

Auswirkungen des Phosphateintrages
in Drehofenanlagen der Zementindustrie
auf Klinkermineralogie und Zementeigenschaften

Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Stefan Puntke
aus Frankfurt am Main

genehmigt von der
Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

14.12.2004

Vorsitzender der Promotionskommission: Prof. Dr. R. Scholz

Hauptberichterstatter: Prof. Dr. A. Wolter

2. Berichterstatter: Dr. rer. nat. M. Schneider

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 2000 bis 2004 am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf durchgeführt. Dem Verein Deutscher Zementwerke e.V. und insbesondere seiner Geschäftsführung danke ich für die Förderung der Arbeit und für die Möglichkeit, die Ergebnisse für eine Dissertation zu nutzen.

Besonders danke ich Herrn Dr. rer. nat. Martin Sylla für die wissenschaftliche Betreuung und Herrn Dr. rer. nat. Martin Schneider für die Übernahme des Koreferates und seine konstruktiven Anregungen. Für die Übernahme des Referates und das Interesse am Fortgang der Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. A. Wolter, TU Clausthal.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Abteilung Zementchemie, insbesondere den Laboranten der Technischen Mineralogie sei an dieser Stelle gedankt. Ihr Einsatz hat erheblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Für ihre Anregungen bei der Dokumentation und Darstellung der Ergebnisse danke ich Frau Dr.-Ing. Elke Schäfer.

Die Forschungsarbeit wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) gefördert. Hierfür sei ihr gedankt.

Harburg, im Oktober 2004

Stefan Puntke

1	EINLEITUNG.....	8
2	STAND DER FORSCHUNG.....	9
2.1	Ausgangssituation	9
2.2	Literaturübersicht.....	11
3	PROBLEMSTELLUNG	15
4	DURCHFÜHRUNG DER UNTERSUCHUNGEN.....	16
4.1	Herstellen der Klinker	17
4.2	Untersuchungsmethoden – Labor- und Werksklinker	19
4.2.1	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	19
4.2.2	Methanol/Salicylsäure Aufschluss.....	19
4.2.3	Bestimmung des Freikalkgehaltes (freies CaO)	20
4.2.4	Röntgenbeugungsanalyse (RBA)	20
4.2.5	Anschliffherstellung	20
4.2.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX).....	20
4.2.7	Auflichtmikroskopie.....	20
4.3	Untersuchungen an Labor- und Werkszementen	21
4.3.1	Zementherstellung.....	21
4.3.2	Sulfatoptimierung.....	21
4.3.3	Messung der Schalllaufzeit.....	22
4.3.4	Druckfestigkeit	22
4.3.5	Fließmitteleinfluss	23
4.3.6	Hydratationsverhalten.....	23
4.3.7	Differential Scanning Calorimetry (DSC).....	24
4.3.8	Wärmeflusskalorimeter	24
5	KLINKERUNTERSUCHUNGEN	25
5.1	Modellklinker zwischen 650 und 1450°C gebrannt.....	25
5.1.1	Chemische Zusammensetzung	25
5.1.1.1	Phosphatfreier Klinker LK P0_T.....	25
5.1.1.2	Phosphathaltiger Klinker	27
5.1.2	Phasenbestand der Brennprodukte und Klinker.....	28
5.1.2.1	Phosphatfreier Klinker LK P0_T.....	28
5.1.2.2	Phosphathaltiger Klinker LK P3,1_T	29
5.1.3	Rückstand nach Methanol/Salicylsäure-Aufschluss.....	30
5.1.4	Gefügeentwicklung der Laborklinker.....	31
5.1.5	Reaktionswege in den Laborklinkern.....	35

5.1.5.1	Chemisch-mineralogische Reaktionen ohne Phosphat.....	36
5.1.5.2	Chemisch-mineralogische Reaktionen mit Phosphat.....	38
5.2	Laborklinker bei 1450°C gebrannt.....	45
5.2.1	Chemische Zusammensetzung.....	45
5.2.2	Gefügebeurteilung der Laborklinker.....	46
5.2.3	Mineralogische Zusammensetzung der Laborklinker.....	48
5.2.4	Elementanalysen an den Klinkerphasen.....	50
5.2.5	Mobilität des Phosphates.....	53
5.3	Werksklinker.....	55
6	ZEMENTUNTERSUCHUNGEN.....	58
6.1	Laborzemente.....	58
6.1.1	Erstarren.....	58
6.1.1	Hydratationsverhalten.....	59
6.1.1.1	Hydratationswärmeentwicklung.....	59
6.1.1.2	Hydratationsprodukte.....	62
6.1.2	Druckfestigkeiten.....	66
6.1.2.1	Druckfestigkeiten bei 20°C ohne Fließmittel.....	66
6.1.2.2	Druckfestigkeiten bei 8°C ohne Fließmittel.....	70
6.1.3	Druckfestigkeiten phosphathaltiger Zemente nach Wärmebehandlung.....	71
6.1.4	Druckfestigkeiten bei Verwendung von Fließmitteln.....	72
6.2	Zemente aus Werksklinkern.....	79
6.2.1	Erstarrungsverhalten.....	79
6.2.2	Druckfestigkeiten der Zemente aus Werksklinkern.....	80
7	DISKUSSION.....	84
7.1	Einfluss des Phosphates während des Klinkerbrennprozesses.....	84
7.2	Einfluss des Phosphates im Klinker auf die Zementeigenschaften.....	86
7.3	Konsequenzen für die industrielle Praxis.....	88
8	ZUSAMMENFASSUNG.....	89
9	LITERATUR.....	92

Liste der Abkürzungen und Begriffe

10'	10 Minuten
30'	30 Minuten
AH	Anhydrit, CaSO ₄
Blaine	Spezifische Oberfläche in cm ² /g nach Blaine
C ₂ S	Dicalciumsilicat, Belit
C ₃ A	Tricalciumaluminat
C ₃ S	Tricalciumsilikat, Alit
C ₄ AF	Tetracalciumaluminatferrit
CaO _{frei}	Freikalk
CLS	Calciumligninsulfonat
d	Tag/e
Df	Druckfestigkeitsprüfung
Df KP	Druckfestigkeitsprüfung an Kleinprismen (1,5x1,5x6 cm ³)
Df NP	Druckfestigkeitsprüfung an Normprismen (4x4x16 cm ³)
DF WB	Druckfestigkeitsprüfung an Wärmebehandelten Kleinprismen
DH	Dihydrat, CaSO ₄ * 2 H ₂ O
DSC	Differential Scanning Calorimetry
h	Stunde/n
HH	Halbhydrat, CaSO ₄ * 0,5 H ₂ O
Hy	Hydratationsversuche
HyTemp.	Hydratationstemperatur
IP8	Ultraschallmessgerät IP 8
KST	Kalkstandard
LTemp.	Lagerungstemperatur der Prismen
LK, LZ	Laborklinker, Laborzement
M/S	Methanol/Salicylsäure Aufschluss
MS	Melaminsulfonat
n.b.	nicht bestimmt
Na ₂ O _{eq}	Natrium-Äquivalent
NNS	Natriumnaphthalinsulfonat
P	In Verbindung mit Klinker-/Zementbezeichnung: Soll-/Ist-Gehalt an P ₂ O ₅ im Klinker
PCE	Polycarbocylatether
RBA	Röntgenbeugungsanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RV	Rietveld-Analyse
SG	Sulfatisierungsgrad
SM	Silikatmodul
SOpt.	Sulfatträgeroptimierung über Penetrometermessung
STA	Simultane Thermische Analyse
SZ	Sulfatträgerzusammensetzung
T	Temperversuche, Proben, die einem gestuften Brennprogramm unterzogen wurden
TAM-Air	Wärmeflusskalorimeter TAM-Air
TM	Tonerdemodul
w/z	Wasser/Zement-Wert
WA + E	Wasseranspruch und Erstarren
WB	Wärmebehandlung, bei Df-Tabelle
WK, WZ	Werksklinker, Werkszement

1 Einleitung

In der europäischen Zementnorm EN 197-1 sind aktuell 27 Zementsorten definiert, in denen Portlandzementklinker als ein Hauptbestandteil enthalten ist. Für die Herstellung dieses Klinkers werden hohe Energieeinträge in den Brennprozess benötigt. Zur Deckung des für die Reaktionen erforderlichen Energiebedarfes finden neben primären Brennstoffen wie Kohle, Öl oder Gas seit vielen Jahren auch Sekundärbrennstoffe Verwendung. Als Sekundärbrennstoffe eignen sich alle Arten von Abfällen, die wirtschaftlich und ohne negative Auswirkungen für Umwelt, Prozess und Produkt in den Herstellungsprozess eingebracht werden können.

Mit steigendem Entsorgungs- oder Verwertungsdruck werden der Zementindustrie zunehmend auch Abfälle für eine thermische Verwertung angeboten, über deren Verwendbarkeit z. T. erst entsprechende Erfahrungen zusammengetragen werden müssen. Von Bedeutung für einen möglichen Einsatz sind hierbei neben dem Brennwert, der Verfügbarkeit sowie der Handhabung, auch die stofflichen Einträge durch die Verbrennungsrückstände. So wurden in den letzten Jahren beispielsweise auch phosphathaltige Abfälle, wie Klärschlämme oder Tiermehle für den Einsatz im Klinkerbrennprozess angeboten.

Seit der Verabschiedung des Gesetzes über das Verbot des Verfütterns von Futtermitteln aus Tiermehlen und -fetten Ende 2000 /1/ stehen aufgrund des für Deutschland unbefristeten Verfütterungsverbot es etwa 750.000 t/a an Tiermehlen und 370.000 t/a an Tierfetten zur Entsorgung an /2/. In Europa, insbesondere in der Schweiz, in Frankreich und Belgien liegen bereits erste Erfahrungen vor, diese Stoffe auch im Klinkerbrennprozess als Brennstoff einzusetzen /3/. Aufgrund dieser Erfahrungen und des hohen Entsorgungsdruckes hat sich die deutsche Zementindustrie entschlossen, Tiermehle und -fette im Klinkerbrennprozess einzusetzen.

Der Einsatz von Tier- und Knochenmehlen führt durch die mineralischen Bestandteile Kalk CaCO_3 und Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{F})$, meist Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, neben einem Beitrag von Calcium auch zu einem beschränkten Eintrag an Phosphat P_2O_5 in den Klinkerbrennprozess. Zusätzlich kann auch Chlorid eingebracht werden, das insbesondere aus dem Desinfektionsprozess der Tierkörperbeseitigungsanlagen stammt /4/. Übliche Gehalte an Phosphat liegen bei Fleischmehlen zwischen 2 und 5 M.-%, bei Knochenmehlen zwischen 10 und 20 M.-% P_2O_5 /3/. Mögliche, negative Einflüsse auf den Klinkerprozess und die Klinkerqualität wurden bislang durch eine Begrenzung der Einsatzmengen ausgeschlossen /5/. Auch Spurenelemente wie Arsen, Quecksilber, Cadmium, Blei, Selen, Fluor, Zink, Kupfer, Eisen und Mangan liegen in Knochenmehlen wie in jedem anderen Einsatzstoff in unterschiedlichen Konzentrationen vor /6/. Die Elementgehalte lagen dabei zwischen 1 und 100 $\mu\text{g/g}$, allein die Fluor-

gehalte erreichten Werte zwischen 200 und über 600 µg/g in den Knochenmehlen. Aufgrund des Verdampfungs- und Kondensationsverhalten im Drehofen – und Vorwärmerbereich können diese Fluoride und Chloride durch Kreislaufprozesse zu erhöhter Ansatzbildung im Ofensystem führen. Über Bypass-Systeme, andere geeignete Staubabführungen oder Begrenzung der Einsatzmengen können die entsprechenden Einträge jedoch kontrolliert werden. Einflüsse auf die Klinker- und Zementeigenschaften sind durch die Spurenelemente nicht zu erwarten.

In Deutschland betragen bislang die Phosphatgehalte im Klinker zwischen 0,02 und 0,31, im Mittel um 0,08 bis 0,11 M.-% P_2O_5 /7-10/. In gleicher Größenordnung liegen auch die Werte von 122 amerikanischen Zementen aus 85 Werken mit Phosphatgehalten zwischen 0,01 und 0,37 M.-% P_2O_5 /12/. Im europäischen Ausland, in dem Tier- und Knochenmehle bereits Verwendung finden, werden bis zu 0,5 M.-% P_2O_5 erreicht. Signifikante Einflüsse auf die Produkteigenschaften wurden nicht festgestellt. Auch die bisherigen Erfahrungen in der deutschen Zementindustrie bei Einsatz von Fleisch- und Knochenmehlen mit eingesetzten Mengen bis maximal 20 M.-% des Wärmebedarfs /4/ und resultierenden Phosphatgehalten von 0,3 bis 0,5 M.-% P_2O_5 im Klinker zeigten keine negativen Auswirkungen auf die Produktqualität.

2 Stand der Forschung

2.1 Ausgangssituation

Die Ausgangsstoffe für den Zementklinker sind Kalkstein und Ton oder deren natürliches Gemisch, der Kalkmergel. Sekundärrohstoffe mit SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und/oder CaO als Hauptbestandteilen, lassen sich, sofern die Anforderungen an die Produktqualität aber auch an die Umweltvorsorge und die Betriebssicherheit erfüllt sind, mit natürlichen Rohstoffen kombinieren. Die Rohmaterialien werden zerkleinert, homogenisiert und in kontinuierlich arbeitenden Ofenanlagen auf 1450 °C erhitzt. Portlandzementklinker wird heute in Deutschland zu 85% nach dem „Trockenverfahren“ in Drehrohröfen mit Zyklonvorwärmer gebrannt. Darüber hinaus erfolgt die Klinkerproduktion nach dem sogenannten „Halbtrockenverfahren“, bei dem granuliertes Rohmaterial in einem Rostvorwärmer erhitzt wird, bevor es dem Drehrohröfen zugeführt wird („Lepolöfen“) /11/. Das Ziel der Klinkerherstellung ist ein Produkt, das später dem Zement seine hydraulischen Eigenschaften (Erhärtung und Dauerhaftigkeit an der Luft und unter Wasser) auf einem möglichst hohen und gleichmäßigen Niveau verleiht.

Als primäre Brennstoffe kommen in Drehofenanlagen derzeit in erster Linie Stein- und Braunkohle zum Einsatz, in geringerem Umfang werden auch Petrolkoks und Heizöl eingesetzt. Die in der deutschen Zementindustrie verwendeten Sekundärbrennstoffe sind vor allem Altöle und Altreifen, darüber hinaus auch

Holz- und Kunststoffabfälle sowie Leichtfraktionen des Haus- und Gewerbe-
mülls oder Bleicherden. Diese Sekundärbrennstoffe werden in erster Linie zwar
energetisch verwertet, sie liefern aber durch ihre Aschen auch einen stofflichen
Beitrag, dessen mögliche Auswirkungen auf die Produkteigenschaften berücksich-
tigt werden müssen. Die Zusammensetzung aller Einsatzstoffe, also der
Rohstoffmischung und der Brennstoffe hat somit maßgebenden Einfluss auf die
Brenngutreaktionen während des Vorwärmens und Brennens sowie die Zusam-
mensetzung des erzeugten Zementklinkers.

Der Zementklinker besteht im Wesentlichen aus den silikatischen Phasen Tri-
calciumsilikat (C_3S , „Alit“) und Dicalciumsilikat (C_2S , „Belit“) sowie den
Grundmassephasen Tricalciumaluminat (C_3A) und Tetracalciumaluminatferrit
(C_4AF). Der Alit, mit 45 bis 80 M.-% (\approx 56 M.-%) die überwiegend auftretende
Phase, ist dabei vor allem für die Frühfestigkeit des späteren Zementes verant-
wortlich /13/. Das maximal erreichbare Festigkeitsniveau ist beim Belit zwar
ähnlich, jedoch laufen die Hydratation und damit der Festigkeitsaufbau deutlich
langsamer ab. Eine weitere, wesentliche Zementeigenschaft wird durch das C_3A
beeinflusst. Sein schnelles Reaktionsvermögen und die sich bei der Hydratation
bildenden Reaktionsprodukte bestimmen über den Wasseranspruch und die
Erstarrungszeit das Verarbeitungsverhalten.

Die energetisch bestimmende Reaktion beim Klinkerbrennprozess ist die Disso-
ziation des Calciumcarbonats. Sie beginnt in Gegenwart der Reaktionspartner
 SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 schon bei 550 °C bis 600 °C. Das im weiteren Verlauf
des Brennprozesses entstehende Dicalciumsilikat reagiert bei Temperaturen
über 1250 °C in einer Festkörperreaktion mit freiem CaO unter Bildung von
Tricalciumsilikat. Diese Reaktion wird durch die Anwesenheit einer Schmelz-
phase, die im Wesentlichen aus Al_2O_3 , Fe_2O_3 und CaO besteht, gefördert. Die
chemische Zusammensetzung des Brennguts, insbesondere das Verhältnis
 Al_2O_3/Fe_2O_3 , aber auch das Vorhandensein weiterer Elemente wie Magnesium,
Alkalien sowie Chlor und Fluor, haben einen wesentlichen Einfluss auf die in
Abhängigkeit von der Temperatur gebildete Schmelzmenge und Schmelztempe-
ratur /14/. Auf die bislang vorliegenden Forschungsergebnisse hinsichtlich des
Einflusses von Phosphat auf die Klinker- und Zementeigenschaften wird in der
folgenden Literaturübersicht eingegangen.

2.2 Literaturübersicht

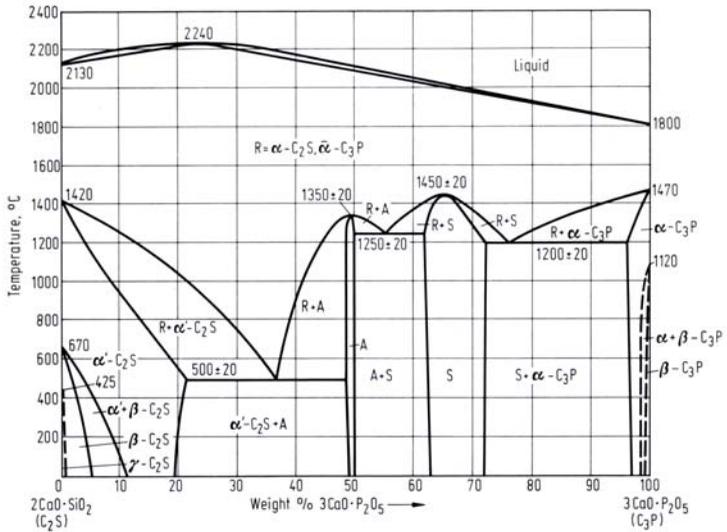


Bild 1: Dreistoffsystem CaO-SiO₂-P₂O₅ /21/

Das Dreistoffsystem CaO-SiO₂-P₂O₅ war zunächst für die Dephosphonierung des Eisens bei der Stahlherstellung und die Herstellung von Düngemitteln relevant. Durch die Untersuchungen von Nurse 1952 /15/ über phosphathaltigen Kalkstein zur Herstellung von Zement erlangte es auch für die Zementindustrie zunehmend an Bedeutung. Nurse fand heraus, dass die Kalksättigung bei Anwesenheit von Phosphat bereits bei niedrigeren CaO-Gehalten erreicht wurde und dass jedes Prozent P₂O₅ einer Absenkung des Kalksättigungsgrades um 1,1 % entspricht. Er schlug daher vor, die Berechnung der Klinkerphasen um den Phosphatgehalt zu korrigieren und auch die Mischphasen C₂S-C₃P zu berücksichtigen.

Eine gemeinsame Arbeit mit Welch und Gutt /17/ zeigte, dass mit steigendem P₂O₅-Gehalt im C₂S nacheinander die β-, α'- und α-Modifikationen stabilisiert werden /s.a. 21/. Eine weiterführende Arbeit /28/ beider Wissenschaftler ergab, dass bei einem Einbau von etwa 7,5 M.-% P₂O₅ die α'-C₂S-Modifikation und bei etwa 15,5 M.-% P₂O₅ die α-C₂S-Modifikation stabilisiert werden/s.a. 41 und 60/. Nurse leitete aus seinen Versuchen /15/ab, dass jedes zugesetzte Prozent P₂O₅ eine Senkung des C₃S-Gehalts um 9,9 M.-% und einen Anstieg des C₂S-Gehalts um 10,9 M.-% bewirkt. Ab 7 M.-% P₂O₅ wird nach Nurse die Bildung von C₃S vollständig unterdrückt. Die Gültigkeit dieser Berechnungen wurde

durch Steinour /32/ sowie Halicz und Nathan /57/ bestätigt. Ergänzend wurde beobachtet, dass mit steigenden Phosphatgehalten die 3- und 7-Tage-Druckfestigkeiten abnahmen. Die 28-Tage-Druckfestigkeit wurde bei diesen Untersuchungen nicht ermittelt. Das Erstarren wurde bis 1,75 M.-% P_2O_5 nur unwesentlich, bis 2,55 M.-% P_2O_5 dagegen deutlich verzögert.

Die ersten grundlegenden Kenntnisse über phosphathaltigen Klinker gehen somit auf die Forschergruppe des Building Research Establishments (BRE) in Garston, England, um Nurse, Gutt und Welch zurück /15, 16, 17, 18, 28, 29, 50, 51, 52/ und wurden im Laufe der Zeit durch Untersuchungen anderer Autoren ergänzt /19-27; 30-48; 53-56/.

An diese ersten Untersuchungen schlossen sich Arbeiten verschiedener Autoren an, die sich neben den Auswirkungen des Phosphateintrages auf die Klinkermineralogie auch mit den resultierenden Zementeigenschaften beschäftigten. Schwerpunkte dieser Untersuchungen waren überwiegend die Entwicklung der Klinkerphasen, hier vor allem C_3S und Freikalk, sowie die resultierende Festigkeitsentwicklung der aus diesen Klinkern hergestellten Zemente. Dementsprechend sind nachfolgend die Ergebnisse der Untersuchungen thematisch zusammengefasst.

Einfluss von Phosphat auf die Entwicklung der Klinkerphasen

Bei den Untersuchungen von Guye 1954 /23/ wurden den Klinkern bis zu 4,0 M.-% P_2O_5 zugesetzt. Die Gehalte an freiem CaO blieben bis zu einem Zusatz von 2,0 M.-% P_2O_5 unter 1 M.-%. Ab einer Zugabe von 4,0 M.-% P_2O_5 stieg der Freikalk auf über 5 M.-% verbunden mit einem Rückgang des Alitgehalts. Guye beobachtete, dass sich die C_3S -Morphologie eines Klinkers mit 0,5 M.-% P_2O_5 anders als im phosphatfreien Klinker ausbildete. Er stellte fest, dass sich mit steigendem Phosphatgehalt die Alitkristalle vergrößerten und deformierten. Diese Beobachtung wurde von Salge und Thormann /22/ bestätigt.

Untersuchungen von Steinour 1957 /32/ zeigten, dass Klinker mit bis zu 1,76 M.-% P_2O_5 Freikalkgehalte unter 0,5 M.-% aufwiesen, die bei 2,43 M.-% P_2O_5 auf über 4 M.-% anstiegen. Akatsu, Maeda und Ikeda /26/ untersuchten 1970 den Einfluss von bis zu 5 M.-% P_2O_5 im Klinker u.a. auf die Farbe der entsprechenden Zemente. Sie stellten fest, dass sich bei oxidierendem Brand die Farbe in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt nicht veränderte, jedoch nahmen die Freikalkgehalte auf über 2 M.-% zu.

Salge und Thormann /22/ beschäftigten sich 1973 mit zwei Zementserien aus aluminatarmen Klinkern mit etwa 10 M.-% („Klinker 1“) bzw. 20 M.-% C_4AF („Klinker 2“) mit bis zu 4,0 M.-% P_2O_5 . Die Ergebnisse waren hinsichtlich der Freikalkgehalte uneinheitlich. „Klinker 1“ wies bei allen Phosphatkonzentrationen hohe Freikalkgehalte auf, wobei „Klinker 2“ nur bei 4,0 M.-% P_2O_5 einen erhöhten Freikalkgehalt zeigte. Mit der Elektronenstrahlmikrosonde wur-

den die P_2O_5 -Gehalte in den einzelnen Phasen des „Klinkers 2“ bestimmt. Mit steigendem Phosphatangebot wurden sowohl im Alit und Belit und als auch in der Grundmasse steigende P_2O_5 -Gehalte gemessen. Von 0,6 bis 4,0 M.-% P_2O_5 im Klinker stiegen die Phosphatgehalte von 1,0 auf 4,9 M.-% im Belit, von 0,7 bis 2,0 M.-% im Alit und von 0,3 bis 1,0 M.-% P_2O_5 in den Grundmassephasen an.

Li Yanjun, Liu Xiaocun und Zhang Ning /30/ untersuchten den Einfluss von bis zu 1,5 M.-% P_2O_5 auf Zusammensetzung und Eigenschaften von Alit-Sulfoaluminatzementen. Aus den Untersuchungen ging hervor, dass bereits geringe Phosphatmengen die Brennbarkeit des Ausgangsmaterials, d.h. die Schmelzenbildung, begünstigen und damit die Reaktionen, die während des Brennens auftreten, beschleunigen. Diese Beobachtung wurde in zahlreichen Arbeiten bestätigt /20, 25, 26, 27, 30, 37, 40, 42, 43, 52/. Ein weiteres Ergebnis dieser Arbeit war, dass sich der Freikalkanteil ab P_2O_5 -Gehalten von mehr als 0,5 M.-% erhöhte und gleichzeitig der C_3A -Gehalt abnahm.

Nach Berichten von Klaska, Baetzner, Möller, Paul und Roppelt /54/ wurden mit steigenden Phosphatgehalten im Klinker ein signifikanter Rückgang des C_3S - und eine Zunahme des C_2S -Gehalts beobachtet. Bei höheren Gehalten an P_2O_5 führten Rietveld-Verfeinerungen an Röntgenbeugungsdiagrammen zu einer neuen C_2S -ähnlichen Klinkerphase, die aber kalkreicher als Belit ist und mit der Zusammensetzung $5,6 C_2S \cdot 1,175 C_3P$ beschrieben wurde. Diese Formel wurde nach den Strukturuntersuchungen von Saalfeld und Klaska abgeleitet /40/.

In einer anderen Arbeit wiesen Welch und Gutt /28/ nach, dass bei Einbau von etwa 2,5 M.-% P_2O_5 β - C_2S vorliegt und bei etwa 7,5 M.-% α' - C_2S sowie bei etwa 15,5 M.-% P_2O_5 α - C_2S vorhanden sind /s.a. 41/. Nach Gutt /18/ werden bis zu 0,5 M.-%, nach Schlaudt /20/ bis 1,1 M.-% und nach Salge und Thormann /22/ bis zu 2,0 M.-% P_2O_5 in fester Lösung ins C_3S eingebaut.

Zwischen C_2S und C_3P besteht oberhalb von $1500^\circ C$ eine lückenlose Mischbarkeit /17, 21, 37/. Bei niedrigeren Temperaturen ergeben sich unterschiedliche Stabilitätsfelder verschiedener Mischkristalle. Je nach Phosphatangebot werden β -, α' - und α - C_2S stabilisiert. Zusätzlich treten noch sogenannte A- und S-Phasen auf, wobei deren Zusammensetzung verschieden interpretiert wird. Unter A-Phase werden Mischkristalle zwischen C_2S und C_3P mit geringeren Phosphatanteilen und unter S-Phase nach Fix, Heymann und Heinke /38/ ein Mischkristall mit variierender Zusammensetzung jedoch höheren Phosphatgehalten als bei der A-Phase verstanden. Nach Nurse /15/ soll es sich um einen stöchiometrisch zusammengesetzten Mischkristall der Zusammensetzung $Ca_5(PO_4)_2 SiO_4$ handeln, der auch als Silicocarnotit bezeichnet wird.

Die im Klinker gebildeten Phosphatverbindungen sind nach Nurse /15/ schwer löslich. Durch Schütteln im Wasser sind nur Spuren von P_2O_5 analysiert worden. Lösliche Phosphatsalze wirken als starke Abbindeverzögerer /33, 34, 35, 36/.

Einfluss von Phosphat auf das Erstarrungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung

Betrachtet man nun den Einfluss von Phosphat auf das Verarbeitungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung, so zeigte sich bei Guye /23/, dass die 3-Tage-Festigkeitswerte bei steigenden P_2O_5 -Gehalten bis zu 0,5 M.-% zunächst abfielen. Bis 1,0 M.-% P_2O_5 stiegen die Festigkeiten wiederum leicht an und fielen bei 2,0 M.-% leicht und bei 4,0 M.-% P_2O_5 dann stark ab. Die 7-Tage-Festigkeitswerte stiegen bei 0,5 M.-% P_2O_5 zunächst an, nahmen mit weiter steigendem Phosphatgehalt jedoch wieder stetig ab. Die 28-Tage-Festigkeitswerte fielen dagegen bis zu 2,0 M.-% P_2O_5 ab und bildeten bei höheren Phosphatgehalten ein Maximum. Die Abbindezeiten wurden mit steigenden Phosphatgehalten im Klinker verzögert.

Untersuchungen von Steinour /32/ ergaben, dass die Festigkeiten nach 3 und 7 Tagen mit steigenden Phosphatgehalten auf etwa die Hälfte des Vergleichszements abfielen, während die 28-Tage-Festigkeitswerte bis 1,3 M.-% P_2O_5 in etwa konstant blieben und nur allmählich auf 87 % des Ausgangswertes abfielen. Eine grundsätzlich verzögernde Wirkung von Phosphat konnte er nicht feststellen. Bei 2,43 M.-% P_2O_5 wurden allerdings etwas kürzere Erstarrungszeiten gemessen.

Akatzu, Maede und Ikeda /26/ beobachteten bei Zusatz von 0,5 M.-% P_2O_5 , dass die Anfangsfestigkeit nach 3 Tagen um etwa 20 %, die 7-Tage-Festigkeit um etwa 10 % und die 28-Tage-Festigkeit um etwa 5 % erhöht wurde. Bei einer Zugabe von 1,0 M.-% P_2O_5 fielen die Festigkeiten wiederum auf die Ausgangswerte der phosphatfreien Zemente ab. Bei weiter steigenden Phosphatgehalten im Klinker reduzierten sich die Festigkeiten der Zemente. Besonders drastisch waren diese Festigkeitsverluste ab einem Phosphatgehalt von 2,5 M.-% P_2O_5 .

Slage und Thormann /22/ beobachteten, dass die Festigkeiten von Zementen aus einem C_4AF -reicheren Klinker mit steigendem P_2O_5 -Gehalt zu allen Prüfterminen von 3, 7 und 28 Tagen abfielen. Bei Zementen aus einem C_4AF -ärmeren Klinker nahm die Festigkeit nach 7 und 28 Tagen bis 1,0 M.-% P_2O_5 dagegen zu und fiel erst bei höheren P_2O_5 -Gehalten deutlich ab.

In den Untersuchungen von Li Yanjun, Liu Xiaocun und Zhang Ning /31/ stieg bis zu 0,3 M.-% P_2O_5 die 28-Tage-Festigkeit geringfügig an. Bei höheren Phosphatgehalten zeigte sich dagegen ein deutlicher Festigkeitsabfall. Die Anfangs-

festigkeiten der phosphathaltigen Zemente waren durchweg geringer als die des phosphatfreien Referenzementes. Ab etwa 1 M.-% P_2O_5 wurde das Erstarren deutlich verzögert.

Welch und Gutt /28/ beobachteten bei einem Einbau von etwa 2,5 M.-% P_2O_5 einen Festigkeitsanstieg. Bei Phosphatgehalten von etwa 7,5 M.-% P_2O_5 im C_2S und Stabilisierung der α -Modifikation wurden keine hydraulischen Eigenschaften festgestellt.

Untersuchungen von Matkovic et al. /55/ zeigten im Gegensatz hierzu, dass α - C_2S alleine oder in Kombination mit β - C_2S höhere Festigkeiten ergab als reines β - C_2S . Die Diskrepanzen zwischen dem beobachteten Festigkeitseinbruch bei 1 M.-% und dem Anstieg bei 2 M.-% P_2O_5 wurden mit der Bildung von α^* - C_2S und phosphatfreiem C_3S (bei 1 M.-% P_2O_5) sowie mit dem Einbau von Phosphat in das C_3S (bei 2 M.-% P_2O_5) erklärt. Durch den Einbau des Phosphates in das C_3S soll demnach die Reaktivität verbessert werden und daher die Festigkeit ansteigen. Bei Phosphatgehalten über 2 M.-% P_2O_5 fallen die Festigkeiten wieder ab. Dieser Abfall wird auf das abnehmende C_3S/C_2S - Verhältnis zurückgeführt /s.a. 22, 23, 24/.

3 Problemstellung

Die bislang bei der Klinkerproduktion üblicherweise akzeptierten Phosphateinträge wurden vorsichtig festgelegt und auf unter 0,5 M.-% P_2O_5 im Klinker begrenzt. Negative Einflüsse auf die Klinkerqualität wurden nicht festgestellt. Offen bleibt jedoch die Frage, welche Konsequenzen aus höheren Phosphateinträgen resultieren. Die bislang bekannten Untersuchungen zum Einfluss steigender Phosphatgehalte in Portlandzementklinkern erlauben keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Konsequenzen für die Klinkermineralogie, das Erstarungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung. Eindeutige Rückschlüsse für die industrielle Praxis lassen sich hieraus nicht ableiten.

Aus diesem Grund wurde in enger Abstimmung mit der Deutschen Zementindustrie ein Forschungsvorhaben am Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt, das die Konsequenzen und Grenzen des Phosphateintrages in den industriellen Klinkerbrennprozess und daran anschließend hergestellten Zemente ermitteln sollte. Bei diesem von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) geförderte Vorhaben standen die folgenden drei Fragestellungen im Vordergrund.

- 1.) Wie verhalten sich phosphathaltige im Vergleich zu phosphatfreien Rohmischungen im Verlauf der einzelnen Stadien des Klinkerbrandes?

- 2.) Welchen Einfluss auf die Mineralogie des Klinker und die Eigenschaften der daraus hergestellten Zemente haben Phosphatgehalte im Klinker, die jenseits der bisherigen Erfahrungswerte der industriellen Praxis liegen?
- 3.) Welche Möglichkeiten gibt es, unerwünschte Einflüsse, sofern sie beobachtet werden, zu kompensieren?

4 Durchführung der Untersuchungen

Zur Ermittlung des Einflusses von Phosphat auf den Klinkerbrand, das Verarbeitungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung der entsprechenden Zemente wurden sowohl Laborklinker als auch technische Klinker untersucht. Für die Modelluntersuchungen wurden 2 Klinkerserien unter Verwendung einer repräsentativen Rohmehlmischung gebrannt. Die erste Versuchsserie diente dazu, das Verhalten des Phosphats im Klinker im Vergleich zu phosphatfreiem Klinker während des Aufheiz- und Brennprozesses in einem Temperaturbereich zwischen 650 und 1450 °C zu verfolgen. In einer zweiten Versuchsserie wurden Klinker mit bis zu 8,0 M.-% P_2O_5 hergestellt, an denen gezielt der Einfluss des Phosphateintrags auf die Zementeigenschaften abgeleitet werden sollte. Neben der Durchführung der üblichen, genormten Zementprüfverfahren wurde ein besonderes Augenmerk auf anwendungsnahe Prüfbedingungen gelegt. In diesem Kontext wurden auch der Temperatureinfluss auf Zementhydratation und Festigkeitsentwicklung sowie die Wechselwirkung mit marktüblichen Fließmitteln betrachtet. Aufgrund der vorliegenden Kenntnisse ist durch den Phosphatbeitrag grundsätzlich von einer Stabilisierung der Dicalciumsilikate auszugehen. Deshalb wurde in einer dritten Versuchsreihe ergänzend zu den klassischen Portlandzementklinkern ein Zement aus einem phosphatfreien Belitklinker mit in die Betrachtungen einbezogen. Mit Untersuchungen zur Auswirkung des Kalkstandards auf den Phosphatbeitrag wurden die Versuche an den Laborklinkern komplettiert.

Für die Zementindustrie war es entscheidend, dass die Laborergebnisse auch auf die industrielle Praxis übertragbar sind. Um dieses Ziel der Untersuchungen zu unterstützen, erklärten sich verschiedene Zementhersteller bereit, Produktionsabschnitte zum Vergleich ohne sowie mit einem möglichst hohen Phosphateintrag über die Feuerung zu fahren. Die hierbei industriell hergestellten Klinker wurden zur Validierung der Laborergebnisse herangezogen. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über das Untersuchungsprogramm, die detaillierten Prüfmatrices sind im Anhang (Tabellen A1 bis A5) zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammengefasstes Versuchsprogramm im Überblick

Probenart	Probenparameter	Prüfparameter	Untersuchungsziel
Laborklinker (1. Serie)	KST 97, P ₂ O ₅ 0 - 4,6 M.-% jeweils gestufter Brand von 650 – 1450°C in 100°C-Schritten	Chemische und mineralogische Zusammensetzung über RFA, RBA/RV und EDX sowie Morphologie im REM	Einbaureaktionen des Phosphats, Unterschiede zum phosphatfreien Klinker, Chemie, Mineralogie und Morphologie der Brennprodukte bzw. Klinker
Laborklinker (2. Serie)	KST 97, P ₂ O ₅ 0 – 8,0 M.-% Garbrand bei 1450°C	Chemische und mineralogische Zusammensetzung über RFA, RBA/RV	Phosphatabhängige Phasenentwicklung
Laborzemente	Zemente aus den Klinkern der 2. Serie mit P ₂ O ₅ -Gehalten von 0-2,0; 4,0 und 8,0 M.-%	Druckfestigkeit, Hydratationsverhalten, Wechselwirkung mit Fließmitteln und der Temperaturabhängigkeit dieser Eigenschaften	Beeinflussung der Produkteigenschaften in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt der verwendeten Klinker
Laborzemente (Zusatzserie)	Zemente aus phosphatfreiem Belitklinker sowie aus Portlandklinkern mit KST 91, 93, 95 bei 0,7 M.-% P ₂ O ₅	Druckfestigkeit an Kleinsprismen	Vergleich mit den Ergebnissen der Laborzemente aus Portlandklinker (2. Serie) mit KST 97 bei 0,7 M.-% P ₂ O ₅
Werksklinker	Phosphatgehalte bis zu 1,2 M.-% im Klinker aus den Werksversuchen	Chemische und mineralogische Zusammensetzung RFA, RBA/RV	Überprüfung der Erkenntnisse an Laborklinkern durch den Vergleich mit Industrieklinkern
Laborzemente aus Werksklinkern	Laborzemente gleicher Feinheit und vergleichbarer Sulfatisierung aus Werksklinkern	Sulfatbedarf und Verarbeitbarkeit, Hydratationsverhalten, Wechselwirkung mit Fließmitteln, Normdruckfestigkeiten	Überprüfung der Erkenntnisse an den Zementen aus Laborklinkern der 2. Serie durch den Vergleich mit Zementen aus Werksklinkern

Die gleichmäßigen Herstellbedingungen der Laborklinker ermöglichten es, eine homogene und reproduzierbare Zusammensetzung zu gewährleisten und somit den systematischen Einfluss des Phosphatgehalts bei nahezu konstantem Kalkstandard sowie Tonerde- und Silicatmodul zu verfolgen.

4.1 Herstellen der Klinker

Für die Herstellung der Laborklinker wurden Rohmehlgemische aus Stoffen des Chemikalienhandels (CaCO₃, Fe₂O₃, MgO, K₂SO₄ und P₂O₅) in p.a.-Qualität sowie als SiO₂-Träger Quarzmehl W12 (Quarzwerke Frechen) und als Al₂O₃-Träger Al(OH)₃, rein eingesetzt. Bei der Verwendung von P₂O₅ traten jedoch aufgrund seiner Wasserlöslichkeit unregelmäßige Phosphatverluste beim Trocknen der mit Wasser granulierten Rohmischungen auf. Somit wurde für die Herstellung der Rohmischungen für die Eigenschaftsuntersuchungen (NH₄)₂HPO₄

p.a. verwendet. Die eingesetzte Menge des Phosphatträgers wurde dabei jeweils auf die phosphatfreie Vergleichsmischung bezogen. Zur Kompensation der beim Klinkerbrand zu erwartenden Verdampfungsverluste der Alkalien wurde den Ausgangsgemischen K_2SO_4 mit einem 20 %igen Überschuss zudosiert.

Für den Brand der Laborklinker wurden die grobkörnigen Ausgangssubstanzen auf eine Feinheit $< 90\mu m$ nachgemahlen und die Mischungen anschließend in einem Lödige-Mischer homogenisiert. Mit einem Granulierteller wurden Granalien mit einem Durchmesser von etwa 5 mm hergestellt und anschließend in Platinbechern in einem Nabertherm Ofen (Eurotherm Programmer 903P, 904P) gebrannt. Die Proben wurden bei Raumtemperatur in den Ofen gestellt, mit $1600\text{ }^\circ C/h$ bis $900\text{ }^\circ C$ aufgeheizt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde die Temperatur mit $600\text{ }^\circ C/h$ bis $1450\text{ }^\circ C$ erhöht und für 60 Minuten gehalten. Nach dieser Haltezeit wurden die Proben dem Ofen entnommen und bei Raumbedingungen im Platinbecher abgekühlt.

Für die erste Versuchsreihe zur schrittweisen Verfolgung der Phosphatreaktionen beim Klinkerbrennprozess wurden jeweils 300 g-Mischungen mit angestrebten Phosphatgehalten von 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 und 3,0 M.-% P_2O_5 im resultierenden Klinker angesetzt und granuliert. Die Granalien wurden anschließend analog dem zuvor beschriebenen Brennprogramm aufgeheizt. Abweichend vom Garbrand wurden die Brennprodukte zwischen 650 und $1450\text{ }^\circ C$ in $100\text{ }^\circ C$ -Schritten nach halbstündiger Haltezeit bei der entsprechenden Temperatur dem Ofen entnommen.

In einer zweiten Versuchsserie zur Prüfung des Einflusses des Phosphatgehalts auf die Eigenschaften des Klinkers, insbesondere auf das Erstarrungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung der daraus hergestellten Zemente, wurden für jede vorgegebene Mischung etwa 2 kg Klinker gebrannt. Die Rohmehlzusammensetzungen wurden so gewählt, dass die Phosphatgehalte deutlich über den in der industriellen Praxis zu erwartenden Werten lagen. So wurden analog der ersten Versuchsreihe Klinker mit den Zielvorgaben 0; 0,4; 0,7; 1,0; 1,5 und 2,0 M.-% P_2O_5 (Klinker LK P0 bis LK P2,0) gebrannt.

Für weitergehende Untersuchungen des Einflusses von Phosphat auf die Klinkermineralogie, wurden ergänzend Klinkerbrände mit 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 und 8,0 M.-% P_2O_5 durchgeführt. Zusätzlich wurden ein phosphatfreier Klinker sowie Klinker mit 0,7 M.-% P_2O_5 und unterschiedlichem Kalkstandard (91, 93 und 95) hergestellt.

Der Einsatz von Tiermehl als industrieller Sekundärbrennstoff erfolgt weitestgehend über die Primärfeuerung. Somit wird das Phosphat über die Verbrennungaschen in den Prozess eingeführt und lagert sich zunächst an der Oberfläche der Granalien an. Bei den Laborklinkern wurde das Phosphat jedoch homo-

gen verteilt über die Rohmischung angeboten. Ob sich hieraus Unterschiede im Ergebnis ergeben, wurde in einem separatem Laborprogramm untersucht. Hierzu wurde die phosphatfreie Ausgangsmischung für den Klinker LK P0 vorgranuliert und der Phosphatträger anschließend in Pulverform in den Granulierteller zudosiert, wodurch die Granalien oberflächlich mit Phosphat belegt wurden.

Die Werksklinker wurden während Ofenversuchen gewonnen, bei denen unterschiedliche Mengen an Fleisch- und Knochenmehlen über die Primärfeuerung eingesetzt wurden. Soweit dies möglich war, wurden neben einem maximalen Tiermehleinsatz auch Versuchsabschnitte ohne Tiermehl gefahren. Diese „Nullklinker“ ermöglichten es, den Einfluss des Phosphateintrages an einem Produktionsstandort nachzuvollziehen. Die maximalen Grenzen des Phosphateintrages ergaben sich standortabhängig durch die vorhandene Dosier- und Fördertechnik sowie den jeweiligen Ofengang. So betrug der bei Verwendung eines reinen Knochenmehles maximale erreichte Phosphateintrag bei diesen Werksversuchen 1,22 M.-% P_2O_5 im Klinker.

4.2 Untersuchungsmethoden – Labor- und Werksklinker

Die durchgeführten Untersuchungen an den jeweiligen Klinkern sind im Anhang in den Tabellen A1 und A3 zusammengestellt.

4.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die analysenfein gemahlten Proben wurden 1 h bei 950 °C in einem Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Nach dem Schmelzaufschluss dieser vorgeglühten Proben unter Verwendung eines Aufschlussmittelgemisches aus Lithiumtetraborat und Lithiumfluorid im Mengenverhältnis von 1:10 bei ca. 950 °C erfolgte die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der erkalten Schmelztablette in einem Röntgenspektrometer SRS 3400 der Fa. AXS Bruker.

4.2.2 Methanol/Salicylsäure Aufschluss

Um neben den dominierenden silikatischen Phasen Alit und Belit die Entwicklung der Grundmassphasen C_3A und C_4AF besser verfolgen zu können, wurde ein Methanol/Salicylsäure-Aufschluss durchgeführt. Nach Lösen des Alits, Belits sowie des freien CaO bleiben die aluminatischen Anteile sowie die alkalihaltigen Sulfate als Rückstand erhalten. Das Verhalten einzelner Zwischenverbindungen, die sich im Temperaturbereich zwischen 650 und 1450 °C bilden, ist bisher nicht bekannt. Um diese Phasen zu charakterisieren wurden die Klinker in 6 Teilen Salicylsäure und 40 Teilen Methanol 1 Teil des Brennproduktes aufgeschlossen. Der Rückstand wurde sowohl röntgenfluoreszenz- als auch röntgenbeugungsanalytisch untersucht.

4.2.3 Bestimmung des Freikalkgehaltes (freies CaO)

Sowohl an den gepulverten Klinkern als auch an den Brennprodukten zwischen 650 und 1450 °C wurde der Freikalk nach Franke /58/ ermittelt.

4.2.4 Röntgenbeugungsanalyse (RBA)

Die röntgenographischen Untersuchungen zur Ermittlung der Phasenzusammensetzung wurden mit dem Röntgendiffraktometer Stadi P der Fa. Stoe mit der Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung der Cu-K α -Strahlung durchgeführt. Die fein gepulverten Proben wurden über einen Winkelbereich von 5-53 ° (2 θ) bei einer Schrittweite von 0,04° und einer Messzeit von 10 Sekunden/Schritt gemessen. An ausgewählten Proben wurde der quantitative Phasenbestand mit der Rietveld-Verfeinerung über das Programm „topasR“ der Fa. Bruker AXS ermittelt.

4.2.5 Anschliffherstellung

Zur mikroskopischen Beurteilung des Klinkers im Auflicht- und Rasterelektronenmikroskop wurden polierte Anschliffe hergestellt. Hierzu wurden die Modellklinker im Originalzustand (Korngröße um 5 mm) sowie repräsentative Proben der Werksklinker, die nach Brechen, Sieben und Teilen in der Fraktion 2/4 mm vorlagen, in dünnflüssigem Epoxydharz unter Vakuum eingebettet. Die Präparate wurden mit Hilfe der Poliermaschine Roto Pol 35 der Firma Struers unter Verwendung von Schleifscheiben der Korngrößen 70, 30 und 10 μ geschliffen und anschliessend mit Polierscheiben unter zusätzlichem Einsatz von Diamantspray der Korngrößen 9, 6, 3, 1 und 0,25 μ m poliert. Als Schmiermittel wurde ein Ethanol-Butandiolgemisch (9:1) verwendet.

4.2.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX)

Zur mikroskopischen Beurteilung der Klinker sowie der Hydratationsprodukte wurden ausgewählte Proben in einem Rasterelektronenmikroskop „Philips XL 30 ESEM-FEG“ untersucht. Zur Vermeidung elektrischer Aufladungen wurden die Proben mit Kohlenstoff (Anschliffe) oder Gold (Pulverproben) bedampft. Die Pulverproben wurden zur Charakterisierung der Hydratationsprodukte anhand der Sekundärelektronen beurteilt. Die Untersuchungen der Anschliffe zur Beurteilung der Klinkergefüge erfolgten unter Nutzung der Rückstreuielektronen. Die chemische Zusammensetzung sowie die lokale Elementverteilung wurden mikroanalytisch unter Nutzung der charakteristischen Röntgenfluoreszenzstrahlung mit der energiedispersiven Röntgenanalyseeinheit (EDX) des REM als Punkt- oder Flächenanalysen ermittelt.

4.2.7 Auflichtmikroskopie

Für die lichtoptische Untersuchung der Klinkeranschliffpräparate wurde ein Auflichtmikroskop des Typs Axioplan der Fa. Zeiss verwendet. Zur besseren

Differenzierung der Klinkerphasen wurden die Oberflächen der Anschliffe mit Dimethylammoniumcitratlösung (DAC) und alkoholischer Kalilauge angeätzt. Die Beurteilung des Gefüges erfolgte bei 50- bis 500-facher Vergrößerung.

4.3 Untersuchungen an Labor- und Werkszementen

Bei den Laborzementen ist grundsätzlich zu berücksichtigen, dass aufgrund der aufwändigen Klinkerherstellung im Laborofen, die verfügbaren Klinkermengen zur Zementherstellung sehr begrenzt waren. Viele Untersuchungen konnten somit nicht nach den üblichen Normmethoden durchgeführt werden. Die verwendeten Alternativverfahren sind im Folgenden beschrieben. Die detaillierten Versuchsmatrizes sind im Anhang in den Tabellen A2, A4 und A5 dargestellt.

4.3.1 Zementherstellung

Die Laborklinker wurden auf eine einheitliche Feinheit von $3500 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine aufgemahlen. In der Praxis wird zur Einstellung des Sulfatangebots auf die Reaktionsfähigkeit des C_3A als Erstarrungsregler ein Gemisch aus natürlichem Anhydrit II (CaSO_4) und Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt. Durch die bei der Mahlung auftretenden Temperaturen wird der Gipsanteil überwiegend zu Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ oder löslichem Anhydrit III entwässert. Das Verhältnis von Halbhydrat zu Anhydrit muss hierbei auf die Reaktionsfähigkeit des C_3A abgestimmt sein. Bei der Herstellung der Laborzemente durch Mischen kann die Entwässerung des Gipses nicht stattfinden und musste entsprechend simuliert werden. Hierzu wurde der Gips, p.a. (Fa. Merck) über 16 h bei $140 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Als Anhydrit wurde ein phasenreines, natürliches Produkt (Ellrich) nach Aufmahlung auf Feinheiten $> 5000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine verwendet. Durch Zumischen von Anhydrit oder Halbhydrat oder von homogenen Gemischen aus beiden Sulfatträgern wurden Zemente mit 100/0, 70/30, 50/50, 30/70 oder 0/100 Anhydrit/Halbhydrat hergestellt. Der Sulfatgehalt der Laborzemente wurde einheitlich auf 2,95 M.-% eingestellt. An diesen Zementen wurde die für den jeweiligen Klinker optimale Sulfatträgerzusammensetzung ermittelt.

Zur Bestätigung der Ergebnisse an den Laborzementen wurden auch Klinker aus vier Versuchen an industriellen Ofenanlagen auf ihre Eigenschaften in Zementen untersucht. Sofern durch das jeweilige Werk die Produktinformationen für einen CEM I 32,5R zur Verfügung standen, orientierten sich die angestrebte Mahlfeinheit sowie Sulfatgehalt und Sulfatträgerzusammensetzung an diesen Vorgaben. Lagen die Informationen nicht vor, wurde ein SO_3 -Gehalt von 3,0 M.-% vorgegeben und das optimale Sulfatträgergemische aus Anhydrit und Halbhydrat ermittelt.

4.3.2 Sulfatoptimierung

Über Penetrometermessungen wurde bei einem vorgegebenen w/z-Wert von 0,28 bei den verschiedenen Zementgemischen die optimale Sulfatträgerzusam-

mensetzung ermittelt. Als Optimum wurde hierbei die Mischung mit der längsten Verarbeitungszeit betrachtet. Dabei reagieren die bei der Zementhydratation in Lösung gehenden Sulfat- und Aluminiumionen ausschließlich zu Ettringit. Bei Sulfationenmangel wäre zusätzlich Monosulfat bzw. bei Sulfationenüberschuss sekundärer Gips zu beobachten. Beide Phasen verursachen eine verkürzte Erstarrungszeit, bzw. beeinflussen die Verarbeitbarkeit

Untersuchungen des Wasseranspruchs und des Erstarrens nach EN 196 -3 konnten nur an den Zementen aus Werksklinkern durchgeführt werden. Hierzu ergänzend wurde die Konsistenzänderung der Zementleime über die Messung der Schallgeschwindigkeit im hydratisierenden Zementleim mit dem Ultraschallgerät IP8 der Fa. Steinkamp durchgeführt (vergleiche 4.3.3).

Für die Laborzemente reichten die Produktmengen für Normprüfungen nicht aus. Alternativ wurde für den Wasseranspruch ein Wert von 28 % angenommen und die Erstarrungszeiten aus den Penetrometermessungen zur Sulfatoptimierung abgeleitet.

4.3.3 Messung der Schalllaufzeit

Bei dieser Methode wird über die Registrierung der Schalllaufzeit in Abhängigkeit von der Hydratationszeit die Konsistenzänderung von Zementleimen verfolgt. Mit steigender Hydratationszeit nimmt die Schallgeschwindigkeit aufgrund der höheren Dichte des durchstrahlten Mediums zu. Um die untersuchten Proben untereinander vergleichen zu können, wurde nach Vorversuchen als Beurteilungskriterium die Vergleichslaufzeit auf 1000 m/s festgelegt. Die entsprechende Hydratationszeit wurde als Beginn des Erstarrens definiert.

Die Zementleime wurden mit dem ermittelten w/z-Wert bei Normsteife nach EN 196-3 hergestellt. Die so gewonnene Probe wurde dann in einen Probenring ($\varnothing = 6$ cm, $h = 5,8$ cm) eingefüllt und unter leichtem Rütteln verdichtet. Der in dem Probenring integrierte Sender sowie der in einem Abstand von 5,6 cm positionierte Empfänger erzeugen, bzw. registrieren im Minutentakt einen Schallimpuls. Aus der Messung der Schalllaufzeit kann dann die Schallgeschwindigkeit im Zementleim in Abhängigkeit von der Hydratationszeit berechnet werden.

4.3.4 Druckfestigkeit

Die Druckfestigkeiten der Mörtel mit Zementen aus Laborklinkern wurden nicht an Normprismen sondern an Kleinprismen mit den Abmessungen $1,5 \times 1,5 \times 6,0$ cm³ ermittelt /59/. Die Mörtelzusammensetzung an sich entsprach hierbei den Vorgaben der EN 196-1. Die Zusammensetzung des Sandes erfolgte durch Mischung der Normsande I, II und III im Verhältnis 1:1:1. Die Prüftermine wurden auf 1, 2, 7 und 28 Tage festgelegt. Bis zur Prüfung wurden die Prismen sowohl bei 8 als auch bei 20 °C gelagert. Für jeden Prüftermin wurden 3 Einzelprismen

halbiert, die Hälften abgedrückt und aus den 6 Messwerten der Mittelwert gebildet. Diese Prüfungen wurden analog auch unter Verwendung von Fließmitteln durchgeführt (s. Abschnitt 4.3.5). Zusätzlich wurde eine Serie von Druckfestigkeiten nach einer 6-stündigen Wärmebehandlung bei 50 °C ermittelt. Die Vorlagerung der Kleinprismen bei 20 °C betrug 3 Stunden. Die detaillierte Prüfmatrix ist im Anhang (Tabelle A5) zusammengefasst.

Für die Zemente aus Werksklinkern wurden die Druckfestigkeitsprüfungen nach EN 196-1 an Normprismen 4 x 4 x 16 cm³ bei 20°C durchgeführt. Die Prüftermine wurden analog zu den Laborzementen auf 1, 2, 7 und 28 Tage festgelegt.

4.3.5 Fließmitteleinfluss

Um eine mögliche Wechselwirkung des eingetragenen Phosphates mit marktüblichen Betonzusatzmitteln zu erfassen, wurden in die Untersuchungen die marktüblichen Fließmittel Calciumligninsulfonat, Melaminsulfonat, Polycarboxylatether und Natriumnaphthalinsulfonat einbezogen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Dosierung der Fließmittel in M.-%

Kurzbezeichnung	Fließmittel	Zugabe in M.-% (auf Zementeinwaage bezogen)
CLS	Calciumligninsulfonat	0,5
MS	Melaminsulfonat	2,0
PCE	Polycarboxylatether	0,2 und 0,5
NNS	Na-Naphthalinsulfonat	2,0

Die Fließmittel wurden hierbei in gelöster Form nach der Wasserzugabe und einer kurzen Vormischzeit zudosiert. Der zur Lösung, bzw. Verdünnung der Grundsubstanzen verwendete Wasseranteil wurde auf den Wasserzementwert angerechnet. Geprüft wurde der Einfluss der Zusatzmittel auf die Zemente LZ P0; LZ P0,4; LZ P0,7 und LZ P1,0.

4.3.6 Hydratationsverhalten

Um den Einfluss des Phosphats auf das Hydratationsverhalten zu untersuchen, wurden Zemente aus den Klinkern LK P0, LK P0,7 und LK P1,5 mit einem w/z-Wert von 0,5 angesetzt und 30, 60 Minuten, 3, 6, 16, 24 Stunden sowie 2, 7 und 28 Tage hydratisiert, mit Aceton abgestoppt und anschliessend mit Diethylether getrocknet. Zusätzlich wurde eine mögliche Wechselwirkung mit den in Tabelle 2 aufgeführten Fließmitteln nach Hydratationszeiten von bis zu 6 Stunden untersucht. Diese hydratisierten Proben wurden differenzthermoanalytisch mittels DSC (vergleiche 4.3.7) und rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Alle anderen Proben mit höherem Hydratationsalter wurden ausschließlich in der

DSC analysiert. An ausgewählten Proben wurden außerdem Untersuchungen im Wärmeflusskalorimeter (vergleiche 4.3.8) durchgeführt.

4.3.7 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Bei der DSC werden Wärmeströme ermittelt, die durch physikalische und chemische Vorgänge beim Aufheizen einer Probe hervorgerufen werden. Dabei werden die zu untersuchende Probe und eine inerte Referenzprobe gemeinsam einem Temperaturprogramm ausgesetzt. Während der Messung wird die Wärmestromdifferenz zwischen Probe und Inertsubstanz kontinuierlich in Abhängigkeit von der Probentemperatur aufgezeichnet. Mit dem Thermoanalysegerät DSC 821 der Fa. Mettler-Toledo können die (Entwässerungs-) Enthalpien in J/g quantitativ und der Onset in °C zur Phasencharakterisierung ermittelt werden. Für die Untersuchung wurden ungefähr 10 mg der Probe in einem mit gelochtem Deckel verschlossenen Aluminiumtiegel bei einer Heizrate von 30°C/Minute bis 600 °C untersucht. Als inerte Referenzprobe diente ein leerer Aluminiumtiegel.

4.3.8 Wärmeflusskalorimeter

Mit dem Wärmeflusskalorimeter TAM Air der Fa. Thermometric wurde die Wärmeentwicklung von hydratisierenden Zementen bis zu 48 Stunden verfolgt. Das TAM Air-Gerät verfügt über 8 Kanäle, wobei jeder Kanal aus 2 Messplätzen besteht, die einerseits die zu messende Probe und andererseits eine Inertprobe als Referenz aufnehmen. Zwischen Probe und Referenz wird der Wärmefluss in Abhängigkeit von der Zeit registriert.

Untersucht wurde das Hydratationsverhalten der Laborzemente LZ P0, LZ P0,4, LZ P0,7 und LZ P1. Die Analysen wurden mit und ohne Fließmittel durchgeführt. Für die Messung wurden 5,000 g Zement in eine Glasampulle eingewogen, die durch einen Aufsatz mit Flüssigkeitsdosierung, Rührer und Rührmotor verschlossen wurde. Nach Einsetzen von Probe und leerer Referenz-Glasampulle in die korrespondierenden Messzellen wurde nach ca. 1 Stunde Wartezeit die Messung gestartet. Bei Messungen ohne Zusatzmittel wurden Rührer und Messung gleichzeitig gestartet und unmittelbar 3 ml Wasser (w/z = 0,6) über die Spritzen zudosiert. Die Mischzeit nach der Wasserzugabe betrug 2 Minuten.

Die Dosierung der Fließmittel betrug wie bei den Festigkeitsuntersuchungen bezogen auf die Zementmenge für CLS 0,5 M.-%, PCE 0,2 und 0,5 M.- % sowie MS und NNS jeweils M.-2,0 %. Vor der Dosierung wurden die Fließmittel zur leichteren Dosierbarkeit mit Wasser verdünnt. Dieser Wasseranteil wurde auch hier dem w/z-Wert voll angerechnet. Der Zement wurde zunächst mit der um den Verdünnungsanteil in der Fließmittellösung reduzierten Wassermenge vorgemischt. Nach einer Minute wurde das verdünnte Zusatzmittel in die Glas-

ampulle gegeben und solange gerührt, bis die Gesamtmischzeit von 2 Minuten erreicht wurde. Alle Messungen wurden bei 20°C durchgeführt.

5 Klinkeruntersuchungen

5.1 Modellklinker zwischen 650 und 1450°C gebrannt

Aus der Literaturrecherche ergab sich, dass eine systematische Verfolgung der einzelnen Einbindungs- und Reaktionsschritte von Phosphat bislang nicht stattgefunden hat. Aus diesem Grund wurden gestufte Brennprogramme an Rohmischungen mit unterschiedlich hohen Phosphatgehalten bei Brenntemperaturen in 100°C-Schritten im Temperaturbereich zwischen 650 und 1450°C durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen sollte der Einfluss des Phosphates auf die einzelnen Reaktionsabläufe während des Klinkerbrandes ermittelt und eventuelle Unterschiede aufgezeigt werden.

5.1.1 Chemische Zusammensetzung

Um die Entwicklung der Oxidkonzentrationen der Hauptelemente in den silica-tischen Phasen und den Grundmassephasen während des Brennprozesses zu verfolgen, wurden sowohl die Brennprodukte als auch der jeweilige Rückstand des Methanol/Salicylsäure-Aufschlusses mittels Röntgenfluoreszenzanalyse untersucht. Die entsprechenden Analysenergebnisse sind im Anhang in den Tabellen A9 bis A26 zusammengefasst. Aus den Pauschalanalysen der bei den unterschiedlichen Temperaturen gebrannten Proben ist der Verlauf der chemischen Umsetzung nicht nachzuvollziehen. Im Folgenden wird daher ausschließlich die Elementzusammensetzung im unlöslichen Rückstand des Methanol-Salicylsäureaufschlusses der jeweiligen Brennprodukte betrachtet (siehe auch Abschnitt 5.1.3). Hierbei werden die Brennprodukte der Serie LK P0_T mit denen der Serie LK P3,1_T verglichen. In den Tabellen A6 und A7 im Anhang sind ergänzend die entsprechenden qualitativen Phasenzusammensetzungen in diesen Temperaturbereichen vor bzw. nach Methanol/Salicylsäure-Aufschluss aufgeführt.

5.1.1.1 Phosphatfreier Klinker LK P0_T

Bild 2 zeigt den Verlauf der Oxidkonzentrationen von CaO, SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ im Bereich von 650 bis 1450°C in der phosphatfreien Probe (LK P0_T). Das Bild ist in 4 Temperaturfelder aufgeteilt. Im Feld I (650 – 950°C) entsäuert mit steigender Temperatur CaCO₃ zunehmend und freies CaO entsteht. In diesem Temperaturbereich ist das freie CaO die einzige im M/S-Aufschluss lösliche Phase. Somit nimmt das verbleibende CaO im Rückstand ab und erreicht bei 950 °C sein Minimum. Fe₂O₃, Al₂O₃ und SiO₂ reichern sich entsprechend proportional an. Der SiO₂-Gehalt erreicht bei 950°C sein Maximum. Diese Veränderungen sind im Wesentlichen auf die Entsäuerung des CaCO₃ zurückzuführen.

Im Feld II (950 bis 1150° C) steigt der CaO-Gehalt des unlöslichen Rückstandes wieder an, weil in diesem Temperaturbereich Reaktionen ablaufen, die das Calcium in nunmehr unlöslichen Phasen binden. Beobachtet wurden Calciumferrit C_2F , Calciumaluminat CA und $C_3A_3 \cdot CaSO_4$. Da sich allerdings auch M/S-lösliches β - C_2S bildet, entspricht der Anstieg der CaO-Linie nicht dem tatsächlichen Reaktionsumsatz.

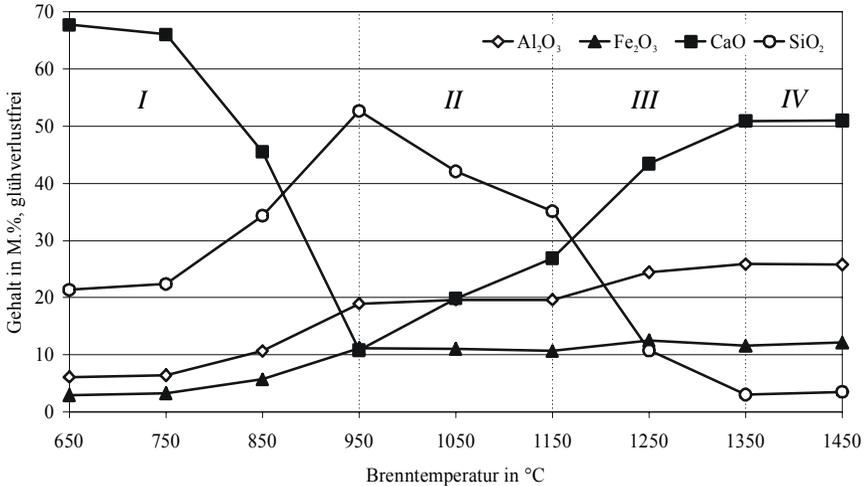


Bild 2: Temperaturabhängige Entwicklung der Oxidkonzentrationen im Rückstand des phosphatfreien Klinkers nach M/S-Auflschluss

Im Feld III (1150 bis 1350°C) nimmt der CaO-Gehalt infolge der Bildung der calciumreichen Phasen C_3A und C_4AF weiter bis zum Maximum bei 1350 °C zu. Im gleichen Temperaturbereich bildet sich mit dem SiO_2 aus Quarz und/oder Cristobalit weiteres C_2S . Dieses wird im M/S-Auflschluss allerdings gelöst, und der SiO_2 -Gehalt im Rückstand sinkt.

Im Feld IV (1350 bis 1450°C) verändern sich die Gehalte an CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3 und SiO_2 nicht mehr. Der im Rückstand des Aufschlusses gemessene CaO-Gehalt entspricht nunmehr der Summe der CaO-Gehalte, die in C_3A und C_4AF gebunden vorliegen, da freies CaO, C_3S und C_2S vollständig gelöst sind. Die geringe Restmenge an SiO_2 von etwa 3 bis 4 M.-% ist im Gitter von C_3A und C_4AF eingebaut. Ab 1350°C tritt auch Kaliumsulfat als Bestandteil der Grundmassephasen auf. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind bei den Elementbetrachtungen die Verläufe der Magnesium-, Kalium- und Sulfatkonzentration hier jedoch nicht aufgeführt (siehe Anhang Tabellen A9 bis A26).

5.1.1.2 Phosphathaltiger Klinker

Bild 3 stellt nun den Verlauf der zuvor betrachteten Elemente sowie zusätzlich den des P_2O_5 in einer phosphathaltigen Probe am Beispiel des Klinkers mit 3,1 M.-% P_2O_5 (LK P3,1_T) gegenüber. Grundsätzlich ist hierbei ein ähnlicher Konzentrationsverlauf der oxidischen Bestandteile im Rückstand wie bei den phosphatfreien Proben festzustellen.

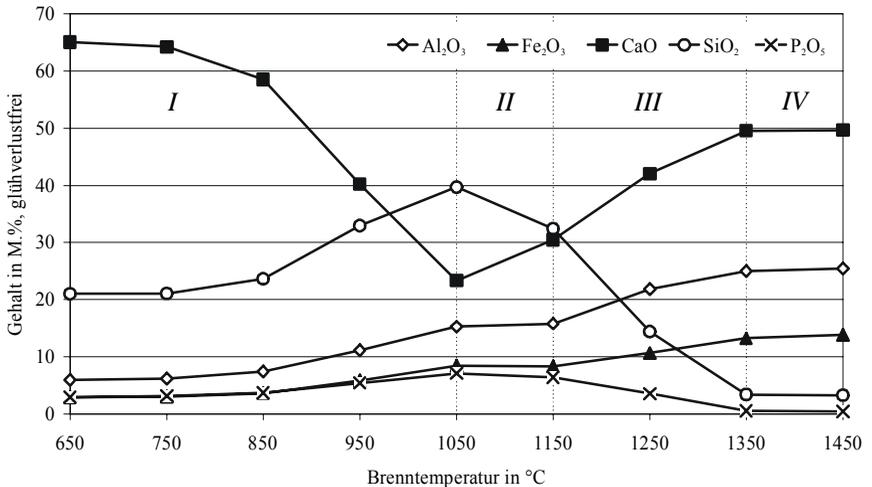


Bild 3: Temperaturabhängige Entwicklung der Oxidkonzentrationen im Rückstand des phosphathaltigen Klinkers LK P3,1_T nach M/S-Auflschluss

Der Unterschied besteht jedoch darin, dass sich mit dem Phosphateintrag die Bildungs- und Stabilitätsbereiche einzelner Phasen verlagert haben. Daher verschieben sich das Minimum der CaO-Konzentration und das Maximum des SiO₂-Gehalts zu höheren Temperaturen. Die Extrema für CaO und SiO₂ sind zudem deutlich geringer ausgeprägt als beim phosphatfreien Klinker. Dies ist auf die Bildung des im Aufschluss unlöslichen Hydroxylapatits zurückzuführen. Durch die Bildung von Belit und eines phosphathaltigen Mischkristalls im Feld II (1050 bis 1150°C) wird zusätzlich Silicium gebunden. Dieser Anteil geht beim Aufschluss in Lösung und auch das SiO₂-Maximum bei 1050°C ist geringer ausgeprägt als im phosphatfreien Klinker. Da sich mit steigender Temperatur der Hydroxylapatit zu Gunsten des Mischkristalls C₂S – C₃P auflöst, sinkt der Phosphatgehalt im unlöslichen Rückstand deutlich ab. Im Feld IV (1350 bis 1450°C) ist der Anteil an Phosphat, das in die Grundmassephasen C₃A und C₄AF eingebaut wird, somit sehr gering.

Die Magnesium-, Kalium- und Schwefelkonzentrationen reichern sich im Rückstand des Aufschlusses bis 1250°C an (siehe Anhang Tabellen A9 bis A26). Der Schwefelgehalt steigt bis zu einer Temperatur von 1350°C weiter an und nimmt bei 1450°C wieder geringfügig ab. Bis 1350°C ist Schwefel vorrangig an $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ gebunden, das sich bei höheren Temperaturen zersetzt. Entsprechend steht der Schwefel wieder zur Bildung von K_2SO_4 zur Verfügung. Die Magnesiumgehalte sinken ab 1350°C, da Mg verstärkt in das C_4AF eingebunden wird. Im phosphathaltigen Klinker wird Kalium auch in den C_2S-C_3P -Mischkristall eingebaut. Da diese Phase im M/S-Aufschluss gelöst wird, ist der Kaliumgehalt geringer als in der phosphatfreien Vergleichsprobe. Ab 1350 °C fallen der Kalium- sowie der Schwefelgehalt in beiden Klinkern ab. Dies ist mit der höheren Verdampfbarkeit des K_2SO_4 bei 1450 °C zu begründen.

5.1.2 Phasenbestand der Brennprodukte und Klinker

Die Ergebnisse der RBA-Untersuchungen zur temperaturabhängigen Phasenentwicklung des phosphatfreien Klinkers (LK P0_T) im Vergleich zu dem phosphathaltigen Klinker mit 3,1 M.-% P_2O_5 (LK P3,1_T) sind in den Bildern 4 und 5 zusammengefasst. Aus den Diagrammen gehen neben dem Temperatur-Stabilitätsbereich einiger Ausgangsphasen auch die zu diesem System gehörenden Übergangsphasen und die resultierenden Klinkerphasen hervor. Die Stabilitätsbereiche der durch Röntgenbeugungsanalyse nachgewiesenen Phasen sind in 100°C-Schritten durch die jeweilige Linienlänge charakterisiert (siehe auch Bilder B1 bis B36 im Anhang B). Auf Verbindungen, die unter der röntgenographischen Nachweisgrenze liegen, wird im Abschnitt 5.1.3 eingegangen.

Eine Auflistung der qualitativen Phasenvorkommen in Abhängigkeit von der Temperatur ist in den Tabellen A6 und A7 im Anhang zusammengefasst.

5.1.2.1 Phosphatfreier Klinker LK P0_T

Bild 4 stellt die qualitative Entwicklung der Phasen in den phosphatfreien Brennprodukten der Serie LK P0_T in Abhängigkeit von der Temperatur dar. Durch die Entsäuerung des $CaCO_3$ steht zunächst Calcium für die Reaktionen zu den Übergangs- und Klinkerphasen zur Verfügung. So bildet sich mit Hämatit Fe_2O_3 als Übergangsphase Srebrodoskit $Ca_2Fe_2O_5$, (C_2F), der ab 1250°C bis zur Sinterung zum Tetracalciumaluminatferrit C_4AF reagiert. Gibbsit $Al(OH)_3$ entwässert bereits unterhalb von 650°C. Daraus resultierende Reaktionsprodukte konnten röntgenographisch erst ab 950°C in Form von Calciumaluminat $CaAl_2O_4$ (CA) und Yeeliminit $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ als sulfathaltige Calciumaluminatphase identifiziert werden. Neben diesen beiden Verbindungen wurde in diesem Temperaturbereich bereits das stabile Endprodukt Tricalciumaluminat C_3A gebildet. Das für die Bildung von $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$ benötigte Sulfat stammt aus der Rohkomponente K_2SO_4 . Das Kaliumsulfat wurde bereits bei

650°C röntgenographisch nicht mehr beobachtet und trat erst ab 1350°C wiederum als Reaktionsprodukt auf.

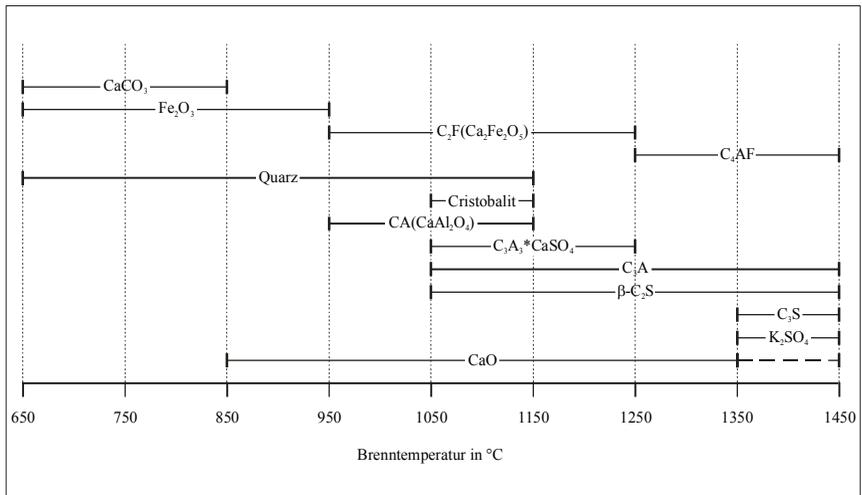


Bild 4: Temperaturabhängige Entwicklung der Phasen in den phosphatfreien Brennprodukten der Serie LK P0_T

Der SiO₂-Träger Quarz reagierte ab 1050°C zu β-C₂S und wurde noch bis 1150°C identifiziert. In den Proben, die bei 1050 bzw. 1150°C dem Ofen entnommen wurden, konnte neben Quarz auch Cristobalit nachgewiesen werden. Cristobalit hätte als Hochtemperaturmodifikation von SiO₂ nach dem Abkühlen eigentlich nicht auftreten dürfen. Es wird davon ausgegangen, dass diese SiO₂-Modifikation durch Kalium stabilisiert wurde. Auf Hinweise hierfür wird im Abschnitt 5.2.4 eingegangen. Ab 1350°C wurde neben Belit auch Alit nachgewiesen. Der Gehalt an freiem CaO nahm bis 1350°C stetig ab und war bei 1450°C nur noch in geringen Anteilen vertreten (vergleiche auch 5.2.3).

5.1.2.2 Phosphathaltiger Klinker LK P3,1_T

Die bereits in Bild 4 beschriebenen Phasen im phosphatfreien Klinker wurden auch nach Phosphatzugabe (Bild 5) identifiziert. Allerdings verschoben sich die Stabilitätsbereiche einzelner Phasen zu höheren Temperaturen. Somit war bei 650°C beispielsweise noch K₂SO₄ nachzuweisen.

Bedingt durch das Phosphatangebot bildete sich zunächst Apatit als phosphathaltige Übergangsphase und ab 1050°C ein Mischkristall aus C₂S und Calciumphosphat Ca₃(PO₄)₂, der bis 1450°C stabil blieb. Zwischen C₂S und C₃P besteht nach [22] lückenlose Mischbarkeit. Das Endglied der Mischkristallreihe ent-

spricht der Zusammensetzung des Silicocarnotits $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\cdot\text{SiO}_4$. Die als Apatit identifizierte Übergangsphase entspricht nach der PDF-Röntgendatei dem Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$.

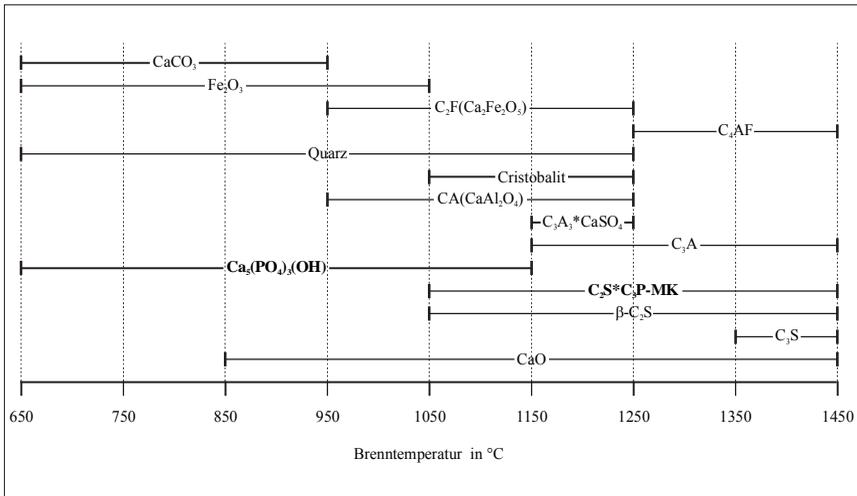


Bild 5: Temperaturabhängige Entwicklung der Phasengehalte in den phosphathaltigen Brennprodukten der Serie LK P3,1_T

5.1.3 Rückstand nach Methanol/Salicylsäure-Aufschluss

Beim Methanol/Salicylsäure-Aufschluss werden Alit C_3S , Belit C_2S , der Mischkristall $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{P}$ und Freikalk CaO gelöst. Im Rückstand verbleiben somit Calciumcarbonat CaCO_3 , Quarz und Cristobalit SiO_2 , Hämatit Fe_2O_3 , Srebrodskit C_2F , Brownmillerit C_4AF , Hydroxylapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, Calciumaluminat CA , Tricalciumaluminat C_3A , Yeeliminit $\text{C}_3\text{A}_3\cdot\text{CaSO}_4$ sowie Arkanit K_2SO_4 .

In Bild 6 ist der unlösliche Rückstand nach Methanol/Salicylsäure-Aufschluss für den phosphatfreien LK P0_T und phosphathaltigen Klinker LK P 3,1 aufgeführt. Die entsprechenden Zahlenwerte, auch für die Proben mit 0,6; 1,4; 1,8 und 4,5 M.-% P_2O_5 , sind in der Tabelle 8 im Anhang zusammengestellt. Die beiden Kurvenverläufe charakterisieren die Gehalte des unlöslichen Rückstands in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. Durch den Lösungsprozess wurden die unlöslichen Phasen um den Faktor 5 bis 6 angereichert und konnten somit leichter beschrieben werden. Mit steigender Brenntemperatur nimmt der unlösliche Rückstand in der phosphathaltigen Probe bis 1350 °C weniger stark ab als in der phosphatfreien Probe.

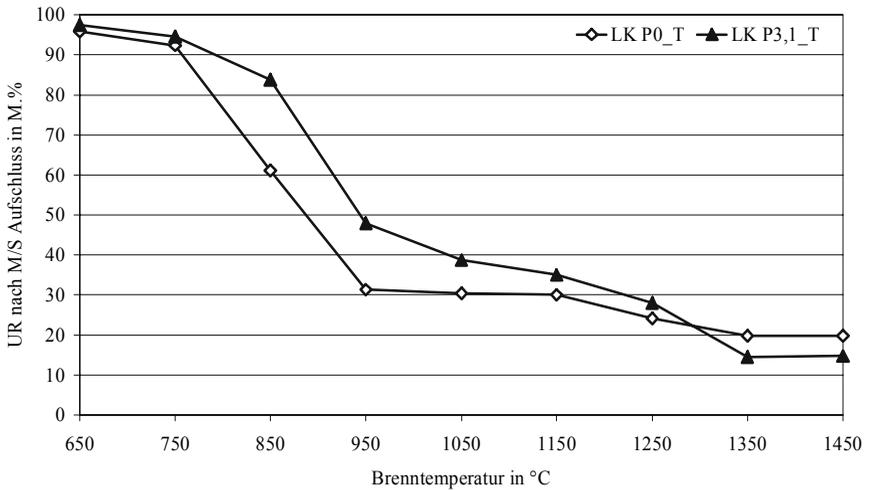


Bild 6: Anteil des unlöslichen Rückstands der Brennpunkte nach M/S-Auflschluss

5.1.4 Gefügeentwicklung der Laborklinker

Die temperaturabhängige Gefügeentwicklung wurde sowohl an den phosphatfreien als auch an den phosphathaltigen Proben mit Auflicht- und Rasterelektronenmikroskopie an ungeätzten (REM) und angeätzten Anschliffen untersucht. Von den phosphathaltigen Proben werden hier nur die Proben der Serie LK P4,5_T mit 4,5 M.-% P_2O_5 beschrieben. Die Untersuchungen führten mit beiden Mikroskopie-Methoden zu vergleichbaren Aussagen. Da die Bilder der Rasterelektronenmikroskopie jedoch noch zusätzliche Informationen liefern, werden nachfolgend nur die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erörtert. Die Ergebnisse sind in den Bildern 7 bis 16 dokumentiert.

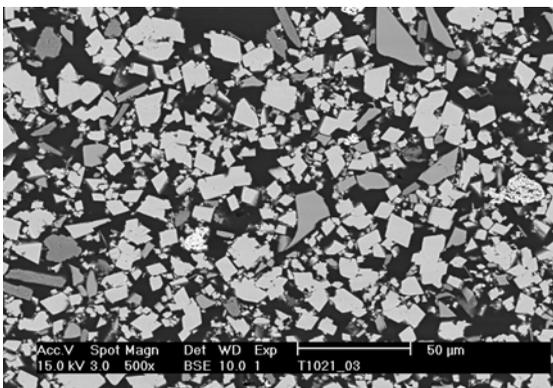


Bild 7: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphatfreien Brennpunktes nach Brand bei 650°C

Bild 7 zeigt die Gefügeausbildung der phosphatfreien Probe, die bei 650°C dem Ofen entnommen wurde, Bild 8 die Gefügeausbildung der entsprechenden phosphathaltigen Probe. In beiden Proben liegen überwiegend noch die Ausgangssubstanzen vor. Auch bei 750 °C ist noch keine wesentliche Änderung im Gefüge festzustellen.

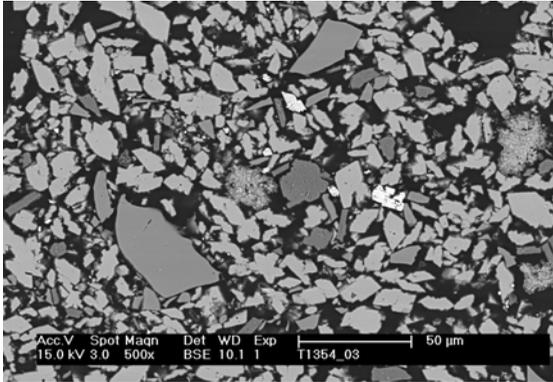


Bild 8: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anstrichs des phosphathaltigen Brennpfandes nach dem Brand bei 650°C, LK P4,5_T

Bei 850 °C (Bilder 9 und 10) verändern sich die Oberflächen der CaCO_3 -Kristalle, die durch den beginnenden Entsäuerungsprozess eine strukturierte Oberfläche erhalten. Gleichzeitig bilden sich vereinzelt helle Säume um SiO_2 - und Al_2O_3 -Partikel. Auf die chemischen und mineralogischen Vorgänge wird in Abschnitt 5.1.5 noch separat eingegangen.

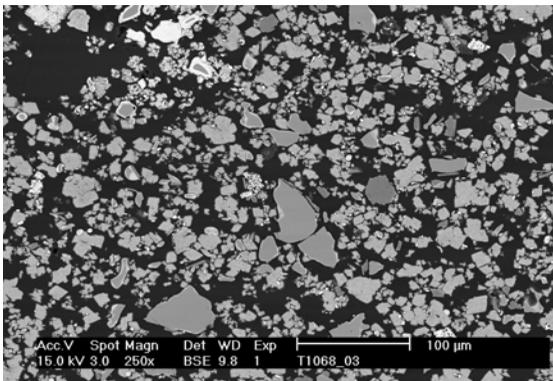


Bild 9: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anstrichs des phosphatfreien Brennpfandes nach dem Brand bei 850°C

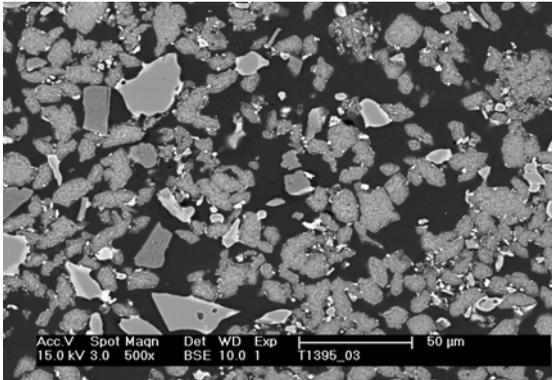


Bild 10: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphathaltigen Brennproduktes nach Brand bei 850°C, LK P4,5_T

Bei 1150 °C (Bilder 11 und 12) ist das Calciumcarbonat vollständig entsäuert. Die hellen Säume um die SiO₂-Körner sind breiter geworden.

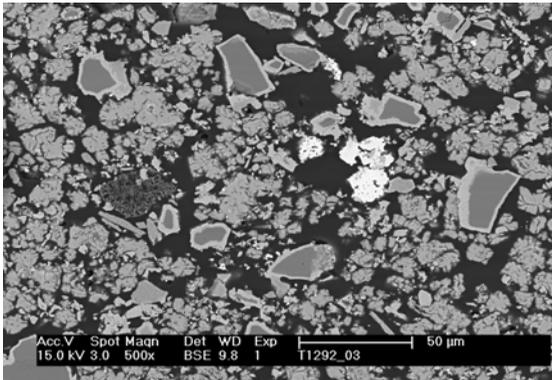


Bild 11: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphatfreien Brennproduktes nach Brand bei 1150°C

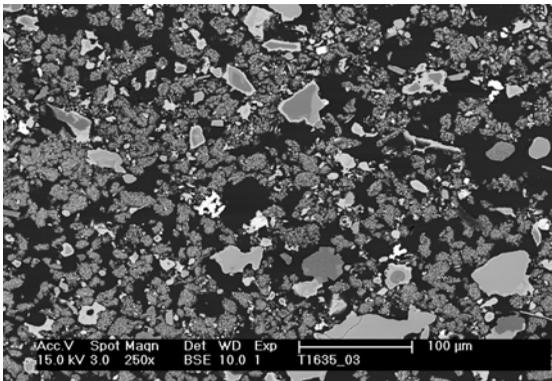


Bild 12: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphathaltigen Brennproduktes nach Brand bei 1150°C, LK P4,5_T

Bei 1250 °C liegen die einzelnen Partikel noch lose nebeneinander vor. Zwischen der phosphathaltigen und phosphatfreien Probe sind noch keine Unterschiede festzustellen. Bei 1350 °C zeigt sich eine erste Schmelzbildung und die Teilchen versintern miteinander (Bilder 13 und 14). Die phosphatfreie zeigt jetzt gegenüber der phosphathaltigen Probe deutlich mehr freies CaO. Die Versinterung ist in der phosphathaltigen Probe wesentlich weiter fortgeschritten als in der phosphatfreien. In beiden Proben sind jetzt die Klinkerphasen Alit, Belit, C₃A und C₄AF vorhanden. Bei der phosphathaltigen Probe (Bild 14) ist eine deutliche Vergrößerung der Alitkristalle zu erkennen. Insgesamt sind bei dieser Probe die typischen, den einzelnen Klinkerphasen zuordenbaren Morphologien schon sehr gut ausgebildet. So erkennt man die mittelgrauen, gerundeten Belite, die einen hellgrauen Alit umschließen ebenso, wie die dunkelgrauen, rissigen Freikalkaggregate.

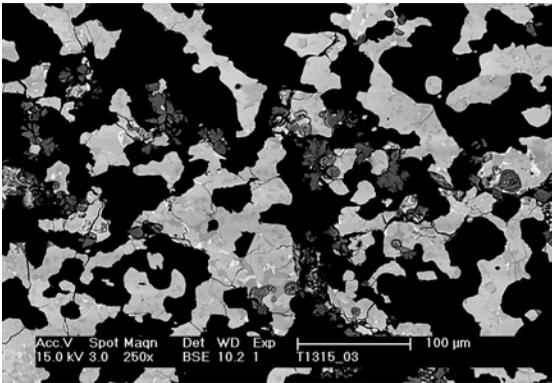


Bild 13: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphatfreien Brennproduktes nach Brand bei 1350°C

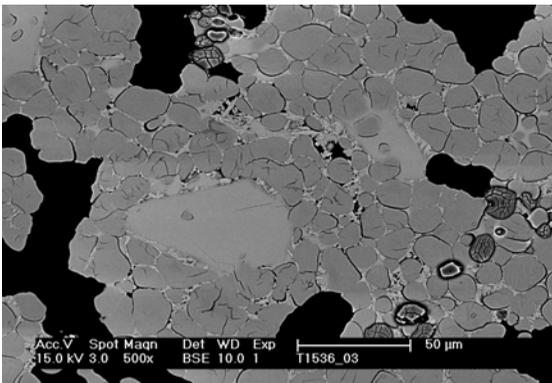


Bild 14: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphathaltigen Brennproduktes nach Brand bei 1350°C, LK P4,5_T

Bei 1450 °C (Bilder 15 und 16) ist in beiden Proben kein auffälliger Gefügeunterschied zu den bei 1350 °C gebrannten Proben feststellbar. Die phosphatfreie Probe ist lediglich weiter zusammengesintert und der Freikalkgehalt ist deutlich geringer (siehe auch Tabellen A23 bis A26 im Anhang).

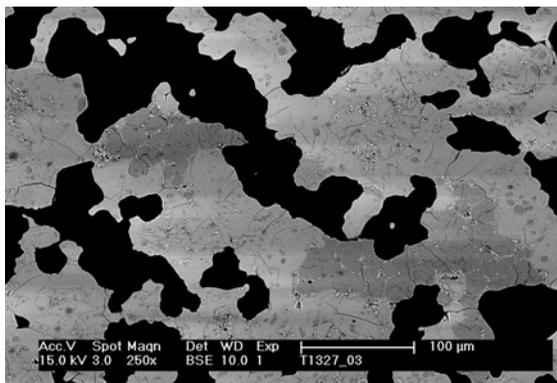


Bild 15: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphatfreien Brennpfandes nach Brand bei 1450°C

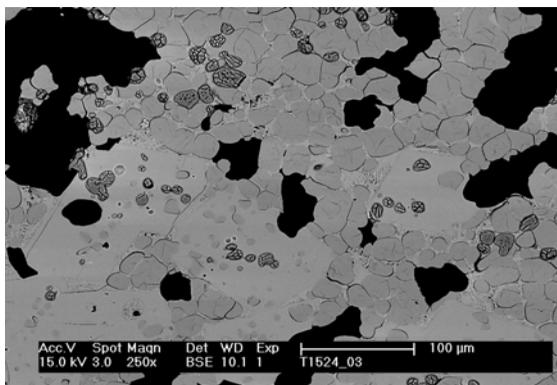


Bild 16: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphathaltigen Brennpfandes nach Brand bei 1450°C, LK P4,5_T

5.1.5 Reaktionswege in den Laborklinkern

Die bislang betrachteten Ergebnisse der Untersuchungen der chemischen und mineralogischen Pauschalzusammensetzung und der Zusammensetzung des M/S-unlöslichen Rückstandes sowie die Morphologiebetrachtungen geben einen Überblick über die Reaktionsverläufe in den phosphatfreien und -haltigen Proben. Für eine detailliertere Beurteilung der chemischen und mineralogischen Reaktionen während des Aufheizprozesses wurden nun die selben Anschliffpräparate wie zur Beurteilung des Gefüges verwendet. Jetzt wurden allerdings die lokalen Elementverteilungen mikroanalytisch unter Nutzung der charakteristi-

schen Röntgenfluoreszenzstrahlung mit der energiedispersiven Röntgenanalyse-einheit (EDX) des REM als Punkt- oder Flächenanalysen ermittelt. In Kombination mit den vorliegenden Untersuchungsergebnissen sollten so die Reaktionswege nachgezeichnet werden. Die nachfolgend berücksichtigten prozentualen Entsäuerungsgrade sind über die CO_2 -Gehalte aus der chemischen Analyse berechnet worden (siehe Anhang Tabellen A9 bis A26).

5.1.5.1 Chemisch-mineralogische Reaktionen ohne Phosphat

Bei 650°C wurde der Calcit erst zu etwa 2 M.-% entsäuert. Bis auf die vollständige Entwässerung von Gibbsit sind keine weiteren Reaktionen nachweisbar.

Bei 750°C ist der Calcit bis zu 6 M.-% entsäuert und das MgO beginnt mit dem Quarz zu reagieren. Aus der Calcitentsäuerung entstandenes CaO reagiert mit Eisen zu Calciumferrit. Das im Rohmaterial eingesetzte K_2SO_4 ist bei dieser Temperatur bereits vollständig zersetzt. Somit frei gewordenes Kalium lagert sich zunächst an Silicium und Aluminium an. Schwefelhaltige Verbindungen sind noch nicht nachweisbar.

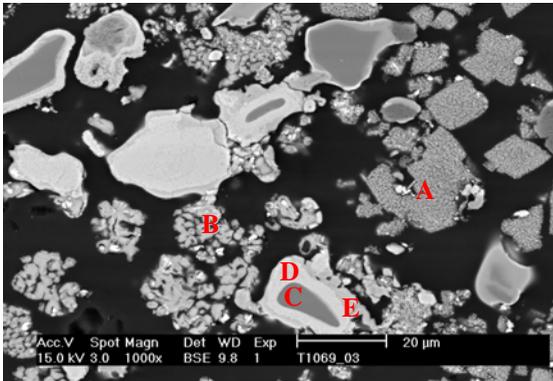


Bild 17: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphatfreien Brennproduktes nach Brand bei 850°C

Bild 17 zeigt einen Anschliff der Probe, die bei 850°C dem Ofen entnommen wurde. In dem betrachteten Bildausschnitt liegen überwiegend Quarz- und Calcitpartikel vor. Durch die Verwendung der rückgestreuten Elektronen des REM bei der Bilderzeugung werden chemisch unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche in Abhängigkeit der mittleren Ordnungszahl in verschiedenen Graustufen dargestellt. Neben dieser ersten Differenzierung ermöglicht die charakteristische Röntgenstrahlung eine semiquantitative Analyse der Elementzusammensetzung eines Punktes oder Bereichs. Hierdurch wird erkennbar, dass an bzw. in diesen Partikeln bereits Reaktionen stattgefunden haben. So kennzeichnet Punkt „A“ ein sich in CaO zersetzendes CaCO_3 -Partikel. Deutlich sind an den Umrissen noch die typischen Calcitthomboederquerschnitte zu erkennen. In Punkt „B“

ist die Entsäuerung bereits weiter fortgeschritten. Nach der chemischen Analyse ist der Calcit in dieser Probe bereits zu etwa 53 M.-% entsäuert. Der überwiegende Teil der Quarzpartikel ist von hellen Reaktionssäumen umgeben. Im Inneren der Quarzkörner liegt zum Teil noch unreaktiertes SiO_2 vor (Punkt „C“). Bei diesem Partikel nimmt der Kaliumgehalt (Punkt „D“) zum Rand hin zu. In den äußersten Bereichen ist zudem Calcium nachzuweisen (Punkt „E“).

In Bild 18 ist in der Bildmitte ein im Kern noch unreaktiertes Aluminiumoxid zu erkennen (Punkt „A“), das am Rand Kalium und vereinzelt auch Calcium (hellerer Saum) aufgenommen hat. Punkt „B“ kennzeichnet ein Eisenoxidteilchen in dessen Innern sich mit der EDX bereits geringe Mengen an Calcium nachweisen lassen. Sulfat reagiert sowohl mit Magnesium zu Magnesiumsulfat als auch mit Calcium und Silicium zu Calciumsilicosulfat.

Bis 950°C reagiert Sulfat auch mit Aluminium zu Calciumaluminatsulfat ($\text{C}_3\text{A}_3\cdot\text{CaSO}_4$). Bei dieser Temperatur ist der Calcit fast vollständig entsäuert (etwa 96 M.-%). Calciumferrit, C_2F und Calciumaluminat, CA sind bereits röntgenographisch nachweisbar.

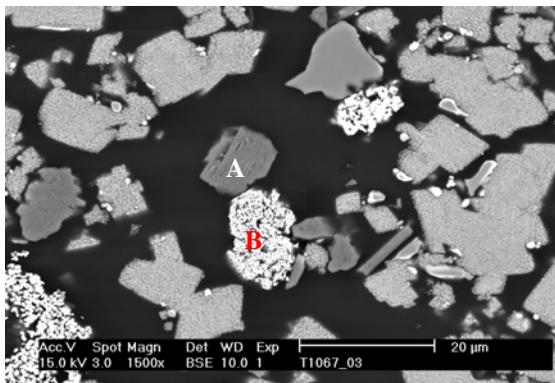


Bild 18: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphatfreien Brennproduktes nach Brand bei 850°C

Die anderen, zuvor angesprochenen Phasen sind nur in so geringen Mengen vertreten, dass sie röntgenographisch nicht erfasst werden und nur über die Elementzusammensetzung zugeordnet werden können.

Bei 1050°C ist der Calcit vollständig entsäuert. Magnesiumsulfat zersetzt sich und bildet ein Magnesiumcalciumsilicat (Bild 19, Punkt „A“). Röntgenographisch werden die Phasen Belit C_2S und Calciumaluminatsulfat (Yeelimit) $\text{C}_3\text{A}_3\cdot\text{CaSO}_4$ erfasst. Kalium wandert verstärkt aus den Randzonen der Quarzkörner in das Korninnere (Punkt „B“). An den Rändern reichert sich zunehmend Calcium an. Es kommt zur Bildung von kaliumhaltigem Belit.

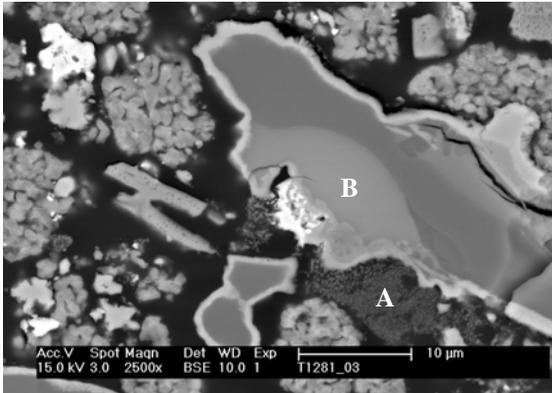


Bild 19: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphatfreien Brennproduktes nach Brand bei 1050°C

Bis 1150°C kommen keine neuen Phasen mehr dazu. Es verschieben sich lediglich die Mengenverhältnisse der bereits gebildeten Phasen zu höheren Anteilen. Bei 1250 °C ist Quarz nicht mehr nachweisbar. Calciumferrit löst sich zugunsten von Brownmillerit C_4AF auf. Bei 1350°C sind $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ und Calciummagnesiumsilicat nicht mehr vorhanden. Freies CaO ist nur noch in geringen Mengen nachweisbar. Als neue Phasen entstehen nun Alit, C_3S und Arkanit, K_2SO_4 . Im C_3A und C_4AF werden Silicium, im C_4AF auch Magnesium eingebaut. Bei 1350°C und 1450°C liegen keine Übergangsverbindungen mehr, sondern nur die Klinkerphasen Alit, Belit, C_3A und C_4AF sowie freies CaO und K_2SO_4 vor. Periklas ist aufgrund der vorgegebenen Ausgangskonzentration von 1,10 M.-% MgO nicht zu beobachten. Das vorhandene Magnesium ist in den vorliegenden Klinkerphasen hauptsächlich im C_4AF sowie im Alit und Belit gebunden.

5.1.5.2 Chemisch-mineralogische Reaktionen mit Phosphat

Bei 650°C haben sich $Al(OH)_3$ und $(NH_4)_2HPO_4$ vollständig sowie $CaCO_3$ zu etwa 2 M.-% zersetzt. Das Phosphat bildet mit Kalium, Magnesium und Calcium erste Übergangsverbindungen, wie $KMgPO_4$, $KCaPO_4$ bzw. Hydroxylapatit $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. Bei 750°C ist der Calcit zu etwa 7 M.-% entsäuert. Schwefel wird an Kalium und Calcium, vermutlich als Calcium-Langbeinit, gebunden. Kalium reagiert darüber hinaus auch mit Silicium und Aluminium.

Bei 850 °C wird die Entsäuerung von Calcit gegenüber der phosphatfreien Vergleichsprobe deutlich verzögert. Der Grad der Entsäuerung beträgt nur etwa 28 M.-%. Das verfügbare Calcium reagiert mit Silicium, Aluminium sowie Eisen und Sulfat unter der Bildung von Belit, Ca-Aluminat sowie Ca-Ferrit und Calciumsulfat $CaSO_4$. Das Phosphat reagiert mit Calcium zu Calciumphosphat

(Hydroxylapatit) sowie mit Calcium und Silicium zu Calciumsilicophosphat, dem Mischkristall zwischen Dicalciumsilicat C_2S und Calciumphosphat C_3P .

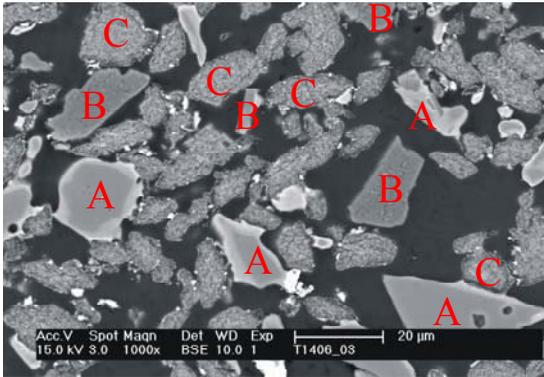


Bild 20: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphathaltigen Brennpfandes nach Brand bei $850^{\circ}C$

Die Bilder 20 und 21 zeigen beispielhaft an einer phosphathaltigen Probe, die bei $850^{\circ}C$ getempert wurde, wie sich ausgewählte Elemente verteilen. Deutlich sind die hellen Säume um die Quarzkörner („A“) zu erkennen. Daneben liegen aluminiumreiche („B“), und calciumreiche Partikel („C“) vor.

Zur Verdeutlichung der Verteilung der verschiedenen Elemente wurden an diesem Ausschnitt Element-Flächenanalysen mittels EDX durchgeführt (Bild 21). Die Intensität der Färbung ist hierbei proportional zur Konzentration des betrachteten Elements. Deutlich sind bei der Calciumverteilung die helleren (und somit calciumreduzierten) Säume um die ursprünglichen Calcit-Körner zu erkennen. Dafür zeigen nun die Quarzkörner calciumhaltige Säume. In den folgenden Segmenten sind entsprechend die Elementverteilungen für Silicium, Aluminium, Eisen und Magnesium dargestellt. Aus der Phosphorverteilung geht deutlich hervor, dass sich das Phosphor bei dieser Temperatur hauptsächlich an die Calciumpartikel anlagert. Es kann aber auch an magnesiumreichen Orten und in den calciumhaltigen Säumen der Quarzkörner nachgewiesen werden. Dort, wo in den Quarzen die helleren, Calcium-haltigen Säume und Zonen auftreten, ist gleichzeitig Kalium angereichert. Der Schwefel ist hauptsächlich in den Säumen der Calciumpartikel zu finden.

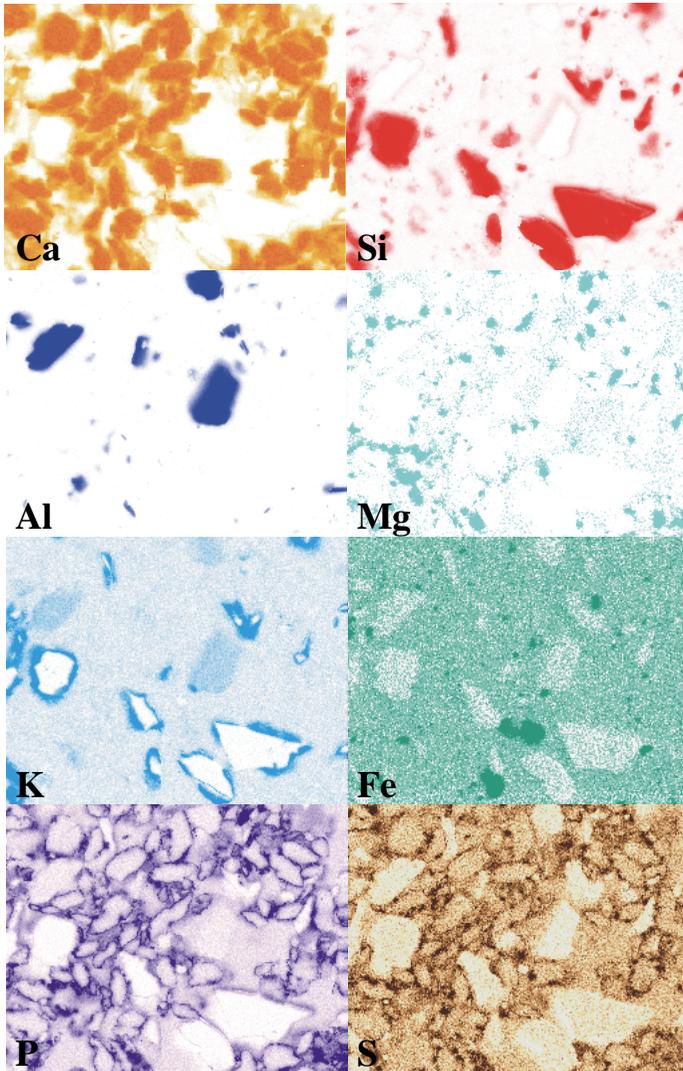


Bild 21: Element-Flächenanalysen des Anschliffes aus Bild 20

Bei 950 °C ist der Calcit zu etwa 70 M.-% und bei 1050 °C vollständig entsäuert. Bild 22 zeigt einen Gefügeausschnitt einer phosphathaltigen Probe, die bei 1150 °C dem Ofen entnommen wurde. Zur Beurteilung der chemischen Zusammensetzung verschiedener Stellen wurde hier nicht die Element-Flächenverteilung, wie in dem zuvor beschriebenen Beispiel durchgeführt, sondern die Elementspektren über Punktanalysen gewonnen. Die entsprechenden Elementkonzentrationen, ausgedrückt als Oxidgehalte, sind in Tabelle 4 aufgelistet. Mit Hilfe des Bildes und der Tabelle sind nun die in Kapitel 5.1.2 bereits erwähnten Phasen nachvollziehbar. So kennzeichnet Punkt „A“ einen Saum um ein C_2S -Partikel in dem sich der C_2S-C_3P -Mischkristall auszubilden beginnt. Punkt „B“ liegt in einem Partikel mit der Übergangsphase C_2F . Die Punktanalyse in „C“ weist neben Calcium überwiegend Aluminium auf, so dass hier von der Anwesenheit von C_3A ausgegangen werden kann. Die Punkte „D“ bis „G“ beschreiben die verschiedenen Reaktionszonen in einem ursprünglichen Quarzkorn („G“). Der äussere Saum („D“) weist neben einem hohen Calcium-Gehalt auch erhöhte Phosphatgehalte auf. Das Calcium verdrängt seinerseits das Kalium ins Innere des Quarzkorns („E“). Im Bereich um den Punkt „F“ fällt der hohe Phosphatgehalt auf.

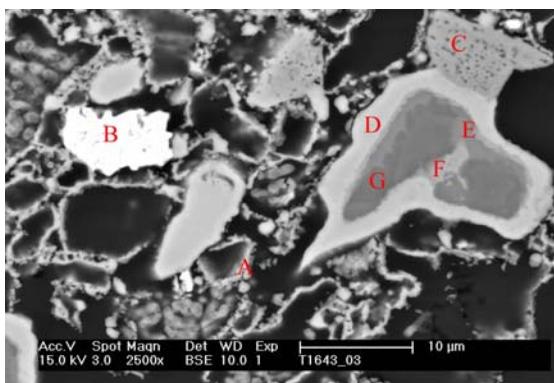


Bild 22: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs des phosphathaltigen Brennpfroduktes nach Brand bei 1150°C

Tabelle 3 : EDX-Messwerte aus Punktanalysen zu Bild 22, [M.-%]

Punktanalyse	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
A	2,63	0,89	10,32	40,15	2,23	0,30	43,49	0,00
B	1,40	0,43	0,09	0,66	0,14	0,13	42,94	54,21
C	0,67	73,62	0,51	1,39	0,26	0,20	23,13	0,22
D	0,25	0,60	41,67	7,69	0,21	0,28	48,99	0,31
E	2,02	2,26	74,89	1,33	0,53	4,53	14,31	0,14
F	0,74	1,49	56,72	11,13	0,26	1,21	28,27	0,19
G	0,00	0,64	97,43	0,33	0,83	0,15	0,41	0,21

Mit steigender Temperatur wird das Kalium im Rand der Quarzpartikel (Bild 23, Punkt „C“) analog der Situation in Bild 22 (Punkt „E“) zunehmend in das Korninnere verdrängt (Bild 23, Punkt „B“). Calcium- und Magnesiumphosphat sind bei 1250°C nicht mehr stabil. C_3A_3 $CaSO_4$ ist noch vorhanden (Bild 23, Punkt „A“).

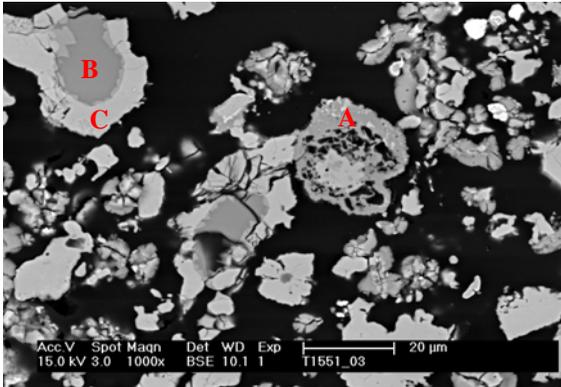


Bild 23: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anstriebs des phosphathaltigen Brennproduktes nach Brand bei 1250°C

Tabelle 4: EDX-Messwerte aus Punktanalysen zu Bild 23, [M.-%]

Punktanalyse	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
A	0,86	55,30	3,21	1,61	13,22	0,23	25,11	0,46
B	2,44	1,27	76,35	0,30	0,28	10,69	8,51	0,17
C	1,07	1,30	46,89	0,50	0,36	0,17	49,42	0,31

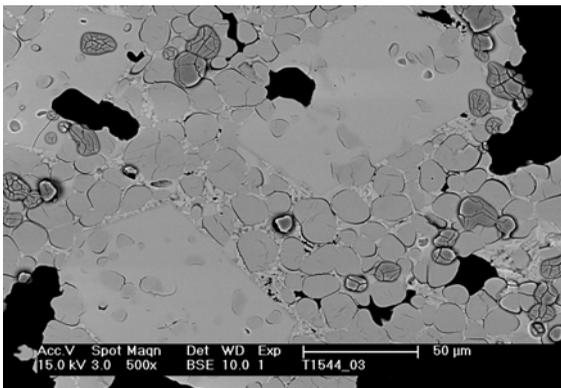


Bild 24: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anstriebs des phosphathaltigen Brennproduktes nach Brand bei 1350°C

Bild 24 zeigt zunächst den Überblick im Rückstreuemodus. Um die Alite, hier hellgrau, sammeln sich zahlreiche, gerundete Belitkristalle. Bei den vereinzelt auftretenden, dunklen, rissigen Phasen handelt es sich um Freikalk. In

den Zwickeln zwischen den Belitkristallen befindet sich die Grundmasse, die aus C_3A (dunkle Kristalle) und C_4AF besteht.

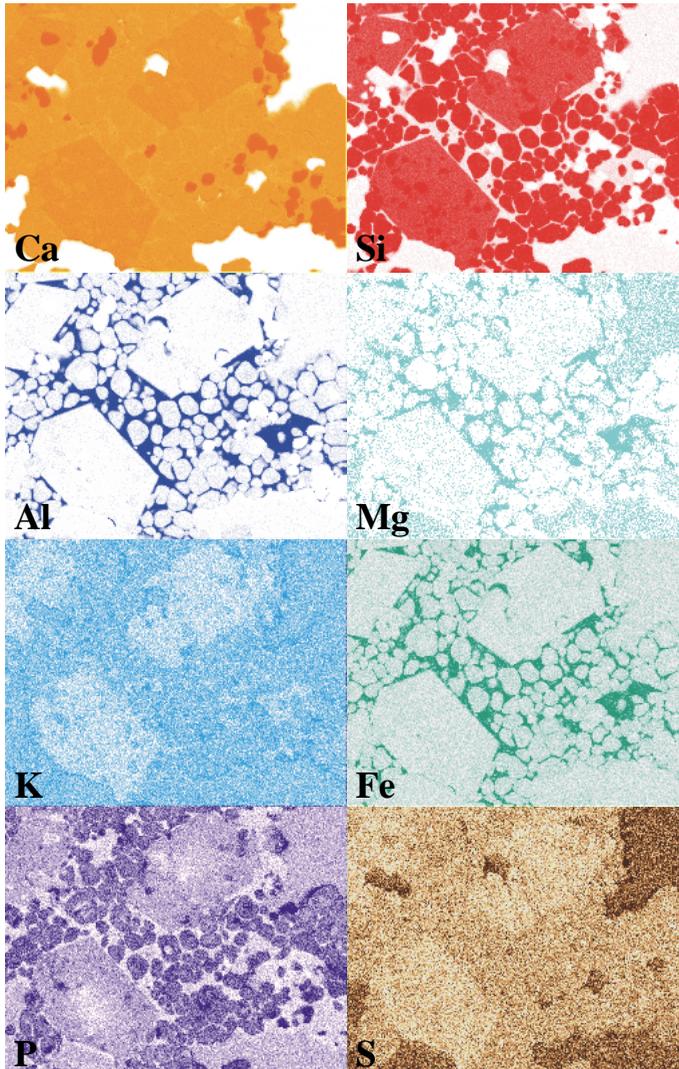


Bild 25: Element-Flächenanalysen des Anschliffes aus Bild 24

Bild 25 zeigt die Phasen- bzw. Elementverteilungen der Probe, die bei 1350°C gebrannt wurde (vergleiche Bild 24). Oben sind zunächst die Calcium- und

Silicium-Verteilung als Element-Flächenanalysen über energiedispersive Röntgen-Analytik dargestellt. Die Farbintensität, die proportional zur jeweiligen Elementkonzentration ist, bestätigt die zuvor getroffene Zuordnung.

Die sich anschließenden Element-Flächenanalysen für Aluminium, Magnesium und Eisen zeigen, dass die Grundmassephasen hier noch nicht vollständig differenziert vorliegen. Die im Rückstreubild (Bild 24) erkennbare Separierung von C_3A und C_4AF ist aufgrund von Überlagerungseffekten in Bild 25 nicht nachvollziehbar. Deutlich ist jedoch der höhere Anteil an Phosphat in den Beliten zu erkennen. Einige Belitkristalle zeigen am Rand höhere Phosphorkonzentrationen als in der Mitte. Kalium und Schwefel sind überwiegend diffus verteilt. Nur an einigen Stellen reichern sich Kalium und Sulfat parallel an und deuten so auf die Bildung von K_2SO_4 hin.

Bei $1350^\circ C$ bildet sich deutlich weniger Alit als in der phosphatfreien Probe. Die Menge des gebildeten Alits ist abhängig vom Phosphatangebot. Mit steigendem Phosphatangebot nimmt der Alitgehalt ab, der Belitgehalt und der Anteil des Mischkristalls C_2S-C_3P nehmen dagegen zu (siehe auch Abschnitt 5.2.3). Bei einer Gesamtkonzentration von 3,1 M.-% P_2O_3 enthält der Alit in dieser Probe bis zu 3,5 M.-% P_2O_5 sowie etwa 0,2 M.-% K_2O , der C_3P-C_2S -Mischkristall bis zu 12 M.-% P_2O_5 und etwa 1 M.-% K_2O . Die bei tieferen Temperaturen noch vorhandenen Phasen $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ und $CaSO_4$ sind nicht mehr nachweisbar. Bei $1450^\circ C$ ist Alit nur noch in geringen Mengen vorhanden und Belit sowie freies CaO liegen nebeneinander vor. Eine derartige Phasenkombination wäre in einem phosphatfreien Klinker der Hinweis auf unvollständigen Brand („Schwachbrandbedingungen“). Für die Bildung des Phosphatmischkristalls C_3P-C_2S wird in Summe weniger Calcium als für die Bildung von Alit benötigt. Durch die homogene Durchmischung von Belit und dem Mischkristall C_3P-C_2S wird jedoch die Weiterreaktion des Belit mit CaO zu Alit behindert, so dass unter diesen Bedingungen phosphathaltiger Belit und freies CaO nebeneinander vorkommen können.

Bei $1450^\circ C$ liegen Alit, Belit, der C_3P-C_2S -Mischkristall, C_3A , C_4AF und Kaliumsulfat nebeneinander vor. Phosphat begünstigt dabei den Einbau von Aluminium, Eisen, Magnesium und Kalium insbesondere in den Belit und in den C_2S-C_3P -Mischkristall. Auf die Phasenzusammensetzung in Abhängigkeit vom Phosphatangebot bei durchgebrannten Klinkern (Garbrand bei $1450^\circ C$) wird ausführlich im folgenden Abschnitt eingegangen.

5.2 Laborklinker bei 1450°C gebrannt

Ziel dieser Untersuchungen an den bei 1450°C gebrannten Laborklinkern der 2. Serie und der Zusatzserie (siehe Tabelle 1) mit Phosphatgehalten von bis zu 8,0 M.-% war es, in einem weiten Probenraster, den Einfluss des Phosphat auf die Klinkereigenschaften zu erfassen. Der Herstellungsprozess sowie die Durchführung der Analysen sind im Kapitel 4 beschrieben.

5.2.1 Chemische Zusammensetzung

Die Zielgehalte an Phosphat im Klinker betragen 0,0; 0,4; 0,7; 1,0; 1,5 und 2,0 sowie 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 und 8,0 M.-% P_2O_5 . Der entsprechende Phosphatanteil wurde dabei bezogen auf die Zusammensetzung des Nullklinkers zudosiert. Zusätzlich zu den Portlandklinkern wurde auch ein phosphatfreier Belitklinker mit entsprechend geänderter Rohmischung hergestellt. Die Rohmehlgemische wurden über die Kombination der chemisch reinen Ausgangsstoffe $CaCO_3$, $Al(OH)_3$, Fe_2O_3 , Quarz (SiO_2), MgO und K_2SO_4 sowie als Phosphatträger $(NH_4)_2 HPO_4$ eingestellt. Die angestrebten Parameter für die Portlandklinker waren ein Kalkstandard von 97, ein Silikatmodul von 2,3 sowie ein Tonerdemodul von 2,3 bei einem Sulfatisierungsgrad von 100.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung und Freikalkgehalt sowie Moduln der Klinker, Angaben in M.-%, glühverlustfrei, CaO_{frei} in M.-%, glühverlusthaltig

Bestandteile	LK P0	LK P0,4	LK P0,7	LK P1,0	LK P1,5	LK P2,0
SiO_2	21,24	21,07	21,04	20,90	20,77	20,64
Al_2O_3	6,41	6,37	6,37	6,34	6,29	6,29
P_2O_5	0,01	0,38	0,70	1,00	1,51	2,01
Fe_2O_3	2,79	2,94	2,93	2,94	2,91	2,88
CaO	66,31	66,03	65,78	65,57	65,16	64,85
MgO	1,09	1,07	1,06	1,07	1,10	1,08
SO_3	0,92	0,93	0,92	0,93	0,94	0,93
K_2O	1,07	1,08	1,06	1,10	1,13	1,13
Na_2O	0,03	0,03	0,04	0,04	0,07	0,08
SG	97,55	97,27	96,23	94,71	89,82	87,78
KST	96,31	96,50	96,26	96,55	96,58	96,67
SM	2,31	2,26	2,26	2,25	2,26	2,25
TM	2,30	2,17	2,17	2,16	2,16	2,18
CaO_{frei}	0,95	0,53	0,23	0,17	0,53	1,53

Aus den Analysen geht hervor, dass diese Vorgaben weitestgehend erreicht wurden. Vor allem die Phosphatgehalte in den Klinkern bis 2,0 M.-% P_2O_5

stimmen sehr gut mit den Vorgaben überein (Tabelle 5). Bei den höheren Phosphat-Konzentrationen fallen die erreichten Werte jedoch gegenüber den Zielwerten etwas ab (Tabelle A27 im Anhang). Die chemisch ermittelten Freikalkgehalte steigen erst ab einem Phosphatangebot von 2 M.-% an. Der maximale Freikalkgehalt wurde bei 5 M.-% P_2O_5 beobachtet (siehe auch Kapitel 5.2.3).

Bei der Auswertung der Analysen fällt weiterhin auf, dass die betrachteten Klinker mit offensichtlich geringfügigen Unterschieden im Temperaturverlauf während des Klinkerbrandes hergestellt wurden. Die Klinker LK P3,0 sowie LK P5,0 – LK P7,0 wurden zur Ergänzung der mineralogischen Untersuchungen im Nachgang gebrannt. Bei diesen Klinkern ergaben sich systematisch geringere Sulfatgehalte und dadurch verminderte Sulfatisierungsgrade. Der Versuch, die Verdampfungsverluste von Kalium und Schwefel über die Überdosierung an Kaliumsulfat mit dem Ziel zu kompensieren, dass bei einem Sulfatisierungsgrad von 100 % genau 1 M.-% K_2O verbleibt, gelang somit bei den unterschiedlichen Herstellungsserien nicht in gleichem Umfang. Bei der Serie LK P0 - LK P2,0 sowie LK P4,0 und LK P8,0 wurden etwas erhöhte K_2O -Gehalte ermittelt, die mit steigendem Phosphatgehalt geringfügig zunehmen. Dagegen bleiben die SO_3 -Gehalte konstant. Dadurch nimmt der Sulfatisierungsgrad bei steigendem Phosphateintrag leicht ab (Tabelle 6). Die SO_3 -Gehalte der hier betrachteten Proben einer Herstellungsserie liegt sehr gleichmäßig bei 0,93 M.-%. Die Alkali-Gehalte steigen dagegen leicht an und bewirken so eine kontinuierliche Abnahme des Sulfatisierungsgrades von fast 100 auf unter 90%. Die vollständige Zusammenfassung der chemischen Zusammensetzungen der LK P0 - LK P8,0 ist in Tabelle A27 im Anhang dargestellt.

5.2.2 Gefügebeurteilung der Laborklinker

Der Einfluss des Phosphateintrages auf die Gefügeausbildung der Klinker wurde über die mikroskopische Betrachtung von Anschliffpräparaten untersucht.

Bild 26 gibt das Gefüge des Nullklinkers LK P0 wieder. In den Zwischenräumen der Alitkristalle sind grobkörnige, flächig ausgebildete, dunkle Aluminatkristalle neben ebenfalls flächig ausgebildeten, hell reflektierenden Aluminatferritkristallen zu erkennen. Die Alite zeigen im Kontakt mit den Schmelzphasen unregelmäßig verlaufende Korngrenzen, die mit sekundär gebildeten Belitsäumen belegt sind. Bei Phosphatgehalten bis 0,7 M.-% P_2O_5 sind keine erkennbaren Gefüge- und Phasenänderungen festzustellen.

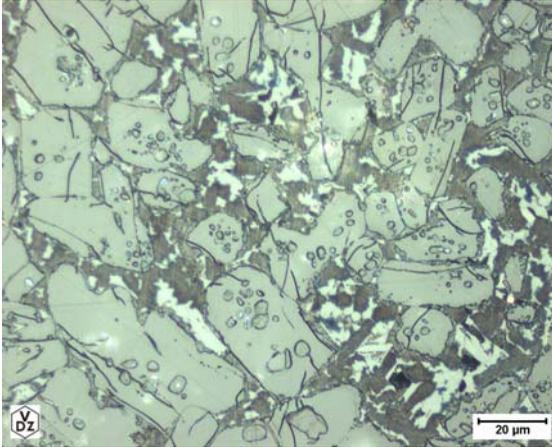


Bild 26: Gefüge des phosphatfreien Klinkers LK P0, Mikroskopische Aufnahme im Auflicht

Ab 1,0 M.-% P_2O_5 steigt der Belitgehalt deutlich sichtbar an. Gleichzeitig beginnen sich die Alitkristalle zu vergrößern und die Einschlüsse in den Aliten nehmen zu. Konnten in den phosphatärmeren Klinkern in den Aliten hauptsächlich Beliteinschlüsse beobachtet werden, so zeigen sich bei den höheren Phosphatgehalten vermehrt Einschlüsse von Freikalk und Schmelzphasen (Bild 27).

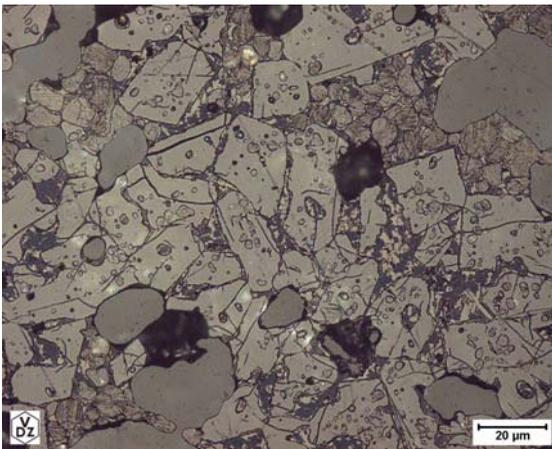


Bild 27: Gefüge des Klinkers LK P1,0 mit 1,0 M.-% P_2O_5 Mikroskopische Aufnahme im Auflicht

Bei weiterer Steigerung des Phosphatgehalts vergrößert sich der Anteil an Belit bei gleichzeitiger Verminderung des Schmelzphasenanteils. Die Alitkristalle wachsen und erreichen Dimensionen, die um den Faktor 2 bis 3 größer sind (Bild 28) als bei den phosphatärmeren bzw. phosphatfreien Klinkern (Bild 27).

Gleichzeitig sind keine Belitsäume um die Alite vorhanden, deren Kristallsäume jetzt scharfkantig begrenzt sind. Trotz des hohen Belitgehaltes ist der Freikalkgehalt nicht wesentlich angestiegen. Erst bei weiterer Steigerung des Phosphatgehaltes auf 2,0 M.-% P_2O_5 wurde zwar vermehrt Freikalk sowohl innerhalb der Alitkristalle als auch in den Belitansammlungen festgestellt, die absoluten Gehalte lagen jedoch nicht auffallend hoch (vergl. Tabelle 5). Mit weiter steigendem Phosphatangebot nehmen die Alitanteile weiterhin ab und die Gefüge werden zunehmend vom Belit dominiert.

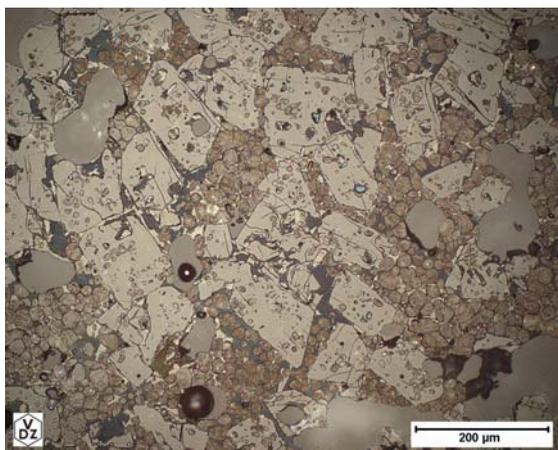


Bild 28: Gefüge des Klinkers LK P1,5 mit 1,5 M.-% P_2O_5 , Mikroskopische Aufnahme im Auflicht

5.2.3 Mineralogische Zusammensetzung der Laborklinker

Die Phasenzusammensetzung der Klinker wurde über Röntgenbeugungsanalyse mit anschließender Rietveld-Verfeinerung ermittelt. Die Diffraktogramme, die die Grundlage der nachfolgenden Beschreibungen bilden, sind im Anhang B in den Bildern B37 bis B52 zusammengestellt.

In Bild 29 ist die Phasenentwicklung der Silikatphasen in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt im Klinker dargestellt. Die Alit-Gehalte nehmen mit steigendem Phosphateintrag nahezu stetig ab. Dagegen steigen die Gehalte an Belit (β - C_2S) sowie an einer Mischkristallphase C_2S - C_3P mit der Struktur von α' - C_2S , die im Nullklinker nicht beobachtet wurde, deutlich an. Dabei durchläuft der Belitgehalt bei 3,0 M.-% P_2O_5 ein Maximum und nimmt dann allmählich ab. Der Gehalt an α' - C_2S weist ein entsprechendes Maximum bei einem P_2O_5 -Gehalt von etwa 5 M.-% auf. Bei höheren Phosphatgehalten nimmt auch der Anteil des α' - C_2S wieder ab. Im Klinker LK P3,0 tritt parallel zum α' - C_2S erstmals α -

C_2S auf, dessen Anteil in Abhängigkeit vom Phosphatangebot stetig zunimmt. Bei einem Phosphatgehalt von 8 M.-% P_2O_5 bildet es mit > 60 % die dominante Phase. Alit ist ab einem P_2O_5 -Gehalt im Klinker von etwa 5 M.-% röntgenographisch nicht mehr nachweisbar.

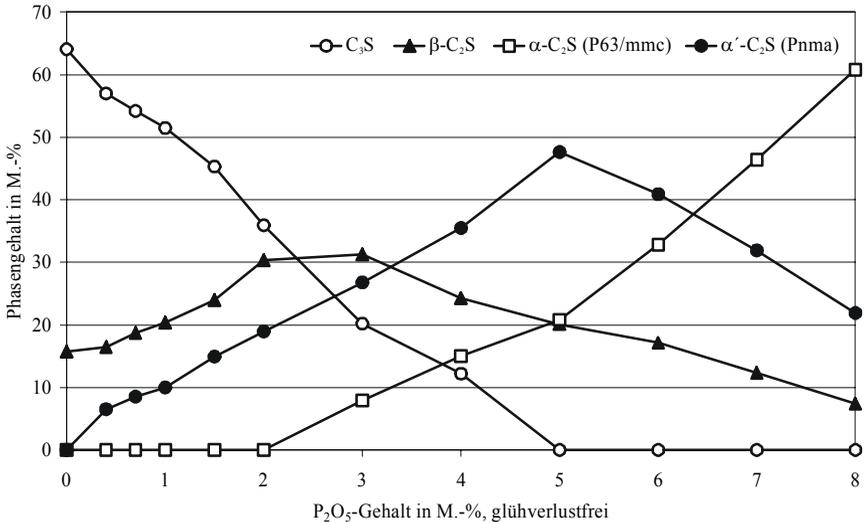


Bild 29: Silikatischer Phasenbestand in den Laborklinkern in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt Brenntemperatur 1450°C

In Bild 30 ist die Entwicklung der Aluminatphasen sowie des Freikalkes in Abhängigkeit vom Phosphateintrag dargestellt. Da die röntgenographische Bestimmung von Freikalk aufgrund von Koinzidenzen von CaO und Belit fehlerbehaftet ist, wurden für die folgenden Betrachtungen die nasschemisch ermittelten Freikalkgehalte verwendet. Ein leichter Anstieg des Freikalkgehaltes ist erst oberhalb von 1,5 M.-% P_2O_5 zu verzeichnen. Bei 5,0 M.-% P_2O_5 durchläuft der Freikalkgehalt ein Maximum von etwa 4 M.-% und sinkt bis 8,0 M.-% P_2O_5 wieder unter 2 M.-%.

Die Gehalte an C_3A nehmen dagegen kontinuierlich ab und liegen bereits bei 2,0 M.-% P_2O_5 bei lediglich 50% des Ausgangsgehaltes. Bei einem Phosphatgehalt von 8,0 M.-% ist C_3A praktisch nicht mehr nachweisbar. Der C_4AF -Gehalt steigt bei geringen Phosphatgehalten zunächst deutlich an. Bei den Klinkern mit Phosphatgehalten > 1,0 M.-% liegt der C_4AF -Gehalt jedoch konstant bei etwa 6 M.-%. Im Klinker LK P8,0 besteht die Grundmasse nur noch aus C_4AF . In diesem Klinker sind neben den C_4AF und den Silikaten nur noch geringe Anteile an K_2SO_4 und Freikalk nachzuweisen. Die daraus resultierende Abnahme der

Summe der Grundmassephasen wird durch die Ergebnisse der Methanol-Salicylsäure-Aufschlüsse der bei 1450°C gebrannten Proben der Klinkerserie LK P0_T bis LK P4,6_T (siehe auch Tabelle A 8 im Anhang) bestätigt. So sinkt der Anteil des unlöslichen Rückstandes von 19,8 M.-% mit steigendem Phosphateintrag auf 14,0 M.-%.

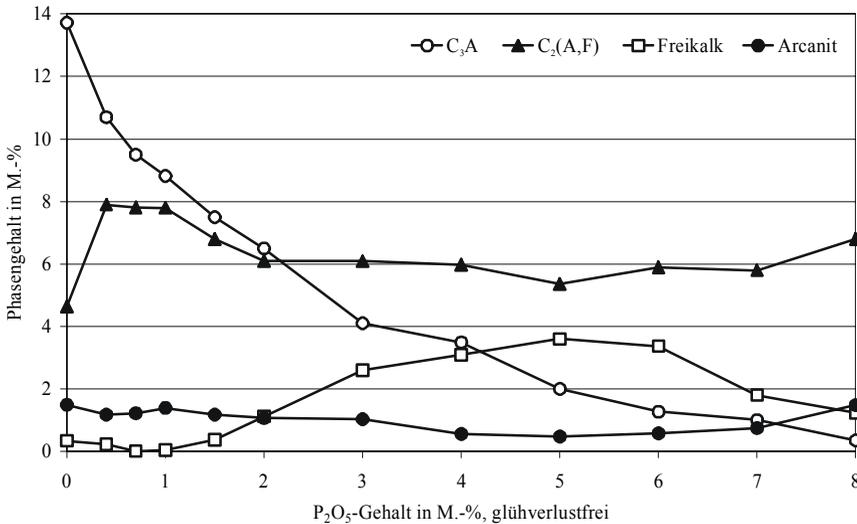


Bild 30: Phasenbestand der Grundmassephasen und des Freikalks im Laborklinker in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt, Brenntemperatur 1450°C

Aus den Phasenanalysen wird somit deutlich, dass sich der Phosphateintrag erheblich auf die Klinkermineralogie auswirkt. Durch den Fremdioneneinbau in das C₂S werden nacheinander die β-, die α'- und schließlich die α-Modifikation stabilisiert. Der Anteil an Alit nimmt dagegen deutlich ab und ist bei 5,0 M.-% P₂O₅ nicht mehr nachweisbar. Gleichzeitig sinkt der Anteil der Grundmassephasen, was in erster Linie auf den zurückgehenden Anteil des C₃A zurückgeführt werden kann. Mögliche Gründe für diesen Rückgang werden im folgenden Kapitel dargestellt. Die Freikalkgehalte nehmen nicht kontinuierlich zu, sondern ab Phosphatgehalten von über 5,0 M.-% wurde festgestellt, dass der Freikalkanteil sogar sank. Diese Beobachtung wäre über den zunehmend überstöchiometrischen Einbau von Calcium in die C₂S-Phasen zu erklären /60/.

5.2.4 Elementanalysen an den Klinkerphasen

Zum besseren Verständnis des Phosphateinbaus und der damit verknüpften Reaktionen wurden ergänzend zu den Phasengehaltsbestimmungen auch semi-quantitative Elementanalysen an den einzelnen Phasen über EDX im REM

durchgeführt. Im Vordergrund stand hierbei die Aufnahme von Phosphat in den verschiedenen Klinkerphasen. Bild 31 zeigt einen Anschliff des Klinkers LK P2,0. Das linke Teilbild zeigt den Klinker im Rückstreuelektronenmodus des REM. Das rechte Teilbild stellt die Element-Flächenanalyse für das Element Phosphor dar. Die Intensität der Färbung ist hierbei proportional zur Konzentration des betrachteten Elementes.

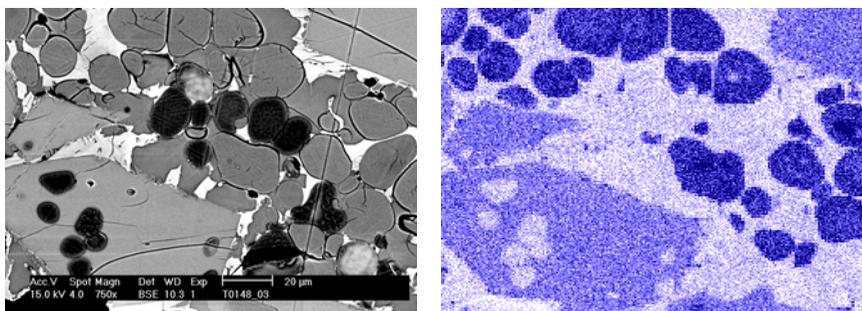


Bild 31: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffs von Klinker LK P2,0 im Rückstreumodus (links) und als Phosphor-Element-Flächenverteilung (rechts).

Mit Hilfe des Rückstreubildes können zunächst die einzelnen Klinkerphasen zugeordnet werden. Somit sind erhöhte Phosphatgehalte lediglich im Alit und vor allem im Belit zu beobachten. Der Freikalk sowie die Grundmassephasen sind phosphatfrei. Ergänzend zu den vorliegenden Untersuchungen wurden auch Elutionsversuche an phosphathaltigen im Vergleich zu einem phosphatfreien Klinkermehl durchgeführt. Auch hieraus ergaben sich keinerlei Hinweise auf lösliche Phosphatsalze.

Zur Bestimmung der Phosphatgehalte in den Silikatphasen wurden auch energiedispersive Punktanalysen an verschiedenen Stellen in den Aliten und Beliten der Laborklinker LK P0 bis LK P2,0 durchgeführt. Bild 32 stellt das Ergebnis dieser Untersuchungen dar. Mit steigendem Phosphatangebot wird in beide Silikatphasen zunehmend Phosphat eingebaut. Im hier betrachteten Bereich bis zu 2,0 M.-% P_2O_5 im Klinker steigen die P_2O_5 -Gehalte im Belit nahezu linear bis im Mittel etwa 4 M.-% an. Aufgrund der lückenlosen Mischbarkeit von β - C_2S und C_3P - C_2S kann jedoch nicht unterschieden werden, wie sich der Phosphatgehalt in diesen Phasen verteilt. Im Alit, der geringere P_2O_5 -Gehalte als der Belit aufweist, flacht die Kurve oberhalb von 1,0 M.-% P_2O_5 deutlich ab und entspricht bei 2,0 M.-% dem mittleren Phosphatgehalt des Klinkers. Ein Grenzwert für den Phosphateinbau in Alit kann hieraus nicht abgeleitet werden. Entsprechende Untersuchungen an Klinkern mit höheren Phosphatgehalten wurden nicht durchgeführt.

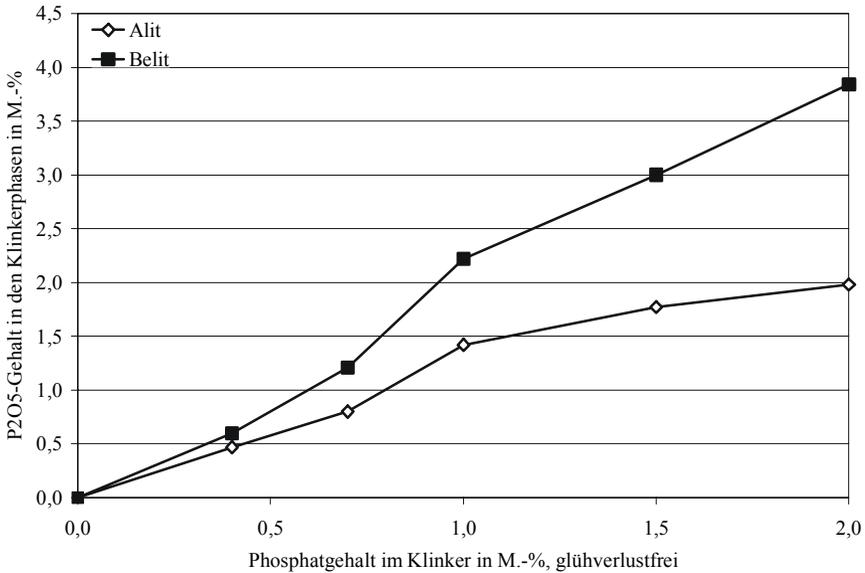


Bild 32: Phosphatgehalte in den Phasen Alit und Belit des Klinkers LK P2,0 in Abhängigkeit vom Phosphatgesamtgehalt, Auswertung von EDX-Punktanalysen

In Tabelle A29 im Anhang sind auch die Ergebnisse der weiteren Hauptelemente in den silikatischen Klinkerphasen Alit und Belit der Klinker LK P0 bis LK P2,0 zusammengefasst. Trotz des semiquantitativen Charakters der Analyseergebnisse lassen sich eindeutige Tendenzen ableiten. So nehmen der CaO-Gehalt mit steigendem Phosphateintrag zu, während SiO_2 abnimmt. Dagegen liegen unabhängig vom Phosphatgehalt des untersuchten Klinkers die Gehalte an Al_2O_3 im Alit bei etwa 2 und im Belit bei etwa 3 M.-% auf einem gleichmäßigen Niveau. Infolge des mit steigendem Phosphateintrag zunehmenden C_2S -Gehalts, wird demnach mehr Aluminium in den Silikatphasen gebunden. Den Grundmassephasen wird dadurch ein wesentlicher Reaktionspartner entzogen und der C_3A -Anteil muss zwangsläufig abnehmen. Auch erklärt sich nun die zuvor beobachtete Entwicklung im Sulfatisierungsgrad der Klinker. Der Kaliumgehalt steigt vor allem im Belit leicht an. Dieser eingebundene Anteil wird bei der chemischen Pauschalanalyse ebenso erfasst, wie der Anteil der Alkalisulfate. In der Bilanz nimmt dementsprechend der Sulfatisierungsgrad rein rechnerisch ab, auch wenn sich der Anteil des Arkanit nicht verändert.

5.2.5 Mobilität des Phosphates

Im Unterschied zur industriellen Praxis lag bei den hier vorgestellten Laborklinkern das Phosphat als interne, homogene Quelle bereits in der Rohmehlmischung vor. Im industriellen Brennprozess wird das Phosphat über die Verbrennungssachen auf die sich bildenden Klinkergranalien oberflächlich aufgetragen. Die resultierende Verteilung des Phosphates im Klinkerinneren und damit in den jeweiligen Klinkerphasen hängt somit von der Mobilität des Phosphates bei der Sintertemperatur ab. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden zunächst phosphatfreie Rohmehlgranalien hergestellt und anschließend eine dünne Schicht Di-Ammoniumhydrogenphosphat aufgranuliert. Der nach dem Brand ermittelte P_2O_5 -Gehalt im Klinker betrug im Mittel 1,41 M.-%. Nach der Anschliffpräparation der ganzen Granalien wurde die Phosphatverteilung im Inneren der Klinker über energiedispersive Zonenanalysen im REM ermittelt. Im Gegensatz zu den Laborklinkern, bei denen das Phosphat über die gleichmäßige Verteilung der Ausgangskomponenten bereitgestellt wurde (vergleiche Bild 31), ist der Phosphateinbau in den einzelnen Klinkerphasen nicht so homogen, jedoch über den ganzen Granalienquerschnitt zu beobachten.

Die Bilder 33 und 34 zeigen beispielhaft zwei Granalien aus dieser Versuchsserie. Ein erster Flächenscan über die jeweilige Granalie ergab eine weitgehend gleichmäßige Phosphatverteilung in den Klinkern. Um dies zu bestätigen wurden sowohl im Kern (Bild 33) als auch in der Randzone (Bild 34) jeweils 5 Punktanalysen in dort befindlichen Beliten durchgeführt.

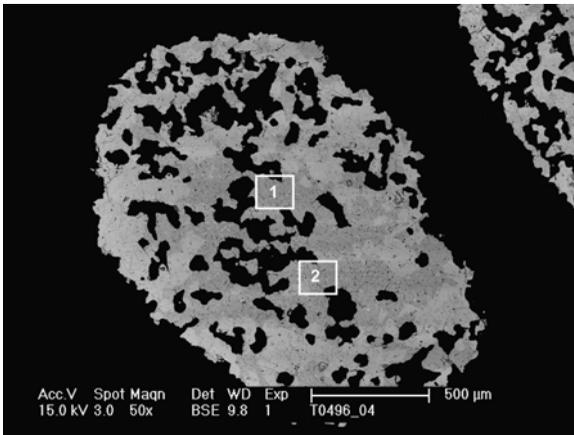


Bild 33: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffes des Klinkers, dem das Phosphat durch Aufgranulation nur äusserlich angeboten wurde. Die Zonen 1 und 2 markieren die Bereiche im Kern der Granalie, die energiedispersiv analysiert wurden.

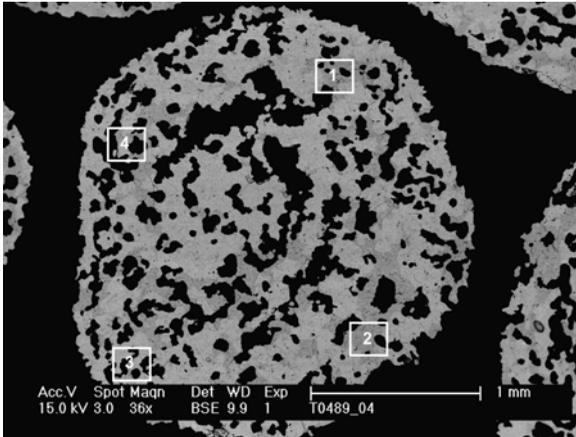


Bild 34: Rasterelektronenmikroskopische Darstellung eines Anschliffes des Klinkers, dem das Phosphat durch Aufgranulation nur äußerlich angeboten wurde. Die Zonen 1 bis 4 markieren die Bereiche in der Randzone einer Granalie, die energiedispersiv analysiert wurden.

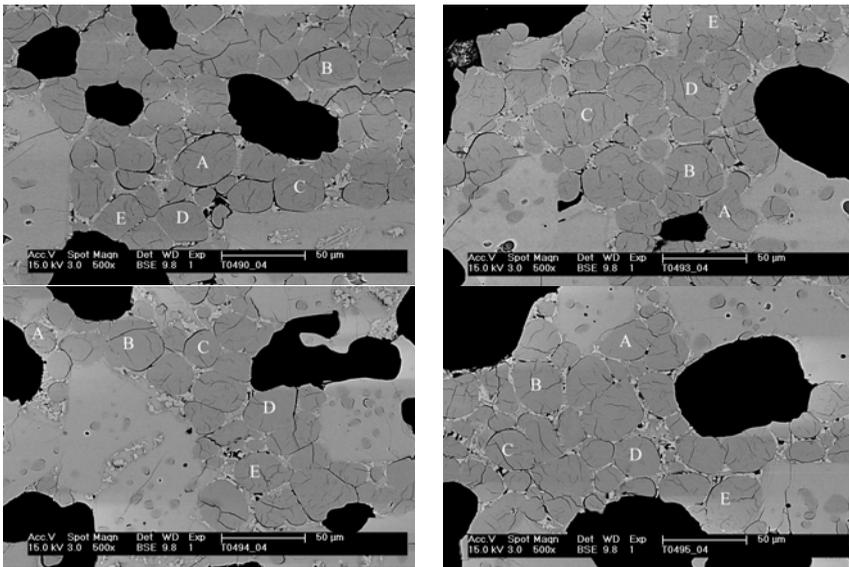


Bild 35: Detaillierte Lage der Messpunkte im Klinker aus Bild 34 (Messwerte siehe Tabelle A 30)

Die Auswertung der Fensteranalysen an verschiedenen Granalier (siehe Anhang Tabelle A 30) zeigt, dass die Phosphatgehalte in den Beliten sowohl im Kern als auch im Randbereich im Mittel bei etwa 4,5 M.-% P_2O_5 liegen. Es ist somit von einer hohen Mobilität des Phosphates auszugehen.

5.3 Werksklinker

In Zusammenarbeit mit verschiedenen Produktionsstandorten wurden Versuchsreihen zu den Auswirkungen des Phosphateintrages auf Prozess und Produkt durchgeführt. Hierbei wurden Betriebszustände ohne und mit einem maximalen Phosphateintrag verglichen. Die Klinker wurden anschließend chemisch, mineralogisch und mikroskopisch analysiert. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen aller betrachteten Klinker ist im Anhang A in Tabelle A32 zusammengefasst. Die Untersuchungen an den Werksklinkern hatten in erster Linie zum Ziel, die umfassenden Beobachtungen an den Laborklinkern zu bestätigen. Dieses Ziel wurde erreicht. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur beispielhaft auf die Ergebnisse eingegangen und die wesentlichen Beobachtungen zusammenfassend dargestellt.

Die Untersuchungen zeigen, dass das Grundniveau von P_2O_5 in den untersuchten Klinkern bei etwa 0,1 M.-% lag. In den Versuchsreihen wurden bei Einsatz phosphathaltiger Brennstoffe Phosphatgehalte von etwa 0,7 M.-% erreicht. In einer Versuchsreihe konnte kurzzeitig ein maximaler Phosphatgehalt von 1,22 M.-% P_2O_5 eingestellt werden (siehe auch Tabelle A32 im Anhang). Da die Gefügeeinflüsse auf die Klinker mit bis zu 0,7 M.-% P_2O_5 nicht signifikant waren, zeigen die folgenden Bilder 36 bis 38 Anschliffe von den Klinkern, die bei der Versuchsserie mit bis zu 1,22 M.-% beprobt wurden.

Die P_2O_5 -Gehalte der dargestellten Klinker steigt von WK 2.1 (Bild 36) mit 0,11 M.-% über WK 2.2 (Bild 37) mit 0,87 M.-% bis WK 2.3 (Bild 38) auf 1,22 M.-%. Die in diesen Klinkern zu beobachteten Gefüge ähneln denen der Laborklinker LK P0 und LK P1,0. (siehe auch Bilder 26 und 27).

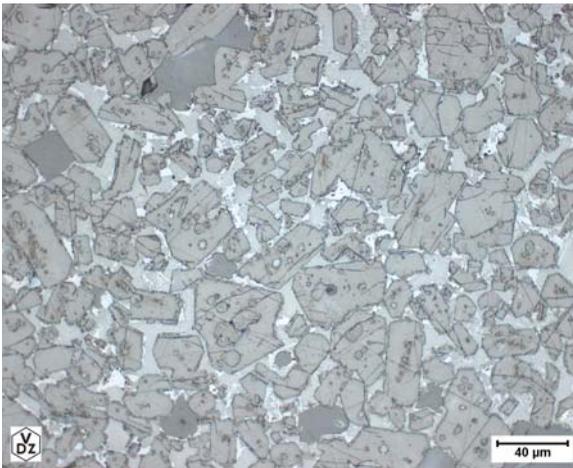


Bild 36: Gefüge des Klinkers WK 2.1 mit 0,11 M.-% P_2O_5 , Mikroskopische Aufnahme im Auflicht

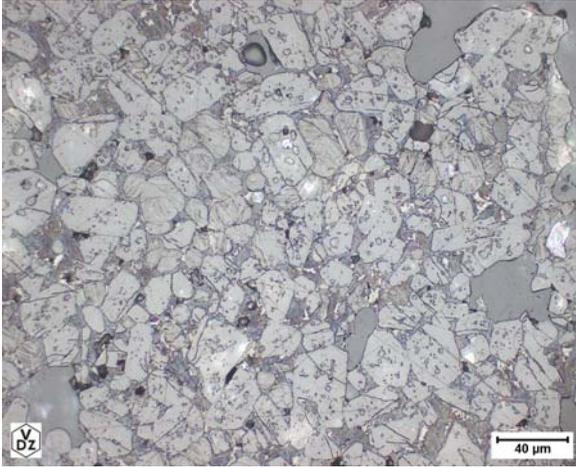


Bild 37: Gefüge des Klinkers WK 2.2 mit 0,87 M.-% P_2O_5 , Mikroskopische Aufnahme im Auflicht

Mit steigendem Phosphatgehalt nimmt der Belitanteil deutlich zu. In WK 2.3 ist zudem der Freikalkgehalt deutlich gestiegen. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass der betrachtete Ofen für kurze Zeit mit dem anlagenspezifisch maximal dosierbaren Anteil an hoch phosphathaltigem Knochenmehl im Brennstoffmix gefahren wurde. Der hierdurch bedingte Abfall im Energieeintrag führte zu entsprechenden Störungen des Brennprozesses, was sich auch in dem Freikalkanstieg auf 4,30 M.-% zeigt.

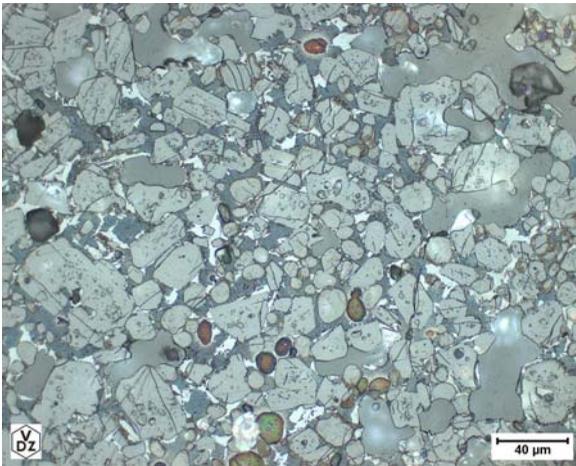


Bild 38: Gefüge des Klinkers WK 2.3 mit 1,22 M.-% P_2O_5 , Mikroskopische Aufnahme im Auflicht

Die morphologischen Ausprägungen der anderen untersuchten Werksklinkern unterscheiden sich von den bereits beschriebenen Ergebnissen der Laborklinker nur geringfügig, so dass an dieser Stelle auf die weitere Darstellung von Gefügebildern verzichtet wird. Auch die chemisch-mineralogischen Ergebnisse zeigen große Parallelen, so dass stellvertretend nur auf die Ergebnisse der Werksklinker der 3. Serie (WK 3.x) eingegangen werden soll.

Die drei in Tabelle 6 betrachteten Klinker eines Produktionsstandortes sind hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung grundsätzlich vergleichbar. Sie unterscheiden sich jedoch einerseits im Phosphatgehalt aber andererseits auch im Kalkstandard. So weist Klinker WK 3.2 bei einem Phosphatgehalt von 0,65 M.-% einen Kalkstandard von 91,0 auf. Der Kalkstandard von Klinker WK 3.3 beträgt 96,7 bei einem Phosphatgehalt von 0,69 M.-%.

Tabelle 6: Ergebnisse der chemischen (RFA) und der mineralogischen (RBA) Untersuchungen der Werksklinker der Serie WK 3

Bezeichnung	WK 3.1	WK 3.2	WK 3.3
Glühverlust	0,24	0,34	0,62
CaO _{frei}	0,83	0,64	1,61
SiO ₂	23,27	23,43	22,39
Al ₂ O ₃	5,30	5,37	5,24
P ₂ O ₅	0,14	0,65	0,69
Fe ₂ O ₃	1,50	1,58	1,53
CaO	67,04	66,40	67,57
MgO	0,85	0,89	0,87
SO ₃	0,71	0,43	0,49
K ₂ O	0,78	0,73	0,68
Na ₂ O	0,22	0,22	0,24
Na ₂ O _{eq}	0,73	0,70	0,69
KST	92,61	91,00	96,71
SM	3,43	3,37	3,31
TM	3,55	3,40	3,42
SG	75,28	47,55	54,97
C ₃ S	62,3	53,0	58,9
β-C ₂ S	22,6	14,7	11,4
α ¹ -C ₂ S (Pnma)	-	20,0	16,6
C ₃ A (kub)	12,8	9,9	10,6
C ₂ (A,F)	1,6	2,1	1,6
Freikalk	0,8	0,2	0,7
Arcanit	0,0	0,3	0,2

Betrachtet man nun die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung (grau unterlegte Bereiche in Tabelle 8, siehe auch Bilder B53 bis B55 im Anhang B) wird das

Wechselspiel von Kalkstandard und Einfluss des Phosphatgehaltes deutlich. Gegenüber dem Nullklinker WK 3.1 sinkt bei beiden phosphathaltigen Klinkern WK 3.2 und WK 3.3 der Alit-Anteil. Neben Belit (β -C₂S) bildet sich überwiegend die phosphathaltige α' -Phase, wobei der C₂S-Gehalt reziprok proportional zur Verringerung des Alit-Anteils steigt. Wie bei den Laborklinkern reduziert sich zudem der Anteil des C₃A. Jedoch nehmen der Alit- und C₃A-Gehalt des Klinker WK 3.3 weniger stark ab als bei Klinker WK 3.2. Der höhere Kalkstandard und das damit erhöhte CaO-Angebot bewirken offensichtlich eine Kompensation des Phosphateinflusses. Die bei den drei betrachteten Klinkern chemisch ermittelten Freikalkgehalte von bis zu 1,6 M.-% verdeutlichen, dass alle drei Klinker gut durchgebrannt waren.

6 Zementuntersuchungen

Die Untersuchungen an den Klinkern haben gezeigt, dass sich der Phosphateintrag auf die Klinkermorphologie und –mineralogie auswirkt. Wie sich diese Veränderungen auf die Leistungsfähigkeit von Zementen, die aus diesen Klinkern hergestellt wurden auswirken, war Gegenstand der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen zur Verarbeitbarkeit, zum Hydratationsverhalten und zur Festigkeitsentwicklung.

6.1 Laborzemente

Aufgrund der zur Verfügung stehenden Materialmengen an Laborlinkern konnte ein Teil der Untersuchungen nicht nach den üblichen Normmethoden durchgeführt werden. Diese entsprechend gekennzeichneten Ergebnisse sind nicht pauschal auf bekannte Erfahrungswerte übertragbar, können jedoch untereinander verglichen werden. Die Versuchsmatrix ist im Anhang in Tabelle A2 zusammengefasst.

Die Auswertung der Sulfatoptimierung bei den Zementen LZ P0 bis LZ P2,0 (siehe auch 4.3.2) zeigte, dass der Phosphateintrag auf den Sulfatträgerbedarf des Klinkers nur einen geringen Einfluss hat. Bei allen Zementen wurde ein Verarbeitbarkeitsoptimum bei einem Halbhydrat- zu Anhydritverhältnis von 50:50, bzw. 70:30 ermittelt. Aus diesem Grund wurden zur besseren Vergleichbarkeit alle Zemente mit einem Gesamtsulfatgehalt von 2,95 M.-% bei einem HH:AH-Verhältnis von 70:30 hergestellt und für alle nachfolgenden Untersuchungen verwendet.

6.1.1 Erstarren

Zur Ermittlung des Erstarrungsbeginnes wurden die Zeiten der Penetrometermessungen aus der Sulfatoptimierung herangezogen (siehe auch Kapitel 4.3.2). Es zeigte sich, dass sich die Bearbeitungszeiten mit steigendem Phosphateintrag verlängerten. Die maximale Bearbeitungszeit stellte sich bei einem Phos-

phatgehalt von 1,0 M.-% ein (Bild 39). Bei höheren P_2O_5 -Gehalten nahmen die Erstarrungszeiten wieder etwas ab.

Die Ursache für dieses Verhalten kann aus der Phasenentwicklung im Klinker (siehe Kapitel 5.2.3) und den Ergebnissen der DSC-Auswertungen (siehe Kapitel 6.1.1.2) hergeleitet werden und wird gemeinsam mit den Ergebnissen des folgenden Abschnittes diskutiert.

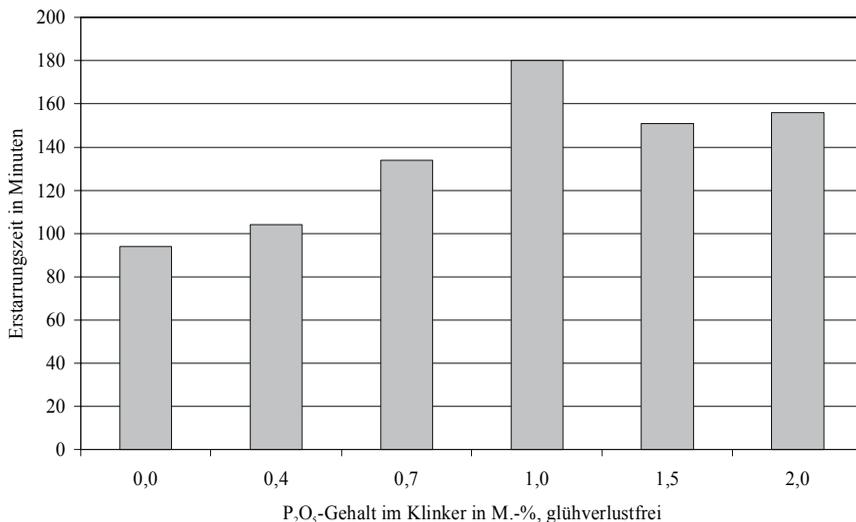


Bild 39: Erstarrungsbeginn der Zementleime aus Laborzementen der Serie LZ P0 – LZ P2,0 bei 20°C

6.1.1 Hydrationsverhalten

Zur Beurteilung des Phosphateinflusses auf die Zementhydratation wurden ausgewählte Laborzemente sowohl hinsichtlich des Hydrationsverlaufes (TAM-Air) als auch ihrer Hydrationsprodukte (DSC/REM) untersucht. In diese Untersuchungen wurden auch marktübliche Betonzusatzmittel des Typs „FM“ (Fließmittel) mit einbezogen.

6.1.1.1 Hydrationswärmeentwicklung

An den Zementen LZ P0 bis LZ P1,0 wurde die Wärmeentwicklung während der ersten 48 h der Hydratation bei 20°C in einem Wärmeflusskalorimeter gemessen. Neben reinen Zementleimen wurden auch Mischungen mit den Fließmitteln CLS, NNS, PCE und MS betrachtet (siehe auch Kapitel 4.3.5).

In Bild 40 ist zunächst der Wärmefluss [mW/g] in Abhängigkeit von der Zeit an den reinen Zementleimen dargestellt.

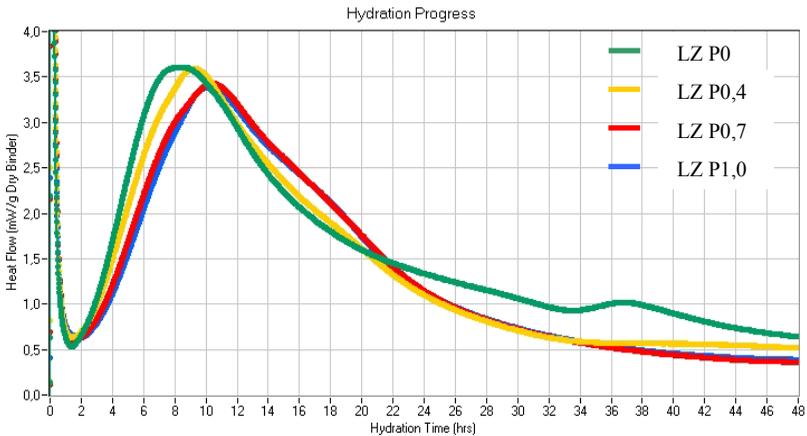


Bild 40: Wärmefluss-Diagramm der reinen Zementleime LZ P0-LZ P1,0

Mit steigendem Phosphatgehalt verlagert sich das Maximum des Hauptpeaks von 8 auf 11 h. Die phosphathaltigen Proben zeigen zudem einen etwas geringeren maximalen Wärmefluss. Vergleicht man nun den gesamten Wärmefluss dieser vier Proben während der ersten 48 h, so zeigt sich, dass trotz des unterschiedlichen Kurvenverlaufes die phosphathaltigen Zemente nahezu die gleiche Hydratationswärme freisetzen. Lediglich der phosphatfreie Zement weist einen geringfügig höheren Wert auf (Tabelle 7).

Tabelle 7: Hydratationswärme nach 48 h der Zemente LZ P0 bis LZ P1,0

Zement	LZ P0	LZ P0,4	LZ P0,7	LZ P1,0
Hydratationswärme nach 48 h in J/g	286	258	251	251

Betrachtet man nun den Einfluss der vier Zusatzmittel (siehe auch: Tabelle 2: Dosierung der Fließmittel in M.-%), so zeigt sich, dass die freigesetzte Hydratationswärme nach 48 h in der Größenordnung der reinen Zementleime liegt (Bild 41). Lediglich bei Verwendung von CLS ist durchweg eine geringere Hydratationswärmefreisetzung von etwa 10-15 % festzustellen.

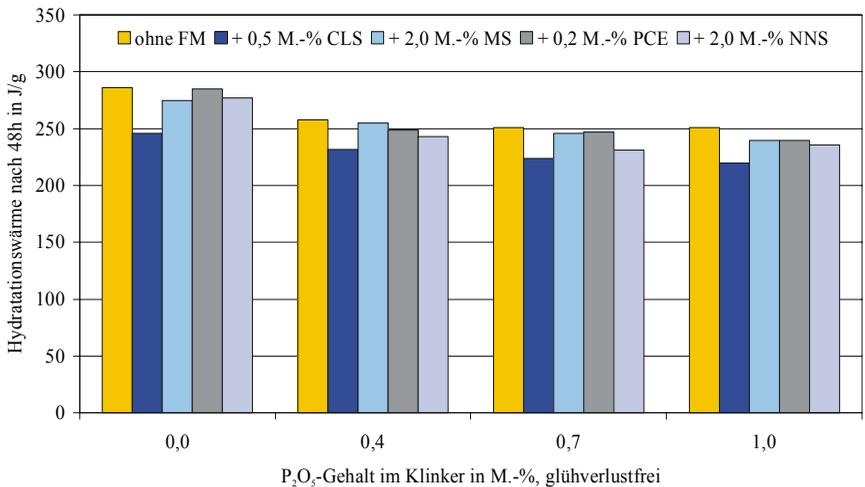


Bild 41: Hydratationswärme nach 48 h von Zementen mit steigendem Phosphatgehalt sowie in Abhängigkeit vom verwendeten Fließmittel

In den folgenden Bildern sind die Hydratationsverläufe der Zemente bei Verwendung von CLS (Bild 42) und PCE (Bild 43) dargestellt. Die Hydratationsverläufe von LZ P0 bis LZ P1,0 bei Einsatz der weiteren untersuchten Fließmittel finden sich im Anhang B Bilder B56 bis B58.

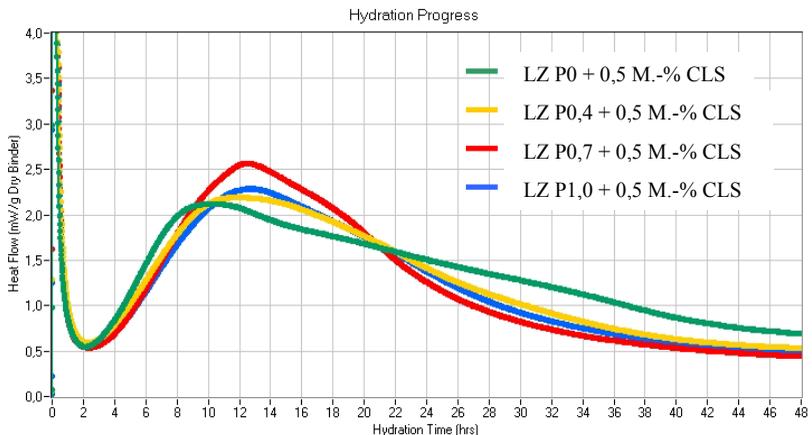


Bild 42: Hydratationsverlauf über 48 h von Zementen mit steigendem Phosphatgehalt bei Verwendung von 0,5 M.-% Calciumligninsulfonat, CLS

Der Kurvenverlauf bei Verwendung von PCE ähnelt dem des reinen Zementleims. Der Einsatz von CLS zeigt dagegen einen sehr deutlichen Einfluss. Ein

Zusammenhang mit dem Phosphatgehalt der Zemente konnte allerdings nicht festgestellt werden.

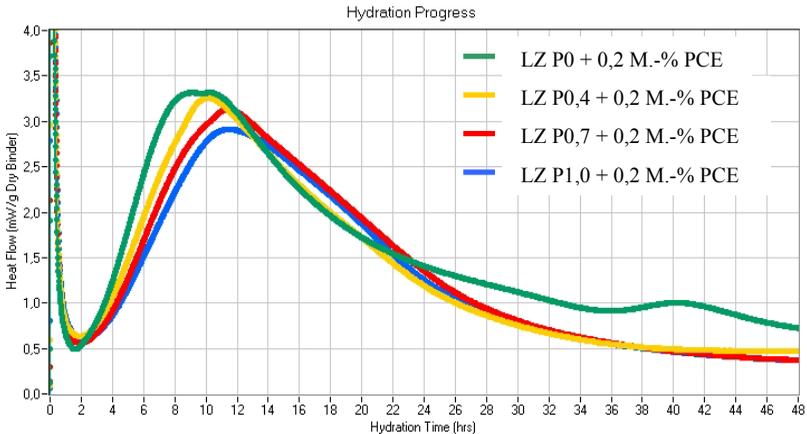


Bild 43: Hydratationsverlauf über 48 h von Zementen mit steigendem Phosphatgehalt bei Verwendung von 0,2 M.-% Polycarboxylatether, PCE

6.1.1.2 Hydratationsprodukte

Ergänzend zu den Messungen der Hydratationsverläufe wurden an ausgewählten Proben (LZ P0, LZ P0,7 und LZ P1,5) auch die Hydratationsprodukte nach unterschiedlichen Hydratationszeiten bei 5 und 20°C mittels DSC und REM untersucht. Da sich bei fortgeschrittener Hydratation keine erkennbaren Unterschiede zeigten, wird im Folgenden nur auf die Ergebnisse nach 10 und 60 Minuten sowie nach 6 Stunden eingegangen (Tabelle 8).

Tabelle 8: Prüfmatrix der DSC-Untersuchungen an Laborzementen mit/ohne Fließmittel

Fließmittel	Hydratations-temperatur	LZ P0			LZ P0,7			LZ P1,5		
		10 min.	1h	6h	10 min.	1h	6h	10 min.	1h	6h
Ohne	5°C	x	x		X	x		x	x	
	20°C	x	x	x	X	x	x	x	x	x
+ 0,5% CLS	5°C	x	x		X	x		x	x	
	20°C	x	x	x	X	x	x	x	x	x
+ 2,0% MS	5°C	x	x		X	x		x	x	
	20°C	x	x	x	X	x	x	x	x	x
+0,5% PCE	5°C	x	x		X	x		x	x	
	20°C	x	x	x	X	x	x	x	x	x
+2,0% NNS	5°C	x	x		X	x		x	x	
	20°C	x	x	x	X	x	x	x	x	x

Tabelle 9: Ettringitgehalte in M.-% der hydratisierten Zemente LZ P0, LZ P0,7 und LZ P1,5 nach verschiedenen Hydratationszeiten bei 20 °C mit und ohne Fließmittel

Zement	Hydratationszeit	Fließmittel				
		ohne	0,5M.-% CLS	2,0M.-%MS	0,5M.-% PCE	2,0M.-% NNS
LZ P0	10 Minuten	5,4	3,7	6,3	6,6	4,4
	60 Minuten	6,9	8,1	6,6	7,0	7,0
	6 Stunden	7,3	10,3	8,3	9,8	10,0
LZ P0,7	10 Minuten	3,3	3,8	3,7	2,6	2,1
	60 Minuten	4,5	4,6	5,0	6,4	5,6
	6 Stunden	9,5	8,8	8,7	8,6	7,9
LZ P1,5	10 Minuten	3,7	4,7	4,5	4,5	2,0
	60 Minuten	4,8	4,2	4,2	4,3	5,1
	6 Stunden	6,7	7,6	8,2	7,2	8,1

Die Auswertung der DSC-Analysen zeigt, dass das Phosphat nur einen geringen Einfluss auf die Ettringitbildung hat (Tabelle 9). Eine eindeutige Systematik ist anhand der Auswertungen nicht festzustellen. Sowohl bei 20°C als auch bei 5°C existiert keine Korrelation zwischen Phosphat- und Ettringitgehalt. Bei 5°C laufen die Reaktionen nur deutlich langsamer ab. Auch die Zusatzmittel zeigen bei 20°C nur einen sehr geringen Einfluss auf die Ettringitbildung. Bei 5°C scheint vor allem bei NNS eine reduzierte Ettringitbildung mit steigendem Phosphatgehalt erkennbar zu sein. Hinsichtlich der Morphologie der gebildeten Reaktionsprodukte zeigten die frisch abgestoppten Hydratationsproben im REM keine Unterschiede (siehe Bilder B 29 bis B 31 im Anhang B).

Tabelle 10: Ettringitgehalte in M.-% der hydratisierten Zemente LZ P0, LZ P0,7 und LZ P1,5 nach verschiedenen Hydratationszeiten bei 5°C mit und ohne Fließmittel

Zement	Hydratationszeit	Fließmittel				
		ohne	0,5M.-% CLS	2,0M.-%MS	0,5M.-% PCE	2,0M.-% NNS
LZ P0	10 Minuten	2,5	2,1	2,8	2,2	2,9
	60 Minuten	3,6	3,0	4,5	3,5	4,6
LZ P0,7	10 Minuten	3,1	2,6	3,3	1,8	1,5
	60 Minuten	4,1	3,8	3,8	4,6	4,6
LZ P1,5	10 Minuten	2,8	2,0	2,2	2,7	1,0
	60 Minuten	2,8	2,1	2,6	3,5	3,8

Zur Interpretation des Erstarrungsverhaltens wurden bei den zusatzmittelfreien Zementleimen auch die Sekundärgipsanteile betrachtet. Tabelle 11 verdeutlicht, dass der Sekundärgipsanteil mit steigendem Phosphatgehalt zunimmt. Diese Beobachtung hilft bei der Interpretation der Ergebnisse des Erstarrungsverhaltens. Nach 10 Minuten ist zunächst noch von geringen Restgehalten an Primär-

gips in der Sulfatträgermischung auszugehen. Dieser Anteil primären Gipses müsste nach einer Stunde jedoch abgebaut sein, so dass der hier beobachtete Gips sekundären Ursprungs ist. Nach 6 Stunden ist im phosphatfreien Zement kein Sekundärgips mehr nachweisbar, während die phosphathaltigen Proben noch mit dem Phosphatgehalt zunehmende Restmengen aufweisen.

Tabelle 11: Gipsgehalte in M.-% der hydratisierten Zemente LZ P0, LZ P0,7 und LZ P1,5 nach verschiedenen Hydratationszeiten bei 5°C

Hydratationszeit	LZ P0	LZ P0,7	LZ P1,5
10 Minuten	0,6	0,8	0,7
60 Minuten	0,5	0,9	1,0
6 Stunden	-	0,5	0,8

Neben der Ettringitbildung wurde auch das bereits gebildete Calciumhydroxid betrachtet. Da die Calciumhydroxidbildung direkt mit der Bildung der CSH-Phasen korreliert, sollte so der Hydratationsfortschritt abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabelle 12 und Tabelle 13 zusammengefasst. Zur Beurteilung des Reaktionsumsatzes sind allerdings nur die Werte ab 1 h heranzuziehen, weil die früheren Calciumhydroxidspuren auf die Hydratation von geringen Mengen Freikalk zurückzuführen sind. Es ist dennoch erkennbar, dass mit steigendem Phosphatgehalt des Klinkers die Bildung der CSH-Phasen abnimmt. Dies verstärkt sich mit dem Einsatz von Fließmitteln. Diese Beobachtung steht damit zunächst in guter Korrelation mit den Ergebnissen der Wärmeflusskalorimetrie und der nachfolgend beschriebenen Druckfestigkeitsprüfungen.

Tabelle 12: Calciumhydroxidgehalte in M.-% der hydratisierten Zemente LZ P0, LZ P0,7 und LZ P1,5 bei einer Hydratationstemperatur von 20°C mit und ohne Fließmittel

Zement	Hydratationszeit	Fließmittel				
		ohne	0,5M.-% CLS	2,0M.-%MS	0,5M.-% PCE	2,0M.-% NNS
LZ P0	10 Minuten	0,6	0,3	0,3	0,4	0,4
	60 Minuten	0,6	0,3	0,3	0,3	0,3
	6 Stunden	1,2	0,7	0,6	0,7	0,7
LZ P0,7	10 Minuten	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0
	60 Minuten	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	6 Stunden	0,7	0,2	0,2	0,5	0,2
LZ P1,5	10 Minuten	0,1	0,2	0,0	0,0	0,0
	60 Minuten	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	6 Stunden	0,6	0,3	0,2	0,5	0,3

Tabelle 13: Calciumhydroxidgehalte in M.-% der hydratisierten Zemente LZ P0, LZ P0,7 und LZ P1,5 bei einer Hydratationstemperatur von 5°C mit und ohne Fließmittel

Zement	Hydratationszeit	Zusatzmittel				
		ohne	0,5M.-% CLS	2,0M.-% MS	0,5M.-% PCE	2,0M.-% NNS
LZ P0	10 Minuten	0,2	0,4	0,3	0,4	0,5
	60 Minuten	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
LZ P0,7	10 Minuten	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
	60 Minuten	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
LZ P1,5	10 Minuten	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
	60 Minuten	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1

Die Analyse der Klinker zeigte, dass das Phosphat nicht in die Grundmassephasen eingebaut wird. Die Reaktivität von C_3A , das für das Erstarrungsverhalten bestimmend ist, wird somit zunächst nicht direkt beeinflusst. Betrachtet man nun die Phasengehalte nach Bogue, so ändern sich basierend auf den vorliegenden Oxidkonzentrationen auch nicht die Gehalte an C_3A . Die röntgenbeugungsanalytische Phasenbestimmung zeigte allerdings, dass mit steigendem Phosphateinbau die Gehalte an C_3A abnehmen. Zurückzuführen ist dies auf die parallel zum Phosphateinbau ansteigende Einbindung von Aluminium in die Silikatphasen. Die Elementanalysen in den einzelnen Klinkerphasen zeigten, dass das C_2S mehr Aluminium als der Alit einbinden kann. Dieses Aluminium steht somit nicht mehr für die Grundmassephasen zur Verfügung. Steigt der C_2S -Gehalt im Klinker mit dem Phosphatangebot an, nimmt somit zwangsläufig der Anteil an reaktivem, verarbeitbarkeitsbestimmenden C_3A ab. Dies führt zunächst zu den beobachteten ansteigenden Erstarrungszeiten. Da das Sulfatangebot in allen Zementen gleich gehalten wurde, muss der geringere Sulfatbedarf zu einer Übersulfatisierung führen. Dies konnte durch die beobachtete Sekundärgipsbildung bestätigt werden. Sekundärgips beeinflusst durch eine Brückenbildung zwischen den einzelnen Zementpartikeln die Verarbeitbarkeit und verkürzt entsprechend die Erstarrungszeiten.

6.1.2 Druckfestigkeiten

Das Vermögen, in Bauteilen oder bei deren Verbindung eine höchstmögliche mechanische Widerstandskraft sicherzustellen, wird über den Nachweis der Druckfestigkeit beschrieben. Unter Laborbedingungen werden Baustoffe meist bei Temperaturen von $20 \pm 2^\circ\text{C}$ geprüft. In der Baupraxis liegen die Temperaturen, bei denen Zemente eingesetzt werden, häufig deutlich darunter. Aus diesem Grund wurden die Druckfestigkeitsprüfungen an Kleinprismen ($1,5 \times 1,5 \times 6 \text{ cm}^3$) nicht nur bei 20°C sondern auch bei 8°C sowie nach einer simulierten Wärmebehandlung durchgeführt (siehe auch Kapitel 4). Zusätzlich wurden auch Prüfungen von Mörteln, die mit verschiedenen Fließmitteln (siehe 4.3.4) versehen waren, sowohl bei 8°C als auch 20°C durchgeführt. Die nachfolgende Tabelle 14 gibt einen Überblick über die durchgeführten Druckfestigkeitsprüfungen.

Tabelle 14: Übersicht der in Laborzementen untersuchten Klinker

Zemente	Prüftermine	Prüfbedingungen
LZ P0 bis LZ P2,0	1, 2, 7 und 28 Tage sowie nach 5h Wärmebehandlung	8°C , 20°C sowie nach 6h bei 50°C (3h Vorlagerung 20°C)
LZ P0 bis LZ P2,0 mit Fließmitteln	1, 2, 7 und 28 Tage	8°C , 20°C
LZ P0,7_KST91, LZ P0,7_KST93, LZ P0,7_KST95, LZ P0,7_KST97	1, 2, 7 und 28 Tage	20°C
LZ Belit P0, LZ P4,0 und LZ P8,0	2, 7 und 28 Tagen	20°C

6.1.2.1 Druckfestigkeiten bei 20°C ohne Fließmittel

6.1.2.1.1 Zemente aus Klinker LK P0 – LK P2,0 KST 97

Bild 44 zeigt die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfungen an Kleinprismen, die mit den Zementen LZ P0 bis LZ P2,0 hergestellt wurden. Die Festigkeiten verändern sich bis zu $0,7 \text{ M.-% P}_2\text{O}_5$ zunächst nicht. Ab einem Phosphatgehalt von $1,0 \text{ M.-%}$ sinken die 1 Tages-Festigkeiten im Vergleich zum Referenzzement. Bei einem Phosphatgehalt von $2,0 \text{ M.-%}$ erreicht die Druckfestigkeit nur noch etwa 55% des Wertes des phosphatfreien Zementes. Bei den 2- und 7 Tage-Festigkeiten setzt dieser Abfall erst oberhalb von $1,0 \text{ M.-% P}_2\text{O}_5$ ein. Die 28 Tage-Festigkeiten steigen bis zu einem Phosphatgehalt von 1 M.-% sogar leicht an. Höhere Phosphatgehalte bewirken jedoch eine Abnahme der Druckfestigkeiten. Bei $2,0 \text{ M.-% P}_2\text{O}_5$ entspricht die Druckfestigkeit wieder der des Nullzementes.

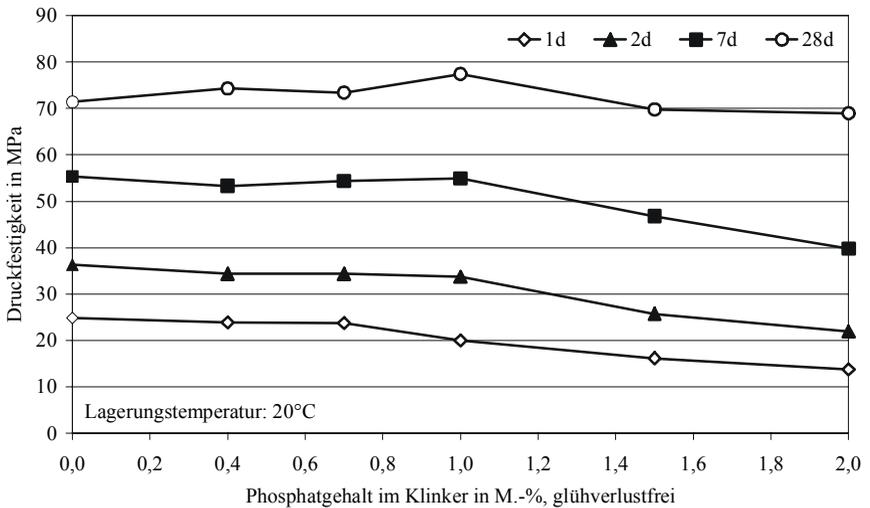


Bild 44: Druckfestigkeiten von Kleinprismen (1,5x1,5x6 cm³) aus Normmörteln mit Laborzementen LZ P0 bis LZ P2,0; Lagerungs- und Prüftemperatur: 20°C

6.1.2.1.2 Zemente aus Klinker P0,7 mit Kalkstandard 91-97

Zur Untersuchung des Einflusses des Kalkstandards bei einem gegebenen Phosphatgehalt von 0,7 M.-% wurden Zemente aus Klinkern mit einem Kalkstandard von 91, 93, und 95 mit dem entsprechenden Zement aus der oben beschriebenen Versuchsreihe der Zemente mit KST 97 verglichen (Bild 45).

Der Phosphatgehalt von 0,7 M.-% wurde gewählt, da zum Zeitpunkt der Arbeit dieser Wert die Obergrenze der in der industriellen Klinkerherstellung üblichen Phosphateinträge darstellte. In Tabelle A28 (im Anhang) sind die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen an den Portlandklinkern mit 0,7 M.-% P₂O₅ und variierendem Kalkstandard mit denen an dem phosphatfreien Belitklinker zusammengefasst.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass der reduzierte Kalkstandard lediglich zu einer Parallelverschiebung der Kurven führt. Eine aufgrund des Phosphatgehaltes überproportionale Abnahme der Festigkeiten mit sinkendem Kalkstandard konnte nicht beobachtet werden.

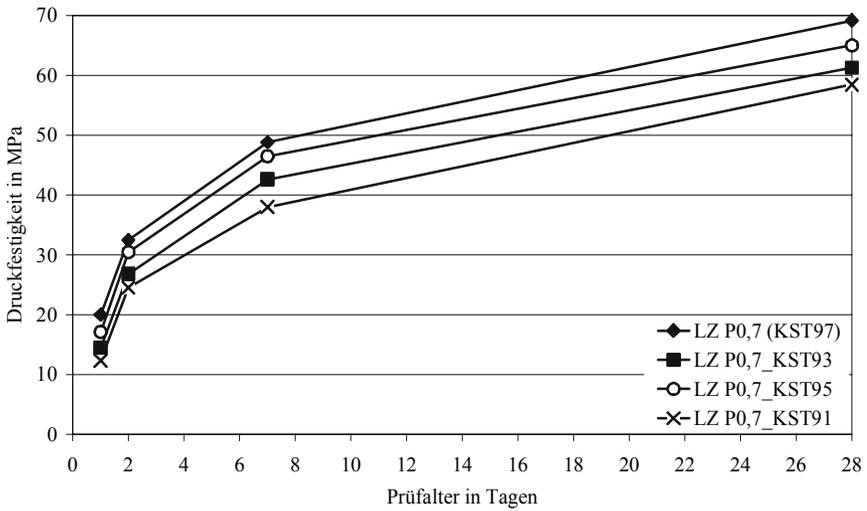


Bild 45: Druckfestigkeiten von Kleinprismen (1,5x1,5x6 cm³) aus Normmörteln mit Laborzementen LZ P0,7 bei unterschiedlichem Kalkstandard des Klinkers, Prüfung bei 20°C

6.1.2.1.3 Vergleich Belitzement LZ BelitP0 mit LZ P4,0 und LZ P8,0

Der Einbau des Phosphates erfolgt überwiegend in den Belit. Durch die Bildung der Mischkristallphase C_2S-C_3P werden dementsprechend unterschiedliche Belitmodifikationen stabilisiert. Wie sich das auf die Reaktivität des Belits auswirkt, wurde an Zementen aus einem phosphatfreiem Belitklinker sowie den C_2S -reichen Klinkern LK P4,0 und LK P8,0 untersucht.

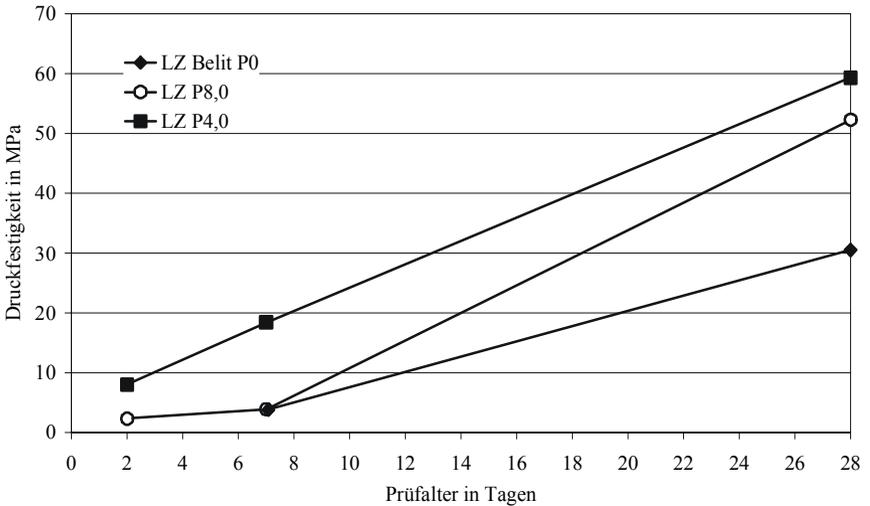


Bild 46: Druckfestigkeiten von Kleinprismen ($1,5 \times 1,5 \times 6 \text{ cm}^3$) aus Normmörteln mit Laborzementen LZ Belit P0, LZ P4,0 und LZ P8,0 bei 20°C

Die Ergebnisse dieser Druckfestigkeitsprüfungen an Kleinprismen sind im Bild 46 dargestellt. Im Gegensatz zu den Zementen der Serie LZ P0 – LZ P2,0 war die Messung der 1 Tages-Festigkeiten nicht möglich. Alle Prismen wiesen nach einem Tag Lagerungszeit bei 20°C eine zum Ausschalen zu geringe Festigkeit auf. Dies galt für die Prismen mit dem reinen Belitzement LZ Belit P0 auch nach zwei Tagen Lagerungszeit. Die 2 Tage-Werte konnten somit lediglich für die Zemente LZ P4,0 und LZ P8,0 ermittelt werden. Dabei zeigten nur die Mörtel des LZ P4,0 mit knapp 9 MPa nennenswerte Festigkeiten. Nach 7 Tagen erreicht LZ P4,0 bereits eine Druckfestigkeit von knapp 20 MPa. Die Druckfestigkeit der beiden anderen Zemente liegen zu diesem Zeitpunkt noch unter 5 MPa. Erst nach 28 Tagen weisen alle drei Zemente einen signifikanten Festigkeitszuwachs auf. Vor allem LZ P8,0, dessen Klinker keinerlei Alit, dafür aber etwa 60 % $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ enthält, hat den deutlichsten Anstieg in den Festigkeiten zu verzeichnen und liegt damit im Bereich des LZ P4,0. Der phosphatfreie Belitzement, dessen Klinker überwiegend aus $\beta\text{-C}_2\text{S}$ besteht und keinen Alit enthält

(siehe auch Bild B 52 im Anhang B), erreicht dagegen lediglich 60% der Endfestigkeit von LZ P8,0.

6.1.2.2 Druckfestigkeiten bei 8°C ohne Fließmittel

6.1.2.2.1 Zemente aus Klinkern LK P0 – LK P2,0 KST 97

Im direkten Vergleich mit den Ergebnissen der 20°C-Prüfungen (Bild 44) zeigt sich, dass sich die Festigkeiten nach Lagerung bei 8°C zu allen Prüfterminen reduzieren (Bild 47). Dies gilt besonders für die Frühfestigkeiten. Im Gegensatz zu den 20°C-Werten werden bei den tieferen Temperaturen auch die 28 Tage-Festigkeiten, jedoch erst bei einem Phosphatgehalt von 2,0 M.-%, beeinflusst. Der bei 20°C beobachtete „Knick“ im Verlauf der übrigen Festigkeiten ab Phosphatgehalten von > 1,0 M.-%, vor allem bei den 2- und 7- Tage-Werten, ist bei 8°C nicht zu beobachten. Die Festigkeitsabnahme verläuft hier eher gleichmäßig.

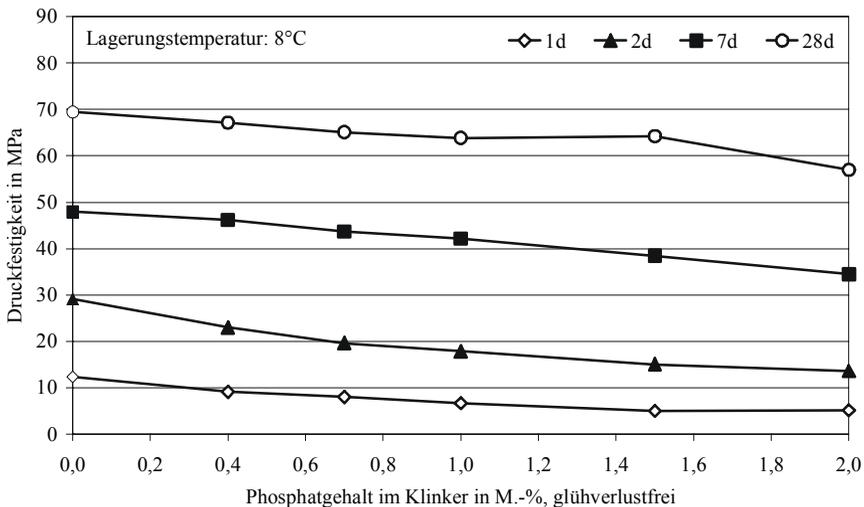


Bild 47: Druckfestigkeiten von Kleinprismen (1,5x1,5x6 cm³) aus Normmörteln mit Laborzementen LZ P0 bis LZ P2,0; Lagerungstemperatur: 8°C

6.1.3 Druckfestigkeiten phosphathaltiger Zemente nach Wärmebehandlung

In der industriellen Zementanwendung werden vor allem im Fertigteil- und Betonwarenbereich Betone einer mehrstündigen Wärmebehandlung ausgesetzt. Hierdurch wird die Festigkeitszunahme beschleunigt und der Durchsatz der Fertigungsanlagen kann gesteigert werden. Um dies zu simulieren, wurden die Zemente LZ P0 - LZ P2,0 nach einer dreistündigen Vorlagerung bei 20°C und 95 % rel.F. einer Wärmebehandlung über 6 h bei 50°C ausgesetzt und unmittelbar im Anschluss hieran auf ihre Druckfestigkeit überprüft. Bild 48 stellt die Prüfergebnisse der Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt der Klinker im verwendeten Zement dar.

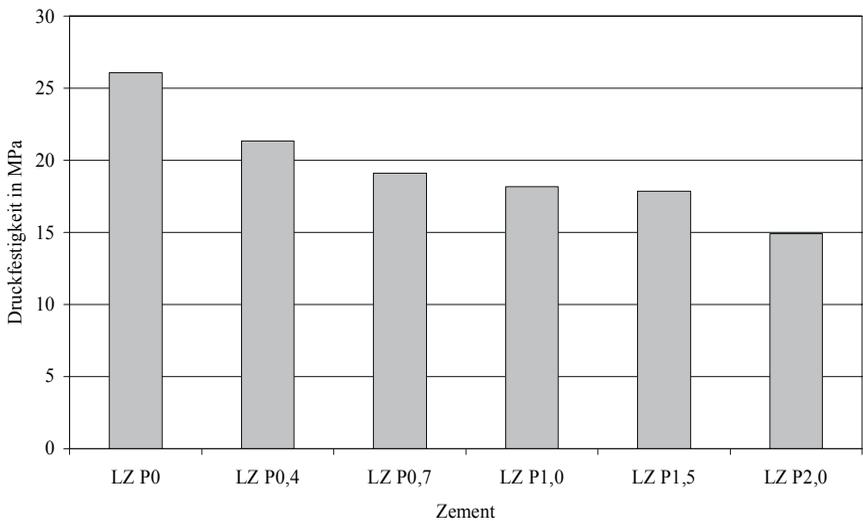


Bild 48: Druckfestigkeiten aus Normmörteln mit Laborzementen LZ P0 bis LZ P2,0 in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt (Kleinprismen, wärmebehandelt 6 h/50°C)

Die erreichten Druckfestigkeiten nehmen mit steigendem Phosphatgehalt ab. Das dabei erreichte Festigkeitsniveau entspricht in etwa den Druckfestigkeiten, die bei Normlagerung nach 1 Tag (siehe Bild 44) an den gleichen Zementen erreicht wurden. Das Ziel einer Wärmebehandlung, die Erhärtung zu beschleunigen, spiegelt sich somit in den Messergebnissen wieder. Eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Phosphatgehalt und Druckfestigkeitsentwicklung ist nicht festzustellen. Ein Einfluss des Phosphates auf das Wärmebehandlungsverhalten konnte somit nicht beobachtet werden.

6.1.4 Druckfestigkeiten bei Verwendung von Fließmitteln

Fließmittel (FM) zählen zu den meistverwendeten Betonzusatzmitteln. Je nach Wirkstoffkombination und Dosierung können sie das Verarbeitungsverhalten nicht nur im Hinblick auf die Viskosität des Zementleims und damit des Betons beeinflussen, sondern auch verzögernd wirken. Diese Verzögerung kann sich unter Umständen entscheidend auf die Festigkeitsbildung auswirken. Die Untersuchung des Einflusses von vier verschiedenen Fließmitteln (siehe auch Tabelle 2: Dosierung der Fließmittel in M.-%) auf die Festigkeitsentwicklung phosphathaltiger Zemente sowohl bei 20°C als auch 8°C sollten mögliche Wechselwirkungen aufzeigen. Um einen besseren Überblick über die Bedeutung der einzelnen Faktoren Phosphatgehalt, verwendetes Fließmittel und Temperatur zu ermöglichen, sind jeweils die Ergebnisse für den jeweiligen Prüftermin in einem Diagramm zusammengefasst (Bilder 49 - 56).

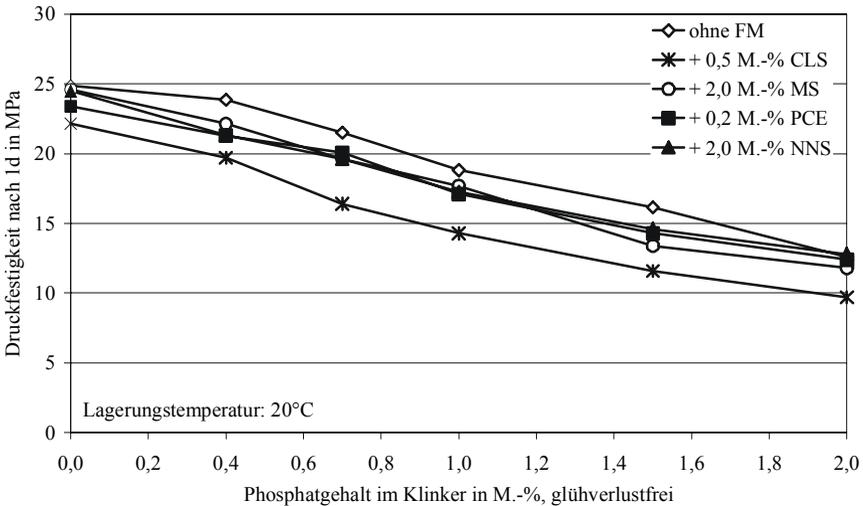


Bild 49: 1 Tages-Druckfestigkeiten, 20°C

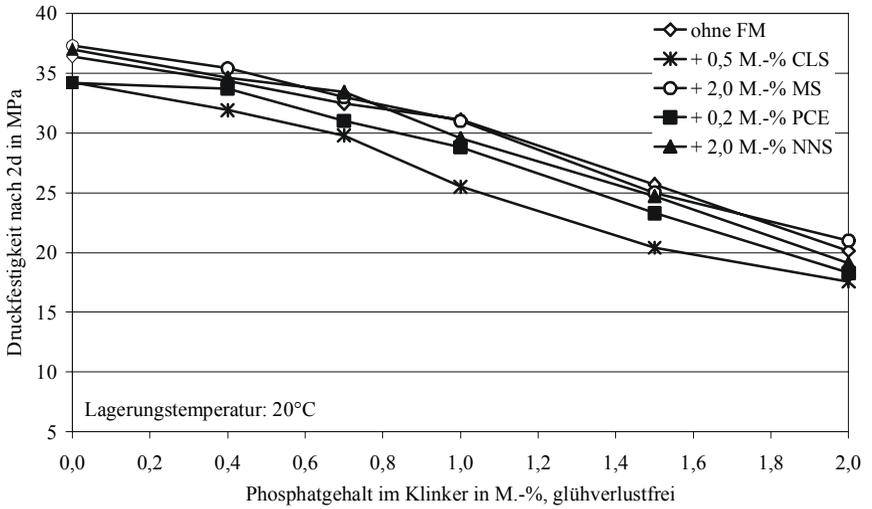


Bild 50: 2 Tages-Druckfestigkeiten, 20°C

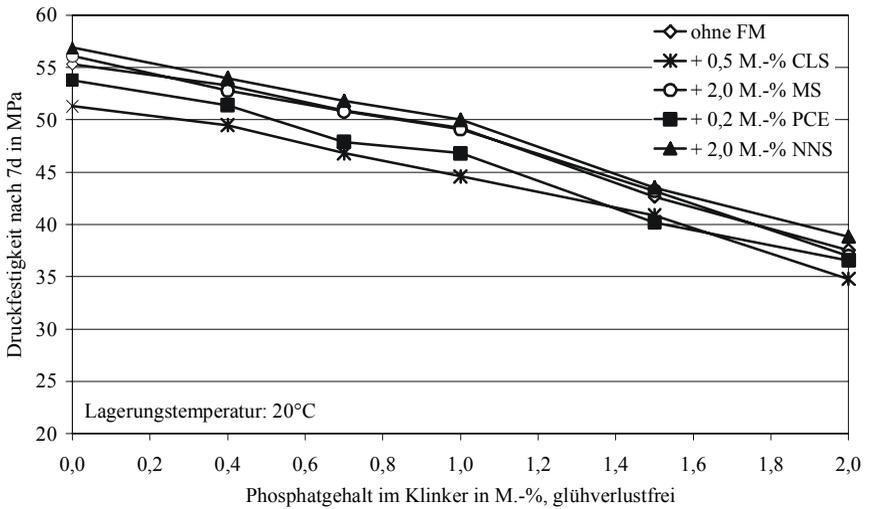


Bild 51: 7 Tages-Druckfestigkeiten, 20°C

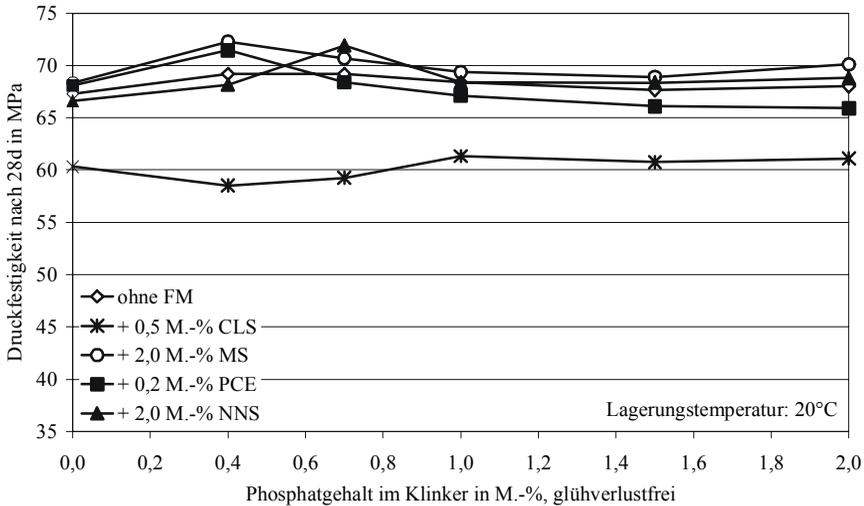


Bild 52: 28 Tages-Druckfestigkeiten, 20°C

Die Druckfestigkeiten der bei 20°C gelagerten Proben bestätigen die bereits beobachtete Abnahme der Festigkeiten mit steigendem Phosphateintrag (siehe auch Bild 44: Druckfestigkeiten von Kleinprismen (1,5x1,5x6 cm³) aus Normmörteln mit Laborzementen LZ P0 bis LZ P2,0; Lagerungs- und Prüftemperatur: 20°C). Vor allem bei den 2- und 7- Tage-Werten ist die leicht erhöhte Abnahme der Festigkeiten oberhalb von 1,0 M.-% P₂O₅ wieder zu erkennen. Bei den 28 Tage-Festigkeiten ist der Phosphateinfluss nicht feststellbar. Auffällig ist bei den Kurven jedoch der Mörtel, der mit Calciumligninsulfonat hergestellt wurde. Unabhängig vom Prüftermin weisen diese Mörtel die geringsten Festigkeiten auf.

Betrachtet man nun die Festigkeiten bei 8°C, so zeigt sich die gleiche Systematik wie bei den ersten Festigkeitsuntersuchungen, die bei 8°C durchgeführt wurden (Bild 47: Druckfestigkeiten von Kleinprismen (1,5x1,5x6 cm³) aus Normmörteln mit Laborzementen LZ P0 bis LZ P2,0; Lagerungstemperatur: 8°C). Die absoluten Festigkeiten liegen im Vergleich zu den 20°C-Werten auf einem reduzierten Niveau. Besonders auffällig ist auch hier der Mörtel, der unter Verwendung von Calciumligninsulfonat hergestellt wurde. Wie schon aus den Ergebnissen der Untersuchungen bei 20°C hervorging, liegen bei sämtlichen Prüfterminen die Festigkeiten systematisch unter den Werten der anderen Mörtel. Die 1 Tages-Werte dieses Mörtels erreichen bei Phosphatgehalten von > 1 M.-% P₂O₅ kaum mehr 2 MPa.

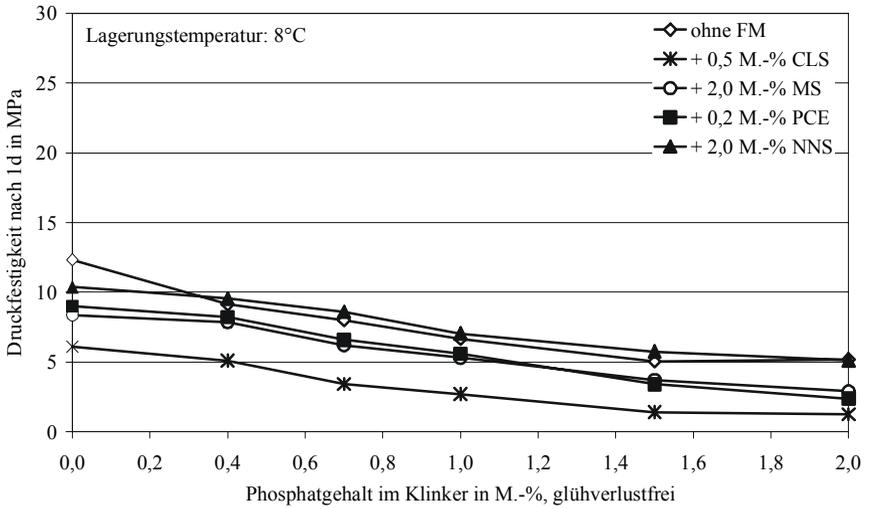


Bild 53: 1 Tages-Druckfestigkeiten, 8°C

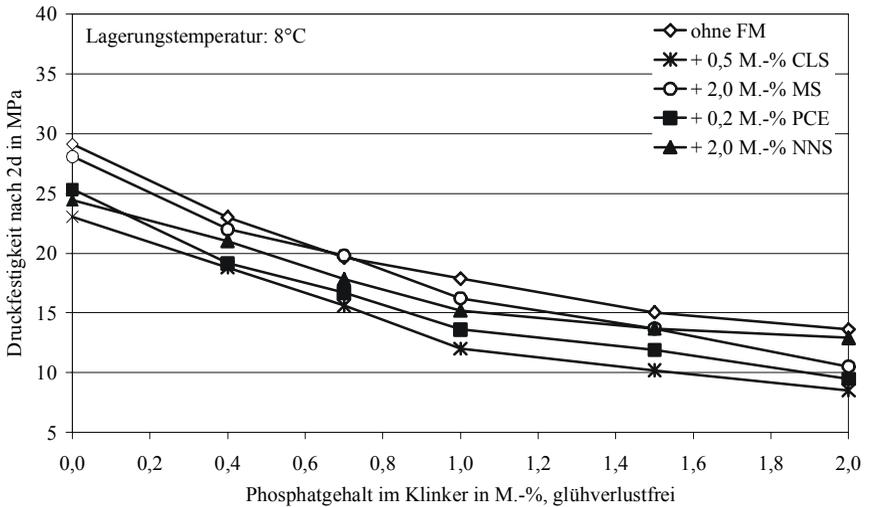


Bild 54: 2 Tages-Druckfestigkeiten, 8°C

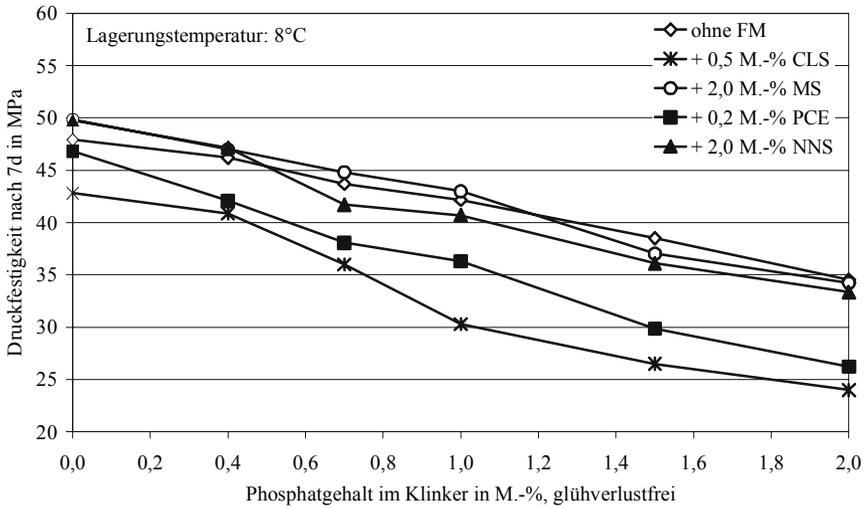


Bild 55: 7 Tages-Druckfestigkeiten, 8°C

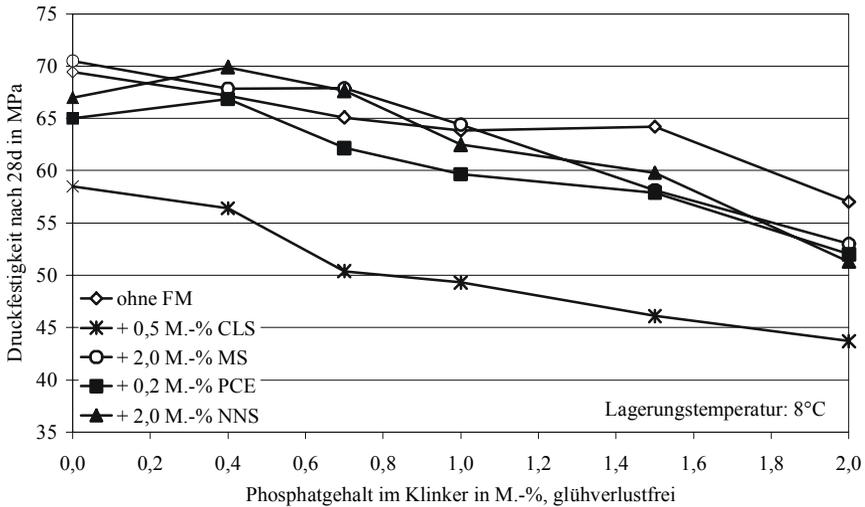


Bild 56: 28 Tages-Druckfestigkeiten, 8°C

Ziel dieser Untersuchungen war es, unter möglichst praxisnahen Bedingungen, mögliche Interaktionen von Zusatzmitteln mit dem im Klinker enthaltenen Phosphat aufzuzeigen. Phosphate können, in gelöster Form, verzögernd auf die Zementhydratation einwirken. Die Untersuchungen deuten allerdings darauf hin, dass die beobachtete Verzögerung des Erstarrens nicht auf gelöste Phosphate aus dem Klinker zurückzuführen sind. Vielmehr resultiert aus der veränderten Klinkerzusammensetzung, vor allem der reduzierten C_3A -Bildung, eine grundsätzlich verringerte Reaktivität des Klinkers und damit ein langsames Erstarren. Die Untersuchungen mit Zusatzmitteln bestätigen dies. Die bei unterschiedlichen Temperaturen beobachteten Einflüsse auf die Festigkeitsentwicklung zeigen keine Abhängigkeit vom Phosphatgehalt. Der Vergleich mit dem Zement ohne Zusatzmittel zeigt einen für alle zusatzmittelhaltigen Mischungen weitgehend vom Phosphatgehalt unabhängigen, parallelen Verlauf. Ein vor allem bei den Frühfestigkeiten mit steigendem Phosphatgehalt zunehmender Abfall der Festigkeiten im Vergleich zum zusatzmittelfreien Zement konnte nicht beobachtet werden. Allerdings können Fließmittel je nach Wirkstoff unterschiedlich stark verzögern. Besonders auffällig ist das Fließmittel auf Ligninsulfonatbasis. Die verzögernde Wirkung, des mit 0,5 M.-% sehr hoch dosierten Zusatzmittels wirkte sich bis zu den Endfestigkeiten aus. Auffällig ist bei dem untersuchten Produkt auch, dass vor allem bei tiefen Temperaturen die Frühfestigkeiten auf einem sehr niedrigen Niveau liegen. Selbst ohne Phosphat betrug die 1 Tagesfestigkeit nur noch 50 % des Vergleichsmörtels. Mit zunehmendem Phosphatgehalt stellten sich Druckfestigkeiten ein, die beispielsweise in der Bauanwendung, das Ausschalen von Betonbauteilen nach einem Tag unmöglich machen würden.

Zwischenbilanz der Festigkeitsuntersuchungen an den Laborzementen

Der Einfluss steigender Phosphatgehalte auf die Festigkeitsentwicklung von Zementen war ein zentraler Bestandteil der Untersuchungen. Mit dem Ziel möglichst praxisnahe Prüfbedingungen wiederzuspiegeln, wurden die Druckfestigkeitsprüfungen nicht nur bei 20°C sondern auch bei 8°C sowie nach einer simulierten Wärmebehandlung durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluss von Fließmitteln sowohl bei 8°C als auch 20°C betrachtet. Die an Kleinprismen (1,5x1,5x6 cm³) ermittelten Festigkeitswerte lagen grundsätzlich etwas höher als bei Normprismen (4x4x16 cm³). Sie sind somit nicht ohne weiteres auf die gewohnten Normdruckfestigkeiten übertragbar. Die Standardabweichung der Einzelmesswerte innerhalb einer Prüfreihe lag bei allen Prüfterminen unterhalb von 1,5 MPa, bei den meisten Messreihen sogar unter 1,0 MPa.

Aufgrund der Tatsache, dass alle Klinker unter den gleichen Brenn- und Kühlbedingungen hergestellt wurden, spiegeln die beobachteten Veränderungen in den Druckfestigkeiten in erster Linie den direkten Phosphateinfluss wieder.

Faktoren, wie veränderte Flammenform, Sinterzonenlänge und Vorkühlzone, wie sie beispielsweise in der Praxis relevant wären, kommen hier somit nicht zum Tragen.

Die Analyse der Klinker bildet, ebenso wie beim Erstarrungsverhalten, die Grundlage für die Interpretation der Druckfestigkeitsergebnisse. Für die Frühfestigkeiten sind die Phasen C_3A und Alit entscheidend. Beide nehmen mit steigendem Phosphateintrag ab. Der bei der $20^\circ C$ -Messung beobachtete, verstärkte Abfall der Festigkeiten nach 1, 2 und 7 Tagen oberhalb von Phosphatgehalten von 1 M.-% begründet sich dementsprechend aus der Entwicklung von C_3S und der unterschiedlichen phosphatstabilisierten C_2S -Phasen. Betrachtet man nun die 28 Tage-Festigkeiten bei $20^\circ C$, so fällt auf, dass hier der Phosphat-einfluss nur gering zu sein scheint. Dies ist insoweit verständlich, da zwar einerseits der Alitanteil im Klinker sinkt, jedoch mit der zunehmenden Bildung der im Vergleich zu β - C_2S reaktiveren Mischkristallphase C_2S - C_3P dieser Verlust nach 28 Tagen kompensiert werden kann. Dies wird durch die Ergebnisse des reinen Belitzementes im Vergleich zu den C_2S -reichen Zementen LZ P4,0 und LZ P8,0 unterstrichen.

Die Untersuchungen bei $8^\circ C$ zeigen jedoch die Grenzen der Belitreaktivität auf. Bis zu einem Phosphatgehalt von 1,5 M.-% werden zwar noch weitestgehend auf einem Niveau befindliche Endfestigkeiten erreicht. Beim LZ P2,0 ist der Alitgehalt im Klinker jedoch bereits unter 40 % gefallen und der β - C_2S -Gehalt hat sein Maximum erreicht. Angesichts der tiefen Temperaturen kann auch das α - C_2S die Reaktivitätsverluste nun nicht mehr kompensieren und die Endfestigkeit sinkt entsprechend.

6.2 Zemente aus Werksklinkern

Zur Bestätigung der Ergebnisse an den Laborzementen wurden auch Klinker aus vier Versuchen an industriellen Ofenanlagen auf ihre Eigenschaften in Zementen untersucht. Tabelle 15 stellt die untersuchten Zemente und die wesentlichen Parameter im Überblick dar.

Tabelle 15: Übersichtstabelle der Zemente aus Werksklinkern

Zement-bezeichnung	SZ	SO ₃ -Gehalt	verwendeter Klinker	Blaine in cm ² /g	P ₂ O ₅ -Gehalt	CaOfrei-Gehalt	KST
Angaben in M.-%, glühverlustfrei							
WZ 1.1	50 HH:50 AH	3,00	WK 1.1	3430	0,62	0,53	97,58
WZ 1.2	50 HH:50 AH	3,00	WK 1.2	3580	0,28	0,45	98,78
WZ 2.1	100 DH	2,80	WK 2.1	2930	0,11	1,51	97,71
WZ 2.2	100 DH	2,80	WK 2.2	3000	0,87	2,47	96,64
WZ 2.3	100 DH	2,80	WK 2.3	2980	1,22	4,30	100,2
WZ 2.4	100 DH	2,80	WK 2.4	3480	0,11	0,63	92,92
WZ 2.5	100 DH	2,80	WK 2.5	3450	0,66	0,83	94,18
WZ 3.1	70 HH:30 AH	3,00	WK 3.1	3510	0,14	0,83	92,61
WZ 3.2	70 HH:30 AH	3,00	WK 3.2	3550	0,65	0,64	91,00
WZ 3.3	70 HH:30 AH	3,00	WK 3.3	3580	0,69	1,61	96,71

6.2.1 Erstarrungsverhalten

Das Erstarrungsverhalten der Zemente wurde nach EN 196-3 sowie über die Messung der Schalllaufzeiten (siehe auch Kapitel 4.3.2) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind am Beispiel repräsentativer Proben in Tabelle 16 zusammengefasst. Weder nach EN 196-3 noch nach den Messungen der Schalllaufzeiten konnte ein systematischer Einfluss des Phosphateintrages im betrachteten Konzentrationsbereich auf das Erstarrungsverhalten festgestellt werden. Mit der Messung der Schalllaufzeit im erstarrenden Zementleim sollten detaillierte Informationen zum Erstarrungsverlauf nachvollzogen werden. Nach ersten Erfahrungen mit der Methode wurde eine Schalllaufzeit von 1000 m/s als Bezugspunkt für den Erstarrungsanfang definiert. Da die hierbei ermittelten Zeiten dennoch in keinerlei systematischen Korrelation mit den Messungen nach EN 196-3 standen, wurde auf eine Berücksichtigung der Werte bei der Interpretation verzichtet.

Tabelle 16: Übersichtstabelle der Zemente aus Werksklinkern

Zement-bezeichnung	Erstarren nach EN 196-3, [min]	IP 8-Werte bei 1000 m/s	P ₂ O ₅ -Gehalt	CaOfrei-Gehalt
Angaben in M.-%, glühverlustfrei				
WZ 1.1	151	124	0,62	0,53
WZ 1.2	171	123	0,28	0,45
WZ 2.4	100	n.b.	0,11	0,63
WZ 2.5	95	n.b.	0,66	0,83
WZ 3.1	100	123	0,14	0,83
WZ 3.2	90	119	0,65	0,64
WZ 3.3	95	106	0,69	1,61

6.2.2 Druckfestigkeiten der Zemente aus Werksklinkern

An den Zementen aus Tabelle 15 wurden auch die Normdruckfestigkeiten nach 1, 2, 7 und 28 Tagen ermittelt. Die Phosphatgehalte der zur Zementherstellung verwendeten Klinker lagen dabei in einer Größenordnung, die bei den Zementen aus Laborklinkern zu keinen auffälligen Auswirkungen auf die Festigkeitsentwicklung geführt hatten. In den Bildern 57 bis 60 sind die Festigkeitsentwicklungen der mit Werksklinkern hergestellten Zemente dargestellt.

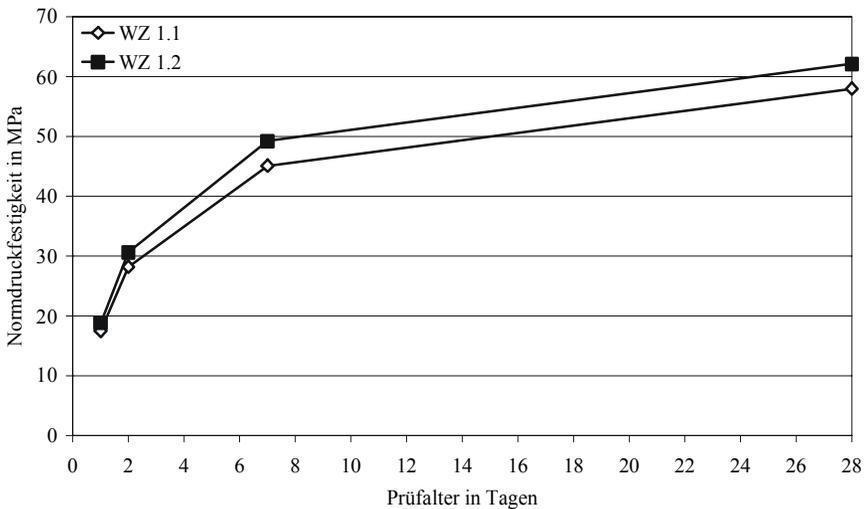


Bild 57: Entwicklung der Druckfestigkeiten der Zemente WZ 1.1 und WZ 1.2, 20°C

In Bild 57 sind die Festigkeitsentwicklungen der Zemente WZ 1.1 und WZ 2.2 dargestellt. Der Zement WZ 1.1 weist den höheren Phosphatgehalt auf und liegt mit seinen Festigkeiten geringfügig unterhalb den Festigkeitswerten von WZ 1.2. Der Verlauf beider Kurven ist parallel. Betrachtet man nun die weiteren Parameter dieser beiden Zemente (siehe Tabelle 15) so fällt auf, dass WZ 1.2 zwar den geringeren Phosphatgehalt, aber gleichzeitig einen etwas höheren Kalkstandard im Klinker sowie eine höhere Mahlfeinheit als WZ 1.1 aufweist. Die geringen Unterschiede in der Festigkeitsentwicklung können somit nicht dem Phosphateinfluss zugeschrieben werden.

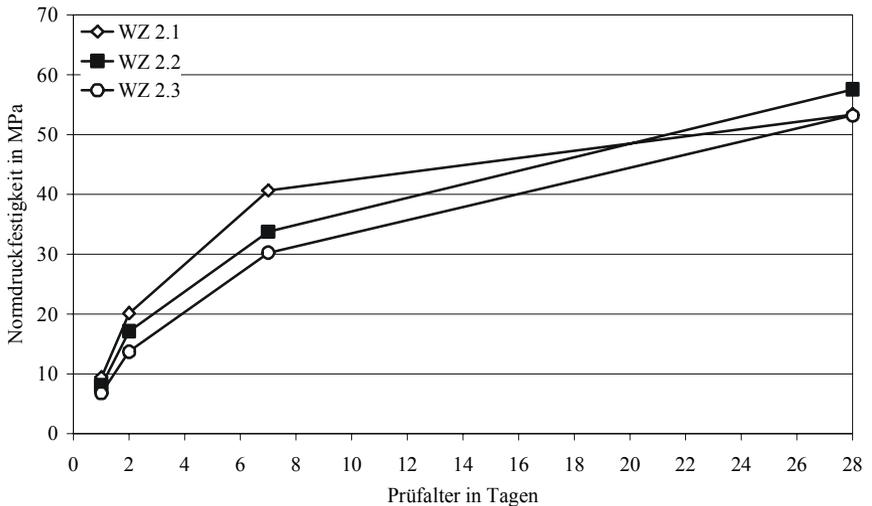


Bild 58: Entwicklung der Druckfestigkeiten der Zemente WZ 2.1 bis WZ 2.3, 20°C

Bild 58 zeigt die Normdruckfestigkeiten der Zemente WZ 2.1 bis WZ 2.3. Die Klinker dieser Zemente stammen aus einem Vorversuch in Werk 2, bei dem über die Hauptfeuerung reines Knochenmehl im Brennstoffmix dem Ofen zugeführt wurde. Die Ergebnisse in Tabelle 15 zeigen, dass zwar ein sehr hoher Phosphatgehalt im Klinker erreicht wurde, jedoch stieg durch die verringerte Feuerungswärmeleistung der Freikalkgehalt sehr stark an. Aus diesem Grund ist ein Vergleich mit den anderen Klinkern kaum möglich. Dennoch kann gerade bei diesen Klinkern der Phosphateinfluss gut nachvollzogen werden.

Der Nullzement WZ 2.1 weist bis zu 7 Tagen die höchsten Festigkeiten auf. Bei Zementen mit höherem Phosphatgehalt liegen die Werte des Zementes WZ 2.3 noch unter denen des Zementes WZ 2.2. Diese fast parallele Verschiebung ist aber nicht dem unterschiedlichen Phosphatgehalt, sondern in erster Linie dem höheren Freikalkgehalt im WZ 2.3 zuzuschreiben. Zwischen 7 und 28 Tagen

weisen die Zemente mit höherem Phosphatgehalt einen deutlich stärkeren Festigkeitszuwachs als WZ 2.1 auf. WZ 2.3 erreicht dadurch die Endfestigkeit des Nullzementes WZ 2.1. WZ 2.2 liegt mit seinen Werten sogar noch darüber.

In Bild 59 sind ebenfalls zwei Zemente aus Klinkern des Werkes 2 dargestellt. Im Gegensatz zu den Prozessbedingungen bei der Herstellung der Klinker WK 2.1 bis WK 2.3 lief der Ofen stabil, so dass die Freikalkgehalte bei beiden Klinkern < 1 M.-% betragen. Trotz eines P_2O_5 -Gehaltes von fast 0,7 M.-% verlaufen beide Kurven parallel und auf nahezu gleichem Niveau.

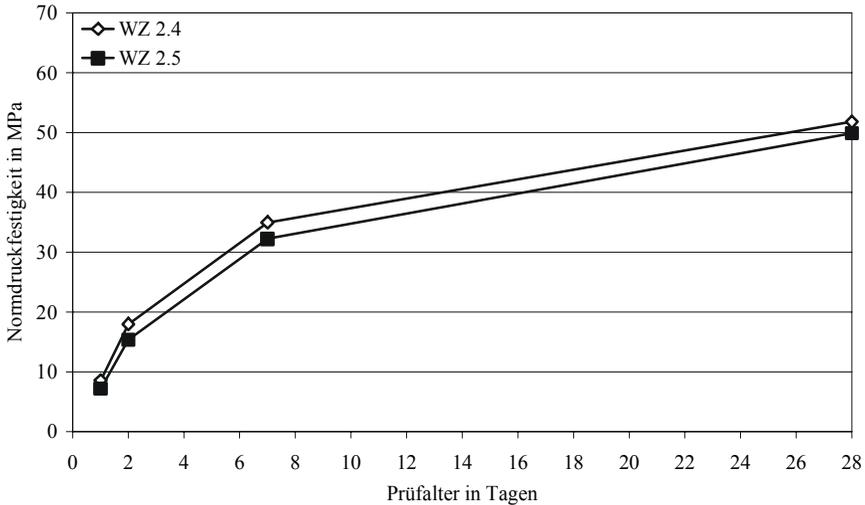


Bild 59: Entwicklung der Druckfestigkeiten der Zemente WZ 2.4 und WZ 2.5, 20°C

In Bild 60 sind die Messergebnisse dreier Zemente dargestellt, deren Klinker aus dem Werk 3 stammen. Interessant an diesen Zementen ist, dass sich vor allem die Klinker der Zemente WZ 3.2 und WZ 3.3 bei vergleichbarem Phosphatgehalt deutlich im Kalkstandard unterscheiden (siehe Tabelle 15). Hierdurch ergeben sich die bereits in Kapitel 5.3 beschriebenen Unterschiede in der Phasenzusammensetzung. Bild 60 veranschaulicht, dass sich diese Unterschiede auch in der Festigkeitsentwicklung bemerkbar machen. Bei vergleichbaren Freikalkgehalten und nahezu identischer Mahlfeinheit der Zemente sind weitere, den Festigkeitsverlauf beeinflussende Parameter auszuschließen. Vergleicht man zunächst den Nullzement WZ 3.1 mit WZ 3.2, so erkennt man beim phosphathaltigen Zement WZ 3.2 einen leichten Abfall der Frühfestigkeiten, der bis zum 28 Tage-Wert ausgeglichen wird. Die Endfestigkeit des Nullzementes wird sogar übertroffen. Zieht man nun den Zement WZ 3.3 hinzu, so fällt auf, dass die Frühfestigkeitswerte auf dem gleichen und ab 7 Tagen sogar über dem Ni-

veau des Nullzementes liegen. Die Endfestigkeit liegt dann wieder im Bereich des Zementes WZ 3.2.

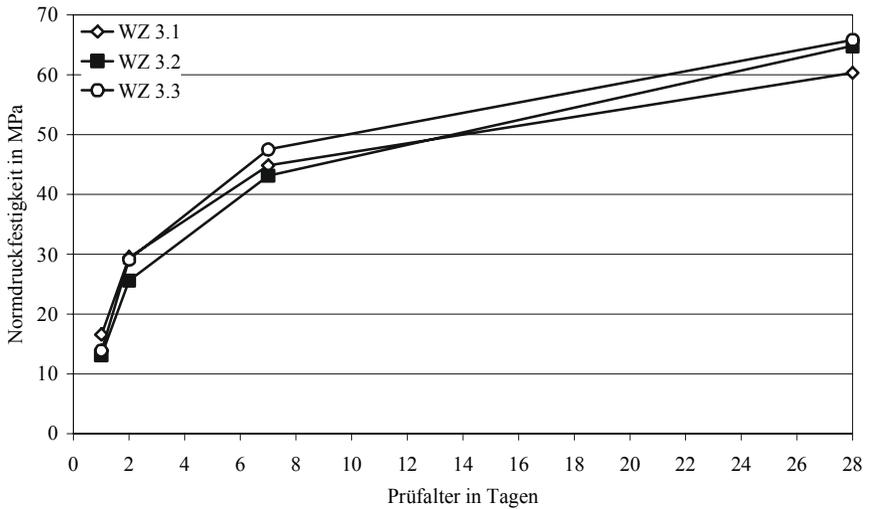


Bild 60: Entwicklung der Druckfestigkeiten der Zemente der Serie WZ 3..x, 20°C

7 Diskussion

7.1 Einfluss des Phosphates während des Klinkerbrennprozesses

Bei der Diskussion der Einflüsse des Phosphates auf den Klinkerbrennprozess muss zwischen einem Eintrag über das Rohmaterial oder über einen Brennstoff unterschieden werden. Im Falle der betrachteten Laborklinker wurde das Phosphat im Rohmaterial bereitgestellt und stand somit schon während der Aufheizphase für Reaktionen zur Verfügung. Bei einem phosphathaltigen Brennstoff erfolgt der Eintrag in das Brenngut erst zu einem späteren Zeitpunkt, wenn bereits erste Reaktionen stattgefunden haben. Die Untersuchungen konnten jedoch zeigen, dass dies auf die resultierenden Reaktionsprodukte keinen Einfluss hat.

Die gestuften Brände der phosphatfreien Laborklinker ermöglichten es anschaulich, die einzelnen Reaktionschritte während des Klinkerbrandes nachzuvollziehen (Bild 61).

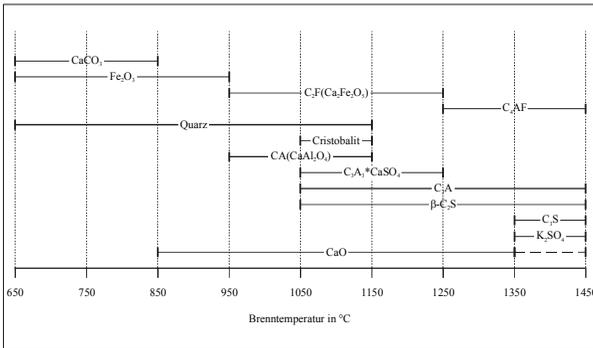


Bild 61: Stabilitätsbereiche der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte während des Klinkerbrandes der phosphatfreien Probe

Wurde im Rohmaterial Phosphat bereitgestellt (Bild 62), konnten diese Reaktionen zwar ebenso beobachtet werden, jedoch verschoben sich die Stabilitäts-, bzw. die Bildungsbereiche der Ausgangs- und Reaktionsprodukte.

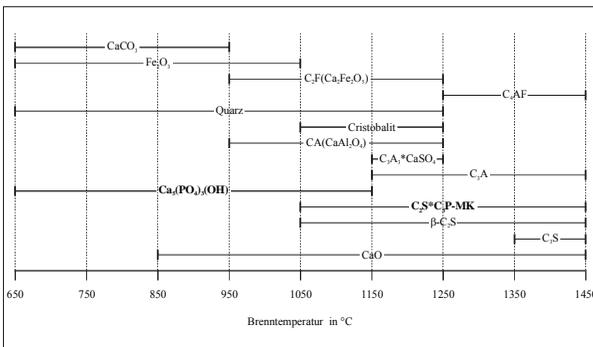


Bild 62: Stabilitätsbereiche der Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte während des Klinkerbrandes der phosphathaltigen Probe

So war im Gegensatz zur phosphatfreien Probe bei 650°C in dem phosphathaltigen Brenngut noch Kaliumsulfat und bei 950°C noch Calciumcarbonat vorhanden. Diese scheinbare Verschiebung der Stabilitätsbereiche hat allerdings keine besondere Aussagekraft, da keine Gleichgewichtsbedingungen erreicht wurden.

Bei den Reaktionsprodukten konnten das C_3A und das $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ im phosphathaltigen Brenngut erst bei 1150°C statt schon ab 1050°C, wie im phosphatfreien Vergleichsmaterial, nachgewiesen werden. Dies begründet sich möglicherweise mit der Bildung von Belit und einem ersten C_2S - C_3P – Mischkristall ab 1050°C und dem zur Verfügung stehenden, geringeren Calciumangebot. Zunächst werden die Calcium-ärmeren Phasen C_2S sowie ein Mischkristall aus C_2S und dem sich zersetzenden Apatit gebildet. Bei der Zersetzung des Apatit zu $Ca_3(PO_4)_2$ wird ein weiteres Ca-Ion benötigt, so dass sich die Bildung der Calcium-reichen Phasen C_3A und $C_3A_3 \cdot CaSO_4$ zu höheren Temperaturen verschiebt.

Bei Temperaturen ab 1250°C sind die Reaktionen unabhängig davon, ob das Phosphat über das Rohmaterial oder den Brennstoff eingetragen wird als vergleichbar zu betrachten. C_4AF bildet sich dabei unabhängig vom Phosphatangebot aus der Reaktion des sich zersetzenden C_2F und dem bereits vorliegenden C_3A . Die Menge des sich bildenden C_4AF wird bei entsprechendem Aluminiumangebot einzig durch die Menge des verfügbaren Eisens bestimmt, die sich in Abhängigkeit vom Phosphateintrag nicht ändert. Dies wurde durch die Analysen von Klinkern mit bis zu 8,0 M.-% P_2O_5 bestätigt.

Ab 1350°C wird in beiden Klinkern die Bildung von C_3S beobachtet. Die Auswertungen der Phasenanalysen der Klinker zeigen jedoch, dass die Weiterreaktion von C_2S und CaO zu Alit nur bis zu Phosphatgehalten von etwa 5 M.-% stattfindet. Eine Begründung hierfür ergibt sich aus der Betrachtung der verschiedenen C_2S -Modifikationen. Zwischen C_2S und C_3P besteht eine lückenlose Mischkristallbildung. In Abhängigkeit vom Phosphatangebot werden nach einem begrenzten Phosphateinbau in den β - C_2S Mischkristalle von C_2S - C_3P mit den Modifikationen von α' - C_2S und α - C_2S stabilisiert. Betrachtet man nun die rasterelektronenmikroskopischen Auswertungen und Elementanalysen, erkennt man allerdings immer nur einheitliche Belitphasen. Trotz der röntgenbeugungsanalytischen Differenzierbarkeit der einzelnen Modifikationen ist eine explizite Zuordnung dieser Phasen im Gefüge nicht möglich. Aufgrund der Phasenanalysen muss jedoch davon ausgegangen werden, dass lediglich β - C_2S mit CaO zu Alit reagieren kann. Liegt kein β - C_2S mehr vor oder bildet es mit α' - C_2S eine Mischkristallphase findet die Folgereaktion zum Alit nicht mehr statt. Diese Grenze wurde in den vorliegenden Versuchen bei 5,0 M.-% P_2O_5 im Klinker erreicht. Trotz der unterdrückten Alitbildung ist kein kontinuierlicher Anstieg

des Freikalkgehalts zu beobachten. Erklärbar wird dies mit dem überstöchiometrischen Einbau von Calcium in die C_2S - C_3P -Phasen /60/.

Die mittels EDX durchgeführten Elementanalysen an den einzelnen Phasen der bei 1450°C gebrannten Klinker ergaben unabhängig vom Phosphateintrag einen Aluminium-Gehalt im Belit von etwa 3 M.-%. Alit wies dagegen nur einen Anteil von etwa 2 M.-% Aluminium auf. Steigt nun mit dem Phosphateintrag der Belitanteil im Klinker, steigt gleichzeitig der Anteil gebundenen Aluminiums. Dieses Aluminium steht somit nicht mehr für die Bildung der Grundmassephasen zur Verfügung. Ihr Anteil nimmt somit von etwa 20 M.-% im phosphatfreien Klinker auf etwa 15 M.-% im Klinker mit 8,0 M.-% P_2O_5 ab. Da der Anteil des C_4AF durch das konstante Eisenangebot unverändert bleibt, nimmt der C_3A -Gehalt entsprechend ab. Analog zum Aluminium wurden in den Belitphasen höhere Kaliumgehalte als im Alit festgestellt. In Abhängigkeit vom Sulfatisierungsgrad des Klinkers kann sich dies auf die resultierenden C_3A -Modifikationen und damit auf die Reaktivität auswirken.

Die diskutierten Phasenveränderungen sind über eine reine Betrachtung der Phasengehalte nach Bogue, die auf einer Berechnung aus den Oxidkonzentrationen der Hauptelemente beruhen, nicht nachvollziehbar. Die in Tabelle A 27 im Anhang A nach Bogue berechneten Klinkerphasen, zeigen somit lediglich den Verdünnungseinfluss des Phosphates. Die tatsächlichen Phasenentwicklungen konnten nur anhand der Röntgenbeugungsanalyse aufgezeigt werden.

In den Grundmassephasen konnte kein Phosphat beobachtet werden. Es ist aber davon auszugehen, dass das Phosphat beim Klinkerbrand zu einer Viskositätserniedrigung der Schmelzphase führt. Entsprechend wird die Mobilität der einzelnen Reaktionspartner erhöht und es ergeben sich im Vergleich zu den phosphatfreien Proben dichtere Gefüge. Diese Verbesserung der Transportprozesse bei Sintertemperatur begünstigt auch die bei höheren Phosphatgehalten deutliche Vergrößerung der Alite. Ebenso wird durch diesen Viskositätseinfluss die hohe Mobilität und die daraus resultierende gleichmäßige Verteilung des Phosphates über den Granalienquerschnitt eines Klinkers erklärt. Das Phosphat liegt nach dem Abkühlen des Klinkers eingebunden in den C_2S - C_3P -Phasen vor. Elutionsversuche an phosphathaltigen im Vergleich zu phosphatfreien Klinkermehlen ergaben keinen Hinweis auf erhöhte lösliche Phosphatgehalte.

7.2 Einfluss des Phosphates im Klinker auf die Zementeigenschaften

Bei den Untersuchungen von Zementen mit Phosphatgehalten von bis zu 8,0 M.-% im Klinkeranteil wurden unter verschiedenen Prüfbedingungen die Verarbeitbarkeitseigenschaften sowie die Festigkeitsentwicklung betrachtet.

Das Erstarrungsverhalten eines Zementes wird entscheidend durch das Zusammenspiel von Sulfatträger und C_3A bestimmt. Entsprechend muss die zu Beginn der Hydratation verfügbare Menge des gelösten Sulfates auf Reaktivität und Menge des C_3A abgestimmt sein. Ein optimales Sulfatangebot ist dann gegeben, wenn sich als Hydratationsprodukt ausschließlich Ettringit bildet. Die Bildung von Monosulfat würde auf eine Untersulfatisierung, die Entstehung von Sekundärgips auf eine Übersulfatisierung hindeuten. Beide Phasen wirken sich nachteilig auf die Verarbeitungszeit eines Zementleimes aus.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass die Erstarrungszeiten bei den untersuchten Zementen bei gleichem Sulfatgehalt und gleicher Sulfatträgerzusammensetzung bis zu 1,0 M.-% P_2O_5 anstiegen und bei höheren Phosphatgehalten wieder etwas abnahmen. Eine Verzögerung aufgrund gelösten Phosphates kann nach den Klinkeranalysen ausgeschlossen werden. Auch ergab sich keine Korrelation zwischen der gebildeten Ettringitmenge im Zementleim und dem Phosphatgehalt des Klinkers im Zement. Jedoch konnte mit steigendem Phosphatgehalt im Klinker eine Zunahme von Sekundärgips beobachtet werden. Das veränderte Verarbeitungsverhalten ist somit auf eine Übersulfatisierung zurückzuführen, die sich mit dem abnehmenden C_3A -Gehalt in den phosphathaltigen Klinkern begründet. Verfolgt man die Hydratation über das Erstarren hinaus, zeigt sich ein Einfluss des Phosphates. Mit steigendem Phosphatgehalt im Klinker werden im frühen Stadium der Hydratation weniger CSH-Phasen gebildet. Dies ist auf den mit steigendem Phosphatgehalt abnehmenden Alitanteil im Klinker zurückzuführen.

Die Druckfestigkeiten nach 1, 2 und 7 Tagen nehmen bei Prüfung unter Normbedingungen erst ab Phosphatgehalten von mehr als 0,7 M.-% geringfügig ab. Die 28 Tage-Festigkeiten verzeichnen dagegen bei Phosphatgehalten im Klinker von bis zu 1,0 M.-% einen leichten Anstieg und nehmen bis 2,0 M.-% P_2O_5 wieder bis auf das Ausgangsniveau des Nullzementes ab. Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Reaktivität der einzelnen Silikatphasen der Klinker. Der Vergleich eines reinen, phosphatfreien Belitzementes mit einem Zement, dessen Klinker bei 8,0 M.-% P_2O_5 als Silikatphasen neben geringen Anteilen an β - C_2S überwiegend α' - C_2S und α - C_2S aufwies, verdeutlichte die wesentlich geringere Reaktivität des β - C_2S verglichen mit den Mischkristallphasen. Diese Zunahme der Reaktivität führt bei den Druckfestigkeitsprüfungen bei 20°C dazu, dass die 28-Tage-Festigkeiten trotz abnehmender Alitgehalte im Klinker durch Phosphatgehalte bis zu 2,0 M.-% nicht reduziert werden. Die Reaktivität des Alit wird dennoch nicht erreicht, so dass erste Auswirkungen auf die Frühfestigkeiten ab einem Rückgang von 65 auf 50 % Alit im Klinker beobachtet werden konnten. Eine Erhöhung des Reaktionsumsatzes durch eine Wärmebehandlung (3 h Vorlagerung bei 20°C, 6 h Lagerung bei 50°C) ergab keinen Hinweis auf einen verstärkten Phosphateinfluss. Die gemessenen Festig-

keiten lagen auf gleichem Niveau mit den 1 Tages-Festigkeiten der bei 20°C geprüften Zemente. Wurde der Reaktionsumsatz durch Lagerung der Prüfprismen bei 8°C erniedrigt, zeigte sich der Einfluss des abnehmenden Alitgehaltes im Klinker geringfügig verstärkt.

Aus der Baupraxis wurden in der Diskussion um die möglichen Konsequenzen eines ansteigenden Phosphatgehaltes in Klinkern Überlegungen geäußert, dass die Verwendung von Fließmitteln mit phosphathaltigen Zementen zu verstärkter Verzögerung des Erstarrens führen könnten. Hinweise auf eine Wechselwirkung phosphathaltiger Zemente mit den Fließmitteln Calciumligninsulfonat, Melaminsulfonat, Polycarboxylatether und Natriumnaphthalinsulfonat können aus den Untersuchungsergebnissen nicht abgeleitet werden. So waren die Auswirkungen auf das Hydratationsverhalten bei Verwendung von Polycarboxylatether bei den untersuchten Mischungen sowohl bei 20 als auch bei 8°C nur gering. Allerdings wurden bei tiefen Temperaturen und Verwendung von Calciumligninsulfonat, das durch seinen Wirkstoff bereits tendenziell verzögernd wirkt, nur sehr geringe Frühfestigkeiten beobachtet. Dies ist jedoch nicht auf die Wechselwirkung des Phosphates im Klinker mit dem Fließmittel, sondern auf die Addition beider Einflüsse zurückzuführen.

7.3 Konsequenzen für die industrielle Praxis

Die Untersuchungen an den Laborklinkern und -zementen zeigen, dass ein Phosphateintrag in den Klinker von bis zu 1,0 M.-% produktverträglich stattfinden kann. Vergleichsuntersuchungen an verschiedenen industriellen Klinkern haben dies unterstrichen. Die resultierenden Auswirkungen auf den Klinker und daraus hergestellten Zementen hängen allerdings nicht vom reinen Phosphatangebot ab. In erster Linie wird durch das Phosphat dem Klinkersystem Calcium entzogen, da eine neue Phase C_3P entsteht. Diese Phase weist mit dem C_2S eine lückenlose Mischkristallbildung auf, wobei die resultierenden Mischphasen zusätzlich Calcium überstöchiometrisch einbauen können. Dieses Calcium fehlt für die Weiterreaktion des C_2S zum Alit. Es zeigte sich jedoch, dass eine Anhebung des Kalkstandards den mit einem Phosphateinbau verbundenen Rückgang des Alits vermindert. Erhöhte Freikalkgehalte infolge des Phosphateintrags auch bei angehobenem Kalkstandard wurden bei stabilen Brennbedingungen während der Ofenversuche nicht beobachtet. Erst bei sehr hohen Phosphateinträgen kann durch die Mischkristallbildung eine Stabilisierung des C_2S erfolgen, die die Alitbildung unterdrückt.

Neben rein chemischen Einflüssen ist in diesem Zusammenhang auch die Verfolgung der Prozessführung von entscheidender Bedeutung. Je nach Art und eingesetzter Menge eines phosphathaltigen Brennstoffs können die Flammenform sowie der Energieeintrag beeinflusst werden. Daraus resultieren mögliche Veränderungen in der Ausbildung der Sinterzone sowie der Vorkühlzone, die

unabhängig vom Phosphateintrag erhebliche Auswirkungen auf die Klinkermorphologie und damit die Zementeigenschaften haben können.

Unabhängig von den Prozessbedingungen ist der mit dem Phosphateintrag in den Klinker verbundene Rückgang des C_3A in der Grundmasse des Klinkers zu betrachten. In Abhängigkeit vom Sulfatisierungsgrad des Klinkers und seinem Alkaligehalt kann sich zudem das Verhältnis von kubischem zu orthorhombischem C_3A verändern. Daraus resultierenden Veränderungen im Erstarrungsverhalten kann jedoch durch ein angepasstes Sulfatangebot begegnet werden.

8 Zusammenfassung

Die bislang bekannten Untersuchungen zum Einfluss steigender Phosphatgehalte in Klinkern auf die Klinkermineralogie, das Erstarrungsverhalten und die Festigkeitsentwicklung sind in ihren Aussagen widersprüchlich. Eindeutige Konsequenzen des Phosphateintrages oder Gehalte, die in der industriellen Praxis nicht überschritten werden sollten, lassen sich nicht ableiten. Aus diesem Grund wurde in enger Abstimmung mit der Deutschen Zementindustrie ein Forschungsvorhaben am Forschungsinstitut der Zementindustrie durchgeführt, das die grundlegenden Wirkungsmechanismen des Phosphates vor dem Hintergrund heutiger Klinker, Zemente und Herstellungstechnologien jenseits der bisherigen Erfahrungswerte ermitteln sollte. An einer repräsentativen Rohmehlzusammensetzung wurden der Reaktionsverlauf eines phosphatfreien mit denen von phosphathaltigen Klinkern verglichen und der Phosphateinfluss über die einzelnen Stadien des Brandes hinweg nachvollzogen. In einem zweiten Schritt wurden Klinker mit Phosphatgehalten von bis zu 8,0 M.-% P_2O_5 gebrannt und neben einer mineralogischen Charakterisierung hinsichtlich ihrer Produkteigenschaften in Zementen untersucht. Neben der Durchführung der üblichen, genormten Zementprüfverfahren wurde ein besonderes Augenmerk auf anwendungsnahe Prüfbedingungen gelegt. Somit galt das Interesse auch dem Temperatureinfluss auf die Zementhydratation und die Festigkeitsentwicklung sowie der Wechselwirkung mit marktüblichen Fließmitteln.

Die Untersuchungen zeigen, dass Phosphat aktiv in die Reaktionen während des Klinkerbrandes eingreift und die Stabilitätsgrenzen einzelner Phasen verschiebt. Dabei ist es so mobil, dass es auch bei einer äußerlichen Zufuhr weitgehend gleichmäßig über den Granalienquerschnitt der Klinker nachgewiesen werden kann. Das Phosphat wird während des Klinkerbrennprozesses zunächst an Calcium in Form des Hydroxylapatits gebunden. Bei höheren Temperaturen wird dieser instabil und reagiert mit CaO und SiO_2 zunächst zu einem Mischkristall C_2S-C_3P . Reicht das CaO -Angebot aus, kann dieser phosphathaltige Mischkristall bei geringem P_2O_5 -Angebot weiter zu einem phosphathaltigen Alit reagieren. Bedingt durch den Phosphateintrag verringert sich die Viskosität der Klinkerschmelze, sodass das Alitwachstum begünstigt wird.

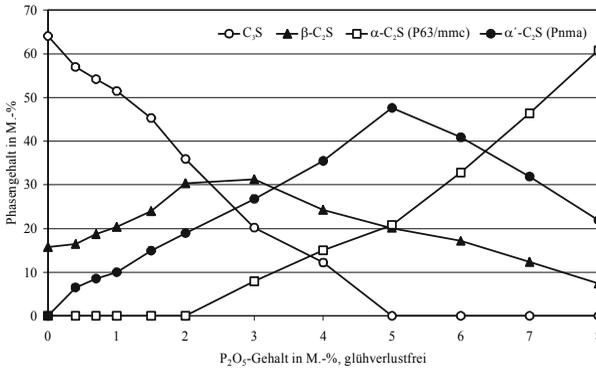


Bild 63: Silikatischer Phasenbestand in den Laborklinkern in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt
Brenntemperatur 1450°C

Bei weiter steigendem Phosphateintrag bilden sich C₃P-C₂S – Mischkristalle mit der Struktur von α'-C₂S und α-C₂S (Bild 63). Diese Verbindungen können überstöchiometrisch CaO einbauen. So steigt zwar der Freikalkgehalt bei Phosphatgehalten von > 2 M.-% P₂O₅ zunächst etwas an (Bild 64), nimmt aber bei Phosphatgehalten von > 5 M.-% mit zunehmendem α'-C₂S und α-C₂S stärker ab, als es bei stöchiometrischen Einbau zu erwarten wäre.

In den Dicalciumsilikatphasen wird anteilig mehr Aluminium als in den mit steigendem Phosphateintrag abnehmenden Alit eingebaut. Die Grundmassephasen nehmen somit in Summe ab, wobei sich vor allem der C₃A-Anteil reduziert (Bild 64). Die aluminathaltigen Phasen bleiben phosphatfrei.

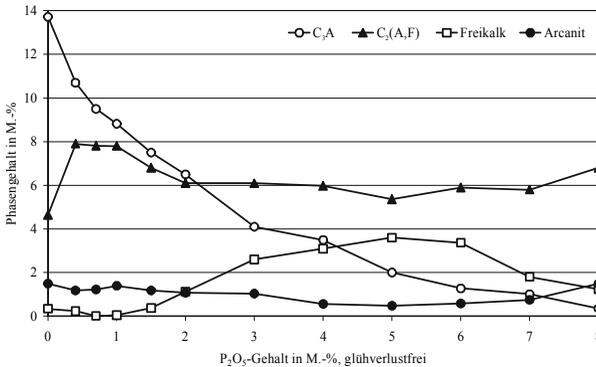


Bild 64: Weiterer Phasenbestand in den Laborklinkern in Abhängigkeit vom Phosphatgehalt
Brenntemperatur 1450°C

Die Auswirkungen steigenden Phosphateintrags in den Klinker auf die Produkteigenschaften wurden an Laborzementen aus Klinkern mit P₂O₅-Gehalten von bis zu 2,0 M.-% ermittelt. Die Frühfestigkeiten sinken bis zu ca. 1,0 M.-% P₂O₅ im Klinker bedingt durch den reduzierten Alit- und C₃A-Gehalt zunächst nur geringfügig und nehmen dann stärker ab. Die 28 Tage-Festigkeiten nehmen

dagegen bis 1,0 M.-% P_2O_5 leicht zu und sinken bis 2,0 M.-% P_2O_5 wieder auf das Ausgangsniveau des phosphatfreien Vergleichzementes (Bild 65).

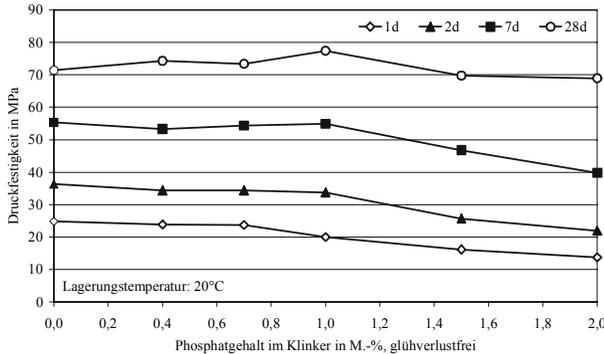


Bild 65: Druckfestigkeiten von Mörteln mit den Zementen LZ P0 bis LZ P2,0;
Kleinprismen (1,5x1,5x6 cm³)
Lagerungs- und Prüftemperatur: 20°C

Bedingt durch den abnehmenden C_3A -Gehalt sinkt der Sulfatbedarf, der benötigt wird, um ein optimales Erstarrungsverhalten sicherzustellen. Bleibt das Sulfatangebot gleich, nehmen die Erstarrungszeiten zunächst zu. Mit weiter abnehmendem C_3A -Gehalt führt dies - bei gleichbleibendem Sulfatangebot - zu einer Übersulfatisierung und der Bildung von Sekundärgips, der die Erstarrungszeiten wiederum verkürzt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass sich die Einbindung des Phosphates in die Klinker weniger auf die primäre Ettringitbildung auswirkt, sondern den Festigkeitsaufbau aufgrund einer verzögerten Bildung von CSH-Phasen behindern kann.

Eine Wechselwirkung mit vier untersuchten Fließmitteln konnte nicht beobachtet werden. Die Auswirkungen auf das Hydratationsverhalten bei Verwendung von Polycarboxylatether waren beispielsweise bei den untersuchten Mischungen sowohl bei 20 als auch bei 8°C nur gering. Allerdings wurden bei 8°C und Verwendung von Calciumligninsulfonat, das aufgrund seines Wirkstoffs verzögernd wirken kann, nur sehr geringe Frühfestigkeiten beobachtet. Dies ist jedoch nicht auf eine Wechselwirkung des Phosphates mit den Fließmitteln, sondern lediglich auf die Addition beider einzelner Einflussfaktoren zurückzuführen.

Die Untersuchungen zeigen, dass sich Phosphatgehalte von bis zu 1,0 M.-% nicht nachteilig auf die Klinker- und Zementeigenschaften auswirken. Hierfür ist jedoch neben der stabilen Prozessführung während des Klinkerbrandes eine ausreichende Kalksättigung erforderlich. Andernfalls kann der Phosphateintrag zu einer überproportionalen Abnahme des Alit-Gehaltes im Klinker mit den entsprechenden Konsequenzen für die Festigkeitsentwicklung führen.

9 Literatur

- 1) Gesetz über das Verbot des Verfütterns, des innergemeinschaftlichen Verbringens und der Ausfuhr bestimmter Futtermittel vom 01.12.2000. BGBl, Teil I, Nr. 52.
- 2) BML, Erstes Orientierungspapier: Verbot des Verfütterns von Tiermehl an landwirtschaftliche Nutztiere, 1.12.2000.
- 3) Bewertung des Einsatzes von Tiermehlen und Tierfetten in Drehofenanlagen der Zementindustrie. Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, Februar 2001.
- 4) Scheuer, A.: Verwertung von Sekundärstoffen in der Zementindustrie. Cement International (2003), Nr. 1, 48-66.
- 5) Puh, M., Douillet, G. : Betriebserfahrungen bei der energetischen Verwertung von Tiermehlen in Zementdrehofenanlagen. VDZ Congress 2002 in Düsseldorf, Process Technology of Cement Manufacturing, 352.
- 6) Doyle, J. J. : Journal of Animal Science 49 (1979), 482-497.
- 7) Tätigkeitsbericht 1975-1978, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, 29.
- 8) Tätigkeitsbericht 1981-1984, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, 25.
- 9) Tätigkeitsbericht 1987-1990, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, 29.
- 10) Tätigkeitsbericht 1993-1996, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, 56.
- 11) Sprung,S., Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung; Schriftenreihe der Zementindustrie H 43 (1982); Verein Deutscher Zementwerke e.V..
- 12) Miller, D. G., Manson, P. W. : Long-time tests of concretes and mortars exposed to sulfate waters. Univ. of Minn. Agri. Expt. Sta. Tech. Bull. 194 (1951), 111.

- 13) Tätigkeitsbericht 1990-1993, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, 95.
- 14) Auswirkungen des Phosphateintrages auf den Betrieb von Drehofenanlagen der Zementindustrie sowie auf die Produkteigenschaften. AIF-Forschungsvorhaben 13416 N, Verein Deutscher Zementwerke e. V., Düsseldorf, in Arbeit.
- 15) Nurse, R. W.: The effect of phosphate on the constitution and hardening of portland cement. *J. Appl. Chem.* 2 (1952), 708-716.
- 16) Nurse, R. W.; Welch, J. H. et Gutt, W.: A new form of tricalcium phosphate. *Nature* 192 (1958), 1230.
- 17) Nurse, R. W.; Welch, J. H. et Gutt, W.: High temperature phase equilibria in the system dicalcium silicate-tricalcium phosphate. *J. Chem. Soc.* 220 (1959), 1077-1083.
- 18) Gutt, W.: High temperature phase equilibria in the system $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ - $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -CaO. *Nature* 197 (1963), 142-143.
- 19) Schlaudt, C. M.: Phase equilibria and cristal chemistry of cement and refractory phases in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Ph. D. Thesis, Pennsylvania State University (1964).
- 20) V'Lkov, V. et Tabakova, N.: The effect of P_2O_5 on clinker formation and the quality of cement. *Stroit. Mat. Silik. Prom.* 9 (1967), 6.
- 21) Fix, W.; Trömel, G. et Heinke, R.: Untersuchung zur Gleichgewichtseinstellung der festen Phasen im System $\text{CaO-2CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-3CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. *Arch. Eisenhuettenw.* 40 (1969), 979-984.
- 22) Salge, H. et Thormann, P. : Über den Einfluss von P_2O_5 auf die Konstitution von Portlandzementklinker. *Zement-Kalk-Gips* 26 (1973) Nr.11, 532-539.
- 23) Guye, F.: Influence du phosphore sur le ciment portland. *Rev. Mater. Constr.* 460 (1954), 7-12.
- 24) Arapova, A. S., Pakhomova, V. I. et Demkina, L. M. : Phosporites increase the strength of portland cement. *Tsement* 35, 1 (1969), 10.

- 25) Bui van Tien ; Butt, Yu. M. et Vorob'eva, M. a. : Action of apatite during the firing of cement clinker. Tr. Mosk. Thim. Teckhnol. Inst. 63 (1969), 165.
- 26) Akatsu, K.; Maeda, K. et Ikeda, I.: The effect of Cr_2O_3 and P_2O_5 on the strength and color of portland cement clinker. Rev. 24th Gen. Meet. Cem. Assoc. Japan, Tokyo, (1970), 20-23.
- 27) Teoreanu, I. et Tran van Huynh: Mineralizing influence of apatite on the formation of portland cement clinker. Rev. Roam. Chim. 15 (1970), 229.
- 28) Welche, J. H. et Gutt, W.: The effect of minor components on the hydraulicity of the calcium silicates. Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cement, Washington, 1 (1960), 59-68.
- 29) Gutt, W.: Manufacture of portland cement from phosphatic raw materials. Proc. 5th Int. Symp. Chem. Cement, Tokyo P. I., (1968), 93-105.
- 30) Timashev, V. V.; Galperina, T. YA.; Bykova, S. N.; Sevostianova, L. I. et Yankov, N. F.: Effect of phosphorus on phase composition and properties of cement produced of high-alkali raw materials. Tsement 45 (1979) 3, 6.
- 31) Li Yanjun; Liu Xiaocun; Zhang Ning: Influence of phosphate on the composition and properties of alite-sulfoaluminate cement. Zement-Kalk-Gips 53 (2000) Nr. 3, 164-166.
- 32) Steinour, H.: Wirkung von Phosphaten im Zementklinker. Zement-Kalk-Gips (1959) Nr.4, 165-168 (aus: Bulletin 85, Dec. 1957, Portland Cement Association, Chicago).
- 33) Dunn, T. H.: Slow setting cement. US Pat. 2233973 und 2233974 (1941).
- 34) Mehta, P. K.; Brady, J. R.: Phosphat – Gips im Rohmehl. Zement – Kalk-Gips (1977), 537 (aus: Cem. Concr. Res. 7 (1977), 537-543).
- 35) Lieber, W. : Wirkung anorganischer Zusätze auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzement. Zement-Kalk-Gips International 26 (1973) Nr. 2, 75.

- 36) Lieber W.: The influence of phosphates on the hydration of portland cement. VI. Intern. Congr. Chem. Cem., Moscow, Sept. 1974, Supplementary Paper, Section II-6, 110, 3-13.
- 37) Luginina, J. G.; Barbanyagre, V. D.; Klassen, V. K.; Klassen, A. N.; Ryabchenko, K. A.; Drugova, D. A.: The effect of phosphorus on cement stone properties. VI. Intern. Congr. Chem. Cem., Moscow, Sept. 1974, Supplementary paper, Section II-6, 109, 3-13.
- 38) Fix, W.; Heymann, H.; Heinke, R.: Subsolidus relations in the system $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3 \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Journ. Amer. Ceram. 52 (1969), 346.
- 39) Simanovskaya, R. E. et Vodzinskaya, Z. V. (1955) « Effect of fluor on the reaction of clinker minerals crystallization and formation in presence of phosphates”, Tsement 21 N° 5, 12.
- 40) Saalfeld, H., Klaska, K. H.: The crystal structure of $6 \text{Ca}_2 \text{SiO}_4 \cdot 1 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Zeitschrift Krist. 155 (1981), 65-73.
- 41) Odler, J., Abdul-Maūla, S.: Einfluss von Mineralisatoren auf das Brennen des Portlandzementklinkers, Teil 1: Kinetik des Prozesses. Zement-Kalk-Gips 33 (1980) Nr. 3, 132-136.
- 42) Fukuda, K., Taguchi, H.: Hydratation of α'_L and β – dicalcium silicates with indential concentration of phosphorus oxide. Cem. Conc. Res. 29 (1999), 503-506.
- 43) Kryzhanovskaya, J. A., Kiryaerva, E. E., Galchinetschaya, Yu. L., Karatanova, G. N.: Additions containing phosphorus and fluorine in cement production. VI. Intern. Congr. Chem. Cem., Moscow, Sep. 1974, Supplementary Paper, Section III-2, 145, 3-13.
- 44) Butt, Y. M., Timashev, V. V.: The mechanism of clinker formation processes and ways of modification of clinker structure. VI. Intern. Congr. Chem. Cem., Moskow, Sep. 1974, Principal paper 4, 3, 28-35.
- 45) Martin, Henri: Influence of Phosphorus in the Raw Materials for Cement Manufacture (1933), 6, 44.
- 46) Hartmann, H. u. Haegermann, H.: Untersuchung der Systeme $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Zement-Kalk-Gips 6 (1953), 81-89.
- 47) Toropov, N. A. u. Borisenko, A. J.: Die Reaktion von Calciumphosphat mit den Klinkermineralien. Tsement 20 (6), (1954), 10-13.

- 48) Toropov, N. A., Borisenko, A. J. u. Shirkova, P. V.: Untersuchung des Systems Tricalciumsilikat-Tricalciumphosphat. Doklady Akad. Nauk. S. S. S. R. 92 (1953), 1015-1018.
- 49) Simanovskaya, R. E. u. Shpunt, S. Y.: Der Einfluß von Calciumphosphat auf den Herstellungsprozeß von Portlandzement. Doklady, Akad. Nauk. S. S. S. R. 101 (1955), 917-920.
- 50) Gutt, W.; Smith, M. A.: The use of phosphogypsum as a raw material in the manufacture of Portland cement. Cem. Technol. 2 (1971) No. 2, 41-50.
- 51) Gutt, W.; Smith, M. A.: The use of phosphogypsum as a raw material in the manufacture of Portland cement. Cem. Technol. 2 (1971) No. 3, 91-93 and 100.
- 52) Gutt, W.; Smith, M. A.: Study on phosphate-Portland cement. 6th Int. Congr. Chem. (In Chinese) (1982) Vol 1, 202-226.
- 53) Tong Xueli, Zhang Xiadong: Effect of phosphate on the mineral composition of Portland cement clinker. Journal of the Chinese Silicate Society 14 (1986) No. 1, 56-62.
- 54) Klaska, R., Baetzner, S., Möller, H., Paul, M., Roppelt, Th.: Auswirkungen von Sekundärbrennstoffen auf die Klinkermineralogie. Cement International (2003) Nr. 4, 88-98.
- 55) Matkovic, B., Carin, V., Gacesa, T., Halle, R.: Reactivity of belite stabilized by $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{OH}$. 7th Intern. Congr. Chem. Cem., Paris 1980, Vol. II Communications, I-189 – I-194.
- 56) Saalfeld, H.: Kristallchemische Untersuchungen im System $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Zeits. Krist. 133 (1971), 396.
- 57) Halicz, L., Nathan, Y.: The influence of P_2O_5 on clinker reactions. Cem. Concr. Res. 14 (1984), 11.
- 58) Schriftenreihe der Zementindustrie Heft 37/1970: „Analysengang für Zemente“.
- 59) ZKG Heft 8, 1973, Seite 5.
- 60) Wolter, A.: Zur Bildung und Stabilität von Tricalciumsilikaten und Aliten, Forschungsberichte des Landes NRW Nr. 3092, 31

Lebenslauf

Stefan Puntke, geboren am 20.09.1965 in Frankfurt am Main

- 1985** Abitur, Friedrich Dessauer Gymnasium, Frankfurt am Main
- 1986-1993** Studium der Technischen Mineralogie an der TH Darmstadt, Abschluss 1993 als Dipl.-Ing.
- 1990/1992** Studium an der Université d'Orléans, Frankreich
Abschluss 1992 mit dem Diplôme d'Etudes Approfondies (DEA)
- 1993-1998** Leiter QS/Labor der Wössinger Zement GmbH, Walzbachtal
- 1998-2000** Projektmanagement bei Lafarge Ciments, Val d'Azergues, Frankreich
- 2000-2004** Leitung der Abteilung Zementchemie des Forschungsinstitutes des Vereins Deutscher Zementwerke e.V., Düsseldorf
- seit 07/2004** Märker Zement GmbH, Harburg