



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **233 836 A1**

4(51) **C 04 B 7/32**  
**C 04 B 7/42**  
**C 04 B 7/52**

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) WP C 04 B / 270 472 2 (22) 08.12.84 (44) 12.03.86

---

(71) VEB Feuerfestwerke Wetro, 8601 Wetro, Siedlung Nr. 19, DD  
(72) Geßner, Wolfgang, Prof. Dr. sc. nat.; Rettel, Angelika, Dipl.-Chem.; Bauer, Fritz; Oppen, Dieter, Dipl.-Ing.;  
Hoer, Hans, Dipl.-Ing., DD

---

(54) **Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Tonerdezementen mit vorteilhaftem Hydratations- und Hochtemperaturverhalten**

---

(57) Tonerdezemente mit hohem  $Al_2O_3$ -Gehalt werden vorzugsweise für Gemenge zum Stampfen und Torkretieren sowie für die Produktion von Fertigteilen, die insgesamt in pyrotechnischen Anlagen eingesetzt werden, hergestellt. Erfindungsgemäß wird ein dafür geeigneter Zement erhalten, wenn die Aufbereitung des Rohgemisches bei gleichzeitigem Zusatz von geringen Anteilen Calciumsulfat erfolgt. Dieser führt beim Klinkerbrand zur verbesserten Umsetzung der Rohstoffkomponenten und zur Bildung der Phase  $3 CA \cdot C\bar{S}$ , die die schädliche Hydratphasenumwandlung bei erhöhten Abbinde-temperaturen verhindert. Daraus resultieren verbesserte Festigkeitseigenschaften insbesondere nach thermischer Belastung des Betones.

### **Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Tonerdezementen mit verändertem Hydrations- und Hochtemperaturverhalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem aus  $\text{CaCO}_3$  und calcinierter Tonerde bestehendem Rohmehl bei der Rohgemischaufbereitung bis zu 5% Calciumsulfat in Form von Gips oder einem anderen  $\text{CaSO}_4$ -Träger zugesetzt und nach an sich bekannten Verfahren zu Klinker gesintert und in Gegenwart von bis zu 0,5% Sulfitpulver bei der satzweisen Zementmahlung aufgemahlen wird.

### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

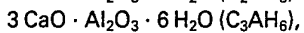
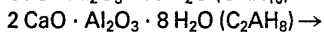
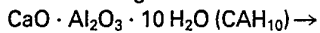
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Tonerdezementen mit vorteilhaften Hydrations- und Hochtemperaturverhalten insbesondere bei der Verarbeitung zu und dem Einsatz von Betonfertigteilen und Gemengen für pyrotechnische Anlagen.

### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von hochwertigen Tonerdezementen, die praktisch nur aus den Verbindungen von  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehen, bekannt, die sich alle auf das gleiche Grundprinzip zurückführen lassen, nämlich die Rohstoffaufbereitung eines Gemisches aus  $\text{CaCO}_3$  und Tonerde, den Abbrand des Rohmehles bei Temperaturen um  $1450^\circ\text{C}$  zum Zementklinker sowie die Mahlung des Klinkers zum Zement. Die kommerziellen, auf diesem Wege hergestellten Zemente liegen im Gesamt —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — Gehalt in der Regel zwischen 70 und 72% und weisen eine theoretische Phasenzusammensetzung von etwa 40–46% Monocalciumaluminat ( $\text{CA}$ ) und etwa 60–54% Monocalciumdialuminat ( $\text{CA}_2$ ) auf.

Diese theoretische Phasenzusammensetzung wird in der Praxis aber nur bei erhöhtem Aufwand — exakte Einhaltung von  $1450^\circ\text{C}$  beim Klinkerbrand, was einen hohen Mahlaufwand für den bei diesen Temperaturen entstehenden harten Klinker nach sich zieht — erreicht, da die Festkörperreaktion des aus dem  $\text{CaCO}_3$  entstehenden  $\text{CaO}$  mit dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  relativ langsam vollständig verläuft und bereits bei geringfügigem Absinken der vorgegebenen Brenntemperatur behindert wird. So weisen die technischen Zemente neben  $\text{CA}$  und  $\text{CA}_2$  auch häufig die kalkreichere Phase Dodecalciumheptaaluminat ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) in relativ hohen Mengen (bis zu 2%) auf.

Auf diesem Wege hergestellte Zementklinker des Typs  $\text{CA}/\text{CA}_2$  besitzen, insbesondere dann, wenn sie die erwähnten kleinen Anteile an  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  enthalten, zu geringe Werte für die Rohdichte, womit der Nachteil einer hohen Reaktivität gegen Wasser, die sich u. a. in einer starken Temperaturentwicklung bei der Verarbeitung der Zemente zu feuerfesten Betonfertigteilen äußert, im indirekten Zusammenhang steht. Eine derartig hohe Reaktivität schafft weiter günstige Bedingungen für den Ablauf von Umwandlungsreaktionen der bei der Hydratation entstehenden Hydratphase in Richtung



die insbesondere bei erhöhten Außentemperaturen von größer  $29^\circ\text{C}$  relativ schnell verlaufen und aufgrund unterschiedlicher spezifischer Volumina zu Festigkeitsverlusten des Bauteils führen. Diese Festigkeitsverluste des Betons wirken sich nachteilig auf die Hochtemperatureigenschaften des Werkstoffes beim Einsatz in pyrotechnischen Anlagen aus.

In der Fachliteratur sind verschiedene Substanzen beschrieben, die in geringen Anteilen — bis zu 5% — den reinen Calciumaluminaten zugesetzt, die oben beschriebene unerwünschte Umwandlungsreaktion behindern sollen. Als derartige Verbindungen sind bekannt  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  und  $3 (\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3)$ .  $\text{CaSO}_4$  ( $3 \text{CA} \cdot \text{C}_s$ ), ohne daß diese in der Praxis als Zusätze Anwendung gefunden haben.

### **Ziel der Erfindung**

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch Zugabe eines als Mineralisators wirkenden Stoffes oder Stoffgemisches bei der Rohmehlaufbereitung die Festkörperreaktion zwischen  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  so zu beeinflussen, daß sie schneller und ggf. bei abgesenkter Temperatur zum Endzustand verläuft, eine  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ -Bildung im Klinker vermieden und eine höhere Rohdichte des Klinkers erreicht wird, wodurch die Reaktivität des Zementes und die, die unerwünschten Umwandlungsreaktionen der Hydratphasen begünstigenden Bedingungen abgebaut werden. Um einen weiteren erwünschten Nebeneffekt zu erreichen, sollte dabei der Zusatzstoff so ausgewählt werden, daß sich beim Klinkerbrand daraus eine der Verbindungen bildet, von denen bekannt ist, daß ihr Zusatz zu einem Calciumaluminat eine Behinderung der Umwandlungsreaktion bewirkt.

### **Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst werden soll**

Die technische Aufgabe, die mit der Erfindung gelöst werden soll, besteht darin, ein Verfahren für die Herstellung eines Tonerdezementes bereitzustellen, der charakterisiert wird durch

- eine vollständig abgelaufene Feststoffreaktion zwischen den aus den Rohstoffkomponenten entstandenen Oxiden
- des Fehlens eines Gehaltes an  $\text{C}_{12}\text{A}_7$
- eine vergleichsweise hohe Klinkerrohdichte und
- ggf. einen Gehalt an einer — während des Klinkerbrandes gebildeten — zusätzlichen Phase, deren Anwesenheit unerwünschte Umwandlungsreaktionen der Hydratationsprodukte behindert

und der damit ein vorteilhaftes Hydrations- und Hochtemperaturverhalten bei der Verarbeitung zu und dem Einsatz von Betonfertigteilen sowie Gemenge für pyrotechnische Anlagen aufweist.

## Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der aus Kreide und calcinierter Tonerde bestehenden und unter Zusatz von geringen Mengen Carboxymethylzellulose und Sulfitablauge hergestellten Suspension, wie sie üblicherweise zur Herstellung von Tonerdezementen Verwendung findet, bis zu 5% Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ) oder ein anderer  $\text{CaSO}_4$  — Träger, bezogen auf den Feststoff, zugesetzt wird. Die so naßmechanisch aufbereitete Suspension wird nach an sich bekannten Verfahren entwässert, das Entwässerungsprodukt — ggf. als Sprühkorn — brikettiert und dann bei Temperaturen die zwischen 400 und 1450°C liegen können, zu Klinkern gesintert. Mit dieser Verfahrensweise wird ein Klinker erhalten, der sich gegenüber dem aus der entsprechenden Suspension ohne Gipszusatz erhaltenen dadurch unterscheidet, daß, auf Grund der mineralisierenden Wirkung des Gipses bzw. des bei der thermischen Behandlung daraus entstehenden  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  ein vollständiger Ablauf der Feststoffreaktionen zwischen dem gebildeten  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stattgefunden hat, dementsprechend kein  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ -Gehalt nachweisbar ist und ein geringer Anteil an  $3 \text{CA} \cdot \text{C}_s$  vorliegt, wobei die Rohdichte beträchtlich ansteigt. Der aus diesem Klinker ermahlene Zement zeigt dementsprechend eine günstigere Festigkeitsentwicklung bei der Verarbeitung zu Beton, eine zeitliche Verzögerung der Umwandlungsreaktion der kalkarmen in die kalkreichen Hydratationsprodukte und insbesondere ein günstiges Festigkeitsverhalten bei thermischer Belastung.

## Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird nachstehend in den Ausführungsbeispielen näher erläutert.

### Beispiel 1

Nach der Zusammensetzung von

1040 kg Kreide

610 kg calc. Tonerde

2 kg Gips

2 kg Carboxymethylzellulose

0,1 Sulfitlauge,  $d = 1,25 \text{ g/cm}^3$

wurden die Rohstoffe gewichts- und volumenmäßig dosiert und in einem Rührwerk unter Zusatz von Wasser zu einer Suspension aufbereitet. Der Feststoffgehalt der Suspension lag bei 61,4%. Diese Suspension wurde in eine Naßstrommelmühle beföhrt, wo die weitere Homogenisierung und die Naßmahlung der Rohstoffkomponenten stattfand. Nach einer Mahldauer von 3 Stunden wurde der Feststoff der Suspension über Sprühtrocknung zurückgewonnen. Das entstandene Sprühkorn hatte einen Siebrückstand, bezogen auf das Primärkorn, von 12,6% bei 40  $\mu\text{m}$  lichter Weite und eine Feuchte von 14,5%. Auf hydraulischen Prozessen wurde das Sprühkorn bei einem Preßdruck von rd. 40 MPa zu Rohlingen mit den Abmessungen 50 × 150 × 65 mm verpreßt, die anschließend in dem Gasdurchlaufofen zu den Calziumaluminatklinkern gebrannt wurden. Hier zeigen sich bereits in den Gefügeparametern deutliche Unterschiede zu dem Klinker ohne Gipszusatz, wie aus der nachstehenden Übersicht hervorgeht.

	Rohdichte g/cm <sup>3</sup>	Wasseraufnahme %	Offene Porosität %
Klinker mit Gipszusatz	2,24	10,3	23
Klinker ohne Gipszusatz	1,90	18,1	34

In der Phasenzusammensetzung der beiden Klinker sind gleichfalls deutliche Veränderungen zu verzeichnen, die nachfolgend aufgeführt sind.

Phase	ME	Klinker mit Gipszusatz	Klinker ohne Gipszusatz
$\text{C}_3\text{A}$	%	45,1	44,6
$\text{C}_3\text{A}_2$	%	54,4	53,9
$\text{C}_{12}\text{A}_7$	%	—	1,1
$3 \text{CA} \cdot \text{C}_s$	%	0,5	—
freies $\text{Al}_2\text{O}_3$ (noch nicht umgesetztes A)	%	—	genähert 0,4

Der aus dem Klinker mit Gipszusatz hergestellte Zement zeichnete sich durch folgende Parameter aus.

Siebrückstand 90 $\mu\text{m}$	2,2 %
Siebrückstand 63 $\mu\text{m}$	4,0 %
Siebrückstand 40 $\mu\text{m}$	10,6 %
Druckfestigkeit Normprüfung, 25 % Zement WZF 0,5, 24 Stunden — Wert	40,3 MPa
7 Tage — Wert	77,4 MPa

Die Prüfung der Festigkeit nach thermischer Belastung an einem Korundbeton bei 1200°C ergab für den Zement aus dem Klinker mit Gipszusatz einen Wert von 35,5 MPa. Dieser Wert und die verzögerte Umwandlung der bei der Hydratation gebildeten Hydratphasen in die stabile Phase  $\text{C}_3\text{AH}_6$  sind für diesen Zement signifikant.

In der folgenden Übersicht kommt die verzögerte Hydratphasenumwandlung zum Ausdruck.

Zeit	Zement aus Klinker mit Gipszusatz	Klinker ohne Gipszusatz
1 d	CAH <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	CAH <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>
3 d	CAH <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	CAH <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
8 d	CAH <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>
28 d	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>

Der vorteilhafte Einsatz eines solchen Zementes, z. B. in einem Fe — Cr — Schlacke — Beton mit der Zusammensetzung von 45 Ma.-% Fe—Cr Grundstoff 3–6 mm

30 Ma.-% Fe—Cr Grundstoff 0–3 mm 5 Ma.-% Fe—Cr Grundstoff 0–0,9 mm

20 Ma.-% TZ70

kommt in der Druckfestigkeit nach 7 d und thermische Belastung gut zum Ausdruck.

	TZ 70 mit Gipszusatz	TZ 70 ohne Gipszusatz
nach 7 d, 20 °C	52,7 MPa	56,4 MPa
nach 7 d und Vorbrand 600 °C/4 Std.	50,5 MPa	44,7 MPa
nach 7 d und Vorbrand 1 000 °C/4 Std.	45,5 MPa	34,5 MPa

### Beispiel 2

Calzinierter Tonerde und Kreide werden wie im Ausführungsbeispiel 1 angegeben, dosiert, naßmechanisch homogenisiert und insbesondere der Tonerdeanteil aufgemahlen und anschließend sprühgetrocknet. Dem getrockneten Sprühkorn werden 2% Gips unter Zusatz von Wasser, bis zähkonsistenter Zustand erreicht ist, zugesetzt. Diese plastische Rohmischung wird dann in Formen überführt. Nach Trocknung und Aushärtung der Formlinge erfolgt der Klinkerbrand nach bekanntem Verfahren. Wie im Ausführungsbeispiel 1 angegeben, ist auch hier durch den Gipszusatz die Rohdichtesteigerung bemerkenswert, wie aus den nachfolgenden Angaben hervorgeht.

	ME	Klinker mit 2 % Gipszusatz zum Sprühkorn	Klinker ohne Gipszusatz
Rohdichte	g/cm <sup>3</sup>	1,89	1,28
Wasseraufnahme	%	18,2	27,5
Offene Porosität	%	34	35

Bei den Prüfungen an den Zementproben konnten ähnliche Ergebnisse wie im Ausführungsbeispiel 1 festgestellt werden.