

1 ZUSAMMENFASSUNG

Für die Kalksandsteinproduktion wird Brunnen- bzw. Oberflächenwasser und auch im Einzelfall Trinkwasser verwendet. In zunehmendem Maße wird aus ökologischen und ökonomischen Gründen anstelle von Frischwasser das stets mit Fremdionen befrachtete Härtekesselkondensat als Anmachwasser für die Mischungszusammensetzung eingesetzt. Der Weiterverwendung von Abwässern kommt in der Kalksandsteinindustrie wegen der sich ständig verschärfenden Umweltauflagen und damit einhergehender Kostensteigerungen ohnehin eine zunehmend wachsende Bedeutung zu. Durch eine vermehrte Schließung von Stoffkreisläufen und der damit einhergehenden Rückführung von Wärmeenergie können die Frisch- und Abwassermengen weiter reduziert und Produktionskosten gesenkt werden. Unbekannt war bislang, inwieweit sich bei der Kalksandstein-Technologie Wasserkreisläufe durch die Verwertung von Härtekesselkondensat als Anmachwasser ohne Einbußen der Qualitätseigenschaften der Steine schließen lassen. Die Verwendung von Kondensaten als Mischwasser wird zwar bereits praktiziert, die Anforderungen an die chemische Zusammensetzung von Anmachwässern waren jedoch bislang nicht genau bekannt. Normfestigkeiten der Steine konnten bei Verwendung von Kondensaten nicht durchgängig sicher geplant werden. In der Folge traten häufig Fragen hinsichtlich zulässiger Maximalkonzentrationen von Kondensatinhaltsstoffen auf. Eine abgesicherte Beurteilungsgrundlage war bislang nicht vorhanden. Das Ziel dieses Forschungsvorhabens war deshalb die Ermittlung der Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung von Härtekesselkondensaten aus der Kalksandsteinproduktion und deren Auswirkung auf das Löschverhalten handelsüblicher Branntkalkes sowie auf die Eigenschaftswerte daraus gefertigter Kalksandsteine.

Im ersten Schritt wurden in vier Kalksandsteinwerken zu unterschiedlichen Betriebszuständen Härtekesselkondensatproben entnommen und auf ihre Zusammensetzung untersucht. Die Auswirkung dieses realen Härtekesselkondensates auf den Löschprozess eines handelsüblichen Kalkes (CL 90 F Mittelbrannt) wurde bei verschiedenen Temperaturstufen getestet. Aus der Messung der Partikelgröße des gelöschten Kalkes ist eine Abhängigkeit der Kornsummenverteilung von der Fremdionenkonzentration und der Löschwassertemperatur sowie deren Wechselwirkung deutlich erkennbar.

Mit dem Ziel der isolierten Betrachtung der Wirkung der einzelnen Fremdionenarten und deren Konzentrationen wurden im zweiten Schritt synthetische Kondensate auf der Basis von destilliertem Wasser hergestellt. Dazu wurde dem Wasser entsprechend den in den realen Kondensaten gefundenen Fremdionenkonzentrationen jeweils definierte Mengen an Salzen zugesetzt. Den Schwerpunkt bildeten die Einzelparameter Chlorid, Sulfat, Phosphat, Ammonium, Natrium und Kalium. Die auf diese Weise erzeugten Teilkondensate dienen als Löschwasser für die Untersuchung des Reaktionsverhaltens und der Teilchengrößenverteilung der in diese Untersuchung einbezogenen handelsüblichen Kalkes. Um den sich aus der klassischen Kombinatorik ergebenden - äußerst großen - Untersuchungsumfang auf ein zeitlich durchführbares Maß zu reduzieren, wurden die Versuchsansätze mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung wesentlich reduziert.

Mit dem dritten Schritt wurde nun der Einfluss der Fremdionen im Anmachwasser auf die Eigenschaftswerte von Kalksandstein-Prüfkörpern systematisch untersucht. Durch Variation und Kombination der Salzkonzentrationen im Anmachwasser konnten Grenzwerte für Kationen und Anionen abgeleitet werden, so dass nunmehr für die betriebliche Produktionspraxis abschätzbar ist, ab welcher Konzentration eine relevante Veränderung der Steinqualität stattfindet. Die Ausarbeitung der Versuchsansätze erfolgte teilweise ebenfalls unter Anwendung von Methoden der statistischen Versuchsplanung.

Folgende wesentliche Ergebnisse können festgehalten werden: In fast allen Fällen werden bei hohen Fremdionenkonzentrationen Einbußen bei der Steindruckfestigkeit festgestellt. Bei sehr hohen Konzentrationen werden darüber hinaus zusätzlich relevante Volumendehnungen registriert, die sogar zu einer merklichen Reduzierung der Rohdichte führen können. Jedes zugegebene Salz lässt eine eigene Charakteristik erkennen. Die Untersuchungsergebnisse können für die Festlegung von Grenzwerten für Fremdionenkonzentrationen in Anmachwässern herangezogen werden.

Mit dem vierten Schritt wurde eine mehrfache Wiederverwendung von Härtekesselkondensaten als Anmachwasser untersucht. Dabei wurde das bei einer Kesselfahrt anfallende Kondensat jeweils für die nachfolgende Kalksand-Rohmischung als Anmachwasser verwendet. Diese Untersuchungen zur wiederholten Kreislaufführung haben ergeben, dass die Weiterverwendung befrachteter Härtekesselkondensate im Technikumsmaßstab nicht zu Druckfestigkeitseinbußen geführt hat. Ein sogenannter „Aufschaukeleffekt“ konnte nicht beobachtet werden.

Insgesamt lassen sich im Hinblick auf die betriebliche Produktionspraxis folgende Hauptergebnisse aus den Technikumsversuchen festhalten:

- Kalium- und Natriumsalze im Anmachwasser führen in der Regel zu einer starken Verzögerung des Löschvorgangs. Dieser Effekt ist bei Sulfaten besonders stark ausgeprägt.
- Geringe Salzkonzentrationen, bis maximal 0,5 g/l haben – abgesehen von einer Ausnahme (NaOH) - noch keine erkennbaren negativen Auswirkungen auf die Steindruckfestigkeit. Es werden sogar teilweise geringe Zuwächse von 3 bis maximal 13 % festgestellt. Die Ursache für diese Zuwächse ist nicht ermittelt worden.
- Bei höherer Dosierung von 1 bis 100 g/l werden in fast allen Fällen deutliche bis massive Einbußen bei der Steindruckfestigkeit festgestellt. Abweichend davon werden bei der Zugabe von Natrium- und Kaliumnitrat fast durchgehend Zuwächse bei der Steindruckfestigkeit von maximal sogar 14 % registriert.
- Die Kationen „verhalten sich unterschiedlich“. Bei den Natriumverbindungen sind die negativen Auswirkungen auf die Steindruckfestigkeit deutlicher ausgeprägt als bei den Kaliumsalzen. Die Druckfestigkeitseinbußen durch die Natriumsalze treten im Vergleich zu denen durch die Kaliumsalze hervorgerufenen Schädigungen sogar ebenfalls bereits bei geringeren Zudosierungen auf (siehe z.B. NaOH und Na_2HPO_4).
- Durchgängig negativ ist die Wirkung der zugegebenen Sulfate zu bewerten. Hier liegen bei der Maximaldosis von 100 g/l Natriumsulfat im Anmachwasser Einbußen bei der Steindruckfestigkeit von 32% und bei Zugabe von 100 g/l Kaliumsulfat sogar 51 % vor.
- Der Zusatz der Salze zum Anmachwasser hat in mehreren untersuchten Fällen zu einem weniger perfekt aufgebautem Gerüst der CSH-Phasen geführt. Als Einflussgrößen sind der Reaktionsmechanismus, die Reaktionsgeschwindigkeit, die Löslichkeit der Reaktionspartner und der pH-Wert des Anmachwassers zu berücksichtigen. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus (d. h. Bildungsmechanismus der Phasen) sind keine gravierenden Abweichungen festzustellen, denn in allen betrachteten Fällen wurden stets CSH-Phasen gebildet. Neue Phasen anstelle des CSH wurden nicht gefunden.

Kationen und Anionen sind in den Salzen stets gekoppelt und können daher in ihrer Wirkung auf die Steineigenschaftswerte nicht isoliert betrachtet werden. Sofern die nachfolgend aufgeführten Grenzwerte für die Salzkonzentrationen (K_{\max}) nicht überschritten werden, ist mit wesentlichen Qualitätseinbußen bei Kalksandsteinen nicht zu rechnen. Diese Vorschläge liegen auf der „sicheren Seite“.

• Natriumhydroxid	NaOH:	$K_{\max} = 50$ mg/l	Anmachwasser
• Natriumchlorid	NaCl:	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser
• Natriumsulfat	Na ₂ SO ₄	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser
• Natriumnitrat	NaNO ₃	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser
• Natriumhydrogenphosphat	Na ₂ HPO ₄	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser
• Kaliumhydroxid	KOH:	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser
• Kaliumchlorid	KCl:	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser
• Kaliumsulfat	K ₂ SO ₄	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser
• Kaliumnitrat	KNO ₃	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser
• Kaliumhydrogenphosphat	K ₂ HPO ₄	$K_{\max} = 100$ mg/l	Anmachwasser

Für Huminstoffe sind aufgrund des sehr komplexen Chemismus dieser Stoffgruppe keine gesonderten Grenzwerte angebar. In diesem Fall sind stets Einzeluntersuchungen erforderlich.

An dieser Stelle ist ausdrücklich darauf hinzuweisen, dass eine Erhöhung der Steindruckfestigkeit durch eine Zugabe von Salzen nicht zulässig ist. Die negative Wirkung auf andere qualitätskennzeichnende Steineigenschaftswerte und die Gefahr der Korrosion Dampf führender Leitungen und Behälter sowie die gesetzlichen Bestimmungen zum Betrieb von Kesselanlagen stehen dem eindeutig entgegen.

Die im Rahmen dieses Vorhabens angewandten Methoden der statistischen Versuchsplanung haben sich als nützliche Werkzeuge zur Reduzierung dieses sehr umfangreichen Untersuchungsprogrammes auf einen praktisch durchführbares Maß herausgestellt. Sowohl zum Löschverhalten der Kalke als auch zur Steindruckfestigkeit sind aussagekräftige Prognosen möglich.

Die Anwendung der im Rahmen dieser Untersuchungen ermittelten Grundlagenerkenntnisse auf die Produktionsbedingungen in Kalksandsteinwerken ist in jedem Einzelfall unter Berücksichtigung werksspezifischer Gegebenheiten durch eingehende Voruntersuchungen im Kalksandsteinwerk und im Labor zu überprüfen. Das Institut für Kalk- und Mörtelforschung (Köln) sowie das Prüf- und Forschungsinstitut der Kalksandstein-Dienstleistung GmbH (Hannover) leisten bei dieser Arbeit Unterstützung.

Da nicht sämtliche Fragestellungen beantwortet werden konnten sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Das Forschungsziel wurde erreicht.