

Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III

Chemical and crystallographic properties of calcium sulphate hemihydrate and anhydrite III

Propriétés chimiques et cristallographiques du semi-hydrate de sulfate de calcium et de l'anhydrite III

Von H.-J. Kuzel und M. Hauner, Erlangen

Zusammenfassung

Die α - und β -Formen von „Halbhydrat“ und Anhydrit III wurden bei verschiedenen H_2O -Partialdrücken röntgenographisch untersucht. Von „Halbhydrat“ sind zwei Hydratstufen existenzfähig. Bei $P_{H_2O}/P_0 = 0,35$ und $T = 22^\circ C$ steht ein Hydrat der „idealisierten“ Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot 3/6 H_2O$ im Gleichgewicht mit der Umgebung. Diese Phase ist durch eine monokline Überstrukturzelle der Raumgruppe I2 mit $a_0 = 12,0275 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,9312 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,6919 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, $\beta = 90,18 \pm 0,01^\circ$ charakterisiert. Bei Erhöhung des H_2O -Partialdrucks auf $P_{H_2O}/P_0 = 0,76$ wird unter geringfügiger Verformung der Struktur ein trigonales H_2O -reicherer Hydrat $CaSO_4 \cdot 4/6 H_2O$ mit $a_0 = 13,8615 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,7391 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ gebildet. Für Anhydrit III wurde bei $T = 90^\circ C$ eine hexagonale Zelle mit den Elementartranslationen $a_0 = 6,9719 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,3124 \pm 0,000(4) \text{ \AA}$ ermittelt. Zwischen den α - und β -Formen von Halbhydrat und Anhydrit III bestehen keine kristallstrukturellen Unterschiede. Die β -Formen stellen aktive Zustände der α -Formen dar. Die bei De- und Rehydratation ablaufenden topotaktischen Reaktionen $CaSO_4 \cdot 4/6 H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 3/6 H_2O \rightleftharpoons CaSO_4$ III konnten röntgenographisch verfolgt werden.

Summary

(Complete English translation in ZKG 2/1988, Edition B)

The α and β forms of "hemihydrate" and anhydrite III were subjected to X-ray examination at various H_2O partial pressures. Two hydrate stages of "hemihydrate" are capable of existence. For $P_{H_2O}/P_0 = 0,35$ and $T = 22^\circ C$ a hydrate having the "idealized" composition $CaSO_4 \cdot 3/6 H_2O$ is in equilibrium with the environment. This phase is characterized by a monoclinic overstructure cell of space group I2 characterized by $a_0 = 12,0275 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,9312 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,6919 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, $\beta = 90,18 \pm 0,01^\circ$. When the H_2O partial pressure is raised to $P_{H_2O}/P_0 = 0,76$ a trigonal H_2O -richer hydrate is formed, in conjunction with slight deformation of the structure, namely, $CaSO_4 \cdot 4/6 H_2O$ with $a_0 = 13,8615 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,7391 \pm 0,0006 \text{ \AA}$. For anhydrite III at $T = 90^\circ C$ a hexagonal cell with the elementary translations $a_0 = 6,9719 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,3124 \pm 0,000(4) \text{ \AA}$ was determined. There are no differences in terms of crystal structure between the α and β forms of hemihydrate and anhydrite III. The β forms represent active states of the α forms. The topotactic reactions $CaSO_4 \cdot 4/6 H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 3/6 H_2O \rightleftharpoons CaSO_4$ III which occur on dehydration and rehydration can be studied by X-ray examination.

Résumé

Les formes α et β du 'semi-hydrate' et de l'anhydrite III ont été étudiées aux rayons x à des pressions partielles de H_2O différentes. Deux degrés d'hydratation du 'semi-hydrate' sont viables. Pour $P_{H_2O}/P_0 = 0,35$ et $T = 22^\circ C$, un hydrate de la composition 'idéalisée' $CaSO_4 \cdot 3/6 H_2O$ est en équilibre avec l'environnement. Cette phase est caractérisée par une surstructure monoclinique du groupe spatial I2 avec $a_0 = 12,0275 \pm 0,0004 \text{ \AA}$, $b_0 = 6,9312 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,6919 \pm 0,0005 \text{ \AA}$, $\beta = 90,18 \pm 0,01^\circ$. En élevant la pression partielle de H_2O à $P_{H_2O}/P_0 = 0,76$ se forme un hydrate trigonal plus riche en H_2O : $CaSO_4 \cdot 4/6 H_2O$ avec $a_0 = 13,8615 \pm 0,0003 \text{ \AA}$, $c_0 = 12,7391 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ avec faible déformation de la structure. Pour l'anhydrite III a été calculée, pour $T = 90^\circ C$, une cellule hexagonale avec les translations de types d'élément $a = 6,9719 \pm 0,0002 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,3124 \pm 0,000(4) \text{ \AA}$. Entre les formes α et β de semi-hydrate et d'anhydrite III n'existe aucune différence cristallographique. Les formes β représentent des états actifs des formes α . Les réactions topotactiques $CaSO_4 \cdot 4/6 H_2O \rightleftharpoons CaSO_4 \cdot 3/6 H_2O \rightleftharpoons CaSO_4$ III qui se déroulent lors de la déshydratation et de réhydratation ont pu être suivies aux rayons x.

1. Einleitung

In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen und anwendungstechnischen Eigenschaften werden bei den metastabilen Verbindungen des Systems $CaSO_4$ - $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ Halbhydrat $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ und Anhydrit III zwei Formen unterschieden. Die Herstellung von α -Halbhydrat erfolgt bei hohen Wasserdampfpartialdrücken beispielsweise durch Dehydratation von Dihydrat unter hydrothermalen Bedingungen, durch Entwässerung in konzentrierter HNO_3 oder auch in gesättigten Salzlösungen. α - $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ bildet wie das natürliche Calciumsulfat-Halbhydrat Bassanit große idiomorphe hexagonale oder pseudohexagonale Kristalle (Bild 1). Bei trockener Entwässerung von Gips entsteht die sehr feinkristalline β -Form (Bild 2) mit einer spezifischen Oberfläche von 10 – $25 \text{ m}^2/\text{g}$ ^{1,2)}. Weitere Dehydratation der beiden Halbhydratformen bei niedrigen H_2O -Partialdrücken führt dann zu α - und β -Anhydrit III (AIII).

Die Frage, ob zwischen beiden Formen kristallstrukturelle Unterschiede bestehen oder ob sie sich nur durch ihre Oberflächen und vielleicht auch ihre Ordnungszustände unterscheiden^{3,4,5)}, ist noch nicht endgültig geklärt.

Untersuchungen von Gallitelli⁶⁾, Flörke⁷⁾, Abriel⁸⁾, Abriel et al.⁹⁾ und Lager et al.¹⁰⁾ haben gezeigt, daß die sehr ähnlichen Strukturen von Halbhydrat und AIII aus miteinander zu

Ketten verknüpften SO_4 -Tetraedern und CaO_8 -Polyedern aufgebaut sind. Diese Ketten sind so angeordnet, daß Kanäle von etwa 4 \AA Durchmesser um die 6-zähligen Schraubenachsen der hexagonalen AIII-Struktur entstehen. Bei der Hydratation von AIII zu Halbhydrat werden Punktlagen in den Kanälen durch H_2O besetzt, und die Struktur wird unter Symmetrierniedrigung geringfügig deformiert.

Die Informationen über Zusammensetzung und Symmetrie des Halbhydrats sind unvollständig und widersprüchlich. Gallitelli⁶⁾ und Gay¹¹⁾ beschrieben die Struktur von Halbhydrat monoklin in der Raumgruppe C2 bzw. I2. Flörke⁷⁾ vermutete dagegen, daß bei Raumtemperatur eine orthorhombische Phase vorliegt, die sich bei $45^\circ C$ reversibel in eine trigonale Modifikation umwandelt.

Einige Autoren wie Frik und Kuzel¹²⁾, Bushuev und Borisov¹³⁾, Abriel et al.⁹⁾ und Kuzel¹⁴⁾ sind der Überzeugung, daß der H_2O -Gehalt und damit die Symmetrie der Subhydrate $CaSO_4(H_2O)_x$ ($0 < x < 1$) in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck variiert. Diese Auffassung wurde auch vor längerer Zeit von Lehmann und Holland¹⁵⁾ geäußert. Als Einbaugrenzen bei hohen relativen Feuchten wurden Zusammensetzungen zwischen $CaSO_4 \cdot 0,62H_2O$ und $CaSO_4 \cdot 0,8H_2O$ genannt. Nach Lager et al.¹⁰⁾ und Kuzel¹⁴⁾ kristalli-

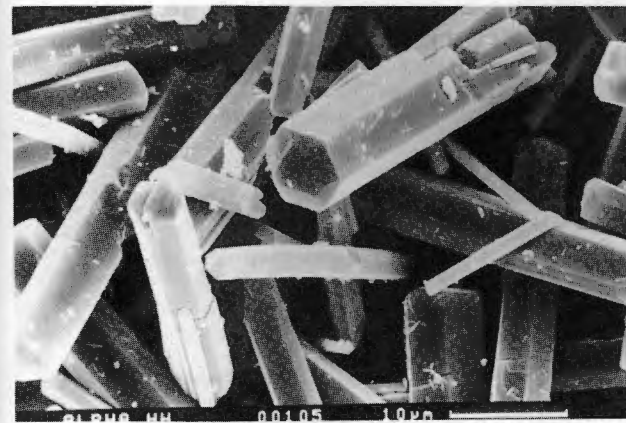


Bild 1: REM-Aufnahme von α -Halbhydrat
Scanning electron micrograph of α -hemihydrate

siert $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ monoklin in der Raumgruppe I2. In einem Strukturmodell von Abriel et al.⁹⁾ wird die Symmetrie der Raumgruppe weiter nach I1 reduziert. Die Struktur von $CaSO_4 \cdot 0,8H_2O$ berechnete Abriel⁹⁾ in der trigonalen Raumgruppe P3₁21. Bushuev und Borisov¹³⁾ fanden das umgekehrte Ergebnis mit trigonaler Symmetrie für $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ und I2 für $CaSO_4 \cdot 0,67H_2O$. Die hier gemessenen Abstände O_W-O_W von etwa 2 \AA lassen diese Strukturanalyse allerdings als nicht weiter beachtenswert erscheinen. Lager et al.¹⁰⁾ sind dagegen der Ansicht, daß mit $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ die Aufnahmefähigkeit der Strukturkanäle für H_2O erschöpft ist. Sie lehnen daher H_2O -Gehalte $> 0,5$ bei Subhydraten ab und meinen, diese werden durch Oberflächenadsorption oder Flüssigkeitseinschlüsse vorgetäuscht. Im folgenden Text werden die Subhydrate unabhängig von ihren H_2O -Gehalten stets als „Halbhydrat“ bezeichnet.

Zusammenfassungen der umfangreichen Gipsliteratur finden sich bei Ridge und Beretka¹⁶⁾ und Wirsching¹⁷⁾, eine Darstellung der zahlreichen noch ungelösten Probleme bei Schicht¹⁸⁾.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Aufklärung der Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Symmetrie bei Halbhydrat und AIII durch präzise Röntgen-Pulveruntersuchungen bei definierten H_2O -Partialdrücken.

2. Darstellung der Proben und experimentelle Methoden

α -Halbhydrat wurde durch Entwässerung von gefällttem Gips in 60% iger HNO_3 bei $36 \pm 3^\circ C$ synthetisiert. Nach Rehydratation bei $P_{H_2O}/P_0 = 0,35$, wobei P_0 für den Wasserdampfdruck bei Proben temperatur steht, hatten die Reaktionsprodukte stets die Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot 0,53 H_2O$. Das so gewonnene α -Halbhydrat bildete stets verdrillingte, von hexagonalem Prisma und Rhomboeder begrenzte Kristalle bis $0,1 \text{ mm}$ Länge (Bild 1). α -AIII wurde aus diesem Material durch 4tägige Dehydratation im Schlenkrohr bei $54 \pm 4^\circ C$ und $1 \cdot 10^{-4}$ bar erhalten.

Bei $P_{H_2O}/P_0 = 0,76$ und $22^\circ C$ nimmt, wie bereits ausführlich beschrieben¹⁴⁾, α -Halbhydrat so lange H_2O in die Struktur auf bis die Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot 0,62 H_2O$ erreicht ist. Die unter diesen Bedingungen dargestellten α -Formen enthielten stets weniger als $0,5\%$ AII und weniger als $0,3\%$ $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$.

β -Halbhydrate der Zusammensetzungen $CaSO_4 \cdot 0,56 H_2O$ und $CaSO_4 \cdot 0,69 H_2O$ wurden durch 20stündige Entwässerung von Gips im Vakuum bei $80^\circ C$ und nachfolgende Rehydratation über gesättigter $CaCl_2$ -Lösung bei $P_{H_2O}/P_0 = 0,35$ bzw. gesättigter $NaCl$ -Lösung bei $P_{H_2O}/P_0 = 0,76$ gewonnen. Die Darstellung von β -AIII erfolgte schließlich durch Erhitzen von Dihydrat für 2 Tage auf $90^\circ C$ im Vakuum. Sowohl α - als auch β -AIII enthielten stets noch etwa $0,3\%$ H_2O entsprechend der Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot 0,03 H_2O$. Völlige Entwässerung war nur bei Erhöhung der Dehydratationstemperatur möglich, wobei aber rasche Umwandlung der metastabilen Phase in AII erfolgte. Es wird daher vermutet, daß wasserfreies AIII nicht existenzfähig ist, sondern daß zur

Stabilisierung seiner Kristallstruktur geringe Mengen H_2O erforderlich sind.

Die H_2O -Analyse der Präparate erfolgte gravimetrisch durch 3stündiges Erhitzen auf $450^\circ C$. Der Fehler dieser Bestimmung wird auf $\pm 0,02 H_2O/\text{Formeleinheit}$ geschätzt.

Für die Röntgenpulverdiffraktometeruntersuchungen wurde eine von Kuzel und Kiehne¹⁹⁾ beschriebene Klimakammer eingesetzt, die Arbeiten bei definierten Temperaturen und H_2O -Partialdrücken erlaubt. Zur Aufnahme von Beugungsspektren mit $CuK\alpha_1$ -Strahlung stand ein rechnerkontrolliertes Huber-Guinier-Diffraktometer mit Quarzmonochromator zur Verfügung. Spezielle Probenträger ermöglichten Einstellung und Kontrolle gewünschter P_{H_2O} -Werte. Bei allen Messungen wurde Si ($99,99\%$, $a_0 = 5,4308 \text{ \AA}$) als innerer Standard verwendet und die Elementartranslationen der Phasen mit ihren Standardabweichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet.

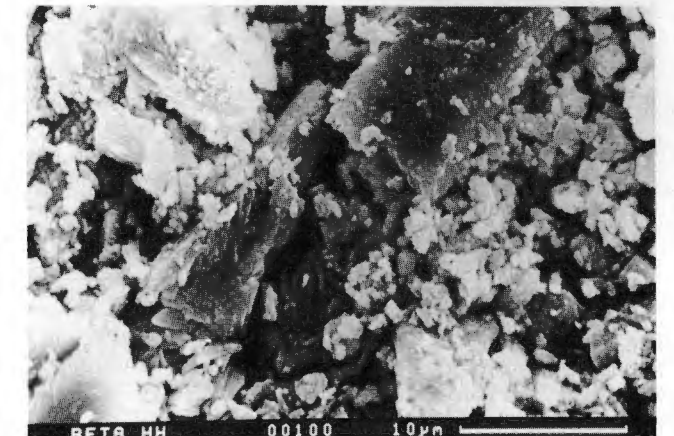


Bild 2: REM-Aufnahme von β -Halbhydrat
Scanning electron micrograph of β -hemihydrate

3. Meßergebnisse

3.1 α - und β -Halbhydrat bei $P_{H_2O}/P_0 = 0,76$, $T = 22^\circ C$
 α - $CaSO_4 \cdot 0,62 H_2O$ liefert, falls das Präparat nicht durch Pulvern mechanisch beansprucht wurde, ein nahezu perfektes Beugungsdiagramm mit scharfen Interferenzen auch bei hohen Glanzwinkeln. Im Diagramm der β -Form sind die Reflexe durch geringe Kristallitgröße und Gitterverzerrungen dagegen stark verbreitert. Aus Vermessung der integralen Linienbreite ließ sich unter Verwendung der Cauchy-Funktion eine mittlere Kristallitgröße von etwa 800 \AA berechnen. Damit ergibt sich in guter Übereinstimmung mit den von anderen Autoren mittels der BET-Methode erhaltenen Werten für die bei $80^\circ C$ im Vakuum synthetisierte β -Form eine spezifische Oberfläche von $25 \text{ m}^2/\text{g}$.

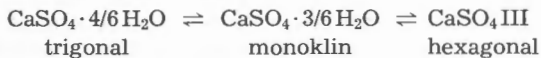
Die starken Interferenzen der Beugungsdiagramme von α - $CaSO_4 \cdot 0,62 H_2O$ (Tabelle 1) und β - $CaSO_4 \cdot 0,69 H_2O$ können mit der von Abriel⁸⁾ für $CaSO_4 \cdot 0,8 H_2O$ angegebenen trigonalen Zelle mit $a_0 = 6,968 \text{ \AA}$ und $c_0 = 6,410 \text{ \AA}$ indiziert werden. Zahlreiche schwache Überstrukturreflexe erzwingen aber eine Verdoppelung von a und c. Die Translationen der trigonalen Elementarzellen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Vernachlässigt man die für die β -Form charakteristischen Linienverbreiterungen, so sind die Pulverdiagramme von α - $CaSO_4 \cdot 0,62 H_2O$ und β - $CaSO_4 \cdot 0,69 H_2O$ identisch.

Die beobachteten Auslöschungen sind mit der Raumgruppe P3₁21 verträglich.

3.2 α - und β -Halbhydrat bei $P_{H_2O}/P_0 = 0,35$, $T = 22^\circ C$

Trocknung der trigonalen Halbhydrate bei $P_{H_2O}/P_0 = 0,35$ liefert, wie beschrieben, ein α - $CaSO_4 \cdot 0,53 H_2O$ und eine β -Form der Zusammensetzung $CaSO_4 \cdot 0,56 H_2O$. Bei Beugungswinkeln $2\theta > 40^\circ$ lassen zahlreiche Reflexe Aufspaltungen erkennen, die auf eine Erniedrigung der Symmetrie hindeuten (Bild 3). Im Fall der β -Form ist diese Aufspaltung infolge der Reflexverbreiterung weniger deutlich (Bild 4).

2. Die β -Formen sind aktive Zustände der α -Formen.
3. In Abhängigkeit vom H_2O -Partialdruck sind zwei Subhydrate mit den idealisierten Zusammensetzungen $CaSO_4 \cdot 3/6 H_2O$ und $CaSO_4 \cdot 4/6 H_2O$ existenzfähig.
4. Das $3/6$ -Hydrat weist monokline Gitter-Symmetrie auf; daß $4/6$ -Hydrat kristallisiert trigonal.
5. Bei De- und Rehydratation werden die reversiblen topotaktischen Reaktionen



unter geringfügiger Deformation der Struktur durchlaufen.

Die widersprüchlichen Angaben über H_2O -Gehalt und Symmetrie der Halbhhydratformen in der Gips-Literatur dürften hiermit erklärt sein. Lager et al.¹⁰ ist das trigonale „Halbhhydrat“ mit $4/6 H_2O$ entgangen, da sie es versäumten, Untersuchungen bei höheren H_2O -Partialdrücken durchzuführen.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Dr. W. Abriel danken wir für die kritische Durchsicht des Manuskripts und für wertvolle Diskussionen.

Schrifttum

- 1) Lehmann, H., und Rieke, K.: Die Kinetik von Dehydratationsreaktionen im System $CaSO_4 \cdot H_2O$. *Tonind.-Ztg.* 98 (1974), S. 81–89.
- 2) Galtier, P., Soustelle, M., und Guilhot, B.: Conductimétrie, hydratation et réactivité du sulfate de calcium. *Cement and Concrete Research* 13 (1983), S. 703–710.
- 3) Morris, R. J.: X-ray Diffraction Identification of the Alpha- and Beta-Forms of Calcium Sulfate Hemihydrate. *Nature* 198 (1963), S. 1298–1299.

- 4) Clifton, J. R.: Thermal Analysis of Calcium Sulfate Dihydrate and Supposed α and β -forms of Calcium Sulfate Hemihydrate from 25 to 500°C. *Jour. Res. National Bureau of Standards* 76A (1972), S. 41–49.
- 5) Bensted, J., und Varma, S. P.: Investigation of the α - and β -forms of calcium sulfate hemihydrate. *Cement Technology* (1972), S. 67–70.
- 6) Gallitelli, P.: Ricerche sul solfato di calcio semidrato e sull'anidrito solubile. *Periodico Mineral Roma* 4 (1933), S. 1–42.
- 7) Flörke, O. W.: Kristallographische und röntgenometrische Untersuchungen im System $CaSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2 H_2O$. *N. Jb. Miner. Abh.* 84 (1952), S. 189–240.
- 8) Abriel, W.: Calcium Sulfat Subhydrat, $CaSO_4 \cdot 0,8 H_2O$. *Acta Cryst.* C39 (1983), S. 956–958.
- 9) Abriel, W., Reisdorf, K., und Nesper, R.: Die Kristallstruktur von $CaSO_4(H_2O)_{0,8}$ und topologische Modelle zur Dehydratation von $CaSO_4$ -Subhydraten. *Z. Krist. (im Druck)*.
- 10) Lager, G. A., Armbruster, Th., Rotella, F. J., Jorgensen, J. D., und Hinks, D. G.: A crystallographic study of the low temperature dehydration products of gypsum, $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$: hemihydrate $CaSO_4 \cdot 0,50 H_2O$, and γ $CaSO_4$. *Am. Mineral.* 69 (1984), S. 910–919.
- 11) Gay, P.: Some crystallographic studies in the system $CaSO_4 \cdot CaSO_4 \cdot 2 H_2O$. II. The hydrous forms. *Min. Mag.* 35 (1965), S. 351–362.
- 12) Friik, M., und Kuzel, H.-J.: Röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen an Calciumsulfat-Halbhhydrat. *Fortschr. Miner.* 60 (1982), S. 80–81.
- 13) Bushuev, N. N., und Borisov, V. M.: X-ray diffraction investigation of $CaSO_4 \cdot 0,67 H_2O$. *Russ. Jour. Inorg. Chem.* 27 (1982), S. 341–347.
- 14) Kuzel, H.-J.: Hydrationswärmen von α -Calciumsulfaten. *N. Jb. Miner. Abh.* 156 (1987), S. 155–174.
- 15) Lehmann, H., und Holland, H.: Die Umwandlungsvorgänge beim Erhitzen von Calciumsulfat-Dihydrat und seinen Entwässerungsprodukten. *Tonind.-Ztg.* 90 (1966), S. 2–20.
- 16) Ridge, M. J., und Beretka, J.: Calcium sulfate hemihydrate and its hydration. *Rev. Pure and Applied Chem.* 19 (1969), S. 19–44.
- 17) Wirsching, F.: Gips. *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim (1976), S. 289–315.
- 18) Schicht, R.: Gips-Ziele für Forschung und Entwicklung. *Sprechsaal* 113 (1980), S. 277–281.
- 19) Kuzel, H.-J., und Kiehne, H.: Ein einfacher Heizaufsatz für Pulverdilatometer bis 800°C. *N. Jb. Miner. Mh.* (1969), S. 235–239.

Tagungen – Messen – Kurse Conferences – exhibitions – courses

3. Zementseminar der Fuller Co., Bethlehem/USA (14.–16. 6. 1987)

Am 3. Zementseminar der Fuller Co., Bethlehem, nahmen 150 Zementingenieure aus Nordamerika und 13 anderen Ländern und Staaten teil. Die Vorträge befaßten sich mit Neuerungen maschineller Ausrüstungen, Herstellungs- und Instandhaltungsverfahren, die darauf hinzielen, die Produktionskosten zu verringern.

G. K. Kapoor – der für den Vertrieb von Fuller zuständige Vize-Präsident – betonte, daß technische Entwicklung an sich wertlos ist, wenn sie nicht eine attraktive Amortisation der Investition bietet. Trotz des hohen Zementverbrauchs in den USA von 90 Mio st im Jahr 1986 wurden wegen der Rekord-Importe nur 75 Mio st im Land selbst erzeugt. Die wirtschaftliche Lage zwingt deshalb dazu, die Wirksamkeit der Anlagen bei Verringerung der Energiekosten zu erhöhen.

In den Seminaren wurden folgende Themen behandelt:

- Entwicklung bei Wärmetauschern und bei der Vorcalciniierung;
- Steigerung der Mühlenleistung durch hydraulische Walzenbrecher;
- Verbesserung durch hochwirksame O-Sepa-Windsichter;
- Änderungen an Klinkerkühlern, pneumatische Förderung mit höherer Materialdichte;
- Verbesserungen an Kohlemahl-, Homogenisier- und Ofenanlagen;
- Umbauten von Vertikalmühlen und Fullerpumpen und fortschrittliches Vorgehen bei der Instandhaltung sowie der Automation, Prozeßüberwachung und Notwendigkeit verstärkter Ausbildung.

Die Teilnehmer vermuten, daß die Entwicklung in den Jahren 1987/88 ähnlich verlaufen wird wie im vergangenen Jahr. Die Werke werden weiterhin stark für die Modernisierung investieren, um die Vorteile neuer energiesparender Anlagen zu nutzen.

Nach Ansicht von Fuller werden Kühler-Umbauten überwiegen, weil in den USA mehr als 200 fast 20 Jahre alte und erneuerungsbedürftige Klinkerkühler betrieben werden. Man ist davon überzeugt, daß sehr viel mehr getan werden muß, um die US-Zementindustrie wieder auf ein mit dem Ausland vergleichbares Niveau zu bringen. Dazu gehören Leistungssteigerungen und Energieeinsparungen bei Vertikalmühlen, Leistungserhöhungen von langen Trockenöfen durch Einbau ein- oder zweistufiger Wärmetauscher, Einsatz von Hochleistungssichtern, Verbesserung der Abluftreinigung.

Die in den USA neuerdings eingeführten hydraulischen Walzenbrecher vor Kugelmühlen werden für ebenso erfolgversprechend angesehen, wie die Einführung der Hochleistungs-windsichter in den vergangenen Jahren. 3 Anlagen sind inzwischen in den USA in Betrieb. Andere erwartete Entwicklungen für die nächsten Jahre sind:

- 5stufige Wärmetauscher mit kurzen Öfen,
- Klinkermahlanlagen für Durchsatzleistungen von 150 bis 250 t/h mit neuen Sichtern und Walzenbrechern als Ersatz für alte Mühlen,
- neue Hochleistungs-Vertikalmühlen mit Abgasverwertung als Ersatz für Kugelmühlen mit Heißgaserzeugern,
- Einbau ein- oder zweistufiger Vorwärmer an vorhandenen Ofenanlagen oder Umbau von Wärmetauschern zur Verringerung des Druckverlustes,
- verbesserte Verfahrensüberwachung, Automation und Betriebsführung.

Elmer D. Gates – Präsident der Fuller Co. – hob hervor, daß die Zementindustrie mit weniger Aufwand mehr produziert, d. h. eine höhere Produktivität erreicht habe. Die gegenwärtige Neigung zur



G. K. Kapoor – Vize-Präsident der Fuller Co. – bei der Tagungs-Eröffnung