

Teil I – Kurzbericht

KMU-innovativ-Verbundprojekt Klimaschutz:

Einfluss des Calcinierverfahrens auf die Reaktivität von Metatonen für die Zementherstellung (CalReak)

Koordinator (Förderkennzeichen: 01LY2112 A):

Teilvorhaben 1: Aufbereitung, Calcinierung und Bewertung

KERATON Kies- und Tongruben GmbH
Siedlung Heimat 50
04928 Plessa

Projektpartner (Förderkennzeichen: 01LY2112 B):

Teilvorhaben 2: Analyse der chemisch-mineralogischen Umwandlungen und Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Metatone

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 7.4 Baustofftechnologie
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Assoziierte Partner:

Spenner GmbH & CO. KG
Werk Berlin
Köpenicker Chaussee 9-10
10317 Berlin

Universität Leipzig
Felix-Bloch-Institut für Festkörperphysik
Linnéstraße 5
04103 Leipzig

Projektlaufzeit:

01.09.2022-31.12.2024

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

1. Aufgabenstellung

Ziel des Projekts ist die Entwicklung und Optimierung eines Verfahrens zur Herstellung von calcinierten Tonen als wettbewerbsfähigem Zementhauptbestandteil durch die Calciniierung von Ziegeltonen in einer Wirbelschicht-Anlage. Dafür sollen relevante Materialeigenschaften und Prozessparameter identifiziert und optimiert werden, um eine hohe Reaktivität und wirtschaftliche Effizienz zu gewährleisten. Ein Schwerpunkt liegt auf der Reduzierung von CO₂-Emissionen und Energieverbrauch im Vergleich zur herkömmlichen Zementklinker-Produktion. Die Ergebnisse sollen sowohl wirtschaftlich als auch wissenschaftlich durch Publikationen und Folgeprojekte verwertet werden.

2. Wissenschaftlicher und technischer Stand

Der Austausch von Zementklinker durch alternative Hauptbestandteile wie Steinkohlenflugaschen und Hüttensandmehle wird seit Jahren erfolgreich praktiziert (CEM II bis CEM V) [1, 2]. Allerdings stoßen diese Materialien aufgrund rückläufiger Mengen zunehmend an ihre Verfügbarkeitsgrenzen. Daher wird intensiv nach neuen puzzolanischen Bestandteilen gesucht, wobei calcinierte Tone (Metatone) aufgrund ihrer Verfügbarkeit und regional kurzen Transportwege eine zentrale Rolle einnehmen [1]. Metakaolin, ein calcinierter kaolinitreicher Ton, wird bereits als Zementbestandteil genutzt, ist jedoch teuer und nur begrenzt verfügbar [3-5]. Dreischichtmineralreiche Tone (z. B. Illite, Smektite) sind hingegen weit verbreitet und wirtschaftlich attraktiver, weisen aber eine geringere Reaktivität in zementären Systemen auf [4, 6]. Bisherige Studien zur Calciniierung von Dreischichtmineralen liefern wichtige Erkenntnisse auf atomarer Ebene [4, 6-10]. Jedoch erfolgten diese meist unter Laborbedingungen an aufgereinigten Tonmineralen und bieten daher nur eingeschränkt Einsichten in den Einfluss von Begleitmineralien oder Calcinierverfahren auf die Eigenschaften natürlicher Tone. Das beantragte Projekt widmet sich speziell der Calciniierung von Ziegeltonen und ergänzt bestehende Arbeiten [6, 7]. Durch die regelmäßige Auswertung neuer Forschungsergebnisse wird sichergestellt, dass die gewonnenen Erkenntnisse kontinuierlich weiterentwickelt werden.

3. Ablauf des Vorhabens

Zunächst wurden potenziell geeignete Tonlagerstätten in Nord- und Ostdeutschland zusammengestellt und, sofern verfügbar, Daten bezüglich der chemischen Zusammensetzung und des Phasenbestands gesammelt. Darüber hinaus wurden sowohl chemische als auch mineralogische Analysen für Tone durchgeführt, für die nur unzureichende Daten vorliegen. Aus diesen Daten wurden anschließend drei unterschiedliche Tone gewählt, die für den weiteren Verlauf des Vorhabens detailliert durch verschiedene Untersuchungsmethoden charakterisiert wurden. Anschließend wurden die Tone mittels Drehrohrofen calciniert, wobei die Prozessparameter auf Grundlage der zuvor gewonnenen Daten und Literaturdaten erfolgte. Anschließend wurden die calcinierten Tone erneut untersucht, um die Umwandlungsprozesse während der Calciniierung besser zu verstehen. Weiterhin wurde die Reaktivität und die Leistungsfähigkeit der Proben im zementären System getestet. Zusätzlich zum Drehrohrofen wurden die Tone noch in einer Wirbelschichtanlage calciniert, wobei mehrere Versuche durchgeführt werden mussten, um die Calciniierung der Tone zu optimieren. Anschließend wurden die Ergebnisse beider Calciniermethoden hinsichtlich der Reaktivität und der Leistungsfähigkeit verglichen.

4. Ergebnisse

Die drei untersuchten Tone stammen aus Plessa (PL1), Liebertwolkwitz (PL6) und Friedland (PL11). Plessa ist ein miozäner „Flaschenton“ mit ca. 40 % Quarz, sehr geringem Feldspatgehalt (2–3 %) und Tonmineralen mit variablen Anteilen an Kaolinit, Illit und Smektit. Liebertwolkwitz enthält 30–40 % Quarz, 7–8 % Feldspat sowie 25–27 % Kaolinit, 19–24 % Illit und 5–7 % Smektit. Friedland, eine marine Ablagerung aus dem Eozän, besteht überwiegend aus gemischtlagigen Tonmineralen (Illit/Smektit), Kaolinit, Illit, Glaukonit, Quarz und Feldspat.

Die Calcinierung der Tone im Drehrohrofen erfolgte bei 800 °C bei einer Dauer von 2 Stunden. Die Röntgenbeugungsergebnisse zeigten, dass Kaolinit dabei vollständig dehydroxyliert und sich zu Metakaolin umwandelt. Illit blieb erkennbar, zeigte jedoch Verschiebungen, die ebenfalls auf eine vollständige Dehydroxylierung hindeuten. Smektite konnten durch eine breite Röntgenreflexe nachgewiesen werden, welche nach der Calcinierung verschwanden. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) bestätigte diese Ergebnisse, indem sie die Massenverluste bei unterschiedlichen Temperaturen zeigte. Während adsorbiertes Wasser bei 100–150 °C verdampfte, erfolgte die Dehydroxylierung von Kaolinit bei etwa 460 °C. Illit und Smektite dehydroxylierten bei höheren Temperaturen (580–700 °C), was zu überlappenden Gewichtsverlusten führte.

Die isotherme Kalorimetrie (R3-Test) zeigte signifikante Unterschiede in der Reaktivität der calcinierten Tone. Die höchste Reaktivität wurde bei der Probe PL6 gemessen, gefolgt von PL1 und PL11. Die Leistung der calcinierten Tone in zementgebundenen Mörteln wurde anhand von Druckfestigkeitstests und Aktivitätsindizes bewertet. Bei einem Mischungsverhältnis von 3:1 zwischen Zement und calciniertem Ton wiesen die Proben relative Druckfestigkeiten von 96 % für PL1, 94 % für PL11 und 88 % für PL6 auf. Im Vergleich zu inertem Quarzmehl, welches einen Wert von etwa 75 % aufwies, zeigen die Proben einen deutlichen Festigkeitszuwachs. Die Festigkeit der Proben konnte weiterhin durch eine Optimierung des Sulfatgehaltes gesteigert werden.

Zusätzlich zu der Calcinierung im Drehrohrofen erfolgten verschiedene Experimente, wobei die Tone in einer Wirbelschicht-Anlage calciniert wurde. Dabei wurde zusammen mit der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg gearbeitet. Zunächst wurde festgestellt, dass durch den Luftstrom in der Wirbelschicht, feinere Partikel in den Zyklon aus dem eigentlichen Calciniertbereich gelangten. Durch verschiedene Optimierungen des Luftstroms und einer Mahlung der Probe vor dem Calciniervorgang konnte dieser Effekt jedoch minimiert werden. In der Wirbelschicht wurden die Proben mit einer nominellen Temperatur von etwa 900 °C und einer Verweildauer von 45 Minuten calciniert. Beim Vergleich zum Drehrohrofen zeigte sich jedoch, dass nicht alle Tonminerale vollständig calciniert werden konnten. Dies äußerte sich sowohl in der TGA durch Dehydroxylierungssignale, als auch in der XRD durch Reflexe des Kaolinit, welcher nach vollständiger Dehydroxylierung röntgenamorph ist und somit keine Reflexe zeigen sollte. Nichtsdestoweniger zeigen diese Ergebnisse das Potential einer möglichen Calciniierung in der Wirbelschicht. Somit könnte in Zukunft Energie durch kürzere Calcinierezeiten eingespart werden. Jedoch sind dazu noch weitere Optimierungen notwendig, um eine gleichmäßige und vollständige Calciniierung zu gewährleisten.

Das Projekt „CalReak“ bestätigt das Potenzial von Metatonen. Ihre Leistung, insbesondere die Festigkeitssteigerung durch die Calcinierung im Drehrohrofen, ermöglicht einen signifikanten

Klinkerersatz und somit eine bessere Nachhaltigkeit durch CO₂- und Energieeinsparungen. Die breite regionale Verfügbarkeit kaolinitarmer Tone eröffnet zusammen mit dem Potenzial für energieeffiziente und somit kostengünstige Herstellungsverfahren vielversprechende Perspektiven für den breiten Einsatz von Metatonen.

5. Literatur

1. Scrivener, K.L., V.M. John, and E.M. Gartner, *Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry*. Cement and Concrete Research, 2018. **114**: p. 2-26.
2. Gartner, E., *Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements*. Cement and Concrete Research, 2004. **34**(9): p. 1489-1498.
3. Sabir, B.B., S. Wild, and J. Bai, *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*. Cement and Concrete Composites, 2001. **23**(6): p. 441-454.
4. Fernandez, R., F. Martirena, and K.L. Scrivener, *The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite*. Cement and Concrete Research, 2011. **41**(1): p. 113-122.
5. He, C., E. Makovicky, and B. Osbæck, *Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin*. Applied Clay Science, 1994. **9**(3): p. 165-187.
6. Msinjili, N.S., et al., *Calcined brick clays and mixed clays as supplementary cementitious materials: Effects on the performance of blended cement mortars*. Construction and Building Materials, 2021. **266**.
7. Msinjili, N.S., et al., *Comparison of Brick Clays and a Kaolinitic Clay Regarding Calcination and Performance in Blended Cement Mortars*, in *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. 2020. p. 85-93.
8. Garg, N. and J. Skibsted, *Pozzolanic reactivity of a calcined interstratified illite/smectite (70/30) clay*. Cement and Concrete Research, 2016. **79**: p. 101-111.
9. Hollanders, S., et al., *Pozzolanic reactivity of pure calcined clays*. Applied Clay Science, 2016. **132-133**: p. 552-560.
10. Scherb, S., et al., *Reaction kinetics during early hydration of calcined phyllosilicates in clinker-free model systems*. Cement and Concrete Research, 2021. **143**.

Teil II – Eingehende Darstellung

KMU-innovativ-Verbundprojekt Klimaschutz:

Einfluss des Calcinierverfahrens auf die Reaktivität von Metatonen für die Zementherstellung (CalReak)

Koordinator (Förderkennzeichen: 01LY2112 A):

Teilvorhaben 1: Aufbereitung, Calcinierung und Bewertung

KERATON Kies- und Tongruben GmbH
Siedlung Heimat 50
04928 Plessa

Projektpartner (Förderkennzeichen: 01LY2112 B):

Teilvorhaben 2: Analyse der chemisch-mineralogischen Umwandlungen und Bestimmung der Leistungsfähigkeit der Metatone

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
Fachbereich 7.4 Baustofftechnologie
Unter den Eichen 87
12205 Berlin

Assoziierte Partner:

Spenner GmbH & CO. KG
Werk Berlin
Köpenicker Chaussee 9-10
10317 Berlin

Universität Leipzig
Felix-Bloch-Institut für Festkörperphysik
Linnéstraße 5
04103 Leipzig

Projektlaufzeit:

01.09.2022-31.12.2024

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Inhalt

1	Einleitung.....	5
2	Tonlagerstätten in Nord- und Ostdeutschland (AP 1.1, Keraton)	7
3	Chemische und mineralogische Analyse verschiedener Tone (AP 1.2, BAM)	9
3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie (AP 1.2 und 1.3, BAM).....	9
3.1.1	Probenpräparation und Messparameter für die Röntgenpulverdiffraktometrie	10
3.1.2	Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie.....	10
3.2	Thermoanalyse (AP 1.2 und 1.3, BAM).....	13
3.2.1	Probenpräparation und Messparameter der Thermoanalyse	14
3.2.2	Ergebnisse der Thermoanalyse	14
3.3	Infrarotspektroskopie (AP 1.2 und 1.3, BAM)	15
3.3.1	Probenpräparation und Messparameter der Infrarotspektroskopie	16
3.3.2	Ergebnisse der Infrarotspektroskopie	16
3.4	Röntgenfluoreszenzanalyse (AP 1.2 und 1.3, BAM)	17
3.4.1	Probenpräparation und Messparameter der Röntgenfluoreszenzanalyse.....	18
3.4.2	Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse	18
3.5	Zusammenfassung der chemischen und mineralogischen Analyse (AP 1.2 und 1.3, BAM)	20
3.6	Auswahl der Tone für die weitere Bearbeitung im Projekt (AP 1.4 und 1.5)	21
4	Detaillierte Untersuchungen ausgewählter Tone (AP 1.2 und 1.3)	22
4.1	Rietveldverfeinerung (AP 1.2 und 1.3, BAM)	22
4.1.1	Probenpräparation und Messparameter für die Rietveldverfeinerung.....	22
4.1.2	Ergebnisse der Rietveldverfeinerung	23
4.2	Korngrößentrennung nach Atterberg (AP 1.2 und 1.3, BAM)	26
4.2.1	Korngrößentrennung und Probenpräparation.....	26
4.3	XRD-Messungen am Texturpräparat (AP 1.2 und 1.3, BAM)	28
4.3.1	Probenpräparation für Texturpräparate	28
4.3.2	Ergebnisse der XRD-Messung am Texturpräparat	28
4.4	NMR-Spektroskopie (AP 1.2, Universität Leipzig)	31

4.4.1	Probenpräparation und Messparameter für die NMR-Spektroskopie.....	32
4.4.2	Ergebnisse der NMR-Spektroskopie.....	32
5	Calcinierung der Tone im Drehrohrofen (AP 3).....	35
5.1	Transformation der Tonminerale während der Calcinierung (AP 3).....	35
5.2	Experimentelle Parameter der Calcinierung (AP 3.1, BAM).....	36
5.3	Mahlung der Tone nach der Calcinierung (AP 2 und AP 3.2, 3.3).....	37
5.4	Ergebnisse der Calcinierung im Drehrohrofen (AP 5.1 und 5.2).....	40
6	Calcinierung der Tone in der Wirbelschicht (AP 4).....	44
6.1	Vergleich von Wirbelschicht und Drehrohrofen (AP 4).....	45
6.2	Experimentelle Parameter der Calcinierung (AP 4.1).....	46
6.3	Mahlung der Tone vor der Calcinierung (AP 2 und 4.1 und 4.2).....	48
6.4	Ergebnisse der Wirbelschichtcalcinierung (AP 5.1, BAM).....	50
7	Calcinerte Tone im Zementssystem (AP 5).....	52
8	Reaktivität der Metatone (AP 5.4, BAM).....	53
8.1	Die R ³ -Testmethode zur Bestimmung der Reaktivität (AP 5.4, BAM).....	53
8.2	Versuchsdurchführung der R ³ -Methode (AP 5.4, BAM).....	53
8.3	Reaktivität der untersuchten Proben (AP 5.4, BAM).....	54
9	Druckfestigkeit der Zementmischungen (AP 5.4 und 5.5).....	57
9.1	Aktivitätsindex (AP 5.4 und 5.5).....	57
9.1.1	Herstellung der Mörtelprismen.....	57
9.1.2	Ergebnisse des Aktivitätsindexes.....	58
9.2	Wasseranspruch (AP 5.4, BAM).....	60
9.2.1	Bestimmung des Wasseranspruches.....	60
9.2.2	Ergebnisse des Wasseranspruches.....	61
9.3	Sulfatträgeroptimierung (AP 5.4, BAM).....	62
9.3.1	Experimentelle Bestimmung des optimalen Sulfatgehaltes.....	62
9.3.2	Ergebnisse der Sulfatträgeroptimierung.....	63
9.3.3	Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Hydratationsmechanismen.....	65

9.4	Zusammenfassung und Bewertung der technischen Eignung der Metatone (AP 7.2 und 7.3)	66
10	Wirtschaftliche und ökologische Bewertung der Calciniermethoden (AP 6.1 und 6.2).....	68
11	Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse (AP 7.5, Keraton)	70
12	Während des Projekts bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen.....	71
13	Geplante Veröffentlichungen (AP 7.4 und 7.6)	76
14	Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	77
15	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten.....	79
16	Literatur	81

1 Einleitung

Sogenannte Supplementary Cementitious Materials (SCMs) sind definiert als Stoffe, die als teilweiser Ersatz für Portlandzement verwendet werden, um die Eigenschaften von Frisch- und Festbeton zu verbessern. Gemäß ASTM International ist ein SCM ein "anorganisches Material, das durch hydraulische oder puzzolanische Aktivität oder beides zu den Eigenschaften einer zementartigen Mischung beiträgt". Hydraulische Aktivität beschreibt die Fähigkeit eines Materials, mit Wasser zu reagieren und zu erhärten, ähnlich wie Portlandzement. Im Gegensatz dazu bezieht sich die puzzolanische Reaktivität auf die Eigenschaft eines Materials, mit Calciumhydroxid (CH), einem Hydratationsprodukt von Portlandzement, in Gegenwart von Wasser zu reagieren und zusätzliche Calcium-Silikat-Hydrate (C-S-H) zu bilden. SCMs müssen etablierten Normen entsprechen, um im Betonbau eingesetzt werden zu können.

Im Kontext einer nachhaltigeren Zementindustrie spielen SCMs eine entscheidende Rolle. Die Verwendung von SCMs reduziert die Menge an Portlandzement, die für die Betonherstellung benötigt wird. Da die Produktion von Portlandzement sehr energieintensiv ist und erhebliche CO₂-Emissionen verursacht, führt jede Reduzierung des Zementanteils zu einer entsprechenden Verringerung des ökologischen Fußabdrucks. Viele SCMs sind zudem industrielle Nebenprodukte, deren Nutzung nicht nur die Umweltbelastung durch die Zementproduktion verringert, sondern auch die Notwendigkeit der Abfallentsorgung reduziert. Die Reduzierung des Klinkeranteils im Zement durch den Einsatz von SCMs ist daher ein wesentlicher Schritt auf dem Weg zu einer CO₂-ärmeren Zementindustrie.

Calcinierte Tone haben sich als vielversprechende SCMs etabliert. Im Allgemeinen handelt es sich bei calcinierten Tonen um hydratisierte Aluminiumsilikate der Phyllosilikatgruppe, die durch thermische Behandlung aktiviert wurden. Der Prozess der Calcinierung führt zur Dehydroxylierung und strukturellen Desorganisation der Tonminerale, wodurch ihre puzzolanische Reaktivität signifikant erhöht wird. Durch die teilweise Substitution von Portlandklinker durch calcinierte Tone kann ein wichtiger Beitrag zur Reduzierung der CO₂-Emissionen geleistet werden.

Ein wesentlicher Vorteil der Verwendung von calcinierten Tonen als SCMs liegt in ihrem Beitrag zu nachhaltigen Bauweisen und der Reduzierung von CO₂-Emissionen. Im Vergleich zur Klinkerherstellung, die bei etwa 1500 °C stattfindet, erfordert die Calcinierung von Tonen deutlich niedrigere Temperaturen von etwa 800 °C. Dies führt zu einer verbesserten Energieeffizienz im Produktionsprozess. Darüber hinaus sind Tone weltweit in großen Mengen verfügbar, was sie zu einer attraktiven Alternative zu anderen SCMs macht, deren Ressourcen begrenzt sein können.

Bisher wurden calcinierte Tone hauptsächlich in Form von Metakaolin genutzt, einer thermisch aktivierten Variante von Kaolinit. Metakaolinreiche calcinierte Tone verbessern die Festigkeit und Dauerhaftigkeit von Mörtel und Beton erheblich. Allerdings sind hochreine kaolinitische Tone nur begrenzt verfügbar, da die meisten natürlichen Vorkommen weltweit nur geringe Kaolinitgehalte aufweisen. Dies führt zu hohen Kosten, wodurch ihre Verwendung in der Zementindustrie eingeschränkt wird. Im Vergleich dazu sind Tone mit niedrigem Kaolinit-

gehalt, die einen hohen Anteil an 2:1-Tonmineralen wie Illit oder Smektit enthalten, weit verbreitet und wirtschaftlich attraktiver. Diese Tone werden derzeit hauptsächlich für die Herstellung von Ziegeln, Fliesen oder als Dichtungsmaterial genutzt.

Diese Arbeit beschäftigt sich vor allem mit der Verwendung solcher Illit und Smektit reichen Tone als potenzielle SCMs. Um ihre Eignung als SCMs zu beurteilen, ist es wichtig, ihre mineralogischen Eigenschaften genauer zu betrachten. Illit ist ein 2:1-Schichtsilikatmineral, dessen Struktur aus zwei Tetraederschichten besteht, die eine Oktaederschicht einschließen. Smektit, zu dem auch Montmorillonit gehört, ist ebenfalls ein 2:1-Schichtsilikatmineral. Seine variable Schichtladung wird durch den Einbau von Kationen zwischen den Schichten ausgeglichen, was ihm die Fähigkeit zur Quellung verleiht. Montmorillonit ist die bedeutendste Art innerhalb der Smektitgruppe.

Die Reaktivität calcinierter Tone wird maßgeblich durch die Dehydroxylierung während der Wärmebehandlung bestimmt, die zu einer teilweisen Amorphisierung und erhöhten puzzolanischen Aktivität führt. Metakaolin zeigt die höchste Reaktivität und Festigkeit in zementären Mischungen und benötigt mit 500–800 °C die niedrigsten Calciniertemperaturen. Diese hohe Reaktivität wird durch den hohen Gehalt an Hydroxylgruppen und das Vorkommen von fünffach koordiniertem Aluminium begünstigt. Illit und Smektit weisen nach der Calcinierung ebenfalls puzzolanische Eigenschaften auf, benötigen jedoch höhere Temperaturen von 800–950 °C und zeigen meist eine geringere Reaktivität und Festigkeit als Metakaolin.

Die Calcinierung dieser Tone erfolgt üblicherweise in einem Drehrohrofen, der aus einem beheizten, geneigten und rotierenden Rohr besteht. Durch Drehgeschwindigkeit und Neigungswinkel wird die Verweilzeit des Materials im Ofen gesteuert, was sich auf die Eigenschaften des calcinierten Tons auswirkt. Eine alternative Methode zur Calcinierung ist die Wirbelschichtcalciniierung. Dabei wird das Material mit einem Gasstrom fluidisiert, wodurch es sich ähnlich wie eine Flüssigkeit verhält. Diese Technologie ermöglicht eine effiziente Wärmeübertragung, da die Tonpartikel durch die hohe Kontaktfläche mit der heißen Luft schneller und gleichmäßiger erhitzt werden. Dadurch könnte dieser Prozess die Reaktivität der Tone verbessern und gleichzeitig energieeffizienter sein.

In diesem Projekt werden verschiedene Tonproben mit den beiden Calciniierungsmethoden untersucht und verglichen. Zudem erfolgt eine detaillierte Charakterisierung der Tone vor und nach der Calcinierung, um die dabei ablaufenden Prozesse besser zu verstehen.

2 Tonlagerstätten in Nord- und Ostdeutschland (AP 1.1, Keraton)

Die Tonlagerstätten Nord- und Ostdeutschlands stellen eine bedeutende Rohstoffquelle dar und entstanden vor allem während des Tertiärs und Quartärs. Besonders in den Bundesländern Mecklenburg-Vorpommern, Brandenburg, Sachsen und Sachsen-Anhalt sind umfangreiche Tonvorkommen zu finden, die durch unterschiedliche geologische Prozesse gebildet wurden. Die Lagerstätten umfassen verschiedene Tonarten, welche in ihrer Tonmineralzusammensetzung schwanken können und somit für diverse industrielle Anwendungen genutzt werden. Einen Überblick über verschiedene Tonvorkommen wurde von der BAM und Keraton zusammen erstellt.

Eine der größten Tonlagerstätten Norddeutschlands ist die Friedland-Lagerstätte in Mecklenburg-Vorpommern, etwa 170 km nördlich von Berlin. Sie enthält geologische Reserven von etwa 194 Millionen Tonnen und besteht hauptsächlich aus Wechsellagerungstonmineralen (Illit/Smektit) sowie moderaten Mengen Kaolinit [1, 2]. Der Ton wird in verschiedenen granulierten und kompaktierten Formen für technische Anwendungen im Tiefbau, Brunnenbau und Umweltschutz genutzt. Durch seine Quellfähigkeit und hohe hydraulische Dichtigkeit eignet er sich ideal zur Abdichtung, Stabilisierung und Verfüllung von Bohrungen sowie zur Herstellung homogener Dichtschichten [3].

In Brandenburg werden vier wesentliche Tontypen unterschieden: Bändertone, Interglazialtone, Septarientone und Flaschentone [4, 5]. Ein bedeutendes Beispiel für Flaschentone ist die Lagerstätte Plessa, die sich über eine Fläche von etwa 32 Hektar erstreckt und in der Lausitz südlich von Berlin liegt [6]. Diese miozänen Tone der Oberen Raunoer Schichten weisen eine durchschnittliche Mächtigkeit von 4–6 Metern auf und enthalten etwa 40 % Quarz sowie 2–3 % Feldspat. Als Tonminerale lassen sich neben Kaolinit vor allem Illit und Smektit finden. Aufgrund dieser Zusammensetzung eignen sie sich für die Ziegelherstellung sowie umwelttechnische Anwendungen wie Schadstoffadsorption und Deponieabdichtungen.

In der Region Leipzig-Halle existieren ebenfalls bedeutende Tonvorkommen mit variierender Mineralzusammensetzung. Das Vorkommen in Liebertwolkwitz enthält Kaolinit (25–27 %), Illit (19–24 %) und Smektit (5–7 %) sowie 30–40 % Quarz und 7–8 % Feldspat, was es für keramische Anwendungen und als natürliche Abdichtung nutzbar macht [7-9]. Ähnliche Zusammensetzungen weisen die Tonlagerstätten Belgern und Brandis auf, die hauptsächlich für die Ziegelproduktion verwendet werden.

Sachsen-Anhalt ist durch Septarientone geprägt, insbesondere in der Lagerstätte Hobeck/Klepps. Diese Tone weisen hohe Anteile an Illit (11–43 %) und Montmorillonit (11–33 %) auf, während der Kaolinitanteil unter 15 % bleibt [10].

Neben diesen Tönen sind in Nord- und Ostdeutschland auch bedeutende Kaolinvorkommen zu finden [7, 8]. Diese hochreinen Tone werden vor allem für die keramische Industrie, die Papierherstellung und als Füllstoffe genutzt. Die Lagerstätte Kemmlitz in Sachsen gehört zu den größten und wichtigsten Kaolinvorkommen Deutschlands. Sie entstand durch Verwitterung granitischer Ausgangsgesteine während des Tertiärs und weist einen hohen Kaolinitgehalt von bis zu 80 % auf. Kaoline aus Kemmlitz werden vor allem für Sanitärkeramik, Porzellan

und Spezialpapiere genutzt. Ein weiteres bedeutendes Kaolinvorkommen befindet sich in Seilitz nahe Meißen, wo ebenfalls hochreine Kaoline gefördert werden.

In Brandenburg befinden sich Kaolinvorkommen insbesondere in der Niederlausitz, beispielsweise bei Birkheim und Baruth. Diese Kaoline sind mäßig rein und eignen sich für die Produktion von Ziegeln und technischen Keramiken. Mecklenburg-Vorpommern beherbergt Kaolinalagerstätten bei Grimmen und Bützow, die häufig mit Tonen vermischt sind und vor allem für Baukeramiken genutzt werden [8].

Zusammenfassend lassen sich die Tonlagerstätten in Nord- und Ostdeutschland in hochreine Kaoline, kaolinitreiche Tone und Dreischichtmineral-dominierte Tone unterteilen. Während hochreine Kaoline vor allem für hochwertige Keramik und Papieranwendungen genutzt werden, finden Tone mit höheren Illit- und Smektitanteilen breite Anwendung in der Bauwirtschaft und Umwelttechnik. Die geologische Vielfalt dieser Vorkommen macht sie zu einem wichtigen Rohstoff für zahlreiche Industrien in Deutschland.

3 Chemische und mineralogische Analyse verschiedener Tone (AP 1.2, BAM)

Von den beschriebenen Tonlagerstätten wurde zunächst in Absprache zwischen BAM, Keraton und Spenner Zement eine Auswahl von 6 Tönen gewählt, welche sowohl chemisch als auch mineralogisch genauer untersucht wurden. Dabei wurden die Tone aus den Lagerstätten Plessa (PL1), Friedland (PL11), Belgern (PL12), Liebertwolkwitz (PL6) und Brandis (PL5) ausgewählt. Plessa wurde durch zwei verschiedene Proben vertreten, wobei neben dem Ton (PL1) auch ein Tonmergel (PL10) getestet wurde (**Abb. 1**).

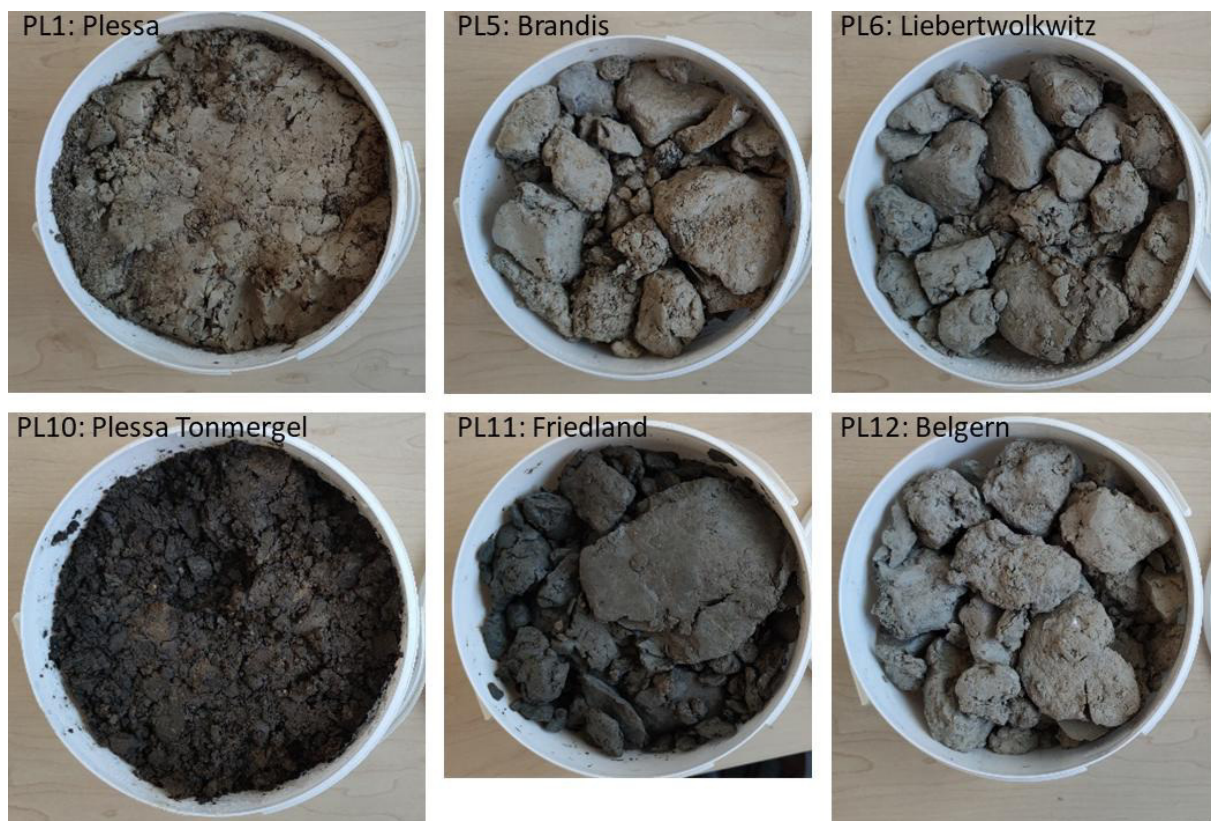


Abb. 1 Rohtonproben der 6 verschiedenen Lokalitäten, welche für weitere Untersuchungen genutzt wurden.

3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (AP 1.2 und 1.3, BAM)

Die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) ist eine zentrale analytische Methode zur Charakterisierung von Tonmineralien. Sie ermöglicht die präzise Identifizierung der kristallinen Phasen und Mineralzusammensetzung von Tönen aufgrund ihrer einzigartigen Beugungsmuster [11, 12]. Bei der Untersuchung von Tönen bietet XRD zahlreiche Vorteile. Sie ermöglicht die Identifikation der spezifischen Tonmineralien wie Kaolinit, Illit, Smektit und Chlorit. Zudem kann die Schichtstruktur und der Schichtaufbau der Tonminerale bestimmt werden, was für das Verständnis ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften entscheidend ist. Die Methode erlaubt auch die Quantifizierung der verschiedenen Mineralanteile in Tongemischen sowie die Erkennung von Verunreinigungen und Begleitmineralien. Darüber hinaus können

wichtige Eigenschaften wie das Quellverhalten und die Kationenaustauschkapazität untersucht werden, die für viele Anwendungen von Tonen relevant sind.

Besonders charakteristisch für Tonminerale sind ihre Basisreflexe im Kleinwinkelbereich ($2-10^\circ 2\theta$), die auf ihre Schichtstruktur zurückzuführen sind. Um eine vollständige Charakterisierung zu erreichen, werden häufig spezielle Probenvorbereitungen durchgeführt. Dazu gehören die Herstellung orientierter Präparate, Glykol-Sättigung und Erhitzungstests, die strukturelle Veränderungen und Quelleigenschaften sichtbar machen können.

3.1.1 Probenpräparation und Messparameter für die Röntgenpulverdiffraktometrie

Für die Probenvorbereitung wurden die Proben zunächst luftgetrocknet und anschließend mittel Achatmörser manuell auf eine Korngröße von $< 0,5$ mm zerkleinert. Eine anschließende Mahlung erfolgte mittels einer McCrone-Mühle von Retsch. Dazu wurden 3 g des vorzerkleinerten Probenmaterials wurden mit 10 ml 2-Propanol gemischt und in die Mahlbehälter gegeben. Als Mahlkörper wurden Achatzylinder verwendet. Die Mischung wurde 5 Minuten bei mittlerer Intensität gemahlen und anschließend zum Trocknen vorbereitet. Verbleibendes Probenmaterial im Mahlbehälter wurde mittels 2-Propanol ausgewaschen. Die Trocknung erfolgte im Trockenofen bei 50°C für 48 h. Die so gewonnene Probe wurde anschließend erneut mittels Achatmörser zerkleinert und homogenisiert, um sie für die Probenpräparation vorzubereiten. Diese erfolgte mittels sogenanntem „backloading“, wobei die Probe von hinten in den Probenträger gefüllt wurde, um eine mögliche Vorzugsorientierung der einzelnen Tonminerale in der Probe zu verhindern [11]. Die Vorzugsorientierung stellt eine bedeutende Herausforderung bei der XRD-Untersuchung von Tonmineralen dar. Aufgrund ihrer plättchenförmigen Morphologie neigen diese dazu, sich während der Probenvorbereitung parallel zum Probenträger auszurichten. Dies führt zu einer Überbetonung der Basisreflexe (00l) und einer Unterrepräsentation anderer kristallographischer Ebenen. Diese Vorzugsorientierung beeinflusst direkt die relativen Intensitäten der Beugungsreflexe und kann zu erheblichen Fehlinterpretationen bei der qualitativen und quantitativen Phasenanalyse führen. Besonders problematisch ist dies bei der Quantifizierung von Tonmineralgehalten, da die Verhältnisse der Reflexintensitäten nicht mehr den theoretischen Werten entsprechen.

Die XRD-Messungen der Tone wurden an einer Rigaku Ultima IV in Bragg-Brentano-Geometrie unter Verwendung von $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Röntgenröhre wurde bei 40 kV und 40 mA betrieben. Eine Divergenzblende mit einer Abmessung von 10 mm (entspricht $0,5^\circ$) wurde verwendet und vor dem Detektor befand sich ein Soller-Kollimator, welcher auf 5° eingestellt wurde. Die Diffraktogramme wurden mit einer Schrittweite von $0,02^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von $0,5^\circ 2\theta$ pro Minute aufgezeichnet. Der Messbereich betrug $5-65^\circ 2\theta$. Die Proben wurden während der Messungen mit 15 U/min rotiert, um die Partikelstatistik zu verbessern. Die anschließende Phasenidentifikation erfolgte mit Match! Version 3.5 (Crystal Impact, Deutschland) und Profex Version 5.2.5.

3.1.2 Ergebnisse der Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Ergebnisse der Messungen sind in **Abbildung 2** dargestellt. Alle untersuchten Proben weisen dominante, scharfe Reflexe im Bereich von $20,8$ und $26,6^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$) auf, was auf Quarz schließend lässt. Die Intensitäten dieser Hauptreflexe variieren jedoch erheblich zwischen den

Proben, was auf unterschiedliche Quarzanteile hindeutet. Auffällig ist außerdem ein zusätzlicher Reflex im Bereich von $29^\circ 2\theta$ bei Probe PL10, was für das Vorhandensein von Calcit deutet. Neben diesen Reflexen sind in den Proben charakteristische Reflexe erkennbar, die auf die Präsenz von Feldspäten hindeuten. Insbesondere die Reflexe im Bereich von $27\text{-}28^\circ 2\theta$ und $23\text{-}24^\circ 2\theta$ können Feldspäten zugeordnet werden, wobei die Überlagerung mit Quarzreflexen die eindeutige Identifizierung erschwert [11].

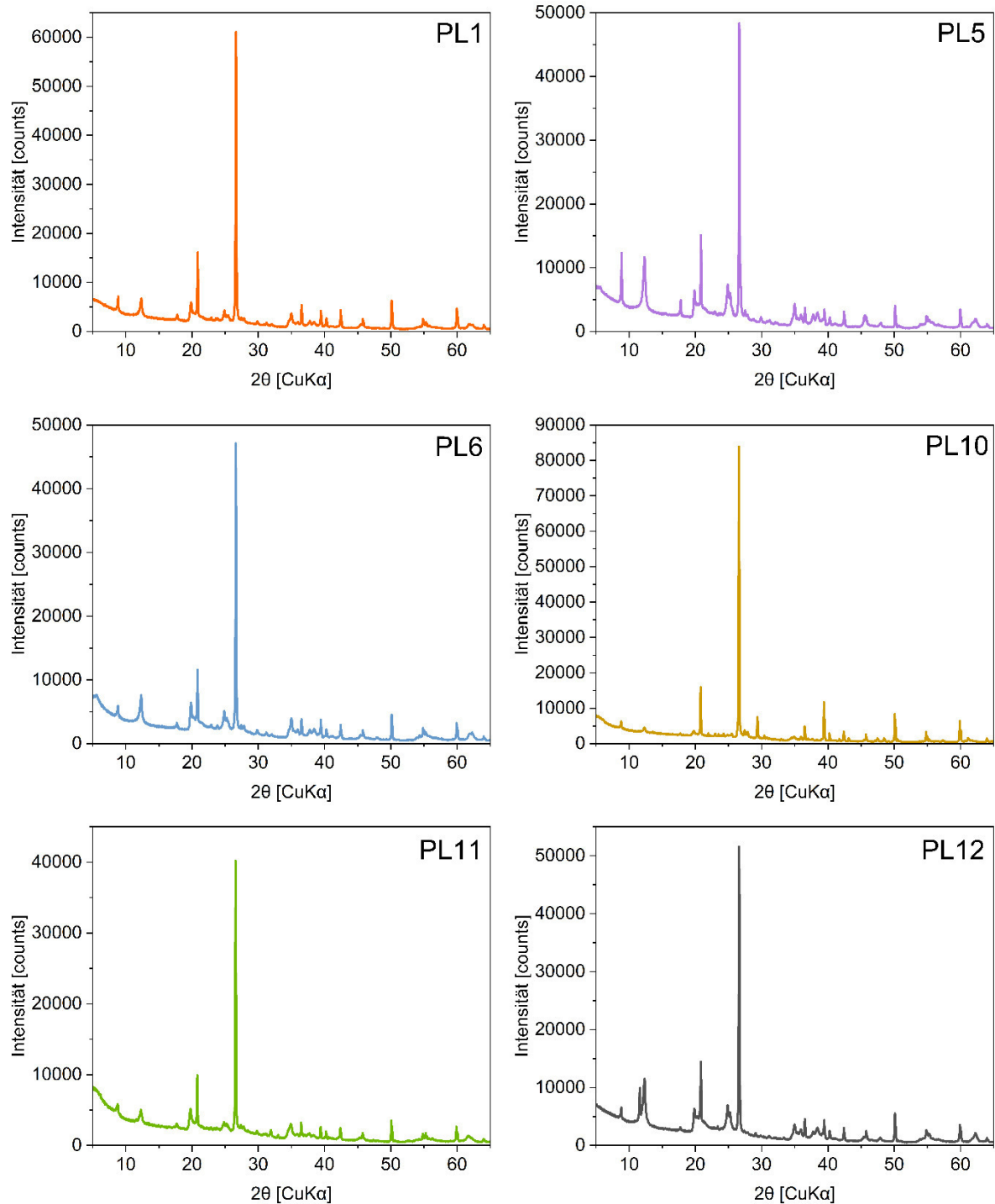


Abb. 2 XRD-Ergebnisse der einzelnen Tonproben. Plessa (PL1), Brandis (PL5), Liebertwolkwitz (PL6), Plessa Tonmergel (PL10), Friedland (PL11), Belgern (PL12).

Neben diesen Hauptreflexen zeigen alle Proben mehrere charakteristische Reflexe, insbesondere im Winkelbereich von $5\text{-}20^\circ 2\theta$, welche charakteristisch für verschiedene Tonminerale sind [11, 12]. So fallen in allen Proben Reflexe bei $8,8$ und $17,6^\circ 2\theta$ auf, welche sich Illit oder Muskovit zuordnen lassen (**Abb. 2** und **Abb. 3a – b**). Weiterhin ist ein Reflex bei $12,3^\circ 2\theta$ in allen Proben vorhanden, der auf ein Mineral der Serpentin-Kaolin-Gruppe (wahrscheinlich Kaolinit) schließen lässt. Smektite hingegen sind durch meist breite Reflexe im Bereich von sehr kleinen Winkeln gekennzeichnet. Dies lässt sich in den Messungen zum Beispiel durch Reflexe im Bereich von $5\text{-}6^\circ 2\theta$ erkennen, welche vor allem in Proben PL11 und PL10 ausgeprägt sind. Probe PL12 fällt weiterhin durch einen zusätzlichen Reflex bei etwa $11,5^\circ 2\theta$ auf was auf eine komplexere Tonmineralzusammensetzung schließen lässt, die sich beispielsweise durch Wechellagerungsminerale erklären lässt.

Die Basisreflexe im niedrigen Winkelbereich ermöglichen zunächst die Bestimmung der Basisabständen (d-Werte) der Schichtsilikate, welche für eine grundlegende Unterscheidung genutzt werden können. Eine genauere Bestimmung der Tonminerale lässt sich darüber hinaus anhand verschiedener Reflexe im Diffraktogramm realisieren. So können beispielsweise die diagnostischen Reflexe für Kaolinit-Polytypen im Bereich von $30\text{-}50^\circ 2\theta$ Aufschluss über den genauen Kaolinit-Polytyp (Kaolinit, Dickit, Nacrit und Metahalloysit) geben [11]. Weiterhin können die 060-Reflexe im Bereich um $60^\circ 2\theta$ analysiert werden, die eine Unterscheidung zwischen dioktaedrischen und trioktaedrischen Tonmineralen basierend auf ihren d(060)-Werten erlauben [11].

Die Bestimmung des Kaolinit-Polytyps zeigt, dass einige Proben durch einen starken Reflex bei etwa $38,5^\circ 2\theta$ gekennzeichnet sind, was für Kaolinit als vorherrschenden Polytyp spricht (**Abb. 3c**). Dabei ist dieser Reflex in Proben PL12 und PL5 besonders stark ausgeprägt, gefolgt von Proben PL6 und PL1. Im Gegensatz dazu weisen Proben PL10 und PL11 nur einen unscharfen und schwachen Reflex in diesem Bereich aus. Dies könnte durch unterschiedliche Kaolinitgehalte erklärt werden. Weiterhin kann die Ordnung des Kaolinit dabei eine große Rolle spielen, wobei breite Reflexe für einen schlecht geordneten Kaolinit sprechen. Proben PL11 und PL10 zeigen auch beim Kaolinit Basisreflex nur einen schwachen und unscharfen Reflex, was diese These unterstützt. Dickit ist als Polytyp vor allem durch einen intensiven Reflex bei $38,75^\circ 2\theta$ charakterisiert, welcher sich in den Proben nur als Schulter an der rechten Flanke des $38,5^\circ 2\theta$ Reflexes erkennen lässt. Diese Schulter ist vor allem bei Probe PL12 ausgeprägt, was für einen höheren Dickitanteil im Vergleich zu den anderen Proben spricht. Nacrit lässt sich in keiner Probe finden, wobei dieser durch einen Reflex bei $37,3^\circ 2\theta$ erkennbar wäre.

Die 060-Reflexe im Bereich von $59\text{-}65^\circ 2\theta$ liefern wichtige Informationen zur Unterscheidung zwischen dioktaedrischen und trioktaedrischen Mineralen. Dabei fällt in den Proben vor allem der Bereich von 61 bis $63^\circ 2\theta$ auf. Hier lässt sich ein Reflex bei etwa $62,3^\circ 2\theta$ erkennen, welcher sich Kaolinit zuordnen lässt (**Abb. 3d**). Dabei ist die Intensität des Reflexes ähnlich wie schon bei $38,5^\circ 2\theta$ bei PL12 und PL5 am höchsten gefolgt von PL6 und PL1. PL11 und PL10 zeigen hingegen nur eine schwache Schulter in diesem Bereich auf. Ein weiterer Reflex bei $61,9^\circ 2\theta$ ist in vielen Proben auffällig, wobei auch sich auch hier unterschiedliche Intensitäten zeigen (**Abb. 3d**). Die höchsten Intensitäten zeigen hier vor allem Proben PL1, PL6 und PL11. Dieser Reflex ist charakteristisch für Illit und die unterschiedlichen Intensitäten lassen auf verschiedene Gehalte von Illit und Kaolinit schließen. Zusätzlich fällt Probe PL11 auf, da der Illit Reflex hier deutlich hin zu kleineren Winkeln verschoben ist, was für eine Überlagerung mit

einem Montmorillonit sprechen könnte, welcher durch Reflexe im Bereich von 62,22 bis 61,67° 2θ gekennzeichnet ist.

Die Analyseergebnisse zeigen deutlich, dass die untersuchten Proben komplexe Mischungen verschiedener Tonminerale enthalten. Dabei sind in allen Proben Kaolinit und Illit in verschiedenen Anteilen vorhanden. Smektite wie beispielsweise Montmorillonit lassen sich vor allem in Probe PL11 nachweisen.

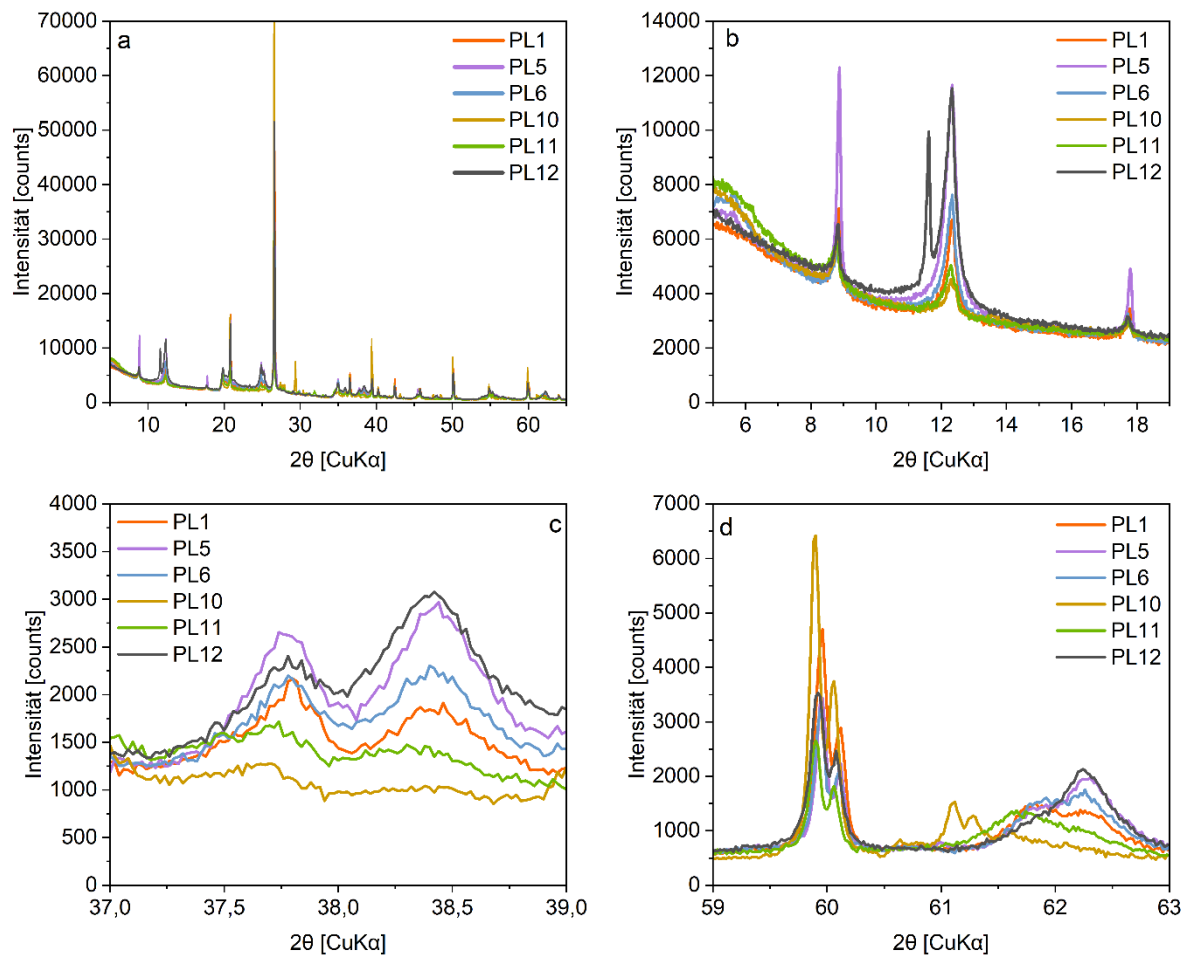


Abb. 3 Detaillierte XRD-Ergebnisse der einzelnen Tonproben. **a:** Vergleich aller gemessenen Diffraktogramme. **b:** Genauere Darstellung der Basisreflexe der verschiedenen Tonminerale. **c:** Reflexe zur Bestimmung des Kaolinit-Polytyps. **d:** 060-Reflexe der einzelnen Proben.

3.2 Thermoanalyse (AP 1.2 und 1.3, BAM)

Die thermische Analyse stellt eine weitere wichtige Methode zur Charakterisierung von Tonmineralen dar, da sie detaillierte Einblicke in deren Phasenumwandlungen, Dehydratations- und Dehydroxylierungsprozesse ermöglicht. Besonders die Thermogravimetrische Analyse (TGA), Differentialthermoanalyse (DTA) und Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) haben sich als zentrale Verfahren etabliert [13].

Bei Tonmineralen treten charakteristische thermische Ereignisse auf, die zur Identifikation und Quantifizierung genutzt werden können. Im niedrigen Temperaturbereich (25-200°C) findet zunächst die Desorption von adsorbiertem Wasser statt, gefolgt von der Abgabe von Zwischenschichtwasser bei quellfähigen Tonmineralen wie Smektiten [14, 15]. Die Dehydroxylierung, bei der strukturelle OH-Gruppen als Wasser abgespalten werden, erfolgt bei mittleren Temperaturen (400-700°C) und zeigt für verschiedene Tonmineralgruppen spezifische Temperaturmuster [14, 16-18]. Kaolinit beispielsweise weist eine scharfe endotherme Dehydroxylierungsreaktion bei etwa 500-550°C auf, wobei sich Metakaolin bildet [19]. Smektite hingegen zeigen mehrere Dehydroxylierungsstufen zwischen 500-700°C [14, 15], während Illite charakteristische Massenverluststufen bei höheren Temperaturen (700-850°C) aufweisen [17, 20].

Bei der Interpretation der thermischen Daten müssen jedoch verschiedene Faktoren berücksichtigt werden, die die thermischen Ereignisse beeinflussen können, wie Kristallinität, Partikelgröße, Heizrate und Atmosphäre während der Messung. Besonders die Überlagerung von thermischen Effekten bei komplexen Tonmischungen stellt eine analytische Herausforderung dar [21].

3.2.1 Probenpräparation und Messparameter der Thermoanalyse

Für die Probenvorbereitung wurden die gleichen Proben genutzt, an denen auch die XRD-Messungen durchgeführt wurden (siehe 3.1.1). Als Messinstrument für die TGA wurde ein Mettler Toledo TGA/DSC3+STARe verwendet. Eine Probenmasse von 10 mg wurde in einem Al₂O₃-Tiegel auf eine Temperatur von 40 °C erhitzt, die für eine Stunde gehalten wurde. Anschließend wurde die Probe mit einer Heizrate von 10 °C/min auf 1000 °C erhitzt. Während der Messungen wurde ein konstanter Stickstofffluss von 80 ml/min verwendet. Aus den TGA-Ergebnissen wurden die differentiellen thermogravimetrischen (DTG) Kurven berechnet.

3.2.2 Ergebnisse der Thermoanalyse

Abbildung 4a zeigt die TG-Kurven, die den progressiven Gewichtsverlust aller Proben als Funktion der Temperatur im Bereich von 40-1000°C darstellen. Die Proben weisen über den gesamten Temperaturbereich Gesamtgewichtsverluste zwischen 8-10% auf. Bei den meisten Proben wurde zwischen 400-600°C ein signifikanter Gewichtsverluststufe beobachtet, die der Dehydroxylierung der Tonminerale entspricht [22]. Probe PL 10 zeigte ein charakteristisches Zersetzungsmuster mit einer ausgeprägten Schulter im Bereich von 500-600°C, gefolgt von einem weiteren signifikanten Gewichtsverlustereignis bei etwa 700°C, was charakteristisch für die Calcitersetzung ist [14, 17].

Die DTG-Kurven (**Abbildung 4b**) geben weitere Einblicke in die thermischen Ereignisse. Alle Proben zeigten einen ausgeprägten negativen Peak bei etwa 500°C, der auf die Dehydroxylierung von Kaolinit zurückzuführen ist, wobei die strukturellen Hydroxylgruppen als Wasser abgegeben werden [19]. Die Intensität und genaue Position dieses Peaks variierte zwischen den Proben, was Unterschiede im Kaolinitgehalt und in der Kristallinität widerspiegelt. Probe PL 10 zeigte einen zusätzlichen charakteristischen Peak bei etwa 700°C, der die Anwesenheit von Calcit bestätigt ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$) [23].

Bei allen Proben wurden auch geringfügige Gewichtsverlustereignisse bei niedrigeren Temperaturen (100-200°C) beobachtet, die durch kleine negative Peaks in den DTG-Kurven dargestellt werden. Diese können auf den Verlust von physikalisch adsorbiertem Wasser und, im Fall von Smektiten, auf Zwischenschichtwasser zurückgeführt werden [14, 15, 24]. Die Variationen dieser Niedertemperaturpeaks spiegeln Unterschiede in den hygroskopischen Eigenschaften der Proben wider, was wahrscheinlich auf unterschiedliche Smektitgehalte zurückzuführen ist.

Das beobachtete thermische Verhalten der Proben stimmt mit den mineralogischen Informationen aus der XRD überein, wobei die primären Gewichtsverlustereignisse der Dehydroxylierung der Tonminerale und der Zersetzung von Carbonaten entsprechen.

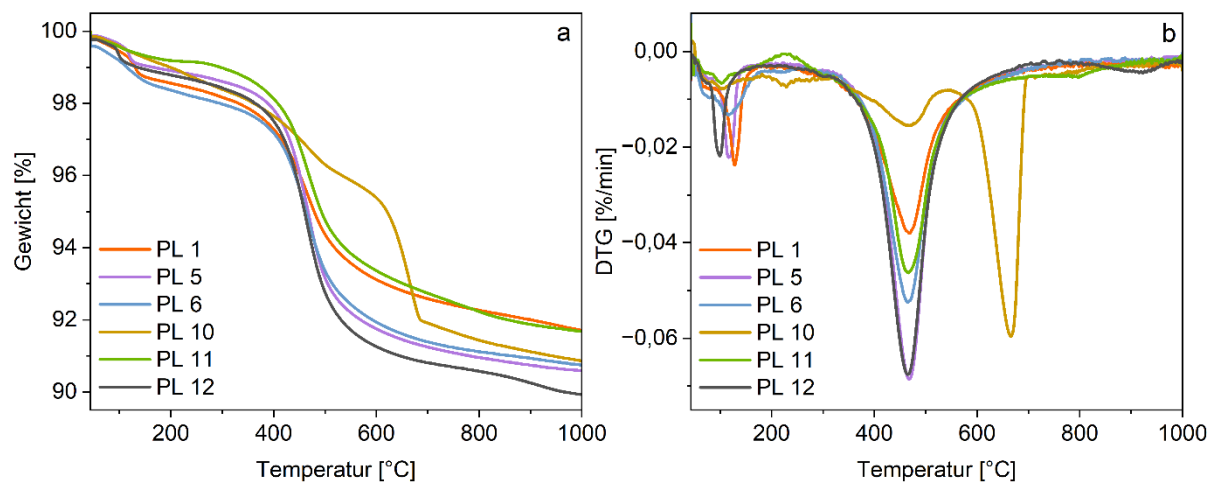


Abb. 4 Ergebnisse der Thermoanalyse der einzelnen Tonproben. **a:** Ergebnisse der Thermogravimetrische Analyse. **b:** Differenziell thermogravimetrische Ergebnisse der einzelnen Proben.

3.3 Infrarotspektroskopie (AP 1.2 und 1.3, BAM)

Die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) ist eine etablierte Methode zur Identifikation und Charakterisierung von Tonmineralen. Sie ermöglicht die Analyse der chemischen Bindungen innerhalb der mineralischen Struktur durch die Absorption spezifischer Infrarotstrahlen in Abhängigkeit von den Schwingungen der funktionellen Gruppen. Besonders die Methode der abgeschwächten Totalreflexion (ATR-FTIR) hat sich als vorteilhaft erwiesen, da sie eine einfache Probenpräparation erfordert und Messungen direkt an Feststoffen ermöglicht [25, 26].

Tonminerale wie Kaolinit, Illit, Smektit und Chlorit weisen charakteristische Absorptionsbanden auf, die ihre Identifikation erleichtern. Kaolinit zeigt beispielsweise intensive OH-Streckschwingungen im Bereich von 3695 cm^{-1} bis 3620 cm^{-1} sowie Si-O-Schwingungen zwischen 1100 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} [27]. Illit besitzt hingegen breitere OH-Banden und deutliche Al-OH-Schwingungen bei etwa 915 cm^{-1} . Smektite, die oft als Montmorillonit auftreten, zeichnen sich durch charakteristische Wasser- und OH-Schwingungen aus, insbesondere um 3400 cm^{-1} und 1630 cm^{-1} , die auf die interkalierte Wassermenge hinweisen [25, 26].

3.3.1 Probenpräparation und Messparameter der Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden mittels eines Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR-Spektrometers mit einer ATR-Einheit (Abgeschwächte Totalreflexion) durchgeführt. Diese Messtechnik wurde gewählt, um bei geringem Präparationsaufwand und kürzerer Messdauer aussagekräftige spektroskopische Daten zu erhalten. Die Tonproben wurden für die Messungen luftgetrocknet und anschließend mittels Mörser manuell zerkleinert und gesiebt. Für die Messung wurde das Probenmaterial direkt auf die ATR-Messzelle aufgebracht und mittels eines Probenhalters mit definiertem Anpressdruck fixiert, um einen optimalen Kontakt zwischen Probe und ATR-Kristall zu gewährleisten.

Die spektroskopischen Messungen erfolgten im mittleren Infrarotbereich zwischen 4000 cm^{-1} und 400 cm^{-1} . Die optische Auflösung betrug dabei 1 cm^{-1} , wobei der vom System ausgegebene, interpolierte Abstand der Messpunkte bei $0,09\text{ cm}^{-1}$ lag. Zur Erhöhung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurden für jede Probe 32 Einzelmessungen durchgeführt und zu einem gemittelten Spektrum zusammengefasst.

3.3.2 Ergebnisse der Infrarotspektroskopie

Die Ergebnisse der FTIR-Messungen sind in **Abbildung 5** dargestellt. Dabei wurden vor allem zwei relevanten Wellenzahlbereichen analysiert: der OH-Streckschwingungsbereich ($3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) und der niedrigeren Wellenzahlbereich ($1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). Im restlichen Bereich der Messung sind nur sehr wenige bis keine Signale vorhanden, weshalb sich auf diese beiden Bereiche fokussiert wurde.

Im niedrigeren Wellenzahlbereich (**Abb. 5a**) zeigen alle Proben eine intensive Absorptionsbande zwischen $1100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ auf, die den Si-O-Streckschwingungen in Schichtsilikaten und Quarz zugeordnet werden kann [28, 29]. Das charakteristische Minimum bei $1030\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$ ist dabei typisch für Kaolinit. Die Proben PL1, PL5, PL6, PL11 und PL12 zeigen eine deutliche Bande bei $910\text{--}912\text{ cm}^{-1}$, die der Al-OH-Deformationsschwingung in Kaolinit entspricht [27].

In allen Proben kann eine charakteristische Doppelbande bei $790\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ und $780\text{--}775\text{ cm}^{-1}$ beobachtet werden, die auf Si-O-Schwingungen in Quarz hindeutet [28, 30]. Eine zusätzliche Absorptionsbande bei 695 cm^{-1} bestätigt ebenfalls das Vorhandensein von Quarz in sämtlichen Proben [28, 29]. Die Probe PL10 weist eine stärkere Bande im Bereich von $750\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ auf, die der CO_3^{2-} -Deformationsschwingung in Calcit zugeordnet werden kann [31]. Bei $540\text{--}530\text{ cm}^{-1}$ kann in allen Proben außer PL10 eine Absorptionsbande beobachtet werden, die auf Si-O-Al⁶-Biegeschwingungen in Kaolinit zurückzuführen ist [25-27]. Eine starke Bande bei $470\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ in sämtlichen Proben wird durch Si-O-Si-Biegeschwingungen in Schichtsilikaten und Quarz verursacht [28].

Im OH-Streckschwingungsbereich (**Abb. 5b**) zeigten die Proben PL1, PL5, PL6, PL11 und PL12 starke Absorptionsbanden bei $3695\text{--}3697\text{ cm}^{-1}$, die den OH-Streckschwingungen der äußeren Hydroxylgruppen in Kaolinit zugeordnet werden können [25, 28]. Eine charakteristische Schulter bei etwa 3670 cm^{-1} in denselben Proben deutet auf OH-Streckschwingungen der inneren Oberflächenhydroxylgruppen in Kaolinit hin [32]. Bei 3620 cm^{-1} wurde eine weitere starke Absorptionsbande beobachtet, die auf OH-Streckschwingungen der inneren Hydroxylgruppen in

Kaolinit zurückzuführen ist [28]. In den Proben PL5, PL6 und PL12 konnte zusätzlich eine schwache Bande bei 3650 cm^{-1} identifiziert werden, die charakteristisch für OH-Streckschwingungen in Illit/Muskovit ist [33]. Alle Proben weisen eine breite Bande im Bereich von $3450\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ auf, die adsorbiertem oder zwischenschichtigem Wasser zugeschrieben werden kann [34], wobei diese Bande in Probe PL10 deutlich schwächer ausgeprägt ist.

Die Probe PL10 zeigt im OH-Streckschwingungsbereich ein signifikant abweichendes Spektrum mit schwächeren Kaolinit-typischen Banden und einer breiteren Absorptionsbande bei $3550\text{--}3450\text{ cm}^{-1}$. Dieses Muster stimmt mit einem höheren Calcit- und geringeren Tonmineralgehalt aus den vorherigen Messungen überein. Die Proben PL12 und PL5 weisen die intensivsten Kaolinit-typischen Banden bei $3695, 3670, 3650, 3620$ und 910 cm^{-1} auf, mit besonders deutlicher Al-OH-Deformationsbande bei 910 cm^{-1} [32]. Die Proben PL1, PL6 und PL11 zeigten eine mittlere Intensität der Kaolinit-Banden sowie deutliche Quarz-Banden bei $790, 780$ und 695 cm^{-1} [30].

Die FTIR-spektroskopische Analyse bestätigt somit Kaolinit und Quarz als Hauptkomponenten in der Mehrheit der Proben, während in Probe PL10 signifikante Mengen an Calcit nachgewiesen wurden. Diese Ergebnisse korrelieren gut mit den Daten der Röntgendiffraktometrie und der thermischen Analyse und ermöglichen eine erste mineralogische Charakterisierung der untersuchten Tonproben.

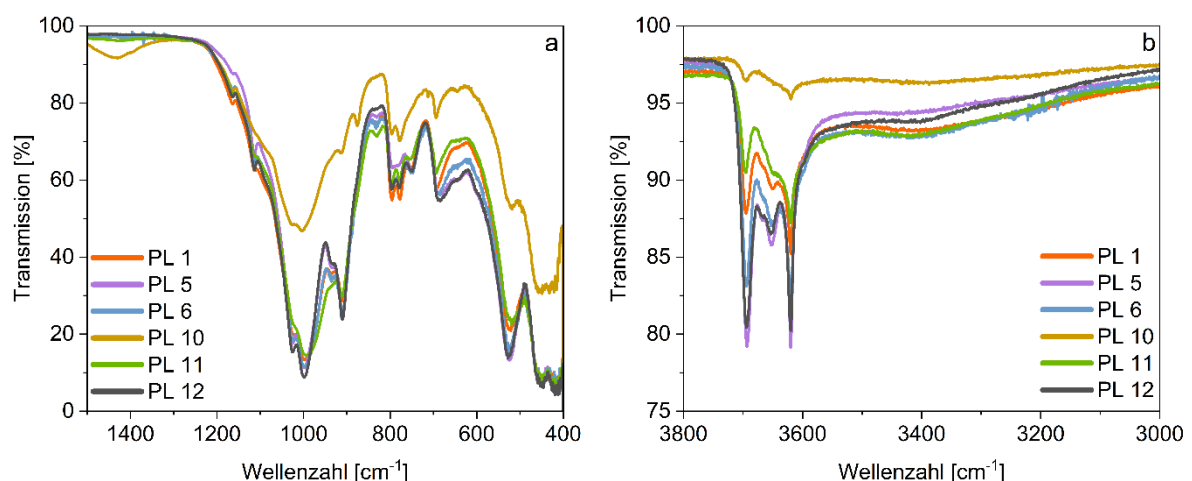


Abb. 5 Ergebnisse der Infrarotspektroskopie für die einzelnen Tonproben. **a:** Niedrigeren Wellenzahlbereich ($1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$). **b:** Hoher Wellenzahlbereich ($3800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$).

3.4 Röntgenfluoreszenzanalyse (AP 1.2 und 1.3, BAM)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) repräsentiert eine bedeutende zerstörungsfreie Methode zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse von festen und pulverförmigen Materialien. In zahlreichen Bereichen hat sich diese Technik als essenziell erwiesen, um die Zusammensetzung und Herkunft von Materialien präzise zu bestimmen.

Natürliche Tone stellen komplexe Mineralgemische mit variabler chemischer Zusammensetzung dar. Dabei erlaubt die Röntgenfluoreszenzanalyse eine umfassende Charakterisierung ihrer Hauptelemente, wie Si, Al, K, Ca, Mg und Fe aber auch Neben- und Spurenelemente.

Durch die detaillierte Analyse dieser Elementzusammensetzung können Rückschlüsse auf Bildungsprozesse, geologische Herkunft und potenzielle technologische Anwendungen gezogen werden.

3.4.1 Probenpräparation und Messparameter der Röntgenfluoreszenzanalyse

Vor der Analyse wurden die Rohtone zunächst bei Raumtemperatur luftgetrocknet und anschließend in manuell mittels Mörser gemahlen. Um Matrixeffekte zu minimieren und eine optimale Homogenität der Proben während der Messung zu gewährleisten, wurden Schmelztabletten hergestellt. Dabei wurde das Probenmaterial mit einem Lithiumtetraborat/Lithiummetaborat-Schmelzflussmittel (Verhältnis 67 % zu 33 %) im Verhältnis 1 g Probe zu 10 g Schmelzmittel gemischt. Die Mischung wurde anschließend bei hohen Temperaturen (>1000 °C) in Platintiegeln aufgeschmolzen und zu homogenen Tabletten gegossen. Die Messungen erfolgten mit einem Zetium, Mineral Edition Spektrometer (PANalytical).

Die chemische Analyse erfolgte unter standardisierten Messbedingungen, wobei die Intensitäten der charakteristischen Röntgenstrahlen für die relevanten Hauptelemente und Spurenelemente erfasst und quantifiziert wurden. Zur Kalibrierung des Systems wurden zertifizierte Referenzmaterialien verwendet.

3.4.2 Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Ergebnisse der RFA-Messungen sind in **Tabelle 1** dargestellt. Alle untersuchten Proben zeigen die für Tone typische Dominanz von SiO₂ und Al₂O₃, weisen jedoch signifikante Unterschiede in ihren spezifischen Gehalten und Nebenbestandteilen auf.

Die SiO₂-Gehalte variieren erheblich zwischen den Proben, wobei PL10 mit 75,4 M-% den höchsten Wert aufweist, gefolgt von PL12 mit 65,3 M-% und PL1 mit 64,4 M-%. Im Gegensatz dazu zeigt PL5 mit lediglich 56,4 M-% den niedrigsten SiO₂-Gehalt. Die Al₂O₃-Konzentrationen folgen einem inversen Trend, wobei PL5 und PL6 mit 25,2 M-% bzw. 24,8 M-% die höchsten Gehalte aufweisen, während PL10 mit nur 8,7 M-% Al₂O₃ deutlich darunter liegt. Diese Verteilung spiegelt den klassischen mineralogischen Zusammenhang wider, dass höhere SiO₂-Gehalte oft mit niedrigeren Al₂O₃-Werten korrelieren und umgekehrt.

Besonders auffällig ist der außergewöhnlich hohe CaO-Gehalt von 4,5 M-% in Probe PL10, der deutlich über den Werten der anderen Proben liegt, welche zwischen 0,1 M-% und 0,6 M-% variieren. Dies lässt sich durch das Vorhandensein von Calcit erklären, welcher in den zuvor angewendeten Untersuchungen nachgewiesen werden konnte. Probe PL11 zeichnet sich durch einen erhöhten Fe₂O₃-Gehalt von 6,1 M-% aus, der nahezu doppelt so hoch ist wie bei den anderen Proben.

Die Alkalimetalloxide (Na₂O und K₂O) zeigen ebenfalls charakteristische Verteilungsmuster. Während der K₂O-Gehalt in allen Proben relativ konstant zwischen 1,2 M-% und 3,2 M-% liegt, variiert der Na₂O-Gehalt stärker, mit einem Maximum von 1,0 M-% in PL11 und einem Minimum von 0,1 M-% in PL12. Das Verhältnis von K₂O zu Na₂O kann Hinweise auf die Art der vorhandenen Feldspäte geben, wobei ein höheres Verhältnis auf eine Dominanz von Kalifeldspäten hindeutet. PL1 (K₂O zu Na₂O-Verhältnis von 2,4:0,8 = 3:1) enthält wahrscheinlich eine

Mischung aus dominierendem Kalifeldspat und geringerem Plagioklas-Anteil (Albit). PL5 (K_2O zu Na_2O -Verhältnis von $2,4:0,2 = 12:1$) und PL6 ($1,9:0,2 = 9,5:1$) zeigen eine starke Dominanz von Kalifeldspat (Orthoklas/Mikroklin) mit minimalen Natrium-Anteilen. PL10 (K_2O zu Na_2O -Verhältnis von $2,0:0,4 = 5:1$) weist wieder auf Kalifeldspat hin. PL11 (K_2O zu Na_2O -Verhältnis von $3,2:1,0 = 3,2:1$) zeigt ein ausgewogeneres Verhältnis, was auf einen höheren Plagioklas-Anteil oder Perthit schließen lässt. PL12 (K_2O zu Na_2O -Verhältnis von $1,2:0,1 = 12:1$) enthält fast ausschließlich Kalifeldspat mit minimaler Albit-Komponente.

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung der einzelnen Tonproben.

	PL1 (M-%)	PL5 (M-%)	PL6 (M-%)	PL10 (M-%)	PL11 (M-%)	PL12 (M-%)
SiO ₂	64,4	56,4	59,9	75,4	59,8	65,3
Al ₂ O ₃	18,9	25,2	24,8	8,7	18,7	24,9
Fe ₂ O ₃	2,3	2,7	2,1	3,4	6,1	2,4
TiO ₂	1,2	2,1	2,6	0,6	1,0	3,3
CaO	0,2	0,1	0,4	4,5	0,3	0,6
MgO	0,8	0,5	0,7	1,0	1,9	0,6
Na ₂ O	0,8	0,2	0,2	0,4	1,0	0,1
K ₂ O	2,4	2,4	1,9	2,0	3,2	1,2
SO ₃	1,0	0,2	0,1	0,8	1,2	1,0
P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2
Mn ₂ O ₃	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,01
LOI	7,0	9,6	6,9	2,3	6,5	0,2

Der Glühverlust (LOI) zeigt erhebliche Unterschiede zwischen den Proben, was auf variierende Gehalte an flüchtigen Komponenten wie Kristallwasser, organischen Substanzen oder Carbonaten hinweist. PL5 weist mit 9,6 M-% den höchsten LOI-Wert auf, während PL12 mit nur 0,2 M-% einen außergewöhnlich niedrigen Wert zeigt. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um eine fehlerhafte Messung, da ein solcher Wert meist auf eine vorherige thermische Behandlung schließen lässt.

Die TiO₂-Gehalte variieren zwischen 0,6 M-% in PL10 und 3,3 M-% in PL12, wobei letzterer Wert ungewöhnlich hoch ist und auf einen erhöhten Anteil titanreicher Mineralphasen wie beispielsweise Rutil oder Anatas hindeutet. Die MgO-Konzentrationen liegen in einem relativ engen Bereich zwischen 0,5 M-% und 1,9 M-%, wobei PL11 den höchsten Wert aufweist, was

auf einen erhöhten Anteil magnesiumhaltiger Tonminerale wie Montmorillonit hindeutet, was auch durch die XRD-Ergebnisse gestützt wird.

3.5 Zusammenfassung der chemischen und mineralogischen Analyse (AP 1.2 und 1.3, BAM)

Eine Zusammenfassung der untersuchten Tone ist in **Tabelle 2** dargestellt. Die Untersuchung der verschiedenen Tonproben zeigt sowohl Gemeinsamkeiten als auch deutliche Unterschiede in ihrer Zusammensetzung. Alle Proben enthalten als Hauptbestandteile Quarz, Kaolinit und Illit, jedoch in unterschiedlichen Mengenverhältnissen. Einige Proben weisen zusätzlich signifikante Anteile an Smektiten oder Carbonaten auf. Basierend auf den mineralogischen und chemischen Analysen lassen sich die Proben in drei Gruppen unterteilen.

Tabelle 2 Tabellarische Gegenüberstellung der untersuchten Tone

Probe	Lagerstätte	Hauptmerkmale (Mineralogie & Chemie)
PL1	Plessa	Gemischter Ton; Quarz, Illit/Muskovit, Kaolinit vorhanden; geringer Smektitanteil. Standardmäßiger Kaolinit-Dehydroxyierungsspeak. Typische Kaolinit- und Quarz-FTIR-Banden. Chemisch: Moderater SiO ₂ - und Al ₂ O ₃ -Gehalt, dominierender Kalifeldspat-Anteil.
PL5	Brandis	Kaolinitreicher Ton. Quarz, Illit/Muskovit, stark ausgeprägte Kaolinit-Reflexe. Deutlicher Kaolinit-Dehydroxyierungsspeak. Intensivste Kaolinit-FTIR-Banden. Chemisch: Niedrigster SiO ₂ -, höchster Al ₂ O ₃ -Gehalt, höchster Glühverlust, starke Dominanz Kalifeldspat.
PL6	Liebertwolkwitz	Kaolinitreicher Ton. Quarz, Illit/Muskovit, ausgeprägte Kaolinit-Reflexe. Deutlicher Kaolinit-Dehydroxyierungsspeak. Intensive Kaolinit-FTIR-Banden. Chemisch: Moderater SiO ₂ -, hoher Al ₂ O ₃ -Gehalt, starke Dominanz Kalifeldspat.
PL10	Plessa Tonmergel	Kalkhaltiger Ton mit viel Quarz und Calcit. Quarz, Illit/Muskovit, Kaolinit, deutlicher Calcit-Reflex; ausgeprägte Smektit-Anzeichen. Zusätzlicher TGA/DTG-Peak für Calcitzersetzung. Starke Calcit-FTIR-Bande. Chemisch: Höchster SiO ₂ - und CaO-Gehalt, niedrigster Al ₂ O ₃ -Gehalt, Kalifeldspat vorhanden.
PL11	Friedland	Gemischter Ton mit signifikantem Smektitanteil. Quarz, Illit/Muskovit, Kaolinit, ausgeprägte Smektit-Anzeichen. Deutlichere TGA/DTG-Niedertemperaturpeaks (Smektit). Mittlere Kaolinit-FTIR-Banden. Chemisch: Moderater SiO ₂ - und Al ₂ O ₃ -Gehalt, höchster Fe ₂ O ₃ - und MgO-Gehalt (Hinweis auf Smektit), ausgewogenes Feldspatverhältnis.
PL12	Belgern	Gemischter Ton, komplexere Tonmineralzusammensetzung (Hinweis auf Wechsellagerungsminerale). Quarz, Illit/Muskovit, Kaolinit, möglicher Dickitanteil. Standardmäßiger Kaolinit-Dehydroxyierungsspeak. Intensivste Kaolinit-FTIR-Banden. Chemisch: Hoher SiO ₂ - und Al ₂ O ₃ -Gehalt, sehr niedriger Glühverlust (fraglich), ungewöhnlich hoher TiO ₂ -Gehalt, fast ausschließlich Kalifeldspat.

Die erste Gruppe umfasst kaolinitreiche Tone, wie sie in den Proben PL5 und PL6 identifiziert wurden. Diese Proben weisen hohe Al_2O_3 -Gehalte auf, was mit einem hohen Kaolinitanteil korreliert. In den Röntgendiffraktogrammen sind die Kaolinit-Reflexe deutlich ausgeprägt, und die Thermoanalyse zeigt eine markante Dehydroxylierung bei etwa 500–550°C, typisch für reinen Kaolinit.

Die zweite Gruppe besteht aus gemischten Tönen mit moderaten Mengen an Kaolinit, Illit und Quarz, repräsentiert durch die Proben PL1, PL11 und PL12. Diese Proben zeigen eine ausgewogenere Zusammensetzung mit mittleren SiO_2 - und Al_2O_3 -Gehalten. Die XRD-Analyse belegt das gleichzeitige Vorhandensein von Kaolinit und Illit, während die Thermogravimetrie eine breitere Dehydroxylierungsregion aufweist, was auf eine Mischung von Tonmineralen mit unterschiedlichen thermischen Stabilitäten hinweist.

Die dritte Gruppe umfasst kalkhaltige Tone mit hohem Quarz- und Calcitanteilen, vertreten durch Probe PL10. Die XRD-Ergebnisse zeigen einen ausgeprägten Reflex bei $29^\circ 2\theta$, charakteristisch für Calcit, während die Thermoanalyse eine zusätzliche Entgasungsreaktion bei etwa 700°C offenbart, die der Zersetzung von Calcit zugeordnet werden kann. Diese Probe weist zudem den höchsten SiO_2 -Gehalt und einen vergleichsweise niedrigen Al_2O_3 -Gehalt auf, was auf eine geringere Tonmineralfraktion hindeutet.

3.6 Auswahl der Tone für die weitere Bearbeitung im Projekt (AP 1.4 und 1.5)

Für die weitere Bearbeitung im Projekt wurden drei Tone basierend auf den Ergebnissen dieser ersten Untersuchungen in enger Absprache zwischen BAM, Keraton und Spenner Zement ausgewählt. Dabei sollten die Tone vor allem durch mittlere bis niedrige Kaolinitgehalte gekennzeichnet sein, um das Potential dieser Tone als möglichen puzzolanischen Zementbestandteil besser zu untersuchen. Weiterhin sollten die drei gewählten Tone eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung hinsichtlich ihrer Fe_2O_3 und MgO -Gehalte aufweisen, um den Einfluss dieser Elemente auf verschiedene Prozesse zu analysieren. Darüber hinaus ist eine Betrachtung der Tonlagerstätten basierend auf der Verfügbarkeit (Reserven), dem Transportweg und den erwarteten Rohstoffkosten für den Projektpartner Spenner Zement wichtig. Diese Faktoren wurden in die Auswahl der Tone ebenfalls mit einbezogen.

Dazu wurden die Proben PL1 (Plessa), PL6 (Liebertwolkwitz) und PL11 (Friedland) gewählt. Von diesen Proben weist PL6 die höchsten Kaolinitgehalte auf, gefolgt von PL1 und PL11. Die Illitgehalte sind im Gegensatz dazu bei Proben PL1 und PL11 höher als in Probe PL6. Zudem enthält Probe PL11 signifikante Mengen an Smektit. Die mittels RFA bestimmte chemische Zusammensetzung unterstützt diese mineralogischen Unterschiede. PL6 weist höhere Al_2O_3 -Gehalte auf, was mit dem Kaolinitgehalt korreliert, während PL11 einen höheren Fe_2O_3 - und MgO -Gehalt besitzt, was auf das Vorkommen von Smektiten hinweist. Der SiO_2 -Gehalt variiert, wobei PL1 und PL6 moderate Mengen aufweisen, während PL11 aufgrund seines höheren Tonanteils etwas weniger SiO_2 enthält. Der CaO -Gehalt ist in allen Proben vernachlässigbar, was das Fehlen bedeutender Karbonatphasen bestätigt und vorteilhaft für die Verwendung als calcinierte Tone ist.

4 Detaillierte Untersuchungen ausgewählter Tone (AP 1.2 und 1.3)

Die in Kapitel 3 gezeigten Untersuchungen der Tone stellen grundlegende Analysen der Tone dar, die für die erste Charakterisierung wichtig sind. Nichtsdestotrotz sind weitere Untersuchungen nötig, um weitere und detailliertere Aussagen über die Tone treffen zu können, um mögliche Effekte nach der Calcinierung besser zu verstehen.

4.1 Rietveldverfeinerung (AP 1.2 und 1.3, BAM)

Die Rietveldverfeinerung stellt eine bedeutende Methode zur strukturellen Charakterisierung kristalliner Materialien dar, die für die Analyse von Tönen besonders wertvoll ist. Diese von Hugo Rietveld in den 1960er Jahren entwickelte Methode ermöglicht die präzise Auswertung von Röntgendiffraktogrammen durch mathematische Anpassung des gesamten Beugungsmusters [35]. Tonminerale stellen aufgrund ihrer komplexen Schichtstrukturen, häufigen Stapelfehlern und niedrigen Kristallinität besondere Herausforderungen für die strukturelle Analyse dar. Die Rietveldmethode bietet hier entscheidende Vorteile, da sie die quantitative Phasenanalyse von Mehrkomponentenmischungen ermöglicht [36]. Bei der Anwendung der Rietveldverfeinerung werden die gemessenen Diffraktogramme mit berechneten Modellen verglichen, wobei strukturelle Parameter wie Gitterkonstanten, Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren systematisch angepasst werden. Dies erlaubt die Identifizierung und Quantifizierung verschiedener Phasen in komplexen Gemischen [37]. Eine Besonderheit bei der Analyse von Tönen ist die Berücksichtigung der Vorzugsorientierung, da plättchenförmige Tonminerale dazu neigen, sich parallel zur Probenoberfläche auszurichten. Die Rietveldmethode kann diese Effekte durch spezielle Korrekturfunktionen berücksichtigen. Die Integration der Rietveldverfeinerung mit ergänzenden Analysetechniken wie Infrarotspektroskopie oder thermischen Analysen hat die Charakterisierung von Tönen weiter verbessert. Dieser multi-analytische Ansatz ermöglicht ein umfassenderes Verständnis dieser komplexen Mineralsysteme [38].

4.1.1 Probenpräparation und Messparameter für die Rietveldverfeinerung

Die Probenpräparation und -vorbereitung erfolgte äquivalent zu Kapitel 3.1.1. Ein entscheidender Unterschied ist jedoch, dass ein internes Standardmaterial mit in die Probe gemischt wurde. Interne Standards spielen eine zentrale Rolle bei der quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode, da sie die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erheblich verbessern. Durch den Zusatz einer kristallinen Phase mit bekannter Konzentration vor der Messung können systematische Fehler, die durch experimentelle Faktoren wie Proben-dichte, bevorzugte Orientierung oder amorphe Anteile entstehen, ausgeglichen werden. Wichtig ist dabei jedoch, dass der Standard eine gut kristallisierte Struktur mit klar definierten Beugungsreflexen aufweist. Zudem sollten sich seine Reflexe nicht mit denen der Tonminerale überlagern, um eine eindeutige Identifikation zu ermöglichen. In diesem Fall wurde Zinkoxid (ZnO) mit einer vorgegebenen Konzentration von 10 M-% genutzt.

Die XRD-Messungen der einzelnen Tonproben wurden an einem BRUKER D2 Phaser (2. Generation) unter Verwendung von Cu-K α -Strahlung ($\lambda = 1,5419 \text{ \AA}$) bei 30 kV und 10 mA durchgeführt. Der primäre Soller-Spalt wurde auf $2,5^\circ$ eingestellt und der Divergenzspalt auf 1,0 mm

(entspricht $0,95^\circ$). Als Detektor diente der LYNXEYE XE-T-Detektor mit $2,5^\circ$ sekundärem Soller-Spalt. Die Schrittweite betrug $0,02^\circ 2\theta$ mit einer Messzeit pro Schritt von 1 s. Der Messbereich erstreckte sich von 5° bis $65^\circ 2\theta$. Die Proben wurden während der Messungen mit 15 U/min rotiert, um die Partikelstatistik zu verbessern. Die anschließende Phasenidentifikation erfolgte mit Match! Version 3.5 (Crystal Impact, Deutschland) und Profex Version 5.2.5, wobei letztere Software auch für die eigentliche Rietveldverfeinerung verwendet wurde.

4.1.2 Ergebnisse der Rietveldverfeinerung

Die quantitativen Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für die drei untersuchten Proben PL1, PL6 und PL11 sind in **Tabelle 3** dargestellt. Die mineralogische Zusammensetzung zeigt deutliche Unterschiede zwischen den Proben. In Probe PL1 dominieren Quarz (39,4 M-%), Illit (28,7 M-%) und Kaolinit (20,7 M-%), während Feldspat mit 4,7 M-% und amorphe Bestandteile mit 4,1 M-% vorhanden sind. Zudem enthält PL1 ein Mineral der Smektit-Gruppe mit etwa 0,7 M-%. Dabei handelt es sich anhand des 060-Reflexes um einen dioktaedrischen Smektit, wahrscheinlich Montmorillonit. Die Probe PL6 weist den höchsten Kaolinitgehalt (33,3 M-%) auf, gefolgt von Quarz (33,8 M-%) und Illit (25,8 M-%). Der amorphe Anteil ist mit 2,1 M-% vergleichsweise gering.

Besonders auffällig ist die Zusammensetzung der Probe PL11, die einen ungewöhnlich hohen amorphen Anteil von 24,5 M-% aufweist, während der Kaolinitgehalt mit 12,2 M-% deutlich niedriger als in den anderen Proben ausfällt. Der Illitgehalt (28,4 M-%) ist vergleichbar mit den anderen Proben, der Quarzanteil liegt bei 26,3 M-%. Als einzige der untersuchten Proben enthält PL11 zudem eine geringe Menge Pyrit (0,4 M-%).

Tabelle 3 Quantitative Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für die einzelnen Proben.

Mineral	PL1 (M-%)	PL6 (M-%)	PL11 (M-%)
Kaolinit	20,7	33,3	12,2
Illit	28,7	25,8	28,4
Smektit	0,7	0	3,0
Quarz	39,4	33,8	26,3
Feldspat	4,7	3,2	3,4
Rutil	0,9	0,7	0,5
Anatas	0,8	1,1	1,3
Pyrit	0	0	0,4
Amorph	4,1	2,1	24,5
Summe	100	100	100

Die XRD-Diffraktogramme in **Abbildung 6** zeigen die gemessenen und berechneten Beugungsmuster sowie die Differenzkurven zwischen Messung und Berechnung. Bei allen Proben sind gewisse Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Diffraktogrammen zu beobachten, wobei die Differenzen bei Probe PL11 besonders ausgeprägt sind. Diese Diskrepanzen zeigt sich hauptsächlich im Bereich von kleinen Winkeln. Dies lässt sich durch den Smektitanteil in Probe PL11 erklären, welcher in dieser Probe vergleichsweise hoch ist, basierend auf den anderen Untersuchungsmethoden. Da Montmorillonit als reines Mineral nur untergeord-

net in der Probe berechnet wurde, lässt dies auf das Vorhandensein von Wechsellagerungsmineralen zum Beispiel bestehend aus Montmorillonit und Illit schließen. Dabei lässt sich durch den Wechsel der einzelnen Schichten innerhalb des Minerals kein eindeutiger Schichtabstand bestimmen, wie es normalerweise möglich wäre.

Der außergewöhnlich hohe amorphe Anteil in Probe PL11 ist somit mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf tatsächlich amorphes Material zurückzuführen, sondern resultiert aus einer unzureichenden Modellierung der Beugungsmuster. Die Probe enthält wahrscheinlich eine Illit-Smektit-Wechsellagerung, die von der verwendeten Software nicht adäquat erfasst werden konnte. Solche Wechsellagerungsstrukturen erzeugen komplexe Beugungsmuster mit charakteristischen, asymmetrischen Reflexen und diffusen Streuantteilen, die mit konventionellen Strukturmodellen nur unzureichend beschrieben werden können. Dies führt dazu, dass der entsprechende Streuanteil fälschlicherweise als amorpher Beitrag interpretiert wird, obwohl er in Wirklichkeit auf geordnete, aber komplex strukturierte kristalline Phasen zurückzuführen ist.

Weitere mögliche Ursachen für die beobachteten Differenzen zwischen gemessenen und berechneten Diffraktogrammen umfassen präferierte Orientierung der plättchenförmigen Tonminerale während der Probenpräparation, variierende Kristallinitätsgrade der Tonminerale sowie strukturelle Defekte und Unordnungsphänomene, die in den idealisierten Strukturmodellen der Rietveldverfeinerung nicht berücksichtigt werden. Diese Faktoren wirken sich besonders auf die quantitative Analyse von tonmineralhaltigen Proben aus und können zu systematischen Fehlern bei der Phasenquantifizierung führen.

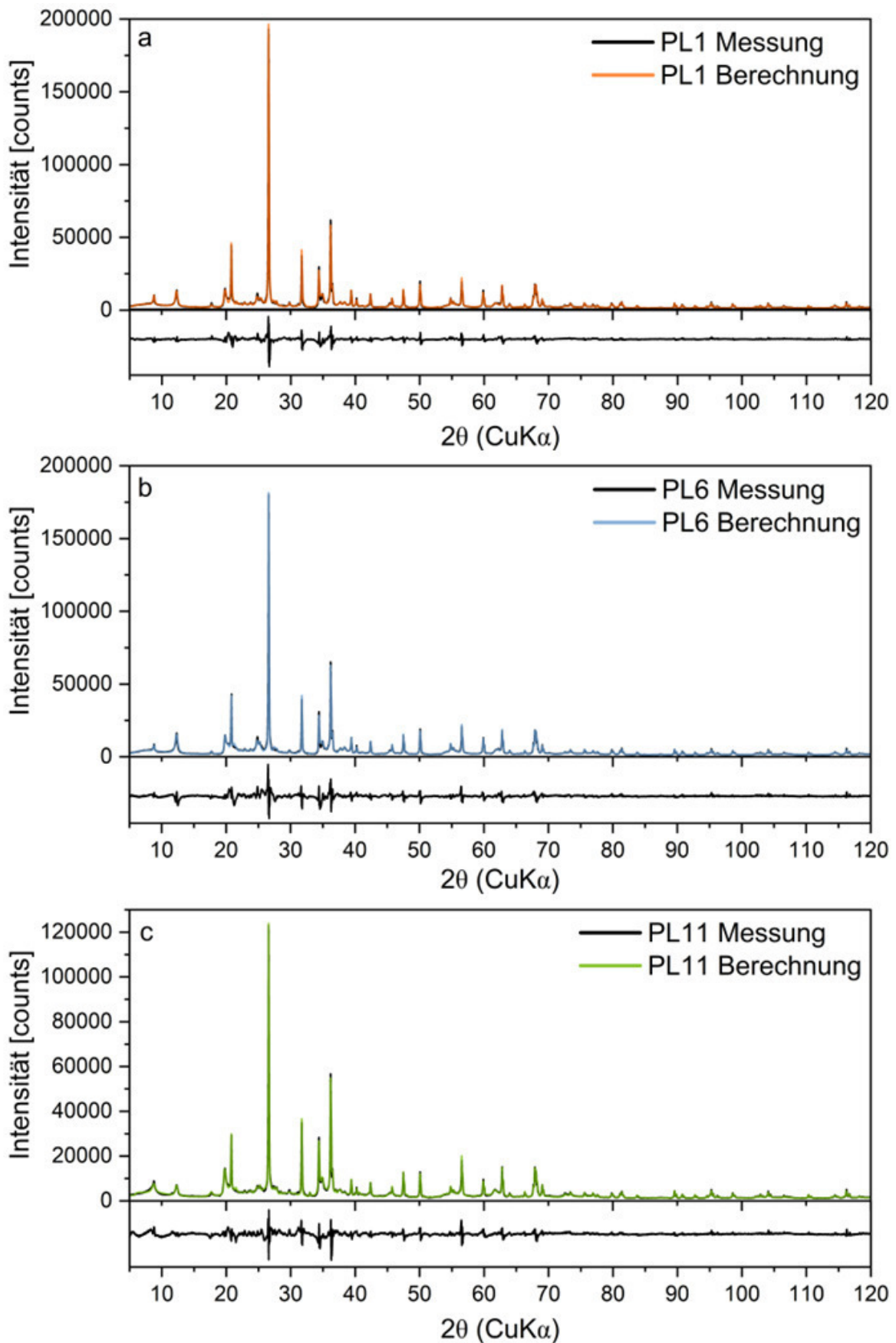


Abbildung 6 XRD-Diffraktogramme der Rietveldverfeinerung mit den gemessenen und berechneten Diffraktogrammen der Proben PL1, PL6 und PL11. Unter den Diffraktogrammen ist die Differenzkurve zwischen Messung und Berechnung dargestellt.

4.2 Korngrößentrennung nach Atterberg (AP 1.2 und 1.3, BAM)

Die Trennung der einzelnen Korngrößen von Tonen ist essenziell für bestimmte Untersuchungen. Tonminerale sind typischerweise durch eine Korngröße von $<2\ \mu\text{m}$ gekennzeichnet. Andere Minerale in Tonen wie etwa Quarz oder Feldspäte sind meist größer, was zufolge hat, dass mit einer Korngrößentrennung im richtigen Bereich nur die Tonminerale einer Tonprobe extrahiert werden können.

Unter den verschiedenen Methoden zur Korngrößentrennung von Tonen hat sich das Atterberg-Verfahren als besonders effektive Methode etabliert. Die von Albert Mauritz Atterberg zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelte Methode nutzt die unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeiten von Partikeln verschiedener Größe in einer Flüssigkeit gemäß dem Stokes'schen Gesetz. Der Atterberg Zylinder, ein speziell konzipiertes Sedimentationsgefäß, ermöglicht die systematische Trennung von Tonfraktionen nach definierten Korngrößenklassen.

Im Gegensatz zu moderneren instrumentellen Analyseverfahren bietet die Atterberg-Methode den Vorteil, dass sie nicht nur eine analytische Bestimmung der Korngrößenverteilung ermöglicht, sondern gleichzeitig auch zur präparativen Gewinnung der einzelnen Fraktionen genutzt werden kann. Diese Eigenschaft macht sie besonders wertvoll für weiterführende Untersuchungen der isolierten Korngrößenfraktionen, bei denen größere Mengen des fraktionierten Materials benötigt werden.

4.2.1 Korngrößentrennung und Probenpräparation

Für die Versuchsdurchführung wurden zunächst 16,5 g des luftgetrockneten Probenmaterials des jeweiligen Tons präzise eingewogen. Diese Menge wurde für die Befüllung von sechs Atterberg-Zylindern mit einem Fassungsvermögen von jeweils 550 ml kalkuliert, wobei ein optimales Verhältnis von 0,5% Ton zu Wasser angestrebt wurde. Die Probe wurde mit 165 ml entionisiertem Wasser und 16,5 g Natriumdiphosphat als Dispergiermittel versetzt, um eine stabile Suspension zu gewährleisten. Zur Optimierung der Dispergierung wurde die Suspension dreimal für jeweils 15 Minuten einer Ultraschallbehandlung unterzogen. Im nächsten Schritt erfolgte die Separation der Kornfraktion $>63\ \mu\text{m}$ mittels Nasssiebung. Die durch das $63\ \mu\text{m}$ -Sieb zurückgehaltene Fraktion wurde getrocknet und für spätere Untersuchungen aufbewahrt. Die Siebdurchgangsfraction $<63\ \mu\text{m}$ wurde für die weitere Aufbereitung mittels Atterberg-Verfahren verwendet. Die verbleibende Suspension wurde gleichmäßig auf die sechs Atterberg-Zylinder verteilt und mit entionisiertem Wasser bis zur 30 cm-Markierung aufgefüllt (**Abb. 7a**).

Nach dem Verschließen wurden die Zylinder gründlich geschüttelt, um eine homogene Verteilung der Partikel zu gewährleisten. Anschließend wurden die oberen Stopfen geöffnet, um einen Luftaustausch zu ermöglichen. Die Trennung der Fraktion $<2\ \mu\text{m}$ basierte auf dem Stokes'schen Gesetz, wonach sphärische Partikel gleicher Dichte in einer Flüssigkeit nach einer bestimmten Zeit mit konstanter Geschwindigkeit sedimentieren. Die Sedimentation wird dabei durch das Gleichgewicht zwischen Reibungskraft, Auftrieb und Gravitationskraft bestimmt. Für Partikel mit einer Dichte von $2,65\ \text{g/cm}^3$ bei einer Temperatur von 20°C wurde eine Sedimentationszeit von 20 Stunden und 52 Minuten für die $2\ \mu\text{m}$ -Fraktion berechnet. Da

die Sedimentationsgeschwindigkeit temperaturabhängig ist, wurde die Raumtemperatur während des gesamten Versuchs dokumentiert und die Sedimentationszeit entsprechend angepasst. Nach der berechneten Sedimentationszeit wurde die überstehende Suspension, welche die Tonfraktion $<2\ \mu\text{m}$ enthielt, abgelassen. Die Zylinder wurden erneut mit entionisiertem Wasser aufgefüllt, geschüttelt und der Sedimentationsprozess wiederholt. Dieser Vorgang wurde so lange wiederholt, bis die verbleibende Suspension in den Zylindern nach der Sedimentationszeit nahezu durchsichtig war (**Abb. 7b**).

Der abgelassenen Suspension wurde nach jedem Separationsschritt CaCl_2 -Lösung zugegeben (4,125 ml pro Sedimentationszyklus), um die Flockung der Tonminerale zu beschleunigen und eine Ca-Belegung der Smekтите zu erreichen. Die Suspension wurde anschließend bei 4371 U/min (entsprechend 4528 RZB) für 30 Minuten bei 20°C zentrifugiert. Der Überstand nach dem Zentrifugieren wurde auf Chloridfreiheit überprüft, indem einige Milliliter mit AgNO_3 -Lösung versetzt wurden. Bei Auftreten eines milchigen Niederschlags (AgCl) wurde der Zentrifugationsrückstand mit entionisiertem Wasser gewaschen und erneut zentrifugiert. Dieser Waschvorgang wurde so lange wiederholt, bis keine Chlorid-Reaktion mehr nachweisbar war. Die gewonnene $<2\ \mu\text{m}$ Fraktion sowie die in den Atterberg-Zylindern verbliebene 2-63 μm Fraktion wurden getrocknet und gewogen.

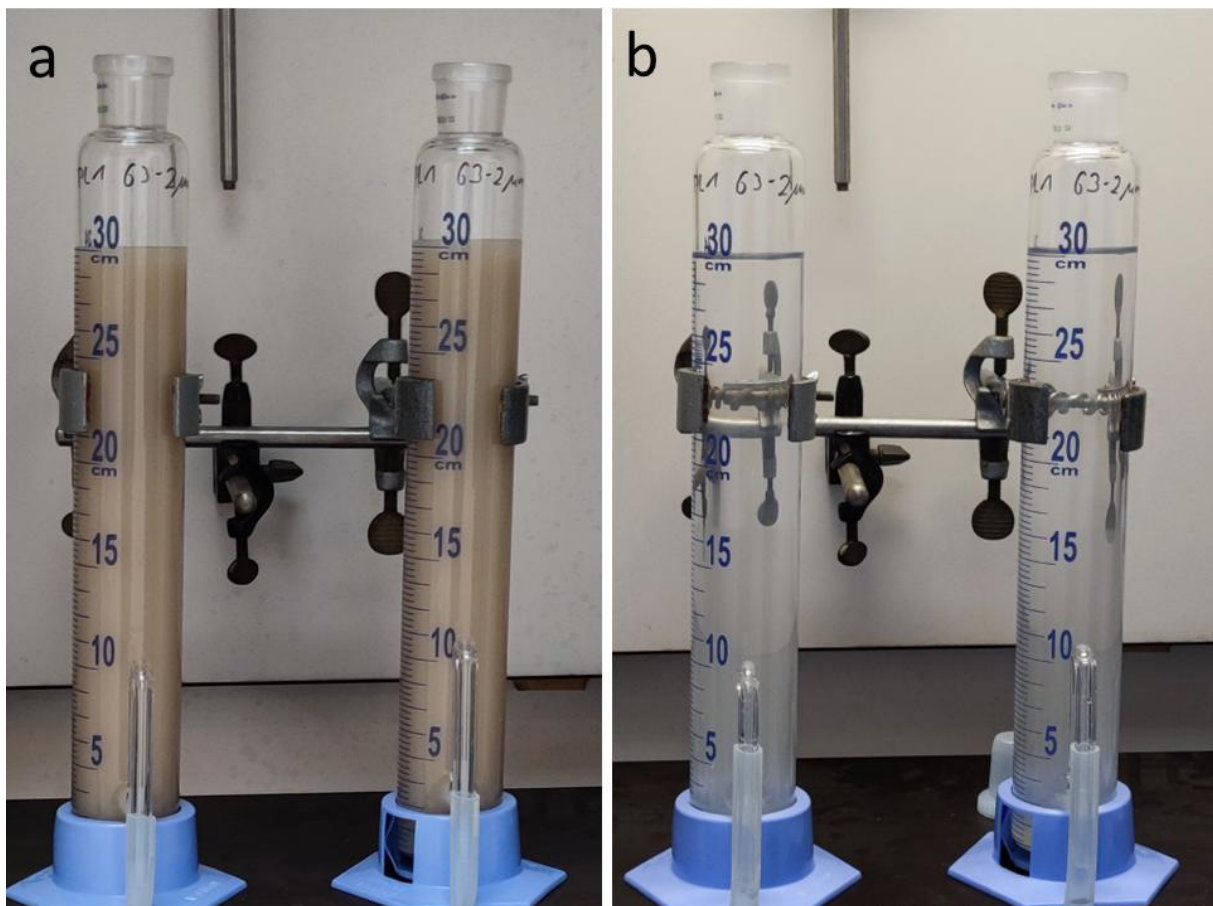


Abb. 7 Gefüllte Atterberg-Zylinder mit der Probensuspension (Korngröße $< 63\ \mu\text{m}$) mit Probe PL1. **a:** Nach dem ersten Aufschütteln ohne vorheriges Ablassen der Suspension. **b:** Nach dreimaligem Ablassen und Aufschütteln der Probe.

4.3 XRD-Messungen am Texturpräparat (AP 1.2 und 1.3, BAM)

Für die präzise Analyse von Tonen werden häufig orientierte und nicht-orientierte Präparate kombiniert. Während orientierte Proben die basalen Reflexe der Schichtsilikate verstärken, erlauben nicht-orientierte Proben eine bessere Sicht auf die hkl-Reflexe, die wichtige Strukturinformationen liefern [11].

Die XRD-Analyse orientierter Präparate erfolgt typischerweise in mehreren Schritten mit unterschiedlichen Probenbehandlungen. Zunächst wird das luftgetrocknete Präparat gemessen, wodurch bereits eine erste Unterscheidung verschiedener Tonmineralgruppen möglich ist. Um Tonminerale mit variablen Schichtabständen zuverlässig zu identifizieren, werden anschließend spezifische Behandlungen durchgeführt. Die Ethylenglykol-Sättigung führt bei quellfähigen Tonmineralen wie Smektiten zu einer kontrollierten Aufweitung der Zwischenschichten, wodurch sich der Basisreflex auf etwa 17 Å verschiebt, während der Schichtabstand von Illiten oder Kaoliniten unverändert bleibt. Diese selektive Aufweitung ermöglicht eine eindeutige Unterscheidung zwischen quellfähigen und nicht-quellfähigen Tonmineralen. Eine weitere wichtige Behandlung ist das Erhitzen der Probe. Hierbei kollabieren die Strukturen bestimmter Minerale. Diese systematischen Veränderungen der Reflexmuster nach den verschiedenen Behandlungen ermöglichen eine differenzierte Analyse der Tonmineralzusammensetzung.

4.3.1 Probenpräparation für Texturpräparate

Für die röntgendiffraktometrische Untersuchung wurde ein orientiertes Texturpräparat der <2 µm Fraktion angefertigt, welche durch die Korngrößentrennung nach Atterberg gewonnen wurde. Hierzu wurden 150 mg der getrockneten Tonfraktion mit 3 ml entionisiertem Wasser versetzt und für 15 Minuten im Ultraschallbad dispergiert. Die homogene Suspension wurde anschließend in einem Guss auf einen Glasobjektträger aufgebracht und bei Raumtemperatur getrocknet. Durch die Sedimentation der plättchenförmigen Tonminerale bildet sich eine orientierte Textur aus, welche die Identifikation der Tonminerale mittels Röntgendiffraktometrie erleichtert.

Zunächst erfolgte eine Basismessung am unbehandelten Präparat zur Erfassung der natürlichen Mineralzusammensetzung. Zur Detektion von Smektiten wurde das Präparat anschließend in einem Exsikkator einer Ethylenglykol-Atmosphäre ausgesetzt. Im nächsten Analyseschritt wurde das Präparat einer thermischen Behandlung bei 400°C über 2,5 Stunden unterzogen. Der abschließende Analyseschritt bestand in einer Erhitzung auf 550°C.

4.3.2 Ergebnisse der XRD-Messung am Texturpräparat

In der Probe PL1 (**Abb. 8a**) wurden im luftgetrockneten Zustand Reflexe bei etwa 8,8° und 12,3° 2θ beobachtet. Der intensive Reflex bei 8,8° ($d \approx 10 \text{ \AA}$) kann Illit zugeordnet werden. Der Reflex bei 12,3° ($d \approx 7,1 \text{ \AA}$) entspricht Kaolinit. Darüber hinaus lassen sich der Bragg-Gleichung folgend auch Reflexe höherer Ordnungen (002) erkennen wie beispielsweise bei etwa 17,7° 2θ für Illit und bei etwa 24,7° 2θ für Kaolinit. Außerdem ist im Diffraktogramm ein breiter Reflex im Bereich von etwa 6-8° 2θ ($d \approx 11-15 \text{ \AA}$) zu erkennen, welcher sich durch ein Mineral der Smektit-Gruppe erklären lässt. Ein weiterer kleiner Reflex bei etwa 20,8° 2θ lässt sich Quarz

zuordnen, welcher trotz Korngrößentrennung mittels Atterberg-Zylinder auch in dieser Probe noch zu erkennen ist. Nach Behandlung mit Ethylenglykol verschiebt sich der Smektit-Reflex zu kleineren Winkeln ($5,3^\circ 2\theta$ entspricht $d \approx 16,7 \text{ \AA}$), ist jedoch nur als schwacher Reflex zu erkennen. Des Weiteren lässt sich ein sehr schwacher Reflex bei etwa $15,6^\circ 2\theta$ erkennen, welcher den Smektit (002) Reflex des repräsentiert. Dies bestätigt die Quellfähigkeit des Smektit. Die geringe Intensität der Reflexe könnte durch eine längere Glykolbehandlung (mit eventuell höheren Temperaturen) noch erhöht werden. Die Positionen der Reflexe von Illit und Kaolinit bleiben unverändert, was zu erwarten ist, da diese Minerale nicht quellfähig sind. Nach Erhitzung auf 400°C wird der Smektit-Reflex stark abgeschwächt bzw. kollabiert, während der Kaolinit-Reflex bei $12,3^\circ$ weiterhin sichtbar bleibt. Erst bei 550°C verschwindet der Kaolinit-Reflex fast vollständig, was auf die Dehydroxylierung und den Strukturzerfall von Kaolinit hinweist. Der Illit-Reflex bleibt hingegen auch nach 550°C erhalten, da Illit thermisch deutlich stabiler ist.

Die Probe PL6 (**Abb. 8b**) zeigt im luftgetrockneten Zustand Reflexe bei $8,8^\circ$ und $12,3^\circ 2\theta$, während im Bereich von $5\text{--}6^\circ$ nur ein schwacher, breiter Reflex als Schulter erkennbar ist. Der Reflex bei $8,8^\circ$ ($d \approx 10 \text{ \AA}$) ist wiederum charakteristisch für Illit, während der Reflex bei $12,3^\circ$ auf Kaolinit hinweist. Auch hier lassen sich analog zu Probe PL1 wieder Reflexe höherer Ordnungen für Illit ($17,7^\circ 2\theta$) und Kaolinit ($24,7^\circ 2\theta$) erkennen. Ebenfalls lässt sich hier ein kleiner Reflex bei etwa $20,8^\circ 2\theta$ erkennen, welcher Quarz zugeordnet werden kann. Nach der Glykolbehandlung lässt sich nur eine minimale Verschiebung im Niedrigwinkelbereich erkennen, wobei sich ein schwacher Reflex bei etwa $6,5^\circ 2\theta$ ($d \approx 13 \text{ \AA}$) erkennen lässt. Dies lässt auf einen sehr geringen Anteil an Smektit schließen. Auch nach der Wärmebehandlung auf 400°C bleibt das Diffraktogramm weitgehend unverändert, wobei der Kaolinit-Reflex bei $12,3^\circ$ erhalten bleibt. Nach Erhitzen auf 550°C sind die Kaolinit-Reflexe stark abgeschwächt oder verschwunden, was auf die typische Dehydroxylierung hinweist, während der Illit-Reflex stabil bleibt.

Die XRD-Analyse der Probe PL11 (**Abb. 8c**) zeigt im luftgetrockneten Zustand Reflexe bei etwa $8,4^\circ$ und $12,3^\circ 2\theta$. Der Reflex bei $8,4^\circ$ ($d \approx 10,5 \text{ \AA}$) ist leicht gegenüber dem typischen Illit-Reflex verschoben, was auf das Vorliegen eines Wechsellagerungsminerals aus Smektit und Illit (I/S) hinweist. Auch in dieser Probe sind wieder Quarz Reflexe und Reflexe höherer Ordnungen für Kaolinit und Illit zu erkennen. Darüber hinaus ist der Niedrigwinkelbereich durch eine deutliche Schulter im Bereich von $6\text{--}8^\circ 2\theta$ ($d \approx 11\text{--}15 \text{ \AA}$) zu erkennen, welche auf Smektit hinweist. Ebenfalls auffällig ist eine ausgeprägte Schulter bei etwa $18,6^\circ 2\theta$ und eine schwache bei etwa $13^\circ 2\theta$. Nach Glykolbehandlung zeigt sich ein deutlicher Reflex bei etwa $6,7^\circ$ ($d \approx 13,2 \text{ \AA}$). Darüber hinaus hat die Schulter bei $18,6^\circ 2\theta$ an Intensität zugenommen. Diese Phänomene lassen sich durch das Aufquellen des Smektit erklären. Da im Diffraktogramm jedoch keine rationale Abfolge des Smektit Basisreflexes auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass es sich genauer um ein Wechsellagerungsmineral mit Smektit-Schichten handelt. Dabei kommt es während der Glykelaufnahme nur zu einem Aufquellen der Smektit-Schichten innerhalb der Wechsellagerung, wobei Illit stabil bleibt. Zusätzlich nahm im Glykol-behandelten Diffraktogramm die Intensität des Reflexes bei $18,6^\circ 2\theta$ zu welcher durch eine höhere Ordnung der I-S-Wechsellagerungs Reflexe zu erklären ist. Diese Beobachtungen stützen somit stark die Hypothese einer I-S- Wechsellagerung in Probe PL11, wobei geringe Mengen diskreten Smektit nicht völlig ausgeschlossen werden können.

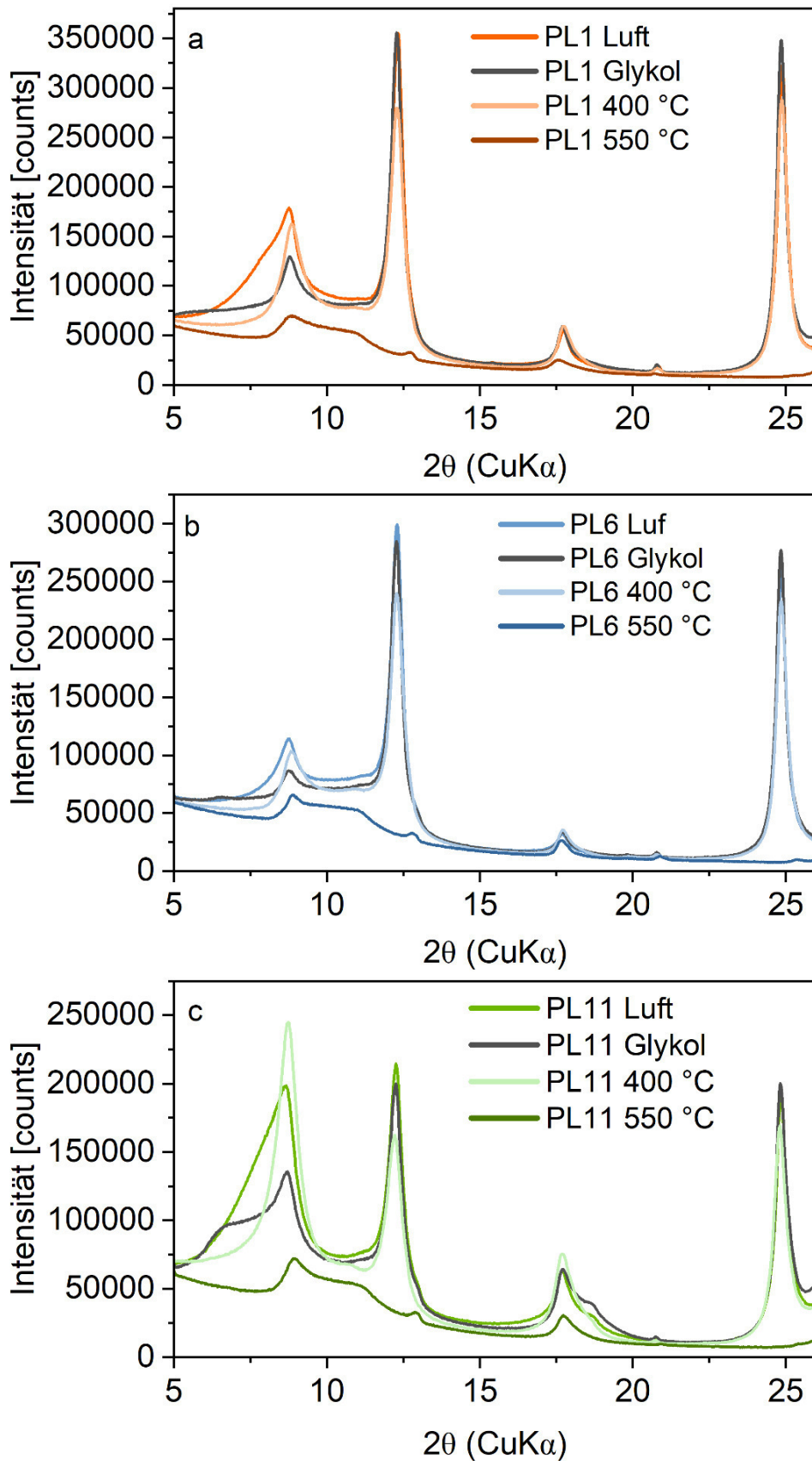


Abb. 9 XRD-Diffraktogramme orientierter Texturpräparate der Tonproben **(a)** PL1, **(b)** PL6 und **(c)** PL11 im Bereich von 5–26° 2θ (CuK α). Dargestellt sind jeweils die Messungen im luftgetrockneten Zustand (Luft), nach Ethylenglykolbehandlung (Glykol) sowie nach Erhitzung auf 400 °C und 550 °C.

Nach Erhitzung auf 400 °C werden diese Wechsellagerungsreflexe deutlich abgeschwächt, wobei ein Reflex bei 10 Å durch den Kollaps der Smektitsschichten bestehen bleibt. Bei 550 °C zeigt sich ein fast vollständiges Verschwinden des Kaolinit-Reflexes bei 12,3°, was die Dehydroxylierung belegt. Die Reflexe der quellfähigen Minerale sind bei dieser Temperatur nahezu verschwunden, was auf deren thermische Zerstörung hinweist.

Zusammenfassend erlauben die Veränderungen der Reflexpositionen und -intensitäten während der Glykolierung und der thermischen Behandlung eine klare Identifikation der vorhandenen Tonminerale. Während Illit in allen Proben stabil ist, zeigt Kaolinit die typische thermische Instabilität bei Temperaturen oberhalb von 500 °C. Smektit und Wechsellagerungsminerale konnten insbesondere in PL1 und PL11 eindeutig nachgewiesen werden, wobei die typische Quellung bei Ethylenglykolbehandlung und der Strukturzerfall bei Erhitzung beobachtet werden konnten. In Probe PL6 dagegen sind keine relevanten Mengen an quellfähigen Tonmineralen vorhanden.

4.4 NMR-Spektroskopie (AP 1.2, Universität Leipzig)

Die Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) hat sich in den letzten Jahrzehnten als eine der leistungsfähigsten analytischen Methoden zur strukturellen Charakterisierung von Materialien etabliert [39, 40]. Im Bereich der Geowissenschaften und Materialforschung bietet sie einzigartige Einblicke in die atomare Struktur von Tonmineralen und ermöglicht die Untersuchung struktureller Veränderungen während thermischer Behandlungsprozesse [41, 42].

Die Festkörper-NMR-Spektroskopie, insbesondere unter Anwendung der Magic-Angle-Spinning-Technik (MAS) [43, 44], ermöglicht die Untersuchung der lokalen Umgebung von NMR-aktiven Kernen wie ^{27}Al und ^{29}Si . Dabei liefert die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie Informationen über die Koordinationszahl von Aluminiumatomen, die in Tonmineralen typischerweise zwischen vier (Al^{IV}), fünf (Al^{V}) und sechs (Al^{VI}) variiert [45, 46]. Die chemische Verschiebung der Aluminiumsignale korreliert direkt mit der Koordinationsumgebung: Sechsfach koordiniertes Aluminium (Al^{VI}) zeigt Signale im Bereich um 0 ppm, während vier- und fünffach koordiniertes Aluminium (Al^{IV} und Al^{V}) Signale bei etwa 60 ppm bzw. 30 ppm aufweisen [47, 48].

Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ergänzt diese Informationen durch Einblicke in die Siliziumkoordinationsumgebungen, die typischerweise durch das Q^n -System beschrieben werden, wobei n die Anzahl der Silizium-Sauerstoff-Silizium-Brücken angibt [45, 46]. In unbehandelten Tonmineralen liegt Silizium meist tetraedrisch koordiniert vor und ist über Sauerstoffbrücken mit Aluminium oder anderen Siliziumatomen verbunden. Die thermische Behandlung führt zu signifikanten Änderungen in der Siliziumkoordination, die sich in einer Verschiebung und Verbreiterung der NMR-Signale widerspiegeln [49, 50].

Die Kombination von ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermöglicht somit ein umfassendes Verständnis der strukturellen Umwandlungen während der thermischen Behandlung von Tonmineralen [42]. Durch den Vergleich der Spektren vor und nach der thermischen Behandlung können wertvolle Erkenntnisse über die Reaktionsmechanismen und die Struktur der resultierenden Phasen gewonnen werden [51, 52]. Diese Informationen sind nicht nur von grundlegender

gendem wissenschaftlichen Interesse, sondern auch von praktischer Bedeutung für die gezielte Entwicklung und Optimierung von Materialien auf Basis thermisch behandelte Tone [53].

4.4.1 Probenpräparation und Messparameter für die NMR-Spektroskopie

Die Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie wurde am Felix-Bloch-Institut für Festkörperphysik der Universität Leipzig durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem Bruker Avance 750 MHz Spektrometer unter Verwendung eines 4 mm MAS-Probenkopfes. Zur Analyse von ^{27}Al wurde ein kurzer Puls von 1 μs angewendet, was einem Pulswinkel von weniger als 30° entspricht, um eine gleichmäßige Anregung aller ^{27}Al Spins zu gewährleisten. Die Relaxationsverzögerung betrug 10 Sekunden, und für jede Probe wurden zwischen 1.000 und 4.000 Scans aufgezeichnet. Die Rotationsfrequenz des Magic-Angle-Spinning (MAS) wurde auf 9 kHz optimiert, um Signalüberlappungen mit Rotationsseitenbanden zu vermeiden. Für die ^{29}Si -Messungen wurde ein Single-Pulse-Experiment mit einem 90° -Puls von etwa 4 μs durchgeführt. Die Relaxationsverzögerung betrug ebenfalls 10 Sekunden, erwies sich jedoch als unzureichend für eine vollständige Signalrelaxation von Quarz. Um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten, wurden pro Probe etwa 10000 Scans aufgenommen. Die resultierenden Spektren für sowohl ^{27}Al als auch ^{29}Si wurden mithilfe der Software DMFIT [54] analysiert und dekonvolviert, um die individuellen Komponenten innerhalb der Proben zu identifizieren und zu quantifizieren.

4.4.2 Ergebnisse der NMR-Spektroskopie

Die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie liefert wertvolle Informationen über die Koordinationsumgebung der Aluminiumatome in den Tonmineralen [55]. Grundsätzlich können drei Hauptsignale unterschieden werden [48]: Al^{IV} (vierfach-kordiniertes Aluminium): Signal bei ca. 60 ppm, Al^{V} (fünffach-kordiniertes Aluminium): Signal bei ca. 30 ppm, Al^{VI} (sechsfach-kordiniertes Aluminium): Signal bei ca. 0 ppm

Die Tonproben PL1 und PL6 zeigen ähnliche ^{27}Al -NMR-Spektren, die charakteristisch für Kaolinit (Al^{VI}) und Illit (Al^{VI} und Al^{IV}) sind (**Abb. 9a**) [56]. Die Probe PL11 weist ein zusätzliches Signal im Bereich von 60 ppm auf, das auf das Vorhandensein von Montmorillonit (Al^{VI} mit geringem Anteil an Al^{IV}) neben Illit hindeutet [57]. Eine Besonderheit stellt ein schmales Signal bei 58 ppm dar, das in allen drei Proben nachgewiesen wurde. Dieses Signal ist einem hochgeordneten Aluminiumzentrum mit außergewöhnlich langer Relaxationszeit zuzuordnen, was sich wahrscheinlich durch substituiertes Al in Quarz erklären lässt [58].

Die quantitative Analyse der ^{27}Al -NMR -Spektren mittels Peakintegration liefert detaillierte Einblicke in die mineralogische Zusammensetzung der drei untersuchten Tonproben. Die charakteristischen chemischen Verschiebungen ermöglichen eine präzise Zuordnung der Signale zu spezifischen Mineralkomponenten und strukturellen Einheiten. In der Probe PL11 wurde ein markantes Signal bei 4,2 ppm identifiziert, das mit einem Anteil von 39,7% dem Montmorillonit zugeordnet werden kann [59]. Dieses Signal ist ausschließlich in PL11 zu beobachten und fehlt in den Proben PL1 und PL6, was auf das Vorhandensein von Montmorillonit als Hauptkomponente ausschließlich in PL11 hindeutet.

Ein dominantes Signal im Bereich von 6,25 bis 6,50 ppm tritt in allen drei Proben auf. In den Proben PL1 und PL6 stellt es mit 87,6% bzw. 88,0% die Hauptkomponente dar und wird Kaolinit und Illit zugeordnet, die beide sechsfach koordiniertes Aluminium enthalten [60]. In der Probe PL11 ist dieses Signal mit 38,2% deutlich schwächer ausgeprägt, wobei die genaue chemische Verschiebung leicht abweicht und bei 5,9 ppm liegt, was auf geringfügige Unterschiede in der lokalen Umgebung der Al^{VI} -Zentren hindeutet [61]. Bei 58,5 ppm tritt in allen drei Proben ein Signal auf, das mit 3,5% in PL1, 1,5% in PL6 und 5,6% in PL11 vertreten ist. Dieses Signal wird Aluminiumatomen zugeordnet, die in Quarzstrukturen eingebaut sind.

Ein weiteres Signal bei 61,4 ppm ist ausschließlich in der Probe PL11 mit einem Anteil von 5,4% zu beobachten. Die mineralogische Zuordnung dieses Signals ist bislang ungeklärt und erfordert weitere Untersuchungen. Die chemische Verschiebung deutet auf vierfach koordiniertes Aluminium hin [62], könnte jedoch mehreren möglichen Strukturen zugeordnet werden. Schließlich zeigt ein Signal bei 72,3 ppm moderate Anteile in allen drei Proben: 8,9% in PL1, 10,5% in PL6 und 10,1% in PL11. Dieses Signal wird eindeutig dem vierfach koordinierten Aluminium in Illit zugeordnet [63], was auf das Vorhandensein dieses Minerals in allen drei Proben in ähnlichen Anteilen hindeutet.

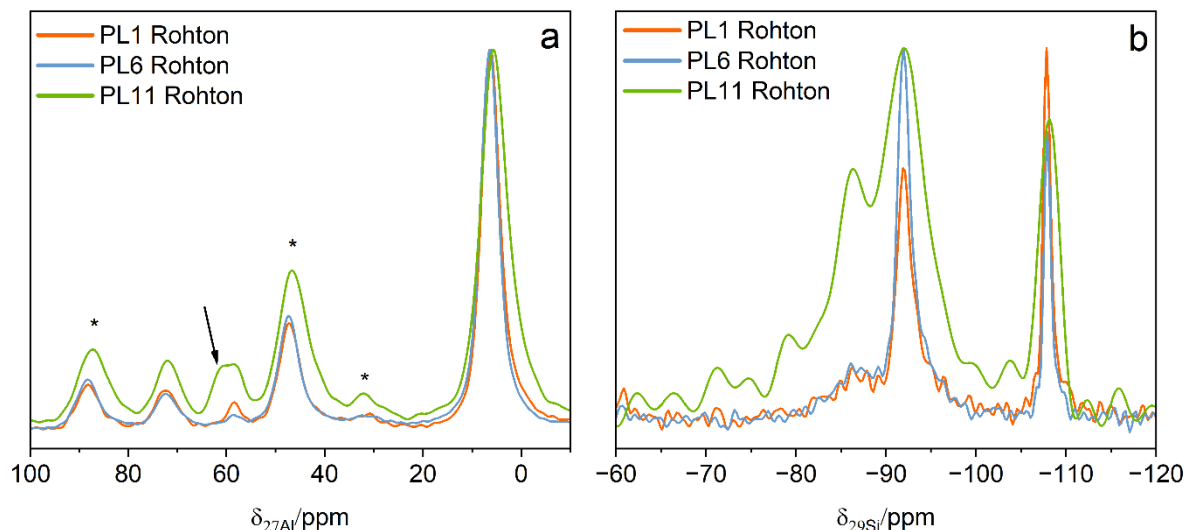


Abb. 9 Ergebnisse der NMR-Spektroskopie für ^{27}Al (a) und ^{29}Si (b). Rotationsseitenbanden sind in den Spektren mit einem * gekennzeichnet. Der Pfeil zeigt das zusätzliche Signal in Probe PL11 bei 61,4 ppm.

Die ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermöglicht Einblicke in die Siliziumkoordinationsumgebungen, die durch das Q^n -System beschrieben werden, wobei n die Anzahl der Silizium-Sauerstoff-Silizium-Brücken angibt (**Abb. 9b**) [64]. Dabei zeigen alle drei Proben drei charakteristische Signale: Ein schmales Signal bei -108 ppm, das hochgeordnetem Quarz zugeordnet werden kann, ein schmales Signal bei -92 ppm, das Q^1 -Gruppen mit Hydroxylgruppen entspricht und ein breiteres Signal bei -89 ppm, das ebenfalls Q^1 -Gruppen zuzuordnen ist. Auffällig ist, dass die Probe PL11 generell breitere Signale aufweist als die beiden anderen Proben. Dies könnte auf den höheren Eisengehalt in dieser Probe zurückzuführen sein, der zu paramagnetischen Effekten und damit zu einer Signalverbreiterung führt.

In den ^{27}Al - und ^{29}Si -NMR-Spektren der untersuchten Tonproben PL1, PL6 und PL11 sind deutlich erkennbare Rotationsseitenbanden zu beobachten, die mit Sternchen (*) in den Spektren

gekennzeichnet wurden. Diese Rotationsseitenbanden treten als Satellitenlinien auf, die in regelmäßigen Abständen um das zentrale Resonanzsignal angeordnet sind und ein charakteristisches Merkmal von Festkörper-NMR-Spektren unter MAS Bedingungen darstellen [65]. In den vorliegenden Spektren der Proben PL1, PL6 und PL11 sind die Rotationsseitenbanden besonders ausgeprägt in den ^{27}Al -NMR-Spektren zu erkennen. Dies ist auf die quadrupolare Natur des ^{27}Al -Kerns (Spin $I = 5/2$) zurückzuführen, der eine starke Quadrupolwechselwirkung aufweist, insbesondere in verzerrten Koordinationsumgebungen, wie sie in Tonmineralen häufig vorkommen [63].

5 Calciniierung der Tone im Drehrohrofen (AP 3)

Der Drehrohrofen stellt einen der wichtigsten thermischen Prozessapparate in der industriellen Verfahrenstechnik dar. Diese zylindrischen, leicht geneigten und rotierenden Öfen haben sich seit ihrer Entwicklung im 19. Jahrhundert zu unverzichtbaren Anlagen in diversen Industriezweigen entwickelt. Besondere Bedeutung erlangen sie in der Aufbereitung mineralischer Rohstoffe, wo sie beispielsweise für die Calciniierung von Tönen eingesetzt werden.

Bei der Calciniierung von Tönen findet eine Reihe komplexer physikalisch-chemischer Prozesse statt. Zunächst erfolgt die Dehydroxylierung, bei der chemisch gebundenes Wasser aus der Kristallstruktur des Tons entfernt wird. Dies führt zu einer signifikanten Änderung der Materialeigenschaften, insbesondere zur Bildung einer reaktiven amorphen Phase. Die präzise Kontrolle dieses Prozesses im Drehrohrofen ermöglicht die gezielte Herstellung von calcinierten Tönen mit spezifischen Eigenschaften, die sie für verschiedene Anwendungen prädestinieren, etwa als puzzolanische Zusatzstoffe in der Zementindustrie oder als Füllstoffe in der Polymer- und Keramikindustrie.

Die Funktionsweise eines Drehrohrofens beruht auf dem Prinzip des kontinuierlichen Materialflusses. Das Rohmaterial wird am oberen Ende des geneigten Ofens zugeführt und durchläuft durch die Rotation und Neigung des Ofens verschiedene Temperaturzonen. Die Wärmeübertragung erfolgt hierbei durch Strahlung, Konvektion und Konduktion. Moderne Drehrohrofen verfügen über ausgeklügelte Temperaturregelungssysteme, welche eine präzise Steuerung des Temperaturprofils entlang der Ofenlänge erlauben und somit die Qualität des calcinierten Produkts maßgeblich beeinflussen.

Die Effizienz des Calciniierungsprozesses wird durch zahlreiche Parameter bestimmt, darunter die Verweilzeit des Materials im Ofen, die Maximaltemperatur, die Aufheiz- und Abkühlraten sowie die Atmosphäre im Ofeninneren. Insbesondere bei der Calciniierung von Tönen ist die präzise Einhaltung des Temperaturregimes von entscheidender Bedeutung, da bereits geringfügige Abweichungen zu unerwünschten Phasenumwandlungen führen können.

5.1 Transformation der Tonminerale während der Calciniierung (AP 3)

Während der Calciniierung durchlaufen Tonminerale eine Reihe struktureller Veränderungen, wobei die Dehydroxylierung einen zentralen Prozess darstellt. Hierbei werden Hydroxylgruppen (OH) aus der Kristallstruktur entfernt, was zur Bildung einer reaktiven amorphen oder teilamorphen Phase führt. Die verschiedenen Tonminerale zeigen dabei charakteristische Dehydroxylierungstemperaturen und -verhalten [22]. Kaolinit, zeigt ein charakteristisches Dehydroxylierungsverhalten im Temperaturbereich von 450-700°C [19]. Bei etwa 550-600°C verliert Kaolinit seine Kristallinität und transformiert zu Metakaolin. Dieser Prozess ist wurde in den untersuchten Proben durch einen endothermen Peak in der DTA gekennzeichnet (**Abb. 4b**). Die optimale Calciniertemperatur für Kaolinit liegt typischerweise zwischen 600-800°C [19]. Bei höheren Temperaturen über 900°C beginnt die Bildung von Mullit und Cristobalit, was zu einer Verringerung der puzzolanischen Reaktivität führt. Illit, zeigt hingegen eine komplexere thermische Transformation. Die Dehydroxylierung von Illit erfolgt in einem breiteren Temperaturbereich von etwa 500-800°C und ist weniger ausgeprägt als bei Kaolinit [20]. Die Kristallstruktur bleibt teilweise erhalten, was zu einer geringeren puzzolanischen Aktivität

führt. Die optimale Calciniertemperatur für Illit liegt zwischen 800-900°C. Smektiten wie Montmorillonit durchlaufen einen zweistufigen Entwässerungsprozess. Zunächst erfolgt die Entfernung von Zwischenschichtwasser bei 100-200°C, gefolgt von der Dehydroxylierung bei 600-800°C [15]. Die Dehydroxylierung von Smektiten führt zu einer teilweisen Amorphisierung der Struktur. Die optimale Calciniertemperatur liegt typischerweise zwischen 700-850°C [15]. Bei höheren Temperaturen über 900°C kann es zur Rekristallisation und Bildung neuer Phasen kommen, was die puzzolanische Reaktivität reduziert.

Die puzzolanische Reaktivität des calcinierten Tons ist stark von der Calciniertemperatur abhängig. Bei Untercalcinierung unter 500°C findet eine unvollständige Dehydroxylierung statt, was zu geringer Reaktivität führt. Die optimale Calciniertemperatur zwischen 600-800°C resultiert in maximaler Amorphisierung und Reaktivität [66]. Bei Übercalciniertemperatur über 900°C kommt es zur Rekristallisation, Bildung kristalliner Phasen und folglich zur Abnahme der Reaktivität. Die optimale Calciniertemperatur für natürliche Tone hängt somit stark von der mineralogischen Zusammensetzung ab. Für Kaolinit-reiche Tone liegt sie bei 650-750°C, für Illit-reiche Tone bei 800-900°C und für Smektit-reiche Tone bei 700-850°C. Für gemischte Tonvorkommen, wie sie in den 3 untersuchten Proben auftreten, ist eine detaillierte mineralogische Untersuchung demnach notwendig, um die Temperatur an die Zusammensetzung anzupassen.

5.2 Experimentelle Parameter der Calciniertemperatur (AP 3.1, BAM)

Für die Calciniertemperatur im Drehrohrfurnen wurde eine Temperatur von 800 °C gewählt, um eine vollständige Dehydroxylierung aller Tonminerale zu gewährleisten. Als Ofen wurde ein Labor-Drehrohrfurnen mit einer Rohrlänge von 2 Metern verwendet, welches aus Stahl bestand (**Abb. 10**). Die Neigung des Ofens wurde auch einen Winkel von 2° eingestellt. Die Temperatur innerhalb des Ofens wurde regelmäßig mittels Temperatursensoren überprüft. Das Probenmaterial wurde vor der Calciniertemperatur luftgetrocknet und anschließend gemahlen. Von diesem Material wurden jeweils 5 kg über einen Zeitraum von 2 Stunden calciniert. Nach der Calciniertemperatur wurden die Tonproben abgekühlt.



Abb. 10 Drehrohrfurnen, der für die Calciniertemperatur der Tone in diesem Projekt genutzt wurde.

5.3 Mahlung der Tone nach der Calcinierung (AP 2 und AP 3.2, 3.3)

Das Mahlen calcinierter Tonproben stellt einen essenziellen Prozessschritt dar, der die Materialeigenschaften und Anwendbarkeit der aktivierten Tone maßgeblich beeinflusst. Während der Calcinierung durchlaufen die Tonminerale signifikante strukturelle Veränderungen, die eine Nachbehandlung durch Mahlung aus mehreren Gründen erforderlich machen. Primär führt der Calcinierungsprozess zur Agglomeration von Partikeln, bedingt durch die Oberflächenspannungen und Sinterungsprozesse bei erhöhten Temperaturen [67]. Diese Agglomerate weisen eine reduzierte spezifische Oberfläche auf, was die Reaktivität des Materials beeinträchtigt. Durch mechanische Zerkleinerung werden diese Agglomerate aufgebrochen, wodurch die effektive Oberfläche vergrößert und die Reaktionsfähigkeit in subsequenten Anwendungen gesteigert wird [68]. Des Weiteren bewirkt die Calcinierung eine ungleichmäßige Verteilung der thermischen Energie innerhalb der Tonprobe, was zu Inhomogenitäten in der Materialstruktur führt [69]. Größere Partikel können im Inneren unvollständig dehydroxyliert sein, während ihre Oberfläche bereits Übercalzinierungseffekte aufweist. Die Mahlung ermöglicht eine Homogenisierung des Materials und gewährleistet, dass die puzzolanische Reaktivität im gesamten Probenvolumen vergleichbar ist [70]. Dies ist besonders relevant bei der Herstellung von Bindemitteln, bei denen konstante Materialeigenschaften für reproduzierbare Festigkeitsentwicklung erforderlich sind. Ein weiterer signifikanter Aspekt betrifft die Partikelgrößenverteilung, die einen direkten Einfluss auf die Reaktionskinetik hat. Feinere Partikel mit optimierter Größenverteilung reagieren schneller in puzzolanischen Reaktionen und führen zu verbesserten Materialeigenschaften in zementären Systemen [71]. Die Mahlung ermöglicht die gezielte Einstellung dieser Parameter und damit die Optimierung der Reaktivität für spezifische Anwendungen. Zudem kann durch geeignete Mahlverfahren die Partikelform beeinflusst werden, was Auswirkungen auf die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen und Mörteln hat [72].

Aus methodischer Sicht ist die Mahlung nach der Calcinierung auch für die Vergleichbarkeit verschiedener Tonmaterialien unerlässlich. Unterschiedliche Tonminerale und -vorkommen weisen naturgemäß variierende Korngrößenverteilungen und Agglomerationsneigungen auf. Um aussagekräftige Vergleichsstudien durchführen zu können, ist eine standardisierte Nachbehandlung notwendig, die ähnliche Ausgangsbedingungen für alle Proben schafft [73]. Dies erleichtert die wissenschaftliche Bewertung der intrinsischen Materialeigenschaften unabhängig von partikelgrößenbedingten Effekten. Die Mahlintensität und -methode müssen dabei sorgfältig kontrolliert werden, da übermäßiges Mahlen zur Amorphisierung kristalliner Phasen führen kann, die während der Calcinierung entstanden sind [74]. Dies kann die Interpretation struktureller Analysen erschweren und die Materialeigenschaften zusätzlich verändern. Eine optimale Mahlstrategie berücksichtigt daher sowohl die gewünschte Partikelgrößenverteilung als auch die strukturelle Integrität der calcinierten Phasen, um die beabsichtigten Materialeigenschaften zu erzielen.

In enger Abstimmung zwischen den Projektpartnern BAM, Keraton und Spenner Zement sowie der UVR-FIA, welche die eigentliche Mahlung durchführte, wurden die relevanten Mahlparameter detailliert besprochen. Ziel dieser gemeinsamen Diskussion war die Abstimmung auf eine optimale Korngrößenverteilung des calcinierten Tones, um dessen Wirksamkeit und Leistungsfähigkeit SCM in zementären Systemen bestmöglich zu gewährleisten.

Demnach war das Ziel der Mahlung die einzelnen Proben (PL1, PL6 und PL11) auf vergleichbare Korngrößen zu bringen. Ziel war dabei ein d_{50} -Wert von etwa 10 bis 12 μm . Die Mahlung erfolgte mit einer 150 l Kugelmühle, mit Stahltrommel und Stahlkugeln. **Abbildung 11** zeigt die Korngrößenverteilungen nach der Mahlung, mit den jeweiligen d_{50} -Werten.

Probe PL1 weist einen d_{50} -Wert von 11,1 μm und einen d_{90} -Wert von 55,0 μm auf. Die Verteilungsdichtekurve zeigt ein multimodales Verhalten mit mehreren lokalen Maxima, hauptsächlich bei etwa 3 μm und einem stärkeren bei etwa 15 μm . Zwischen 60 und 80 μm ist ein steiler Abfall in der Summenkurve zu beobachten, was auf eine Obergrenze der Partikelgröße in diesem Bereich hindeutet. Bei Probe PL6 liegen der d_{50} -Wert bei 8,0 μm und der d_{90} -Wert bei 63,2 μm . Diese Probe zeigt eine feinere mittlere Korngröße als PL1, jedoch mit einer breiteren Verteilung im oberen Bereich. Besonders auffällig ist ein ausgeprägtes Maximum in der Verteilungsdichte bei etwa 10 μm . Probe PL11 weist mit einem d_{50} -Wert von 12,5 μm die größte mittlere Korngröße auf und hat mit 79,8 μm auch den höchsten d_{90} -Wert, was auf einen signifikanten Anteil größerer Partikel hindeutet. Die Dichteverteilung zeigt ein scharfes Maximum bei etwa 10 μm , ähnlich wie bei PL6, jedoch mit einem etwas flacheren Verlauf im Bereich zwischen 20 und 50 μm .

Diese Unterschiede in den Korngrößenverteilungen lassen auf unterschiedliche Mahlbarkeit der calcinierten Tone schließen, was sich möglicherweise durch die unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung der Proben erklären lässt. Dabei könnte vor allem der Quarzgehalt eine entscheidende Rolle spielen, da Quarz im Vergleich zu den Tonmineralen in den Proben eine deutlich höhere Härte aufweist. Aber auch eine unterschiedliche Agglomeration der Proben während der Calcinierung könnte Einfluss auf die Kornverteilung haben. Falls eine Probe stärker agglomeriert, würde dies bei gleicher Mahlzeit einen erheblichen Einfluss auf die Korngrößenverteilung haben.

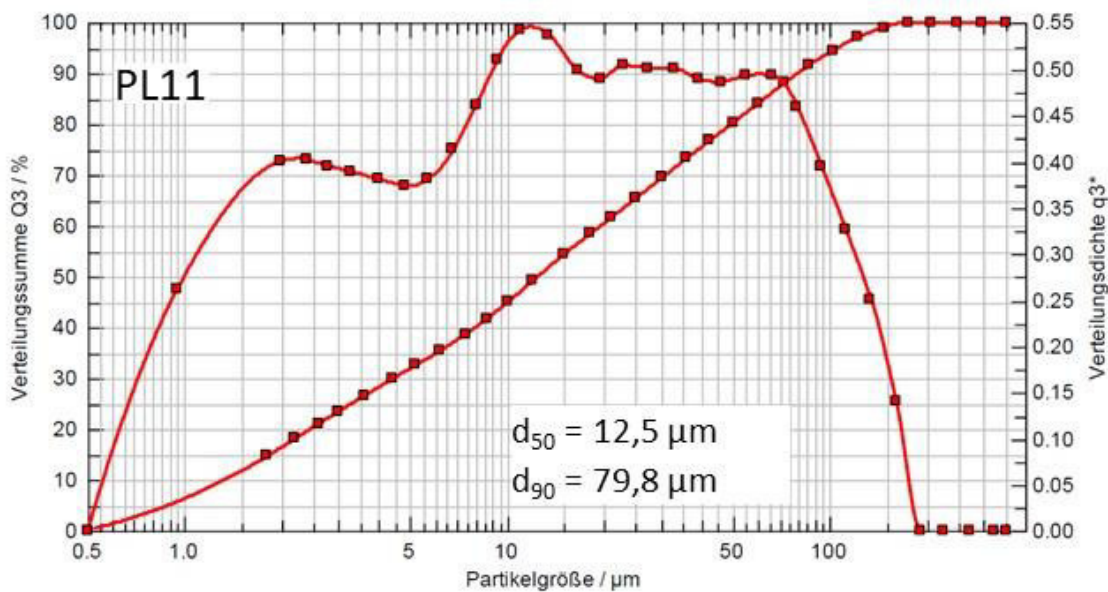
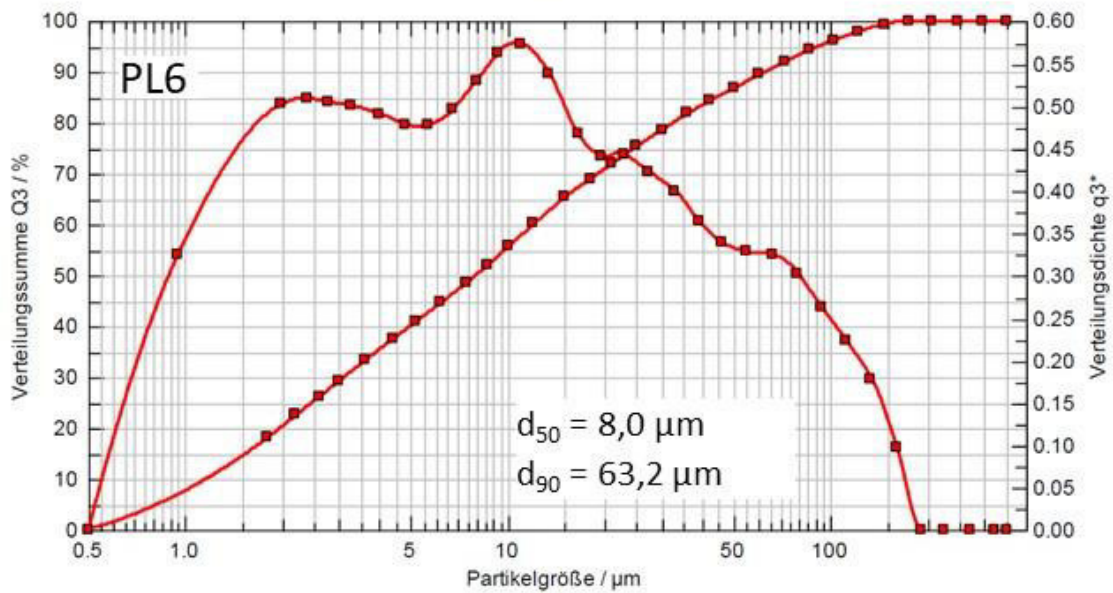
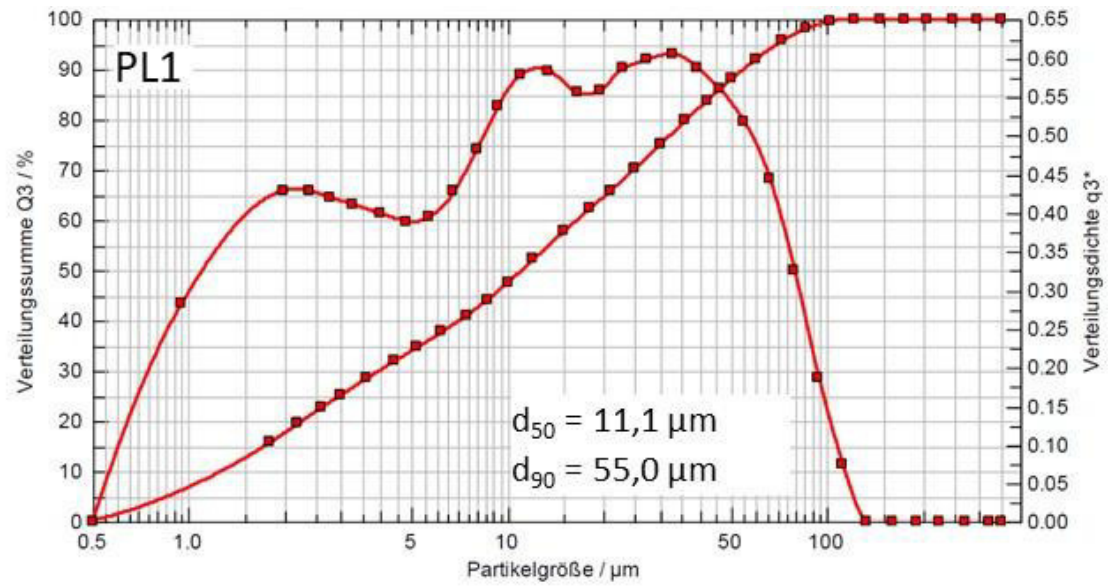


Abb. 11 Korngrößenverteilungen der einzelnen calcinierten Tone (PL1, PL6 und PL11) nach der Mahlung.

5.4 Ergebnisse der Calcinierung im Drehrohrföfen (AP 5.1 und 5.2)

Die verschiedenen Phasenumwandlungen der Tonminerale lassen sich mittels unterschiedlicher Methoden erkennen. Dabei wurden die XRD und TG-Messungen an der BAM durchgeführt und die NMR-Messungen an der Universität Leipzig. **Abbildungen 12a – b** zeigen die Diffraktogramme der calcinierten Tone im Vergleich zu den Roh-tonen. Dabei fällt auf, dass viele Reflexe nach der Calcinierung deutlich an Intensität verloren haben oder sogar vollständig verschwunden sind. Charakteristisch ist die Abwesenheit der Kaolinit-Reflexe nach der Calcinierung zum Beispiel bei $12,3^\circ 2\theta$ (**Abb. 12a**). Dies spricht für eine vollständige Umwandlung des Kaolinit zu Metakaolin, welcher nicht kristallin ist und daher keine Beugungsreflexe im Diffraktogramm aufweist. Die Illit Reflexe bei $8,8$ und $17,6^\circ 2\theta$ sind auch nach der Calcinierung noch vorhanden, da Illit im Vergleich zu Kaolinit keine amorphe Phase bei der Dehydroxylierung bildet. Nichtsdestotrotz lässt sich eine Verschiebung des Reflexes bei $17,6^\circ 2\theta$ hin zu kleineren Winkeln nach der Calcinierung erkennen, was für eine vollständige Dehydroxylierung spricht [75].

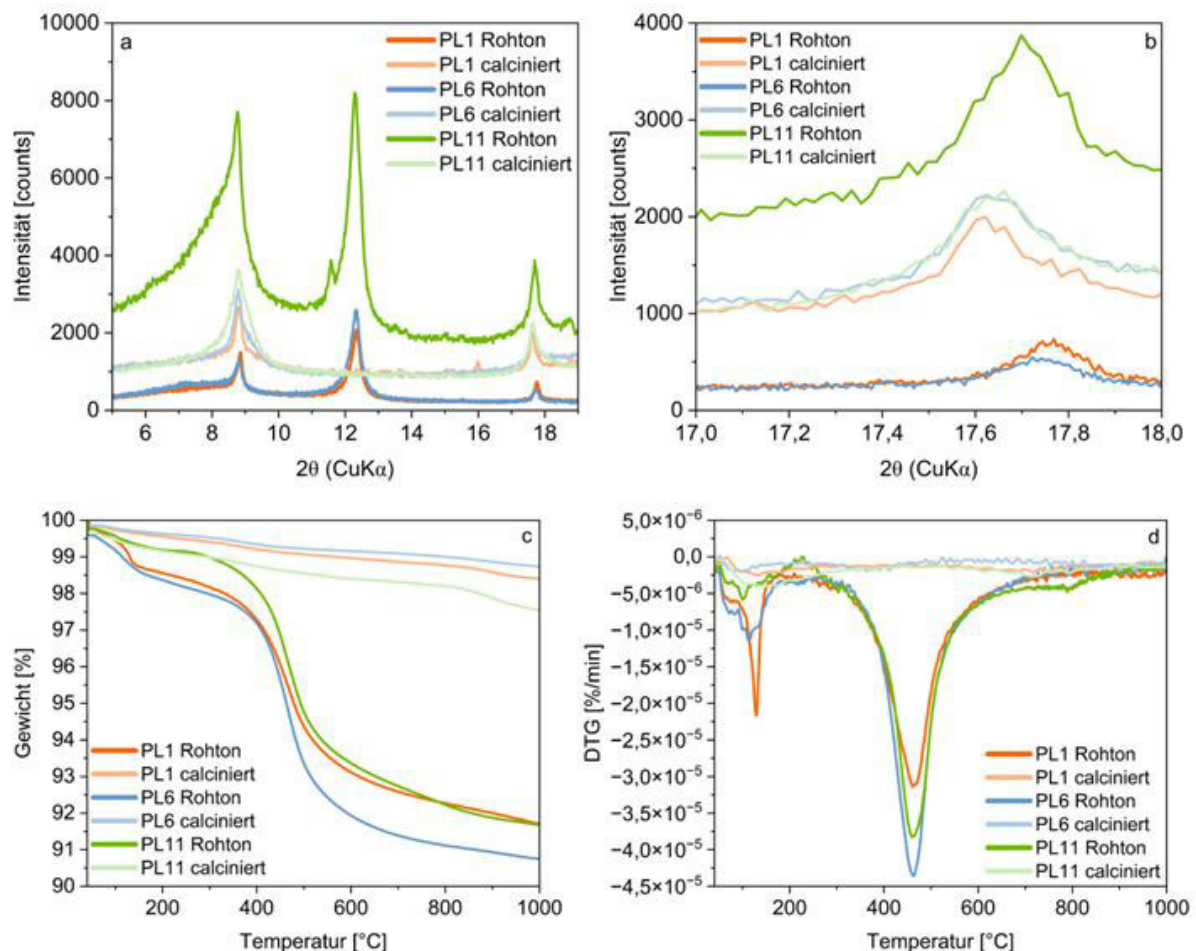


Abb. 12 XRD- und Thermoanalyse-Ergebnisse vor und nach der Calcinierung. **a:** Genauere Darstellung der Basisreflexe der verschiedenen Tonminerale. **b:** Detaillierte Darstellung eines Illit-Reflexes. **c:** Ergebnisse der Thermogravimetrische Analyse vor und nach Calcinierung. **d:** Differenziell thermogravimetrische Ergebnisse vor und nach Calcinierung

Die Thermoanalyse der Tonproben zeigt ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen den unbehandelten und calcinierten Tonen (**Abb. 12c – d**). Bei den unbehandelten Proben ist ein signifikanter Massenverlust im Temperaturbereich zwischen 400°C und 600°C zu beobachten, wie bereits in Kapitel 3.2 erklärt wurde. Bei den calcinierten Proben ist dieser Massenverlust deutlich reduziert. Die Calciniierung bei 800°C hat bereits zur Dehydroxylierung geführt, sodass bei einer erneuten thermischen Behandlung kaum noch Massenverlust auftritt. Die calcinierten Proben zeigen nur einen minimalen Massenverlust von etwa 1-2% über den gesamten Temperaturbereich, was auf eine erfolgreiche thermische Vorbehandlung hinweist. Die DTG-Daten zeigen diese Veränderung ebenfalls, wobei im Vergleich zu den Roh-tonen kaum noch Veränderungen zu erkennen sind. Auffällig sind jedoch leichte Peaks im niedrigen Temperaturbereich (unter 200 °C), die auf die Rehydrierung der Tonminerale schließen lassen, welche vor allem bei Smektiten beobachtet werden konnte [76]. In den TG und DTG-Daten lassen sich außerdem leichte Signale zwischen 800 und 1000 °C erkennen, was sich durch die restliche Dehydroxylierung von Illit und Smektiten erklären lässt. Dieser Temperaturbereich konnte während der Calciniierung bei 800 °C demnach nicht erreicht werden.

Die FTIR-Ergebnisse vor und nach Calciniierung zeigen ebenfalls die Unterschiede der Proben (**Abb. 13a – b**). Nach der Calciniierung bei 800 °C sind deutliche Veränderungen in den Spektren zu beobachten. Die calcinierten Proben zeigen generell eine höhere Transmission im Bereich von 800-500 cm^{-1} , was auf den Verlust struktureller Komponenten hinweist. Besonders auffällig ist die Veränderung im Bereich von 3800 bis 3000 cm^{-1} (**Abb. 13a**). Die charakteristischen scharfen Banden bei 3620-3700 cm^{-1} , die den strukturellen OH-Gruppen in den Oktaederschichten der Tonminerale zugeordnet werden können, verschwinden nach der Calciniierung nahezu vollständig, was sich durch die Dehydroxylierung der Tonminerale erklären lässt. Die Unterschiede zwischen den calcinierten Proben und den Roh-tonen sind ebenfalls in der Region um 1000 cm^{-1} sichtbar, wo eine Verbreiterung und Verschiebung der Si-O-Banden zu beobachten ist. Dies ist ein Hinweis auf die strukturelle Reorganisation des Silikatnetzwerks während des Calciniierungsprozesses. Die thermische Behandlung führt zu einer teilweisen Amorphisierung der kristallinen Struktur, was durch die weniger definierten Banden in den calcinierten Proben belegt wird. Die fehlenden OH-Schwingungen in den calcinierten Proben bestätigen, dass bei 800 °C eine vollständige Dehydroxylierung stattgefunden hat.

Die Calciniierung der Tone bei 800 °C führt zu charakteristischen Veränderungen in ihren ^{29}Si - und ^{27}Al -NMR-Spektren, die die anderen Ergebnisse unterstützen (**Abb. 13c – d**). Bei der Betrachtung der ^{27}Al -NMR-Spektren zeigt sich, dass die oktaedrische Aluminium-Koordination (Al^{VI}) in allen untersuchten Tonmineralen durch die thermische Behandlung signifikant beeinflusst wird (**Abb. 13c**). Im Falle von Kaolinit verschwindet der ursprünglich scharfe Peak für oktaedrisch koordiniertes Aluminium bei etwa 6 ppm nach der Calciniierung weitgehend. Bei Montmorillonit führt die Calciniierung zu einer Verbreiterung des Al^{VI} -Peaks, wobei eine gewisse strukturelle Integrität der oktaedrischen Schicht erhalten bleibt, trotz der einsetzenden Desorganisation. Auch bei Illit lässt sich eine Abnahme der Intensität des Al^{VI} -Peaks beobachten, begleitet von einer Verbreiterung des Signals aufgrund zunehmender struktureller Unordnung. Die ^{27}Al -NMR-Spektren von Illit nach der Calciniierung können eine Abnahme der Intensität des Peaks für oktaedrisch koordiniertes Aluminium und möglicherweise eine Verbreiterung des Signals aufgrund von zunehmender struktureller Unordnung zeigen. Die tetraedrische Aluminium-Koordination entsteht besonders deutlich bei der Calciniierung von Kaolinit, wo neue Peaks bei etwa 50-60 ppm auftreten, die tetraedrisch koordiniertem Aluminium zuzuordnen sind. Diese Umwandlung von Al^{VI} zu Al^{IV} ist unter anderem ein charakteristisches

Merkmal der Bildung von Metakaolinit und steht in engem Zusammenhang mit der erhöhten chemischen Reaktivität dieses Materials. Bei Montmorillonit können nach der Calcinierung schwache Signale für tetraedrisch koordiniertes Aluminium auftreten, wenngleich die Veränderungen hier weniger ausgeprägt sind als bei Kaolinit. Bei Illit sind die Veränderungen in Bezug auf die tetraedrische Koordination weniger deutlich dokumentiert, was auf geringere strukturelle Veränderungen in dieser Hinsicht hindeutet. Eine Besonderheit stellt die fünffach Aluminium-Koordination dar, die insbesondere bei der Calcinierung von Kaolinit beobachtet wird. Hierbei entsteht ein charakteristischer Peak bei etwa 30 ppm, der fünffach koordiniertes Aluminium repräsentiert. Die Anwesenheit von Al^V wird häufig als Indikator für die Reaktivität von Metakaolinit angesehen.

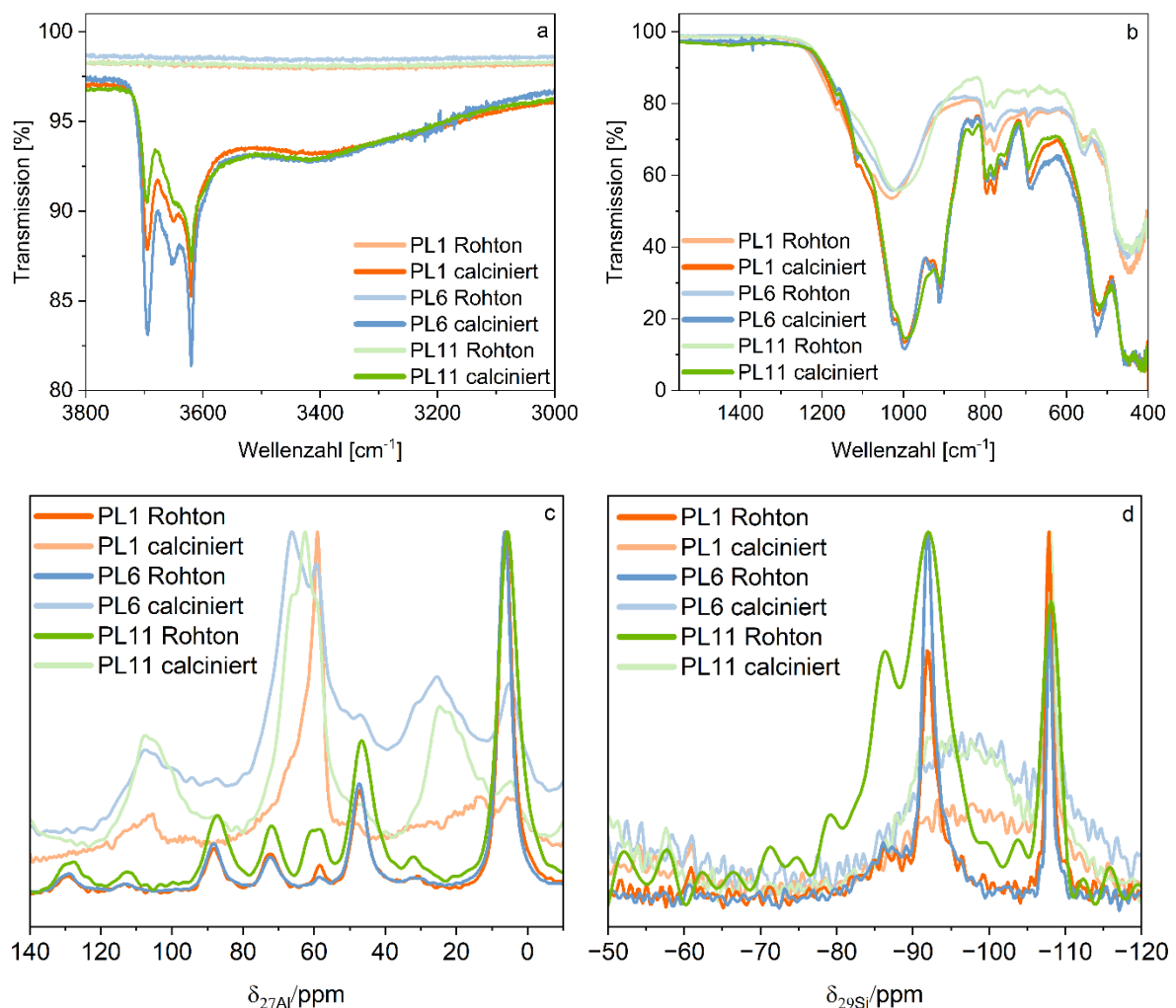


Abb. 13 FTIR- und NMR-Ergebnisse vor und nach der Calcinierung. **a:** FTIR-Ergebnisse im hohen Wellenzahlbereich (3800-3000 cm⁻¹). **b:** FTIR-Ergebnisse im niedrigeren Wellenzahlbereich (1500-400 cm⁻¹). **c:** Ergebnisse der NMR-Spektroskopie für ²⁷Al. **d:** Ergebnisse der NMR-Spektroskopie für ²⁹Si. Rotationsseitenbanden sind in den Spektren mit einem * gekennzeichnet.

In Bezug auf die ²⁹Si-NMR-Spektren zeigen sich ebenfalls charakteristische Veränderungen nach der Calcinierung (**Abb. 13d**). Bei Kaolinit beobachtet man eine Verschiebung des Peaks zu weniger negativen Werten, typischerweise um -85 ppm, und eine deutliche Zunahme der Linienbreite. Diese Verbreiterung deutet auf eine größere Vielfalt an Siliziumumgebungen in

der amorphen Metakaolinit-Phase hin. Zudem kann eine relative Zunahme der Intensität von Q^4 -Spezies beobachtet werden, was auf die Bildung einer stärker vernetzten Silikatstruktur hindeutet. Bei Montmorillonit führt die Calcinierung ebenfalls zu einer Verbreiterung des ^{29}Si -Peaks und möglicherweise zu einer Verschiebung zu weniger negativen Werten, was auf die Amorphisierung des Materials hinweist. Bei höheren Temperaturen (über $900\text{ }^\circ\text{C}$) kann die Bildung von Cristobalit durch Peaks bei etwa -107 ppm angezeigt werden. Die ^{29}Si -NMR-Spektren von calciniertem Illit zeigen eine leichte Verzerrung des dominanten Peaks bei -101 ppm und eine Zunahme der relativen Intensität des Peaks bei -118 ppm , was auf lokale Veränderungen in der tetraedrischen Schicht hindeutet, ohne dass die gesamte Struktur kollabiert.

Die Calcinierung von Tonmineralen führt zu deutlichen Phasenumwandlungen, die durch verschiedene Analysemethoden nachgewiesen werden können. Mittels XRD wurde gezeigt, dass viele Reflexe nach der Calcinierung an Intensität verlieren oder verschwinden, was auf strukturelle Veränderungen hinweist. Kaolinit wandelt sich vollständig zu Metakaolin um, während Illit eine Dehydroxylierung erfährt, aber seine Grundstruktur behält. Thermoanalysen zeigen, dass der signifikante Massenverlust zwischen $400\text{ }^\circ\text{C}$ und $600\text{ }^\circ\text{C}$ bei calcinierten Proben reduziert ist, was auf eine erfolgreiche Dehydroxylierung durch die Calcinierung hindeutet. FTIR-Spektren bestätigen den Verlust struktureller Komponenten und die Dehydroxylierung durch das Verschwinden der OH-Banden. NMR-Spektroskopie zeigt Veränderungen in der Aluminium- und Siliziumumgebung, einschließlich der Umwandlung von oktaedrisch koordiniertem Aluminium zu tetraedrisch koordiniertem Aluminium und die Bildung von Metakaolinit. Diese Ergebnisse unterstreichen die tiefgreifenden strukturellen und chemischen Veränderungen, die Tonminerale durch den Calcinierungsprozess erfahren.

6 Calcinierung der Tone in der Wirbelschicht (AP 4)

Die Wirbelschichttechnologie ist ein Verfahren, bei dem ein Feststoffpartikelbett durch einen aufwärts gerichteten Gas- oder Flüssigkeitsstrom in einen fluidähnlichen Zustand versetzt wird. Dieses Phänomen tritt ein, wenn die Strömungsgeschwindigkeit des Fluids ausreicht, um die Gewichtskraft der Partikel zu überwinden und diese in der Schwebelage zu halten. Die Wirbelschicht zeichnet sich durch einen intensiven Wärme- und Stoffaustausch zwischen dem Fluid und den Feststoffpartikeln aus, was zu einer sehr homogenen Temperaturverteilung im gesamten Bett führt. Alle Partikel sind voneinander getrennt und werden intensiv durchmischt, wodurch ein gleichmäßiger Kontakt mit dem Prozessgas gewährleistet wird.

Ein typischer Wirbelschichtreaktor besteht aus einer Reaktorkammer mit einer Gasverteilerplatte am Boden. Durch diese Platte wird das Fluid (in diesem Fall ein Gas) eingeleitet und strömt nach oben durch das Feststoffbett, wodurch die Fluidisierung erreicht wird. Das Prozessgas dient gleichzeitig als Fluidisierungsmittel und als Träger der thermischen Energie für den Prozess. Am oberen Ende der Reaktorkammer befinden sich in der Regel ein oder mehrere Auslässe für das Abgas und gegebenenfalls für ausgetragene Feststoffpartikel.

Die Calcinierung von Tonen in einem Wirbelschichtreaktor umfasst mehrere aufeinanderfolgende Schritte. Zunächst erfolgt die Vorbehandlung des Tons, bei der das Rohmaterial zerkleinert, gemahlen oder granuliert wird, um die gewünschte Partikelgröße und -verteilung zu erreichen. Die Notwendigkeit der Vorbereitung des Materials durch Zerkleinern oder Mahlen wird in mehreren Quellen erwähnt, insbesondere im Hinblick auf die Erreichung einer geeigneten Partikelgröße für die Fluidisierung und eine homogene Calcinierung. Eine unzureichende Vorbehandlung kann zu einer schlechten Fluidisierung führen, während eine übermäßige Zerkleinerung zu Staubbildung und Schwierigkeiten bei der Handhabung führen kann. Die optimale Partikelgröße hängt von der Art des Wirbelschichtreaktors und den spezifischen Eigenschaften des Tons ab. Anschließend wird der vorbehandelte Ton in den Wirbelschichtreaktor eingebracht und fluidisiert. Hierbei wird ein Gas, typischerweise Luft oder ein Inertgas wie Stickstoff, durch die Gasverteilerplatte am Boden des Reaktors geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit des Gases wird so eingestellt, dass die Feststoffpartikel angehoben werden und in einem fluidähnlichen Zustand schweben. Im nächsten Schritt erfolgt das Erhitzen des fluidisierten Bettes auf die erforderliche Calcinierungstemperatur. Die Wärmezufuhr kann auf verschiedene Arten erfolgen. Eine gängige Methode ist die direkte Verbrennung von Brennstoffen wie Öl, Gas oder Kohle direkt im Wirbelschichtbett. Alternativ kann die Wärme indirekt über Wärmetauscher zugeführt werden, die in das Wirbelschichtbett eingetaucht sind. Eine weitere Möglichkeit ist die elektrische Beheizung, die insbesondere im Hinblick auf Energieeffizienz und CO₂-Reduktion eine vielversprechende Alternative darstellt. Die Wahl der Heizmethode hat signifikanten Einfluss auf die Energieeffizienz, die Emissionen und die Kosten des Calcinierungsprozesses. Die direkte Verbrennung ist oft kostengünstiger, während die elektrische Beheizung potenziell umweltfreundlicher sein kann.

Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, werden die fluidisierten Tonpartikel für eine bestimmte Verweilzeit bei dieser Temperatur gehalten, um die erforderlichen chemischen Reaktionen, hauptsächlich Dehydratisierung und Dehydroxylierung, zu ermöglichen. Die kürzeren Verweilzeiten in der Wirbelschicht im Vergleich zum Drehrohrofen ermöglichen höhere Durchsatzraten und potenziell niedrigere Energiekosten pro Produktionseinheit. Schließlich

wird das calcinierte Produkt gekühlt, um es für die weitere Verarbeitung oder Lagerung zu stabilisieren. Die Kühlphase bietet die Möglichkeit zur Energierückgewinnung, was die Gesamteffizienz des Prozesses verbessern kann. Die im heißen Produkt enthaltene Wärme kann beispielsweise zur Vorwärmung des Eingangsmaterials oder der Fluidisierungsluft genutzt werden.

Die Verweilzeit des Tons im Reaktor ist im Vergleich zum Drehrohrofen deutlich kürzer und liegt typischerweise im Bereich von Minuten statt Stunden. Die Optimierung der Verweilzeit ist wichtig, um eine vollständige Dehydroxylierung ohne Übercalciniierung zu erreichen. Die Gasflussrate muss so eingestellt werden, dass eine optimale Fluidisierung gewährleistet ist und der Wärme- und Stoffaustausch maximiert wird. Schließlich spielt auch die Atmosphäre im Reaktor eine wichtige Rolle. Die Kontrolle der Gaszusammensetzung, insbesondere des Sauerstoffgehalts, kann notwendig sein, um unerwünschte Reaktionen wie die Oxidation von Eisen zu vermeiden, die zu Verfärbungen des Produkts führen können. In bestimmten Fällen kann der Einsatz einer inerten Atmosphäre vorteilhaft sein.

6.1 Vergleich von Wirbelschicht und Drehrohrofen (AP 4)

Die Wirbelschichtcalciniierung bietet gegenüber der traditionellen Calciniierung im Drehrohrofen eine Reihe von signifikanten Vorteilen. Ein wesentlicher Vorteil ist die effizientere Wärmeübertragung und das homogenere Temperaturprofil in der Wirbelschicht. Der intensive Kontakt zwischen den fluidisierten Feststoffpartikeln und dem heißen Gas führt zu einer schnelleren und gleichmäßigeren Wärmeübertragung auf das Material. Dies minimiert lokale Überhitzungen und ermöglicht eine präzisere Steuerung der Reaktionstemperatur im Vergleich zum Drehrohrofen, bei dem die Wärmeübertragung hauptsächlich über die Ofenwand und die Konvektion erfolgt. Ein weiterer wichtiger Vorteil sind die kürzeren Verweilzeiten und die daraus resultierenden höheren Durchsatzraten. In einem Wirbelschichtreaktor beträgt die typische Verweilzeit des Materials oft nur wenige Minuten, während im Drehrohrofen Stunden erforderlich sein können. Dies führt zu einer deutlichen Steigerung des Produktdurchsatzes bei gleicher Anlagengröße. Die Wirbelschichttechnologie ermöglicht zudem eine bessere Kontrolle der Prozessparameter und somit eine höhere Produktqualität. Die Temperatur, die Gasflussrate und die Atmosphäre im Reaktor lassen sich einfacher und präziser steuern als in einem Drehrohrofen. Die intensive Durchmischung des Feststoffbettes führt zu einer homogenen Behandlung aller Partikel und somit zu einer gleichmäßigeren Produktqualität.

Darüber hinaus bietet die Wirbelschichtcalciniierung Potenzial für Energieeinsparungen und geringere Emissionen. Die effizientere Wärmeübertragung führt zu einem geringeren Brennstoffverbrauch pro Produktionseinheit. Wirbelschichtreaktoren sind zudem flexibler in Bezug auf die Brennstoffwahl und können neben flüssigen und gasförmigen Brennstoffen auch feste Brennstoffe wie Kohle und Biomasse nutzen. Die Möglichkeit zur elektrischen Beheizung kann die Umweltbelastung weiter reduzieren, insbesondere wenn erneuerbare Energiequellen genutzt werden.

Trotz der zahlreichen Vorteile birgt die Wirbelschichtcalciniierung von Tonen auch einige potenzielle Herausforderungen. Eine wichtige Herausforderung sind die Anforderungen an die Partikelgröße und -verteilung des Tons. Für eine homogene Fluidisierung ist oft eine enge Partikelgrößenverteilung erforderlich. Sehr feine Partikel können zu Problemen wie Verklumpung

und schlechter Fluidisierung führen, während sehr grobe Partikel möglicherweise nicht ausreichend fluidisiert werden. Daher können Vorbehandlungsschritte wie präzises Mahlen und Sieben notwendig sein, um die gewünschte Partikelgrößenverteilung zu erreichen, was zusätzliche Kosten verursachen kann. Ein weiteres potenzielles Problem ist die Agglomeration und Sinterung der Partikel bei bestimmten Tonarten und Temperaturen. Die hohen Temperaturen, die für die Calcinierung erforderlich sind, können dazu führen, dass die Tonpartikel miteinander verkleben oder sogar sintern, was die Fluidisierung beeinträchtigen und zu Verstopfungen im Reaktor führen kann. Eine sorgfältige Kontrolle der Temperatur und der Fluidisierungsgeschwindigkeit ist daher unerlässlich, um dieses Phänomen zu vermeiden. Die Aufrechterhaltung einer homogenen Fluidisierung kann ebenfalls eine Herausforderung darstellen. Eine ungleichmäßige Gasverteilung durch die Gasverteilerplatte oder die Bildung von Kanälen im Feststoffbett können zu einer ineffizienten Wärmeübertragung und einer ungleichmäßigen Calcinierung führen. Das Design der Gasverteilerplatte ist daher von entscheidender Bedeutung für eine gleichmäßige Fluidisierung. Bei der Calcinierung von Tonen mit hohem Eisengehalt kann die Kontrolle der Gasatmosphäre entscheidend sein, um unerwünschte Reaktionen oder Verfärbungen zu vermeiden. Die Oxidation des Eisens kann zu einer unerwünschten roten Farbe des Produkts führen, was in bestimmten Anwendungen (z. B. in der Zementindustrie, wo eine graue Farbe bevorzugt wird) problematisch sein kann. Eine präzise Steuerung des Sauerstoffgehalts im Reaktor und gegebenenfalls der Einsatz einer reduzierenden Atmosphäre während der Kühlung können erforderlich sein, um die gewünschte Produktfarbe zu erzielen.

Die wirtschaftlichen Aspekte und die Skalierbarkeit der Technologie müssen ebenfalls berücksichtigt werden. Die Investitionskosten für Wirbelschichtanlagen können höher sein als für herkömmliche Drehrohrofenanlagen. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens hängt von der Produktionskapazität, den Energiekosten und den spezifischen Anforderungen an die Produktqualität ab. Zudem muss die Skalierbarkeit der Technologie von Labor- oder Pilotanlagen auf industrielle Maßstäbe für jede spezifische Anwendung nachgewiesen werden. Der Abrieb der Partikel durch die ständige Bewegung und Kollisionen in der Wirbelschicht kann zur Bildung von feinem Staub führen. Dies kann zu Produktverlusten und potenziellen Problemen bei der Abgasreinigung führen. Schließlich erfordert die Behandlung der Abgase aus dem Calcinierungsprozess Aufmerksamkeit. Die Abgase können Staub und andere Schadstoffe enthalten, die gemäß den Umweltauflagen entfernt werden müssen. Die genaue Zusammensetzung der Abgase hängt vom verwendeten Brennstoff und der Art des calcinierten Tons ab.

6.2 Experimentelle Parameter der Calcinierung (AP 4.1)

Die Calcinierung in der Wirbelschicht wurde an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg in enger Zusammenarbeit mit der BAM und Keraton durchgeführt. Die Anlage zeichnet sich durch eine Wirbelkammer mit einem Innendurchmesser von 139 mm aus und ermöglicht durch ein innovatives Induktionsheizungsverfahren Prozesstemperaturen von bis zu 1000°C (**Abb. 14**). Das Herzstück des Heizsystems bildet eine Kupferspule im Rechteckprofil, die mit fünf Windungen um den Quarzglasschuss der Wirbelkammer angebracht ist. Diese Spule wird von einem BIG 40/100 SC Generator der Firma Hüttinger GmbH mit einer Stromstärke von 110 A versorgt. Der Generator arbeitet bei einer Spannung von 400 V und einer variablen Frequenz zwischen 30-75 kHz, wodurch eine Leistungsübertragung von bis zu 40 kW auf einen in der

Wirbelschichtkammer fest montierten Stahlzylinder erfolgt. Zur Gewährleistung einer konstanten Leistungsabgabe wird der Generator mittels eines Kühlwassersystems temperiert. Bei der Calcinierung wird die durch die Induktion im Stahlzylinder erzeugte Wärme effizient an das in der Kammer fluidisierte Material (Tonmehl) abgegeben, wodurch eine gleichmäßige und kontrollierte Erwärmung des Gutes auf die erforderlichen hohen Prozesstemperaturen realisiert wird.



Abb. 14 Wirbelschichtanlage, welche für die Calcinierung der Tone verwendet wurde.

Die Anlage verfügt über ein umfassendes System zur Prozessüberwachung und -steuerung. Mehrere Messsonden vom Typ K sind strategisch innerhalb der Induktionswirbelschicht positioniert, um präzise Temperaturmessungen durchzuführen. Das Messsystem erfasst dabei die Umgebungstemperatur, die Temperaturen des Fluidisierungsmediums unmittelbar vor dem Eintritt und nach dem Austritt aus der Wirbelschicht sowie die Prozesstemperatur innerhalb der Kammer. Zusätzlich zur Temperaturmessung werden Drücke und Druckdifferenzen an verschiedenen Positionen erfasst: unter Umgebungsbedingungen sowie unterhalb und oberhalb der Wirbelschicht. Diese Parameter werden mit einer Taktfrequenz von 1,2 Hz aufgezeichnet und mithilfe der Messwerterfassungssoftware DASyLab Version 10.0 visualisiert.

Während des Calcinierungsprozesses wurde die Kammer zunächst 10 Minuten lang mit einer Induktionsleistung von 5 kW und anschließend 50 Minuten lang mit 10 kW beheizt, wobei eine Oberflächentemperatur von 900 °C am Stahlzylinder erreicht wurde. Diese Temperatur ist nicht gleichmäßig über die gesamte Kammer verteilt. Da sich das Probenmaterial jedoch ständig in der Kammer bewegt, sollte diese Temperatur eine mit dem Drehrohrofen vergleichbare Dehydroxylierung der Tonminerale gewährleisten. Das Material wurde anschließend 30 Minuten lang bei 10 kW Induktionsleistung calciniert. Die aus der Wirbelschichtkammer ausgetragenen Partikel wurden in einem Zyklon aufgefangen. Für jeden Calcinierungsvorgang wurden insgesamt 1,5 kg Material verwendet.

Zunächst wurden nur Experimente mit der Probe PL6 durchgeführt, um mögliche Prozesse der Calcinierung zu optimieren. Die einzelnen Experimente sind mit der Abkürzung WS6 bis WS8 gekennzeichnet. Dabei wurden vor allem Luftstrom, Temperatur und Korngröße der Probe verändert, um das bestmögliche Ergebnis der Calcinierung zu erreichen.

6.3 Mahlung der Tone vor der Calcinierung (AP 2 und 4.1 und 4.2)

Die Wirbelschichtanlage verursacht bei der Calcinierung natürlicher Tone eine inhärente Problematik der Partikeltrennung, die auf den physikalischen Gesetzmäßigkeiten der Fluidisierung beruht. Während des Betriebs strömt das Trägergas mit definierter Geschwindigkeit durch das Partikelbett, wodurch ein Schwebestand der Partikel erreicht wird. Diese Fluidisierung ist fundamental für den effektiven Wärme- und Stofftransport während der Calcinierung, führt jedoch gleichzeitig zu einer ungewollten Separation des Materials. Die Partikeltrennung erfolgt aufgrund der unterschiedlichen Verhältnisse zwischen Gewichtskraft und Strömungswiderstand der einzelnen Partikel. Feinere Partikel mit geringerer Masse erfahren bei gleicher Anströmgeschwindigkeit einen höheren Strömungswiderstand und werden daher stärker beschleunigt als gröbere Partikel. Dies führt zu einer vertikalen Separation innerhalb der Anlage, wobei die feineren Fraktionen mit dem Gasstrom nach oben transportiert werden und letztlich in den Zyklon oberhalb der Wirbelschichtanlage gelangen. Diese Separation resultiert in einer ungleichmäßigen Verweilzeit der verschiedenen Partikelgrößenfraktionen im Reaktor. Während die gröberen Partikel im Hauptbereich der Wirbelschicht verbleiben und dort die vollständige thermische Behandlung erfahren, durchlaufen die feineren Partikel den Prozess nur kurzzeitig, bevor sie in den Zyklon ausgetragen werden. Die Folge ist eine inhomogene thermische Behandlung des Materials, die sich negativ auf die Produktqualität auswirkt. Die Partikeltrennung beeinflusst zudem die Prozessstabilität und -effizienz, da die Materialeigenschaften im Reaktor kontinuierlich variieren. Der Verlust der feinen Fraktionen im Zyklon führt zu einer Anreicherung gröberer Partikel im Hauptreaktor, was die Fluidisierungseigenschaften des Betts über die Prozessdauer verändert und eine konsistente Prozessführung erschwert. Darüber hinaus können die ausgetragenen Feinpartikel durch ihre andere thermische Behandlung andere Materialeigenschaften aufweisen als die im Hauptreaktor verbliebenen Grobpartikel, was zu einer Inhomogenität des Endprodukts führt. Die gezielte Optimierung der Partikelgrößenverteilung durch vorgeschaltete Mahlung stellt daher einen wichtigen Ansatz zur Minimierung dieser Separationseffekte dar, indem sie die Dispersion der Partikelgrößen reduziert und das Fluidisierungsverhalten homogenisiert.

Die Mahlung der Tone vor der Calcinierung wurde analog zu Kapitel 5.2 durchgeführt, wobei die Ergebnisse der Korngrößenanalysen in **Abbildung 15** dargestellt sind.

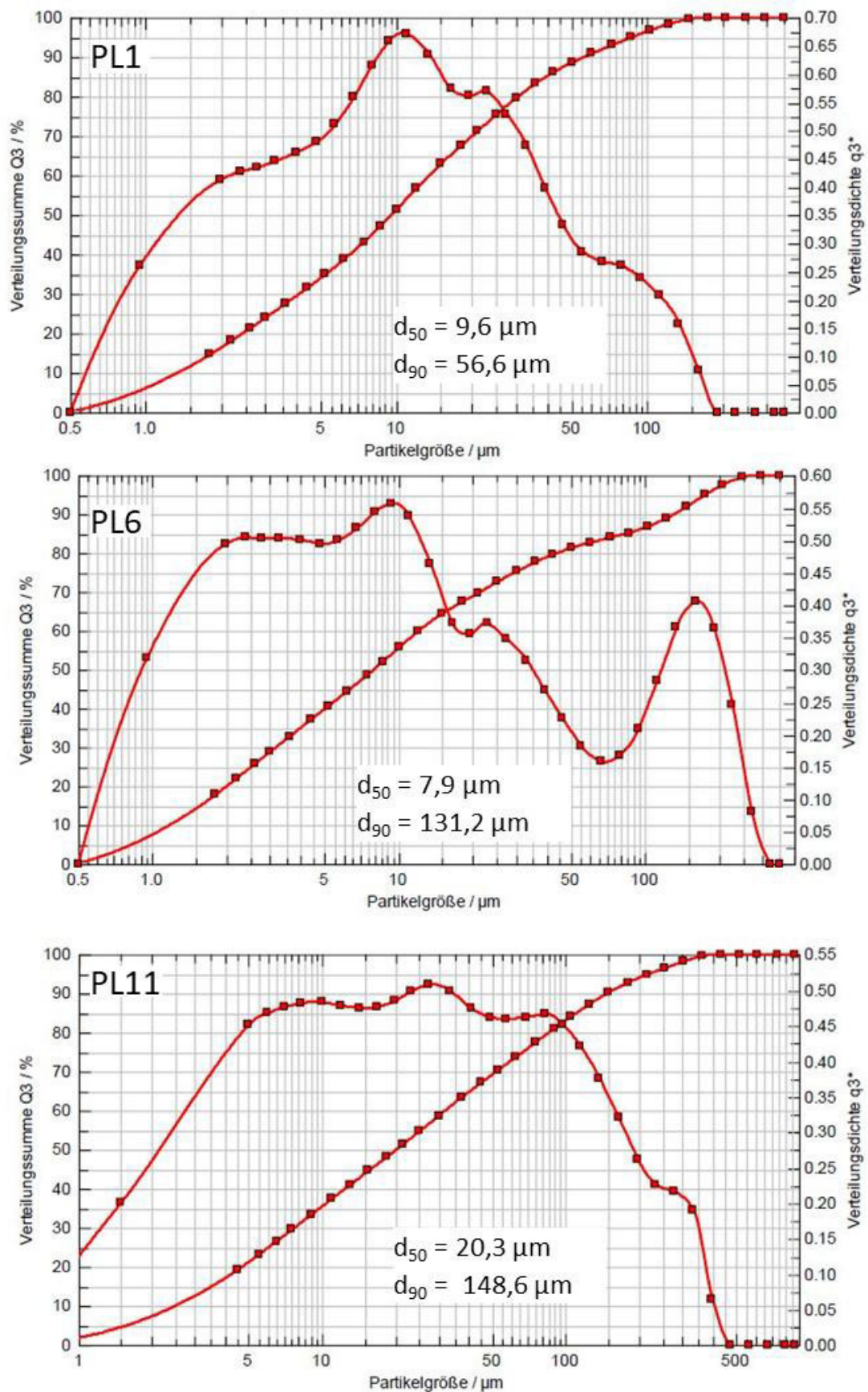


Abb. 15 Korngrößenverteilungen der einzelnen Rohtone (PL1, PL6 und PL11) nach der Mahlung, als Vorbereitung für die Wirbelschichtcalcinierung.

Zur Gewährleistung einer optimalen Korngrößenverteilung des Tons für die Calcinierung, wurden die relevanten Mahlparameter in enger Abstimmung zwischen den Projektpartnern BAM, Keraton, Spenner Zement und der die Mahlung durchführenden UVR-FIA besprochen.

Bei der Betrachtung der Proben fallen deutliche Unterschiede auf. PL1 zeigt eine relativ gleichmäßige Verteilung mit $d_{50} = 9,6 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 56,6 \mu\text{m}$. Die Dichteverteilung weist ein deutliches Maximum bei etwa $10 \mu\text{m}$ auf, danach erfolgt ein kontinuierlicher Abfall. PL6 hingegen zeigt eine bimodale Verteilung mit $d_{50} = 7,9 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 131,2 \mu\text{m}$, erkennbar an den zwei Maxima in der Dichteverteilung bei etwa $10 \mu\text{m}$ und $100 \mu\text{m}$. PL11 weist mit $d_{50} = 20,3 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 148,6 \mu\text{m}$ eine breitere Verteilung auf, wobei die Dichteverteilung mehrere lokale Maxima zeigt, was auf eine komplexere Partikelgrößenverteilung hindeutet.

Durch die Zerkleinerung der Partikel wurde eine gleichmäßigere Größenverteilung erreicht, wobei extreme Größenunterschiede reduziert wurden. Die vorliegenden Analysen zeigen, dass die Proben nach der Mahlung immer noch eine gewisse Bandbreite an Partikelgrößen aufweisen, aber die Verteilungen sind kontrollierter als vor der Behandlung.

6.4 Ergebnisse der Wirbelschichtcalcinierung (AP 5.1, BAM)

Das XRD-Diffraktogramm (**Abb. 16**) zeigt die strukturellen Veränderungen der Probe nach den verschiedenen Experimenten in der Wirbelschicht (WS6, WS7, WS8). Der dominante Reflex bei etwa $12^\circ 2\theta$ ($\text{CuK}\alpha$) entspricht dem basalen (001)-Reflex von Kaolinit. Die markante Intensitätsabnahme dieses Reflexes bei allen calcinierten Proben weist auf die fortschreitende Dehydroxylierung des Kaolinit hin. Die Illit Reflexe bei ca. 9 und $17^\circ 2\theta$ zeigen hingegen kaum Veränderungen. Der Reflex bei $17^\circ 2\theta$ zeigt eine leichte Verschiebung hin zu kleineren Winkeln, wobei diese nicht so stark ausgeprägt ist, wie bei der Probe aus dem Drehrohfen (**Abb.16b**). Die Verschiebung bei den Wirbelschichtproben ist durch eine Schulter an der linken Flanke des Reflexes erkennbar, was auf eine unvollständige Dehydroxylierung des Illits hindeutet.

Die systematische Abnahme der Intensität des Kaolinit-Hauptreflexes in der Reihenfolge WS6 > WS7 > WS8 deutet darauf hin, dass die Wirbelschichtcalcinierung mit steigender Versuchsnummer intensiver wurden. Die WS8-Calcinierung erreicht den höchsten Grad an Dehydroxylierung unter den Wirbelschichtexperimenten, bleibt jedoch hinter der Umwandlungseffizienz des Drehrohrofens zurück.

Auch die Daten der Thermoanalyse zeigen dieses Ergebnis (**Abb. 16c**). Der unbehandelte PL6 Rohton weist einen markanten Gewichtsverlust von etwa 10% im Temperaturbereich zwischen 400°C und 700°C auf, was durch eine ausgeprägte Kaolinit Dehydroxylierungsreaktion erklärt werden kann. Im Gegensatz dazu zeigen die calcinierten Proben einen deutlich geringeren Gewichtsverlust in diesem Temperaturbereich, wobei die Reduktion mit von WS6 über WS7 zu WS8 zunimmt. Diese Beobachtung wird durch die differenzielle thermogravimetrische Analyse (DTG) in **Abb. 16d** bestätigt, wobei die Intensitätsabnahme des Kaolinit-Dehydroxylierungspeaks deutlicher erkennbar ist.

Die Unterschiede zwischen den Wirbelschichtexperimenten sind auf Variationen der Prozessparameter wie Luftdurchsatz, Verweilzeit oder Reaktortemperatur zurückzuführen. WS8 zeigt die effektivste Dehydroxylierung unter den Wirbelschichtbehandlungen, erreicht jedoch

nicht die Umwandlungseffizienz des Drehrohrofens. Dies lässt sich durch die längere Verweilzeit im Drehrohrfen erklären, die eine vollständigere thermische Reaktion ermöglicht, während die Wirbelschicht durch besseren Wärme- und Stofftransport zwar schnellere, aber weniger vollständige Umwandlungen bewirkt. Im Vergleich zu der Verweilzeit im Drehrohrfen von 2 Stunden, dauerte die Calciniierung in der Wirbelschicht nur 30 Minuten. Mit einer längeren Verweilzeit könnte eine vollständige Dehydroxilierung der Tone erreicht werden.

Die Ergebnisse zeigen zwar, dass keine vollständige Dehydroxilierung der Tonminerale erreicht werden konnte, zeigen jedoch auch das Potential der Wirbelschichtcalciniierung. Hierbei konnte mit nur 30 Minuten fast das gleiche Ergebnis wie im Drehrohrfen. Nichtsdestotrotz zeigt dies auch, dass die Wirbelschichtcalciniierung deutlich komplexer bezüglich der Prozessparameter und der Probenanforderung im Vergleich zum Drehrohrfen ist. Hierbei ist eine genaue Einstellung von Temperatur, Luftstrom oder auch Korngröße der Probe entscheidend und kann erheblichen Einfluss auf das Endprodukt haben.

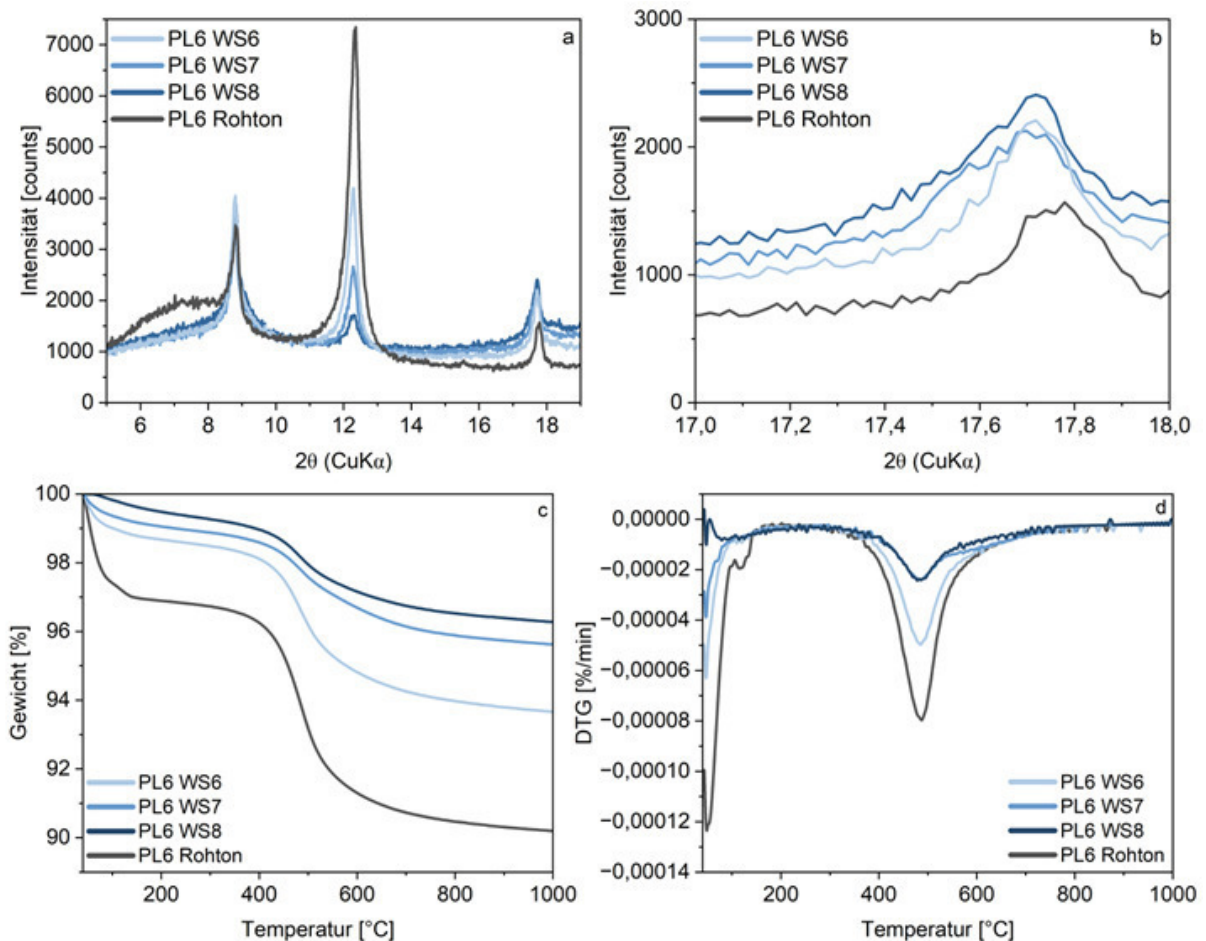


Abb. 16 Vergleich der verschiedenen Wirbelschichtproben des Tons PL6. **a:** Genauere Darstellung der Basisreflexe der verschiedenen Tonminerale. **b:** Detaillierte Darstellung eines 002-Illit-Reflexes. **c:** Ergebnisse der Thermogravimetrische Analyse vor und nach Calciniierung. **d:** Differenziell thermogravimetrische Ergebnisse vor und nach Calciniierung

7 Calcinierte Tone im Zementssystem (AP 5)

Die Verwendung von calcinierten Tonen, auch als Metatone bezeichnet, stellt einen bedeutenden Fortschritt in der Zementtechnologie dar. Diese Materialien gewinnen zunehmend an Bedeutung im Kontext der Nachhaltigkeit und Leistungsfähigkeit moderner Zementssysteme. Der Hauptmechanismus, durch den Metatone im Zementssystem wirken, ist die puzzolanische Reaktion. Dabei reagieren die calcinierten Tone mit dem während der Zementhydratation freigesetzten Calciumhydroxid (Portlandit). Dabei bilden sich zusätzliche Calciumsilikathydrate (C-S-H) und Calciumaluminathydrate, die zur Festigkeitsentwicklung und Dauerhaftigkeit des Betons beitragen [77].

Hinsichtlich der Zementhydratation beeinflussen Metatone mehrere Aspekte. Zunächst beschleunigen sie die frühe Hydratation durch den sogenannten Fülleffekt, bei dem die feinen Metatonpartikel als Kristallisationskeime für Hydratationsprodukte dienen. Dies führt zu einer schnelleren Bildung von C-S-H-Phasen und einer verbesserten frühen Festigkeitsentwicklung [70]. Gleichzeitig verlangsamen sie die Hydratation von Tricalciumaluminat (C_3A) und reduzieren die Wärmeentwicklung während der Hydratation, was besonders bei Massenbeton vorteilhaft ist [67].

Die puzzolanische Reaktion selbst beginnt erst nach einigen Tagen, wenn ausreichend Calciumhydroxid aus der Hydratation des Portlandzements verfügbar ist. Diese Reaktion setzt sich über Wochen und Monate fort und trägt zur langfristigen Festigkeitsentwicklung bei. Durch die Umwandlung von Calciumhydroxid in C-S-H wird die Porenstruktur verfeinert, was die Permeabilität reduziert und die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Angriffe erhöht [71].

Ein weiterer bedeutender Effekt der Metatone im Zementssystem ist ihre Fähigkeit, Aluminationen bereitzustellen. Diese reagieren mit Sulfationen im Zement und bilden zusätzliche Etringitphasen, die zur Festigkeit beitragen können. Bei ausreichender Menge an reaktivem Aluminium kann sich nach dem Verbrauch der Sulfate Monosulfoaluminat oder Carboaluminat bilden, was die Phasenassemblage des hydratisierten Zements beeinflusst.

Die Verwendung von Metatonen beeinflusst auch die Mikrostruktur des erhärteten Zementsteins. Durch die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen und aluminiumhaltiger Hydratphasen wird die Porenstruktur verfeinert. Dies führt zu einer verbesserten Dauerhaftigkeit, indem die Diffusion schädlicher Ionen wie Chloride oder Sulfate verlangsamt wird. Gleichzeitig wird die Carbonatisierungsgeschwindigkeit reduziert, was die Lebensdauer von Betonkonstruktionen verlängern kann [78].

In Bezug auf die Umweltauswirkungen stellen Metatone eine vielversprechende Möglichkeit dar, den Klinkeranteil im Zement zu reduzieren. Da die Calciniertemperatur deutlich niedriger ist als die für die Klinkerproduktion erforderliche Temperatur (etwa 1450°C), können durch den Einsatz von Metatonen erhebliche CO_2 -Emissionen eingespart werden. Zudem sind Tonvorkommen weltweit häufiger und gleichmäßiger verteilt als andere puzzolanische Materialien wie Flugasche oder Hüttensand, deren Verfügbarkeit regional begrenzt und von industriellen Prozessen abhängig ist [79].

8 Reaktivität der Metatone (AP 5.4, BAM)

8.1 Die R³-Testmethode zur Bestimmung der Reaktivität (AP 5.4, BAM)

Die sogenannte R³ stellt eine innovative Methode zur schnellen, relevanten und zuverlässigen Bewertung der pozzolanischen Aktivität von calcinierten Tonen mit unterschiedlichen Kaolinitgehalten (von 0 bis 95 %) dar und ist durch die ASTM C1897 Norm beschrieben [70, 80]. Der Test basiert auf der Korrelation zwischen der chemischen Reaktivität von calcinierten Tonen in einem vereinfachten System und der Druckfestigkeit von Mischungen in Standardmörtel. Das vereinfachte System besteht aus calciniertem Ton, Portlandit und Kalksteinpasten mit eingestellten Sulfat- und Alkaligehalten, um die Reaktionsumgebung von hydratisierenden Mischzementen zu reproduzieren. Die chemische Reaktivität des calcinierten Tons kann dabei durch Messung der Wärmeabgabe während der Reaktion mittels isothermer Kalorimetrie bestimmt werden. Dabei konnte eine gute Korrelation zwischen der Mörteldruckfestigkeit und Messungen der chemischen Reaktivität gezeigt werden.

8.2 Versuchsdurchführung der R³-Methode (AP 5.4, BAM)

Die Proben wurden durch Mischen der trockenen Bestandteile, bestehend aus dem zu untersuchenden calcinierten Ton, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat, in einem Massenverhältnis von 1:3:2 hergestellt. Die Mischung erfolgte bis zum Erreichen einer homogenen Farbe. Die resultierende trockene Mischung wurde zur Temperierung in einem luftdichten Behälter bei 40 ± 2 °C gelagert. Parallel dazu wurde eine Kaliumlösung durch Auflösen von 4,00 g Kaliumhydroxid und 20,0 g Kaliumsulfat in 1,00 L Reagenzwasser mit einer Temperatur von 23 ± 3 °C angesetzt. Das Massenverhältnis von Kaliumlösung zu Feststoffen (SCM, Calciumhydroxid und Calciumcarbonat) betrug 1,2 zu 1,0. Unmittelbar vor der Testdurchführung wurden die trockene Mischung und die Kaliumlösung unter Verwendung eines Hochleistungsmixers bei einer Geschwindigkeit von 1600 ± 50 U/min für 2 Minuten vermengt, um eine homogene Paste zu erzeugen [80].

Für die kalorimetrischen Messungen wurde ein TAM Air Gerät der Firma TA Instruments verwendet. Das Kalorimeter wurde 16 Stunden vor den Messungen auf eine Temperatur von $40 \pm 0,5$ °C eingestellt. Die Kalorimeterprobenbehälter, Deckel und Pipetten wurden ebenfalls bis zum Erreichen dieser Temperatur in einer Umgebung mit 40 ± 2 °C gelagert. Die Referenzkanäle des Kalorimeters wurden vor der Messung mit luftdicht verschlossenen Behältern befüllt, die jeweils $9,40 \pm 0,05$ g deionisiertes Wasser enthielten. Anschließend wurden 15,0 g der frisch hergestellten Paste in die Probenbehälter gegeben und in die Messkammern des Kalorimeters eingesetzt. Die Messung der Wärmeentwicklung erfolgte bei einer Temperatur von $40 \pm 0,5$ °C über einen Zeitraum von 168 Stunden (7 Tage) nach dem Mischen. Dabei wurde für jede Probe eine Doppelbestimmung durchgeführt, um mögliche Effekte der Probenpräparation besser ausschließen zu können [80].

Die Reaktivität der calcinierten Tone wurde über die kumulative Wärmeabgabe berechnet. Hierzu wurde die kumulative Wärmeabgabe (H) von 75 Minuten bis 3 Tage ($72 \text{ h} \pm 10 \text{ min}$)

und bis 7 Tage (168 h ± 10 min) nach dem Start des Mischvorgangs durch Integration der aufgezeichneten Wärmeentwicklung bestimmt. Die kumulative Wärmeabgabe wurde in Joule pro Gramm SCM (J/g SCM) unter Verwendung von Gleichung (1):

$$H_{SCM} = \frac{H}{(m_p \times 0.101)} \quad (1)$$

Hierbei ist H_{SCM} die kumulative Wärmeabgabe des SCMs, H die kumulative Wärmeabgabe der Probe, m_p die Masse der Paste und 0,101 der Massenanteil des SCMs in der Paste [80].

8.3 Reaktivität der untersuchten Proben (AP 5.4, BAM)

Abbildung 17 zeigt die Reaktivität der calcinierten Tone aus dem Drehrohrföfen und der Wirbelschicht. In **Abbildung 17a** ist zu erkennen, dass die im Drehrohrföfen calcinierten Tone unterschiedliche Reaktivitätsprofile aufweisen. Zu Beginn der Messung steigt die Wärmefreisetzung bis zu etwa 30 Stunden steil an und nimmt dann bis zum Ende der Messung nur noch geringfügig zu. Probe PL11 ist dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmefreisetzung zu Beginn am langsamsten ansteigt, gegen Ende der Messung jedoch stärker zunimmt. Die endgültige Wärmefreisetzung nach 168 Stunden ist der Indikator für die Reaktivität des calcinierten Tons, die in **Abbildung 17b** dargestellt ist. Hier zeigt Probe PL6 die höchste Reaktivität mit einer kumulativen Wärmeentwicklung von etwa 500 J/g SCM nach 168 Stunden. Probe PL1 weist eine mittlere Reaktivität auf und erreicht etwa 450 J/g SCM, während PL11 die niedrigste Reaktivität mit etwa 400 J/g SCM zeigt. Allerdings weisen die beiden Messungen der Probe PL1 große Unterschiede auf, was die große Streuung der möglichen Werte in **Abbildung 17b** erklärt. Dies könnte zum Beispiel durch Fehler bei der Probenvorbereitung oder beim Einfüllen der Probe in die Messbehälter oder durch Inhomogenitäten der Probe erklärt werden.

In den **Abbildungen 17c** und **d** werden die Ergebnisse der Wirbelschichtcalcination für verschiedene Varianten der PL6-Probe dargestellt. Hier zeigen alle Proben eine ähnliche Wärmeentwicklung, wobei es nur vereinzelte Unterschiede gibt. Auffällig ist dabei Probe PL6 WS6, bei der eine Messung der Probe nach etwa 80 Stunden abflacht. Die Proben PL6 WS7 und PL6 WS8 zeigen deutlich höhere Reaktivitäten (etwa 370-390 J/g SCM nach 168 Stunden) als PL6 WS6 (etwa 220 J/g SCM). Dies zeigt deutlich, welchen Einfluss die Prozessparameter der Calcination auf die endgültige Reaktivität des Metatons haben.

Beim Vergleich der beiden Calciniertmethoden wird ersichtlich, dass die in der Wirbelschicht calcinierten Proben durchweg niedrigere kumulative Wärmeentwicklungen aufweisen als vergleichbare im Drehrohrföfen behandelte Materialien. Diese Diskrepanz lässt sich primär auf unterschiedliche Dehydroxyierungsgrade zurückführen, die schon in den XRD- beziehungsweise TG-Daten gezeigt wurden. In der Wirbelschichtcalcination treten aufgrund der Prozessdynamik häufig ungleichmäßige Verweilzeiten und Temperaturgradienten auf. Die schwebenden Tonpartikel erfahren unterschiedlich intensive thermische Behandlungen, wodurch einige Partikel möglicherweise nicht die für eine vollständige Dehydroxyierung erforderliche Energiemenge erhalten. Dies führt zu einer heterogenen Materialstruktur, in der vollständig dehydroxylierte, hochreaktive Bestandteile neben teilweise oder kaum umgewandelten, wenig reaktiven Komponenten existieren. Die beobachteten Unterschiede zwischen den Proben PL6 WS6, WS7 und WS8 reflektieren verschiedene Grade dieser Heterogenität, die durch unterschiedliche Prozessparameter in der Wirbelschichtcalcination hervorgerufen wurden. Die

unvollständige Dehydroxylierung beeinträchtigt die Reaktivität auf molekularer Ebene, da die puzzolanische Aktivität hauptsächlich von der amorphen, metastabilen Phase abhängt, die durch den Zusammenbruch der Tonmineralstruktur nach vollständiger Entfernung der Hydroxylgruppen entsteht. Bei unvollständiger Dehydroxylierung verbleiben strukturelle Einheiten intakt, die nicht zur puzzolanischen Reaktion beitragen können.

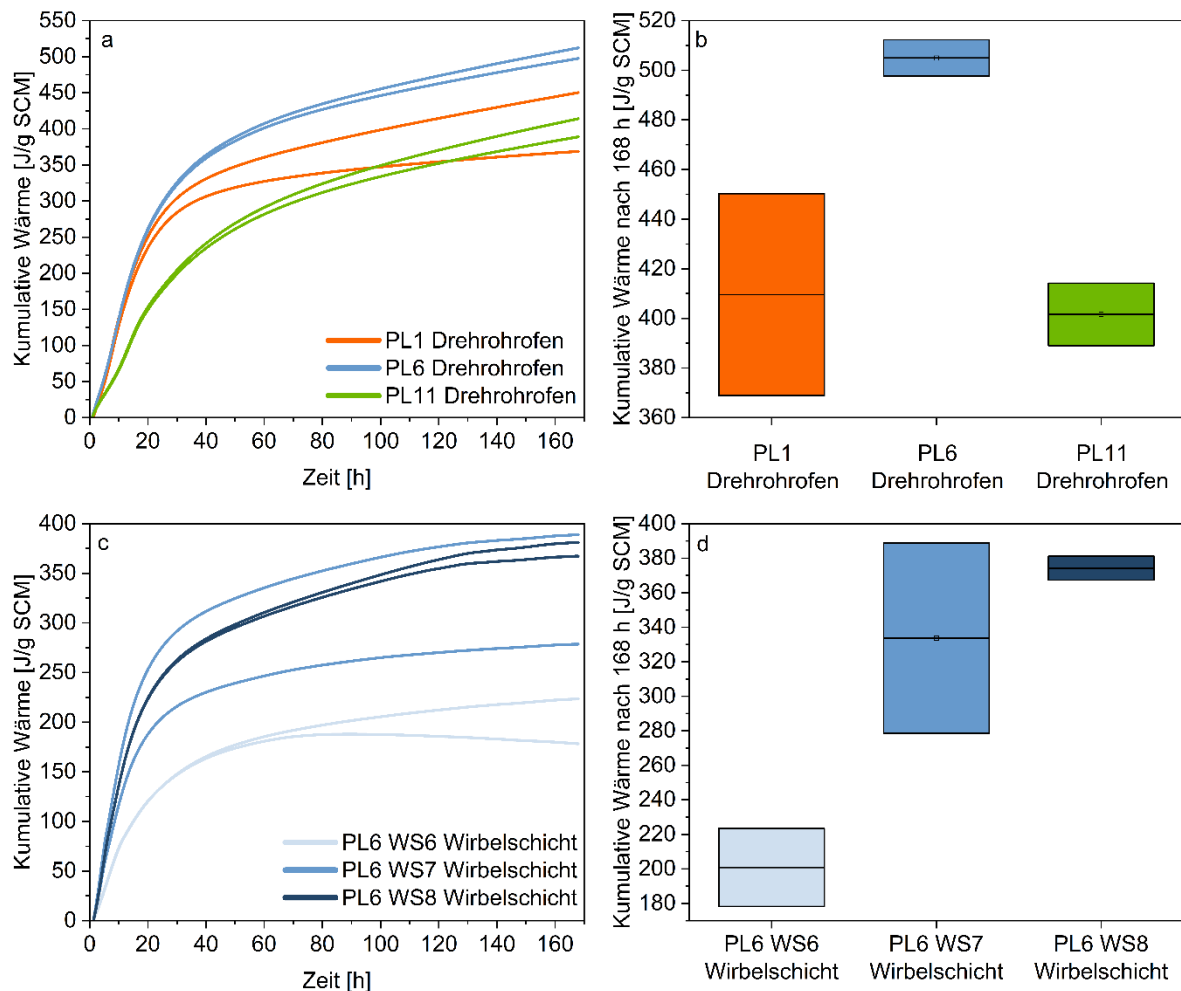


Abb. 17 Reaktivität calcinierter Tone gemessen mittels isothermer Kalorimetrie (R^3 -Test). **a:** Kumulative Wärmeentwicklung von PL1, PL6 und PL11 aus dem Drehrohrofen über 168 Stunden. **b:** Boxplot-Darstellung der kumulativen Wärme nach 168 Stunden für die Drehrohrofenproben. **c:** Kumulative Wärmeentwicklung für PL6-Proben aus verschiedenen Wirbelschichtcalcinationen (WS6, WS7, WS8) über 168 Stunden. **d:** Boxplot-Darstellung der kumulativen Wärme nach 168 Stunden für die Wirbelschichtproben.

Die größere Variabilität der Messergebnisse bei einigen Wirbelschichtproben, insbesondere PL6 WS7, unterstützt zudem die Hypothese einer ungleichmäßigen Dehydroxylierung. Diese Diskrepanz führt nicht nur zu unterschiedlichen Reaktivitätspotenzialen innerhalb derselben Charge, sondern kann auch die Reproduzierbarkeit und Vorhersagbarkeit der puzzolanischen Eigenschaften beeinträchtigen. Im Gegensatz dazu bietet der Drehrohrofenprozess offenbar günstigere Bedingungen für eine gleichmäßigere und vollständigere Dehydroxylierung, wie die höheren und konsistenteren Reaktivitätswerte der Proben PL1, PL6 und PL11 nahelegen. Die längere Verweilzeit und die kontinuierlichere Wärmeübertragung im Drehrohrofen fördern eine umfassendere strukturelle Umwandlung der Tonminerale, was zu einem höheren Anteil

der reaktiven amorphen Phase führt. Die Optimierung der Wirbelschichtcalciniierung hinsichtlich einer vollständigeren Dehydroxylierung würde daher vermutlich eine signifikante Steigerung der puzzolanischen Aktivität bewirken. Dies könnte zum Beispiel durch Anpassungen der Betriebstemperatur, Verweilzeit und Gasdurchflussrate erreicht werden, um eine einheitlichere thermische Behandlung der Tonpartikel zu gewährleisten und den Dehydroxyierungsgrad zu maximieren, ohne die Rekristallisationsschwelle zu überschreiten.

9 Druckfestigkeit der Zementmischungen (AP 5.4 und 5.5)

9.1 Aktivitätsindex (AP 5.4 und 5.5)

Der Aktivitätsindex fungiert als ein wesentlicher Kennwert zur Quantifizierung des Beitrags eines zementösen Materials zur Entwicklung der Festigkeit von Mörtel. Er ermöglicht einen direkten Vergleich der Leistungsfähigkeit verschiedener Zemente und SCMs und bildet somit eine fundierte Grundlage für die Materialauswahl sowie die Optimierung von Mörtelrezepturen. Der vorliegende wissenschaftliche Text widmet sich einer detaillierten Untersuchung der Methoden zur Bestimmung des Aktivitätsindex von Zementmörteln unter Berücksichtigung relevanter Normen. Darüber hinaus wird die Aussagekraft der resultierenden Daten im Hinblick auf die Eigenschaften und die potenziellen Anwendungsbereiche von Zementmörteln umfassend analysiert.

Der Aktivitätsindex wird definiert als das Verhältnis der Druckfestigkeit eines Mörtels, bei dem ein bestimmter Anteil des Zements durch das zu untersuchende Material (in diesem Fall calcinierter Ton) substituiert wurde, zur Druckfestigkeit eines Referenzmörtels, der ausschließlich Zement als Bindemittel enthält. Die Messung dieser Festigkeiten erfolgt nach standardisierten Aushärungszeiten, wobei die Prüfungen üblicherweise nach 7 oder 28 Tagen durchgeführt werden. Das grundlegende Prinzip, das der Bestimmung des Aktivitätsindex zugrunde liegt, ist die Bewertung der Fähigkeit des untersuchten Materials, zur Entwicklung der Festigkeit des Mörtels beizutragen. Im Falle von SCMs manifestiert sich dieser Beitrag in der Regel durch puzzolanische Reaktionen mit dem während der Zementhydratation freigesetzten Calciumhydroxid oder durch latente hydraulische Reaktionen, die nach einer anfänglichen Aktivierung einsetzen.

Die grundlegende Methode zur Bestimmung des Aktivitätsindex von Zementmörteln basiert auf der präzisen Messung der Druckfestigkeit von standardisierten Mörtelproben, die sowohl mit als auch ohne die Zugabe des zu untersuchenden Materials hergestellt wurden. Die exakten Verfahrensschritte sind in den relevanten Normen detailliert beschrieben, wobei die DIN EN 196-1 häufig als grundlegendes Regelwerk für die Herstellung und die nachfolgende Prüfung der Mörtelproben dient. Die Berechnung des Aktivitätsindex erfolgt als prozentuales Verhältnis der durchschnittlichen Druckfestigkeit der Mörtelproben, die den untersuchten Zusatzstoff enthalten, zur durchschnittlichen Druckfestigkeit der Kontrollmörtelproben gleichen Alters.

9.1.1 Herstellung der Mörtelprismen

Für die Herstellung der gemischten Zementmörteln wurde ein Portlandzement (PC) CEM I 52,5 N nach EN 197-1 verwendet (**Tabelle 4**). Für alle Messungen wurde eine Mischung aus 25 M-% calciniertem Ton und 75 M-% PC verwendet. Aus dieser Mischung wurden Standard-Mörtelprismen nach EN 196-1 mit den Abmessungen 160 mm x 40 mm x 40 mm bei einem Wasser-Bindemittel-Verhältnis von 0,50 hergestellt. Die Prismen wurden bei 23 °C unter Wasser gehärtet. Druckfestigkeitsprüfungen an den erhärteten Mörteln wurden nach 28 Tagen Aushärtung mit einem 10-kN-ToniPRAX-Festigkeits-Prüfgerät nach EN 196-1 durchgeführt. Für die Bestimmung des Aktivitätsindex nach EN 450-1 wurde die Druckfestigkeit der Proben mit

der von reinem PC und einer Mischung aus 25 M-% Quarzmehl (Millisil W12) und 75 M-% PC nach 28 Tagen verglichen. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Messungen des Aktivitätsindex sowohl an der BAM als auch bei Spenner Zement durchgeführt.

Tabelle 4 Chemische Zusammensetzung des Portlandzements, der für die Herstellung der Mörtelprismen verwendet wurde.

	Konzentration (M-%)
SiO ₂	20,6
Al ₂ O ₃	4,8
Fe ₂ O ₃	2,5
TiO ₂	0,3
CaO	64,0
MgO	1,2
Na ₂ O	0,3
K ₂ O	0,6
SO ₃	3,2
P ₂ O ₅	0,2
Mn ₂ O ₃	0,0
LOI	2,3

9.1.2 Ergebnisse des Aktivitätsindex

Die Ergebnisse zeigen die Unterschiede in der Druckfestigkeit der verschiedenen Zementmörtel mit den jeweiligen calcinierten Tonen. Bei den im Drehrohrföfen calcinierten Tonen (**Abb. 18a – b**) erreicht PL1 die höchste relative Druckfestigkeit (etwa 95%) im Vergleich zu reinem PC (100%), gefolgt von PL11 (etwa 92%) und PL6 (etwa 88%). Quarz zeigt die geringste Druckfestigkeit mit etwa 75% der Referenzdruckfestigkeit. Diese Rangfolge spiegelt sich auch in den relativen Druckfestigkeitsverlusten wider (**Abb. 18b**), wobei Quarz den größten Verlust aufweist (etwa -25%), während die calcinierten Tone bessere Werte zeigen (PL1: ca. -3%, PL11: ca. -5%, PL6: ca. -11%). **Abbildung 18c – d** zeigt die verschiedenen Wirbelschicht-Calcinierungen für Probe PL6, welche unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die Druckfestigkeit nimmt von WS6 (etwa 68%) über WS7 (etwa 75%) bis zu WS8 (etwa 78%) zu. Der Druckfestigkeitsverlust im Vergleich zu PC ist entsprechend bei WS6 am höchsten (etwa -32%) und nimmt über WS7 (etwa -23%) bis WS8 (etwa -22%) ab. Diese Ergebnisse zeigen deutlich den Einfluss der Calciniermethode auf die Druckfestigkeiten des jeweiligen Zementmörtels. Die im Drehrohrföfen calcinierten Proben zeigen sehr gute Werte, wobei der Aktivitätsindex nur wenige Prozente unterhalb von reinem PC liegt. Bei einem Austausch von 25 % Quarz zeigt sich, dass ein solch inertes Material demnach einen Festigkeitsverlust von 25 % nach sich zieht. Die Ergebnisse zeigen, dass auch Tone mit vergleichsweise niedrigen Kaolinit-Gehalten gute Druckfestigkeiten im Zementmörtel zeigen, wenn sie bei den richtigen Bedingungen calciniert wurden.

Im Vergleich dazu zeigen die Mörtel mit den Tönen aus der Wirbelschicht deutlich niedrigere Werte für Probe PL6. Diese geringere Festigkeit lässt sich auch hier durch die unvollständige Dehydroxilierung der Tonminerale erklären, welche essenziell für die Reaktivität und somit auch für die Festigkeit des späteren Zementgemisches sind. Innerhalb der einzelnen Proben kann eine Steigerung der Festigkeit beobachtet werden, welche auch in den Ergebnissen des R³-Tests sichtbar war (**Abb.17c – d**). Dies macht deutlich, dass eine Optimierung der Prozessbedingungen der Calcinierung einen deutlichen Einfluss auf die späteren Eigenschaften des calcinierten Tons hat. Auch hier könnten weitere Optimierungen hinsichtlich der Betriebstemperatur, Verweilzeit und Gasdurchflussrate zu höheren Festigkeiten führen.

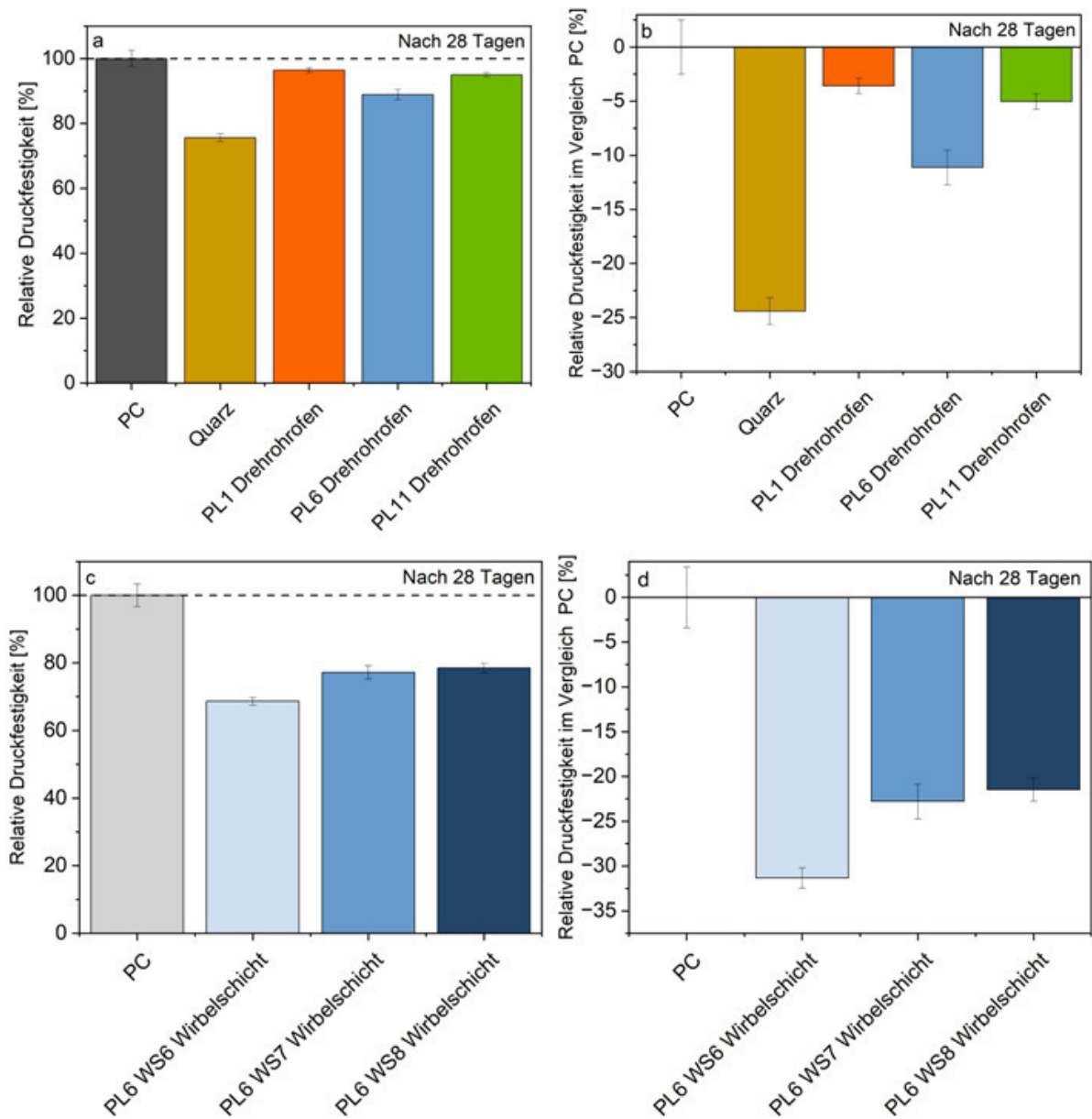


Abb. 18 Relative Drückfestigkeit verschiedener Zementmörtel nach 28 Tagen, hergestellt mit den Proben aus unterschiedlichen Calciniervverfahren. **a:** Vergleich der im Drehrohrf. calcinierten Tone PL1, PL6 und PL11 mit Portlandzement (PC) und einer Quarz-Referenz. **b:** Relative Abweichung der Drückfestigkeit der Drehrohrf.-Proben im Vergleich zu PC. **c:** Vergleich der in der Wirbelschicht calcinierten Proben von PL6 WS6, PL6 WS7 und PL6 WS8 mit PC. **d:** Relative Abweichung der Wirbelschicht-Proben im Vergleich zu PC.

Auffällig ist außerdem, dass Probe PL6 nach der Calciniierung im Drehrohrföfen zwar die höchste Reaktivität zeigt (siehe Kapitel 8.3), aber im Vergleich zu den anderen Proben den niedrigsten Aktivitätsindex. Dies kann zum Beispiel durch den Wasseranspruch beeinflusst werden.

Calcinierte Tone haben im Allgemeinen einen höheren Wasserbedarf als Portlandzement aufgrund ihrer erhöhten spezifischen Oberfläche und Porosität. Vor allem calcinierte Tone mit hohem Kaolinitgehalt können einen überproportionalen Anstieg des Wasserbedarfs nach sich ziehen. Allerdings kann auch die Calciniierung von Illit und Smektit den Wasserbedarf beeinflussen, abhängig von den resultierenden strukturellen Veränderungen. Probe PL6 ist durch den höchsten Kaolinit-Gehalt der drei Proben charakterisiert und weist darüber hinaus noch den kleinsten d_{50} -Wert nach der Mahnung auf (siehe 5.3), was sich somit auf den Wasseranspruch auswirkt. Ein erhöhter Wasserbedarf, der im Mörtelmix nicht entsprechend berücksichtigt wurde, kann zu einem höheren Wasser-Bindemittel-Verhältnis führen. Dies ist bekanntlich mit einer erhöhten Porosität und einer reduzierten Festigkeit des erhärteten Mörtels verbunden. Da für alle Proben das gleiche Wasser-Bindemittel-Verhältnis von 0,5 gewählt wurde, könnte dies den Festigkeitsverlust erklären. Um dies genauer zu untersuchen, wird im nächsten Kapitel näher auf die Bestimmung des Wasseranspruchs eingegangen.

9.2 Wasseranspruch (AP 5.4, BAM)

Der Wasseranspruch eines Materials beschreibt die Menge an Wasser, die erforderlich ist, um eine bestimmte Konsistenz oder Verarbeitbarkeit zu erreichen. Besonders in der Baustoffforschung und -technologie ist dieser Parameter von großer Bedeutung, da er die Fließfähigkeit, die Hydratationsreaktionen und letztlich die mechanischen Eigenschaften von zementären Systemen beeinflusst. Bei calcinierten Tonen spielt der Wasseranspruch eine zentrale Rolle, da durch den Calciniierungsprozess die spezifische Oberfläche und die Porosität der Partikel verändert werden, was wiederum ihre Wasseraufnahmefähigkeit beeinflusst. Ein hoher Wasseranspruch kann zu einer verringerten Packungsdichte und zu einer reduzierten Endfestigkeit führen, während ein niedriger Wasseranspruch die Verarbeitung erleichtert und eine effizientere Nutzung des Bindemittels ermöglicht. Daher ist die präzise Bestimmung des Wasseranspruchs essenziell für die Optimierung von reaktiven Zusatzstoffen in zementären Systemen.

9.2.1 Bestimmung des Wasseranspruches

Für die Bestimmung des Wasseranspruches wird eine repräsentative Probe des calcinierten Tons bis zur Massekonstanz getrocknet. Anschließend werden etwa 50 g der getrockneten Probe in einen Becher mit ebenem Boden gefüllt und auf 0,01 g genau gewogen. Unter Verwendung einer Spritzflasche wird schrittweise Wasser zum Prüfgut gegeben, bis das mit einem Rührwerkzeug sorgfältig durchgeknetete Gemisch nach mehrmaligem Aufstoßen des Bechers aus etwa 5 cm Höhe ein geschlossenes Gefüge bildet. Durch weitere tropfenweise Wasserzugabe mit einer Dosierpipette und sorgfältiges Durchmischen wird der Sättigungspunkt angestrebt. Der Sättigungspunkt ist erreicht, wenn sich die Oberfläche des Gemischs beim wiederholten Aufstoßen des Bechers ebnet und Glanz zeigt. Eine mäßige Rauigkeit der Oberfläche ist zulässig, eine spiegelglatte Oberfläche deutet jedoch auf einen Wasserüberschuss hin. Die

zugegebene Wassermenge wird durch Rückwägung auf 0,01 g genau bestimmt. Da der Sättigungspunkt beim ersten Versuch häufig überschritten wird, wurden in diesem versuch drei Wiederholungen durchgeführt.

Um den Wasseranspruch zu berechnen, benötigt man die Dichte der im Gemisch enthaltenen Stoffe. Mit diesen Dichten wird das Gesamtvolumen des Gemischs bestimmt, das sich aus dem Volumen des Wassers und dem Volumen der Feststoffe zusammensetzt. Durch diese Berechnung wird sichergestellt, dass eventuell im Gemisch verbliebene Luftbläschen das Ergebnis nicht verfälschen. Der wassergefüllte Porenanteil des luftfreien Gemischs, der den Wasseranspruch angibt, wird dann als Verhältnis des Wasservolumens zum Gesamtvolumen des Gemischs berechnet.

9.2.2 Ergebnisse des Wasseranspruches

Abbildung 19 zeigt deutliche Unterschiede im Wasseranspruch der verschiedenen calcinierten Tone. Grundsätzlich lässt sich ein klarer Unterschied zwischen den Tonen erkennen, die mittels Drehrohrofen und Wirbelschichtverfahren calciniert wurden. Die Wirbelschicht-calcinierten Proben weisen im Allgemeinen einen signifikant höheren Wasseranspruch auf als die Drehrohrofen-calcinierten. Innerhalb der Drehrohrofen-Gruppe zeigt PL1 einen niedrigen Wasseranspruch um $445 \text{ dm}^3/\text{m}^3$, während PL6 einen höheren Wert um $465 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ aufweist. PL11 innerhalb dieser Gruppe zeigt den niedrigsten Wasseranspruch aller Proben mit etwa $425 \text{ dm}^3/\text{m}^3$. Bei den Wirbelschicht-calcinierten Tonen zeigt PL6 WS6 einen Wasseranspruch um $560 \text{ dm}^3/\text{m}^3$, PL6 WS7 den höchsten Wert aller Proben mit etwa $580 \text{ dm}^3/\text{m}^3$, und PL6 WS8 einen Wert um $530 \text{ dm}^3/\text{m}^3$. Somit ist PL6 WS7 der Ton mit dem höchsten Wasseranspruch, während PL11 den niedrigsten Wasseranspruch aufweist.

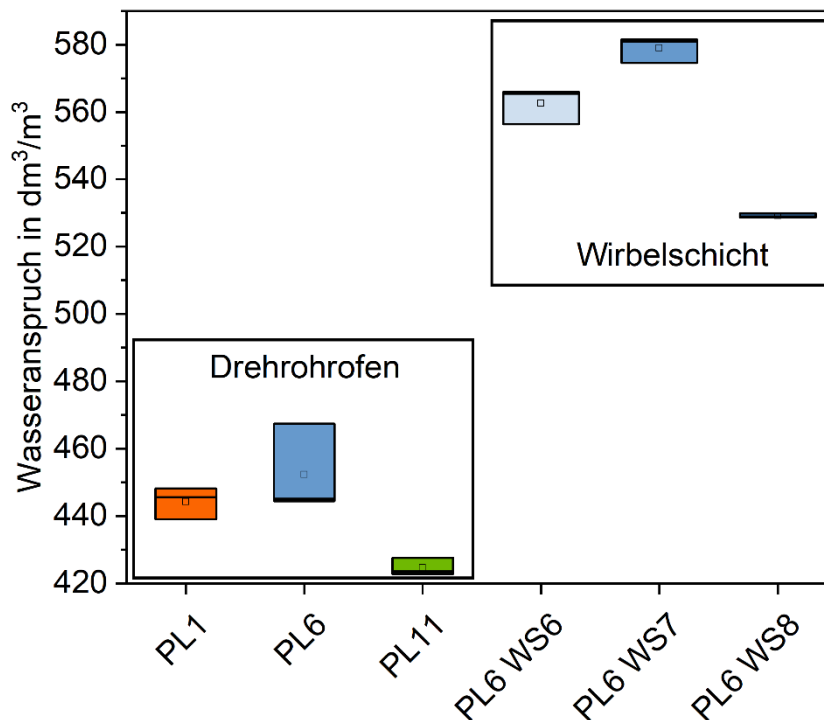


Abb. 19 Wasseranspruch verschiedener calcinierter Tone, dargestellt als Funktion des Calciervorganges (Drehrohrofen und Wirbelschicht).

Die Unterschiede der Werte zwischen den Calcinierv Verfahren lassen sich durch die unvollständige Dehydroxilierung der Tonminerale erklären, da natürliche Tone quellfähig sind und somit das verfügbare Wasser dem System entziehen. Dies erklärt auch, wieso insbesondere Probe PL6 WS6 einen Festigkeitsverlust von etwa 32 % aufweist, obwohl nur 25 % des Zements mit dem Ton ausgetauscht wurden.

Darüber hinaus zeigt sich, dass von den calcinierten Proben aus dem Drehrohrofen Probe PL6 den höchsten Wasseranspruch ausweist. Dies bestätigt die Vermutung, dass der vergleichsweise niedrige Aktivitätsindex dieser Probe mit dem Wasseranspruch zusammenhängen könnte. Somit würden mit einem angepassten Wasser-Bindemittel-Verhältnis die gemessenen Druckfestigkeiten von Probe PL6 wahrscheinlich steigen.

9.3 Sulfatträgeroptimierung (AP 5.4, BAM)

Die Optimierung des Sulfatgehalts ist ein entscheidender Aspekt bei der Herstellung von Portlandzement, da Sulfat primär dazu dient, die rasche Hydratation von Aluminatphasen, insbesondere des Tricalciumaluminats (C_3A), zu kontrollieren und somit ein unerwünschtes frühes Versteifen zu verhindern. Ein optimaler Sulfatgehalt ist unerlässlich, um die gewünschte Verarbeitbarkeit, Festigkeitsentwicklung und Dauerhaftigkeit von Beton zu erzielen. Während Normen wie ASTM C150 und EN197 den maximalen Sulfatgehalt (SO_3) aus Gründen der Dauerhaftigkeit regulieren, werden keine Mindestwerte festgelegt, was die Komplexität der Optimierung unterstreicht. Das richtige Gleichgewicht zwischen ausreichend Sulfat zur Steuerung der frühen Hydratation und der Vermeidung von überschüssigem Sulfat, das später zu Dauerhaftigkeitsproblemen (z. B. Sulfatangriff) führen kann, ist daher von entscheidender Bedeutung.

Calcinierte Tone werden zunehmend als SCMs eingesetzt, um den Klinkeranteil im Zement zu reduzieren. Die Zugabe von calcinierten Tonen kann jedoch den Sulfatbedarf des Zementsystems aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung, insbesondere ihres Aluminiumoxidgehalts, verändern. Die puzzolanische Reaktion calcinierter Tone trägt zur Langzeitfestigkeit bei, aber ihre Interaktion mit Sulfat während der frühen Hydratation erfordert eine sorgfältige Steuerung.

9.3.1 Experimentelle Bestimmung des optimalen Sulfatgehaltes

Um den optimalen Sulfatgehalt zu ermitteln, wurden die calcinierten Proben aus dem Drehrohrofen gemäß ASTM C563 analysiert. Die Wirbelschichtproben wurden nicht optimiert, da hier keine vollständige Dehydroxilierung der Tonminerale beobachtet werden konnte, was sich negativ auf die Festigkeit der Zemente auswirkt, wie in Kapitel 9.1.2 beschrieben.

Für die Optimierung wurden Mischungen aus den calcinierten Tonen und Portlandzement unter Verwendung einer natürlichen Sulfatquelle, die zu etwa 50 % aus Gips und 50 % aus Anhydrit besteht, unterschiedliche SO_3 -Konzentrationen zugesetzt. Es wurden Standardmörtelprismen hergestellt und gemäß EN 196-1 7, 28 und 90 Tage lang ausgehärtet. Anschließend wurden Druckfestigkeitsprüfungen durchgeführt (analog zu Kapitel 9.1.1), um die Auswirkungen der unterschiedlichen Sulfatgehalte mit SO_3 -Zusätzen zu bewerten. Die getesteten Konzentrationen sind in **Tabelle 5** aufgeführt, wobei die Anzahl der Konzentrationen variiert, da

für die Proben PL6 und PL11 mehr Konzentrationen getestet wurden, um den optimalen SO₃-Gehalt zu finden. Die Konzentration an SO₃ bezieht sich dabei auf die Zugabe von Sulfat. Es muss jedoch beachtet werden, dass der Zement bereits eine gewisse Menge an Sulfat enthält (**Tabelle 4**)

Tabelle 5 SO₃-Zugaben in M-%, für die verschiedenen Proben, welche nach 2, 7, 28 und 90 Tagen getestet wurden.

Proben mit Alter	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,6	2,0	2,4	2,8	3,0	3,2	3,6
PL1 (2 Tage)	X		X		X		X	X	X					
PL1 (7 Tage)	X		X		X		X	X	X	X				
PL1 (28 Tage)	X		X		X		X	X	X	X				
PL1 (90 Tage)	X						X	X						
PL6 (2 Tage)	X		X		X		X	X	X					
PL6 (7 Tage)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X
PL6 (28 Tage)	X		X		X		X	X	X	X				
PL6 (90 Tage)	X				X									
PL11 (2 Tage)	X		X		X		X	X	X					
PL11 (7 Tage)	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X		
PL11 (28 Tage)	X		X		X		X	X	X	X				
PL11 (90 Tage)	X				X									

9.3.2 Ergebnisse der Sulfatträgeroptimierung

Probe PL1 weist bereits nach 2 Tagen eine klare Abhängigkeit vom SO₃-Gehalt auf (**Abb. 20a**). Ausgehend von ca. 21,6 MPa bei 3,2 M-% SO₃ fällt die Festigkeit zunächst leicht ab, steigt dann jedoch signifikant an und erreicht ein Maximum von etwa 23,2 MPa bei rund 4,8 M-% SO₃, bevor sie bei noch höheren Gehalten wieder leicht sinkt. Dieser Trend verstärkt sich nach 7 Tagen (**Abb. 20b**), wo ein ausgeprägtes Festigkeitsmaximum von knapp über 39 MPa bei ca. 4,75 M-% SO₃ beobachtet wird, gefolgt von einem leichten Abfall bei höheren Sulfatkonzentrationen. Zu späteren Zeitpunkten, nach 28 Tagen (**Abb. 20c**) und 90 Tagen (**Abb. 20d**), ist der Einfluss des SO₃-Gehalts auf die Festigkeit von PL1 weniger ausgeprägt. Die 28-Tage-Festigkeiten liegen relativ konstant bei 53-54 MPa mit einer leichten Tendenz zu höheren Werten im mittleren SO₃-Bereich, während die 90-Tage-Festigkeiten auf ca. 58-59 MPa ansteigen und über den getesteten Bereich von 3,2 bis 4,5 M-% SO₃ nur eine geringe Variation zeigen. Diese Ergebnisse deuten auf einen spezifischen, optimalen SO₃-Gehalt von etwa 4,5-5,0 M-% für die

sehr frühe und frühe Hydratation von PL1 hin, welcher für die spätere Festigkeitsentwicklung weniger kritisch erscheint.

Im Gegensatz dazu zeigt Probe PL6 nach 2 Tagen (**Abb. 20a**) bereits bei niedrigem SO_3 -Gehalt (3,2 M-%) eine relativ hohe Festigkeit von ca. 22 MPa und weist über den Bereich bis 4,8 M-% SO_3 nur moderate Schwankungen zwischen 22 und 23 MPa auf, mit einem leichten Peak um 4,2 M-% SO_3 und einem Höchstwert von 23,5 MPa bei 5,2 M-% SO_3 . Nach 7 Tagen (**Abb. 20b**) sind die Festigkeitswerte von PL6 mit Werten zwischen 37 und 40 MPa jedoch stärker gestreut, ohne dass ein klarer Optimalbereich erkennbar ist. Nach 28 Tagen (**Abb. 20c**) liegen die Festigkeiten zwischen 51 und 53 MPa, wobei ein leichter Peak um 4 M-% SO_3 angedeutet wird. Die höchsten Festigkeitswerte aller Proben erreicht PL6 nach 90 Tagen (**Abb. 20d**) mit ca. 59-60 MPa, wobei in dem untersuchten Bereich von 3,2 bis 4,0 M-% SO_3 keine signifikante Abhängigkeit vom Sulfatgehalt festzustellen ist. Die beobachtete Streuung nach 7 Tagen und die Diskrepanz zum niedrigen 28-Tage-Aktivitätsindex (Kapitel 9.1) bei gleichzeitig hoher Spätfestigkeit könnten auf eine komplexere, möglicherweise langsamere, aber letztlich effektive Langzeitreaktion hindeuten.

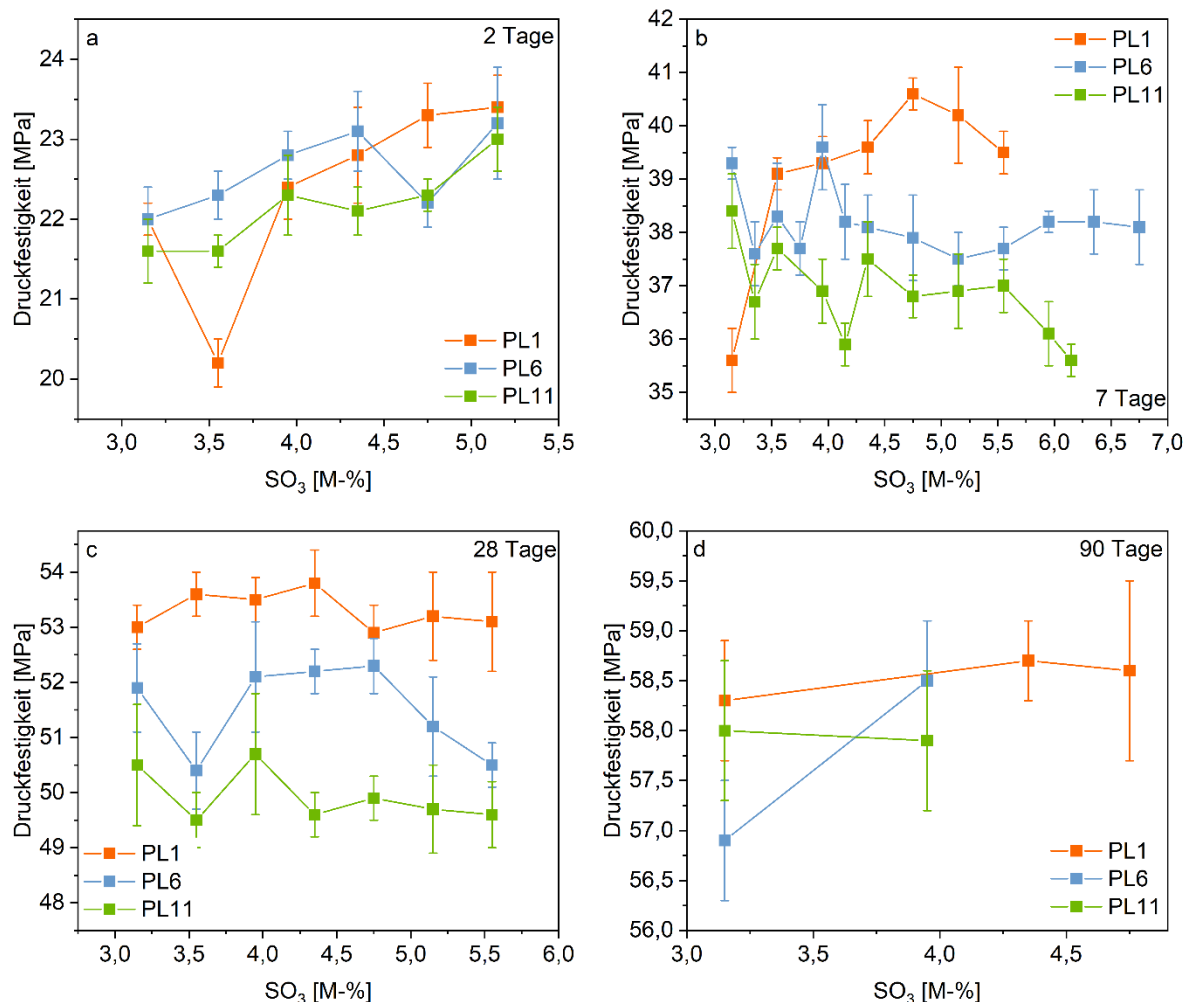


Abb. 20 Entwicklung der Druckfestigkeit in Abhängigkeit vom SO_3 -Gehalt für die Zementmischungen mit den calcinierten Tonen aus dem Drehrohrföfen nach 2 Tagen (**a**), 7 Tagen (**b**), 28 Tagen (**c**) und 90 Tagen (**d**). Dabei ist der gesamte SO_3 -Gehalt aus Zement und SO_3 -Zugabe dargestellt.

Probe PL11 zeigt wiederum ein anderes Verhalten. Nach 2 Tagen (**Abb. 20a**) sind die Festigkeiten bei niedrigem bis mittlerem SO_3 -Gehalt (bis 4,0 M-%) mit 21,6-21,8 MPa eher konstant und niedriger als bei PL6, steigen jedoch bei höheren SO_3 -Gehalten (>4,5 M-%) deutlich an und erreichen bei 5,2 M-% SO_3 einen Wert von 23,2 MPa, vergleichbar mit dem Maximum von PL1. Nach 7 Tagen (**Abb. 20b**) weist PL11 jedoch die niedrigsten Festigkeiten aller Proben auf (ca. 35-38 MPa) und zeigt keine klare Abhängigkeit vom SO_3 -Gehalt. Auch nach 28 Tagen (**Abb. 20c**) ist die Streuung der Werte zwischen 49 und 51 MPa niedrig, ohne einen eindeutigen Trend. Nach 90 Tagen (**Abb. 20d**) erreicht PL11 mittlere Festigkeiten von ca. 58 MPa, vergleichbar mit PL1, wobei über den untersuchten Bereich von 3,2 bis 4,0 M-% SO_3 keine Abhängigkeit erkennbar ist. Die insgesamt niedrigeren Frühfestigkeiten (insbesondere nach 7 Tagen) und die Variabilität deuten auf eine weniger vorhersagbare Interaktion mit Sulfat hin, obwohl der hohe 28-Tage-Aktivitätsindex (Kapitel 9.1) mit den 28- und 90-Tage-Festigkeiten übereinstimmt und eine gute Langzeitentwicklung bestätigt.

Zusammenfassend lässt sich für PL1 ein optimaler SO_3 -Gehalt zur Maximierung der Frühfestigkeit bei etwa 4,5-5,0 M-% festlegen, während für die Langzeitfestigkeit der Bereich weniger kritisch ist. Für PL6 erscheint aufgrund der hohen Langzeitfestigkeit ein SO_3 -Gehalt von 3-4 M-% ausreichend, obwohl die Frühfestigkeitsentwicklung komplexer ist und höhere SO_3 -Gehalte von Vorteil sein könnten. Bei PL11 zeigt der SO_3 -Gehalt über die meisten Zeitpunkte und Bereiche keinen klaren, optimierenden Einfluss, mit Ausnahme der positiven Wirkung hoher Gehalte (>4,5 M-%) auf die 2-Tages-Festigkeit; für die Langzeitfestigkeit scheint auch hier ein Bereich von 3-4 M-% SO_3 geeignet.

9.3.3 Einfluss der chemischen Zusammensetzung und der Hydratationsmechanismen

Die Unterschiede in der Sulfatträgeroptimierung könnten durch den variierenden Aluminiumoxidgehalt (Al_2O_3) beeinflusst werden: PL1 (18,9%), PL6 (24,9%) und PL11 (18,7%). Ein höherer Al_2O_3 -Gehalt, wie bei PL6, führt tendenziell zu einem höheren Sulfatbedarf für die Ettringitbildung in den frühen Hydratationsphasen. Dies könnte die größere Streuung der Festigkeit von PL6 nach 7 Tagen erklären und auf eine empfindlichere Reaktion auf den verfügbaren Sulfatgehalt hindeuten. Der Aluminiumoxidgehalt des calcinierten Tons ist somit ein Schlüsselfaktor, der den frühen Sulfatbedarf und die daraus resultierende frühe Festigkeitsentwicklung beeinflusst.

Die frühe Festigkeit wird primär durch die Hydratation schnell reagierender Phasen wie C_3A und die anfänglichen Stadien der C_3S -Hydratation bestimmt. Der Festigkeitsanstieg von 7 auf 28 Tage ist hauptsächlich auf die fortschreitende Hydratation der Silicatphasen (C_3S und C_2S , Dicalcium Silikat) zurückzuführen. Der weitere Festigkeitsanstieg von 28 auf 90 Tage wird der anhaltenden Silikathydratation und der puzzolanischen Reaktion der calcinierten Tone zugeschrieben. Die zeitabhängige Festigkeitsentwicklung spiegelt somit die verschiedenen Stadien der Zementhydratation und den verzögerten Beitrag der puzzolanischen Reaktion wider.

Sulfat spielt eine entscheidende Rolle bei der Steuerung der frühen Hydratation von Aluminatphasen und verhindert schnelle, unkontrollierte Reaktionen. Calcinierte Tone, insbesondere solche mit höherem Aluminiumoxidgehalt, können den Sulfatverbrauch in den frühen Stadien für die Ettringitbildung erhöhen. Die puzzolanische Reaktion, bei der calcinierte Tone mit CH reagieren, um zusätzliches C-S-H und C-A-S-H zu bilden, trägt signifikant zur Langzeitfestigkeit bei. Die geringe Abhängigkeit der Festigkeit vom SO_3 -Gehalt in späteren Stadien (28

und 90 Tage) könnte darauf hindeuten, dass nach der anfänglichen Steuerung der Aluminhydratation die Langzeitfestigkeit primär durch die Silikathydratation und die puzzolanische Reaktion bestimmt wird, die weniger empfindlich auf die anfänglichen Sulfatkonzentrationen reagieren. Während Sulfat für die frühe Hydratationskontrolle unerlässlich ist, wird die langfristige Festigkeitsentwicklung in Zementen mit calcinierten Tonen zunehmend von der puzzolanischen Aktivität des Tons bestimmt was auch durch die Ergebnisse des R^3 -Tests gestützt wird, bei dem PL6 die höchsten Werte zeigte.

9.4 Zusammenfassung und Bewertung der technischen Eignung der Metatone (AP 7.2 und 7.3)

Die in Kapitel 9 präsentierten Ergebnisse zur Druckfestigkeit von Zementmischungen mit den untersuchten Metatonen ermöglichen eine umfassende Bewertung ihrer technischen Eignung als SCM. Diese Bewertung fokussiert sich auf Kriterien wie Reproduzierbarkeit, Verarbeitbarkeit, Aktivitätsindizes, Beitrag zur Festigkeitsentwicklung und erwartete Dauerhaftigkeit, auch im impliziten Vergleich zu etablierten Puzzolanen. Dabei

Hinsichtlich der Reproduzierbarkeit deuteten bereits die Ergebnisse des R^3 -Tests (Kapitel 8.3) auf eine gewisse Variabilität hin, insbesondere bei der Probe PL1 aus dem Drehrohrofen und einigen in der Wirbelschicht calcinierten Proben, was teilweise auf eine ungleichmäßige Dehydroxylierung zurückgeführt wurde. Die im Kapitel 9 dargestellten Aktivitätsindizes und Wasseranspruchswerte, visualisiert mit Fehlerbalken bzw. Boxplots, zeigen ebenfalls Varianzen, die auf die Komplexität der Materialeigenschaften und des Calciniervorganges hindeuten. Eine homogene Produktqualität ist für die technische Anwendung entscheidend und bedarf insbesondere bei der Wirbelschichttechnologie weiterer Prozessoptimierung.

Die Verarbeitbarkeit der Metatone wurde anhand der Partikelgrößenverteilung, des Wasseranspruchs und der daraus ableitbaren Mörtelverarbeitbarkeit bewertet. Die Partikelgrößenverteilung nach der Vermahlung der calcinierten Tone (Kapitel 5.3) beeinflusste, wie in Kapitel 9.2.2 diskutiert, den Wasseranspruch. Es zeigte sich, dass insbesondere die in der Wirbelschicht unvollständig dehydroxylierten Tone einen signifikant höheren Wasseranspruch aufwiesen. Auch unter den im Drehrohrofen calcinierten Proben gab es Unterschiede, wobei PL6 den höchsten Wasseranspruch zeigte, was dessen niedrigeren Aktivitätsindex bei konstantem Wasser-Bindemittel-Verhältnis von 0,5 erklären könnte. Ein höherer Wasseranspruch kann die Verarbeitbarkeit bei gegebenem Wassergehalt reduzieren oder, bei Anpassung des Wassergehalts zur Erzielung gleicher Konsistenz, die Festigkeit negativ beeinflussen. Die in Abschnitt 9.3 durchgeführte Sulfatträgeroptimierung zielte auch darauf ab, ein unerwünschtes frühes Ansteifen zu verhindern und somit eine gute Verarbeitbarkeit zu gewährleisten.

Die Aktivitätsindizes der Mörtel, detailliert in Abschnitt 9.1.2, belegen das hohe puzzolanische Potenzial der im Drehrohrofen adäquat calcinierten Tone. Proben wie PL1 erreichten nach 28 Tagen relative Druckfestigkeiten von etwa 95% im Vergleich zu reinem Portlandzement, gefolgt von PL11 (ca. 92%) und PL6 (ca. 88%). Diese Werte übertreffen deutlich die Leistung eines inerten Quarzmehlfüllers (ca. 75%) und signalisieren eine mit guten herkömmlichen Puzzolanen vergleichbare Leistungsfähigkeit, selbst bei Tonen mit moderatem Kaolinitgehalt. Die in

der Wirbelschicht calcinierten Varianten der Probe PL6 zeigten demgegenüber geringere Festigkeiten (WS8 erreichte ca. 78%), was primär auf die unvollständige Dehydroxylierung zurückgeführt wurde, aber auch das Optimierungspotenzial dieses Verfahrens andeutet.

Der Beitrag zur Festigkeitsentwicklung ist eng mit dem Phasenbestand der Metatone und der Hydratationsprodukte im erhärteten Zementstein verknüpft. Die vollständige Dehydroxylierung während der Calcinierung, insbesondere die Umwandlung von Kaolinit zu reaktivem Metakaolin und die Modifikation anderer Tonminerale (Kapitel 5.4 und 6.4), ist Voraussetzung für eine ausgeprägte puzzolanische Reaktion. Wie in Abschnitt 9.3.3 erläutert, tragen die Metatone durch diese puzzolanische Reaktion, bei der Calciumhydroxid verbraucht und zusätzliche Calciumsilikathydratphasen (C-S-H) und Calciumaluminatsilikathydratphasen (C-A-S-H) gebildet werden, signifikant zur Nacherhärtung und somit zur Langzeitfestigkeit bei. Der Aluminiumoxidgehalt der Metatone spielt zudem eine Rolle für den Sulfatbedarf und die frühe Ettringitbildung. Die zeitliche Entwicklung der Druckfestigkeiten (2, 7, 28 und 90 Tage) spiegelt die Überlagerung der primären Zementhydratation und des verzögerten, aber wesentlichen Beitrags der puzzolanischen Aktivität der Metatone wider.

Hinsichtlich der erwarteten Dauerhaftigkeit lässt der durch die puzzolanische Reaktion der Metatone verfeinerte Phasenbestand der erhärteten Zementsteine positive Rückschlüsse zu. Die Bildung zusätzlicher C-S-H-Phasen führt zu einer Verdichtung des Gefüges und einer Reduktion der Porosität (Kapitel 7). Dies verbessert die Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Eindringen schädlicher Medien wie Chloride oder Sulfate und kann die Carbonatisierungsgeschwindigkeit herabsetzen, was insgesamt zu einer längeren Lebensdauer von Betonbauteilen führen kann. Die in Abschnitt 9.3 untersuchte Optimierung des Sulfatgehalts ist ebenfalls ein wichtiger Aspekt, um Dauerhaftigkeitsprobleme durch beispielsweise Sulfattreiben zu vermeiden.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse aus Kapitel 9, dass sachgerecht calcinierte Tone, insbesondere die im Drehrohrofen aufbereiteten, eine hohe technische Eignung als Puzzolane aufweisen. Sie erreichen Aktivitätsindizes, die sie als wertvolle SCMs zur Herstellung klinker-reduzierter, leistungsfähiger und potenziell dauerhafter Zemente qualifizieren, deren Eigenschaften sich mit denen konventioneller Puzzolane messen lassen können. Die Verarbeitbarkeit ist durch den Wasseranspruch beeinflusst, welcher wiederum vom Calcinierungsgrad abhängt. Eine sorgfältige Prozessführung bei der Calcinierung ist daher unerlässlich, um reproduzierbare und hochwertige Metatone zu erzeugen.

10 Wirtschaftliche und ökologische Bewertung der Calciniermethoden (AP 6.1 und 6.2)

Die Wirtschaftlichkeit eines Calcinierverfahrens wird maßgeblich durch Faktoren wie Prozesszeit, Durchsatz, Energieverbrauch sowie Investitions- und Betriebskosten bestimmt. Hinsichtlich des Zeitaufwandes und des Durchsatzes zeigte sich, dass im Drehrohrofen 5 kg Material über einen Zeitraum von 2 Stunden calciniert wurden, was die für dieses Verfahren typischen längeren Verweilzeiten des Materials widerspiegelt. Die Wirbelschichttechnologie hingegen ermöglicht deutlich kürzere Verweilzeiten, die typischerweise im Minutenbereich liegen; in den vorliegenden Versuchen wurden 1,5 kg Material in nur 30 Minuten calciniert. Dies bedingt potenziell höhere Durchsatzraten bei gleicher Anlagengröße im Vergleich zum Drehrohrofen. Bei der Betrachtung der Kosten ist der Drehrohrofen als etablierte Technologie anzusehen. Die Investitionskosten für Wirbelschichtanlagen können höher ausfallen. Zudem können zusätzliche Kosten für die Vorbehandlung des Tons, wie präzises Mahlen und Sieben, zur Erzielung einer für die Fluidisierung geeigneten Partikelgrößenverteilung anfallen. Demgegenüber steht jedoch das Potenzial für niedrigere Energiekosten pro Produktionseinheit aufgrund der kürzeren Verweilzeiten und des höheren Durchsatzes in der Wirbelschicht. Die Gesamtwirtschaftlichkeit der Wirbelschicht hängt somit von der Produktionskapazität, den Energiekosten und den spezifischen Anforderungen an die Produktqualität ab.

Die ökologischen Auswirkungen der Calcinierverfahren werden primär durch den Energieeinsatz und die damit verbundenen CO₂-Emissionen bewertet. Generell ist festzuhalten, dass die Calciniierung von Tonen mit Temperaturen um circa 800°C einen deutlich geringeren Energieaufwand erfordert als die Klinkerproduktion, die bei etwa 1500°C stattfindet, was zu einer verbesserten Energieeffizienz im gesamten Zementherstellungsprozess beiträgt. Im Drehrohrofen wurde in dieser Studie eine Calciniertemperatur von 800°C verwendet. Die Wirbelschichttechnologie bietet durch einen intensiven Kontakt zwischen den Feststoffpartikeln und dem heißen Gas eine effizientere Wärmeübertragung, was potenziell zu einem geringeren Brennstoffverbrauch pro Produktionseinheit führen kann. Sie zeichnet sich zudem durch eine höhere Flexibilität in der Brennstoffwahl aus und kann neben flüssigen und gasförmigen Brennstoffen auch feste Brennstoffe wie Kohle oder Biomasse nutzen. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit der elektrischen Beheizung, wie sie auch im experimentellen Aufbau dieser Studie mittels Induktion realisiert wurde. Diese Option kann, insbesondere bei Einsatz erneuerbarer Energiequellen, die Umweltbelastung weiter reduzieren. Auch die Rückgewinnung von Wärme aus der Kühlphase kann die Gesamteffizienz der Wirbelschicht verbessern. Der Hauptbeitrag zur Reduktion von CO₂-Emissionen liegt im Einsatz der calcinierten Tone als SCMs, wodurch der Klinkeranteil im Zement gesenkt wird. Bei der Wirbelschichttechnologie könnten durch die Nutzung CO₂-ärmerer Energiequellen wie Biomasse oder elektrischem Strom aus erneuerbaren Energien zusätzlich die direkten CO₂-Emissionen im Calciniervorgang selbst gesenkt werden.

Obwohl die Wirbelschichttechnologie theoretische Vorteile in Bezug auf Wärmeübertragung und Prozesszeit bietet, zeigten die Ergebnisse dieser Studie, dass die im Drehrohrofen bei 800°C calcinierten Tone eine vollständigere Dehydroxylierung und folglich eine höhere puzzolanische Reaktivität sowie eine bessere Leistung im Zementmörtel, gemessen am Aktivitätsindex und der Druckfestigkeit, erreichten als die in der Wirbelschicht mit kürzerer Verweilzeit

von 30 Minuten behandelten Tone. Die Wirbelschichtcalciniierung erwies sich als komplexer hinsichtlich der Prozessparameter wie Temperatur, Luftstrom und Korngröße sowie der Probenanforderungen. Eine unvollständige Dehydroxylierung in der Wirbelschicht führte nicht nur zu geringerer Reaktivität, sondern auch zu einem signifikant höheren Wasseranspruch der calcinierten Tone. Dies unterstreicht die Notwendigkeit einer sorgfältigen Optimierung der Prozessbedingungen in der Wirbelschicht, um deren Potenziale voll auszuschöpfen. Trotz der kürzeren Behandlungszeit in der Wirbelschicht wurden fast vergleichbare Dehydroxyierungsgrade wie im Drehrohrofen erzielt, was das Potenzial für eine schnelle Aktivierung andeutet, sofern die Parameter optimal eingestellt sind.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Drehrohrofenverfahren in der vorliegenden Studie unter den gewählten Bedingungen zu calcinierten Tonen mit höherer und konsistenterer Reaktivität führte. Dies ist auf die längere Verweilzeit und die damit wahrscheinlich vollständigere und homogenere Dehydroxylierung zurückzuführen. Die Wirbelschichttechnologie hingegen bietet signifikante Vorteile hinsichtlich kürzerer Prozesszeiten, potenziell höherem Durchsatz und Flexibilität im Energieeinsatz, was zu wirtschaftlichen und ökologischen Vorteilen führen kann. Sie erfordert jedoch eine präzisere Steuerung der Prozessparameter und eine sorgfältige Anpassung an die spezifischen Eigenschaften des eingesetzten Tons, um eine optimale Dehydroxylierung und Reaktivität zu gewährleisten. Höhere Investitionskosten und ein eventuell größerer Aufwand für die Materialvorbereitung müssen gegen die potenziellen Einsparungen bei Energie und Betriebszeit abgewogen werden. Für die industrielle Anwendung bedeutet dies, dass die Wahl des Calcinierverfahrens von der spezifischen Tonmineralogie, den gewünschten Produkteigenschaften, den verfügbaren Energieträgern und den wirtschaftlichen Rahmenbedingungen abhängt. Während der Drehrohrofen eine robuste und etablierte Methode darstellt, besitzt die Wirbelschicht das Potenzial, eine effizientere und ökologisch vorteilhaftere Alternative zu sein, sofern die prozesstechnischen Herausforderungen gemeistert und die Verfahrensparameter für den jeweiligen Rohstoff optimiert werden.

11 Nutzen und Verwertbarkeit der Ergebnisse (AP 7.5, Keraton)

Die vorliegende Studie liefert wertvolle Erkenntnisse hinsichtlich des Nutzens und der Verwertbarkeit von calcinierten Tonen als SCMs in der Zementproduktion. Angesichts des globalen Bestrebens, den CO₂-Fußabdruck der Zementindustrie zu reduzieren, bieten die Ergebnisse dieser Untersuchung praktische Implikationen für die Auswahl geeigneter Calciniertechnologien und die Optimierung von Prozessparametern.

Ein wesentlicher Nutzen der Studie liegt in der direkten Vergleichbarkeit der Leistung von Tonen, die mittels zweier unterschiedlicher Calciniertechnologien – Drehrohrofen und Wirbelschicht – aktiviert wurden. Die Feststellung, dass die Calciniertechnik im Drehrohrofen bei 800 °C für die untersuchten Tone eine höhere puzzolanische Reaktivität (gemessen am Aktivitätsindex) hervorbrachte als die Wirbelschicht, ist für Zementhersteller und Materialwissenschaftler von Bedeutung. Diese Erkenntnis kann als Grundlage für die Auswahl der Calciniertechnologie dienen, insbesondere bei der Verarbeitung von Tonen mit ähnlicher mineralogischer Zusammensetzung (geringer Kaolinitgehalt, hoher Anteil an Illit und Smektiten).

Die Ergebnisse verdeutlichen zudem die Sensitivität der puzzolanischen Reaktivität gegenüber den Calciniertechnologieparametern. Der signifikante Festigkeitsverlust bei der Probe PL6 WS6, die in der Wirbelschicht calciniert wurde, unterstreicht die Notwendigkeit einer sorgfältigen Optimierung der Temperatur und Verweilzeit in Abhängigkeit von der spezifischen Mineralogie des verwendeten Tons. Diese Erkenntnis ist besonders relevant für die Weiterentwicklung und Implementierung der Wirbelschichttechnologie zur Toncalciniertechnik im industriellen Maßstab. Obwohl die Wirbelschicht potenziell Energieeinsparungen und eine homogene Erwärmung ermöglicht, erfordert ihre Anwendung auf verschiedene Tonarten eine detaillierte Untersuchung und Anpassung der Prozessparameter, um eine optimale Reaktivität zu gewährleisten.

Die Studie trägt somit dazu bei, das Verständnis für die komplexen Zusammenhänge zwischen der Calciniertechnologie, den Prozessparametern und der resultierenden Reaktivität von Tonen zu verbessern. Dieses Wissen ist entscheidend für die Entwicklung nachhaltigerer Zementprodukte mit reduziertem Klinkeranteil und geringeren CO₂-Emissionen. Die Ergebnisse können direkt in der Zementindustrie angewendet werden, um die Effizienz der Toncalciniertechnik zu steigern und die Qualität von zementären Materialien zu optimieren.

Darüber hinaus liefert die Untersuchung Anhaltspunkte für zukünftige Forschungsarbeiten. Die Notwendigkeit weiterer Optimierungen der Wirbelschichtcalciniertechnologieparameter für Tone mit unterschiedlicher Mineralogie wird deutlich. Es wäre beispielsweise von Interesse, den Einfluss verschiedener Temperaturprofile und Verweilzeiten in der Wirbelschicht auf die Reaktivität von Tonen wie PL6 detaillierter zu untersuchen. Auch die Erforschung von Vorbehandlungsmethoden der Tone oder der Einsatz von Additiven zur Verbesserung der Reaktivität von in der Wirbelschicht calcinierten Tonen könnte vielversprechende Ansätze für zukünftige Studien darstellen.

Insgesamt unterstreichen die Ergebnisse dieser Studie den Nutzen von calcinierten Tonen als wertvolle SCMs und liefern praktische Leitlinien für deren effektive Aktivierung und Anwendung in der Zementindustrie, mit dem Ziel einer nachhaltigeren und umweltfreundlicheren Bauwirtschaft.

12 Während des Projekts bekannt gewordene Fortschritte bei anderen Stellen

Parallel zur Durchführung dieses Projekts wurden signifikante Fortschritte in der Erforschung calcinierter Tone als SCMs durch andere Forschungsgruppen erzielt. Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über ausgewählte, während der Projektlaufzeit veröffentlichte Studien, deren Ergebnisse für die Thematik dieses Projekts von Relevanz sind. Die Zusammenfassungen beleuchten aktuelle Entwicklungen bei der Charakterisierung, Aktivierung und Anwendung verschiedener Tonminerale sowie den Einfluss der Calcinationsparameter auf die puzzolanische Reaktivität.

Cayme, J.-M.C., et al., Influence of mineral composition and firing temperature on the micro- and mesoporosity of replicate archaeological ceramics. Clays and Clay Minerals, 2024. 72(e13): p. 1-14. [81]

Diese Studie untersuchte die Mikro- und Mesoporosität von Keramik-Briketts, die archäologische Funde nachahmen. Sie wurden aus illitischen und kaolinitischen Tonen mit Sand- oder Kalktempern bei 600 °C und 800 °C gebrannt. Bei 600 °C hing die Porosität (spezifische Oberfläche, Porenvolumen) hauptsächlich vom Tongehalt ab, wobei illitischer Ton deutlich poröser war als kaolinitischer. Das Brennen von kalkgetemperten Briketts bei 800 °C führte zu komplexen Veränderungen: Die Porosität nahm bei illitischem Ton durch Reaktionen mit dem aus dem Kalk entstehenden Branntkalk ab, während sie bei kaolinitischem Ton durch porösen, nicht reagierten Branntkalk zunahm. Illitische Briketts wiesen ein signifikantes Mikroporenvolumen auf (~5 mm³/g). Die Arbeit unterstreicht den Einfluss von Tontyp, Temper und Brenntemperatur auf die Porosität, was für das Verständnis der Konservierung organischer Rückstände relevant ist.

da Silva, M.R.C., et al., Effects of kaolinite and montmorillonite calcined clays on the sulfate balance, early hydration, and artificial pore solution of limestone calcined clay cements (LC³). Materials and Structures, 2024. 57(187). [82]

Diese Arbeit untersuchte den Einfluss von calciniertem Kaolinit (CK) und calciniertem Montmorillonit (CM) auf den Sulfathaushalt und die frühe Hydratation in LC³-Zementen. Es zeigte sich, dass die Feinheit der calcinierten Tone nur geringen Einfluss auf die Sulfatabbaukinetik und die Druckfestigkeit hat. Entscheidender ist der chemische Effekt, insbesondere die höhere Löslichkeit von Al-Ionen aus CK im Vergleich zu CM, welche die Ettringitbildung beschleunigt und somit den Sulfatbedarf erhöht. Die Adsorption von Ca²⁺- oder Sulfat-Ionen an Tonoberflächen scheint für den Sulfathaushalt weniger relevant zu sein als Interaktionen mit C-S-H. Die Verwendung alternativer Tone wie CM anstelle von Metakaolin könnte daher das Problem des schnellen Sulfatabbaus in LC³-Mischungen mildern.

Dathe, F. and F. Dehn, Alkali Activation of Common Clay Deposits: Evaluation of the Suitability by an IR Spectroscopic Method. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2024. 18(1). [83]

Diese Forschung stellt eine neuartige Methode mittels ATR-IR-Spektroskopie vor, um die Eignung von gewöhnlichen Tonen für die Alkali-Aktivierung und Geopolymerbildung zu bewerten. Die Methode korreliert die integrierte Fläche der OH-Streckschwingungsbande (3800–3500 cm^{-1}) im Rohton direkt mit der Menge an reaktiven Komponenten nach der Calcination, definiert als „Ton-Aktivierungsindex“. Dieser Index ermöglicht eine Abschätzung der benötigten Aktivatormenge (Alkali und Wasserglas) für die Geopolymersynthese und vermeidet aufwändige Versuchsreihen. Die Druckfestigkeit der resultierenden Geopolymer-Mörtel zeigte eine starke Korrelation mit dem ermittelten Ton-Aktivierungsindex.

Hazarika, A., L. Huang, and A. Babaahmadi, Characterisation, activation, and reactivity of heterogeneous natural clays. Materials and Structures, 2024. 57(68). [84]

Die Studie untersuchte die Charakterisierung, Aktivierung (thermisch, mechanochemisch und kombiniert) und Reaktivität heterogener natürlicher Tone als potenzielle SCMs. Es wurde festgestellt, dass traditionelle Aktivierungsmethoden allein oft nicht ausreichen, um heterogene Tonminerale vollständig zu dehydroxylieren oder ihre Reaktivität signifikant zu steigern. Eine Kombination aus thermischer Vorbehandlung und 20-minütiger mechanochemischer Aktivierung führte jedoch zu einer signifikanten Modifikation wichtiger Parameter, darunter eine 158%ige Erhöhung der spezifischen Oberfläche und eine bis zu 127%ige Verbesserung der Reaktivität im Vergleich zur alleinigen mechanochemischen Aktivierung. Trotz dieser Verbesserungen beeinflussen Verunreinigungen wie Eisenoxide und Calcit weiterhin die Reaktivität kaolinitischer Tone. Kombinierte Behandlungen haben Potenzial, die Pozzolanität gering reaktiver heterogener Tone zu erhöhen.

Luzu, B., et al., High performance illitic clay-based geopolymer: Influence of thermal/mechanical activation on strength development. Applied Clay Science, 2024. 258: p. 107445. [85]

Diese Arbeit zeigt die Machbarkeit der Herstellung von Hochleistungs-Geopolymeren (Druckfestigkeit bis 126 MPa nach 28 Tagen) unter ausschließlicher Verwendung von illitischem Ton als Präkursor. Ein Schlüsselfaktor ist die kombinierte Aktivierungsstrategie aus thermischer Behandlung (850 °C) und anschließendem Hochenergie-Mahlen in einer Planetenmühle. Eine längere Mahldauer erhöhte den amorphen Anteil und die initiale Festigkeitsentwicklung. Weitere Festigkeitssteigerungen bei längerer Mahldauer oder höherem Kugel-zu-Pulver-Verhältnis wurden eher auf Partikelaggregation und den Verstärkungseffekt teilreagierter Partikel zurückgeführt als auf erhöhte Amorphisierung. Die Reduzierung des Flüssig-zu-Fest-Verhältnisses von 1,0 auf 0,5 steigerte die Festigkeit erheblich (um 82 % nach 28d), verschlechterte jedoch die Verarbeitbarkeit.

Martirena-Hernández, F., et al., Impact of calcination technology on properties of calcined clays. RILEM Technical Letters, 2024. 8: p. 190-197. [86]

Diese Studie vergleicht die Auswirkungen der Flash-Calcination gegenüber der statischen Soak-Calcination (simuliert im Laborofen) auf die Eigenschaften eines kaolinitischen Tons. Flash-Calcination erforderte höhere Temperaturen (900 °C) für die vollständige Dehydroxylierung im Vergleich zur Soak-Calcination (750 °C für 1 Stunde). Beide Methoden führten zu Partikelagglomeration und reduzierter spezifischer Oberfläche, wobei die Soak-Calcination zu stärkerer Agglomeration und gröberen Partikeln führte. Trotz dieser physikalischen Unter-

schiede stellte die Studie nur minimale Auswirkungen des Calcinationsregimes auf die puzzolanische Reaktivität fest (bewertet durch Hydratationswärme, Calciumhydroxidverbrauch, Phasenbestand in Zementpasten und Mörteldruckfestigkeit), vorausgesetzt, der Ton war vollständig dehydroxyliert.

Panzer, M., et al., An approach to estimate the strength contribution of calcined clays in blended cements. Construction and Building Materials, 2024. 447: p. 137800. [87]

Diese Forschung untersucht den Beitrag zur Druckfestigkeit verschiedener calcinierter Tone (kaolinitisch, illitisch, smektitisch, gemischt) als SCMs in unterschiedlichen Portlandzementen. Ein zentrales Ergebnis ist, dass 2:1-Tone (Illit, Smektit) signifikant zur Festigkeit beitragen, insbesondere Illit in frühen Altern (2 Tage) und Smektit in späten Altern (28 Tage). Während 1:1 (kaolinitische) Tone die höchste Festigkeit nach 28 Tagen zeigten, war ihr Beitrag zur 2-Tage-Festigkeit oft geringer als der von illitischen Tönen, möglicherweise aufgrund der Hemmung der Alit-Hydratation. Der Festigkeitsbeitrag hängt stark vom verwendeten Zementtyp ab, besonders nach 28 Tagen, wobei kalksteinhaltige Zemente eine verstärkte Synergie zeigten. Ein mathematisches Modell, das die Tonmineralogie und Mahlfineinheit mit dem Aktivitätsindex des Mörtels korreliert, wurde erfolgreich entwickelt und ermöglicht eine Festigkeitsprognose. Der R^3 -Test korreliert gut mit der 28-Tage-Festigkeit über alle Tontypen hinweg, erfordert jedoch zur Vorhersage der 2-Tage-Festigkeit eine Differenzierung nach Tontyp.

Rodrigues, G.G.O., et al., Reactivity of flash-calcined illitic clays. Construction and Building Materials, 2024. 411: p. 134578. [88]

Diese Publikation untersucht die Reaktivität von illitischen Tönen, die mittels Flash-Calcination aktiviert wurden, und zeigt deren Potential als SCMs. Trotz möglicherweise unvollständiger Dehydroxylierung führte die Flash-Calcination zu strukturellen und morphologischen Veränderungen, die die Reaktivität im Vergleich zur traditionellen Muffelofen-Calcination signifikant verbesserten. Die puzzolanische Aktivität wurde durch Leistungsindizes über 90 % nach 28 Tagen, erheblichen Kalkverbrauch (554–741 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$) im Chappelle-Test und durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen bestätigt. Die Studie ergab, dass feinere Rohtonpartikel ($D_{90} \sim 35 \mu\text{m}$), die bei höheren Vorheiztemperaturen (970°C) calciniert wurden, die beste Reaktivität aufwiesen. Die spezifischen Eigenschaften legen nahe, dass Flash-Calcination eine geeignete Methode zur Aktivierung weniger reaktiver illitischer Tone ist.

Scherb, S., et al., Reaction kinetics of calcined smectite in a clinker-free model and a synthetic cement system in comparison with selected calcined phyllosilicates. Cement and Concrete Research, 2025. 189: p. 107766. [89]

Diese Studie untersucht die Reaktionskinetik von calciniertem Smektit (Metasmektit) im Vergleich zu Metakaolin und Metailit in Modellzementensystemen. Metasmektit zeigt während der frühen Hydratation eine Reaktivität, die mit Metailit vergleichbar, aber deutlich geringer als die von Metakaolin ist. Metasmektit beschleunigt die Aluminat-Reaktion und behindert die Alit-Reaktion geringfügig, jedoch weniger stark als Metakaolin. Außerdem verbraucht Metasmektit Portlandit (CH) und trägt zur C-S-H-Bildung bei. Darüber hinaus beeinflusst Metasmektit den Sulfathaushalt, was darauf hindeutet, dass Sulfatadsorption nicht nur an C-S-H-, sondern auch an MS-Oberflächen stattfindet, ähnlich wie bei Metailit, aber anders als bei

inertem Metamuscovit. Die Reaktivität von Metasmektit hält, anders als bei Metakaolin und Metacillit, signifikant über 48 Stunden hinaus an.

Zunino, F. and K. Scrivener, Reactivity of kaolinitic clays calcined in the 650 °C–1050 °C temperature range: Towards a robust assessment of overcalcination. Cement and Concrete Composites, 2024. 146: p. 105380. [90]

Dieses Paper untersucht den Effekt der Calcinationstemperatur (650–1050 °C) auf die Reaktivität kaolinitischer Tone, mit Fokus auf die Identifizierung von Übercalcinierung. Die Studie bestätigt, dass die Reaktivität signifikant abnimmt, wenn die Calcinationstemperaturen das Optimum (ca. 800 °C) überschreiten. Dieses Phänomen ist mit der Bildung von Al-Si-Spinell (Beginn ca. 925–1050 °C) und damit verbundenen Änderungen der physikalischen Eigenschaften wie reduzierter spezifischer Oberfläche und veränderter Porenstruktur innerhalb der Partikel verbunden. DSC wird als die robusteste und zuverlässigste Methode zur Erkennung von Übercalcinierung identifiziert, indem der deutliche exotherme Peak der Spinellbildung beobachtet wird. Dies bietet Vorteile gegenüber XRD, FTIR oder Partikelgrößenanalyse für Zwecke der Qualitätskontrolle. Die Starttemperatur der Spinellbildung variiert je nach Toneigenschaften (z. B. Partikelgröße, Fehlordnung), was eine materialspezifische Bewertung erfordert. Die Reaktivität korrelierte nicht ausschließlich mit Al(V)-Zentren, da auch übercalcinierte Proben noch eine gewisse Reaktivität zeigten.

Zhao, P., et al., Comparison of thermal and mechanochemical activation for enhancing pozzolanic reactivity of illite-rich shale. Cement and Concrete Composites, 2025. 160: p. 106034. [91]

Diese Arbeit vergleicht thermische und mechanochemische Aktivierung zur Verbesserung der pozzolanischen Reaktivität eines illitreichen Schiefers als SCM. Es wurde die Beziehung zwischen chemischer Reaktivität und der Leistung in Mischzementmörteln untersucht. Analysiert wurden Phasenumwandlungen, Partikelgrößenverteilung (PSD), Morphologie, Reaktivität sowie Mörtel­eigenschaften. Mechanochemisch aktivierter Schiefer zeigte höhere Reaktivität als kalzinierter Schiefer, eine granulare Oberflächenmorphologie und eine bimodale PSD durch Agglomeration feiner amorphisierter Partikel. Die Verarbeitbarkeit wurde weniger beeinträchtigt, vermutlich durch re-adsorbierte Feuchtigkeit. Mörtelmischungen mit mechanochemisch aktiviertem Schiefer erreichten vergleichbare Druckfestigkeiten wie die Kontrolle. Die Aktivierung mittels einer industriell skalierbaren Attritormühle wird als wichtiger Fortschritt hervorgehoben.

Werling, N., et al., Rehydroxylation of calcined swellable clay minerals at ambient conditions. Applied Clay Science, 2024. 247: p. 107113. [92]

Diese Studie untersucht die Rehydratation und Rehydroxylierung (RHX) von calcinierten (700 °C) dioktaedrischen Smektiten (Montmorilloniten) unter Umgebungsbedingungen (75 % relative Feuchte) bei verschiedenen Temperaturen (22, 40, 60 °C). Es wird gezeigt, dass diese quellfähigen Tonminerale eine signifikante Rehydroxylierung erfahren, deren Ausmaß von Zeit, Temperatur und der Art der Zwischenschichtkationen abhängt. Ca²⁺- und Mg²⁺-ausgetauschte Smektite zeigten eine erheblich höhere RHX (bis zu 37,3 % für eine Ca/Mg-Probe nach 7 Tagen bei 60 °C) als Na⁺-ausgetauschte Proben (max. 13,8 %), was auf höhere Hydrationsenergien zurückgeführt wird, die das Wiederöffnen der Zwischenschicht erleichtern.

Die RHX-Kinetik wurde mit verschiedenen Modellen analysiert, wobei Aktivierungsenergien mittels eines isokonversionellen Ansatzes typischerweise im Bereich von 32–90 kJ/mol für Ca^{2+} -Proben lagen. Die Studie betont, dass RHX ein relevanter Prozess für calcinierte quellfähige Tone ist, der potenziell ihre Reaktivität als SCM oder Geopolymer-Präkursoren beeinflussen kann.

13 Geplante Veröffentlichungen (AP 7.4 und 7.6)

Die im Rahmen des Projekts erarbeiteten Forschungsergebnisse wurden auf verschiedenen nationalen und internationalen wissenschaftlichen Veranstaltungen sowie in einer Fachzeitschrift einem breiteren Publikum zugänglich gemacht. Dabei haben die verschiedenen Projektpartner eng miteinander zusammengearbeitet und die Ergebnisse gemeinsam mit mehreren Co-Autoren der BAM, Keraton, Spenner Zement, Universität Leipzig und der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg präsentiert beziehungsweise veröffentlicht.

Zunächst erfolgte eine Präsentation der Projektarbeit auf der Konferenz GeoSaxonia 2024. Diese Fachtagung fand vom 23. bis 26. September 2024 in Dresden statt und bot eine Plattform zur Vorstellung erster Ergebnisse. Kurz darauf wurden weitere Resultate im Rahmen des 63. Forschungskolloquiums des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton (DAfStb) präsentiert. Gastgeber dieser Veranstaltung war die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin, wo das Kolloquium am 16. und 17. Oktober 2024 stattfand. Für das internationale Publikum wurde zudem ein Beitrag für die RILEM Spring Convention 2025 und die daran anschließende Conference on durability of building materials and systems in the transportation infrastructure vorbereitet. Diese Konferenz wurde vom 22. bis 28. März 2025 in Mendrisio in der Schweiz abgehalten. Darüber hinaus fand eine Veröffentlichung der Forschungsinhalte in der Fachzeitschrift BETON statt. Ein Beitrag, der im Wesentlichen die beim DAfStb-Kolloquium präsentierten Arbeiten zusammenfasst, erschien in der Ausgabe 4/2025.

Die im Rahmen des CalReak-Projekts gewonnenen umfangreichen Erkenntnisse zur Charakterisierung verschiedener Tone, zum Einfluss der Calcinierungsverfahren (Drehrohrofen und Wirbelschicht) auf deren Struktur und Reaktivität sowie zur Performance der Metatone als Supplementäre Zementäre Materialien (SCMs) sollen außerdem der breiten wissenschaftlichen Gemeinschaft zugänglich gemacht werden. Dafür ist geplant, die zentralen Ergebnisse des Projekts in Form einer wissenschaftlichen Publikation in einem international anerkannten, peer-reviewten Fachjournal zu veröffentlichen.

Ein besonderer Schwerpunkt und ein Alleinstellungsmerkmal dieser Publikation werden die detaillierten Untersuchungen der Ausgangstone vor der Calcinierung sein. Während viele Studien sich primär auf die Eigenschaften der calcinierten Produkte konzentrieren, wurden in diesem Projekt umfassende mineralogische und chemische Analysen der Rohtone mittels verschiedener Methoden (u.a. XRD, Rietveld, NMR, FTIR, RFA, TG) durchgeführt. Diese tiefgehende Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, die in Veröffentlichungen zu calcinierten Tonen selten in diesem Umfang zu finden ist, ermöglicht ein fundamentaleres Verständnis der Zusammenhänge zwischen der ursprünglichen Tonmineralogie, den strukturellen Veränderungen während der Calcinierung und der resultierenden puzzolanischen Aktivität. Der Fokus der Publikation wird daher auch auf dem Vergleich der Calcinierungsmethoden und deren Auswirkung auf die puzzolanische Aktivität von Tonen mit unterschiedlicher, detailliert charakterisierter Mineralogie, insbesondere mit geringem Kaolinitgehalt, liegen.

14 Wichtige Positionen des zahlenmäßigen Nachweises

Die finanzielle Abwicklung des Projekts „CalReak“ erfolgte im Rahmen der bewilligten Mittel. Eine detaillierte Aufschlüsselung der verausgabten Mittel ist dem separaten zahlenmäßigen Nachweis zu entnehmen. Im Folgenden werden die für die erfolgreiche Durchführung des Vorhabens unerlässlichen Kostenpositionen erläutert.

Die Personalkosten stellten sowohl bei der KERATON Kies- und Tongruben GmbH als auch bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) einen wesentlichen Posten dar und waren für die Erreichung der Projektziele unabdingbar. Bei KERATON umfassten die Personalkosten die Projektkoordination, die Auswahl, Beschaffung und Aufbereitung der verschiedenen Tonproben, die Überwachung und Durchführung von Calcinierversuchen sowie die maßgebliche wirtschaftliche und technische Bewertung der entwickelten Prozesse und Produkte. Ohne diesen engagierten Personaleinsatz wäre die praxisnahe Entwicklung und Bewertung nicht möglich gewesen. Bei der BAM waren die Personalkosten für die umfangreichen wissenschaftlich-technischen Arbeiten notwendig. Dies beinhaltete die detaillierte chemische und mineralogische Analyse der Roh- und Metatone (u.a. mittels XRD, Rietveld, RFA, FTIR, TG, NMR in Kooperation), die Durchführung der Calcinierversuche im Drehrohrofen, die Charakterisierung der Phasenumwandlungen sowie die umfassende Prüfung der Leistungsfähigkeit der Metatone in Zementssystemen (Reaktivitätstests, Mörtelprüfungen). Diese tiefgehenden Untersuchungen bildeten die wissenschaftliche Grundlage für die Bewertung der Calciniervorgänge und der Metatoneigenschaften.

Für die detaillierte Charakterisierung der Tone und ihrer Fraktionen waren spezifische Anschaffungen notwendig. Hierzu zählen unter anderem Atterberg-Zylinder, die für die Korngrößentrennung der Tone nach dem Atterberg-Verfahren unerlässlich waren. Diese Methode ermöglichte nicht nur die analytische Bestimmung der Korngrößenverteilung, sondern auch die präparative Gewinnung definierter Fraktionen (z.B. $<2 \mu\text{m}$), welche für weiterführende Untersuchungen wie die XRD-Messungen an Texturpräparaten benötigt wurden. Ebenfalls von Bedeutung war die Anschaffung spezieller Probenröhrchen, genauer gesagt Glasobjektträger, für die Herstellung von Texturpräparaten. Diese Präparate sind so konzipiert, dass sie eine Vorzugsorientierung der plättchenförmigen Tonminerale erreichen. Diese Orientierung verstärkt die Intensität der basalen Reflexe (00l-Reflexe) in der Röntgendiffraktometrie, was für die Identifizierung und Unterscheidung verschiedener Tonmineralgruppen, insbesondere bei Behandlungen wie Ethylenglykol-Sättigung oder Erhitzungstests, essenziell ist.

Für bestimmte Prozessschritte, für die bei den Projektpartnern keine entsprechenden Anlagen oder Kapazitäten vorhanden waren, mussten Aufträge an externe Dienstleister vergeben werden. Die Mahlung der Tonproben vor und nach der Calcinierung wurde durch die UVR-FIA GmbH durchgeführt. Diese Auftragsarbeit war unverzichtbar, um definierte und vergleichbare Partikelgrößenverteilungen für die Calcinierversuche und die anschließenden Reaktivitäts- und Mörtelprüfungen sicherzustellen. Die Mahlbarkeit der Tone und die Agglomerationsneigung während der Calcinierung machten eine kontrollierte Vermahlung zu einem kritischen Faktor für die Qualität und Vergleichbarkeit der Metatone.

Die Calcinierung der Tone in der Wirbelschicht wurde in Zusammenarbeit mit der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg durchgeführt. Dies stellte eine Anpassung gegenüber dem

ursprünglichen Projektantrag dar. Die Zusammenarbeit mit der Universität Magdeburg erwies sich als vorteilhaft, da die Wirbelschichtanlage die Verarbeitung kleinerer Materialchargen (1,5 kg pro Versuchsdurchgang) ermöglichte. Dies erlaubte eine flexiblere und genauere Untersuchung der Einflüsse verschiedener Prozessparameter wie Luftstrom, Temperatur und Korngröße der Probe, insbesondere bei den initialen Optimierungsversuchen mit der Probe PL6 (Experimente WS6, WS7, WS8). Diese detaillierte Parameterstudie im kleineren Maßstab war für das Verständnis der komplexen Vorgänge in der Wirbelschicht und die Identifizierung kritischer Faktoren für die Dehydroxylierung der Tone von großem Wert.

Diese genannten Positionen waren für die Erreichung der Projektziele und die Gewinnung der detaillierten wissenschaftlichen Erkenntnisse unerlässlich und trugen maßgeblich zur Qualität und Aussagekraft der Projektergebnisse bei.

15 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Projektarbeiten

Die Durchführung des Verbundprojekts „CalReak“ war in der hier dargestellten Form und mit der erreichten Untersuchungstiefe nur durch die Bereitstellung von Bundesmitteln im Rahmen der Fördermaßnahme „KMU-innovativ: Ressourceneffizienz und Klimaschutz“ möglich.

Aus Sicht der KERATON Kies- und Tongruben GmbH lag der Fokus des Projekts „CalReak“ auf der Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung reaktiver Metatone, insbesondere aus Ziegeltönen mit geringem Kaolinitgehalt, durch Calcinierung in einer Wirbelschicht-Anlage und dem direkten Vergleich mit dem etablierten Drehrohrofenverfahren. Diese spezifische Zielsetzung, die systematische Untersuchung der Wirbelschichttechnologie für diese Art von Rohstoffen und der detaillierte Vergleich der Calcinierungsverfahren, ging mit erheblichen wissenschaftlich-technischen Risiken einher. Die optimalen Prozessparameter für die Wirbelschicht-Calcinierung (wie Korngrößenverteilung, Temperatur, Durchsatz, Verweilzeit) waren für die ausgewählten, oft komplex zusammengesetzten Ziegeltone im Vorfeld nicht bekannt und mussten experimentell ermittelt werden. Wie die Ergebnisse zeigen, erwies sich die Wirbelschichtcalcinierung als deutlich komplexer bezüglich der Prozessparameter und Probenanforderungen. Es wurde festgestellt, dass eine unvollständige Dehydroxylierung in der Wirbelschicht unter den gewählten Bedingungen zu geringerer Reaktivität und einem höheren Wasseranspruch führte. Die Untersuchung dieser Zusammenhänge und die notwendigen Optimierungsversuche (z.B. Experimente WS6-WS8 mit Probe PL6) stellen einen erheblichen Forschungs- und Entwicklungsaufwand dar. Für ein mittelständisches Unternehmen wie KERATON wären die Kosten für die Durchführung dieser umfangreichen Versuchsreihen, einschließlich der externen Beauftragung der Wirbelschicht-Calcinierung und spezieller Aufbereitungen, sowie die wissenschaftliche Analyse zur Bewertung der Ergebnisse ohne externe Förderung nicht tragbar gewesen. Das wirtschaftliche Risiko, in eine noch nicht vollständig etablierte Technologie für die spezifischen Rohstoffe zu investieren, deren Marktakzeptanz und tatsächliche Herstellungskosten erst im Projektverlauf genauer eingeschätzt werden konnten, rechtfertigte die öffentliche Förderung.

Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) agiert als Bundesoberbehörde und Ressortforschungseinrichtung im Geschäftsbereich des Bundesministeriums für Wirtschaft und Klimaschutz. Ihre Aufgaben im Bereich der Materialforschung und Werkstofftechnik dienen dem öffentlichen Interesse und sind dem nicht-wirtschaftlichen Bereich zuzuordnen. Die tiefgehende wissenschaftliche Begleitung durch die BAM war für das Projekt „CalReak“ unerlässlich. Dies umfasste die detaillierte chemisch-mineralogische Charakterisierung der Ausgangstone (u.a. mittels XRD, Rietveld-Analyse, RFA, FTIR, TG) und der calcinierten Produkte aus beiden Verfahren, die Untersuchung der Phasenumwandlungen während der Calcinierung sowie die umfassende Prüfung der Leistungsfähigkeit der Metatone (z.B. Reaktivität mittels R3-Test, Druckfestigkeit und Wasseranspruch in Zementmischungen). Diese grundlegenden Untersuchungen, wie beispielsweise die Feststellung, dass die im Drehrohrofen calcinierten Tone unter den gewählten Bedingungen eine vollständigere Dehydroxylierung und höhere Reaktivität zeigten als die initial in der Wirbelschicht hergestellten, sind essenziell für das Verständnis der komplexen Zusammenhänge und die Optimierung der Prozesse. Für die Durchführung dieser umfangreichen Forschungsarbeiten ist die BAM auf eine vollständige Förderung (100%) der projektbedingten Kosten angewiesen, da eine Finanzierung dieser spezifischen Forschungsarbeiten aus Haushaltsmitteln der BAM nicht vorgesehen ist.

Die im Projekt „CalReak“ geleisteten Arbeiten, von der Auswahl und detaillierten Analyse der Tone über die vergleichende Untersuchung der Calcinierverfahren bis hin zur Bewertung der Endprodukte, waren somit sowohl notwendig, um die wissenschaftlich-technischen Fragestellungen zu beantworten und die Potenziale und Grenzen der Technologien aufzuzeigen, als auch angemessen im Hinblick auf den Erkenntnisgewinn und das Ziel, einen Beitrag zur Entwicklung ressourceneffizienter und klimaschonender Baustoffe zu leisten.

16 Literatur

1. Henning, K.H. and J. Kasbohm. *Mineralbestand und Genese feinkörniger quartärer und präquartärer Sedimente in Nordostdeutschland unter besonderer Berücksichtigung des Friedländer Tonen*. in *Berichte der DTTG e.V.* 1998. Greifswald: Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald.
2. Dietel, J., et al., *The importance of specific surface area in the geopolymerization of heated illitic clay*. *Applied Clay Science*, 2017. **139**: p. 99-107.
3. FIM, Friedland Industrial Minerals GmbH. *Friemin, Produkte*. 2025 2025/03/18 [cited 2025 2025/03/18]; Available from: <https://www.friemin.de/>.
4. Höding, T., *Geowissenschaftliche Beiträge zu Brandenburg*. Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge, 1997. **2**: p. 65-72.
5. Höding, T., et al., *Rohstoffbericht Brandenburg 2007*, in *Brandenburgische Geowissenschaftliche Beiträge*. 2007, Landesamt für Bergbau, Geologie und Rohstoffe Brandenburg: Cottbus-Kleinmachnow. p. 5-110.
6. KERATON, Kies- und Tongruben GmbH. *Keraton, Lagerstätte*. 2025 2025/03/18 [cited 2025 2025/03/18]; Available from: <http://www.keraton.de/seite/407202/lagerst%C3%A4tten.html>.
7. Lobst, R., *Rohstoffgeologie in Sachsen*. 2010, Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie: Dresden.
8. Elsner, H., *Kaolin in Deutschland*. 2017, Hannover: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe.
9. Tonwerk, Leipzig. *Analysen - Tonwerk Leipzig*. 2025 [cited 2025 2025/03/18]; Available from: <https://www.tonwerk-leipzig.de/analysen>.
10. Ehling, B.-C., et al., *Mitteilungen zu Geologie und Bergwesen von Sachsen-Anhalt*. 2005, Landesamt für Geologie und Bergwesen Sachsen-Anhalt: Halle (Saale).
11. Moore, D.M. and R.C. Reynolds, Jr., *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. 2nd edn ed. 1997, New York: Oxford University Press. 378.
12. Środoń, J., *Chapter 12.2 Identification and Quantitative Analysis of Clay Minerals*, in *Developments in Clay Science*, F. Bergaya, B.K.G. Theng, and G. Lagaly, Editors. 2006, Elsevier. p. 765-787.
13. Mackenzie, R.C. *Geosciences in thermal analysis development*. in *Thermal Analysis in the Geosciences*. 1991. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
14. Earnest, C.M. *Thermal analysis of selected illite and smectite clay minerals. Part II. Smectite clay minerals*. in *Thermal Analysis in the Geosciences*. 1991. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

15. He, C., E. Makovicky, and B. Øsbæck, *Thermal treatment and pozzolanic activity of Na-and Ca-montmorillonite*. Applied Clay Science, 1996. **1**(5): p. 351-368.
16. Guggenheim, S. and A.F. Koster van Groos, *Baseline Studies of the Clay Minerals Society Source Clays: Thermal Analysis*. Clays and Clay Minerals, 2001. **49**(5): p. 433-443.
17. Earnest, C.M. *Thermal analysis of selected illite and smectite clay minerals. Part I. Illite clay specimens*. in *Thermal Analysis in the Geosciences*. 1991. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
18. Meyers, K.S. and R.F. Speyer, *Chapter 6 - Thermal Analysis of Clays*, in *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, M.E. Brown and P.K. Gallagher, Editors. 2003, Elsevier Science B.V. p. 261-306.
19. He, C., E. Makovicky, and B. Øsbæck, *Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin*. Applied Clay Science, 1994. **9**(3): p. 165-187.
20. He, C., E. Makovicky, and B. Øsbæck, *Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite*. Applied Clay Science, 1995. **9**(5): p. 337-354.
21. Balan, E., G. Calas, and D.L. Bish, *Kaolin-Group Minerals: From Hydrogen-Bonded Layers to Environmental Recorders*. Elements, 2014. **10**(3): p. 183-188.
22. He, C., B. Øsbæck, and E. Makovicky, *Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: Activation, reactivity assessments and technological effects*. Cement and Concrete Research, 1995. **25**(8): p. 1691-1702.
23. Ingraham, T.R. and P. Marier, *Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1963. **41**(4): p. 170-173.
24. He, C., E. Makovicky, and B. Øsbæck, *Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer micarsmectite*. Applied Clay Science, 2000. **17**: p. 141-161.
25. Madejová, J., W.P. Gates, and S. Petit, *Chapter 5 - IR Spectra of Clay Minerals*, in *Developments in Clay Science*, W.P. Gates, et al., Editors. 2017, Elsevier. p. 107-149.
26. Madejová, J., *FTIR techniques in clay mineral studies*. Vibrational Spectroscopy, 2003. **31**(1): p. 1-10.
27. Johnston, C.T., et al., *Low-temperature FTIR study of kaolin-group minerals*. Clays and Clay Minerals, 2008. **56**(4): p. 470-485.
28. Farmer, V.C. *The Infrared spectra of minerals*. 1974.
29. Vaculíková, L. and E. Plevová. *Identification of clay minerals and micas in sedimentary rocks*. 2005.
30. Hlavay, J., et al., *Characterization of the Particle Size and the Crystallinity of Certain Minerals by IR Spectrophotometry and other Instrumental Methods—II. Investigations on Quartz and Feldspar*. Clays and Clay Minerals, 1978. **26**: p. 139-143.

31. Toffolo, M.B., et al., *FTIR-Based Crystallinity Assessment of Aragonite–Calcite Mixtures in Archaeological Lime Binders Altered by Diagenesis*. *Minerals*, 2019. **9**(2): p. 121.
32. Russell, J.D. and A.R. Fraser, *Infrared methods*, in *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, M.J. Wilson, Editor. 1994, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 11-67.
33. Petit, S., et al., *Hydrothermal Synthesis (250°C) of Copper-Substituted Kaolinites*. *Clays and Clay Minerals*, 1995. **43**: p. 482-494.
34. Bishop, J.L., C.M. Pieters, and J.O. Edwards, *Infrared Spectroscopic Analyses on the Nature of Water in Montmorillonite*. *Clays and Clay Minerals*, 1994. **42**(6): p. 702-716.
35. Rietveld, H.M., *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. *Journal of Applied Crystallography*, 1969. **2**(2): p. 65-71.
36. Bish, D.L. and J.E. Post, *Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method*. *American Mineralogist*, 1993. **78**(9-10): p. 932-940.
37. Hillier, S., *Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation*. *Clay Minerals*, 2000. **35**(1): p. 291-302.
38. Kleeberg, R., T. Monecke, and S. Hillier, *Preferred orientation of mineral grains in sample mounts for quantitative XRD measurements: How random are powder samples?* *Clays and Clay Minerals*, 2008. **56**(4): p. 404-415.
39. Kirkpatrick, R.J., *MAS NMR spectroscopy of minerals and glasses*. Vol. 18. 1988. 341-403.
40. MacKenzie, K.J.D. and M.E. Smith, *Multinuclear Solid-State Nuclear Magnetic Resonance of Inorganic Materials*. 2002, Oxford: Pergamon Materials Series.
41. Alba, M.D., et al., *Hydrothermal reactivity of Lu-saturated smectites: Part I. A long-range order study*. *American Mineralogist*, 2001. **86**: p. 115-123.
42. Sanz, J., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals*. *Clay Minerals*, 2006. **41**: p. 795-804.
43. Andrew, E.R., A. Bradbury, and R.G. Eades, *Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation*. *Nature*, 1959. **183**: p. 1802-1803.
44. Lowe, I.J., *Free induction decays of rotating solids*. *Physical Review Letters*, 1959. **2**: p. 285-287.
45. Engelhardt, G. and D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. 1987, Chichester: John Wiley & Sons.

46. Mägi, M., et al., *Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates*. The Journal of Physical Chemistry, 1984. **88**: p. 1518-1522.
47. Müller, D., et al., *Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution ²⁷Al NMR*. Chemical Physics Letters, 1981. **79**: p. 59-62.
48. Lippmaa, E., A. Samoson, and M. Mägi, *High-resolution ²⁷Al NMR of aluminosilicates*. Journal of the American Chemical Society, 1986. **108**: p. 1730-1735.
49. MacKenzie, K.J.D., et al., *Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al solid-state nuclear magnetic resonance: I, metakaolinite*. Journal of the American Ceramic Society, 1985. **68**: p. 293-297.
50. Rocha, J. and J. Klinowski, *²⁹Si and ²⁷Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite*. Physics and Chemistry of Minerals, 1990. **17**: p. 179-186.
51. Carroll, D.L., et al., *Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2005. **28**(1): p. 31-43.
52. Kobera, L., et al., *Biaxial Q-shearing of ²⁷Al 3QMAS NMR spectra: Insight into the structural disorder of framework aluminosilicates*. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2011. **39**: p. 84-94.
53. Duxson, P., et al., *Geopolymer technology: the current state of the art*. Journal of Materials Science, 2007. **42**: p. 2917-2933.
54. Massiot, D., et al., *Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra*. Magnetic Resonance in Chemistry, 2002. **40**(1): p. 70-76.
55. Kirkpatrick, R.J., et al., *High resolution solid-state sodium-23, aluminum-27, and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic reconnaissance of alkali and plagioclase feldspars*. American Mineralogist, 1985. **70**: p. 106-123.
56. Sanz, J., et al., *Aluminum-27 and silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation*. Journal of the American Ceramic Society, 1988. **71**: p. C418-C421.
57. Kinsey, R.A., et al., *High resolution aluminum-27 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay minerals*. American Mineralogist, 1985. **70**: p. 537-548.
58. Schaller, T., et al., *Fluorine in silicate glasses: A multinuclear nuclear magnetic resonance study*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999. **56**.
59. Gates, W.P., J.W. Stucki, and R.J. Kirkpatrick, *Structural properties of reduced Upton montmorillonite*. Physics and Chemistry of Minerals, 2000. **27**: p. 556-564.

60. Sanz, J., et al., *Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation*, in *Am. Ceram. Soc.* 1988.
61. Goodman, B.A. and J.W. Stucki, *The use of nuclear magnetic resonance (NMR) for the determination of tetrahedral aluminium in montmorillonite*. *Clay Minerals*, 1984. **19**: p. 663-667.
62. Fitzgerald, J.J., et al., *Synthesis, chemical analysis, and solid-state NMR studies of aluminum silicate hydrates*. *Journal of the American Chemical Society*, 1989. **111**: p. 7567-7572.
63. Sanz, J. and J.M. Serratos, *²⁹Si and ²⁷Al high-resolution MAS-NMR spectra of phyllosilicates*. *Journal of the American Chemical Society*, 1984. **106**: p. 4790-4793.
64. Lippmaa, E., et al., *Structural studies of silicates by solid-state high-resolution ²⁹Si NMR*. *Journal of the American Chemical Society*, 1980. **102**: p. 4889-4893.
65. Herzfeld, J. and A.E. Berger, *Sideband intensities in NMR spectra of samples spinning at the magic angle*. *The Journal of Chemical Physics*, 1980. **73**: p. 6021-6030.
66. Msinjili, N.S., et al., *Comparison of calcined illitic clays (brick clays) and low-grade kaolinitic clays as supplementary cementitious materials*. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 2019. **52**(5).
67. Fernandez, R., F. Martirena, and K.L. Scrivener, *The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite*. *Cement and Concrete Research*, 2011. **41**(1): p. 113-122.
68. Scrivener, K., et al., *Impacting factors and properties of limestone calcined clay cements (LC3)*. *Green Materials*, 2019. **7**(1): p. 3-14.
69. Zhao, Z., et al., *Use of uncontaminated marine sediments in mortar and concrete by partial substitution of cement*. *Cement and Concrete Composites*, 2018. **93**: p. 155-162.
70. Avet, F., et al., *Development of a new rapid, relevant and reliable (R3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays*. *Cement and Concrete Research*, 2016. **85**: p. 1-11.
71. Tironi, A., et al., *Assessment of pozzolanic activity of different calcined clays*. *Cement and Concrete Composites*, 2013. **37**: p. 319-327.
72. Danner, T., et al., *Phase changes during the early hydration of Portland cement with Ca-lignosulfonates*. *Cement and Concrete Research*, 2015. **69**: p. 50-60.
73. Antoni, M., et al., *Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone*. *Cement and Concrete Research*, 2012. **42**(12): p. 1579-1589.
74. Snellings, R., G. Mertens, and J. Elsen, *Supplementary Cementitious Materials*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2012. **74**(1): p. 211-278.

75. Msinjili, N.S., et al., *Calcined brick clays and mixed clays as supplementary cementitious materials: Effects on the performance of blended cement mortars*. Construction and Building Materials, 2021. **266**.
76. Emmerich, K., *Spontaneous Rehydroxylation of a Dehydroxylated Cis-Vacant Montmorillonite*. Clays and Clay Minerals, 2000. **48**(3): p. 405-408.
77. Scrivener, K.L., V.M. John, and E.M. Gartner, *Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry*. Cement and Concrete Research, 2018. **114**: p. 2-26.
78. Zunino, F., E. Boehm-Courjault, and K. Scrivener, *The impact of calcite impurities in clays containing kaolinite on their reactivity in cement after calcination*. Materials and Structures, 2020. **53**(2).
79. Scrivener, K., et al., *Advances in understanding cement hydration mechanisms*. Cement and Concrete Research, 2019. **124**: p. 105823.
80. International, A., *Standard Test Methods for Measuring the Reactivity of Supplementary Cementitious Materials by Isothermal Calorimetry and Bound Water Measurements*. 2020, ASTM International: West Conshohocken, PA.
81. Cayme, J.-M.C., et al., *Influence of mineral composition and firing temperature on the micro- and mesoporosity of replicate archaeological ceramics*. Clays and Clay Minerals, 2024. **72**(e13): p. 1-14.
82. da Silva, M.R.C., et al., *Effects of kaolinite and montmorillonite calcined clays on the sulfate balance, early hydration, and artificial pore solution of limestone calcined clay cements (LC³)*. Materials and Structures, 2024. **57**(187).
83. Dathe, F. and F. Dehn, *Alkali Activation of Common Clay Deposits: Evaluation of the Suitability by an IR Spectroscopic Method*. International Journal of Concrete Structures and Materials, 2024. **18**(1).
84. Hazarika, A., L. Huang, and A. Babaahmadi, *Characterisation, activation, and reactivity of heterogenous natural clays*. Materials and Structures, 2024. **57**(68).
85. Luzu, B., et al., *High performance illitic clay-based geopolymer: Influence of thermal/mechanical activation on strength development*. Applied Clay Science, 2024. **258**: p. 107445.
86. Martirena-Hernández, F., et al., *Impact of calcination technology on properties of calcined clays*. RILEM Technical Letters, 2024. **8**: p. 190-197.
87. Panzer, M., et al., *An approach to estimate the strength contribution of calcined clays in blended cements*. Construction and Building Materials, 2024. **447**: p. 137800.
88. Rodrigues, G.G.O., et al., *Reactivity of flash-calcined illitic clays*. Construction and Building Materials, 2024. **411**: p. 134578.

89. Scherb, S., et al., *Reaction kinetics of calcined smectite in a clinker-free model and a synthetic cement system in comparison with selected calcined phyllosilicates*. Cement and Concrete Research, 2025. **189**: p. 107766.
90. Zunino, F. and K. Scrivener, *Reactivity of kaolinitic clays calcined in the 650 °C–1050 °C temperature range: Towards a robust assessment of overcalcination*. Cement and Concrete Composites, 2024. **146**: p. 105380.
91. Zhao, P., et al., *Comparison of thermal and mechanochemical activation for enhancing pozzolanic reactivity of illite-rich shale*. Cement and Concrete Composites, 2025. **160**: p. 106034.
92. Werling, N., et al., *Rehydroxylation of calcined swellable clay minerals at ambient conditions*. Applied Clay Science, 2024. **247**: p. 107113.