

## Prozessführung zur Vermeidung von Kalkabsprengungen

Forschungsprojekt der Forschungsgemeinschaft der Ziegelindustrie e.V. (FGZ)

Projektnummer:	AiF 17366 N
Projektförderer:	BMWi über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF)
Durchführung:	Institut für Ziegelforschung Essen e.V. (IZF)
Projektleiter:	Dr.-Ing. Anne Tretau

### Hintergrund

Die Erdalkalicarbonate Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) und Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) sind Bestandteil der Ziegelrohstoffe. Tone, die vorwiegend für die Hochlochziegelherstellung eingesetzt werden, sind oft mergelig und enthalten daher bis zu 30 Ma% Carbonat. Solange dieser Kalk in fein verteilter Form vorliegt, ist er nicht einmal unerwünscht, da er durch den Ziegelbrand entsäuert und chemisch eingebunden wird. Durch diese Reaktion wird der Ziegel „mikroporisiert“, so dass die Wärmeleitfähigkeit der Ziegel sinkt. Kommt der Kalk jedoch stückig vor, werden die bekannten Schadensbilder verursacht. Unter Kohlendioxidabspaltung entstehen bei der reversiblen, endothermen Reaktion Calciumoxid ( $\text{CaO}$ ) und Magnesiumoxid ( $\text{MgO}$ ) und nehmen ein geringeres Volumen ein als das ursprüngliche Carbonat. Das frei werdende Volumen wird weitgehend durch die Brennschwindung des Tons kompensiert. Nach dem Brand nimmt das gebildete  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{MgO}$  durch atmosphärische Einwirkungen wieder Wasserdampf und Kohlensäure auf. Bei Übergang von Calciumoxid zu Calciumcarbonat wird das Volumen mehr als verdoppelt. Diese Volumenvergrößerung kann der Ziegel nur sehr begrenzt durch elastische Verformungen abfangen. Es kommt zum Bruch, der sich als Kalkabsprengungen bemerkbar macht.

### Zielsetzung

Der thermische Zerfall der Carbonate ist abhängig von der Korngröße, der spezifischen Oberfläche, dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck, den Aufheizbedingungen, der Brenndauer bei bestimmten Temperaturen, der Ofenatmosphäre und von Verunreinigungen. Die Zersetzungsreaktionen von Calcit und Dolomit sind unvermeidbar. Um die Absprengungen zu vermeiden, muss das Erdalkalioxid möglichst vollständig kristallin in die Tonmatrix eingebunden werden.

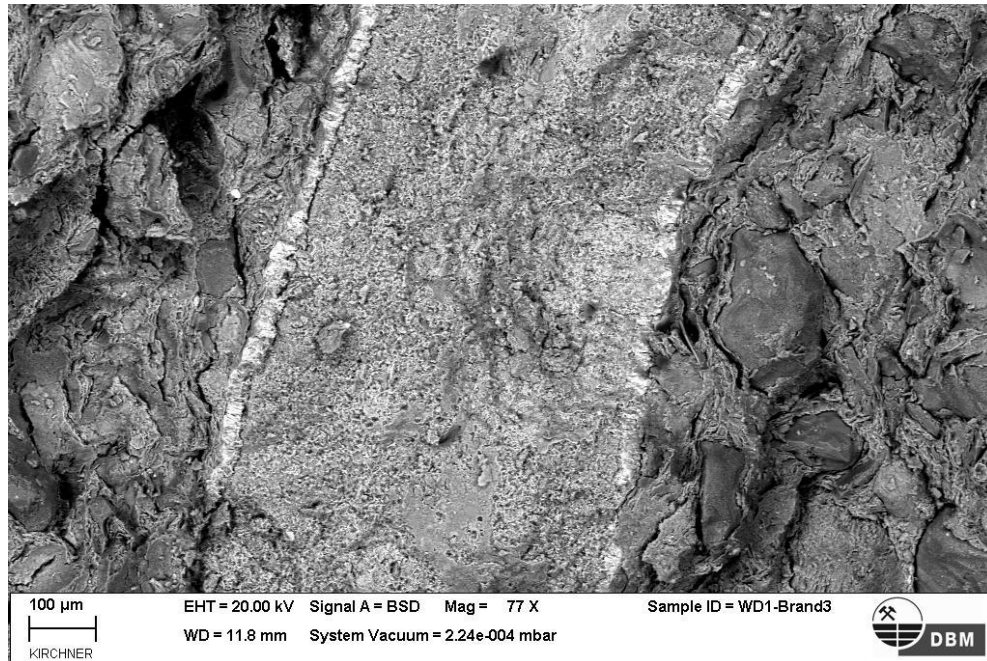
### Durchführung

Dazu wurde die Prozessführung während des Brandes systematisch verändert. Neben der Variation der Aufheizgeschwindigkeit werden durch Haltezeiten die Kalkzersetzung und die chemische Einbindung intensiviert. Der Einfluss unterschiedlicher Aufheizgeschwindigkeiten auf die Entstehung von Absprengungen wurde an zwei Dachziegeltonen untersucht.

### Ergebnisse

Die Carbonate liegen in den Tonen gleichmäßig über alle Fraktionen verteilt vor. Es ist demnach stückiger Kalk im Material vorhanden. Nach Zersetzungsbeginn diffundiert Eisen

an die Oberfläche der gebildeten Erdalkalioxidschicht. Es bildet sich dort eine eisenreiche Schicht aus, deren Erdalkalioxidgehalt deutlich reduziert ist. Diese Randschicht weist eine hohe Dichte auf. Die Diffusion durch diese Schicht wird stark behindert. Jedoch weist die Randschicht stets Löcher auf, die einen Druckausgleich ermöglichen (Bild 1). Im Reaktionsfortschritt nimmt die Dicke der Randschicht zu.



**Bild 1:** REM-aufnahme des Ziegelscherbens WD1 nach dem Brand 3 (mit 100 K/h auf 800 °C)

Während der Aufheizung wird Kohlendioxid aus dem Ziegel ausgetrieben, welches aus der Carbonatzersetzung und der Verbrennung der Organik stammt. Durch hohe Aufheizgeschwindigkeiten (500 K/h) wird mehr Kohlendioxid aus dem Ziegel ausgetrieben. Deutlich wird außerdem, dass durch höhere Aufheizgeschwindigkeiten die Kalkzersetzung bei höheren Temperaturen, aber zeitlich früher abläuft. Dadurch ist das Maximum stärker ausgeprägt. Haltestufen bei 650 °C bzw. 800 °C zur intensiveren Kalkzersetzung beeinflussen das gesamte ausgetriebene Kohlendioxid nicht.

Zur mathematischen Beschreibung wird das Shrinkage-Core-Modell verwendet. Dazu sind eine Reihe physikalischer Parameter notwendig, die temperaturabhängig vorliegen müssen. Die Diffusionswiderstandszahlen für Wasser und Kohlendioxid wurden temperaturabhängig bestimmt. Diese sind empirisch mit einem Polynom 3. Grades beschrieben. Damit können nach Bestimmung eines Referenzwertes für die unterschiedlichen Rohstoffe die Diffusionswiderstandszahlen temperaturabhängig ermittelt werden.

Die Bestimmung der Absprengungen pro Quadratmeter zeigt keinen systematischen Einfluss der Aufheizgeschwindigkeiten. Jedoch treten bei den Dachziegelmassen nach einem Brand bei 800 °C und 900 °C deutlich weniger Absprengungen auf, da die Kalkzersetzung bei diesen Temperaturen nicht vollständig abgeschlossen ist. Viele Absprengungen entstehen erst nach Diffusion von freiem CaO an die Oberfläche.

**Es handelt sich um ein Forschungsprojekt der Forschungsgemeinschaft der Ziegelindustrie e.V. (FGZ). Es wurde vom Institut für Ziegelforschung Essen e.V. (IZF) unter der Projektleitung von Dr.-Ing. Anne Tretau durchgeführt. Das IGF-Vorhaben 17366 N der Forschungsvereinigung Ziegelindustrie wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung**

**der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.**

**Das Ziel des Forschungsvorhabens wurde erreicht.**

Der 59 Seiten umfassende Schlussbericht kann bei der Forschungsgemeinschaft der Ziegelindustrie e.V. in Berlin angefordert werden.