

Zusammenfassung zur Promotionsschrift

Zementmahlung

Untersuchungen zum Zusammenhang von Mahlaggregat und Materialeigenschaften

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

an der Fakultät Bauingenieurwesen der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

M.Sc. Martin Reformat

geboren am 15.08.1984 in Schmalkalden

Mentor: Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig

Status des Doktoranden: intern

Weimar, den 20. Januar 2020

Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

I Die Produktion von Zement ist ein energieintensiver Prozess, bei dem große Mengen an CO₂ freigesetzt werden. Verbunden mit den riesigen Produktionsmengen (jährlich werden ca. 4,5 Mrd. Tonnen Zement produziert) führt dies zu erheblichen CO₂-Emissionen. Die globale Zementproduktion ist für ca. 8 % des anthropogenen Kohlendioxidausstoßes verantwortlich.

II Ein wichtiges Instrument zur Senkung der spezifischen CO₂-Emissionen bei der Zementproduktion stellt die Klinkersubstitution, d.h. der Austausch von stark CO₂-behafteten Portlandzementklinker durch Kompositmaterialien, dar. Die Verwendung von reinem Portlandzement geht mit einem Klinkerfaktor von 0,95 bis 1,0 einher. Durch den Einsatz komposithaltiger Zemente konnte der Klinkerfaktor in Deutschland bereits auf 0,71 gesenkt werden. Eine Entwicklung hin zu Klinkerfaktoren von nur noch 0,60 und weniger ist bei den meisten global tätigen Zementherstellern eine zentrale Zielstellung.

III Die Leistungsfähigkeit der eingesetzten Kompositmaterialien hängt neben ihrer chemisch-mineralogischen Zusammensetzung auch maßgeblich von ihrer Aufbereitung ab. Die im Vergleich zum Portlandzementklinker geringere Reaktionsgeschwindigkeit der Kompositmaterialien kann beispielsweise durch entsprechende Feinmahlung des Klinkeranteils oder des Ersatzstoffes selbst partiell kompensiert werden. Auch inerte Materialien, wie Kalkstein, können u.a. durch die Optimierung der Granulometrie in gewissem Maße zu einer Festigkeits- bzw. Dauerhaftigkeitssteigerung beitragen.

IV Ziel dieser Arbeit war es, den Einfluss verschiedener Mahlaggregate auf die Leistungsfähigkeit wichtiger konventioneller und alternativer Kompositmaterialien zu untersuchen, um Kompositzemente leistungsoptimiert herstellen und den energieintensiven Prozess der Mahlung effektiver gestalten zu können. Neben den konventionellen Mahlaggregaten wurden auch Hochenergiemühlen in die Untersuchungen einbezogen.

Stand der Wissenschaft

V Die Komplexität eines Mahlvorgangs wird durch die Vielzahl an Prozessparametern deutlich. Zu den wichtigsten Parametern gehören Mühlenart, Mahlgeschwindigkeit (Drehzahl), Mahldruck, Mahldauer, Art und Größenverteilung der Gattierung, Füllgrad, Mühlenatmosphäre, Verwendung von Mahlhilfen und Mahlraumtemperatur. Oft beeinflussen sich die Parameter zusätzlich auch gegenseitig. Auch die Eigenschaften des zu ermahlenden Materials sind von entscheidender Bedeutung für das Zerkleinerungsverhalten.

VI Die zur Zementfertigmahlung eingesetzten Kugel-, Vertikal- und Gutbettwalzenmühlen unterscheiden sich in Betriebsweise und Produktcharakteristik grundlegend. So werden Kugelmühlen als sehr robust und Vertikalmühlen als vergleichsweise energieeffizient beschrieben. Gutbettwalzenmühlen werden nur selten zur Fertigmahlung, häufiger in Kombination mit Kugelmühlen eingesetzt.

VII Mahlaggregate nehmen vor allem über die granulometrischen Parameter des aufbereiteten Produkts Einfluss auf die Zementeigenschaften. So werden bei Mühlen mit festem Mahlwerkzeug im Allgemeinen steilere und engere Korngrößenverteilungen erzeugt, was sich beispielsweise durch einen höheren Wasserbedarf und veränderte Erstarrungszeiten äußert. Im Falle von Kugelmühlen ergeben sich typischerweise breitere und flachere Korngrößenverteilungen, welche mit einem niedrigeren Wasserbedarf einhergehen.

VIII Neben den klassischen Zerkleinerungsanlagen werden auch alternative Mahlverfahren angewendet. Hochenergiemühlen finden vor allem in anderen Branchen, zum Beispiel der

Metallbearbeitung oder Tonerherstellung, seit langem Anwendung. Die zugrundeliegende Theorie der mechanochemischen Aktivierung besagt, dass bei ausreichendem mechanischen Energieeintrag in das Material neben den granulometrischen Effekten ebenfalls chemisch-strukturelle Änderungen eingebracht werden und dadurch die Reaktivität gesteigert werden kann.

IX In der jüngsten Vergangenheit werden anwendungsfertige Kompositzemente auf Basis hochenergetisch gemahlener Hüttensande („Futur-Zement“) und Flugaschen („CemPozz“) kommerziell hergestellt und vertrieben. Diesen Zementen werden sowohl gute mechanische als auch Dauerhaftigkeitseigenschaften zugesprochen. In der Literatur wird weiterhin von aktivierten Quarzsanden berichtet, die bis zu einem Anteil von 50 M.-% als Kompositmaterial eingesetzt wurden. Diese Zemente konnten sich jedoch in der Praxis aufgrund des hohen Aufbereitungsaufwandes und des schnellen Reaktivitätsverlustes nicht durchsetzen.

Eingesetzte Methoden

X Das durchgeführte Versuchsprogramm wurde grundlegend in zwei Teile gegliedert. Im ersten Teil wurden Untersuchungen an konventionellen Mahlaggregaten mit in der Zementindustrie üblichen Kompositmaterialien wie Kalkstein, Flugasche und Hüttensand angestellt. Der zweite Teil widmete sich der Hochenergiemahlung. Neben konventionellen Kompositmaterialien wie Hüttensand und Kalkstein wurden auch grundlegende Untersuchungen an der maßgeblichen Portlandzementklinkerphase Alit sowie dem Recyclingmaterial Altbetonbrechsand durchgeführt.

XI Als konventionelle Mahlaggregate kamen eine Kugelmühle, eine Vertikalmühle sowie eine Gutbettwalzenmühle zum Einsatz. Für die Versuche bezüglich Hochenergiemahlung wurden eine Planetenkugelmühle und zwei Rührwerkskugelmühlen verwendet. Vergleichsweise schonende Aufmahlungen wurden in einer Mörsermühle realisiert. Als zusätzliche Untersuchung wurden Klinker und Kalkstein gemeinsam in der Kugelmühle aufbereitet.

XII Aus den Mahlprodukten wurden Kompositzemente in verschiedenen Mischungsverhältnissen von Kompositmaterial und Portlandzement hergestellt.

XIII Zur grundlegenden Charakterisierung der Mahl- und Zementprodukte kamen Oberflächenanalysen (spezifische Oberfläche nach Blaine und BET, inverse Gaschromatografie, Zeta-Potential), granulometrische Analysen (Korngrößenverteilung, Kornform) und chemisch-mineralogische Analysen (Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgenbeugungsanalyse, Differenzkalorimetrie, Thermogravimetrie, Kernspinresonanzspektroskopie) zum Einsatz. Neben diesen grundlegenden Untersuchungen wurden die Anwendungseigenschaften der Zemente (Wasseranspruch, Erstarrungszeiten, Normfestigkeit, Hydratationswärme) und entsprechender Betone (Konsistenz, Luftporengehalt, Rohdichte, Druckfestigkeit bis 91 Tage) geprüft. Weitere begleitende Untersuchungen (Porengrößenverteilung, Reindichte, Rohdichte, Packungsdichte etc.) wurden zur Interpretation der Ergebnisse durchgeführt.

Erzielte Ergebnisse

XIV Die Untersuchungen zur Mahlung von konventionellen Kompositmaterialien der Zementindustrie (Hüttensand, Kalkstein, Steinkohlenflugasche) in konventionellen Mühlen (Kugelmühle, Vertikalmühle, Gutbettwalzenmühle) haben die in der Literatur getroffenen Aussagen hinsichtlich der mahlentypischen granulometrischen Parameter größtenteils bestätigt. In den Mühlen mit Mahlkörpern wurden aufgrund der Vielzahl von Ballkontakten eher rundlich-gedrungene Kornformen und flache Korngrößenverteilungen generiert. Das Gegenteil ist bei den mahlkörperlosen Aggregaten der Fall. Diese grundsätzlichen Unterschiede

beeinflussen alle weiteren Zementeigenschaften, insbesondere die Verarbeitungseigenschaften und die Druckfestigkeiten. Darüber hinaus werden aber auch Dauerhaftigkeitseigenschaften der aus diesen Zementen hergestellten Betone beeinflusst.

XV Die Hochenergiemahlung von konventionellen Kompositmaterialien generierte zusätzliche Reaktivität bei weitgehend identischer Granulometrie gegenüber der herkömmlichen Mahlung. Besonders ausgeprägt war dieser Effekt bei dem latent-hydraulischem Hüttensand. Gemahlene Flugaschen konnten nur im geringen Maße weiter aktiviert werden.

XVI Die Ergebnisse bei der Hochenergiemahlung von Alit zeigten, dass die durch Mahlung eingebrachten Strukturdefekte eine Erhöhung der Reaktivität zur Folge haben. Hierbei konnte festgestellt werden, dass vor allem Oberflächendefekte und strukturelle (Volumen-)defekte die reaktivitätserhöhenden Faktoren sind. Selbstheilungseffekte hingegen verringern die Reaktivität.

XVII Die aufbereitungsabhängige Reaktivität eines Zement-Kompositmaterials setzt sich im Wesentlichen aus der „granulometrischen Reaktivität“, also allen geometrischen Gegebenheiten eines Materials wie Korngrößenverteilung, spezifische Oberfläche und Kornform sowie der „Oberflächenreaktivität“, d.h. insbesondere die durch äußere Einwirkung eingebrachten Strukturdefekte wie Mikrorisse, Atomgitterdefekte und lokale Phasenänderungen, zusammen. Es wurde ein Berechnungsmodell zur Bewertung der Mahlprodukte entwickelt, welches ausschließlich den Anteil der Oberflächenreaktivität, unabhängig von granulometrischen Parametern, betrachtet. Dieser rechnerische Wert wurde als Aktivierungskoeffizient bezeichnet und kam insbesondere für die gemahlene Altbetonbrechsande zum Einsatz. Er kann aber auch zur Beurteilung anderer Aufbereitungsprozesse herangezogen werden.

XVIII Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, dass sich Altbetonbrechsande durch Mahlprozesse aktivieren lassen, so dass sie aktiv am Verfestigungsprozess von Zementen bzw. Betonen teilnehmen können. Die Höhe des Aktivierungskoeffizienten als Maß für die Aktivierbarkeit hängt dabei maßgeblich vom Anteil des aufbereiteten Altbetonbrechsandes im System ab. Geringere Substitutionsgrade des inerten Quarzsandes führen zu höheren Aktivierungskoeffizienten als höhere Austauschraten. Das Mahlaggregat spielt hingegen für die Aktivierung eine untergeordnete Rolle. Hochenergiemöhlen führen im Vergleich zu konventionellen Möhlen zu keinen besseren Ergebnissen.