

SUMMARY

Investigations into the influence of the grinding system on the cement properties show that the different comminution mechanisms in ball mills, vertical roller mills and high-pressure grinding roller mills have no significant effect on the properties of granulated blastfurnace slag meals. On the other hand, the grinding atmosphere can have a significant influence on the strength properties of granulated blastfurnace slag meals. Regardless of the reactivity and origin of the granulated blastfurnace slag, grinding under an atmosphere of CO_2 , particularly under a moist CO_2 atmosphere, can lead to lower strengths. The reason for this could be the increased bonding of CO_2 and water on the particle surfaces in the form of reaction products. With a comparable particle size distribution these reaction products also lead to increased specific surface areas when measured by the Blaine method. During the production of Portland cements the clinker meals produced in the high-pressure grinding roller mill exhibited slightly higher compressive strengths in mortar prisms than the clinker meals that were ground in a ball mill or a vertical roller mill. There were no significant differences in the strength values at later test ages for the three grinding systems. The reason for this is assumed to be increased build-up of alite in the finer fractions of the cements. ◀

ZUSAMMENFASSUNG

Untersuchungen zum Einfluss des Mahlsystems auf die Zementeigenschaften zeigen, dass die unterschiedlichen Zerkleinerungsmechanismen in Kugelmühlen, Vertikal-Rollenmühlen oder Gutbett-Walzenmühlen keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften von Hüttensandmehlen haben. Dagegen kann die Mahlatmosphäre die Festigkeitseigenschaften von Hüttensandmehlen deutlich beeinflussen. Unabhängig von Reaktivität und Herkunft des Hüttensands kann eine Mahlung unter CO_2 -Atmosphäre, besonders unter feuchter CO_2 -Atmosphäre, zu Minderfestigkeiten führen. Der Grund hierfür könnte die erhöhte Bindung von CO_2 und Wasser an den Partikeloberflächen in Form von Reaktionsprodukten sein. Diese Reaktionsprodukte führen bei vergleichbarer Korngrößenverteilung ebenfalls zu erhöhten spezifischen Oberflächen bei Messung mit dem Blaine-Verfahren. Bei der Herstellung von Portlandzementen weisen die auf der Gutbett-Walzenmühle hergestellten Klinkermehle bei den Mörtelprismen geringfügig höhere frühe Druckfestigkeiten auf als die Klinkermehle, die mit einer Kugelmühle oder einer Vertikal-Rollenmühle gemahlen wurden. Die Festigkeitswerte zu späteren Prüfterminen unterschieden sich bei den drei Mahlsystemen nicht signifikant. Als Grund hierfür wird eine verstärkte Anreicherung von Alit in den feineren Fraktionen der Zemente vermutet. ◀

Influence of the grinding system and grinding atmosphere on the properties of cement^{*)}

Einfluss des Mahlsystems und der Mahlatmosphäre auf die Zementeigenschaften^{*)}

1 Introduction

The influence of the fineness and particle size distribution of a cement on its properties has been known for a long time [1, 2]. It is also known that different grinding systems produce cements with particle size distributions with different slopes [3-5]. However, a series of recent investigations by different authors have found that cements with virtually the same particle size distributions but produced in different grinding systems have different strength properties [6, 7]. The differences observed can be attributed either to different comminution mechanisms or to different grinding atmospheres.

The grinding units mainly used in the cement industry, such as vertical roller mills, high-pressure grinding roller mills and ball mills, differ substantially in their comminution mechanisms. In high-pressure roller mills the comminution is mainly through pressure, while combined pressure and frictional comminution is predominant in vertical roller mills. The comminution in ball mills is produced by a combination of pressure, friction and impact.

The moisture content of granulated blastfurnace slag lies between 6 and 12 % depending on its production and storage conditions. For cement production the granulated blastfurnace slag must be dried either before or during the grinding. In a cement works it is appropriate to use kiln exhaust gas or cooler exhaust air for the drying. A series of investigations into the influence of the drying gas on granulated blastfurnace slag grinding in full-scale industrial plants showed that the use of kiln exhaust gas can have a detrimental effect on the properties of granulated blastfurnace slag meal when compared with the use of clinker cooler exhaust air [8]. It has not yet been possible to undertake any accurate verification of the parameters.

2 Influence of the grinding system on the cement properties

2.1 Production of cements with comparable particle size distributions

As part of a research project two clinkers (referred to below as Origin A and B) and three granulated blastfurnace slags (Origin A, B and C) were ground to two fineness levels (3000 and 4000 cm²/g Blaine) in different semi-industrial grinding plants in order to investigate the influence of the comminution mechanism and therefore of the grinding system. The aim was to produce comparable particle size distributions for meals of a given origin and fineness level. The chemical compositions of the clinkers and granulated blastfurnace slags used are shown in » Table 1. The meals that

1 Einleitung

Die Einflüsse von Mahlfeinheit und Korngrößenverteilung von Zement auf dessen Eigenschaften sind seit langem bekannt [1, 2]. Ebenso ist bekannt, dass unterschiedliche Mahlsysteme Zemente mit Korngrößenverteilungen unterschiedlicher Steigungsmaße erzeugen [3-5]. Bei einer Reihe neuerer Untersuchungen verschiedener Autoren wurden aber auch unterschiedliche Festigkeitseigenschaften von Zementen mit nahezu gleichen Korngrößenverteilungen festgestellt, die auf verschiedenen Mahlsystemen hergestellt wurden [6, 7]. Die beobachteten Unterschiede können entweder auf verschiedene Zerkleinerungsmechanismen oder auf unterschiedliche Mahlatmosphären zurückgeführt werden.

Die hauptsächlich in der Zementindustrie verwendeten Mahlaggregate wie Vertikal-Rollenmühlen, Gutbett-Walzenmühlen und Kugelmühlen unterscheiden sich wesentlich in den Zerkleinerungsmechanismen. Während Gutbett-Walzenmühlen hauptsächlich durch Druck zerkleinern, herrscht bei Vertikal-Rollenmühlen eine gekoppelte Druck- und Reibzerkleinerung vor. Kugelmühlen zerkleinern durch eine Mischbeanspruchung von Druck, Reibung und Schlag.

Hüttensand weist je nach Herstell- und Lagerbedingungen Feuchtegehalte zwischen 6 und 12 % auf. Für die Zementherstellung muss der Hüttensand entweder vor oder während der Mahlung getrocknet werden. Für die Trocknung bietet sich im Zementwerk die Nutzung von Ofenabgas oder Kühlerabluft an. In einer Reihe von Untersuchungen zum Einfluss des Trocknungsgases auf die Hüttensandmahlung an großtechnischen Anlagen zeigte sich, dass sich die Verwendung von Ofenabgas nachteilig auf die Eigenschaften von Hüttensandmehl im Vergleich zur Nutzung von Klinkerkühlerabluft auswirken kann [8]. Eine genaue Verifizierung der Ergebnisse konnte jedoch bisher nicht vorgenommen werden.

2 Einfluss des Mahlsystems auf die Zementeigenschaften

2.1 Herstellung von Zementen mit vergleichbaren Korngrößenverteilungen

Um die Einflüsse des Zerkleinerungsmechanismus und damit des Mahlsystems zu untersuchen, wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens zwei Klinker (im Folgenden: Herkunft A und B) und drei Hüttensande (Herkunft A, B und C) auf verschiedenen halbtechnischen Mahlanlagen auf je zwei Feinheitsniveaus (3000 und 4000 cm²/g nach Blaine) gemahlen. Ziel war es, vergleichbare Korngrößenverteilungen für die Mehle einer Herkunft und eines Feinheitsniveaus zu erzeugen. Die chemische Zusammensetzung der verwendeten Klinker und Hüttensande ist in » Tabelle 1 dargestellt.

^{*)} The results form part of a research project (AiF 14025 N) supported by the "Otto von Guericke" Federation of Industrial Research Associations with funds from the BMWA (Federal Ministry for Economic Affairs and Labour).

^{*)} Die Ergebnisse sind Teil eines durch die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) geförderten Forschungsvorhabens (AiF 14025 N)

had been produced were mixed with a sulfate agent to produce cements, and their properties, such as strength, water demand, setting behaviour and particle shape, were tested.

The investigations were carried out in research centres in collaboration with Gebr. Pfeiffer AG and KHD Humboldt Wedag GmbH. The semi-industrial vertical roller mill from Gebr. Pfeiffer AG (▶ Fig. 1) has a grinding table diameter of 35 cm and an integral caged-rotor classifier. During the trials the throughput of the plant lay between 150 and 210 kg/h. The throughput of the semi-industrial high-pressure grinding roller mill from KHD Humboldt Wedag GmbH (▶ Fig. 2) lay between 300 and 700 kg/h, depending on the material and the fineness. This grinding plant consists of a roller mill, a VSK classifier and a transport ring to carry the compacted flakes to the classifier inlet. The closed-circuit grinding plant located at the Research Institute of the Cement Industry has a 0.4 m diameter x 1.2 m ball mill and a 0.15 m diameter caged-rotor classifier (▶ Fig. 3). In order to be able to produce particle size distributions with the ball



Figure 1: Semi-industrial vertical roller mill from Gebr. Pfeiffer AG

Bild 1: Halbtechnische Vertikal-Rollenmühle der Gebr. Pfeiffer AG



Figure 2: Semi-industrial high-pressure roller mill from KHD Humboldt Wedag GmbH

Bild 2: Halbtechnische Gutbett-Walzenmühle der KHD Humboldt Wedag GmbH

Table 1: Chemical compositions of the clinkers and granulated blast-furnace slags used

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der verwendeten Klinker und Hüttensande

Compound	KL A Clinker [wt.%]	KL B Clinker [wt.%]	HS A Blast furnace slag [wt.%]	HS B Blast furnace slag [wt.%]	HS C Blast furnace slag [wt.%]
SiO ₂	23.87	20.70	34.69	36.10	36.02
Al ₂ O ₃	4.00	5.32	11.70	12.97	11.36
CaO	68.00	64.09	42.30	37.54	40.28
MgO	0.66	3.47	6.80	10.30	9.36
TiO ₂	0.22	0.27	0.89	0.63	0.47
Fe ₂ O ₃	1.36	2.67	0.42	0.25	0.35
Mn ₂ O ₃	0.04	0.05	0.33	0.31	0.48
K ₂ O	0.61	1.02	0.47	0.71	0.38
Na ₂ O	0.14	0.21	0.27	0.26	0.27
Na ₂ O _{eq.}	0.54	0.88	0.57	0.73	0.52
SO ₃	0.40	1.11	0.25	0.02	0.15
DS	57.33	97.40			
LSF	93.86	97.12			
AM	2.93	2.00			
SM	4.45	2.59			
C ₃ S	66.97	64.50			
C ₂ S	18.34	11.23			
C ₃ A	8.33	9.68			
C ₄ AF	4.17	8.19			

DS – Degree of sulfatisation
LSF – Lime saturation factor
AM – Alumina modulus
SM – Silica modulus
Eq. – Equivalent

Anschließend wurden aus den hergestellten Mehlen durch Mischen mit einem Sulfatträger Zemente hergestellt und deren Eigenschaften wie Festigkeit, Wasseranspruch, Erstarungsverhalten und Kornform geprüft.

Die Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Gebr. Pfeiffer AG und der KHD Humboldt Wedag GmbH an Technikumsanlagen durchgeführt. Die verwendete halbtechnische Vertikal-Rollenmühle der Gebrüder Pfeiffer AG (▶ Bild 1) besitzt einen Mahltellerdurchmesser von 35 cm und einen integrierten Stabkorbsichter. Der Durchsatz der Anlage lag bei den Versuchen zwischen 150 und 210 kg/h. Die Durchsätze der eingesetzten halbtechnischen Gutbett-Walzenmühle der KHD Humboldt Wedag GmbH (▶ Bild 2) lagen zwischen 300 und 700 kg/h je nach Material und Mahlfineinheit. Diese Mahlanlage besteht aus einer Rollenpresse, einem so genannten VSK-Sichter und einem Transportring, der die erzeugten Schülpen zur Aufgabe des Sichters fördert. Die verwendete Umlaufmahlanlage mit Kugelmühle mit den Abmessungen Ø 0,4 m x 1,2 m und einem Korbsichter



Figure 3: Semi-industrial ball mill at the Research Institute of the Cement Industry

Bild 3: Halbtechnische Kugelmühle des Forschungsinstituts der Zementindustrie

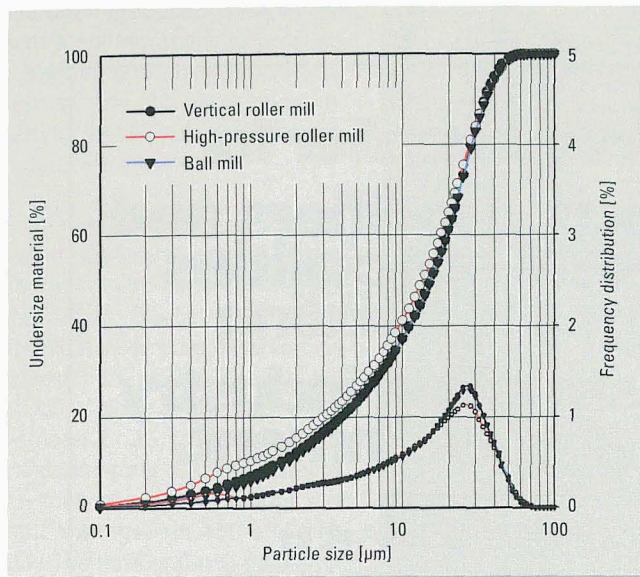


Figure 4: Particle size distributions of clinker meals of origin B with specific surface areas of about 3000 cm²/g Blaine that had been ground in different grinding systems

Bild 4: Korngrößenverteilungen von Klinkermehlen der Herkunft B mit massebezogenen Oberflächen von ca. 3000 cm²/g nach Blaine, die auf verschiedenen Mahlsystemen gemahlen wurden

mill that were comparable with those of the other grinding systems the ball mill had to be operated with high recirculating loads. Recirculating loads of up to 400 kg/h were set for throughputs of 13 to 25 kg/h.

Fig. 4 and 5 show examples of the particle size distributions of the clinker meals of origin B produced with specific surface areas of 3000 and 4000 cm²/g Blaine that had been ground with the high-pressure grinding roller mill (HPRM), the vertical roller mill (VRM) and the ball mill (BM). It is clear that virtually identical particle size distributions could be achieved by using appropriate grinding measures, e.g. unusually high applied pressures in the high-pressure roller mill and vertical roller mill and high recirculating loads for the ball mill. With the other starting materials it has also been possible to produce meals with virtually identical particle size distributions in almost all the grinding tests by appropriate adjustment of the plant parameters.

2.2 Influence of the grinding system on the cement properties

In order to investigate their properties the clinker meals were adjusted to a total SO₃ content of 3 % by the addition of anhydrite and hemihydrate. The first tests carried out were for the water demand for standard stiffness and at the saturation point as well as the setting behaviour. Within a group with the same starting material and the same fineness it was not possible to detect any significant differences between the different grinding systems used.

The strength tests were carried out on mortar prisms as specified in DIN EN 196. As examples, the compressive strengths of clinker B with a specific surface area of 3000 cm²/g Blaine are shown in Fig. 6 and with a specific surface area of 4000 cm²/g Blaine in Fig. 7. All tests were repeated three times to confirm the results. With two clinkers and two fineness levels the meals produced in the high-pressure grinding roller mill had higher compressive strengths after two days than the corresponding clinker meals ground in the

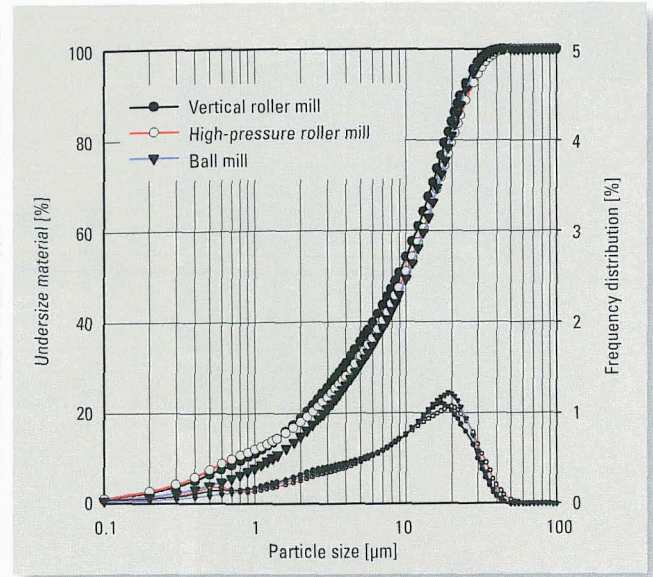


Figure 5: Particle size distributions of clinker meals of origin B with specific surface areas of about 4000 cm²/g Blaine that had been ground in different grinding systems

Bild 5: Korngrößenverteilungen von Klinkermehlen der Herkunft B mit massebezogenen Oberflächen von ca. 4000 cm²/g nach Blaine, die auf verschiedenen Mahlsystemen gemahlen wurden

Ø 0,15 m befindet sich im Forschungsinstitut der Zementindustrie (Bild 3). Um mit der Kugelmühle vergleichbare Korngrößenverteilungen wie mit den anderen Mahlsystemen herstellen zu können, musste die Kugelmühle mit hohen Umlaufmassenströmen betrieben werden. Dementsprechend wurden bei Durchsätzen von 13 bis 25 kg/h Umlaufmassenströme von bis zu 400 kg/h eingestellt

In den Bildern 4 und 5 sind beispielhaft die Korngrößenverteilungen der erzeugten Klinkermehle der Herkunft B mit massebezogenen Oberflächen von 3000 bzw. 4000 cm²/g nach Blaine dargestellt, die mit der Gutbett-Walzenmühle (HPRM), der Vertikal-Rollenmühle (VRM) sowie der Kugelmühle (BM) gemahlen wurden. Es wird deutlich, dass es durch entsprechende mahltechnische Maßnahmen, z.B. ungewöhnlich hohe Anpressdrücke bei der GWM und VRM bzw. durch hohe Umlaufzahlen bei der KM möglich war, nahezu identische Korngrößenverteilungen zu erzielen. Auch bei den anderen Ausgangsstoffen ist es bei fast allen Mahlversuchen durch entsprechende Einstellungen der Anlagenparameter gelungen, Mehle mit nahezu identischer Korngrößenverteilung herzustellen.

2.2 Einfluss des Mahlsystems auf die Zementeigenschaften

Für Eigenschaftsuntersuchungen wurden die Klinkermehle durch Zugabe von Anhydrit und Halbhydrat auf einen Gesamt-SO₃-Gehalt von 3 % eingestellt. Zunächst wurden der Wasseranspruch bei Normsteife am Sättigungspunkt sowie das Erstarrungsverhalten geprüft. Innerhalb einer Gruppe des gleichen Ausgangsstoffs und der gleichen Mahlfeinheit konnten keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen eingesetzten Mahlsystemen festgestellt werden.

Die Festigkeitsprüfungen wurden an Mörtelprismen nach DIN EN 196 durchgeführt. Beispielhaft sind die Druckfestigkeiten des Klinkers B mit einer massebezogenen Oberfläche von 3000 cm²/g nach Blaine in Bild 6 bzw. mit einer massebezogenen Oberfläche von 4000 cm²/g nach Blaine

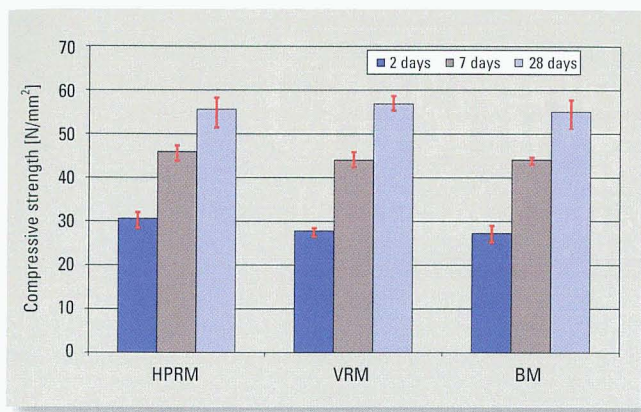


Figure 6: Compressive strengths of Portland cements of origin B with specific surface areas of about 3000 cm²/g Blaine

Bild 6: Druckfestigkeiten von Portlandzementen der Herkunft B mit massebezogenen Oberflächen von ca. 3000 cm²/g (Blaine)

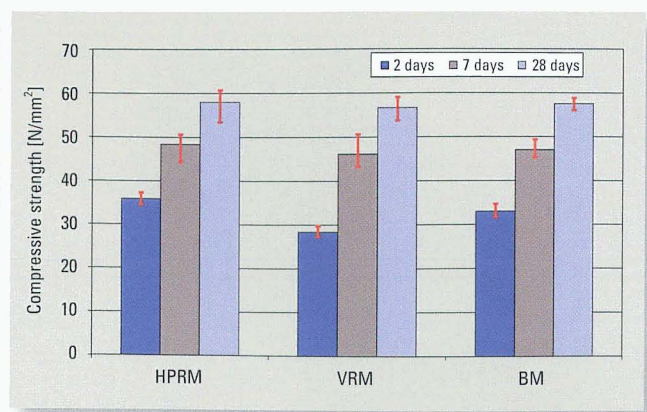


Figure 7: Compressive strengths of Portland cements of origin B with specific surface areas of about 4000 cm²/g Blaine

Bild 7: Druckfestigkeiten von Portlandzementen der Herkunft B mit massebezogenen Oberflächen von ca. 4000 cm²/g (Blaine)

other grinding systems. On the whole, however, the strength values of the clinker meals produced in the vertical roller mill and the ball mill were comparable. After 7 and 28 days the strength values of the clinker meals produced in the high-pressure grinding roller mill no longer differed from those produced in the other two grinding systems. However, the lower 2-day strength shown in Bild 7 for the clinker meals from the vertical roller mill cannot be explained, especially as the strength values after 7 and 28 days do not differ from those of the other grinding systems. Investigations were also carried out with concrete to confirm the results of the mortar investigations. However, these tests did not show any differences in the compressive strengths after two days between the three grinding systems. The reason for this is probably the significantly lower cement content $c = 330 \text{ kg/m}^3$ used in the concrete investigations when compared with the mortar tests.

The granulated blastfurnace slag meals were mixed with two different CEM I cements, in a ratio of 70 % slag to 30 % CEM I cement, and with sulfate agents and also tested for their strength properties. None of the three granulated blastfurnace slags showed any significant relationship between the grinding system used and the strength level reached, regardless of the CEM I cement used. By way of example the compressive strengths of granulated blastfurnace slag C with a specific surface area of 3000 cm²/g are shown in Fig. 8, and with a specific surface area of 4000 cm²/g in Fig. 9.

in Bild 7 dargestellt. Alle Prüfungen wurden dreimal wiederholt, um die Ergebnisse abzusichern. Bei beiden Klinkern und beiden Feinheitsniveaus zeigten die auf der Gutbett-Walzenmühle hergestellten Mehle nach zwei Tagen höhere Druckfestigkeiten, als die jeweiligen auf den anderen Mahlsystemen gemahlene Klinkermehle. Die Festigkeitswerte der auf der Vertikal-Rollenmühle und der Kugelmühle hergestellten Klinkermehle waren dagegen in der Regel vergleichbar. Nach 7 bzw. 28 Tagen unterschieden sich die Festigkeitswerte der auf der Gutbett-Walzenmühle hergestellten Klinkermehle jedoch nicht mehr von denen der anderen beiden Mahlsysteme. Die in Bild 7 dargestellte geringere 2-Tage-Festigkeit bei den Klinkermehlen aus der Vertikal-Rollenmühle kann allerdings nicht erklärt werden, zumal sich die Festigkeitswerte nach 7 und 28 Tagen nicht von denen der anderen Mahlsysteme unterscheiden. Weiterhin wurden Betonuntersuchungen durchgeführt, um die Ergebnisse aus den Mörteluntersuchungen zu bestätigen. Diese Versuche zeigten allerdings keine Unterschiede in den Druckfestigkeiten nach zwei Tagen zwischen den drei Mahlsystemen. Ursache hierfür ist wahrscheinlich der bei den Betonuntersuchungen im Vergleich zu den Mörtelprüfungen deutlich geringere Zementgehalt $z = 330 \text{ kg/m}^3$.

Die Hüttensandmehle wurden mit zwei unterschiedlichen CEM I-Zementen, im Verhältnis 70 % Hüttensand zu 30 % CEM I-Zement- sowie Sulfatträgern gemischt und ebenfalls auf ihre Festigkeitseigenschaften untersucht. Alle drei

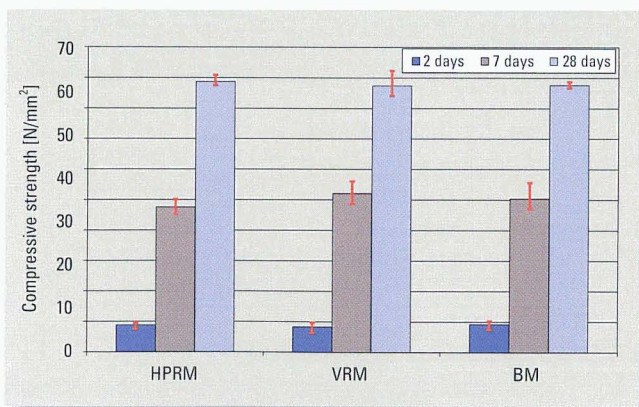


Figure 8: Compressive strengths of blastfurnace cement (granulated blastfurnace slag meal of origin C) with specific surface area of about 3000 cm²/g

Bild 8: Druckfestigkeiten von Hochofenzement (Hüttensandmehl der Herkunft C) mit massebezogenen Oberflächen von ca. 3000 cm²/g

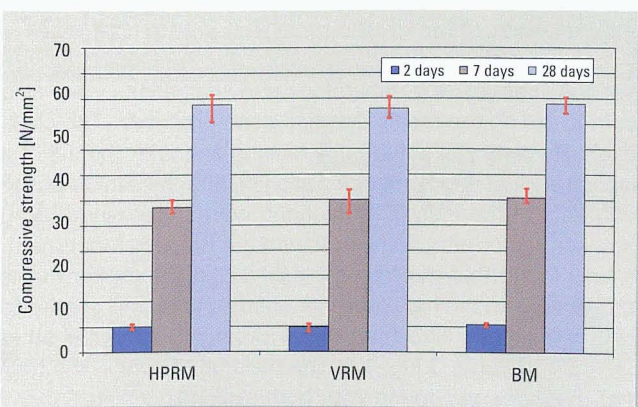


Figure 9: Compressive strengths of blastfurnace cement (granulated blastfurnace slag meal of origin C) with specific surface area of about 4000 cm²/g

Bild 9: Druckfestigkeiten von Hochofenzement (Hüttensandmehl der Herkunft C) mit massebezogenen Oberflächen von ca. 4000 cm²/g

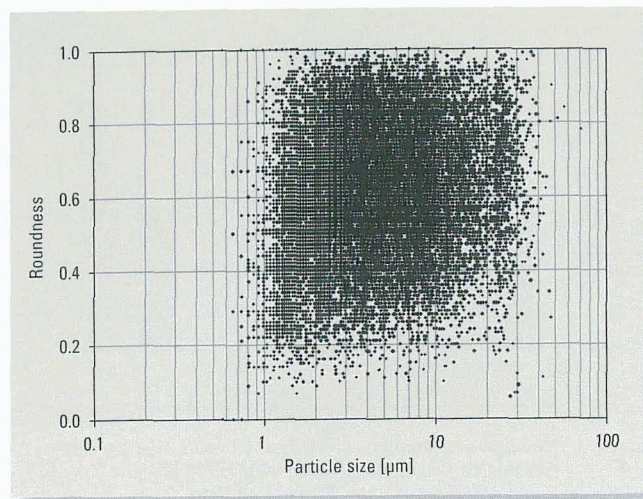


Figure 10: Roundness distribution of a clinker meal of origin B with a specific surface area of 3000 cm²/g Blaine

Bild 10: Rundheitsverteilung eines Klinkermehls der Herkunft B mit einer massebezogenen Oberfläche von 3000 cm²/g nach Blaine

2.3 Influence of the grinding system on the particle shape

The particle shapes of the meal particles produced were examined with two different analyzers. Particle shape analyzers from Malvern and Occhio were used. Scattered powder preparations were produced for the particle shape measurements and in each case 25000 individual particles were photographed with a high-resolution camera and evaluated. » Fig. 10 shows an example of the roundness distribution of a clinker meal. The average roundness of all the particles contained in the particle size class were determined from the measured values for the respective particle size fractions and are plotted against the average particle size of the fraction. The results of the average roundness distribution of the clinker of origin B with a specific surface area of 3000 cm²/g are shown in » Fig. 11 by way of example. The meals that were produced in the different grinding systems exhibited comparable particle shape parameters for the particles in all particle size classes. Comparable results were also obtained with the particle shape measurements of the meals of a different fineness level and of a different origin that were produced with the different grinding systems mentioned. Nor did the other measuring unit used detect any significant differences between the grinding systems with respect to the particle shape generated.

2.4 Influence of the grinding system on the chemical composition

Various chemical and mineralogical investigations were also carried out on the meals that had been produced. The clinker meals were fractionated by sieving and with the aid of a laboratory high-performance classifier, and the clinker phase contents of the individual fractions were determined using X-ray diffractometry combined with the Rietveld refinement. It was found that the fraction < 20 µm in the clinker meals produced with the high-pressure grinding roller mill contained higher levels of alite than those produced with the other grinding systems (» Fig. 12). The build-up of alite in the fraction < 20 µm was found with both clinkers.

The heats of hydration of the different clinker fractions in the first 72 hours were also examined. The results of the investigation show a clear relationship between the particle size and the release of heat. The smaller the cement parti-

Hüttensande zeigten unabhängig von dem beigemischem CEM I-Zement keine signifikanten Zusammenhänge zwischen dem eingesetzten Mahlsystem und dem erzielten Festigkeitsniveau. Beispielhaft sind die Druckfestigkeiten von Hüttensand C mit einer massebezogenen Oberfläche von 3000 cm²/g in » Bild 8 bzw. mit einer massebezogenen Oberfläche von 4000 cm²/g in » Bild 9 dargestellt.

2.3 Einfluss des Mahlsystems auf die Kornform

Die Kornformen der entstandenen Mehlpartikel wurden mit zwei unterschiedlichen Analytoren untersucht. Zum Einsatz kamen Kornformanalytoren der Firmen Malvern und Occhio. Für die Kornformmessungen wurden Streupräparate hergestellt und mit einer hochauflösenden Kamera jeweils 25000 Einzelpartikel aufgenommen und ausgewertet. » Bild 10 zeigt beispielhaft die Rundheitsverteilung eines Klinkermehls. Aus den Messwerten wurden für die jeweiligen Korngrößenfraktionen die mittlere Rundheit aller in der Korngrößenklasse enthaltenen Partikel bestimmt und über der mittleren Korngröße der Fraktion dargestellt. Die Ergebnisse der mittleren Rundheitsverteilung des Klinkers der Herkunft B mit einer massebezogenen Oberfläche von 3000 cm²/g sind in » Bild 11 exemplarisch dargestellt. Die Mehle, die auf den unterschiedlichen Mahlsystemen hergestellt wurden, zeigen vergleichbare Kornformparameter für die Partikel aller Korngrößenklassen. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei den Kornformmessungen der Mehle eines anderen Feinheitsniveaus bzw. einer anderen Herkunft erzielt, die mit den genannten unterschiedlichen Mahlsystemen erzeugt wurden. Auch mit dem anderen verwendeten Messgerät wurden keine signifikanten Unterschiede bezüglich der erzeugten Kornform zwischen den Mahlsystemen festgestellt.

2.4 Einfluss des Mahlsystems auf die chemische Zusammensetzung

An den hergestellten Mehlen wurden außerdem verschiedene chemisch-mineralogische Untersuchungen durchgeführt. Die Klinkermehle wurden mittels Siebung und mithilfe eines Labor-Hochleistungssichters fraktioniert und die Klinkerphasengehalte der einzelnen Fraktionen mittels Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktometrie bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die mit der Gutbett-Walzenmühle erzeugten Klinkermehle gegenüber den mit anderen Mahlsystemen

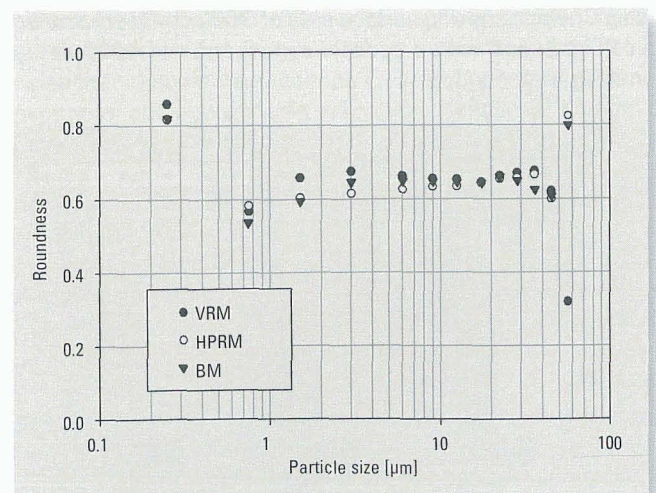


Figure 11: Average roundness distribution of clinker meals with a specific surface area of 3000 cm²/g Blaine that had been ground with different grinding systems

Bild 11: Mittlere Rundheitsverteilung von Klinkermehlen mit einer massebezogenen Oberfläche von 3000 cm²/g nach Blaine, die mit verschiedenen Mahlsystemen gemahlen wurden

cles the larger is the specific surface area and the higher is the heat of hydration. On the other hand the heats of hydration of the clinker meals produced with the different grinding systems did not differ significantly in the respective fractions.

The granulated blastfurnace slags were also fractionated by sieving and screening and then analyzed. The meal samples were investigated by simultaneous thermal analysis, high-temperature X-ray diffractometry and cathode luminescence microscopy. None of the methods of analysis used showed any significant differences for the granulated blastfurnace slag meals produced in the three different grinding systems.

3 Influence of the grinding atmosphere on the properties of cements containing granulated blastfurnace slag

3.1 Production of granulated blastfurnace slag meals in different grinding atmospheres

Three granulated blastfurnace slags (origin A, B and C) of differing reactivity were each ground under an atmosphere of dry ambient air, under a CO₂ atmosphere, in an atmosphere of ambient air with 6 % moisture (relative to the granulated blastfurnace slag) and at 6 % moisture under an atmosphere of CO₂ in order to investigate the influence of the grinding atmosphere. The grinding was carried out in a batch-operated ball mill that had an electric heating system. A temperature of 120 °C was set for all grinding tests. For grinding under a CO₂ atmosphere pure CO₂ was injected into the mill through valves, thereby displacing the ambient air contained in the mill. For grinding in a moist atmosphere the mill with its charge of material was pre-heated, the appropriate quantity of water was added just before the start of the test and the mill cover was closed again.

For each of the atmospheres described the granulated blastfurnace slag was first ground to a fineness of 4000 cm²/g

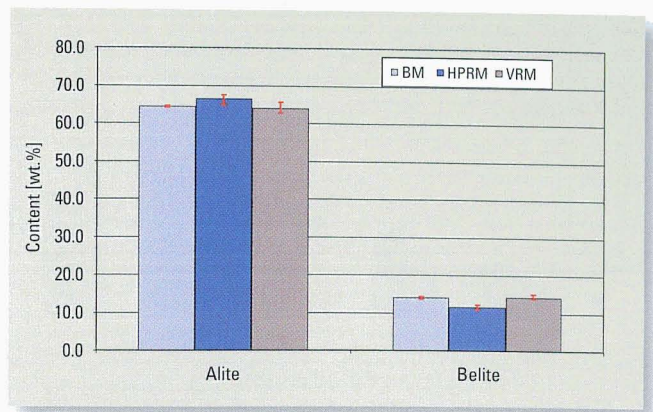


Figure 12: Phase content of the fraction < 20 µm of clinker meals with a specific surface area of 3000 cm²/g (origin B)

Bild 12: Phasengehalte der Fraktion < 20 µm von Klinkermehlen mit einer massebezogenen Oberfläche von 3000 cm²/g (Herkunft B)

hergestellten Mehlen erhöhte Alitgehalte in der Fraktion < 20 µm aufwiesen (Bild 12). Die Anreicherung von Alit in der Fraktion < 20 µm wurde bei beiden Klinkern festgestellt.

Weiterhin wurde die Hydratationswärme der verschiedenen Klinkerfraktionen in den ersten 72 Stunden untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Partikelgröße und der Wärmeabgabe. Je kleiner die Zementpartikel sind, desto größer ist die spezifische Oberfläche und desto höher ist die Hydratationswärme. Dagegen unterschieden sich die Hydratationswärmern der mit unterschiedlichen Mahlsystemen hergestellten Klinkermehle in den jeweiligen Fraktionen nicht signifikant.

Die Hüttensande wurden ebenfalls mittels Siebung und Sichtung fraktioniert und anschließend analysiert. Dabei wurden die Mehlproben mit der Simultanen Thermoanalyse, der Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie sowie der Kathodolumineszenz-Mikroskopie untersucht. Keine der angewendeten Analysemethoden zeigte signifikante Unterschiede

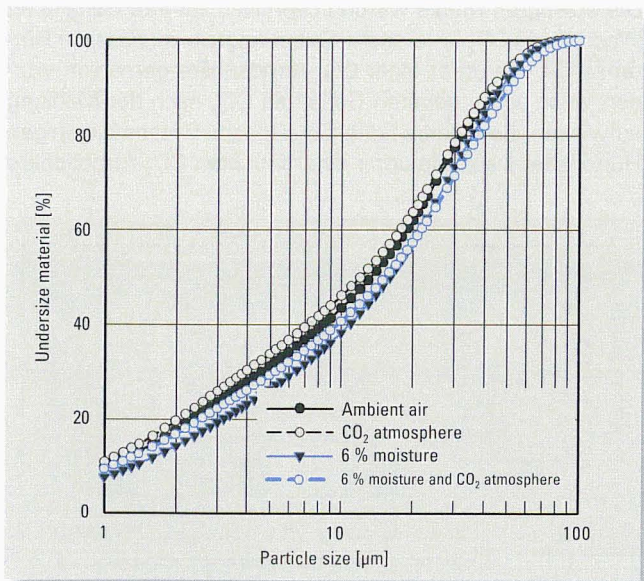


Figure 13: Particle size distributions of granulated blastfurnace slag meals with the same specific surface area of 4000 cm²/g that had been ground under different grinding atmospheres

Bild 13: Korngrößenverteilungen von Hüttensandmehlen mit gleicher spezifischer Oberfläche von 4000 cm²/g, die unter verschiedenen Mahlatmosphären gemahlen wurden

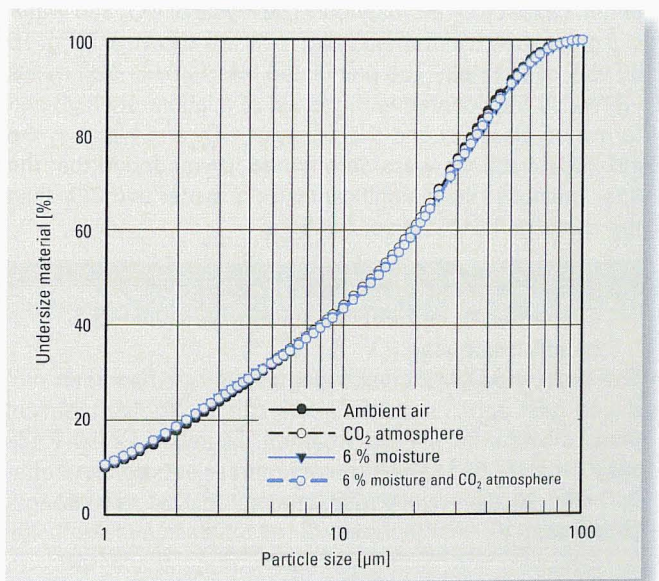


Figure 14: Particle size distributions of granulated blastfurnace slag meals with different specific surface areas that had been ground under different grinding atmospheres

Bild 14: Korngrößenverteilungen von Hüttensandmehlen mit unterschiedlicher spezifischer Oberfläche, die unter verschiedenen Mahlatmosphären gemahlen wurden

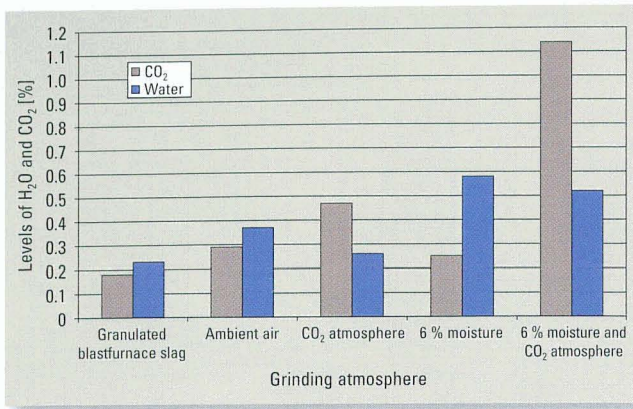


Figure 15: Levels of CO₂ and H₂O in granulated blastfurnace slag meals that had been ground in different grinding atmospheres

Bild 15: CO₂ und H₂O-Gehalte von Hüttensandmehlen, die bei unterschiedlicher Mahlatmosphäre gemahlen wurden

Blaine. The particle size distributions of the ground granulated blastfurnace slags are shown in Fig. 13. However, during this series of tests it was found that the granulated blastfurnace slag meals ground under moist mill atmospheres exhibited a coarser particle size distribution in spite of having the same specific surface area. For this reason all the granulated blastfurnace slags were also ground to the same particle size distribution under the different mill atmospheres in a further test series by increasing the grinding time (Fig. 14). The specific surface areas of the granulated blastfurnace slag meals ground under dry and moist conditions then differed by about 250 cm²/g Blaine.

3.2 Influence of the grinding atmosphere on the chemical composition

The meals that had been produced were examined chemically for their levels of water and CO₂. It was found that the granulated blastfurnace slags that had been ground under an atmosphere of CO₂ also contained a higher level of CO₂ after grinding. Particularly high levels of CO₂ were exhibited by those granulated blastfurnace slags that had been ground under a moist CO₂ atmosphere. The levels of CO₂ and water in a granulated blastfurnace slag meal are shown in Fig. 15 by way of example. The granulated blastfurnace slag meals were also fractionated with the aid of a laboratory high-performance classifier and the levels of CO₂ and water in the individual fractions were determined. It was found that the finer fractions retain significantly more water and CO₂ than the corresponding coarser fractions.

3.3 Influence of the grinding atmosphere on the properties of cements containing granulated blastfurnace slag

The granulated blastfurnace slag meals that had been produced (test series with the same particle size distribution) were mixed with a CEM I cement in a ratio of 70 wt.% slag/30 wt.% CEM I and their compressive strengths after 2, 7 and 28 days were measured to analyze the strength properties.

Fig. 16 shows examples of the compressive strengths after 2, 7 and 28 days of granulated blastfurnace slag A that had been ground to the same particle size distribution under the four grinding atmospheres described. There was hardly any difference in the compressive strengths after two days. Only with a combination of water vapour and CO₂ atmosphere

für die auf den drei unterschiedlichen Mahlsystemen hergestellten Hüttensandmehle.

3 Einfluss der Mahlatmosphäre auf die Eigenschaften von hüttensandhaltigen Zementen

3.1 Herstellung von Hüttensandmehlen bei unterschiedlicher Mahlatmosphäre

Um den Einfluss der Mahlatmosphäre zu untersuchen, wurden drei unterschiedlich reaktive Hüttensande (Herkunft A, B und C) jeweils unter trockener Umgebungsluftatmosphäre, unter CO₂-Atmosphäre, bei Umgebungsluftatmosphäre mit 6 % Feuchte (bezogen auf den Hüttensand) sowie bei 6 % Feuchte unter CO₂-Atmosphäre gemahlen. Die Mahlungen wurden mit einer satzweise betriebenen Kugelmühle durchgeführt, die über eine elektrische Heizung verfügt. Bei allen Mahlversuchen wurde eine Temperatur von 120 °C eingestellt. Für die Mahlungen unter CO₂-Atmosphäre wurde über Ventile reines CO₂ in die Mühle eingeblasen und so die enthaltene Umgebungsluft verdrängt. Für die Mahlung unter feuchter Atmosphäre wurde die mit Material befüllte Mühle vorgeheizt, die entsprechende Wassermenge kurz vor Versuchsbeginn zugegeben und der Mühlendeckel wieder verschlossen.

Bei jeder der beschriebenen Atmosphären wurde der Hüttensand zunächst auf eine Feinheit von 4000 cm²/g nach Blaine gemahlen. Die Korngrößenverteilungen der gemahlene Hüttensandmehle sind in Bild 13 dargestellt. Bei dieser Versuchsreihe zeigt sich jedoch, dass die unter feuchter Mühlenatmosphäre gemahlene Hüttensandmehle trotz gleicher spezifischer Oberfläche eine gröbere Korngrößenverteilung aufwies. Aus diesem Grund wurden in einer weiteren Versuchsreihe durch Erhöhung der Mahldauer alle Hüttensande auf gleiche Korngrößenverteilung bei den verschiedenen Mühlenatmosphären gemahlen (Bild 14). Die spezifischen Oberflächen der trocken und feucht gemahlene Hüttensandmehle differierten dabei um ca. 250 cm²/g nach Blaine.

3.2 Einfluss der Mahlatmosphäre auf die chemische Zusammensetzung

Die erzeugten Mehle wurden chemisch auf ihre Gehalte an Wasser und CO₂ untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Hüttensande, die unter einer CO₂-Atmosphäre gemahlen wurden, auch einen höheren Gehalt an CO₂ nach der Mahlung aufwiesen. Besonders hohe CO₂-Gehalte wiesen diejenigen Hüttensande auf, die unter einer feuchten CO₂-Atmosphäre

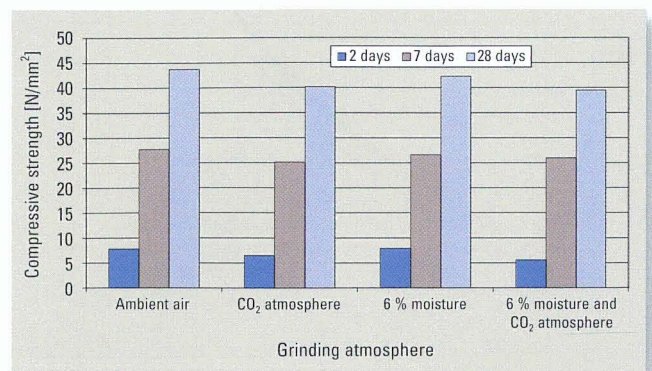


Figure 16: Compressive strengths of cements with comparable particle size distributions that contain granulated blastfurnace slag and had been ground in different grinding atmospheres

Bild 16: Druckfestigkeiten der hüttensandhaltigen Zemente mit vergleichbarer Korngrößenverteilung, die bei unterschiedlicher Mahlatmosphäre gemahlen wurden

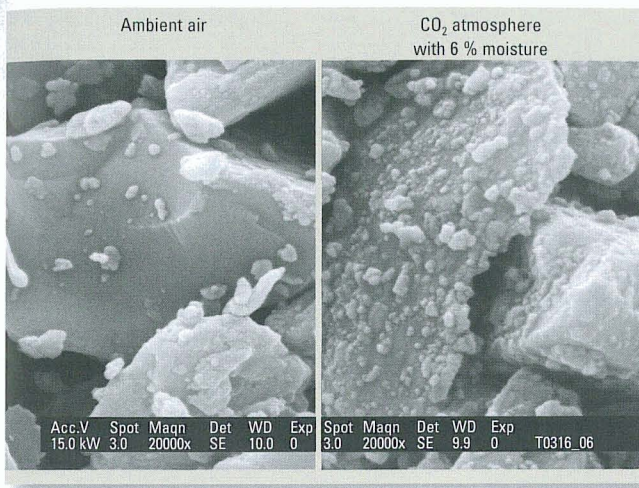


Figure 17: SEM photomicrograph of granulated blastfurnace slag particles that had been ground in different grinding atmospheres

Bild 17: REM-Aufnahmen von Hüttensandpartikeln, die bei unterschiedlicher Mahlatmosphäre gemahlen wurden

was a drop in strength detected after two days. After 7 and 28 days, however, it was possible to detect a significant influence on the compressive strength during grinding under a dry CO_2 atmosphere, and a combination of water vapour and CO_2 atmosphere produced a greater drop in strength.

In order to follow up this effect the meals that had been produced and the fractions obtained from them were examined under a scanning electron microscope. Examples of granulated blastfurnace slag particles of one and the same origin, which had been ground under ambient air (left) and under a moist CO_2 atmosphere, are shown in Fig. 17. Hardly any deposits or reaction products can be seen on the particle surfaces of the granulated blastfurnace slag meals ground under ambient air. On the other hand, the surfaces of the granulated blastfurnace slag particles ground under the moist CO_2 atmosphere are clearly coated with reaction products. These reaction products were analyzed by EDX and identified as calcium carbonate compounds. ◀

gemahlen wurden. Beispielhaft sind in Bild 15 die CO_2 - und Wassergehalte eines Hüttensandmehls dargestellt. Weiterhin wurden die Hüttensandmehle mithilfe eines Labor-Hochleistungsichters fraktioniert und die CO_2 - und Wassergehalte der einzelnen Fraktionen bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die feineren Fraktionen deutlich mehr Wasser und CO_2 binden als die entsprechenden größeren Fraktionen.

3.3 Einfluss der Mahlatmosphäre auf die Eigenschaften von hüttensandhaltigen Zementen

Zur Analyse der Festigkeitseigenschaften wurden die erzeugten Hüttensandmehle (Versuchsreihen mit gleicher Korngrößenverteilung) mit einem CEM I-Zement im Verhältnis 70 M.-% HS/30 M.-% CEM I gemischt und auf ihre Druckfestigkeiten nach 2, 7 und 28 Tagen geprüft.

In Bild 16 sind beispielhaft die Druckfestigkeiten nach 2, 7 und 28 Tagen des Hüttensands A dargestellt, der unter den vier beschriebenen Mahlatmosphären auf gleiche Korngrößenverteilung gemahlen wurde. Nach zwei Tagen unterscheiden sich die Druckfestigkeiten kaum. Nur bei einer Kombination aus Wasserdampf- und CO_2 -Atmosphäre wurde ein Festigkeitsabfall nach zwei Tagen festgestellt. Nach 7 bzw. 28 Tagen ist jedoch auch ein deutlicher Einfluss auf die Druckfestigkeit bei Mahlung unter trockener CO_2 -Atmosphäre erkennbar. Eine Kombination aus Wasserdampf- und CO_2 -Atmosphäre bewirkt eine höhere Festigkeitsminderung.

Um diesem Effekt nachzugehen, wurden die erzeugten Mehle und auch die daraus hergestellten Fraktionen mittels Rasterelektronenmikroskop untersucht. In Bild 17 sind beispielhaft Hüttensandpartikel ein und derselben Herkunft dargestellt, die unter Umgebungsluft (links) und unter feuchter CO_2 -Atmosphäre gemahlen wurden. Auf den Partikeloberflächen der unter Umgebungsluft gemahlene Hüttensandmehle sind kaum Ablagerungen oder Reaktionsprodukte erkennbar. Dagegen sind die Oberflächen der unter feuchter CO_2 -Atmosphäre gemahlene Hüttensandpartikel deutlich mit Reaktionsprodukten belegt. Diese Reaktionsprodukte wurden mittels EDX analysiert und als Calciumcarbonatverbindung identifiziert. ◀

LITERATURE / LITERATUR

- [1] Kuhlmann, K., Ellerbrock, H.-G., Sprung, S.: Korngrößenverteilung und Eigenschaften von Zement. Teil 1: Festigkeit von Portlandzementen. ZKG International 38 (1985) No. 4, pp. 169–178.
- [2] Müller-Pfeiffer, M., Ellerbrock, H.-G., Sprung, S.: Einflüsse auf die Eigenschaften von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen. ZKG International 53 (2000) No. 5, pp. 241–250.
- [3] Ellerbrock, H.-G., Mathiak, H.: Zerkleinerungstechnik und Energiewirtschaft. ZKG International 47 (1994) No. 9, pp. 524–534.
- [4] Schnatz, R., Ellerbrock, H.-G.; Sprung, S.: Influencing the workability characteristics of cement during finish grinding with high-pressure grinding rolls. ZKG International 48 (1995) No. 5, pp. 264–273.
- [5] Müller-Pfeiffer, M., Ellerbrock, H.-G., Sprung, S.: Beeinflussung der Korngrößenverteilung von Zement beim Mahlen. ZKG International 53 (2000) No. 10, pp. 549–559.
- [6] Forschungsinstitut der Zementindustrie, Activity Report 2001-2003, pp. 37–39.
- [7] Persönliche Mitteilung im VDZ-Ausschuss „Zementchemie“.
- [8] Ehrenberg, A.: Die Beeinflussung der Eigenschaften von Hüttensand durch die Mühlenatmosphäre. Report 2/2005, FEhS Institut für Baustoff-Forschung e.V.