

**Einfluss veränderter Brennbedingungen auf die
Klinkerzwischenphase und die daraus resultierende
Beeinflussung der Hydratation**

**Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät III
Agrar- und Ernährungswissenschaften,
Geowissenschaften und Informatik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Thomas Neumann
Geb. am 16.06.1973 in Dessau

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
2. Prof. Dr. Martin Schneider

Halle/S., 10. Juli 2019

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungen und Begriffe.....	IV
Kurzzusammenfassung	V
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Rohstoffe zur Klinkerherstellung.....	4
2.1.1 Kalkstein	4
2.1.2 Siliciumkomponente	4
2.1.3 Tonkomponente	5
2.1.4 Eisenkomponente	5
2.2 Brennstoffe zur Klinkerherstellung.....	5
2.2.1 Fossile Brennstoffe	5
2.2.2 Sekundäre Brennstoffe.....	7
2.3 Klinkerbrand.....	10
2.3.1 Ofenprozess.....	10
2.3.2 Klinkerkühlung.....	12
2.3.3 Flußmittel und Mineralisatoren	13
2.4 Beeinflussung der Klinkerphasen und deren Hydratation	14
2.4.1 Alit.....	14
2.4.2 Belit	16
2.4.3 Aluminat (Tricalciumaluminat)	17
2.4.4 Ferrit (Calciumaluminatferrit)	20
2.4.5 Nebenphasen.....	24
2.4.6 Schwermetalle und Spurenelemente.....	26
3. Analysen und Methoden.....	30
3.1 Klinkerpräparation	30
3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse	30
3.2.1 Schmelztabletten.....	30
3.2.2 Pulverpresslinge.....	30
3.3 Pulverdiffraktometrie	30
3.4 Klinkerauszüge.....	31
3.4.1 KOH-Saccharose-Auszüge	31
3.4.2 Salicylsäure-Methanol-Auszüge	32
3.4.3 HNO ₃ -Methanol-Auszüge	32
3.5 Korngrößenanalyse	32
3.6 Wärmeflusskalorimetrie.....	32
3.7 Elektronenmikroskopie/ EDX.....	33

3.8	Spezifische Oberfläche mittels N ₂ -BET	34
3.9	Schwermetall- und Spurenelementanalyse	34
4.	Klinkeruntersuchungen.....	35
4.1	Laborklinker.....	35
4.1.1	Herstellung.....	35
4.1.2	Chemisch-mineralogische Untersuchung	36
4.1.3	Elektronenoptische- und EDX-Untersuchung	38
4.1.4	Spezifische Oberfläche mittels N ₂ -BET	41
4.2	Technische Klinkerproben	42
4.2.1	Probenahme und Probenaufbereitung.....	42
4.2.2	Chemisch-mineralogische Untersuchung verschiedener Klinker	43
4.2.3	Chemisch mineralogische Untersuchung von Auszügen	48
4.2.4	Optimierte Phasenanalyse der Klinker K.....	54
4.2.5	Elektronenoptische- und EDX-Untersuchung	55
4.3	Variation der Klinkerkühlung.....	65
5.	Untersuchungen zum Hydratationsverhalten	69
5.1	Herstellung von Laborzementen.....	69
5.2	Laborklinker und daraus hergestellte Zemente.....	70
5.3	Technische Klinkerproben und daraus hergestellte Zemente	71
5.4	Einfluss des Sulfatgehaltes	75
5.5	Einfluss des w/z-Wertes	77
5.6	Einfluss der Klinkerkühlung	78
6.	Prozessdatenanalyse	81
7.	Diskussion.....	88
7.1	Einfluss der Brenntemperatur.....	88
7.2	Einfluss von Brennstoffaschen	90
7.3	Einflüsse auf die frühe Zementhydratation	98
8.	Zusammenfassung.....	102
	Literatur.....	104
	Anhang.....	115
	EDX-Analysen Zwischenphase Laborklinker A	115
	EDX-Analysen Zwischenphase Laborklinker E	116
	EDX-Analysen des Alits – K-Proben	117
	EDX-Analysen des Alits – B- und S-Proben.....	118
	EDX-Analysen des Belits – K-Proben	119
	EDX-Analysen des Belits – B- und S-Proben.....	120
	EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K1	121
	EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K2	122
	EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K3	123
	EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K4	124

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K5	125
EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K6	126
EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K7	127
EDX-Analysen Zwischenphase – Proben B1	128
EDX-Analysen Zwischenphase – Proben B2	129
EDX-Analysen Zwischenphase – Proben B3	130
EDX-Analysen Zwischenphase – Proben S1	131
EDX-Analysen Zwischenphase – Proben S2	132
Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Zemente)	133
Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Zemente)	134
Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Sulfateinfl.)	135
Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Sulfateinfl.)	136
Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Sulfateinfl.)	137
Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Sulfateinfl.)	138
Korrelation zwischen Diff_C ₃ A und Brennstoff	139
Korrelation zwischen Diff_C ₃ A und Brennstoff	140
Korrelation zwischen Diff_C ₃ A und Brennstoff	141
Abbildungsverzeichnis	142
Tabellenverzeichnis	146
Danksagung	148
Eidesstattliche Erklärung	149
Lebenslauf	150

Abkürzungen und Begriffe

A	Al_2O_3
C	CaO
F	Fe_2O_3
H	H_2O
M	MgO
$\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$	Natriumäquivalent
R_2O	Alkalioxid – im Allgemeinen Na_2O und K_2O
S	SiO_2
$\bar{\text{S}}$	SO_3
C-S-H	Calciumsilicathydrat
D_{50}	Mittlere Partikelgröße
D'	Charakteristische Korngröße bzw. Lageparameter nach RRSB-Verteilung
N	Steigungsmaß nach RRSB-Verteilung oder Na_2O
Σ	Summe
mod	modifizierter Rechenansatz nach Bogue
Aluminat	Tricalciumaluminat (eine der vier Hauptklinkerphasen vereinfacht als $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ oder C_3A geschrieben)
c- C_3A	kubisches Aluminat
o- C_3A	orthorhombisches Aluminat
m- C_3A	monoklines Aluminat
Ferrit	Calciumaluminatferrit (eine der vier Hauptklinkerphasen vereinfacht als $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$ oder $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ geschrieben)
Klinker	Portlandzementklinker
Halbhydrat	Calciumsulfat-Halbhydrat
REM	Rasterelektronenmikroskop
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
Zwischenphase	kennzeichnet die Masse um Alit- und Belitkristallite im Klinker, im Wesentlichen Calciumaluminat und Calciumaluminatferrit; tlw. auch als Zwischemasse bezeichnet
BGS	Industrie- und Gewerbeabfälle
w/z-Wert	Masseverhältnis Wasser/Zement
n	Anzahl

Kurzzusammenfassung

In der deutschen Zementindustrie stieg der Anteil sekundärer Brennstoffe in den vergangenen 25 Jahren um über 55% an (bezogen auf den thermischen Energieeintrag). Parallel dazu kann eine Veränderung der Erhärtungscharakteristik deutscher Normzemente beobachtet werden. Die vorliegende Arbeit erklärt den chemisch-mineralogischen Zusammenhang zwischen Brennstoffeinsatz bei der Zementklinkerherstellung einerseits und der Hydratationsbeeinflussung entsprechender Zemente andererseits.

Insbesondere durch aschereiche Brennstoffe, die über Haupt- oder Satellitenbrenneranlagen in den Drehofen eingetragen werden, können Klinker mit heterogenem Mineralphasenbestand entstehen. Während die Zentren großer Klinkergranalien höhere Calcium-, Alkali- und Sulfatkonzentrationen aufweisen, unterliegen die Ränder der großen Klinkergranalien verstärkt dem Einfluss der Brennstoffaschen. Auch kleine Klinkergranalien sind aufgrund des hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses im größeren Umfang von einem Ascheeintrag betroffen.

Der heterogene Ascheeintrag wird im Wesentlichen durch zwei Mechanismen gekennzeichnet. Im ersten Fall werden die Aschen in unveränderter Zusammensetzung direkt in den Klinkergranalien eingeschlossen, ohne an der Klinkerbildung beteiligt zu werden. Die Ascherückstände verbleiben als röntgenamorphe und bezüglich Hydratation inerte Bestandteile im Klinker bzw. im Zement. Statistische Auswertungen von realen Produktionsdaten lassen einen Anstieg des röntgenamorphen Anteils im Klinker erkennen, wenn der Ascheeintrag steigt. Im zweiten Fall können Ascherückstände in bereits gebildete Granalien eindiffundieren. Auf diese Weise wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den Silicaten (Alit und Belit) und der Schmelzphase gestört. Eine hohe Stabilität der Silicate und eine schnelle Klinkerkühlung führen dazu, dass dieses thermodynamische Ungleichgewicht eingefroren wird. Die durch Brennstoffaschen hervorgerufene Calciumverarmung der Schmelzphase bewirkt, dass sich mehr Ferrit und weniger Aluminat bilden als durch eine Bogue-Berechnung angenommen wird. Gleichzeitig steigt das A/F-Verhältnis im Ferrit an. Die beiden beschriebenen Fällen können sich mit unterschiedlicher Wichtung überlagern.

Es muss beachtet werden, dass auch die Sinterzonentemperatur die Calciumkonzentration der Schmelzphase beeinflusst. Hohe Sinterzonentemperaturen begünstigen die Alitbildung derart, dass die Schmelzphase zumindest lokal an Calcium verarmen kann. Auch in diesem Fall bildet sich mehr Ferrit und weniger Aluminat als eine Phasenberechnung basierend auf den Oxidkonzentrationen vermuten lässt. Ein höheres A/F-Verhältnis im Ferrit kompensiert das Überangebot an Aluminium.

Während der Zementhydratation bewirkt die verringerte Menge an Aluminat einen verringerten chemischen Umsatz. Es bildet sich weniger Ettringit und entsprechend weniger Wasser wird chemisch gebunden. Aufgrund des hohen Beitrags des Aluminats an der Wärmefreisetzung eines Zementes, wird die frühe Hydratations- und Festigkeitsentwicklung verringert. Das Ferrit leistet trotz des hohen A/F-Verhältnisses keinen erkennbaren Beitrag zur frühen Hydratationswärmeentwicklung.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Seit der Erfindung des Portlandzementes im Jahr 1824 durch Joseph Aspdin haben sich Herstellverfahren und Eigenschaften der Portlandzemente stetig weiter entwickelt. Die jüngste Vergangenheit kennzeichnet einen zunehmenden Einsatz von alternativen Brennstoffen. Wirtschaftliche aber auch umweltpolitische Überlegungen haben in vielen Ländern und insbesondere auch in Deutschland zu diesem Wandel geführt.

Besonders die klassischen fossilen Energieträger wie Kohle und Erdöl werden zunehmend durch moderne Brennstoffe wie Altreifen, Industrie- und Gewerbeabfälle, aufbereitete Siedlungsabfälle, Klärschlämme oder Tiermehle substituiert. Im Durchschnitt werden innerhalb der deutschen Zementindustrie heute 65% des erforderlichen thermischen Energiebedarfs durch sekundäre Brennstoffe gedeckt (Abbildung 1). Im Gegensatz zu den fossilen Brennstoffen zeichnen sich sekundäre Brennstoffe häufig durch deutlich höhere Aschegehalte aus. Auch die chemische Zusammensetzung der Aschen hat sich durch den Wechsel der Brennstoffe verändert.

In der Vergangenheit unterschied sich die chemische Zusammensetzung eines Ofenmehls kaum von der des gebrannten Klinkers, zumindest wenn von der CO₂-Abscheidung im Ofensystem abgesehen wird. Mit einem zunehmenden Ascheeintrag steigt die Notwendigkeit, dass diese Asche für die Zusammensetzung des Klinkers rechnerisch berücksichtigt wird. Eine konstante Brennstoffversorgung mit einer möglichst gleichmäßigen Brennstoffqualität bildet die Voraussetzung für einen qualitativ hochwertigen und gleichmäßigen Klinker.

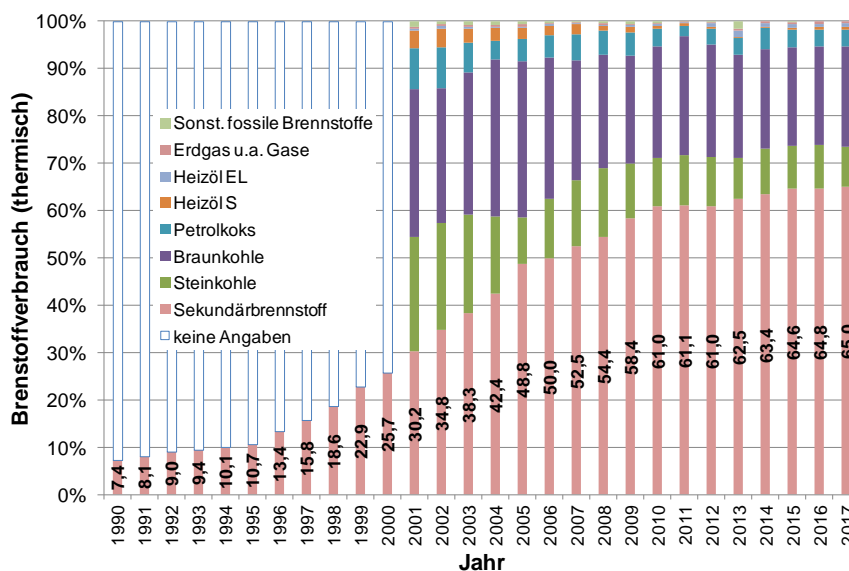


Abbildung 1: Entwicklung des Einsatzes fossiler und sekundärer Brennstoffe in der deutschen Zementindustrie nach VDZ

Allerdings muss auch bei einer optimalen Ersatzbrennstoffversorgung eines Zementwerkes davon ausgegangen werden, dass im Klinker Separationseffekte auftreten können. Insbesondere, wenn Sekundärbrennstoffe über Haupt- oder Satellitenbrennerlanzen zugestellt werden, treffen die entsprechenden Brennstoffaschen auf bereits gebildete Klinkergranalien. Es muss erwartet werden, dass die Klinkerzusammensetzung lokal stark

variieren kann. Gegenüber großen Klinkergranalien unterliegen kleine Klinkergranalien bedingt durch die größere Oberfläche einem verstärkten Ascheeintrag. Umgekehrt werden große Klinkergranalien einer geringeren Beeinflussung durch Brennstoffaschen ausgesetzt.

Neben diesen Änderungen beim Brennstoffeinsatz werden in der jüngeren Vergangenheit auch rohstoffseitig verstärkt Reststoffe eingesetzt. So ersetzen Nebenprodukte aus der Eisen- und Stahlherstellung, Kraftwerksnebenprodukte, Schlacken oder Gießereialtsande zunehmend natürliche Ressourcen. Veränderungen im Schwermetall- und Spurenelementgehalt der Klinker können erwartet werden.

Natürlich muss die Anlagentechnik für den Einsatz alternativer Brenn- und Rohstoffe angepasst werden. Zur Vermeidung innerer Kreisläufe (z. B. Alkali-, Chlor- oder Schwefelkreisläufe) werden moderne Ofenanlagen mit Gas-Bypässen ausgestattet. Moderne Brennerlanzen ermöglichen die Verbrennung verschiedener Brennstoffe gleichzeitig und helfen, durch angepasste Primärluftsteuerung das Ausbrandverhalten zu verbessern. Vorkalzinatoren reduzieren nicht nur den spezifischen Energiebedarf zur Klinkerherstellung, sondern erleichtern vielfach den Einsatz niederkalorischer und aschereicher Brennstoffe.

Einhergehend mit den genannten stofflichen und verfahrenstechnischen Änderungen wird eine deutliche Veränderung der Zement erhärtungscharakteristik beobachtet. So weisen heutige Zemente zu Beginn der Hydratation (< 2d) oft geringere Frühfestigkeiten auf (Möller 2009). Zementhersteller haben auf diese Entwicklung reagiert und die Mahlfineinheit der Zemente erhöht. Auf diese Weise lässt sich zwar die Frühfestigkeit auf einem konstanten Niveau halten, die Endfestigkeit nach 28 Tagen steigt aber an. Die Entwicklung der Zementfestigkeitsklassen im Markt verdeutlicht diese Veränderung. Abbildung 2 zeigt, dass der Anteil der Portlandzemente mit einer Festigkeitsklasse 32,5R in den vergangenen Jahren abgenommen hat. Demgegenüber stieg der Anteil der Zemente der nächst höheren Festigkeitsklasse 42,5N. Auch der Anteil der Portlandzemente der Festigkeitsklassen 42,5R entwickelt sich rückläufig zugunsten der Festigkeitsklassen 52,5N. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der Gesamtanteil der reinen Portlandzemente zugunsten der Portlandkomposit- und Hochofenzemente abgenommen hat. Ein höheres Festigkeitspotenzial der Klinkerkomponente nach 28 Tagen erlaubt höhere Substitutionsraten von Zusatzstoffen, wie Kalksteinmehl, Hüttensandmehl oder Flugasche.

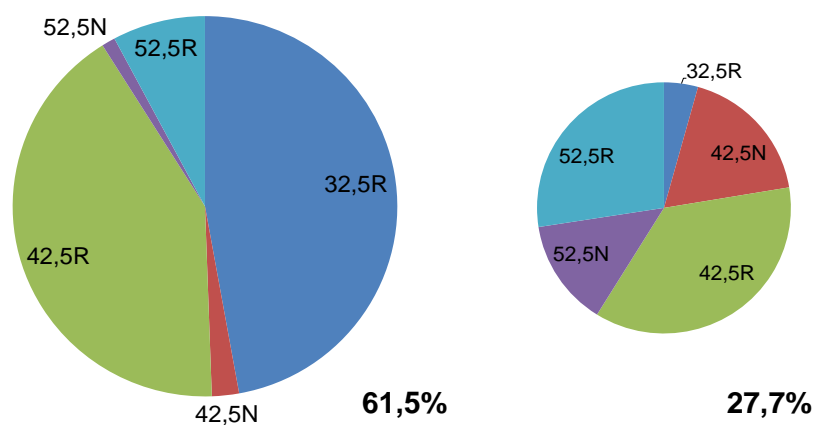


Abbildung 2: Anteil der Portlandzemente (CEM I) im deutschen Binnenmarkt im Jahr 2001 – links und 2017 – rechts sowie Aufteilung in einzelne Festigkeitsklassen (VDZ Zahlen und Daten 2001-2018)

Der vorliegenden Arbeit liegt die Hypothese zugrunde, dass besonders die o. g. Änderungen der Brennstoffsituation den Zementklinker stofflich beeinflussen. Diese stoffliche Beeinflussung führt zur festgestellten Verzögerung der Zementfestigkeitsentwicklung.

Insbesondere durch die Absiebungen technischer Klinkerproben sollen aschereiche Klinkerfraktionen von aschearmen Klinkerfraktionen getrennt werden. Dieses Vorgehen ermöglicht es, den Einfluss der Brennstoffaschen auf die Klinkerchemie und -mineralogie genauer zu untersuchen. Messungen der Hydratationswärmeentwicklung an den verschiedenen Klinkerfraktionen sollen zeigen, wie sich die veränderte Klinkerchemie und -mineralogie auf die Zementhydratation auswirken. Statistische Auswertungen von Prozessdaten aus der Klinkerherstellung sollen die gezogenen Rückschlüsse untermauern.

Neben dem stofflichen Einfluss der Brennstoffaschen wird auch ein Einfluss auf das Temperaturprofil im Ofensystem analysiert. Insbesondere Sinterzonentemperatur und Sinterdauer verändern sich in Abhängigkeit des Ausbrandverhaltens der Brennstoffe. Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Brennstoffe müssen folglich auch diesen Punkt berücksichtigen.

2. Grundlagen

2.1 Rohstoffe zur Klinkerherstellung

2.1.1 Kalkstein

Als Hauptrohstoff kommt in den Zementwerken weltweit Kalkstein zum Einsatz. Die Zusammensetzung des Kalksteins nimmt maßgeblichen Einfluss auf die Zusammensetzung und Eigenschaften daraus hergestellter Klinker. Entsprechend ihrer Entstehung können in Deutschland devonischer Kalk, oberer und unterer Muschelkalk, Jurakalk, Kreidekalk und tertiärer Kalk voneinander unterschieden werden. Neben dem Calciumoxid enthält der Kalkstein einen Teil der für die Klinkerherstellung notwendigen Hauptoxide: SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Mit abnehmendem Calciumcarbonatgehalt untergliedert man Kalk, Kalkmergel, Mergel und Tonmergel. Durch weitere Korrekturstoffe wird die Rohstoffzusammensetzung hinsichtlich des Klinkerbrandes optimiert. In einigen Kalksteinvorkommen liegen die notwendigen Fremdoxide allerdings schon in optimaler Konzentration vor. Auf den Einsatz von Korrekturstoffen kann dann verzichtet werden.

Natürliche Kalksteinvorkommen weisen oft mehr oder weniger ausgeprägte Dolomitbänke auf. Bewusst wird häufig ein Teil des Dolomits dem Rohmaterial zugesetzt. Das auf diese Weise eingetragene Magnesiumoxid wirkt während des Brennprozesses mineralisierend. Außerdem beeinflusst Magnesium als wichtiger Nebenbestandteil die Eigenschaften der Hauptklinkerphasen.

Auch andere im Kalkstein enthaltene Nebenbestandteile bzw. Fremdoxide werden in den Ofen eingetragen und beeinflussen die Eigenschaften der hergestellten Klinker und Zemente. Typische Vertreter sind Quarz, Sulfide und Eisencarbonate. Alkalien gelangen im Wesentlichen durch Tonkomponenten in den Ofen. Zu den alkalihaltigen Verbindungen zählen Feldspäte (Orthoklase und Plagioklase), Glimmer und Tonminerale (Goes 1960). Letztere liegen meist in Form von Muskovit, Illit, Montmorillonit oder Kaolinit vor. Zwar können Ofenlinien mit Gasbypass einen Teil der Alkalien ausschleusen und das Entstehen innerer Kreisläufe unterbinden (Sprung 1982), ein Teil der Alkalien wird aber mit dem Klinker ausgetragen. Dabei liegen die Alkalien entweder als separate Phase z. B. als Alkalisulfat vor oder sie liegen in gelöster Form in den Klinkerhauptphasen (insbesondere im Aluminat) vor.

2.1.2 Siliciumkomponente

Sowohl der verwendete Kalkstein als auch die unten genannte Tonkomponente können bereits einen Großteil des zum Klinkerbrennen erforderlichen Siliciumoxids enthalten. Reicht die Konzentration nicht aus, wird SiO_2 zumeist in Form von Quarzsand zugesetzt. Die SiO_2 -Konzentration der Sande liegt in einem Bereich von 80 bis 99%. Neben organischen Nebenbestandteilen enthalten die Sande geringe Mengen an Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , Mn_2O_3 und bis zu 3% CaO. Alkalien können im Feldspat gebunden bis zu einer Konzentration von 1,5% vorliegen (Sprung 1982).

Vielfach wird Gießereialsand als zusätzliche Siliciumkomponente verwendet. Aufgrund des hohen Anteils organischer Verbindungen kann dieses Material meist nicht als Rohmehlsubstitut eingesetzt werden. Die anhaftende Organik würde im Vorwärmer als VOC

(volatile organic compound) oder als Kohlenmonoxid freigesetzt werden und anschließend über das Abgas in die Atmosphäre emittieren. Gießereialtsande werden deshalb direkt in den Einlaufbereich des Ofens gegeben. Organische Bestandteile verbrennen bei dieser hohen Temperatur vollständig zu Kohlendioxid und Wasser (Oerter 2016).

Auch die Siliciumkomponente kann Einfluss auf die Reaktionskinetik im Ofen nehmen. Während sich Quarz eher unreaktiv verhält, werden amorphe Silicate frühzeitig im Ofen gebunden (Chatterjee 2011).

2.1.3 Tonkomponente

In vielen Zementwerken werden mergelreiche Kalke zur Klinkerherstellung verwendet. In diesen Mergeln können bis zu 20% Al_2O_3 enthalten sein. Darüber hinaus weisen die Mergel oft hohe Konzentrationen an SiO_2 , Fe_2O_3 und K_2O auf. Werden Tone eingesetzt, können diese bis zu 30% Al_2O_3 enthalten, der Gehalt an SiO_2 liegt bei maximal 78%. Der Fe_2O_3 -Gehalt von Ton kann bis zu 15% ausmachen und der Gehalt an Alkalioxid (vorwiegend K_2O) bis zu 5% (Sprung 1982).

2.1.4 Eisenkomponente

Als Eisenkomponente kommen in Zementwerken verschiedene Stoffe zum Einsatz.

- Eisenerz
- Kiesabbrand
- Entstaubungsmaterialien aus Stahlwerken

Teilweise werden auch Flugaschen eingesetzt. Diese enthalten neben Aluminium und Silicium auch Eisen in relevanter Konzentration (VDZ).

Einige eisenhaltige Minerale, wie Chlorit oder Glauconit wirken vorteilhaft auf den Mineralumsatz im Drehofen. Das Eisenoxid liegt in diesen Verbindungen in einer vergleichsweise reaktiven Form vor und setzt sich bei niedrigeren Ofentemperaturen um (Chatterjee 2011).

2.2 Brennstoffe zur Klinkerherstellung

2.2.1 Fossile Brennstoffe

Erdgas:

Während erdgasreiche Nationen diesen Energieträger zur Zementklinkerherstellung im großen Umfang nutzen, spielt Erdgas bei der Klinkerproduktion in Deutschland keine Rolle. Der große Vorteil dieses Brennstoffes ist seine quasi rückstandsfreie Verbrennung (Tabelle 1).

Schwer- und Leichtöl

Bis in die 1970er Jahre wurde Öl als einer der Hauptbrennstoffe auch in der deutschen Zementindustrie eingesetzt. Steigende Rohölpreise verursachten aber einen Wechsel zu Brennstoffen, wie Braun- und Steinkohle. Wie Erdgas verbrennt auch Heizöl im Ofensystem

annähernd rückstandsfrei (Tabelle 1). Der enthaltene Schwefel bindet die im Rohstoff vorhandenen Alkalien zu Alkalisulfat (siehe Kapitel 2.4.5). Geringe Mengen an Heizöl werden auch heute noch eingesetzt. Besonders während der Aufheizphase eines kalten Ofensystems eignet sich Heizöl als Brennstoff.

Tabelle 1: Heizwerte, Aschegehalt und –zusammensetzung von Brennstoffaschen; Mittelwerte bzw. übliche Schwankungsbreite; die Zusammensetzung einzelner Brennstoffe kann erheblich von den dargestellten Werten abweichen

	Heizwert	Aschegehalt	Aschezusammensetzung										
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Cl	
Einheit	MJ/kg	% von trockener Probe	% von Asche										
Erdgas/ Gase	34 ³⁾	0,1 ³⁾											
Heizöl EL	43 ⁷⁾	0,2 ³⁾					2,5 S*						
Heizöl S	41 ⁷⁾	0,2 ³⁾								Na ₂ O+K ₂ O: <0,0153*			
Petrolkoks	29-31 ^{5,7)}	0,2-1 ¹⁵⁾					2-7,5 S*						
Braunkohle	22 ²⁾	2-20 ⁶⁾	2-52 ¹⁾ ***	15-80 ¹⁾ 9 ²⁾	1-23 ¹⁾	1,5 - 22 ¹⁾	1-15 ¹⁾		0,5-11 ¹⁾	0,1 - 2 ¹⁾	0,1-2 ¹⁾	0,03 ²⁾ *	
Steinkohle	26-31 ²⁾	5-15 ²⁾	1 - 10 ⁸⁾	45-50 ⁸⁾	25-30 ⁸⁾	5-15 ⁸⁾	< 2 ⁸⁾		1,7 - 7 ⁸⁾	3 - 4 ⁹⁾ **		0,1-1 ²⁾ *	
Reifen	26-36 ¹⁰⁾	20-76 ¹⁰⁾				17 ¹⁰⁾ -71 ¹¹⁾	2,5-5,5 ¹⁰⁾						
Reifengummi	26 ¹³⁾ -37 ¹⁴⁾	3,1-18,6 ¹⁰⁾	15-39 ¹⁰⁾	33-42 ¹⁰⁾	2,4-4,1 ¹⁰⁾	2,9-6,7 ¹⁰⁾	10-14 ¹⁰⁾	0,3 ¹²⁾	1,1-1,7 ¹⁰⁾	0,7-1,3 ¹⁰⁾	0,3-0,5 ¹⁰⁾	6,6 ¹²⁾	
Altöl	33 ⁵⁾	1 ⁷⁾											
Industrie-/ Gewerbeabfälle	17 - 21 ⁵⁾	13 ⁷⁾	26,1 ¹⁷⁾	27,5 ¹⁷⁾	17,0 ¹⁷⁾	5,0 ¹⁷⁾	2,9 ¹⁷⁾	0,9 ¹⁷⁾	2,1 ¹⁷⁾	1,3 ¹⁷⁾	3,1 ¹⁷⁾	8,8 ¹⁷⁾	
Tiermehl	16-20 ⁴⁾	18,4 - 28,3 ⁴⁾	35 ¹⁰⁾	2,6 ¹⁰⁾	0,13 ¹⁰⁾	0,3 ¹⁰⁾	2,1 ¹⁰⁾	33,9 ¹⁰⁾	1,3 ¹⁰⁾	4,7 ¹⁰⁾	6,0 ¹⁰⁾	3,7 ¹⁰⁾	
aufbereit. Siedlungsabfälle	14 ⁴⁾ -25,7 ⁶⁾	14-15,3 ⁴⁾ 13,6-46,7 ⁶⁾	26-32,1 ⁶⁾	22-31 ¹⁶⁾	7,8-60 ⁶⁾	4,3-6,8 ⁶⁾	0,25-2,5 ⁶⁾					0,8-4,3 ⁶⁾	
Lösungsmittel	24 ⁵⁾	4 ⁷⁾											
Altholz	13 ⁵⁾ -19 ¹⁶⁾	0,3-6 ⁴⁾	0,6-25 ¹⁶⁾	8-79 ¹⁶⁾	0,9-28 ¹⁶⁾	0,9-14,2 ¹⁶⁾	0,5 ¹⁶⁾	0,5 ¹⁶⁾	0,7-9,3 ¹⁶⁾	0,4-10,4 ¹⁶⁾	0,1-6,5 ¹⁶⁾	<4 ⁷⁾	
Klärschlamm (bei 7% Feuchte)	11 ⁷⁾	41 ⁹⁾	19,3 ⁹⁾	25,9 ⁹⁾	9,8 ⁹⁾	14,2 ⁹⁾	3,7 ⁹⁾	16,7 ⁹⁾	2,3 ⁹⁾	1,1 ⁹⁾	0,9 ^{9,10)}	0,12 ⁷⁾	

* ... bezogen auf Brennstoff ** ... Na₂O-Äquivalent *** ... 0,1 - 25% Freikalk

¹⁾ FGSV 2009 ²⁾ VDS 2005 ³⁾ Philipp et al. 1983 ⁴⁾ Larsen 2008 ⁵⁾ Tsakalakis 2007 ⁶⁾ NRW 2005

⁷⁾ Cordes et al. 2011 ⁸⁾ vom Berg et al. 2004 ⁹⁾ Krüger & Adam 2104 ¹⁰⁾ Schmidhals 2001 ¹¹⁾ Fehrenbach et al. 1997

¹²⁾ VDZ 2015 ¹³⁾ Weislehner 1983 ¹⁴⁾ Naredi 1983 ¹⁵⁾ Turnell 2001 ¹⁶⁾ Chowdhury et al. 2015

¹⁷⁾ Brennstoffüberwachung Zementwerk K

Petrolkoks

Bei der Raffinierung von Erdöl fällt als Destillationsrückstand Petrolkoks an. Dieser Brennstoff wird vor der thermischen Verwertung im Zementwerk üblicherweise getrocknet und gemahlen (Turnell 2001). Mit Petrolkoks kann verstärkt Vanadium in den Klinker eingetragen werden (Achterbosch et al. 2005). Wie Erdöl zeichnet sich auch Petrolkoks durch einen sehr niedrigen Ascheanteil aus.

Braunkohle

Von den fossilen Energieträgern besitzt Braunkohle bei der Klinkerherstellung in Deutschland den höchsten Stellenwert (Abbildung 1). Im Gegensatz zu den anderen Brennstoffaschen unterscheiden sich Braunkohleaschen weniger von einer Klinkerzusammensetzung (Tabelle 1). Keine andere Brennstoffasche weist höhere Calciumgehalte auf als Braunkohleasche. Abhängig von der Herkunft kann auch Braunkohle beträchtliche Mengen an Schwefel in den Ofen eintragen.

Steinkohle

Im Vergleich zur Braunkohle zeichnen sich Steinkohlen durch niedrigere Calciumgehalte und höhere Silicium- und Aluminiumgehalte aus (Tabelle 1). Der Alkaligehalt der Steinkohle kann bis zu 4% ($\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$) betragen. Aschereiche Steinkohlen können Aschehüllen um Klinkergranalien verursachen. Diese können bis zu 50µm dick sein und bestehen aus Belit oder kalkärmeren Silicaten. Im Kern entsprechender Granalien liegt oft eine deutlich höhere Calciumkonzentration vor (*Philipp et al. 1983*).

2.2.2 Sekundäre Brennstoffe

Zur wirtschaftlichen Optimierung der Zementklinkerherstellung werden heute verstärkt alternative Brennstoffe eingesetzt. Vielfach wird auch der Terminus "Sekundärbrennstoffe" oder "Ersatzbrennstoffe" verwendet. Dazu zählen im Wesentlichen Reifen, Industrie- und Gewerbeabfälle, Tiermehl, aufbereitete Siedlungsabfälle und Klärschlamm. Diese sekundären Brennstoffe ersetzen zunehmend die früher verwendeten primären bzw. fossilen Brennstoffe wie Kohle, Erdgas oder -öl. Sie leisten somit einen wichtigen Beitrag zur Schonung natürlicher Ressourcen. Einige Sekundärbrennstoffe bestehen darüber hinaus aus biogenen Bestandteilen. Ein Teil des beim Verbrennen entstehenden CO_2 -Gases ist somit regenerativ und klimaunschädlich.

Bedingt durch den zum Teil erheblichen Wassergehalt der Sekundärbrennstoffe steigt der thermische Energiebedarf bei der Klinkerherstellung um bis zu 19% an. Aufgrund der erhöhten Gafracht im Ofensystem verringert sich die Produktionskapazität. Außerdem nimmt Wasserdampf Einfluss auf die Ausbildung von Alkalikreisläufen oder die Ausbildung des Calciumaluminats (*Enders & Haeseli 2011; Taylor 1997 S.31*). Im Vergleich zu den meisten fossilen Brennstoffen variiert die Zusammensetzung sekundärer Brennstoffe deutlich stärker (*Di Matteo & Aufderheide*). Ein gleichmäßiger Ofengang wird dadurch erschwert. Grundlage für eine gut ausgesteuerte Rohmehlzusammensetzung bildet eine genaue Analyse der eingesetzten Brennstoffe bzw. Brennstoffaschen.

Abbildung 3 zeigt, wie sich die eingesetzten Brennstoffmengen von 2005 bis 2017 verändert haben. Es muss betont werden, dass die eingesetzten Brennstoffmengen nicht mit den eingetragenen Aschemengen korrespondieren. So tragen hochkalorische Brennstoffe, z. B. Industrie- und Gewerbeabfälle, auch bei einem hohen Anteil an der Heizenergie nur einen geringen Anteil an Brennstoffasche in den Klinker ein. Niederkalorische Brennstoffe, wie z. B. Klärschlamm, tragen trotz ihres geringen Beitrags zur Gesamtenergie aber erhebliche Aschemengen in den Klinker ein. Nach *Cordes et al. 2011* erreicht der Anteil der Brennstoffasche im Klinker leicht Werte über 2%. Fällt ein Brennstoffstrom aus, müssen Maßnahmen ergriffen werden, die das Fehlen der entsprechenden Asche kompensieren. Dazu eignen sich beispielsweise separate Silos mit einem Rohmehl, das auch ohne Ascheintrag die erforderliche Oxidzusammensetzung des Klinkers aufweist.

Mit einem erhöhten Gesamtanteil der Brennstoffasche im Klinker hat auch der stoffliche Einfluss der Aschen bei der Klinkerbildung zugenommen. Es muss beachtet werden, dass sich alle Sekundärbrennstoffaschen in Bezug auf den Calciumoxidgehalt deutlich von einer Klinkerzusammensetzung unterscheiden (Tabelle 1). Insbesondere die mengenmäßig dominierenden Industrie- und Gewerbeabfälle, die aufbereiteten Siedlungsabfälle und die Klärschlämme zeichnen sich durch niedrige Calciumgehalte aus. Dementsprechend muss der Kalkstandard des Rohmehls nach oben korrigiert werden (*Phillip et al. 1983*).

Reifen

Unter Reifen versteht man gebrauchte Altreifen oder die bei der Reifenherstellung anfallende Ausschussproduktion. Als hochkalorischer Brennstoff werden Reifen üblicherweise im Ganzen oder bei LKW-Reifen zerteilt dem Ofeneinlauf zugestellt. Darüber hinaus können Reifen auch in geschredderter Form über Brennerlanzen in den Ofen gefördert werden. Im Gegensatz zu anderen Sekundärbrennstoffen wurden Reifen schon 1990 in großen Mengen in der deutschen Zementindustrie verwertet (Abbildung 1).

Reifen bestehen zum größten Teil aus Kautschuk. Daneben enthalten Sie eine Reihe von Füllstoffen, textile Gelege und Stahl. Der Stahlanteil liegt bei LKW-Reifen mit bis zu 24% deutlich über dem Stahlanteil von PKW-Reifen mit ca. 12%. Der Stahl wird während der Verbrennung im Ofen zu Eisenoxid (Fe_2O_3) oxidiert. Dieser Anteil wird üblicherweise bei der Rohmehlzusammensetzung berücksichtigt (Fehrenbach 1997). Ein weiterer Bestandteil der Gummimischung ist Zink. Der Zinkanteil eines Reifens kann über 2% ausmachen (Schmidthals 2001). Auch Zink wird während des Klinkerbrandes oxidiert. Das Zinkoxid wirkt im Brenngut als Mineralisator (Knöfel 1978).

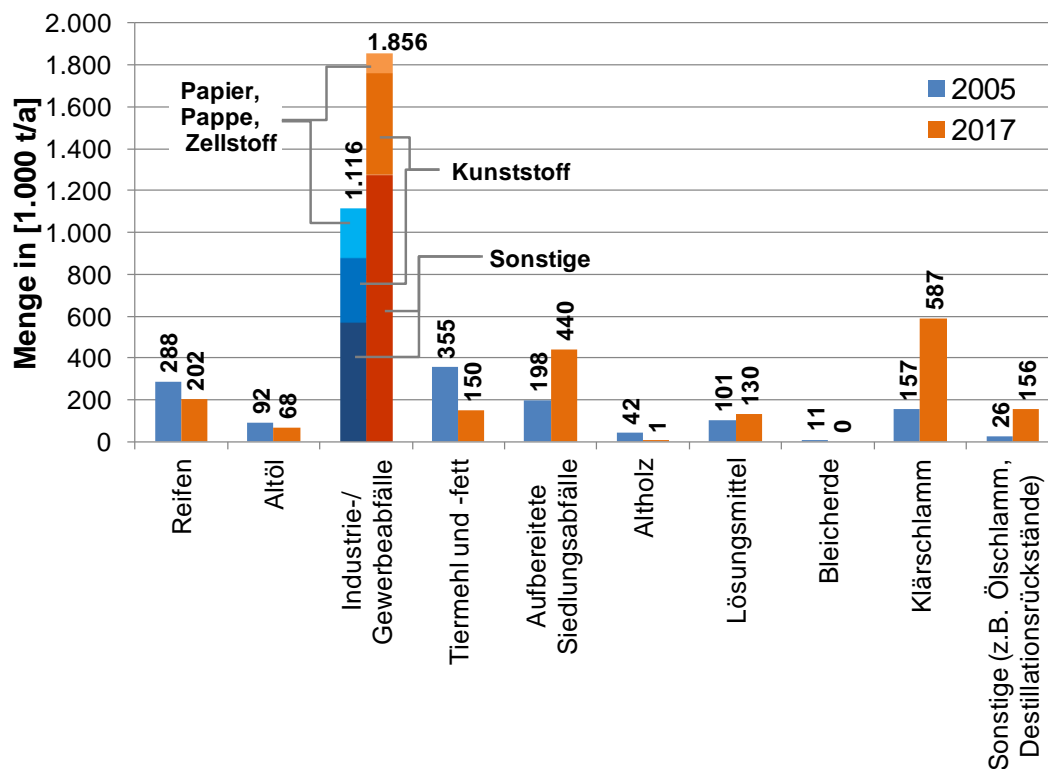


Abbildung 3: Einsatz von Sekundärbrennstoffen im Jahr 2005 im Vergleich zum Jahr 2017 nach VDZ-Mon 2013; VDZ 2018

Industrie- und Gewerbeabfälle sowie aufbereitete Siedlungsabfälle

Von den derzeit in Deutschland verwendeten Sekundärbrennstoffen tragen aufbereitete Industrie- und Gewerbeabfälle am meisten zur Einsparung fossiler Primärbrennstoffe bei. Bei dieser Brennstoffart handelt es sich um einen Mix aus Papier, Pappe, Plastik und Verbundwerkstoffen. Jüngere Erhebungen des VDZ (VDZ 2018) stellen einen abnehmenden Anteil an Papier und Pappe fest (Abbildung 3).

Damit Industrie- und Gewerbeabfälle ein gutes Ausbrandverhalten erreichen, müssen diese Stoffe mit einer maximalen Partikelgröße von 25mm mittels Brennerlanzen in den Ofen

eingetragen werden. Bei einer Partikelgröße $\leq 3\text{mm}$ zünden diese Stoffe ähnlich wie Braunkohlestaub. Große, kompakte Partikel können teilweise unverbrannt in Klinkergranalien eingeschlossen werden und somit lokal reduzierende Bedingungen hervorrufen. Kalzinatoren erleichtern das Verbrennen großer oder kompakter Partikel (Baier 2011).

Aufbereitete Siedlungsabfälle bestehen aus Glas, Metall, Papier, Pappe, Plastik, organischen Abfällen, Holz u. a. (Abbildung 4) Über die Aufbereitungsschritte Siebung, Metallabscheidung, Zerkleinerung und wiederholte Siebung können hochkalorische Fraktionen gewonnen werden. Diese bestehen im Wesentlichen aus Folien, Papier und Pappe (Baier 2006). Es wird geschätzt, dass jährlich 5 Mio. t Kunststoffabfälle in Deutschland anfallen. Der überwiegende Teil davon als Siedlungsabfall. Dieser Kunststoffanteil besteht zu über 50% aus den thermoplastischen Kunststoffen Polyethylen PE (HD und LD), Polypropylen PP und Polyvinylchlorid PVC (VDS). Letzteres trägt verstärkt Chlorid in den Ofen ein. Über Industrie- und Gewerbeabfälle sowie über aufbereitete Siedlungsabfälle können eine Reihe von Schwermetallen und Spurenelementen in den Ofen eingetragen werden (Kapitel 2.4.6).

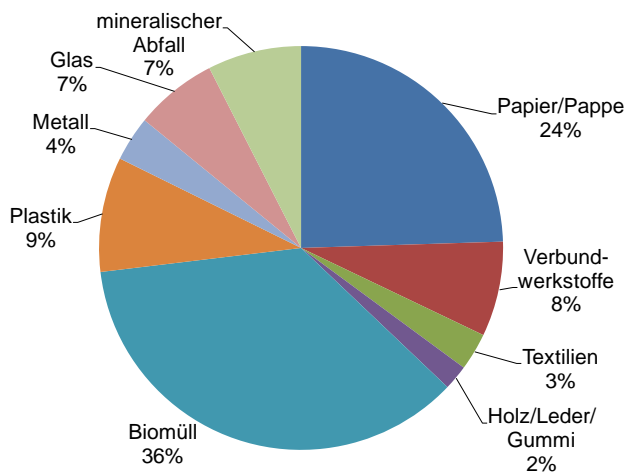


Abbildung 4: Mittlere Zusammensetzung des Siedlungsabfalls verschiedener europäischer Regionen nach Kronberger 2001

Tiermehl

Tiermehl entsteht aus Schlachtereiabfällen bzw. aus nichtverwendeten Tierkadavern. Neben Tiermehl unterscheidet man Knochen- und Blutmehl sowie Tierfett. Zur Herstellung werden die geschredderten Tierbestandteile ($<50\text{mm}$) bei 3bar und einer Temperatur von 133°C für 20min sterilisiert. Anschließend wird das Zwischenprodukt mechanisch auf eine Maximalfeuchte von 5% entwässert und auf einen maximalen Fettgehalt von 12% reduziert. Durch eine Mahlung entsteht Tiermehl mit einer maximalen Teilchengröße von 2mm. Allein in Deutschland können jährlich über 1 Mio. t Tiermehl anfallen. Der Phosphoranteil im Tiermehl korreliert direkt mit dem Knochenanteil und beträgt 1-3% (VDS).

Phosphor stabilisiert beim Klinkerbrand den Belit. Die Alitbildung wird dadurch erschwert. Negative Einflüsse auf die Klinker- bzw. Zementeigenschaften können durch eine feinere Mahlung des Rohmehls und des Tiermehls vermieden werden (Martauz & Strigáč 2015). Neben Phosphor werden durch Tiermehl vor allem Alkalien in den Ofen eingetragen (Tabelle 1).

Altholz

Altholz kann Beschichtungsmaterialien wie Farben, Lacke oder Lasuren enthalten. Gerade Holzschutzmittel enthalten oft erhöhte Konzentrationen von Cu und Zink. Darüber hinaus sind auch die Spurenelemente wie Ag, Cd, Cr, Ni, Pb und Sn häufig vertreten (*Singh & Turner, 2009*). Häufig enthält Altholz mineralische und metallische Störstoffe, einer kontinuierlichen (pneumatischen) Brennstoffförderung in den Ofen entgegen wirken.

Klärschlamm

In Klärwerken fällt Klärschlamm nach dem Durchlaufen der verschiedenen Reinigungsstufen als Rohschlamm mit einem Wasseranteil von ca. 90% an. Dieser Rohschlamm wird entweder direkt entwässert oder in Faulbehältern ausgefault und anschließend entwässert. Neben Zentrifugen kommen dabei Kammerfilterpressen zum Einsatz. Teilweise werden Polymere oder Kalk zur Konditionierung zugesetzt. Der Trockensubstanzgehalt kann maximal 75% erreichen. Höhere Trocknungsgrade lassen sich nur durch eine thermische Trocknung erzielen. Bezogen auf die Trockensubstanz fallen in Deutschland jährlich ca. 2,5 Mio. t Klärschlamm an. Es wird zwischen kommunalen und industriellen Klärschlämmen unterschieden. Im Vergleich zu Kohleaschen weisen Klärschlammaschen einen deutlich niedrigeren Schmelzpunkt auf (*VDS*).

Über Klärschlämme können erhebliche Mengen Phosphor in den Klinker eingetragen werden (Tabelle 1). Die Novellierung der Klärschlammverordnung 2017 verpflichtet große Kläranlagen ab 2029 und kleine Kläranlagen ab 2032 zur Rückgewinnung des Phosphors.

Sonstige Brennstoffe

Neben den o. g. sekundären Brennstoffen existieren eine Reihe weiterer Brennstoffe mit untergeordneter Bedeutung. So werden in einigen Zementwerken Altöle oder lösemittelhaltige Reststoffe verbrannt (*VDZ*). Auch Bleicherde, ein Abfallprodukt aus der Veredelung von Mineral- oder Pflanzenöl oder aus der Stearinherstellung, wird teilweise als Brennstoff eingesetzt. In einigen Ländern wie z.B. Brasilien wird Holzkohle zur Befuerung von Zementöfen verwendet (*Naredi 1983*).

2.3 Klinkerbrand

2.3.1 Ofenprozess

In Deutschland hatten im Jahr 2017 insgesamt 53 Anlagen eine Betriebsgenehmigung zur Klinkerherstellung. Darunter befinden sich 8 Schachtofenanlagen. 99% der gesamten Produktionskapazität fällt auf 45 Anlagen mit Drehöfen. Von diesen 45 Drehofenanlagen werden noch 6 Anlagen mit einem Rostvorwärmer betrieben. Die übrigen 39 Anlagen nutzen Zyklonvorwärmer (*VDZ*).

Insbesondere durch die Entwicklung mehrstufiger Zyklonvorwärmer und Kalzinatoren konnte der thermische Wirkungsgrad der Anlagen verbessert werden. Kalzinatoren besitzen gegenüber einfachen Vorwärmanlagen eine eigene Befuerung. Die dabei freigesetzte Wärmeenergie wird direkt in den Zyklonvorwärmer eingetragen. Die Länge des Drehofens kann dadurch reduziert werden. Außerdem wird die Einbindung von Brennstoffaschen in das Brenngut erleichtert. Auch schwer brennbare, grobstückige Brennstoffe können im Kalzinator eingesetzt werden (*Chatterjee 2011*).

Am Ofenauslauf können moderne Brenner das Ausbrandverhalten der Brennstoffe steuern. Über die Einstellung von Axial- und Drallluft kann die Flammenform und damit das Ausbrandverhalten der Brennstoffe beeinflusst werden. Teilweise werden Brennstoffe auch über Satellitenbrenner dem Ofen zugestellt. Feinkörnige und hinsichtlich Hydratation reaktive Klinkerphasen werden durch kurze heiße Flammen gewonnen. Ein hoher Aufheizgradient und eine kurze Verweildauer des Brennguts in der Sinterzone wirken sich vorteilhaft auf wichtige Klinkereigenschaften aus (*Philipp et al. 1983*). Ähnliches berichtet auch *Ono 1981*. Letztgenannter geht aber davon aus, dass eine lange Sinterdauer die Klinkereigenschaften positiv beeinflusst.

Die Granulation eines Klinkers hängt maßgeblich von der Temperatur der Sinterzone ab. Höhere Sinterzonentemperaturen steigern den Anteil der Schmelzphase. Die Oberflächenspannung der Schmelze wird durch Temperaturänderungen nur geringfügig beeinflusst. Allerdings verändert sich die Viskosität bei Temperaturänderungen sehr deutlich. Ein Anstieg der Sinterzonentemperatur um 100K reduziert die Schmelzphasenviskosität auf ca. ein Zehntel (*Ahluwalla et al. 1992*). Niedrige Schmelzphasenviskositäten wiederum beschleunigen den chemischen Umsatz und fördern die Bildung von Klinkergranalien.

Neben dem Temperaturprofil des Ofens beeinflusst auch die Ofenatmosphäre die Qualität des erzeugten Klinkers. Geringe Sauerstoffkonzentrationen können reduzierende Bedingungen im Klinker hervorrufen. In Folge wird Fe^{3+} zu Fe^{2+} oder im Extremfall zu metallischem Eisen reduziert (*Klauß 2000*). Wenn weniger dreiwertige Eisenionen zur Verfügung stehen, nimmt der Gehalt an Ferrit ab. Dadurch bedingt, wird auch weniger Al_2O_3 in dieser Phase gebunden. Folglich entsteht mehr Aluminat (*Locher et al. 1982; Sieber et al. 1996*). Klinker aus reduzierendem Brand neigen aus diesem Grund zu einem schnellerem Erstarren (*Sylla 1981*). Es muss beachtet werden, dass auch unvollständig verbrannte Rückstände, die im Klinker unter Luftabschluss eingranulieren, lokal reduzierende Bedingungen verursachen können.

Bei reduziert gebrannten Klinkern kann häufig ein Alitzerfall oder eine Alitkorrosion beobachtet werden. Diese Erscheinungen entstehen, wenn zweiwertige Eisenionen im Alit Calciumionen ersetzen. In der sauerstoffreichen Atmosphäre der Vorkühlzone oxidiert Fe^{2+} zu Fe^{3+} und der Alit wird zersetzt. Es entsteht Belit und C_2F (*Woermann 1960; Sieber et al. 1996*). Trotzdem können Zemente aus reduzierenden Bränden die gleichen Zementfestigkeiten erreichen wie Zemente aus oxidierend gebrannten Klinkern (*Klauß 2000*).

Reduzierendes Brennen verstärkt die Aufnahme von Fremdoxiden wie Chrom und teilweise Phosphor in der Zwischenphase. Außerdem können sich einzelne Elemente (z. B. Kupfer) in metallischen Nichtklinkerphasen anreichern (*Shirasaka et al. 1996*).

Durch eine sauerstoffarme Atmosphäre können die im Ofen vorhandenen Sulfate zu Sulfiten oder Sulfiden reduziert werden. Alkalisches gebundene Sulfate zersetzen sich folglich bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Die Alkalien werden infolge dessen von der Schmelzphase und besonders vom Aluminat aufgenommen (*Long 1982*).

Es muss beachtet werden, dass auch unter oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen Eisen von Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert wird. Dabei entsteht Magnetit. Innerhalb dieser Struktur kann ein leichter Ladungsaustausch stattfinden. Diese thermisch bedingte Reduktion ist reversibel (Hämatit \leftrightarrow Magnetit). Im Temperaturbereich von 1450 auf 1250°C wird das gesamte Fe^{2+} wieder zu Fe^{3+} reoxidiert. Eine Verlängerung der Vorkühlzeit führt

demnach zu verbesserten Klinkereigenschaften. Die Kühlgeschwindigkeit nach Verlassen des Kühlers gilt dagegen als irrelevant für die Zementeigenschaften. Wasserdampf kann als Oxidationsmittel die Reoxidation des Fe^{2+} beschleunigen (*Klauß 2000*).

Einen weiteren wichtigen Einfluss auf den Brennprozess üben innere und äußere Kreisläufe aus. Ein Staubkreislauf entsteht, wenn ungebundene Partikel mit dem Gasstrom in Richtung Vorwärmer getragen werden. Es wird geschätzt, dass sich ca. 11% des Feststoffstroms als Staub im inneren Ofenkreislauf bewegt. Auch flüchtige Elemente und Verbindungen bilden durch Verdampfen und Kondensieren innere Kreisläufe. Dazu zählen insbesondere Halogene (inkl. Fluor) und die Sulfate der Elemente Blei, Zink, Nickel, Chrom, Arsen und Cadmium. Auch die unter stark reduzierenden Bedingungen gebildeten Sulfide verdampfen im Ofen. Ein äußerer Kreislauf entsteht, wenn kondensatbelastete Filterstäube mit dem Ofenmehl wieder in den Ofen eingetragen werden z. B. Quecksilber oder Thallium (*Sprung 1982; Kirchartz 1994*).

Die flüchtigen Chlor- und Schwefelverbindungen können im Ofensystem und insbesondere im Vorwärmer Ansätze bilden. Dadurch können Störungen des Brennprozesses verursacht werden. Zur Vermeidung der Ansatzbildung sind viele Öfen mit einem Gasbypass ausgestattet. Dabei wird im Bereich des Ofeneinlaufs ein Teil des Ofengases ausgeschleust. Durch Kühlung dieses Gases werden die flüchtigen Salzfrachten kondensiert und gemeinsam mit dem enthaltenen Heißmehl über Filter abgeschieden (*Goes 1960; Sprung 1982*). Insbesondere sekundäre Brennstoffe erhöhen häufig die Chlorfracht im Ofen. Aus diesem Grund sind Anlagen mit einem hohen Sekundärbrennstoffanteil fast immer mit einem Gasbypass ausgestattet.

2.3.2 Klinkerkühlung

Nach der Sinterzone durchläuft der Klinker die sogenannte Vorkühlzone und fällt nach dem Austragen aus dem Drehofen auf den Kühler. Sowohl in der Vorkühlzone des Drehofens als auch im Klinkerkühler erfolgt die Wärmerekuperation. Dabei wird die Wärme des Klinkers auf die entgegen strömende Sekundärluft übertragen. Ein schnelles Kühlen des Klinkers stabilisiert die Klinkerphasen. Eine Auflösung des Alits oder eine Umwandlung von β - zu γ - C_2S , wird somit vermieden.

Während Autoren wie *Ono 1981* und *Philipp et al. 1983* davon ausgehen, dass sich eine schnelle Vorkühlung positiv auf die Klinkereigenschaften auswirkt, kommt *Böhm 2011* zu einem anderen Ergebnis. Demnach werden hohe Früh- und Endfestigkeiten von Zementen dann erreicht, wenn entsprechende Klinker einer langsamen Vorkühlung unterzogen werden. Nach *Hoening & Sylla 1998* kommt es bei langsamer Vorkühlung insbesondere bei aluminiumreichen Klinkern zu einem verstärkten Fremdioneneinbau im Alit. Das führt zu einer Verringerung der Alitreaktivität und zu einer Reduzierung der 28d-Druckfestigkeit entsprechender Zemente. Nach 2d war allerdings kaum ein Einfluss zu beobachten (*Hoening & Sylla 1998*).

Folgende Einflüsse können die Zersetzung des Alits begünstigen:

- Spurenelemente im Alit
- Feuchtigkeit der Sekundärluft (Kühlerluft)
- Sulfatschmelzen wie Alkalisulfate

Nach *Mohan & Glasser 1977* dominiert insbesondere der letzte Punkt eine mögliche Alitzersetzung. Darüber hinaus kann auch eine calciumarme Schmelzphase beim Abkühlen des Klinkers (unabhängig von der Kühlgeschwindigkeit) zu einer Phasenwandlung von Alit zu Belit führen. Es entstehen Belitsäume an den Korngrenzen der Alite oder unregelmäßig geformte Belite in der Zwischenphase (*Hoenig & Sylla 1998*).

Je schneller ein Klinker abkühlt, desto weniger kristallin liegt die Zwischenphase vor. *Knöfel & Spohn 1969* stellen eine glasartige Zwischenphase an Proben fest, die in Wasser abgeschreckt wurden. Auch andere Autoren berichten von glasartigen Zwischenphasen (*Scheuer 1988*) oder röntgenamorphen Phasen in Höhe einiger Prozent (*Regourd & Guinier 1974*), wenn Klinker schnell gekühlt wurden.

Schnelles Kühlen und insbesondere ein Abschrecken in Wasser vermindert die Reaktivität des Aluminats. Dadurch werden die Erstarrungszeiten entsprechender Zemente deutlich verlängert. Gleichzeitig zeigen in Wasser abgeschreckte oder sehr schnell gekühlte Klinker im Zement deutlich niedrigere Frühfestigkeiten (*Miyazawa & Tomita 1968; Sylla 1975; Ono 1981*).

Nakano et al. 2008 führen den Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf einen rein geometrischen Zusammenhang zurück. Je schneller der Klinker gekühlt wird, desto kleiner werden die Aluminat- und Ferritkristallite. Bei Wasserkontakt wird das reaktivere Aluminat infolge dessen vom umliegenden reaktionsträgen Ferrit bzw. dessen Hydratationsprodukten abgeschirmt.

Bei technischen Klinkern wird ein Abschrecken in Wasser nur bei Weißzementklinkern durchgeführt. Allerdings hat das Abschrecken in diesem Fall den Zweck, zweiwertige Eisenionen zu stabilisieren. Eine Oxidation des im Klinker enthaltenen Eisens würde nämlich zu einem gelben Farbstich entsprechender Zemente führen. Bei günstiger Rohstoffsituation können Weißzementklinker auch mit Luft gekühlt werden. Technische Grauzementklinker werden stets mit Luft gekühlt und enthalten im Normalfall keine glasigen Bestandteile.

Bei Grauzementklinkern entstehen durch schnelles Kühlen häufig Klinkergranalien mit hell gefärbten Kernen. Diese Hellfärbung wird nicht, wie oft vermutet, durch reduzierende Bedingungen während des Klinkerbrennens verursacht, sondern durch die fehlende Reoxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} beim Klinkerkühlen. (Wie oben beschrieben wird auch unter oxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen Fe^{3+} zu Fe^{2+} reduziert.) Typische Hinweise für reduzierende Brennbedingungen, wie eine Alitkorrosion, fehlen bei diesen Klinkern. Entsprechende Granalien sind häufig so dicht, dass das enthaltene Sulfat im Ofen nicht verdampft, sondern im Kern verbleibt. Dieses Sulfat wird in Belit, Alit und Ferrit gebunden. Aufgrund der höheren Kühlgeschwindigkeit am Rand der Granalien verbleibt ein größerer Eisenanteil im Aluminat. Im Kern zeigt die Zwischenphase eine gröbere Textur (*Scrivener & Taylor 1995*).

2.3.3 Flußmittel und Mineralisatoren

Während Flußmittel die Schmelztemperatur verringern, beschleunigen Mineralisatoren die Alitbildung. Beide Varianten können die Viskosität der Schmelze verändern. Eine eindeutige Zuordnung in eine der beiden Kategorien ist nicht immer möglich (*Sprung 1982*). Vielfach wird Calciumfluorid als Mineralisator bei der Klinkerherstellung zugegeben. Fluoride können die Dissoziationstemperatur des Calciumcarbonats um bis zu 120K reduzieren. Die Bildung

des Alits kann bereits ab 1200°C erfolgen (*Odler & Abdul-Maula 1980*). Auch Al_2O_3 , B_2O_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, FeS , CdO , NaNO_3 , NaCl , CaCl_2 reduzieren die Dissoziationstemperatur des Calciumcarbonats (*Butt & Timashev 1974*).

Durch die Reduzierung der Schmelzphasenviskosität wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Ionen erhöht und der chemische Umsatz insbesondere zur Alitbildung beschleunigt. Neben Calciumfluorid zeigt Calciumchlorid in diesem Zusammenhang die stärkste Wirkung. In alkalireichen Schmelzen dominiert die Diffusionsgeschwindigkeit der Calciumionen die Bildungsgeschwindigkeit des Alits. Die Viskosität der Schmelze ist direkt proportional zur Menge der basischen Oxide und umgekehrt proportional zur Menge der sauren Oxide. Kalium- und Natriumoxid wirken demnach viskositätserhöhend und Sulfate viskositätsverringend. Bei Alkalisulfaten dominiert der Einfluss des Sulfates. Die Viskosität der Schmelze wird verringert. Außerdem bewirken Magnesium-, Eisen und Mangan ein Absinken der Schmelzphasenviskosität. Besonders wirksam im Sinne einer Viskositätsverringering sind die Elemente, deren Verhältnis aus elektrischer Ladungsstärke zu Ionenradius besonders groß ist (*Butt & Timashev 1974; Timashev 1974*).

Neben der Viskositätsveränderung verursachen viele Oxide eine Änderung der Oberflächenspannung. Die Größe der Klinkergranalien korreliert direkt mit der Oberflächenspannung der Schmelze und indirekt mit der Viskosität der Schmelze. Eine hohe Oberflächenspannung und eine niedrige Viskosität führen demnach zu großen Klinkergranalien (*Ahluwala et al. 1992*). Einträge von Kaliumoxid, Schwefel, Chlor und/oder Fluor reduzieren die Oberflächenspannung und führen zu kleineren Klinkergranalien (*Timashev 1974*).

Gemäß einer SINTEF-Studie (*Engelsen 2007*), kommen unter praktischen Gesichtspunkten neben Fluor- nur Zink- und Kupferverbindungen als Mineralisator in Betracht. Andere gut mineralisierende Schwermetalle (z. B. Chrom) bergen immer ein Gesundheits- und Umweltrisiko, wenn sie in erhöhter Konzentration im Zement vorliegen.

2.4 Beeinflussung der Klinkerphasen und deren Hydratation

2.4.1 Alit

Ein hoher Alitgehalt des Klinkers bildet die Grundlage für hohe Früh- und Endfestigkeiten der hergestellten Zemente. Dabei kann Alit in unterschiedlichen Modifikationen sowie mit unterschiedlichen Fremdoxideinbauten vorliegen. Je schneller die Temperatur im Ofen ansteigt, desto mehr steigt die Übersättigung der Schmelze in Bezug auf Alit. Es entstehen viele kleine Kristalle mit hohen Fremdoxidgehalten. Eine langsame Erwärmung des Rohmaterials begünstigt Kristallwachstum anstelle von Keimbildung. Die Alite werden größer und sind weniger verunreinigt (*Ono 1981; Maki & Goto 1982*). Durch höhere Sinterzonentemperaturen nimmt die Konzentration der Fremdionen ab (*Maki et al. 1991*) und es wird überstöchiometrisch CaO in die Alitstruktur eingebaut (*Toropov 1962*). Art und Konzentration der Fremdoxide bestimmen, welche Modifikationen im Klinker vorliegen. Von den verschiedenen Alit-Polymorphen werden in technischen Klinkern nur die M_I und M_{III} -Modifikation detektiert. Während Aluminium, Schwefel und Eisen M_I stabilisieren, führen

hohe Magnesiumgehalte zu M_{III} . Oberhalb von 1,5% MgO im Alit entsteht ausschließlich M_{III} (*Maki & Goto 1982; Maki & Kato 1982*).

Magnesium wird bevorzugt in Alit eingebaut. Bis zu 2% MgO werden im Klinker komplett gelöst, ohne das Periklas ausfällt (*Kristmann 1978*). Bis zu 2,1% MgO können im Alit eingebaut werden. Für Aluminium liegt die Einbaugrenze bei 1,0% Al_2O_3 . Ein maximaler Fremdoxidgehalt des einen Elementes reduziert die Aufnahmefähigkeit des anderen Elementes (*Woermann et al. 1963*).

Während nach *Maki et al. 1991* Aluminium und Eisen unabhängig in der Alitstruktur eingebaut werden, vermuten *Hall & Scrivener 1998* einen gekoppelten Austauschmechanismus. Demnach substituiert $4Al^{3+} \rightarrow 3Si^{4+}$ und zum Ladungsausgleich $2Fe^{3+} \rightarrow 3Ca^{2+}$. Nach *Tran et al. 2011* kann Eisen oktaedrisch koordinierte Calciumpositionen im Alitgitter einnehmen. Wie bereits oben berichtet, können insbesondere zweiwertige Eisenionen Calciumpositionen im Alit substituieren (Kapitel 2.3.1). Außerdem wird vermutet, dass Sulfationen Silicationen im C_3S -Gitter ersetzen können (*Dunstetter et al. 2006*).

Nach *Skibsted et al. 4/2013* führt Calciumfluorid im Brenngut zu einer bevorzugten Fluorid-Aufnahme im Alit. Fluoridionen substituieren dabei vor allem die Sauerstoff-Zwischengitterpositionen. Zum Ladungsausgleich werden gleichzeitig Al^{3+} -Ionen anstelle von Si^{4+} -Ionen in das Kristallgitter eingebaut. Es findet folglich ein gekoppelter Austauschmechanismus $F^- + Al^{3+} \rightarrow O^{2-} + Si^{4+}$ statt. Ein verstärkter Einbau von Eisen in die Alitstruktur durch den Einfluss von Fluor kann nicht festgestellt werden (*Tran et al. 2011*). Im Belit liegen ausschließlich kovalente Sauerstoffbindungen vor, weshalb hier kein Fluoreinbau in die Struktur erfolgt.

Während der Hydratation bildet Alit Calciumsilicathydrat (C-S-H) und Calciumhydroxid. Das Ansteifen und die Festigkeitsentwicklung setzt eine heterogene C-S-H-Keimbildung voraus. Diese Keimbildung wird durch die Calciumkonzentration der Lösung dominiert (*Garrault-Gauffinet & Nonat 1999*).

Während eine Magnesiumsubstitution im Alit kaum einen Einfluss auf dessen Reaktionskinetik ausübt, führt eine Aluminiumsubstitution in den ersten 15h zu einer beschleunigten Alitbildung. Ein Eiseneinbau in Alit verringert die Wärmeentwicklung der Hauptreaktion. Die Gesamtwärmefreisetzung nach 7d übersteigt aber die des undotierten Alits. Ein kombinierter Einbau von Aluminium und Eisen verzögert die Alitreaktivität mehr als eine reine Eisensubstitution (*Stephan & Plank 2007; Huang et al. 2015*). Fluoriddotierter Alit zeichnet sich durch eine langsamere Anfangshydratation aus. Durch den gleichzeitigen Einbau von Schwefel kann dieser Effekt aber kompensiert werden. Demgegenüber führt ein gleichzeitiger Einbau von Fluorid und Eisen zu einer weiteren Verringerung der Anfangsreaktivität (*Qing 1997*).

Ren et al. 2015 untersuchten den Einfluss verschiedener Alkalidotierungen (Li, Na, K) des Alits auf dessen Hydratationskinetik. Insbesondere die initiale Hydratationswärme steigt in allen Fällen, in denen Alkaliionen im Alit gelöst vorliegen. Dagegen wird die Wärmeentwicklung im Bereich der Hauptreaktion teilweise verringert.

Die im Alit gelösten Fremdoxide können während der Hydratation teilweise in geringer Konzentration in die C-S-H-Struktur eingebaut werden. Insbesondere Aluminium kann innerhalb des C-S-H Siliciumpositionen einnehmen (*Girão et al. 2007*). Für eine Tobermoritstruktur wurde nachgewiesen, dass Aluminium innerhalb der Dreierkette

bevorzugt die Brückentetraeder besetzt. Der Ladungsausgleich erfolgt über H^+ , Na^+ , Ca^{2+} oder Aluminiumionen mit höherer Koordinationsstufe in der Zwischenschicht. Insbesondere bei höheren $Ca/(Si+Al)$ -Verhältnissen wird Al bevorzugt als Q_2 -Polyeder eingebaut (*Sun et al. 2006*).

Das in den silicatischen Phasen enthaltene Aluminium kann auch zu einer eigenständigen Hydratphase reagieren. So detektieren *Andersen et al. 2006* neben den bekannten Calcium-Aluminat-Hydraten AFt und AFm ein weiteres Aluminat-Hydrat. Diese Phase wird als "Third aluminate hydrate" bzw. als TAH bezeichnet. Es handelt sich dabei um ein sulfatfreies amorphes oder stark gestörtes Aluminiumhydroxid oder Calcium-Aluminat-Hydrat.

Neben den im Alit gelösten Fremdoxiden beeinflussen auch in Wasser gelöste Ionen die Alithydratation. So können Aluminiumionen auf den Alitoberflächen kovalent über Si-O-Al-Bindungen fixiert werden. Dadurch wird der weitere Umsatz von Alit verzögert. Der Alitumsatz verhält sich umgekehrt proportional zur Aluminiumkonzentration der Lösung (*Nicoleau et al. 2014; Le Saoût et al. 2013*). Im Gegensatz dazu haben Eisenionen keine verzögernde Wirkung auf Alit. Eisen fällt sehr schnell als Hydroxid. Dabei wird von einer Zunahme der C-S-H-Permeabilität um die Alitpartikel ausgegangen (*Perez & Sorrentino 2007*).

Im Wasser vorhandene Alkalien beschleunigen die Alithydratation zu frühen Zeiten. Mit steigendem Alkaligehalt steigt die 2d-Festigkeit an. Umgekehrt verringert sich die 28d-Festigkeit mit steigender Alkalikonzentration (*Gebauer & Kristmann 1979*).

2.4.2 Belit

Belit trägt aufgrund seiner langsamen Hydratation kaum zur Frühfestigkeitsentwicklung eines Portlandzementes bei. Nach Monaten und Jahren kann allerdings auch Belit einen nicht unerheblichen Beitrag zur Festigkeit eines Zementes leisten. Mit 250J/g ist der Anteil des Belits an der Gesamtwärmefreisetzung eines Zementes gering (*Stark & Wicht 2000*).

Die verschiedenen Modifikationen des Belits sind mit Ausnahme des γ - C_2S hydraulisch aktiv und bilden mit Wasser C-S-H-Phasen. Durch Kalium wird die α' -Modifikation des Belits stabilisiert (*Morsli et al. 2007*). Natrium kann die α - und α' -Modifikation stabilisieren. Steigende Natriumgehalte fördern den Einbau weiterer Fremdoxide in das Belitgitter. Auch Phosphor stabilisiert die Hochtemperaturmodifikationen des Belits. Hinsichtlich ihrer Hydratationswärmeentwicklung unterscheiden sich die Polymorphe kaum (*Stark & Müller 1989; Müller et al. 2003; Gotti et al. 2007*).

Im Zusammenhang mit mikroskopischen Untersuchungen wird häufig zwischen Primär-Sekundär- und Tertiärbeliten unterschieden. Demnach gelten die Belite, die sich zuerst im Ofen bilden als Primärbelite. Resorbiert die Schmelzphase in der Vorkühlzone Calciumionen entstehen um die Alitkristallite häufig Korrosionssäume aus kleinen Belitkristalliten. Im Extremfall können Alitkristallite komplett zu Belit gewandelt werden. Es entsteht pseudomorpher Belit oder dendritisch geformter Belit. Diese Spezies werden als Sekundärbelite bezeichnet. Belite die aus der Schmelze auskristallisieren nennt man Tertiärbelite (*Pöllmann 2002*).

Je mehr Schwefel in den Ofen eingetragen wird, desto mehr SO_3 wird von den silicatischen Phasen aufgenommen. Grundsätzlich wird im Belit mehr Schwefel gebunden als im Alit. Der

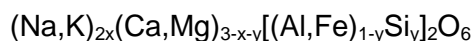
Einbau von Schwefel erhöht das Zellvolumen des Belits. Mit steigendem Sulfatgehalt wird mehr Eisen und insbesondere auch mehr Aluminium in die silicatischen Phasen eingebaut. Entsprechend nimmt das Verhältnis C_3A/C_4AF mit steigendem Sulfatgehalt im Klinker ab. Schwefel und Aluminium können im Belit Siliciumpositionen besetzen (*Herfort et al. 1997; Gotti et al. 2007*). Auch der Alkalieintrag in die Silicate nimmt mit zunehmendem Alkaligehalt des Klinkers zu, allerdings nur, wenn die Alkalien nicht als Sulfat gebunden werden (*Saada & Seidel 1990; Herfort et al. 1997*).

Anhand der Belitfarbe (im Durchlicht) kann auf die Kühlgeschwindigkeit geschlossen werden. Bei schnell gekühltem Klinker erscheinen die Belitkristalle weiß und hell - ein Hinweis auf hohe Zementfestigkeiten. Mit abnehmender Kühlgeschwindigkeit verschiebt sich die Belitfarbe ins Gelbe bis hin zum bernsteinfarbenen Belit. Eine lange Brenndauer verringert in Beliten innere Spannungszustände und erhöht die Kristallitgröße. Die hydraulische Reaktivität wird dadurch vermindert (*Ono 1981; Lu & Tan 1997*).

2.4.3 Aluminat (Tricalciumaluminat)

Tricalciumaluminat bildet gemeinsam mit dem Calciumaluminatferrit die Zwischenphase zwischen den Silicaten Alit und Belit. Die Zwischenphase liegt beim Klinkerbrennen zusammen mit einem Teil des Silicats in geschmolzener Form vor. In der Sinterzone des Drehofens gewährleistet die Schmelzphase den Transport von Ionen, insbesondere von Calcium und Silicium zur Bildung von Calciumsilicaten. Beim Abkühlen des Klinkers kristallisieren aus der Schmelze Calciumaluminat und Calciumaluminatferrit.

Reines C_3A liegt in kubischer Form vor (*Mondal & Jeffery 1975*). Nach *Fukada et al. 2003* kann das Calcium im Aluminat durch Magnesium, Natrium, Kalium und Silicium substituiert werden. Eisen ersetzt Aluminium. Damit ergibt sich eine Formel:



Mit steigendem Alkalieinbau in das Aluminat verändert sich das Kristallgitter. Ab 2,0% Na_2O entsteht neben der kubischen auch eine orthorhombische C_3A Modifikation (*Plank et al. 2006*). Maximal können 4,3% Na_2O im orthorhombischen C_3A gebunden werden. Bei noch höheren Alkaligehalten kann monoklines C_3A entstehen. Die Einbaugrenze liegt bei NC_8A_3 , was einem Na_2O -Gehalt von 7,6% entsprechen würde. Allerdings können Alkaligehalte in dieser Größenordnung nur bei gleichzeitigem Einbau von SiO_2 erreicht werden (*Maki 1973*). Häufig wird auch ein steigender Eisengehalt beobachtet, wenn der Alkaligehalt des Aluminats ansteigt. Steigende Alkaligehalte führen folglich zu höheren Aluminatkonzentrationen im Klinker. Durch den Einbau von Eisen im Aluminat verringert sich außerdem der Gehalt an Ferrit im Klinker (*Costa & Marchi 2003; Gotti et al. 2007*).

Im Drehofen nehmen Alkalien Einfluss auf die Aluminatbildung. Mit steigendem Alkaligehalt sinkt die Kristallisationstemperatur des C_3A (*Hahn & Glasser 1980*). Alkaligehalte über 0,3% R_2O im Klinker verlangsamen aber die Calciumabsorption durch die Bildung alkalisubstituierter Silicate und Aluminate (*Butt & Timashev 1974*). Hohe Alkaligehalte fördern die Bildung von sog. Proto- C_3A , das gegenüber den kubischen und orthorhombischen Polymorphen eine geringere Kristallinität aufweist. Außerdem können durch sehr schnelles Abkühlen bis zu 20% SiO_2 und 17% Fe_2O_3 im Aluminat eingebaut werden. Auch technische Klinker enthalten meist unterkühlte Aluminatschmelzen mit deutlich

höheren SiO₂- und Fe₂O₃-Substitutionen, als unter Gleichgewichtsbedingungen während des Abkühlens zu erwarten wären (Lee et al. 1982). Nach Boikova et al. 1980 beträgt der maximale MgO-Gehalt im Aluminat 2,1%.

Neben dem für Portlandzementklinker üblichen Tricalciumaluminat (C₃A) existiert eine Reihe weiterer hydraulisch aktiver Calciumaluminat. Tonerdezemente enthalten meist Monocalciumaluminat (CA) und teilweise Mayenit (C₁₂A₇). Letzteres kann auch in Portlandzementklinkern enthalten sein, wenn beispielsweise Feuerfestmaterial ausgetragen wird. Mayenit zeigt gegenüber Wasser eine sehr hohe Reaktivität und bildet bei Anwesenheit von Sulfat Ettringit (Touzo & Andreani 2014).

Die Reaktion des C₃A mit Wasser erfolgt unter Anwesenheit einer löslichen Calciumsulfatquelle z.B. Gips in folgenden Schritten (Taylor 1997):



Zunächst setzt sich das anfangs reagierende C₃A bei Sulfatüberschuss zu Ettringit um (Gleichung [1]). Wird das Sulfat im Laufe der Hydratation verbraucht, bildet sich Monosulfat (Gleichung [2]). Sinkt die Sulfatkonzentration der Lösung weiter ab, entstehen sulfatfreie Monophasen (Gleichung [3]).

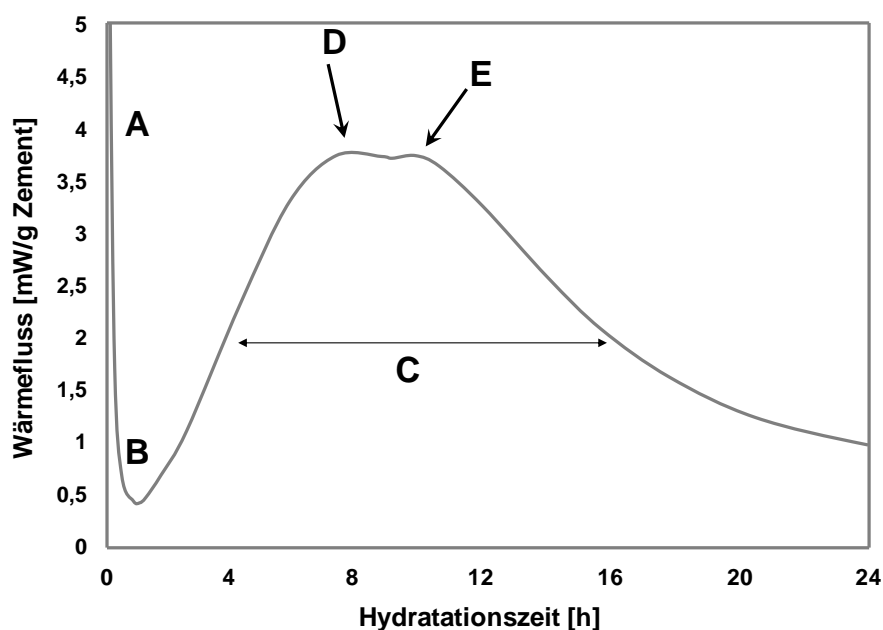


Abbildung 5: Frühe Zementhydratation mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie nach Sandberg et al. 2015. (A) initiale Wärmeentwicklung - Anfangsreaktion; (B) dormante Periode; (C) Haupthydratationspeak – Erhärtung des Zements mit dem Maximum (D) und dem Sulfatabbaupunkt (E)

Anhand der Wärmeflusskalorimetrie eines Portlandzementes lassen sich die einzelnen Schritte der Aluminhydratation sowie der Alithydratation erfassen (Abbildung 5). Während der initialen Wärmeentwicklung (A) wird ein Teil des Aluminats zu Ettringit umgesetzt (Gleichung [1]). Auch amorphe Aluminathydrate können entstehen (Scrivener & Pratt 1984; Sakai et al. 2002). Daneben gehen auch die anderen Klinkerphasen sowie Freikalk mit

Wasser eine stark exotherme Reaktion ein. Während der Hauptreaktion (C) wird vor allem Alit zu C-S-H umgesetzt. Das Aluminat und amorphe Precursor werden weiter zu Ettringit umgesetzt. Nach dem Aufbrauchen des Calciumsulfats steigt der Aluminatumsatz nochmals an (E). Es werden verstärkt Monophasen gebildet (Gleichung [2]). Nach weiterem Absinken der Sulfatkonzentration der Porenlösung bilden sich bevorzugt sulfatfreie Monophasen (Gleichung [3]) (Sandberg et al. 2015).

Im Vergleich zu Klinkermehlen wird bei Portlandzementen durch Zugabe von Calciumsulfat der frühe C_3A -Umsatz reduziert. Löslichkeit und Menge des Calciumsulfats müssen auf die C_3A -Reaktivität abgestimmt werden. Insbesondere durch leicht lösliches Halbhydrat kann das freigesetzte Aluminat zu Ettringit gebunden werden. Allerdings können zu hohe Halbhydratgehalte zur Sekundärgipsbildung führen und sogenanntes "Falsches Erstarren" verursachen (Locher et al. 1982). Reicht dagegen die zugesetzte Menge an Calciumsulfat oder dessen Löslichkeit nicht aus, um mit dem in den ersten Stunden umgesetzten C_3A Ettringit zu bilden, steigt der C_3A -Umsatz an. Gemäß Gleichung [2] und [3] entstehen Monophasen (AFm). Gegenüber Ettringit besitzen Monophasen ein höheres Löslichkeitsprodukt. Die Aluminiumkonzentration der Porenlösung steigt an. Diese Aluminiumionen können die Alit-Oberflächen inhibieren (Kapitel 2.4.1). Die silicatische Teilreaktion wird dadurch verzögert (Stephan & Wistuba 2005; Pourchet et al. 2009; Quennoz & Scrivener 2013).

Aufgrund der hohen Wasserbindung beeinflusst C_3A sowohl das Erstarrungsverhalten, als auch die Frühfestigkeit eines Zementes. Mit steigendem C_3A -Gehalt verkürzt sich die Erstarrungszeit und die Frühfestigkeit ($\leq 2d$) steigt an (Schmitt-Henco 1973).

Einige Autoren berichten, dass die Reaktion von Aluminat zu Ettringit in zwei Schritten erfolgt. Dabei wird um das unhydratisierte Aluminat eine Gelschicht beobachtet (Scrivener & Pratt 1984). Auch Sakai et al. 2002 berichten von einer Gelschicht mit der Zusammensetzung $C_3A \cdot mCaSO_4 \cdot nCaO \cdot xH_2O$. Bei niedrigen m-Werten steigt der C_3A Umsatz abrupt an. Die Reaktionsgeschwindigkeit des C_3A wird folglich von der Ausbildung der Gelschicht dominiert. Ettringit bildet sich erst in einem zweiten Schritt aus der Gelschicht. Christensen et al. 1986 stellen fest, dass auch bei der Hydratation von Mayenit vor dem Ettringit ein metastabiler Precursor entsteht.

Werden anstelle von Sulfationen organische Additive z. B. Polycarboxylatether in die Gelschicht eingebaut, erhöht sich der anfängliche C_3A -Umsatz. Pöllmann & Stöber 1997 untersuchten die Zementhydratation sowie die Hydratation von Calciumaluminaten (CA und C_3A) bei Anwesenheit organischer Additive auf der Basis von aliphatischen und aromatischen Sulfonaten und auf der Basis von Carboxylaten. Als Hydratationsprodukte konnten amorphe oder semikristalline organische Calcium-Aluminat-Hydrate ausgemacht werden.

Nach Uchikawa et al. 1985 vermindern Alkalieinbauten die hydraulische Reaktivität von C_3A . So stabilisiert Natrium die Al-O-Bindung der Struktur (Beixing & Xiuji 1999). Stephan & Wistuba 2005 stellen fest, dass durch die Na-Dotierung der Aluminatumsatz verzögert wird. Dagegen steigt der Aluminatumsatz bei Na-Dotierung unter Zusatz von Calciumsulfat in den ersten 2h an. Eine Kaliumdotierung führt unabhängig von Calciumsulfat zu einer starken Beschleunigung des C_3A -Umsatzes unmittelbar nach Wasserzugabe (Stephan & Wistuba 2006). Parallel dazu verkürzen sich die Erstarrungszeiten entsprechender Zemente (Locher et al. 1982). Auch Richartz 1986 berichtet von einer beschleunigten Hydratation

kaliumdotierten Aluminats. Gerade bei hohen Kaliumgehalten des Rohmehls sollte auf einen ausreichenden Sulfatisierungsgrad (60-70%) des Klinkers geachtet werden. Das Kalium liegt dann überwiegend als Sulfat vor und wird nur in geringem Umfang im Aluminat eingebaut. Dadurch kann eine ausreichende Offenzeit des entsprechenden Zementes gewährleistet werden. Im weiteren Hydratationsverlauf wirken Alkalien eher verzögernd (*Plank et al. 2006*).

Siliciumsubstitutionen im Aluminat verzögern die Anfangsreaktion mit Wasser im Zeitraum <2h. Im weiteren Hydratationsverlauf reagiert siliciumsubstituiertes Aluminat aber schneller als reines Aluminat. Dieser Effekt ist bei 1% SiO₂ am stärksten ausgeprägt (*Stephan & Wistuba 2006*).

Ein Eiseneinbau in das Aluminat führt grundsätzlich zu einer verzögerten Wärmefreisetzung bei der Hydratation. Gegenüber dem reinen Aluminat verzögert sich die Hydratation proportional zum Eisengehalt (Abbildung 6). Dieser Einfluss kann sowohl bei Abwesenheit als auch bei Anwesenheit von Calciumsulfat festgestellt werden. Ähnlich wie Eisen kann auch eine Magnesiumdotierung die Aluminatreaktivität deutlich reduzieren (*Stephan & Wistuba 2006*).

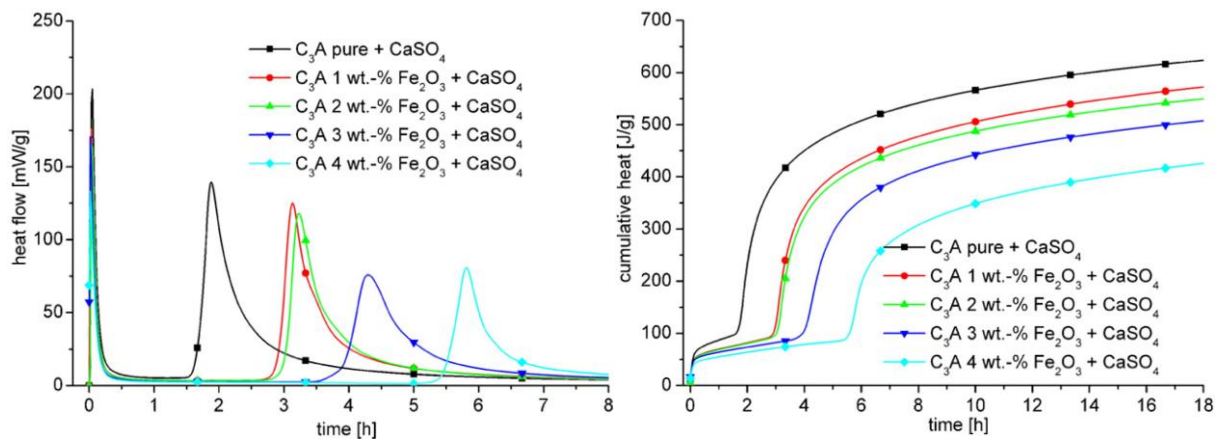


Abbildung 6: Wärmefluss (links) und Hydrationswärmeentwicklung (rechts) von eisendotiertem C₃A im Vergleich zu reinem C₃A unter Einfluss von Calciumsulfat (nach *Stephan & Wistuba 2006*)

2.4.4 Ferrit (Calciumaluminatferrit)

Calciumaluminatferrit C₄A_xF_{2-x} bildet im Bereich 0 ≤ x ≤ 1,4 eine homogene Mischungsreihe. Während ursprünglich nur der Vertreter mit x = 1 als Brownmillerit bezeichnet wurde, verwendet man diesen Namen heute häufig für die komplette Mischkristallreihe. Der aluminiumreichste Vertreter wird in der Literatur mit Werten von 1,33 ≤ x ≤ 1,5 angegeben (*Guirado et al. 1996*). Ferrit weist ein orthorhombisches Kristallgitter auf. Bis x ≤ 0,4 kristallisiert Ferrit in der Raumgruppe Pnma. Oberhalb davon kommt es bis x ≤ 0,6 zum Übergang in die Raumgruppe Ibm2.

Im Brownmillerit wechseln sich über Sauerstoff vernetzte Oktaederlagen mit Tetraederketten ab (Abbildung 7). Die Calciumionen sind von jeweils 7 Sauerstoffionen umgeben. Während Eisenionen bevorzugt die Oktaederpositionen einnehmen, besetzen Aluminiumionen in der Brownmilleritstruktur bevorzugt die Tetraederplätze (*Colville & Geller 1971*). Wenn mit steigendem A/F-Verhältnis Aluminiumionen die Oktaederpositionen substituieren, kommt es zu einer deutlichen Beeinflussung der Gitterparameter (*Guirado et al. 1996; Redhammer et*

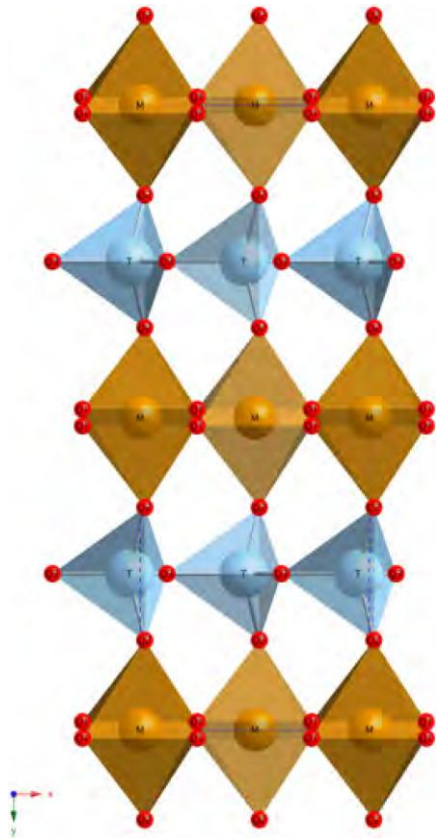


Abbildung 7: Struktur von $C_4A_xF_{2-x}$ mit $x = 1,078$; aus Stöber 2011

al. 2004). Die maximale Aluminiumkonzentration wird erreicht, wenn alle Tetraederpositionen und die Hälfte der Oktaederpositionen durch Aluminiumionen besetzt sind (Guirado et al. 1996; Stöber, Prokhnenko et al. 2014).

Nach Hornain 1973 spiegelt sich das A/F-Verhältnis eines Klinkers im A/F-Verhältnis des Ferrits wider. Die Anwesenheit von Freikalk begrenzt den x-Wert aber nach oben. Die übliche Schwankungsbreite des A/F-Verhältnisses im $C_4A_xF_{2-x}$ in technischen Klinkern liegt im Bereich $0,8 \leq x \leq 1,2$ (Kristmann 1978). Klinker für sulfatwiderstandsfähige Zemente können auch kleinere x-Werte aufweisen (Yanwei & Nanru 1991). Bei calciumarmen Schmelzen bzw. bei Abwesenheit von Freikalk kann das A/F-Verhältnis im $C_4A_xF_{2-x}$ auch höhere Werte mit $x > 1,2$ annehmen. Klaska et al. 2003 stellen fest, dass auch bei einem Wechsel von fossilen Brennstoffen auf aschereiche Sekundärbrennstoffe das A/F-Verhältnis im Ferrit ansteigt. Gleichzeitig nimmt auch der Gesamtgehalt des Ferrits zu.

Neben dem o. g. Einfluss des A/F-Verhältnisses auf die Gitterparameter des Ferrits beeinflusst auch die Kühlgeschwindigkeit die Gitterparameter (Ono & Nagashima 1974). Demnach bewirkt ein schnelles Kühlen einen Anstieg des Gitterparameters c bis zu

Werten von $5,55\text{\AA}$. Im Vergleich dazu weisen langsam gekühlten Klinkern maximale c-Werten von $5,45\text{\AA}$ auf. Der b-Wert sinkt mit zunehmender Kühlgeschwindigkeit.

Bereits im Kapitel 2.3.2 wurde ausgeführt, dass bei hoher Abkühlgeschwindigkeit die Zwischenmasse amorph oder teilamorph erstarrt. Auch hohe Fremdoxidgehalte können zu einer verringerten Kristallinität der Brownmilleritstruktur führen (Boikova 1986).

Beim Abkühlen von Tonerdezementen zeigen sich innerhalb von Ferriten häufig Zonierungen. Aufgrund der erhöhten Schmelztemperatur kristallisieren eisenreiche Ferrite zuerst. Die Schmelze verarmt an Eisen und das A/F-Verhältnis der restlichen Schmelze nimmt zu. Auf diese Weise kann das A/F-Verhältnis vom Zentrum eines Ferritkristallits bis zum Rand ansteigen (Fukada et al. 2004). Untersuchungen von Maultzsch & Scholze 1973 legen nahe, dass diese Ergebnisse teilweise auch auf Portlandzementklinker übertragen werden können.

Magnesium wird als Fremdoxid sowohl im Alit als auch im Ferrit eingebaut (Hornain 1973; Uchikawa et al. 1985). Der Magnesiumgehalt des Ferrits korreliert direkt mit dem Magnesiumgehalt des Klinkers (Hall & Scrivener 1998). Bis zu 5% MgO können in der Zwischenphase komplett gelöst werden (Swayze 1946). Untersuchungen von Kristmann 1978 weisen bis zu 6% MgO in der Zwischenphase technischer Klinker nach. Die meisten der untersuchten Klinker enthalten jedoch nur 0,5 bis 3,5% MgO in der Zwischenphase. Nach Maki et al. 1995 beträgt der maximale MgO-Gehalt im Ferrit nur 2%.

Als weitere wichtige Fremdoxide sind im Ferrit Silicium und Titan vertreten. Die gemittelte Ferritzusammensetzung ergibt bei einem Klinker aus einem Naßprozess die Summenformel $\text{Ca}_2 \text{Al Fe}_{0,6} \text{Mg}_{0,2} \text{Si}_{0,15} \text{Ti}_{0,05} \text{O}_5$. Die Fremdionen besetzen bevorzugt die Tetraeder- und Oktaederpositionen. Calcium wird kaum substituiert. Während Magnesium bevorzugt oktaedrisch koordinierte Positionen substituiert, besetzt Silicium bevorzugt tetraedrisch koordinierte Gitterplätze. *Harrison et al. 1985* berichten von einem gekoppelten Austauschmechanismus $\text{Mg}^{2+} + \text{Si}^{4+} (\text{Ti}^{4+}) \rightarrow \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$. Dagegen stellen *Maki et al. 1995* einen unabhängigen Austausch von MgO und SiO_2 im Ferrit fest.

Yanwei & Nanru 1991 finden vor allem in eisenreichen Klinkern höhere Substitutionsraten von Aluminium durch Silicium ($3\text{Si}^{4+} \rightarrow 4\text{Al}^{3+}$). Im Vergleich zur Al-O-Bindungslänge ist die Si-O-Bindungslänge kürzer. Dadurch entstehen innerhalb des Kristalls Vakanzen. Die in Brownmilleriten zickzackförmig laufenden Tetraederkette entlang der b-Achse wird geglättet und die Symmetrie erhöht.

Auch Mangan wird bevorzugt im Ferrit gelöst. Manganionen substituieren dabei das Eisen in den Oktaederpositionen. Die dadurch hervorgerufene Gitterstörung führt zu einer Reaktivitätserhöhung des Ferrits (*Stöber, Prokhnenko et al. 2014*).

Werden oktaedrisch koordinierte Fremdionen im Kristallgitter eingebaut, müssen Eisenionen verstärkt in die Tetraederpositionen ausweichen. Die dadurch bedingte Veränderung der Elektronenverteilung führt zu einer veränderten Absorption des sichtbaren Lichts. Die braune Farbe von reinem Brownmillerit weicht einer dunkelgrauen Farbe (*Malveiro et al. 2007*). Die Substitution von Al^{3+} und Fe^{3+} durch bivalente Ionen ($\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$) im Ferrit führt außerdem zu Sauerstofffehlstellen im Kristall. Auch daraus resultiert eine veränderte Elektronenverteilung und eine gelb-braune-Färbung wird verhindert. Dafür entsteht die typische Graufärbung von Portlandzementklinkern (*Ichikawa & Komukai 1992*).

Nach *Swayze 1946* können sich bis zu 6,9% SiO_2 in einer Schmelze entsprechend $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ mit $x=0,67$ lösen (Abbildung 8). Durch den Zusatz von Na_2O kann der SiO_2 -Gehalt der Schmelze weiter gesteigert werden.

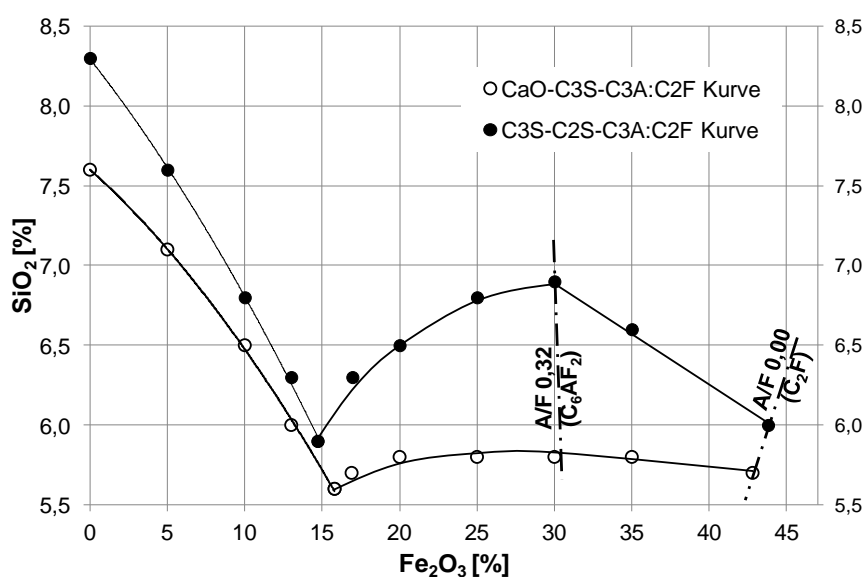


Abbildung 8: SiO_2 -Gehalt der Schmelze entlang der Phasengrenzen $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ bzw. $\text{C}_3\text{S}-\text{C}_2\text{S}-\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ des quarternären Systems $\text{CaO}-\text{C}_{12}\text{A}_7-\text{C}_2\text{F}-\text{C}_2\text{S}$ modifiziert mit 5% MgO nach *Swayze 1946*

In Bezug auf technische Klinker wird die Frage nach der maximalen SiO_2 -Konzentration sehr kontrovers beantwortet. Mittels Elektronenstrahlmikroanalysen lassen sich an verschiedenen Klinkern teilweise bis zu 6% Silicium in der Zwischenphase und im Ferrit detektieren (*Kristmann 1978; Hall & Scrivener 1998; Ifka et al. 2014*). *Boikova et al. 1985* finden bis zu 7% SiO_2 . Dagegen stellen *Hornain 1973* sowie *Yamaguchi & Takagi 1968* für Ferrit maximale SiO_2 -Gehalte von 4% fest. Nach *Neubauer et al. 1996* fällt das gelöste SiO_2 im Ferrit beim Abkühlen als feinverteilter Belit aus. Auch in der eutektischen Phase von Tonerdezementen können diese tertiären Belite detektiert werden (*Fukada et al. 2004; Touzo & Andreani 2014*).

Grundsätzlich reagiert $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ mit Wasser analog zu C_3A . Bei Anwesenheit von Calciumsulfat bildet sich Ettringit. C_3A zeigt gegenüber $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ eine höhere Reaktivität (*Scrivener & Pratt 1984; Bernhardt et al. 2010*). Ausfällungen von Eisenhydroxid auf der Partikeloberfläche werden für die im Vergleich zum Aluminat langsamere Hydratation verantwortlich gemacht (*Harrisson 2017*). Steigende Ferritgehalte reduzieren die Früh- und Endfestigkeit entsprechender Zemente (*Vargas Muñoz et al. 1994*).

Reagiert $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ mit Wasser unter Zusatz von Gips, Calciumhydroxid und Calcit, treten zwei Hydratationsmaxima auf. Das erste Maximum entsteht durch einen beschleunigten Abbau des $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ wenn die Sulfatkonzentration unter den Stabilitätsbereich von Ettringit sinkt. Als Reaktionsprodukt entsteht dann Monosulfat. Das zweite Maximum setzt ein, wenn die Sulfatkonzentration auch für eine Monosulfatbildung nicht mehr ausreicht. Es bildet sich dann Calciumaluminathydrat und der $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ -Umsatz beschleunigt sich erneut. Neben Calciumsulfat wird bei Hydratation des Ferrits $\text{Ca}(\text{OH})_2$ verbraucht (*Ectors et al. 2013*).

Insbesondere das Auftreten des zweiten Hydratationsmaximums wird durch den Gehalt an Sulfatträger definiert. Je mehr Calciumsulfat als Gips zugegeben wird, desto später tritt das zweite Maximum auf. Auch eine geringere spezifische Oberfläche des Ferrits bewirkt ein späteres Maximum. Außerdem lässt sich dieses zweite Maximum durch den Wassergehalt beeinflussen. Ein niedriges Wasser/Feststoff-Verhältnis führt zu einem zeitlich nach vorn verschobenen Maximum (*De Keyser & Tenoutasse 1974*). Bei einem hohen A/F-Verhältnis ($x \geq 1,17$) wird kein zweites Hydratationsmaximum detektiert. Die Umwandlung von Ettringit zu Monophase erfolgt stark beschleunigt unmittelbar nach der Anfangsreaktion (*Neubauer et al. 2003*).

In zahlreichen Publikationen wird der enge Zusammenhang zwischen dem A/F-Verhältnis im Ferrit und seiner hydraulischen Reaktivität festgestellt. Demnach steigt die Reaktivität mit steigendem A/F-Verhältnis an (*Swayze 1946; De Keyser & Tenoutasse 1974; Negro & Stafferi 1979, Uchikawa et al. 1985*). Nach *Boikova et al. 1992* verhalten sich die Ferrite mit hohem Fremdoxidgehalt gegenüber Wasser reaktiver. Im Gegensatz dazu finden *Jupe et al. 2001* für reine Ferrite eine höhere Reaktivität als für fremdoxiddotierte Varianten. *Stephan et al. 2003* zeigen, dass durch den Einbau von Chrom die Reaktivität von Ferrit drastisch reduziert wird. Blei, Nickel und Zink haben bei gleicher Konzentration keinen oder nur einen geringen Einfluss.

Mangan-Brownmillerit zeigt bei der Reaktion mit Wasser innerhalb der ersten 24h eine höhere Wärmefreisetzung als Eisen-Brownmillerit. Diese stärkere Wärmefreisetzung wird unabhängig vom Calciumsulfatzusatz beobachtet (*Puertas et al. 1993*). Auch die Oxidationsstufe des Mangans beeinflusst die Reaktivität entsprechender Brownmillerite (*Stöber, Pöllmann et al. 2014*).

Bei der sulfatfreien Hydratation von $C_4A_xF_{2-x}$ bilden sich eisensubstituierte Calcium-Aluminat-Hydrate des Typs C_3AH_6 . Bei hohen A/F-Verhältnissen bilden sich verstärkt hexagonale Calcium-Aluminat-Hydrate (Neubauer et al. 2003; Raab & Pöllmann 2011). Christensen et al. 1986 finden beim Ansatz von Ferrit mit Deuterium kaum eisensubstituierte Calcium-Aluminat-Deuterate. Rose et al. 2006 detektieren bei der Hydratation von Ferrit mit Kalkzusatz eisensubstituierten Hydrogranat (C_3AH_6) sowie amorphes FeOOH. Fe-Monophasen sind dagegen nicht nachweisbar. Dilnesa et al. 2014 berichten von metastabilen Ferrihydraten, die sich neben dem bekannten eisenhaltigen Ettringit und Monosulfat für wenige Stunden bilden. Langfristig wird Eisen im Silicium-Hydrogranat akkumuliert. Zusätzlich bildet sich Eisenhydroxid als Reaktionsprodukt bzw. Eisenoxid bei hohen Temperaturen (Taylor 1997).

Moeschner et al. 2007 weisen die Stabilität von Fe-Ettringit, Fe-Monosulfat und Fe-Monocarbonat nach. Für Ettringit wird eine homogene Mischungsreihe zwischen Al-Ettringit und Fe-Ettringit angenommen. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf reale Zementssysteme steht indes aus.

Anders als bei C_3A und Mayenit, die bei der Hydratation zunächst amorphe metastabile Zwischenprodukte bilden, lassen sich amorphe Zwischenprodukte bei der Hydratation von Ferrit nicht ausmachen (Christensen et al. 1986).

Untersuchungen von Raab & Pöllmann 2011 kommen zu dem Schluss, dass die spezifische Oberfläche die Reaktivität des $C_4A_xF_{2-x}$ erheblich beeinflusst. An Proben, die über einen Sol-Gel-Prozess synthetisiert wurden, konnte gezeigt werden, dass selbst das reaktionsträge C_2F innerhalb weniger Minuten eine maximale Hydratationswärmentwicklung erreicht, wenn die spezifische Oberfläche nur ausreichend hoch ist. Im konkreten Fall wurde bei einer Synthesetemperatur von 700°C eine spezifische Oberfläche von ca. 20.000cm²/g (nach Blaine) erreicht. Grundsätzlich entsteht bei der Synthese erst eisenreicher Ferrit, bevor bei höheren Temperaturen Aluminium in diese Phase eingebaut wird (Raab & Pöllmann 2010).

2.4.5 Nebenphasen

Alkalisalze-, Halogenide und Sulfate

Unter den Bedingungen eines Drehofens entwickeln die über Roh- und Brennstoffe eingetragenen Alkalien einen hohen Dampfdruck. In Kombination mit Halogeniden oder Sulfaten bilden sich entsprechende Alkalisalze. Darüber hinaus können sich mit Magnesium oder Calcium Doppelsalze wie z. B. Langbeinite bilden. Ab einer Konzentration von ca. 1% (bezogen auf R_2SO_4) liegen diese Salze als separate Phase vor. Im Drehofen zeichnen sich Salzschnmelzen durch geringere Viskositäten und Oberflächenspannungen aus. Sie lösen Calciumoxid- und Magnesiumoxid und tragen zur Bildung der silicatischen Phasen bei. Fluorierte Salzschnmelzen wirken als Mineralisator besonders effektiv (Timashev 1974; Osokin & Potapova 2003). Oberhalb der für die Klinkermineralisation optimalen Temperatur reduzieren Alkalien die Calciumlöslichkeit und die Mineralisation nimmt ab. Der Gehalt an Freikalk steigt proportional zur Menge der Alkalisalze. Kalium wirkt diesbezüglich stärker als Natrium (Butt & Timashev 1974). Bei Abwesenheit von Sulfat werden die Alkalien vorzugsweise im Aluminat gebunden (Kapitel 2.4.3).

Kalium zeigt im Klinker eine deutlich höhere Affinität gegenüber Sulfat als Natrium. So entspricht das K/Na-Verhältnis der alkalisch gebundenen Sulfate etwa dem Doppelten des

im Klinker vorliegenden K/Na-Verhältnisses (*Pollitt & Brown 1968*). Bei hohen Sulfatgehalten (Sulfatisierungsgraden über 100%) entsteht im Klinker CaSO_4 . Dieses Calciumsulfat liegt fein verteilt in der Zwischenphase vor (*Dreizler et al. 1985*). Zur optimalen Festigkeitsentwicklung sollte ein Sulfatisierungsgrad $>100\%$ vermieden werden (*Strunge et al. 1985*). Grundsätzlich bewirken Alkalien eine Erhöhung der Frühfestigkeit und ein Absinken der 28d-Festigkeit. Sehr hohe Kaliumkonzentrationen können im Frischbeton zu einer Syngenitbildung führen und die Verarbeitbarkeit einschränken (*Richartz 1986*).

In Klinkergranalien mit hell gefärbten Kernen wird ein deutlicher Unterschied der chemischen Zusammensetzung zwischen dem Kern und dem grau gefärbten Rand beobachtet. Nach *Johansen et al. 1993* zeigt sich, dass die Kerne in Bezug auf Aluminium-, Eisen- und Calciumoxid abgereichert und in Bezug auf Alkalien und Sulfat angereichert sind. Das Alit/Belit Verhältnis verringert sich vom Rand zum Kern der Granalien. Kondensierte Alkalisulfate wirken im Ofeneinlaufbereich als Flussmittel für die Granulation. Die früh gebildeten Granalien wachsen beim Durchlaufen der Sinterzone weiter an und sind am Ende des Ofens am größten. Zwischen Granalien unterschiedlicher Größe zeigen sich Unterschiede in der Zusammensetzung. Der Alitgehalt nimmt in folgender Reihenfolge ab: Granalien $<1\text{mm}$, Rand großer Granalien, Granalien 1-4 mm, Kerne größerer Granalien.

Der durch Tiermehl oder Klärschlamm in den Ofen eingetragene Phosphor bildet überwiegend Feststofflösungen aus Calciumphosphat und Belit. Die Bindung von Freikalk durch Belit wird durch P_2O_5 vermindert. Es konnte gezeigt werden, dass feinere Tiermehlpartikel die lokale P_2O_5 -Anreicherung verhindern und dadurch die Alit-Bildung bis zu einem Gehalt von 1,5% P_2O_5 im Klinker erheblich erleichtert wird (*Martauz & Strigáč 2016*). In Alit und Belit substituiert Phosphor Siliciumpositionen (*Skibsted et al. 6/2013*). Im Belit wird dadurch die α und α' -Modifikation stabilisiert (*Götz-Neunhoeffler & Neubauer 1998*).

Freikalk

Bei der Klinkerherstellung wird der Freikalkgehalt üblicherweise auf ein Minimum reduziert. Folgende Faktoren begünstigen hohe Freikalkkonzentrationen (*Stark & Wicht 2000*):

- hoher Kalkstandard des Rohmaterials
- grob gemahlene Rohmehl
- ungenügende Rohmehlhomogenisierung
- niedrige Brenntemperaturen
- langsame Kühlung
- ungleichmäßige Aufnahme von Brennstoffaschen
- hohe MgO-Gehalte

Freikalk reagiert nach dem Anmachen mit Wasser zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Hohe Freikalkgehalte oder Freikalknester im Beton können zum Kalktreiben in Putzen oder Betonen führen.

MgO und Periklas

Durch MgO wird im Brenngut die Schmelztemperatur reduziert (*Swayze 1946*) und die Viskosität der Schmelze herabgesetzt (*Butt & Timashev 1974*). Nach *Knöfel und Spohn 1969* nimmt der Alitgehalt um etwa 20% zu, wenn der MgO-Gehalt des Klinkers von 0 auf 2% erhöht wird. Als Ursache wird der kombinierte Einbau von MgO und Al_2O_3 in Alit genannt. Mindestens 5% MgO können im Dreistoffsystem $\text{CaO-C}_{12}\text{A}_7\text{-C}_2\text{S}$ komplett gelöst werden. Je nach Zusammensetzung auch deutlich mehr. Im genannten ternären System verschieben sich durch MgO die Stabilitätsbereiche von C_3S und C_3A in Richtung der calciumarmen Phasen (*McMurdie & Insley 1936*). Hinsichtlich Freikalkumsatz und Bildung von Alit wird von

Zhou et al. 2011 ein optimaler MgO-Gehalt von 2% im Klinker ermittelt. Bei MgO-Gehalten über 2,5% entsteht im Klinker Periklas als eigenständige Phase. Im Gegensatz zum Freikalk reagiert das Periklas sehr träge. Die frühe Zementhydratation wird durch Periklas nicht beeinflusst. Hohe Periklasgehalte können aber ähnlich wie Freikalk zu Treiberscheinungen führen. Dieses Periklastreiben kann auch noch Jahre nach der Betonherstellung auftreten (Stark & Wicht 2000). Zur Vermeidung derartiger Schäden wird bei Normzementen nach DIN EN 197-1 die Raumbeständigkeit entsprechend DIN EN 196-3 geprüft.

2.4.6 Schwermetalle und Spurenelemente

Sowohl durch Rohstoffe als auch durch Brennstoffe werden Spurenelemente bzw. Schwermetalle in das Ofensystem eingetragen (Tabelle 2 und Tabelle 3). Einige dieser Elemente können die Viskosität und Oberflächenspannung der Schmelze verändern sowie das Kristallwachstum beeinflussen. Eine Verringerung der Schmelzphasenviskosität und eine Erhöhung der Oberflächenspannung der Schmelze beschleunigen den Umsatz von Freikalk und Belit zu Alit (Timashev 1974). Besonders Elemente mit kleinem Atomradius oder einer hohen Elektronegativität verringern den Freikalkgehalt von Klinkern (Abbildung 9).

Tabelle 2: Mittlere Spurenelementgehalte von Klinkerrohstoffen und Zement bzw. übliche Schwankungsbreite; mit Punkten getrennte Werte stehen für unterschiedliche Literaturangaben; alle Werte bezogen auf Trockensubstanz

ppm	Kalkstein	Sand	Ton	Mergel	Kalkstein, Kalkmergel, Kreide	Eisenerz	Eisenträger*	Kiesabbrand	Gießereialtsand	Flugasche	Zement ²⁾
As	6 ¹⁾	4,5 ¹³⁾	18 ¹⁾	6 ⁴⁾	0,2-20 ⁸⁾	10 ¹⁰⁾	4-680 ¹²⁾	2.866 ⁵⁾	3 ⁴⁾	0,6-46 ¹¹⁾	7
Cd	0,07 ¹⁾	0,12 ¹³⁾	0,16 ¹⁾	0,3 ⁴⁾	0,04-0,7 ⁸⁾	0,1 ¹⁰⁾	0,02-15 ¹²⁾	29,7 ⁵⁾	0,3 ⁴⁾	0,2-11 ¹¹⁾	0,4
Co	3 ⁴⁾	11 ⁴⁾	10-20 ⁸⁾	5 ⁴⁾	0,5-5 ⁸⁾	120 ⁹⁾	149 ⁴⁾ **	202 ⁵⁾	90 ⁴⁾	36...125 ¹¹⁾	8,7
Cr	9 ¹⁾	19 ⁴⁾	60 ¹⁾	28 ⁴⁾	1,2-21 ⁸⁾	45 ¹⁰⁾ ...77 ⁹⁾	90-1.400 ¹²⁾	10,5 ⁵⁾	290 ⁴⁾	29-360 ¹¹⁾	41
Cu	11 ⁴⁾	10 ⁴⁾	43 ⁴⁾	12 ⁴⁾	3-12 ⁸⁾	17 ¹⁰⁾ ...40 ⁹⁾	1.076 ⁴⁾ **	2.983 ⁵⁾	28 ⁴⁾	33-613 ¹¹⁾	31
Hg	0,03 ¹⁾		0,03 ¹⁾	0,02-0,24 ⁷⁾	0,01-0,13 ⁸⁾	0,08 ¹⁰⁾		0,69 ⁵⁾		0,1-1,6 ¹¹⁾	0,06
Mn	193 ⁵⁾	244 ⁶⁾	954 ⁵⁾		<250 ⁸⁾	170 ⁹⁾		628 ⁵⁾			759
Ni	4,5 ¹⁾	13 ⁴⁾	69 ¹⁾	16 ⁴⁾	1,5-21 ⁸⁾	16 ¹⁰⁾ ...167 ⁹⁾	10-340 ¹²⁾	71,5 ⁵⁾	92 ⁴⁾	41-338 ¹¹⁾	23
Pb	7 ¹⁾	8,5 ¹³⁾	17 ¹⁾	12 ⁴⁾	0,3-21 ⁸⁾	7,5 ¹⁰⁾	9-8.700 ¹²⁾	3.885 ⁵⁾	62 ⁴⁾	23-896 ¹¹⁾	17
Sb	1 ⁴⁾	7 ⁴⁾	2 ⁴⁾	4 ⁴⁾	1-3 ⁸⁾	26 ⁴⁾	10 ⁴⁾ **	180 ⁵⁾	0,8 ⁴⁾	<43 ¹¹⁾	2,9
Sn	4 ⁴⁾	3 ⁴⁾	5 ⁴⁾	3 ⁴⁾	1-5 ⁸⁾	25 ⁴⁾	81 ⁴⁾ **	2,6 ⁵⁾	40 ⁴⁾	10 ⁴⁾	3,6
Ti						114 ⁹⁾					
Tl	0,27 ¹⁾	0-0,3 ³⁾	0,6 ¹⁾		0,05-1,6 ⁸⁾	<0,1 ³⁾	3-18 ³⁾	6,9 ⁵⁾		0,1-4,0 ¹¹⁾	0,4
V	45 ¹⁾	50 ⁴⁾	134 ¹⁾	20 ⁴⁾	4-80 ⁸⁾	58 ¹⁰⁾ ...138 ⁹⁾	229 ⁴⁾ **	85 ⁵⁾	150 ⁴⁾	345 ⁴⁾	50
Zn	23 ¹⁾	25 ⁴⁾	87 ¹⁾	48 ⁴⁾	10-40 ⁸⁾	3.288 ⁴⁾	6.900-9.400 ¹²⁾		75 ⁴⁾	47-1.483 ¹¹⁾	192

* ... Entstaubungsmaterial aus Stahlwerken, Kiesabbrand, Walzzunder, verunreinigtes Eisenerz

** ... Werte kennzeichnen jeweils die Durchschnittsminima

¹⁾ Sprung & Rechenberg 1994 ²⁾ VDZ-Spur 2001 ³⁾ Kirchner 1987 ⁴⁾ Achtembosch et al. 2005 ⁵⁾ Niculae 2008

⁶⁾ Wedepohl ⁷⁾ VDZ 1987 ⁸⁾ NRW 2005 ⁹⁾ Kessler & Müller 1988 ¹⁰⁾ Lau et al. 2016 ¹¹⁾ vom Berg et al. 2004

¹²⁾ Sprung 1982 ¹³⁾ Kirchartz 1994

Tabelle 3: Durchschnittliche Spurenelementgehalte von Brennstoffen bzw. übliche Schwankungsbreite; Werte bezogen auf trockenen Brennstoff

mg/kg*	Heizöl S	Petrolkoks	Braunkohle (rheinisch)	Steinkohle	Reifen	Altöl	Industrie-/ Gewerbeabfälle	Tiermehl	aufßer. Siedlungsabfälle	Alt-holz	Klär-schlamm
As	<0,1 ¹⁾	1,7 ⁷⁾	0,82 ⁷⁾	13,6 ⁷⁾	0,3-20 ²⁾	2,4 ⁵⁾	0,9 ⁷⁾	<7,4 ¹⁰⁾	0,3 ⁷⁾	1,2 ⁴⁾	7,2 ⁹⁾
Cd	<0,4 ¹⁾	1,0 ⁷⁾	0,01 ⁷⁾	0,3 ⁷⁾	0,1-10 ²⁾	0,8 ⁵⁾	1,8 ⁷⁾	<0,7 ¹⁰⁾	0,8 ⁷⁾	1,0 ⁴⁾	1,4 ⁹⁾
Co		1,5 ⁷⁾	3,5 ⁷⁾	16,7 ⁷⁾	1-250 ²⁾	1 ⁵⁾	3,3 ⁷⁾	3,4 ¹⁰⁾	3,7 ⁷⁾	4,0 ⁴⁾	12 ⁹⁾
Cr	2-4 ¹⁾	3,0 ⁷⁾	5,1 ⁷⁾	26,5 ⁷⁾	2,1-97 ²⁾	12 ⁵⁾	27 ⁷⁾	14,3 ¹⁰⁾	40 ⁷⁾	13 ⁴⁾	109 ⁹⁾
Cu		1,2 ⁷⁾	1,2 ⁷⁾	33 ⁷⁾	1,5-450 ²⁾	51 ⁵⁾	123 ⁷⁾	30 ¹⁰⁾	230 ⁷⁾	15 ⁴⁾	375 ⁹⁾
Hg		0,01 ⁷⁾	0,05 ⁷⁾	0,2 ⁷⁾	<0,43 ²⁾		0,15 ⁷⁾	<0,1 ¹⁰⁾	0,19 ⁷⁾	0,24 ⁴⁾	0,3 ⁹⁾
Mn			116 ⁷⁾	125 ⁷⁾	2,8-750 ²⁾		30 ⁷⁾	42 ¹⁰⁾	39 ⁷⁾	143 ⁴⁾	784 ⁹⁾
Ni	5-43 ¹⁾	350 ⁷⁾	9,3 ⁷⁾	45 ⁷⁾	1,2-77 ²⁾	20 ⁵⁾	16 ⁷⁾	9,3 ¹⁰⁾	10 ⁷⁾	7,0 ⁴⁾	43 ⁹⁾
Pb	1-34 ¹⁾	1,5 ⁷⁾	0,81 ⁷⁾	68 ⁷⁾	3-760 ²⁾	151 ⁵⁾	62 ⁷⁾	<5,0 ¹⁰⁾	50 ⁷⁾	303 ⁴⁾	62 ⁹⁾
Sb		0,6 ⁵⁾	0,24 ⁷⁾	2,5 ⁷⁾	0,7 ⁶⁾	1 ⁵⁾	28 ⁷⁾	<9,4 ¹⁰⁾	12 ⁷⁾	1,4 ⁴⁾	9,4 ⁹⁾
Sn		0,3 ⁵⁾	1,2 ⁷⁾	5 ⁷⁾	10 ⁶⁾	6 ⁵⁾	11 ⁷⁾		8,3 ⁷⁾	1,8 ⁴⁾	80 ⁹⁾
Ti					450 ⁸⁾ **		2.000 ⁸⁾ **				1.639 ⁹⁾
Tl	<0,12 ¹⁾	<3,1 ¹⁾	0,09 ⁷⁾	0,3 ⁷⁾	0,2-5 ²⁾		0,3 ⁷⁾	<5,7 ¹⁰⁾	0,1 ⁷⁾	<0,2 ⁴⁾	
V	2-117 ¹⁾	1.500 ⁷⁾	2 ⁷⁾	75 ⁷⁾	5-5,3 ²⁾	2 ⁵⁾	3,6 ⁷⁾	6,3 ¹⁰⁾	3,1 ⁷⁾	23 ⁴⁾	56 ⁹⁾
Zn	5-85 ¹⁾	16 ⁵⁾	3,9 - 22 ³⁾	10 - 300 ⁷⁾	3.000-20.500 ²⁾	700 ⁵⁾	331 ⁵⁾	144 ¹⁰⁾	331 ⁵⁾	440 ⁵⁾	1.039 ⁹⁾

* ... von trockenem Brennstoff ** ... Einzelwert

¹⁾ Sprung 1982 ²⁾ Schmidhals 2001 ³⁾ Baier & Menzel 2012 ⁴⁾ Brennstoffüberwachung Zementwerk K

⁵⁾ Achtembosch et al. 2005 ⁶⁾ Fehrenbach et al. 1997 ⁷⁾ NRW 2005 ⁸⁾ VDZ 2015 ⁹⁾ Krüger & Adam 2014

¹⁰⁾ VDZ-Tierr. 2001

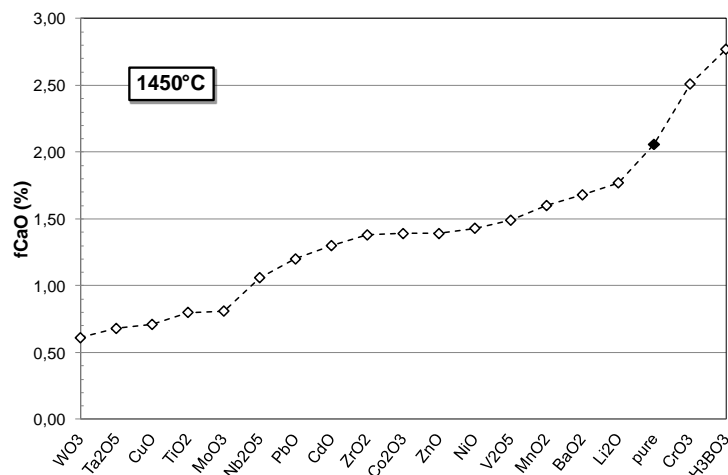


Abbildung 9: Freikalkgehalt (fCaO) in Klinkerproben bei 1450°C gebrannt mit jeweils 1% Fremdoxid nach Kolovos et al. 2002

Es muss beachtet werden, dass einige Elemente in Abhängigkeit der Temperatur sowie vom Chlor- und Sulfatangebot flüchtig sind. Besonders die Elemente Quecksilber und Thallium entwickeln im Ofen einen hohen Dampfdruck und können mit der Gasphase ausgetragen werden. Nach Kolovos et al. 2002 gelten auch Cadmium und Blei als flüchtig. Auch Chrom, Cobalt, Nickel und Mangan können teilweise in die Gasphase übergehen. Titan, Kupfer, Molybdän, Wolfram, Vanadium, Zink und Zirkon verbleiben annähernd vollständig im Klinker.

Wissenschaftliche Untersuchungen zum Einfluss der Schwermetalle und Spurenelemente werden oft mit sehr hohen Konzentrationen durchgeführt. Zwar treten diese hohen Konzentrationen praktisch nicht auf, allerdings kann auf diese Weise der charakteristische Einfluss des jeweiligen Elementes besser festgestellt werden.

Chrom verbessert bis zu einem Gehalt von 0,5% die Klinkerbildung und verringert den Freikalkgehalt. Oberhalb dieser Konzentration wird Alit zugunsten von Belit und Freikalk destabilisiert. Chrom, **Nickel**, **Strontium** und teilweise **Molybdän** werden bevorzugt im Belit gelöst (*Stephan et al. 12/1999-I; Kolovos et al. 02/2005; Chen et al. 2009*). Oberhalb einer Nickelkonzentration von 0,5% bildet sich $MgNiO_2$ als separate Phase. Diese Verbindung verhält sich während der Hydratation inert (*Stephan et al. 12/1999-II*).

Kupferoxid kann die Sintertemperatur um bis zu 100K absenken. Sowohl die Belitbildung als auch die Alitbildung erfolgt bei deutlich niedrigeren Temperaturen, wenn CuO zum Rohmehl zugesetzt wurde (*Kolovos et al. 2005; Kakali et al. 1996*). Auch *Ma et al. 2010* verdeutlichen den positiven Einfluss von CuO auf den Freikalkumsatz und die damit verbundene Klinkerbildung. So nimmt mit steigendem Kupferzusatz der Freikalkgehalt bei konstanter Brenntemperatur ab. Nach *Gineys et al. 11/2011* wird ab 0,35% Cu das C_3S zugunsten von C_2S und Freikalk destabilisiert und verstärkt $\gamma-C_2S$ gebildet. Im Alit substituiert Kupfer Calciumionen. Das führt zu einer Verringerung der Gitterparameter und zu einer Stabilisierung der R-Modifikation (*Ma et al. 2010*). Kupferhaltige Klinker hydratisieren als Zement langsamer als Klinker ohne entsprechende Dotierungen. Die 28d-Festigkeit lässt sich durch Kupfer aber steigern (*Gineys et al. 11/2011*).

Auch durch **Zink** wird ein Absenken der Sintertemperatur und eine bessere Kalkbindung erreicht. Gleichzeitig steigt die Alitkristallitgröße mit zunehmendem Zinkgehalt an (*Knöfel 1978; Odler & Schmidt 2003; Krivobordov et al. 2015*). Zink wird bevorzugt von der Zwischenphase aufgenommen, insbesondere vom Ferrit. Darüber hinaus stabilisiert Zink die β -Modifikation des Belits und vermindert die Umwandlung in $\gamma-C_2S$ (*Chen et al. 2009*). Die Zinkkonzentration des Alits liegt etwa bei der halben Zinkkonzentration des Klinkers, maximal jedoch bei 1,0% (*Knöfel 1978*). Durch Zinkionen werden in der jeweiligen Phase Calciumionen ersetzt. In Kombination mit Magnesiumoxid kann Zinkoxid eine eigenständige Phase bilden. Röntgenbeugungsanalysen lassen eine strukturelle Ähnlichkeit dieser Phase zum Periklas vermuten (*Barbarulo et al. 2007*). In Klinkerphasen gebundenes Zink weist eine nur sehr begrenzte Löslichkeit auf. Das erklärt, warum durch erhöhte Zinkkonzentrationen im Klinker keine Hydratationsverzögerung bei den daraus hergestellten Zementen eintritt. Werden dagegen lösliche Zinkverbindungen zum Zement gegeben, verzögert sich die Hydratation proportional zur Dosierung. Dieser Verzögerungseffekt ist auf die Bildung von Calciumzinkaten (z. B. $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$) zurückzuführen (*Lieber 1967*).

Cadmium wird bevorzugt im C_3A gelöst (*Murat & Sorrentino 1996*).

Wie bereits in Kapitel 2.4.4 erwähnt, wird **Mangan** bevorzugt im Ferrit gelöst. Daneben kann das Element auch im Alit aufgenommen werden. Die Einbaugrenze liegt bei 1,4% (*Knöfel et al. 1984*).

Auch **Zinn** wird bevorzugt in $C_4A_xF_{2-x}$ eingebaut und substituiert aufgrund des ähnlichen Ionenradius Fe^{3+} . Ab einer Konzentration von 1% Zinn im Klinker bildet sich Ca_2SnO_4 als eigenständige Phase (*Gineys et al. 07/2011*). Wie Kupfer verlangsamen zinn-dotierte Klinker

die Zementhydratation. Die 28d-Festigkeit wird durch Zinn aber gesteigert (*Gineys et al. 11/2011*).

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit wird **Blei** kaum in den Klinker eingebunden (*Murat & Sorrentino 1996*). *Andrade et al. 2003* stellen aber teilweise eine erhöhte Bleikonzentration in Aliten fest.

3. Analysen und Methoden

3.1 Klinkerpräparation

Die untersuchten Klinkerproben wurden (wenn möglich) auf Analysesieben mit den Maschenweiten 2; 8 und 22,4mm abgeseibt. Auf diese Weise entstanden je Klinkerprobe vier Klinkerfraktionen. Mit Ausnahme der Fraktion 0-2mm wurden die übrigen Fraktionen vor der Weiterverarbeitung mittels Backenbrecher gebrochen. Anschließend wurden alle vier Fraktionen mittels Scheibenschwingmühle auf eine vergleichbare Feinheit aufgemahlen.

3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

3.2.1 Schmelztabletten

Die Proben für die Röntgenfluoreszenzanalyse wurden mit Lithiumborat aufgeschlossen. Die Herstellung entsprechender Schmelztabletten erfolgte mit 1,1g einer bei 950°C geglühten Probe und 9g Flussmittel (bestehend aus 32,83% LiBO_2 , 66,67 % $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 0,5 % LiBr) bei 1100°C. Die fertige Schmelztablette wurde mit einem wellenlängendispersiven sequentiellen Röntgenfluoreszenzanalysator (Magix der Fa. Panalytical) analysiert. Die Genauigkeit der Methode wurde in mehreren Ringversuchen ermittelt u. a. in *TB P-2015/0116-1*. So beträgt für SiO_2 die Wiederholstandardabweichung 1,10% und die Vergleichsstandardabweichung 1,45%. Alle Anderen Oxide liegen unter 0,12% bei der Wiederholstandardabweichung und unter 0,32% bei der Vergleichsstandardabweichung (CaO: 1,36%).

3.2.2 Pulverpresslinge

Klinker- und Zementproben konnten bei entsprechender Kalibrierung auch direkt als Pulverpresslinge analysiert werden. Die Aufbereitung der Proben erfolgte in einer Scheibenschwingmühle (Fa. Polysius) unter Zugabe von Paraffin zur Probenstabilisierung. Das Pulver wurde dabei maschinell stets mit der gleichen Kraft von 83 MPa verpresst. Der fertige Pulverpressling wurde mit einem wellenlängendispersiven sequentiellen Röntgenfluoreszenzanalysator (Axios der Fa. Panalytical) analysiert. Auch diese Methode wurde hinsichtlich Genauigkeit in *TB P-2015/0116-1* bewertet. So beträgt für die maximale Wiederholstandardabweichung 0,13% (alle anderen Elemente unter 0,10%) und die Vergleichsstandardabweichung unter 0,31% (CaO 1,10%).

3.3 Pulverdiffraktometrie

Zur Röntgenbeugungsanalytik wurde ein Diffraktometer (X'Pert PRO der Fa. Panalytical) verwendet. Es handelt sich dabei um ein Gerät mit Bragg-Brentano Geometrie und einem Liniendetektor (X'Celerator). Der Goniometerradius betrug 240mm. Die Pulverproben wurden jeweils als Backloadingprobe manuell hergestellt. Automatisiert hergestellte Pulverpresslinge (Kapitel 3.2.2) wurden ebenfalls mit einem Diffraktometer mit Bragg-Brentano Geometrie und

Liniendetektor gemessen (Cubix der Fa. Panalytical). In diesem Fall betrug der Goniometerradius 200mm. Weitere Messparameter enthält Tabelle 4.

Die Auswertung der Röntgenscans einschließlich Phasenquantifizierung erfolgte mit der Software HighScore Plus Version 4.5 (Fa. Panalytical). Das Verfahren zur Quantifizierung basiert dabei auf der Rietveld-Methode. Die verwendeten Strukturdaten werden in Tabelle 5 angegeben. Die Bestimmung röntgenamorpher Anteile wurde nach der G-Faktor-Methode (Rutil als externer Standard) durchgeführt (Jansen et al. 2011).

**Tabelle 4: Proben- und Geräteparameter für die Röntgendiffraktionsanalyse (links);
Tabelle 5: ICSD-Nummern der für die Rietveldauswertung verwendeten Phasen (ICSD)(rechts)**

Probenträger-Durchmesser	34mm	27mm
Probenpräparation	Pulverpressling	Back-Loading
Maske	20mm	15mm
primär und sekundär Blende	je 1/2°	je 1/4°
primärer und sekundärer	je 0,04rad	je 0,04rad
Sollerslit		
Schrittweite	0,02°	0,0167°
Messzeit pro Schritt	10,16s	55,25s
Winkelbereich	10 – 65°2 θ	5 – 70°2 θ
Strahlung	Cu $K_{\alpha 1,2}$	
Anodenspannung	45kV	
Anodenstrom	40mA	
Filter	Nickel anodenseitig	
Beamknife	nein	ja
Probenrotation	30s ⁻¹	30s ⁻¹

	ICSD-Nummer
C ₃ S	64759
β -C ₂ S	963
α' -C ₂ S	82997
c-C ₃ A	1841
o-C ₃ A	1880
m-C ₃ A	100221
C ₄ AF	9197 oder 51266
CaO (Freikalk)	28905
MgO (Periklas)	77821
Portlandit	15471
K ₂ SO ₄ (Arkanit)	79777
Quarz	174
Dolomit	31336
Calcit	80869

In TB P-2015/0116-1 wird die Genauigkeit der Rietveld-Methode (ohne amorphe Anteile) bewertet. Die Wiederholstandardabweichung beträgt maximal 0,34% und die Vergleichsstandardabweichung maximal 0,92% (Alit 1,28%).

3.4 Klinkerauszüge

Die Herstellung der im Folgenden beschriebenen Auszüge erfolgte in Anlehnung an Stutzmann 1996 bzw. DIN 2007. Von den vorgebrochenen Klinkerproben wurden je 100g Probe in einer Scheibenschwingmühle für 2min aufgemahlen. Das so entstandene Material konnte für die KOH-Saccharose-Auszüge und die Salicylsäure-Methanol-Auszüge verwendet werden. Die Proben für die HNO₃-Methanol-Auszüge wurden etwas verkürzt in der Scheibenschwingmühle aufgemahlen.

3.4.1 KOH-Saccharose-Auszüge

Ursprünglich wurde der KOH-Saccharose-Auszug von Klemm & Skalny 1977 und von Gutteridge 1979 beschrieben. Beim KOH-Saccharose-Auszug verbleiben die silikatischen Klinkerphasen C₂S und C₃S im Rückstand, während die aluminatischen Klinkerphasen C₃A und C₄A_xF_{2-x} gelöst werden. Für die Herstellung eines Präparates wurden zunächst 15g Saccharose in 150ml demineralisiertem Wasser gelöst. Unter Rühren erfolgte die Zugabe und das Auflösen von 15g KOH Pastillen. Diese Lösung wurde auf einem Sandbad bis kurz vor dem Siedepunkt erhitzt. Das Becherglas blieb dabei mit einem Uhrglas bedeckt, um den

Wasserverlust zu reduzieren. Bei 95°C erfolgte unter Rühren die Zugabe von 4,5g der gemahlene Klinkerprobe. Danach verblieb das Gemisch für 30min auf dem ausgeschalteten Sandbad, bevor es an Raumluft abkühlte. Nach dem Abkühlen wurde das Überstandswasser dekantiert bzw. abpipettiert. Der aufgerührte Rückstand wurde für 2 – 3min zentrifugiert und die restliche Lösung abgegossen. Danach wurde noch einmal mit Wasser und dreimal mit Methanol aufgeschlämmt, zentrifugiert und abgegossen. Zuletzt trocknete der Rückstand bei 45°C über Nacht.

3.4.2 Salicylsäure-Methanol-Auszüge

Der von *Takashima 1958* und *Struble 1985* entwickelte Salicylsäure-Auszug dient zum Lösen der silikatischen Phasen C_2S und C_3S . So verbleiben die aluminatischen Klinkerphasen C_3A , C_4AF , Periklas und Spuren anderer Nebenphasen im Rückstand. Für die Herstellung wurden 7g Klinkermehl in 245ml einer Lösung bestehend aus 15% Salicylsäure und 85% Methanol gegeben und mittels Magnetrührer gerührt. Durch Abdecken des Becherglases mit einem Uhrglas konnte das Entweichen des Methanols verhindert werden. Nach 90min Reaktionszeit blieb das Gemisch für weitere 30min stehen. Die Lösung wurde anschließend dekantiert und über einer G4 Fritte mittels Wasserstrahlpumpe filtriert. Anschließend erfolgte das Waschen des Rückstandes mit Methanol, bevor die Probe in einer Porzellanschale im Exsikkator trocknete.

3.4.3 HNO_3 -Methanol-Auszüge

Der HNO_3 -Auszug wird angewendet, um das Calciumaluminatferrit $C_4A_xF_{2-x}$ anzureichern (*Klemm & Skalny 1977*). Zuerst wurden 25g Klinkermehl in 500ml Methanol suspendiert. Anschließend erfolgte die Zugabe einer Mischung aus 430ml Methanol und 70ml konzentrierter Salpetersäure. Das Gemisch wurde 30min mittels Magnetrührer gerührt und gleichzeitig im Wasserbad auf Temperaturen unter 40°C gekühlt. Nach kurzer Ruhezeit konnte die Lösung dekantiert und mit Hilfe einer Nutsche über Schwarzband Filterpapier abfiltriert werden. Nach dem Waschen des Rückstandes mit Methanol trocknete dieser bei 45°C für mindestens 16h im Trockenschrank.

3.5 Korngrößenanalyse

Die Messung der Partikelgrößenverteilung von Pulverproben erfolgte mit einem Laserbeugungsanalysator (Mastersizer 2000 der Fa. Malvern). Die Proben wurden trocken mittels Druckluft dispergiert. Die Auswertung des gemessenen Spektrums erfolgte nach der Fraunhofer-Näherung. Neben den mittleren Partikeldurchmessern (D_{50}) wurde der Lageparameter D' und das Steigungsmaß N nach der RRSB-Verteilung berechnet.

3.6 Wärmeflusskalorimetrie

Für die Bestimmung der Hydratationswärme wurde ein Wärmeflusskalorimeter (TAM Air der Fa. TA Instruments – Waters LLC) verwendet. Das Messprozedere beschreiben *Wadsö &*

Arndt 2016. Demnach wurden die Pulverprobe und das Zugabewasser mit einer sogenannten Admix-Ampulle getrennt in das Gerät überführt und für mindestens 4h bei 20°C equilibriert. Die Messung startete, wenn das Wasser in die Pulverprobe gespritzt wurde. Über eine Welle mit Rühraufsatz konnten Pulver und Wasser manuell (ca. 30s) vermischt werden. Der w/z-Wert betrug bei diesen Messungen 0,50.

Entgegen dieser Prozedur wurden bei den sogenannten Batch-Ampullen jeweils 5,0g Feststoff eingewogen und mit 2,0g Wasser versetzt (w/z-Wert = 0,40). Das Anrühren erfolgte außerhalb des Gerätes direkt in der Mess-Ampulle. Der untere verunreinigte Teil des Rührers (Kabelbinder) wurde nach dem Mischen abgeschnitten und verblieb in der Ampulle. Damit konnte ein Verlust an Probenmasse vermieden werden. Um einen Eintrag von Handwärme auszuschließen, durften die Ampullen nicht berührt werden. Lediglich während des Rührens blieben die Gefäße am oberen Rand manuell fixiert. Ein Stoffhandschuh reduzierte dabei den Wärmeeintrag. Die Messung erfolgte isotherm bei 20°C. Die Umgebungstemperatur betrug 20°C ± 0,5K.

3.7 Elektronenmikroskopie/ EDX

Die zu untersuchenden Klinkerproben wurden in einem dünnflüssigen Epoxidharz eingebettet. Nach dem Aushärten des Harzes erfolgte das Schneiden, Schleifen und Polieren der Proben. Anschließend wurden die so entstandenen Anschliffe auf einem Probenträger für die Elektronenmikroskopie fixiert, sowie ein Kupferband vom metallischen Probenträger bis zur Probenoberfläche aufgeklebt. Damit konnte die Stromableitung gewährleistet werden. Anschließend erfolgte ein Bedampfen der Proben mit Kohlenstoff.

Zur Analyse kam ein Elektronenmikroskop (EVO der Fa. Zeiss) mit Wolframkathode zum Einsatz. Für die EDX-Analyse stand ein Detektor der Fa. Bruker zur Verfügung. Gemessen wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 16 bzw. 18eV. Eine Kalibrierung des Detektors erfolgte vor den Analysen mit diversen Standardmaterialien. Der Messfehler liegt bei allen Elementen deutlich unter 1%. Es muss beachtet werden, dass aufgrund des Wechselwirkungsbereiches der Elektronen auch aus tieferen Schichten und in einem Streubereich um den Elektronenstrahl Röntgenphotonen emittiert werden. Durch die geometrische Anordnung des EDX-Detektors seitlich, kurz oberhalb der Probenoberfläche werden diese Signale aber auf ein Minimum reduziert.

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Klinkerphasen wurden EDX-Punktanalysen durchgeführt. Dabei wird die chemische Information an einem zuvor definierten Punkt des Anschliffpräparats ermittelt. Bei Elementmappings werden die chemischen Informationen jedes einzelnen Bildpunktes eines REM-Bildes bestimmt und gespeichert. Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, nach der Messung beliebig viele Bildpunkte oder Teilflächen hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung auswerten zu können. Ein Nachteil dieses Vorgehens ist die lange Messdauer von über 10h je REM-Bild. Die Elementmappings konnten aber automatisiert über Nacht angefertigt werden.

3.8 Spezifische Oberfläche mittels N₂-BET

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte mit einem Gerät der Fa. Quantachrome (Bezeichnung: NOVA 3000). In DIN ISO 9277 (Ausgabe 01.01.2014) wird das Messverfahren beschrieben. Die Messung der Adsorptionsisotherme erfolgt nach dem diskontinuierlichen volumetrischen Verfahren. Die Berechnung der Oberfläche wurde über die Bestimmung einer Mehrpunkt-Geraden durchgeführt.

3.9 Schwermetall- und Spurenelementanalyse

Zur Analyse von Schwermetallen und Spurenelementen erfolgte ein Totalaufschluss der betreffenden Klinkerproben. Dazu wurden 500mg Probe in einer Mischung aus 4ml HNO₃ (konzentriert), 4ml HCl (konzentriert) und 4ml HF (5%ig) in einer Mikrowelle (Fa. Mars) für 50min bei 200°C aufgeschlossen. Nachdem diese Lösung abkühlt war, erfolgt die Zugabe von 4ml kalkgesättigte H₃BO₃ zum Komplexieren der Flusssäure sowie eine 20 minütige Mikrowellenbehandlung bei 160°C. Die abgekühlte Lösung wurde abschließend auf 100ml verdünnt.

Zur Analyse der Lösung kam ein ICP-OES-Gerät der Fa. Varian zum Einsatz. Die Standardlösungen entsprachen in ihrer Zusammensetzung der o. g. Säuremischung einschl. H₃BO₃.

4. Klinkeruntersuchungen

4.1 Laborklinker

4.1.1 Herstellung

Zum besseren Verständnis des Temperatureinflusses und der Calciumverfügbarkeit beim Klinkerbrand wurden diverse Klinkerproben labormäßig hergestellt. Analog zum Realsystem kam dabei ein technisches Rohmehl mit einem hohen Kalkstandard von 105 zum Einsatz. Auf den Zusatz diverser Korrekturstoffe bzw. Brennstoffaschen ist bewusst verzichtet worden. Dieses Vorgehen spiegelt den Brennprozess bis zum Zutritt von Brennstoffaschen weitestgehend wider. Auch die Bedingungen innerhalb großer Klinkergranalien können auf diese Weise simuliert werden.

Zur Klinkerherstellung wurde das Rohmehl ($D' = 15,6\mu\text{m}$; $D_{50} = 9,5\mu\text{m}$) zunächst mit ca. 35% Wasser zu einer knetbaren Masse vermischt. Aus dieser Masse konnten Granalien geformt werden. Jede Granalie wies dabei eine Masse von 3,5 – 4,0g auf. Die Granalien trockneten bei 105°C im Trockenschrank bis zur Massekonstanz. Danach wurden die so vorbereiteten Proben für 30min bei 600°C in einem Muffelofen vorgebrannt. Unmittelbar im Anschluss erfolgte der Garbrand für jeweils 30min im Rohrofen. Die Temperaturen des Garbrandes betragen 1450°C, 1500°C und 1550°C. Auf diese Weise entstanden zunächst drei verschiedene Klinkerproben mit der Bezeichnung A1450, A1500 und A1550. Nach dem Brennen wurden die Granalien dem Rohrofen entnommen und anschließend bei Raumtemperatur abgekühlt. Im Vergleich zu technischen Klinkern ist damit eine sehr schnelle Abkühlung und hohe Stabilisierung der Klinkerphasen verbunden. Während des Brennens lagerten die Proben in Platintiegeln.

Durch wiederholtes Aufmahlen und Brennen der bereits hergestellten Klinkergranalien wurde der Einfluss einer gesteigerten Rohmehlhomogenisierung bzw. einer langen Sinterdauer simuliert. Ein aufgrund eingeschränkter Diffusion unvollständiger Stoffumsatz sollte auf diese Weise angeregt werden. Zu diesem Zweck wurden Teilmengen der gebrannten Klinker in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen. Diese Klinkermehle dienten vermischt mit ca. 40% Wasser wiederum zur Granalienherstellung, analog dem o. g. Verfahren. Auch das Trocknen und Brennen erfolgte bei den o. g. Temperaturen. Während die Proben des ersten Brandes mit dem Buchstaben A bezeichnet wurden, tragen die Proben des zweiten Brandes den Buchstaben B, usw. Auf diese Weise sind durch fünfmaliges Brennen und Aufmahlen je Brenntemperatur 5 verschiedene Klinkermehlproben (Brand A bis Brand E) entstanden. Auch von den Granalien des letzten Brandes wurde eine Teilmenge zur Aufmahlung verwendet. Die Feinheitsparameter aller Klinkermehle werden in Tabelle 6 dargestellt. In einem Fall wurde zu Vergleichszwecken eine Teilprobe (von B1450) im abgeschalteten Ofen langsam gekühlt. Diese Probe wird mit B'1450 bezeichnet (Kapitel 4.3).

Tabelle 6: Korngrößenanalyse der aufgemahlten Laborklinker; die Probe B' 1450 wurde im Vergleich zu den anderen Proben langsam gekühlt

Temperatur [°C]			1450						1500					1550				
Probe			A	B	B'	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
Brenndauer [min]			30	60	60	90	120	150	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150
KGV	D ₅₀	µm	12,9	11,9	9,8	12,7	12,7	11,5	11,8	12,9	12,9	13,4	11,8	11,2	12,6	13,3	12,6	11,5
	D'	µm	21,3	19,7	16,6	21,9	22,2	19,0	18,9	21,5	22,0	22,7	19,3	17,6	20,0	22,1	20,5	18,4
	N	-	0,78	0,78	0,77	0,76	0,76	0,79	0,80	0,77	0,77	0,78	0,79	0,83	0,81	0,77	0,78	0,81

4.1.2 Chemisch-mineralogische Untersuchung

Die chemische Zusammensetzung der 15 Klinkermehle wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Damit konnte die Anreicherung von Eisen durch Mühlenabrieb, bzw. das Verdampfen der Alkalien beim Brennen quantifiziert werden (Tabelle 7).

Tabelle 7: Chemische und mineralogische Analyse der Laborklinker, die chemische Analyse des Laborklinkers B'1450 wurde vom Laborklinker B1450 übernommen; bei der Berechnung des C₃S- und C₂S-Gehalts wurde die CaO-Konzentration um den Freikalkgehalt reduziert

Temperatur [°C]			1450						1500					1550					
Probe			A	B	B'	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	
Brenndauer [min]			30	60	60	90	120	150	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150	
Röntgenfluoreszenzanalyse (Schmelztablette)	SiO ₂	[%]	20,0	20,1	20,1	20,2	20,2	20,2	20,0	20,1	20,2	20,3	20,3	20,1	20,1	20,1	20,2	20,3	
	Al ₂ O ₃		5,6	5,6	5,6	5,7	5,7	5,6	5,6	5,6	5,7	5,7	5,7	5,6	5,6	5,6	5,6	5,7	
	Fe ₂ O ₃		2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5
	CaO		66,8	67,4	67,4	67,8	67,9	68,2	66,9	67,6	67,9	68,1	68,4	67,6	67,8	68,0	68,3	68,6	
	MgO		1,78	1,78	1,78	1,80	1,80	1,81	1,77	1,80	1,79	1,79	1,81	1,79	1,81	1,80	1,80	1,81	
	SO ₃		0,53	0,55	0,55	0,49	0,48	0,45	0,48	0,47	0,45	0,42	0,40	0,41	0,44	0,41	0,38	0,34	
	K ₂ O		1,49	1,20	1,20	0,95	0,75	0,58	1,40	1,08	0,82	0,62	0,44	1,18	1,00	0,73	0,53	0,36	
	Na ₂ O		0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,11	0,13	0,13	0,12	0,11	0,10	0,13	0,12	0,13	0,11	0,10	
	P ₂ O ₅		0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06
	TiO ₂		0,20	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Moduln	KST II		104,2	104,6	104,6	104,5	104,7	105,0	104,2	104,6	104,4	104,6	104,7	104,8	105,2	105,5	105,4	105,4	
	SM		2,48	2,48	2,48	2,48	2,48	2,48	2,50	2,49	2,47	2,48	2,47	2,49	2,48	2,48	2,49	2,48	
	TM		2,31	2,30	2,30	2,30	2,29	2,26	2,30	2,29	2,30	2,28	2,30	2,31	2,29	2,29	2,27	2,27	
Röntgenbeugungsanalyse backloading	C ₃ S	[%]	70,3	74,0	71,1	74,4	74,2	74,1	72,8	73,7	73,6	74,9	74,9	76,4	73,9	75,1	74,3	75,6	
	C ₂ S		7,2	4,1	7,5	2,6	2,5	1,5	5,6	3,6	3,5	2,3	2,5	2,4	3,4	2,3	2,4	2,4	
	c-C ₃ A		1,4	3,5	1,6	6,1	10,2	14,1	1,7	3,6	7,1	10,8	13,0	3,2	3,5	6,4	10,5	11,9	
	o-C ₃ A		9,6	8,1	8,5	7,6	5,1	3,0	8,6	8,4	5,7	3,7	2,1	5,7	7,7	6,1	3,6	2,1	
	C ₃ A		11,0	11,6	10,1	13,7	15,3	17,1	10,3	12,0	12,8	14,5	15,1	8,9	11,2	12,5	14,1	14,0	
	C ₄ AF		4,4	4,5	5,3	4,1	3,3	2,2	5,0	4,7	4,6	3,5	3,4	6,4	5,3	5,1	4,0	3,9	
	CaO _{fr}		5,9	4,4	4,4	4,1	3,4	3,7	4,8	4,6	4,2	3,7	3,2	4,7	4,8	4,0	3,9	3,3	
	Periklas		0,3	0,5	0,8	0,4	0,5	0,6	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5	
	Arkanit		1,0	0,8	0,8	0,7	0,7	0,7	0,9	1,1	0,8	0,6	0,4	0,8	0,9	0,6	0,5	0,2	
	Bogue		C ₃ S	[%]	55,0	62,6	62,6	64,1	67,3	67,2	59,6	62,0	63,5	66,3	68,7	61,9	62,5	66,5	67,3
C ₂ S		15,8	10,3		10,3	9,6	7,2	7,3	12,4	11,0	10,1	8,2	6,5	10,9	10,4	7,4	7,2	5,2	
C ₃ A		10,8	10,8		10,8	10,8	10,9	10,7	10,7	10,8	11,0	10,8	11,0	10,8	10,8	10,8	10,7	10,8	
C ₄ AF		7,4	7,5		7,5	7,5	7,6	7,6	7,4	7,5	7,6	7,6	7,6	7,4	7,5	7,5	7,5	7,6	
amorpher Anteil (backloading)	[%]	10,3	9,9	7,9	9,8	11,4	9,5	8,4	9,0	9,3	10,7	12,0	10,1	9,4	12,4	9,2	11,2		

Weiterhin erfolgte eine röntgenbeugungsanalytische Untersuchung der Proben mit anschließender Rietveld-Verfeinerung sowie die Bestimmung des röntgenamorphen Anteils (Tabelle 7).

An den A-Proben lässt sich der Einfluss der Temperatur erkennen. Mit steigender Brenntemperatur nimmt der Alitgehalt zu. Belit- und Freikalkgehalt nehmen entsprechend ab. Der Aluminatgehalt nimmt bei steigender Brenntemperatur ebenfalls ab. Der Ferritgehalt steigt demgegenüber mit dem Anstieg der Brenntemperatur an (Abbildung 10).

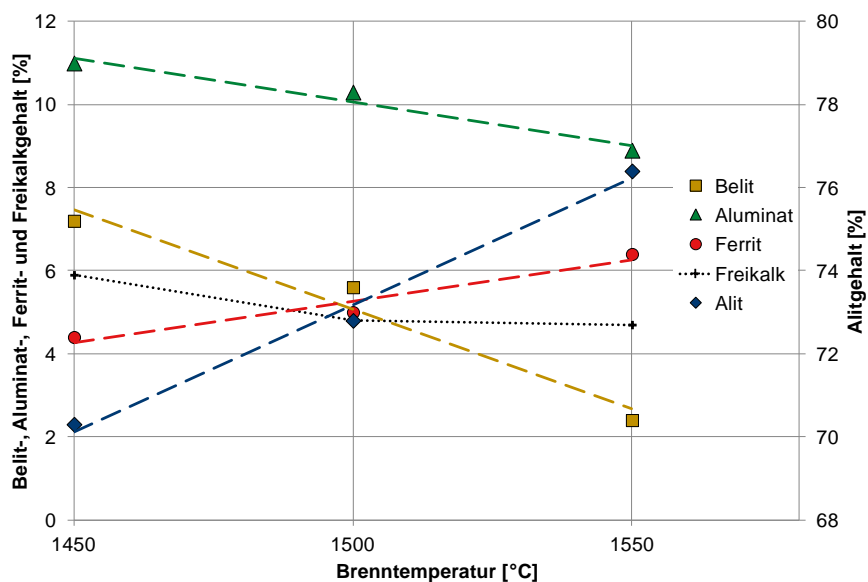


Abbildung 10: Einfluss der Brenntemperatur auf die Phasenausbildung in Laborklinkern

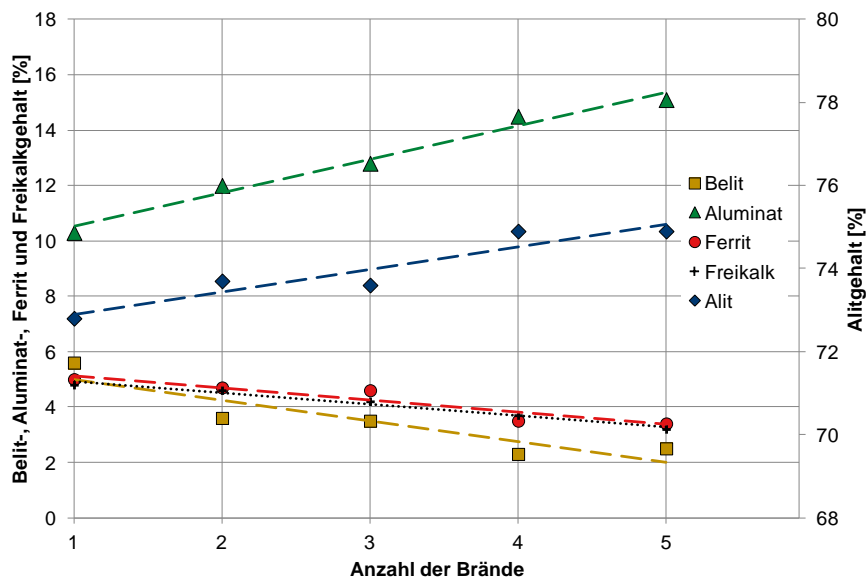


Abbildung 11: Einfluss des wiederholten Brennens auf die Phasenausbildung eines Laborklinkers

Mit zunehmender Brenndauer bzw. Brennhäufigkeit wird eine Abnahme des Alkali- und des Sulfatgehaltes deutlich. Entsprechend steigt die Konzentration der Elemente Calcium, Magnesium, Aluminium und Eisen geringfügig an. Röntgenografisch wird mit steigender Anzahl von Bränden ein zunehmender Alitgehalt festgestellt (Abbildung 11). Der Belit- und

Freikalkgehalt verringert sich entsprechend. Während der Aluminatgehalt mit der Anzahl von Bränden ansteigt, nimmt der Ferritgehalt geringfügig ab. Das Verhältnis von kubischen zu orthorhombischen C_3A korrespondiert mit dem Alkaligehalt der Proben. Mit steigender Anzahl von Bränden nimmt der Alkaligehalt und damit der Gehalt an orthorhombischen C_3A ab. Umgekehrt steigt der Anteil des kubischen C_3A an. Beim amorphen Anteil kann kein systematischer Zusammenhang zur Brenndauer oder Brenntemperatur festgestellt werden.

4.1.3 Elektronenoptische- und EDX-Untersuchung

Zur elektronenoptischen- bzw. EDX-Untersuchung wurden die Proben A1450, A1550, E1450 und E1550 ausgewählt. Von jeder Probe wurden jeweils 2 Granalien als Anschliff untersucht. Dabei entstanden je Granalie 2 bzw. 3 Bilder mit einer 1.000fachen Vergrößerung. Durch Elementmappings mittels EDX-Analyse konnten die REM-Bilder mit den entsprechenden Elementinformationen farbig überlagert werden. Das vereinfacht das Unterscheiden der einzelnen Klinkerphasen. Im Folgenden werden je Probe zwei typische Bilder dargestellt. Abbildung 12 zeigt die Anschliffe der Proben A1450 und A1550. Die Hauptklinkerphasen sind beispielhaft gekennzeichnet.

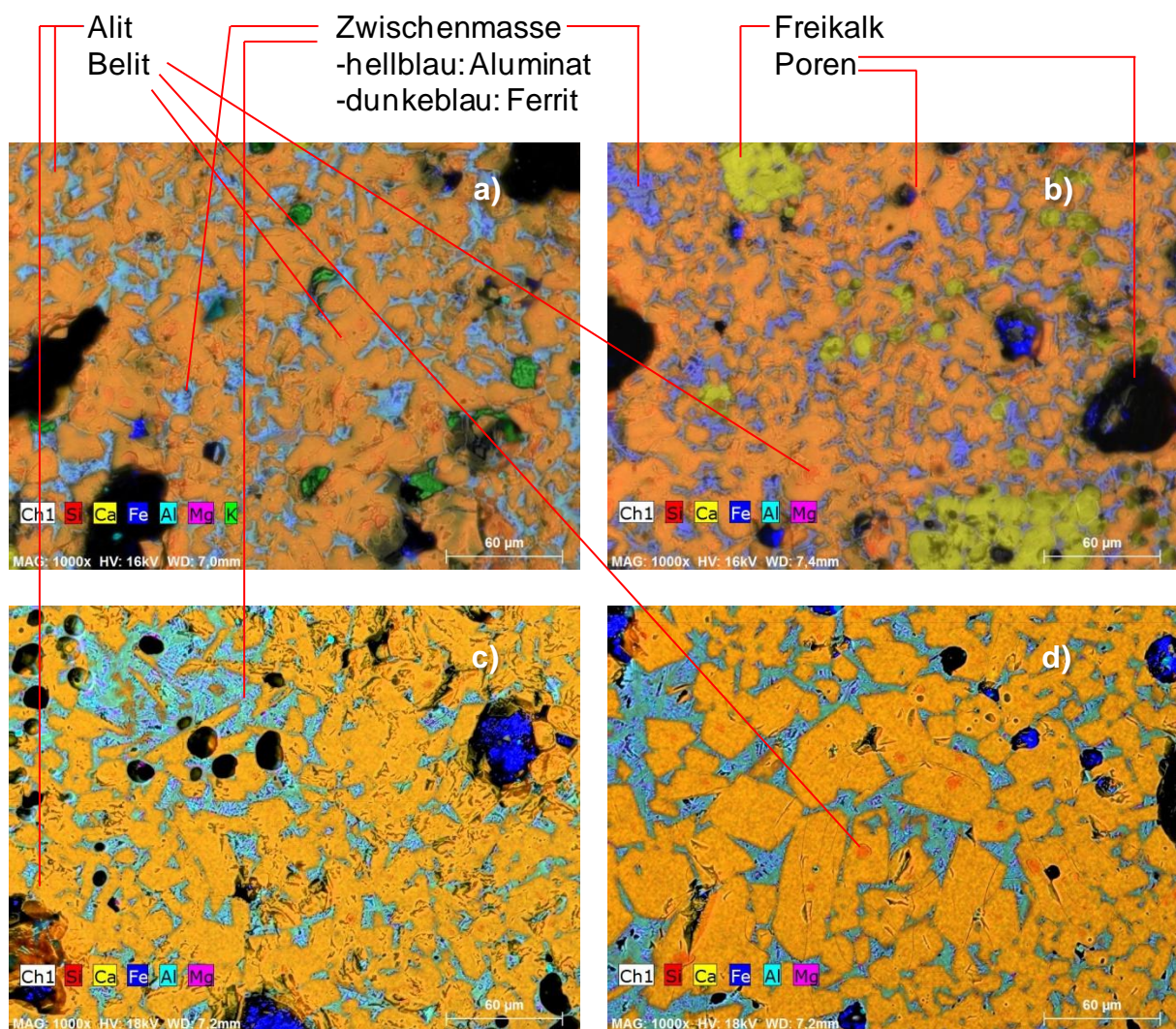


Abbildung 12: REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation eines Klinkeranschliffs von Laborklinker A1450 (a und b) und von Laborklinker A1550 (c und d); Vergrößerung 1.000fach

Im Vergleich zur Probe A1450 zeichnet sich die Probe A1550 durch größere Alitkristallite aus. Während der Alit in der Probe A1450 eher unstrukturiert wirkt, zeigen sich die Kristallite der Probe A1550 in der typischen idiomorphen Form. Belitkristallite befindet sich in beiden Fällen innerhalb der Alite. Bei der Probe A1450 kann Freikalk (gelb dargestellt) erkannt werden. Die Zwischenphase erscheint bei beiden Proben in der für alkalireiche Klinker typischen Struktur. Aluminat und Ferrit liegen leistenförmig fein verteilt nebeneinander vor.

Die Proben des fünften Brandes E1450 und E1550 (Abbildung 13) weisen deutlich kleinere Alite auf als die Proben des ersten Brandes. Allerdings sind auch in diesem Fall die Alitkristallite der bei 1550°C gebrannten Probe etwas größer als die der bei 1450°C gebrannten Probe. Belit kann in beiden Fällen kaum erkannt werden. Die Zwischenphase zeigt sich weniger strukturiert als bei den Proben des ersten Brandes. Die leistenförmige Anordnung des Aluminats und des Ferrits ist verschwunden. Insgesamt erscheint die Zwischenphase bei den beiden Proben E1450 und E1550 dichter und kompakter als bei den Proben A1450 und A1550.

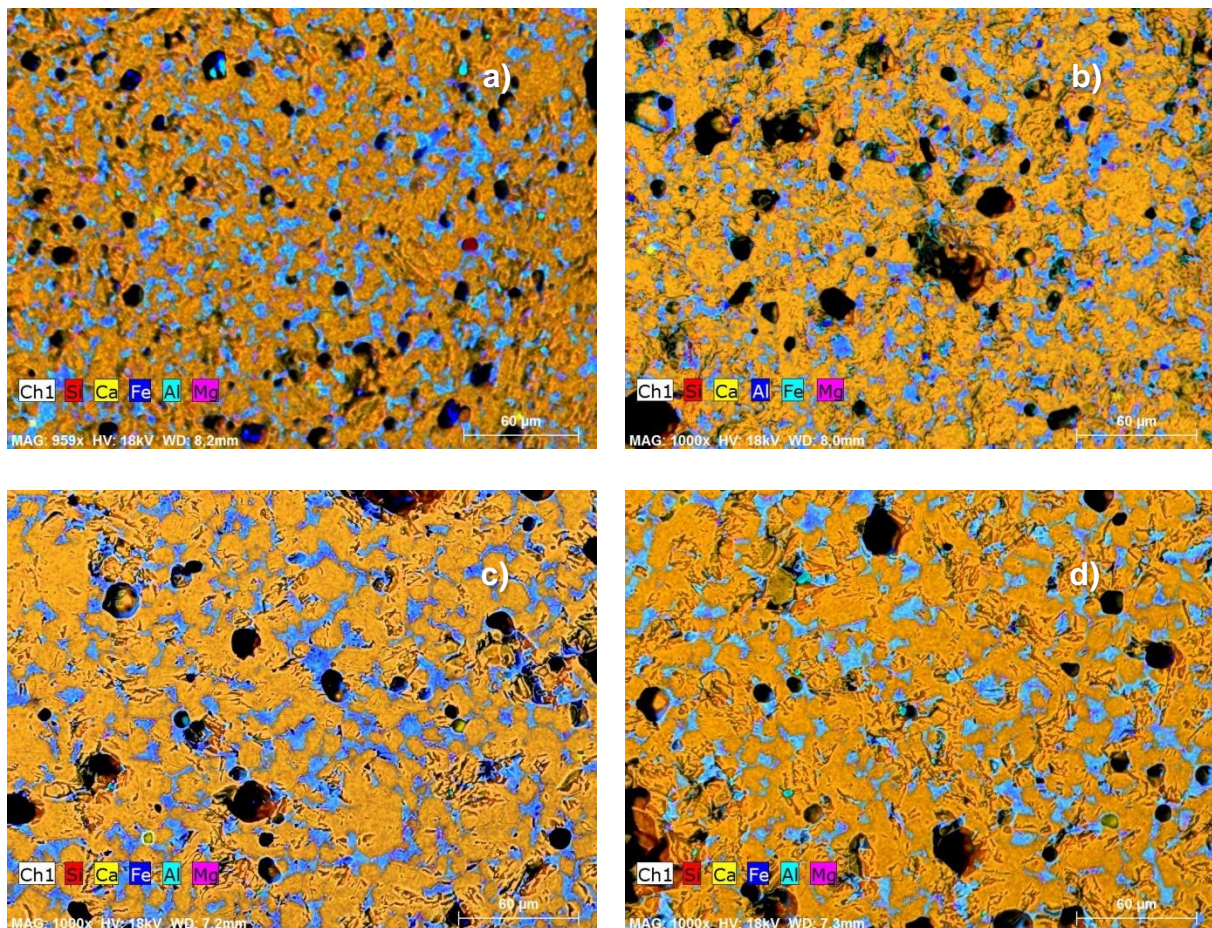


Abbildung 13: REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnenen Elementinformation eines Klinkeranschliffs von Laborklinker E1450 (a und b) und von Laborklinker E1550 (c und d); Vergrößerung 1.000fach

Neben der elektronenoptischen Untersuchung wurden bei den Proben A1450, A1550, E1450 und E1550 eine detaillierte Auswertung der EDX-Analysen durchgeführt. Durch die Auswahl entsprechender Flächen innerhalb des EDX-Mappings wurde die durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Hauptphasen ermittelt. Dieses Vorgehen kann mit einer EDX-Punktanalyse gleichgesetzt werden. Die Alitanalysen werden in Tabelle 8 dargestellt und mit Literaturdaten verglichen. Zwischen den einzelnen Proben zeigen die Analysen nur

geringe Unterschiede. Die Standardabweichungen verdeutlichen eine sehr enge Werteverteilung der jeweiligen Probe. Es fällt auf, dass die Calciumkonzentration der Alite der bei 1550°C gebrannten Klinker über denen der bei 1450°C gebrannten Proben liegen. Der t-Test für unabhängige Stichproben zeigt beim Vergleich der Calciumkonzentrationen (A1450 vs. A1550 und E1450 vs. E1550) mit einer Wahrscheinlichkeit von über 99%, dass es sich um unabhängige Stichproben handelt.

Tabelle 8: Mittels EDX bestimmte Alitzusammensetzung der Laborklinker im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	
		[%]										
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		25,2	1,0	0,7	71,6	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	
A1450	M	48	24,4	1,1	0,5	71,7	1,0	0,3	0,0	0,3	0,6	0,2
	S		0,6	0,3	0,3	1,0	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2
A1550	M	47	24,8	1,1	0,4	72,2	0,9	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1
	S		0,4	0,3	0,2	0,8	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1
E1450	M	48	24,9	1,1	0,5	71,8	1,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,2
	S		0,6	0,3	0,3	0,9	0,2	0,2	0,0	0,1	0,2	0,2
E1550	M	49	24,8	1,0	0,5	72,3	1,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2
	S		0,5	0,2	0,2	0,8	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Tabelle 9 zeigt die durchschnittlichen Analysen der Belite. Aufgrund der geringen Kristallitgröße und der damit verbundenen Beeinflussung durch angrenzende Phasen variieren die Einzelwerte stärker als beim Alit. Da je Bildposition oft nur wenige Belite identifiziert werden konnten, reduziert sich zudem die Anzahl der einzelnen Messungen.

Tabelle 9: Mittels EDX bestimmte Belitzusammensetzung der Laborklinker im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	
		[%]										
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		31,5	2,1	0,9	63,5	0,5	0,2	0,9	0,1	0,1	0,2	
A1450	M	24	31,0	1,6	0,8	62,7	0,5	0,5	1,1	0,7	0,9	0,3
	S		0,9	0,4	0,4	1,7	0,3	0,5	0,2	0,6	0,5	0,3
A1550	M	35	30,9	1,8	0,9	64,3	0,6	0,1	0,7	0,2	0,3	0,2
	S		1,3	0,8	0,5	1,3	0,3	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
E1450	M	7	28,3	2,5	1,1	64,8	1,6	0,4	0,1	0,5	0,4	0,3
	S		4,0	1,8	0,7	0,5	1,0	0,4	0,1	0,5	0,5	0,3
E1550	M	5	29,3	3,0	0,9	64,1	1,0	0,6	0,1	0,2	0,3	0,3
	S		2,9	2,3	0,8	1,9	1,3	0,4	0,2	0,4	0,3	0,2

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Bei den Zwischenphasenanalysen wurden die Alkalisulfate Na₂SO₄ und K₂SO₄ rechnerisch eliminiert. Die in Bezug auf Alkalisulfat überstöchiometrisch vorhandenen Alkalien oder überstöchiometrisch vorhandenes Sulfat verblieben in der Analyse. Wurden Alkalisulfate rechnerisch eliminiert, reduziert sich die Summe der übrigen Oxide auf unter 100%. Rechnerisch wurde dieser Fehler durch eine anteilmäßige Konzentrationserhöhung kompensiert. Die Summe der Elementoxide liegt somit bei allen Einzelanalysen immer bei 100%.

Wie anhand der Übersichtsbilder (Abbildung 12 und Abbildung 13) deutlich wird, liegt die Zwischenphase sehr feinkristallin vor. Aufgrund des Wechselwirkungsbereichs der Elektronen konnte keine separate Erfassung von Aluminat und Ferrit erfolgen. Für willkürlich festgelegte Punkte innerhalb der Zwischenphase wurden EDX-Analysen ermittelt. Die

Oxidkonzentrationen der einzelnen Elemente sind grafisch in Abbildung 51 und Abbildung 52; Anhang Seite 115f dargestellt. Außerdem werden die typischen Zusammensetzungen von Ferrit sowie von kubischen und orthorhombischen Aluminat nach *Taylor 1997* abgebildet. Die x-Achse zeigt die jeweilige Eisenoxidkonzentration. Die y-Achse der verschiedenen Diagramme zeigt die Oxidkonzentration der Elemente Mg, Al, Ca, Si, Ti sowie das Na₂O-Äquivalent. Auf diese Weise können die wesentlichen Elemente übersichtlich in grafischer Form dargestellt werden. Die mittleren Elementkonzentrationen der Zwischenphase werden in Tabelle 10 zusammengefasst.

Tabelle 10: Mittels EDX bestimmte Zwischenphasenzusammensetzung der Laborklinker

Probe		n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
			[%]									
A1450	M	53	4,7	26,4	11,3	50,3	3,9	0,0	1,8	0,8	0,3	0,6
	S		0,6	1,8	1,8	3,2	1,5	0,0	0,9	0,4	0,3	0,3
A1550	M	61	4,8	26,7	11,6	48,1	4,7	0,0	2,5	0,7	0,2	0,7
	S		0,5	1,9	1,5	4,4	1,6	0,0	1,3	0,3	0,2	0,3
E1450	M	50	5,0	25,8	9,9	55,0	3,2	0,0	0,1	0,3	0,2	0,6
	S		0,7	1,2	1,3	1,9	1,6	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
E1550	M	50	4,3	26,4	11,1	53,5	3,7	0,0	0,1	0,3	0,2	0,6
	S		0,6	1,3	1,7	2,7	1,5	0,0	0,2	0,3	0,2	0,3

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Es wird deutlich, dass die Calciumkonzentrationen der Zwischenphase der A-Proben unter denen der E-Proben liegen. Außerdem sind die Calciumkonzentrationen der bei 1450°C gebrannten Proben höher als die der bei 1550°C gebrannten Proben. Während die Zwischenphase der Probe A1450 eine mittlere CaO-Konzentration von 50,3% aufweist, zeigt die Zwischenphase der Probe A1550 eine durchschnittliche CaO-Konzentration von 48,3%. Der t-Test für unabhängige Stichproben ergibt mit einer Wahrscheinlichkeit von >99%, dass eine signifikante Differenz zwischen den Stichproben vorliegt.

4.1.4 Spezifische Oberfläche mittels N₂-BET

Die Elektronenmikroskopie der bei 1450°C und bei 1550°C gebrannten Proben lässt Unterschiede hinsichtlich der spezifischen Oberfläche vermuten. Aus diesem Grund wurden von den gemahlene Proben A1450, E1450, A1550 und E1550 mittels N₂-BET die spezifischen Oberflächen gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass die spezifische Oberfläche der einmalig gebrannten Klinker höher ist als die der mehrfach gebrannten Klinker (Tabelle 11). Insbesondere die bei 1550°C hergestellten Proben unterscheiden sich deutlich.

Tabelle 11: Spezifische Oberfläche ausgewählter Laborklinker nach N₂-BET

	A1450	E1450	A1550	E1550
m ² /g	0,50	0,47	0,66	0,46

4.2 Technische Klinkerproben

4.2.1 Probenahme und Probenaufbereitung

Proben aus dem Zementwerk K

Im Jahr 2015 wurden aus dem laufenden Produktionsprozess des Zementwerkes K zu willkürlichen Zeiten 6 Klinkerproben (K1, K2, ... , K6) entnommen. Um Fehler bei der Probenahme auszuschließen, wurden die Proben von einem stehenden Transportband über den gesamten Querschnitt als sogenannte Meterprobe gewonnen und anschließend mittels Kreuzteilung und Riffelteiler auf den notwendigen Probenumfang reduziert. Die vor der Probenahme vorherrschende Brennstoffsituation wird in Tabelle 12 dargestellt. Berücksichtigt wird dabei der Zeitraum 3h vor Probenahme.

Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich eine ältere Klinkerprobe (K7) in die Untersuchung einbezogen. Diese Klinkerprobe wurde bereits im Jahr 2011 mit überwiegend fossilen Brennstoffen hergestellt.

Tabelle 12: Brennstoffzufuhr, 3 bis 1h vor Probenahme im Zementwerk K (2015)

Probe	Probenahmedatum	Alt-reifen	Industrie- und Gewerbeabfälle	Tiermehl	Klärschlamm mech. etwässert (Ofeneinlauf)	Klärschlamm trocken	Kohlenstaub
K1	9.2	3,6	10,6	3,0	9,8	2,4	0,0
K2	13.2	3,3	11,9	3,0	9,8	2,2	0,0
K3	20.4	3,5	11,8	1,4	8,4	1,3	0,0
K4	28.4	3,7	11,2	1,0	7,0	3,0	0,0
K5	30.6	3,5	9,4	2,0	9,5	3,4	0,0
K6	27.10	3,7	10,8	2,0	11,5	2,5	0,0
K7	08.08.2011	3,9	0,0	0,0	9,6	2,0	12,1

Wie in Kapitel 3.1 beschrieben, wurden die Klinkerproben K1 bis K6 zunächst abgesiebt. Feine Klinkerfraktionen, die aufgrund ihrer spezifischen Oberfläche einen vermeintlich höheren Eintrag an Asche erfahren haben, konnten somit von großen Klinkergranalien mit geringem Aschegehalt separiert werden. Durch Auswiegen der einzelnen Fraktionen wurden die Masseanteile bestimmt. Die Fraktionen 2-8mm und 8-22,4mm entsprechen 50-75% der jeweiligen Gesamtprobe (Tabelle 14). Die einzelnen Klinkerfraktionen wurden gebrochen (ausgenommen die Fraktion <2mm) und aufgemahlen. Die Probe K7 konnte nicht abgesiebt und fraktioniert werden. Da diese Klinkerprobe aus 2011 bereits im vorgebrochenen Zustand vorlag, musste auf eine differenzierte Betrachtung von Klinkergranalien unterschiedlicher Größe verzichtet werden.

Proben aus dem Zementwerk B

Drei weitere Klinkerproben stammen aus einem zweiten Zementwerk. Die Probenahmezeitpunkte lagen jeweils mehrere Tage auseinander. Als wesentliches Unterscheidungsmerkmal kamen bei der Klinkerherstellung unterschiedliche Gehalte an getrocknetem Klärschlamm zum Einsatz. Auf eine Korrektur der Rohmehlzusammensetzung infolge des gestiegenen Ascheanteils wurde bewusst verzichtet. Aufgrund des geringen Probenumfangs und der damit fehlenden Repräsentativität wurde auf eine quantitative Bewertung der abgesiebten Fraktionen verzichtet. Die beim Brennen verwendete Brennstoffzusammensetzung entsprach Tabelle 13.

Tabelle 13: Brennstoffzufuhr, 3 bis 1h vor Probenahme im Zementwerk B (2017)

Probe	Probenahme-datum	Industrie- und Gewerbe-abfälle	Tier-mehl	Klärschlamm mech. etwässert (Ofeneinlauf)	Klär-schlamm trocken	Kohlen-staub
B1	06.02.	19,2	2,0	15,2	0,0	2,5
B2	26.04.	18,4	1,5	15,3	4,3	2,0
B3	19.05.	17,4	1,0	14,8	9,0	1,5

Proben aus dem Zementwerk S

Aus einem dritten Zementwerk lagen zwei Klinkerproben vor. Die Probe S1 stammt aus dem Jahr 2016 und lag in nicht abgeseibter Form als gebrochene Klinkerprobe vor. Die beim Brennen verwendete Brennstoffzusammensetzung entsprach:

- Braunkohlenstaub: 55 63
- Altreifen: 15 11
- Reifengummi und -textil: 20 14
- BGS 10 [% vom Gesamtheizwert] 12 [M.-%]

Eine weitere Probe (S2) wurde 2017 nach dem Wechsel des BGS-Materials entnommen. Die Brennstoffzusammensetzung blieb ansonsten unverändert. Diese Klinkerprobe wurde durch Sieben (wie oben erläutert) aufgeteilt. Die Fraktionen 2-8mm und >22,4mm sowie die vorgebrochene Probe S1 werden im Detail unten beschrieben.

4.2.2 Chemisch-mineralogische Untersuchung verschiedener Klinker

Proben aus dem Zementwerk K

In Tabelle 14 werden die chemisch-mineralogischen Analysen der K-Proben dargestellt. Die Probenpräparation erfolgte jeweils als Pulverpressling. Die Bogue-Berechnung wurde in der konventionellen Form ohne Berücksichtigung von Fremdoxiden durchgeführt (*Taylor 1997*).

Die Größen Kalkstandard II (KST II), Silikatmodul (SM) und Tonerdemodul (TM) errechnen sich nach folgenden Formeln:

$$\text{KST II} = 100 \text{ CaO} / (2,8 \text{ SiO}_2 + 1,18 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{ Fe}_2\text{O}_3) \quad [4]$$

$$\text{SM} = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad [5]$$

$$\text{TM} = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad [6]$$

Die chemischen Analysen der einzelnen Proben unterscheiden sich nur z. T. voneinander (Tabelle 14). Auch innerhalb einer Probe zeigen die einzelnen Fraktionen in ihrer Oxidzusammensetzung nur geringe Unterschiede. Der Kalkstandard variiert zwischen 95 bis 100, der Silikatmodul von 2,02 bis 2,44 und der Tonerdemodul von 1,67 bis 1,69. Einzig die Probe K7 weist mit einem Tonerdemodul von 1,42 einen etwas niedrigeren Wert auf. Die Fraktionen 2-8mm zeichnen sich im Vergleich zu den Fraktionen >22,4mm durch etwas höhere Eisenkonzentrationen und teilweise höhere Aluminiumkonzentrationen aus. Größere relative Unterschiede zeigen die Alkaligehalte der Proben untereinander. Die Proben K1, K2 und K7 weisen die höchsten Alkaligehalte auf. Innerhalb der einzelnen Klinkerproben steigt der Alkaligehalt proportional zur Größe der Granalien an.

Tabelle 14: Chemische und mineralogische Analyse der fraktionierten Einzelklinkerproben; sowie die über die Siebung bestimmten Anteile; Proben des Zementwerks K; bei der Berechnung des C₃S- und C₂S-Gehalts wurde die CaO-Konzentration um den Freikalkgehalt reduziert

Probe	K1			K2			K3			K4			K5			K6			K7								
	< 2	2-8	8-22,4	< 2	2-8	8-22,4	< 2	2-8	8-22,4	< 2	2-8	8-22,4	< 2	2-8	8-22,4	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4								
Fraktion [mm]																											
	Anteil [%]	10,5	32,6	38,5	18,4	28,4	26,6	23,2	21,8	28,7	41,8	22,4	7,1	11,6	33,4	40,5	14,5	18,7	37,6	25,4	18,3	30,6	35,4	24,0	10,0		
	SiO ₂	20,0	19,8	20,1	19,4	20,3	20,2	20,0	20,1	20,7	20,5	20,5	20,3	20,7	20,5	20,5	20,6	21,2	20,8	20,7	20,6	21,0	20,9	21,0	20,9	20,4	
	Al ₂ O ₃	6,1	6,4	6,3	6,4	5,9	6,0	6,3	6,0	6,0	6,2	6,0	5,8	6,3	6,1	6,0	6,1	5,6	6,2	6,0	5,8	6,2	6,2	5,7	5,9	5,4	
	Fe ₂ O ₃	3,3	3,5	3,3	3,2	3,3	3,4	3,4	3,1	3,2	3,4	3,2	3,0	3,4	3,7	3,6	3,4	3,1	3,7	3,5	3,3	3,3	3,3	3,1	3,2	3,8	
	CaO	65,0	64,9	65,2	64,1	64,4	64,4	64,1	64,2	65,3	65,3	65,0	64,4	64,6	64,8	64,8	64,7	66,6	66,3	66,3	66,0	64,9	65,4	65,5	64,9	63,3	
	MgO	1,89	1,95	1,93	1,89	1,81	1,89	1,86	1,79	1,90	1,97	1,90	1,81	2,14	2,12	2,10	2,08	1,72	1,83	1,75	1,71	1,81	1,83	1,72	1,76	1,45	
	SO ₃	0,63	0,63	0,73	1,08	0,71	0,82	1,13	1,24	1,24	0,38	0,56	0,80	1,31	0,54	0,65	0,70	0,90	0,11	0,22	0,35	0,54	0,39	0,44	0,60	0,67	1,23
	K ₂ O	1,11	1,11	1,27	1,79	1,17	1,26	1,76	1,91	1,91	0,69	0,84	1,12	1,86	0,71	0,76	0,76	1,07	0,27	0,44	0,65	1,00	0,60	0,59	0,72	0,95	2,02
	Na ₂ O	0,28	0,29	0,30	0,32	0,30	0,32	0,34	0,35	0,34	0,24	0,27	0,30	0,34	0,24	0,24	0,26	0,20	0,20	0,23	0,24	0,28	0,22	0,23	0,25	0,26	0,27
P ₂ O ₅	0,57	0,57	0,56	0,52	0,59	0,57	0,54	0,54	0,54	0,39	0,37	0,35	0,35	0,54	0,52	0,50	0,74	0,63	0,60	0,56	0,63	0,52	0,50	0,56	0,30		
TiO ₂	0,23	0,24	0,24	0,23	0,25	0,25	0,24	0,23	0,24	0,24	0,25	0,24	0,22	0,26	0,26	0,24	0,24	0,23	0,25	0,24	0,23	0,25	0,25	0,23	0,23	0,19	
Modurn	KST II	99,7	99,4	99,1	100,1	97,8	97,7	97,9	98,1	97,4	97,7	97,8	97,9	95,6	96,8	96,8	96,7	98,2	97,7	98,6	99,0	95,1	96,0	96,9	96,0	95,8	
	SM	2,15	2,02	2,08	2,02	2,21	2,15	2,07	2,20	2,24	2,12	2,21	2,31	2,14	2,08	2,14	2,16	2,44	2,09	2,20	2,27	2,22	2,21	2,38	2,30	2,23	
	TM	1,86	1,84	1,91	1,99	1,82	1,77	1,88	1,92	1,89	1,82	1,87	1,93	1,84	1,67	1,68	1,76	1,77	1,67	1,72	1,79	1,91	1,85	1,82	1,82	1,42	
Röntgenbeugungsanalyse	C ₃ S	68,2	70,1	68,8	66,5	67,0	68,2	69,0	67,9	72,1	73,9	74,1	71,5	69,0	70,6	70,9	71,1	74,5	72,9	72,8	73,1	68,5	69,2	69,4	64,5	72,1	
	C ₂ S	9,4	5,9	8,5	9,2	11,9	10,6	8,9	10,6	7,9	5,3	5,3	8,5	11,4	8,8	9,0	8,7	7,8	6,5	7,7	7,9	12,8	11,9	12,1	16,7	8,1	
	c-C ₃ A	3,1	2,1	1,8	1,3	2,7	2,4	1,5	1,4	4,0	4,0	2,4	3,0	2,3	3,6	3,8	3,4	3,7	2,4	2,1	1,9	3,4	3,7	4,7	5,5	1,3	
	o-C ₃ A	4,4	6,4	7,7	9,9	4,9	4,8	7,5	7,9	3,1	4,4	5,1	6,0	1,9	2,0	2,2	4,7	2,1	2,1	3,3	4,0	5,1	3,4	2,8	2,0	2,4	2,4
	C ₃ A [%]	7,5	8,4	9,5	11,2	7,7	7,1	9,0	9,2	7,1	6,7	8,1	8,2	6,1	5,5	6,1	8,1	5,8	5,6	6,1	7,0	6,8	6,5	6,7	7,9	3,7	
	C ₄ AF	9,6	10,4	7,8	6,3	9,5	10,2	7,7	6,4	10,2	11,2	9,0	6,8	11,6	12,8	11,6	9,0	10,4	12,6	10,2	8,1	10,3	10,7	9,4	8,3	13,0	
	CaO _{II}	3,8	3,9	4,2	5,0	2,7	2,8	3,6	3,8	3,8	1,9	2,1	2,3	3,2	1,0	1,3	1,2	1,9	1,2	1,8	2,4	2,7	1,1	1,5	1,7	1,3	0,3
	Periklas	0,9	1,0	0,8	1,0	0,4	0,7	0,9	1,1	0,5	0,9	0,9	1,0	0,6	0,7	0,9	1,1	0,3	0,7	0,8	0,8	0,3	0,4	0,4	0,7	0,7	
	Arkanit	0,7	0,3	0,5	0,8	0,9	0,4	0,9	1,0	0,3	0,0	0,4	0,8	0,4	0,3	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0	0,3	0,5	2,1
	Bogue	C ₃ S	52,1	50,1	48,7	45,4	52,6	51,7	47,5	48,4	55,8	55,2	54,9	51,2	54,7	56,5	57,1	53,7	63,6	57,8	57,5	57,4	53,6	54,7	57,4	55,5	55,9
C ₂ S		18,0	19,1	20,8	21,5	18,5	19,0	21,4	21,2	17,2	17,0	17,2	19,7	18,1	16,0	15,8	18,4	12,7	15,9	16,0	15,8	19,8	18,8	17,0	18,1	16,4	
C ₃ A		10,5	11,0	11,2	11,5	10,2	10,2	11,0	10,6	10,6	10,7	10,5	10,3	10,9	10,1	9,9	10,3	9,4	10,2	9,9	9,9	11,0	10,7	9,8	10,1	7,8	
C ₄ AF		9,9	10,5	10,1	9,8	9,9	10,3	10,2	9,6	9,7	10,4	9,8	9,1	10,3	11,2	10,9	10,5	9,5	11,3	10,5	9,9	9,9	10,1	9,5	9,8	11,6	

Deutlicher als die chemische Zusammensetzung unterscheidet sich die Mineralogie der einzelnen Klinker und Klinkerfraktionen. Die Proben K1 und K2 weisen die höchsten Freikalkgehalte auf, die Probe K7 den Niedrigsten. Innerhalb der einzelnen Klinkerproben steigt der Freikalkgehalt tendenziell mit der Granaliengröße an. Der Alitgehalt variiert zwischen 65 und 75% und der Belitgehalt zwischen 5% und 13%. Das Verhältnis von kubischen zu orthorhombischen C_3A spiegelt den jeweiligen Alkaligehalt wider. Je höher der Alkaligehalt des Klinkers ist, desto höher der Gehalt an orthorhombischen C_3A . Es fällt auf, dass die groben Klinkerfraktionen tendenziell höhere Aluminatgehalte aufweisen als die feinen Fraktionen. Umgekehrt liegt in den feinen Klinkerfraktionen häufig ein höherer Ferritgehalt vor. Die Fraktionen 2-8mm und >22,4mm zeigen diesbezüglich die größten Unterschiede. Anhand der Bogue-Berechnung wird deutlich, dass diese Unterschiede nicht allein stofflich begründet sind. In allen Fällen bleibt die Summe der röntgenbeugungsanalytisch bestimmten Aluminat- und Ferritgehalte unter den Berechnungswerten nach Bogue. Es stellt sich die Frage, ob ein Teil des Al_2O_3 oder Fe_2O_3 in röntgenamorpher Form vorliegt. Bei den nachfolgenden Klinkeruntersuchungen wurde der röntgenamorphe Anteil analytisch berücksichtigt.

Für eine detailliertere Betrachtung der Fraktionen 2-8mm und >22,4mm wurden KOH-Saccharose-Auszüge, Salicylsäure-Methanol-Auszüge und HNO_3 -Methanol-Auszüge hergestellt und analysiert. Die entsprechenden Analysen werden im folgenden Kapitel 4.2.3 dargestellt.

Die Probe K5 wurde zur Schwermetall- und Spurenelementanalyse aufgeschlossen und mittels ICP-OES analysiert. Tabelle 15 zeigt den Vergleich der Analyse zur Durchschnittsanalyse dreier Klinkerproben aus dem Produktionszeitraum 2015. Die Werte unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Roh- und Brennstoffversorgung war bei allen Proben vergleichbar.

Tabelle 15: Schwermetall- bzw. Spurenelementanalyse der Klinkerprobe K5 im Vergleich zur Durchschnittswerten aus dem Jahr 2015

Element	ICP-Wellenlänge [nm]	K5 [mg/kg]	Durchschnittsanalyse von 3 Klinkern aus 2015 [mg/kg]
Arsen (As)	188,980	6	5
Cadmium (Cd)	228,802	0,1	0,3
Kobalt (Co)	228,615	13	12
Chrom (Cr)	267,716	68	70
Kupfer (Cu)	327,395	129	122
Mangan (Mn)	293,305	288	288
Nickel (Ni)	231,604	23,4	21,9
Blei (Pb)	220,353	0,3	5,7
Antimon (Sb)	206,834	7,7	7,6
Zinn (Sn)	189,927	5,7	7,0
Vanadium (V)	311,837	45	49
Zink (Zn)	213,857	701	632

Proben aus dem Zementwerk B und S

Tabelle 16: Chemische und mineralogische Analyse der fraktionierten Einzelklinkerproben des Zementwerks B; bei der Berechnung des C₃S- und C₂S-Gehalts wurde die CaO-Konzentration um den Freikalkgehalt reduziert

Probe		B1				B2				B3			
Fraktion [mm]		< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4
Röntgenfluoreszenzanalyse*	SiO ₂	20,9	20,5	20,6	20,8	21,9	21,5	21,7	21,6	zu wenig Probenmaterial	21,7	21,9	22,0
	Al ₂ O ₃	5,2	5,7	5,2	4,6	5,0	5,5	5,1	4,8		5,3	5,0	4,7
	Fe ₂ O ₃	3,0	3,2	2,9	2,7	3,0	3,2	2,9	2,8		3,1	3,0	2,8
	CaO	65,0	64,5	64,3	64,1	63,7	63,4	63,4	63,1		64,5	64,3	64,3
	MgO	3,23	3,43	3,30	3,07	3,00	3,11	3,01	2,92		3,22	3,07	2,93
	SO ₃	0,65	0,72	0,91	1,19	0,54	0,53	0,73	1,00		0,71	0,83	0,93
	K ₂ O	0,48	0,48	0,93	1,52	0,45	0,39	0,79	1,22		0,54	0,81	1,11
	Na ₂ O	0,17	0,18	0,21	0,29	0,14	0,14	0,17	0,18		0,15	0,16	0,18
	P ₂ O ₅	0,33	0,31	0,30	0,26	0,70	0,59	0,50	0,47		0,45	0,44	0,39
	TiO ₂	0,28	0,29	0,27	0,25	0,27	0,28	0,26	0,25		0,27	0,26	0,25
Modulin	KST III**	99,7	99,6	100,0	100,4	94,0	94,4	94,7	94,8	95,4	95,3	95,4	
	SM	2,55	2,32	2,55	2,86	2,72	2,46	2,71	2,84	2,57	2,71	2,93	
	TM	1,74	1,80	1,75	1,73	1,65	1,70	1,72	1,73	1,71	1,66	1,71	
Röntgenbeugungsanalyse***	C ₃ S	65,9	66,9	69,1	71,8	55,3	55,5	59,6	61,4	60,4	61,8	64,6	
	C ₂ S	13,6	12,4	11,2	8,7	26,5	24,4	21,2	19,7	19,7	19,5	17,5	
	C ₃ A cub	7,7	8,3	6,3	4,8	5,8	7,1	5,7	5,3	7,0	5,8	4,8	
	C ₃ A orth	0,3	0,7	2,7	3,8	0,2	0,4	1,8	2,4	0,9	1,9	3,0	
	C ₃ A	8,0	9,1	9,0	8,6	6,0	7,5	7,5	7,7	7,9	7,8	7,8	
	C ₄ AF	8,6	8,2	6,7	5,5	9,4	9,7	8,1	6,9	8,3	7,2	6,1	
	CaO _{fr}	0,1	0,1	0,2	0,4	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,2	
	Periklas	2,4	2,2	2,2	2,3	2,0	1,9	1,9	1,7	2,0	2,0	1,8	
	Arkanit	0,4	0,4	0,6	1,7	0,3	0,3	0,7	1,6	0,8	0,7	1,2	
	Calcit	1,0	0,8	1,0	1,0	0,5	0,5	0,9	0,9	0,7	0,8	0,7	
Bogue	C ₃ S	65,8	63,4	65,1	66,6	54,2	53,1	55,1	55,2	56,3	56,9	57,9	
	C ₂ S	10,4	11,1	10,1	9,4	22,0	21,6	20,5	20,4	19,9	19,8	19,4	
	C ₃ A	8,8	9,7	8,7	7,7	8,2	9,1	8,4	8,1	8,9	8,2	7,9	
	C ₄ AF	9,1	9,6	9,0	8,1	9,3	9,9	9,0	8,5	9,5	9,2	8,4	
amorpher Anteil ***	4,3	4,7	6,5	5,8	4,4	4,3	4,7	3,7		3,8	3,9	4,1	

* ... Schmelztablette

**... für MgO-Gehalte >2%

*** ... backloading

In Tabelle 16 und Tabelle 17 werden die chemisch-mineralogischen Analysen der B- und S-Proben dargestellt. Die Röntgenfluoreszenzanalysen wurden an Schmelztabletten durchgeführt. Die Bogue-Berechnung sowie die Silikat- und Tonmodulberechnung erfolgte analog zu den K-Proben. Der Kalkstandard errechnet sich infolge der hohen MgO-Konzentrationen nach Gleichung [7]

$$\text{KST III} = 100 (\text{CaO} + 1,5) / (2,8 \text{SiO}_2 + 1,18 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,65 \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad [7]$$

Die Proben für die Röntgenbeugungsanalysen wurden im Backloadingverfahren hergestellt.

Der Feinanteil <2mm betrug bei der Probe B3 unter 1,0%. Auf eine Analyse wurde darum verzichtet.

Der Klinker B1 zeichnet sich bei allen Fraktionen durch einen hohen Kalkstandard von ca. 100 aus. Die Proben B2 und B3 weisen deutlich niedrigere Kalkstandards auf. Wie die K-Proben zeigen die feinen Fraktionen der B-Proben höhere Aluminium- und Eisengehalte. Der Alkali- und Sulfatgehalt steigt mit der Größe der Klinkergranalien an. Höhere Magnesiumkonzentrationen werden in den feinen Granalien festgestellt. Die Freikalkkonzentrationen der B-Klinker liegen im Bereich der Bestimmungsgrenze. Insgesamt sind die Periklasgehalte der B-Proben höher als bei den K-Proben. Es kann festgestellt werden, dass die Alitgehalte mit der Granaliengröße ansteigen. Umgekehrt dazu sinken die Belitkonzentrationen mit steigender Granaliengröße. Wie bei den K-Proben zeigen auch bei den B-Proben die Fraktionen >22,4mm höhere Aluminat/Ferrit-Verhältnisse als die Fraktionen 2-8mm. Die nach Rietveld ermittelten Aluminat- und Ferritgehalte unterscheiden sich allerdings weniger von den nach Bogue berechneten Phasengehalten.

Die Proben aus dem Zementwerk S zeichnen sich durch sehr hohe Magnesiumkonzentrationen aus (Tabelle 17). Die Oxidzusammensetzungen und Moduln ähneln der Probe B1. Die Fraktion 2-8mm der Probe S2 enthält geringfügig mehr Aluminium und Eisen als die Fraktion >22,4mm. Die röntgenbeugungsanalytisch bestimmten Phasengehalte unterscheiden sich nur geringfügig voneinander.

Tabelle 17: Chemische und mineralogische Analyse der fraktionierten Einzelklinkerproben; Proben des Zementwerks S; bei der Berechnung des C₃S- und C₂S-Gehalts wurde die CaO-Konzentration um den Freikalkgehalt reduziert

Probe		S1	S2	S2
Fraktion [mm]			2-8mm	>22,4mm
Röntgenfluoreszenzanalyse*	SiO ₂	20,4	20,4	20,3
	Al ₂ O ₃	5,6	5,7	5,4
	Fe ₂ O ₃	2,8	3,1	3,0
	CaO	64,0	63,6	63,7
	MgO	4,61	4,78	4,67
	SO ₃	0,47	0,68	0,83
	K ₂ O	1,08	1,00	1,22
	Na ₂ O	0,25	0,27	0,27
	P ₂ O ₅	0,13	0,08	0,08
	TiO ₂	0,22	0,22	0,22
Moduln	KST III**	99,7	98,8	100,1
	SM	2,41	2,33	2,44
	TM	1,99	1,84	1,83
Röntgenbeugungsanalyse***	C ₃ S	70,3	67,4	68,7
	C ₂ S	8,0	10,9	10,1
	C ₃ A cub	1,1	1,6	1,2
	C ₃ A orth	9,1	8,4	9,2
	Σ C ₃ A [%]	10,2	10,0	10,4
	C ₄ AF	5,7	6,3	5,0
	CaO _{fr}	0,9	0,3	0,3
	Periklas	4,5	4,6	4,7
	Arkanit	0,4	0,4	0,9
Bogue	C ₃ S	59,6	59,6	63,1
	C ₂ S	13,7	13,6	10,7
	C ₃ A [%]	10,1	9,9	9,3
	C ₄ AF	8,6	9,4	9,0
amorpher Anteil***	[%]	10,5	6,8	9,3

* ... Lab K = Schmelztablette

** ... für MgO-Gehalte >2%

*** ... Lab K = backloading

4.2.3 Chemisch mineralogische Untersuchung von Auszügen

Von den Klinkerproben des Zementwerks K wurden von den Fraktionen 2-8mm und >22,4mm Auszugpräparate hergestellt. Die chemische Analyse dieser Präparate erfolgte an Schmelztabletten. Für die Pulverdiffraktometrie kamen manuell hergestellte Backloadingproben zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Analysen werden in Tabelle 18 bis Tabelle 20 dargestellt.

Die Rietveldanalyse der Klinkerauszüge erfolgte in mehreren Schritten. Zunächst wurden bei fehlender Reflexabdeckung durch die in Tabelle 14 dargestellten Klinkerphasen weitere Phasen in die Auswertung einbezogen. So konnte an den KOH-Saccharose-Auszügen teilweise das Vorhandensein von α'-C₂S nachgewiesen werden. Bei den Salicylsäure-Methanol-Auszügen war monoklines C₃A (m-C₃A) z. T. deutlich erkennbar. Bassanit trat als Präparationsartefakt im HNO₃-Methanol-Auszug auf. Nach der vollständigen Zuordnung der

Reflexe wurden die Skalenfaktoren der einzelnen Phasen berechnet. Im nächsten Schritt folgte die Verfeinerung der Gitterparameter der jeweils angereicherten Klinkerphase. Abschließend wurden mit den verfeinerten Gitterparametern die Skalenfaktoren neu berechnet und damit die Quantifizierung abgeschlossen.

Bei den HNO₃-Methanol-Auszügen konnten zusätzlich die Besetzungsdichten der Tetraeder- und Oktaederpositionen im Ferrit bestimmt werden. Diese Berechnung folgte nach der Verfeinerung der Gitterparameter. Zur Berechnung der Besetzungsdichten blieben die ermittelten Skalenfaktoren und Gitterparameter fixiert. Mit den verfeinerten (dann fixierten) Besetzungsdichten und Gitterparametern wurden abschließend die Skalenfaktoren neu berechnet.

Tabelle 18: Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgenbeugungsanalyse und Rietveld-Phasenquantifizierung der KOH-Saccharose-Auszüge der fraktionierten Einzelklinkerproben Zementwerk K

Probe		K1		K2		K3		K4		K5		K6		K7
		2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	
Röntgenfluoreszenzanalyse*	GV	6,34	6,00	4,53	4,48	4,66	4,60	4,14	3,77	4,11	4,23	2,53	2,05	3,75
	SiO ₂	23,34	23,43	23,61	23,58	23,66	23,84	23,61	23,82	23,31	23,71	23,31	24,68	21,85
	Al ₂ O ₃	1,55	1,46	1,93	1,66	1,97	1,67	2,07	1,70	1,93	1,55	2,93	1,48	1,79
	Fe ₂ O ₃	0,98	1,09	1,22	1,25	1,22	1,16	1,34	1,28	1,23	1,08	1,81	1,02	1,81
	CaO	69,38	69,38	68,74	69,05	69,27	69,42	68,75	68,95	68,77	69,58	68,02	68,76	70,35
	MgO	2,53	2,20	2,21	2,04	2,30	2,06	2,49	2,34	2,03	1,91	1,88	1,86	1,38
	SO ₃	0,11	0,18	0,13	0,18	0,12	0,16	0,15	0,18	0,09	0,11	0,15	0,11	0,14
	K ₂ O	0,28	0,35	0,32	0,34	0,19	0,24	0,16	0,23	0,14	0,18	0,23	0,25	0,21
	Na ₂ O	0,14	0,14	0,14	0,14	0,12	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12	0,14	0,14	0,09
	P ₂ O ₅	0,66	0,64	0,66	0,60	0,43	0,42	0,60	0,58	0,70	0,62	0,59	0,68	0,31
	TiO ₂	0,15	0,15	0,16	0,16	0,15	0,15	0,16	0,16	0,15	0,16	0,18	0,16	0,19
	Mn ₂ O ₃	0,04	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
	Cl	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,07
	Σ	99,2	99,1	99,2	99,1	99,5	99,3	99,5	99,4	98,5	99,1	99,3	99,2	98,2
Röntgenbeugungsanalyse**	(%)	83,0	77,5	80,8	75,3	88,8	83,8	87,8	84,0	85,0	80,1	81,4	77,8	91,6
	cell a [Å]	32,991	32,973	32,990	32,973	32,974	32,971	32,970	32,970	32,998	32,983	32,970	32,970	32,989
	cell b [Å]	7,071	7,070	7,069	7,066	7,068	7,070	7,068	7,070	7,067	7,067	7,069	7,072	7,074
	cell c [Å]	18,562	18,555	18,557	18,541	18,550	18,552	18,555	18,555	18,563	18,548	18,560	18,564	18,560
	Zell-Vol. [Å ³]	4329,9	4325,6	4327,4	4319,7	4323,0	4324,2	4324,0	4325,4	4329,1	4323,3	4325,6	4328,3	4319,5
	beta	94,2	94,2	94,2	94,2	94,2	94,2	94,2	94,2	94,1	94,2	94,2	94,2	94,2
	C ₂ S (beta) [%]	2,5	5,0	4,3	6,9	1,6	4,5	3,6	5,2	4,0	6,6	6,4	11,5	0,0
	C ₂ S (alpha) [%]	10,1	11,7	10,5	11,3	5,3	6,6	5,6	6,8	6,9	7,4	7,3	8,2	5,7
	c-C ₃ A [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,2	0,1	0,0	0,2	0,4	0,7	0,0	0,0
	o-C ₃ A [%]	0,2	0,0	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0
	Freikalk [%]	0,3	0,4	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,2	0,5
	Periklas [%]	0,6	0,7	0,6	0,8	0,6	0,7	0,6	0,8	0,9	0,9	0,6	0,7	0,5
	Calcit [%]	1,1	1,3	0,6	0,9	0,9	1,2	0,7	1,0	0,9	0,8	1,4	0,5	1,3
	C ₄ AF [%]	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,8	0,4	0,5	0,0	1,4	0,2	0,4
Portlandit [%]	2,2	3,4	2,6	4,7	1,9	2,8	0,6	1,5	1,3	3,6	0,5	0,7	0,0	

* ... Schmelztablette

** ... backloading

KOH-Saccharose-Auszüge

Die KOH-Saccharose-Auszüge (Tabelle 18) zeigen in allen Fällen eine Anreicherung der Silikate auf über 93%. Neben Portlandit liegen geringe Konzentrationen von Aluminat, Ferrit,

Freikalk, Periklas und Calcit vor. Die Gitterparameter der Alite variieren nur geringfügig. Die P₂O₅-Konzentrationen liegen über denen der Ausgangsproben, was einen bevorzugten Einbau dieses Oxids in die Silicate bestätigt.

Salicylsäure-Methanol-Auszüge

Tabelle 19 zeigt die Analysen der Salicylsäure-Methanol-Auszüge. Anhand der Phasenquantifizierung wird eine starke Anreicherung des Aluminats und des Ferrits deutlich. Auch Alkalien und Sulfate werden bei dieser Präparation angereichert. Neben Arkanit treten Periklas, Quarz, Dolomit und Calcit als Nebenphasen auf. Insbesondere die Probe K7 zeichnet sich durch eine ungewöhnlich hohe Arkanitkonzentration aus. Wie schon bei den Klinkeranalysen (Tabelle 14) zeigt sich, dass die Aluminatkonzentration der groben Granalien (>22,4mm) immer über der Aluminatkonzentration der Feinfraktion (2-8mm) liegt. Umgekehrt reichert sich Ferrit verstärkt in der feinen Fraktion (2-8mm) an. Die Aluminium- und Eisenkonzentrationen unterscheiden sich demgegenüber vergleichsweise wenig.

Tabelle 19: Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgenbeugungsanalyse und Rietveld-Phasenquantifizierung der Salicylsäure-Methanol-Auszüge der fraktionierten Einzelklinkerproben Zementwerk K

Probe		K1		K2		K3		K4		K5		K6		K7	
		2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4		
Röntgenfluoreszenzanalyse*	GV	1,66	1,90	1,66	2,40	1,55	3,01	1,05	1,16	1,28	2,44	2,34	1,86	2,69	
	SiO ₂	4,52	4,75	4,72	4,55	4,92	4,65	4,82	4,56	4,94	4,85	4,93	3,72	5,31	
	Al ₂ O ₃	23,75	23,19	23,15	22,50	24,07	22,08	23,17	23,19	23,69	23,13	23,38	22,47	18,99	
	Fe ₂ O ₃	13,92	12,50	14,15	12,71	14,12	12,73	14,97	14,15	15,59	14,85	14,03	14,58	16,85	
	CaO	45,83	45,75	45,87	44,23	47,48	45,34	47,95	47,69	49,36	47,78	48,93	46,88	42,06	
	MgO	6,01	5,59	5,15	5,01	5,55	5,24	5,89	6,16	5,14	5,13	4,86	5,26	3,81	
	SO ₃	1,73	2,61	2,58	3,81	1,37	3,66	1,55	1,77	0,48	1,45	1,89	3,12	5,07	
	K ₂ O	2,94	3,99	3,07	4,90	1,86	4,52	1,59	2,07	0,80	2,23	1,82	3,50	6,38	
	Na ₂ O	0,57	0,56	0,55	0,57	0,50	0,55	0,35	0,39	0,40	0,46	0,38	0,41	0,61	
	P ₂ O ₅	0,11	0,11	0,22	0,20	0,12	0,15	0,13	0,11	0,25	0,15	0,14	0,08	0,11	
	TiO ₂	0,55	0,52	0,58	0,55	0,61	0,54	0,59	0,58	0,64	0,62	0,55	0,54	0,51	
	Mn ₂ O ₃	0,01	0,12	0,15	0,13	0,13	0,12	0,14	0,13	0,14	0,14	0,14	0,16	0,01	
	Cl	0,14	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,17
	Σ	100,1	99,7	100,2	99,2	100,7	99,6	101,2	100,8	101,4	100,8	101,1	100,7	99,9	
Röntgenbeugungsanalyse**	c-C ₃ A	15,8	4,4	16,4	4,2	22,3	12,4	24,6	20,2	20,6	11,8	35,3	36,8	2,2	
	o-C ₃ A	0,0	5,4	0,0	0,0	0,0	0,9	3,7	5,9	0,9	6,2	2,0	5,9	0,0	
	m-C ₃ A	27,7	47,2	24,1	50,4	17,5	35,7	3,4	19,3	11,8	25,5	0,0	0,0	14,4	
	C ₄ A	49,2	34,2	52,5	34,6	54,9	40,5	62,9	48,1	63,4	50,4	58,0	47,6	64,7	
	cell a [Å]	5,331	5,333	5,329	5,332	5,328	5,326	5,325	5,327	5,331	5,329	5,333	5,335	5,331	
	cell b [Å]	614	579	630	580	642	598	633	595	625	581	627	542	598	
	14,...	5,523	5,540	5,523	5,540	5,518	5,531	5,522	5,531	5,522	5,534	5,524	5,540	5,531	
	cell c [Å]	5,523	5,540	5,523	5,540	5,518	5,531	5,522	5,531	5,522	5,534	5,524	5,540	5,531	
	Periklas	4,4	3,9	3,1	3,7	3,6	4,2	3,6	4,4	2,5	3,6	2,5	4,4	1,8	
	Arkanit	2,0	3,6	3,0	5,6	0,8	4,1	1,1	0,7	0,0	1,4	0,9	4,7	14,2	
	Quarz	0,6	0,9	0,5	0,9	0,4	0,6	0,2	0,8	0,4	0,6	0,3	0,3	0,5	
Dolomit	0,4	0,3	0,4	0,7	0,4	0,6	0,4	0,5	0,4	0,4	0,3	0,2	0,0		
Calcit	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	2,1		

* ... Schmelztablette

** ... backloading

Auf eine Verfeinerung der Gitterparameter der Aluminate wurde verzichtet. Die verschiedenen Modifikationen (kubisch, orthorhombisch und monoklin) zeichnen sich durch ähnliche Netzebenenabstände aus. Eine Verfeinerung der Gitterparameter birgt die Gefahr, dass eine getrennte Analyse der einzelnen Modifikationen unmöglich wird. Es wurden lediglich die Gitterparameter der Ferrite analysiert.

HNO₃-Methanol-Auszüge

Bei den HNO₃-Methanol-Auszügen wird insbesondere Ferrit angereichert (Tabelle 20). Zur Vermeidung der Ferritauflösung wird diese Präparation teilweise mit einem größeren Ausgangsmaterial durchgeführt. Aus diesem Grund beinhalten die Proben z. T. noch höhere Gehalte an Aluminat. Weitere Nebenphasen sind Periklas und Alit. Bei dem detektierten Halhydrat und Gips handelt es sich um Präparationsartefakte.

Tabelle 20: Röntgenfluoreszenzanalyse, Röntgenbeugungsanalyse und Rietveld-Phasenquantifizierung der HNO₃-Methanol-Auszüge der fraktionierten Einzelklinkerproben Zementwerk K

Probe		K1		K2		K3		K4		K5		K6		K7
Fraktion [mm]		2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	2-8	>22,4	
Röntgenfluoreszenzanalyse*	GV	1,83	1,80	3,01	3,11	2,05	2,61	1,92	1,69	1,97	1,04	1,39	2,10	2,93
	SiO ₂	8,53	3,91	8,34	4,34	4,66	3,81	10,58	5,74	4,92	4,32	5,52	5,92	6,66
	Al ₂ O ₃	20,68	18,37	20,60	16,79	25,47	18,99	18,70	20,97	24,17	22,05	23,34	19,07	19,34
	Fe ₂ O ₃	15,81	21,62	16,62	19,44	17,12	17,92	13,52	19,14	19,36	21,81	17,24	18,12	18,29
	CaO	47,14	43,81	44,55	43,21	45,04	43,89	51,21	46,77	47,52	47,79	48,50	48,80	44,16
	MgO	5,90	6,43	4,90	4,72	5,61	5,31	4,92	5,98	4,68	4,79	5,00	5,40	3,17
	SO ₃	0,89	6,18	3,91	10,89	1,21	9,06	0,81	2,30	0,27	0,70	1,05	3,27	7,05
	K ₂ O	0,95	0,87	1,07	1,21	1,07	1,52	0,36	0,38	0,45	0,30	0,34	0,51	1,13
	Na ₂ O	0,37	0,22	0,37	0,22	0,52	0,23	0,21	0,18	0,30	0,18	0,21	0,18	0,29
	P ₂ O ₅	0,14	0,04	0,09	0,05	0,06	0,04	0,21	0,07	0,24	0,06	0,10	0,09	0,05
	TiO ₂	0,68	0,92	0,75	0,84	0,75	0,77	0,57	0,77	0,82	0,94	0,70	0,73	0,76
	Mn ₂ O ₃	0,16	0,19	0,18	0,18	0,15	0,15	0,12	0,15	0,16	0,18	0,16	0,19	0,16
	Cl	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,03
	Σ	101,3	102,6	101,4	101,9	101,7	101,7	101,2	102,5	102,9	103,1	102,2	102,3	101,1
Röntgenbeugungsanalyse**	c-C ₃ A	11,3	2,2	8,6	4,0	5,8	6,1	11,9	9,4	1,4	2,9	16,3	14,4	1,2
	o-C ₃ A	4,8	2,9	1,5	3,2	0,0	0,4	0,7	2,7	0,0	1,0	0,0	1,9	0,9
	C ₄ AF	73,6	80,9	78,3	70,6	89,7	72,9	71,9	80,1	96,3	93,6	80,4	72,5	92,1
	cell a [Å]	5,330	5,343	5,331	5,344	5,327	5,333	5,326	5,333	5,326	5,334	5,330	5,340	5,335
	cell b [Å]			604	560	602	565	606	566	560	608	608	538	602
	14,...	591	555											
	cell c [Å]	5,529	5,545	5,528	5,543	5,522	5,532	5,523	5,532	5,527	5,539	5,527	5,547	5,540
	V cell [Å ³]	430,0	431,2	430,4	431,3	429,5	429,7	429,6	429,7	429,5	430,2	430,3	430,6	431,6
	Fe1 occ.	0,785	0,877	0,765	0,844	0,741	0,821	0,761	0,783	0,746	0,791	0,755	0,820	0,760
	Fe2 occ.	0,153	0,000	0,174	0,000	0,208	0,014	0,194	0,112	0,168	0,076	0,183	0,000	0,120
	Periklas	5,5	5,7	2,7	3,3	3,0	4,1	3,1	4,3	1,5	2,4	2,0	5,2	0,7
	Halhydrat	0,8	8,0	7,7	18,9	0,8	16,1	1,1	3,4	0,1	0,1	0,6	4,9	3,8
	Gips	0,2	0,5	0,6	0,0	0,7	0,4	0,4	0,0	0,7	0,0	0,7	0,1	1,3
	C ₃ S	3,8	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	11,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,0	0,0

* ... Schmelztablette

** ... backloading

Die ermittelten Gitterparameter der Ferrite sind in Abbildung 14 den Gitterparametern fremdoxidfreier Ferrite mit unterschiedlichem A/F-Verhältnissen gegenüber gestellt. Außerdem werden die Gitterparameter synthetischer Ferrite (fremdoxidhaltig) nach *Boikova 1986* dargestellt. Vergleicht man die Gitterparameter b der untersuchten technischen Ferrite mit denen der fremdoxidfreien Ferrite (nach *Redhammer et al. 2004*), würde man bei allen technischen Proben ein A/F-Verhältnis <1 vermuten. Der a-Parameter zeigt zwischen den Proben quasi keine Variation. Beim b-Parameter weisen die Fraktionen 2-8mm höhere Werte auf als die Fraktionen >22,4mm (Ausnahme K5). Beim c-Parameter verhält es sich umgekehrt. Auch wenn die verfeinerten Ferritgitterparameter nicht mit denen der

Salicylsäure-Methanol-Auszüge übereinstimmen, zeigen sie untereinander die gleichen Tendenzen.

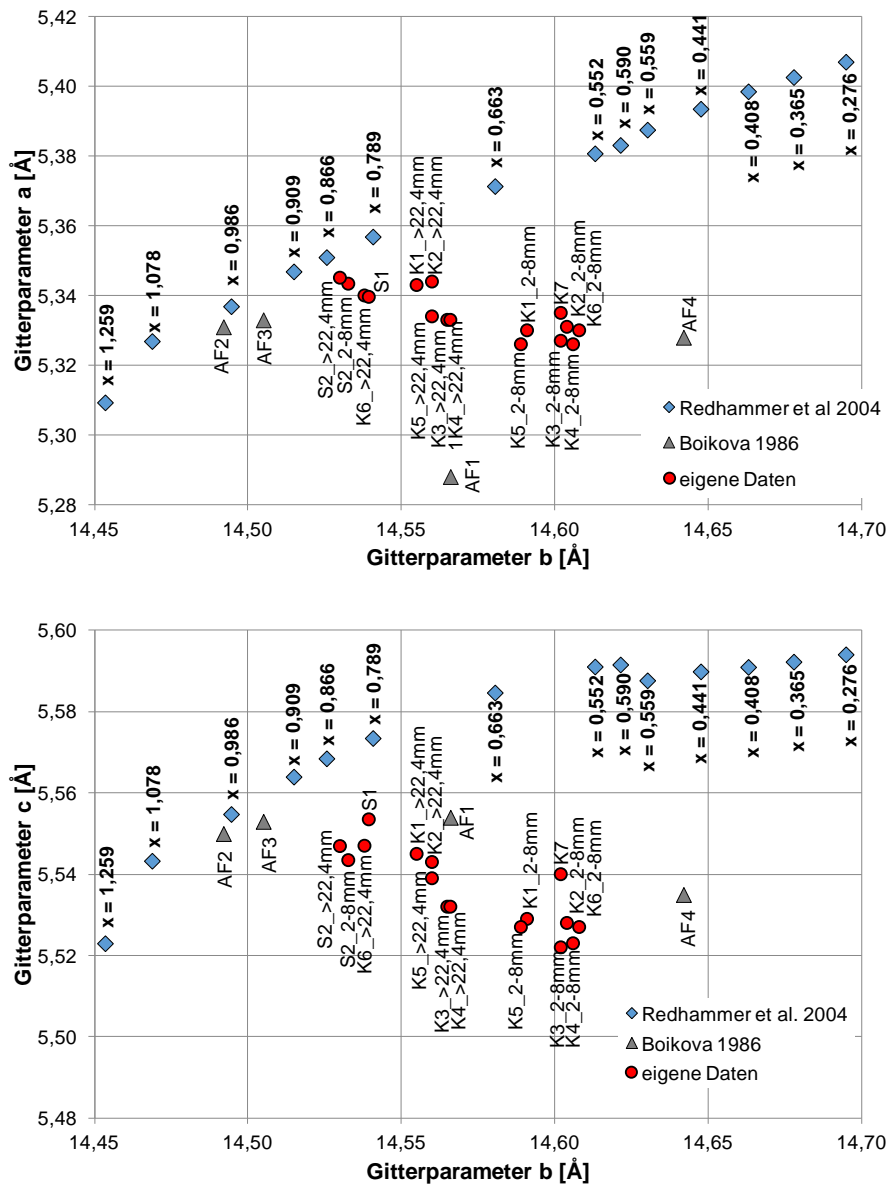


Abbildung 14: Gitterparameter der Ferrite der Klinkerproben K im Vergleich zu den Werten nach Redhammer et al. 2014 sowie nach Boikova 1986; oben Gitterparameter a über b; unten Gitterparameter c über b; rechts Ferritzusammensetzung der Ferrite nach Boikova 1986

Bei den Besetzungsdichten der Tetraeder- und Oktaederpositionen unterscheiden sich die feinen und groben Fraktionen systematisch voneinander. Die Fraktionen >22,4mm weisen gegenüber den Fraktionen 2-8mm stets eine erhöhte Besetzungsdichte der Oktaederpositionen (Fe1 occ.) auf (Tabelle 20). Bei den Fraktionen 2-8mm entspricht die errechnete Besetzungsdichte (Fe1 occ.) annähernd dem fremdoxidfreien Ferrit $C_4A_xF_{2-x}$ mit $x = 0,5$ nach Jupe et al. 2001. Die Tetraederpositionen (Fe2 occ.) der Fraktion 2-8mm sind demgegenüber tendenziell unterbesetzt. Bei den Fraktionen >22,5mm liegen die Tetraederpositionen bezüglich Eisen teilweise sogar unbesetzt vor.

Bei den chemischen Analysen in Tabelle 20 fällt auf, dass die A/F-Verhältnisse zwischen den Fraktionen stark differieren. So liegt das A/F-Verhältnis der Fraktionen 2-8mm immer sehr deutlich über dem der Fraktionen >22,4mm. Diese Unterschiede können mit den Rest-C₃A-

Gehalten der Proben nicht erklärt werden. So sind bei den Klinkern K3, K4 und K6 die Aluminatgehalte in beiden Fraktionen annähernd gleich groß. Trotzdem enthält die Fraktion 2-8mm in allen drei Fällen ein erhöhtes A/F-Verhältnis gegenüber der Fraktion >22,4mm. Bei den Proben K1, K2 und K4 werden jeweils in der Fraktion 2-8mm sehr hohe SiO₂-Konzentrationen deutlich.

Es stellt sich die Frage, ob der systematische Unterschied des A/F-Verhältnisses zwischen der Fraktion 2-8mm und >22,4mm auch auf andere Klinker übertragen werden kann. Aus diesem Grund wurden auch von den Klinkern des Zementwerks S HNO₃-Methanol-Auszüge hergestellt (Tabelle 19). Es zeigt sich, dass bei den S-Proben die A/F-Verhältnisse unter denen der K-Proben liegen. Auch die feine Klinkerfraktion S2_2-8mm weist ein A/F-Verhältnis auf, das im gleichen Bereich liegt wie bei den groben Fraktionen >22,5mm der K-Proben.

Für die Berechnung der in Abbildung 15 gezeigten A/F-Verhältnisse des Ferrits wurde zunächst die Menge des im Aluminat enthaltenen Al₂O₃ und Fe₂O₃ von den in Tabelle 20 und Tabelle 21 gezeigten Al₂O₃- und Fe₂O₃-Konzentrationen abgezogen. Grundlage bilden die in Tabelle 22 gezeigten Konzentrationen für kubisches C₃A (c-C₃A) und orthorhombisches C₃A (o-C₃A) nach Taylor 1997. Die verbliebenen Al₂O₃- und Fe₂O₃-Gehalte wurden als molare Anteile ins Verhältnis gesetzt.

Tabelle 21: Röntgenfluoreszenzanalyse (links) und Röntgenbeugungsanalyse mit Rietveld-Phasenquantifizierung (rechts) der HNO₃-Methanol-Auszüge der fraktionierten Einzelklinkerproben des Zementwerks S

Probe		S1	S2	
Fraktion [mm]			2-8	>22,4
Röntgenfluoreszenzanalyse*	GV	1,76	0,66	1,16
	SiO ₂	1,59	2,69	2,89
	Al ₂ O ₃	13,77	15,19	12,15
	Fe ₂ O ₃	13,36	16,42	16,42
	CaO	26,49	32,24	28,26
	MgO	40,87	28,37	38,05
	SO ₃	0,17	0,17	0,17
	K ₂ O	0,32	0,22	0,08
	Na ₂ O	0,19	0,15	0,10
	P ₂ O ₅	0,00	0,00	0,00
	TiO ₂	0,87	1,01	1,05
	Mn ₂ O ₃	0,17	0,25	0,25
	Cl	0,06	0,02	0,02
	Σ	97,8	96,7	99,4

Probe		S1	S2	
Fraktion [mm]			2-8	>22,4
Röntgenbeugungsanalyse**	c-C ₃ A [%]	0,0	1,3	0,0
	o-C ₃ A [%]	0,0	0,9	0,0
	C ₄ AF [%]	52,8	64,3	59,4
	cell a [Å]	5,340	5,343	5,345
	cell b [Å]			
	14, ...	539	533	530
	cell c [Å]	5,554	5,543	5,547
	V cell [Å ³]	429,7	430,5	430,8
	Fe1 occ.	0,828	0,800	0,816
	Fe2 occ.	0,150	0,173	0,128
	Peri-klas [%]	47,2	33,5	40,6
	Halb-hydrat [%]	0,0	0,0	0,0
	Gips [%]	0,0	0,0	0,0
	C ₃ S [%]	0,0	0,0	0,0

* ... Schmelztablette
** ... backloading

Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung der Hauptklinkerphasen nach Taylor 1997

%	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Alit	25,20	1,00	0,70	71,60	1,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,00
Belit	31,50	2,10	0,90	63,50	0,50	0,20	0,90	0,10	0,10	0,20
c-C ₃ A	3,70	31,30	5,10	56,60	1,40	0,00	0,70	1,00	0,00	0,20
o-C ₃ A	4,30	28,90	6,60	53,90	1,20	0,00	4,00	0,60	0,00	0,50
C ₄ AF	3,60	21,90	21,40	47,50	3,00	0,00	0,20	0,10	0,00	1,60

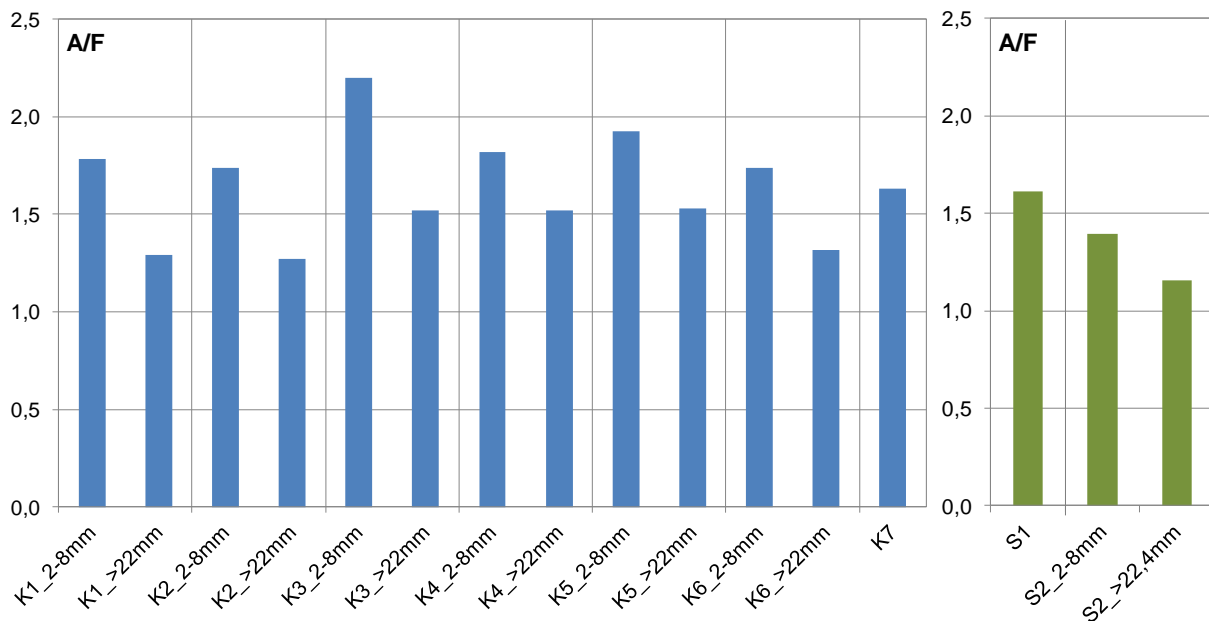


Abbildung 15: Molares A/F-Verhältnis der Ferrite der HNO₃-Auszüge für die K-Proben (links) und die S-Proben (rechts); die Al₂O₃- und Fe₂O₃-Anteile des Aluminats (gemäß Taylor 1997) wurden für die Berechnung vom Gesamtgehalt in Tabelle 20 und Tabelle 21 abgezogen

4.2.4 Optimierte Phasenanalyse der Klinker K

Nachdem alle Klinkerhauptphasen durch die Auszüge detailliert beschrieben wurden, erfolgte die Optimierung der Rietveld-Analysen der Ausgangsklinker. Neu detektierte Phasen, wie α' -C₂S und m-C₃A sind in diesem Fall bei der Auswertung berücksichtigt. Die an den Auszugspräparaten ermittelten Gitterparameter sind bei der Neuberechnung ebenso berücksichtigt wie die ermittelten Besetzungsdichten des C₄A_xF_{2-x}. Die optimierte Phasenanalyse wird in Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 23: Optimierte Röntgenbeugungsanalyse ausgewählter Klinker und Klinkerfraktionen des Zementwerks K

%	K1		K2		K3		K4		K5		K6		K7
	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	
C ₃ S	67,6	64,2	66,7	64,1	74,4	72,6	71,6	70,9	75,3	74,1	69,2	67,0	74,1
β-C ₂ S	2,2	2,8	3,6	4,4	1,6	2,9	4,5	5,0	1,1	1,3	7,2	7,9	1,6
α'-C ₂ S	9,2	13,1	9,3	12,1	6,4	8,1	5,6	8,0	6,2	8,8	6,0	8,9	6,3
c-C ₃ A	2,9	2,0	3,5	1,9	4,4	3,2	5,0	4,0	3,8	3,3	6,2	6,0	0,7
o-C ₃ A	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,9	0,0	0,0	0,0	0,7	0,6
m-C ₃ A	4,3	6,7	3,3	5,7	1,7	3,3	0,0	1,4	1,1	2,5	0,0	0,0	0,7
ΣC ₃ A	7,3	8,6	6,8	7,6	6,2	6,5	5,2	6,3	4,9	5,8	6,2	6,8	2,1
C ₄ AF	9,0	5,9	9,4	5,9	9,9	6,6	11,7	8,3	10,8	7,2	10,2	7,3	11,8
Freikalk	3,7	4,0	2,4	3,5	0,8	1,5	0,4	0,7	1,2	2,4	0,4	0,6	0,4
Periklas	0,7	0,8	0,7	0,9	0,7	0,6	0,8	0,9	0,6	0,5	0,6	0,9	0,5
Arkanit	0,4	0,7	1,1	1,5	0,0	1,2	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,6	3,2
amorpher Anteil	4,1	8,4	6,2	8,2	4,3	6,2	2,6	5,3	2,1	3,4	2,8	0,6	6,9

Es fällt auf, dass die sehr alkalireichen Proben K1 und K2 erhebliche Anteile von monoklinem C_3A enthalten. Bei der ebenfalls alkalireichen Probe K7 liegen die Alkalien überwiegend als Arkanit vor. Durch die Einbeziehung von α' - C_2S wird der Gesamtgehalt an C_2S erhöht. Wie schon in Tabelle 14 liegen die Aluminat/Ferrit-Verhältnisse der groben Fraktionen $>22,4\text{mm}$ immer sehr deutlich über denen der Fraktionen 2-8mm. Bei der Probe K7 fällt der sehr niedrige Aluminatgehalt auf.

4.2.5 Elektronenoptische- und EDX-Untersuchung

Wie zuvor beschrieben zeigen die Klinkerfraktionen 2-8mm und $>22,4\text{mm}$ in den Analyseergebnissen die größten Unterschiede. Im Folgenden werden die elektronenoptischen- und EDX-Untersuchungen eben dieser Fraktionen erläutert. Von der Klinkerfraktion 2-8mm wurden je ein Anschliff und von der Klinkerfraktion $>22,4\text{mm}$ je zwei Anschliffe hergestellt. Abbildung 16 zeigt schematisch die Anschliffpräparate. Von jedem Anschliff der Fraktion 2-8mm wurden 5 Granalien elektronenmikroskopisch untersucht. Je Granalie erfolgte die Analyse an zwei Bildpositionen, eine Position in der Granalienmitte und eine Position am Granalienrand. Bei den Anschliffen der Fraktion $>22,4\text{mm}$ entstanden drei Aufnahmen von Bildpositionen von der Granalienmitte und zwei Aufnahmen vom Granalienrand. Folglich lagen auf diese Weise von jeder Probe (Fraktion) 10 Bildpositionen zur Analyse vor. Abbildung 16 (rote Quadrate) veranschaulicht beispielhaft das Vorgehen.

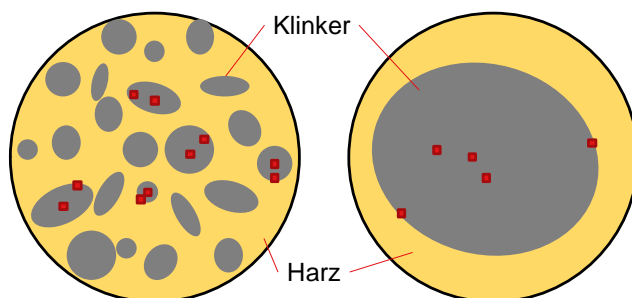


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Klinkeranschliffe; Fraktion 2-8mm (links); von der Fraktion $>22,4\text{mm}$ (rechts) lagen jeweils 2 Anschliffe vor; die roten Punkte stehen für die Bildpositionen

Von den bereits gebrochenen Klinkerproben K7 und S1 wurde jeweils ein Anschliffpräparat angefertigt. Das weitere Vorgehen erfolgte analog zu den Klinkerfraktionen 2-8mm (siehe Abbildung 16 links).

Alle Aufnahmen wurden zunächst bei einer 1.000fachen Vergrößerung aufgenommen. Zur besseren Darstellung wichtiger Details werden in Abbildung 19 und Abbildung 20 auch höhere Vergrößerungen gewählt. Mittels Bildanalysesoftware wurden die Alit- und Belitkristalle teilweise ausgemessen. Mittels EDX-Punktanalysen erfolgte die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Alite und Belite. Die Aufnahmedauer je Bildpunkt betrug 40-50s. Die Analysen der Silikate Alit und Belit werden in Tabelle 48 bis Tabelle 53; Anhang Seite 117ff dargestellt.

Es wird deutlich, dass die Zusammensetzung der Alite sehr genau mit den Angaben von Taylor 1997 übereinstimmen. Systematische Unterschiede zwischen den Fraktionen oder zwischen Rand und Mitte der Granalien können nicht festgestellt werden. Die etwas verringerte Calciumkonzentration der Proben K4 und K5 wird auf Beliteinschlüsse innerhalb der Alite zurückgeführt. Die Herkunft der Proben hat keinen erkennbaren Einfluss auf die

Alitzusammensetzung. Lediglich die Phosphatkonzentrationen der K- und B-Proben liegen etwas über den Literaturangaben. Bei den Aliten der B- und S-Proben sind die Magnesiumkonzentrationen etwas höher. Die durchschnittlichen Alitgrößen variieren zwischen den Proben von 22 bis 46µm. Mit 34µm Durchmesser sind die Alite der K-Proben im Mittel etwas größer als die der B-Proben mit 28µm.

Auch die Belitzusammensetzungen entsprechen im Wesentlichen den Angaben von *Taylor 1997*. Aufgrund des Einsatzes von Klärschlamm und Tiermehl weichen die Phosphorkonzentrationen deutlich von den genannten Literaturwerten ab. So werden in den Beliten der K-Proben bis zu 3,1% P₂O₅ detektiert. Auch die B-Proben weisen bis zu 2,4% P₂O₅ auf. Die einzelnen Elementkonzentrationen streuen etwas stärker als bei den Alitanalysen, was anhand der Standardabweichungen deutlich wird. Aufgrund der geringeren Häufigkeit der Belite, liegen weniger Einzelanalysen vor. Mit 9µm Durchmesser bei den K-Proben und 20µm bei den B-Proben sind die Belitkristallite deutlich kleiner als die Alitkristallite. Die Wahrscheinlichkeit der Beeinflussung der EDX-Analysen durch angrenzende Phasen erhöht sich mit kleiner werdenden Kristallitgrößen (Kapitel 3.7).

Eine Besonderheit stellen die z. T. großen Belitkristallite in den B-Proben dar (Abbildung 17), der Farbton dieser Kristallite ist hier deutlich nach rot verschoben (mehr SiO₂ und weniger CaO). Teilweise weisen diese Belite die Form von Alitkristallen auf. Es handelt sich um pseudomorphes Belit, der aus Alit gebildet wurde. Auch bei den um die Alite angeordneten kleineren Belitkristalliten handelt es sich offensichtlich um sekundär durch Alitkorrosion entstandenen Belit. Bei den K- und S-Proben kann sekundärer Belit nur in sehr geringem Umfang ausgemacht werden.

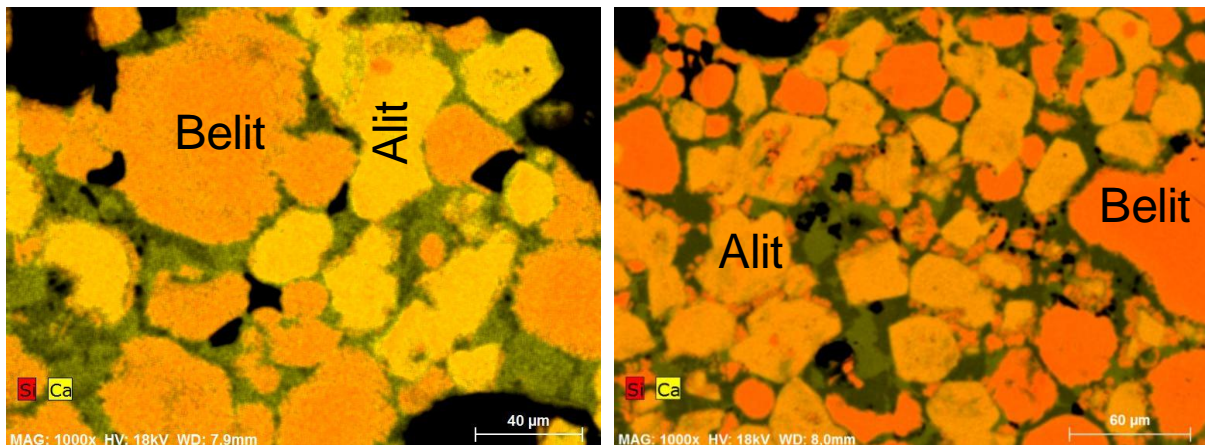


Abbildung 17: REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation der Klinkeranschliffe der Proben B2_2-8mm (links) und B3_>22,4mm (rechts); die hellen Flächen kennzeichnen Alit, die orangenen Flächen kennzeichnen Belit – teilweise pseudomorph aus Alit gebildet; Vergrößerung 1.000fach

Die Analyse der Zwischenphase erfolgte mittels EDX an farblich einheitliche Teilflächen (Aluminat bzw. Ferrit). Auch in diesem Fall betrug die Aufnahmedauer je Bildpunkt 40-50s. Beispiele für REM-Bilder überlagert mit den Elementinformationen, sind für alle Proben in Abbildung 53 bis Abbildung 64; Anhang Seite 121ff zu finden. Während die Fraktionen 2-8mm stets eine eher unstrukturierte Zwischenphase aufweisen, zeigen die Aufnahmen der Fraktionen >22,4mm eine klare Abgrenzung zwischen Aluminat und Ferrit. Die Zwischenphasenkristallite sind bei den Klinkergranalien der Fraktion >22,4mm größer als bei der Fraktion 2-8mm. Exemplarisch werden in Abbildung 18 die Proben K4_2-8mm und K4_>22,4mm dargestellt. Aufgrund der kleinen Kristallitgrößen muss insbesondere bei den

Fractionen 2-8mm mit einer gegenseitigen Beeinflussung der Aluminate und Ferrite gerechnet werden.

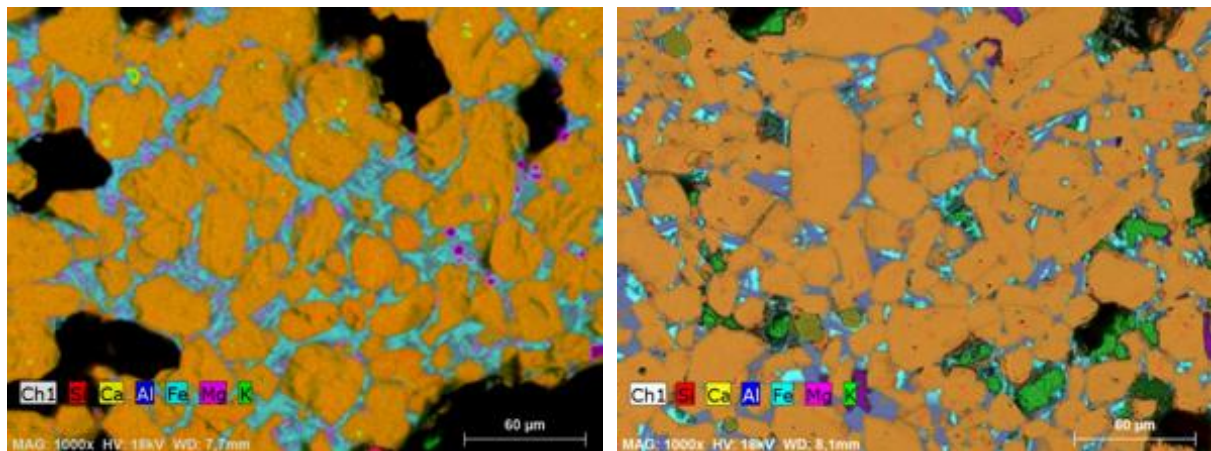


Abbildung 18: REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation der Klinkeranschliffe der Probe K4_2-8mm (links) und K4_>22,4mm (rechts) ; Vergrößerung 1.000fach

Wie schon in Kapitel 4.1.3 beschrieben, werden die Alkalisulfate Na_2SO_4 und K_2SO_4 in der Zwischenphase rechnerisch eliminiert. In Abbildung 53 bis Abbildung 64 werden die Elementverteilungen grafisch jeweils über dem Fe_2O_3 -Gehalt dargestellt. Einzelanalysen mit $<40\%$ CaO, $>65\%$ CaO, $>35\%$ Al_2O_3 oder $>30\%$ Fe_2O_3 sind bei den Abbildungen nicht berücksichtigt.

Die Zuordnung der Zwischenphasenanalysen zur Aluminat- bzw. Ferritphase erfolgte rechnerisch über den Fe_2O_3 -Gehalt. Nach Lee *et al* 1982 beträgt der maximale Fe_2O_3 -Gehalt im Aluminat 4%. Allerdings kann sogenanntes proto- C_3A auch höhere Eisenkonzentrationen aufweisen. Bei den untersuchten Proben erfolgte eine Trennung zwischen Aluminat und Ferrit bei 10% Fe_2O_3 . Bei dieser Konzentration zeigen einige Proben (K1, K2, K4, K7, B1, B2 Seite 116ff) eine natürliche Lücke zwischen den Punktwolken. Auch wenn diese Lücke nicht bei allen Proben erkennbar ist oder erst bei 12% auftritt, erfolgt die rechnerische Zuordnung für alle Proben strikt bei dieser 10%-Grenze. Alle Analysen mit $>10\%$ Fe_2O_3 werden dem Ferrit zugeordnet, alle anderen Analysen dem Aluminat. Die scheinbar hohen Magnesiumkonzentrationen innerhalb der Aluminat-Punktwolken sind auf Periklasausscheidungen zurückzuführen (Abbildung 19). Die EDX-Punktanalysen mit $>2,5\%$ MgO bei $<10\%$ Fe_2O_3 bleiben deshalb rechnerisch bei der Bestimmung der Aluminatzusammensetzung unberücksichtigt. Höhere MgO-Konzentrationen als 2,5% konnten in Aluminaten bisher nicht nachgewiesen werden (Hewlett 1988, Kapitel 4.8 *Electron microprobe analysis*). Aus dem gleichen Grund wird auch beim Ferrit der maximal mögliche MgO-Gehalt auf 7,0% begrenzt.

Auch die z. T. sehr hohen SiO_2 -Konzentrationen sind meist auf mikrokristallinen Belit innerhalb der Zwischenphase zurückzuführen (Abbildung 20; vgl. Neubauer *et al.* 1996). Konzentrationen mit $>7,0\%$ SiO_2 sind weder für Aluminat noch für Ferrit bekannt (Hewlett 1988, Kapitel 4.8 *Electron microprobe analysis*). Entsprechende Einzelanalysen bleiben deshalb bei den folgenden Berechnungen unberücksichtigt. In der grafischen Auswertung (Abbildung 53 bis Abbildung 64; Seite 121ff) sind die Bildpunkte des so definierten Aluminats

mit einem roten Kreissymbol und die des Ferrits mit einer orangefarbenen Raute gekennzeichnet.

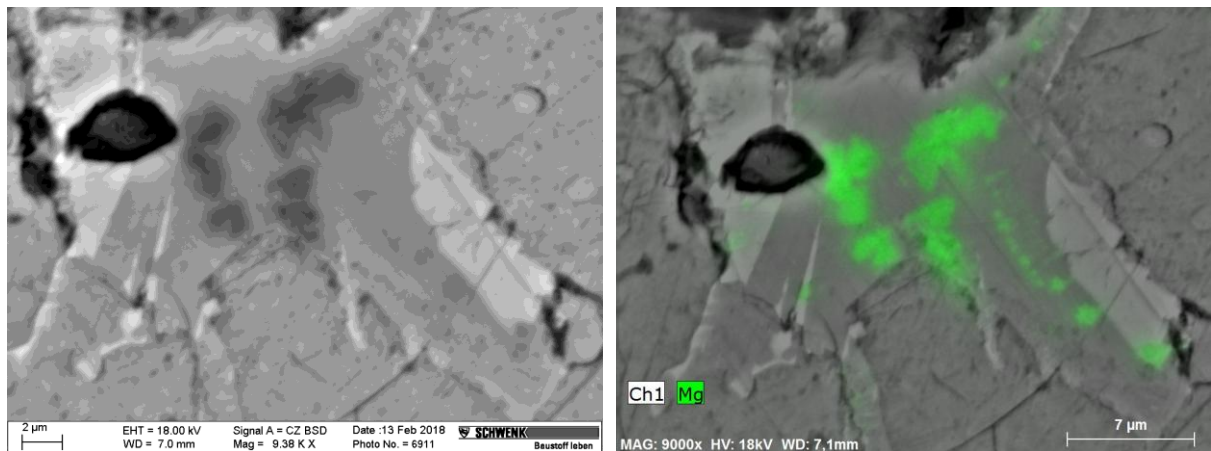


Abbildung 19: REM-Bild (links) und REM Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnenen Verteilung des Elements Mg am Klinkeranschliff der Probe K1_>22,4mm (rechts) ; Vergrößerung 9.000fach

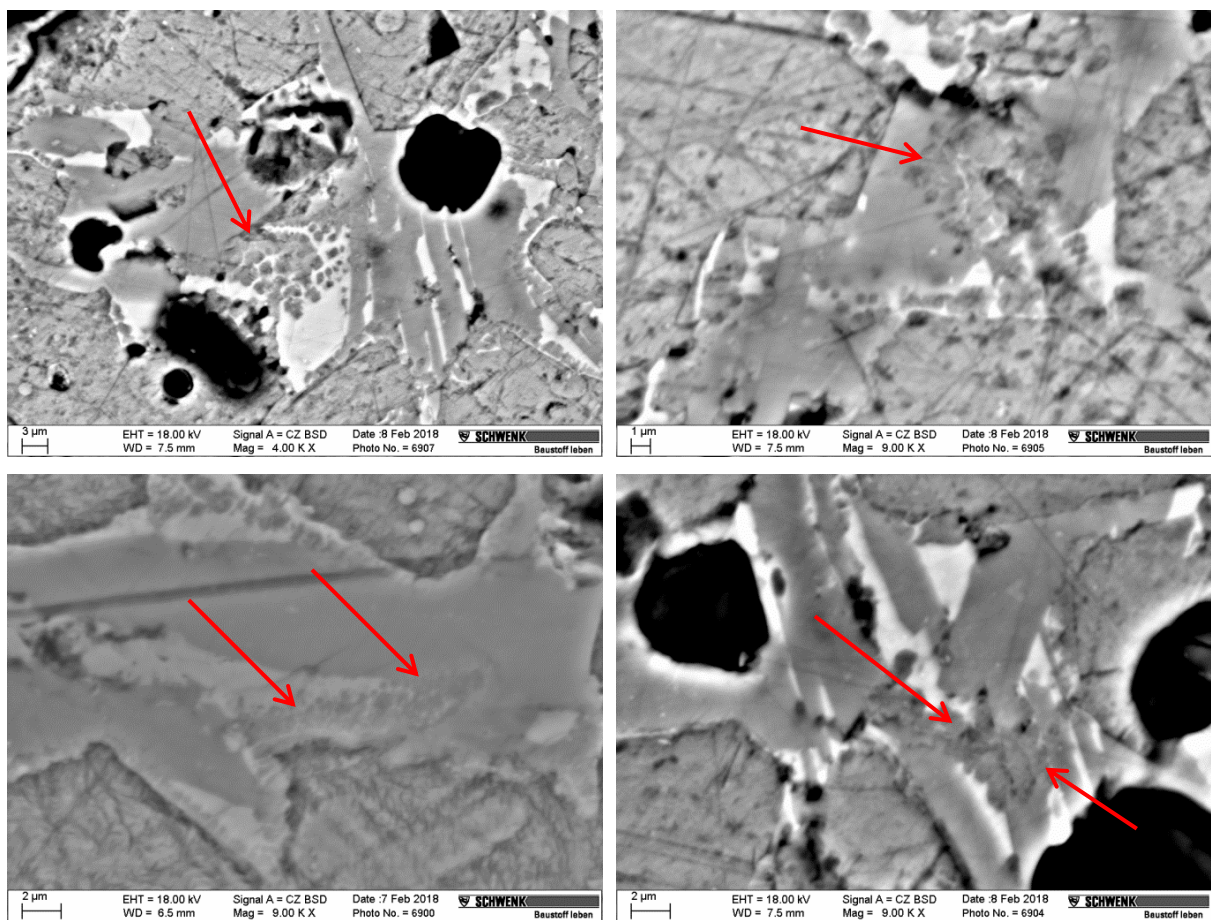


Abbildung 20: REM-Bilder verschiedener Anschliffe der Klinkerproben K; die rote Pfeile kennzeichnen Belit-Kristallite innerhalb der Zwischenphase; Vergrößerung 4.000fach und 9.000fach

Aluminat

Tabelle 24 bis Tabelle 26 enthalten die ermittelten Aluminatanalysen. Die z. T. geringe Anzahl an Einzelanalysen resultiert aus der teilweise geringen Mengen an Zwischenphase und der bereits erwähnten Messunsicherheit infolge geringer Kristallitgrößen. Trotz der zu erwartenden Wechselwirkung mit anderen Klinkerphasen, stimmen die Aluminatanalysen mit den Literaturangaben annähernd überein. Lediglich das Element Silicium wird vereinzelt mit höheren Konzentrationen detektiert. Tendenziell enthalten die Fraktionen >22,4mm höhere Konzentrationen an Silicium, Eisen und Alkalien als die Fraktionen 2-8mm. Dagegen liegen die Calciumkonzentration bei den Fraktionen 2-8mm bzw. an den Rändern großer Granalien meist über denen der Fraktionen >22,4mm im Kern. Die Alkaligehalte der Klinkerproben spiegeln sich direkt in den Alkaligehalten der Aluminate wider. Wie in Kapitel 2.4.3 erläutert, werden die Alkalien teilweise im Aluminat akkumuliert. Die Aluminate der Granalienränder zeigen bei beiden Fraktionen meist eine Abreicherung von Alkalien.

Die Aluminate der B-Proben weisen im Mittel höhere Calciumkonzentrationen auf als die K- und S-Proben.

Tabelle 24: Mittels EDX bestimmte Aluminatzusammensetzung der fraktionierten Einzelklinkerproben im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997, Zementwerk K

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
		[%]									
Zusammensetzung lt. Taylor 1997	cC3A	3,7	31,3	5,1	56,6	1,4	0,0	0,7	1,0	0,0	0,2
	oC3A	4,3	28,9	6,6	53,9	1,2	0,0	4,0	0,6	0,0	0,5
K1_2-8mm_Mitte	M	5,0	28,8	4,9	56,4	0,5	0,0	2,8	1,2	0,0	0,4
	S										
K1_2-8mm_Rand	M	4,3	30,3	5,0	56,3	1,0	0,0	1,2	1,6	0,1	0,2
	S										
K1_>22mm_Mitte	M	5,1	28,2	5,3	56,0	1,0	0,0	2,8	1,3	0,1	0,3
	S	0,6	1,1	0,7	1,2	0,6	0,0	0,4	0,1	0,1	0,1
K1_>22mm_Rand	M	4,8	28,4	5,2	56,4	1,0	0,0	2,7	1,2	0,0	0,3
	S	0,4	0,7	0,3	0,4	0,5	0,0	0,4	0,2	0,1	0,1
K2_2-8mm_Mitte	M	4,0	30,3	4,7	57,7	0,8	0,0	1,2	0,8	0,1	0,3
	S	0,8	2,2	1,1	2,0	0,3	0,0	0,8	0,4	0,1	0,2
K2_2-8mm_Rand	M	3,8	28,5	6,5	58,0	1,1	0,0	0,6	1,1	0,2	0,2
	S	0,4	1,3	1,8	2,3	0,8	0,0	0,7	0,4	0,1	0,1
K2_>22mm_Mitte	M	5,0	27,7	6,1	55,1	0,9	0,0	3,4	1,2	0,2	0,4
	S	0,3	1,1	1,4	1,0	0,4	0,0	1,0	0,2	0,1	0,1
K2_>22mm_Rand	M	4,6	28,5	6,3	55,9	1,5	0,0	1,3	1,4	0,2	0,4
	S	0,3	0,8	0,9	1,2	0,6	0,0	0,4	0,3	0,1	0,1
K3_2-8mm_Mitte	M	4,9	30,6	4,0	57,1	1,0	0,0	1,0	0,9	0,3	0,3
	S	0,8	1,3	1,1	1,5	0,3	0,0	0,4	0,2	0,2	0,2
K3_2-8mm_Rand	M	4,2	31,0	4,9	57,0	0,9	0,0	0,4	1,0	0,2	0,2
	S	0,2	2,9	2,9	1,0	0,4	0,0	0,1	0,3	0,1	0,2
K3_>22mm_Mitte	M	5,2	26,6	5,7	56,9	1,2	0,0	2,9	1,1	0,1	0,4
	S	0,8	3,9	0,9	3,6	0,6	0,0	0,3	0,2	0,1	0,1
K3_>22mm_Rand	M	4,2	28,6	6,9	57,1	1,4	0,0	0,2	0,9	0,2	0,4
	S	0,6	1,5	2,2	0,9	0,3	0,0	0,5	0,4	0,0	0,3
K4_2-8mm_Mitte	M	3,9	30,5	4,1	59,8	0,8	0,0	0,1	0,6	0,1	0,1
	S	1,0	1,1	0,2	0,7	0,2	0,0	0,2	0,2	0,1	0,1
K4_2-8mm_Rand	M	4,2	29,3	5,5	58,7	1,0	0,0	0,2	0,6	0,3	0,2
	S	1,6	2,4	2,2	1,4	0,5	0,0	0,2	0,1	0,2	0,2
K4_>22mm_Mitte	M	4,8	28,9	5,3	56,0	0,9	0,0	2,7	1,0	0,1	0,3
	S	0,4	0,5	0,3	0,5	0,3	0,0	0,2	0,1	0,1	0,1
K4_>22mm_Rand	M	5,1	28,7	5,3	56,4	0,7	0,0	2,2	1,0	0,1	0,3
	S	0,9	1,2	1,0	1,2	0,2	0,0	1,0	0,2	0,1	0,1
K5_2-8mm_Mitte	M	4,1	31,6	5,1	55,2	1,0	0,0	1,1	1,4	0,1	0,4
	S	1,8	1,6	2,3	7,2	0,4	0,0	1,9	1,4	0,2	0,4
K5_2-8mm_Rand	M	3,7	29,5	6,6	57,0	1,4	0,0	0,2	1,1	0,3	0,2
	S	0,9	2,0	2,1	2,2	0,9	0,0	0,2	0,3	0,1	0,2
K5_>22mm_Mitte	M	4,2	28,9	6,4	56,1	1,7	0,0	1,0	1,4	0,1	0,2
	S	0,3	1,2	1,5	1,1	0,4	0,0	0,3	0,2	0,1	0,1
K5_>22mm_Rand	M	5,0	28,2	5,5	58,0	1,2	0,0	0,5	1,0	0,4	0,2
	S	1,3	1,8	1,4	2,4	0,5	0,1	0,5	0,6	0,5	0,1
K6_2-8mm_Mitte	M	4,6	32,3	4,4	55,7	1,1	0,0	0,5	0,8	0,2	0,4
	S	0,6	1,0	0,9	2,3	0,3	0,0	0,5	0,4	0,1	0,3
K6_2-8mm_Rand	M	3,8	27,5	8,3	58,0	1,2	0,0	0,0	0,4	0,2	0,5
	S	0,1	1,7	1,9	0,8	0,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2
K6_>22mm_Mitte	M	4,9	30,3	5,0	55,0	1,4	0,0	1,7	1,2	0,2	0,4
	S	0,4	1,2	0,4	1,4	0,5	0,0	0,2	0,3	0,2	0,1
K6_>22mm_Rand	M	5,5	28,3	5,8	57,7	1,6	0,0	0,0	0,5	0,3	0,4
	S	0,7	0,8	2,5	2,1	0,7	0,0	0,1	0,1	0,2	0,3
K7_Mitte	M	4,9	28,1	6,4	55,0	0,9	0,0	2,8	1,5	0,1	0,2
	S	0,5	1,6	2,2	0,7	0,4	0,0	0,7	0,3	0,1	0,2
K7_Rand	M	5,1	28,3	5,8	55,4	0,9	0,0	2,7	1,6	0,1	0,1
	S	0,6	0,9	1,4	0,7	0,6	0,0	0,5	0,2	0,1	0,2

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Tabelle 25: Mittels EDX bestimmte Aluminatzusammensetzung der fraktionierten Einzelklinkerproben im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997, Zementwerk B

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
		[%]									
Zusammensetzung lt. Taylor 1997	cC3A	3,7	31,3	5,1	56,6	1,4	0,0	0,7	1,0	0,0	0,2
	oC3A	4,3	28,9	6,6	53,9	1,2	0,0	4,0	0,6	0,0	0,5
B1_2-8mm_Mitte	M	4,8	25,5	4,2	57,4	0,9	5,1	0,4	1,0	0,1	0,4
	S	1,5	7,7	2,0	3,5	0,4	12,6	0,8	1,2	0,1	0,5
B1_2-8mm_Rand	M	3,7	26,4	9,3	58,1	1,2	0,0	0,0	0,3	0,0	0,9
	S										
B1_>22mm_Mitte	M	4,9	27,8	5,5	56,2	0,9	0,0	2,8	1,3	0,1	0,5
	S	0,1	0,6	0,2	0,5	0,3	0,0	0,7	0,2	0,0	0,1
B1_>22mm_Rand	M	5,5	29,5	5,7	55,7	1,4	0,0	0,3	1,1	0,3	0,5
	S										
B2_2-8mm_Mitte	M	3,8	29,6	5,5	59,1	1,0	0,0	0,0	0,5	0,2	0,4
	S	0,4	1,8	2,1	1,1	0,3	0,0	0,1	0,1	0,0	0,3
B2_2-8mm_Rand	M	3,7	28,1	5,1	58,5	1,3	2,5	0,0	0,5	0,1	0,2
	S	0,8	4,0	1,0	1,4	0,4	5,7	0,0	0,3	0,1	0,1
B2_>22mm_Mitte	M	5,3	28,2	5,1	56,6	0,9	0,0	2,1	1,3	0,1	0,4
	S	0,3	2,9	1,8	1,6	0,6	0,0	1,4	0,2	0,1	0,2
B2_>22mm_Rand	M	4,7	30,0	4,6	58,0	1,0	0,0	0,4	0,8	0,2	0,3
	S	1,2	1,9	1,4	1,7	0,4	0,0	0,5	0,3	0,1	0,3
B3_2-8mm_Mitte	M	5,2	27,7	7,4	57,4	1,4	0,0	0,0	0,4	0,2	0,4
	S	1,0	1,0	1,8	1,2	0,5	0,0	0,0	0,2	0,1	0,1
B3_2-8mm_Rand	M	4,5	30,4	4,3	58,4	1,5	0,0	0,0	0,6	0,2	0,2
	S	0,8	1,4	0,5	1,3	0,8	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1
B3_>22mm_Mitte	M	5,3	29,4	4,9	56,8	0,7	0,0	1,5	1,1	0,0	0,4
	S										
B3_>22mm_Rand	M	4,0	29,9	5,3	59,1	1,0	0,0	0,0	0,4	0,2	0,2
	S	0,5	0,7	1,4	1,4	0,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Tabelle 26: Mittels EDX bestimmte Aluminatzusammensetzung der fraktionierten Einzelklinkerproben im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997, Zementwerk S

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
		[%]									
Zusammensetzung lt. Taylor 1997	cC3A	3,7	31,3	5,1	56,6	1,4	0,0	0,7	1,0	0,0	0,2
	oC3A	4,3	28,9	6,6	53,9	1,2	0,0	4,0	0,6	0,0	0,5
S1_Mitte	M	5,1	29,0	5,1	55,7	0,7	0,0	2,2	1,7	0,1	0,4
	S	0,4	0,6	0,7	0,9	0,2	0,0	0,5	0,2	0,2	0,2
S1_Rand	M	4,8	28,3	6,2	56,2	0,8	0,0	1,7	1,5	0,1	0,4
	S	0,4	1,6	2,0	0,9	0,3	0,0	0,6	0,3	0,1	0,2
S2_2-8mm_Mitte	M	5,2	27,5	6,8	55,2	1,2	0,0	1,9	1,6	0,1	0,5
	S	0,6	1,3	1,4	1,6	0,5	0,0	0,3	0,4	0,2	0,3
S2_2-8mm_Rand	M	5,4	28,0	6,2	55,5	0,9	0,0	1,7	1,6	0,2	0,5
	S	0,5	1,3	1,3	1,4	0,4	0,0	0,5	0,4	0,3	0,3
S2_>22,4mm_Mitte	M	5,1	30,3	3,9	56,0	0,6	0,0	1,8	1,7	0,1	0,3
	S	0,6	1,7	0,7	2,2	0,3	0,0	0,4	0,4	0,2	0,2
S2_>22,4mm_Rand	M	5,1	29,8	4,8	55,9	0,7	0,0	1,4	1,7	0,1	0,4
	S	0,5	2,5	2,1	2,1	0,3	0,0	0,4	0,4	0,2	0,2

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Ferrit

Tabelle 27: Mittels EDX bestimmte Ferritzusammensetzung der fraktionierten Einzelklinkerproben im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997, Zementwerk K

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
		[%]									
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		3,6	21,9	21,4	47,5	3,0	0,0	0,2	0,1	0,0	1,6
K1_2-8mm_Mitte	M	4,4	23,6	15,9	48,3	4,5	0,0	1,3	0,8	0,2	1,0
	S	0,5	3,1	3,0	2,5	1,3	0,0	1,5	0,5	0,2	0,7
K1_2-8mm_Rand	M	4,9	21,2	14,6	53,6	3,4	0,3	0,4	0,5	0,3	0,8
	S	1,2	3,6	2,8	4,8	1,3	1,0	0,4	0,4	0,1	0,2
K1_>22mm_Mitte	M	3,3	19,5	21,7	50,8	1,8	0,2	0,5	0,6	0,1	1,3
	S	1,3	2,1	3,8	3,8	1,3	0,8	0,4	0,3	0,1	0,4
K1_>22mm_Rand	M	3,1	20,1	22,8	49,9	1,7	0,0	0,2	0,5	0,1	1,5
	S	0,8	1,1	1,7	0,7	0,6	0,0	0,2	0,2	0,1	0,4
K2_2-8mm_Mitte	M	3,9	22,7	18,2	50,1	3,0	0,2	0,4	0,3	0,1	1,2
	S	1,1	2,4	4,0	1,5	1,3	0,6	0,7	0,3	0,1	0,5
K2_2-8mm_Rand	M	4,2	20,7	18,7	51,4	3,4	0,0	0,1	0,2	0,2	1,2
	S	0,8	1,6	2,8	1,3	1,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,4
K2_>22mm_Mitte	M	2,7	19,8	24,6	48,6	1,5	0,2	0,6	0,2	0,1	1,6
	S	1,4	2,0	3,1	1,6	1,5	0,4	0,7	0,2	0,2	0,7
K2_>22mm_Rand	M	4,0	22,0	18,1	50,1	3,4	0,0	0,2	0,3	0,3	1,4
	S	1,0	2,9	3,5	1,7	1,4	0,0	0,6	0,5	0,1	0,5
K3_2-8mm_Mitte	M	4,4	22,7	17,2	47,3	3,5	2,6	0,4	0,4	0,3	1,3
	S	1,4	4,4	4,4	5,6	1,6	6,3	1,0	0,9	0,2	0,8
K3_2-8mm_Rand	M	4,7	23,4	14,8	51,4	4,0	0,0	0,3	0,3	0,2	0,9
	S	0,9	3,0	3,4	2,9	1,4	0,1	0,3	0,2	0,1	0,4
K3_>22mm_Mitte	M	3,8	19,1	21,8	50,5	1,4	0,8	0,5	0,5	0,1	1,5
	S	1,4	2,3	3,4	3,5	0,7	2,6	0,3	0,3	0,1	0,6
K3_>22mm_Rand	M	4,1	22,6	16,0	51,6	4,0	0,0	0,1	0,3	0,2	1,0
	S	0,7	1,9	2,9	2,4	1,1	0,0	0,2	0,3	0,1	0,4
K4_2-8mm_Mitte	M	4,1	20,9	18,9	50,8	3,2	0,4	0,0	0,2	0,2	1,3
	S	1,1	2,6	2,9	2,3	0,9	1,4	0,0	0,1	0,1	0,3
K4_2-8mm_Rand	M	3,3	20,8	20,5	50,6	2,9	0,0	0,0	0,1	0,2	1,6
	S	0,9	1,2	1,9	0,7	0,7	0,0	0,0	0,1	0,1	0,5
K4_>22mm_Mitte	M	4,3	18,5	22,7	49,6	2,5	0,2	0,4	0,3	0,1	1,5
	S	1,3	1,6	2,0	1,0	1,0	0,4	0,9	0,2	0,1	0,6
K4_>22mm_Rand	M	3,4	18,9	22,8	50,5	2,5	0,0	0,1	0,2	0,2	1,4
	S	1,2	2,0	2,7	3,0	1,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,5
K5_2-8mm_Mitte	M	4,3	23,9	16,5	50,1	3,5	0,0	0,1	0,2	0,3	1,1
	S	1,1	3,0	4,3	1,9	1,0	0,0	0,1	0,2	0,2	0,5
K5_2-8mm_Rand	M	4,0	22,6	16,8	51,1	3,8	0,0	0,1	0,3	0,3	1,1
	S	1,2	2,8	4,1	3,6	1,2	0,0	0,2	0,3	0,1	0,5
K5_>22mm_Mitte	M	4,2	21,1	17,7	51,5	3,6	0,0	0,1	0,3	0,3	1,3
	S	0,8	2,4	2,3	2,5	1,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,4
K5_>22mm_Rand	M	4,1	21,5	18,2	50,7	3,4	0,0	0,2	0,3	0,3	1,3
	S	1,1	1,6	3,2	0,9	0,6	0,0	0,3	0,3	0,1	0,4
K6_2-8mm_Mitte	M	4,2	25,9	15,8	49,2	3,3	0,0	0,0	0,2	0,2	1,2
	S	1,2	4,3	3,8	1,9	1,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,7
K6_2-8mm_Rand	M	4,4	22,5	17,2	51,2	3,1	0,0	0,0	0,2	0,2	1,1
	S	1,1	2,5	3,9	1,7	0,9	0,0	0,1	0,2	0,1	0,4
K6_>22mm_Mitte	M	4,9	22,9	16,9	51,0	2,0	0,6	0,3	0,1	0,2	1,1
	S	1,2	3,2	2,8	4,2	0,8	1,0	0,5	0,2	0,2	0,5
K6_>22mm_Rand	M	4,4	23,4	15,2	52,1	3,5	0,1	0,1	0,1	0,3	0,9
	S	1,1	2,7	1,9	3,2	1,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3
K7_Mitte	M	3,8	20,7	20,2	50,1	3,2	0,2	0,3	0,4	0,2	1,0
	S	0,6	1,8	1,4	1,0	0,4	0,9	0,4	0,2	0,1	0,2
K7_Rand	M	4,1	20,1	20,5	50,3	3,1	0,1	0,2	0,3	0,3	1,0
	S	0,8	1,9	2,3	2,2	0,6	0,4	0,5	0,2	0,3	0,3

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Im Vergleich zu den anderen Klinkerphasen stimmen die in Tabelle 27 bis Tabelle 29 dargestellten Ferritanalysen weniger mit den Literaturangaben überein. So liegen die mittleren Calciumkonzentrationen bis zu 5% über den Daten nach *Taylor 1997*. Die dargestellten Mittelwerte variieren teilweise um mehrere Prozent. Auch die dargestellten Standardabweichungen stehen für eine große Variationsbreite der Elementkonzentrationen innerhalb einer Probe bzw. einer Fraktion. Einerseits verdeutlichen diese Abweichungen die Vielfalt der Ferritzusammensetzung, andererseits können sie auf angrenzende Klinkerphasen bzw. angrenzenden Freikalk zurückgeführt werden. Wie bereits in Kapitel 3.7 ausgeführt, steigt die Wahrscheinlichkeit der gegenseitigen Beeinflussung bei der EDX-Analyse mit kleiner werdenden Kristallitgrößen an. In diesen Fällen muss das EDX-Signal als Mischsignal gewertet werden. Besonders bei den Proben K2; K5; B2 und S2 (in der Fraktion 2-8mm) sieht die Zwischenphase in den REM-Bildern wie eine einheitliche Masse (bestehend aus sehr kleinen Aluminat- und Ferritkristalliten) aus. Trotz der möglichen Fehlerbehaftung der angegebenen Oxidkonzentrationen, können aus den relativen Unterschieden zwischen den Proben wertvolle Rückschlüsse gezogen werden.

Tabelle 28: Mittels EDX bestimmte Ferritzusammensetzung der fraktionierten Einzelklinkerproben im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997, Zementwerk B

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
		[%]									
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		3,6	21,9	21,4	47,5	3,0	0,0	0,2	0,1	0,0	1,6
B1_2-8mm_Mitte	M	4,2	22,0	17,9	50,7	3,2	0,1	0,0	0,0	0,1	1,8
	S	0,3	2,7	3,4	0,3	0,7	0,1	0,0	0,1	0,1	0,3
B1_2-8mm_Rand	M	4,4	20,5	17,9	51,5	3,4	0,1	0,0	0,1	0,2	2,0
	S	0,5	1,5	2,0	0,5	0,8	0,2	0,0	0,1	0,1	0,5
B1_>22mm_Mitte	M	4,3	19,9	19,9	49,7	2,2	0,0	1,3	0,5	0,2	1,9
	S	1,4	1,4	2,5	3,0	0,5	0,0	3,0	0,6	0,1	0,7
B1_>22mm_Rand	M	4,1	21,3	18,5	51,7	2,7	0,0	0,0	0,0	0,1	1,5
	S	0,9	1,9	1,3	0,7	0,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4
B2_2-8mm_Mitte	M	4,4	21,1	18,1	50,9	3,6	0,0	0,0	0,1	0,2	1,7
	S	0,9	2,1	3,3	0,7	0,9	0,0	0,0	0,1	0,1	0,6
B2_2-8mm_Rand	M	4,4	21,6	18,1	51,8	2,7	0,1	0,0	0,0	0,2	1,3
	S	0,4	1,1	1,4	1,1	0,9	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
B2_>22mm_Mitte	M	3,9	21,3	19,6	50,1	2,7	0,0	0,1	0,3	0,2	1,8
	S	1,1	0,7	1,4	0,6	0,3	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3
B2_>22mm_Rand	M	4,4	19,6	18,6	52,8	2,6	0,2	0,0	0,0	0,2	1,7
	S	0,9	2,3	1,7	4,2	1,0	0,4	0,0	0,0	0,1	0,6
B3_2-8mm_Mitte	M	4,8	21,1	18,3	51,6	2,7	0,0	0,0	0,1	0,1	1,3
	S	1,3	2,9	3,6	1,9	0,5	0,0	0,0	0,1	0,1	0,4
B3_2-8mm_Rand	M	4,7	20,2	18,8	51,7	2,8	0,1	0,0	0,1	0,2	1,4
	S	1,1	1,6	1,7	2,8	0,4	0,2	0,0	0,1	0,2	0,3
B3_>22mm_Mitte	M	3,9	22,8	18,4	49,9	2,5	0,0	0,4	0,4	0,1	1,8
	S	1,0	3,3	3,3	0,9	1,0	0,0	0,8	0,4	0,1	0,6
B3_>22mm_Rand	M	3,4	21,0	20,3	51,1	2,6	0,0	0,0	0,0	0,2	1,5
	S	0,9	1,6	2,2	1,9	0,4	0,1	0,0	0,1	0,1	0,4

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Die Aluminiumkonzentrationen liegen sowohl oberhalb als auch unterhalb des Literaturwertes (Tabelle 27 bis Tabelle 29). Die größte Variationsbreite zeigt das Element Eisen. Es fällt auf, dass die mittleren Eisenkonzentrationen der Granalien >22,4mm fast ausnahmslos über denen der Fraktion 2-8mm liegen. Bei den mittleren Aluminiumkonzentrationen verhält es sich umgekehrt. Abbildung 21 zeigt das molare A/F-Verhältnis für die einzelnen Fraktionen. Bei dieser Darstellung wurde die Zusammensetzung der Klinkergranalien in der Mitte, ohne Rand bewertet.

Tabelle 29: Mittels EDX bestimmte Ferritzusammensetzung der fraktionierten Einzelklinkerproben im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997, Zementwerk S

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
		[%]									
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		3,6	21,9	21,4	47,5	3,0	0,0	0,2	0,1	0,0	1,6
S1_Mitte	M	3,5	20,3	22,3	49,2	2,1	0,1	0,3	0,3	0,2	1,8
	S	1,2	2,8	3,0	1,7	1,1	0,3	0,7	0,3	0,2	0,7
S1_Rand	M	3,9	21,2	20,6	49,1	2,4	0,1	0,6	0,5	0,2	1,4
	S	1,2	2,9	3,9	1,7	1,1	0,2	1,0	0,6	0,2	0,6
S2_2-8mm_Mitte	M	4,7	24,9	15,3	49,2	2,8	0,5	1,1	0,7	0,1	0,9
	S	0,7	2,5	3,0	3,3	1,0	1,5	1,1	0,6	0,2	0,3
S2_2-8mm_Rand	M	4,5	23,2	17,7	48,1	3,0	1,8	0,2	0,2	0,1	1,1
	S	0,9	2,7	1,9	3,6	1,3	3,8	0,4	0,3	0,1	0,4
S2_>22,4mm_Mitte	M	2,4	20,1	24,0	49,0	1,9	0,2	0,3	0,2	0,2	1,8
	S	0,7	2,0	2,8	1,2	0,9	0,7	0,4	0,3	0,2	0,7
S2_>22,4mm_Rand	M	3,0	21,0	22,2	49,4	2,1	0,1	0,1	0,2	0,2	1,7
	S	0,9	2,5	3,0	1,3	0,7	0,4	0,2	0,3	0,3	0,7

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

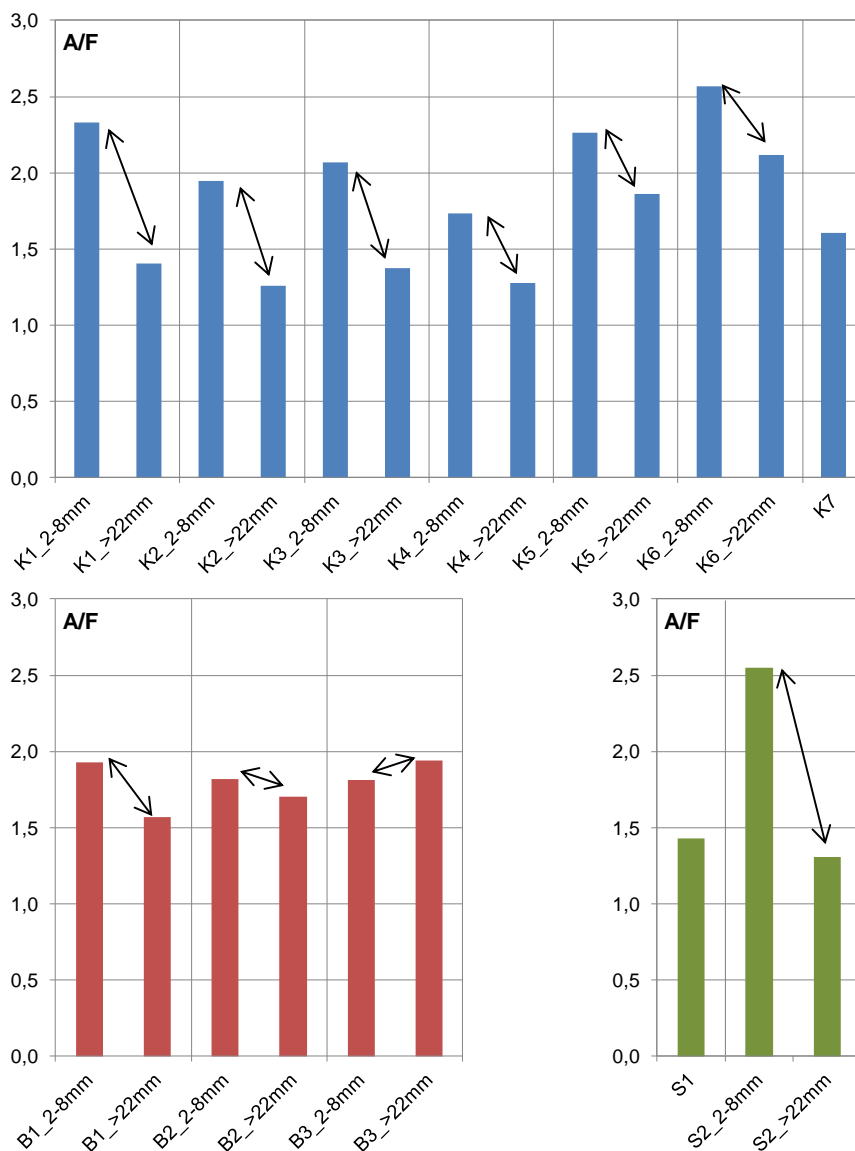


Abbildung 21: Mittels EDX bestimmtes molares A/F-Verhältnis der Ferrite der untersuchten technischen Klinkerproben (die Granalienränder blieben unberücksichtigt)

Bildpunkte mit einer für Klinker untypischen Zusammensetzung (<40% CaO) wurden gesondert erfasst. In den meisten Fällen handelt es sich dabei um stark angereichertes (>90%) Al₂O₃ oder Fe₂O₃. Selten konnte auch Punktanalysen mit hohem SiO₂-Anteil gefunden werden. Die Anzahl dieser atypischen Analyseergebnisse im Vergleich zur Gesamtzahl der EDX-Analysen je Probe zeigt Tabelle 30 (oben und unten).

Tabelle 30: Anteil der EDX-Analysen mit atypischer Zusammensetzung im Verhältnis zur Summe aller EDX-Analysen der Zwischenphase einer Probe (oben K-Proben; unten links B-Proben und unten rechts S-Proben)

	K1_2-8mm_Mitte	K1_2-8mm_Rand	K1_>22mm_Mitte	K1_>22mm_Rand	K2_2-8mm_Mitte	K2_2-8mm_Rand	K2_>22mm_Mitte	K2_>22mm_Rand	K3_2-8mm_Mitte	K3_2-8mm_Rand	K3_>22mm_Mitte	K3_>22mm_Rand	K4_2-8mm_Mitte	K4_2-8mm_Rand	K4_>22mm_Mitte	K4_>22mm_Rand	K5_2-8mm_Mitte	K5_2-8mm_Rand	K5_>22mm_Mitte	K5_>22mm_Rand	K6_2-8mm_Mitte	K6_2-8mm_Rand	K6_>22mm_Mitte	K6_>22mm_Rand	K7_Mitte	K7_Rand
Anzahl Analysen mit atypischer Zusammensetzung	1	1	1	1	2	0	3	0	0	0	3	4	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	1	0	3	2
Anzahl Gesamtanalysen Zwischenphase	10	17	43	26	36	31	38	29	35	27	38	31	30	31	35	27	37	30	42	27	34	29	46	28	40	38

	B1_2-8mm_Mitte	B1_2-8mm_Rand	B1_>22mm_Mitte	B1_>22mm_Rand	BK2_2-8mm_Mitte	B2_2-8mm_Rand	B2_>22mm_Mitte	B2_>22mm_Rand	B3_2-8mm_Mitte	B3_2-8mm_Rand	B3_>22mm_Mitte	B3_>22mm_Rand	S1_Mitte	S1_Rand	S2_2-8mm_Mitte	S2_>22,4mm_Rand	S2_2-8mm_Mitte	S2_>22,4mm_Rand
Anzahl Analysen mit atypischer Zusammensetzung	0	0	4	0	0	0	0	1	1	2	1	0	3	1	7	11	2	1
Anzahl Gesamtanalysen Zwischenphase	14	10	26	14	16	13	17	15	16	16	22	17	99	99	80	80	100	100

4.3 Variation der Klinkerkühlung

Der Einfluss der Kühlgeschwindigkeit wurde exemplarisch an zwei Klinkern untersucht. Zum einen war das der Laborklinker B1450 zum anderen der technische Klinker K7. Die Probe B1450' wurde parallel zur Probe B1450 hergestellt (Kapitel 4.1.1). Allerdings verblieb nach dem Brennen eine Teilprobe im Ofen. Im Vergleich zum oben beschriebenen Kühlen bei Raumtemperatur kühlte diese Teilprobe im ausgeschalteten Ofen sehr langsam ab. Die Veränderung im Mineralphasenbestand wird in Tabelle 31 dargestellt.

Tabelle 31: Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf die Phasenausbildung im Laborklinker B1450

Probe		B1450	B1450'
Kühlung		bei Raumtemperatur	im abgeschalteten Ofen
Röntgenbeugungsanalyse (backloading)	C ₃ S	74,0	71,1
	C ₂ S	4,1	7,5
	c-C ₃ A	3,5	1,6
	o-C ₃ A	8,1	8,5
	C ₃ A [%]	11,6	10,1
	C ₄ AF	4,5	5,3
	CaO _{fr}	4,4	4,4
	Periklas	0,5	0,8
	Arkanit	0,8	0,8
amorpher Anteil [%]	9,9	7,9	

Ein Teil des Alits wird infolge der langsamen Kühlung wieder zersetzt. Der Aluminatanteil der Schmelzphase verringert sich geringfügig. Der Ferritanteil nimmt entsprechend zu. Der Freikalkgehalt ändert sich infolge der veränderten Kühlung nicht. Der amorphe Anteil wird durch die langsame Kühlung von 9,9% auf 7,9% reduziert.

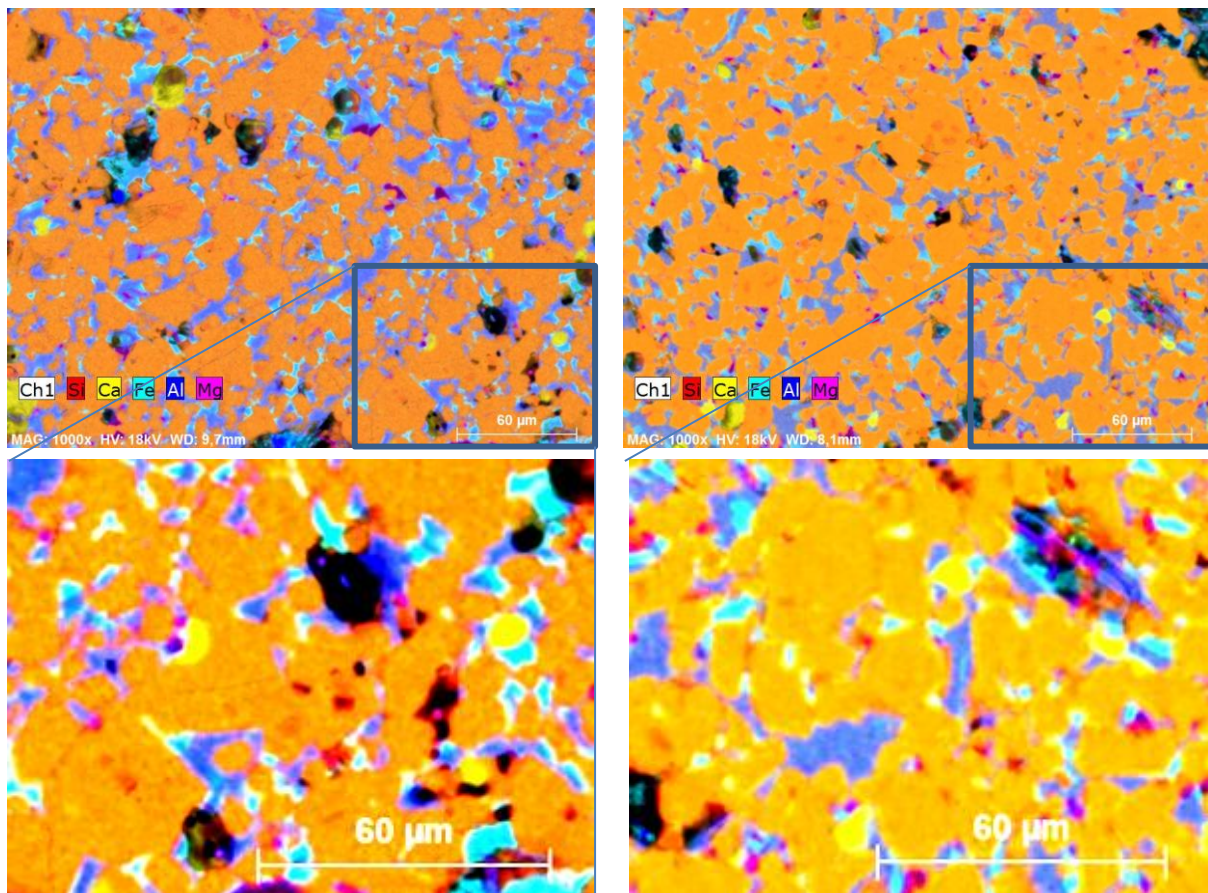


Abbildung 22: REM-Bilder kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation der langsam gekühlten Klinkerprobe B1450; die unteren beiden Bilder sind vergrößerte Ausschnitte der oberen beiden Bilder; Vergrößerung 1.000fach

In Abbildung 22 wird der Anschliff der Probe B1450' dargestellt. Die Silikate zeigen große Ähnlichkeit zur Probe E1450 (Abbildung 13 a) und b), Seite 39). Die Zwischenphase gliedert sich deutlich in Aluminat (dunkelblau) und Ferrit (hellblau).

Die EDX-Analysen der einzelnen Klinkerphasen von B'1450 werden in Tabelle 32 bis Tabelle 35 dargestellt. Sowohl Alit, als auch Belit enthalten gegenüber der Probe A1450 weniger Fremdoxide. Beim Aluminat und Ferrit fallen die hohen Calciumkonzentrationen auf. Die Calciumkonzentration der Ferrite der langsam gekühlten Probe liegt in gleicher Größenordnung, wie die Calciumkonzentration der Zwischenphase bei A1450. Letztere beinhaltet erhebliche Mengen Aluminat, dessen Calciumkonzentration deutlich über Ferrit liegen sollte. Verglichen mit der Zwischenphasenzusammensetzung der Probe A1450 enthält die langsam gekühlte Probe B'1450 folglich deutlich mehr Calcium. Das Verhältnis A/F im Ferrit stimmt annähernd mit der Zusammensetzung nach *Taylor 1997* überein.

Tabelle 32: Mittels EDX bestimmte Alitzusammensetzung der Laborklinker A1450 und B'1450 (langsam gekühlt) im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Σ Fr.	
		[%]											
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		25,2	1,0	0,7	71,6	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	3,2	
A1450	M	48	24,4	1,1	0,5	71,7	1,0	0,3	0,0	0,3	0,6	0,2	3,9
	S		0,6	0,3	0,3	1,0	0,3	0,2	0,1	0,2	0,3	0,2	
B1450 langsam gekühlt	M	10	25,0	1,0	0,5	72,0	0,9	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	3,0
	S		0,4	0,2	0,1	0,5	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	

M...Mittelwert S...Standardabweichung Σ Fr. ... Summe der Fremdoxide

Tabelle 33: Mittels EDX bestimmte Belitzusammensetzung der Laborklinker A1450 und B'1450 (langsam gekühlt) im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Σ Fr.	
		[%]											
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		31,5	2,1	0,9	63,5	0,5	0,2	0,9	0,1	0,1	0,2	5,0	
A1450	M	24	31,0	1,6	0,8	62,7	0,5	0,5	1,1	0,7	0,9	0,3	6,3
	S		0,9	0,4	0,4	1,7	0,3	0,5	0,2	0,6	0,5	0,3	
B1450 langsam gekühlt	M	10	32,2	1,2	0,7	64,2	0,3	0,1	0,6	0,1	0,3	0,3	3,5
	S		0,7	0,6	0,5	1,0	0,4	0,1	0,4	0,1	0,4	0,2	

M...Mittelwert S...Standardabweichung Σ Fr. ... Summe der Fremdoxide

Tabelle 34: Mittels EDX bestimmte Aluminatzusammensetzung des Laborklinkers B'1450 (langsam gekühlt) im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	mol. A/F
		[%]										
Zusammensetzung lt. Taylor 1997	cC3A	3,7	31,3	5,1	56,6	1,4	0,0	0,7	1,0	0,0	0,2	9,6
	oC3A	4,3	28,9	6,6	53,9	1,2	0,0	4,0	0,6	0,0	0,5	6,9
B1450 langsam gekühlt	M	10	4,7	29,5	4,4	56,8	0,6	0,0	2,6	1,1	0,2	10,5
	S		0,7	1,2	0,4	0,7	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2	0,1

M...Mittelwert S...Standardabweichung mol. A/F ... molares A/F-Verhältnis

Tabelle 35: Mittels EDX bestimmte Ferritzusammensetzung des Laborklinkers B'1450 (langsam gekühlt) im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	mol. A/F
		[%]										
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		3,6	21,9	21,4	47,5	3,0	0,0	0,2	0,1	0,0	1,6	1,6
B1450 langsam gekühlt	M	10	3,1	20,2	22,0	50,0	2,8	0,0	0,1	0,3	1,4	1,4
	S		0,6	1,1	0,8	0,7	0,3	0,1	0,0	0,1	0,2	0,4

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

mol. A/F ... molares A/F-Verhältnis

Analog zur Vorgehensweise in 4.1.1 wurde auch die Klinkerprobe K7 aufgemahlen, mit Wasser vermengt, zu Granalien geformt und bei 1450°C ein zweites Mal gebrannt. Eine Teilprobe davon kühlte nach der Entnahme aus dem Ofen in einem Dewargefäß mit flüssigem Stickstoff ab. Eine zweite Teilprobe kühlte analog zu 4.1.1 bei Raumtemperatur ab und eine dritte Teilprobe verblieb nach dem Brennen im abgeschalteten Ofen.

Tabelle 36: Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf die Phasenausbildung der zweifach gebrannten Probe K7

Probe		K7			
Kühlung		Original-Probe	in Flüssigstickstoff	bei Raumtemperatur	im abgeschalteten Ofen
Röntgenbeugungsanalyse (backloading)	C ₃ S	72,1	78,8	77,9	74,5
	C ₂ S	8,1	1,9	1,8	5,5
	c-C ₃ A	1,3	0,1	0,3	0,6
	o-C ₃ A	2,4	3,3	3,2	4,3
	C ₃ A [%]	3,7	3,4	3,5	4,9
	C ₄ AF	13,0	12,9	13,5	11,8
	CaO _{fr}	0,3	0,0	0,0	0,0
	Periklas	0,7	0,3	0,3	0,8
	Arkanit	2,1	2,7	3,2	2,6
amorpher Anteil [%]	6,9	4,8	6,5	1,2	

Unabhängig von der Art der Kühlung zeichnen sich alle K7-Proben durch einen hohen Alit- und niedrigen Belitgehalt aus (Tabelle 36). Freikalk kann nur in der Ausgangsprobe detektiert werden. Durch die langsame Kühlung verringert sich der amorphe Anteil. Der Anteil der Zwischenphase verändert sich nicht. Bei der langsam gekühlten Probe verschiebt sich aber das Aluminat/Ferrit-Verhältnis in Richtung Aluminat.

5. Untersuchungen zum Hydratationsverhalten

5.1 Herstellung von Laborzementen

Zur Herstellung von Zementen wurden die gewonnenen Klinkerproben mittels Scheibenschwingmühle aufgemahlen und mit einer Mischung aus Halbhydrat und Anhydrit vermischt. Das Verhältnis von Halbhydrat zu Anhydrit betrug dabei 1 : 1. Als Anhydrit kam ein natürliches Produkt aus der Lagerstätte Kreuzhalde (Baden-Württemberg) zum Einsatz. In diesem Rohstoff konnten neben Anhydrit mittels Röntgenbeugungsanalyse ca. 15% Nebenbestandteile insbesondere Carbonate ausgemacht werden. Dieses Ergebnis wird durch den Glühverlust von 8,7% (Tabelle 37) bestätigt. Nach dem Trocknen des Anhydrits bei 105°C wurde das Material mittels Backenbrecher vorzerkleinert und mittels Kugelmühle aufgemahlen. Durch Siebung erfolgte anschließend eine Abtrennung des Überkorns >200µm. Die Korngrößenanalyse des so gewonnenen Anhydritpulvers ergibt die in Tabelle 37 dargestellten Werte.

Tabelle 37: Chemische Analyse und Korngrößenanalyse (KGV) der verwendeten Calciumsulfate

	GV 950°C [%]	Chemische Analyse (Li-Borat-Aufschluss) [%]									KGV		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl ⁻	D ₅₀ [µm]	D' [µm]	N
Halbhydrat	7,89	0,5	0,2	0,1	40,0	0,0	58,4	0,00	0,06	0,01	7,5	15,3	0,90
Anhydrit	8,67	4,1	1,2	0,5	38,0	4,4	49,6	0,46	0,14	0,01	5,2	12,1	0,82

Das verwendete Halbhydrat konnte aus einem REA-Gips aus dem Steinkohlekraftwerk Heilbronn hergestellt werden. Verunreinigungen dieses Gipses konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Vor der Weiterverarbeitung trocknete der Gips bei 45°C bis zur Massekonstanz. Analog zum Anhydrit wurde der Gips aufgemahlen und das Überkorn abgetrennt. Ein Brechen des feinteiligen Gipses war nicht notwendig. Zur Herstellung des Halbhydrats wurde das aufgemahlene Material im Trockenschrank für 48h bei 140°C gebrannt. Um vermeintlich gebildetes Anhydrit III (A III) abzubauen, lagerte das Material nach dem Brennen auf Blech ausgebreitet für zwei Wochen an Raumluft. Anschließend konnte röntgenbeugungsanalytisch neben dem Bassanit weder Gips noch Anhydrit detektiert werden.

Das Mischen von Klinkermehl und dem Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch erfolgte händisch oder am Ende der Klinkermahlung für 5s in der Scheibenschwingmühle.

Die folgenden kalorimetrischen Untersuchungen wurden sowohl in Batch-Ampullen bei einem w/z-Wert von 0,40 als auch in Admix-Ampullen bei einem w/z-Wert von 0,50 durchgeführt. Während sich das Verfahren mit w/z-Wert = 0,40 (Batch Ampullen) eher an die Normvorgabe aus prEN 196-11: 2017 (und vorangegangenen Ringversuchen) anlehnt, erlaubt das Verfahren mit den Admix-Ampullen ein etwas genaueres Erfassen der Erstreaktion mit Wasser. Zur Vermeidung etwaiger Artefakte durch Wassermangel (siehe Kapitel 5.5), wurden Hydratationswärmemessungen im Laufe der Untersuchung auf das Verfahren mit w/z-Wert = 0,50 (Admix-Ampullen) umgestellt. Die folgende Reihenfolge der Untersuchungen spiegelt nicht die Chronologie der Messungen wider.

5.2 Laborklinker und daraus hergestellte Zemente

Die Laborklinker weisen nach dem Mahlen in der Scheibenschwingmühle entsprechend Tabelle 6; Seite 36 eine Feinheit (D') von 17,6 bis 22,7 μm auf. Je Probe wurden 4,8% des Halbhydrat-Anhydrit-Gemisches zugegeben und händisch mit dem Klinkermehl vermengt. Die Messung der Hydratationswärmeentwicklung erfolgte im Wärmeflusskalorimeter mit Admix-Ampullen bei einem w/z-Wert von 0,50.

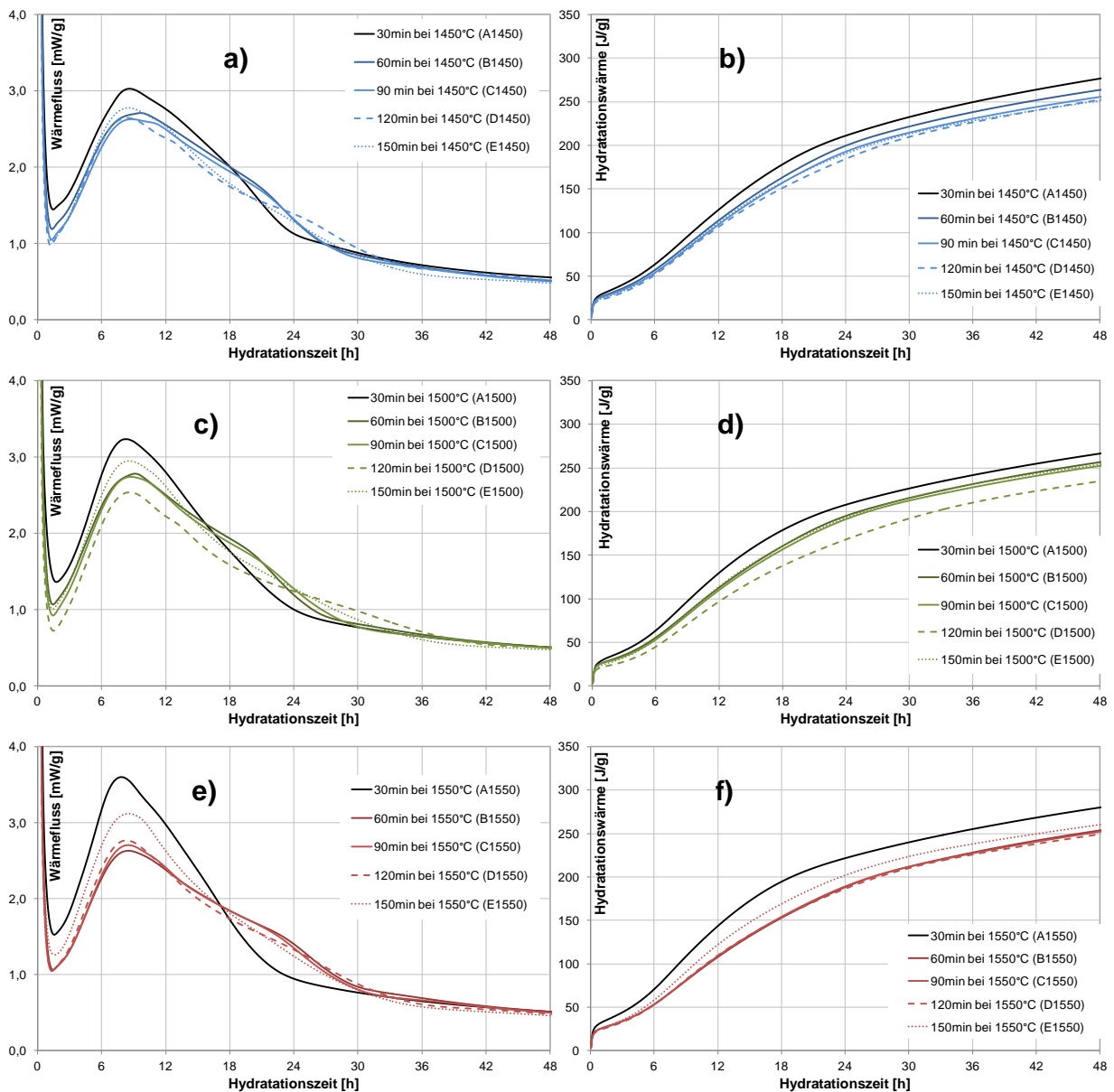


Abbildung 23: Wärmeflusskalorimetrie der aus den Laborklinkern hergestellten Zementen; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

Der Wärmefluss und die Hydratationswärmeentwicklung werden in Abbildung 23 a-f dargestellt. Bei allen Messungen entwickelt stets die zuerst gebrannte Probe (30min) den höchsten Wärmefluss und die höchste Gesamtwärme. Bei den Proben, die nach dem Brennen erneut gemahlen, granuliert und gebrannt wurden (60 min), verringert sich das Maximum des Wärmeflusses und die Gesamtwärmefreisetzung. Auch bei den 3fach (90min), 4fach (120min) und 5fach (150min) gebrannten Proben entsteht weniger Wärme als bei der

Probe des ersten Brandes. Allerdings zeigen die Proben des 5. Brandes (150min) wieder einen geringen Anstieg der Wärmeentwicklung.

Zwischen den bei 1450°C und bei 1500°C gebrannten Proben lassen sich keine relevanten Unterschiede bei der Wärmefreisetzung erkennen (Tabelle 38). Die bei 1550°C gebrannten Proben zeigen im ersten Brand (A) und im letzten Brand (E) aber etwas höhere Hydratationswärmen. Die Höhe des maximalen Wärmeflusses (Haupthydratationspeak) steigt proportional zur Brenntemperatur (Abbildung 23).

Tabelle 38: Hydratationswärme der aus den Laborklinkern hergestellten Zementen nach 1; 12 und 24h

Temperatur [°C]		1450					1500					1550				
Probe		A	B	C	D	E	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
Brenndauer [min]		30	60	90	120	150	30	60	90	120	150	30	60	90	120	150
Hy- wärme [J/g]	1h	30	27	26	23	25	30	27	26	22	24	32	26	26	24	26
	12h	126	114	109	106	111	130	113	110	97	114	144	108	109	110	122
	24h	211	200	193	184	190	208	195	191	168	193	222	189	189	187	202

5.3 Technische Klinkerproben und daraus hergestellte Zemente

Wie oben beschrieben wurden die zuvor gebrochenen technischen Klinkerproben mittels Scheibenschwingmühle aufgemahlen. Am Ende jeder Mahlung wurden jeweils 5,9% des Halbhydrat-Anhydrit-Gemisches zugegeben und für 5s eingemahlen. Die Gesamtmahldauer betrug 80s (bei K1 und K2 90s). Die ermittelten SO₃-Konzentrationen sowie die Feinheitsparameter werden in Tabelle 39 dargestellt.

Tabelle 39: Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelter Sulfatgehalt sowie Korngrößenanalyse der gemahlten fraktionierten Klinkerproben nach Zugabe von 5,9% des Halbhydrat-Anhydrit-Gemisches

Probe		K1					K2					K3					
Fraktion [mm]		ge-samt	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	ge-samt	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	ge-samt	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	
SO ₃	%	3,50	3,42	3,44	3,55	3,88	3,78	3,58	3,68	3,85	4,13	3,61	3,32	3,43	3,50	3,98	
KGV	D ₅₀	μm	9,9	11,1	10,2	9,3	9,2	10,1	11,0	10,3	9,7	9,5	9,5	12,1	10,4	9,9	9,6
	D'	μm	15,8	18,0	16,5	14,8	15,1	16,1	17,4	16,5	15,6	15,4	15,0	19,0	16,4	16,1	15,5
	N	-	0,85	0,83	0,83	0,85	0,82	0,83	0,82	0,84	0,84	0,84	0,84	0,81	0,83	0,82	0,81

Probe		K4					K5					K6					K7	
Fraktion [mm]		ge-samt	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	ge-samt	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	ge-samt	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4		
SO ₃	%	3,59	3,43	3,46	3,57	3,78	3,21	3,10	3,13	3,22	3,40	3,43	3,30	3,38	3,58	3,71	3,20	
KGV	D ₅₀	μm	10,7	11,2	10,2	9,3	9,4	10,8	11,9	10,4	9,7	9,4	11,4	12,6	11,7	12,0	12,0	11,3
	D'	μm	17,0	18,0	17,0	15,1	15,1	18,6	18,4	16,4	15,6	15,2	19,0	19,7	18,5	19,0	18,6	18,1
	N	-	0,82	0,85	0,86	0,86	0,87	0,81	0,83	0,85	0,85	0,86	0,81	0,80	0,80	0,81	0,83	0,83

Die D'-Werte variieren von 14,8 bis 19,7µm. Die Proben des Klinkers K6 zeichnen sich durch überdurchschnittlich hohe D'-Werte aus. Aus diesem Grund wurden diese Proben mit einer Mahldauer von 90s ein zweites Mal hergestellt (Tabelle 40).

Tabelle 40: Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelter Sulfatgehalt sowie Korngrößenanalyse der wiederholt gemahlene fraktionierten Klinkerproben K6; die Proben enthalten 5,9% des Halbhydrat-Anhydrit-Gemisches

Probe		K6				
Fraktion [mm]		< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	
SO ₃	%	3,05	3,24	3,29	3,36	
KGV	D ₅₀	µm	9,4	9,5	9,8	10,0
	D'	µm	15,2	15,3	15,7	16,0
	N	-	0,81	0,81	0,84	0,86

Die folgenden kalorimetrischen Untersuchungen wurden in Batch-Ampullen bei einem w/z-Wert von 0,40 durchgeführt. Exemplarisch werden die Ergebnisse der Hydratationswärmemessungen der fraktionierten Klinkerprobe K1 in Abbildung 24 dargestellt. Nach der Ruhephase (dormante Periode) setzt bei allen Teilproben ein nahezu zeitgleicher Anstieg der Wärmeentwicklung ein. Die Höhe der Wärmeflussmaxima und die kumulierten Wärmeentwicklungen unterscheiden sich deutlich. Die feinen Klinkerfraktionen entwickeln binnen der ersten 48h der Hydratation deutliche niedrigere Wärmemengen als die groben Klinkerfraktionen. Diese Auffälligkeit kann bei allen K-Proben (und im Folgenden auch bei allen B-Proben beobachtet) werden. Eine Übersicht der Hydratationswärmeeentwicklung aller K-Proben ist in Abbildung 65 und Abbildung 66; Seite 133f zu finden.

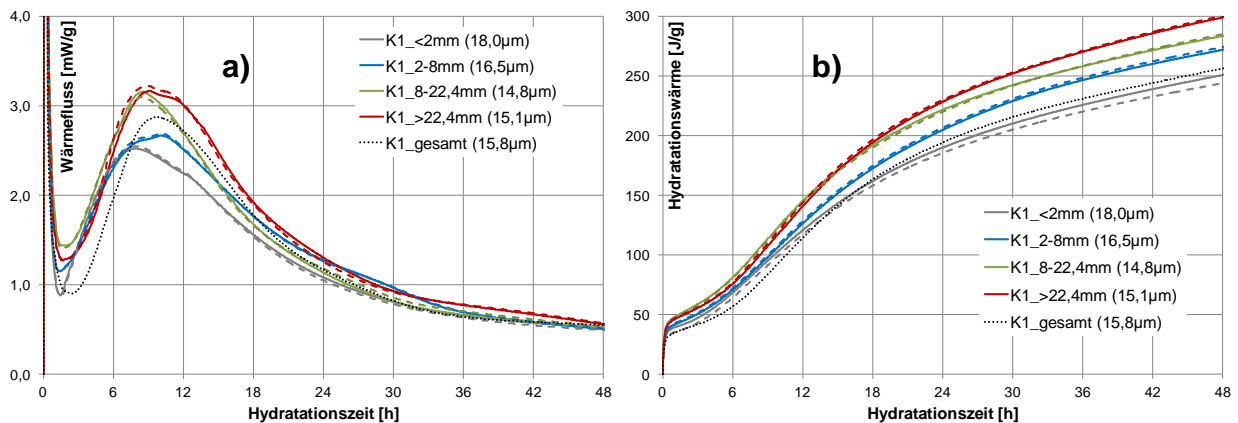


Abbildung 24: Wärmeflusskalorimetrie der aus den fraktionierten Klinkerproben K1 hergestellten Zementen; w/z = 0,40; Batch-Ampullen; unterbrochene Linien kennzeichnen Wiederholungsmessungen

Da die Fraktionen des Klinkers K6 mit unterschiedlichen Feinheiten gemessen wurden, kann anhand der Ergebnisse der Einfluss der Feinheit (D') auf die Wärmefreisetzung abgeschätzt werden. Dazu werden die jeweiligen Hydratationswärmen nach 1; 12 und 24h über dem D'-Wert aufgetragen (Abbildung 25). Die Zahl unter der jeweiligen Kurvenschar stellt den mittleren Anstieg der Kurven im Diagramm dar. Demnach verursacht ein Anstieg der Feinheit von D' = 18µm auf D' = 17µm einen Anstieg der Hydratationswärme um ca. 4J/g nach einer Stunde bzw. um ca. 11J/g nach 12 oder 24h.

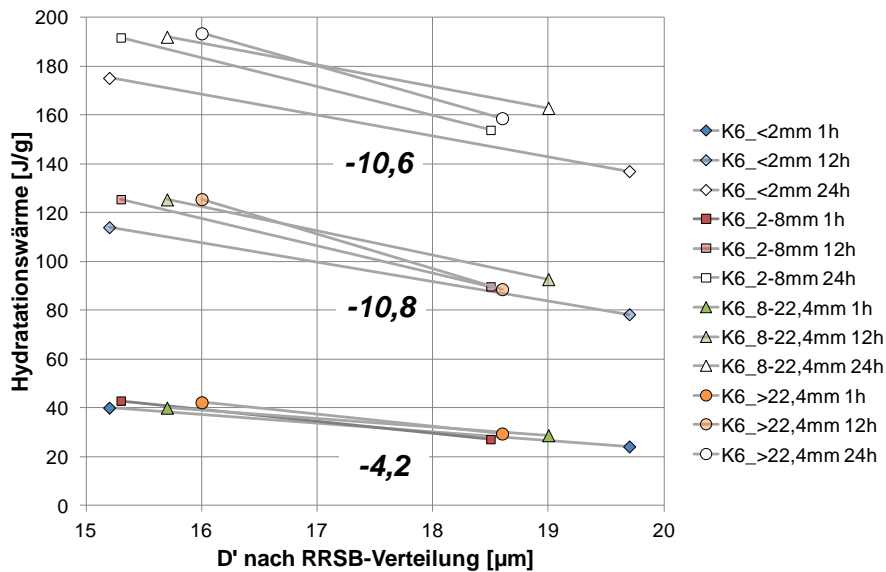


Abbildung 25: Hydratationswärme von Zementen aus den verschiedenen Klinkerfraktionen des K6-Klinkers mit unterschiedlichen Feinheiten nach 1; 12 und 24h; die Zahlen kennzeichnen den mittleren Anstieg der jeweiligen Kurvenschar

Die Fraktionierung und die Weiterverarbeitung der Klinkerproben des Zementwerkes B erfolgte im Rahmen einer Masterarbeit (Grimm 2017). Grundsätzlich entspricht das Vorgehen der vorgenannten Präparation des Werkes K. Allerdings wurde der Sulfatgehalt auf ein annähernd gleiches Niveau von 3,5% eingestellt (Tabelle 41). Die Mahldauer wurde nicht separat erfasst. Die D'-Werte variieren von 16,9 bis 17,8µm. Für die Wärmeflusskalorimetrie wurden Admix-Ampullen bei einem w/z-Wert von 0,50 verwendet.

Tabelle 41: Mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ermittelter Sulfatgehalt sowie Korngrößenanalyse der gemahlene fraktionierten Klinkerproben B

Probe	B1				B2				B3				
	Fraktion [mm]	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	< 2	2-8	8-22,4	> 22,4	2-8	8-22,4	> 22,4	
SO ₃	%	3,46	3,39	3,38	3,40	3,45	3,43	3,49	3,59	3,50	3,52	3,47	
KGV	D ₅₀	µm	11,3	11,6	10,9	11,3	11,0	10,8	10,8	10,9	11,3	11,1	11,6
	D'	µm	17,7	17,7	17,2	17,6	17,0	16,9	17,0	17,2	17,5	16,9	17,8
	N	-	0,84	0,85	0,84	0,85	0,87	0,87	0,86	0,85	0,84	0,88	0,84

Für die Proben des Zementwerkes B werden die Ergebnisse der Wärmeflusskalorimetrie in Abbildung 26 dargestellt. Anders als bei den Proben des Zementwerkes K treten die Hydratationswärmemaxima der Hauptreaktion bei den fraktionierten Teilproben annähernd zeitgleich auf. Wie zuvor gibt es einen direkten Zusammenhang zwischen Größe der Granalien und der Wärmefreisetzung. Proben aus feinen Klinkergranalien entwickeln geringere Wärmemengen als Proben aus großen Granalien.

Im Vergleich zu den Proben des Klinkers B1 zeichnen sich die Proben der Klinker B2 und B3 durch niedrigere Wärmeflussmaxima der Hauptreaktion aus. Auch die kumulierten Hydratationswärmern liegen im Betrachtungszeitraum von 48h stets unter denen der Proben B1. Zeitlich zeigt sich nur eine geringe Differenzierung der Wärmeflussmaxima. Das dritte Wärmeflussmaximum (Sulfatabbaupunkt), bei den Proben B2 und B3 (zwischen 12 und 18h) deutlich als Schulter erkennbar, wird beim Klinker B1 nur bei der Fraktion 2-8mm deutlich.

Offensichtlich liegt bei den anderen Fraktionen des B1-Klinkers das Maximum der Hauptreaktion und der Sulfatabbaupunkt zeitlich übereinander.

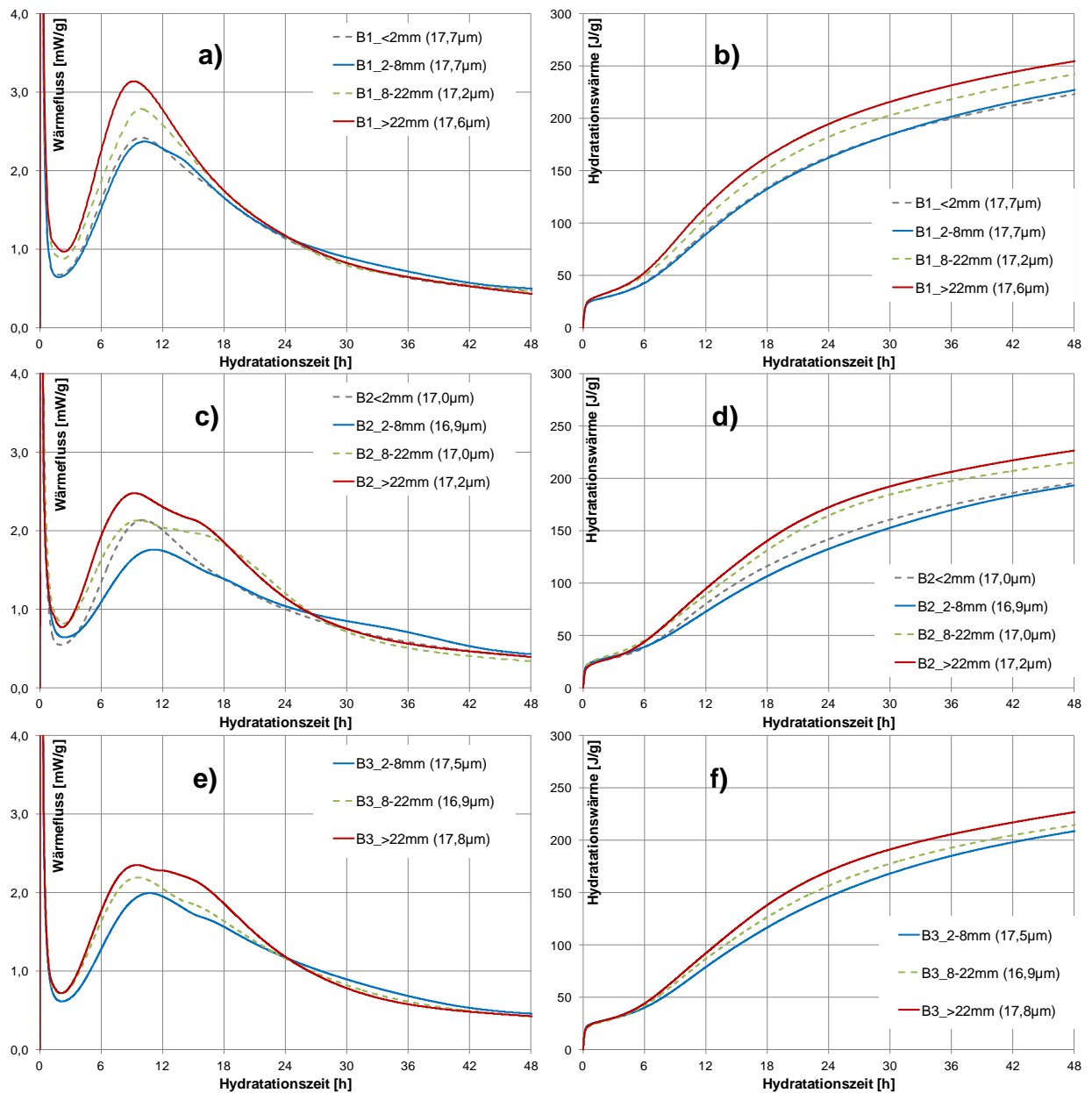


Abbildung 26: Wärmeflusskalorimetrie der aus den fraktionierten Klinkerproben B hergestellten Zementen; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

Die Präparation der Klinkerproben des Zementwerkes S entsprach der Präparation der K-Proben. Zu jeder Probe wurden 5,9% des Halbhydrat-Anhydrit-Gemisches gegeben. In diesem Fall wurde dieses Gemisch aber händisch mit dem Klinkermehl vermengt und nicht eingemahlen. Die in Tabelle 42 dargestellte Probenfeinheit bezieht sich ausschließlich auf das Klinkermehl. Für die Wärmeflusskalorimetrie wurden Admix-Ampullen bei einem w/z-Wert von 0,50 verwendet (Abbildung 27).

Im Ergebnis zeigt die Probe S1 gegenüber den Proben S2_2-8mm und S2_>22,4mm einen zeitlich nach vorn verschobenen ausgeprägten Sulfatabbaupunkt. Die Hydrationswärmen unterscheiden sich kaum voneinander. Anders als bei den zuvor genannten Klinkern kann

ein Unterschied im Wärmefluss zwischen der feinen Klinkerfraktion 2-8mm und der groben Klinkerfraktion >22,4mm kaum ausgemacht werden.

Tabelle 42: Korngrößenanalyse der gemahlene Klinkerproben S

Probe		S1	S2	S2
Fraktion [mm]			2-8	> 22,4
KGV	D ₅₀ μm	11,2	12,0	11,1
	D' μm	19,1	19,5	18,8
	N	0,78	0,80	0,80

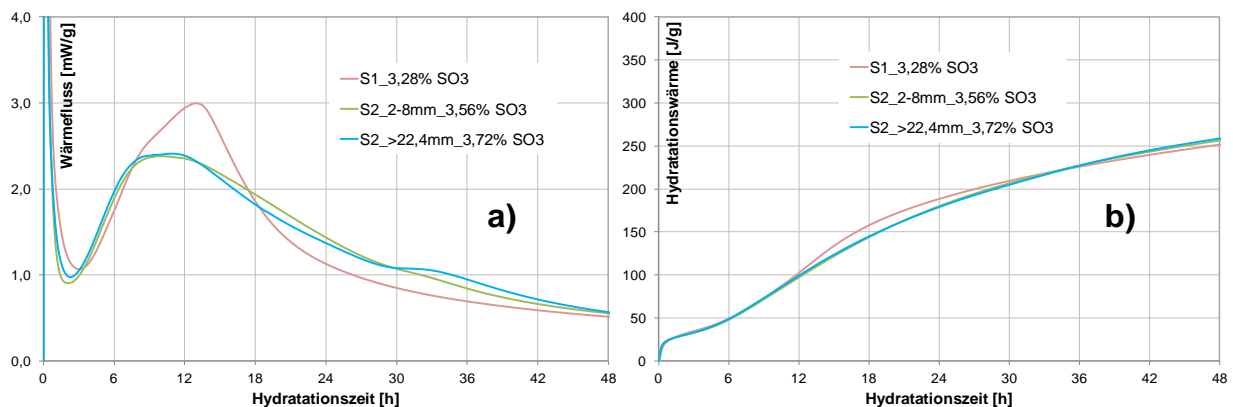


Abbildung 27: Wärmeflusskalorimetrie der aus den (fraktionierten) Klinkerproben S hergestellten Zementen; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

5.4 Einfluss des Sulfatgehaltes

Die Präparation der Proben für die folgende Untersuchung erfolgte ähnlich zu dem unter 5.2 beschriebenen Verfahren. Abweichend davon wurden 100g Klinker für jeweils 180s ohne Calciumsulfat aufgemahlen. Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse der Klinkermehle werden in Tabelle 43 dargestellt. Neben der Messung der Wärmeflusskalorimetrie der reinen Klinkermehle, erfolgte je eine Messung bei niedrigem Sulfatgehalt (4,45% Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch) und bei hohem Sulfatgehalt (8,7% Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch). Das Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch wurde jeweils vor der Messung mit dem Klinkermehl vermischt.

Tabelle 43: Korngrößenanalyse der gemahlene Klinkerproben K

Probe		K1		K2		K3		K4		K5		K6		K7
Fraktion [mm]		2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	2-8	> 22,4	
KGV	D ₅₀ μm	10,6	9,6	10,5	10,3	11,4	10,8	10,9	10,0	11,6	10,7	11,7	11,1	11,3
	D' μm	17,0	15,5	16,4	16,4	17,6	17,1	16,6	15,7	18,1	16,9	18,0	16,8	17,4
	N	0,76	0,77	0,80	0,79	0,79	0,78	0,81	0,79	0,80	0,79	0,80	0,80	0,80

Die Messungen der Wärmeflusskalorimetrie wurden mit Hilfe von Admix-Ampullen bei einem w/z-Wert von 0,50 durchgeführt. Exemplarisch werden die Ergebnisse der Probe K1_2-8mm

und K1_>22,4mm in Abbildung 28 dargestellt. Neben den Messkurven werden die Differenzkurven der Proben mit niedrigem und hohem Sulfatgehalt dargestellt. Weitere Hydratationswärmemessungen der Proben des Zementwerkes K (2-8mm und >22,4mm) sind in Abbildung 67 bis Abbildung 70; Anhang Seite 135ff abgebildet.

Die Messkurven der Klinkermehle verdeutlichen eine hohe Wärmeentwicklung zu Beginn der Hydratation. Anschließend entwickelt sich im Vergleich zu den sulfathaltigen Proben deutlich weniger Hydratationswärme. Die Maxima der Hauptreaktion liegen ebenfalls deutlich unter denen der sulfatierten Proben. Teilweise erkennt man eine starke zeitliche Verzögerung der Hauptreaktion.

Zwischen den sulfathaltigen Proben zeigen sich ebenfalls systematische Unterschiede. Wärmefluss und Hydratationswärme der hochsulfatierten Proben liegen in den ersten 12h unter den Proben mit niedriger Sulfatkonzentration. Die Differenz zwischen beiden Kurven wird als Differenzlinie in den Diagrammen dargestellt. Während fast alle Proben mit niedrigem Sulfatgehalt einen Sulfatabbaupunkt erkennen lassen, zeigen die hochsulfatierten Proben dafür keine Anzeichen.

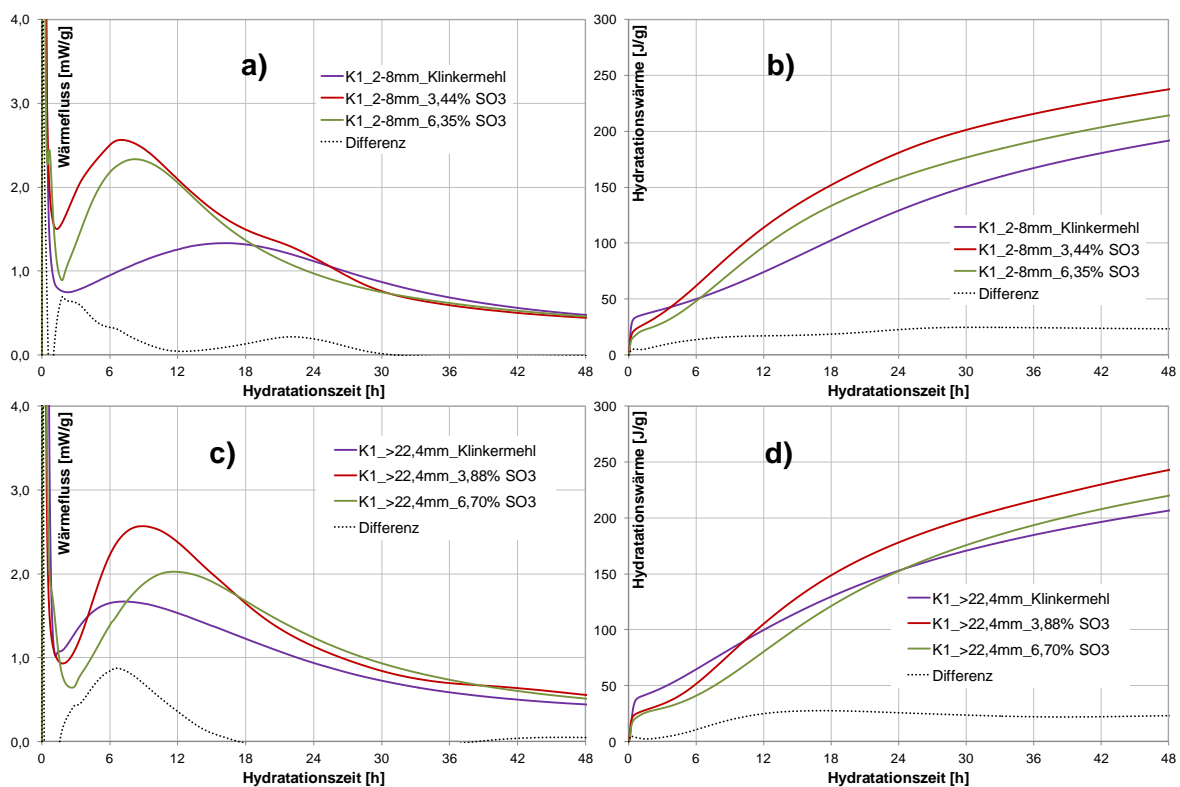


Abbildung 28: Wärmeflusskalorimetrie der fraktionierten Klinkerproben K1_2-8mm ohne, mit 4,45% und mit 8,7% Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch; gepunktet: die Differenz der letztgenannten Kurven; w/z = 0,50; Admix-Ampullen

Auch die Proben des Zementwerkes S wurden mit unterschiedlichem Sulfatgehalt bei einem w/z-Wert von 0,50 (Admix-Ampulle) untersucht. Analog zu den Klinkermehlen K zeigen die Klinkermehle S eine starke Wärmeentwicklung zu Beginn der Hydratation (Abbildung 29). Anschließend entwickelt sich wiederum deutlich weniger Hydratationswärme im Vergleich zu den sulfathaltigen Proben. Auch die Maxima der Hauptreaktion zeigen bei den Klinkermehlen einen geringeren Wärmefluss sowie eine zeitliche Verzögerung.

Die sulfatierten Proben entwickeln unabhängig vom Sulfatgehalt anfänglich die gleiche Hydratationswärme. Nach dem Einsetzen der Hauptreaktion erkennt man bei den Proben mit niedrigem Sulfatgehalt einen ausgeprägten Sulfatabbaupunkt. Besonders der Klinker S2 entwickelt bei niedrigem Sulfatgehalt deutlich mehr Wärme als bei einem hohen Sulfatgehalt. Von den Proben mit hohem Sulfatgehalt zeigt nur die Probe S1 einen Sulfatabbaupunkt vor 48h.

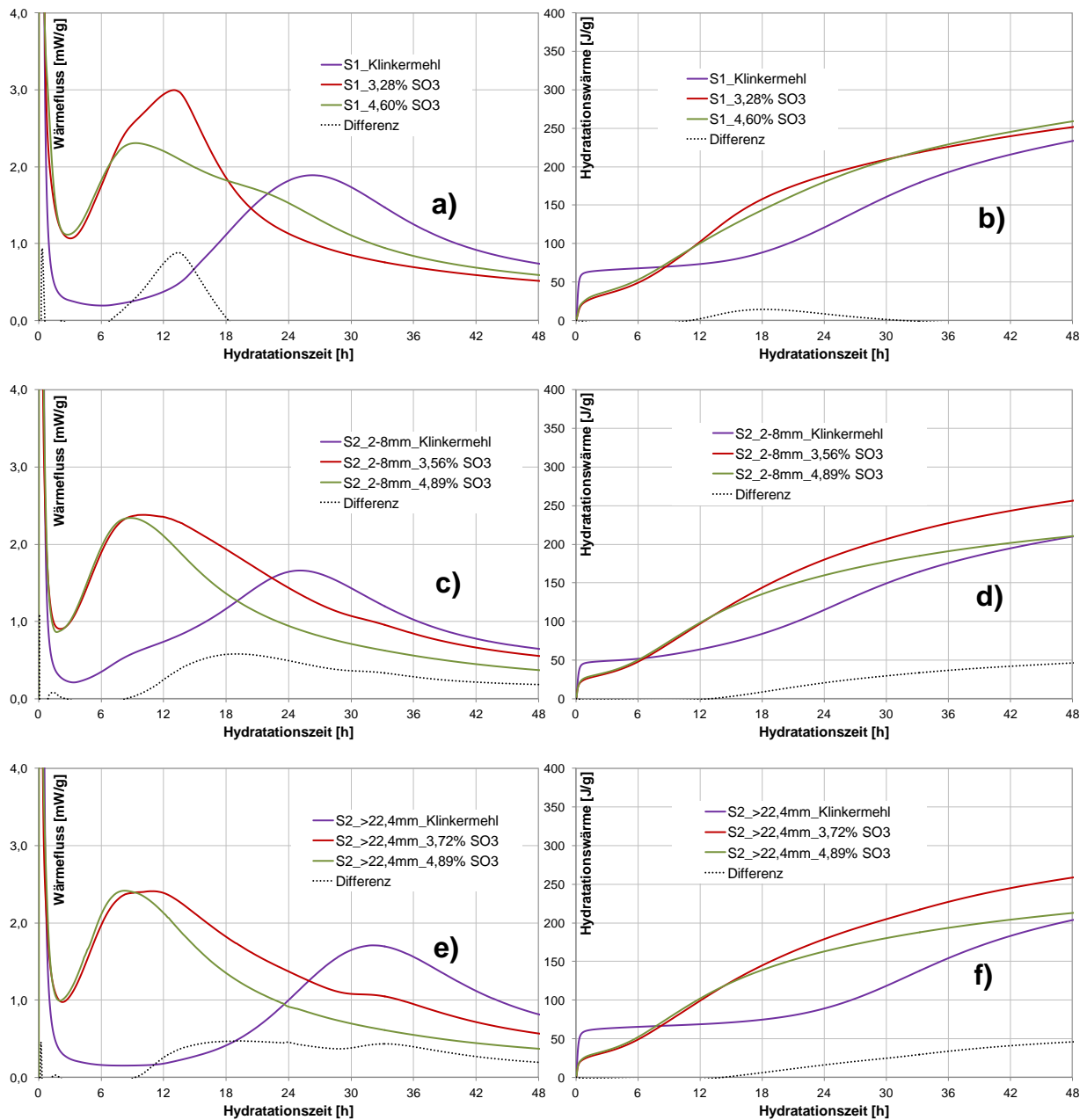


Abbildung 29: Wärmeflusskalorimetrie der (fraktionierten) Klinkerproben S ohne, mit 4,45% und mit 8,70% Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch; gepunktet: die Differenz der letztgenannten Kurven; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

5.5 Einfluss des w/z-Wertes

Zur Überprüfung des Einflusses unterschiedlicher w/z-Werte wurde ein Normzement CEM I 42,5 R (nach DIN EN 197-1) des Zementwerkes K mit unterschiedlichen w/z-Werten

in Batch-Ampullen untersucht. Abbildung 30 zeigt eine Zunahme der Wärmeflussmaxima mit sinkendem w/z-Wert. Parallel dazu fallen die Kurven bei niedrigem w/z-Wert nach dem Überschreiten des Maximums schneller ab. Die kumulierte Hydratationswärme nach 48h ist unabhängig vom w/z-Wert annähernd gleich groß. Lediglich bei dem niedrigen w/z-Wert von 0,30 konnte eine Abnahme der Gesamtwärme festgestellt werden. Ein Wassermangel führt in diesem Fall zu einer reduzierten Wärmefreisetzung.

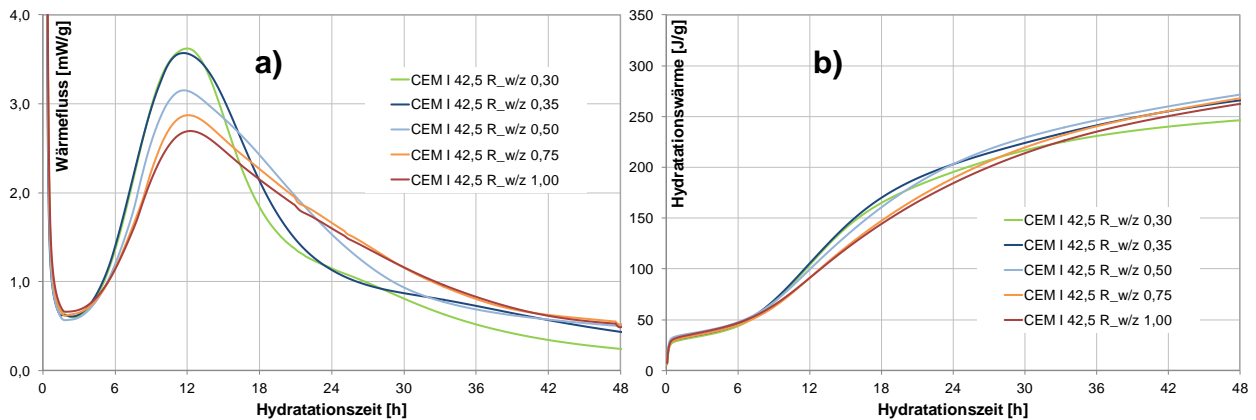


Abbildung 30: Wärmeflusskalorimetrie eines CEM I 42,5 R aus dem Werk K mit unterschiedlichen w/z-Werten; Batch-Ampullen

5.6 Einfluss der Klinkerkühlung

Für die Untersuchung der Hydratationswärmeentwicklung der langsam gekühlten Probe B'1450 musste diese wie in Kapitel 5.1 aufgemahlen werden. Trotz gleicher Mahldauer lag das Klinkermehl nach dem Aufmahlen bzgl. des Lageparameters D' um $3,1\mu\text{m}$ feiner vor als die bei Raumtemperatur gekühlte Vergleichsprobe B1450 (Tabelle 6). Offensichtlich beeinflusst die Kühlgeschwindigkeit die Mahlbarkeit des Klinkers.

Wie bereits in 5.2 beschrieben, wurden dem Klinkermehl 4,8% des Halbhydrat-Anhydrit-Gemisches zugegeben. In Abbildung 31 wird die Wärmeflusskalorimetrie der langsam gekühlten Probe und der Vergleichsprobe B1450 dargestellt. Die langsam gekühlte Probe zeigt eine schnellere Wärmefreisetzung. Auch nach 48h liegt die Hydratationswärme über der schnell gekühlten Vergleichsprobe. Berücksichtigt man jedoch die unterschiedliche Probenfeinheit (wie in Abbildung 25 auf Seite 73 dargestellt) entspricht diese höhere Wärmeentwicklung genau dem, was durch das feinere Aufmahlen zu erwarten wäre. $1\mu\text{m}$ Änderung der Probenfeinheit (bezogen auf den Lageparameter D') ändert die Hydratationswärme um ca. 4J/g nach einer Stunde und um ca. 11J/g nach 12 oder 24h. Verringert sich der Lageparameter wie bei der langsam gekühlten Probe B'1450 um $3,1\mu\text{m}$, wird eine um 12J/g höhere Wärmefreisetzung nach einer Stunde Hydratation erwartet. Nach 12 und 24h sollte die Wärmefreisetzung um 33J/g ansteigen. Mit Blick auf die Hydratationswärmen in Tabelle 44 kann also festgestellt werden, dass sich die Wärmefreisetzung durch die langsamere Kühlung keineswegs beschleunigt. Tendenziell findet eher eine reduzierte Wärmefreisetzung statt.

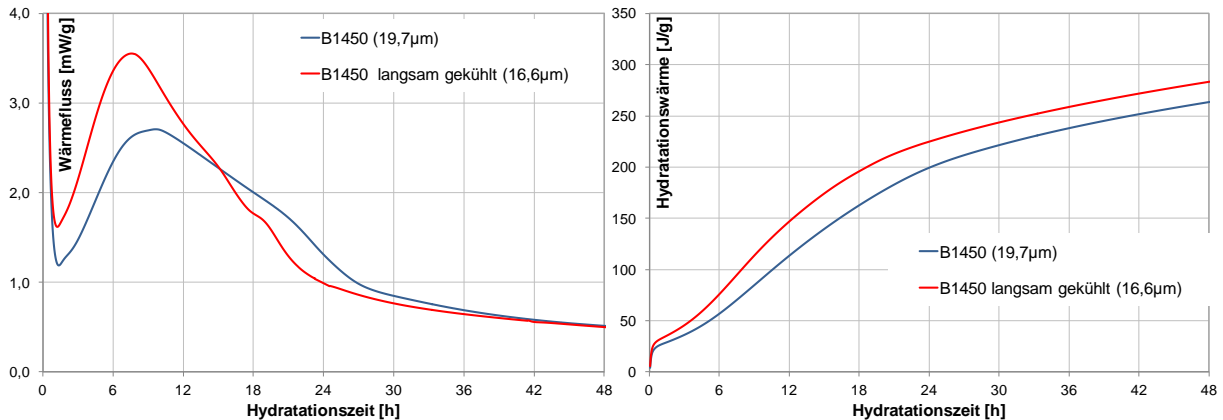


Abbildung 31: Wärmeflusskalorimetrie des aus dem langsam gekühlten Laborklinker B1450 hergestellten Zementes im Vergleich zum Zement mit schnell gekühltem Klinker nach Kapitel 4.1.1; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

Tabelle 44: Hydrationswärme des aus dem langsam gekühlten Laborklinker B1450 hergestellten Zementes nach 1; 12 und 24h im Vergleich zum Zement mit schnell gekühltem Klinker nach Kapitel 4.1.1

Probe		B1450	B'1450	
Kühlung		bei Raumtemperatur	im abgeschalteten Ofen	
		gemessen	gemessen	infolge Probenfeinheit korrigierter Wert
Hy.- wärme [J/g]	1h	27	33	21
	12h	113	147	114
	24h	200	225	192

Auch die Klinkerproben K7, die mit unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten hergestellt wurden, weisen unterschiedliche Feinheiten auf (Tabelle 45). Offensichtlich bedingt durch eine leichtere Mahlbarkeit liegt die langsam gekühlte Probe nach dem Mahlen feiner vor. Die Hydrationswärmeentwicklung wird in Abbildung 32 dargestellt. Unter Berücksichtigung des o. g. Feinheitseinflusses auf die Hydrationswärme muss festgestellt werden, dass die langsam gekühlte Probe in den ersten Stunden weniger Wärme entwickelt als die schneller gekühlten Proben.

Tabelle 45: Korngrößenanalyse der aufgemahlene Klinkerprobe K7 und der aufgemahlene zweifach gebrannten Klinkerproben K7, mit unterschiedlichen Kühlgeschwindigkeiten hergestellt

Probe			K7			
Kühlung			Original- probe	in Flüssig- stickstoff	bei Raum- temperatur	im abgeschalteten Ofen
KGV	D ₅₀	µm	10,9	12,6	12,0	10,4
	D'	µm	18,2	20,2	18,6	16,4
	N	-	0,80	0,83	0,86	0,86

Die bei Raumtemperatur gekühlte Probe und die in Flüssigstickstoff gekühlte Probe zeigen eine ähnliche Hydrationswärmeentwicklung. Die Originalprobe entwickelt demgegenüber nach der Hauptreaktion weniger Wärme.

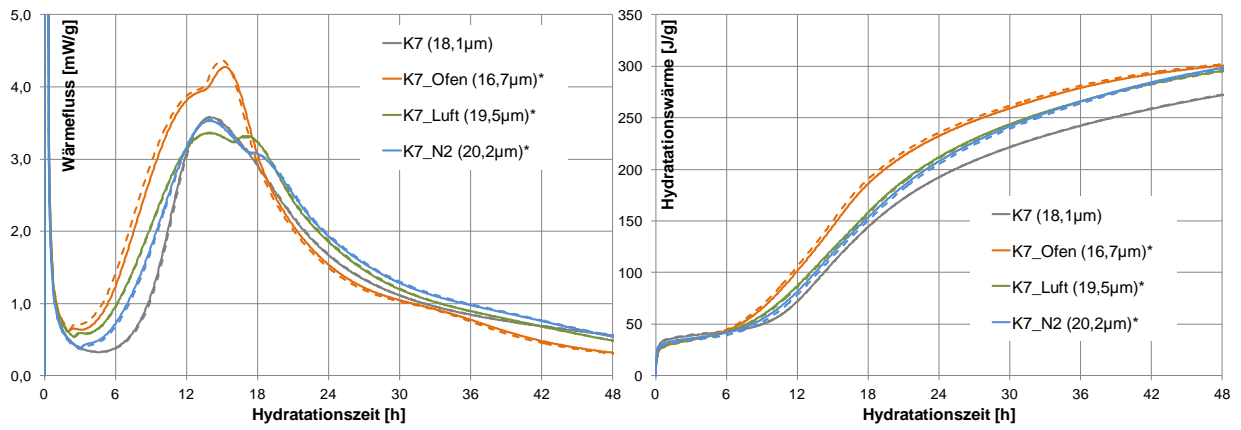
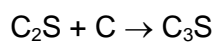


Abbildung 32: Wärmeflusskalorimetrie des aus Klinkerprobe K7 hergestellten Zementes im Vergleich zu Zementen mit der zweifach gebrannten Klinkerprobe K7 bei Variation der Kühlgeschwindigkeiten; die unterbrochenen Linien resultieren aus einer Wiederholungsbestimmung; w/z-Wert = 0,40; Batch-Ampullen

6. Prozessdatenanalyse

Im Zementwerk K wurden über den Zeitraum eines Jahres automatisch erzeugte Analysen statistisch ausgewertet. Mit Ausnahme von Ofenstillständen und Ausfällen der Laborautomation erfolgte stündlich eine vollautomatisierte Klinkerprobenahme. Die Klinkeraufbereitung und Analysen wurden ebenfalls vollautomatisch durchgeführt. Die Datenbasis besteht somit aus 7688 Stichproben. Der Anteil an sekundären Brennstoffen lag im Betrachtungszeitraum bei 94% bezogen auf den Heizwert.

Als Qualitätsparameter für die Klinkerqualität wird unter anderem der Freikalkgehalt erfasst. Während in früheren Zeiten der Freikalk naßchemisch nach Franke bestimmt wurde, kommt heute verstärkt die Röntgenbeugungsanalytik mit nachgeschalteter Rietveld-Analyse zum Einsatz. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, dass neben Freikalk auch die anderen Klinkerphasen quantifiziert werden können. (Röntgenamorphe Phasen oder bereits zu Ca(OH)_2 umgewandelter Freikalk werden i. d. R. nicht erfasst.) Abbildung 33 zeigt den Zusammenhang zwischen Freikalkgehalt und den silicatischen Phasen Alit (C_3S) und Belit (C_2S). Die Zusammensetzung des Rohmehls kann als konstant angenommen werden und übt demzufolge einen untergeordneten Einfluss aus. Der Kalkstandard II der dargestellten 7688 Einzelmessungen des Jahres 2015 schwankt mit einer Standardabweichung von 1,17 um den Mittelwert von 97,7. Der mittlere Freikalkgehalt beträgt 2,9%. Gemäß Gleichung [8] besteht zwischen Freikalk-, Alit- und Belitgehalt ein enger Zusammenhang.



[8]

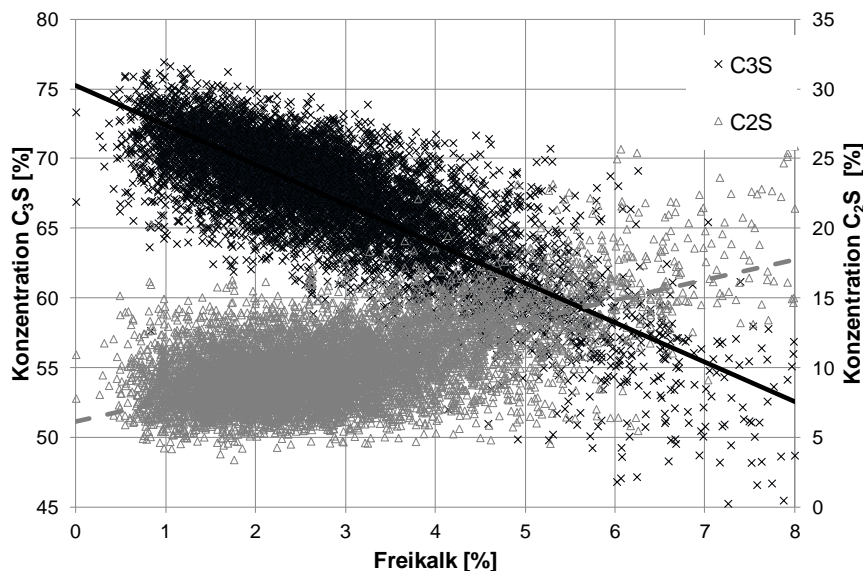


Abbildung 33: Zusammenhang zwischen Freikalkgehalt und röntgenbeugungsanalytisch bestimmter Konzentration von Alit und Belit

Wenn weniger Alit entsteht, verbleiben mehr Belit und Freikalk im Klinker. Bei einer konstanten Rohmehlzusammensetzung und Rohmehlfineinheit beeinflusst insbesondere die Temperatur der Sinterzone die Alitbildung. Vereinfachend gilt: Je höher die Sinterzonentemperatur, desto mehr Alit entsteht und desto weniger Belit und Freikalk verbleiben im Klinker. Unter der Voraussetzung, dass ein entsprechendes Temperaturniveau

erreicht wird, kann auch eine längere Brenndauer (Sinterzonenlänge) die Alitbildung begünstigen.

Kurzzeitige Freikalkänderungen werden fast immer durch schwankende Temperaturen im Brenngut verursacht. Die Wärmeübertragung im Ofensystem vollzieht sich hauptsächlich durch Strahlungswärme. Deshalb verändern insbesondere Staub und innere Kreisläufe (z. B. Alkali- oder Schwefelkreisläufe) den Wärmeübergang auf das Brenngut. Teilweise wird durch kurzzeitiges Absenken der Brennstoffzufuhr die Sinterzonentemperatur geringfügig reduziert, um den Austrag von Alkalisulfaten zu ermöglichen. Der innere Alkalikreislauf wird dadurch entlastet. Entsprechend steigt der Freikalkgehalt des Klinkers in diesem Zeitraum an.

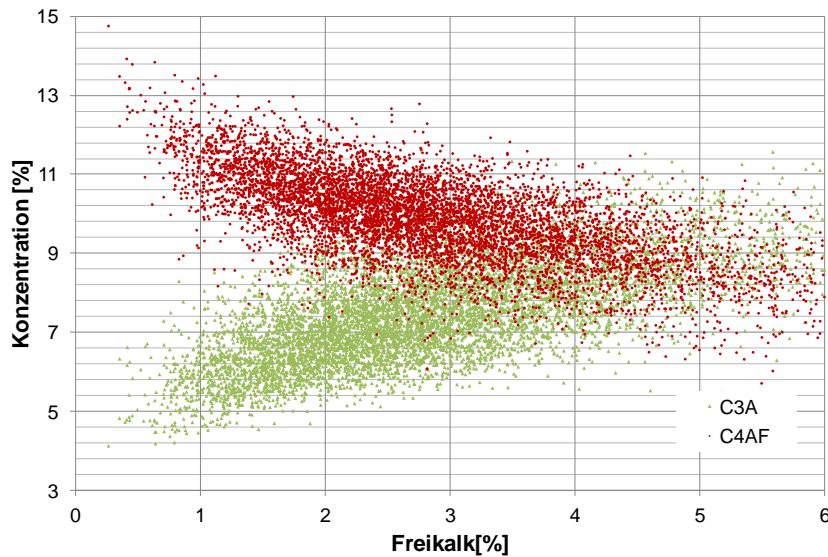


Abbildung 34: Zusammenhang zwischen Freikalkgehalt und röntgenbeugungsanalytisch bestimmter Konzentration von Aluminat und Ferrit

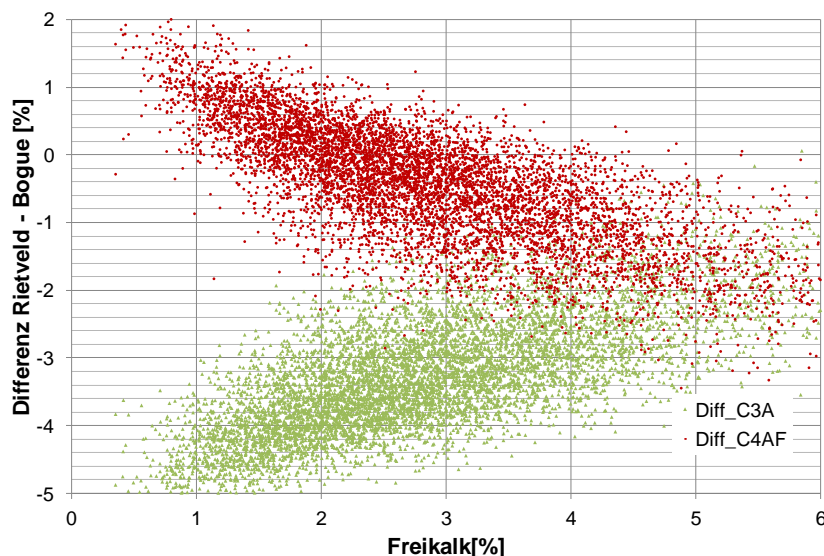


Abbildung 35: Zusammenhang zwischen Freikalkgehalt und den Differenzwerten Aluminat bzw. Differenzwerten Ferrit (Erläuterung siehe Text)

Neben dem Einfluss auf die silicatischen Klinkerphasen nimmt die Brennguttemperatur Einfluss auf die Aluminat- und Ferritphase (Abbildung 34). Mit steigender Temperatur (und sinkendem Freikalkgehalt) steigt der Ferritgehalt (C_4AF) an und der Aluminatgehalt (C_3A)

nimmt ab. Auch in diesem Fall kann der Zusammenhang nicht auf stoffliche Einflussfaktoren zurück geführt werden. Abbildung 35 zeigt den gleichen Zusammenhang wie Abbildung 34, wobei ein möglicher stofflicher Einfluss durch eine Subtraktion (Phasengehalt nach Rietveld-Analyse - Phasengehalten nach Bogue-Berechnung) eliminiert wurde.

Wie in Kapitel 4.2.5 dargestellt, entsprechen die tatsächlichen Zusammensetzungen der Hauptklinkerphasen weitestgehend den Zusammensetzungen nach *Taylor 1997*. Bei der Berechnung nach Bogue wird jedoch von Reinphasen ohne Fremdoxidanteile ausgegangen. Somit ergibt sich eine erhebliche Differenz zwischen den tatsächlichen und den nach Bogue berechneten Phasengehalten. Aus diesem Grund wurde die Bogue Berechnung in Anlehnung an das von *Taylor 1989* vorgeschlagene Vorgehen modifiziert. Grundlage für die Berechnung bilden die Phasenzusammensetzungen nach *Taylor 1997* (Tabelle 22; Seite 53).

Für das Aluminat wird von einer Mischung aus 50% kubischer und 50% orthorhombischer Modifikation ausgegangen. Außerdem soll berücksichtigt werden, dass der Klinker im Mittel etwa 65% Alit und 10% Belit enthält. Dementsprechend muss der Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Gehalt um die im Silikat gebundene Menge reduziert werden. Der rechnerische Gehalt für Aluminat und Ferrit ergibt sich somit nach Gleichung [9] und [10].

$$\text{mod_C}_3\text{A} = 4,24 \cdot \text{A} - 4,34 \cdot \text{F} - 1,44 \quad [9]$$

$$\text{mod_C}_4\text{AF} = 5,87 \cdot \text{F} - 1,17 \cdot \text{A} - 2,19 \quad [10]$$

Mit den modifizierten Bogue-Werten $\text{mod_C}_3\text{A}$ und $\text{mod_C}_4\text{AF}$ wird nun die oben durchgeführte Betrachtung wiederholt. Abbildung 36 zeigt den Zusammenhang zwischen Freikalk (Brennguttemperatur) und der Differenz der Phasengehalte nach Rietveld-Analyse und der Phasengehalte nach modifizierter Bogue-Berechnung.

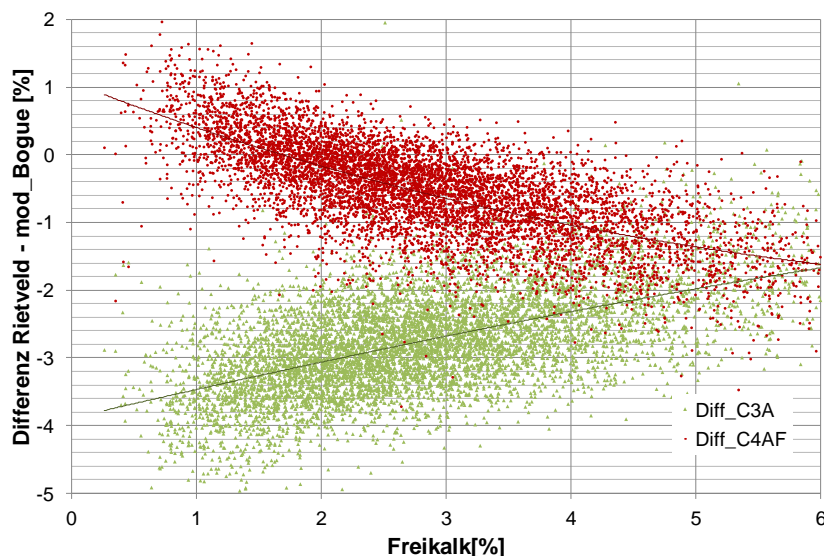


Abbildung 36: Zusammenhang zwischen Freikalkgehalt und den modifizierten Differenzwerten Aluminat bzw. modifizierten Differenzwerten Ferrit (Erläuterung siehe Text)

Bei exakter Betrachtung übt auch der Freikalkgehalt einen geringen stofflichen Einfluss aus. Der Aluminatgehalt sollte sich nämlich etwas verringern, wenn der Freikalkgehalt ansteigt. Ein höherer Freikalkgehalt bedeutet eine Verschiebung vom Alit hin zum Belit. Da Belit deutlich mehr Aluminium aufnehmen kann als Alit, sollte weniger Aluminium zur Bildung von

Aluminat zur Verfügung stehen. Tatsächlich kann in Abbildung 36 aber genau der umgekehrte Effekt beobachtet werden. Es wird mehr Aluminat gebildet, wenn der Freikalkgehalt ansteigt.

Um zu überprüfen, ob der in Abbildung 36 dargestellte Zusammenhang allgemeingültig ist, wurden die Prozessdaten weiterer Zementwerke analysiert. Wie in Abbildung 37 und Abbildung 38 deutlich wird, ist der Zusammenhang auf andere Zementwerke übertragbar. Allerdings bewegen sich die Freikalkgehalte und Differenzen auf anderen Niveaus. Ein Grund dafür liegt in der jeweiligen Anlagentechnik begründet. So verfügt das Zementwerk B beispielsweise über einen Kalzinator. Der Brennstoffeintrag in das Ofensystem erfolgt dabei hauptsächlich vor dem Drehofen. Die Vorkühlleistung ist aufgrund der verringerten Sekundärluftmenge geringer. Es muss beachtet werden, dass neben den standortspezifischen stofflichen Gegebenheiten auch die jeweiligen analytischen Verfahren und Auswerteroutinen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen können. Im Rahmen der Produktionsüberwachung stehen relative Veränderungen im Vordergrund. Die Absolutgehalte der bestimmten Klinkerphasen können z. T. von der Realität abweichen.

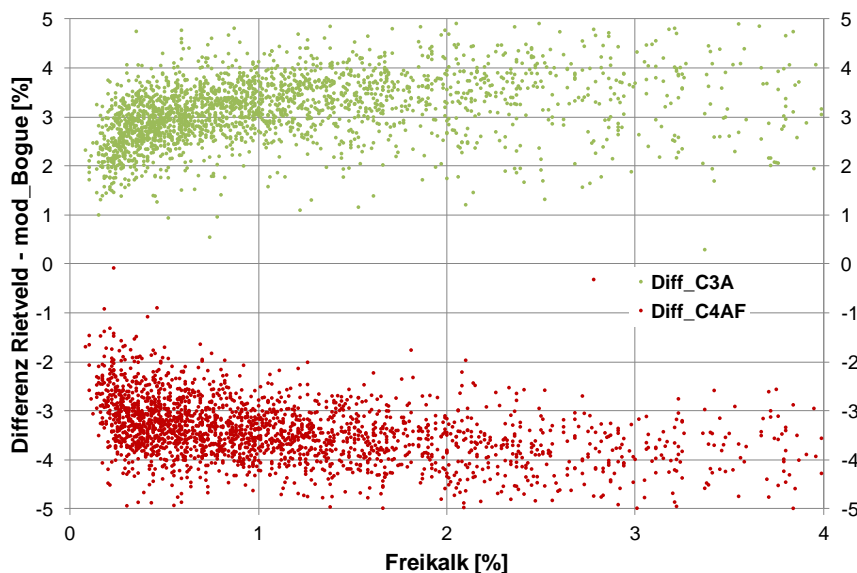


Abbildung 37: Zusammenhang zwischen Freikalkgehalt und den modifizierten Differenzwerten Aluminat bzw. modifizierten Differenzwerten Ferrit im Werk B

In der Literatur wird die Differenz zwischen den nach Rietveld berechneten Phasengehalten und den Bogue-Werten kontrovers diskutiert. *Knöfel & Spohn 1969* finden für Ferrit eine gute Übereinstimmung zwischen Vorhersage und Messergebnis. Demgegenüber liegt der röntgenografisch ermittelte Aluminatgehalt unter dem Rechenwert nach Bogue. *Morsli et al. 2007* stellen fest, dass die gemessenen C_3A -Gehalte deutlich über den Erwartungswerten nach der Bogue liegen. Umgekehrt bleiben die gemessenen Ferritgehalte unter den Erwartungswerten nach Bogue. Auch *Odler & Abdul-Maula 1981* und *Aldridge 1982* stellen erhebliche Abweichungen zwischen den nach Bogue berechneten Phasengehalten und den mikroskopisch oder röntgenografisch ermittelten Phasengehalten fest. Für die vorliegenden Ergebnisse bleibt festzuhalten, dass zwischen Freikalk- und Aluminatgehalt eine direkte und zwischen Freikalk und Ferritgehalt eine indirekte Proportionalität vorliegt.

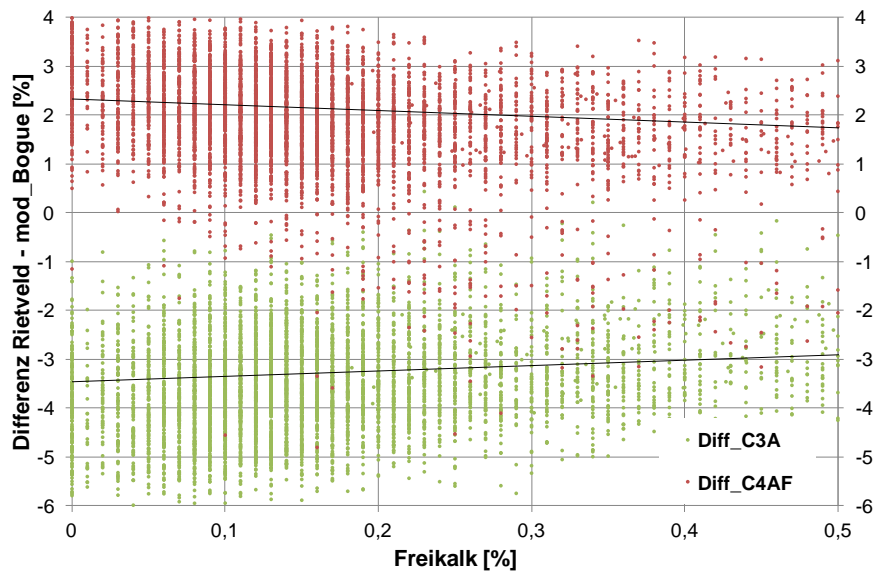


Abbildung 38: Zusammenhang zwischen Freikalkgehalt und den modifizierten Differenzwerten Aluminat bzw. modifizierten Differenzwerten Ferrit im Werk C

Im Folgenden soll der Einfluss der jeweiligen Brennstoffsituation auf die Ausbildung der Klinkerzwischenphasen ermittelt werden. Über den Zeitraum eines Jahres wurden Einzelklinkeranalysen (Stundenproben) dem jeweils aktuellen Brennstoffmix gegenüber gestellt. Es muss berücksichtigt werden, dass zwischen einem dokumentierten Zeitpunkt der Brennstoffsituation und der Klinkeranalyse jeweils eine Zeitspanne von annähernd zwei Stunden liegt. Vor der Klinkerprobenahme muss das Material den Drehofen verlassen, den Kühler durchlaufen und mittels Becherwerk zur Probenahmestelle transportiert werden. Deshalb wurden bei der statistischen Auswertung die Klinkeranalysen der Brennstoffsituation von zwei Stunden zuvor zugeordnet. Die Untersuchung auf Zusammenhänge oder Korrelationen, setzt eine Normalverteilung der Parameter voraus. Tatsächlich weichen die meisten Parameter aber erheblich von einer Normalverteilung ab. Zusammenhänge lassen sich nur bedingt durch lineare Korrelationen abbilden. Hinzu kommt, dass der Parameterraum der Brennstoffe stark einer gegenseitigen Beeinflussung unterliegt. Fällt ein Brennstoffstrom aus, muss dieser durch andere Brennstoffe ersetzt werden. Die Qualität und Zusammensetzung der Brennstoffe schwankt ebenfalls sehr stark im zeitlichen Verlauf. Hinzu kommen verfahrenstechnische Änderungen, die in einem Zementwerk immer wieder stattfinden. Dazu zählen Änderungen der Aufgabemenge des Ofenmehls, Ansatzbildungen im Ofen, Änderungen bei der Brennstoffzufuhr, z. B. Primärlufteinstellung der Brenner usw. Alle diese Umstände erschweren die Aussagekraft etwaiger Korrelationen zwischen den Parametern.

Im Folgenden soll der Zusammenhang zwischen dem Brennstoffeinsatz einerseits und der Differenz Rietveld - mod_Bogue andererseits ermittelt werden. Aus den Differenzwerten eines Jahres und den zugehörigen Brennstoffverbräuchen wurden drei Korrelationsmatrizen erzeugt. Um den starken Einfluss der Sinterzonentemperatur bzw. des Freikalkgehaltes für die Betrachtung auszuschließen, wurde der Auswertungsbereich bezüglich dieses Parameters eingegrenzt. Für die erste Korrelationsmatrix wurden nur Fälle mit Freikalkgehalten von 2,45% bis 2,55% ausgewertet (Tabelle 46 links). Bei der zweiten Korrelationsmatrix sind nur die Fälle einbezogen, bei denen der Freikalkgehalt Werte von 1,95% bis 2,05% erreicht (Tabelle 46 Mitte). Für die erste Korrelationsmatrix standen somit 246 Einzelproben und für die Zweite 250 Einzelproben zur Verfügung. Tabelle 46 rechts

zeigt die Korrelationsmatrix für alle Analysen des Jahres. Der Parameter Freikalk wurde dabei rechnerisch auspartialisiert. Die gefundenen Korrelationen sind schwach und widersprechen sich teilweise untereinander.

Tabelle 46: Korrelationsmatrizen zum Zusammenhang zwischen der Differenz C₃A bzw. Differenz C₄AF und der eingesetzten Brennstoffmenge für alle Freikalkwerte von 2,45 bis 2,55% (links); für alle Freikalkwerte von 1,95 bis 2,05% (Mitte) und bei auspartialisiertem Freikalkgehalt (rechts)

Variable	Differenz C ₃ A	Differenz C ₄ AF	Variable	Differenz C ₃ A	Differenz C ₄ AF	Variable	Differenz C ₃ A	Differenz C ₄ AF
Kohle	-0,08	0,14	Kohle	0,04	0,14	Kohle	-0,05	0,25
Reifen	0,16	-0,22	Reifen	0,21	-0,13	Reifen	0,22	-0,25
BGS	0,00	-0,19	BGS	-0,22	0,04	BGS	-0,02	-0,10
Klärschlamm mech. entwässert	0,00	-0,04	Klärschlamm mech. entwässert	0,00	0,11	Klärschlamm mech. entwässert	0,12	-0,04
Tiermehl	0,04	0,15	Tiermehl	0,20	-0,12	Tiermehl	0,05	0,11
Altsand	-0,16	-0,06	Altsand	-0,13	0,02	Altsand	0,14	-0,15

2,45<Freikalk<2,55

N=246

1,95<Freikalk<2,05

N=250

Freikalk auspartialisiert

N=330

Bei einer weiteren Untersuchung werden anstelle von Stundenwerten die jeweiligen Jahresmittelwerte ausgewertet. Wie in Abbildung 36 dargestellt wurde zunächst der Zusammenhang zwischen Freikalk und den Differenzen: Phasengehalte nach Rietveld-Analyse – Phasengehalt nach modifizierter Bogue-Berechnung für die einzelnen Jahre 2001 bis 2017 ermittelt. Anschließend konnten für jedes Jahr die Differenzwerte für Aluminat und Ferrit bei einem Freikalkgehalt von 2,0% bestimmt werden (Abbildung 39). Diese Werte wurden anschließend den jahresdurchschnittlichen Sekundärbrennstoffraten gegenüber gestellt. Abbildung 40 zeigt den entsprechenden Zusammenhang. Mit steigender Sekundärbrennstoffrate verringert sich der Differenzwert des Aluminats. Im Gegensatz dazu wird der Differenzwert für Ferrit erhöht. Sekundäre Brennstoffe reduzieren demnach die Menge des tatsächlichen Aluminats und erhöhen die Menge des tatsächlichen Ferrits. Bezogen auf die produzierte Klinkermenge stieg der Ascheanteil von 1,5% im Jahr 2001 auf 4,9% im Jahr 2017.

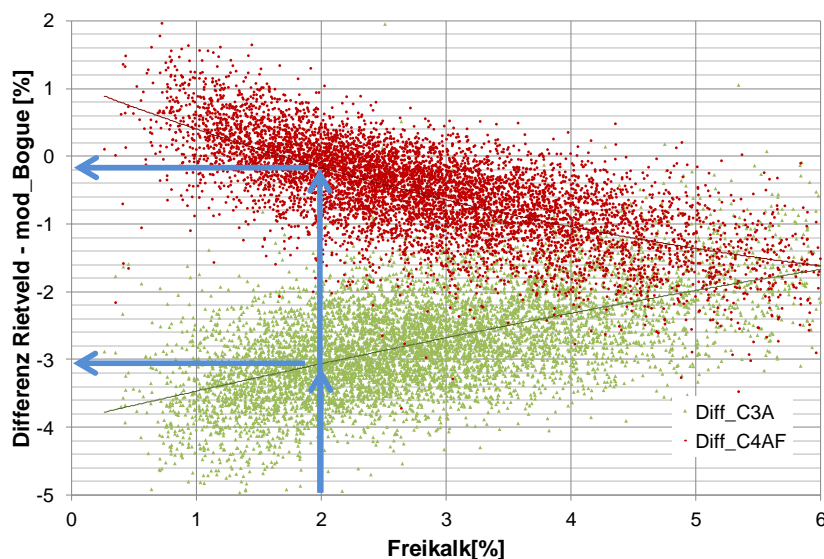


Abbildung 39: Zusammenhang zwischen Freikalkgehalt und den modifizierten Differenzwerten des Aluminats bzw. des Ferrits; die blauen Pfeile verdeutlichen die Festlegung der Jahresmittelwerte (siehe Tabelle 46; Seite 86)

Auch wenn diese Auswertung mit Jahresmittelwerten aufgrund der o. g. permanenten Änderung verfahrenstechnischer Parameter unter stochastischen Gesichtspunkten ungenau bleibt, können wertvolle Rückschlüsse gezogen werden. Aus den Korrelationen zwischen den Hauptbrennstoffmengen und den Differenzwerten leiten sich starke Wechselwirkungen ab. So verschieben Industrie- und Gewerbeabfälle sowie Klärschlamm das Zwischenphasengleichgewicht in Richtung Ferrit. Fossile Brennstoffe wie Kohle und Altreifen bewirken das Gegenteil (Tabelle 47). Eine grafische Auswertung der Zusammenhänge wird für die Differenzwerte des Aluminats in Abbildung 71 bis Abbildung 75; Anhang Seiten 139ff dargestellt.

Tabelle 47: Jahresmittelwerte der eingesetzten Brennstoffe und Differenzwert Aluminat bzw. Differenzwert Ferrit für 2% Freikalk (Jahresmittel)

Jahr	Alt-reifen	Industrie- und Gewerbe-abfälle	Tier-mehl	Klär-schlamm	Alt-holz	Kohlen-staub	Ersatz-brenn-stoffrate	Diff_C ₃ A	Diff_C ₄ AF
	Anteil in t/h						% therm.	[% von Klinker]	
2001	3,2	0,2	0,0	0,0	6,3	10,9	25	3,0	-2,7
2002	3,6	0,2	2,6	0,0	9,3	6,5	39	2,8	-2,8
2003	3,6	1,1	3,3	0,0	4,0	7,0	52	3,2	-3,3
2004	3,1	1,5	5,0	1,7	2,0	6,8	59	2,3	-2,7
2005	2,6	2,4	4,5	5,2	2,3	6,1	62	0,4	-2,0
2006	2,4	4,9	3,8	18,9	0,0	4,5	77	0,5	-2,4
2007	2,8	5,4	3,8	18,9	0,0	2,9	85	0,5	-2,5
2008	3,1	6,9	4,1	12,0	0,0	1,8	91	0,2	-2,1
2009	2,8	7,1	3,3	17,2	0,0	1,4	93	0,5	-1,9
2010	2,7	7,5	2,9	17,6	0,0	1,6	92	0,4	-2,1
2011	2,3	7,7	3,1	17,2	0,0	2,2	89	0,0	-1,9
2012	2,0	8,0	3,1	17,2	0,0	2,2	89	-0,6	-1,2
2013	1,6	9,0	2,9	15,5	0,0	2,3	88	-1,3	-1,0
2014	2,4	10,5	1,2	15,5	0,0	1,2	94	-2,0	-0,4
2015	2,6	9,8	2,0	15,9	0,0	1,1	94	-3,0	-0,2
2016	2,5	10,1	1,6	16,2	0,0	1,5	92	-2,9	-0,4
2017	2,5	10,2	2,1	15,6	0,0	1,2	94	-3,0	-0,6

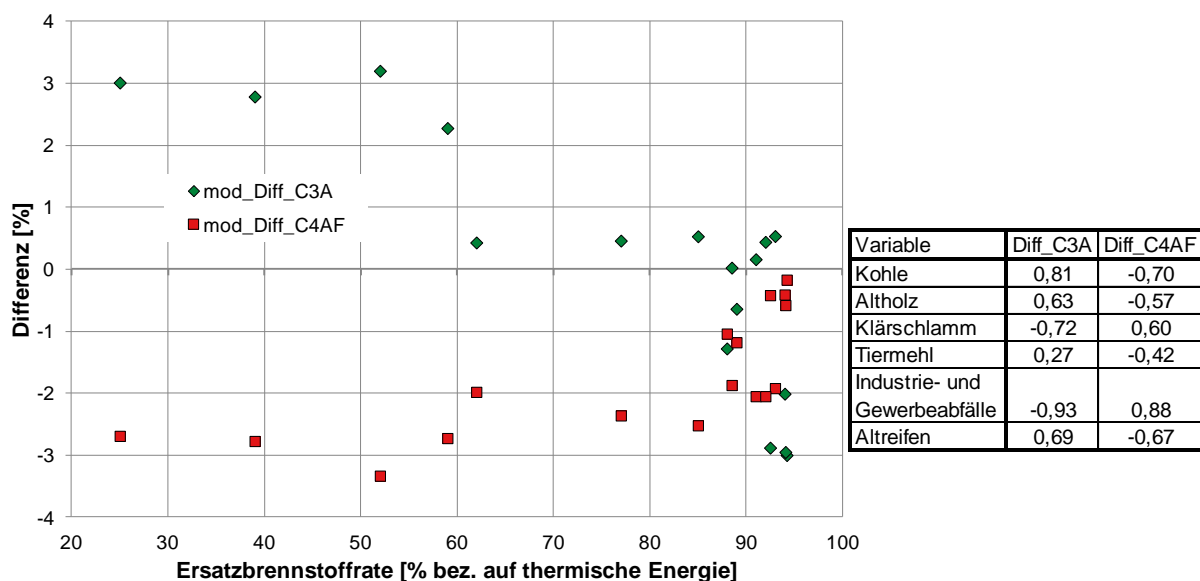


Abbildung 40: Einfluss einer steigenden Sekundärbrennstoffrate auf die Ausbildung der Zwischenphase; rechts: Korrelationsmatrix errechnet aus den Werten der Tabelle 47

7. Diskussion

7.1 Einfluss der Brenntemperatur

Wie im Kapitel 6 dargestellt existiert ein grundsätzlicher Zusammenhang zwischen der in Klinkern vorhandenen Freikalkmenge und dem Gehalt der silicatischen Klinkerphasen Alit und Belit. Bekanntermaßen verhält sich der Freikalkgehalt umgekehrt proportional zur Brenntemperatur. Übersetzt man also sinkende Freikalkgehalte mit steigenden Brenntemperaturen, zeigt sich erwartungsgemäß zwischen Brenntemperatur und Alitgehalt eine direkte und zwischen Brenntemperatur und Belitgehalt eine indirekte Proportionalität.

Hohe Sinterzonentemperaturen begünstigen die Stabilitätsbedingungen für Alit. Neben dem Temperatureinfluss auf die gebildete Alitmenge, kann auch ein Einfluss auf die Calciumkonzentration des Alits erkannt werden (Tabelle 8; Seite 40). Der bei 1550°C gebrannte Klinker zeigt eine geringfügig höhere Calciumkonzentration des Alits als der bei 1450°C gebrannten Klinker. Dieses Ergebnis bestätigt den von *Maki et al. 1991* gefundenen Zusammenhang zwischen Temperatur und Calciumkonzentration des Alits.

Das zur Alitbildung notwendige Calcium wird zunächst durch den freien Kalk zur Verfügung gestellt. Wenn aber während des Brennens diese Quelle versiegt, kann ein Teil des Calciums der Schmelzphase zur Alitbildung bereit gestellt werden. Hohe Brenntemperaturen verursachen demnach eine Verringerung der Calciumkonzentration der Schmelzphase. Die Zwischenphase eines bei 1550°C gebrannten Klinkers ist calciumärmer als die Zwischenphase eines bei 1450°C gebrannten Klinkers (Tabelle 10; Seite 41).

Eine Calciumverarmung der Schmelze resultiert in einer Verschiebung des Aluminat/Ferrit-Verhältnisses in Richtung Ferrit. In Gleichung [11] wird vereinfacht eine zur Brownmilleritbildung ($x = 1,0$) notwendige Schmelzphasenzusammensetzung angegeben. Gleichung [12] zeigt, wie sich das Phasengleichgewicht verändert, wenn die Eduktseite um zwei Mol Calciumoxid reduziert wird. Stöchiometrisch bildet sich weniger Aluminat und mehr Ferrit. Gleichzeitig wird das A/F-Verhältnis im Ferrit erhöht. Auf die Darstellung von Fremdoxidien wurde bei den Gleichungen [11] und [12] bewusst verzichtet.



Der gezeigte Zusammenhang zwischen dem Freikalkgehalt und dem Aluminat- bzw. Ferritgehalt wird folglich durch die Calciumverfügbarkeit der Zwischenphase beeinflusst. Hohe Brenntemperaturen führen zu einer Calciumverarmung der Zwischenphase. Bei der Kristallisation der Schmelze bildet sich weniger Aluminat und mehr Ferrit als nach einer Bogue-Berechnung oder modifizierten Bogue-Berechnung zu erwarten wäre (Abbildung 41). Umgekehrt wird bei hoher Calciumverfügbarkeit (niedrige Brenntemperaturen) mehr Aluminat und weniger Ferrit gebildet.

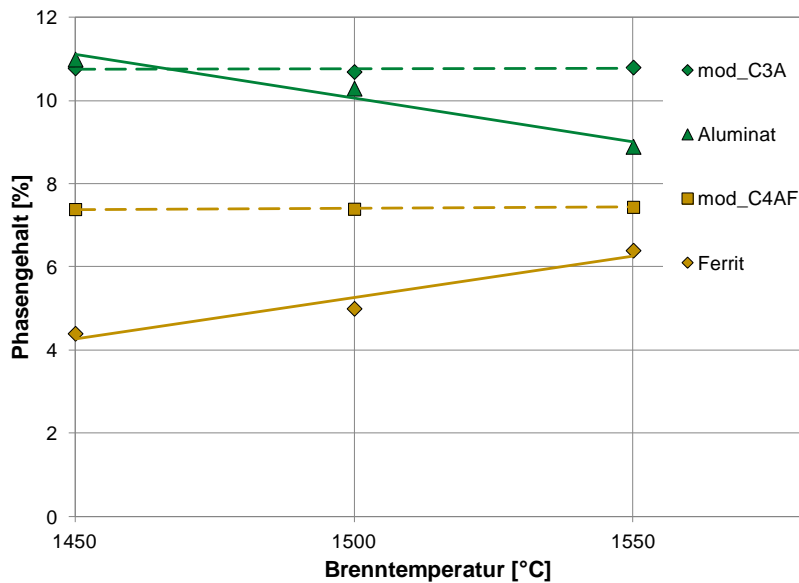


Abbildung 41: Einfluss der Brenntemperatur auf die Zwischenphasenausbildung, die Werte der modifizierten Bogue-Berechnung werden als unterbrochene Linien dargestellt

Es stellt sich die Frage, warum die Klinkerschmelzphase an Calcium verarmt, obwohl in der Klinkergesamtheit noch beträchtliche Mengen Freikalk vorhanden sind. So zeigt die bei 1550°C gebrannte Probe A1550 einerseits deutliche Anzeichen einer calciumverarmten Zwischenphase (Abbildung 41 rechts), andererseits enthält diese Probe aber noch 4,7% Freikalk. Wie die EDX-Analysen (Abbildung 51; Anhang Seite 115) zeigen, kann die lokale Zwischenphasenzusammensetzung sehr stark variieren. Neben Bereichen mit hoher Calciumsättigung finden sich Bereiche mit niedriger Calciumkonzentration. Dementsprechend stark variiert auch die Zusammensetzung des Ferrits und insbesondere dessen Aluminium/Eisen-Verhältnis. Die Mobilität des Freikalks reicht also nicht aus, um die gesamte Schmelzphase mit Calcium zu sättigen.

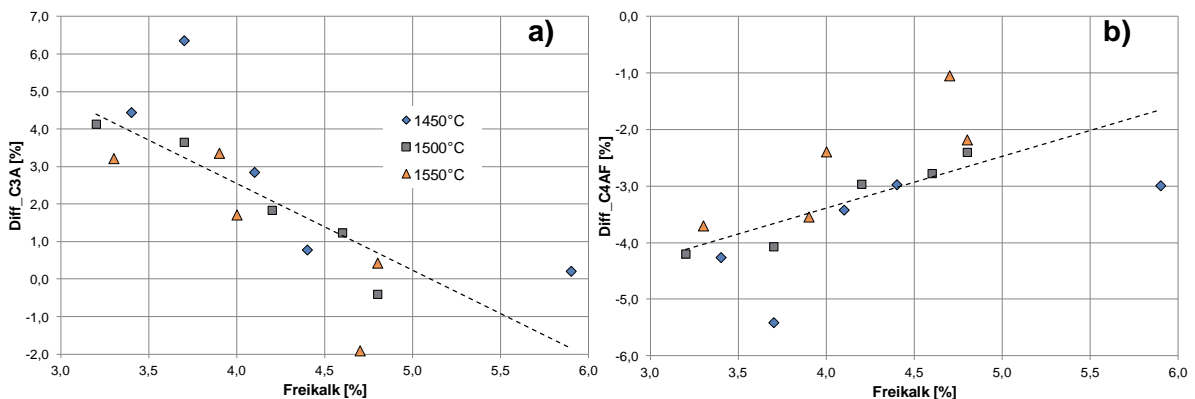


Abbildung 42: Einfluss des Freikalkgehaltes auf die Aluminatbildung (links) und die Ferritbildung (rechts); die Proben wurden durch mehrfaches Brennen hergestellt

Gemäß Gleichung [11] und [12] muss sich das Phasenverhältnis Aluminat/Ferrit in Richtung des calciumreichen Aluminats verschieben, wenn die Calciumkonzentration der Zwischenphase zunimmt. Bei den Laborklinkern wird das durch ein wiederholtes Aufmahlen und Brennen erreicht. Der Freikalk wird dadurch mobilisiert und verbraucht. Die Calciumkonzentration der Zwischenphase steigt an (Tabelle 10; Seite 41). Abbildung 42 verdeutlicht, wie der Aluminatgehalt ansteigt, wenn der Freikalk aufgebraucht wird. Umgekehrt sinkt der Ferritgehalt mit kleiner werdendem Freikalkgehalt. Bei dieser

Darstellung muss beachtet werden, dass die Anzahl der Brände von rechts nach links zunimmt.

Hohe Brenntemperaturen resultieren also nicht per se in einer Calciumverarmung der Zwischenphase und einer damit verbundenen Veränderung des Aluminat/Ferrit-Verhältnisses. Wie schon von *Swayze 1946* veröffentlicht, dominiert die Verfügbarkeit des Freikalks die Zwischenphasenzusammensetzung. Eine hohe Calciumverfügbarkeit verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der calciumreichen Phase, dem Aluminat. Umgekehrt wird das Gleichgewicht in Richtung Ferrit verschoben, wenn sich die Calciumkonzentration der Zwischenphase verringert. Hohe Brenntemperaturen erhöhen also nur die Wahrscheinlichkeit einer Calciumverarmung der Zwischenphase.

Bestätigt wird der Zusammenhang durch Prozessdaten verschiedener Zementwerke. Unabhängig von stofflichen Einflussfaktoren steigt der Ferritgehalt mit steigender Brenntemperatur an, der Aluminatgehalt verringert sich entsprechend. Abbildung 36 bis Abbildung 38; Seite 83ff verdeutlichen diesen Zusammenhang für verschiedene Ofenlinien. Dabei muss beachtet werden, dass insbesondere bei hohen Ascheinträgen in den Klinker der Kalkstandard und Silikatmodul des Rohmehls hoch eingestellt wird. Infolge dessen verringert sich der Schmelzphasengehalt im Brenngut. Die Wahrscheinlichkeit einer Calciumverarmung steigt, da nicht genügend Schmelze zur Verfügung steht, um den Transport von Calciumionen vom Freikalk zum Belit zu ermöglichen. Die Brennstoffaschen können das Schmelzphasendefizit zwar grundsätzlich ausgleichen. Wenn diese Aschen aber erst im Bereich der Sinterzone in den Ofen eingetragen werden, kann sich keine kontinuierliche Schmelzphase mehr aufbauen. Im Bereich der Sinterzone wurden nämlich bereits erste Klinkergranalien gebildet. Zwangsläufig entsteht eine heterogene Klinkerzusammensetzung.

Ein feiner aufgemahlene Rohmaterial könnte bei labormäßig hergestellten Klinkern eine Calciumverarmung der Zwischenphase verringern. Technische Klinker erfahren aufgrund der Ofendrehung eine dynamische Belastung. Der Stoffumsatz wird dadurch forciert. Unabhängig davon belegen die vorliegenden Ergebnisse die große Bedeutung der Rohmaterialaufbereitung bei der Klinkerproduktion.

Es muss erwähnt werden, dass neben der Brenntemperatur der Freikalkgehalt auch von Alkaliverbindungen, Schwermetallen und Spurenelementen und deren Wirkung auf die Schmelzphasenviskosität beeinflusst wird. Insbesondere Alkalien liegen im Klinker nicht gleichmäßig verteilt vor. Gerade die Zentren großer Granalien zeichnen sich durch hohe Alkaligehalte (Tabelle 24; Seite 60 und Tabelle 25; Seite 61) und hohe Freikalkgehalte (Tabelle 23; Seite 54) aus. Wie *Butt & Timashev 1974* beschreiben wirken Alkalien mineralisierend, in hoher Konzentration vermindern sie aber die Alitbildung.

7.2 Einfluss von Brennstoffaschen

Werden Aschepartikel in das Brenngut eingetragen, verändert sich die Klinkerzusammensetzung. Insbesondere Aschen sekundärer Brennstoffe zeichnen sich durch hohe Aschegehalte und niedrige Calciumkonzentrationen aus (Tabelle 1; Seite 6). Bezieht man die jeweiligen Aschegehalte auf die produzierte Klinkermenge (Tabelle 12; Seite 42), ergibt sich ein Ascheanteil von 4-5% für die Klinkerproben K1 bis K6. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass der Ascheintrag in den Klinker nicht immer homogen erfolgt. Schon *Philipp et al.*

1983; Maki et al. 1994 und Scrivener & Taylor 1995 berichten von einer unterschiedlichen Klinkerchemie zwischen Granalienkernen und -schalen. Dabei sind die Elemente Si, Al und Fe in der Schale höher konzentriert als im Kern. Feine Klinkergranalien sind aufgrund des höheren Oberfläche/Volumen-Verhältnisses stärker von einem Ascheeintrag betroffen als große Klinkergranalien. Aufgrund der Zusammensetzung der meisten Aschen, muss davon ausgegangen werden, dass diese, zumindest teilweise, in aufgeschmolzener Form in das Brenngut gelangen. Der Ascheeintrag kann dabei auf drei verschiedene Arten erfolgen:

1. Die Asche vermischt sich mit dem Brenngut und es entsteht eine homogene Schmelzphase. Diese setzt sich zum einen aus dem Schmelzanteil des Ofenmehls und zum anderen aus dem aufgeschmolzenen Ascheanteil zusammen. Im Brenngut entstehen neue Gleichgewichtsbedingungen. Die chemische Zusammensetzung des entstehenden Klinkers entspricht der Mischzusammensetzung aus Ofenmehl und Asche. Insbesondere dann, wenn der Ascheeintrag in das Brenngut vor der Sinterzone erfolgt, kann von einer guten Durchmischung von Brenngut und Asche ausgegangen werden. Das ist insbesondere bei Kalzinatoren der Fall. Dabei werden die Aschen (gemeinsam mit dem Brenngut) dem Ofeneinlauf zugestellt. Auch die Größe der Ascherückstände nimmt Einfluss auf deren Einbindung. Kleinere Partikel oder Tropfen können schneller vom Brenngut absorbiert werden als größere.
2. Die Asche erreicht das Brenngut zwischen Sinterzone und Ofenauslauf. In diesem Fall können Ascherückstände separat neben Klinkergranalien vorliegen. Außerdem können Ascheteilchen in den Klinker eingranulieren, ohne von diesem absorbiert zu werden. Aschereste verbleiben nahezu unverändert im Klinker.
3. Die Asche diffundiert in die bereits gebildete Schmelzphase der Klinkergranalien. Es kommt zu einer Anreicherung typischer Ascheoxide wie SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Die relative Calciumkonzentration der Schmelze verringert sich. Das thermodynamische Gleichgewicht zwischen der Schmelzphase und den silicatischen Klinkerphasen (Alit und Belit) wird gestört. Zur Wiederherstellung des Gleichgewichts muss sich Alit zu Belit umsetzen. Das dabei freigesetzte Calciumoxid wird von der Schmelze absorbiert.

Bei einer schnell einsetzenden Klinkerkühlung (wie sie in modernen Ofenanlagen vorhanden ist) können die gestörten Gleichgewichtszustände aber eingefroren werden. In diesem Fall bleibt die Schmelzphase calciumarm. Entsprechend Gleichung [11] und [12] verringert sich das Aluminat/Ferrit-Verhältnis rechnerisch. Das A/F-Verhältnis im Ferrit steigt demgegenüber an. In Abbildung 43 werden die Vorgänge grafisch dargestellt. Insgesamt wird dieser Eintragsmechanismus durch eine hinsichtlich Mineralogie großen Heterogenität innerhalb des Klinkers gekennzeichnet.

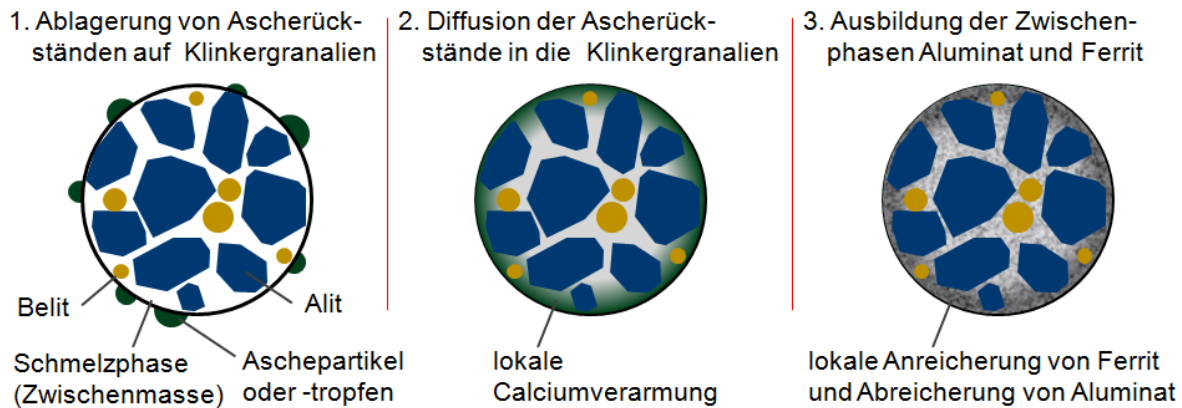


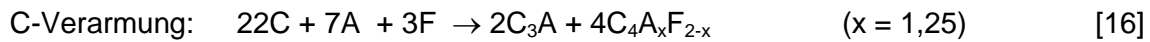
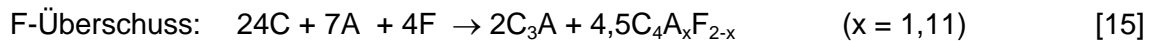
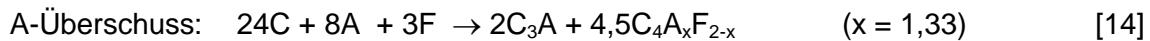
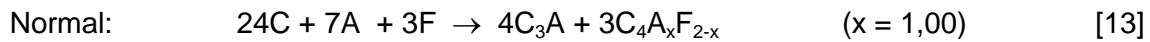
Abbildung 43: Modell für den Ascheeintrag in bereits gebildete Klinkergranalien und die daraus resultierende Beeinflussung der Zwischenphase

Bei den untersuchten Klinkern überwiegt der unter 1. genannte Eintragsmechanismus. Die Klinkerzusammensetzung entspricht rechnerisch weitestgehend der Mischung aus Ofenmehl und Asche. Insgesamt kann eine sehr gleichmäßige Zusammensetzung der silikatischen Klinkerphasen verzeichnet werden, wie die KOH-Saccharose-Auszüge (Kapitel 3.4.1) verdeutlichen. Die mittels EDX bestimmten Alit- und Belitanalysen entsprechen weitestgehend den Literaturdaten, wie sie z. B. in *Taylor 1997* publiziert wurden (Tabelle 48 bis Tabelle 53; Seiten 117ff). Abweichungen werden vor allem beim Phosphorgehalt deutlich. Das über Tiermehl und Klärschlamm eingetragene Phosphor wird bevorzugt im Belit teilweise aber auch im Alit gelöst.

Bei den EDX-Analysen der Klinkerzwischenphase werden Einzelpunkte mit extrem calciumarmer Zusammensetzung gefunden. Bei einigen Proben weisen bis zu 15% der Punktanalysen eine klinkeruntypische Zusammensetzung auf (Tabelle 30; Seite 65). Die Al_2O_3 - und Fe_2O_3 -Konzentrationen betragen teilweise 90%. Diese extrem hohen Einzeloxidgehalte weisen auf nicht umgesetzte Brennstoffaschen (siehe Punkt 2.) hin. Röntgenbeugungsanalytisch lassen sich keine Mineralphasen detektieren, die einer derartigen Zusammensetzung entsprechen. Es muss davon ausgegangen werden, dass diese Rückstände in röntgenamorpher Form vorliegen.

Auch eine unvollständige Einbindung der Brennstoffaschen kann in einer inhomogenen Klinkerzusammensetzung resultieren. Wie schon von *Böhm 2011* berichtet, können Brennstoffaschen eine ungleichmäßige Verteilung von SiO_2 und CaO im Klinker verursachen. In Folge bilden sich Belitnester und der Freikalkanteil steigt.

Der unter 3. genannte Eintragsmechanismus führt in der Schmelzphase zu einer Calciumverarmung. Dementsprechend verschiebt sich das Aluminat/Ferrit-Verhältnis der Zwischenphase in Richtung Ferrit, wie nachfolgende Reaktionsgleichungen vereinfacht verdeutlichen. Ausgehend von einem Normalzustand (Gleichung [13]) wird sowohl durch aluminiumreiche Aschen (Gleichung [14]) als auch durch eisenreiche Aschen (Gleichung [15]) der Aluminatanteil verringert und der Ferritanteil erhöht. Entsprechend muss sich dabei das Verhältnis A/F im Ferrit erhöhen. Gleichung [16] veranschaulicht einen Verbrauch an Calcium, wie er durch SiO_2 - oder P_2O_5 -Eintrag oder, wie in 7.1 beschrieben, durch hohe Brenntemperaturen hervorgerufen wird. Auch in diesem Fall entstehen im Vergleich zu Gleichung [13] mehr Ferrit, weniger Aluminat und das A/F-Verhältnis des Ferrits wird erhöht.



Um zu überprüfen, ob eine Calciumverarmung infolge Ascheeintrag stattgefunden hat, können die mittels Röntgenbeugungsanalyse bestimmten Phasengehalte mit denen nach Bogue berechneten Werten verglichen werden. Alternativ dazu können auch die modifizierten Bogue-Werte verwendet werden. Die modifizierte Bogue-Berechnung berücksichtigt den Einbau von Fremdoxiden in die Klinkerhauptphasen und liefert somit eine realistischere Einschätzung der Phasengehalte. Liegt der röntgenbeugungsanalytisch bestimmte Aluminatgehalt unter dem Berechnungswert, kann der unter Punkt 3. beschriebene Eintragsmechanismus die Ursache sein. Eine Abweichung des röntgenbeugungsanalytisch bestimmten Ferritgehaltes hin zu höheren Werten gegenüber der Bogue-Berechnung, liefert ebenfalls einen Hinweis auf eine Calciumverarmung infolge von Ascheinträgen.

Wie in Abbildung 44 dargestellt, weichen die röntgenbeugungsanalytisch bestimmten Aluminatgehalte der in 2015 gezogenen Klinkerproben K deutlich von den Berechnungswerten mod_C_3A ab. Insbesondere kleine Granalien zeichnen sich durch niedrige Aluminatgehalte aus. Auch bei den Ferritgehalten zeigt sich eine klare Abhängigkeit zur Granaliengröße (Abbildung 45). Kleinere Granalien enthalten mehr Ferrit als große Granalien. Das A/F-Verhältnis der Ferrite kleiner Granalien liegt deutlich über dem großer Klinkergranalien (im Kern), wie die EDX-Analysen (Tabelle 27; Seite 62) verdeutlichen. Daraus folgt, dass die kleinen Granalien stärker von einer aschebedingten Calciumverarmung der Zwischenphase betroffen sind als große Granalien. Angesichts des hohen Oberfläche/Volumen-Verhältnisses kleiner Granalien und der damit verbundenen kurzen Diffusionswege ist dieses Ergebnis plausibel.

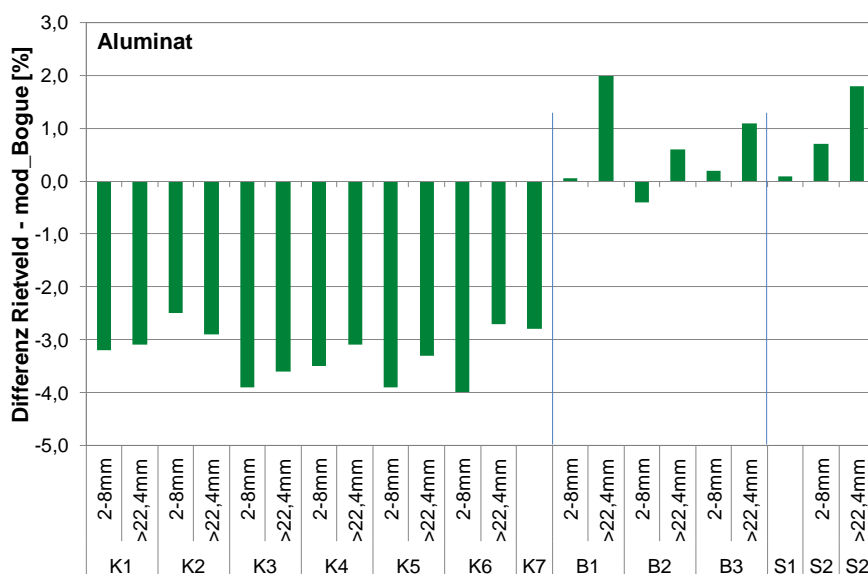


Abbildung 44: Differenzwerte des Aluminats der untersuchten Klinkerproben

Bei den B- und S-Proben liegen die röntgenbeugungsanalytisch ermittelten Aluminatgehalte in gleicher Größe wie die berechneten Werte und teilweise sogar darüber. Insbesondere große Granalien enthalten mehr Aluminat als nach modifizierter Bogue-Berechnung zu erwarten wäre. Beim Ferrit verhält es sich umgekehrt. Hier liegt in den feinen Granalien wiederum mehr Ferrit vor. Innerhalb der Ferrite zeigen die A/F-Verhältnisse eine geringere Verschiebung in Richtung Al_2O_3 als bei den K-Proben (Tabelle 28; Seite 63 und Tabelle 29; Seite 64). Die Probe S2_2-8mm bildet hier eine Ausnahme. Das A/F-Verhältnis dieser Probe liegt in der gleichen Größenordnung wie bei den feinen Fraktionen der K-Proben. Insgesamt zeigen die B- und S-Proben viel weniger Anzeichen für eine Calciumverarmung als die K-Proben. Es muss aber festgestellt werden, dass auch die kleinen Klinkergranalien der B- und S-Proben einer stärkeren Beeinflussung durch Brennstoffaschen unterliegen und damit Anzeichen einer Calciumverknappung der Schmelzphase aufweisen.

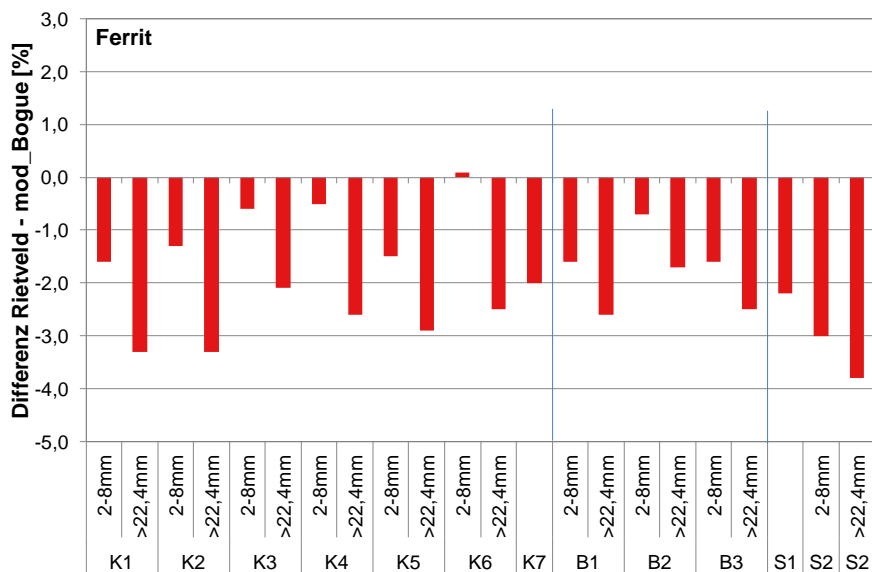


Abbildung 45: Differenzwerte des Ferrits der untersuchten Klinkerproben

Trotz hoher Ascheeinträge in die B-Klinker werden die typischen Anzeichen einer calciumverarmten Zwischenphase nicht so deutlich wie bei den K-Proben. Wie in Kapitel 4.2.5 ausgeführt, zeigen die B-Proben pseudomorphen Belit, der aus Alit gebildet wurde. Ein Teil des im Alit gebundenen CaO wurde demzufolge von der Schmelzphase resorbiert. Im Vergleich zu den K-Proben kann eine langsamere Kühlgeschwindigkeit für diesen Prozess verantwortlich gemacht werden. Das Ofensystem des Zementwerkes B verfügt über einen Kalzinator. Eine langsamere Vorkühlung des Klinkers ist aufgrund der verringerten (klinkerbezogenen) Sekundärluftmenge plausibel. Grundsätzlich sind die Bedingungen in den unterschiedlichen Ofenanlagen sind untereinander nur eingeschränkt vergleichbar.

Bei Probe K7, die mit deutlich geringeren Sekundärbrennstoff- und damit Aschegehalten hergestellt wurde, konnte keine Fraktionierung in unterschiedliche Granaliengrößen durchgeführt werden. Dennoch lassen sich aus den EDX-Analysen grundsätzliche Unterschiede zu den anderen K-Proben ableiten. So zeichnen sich die EDX-Analysen der Zwischenphase von K7 durch eine vergleichsweise geringe Standardabweichung aus (Tabelle 24 und Tabelle 27). Während die Proben K1 bis K6 hinsichtlich ihrer Zwischenphasenzusammensetzungen stark variieren, tritt dieser Umstand bei der Proben K7 nicht zutage. Ähnlich wie bei den feinen Klinkergranalien K1 bis K6 wird bei der Probe K7 röntgenografisch deutlich weniger Aluminat detektiert, als nach Bogue oder mod_Bogue zu

erwarten wäre. In diesem Fall könnte ein Teil des Aluminats amorph vorliegen. Wie von *Hahn & Glasser 1980* festgestellt, beeinflussen Alkalisalze die Kristallisation des Aluminats (siehe auch unten). Der geringe Freikalkgehalt und der sehr hohe Alitgehalt dieser Proben sind klare Hinweise für eine hohe Sinterzonentemperatur. Ein direkter Vergleich von K7 mit den Proben K1 bis K6 ist nur eingeschränkt möglich.

Auch die Probe S1 wurde aus einer Mischung feiner und grober Klinkergranalien gebildet. Wie bei der Probe K7 zeigen die EDX-Analysen der Zwischenphase eine vergleichsweise geringe Standardabweichung. Die EDX-Analysen der Granalienränder unterscheiden sich nur sehr wenig von denen im Inneren der Granalien (Tabelle 26; Seite 61 und Tabelle 29; Seite 64). Die Ferritzusammensetzung entspricht annähernd der Zusammensetzung nach *Taylor 1997*. Eine Verschiebung in Richtung höherer A/F-Verhältnisse wird nicht deutlich. Die mittels Röntgenbeugungsanalytik gemessenen Aluminatgehalte decken sich nahezu mit den errechneten Phasengehalten nach *mod_Bogue* (Abbildung 44). Diese Ergebnisse spiegeln den geringen Eintrag von Brennstoffaschen bei diesem Klinker wider.

Bei der Ferritzusammensetzung der Probe S2_2-8mm wird mittels EDX-Analyse ein erhöhtes A/F-Verhältnis festgestellt (Abbildung 21 unten rechts; Seite 64). Dabei muss berücksichtigt werden, dass aufgrund der kleinen Zwischenphasenkristallite (Abbildung 64g; Seite 132) bei dieser Probe eine gegenseitige Beeinflussung von Aluminat und Ferrit bei den EDX-Analysen stattgefunden hat. Das am HNO₃-Auszug ermittelte A/F-Verhältnis des Ferrits (Abbildung 15; Seite 54) liegt mit 1,4 vergleichsweise tief. Anders als bei den Fraktionen 2-8mm der K-Proben liegt der röntgenbeugungsanalytisch bestimmte Aluminatgehalt über dem Berechnungswert nach modifizierter Bogue-Berechnung (Abbildung 44). Von einem Calciummangel der Schmelze kann bei dieser Probe folglich nicht ausgegangen werden.

Wie sehr sich eine aschebedingte Calciumverarmung der Schmelze auf die sich daraus gebildeten Ferrite auswirkt, kann besonders an den Klinkerproben K der Fraktion 2-8mm abgelesen werden. Sowohl die EDX-Analysen der Klinker (Abbildung 21; Seite 64) als auch die chemischen Analysen der HNO₃-Auszüge (Abbildung 15; Seite 54) verdeutlichen die teilweise hohen A/F-Verhältnisse der Ferrite. Ein Großteil der Eisenionen müsste demnach durch Aluminium substituiert sein. Allerdings spiegelt sich dieses Verhältnis in den ermittelten Besetzungsdichten nur teilweise wider (Tabelle 20; Seite 51). So zeigen die tetraedrisch koordinierten Positionen mit ca. 18% zwar einen etwas verringerten Eiseneinbau gegenüber Brownmillerit (25%), die oktaedrisch koordinierten Positionen weisen mit ca. 75% aber die gleiche Besetzungsdichte auf wie Brownmillerit. Die Ferrite der großen Granalien zeigen eine Besetzungsdichte von durchschnittlich 4% in den Tetraederpositionen und 82% in den Oktaederpositionen. In diesem Zusammenhang müssen die Fremdoxiddotierungen im Ferrit berücksichtigt werden. Insbesondere die Elemente Titan und Mangan werden auf den Oktaederpositionen substituiert und beeinflussen die Signalintensität bei der Röntgenbeugungsanalyse.

Die Gitterparameter der Ferrite der K-Proben werden in Abbildung 14; Seite 52 dargestellt. Im Vergleich dazu enthält diese Abbildung die von *Redhammer et al. 2004* ermittelten Gitterparameter von fremdoxidfreien Ferriten mit unterschiedlichen A/F-Verhältnissen. Insbesondere der Gitterparameter b steht bei den technischen Klinkern im scheinbaren Widerspruch zu den gefundenen A/F-Verhältnissen. In diesem Zusammenhang müssen aber Fremdoxiddotierungen beachtet werden. Anhand der EDX-Analysen wird deutlich, dass insbesondere Silicium, Magnesium und Titan als Fremdoxide im technischen Ferrit auftreten. Die teilweise hohen Alkaligehalte können ebenfalls als Dotierungen im Ferrit vorliegen. Die

Proben der Fraktionen 2-8mm fallen z. T durch besonders hohe SiO_2 -Konzentrationen auf. Auch von *Boikova 1985* werden bis zu 7% SiO_2 im Ferrit festgestellt. *Odler & Abdul-Maula 1981* berichten von ähnlich hohen SiO_2 -Gehalten im Ferrit, ohne dass Reste eines Calciumsilicats detektiert wurden. Die Gitterparameter der von *Boikova 1986* synthetisierten Ferrite mit unterschiedlichen Fremdoxidgehalten liegen näherungsweise in der gleichen Größe wie die Gitterparameter der Ferrite der HNO_3 -Methanol-Auszüge.

Die in der Literatur kontrovers diskutierte Frage, ob ein gekoppelter Austauschmechanismus von Fe^{3+} durch Si^{4+} und Mg^{2+} bzw. Ti^{4+} (*Ecker 1998*) vorliegt, soll anhand der EDX-Analysen der Klinkerproben K und S beleuchtet werden. Für die B-Proben wird wegen der geringen Anzahl der EDX-Analysen auf eine Auswertung verzichtet. Abbildung 46 zeigen die EDX-Punktanalysen, die wie in Kapitel 4.2.5 beschrieben, als Ferrit definiert wurden. Sowohl bei den K-Proben als auch bei den S-Proben zeigt sich ein schwacher Zusammenhang zwischen den SiO_2 - und MgO -Konzentrationen.

Durchschnittlich enthalten die Ferrite der K-Proben höhere Magnesiumkonzentrationen als die der S-Proben. Das erscheint zunächst paradox, da die Klinker S höhere Magnesiumkonzentrationen aufweisen als die Klinker K. Es kann aber angenommen werden, dass die Verringerung der Calciumkonzentration der Schmelze die Substitution von Magnesium im Ferrit verstärkt. Dabei entstammt das Magnesium im Wesentlichen dem Rohmehl. Über sekundäre Brennstoffe findet kein verstärkter Magnesiumeintrag in den Klinker statt.

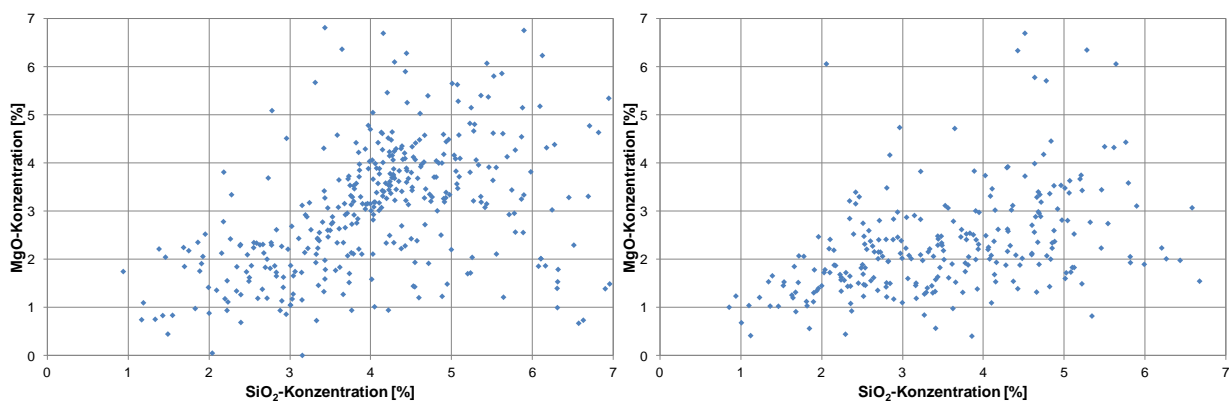


Abbildung 46: Zusammenhang zwischen SiO_2 - und MgO -Konzentration innerhalb der Ferrite der K-Proben (links) und der S-Proben (rechts)

Mit steigendem Anteil an sekundären Brennstoffen nimmt der Anteil des röntgenbeugungsanalytisch bestimmten Aluminatgehalts gegenüber dem Erwartungswert nach modifizierter Bogue-Berechnung ab (Abbildung 40). Der Anteil des röntgenbeugungsanalytisch bestimmten Ferrits steigt nicht im gleichen Umfang an. In Summe bildet sich scheinbar weniger Zwischenphase, wenn der Ascheintrag ansteigt, ein Hinweis darauf, dass die Menge der eingetragenen Aschen mit dem Anteil röntgenamorpher Bestandteile im Klinker korrespondiert. Besonders die Klinker K weisen im Vergleich zur Bogue-Berechnung sehr wenig Aluminat und Ferrit auf. Wie oben beschrieben, kann diese röntgenografische Unterbestimmung durch den unter Punkt 2. dargestellten Eintragsmechanismus verursacht werden.

Miyazawa & Tomita 1968 sowie *Knöfel & Spohn 1969* machen hohe Abkühlgeschwindigkeiten als Ursache für eine verringerte Klinkerkristallinität verantwortlich. Außerdem verursacht die leichtere Mahlbarkeit der Zwischenphase bei der Präparation eine

scheinbare Amorphisierung. So zeigen *Snellings et al. 2014*, dass hohe amorphe Phasengehalte als Artefakte bei der Probenpräparation entstehen können. Auch eine zunehmende Fremdionendotierung des Ferrits bewirkt eine steigende Amorphisierung (*Lee et al 1982; Boikova 1986*). Nach *Maultzsch & Scholze 1973* führt ein hohes A/F-Verhältnis im Ferrit zu einer niedrigen Kristallisationsgeschwindigkeit. Bei einer hohen Kühlgeschwindigkeit nimmt demzufolge die Kristallinität ab.

Wie unter Kapitel 4.1.2 dargestellt, konnten auch bei den Laborklinkern amorphe Anteile festgestellt werden. Der amorphe Anteil reduziert sich, wenn die Klinker langsam gekühlt werden (Tabelle 31, Seite 66 und Tabelle 36, Seite 68). An den technischen Klinkern lässt sich ein Zusammenhang zwischen Alkaligehalt und amorphem Anteil feststellen (Abbildung 47 links). Nach *Fundal 1986* können hohe Alkaligehalte zur Bildung amorpher Alkalialuminate führen. Wie von *Plank et al. 2006* postuliert stehen Na_2O - und SiO_2 -Gehalt im Aluminat im direkten Zusammenhang (Abbildung 47 rechts). Möglicherweise führt auch dieser kombinierte Fremdioneneinbau zu einer reduzierten Kristallinität des Aluminats. Wie stark die vorgenannten Ursachen die Bildung röntgenamorpher Anteile beeinflussen, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

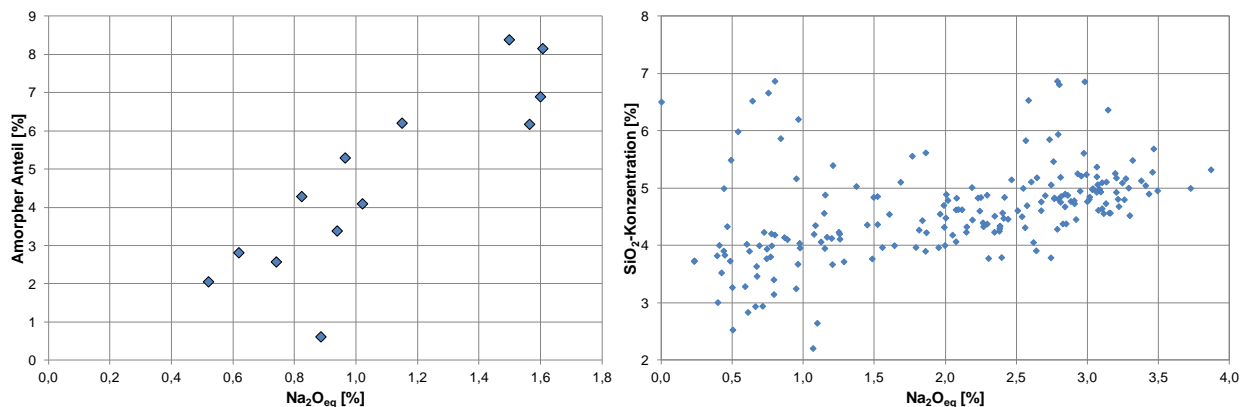


Abbildung 47: Zusammenhang zwischen Alkaligehalt und dem Anteil röntgenamorpher Klinkerbestandteile entsprechend Tabelle 19 (links); und zwischen Alkaligehalt und SiO_2 -Konzentration der Aluminat der Klinkerproben K (rechts)

Wie oben beschrieben werden durch Brennstoffaschen innerhalb der Calciumsilicate keine Veränderungen festgestellt, ausgenommen hiervon ist der Eintrag von Phosphor. Teilweise ändern sich aber die Konzentrationen der Calciumsilicate im Klinker in Abhängigkeit zur Granaliengröße. So enthalten die kleinen Klinkergranalien der K-Proben teilweise höhere Alitkonzentrationen als große Klinkergranalien. Zum einen erhöht sich bei den kleinen Granalien durch den höheren Aschegehalt der Anteil der Schmelze, zum anderen wirken viele Metalloxide mineralisierend (Kapitel 2.4.6). Wie aus Tabelle 15 Seite 45 hervorgeht, entsprechen die Schwermetall- bzw. Spurenelementkonzentrationen z. T. denen eines durchschnittlichen deutschen Zementes (Tabelle 2,26 Seite 26). Höhere Gehalte gegenüber dem Durchschnitt werden bei den Elementen Kobalt, Chrom, Kupfer, Antimon, Zinn und Zink festgestellt. Neben den Roh- und Brennstoffen werden diese Elemente durch Ersatzrohstoffe wie z. B. Gießereialtsande eingetragen.

Im Gegensatz zu den K-Proben spiegeln die B- und S-Proben eher das eingefrorene thermodynamische Gleichgewicht der Klinkerphasen beim Erstarren wider. Entsprechend dem Kalkstandard und Silicatmodul enthalten hier die großen Granalien die höheren Alitkonzentrationen.

7.3 Einflüsse auf die frühe Zementhydratation

Aluminat entwickelt von allen Klinkerphasen mit Abstand die höchste Hydratationswärme. Bei vollständiger Hydratation entstehen $>1.300\text{J/g}$ (Stark & Wicht 2000; Taylor 1997). Ein Teil des Aluminats wird bei Wasserkontakt sofort umgesetzt. Wie in Kapitel 2.4.3 dargestellt, dominiert das Aluminat die Wärmeentwicklung eines Zementes in den ersten Minuten der Hydratation.

Grundsätzlich kann auch Ferrit mit einem hohen A/F-Verhältnis sehr schnell hohe Wärmemengen freisetzen (Neubauer et al. 2003). Unklar ist aber, ob diese hohe Reaktivität auch auf fremdionendierte Ferrite zutrifft. Während Boikova 1986 und Bergstrom et al. 1991/92 davon ausgehen, dass mit Magnesium-, Silicium- und Titansubstitutionen die Reaktivität des Ferrits ansteigt, stellen Jupe et al. 2001 eine Verringerung der Ferritreaktivität fest.

Einen wesentlichen Beitrag zur Hydratationswärme von Zement liefert Alit. Auch wenn die spezifische Hydratationswärme des Alits nur ca. 500J/g beträgt (Stark & Wicht 2000; Taylor 1997), dominiert dieser Anteil die Gesamtwärmefreisetzung. Grund dafür ist die hohe Konzentration des Alits im Klinker. Bei der Wärmeflusskalorimetrie wird die Alithydratation besonders bei der Hauptreaktion deutlich (Sandberg et al. 2015). Die spezifische Wärmefreisetzung des Belits liegt bei ca. 250J/g . Diese Phase gilt als sehr reaktionsträge. Belit trägt nur in sehr geringem Umfang zur frühen Hydratationswärmefreisetzung bei.

Während bei der Hydratation von Alit festigkeitsbildende C-S-H-Phasen entstehen, bilden sich bei der Aluminathydratation Ettringit und Monophasen. Diese Hydratphasen tragen nur im geringen Umfang zur Festigkeitsentwicklung bei (Bogue & Lerch 1934). Es darf aber nicht vernachlässigt werden, dass diese Phasen einen erheblichen Teil des Zugabewassers binden können. Wie bei einer Reduzierung des w/z-Wertes wird das Zementsteingefüge durch den Wasserentzug verdichtet und die Festigkeit gesteigert. Aluminat trägt also indirekt zur Festigkeitssteigerung bei. Damit wird der von Frølich et al. 2016 festgestellte enge Zusammenhang zwischen Hydratationswärme und Festigkeit plausibel.

Es kommt hinzu, dass auch die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung durch den Wassergehalt beeinflusst wird. Wie in Abbildung 30; Seite 78 ersichtlich, beschleunigt sich der Wärmeumsatz, wenn der Wassergehalt reduziert wird. Mehr Aluminat im Klinker bewirkt also in zweierlei Hinsicht eine Steigerung der frühen Hydratationswärme. Zum einen erhöht sich die Hydratationswärme durch den höheren Aluminatgehalt, zum anderen durch ein geringeres Wasserangebot. Umgekehrt verzögert sich die Wärmefreisetzung, wenn weniger Aluminat im Klinker vorliegt.

Der enge Zusammenhang zwischen Aluminatgehalt und Hydratationswärme wird für die untersuchten K-Proben in Abbildung 48 dargestellt. Klinkergranalien die weniger Aluminat und mehr Ferrit enthalten, entwickeln zu frühen Zeiten, insbesondere $\leq 24\text{h}$, weniger Hydratationswärme. Große Klinkergranalien mit einem höheren Aluminatgehalt entwickeln innerhalb von 24h tendenziell mehr Hydratationswärme.

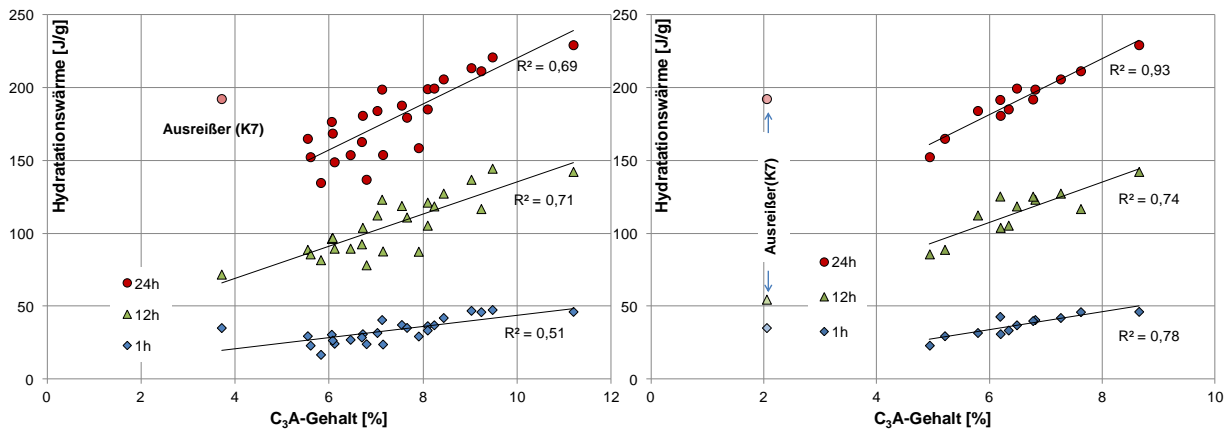


Abbildung 48: Einfluss des Aluminatgehalts auf die Hydratationswärmeentwicklung von Zementen; die Werte links basieren auf der Pulverdiffraktometrie nach Kapitel 4.2.2; die Werte rechts auf der optimierten Phasenanalyse nach Kapitel 4.2.4

Hervorzuheben sind die in Abbildung 48 gezeigten Hydratationswärmern der Probe K7. Aufgrund des geringen Aluminatgehalts sollte eine geringere Hydratationswärme erwartet werden. Tatsächlich entwickelt sich aber nach 24h eine Hydratationswärme wie bei einem Klinker mit dreifach höherem Aluminatgehalt. Als Ursache für dieses Verhalten muss zum einen der hohe Alkaligehalt der Probe genannt werden. Nach *Richartz 1986* steigt die Frühfestigkeit eines Zementes mit steigendem Alkaligehalt an. Zum anderen kann davon ausgegangen werden, dass der röntgenbeugungsanalytisch bestimmte Aluminatgehalt bei dieser Probe unterrepräsentiert ist (wie oben beschrieben). In Abbildung 47 links wird der Zusammenhang zwischen Alkaligehalt und amorphem Anteil der K-Proben dargestellt. Auch die Analyse des Salicylsäure-Methanol-Auszug lässt einen höheren Aluminatgehalt der Probe vermuten, als in der optimierten Röntgenbeugungsanalytik (Tabelle 23; Seite 54) festgestellt wurde.

Der Zusammenhang zwischen Aluminatgehalt und Hydratationswärmeentwicklung kann auch auf die untersuchten Klinkermehle übertragen werden (Abbildung 49 links). In diesem Fall werden neben Ettringit vor allem Monophasen gebildet. Die silicatische Teilreaktion wird verzögert. Deshalb entsteht im Vergleich zu den sulfatierten Proben weniger Hydratationswärme.

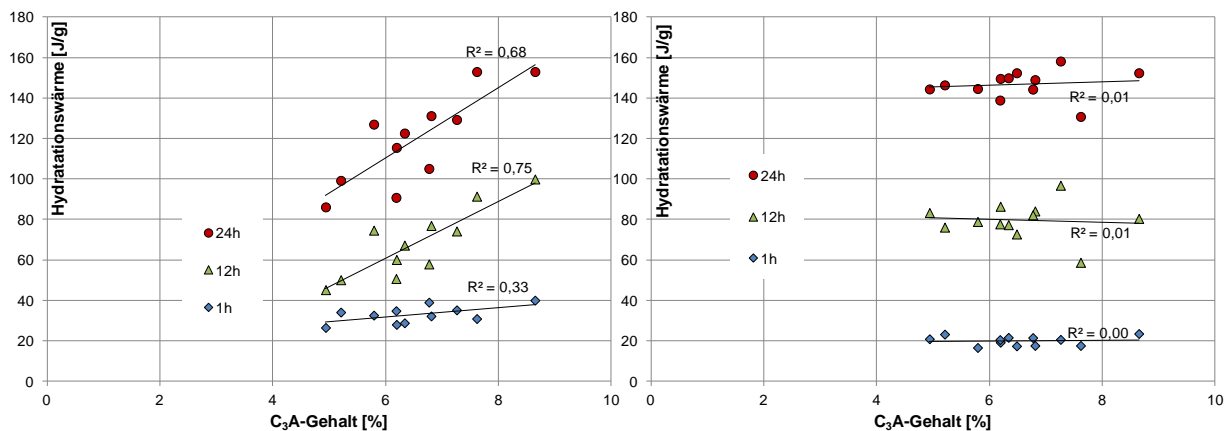


Abbildung 49: Einfluss des Aluminatgehalts auf die Hydratationswärmeentwicklung von Klinkermehlen (links) und auf die Hydratationswärmeentwicklung von übersulfatierten Zementen (rechts)

Werden die Klinkerproben mit einem höheren Gehalt an Calciumsulfat versetzt, bleibt der o. g. Zusammenhang zwischen Aluminatgehalt und Hydratationswärme aus. Wie Abbildung 67 bis Abbildung 70; Anhang Seite 135ff verdeutlichen, verschiebt sich der Sulfatabbaupunkt bei der Hydratationswärmeentwicklung aufgrund hoher Calciumsulfatgehalte zu späteren Zeiten (>24h). Dieser Beitrag der aluminatischen Teilreaktion fehlt bei der gemessenen Hydratationswärme bis 24h. Die freigesetzte Wärme entspricht im Wesentlichen nur noch der aluminatischen Anfangsreaktion und dem Beitrag des Alits. Da die Alitgehalte der einzelnen K-Proben aber annähernd gleich groß sind, unterscheiden sich die Hydratationswärmern kaum voneinander.

Bei Zementen, die entsprechend DIN EN 197-1 hergestellt werden, wird der Gehalt an SO_3 auf 3,5 bzw. 4,0% begrenzt. Bei diesem Sulfatgehalt kann der Sulfatabbaupunkt schon vor 24h erwartet werden.

Bei den B-Proben wird der Zusammenhang zwischen Aluminatgehalt und Hydratationswärmeentwicklung weniger deutlich (Abbildung 50 links). Bei diesen Proben wurde der SO_3 -Gehalt der Ausgangsklinker berücksichtigt und die Zugabemenge des Halbhydrat-Anhydrit-Gemisches variiert. Die Proben wurden (wie bei technischen Zementen üblich) auf ein konstantes SO_3 -Niveau eingestellt. Bei der Reaktion von Aluminat mit dem Sulfatträger werden neben Sulfationen auch Calciumionen verbraucht (Gleichung [1]; Seite 17). Liegt das Sulfat also nicht oder nur teilweise als Calciumsulfat vor, müssen die Calciumionen für die aluminatische Teilreaktion von einer anderen Quelle bereitgestellt werden. Die Lösungsbedingungen verändern sich also gegenüber der Variante mit konstanter Calciumsulfatdosierung.

Aufgrund der geringen Variation des Aluminatgehalts kann bei den S-Proben kein Einfluss auf die Hydratationswärme festgestellt werden (Abbildung 50 rechts).

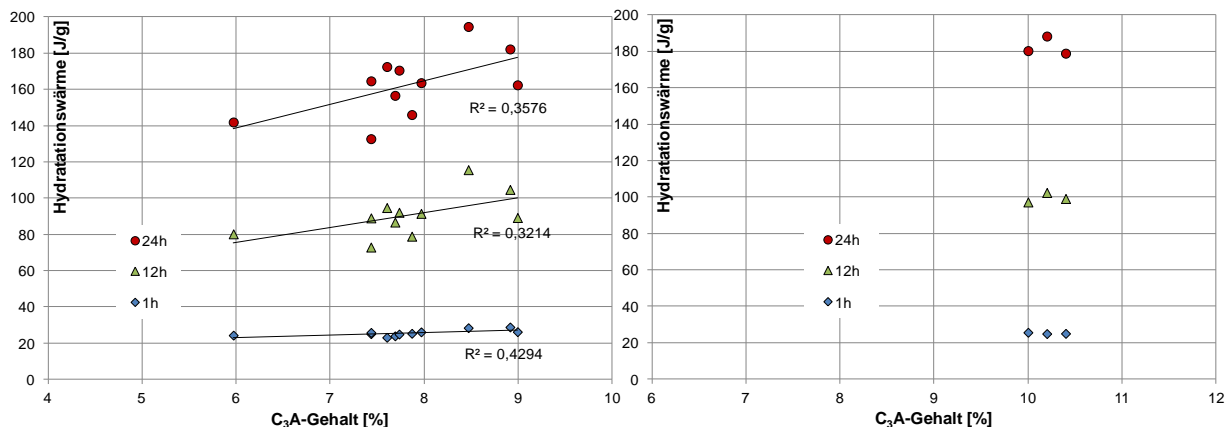


Abbildung 50: Einfluss des Aluminatgehalts auf die Hydratationswärmeentwicklung der Zemente B (links) und S (rechts)

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass der von Möller 2009 festgestellte Zusammenhang zwischen dem Einsatz sekundärer Brennstoffe und der verringerten Zementfrühfestigkeit verifiziert werden kann. Der Eintrag von Brennstoffaschen kann den Aluminatgehalt der Klinkerzwischenphase verringern (siehe vorheriges Kapitel). Ein verringerter Aluminatgehalt reduziert die frühe Wärmefreisetzung entsprechender Zemente. Die infolge verringerter Aluminatgehalte reduzierte Wasserbindung führt ebenfalls zu einer verzögerten Wärmefreisetzung. Aufgrund des engen Zusammenhangs zwischen Hydratationswärme und Festigkeit wird deutlich, dass die betroffenen Zemente eine

geringere Frühfestigkeit aufweisen müssen, ohne dass die Festigkeit nach 28 Tagen beeinflusst wird. Auch bei *Schmitt-Henco 1973* wird auf den engen Zusammenhang zwischen Aluminatgehalt und Frühfestigkeit hingewiesen.

Analog zum Einfluss von Brennstoffaschen auf die Klinkermineralogie wirken hohe Brenntemperaturen. Mit steigender Brenntemperatur wird das Calciumangebot der Zwischenphase verringert und weniger Aluminat gebildet (siehe Kapitel 7.1). Die frühe Hydratationswärmeentwicklung muss sich entsprechend reduzieren. Dabei ist zu beachten, dass in Klinkern, die bei höheren Temperaturen gebrannt werden, mehr Alit gebildet wird. Dieser erhöhte Alitgehalt bewirkt wiederum einen Anstieg der Hydratationswärme. Der verringerte Aluminatgehalt wird also teilweise durch einen höheren Alitgehalt kompensiert. Zusätzlich beeinflusst die spezifische Oberfläche die Hydratationswärmeentwicklung (Tabelle 11; Seite 41).

Die kalorimetrischen Untersuchungen lassen keinen starken Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf die Hydratationswärme erkennen. Die Ergebnisse früherer Arbeiten, wie *Scheuer 1988; Nakano et al. 2008; Miyazawa & Tomita 1968; Sylla 1975; Boikova 1985*, können nicht bestätigt werden.

8. Zusammenfassung

Die Klinkerherstellung wurde in den vergangenen Jahren und Jahrzehnten unter wirtschaftlichen und umweltpolitischen Gesichtspunkten optimiert. Neben verfahrenstechnischen Änderungen werden verstärkt sekundäre Roh- und Brennstoffe eingesetzt. Insbesondere Sekundärbrennstoffe können die Qualität der Klinker maßgeblich beeinflussen. In diesem Zusammenhang wird eine reduzierte Frühfestigkeit bis zu einem Alter von 2 Tagen beobachtet.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Ausbildung der Zwischenphasenminerale Aluminat und Ferrit stark vom Calciumgehalt der Schmelzphase abhängt. Bei höherem Calciumgehalt bildet sich verstärkt Aluminat. Aluminat weist gegenüber dem Ferrit eine höhere Calciumkonzentration auf. Umgekehrt bildet sich bei Calciummangel verstärkt Ferrit. Stofflich ausgeglichen wird das Aluminat/Ferrit-Verhältnis durch ein variables A/F-Verhältnis innerhalb des Ferrits.

Der Calciumgehalt der Zwischenphase wird zum einen durch die Brenntemperatur und zum anderen durch den Eintrag von Brennstoffaschen beeinflusst. Hohe Brenntemperaturen verschieben das Gleichgewicht zwischen Alit und Belit in Richtung Alit. Das zur Alitbildung notwendige Calcium wird nicht nur vom freien Kalk, sondern auch von der Schmelzphase bereitgestellt. Infolge dessen entsteht in der Schmelzphase bei hohen Temperaturen ein Calciummangel. Aufgrund der hohen Stabilität des Alits kann die Calciumarmut der Schmelze während der Abkühlung nicht oder nur teilweise ausgeglichen werden. Auch ein schnelles Abkühlen des Klinkers nach der Sinterung fördert das Einfrieren der calciumarmen Schmelze. Innerhalb der Zwischenphase verschiebt sich die Mineralbildung in Richtung der calciumärmeren Phase, dem Ferrit. Die Bildung des Aluminats wird dementsprechend unterdrückt. Das bei Calciummangel gebildete Ferrit weist stöchiometrisch bedingt ein höheres A/F-Verhältnis auf.

Aschereiche Brennstoffe, die über Haupt- oder Satellitenbrennerlanzen in den Drehofen gefördert werden, treffen in der Sinterzone auf teilweise ausgebildete Klinkergranalien, bestehend aus Alit, Belit und flüssiger Schmelze. Die Brennstoffasche weist in allen Fällen einen niedrigeren Kalkstandard auf als die Schmelzphase des Klinkers. Diffundieren die Ascherückstände in die Granalien, wird der Calciumgehalt der Schmelzphase lokal reduziert. Analog zum o. g. Mechanismus kann beim Abkühlen der Granalien der calciumarme Zustand eingefroren werden. Das Aluminat/Ferrit-Verhältnis verschiebt sich in Richtung Ferrit und das A/F-Verhältnis innerhalb des Ferrits nimmt zu.

Es muss betont werden, dass die Calciumverarmung der Schmelze auch bei Anwesenheit von Freikalk auftreten kann. Brennstoffaschen verteilen sich im Brenngut oft nicht homogen. Vielmehr reichern sich diese Aschen auf den Oberflächen bereits gebildeter Granalien an. Aufgrund des hohen Oberflächen/Volumen-Verhältnisses kleiner Klinkergranalien, wird der Ascheeinfluss besonders bei diesen Fraktionen deutlich. Während die Zentren großer Granalien häufig einen höheren Kalkstandard aufweisen, zeichnen sich kleine Granalien oder der Rand großer Granalien durch einen reduzierten Kalkstandard aus. Analog dazu entstehen im Klinker lokal hohe und niedrige Freikalkkonzentrationen. Besonders die aschereichen Bereiche kennzeichnet die o. g. Verschiebung in Richtung höherer Ferritgehalte sowie ein Anstieg des A/F-Verhältnisses innerhalb des Ferrits.

Der Zusammenhang zwischen Ascheeintrag und Zwischenphasenausbildung kann auch statistisch bestätigt werden. Exemplarisch wurden dazu die Produktionsdaten eines Zementwerkes über 17 Jahre ausgewertet. Mit steigender Sekundärbrennstoffrate nimmt der röntgenbeugungsanalytisch bestimmte Aluminatgehalt gegenüber dem Berechnungswert nach modifizierter Bogue-Berechnung ab. Umgekehrt nimmt der Ferritgehalt zu. Insbesondere calciumarme und aschereiche Brennstoffe verursachen eine Verschiebung der Zwischenphasenmineralogie in Richtung Ferrit. Die statistische Analyse wurde für konstante Freikalkgehalte durchgeführt. Der Temperatureinfluss wird durch diese Vorgehensweise ausgeblendet.

Es wird deutlich, dass mit steigendem Ascheeintrag die Summe aus Aluminat und Ferrit gegenüber den klassischen Berechnungswerten nach Bogue abnimmt - ein Hinweis auf einen steigenden röntgenamorphen Anteil. Aschepartikel können als eigenständige röntgenamorphe Klinkerbestandteile aus dem Ofen ausgetragen werden. Möglicherweise führen auch Fremdoxiddotierungen im Aluminat und Ferrit sowie hohe A/F-Verhältnisse des Ferrits zu einer verringerten Kristallinität.

Wird durch Brennstoffaschen der Aluminatgehalt der Zwischenphase kleiner und umgekehrt der Ferritgehalt größer, verringert sich die Klinkerreaktivität gegenüber Wasser. Zu frühen Zeiten wird weniger Ettringit bzw. Monophasen gebildet. Die Wasserbindung des Klinkers wird dadurch reduziert. Dieser Zusammenhang lässt sich auf entsprechende Zemente übertragen. Der höhere Wasserüberschuss reduziert die frühe Hydratationswärmeentwicklung und Frühfestigkeit entsprechender Zemente. Aufgrund der fehlenden Hydratationswärme aus der aluminatischen Teilreaktion wird auch die Eigenerwärmung des Mörtels oder Betons reduziert, was ebenfalls die Festigkeitsentwicklung verlangsamt. Der eingangs aufgestellten Hypothese lässt sich also zustimmen. Insbesondere der Eintrag calciumarmer und aschereicher Brennstoffe kann zu einer Verringerung der Zementfrühfestigkeiten führen.

Im Vergleich zum Aluminat stellt Ferrit die reaktionsträgere Phase dar. Findet wie oben beschrieben ein Anstieg des A/F-Verhältnisses im Ferrit statt, kann eine Steigerung der Reaktivität erwartet werden. Tatsächlich liefern die untersuchten technischen Klinkerproben aber keinen Hinweis auf eine signifikante Beteiligung der Ferrite an der frühen Hydratation. Offensichtlich verursachen Magnesium-, Silicium- und/ oder Titansubstitutionen eine Reduzierung der Ferritreaktivität.

Sowohl Brenntemperatur als auch Brennstoffaschen nehmen Einfluss auf die im Klinker vorliegende Alit- und Belitkonzentration. Das über Brennstoffe eingetragene Phosphor wird besonders im Belit konzentriert. Daneben lassen sich auch für Alit erhöhte Phosphorgehalte feststellen. Ob der Phosphorgehalt der Silicate Einfluss auf deren Reaktivität nimmt, soll an dieser Stelle nicht behandelt werden. Ebenso bleibt offen, ob der Einfluss der Brenntemperatur auf die Calciumkonzentration des Alits Einfluss auf dessen Reaktivität nimmt. Mit Ausnahme des Phosphors unterscheidet sich die Alit- und Belitzusammensetzung der untersuchten Klinker (auch werksübergreifend) kaum voneinander.

Im Vergleich zum deutschen Durchschnittszement können bei den untersuchten Klinkern K teilweise erhöhte Schwermetallgehalte festgestellt werden. Der Eintrag dieser Schwermetalle kann sowohl brennstoffseitig als auch rohstoffseitig erfolgen. Es wird davon ausgegangen, dass diese Schwermetalle beim Klinkerbrand mineralisierend wirken.

Literatur

- Achternbosch, M.; Bräutigam, K.-R.; Hartlieb, N.; Kupsch, C.; Richers, U.; Stemmermann, P.:** *Impact of the use of waste on trace element concentrations in cement and concrete.* Waste Management & Research. 2005. S. 328-337
- Andersen, M. D.; Jakobsen, H. J.; Skibsted, J.:** *A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy.* Cement and Concrete Research. 2006. S. 3-17
- Andrade, F.R.D.; Maringolo, V.; Kihara, Y.:** *Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker.* Cement and Concrete Research. 2003. S. 63-71
- Ahluwalla, S.C.; Goswami, R.K.; Kouznetsova, T.V.:** *Role of clinker liquid in promoting the clinkerisation and its impact on clinker morphology and microstructure.* Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement. Neu-Dehli. 1992
- Aldridge, L.P.:** *Accuracy and precision of phase analysis in Portland cement by Bogue, microscopic and X-ray diffraction methods.* Cement and Concrete Research. 1982. S. 381-398
- Baier, H.:** *Ersatzbrennstoffe für den Einsatz in Mitverbrennungsanlagen.* ZEMENT-KALK-GIPS. 3/2006. S. 78-84
- Baier, H.:** *Proven experiences with alternative fuels in cement kilns.* Proceedings of 13th International Conference on the Chemistry of Cement. 2011. Madrid
- Baier, H.; Menzel, K.:** *Utilization of alternative fuels in the cement clinker process.* Cement International. 01/2012. S. 52-59
- Barbarulo, R.; Sorrentino, F.; Sing, C.:** *Impact of ZnO on clinker composition and reactivity – coupling with MgO.* Proceedings of 12th International Conference on the Chemistry of Cement. Montreal. 2007
- Beixing, L.; Xiuji, F.:** *Quantum chemistry studies on the hydration activity of $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and doped $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.* Advances in Cement Research. Nr.3/1999. S. 103-109
- Bergstrom, T.B.; Hall, C.; Scrivener, K.L.:** *Interstitial material in oilwell cements: evidence from X-ray microanalysis.* Advances in Cement Research. 1991/92. 4, Nr.16. S. 141-147
- Bernhardt, M.; Neubauer, J.; Götz-Neunhoeffler, F.:** *Hydratationsverhalten von C_4AF in reduziertem Portlandzementssystemen.* GDCh: Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie. Dortmund. 2010. S. 208-213
- Bogue, R. H.; Lerch, W.:** *Hydration of Portland cement compounds.* Industrial and Engineering Chemistry. 1934. S. 837-847
- Böhm, M.:** *Hohe Sekundärbrennstoffraten und hohe Klinkerqualität – kein Widerspruch!.* Technisch Wissenschaftliche Zementtagung. VDZ. Düsseldorf. 09/2011
- Boikova, A.; Esayan, A.; Lazukin, V.:** *On the composition of cement minerals.* Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement. Paris. 1980
- Boikova, A.:** *Cement minerals of complicated composition.* Proceedings of the 8th International Conference on Cement Microscopy. Ft. Worth/ Texas. 1985. S. 1-6-11
- Boikova, A.I.:** *Chemical composition of raw materials as the main factor responsible for the composition, structure and properties of clinker phases.* Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement. Rio de Janeiro. 1986. S. 19-34
- Boikova, A.I.; Fomicheva, O.I.; Grishchenko, L.V.:** *Effect of SO_3 and MgO on phase relations and crystal chemical state of phases in belite-aluminoferrite clinkers.* Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement. Neu-Dehli. 1992

- Butt, Y.M.; Timashev, V.V.:** *The mechanism of clinker formation process and ways of modification of clinker structure.* Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement. Moskau. 1974. Principal paper 4
- Chatterjee, A. K.:** *Chemistry and engineering of the clinkerization process – Incremental advances and lack of breakthroughs.* Cement and Concrete Research. 2011. S. 624-641
- Chowdhury, S.; Mishra, M.; Suganya, O.:** *The incorporation of wood waste ash as a partial cement replacement material for making structural grade concrete: An overview.* Ain Shams Engineering Journal. 2015. S. 429-437
- Christensen, N.H.:** *Burnability of cement raw mixes at 1400°C II. The effect of the fineness.* Cement and Concrete Research. 1979. S. 285-294
- Christensen, A.N.; Fjellvåg, H.; Lehmann, M.S.:** *Time resolved powder diffraction investigations of reactions of solids with water.* Cement and Concrete Research. 1986. S. 871-874
- Colville, A.A.; Geller, S.:** *The crystal structure of Brownmillerite, Ca₂FeAlO₅.* Acta Crystallographica Section B. 1971. S. 2311-2315
- Cordes, W.; et al.:** *Einfluss von Sekundärbrennstoffen auf die Klinkereigenschaften.* Fachtagung Zementchemie. Düsseldorf. VDZ. 2011
- Costa, U.; Marchi, M.:** *Mineralogical composition of clinker by bogue and rietveld method: the effect of minor elements.* Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement. Durban. 2003
- De Keyser, W.L.; Tenoutasse, N.:** *The hydration of the ferrite phase of cements.* Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement. Moskau. 1974. Supplementary papers I-4
- Dilnesa, B.Z.; Wieland, E; Lothenbach, B; Dähn, R.; Scrivener, K.L.:** *Fe-containing phases in hydrated cements.* Cement and Concrete Research. 2014. S. 45-55
- Di Matteo, L.; Aufderheide D.:** *A systematic classification and modularization of handling systems for alternative fuels.* ZEMENT-KALK-GIPS. 5/2016. S. 50-55
- DIN-Fachbericht CEN/TR 196-4:** *Prüfverfahren für Zement - Teil 4: Quantitative Bestimmung der Bestandteile.* 2007
- Dreizler, I.E.; Strunge, J.; Knöfel, D.:** *Effect of alkalis and sulfur on the formation of clinker phases and the cement properties.* Proceedings of the 8th International Conference on Cement Microscopy. Ft. Worth/ Texas. 1985. S. 100-126
- Dunstetter, F.; de Noirfontaine, M.-N.; Courtial, M.:** *Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker. 1. Structural data: review and unified analysis.* Cement and Concrete Research. 2006. S. 39-53
- Ecker, Michael:** *Diadochenbeziehungen in Calciumaluminatferraten und deren Hydratationsprodukten.* Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften. Reihe B: Geologie, Paläontologie, Mineralogie. 1998.
- Ectors, D.; Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffler, F.:** *The hydration of synthetic Brownmillerite in presence of low Ca-sulfate content and calcite monitored by quantitative in-situ-XRD and heat flow calorimetry.* Cement and Concrete Research. 2013. S. 61-68
- Enders, M.; Haeseli, U.:** *Reactions of alkalis, chlorine and sulfur during clinker production.* Cement International. 3/2011. S. 38-53
- Engelsen, J.C.:** *Effect of mineralizers in cement production.* SINTEF Report. 2007
- Fehrenbach, H.; et al.:** *Ergebnisbericht zum Forschungsvorhaben "Ökologische Bilanzen in der Abfallwirtschaft" Fallbeispiel: Verwertung von Altreifen.* Inst. für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH. Auftraggeber Umweltbundesamt. 1997

- FGSV:** Merkblatt über die Verwendung von Kraftwerksnebenprodukten im Straßenbau. FGSV. 2009
- Frølich, L.; Wadsö, L.; Sandberg, P.:** *Using isothermal calorimetry to predict one day mortar strength.* Cement and Concrete Research. 2016. S. 108-113
- Fukada, K.; Inoue, S.; Yoshida, H.:** *Cationic substitution in tricalcium aluminate.* Cement and Concrete Research. 2003. S. 1771-1775
- Fukada, K.; Bessho, T.; Matsunaga, K.; Yoshida, H.:** *Chemical zoning of calcium aluminoferrite formed during melt crystallization in CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ pseudoquaternary system.* Cement and Concrete Research. 2004. S. 1535-1540
- Fundal, E.:** *The description of a new potassium-alumina phase in ordinary Portland cement.* Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement. Rio de Janeiro. 1986. S. 139-151
- Garrault-Gauffinet, S.; Nonat, A.:** *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation.* Journal of Crystal Growth. 1999. S. 565-574
- Gineys, N.; Aouad G.; Sorrentino, F.; Damidot, D.:** *Threshold limits for trace elements in Portland cement clinker.* Proceedings of the 13th International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid. 07/2011
- Gineys, N.; Aouad, G.; Sorrentino, F.; Damidot, D.:** *Incorporation of trace elements in Portland cement clinker: Thresholds limits for Cu, Ni, Sn or Zn.* Cement and Concrete Research. 11/2011. S. 1177-1184
- Girão, A. V.; Richardson, I. G.; Porteneuve, C. B.; Brydson, R. M. D.:** *Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement pastes hydrated at 55°C.* Cement and Concrete Research. 2007. S. 1571-1582
- Goes, C.:** *Über das Verhalten der Alkalien beim Zementbrennen.* Schriftenreihe der Zementindustrie. Heft 24. Verein Deutscher Zementwerke e. V. Düsseldorf. 1960
- Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.:** *Effects of raw meal substitution by sewage sludge on OPC clinker studied by Rietveld analysis.* Proceedings of the 10th International Conference on Cement Microscopy. Guadalajara/ Mexico. 1998. S. 130-138
- Gotti, E.; March, M.; Cost, U.:** *Influence of alkalis and sulphates on the mineralogical composition of clinker.* Proceedings of 12th International Conference on the Chemistry of Cement. 2007. Montreal
- Grimm, S.:** *Der quantitative Phasenumsatz technischer Klinker während der frühen Zementhydratation.* Masterarbeit. Technische Hochschule Nürnberg. 2017
- Guirado, F.; Galis, S.; Chinchón, S.:** *X-ray profile analysis of Ca₂Fe_{2-x}A_xO₅ solid solutions.* World Cement. 12/1996. S. 73-76
- Gutteridge, W.A.:** *On the dissolution of the interstitial phases in Portland cement.* Cement and Concrete Research. 1979. S. 319-324
- Hahn, K.S.; Glasser, F.P.:** *Crystallisation of the liquid phase developed during clinkering.* Cement and Concrete Research. 1980. S. 483-489
- Hall, C. Scrivener K.L.:** *Oilwell cement clinkers. X-ray microanalysis and phase composition.* Advanced Cement Based Materials. Vol. 7. 1998. S. 28-38
- Harrison, A.M.; Taylor, H.F.W.; Winter, N.B.:** *Electron-optical analyses of the phases in a Portland cement clinker, with some observations on the calculation of quantitative phase composition.* Cement and Concrete Research. 1985. S. 775-780
- Harrison, A.:** *Understanding the ferrite phase.* International Cement Review. 08/2017. S. 51-55

- Heilmann, T.:** *The influence of the fineness of cement raw mixes on their burnability.* Proceedings of 3rd International Symposium on the Chemistry of Cement. 1954. London. S. 711-749
- Herfort, D.; Soerensen, J.; Coulthard, E.:** *Mineralogy of sulfate rich clinker and the potential for internal sulfate attack.* World Cement. 05/1997. S. 77-85
- Hewlett, P. C. (Editor):** *Lea's Chemistry of Cement and Concrete.* Fourth edition. Elsevier. 1988
- Hoenig, V.; Sylla, H.M.:** *Technische Klinkerkühlung unter Berücksichtigung der Zementeigenschaften.* ZEMENT-KALK-GIPS. 6/1998. S. 318-333
- Hornain, H.:** *Analyse à la microsonde de la phase ferritique du clinker.* Revue des Matériaux. 05/1973. S. 4-13
- Ichikawa, M.; Komukai, Y.:** *Effect of burning conditions and minor components on the color of Portland cement clinker.* Cement and Concrete Research. 1992. S. 933-938
- ICSD:** Inorganic Crystal Structure Data Base. Fachinformationszentrum Karlsruhe
- Ifka, T.; Palou, M.; Baráček, J.; Šoukal, F.; Boháč, M.:** *Evaluation of P2O5 distribution inside the main clinker minerals by the application of EPMA method.* Cement and Concrete Research. 2014. S. 147-154
- Jansen, D.; Goetz-Neunhoeffler F.; Stabler, C.; Neubauer, J.:** *A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration.* Cement and Concrete Research. 2011. S. 602-608
- Johansen, V.; Hjorth, U.; Jakobsen, G.M.:** *An examination of clinkers with light coloured cores.* World Cement. 08/1993. S. 32-37
- Jupe, A.C.; Cockcroft, J.K.; Barnes, P.; Colston, S.L.; Sankar, G.; Hall, C.:** *The site occupancy of Mg in Brownmillerite structure and its effect on hydration properties: an X-ray/neutron diffraction and EXAFS study.* Journal of Applied Crystallography. 2001. S. 55-61
- Kakali, G.; Parissakis, G.; Bouras, D.:** *A study on the burnability and the phase formation of clinker containing Cu oxide.* Cement and Concrete Research. 1996. S. 1473-1478
- Kessler, W.; Müller, G.:** *Minor and trace element data of iron oxides from iron formations of the Iron Quadrangle, Minas Gerais, Brazil.* Mineralogy and Petrology. 12/1988. S. 245-250
- Kirchartz, B.:** *Reaktion und Abscheidung von Spurenelementen beim Brennen des Zementklinkers.* Schriftenreihe der Zementindustrie. Heft 56/1994. Betonverlag Düsseldorf
- Kirchner, G.:** *Thalliumkreisläufe und Thalliumemissionen beim Brennen von Zementklinker.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr. 3/1987. S. 134-144
- Klaska, R.; Baetzner, S.; Möller, H.; Paul, M.; Roppelt, T.:** *Auswirkungen von Sekundärbrennstoffen auf die Klinkermineralogie.* Cement International. 4/2003. S. 88-98
- Klauß, J.:** *Reduzierendes Brennen von Zementklinker im Drehofen, ein Weg zur Senkung der NOx-Emissionen.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.3/2000. S. 132-144
- Knöfel D.; Spohn, E.:** *Der quantitative Phasengehalt in Portlandzementklinkern.* ZEMENT-KALK-GIPS. 1969. S. 471-476
- Knöfel, D.:** *Beeinflussung einiger Eigenschaften des Portlandzementklinkers und des Portlandzementes durch ZnO und ZnS.* ZEMENT-KALK-GIPS. 1978. S. 157-161
- Knöfel, D.; Strunge, J. Bambauer, H.U.:** *Zum Einbau von Mangan in Tricalciumsilicat.* ZEMENT-KALK-GIPS. 1984. S. 651-655
- Kolovos, K.; Tsvivilis, S.; Kakali, G.:** *The effect of foreign ions on the reactivity of CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ system. Part II: Cations.* Cement and Concrete Research 2002; 32. S. 463-469

- Kolovos, K.G.; Barafaka, S.; Kakali, G.; Tsvivilis, S.:** *CuO and ZnO addition in the cement raw mix: effect on clinking process and cement hydration and properties.* Ceramics – Silikáty. 2005. S. 205-212
- Kolovos, K.G.; Tsvivilis, S.; Kakali, G.:** *SEM examination of clinkers containing foreign elements.* Cement & Concrete Composites. 02/2005. S. 163-170
- Kristmann, M.:** *Portland cement clinker mineralogical and chemical investigations. Part II electron microprobe analysis.* Cement and Concrete Research. 1978. S. 93-102
- Krüger, O.; Adam, C.:** *Monitoring von Klärschlammmonoverbrennungsaschen hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zur Ermittlung ihrer Rohstoffrückgewinnungspotentiale und zur Erstellung von Referenzmaterial für die Überwachungsanalytik.* Umweltbundesamt. 2014
- Larsen, M. B.:** *Alternative fuels in cement production - a new opportunity.* Cement International. 02/2008. S. 58-65
- Lau, L.L.; de Castro, L.F.A.; Dutra, F.; Cantarino, M.V.:** *Characterization and mass balance of trace elements in an iron ore sinter plant.* Journal of Materials Research and Technology. 2016. S. 144-151
- Lee, F.C.; Banda, H.M.; Glasser, F.P.:** *Substitution of Na, Fe and Si in tricalcium aluminate and the polymorphism of solid solution.* Cement and Concrete Research. 1982. S. 237-246
- Le Saoût, G.; Lothenbach, B.; Hori, A.; Higuchi, T.; Winnefeld, F.:** *Hydration of Portland cement with additions of calcium sulfoaluminates.* Cement and Concrete Research. 2013. S. 81-94
- Lieber, W.:** *Einfluß von Zinkoxid auf das Erstarren und Erhärten von Portlandzementen.* ZEMENT-KALK-GIPS. 1967. S. 91-95
- Locher, F.W.; Richartz, W.; Sprung S.; Sylla, H.-M.:** *Erstarren von Zement. Teil III: Einfluß der Klinkerherstellung.* ZEMENT-KALK-GIPS. 1982. Heft 12. S. 669-679
- Long, G.R.:** *The effect of burning environment on the microscopic characteristics of Portland cement.* Proceedings of the 4th International Conference on Cement Microscopy. Las Vegas. 1982. S. 128-140
- Lu, Z.; Tan, K.:** *Activity of β -C₂S under different sintering conditions.* Cement and Concrete Research. 1997. S. 989-993
- Ma, X.-W.; Chen, H.-X.; Wang, P.-M.:** *Effect of CuO on the formation of clinker minerals and hydration properties.* Cement and Concrete Research. 2010. S. 1681-1687
- Maki, I.:** *Nature of the prismatic dark interstitial material in Portland cement clinker.* Cement and Concrete Research. 1973. S. 295-313
- Maki, I.; Goto, K.:** *Factors influencing the phase constitution of alite in Portland cement clinker.* Cement and Concrete Research. 1982. S. 301-308
- Maki, I.; Kato, K.:** *Phase identification of alite in Portland cement clinker.* Cement and Concrete Research. 1982. S. 93-100
- Maki, I.; Fukada, K.; Seki, S.; Tanioka, T.:** *Impurity distribution during crystal growth of alite in Portland cement clinker.* Journal of the American Ceramic Society. 1991. S. 2082-2085
- Maki, I.; Tanioka, T.; Ito, S.; Maeda, K.; Fukada, K.:** *Texture and grindability of the dust component in Portland cement clinker.* Cement and Concrete Research. 1994. S. 497-502
- Maki, I.; Fukada, K.; Oba, E.; Yoshida, H.; Mitsumatsu, M.; Ito, S.:** *Anisotropic light absorption of the calcium aluminoferrite phase in Portland cement clinker.* Cement and Concrete Research. 1995. S. 863-869

- Malveiro, P.; Ramos, T.; Ferreira, L.P.; Waerenborgh, J.C.; Nunes, M.R.; Godinho, M.; Carvalho, M.D.:** *Magnesium doping on Brownmillerite $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$.* Journal of Solid State Chemistry. Vol. 180. 2007. S. 1863-1874
- Martauz, P.; Strigáč, J.:** *Clinkering evaluation of phosphate containing cement raw meal by application of the kinetic method.* Cement International. 01/2015. S. 60-69
- Martauz, P.; Strigáč, J.:** Reactivity changes of cement raw meal by meat-bone meal additions. Cement International 02/2016. S. 76-85
- Maultzsch, M.; Scholze, H.:** *Zur Bildung der ferritischen Klinkerphase aus der Schmelze.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr. 12/ 1973. S. 583-587
- McMurdie, H.F.; Insley, H.:** *Studies on the quaternary system $\text{CaO-MgO-2CaO.SiO}_2\text{-5CaO.3Al}_2\text{O}_3$.* Journal of Research of the National Bureau of Standards. Vol. 16. 1936. S. 467-474
- Miyazawa, K.; Tomita, K.:** *On the color of Portland cement.* Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Supplementary paper Part 1. Tokyo. 1968. S. 106-115
- Mohan, K.; Glasser, F. P.:** *The thermal decomposition of Ca_3SiO_5 at temperatures below 1250°C. Part 3. The influence of water and sulphate on the decomposition.* Cement and Concrete Research. 1977. S 379-384
- Möller, H.:** *Control of product quality during the use of secondary materials.* 6th International VDZ Congress. Düsseldorf. 2009
- Moeschner, G.; Lothenbach, B.; Winnefeld, F.; Ulrich, A. Figi, R.; Ketzschmar, R.:** *Solubility of Fe-ettringite and its solid solution with Al-ettringite.* Proceedings of 12th International Conference on the Chemistry of Cement. Montreal. 2007
- Mondal, P.; Jeffery, J.W.:** *The crystal structure of tricalcium aluminate $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.* Acta Crystallographica Section B. 1975. S. 689-697
- Morsli, K.; de la Torre, A.G.; Stöber, S.; Cuberos, A.J.M.; Zahir, M.; Aranda, M.A.G.:** *Quantitative phase analysis of laboratory-active belite clinkers by synchrotron powder diffraction.* Journal of the American Ceramic Society. 2007. S. 3205-3212
- Müller, R.; Neubauer, J.; Götz-Neunhoeffler, F.:** *Effects of phosphate-rich raw materials on the crystallographic and hydraulic properties of dicalcium silicate.* Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement. Durban. 2003
- Murat, M.; Sorrentino, F.:** *Effect of large intakes of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on mineralogical composition of the clinker.* Cement and Concrete Research. 1996.S. 377-385
- Nakano, T.; Ichitsubo, K.; Kurokawa, D.; Ichikawa, M.:** *The effect of cooling rate on the fluidity of mortar made from kiln clinker.* Cement and Concrete Research. 2008. S. 643-648
- Naredi, R.:** *Einsatz fester Brennstoffe bei Zusatzfeuerung von Zementdrehöfen.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.4 /1983. S. 185-189
- Negro, A.; Stafferi, L.:** *Über die Hydratation der Calcium-Ferrite und Calciumaluminat-Ferrite.* ZEMENT-KALK-GIPS. 1979. S. 83-88
- Netzsch:** *Applikationsbericht: Reifengummimischung – Zersetzung.* www.netzsch-thermal-analysis.com/de/materialien-applikationen/polymere/reifengummimischung-zersetzung/. 21.03.3017
- Neubauer, J.; Sieber, R.; Kuzel, H.-J. Ecker, M.:** *Investigations on introducing Si and Mg into Brownmillerite – a Rietveld refinement.* Cement and Concrete Research. 1996. S. 77-82
- Neubauer, J.; Goetz-Neunhoeffler, F.; Lindner, I.:** *Investigation of hydration behavior of ferrite phase $\text{C}_6\text{AxF}_{3-x}$ with different Al^{3+} -content in mixes with C_3A and gypsum using a revised highly efficient isothermal calorimeter.* Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement. Durban. 2003

- Nicoleau, L.; Schreiner, E.; Nonat, A.:** *Ion-specific effects influencing the dissolution of tricalcium silicate.* Cement and Concrete Research. 2014. S. 118-138
- Niculae, G.:** *Investigations on heavy metals during waste co-incineration.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.11 /2008. S. 60-67
- NRW:** *Leitfaden zur energetischen Verwertung von Abfällen in Zement-, Kalk- und Kraftwerken in Nordrhein-Westfalen.* 2. Auflage. Ministerium für Umwelt Naturschutz und Verbraucherschutz. 2005
- Oerter, M.:** *Hochwertigkeit des Abfalleinsatzes.* VDZ-Jahrestagung Zement. Düsseldorf. 2016
- Odler, I.; Abdul-Maula, S.:** *Einfluß von Mineralisatoren auf das Brennen des Portlandzementklinkers. Teil 1: Kinetik des Prozesses.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.3/1980. S. 132-136
- Odler, I.; Abdul-Maula, S.:** *Über die mineralogische und oxidische Zusammensetzung industrieller Portlandzementklinker.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.9/1981. S. 445-449
- Odler, I.; Schmidt, O.:** *Structure and properties of Portland cement clinker doped with zinc oxide.* Journal of American Ceramic Society. 06/2006. S. 13-16
- Ono, M.; Nagashima, M.:** *Effect of cooling conditions of clinker on strength of cement.* Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement. Moskau. 1974. Supplementary papers I-4
- Ono, Y.:** *Microscopical observation of clinker, for estimation of burning condition, grindability and hydraulic activity.* Proceedings of the 3rd International Conference on cement microscopy. Houston/ Texas. 1981. S. 198-210
- Osokin, A.; Potova, E.:** *Influence of liquation on clinker formation.* Proceedings of the 11th International Congress on the Chemistry of Cement. Durban. 2003
- Perez, J. P.; Sorrentino, D.:** *Influence of aluminate hydrate and iron hydroxide precipitation on early-age C3S hydration kinetics.* Proceedings of 12th International Conference on the Chemistry of Cement. Montreal. 2007
- Philipp, O.; Voigt, H. Wächtler, H. J.:** *Einfluß der Brennstoffarten auf die Ausbildung der Klinkerphasen.* TIZ-Fachberichte. Vol. 107. No. 11. 1983
- Plank, J.; Wistuba, S.; Stephan, D.:** *Portlandzementklinker mit definiertem Gehalt an kubischem und orthorhombischem Aluminat.* ZEMENT-KALK-GIPS. 2006, S. 70-80
- Pollitt, W.W.; Brown, A.W.:** *The distribution of alkalis in Portland cement clinker.* Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Supplementary paper Part 1. Tokyo. 1968. S. 322-333
- Pöllmann, H.; Stöber, S.:** *Hydration characteristics and new hydrates using organic additives (carboxylates and sulfonates).* Proceedings of 10th International Conference on the Chemistry of Cement. Göteborg. 1997. 3iii032
- Pöllmann, H.:** *Composition of cement phases.* Structure and Performance of Cements (Ed: Barnes P.; Bensted, J.). 2002
- Pourchet, S.; Regnaud, L.; Perez, J.P.; Nonat, A.:** *Early C3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate.* Cement and Concrete Research. 2009. S. 989-996
- Puertas, F.; Blanco Varela, M.T.; Dominguez, R.:** *Hydration of $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$ in the presence of gypsum. A comparative study with the hydration of $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.* Cement and Concrete Research. 1993. S. 20-32
- Quennoz, A.; Scrivener, K.L.:** *Interactions between alite and C₃A-gypsum hydration in model cements.* Cement and Concrete Research. 2013. S. 46-54

- Raab, B.; Pöllmann, H.:** *Synthese und Hydratation hochreaktiver Brownmillerite*. GDCh: Jahrestagung der Fachgruppe Bauchemie. Dortmund. 2010. S. 214-221
- Raab, B.; Pöllmann, H.:** *Synthesis and hydration of high reactive Brownmillerites $Ca_2(Fe_{2-x}A_x)O_5$* . 10th International Congress for Applied Mineralogy. 2011. Trondheim. S. 559-566
- Ren, X.; Zhang, W.; Ye, J.:** *Influence of alkalis oxides doping on structure and reactivities of tricalcium silicate*. Proceedings of 14th International Conference on the Chemistry of Cement. 2015. Peking
- Richartz, W.:** *Einfluß des K₂O-Gehalts und des Sulfatisierungsgrads auf Erstarren und Erhärten des Zements*. ZEMENT-KALK-GIPS. 12/1986. S. 678-687
- Rose, J.; Bernard, A.; El Mrabet, S.; Maison, A.; Moulin, I.; Briois, V.; Olivi, L.; Bottero, J.-Y.:** *Evolution of iron speciation during hydration of C4AF*. Waste Management. 2006. S. 720-724
- Saada, Y.; Seidel, G.:** *Wirkung sulfatischer Phasen in Abhängigkeit vom Alkaligehalt und Sulfatisierungsgrad in Portlandzementklinkern und daraus hergestellten Zementen. Teil II: Einfluß des SO₃-Gehaltes bei variablem Sulfatisierungsgrad und bei Veränderung von Silikatmodul, Tonerdemodul und Kalkstandard*. Silikatechnik. 1990. S. 174-176
- Sakai, E.; Kang, J.K.; Daimon, M.:** *Influence of superplasticizers on the very early hydration of $Ca_3Al_2O_6$ in the presence of gypsum, $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ and CaO*. Cement Science and Concrete Technology. No. 56. 2002. S. 36-41
- Sandberg, P.; Zacharias, M.; Brown, D.:** *Calorimetry for cement*. International Cement Review. 2015. S. 76-78
- Scheuer, A.:** *Beurteilung der Betriebsweise von Klinkerkühlern und ihr Einfluß auf die Klinkereigenschaften*. ZEMENT-KALK-GIPS. 1988. S. 113-117
- Schmidthals, H.:** *Luftvergasung von Altreifen zur integrierten stofflichen Nutzung im Klinkerprozeß*. Dissertation. 2001. Ruhr-Universität Bochum
- Schmitt-Henco, C.:** *Einfluss der Zusammensetzung des Klinkers auf Erstarren und Anfangsfestigkeit von Zement*. ZEMENT-KALK-GIPS. 1973. S. 63-66
- Scrivener, K.; Pratt, P.L.:** *Microstructural studies of the hydration of C3A and C4AF indepently and in cement paste*. Proceedings of the British Ceramic Society. 1984. S. 207-219
- Scrivener, K.L.; Taylor, H.F.W.:** *Clinker nodules with light-coloured centres*. ZEMENT-KALK-GIPS. 01/1995. S. 34-39
- Shirasaka, T.; Hanehara, S.; Uchikawa, H.:** *Influence of six minor and trace elements in raw material on the composition and structure of clinker*. World Cement. 03/1996. S.103-115
- Sieber, R.; Pöllmann, H.; Brunner, P.:** *Investigations on clinker, microstructure, hydration characteristics and quality coming from varying burning conditions in the kiln using waste fuels*. Proceedings of the 18th International Conference on Cement Microscopy. Houston/Texas. 1996. S. 284-303
- Singh, N.; Turner, A.:** *Trace metals in antifouling paint particles and their heterogeneous contamination of costal sediments*. Marine Pollution Bulletin. 2009. S. 559-564
- Skalny, J.; Klemm, W.A.:** *Selective dissolution of clinker minerals and its application*. Marin Marietta Laboratories Technical Report 77. S. 1-30. 1977
- Skibsted, J.; Sevelsted, T.; Poulsen, S. L.; Tran, T. T.:** *Studies on guest-ion incorporation in Portland cement – Part 1*. ZEMENT-KALK-GIPS. 4/2013. S. 66-73
- Skibsted, J.; Sevelsted, T.; Poulsen, S. L.; Tran, T. T.:** *Studies on guest-ion incorporation in Portland cement – Part 2*. ZEMENT-KALK-GIPS. 6/2013. S. 46-52

- Smith, D. K.:** *Crystallographic changes with the substitution of aluminium for iron in dicalcium ferrite.* Acta Crystallographica. 1962. S. 1146-1152
- Snellings, R.; Bazzoni, A.; Scrivener, K.:** *The existence of amorphous phase in Portland cements: physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis.* Cement and Concrete Research. 2014. S. 139-146
- Sprung, S.:** *Technologische Probleme beim Brennen des Zementklinkers, Ursache und Lösung.* Schriftenreihe der Zementindustrie. Heft 43. Beton-Verlag. Düsseldorf. 1982
- Stark, J.; Müller, A.:** *Zur Rolle von Na₂O in Belit-Klinkern.* Silikattechnik. Nr.5/1989. S.153-157
- Sprung, S.; Rechenberg, W.:** *Schwermetallgehalte im Klinker und im Zement.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.5/1994. S. 258-263
- Stark, J.; Wicht, B.:** *Zement und Kalk – Der Baustoff als Werkstoff.* Hrsg: F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar. Birkhäuser. 2000
- Stephan, D.; Mallmann, R.; Knöfel, D.; Härdtl, R.:** *High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker. Part I. Influence on burning process and formation of phases.* Cement and Concrete Research. 12/1999. S. 1949-1957
- Stephan, D.; Mallmann, R.; Knöfel, D.; Härdtl, R.:** *High intakes of Cr, Ni and Zn in clinker. Part II. Influence on the hydration properties.* Cement and Concrete Research. 12/1999. S. 1959-1967
- Stephan, D.; Knöfel, D.; Härdtl, R.:** *Influence of heavy metals on the properties of cement and concrete – binding mechanisms and fixation.* Proceedings of 11th International Conference on the Chemistry of Cement. Durban. 2003
- Stephan, D.; Wistuba, S.:** *Einfluss des Fremdioneneinbaus auf Struktur, Reaktivität und Hydratationsprodukte von Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat.* Cement International. 4/2005. S. 106-117
- Stephan, D.; Wistuba, S.:** *Crystal structure refinement and hydration behavior of doped tricalcium aluminate.* Cement and Concrete Research. 2006. S. 2011-202
- Stephan, D.; Plank, J.:** *Influence of foreign oxides on lattice parameters and reactivity of pure clinker phases of opc.* Proceedings of 12th International Conference on the Chemistry of Cement. Montreal. 2007
- Stöber, S.:** *Kristallchemische Untersuchungen der sauerstoffuntersättigten Manganperowskite in Mangantonerdezementen.* Habilitation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 2011
- Stöber, S.; Prokhnenko, O.; Schorr, S.; Döring, T.; Pöllmann, H.:** *Synthesis and crystal chemistry of manganese containing perovskites: phases with Brownmillerite structures.* Calcium Aluminates: Proceedings of the International Conference. 2014. Avignon, S. 197-205
- Stöber, S.; Pöllmann, H.; Redhammer, G.; Schorr, S.:** *Synthesis and crystal chemistry of manganese containing perovskites: phases with perovskite structures.* Calcium Aluminates: Proceedings of the International Conference. 2014. Avignon, S. 109-119
- Struble, L.:** *The effect of water on maleic acid and salicylic acid extractions.* Cement and Concrete Research. 1985. S. 631-636
- Strunge, J.; Knöfel, D.; Dreizler, I.:** *Einfluß der Alkalien und des Schwefels auf die Zementeigenschaften. Teil II: Einfluß der Alkalien und des Sulfates unter Berücksichtigung des Silicatmoduls auf die Zementeigenschaften.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr. 8/ 1985. S. 441-450
- Stutzmann, P. E.:** *Guide for X-ray powder diffraction analysis of Portland cement and clinker.* NISTIR 5755. National Inst. for Standards and Technology. 1996
- Swayze, M.A.:** *A report on studies of – Part II. The Quaternary system CaO-C₅A₃-C₂F-C₂S.* American Journal of Science. 02/1946. S. 65-94

- Sylla, H.-M.:** *Einfluß der Klinkerkühlung auf Erstarren und Festigkeit von Zement.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.9/ 1975. S.357-362
- Sylla, H.-M.:** *Einfluß reduzierenden Brennens auf die Eigenschaften des Zementklinkers.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.12/ 1981. S.618-630
- Takashima, S.:** *Systematic dissolution of calcium silicate in commercial Portland cement by organic acid solution.* Review of the 12th General Meeting, Cement Association of Japan. S. 12–13.
- Taylor, H.F.W.:** *Cement Chemistry. 2nd Edition.* Published by Thomas Telford Services Ltd. London. 1997
- TB P-2015/0116-1:** Technischer Bericht. *Ringversuch zur Charakterisierung eines CEM I 42,5 R (VDZ100).* 2015
- Timashev, V.V.:** *The kinetics of clinker formation. The structure and composition of clinker and its phases.* Proceedings of the 6th International Congress on the Chemistry of Cement. Moskau. 1974. I-3
- Toropov, N. A.:** *Cation and anion replacements in the structure of tricalcium silicate.* Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Tokyo. 1962. No. I-36
- Touzo, B.; Andreani, P. A.:** *Mineral composition and hydration of a C₁₂A₇ rich binder.* Calcium Aluminates: Proceedings of the International Conference. 2014. Avignon, S. 33-41
- Tran, T.T.; Herfort D.; Jakobsen, J.; Skibsted, J.:** *Site preferences of F, Al³⁺ and Fe³⁺ guest ions in the calcium silicate phase of Portland cement from solid-state NMR spectroscopy.* Proceedings of 13th International Conference on the Chemistry of Cement. Madrid. 2011
- Tsakalakis, K. G.:** *Einsatz von Altreifen in der Zementindustrie der EU - eine Betrachtung aus ökonomischer und Umweltsicht.* ZEMENT-KALK-GIPS-International. 2007
- Turnell, V.J.:** *Brennstoffwechsel bei Zementdrehöfen – Grundlagen und technische Möglichkeiten. Teil 1: Grundlagen.* ZEMENT-KALK-GIPS. Nr.4/2001. S. 174-179
- Uchikawa, H.; Ogawa, K.; Uchida, S.:** *Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste.* Cement and Concrete Research. 1985. S. 561-572
- Vargas Muñoz, M.; González García, F.; González Rodríguez, M.; González Vilchez, M.C.:** *Influence of the mineralogical composition, specific surface area and strains – crystallite size of alite on the compressive mechanical strength of Portland mortars. I. Clinkers of low tricalcium aluminate contents.* Cement and Concrete Research. 1994. S. 776-790
- vom Berg, W.; et al.:** **Handbuch Flugasche im Beton.** Verlag Bau + Technik. 2004
- VDS:** *Einsatz von Ersatzbrennstoffen in kohlebefeuerten Kraftwerken. Merkblatt zur Schadenverhütung.* Hrsg. Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e. V. (GDV). 2005
- VDZ-Spur (2001):** *Spurenelemente in deutschen Normzementen 2001.* Verein Deutscher Zementwerke e. V.
- VDZ-Tierm (2001):** *Bewertung des Einsatzes von Tiermehlen und Tierfetten in Drehofenanlagen der Zementindustrie.* Verein Deutscher Zementwerke. 2001
- VDZ-Mon (2013):** *Monitoring-Abschlussbericht 1990-2012. Verminderung der CO₂-Emissionen*
- VDZ (2018):** *Tätigkeitsbericht.* (entsprechend der angegebenen Jahreszahl)
- VDZ:** Zahlen und Daten. 2002-2018
- Wadsö, L.; Arndt, M.:** *An international round robin test on isothermal (conduction) calorimetry for measurement of three-day heat of hydration of cement.* Cement and Concrete Research 79 (2016). S. 316-322

- Wedepohl, K.H.:** *Handbook of geochemistry*. 1978. Springer
- Weislehner, G.:** *Verbrennung von Altreifen bei Rohrbach-Zement in Dotternhausen*. ZEMENT-KALK-GIPS. 1983. S 454-457
- Woermann, E.:** *Decomposition of alite in technical Portland cement clinker*. Proceedings of the 4th International Symposium on the Chemistry of Cement. Washington D.C. 1960. S. 119-129
- Woermann, E.; Hahn, T.; Eysel, W.:** *Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat*. 1. Bericht. ZEMENT-KALK-GIPS. 1963. S. 370-375
- Yamaguchi, G.; Takagi, S.:** *Analysis of Portland cement clinker*. Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement. Principal paper I-3. Tokio. 1968. S. 181-217
- Yanwei, Z.; Nanru, Y.:** *A comparative study of the ferritphase in high-iron cements with the pure C₂AxF_{1-x} by mössbauer spectroscopy*. Cement and Concrete Research. 1991. S. 31-37
- Zhou, Z.; Wang, C.; Chen, X.; Liu, C.:** *Effects of MgO on the formation kinetics of Portland cement clinker*. Proceedings of 13th International Conference on the Chemistry of Cement. Madrid. 2011

EDX-Analysen Zwischenphase Laborklinker A *Anhang*

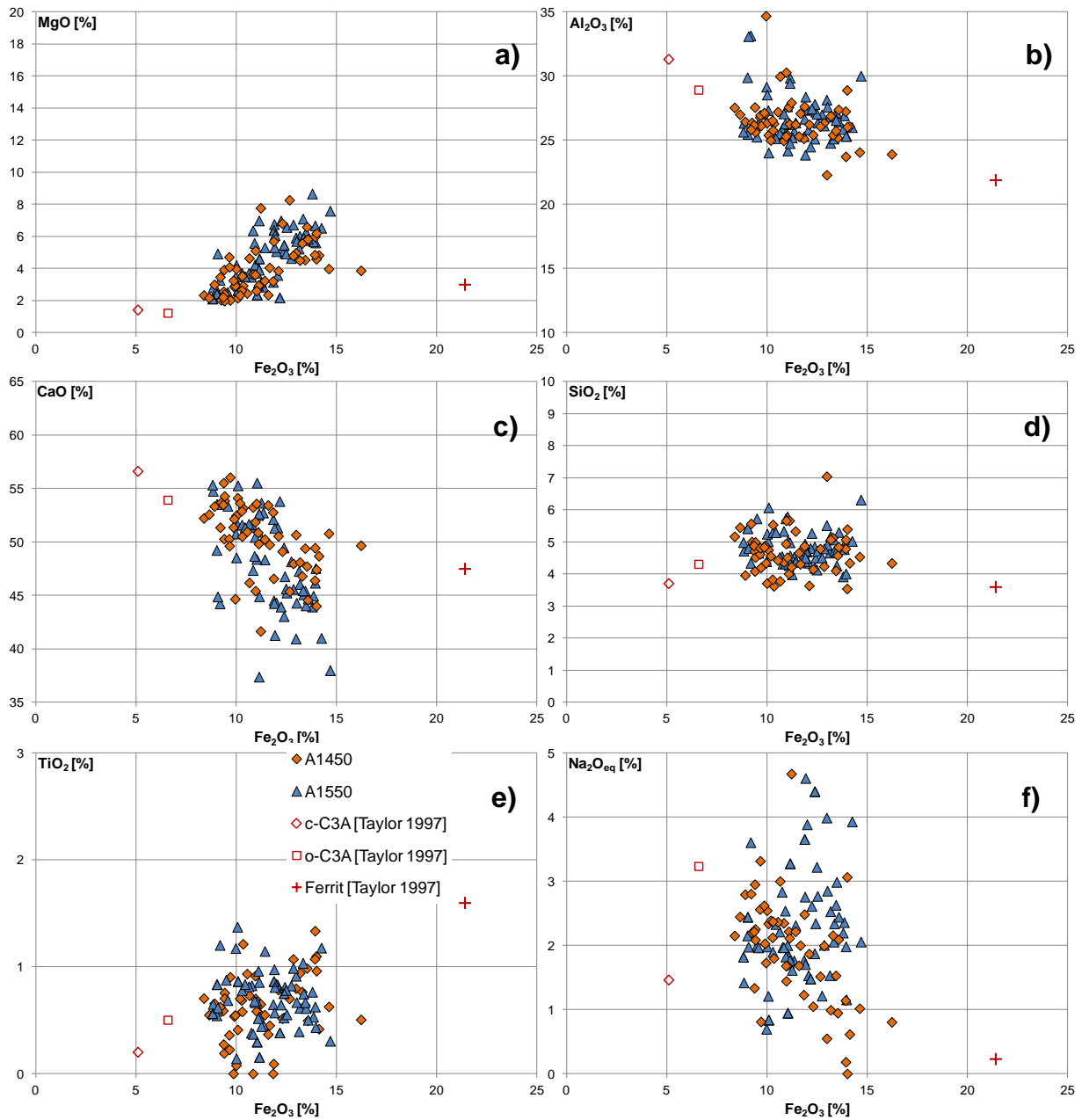


Abbildung 51: EDX-Analysen der Zwischenphase der Laborklinker A1450 und A1550 im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997

EDX-Analysen Zwischenphase Laborklinker E *Anhang*

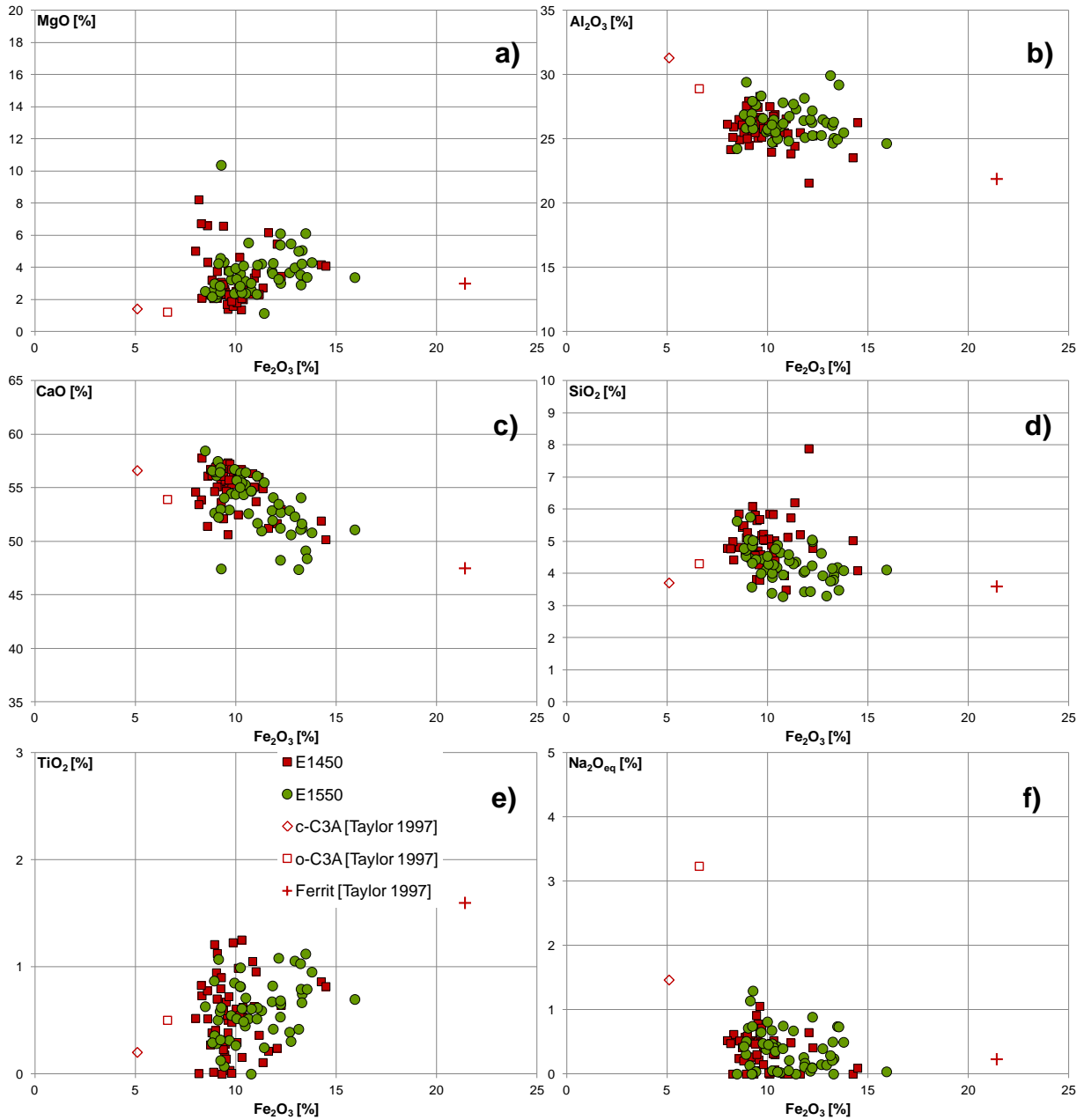


Abbildung 52: EDX-Analysen der Zwischenphase der Laborklinker E1450 und E1550 im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997

Tabelle 48: Mittels EDX bestimmte Alitzusammensetzung der fraktionierten Klinker K im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997; sowie gemittelte Alitkristallitgröße

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Größe in µm	
		[%]											
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		25,2	1,0	0,7	71,6	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0		
K1_2-8mm_Mitte	M	11	24,7	1,2	0,6	71,1	1,1	0,1	0,1	0,3	0,7	0,1	32,4
	S		0,5	0,3	0,2	0,5	0,1	0,0	0,2	0,1	0,3	0,1	
K1_2-8mm_Rand	M	12	24,8	1,2	0,6	71,4	1,1	0,1	0,0	0,2	0,5	0,2	30,5
	S		0,3	0,3	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	
K1_>22mm_Mitte	M	21	24,7	1,2	0,6	71,4	1,1	0,1	0,1	0,3	0,4	0,1	31,8
	S		0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	
K1_>22mm_Rand	M	12	24,5	1,2	0,6	71,7	1,1	0,1	0,0	0,3	0,4	0,2	25,4
	S		0,4	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,1	
K2_2-8mm_Mitte	M	14	24,9	1,1	0,6	71,5	1,0	0,1	0,0	0,2	0,5	0,1	30,3
	S		0,5	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,1	
K2_2-8mm_Rand	M	15	24,5	1,1	0,6	71,8	1,1	0,1	0,0	0,2	0,6	0,1	31,0
	S		0,3	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,0	
K2_>22mm_Mitte	M	18	24,6	1,0	0,6	71,7	0,9	0,1	0,1	0,1	0,7	0,1	41,3
	S		0,5	0,2	0,1	0,9	0,1	0,4	0,2	0,1	0,4	0,1	
K2_>22mm_Rand	M	12	24,5	1,0	0,6	71,7	0,9	0,1	0,0	0,2	0,8	0,1	42,6
	S		0,2	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	
K3_2-8mm_Mitte	M	15	25,7	1,2	0,5	70,3	1,3	0,1	0,0	0,3	0,5	0,1	31,8
	S		0,4	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	
K3_2-8mm_Rand	M	18	25,4	1,2	0,5	70,6	1,2	0,1	0,0	0,3	0,5	0,1	34,9
	S		0,8	0,2	0,1	1,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	
K3_>22mm_Mitte	M	18	24,9	1,2	0,6	71,3	1,1	0,1	0,0	0,3	0,4	0,1	33,7
	S		0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	
K3_>22mm_Rand	M	12	24,9	1,1	0,6	71,4	1,1	0,1	0,0	0,2	0,6	0,1	46,4
	S		0,4	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,0	
K4_2-8mm_Mitte	M	15	24,4	1,2	0,7	71,4	1,2	0,1	0,0	0,2	0,6	0,2	29,7
	S		0,3	0,3	0,1	0,5	0,2	0,1	0,0	0,1	0,3	0,1	
K4_2-8mm_Rand	M	15	24,5	1,2	0,7	71,3	1,2	0,1	0,0	0,2	0,6	0,2	28,2
	S		0,4	0,3	0,2	0,7	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,1	
K4_>22mm_Mitte	M	15	24,7	1,2	0,6	71,3	1,2	0,1	0,0	0,2	0,5	0,2	28,3
	S		0,4	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	
K4_>22mm_Rand	M	12	24,7	1,1	0,7	71,3	1,2	0,1	0,0	0,2	0,5	0,2	29,8
	S		0,3	0,3	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	
K5_2-8mm_Mitte	M	14	26,4	1,3	0,6	69,2	1,3	0,1	0,0	0,3	0,7	0,1	40,2
	S		0,9	0,2	0,2	1,2	0,2	0,1	0,0	0,2	0,4	0,1	
K5_2-8mm_Rand	M	15	26,1	1,1	0,5	69,8	1,2	0,1	0,0	0,3	0,9	0,1	37,7
	S		0,8	0,3	0,1	1,2	0,2	0,1	0,0	0,2	0,6	0,0	
K5_>22mm_Mitte	M	17	24,8	1,0	0,5	71,3	1,1	0,1	0,0	0,2	0,8	0,1	38,4
	S		0,5	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1	
K5_>22mm_Rand	M	12	25,0	1,1	0,6	71,2	1,0	0,1	0,0	0,2	0,6	0,1	34,8
	S		0,7	0,2	0,1	0,7	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,0	
K6_2-8mm_Mitte	M	15	26,8	1,4	0,7	68,5	1,4	0,1	0,0	0,3	0,6	0,2	29,5
	S		1,1	0,2	0,2	1,5	0,2	0,1	0,0	0,2	0,3	0,1	
K6_2-8mm_Rand	M	15	26,1	1,2	0,7	69,5	1,3	0,1	0,0	0,3	0,6	0,2	30,2
	S		0,7	0,1	0,1	0,9	0,1	0,1	0,0	0,1	0,3	0,1	
K6_>22mm_Mitte	M	17	25,6	1,2	0,7	70,4	1,2	0,1	0,0	0,2	0,4	0,1	30,1
	S		0,5	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	
K6_>22mm_Rand	M	12	25,1	1,2	0,8	71,0	1,2	0,0	0,0	0,2	0,3	0,2	30,1
	S		0,3	0,2	0,1	0,5	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	
K7_Mitte	M	15	24,8	1,1	0,6	71,8	0,9	0,0	0,1	0,3	0,3	0,1	33,9
	S		0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,1	
K7_Rand	M	15	24,8	1,1	0,6	71,8	0,9	0,0	0,0	0,2	0,4	0,1	38,2
	S		0,3	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

EDX-Analysen des Alits – B- und S-Proben Anhang

Tabelle 49: Mittels EDX bestimmte Alitzusammensetzung der fraktionierten Klinker B im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997; sowie gemittelte Alitkristallitgröße

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Größe in µm
		[%]										
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		25,2	1,0	0,7	71,6	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	
B1_2-8mm_Mitte	M	24,8	1,1	0,8	70,9	1,6	0,1	0,0	0,2	0,4	0,2	28,7
	S	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	
B1_2-8mm_Rand	M	24,8	1,0	0,7	71,3	1,5	0,1	0,0	0,2	0,4	0,1	26,2
	S	0,2	0,2	0,1	0,4	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,0	
B1_>22mm_Mitte	M	24,8	1,0	0,5	71,1	1,8	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	31,1
	S	0,3	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,0	
B1_>22mm_Rand	M	24,8	0,9	0,6	71,5	1,6	0,1	0,0	0,1	0,3	0,1	30,7
	S	0,1	0,2	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	
B2_2-8mm_Mitte	M	24,6	1,2	0,8	71,0	1,5	0,1	0,0	0,2	0,4	0,2	22,3
	S	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	
B2_2-8mm_Rand	M	24,6	1,1	0,6	71,5	1,4	0,1	0,0	0,1	0,5	0,2	23,7
	S	0,3	0,2	0,2	0,5	0,2	0,1	0,0	0,1	0,3	0,1	
B2_>22mm_Mitte	M	24,6	1,3	0,8	70,7	1,6	0,1	0,0	0,3	0,4	0,2	28,5
	S	0,3	0,3	0,1	0,2	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,1	
B2_>22mm_Rand	M	24,7	1,1	0,8	70,8	1,5	0,1	0,0	0,2	0,5	0,2	23,6
	S	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	
B3_2-8mm_Mitte	M	24,9	1,3	0,8	70,5	1,4	0,1	0,0	0,3	0,5	0,2	25,2
	S	0,3	0,3	0,3	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	
B3_2-8mm_Rand	M	24,9	1,2	0,8	70,7	1,4	0,1	0,0	0,2	0,6	0,1	26,7
	S	0,4	0,3	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	
B3_>22mm_Mitte	M	24,9	1,1	0,7	70,8	1,7	0,0	0,0	0,2	0,3	0,2	32,2
	S	0,2	0,1	0,2	0,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	
B3_>22mm_Rand	M	24,8	1,1	1,0	70,7	1,6	0,1	0,0	0,2	0,4	0,2	32,5
	S	0,3	0,3	0,4	0,7	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1	

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Tabelle 50: Mittels EDX bestimmte Alitzusammensetzung der (fraktionierten) Klinker S im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		25,2	1,0	0,7	71,6	1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0
S1_Mitte	M	25,0	1,0	0,5	71,1	1,7	0,1	0,0	0,2	0,2	0,2
	S	0,3	0,3	0,2	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
S1_Rand	M	25,0	0,9	0,5	71,4	1,7	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
	S	0,4	0,3	0,2	0,7	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1
S2_Mitte	M	25,0	0,9	0,5	71,4	1,7	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
	S	0,5	0,2	0,2	0,7	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,1
S2_Rand	M	24,9	0,9	0,5	71,2	1,8	0,1	0,0	0,2	0,2	0,1
	S	0,4	0,3	0,2	0,7	0,2	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1
S3_Mitte	M	25,0	0,9	0,5	71,2	1,7	0,1	0,0	0,2	0,2	0,1
	S	0,7	0,2	0,2	0,7	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1
S3_Rand	M	24,8	0,9	0,5	71,5	1,7	0,1	0,0	0,2	0,2	0,2
	S	0,3	0,2	0,2	0,6	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Tabelle 51: Mittels EDX bestimmte Belitzusammensetzung der fraktionierten Klinker K im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997; sowie gemittelte Belitkristallgröße

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Größe in µm
		[%]										
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		31,5	2,1	0,9	63,5	0,5	0,2	0,9	0,1	0,1	0,2	
K1_2-8mm_Mitte	M	28,9	2,4	1,2	61,3	0,7	0,2	1,5	0,6	2,9	0,3	12,2
	S	1,0	1,0	0,5	0,7	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2	0,0	
K1_2-8mm_Rand	M	29,4	2,0	1,0	61,9	0,6	0,2	1,2	0,6	2,9	0,3	13,0
	S	0,8	0,6	0,4	0,7	0,1	0,1	0,3	0,1	0,4	0,1	
K1_>22mm_Mitte	M	30,5	1,5	0,6	61,7	0,5	0,2	2,0	0,5	2,0	0,3	7,8
	S											
K1_>22mm_Rand	M	kein Beleit detektiert										
	S											
K2_2-8mm_Mitte	M	30,3	1,8	0,8	61,7	0,5	0,2	1,3	0,5	2,6	0,3	8,9
	S	0,8	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	0,2	0,1	0,6	0,1	
K2_2-8mm_Rand	M	29,9	1,5	0,7	62,4	0,4	0,2	1,0	0,5	3,1	0,2	14,7
	S	0,7	0,3	0,1	0,4	0,1	0,1	0,4	0,1	0,5	0,1	
K2_>22mm_Mitte	M	31,1	1,6	0,6	62,5	0,5	0,2	2,0	0,4	0,9	0,2	5,9
	S	0,5	0,2	0,1	0,6	0,0	0,1	0,6	0,2	0,3	0,1	
K2_>22mm_Rand	M	30,9	1,4	0,8	62,9	0,5	0,3	1,0	0,4	1,5	0,3	6,1
	S	0,7	0,1	0,1	0,9	0,1	0,1	0,4	0,1	0,9	0,1	
K3_2-8mm_Mitte	M	32,6	1,9	0,6	61,3	0,7	0,3	1,1	0,5	0,8	0,3	5,4
	S	0,8	0,4	0,2	1,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	
K3_2-8mm_Rand	M	31,7	1,9	0,8	61,8	0,8	0,3	0,9	0,5	1,1	0,3	4,2
	S	1,9	0,3	0,3	1,5	0,3	0,1	0,2	0,1	0,9	0,1	
K3_>22mm_Mitte	M	31,1	1,8	0,5	63,0	0,6	0,3	1,6	0,3	0,5	0,3	4,9
	S	1,5	0,7	0,2	0,9	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	
K3_>22mm_Rand	M	31,3	1,6	0,8	63,1	0,6	0,2	0,9	0,4	0,8	0,3	5,8
	S	0,9	0,2	0,1	0,6	0,1	0,1	0,2	0,1	0,7	0,1	
K4_2-8mm_Mitte	M	30,2	1,9	1,0	62,9	0,6	0,4	0,6	0,5	1,6	0,4	8,7
	S	1,7	0,7	0,3	1,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,9	0,2	
K4_2-8mm_Rand	M	29,9	1,6	0,7	63,4	0,5	0,2	0,2	0,6	2,7	0,3	11,8
	S	0,7	0,5	0,3	0,6	0,2	0,1	0,2	0,2	0,6	0,1	
K4_>22mm_Mitte	M	31,8	1,4	0,9	62,1	0,6	0,4	1,6	0,4	0,8	0,1	14,7
	S	1,2	0,7	0,3	0,9	0,2	0,2	0,5	0,1	0,5	0,1	
K4_>22mm_Rand	M	30,8	1,7	0,7	62,3	0,6	0,3	1,1	0,5	1,8	0,4	6,8
	S	1,2	0,6	0,2	0,5	0,2	0,1	0,5	0,2	0,8	0,1	
K5_2-8mm_Mitte	M	32,9	1,8	0,7	60,8	0,7	0,2	0,6	0,6	1,5	0,3	6,8
	S	1,9	0,4	0,2	1,4	0,2	0,2	0,5	0,2	1,5	0,1	
K5_2-8mm_Rand	M	31,1	2,3	1,0	60,5	0,7	0,3	0,8	0,7	2,2	0,4	6,3
	S	2,9	0,5	0,5	1,1	0,1	0,2	0,4	0,2	1,8	0,2	
K5_>22mm_Mitte	M	29,9	1,9	0,8	62,4	0,6	0,1	0,9	0,5	2,6	0,2	12,3
	S	1,6	0,3	0,1	1,0	0,1	0,1	0,3	0,2	1,7	0,1	
K5_>22mm_Rand	M	29,6	2,0	1,2	61,8	0,7	0,2	1,1	0,7	2,4	0,4	5,8
	S	1,8	0,4	0,4	1,1	0,1	0,1	0,4	0,2	1,3	0,1	
K6_2-8mm_Mitte	M	33,1	1,8	0,6	60,5	0,7	0,3	0,9	0,5	1,3	0,3	10,6
	S	2,0	0,5	0,2	1,2	0,2	0,1	0,3	0,1	1,1	0,1	
K6_2-8mm_Rand	M	30,8	1,9	0,7	61,3	0,7	0,2	0,9	0,6	2,6	0,3	9,7
	S	2,0	0,3	0,2	1,4	0,2	0,1	0,4	0,2	1,9	0,1	
K6_>22mm_Mitte	M	31,6	1,7	0,7	61,8	0,7	0,3	1,5	0,4	1,1	0,2	9,4
	S	1,2	0,1	0,1	1,3	0,1	0,4	0,3	0,1	0,7	0,1	
K6_>22mm_Rand	M	30,7	2,0	0,6	61,4	0,6	0,3	1,1	0,5	2,5	0,3	10,8
	S	1,3	0,7	0,3	1,4	0,1	0,1	0,5	0,1	1,2	0,1	
K7_Mitte	M	31,5	1,5	0,7	63,7	0,4	0,3	1,0	0,3	0,4	0,1	4,8
	S	0,8	0,2	0,1	0,9	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	
K7_Rand	M	30,9	1,6	0,8	64,1	0,5	0,2	0,9	0,3	0,5	0,2	5,6
	S	1,8	0,3	0,3	2,6	0,1	0,1	0,3	0,1	0,4	0,1	

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

EDX-Analysen des Belits – B- und S-Proben *Anhang*

Tabelle 52: Mittels EDX bestimmte Belitzusammensetzung der fraktionierten Klinker B im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997; sowie gemittelte Belitkristallgröße

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Größe in µm
		[%]										
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		31,5	2,1	0,9	63,5	0,5	0,2	0,9	0,1	0,1	0,2	
B1_2-8mm_Mitte	M	31,2	1,7	0,6	64,0	0,6	0,2	0,2	0,3	1,0	0,3	14,8
	S	0,6	0,2	0,1	0,5	0,2	0,3	0,2	0,1	0,6	0,1	
B1_2-8mm_Rand	M	30,3	1,8	0,8	64,0	0,5	0,3	0,1	0,4	1,6	0,3	11,6
	S	1,8	0,8	0,6	0,6	0,1	0,4	0,2	0,2	1,3	0,1	
B1_>22mm_Mitte	M	kein Belit detektiert										
	S											
B1_>22mm_Rand	M	30,9	1,6	0,8	63,9	0,5	0,5	0,4	0,3	0,9	0,3	18,4
	S	0,9	0,5	0,2	0,8	0,2	0,4	0,4	0,1	0,4	0,1	
B2_2-8mm_Mitte	M	30,9	1,6	0,6	63,8	0,5	0,2	0,2	0,3	1,6	0,3	17,9
	S	0,5	0,2	0,1	0,5	0,2	0,3	0,2	0,1	0,5	0,1	
B2_2-8mm_Rand	M	30,3	1,6	0,5	63,8	0,5	0,1	0,1	0,4	2,4	0,3	18,4
	S	1,1	0,3	0,2	0,6	0,1	0,1	0,1	0,2	1,3	0,1	
B2_>22mm_Mitte	M	31,0	1,8	0,9	62,4	0,5	0,3	1,3	0,4	1,0	0,3	27,4
	S	0,4	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3	0,0	0,2	0,1	
B2_>22mm_Rand	M	31,0	1,7	0,7	63,1	0,6	0,3	0,6	0,4	1,4	0,3	25,7
	S	0,7	0,3	0,2	0,6	0,4	0,3	0,4	0,1	0,6	0,1	
B3_2-8mm_Mitte	M	31,0	1,9	0,7	63,3	0,6	0,5	0,1	0,4	1,1	0,4	17,4
	S	1,0	0,4	0,3	0,7	0,2	0,4	0,2	0,1	0,5	0,1	
B3_2-8mm_Rand	M	30,8	1,7	0,5	63,6	0,4	0,3	0,1	0,4	1,7	0,4	21,0
	S	0,8	0,2	0,2	0,5	0,2	0,3	0,1	0,1	0,8	0,1	
B3_>22mm_Mitte	M	31,2	1,7	0,8	62,2	0,8	0,3	1,1	0,5	1,0	0,3	19,7
	S	0,5	0,3	0,2	0,8	0,2	0,2	0,4	0,1	0,4	0,1	
B3_>22mm_Rand	M	31,6	1,5	0,5	64,0	0,5	0,3	0,2	0,3	0,9	0,3	27,6
	S	0,6	0,2	0,1	0,6	0,1	0,5	0,2	0,1	0,4	0,1	

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

Tabelle 53: Mittels EDX bestimmte Belitzusammensetzung der (fraktionierten) Klinker S im Vergleich zu den Daten von Taylor 1997

Probe	n	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Zusammensetzung lt. Taylor 1997		31,5	2,1	0,9	63,5	0,5	0,2	0,9	0,1	0,1	0,2
S1_Mitte	M	30,5	1,9	1,2	63,0	0,6	0,5	1,1	0,3	0,4	0,4
	S	1,4	0,9	0,7	2,0	0,4	0,4	0,5	0,3	0,3	0,3
S1_Rand	M	30,0	2,3	1,4	62,8	1,0	0,3	1,1	0,4	0,4	0,4
	S	1,9	1,2	1,2	1,8	1,3	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3
S2_Mitte	M	30,5	2,1	1,0	63,4	0,7	0,4	1,0	0,3	0,3	0,3
	S	1,5	1,1	0,7	1,5	0,7	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3
S2_Rand	M	30,4	2,5	1,0	63,1	0,8	0,3	0,9	0,4	0,2	0,3
	S	1,9	1,6	0,8	1,9	0,6	0,3	0,5	0,3	0,3	0,3
S3_Mitte	M	30,9	1,8	1,3	62,6	0,3	0,6	1,2	0,4	0,3	0,4
	S	1,4	0,5	0,6	1,5	0,2	0,5	0,6	0,3	0,3	0,2
S3_Rand	M	31,0	2,0	1,3	62,7	0,5	0,6	0,9	0,4	0,3	0,4
	S	1,8	0,7	0,6	1,8	0,7	0,4	0,4	0,2	0,3	0,2

M...Mittelwert

S...Standardabweichung

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K1 *Anhang*

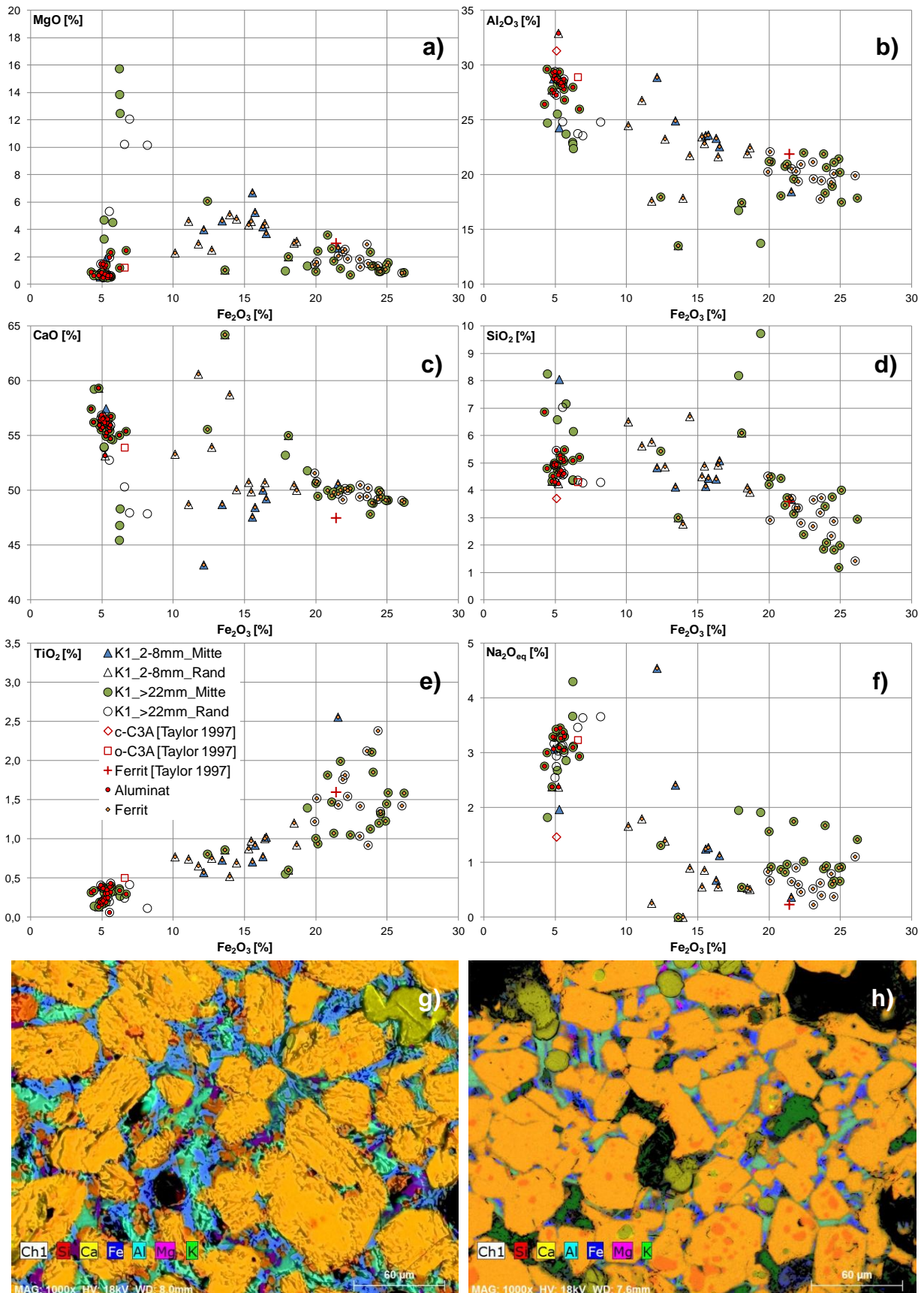


Abbildung 53: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker K1_2-8mm und K1_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach *Taylor 1997* (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs K1_2-8mm g) und K1_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K2 *Anhang*

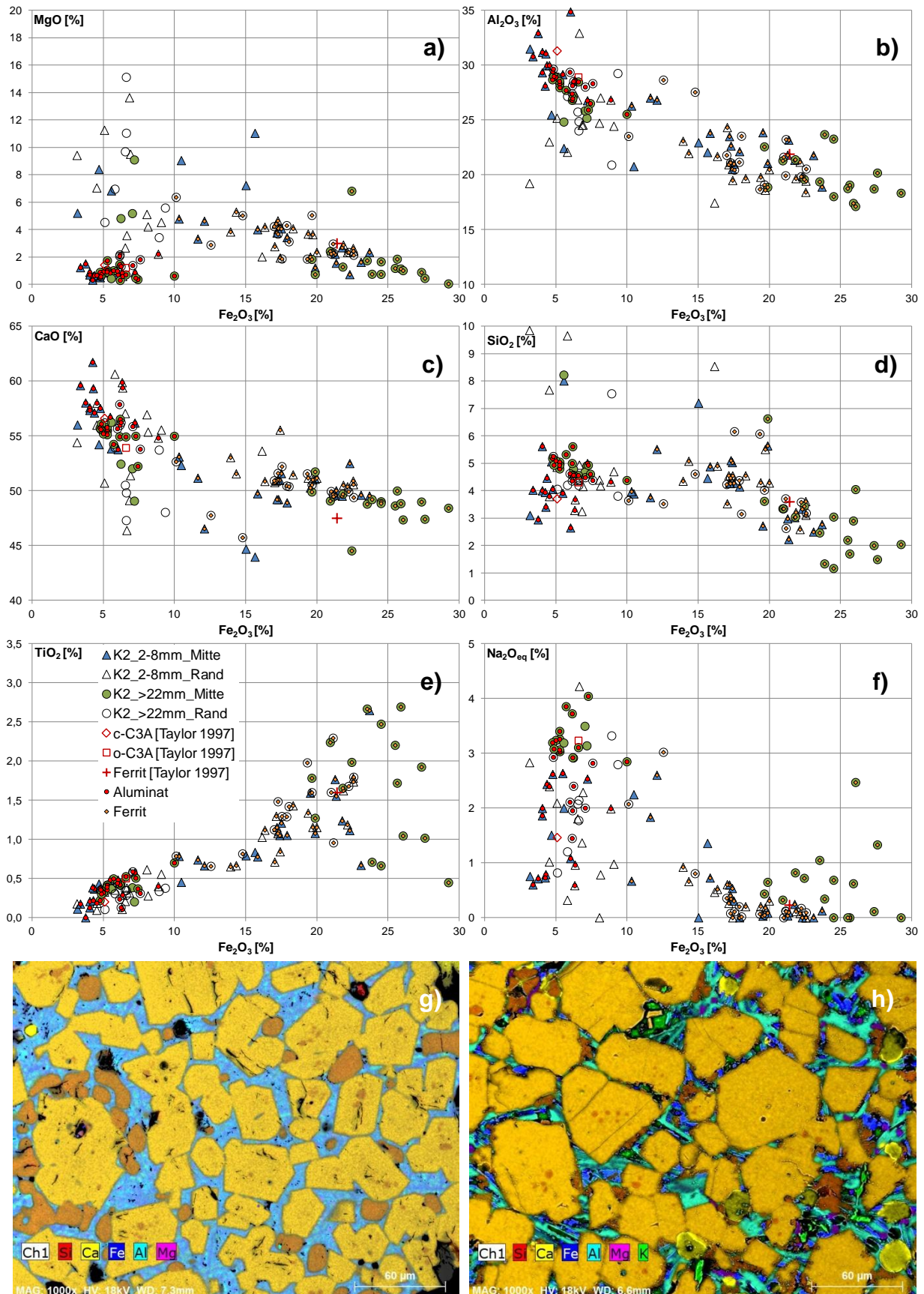


Abbildung 54: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker K2_2-8mm und K2_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs K2_2-8mm g) und K2_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K3 *Anhang*

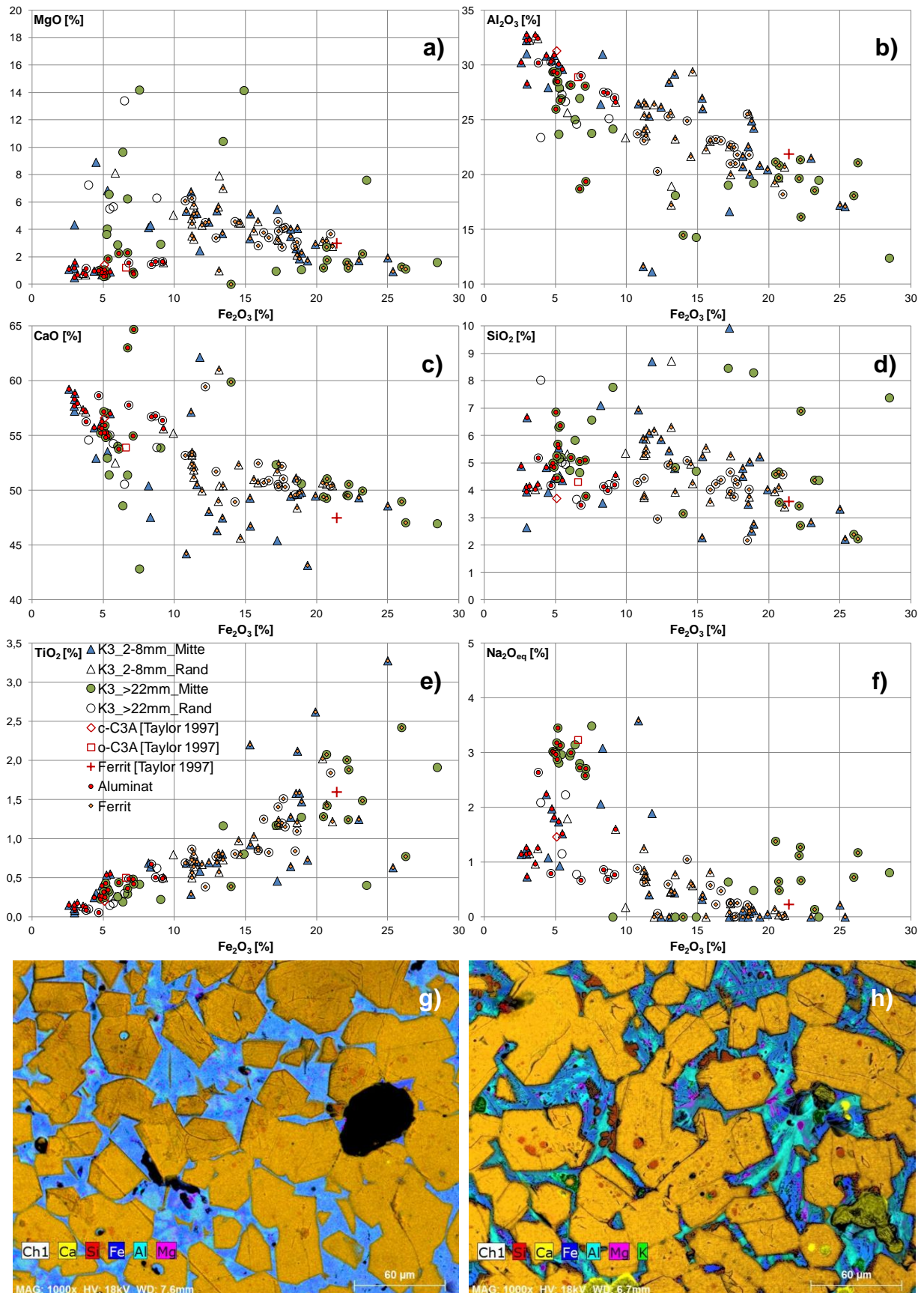


Abbildung 55: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker K3_2-8mm und K3_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs K3_2-8mm g) und K3_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K4 *Anhang*

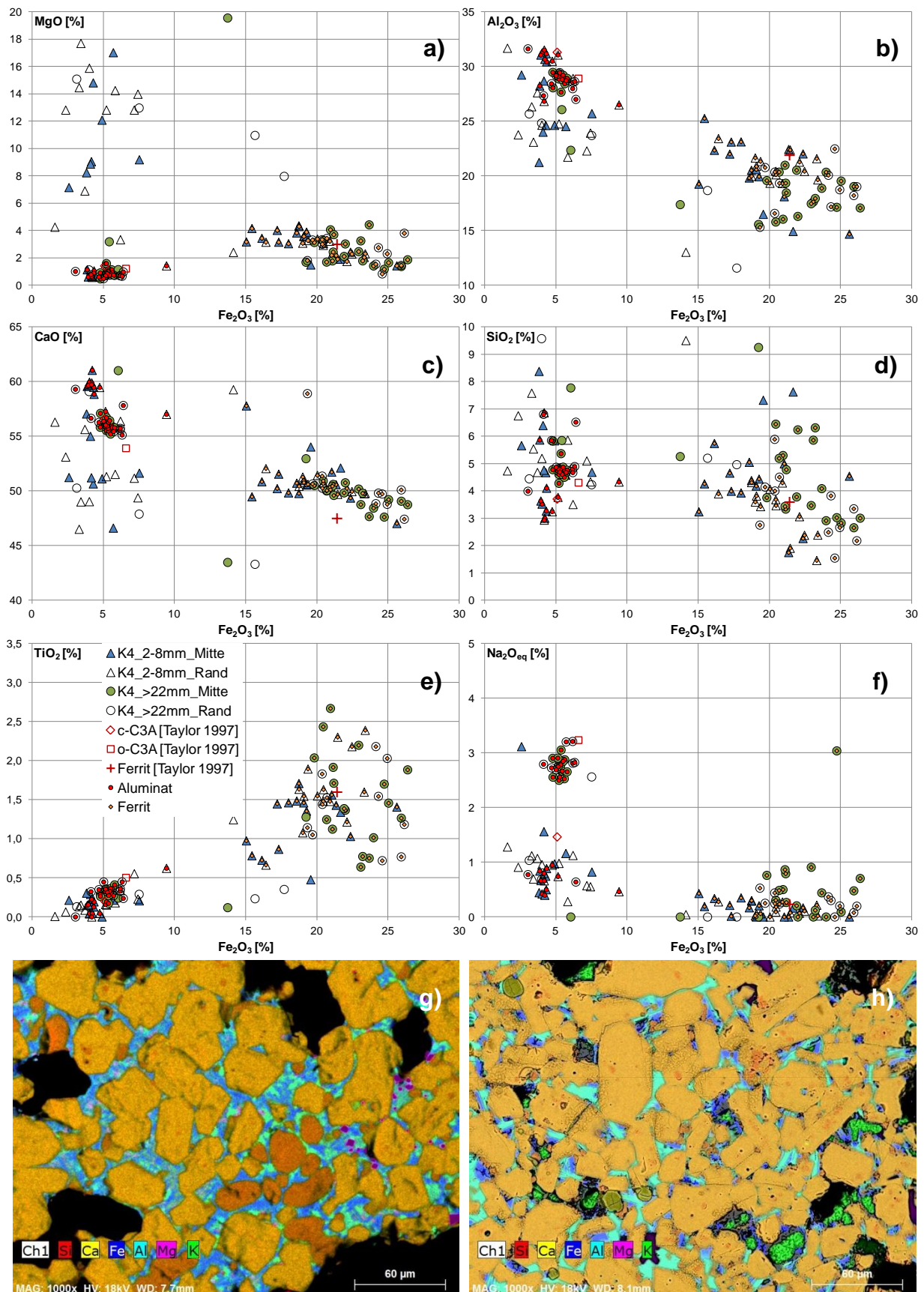


Abbildung 56: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker K4_2-8mm und K4_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach *Taylor 1997* (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs K4_2-8mm g) und K4_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K5 *Anhang*

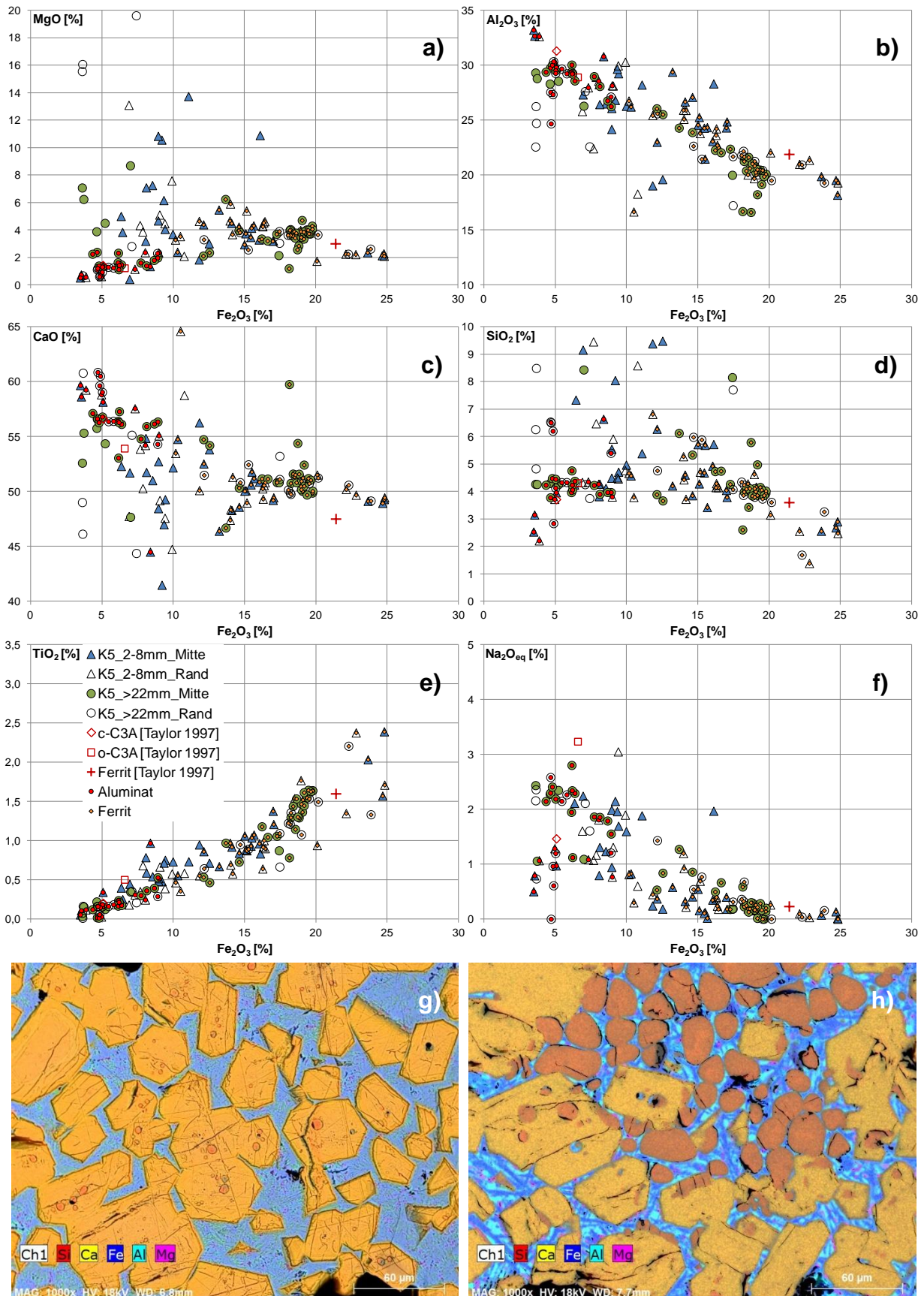


Abbildung 57: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker K5_2-8mm und K5_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs K5_2-8mm g) und K5_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K6 *Anhang*

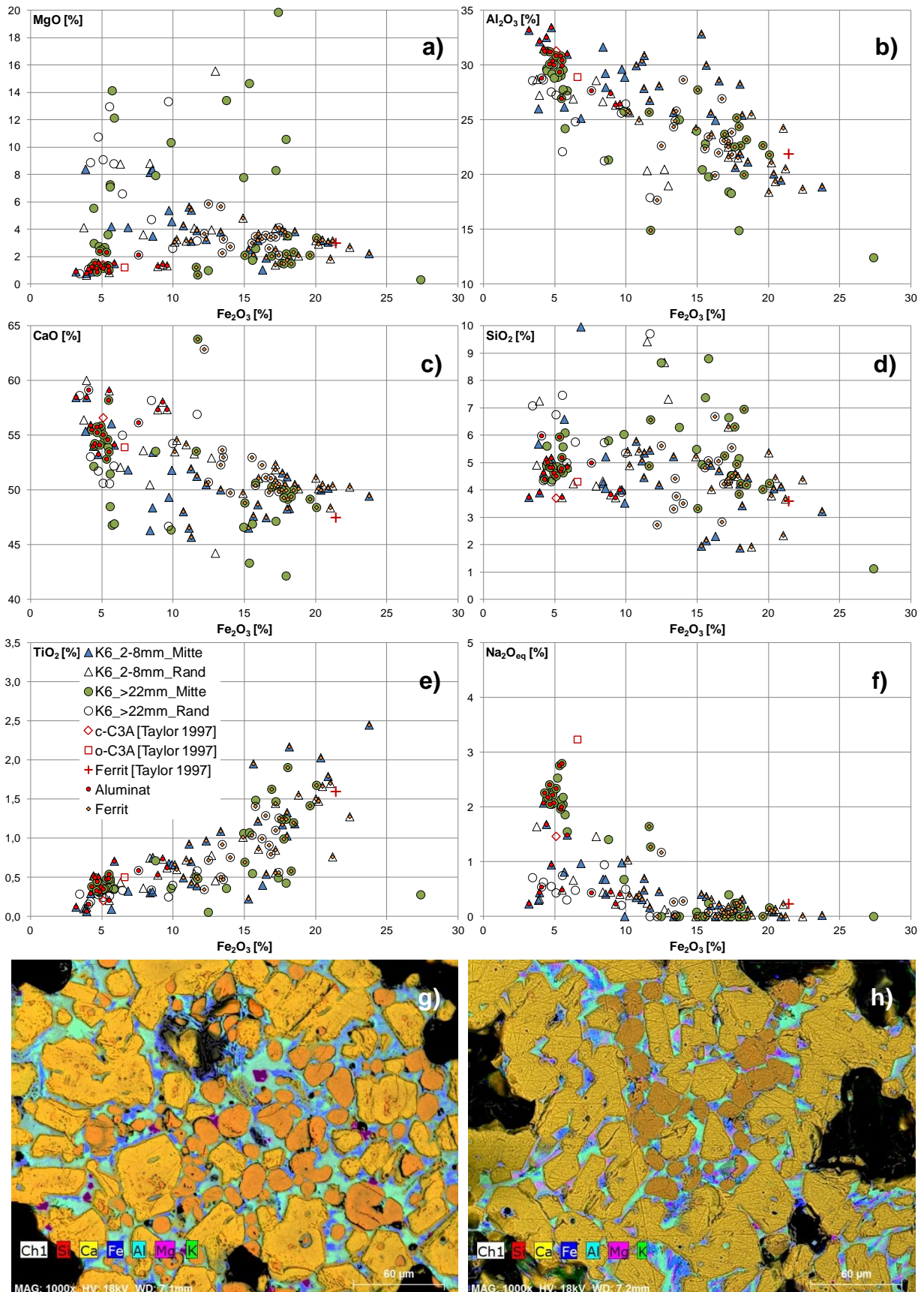


Abbildung 58: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker K6_2-8mm und K6_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach *Taylor 1997* (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs K6_2-8mm g) und K6_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben K7 *Anhang*

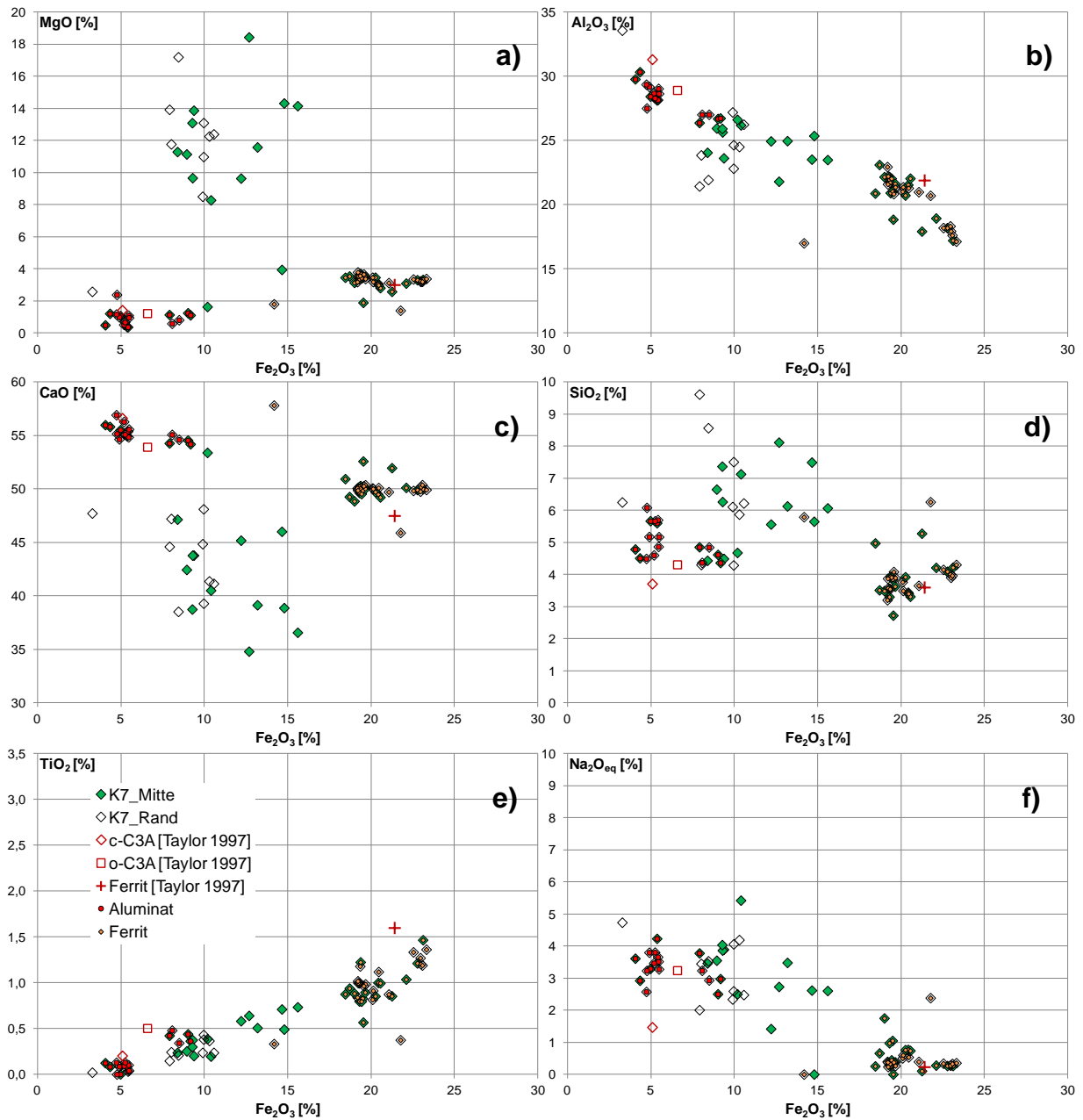


Abbildung 59: EDX-Analysen der Zwischenphase des Klinkers K7 im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs K7 g) ; Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben B1 *Anhang*

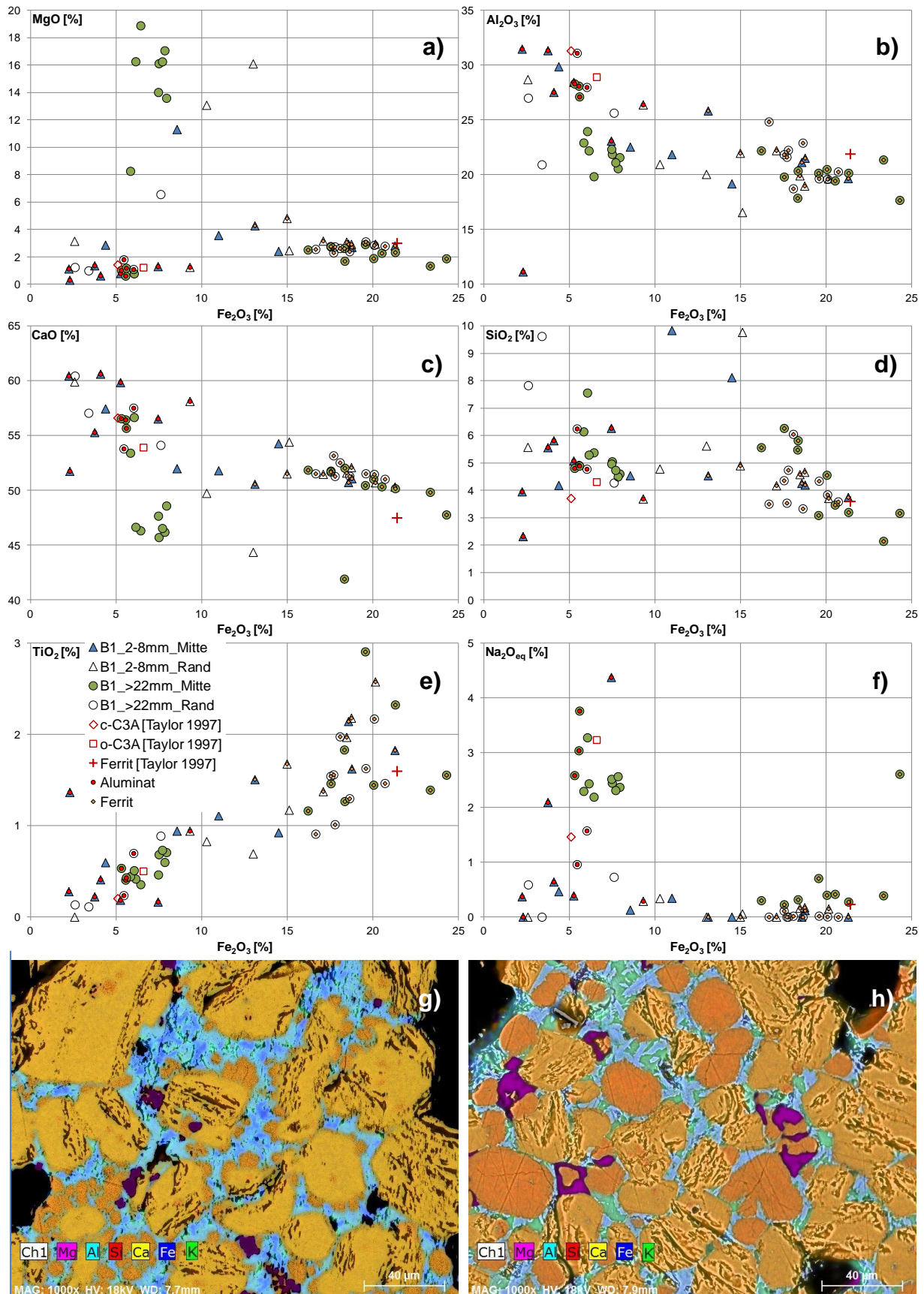


Abbildung 60: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker B1_2-8mm und B1_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs B1_2-8mm g) und B1_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben B2 *Anhang*

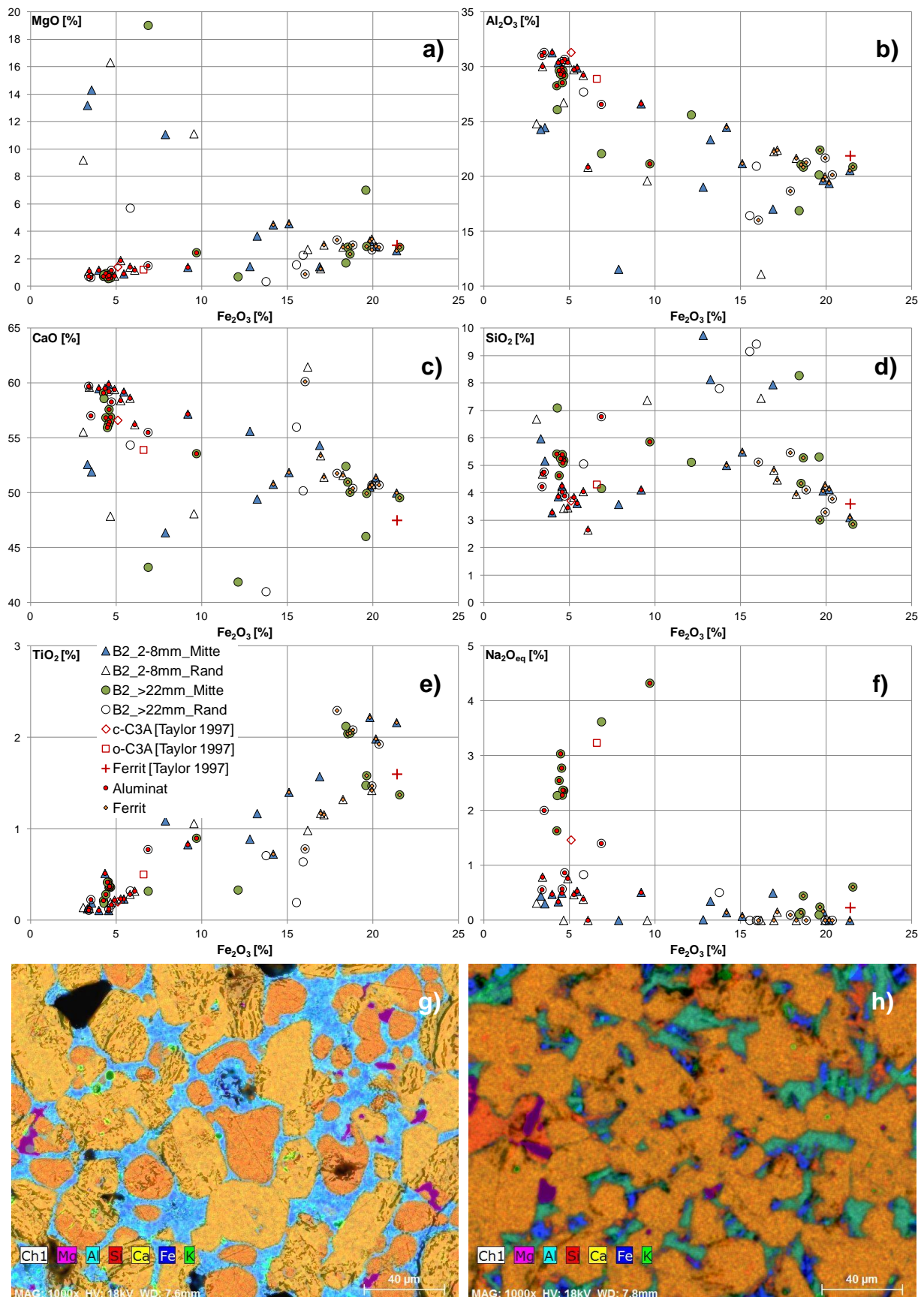


Abbildung 61: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker B2_2-8mm und B2_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs B2_2-8mm g) und B2_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben B3 *Anhang*

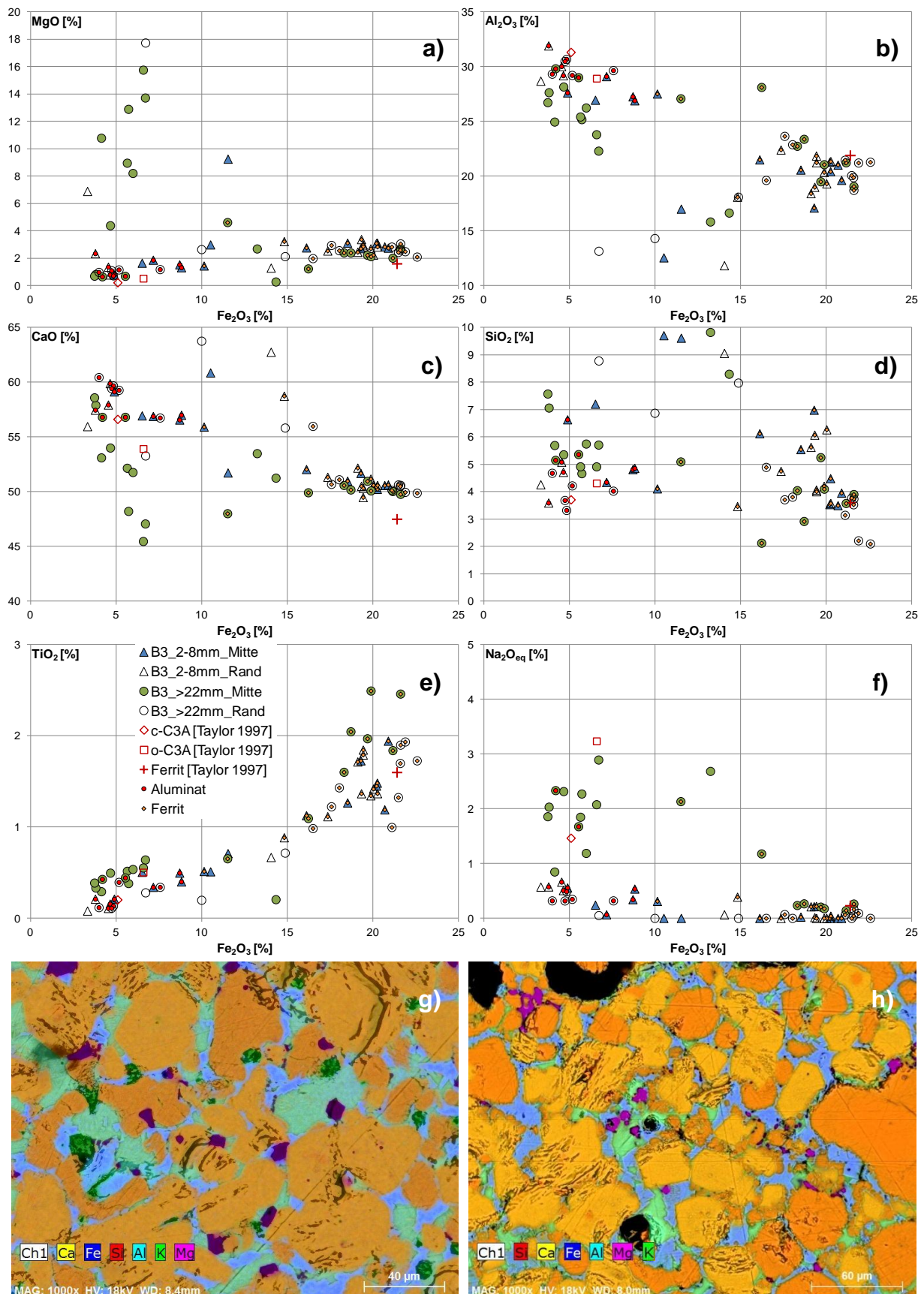


Abbildung 62: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker B3_2-8mm und B3_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs B3_2-8mm g) und B3_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben S1 *Anhang*

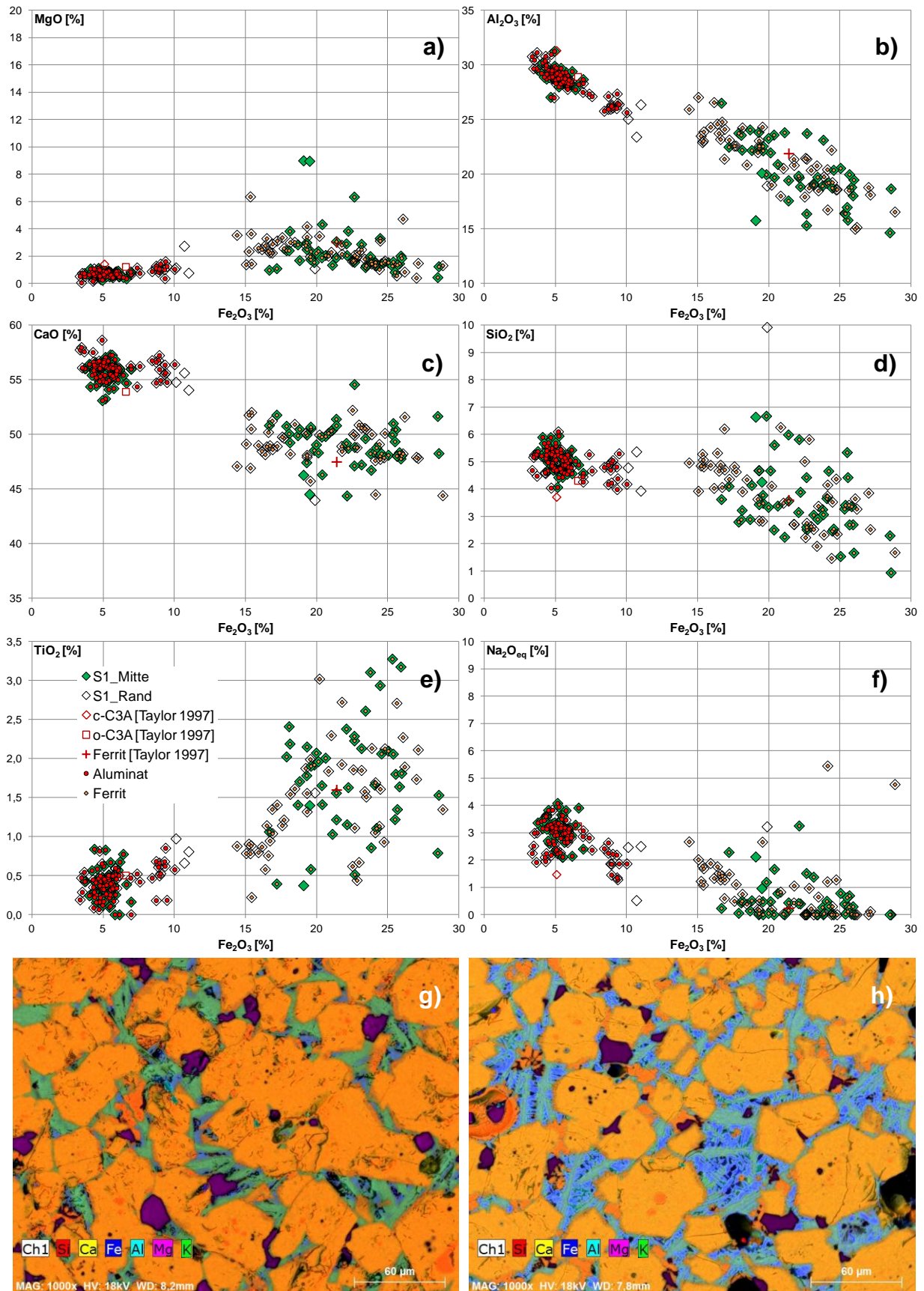


Abbildung 63: EDX-Analysen der Zwischenphase des Klinkers S1 im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschliffs S1 Rand g) und S1 Mitte h); Vergrößerung 1.000fach

EDX-Analysen Zwischenphase – Proben S2 *Anhang*

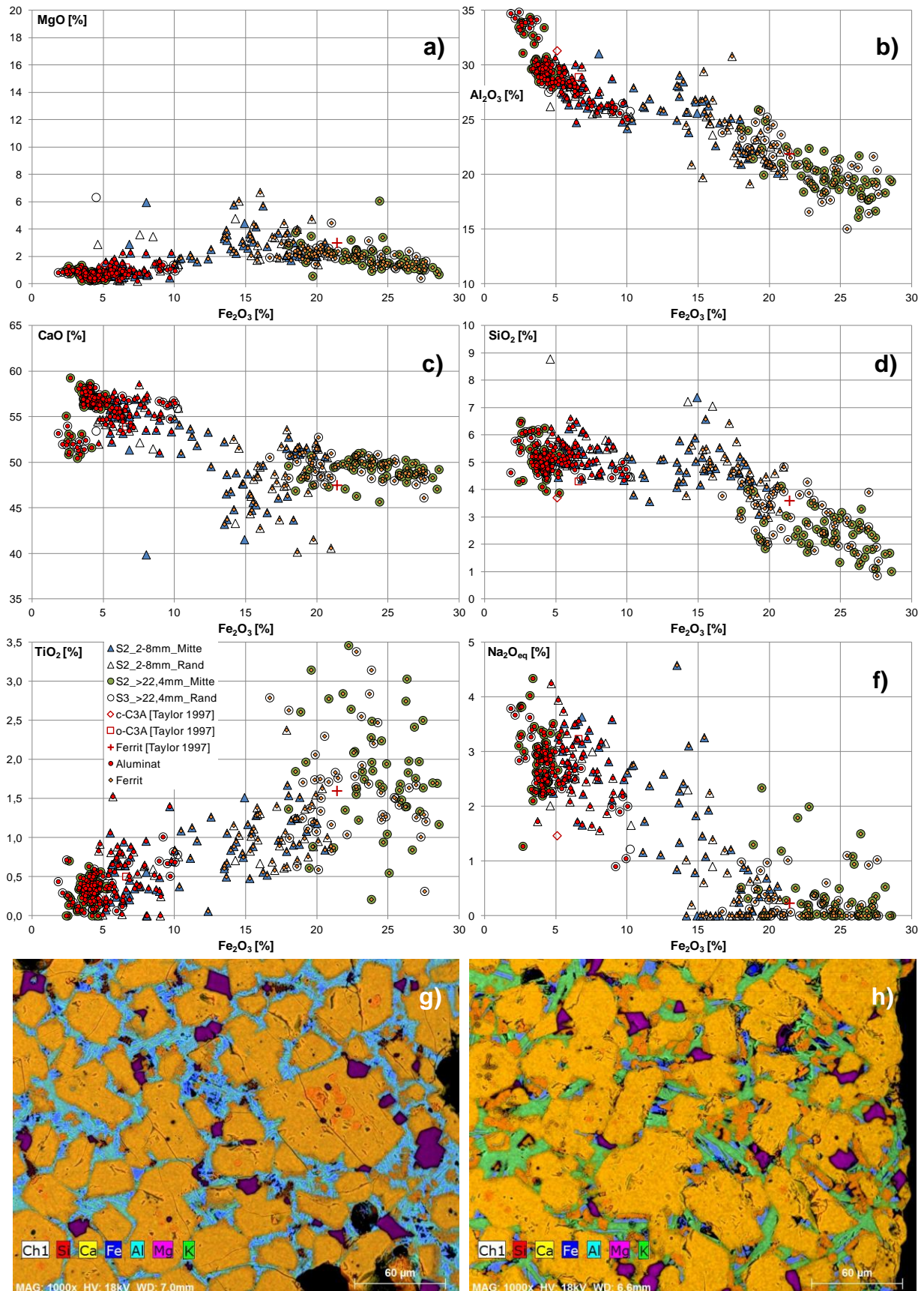


Abbildung 64: EDX-Analysen der Zwischenphase der Klinker S2_2-8mm und S2_>22,4mm im Vergleich zu den Daten nach Taylor 1997 (a-f); REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnen Elementinformation des Klinkeranschlifts S2_2-8mm g) und S2_>22,4mm h); Vergrößerung 1.000fach

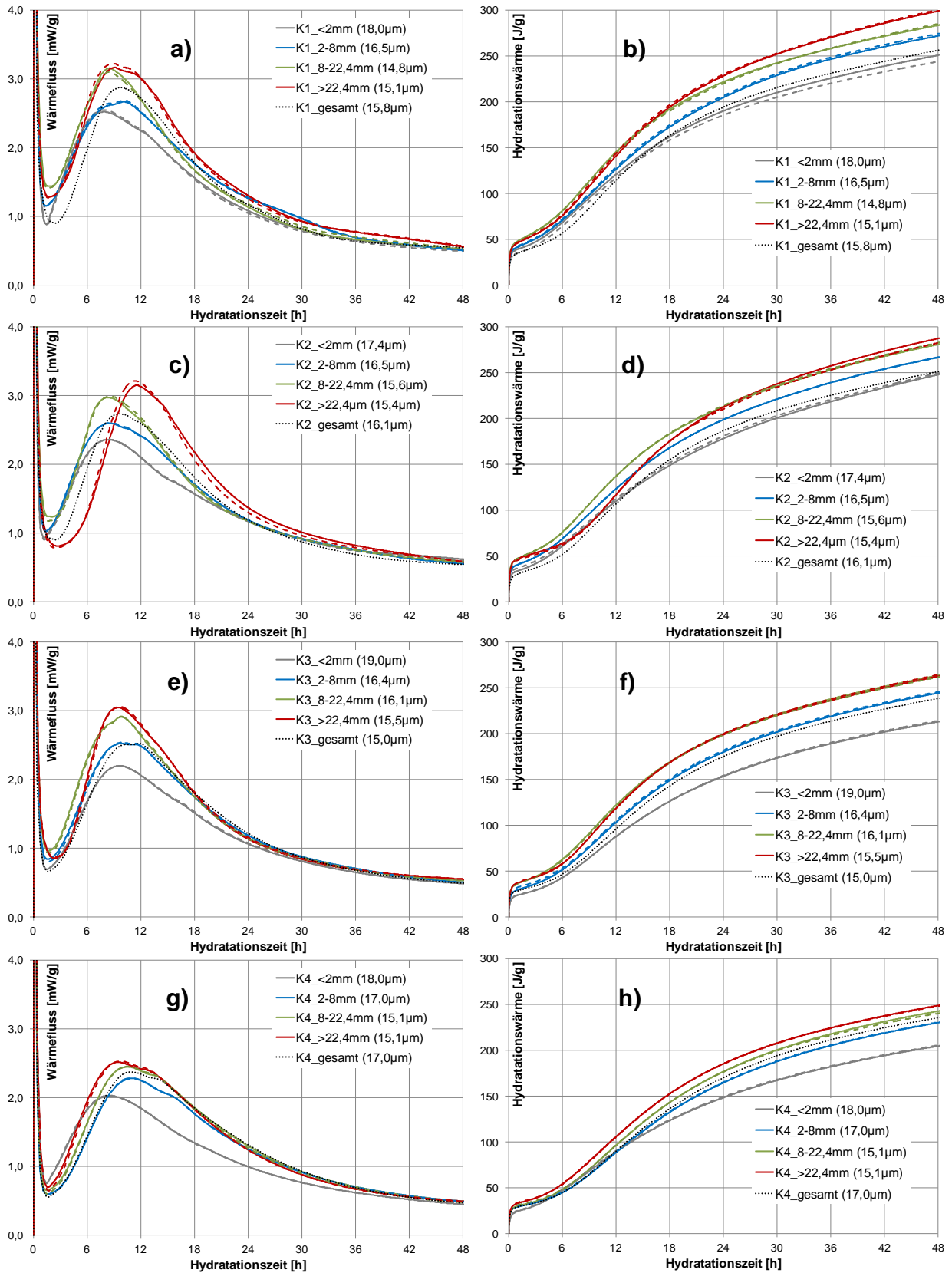


Abbildung 65: Wärmeflusskalorimetrie der aus den fraktionierten Klinkerproben hergestellten Zementen K1 (a,b) / K2 (c,d) / K3 (e,f) / K4 (g,h); die unterbrochenen Linien kennzeichnen jeweils die Wiederholungsmessung; w/z-Wert = 0,40; Batch-Ampullen

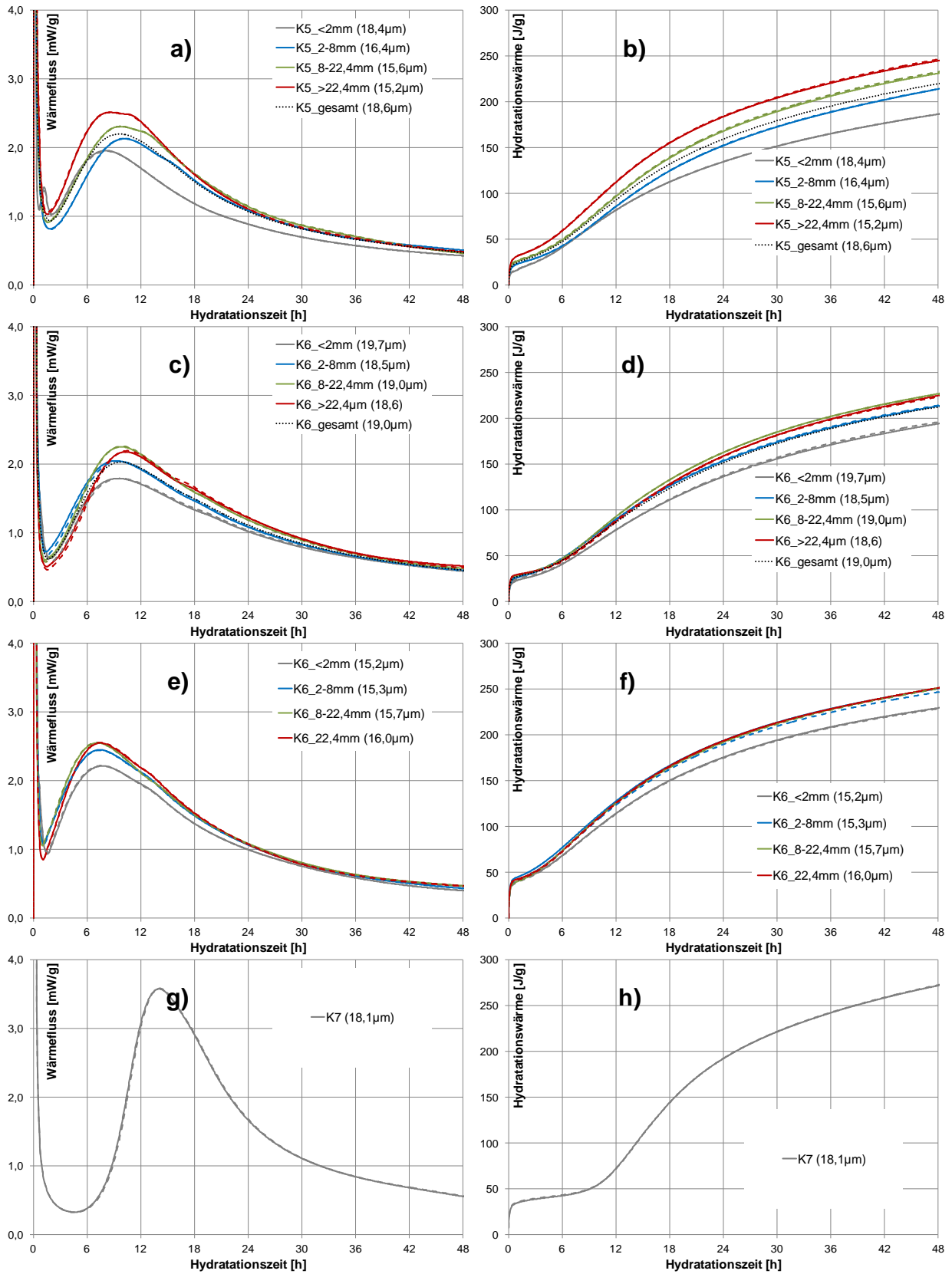


Abbildung 66: Wärmeflusskalorimetrie der aus den fraktionierten Klinkerproben hergestellten Zementen K5 (a,b) / K6 (c,d) / K6 (feiner aufgemahlen) (e,f) / K7 (g,h); die unterbrochenen Linien kennzeichnen jeweils die Wiederholungsmessung; w/z-Wert = 0,40; Batch-Ampullen

Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Sulfateinfl.) *Anhang*

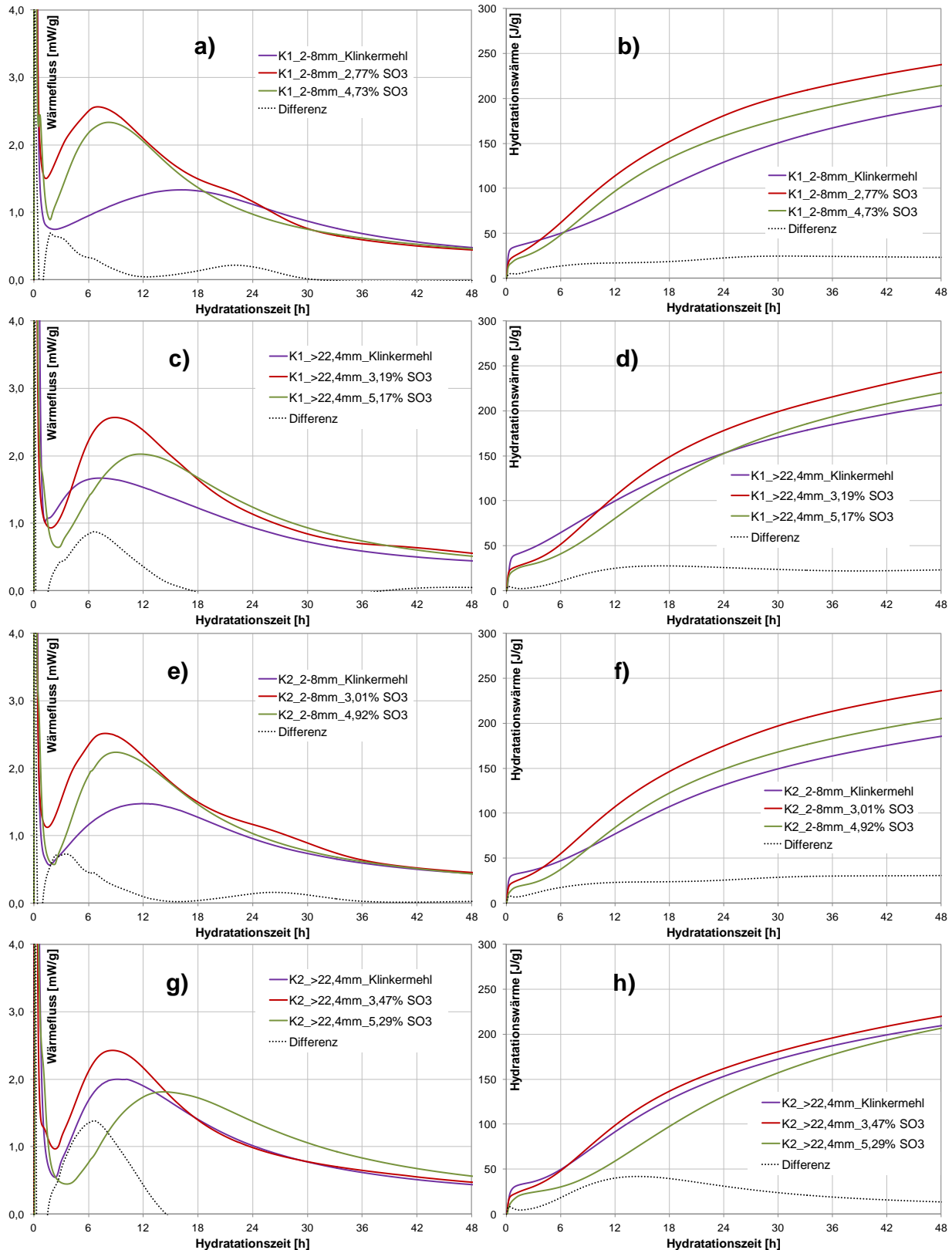


Abbildung 67: Wärmeflusskalorimetrie der fraktionierten Klinkerprobe K1_2-8mm (a,b) / K1_>22,4mm (c,d) / K2_2-8mm (e,f) / K2_>22,4mm (g,h) ohne, mit 4,45% und mit 8,7% Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch; gepunktet: die Differenz der letztgenannten Kurven; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Sulfateinfl.) *Anhang*

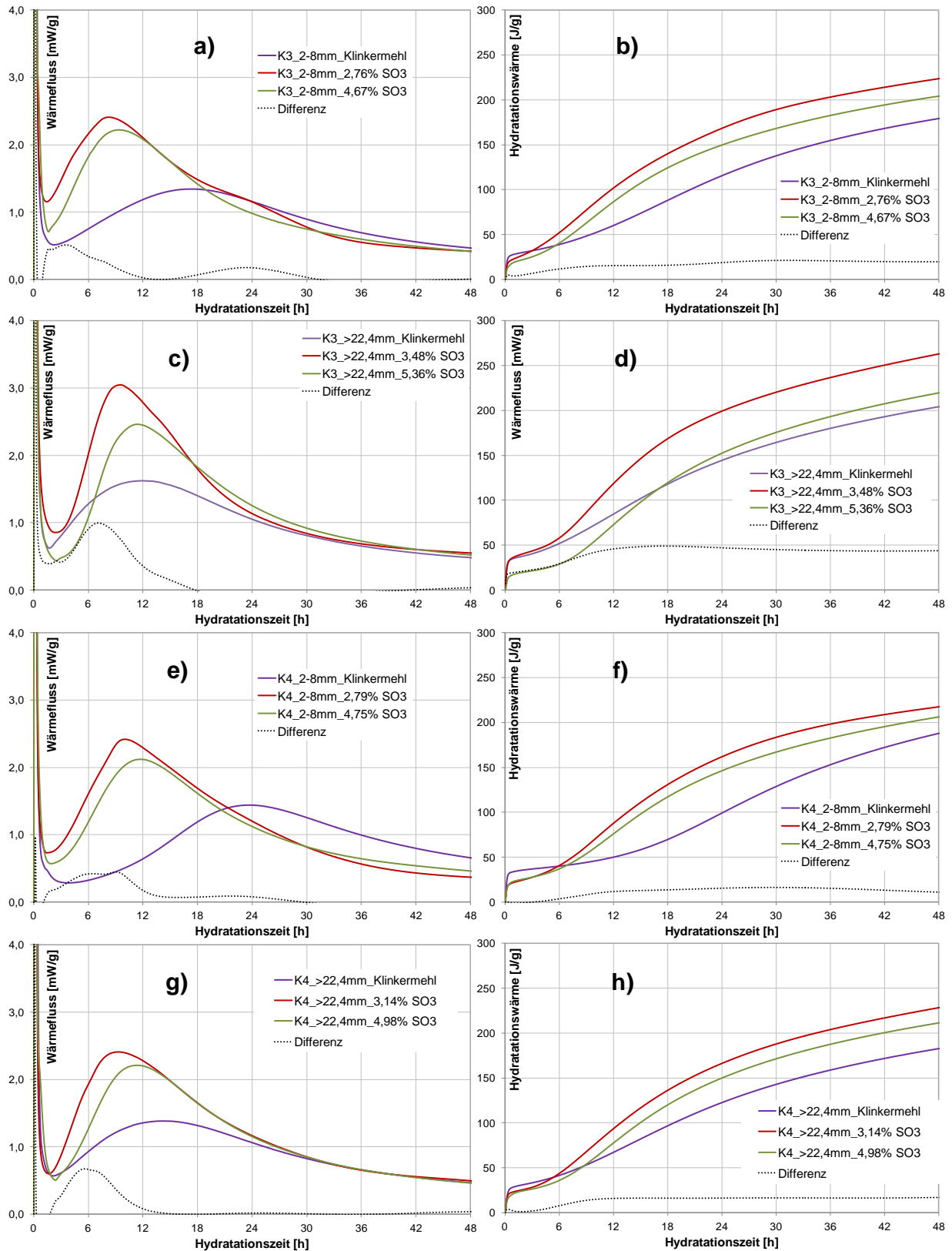


Abbildung 68: Wärmeflusskalorimetrie der fraktionierten Klinkerprobe K3_2-8mm (a,b) / K3_>22,4mm (c,d) / K4_2-8mm (e,f) / K4_>22,4mm (g,h) ohne, mit 4,45% und mit 8,7% Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch; gepunktet: die Differenz der letztgenannten Kurven; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Sulfateinfl.) *Anhang*

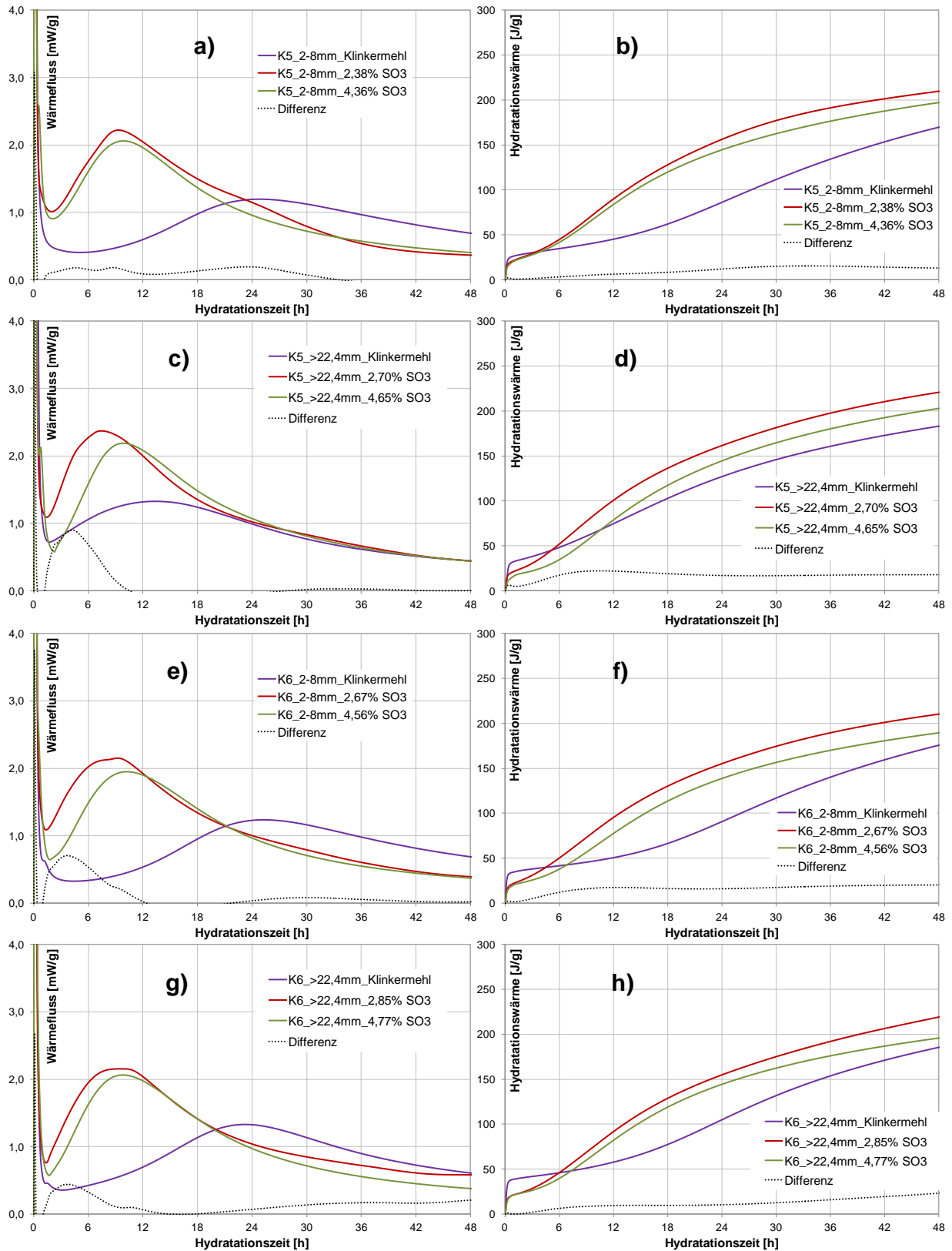


Abbildung 69: Wärmeflusskalorimetrie der fraktionierten Klinkerprobe K5_2-8mm (a,b) / K5_>22,4mm (c,d) / K6_2-8mm (e,f) / K6_>22,4mm (g,h) ohne, mit 4,45% und mit 8,7% Halbhydrat-Anhydrit-Gemisch; gepunktet: die Differenz der letztgenannten Kurven; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

Kalorimetrie techn. Klinkerproben (Sulfateinfl.) *Anhang*

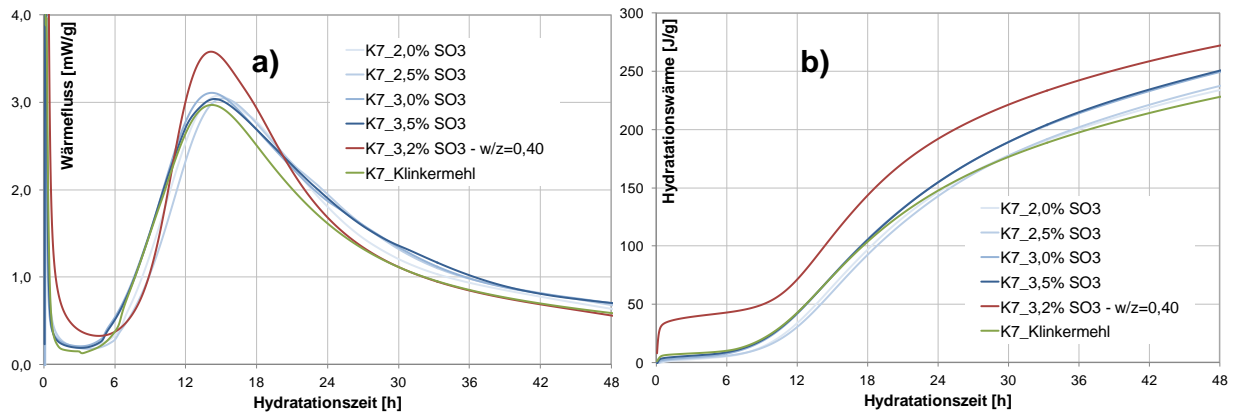


Abbildung 70: Wärmeflusskalorimetrie der Klinkerprobe K7 ohne Calciumsulfat und mit unterschiedlichen Zugabemengen des Halbhydrat-Anhydrit-Gemischs; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen

Korrelation zwischen Diff C₃A und Brennstoff *Anhang*

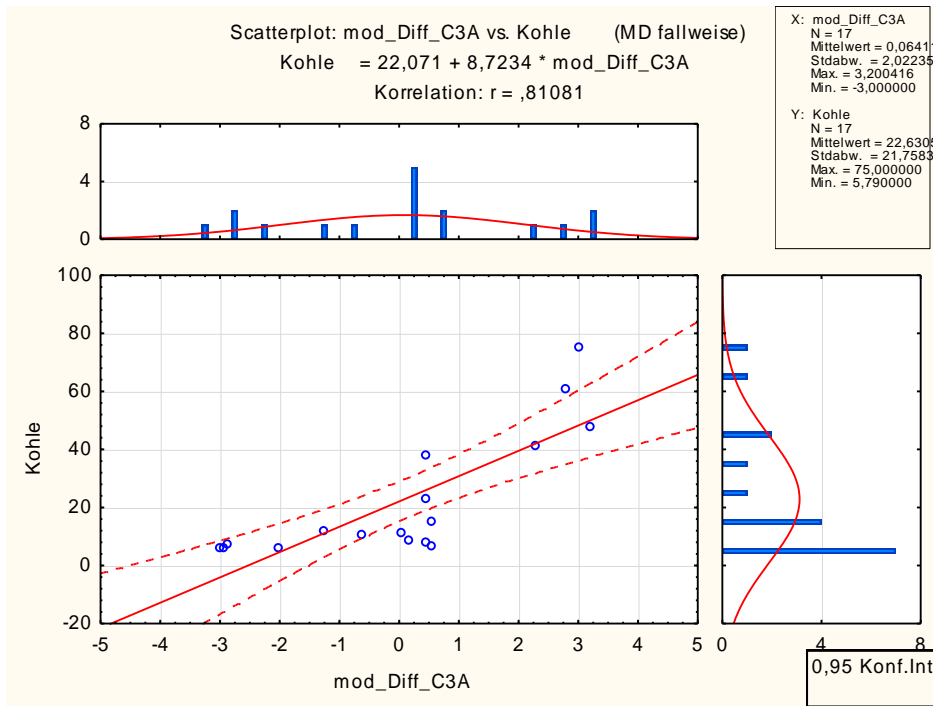


Abbildung 71: Korrelation zwischen dem Differenzwert C₃A und der eingesetzten Kohlemenge (Jahresmittelwerte siehe Tabelle 47; Seite 87)

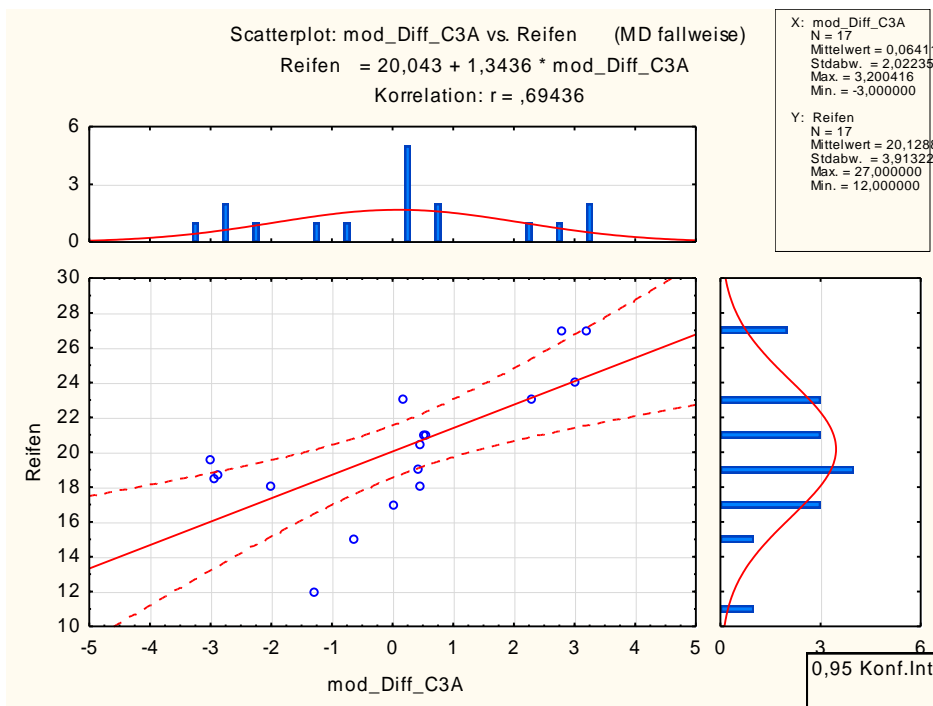


Abbildung 72: Korrelation zwischen dem Differenzwert C₃A und der eingesetzten Reifenmenge (Jahresmittelwerte siehe Tabelle 47; Seite 87)

Korrelation zwischen Diff C₃A und Brennstoff *Anhang*

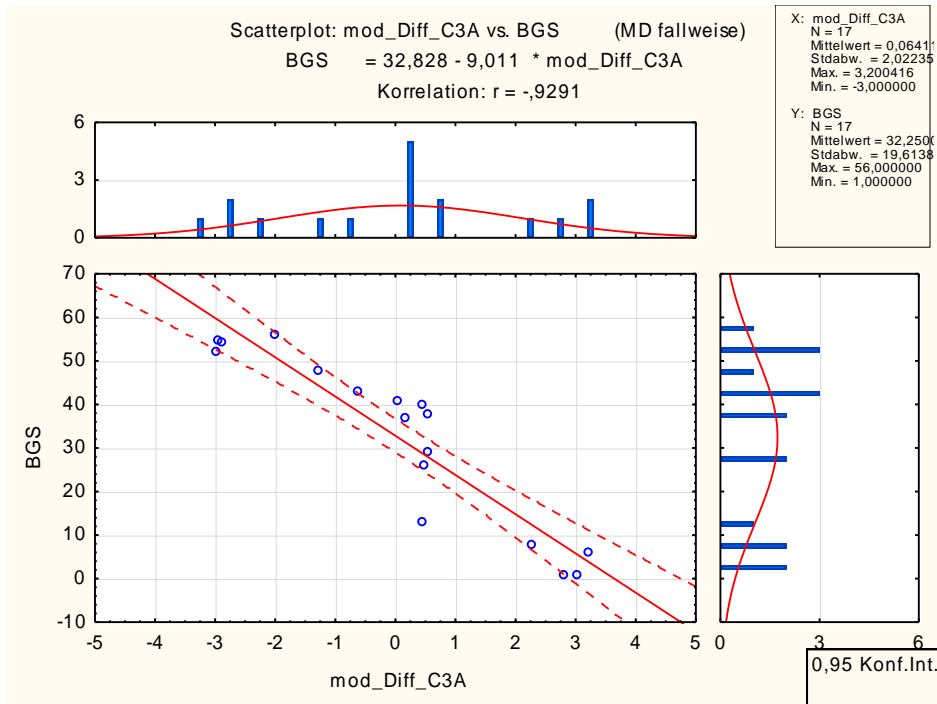


Abbildung 73: Korrelation zwischen dem Differenzwert C₃A und der eingesetzten BGS-Menge (Jahresmittelwerte siehe Tabelle 47; Seite 87)

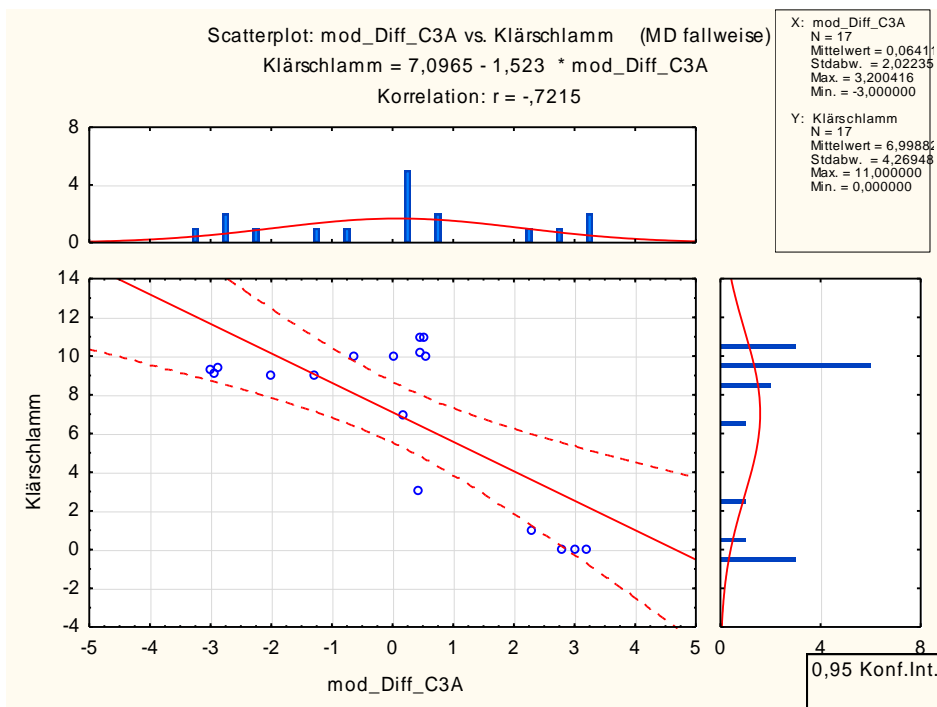


Abbildung 74: Korrelation zwischen dem Differenzwert C₃A und der eingesetzten Klärschlammmenge (Jahresmittelwerte siehe Tabelle 47; Seite 87)

Korrelation zwischen Diff C₃A und Brennstoff *Anhang*

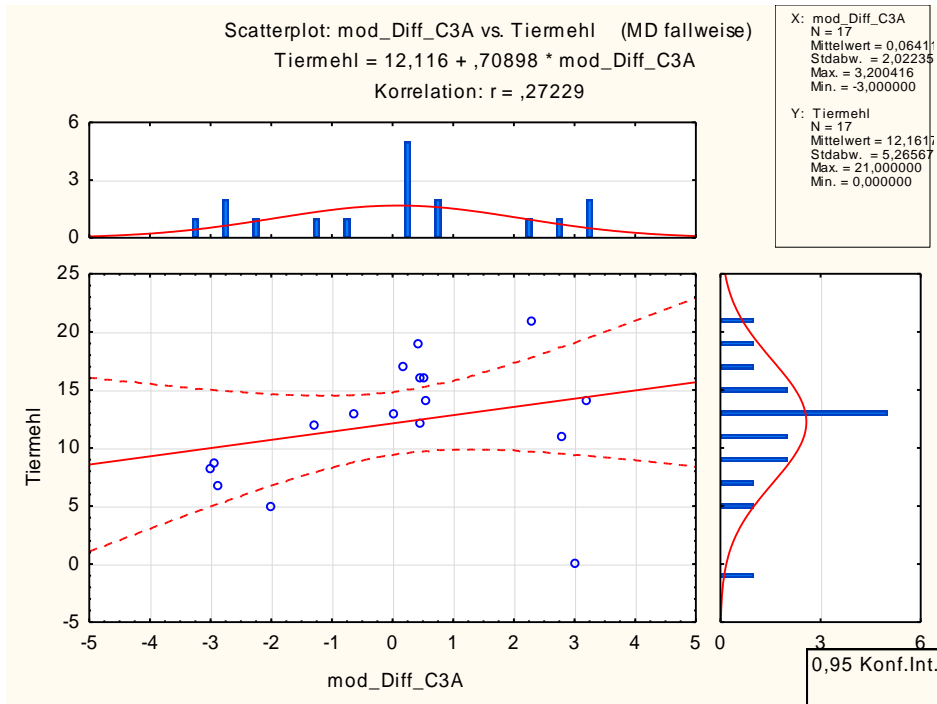


Abbildung 75: Korrelation zwischen dem Differenzwert C₃A und der eingesetzten Tiermehlmenge (Jahresmittelwerte siehe Tabelle 47; Seite 87)

Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1:	ENTWICKLUNG DES EINSATZES FOSSILER UND SEKUNDÄRER BRENNSTOFFE IN DER DEUTSCHEN ZEMENTINDUSTRIE NACH <i>VDZ 1</i>	
ABBILDUNG 2:	ANTEIL DER PORTLANDZEMENTE (CEM I) IM DEUTSCHEN BINNENMARKT IM JAHR 2001 – LINKS UND 2017 – RECHTS SOWIE AUFTEILUNG IN EINZELNE FESTIGKEITSKLASSEN (<i>VDZ ZAHLEN UND DATEN 2001-2018</i>).....	2
ABBILDUNG 3:	EINSATZ VON SEKUNDÄRBRENNSTOFFEN IM JAHR 2005 IM VERGLEICH ZUM JAHR 2017 NACH <i>VDZ-MON 2013; VDZ 2018 8</i>	8
ABBILDUNG 4:	MITTLERE ZUSAMMENSETZUNG DES SIEDLUNGSABFALLS VERSCHIEDENER EUROPÄISCHER REGIONEN NACH KRONBERGER 2001.....	9
ABBILDUNG 5:	FRÜHE ZEMENTHYDRATATION MITTELS ISOETHERMER WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE NACH <i>SANDBERG ET AL. 2015</i> . (A) INITIALE WÄRMEENTWICKLUNG - ANFANGSREAKTION; (B) DORMANTE PERIODE; (C) HAUPHYDRATATIONSPEAK – ERHÄRTUNG DES ZEMENTS MIT DEM MAXIMUM (D) UND DEM SULFATABBAUPUNKT (E).....	18
ABBILDUNG 6:	WÄRMEFLUSS (LINKS) UND HYDRATATIONSWÄRMEENTWICKLUNG (RECHTS) VON EISENDOTIERTEM C3A IM VERGLEICH ZU REINEM C3A UNTER EINFLUSS VON CALCIUMSULFAT (NACH <i>STEPHAN & WISTUBA 2006</i>).....	20
ABBILDUNG 7:	STRUKTUR VON $C_4A_xF_{2-x}$ MIT $x = 1,078$; AUS <i>STÖBER 2011</i>	21
ABBILDUNG 8:	SiO ₂ -Gehalt der Schmelze entlang der Phasengrenzen C ₃ S-C ₂ S-C ₄ A _x F _{2-x} bzw. C ₃ S-C ₂ S-C ₄ A _x F _{2-x} des Quarternären Systems CaO-C ₁₂ A ₇ -C ₂ F-C ₂ S modifiziert mit 5% MgO nach <i>SWAYZE 1946</i>	22
ABBILDUNG 9:	Freikalkgehalt (fCAO) in Klinkerproben bei 1450°C gebrannt mit jeweils 1% Fremdoxid nach <i>KOLOVOS ET AL. 2002 27</i>	
ABBILDUNG 10:	Einfluss der Brenntemperatur auf die Phasenausbildung in Laborklinkern.....	37
ABBILDUNG 11:	Einfluss des wiederholten Brennens auf die Phasenausbildung eines Laborklinkers.....	37
ABBILDUNG 12:	REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnenen Elementinformation eines Klinkeranschliffs von Laborklinker A1450 (A und B) und von Laborklinker A1550 (C und D); Vergrößerung 1.000fach	38
ABBILDUNG 13:	REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnenen Elementinformation eines Klinkeranschliffs von Laborklinker E1450 (A und B) und von Laborklinker E1550 (C und D); Vergrößerung 1.000fach	39
ABBILDUNG 14:	Gitterparameter der Ferrite der Klinkerproben K im Vergleich zu den Werten nach <i>REDHAMMER ET AL. 2014</i> sowie nach <i>BOIKOVA 1986</i> ; Oben Gitterparameter A über B; Unten Gitterparameter C über B; Rechts Ferritzusammensetzung der Ferrite nach <i>BOIKOVA 1986</i>	52
ABBILDUNG 15:	Molares A/F-Verhältnis der Ferrite der HNO ₃ -Auszüge für die K-Proben (links) und die S-Proben (rechts); Die Al ₂ O ₃ - und Fe ₂ O ₃ -Anteile des Aluminats (gemäß <i>TAYLOR 1997</i>) wurden für die Berechnung vom Gesamtgehalt in Tabelle 20 und Tabelle 21 abgezogen.....	54
ABBILDUNG 16:	Schematische Darstellung der Klinkeranschliffe; Fraktion 2-8mm (links); von der Fraktion >22,4mm (rechts) lagen jeweils 2 Anschliffe vor; Die roten Punkte stehen für die Bildpositionen.....	55
ABBILDUNG 17:	REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnenen Elementinformation der Klinkeranschliffe der Proben B2_2-8mm (links) und B3_>22,4mm (rechts); Die hellen Flächen kennzeichnen Alit, die orangen Flächen kennzeichnen Belit – teilweise pseudomorph aus Alit gebildet; Vergrößerung 1.000fach	56
ABBILDUNG 18:	REM-Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnenen Elementinformation der Klinkeranschliffe der Probe K4_2-8mm (links) und K4_>22,4mm (rechts); Vergrößerung 1.000fach.....	57
ABBILDUNG 19:	REM-Bild (links) und REM Bild kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnenen Verteilung des Elements Mg am Klinkeranschliff der Probe K1_>22,4mm (rechts); Vergrößerung 9.000fach.....	58
ABBILDUNG 20:	REM-Bilder verschiedener Anschliffe der Klinkerproben K; Die rote Pfeile kennzeichnen Belit-Kristallite innerhalb der Zwischenphase; Vergrößerung 4.000fach und 9.000fach.....	58
ABBILDUNG 21:	Mittels EDX bestimmtes molares A/F-Verhältnis der Ferrite der untersuchten technischen Klinkerproben (die Granalienränder blieben unberücksichtigt).....	64
ABBILDUNG 22:	REM-Bilder kombiniert mit der mittels EDX-Mapping gewonnenen Elementinformation der langsam gekühlten Klinkerprobe B1450; Die unteren beiden Bilder sind vergrößerte Ausschnitte der oberen beiden Bilder; Vergrößerung 1.000fach.....	66
ABBILDUNG 23:	Wärmeflusskalorimetrie der aus den Laborklinkern hergestellten Zementen; w/z-Wert = 0,50; Admix-Ampullen.....	70
ABBILDUNG 24:	Wärmeflusskalorimetrie der aus den fraktionierten Klinkerproben K1 hergestellten Zementen; w/z = 0,40; Batch-Ampullen; Unterbrochene Linien kennzeichnen Wiederholungsmessungen.....	72
ABBILDUNG 25:	Hydratationswärme von Zementen aus den verschiedenen Klinkerfraktionen des K6-Klinkers mit unterschiedlichen Feinheiten nach 1; 12 und 24h; Die Zahlen kennzeichnen den mittleren Anstieg der jeweiligen Kurvenschar.....	73

ABBILDUNG 26: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER AUS DEN FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBEN B HERGESTELLTEN ZEMENTEN; w/z-WERT = 0,50; ADMIX-AMPULLEN.....	74
ABBILDUNG 27: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER AUS DEN (FRAKTIONIERTEN) KLINKERPROBEN S HERGESTELLTEN ZEMENTEN; w/z-WERT = 0,50; ADMIX-AMPULLEN.....	75
ABBILDUNG 28: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBEN K1_2-8MM OHNE, MIT 4,45% UND MIT 8,7% HALBHYDRAT-ANHYDRIT-GEMISCH; GEPUNKTET: DIE DIFFERENZ DER LETZTGENANNTEN KURVEN; w/z = 0,50; ADMIX-AMPULLEN	76
ABBILDUNG 29: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER (FRAKTIONIERTEN) KLINKERPROBEN S OHNE, MIT 4,45% UND MIT 8,70% HALBHYDRAT-ANHYDRIT-GEMISCH; GEPUNKTET: DIE DIFFERENZ DER LETZTGENANNTEN KURVEN; w/z-WERT = 0,50; ADMIX-AMPULLEN	77
ABBILDUNG 30: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE EINES CEM I 42,5 R AUS DEM WERK K MIT UNTERSCHIEDLICHEN w/z-WERTEN; BATCH-AMPULLEN	78
ABBILDUNG 31: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DES AUS DEM LANGSAM GEKÜHLTEN LABORKLINKER B1450 HERGESTELLTEN ZEMENTES IM VERGLEICH ZUM ZEMENT MIT SCHNELL GEKÜHLTEN KLINKER NACH KAPITEL 4.1.1; w/z-WERT = 0,50; ADMIX-AMPULLEN	79
ABBILDUNG 32: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DES AUS KLINKERPROBE K7 HERGESTELLTEN ZEMENTES IM VERGLEICH ZU ZEMENTEN MIT DER ZWEIFACH GEBRANNTEN KLINKERPROBE K7 BEI VARIATION DER KÜHLGESCHWINDIGKEITEN; DIE UNTERBROCHENEN LINIEN RESULTIEREN AUS EINER WIEDERHOLUNGSBESTIMMUNG; w/z-WERT = 0,40; BATCH-AMPULLEN	80
ABBILDUNG 33: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREIKALKGEHALT UND RÖNTGENBEUGUNGSANALYTISCH BESTIMMTER KONZENTRATION VON ALIT UND BELIT.....	81
ABBILDUNG 34: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREIKALKGEHALT UND RÖNTGENBEUGUNGSANALYTISCH BESTIMMTER KONZENTRATION VON ALUMINAT UND FERRIT	82
ABBILDUNG 35: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREIKALKGEHALT UND DEN DIFFERENZWERTEN ALUMINAT BZW. DIFFERENZWERTEN FERRIT (ERLÄUTERUNG SIEHE TEXT)	82
ABBILDUNG 36: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREIKALKGEHALT UND DEN MODIFIZIERTEN DIFFERENZWERTEN ALUMINAT BZW. MODIFIZIERTEN DIFFERENZWERTEN FERRIT (ERLÄUTERUNG SIEHE TEXT)	83
ABBILDUNG 37: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREIKALKGEHALT UND DEN MODIFIZIERTEN DIFFERENZWERTEN ALUMINAT BZW. MODIFIZIERTEN DIFFERENZWERTEN FERRIT IM WERK B.....	84
ABBILDUNG 38: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREIKALKGEHALT UND DEN MODIFIZIERTEN DIFFERENZWERTEN ALUMINAT BZW. MODIFIZIERTEN DIFFERENZWERTEN FERRIT IM WERK C.....	85
ABBILDUNG 39: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN FREIKALKGEHALT UND DEN MODIFIZIERTEN DIFFERENZWERTEN DES ALUMINATS BZW. DES FERRITS; DIE BLAUEN PFEILE VERDEUTLICHEN DIE FESTLEGUNG DER JAHRESMITTELWERTE (SIEHE TABELLE 46; SEITE 86) .	86
ABBILDUNG 40: EINFLUSS EINER STEIGENDEN SEKUNDÄRBRENNSTOFFRATE AUF DIE AUSBILDUNG DER ZWISCHENPHASE; RECHTS: KORRELATIONSMATRIX ERRECHNET AUS DEN WERTEN DER TABELLE 47	87
ABBILDUNG 41: EINFLUSS DER BRENNTEMPERATUR AUF DIE ZWISCHENPHASENAUSBILDUNG, DIE WERTE DER MODIFIZIERTEN BOGUE-BERECHNUNG WERDEN ALS UNTERBROCHENE LINIEN DARGESTELLT	89
ABBILDUNG 42: EINFLUSS DES FREIKALKGEHALTES AUF DIE ALUMINATBILDUNG (LINKS) UND DIE FERRITBILDUNG (RECHTS); DIE PROBEN WURDEN DURCH MEHRFACHES BRENNEN HERGESTELLT.....	89
ABBILDUNG 43: MODELL FÜR DEN ASCHEEINTRAG IN BEREITS GEBILDETE KLINKERGRANALIEN UND DIE DARAUS RESULTIERENDE BEEINFLUSSUNG DER ZWISCHENPHASE	92
ABBILDUNG 44: DIFFERENZWERTE DES ALUMINATS DER UNTERSUCHTEN KLINKERPROBEN	93
ABBILDUNG 45: DIFFERENZWERTE DES FERRITS DER UNTERSUCHTEN KLINKERPROBEN	94
ABBILDUNG 46: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN SiO ₂ - UND MgO-KONZENTRATION INNERHALB DER FERRITE DER K-PROBEN (LINKS) UND DER S-PROBEN (RECHTS).....	96
ABBILDUNG 47: ZUSAMMENHANG ZWISCHEN ALKALIGEHALT UND DEM ANTEIL RÖNTGENAMORPHER KLINKERBESTANDTEILE ENTSPRECHEND TABELLE 19 (LINKS); UND ZWISCHEN ALKALIGEHALT UND SiO ₂ -KONZENTRATION DER ALUMINATE DER KLINKERPROBEN K (RECHTS).....	97
ABBILDUNG 48: EINFLUSS DES ALUMINATGEHALTS AUF DIE HYDRATATIONSWÄRMEENTWICKLUNG VON ZEMENTEN; DIE WERTE LINKS BASIEREN AUF DER PULVERDIFFRAKTOMETRIE NACH KAPITEL 4.2.2; DIE WERTE RECHTS AUF DER OPTIMISIERTEN PHASENANALYSE NACH KAPITEL 4.2.4.....	99
ABBILDUNG 49: EINFLUSS DES ALUMINATGEHALTS AUF DIE HYDRATATIONSWÄRMEENTWICKLUNG VON KLINKERMEHLEN (LINKS) UND AUF DIE HYDRATATIONSWÄRMEENTWICKLUNG VON ÜBERSULFATIERTEN ZEMENTEN (RECHTS).....	99
ABBILDUNG 50: EINFLUSS DES ALUMINATGEHALTS AUF DIE HYDRATATIONSWÄRMEENTWICKLUNG DER ZEMENTE B (LINKS) UND S (RECHTS)	100
ABBILDUNG 51: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER LABORKLINKER A1450 UND A1550 IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997	115
ABBILDUNG 52: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER LABORKLINKER E1450 UND E1550 IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997	116

ABBILDUNG 53: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER K1_2-8MM UND K1_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS K1_2-8MM G) UND K1_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH.....	121
ABBILDUNG 54: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER K2_2-8MM UND K2_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS K2_2-8MM G) UND K2_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH.....	122
ABBILDUNG 55: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER K3_2-8MM UND K3_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS K3_2-8MM G) UND K3_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH.....	123
ABBILDUNG 56: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER K4_2-8MM UND K4_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS K4_2-8MM G) UND K4_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH.....	124
ABBILDUNG 57: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER K5_2-8MM UND K5_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS K5_2-8MM G) UND K5_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH.....	125
ABBILDUNG 58: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER K6_2-8MM UND K6_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS K6_2-8MM G) UND K6_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH.....	126
ABBILDUNG 59: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DES KLINKERS K7 IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS K7 G) ; VERGRÖßERUNG 1.000FACH.....	127
ABBILDUNG 60: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER B1_2-8MM UND B1_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS B1_2-8MM G) UND B1_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH	128
ABBILDUNG 61: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER B2_2-8MM UND B2_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS B2_2-8MM G) UND B2_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH	129
ABBILDUNG 62: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER B3_2-8MM UND B3_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS B3_2-8MM G) UND B3_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH	130
ABBILDUNG 63: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DES KLINKERS S1 IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS S1 RAND G) UND S1 MITTE H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH	131
ABBILDUNG 64: EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE DER KLINKER S2_2-8MM UND S2_>22,4MM IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997 (A-F); REM-BILD KOMBINIERT MIT DER MITTELS EDX-MAPPING GEWONNEN ELEMENTINFORMATION DES KLINKERANSCHLIFFS S2_2-8MM G) UND S2_>22,4MM H); VERGRÖßERUNG 1.000FACH	132
ABBILDUNG 65: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER AUS DEN FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBEN HERGESTELLTEN ZEMENTEN K1 (A,B) / K2 (C,D) / K3 (E,F) / K4 (G,H); DIE UNTERBROCHENEN LINIEN KENZEICHNEN JEWELS DIE WIEDERHOLUNGSMESSUNG; w/z-WERT = 0,40; BATCH-AMPULLEN.....	133
ABBILDUNG 66: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER AUS DEN FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBEN HERGESTELLTEN ZEMENTEN K5 (A,B) / K6 (C,D) / K6 (FEINER AUFGEMAHLEN) (E,F) / K7 (G,H); DIE UNTERBROCHENEN LINIEN KENZEICHNEN JEWELS DIE WIEDERHOLUNGSMESSUNG; w/z-WERT = 0,40; BATCH-AMPULLEN.....	134
ABBILDUNG 67: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBE K1_2-8MM (A,B) / K1_>22,4MM (C,D) / K2_2-8MM (E,F) / K2_>22,4MM (G,H) OHNE, MIT 4,45% UND MIT 8,7% HALBHYDRAT-ANHYDRIT-GEMISCH; GEPUNKTET: DIE DIFFERENZ DER LETZTGENANNTE KURVEN; w/z-WERT = 0,50; ADMIX-AMPULLEN	135
ABBILDUNG 68: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBE K3_2-8MM (A,B) / K3_>22,4MM (C,D) / K4_2-8MM (E,F) / K4_>22,4MM (G,H) OHNE, MIT 4,45% UND MIT 8,7% HALBHYDRAT-ANHYDRIT-GEMISCH; GEPUNKTET: DIE DIFFERENZ DER LETZTGENANNTE KURVEN; w/z-WERT = 0,50; ADMIX-AMPULLEN	136
ABBILDUNG 69: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBE K5_2-8MM (A,B) / K5_>22,4MM (C,D) / K6_2-8MM (E,F) / K6_>22,4MM (G,H) OHNE, MIT 4,45% UND MIT 8,7% HALBHYDRAT-ANHYDRIT-GEMISCH; GEPUNKTET: DIE DIFFERENZ DER LETZTGENANNTE KURVEN; w/z-WERT = 0,50; ADMIX-AMPULLEN	137
ABBILDUNG 70: WÄRMEFLUSSKALORIMETRIE DER KLINKERPROBE K7 OHNE CALCIUMSULFAT UND MIT UNTERSCHIEDLICHEN ZUGABEMENGEN DES HALBHYDRAT-ANHYDRIT-GEMISCHS; w/z-WERT = 0,50; ADMIX-AMPULLEN	138
ABBILDUNG 71: KORRELATION ZWISCHEN DEM DIFFERENZWERT C3A UND DER EINGESETZTEN KOHLEMENGE (JAHRESMITTELWERTE SIEHE TABELLE 47; SEITE 87).....	139
ABBILDUNG 72: KORRELATION ZWISCHEN DEM DIFFERENZWERT C ₃ A UND DER EINGESETZTEN REIFENMENGE (JAHRESMITTELWERTE SIEHE TABELLE 47; SEITE 87).....	139
ABBILDUNG 73: KORRELATION ZWISCHEN DEM DIFFERENZWERT C ₃ A UND DER EINGESETZTEN BGS-MENGE (JAHRESMITTELWERTE SIEHE TABELLE 47; SEITE 87).....	140

ABBILDUNG 74: KORRELATION ZWISCHEN DEM DIFFERENZWERT C_3A UND DER EINGESETZTEN KLÄRSCHLAMMME (JAHRESMITTELWERTE SIEHE TABELLE 47; SEITE 87)	140
ABBILDUNG 75: KORRELATION ZWISCHEN DEM DIFFERENZWERT C_3A UND DER EINGESETZTEN TIERMEHLMENGE (JAHRESMITTELWERTE SIEHE TABELLE 47; SEITE 87)	141

Tabellenverzeichnis

TABELLE 1:	HEIZWERTE, ASCHEGEHALT UND –ZUSAMMENSETZUNG VON BRENNSTOFFASCHEN; MITTELWERTE BZW. ÜBLICHE SCHWANKUNGSBREITE; DIE ZUSAMMENSETZUNG EINZELNER BRENNSTOFFE KANN ERHEBLICH VON DEN DARGESTELLTEN WERTEN ABWEICHEN.....	6
TABELLE 2:	MITTLERE SPURENELEMENTGEHALTE VON KLINKERROHSTOFFEN UND ZEMENT BZW. ÜBLICHE SCHWANKUNGSBREITE; MIT PUNKTEN GETRENNTE WERTE STEHEN FÜR UNTERSCHIEDLICHE LITERATURANAGABEN; ALLE WERTE BEZOGEN AUF TROCKENSUBSTANZ	26
TABELLE 3:	DURCHSCHNITTLICHE SPURENELEMENTGEHALTE VON BRENNSTOFFEN BZW. ÜBLICHE SCHWANKUNGSBREITE; WERTE BEZOGEN AUF TROCKENEN BRENNSTOFF	27
TABELLE 4:	PROBEN- UND GERÄTEPARAMETER FÜR DIE RÖNTGENDIFFRAKTIONSANALYSE (LINKS);.....	31
TABELLE 5:	ICSD-NUMMERN DER FÜR DIE RIETVELDAUSWERTUNG VERWENDETEN PHASEN (ICSD)(RECHTS).....	31
TABELLE 6:	KORNGRÖßENANALYSE DER AUFGEMAHLENE LABORLINKER; DIE PROBE B' 1450 WURDE IM VERGLEICH ZU DEN ANDEREN PROBEN LANGSAM GEKÜHLT	36
TABELLE 7:	CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE ANALYSE DER LABORLINKER, DIE CHEMISCHE ANALYSE DES LABORLINKERS B'1450 WURDE VOM LABORLINKER B1450 ÜBERNOMMEN	36
TABELLE 8:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALITZUSAMMENSETZUNG DER LABORLINKER IM VERGLEICH ZU DEN DATEN NACH TAYLOR 1997	40
TABELLE 9:	MITTELS EDX BESTIMMTE BELITZUSAMMENSETZUNG DER LABORLINKER IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997	40
TABELLE 10:	MITTELS EDX BESTIMMTE ZWISCHENPHASENZUSAMMENSETZUNG DER LABORLINKER.....	41
TABELLE 11:	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE AUSGEWÄHLTER LABORLINKER NACH N ₂ -BET	41
TABELLE 12:	BRENNSTOFFZUFUHR, 3 BIS 1H VOR PROBENAHME IM ZEMENTWERK K (2015).....	42
TABELLE 13:	BRENNSTOFFZUFUHR, 3 BIS 1H VOR PROBENAHME IM ZEMENTWERK B (2017).....	43
TABELLE 14:	CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE ANALYSE DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN; SOWIE DIE ÜBER DIE SIEBUNG BESTIMMTEN ANTEILE; PROBEN DES ZEMENTWERKS K.....	44
TABELLE 15:	SCHWERMETALL- BZW. SPURENELEMENTANALYSE DER KLINKERPROBE K5 IM VERGLEICH ZUR DURCHSCHNITTSWERTEN AUS DEM JAHR 2015	45
TABELLE 16:	CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE ANALYSE DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN DES ZEMENTWERKS B...	46
TABELLE 17:	CHEMISCHE UND MINERALOGISCHE ANALYSE DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN; PROBEN DES ZEMENTWERKS S.....	48
TABELLE 18:	RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE, RÖNTGENBEUGUNGSANALYSE UND RIETVELD-PHASENQUANTIFIZIERUNG DER KOH-SACCHAROSE-AUSZÜGE DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN ZEMENTWERK K.....	49
TABELLE 19:	RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE, RÖNTGENBEUGUNGSANALYSE UND RIETVELD-PHASENQUANTIFIZIERUNG DER SALICYLSÄURE-METHANOL-AUSZÜGE DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN ZEMENTWERK K.....	50
TABELLE 20:	RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE, RÖNTGENBEUGUNGSANALYSE UND RIETVELD-PHASENQUANTIFIZIERUNG DER HNO ₃ -METHANOL-AUSZÜGE DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN ZEMENTWERK K.....	51
TABELLE 21:	RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE (LINKS) UND RÖNTGENBEUGUNGSANALYSE MIT RIETVELD-PHASENQUANTIFIZIERUNG (RECHTS) DER HNO ₃ -METHANOL-AUSZÜGE DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN DES ZEMENTWERKS S.....	53
TABELLE 22:	CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER HAUPTKLINKERPHASEN NACH TAYLOR 1997	53
TABELLE 23:	OPTIMIERTE RÖNTGENBEUGUNGSANALYSE AUSGEWÄHLTER KLINKER UND KLINKERFRAKTIONEN DES ZEMENTWERKS K	54
TABELLE 24:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALUMINATZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997, ZEMENTWERK K.....	60
TABELLE 25:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALUMINATZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997, ZEMENTWERK B	61
TABELLE 26:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALUMINATZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997, ZEMENTWERK S	61
TABELLE 27:	MITTELS EDX BESTIMMTE FERRITZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997, ZEMENTWERK K.....	62
TABELLE 28:	MITTELS EDX BESTIMMTE FERRITZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997, ZEMENTWERK B.....	63
TABELLE 29:	MITTELS EDX BESTIMMTE FERRITZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN EINZELLINKERPROBEN IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997, ZEMENTWERK S	64
TABELLE 30:	ANTEIL DER EDX-ANALYSEN MIT ATYPISCHER ZUSAMMENSETZUNG IM VERHÄLTNISS ZUR SUMME ALLER EDX-ANALYSEN DER ZWISCHENPHASE EINER PROBE (OBEN K-PROBEN; UNTEN LINKS B-PROBEN UND UNTEN RECHTS S-PROBEN)..	65
TABELLE 31:	EINFLUSS DER KÜHLGESCHWINDIGKEIT AUF DIE PHASENAUSBILDUNG IM LABORLINKER B1450.....	66
TABELLE 32:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALITZUSAMMENSETZUNG DER LABORLINKER A1450 UND B'1450 (LANGSAM GEKÜHLT) IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997	67

TABELLE 33:	MITTELS EDX BESTIMMTE BELITZUSAMMENSETZUNG DER LABORKLINKER A1450 UND B'1450 (LANGSAM GEKÜHLT) IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997	67
TABELLE 34:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALUMINATZUSAMMENSETZUNG DES LABORKLINKERS B'1450 (LANGSAM GEKÜHLT) IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997.....	67
TABELLE 35:	MITTELS EDX BESTIMMTE FERRITZUSAMMENSETZUNG DES LABORKLINKERS B'1450 (LANGSAM GEKÜHLT) IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997.....	68
TABELLE 36:	EINFLUSS DER KÜHLGESCHWINDIGKEIT AUF DIE PHASENAUSBILDUNG DER ZWEIFACH GEBRANNTEN PROBE K7.....	68
TABELLE 37:	CHEMISCHE ANALYSE UND KORNGRÖßENANALYSE (KGV) DER VERWENDETEN CALCIUMSULFATE.....	69
TABELLE 38:	HYDRATATIONSWÄRME DER AUS DEN LABORKLINKERN HERGESTELLTEN ZEMENTEN NACH 1; 12 UND 24H	71
TABELLE 39:	MITTELS RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE ERMITTELTEN SULFATGEHALT SOWIE KORNGRÖßENANALYSE DER GEMAHLENE FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBEN NACH ZUGABE VON 5,9% DES HALBHYDRAT-ANHYDRIT-GEMISCHES.....	71
TABELLE 40:	MITTELS RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE ERMITTELTEN SULFATGEHALT SOWIE KORNGRÖßENANALYSE DER WIEDERHOLT GEMAHLENE FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBEN K6; DIE PROBEN ENTHALTEN 5,9% DES HALBHYDRAT-ANHYDRIT-GEMISCHES	72
TABELLE 41:	MITTELS RÖNTGENFLUORESCENZANALYSE ERMITTELTEN SULFATGEHALT SOWIE KORNGRÖßENANALYSE DER GEMAHLENE FRAKTIONIERTEN KLINKERPROBEN B	73
TABELLE 42:	KORNGRÖßENANALYSE DER GEMAHLENE KLINKERPROBEN S	75
TABELLE 43:	KORNGRÖßENANALYSE DER GEMAHLENE KLINKERPROBEN K	75
TABELLE 44:	HYDRATATIONSWÄRME DES AUS DEM LANGSAM GEKÜHLTEN LABORKLINKER B1450 HERGESTELLTEN ZEMENTES NACH 1; 12 UND 24H IM VERGLEICH ZUM ZEMENT MIT SCHNELL GEKÜHLTEN KLINKER NACH KAPITEL 4.1.1	79
TABELLE 45:	KORNGRÖßENANALYSE DER AUFGEMAHLENE KLINKERPROBE K7 UND DER AUFGEMAHLENE ZWEIFACH GEBRANNTEN KLINKERPROBEN K7, MIT UNTERSCHIEDLICHEN KÜHLGESCHWINDIGKEITEN HERGESTELLT	79
TABELLE 46:	KORRELATIONSMATRIZEN ZUM ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DER DIFFERENZ C ₃ A BZW. DIFFERENZ C ₄ AF UND DER EINGESETZTEN BRENNSTOFFMENGE FÜR ALLE FREIKALKWERTE VON 2,45 BIS 2,55% (LINKS); FÜR ALLE FREIKALKWERTE VON 1,95 BIS 2,05% (MITTE) UND BEI AUSPARTIALISIERTEM FREIKALKGEHALT (RECHTS).....	86
TABELLE 47:	JAHRESMITTELWERTE DER EINGESETZTEN BRENNSTOFFE UND DIFFERENZWERT ALUMINAT BZW. DIFFERENZWERT FERRIT FÜR 2% FREIKALK (JAHRESMITTEL)	87
TABELLE 48:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALITZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN KLINKER K IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997; SOWIE GEMITTELTE ALITKRISTALLITGRÖßE.....	117
TABELLE 49:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALITZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN KLINKER B IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997; SOWIE GEMITTELTE ALITKRISTALLITGRÖßE.....	118
TABELLE 50:	MITTELS EDX BESTIMMTE ALITZUSAMMENSETZUNG DER (FRAKTIONIERTEN) KLINKER S IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997.....	118
TABELLE 51:	MITTELS EDX BESTIMMTE BELITZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN KLINKER K IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997; SOWIE GEMITTELTE BELITKRISTALLITGRÖßE	119
TABELLE 52:	MITTELS EDX BESTIMMTE BELITZUSAMMENSETZUNG DER FRAKTIONIERTEN KLINKER B IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997; SOWIE GEMITTELTE BELITKRISTALLITGRÖßE	120
TABELLE 53:	MITTELS EDX BESTIMMTE BELITZUSAMMENSETZUNG DER (FRAKTIONIERTEN) KLINKER S IM VERGLEICH ZU DEN DATEN VON TAYLOR 1997.....	120

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand bei der Firma SCHWENK Zement in Karlstadt. Die Arbeitsergebnisse dieser Arbeit stammen aus den Jahren 2015 bis 2018.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann möchte für die exzellente und unkomplizierte Betreuung meiner Arbeit und die fruchtbaren Diskussionen ganz herzlich danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Unternehmen der Firma SCHWENK Zement für die Unterstützung zu dieser Arbeit. Insbesondere bei meinen Vorgesetzten Herrn Johann Trenkwald und Herrn Dr. Hendrik Möller. Dabei gebührt Herrn Dr. Möller besonderer Dank für viele anregende Diskussionen und nicht zuletzt für die Durchsicht der Arbeit und den wertvollen Anmerkungen.

Herrn Prof. Dr. Schneider danke ich für das große Engagement, sich neben seiner Verantwortung für den Verein Deutscher Zementwerke und der European Cement Research Academy als Gutachter für diese Arbeit bereit zu stellen.

Besonderer Dank gebührt meinen Kollegen und Mitarbeitern bei der Firma SCHWENK Zement. Insbesondere Herr Dr. Marc Fylak für unzählige wertvolle Gespräche und Diskussionen zu diesem Thema. Ich danke ihm für die fachliche Unterstützung und Zuarbeit bei Fragen zur Röntgenbeugungsanalytik, REM- und EDX-Analysen und vielen weiteren Untersuchungen. Darüber hinaus danke ich ihm für die Erstkorrektur und die Hinweise zu dieser Arbeit. Ich danke Herrn Stefan Rasch insbesondere für die Unterstützung bei den REM- und EDX-Analysen, Frau Astrid Stapf für die Durchführung zahlreicher Versuche und deren Auswertung, Frau Helen Hilpert für viele Stunden am REM und Herrn Jochen Kieninger für viele röntgenbeugungsanalytische Messungen und Auswertungen. Danken möchte ich allen, die hier nicht namentlich genannt werden aber die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Weiterer Dank gebührt Herrn Dr. Peter Schwesig für viele fruchtbare Diskussionen und kritische Anregungen.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Frau Antje für Ihre unendliche Geduld mit mir und für die Korrektur dieser Arbeit.

Zuletzt danke mich meinen Kindern Johanna, Peter und Franz, für die ich in den vergangenen Monaten oft zu wenig Zeit hatte.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Karlstadt, 28. März 2019

Thomas Neumann

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Thomas Neumann
Geburtsdatum: 16.06.1973
Geburtsort: Dessau
Familienstand: verheiratet, 3 Kinder

Schulbildung

1980 – 1990 Polytechnische Oberschule 10 in Dessau
1990 – 1992 Gymnasium "Philanthropinum" in Dessau

Berufsausbildung

1992 – 1995 Ausbildung zum Tischler bei "Holzhandwerk GmbH" in Dessau

Studium

1995 – 2001 Studium des Bauingenieurwesens mit der Vertiefung "Baustoffe und Sanierung" an der Bauhaus-Universität Weimar
seit 2017 Promotionsstudium an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften und Geographie

Berufliche Tätigkeit

seit 2001 SCHWENK Zement KG in Karlstadt als Projektleiter für Forschung und Entwicklung
seit 2008 Leitung der Forschung und Entwicklung
seit 2009 außerdem Laborleiter des Zementwerkes Karlstadt

Karlstadt, 28. März 2019

Thomas Neumann