

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Forschungsvereinigung:	VDZ Technology gGmbH (Zementwerke)
Forschungseinrichtung 1:	VDZ Technology gGmbH Forschungsinstitut der Zementindustrie
Forschungseinrichtung 2:	-
IGF-Vorhaben-Nr.:	19901 N
Bewilligungszeitraum	01.04.2018 – 31.03.2020

Forschungsthema:

### **Zementchemische Optimierung flugaschehaltiger Zemente**

Im Forschungsvorhaben wurden Untersuchungen zur zementchemischen Optimierung flugaschehaltiger Zemente durchgeführt. Dazu wurden unterschiedlich reaktive Steinkohlenflugaschen mit unterschiedlichen Klinkern und Sulfatträgern kombiniert und untersucht. Punktuell wurde auch die Feinheit der eingesetzten Klinkerkomponente variiert, sowie der Einfluss verschiedener mineralischer Zusätze ermittelt.

Für das Forschungsprojekt wurden fünf Steinkohlenflugaschen ausgesucht, die entsprechend der Auswahlkriterien sich in den Gehalten an Calcium, Alkalien, Sulfat und TOC unterscheiden und somit auch eine verschiedene puzzolanische Reaktionsfähigkeit aufweisen sollten. Da sich der unverbrannte Kohlenstoff besonders in der Grobfraction  $> 90 \mu\text{m}$  anreichern kann, wurde diese Fraktion für die Erhöhung der Reaktivität von Flugaschen durch Sichten abgetrennt. Die Flugaschen im Ausgangszustand und nach der Abtrennung der Grobfraction wurden granulometrisch, chemisch-mineralogisch und rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert. Zur Herstellung von flugaschenhaltigen Zementen und klinkerfreien Flugasche-Calciumhydroxid-Mischungen wurde die Aschefraction  $< 90 \mu\text{m}$  verwendet. Die gesichteten Aschen FA01f und FA02f enthielten hohe Gehalte an Calcium und Sulfat. Bei der Asche FA11f lag ein hoher Gehalt an Alkalien und an Restkohlenstoff (TOC) und gleichzeitig ein niedriger Sulfatgehalt vor. Die Asche FA14f verfügte über einen niedrigen Gehalt sowohl an Sulfat als auch an Alkalien. Die Asche FA07f wies im Vergleich zu den anderen Aschen eine durchschnittliche Zusammensetzung auf. Die mineralogische Phasenzusammensetzung der Flugaschen war ähnlich. Der kristalline Anteil bestand überwiegend aus Mullit und Quarz. In geringen Mengen kamen auch Periklas, Freikalk, Anhydrit, Hämatit und Magnetit vor. Der nasschemisch bestimmte Glasgehalt der Aschen variierte von 62 bis zu 78 M.-%. Im Allgemeinen wurde keine deutliche bzw. signifikante Veränderung des TOC-Werts sowie der anderen chemisch-mineralogischen Parameter bei den Flugaschen nach der Sichtung im Vergleich zu ihrem Ausgangszustand ermittelt. Die Gehalte an reaktivem  $\text{SiO}_2$  unterschieden sich bei den gesichteten Aschen kaum. In den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten traten

dagegen bis zu 10 M.-% Gehaltsunterschiede auf. Die sulfatärmste Asche FA11f wies dabei den höchsten Gehalt an reaktivem Aluminium auf.

Zur Untersuchung des Einflusses der Klinkerzusammensetzung auf die puzzolanische Reaktion wurden drei Portlandzemente CEM I 42,5 R mit den Flugaschen kombiniert. Entsprechend der Auswahlkriterien wiesen diese Zemente unterschiedliche Gehalte an Alkalien und Alkalisulfat-Phasen auf. Der Zement Z1 verfügte über mehr Alkalien und Alkalisulfat-Phasen als die anderen beiden Zemente. Z3 wies den kleinsten Anteil an Alkalisulfat-Phasen auf. Aus den fünf Steinkohlenflugaschen und den drei Portlandzementen wurden CEM IV/B-Zemente mit jeweils 50 M.-% Flugasche hergestellt und hinsichtlich ihrer Festigkeitsentwicklung über einen Zeitraum von 90 Tagen sowie ihres Wasseranspruchs, Erstarrungsbeginns und der Raumbeständigkeit geprüft. Zur Untersuchung des Einflusses der „Verdünnung“ des Klinkergehaltes durch die Aschen auf die Druckfestigkeitsentwicklung wurden aus einem Portlandzement (Z1) und einer Flugasche (FA07f) weitere Zemente mit einem Flugaschegehalt von 10 bis 70 M.-% hergestellt. Zur Beurteilung der Möglichkeit einer granulometrischen Optimierung der flugaschenhaltigen Zemente (im Vergleich zur chemischen Optimierung) wurden zudem vier CEM IV/B-Zemente (50 M.-% Asche) mit einer um rd. 2000 cm<sup>2</sup>/g (Blaine) feiner aufgemahlene Klinkerfraktion (Z1f) hergestellt und ihre Druckfestigkeiten ermittelt.

Aus den Untersuchungen der bindemitteltechnologischen Eigenschaften der Zemente ging hervor, dass bei allen drei Portlandzementen eine zunehmende spezifische BET-Oberfläche der Flugaschen erwartungsgemäß eine Erhöhung des Wasserbedarfs im CEM IV-Zement bedingte. Der Erstarrungsbeginn setzte dennoch im Vergleich zu den entsprechenden Portlandzementen überwiegend zu deutlich späteren Zeiten ein, was auf den Verdünnungseffekt durch Zugabe von 50 M.-% Flugasche und die daraus resultierende Verringerung der Zementreaktivität zurückzuführen ist.

Bei den Druckfestigkeitsverläufen wurden deutliche Unterschiede sowohl durch die Klinker- als auch die Flugaschekomponente hervorgerufen. Unter Verwendung von Portlandzementen mit einem höheren Alkaligehalt (Z1 und Z3) setzte die puzzolanische Reaktion der Aschen bereits im Prüfalalter von 7 Tagen und mit dem alkaliärmeren Z2 erst nach 28 Tagen ein. Die durch die Alkalien im Klinker erhöhte Alkalität der Porenlösung verstärkte die Auflösung des Aschenglases und somit auch den Ablauf der puzzolanischen Reaktion. Unabhängig vom eingesetzten Portlandzement zeigten die CEM IV-Zemente mit der sulfat- und calciumreichen Asche FA01f die höchsten und mit FA11f die niedrigsten Druckfestigkeiten. Anhand von DSC-Analysen an den klinkerfreien Mischungen dieser Flugaschen wurden Unterschiede in ihrer Reaktivität bestätigt. Dennoch wurde ein etwas größerer Beitrag der Asche FA11f zur Zementfestigkeit im Alter von 91 Tagen in der Kombination mit dem alkali-reicherem Z3 erzielt, dessen Alkalien überwiegend im Aluminat gebunden waren und demzufolge zu den späteren Hydratationszeiten zur Auflösung des Aschenglases beitrugen. Somit ist festzustellen, dass die Klinkeralkalien die puzzolanische Reaktion der untersuchten Flugaschen positiv beeinflussten. Zudem wurden auch positive Wirkungen auf die Zementdruckfestigkeit durch höhere ascheneigene Alkaligehalte sowie höhere spezifischer Aschenoberflächen (nach BET) beobachtet. Die in [Schulze2014] beschriebene ungünstige Wirkung höherer Gehalte an reaktivem Calcium ließ sich an den hier untersuchten Zementen nicht bestätigen.

Die Untersuchungen zur granulometrischen Optimierung der Klinkerkomponente zeigten, dass der Einsatz einer feineren Klinkerkomponente lediglich eine leichte bis mäßige Zunahme der Druckfestigkeit ab einer Hydratationsdauer von 28 Tagen bedingte. Dabei zeigte der Zement mit der reaktivsten Asche FA01f die geringste Zunahme.

Darüber hinaus wurde ermittelt, dass mit steigendem Aschengehalt im Zement von 10 bis auf 40 M.-% die Druckfestigkeit bei den Prüfterminen 28 und 91 Tagen zunahm, mit weiterer Erhöhung des Ascheanteils nahm die puzzolanische Reaktion stark ab. Der Verdünnungseffekt war überwiegend bei frühen Hydratationszeiten deutlich.

Der Einfluss von spät verfügbarem Sulfat und von mineralischen Zusätzen auf die puzzolanische Reaktion wurde an CEM IV-Zementen mit 50 M.-% Asche und klinkerfreien Mischungen aus der jeweiligen Asche mit Calciumhydroxid in einem Verhältnis von 86 zu 14 M.-% bzw. 73 zu 27 M.-% untersucht. Der Sulfateinfluss wurde dabei in Kombination mit einer sulfatarmer bzw. einer sulfatreicher Asche (FA11f bzw. FA01f, FA02f) und Zugabe von verschiedenen Mengen an Anhydrit beurteilt. Der Einfluss mineralischer Zusätze wurde mit Kombinationen aus Flugasche und unterschiedlichen Gehalten an Hüttensand, Metakaolin, Calciumhydroxid sowie Natrium- und Kaliumsulfat untersucht. Die hydratisierten Mischungen wurden rasterelektronenmikroskopisch, röntgendiffraktometrisch und anhand einer DSC-Analyse hinsichtlich ihrer Zusammensetzung bzw. Zusammensetzung der Hydratphasen untersucht. Zudem wurde der Umsatz der Flugaschen während der Hydratation mittels MSS-Aufschluss bestimmt. An den Zementen wurden neben den Druckfestigkeitsprüfungen bis zu einer Hydratationsdauer von 91 Tagen ebenso die Bestimmungen des Aschenumsatzes durchgeführt.

Die Druckfestigkeitsprüfungen an den CEM IV-Zementen ergaben, dass die Zugabe von 2,5 M.-% Anhydrit sich insbesondere bei Zementen mit der sulfatarmer und alkalireichen Asche FA11f und dem alkali- und alkalisulfatreichen Portlandzement Z1 positiv auswirkte. Mit dem alkaliärmeren Z2 war der Einfluss auf die Festigkeit deutlich schwächer ausgeprägt. Die Beurteilung der Wirksamkeit der Anhydritzugabe ist nicht ohne die Betrachtung der durch den Klinker bereitgestellten Alkalien möglich. Die Alkalien des Klinkers förderten die Auflösung des Ascheglasses, sodass mehr Al und Si zur Bildung von Hydratationsprodukten in der Porenlösung verfügbar waren und sich auch das zugegebene Anhydrit an diesem Reaktionsablauf beteiligen konnte.

Die Ergebnisse der thermoanalytischen und röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse sowie der Untersuchungen zur Umsatzbestimmung an hydratisierten klinkerfreien Mischungen belegten, dass die puzzolanische Reaktion unter Zugabe von Anhydrit unabhängig vom Sulfatgehalt der eingesetzten Asche im Wesentlichen in der Bildung von aluminatischen Hydratationsprodukten bestand. Die Anhydritzugabe förderte die Bildung von Ettringit in den Mischungen sowohl mit sulfatreicher, als auch sulfatarmer Asche. Anhand der REM-Multi-punktelementanalyse konnte bestätigt werden, dass das Sulfat in den Mischungen mit 2 M.-% Anhydrit nach 28 Tagen Hydratation nicht in den durch die Asche gebildeten CSH-Phasen, sondern in Ettringit gebunden war. In den reinen Mischungen lag dagegen das Sulfat teilweise in CSH gebunden vor. Demnach hat die Verfügbarkeit des Aluminiums als Reaktionspartner eine entscheidende Bedeutung. Mit einer hohen Zugabemenge an Anhydrit, wie hier bei den Versuchen mit Alkalisulfaten als mineralischem Zusatz, nimmt die Druckfestigkeit nach [Bentur1976] ab. Das Sulfat wird dann vermutlich in die CSH-Matrix eingebunden, wie bereits [Odler1981] und [Schulze2014] vermutet haben. Somit führt die Stabilisie-

rung der Ettringitbildung unter Bindung des zugegebenen Sulfats besonders bei den weniger reaktiven Aschen, wie z. B. FA11f, zu einem kleineren Festigkeitsbeitrag in Zementen. Die erhaltenen Ergebnisse unterstreichen, dass durch eine gezielte Optimierung des Sulfatgehalts im System Klinker-Flugasche-Sulfatträger eine Erhöhung der Druckfestigkeiten von Zementen mit einem hohen Flugaschegehalt möglich ist.

Bei der Beurteilung des Einflusses mineralischer Zusätze auf die Zementdruckfestigkeit wurde beobachtet, dass der Hüttensand und das Na- bzw. K-Sulfat als mineralische Zusätze bei der Zugabemenge von 4 M.-% die beste Wirksamkeit in Zementen mit 50 M.-% Asche zeigten. Dennoch wirkten sich diese Zusätze auf die Druckfestigkeitsentwicklung der Zemente unterschiedlich aus. Die Zugabe von Hüttensand, der über ein eigenes Erhärtungspotenzial verfügt, bedingte eine Verbesserung der Druckfestigkeit am stärksten im Alter von 28 Tagen mit einer relativen Zunahme von 20 – 30 %. Dennoch konnten keine relevanten Unterschiede seiner Wirkung in Zementen im Hinblick auf die aschenspezifischen Parameter festgestellt werden. Der größte Anstieg der Frühfestigkeit von rd. 25 - 45 % wurde durch Zugabe von beiden Alkalisulfaten (4 M.-% v. Z.) erzielt, dabei wurde die Druckfestigkeit durch das Kaliumsulfat vor allem bis zum Alter von 7 Tagen und mit Natriumsulfat bis zu 28 Tagen Hydratation verbessert. Die Erhöhung der Alkalität der Porenlösung durch die zusätzliche Alkalizufuhr förderte die frühere Auflösung des Aschenglases und somit die puzzolanische Reaktion. Anhand der röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse und der REM-Multipunktanalyse an klinkerfreien, mit 3 M.-% Alkalisulfat dotierten Mischungen, bildeten sich verstärkt sulfathaltige Aluminathydrate. Beim Einsatz von Kaliumsulfat bildeten sich eher kaliumreiche Sulfoaluminathydrate und mit Natriumsulfat vorrangig Ettringit. Der Einbau von Sulfat in die CSH-Phasen wurde in diesen Mischungen hingegen nicht beobachtet. Darüber hinaus war die Wirkung der Alkalisulfate, wie auch die der Anhydritzugabe, vom ascheneigenen Sulfatgehalt abhängig. In den Zementen mit den sulfatärmeren Aschen FA11f und FA14f wirkten sich beide Sulfatvarianten besonders positiv aus, sowohl zu den früheren als auch den späteren Hydratationszeiten. Die puzzolanische Anregung führte zu einer verstärkten Bildung von Aluminathydraten und dadurch zu einer Zunahme in der Festigkeitsentwicklung, insbesondere bei den Zementen mit sulfatärmeren und zugleich weniger reaktiven Aschen.

Ein hoher Sulfatgehalt der Asche bzw. eine hohe Menge an zugegebenem Alkalisulfat (hier 7 M.-%) wirkten sich hingegen negativ auf die Druckfestigkeitsentwicklung aus. Dies könnte auf die Zementübersulfatisierung zurückgeführt werden, wobei die Sulfatbindung in CSH-Phasen nicht ausgeschlossen werden kann. Eine positive Wirkung des Natriumsulfats wurde dagegen bereits bei einer kleineren Zugabemenge (2 M.-%) ermittelt.

Metakaolin und Calciumhydroxid wiesen unabhängig von ihrer Zugabemenge und der verwendeten Flugasche keine positive Wirkung auf die Druckfestigkeitsentwicklung der flugaschehaltigen Zemente aus. Auch die Untersuchungen zum Ascheumsatz zeigten keine signifikante Erhöhung der puzzolanischen Aschenaktivität durch deren Zugabe.

Bei den beiden untersuchten Optimierungsmöglichkeiten zur Steigerung der Festigkeitsentwicklung flugaschehaltiger Zemente zeigte sich, dass die Zugabe von chemischen Zusätzen, hier in der Form von Alkalisulfaten, Calciumsulfat oder Hüttensand, eine höhere Wirksamkeit hatte als die Erhöhung der Klinkerfeinheit. Bei Flugaschen geringerer Reaktivität waren Festigkeitssteigerungen sowohl mittels chemischer als auch granulometrischer Opti-

mierung möglich, bei Flugaschen höherer Reaktivität war eine Optimierung hingegen nur unter bestimmten Bedingungen erfolgreich. Die Wirksamkeit der chemischen Optimierung hing maßgeblich von den Alkaligehalten des Klinkers und der Flugasche, ihrer Verteilung im Klinker, dem Aluminiumgehalt der Flugasche und dem Gesamtsulfatgehalt ab. In **Tabelle 1** sind die im Projekt gewonnenen Erkenntnisse über die Wirksamkeit durchgeführter Optimierungen zur Steigerung der Festigkeit flugaschehaltiger Zemente sowie einige chemische Parameter der untersuchten Flugaschen zusammengefasst.

**Tabelle 1** Zusammenfassung der Ergebnisse durchgeführter Optimierungen sowie einige chemische Parameter der untersuchten Flugaschen

Parameter	FA01f	FA02f	FA07f	FA11f	FA14f
Alkaligehalt	++	++	++	+++	+
Sulfatgehalt	+++	+++	++	+	+
Calciumgehalt	++	++	+	+	+
TOC	++	++	+	+++	++
Beitrag zur DF, Z1; 28 / 91d	++ / +++	+ /+++	+ /++	+ /++	o / +
Beitrag zur DF, Z2; 28 / 91d	o / +++	o / ++	o / ++	o / ++	o / +
Reaktivität im Zement, allgemein	+++	+++ (++)	++	++	+
<b>granulometrische Optimierung der DF, Erhöhung der Klinkerfeinheit:</b>					
7 / 28 / 91d	+ / + / +	n. b.	+ / + / ++	+ / + / +++	+ / + / ++
<b>chemische Optimierung der DF, Zugabe von chemischen Zusätzen:</b>					
2,5 M.-% Anh., Z1; 7 / 28 / 91d	n. b.	+ /++ / ++	n. b.	+ /++ / +++	n. b.
2,5 M.-% Anh., Z2; 7 / 28 / 91d	n. b.	o / o / +	n. b.	o /++ / +++	n. b.
2 M.-% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Z1; 7 / 28 / 91d	n. b.	n. b.	n. b.	+++ /+++ / ++	n. b.
4 M.-% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Z1; 7 / 28 / 91d	o /++ / n. b.	+++ /+++ / -	+++ /+++ / o	+++ /+++ / ++	+++ / ++ / o
7 M.-% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Z1; 7 / 28 / 91d	- / o / +	o / + / o	- /++ / ++	o /+++ / +++	o /++ / +
4 M.-% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Z1; 7 / 28 / 91d	+++ /+ / -	+++ /++ / -	+++ /+ / -	+++ /+ / +	+++ /+ / o
7 M.-% K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Z1; 7 / 28 / 91d	- / o / -	++ / + / o	++ / + / o	+++ /+ / +	o / o / o
2 M.-% HS, Z1; 7 / 28 / 91d	n. b.	n. b.	o /+ / ++	o /+ / ++	n. b.
4 M.-% HS, Z1; 7 / 28 / 91d	o /++ / o	+ /+++ / +	+ /+++ / ++	+ /+++ / ++	o /++ / +
7 M.-% HS, Z1; 7 / 28 / 91d	o /+++ / ++	+ /+++ / ++	o /+++ / +++	o /+++ / +++	o /+++ / +++
4 M.-% MK, Z1; 7 / 28 / 91d	+ / o / -	++ / o / -	+ / o / -	++ / o / o	+ / o / -
4 M.-% CH, Z1; 7 / 28 / 91d	- / - / -	- / o / o	- / o / o	- / o / o	- / o / o
7 M.-% CH, Z1; 7 / 28 / 91d	- / - / -	- / - / n. b.	- / - / o	- / - / o	- / - / o

+: niedrig, ++: hoch, +++: sehr hoch, o: nicht relevant, -: negativ, DF: Druckfestigkeit, Z1: alkalireicher Portlandzement, Z2: alkaliarmer Portlandzement, Anh.: Anhydrit, HS: Hüttensand, MK: Metakaolin, CH: Calciumhydroxid, n. b.: nicht bestimmt

Die Wirksamkeitsunterschiede von untersuchten chemischen Optimierungen machen deutlich, dass eine individuelle Optimierung möglich ist, hierzu aber die Eigenschaften der Flugasche und des Klinkers bekannt sein sollten. Die Zugabemenge der Zusätze ist entsprechend der im Projekt herausgearbeiteten Parameter anzupassen. Eine solche chemische Optimierung durch Verwendung von Zusätzen ist aus den hier gewonnenen Erfahrungen möglich, ohne die Obergrenze für Nebenbestandteile gemäß DIN EN 197-1 zu überschreiten.

**Förderhinweis**

Das IGF-Vorhaben Nr. 19901 N der VDZ Technology gGmbH, Toulouser Allee 71, 40476 Düsseldorf wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.