

# Zeitschrift für angewandte Chemie

37. Jahrgang S. 297—312

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

22. Mai 1924, Nr. 21

## Einhundert Jahre Portlandzement.

Von K. GOSLICH, Dr. phil. u. Dr.-Ing. E. h.

(Eingeg. 24./I. 1924.)

### II. Mitteilung.

Nachdem ich mich in der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> bemüht habe, in großen Zügen das chemische Problem Portlandzement zu schildern, werde ich jetzt versuchen, die Entwicklung der Fabrikation darzustellen. Die Rohmaterialien sind ausschließlich kohlensaurer Kalk und Ton; das englische „Geheimmittel“ wurde schon von Bleibtreu als nicht bestehend abgetan. Alle die zahlreichen Variationen des Kalkes, sofern sie wenigstens 80 % CaCO<sub>3</sub> enthalten, können als Rohmaterial in Anspruch genommen werden: also nordische Kreide, Kalkmergel, Jurakalk, Plänerkalk, Muschelkalk usw. Der ideale Zementton ist der Septarienton mit seinem hohen SiO<sub>2</sub>-Gehalt und seinem niedrigen Schmelzpunkt. Feuerfeste Tone und Porzellanerde eignen sich, abgesehen vom hohen Preise, nicht zur Herstellung von Portlandzement.

Die Aufbereitung ist die möglichst innige Mischung beider Rohmaterialien, unter genauerster analytischer Einstellung auf die empirisch gefundene günstigste chemische Zusammensetzung. Je nach Härte des vorliegenden Materials wird man zur nassen oder trockenen Aufbereitung schreiten müssen. Dr. Bleibtreu schlammte seine Wolliner Kreide in hölzernen Bottichen und befreite durch Absitzen die Schlämme von Feuersteinen und Sand. Nachdem sich die Schlämme in großen Zysternen abgelagert hatte, wurde sie ausgebaggert, analysiert und mit der berechneten Menge getrockneten und feingemahlenen Septarienton gemischt. Das Gemenge wurde nun vorderhand in Ziegelsteingröße gestrichen und zum Trocknen aufgestellt. Schon bald erkannte Dr. Debrück die Mängelhaftigkeit dieses Verfahrens, denn es kommt darauf an, jedem Kalkteilchen das ihm zukommende Tonquantum zugänglich zu machen. Das erreichte er durch Zusammen schlämme von Kreide und Ton, wobei sich der Ton in eine Gallerie auflöst und jedes Kreidepartikelchen umhüllt. Der Dünnschlamm (mit 80 % Wasser) wurde durch Plansiebe laufen gelassen, welche dann bald durch Zylindersiebe (die Knotenfänger der Papiermüller) ersetzt wurden. Um den Dünnschlamm von seinem großen Wasserüberschuß zu befreien, wurde er in große Schlämmeiche laufen gelassen, wo er nach monatelangem Stehen auf 30 % Wassergehalt herunterkam, ausgekarrt, und vorderhand zu Steinen geformt werden konnte. Dieses weitläufige Verfahren lieferte zwar ein ausgezeichnetes Produkt, wurde aber wegen der großen Teichanlagen und vielen Handarbeit sehr teuer.

Man sah deshalb auf eine Trockenaufbereitung, welche bei härterem, nicht schlämmbarem Rohmaterial sowieso geboten war. Schon bei der zweiten Zementfabrik, welche Bleibtreu in Obercassel bei Bonn anlegte, mußte er zu diesem Verfahren schreiten, da nur Kalksteine zur Verfügung standen. Kalksteine und Ton werden zunächst vorgebrochen, dann zur Austreibung der Grubenfeuchtigkeit durch Trockenröhren geschickt, worauf sie gemahlen und gemischt werden können. Als Mahlapparate standen damals nur Mahlgänge (Oberläufer mit belgischen Mühlsteinen) zur Verfügung. Auch wenn man das Mehl durch Siebe von den „Knoten“ befreit hatte, konnte es sich doch nicht entfernt mit der Feinheit der Schlämme messen. Die Mahlgänge sind heute wohl restlos durch Kugelmühlen ersetzt, welche weniger Kraft gebrauchen als die Mahlgänge, nicht so stauben, wenig Reparaturen verursachen und dabei ein viel feineres Mehl liefern. Die Kugelmühle ist der Porzellanindustrie entlehnt. Dort wird sie schon von altersher im diskontinuierlichen Betrieb benutzt zum Feinmahlen der Porzellanerde. Als Mahlkugeln benutzt man dort Flintsteine, denn die Absplitterung selbst kleinster Eisenteile von eisernen Kugeln muß vermieden werden. Den Dänen gebührt das Verdienst, die Kugelmühle für kontinuierlichen Betrieb brauchbar gemacht zu haben. Sie machten einfach den äußeren Mantel so lang, daß das Mehl, welches das Rohr passierte, auf seinem Wege von soviel fallenden Flintsteinen getroffen wurde, daß es aufs feinste zerkleinert am unteren Rohrende die Mühle verließ. Das Trockenmehl wird nun, mit Wasser durchgeknetet, zu Steinen geformt für Ring- und Schachtöfen oder als Pulver in die Rotieröfen aufgegeben.

Die Formerei, das ist die Herstellung von Steinen in Ziegelsteingröße und das Trocknen derselben entweder im Freien auf Gerüsten oder auf Darren und in geheizten Trockenkammern, kann ich übergehen, da ich diese Tätigkeit als bekannt voraussetzen kann, denn sie ist genau dieselbe wie beim Backsteinbetrieb.

Der Ofenbetrieb ist, neben einer guten Aufbereitung, der wichtigste aber auch schwierigste Teil der Fabrikation. Bleibtreu brachte seine getrockneten Rohsteine in einem diskontinuierlichen kleinen Schachtöfen. Der erste „größere“ Schachtöfen, welcher nach langen Verhandlungen polizeilich erlaubt wurde, hatte 3 m Durchmesser und 5,5 m Höhe; darüber erhob sich ein 9 m hoher Schornstein. In fünf Lagen, zwischen denen Koksschichten angeordnet waren, wurden die trockenen Steine eingesetzt. Abends wurde der Ofen in Brand gesetzt, am andern Mittag war er ausgebrannt; es konnten 11 Faß von je 200 kg gezogen werden. Nachdem das Produkt dieses Versuchsofens als einwandfrei erkannt war, wurden beim Bau der Fabrik die Abmessungen der Öfen natürlich größer; sie konnten in 8 Tagen einmal abgebrannt werden und lieferten je 200 Faß. Der beträchtlich große Koksvolumen von 60 kg pro Faß war unerträglich; er wurde auf etwa die Hälfte herabgedrückt, als es Dyckerhoff gelungen war, im Hoffmannschen Ringofen Zement zu brennen. Das war aber nicht so einfach. Denn wenn man auch beim Anfang des Brandes durch starken Zug und tiefe Gurtbögen das Feuer zwingen konnte, durch die Zugkanäle am Boden zu streichen, so hatte es doch immer Neigung, unter dem Gewölbe hinzuziehen, wenn der Ofeneinsatz gesackt war. Ein befriedigendes Resultat wurde erst erzielt, als Dyckerhoff gefunden hatte, daß der gesackte Ofen durch Aufwerfen von trockenen Steinen abzudecken sei. Dann stieg die Ofenwärme, ohne neue Kohlenzufuhr, durch Reaktionswärme von selbst — die Klinkerbildung war vollendet. Professor Nacken<sup>2)</sup> hat die in der Praxis gewonnene Erkenntnis durch seine Beobachtungen im Heizmikroskop zahlenmäßig bestätigt, und festgestellt, daß bei einem gewissen Punkt die Temperatur des Ofeneinsatzes höher steigt als die des Ofens. Die Mängel des Ringofens ließen die Erfinder auf neue Ofensysteme sinnen. Am besten gelang es Dietzsch, Malstadt, etwa 1880, welcher nach unendlichen Mühen seinen Etagenofen herausbrachte. Dieser Ofen verband die Vorteile des Schachtöfens mit denen des Ringofens, es war gleichsam ein senkrechtes gestellter Ringofen. Durch geniale Einschaltung einer „Etage“ im senkrechten Schacht wurde der Vorwärmer vom Schmelzraum getrennt. Das Feuer stand in der Mitte des Ofens, und das Brenngut wurde durch die Feuerzone hindurchgezogen. Erst wenn der Heizraum weißglühend war, wurden auf die gesackten Klinker Kohlen aufgebracht und vorgewärmt, glühende Rohsteine aus dem oberen Vorwärmer durch lange Krücken übergezogen. Der Erfolg war verblüffend. Die Rohsteine kamen kalt in den oberen Vorwärmer und wurden durch die abziehenden Brenngase bis zur Rotglut vorgewärmt; im oberen Brennschacht herrschte eine Temperatur von etwa 1450 °, unten konnten die Klinker handwarm gezogen werden. Die Brennluft machte dabei in umgekehrter Reihenfolge die verschiedenen Hitzegrade durch und verließ den Schornstein etwa 80 ° warm mit einem Sauerstoffgehalt von 1½—2 %. Dieser, brenntechnisch wohl vollkommenste Ofen hat nur den einen Fehler, daß er sehr viele und anstrengende Handarbeit beim Überkrücken der Rohsteine aus dem Vorwärmer in den Schmelzraum erfordert.

Dieser Fehler wurde vermieden durch die Anfang 1900 auftretenden Rotieröfen. Das sind eiserne Trommeln von anfangs 2, später 3 m Durchmesser und von 20—30—60 m Länge, welche etwas schräg liegen und sich langsam um ihre Achse drehen. Sie haben den großen Vorteil, daß sie nicht mit geformten Steinen beschickt zu werden brauchen, sondern, daß das Brenngut sowohl in Schlammform (35 % Wasser) als auch in Pulverform an dem oberen Ende in die Trommel eingetragen werden kann. Die Heizung erfolgt mit langflamiger, feingemahlener Steinkohle, welche mit Luft gemischt, als Stichflamme in den Ofen eingeblasen wird. Das Brennprodukt ist erstklassig und dem des alten Schachtöfens vollständig ebenbürtig. Menschliche Arbeitskraft ist auf ein Minimum reduziert, die kleinen runden Klinker können ohne Vorbrecher sofort in die Mühle wandern. Freilich hat der Rotierer den erheblichen Fehler, daß der Verbrauch an Kohle etwa doppelt so groß ist wie der des Etagenofens, denn die Brenngase verlassen den Schornstein mit

<sup>1)</sup> Z. f. ang. Ch. 37, 265 [1924].

Angew. Chemie 1924. Nr. 21.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Zement 1920, Nr. 6, 7 u. 8.

600—800°. Diesen Luxus können wir uns nicht mehr leisten. Deshalb greift man neuerdings auf den schon lange bekannten Schneide-Schachtofen zurück, welcher dadurch verbessert wird, daß der Ofeninhalt durch mechanisch angetriebene kreisrunde Roste oder durch große Walzen, welche den Rost ersetzen, in langsamer, dauernd rutschender Bewegung gehalten wird. Das Brennmaterial, Koksgrus, wird in die Steine eingebettet. Der notwendige starke Zug wird durch Preßluft, wie beim Hochofen, erzwungen. Es ist hier nicht der Ort, Vor- und Nachteil dieses neuesten, jetzt vielfach gebauten Ofens zu erörtern, zumal der Rotierofen einen neuen Vorstoß gegen seinen jüngeren Konkurrenten unternimmt. Man will nämlich das 60 m lange Ungetüm, welches in der Anschaffung recht teuer ist, und auch manche technische Schwierigkeiten bereitet, sowohl im Durchmesser wie in der Länge wieder verkleinern, und die noch hoherhitzten Brenngase zum Heizen von Trockentrommeln für Kalksteine oder Kohle oder zum Heizen von Dampfkesseln benutzen.

Die Müllerei. Trotzdem die Zementindustrie in Deutschland schon 20 Jahre alt war, war die Mühle noch in ihrem alten Zustande, d. h. sie war im wesentlichen der Getreidemühle nachgeahmt, ohne auf die für Hartmüllerei notwendigen Vorrichtungen Rücksicht zu nehmen. Noch wurden die Klinker mit Hämtern zerschlagen, erst 1870 kamen die ersten Backenbrecher auf. Die weitere Zerkleinerung besorgten Walzen sehr fragwürdiger Konstruktion; dann kamen Oberläufer-Mahlgänge mit französischen Mühlsteinen. Das Arbeiten mit diesen Apparaten war ebenso teuer wie aufregend. Selten verging ein Tag ohne Brüche und Ausbesserungen, und dabei war der Kraftverbrauch enorm, erhitzte sich doch das Mahlgut auf über 100°. Aber auch die Transmissionen und Lager waren urweltlich und brauchten viel Kraft und Ausbesserungen. Erst in den achtziger Jahren kamen Sellerische Lager auf mit konsistentem Fett. Riemenübertragung ersetzte erst allmählich die Zahnräder und Winkelzahnräder mit ihren Brüchen und großem Kraftverbrauch. Ebenso mangelhaft waren die Transporteinrichtungen. Noch wenig wußte man von Transportschnecken, Schüttelrinnen, Kratzern, Becherwerken. Alles Material wurde durch Handkarren und Fahrstühle hin- und herbefördert.

Erst als sich vom allgemeinen Maschinenbau Spezialisten abzweigten und einzelne Gebiete zu ihrem besonderen Arbeitsfeld machten, wurde die Sache besser. So haben namentlich Nagel & Kampf, Hamburg, im Mühlenbau, Schlickeysen, Berlin, an den Ziegelpressen, Th. Otto, Leipzig, durch die Hängebahnen uns wesentliche Erleichterungen gebracht. Die Aufgaben waren um so schwieriger zu lösen, als es noch keine Dynamomaschinen gab, als man noch nicht wie heute eine Kraftmaschine, irgendwo, unabhängig von Entfernung und Achswinkel, aufstellen konnte, als man sich mit Drahtseil- und Druckwasserübertragung behelfen mußte. Dabei herrschte in der Mühle ein undurchdringlicher Staub, der nachts noch undurchdringlicher war, da die einzige, von der Feuerversicherung zugelassene Beleuchtung in Rüböllampen mit losem Docht bestand, derselben technischen Unvollkommenheit, wie wir in Museen an altrömischen Lampen bewundern können. Die schmierende Wirkung des Staues äußerte sich natürlich in ungeheurer Abnutzung aller bewegten Teile. Im Winter mußten beinahe alle Wellen und Lager durch neue ersetzt werden. Wir sind des Staubes erst Herr geworden, als wir auf den einfachen Gedanken kamen: „Der Staub muß in statu nascendi erfaßt werden.“ Das heißt, jede einzelne Arbeitsmaschine muß abgesaugt und der Staub in großen Filterschlüpfen gesammelt werden. Es gelang 1890, nach vielen teuren Versuchen, selbst die Packerei staubfrei zu machen. Heute kann jede Zementfabrik mit blanken Fensterscheiben den Vergleich mit jeder andern Fabrik aufnehmen. Mit dem Staub flog auch früher das Beste vom Zement davon, denn je feiner der Zement ist, um so höhere Festigkeit hat er.

Erst 1895 konnten die alten Mahlgänge durch die amerikanische Griffonmühle erfolgreich ersetzt werden. Das sind Stahlmörser, deren Stahlpistill durch mechanische Kraft angetrieben, den Rand des Mörsers umläuft, und das in wirbelnde Bewegung versetzte Mahlgut durch ein auf den Rand des Mörsers aufgesetztes Sieb nach außen schleudert. Diese ideale Maschine brauchte für dieselbe Leistung nur ein Viertel der Kraft wie der Mahlgang. Aber häufige Brüche und großer Riemenverschleiß waren schwer zu vermeiden, außerdem mußten die „Knoten“ noch besonders nachgefertigt werden. Hierbei trat die schon beim Rohmehl erwähnte Flintsteinmühle ein, welche neuerdings in Form der sogenannten „Verbundmühle“ wohl als die beste und dauerhafteste Hartmühle bezeichnet werden kann. Das lange Mahlrohr ist zur Hälfte mit Stahlkugeln beschickt; hier werden die Klinker vorgebrochen, und die gewonnenen Griesen in

der andern Hälfte mit Flintsteinen fein gemahlen. Zahlreiche Maschinenfabriken beschäftigen sich damit, die Verbundmühlen durch kleine Veränderungen zu verbessern, jedoch gebührt H. Löhnert in Bromberg das Verdienst, schon 1886 versucht zu haben, die Kugelmühle in die Zementmühlen einzuführen.

Aber ehe nun das fertige Zementpulver, in Fässer von 180 kg oder Säcke von 50 kg verpackt, der Kundschaft zugeführt werden kann, muß es erst im Fabrikatorium untersucht werden, ob es die „Normen für einheitliche Lieferung und Prüfung von Portlandzement“ besteht. Darüber noch einige Worte.

Noch in dem Jahre 1880 war die Beurteilung des Zements eine schwierige Sache. Zahlreich waren die Streitigkeiten zwischen Fabrikanten und Abnehmern, und nicht viel weniger angenehm die Behauptung des Konkurrenten, sein Zement übertreffe alle andern. Dazu kam, daß einige Fabriken versuchten, die Abnehmer zu hintergehen, indem sie minderwertige Stoffe (Rohkalk, Schlacke usw.) hinzumahlten, was für den Laien schwer festzustellen war; noch einfacher war, die Fässer kleiner werden zu lassen, denn nach Fässern wurde gehandelt. So erschienen statt 200-kg-Fässer solche von 180—150—120 kg auf dem Markt. Der schon 1877 gegründete Verein deutscher Portlandzement-Fabrikanten beschloß, diesem Treiben ein Ende zu machen, und entwarf Richtlinien zur Beurteilung von Portlandzement „die Normen“. Sie wurden dem Handelsminister vorgelegt und von diesem ohne wesentliche Änderungen zunächst für Preußen vorgeschrieben. Gleichzeitig wurde das Materialprüfungsamt (jetzt in Lichtenfelde) als entscheidende Instanz bei Streitfällen bestimmt. Bald schlossen sich die übrigen Bundesstaaten an, und auch das Ausland hat in allen Kulturstaten unsere Normen als Vorbild genommen.

Es würde zu weit führen, auf die Einzelheiten einzugehen. Ich hebe nur einzelne Punkte hervor, welche allgemeines Interesse haben:

1. Es wird gesagt, auf welche Weise Portlandzement entsteht, und daß das Verhältnis von Kalk ( $\text{CaO}$ ) zu Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ) plus Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mindestens 1,7 : 1 sein soll.

2. Dem Zement dürfen nach dem Brennen nicht mehr als 3 % Zusätze zu besonderen Zwecken zugefügt werden, also z. B. Gips zum Regulieren der Bindezeit.

3. Auf jedem Faß oder Sack muß die Bezeichnung Portlandzement, die Firma der Fabrik und das Bruttogewicht angegeben sein.

4. Der Zement darf nach dem Anmachen mit Wasser unter 1 Stunde nicht anfangen abzubinden.

5. Der Zement muß raumbeständig sein, was dadurch zu erkennen ist, daß ein Zementkuchen aus reinem Zement und Wasser auf eine Glasplatte gegossen und nach 24 Stunden unter Wasser gelegt, weder Verkrümmungen noch Kantenrisse zeigt.

6. Zement soll so fein gemahlen sein, daß auf einem Siebe von 900 Maschen pro Quadratzentimeter höchstens 5 % Rückstand bleiben.

7. Die Druckfestigkeit soll mindestens 250 kg pro Quadratzentimeter nach 28 tägiger Erhärtung betragen. Dieselbe wird ermittelt an Würfeln von 50 qcm Oberfläche. Diese Würfel werden nach einheitlichem Verfahren aus 1 Gew.-Teil Zement und 3 Gew.-Teilen Normalsand hergestellt. (Letzterer ist ein Quarzsand ganz bestimmter Korngröße.)

Der Verein wacht darüber, daß diese Normen innegehalten werden. Zu dem Zwecke kauft er dauernd Zement im Handel auf und läßt denselben im Vereinslaboratorium in Karlshorst, wo mehrere Chemiker und Laboranten arbeiten, untersuchen. Werden Verstöße in Karlshorst festgestellt, so wird die Fabrik zur Rede gestellt; bei wiederholten Verstößen erfolgt Ausschluß aus dem Verein, Verlust des Vereinsabzeichens und öffentliche Bekanntmachung des Ausschlusses. Diese Maßnahmen haben äußerst segensreich gewirkt. Nicht nur hat sich die Güte des deutschen Portlandzements dadurch dauernd gehoben, sondern der Abnehmer ist auch vor Betrug geschützt und weiß ferner, welche Minimalfestigkeit er erwarten kann. Dadurch hat sich das Vertrauen zum deutschen Portlandzement gewaltig gestärkt, was sich durch den dauernd stärkeren Verbrauch im In- und Ausland ausdrückt. Die Ehrlichkeit im Handel macht sich immer noch bezahlt. Wie weit die garantierte Normenfestigkeit des Portlandzements zu ungeahnter Ausbreitung der Betonbauweise beigetragen hat, behandle ich vielleicht in einem nächsten Aufsatz.