

Zementchemie



Technischer Bericht

P-2023/0405; A-2023/2686; A-2023/3280

Untersuchung Schieferton

VDZ Technology gGmbH

Postfach 30 10 63
40410 Düsseldorf

Toulouser Allee 71
40476 Düsseldorf

T +49 (0)211 45 78 0
F +49 (0)211 45 78 296

info@vdz-online.de
www.vdz-online.de

Sitz: Düsseldorf
Amtsgericht Düsseldorf
HRB-Nr. 66898

Hauptgeschäftsführer VDZ e.V.:
Dr. Martin Schneider

Geschäftsführer:
Dr. Volker Hoenig
Dr. Christoph Müller

Untersuchung Schiefertone

Auftraggeber:	Stork Tongruben- und Transportunternehmen GmbH
Auftraggeber, vertreten durch:	Herrn Maximilian Stork
Auftragsdatum:	26.09.2023
Unsere Auftragsnummer:	P-2023/0405; A-2023/2686; A-2023/3280
Abteilungsleiter:	Dr. Jörg Rickert
Projektleiterin:	Dr. Simone Schulze
Bearbeiterin:	Dr. Katja Pesch
Abteilung:	Zementchemie
Ausgestellt am:	07.03.2024
Berichtsumfang:	18 Seiten

Inhaltsverzeichnis

1	Untersuchungsauftrag	4
2	Versuchsdurchführung und verwendete Analyseverfahren	5
2.1	Probenaufbereitung	5
2.2	Chemisch-mineralogische Charakterisierung der getrockneten Probe	5
2.2.1	Röntgenfluoreszenzanalyse	5
2.2.2	Bestimmung von Sulfid, Sulfat und TOC	5
2.2.3	Röntgenbeugungsanalyse	5
2.2.1	Simultane Thermoanalyse	5
2.3	Calcinierung und anschließende Analytik	5
2.3.1	Röntgenbeugungsanalyse	6
2.3.2	Reaktivitätsbestimmungen	6
2.4	Zementherstellung und Untersuchung	6
2.4.1	Aufmahlung auf Zielfeinheit	6
2.4.2	Bestimmung von Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 und Aktivitätsindizes nach DIN EN 450-1	6
2.4.3	Bestimmung des Wasseranspruchs und des Erstarrungsverhaltens	7
3	Ergebnisse	8
3.1	Chemisch-mineralogische Charakterisierung des Tons im Ausgangszustand	8
3.1.1	Feuchte	8
3.1.2	Chemische Analyse	8
3.1.3	Röntgenbeugungsanalyse	8
3.1.4	Thermoanalyse	10
3.2	Calcinierungsversuche	11
3.2.1	Röntgenbeugungsanalyse	11
3.2.1	Bestimmung der Reaktivität	12
3.3	Zementherstellung und -untersuchungen	13
3.3.1	Aufmahlung auf Zielfeinheit	13
3.3.2	Bestimmung von Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 und Aktivitätsindizes nach DIN EN 450-1	13
4	Bewertung als Rohstoff zur Zementherstellung	15
5	Zusammenfassung und Ausblick	16
Anhang	17	
A	Bilder	17
B	Tabellen	18

1 Untersuchungsauftrag

Die VDZ Technology gGmbH wurde am 26.09.2023 von der Stork Tongruben- und Transportunternehmen GmbH, vertreten durch Herrn Maximilian Stork, beauftragt, eine Schiefer-tonprobe zu charakterisieren und ihre Eignung als Zementhauptbestandteil Q nach DIN EN 197-1 zu prüfen.

Die Probe ging am 27.09.2023 bei der VDZ Technology gGmbH ein, ihre Bezeichnung lautete „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“.



Bild 1 Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“ nach der Aufbereitung

Bei der Probe handelte es sich um einen Schiefer-ton, der zunächst aufbereitet und chemisch-mineralogisch charakterisiert wurde. Danach wurde er bei zwei verschiedenen Temperaturen calciniert und die Reaktivität der calcinierten Proben bestimmt. Anschließend wurde die bei 800 °C calcinierte Probe ausgewählt und damit ein Zement mit 25 M.-% calciniertem Ton hergestellt.

Anhand der normierten Zusammensetzung des Schiefer-ton wurde die Eignung als Rohstoff für die Klinkerherstellung diskutiert.

2 Versuchsdurchführung und verwendete Analyseverfahren

2.1 Probenaufbereitung

Die Probe wurden bei 40 °C getrocknet und anschließend auf eine Korngröße < 1 cm gebrochen. Es wurde eine Teilprobe analysenfein aufgemahlen und anschließend mit den unter Punkt 2.2 beschriebenen Methoden analysiert.

2.2 Chemisch-mineralogische Charakterisierung der getrockneten Probe

2.2.1 Röntgenfluoreszenzanalyse

Für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Tonprobe wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) genutzt. Zur Analyse wurde 0,4 g Probe mit einem Aufschlussmittel auf Lithiumboratbasis zu einer Schmelztablette verarbeitet. Die Analyse erfolgte anschließend mit einem wellenlängendispersiven Röntgenspektrometer (Bruker S8 Tiger).

Zur Umrechnung der Ergebnisse in glühverlusthaltige Werte wurde der mittels eines CO₂-H₂O-Analysators (Eltra CW Multiphase) bestimmte CO₂- und H₂O-Gehalt genutzt.

2.2.2 Bestimmung von Sulfid, Sulfat und TOC

Der Sulfidgehalt und der Sulfatgehalt der bei 40 °C getrocknete Probe wurden nach DIN EN 196-2 nasschemisch bestimmt. Die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs (TOC) wurde nach DIN EN 13639 durchgeführt.

2.2.3 Röntgenbeugungsanalyse

Die mineralogische Phasenanalyse der Tonprobe im Ausgangszustand erfolgte mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA). Die Messung wurde an einer Presstablette der analysenfeinen Probe in einem Röntgendiffraktometer (Bruker D8 Advance mit Cu-Röhre) bei Raumtemperatur in Bragg-Brentano-Geometrie über einen Winkelbereich von 5 - 80° 2 θ durchgeführt. Die halbquantitative Analyse der Messergebnisse erfolgte mittels Rietveld-Auswertung.

2.2.1 Simultane Thermoanalyse

Die simultane Thermoanalyse (STA) wurde mit einem Netzsch Jupiter 449 F5 eco Gerät durchgeführt, das gleichzeitig Messungen mittels Thermogravimetrie (TG), Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) und Massenspektrometrie (MS) ermöglicht. Zur Analyse wurden 30 mg der Probe unter Ar-Atmosphäre mit 10 K/Min auf 1000 °C aufgeheizt.

2.3 Calcinierung und anschließende Analytik

Nach Auswertung der an der Probe im Ausgangszustand durchgeführten Analysen (vgl. Abschnitt 2.2) wurden 700 und 800 °C als Calcinierungstemperaturen für die Schieferntonprobe festgelegt. Es wurden jeweils etwa 3 kg der Probe ca. 30 Minuten lang bei der festgelegten Temperatur in einem Kammerofen calciniert und anschließend eine Teilprobe in einer Scheibenschwingmühle analysenfein aufgemahlen.

2.3.1 Röntgenbeugungsanalyse

Der mineralogische Phasenbestand der calcinierten Schieferntonproben wurde, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, mittels Röntgenbeugungsanalyse (RBA) und anschließender Rietveld-Auswertung bestimmt.

2.3.2 Reaktivitätsbestimmungen

Der Gehalt an reaktiver Kieselsäure der calcinierten Schieferntonproben wurde nach DIN EN 197-1 bestimmt.

Zur weiteren Einschätzung der puzzolanischen Reaktivität der Probe wurde ihre Hydratationswärmeentwicklung nach ASTM C1897-20 bestimmt. Bei diesem Verfahren wird die puzzolanische Reaktivität eines Stoffes in einem Gemisch mit Calciumhydroxid und Calciumcarbonat, das mit einer sulfathaltigen alkalischen Lösung hydratisiert wird, anhand der Hydratationswärme nach 72 und 168 Stunden beurteilt. Die Hydratationswärmeentwicklung wird dabei mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie im TAM-Air bestimmt. Für die Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers wurde das hydratisierte Probenmaterial zuerst für 24 Stunden bei 40 °C getrocknet und anschließend 2 Stunden lang bei 350 °C im Ofen erhitzt. Die Probe wurde vor und nach dem Erhitzen ausgewogen und die Differenz als chemisch gebundenes Wasser dokumentiert.

2.4 Zementherstellung und Untersuchung

Anhand der Ergebnisse der Versuche zur Festlegung der optimalen Calciniertemperatur (vgl. Abschnitt 3.2) wurde die calcinierte Probe „Schiefernton schwarz_800“ für die Herstellung eines tonhaltigen Zements ausgewählt. Die Probe wurde aufgemahlen und anschließend durch Mischen mit einem CEM I 42,5 R ein Zement mit einem Tongehalt von 25 M.-% hergestellt.

2.4.1 Aufmahlung auf Zielfeinheit

Die calcinierte Probe „Schiefernton schwarz_800“ wurde in einer Laborkugelmühle auf eine Zielfeinheit mit einem Lageparameter von $x' = 20 - 25 \mu\text{m}$ aufgemahlen und anschließend ihre Korngrößenverteilung mit einem Lasergranulometer (CILAS 1190 Liquid) untersucht. Dazu wurde die Probe in Ethanol dispergiert. An der gemessenen Korngrößenverteilung wurde rechnerisch die RRSB-Funktion mittels Regression nach Nelder und Mead angepasst und das Steigungsmaß n sowie der Lageparameter x' bestimmt.

2.4.2 Bestimmung von Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 und Aktivitätsindizes nach DIN EN 450-1

Die Druckfestigkeiten des im Labor hergestellten Zements wurden gemäß DIN EN 196-1 an Mörtelprismen mit den Maßen $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ in einem Prüfalter von 2, 28 und 91 Tagen bestimmt. Im Folgenden wird für die Druckfestigkeit jeweils der Mittelwert von sechs Einzelwerten angegeben.

Die an dem tonhaltigen Zement ermittelten Festigkeiten wurden in Beziehung zu den Druckfestigkeiten des eingesetzten CEM I 42,5 R (vgl. **Tabelle 5**) gesetzt, um so den Aktivitätsindex des tonhaltigen Zements nach DIN EN 450-1 zu ermitteln.

2.4.3 Bestimmung des Wasseranspruchs und des Erstarrungsverhaltens

Der Wasseranspruch des im Labor hergestellten Zements sowie sein Erstarrungsbeginn und -ende wurde nach DIN EN 196-3 bestimmt.

3 Ergebnisse

3.1 Chemisch-mineralogische Charakterisierung des Tons im Ausgangszustand

3.1.1 Feuchte

Die Feuchte des Tons im Anlieferungszustand bei 40 °C betrug 6,97 M.-%. Alle nachfolgenden Analyseergebnisse beziehen sich auf die bei dieser Temperatur getrockneten Probe.

3.1.2 Chemische Analyse

In **Tabelle 1** ist die chemische Zusammensetzung der untersuchten Schieferntonprobe aufgeführt.

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung des bei 40 °C getrockneten Schiefertons, M.-%

Parameter	Mischprobe Schiefernton schwarz
Kohlendioxid	1,66
Wasser	8,86
Sulfat als SO ₃	0,22
Sulfid	0,41
TOC	0,89
Silizium(IV)oxid	52,5
Aluminiumoxid	20,9
Titandioxid	0,98
Phosphor(V)oxid	0,19
Eisen(III)-oxid	7,46
Mangan(III)-oxid	0,08
Magnesiumoxid	2,08
Calciumoxid	1,20
Kaliumoxid	3,03
Natriumoxid	0,54
Na ₂ O-Äquivalent	2,53

3.1.3 Röntgenbeugungsanalyse

In der folgenden **Tabelle 2** ist die mineralogische Zusammensetzung der Probe semiquantitativ aufgeführt. In **Bild 2** ist das Röntgendiffraktogramm der untersuchten Probe mit der jeweiligen Phasenzuordnung dargestellt.

Tabelle 2 Ergebnisse der semiquantitativen Phasenauswertung nach Rietveld, M.-%

Phase	Mischprobe Schiefer-ton schwarz
Quarz	20 – 25
Illit	30 – 35
Chlorit / Mixed Layer	10 – 20
Kaolinit	15 – 20
K-Na-Feldspäte	ca. 10
Pyrit	ca. 1
Gips	< 1
Calcit	< 1

Bei der Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“ handelte es sich um einen fetten Ton mit deutlichen Anteilen an verschiedenen Tonmineralen (Illit, Chlorit/Wechsel-lagerungen, Kaolinit). Als Nebenbestandteile waren Quarz und Alkalifeldspäte und geringe Anteile an Carbonat, Pyrit und Gips vorhanden.

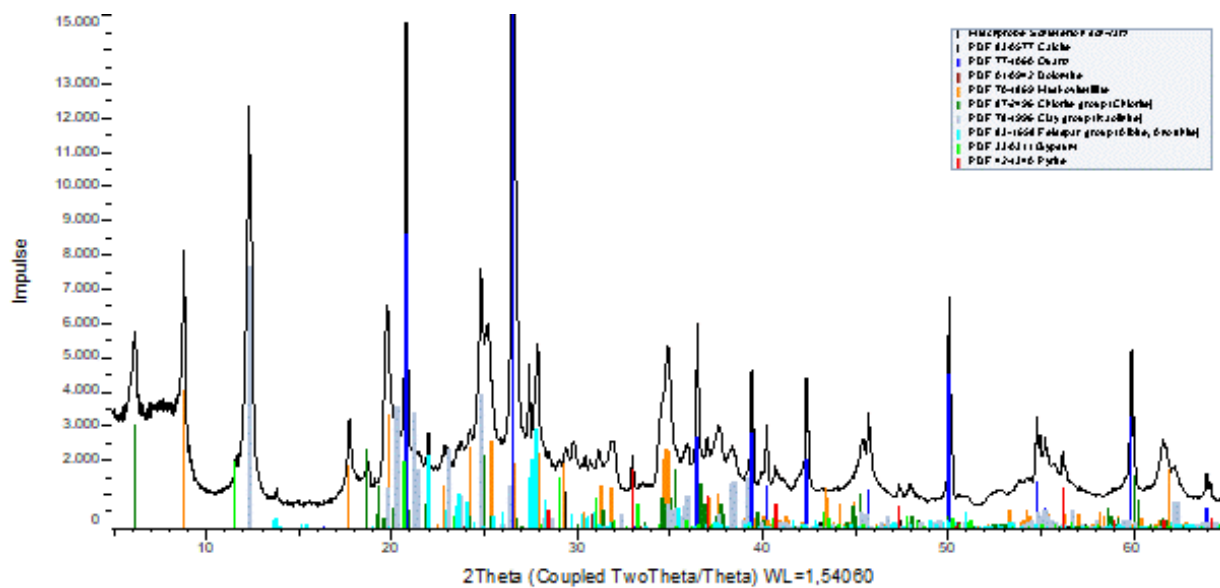


Bild 2 Röntgendiffraktogramm der untersuchten Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“ mit Phasenzuordnung

3.1.4 Thermoanalyse

Die Ergebnisse der STA-Messungen sind in **Bild 3** und **Tabelle 3** dargestellt. Dabei ist im oberen Teil der Graphik in grün das Signal der Thermogravimetrie (TG) und in blau das DSC-Signal dargestellt. Im unteren Teil der Graphik sind die dazugehörigen MS-Signale dargestellt, in hellblau die Masse 18 (Wasser) und in pink die Masse 44 (CO₂). Die Temperaturen sind durch die inerte Atmosphäre und die geringe Probenmenge zu niedrigeren Temperaturen verschoben als bei der Calcinierung an Luft.

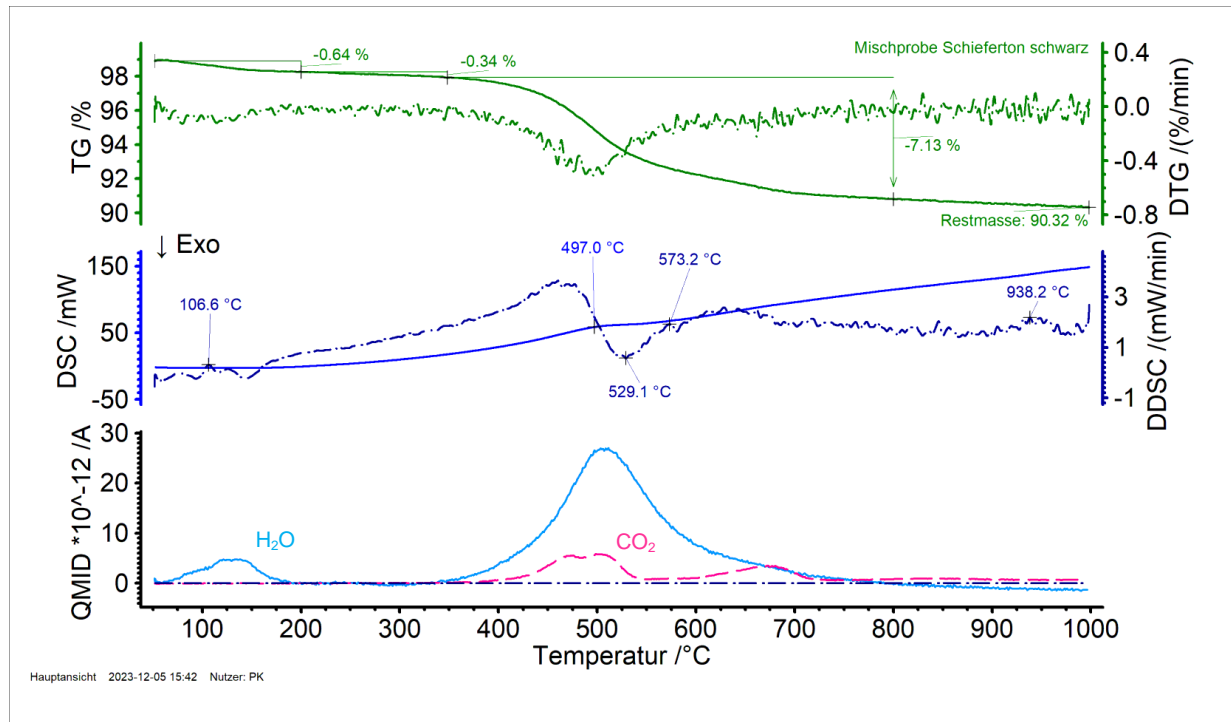


Bild 3 Thermoanalyse der Probe „Mischprobe Schiefertön schwarz“. Grün: TG und DTG, blau: DSC und DDSC, hellblau: m/z 18 (meist H₂O), pink: m/z 44 (meist CO₂)

Aus der Thermoanalyse ist ersichtlich, dass die Probe eine geringe Menge adsorptiv gebundenen Wassers enthielt, das zwischen 100 und 200 °C freigesetzt wurde. Dabei entwässerte auch das in den Zwischenschichten der Wechsellagerungsminerale gebundene Wasser. Ab 350 °C begann die Dehydroxilierung der Tonminerale, die bei etwa 750 °C abgeschlossen war. Dabei entwässerten die verschiedenen Tonminerale bei verschiedenen Temperaturen. Der Hauptmasseverlust zwischen 400 und 650 °C ist auf die Kaolinitentwässerung zurückzuführen. Des Weiteren konnte zwischen 350 und 550 °C die Zersetzung der Organik und des Pyrits beobachtet werden. Ab ca. 600 °C entsäuerte der in der Probe befindliche Calcit.

Tabelle 3 Ergebnisse der Thermoanalyse

Temperatur, °C	Masseverlust, M.-%	Ausgasung von	mögliche Mineralreaktionen, Zersetzung oder Entwässerung
0-200	0,64	H ₂ O	Feuchte, Freisetzung adsorptiv gebundenen Wassers
350-550	7,13	CO ₂	Zersetzung organischen Materials
500-550		SO ₂	Zersetzung von Pyrit
350-750		H ₂ O	Kontinuierliche Dehydroxilierung der Tonminerale
600-800		CO ₂	Zersetzung von Carbonat
Gesamt		9,68	

3.2 Calcinierversuche

Nach Auswertung der Ergebnisse der chemischen und mineralogischen Analysen wurde die Probe bei 700 und 800 °C calciniert. Die calcinierten Proben zeigten eine Rotverfärbung durch Hämatitbildung (Bild 4).



Bild 4 Calcinierte Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz_800“ nach der Aufbereitung.

3.2.1 Röntgenbeugungsanalyse

In **Bild 5** sind die Röntgendiffraktogramme der calcinierten Proben dargestellt.

Bereits nach der Calcinierung der Probe bei 700 °C waren der Kaolinit und der Gips amorphisiert und der in der Probe befindliche Illit geschädigt, was z. B. durch die Reflexverschiebung bei $9^{\circ}2\theta$ erkennbar war. Die Wechsellagerungsminerale und Calcit waren bei 700 °C noch gering erkennbar und bei 800 °C verschwunden.

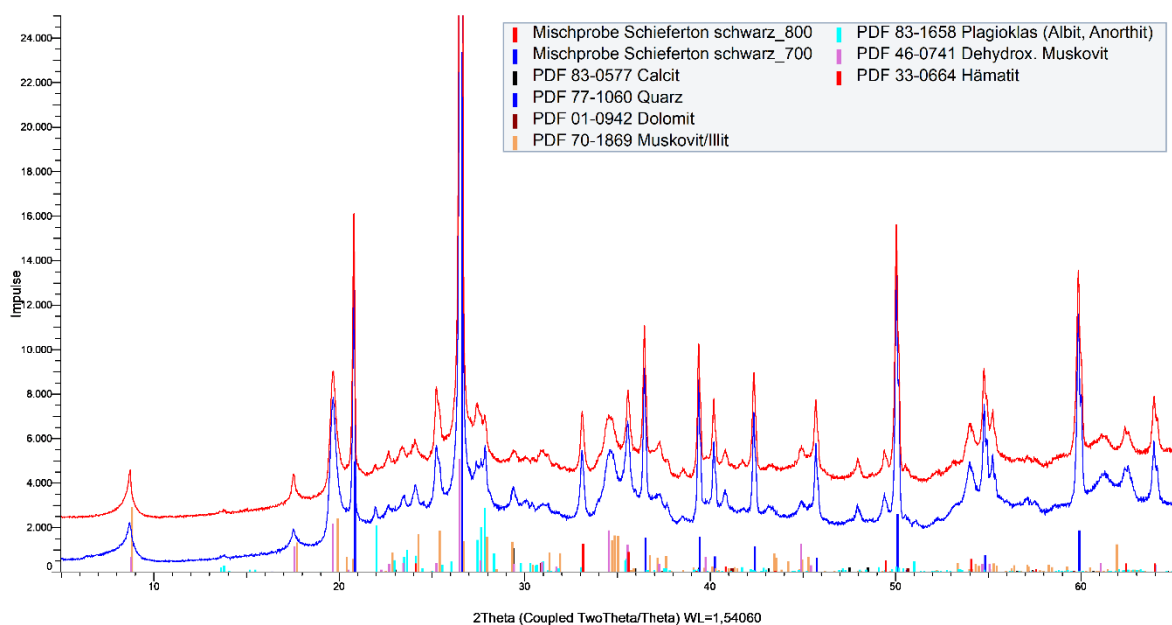


Bild 5 Röntgendiffraktogramme der bei 700°C (blau) und bei 800 °C (rot) calcinierten Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“.

3.2.1 Bestimmung der Reaktivität

Die vollständige chemische Zusammensetzung der calcinierten Proben ist in **Tabelle B-1** im Anhang aufgeführt.

Die Ergebnisse der Reaktivitätsbestimmungen an den calcinierten Tonproben sind in **Tabelle 4** zusammengefasst. Die Proben zeigten einen geringen Unterschied in der Reaktivität. Beide calcinierten Proben bestanden die Vorgabe der DIN EN 197-1 an ein Puzzolan hinsichtlich eines Mindestgehaltes an reaktiver Kieselsäure von 25 M.-%.

Tabelle 4 Gehalte an reaktiver Kieselsäure nach DIN EN 197-1 und Ergebnisse der Reaktivitätsbestimmungen nach ASTM C1897-20 der untersuchten Proben

Probe	Hydratationswärme nach ASTM C1897-20, J/g Probe		Reaktives SiO ₂ , M.-%
	nach 3 Tagen	nach 7 Tagen	
Mischprobe Schiefer-ton schwarz_700	262	303	30,3
Mischprobe Schiefer-ton schwarz_800	263	348	31,2

Zur Einordnung der Reaktivität nach ASTM C1897-20 wurden die Proben mit verschiedenen reaktiven Materialgruppen, die als Zementhauptbestandteil genutzt werden, verglichen (vgl. **Bild 6**). Dabei zeigte die calcinierte Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“ eine sehr gute Reaktivität.

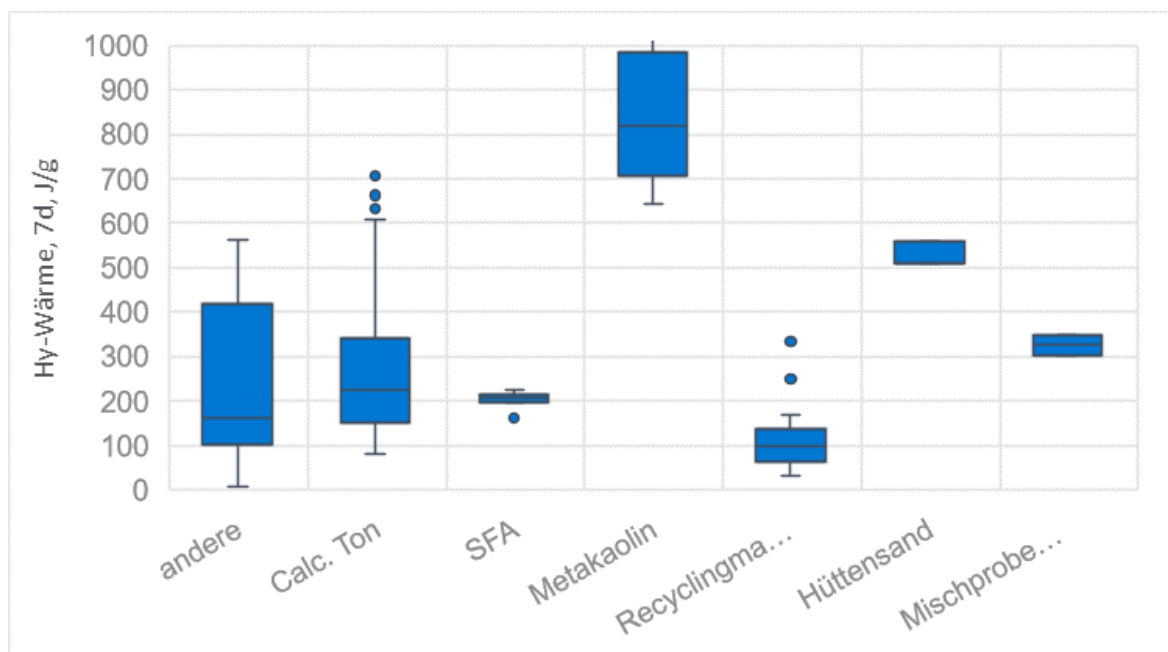


Bild 6 Vergleich der Reaktivität der calcinierten Proben nach ASTM C1897-20 mit anderen reaktiven Materialgruppen. Daten: VDZ intern. „Andere“ beinhaltet u.a. inerte Stoffe und natürliche sowie künstliche Puzzolane.

Da die bei 800 °C calcinierte Probe nach ASTM eine um ca. 50 J/g höhere Hydratationswärme zeigte, was auf eine im Vergleich zur bei 700 °C calcinierten Probe deutlich höhere Reaktivität hinweist, wurden die folgenden Versuche an der höher calcinierten Probe durchgeführt.

3.3 Zementherstellung und -untersuchungen

3.3.1 Aufmahlung auf Zielfeinheit

Die Korngrößenverteilungen der in einer Laborkugelmühle aufgemahlten calcinierten Probe ist im Anhang (Bild A-1) dargestellt, ihr Lageparameter x' betrug 23,75 μm , ihr Steigungsmaß n nach Nelder und Mead 0,84.

3.3.2 Bestimmung von Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 und Aktivitätsindizes nach DIN EN 450-1

Die Druckfestigkeiten des puzzolanhaltigen Zements und des für die Zementherstellung genutzten CEM I 42,5 R sind in der folgenden Tabelle 5 aufgeführt und in Bild 7 dargestellt.

Tabelle 5 Druckfestigkeiten (DF) nach DIN EN 196-1 der tonhaltigen Zemente bzw. des Referenzzements, MPa

Zement	DF 2d	DF 28d	DF 91d
Zement_Schieferton schwarz_800_25	22,3	53,5	*
Referenzzement CEM I 42,5 R	29,4	55,7	*

* Werte werden nachgereicht

Die Druckfestigkeit des Zements mit 25 M.-% calciniertem Ton lag im Alter von 2 Tagen im Bereich der rechnerischen Verdünnung, da zu diesem Zeitpunkt die puzzolanische Reaktion noch nicht eingesetzt hatte. Nach einer Hydratationszeit von 28 Tagen lag die Druckfestigkeiten dieses Zements in etwa im Bereich der Festigkeit des eingesetzten CEM I-Zements, und zeigten daher ein typisches puzzolanisches Verhalten mit einem guten Festigkeitsbeitrag des calcinierten Tones nach 28 Tagen. Hinsichtlich der 28-Tage-Festigkeit erreichte der untersuchte Zement die Festigkeitsklasse 42,5 oder höher nach DIN EN 197-1.

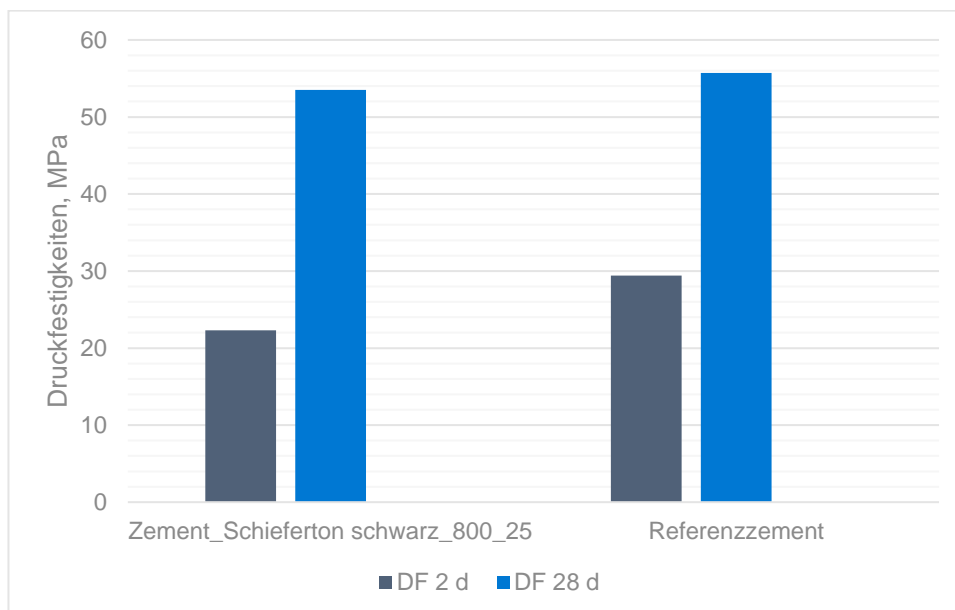


Bild 7 Druckfestigkeiten (DF) nach DIN EN 196-1 des tonhaltigen Zements und des Referenzzements

Um den Aktivitätsindex nach DIN EN 450-1 zu ermitteln, wurden die ermittelten Druckfestigkeiten in Relation zur Festigkeit des eingesetzten Referenzzements gesetzt. Dadurch ergaben sich die in **Tabelle 6** aufgeführten Aktivitätsindizes. Nach DIN EN 450-1 muss der Aktivitätsindex nach 28 Tagen mindestens 75 % und nach 90 Tagen mindestens 85 % betragen. Dieses Kriterium wurde durch den untersuchten tonhaltigen Zement im Alter von 28 Tagen erfüllt. Da die Druckfestigkeit im Alter von 91 Tagen zum Zeitpunkt der Berichtserstellung noch nicht vorlag, wird die Bewertung dieses Parameters entsprechend nachgereicht. Es ist jedoch davon auszugehen, dass auch dieses Kriterium erfüllt werden wird.

Tabelle 6 Aktivitätsindizes (AI) nach DIN EN 450-1 des Zements mit 25 M.-% Ton, %

Zement	AI 2d	AI 28d	AI 91d
Zement_Schieferton schwarz_800_25	75,9	96,1	*

* Werte werden nachgereicht

Der Wasseranspruch des tonhaltigen Zements lag mit 31 % nur leicht über dem des eingesetzten Referenzzements Dies spricht für eine gute Verarbeitbarkeit. Die Erstarrungszeiten (vgl. **Tabelle 7**) lagen in den für Puzzolanzemente üblichen Bereichen.

Tabelle 7 Wasseranspruch (%) und Erstarren (Min) nach DIN EN 196-3 der Zemente mit 25 M.-% Ton

Zement	Wasseranspruch, %	Erstarren	
		Beginn	Ende
Zement_Schieferton schwarz_800_25	31,0	175	220
Referenzzement CEM I 42,5 R	30,0	205	245

4 Bewertung als Rohstoff zur Zementherstellung

Portlandzementklinker besteht hauptsächlich aus CaO und SiO_2 , sowie Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Als Rohstoffe werden v.a. Sand, Kalkstein und Ton oder das natürliche vorkommende Gemisch Mergel genutzt (vgl. Bild 8). Als Korrekturstoff wird Eisenerz oder Bauxit eingesetzt. Des Weiteren werden zahlreiche alternative Rohstoffe (z. B. Kalkschlämme oder Gießereialtsande) für die Klinkerherstellung eingesetzt, deren Zusammensetzung ähnlich zu den natürlichen Rohstoffen ist. Die Materialmischung wird aufeinander abgestimmt, um das gewünschte Oxidverhältnis zu erhalten. Zudem werden beim Klinkerbrennprozess die Brennstoffaschen ebenfalls in das Produkt eingebunden und müssen daher bei der Kalkulation der gewünschten Zusammensetzung berücksichtigt werden.

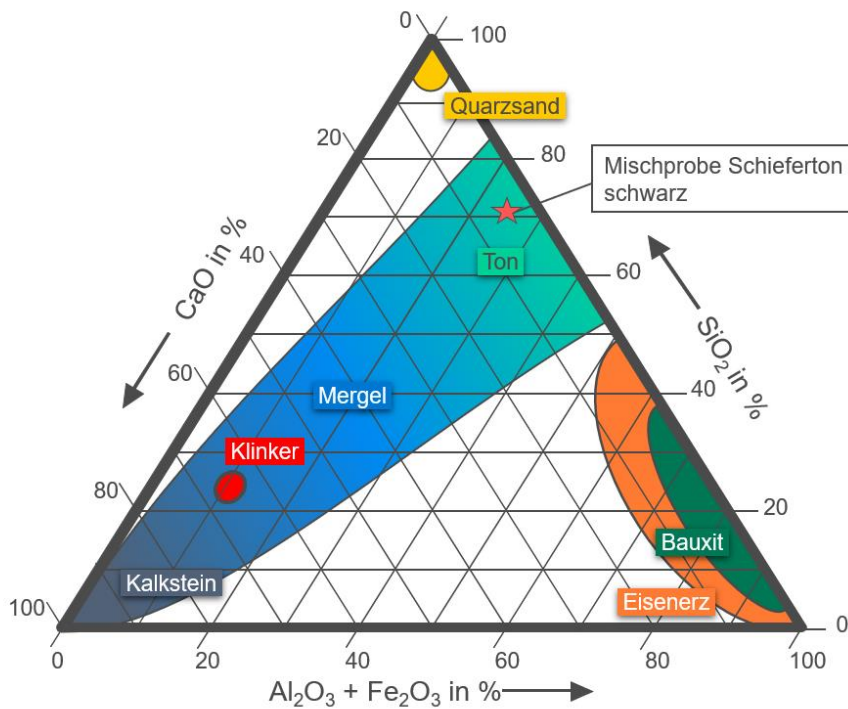


Bild 8 Zusammensetzung der Probe im Vergleich zu anderen Rohmaterialien der Zementindustrie

Die Zusammensetzung der Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“ wurde auf die vier wichtigen Oxide normiert (vgl. Tabelle 8) und im Vergleich zur Zusammensetzung natürlicher Rohstoffe in einem Dreistoffdiagramm dargestellt (vgl. Bild 8). Die Probe lag dabei im Bereich natürlicher Tone und ist daher grundsätzlich zur Klinkerherstellung geeignet.

Tabelle 8 Normierte Zusammensetzung des Rohtons, M.-%

Parameter	
SiO_2	70,9
Al_2O_3 (+ Fe_2O_3)	25,0
CaO (+ MgO)	4,1
Summe	100,0

Inwieweit der Ton in bereits bestehende Rohstoffkonzepte der einzelnen Zementwerke eingebunden werden könnte, müsste mit den entsprechenden Unternehmen im Einzelfall abgestimmt werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Untersuchungen war es, eine Schiefer-tonprobe zu charakterisieren und ihre Eignung als Zementhauptbestandteil Q nach DIN EN 197-1 zu prüfen. Zusätzlich wurde beurteilt, inwiefern sich der Schiefer-ton als Rohstoff zur Klinkerherstellung eignet.

Die untersuchte Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“ war ein illitischer Ton mit deutlichen Anteilen an Kaolinit und Chlorit/Wechselagerungsmineralen. Als Nebenbestandteile waren Quarz und Alkali-feldspäte und geringe Anteile an Calcit, Pyrit und Gips vorhanden. Seine Feuchte betrug ca. 7 M.-%.

Nach der chemisch-mineralogischen Charakterisierung wurde der Ton bei zwei verschiedenen Temperaturen (700 und 800 °C) calciniert und anschließend die calcinierten Proben hinsichtlich ihrer puzzolanischen Reaktivität untersucht. Beide calcinierten Proben erfüllten die Vorgabe der DIN EN 197-1 an ein Puzzolan mit einem Mindestgehalt an reaktiver Kieselsäure von 25 M.-% (30,3 und 31,2 M.-%). Die Ergebnisse der Reaktivitätsbestimmung nach ASTM C1897-20 zeigten eine hohe puzzolanische Reaktivität für beide calcinierten Proben, jedoch war die bei 800°C calcinierte Probe etwas reaktiver.

Die calcinierte Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz_800“ wurde in einer Laborkugelmühle auf eine geeignete Feinheit aufgemahlen und es wurde durch Mischen von 25 M.-% der Probe mit einem Referenz-zement ein puzzolanhaltiger Zement hergestellt. Die Druckfestigkeitsbestimmungen an diesem Zement wiesen auf einen guten Festigkeitsbeitrag des calcinierten Schiefer-ton hin.

Das Kriterium des aus den Druckfestigkeiten berechneten Aktivitätsindex' (AI) nach DIN EN 450-1 (75 % nach 28 Tagen und 85 % nach 90 Tagen Hydratation) wurde bereits nach 28 Tagen erfüllt (AI 28 d = 96 %). Die Wasseransprüche und Erstarrungszeiten des untersuchten puzzolanhaltigen Zements lagen in für Zemente mit natürlichen getemperten Puzzolanen üblichen Bereichen.

Die Schieferprobe eignet sich grundsätzlich als Rohstoff zur Klinkerherstellung.

VDZ Technology gGmbH

Zementchemie



ppa. Dr. Jörg Rickert



i. V. Dr. Simone Schulze



i. A. Dr. Katja Pesch

Anhang

A Bilder



Korngrößen-Verteilung
CILAS 1190 Liquid

Bereich: 0.02 µm - 2500 µm / 100 Klassen

Probenbezeichnung: 698537 Produkt : Mischprobe Schiefer-ton schwarz_800 Kunde : Stork Bemerkungen : P-2023/0405 A-2023/3280_2 Flüssigkeit : Ethanol Spez. Oberfl. : Bearbeiter : FM Firma : VDZ Technology gGmbH Ort : Abt. Umwelt und Betriebstechnik Datum : 16.01.2024 14:15:21 Index meas. : 13033 Database name : 698537	Ultraschallzeit : 60 sec Durchm. bei 10 % : 1.89 µm Durchm. bei 50 % : 15.80 µm Durchm. bei 90 % : 59.81 µm spez. Dichte : 1.000 g/cm³ Auswertemodell : Fraunhofer Lagepara. (NM) : 23.75 µm Steigungsmaß(NM) : 0.84 SOP-Name : VDZ Fraunhofer
--	--

Benutzerdefinierte Durchmesser in Volumen / Durchgang

x/µm	0.02	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00	2.00	3.00
D(x)/%	0.00	0.43	1.88	3.23	4.39	5.94	11.93	17.70
q3/%	0.00	0.43	1.45	1.35	1.16	1.55	5.99	5.77
x/µm	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	10.00	12.00	14.00
D(x)/%	22.48	26.40	29.72	32.61	35.18	39.68	43.60	47.13
q3/%	4.78	3.92	3.32	2.89	2.57	4.50	3.92	3.52
x/µm	16.00	20.00	28.00	32.00	40.00	45.00	56.00	63.00
D(x)/%	50.35	56.12	65.44	69.29	76.10	80.03	87.85	91.70
q3/%	3.23	5.77	9.32	3.85	6.81	3.93	7.82	3.85
x/µm	75.00	90.00	125.00	175.00	200.00	300.00	400.00	500.00
D(x)/%	96.24	99.06	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3/%	4.54	2.82	0.94	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
x/µm	800.00	1000	2000	4000	8000	10000	16000	20000
D(x)/%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
q3/%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

x: Durchmesser / µm, D(x): kumulativ Werte / %, q3: Dichteverteilung / %

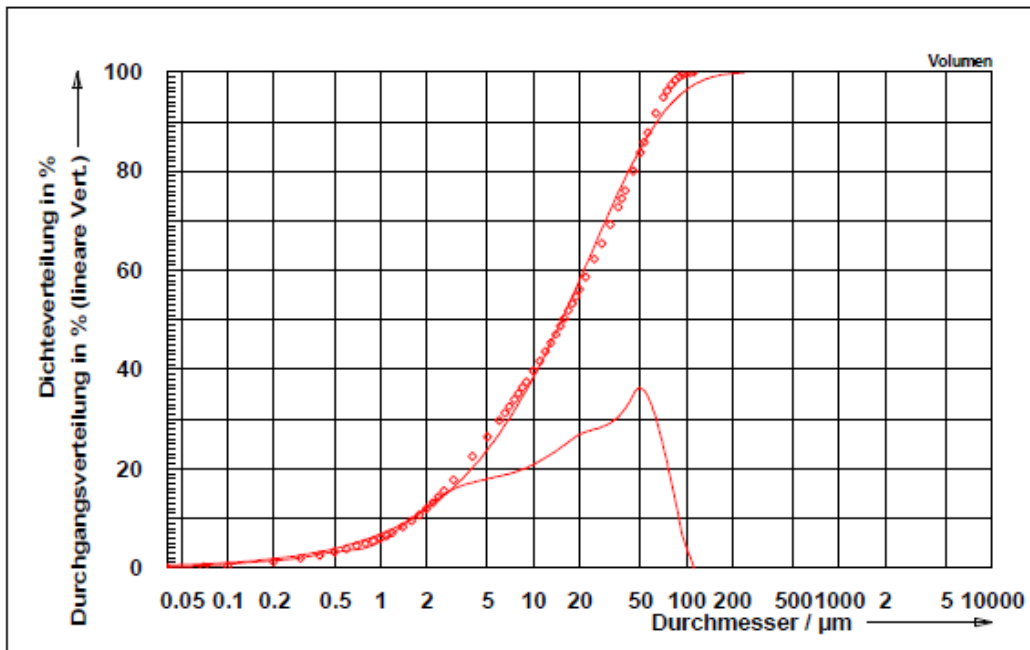


Bild A-1 Korngrößenverteilung der bei 800 °C calcinierten Probe „Mischprobe Schiefer-ton schwarz“.

B Tabellen**Tabelle B-1** Chemische Zusammensetzung der Proben nach der Calcinierung

Parameter	Einheit	Mischprobe Schiefer-ton schwarz_700	Mischprobe Schiefer-ton schwarz_800
Kohlendioxid	%	0,39	0,12
Wasser	%	1,91	0,99
Silizium(IV)oxid	%	57,4	58,9
Aluminiumoxid	%	22,7	23,1
Titandioxid	%	1,06	1,10
Phosphor(V)oxid	%	0,17	0,14
Eisen(III)-oxid	%	8,18	7,38
Mangan(III)-oxid	%	0,08	0,06
Magnesiumoxid	%	2,23	2,21
Calciumoxid	%	1,43	1,19
Sulfat als SO₃	%	0,39	0,36
Kaliumoxid	%	3,27	3,37
Natriumoxid	%	0,59	0,59