

ZUM BRENNVERHALTEN VON KALKGESTEINEN

von Dr. R. GOTTHARDT¹ & C. KALDE²

SUMMARY

Investigations in the field of burning of limestone showed that not only chemical composition of limestone but also facies and velocity of decarbonisation are important factors influencing the reactivity of burnt lime. Nevertheless the computed correlation coefficients are not very significant. Therefore, in further investigations special attention will be paid to facies, number of crystal grains per square unit and porosity of limestone as to velocity of decarbonisation.

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen bei der Branntkalkproduktion zeigten, dass nicht nur die chemische Zusammensetzung der Kalksteine, sondern auch Fazies und Entsäuerungsgeschwindigkeit als wichtige Faktoren die Qualität (Reaktivität) des Produktes beeinflussen. Dennoch belgen die bisher berechneten Korrelationskoeffizienten nicht mehr als ein Trendverhalten. Deshalb sollen in weiteren Untersuchungen besonders die Zusammenhänge zwischen Brennverhalten und der Fazies, der Kristallitkörnigkeit, der Porosität des Kalksteines und der Entsäuerungsgeschwindigkeit untersucht werden.

1. EINLEITUNG

Branntalk findet in vieler Hinsicht Verwendung, z.B. in der Eisen- und Stahl- sowie in der chemischen Industrie, im Umweltschutz, in Bauwirtschaft, Strassenbau und Landwirtschaft. Die Anforderungen an den Rohstein sind dabei ganz unterschiedlich.

Gerade die eisenverarbeitende und die chemische Industrie sind auf sehr reine Branntkalkprodukte angewiesen. Die für diese Industriezweige erforderlichen Reinheitsgrade finden sich normalerweise in fossilen Riffen. Aus diesem

Grunde findet sich auch der grosse Anteil von 60 % der Branntkalkherzeugung z.B. auf devonischen Massenkalken, die ja einen Riffgürtel entlang des damaligen Schelfrandes repräsentieren.

Zahlreiche Forscher haben sich bisher mit der Herstellung von Branntkalk beschäftigt. Der Mechanismus der Entsäuerung (Traustel *et al.*, 1967), die Einflüsse des Ofentyps, des Brennstoffes und der Aufgabegrösse (Gebica, 1980), das Brennen pulverförmigen anstatt stückigen Kalkes (Pleva, 1973), der Einfluss des CO₂-Partialdruckes (Kacker *et al.*, 1972 ; Rähder, 1977), der Einfluss des Brennens auf die spezifische Oberfläche und die Porengrössenverteilung des Branntkalkes (Obst *et al.*, 1978) und der Einfluss der chemischen Verunreinigungen (Gotthardt & Wilder, 1981 ; Ghodsi *et al.*, 1985 ; Lehmann *et al.*, 1958) sind schon mehrfach Gegenstand detaillierter Untersuchungen gewesen.

Auf der anderen Seite gibt es nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit dem Einfluss der Rohsteineigenschaften bzw. seiner texturrell-faziellen Zusammensetzung in Bezug auf das Brennverhalten beschäftigen. So fanden Lehmann *et al.* (1958) keinen Zusammenhang zwischen geologischem Alter und dem Brennverhalten von Kalksteinen. Die Kristallite nehmen nach diesen Autoren erst ab einer Grösse von ca. 5000µm Einfluss, indem sie den Kalk wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten in verschiedenen Richtungen zerstören. Starken Einfluss auf das Brennverhalten haben die "Beimengungen". Neben der Reaktivität untersuchten sie die Entsäuerungsdauer.

Lehmann & Schmidt (1961) untersuchten Kalksteine verschiedener geologischer Herkunft. Am schnellsten reagierte ein stark verunreinigter Kalkstein mit feinkörnigem Gefüge, was mit der Bildung von Calcium-Silikaten erklärt wird. Das grösste Schwinden zeigte ein sehr reiner Korallenkalk. Die Autoren erklären das durch Bitumenanreicherungen und richtungsorientierte Kalkspatzonen.

Ein weiterer Korallenkalk findet bei Yusawa & Hasatani (1984) Erwähnung ; bei mit diesem

¹ RWK-AG, 5600 Wuppertal 11-Dornap

² Inst. f. Gesteinshüttenkunde, Mauerstrasse 5, 5100 Aachen.

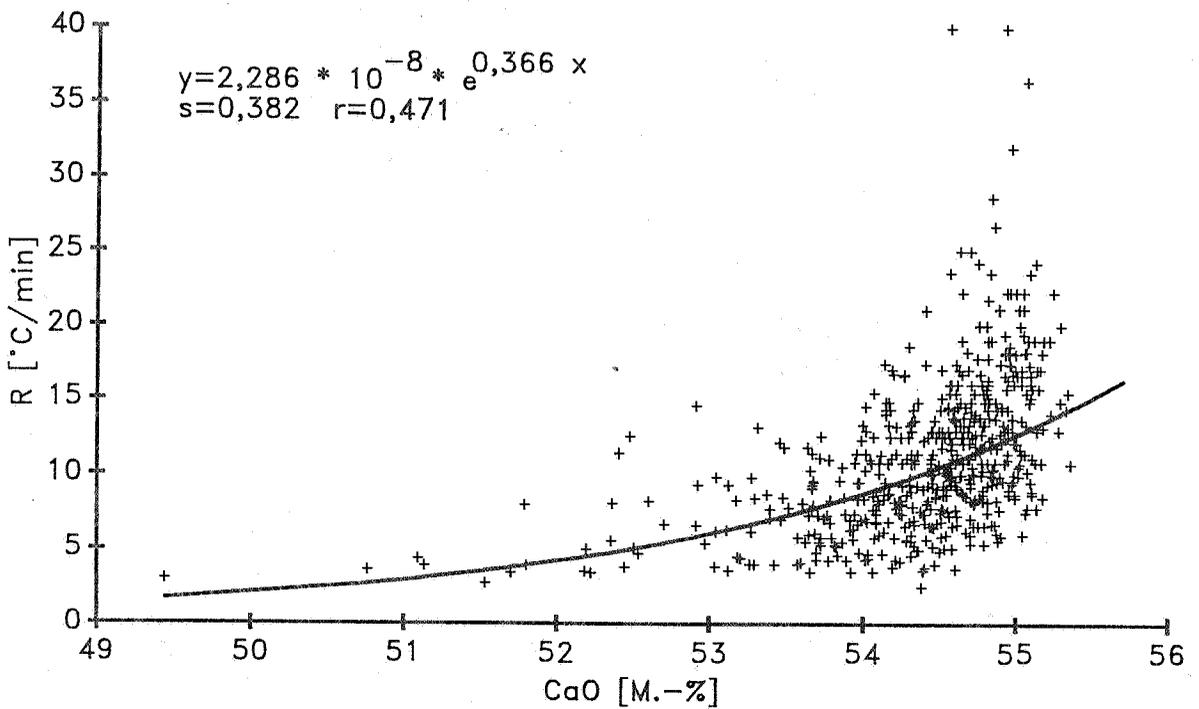


Abb. 1 : Darstellung der CaO- gegen die R-Werte.

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	SO ₃	K ₂ O
r	0,361	- 0,150	- 0,433	- 0,381	- 0,333	- 0,089	- 0,210	- 0,371

Tabel 1 : Korrelationsübersicht über alle geochemischen Daten

	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₃ O ₄	SO ₃	K ₂ O
r	0,471	- 0,251	- 0,478	- 0,404	- 0,376	- 0,043	- 0,221	- 0,403

Tabel 2 : Korrelationsübersicht über die geochemischen Daten mit einem MgO-Gehalt < 1 M.-%.

Rohstein gebrannten Pellets ergab sich das beste SO₂-Bindevormögen.

Auch Schiele & Behrens (1972) erwähnen mehrfach die Bedeutung des Rohsteines, ohne jedoch

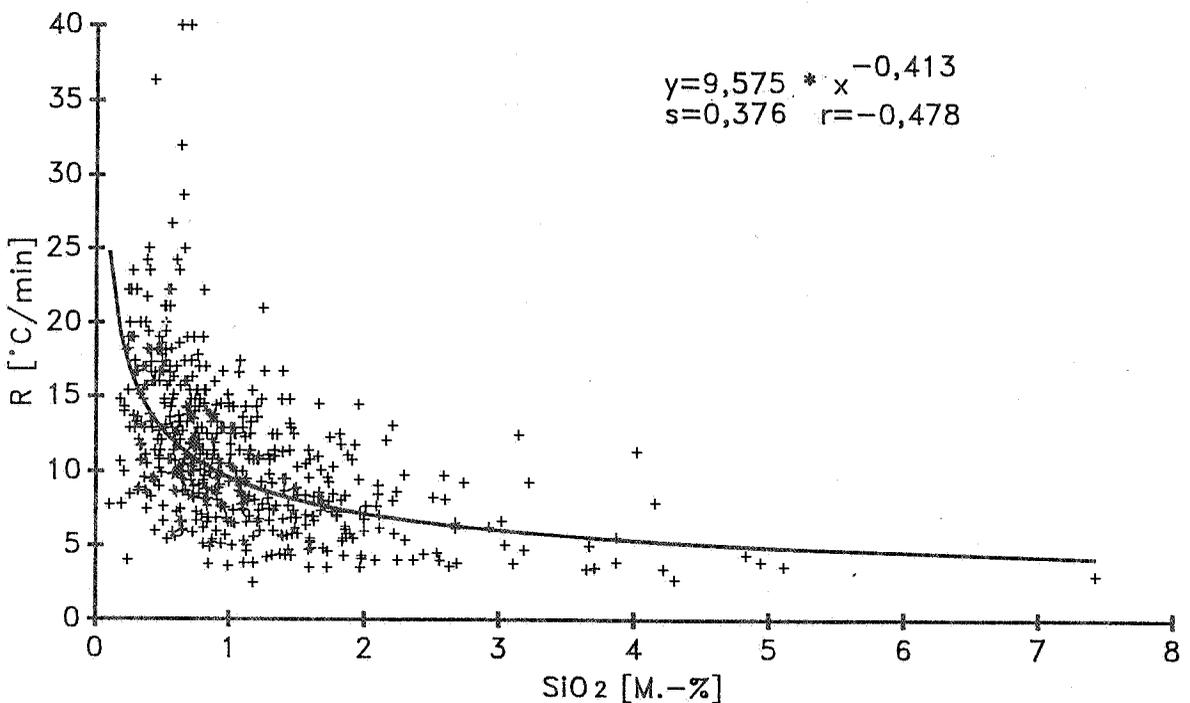


Abb. 2 : Darstellung der SiO₂- gegen die R-Werte

konkrete Angaben über geforderte faziell bedingte Eigenschaften oder Inhalte zu machen.

Den Einfluss chemischer Verunreinigungen untersuchten u.a. Gotthardt & Wilder (1981), Ghodsi *et al.* (1985), Lehmann *et al.* (1958) und Gotthardt *et al.* (1967). Nach Ersteren kommt neben dem Chemismus dem Kalksteingefüge eine bedeutende Rolle beim Brennverhalten zu. Günstig auf die Reaktivität des Kalkes wirken sich wenig organisches Material (Corg.), wenig Matrix und viele Biogene aus. Ungünstig dagegen ist eine deutliche Schichtung der mikritischen Grundmasse. Die Autoren betonen aber, dass es sich bei ihren Ergebnissen lediglich um ein "Trendverhalten" handelt.

Andere Untersuchungen berücksichtigen zwar die Kristallitgrösse; dabei sind aber zu wenig oder zu wenig unterschiedliche Proben untersucht worden, um eine statistisch gesicherte Aussage machen zu können (Chatterjee *et al.*; Ray *et al.*, 1983).

2. BRENNVERSUCHE

Da also Informationen über den Einfluss der Rohsteineigenschaften auf das Brennverhalten nur sehr spärlich zur Verfügung stehen, wurde im Rahmen einer Faziesstudie ein Grosstagebau im Raum Wuppertal in mehreren querschlägigen Profilen engmaschig beprobt (Kalde, 1987). Der o.g. Steinbruch liegt am nordwestlichen Flügel des Remscheid-Altenaer Sattels. Die aufgeschlossenen Schichten umfassen i.W. das Givetium (Dorpfazies). Bei den Untersuchungen sollte nach den Parametern gesucht werden, die das Brennverhalten des Rohsteines massgeblich beeinflussen.

Die Proben wurden chemisch untersucht und gebrannt. Als Qualitätsmerkmal für den Branntkalk wurde über die Nasslöschkurve der R-Wert ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) folgendermassen bestimmt: Man schüttet 150 g Kalk der Körnung 0-5 mm in 600 ml Wasser von 20°C Ausgangstemperatur und misst die Zeit, die diese Mischung braucht, um auf 60°C erhitzt zu werden. Der R-Wert errechnet sich dann aus folgender Formel:

$$R = \frac{60 - 20}{t_{.60}} (^{\circ}\text{C}/\text{min})$$

$t_{.60}$ bedeutet hierbei die Zeit bis zum Erreichen von 60°C .

Sollten nach 10 Minuten Reaktionsdauer 60°C nicht erreicht sein, so wird die nach 10 Minuten erreichte Temperatur in die Formel eingesetzt.

$$R = \frac{T_{10} - 20}{10}$$

Für die Mikrofaziesuntersuchungen wurden insgesamt 125 Grossschliffe sowohl qualitativ als auch (halb-) quantitativ ausgewertet.

3. KORRELATIONSBETRACHTUNGEN

Für alle untersuchten Parameter wurden Korrelationen gerechnet. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen (Tabelle 1) stimmen mit dem bisher bekannten gut überein, d.h. der R-Wert ist nur in eingeschränktem Masse von der chemischen Zusammensetzung des Rohsteines abhängig; die Rechnungen belegen lediglich ein Trendverhalten.

Etwas deutlichere Abhängigkeiten des R-Wertes vom Chemismus zeigen die Korrelationsrechnungen, die lediglich die Proben mit einem MgO-Gehalt $< 1 \text{ M.}\%$ enthalten (Tabelle 2); d.h., der MgO-Gehalt überdeckt den Einfluss anderer Verunreinigungen. Diese Probenauswahl wurde deshalb getroffen, da dieser MgO-Gehalt der primären stofflichen Zusammensetzung entspricht, um also den Einfluss der Dolomitisierung auszuklammern.

Ebenfalls deutlich wurde der wachsende Einfluss der chemischen Zusammensetzung mit steigenden Verunreinigungen.

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen und der durchgeführten Regressionsrechnungen sind beispielhaft für CaO bzw. SiO_2 gegen den R-Wert in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

Die Auswertung der Mikrofaziesdaten (Modalbestandteile) zeigte weniger klare Zusammenhänge zum Reaktionsverhalten als die Geochemie. Die beste positive Korrelation mit 0,267 (für Peloiden) und die beste negative Korrelation mit -0,233 (für Amphiporen) entsprechen aber zumindest andeutungsweise dem Erfahrungswert der Kalkindustrie, dass sich feinkörnige bis dichte Kalksteine besser brennen lassen als grobkörnige.

4. ENTSÄUERUNGSVERHALTEN

Die Ergebnisse der Entsäuerungsversuche lassen keinen direkten Zusammenhang zum R-Wert erkennen. Die Reaktivität des Branntkalkes ist aber um so grösser, je flacher die Entsäuerungskurve unmittelbar nach dem Maximum abfällt, d.h. je schneller die Probe dann entsäuert.

Die durchgeführten Entsäuerungsversuche haben scheinbar widersprüchlich gezeigt, dass hochwertige Kalksteine niedrigere R-Werte aufweisen können als chemisch unreinere Kalksteine, d.h. dass ein besseres (schnelleres) Entsäuerungsverhalten zu schlechteren R-Werten führen kann (Abbildung 3, Tabelle 3).

	diff. Ents. max [%]	vollst. Ents. nach [min]	R [°C/min]	CaO [M.-%]
besser entsäuerbar	1,28	490	41,0	96,0
schlechter entsäuerbar	1,10	510	66,7	96,2

Tabel 3 : Kenndaten zu Abbildung 3.

Zum Verständnis sei angemerkt : Der eine Kalkstein entsäuert schnell, verbleibt aber wegen des festgelegten Brennprogrammes (Temperatur-Zeit-Profil) genau so lange im Ofen wie das gesamte andere Material. In dieser Zeit nach Beendigung der Entsäuerung kann es beim gargebrannten Material zu Sintervorgängen und damit zu einem Hartbrand kommen, was die niedrigeren R-Werte hervorruft. Bei der anderen Probe dagegen wird der Entsäuerungsvorgang erst später beendet, d.h. durch die langsamere Entsäuerung kommt es nicht zum Überbrennen und damit zu höheren R-Werten.

Diese Betrachtung zieht deutlich, dass zum Verständnis der Vorgänge beim Kalkbrennen nicht nur Kenntnisse über den Zusammenhang zwischen Chemismus und R-Wert, sondern auch über das Entsäuerungsverhalten (die Entsäuerungsgeschwindigkeit) nötig sind. Ein verändertes Entsäuerungsverhalten bedeutet gleichfalls eine Änderung des Porenvolumens und der Porengrößenverteilung des Produktes und damit auch eine Änderung des R-Wertes.

5. AUSBLICK

Die durchgeführten Untersuchungen sind eine weitere Bestätigung für das bisher nachgewiesene Trendverhalten. Aus diesem Grund sind für die

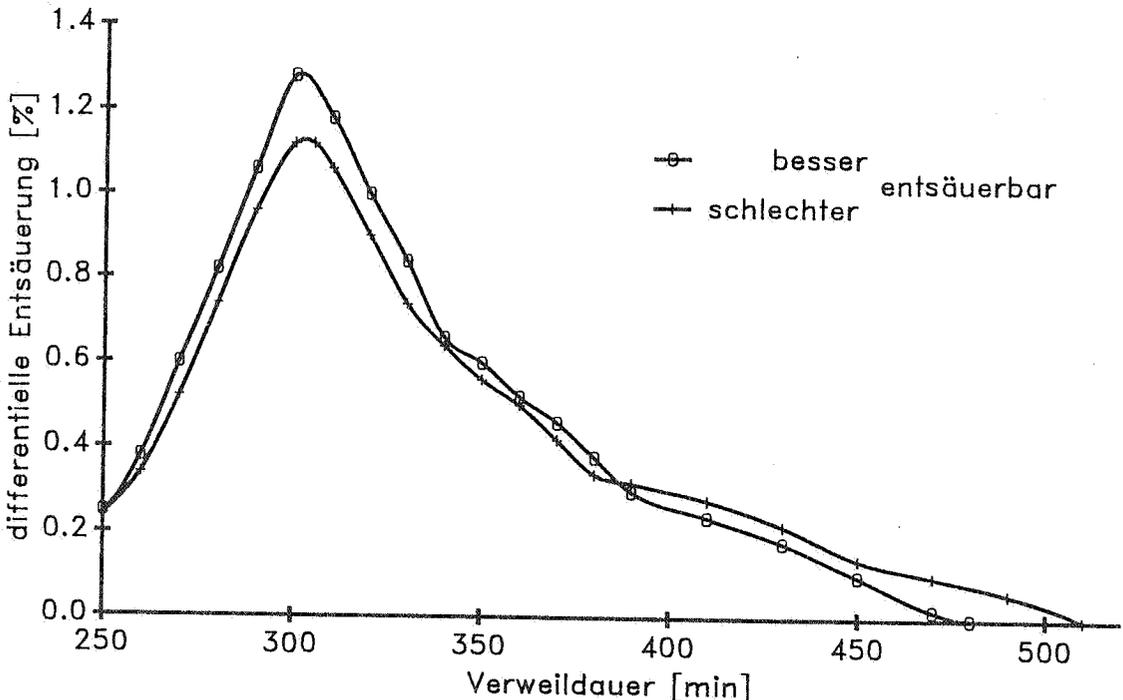


Abb. 3 : Verlauf der Entsäuerung von Kalksteinen mit G vergleichbarem CaO-

nächste Zukunft weitergehende Untersuchungen geplant. Diese werden neben dem Chemismus in besonderem Masse die Fazies, die Kristallitkörnigkeit, die Porosität sowie die Permeabilität der Rohsteine umfassen. Ausserdem sollen die Entsäuerungsversuche intensiviert werden, um die Zusammenhänge zwischen Rohstein, Entsäuerungsgeschwindigkeit und Reaktionsverhalten des fertigen Branntkalkes herauszuarbeiten.

LITERATUR

- CHATTERJEE, A., BHATIA, B.S. & DAS, A.K., 1983 - The effect of calcination conditions on lime reactivity. *Trans. Indian Inst. Met.*, 36 (2) : 127-131.
- GEBICA, M., 1980 - Bedeutung verschiedener Einflussfaktoren und Verfahren beim neuzeitlichen Kalkbrennen. *Zement-Kalk-Gips*, 33 : 508-514.
- GHODSI, M., SOMMERHAUSEN, B. & VERLAETEN, J., 1985 - A comparative study of the reactivity of several varieties of lime obtained from different types of limestone. *Mater. Sci. Monogr.*, 28B., (React. Solids) : 1109-1110.
- GOTTHARDT, R. & WILDER, H., 1981 - Einfluss von Kalksteingefüge und -Fazies auf

- den "R-Wert" als Ausdruck des Brenngrades. *Zement-Kalk-Gips*, 34 (8) : 424-429.
- GOTTHARDT, R., HOPPE, H.J. & SCHIELE, E., 1967 - Das Sinterverhalten von Dolomiten unterschiedlicher Petrographie. *Tonind. Zeitung-Zbl.*, 91 (4) : 121-125.
- KACKER, K.P., SATIYA, R.C. & CHANDRA, D., 1972 - Einfluss von Tonmineralien auf die thermische Zersetzung von Kalkstein und Dolomit. *Zement-Kalk-Gips*, 25 (1) : 37-41.
- KALDE, C., 1987 - Mikrofazielle, geochemische und technologische Untersuchungen an Kalksteinen des Givetium von Dornap. *Unveröffentl. Diplom-Arbeit RWTH Aachen*.
- LEHMANN, H. & SCHMIDT, M., 1961 - Beitrag zur Kenntnis des Brennverhaltens verschieden stark verunreinigter Varietäten einer Kalksteinlagerstätte. *Tonind. Zeitung-Zbl.*, 85 (4) : 73-91.
- LEHMANN, H., WUHRER, J. & LAHL, W., 1958 - Das Brennverhalten von Kalksteinen aus verschiedenen geologischen Formationen. *Tonind. Zeitung-Zbl.*, 82 (20) : 434-440.
- OBST, K.H., MÜNCHBERG, W. & RÄHDER, M., 1978 - Zur Erzeugung von aktivem Branntkalk. *Zement-Kalk-Gips*, 31 : 373-385.
- PLEVA, M., 1973 - Das Brennen von pulverförmigem Kalkstein. *Zement-Kalk-Gips*, 26 (3) : 134-136.
- RÄHDER, M., 1977 - Zur Erzeugung von aktivem Branntkalk. *Diss. Universität Clausthal*.
- RAY, K.C., SEN, P.C. & RAO, M.R.K., 1983 - Studies on reactivity of lime. *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 42 (5) : 115-119.
- SCHIELE, E. & BEIHEINS, L.W., 1972 - Kalk. Verlag Stahleisen, Düsseldorf.
- TRAUSTEL, S., JESCHAR, R. & URLICH, W., 1967 - Ueber den Mechanismus der Entsäuerung von Kalkstein. *Zement-Kalk-Gips*, 20 (1) : 11-19.
- YUSAWA, M. & HASATANI, M., 1984 - Comparison of reactivity of CaO-pellets produced by calcination of various kinds of limestone in the reaction with SO₂. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 10 (3) : 3200-307.