,5	13,4	13,6	13,1	13,1	12,9	12,7	12,4
CUE	Bogue	%	3,73	3,75	4,28	3,10	-	-	-	-
KST	ber. Wert	%	108,8	108,5	109,3	107,5	100,7	101,1	100,3	100,9
SM	ber. Wert	-	2,26	2,28	2,25	2,34	2,47	2,48	2,54	2,60
TM	ber. Wert	-	1,00	1,00	1,00	1,03	1,03	1,04	1,05	1,05
SG	ber. Wert	%	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

* an Siebfraktion 1 - 3,15 mm des angeschlämmten und gebrochenen Rohmehles; ber. Wert – berechneter Wert, CUE – Kalküberschuss

¹ Durch das Absaugen des gebrannten Klinkers aus der Labordrehtrommel erfolgt eine schnellere Abkühlung

1.3.2.2 Mineralogische Untersuchungen RBA (VDZ)

Die mineralogischen Zusammensetzungen der ausgewählten Klinkerproben aus dynamischen Klinkerbränden (Serien A – D) sind in **Tabelle 13** zusammengefasst. Die kompletten RBA-Daten aller untersuchten Laborklinkerproben, die in diesem Arbeitspaket (AP 2b) hergestellt wurden, sind dem Anhang (**Tabelle 51** bis **Tabelle 53**) zu entnehmen.

Aus den Ergebnissen konnte Folgendes abgeleitet werden:

- Eine Absenkung der Brenntemperatur des TR auf 1380 °C (Serie A) hat nicht zum gewünschten Alitgehalt geführt. Selbst nach 20 Minuten Sinterzeit enthielt die Klinkerprobe noch 15,6 M.-% Freikalk. In

früheren FuE-Vorhaben wurde mit den dort verwendeten synthetischen Rohmehlen die maximale Alitmenge bereits bei 1300 °C nach 20 Minuten erreicht.

- Bei den Klinkerproben der Serie B, die bei 1450 °C gebrannt wurden, liegt die Menge an Freikalk nach 20 Minuten Sinterdauer immer noch bei 10,6 M.-%. Anhand des Parameters „Kristallitgröße“ (CS = 966 bzw. 985) der in der Grundmasse dominierenden Phase C_4AF konnte festgestellt werden, dass die Klinkerproben außerdem sehr langsam gekühlt wurden (was sich negativ auf die Gesamtmenge von Alit auswirken kann).
- Die Nachmahlung des TR führte in der Serie C bei 1450 °C bei einer Sinterdauer von 20 Minuten zu einer deutlicheren Absenkung des Freikalkgehalts auf 5,7 M.-%. Außerdem wurde anhand des CS (222) von C_4AF festgestellt, dass die Kühlung durch die Verwendung des Geräts zum Aussaugen des Klinkers aus der Drehtrommel deutlich schneller verlief. Eine Ausnahme bildet der für 20 min gebrannte Klinker, der offenbar etwas langsamer abkühlte.
- Durch weitere Steigerung der Brenntemperatur auf 1500 °C konnten bei der Serie D vergleichbare Mengen der Hauptklinkerphasen wie bei der Probe TK ermittelt werden. Bei einer Sinterdauer von 20 Minuten überstieg der Alitgehalt der Laborklinkerprobe „D-20“ (70,7 M.-%) den Alitwert der Probe „TK“ (67,7 M.-%) bei gleichzeitig niedrigstem gemessenem Freikalkgehalt von 2,6 M.-%.
- Die Volatil-Gehalte (Alkalien und SO_3) der dynamisch gebrannten Laborklinker sind deutlich geringer als in dem technischen Klinker. Hierbei ist entscheidend, dass aufgrund der schweren Brennbarkeit des technischen Rohmehls in der Labor-Drehtrommelanlage die Brenntemperatur nicht auf Werte deutlich unterhalb 1450 °C abgesenkt werden konnte. Aufgrund der hohen Brenntemperatur konnten die volatilen Komponenten nicht in den Laborklinker gebunden werden.

Tabelle 13 Mineralogische Zusammensetzung des nachgemahlten Laborklinkers (LK).

Brenntemperatur in °C			1380		1450		1450		1500	
Nachbehandlung des TR			keine		keine		nachgemahlen		nachgemahlen	
Sinterdauer in min			10	20	10	20	10*	20*	10*	20*
Parameter	Einheit	TK	Serie A		Serie B		Serie C		Serie D	
Alit	M.-%	67,7	35,6	39,9	52,1	59,3	56,8	61,0	65,4	70,7
Belit	M.-%	19,7	31,2	28,0	17,3	14,0	19,0	16,6	13,0	10,5
C_3A	M.-%	1,8	3,5	3,9	2,2	1,9	2,2	1,7	4,7	3,8
C_4AF	M.-%	10,1	12,0	11,5	14,1	13,3	13,7	14,0	11,0	11,4
Freikalk	M.-%	< 0,5	14,5	15,6	13,4	10,6	6,7	5,7	3,7	2,6
Arkanit	M.-%	Spuren	< 0,5	< 0,5	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	< 0,5	< 0,5
Aphthitalit	M.-%	Spuren	Spuren	Spuren	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	Spuren	Spuren
CS C_4AF ¹	-	419	166	194	966	985	222	991	70	70

¹ CS=Kristallitgröße; *Durch das Absaugen des gebrannten Klinkers aus der Labordrehtrommel erfolgt eine schnellere Abkühlung

1.3.2.3 Mikroskopische Untersuchungen (VDZ)

Der Verlauf der Klinkerbrände in der Drehtrommelanlage wurde auch lichtmikroskopisch begleitet. Die Präparation der Anschliffe war allerdings auf Grund der sehr hohen Freikalkgehalte in den hergestellten Klinkern der Serien A, B und C nur bedingt möglich. Für eine optimale Reflexion der Anschliffoberflächen ist eine spiegelähnliche Politur notwendig. Freikalk ist sehr reaktiv (hygroskopisch), was bereits nach wenigen Minuten zu unerwünschten Reaktionen mit Luftfeuchte führte. Dabei bildete sich Portlandit, der an den Anschliffoberflächen eine Topografie erzeugte, die die Reflexion des Lichtes störte.

Daher wurde Lichtmikroskopie zur Überprüfung der mikrostrukturellen Gegebenheiten lediglich an der Probe „D-20“ durchgeführt, die den niedrigsten Freikalkgehalt aufwies. Das Gefüge besteht überwiegend aus idiomorphen, feinkörnigen Alitkristallen, den Grundmassephasen und Poren sowie rundlich ausgebildeten, überwiegend in Nestern auftretenden Belitkristallen. Freikalk wurde ebenso überwiegend in Nestern beobachtet. Die Nester sind aber nicht dicht und kompakt ausgebildet, wie es bei einer zu groben CaO-Quelle üblich wäre, sondern meistens eher diffus und länglich gestreckt im alitreichen Gefüge (**Bild 10**).

Die Alitkristalle sind mit bis zu 20 µm Größe überwiegend eher kleiner ausgebildet. In manchen Domänen wurden allerdings sehr unterschiedliche Größen unmittelbar benachbarter Alitkristalle beobachtet. Dabei war erkenntlich, dass am Rande der Belitnester eine Zone aus überdurchschnittlich großen Alitkristallen bis von bis zu 100 µm Größe entstanden ist. Diese Zone bildete eine Art Übergang zwischen Belitnest und restlichem, alitreichen Gefüge (**Bild 11**). In der unmittelbaren Nähe konnte kein Freikalk mehr nachgewiesen werden. In dem Übergangsbereich hat also eine verstärkte Festkörperreaktion zwischen Belit und Freikalk stattgefunden. Zu der Zeit der Reaktion war die Schmelzmenge in diesem Bereich reduziert und daher der Transport der Reaktionspartner behindert, so dass sie nur lokal stattfinden konnte.

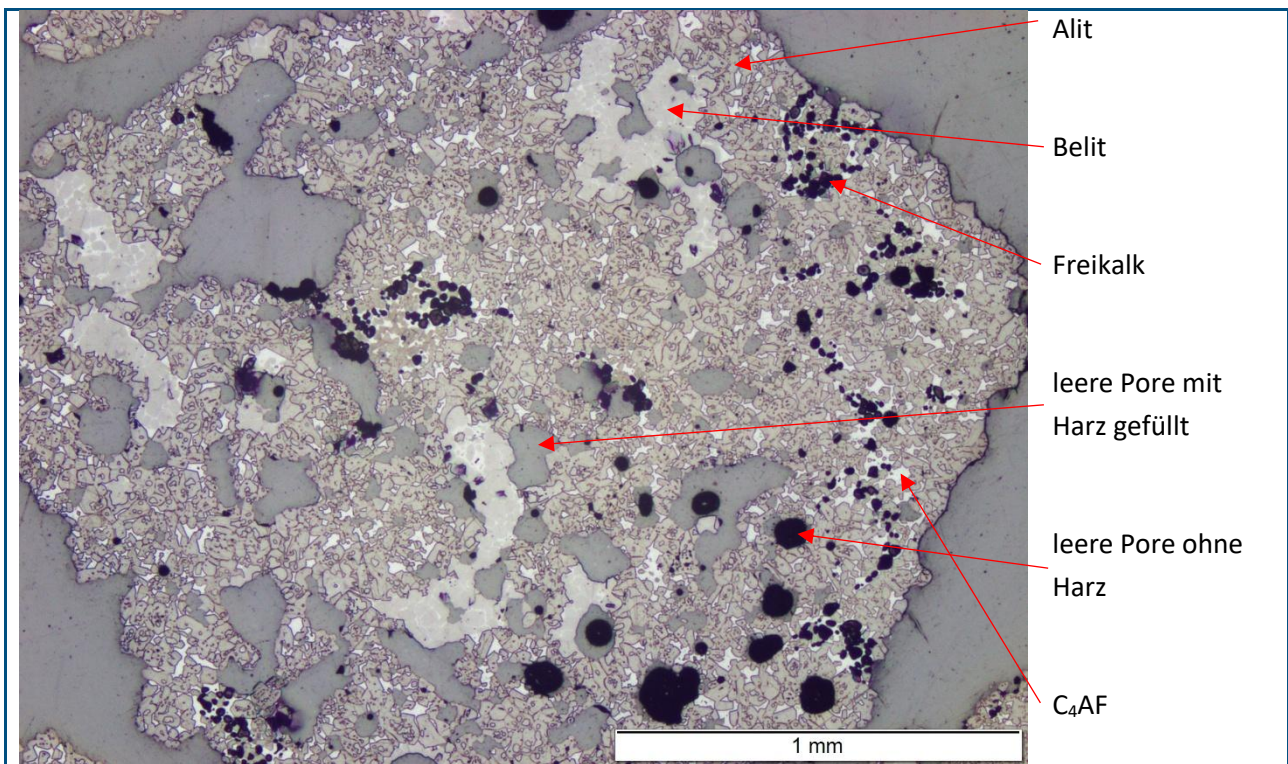


Bild 10 Probe „D-20“, Übersichtsaufnahme eines Korns aus der Fraktion 2-4 mm, geätzt. Zu erkennen sind die poröse Struktur sowie Freikalk- und Belitnester im alitreichen Gefüge.

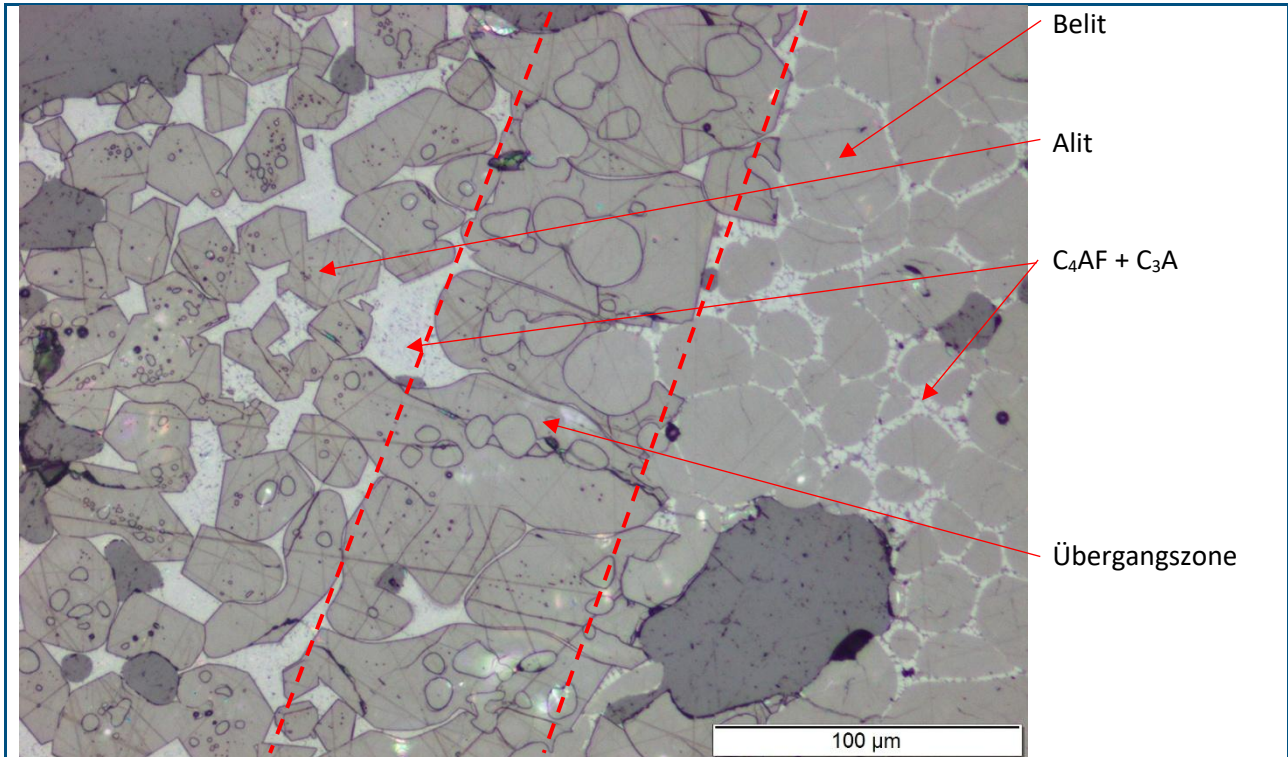


Bild 11 Probe „D-20“, Fraktion 2-4 mm bei höherer Vergrößerung, geätzt. Zu erkennen ist eine Übergangszone zwischen Belitnest und Restgefüge mit übergroßen Alitkristallen bei Abwesenheit von Freikalk in der Umgebung.

In der Grundmasse dominiert C_4AF mit meist eher mittelgroß (bis 5 µm) ausgebildeten Kristallen. Die Klinckerphasen C_3A hat lediglich die Zwickel zwischen C_4AF ausgefüllt. In manchen Domänen sind auch sehr grobe Kristalle der Grundmassephasen zu beobachten. Insgesamt betrachtet ist die Kühlung als mittelschnell einzustufen (**Bild 12**).

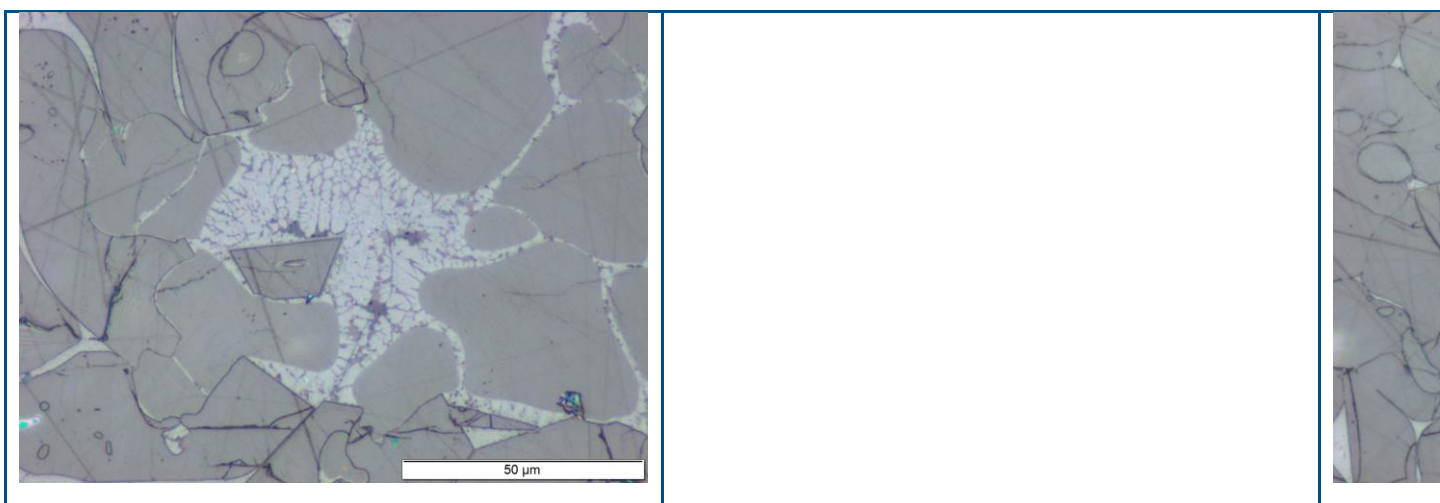


Bild 12 Probe „D-20“, Fraktion 2-4 mm, geätzt. Detailaufnahmen. Zu erkennen ist eine Domäne mit feinkristalliner Grundmasse in der Nähe eines Belitnests (links) und eine Domäne mit grobkristallin ausgebildeter Grundmasse (rechts) in den Zwickeln grobkörniger Alitkristalle.

1.3.2.4 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen mit energiedispersiver Analyse REM/EDX (FGF)

Laborklinker Serie A, 20 min (1380 °C)

Eine Übersichtsaufnahme des Gefüges des in der Serie A am längsten gebrannten Laborklinkers ist in **Bild 13** dargestellt. Die Aufnahme zeigt ein inhomogenes Gefüge. Oft treten rundliche Aggregate aus feinkristallinen Klinkerphasen auf mit einer großen, rundlichen Pore in der Mitte (Poren erscheinen schwarz in der BSE-Abbildung). Diese Aggregate sind umgeben von sehr großen, unregelmäßigen Poren, in denen sich noch etwas Feinmaterial befindet.

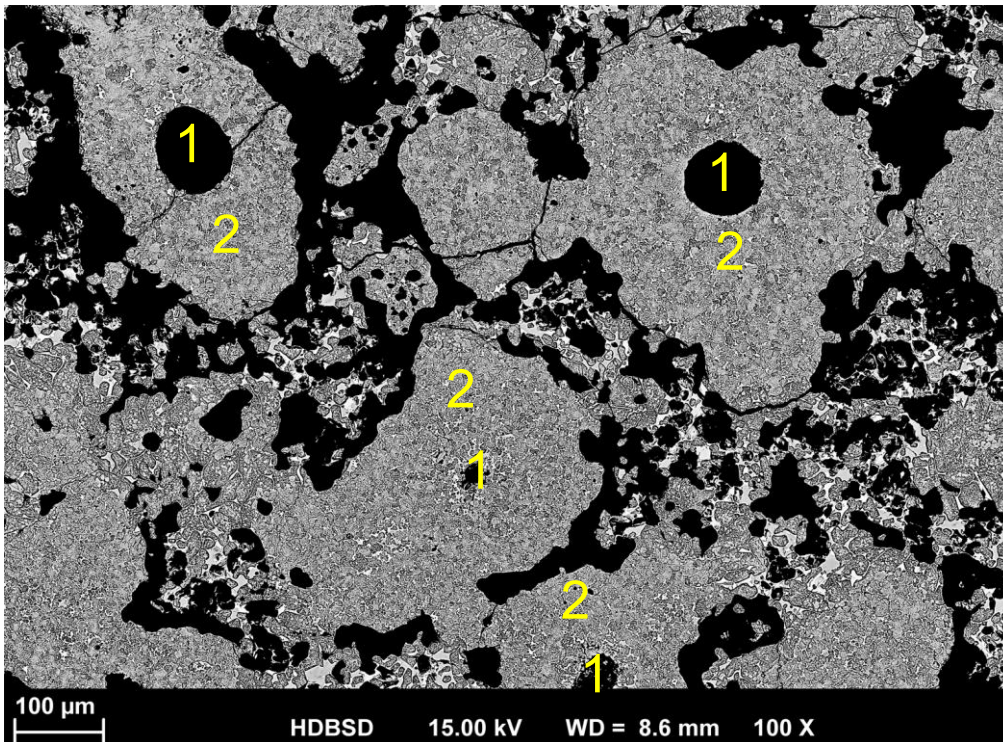


Bild 13 REM-Abbildung A-20 (1380 °C). Übersichtsaufnahme des aus dem technischen Rohmehl gebrannten Laborklinkers. Runde Poren anstelle ehemaliger Sandkörner (1), umgeben von feinkristallinen Klinkerphasen (2).

Bild 14 zeigt eines der häufig auftretenden feinkristallinen Aggregate mit großer Pore im Zentrum bei 250-facher Vergrößerung. Der Aufbau dieser Aggregate lässt darauf schließen, dass sie bei der Reaktion größerer Quarzkörner mit CaO in Anwesenheit von Klinkerschmelze entstanden. Dabei bildete sich zunächst Belit, bis das Quarzkorn aufgebraucht war und die rundliche Pore hinterließ. Durch die Größe des hierbei entstehenden Belit-Aggregats und die dadurch verlängerten Diffusionswege wurde der vollständige Umsatz zu Alit verhindert. Diese Reaktionsdomänen sind ein Hinweis auf eine grobe Beschaffenheit des technischen Rohmehls. Des Weiteren zeigt **Bild 16**, dass der schwache Klinkerbrand nicht nur die Bildung von Alit unterbunden hat, sondern insgesamt zu einem sehr heterogenen Klinker führte, in dem noch große Unterschiede in der Art und Menge der gebildeten Klinkerphasen bestehen.

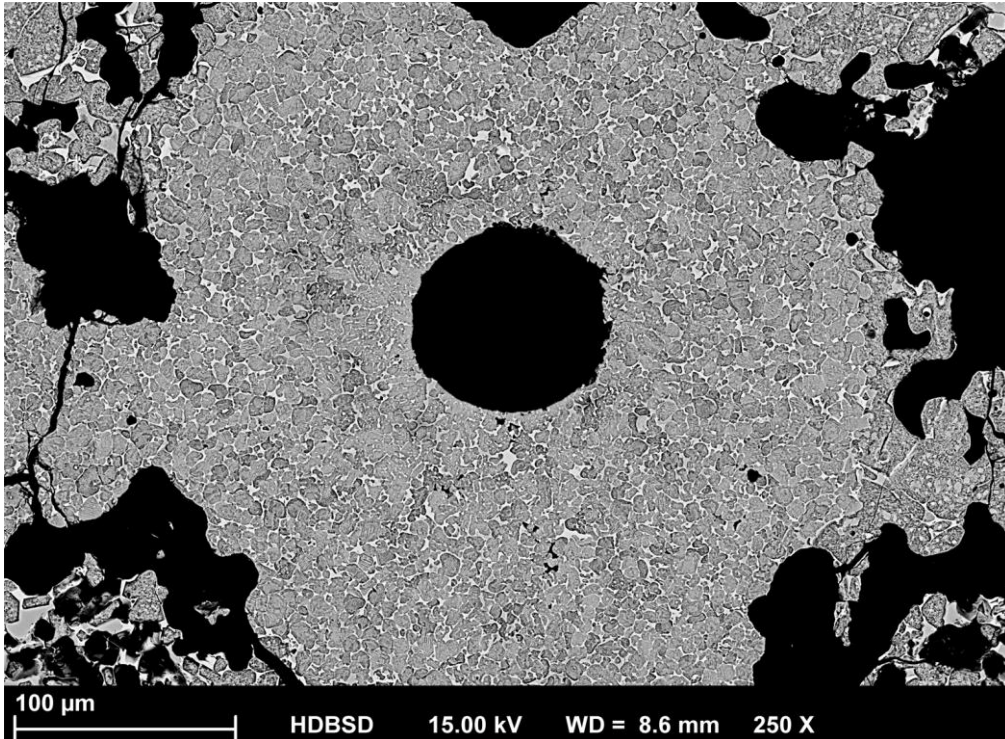


Bild 14 REM-Abbildung A-20 (1380 °C). Detailaufnahme eines Belit-Aggregats mit Grundmassephasen in den Zwickeln und einer großen Pore im Zentrum.

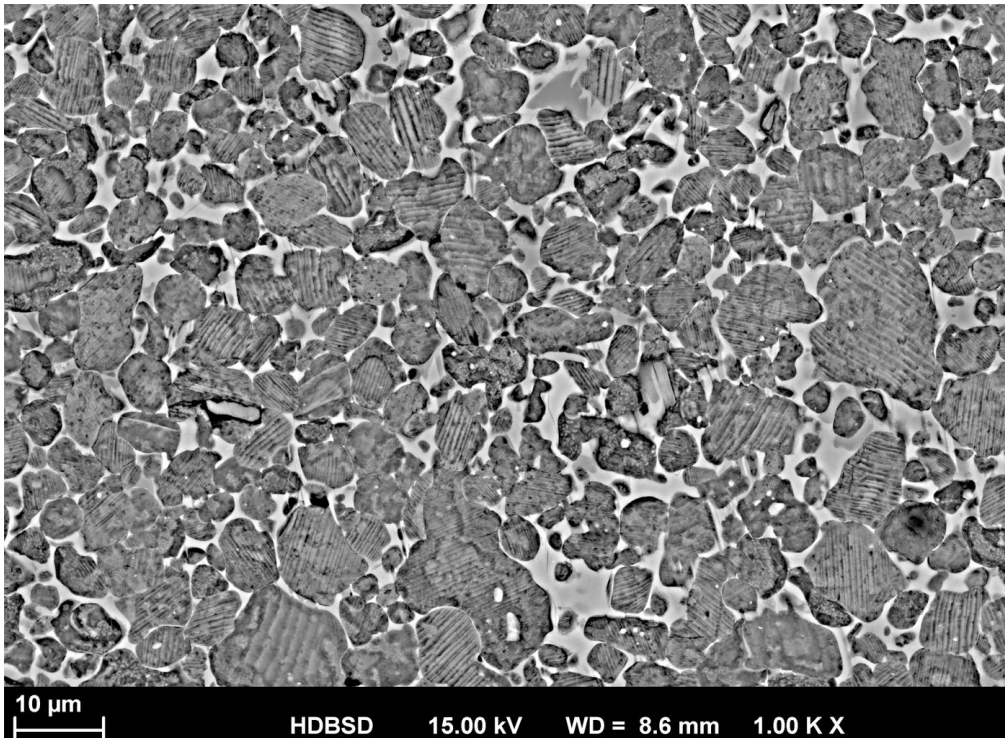


Bild 15 REM-Abbildung A-20 (1380 °C). Die Detailaufnahme eines Belit-Aggregats bei 1000-facher Vergrößerung zeigt die gerundeten Kristalle von typischerweise 10 µm Größe, in deren Zwickeln sich erstarnte Grundmasse (hellgrau) befindet. Die lamellenartige Zwillingstruktur der Belit-Kristalle tritt sehr deutlich hervor. Das bei der Anschliffpräparation verwendete Isopropanol war nicht völlig wasserfrei und verursachte eine Ätzung.

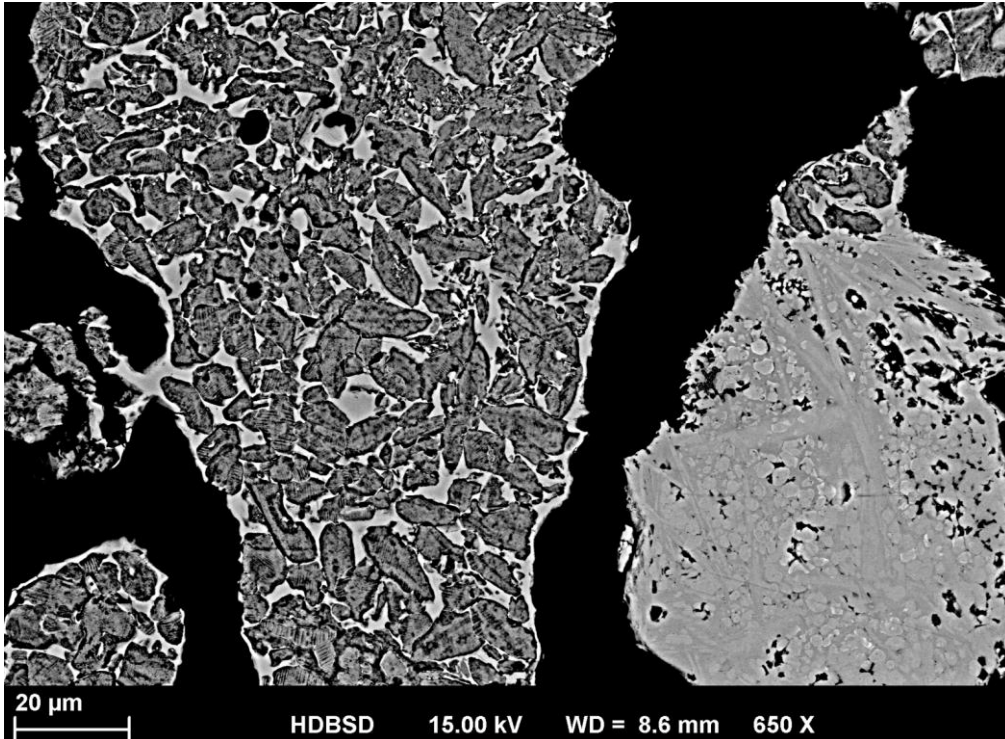


Bild 16 REM-Abbildung A-20 (1380 °C). Die Inhomogenität des Laborklinkers wird deutlich an der sehr unterschiedlichen Ausbildung der Kristalle in verschiedenen Körnern sowie untypischen Kristallformen (gestreckte Kristalle mit bis zu 50 µm Länge im rechten Korn).

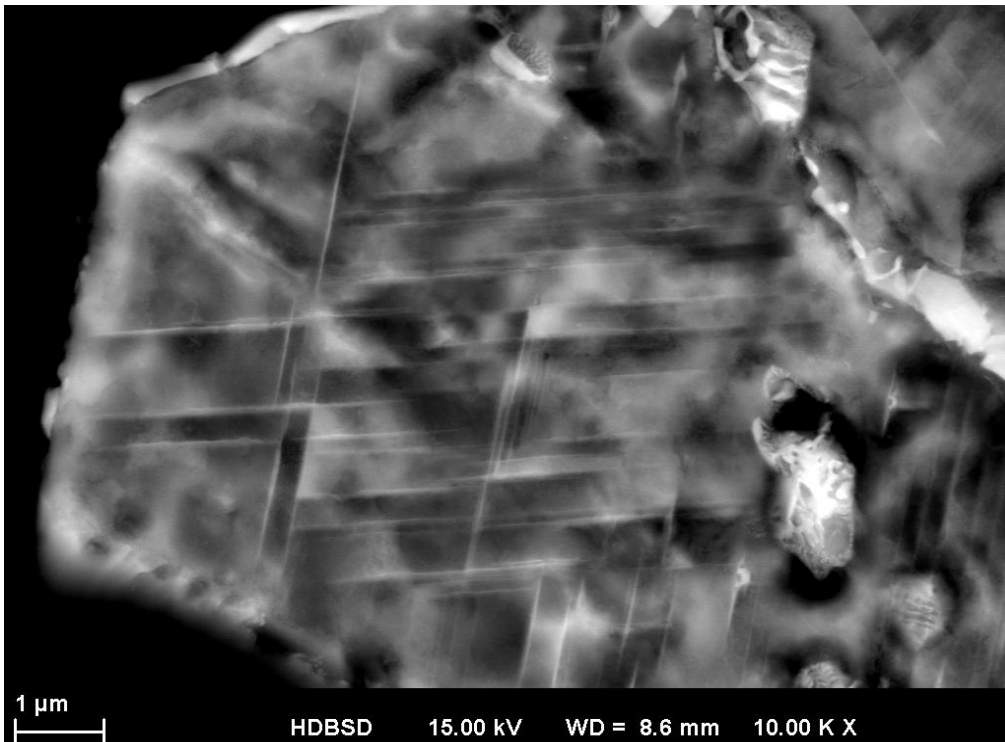


Bild 17 REM-Abbildung A-20 (1380 °C). Das Bild zeigt ein Freikalk-Korn (CaO), das nach Ätzung durch wasserhaltiges Isopropanol reliktsich die rhomboedrische Spaltflächensymmetrie des ursprünglichen Calcits zeigt.

Da sich der Brenngrad der Serie A (Brenntemperatur 1380 °C) selbst mit der längsten Brenndauer von 20 min noch als völlig unzureichend erwies, wurden die kürzer gebrannten Chargen nicht untersucht.

Laborklinker Serie B-20 (1450 °C)

In der REM-Übersichtsaufnahme dieses Laborklinkers (**Bild 18**) ist der Einfluss der höheren Brenntemperatur bereits klar zu erkennen. Das Gefüge ist dichter als nach dem Brand bei 1380 °C und neben Belit auch Alit-Kristalle erkennen. Insbesondere die Verteilung der Grundmasse und die Porengrößenverteilung erscheinen jedoch immer noch sehr heterogen, verglichen mit der Referenz (Technischer Klinker, **Bild 5**). Die Position ehemaliger grober Quarzkörner ist noch gut anhand rundlicher Poren im Bereich von Belit-Nestern erkennbar.

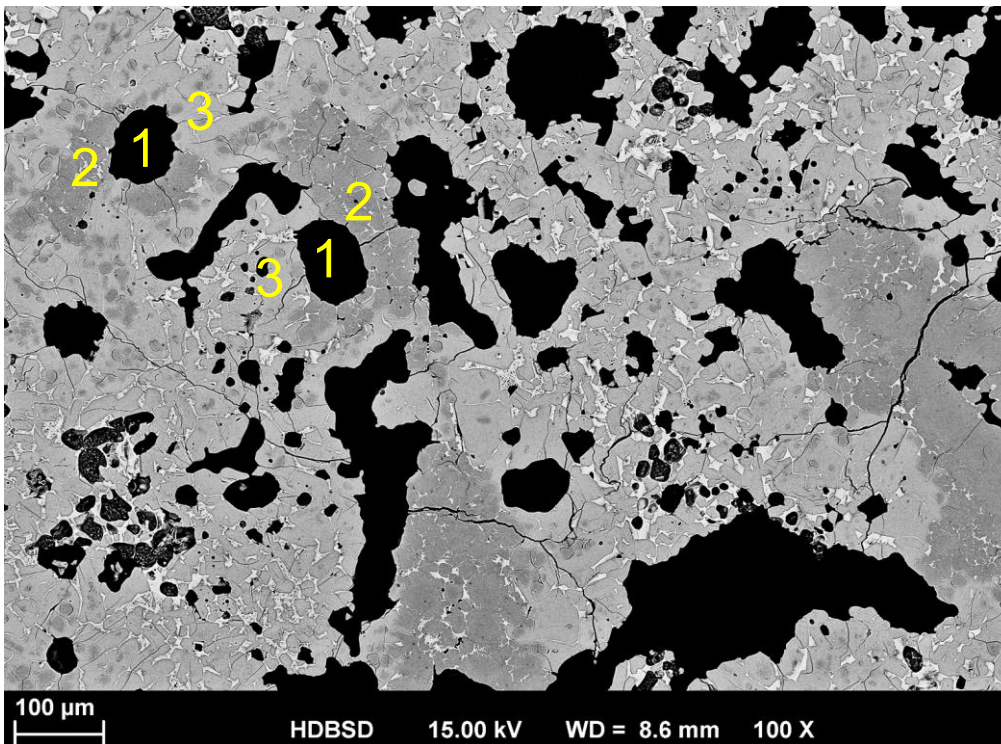


Bild 18 Klinker B-20 (1450 °C), Übersichtsaufnahme. Rundliche Poren (1) zeigen auch hier noch die Position ehemaliger Quarzkörner, wobei deren Belit-Säume (2, dunkelrau) bereits zu erheblichen Anteilen zu Alit (3, hellgrau) weiterreagieren konnten. Im Vergleich zum Klinker der Serie A (**Bild 13**) hat der Anteil feiner Poren infolge der fortgeschrittenen Versinterung deutlich abgenommen.

Bei höherer Vergrößerung (**Bild 20**) ist eine solche Belit-umsäumte Pore gut zu erkennen. Auch Einschlüsse von Belit in Alit-Kristallen, die hier noch wesentlich häufiger auftreten als in dem Technischen Klinker, weisen auf einen geringeren Brenngrad hin.

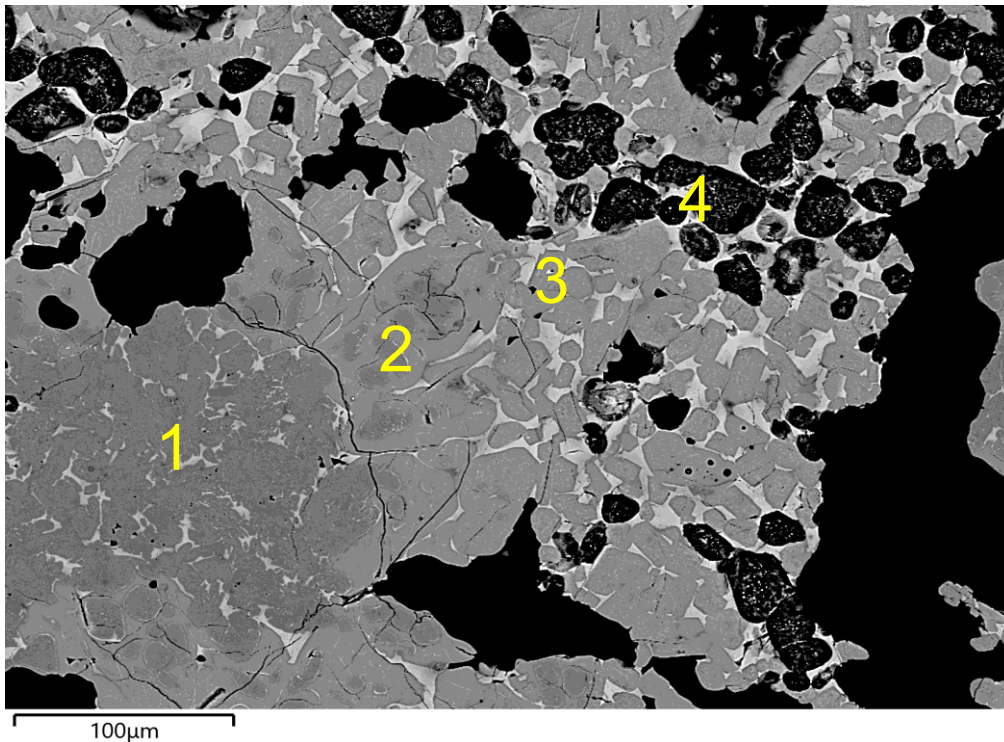


Bild 19 Klinker B-20 (1450 °C) bei geringer Vergrößerung. Eine ungleichgewichts-Domäne mit 4 Zonen zeigt einen ungenügenden Brenngrad an: Gefingertes Belit + Grundmasse (1), Alit mit Belit-Einschlüssen (2), Alit + Grundmassephasen (3) und Freikalk + Grundmasse (4). Freikalk wurde bei der Anschliffpräparation teilweise herausgelöst, daher erscheinen die Bereiche mit Freikalk in der REM-Aufnahme schwarz mit vielen kleinen mineralischen Körnern.

Der unzureichende Brenngrad, d. h. unvollständiger Umsatz des Belit zu Alit in Gegenwart von Freikalk, wird in **Bild 19** besonders deutlich. Ein Aggregat bestehend aus gefingertem Belit und Grundmasse in den Zwickeln (1) geht über in einen Bereich mit Alit, der jedoch noch zahlreiche Belit-Einschlüsse aufweist (2). Es schließt sich eine Zone (3) an mit Alit und viel Grundmasse, welche an einen Bereich (4) aus Freikalk-Körnern mit Grundmasse in den Zwickeln angrenzt. Die weitere Reaktion von Belit + Freikalk zu Alit wurde durch die breite Alit-Zone durch räumliche Trennung behindert.

In den **Bild 19** und **Bild 20** ist als weiteres Gefügemerkmal zu erkennen, dass Belit-Kristalle häufig fingerförmig ausgebildet sind. Dies ist ein Hinweis auf eine langsame Abkühlung. Eine langsame Kühlung führt zu Ausbildung von groben Kristallen der Grundmassephasen. Eine zu langsame Kühlung im Bereich zwischen 1450 °C und 1250 °C kann zu einer Absenkung des Alitgehaltes, auf Grund der Korrosion der Alitoberflächen durch Kristallisation des C_3A aus der Schmelze, führen. Besonders bei C_3A haltigen Klinkerproben wird große Menge an CaO bei der Kristallisation benötigt. Die Schmelze selbst ist CaO -Untersättigt. Je länger die Kühlung abläuft, desto länger findet die Korrosion an der Alitoberflächen statt, was zu Erniedrigung des Alitgehaltes führt. Dies kann sich negativ auf die Reaktivität des Klinkers auswirken. Gleichzeitig wächst die Kristallgröße und die Reaktivität des C_3A in frühen Zeiten der Hydratation. Dem muss mit entsprechender Menge an Sulfatträger entgegengewirkt werden, was zu sehr präziser Optimierung des Sulfatbedarfs führt. Im Werksklinker wurde Belit gelegentlich lokal gefingert ausgeprägt festgestellt (**Bild 8**).

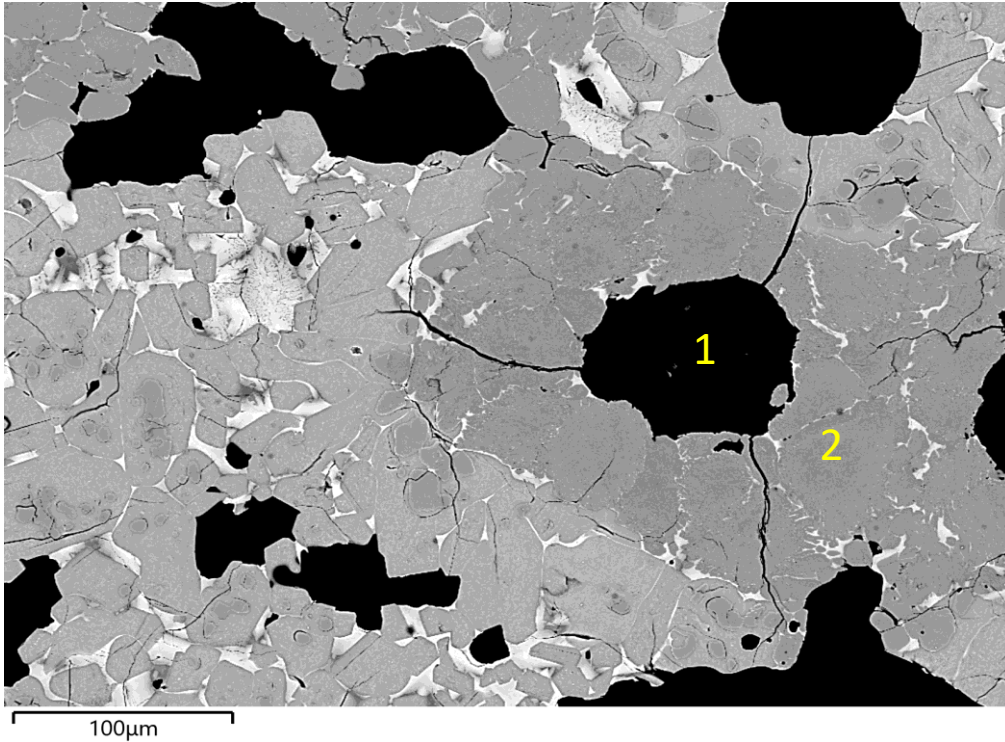


Bild 20 Klinker B-20 (1450 °C, 20 min) bei mittlerer Vergrößerung. (1) rundliche Pore (ehemaliges Quarzkorn), (2) Belit-Saum. Der Belit ist gefingert ausgebildet und zeigt eine langsame Abkühlung an.

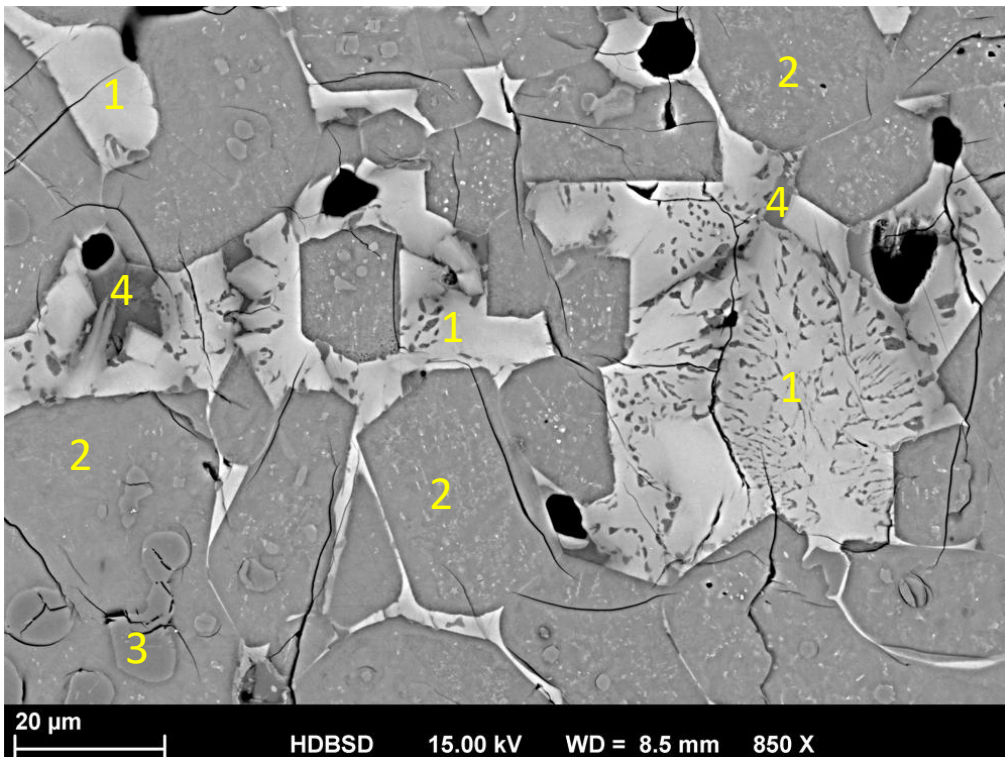


Bild 21 Klinker Serie B-20 (1450 °C). Hier zeigen die Grundmassephasen C_4AF und C_3A ähnliche Ausbildungsformen wie im technischen Klinker (**Bild 8**). Sie befinden sich in den Zwickeln von Alit-Kristallen. C_4AF bildet größere Kristalle bis $> 20 \mu m$ (1, hell), aus denen tertiärer Belit (graue Lamellen) entmischte. In Zwickeln befindet sich spät kristallisiertes C_3A (4). Alit bildet hier Kristalle $> 20 \mu m$ (2), die teilweise rundliche Belit-Einschlüsse enthalten (3) sowie eisenreiche Entmischungen, die im BSE-Bild als helle Flecken im Alit erscheinen.

Andererseits hat sich in diesem Laborklinker (1420 °C / 20 min) die Ausbildung der Grundmasse-Kristalle der des technischen Klinkers angenähert. Wie dort finden sich gitterartig gewachsene C_4AF -Kristallaggregate mit entmishtem, tertiären Belit. In den Zwickeln der C_4AF -Kristalle befindet sich dunkelgrau erscheinendes C_3A (**Bild 21**, **Bild 22**).

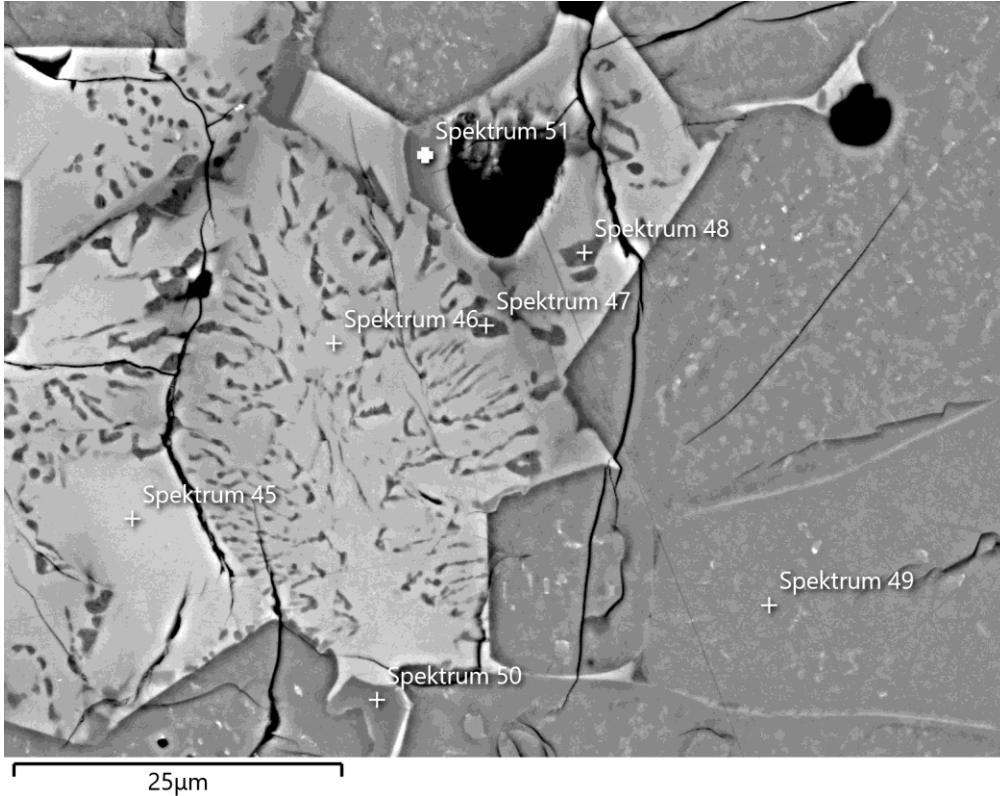


Bild 22 Klinker Serie B-20 (1450 °C). Vergrößerter Ausschnitt aus **Bild 21** und Positionen durchgeführter EDX-Analysen (**Tabelle 14**) Deutlich zu erkennen ist „sekundärer“ Belit, der aus C_4AF entmischt ist.

Tabelle 14 Ergebnisse der in **Bild 22** eingezeichneten EDX-Analysen. Phasenbezeichnungen „...+x“ deuten auf Mischanalysen mit einer benachbarten Phase.

Location	Spektrum 45	Spektrum 46	Spektrum 47	Spektrum 48	Spektrum 49	Spektrum 50	Spektrum 51
Phase	C_4AF	C_4AF	Belit+x	Belit+x	Alit	Belit	C_3A
Al_2O_3	16,0	18,4	11,1	6,6	0,8	1,3	33,4
SiO_2	3,7	4,8	21,8	26,0	25,7	32,6	4,6
TiO_2	1,9	1,0				0,4	
CaO	45,8	47,6	57,7	62,1	71,7	64,5	56,8
Fe_2O_3	28,5	25,3	8,4	4,8	1,1	1,3	3,3
MgO	2,2	2,2	1,0	0,5	0,8		1,8
MnO	1,8	0,8					
K_2O							
Na_2O	0,1						0,2
P_2O_5							
SO_3							
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0



Bild 23 Klinker B-20 (1450 °C). Das Bild zeigt einen Bereich mit Alit, Belit und Grundmassephasen. Ergebnisse der eingezeichneten EDX-Analysen in **Tabelle 15**.

Tabelle 15 Ergebnisse der in Bild 23 markierten EDX-Analysen Phasenbezeichnungen „...+x“ deuten auf Mischanalysen mit einer benachbarten Phase.

Location	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7	Spektrum 8
Phase	Alit	Belit	Belit	C4AF	C4AF	C3A +x?	C3A +x?	C3A +x?
Al ₂ O ₃	0,8	1,1	1,2	24,6	20,6	28,8	27,7	33,8
SiO ₂	25,9	33,6	33,4	2,5	2,7	5,3	10,8	5,3
TiO ₂					0,7			
CaO	71,5	64,8	64,3	47,4	46,5	58,2	50,0	48,5
Fe ₂ O ₃	1,1	0,5	0,9	22,6	26,2	4,4	4,8	6,5
MgO	0,9		0,2	2,7	2,5	3,2	6,8	5,9
MnO				0,3	0,8			
K ₂ O								
Na ₂ O						0,1		
P ₂ O ₅								
SO ₃								
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Im Gegensatz zum technischen Klinker ergeben die EDX-Analysen der Grundmassephase C₄AF und C₃A kaum messbaren Gehalte an Alkalien (**Tabelle 15**).

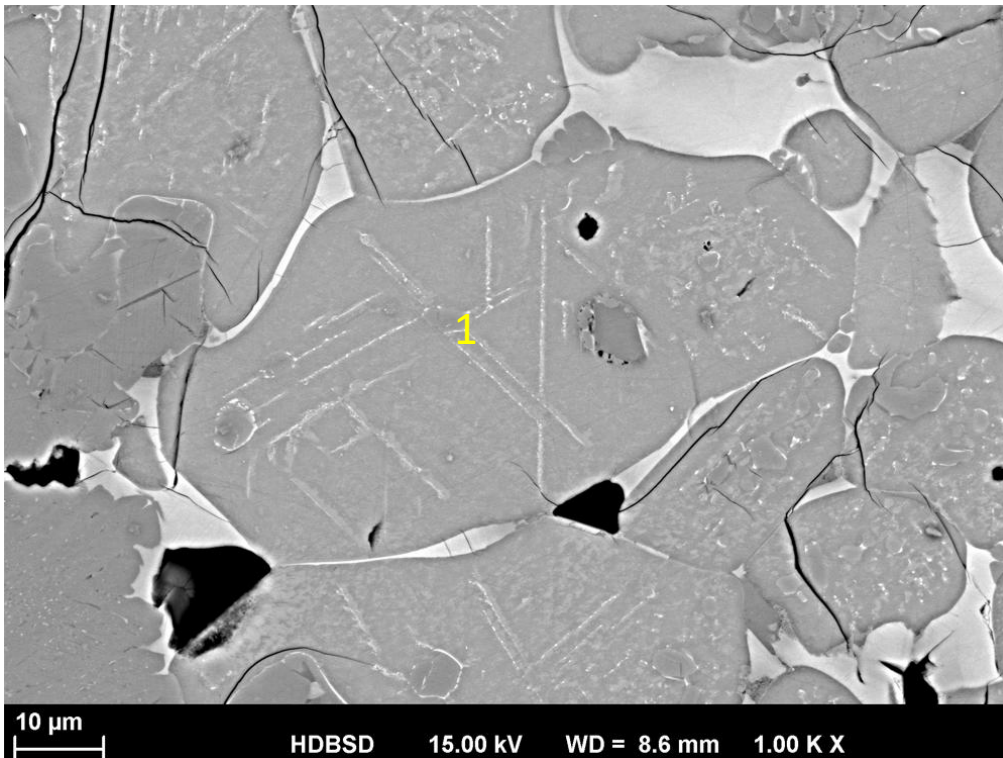


Bild 24 Klinkerbrände Serie B-20 (1450 °C). In Alit-Kristallen kam es zu kristallografisch orientierten Entmischungen von eisenhaltigen Phasen (1).

Alit kann bei seiner Kristallisation zweiwertiges Eisen einbauen, wenn dieses bei nicht ausreichend oxidierender Brennbedingungen zur Verfügung steht. Bei der Abkühlung verringert sich die Mischbarkeit von Fe^{2+} in Alit und bei langsamer Abkühlrate kann es zur Entmischung Fe-reicher Phasen kommen. Die in **Bild 24** erkennbaren, kristallografisch orientierten Entmischungen sind daher sowohl ein Hinweis auf eine zu geringe Sauerstoffzufuhr bei der Verbrennung, was die Anwesenheit und den Einbau von Fe^{2+} ermöglicht, als auch auf eine langsame Abkühlung, welche die Entmischung ermöglicht. Als Konsequenz wurde in den Klinkerbränden der Serie C (**Tabelle 11**) der Sauerstoffanteil des Brenngases für den Labor-Lanzenbrenners erhöht, von einem Lambda-Wert von 1,05 auf 1,10. Zudem wurde ein Absauggerät konstruiert, mit welchem der Klinker nach dem Brand aus der Labor-Drehtrommel herausgesaugt werden kann, wobei er auch abgeschreckt wird. Die Auswirkung dieser Umstellung wurde in der Brennserie C untersucht.

Laborklinker Serie B-5s (1450 °C, Brenndauer 5 min, mit Zusatz von Alkalisulfaten)

Der Klinkerbrand B-5s mit der Zugabe einer 1:1-molaren $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ - Salzmischung erfolgte nur für 5 Minuten Brenndauer bei 1450 °C. Über die kurze Brenndauer und die Gegenwart der Salzmischung sollte ein maximalen Alkaligehalt im Laborklinker ermöglicht und auf diese Weise den Einfluss von Alkalikreisläufen in Zementgdrehrohröfen nachgestellt werden. Der Freikalk in **Bild 25** zeigt, dass der Brenngrad nach 5 Minuten Brenndauer wie erwartet sehr niedrig ist. Die EDX-Analysen zeigen zudem, dass unter diesen Bedingungen geringe Mengen (0,3 – 0,9 Gew.-%) an Na_2O und gelegentlich Spuren von K_2O in C_3A eingebaut wurden. SO_3 wurde ebenfalls nur in Spuren nachgewiesen. Die Alkali- und SO_3 -Gehalte liegen jedoch immer noch deutlich niedriger als im technischen Klinker (z.B. bis 1,1 Gew.-% Na_2O in C_3A , Tabelle 3). Dies zeigt, dass sich dieses technische Rohmehl mit der Labor-Drehtrommelanlage nicht zu einem Klinker brennen lässt, der

bei einem dem technischen Klinker entsprechenden Brenngrad auch die entsprechenden Gehalte an volatilen Elementen enthält. Die ungünstigen Brenneigenschaften des verwendeten technischen Rohmehls erfordern sehr hohe Brenntemperaturen, bei denen die Flüchtigkeit der volatilen Elemente so hoch ist, dass sie nicht in den dynamisch gebrannten Laborklinker eingebaut werden. Eine mögliche Ursache für die schlechten Brenneigenschaften lag in der grobkörnigen Beschaffenheit des technischen Rohmehls, die sich in den Belitnestern und ungleichgewichts-Reaktionstexturen bemerkbar machte. Nach der Nachmahlung des Rohmehls wurden mit dem verfeinerten Rohmehl neue Klinkerbrände in der Labor-Drehtrommelanlage unternommen. Zudem wurde das Sauerstoff/Brenngas – Verhältnis auf ein erhöhtes Lambda-Verhältnis gestellt und jede gebrannte Klinkercharge mit einer Saugvorrichtung schnell aus der Drehtrommel entfernt und dabei abgeschreckt.



Bild 25 Klinker B-5s, Brand bei 1450 °C (5 min) mit Zusatz von 10 % einer 1:1-molaren $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ – Salzmi-
schung in die Rohmehl-Charge. Das Bild zeigt einen mit EDX untersuchten Gefügebereich mit Alit, Belit
und Grundmassephasen. Die Ergebnisse der EDX-Analysen sind in **Tabelle 16** zusammengefasst. Bei den
rundlichen, schwarzen Bereichen rechts im Bild handelt es sich um Freikalk, der bei der Anschliffpräpa-
ration durch wasserhaltiges Isopropanol teilweise gelöst wurde und Poren hinterließ, die in der REM-
Abbildung schwarz erscheinen. Freikalk in dieser Menge belegt er einen sehr geringen Brenngrad.

Tabelle 16 Ergebnisse der in Bild 25 eingezeichneten EDX-Analysen.

Location	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7	Spektrum 8	Spektrum 9
Phase	C3A + x	Alit	Belit	C4AF	C3A	C3A + x	C4AF	C3A + x	C3A + x
Al ₂ O ₃	25,2	0,9	1,4	21,5	30,1	8,3	18,1	36,8	27,8
SiO ₂	5,1	25,6	33,2	2,1	4,1	20,2	4,5	6,3	5,7
TiO ₂				0,9					
CaO	49,8	71,5	64,2	47,6	57,7	67,4	49,2	42,9	45,0
Fe ₂ O ₃	5,1	1,2	0,8	24,8	5,7	2,4	25,9	6,6	15,7
MgO	14,6	0,8	0,4	2,5	2,2	1,6	2,2	6,0	5,2
MnO				0,6					
K ₂ O								0,2	
Na ₂ O	0,3				0,3			0,9	0,4
SO ₃								0,4	0,3
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Laborklinker Serie C (1450 °C), Brenndauer 20/10/5 min, Klinker ausgesaugt und abgeschreckt, Lambda 1,1, Rohmehl verfeinert (nachgemahlen)

Laborklinker Serie C-20 (1450 °C)

Bild 26 zeigt einen mit EDX untersuchten Gefügebereich des bei 1450 °C dynamisch gebrannten Laborklinkers mit Alit, Belit und Grundmassephasen (C₄AF ausgeprägt gitterartig kristallisiert, C₃A in den Zwickeln), **Tabelle 17** zeigt die Ergebnisse der EDX-Analysen. In keiner der Klinkerphasen konnten Alkalien oder SO₃ mit EDX nachgewiesen werden. Die Belit-Kristalle zeigen nur selten gefingerten Ausbildung, was als Ergebnis der mit der Absaugvorrichtung erreichten, schnelleren Abkühlung gewertet werden kann. Durch die schnellere Ausbringung und Abkühlung des gebrannten Klinkers wurde die Ausbildung von gefingertem Belit offenbar behindert. Alit zeigt zudem keine eisenreichen Entmischungen, so dass die Erhöhung des Sauerstoffanteils im Brenngasgemisch (Erhöhung des Lambda-Werts von 1,05 auf 1,1) ebenfalls als erfolgreiche Maßnahme steht. Durch die Umstellung wurde der Einbau von zweiwertigem Eisen in Alit verhindert. Der Vergleich der EDX-Analysen von Alit ergibt vor der Umstellung des Lambda-Verhältnisses Fe₂O₃-Gehalte von 1,1 – 1,2 Gew.-% (**Tabelle 15** und **Tabelle 16**). Aufgrund der Entmischung müssen die Eisengehalte des primär gebildeten Alit noch höher gewesen sein. Nach der Erhöhung des Lambda-Verhältnisses zeigt der jetzt nicht mehr entmischte Alit Fe₂O₃-Gehalte von 0,8 – 1,0 Gew. % (**Tabelle 17** und **Tabelle 18**). Der verminderte Anteil an gefingert ausgebildetem Belit (schnellere Abkühlung) und das Ausbleiben von Entmischungen in Alit (oxidierendere Flamme, schnellere Abkühlung) zeigen, dass die Brennbedingungen durch die beschriebenen Maßnahmen verbessert werden konnten.



Bild 26 Klinker C-20 (1450 °C), Klinker ausgesaugt und dabei abgeschreckt. Ergebnisse der EDX-Analysen in **Tabelle 17**.

Tabelle 17 Ergebnisse der in **Bild 26** eingezeichneten EDX-Analysen.

Location	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7	Spektrum 8	Spektrum 9	Spektrum 10
Phase	Belit	Belit	Belit	Alit	Alit	C4AF	C3A	Belit	C4AF	C4AF
Al ₂ O ₃	0,6	0,3	0,2	0,8	1,0	19,3	28,5	1,4	18,5	18,4
SiO ₂	33,9	34,6	34,6	25,6	25,2	4,4	5,0	32,5	4,5	4,8
TiO ₂						1,0			1,0	1,1
CaO	64,4	64,3	64,3	72,0	72,0	48,9	56,3	64,6	48,5	48,6
Fe ₂ O ₃	0,8	0,6	0,7	0,8	1,0	22,7	8,1	1,3	23,3	22,9
MgO	0,3	0,2	0,3	0,8	0,8	3,1	2,0	0,2	3,0	3,0
MnO						0,8			1,2	1,2
K ₂ O										
Na ₂ O										
SO ₃										
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Laborklinker Serie C-10 (1450 °C)

Im Unterschied zu dem 20-minütigen Klinkerbrand wurden nach einer Brenndauer von nur 10 min mit REM/EDX höhere Gehalte an Freikalk festgestellt, was einen niedrigeren Brenngrad anzeigt. Die Grundmasenphase C₃A enthält geringe Mengen an Alkalien, was nach 20 Minuten Brenndauer nicht festgestellt wurde. Dies zeigt klar die Abhängigkeit des Brenngrades und der Alkaligehalte von der Brenndauer. Dies zeigt, dass mit den Brennbedingungen, die zu einem ausreichenden Brenngrad führen würden, auch die Volatilgehalte des aus dem nachgemahlene technischen Rohmehl gebrannten Laborklinkers niedriger liegen als bei dem technischen Klinker.

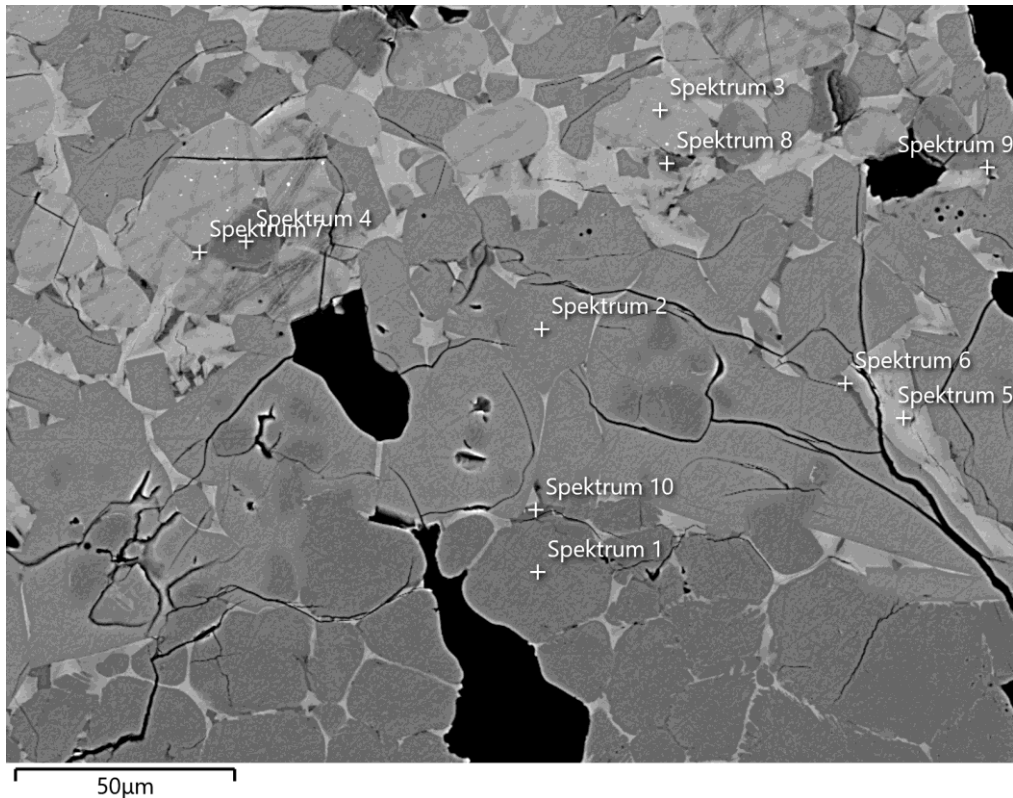


Bild 27 Klinker C-10 (1450 °C). Das Bild zeigt einen mit EDX untersuchten Gefügebereich mit Alit, Belit und Grundmassephasen, sowie die Positionen der EDX-Analysen (**Tabelle 18**).

Tabelle 18 Ergebnisse der in **Bild 27** und in **Bild 25** eingezeichneten EDX-Analysen.

Location	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7	Spektrum 8	Spektrum 9	Spektrum 10
Phase	Belit	Alit	Freikalk	Freikalk	C4AF	C3A	C3A	C3A	C3A	C3A
Al ₂ O ₃	1,3	0,9			16,4	28,4	25,8	31,7	30,4	32,1
SiO ₂	33,1	25,8			3,9	6,0	4,8	3,8	4,0	3,6
TiO ₂					1,1					
CaO	64,5	71,7	98,6	98,5	48,0	60,4	56,6	59,1	58,4	57,4
Fe ₂ O ₃	0,8	0,8			25,8	4,1	6,4	4,1	6,2	5,6
MgO	0,4	0,8	1,0	1,0	2,8	0,9	5,7	0,7	0,8	0,7
MnO			0,4	0,5	2,0					
K ₂ O							0,3	0,3		0,3
Na ₂ O						0,3	0,4	0,4	0,2	0,4
SO ₃										
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Laborklinker Serie D (1500 °C), Brenndauer 20/10/5 min, Klinker abgesaugt, Rohmehl nachgemahlen

In der Brennsreihe D wurde der Versuch unternommen, den Brenngrad des aus dem nachverfeinerten technischen Rohmehl über eine extrem hohe Brenntemperatur von 1500 °C zu verbessern. Die in **Bild 28** dargestellte Gegenwart von Freikalk belegt die außerordentlich schwierige Brennbarkeit auch des nachverfeinerten technischen Rohmehls. In dem dargestellten Gefügebereich existiert Belit nur als Einschluss in Alit. Volatile (Alkalien, Schwefel) wurden mit EDX aufgrund der sehr hohen Brenntemperatur erwartungsgemäß nicht festgestellt (**Tabelle 19**, **Tabelle 20**).

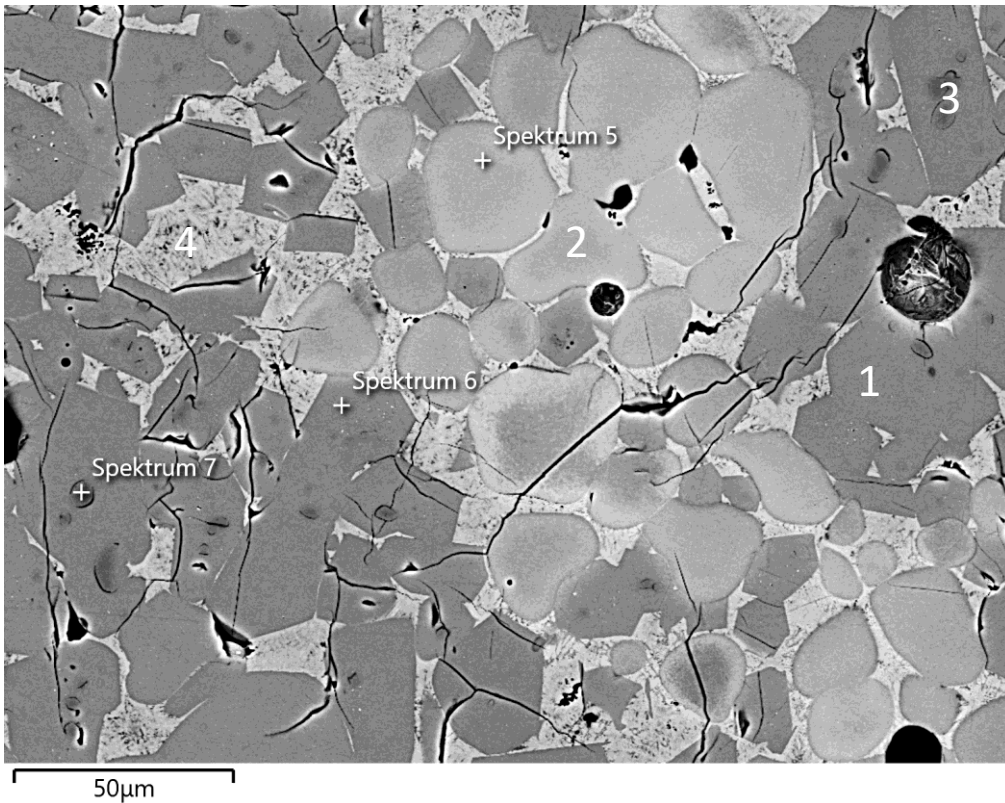


Bild 28 Klinker D-20 (1500 °C). Das Bild zeigt einen mit EDX untersuchten Gefügebereich mit Alit (1), Freikalk (2), etwas Belit (3) als Einschluss in Alit sowie reichlich Grundmassephasen (4) und die Positionen der durchgeführten EDX-Analysen. Ergebnisse der eingezeichneten EDX-Analysen in **Tabelle 19**.

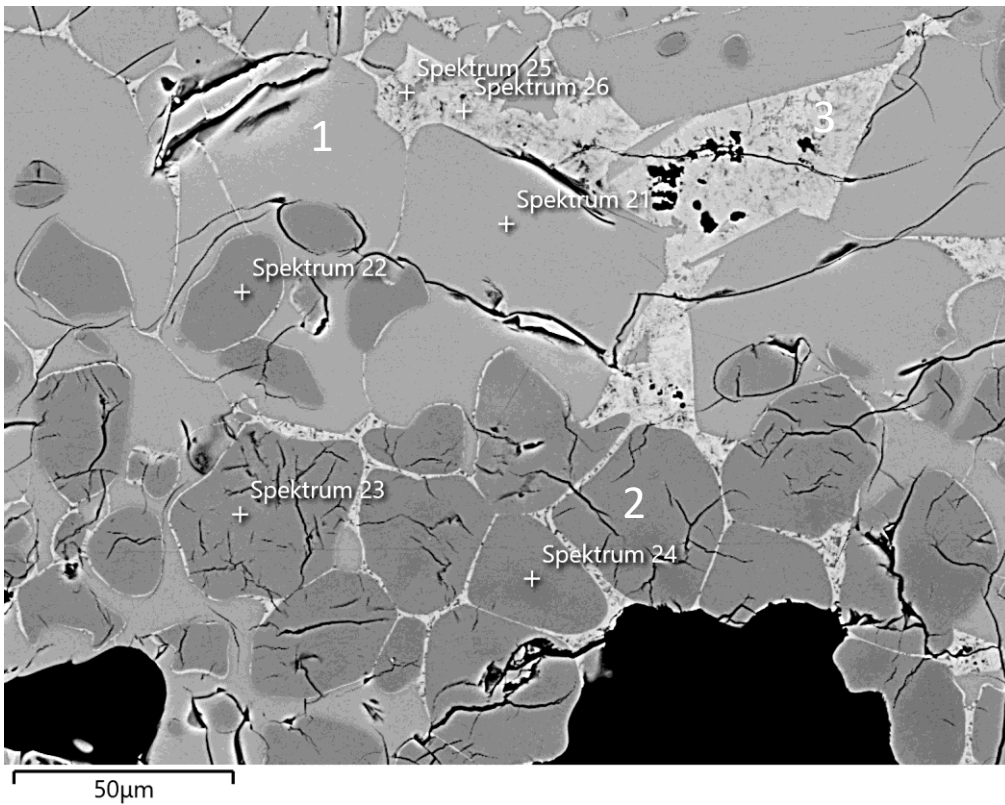


Bild 29 Klinker D-20 (1500 °C). Das Bild zeigt einen mit EDX untersuchten Gefügebereich mit Alit (1), Belit (2) und Grundmassephasen (3). Belit wird häufig von zahlreichen Rissen durchzogen.

Tabelle 19 Ergebnisse der in **Bild 28** und **Bild 29** eingezeichneten EDX-Analysen.

Location	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7	Spektrum 21	Spektrum 22	Spektrum 23	Spektrum 24	Spektrum 25	Spektrum 26
Phase	Freikalk	Alit	Belit	Alit	Belit	Belit	Belit	Alit	C4AF
Al ₂ O ₃		0,8	1,8	1,0	1,4	1,6	0,7	2,0	18,9
SiO ₂		25,5	32,1	25,5	32,6	31,9	33,7	23,9	6,1
TiO ₂									1,0
CaO	98,7	72,0	64,8	71,6	64,5	64,8	64,5	71,2	48,8
Fe ₂ O ₃		1,0	1,0	1,1	1,2	1,4	0,8	1,9	21,7
MgO	1,0	0,8	0,4	0,8	0,4	0,3	0,3	1,0	3,0
MnO	0,4								0,6
K ₂ O									
Na ₂ O									
P ₂ O ₅									
SO ₃									
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

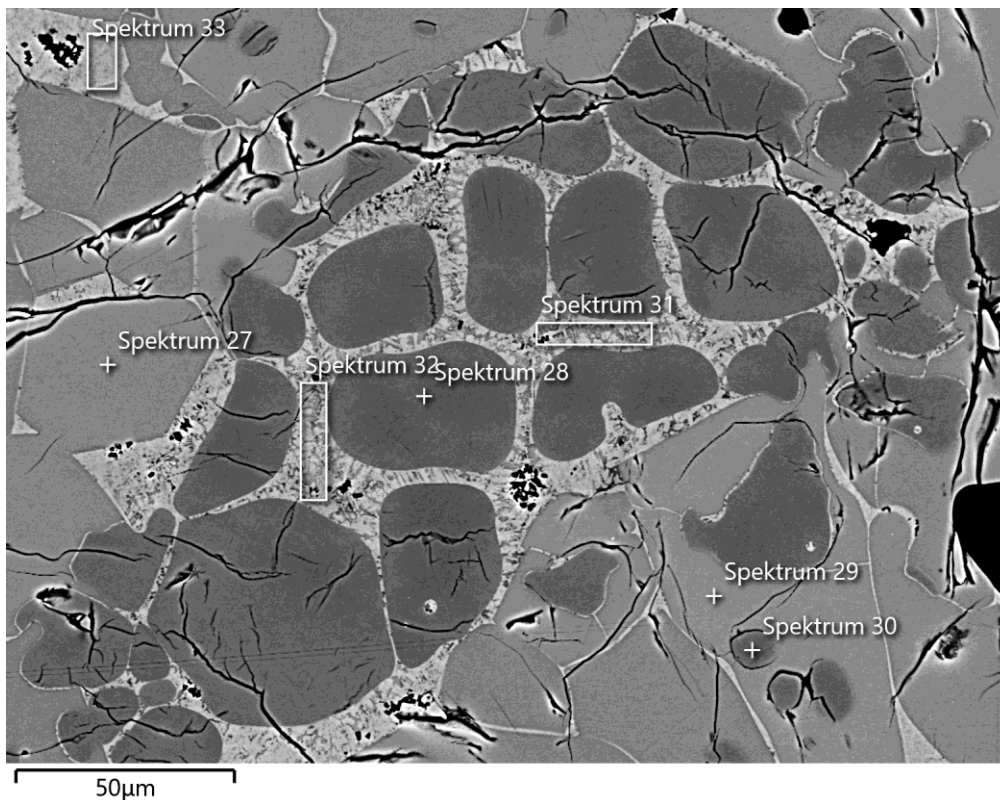


Bild 30 Klinker D-20 (1500 °C). Die REM-Abbildung zeigt ein Belit-Nest, in dem zwischen den einzelnen, gerundeten Belit-Kristallen breite Säume aus teils zaunlattenartig auf Belit aufgewachsenen Grundmasse-Phasen liegen. Diese Gefügeausbildung wurde im technischen Klinker nicht beobachtet. Ergebnisse der eingezeichneten EDX-Analysen in **Tabelle 20**.

Tabelle 20 Ergebnisse der in **Bild 30** eingezeichneten EDX-Analysen.

Location	Spektrum 27	Spektrum 28	Spektrum 29	Spektrum 30	Spektrum 31	Spektrum 32	Spektrum 33
Phase	Alit	Belit	Alit	Belit	Grundmasse	Grundmasse	Grundmasse
Al ₂ O ₃	1,1	0,6	1,0	1,3	22,6	22,1	21,1
SiO ₂	25,2	34,0	25,0	32,8	5,5	5,5	6,4
TiO ₂						0,4	
CaO	71,5	64,5	72,1	64,8	52,0	51,8	50,8
Fe ₂ O ₃	1,5	0,6	1,2	0,8	16,5	17,1	18,0
MgO	0,8	0,3	0,8	0,3	3,1	3,1	3,2
MnO					0,4		0,5
K ₂ O							
Na ₂ O							
P ₂ O ₅							
SO ₃							
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

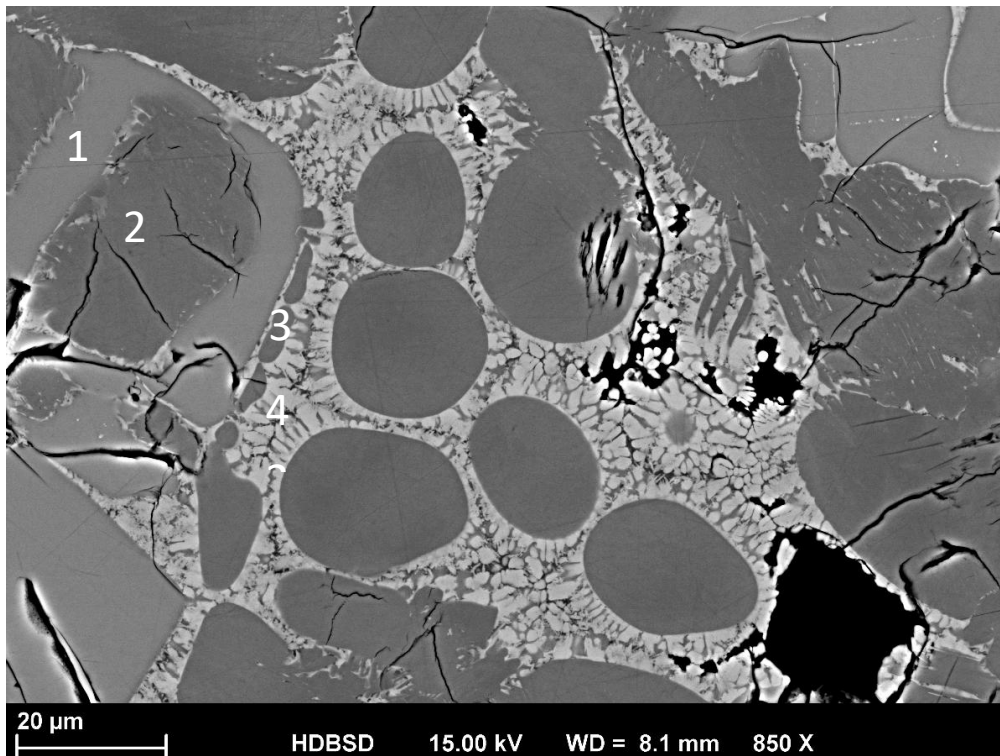


Bild 31 Klinker D-20 (1500 °C). Das Bild zeigt einen Gefügebereich mit Alit (1), Belit (2), sehr deutlich entwickeltem sekundären Belit (3), zaunlattenartig orientiert auf Belit aufgewachsene C₄AF-Kristalle (4)

Da eine Brenntemperatur von 1500 °C betrieblich als zu hoch angesehen werden muss und fernab von dem für dieses FuE-Vorhaben angestrebten Ziels liegt, einer Absenkung der Brenntemperatur auf $T < 1450$ °C, wurde für das Arbeitspaket 2c eine Brenntemperatur von 1450 °C festgelegt. Eine Absenkung der Brenntemperatur auf $T < 1450$ °C war aufgrund der beschriebenen schwierigen Brennbarkeit des technischen Rohmehls nicht sinnvoll. Es wurde jedoch erwartet, dass durch den Zusatz an Fluffasche die Brennbarkeit der Gemische (**Tabelle 5**) gegenüber dem reinen technischen Rohmehl erheblich verbessert würde. Somit wurde erwartet, dass der Mechanismus zur Absenkung der notwendigen Brenntemperatur, ermöglicht durch Alternativbrennstoffaschen, grundsätzlich aufgezeigt werden könnte.

1.4 Arbeitspaket 2c: Dynamischer Klinkerbrand / Temperatur (FE 1, FGF)

1.4.1 Durchgeführte Arbeiten

In AP 2c erfolgten die dynamischen Klinkerbrände in der Labor-Drehtrommelanlage an den Rohmehlgemischen TR2 und TR5 sowie den jeweils mit synthetisierter Fluffasche angereicherten Varianten TR2 + SF und TR5 + SF (**Tabelle 6**). Die Brände dienten zwei verschiedenen Zwecken:

1. Herstellung der Klinker für die zementtechnischen Untersuchungen des VDZ (AP 5)
2. Untersuchung der Ansatzbildung und der Korrosion am Feuerfestmaterial (AP 4)

Die für die zementtechnischen Untersuchungen am VDZ wurde jeweils 1 kg Klinker benötigt, die in der Labor-Drehtrommelanlage der FGF aus den von VDZ gelieferten Rohmehl-Gemischen hergestellt wurden. Dazu waren jeweils 7-8 Chargen des betreffenden Rohmehl-Gemisches zu brennen. Nach den Voruntersuchungen mit dem technischen Rohmehl wurden die Brennbedingungen wie folgt festgelegt:

Brenntemperatur: 1450 °C

Verbrennungsverhältnis (λ) = 1,1

Haltezeit für jede Charge: 20 Minuten

Ausbringung der gebrannten Chargen: Aussaugen und Abschrecken

Auf Basis der Erkenntnisse aus früheren FuE-Vorhaben war erwartet worden, dass sich in Gegenwart von Alternativbrennstoffaschen eine Brenntemperatur < 1450 °C als ausreichend erweisen würde. Die erkannte erschwerte Brennbarkeit des verwendeten technischen Rohmehls, die sich sowohl in den dynamischen als auch in den statischen Klinkerbränden mit und ohne zugesetzter Alternativbrennstoffaschen zeigte, erlaubte jedoch keine Absenkung der Brenntemperatur.

Basierend auf den Ergebnissen früherer FuE-Vorhaben wurde zudem erwartet, dass der Zusatz an synthetisierter Fluffasche den Brenngrad der Rohmehlgemische nach 1450 °C im Vergleich zum unveränderten, technischen Rohmehl verbessern würde. Eine zusätzliche Verbesserung der Brennbarkeit der Rohmehlgemische war aufgrund der im Vergleich zum technischen Rohmehl TR veränderten zementchemischen Parameter zu erwarten (**Tabelle 5**). Dies würde grundsätzlich und im Sinne des Vorhabenszieles zeigen, dass eine Absenkung der Brenntemperatur in der Sinterzone von Zement-Drehrohröfen über den Eintrag von Alternativbrennstoffaschen möglich ist.

Die dynamischen Klinkerbrände in der Labor-Drehtrommelanlage erfolgen chargenweise. In jeder Charge wurden 300 g Rohmehl gebrannt. Aus früheren FuE-Vorhaben war bereits bekannt, dass das Rohmehl nicht in pulverisierter Form in die Drehtrommel gebracht werden darf, weil durch die Flammen- und Abgaströmung zu viel Material aus der Drehtrommel geblasen würde. Die vom VDZ zur Verfügung gestellten Rohmehlgemische wurden daher durch FGF aufbereitet, um in jeder Charge eine einheitliche Größenverteilung der Rohmehlkörnungen einstellen zu können. Durch Anschlännen, Trocknen, erneutes Brechen und Sieben der Rohmehle wurden die Kornfraktionen 4-10 mm, 1-4 mm und < 1 mm gewonnen. Die Korngrößenverteilung des gebrochenen Rohmehls hat einen Einfluss auf die Bildung einer Ansatzschicht auf der feuerfesten Zustellung der Labor-Drehtrommel. Es muss einerseits eine ausreichende Menge an Feinanteil enthalten, um die Bildung einer Ansatzschicht zu ermöglichen. Andererseits ist ein zu großer Feinanteil wieder anfällig dafür, mit der Brennerflamme und den Abgasstrom ausgeblasen zu werden. Für jede Charge wurden von der groben und der mittleren Fraktion jeweils 125 g verwendet und von der Feinfraktion 50 g.

Die Einhaltung einer konstanten Korngrößenverteilung ist insbesondere auch zur späteren, vergleichenden Beurteilung der Ansatzneigung der verschiedenen Rohmehlgemische während ihres Brandes notwendig.

Die Klinkerbrände liefen ab wie folgt:

Vorheizen der Drehtrommel:

- Aufheizen mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf 1450 °C.
- Halten bei 1450 °C für 40 min zur Durchwärmung der Drehtrommel

Chargenweise Klinkerbrände:

- Ausschalten des Brenners und Abkühlung von 1450 °C auf 1050 °C
- Einbringen von 300 g Rohmehl in die Drehtrommel
- Einschalten des Brenners bei 950 °C
- Aufheizen mit 15 K/min bis auf 1450 °C
- Haltezeit für 20 min (Klinkerbrand)
- Ausschalten des Brenners und Absaugen des gebrannten Klinkers
- Wiederholung der Schritte bis zur Herstellung von 1 kg Klinker

Durch die Abkühlung bis auf 1050 °C vor der Einbringung jeder Klinkercharge und dem anschließenden Brennerstart bei 950 °C wurde gewährleistet, dass jede Charge bei der gleichen Temperatur in den Trommelofen eingebracht wurde und dass sie anschließend die gleiche Aufheizphase bis 1450 °C bis zur Haltezeit (20 min) erfuhr.

Nach den Klinkerbränden und der Abkühlung der Labor-Drehtrommel bildete sich jeweils Ansatz auf dem Feuerfestmaterial. Auf Höhe der in den Ofenraum hineinragenden Schutzhülsen der Thermoelemente verstärkte sich der Ansatz ringförmig. Beim Ausbau der acht trapezförmigen Feuerfestsegmente zeigte sich dann allerdings, dass die Ansatzschichten nur sehr lockeren Kontakt zum Feuerfestmaterial entwickeln konnten. Die gebildeten Ansatzschicht lösten sich beim Ausbau der Segmente ab, so dass diese nicht mehr die Ansatzschicht zeigten, die sich während der Klinkerbrände aufbauen konnte.



Bild 32 Blick in die Labor-Drehtrommel nach dem Brand von sieben Chargen des Rohmehls TR5. Zu erkennen ist eine Ansatzschicht, die im Bereich der in die Kammer hineinragenden Thermoelement-Schutzhülsen ringförmig verstärkt ist. Nach den Klinkerbränden und der Abkühlung der Drehtrommel fielen die Ansatzschichten beim Ausbau der Segmente regelmäßig fast vollständig ab, weil sie keine feste Bindung zum Feuerfestmaterial entwickeln konnten.

1.4.2 Ergebnisse

Die Beurteilung der Ansatzneigung sowie die Beschreibung der Infiltration und Korrosion der verschiedenen Feuerfesterzeugnisse nach den Bränden zur Klinkerproduktion erfolgt in Abschnitt 1.6.

1.5 Arbeitspaket 3: Klinkeranalytik (FE 2, VDZ)

1.5.1 Durchgeführte Arbeiten

Im AP 3 erfolgte die chemisch-mineralogische Charakterisierung der in AP 2a und AP 4 statisch gebrannten Laborklinkerproben. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) untersucht. Die mineralogischen Untersuchungen wurde mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA) mit anschließenden Rietveld-Auswertung analysiert. Der Freikalkgehalt wurde nach DIN EN 451 bestimmt. Alle Laborklinker aus Referenzrohmehlen und aus Referenzrohmehlen mit Asche wurden zusätzlich auf insgesamt 20 Spurenelementgehalte nach DIN EN ISO 17294-2 mittels Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) und auf Quecksilber mittels Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) hin untersucht.

1.5.2 Ergebnisse

1.5.2.1 Chemische Untersuchungen

In der **Tabelle 21** sind zementchemische Parameter der technischen Rohmehle, der in den zementchemischen Parametern veränderten Referenzrohmele und den entsprechenden Referenzrohmele mit Asche dargestellt. Die komplette chemische Zusammensetzung der einzelnen in der **Tabelle 21** aufgeführten Proben sind im Anhang in der **Tabelle 45** und **Tabelle 46** erfasst.

Tabelle 21 Zementchemische Parameter der Referenzrohmele ohne und mit Asche.

Parameter	TR 1	TR 2	TR 3	TR 4	TR 5	TR 1 + SF	TR 2 + SF	TR 3 + SF	TR 4 + SF	TR 5 + SF
KST in %	98,7	98,4	99,9	99,4	101,0	104,0	103,9	105,1	105,2	105,4
SM	2,55	2,05	3,01	2,59	2,48	2,52	2,05	2,97	2,55	2,54
TM	1,03	1,01	1,14	0,33	0,66	1,04	1,01	1,16	0,33	0,67

rot – Variation des SM; blau – Variation des TM

Die Analytik der hergestellten Rohmehle ergab, dass die eingestellten zementchemischen Parameter den Anforderungen und Berechnungen entsprachen. Eine etwas größere Diskrepanz zwischen den berechneten und den tatsächlich erzielten Parametern zeigte sich lediglich beim KST. Der KST der technischen Rohmehle mit Asche lag rund 5 % höher als berechnet. Für die Nachstellung der Dotierung mit synthetischer Fluffasche wurde Gips als SO_3 -Quelle eingesetzt. In der Berechnung sollte die Zugabe von CaSO_4 den KST der Proben mit SF lediglich um 1,5 % erhöhen. Dies würde einer akzeptablen Standardabweichung, wie in Zementwerken üblich, entsprechen. Bei SO_3 handelt es sich jedoch, ähnlich wie bei Alkalien, um einen sehr flüchtigen Klinkerbestandteil. Um zu gewährleisten, dass die nötige SO_3 -Menge auch im Klinker vorzufinden ist, wurde bei der Gemischherstellung fast 50 % mehr Gips verwendet als berechnet. Dies führte unter anderem zu den etwas höheren KST. Eine zweite Ursache für den unerwartet hohen KST der Proben mit SF sind lokale Inhomogenitäten in allen Ausgangsstoffen. Eine Erhöhung des KST über 100 % führt grundsätzlich zu einem Kalküberschuss (CUE) im Gefüge und die Rohmehle mit diesen Eigenschaften gelten grundsätzlich als schlechter brennbar.

Durch die Dotierung der Referenzrohmele mit SF-Asche (chemische Zusammensetzung im Anhang: **Tabelle 46**) konnten die Gehalte fast aller Nebenoxide im Klinker wie erwartet deutlich erhöht werden. Der K_2O -Wert der Laborklinkerproben mit Asche lag deutlich niedriger (zwischen 0,05 M.-% und 0,18 M.-%) als der der entsprechenden Laborklinker aus den Referenzrohmele (zwischen 0,16 M.-% und 0,62 M.-%). Das K_2O wurde in Form der reinen Chemikalie K_2CO_3 mit doppelter Einwaage zugefügt. Während des Brandes wurde der Platinbecher mit der Probe mit einem Korund-Deckel verschlossen. Trotz dieser Maßnahmen war es jedoch nicht möglich, das K_2O an Klinkerphasen zu binden, sodass es vollständig ab 550 °C in die Gasphase überging. Eine Zusammenstellung der gemessenen Gehalte in Laborklinkerproben aus Referenzrohmele und aus Referenzrohmele mit Asche ist in **Tabelle 22** zu finden. Die komplette chemische Zusammensetzung aller untersuchten Laborklinkerproben inklusive nasschemisch untersuchter Freikalkgehalte sind im Anhang der **Tabelle 47** und **Tabelle 48** zu entnehmen. Ebenso im Anhang in der **Tabelle 49** und **Tabelle 50** sind die Ergebnisse der Spurenanalytik aufgeführt.

Tabelle 22 Gehalte der Nebenoxide der Laborklinkerproben (KL) aus Referenzrohrmehle ohne/mit Asche in M.-%.

Parameter	TR 1 KL	TR 2 KL	TR 3 KL	TR 4 KL	TR 5 KL	TR 1 + SF KL	TR 2 + SF KL	TR 3 + SF KL	TR 4 + SF KL	TR 5 + SF KL
TiO ₂	0,20	0,31	0,14	0,12	0,11	0,73	0,85	0,71	0,72	0,67
P ₂ O ₅	0,11	0,11	0,09	0,06	0,06	0,27	0,25	0,25	0,22	0,19
SO ₃	0,33	0,35	0,24	0,57	0,33	1,16	1,13	1,16	1,20	1,06
K ₂ O	0,31	0,31	0,48	0,16	0,62	0,10	0,14	0,18	0,05	0,18
Na ₂ O	0,08	0,08	0,21	0,11	0,33	1,55	1,62	1,74	1,32	1,65

1.5.2.2 Mineralogische Untersuchungen

Aus dem technischen Referenzrohrmehl („TR-1“) sowie aus den Rohmehlvariationen „TR-2“ bis „TR-4“ waren Laborklinker gebrannt worden (siehe Kapitel 1.2), deren mineralogische Zusammensetzungen mittels quantitativer Röntgenbeugungsanalyse mit anschließender Rietveld-Auswertung ermittelt wurden. Die Zusammenstellung der Klinkermineralogie ist in **Tabelle 23** angegeben.

Bei einem Restgehalt von etwa 4 M.-% Freikalk wies „TR-1 KL“ einen Alitgehalt von 54,4 M.-% und einen Gesamtbelitgehalt von 24,2 M.-% auf. Der Belit lag überwiegend in der β -Modifikation (20,4 M.-%) vor. Bei einem TM von 1,0 dominierte C₄AF gegenüber C₃A in der Grundmasse, das überwiegend in der kubischen Modifikation vorlag.

Bei „TR-3 KL“ ergab sich bei einem von 2,5 auf 3,0 erhöhten Silikatmodul eine ähnliche Mineralogie. Die aufgrund des höheren SM erwartete schlechtere Brennbarkeit zeigte sich in einem etwas höheren Restgehalt an Freikalk (6,4 M.-%). Die Calciumsilikate wiesen eine etwas veränderte Verteilung der Polymorphe auf, wobei insbesondere ein hoher Gehalt an α' -Belit (6,3 M.-%) erwähnenswert ist. Im Vergleich zu allen anderen Klinkerproben wies „TR-3 KL“ einen deutlich höheren Gehalt an C₃A (4,5 M.-%) auf, der außerdem als fast ausschließlich alkalireiche orthorhombische Modifikation des C₃A detektiert wurde.

Die Absenkung des Silikatmoduls auf 2,0 in „TR 2 KL“ führte zu einer besseren Brennbarkeit bei gleichzeitig geringstem Freikalkgehalt von 1,2 M.-%, geringem Belitgehalt (16,6 M.-%) und hohem Alitgehalt (61,7 M.-%), der auffallend von der „reaktiveren“ M1-Modifikation dominiert wurde.

Eine ähnliche positive Auswirkung auf den Brenngrad hatte auch die deutliche Absenkung des Tonerdemoduls auf 0,3 in „TR-4 KL“. Die Grundmasse bestand hier erwartungsgemäß fast ausschließlich aus C₄AF. Der vergleichsweise hohe Gesamtgehalt an Calciumsilikaten bei moderatem C₄AF-Gehalt deutete auf eine verstärkte Einbindung von Eisen und Aluminium in den Silikaten hin. Zudem war eine deutliche Verschiebung der Gitterparameter des Ferrits in Richtung reines C₂F erkennbar, sodass in jedem Fall von einem höheren Fe/Al-Verhältnis im Ferrit ausgegangen werden kann.

Die moderatere Absenkung des Tonerdemoduls in „TR-5 KL“ führte zu ähnlichen Freikalk- und C₄AF-Gehalten wie in „TR 1 KL“ (CaO = 4,2 M.-%, C₄AF = 14,5 M.-%), aber zu einem deutlich höheren Umsetzungsgrad von Belit zu Alit, was in rund 10 M.-% mehr Alit resultierte. Belit kam in dieser Probe fast gleichmäßig in allen drei ausgewerteten Modifikationen vor. C₄AF zeigte sich ebenfalls als Fe-angereicherter Mischkristall.

Tabelle 23 Phasenzusammensetzung der Klinker (KL) aus den Referenzrohmehlen (TR) (XRD/Rietveld, M.-%).

Parameter	TR-1 KL	TR-2 KL	TR-3 KL	TR-4 KL	TR-5 KL
Alit M3	34,0	22,3	39,8	40,6	50,1
Alit M1	20,4	39,4	13,3	23,5	14,0
Alit gesamt	54,4	61,7	53,1	64,1	64,1
α -Belit	0,8	0,9	1,9	0,0	3,2
α' -Belit	2,9	4,0	6,3	2,9	4,1
β -Belit	20,4	11,7	15,4	16,6	6,8
Belit gesamt	24,2	16,6	23,6	19,5	14,1
C ₃ A kubisch	1,4	2,1	0,3	0,3	0,2
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	0,5	0,1	4,1	0,0	0,8
C₃A gesamt	1,9	2,2	4,5	0,3	1,0
C₄AF	14,0	16,6	10,7	13,0	14,5
Freikalk	4,1	1,2	6,4	0,5	4,2
Portlandite	0,3	0,4	0,4	2,1	0,5
Alit: PO*	0,92	0,90	0,90	1,0 (?)	0,89
C ₄ AF: b-Gitter*	14,59	14,59	14,59	14,69	14,62
C ₄ AF: CS*	103	110	135	151	157

*PO=Preferred Orientation, b-Gitter=Gitterebenen-Abstand auf Achse b, CS=Kristallitgröße

Die Dotierung der verschiedenen Referenzrohmehle mit SF führte zu einer Reihe von systematischen Veränderungen in der mineralogischen Zusammensetzung der Klinker. Die komplette mineralogische Zusammensetzung der Laborklinkerproben aus Referenzrohmehlen mit Asche sind der **Tabelle 24** zu entnehmen. Die Brenngrade der Klinker waren, nach den Restgehalten an Freikalk bewertet, durchweg niedriger als bei den Laborklinkern aus Referenzrohmehlen. Die Alitgehalte der Proben „TR-1+SF KL“ und „TR-3+SF KL“ erreichten noch die relative geringen Alitgehalte der Referenzproben, bei „TR-2+SF KL“ und „TR-5+SF KL“ blieben sie aber deutlich darunter und wiesen dafür signifikant mehr Belit auf. Die Anteile der α -Polymorphe des Belits traten dabei stärker hervor. In der Probe „TR-4+SF KL“ wurde dem Klinker aus Referenzrohmehl vergleichbarer Alitgehalt nachgewiesen. Bei Alitmodifikation wurde bis auf „TR-5+SF KL“ ein ausgeglichenes Verhältnis der Modifikation M1 und M3 beobachtet. Stärkere Vorzugsorientierungen (PO) der Alite wiesen zudem auf größere Alitkristalle hin.

Besonders interessant erschienen die Veränderungen in den Zwischenmassephasen. Durch den Einsatz des SF kam es außer beim aluminatfreien „TR-4+SF KL“ zu einer sehr deutlichen Verschiebung von C₄AF zu C₃A in der Grundmasse. Das C₃A war dann meist orthorhombisch bis monoklin kristallisiert. Die Ferritphase war eindeutig Fe-dominiert und zeigte eine positive Korrelation von Kristallitgrößen und Tonerdemodul.

Tabelle 24 Phasenzusammensetzung der Laborklinker (KL) hergestellt in statischem Brand aus den Referenzroh-
mehlen mit Asche (+SF) (XRD/Rietveld, M.-%).

Parameter	TR-1+SF KL	TR-2+SF KL	TR-3+SF KL	TR-4+SF KL	TR-5+SF KL
Alit M3	27,8	24,5	26,2	31,7	31,1
Alit M1	24,7	26,7	25,2	31,8	22,7
Alit gesamt	52,4	51,3	51,4	63,5	53,8
α -Belit	4,1	3,2	5,5	3,0	5,6
α' -Belit	8,2	5,4	6,3	2,2	4,4
β -Belit	9,7	14,0	12,3	8,2	11,0
Belit gesamt	21,9	22,6	24,1	13,5	21,1
C ₃ A kubisch	1,1	1,4	1,3	0,0	0,5
C ₃ A orthorhom- bisch/monoklin	5,7	6,0	6,0	0,0	1,3
C₃A gesamt	6,8	7,4	7,3	0,0	1,8
C₄AF	10,4	12,6	6,9	13,9	13,0
Freikalk	7,3	4,5	9,0	7,8	9,0
Portlandite	0,3	0,2	0,2	0,3	0,4
Alit: PO*	0,83	0,79	0,81	0,83	0,86
C ₄ AF: b-Gitter*	14,63	14,62	14,62	14,67	14,63
C ₄ AF: CS*	80	78	70	149	110

*PO=Preferred Orientation, b-Gitter=Gitterebenenabstand auf Achse b, CS=Kristallitgröße

Der Vergleich der statischen Klinkerbrände mit den bei der Forschungsstelle FGF durchgeführten dynamischen Brän- den (Tabelle 25)

Tabelle 25) zeigte durchweg eine leichte Steigerung der Brenngrade, die durch die Bewegung des Materials in Drehtrommelanlage begünstigt wurde, ohne aber bereits einen vollständigen Hartbrand zu erreichen (geringere Freikalk- und Belitgehalte, höhere Alitgehalte). Bei den Polymorphen des Alits zeigte sich ein Trend zu höheren M1-Anteilen. Die häufig etwas niedrigeren C₃A-Gehalte waren eher in der kubischen Mo-
difikation anzutreffen, was für einen stärkeren Verlust der zugegebenen Alkalien durch Ausgasungsvor-
gänge spricht. Die etwas niedrigeren Ferritgehalte sind wiederum leicht Fe-dominiert.

Tabelle 25 Phasenzusammensetzung der Laborklinker (KL) hergestellt in dynamischen Brand (FGF) aus den Refe-
renzrohmehlen und Referenzrohmehlen mit Asche (XRD/Rietveld, M.-%)

Parameter	TR-2 KL FGF	TR-2+SF KL FGF	TR-5 KL FGF	TR-5+SF KL FGF
Alit M3	34,3	22,7	30,3	21,3
Alit M1	29,0	40,1	38,4	37,4
Alit gesamt	63,3	62,8	68,7	58,7
α -Belit	1,1	2,5	0,5	2,0
α' -Belit	1,1	3,0	1,1	2,9

β-Belit	13,0	9,6	9,9	14,1
Belit gesamt	15,2	15,1	11,5	19,0
C ₃ A kubisch	1,4	4,1	0,3	2,3
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	0,0	1,6	0,0	1,0
C₃A gesamt	1,4	5,7	0,3	3,3
C₄AF	15,5	10,8	14,1	10,4
Freikalk	3,1	4,1	3,7	6,9
Portlandite	0,4	0,5	0,8	0,8
Alit: PO*	0,83	0,89	0,88	0,91
C ₄ AF: b-Gitter*	14,62/5,36	14,60/5,35	14,61/5,35	14,61/5,36
C ₄ AF: CS*	79	88	127	86

*PO=Preferred Orientation, b-Gitter=Gitterebenenabstand auf Achse b, CS=Kristallitgröße

1.6 Arbeitspaket 4: Ansatzneigung und Feuerfestkorrosion während der Klinkerproduktion (FE 1, FGF)

In AP 4 wurden 4 Rohmehle (TR-2 REF / TR-2+SF / TR-5 REF / TR-5+SF) in der Labor-Drehtrommelanlage der FE 1 (FGF) die Klinker gebrannt (TK-2 KL FGF/ TK-2+SF KL FGF/ TK-5 KL FGF/ TK5+SF KL FGF), die am VDZ zur Ermittlung der Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 der aus den Klinkern hergestellten Zemente dienten (AP 5). Von jedem Klinker musste hierzu etwa 1 kg im dynamischen Klinkerbrand hergestellt werden.

Die Rohmehlzusammensetzungen wurden in AP 5 festgelegt, das parallel zu AP 4 bearbeitet wurde.

Zur Herstellung der benötigten Klinkermengen mussten in der Labor-Drehtrommelanlage jeweils ca. 8 Chargen Rohmehl zu je 300 g gebrannt werden. Auf Basis dieser Klinkerbrände wurde auch die Ansatzneigung und die Infiltration und Korrosion der Feuerfesterzeugnisse untersucht, um einen möglichen Einfluss der zugesetzten Brennstoffaschen zu erkennen.

Die Klinkerbrände wurden mit vier verschiedenen basischen Feuerfesterzeugnissen durchgeführt. Die Auswahl der Feuerfesterzeugnisse erfolgte in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss auch unter dem Gesichtspunkt der Vergleichbarkeit der Ergebnisse (Ansatzneigung und Feuerfestkorrosion) mit früheren FuE-Vorhaben. So wurden drei der ausgewählten Feuerfesterzeugnisse bereits im IGF-Vorhaben 19221 N zur Untersuchung der Ansatzneigung und Korrosion verwendet. Ein viertes, im IGF-Vorhaben 19221 N untersuchtes Feuerfesterzeugnis, wird nicht mehr hergestellt. Es wurde in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss durch ein moderneres Erzeugnis ersetzt, welches eine erhöhte Porosität aufweist und dadurch auch eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit.

Folgende feuerfesten Erzeugnisse wurden in den Klinkerbränden verwendet:

- Erzeugnis A (eisenarme Magnesia, hercynitischer Spinell)
- Erzeugnis B (eisenarme Magnesia, MA-Sinterspinell, erhöhte Porosität)
- Erzeugnis C (eisenarme Magnesia, Schmelz-MA-Spinell)
- Erzeugnis D (eisenreiche Magnesia, hercynitischer Spinell)

Alle vier Erzeugnisse sind gängige Produkte für den Einsatz in der Sinterzone von Zement-Drehrohröfen. Neben ihrem Hauptbestandteil Magnesia (eisenarm oder eisenreich) enthalten sie unterschiedliche Spinellphasen (MgAl_2O_4 - Schmelzspinell, MgAl_2O_4 - Sinterspinell, $(\text{Mg}/\text{Fe}^{2+})\text{Al}_2\text{O}_4$ – gesinterter hercynitischer Spinell).

Die erhöhten Anteile an Fe^{2+} in Magnesia und in der hercynitischen Spinell-Varietät fördern erfahrungsgemäß die Ansatzneigung der feuerfesten Erzeugnisse in betrieblichen Zement-Drehrohröfen. Der Fe-Anteil bildet im Kontakt zum Klinker ferritische Schmelzphasen, welche als Haftvermittler zwischen Feuerfesterzeugnis und Klinker funktionieren [VDZ-20]. Grundsätzlich erhöhen die Spinell-Zusätze die Gefügeelastizität der magnesiareichen feuerfesten Erzeugnisse. Darunter versteht man ihre Fähigkeit, als Reaktion auf mechanische Spannungen keine zerstörerischen, weitreichende Risse zu entwickeln. In der feuerfesten Zustellung von rotierenden Zement-Drehrohröfen entstehen zyklische Wechsel zwischen Zug- und Druckspannungen, wenn sich die Öfen unter ihrem Eigengewicht deformieren. Reine Magnesia-Steine verhalten sich hier zu spröde und wenig beständig gegenüber den mechanischen Spannungen.

In IGF-Vorhaben 19221 N wurde beobachtet, dass die sich die Ansatzneigung erst ab der normalen Brenntemperatur von 1450°C intensivierte. Deshalb wurde erwartet, dass die Ansatzneigung aufgrund der betriebsnäheren Brennbedingungen auch bei Temperaturen $<1450^\circ\text{C}$ ausreichend ist. Bedingt durch die erhöhte Präsenz von Alkalien und SO_3 sollte schon bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen genug Klinkerschmelzphase gebildet werden. Dies würde sich positiv auf die Brennbarkeit des Rohmehls und auf die Ansatzneigung auswirken. Dass Schmelzphasen als Haftvermittler zwischen dem Feuerfesterzeugnis und dem Klinker fungieren und somit die Bildung eines initialen Ansatzes ermöglichen, wurde in [FGF2015] anhand von Probenmaterial aus der Labor-Drehtrommelanlage beschrieben. Anhaftender Klinker bildet die Ansatzschicht auf dem Feuerfesterzeugnis.

In **Bild 33** bis **Bild 36** sind die feuerfesten Segmente der vier Erzeugnisse dargestellt, nachdem sie als Zustellung der Labor-Drehtrommel in den Bränden zur Klinkerproduktion des AP 4 verwendet worden waren. Die Fotografien der Segmente zeigen, unter welchen Kombinationen (Feuerfesterzeugnis / verwendetes Rohmehl) sich stabiler Ansatz bilden konnte, der auch nach dem Ausbau der Segmente aus der Versuchsanlage stabil haften blieb. Die Abbildungen dienen als Grundlage zur visuellen Beurteilung der Ansatzneigung (stabile Ansätze, **Tabelle 26**). Die beim Ausbau der Segmente abgefallenen instabilen Ansätze wurden nicht berücksichtigt.

1.6.1 Ergebnisse: Makroskopische Beurteilung der Ansatzneigung

In **Bild 33** bis **Bild 36** ist gut zu erkennen, dass die Ansatzneigung auf den feuerfesten Segmenten in den Klinkerbränden mit den beiden TR2-Sorten etwas intensiver ist als in den Klinkerbränden mit den beiden TR5-Sorten. Gegenüber TR2-SF verringerte sich die Ansatzneigung mit dem Gemisch TR2+SF. Mit TR5-SF erhöhte sich jedoch die Ansatzneigung gegenüber TR5-REF. Besonders intensiv war die Bildung von Ansätzen

an den Schutzhülsen für die in den Ofenraum hineinragenden Thermoelemente, welche ein mechanisches Hindernis für den rotierenden Klinker darstellten und so die Ringbildung auslösten. Zusätzlich könnte die Ansatzbildung an den Schutzhülsen dadurch erhöht gewesen sein, dass ihre Temperatur etwas höher war (aufgrund der mehrseitigen Beheizung der in den Ofenraum ragenden Schutzhülsen) als die Temperatur der Oberfläche der feuerfesten Segmente, die nur einseitig über den Ofenraum beheizt wurden. Die Temperatur als ein wesentlicher Einfluss der Ansatzbildung wurde schon in früheren FuE-Vorhaben erkannt und beschrieben. Die Oberflächenstruktur der feuerfesten Zustellung kann ein zusätzlicher, bedeutsamer Einflussfaktor bei der Entstehung von Ansatzschichten sein.

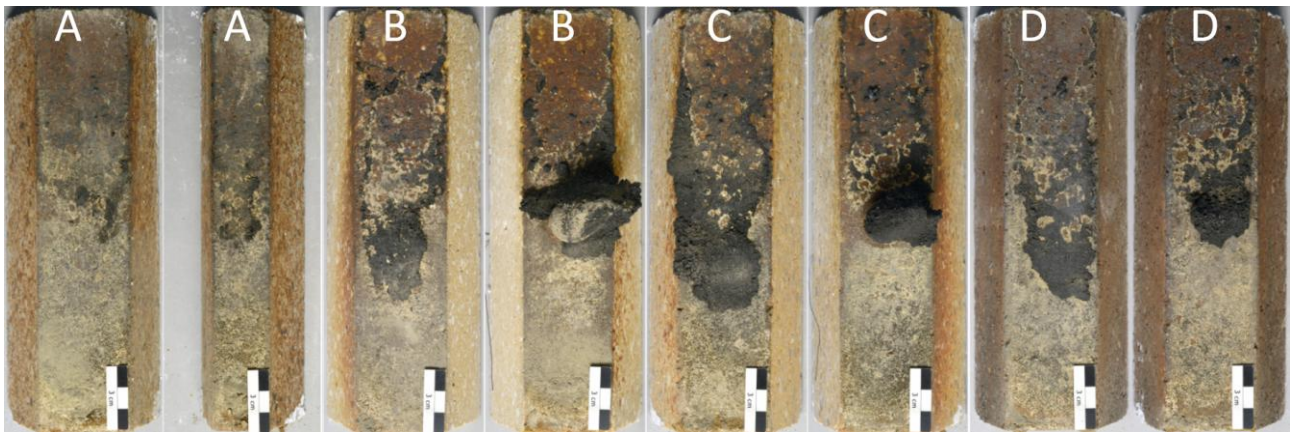


Bild 33 Segmente der feuerfesten Erzeugnisse A-D nach dem Klinkerbrand mit **TR2-REF**. Ansätze von Klinker auf dem Feuerfesterzeugnis sind dunkelgrau bis schwarz. Mit TR2-REF blieb nach dem Ausbau der Segmente mehr Ansatz erhalten als auf den Segmenten der folgenden Klinkerbrände mit den Rohmehlgemischen TR2-SF, TR5-REF und TR5-SF.

In **Bild 33** ist der Ansatz mit TR2-REF auf den feuerfesten Segmenten (anhaftender Klinker) als dunkelgrau bis schwarz erscheinende Beläge zu erkennen. Die Ansatzbildung im hinteren Teil der Drehtrommel (in den Bildern der obere Teil der Segmente) war dabei intensiver als in den vorderen Bereichen. Tendenziell ist es im hinteren Bereich der Drehtrommel etwas heißer als im vorderen Bereich. Besonders intensiv ist die Ansatzbildung an den Schutzhülsen der Thermoelemente (sie bestehen aus Erzeugnis C und befinden sich in der Mitte der jeweils zweiten Segmente der Sorten B und C). Dies zeigt, dass solche „Hindernisse“ die Ansatzbildung auf mechanische Weise fördern. Gleichzeitig ist anzunehmen, dass die Temperatur, die in den Ofenraum hineinragenden Schutzhülsen etwas höher war als die Oberflächentemperatur der feuerfesten Segmente, die nur einseitig über den Ofenraum beheizt werden. Die höhere Temperatur kann ebenfalls zu der erhöhten Ansatzbildung an den Schutzhülsen beitragen. Mit TR2-REF erwies sich die Ansatzbildung auf dem feuerfesten Erzeugnis C am intensivsten, gefolgt von den Erzeugnissen D, B und A (siehe auch die visuelle Bewertung in **Tabelle 26**).

Insgesamt ist die Ansatzbildung im Klinkerbrand mit TR2-REF intensiver als in den Klinkerbränden mit den drei anderen Rohmehlgemischen.

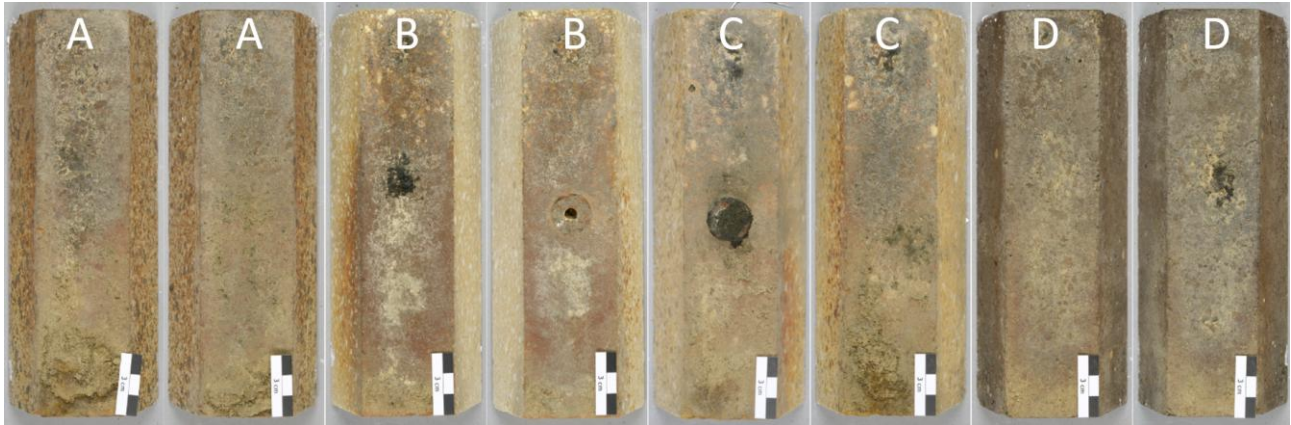


Bild 34 Segmente der feuerfesten Erzeugnisse A-D nach dem Klinkerbrand mit **TR5-REF**. Hier wurde nur sehr wenig Ansatz mit Haftvermögen gebildet. Die im Versuch gebildete Ansatzschicht löste sich beim Ausbau der Segmente fast vollständig ab.

In **Bild 34** ist erkennbar, dass die Ansatzneigung mit TR5-REF nur sehr gering ist und sich auf wenige, inselartige Bereiche beschränkt (erstes Segment des feuerfesten Erzeugnisses B, zweite Segmente der feuerfesten Erzeugnisse C und D). Auch an den Schutzkappen der Thermoelemente befindet sich nur sehr wenig Ansatz. (Siehe auch die visuelle Bewertung in **Tabelle 26**.)

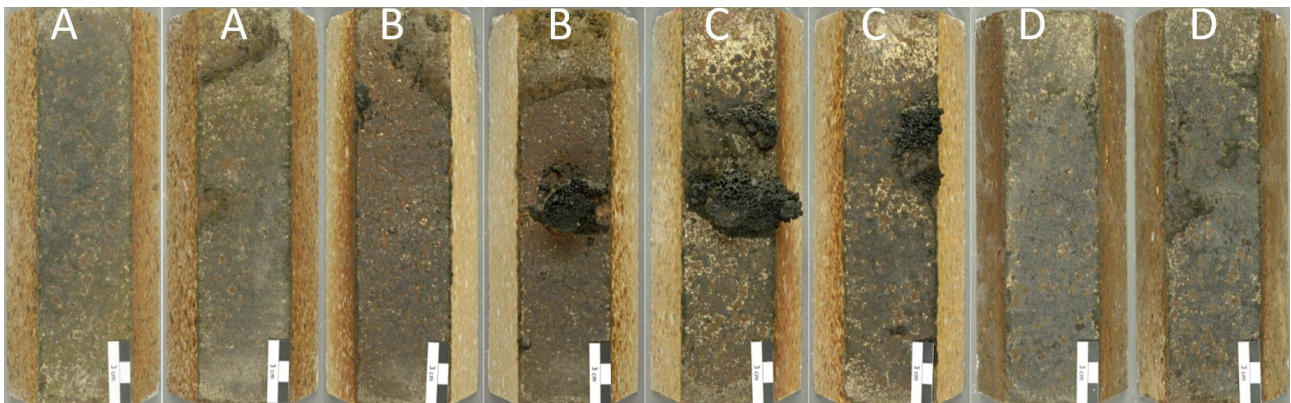


Bild 35 Segmente der feuerfesten Erzeugnisse 1-4 nach dem Klinkerbrand mit **TR2+SF**.

In **Bild 35** ist klar zu erkennen, dass die Ansatzneigung mit TR2-SF deutlich geringer ausfällt als mit TR2-REF. Makroskopisch ist Ansatz hauptsächlich an den Schutzrohren der Thermoelemente entstanden, die aus Erzeugnis C bestehen (zweites Segment Erzeugnis B und erstes Segment Erzeugnis C). Insgesamt erscheint die Ansatzneigung auf Erzeugnis C auch mit diesem Rohmehlgemisch höher als bei Erzeugnis D, auf den Erzeugnissen A und B ist sie geringer (siehe auch die visuelle Bewertung in **Tabelle 26**).

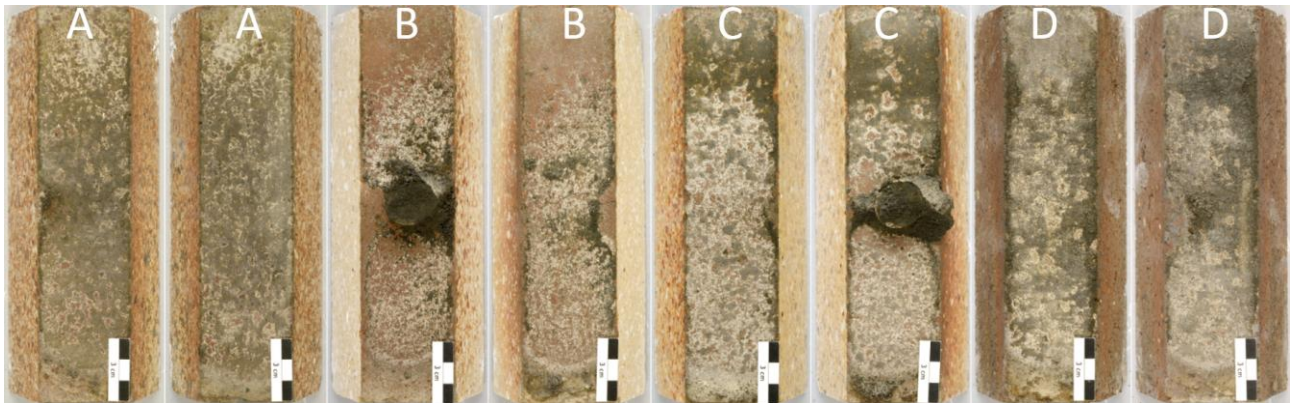


Bild 36 Segmente der feuerfesten Erzeugnisse A-D nach dem Klinkerbrand mit **TR5+SF**. Im Vergleich zu dem Klinkerbrand mit TR5-REF wurde mit TR5-SF deutlich mehr dauerhafter Ansatz gebildet.

In **Bild 36** schließlich ist erkennbar, dass sich die Ansatzneigung mit TR5-SF im Vergleich zu TR5-REF leicht intensiviert. Auch hier ist auf den feuerfesten Erzeugnissen C und D eine etwas intensivere Ansatzneigung erkennbar als auf den Segmenten der feuerfesten Erzeugnisse A und B.

Tabelle 26 Visuell abgeschätzte Ansatzintensitäten auf einer relativen Skala von 1 (fast kein Ansatz) bis 5 (intensivster beobachteter Ansatz). Die gebildeten Summen (rohmehl- und feuerfestbezogen) zeigen Tendenzen an, die auf den visuellen Abschätzungen basieren.

Feuerfesterzeugnis Rohmehl	A	B	C	D	Summe (Rohmehl-bezogen)
TR2-REF	2	4	5	4	15
TR2-SF	1	2	3	2	8
TR5-REF	1	1	2	1	5
TR5-SF	2	2	3	3	10
Summe (Bezogen auf das Feuerfesterzeugnis)	6	9	13	10	

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. **Tabelle 26** werden die visuellen Befunde zur Ansatzneigung (Ansatzintensität) mit den vier verschiedenen Rohmehlen auf den vier verschiedenen feuerfesten Erzeugnissen gegenübergestellt. Die vorhandenen Ansätze für jede Kombination Feuerfesterzeugnis/Rohmehl wurden visuell in ihrer Intensität auf einer Skala von 1 (fast kein Ansatz) bis 5 (intensivster beobachteter Ansatz) relativ bewertet. Aus den jeweils für die feuerfesten Erzeugnisse sowie für die verwendeten Rohmehle gebildeten Summen der Bewertungen ergibt sich, dass TR2-REF das Rohmehl ist, mit dem die Ansatzneigung im Klinkerbrand insgesamt am intensivsten war. Mit deutlichem Abstand folgen TR2-SF, TR5-SF und schließlich TR5-REF.

Auf dem feuerfesten Erzeugnis C (Magnesia-Schmelzspinell) wurde am meisten stabiler Ansatz gebildet, gefolgt von Erzeugnis D, Erzeugnis B (beide ähnlich) und am wenigsten auf Erzeugnis A.

1.6.2 Ergebnisse: Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Ansatzneigung

Die Untersuchung der Mechanismen der Ansatzbildung sowie die Untersuchung der Infiltration und der Korrosion der feuerfesten Erzeugnisse erfolgte an 16 polierten Anschliffen (**Bild 37**). Die Anzahl ergibt sich aus der Kombination der vier feuerfesten Erzeugnisse mit den vier verschiedenen Rohmehl-Gemischen nach den Bränden zur Herstellung der Laborklinker für die Untersuchungen der Zementeigenschaften in

AP 5 (VDZ). Die polierten Anschliffe stammen immer von der gleichen Position auf den Segmenten, auch wenn dabei nicht die Position mit der intensivsten Ansatzbildung beprobt wurde. So wurde gewährleistet, dass die im REM untersuchten Proben alle aus dem gleichen thermischen Bereich der Labor-Drehtrommel stammen. Dies ermöglicht die Vergleichbarkeit von Infiltration und Korrosion der verschiedenen Feuerfesterzeugnisse. Die Beurteilung der Infiltration und die Beschreibung der Korrosion erfolgte an den polierten Anschliffen mit dem REM.

Wie schon bei der visuellen Einschätzung der Ansatzintensitäten auf den vollständigen Oberflächen der geprüften Segmente (**Bild 33** bis **Bild 36**, **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**), sind Unterschiede in der Intensität der Ansatzbildung auch in der Gegenüberstellung der polierten Anschliffe (**Bild 37**) erkennbar, wobei die polierten Anschliffe wie erwähnt nur einen kleinen Ausschnitt der gesamten Segmentoberfläche darstellen.

Es bestätigt sich dennoch, dass die Ansatzbildung mit TR2 und TR2-SF im Vergleich zu TR5-REF und TR5-SF etwas intensiver ist. Ebenso bestätigt sich, dass die Ansatzintensität mit TR2-SF geringer ist als mit TR2-REF, mit TR5-SF jedoch höher als mit TR5-REF. Besonders deutlich wird dies in den REM-Abbildungen der Kontaktzonen (**Bild 38** bis **Bild 53**)).

In den fotografischen Abbildungen der polierten Anschliffe (**Bild 37**) sind die von Klinkerschmelze infiltrierten Bereiche der beiden Feuerfesterzeugnisse, die durchweg mit eisenarmen Rohstoffen hergestellt wurden (Erzeugnisse B und C) an einer dunkleren, bräunlichen Verfärbung der kontaktnahen Matrixbereiche erkennbar. Die infiltrierten Bereiche reichen erkennbar unregelmäßig tief in das Material und zeigen keine einheitlich tiefen Infiltrationsgrenzen. Insbesondere wird die Matrix gegenüber den größeren Körnungen vorseilend infiltriert.

Bei den beiden Feuerfesterzeugnissen mit eisenreicherer Magnesia (D) oder Gehalten an hercynitischem Spinell (A, D) sind die infiltrierten Bereiche visuell weniger gut erkennbar, weil diese Feuerfesterzeugnisse auch in den nicht-infiltrierten Bereichen bereits eine bräunliche Grundfärbung aufweisen.

Die im Weiteren gezeigten REM-Aufnahmen (BSE-Bilder) wurden mit dem Rückstreuелеlektronen-Detektor (BSE = BackScattered Electron) mit einer Anregungsspannung betrug 15 kV aufgenommen. Die BSE-Bilder zeigen die Oberkanten der Feuerfesterzeugnisse, an denen in unterschiedlichem Ausmaß Klinker anhaftet, und das unmittelbar darunter liegende Feuerfestmaterial, das hier meist von Klinkerschmelze infiltriert wurde. Da die Kontaktseite der Feuerfesterzeugnisse selbst im Maßstab der polierten Anschliffe oft sehr ungleichmäßig mit Klinker behaftet ist, wurden bei jeder der 16 Feuerfest-Rohmehl-Kombination mehrere REM-Aufnahmen manuell zusammengefügt ("gestitcht", unter Verwendung von Adobe Photoshop Elements), um die Intensität der Anhaftung über einen größeren Bereich der Oberfläche darstellen zu können, der typisch ist für die jeweilige Kombination auf Feuerfesterzeugnis und gebranntem Rohmehl-Gemisch.

Es wird angenommen, dass der auf der Feuerfest-Oberfläche fest anhaftende Klinker einen initialen Ansatz darstellt, also ein frühes Stadium der Entstehung einer Ansatzschicht auf dem Feuerfesterzeugnis anzeigt. Die zusammengesetzten BSE-Bilder dienen zur Beurteilung der lokalen Ansatzintensität an der festgelegten Position der Probennahme auf den Feuerfestsegmenten nach den Klinkerbränden. Im Gegensatz zu der visuellen Einschätzung der Ansatzintensität (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**) sind in den REM-Darstellungen auch sehr geringe Mengen an anhaftendem Klinker erkennbar, wobei hier natürlich nur ein kleiner Teil der Segmentoberfläche betrachtet werden kann.

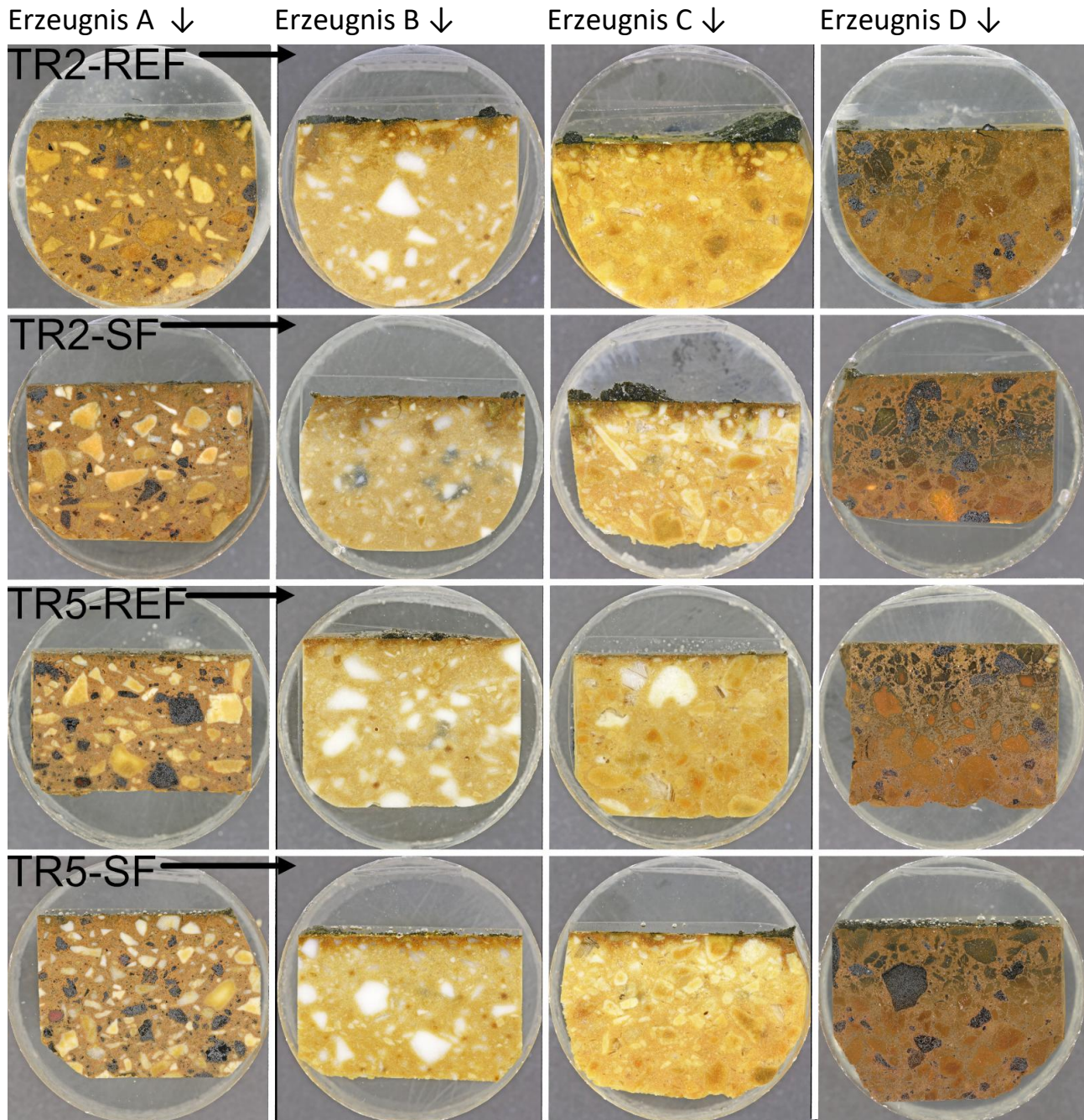


Bild 37 Zusammenstellung der polierten Anschliffe aus den Segmenten der vier Feuerfesterzeugnisse A-D nach den Klinkerbränden des AP4. Die Probennahme erfolgte an Schnittflächen senkrecht zur Oberfläche der feuerfesten Segmente (= Kontaktfläche zum rotierenden Klinker) in das Feuerfesterzeugnis hinein. Der Kontakt Feuerfest/Klinker befindet sich jeweils an der oberen Kante der eingebetteten Proben. Anhaftender Klinker erscheint dunkel und ist in den Abbildungen meist nur als dünner Film oder gar nicht zu erkennen. REM-Aufnahmen der Kontaktzonen werden in **Bild 38** bis **Bild 53** dargestellt. Die runden Kunstharzträger der Präparate haben jeweils einen Durchmesser von 30 mm.

Anhaftender Klinker sowie infiltrierte Klinkerschmelze erscheinen in den BSE-Aufnahmen hell bis weiß, weil Calcium durch seine im Vergleich zu Silizium und Aluminium hohe Ordnungszahl eine höhere Rückstreuungselektronen-Intensität bewirkt. Aus dem gleichen Grund erscheinen eisenhaltige Phasen (C_4AF und Fe-

haltige Spinelle im Feuerfesterzeugnis) hellgrau bis weiß, je nach Eisengehalt. In den Feuerfesterzeugnissen mit hercynitischen Spinellen oder eisenhaltiger Magnesit ist die Unterscheidung zwischen der infiltrierten Klinkerschmelze und eisenhaltigen Bestandteilen der Feuerfesterzeugnisse nicht immer eindeutig.

In **Tabelle 27** wird auf Basis der zusammengesetzten BSE-Bilder der Kontaktzonen (**Bild 38** bis **Bild 53**) die Intensität bewertet, mit der Klinker (TR2-REF, TR5-REF, TR2-SF und TR5-SF) auf den verschiedenen Feuerfesterzeugnissen bildet (initialer Ansatz). Die Intensität bezieht sich hier neben der Menge an anhaftendem Klinker auch auf die Intensität der Anbindung des initialen Ansatzes auf dem Feuerfesterzeugnis. Die Anbindung reicht von locker aufliegend bis keramisch gebunden. Die Bewertung erfolgt visuell.

In **Tabelle 27** bestätigt sich im Wesentlichen die visuelle Einschätzung der Ansatzintensität auf den vollständigen Segmenten (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Die Ansatzintensität ist im Klinkerbrand mit TR2-REF deutlich intensiver als mit TR5-REF (beide ohne Aschedotierung). Es bestätigt sich zudem, dass die Ansatzintensität mit TR2-SF im Vergleich zu TR2-REF leicht abnimmt, insbesondere in der Dicke der Schicht, während sie mit TR5-SF im Vergleich zu TR5-REF deutlich zunimmt. Besonders in der rasterelektronenmikroskopischen Betrachtung der polierten Aschliffe der Proben nach dem Klinkerbrand mit TR5-SF zeigt sich oft eine sehr dünne, aber aushaltende Ansatzschicht. Insgesamt sind die Ansätze nach den Bränden mit den Fluffasche-dotierten Rohmehlen tendenziell geringer in der Mächtigkeit, dafür aber flächendeckender und besser keramisch an das Feuerfestmaterial angebunden. Sowohl makroskopisch als auch rasterelektronenmikroskopisch wurde auf dem Feuerfesterzeugnis C die intensivste Ansatzbildung festgestellt.

Tabelle 27 Intensität der Bildung von initialem Ansatz auf einer relativen Skala von 0 (ohne Ansatz) bis 5 (intensivster beobachteter Ansatz) auf Basis der BSE-Bilder der Kontaktzonen (**Bild 38** bis **Bild 53**).

Ansatz mit	Erzeugnis A	Erzeugnis B	Erzeugnis C	Erzeugnis D	Summe (Klinker-bezogen)
TR2-REF	2	4	4	3	13
TR5-REF	1	3	1	0	5
TR2-SF	3	2	4	1	10
TR5-SF	3	2	4	5	14
Summe (FF-bezogen)	11	12	13	9	

Klinkerbrand 1: TR2-REF

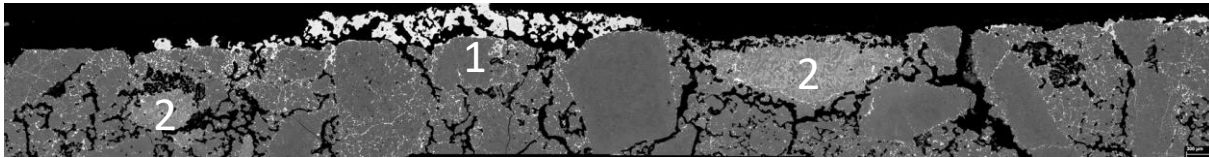


Bild 38 TR2-REF / Erzeugnis A. Bildbreite: 13,5 mm. Geringer Ansatz, schwach ausgeprägte Bindung zwischen Ansatz und Feuerfestmaterial. Hercynitischer Spinell ist in Richtung Kontakt zum Klinker korrodiert (2).

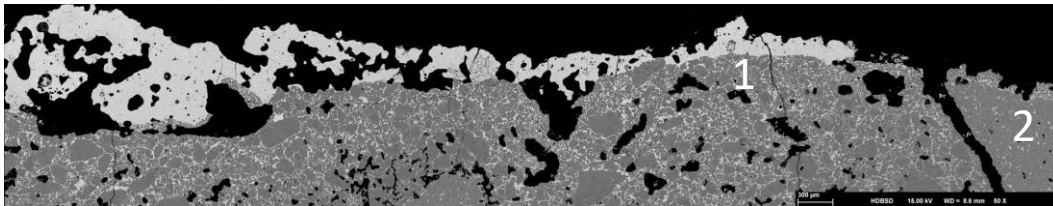


Bild 39 TR2-REF / Erzeugnis B. Bildbreite: 9 mm. Ausgeprägte Ansatzbildung, teilweise mit intensiver Bindung zum Feuerfestmaterial (1).

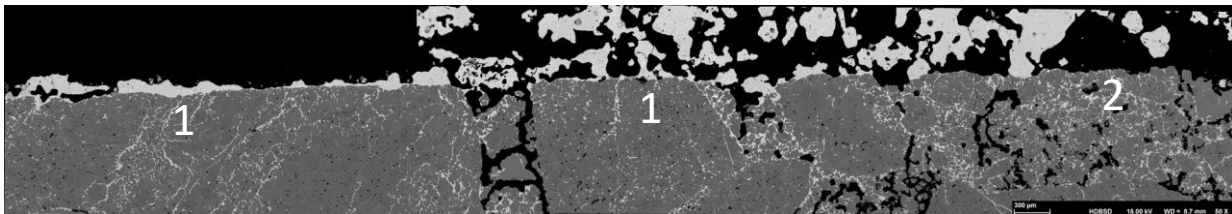


Bild 40 TR2-REF / Erzeugnis C. Bildbreite: 10 mm. Ausgeprägte Ansatzbildung, intensiver Kontakt, insbesondere auf größeren Magnesiakörnern (1), weniger intensiv auf der Matrix (2).

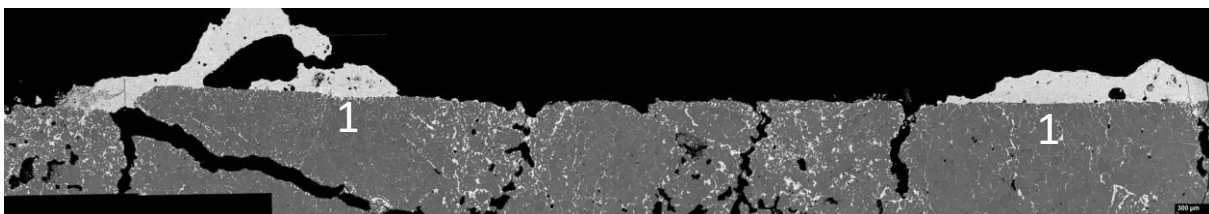


Bild 41 TR2-REF / Erzeugnis D. Bildbreite: 10 mm. Ansatzbildung nur lokal, dann aber sehr intensiv und bevorzugt auf größeren Magnesiakörnern

Klinkerbrand 2: TR5-REF

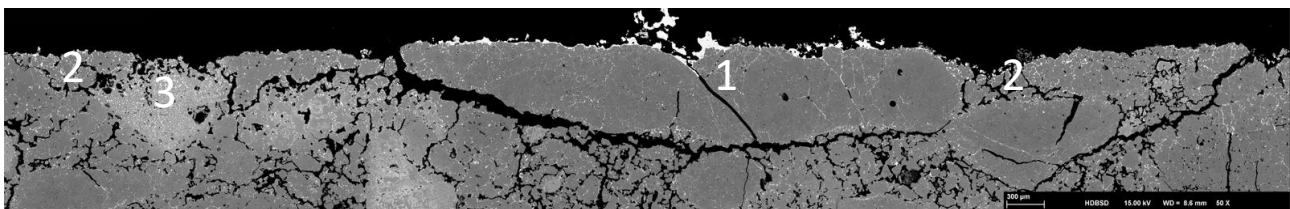


Bild 42 TR5-REF / Erzeugnis A. Bildbreite: 10 mm. Sehr wenig Ansatz aber intensive „Benetzung“ auf einem Magnesia-Grobkorn (1). Kein Ansatz auf Matrix (2) oder Spinell (3). Deutliche Korrosion von Spinell (3) in Richtung Kontakt zum Klinker.

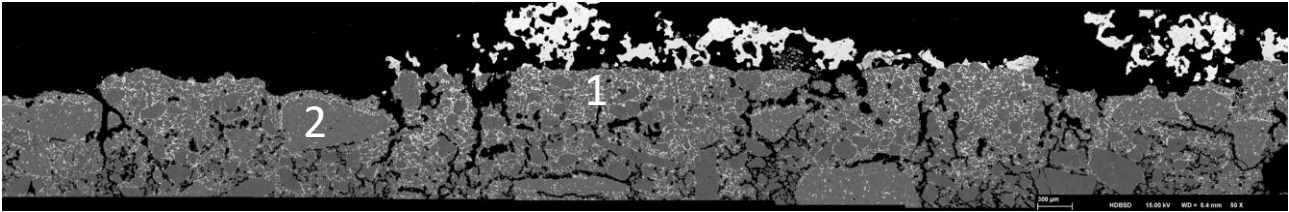


Bild 43 TR5-REF / Erzeugnis B. Bildbreite: 10,9 mm. Lokal vermehrter Ansatz aber nur wenige Berührungspunkte (1).

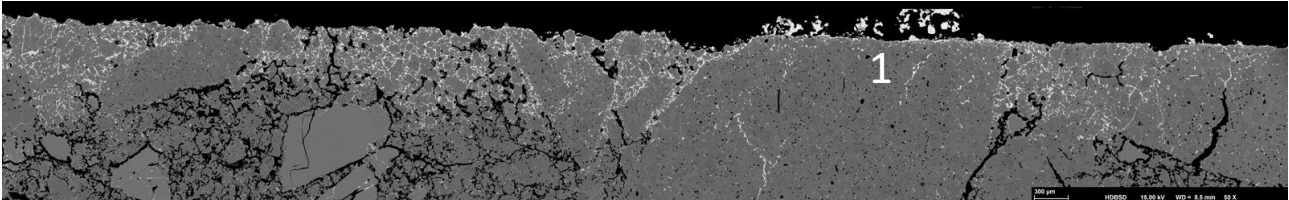


Bild 44 TR5-REF / Erzeugnis C. Bildbreite: 11,3 mm. Lokal auf einem Magnesia-Korn geringer Ansatz (1) aber wenige Berührungspunkte.

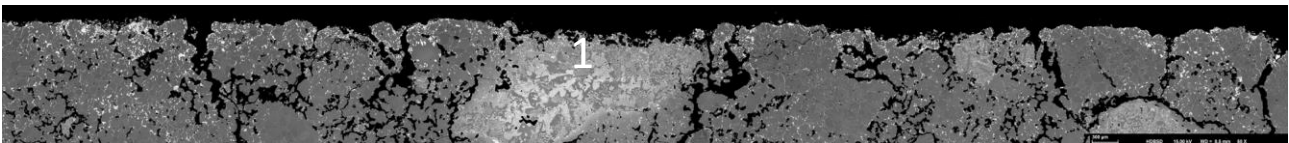


Bild 45 TR5-REF / Erzeugnis D. Bildbreite: 14,9 mm. Kein Ansatz erkennbar, Korrosion eines hercynitischen Spinnell-Korns am Kontakt zum Klinker (1).

Nach dem Klinkerbrand mit TR5-REF haftet auf den Anschliffen der Erzeugnissen A-D weniger Klinker als mit TR2-REF. Die Ansatzneigung mit TR5-REF ist im Bereich der polierten Anschliffe auf Erzeugnis B > A > C > D. Auf Erzeugnis B (**Bild 43**) haftet vermehrt Klinker, aber er ist nicht intensiv an das Feuerfestmaterial gebunden (wenige direkte Berührungspunkte). Im Bereich der Anschliffe befindet sich auf den Erzeugnissen A und C nur wenig Ansatz, auf Erzeugnis D praktisch kein Ansatz.

Klinkerbrand 3: TR2-SF

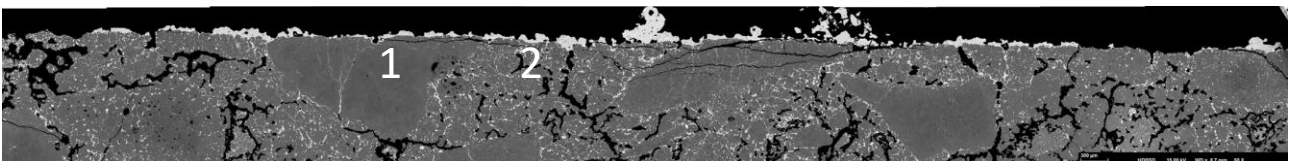


Bild 46 TR-SF / Erzeugnis A. Bildbreite: 13,7 mm. Sehr dünne aber fast durchgehende Ansatzschicht, die intensive Bindung mit dem Feuerfestmaterial zeigt, sowohl auf größeren Magnesiakörnern (1) als auch auf Matrixbereichen (2).

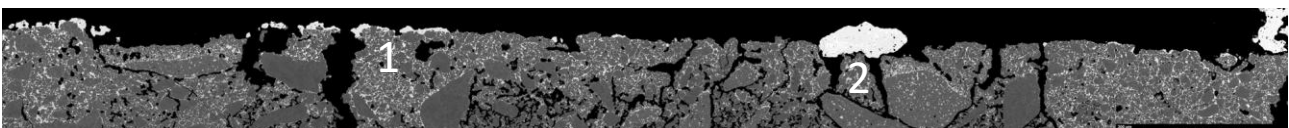


Bild 47 TR2-SF / Erzeugnis B. Bildbreite: 17,1 mm. Nur lokal Anhaftungen, meist sehr dünn aber mit intensiver Bindung (1). Einzelne größere Klinkerkörner liegen auf, sind aber wenig intensiv angebunden (2).

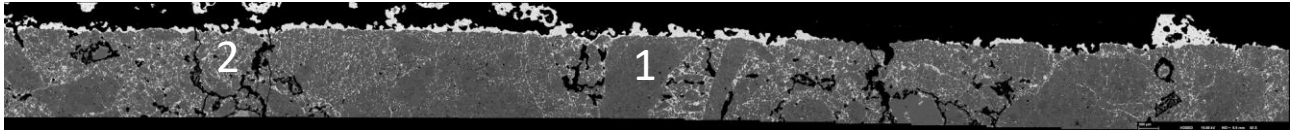


Bild 48 TR2-SF / Erzeugnis C. Bildbreite: 19,2 mm. Fast durchgehende und intensiv angebundene Ansatzschicht, die aber meist dünn ist. Sowohl auf größeren Magnesiakörnern (1) als auch auf Matrixbereichen (2)

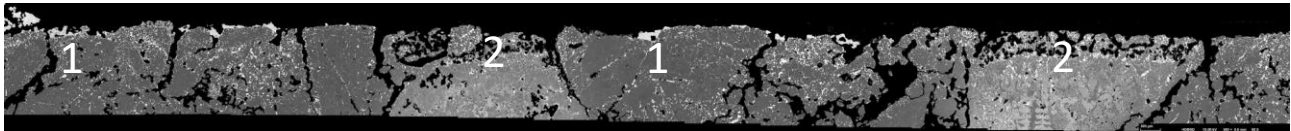


Bild 49 TR2-SF / Erzeugnis D. Bildbreite: 19,7 mm. Nur lokal Anhaftungen, sehr dünn, aber intensiv angebunden (1). Korrosion von hercynitischem Spinell am Kontakt zum Klinker (2).

Nach dem Klinkerbrand mit TR2-SF haftet auf den Anschliffen der Erzeugnisse A-D etwas weniger Klinker als mit TR2-REF, vor allem sind die Schichten dünner. Die Ansatzneigung mit TR5-REF ist auf Erzeugnis C > A > C > D. Die Schichten sind aber meist intensiv an das Feuerfestmaterial gebunden (keramische Bindung). Auf den Anschliffen der Erzeugnisse A und C befindet sich nur wenig Ansatz, auf Erzeugnis D kein Ansatz.

Klinkerbrand 4: TR5-SF

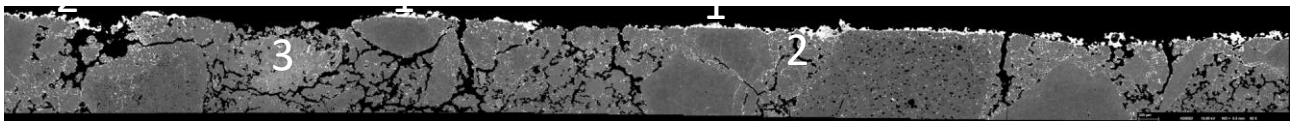


Bild 50 TR5-SF / Erzeugnis A. Bildbreite: 19,7 mm. Sehr dünne aber intensiv angebundene Ansatzschicht, bevorzugt auf größeren Magnesiakörnern (1), aber auch auf Matrix (2). Hercynitischer Spinell am Kontakt zum Klinker korrodiert (3).

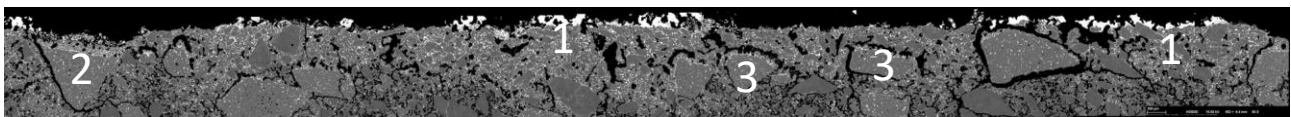


Bild 51 TR5-SF / Erzeugnis B. Bildbreite: 20,6 mm. Lokale Bildung einer dünnen Ansatzschicht (1). Korrosion von Spinellkörnern (2) am Kontakt und durch infiltrierende Klinkerschmelze (3).

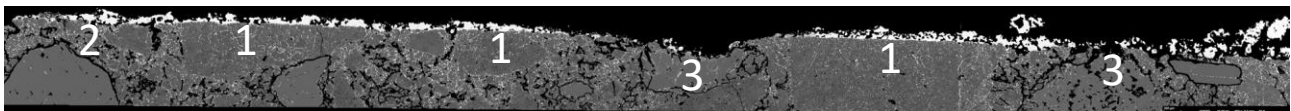


Bild 52 TR5-SF / Erzeugnis C. Bildbreite: 23,2 mm. Bildung einer intensiv haftenden, dünnen Ansatzschicht auf Magnesiakörnern (1) und Matrixbereichen (2). Über korrodierten Spinellkörnern (3) weniger oder nur locker gebundener Ansatz.

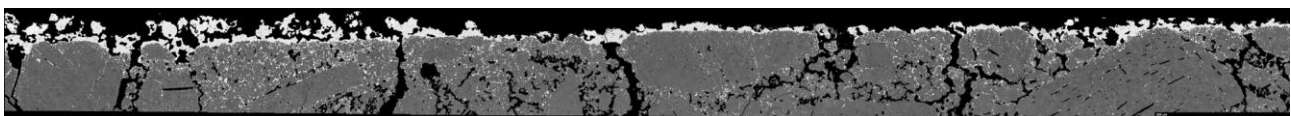


Bild 53 TR5-SF / Erzeugnis D. Bildbreite: 21,8 mm. Durchgehende und intensiv angebundene Ansatzschicht

Nach dem Klinkerbrand mit TR5-SF haftet auf den Anschliffen der Erzeugnisse A-D deutlich mehr Klinker als mit TR5-REF. Die Schichtdicken sind zwar gering, aber die Bindung an das Feuerfestmaterial ist meist sehr fest. Nur auf Erzeugnis B (**Bild 51**) haftet der Klinker etwas lockerer. Die Ansatzneigung mit TR5-REF ist auf Erzeugnis D > C > A > B.

1.6.3 Ergebnisse: Infiltration der Feuerfesterzeugnisse

In **Bild 54** bis **Bild 57** sind mit dem Rasterelektronenmikroskop erstellte Profile dargestellt, die von der Oberfläche der feuerfesten Erzeugnisse (Klinkerkontakt) aus in das Material führen. Sie zeigen die infiltrierte Zone der feuerfesten Erzeugnisse von der Kontaktzone bis zur Infiltrationsgrenze und darüber hinaus. Wie bei der Dokumentation der Kontaktzonen (Ansatzbildung) wurden die Profile aus mehreren Einzelaufnahmen zusammengefügt („gestitcht“). Der infiltrierte Bereich ist in den Profilen dadurch erkennbar, dass die erstarrte Klinkerschmelze aufgrund ihres Gehalts an CaO und Fe₂O₃ in den Rückstreuелеlektronenbildern (BSE-Bilder) deutlich heller (hellgrau bis weiß) erscheint als das MgO-basierte Material der feuerfesten Erzeugnisse. Bei den feuerfesten Erzeugnissen, die eisenhaltige Magnesia und/oder eisenhaltigen=hercynitischen Spinell schon als Rohstoff enthalten, ist die Definition der Infiltrationsgrenze teilweise weniger gut definiert und die Angaben der Infiltrationstiefe mit einer größeren Unsicherheit behaftet.

Die Infiltration ist am Kontakt zum Klinker allgemein am intensivsten, auch aufgrund der Temperatur, die am Kontakt zum rotierenden Klinker am höchsten ist und mit zunehmender Infiltrationstiefe abnimmt.

Die Infiltrationsgrenzen (Infiltrationstiefen) innerhalb eines Erzeugnisses bilden grundsätzlich keine ebene „Fronten“, sondern sie variieren lokal im Bereich um mehrere Millimeter. Matrixbereiche werden in der Regel leichter bzw. tiefer infiltriert als die größeren Magnesia- und Spinellkörnungen. Ursache sind die zahlreichen Korngrenzen in der feinkörnigen Matrix, entlang derer die infiltrierende Klinkerschmelze leichter vordringen kann sowie die höhere Porosität der Matrix. Die in den BSE-Bildern visuell erkennbaren Infiltrationsgrenzen wurden daher durch gestrichelte Linien visuell gemittelt. So werden klare Tendenzen zwischen den verschiedenen Erzeugnissen und mit den in den Klinkerbränden verwendeten Rohmehlen erkennbar. Die Infiltrationstiefen werden in **Tabelle 28** zusammengefasst.

Tabelle 28 Visuelle Abschätzung der Infiltrationstiefen der Klinkerschmelzen in den feuerfesten Erzeugnissen A bis D (in **Bild 54** bis **Bild 57**) nach den Klinkerbränden mit verschiedenen Rohmehlen (Angaben in mm).

Infiltrationstiefen /mm	Erzeugnis A	Erzeugnis B	Erzeugnis C	Erzeugnis D	Summe (Rohmehl-bezogen)
TR2-REF	5,9	5,5	4,6	7,4	23,5
TR5-REF	1,9	2,8	0,8	5,8	11,3
TR2-SF	7,5	5,3	4,9	9,4	27,0
TR5-SF	4,3	4,1	2,3	7,5	18,2
Summe (Feuerfest-bezogen)	19,6	17,7	12,6	30,1	

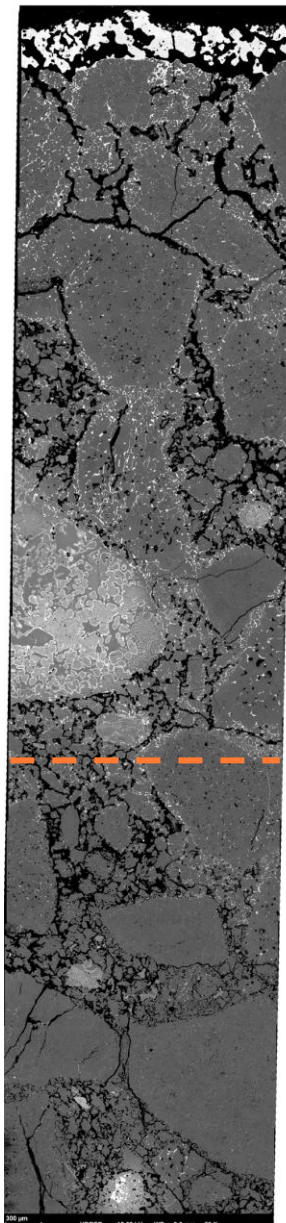
Die visuelle Abschätzung der Infiltrationstiefen (**Bild 54** bis **Bild 57** und **Tabelle 28**) zeigt deutlich, dass die Infiltrationsneigung der aus dem technischen Rohmehl TR2-REF entstehenden Klinkerschmelze höher ist als

die Klinkerschmelze aus dem technischen Rohmehl TR5-REF. Mit dem Zusatz an SF erhöht sich die Infiltrationsneigung der Klinkerschmelze aus TR2-SF leicht, für die Klinkerschmelze aus TR5-SF jedoch beträchtlich.

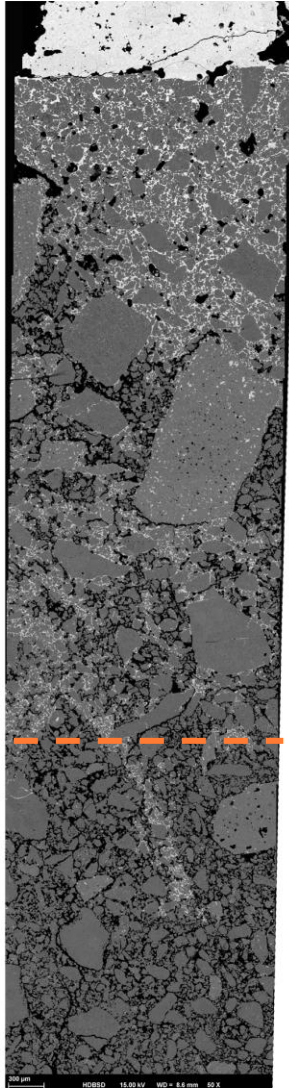
Mit Bezug auf die feuerfesten Erzeugnisse wurde Erzeugnis D deutlich tiefer infiltriert als die anderen Erzeugnisse. Es folgen die Erzeugnisse A und B, die in Summe ähnlich tief infiltriert wurden. Die Infiltration des Erzeugnisses C fiel am geringsten aus (**Tabelle 28**).

Klinkerbrand 1: TR2-REF

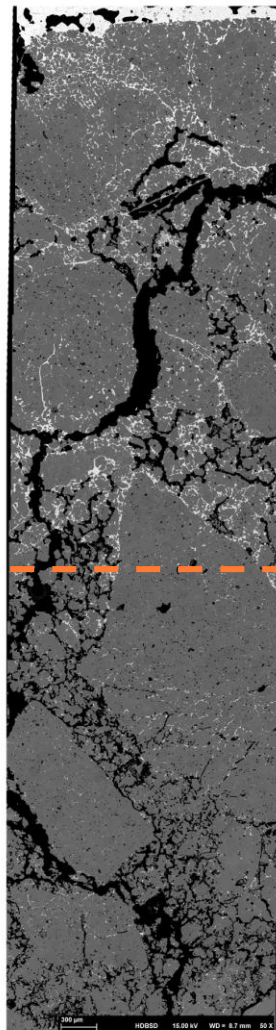
Erzeugnis A



Erzeugnis B



Erzeugnis C



Erzeugnis D

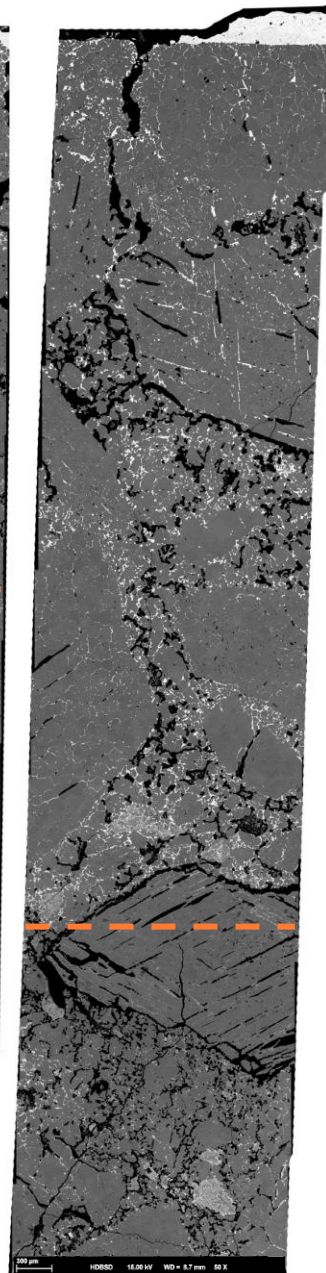
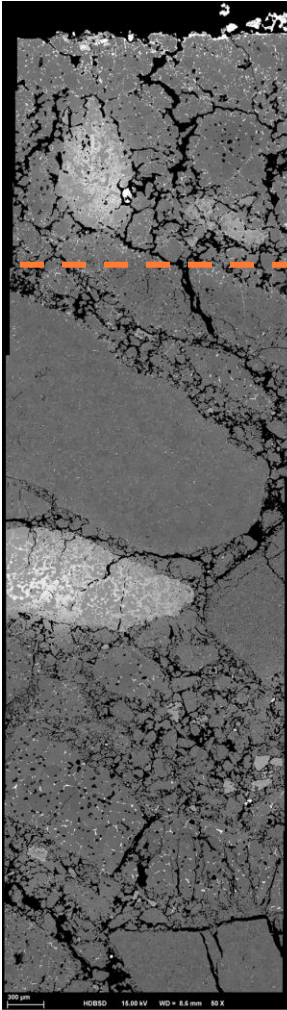


Bild 54

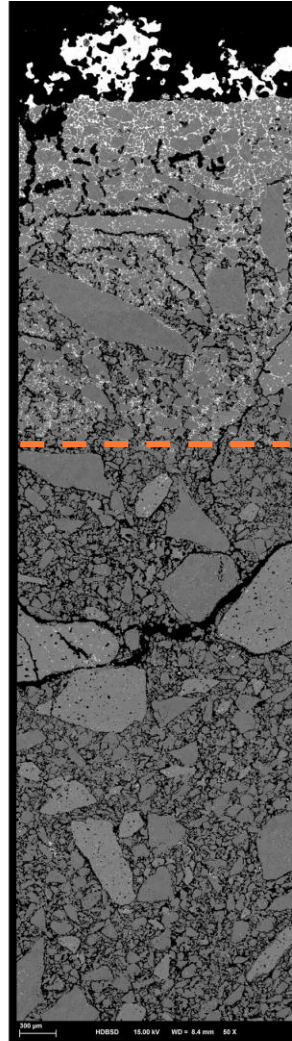
Infiltrationsprofile der Erzeugnisse A-D nach den Klinkerbränden mit TR2-REF. Die gestrichelte Linie zeigt die Infiltrationsgrenze, wobei diese aufgrund lokal verschiedener Gefügeeigenschaften nicht wirklich gerade verläuft. Die gestrichelten Linien mitteln den Verlauf der Infiltrationsgrenze visuell. Die Infiltrationstiefen können **Tabelle 28** entnommen werden.

Klinkerbrand 2: TR5-REF

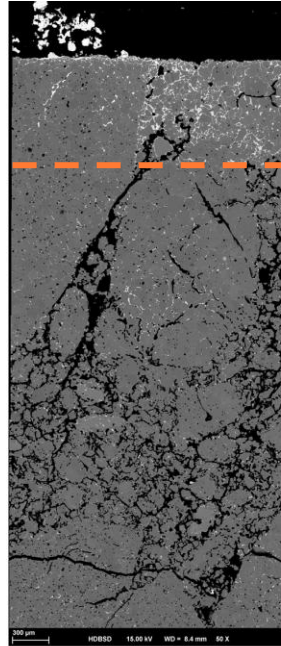
Erzeugnis A



Erzeugnis B



Erzeugnis C



Erzeugnis D

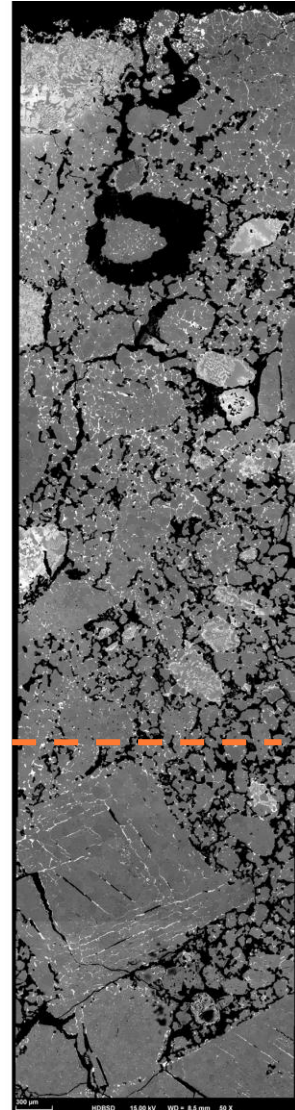
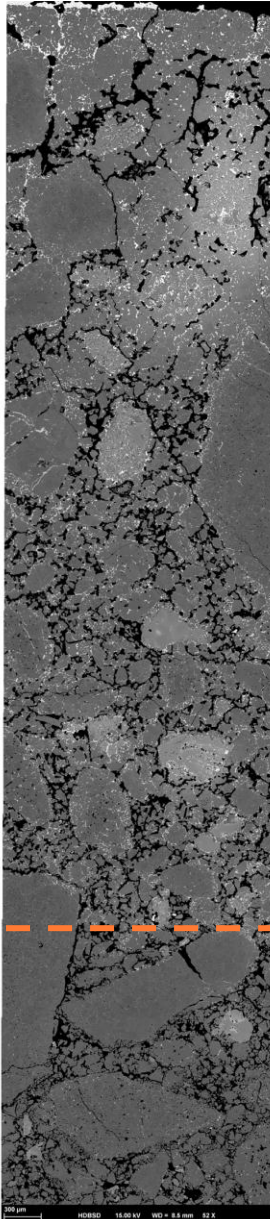


Bild 55

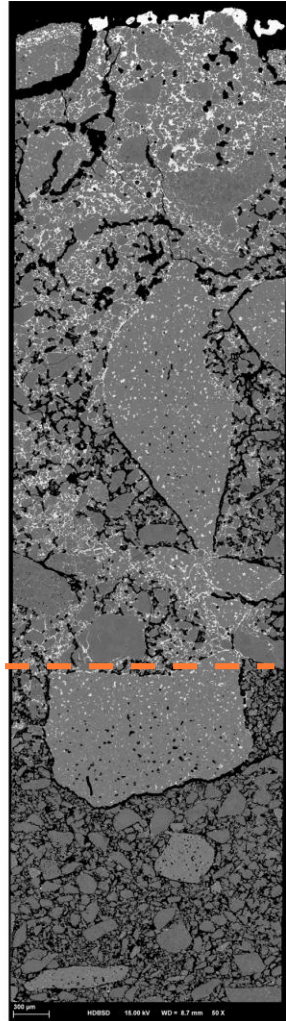
Infiltrationsprofile der Erzeugnisse A-D nach den Klinkerbränden mit TR5-REF. Die gestrichelte Linie zeigt die Infiltrationsgrenze, wobei diese aufgrund lokal verschiedener Gefügeeigenschaften nicht wirklich gerade verläuft. Die gestrichelten Linien mitteln den Verlauf der Infiltrationsgrenze visuell. Die Infiltrationstiefen können **Tabelle 28** entnommen werden.

Klinkerbrand 3: TR2-SF

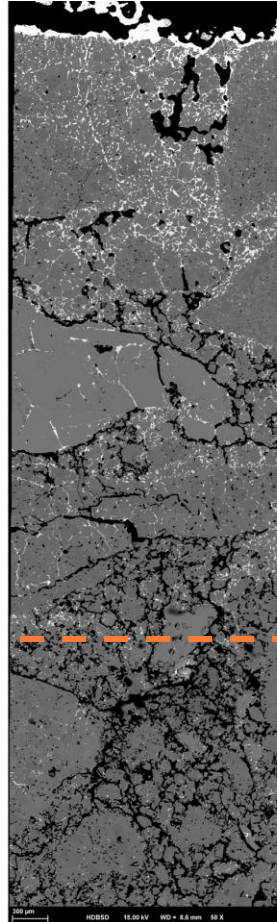
Erzeugnis A



Erzeugnis B



Erzeugnis C



Erzeugnis D

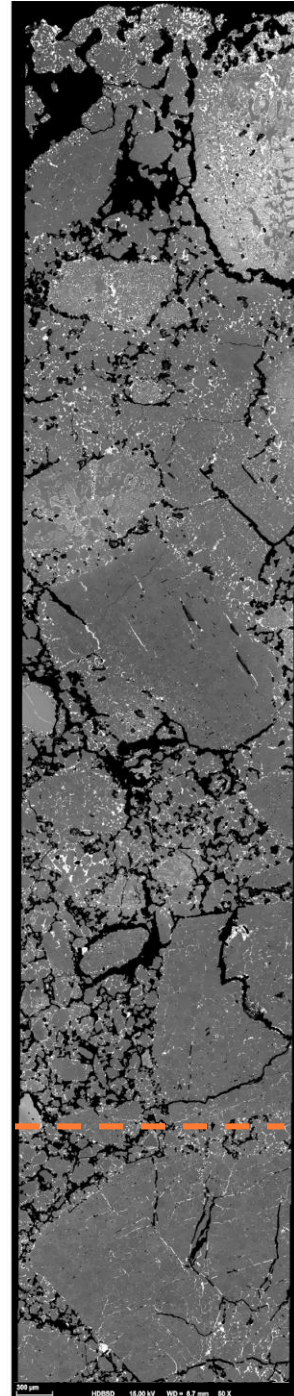
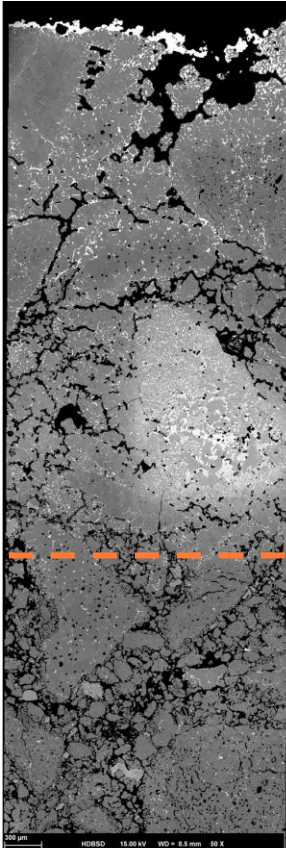


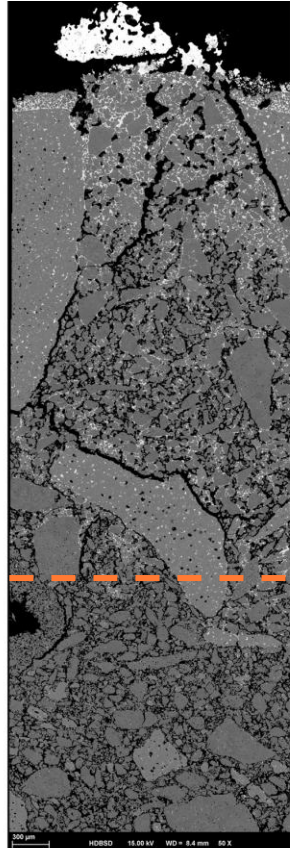
Bild 56 Infiltrationsprofile der Erzeugnisse A-D nach den Klinkerbränden mit TR2-SF. Die gestrichelte Linie zeigt die lokale Infiltrationsgrenze, wobei diese aufgrund lokal verschiedener Gefügeeigenschaften nicht gerade verläuft. Die gestrichelten Linien mitteln den Verlauf der Infiltrationsgrenze visuell. Die Infiltrationstiefen können **Tabelle 28** entnommen werden.

Klinkerbrand 4: TR5-SF

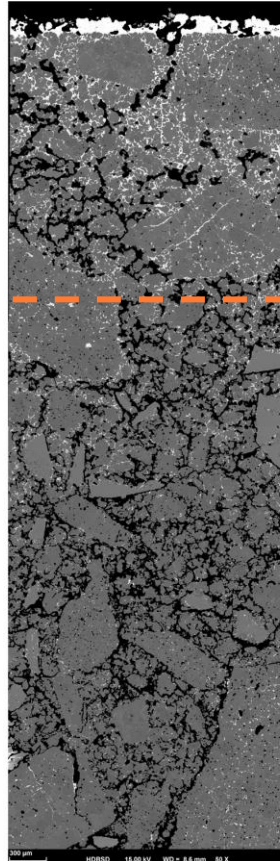
Erzeugnis A



Erzeugnis B



Erzeugnis C



Erzeugnis D

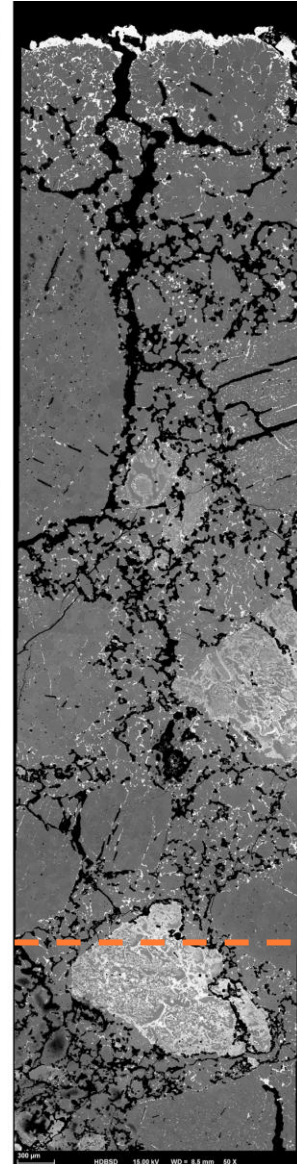


Bild 57 Infiltrationsprofile der Erzeugnisse A-D nach den Klinkerbränden mit TR5-SF. Die gestrichelte Linie zeigt die lokale Infiltrationsgrenze, wobei diese aufgrund lokal verschiedener Gefügeeigenschaften nicht gerade verläuft. Die gestrichelten Linien mitteln den Verlauf der Infiltrationsgrenze visuell. Die Infiltrationstiefen können **Tabelle 28** entnommen werden.

1.6.4 Ergebnisse: Korrosion der Feuerfesterzeugnisse (FE 1, FGF)

Korrosion im Sinne einer Verminderung der Dicke der Prüfkörper (Segmente) fand während der Klinkerbrand nicht statt. Korrosionserscheinungen wurden rasterelektronenmikroskopisch und mit energiedispersiver Mikroanalyse (REM/EDX) an den polierten Anschliffen (**Bild 37**) festgestellt und beschrieben. Die Untersuchungen umfassten auch die Ansatzschicht (wenn vorhanden) und das darunter befindliche, infiltrierte Feuerfestmaterial. Über die Mikroanalytik ließen sich die Korrosionsmechanismen im Zusammenspiel mit den infiltrierenden Klinkerschmelzen beschreiben.

Durch die Infiltration von Klinkerschmelze wurden in der Matrix Sinterprozesse beschleunigt, insbesondere im kontaktnahen Bereich und im Zusammenspiel mit hier vorliegenden hohen Temperaturen. Durch die intensivierte Sinterung und der damit verbundenen Schwindung konnten sich Risse bilden, die nur zum Teil von der Klinkerschmelze infiltriert wurden. Auf der Basis der zusammengesetzten Bilder der Kontaktzonen (**Bild 38** bis **Bild 53**) erfolgte eine visuelle Bewertung (**Tabelle 29**) der Sinterintensität im kontaktnahen Bereich der Feuerfesterzeugnisse. Während sich die in der Tabelle aufsummierten Sinterintensitäten in Abhängigkeit vom gebrannten Rohmehl sehr ähnlich sind, bestehen deutliche Unterschiede für die Sinteraktivität der verschiedenen Feuerfesterzeugnisse. Das bedeutet, die Zusammensetzung der Feuerfesterzeugnisse spielt eine größere Rolle in Bezug auf die Sinterintensität als die Zusammensetzung der primär infiltrierenden Klinkerschmelze, die für alle Erzeugnisse gleich ist. Die Sinteraktivität verringert sich in der Reihenfolge der Erzeugnisse $D > B > A \gg C$. Erzeugnis C zeigt im Vergleich zu den drei anderen Erzeugnissen deutlich weniger Sinterreaktivität.

Tabelle 29 Visuelle Bewertung der Sinterschwindung in den kontaktnahen, infiltrierten Bereichen der Feuerfesterzeugnisse von schwach (1) bis sehr stark (5).

Schwindung mit	Erzeugnis A	Erzeugnis B	Erzeugnis C	Erzeugnis D	Summe (Klinker)
TR2-REF	3	2	2	4	13
TR5-REF	3	4	1	3	11
TR2-SF	2	4	1	4	11
TR5-SF	3	3	1	4	11
Summe FF	11	13	5	15	

Parallel zur Sinteraktivität wurde in Folge der Infiltration chemische Korrosion in den feuerfesten Erzeugnissen Korrosion ausgelöst. Diese umfasst eine gering-intensive Auflösung von Periklas aus der Matrix der basischen Feuerfesterzeugnisse und die Reaktion der verschiedenen Spinellphasen in den feuerfesten Erzeugnissen A-D. Die Korrosion beschränkt sich auf den unmittelbaren Kontakt zum Klinker sowie die kontaktnahen, infiltrierten Bereiche. Hier liegen auch die höchsten Temperaturen vor (nahe 1450 °C). Mit zunehmender Tiefe verringert sich die Intensität der Infiltration von Klinkerschmelze, die Temperatur nimmt ab und die Korrosionserscheinungen verschwinden.

Die Spinellphasen, die den MgO-basierten Feuerfesterzeugnissen zur Steigerung der Gefügeflextibilität zugesetzt werden (MA-Spinell als Sinter- oder Schmelzqualität, hercynitischer Spinell) reagieren mit der Klinkerschmelze und korrodieren hierbei. Die Reaktionen finden statt sowohl am direkten Kontakt der Spinellkörner zum Klinker, aber auch im infiltrierten Bereich der Feuerfesterzeugnisse. Hierbei wird gut erkennbar zusätzliche Schmelze gebildet, welche die Zusammensetzung der infiltrierenden Klinkerschmelze modifiziert. Bei der Reaktion von hercynitischen Spinellvarietäten entsteht eine besonders eisenreiche Schmelze (Erzeugnisse A und D, z. B. **Bild 61**). Bei der Abkühlung kristallisierten aus dieser modifizierten Klinkerschmelzen Calciumferrit (C_4AF), Belit und nur untergeordnet auch calciumaluminatische Phasen. Calciumferritische Schmelzen werden als förderlich zur Ansatzbildung angesehen.

Magnesium-Aluminium-Spinell in den Erzeugnissen B und C reagiert ebenfalls mit der Klinkerschmelze am Kontakt oder der kontaktnahen Infiltrationszone. Dabei entstehen sehr aluminiumreiche Schmelzen und bei deren Abkühlung kristallisieren calciumaluminatische Phasen, Belit und nur untergeordnet auch

Calciumferrit (C_4AF) über den Eisenanteil der Klinkerschmelze (z.B. **Bild 67**). Die calciumaluminatischen Phasen lassen sich auf Basis der durchgeführten EDX-Messungen nicht so ohne weiteres den aus der Literatur bekannten Calciumaluminaten zuordnen. Grundsätzlich passen die gemessenen Zusammensetzungen zu den Phasen Tricalciumaluminat (C_3A) und Mayenit ($C_{12}A_7$). Aber die EDX-Analysen zeigen, dass die beiden Phasen nicht in reiner Form vorliegen. Es werden immer Fremdionen analysiert, insbesondere Fe_2O_3 und MgO , für die eine beträchtliche Kompatibilität in den Kristallstrukturen von C_3A und $C_{12}A_7$ besteht, aber auch SiO_2 , welches insbesondere in C_3A eigentlich nicht kompatibel ist. Natürlich kann aufgrund der geringen Größe der Kristalle auch Fremdanregung infolge der Eindringtiefe und der Ausbreitung des Elektronenstrahls stattfinden. Aber auch in größeren C_3A -Kristallen wurde auch SiO_2 in ähnlicher Größenordnung (~5 Gew.-%) analysiert, z.B. Spektrum 115 in **Bild 68**. Möglicherweise konnten solche hohen Mengen an Fremdkomponenten in den CA-Phasen aufgrund der hohen Kristallisationstemperaturen (nahe 1450 °C) in die Kristallgitter eingebaut werden.

Die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen für die einzelnen Feuerfesterzeugnisse zeigen die folgenden Seiten. Da die Variation der verschiedenen Klinkerschmelzen (Klinkerbrände 1-4) offenbar weniger Einfluss hat auf die Korrosion als die Eigenschaften/Zusammensetzung der Feuerfesterzeugnisse selbst, werden die Korrosionsprozesse beispielhaft an Klinkerbrand 1 beschrieben, bei dem die intensivste Infiltration und Ansatzbildung festgestellt wurde.

Klinkerbrand 1 – Erzeugnis A

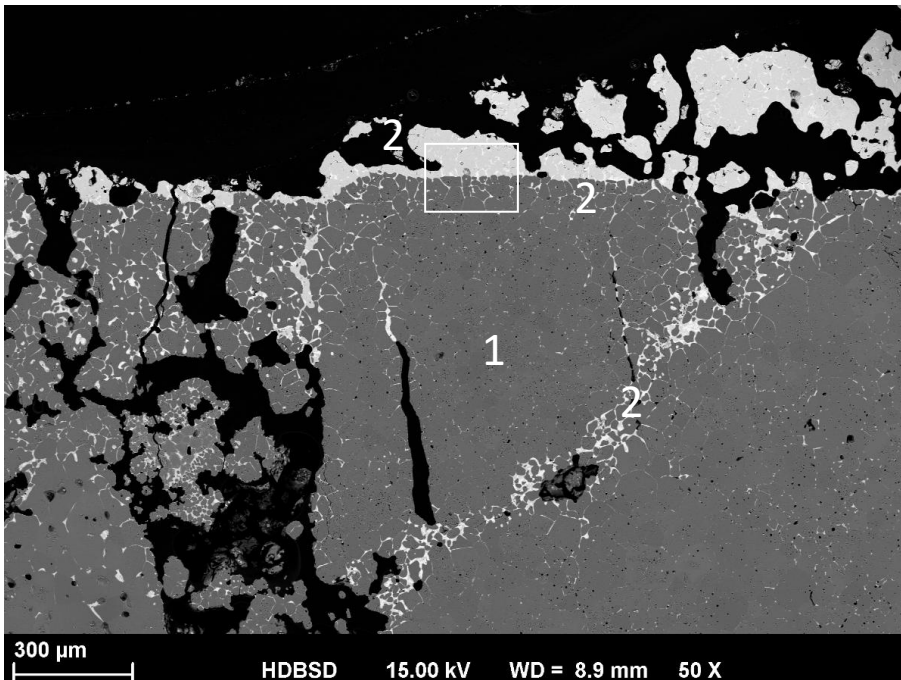
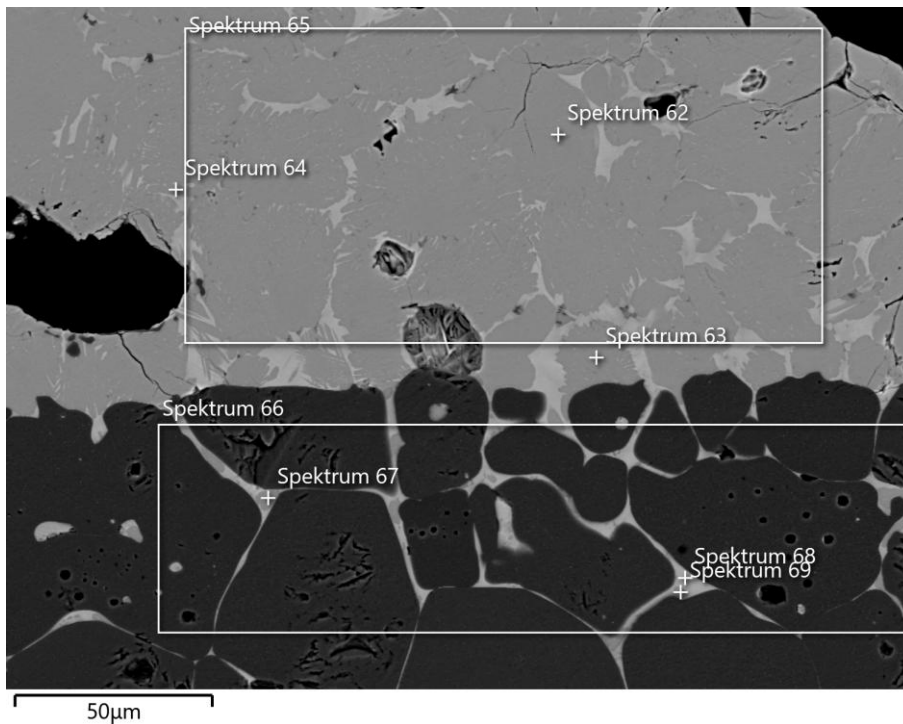


Bild 58 Erzeugnis A mit TR2-REF. Klinkeransatz auf Magnesiakorn (1) und Infiltration von Klinkerschmelze (2). Es werden bevorzugt sehr feine Risse und Zwickel der Matrix sowie Korngrenzen in randlichen Bereichen von Sintermagnesia infiltriert. Der Rahmen markiert den Bereich in **Bild 59**.



Location	Spektrum 62	Spektrum 63	Spektrum 64	Spektrum 65	Spektrum 66	Spektrum 67	Spektrum 68	Spektrum 69
Phase	Belit	Belit	Belit	Rechteck	Rechteck	Belit	C4AF	Belit+MgO
Al ₂ O ₃	1,2	1,3	0,9	3,7	1,6	1,7	15,8	4,1
SiO ₂	33,3	33,2	33,6	29,7	0,9	32,4	4,1	22,1
TiO ₂							1,3	
CaO	64,1	64,1	64,2	62,0	4,3	63,7	46,4	47,2
Fe ₂ O ₃	0,9	1,1	1,0	3,6	2,8	1,8	27,9	5,9
MgO	0,4	0,3	0,2	1,0	90,4	0,4	2,9	20,7
MnO							1,7	
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bild 59 Erzeugnis A mit TR2-REF. Vergrößerte Darstellung der Kontaktzone zwischen Klinkeransatz und Feuerfesterzeugnis und Ergebnisse der durchgeführten EDX-Analysen. Der Klinker haftet fest auf der Unterlage in Folge der Infiltration von Klinkerschmelze. MgO-Kristallite der Sintermagnesia wurden im kontaktnahen Bereich leicht angelöst. Dadurch öffneten sich entlang von Korngrenzen Fugen zwischen den Kristalliten, welche von Klinkerschmelze infiltriert wurden. Als Kristallite der infiltrierten Klinkerschmelze wurden C₄AF und Belit festgestellt.

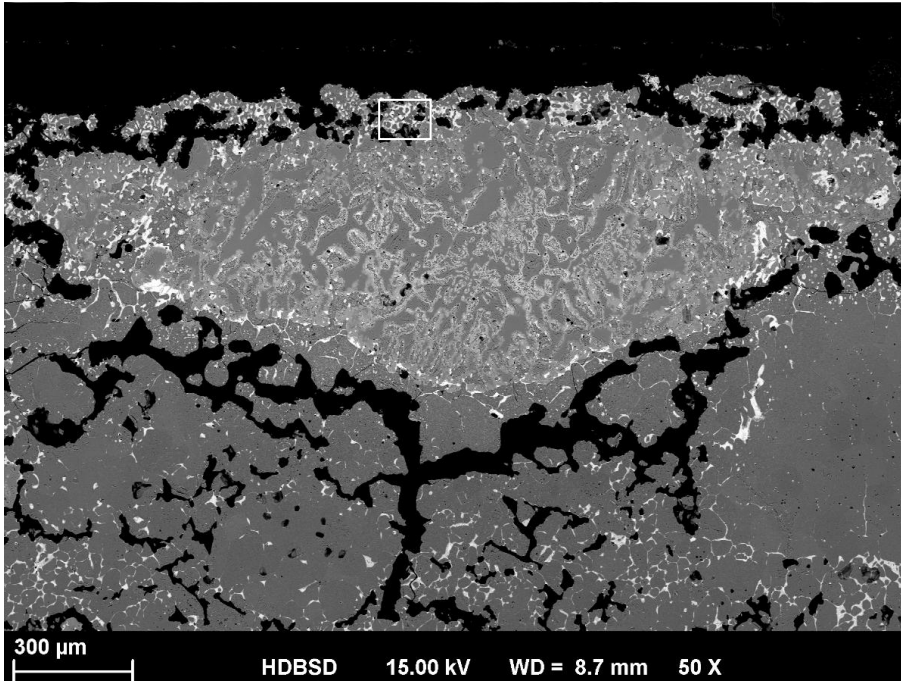
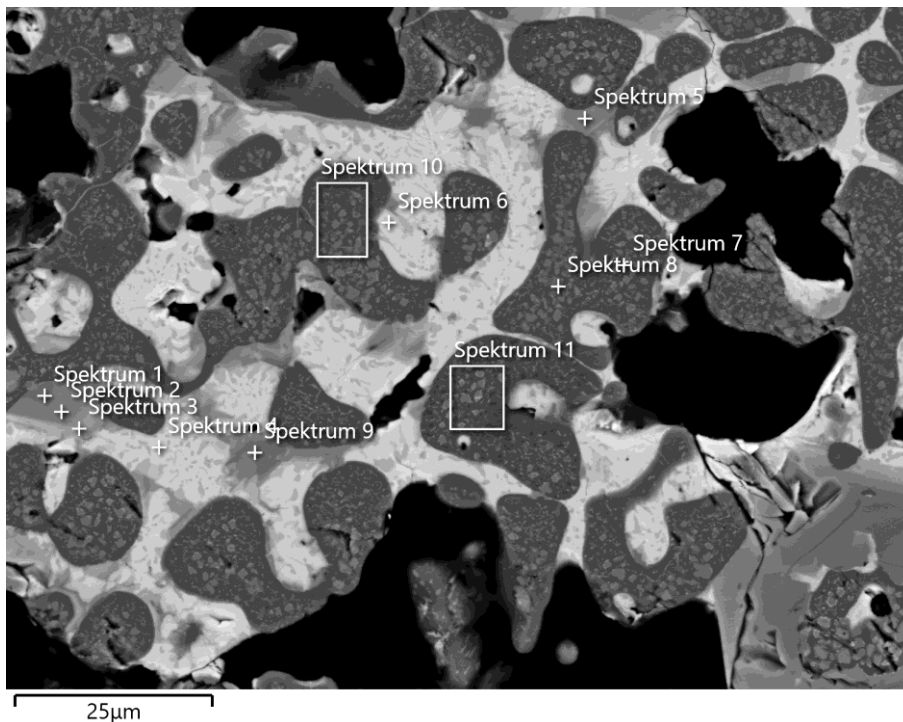
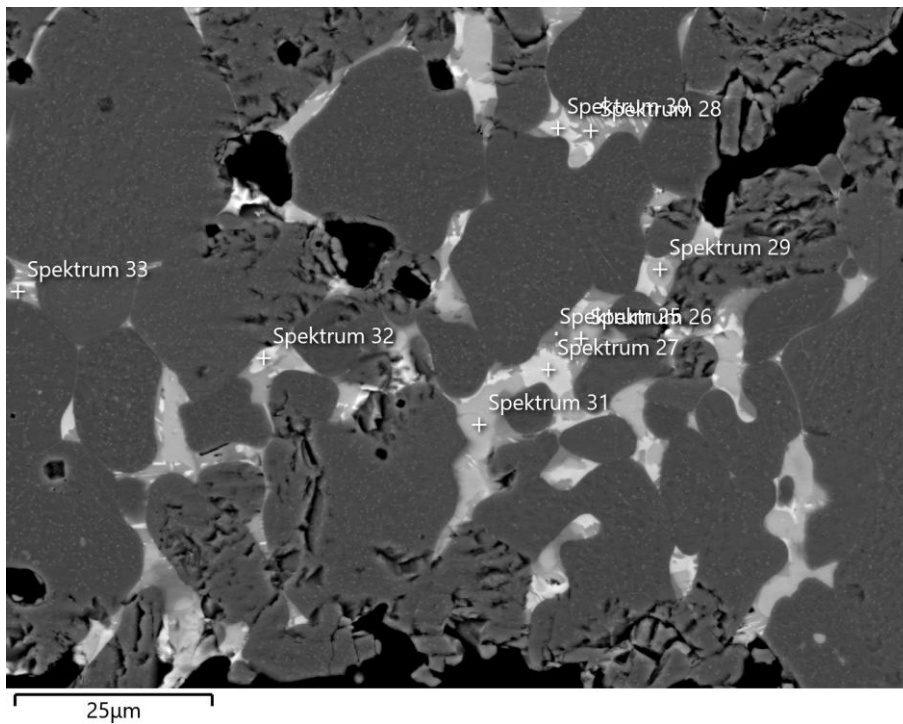


Bild 60 Erzeugnis A mit TR2-REF. Ein hercynitisches Spinellkorn wurde am Kontakt zum Klinker korrodiert, ein Klinkeransatz hat sich hier nicht gebildet. Der eingezeichnete Rahmen markiert den Bereich von **Bild 61**.



Location	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7	Spektrum 8	Spektrum 9	Spektrum 10	Spektrum 11
Phase	Spinell	Spinell	Spinell	C4AF	Spinell	C4AF	Magnesia	Spinell	Spinell	MgO + Spl	MgO + Spl
Al ₂ O ₃	56,8	52,4	35,1	16,8	52,2	17,5	3,2	33,6	56,9	10,9	5,7
SiO ₂			4,3	5,6		7,4					
TiO ₂				0,7	0,2	0,5					
CaO	0,3	0,4	6,6	45,7	0,5	47,5	0,2	0,2	0,9	0,4	0,3
Fe ₂ O ₃	16,7	20,9	32,1	29,7	20,6	25,5	6,3	10,9	15,4	7,0	7,0
MgO	26,3	25,8	21,5	1,1	26,0	1,2	90,4	55,3	26,9	81,7	87,0
MnO		0,5	0,5	0,5	0,5	0,4					
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

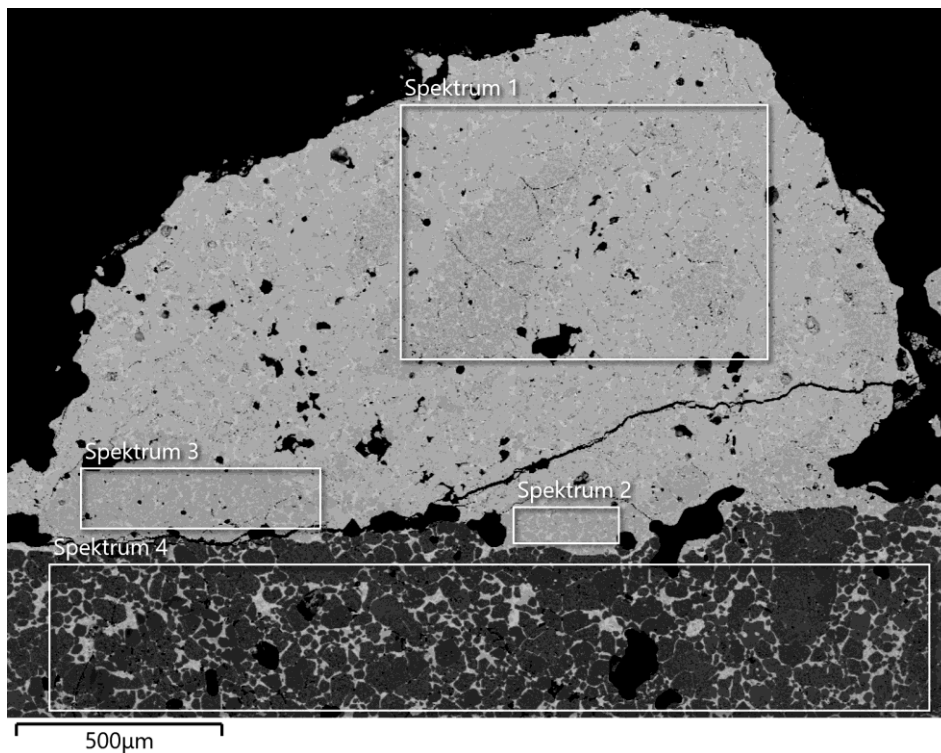
Bild 61 Erzeugnis A mit TR2-REF. Vergrößerte Darstellung der Korrosionszone in **Bild 60** (hercynitisches Spinell-Grobkorn am Kontakt zum Klinker) und Ergebnisse der EDX-Analysen. Der korrodierte Bereich des Spinell-Grobkorns besteht aus inselförmigen Resten des Primär-Spinells (hercynitisch, Spektren 10, 11) und dazwischen auskristallisierter Klinkerschmelze. Bei der Kristallisation während der Abkühlung bildeten sich zoniert aufgebauter, sekundärer Spinell (Spektren 1-3, 5, 9) sowie intensiv (myrmekitisch) mit Belit verwachsene C₄AF-Kristalle (fast weiß erscheinende Phase in den myrmekitischen Bereichen, Belit erscheint hellgrau in den myrmekitischen Bereichen). Die große Menge an C₄AF deutet darauf hin, dass bei der Reaktion zwischen dem hercynitischen Spinell-Primärkorn mit dem calciumsilikatischen Klinker eine sehr eisenreiche Schmelzphase entstanden ist.



Location	Spektrum 25	Spektrum 26	Spektrum 27	Spektrum 28	Spektrum 29	Spektrum 30	Spektrum 31	Spektrum 32	Spektrum 33
Phase	Spinell	Belit	C4AF	Ca-Aluminat*	Belit	C4AF	Belit	C4AF	Ca-Aluminat*
Al ₂ O ₃	44,8	2,4	20,8	44,5	0,6	22,7	0,9	21,8	41,8
SiO ₂		30,8	3,6	5,8	31,4	4,7	31,2	3,3	5,5
TiO ₂	0,5		3,8	0,4		1,9		2,7	
CaO	0,5	61,7	45,1	39,5	62,7	45,8	62,9	45,1	38,8
Fe ₂ O ₃	13,8	0,8	24,5	6,6	0,6	21,3		24,0	8,1
MgO	40,0	1,0	1,5	3,4	0,6	3,2	0,4	2,5	5,8
MnO	0,4		0,7			0,4		0,6	
K ₂ O		0,3							
Na ₂ O		0,8			0,8		1,0		
P ₂ O ₅		2,3			3,4		3,6		
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

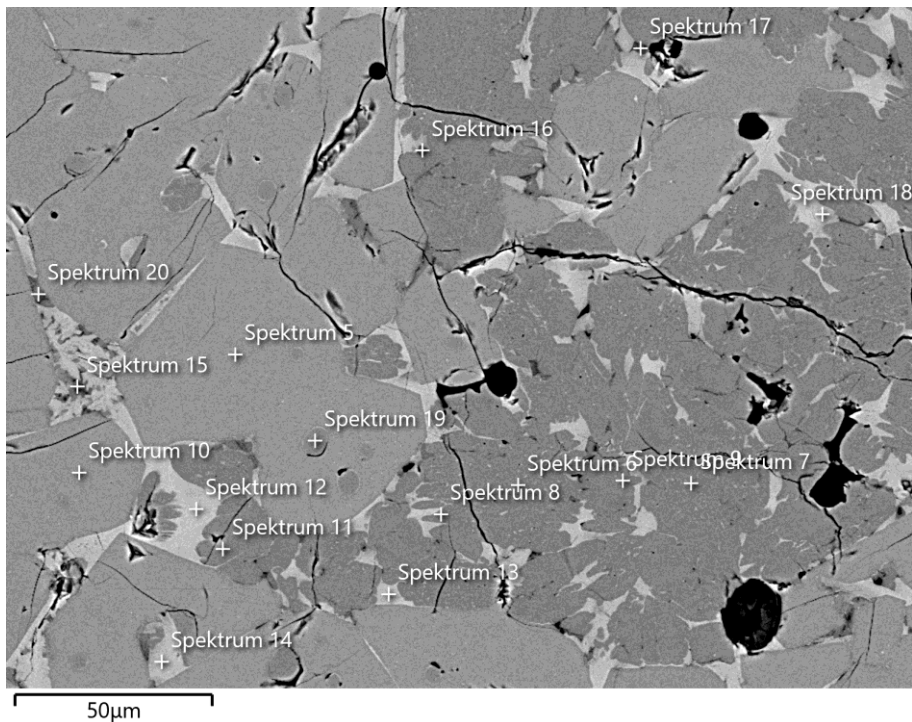
Bild 62 Erzeugnis A mit TR2-REF. Bereich in einer Infiltrationstiefe von ca. 3 mm und Ergebnisse der eingezeichneten EDX-Analysen. Bei mit * gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln. Die Zusammensetzung stimmt eher mit Mayenit (C₁₂A₇; 49 Gew.-% CaO) überein als mit Tricalciumaluminat (C₃A; 62 Gew.-% CaO).

Klinkerbrand 1 – Erzeugnis B



Location	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3	Spektrum 4
Phase	Ansatz	Ansatz	Ansatz	Magnesia
Al ₂ O ₃	3,5	6,4	4,7	4,3
SiO ₂	25,2	25,5	27,0	2,9
CaO	66,3	59,4	60,9	9,4
Fe ₂ O ₃	3,8	6,1	5,1	3,9
MgO	1,2	2,5	2,3	79,5
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0

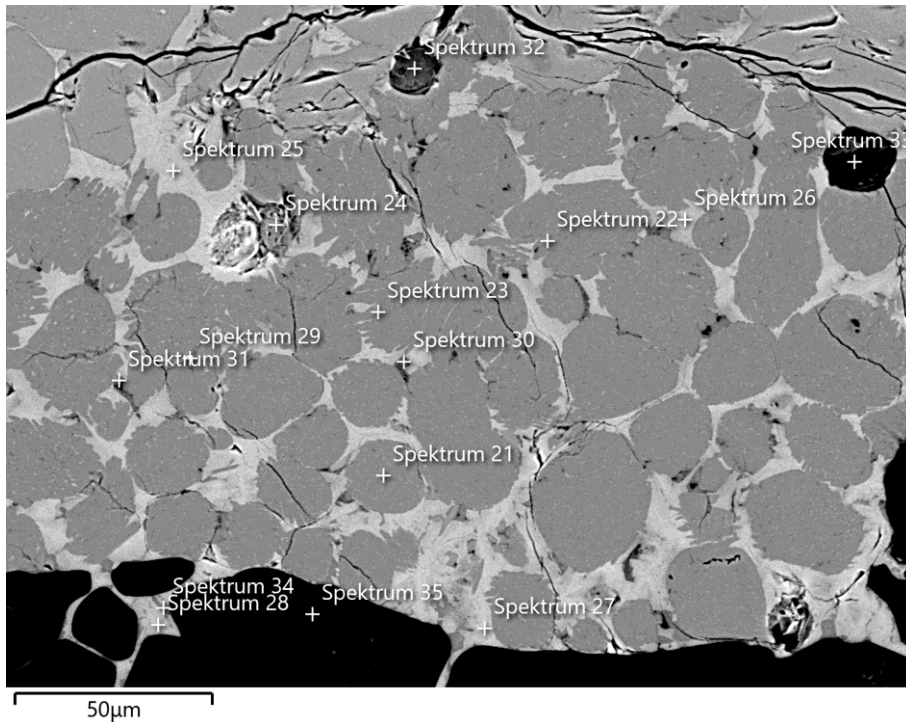
Bild 63 Erzeugnis B mit TR2-REF. Ein Klinker-Aggregat haftet auf dem Feuerfesterzeugnis. Im kontaktnahen Bereich der markierten EDX-Spektren 2 und 3 enthält das anhaftende Klinkeraggregat etwas höhere Gehalte an Komponenten der Grundmasse (Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO) und weniger CaO als in kontaktfernen Bereichen (Spektrum 1). Die kontaktnahe Magnesia-Matrix des Feuerfesterzeugnisses enthält aufgrund der Infiltration von Klinkerschmelze erhöhte Gehalte von insbesondere CaO, aber auch Al₂O₃, SiO₂ und Fe₂O₃ sind hier erhöht.



Location	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7	Spektrum 8	Spektrum 9	Spektrum 10	Spektrum 11	Spektrum 12	Spektrum 13
Phase	Alit	Belit	Belit	Belit	Belit	Alit	Belit	C4AF	C4AF
Al ₂ O ₃	0,8	2,1	1,6	1,3	1,7	0,8	1,2	18,5	19,9
SiO ₂	26,8	33,9	32,8	33,8	33,6	26,3	34,6	4,4	4,3
TiO ₂								1,6	1,1
CaO	71,4	63,3	65,6	64,9	64,8	69,9	64,2	47,1	48,1
Fe ₂ O ₃						1,8		25,2	23,3
MgO	1,0	0,7				1,2		3,3	3,4
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Location	Spektrum 14	Spektrum 15	Spektrum 16	Spektrum 17	Spektrum 18	Spektrum 19	Spektrum 20
Phase	C4AF	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	C4AF	Belit	Ca-Aluminat +x
Al ₂ O ₃	20,6	27,9	26,4	27,8	19,1	2,1	22,2
SiO ₂	3,0	5,2	5,3	4,7	7,8	32,4	14,3
TiO ₂							
CaO	47,7	51,2	49,4	46,7	50,0	63,6	59,9
Fe ₂ O ₃	25,6	4,5	3,5	2,9	20,3	1,8	2,3
MgO	3,2	11,3	15,5	17,9	2,8	0,2	1,4
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

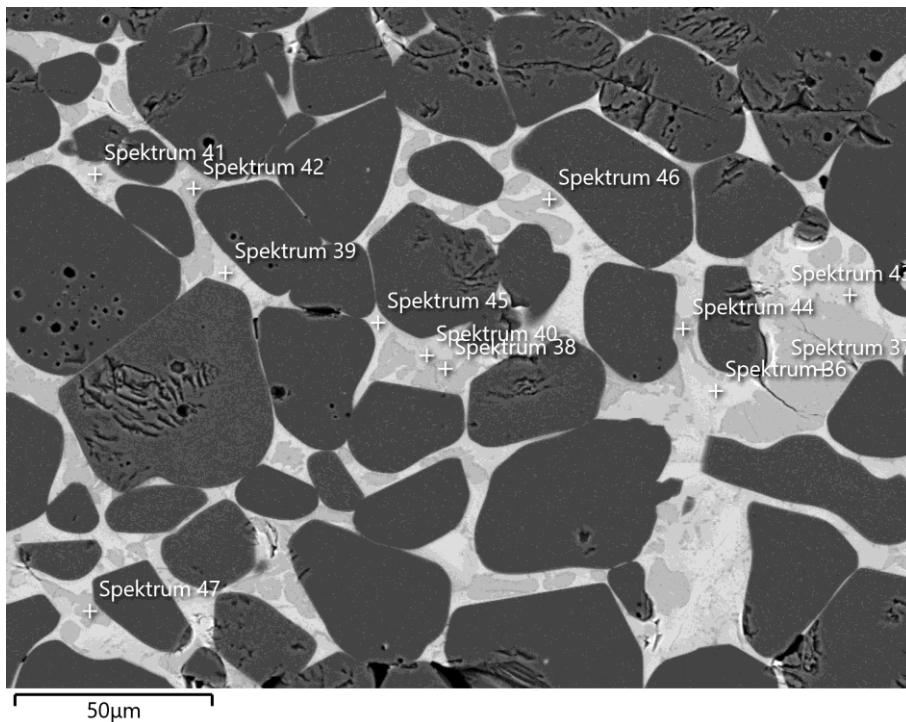
Bild 64 Erzeugnis B mit TR2-REF. Vergrößerte Darstellung des Klinkeransatzes TR2-REF (kontaktfern) in **Bild 63** und Ergebnisse der EDX-Analysen. Der Klinker enthält die Hauptphasen Alit, Belit, C₄AF und C₃A. In keiner dieser Phasen konnten Alkalielemente oder Schwefel mit EDX nachgewiesen werden. Belit kristallisierte in ausgesprochen gefingerten Aggregaten, entsprechend einer sehr langsamen Abkühlrate. Das ist plausibel, da der auf dem Feuerfesterzeugnis haftende Ansatz sehr langsam mit dem Ofen abkühlte, im Gegensatz zu dem mit der Saugvorrichtung aus der Trommel entfernten und schnell abgekühlten Klinker TR2-REF-FGF, mit dem am VDZ die Zement Eigenschaften untersucht wurden. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln.



Location	Spektrum 21	Spektrum 22	Spektrum 23	Spektrum 24	Spektrum 25	Spektrum 26	Spektrum 27	Spektrum 28
Phase	Belit	Belit	Belit	Belit	C4AF	C4AF	C4AF	C4AF
Al ₂ O ₃	1,6	1,8	1,3	1,6	17,7	18,1	16,6	17,8
SiO ₂	32,2	33,0	34,3	28,9	3,8	3,9	4,5	3,3
TiO ₂						1,6	1,1	1,4
CaO	63,3	63,9	63,1	66,0	46,6	46,2	45,5	45,4
Fe ₂ O ₃	1,5			2,5	26,3	25,7	27,8	26,1
MgO	1,4	1,3	1,3	1,1	4,4	4,7	4,5	4,7
MnO					1,2			1,4
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Location	Spektrum 29	Spektrum 30	Spektrum 31	Spektrum 32	Spektrum 33	Spektrum 34	Spektrum 35
Phase	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	Freikalk +x	Freikalk +x	Ca-Aluminat*	Periklas
Al ₂ O ₃	28,3	29,3	29,3	1,2	4,5	29,4	
SiO ₂	5,2	3,9	4,0	10,9	6,0	5,2	0,0
TiO ₂							
CaO	52,1	52,2	53,5	85,9	63,8	57,4	0,7
Fe ₂ O ₃	4,3	3,8	7,5		21,9	5,9	1,6
MgO	10,1	10,7	5,7	2,1	3,8	2,1	97,7
MnO							
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

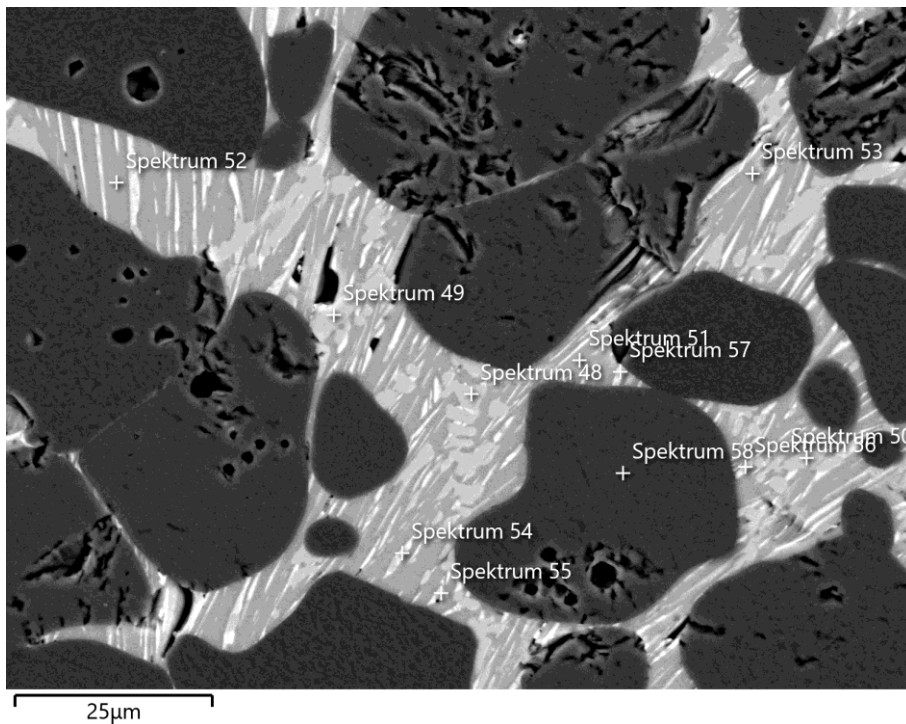
Bild 65 Erzeugnis B mit TR2-REF. Vergrößerte Darstellung des Klinkeransatz TR2-REF (kontaktnah) in **Bild 63** und Ergebnisse der EDX-Analysen. Im kontaktnahen Bereich enthält der am Feuerfesterzeugnis anhaftende Klinker keinen Alit. Dies ist in Übereinstimmung mit den in **Bild 63** festgestellten verminderten CaO-Gehalten in den kontaktnahen Ansatzbereichen. Die Menge an Grundmassephasen, insbesondere C4AF, scheint erhöht. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln.



Location	Spektrum 36	Spektrum 37	Spektrum 38	Spektrum 39	Spektrum 40	Spektrum 41	Spektrum 42
Phase	C4AF	Belit	Belit	C4AF	Spinell	Spinell	Belit
Al ₂ O ₃	17,5	1,3	1,2	20,7	34,2	24,2	1,4
SiO ₂	3,7	32,8	33,2	3,0	1,1	2,4	32,8
TiO ₂	1,7	0,3	0,2	1,1	0,0	0,5	0,4
CaO	44,9	62,8	62,4	44,5	45,9	45,7	61,8
Fe ₂ O ₃	26,3	1,1	1,2	26,5	16,0	23,7	1,6
MgO	4,5	1,9	1,6	3,8	2,8	3,3	1,8
MnO	1,3	0,0	0,3	0,5	0,0	0,2	0,3
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Location	Spektrum 43	Spektrum 44	Spektrum 45	Spektrum 46	Spektrum 47
Phase	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	C4AF	Belit	Belit
Al ₂ O ₃	33,7	33,9	20,4	2,4	1,4
SiO ₂	4,2	3,4	2,5	32,5	33,4
TiO ₂	0,0	0,0	0,8	0,5	0,6
CaO	57,4	57,0	44,9	61,0	61,9
Fe ₂ O ₃	2,9	3,6	26,2	1,7	1,3
MgO	1,8	2,2	4,1	1,9	1,4
MnO	0,0	0,0	1,0	0,1	0,0
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

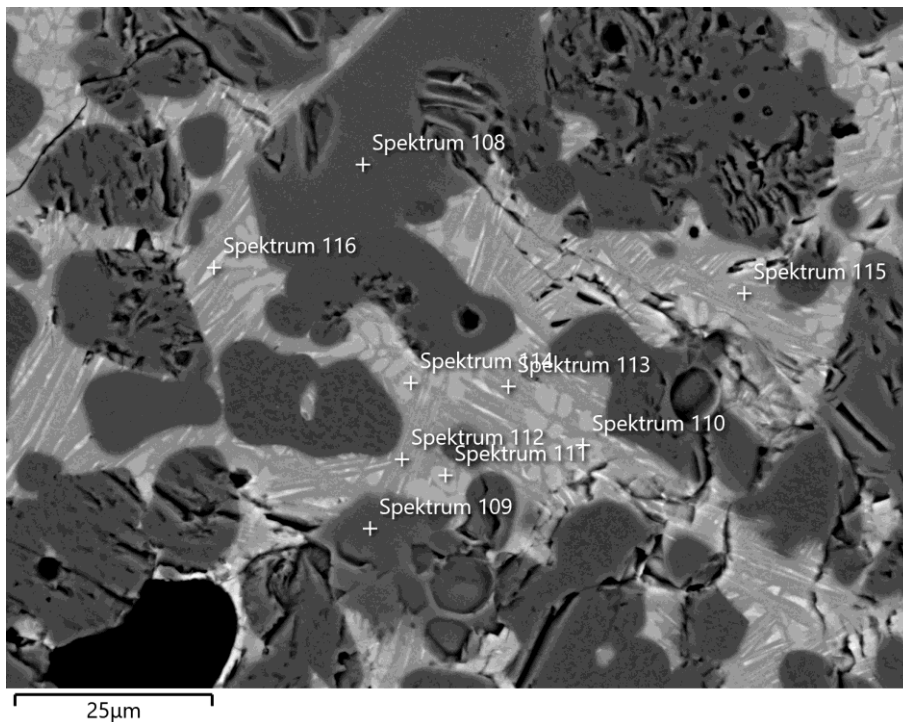
Bild 66 Erzeugnis B mit TR2-REF. Vergrößerte Darstellung von infiltrierter Magnesia des Erzeugnisses B in **Bild 63** am Kontakt zum Ansatz TR2-REF und Ergebnisse der EDX-Analysen. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln.



Location	Spektrum 48	Spektrum 49	Spektrum 50	Spektrum 51	Spektrum 52	Spektrum 53
Phase	Belit	Belit	Belit	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*
Al ₂ O ₃	1,6	3,7	4,6	45,1	42,6	46,3
SiO ₂	34,0	32,7	32,5	5,2	7,6	5,8
TiO ₂	0,0	0,1	0,5	0,1	0,3	0,2
CaO	62,9	61,4	60,5	38,2	39,4	37,6
Fe ₂ O ₃	0,0	0,6	0,5	6,4	5,5	4,8
MgO	1,4	1,6	1,5	5,0	4,6	5,3
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Location	Spektrum 54	Spektrum 55	Spektrum 56	Spektrum 57	Spektrum 58
Phase	C4AF	C4AF	C4AF	C4AF	Periklas
Al ₂ O ₃	29,9	29,9	31,1	26,7	0,5
SiO ₂	4,0	4,3	2,7	3,1	0,0
TiO ₂	1,7	1,5	1,2	1,9	0,0
CaO	43,1	43,6	41,9	42,4	0,4
Fe ₂ O ₃	17,7	17,2	19,0	18,6	1,4
MgO	3,6	3,5	4,2	7,4	97,6
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

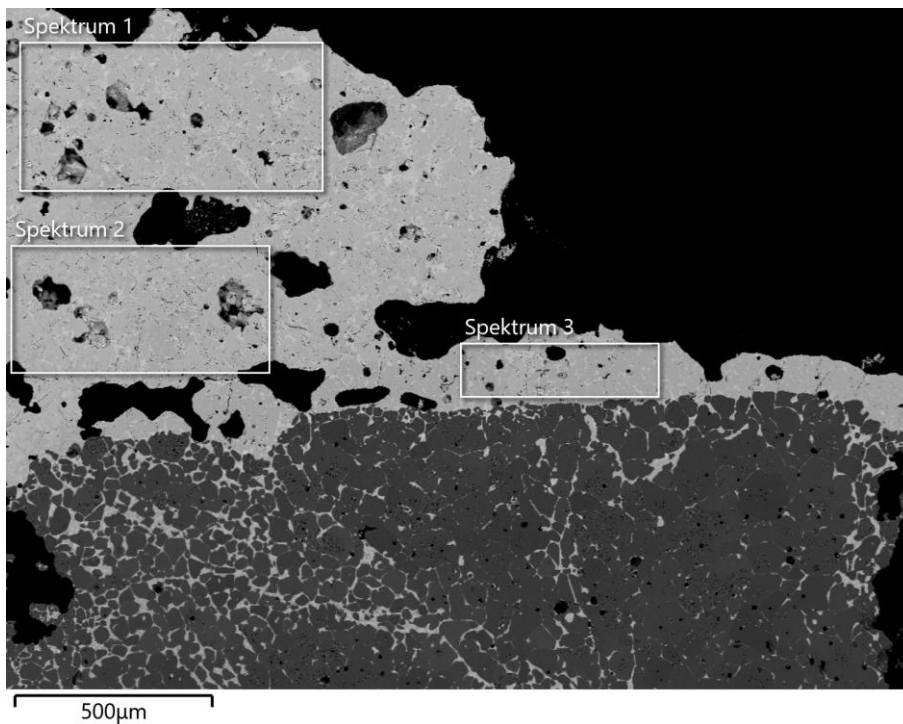
Bild 67 Erzeugnis B mit TR2-REF. Erzeugnis B mit TR2-REF. Detailaufnahme des Gefüges an der Infiltrationsgrenze und Ergebnisse der markierten EDX-Analysen. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln.



Location	Spektrum 108	Spektrum 109	Spektrum 110	Spektrum 111	Spektrum 112	Spektrum 113	Spektrum 114	Spektrum 115	Spektrum 116
Phase	Spinell	Spinell	Belit	Belit	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	Belit	Ca-Aluminat*	C4AF
Al ₂ O ₃	71,0	70,6	2,2	5,1	46,9	47,2	2,9	48,2	24,0
SiO ₂			31,8	30,5	7,1	6,3	30,3	5,5	5,3
TiO ₂									6,2
CaO			61,1	60,0	39,2	39,2	61,9	39,1	46,3
Fe ₂ O ₃					1,7	2,5		2,4	12,2
MgO	29,0	29,4	1,4	2,2	5,1	4,8	1,6	4,8	3,6
MnO									2,5
Na ₂ O			0,7				0,8		
P ₂ O ₅			2,8	2,3			2,5		
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

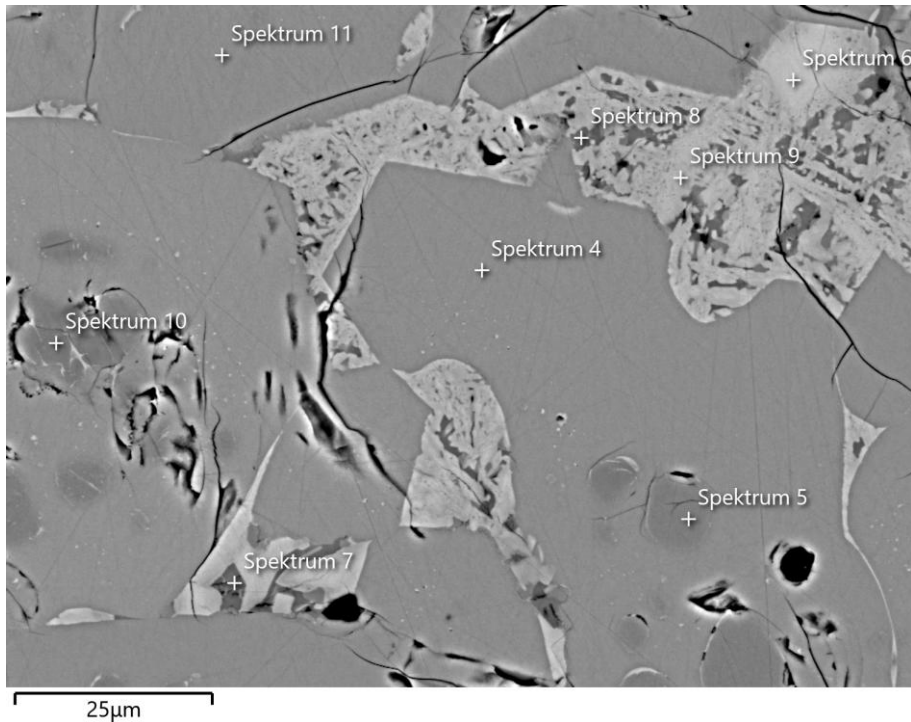
Bild 68 Erzeugnis B mit TR2-REF. Detailaufnahme des Gefüges an der Infiltrationsgrenze und Ergebnisse der markierten EDX-Analysen. Durch die Reaktion mit MA-Spinell (AlMg₂O₄) reicherte sich die infiltrierende Klinkerschmelze mit Aluminium an, so dass bei ihrer Erstarrung ein hoher Anteil an Ca-Aluminat kristallisierte. Die Kristallform (Aggregate aus tafeligen Kristallen) ist typisch für C₃A. Die Ergebnisse der EDX-Analysen stimmen jedoch eher mit Mayenit (C₁₂A₇) überein. Der Anteil an Nebenoxiden (SiO₂, MgO, Fe₂O₃) ist ungewöhnlich hoch. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln.

Klinkerbrand 1 – Erzeugnis C



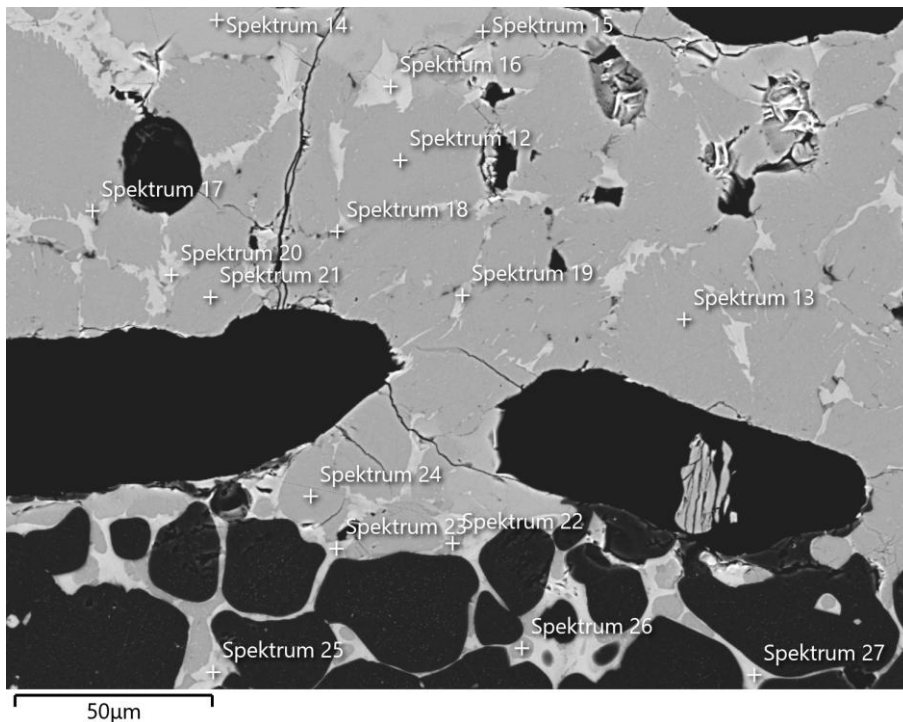
Location	Spektrum 1	Spektrum 2	Spektrum 3
Phase	Ansatz	Ansatz	Ansatz
Al ₂ O ₃	5,1	4,9	5,3
SiO ₂	21,2	22,1	25,9
CaO	66,4	66,3	61,1
Fe ₂ O ₃	5,9	5,3	5,6
MgO	1,3	1,5	2,2
Sum	100,0	100,0	100,0

Bild 69 Erzeugnis C mit TR2-REF. Klinker haftet auf der Oberfläche des Feuerfesterzeugnisses und bildet lokal eine Ansatzschicht. Wie schon bei Erzeugnis B (**Bild 63**) ergeben die EDX-Flächenanalysen, dass unmittelbar am Feuerfestmaterial haftender Klinker weniger CaO und mehr SiO₂ enthält als Klinker mit etwas Abstand zum Feuerfestmaterial.



Location	Spektrum 4	Spektrum 5	Spektrum 6	Spektrum 7	Spektrum 8	Spektrum 9	Spektrum 10	Spektrum 11
Phase	Alit	Belit	C4AF	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	C4AF	Belit	Alit
Al ₂ O ₃	0,8	1,4	16,3	31,1	30,7	17,4	1,2	0,8
SiO ₂	25,7	32,3	3,2	3,9	5,2	4,4	32,8	25,7
TiO ₂			1,9			1,1		
CaO	71,6	64,3	45,7	57,6	59,7	47,2	64,9	71,7
Fe ₂ O ₃	1,2	1,4	28,8	3,7	4,0	25,9	1,1	1,0
MgO	0,7	0,3	2,4	3,7	0,5	2,8		0,8
MnO			1,8			1,1		
P ₂ O ₅		0,5						
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

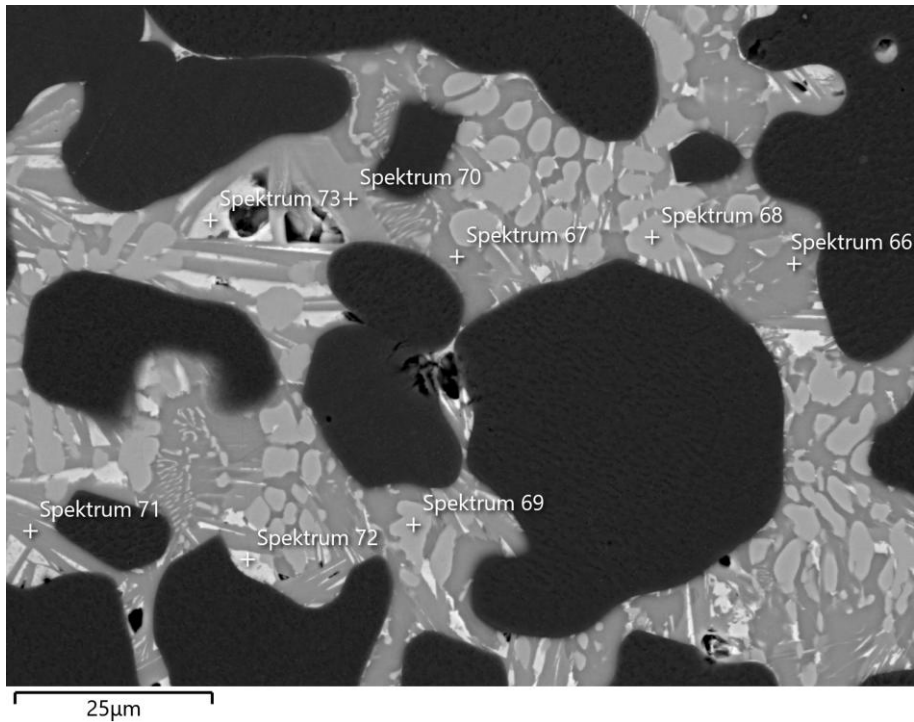
Bild 70 Erzeugnis C mit TR2-REF. Klinkeransatz, kontaktferner Bereich. Große Alitkristallen mit Belit-Einschlüssen dominieren mit dendritisch kristallisierten Grundmassephasen, überwiegend C₄AF in den Zwickeln. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln. Die Zusammensetzung der reinen Phasen: Mayenit (C₁₂A₇; 49 Gew.-% CaO), Tricalciumaluminat (C₃A; 62 Gew.-% CaO).



Location	Spektrum 12	Spektrum 13	Spektrum 14	Spektrum 15	Spektrum 16	Spektrum 17	Spektrum 18	Spektrum 19	Spektrum 20
Phase	Belit	Belit	Alit	Ca-Aluminat*	C4AF	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	C4AF	C4AF
Al ₂ O ₃	1,5	1,3	0,9	27,5	18,4	26,2	27,8	22,1	16,1
SiO ₂	32,6	33,1	25,8	6,0	3,2	10,2	4,8	3,3	4,2
TiO ₂					1,4				1,6
CaO	64,1	64,0	71,3	54,4	46,4	60,4	55,4	47,0	46,3
Fe ₂ O ₃	1,1	1,2	1,0	4,0	26,4	2,6	5,6	24,3	26,8
MgO	0,7	0,4	1,0	8,1	3,5	0,6	6,5	3,3	3,6
MnO					0,7				1,4
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Location	Spektrum 21	Spektrum 22	Spektrum 23	Spektrum 24	Spektrum 25	Spektrum 26	Spektrum 27
Phase	Belit	Ca-Aluminat*	C4AF	Belit	C4AF	Belit	C4AF
Al ₂ O ₃	1,4	32,3	21,7	1,5	19,5	1,8	16,2
SiO ₂	33,2	4,2	2,7	32,4	3,4	32,5	3,8
TiO ₂			0,8		0,9		1,6
CaO	63,8	57,9	45,9	64,4	46,7	63,4	45,7
Fe ₂ O ₃	1,1	5,0	25,6	1,4	26,3	1,8	28,2
MgO	0,5	0,7	2,6	0,4	2,7	0,5	3,0
MnO			0,6		0,4		1,6
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

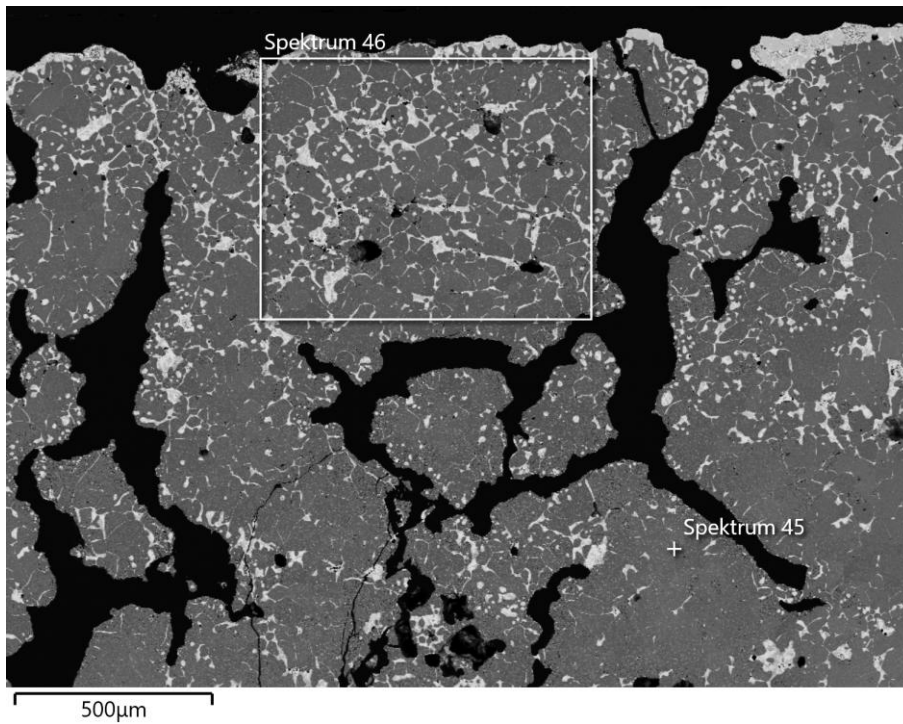
Bild 71 Erzeugnis C mit TR2-REF. Klinkeransatz, kontaktnaher Bereich. Auch hier wird festgestellt, dass unmittelbar am Feuerfestmaterial anhaftender Klinker keinen Alit enthält, in Übereinstimmung mit vergleichsweise niedrigen CaO-Gehalten (EDX-Flächenanalysen in **Bild 69**). Magnesia-Körner wurden von der infiltrierenden Klinkerschmelze entlang der Korngrenzen angelöst und gerundet. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln.



Location	Spektrum 66	Spektrum 67	Spektrum 68	Spektrum 69	Spektrum 70	Spektrum 71	Spektrum 72	Spektrum 73
Phase	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	Belit	Belit	Ca-Aluminat*	Ca-Aluminat*	C4AF	C4AF
Al ₂ O ₃	48,5	50,0	1,0	1,1	37,4	45,7	19,8	20,7
SiO ₂	1,2	0,3	32,4	32,5	5,5	4,8	3,5	6,0
TiO ₂					1,0		2,2	2,1
CaO	46,3	45,8	64,2	64,5	40,7	38,7	45,0	45,5
Fe ₂ O ₃	2,9	2,9	0,4		12,1	7,1	27,4	23,2
MgO	0,7	0,7			3,3	3,6	1,7	2,2
MnO							0,4	0,3
Na ₂ O	0,4	0,4						
P ₂ O ₅			1,9	1,9				
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

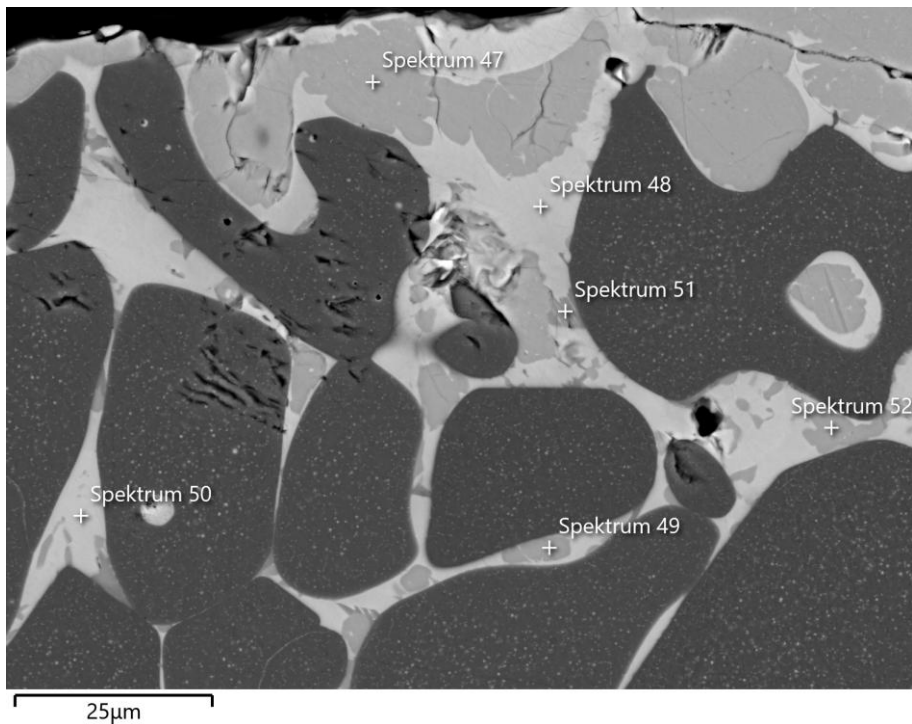
Bild 72 Erzeugnis C mit TR2-REF. Gefüge im Bereich der Infiltrationsgrenze und in der Nähe zu einem Spinellkorn (Schmelzspinell-Rohstoff). Wie schon bei Erzeugnis B festgestellt wurde, führt die Assimilation von MA-Spinell zu einer Anreicherung von Aluminium in der infiltrierenden Klinkerschmelze, so dass bei deren Kristallisation sehr viel Calciumaluminat kristallisiert, häufig in Form eutektisch erscheinender Gefüge in Verwachsung mit Belit. Untergeordnet tritt C₄AF auf. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln. Die Zusammensetzung der reinen Phasen: Mayenit (C₁₂A₇; 49 Gew.-% CaO), Tricalciumaluminat (C₃A; 62 Gew.-% CaO).

Klinkerbrand 1 – Erzeugnis D



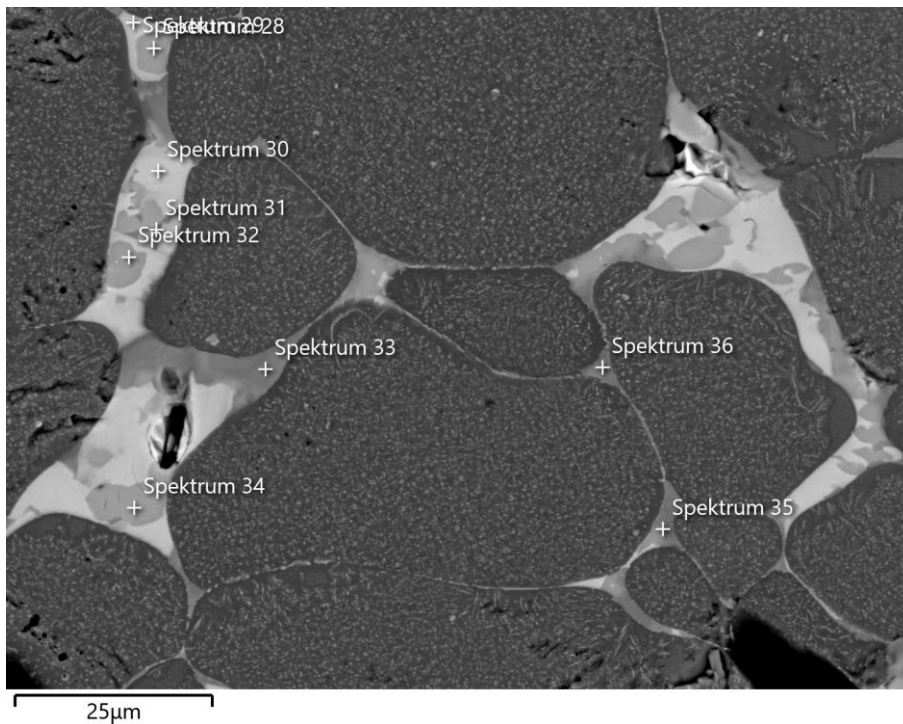
Location	Spektrum 45	Spektrum 46
Phase	Magnesia	infiltr. Matrix
Al ₂ O ₃		3,5
SiO ₂		2,8
CaO		8,8
Fe ₂ O ₃	4,3	6,2
MgO	95,3	78,3
MnO	0,4	0,4
Sum	100,0	100,0

Bild 73 Erzeugnis D mit TR2-REF. Übersichtsaufnahme der Kontaktzone mit dünnen Schichten von anhaftendem Klinker und darunter liegender, intensiv infiltrierter Matrix sowie Ergebnisse der eingezeichneten EDX-Analysen.



Location	Spektrum 47	Spektrum 48	Spektrum 49	Spektrum 50	Spektrum 51	Spektrum 52
Phase	Belit	C4AF	Belit	C4AF	Ca-Aluminat*	Belit
Al ₂ O ₃	0,9	20,4	1,7	17,6	42,5	1,1
SiO ₂	33,2	2,4	31,8	3,3	6,1	33,4
TiO ₂		0,7		1,0		
CaO	64,2	46,6	61,3	46,1	40,3	64,0
Fe ₂ O ₃	0,8	27,4	1,7	29,0	6,6	1,1
MgO	0,3	1,7	3,5	2,0	4,5	0,4
MnO		0,8		1,0		
P ₂ O ₅	0,5					
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bild 74 Erzeugnis D mit TR2-REF. Detailaufnahme des Gefüges am Kontakt Feuerfest – Klinker und Ergebnisse der markierten EDX-Analysen. Der erhöhte Eisengehalt der verwendeten Magnesia-Sorte ist erkennbar an zahlreichen, winzigen, hell erscheinenden Einschlüssen. Die Magnesiakörner wurden entlang der Korngrenzen randlich von der Klinkerschmelze angelöst und dadurch gerundet. Durch den erhöhten Eisenanteil im Feuerfesterzeugnis kam es schon im kontaktnahen Bereich zur vermehrten Bildung von C₄AF. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln. Die Zusammensetzung der reinen Phasen: Mayenit (C₁₂A₇; 49 Gew.-% CaO), Tricalciumaluminat (C₃A; 62 Gew.-% CaO).



Location	Spektrum 28	Spektrum 29	Spektrum 30	Spektrum 31	Spektrum 32	Spektrum 33	Spektrum 34	Spektrum 35	Spektrum 36
Phase	Belit	C4AF	C4AF	Ca-Aluminat*	Belit	Spinell	Belit	Spinell	Spinell
Al ₂ O ₃	0,4	20,1	18,1	37,6	1,3	48,3	0,9	44,8	41,4
SiO ₂	32,7	2,1	2,5	10,8	32,4		32,5	3,7	
TiO ₂		0,6	1,0						
CaO	63,2	43,6	44,3	45,1	62,3	0,4	63,1	6,5	0,4
Fe ₂ O ₃	0,7	29,6	32,3	2,8	0,9	26,3	1,0	21,3	22,1
MgO	0,3	3,4	1,0	2,2	0,3	24,4	0,3	23,3	35,7
MnO		0,6	0,9			0,6		0,5	0,5
K ₂ O				0,5					
Na ₂ O	0,5			0,6	0,6		0,6		
P ₂ O ₅	2,2			0,5	2,2		1,8		
Sum	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Bild 75 Erzeugnis D mit TR2-REF. Bereich in einer Infiltrationstiefe von 5-7 mm und Ergebnisse der eingezeichneten EDX-Analysen. Auch hier ist ein erhöhter Anteil von C₄AF festzustellen. Eine weitere Neubildung aus der an Eisen angereicherten, infiltrierten Klinkerschmelze ist sekundärer, hercynitischer Spinell. Belit im Bereich der tieferen Infiltration enthält deutlich höhere Gehalte an Na₂O und P₂O₅ als Belit im anhaftenden Klinker oder als Kristallisat von Klinkerschmelze in geringen Infiltrationstiefen. Bei mit * oder +x gekennzeichneten Ca-Aluminat-Phasen kann es sich aufgrund der geringen Korngröße der analysierten Phasen um Mischanalysen (Fremdanregung benachbarter Phasen) handeln. Die Zusammensetzung der reinen Phasen: Mayenit (C₁₂A₇; 49 Gew.-% CaO), Tricalciumaluminat (C₃A; 62 Gew.-% CaO).

1.7 Arbeitspaket 5: Zementuntersuchungen (FE 2, VDZ)

1.7.1 Durchgeführte Arbeiten

Alle im AP 3 und AP 4 hergestellten Klinkerproben wurden in einer 2 kg Batchkugelmühle auf Zielfeinheit von $4100 \text{ cm}^2/\text{g}$ gemahlen. Es wurden Sulfatträger aus reinem Gips durch Trocknen bei 105 bzw. 450 °C hergestellt. Der jeweilige Entwässerungsgrad der Sulfatträger wurde mittels thermoanalytischer Messungen (DSC) überprüft. Um die optimale Sulfatmenge und Sulfatträgerzusammensetzung zu bestimmen, wurde vor der Herstellung der Laborzemente an Teilklinkerproben eine Sulfatoptimierung durchgeführt. Im Anschluss wurden aus gemahlenen Klinkerproben mit entsprechenden Mengen an Anhydrit und Halbhydrat Laborzemente gemischt. Auf Grund der sehr hohen Freikalkwerte der hergestellten Klinkerproben konnte das Hydratationsverhalten mittels isotherme Wärmeflusskalorimetrie nicht untersucht werden. Stattdessen wurde die Gefügeentwicklung von Zementleimen während der frühen Hydratation in einem Ultraschall-Messsystem (Ultratest IP-8) bei einem w/z Wert von 0,4 untersucht. Anhand der Ergebnisse des IP8 wurden drei relevante Hydratationszeitpunkte definiert, bei denen die Kurvenverläufe Änderungen ausweisen. Es wurden Hydratationsversuche mit Laborzementen und einem w/z Wert von 0,5 durchgeführt. Im Alter von 1h, 8h, 24h, 2d, 28d wurde die Hydratation durch Mahlung mit Aceton/Diethylether abgestoppt, das Material getrocknet und anschließend mittels RBA und DSC hinsichtlich der jeweiligen Phasenzusammensetzung analysiert.

Aufgrund der geringen Materialmengen wurden die Druckfestigkeiten von Laborzementen im Prüfalter von 1, 2, 7 und 28 d in Anlehnung an DIN EN 196-1 an 1,5 cm x 1,5 cm x 6 cm großen Mörtelprismen („Miniprisma“) bestimmt. Die Herstellung erfolgte gemäß DIN EN 196-1. Aufgrund der geringen Materialmengen wurde im Gegensatz zur Norm ein kleinerer Mörtelmischer und eine entsprechend angepasste Prüfmaschine für die Bestimmung der Druckfestigkeit eingesetzt. Durch zahlreiche Vergleichsmessungen wurde eine sehr gute Übereinstimmung der Festigkeiten von Miniprismen und Normprismen nachgewiesen, wodurch ein Vergleich mit dem Referenzlaborzement aus AP 1 möglich ist.

1.7.2 Ergebnisse

1.7.2.1 Hydratationsversuche (DSC, RBA)

Um die Hydratationsverläufe der verschiedenen Laborzemente zu untersuchen, wurden Proben zu fünf definierten Hydratationszeiten (1h, 8h, 24h, 2 Tage und 28 Tage) gewonnen und hinsichtlich ihrer Phasenzusammensetzung mittels Thermoanalyse (DSC) und Röntgenanalytik (RBA) untersucht.

Die Ergebnisse der DSC-Analyse sind im Anhang im **Bild 97** bis **Bild 101** graphisch dargestellt. Die Ergebnisse der thermoanalytisch durchgeführten quantitativen Bestimmung von Ettringit- und Portlanditgehalten im Verlauf der Hydratationszeit der Laborzemente aus Laborklinkern, die im AP 2 hergestellt wurden, sind im **Bild 76** dargestellt.

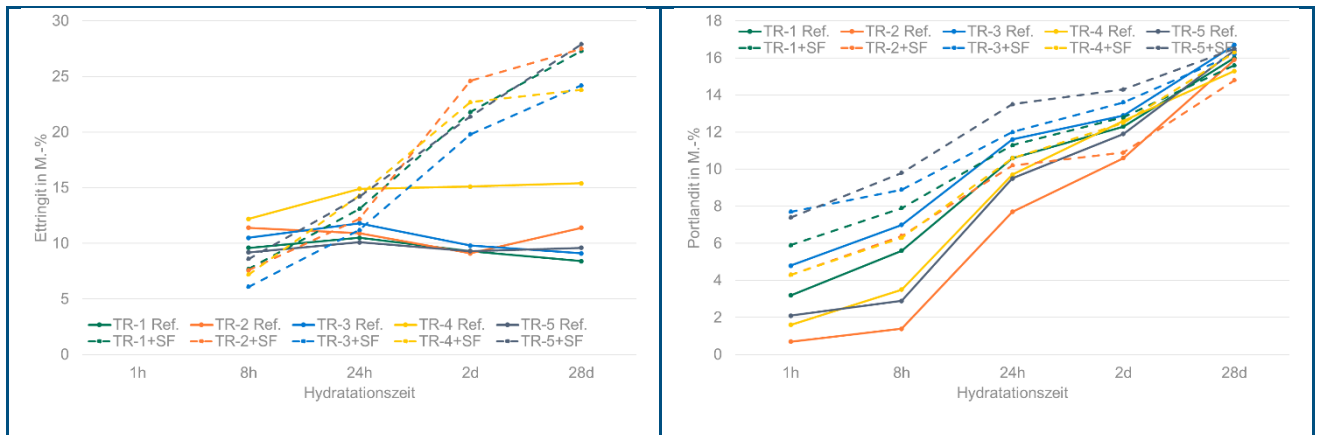


Bild 76 Entwicklung der Gehalte an Ettringit und Portlandit im Verlauf der Hydratation (1h, 8h, 24h, 2d, 28d) aller Laborzemente aus Laborklinkern im statischen Brand.

Aus den Ergebnissen konnte abgeleitet werden:

- Nach einer Stunde Hydratation (1h) ist im Gefüge der Laborzemente mit Asche deutlich mehr Portlandit vorhanden als bei den Referenzproben. Im weiteren Verlauf der Hydratation gleichen sich die Portlanditmengen der beiden Systeme (mit und ohne Asche) an.
- Die Berechnung der Ettringitmengen nach einer Stunde Hydratation (1h) konnte aufgrund exo- und endothermer Überlagerungseffekte im relevanten Temperaturbereich von 120 bis 140 °C nicht durchgeführt werden. Nach achttündiger Hydratation (8h) lagen alle gemessenen Ettringitgehalte der Laborzemente ohne Asche mit Werten zwischen 9,2 M.-% und 12,2 M.-% höher als bei den Laborzementen mit Asche, deren Gehalte nur zwischen 6,1 M.-% und 8,6 M.-% lagen. Im weiteren Verlauf der Hydratation nahm der Ettringitgehalt in den Laborzementen mit Asche deutlich zu, während er in den Laborzementen ohne Asche relativ konstant blieb.

Im **Bild 77** und **Bild 78** sind die thermoanalytisch ermittelten Mengen von Ettringit und Portlandit im Verlauf der Hydratationszeit der Laborzemente, die in AP2 und AP4 hergestellt wurden, vergleichend dargestellt. Die graphische Darstellung aller DSC-Ergebnisse im Vergleich ist dem Anhang (**Bild 102** bis **Bild 111**) zu entnehmen.

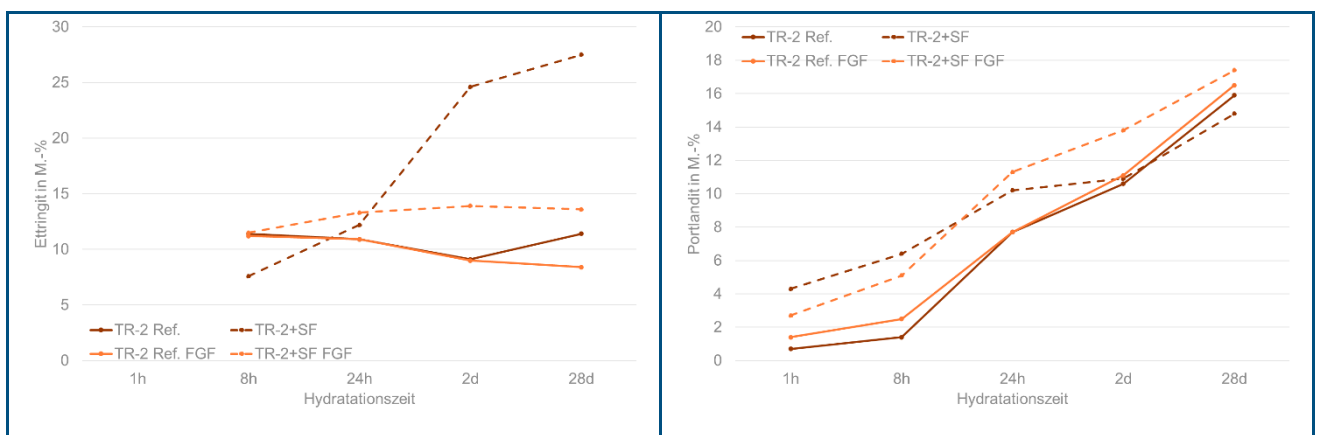


Bild 77 Probe „TR-2“, Vergleich der Gehalte an Ettringit und Portlandit im Verlauf der Hydratation (1h, 8h, 24h, 2d, 28d) in Zementen hergestellt aus Laborklinker im statischen und dynamischen (FGF) Brand mit Asche (+SF) und ohne Asche (Ref.).

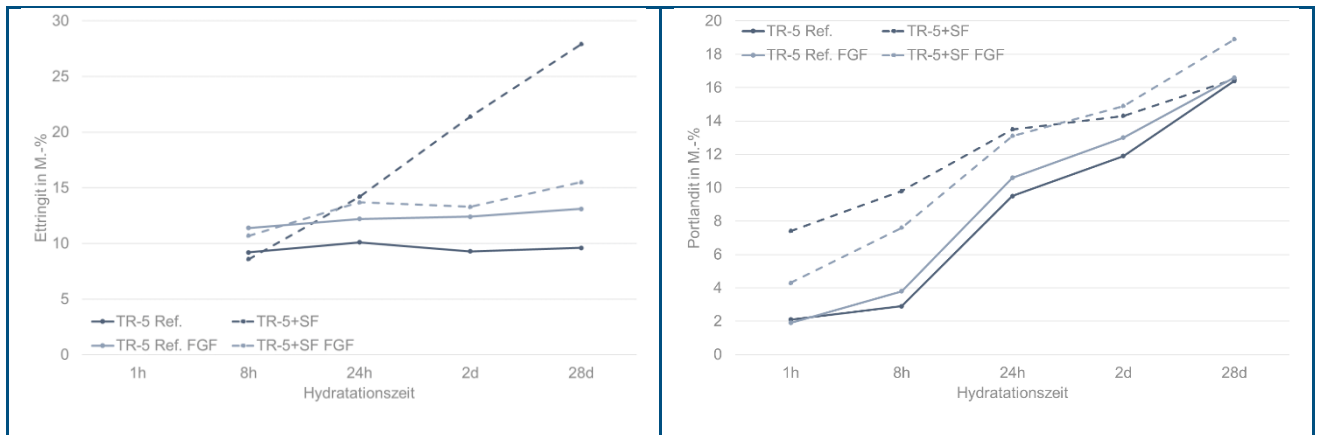


Bild 78 Probe „TR-5“ Vergleich der Gehalte an Ettringit und Portlandit im Verlauf der Hydratation (1h,8h,24h,2d,28d) in Zementen hergestellt aus Laborklinker im statischen und dynamischen (FGF) Brand mit Asche (+SF) und ohne Asche (Ref.).

Tendenziell verlief die Portlanditbildung bei den Laborzementen, deren Laborklinker im dynamischen Brand hergestellt wurden, ähnliche Verläufe. Die Portlanditbildung der Proben mit Asche war nach einer Stunde Hydratation höher als bei den Laborzementen ohne Asche, erreichte nach 28-Tagen-Hydratation jedoch vergleichbare Werte. Bei Ettringit konnte im Verlauf der Hydratationszeit ein anderes Verhalten beobachtet werden. Bei den Laborzementen aus dynamischem Brand mit Asche blieb der Ettringitgehalt während der Hydratation auf einem mit den Laborzementen ohne Asche vergleichbaren Niveau. Die Ettringitwerte der Laborzemente aus Laborklinkern mit SF, die im statischen Brand hergestellt wurden, verzeichneten dagegen einen deutlichen Anstieg mit fortschreitender Hydratation. Da Ettringit in Anwesenheit von Sulfat als Hydratationsprodukt aus der Reaktion von C_3A und Wasser entsteht, kann die beobachtete Ettringitentwicklung der Laborzemente mit Asche auf die deutlich erhöhten C_3A -Gehalte im Klinker zurückgeführt werden.

Eine Quantifizierung der CSH-Phasen anhand der Thermoanalytik war nicht möglich. Um die Hydratationsprodukte im Hydratationsverlauf so präzise wie möglich zu beschreiben, wurden Phasenzusammensetzungen aller Laborzemente nach Hydratationszeiten mittels RBA ermittelt.

Die Ergebnisse der Probe „TR-1 Z“ im Vergleich mit und ohne Asche sind in **Tabelle 30** aufgelistet. Einzelne Ergebnisse aller untersuchten Proben sind im Anhang der **Tabelle 54** bis **Tabelle 59** zu entnehmen.

Tabelle 30 Phasenzusammensetzung der hydratisierten Laborzemente (Z) aus TR 1 KL und TR 1 + SF KL (XRD/Rietveld, M.-%).

Probe	TR-1 Z						TR-1+SF Z					
Hydrationszeit	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d
Alit M3	34,0	32,8	24,8	10,5	7,8	1,0	27,8	32,2	23,7	9,2	7,4	2,3
Alit M1	20,4	16,5	11,5	11,1	7,7	2,1	24,7	8,0	7,3	8,4	6,5	3,5
Alit gesamt	54,4	49,3	36,3	21,6	15,5	3,0	52,4	40,2	31,0	17,7	13,9	5,8
α -Belit	0,8	0,9	1,2	1,1	0,7	0,3	4,1	2,8	5,1	4,2	3,8	1,0
α' -Belit	2,9	2,8	2,3	1,1	1,6	0,0	8,2	8,0	4,3	3,3	2,6	0,5

β-Belit	20,4	19,3	16,8	15,5	14,3	9,0	9,7	11,4	11,5	10,4	10,1	8,9
Belit gesamt	24,2	23,0	20,3	17,7	16,6	9,3	21,9	22,1	20,8	17,9	16,5	10,4
C ₃ A kubisch	1,4	1,7	1,3	0,8	0,5	0,0	1,1	2,0	0,8	0,9	0,7	0,7
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	0,5	0,7	0,2	0,3	0,2	0,0	5,7	8,5	5,3	4,7	4,1	1,8
C₃A gesamt	1,9	2,4	1,5	1,2	0,7	0,0	6,8	10,5	6,2	5,7	4,8	2,5
C₄AF	14,0	11,9	13,1	13,3	11,6	6,5	10,4	8,0	8,9	8,5	7,6	5,7
Freikalk	4,1	2,8	0,8	0,2	0,2	0,2	7,3	7,3	1,9	0,9	0,7	0,1
Portlandite	0,3	2,6	4,9	11,2	14,1	21,8	0,3	2,5	6,7	13,0	15,4	23,4
Anhydrit	-	0,9	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Ettringit	-	6,6	8,0	8,4	9,0	5,4	-	8,5	9,1	11,8	12,8	9,9
Hemicarbonat	-	0,0	0,4	0,5	0,2	0,3	-	0,0	0,5	0,6	0,9	1,8
„CSH“	-	<i>n.b.</i>	<i>14,3</i>	<i>25,1</i>	<i>31,1</i>	<i>51,2</i>	-	<i>n.b.</i>	<i>14,5</i>	<i>23,4</i>	<i>26,1</i>	<i>38,1</i>

Zur Beschreibung des Anteils röntgenamorpher CSH-Phasen wurde folgende Näherungsmethode angewendet: an den 24 Stunden hydratisierten Proben wurde der Ettringit- und der Portlanditgehalt durch Thermanalyse quantifiziert. Diese Gehalte wurden wie ein innerer Standard mit den gemessenen XRD-Gehalten abgeglichen und damit der Probenanteil abgeleitet, der durch die XRD nicht erfasst wurde. Dann wurde eine Pseudostruktur (hkl-Phase) derart installiert, dass sie in etwa diesen „unsichtbaren“ (= röntgenamorph) Probenanteil beschreibt. Die so abgeleitete Pseudostruktur wurde dann auch auf die 8-h-Messungen und teilweise auch auf die 1-h-Messungen angewendet. Bei den letzteren Messungen ergab sich ein Gehalt an CSH-Phasen zwischen 4 und 10 %. Diese Gehalte sind beim gewählten Näherungsverfahren vermutlich mit sehr großen Unsicherheiten belastet und wurden daher in den Datentabellen auch nicht aufgeführt. Es ist daher bei den Gehalten der übrigen Phasen in den Proben „-1h“ zu berücksichtigen, dass diese zu Lasten eines geringen, nicht ausgewiesenen röntgenamorphen Anteils geringfügig überbestimmt sein dürften.

Für die Klinkerproben auf Basis von „TR-1“ sind die Ergebnisse der RBA in **Tabelle 30** zusammengefasst, die entsprechenden Tabellen der anderen Klinker finden sich in **Tabelle 54** bis **Tabelle 59** im Anhang.

Durch die fortschreitende Hydratation ergaben sich erwartungsgemäß kontinuierlich sinkende Alitgehalte, während die Belitgehalte, aufgrund der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit dieser Phase, im Lauf der ersten 24 Stunden kaum abnahmen (unter Berücksichtigung einer „Verdünnung“ der Proben durch Bildung neuer Reaktionsprodukte). Bei den Proben mit Addition von SF waren die Reaktionen stärker ausgeprägt, und es schien sich bevorzugt die M1-Modifikation des Alits umzusetzen.

Gleichzeitig nahm dort auch der primär deutlich höhere Gehalt an C₃A entsprechend der verstärkten Bildung von Ettringit und Portlandit ab. Dabei muss aber auch die größere verfügbare Menge an Freikalk berücksichtigt werden. Auch die größere Restmenge an Anhydrit in der aschefreien Probe nach der ersten Stunde Hydratation steht in Zusammenhang mit dem erhöhten Sulfatbedarf der aschehaltigen Probe aufgrund der höheren Anfangsreaktivität.

1.7.2.2 Gefügeentwicklung (IP8)

Im Folgenden werden die Auswirkungen der veränderten Klinkerphasenzusammensetzung auf die Gefügeentwicklung nach dem Anmachen mit Wasser beschrieben. Die Gefügeentwicklung wurde anhand der Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit in Zementleimen mit Laborzementen bewertet. Die Ergebnisse sind graphisch in **Bild 79** dargestellt.

Viele Messkurven der Laborzemente ohne Aschen wiesen einige gemeinsame Merkmale auf. Innerhalb der ersten Stunde der Hydratation stieg die Ultraschallgeschwindigkeit zunächst schnell an. Dann verringerte sich die Geschwindigkeit. Markiert durch einen ersten Wendepunkt in der Kurve begann dann eine weitere Phase, in der die Ultraschallgeschwindigkeit wieder schneller anstieg. Nach einem zweiten Wendepunkt der Kurve verringerte sich die Beschleunigung wieder. Beispielhaft wurden die Wendepunkte in Bild B-57 mit Pfeilen markiert. Die genannten Merkmale stimmen mit denen überein, die für Messkurven von Ultraschallgeschwindigkeiten in hydratisierenden Zementleime in der Literatur beschrieben sind [TRT-08], ließen sich hier aber nicht in allen Messkurven klar ausmachen. Daher wurde der Zeitpunkt, bei dem die Ultraschallgeschwindigkeit gerade noch der von Wasser (ca. 1.500 m/s) entsprach, als relevantes Merkmal für das Erstarrungsverhalten verwendet. Dieser Zeitpunkt wird teilweise als Indikator für den Erstarrungsbeginn [TRT-08], teilweise als Indikator für das Erstarrungsende [DeBEL-05] interpretiert. Diese unterschiedliche Bewertung geht vermutlich auf unterschiedliche Messgeometrien und Unterschiede in den untersuchten Rezepturen zurück. Im vorliegenden Bericht wird eine solche Interpretation nicht vorgenommen, sondern nur die Zeiten verschiedener Proben miteinander verglichen. Ein späteres Erreichen der Ultraschallgeschwindigkeit von 1500 m/s wird daher als ein späteres Erstarren gedeutet. Ein Vergleich mit Zeiten für Erstarrungsbeginn und -ende gemäß DIN EN 196-3 war nicht möglich, da die hergestellte Probenmenge, die für eine Prüfung erforderlich wäre, nicht ausreichend war. Außerdem wird gemäß DIN EN 196-3 das Erstarrungsverhalten an Zementleimen mit Normsteife, also mit zementspezifischen w/z-Werten, geprüft. Die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit wurde dagegen bei einem konstanten w/z-Wert von 0,40 bestimmt. Die hier untersuchten Zementleime „erstarrten“ durch den deutlich höheren w/z-Wert entsprechend später. Dennoch zeigten die Proben „TR-2 Ref.“ und „TR-5 Ref.“ tendenziell ein früheres Erstarren, als die Proben „TR-1 Ref.“ und „TR-3 Ref.“).

Bei der Probe „TR-4 Ref.“, wie auch bei den meisten Laborzementen aus Laborklinker mit Asche („TR-1+SF“, „TR-3+SF“, „TR-4+SF“ und „TR-5+SF“) wurden während der Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit lokale Maxima innerhalb der ersten beiden Stunden beobachtet. Bei der Probe „TR-2+SF“ konnte allerdings ein ähnlicher Kurvenverlauf wie bei Laborzementen mit Laborklinker ohne Asche festgestellt werden. Bei der Betrachtung der Probekörper nach dem Ausbau aus dem Messsystem (**Bild 80**) zeigte sich, dass die Probe „TR-2+SF“ ein intaktes, ausgehärtetes Gefüge aufwies. Im Vergleich dazu wies der Probekörper „TR-5+SF“ zahlreiche Rissysteme auf, die im Randbereich eindeutig stärker ausgeprägt waren und mit einer Volumenvergrößerung einhergingen. Es ist davon auszugehen, dass die lokalen Maxima mit einem „Quellen“ der Proben verbunden sind. Dies könnte einerseits mit den in der DSC beobachteten exothermen Reaktionen bei 120 °C in Verbindung stehen. Gleichzeitig kann aber auch eine intensive Reaktion von CaO mit Wasser stattgefunden haben, die zu sogenanntem „Kalktreiben“ führte. In den Laborzementen aus Laborklinkern mit Asche lag grundsätzlich ein höheres Niveau von Freikalk vor, sodass dieser Einfluss auf die Gefügeentwicklung in diesen Proben verstärkt wurde. Das Kalktreiben hatte gleichzeitig einen Einfluss auf die weitere Gefügeentwicklung, sodass eine klare zeitliche Zuordnung der Gefügeentwicklung zur Bildung einzelner Hydratationsprodukte nicht möglich war.

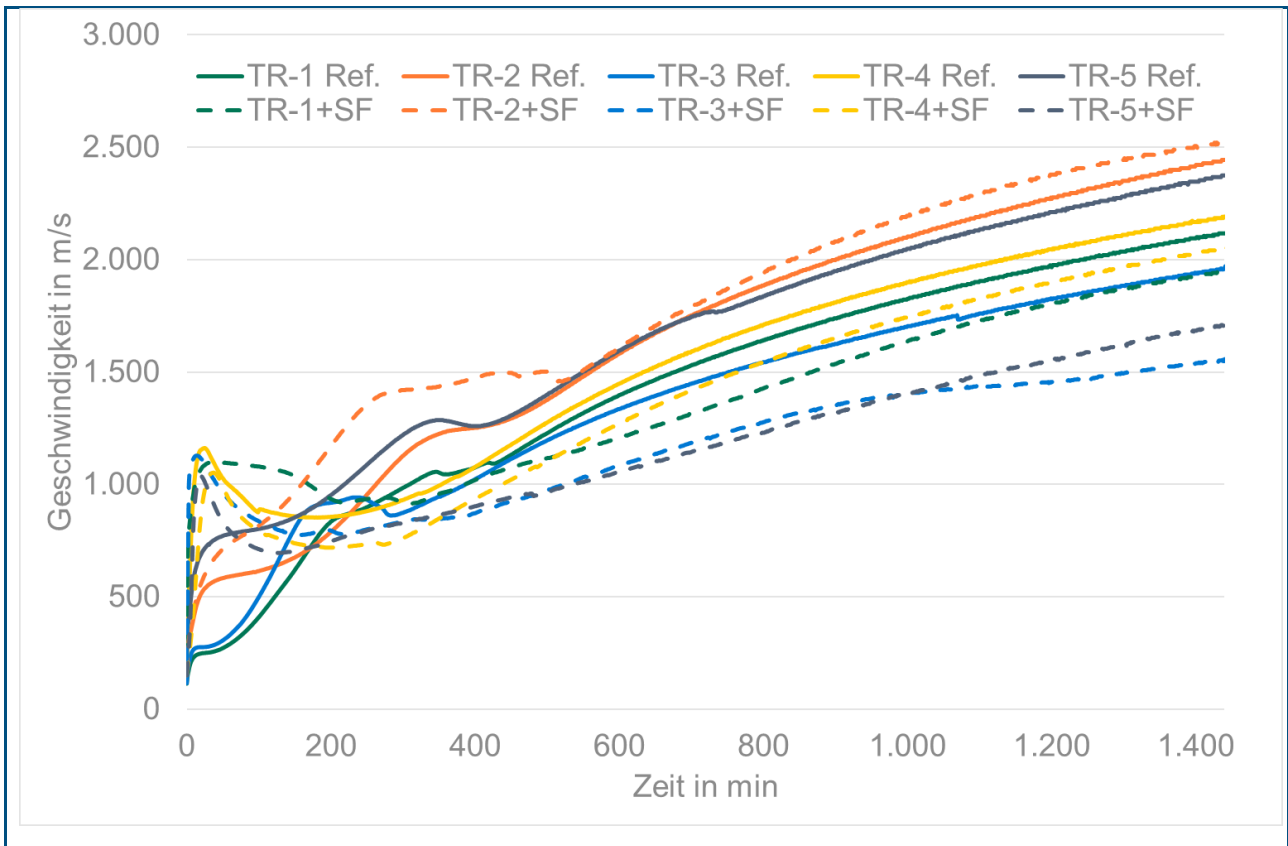


Bild 79 Ultraschalllaufzeit in der ersten 24 Stunden von Zementleimen mit Laborklinker aus statischem Brand mit (+SF) und ohne (Ref.) Asche.



Bild 80 Probekörper „TR-2+SF“ (links) und „TR-5+SF“ (rechts) basierend auf Zementleim nach dem Ausbau aus dem Ultraschall-Messsystem (IP8).

Im **Bild 81** wurden Laborzemente aus „TR-2“, die im statischen und dynamischen (FGF) Brand hergestellt wurden, verglichen. Es zeigte sich, dass die Proben aus dynamischem Brand in den ersten Stunden eine deutlich höhere Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit aufwiesen, die im weiteren Versuchsverlauf jedoch nur mäßig anstieg, während die Proben aus statischem Brand eine geringere Gefügeentwicklung zeigten. Bei einer Ultraschallgeschwindigkeit von 1500 m/s war das Erstarren vergleichbar und erfolgte nach zehn Stunden. Proben mit Aschen („TR-2+SF“, „TR-2+SF FGF“) wiesen, verglichen mit Proben ohne Aschen, grundsätzlich ein höheres Niveau der Gefügeentwicklung auf.

Ähnlich im **Bild 82** wurde der Vergleich des statischen und dynamischen Brands für das Gemisch „TR-5“ durchgeführt. Auch hier erreichte die Probe aus dynamischem Brand in den ersten Stunden eine deutlich höhere Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit auf. Diese Tendenz wurde dann im Verlauf der Entwicklung beibehalten, so dass das Erstarren in der Probe aus dynamischem Brand bei 1500 m/s rd. 3 Stunden früher stattfand. Proben mit Aschen („TR-5+SF“, „TR-5+SF FGF“) wiesen, verglichen mit Proben ohne Aschen, grundsätzlich ein deutlich niedrigeres Niveau der Gefügeentwicklung auf.

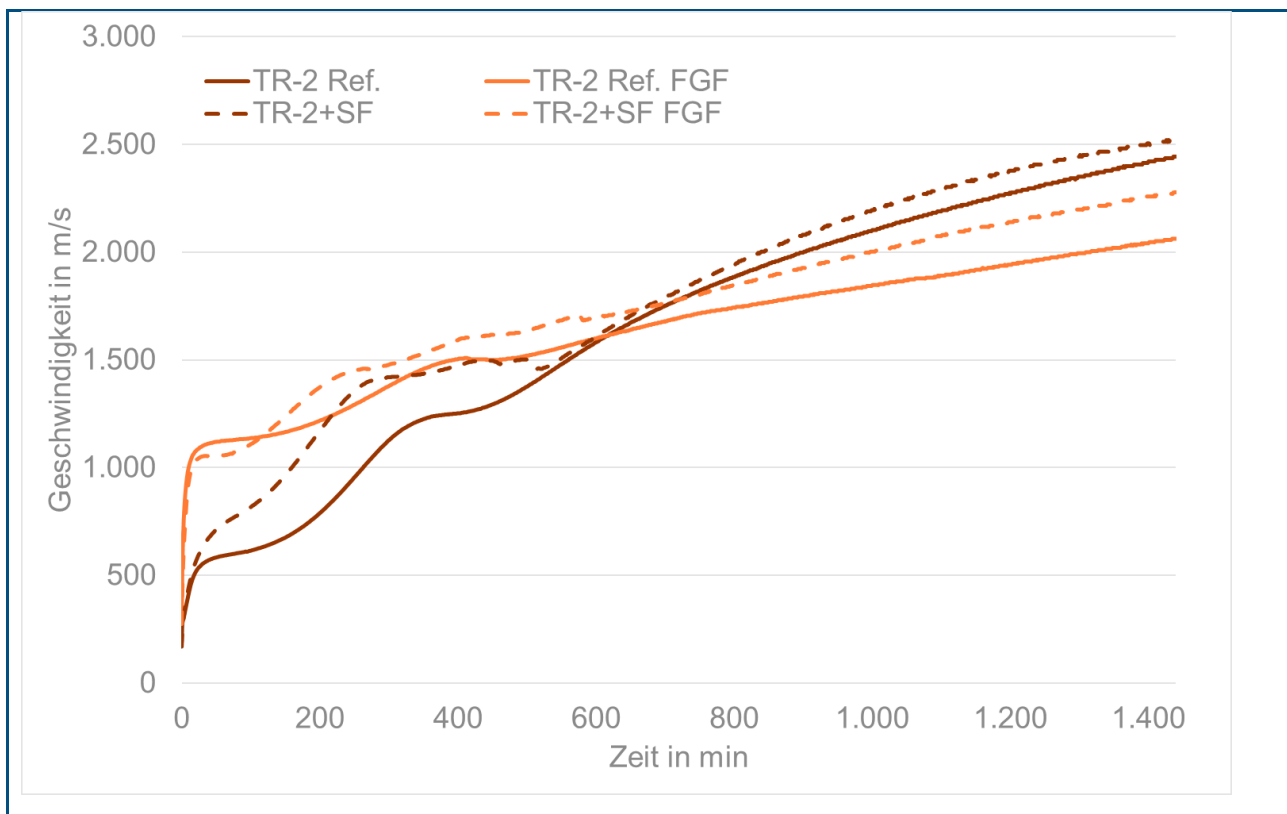


Bild 81 Probe „TR-2“ Ultraschalllaufzeit in der ersten 24 Stunden von Zementleimen mit Laborklinker aus statischem und dynamischem (FGF) Brand mit (+SF) und ohne (Ref.) Asche.

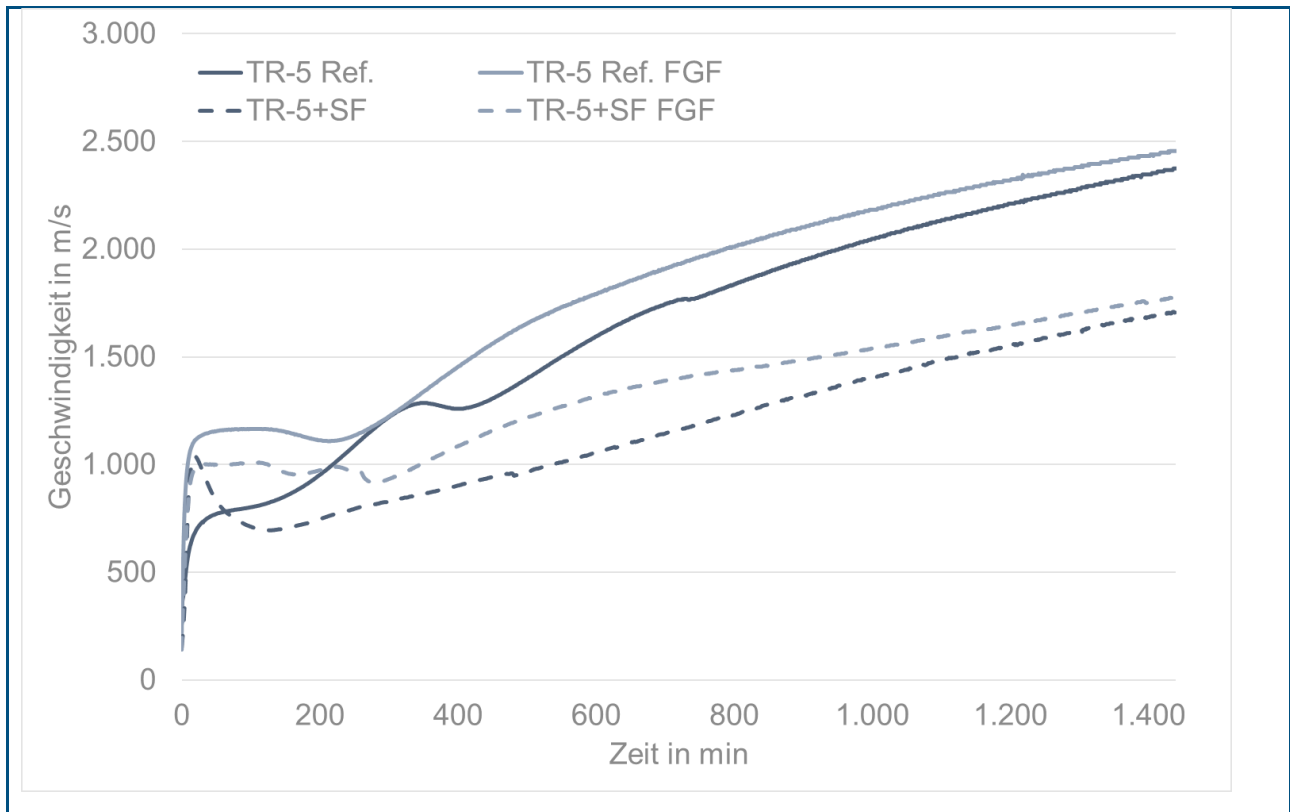


Bild 82 Probe „TR-5“ Ultraschalllaufzeit in der ersten 24 Stunden von Zementleimen mit Laborklinker aus statischem und dynamischem (FGF) Brand mit (+SF) und ohne (Ref.) Asche.

1.7.2.3 Druckfestigkeit (nach 1-, 2-, 7- und 28-Tagen)

Die Ergebnisse der physikalischen Prüfungen der Laborzementen aus Laborklinkern aus statischem Brand ermittelt an Miniprisimen nach 1-, 2-, 7- und 28-Tagen sind graphisch im **Bild 83** zusammengefasst.

Die Ergebnisse spiegeln wider, was die in Kapitel 1.7.2.1 beschriebenen Hydratationsversuche ergeben haben. Die Laborzemente ohne Aschen (Ref.) erreichten im Verlauf der Zeit die erwartungsgemäßen Werte eines gewöhnlichen CEM I. Der Mittelwert der 1-Tage-Festigkeiten betrug 13,9 MPa ($\pm 0,9$ MPa), der der 2-Tage-Festigkeiten 25,9 MPa ($\pm 1,9$ MPa). Die 7-Tage-Festigkeiten betrugen 45,9 MPa ($\pm 3,5$ MPa) und die 28-Tage-Festigkeiten 65,3 MPa ($\pm 2,0$ MPa). Eine Differenzierung der Auswirkung der einzelnen Änderungen der zementchemischen Parameter der Ausgangsgemische war nicht möglich.

Die 1-Tage-Festigkeiten der Laborzemente aus Laborklinkern mit Asche (SF) lagen geringfügig über denen der Laborzemente aus Laborklinkern ohne Asche (14,5 MPa $\pm 1,5$ MPa). Alle weiteren gemessenen Druckfestigkeiten (nach 2-, 7- und 28-Tagen) waren hingegen deutlich niedriger.

Eine Aschezugabe förderte die Bildung reaktiverer Modifikationen der Klinkerphasen. Gleichzeitig stieg auch der Anteil der Klinkerphase C₃A deutlich an. Dies konnte anhand der RBA-Daten überprüft werden. Die veränderten Verhältnisse in der Grundmasse und die reaktiveren Modifikationen wirkten sich allerdings lediglich bei den 1-Tage-Festigkeiten positiv aus. Im weiteren Verlauf der Hydratation wurde jedoch ein negativer Einfluss auf die Druckfestigkeiten verzeichnet. Dieses Verhalten ist bekannt und wird durch die Versuche im FuE-Vorhaben bestätigt.

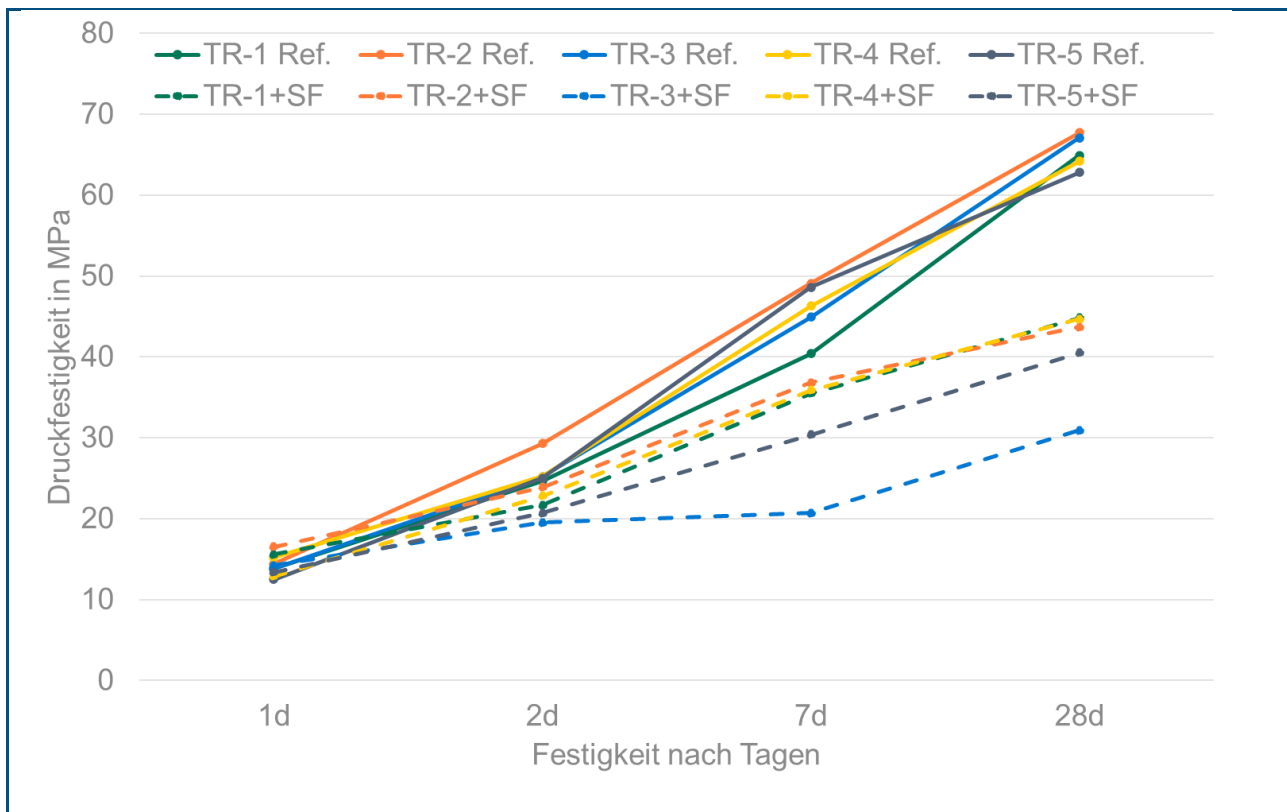


Bild 83 Druckfestigkeitsentwicklung gemessen nach 1,2,7 und 28 Tagen an Laborzementen aus Laborklinker im statischen Brand mit (+SF) und ohne (Ref.) Asche.

Im **Bild 84** und **Bild 85** sind die Ergebnisse der Laborzemente „TR-2“ und „TR-5“ aus Laborklinkern dargestellt. Die Ergebnisse stammen aus dem statischen und dynamischen (FGF) Brand mit und ohne (+SF) Asche.

Die Frühfestigkeiten nach 1- und 2-Tagen bei der Probe „TR-2+SF FGF“ mit dem niedrigsten SM (2,0) und Aschezugabe (+SF) zeigten gegenüber der Referenz („TR-2 Ref. FGF“) einen deutlichen Festigkeitszuwachs von rd. 10 MPa. Bei den späteren Festigkeiten nach 7- und 28-Tagen lagen die Werte dieser Probe leicht über den Werten der Referenz. In diesen Proben aus dem dynamischen Brand wurden erhöhte Anteile der reaktiven Alit- und Belitmodifikationen nachgewiesen und trugen der verbesserten 1- und 2-Tagen Festigkeiten bei. Der Anteil an C_3A in der Grundmasse war höher als bei der Referenz, allerdings lag er größtenteils nicht in der reaktiven orthorhombischen, sondern in der alkaliarmen kubischen Modifikation vor. Dies bestätigt, dass das Angestrebte Anbindung der hohen Alkaligehalte in die C_3A Klinkerphase im dynamischen Brand nicht erfolgreich war. Auf Grund der Flammenführung sind die Alkalien überwiegend in die Gasphase übergegangen.

In der Probe „TR-5+SF FGF“ konnten tendenziell andere Ergebnisse festgestellt werden. Ähnlich wie bei dem Laborzement aus dem statischen Brand („TR-5 Ref.“) erreichte die Probe aus dem dynamischen Brand mit Asche („TR-5+SF FGF“) nicht die Werte der Referenzprobe („TR-5 Ref. FGF“). Die 28-Tage-Festigkeit der Probe „TR-5+SF FGF“ erreichte jedoch einen mit der Referenzprobe aus statischem Brand („TR-5 Ref.“) vergleichbaren Wert von über 60 MPa (61,4 MPa). Daraus folgt, dass die Verminderung des C_3A -Gehalts (gesteuert über den TM) trotz der höheren Anteile an reaktiven Alit- und Belitmodifikationen einen eher neutralen Einfluss auf die Druckfestigkeit hat.

Aus den Vergleichen der einzelnen Werte konnten zwei mögliche Parameter abgeleitet werden, die möglicherweise einen maßgeblichen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung haben. Einerseits muss der sehr hohe Freikalkgehalt der Laborklinker berücksichtigt werden, andererseits scheint der Anteil an reaktiven, alkalireichen C_3A -Modifikationen eine wichtige Rolle zu spielen. Die graphischen Darstellungen der möglichen Abhängigkeiten sind in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** dargestellt.

Es zeigte sich tendenziell, dass mit steigendem Freikalkgehalt des Laborklinkers die Druckfestigkeit sinkt. Diese Abhängigkeit wird mit zunehmendem Prüfalter deutlicher. Bei der Bewertung des Einflusses von C_3A -orthorhombisch zeichnete sich ab, dass mit steigendem C_3A -Gehalt ebenfalls niedrigere Druckfestigkeiten gemessen wurden. Diese Abhängigkeit nimmt, ebenso wie beim Freikalkgehalt, mit steigendem Prüfalter zu. Bei der 1-Tage-Festigkeit war jedoch noch kein Einfluss zu verzeichnen.

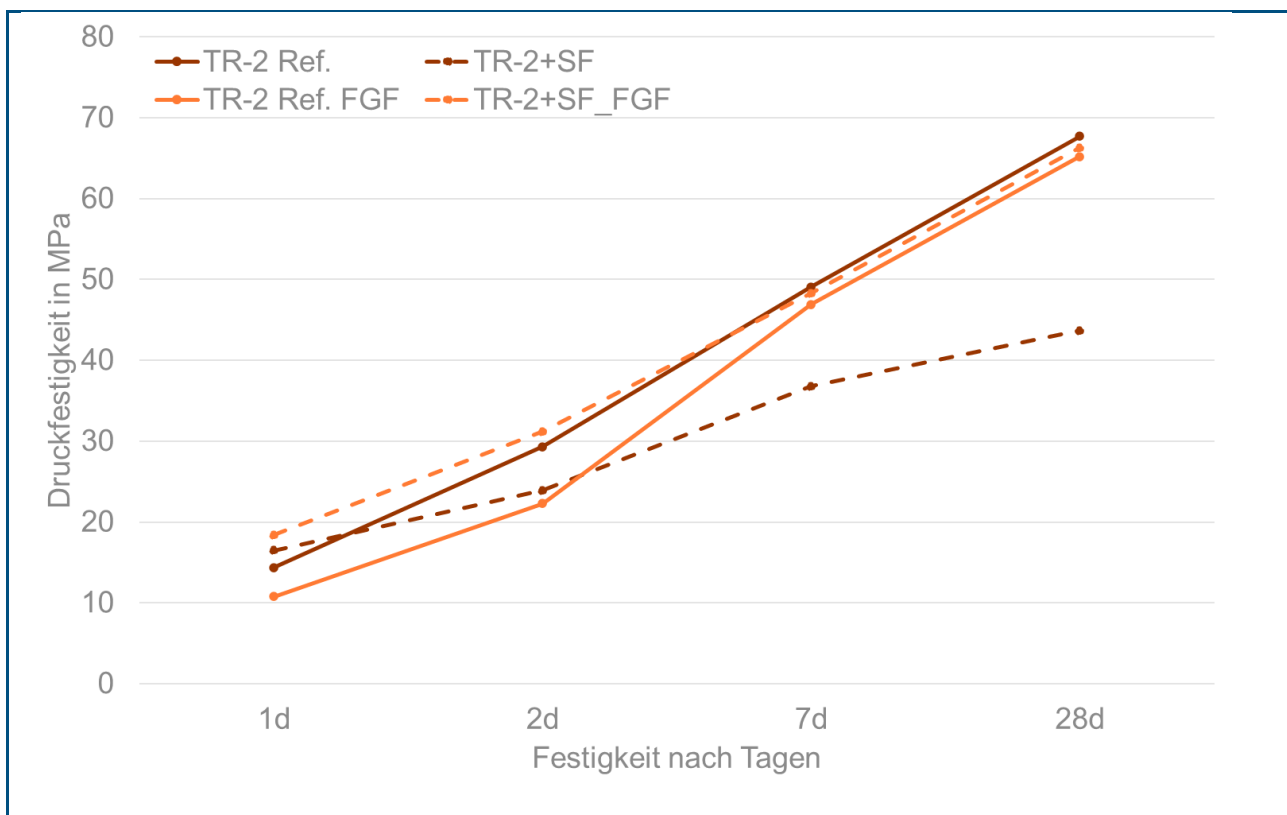


Bild 84 Probe „TR-2“, Druckfestigkeitsentwicklung gemessen nach 1,2,7 und 28 Tagen im Vergleich an Laborzeimenten aus Laborklinker im statischen und dynamischen (FGF) Brand mit (+SF) und ohne (Ref.) Asche.

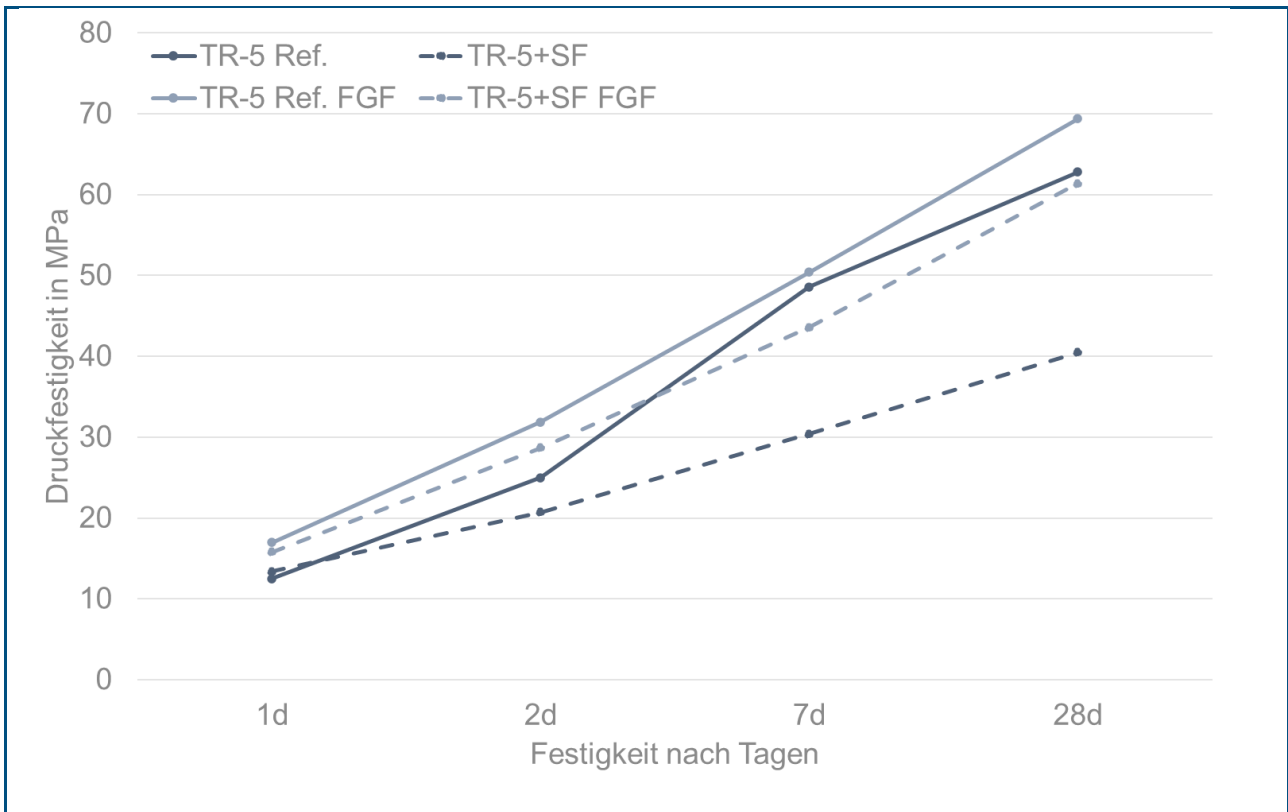


Bild 85 Probe „TR-5“, Druckfestigkeitsentwicklung gemessen nach 1,2,7 und 28 Tagen im Vergleich an Laborzementen aus Laborklinker im statischen und dynamischen (FGF) Brand mit (+SF) und ohne (Ref.) Asche.

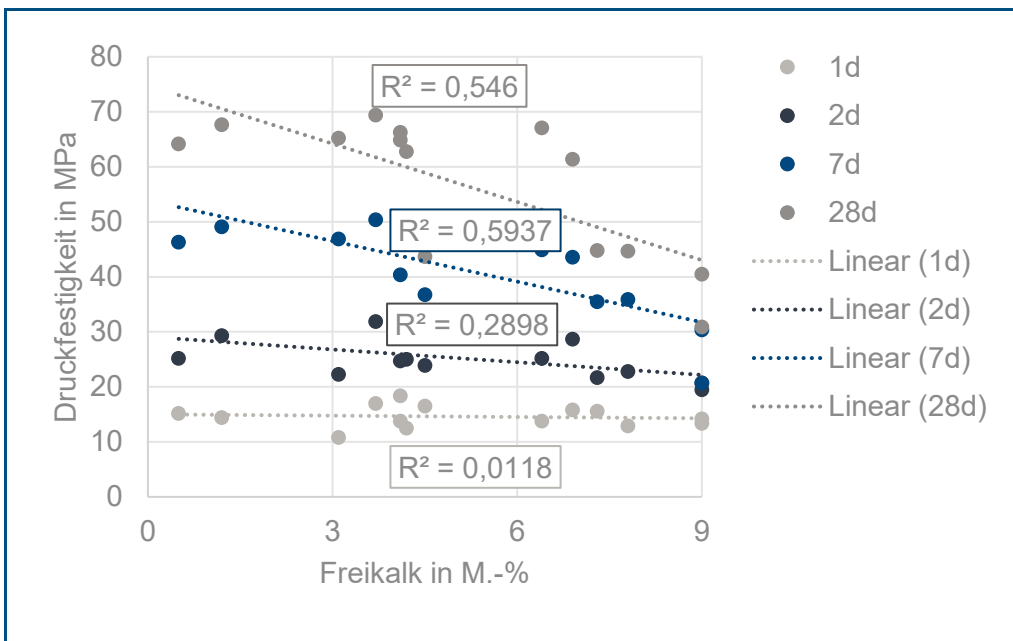


Bild 86 Druckfestigkeiten von Laborzementen in Abhängigkeit von Freikalkgehalt im Klinker.

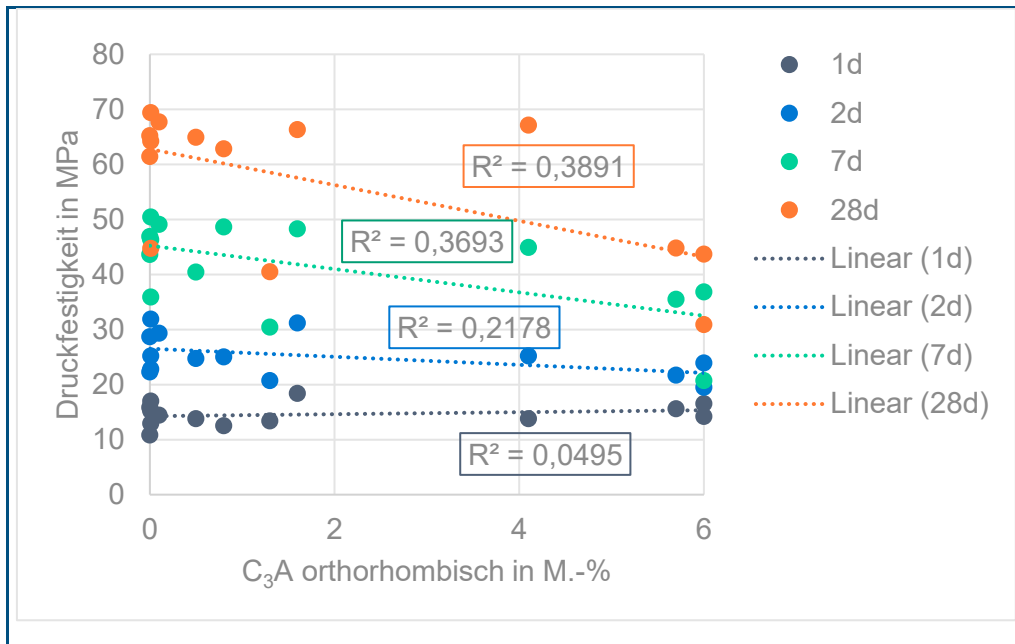


Bild 87 Druckfestigkeiten von Laborzementen in Abhängigkeit von Gehalt an orthorhombischen C₃A im Klinker.

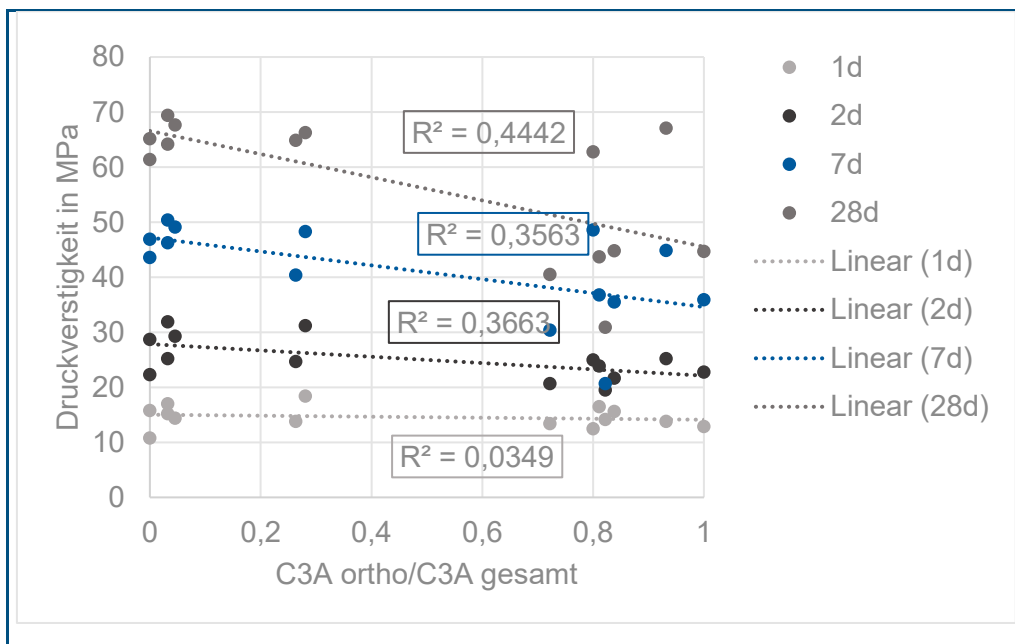


Bild 88 Druckfestigkeiten von Laborzementen in Abhängigkeit von Gehalt an orthorhombischen C₃A im Klinker

Trotz aller bewährten analytischen Vorgehensweisen bleiben die Ursachen für die sehr hohen Freikalkwerte in den Laborklinkerproben leider weiterhin unklar.

1.8 Arbeitspaket 6: Prozessmodellierung (FE 2, VDZ)

1.8.1 Durchgeführte Arbeiten

1.8.1.1 Kurzbeschreibung des VDZ-Prozessmodells

Am Forschungsinstitut der Zementindustrie wurde ein praxisorientiertes Computermodell des Zementklinkerbrennprozesses entwickelt, mit dem der beschriebene Anlagenbetrieb realistisch nachgebildet werden kann [Loc-02]. Im Kern beschreibt das Modell den Prozess von der Ofenmehlaufgabe bis zum Austritt des Klinkers aus dem Kühler und besteht aus Teilmodellen für die Anlagenkomponenten Vorwärmer, Calcinator, Bypass, Drehrohrofen und Rostkühler. Alle Einzelmodelle können rechnerisch miteinander verbunden werden (**Bild 89**) und erlauben es, einen stationären Zustand für die gesamte Drehofenanlage zu beschreiben. Aufgrund des modularen Aufbaus können unterschiedliche Anlagenschaltungen vergleichsweise leicht und flexibel rechnerisch nachgebildet werden [Kle-06].

Ebenso können die einzelnen Anlagenteile geometrisch definiert werden, so dass unterschiedliche Anlagengrößen abgebildet werden können. Weitere Vorgaben betreffen die Zusammensetzung und die Massenströme von Roh- und Brennstoffen sowie die Volumenströme der Kühlerzuluft, der Sekundärluft und ggf. der Tertiärluft. Auch der Gasabzug am Ofeneinlauf zur Untersuchung eines Bypasseinflusses kann vorgegeben werden. Die Berechnungen selbst umfassen die Energie- und Stoffbilanzen für die Brenngut-, Staub- und Gasflüsse. Dabei werden neben der Verbrennungsrechnung der Brennstoffe und der Wärmeübertragung auch die relevanten chemisch-mineralogischen Feststoffreaktionen und die Gasphasenreaktionen sowie Gas-Feststoff-Reaktionen berücksichtigt. Als Ergebnis liefern die Berechnungen umfangreiche Prozessgrößen wie Massen- und Volumenströme sowie deren Zusammensetzungen einschließlich der Klinkerzusammensetzung, Gas- und Feststofftemperaturen und Wärmeverluste sowie den spezifischen Energiebedarf zum Brennen des Klinkers. Dabei werden die Einflüsse der Anlagengröße und der Stufenzahl des Wärmetauschers ebenso automatisch berücksichtigt wie der Betrieb eines Bypasses oder veränderte Eigenschaften der Roh- und Brennstoffe [Kle-04]. Eine detaillierte Beschreibung der Modellgrundlagen ist in [Loc-02] und von Modellierungsergebnissen in [Kle-06] wiedergegeben.

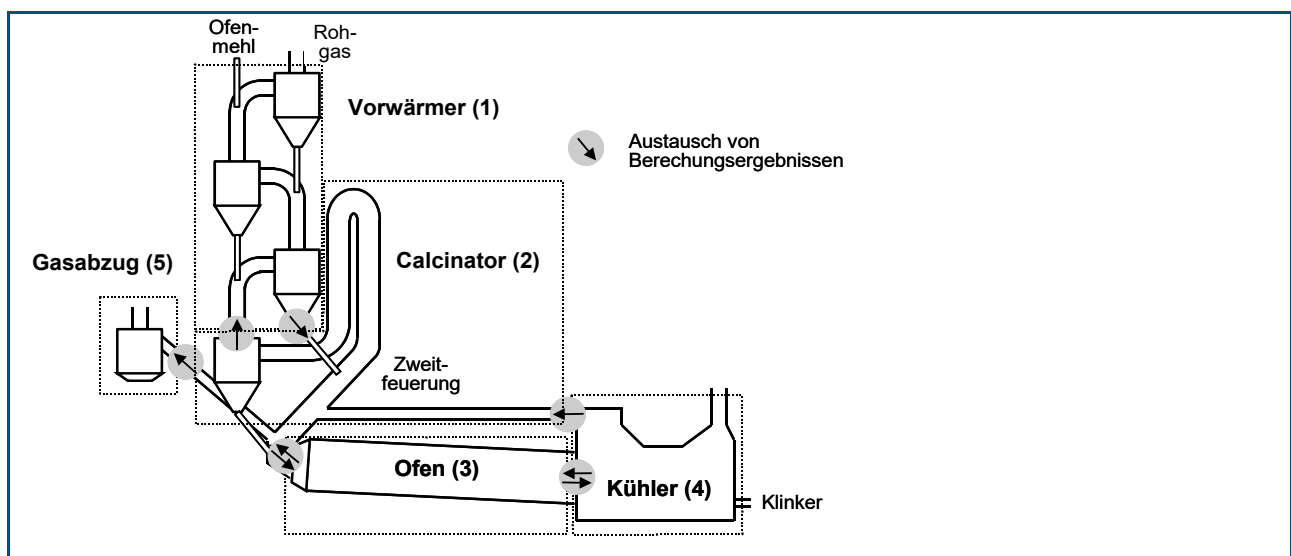


Bild 89 Modularer Aufbau des verfahrenstechnischen Prozessmodells in Bilanzräume und Berechnungsreihenfolge [Loc-02].

1.8.1.2 Definition der simulierten Ofenanlage

Als Referenz wird ein Werk auf Basis einer BAT (Best-Available-Techniques)-Ofenanlage (**Tabelle 31**) simuliert. Die Produktionskapazität des Werkes beläuft sich auf 3.000 t/d. Das Rohmehl wird über einen 1-strängigen, 5-stufigen Vorwärmer mit In-line Calcinator in den Drehrohrofen geleitet und nach dem Brand zum Klinker in einem Rostkühler abgekühlt. Gemäß dem Gegenstromprinzip wird neben der Primärluft auch Sekundärluft vom Kühler in Richtung Vorwärmer transportiert. Eine Tertiärluftleitung dient der Bereitstellung von Wärmeenergie für den Calcinator, welche aus einem weiteren vorgewärmten Luftstrom des Kühlers gewonnen wird. Die vorliegende BAT-Anlage ist des Weiteren mit einem Gasbypass ausgestattet, dessen Funktion in der Minimierung der Kreislaufbildung besteht.

Tabelle 31 Definition der Simulationsbasis: Ofenspezifika.

Spezifika	
Produktionskapazität	3.000 tato
Ofenanlage	1-strängiger 5-stufiger Vorwärmer, In-line Calcinator mit Tertiärluftleitung, Gasbypass, Drehrohrofen, Rostkühler

Die Simulation verwendet einen spezifischen Brennstoffmix, der als Grundlage die durchschnittliche deutschlandweite Zusammensetzung aus dem Jahr 2023 (**Bild 90**) zugrunde legt. Die Substitutionsrate wurde mit 73,4 % ermittelt.

Die Eignung alternativer Brennstoffe zur Feuerung im Hauptbrenner ist einer kritischen Beurteilung zu unterziehen, die sich auf verschiedene Kriterien stützt. Auf der einen Seite ist der Heizwert zu berücksichtigen, der beispielsweise bei Klärschlamm zu gering ist. Andererseits ist die Aufbereitungsart ein entscheidender Faktor. Reifen sind beispielsweise für die Feuerung im Hauptbrenner nicht geeignet. Aus den verfügbaren alternativen Brennstoffen wurde daher jeweils eine abgestimmte Mischung für die Feuerung am Hauptbrenner und die Calcinatorfeuerung erstellt (**Tabelle 30**).

Der Heizwert sowie die stoffliche Zusammensetzung dieser drei Brennstoffmischungen sind in **Tabelle 32** dargestellt.

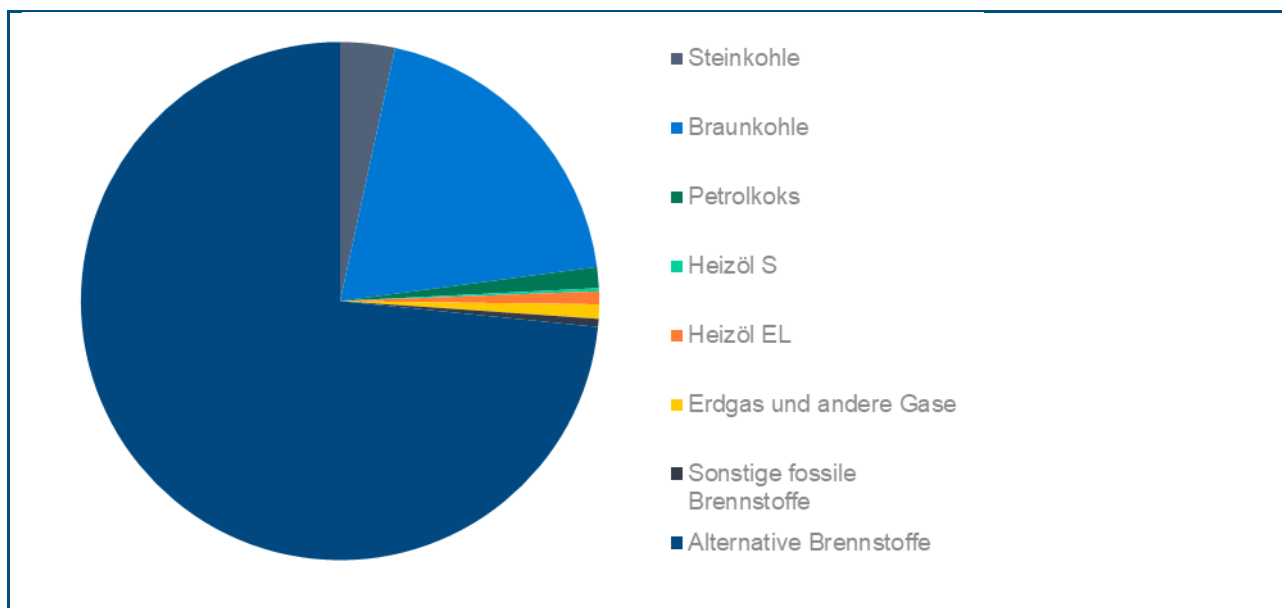


Bild 90 Deutschlandweiter Brennstoffmix 2023 in % der Feuerungswärmeleistung [VDZ-23].

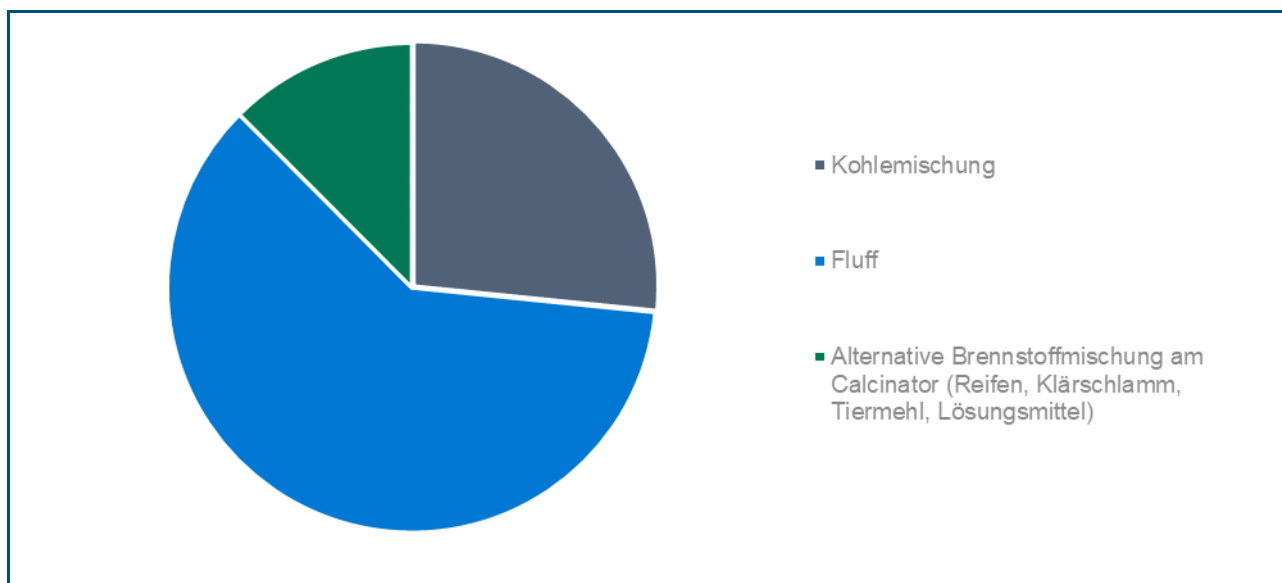


Bild 91 Vereinfachung auf 3 Brennstoffmischungen: Kohlemischung am Hauptbrenner (FWL 26,60 %), Fluff-Mix am Hauptbrenner (FWL 60,93 %) und alternative Brennstoffmischung am Calcinator (Reifen, Klärschlamm, Tiermehl, Lösungsmittel) (FWL 12,47 %).

Tabelle 32 Zusammensetzung der Brennstoffmischung.

Tabellentext	Einheit	Kohlemischung	Fluff	Alternative Brennstoffmischung am Calcinator (Reifen, Klärschlamm, Tiermehl, Lösungsmittel)
Heizwert	kJ/kg	22.783	21.780	20.145
Ascheanteil	M.-%	5,86	9,00	11,49
Feuchte	M.-%	8,59	12,00	20,14

Chlor	M.-%	0,02	0,40	0,44
C	M.-%	61,34	55,50	47,97
H	M.-%	4,85	8,50	5,92
S	M.-%	0,24	0,15	0,68
N	M.-%	0,74	0,25	2,84
O	M.-%	18,37	14,20	10,52
Asche				
SiO ₂	M.-%	21,47	17,20	26,29
Al ₂ O ₃	M.-%	7,46	55,00	12,14
TiO ₂	M.-%	0,46	4,60	0,88
P ₂ O ₅	M.-%	0,25	0,40	14,15
Fe ₂ O ₃	M.-%	15,92	0,80	8,70
Mn ₂ O ₃	M.-%	0,44	0,05	0,36
CaO	M.-%	31,65	17,50	20,77
MgO	M.-%	12,17	0,95	1,59
SO ₃	M.-%	9,11	0,80	3,13
K ₂ O	M.-%	0,51	0,60	1,46
Na ₂ O	M.-%	0,54	2,10	10,52

Als Rohmehlzusammensetzung wurde folgende, deutschlandweit gemittelte Zusammensetzung (**Tabelle 33**) als Basis für die Simulation genutzt:

Tabelle 33 Zusammensetzung der Brennstoffmischung.

Tabellentext	Einheit	Kohlemischung
CO ₂	M.-%	34,74
H ₂ O	M.-%	1,00
Glühverlust	M.-%	35,74
SiO ₂	M.-%	13,80
Al ₂ O ₃	M.-%	3,25
TiO ₂	M.-%	0,06
P ₂ O ₅	M.-%	0,04
Fe ₂ O ₃	M.-%	1,96
Mn ₂ O ₃	M.-%	0,05
CaO	M.-%	43,22
MgO	M.-%	0,71
SO ₃	M.-%	0,34
K ₂ O	M.-%	0,55

Na ₂ O	M.-%	0,12
Sulfid	M.-%	0,05
Chlorid	M.-%	0,01
TOC	M.-%	0,10

1.8.1.3 Simulationsmatrix

Auf Basis der experimentellen Ergebnisse dieses FuE-Vorhabens wurde eine Simulationsmatrix festgelegt, um die Auswirkungen einer Temperatursenkung in der Sinterzone auf den gesamten Klinkerbrennprozess aufzuzeigen. Folgende Szenarien wurden abgebildet:

- Referenz: Sinterzonentemperatur von 1450 °C
- TΔ-20: Sinterzonentemperatur von 1430 °C
- TΔ-50: Sinterzonentemperatur von 1400 °C
- TΔ-80: Sinterzonentemperatur von 1370 °C

In den jeweiligen Szenarien wurde die Bildungstemperatur des Alits um die gleiche Temperaturdifferenz reduziert, wie sie in der Sinterzone abgebildet wurde. Um die Auswirkungen der gesenkten Bildungstemperatur zu quantifizieren, wurde der Betrieb der BAT-Anlage innerhalb der Grenzen festgesteckter Temperaturbereiche (z.B. Calcinationstemperatur von 860 °C, sowie Sintertemperatur gemäß der Simulationsmatrix), Gaszusammensetzungen (z.B. O₂-Gehalte im Rohgas von 3.2 Vol.-% und am Ofeneinlauf von 4 Vol.-%) und Strömungsgeschwindigkeiten simuliert. Der Brennstoffstoff Energiebedarf wurde zwischen den Szenarien angepasst und einhergehend damit die Brennstoffaufteilung, sowie die Sekundär/Tertiärluftmenge und -Aufteilung.

1.8.2 Ergebnisse

1.8.2.1 Prozessparameter des Referenzzustandes

Im Folgenden sind die Prozessparameter des Referenzzustandes als Grundlage für die Bewertung der Prozessänderungen bei Variation der Sinterzonentemperatur zusammengestellt (**Tabelle 34, Tabelle 35,**

Tabelle 36). Eine konstante Bypassrate von 7% wurde zur Reduzierung der Ansatzneigung und zur Stabilisierung des Betriebs gewählt.

Tabelle 34 Volumen- und Massenströme (feucht), Referenzbetrieb.

Parameter	Einheit	Volumen-/Massenströme
Kühlerzuluft	Nm ³ /kg Klinker	1,85
Sekundärluft	Nm ³ /kg Klinker	0,42 Nm ³ /kg Klinker
Tertiärluft	Nm ³ /kg Klinker	0,63 Nm ³ /kg Klinker
Kühlerabluft	Nm ³ /kg Klinker	0,80 Nm ³ /kg Klinker
Rohgas	Nm ³ /kg Klinker	1,57 Nm ³ /kg Klinker
Falschluf	Nm ³ /kg Klinker	0,10 Nm ³ /kg Klinker
Bypass - Abzug	Nm ³ /kg Klinker	0,03 Nm ³ /kg Klinker
Brennstoff, alt. Brennstoff	kg/h	13.773
Brennstoff, fossiler Mix	kg/h	4.707
Ofenmehlaufgabe	kg/h	201.861
Klinker	kg/h (3.000 t/d)	124.974

Tabelle 35 Prozesstemperaturen, Referenzbetrieb

Parameter	Einheit	Temperaturen
Sekundärluft	°C	1016
Tertiärluft	°C	947
Kühlerabluft	°C	219
Rohgas	°C	372
Sinterzone	°C	1.450
Kaltklinker	°C	115

Tabelle 36 Abgasspezifika, Referenzbetrieb.

Parameter	Einheit	Wert
CO ₂	Vol.-%	27,09
H ₂ O	Vol.-%	10,88
N ₂	Vol.-%	58,82
O ₂	Vol.-%	3,19
SO ₂	mg/Nm ³	234
Cl	Vol.-%	0,007
Volumenstrom	m ³ /h	461.763
Volumenstrom, Normzustand	Nm ³ /h	195.634
Volumenstrom, Normzustand trocken	Nm ³ _{stp} /h	174.340
Temperatur	°C	372
Staubgehalt	g/Nm ³	48,5

Der spezifische Brennstoffenergiebedarf beläuft sich auf 3.366 kJ/kg Klinker (dieser Wert ist als Kurzzeitwert analog einem Leistungstest zu sehen). Zusätzlich zu dieser Brennstoffenergie erhöht der Anteil an fühlbarer Wärme der zugeführten Massen-/Volumenströme die Gesamtenergieeinnahmen auf 3.501 kJ/kg Klinker. Eine genauere Aufteilung der Energieverluste ist der Energiebilanz der **Tabelle 37** zu entnehmen.

Tabelle 37 Energiebilanz des Referenzbetriebs.

	Enthalpie
Einnahmen	
Ofenmehl	87 kJ/kg _{Klinker}
Ofen – Brennstoff, fossil	801 kJ/kg _{Klinker}
Ofen – Brennstoff, alternativ	609 kJ/kg _{Klinker}
Calcinator – Brennstoff, fossil	94 kJ/kg _{Klinker}
Calcinator – Brennstoff, alternativ	1.862 kJ/kg _{Klinker}
Primärluft, Ofen	3 kJ/kg _{Klinker}
Primärluft, Calcinator	2 kJ/kg _{Klinker}
Kühlerzuluft	38 kJ/kg _{Klinker}
Bypass-Quenchluft	4 kJ/kg _{Klinker}
Falschluff	1 kJ/kg _{Klinker}
<i>Summe Einnahmen</i>	3.501 kJ/kg _{Klinker}
Ausgaben	
Rohgas + Staub	980 kJ/kg _{Klinker}
Klinker + Kühlerabluftstaub	91 kJ/kg _{Klinker}
Kühlerabluft	241 kJ/kg _{Klinker}
Bypass-Mixgas + Bypassstaub	77 kJ/kg _{Klinker}
Wandwärme (Vorwärmer)	22 kJ/kg _{Klinker}
Wandwärme (Calcinator + TAD)	91 kJ/kg _{Klinker}
Wandwärme (Drehofen)	190 kJ/kg _{Klinker}
Wandwärme (Kühler)	12 kJ/kg _{Klinker}
Reaktionsenthalpie des Brenngutes	1.797 kJ/kg _{Klinker}
<i>Summe Ausgaben</i>	3.501 kJ/kg _{Klinker}

1.8.2.2 Vergleich der Simulationsszenarien

Mit Senkung der Sinterzonentemperatur konnte erwartungsgemäß der Energiebedarf gesenkt werden (**Tabelle 38**). Bereits durch eine moderate Senkung um 20-30 °C kann der thermische Energiebedarf um ca. 1 % verringert werden. Bezogen lediglich auf den Hauptbrenner ist die Einsparung erheblich höher mit bis zu 10 %. Diese Einsparung wird allerdings durch einen höheren thermischen Energiebedarf am Calcinator kompensiert. Dieser entsteht durch die geringeren Tertiärlufttemperaturen vom Kühler. Der Kühler weist per se

keinen geringeren Wirkungsgrad der Wärmerückgewinnung auf; jedoch sinken die Temperaturen der vorgewärmten Sekundär-/Tertiärluft durch die geringeren Klinkereintrittstemperaturen (**Tabelle 39**).

Hierdurch ausgelöst, schwenkt die Brennstoffaufteilung von Hauptbrenner zu Calcinator vom klassischen 40 % / 60 % Verhältnis zu 30 % / 70 %. Als Regelbrennstoff wurde Kohle und Fluff genutzt, da dieser in beiden Feuerungsstellen verwendet wurde. Der Brennstoffmix blieb da-her unverändert in allen Szenarien. Die Verringerung des thermischen Energiebedarfs führt analog zu einer geringfügigen Minderung < 1 %.

Tabelle 38 Vergleich des Energiebedarfs und der CO₂ -Emissionen.

Parameter	Referenz	TΔ-20	TΔ-50	TΔ-80
Spezifischer Energiebedarf	3.366 kJ/kg Kli	3.340 kJ/kg Kli	3.307 kJ/kg Kli	3.283 kJ/kg Kli
Delta spez. Energiebedarf am Hauptbrenner zum Referenzbetrieb		- 6,8%	- 18,5 %	- 28,2 %
Delta spez. Energiebedarf zum Referenzbetrieb		- 0,8 %	- 1,8 %	- 2,5 %
Brennstoffaufteilung Ofen /Calcinator	42 % / 58 %	39 % / 61 %	35 % / 65 %	31 % / 69 %
CO ₂ -Emissionen (biogen + fossil)	839 kg CO ₂ /t Kli	837 kg CO ₂ /t Kli	834 kg CO ₂ /t Kli	832 kg CO ₂ /t Kli
Delta CO ₂ -Emissionen zum Referenzbetrieb		- 0,2 %	- 0,6 %	- 0,8 %

Tabelle 39 Vergleich der Prozesstemperaturen.

Parameter	Referenz	TΔ-20	TΔ-50	TΔ-80
Sekundärluft	1016 °C	995 °C	962 °C	920 °C
Tertiärluft	947 °C	926 °C	893 °C	851 °C
Kühlerabluft	219 °C	214 °C	206 °C	195 °C
Rohgas	372 °C	369 °C	367 °C	367 °C
Sinterzone	1.450 °C	1.430 °C	1.400 °C	1.370 °C
Kaltklinker	115 °C	112 °C	108 °C	104 °C

Bild 92 illustriert den Temperaturverlauf des Materials über die Ofenlänge. Die Temperatursenkungen der Sinterzone wirkt sich in nahezu selbiger Differenz bis hin zum Ofeneinlauf aus. Das Material am Ofeneinlauf hat in allen Fällen die gleiche Temperatur von 860°C, welche durch den Calcinator definiert wurde. Dieses wirkt sich auch auf die Materialumsetzung im Ofen aus, wie in **Bild 93** und **Bild 94** dargestellt. der Vergleich zwischen dem Referenzbetrieb und dem ΔT80 Szenario zeigt eine Verschiebung der Belitreaktion hin zur Ofenmitte. Aufgrund der ausreichenden Verweilzeit kann allerdings auch bei den geringeren Temperaturen ausreichend Alit entstehen. Die Änderungen der Klinkerchemie durch geringeren Brennstoffascheeintrag ist vernachlässigbar.

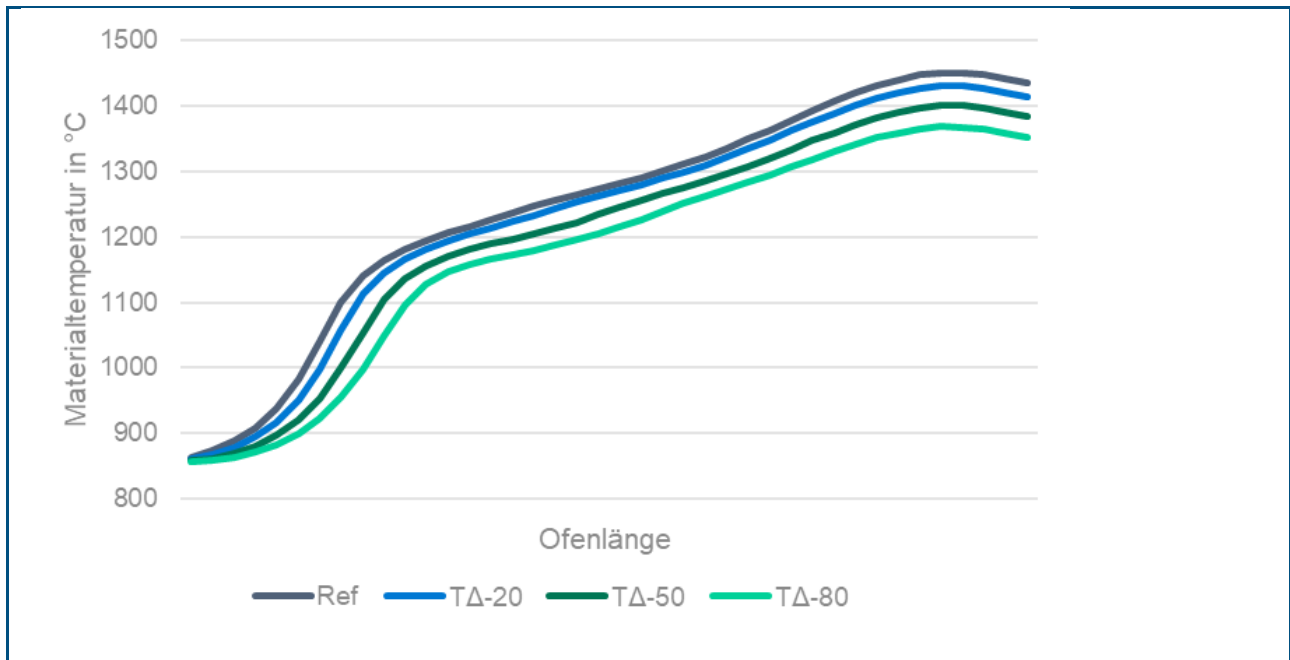


Bild 92 Materialtemperaturprofil entlang des Ofens (links: Ofeneinlauf, rechts: Sinterzone).

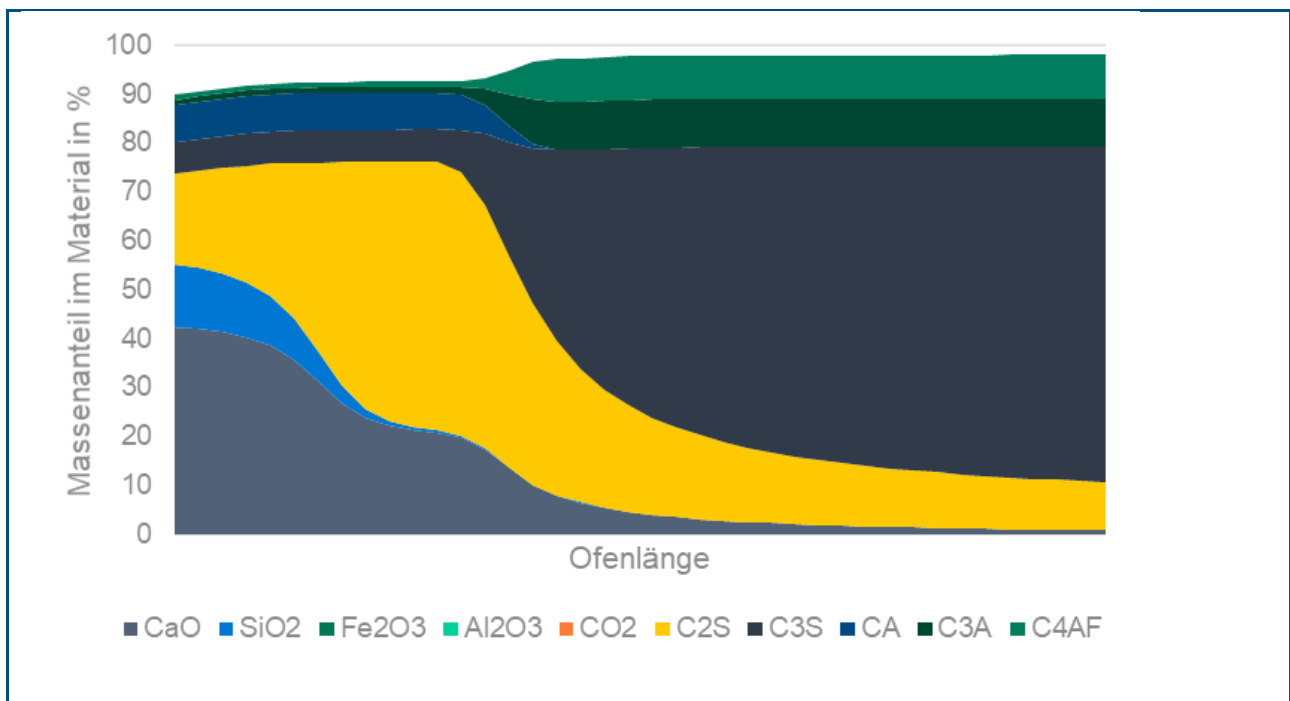


Bild 93 Materialumsetzung über die Ofenlänge (links: Ofeneinlauf, rechts: Sinterzone), Referenzbetrieb.

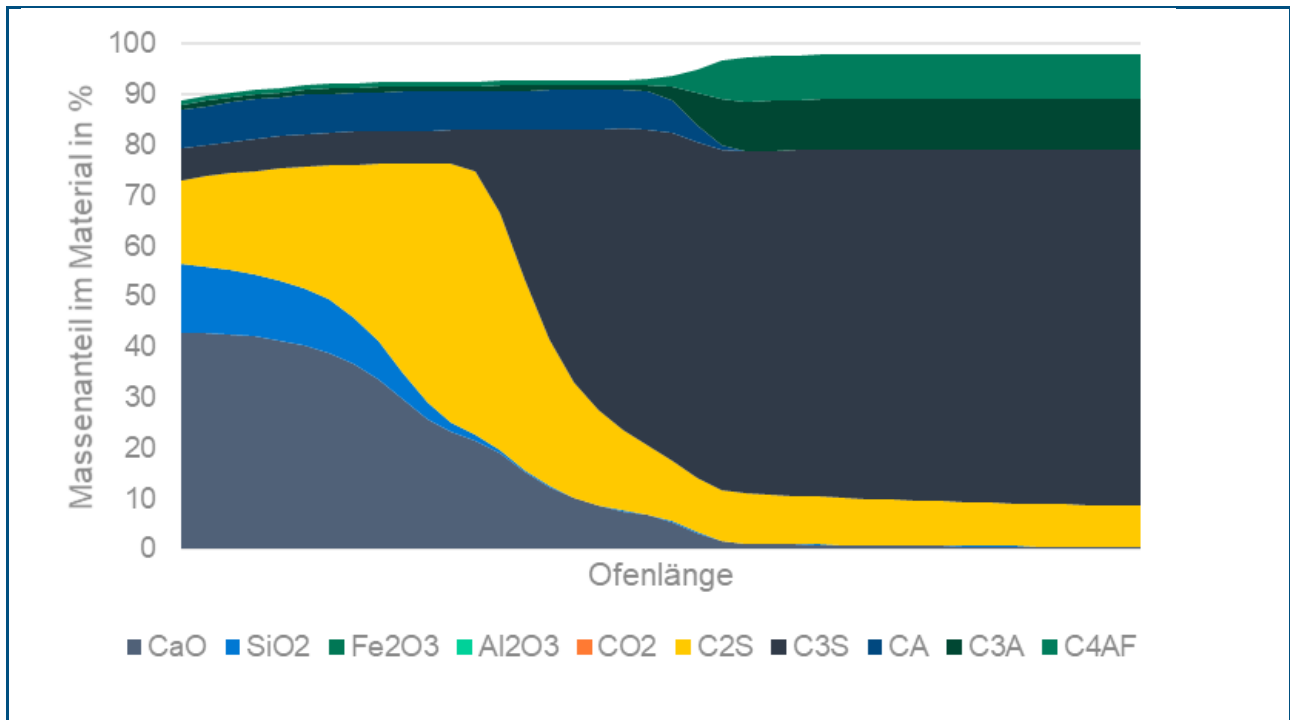


Bild 94 Materialumsetzung über die Ofenlänge (links: Ofeneinlauf, rechts: Sinterzone), ΔT_{80} .

Tabelle 40 Simulierte Klinkerzusammensetzung.

Parameter	Referenz	TΔ-20	TΔ-50	TΔ-80
Alit (C ₃ S)	68,6 Ma.-%	68,5 Ma.-%	69,1 Ma.-%	70,6 Ma.-%
Belit (C ₂ S)	9,8 Ma.-%	9,8 Ma.-%	9,3 Ma.-%	8,1 Ma.-%
Calciumaluminat (C ₃ A)	9,9 Ma.-%	10,1 Ma.-%	10,1 Ma.-%	9,9 Ma.-%
Calciumaluminatferrit (C ₄ AF)	8,9 Ma.-%	8,5 Ma.-%	8,6 Ma.-%	8,8 Ma.-%
Freikalk (CaO)	0,75 Ma.-%	0,73 Ma.-%	0,62 Ma.-%	0,48 Ma.-%
Kalkstandard (KST)	97	97	97	97
Silikatmodul (SM)	2,44	2,45	2,45	2,45
Tonerdemodul (TM)	1,78	1,78	1,78	1,78

Aus der Simulationsstudie wird eine Minderung des Energiebedarfs und einhergehend der CO₂-Emissionen ersichtlich. Aufgrund des Gegenstromprinzips und der Abhängigkeit von der Wärmerückgewinnung des Klinkers im Kühler, kann der Ofen nicht separat betrachtet werden. Es zeigte sich, dass das Minderungspotential im Ofen höher ist als das der Gesamtanlage, da aufgrund geringerer Tertiärlufttemperaturen mehr Brennstoff im Calcinator zugefügt werden muss. **Bild 95** zeigt dabei eine lineare Korrelation des Minderungspotentials mit der Brenntemperatur auf.

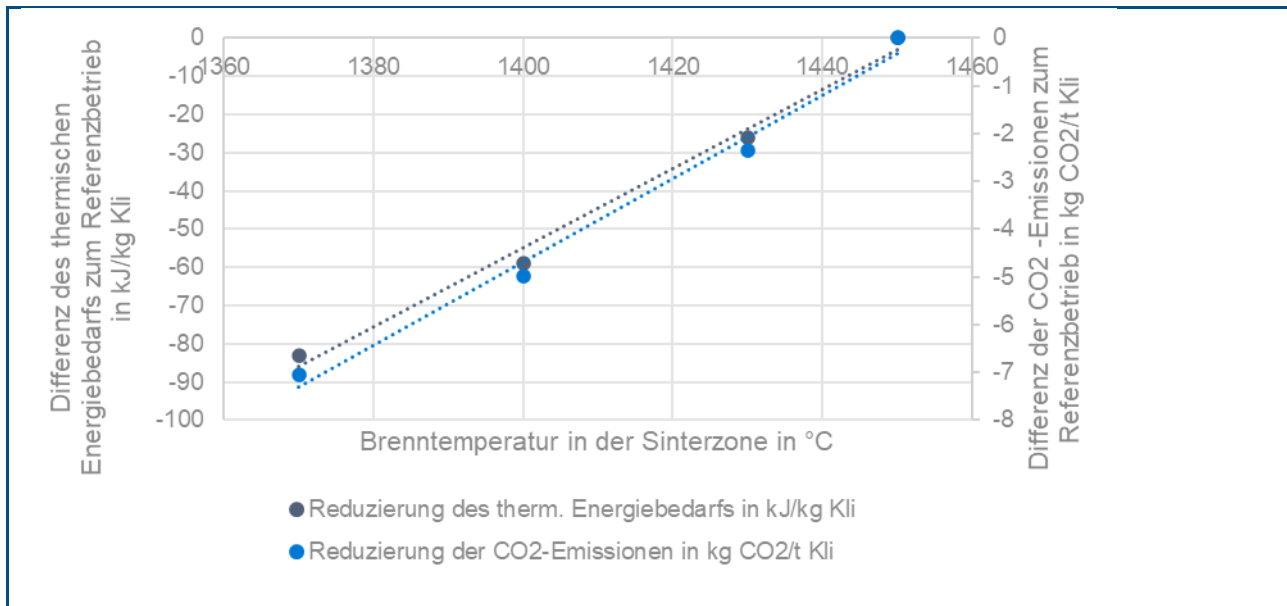


Bild 95 Auswirkungen der Brenntemperatur in der Sinterzone auf den Brennstoffenergiebedarf und die CO₂ - Emissionsminderung.

Unter der Annahme einer jährlichen Produktion von 960.000 t Klinker, die auf 320 Produktionstage verteilt ist, könnte die moderate Senkung von 20 °C bereits 2.880 t CO₂/Jahr mindern. Es herrscht Konsens darüber, dass zur Erreichung der Klimaneutralität eine Abscheidung von CO₂ erforderlich ist, wobei mit hohen Kosten zu rechnen ist. In den initialen Phasen der Technologieimplementierung werden Kosten von mehr als 200 €/t CO₂ prognostiziert. Die in dieser Arbeit skizzierte Maßnahme resultiert in einer Reduktion der prozessinternen CO₂-Emissionen und somit in einer Kostenreduktion von 576.000 € pro Jahr, welche auf die Verringerung der CO₂-Abscheidung zurückzuführen ist. Bei Zugrundelegung des derzeitigen CO₂-Zertifikatpreises von 70 €/t CO₂ ergibt sich eine Einsparung von 201.600 € pro Jahr.

In der vorliegenden Betrachtung wurde der Brennstoffmix konstant gehalten. Die Hauptfeuerung bedarf aufgrund der hohen Temperaturen hochwertigeren Brennstoffen als die Calcinatorfeuerung. Die beschriebene Maßnahme führt nicht nur zu einer Senkung des thermischen Energiebedarfs aber auch zu einer Umverteilung von der Hauptfeuerung zur Calcinatorfeuerung. Dieses würden den erhöhten Einsatz von alternativen Brennstoffen erlauben, was sowohl einen ökonomischen als auch ökologischen Vorteil bringen kann.

2 Literaturverzeichnis

- [FGF-15] FGF e.V., VDZ 2015: Einfluss der Aschen der alternativen Brennstoffe auf die Viskosität der Klinkerschmelze und deren Auswirkung auf die feuerfeste Auskleidung der Sinterzone des Drehrohrofens. Schlussbericht IGF-Forschungsprojek Nr. 16905 N
- [VDZ-20] VDZ, FGF e. V. 2020: Einfluss der Verringerung von Schmelzpunkt und Viskosität der Klinkerschmelze durch Aschen alternativen Brennstoffe auf Sinterreaktionen und Coatingbildung.
- [KLE-04] Kle -04: Klein, H., Hoenig, V.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung des Verhaltens von Spurenelementen im Zementklinkerbrennprozess, AiF-Forschungsvorhaben 13230N, Schlussbericht, Düsseldorf, 2004
- [KLE-06] Kle-06: Klein, H., Hoenig, V.: Modellrechnungen zum Brennstoffenergiebedarf des Klinkerbrennprozesses. Cement International, 3/2006, S. 44- 63
- [LOC-02] Loc-02: Locher, G.: Mathematische Modelle zum Prozess des Brennens von Zementklinker, Teile 1- 5. Zement-Kalk-Gips, 2002; 1, S.29- 38; 1, S.39- 50; 3, S.68- 80; 6, S.46- 57; 7, S.25- 37
- [VDZ-23] VDZ-23 VDZ: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie, 2023 Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2023
- [TRT-08] Trtnik, G., Turk, G., Kavčič, F., Bokan Bosiljkov, V.: Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste. Cement and Concrete Research 38 (2008), 1336-1342
- [DeBEL-05] De Belie, N., Grosse, C. U., Kurz, J., Reinhardt, H.-W.: Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behaviour. Cement and Concrete Research 35 (2005), 2078-2094

3 Anhang

3.1 Chemische Analysen

Tabelle 41 Chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe – technisches Rohmehl (TR), technisches Rohmehl nachgemahlen (TR nachgemahlen) und technischer Klinker (TK).

Prüfung	Prüfverfahren	Einheit	TR	TR nachgemahlen	TK
Kohlendioxid	950°C / IR	%	33,15	34,04	0,09
Wasser	950°C / IR	%	1,06	1,14	0,03
Glühverlust	Summe CO ₂ + H ₂ O	%	34,21	35,18	0,12
SiO ₂	RFA	%	13,82	14,27	22,46
Al ₂ O ₃	RFA	%	2,89	2,88	4,40
TiO ₂	RFA	%	0,13	0,13	0,20
P ₂ O ₅	RFA	%	0,07	0,08	0,13
Fe ₂ O ₃	RFA	%	2,76	2,78	3,91
Mn ₂ O ₃	RFA	%	0,13	0,13	0,30
MgO	RFA	%	0,72	0,76	1,09
CaO	RFA	%	44,19	44,19	66,12
SO ₃	RFA	%	0,30	0,30	0,25
K ₂ O	RFA	%	0,31	0,33	0,25
Na ₂ O	RFA	%	0,06	0,05	0,09
Na ₂ O-Äq.	RFA	%	0,26	0,27	0,25
C ₃ S	Bogue	%	78,70	73,03	63,80
C ₂ S	Bogue	%	1,26	7,03	16,82
C ₃ A	Bogue	%	4,60	4,42	5,11
C ₄ AF	Bogue	%	12,83	12,85	11,98
KST	berechneter Wert	%	101,9	99,1	94,8
SM	berechneter Wert	-	2,45	2,52	2,70
TM	berechneter Wert	-	1,05	1,03	1,13
SG	berechneter Wert	%	89,7	85,2	76,6

Tabelle 42 Chemische Zusammensetzung der reinen Rohstoffe für Gemischherstellung.

Prüfung	Prüfverfahren	Einheit	Kalkstein	Sand	Eisenerz	Bauxit
Kohlendioxid	950°C / IR	%	42,9	0,08	0,13	0,48
Wasser	950°C / IR	%	0,18	0,36	2,76	9,98
Glühverlust	Summe CO ₂ + H ₂ O	%	43,7	0,44	2,89	10,4
SiO ₂	RFA	%	0,98	81,35	14,45	8,03
Al ₂ O ₃	RFA	%	0,20	10,03	2,55	41,3
TiO ₂	RFA	%	0,01	0,06	0,12	5,43
P ₂ O ₅	RFA	%	0,01	0,02	0,02	0,30
Fe ₂ O ₃	RFA	%	0,15	0,52	72,65	33,10
Mn ₂ O ₃	RFA	%	0,04	0,01	0,11	0,01
MgO	RFA	%	0,55	0,01	1,56	0,27
CaO	RFA	%	53,7	0,48	1,37	0,45
SO ₃	RFA	%	0,08	0,05	0,56	0,05
K ₂ O	RFA	%	0,04	4,96	0,61	0,31
Na ₂ O	RFA	%	0,02	2,09	0,13	0,12
Na ₂ O-Äq.	RFA	%	0,04	5,35	0,53	0,32

Tabelle 43 Chemische Zusammensetzung der Laborklinkerproben aus dynamischem Klinkerbrand, Serie K1 in M.-%.

Prüfung	Prüf- verfah- ren	K1-1	K1-5	K1-1	K1-5	K1-10	K1-20	K1-5	K1-10
Fraktion in mm		1-3,15	1-3,15	<1	<1	<1	<1	>3,15	>3,15
SiO ₂	RFA	20,34	19,94	21,76	22,07	22,20	21,62	20,63	20,71
Al ₂ O ₃	RFA	4,30	4,43	4,33	4,30	4,27	4,37	4,32	4,29
TiO ₂	RFA	0,19	0,19	0,19	0,18	0,18	0,19	0,19	0,19
P ₂ O ₅	RFA	0,12	0,12	0,11	0,11	0,12	0,12	0,11	0,12
Fe ₂ O ₃	RFA	4,39	4,46	4,14	4,07	4,04	4,12	4,30	4,29
Mn ₂ O ₃	RFA	0,21	0,21	0,20	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20
MgO	RFA	1,14	1,15	1,19	1,18	1,26	1,26	1,13	1,12
CaO	RFA	68,95	69,49	68,22	67,72	67,68	67,97	69,03	68,72
SO ₃	RFA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
K ₂ O	RFA	0,15	0,06	0,22	0,18	0,11	0,06	0,06	0,05
Na ₂ O	RFA	0,05	0,04	0,06	0,05	0,05	0,04	0,04	0,04
Na ₂ O- Äq.	RFA	0,15	0,08	0,20	0,17	0,12	0,07	0,08	0,07
C ₃ S	Bogue	77,29	75,77	77,34	73,25	72,34	77,14	78,39	78,70
C ₂ S	Bogue	0,00	0,00	4,07	8,05	9,10	3,82	0,00	0,00
C ₃ A	Bogue	3,97	4,19	4,47	4,51	4,48	4,61	4,17	4,11
C ₄ AF	Bogue	13,36	13,57	12,60	12,39	12,29	12,54	13,08	13,05
CUE	Bogue	3,36	4,78	0,00	0,00	0,00	0,00	2,63	2,15
KST	ber. Wert	107,6	110,0	100,6	98,7	98,3	100,8	106,4	105,7
SM	ber. Wert	2,34	2,24	2,57	2,64	2,67	2,55	2,39	2,41
TM	ber. Wert	0,98	0,99	1,05	1,06	1,06	1,06	1,00	1,00
SG	ber. Wert	0,16	0,06	0,23	0,19	0,12	0,06	0,06	0,05

Tabelle 44 Chemische Zusammensetzung der Laborklinkerproben aus dynamischem Klinkerbrand, Serie K2, K3, K5 in M.% .

Prüfung	Prüfverfahren	K2-5	K2-5+S	K3-5	K3-5+S	K3-10	K3-20	K3-5	K3-5+S	K5G-10	K5-10+S
Fraktion in mm		1-3,15	1-3,15	-	-	-	-	Sauger	Sauger	-	-
SiO ₂	RFA	19,73	20,74	21,45	21,68	21,57	21,55	21,47	21,54	21,69	21,52
Al ₂ O ₃	RFA	4,45	4,23	4,42	4,45	4,38	4,37	4,48	4,40	4,42	4,38
TiO ₂	RFA	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19
P ₂ O ₅	RFA	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
Fe ₂ O ₃	RFA	4,57	4,36	4,26	4,25	4,25	4,23	4,29	4,27	4,20	4,14
Mn ₂ O ₃	RFA	0,22	0,20	0,20	0,21	0,21	0,20	0,21	0,20	0,21	0,20
MgO	RFA	1,32	1,12	1,15	1,17	1,15	1,17	1,18	1,15	1,34	1,15
CaO	RFA	69,30	68,86	68,02	68,42	68,15	68,06	67,88	68,08	68,31	68,49
SO ₃	RFA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,00	0,03
K ₂ O	RFA	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00
Na ₂ O	RFA	0,02	0,07	0,02	0,13	0,02	0,01	0,03	0,14	0,02	0,06
Na ₂ O-Äq.	RFA	0,03	0,07	0,03	0,13	0,02	0,01	0,03	0,15	0,02	0,06
C ₃ S	Bogue	74,97	78,81	78,10	77,80	78,00	77,89	76,94	77,78	77,55	79,93
C ₂ S	Bogue	0,00	0,00	2,61	3,50	3,03	3,06	3,54	3,11	3,72	1,43
C ₃ A	Bogue	4,06	3,83	4,51	4,60	4,42	4,42	4,61	4,44	4,61	4,60
C ₄ AF	Bogue	13,91	13,27	12,96	12,93	12,93	12,87	13,05	12,99	12,78	12,60
CUE	Bogue	5,11	2,28	-	-	-	-	-	-	-	-
KST	ber. Wert	110,8	105,8	101,2	100,8	101,0	101,0	100,8	101,0	101,0	101,8
SM	ber. Wert	2,19	2,41	2,47	2,49	2,50	2,51	2,45	2,48	2,52	2,53
TM	ber. Wert	0,97	0,97	1,04	1,05	1,03	1,03	1,04	1,03	1,05	1,06
SG	ber. Wert	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	32,99	0,00	39,41

Tabelle 45 Chemische Zusammensetzung der Referenzrohmehle (TR) in M.-%.

Prüfung	Prüfverfahren	TR 1	TR 2	TR 3	TR 4	TR 5
CO ₂	950°C / IR	32,81	32,37	33,43	32,26	33,96
H ₂ O	950°C / IR	1,12	1,19	0,89	0,5	0,6
Glühverlust	Summe CO ₂ + H ₂ O	33,93	33,56	34,32	32,77	34,56
SiO ₂	RFA	14,34	13,87	14,48	14,56	13,91
Al ₂ O ₃	RFA	2,85	3,39	2,56	1,39	2,23
TiO ₂	RFA	0,13	0,21	0,09	0,07	0,07
P ₂ O ₅	RFA	0,08	0,08	0,05	0,04	0,03
Fe ₂ O ₃	RFA	2,77	3,36	2,25	4,24	3,37
Mn ₂ O ₃	RFA	0,13	0,13	0,1	0,08	0,08
MgO	RFA	0,74	0,73	0,66	0,65	0,6
CaO	RFA	44,17	43,74	44,5	44,42	43,74
SO ₃	RFA	0,27	0,27	0,21	0,30	0,24
K ₂ O	RFA	0,33	0,33	0,53	0,16	0,68
Na ₂ O	RFA	0,06	0,05	0,15	0,08	0,24
Na ₂ O-Äq.	RFA	0,28	0,27	0,5	0,19	0,69
C ₃ S	Bogue	72,5	68,2	77,3	78,2	80,6
C ₂ S	Bogue	7,7	8,7	5,1	4,3	0,4
C ₃ A	Bogue	4,4	5	4,6	0	0,3
C ₄ AF	Bogue	12,8	15,5	10,4	10,0	15,7
C ₂ F	Bogue	-	-	-	5,3	-
KST	berechneter Wert	98,7	98,4	99,9	99,4	101,0
SM	berechneter Wert	2,55	2,05	3,01	2,59	2,48
TM	berechneter Wert	1,03	1,01	1,14	0,33	0,66
SG	berechneter Wert	75,4	78,2	32,6	125,3	27,0

Tabelle 46 Chemische Zusammensetzung der Referenzrohmehle (TR) mit Asche (SF) in M.-%.

Prüfung	Prüfverfahren	SF	TR 1 + SF	TR 2 + SF	TR 3 + SF	TR 4 + SF	TR 5 + SF
CO ₂	950°C / IR	4,8	32,33	31,64	32,52	32,22	31,63
H ₂ O	950°C / IR	0,23	2,36	2,61	2,14	2,16	1,97
Glühverlust	Summe CO ₂ + H ₂ O		34,69	34,24	34,65	34,38	33,61
SiO ₂	RFA	39,26	12,69	12,16	12,72	12,64	12,42
Al ₂ O ₃	RFA	11,51	2,57	2,97	2,3	1,22	1,97
TiO ₂	RFA	1,55	0,47	0,53	0,44	0,42	0,42
P ₂ O ₅	RFA	0,42	0,16	0,15	0,15	0,11	0,09
Fe ₂ O ₃	RFA	8,10	2,47	2,97	1,98	3,73	2,93
Mn ₂ O ₃	RFA	0,14	0,12	0,12	0,1	0,07	0,07
MgO	RFA	1,58	0,67	0,65	0,59	0,57	0,54
CaO	RFA	11,59	41,26	40,52	41,19	40,86	40,72
SO ₃	RFA	1,95	0,82	0,81	0,75	0,83	0,79
K ₂ O	RFA	0,18 (1,07)	0,22	0,22	0,31	0,14	0,39
Na ₂ O	RFA	7,66 (8,76)	1,28	1,35	1,42	1,22	1,56
Na ₂ O-Äq.	RFA	7,78 (9,46)	1,42	1,49	1,62	1,31	1,82
Chlorid	nasschemisch	3,91	-	-	-	-	-
Schwefel	nasschemisch	0,87	-	-	-	-	-
C ₃ S	Bogue	-	76,9	74,0	78,0	77,7	76,3
C ₂ S	Bogue	-	0	0	0	0	0
C ₃ A	Bogue	-	4,2	4,6	4,4	0	0,4
C ₄ AF	Bogue	-	12,0	14,5	9,7	9,4	14,4
CUE	Bogue	-	1,0	0,8	1,8	2,5	2,7
C ₂ F	Bogue	-	-	-	-	5,0	-
KST	berechneter Wert	-	104,0	103,9	105,1	105,2	105,4
SM	berechneter Wert	-	2,52	2,05	2,97	2,55	2,54
TM	berechneter Wert	-	1,04	1	1,16	0,33	0,67
SG	berechneter Wert	-	44,7	42,3	35,9	49,1	33,8

() nasschemische Bestimmung

Tabelle 47 Chemische Zusammensetzung der Laborklinker (LK) aus Referenzrohmehlen (TR) und der Referenzrohmehlen gebrannt bei FGF in M.-%.

Prüfung	Prüfverfahren	TR 1 KL	TR 2 KL	TR 2 KL FGF	TR 3 KL	TR 4 KL	TR 5 KL	TR 5 KL FGF
CO ₂	950°C / IR	0,16	0,22	0,23	0,18	0,24	0,31	0,28
H ₂ O	950°C / IR	0,31	0,48	0,48	0,39	0,42	0,68	0,51
Glühverlust	Summe CO ₂ + H ₂ O	0,48	0,70	0,71	0,57	0,66	0,99	0,79
Freikalk	DIN EN 451	4,46	1,61	3,01	6,14	3,09	4,07	3,61
SiO ₂	RFA	21,68	20,99	21,12	21,92	22,22	21,18	21,40
Al ₂ O ₃	RFA	4,44	5,13	5,06	3,92	2,24	3,48	3,53
TiO ₂	RFA	0,20	0,31	0,31	0,14	0,12	0,11	0,10
P ₂ O ₅	RFA	0,11	0,11	0,12	0,09	0,06	0,06	0,05
Fe ₂ O ₃	RFA	4,24	5,01	4,9	3,45	6,29	5,08	5,28
Mn ₂ O ₃	RFA	0,21	0,2	0,2	0,16	0,12	0,12	0,12
MgO	RFA	1,16	1,18	1,20	1,00	1,17	0,93	1,03
CaO	RFA	66,76	65,42	66,49	67,56	66,11	66,37	67,6
SO ₃	RFA	0,33	0,35	<0,02	0,24	0,57	0,33	0,08
K ₂ O	RFA	0,31	0,31	0,1	0,48	0,16	0,62	<0,01
Na ₂ O	RFA	0,08	0,08	0,02	0,21	0,11	0,33	<0,02
Na ₂ O-Äq.	RFA	0,28	0,28	0	0,53	0,22	0,74	<0,02
C ₃ S	Bogue	71,51	65,71	69,17	77,82	72,02	79,73	81,29
C ₂ S	Bogue	8,53	11,18	8,40	4,71	9,95	1,46	0,06
C ₃ A	Bogue	4,61	5,17	5,15	4,58	0	0,62	0,42
C ₄ AF	Bogue	12,96	15,41	15,01	10,59	10,74	15,68	16,21
C ₂ F	Bogue	-	-	-	-	4,78	-	-
KST	berechneter Wert	98,5	97,4	98,7	109,1	96,9	100,5	101,3
SM	berechneter Wert	2,5	2,07	2,12	2,98	2,61	2,48	2,43
TM	berechneter Wert	1,05	1,02	1,03	1,14	0,36	0,68	0,67
SG	berechneter Wert	90	95,6	0	35,4	205,3	34,5	0

Tabelle 48 Chemische Zusammensetzung der Laborklinker (LK) aus Referenzrohmehlen (TR) mit Asche (SF) und der Referenzrohmehle mit Asche gebrannt bei FGF in M.-%.

Prüfung	Prüfverfahren	TR 1 + SF KL	TR 2 + SF KL	TR 2 + SF KL FGF	TR 3 + SF KL	TR 4 + SF KL	TR 5 + SF KL	TR 5 + SF KL FGF
Freikalk	DIN EN 451	7,01	4,52	4,45	8,33	7,26	8,11	7,27
SiO ₂	RFA	20,88	21,00	20,10	21,14	20,85	20,84	20,40
Al ₂ O ₃	RFA	4,04	5,63	4,55	3,94	1,95	3,04	3,31
TiO ₂	RFA	0,73	0,85	0,83	0,71	0,72	0,67	0,69
P ₂ O ₅	RFA	0,27	0,25	0,26	0,25	0,22	0,19	0,2
Fe ₂ O ₃	RFA	4,07	4,73	4,63	3,27	5,75	4,91	4,88
Mn ₂ O ₃	RFA	0,17	0,17	0,19	0,13	0,11	0,11	0,12
MgO	RFA	0,98	0,94	1,09	0,87	0,8	0,8	0,95
CaO	RFA	66	63,8	67,2	66,33	67,15	66,59	68,5
SO ₃	RFA	1,16	1,13	<0,02	1,16	1,20	1,06	<0,02
K ₂ O	RFA	0,10	0,14	<0,01	0,18	0,05	0,18	<0,01
Na ₂ O	RFA	1,55	1,62	0,12	1,74	1,32	1,65	0,10
Na ₂ O-Äq.	RFA	1,62	1,71	0,12	1,86	1,35	1,77	0,10
C ₃ S	Bogue	77,06	55,37	77,3	78,38	79,08	79,12	78,3
C ₂ S	Bogue	1,78	18,27	0	1,63	0	0	0
C ₃ A	Bogue	3,82	6,90	4,27	4,92	0	0	0,53
C ₄ AF	Bogue	12,39	14,35	14,20	9,97	9,28	14,48	15,00
CUE	Bogue	-	-	-	-	2,6	1,4	-
C ₂ F		-	-	-	-	4,58	0,25	-
KST	berechneter Wert	101,3	94,1	101,3	101,5	105,2	103,2	107,8
SM	berechneter Wert	2,57	2,03	2,43	2,93	2,71	2,62	2,49
TM	berechneter Wert	0,99	1,19	0,67	1,2	0,34	0,62	0,68
SG	berechneter Wert	55,6	50,9	0	48,4	68,5	46,4	0

Tabelle 49 Spurenelementgehalte der Laborklinker (LK) aus Referenzrohmehlen (TR) in M.-%.

Prüfung	Prüfverfahren	TR 1 KL	TR 2 KL	TR 3 KL	TR 4 KL	TR 5 KL
Beryllium	ICP-MS	1,58	1,55	1,51	0,847	1,3
Vanadium	ICP-MS	109	108	77	48,9	47,9
Chrom	ICP-MS	85,2	94,4	61,7	45	44,8
Mangan	ICP-MS	1260	1200	964	861	735
Kobalt	ICP-MS	3,78	7,45	12,4	17,2	28,3
Nickel	ICP-MS	16	18	12,6	13,5	12,3
Kupfer	ICP-MS	30,2	32,8	26,5	123	82,5
Zink	ICP-MS	53,8	73,8	89,5	728	488
Arsen	ICP-MS	40,8	43,2	35	86,7	57,9
Selen	ICP-MS	<1,97	<1,99	<1,99	<2,00	<1,98
Strontium	ICP-MS	618	599	494	383	357
Molybdän	ICP-MS	1,7	1,79	1,2	5,4	1,28
Silber	ICP-MS	0,126	0,164	0,135	0,454	0,319
Cadmium	ICP-MS	0,222	0,31	0,281	1,23	0,788
Zinn	ICP-MS	0,467	0,427	<0,248	2,58	0,94
Antimon	ICP-MS	0,568	0,654	0,62	1,95	1,35
Tellur	ICP-MS	<0,147	<0,149	<0,149	<0,150	<0,148
Barium	ICP-MS	117	125	100	92,3	82,6
Quecksilber	CV-AAS	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Thallium	ICP-MS	<0,029	<0,030	<0,030	<0,030	<0,030
Blei	ICP-MS	9,33	30,7	41,5	295	207

Tabelle 50 Spurenelementgehalte der Laborklinker (LK) aus Referenzrohmehlen (TR) mit Asche (SF) in M.-%.

Prüfung	Prüfverfahren	TR 1 + SF KL	TR 2 + SF KL	TR 3 + SF KL	TR 4 + SF KL	TR 5 + SF KL
Beryllium	ICP-MS	1,46	1,48	1,39	0,768	1,14
Vanadium	ICP-MS	99,8	126	85	49,2	45,9
Chrom	ICP-MS	96	103	71	44,7	41,5
Mangan	ICP-MS	1380	1250	1070	786	774
Kobalt	ICP-MS	6,64	9,12	16,4	21,4	37,3
Nickel	ICP-MS	15,4	17,8	14,7	13,2	11,9
Kupfer	ICP-MS	46,4	45,9	38,5	101	92,7
Zink	ICP-MS	91,2	130	116	764	547
Arsen	ICP-MS	44,5	47,6	38,4	80,7	66,3
Selen	ICP-MS	<1,95	<1,96	<1,91	<1,99	<1,98
Strontium	ICP-MS	630	612	520	375	373
Molybdän	ICP-MS	2,48	2,48	2,57	2,63	2,06
Silber	ICP-MS	<0,098	<0,098	<0,096	0,192	0,244
Cadmium	ICP-MS	0,201	0,248	0,263	0,924	0,835
Zinn	ICP-MS					
Antimon	ICP-MS	0,801	0,889	0,846	1,96	1,71
Tellur	ICP-MS	<0,146	<0,147	<0,144	<0,149	<0,148
Barium	ICP-MS	118	125	105	74,3	86,9
Quecksilber	CV-AAS	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Thallium	ICP-MS	<0,029	<0,029	<0,029	<0,030	<0,030
Blei	ICP-MS	10,4	32,4	47,6	232	234

3.2 Mineralogische Analysen

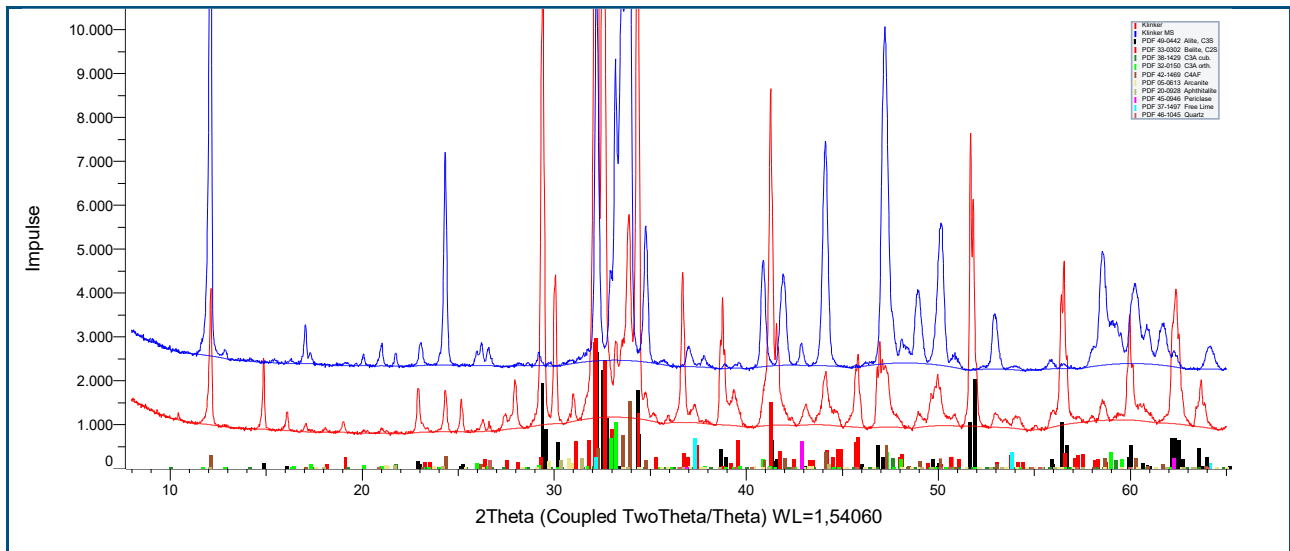


Bild 96 Röntgendiffraktogramme der Originalprobe „TK“ und des Rückstandes nach Methanol-Salicylsäure-Auflösung mit Phasenzuordnung.

Tabelle 51 Mineralogische Zusammensetzung der Laborklinker der Serie K1 in M.-%.

Parameter	K1-1	K1-5	K1-1	K1-5	K1-10	K1-20	K1-5	K1-10
Fraktion in mm	1 – 3,15	1 – 3,15	< 1	< 1	< 1	< 1	> 3,15	> 3,15
Alit ges.	31,2	34,6	21,95	19,62	24,09	25,51	33,09	39,11
Alit M3	11,3	23,4	12,5	11,0	13,9	12,0	14,8	22,2
Alit M1	19,9	11,1	9,5	8,6	10,2	13,5	18,3	16,9
Belit ges.	33,9	31,0	17,3	14,0	19,0	16,6	13,0	10,5
α-Belit	Spuren	0	0	0	0,1	0,4	0	0
α'-Belit	0,8	1,4	1,1	0,2	0	0	0,8	1,0
β-Belit	33,0	29,5	27,9	23,3	21,5	19,4	34,8	31,8
C ₃ A ges.	3,0	5,2	2,6	4,1	3,4	3,3	4,4	2,7
kubisch	Spuren	< 0,5	0	0	0	Spuren	0	Spuren
ortho-rhombisch	2,8	4,8	2,6	4,1	3,4	3,2	4,3	2,5
C ₄ AF	12,9	10,9	11,4	10,0	10,3	10,6	11,2	12,3
Freikalk	16,4	16,8	13,96	11,76	12,16	12,01	13,61	11,43
Portlandit	0	0,6	0,97	0,58	0,56	0,14	0,82	0,84
Arkanit	0,6	<0,5	0	0	0	0	<0,5	Spuren
Aphthitalit	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	0	0

Tabelle 52 Mineralogische Zusammensetzung der Laborklinker der Serie K2, K3 in M.-%.

Parameter	K2-5	K2-5+S	K3-5	K3-5+S	K3-5	K3-5+S	K3-10	K3-20
Fraktion in mm	1 – 3,15	1 – 3,15	-	-	Sauger			
Alit ges.	52,3	49,1	53,0	53,0	50,5	52,4	56,2	58,4
Alit M3	23,8	22,4	23,5	26,4	22,8	19,8	23,8	23,0
Alit M1	28,5	26,7	29,5	26,6	27,7	32,6	32,4	35,4
Belit ges.	17,2	22,8	22,8	22,8	24,0	23,1	20,1	18,9
α -Belit	0	0	0,6	0	1,7	0	0	0
α' -Belit	0	1,2	0	0,8	0	1,4	1,1	0,7
β -Belit	17,2	21,6	22,3	22,0	22,4	21,7	19,0	18,2
C ₃ A ges.	2,0	2,2	2,2	2,9	1,9	2,5	3,2	2,0
kubisch	0	0,1	0	2,0	1,7	0,2	2,1	2,0
ortho-rhombisch	2,0	2,2	2,2	0,9	0,2	2,3	1,1	0
C ₄ AF	14,1	13,0	13,9	12,6	14,2	12,9	14,2	12,0
Freikalk	13,6	11,8	7,3	8,0	8,4	7,3	5,2	6,6
Portlandit	0	0	0,3	0,1	0,1	0,2	1,4	0,1
Arkanit	<0,5	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
Aphthitalit	Spuren	Spuren	< 0,5	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren

Tabelle 53 Mineralogische Zusammensetzung der Laborklinker der Serie K5 in M.-%.

Parameter	K5G-10	K5-10+S
Alit gesamt	66,0	65,6
Alit M3	41,9	32,0
Alit M1	24,1	33,6
Belit gesamt	13,0	13,6
α -Belit	0	0
α' -Belit	0,7	0,5
β -Belit	12,2	13,1
C₃A gesamt	4,1	4,3
kubisch	2,9	2,9
orthorhombisch	1,2	1,4
C₄AF	9,4	11,2
Freikalk	3,4	4,3
Portlandit	Spuren	Spuren
Arkanit	0,5	0,5
Aphthitalit	Spuren	0

Tabelle 54 Phasenzusammensetzung der hydratisierten Laborzemente (Z) aus TR 2 KL und TR 2 + SF KL (XRD/Rietveld, M.-%) hergestellt im statischen Brand.

Probe	TR 2 Z						TR 2 + SF Z					
Hydratations-zeit	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d
Alit M3	22,3	22,6	34,2	15,4	8,7	0,6	24,5	33,9	23,2	13,2	10,2	2,1
Alit M1	39,4	35,4	16,0	14,1	10,6	2,5	26,7	10,8	11,4	6,9	4,4	4,1
Alit gesamt	61,7	58,0	50,2	29,5	19,2	3,1	51,3	44,7	34,6	20,1	14,6	6,2
α -Belit	0,9	0,5	0,5	0,8	0,4	0,4	3,2	4,2	3,7	3,0	2,6	0,6
α' -Belit	4,0	3,4	1,1	0,1	0,0	0,0	5,4	5,4	3,8	2,8	2,1	0,3
β -Belit	11,7	10,6	12,7	9,7	9,5	5,4	14,0	9,6	10,1	8,6	8,2	7,2
Belit gesamt	16,6	14,6	14,3	10,6	9,9	5,8	22,6	19,2	17,6	14,4	12,9	8,1
C ₃ A kubisch	2,1	2,2	1,3	0,8	0,6	0,0	1,4	1,2	0,8	0,8	0,7	0,2
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	0,1	0,5	0,4	0,2	0,4	0,0	6,0	7,6	5,6	5,5	4,5	2,8
C₃A gesamt	2,2	2,7	1,7	1,1	1,0	0,0	7,4	8,8	6,4	6,3	5,2	3,0
C₄AF	16,6	14,4	14,9	15,1	14,4	7,6	12,6	10,3	11,6	10,7	10,2	6,8
Freikalk	1,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	4,5	5,0	1,1	0,6	0,6	0,3
Portlandite	0,4	1,8	1,5	9,3	13,7	22,5	0,2	2,4	4,6	11,8	14,4	23,0
Anhydrit	-	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
Ettringit	-	7,2	7,5	8,5	8,6	5,3	-	8,6	8,8	11,2	13,0	9,6
Hemicarbonat	-	0,0	0,5	0,7	0,5	0,5	-	0,0	0,6	0,6	0,9	1,5
„CSH“	-	<i>n.b.</i>	8,6	24,5	31,2	51,7	-	<i>n.b.</i>	14,3	23,3	26,9	39,3

Tabelle 55 Phasenzusammensetzung der hydratisierten Laborzemente (Z) aus TR 3 KL und TR 3 + SF KL (XRD/Rietveld, M.-%) hergestellt im statischen Brand.

Probe	TR 3 Z						TR 3 + SF Z					
Hydratations-zeit	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d
Alit M3	39,8	38,1	22,0	10,4	5,5	0,8	26,2	26,1	15,5	7,8	3,5	1,3
Alit M1	13,3	9,7	13,7	11,4	9,8	2,4	25,2	9,4	9,2	7,0	8,4	3,9
Alit gesamt	53,1	47,8	35,7	21,8	15,3	3,2	51,4	35,5	24,7	14,8	11,9	5,2
α -Belit	1,9	1,8	2,8	1,6	1,2	0,4	5,5	8,6	7,3	5,9	5,1	2,0
α' -Belit	6,3	5,9	2,1	2,7	1,9	0,0	6,3	5,6	3,8	2,4	1,3	0,2
β -Belit	15,4	15,3	15,1	14,1	14,0	8,3	12,3	14,7	14,0	12,9	12,7	10,3
Belit gesamt	23,6	23,0	20,0	18,4	17,1	8,6	24,1	28,8	25,1	21,1	19,0	12,4
C ₃ A kubisch	0,3	1,0	0,9	0,6	0,2	0,0	1,3	1,5	1,1	1,4	1,4	0,7
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	4,1	3,8	2,1	0,6	0,6	0,0	6,0	8,1	6,7	5,9	5,3	2,5
C₃A gesamt	4,5	4,7	3,0	1,2	0,8	0,0	7,3	9,7	7,8	7,3	6,7	3,2
C₄AF	10,7	8,8	9,1	10,1	10,0	4,7	6,9	4,2	5,2	4,9	5,3	3,0
Freikalk	6,4	4,7	1,0	0,3	0,4	0,2	9,0	9,8	2,4	1,0	0,8	0,2
Portlandite	0,4	3,3	6,6	13,1	15,8	24,0	0,2	3,4	9,5	15,6	16,9	25,8
Anhydrit	-	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ettringit	-	6,4	8,3	8,6	8,7	4,3	-	7,6	9,3	11,6	12,5	9,7
Hemicarbonat	-	0,0	0,3	0,7	0,9	0,5	-	0,0	0,5	0,4	1,4	1,7
„CSH“	-	<i>n.b.</i>	15,5	24,9	29,9	50,6	-	<i>n.b.</i>	14,8	22,4	24,2	36,1

Tabelle 56 Phasenzusammensetzung der hydratisierten Laborzemente (Z) aus TR 4 KL und TR 4 + SF KL (XRD/Rietveld, M.-%) hergestellt im statischen Brand.

Probe	TR 4 Z						TR 4 + SF Z					
Hydratations-zeit	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d
Alit M3	40,6	34,8	33,0	9,5	8,7	1,3	31,7	35,8	33,8	17,5	11,2	2,9
Alit M1	23,5	24,6	15,5	16,9	6,7	1,8	31,8	15,3	8,1	5,7	4,1	2,3
Alit gesamt	64,1	59,4	48,5	26,3	15,4	3,1	63,5	51,1	41,8	23,2	15,3	5,2
α -Belit	0,0	0,1	0,3	0,2	0,0	0,0	3,0	7,5	6,1	4,8	4,3	1,2
α' -Belit	2,9	1,5	1,4	1,1	0,7	0,3	2,2	2,0	0,9	0,4	0,3	0,0
β -Belit	16,6	13,4	13,8	11,5	10,7	6,0	8,2	10,4	9,1	7,7	6,7	4,3
Belit gesamt	19,5	15,0	15,5	12,8	11,4	6,4	13,5	19,9	16,1	12,9	11,2	5,5
C ₃ A kubisch	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,5	0,5	0,0
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,3	0,2
C₃A gesamt	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,9	0,8	0,2
C₄AF	13,0	12,9	12,6	11,7	10,8	7,6	13,9	13,5	13,4	12,4	11,0	7,6
Freikalk	0,5	1,7	0,6	0,4	0,2	0,2	7,8	5,7	2,0	0,7	0,6	0,2
Portlandite	2,1	1,9	2,8	10,8	14,9	19,7	0,3	2,4	4,8	12,2	16,4	23,8
Anhydrit	-	1,4	0,1	0,0	0,0	0,0	-	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0
Ettringit	-	7,2	8,8	9,5	9,5	8,2	-	6,6	8,2	10,1	11,2	9,2
Hemicarbonat	-	0,0	0,2	0,4	0,3	0,4	-	0,0	0,2	0,3	0,4	0,4
„CSH“	-	n.b.	10,4	27,2	36,0	52,4	-	n.b.	12,9	26,2	31,5	45,7

Tabelle 57 Phasenzusammensetzung der hydratisierten Laborzemente (Z) aus TR 5 KL und TR 5 + SF KL (XRD/Rietveld, M.-%) hergestellt im statischen Brand.

Probe	TR 5 Z						TR 5 + SF Z					
Hydratations-zeit	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d
Alit M3	50,1	47,5	40,3	22,9	16,7	3,5	31,1	30,1	24,2	9,9	7,1	1,2
Alit M1	14,0	13,6	12,0	8,8	7,0	1,1	22,7	9,6	4,0	5,3	4,5	3,3
Alit gesamt	64,1	61,1	52,3	31,7	23,7	4,6	53,8	39,8	28,3	15,2	11,6	4,5
α -Belit	3,2	2,8	2,7	2,4	2,6	0,0	5,6	8,4	7,2	5,8	5,6	2,0
α' -Belit	4,1	3,0	1,2	0,6	0,5	0,0	4,4	4,8	3,3	1,0	0,2	0,1
β -Belit	6,8	6,4	5,1	5,0	3,8	2,5	11,0	12,4	11,3	9,8	9,3	6,8
Belit gesamt	14,1	12,3	9,0	8,0	7,0	2,5	21,1	25,6	21,8	16,6	15,1	8,9
C ₃ A kubisch	0,2	0,7	0,6	0,4	0,4	0,0	0,5	0,7	0,4	0,8	0,8	0,1
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	0,8	0,2	0,4	0,2	0,1	0,0	1,3	1,4	0,8	1,2	1,2	0,8
C₃A gesamt	1,0	1,0	1,0	0,6	0,5	0,0	1,8	2,1	1,2	2,1	2,0	0,9
C₄AF	14,5	12,5	11,6	11,9	10,6	7,2	13,0	10,5	11,3	10,5	10,1	6,0
Freikalk	4,2	0,7	0,3	0,2	0,2	0,1	9,0	9,6	2,8	0,7	0,8	0,1
Portlandite	0,5	3,5	3,5	10,6	14,5	23,2	0,4	3,8	7,5	15,7	17,3	25,2
Anhydrit	-	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	-	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Ettringit	-	8,2	8,6	8,9	9,0	5,8	-	7,8	9,0	11,0	12,2	10,1
Hemicarbonat	-	0,1	0,3	0,6	0,4	0,9	-	0,0	0,4	0,5	0,6	0,9
„CSH“	-	<i>n.b.</i>	12,8	26,7	33,1	53,8	-	<i>n.b.</i>	17,1	26,7	28,9	41,2

Tabelle 58 Phasenzusammensetzung der hydratisierten Laborzemente (Z) aus TR 2 KL und TR 2 + SF KL (XRD/Rietveld, M.-%) hergestellt im dynamischen Brand (FGF).

Probe	TR 2 Z FGF						TR 2 + SF Z FGF					
Hydratationszeit	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d
Alit M3	34,3	32,4	28,5	23,3	10,8	2,7	22,7	20,0	17,8	12,5	4,3	3,7
Alit M1	29,0	26,3	23,3	13,4	12,5	1,5	40,1	37,7	26,9	10,5	10,3	0,6
Alit gesamt	63,3	58,7	51,8	36,7	23,4	4,2	62,8	57,7	44,8	23,0	14,6	4,3
α -Belit	1,1	0,2	0,2	0,0	0,1	0,0	2,5	0,5	0,6	0,5	0,3	0,4
α' -Belit	1,1	0,7	0,0	0,0	0,4	0,0	3,0	2,1	1,9	0,7	0,7	0,0
β -Belit	13,0	12,6	12,7	11,3	9,3	3,8	9,6	8,4	9,3	7,7	7,7	5,1
Belit gesamt	15,2	13,5	12,8	11,3	9,8	3,8	15,1	11,0	11,8	8,9	8,6	5,5
C ₃ A kubisch	1,4	1,4	1,0	0,6	0,4	0,0	4,1	4,8	3,8	3,4	2,8	1,9
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	1,7	0,9	1,4	1,1	0,3
C₃A gesamt	1,4	1,5	1,0	0,7	0,4	0,0	5,7	6,5	4,7	4,8	3,9	2,1
C₄AF	15,5	14,1	14,4	14,7	14,0	7,8	10,8	9,9	11,2	10,4	10,4	7,2
Freikalk	3,1	1,2	0,7	0,3	0,3	0,2	4,1	3,1	1,0	0,5	0,4	0,1
Portlandite	0,4	1,9	2,1	8,2	14,5	22,0	0,5	1,9	3,4	12,2	16,1	23,1
Anhydrit	-	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	-	1,8	0,1	0,0	0,0	0,0
Ettringit	-	8,0	8,2	8,1	8,1	8,1	-	7,1	8,5	11,1	11,0	9,2
Hemicarbonat	-	0,0	0,5	0,5	0,4	0,3	-	0,1	0,8	0,6	0,8	0,2
„CSH“	-	8,2	7,7	18,7	27,8	51,7	-	7,5	12,6	27,7	33,1	46,9

Tabelle 59 Phasenzusammensetzung der hydratisierten Laborzemente (Z) aus TR 5 KL und TR 5 + SF KL (XRD/Rietveld, M.-%) hergestellt im dynamischen Brand (FGF).

Probe	TR 5 Z FGF						TR 5 + SF Z FGF					
Hydratations-zeit	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d	0	1 h	8 h	24 h	2 d	28 d
Alit M3	30,3	29,9	25,7	16,6	8,6	3,9	21,3	19,8	20,2	12,8	4,3	0,4
Alit M1	38,4	34,4	25,8	13,8	9,2	1,0	37,4	37,5	20,6	7,5	10,3	2,1
Alit gesamt	68,7	64,2	51,6	30,4	17,8	4,9	58,7	57,4	40,9	20,3	14,6	2,6
α -Belit	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	2,0	0,5	0,5	0,5	0,3	0,0
α' -Belit	1,1	1,0	0,4	0,0	0,0	0,0	2,9	2,0	1,0	1,8	0,7	0,1
β -Belit	9,9	8,0	8,7	7,2	7,2	6,3	14,1	8,7	13,1	11,4	7,7	7,2
Belit gesamt	11,5	9,1	9,1	7,2	7,2	6,6	19,0	11,2	14,6	13,8	8,6	7,3
C ₃ A kubisch	0,3	0,5	0,3	0,1	0,0	0,0	2,3	4,6	1,9	2,0	2,8	1,3
C ₃ A orthorhombisch/monoklin	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,8	1,1	1,1	1,1	0,1
C₃A gesamt	0,3	0,8	0,3	0,1	0,0	0,0	3,3	6,4	3,1	3,0	3,9	1,3
C₄AF	14,1	12,0	12,4	12,8	11,3	8,9	10,4	10,5	11,0	9,2	10,4	6,6
Freikalk	3,7	2,1	0,9	0,5	0,3	0,2	6,9	3,1	1,8	1,2	0,4	0,3
Portlandite	0,8	1,9	3,5	11,6	15,8	23,0	0,8	1,8	5,8	13,9	16,1	23,4
Anhydrit	-	2,0	0,2	0,0	0,0	0,0	-	1,8	0,1	0,0	0,0	0,0
Ettringit	-	7,5	8,1	9,5	10,3	4,8	-	6,9	8,4	10,2	11,0	9,8
Hemicarbonat	-	0,0	0,5	0,7	0,7	0,9	-	0,1	0,6	0,5	0,8	0,2
„CSH“	-	7,6	12,4	26,2	35,1	48,6	-	7,3	13,0	26,9	33,1	46,9

3.3 Thermische Analysen

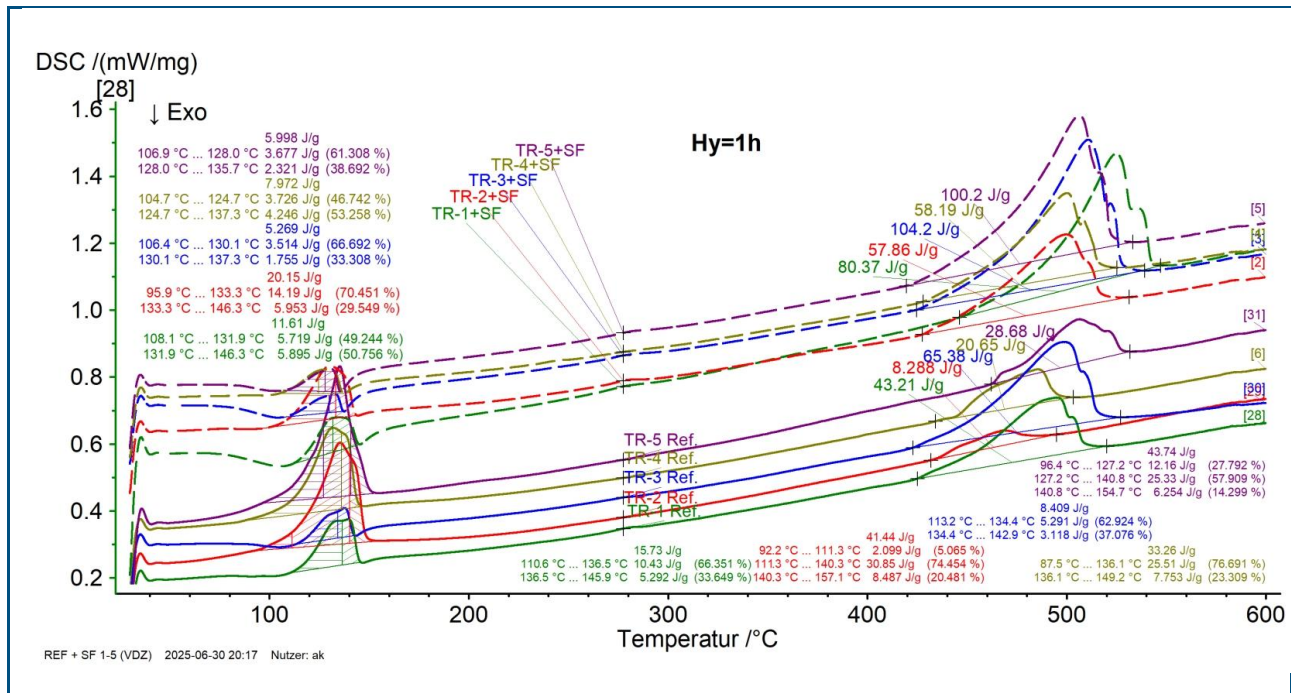


Bild 97 DSC Kurven der 1h hydratisierten Laborzemente aus Laborklinker hergestellt im statischen Brand, Vergleich mit und ohne Asche.

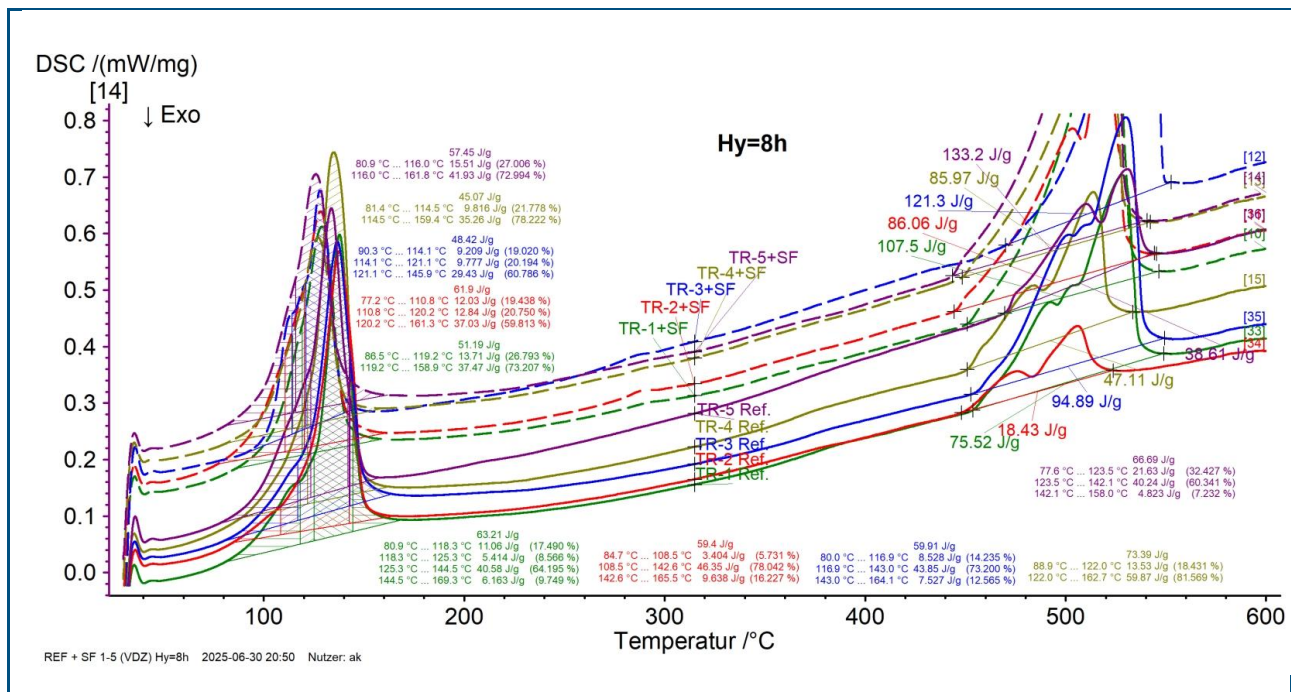


Bild 98 DSC Kurven der 8h hydratisierten Laborzemente aus Laborklinker hergestellt im statischen Brand, Vergleich mit und ohne Asch.

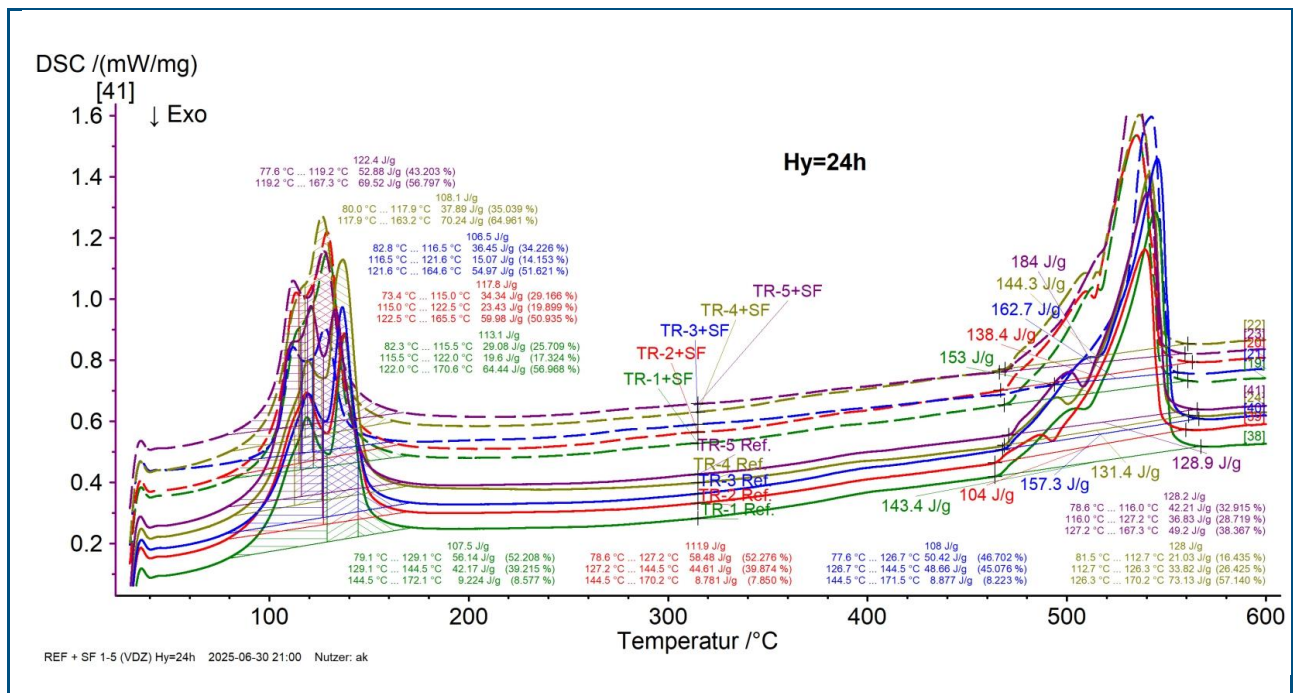


Bild 99 DSC Kurven der 24h hydratisierten Laborzemente aus Laborklinker hergestellt im statischen Brand, Vergleich mit und ohne Asche.

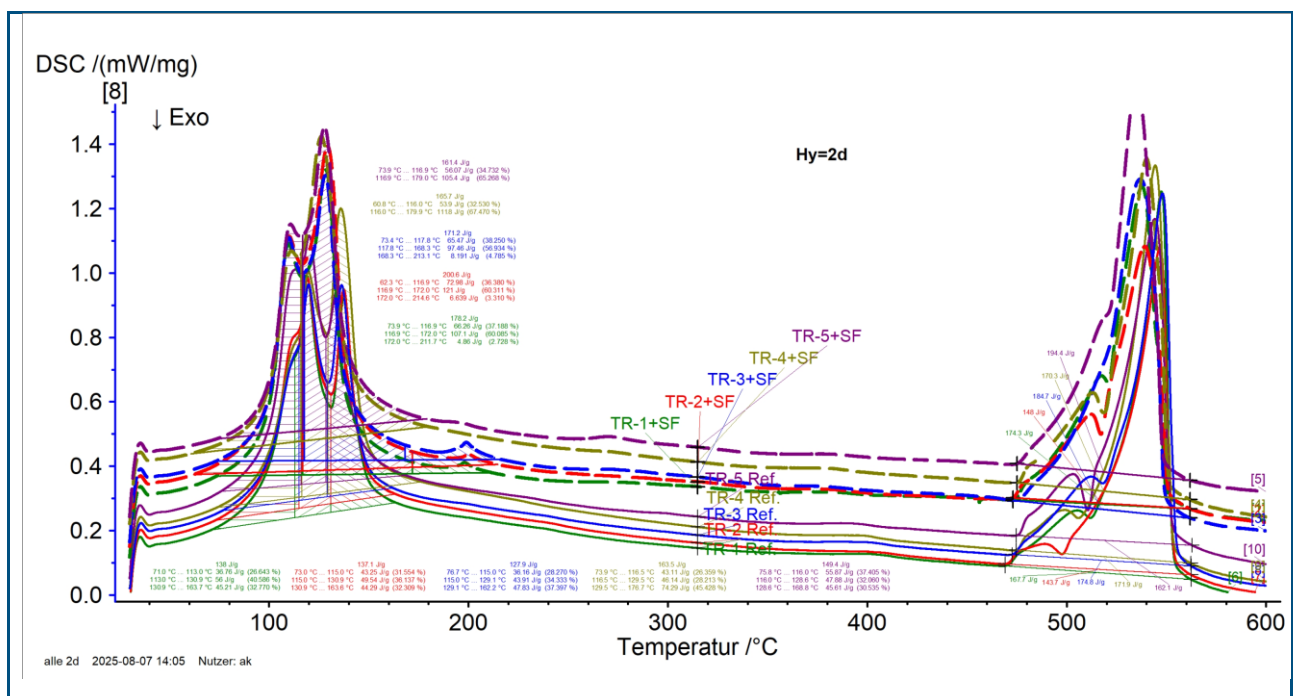


Bild 100 DSC Kurven der 2d hydratisierten Laborzemente aus Laborklinker hergestellt im statischen Brand, Vergleich mit und ohne Asche.

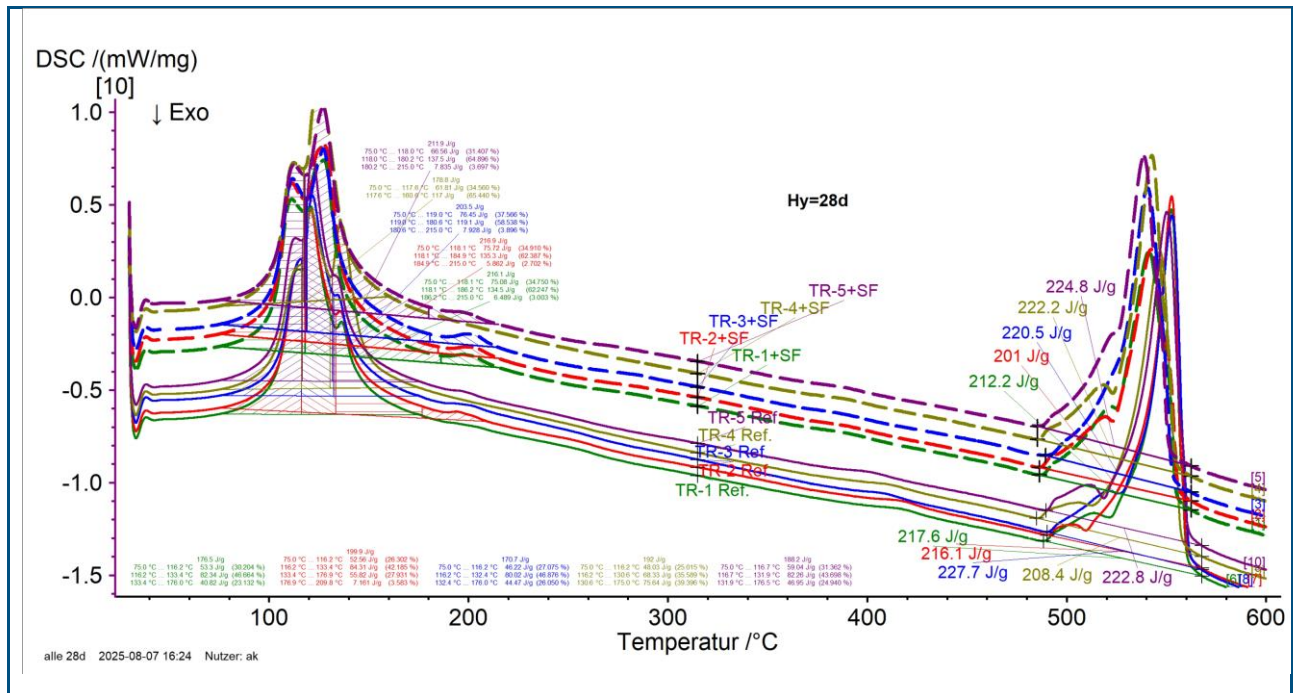


Bild 101 DSC Kurven der 28d hydratisierten Laborzemente aus Laborklinker hergestellt im statischen Brand, Vergleich mit und ohne Asche.

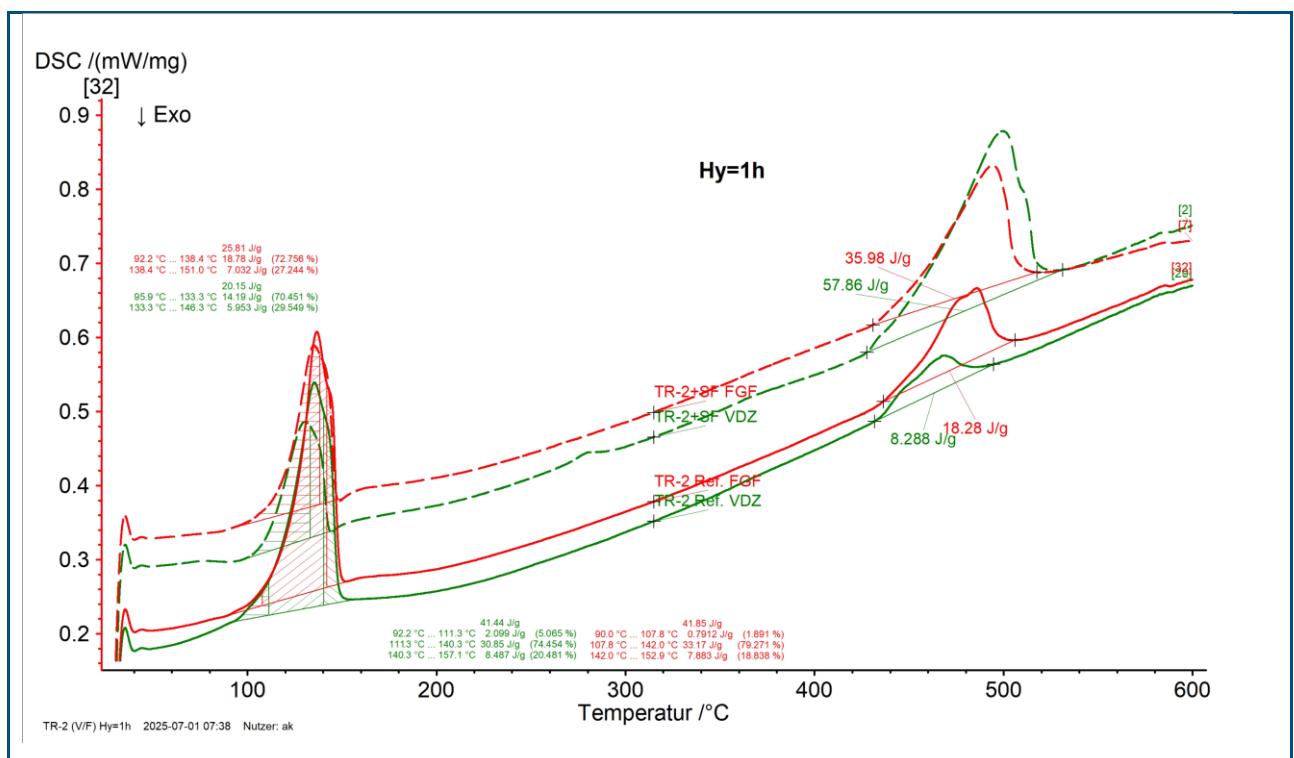


Bild 102 Probe „TR-2“ Vergleich der DSC-Kurven nach 1h Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-2 Ref. und TR-2+SF) und im dynamischen Brand (TR-2 Ref. FGF und TR-2+SF FGF).

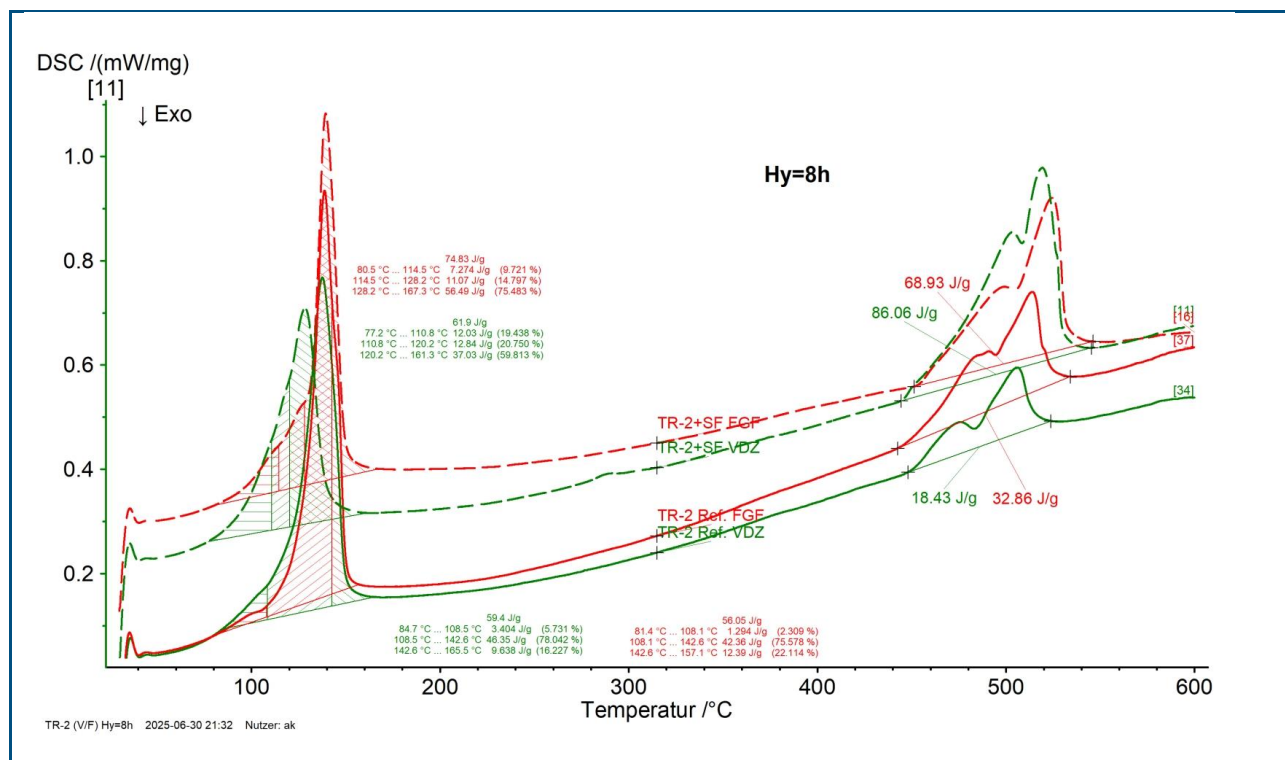


Bild 103 Probe „TR-2“ Vergleich der DSC-Kurven nach 8h Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-2 Ref. und TR-2+SF) und im dynamischen Brand (TR-2 Ref. FGF und TR-2+SF FGF).

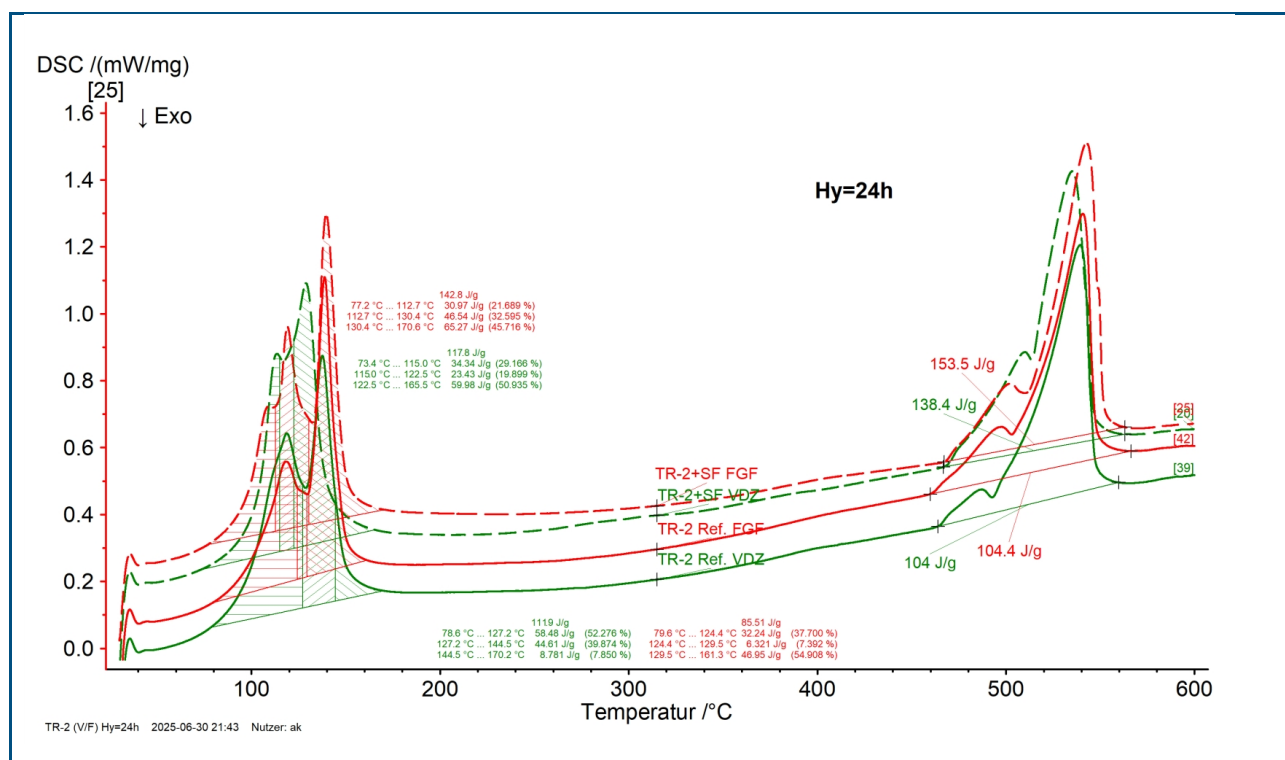


Bild 104 Probe „TR-2“ Vergleich der DSC-Kurven nach 24h Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-2 Ref. und TR-2+SF) und im dynamischen Brand (TR-2 Ref. FGF und TR-2+SF FGF).

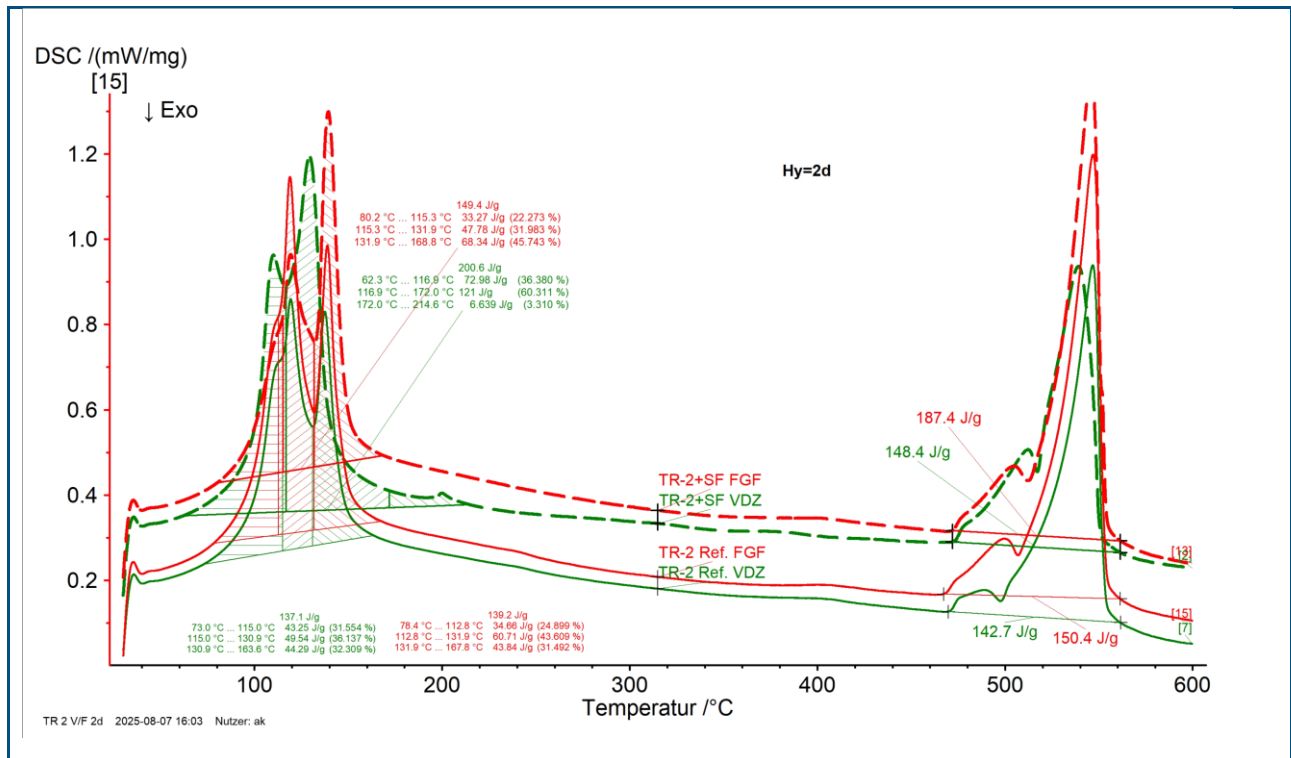


Bild 105 Probe „TR-2“ Vergleich der DSC-Kurven nach 2d Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-2 Ref. und TR-2+SF) und im dynamischen Brand (TR-2 Ref. FGF und TR-2+SF FGF).

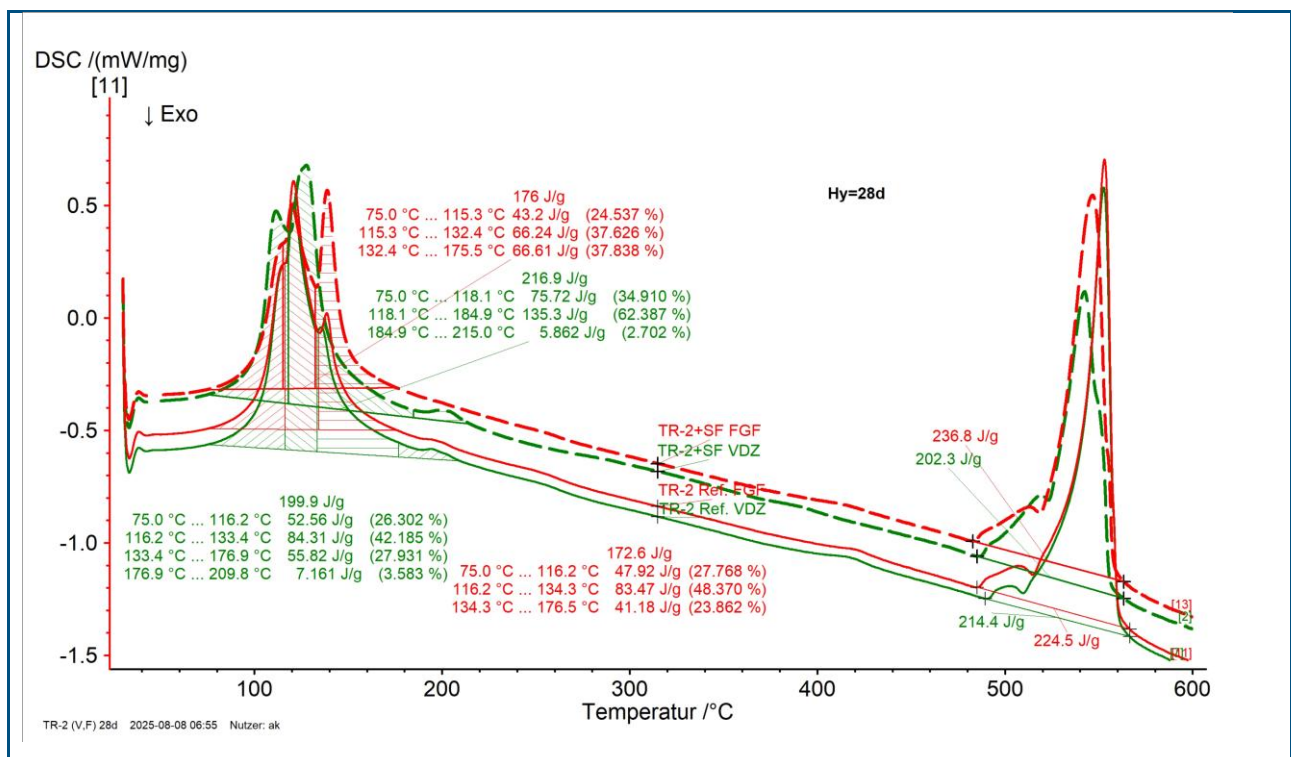


Bild 106 Probe „TR-2“ Vergleich der DSC-Kurven nach 28d Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-2 Ref. und TR-2+SF) und im dynamischen Brand (TR-2 Ref. FGF und TR-2+SF FGF).

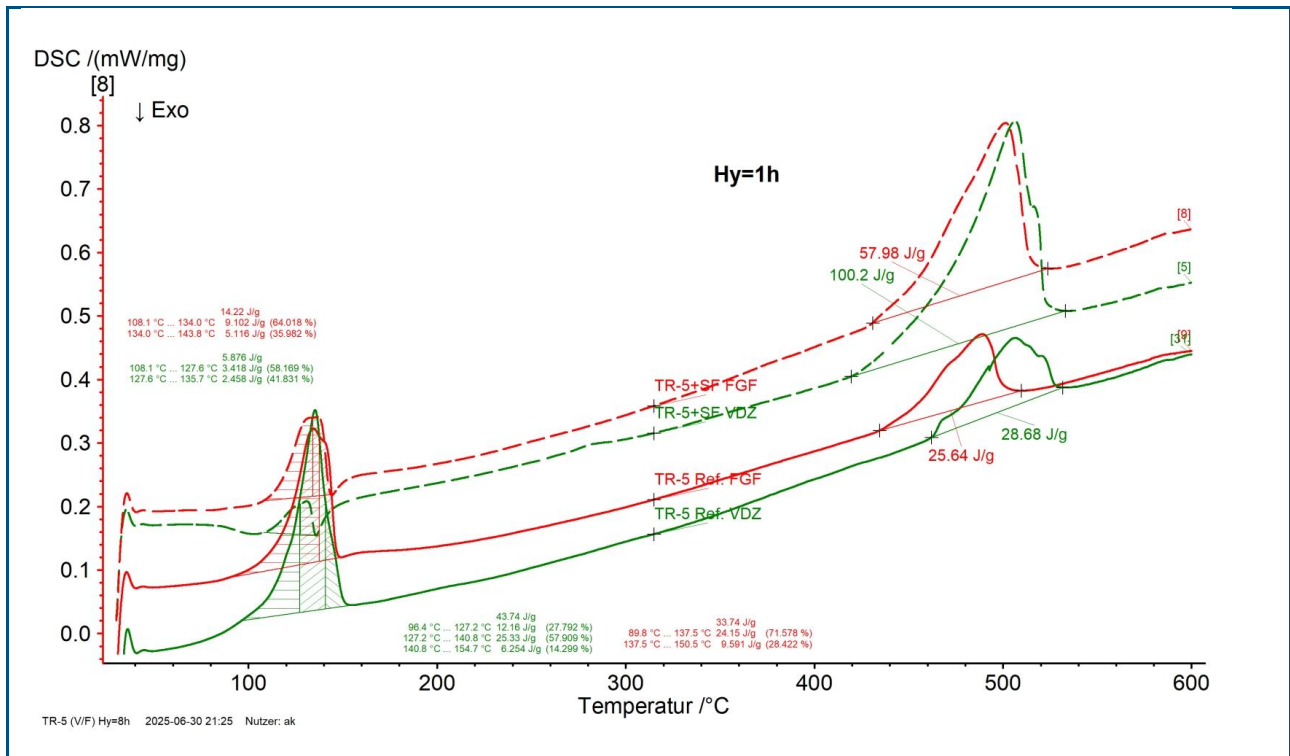


Bild 107 Probe „TR-5“ Vergleich der DSC-Kurven nach 1h Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-5 Ref. und TR-5+SF) und im dynamischen Brand (TR-5 Ref. FGF und TR-5+SF FGF).

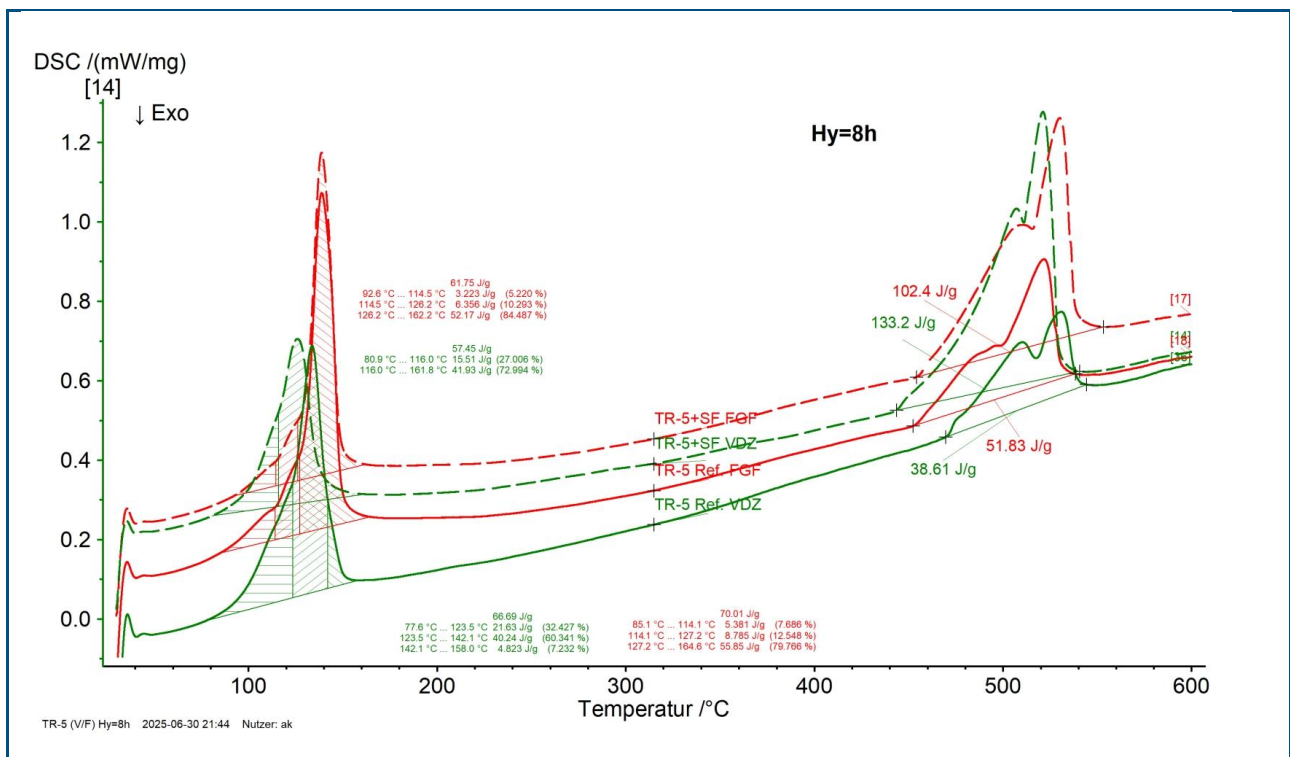


Bild 108 Probe „TR-5“ Vergleich der DSC-Kurven nach 8h Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-5 Ref. und TR-5+SF) und im dynamischen Brand (TR-5 Ref. FGF und TR-5+SF FGF).

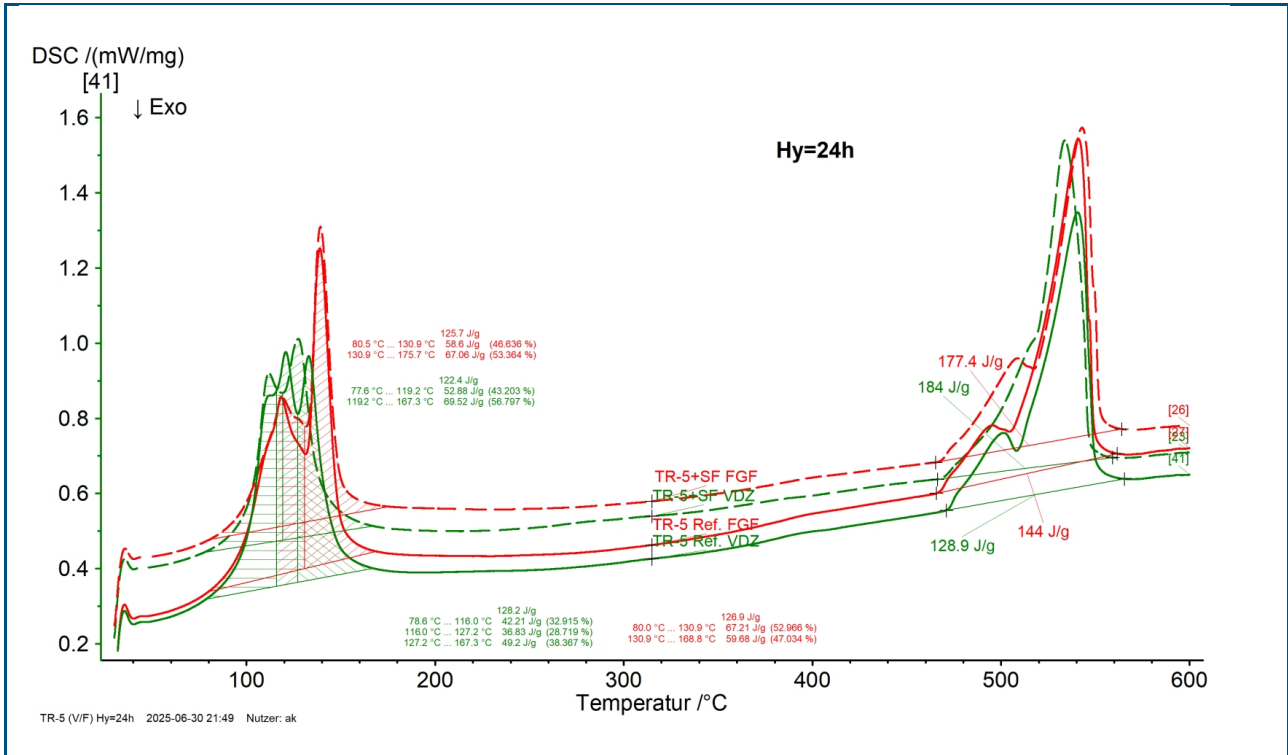


Bild 109 Probe „TR-5“ Vergleich der DSC-Kurven nach 24h Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-5 Ref. und TR-5+SF) und im dynamischen Brand (TR-5 Ref. FGF und TR-5+SF FGF).

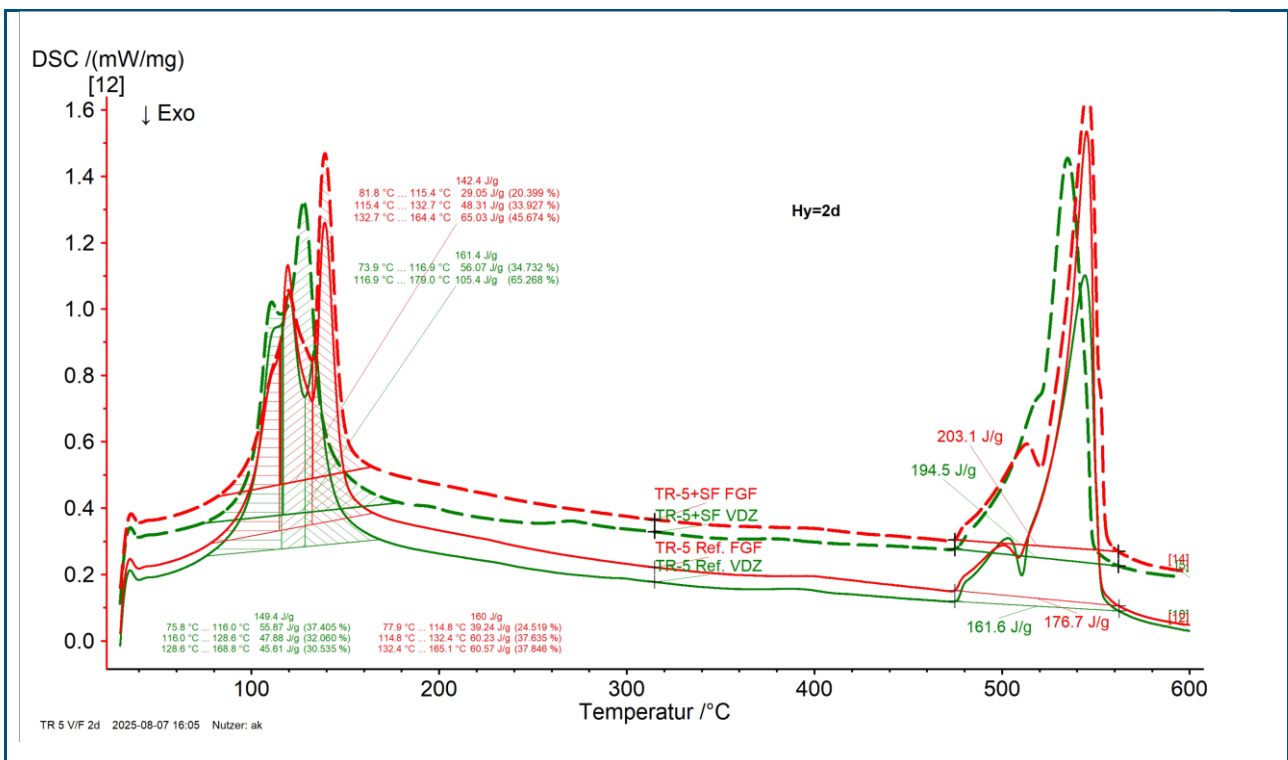


Bild 110 Probe „TR-5“ Vergleich der DSC-Kurven nach 2d Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-5 Ref. und TR-5+SF) und im dynamischen Brand (TR-5 Ref. FGF und TR-5+SF FGF).

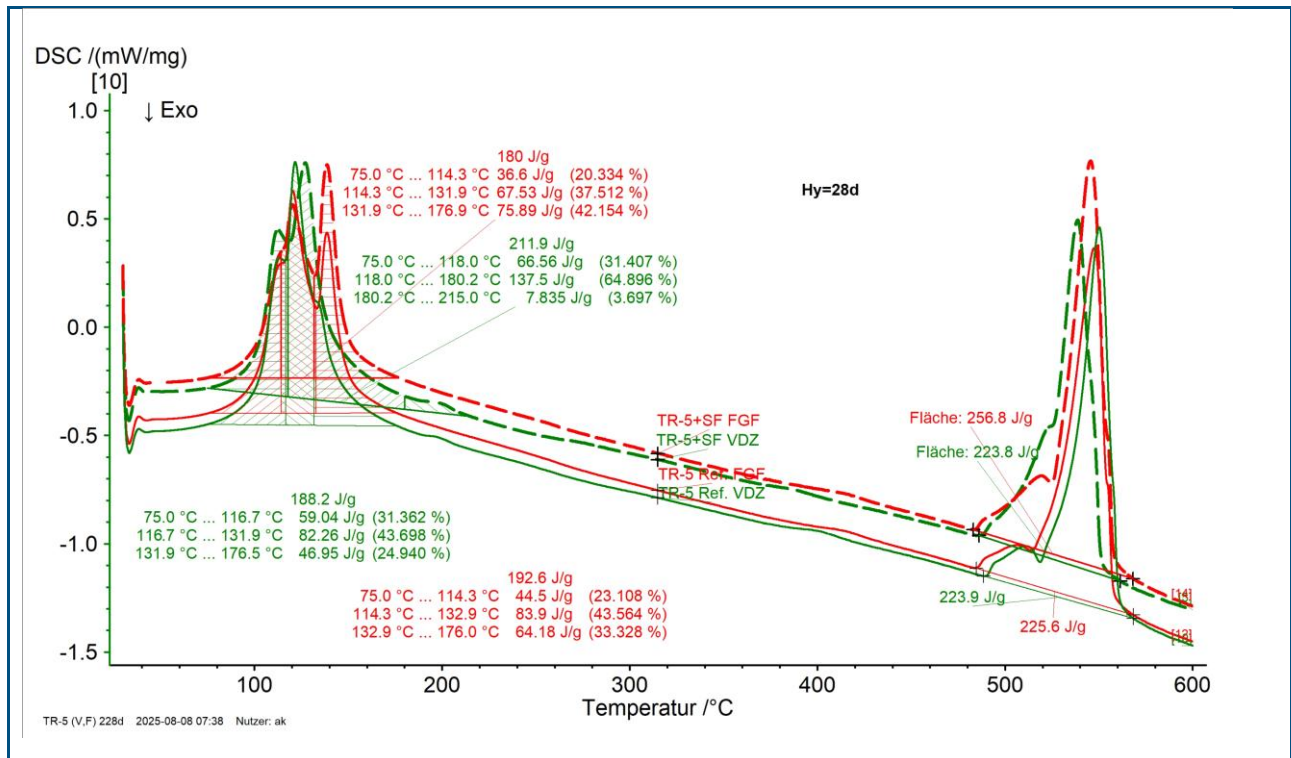


Bild 111 Probe „TR-5“ Vergleich der DSC-Kurven nach 28d Hydratation in Laborzementen hergestellt aus Laborklinker im statischen Brand (TR-5 Ref. und TR-5+SF) und im dynamischen Brand (TR-5 Ref. FGF und TR-5+SF FGF).

3.4 Sonstiges

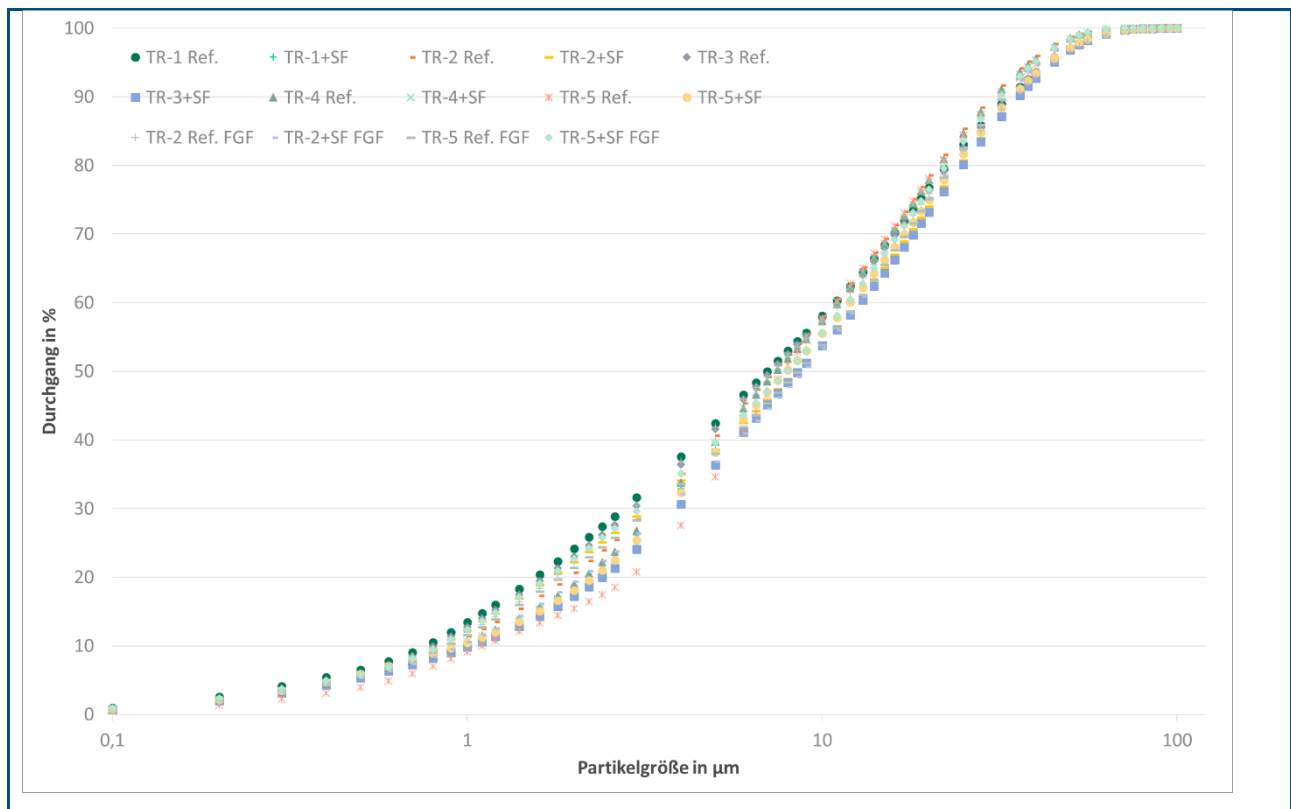


Bild 112 Bestimmung der Partikelgröße mittels Laserbeugungsspektrometrie aller gemahlene Laborklinker.