

Entwicklung hydraulischer Bindemittel mit rheinischen Braunkohlenfilteraschen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Ralf Mallmann
aus Remagen

eingereicht beim Fachbereich 8
der Universität Siegen
Siegen 2002

urn:nbn:de:hbz:467-237

Eingereicht:	November 2002
Tag der mündlichen Prüfung:	11.12.2002
Gutachter:	Prof. Dr. D. Knöfel Prof. Dr. D. Heinz

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Bau- und Werkstoffchemie der Universität Siegen unter der Leitung von Prof. Dr. D. Knöfel durchgeführt. Ihm gilt mein besonderer Dank für die Vergabe des interessanten Themas, die Unterstützung und die fachliche Betreuung während meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. D. Heinz und Herrn Prof. Dr. H. Haeuseler danke ich für ihre Mitwirkung in der Prüfungskommission.

Frau F. Doostdar, Herrn S. Grebe, Frau I. Hommel, Herrn C. Krafft, Frau M. Krause, Herrn T. Mockenhaupt, Frau J. Send und Frau A. Tiede danke ich für ihre gute Zusammenarbeit und die Mithilfe am praktischen Teil dieser Arbeit.

Ein großer Dank gilt den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, vor allem Herrn Dr. K. G. Böttger, Herrn S. Henkel und Herrn Dr. F. Winnefeld für ihre Unterstützung und viele anregende Diskussionen, sowie Frau L. Donner für ihre Unterstützung in Verwaltungsfragen.

Darüber hinaus danke ich allen Mitarbeitern des Labors für Bau- und Werkstoffchemie für ihre Hilfsbereitschaft und das hervorragende Arbeitsklima.

Fachlich und finanziell wurde die vorliegende Arbeit von der ehemaligen RWE Energie AG unterstützt. Hier danke ich Herrn Dr. M. Krumbeck und Herrn Dr. K. Miskiewicz sowie Frau B. Reusch für die Beschaffung des Materials und ihre Unterstützung bei den verschiedenen Aspekten der Durchführung. Weiterhin danke ich Herrn Dr. M. Neuroth als Vertreter der RWE Rheinbraun AG für seine Mithilfe bei der abschließenden Abwicklung.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Britta Gräf-Mallmann für ihr Verständnis und ihre große Geduld sowie meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums.

Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung aschereicher Putz- und Mauerbinder nach oder in Anlehnung an DIN 4211. Diese Anforderung wurde von einem Gemisch aus einer durchschnittlichen rheinischen Braunkohlenfilterasche (BFA) mit Portlandzementklinker, Hüttensand und verschiedenen Zusatzmitteln in nahezu jeder Hinsicht erfüllt. Die untersuchte Asche stammte von einem mischbekohnten Kraftwerksblock eines Großkraftwerks im Rheinischen Revier. Eine Überprüfung der Rezeptur mit weiteren Aschen und Zementklinkern unter Berücksichtigung der z.T. erheblichen Bandbreite in den Zusammensetzungen führte zu einem durchweg positiven Ergebnis. Voraussetzung dafür ist die sorgfältige Zusammenstellung der Komponenten unter Einhaltung einiger Rahmenbedingungen.

Bei geeigneter Auswahl, insbesondere der Aschen, und angepassten Zusatzmitteldosierungen lassen sich Putz- und Mauerbinder nach DIN 4211 mit einem BFA-Gehalt von ca. 40 M.-% herstellen. Infolge der selbsterhärtenden Eigenschaften der BFA lässt sich so ein Teil des Zementklinkers einsparen, was sowohl unter ökonomischen als auch unter ökologischen Gesichtspunkten sinnvoll ist. Damit hat sich gezeigt, dass die rheinische BFA, ähnlich wie andere, bewährte Sekundärrohstoffe, beispielsweise Steinkohlenfilterasche oder Hüttensand, für eine baustoffliche Verwendung geeignet ist.

Abstract

The aim of this thesis has been the development of a masonry cement according to DIN 4211 including a high content of lignite fly ash (BFA). These demands are nearly fulfilled by a mixture of an average "Rheinisch" BFA with cement clinker, blast furnace slag and different admixtures. The investigated fly ash is originated from a power plant, fired with mixed lignite.

Verifying the recipe, using a selection of ashes and clinkers with different compositions provided positive results. The prerequisite for this target is the careful arrangement of components. With a suitable selection of ingredients and correct dosage of admixtures it is possible to produce a masonry cement with up to 40 percent BFA.

As a result of the ashes' self hardening properties we are able to reduce the amount of cement clinker. Due to ecological and economical reasons this seems useful. So like other well tried secondary sources, e.g. fly ash from hard coal or blast furnace slag, the BFA is suitable for utilisation in building materials, too.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung.....	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	2
2	Literaturübersicht	3
2.1	Braunkohlenfilterasche (BFA)	3
2.1.1	BFA-Qualität.....	3
2.1.1.1	Braunkohlezusammensetzung	3
2.1.1.2	Abbau und Aufbereitung	4
2.1.1.3	Verbrennung	5
2.1.1.4	Entaschung	5
2.1.2	Zusammensetzung der BFA	7
2.1.2.1	Mineralogische Zusammensetzung	8
2.1.2.2	Reaktivität und Hydratation der BFA.....	9
2.1.2.3	Verwendung von Braunkohlenfilteraschen	10
2.1.2.4	Einfluss von BFA auf zementhaltige Systeme	12
2.2	Zemente.....	13
2.2.1	Kennwerte	14
2.2.1.1	Kalkstandard.....	14
2.2.1.2	Silicatmodul.....	15
2.2.1.3	Tonerdemodul.....	15
2.2.1.4	Sulfatisierungsgrad.....	15
2.2.2	Wärmeflusskalorimetrie der Zemente.....	16
2.2.3	Reaktionsprodukte bei der Hydratation der Klinkerphasen	18
2.2.3.1	Silicate	18
2.2.3.2	Tricalciumaluminat (C ₃ A).....	19
2.2.3.3	Calciumaluminatferrat (C ₂ (A,F)).....	20
2.2.4	Normung.....	20
2.2.4.1	Verwendung der BFA als Zuschlagstoff	21
2.2.4.2	Definitionen zu Flugaschen nach DIN EN 197	22
2.3	Hüttensand.....	23
2.3.1	Hydratation.....	25
2.3.2	Bestimmung des Glasgehaltes.....	25
2.4	Putz- und Mauerbinder.....	26
2.4.1	Definition nach DIN 4211	26
2.4.2	Putzmörtel	27

2.4.3	Mauermörtel	27
2.4.4	Estriche.....	28
3	Untersuchungsmethoden	29
3.1	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe	29
3.1.1	Reindichte.....	29
3.1.2	Spezifische Oberfläche nach Blaine.....	29
3.1.3	Bestimmung der Kornverteilung mittels Lasergranulometrie.....	29
3.1.4	Freikalkanalyse nach Franke.....	30
3.1.5	Röntgenfluoreszenzanalyse.....	30
3.1.6	Röntgendiffraktometrie	30
3.1.7	Ionenchromatographie.....	31
3.1.8	Phasengehalte der Klinker.....	31
3.1.9	Rasterelektronenmikroskopie.....	32
3.2	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der technologischen Eigenschaften.....	32
3.2.1	Mahlbarkeit	32
3.2.2	Wasseranspruch der Pasten	33
3.2.3	Erstarrungsverhalten.....	33
3.2.4	Raumbeständigkeit nach Le Chatelier.....	33
3.2.5	Wasseranspruch des Mörtels.....	33
3.2.6	Wasserrückhaltevermögen	34
3.2.7	Luftgehalte im Frischmörtel.....	34
3.2.8	Mörtelfestigkeiten	34
3.2.9	Dynamischer Elastizitätsmodul.....	34
3.2.10	Längenänderung	35
3.2.11	Ausblühverhalten	35
3.2.12	Raumbeständigkeit bei tiefer Temperatur	35
3.2.13	Frost-Tauwechsel-Widerstand	36
3.3	Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Hydratationsverhaltens	36
3.3.1	Wärmeflusskalorimetrie	36
3.3.2	Röntgenbeugung.....	36
3.3.3	Ionenchromatographie.....	37
3.3.4	Rasterelektronenmikroskopie.....	37
3.3.5	Leitfähigkeit, pH-Wert	37
3.3.6	Thermoanalytik	38
3.3.7	Quecksilberdruckporosimetrie	38

4	Ausgangsstoffe	39
4.1	Braunkohlenfilterasche.....	39
4.1.1	Eigenschaften von BFA 1	40
4.1.2	Vergleichsaschen.....	40
4.1.3	Elementverteilung aus EDX Mappings.....	44
4.1.4	Elementverteilung aus EDX Einzelpartikelbestimmung.....	46
4.2	Weitere Bindemittelkomponenten.....	47
4.2.1	Portlandzementklinker, Hüttensand, Kalkhydrat	47
4.2.2	Kalksteinmehl, Quarzmehl.....	49
4.2.3	Zusatzmittel	49
4.2.3.1	Wasserretentionsmittel	49
4.2.3.2	Luftporenbildner.....	49
4.2.4	Material für Sonderuntersuchungen	50
4.2.4.1	Zementklinker.....	50
4.2.4.2	Klinkerphasen.....	51
4.2.4.3	Calciumsulfat.....	52
4.2.4.4	Kaliumcarbonat	52
5	Ergebnisse.....	53
5.1	Vorversuche mit verschiedenen Aschen und Zement.....	53
5.2	Vorversuche mit BFA 1	58
5.2.1	Testrezepturen	58
5.2.2	Ergebnisse zu den Vorversuchen	59
5.3	Optimierung der Rezepturen	65
5.3.1	Zusammenfassende Beurteilung der bisherigen Ergebnisse	65
5.3.1.1	Optimierung der Bindemittelmischungen auf Basis von B _u 50-H25-K25	67
5.3.1.2	Optimierung der Bindemittelmischungen auf Basis von B _g 50-P30-H20.....	68
5.3.2	Überprüfung und Bewertung der optimierten Rezepturen.....	69
5.3.2.1	Pasteneigenschaften der Bindemittel mit optimierten Rezepturen.....	70
5.3.2.2	Festmörteleigenschaften der Bindemittel mit optimierten Rezepturen	71
5.3.2.3	Zusammenfassung zu Pasten- und Festmörteln	74
5.3.3	Frischmörteleigenschaften der Bindemittel mit optimierten Rezepturen	74
5.3.4	Raubeständigkeit in Abhängigkeit von der Rezeptur.....	77
5.3.5	Vergleichsproben mit und ohne Zusatzmittel	80
5.3.6	Zusammenfassung der Bindemittelentwicklung	82
5.4	Hydratationsverlauf von Mischproben.....	83
5.4.1	Phasenzusammensetzung hydratisierter Mischproben nach RBA	83
5.4.2	Hydratphasengehalte von Mischproben nach Thermoanalyse.....	85

5.4.3	Hydratationswärme von Mischproben	86
5.5	Die Mahlbarkeit und der Einfluss der Mahlfeinheit von Braunkohlenfilteraschen ...	88
5.5.1	Mahlbarkeit der BFA	88
5.5.2	Einfluss der Mahlfeinheit auf die Reaktivität der BFA.....	89
5.5.3	Einfluss der Aschefeinheit auf die Eigenschaften von Bindemittelgemischen.....	91
5.5.4	Kornverteilungen von unterschiedlich behandelten Gemischen.....	92
5.6	Streubreite der Aschezusammensetzungen	95
5.7	Zusammensetzung und Hydratationsverhalten unterschiedlicher BFA	96
5.7.1	Physikalische, chemische und mineralogische Zusammensetzung unterschiedlicher BFA.....	96
5.7.2	Hydratationsverhalten unterschiedlicher BFA	98
5.7.2.1	Hydratationswärme.....	98
5.7.2.2	Phasenzusammensetzungen von Aschen nach unterschiedlichen Hydratationsdauern.....	101
5.7.2.3	Hydratphasengehalte von Aschen nach unterschiedlichen Hydratationsdauern.....	104
5.7.3	Hydratationswärme der Bindemittel mit unterschiedlichen BFA	108
5.8	Technologische Eigenschaften von Bindemitteln mit unterschiedlichen BFA.....	109
5.8.1	Frischmörtel aus Bindemitteln mit unterschiedlichen BFA	109
5.8.1.1	Wasseranspruch	110
5.8.1.2	Wasserrückhaltevermögen.....	110
5.8.1.3	Luftporengehalt	111
5.8.2	Pasten aus Bindemitteln mit unterschiedlichen BFA	112
5.8.2.1	Erstarrungszeiten nach Vicat	112
5.8.2.2	Raumbeständigkeit nach Le Chatelier.....	113
5.8.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich Pasten und Frischmörteln ...	114
5.8.3	Festmörtel aus Bindemitteln mit unterschiedlichen BFA	114
5.8.3.1	Biegezug- und Druckfestigkeiten	115
5.8.3.2	Dynamische Elastizitätsmodul	117
5.8.3.3	Längenänderungen.....	119
5.8.4	Dauerhaftigkeit von Mörteln mit aschehaltigen Bindemitteln	121
5.8.4.1	Frost-Tauwechsel-Widerstand.....	121
5.8.4.2	Ettringitbildung.....	123
5.8.4.3	Ausblühverhalten.....	125
5.8.5	Porenverteilung im Festmörtel nach Quecksilberdruckporosimetrie.....	125
5.8.6	Zusammenfassung zur Aschezusammensetzung	127

5.9	Raumbeständigkeit in Abhängigkeit von Aschen- und Klinkerzusammensetzung ..	129
5.9.1	Durchführung der Raumbeständigkeitsuntersuchungen nach Le Chatelier	129
5.9.2	Ergebnisse der Raumbeständigkeitsuntersuchungen nach Le Chatelier	129
5.9.2.1	Änderung verschiedener untergeordneter Parameter	130
5.9.2.2	Variation der Aschen	133
5.9.2.3	Variation der Klinker.....	136
5.9.2.4	Kombinationen verschiedener Klinker und Aschen.....	140
5.9.3	Zusammenfassung zur Raumbeständigkeit.....	143
6	Zusammenfassung	144
7	Literatur	151
8	Anhang	158

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Probenbezeichnungen

CE	Zement, CEM I 42,5
P	Portlandzementklinker
H	Hüttensandmehl
K	Kalkhydrat
B _x	BFA; x: g (gemahlen), u (ungemahlen), Nummerierung 01 – 7
QM	Quarzmehl
KM	Kalksteinmehl
AH	Anhydrit (CaSO ₄)
DH	Dihydrat (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
LP	Luftporenbildner
MC	Methylcelluloseether

Technische und technologische Abkürzungen

β _{BZ}	Biegezugfestigkeit
β _D	Druckfestigkeit
IC	Ionenchromatograph
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RBA	Röntgenbeugungsanalyse
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronendetektor
BSE	Rückstreuelektronendetektor
EDX	Energiedispersive Röntgenfluoreszenzanalyse

Allgemeine Abkürzungen

d	Tag(e)
h	Stunde(n)
M.-%	Massenprozent
V.-%	Volumenprozent
n.b.	nicht bestimmt
s.	siehe
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
u.a.	unter anderem
u.U.	unter Umständen
z.B.	zum Beispiel

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Die Braunkohlevorkommen in Deutschland sind sehr groß. Sie belaufen sich auf fast 100 Milliarden Tonnen. Etwa die Hälfte davon gilt nach dem derzeitigen Stand der Tagebautechnik und der Energiepreise als wirtschaftlich rentabel abbaubar. Damit verfügt Deutschland über mehr als 10 % der wirtschaftlich gewinnbaren Welt-Braunkohlereserven [Kleinebeckel 1995].

Braunkohle ist nach wie vor einer der wichtigen Energieträger in Deutschland. Bei sinkender Akzeptanz der Kernkraft und wegen mangelnder Kapazität alternativer Energien wird sie diese Bedeutung voraussichtlich auch in absehbarer Zukunft noch behalten.

Beim Einsatz von Braunkohle zur Stromerzeugung in Großkraftwerken entstehen neben Strom, Wärme und CO₂ jedoch auch erhebliche Mengen an Nebenprodukten:

Gips und Prozesswasser aus der Rauchgasentschwefelung (REA), Nassaschen und Filteraschen (BFA).

Jährlich fallen allein in den rheinischen Kraftwerken der heutigen RWE Rheinbraun AG aus der Verbrennung von etwa 85 Mio. t Braunkohle ca. 3,2 Mio. t Braunkohlenfilteraschen an [Bartscherer-S. 1997]. Derzeit werden diese Aschen zusammen mit dem REA-Wasser, den Nassaschen und einem Teil des REA-Gipses in die ausgekohlten Tagebaue rückgeführt und erhärten dort auf Grund der hydraulischen Eigenschaften der BFA ohne Verwendung zusätzlicher Bindemittel zu einem stabilen, langzeitbeständigen Deponiekörper. Damit wird ein wichtiger Beitrag zu der genehmigungsrechtlich vorgeschriebenen Verfüllung und Rekultivierung der Tagebaue geleistet. Dieser Verwertungsweg wird auch in Zukunft seine Bedeutung behalten, da sonst die übrigen Reststoffe zum Teil auf anderen Wegen entsorgt werden müssten. Darüber hinaus wird aber bereits seit längerem über einen höherwertigen Einsatz der Reststoffe nachgedacht. So erscheint es heute sowohl unter ökonomischen als auch unter ökologischen Aspekten sinnvoll, durch den verstärkten Einsatz von hochwertigen Sekundärrohstoffen natürliche Ressourcen zu schonen. Ein Beispiel dafür ist der bereits umgesetzte umfangreiche Einsatz von REA-Gips in den verschiedensten Bereichen der Gipsindustrie als Ersatz für Naturgips.

Auf Grund ihrer Zusammensetzung und ihrer hydraulischen Eigenschaften ergeben sich auch für die Filteraschen eine Reihe von denkbaren Verwertungsmöglichkeiten.

Die basischen Eigenschaften der Aschen lassen sich z.B. zur Düngung und Kalkung von Waldflächen nutzen. Ihre stoffliche Zusammensetzung erlaubt den Einsatz als Rohstoff für die Zementherstellung als Ersatz von natürlichen Rohstoffen.

Durch die bereits beschriebenen hydraulischen, selbsterhärtenden Eigenschaften wird ein großer Bereich für mögliche Verwendungen eröffnet. Vorstellbar ist der Einsatz zur Immobilisierung von Schadstoffen und für den Deponiebau. Bei einer Vergleichmäßigung der Qualität – der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Eigenschaften – sind der Steinkohlenfilterasche (SFA) vergleichbare Anwendungen im gesamten Baustoffbereich denkbar. Dazu gehören der Einsatz als Zumahlstoff zu Zement, als Zusatzstoff in der Betonherstellung oder für hydraulisch gebundene Tragschichten.

Nachdem sich andere Reststoffe wie Steinkohlenfilterasche und Hüttensand auf dem Baustoffsektor schon etabliert haben, ist auch die BFA wegen ihrer selbsterhärtenden Eigenschaften für einen zukünftigen Einsatz interessant und wird künftig an Bedeutung gewinnen.

1.2 Zielsetzung

Durch die selbsterhärtenden Eigenschaften der BFA ergeben sich vielfältige Möglichkeiten für den Einsatz als Bindemittelbestandteil. Probleme ergeben sich dabei durch die Streubreite in der Zusammensetzung der Aschen und die einschränkenden Regelungen der Normen, die die Verwendung von Braunkohlenfilteraschen nicht explizit vorsehen. Nach der bisherigen DIN 1164 war BFA nicht als Zumahlstoff zugelassen. Nach der seit April 2001 gültigen DIN EN 197 wird nicht mehr nach der Herkunft der Aschen – Steinkohle oder Braunkohle – differenziert, jedoch werden Bedingungen bezüglich Zusammensetzung oder Eigenschaften gestellt, die von den bisherigen, hier untersuchten rheinischen Aschen aus mischbekohlten Kraftwerken nicht sicher erfüllt werden. Daraus ergeben sich verschiedene andere Ansätze zur Integration von Braunkohlenfilteraschen in den Bereich der Bindemittel.

Auf der Basis des im Forschungsvorhaben „Immobilisierung von MVA-Aschen“ der ehemaligen RWE Energie AG entwickelten BFA-reichen Binders sollte ein zulassungs- und marktreifes Bindemittel entwickelt werden. Das Ziel war die Entwicklung eines oder mehrerer Bindemittel mit einem BFA-Anteil von > 40 M.-%. Darüber hinaus sollten die Bindemittel darauf aufbauend die Möglichkeit der Entwicklung von Putz- und Mauermörteln als Werk-trocken- oder Werkfrischmörtel bieten. Als geeignetes Bindemittel wurde der Putz- und Mauerbinder nach DIN 4211 oder in Anlehnung daran ausgewählt. Er ist zwar bestimmten Vorgaben im Hinblick auf einige Grenzwerte unterworfen, aber vor allem über die technologischen Eigenschaften definiert. Damit wurde ein Bindemittel gewählt, welches auf dem Markt weit verbreitet, aber in der Auswahl der Komponenten keinen so engen Einschränkungen unterworfen ist. Es bietet damit die Möglichkeit, die Braunkohlenfilterasche zunächst einmal auf dem Baustoffsektor zu etablieren.

2 Literaturübersicht

In der Literaturübersicht soll ein allgemeiner Überblick über das Thema, die Eigenschaften der verwendeten Materialien und, soweit relevant, über bereits durchgeführte Untersuchungen zur Verwendung von Braunkohlenfilteraschen allgemein und im Baustoffbereich im Besonderen gegeben werden.

2.1 Braunkohlenfilterasche (BFA)

2.1.1 BFA-Qualität

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Braunkohlenfilteraschen werden durch verschiedene Parameter beeinflusst. Dazu gehört die Zusammensetzung der Braunkohle in Abhängigkeit von den Entstehungs- und Lagerbedingungen. Aber auch der Verarbeitungsweg mit Abbau, Aufbereitung und Verbrennung bis hin zur Entaschung spielen eine Rolle für die spätere Verwendbarkeit.

2.1.1.1 Braunkohlezusammensetzung

Die Kohle zählt zu den fossilen Energieträgern; sie entsteht durch biologische und chemische Umwandlung über verschiedene Zwischenstufen aus Pflanzenmaterial. Dieser als Inkohlung bezeichnete Vorgang lässt sich grob in zwei Phasen einteilen. Die erste biochemische Phase findet unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen und Sauerstoffmangel, wie er in Sümpfen und Marschen herrscht, statt. Dabei wird ein großer Teil der ursprünglichen organischen Bestandteile wie Kohlenhydrate, Stärke und Cellulose durch anaerobe Bakterien über organische Säuren und Phenole zu Methan, Kohlendioxid und Wasser zersetzt. Andere Bestandteile wie Lignin, Harze und Wachse werden nur langsam oder nahezu gar nicht angegriffen. Durch Wiederholung dieser Abläufe über einen langen Zeitraum bilden sich dabei dicke, kompakte Schichten, die als Torf bezeichnet werden. In einer zweiten geochemischen Phase sind die Zunahme von Druck und Temperatur durch geologische Prozesse für die weitere Umwandlung verantwortlich. Abhängig von den physikalischen Bedingungen – weniger vom Alter der Lagerstätten – entstehen dabei aus dem Torf mit zunehmendem Inkohlungsgrad Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit und Graphit.

Weil hohe Drücke und Temperaturen fehlen, weist die Braunkohle einen niedrigen Inkohlungsgrad bei einem hohen Anteil von flüchtigen Bestandteilen auf. Bei asche- und was-

serfreier Braunkohle liegt der Gehalt an Kohlenstoff zwischen 58 und 73 %, an Sauerstoff zwischen 21 und 36 % und an Wasserstoff zwischen 4,5 und 8,5 %. Die geringe Tiefe der Lager bedingt auch die gute Abbaubarkeit im Tagebau [Ullmann, Römpp 1995].

Die rheinische Braunkohle entstand vor ca. 6 – 18 Mio. Jahren während des Miozäns; sie enthält je nach Abbautiefe zwischen 45 und 63 % Wasser und weist einen Heizwert von 6700 – 12600 kJ/kg auf [Kleinbeckel 1995, Kothen 1995].

Das Rheinische Revier erstreckt sich im Städtedreieck Köln, Aachen und Mönchengladbach. Hier lagern auf einer Fläche von 2500 Quadratkilometern rund 55 Milliarden Tonnen Braunkohle. Die Region ist die größte zusammenhängende Braunkohlenlagerstätte Europas und hat mit knapp 60 % den größten Förderanteil in Deutschland. Rund 5 Milliarden Tonnen sind hier in den drei Tagebauen Hambach, Inden und Garzweiler I aufgeschlossen. Gemeinsam haben sie eine Kapazität von über 100 Millionen Tonnen pro Jahr. Im Tagebau Garzweiler I reichen die Vorräte bis etwa 2005. Der Anschluss durch Garzweiler II wird für weitere 40 Jahre Braunkohle liefern [Energiewelten].

Von den rd. 100 Mio. t Braunkohle werden ca. 85 % in den fünf regionalen Großkraftwerken zur Stromerzeugung verbrannt, die heute zur RWE Rheinbraun AG gehören. Bei einem Gesamtschegehalt von 4 – 7 M.-% fallen dabei im Jahr ca. 4 Mio. t Aschen an [Miskiewicz 1997].

2.1.1.2 Abbau und Aufbereitung

Unter dem Begriff Braunkohlenaschen versteht man die Gesamtheit der anorganischen unbrennbaren Bestandteile der Braunkohle. Diese stammen aus unterschiedlichen Quellen [Albrecht 1980]:

- Die Eigenasche bildet mit 0,3 – 3 % den geringsten Anteil. Sie entsteht durch Akkumulation anorganischen Materials bei biochemischen Prozessen in den torfbildenden Pflanzen.
- Weiteres Material wird durch den Eintrag anorganischer Bestandteile von außen in Folge syn- und postsedimentärer Prozesse zugeführt.
- Eine weitere Quelle bildet Gestein, welches bei der Förderung der Kohle mit anfällt.

Damit kommt dem Abbaufahren eine große Bedeutung zu. Je nach Kompliziertheit der Lagerungsverhältnisse, der technischen Ausstattung der Tagebaue und der Gewinnungstechnologie kommt es zu Schwankungen im Aschegehalt und damit auch der Aschezusammensetzung [Jäckel 1995].

Die so gewonnene Kohle wurde bisher zur Einstellung günstigerer Brenneigenschaften und vor allem zur Minimierung von Ansatzbildungen meist mit der Kohle anderer Tagebaue gemischt. Hohe Alkaligehalte und hohe Heizwerte der Kohle führen zu einer Ascheerweichung,

was die Verschlackung der Kessel begünstigt. Ergänzend zu den technischen Lösungen zur Abreinigung und zum Umbau der Kessel konnte die Kohlenzusammensetzung durch geeignete Mischung von Kohlen unterschiedlicher Eigenschaften angepasst werden, um einen störungsfreien Ablauf zu ermöglichen. Dieses Verfahren war nicht exakt reproduzierbar und beeinflusste somit ebenfalls die Zusammensetzung der untersuchten Aschen. Moderne Kesseltechnik erlaubt jedoch heute in vielen Fällen die Verbrennung reiner, einheitlicher Kohlequalitäten, so dass auch eine gleichmäßigere Aschequalität zu erwarten ist.

Vor der Verbrennung wird die Kohle gebrochen und anschließend durch Mahlung im heißen Rauchgasstrom zerkleinert und getrocknet. Hier finden keine Änderungen der Aschezusammensetzung statt.

2.1.1.3 Verbrennung

Während des Verbrennungsvorgangs kommt es zu einer erheblichen Verschiebung im mineralogischen Phasenbestand.

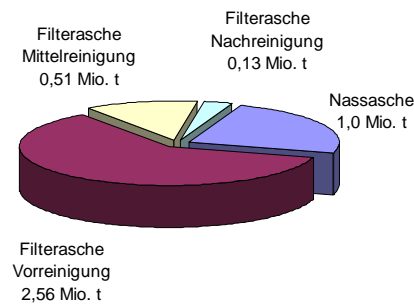
In braunkohlebefeueten Kraftwerkskesseln liegt die Verbrennungstemperatur in der Flamme bei bis zu 1400 °C bei Verweilzeiten von Sekundenbruchteilen mit einer anschließenden schnellen Abkühlung [Breuer 1992, Piekos 1995]; dabei finden eine Vielzahl von Reaktionen statt. Bei den Tonmineralen kommt es zu Umwandlungen infolge von Wasserabgabe und Zersetzung; Carbonate werden entsäuert. Durch Reaktion mit Bestandteilen aus der Gasphase wie Sauerstoff und SO₂ bilden sich Oxide und Sulfate. Die Bedingungen wechseln dabei zwischen oxidierend und reduzierend.

Mit steigender Temperatur kommt es abhängig von der stofflichen Zusammensetzung, z.B. vom Gehalt an schmelzpunktniedrigenden Alkalien, zu partiellen Aufschmelzungen. Die anfänglich diskreten Schmelztröpfchen können infolge des zunehmenden Abbrandes agglomerieren und bilden dabei größere Strukturen, die beim schnellen Abkühlen in Form sphärischer Glaspartikel erstarren.

2.1.1.4 Entaschung

Während die gröberen, unbrennbaren Rückstände als Nassasche über eine Wasserwanne am Boden des Kessels abgezogen werden, werden die kleineren, leichteren Partikel im Rauchgas mitgeführt und in den mehrstufigen Elektrofiltern abgeschieden.

Die insgesamt anfallende Aschemenge von ca. 4 Mio. t pro Jahr lässt sich bei Anteilen an der Filterasche von ca. 80 % Vorreinigung (VR), 16 % Mittelreinigung (MR) und 4 % Nachreinigung (NR), wie in Abbildung 1 dargestellt, unterteilen.

**Abbildung 1:**

Ascheanfall in rheinischen Braunkohlekraftwerken in t pro Jahr [Bartscherer-S. 1997]

Die Nassaschen sind sehr quarzreich und bestehen aus groben Partikeln, die hauptsächlich aus dem zusammen mit der Kohle eingebrachten Nebengestein resultieren; daneben enthalten sie noch Anteile an unverbrannten Kohle- bzw. Kokspartikeln. Sie besitzen keine hydraulischen Eigenschaften und werden daher im Folgenden nur untergeordnet betrachtet. Nach einer entsprechenden Aufbereitung mit einer Reinigung von den unverbrannten organischen Bestandteilen wäre jedoch eine Verwendung als Zuschlag denkbar.

In erster Linie sollen hier die bindemitteltechnischen Eigenschaften der Filteraschen an einem Produkt mit einer praxis- und vermarktungsorientierten Ausrichtung untersucht werden. Dazu werden Mischaschen aus mischbekohlten Kraftwerksblöcken eingesetzt, die im Weiteren vereinfachend als BFA bezeichnet werden. Dabei handelt es sich um die, in den meist dreistufigen Elektrofiltern aus den Rauchgasen getrennt abgeschiedenen aber in der Regel gemeinsam gesammelten Filteraschen aus Vor-, Mittel- und Nachreinigung. Die Anfallmengen sind in Abbildung 1 dargestellt.

Hinsichtlich ihrer Eigenschaften und Zusammensetzung unterscheiden sich die Aschen der verschiedenen Reinigungsstufen in der Partikelgröße und ihrer chemischen Zusammensetzung.

In der relativ groben Asche, die bei der Vorreinigung anfällt, ist SiO_2 in Form von Quarz angereichert, in den feineren Aschen der Nachreinigung finden sich verstärkt reaktive Gläser, CaO und SO_3 [Schreiter 1995/1, Zschach 1978]. Diese Anreicherung in der Feinstfraktion $< 5 \mu\text{m}$ wurde zwar nach [Schreiter 1995/2] nicht immer beobachtet, konnte jedoch für die von uns untersuchten Aschen bestätigt werden.

2.1.2 Zusammensetzung der BFA

Hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung lassen sich Hauptbestandteile und Nebenbestandteile definieren. Als Hauptbestandteile werden die Stoffe bezeichnet, deren Gehalte im Prozentbereich liegen und die zusammen einen Anteil von 97 – 99 % ausmachen. Dazu gehören:

SiO₂, CaO, MgO, Fe₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, Na₂O, K₂O, MnO und SO₃

Als Nebenbestandteile werden im ppm-Bereich eine Reihe von Schwermetallen gefunden [Piekos 1995], wobei die Zuordnung zu den Haupt- oder Nebenbestandteilen bei verschiedenen Autoren unterschiedlich getroffen wird [Ottemann 1951, Schreiter 1968, Werner 1988].

Diese Zuordnung zu verallgemeinern ist, auch wegen der großen Unterschiede in den Aschezusammensetzungen, schwierig. Erhebliche Unterschiede treten nicht nur zwischen den verschiedenen Abbaugebieten oder auch bei den unterschiedlichen Tagebauen eines Abbaugebietes auf. Einen Überblick über Unterschiede von Aschezusammensetzungen verschiedener Kraftwerke in unterschiedlichen Abbaugebieten zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1: Hauptbestandteile aus der chemischen Vollanalyse von Mischaschen verschiedener Kraftwerke, Angaben in M.-%

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	SO ₃
Jänschwalde	56 – 60	9 – 11	9 – 9	13 – 16	2 – 3	2 – 6
Boxberg	23 – 36	5 – 9	19 – 23	19 – 26	5 – 7	9 – 11
Thierbach	30 – 40	13 – 19	6 – 8	30 – 36	2 – 3	8 – 11
Neurath	42 – 47	3 – 8	8 – 10	25 – 27	7 – 8	2 – 6

Auf Grund der vielfältigen, oben bereits beschriebenen Einflüsse auf die Aschezusammensetzung treten auch Unterschiede zwischen den Aschen einzelner Kraftwerksblöcke auf. Auch werden sowohl langfristige als auch kurzfristige Schwankungen in der Aschezusammensetzung einzelner Blöcke beobachtet [Schreiter 1995/2]. Dies ist auch aus Tabelle 1 zu entnehmen, in der die Zahlenwerte sich auf die Streubreiten von Mischaschen beziehen, die innerhalb von zwei Jahren aufgetreten sind. Nach Umstellung der Bekohlung sollten die Schwankungsbreiten jedoch deutlich geringer ausfallen.

Unabhängig davon lassen sich allgemeine Aussagen über die prinzipielle Lage der Braunkohlenaschen im ternären System SiO₂ – CaO / MgO – Fe₂O₃ / Al₂O₃ treffen und Vergleiche mit anderen hydraulischen, latent hydraulischen und puzzolanischen Systemen darstellen. Dies ist in Abbildung 2 in Form eines so genannten Rankin-Diagramms dargestellt.

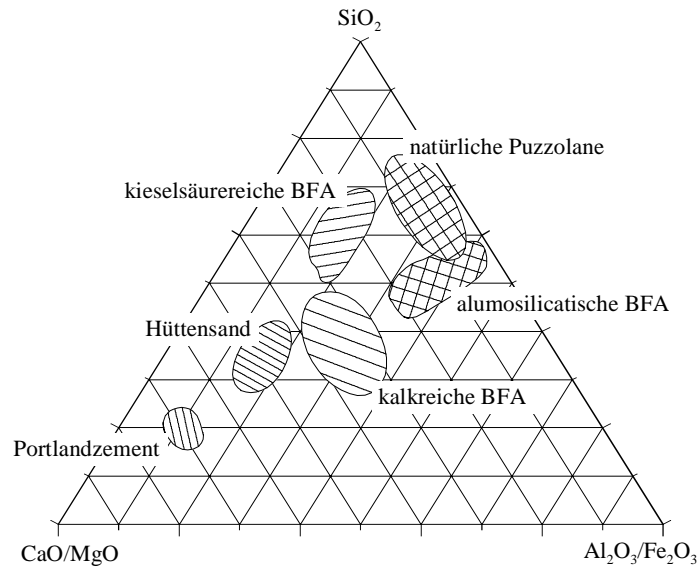


Abbildung 2: Lage verschiedener hydraulischer, latent hydraulischer und puzzolanischer Stoffe im ternären System $\text{SiO}_2 - \text{CaO} / \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$ [Henning 1997, Dietz 1996]

2.1.2.1 Mineralogische Zusammensetzung

Mittels chemischer Analyse und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) lassen sich die Aschen bezüglich der oxidischen bzw. elementaren Zusammensetzung untersuchen; diese Ergebnisse erlauben aber letztlich keine eindeutige Aussage über die Reaktivität der Aschen.

Für die technologischen Eigenschaften von viel größerem Interesse ist die mineralogische Zusammensetzung, die aus der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung der Kohle und den thermischen Bedingungen bei der Verbrennung resultiert. Wenige Bestandteile wie Quarz, Tonmineralrelikte, Feldspäte und einige weitere Akzessorien zählen zum Reliktmineralbestand, d.h. zum mineralischen Altbestand der Kohle. Die weitaus meisten Partikel sind während des Verbrennungsvorgangs entstanden. Nach ihrer Reaktivität gegliedert finden sich die auftretenden Bestandteile in Tabelle 2.

Ebenfalls von Interesse für die Eignung der BFA als Bindemittelbestandteil sind die Gefügeeigenschaften und vor allem die Kornverteilung. Die Kornverteilungskurven der Filteraschen zeigen alle vergleichbare Verläufe, ähnlich einer dichten Packung, wobei alle Korngrößenfraktionen besetzt sind. Die Unterschiede in der Kornverteilung bei den verschiedenen Kraftwerken sind weitgehend technologisch bedingt und ergeben sich aus der Wirksamkeit der entsprechenden Kohlemühlen.

2.1.2.2 Reaktivität und Hydratation der BFA

Die zum Teil selbsterhärtenden Eigenschaften der BFA beruhen auf dem gleichzeitigen Vorliegen von latent hydraulischen und puzzolanischen Bestandteilen und reaktiven Komponenten wie Freikalk und Anhydrit, welche als Anreger und Reaktionspartner dienen.

Wie in Tabelle 2 zusammengestellt, lassen sich die Aschepartikel nach ihrer Reaktivität einteilen.

Tabelle 2: Reaktivität und Anteile wichtiger Mineralphasen in BFA [Krug 1997]

Phasen	Anteil M.-%
Hochreaktive Phasen	
Freikalk	<1 – 20
Anhydrit	4 – 25
Dicalciumferrit	< 10
Brownmillerit	< 10
Calciumaluminatsulfat	< 10
Mg- Ca- Aluminate	akzessorisch
Periklas	untergeordnet
Bariumoxid	akzessorisch
Reaktive Phasen	
Aktivglas	10 – 15
Schwach reaktive Phasen	
Inertglas	3 – 5
Metakaolin	3 – 15
Inerte Phasen	
Quarz	4 – 50
Eisenoxide (Hämatit, Magnetit)	3 – 15
Kokspartikel	<1 – 7
Mullit	Untergeordnet
Feldspäte	<3 – 4
Mg(Al, Fe)- Spinell	akzessorisch
Titanoxid (Rutil)	akzessorisch

Die komplexe Zusammensetzung der BFA führt zu einem variablen Hydratationsverhalten, dessen Charakter von den Verhältnissen der einzelnen Bestandteile zueinander abhängt. Ist der Anteil an Anregern gering und der an puzzolanischen hoch, so reagiert die Asche wie ein Puzzolan; zur Hydratation ist eine Zugabe von zusätzlichen Komponenten erforderlich. Ein höherer Anteil an latent hydraulischen Gläsern und Anregern wie Freikalk und Sulfat, eine Zusammensetzung, wie sie in den rheinischen Aschen gefunden wird, führt zu einem selbstständigen Erhärten ohne zusätzliche Reaktionspartner.

Zur Erklärung des Hydratationsprozesses wurden verschiedene Modelle entwickelt. Nach Veröffentlichungen verschiedener Autoren [Ostrowski 1976] lässt sich die Reaktion der BFA

mit Wasser in verschiedene Phasen einteilen. Am Anfang steht die Initialreaktion mit der Hydratation der hochreaktiven Bestandteile Freikalk und Anhydrit bis zur Sättigungskonzentration der Hydratationsprodukte Calciumhydroxid und Gips. Je nach Reaktivität des Calciumoxids ist dessen Reaktion nach 8 – 40 Stunden abgeschlossen.

Bei dem pH-Wert von > 12 , der sich in dem Puffersystem aus Porenlösung und Bodenkörper einstellt, hydrolysieren zunächst die aluminiumreichen Gläser. Damit gehen Al^{3+} -Ionen in die Porenlösung über, unter deren Beteiligung Ettringit gebildet wird, der wie auch bei der Zementhydratation für die Erstarrung verantwortlich ist. Der Ettringit wächst topochemisch auf der Oberfläche der Glaspartikel auf. Diese Reaktion läuft ab, bis die Pufferkapazität eines der Ionenlieferanten erschöpft ist. Bei Ettringit handelt es sich um eine variable Mischkristallverbindung, bei der je nach Ionenangebot Al^{3+} - durch Fe^{3+} -Ionen und SO_4^{2-} - durch SiO_3^{2-} - und CO_3^{2-} -Ionen ersetzt werden können. Dabei werden, abhängig von den Bildungsbedingungen wie pH-Wert, Temperatur und Wachstumsgeschwindigkeit, Kristalle von unterschiedlichem Habitus gebildet, was auch Auswirkungen auf die Frühfestigkeit von damit hergestellten Mörteln hat.

Die gebildeten Ettringithüllen schützen die meist sphärischen Glaspartikel vorübergehend vor einem weiteren lösenden Angriff, bis durch Rekristallisation der kleinen langnadeligen Ettringite zu größeren Kristallen mit säuligem Habitus Hohlräume entstehen, die einen weiteren Zutritt von Porenlösung ermöglichen [Krug 1997]. Abhängig von der Beschaffenheit der Gläser kann sich die Reaktion bis zur völligen Auflösung bzw. Kristallisation zu nadelförmigen Hydratphasen fortsetzen.

2.1.2.3 Verwendung von Braunkohlenfilteraschen

Bereits in den 50er Jahren begann die Verwendung der BFA als Bestandteil eines Mörtelbinders „Fortunit“, zusammen mit Trass und latent hydraulischer Hochofenschlacke [Lenz 1989]. Wegen schwankender Aschezusammensetzungen wurde diese Verwertung jedoch wieder eingestellt. Außerdem wurden dort Versuche zur Gewinnung von Aluminiumoxid mittels alkalisch-hydrothermalem Aufschluß durchgeführt [Keil 1983].

Ebenfalls in den 50er Jahren wurden in den USA ASTM-Standards für Filteraschen aufgestellt. Unterschieden wurde hier nach dem CaO-Gehalt in zwei Klassen: Class F-FA mit weniger als 10 M.-% CaO und Class C-FA oder „high-lime-flyash“ mit mehr als 10 M.-% CaO. Diese Aschen sind nur eingeschränkt mit den in Deutschland anfallenden zu vergleichen; die Class C Flugaschen ähneln den kalkreichen deutschen Braunkohlenaschen, die Class F Aschen entsprechen am ehesten kieselsäurereichen BFA und Steinkohlenfilteraschen (SFA).

In der ehemaligen DDR wurde BFA seit 1968 in der Zementindustrie eingesetzt und war seit 1972 als Zumahlstoff standardisiert. 1974 folgte die Standardisierung von BFA-haltigem Ze-

ment, PZ 9, einem Kompositzement mit 20 – 25 M.-% alumosilicatischer BFA. Kalkreiche und kieselsäurereiche BFA wurden im ZPZ 35 mit 5 – 20 M.-% als Zumahlstoff eingesetzt. Zwischen 1968 und 1989 wurden insgesamt ca. 2 Mio. t BFA verwendet [Ilgner 1994]. Bei einer Vergleichmäßigung der Aschenqualitäten und mit Inkrafttreten der neuen Zementnorm DIN EN 197 könnte dieser Verwertungsweg wieder in den Vordergrund treten.

Im Bereich der Bindemittel sind eine Vielzahl von Anwendungen denkbar [Schreiter 1995/1], bei denen BFA-haltige Produkte auf Grund der besonderen bindemitteltechnischen Eigenschaften der BFA herkömmlichen Zementbindern überlegen sind:

- Quellverhalten von BFA-Bindern
- Hohe Wasserundurchlässigkeit auf Grund hoher Lagerungsdichte infolge vorwiegend runder Partikel
- Verbesserung der Sulfatbeständigkeit durch „Selbsteilungseffekt“ auf Grund der Nachhydratation bei erneutem Wasser- oder Sulfatzutritt

Vor allem in der ehemaligen DDR wurden eine Vielzahl von Versuchsobjekten mit Portlandzement-BFA-Gemischen umgesetzt, die in einem Forschungsbericht des OIK Vetschau [Zinke 1986] näher beschrieben sind. Beispielsweise wurden Hohlblocksteine, Tragschichten für den Verkehrsbau, Stellflächen für Baustellenbefestigungen und Mörtel für Gassilicatbetonsteine und Putzmörtel getestet.

Auch die Eignung als Deponiedichtungs- und Schadstoffmobilisierungsmaterial wurde untersucht. Hierbei wird u.a. die hohe Dichtigkeit des Materials und die damit verbundene geringe Diffusion ausgenutzt [Bambauer 1992, Herr 1995]. Dieser ausschließlich physikalische Effekt immobilisiert die Schadstoffe jedoch nur so lange wie das Gefüge stabil bleibt. Für eine dauerhafte Einbindung sind Reaktionen erforderlich, die mobilisierbare Stoffe wie Schwermetalle unter den vorliegenden Milieubedingungen in schwerlösliche Verbindungen überführen oder in Phasenneubildungen fixieren können. Solche Bedingungen sind bei der Hydratation von kalkreichen BFA oder BFA-Portlandzementgemischen durch die basische Porenlösung und die Bildung von C-S-H-Phasen und vor allem von Ettringit als wichtigem Speichermineral gegeben [Neuroth 1997, Krug 1997]. Andere Verwertungsmöglichkeiten sind z.B. die Verarbeitung in Bergbaumörteln zur Schachtverfüllung.

Basierend auf der mineralischen Zusammensetzung und unabhängig von ihren hydraulischen Eigenschaften sind bestimmte Braunkohlenfilteraschen zur Kalkung und Düngung von Wäldern geeignet [Möhlenbruch 1992] und im Kalkungserlass des Landes NRW und in der bundesweit geltenden Düngemittelverordnung zugelassen. Auch die Möglichkeit zur Verwendung von BFA als Rohmehlkomponente zur Klinkerherstellung wurde untersucht und hat sich für Spezialklinker als geeignet erwiesen [Stark 1995].

Derzeit wird der mengenmäßig umfangreichste Teil der rheinischen Filteraschen in der genehmigungsrechtlich vorgeschriebenen Wiederverfüllung und Rekultivierung der ausgekohl-

ten Tagebaue [Oster 1996] genutzt. Zu diesem Zweck wird die Filterasche mehrfach mit ausgeschleustem Prozesswasser aus der Rauchgasentschwefelung befeuchtet. Zusammen mit anderen Reststoffen der großtechnischen Braunkohlenverbrennung wie Nassasche und REA-Gips wird dieses Gemisch in die Tagebaue zurückgebracht. Dieses Gemisch erstarrt dort selbstständig zu einem langzeitbeständigen Deponiekörper [Williams 1995; Lukas 1992, Bambauer 1992, Gebhard 1989], was eine nachteilige Beeinflussung der Umwelt nach Beendigung der bergbaulichen Sumpfung ausschließt.

2.1.2.4 Einfluss von BFA auf zementhaltige Systeme

In der ehemaligen DDR wurde der Zement mit BFA als Zumahlstoff (PZ 9) besonders zur Vermeidung der Alkalikieselsäure-Reaktion und von sekundärer Ettringitbildung eingesetzt. Darüber hinaus wurde eine Erhöhung des Sulfatwiderstandes und eine Verringerung der Rissneigung bei Wärmebehandlung festgestellt.

Auf Grund des Gehaltes an leicht löslichen Bestandteilen wie den Alkaliverbindungen und vor allem dem Anhydrit können Braunkohlenfilteraschen die Zementhydratation in der Frühphase beeinflussen. Die Veränderung in der Kornverteilung des Bindemittels ist häufig mit einer Erhöhung des Feinkornanteils verbunden und führt zu einer Änderung des Wasseranspruchs, in der Regel zu einer Erhöhung. Bei gleicher Verarbeitbarkeit (Ausbreitmaß) bedingt dies ein höheres Wasser-Bindemittel-Verhältnis, was wiederum zu einer Abnahme der Festigkeit führt.

Wie verschiedentlich beschrieben (s.o.) führt der Einsatz von BFA in Bindemittelsystemen unter günstigen Bedingungen jedoch zu einer Verdichtung des Gefüges. Dafür wird zum Teil das gute Verdichtungsverhalten und zum Teil das Nacherhärtungspotential, insbesondere der kalkreichen und der alumosilicatischen BFA, durch die späte Hydratation der puzzolanischen und latent hydraulischen Bestandteile der Asche verantwortlich gemacht.

Bei den BFA handelt es sich wie bereits beschrieben um ein sehr heterogenes Material mit einer großen Bandbreite in den chemischen, mineralogischen und granulometrisch-morphologischen Gegebenheiten. So sind die meisten Aussagen in der Literatur nur bedingt zu verallgemeinern und nur für bestimmte, ausgewählte BFA gültig. Sie lassen sich meist nicht auf die hier untersuchten Aschen übertragen.

2.2 Zemente

Gemäß den Normvorgaben nach DIN 4211 ist Portlandzementklinker der festigkeitstragende Bestandteil des Putz- und Mauerbinders und somit neben der Asche ein weiterer Hauptbestandteil des angestrebten Bindemittels.

Nach DIN EN 197 ist Zement ein hydraulisches Bindemittel, d.h. ein fein gemahlener anorganischer Stoff, der nach dem Anmachen mit Wasser infolge chemischer Reaktion mit dem Anmachwasser selbstständig erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt [Locher 2000].

Diese hydraulische Erhärtung beruht im Wesentlichen auf der Bildung von Calciumsilicathydraten. Die Zemente bestehen daher aus solchen Stoffen oder Stoffgemischen, aus denen sich durch Reaktion mit dem Anmachwasser genügend schnell Calciumsilicathydrate in einer für Festigkeit und Dauerhaftigkeit ausreichenden Menge bilden können.

Der Portlandzement wurde zwischen ca. 1800 und 1850 in England unter anderem von Joseph Aspin, seinem Sohn William Aspdin sowie Isaac Charles Johnson entwickelt. Seinen Namen erhielt der Portlandzement auf Grund der Ähnlichkeit des erhärteten Zementstein mit dem Kalkstein auf der Halbinsel Portland.

Portlandzementklinker wird durch Brennen von Gemischen aus Kalkstein und Ton oder Material ähnlicher Zusammensetzung und entsprechenden Korrekturstoffen in Drehrohröfen bei ca. 1450°C hergestellt. Die folgende Aufstellung gibt die im Weiteren verwendete und in der Zementchemie übliche Nomenklatur für die verschiedenen relevanten Bestandteile wieder.

Übliche Nomenklaturen in der Zementchemie:

C:	Calciumoxid (CaO)
S:	Siliciumdioxid (SiO ₂)
A:	Aluminiumoxid (Al ₂ O ₃)
F:	Eisenoxid (Fe ₂ O ₃)
\bar{S} :	Schwefeltrioxid (SO ₃)
H:	Wasser (H ₂ O)
M:	Periklas (MgO)
C ₃ A	Tricalciumaluminat (Aluminat)
C ₄ AF	Tetracalciumaluminat-ferrit (Ferrit, im Folgenden: Ferrat)
C ₂ S	Dicalciumsilicat (Belit)
C ₃ S	Tricalciumsilicat (Alit)
AFm	Calciumaluminatferritmonosulfat
AFt	Calciumaluminatferrittrisulfat
KSt	Kalkstandard
SM	Silicatmodul
TM	Tonerdemodul

Eine typische Zusammensetzung für einen Standard-Portlandzementklinker liegt im Bereich von 67 M.-% CaO, 22 M.-% SiO₂, 5 M.-% Al₂O₃, 3 M.-% Fe₂O₃ und 3 M.-% Nebenbestandteilen und Spurenelementen. Daraus bilden sich beim Brennen, abhängig von Brenntemperatur und -zeit, die Hauptklinkerphasen Alit (Tricalciumsilicat, C₃S, 50 – 70 M.-%), Belit (Dicalciumsilicat, C₂S, 15 – 30 M.-%), Aluminat (Tricalciumaluminat, C₃A, 5 – 10 M.-%) und Ferrat (C₂(A,F), 5 – 15 M.-%). Abweichend von den in Klammern angegebenen, idealen Zusammensetzungen der Phasen werden in der Praxis zusätzlich Nebenbestandteile eingebaut, die in entsprechender Konzentration nicht nur die Modifikationen der Klinkerphasen, sondern auch die Phasengehalte im Klinker verändern können; diese sind für die Eigenschaften eines Zementes von entscheidender Bedeutung. An Nebenbestandteilen sind u.a. Mg, Na, K, S, Cl, Ti, zu nennen, an Spurenelementen Cr, Zn, Ni, Pb und weitere Schwermetalle, wobei die Grenze zwischen den beiden Gruppen ebenso wie bei der Asche fließend ist [Taylor 1990]. Neben den Hauptklinkerphasen findet sich je nach Rohmehlzusammensetzung und Brennbedingungen zusätzlich Freikalk (CaO) und Periklas (MgO), deren Gehalt jedoch begrenzt wird, da sie zu Treiberscheinungen führen können.

Wird der Klinker mit 3 – 4 M.-% Sulfatträger, z.B. Gips (CaSO₄·2H₂O) oder Anhydrit (CaSO₄) bzw. Mischungen aus beiden, entsprechend fein aufgemahlen, erhält man Portlandzement.

2.2.1 Kennwerte

Zementklinker werden durch eine Reihe von Kennwerten, den Kalkstandard, die verschiedenen Moduln und den Sulfatisierungsgrad charakterisiert. Die folgende Aufstellung bietet einen kurzen Überblick; Größenordnungen für die Moduln deutscher Klinker finden sich in Tabelle 3.

2.2.1.1 Kalkstandard

Der Kalkstandard (KSt) gibt das Verhältnis zwischen CaO und den sauren Oxiden, den Hydraulefaktoren wider. Ein Kalkstandard von 100 entspricht dem höchsten CaO-Gehalt, der unter technischen Bedingungen an seine Hydraulefaktoren gebunden werden kann.

Kalkstandard III nach Spohn, Woermann und Knöfel bei MgO ≤ 2 M.-%

$$KSt_{III} = \frac{100(CaO + 0,75 \cdot MgO)}{(2,8 \cdot SiO_2) + (1,18 \cdot Al_2O_3) + (0,65 \cdot Fe_2O_3)}$$

Kalkstandard III bei MgO > 2 M.-%

$$KSt_{III} = \frac{100(CaO + 1,5)}{(2,8 \cdot SiO_2) + (1,18 \cdot Al_2O_3) + (0,65 \cdot Fe_2O_3)}$$

Ein zu hoher Kalkstandard führt zu der Bildung von Freikalk; mit abnehmendem Kalkstandard sinkt die Festigkeit des Zementes.

2.2.1.2 Silicatmodul

Der Silicatmodul (SM) gibt das Massenverhältnis zwischen den bei Sintertemperatur fest vorliegenden, silicatischen Klinkerphasen Alit und Belit und der Summe der Gehalte an Aluminium- und Eisenoxid wieder, die im Wesentlichen zur Schmelzphase gerechnet werden.

$$SM = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Damit wird eine Aussage über das Verhältnis fest zu flüssig beim Brennvorgang gemacht, welches einen deutlichen Einfluss auf das Sinterverhalten hat. Mit steigendem Silicatmodul verschlechtert sich das Brennverhalten, gleichzeitig nimmt die Festigkeit des Zementes zu.

2.2.1.3 Tonerdemodul

Der Tonerdemodul (TM)

$$TM = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

gibt Auskunft über das Mengenverhältnis von Aluminat zu Ferrat und damit auch über die Beschaffenheit der Schmelze und das Brennverhalten. Mit sinkendem TM nimmt die Viskosität der Schmelze ab.

2.2.1.4 Sulfatisierungsgrad

Alkalien, in deutschen Rohstoffen vor allem Kalium, werden in die Klinkerphasen eingebunden und stören das Brennverhalten des Klinkers durch die Stabilisierung des C_2S gegenüber C_3S . Ab einem Sulfatisierungsgrad (SG) von 60 liegen die Alkalien bevorzugt als Sulfate vor, bei 100 wird angenommen, dass die im Klinker vorliegenden Alkalien vollständig als Sulfat gebunden sind.

$$SG = \frac{SO_3}{1,2917 \cdot Na_2O + 0,8499 \cdot K_2O}$$

Damit wird eine Verschiebung des Phasenbestandes von Alit zu Belit und Freikalk vermieden.

Tabelle 3: Moduln deutscher Zementklinker nach Unterlagen des Forschungsinstituts der Zementindustrie, Düsseldorf [Locher 2000]

		max	Ø	min
Kalkstandard	KSt	104	97	90
Silicatmodul	SM	4,1	2,5	1,6
Tonerdemodul	TM	3,7	2,3	1,4
Sulfatisierungsgrad	SG	109	77	35

2.2.2 Hydratation der Zemente

Ähnlich wie bei der heterogen aufgebauten BFA resultiert das Hydratationsverhalten des Zementes aus dem Zusammenwirken der verschiedenen Klinkerphasen. Im Vergleich zur BFA sind die Phasen hier jedoch besser definiert und die Hydratation wird schon länger untersucht, so dass die Modelle zum Hydratationsverlauf weiter entwickelt sind.

Dabei sind die Beobachtung des Gesamtprozesses ebenso wertvoll wie die Untersuchung an Reinphasen. Am besten untersucht sind die Abläufe bei C_3S und C_3A . Anhand der dabei zu beobachtenden Phasen im Hydratationsverlauf [Locher 2000] werden die Vorgänge im Folgenden zusammengefasst:

Danach beginnt die Hydratation mit der Prä-Induktionsphase (I). Diese Anfangsreaktion ist durch erste Lösungsvorgänge charakterisiert und dauert ca. 5 – 15 min. Darauf folgt die früher als Ruheperiode oder dormant period bezeichnete Induktionsperiode, in der nur in geringem Umfang Reaktionen ablaufen.

Die Ursachen für die Induktionsperiode (II) sind noch nicht abschließend geklärt und bisher nur für C_3S teilweise verstanden. Für den Beginn der Induktionsperiode bei C_3S werden verschiedene Mechanismen diskutiert:

- Eine dünne Schicht aus Hydratationsprodukten auf den Partikeln hemmt eine weitere Reaktion.
- Ca^{2+} wird gegen H^+ ausgetauscht (inkongruentes Lösen). Die oberflächennahe Schicht verarmt an Ca^{2+} . Für die Geschwindigkeit der weiteren Reaktion ist die Diffusion durch die Ca^{2+} -arme Schicht maßgebend.
- C_3S löst sich kongruent. Gelöstes SiO_2 behindert die Kristallisation von $Ca(OH)_2$ oder ein zunächst entstehendes CaO-ärmeres und wasserreicheres C-S-H ist bei höheren $Ca(OH)_2$ -Gehalten unbeständig und bildet sich nicht. Dadurch entsteht eine übersättigte Lösung an CaO und SiO_2 , die den weiteren C_3S -Abbau hemmt.

Ende der Induktionsperiode:

- Die Schicht der neu gebildeten Hydratationsprodukte wird entweder durch die fortschreitende Hydratation abgebaut oder durch osmotische Vorgänge aufgebrochen.
- Die Keime eines, bei den gegebenen Bedingungen stabilen C-S-H überschreiten eine kritische Größe. Dadurch können Grenzschichten und die Übersättigung abgebaut werden.

Die Induktionsperiode dauert je nach untersuchter Phase einige Stunden; anschließend beschleunigt sich der Abbau von C_3S und C_3A wieder, um zuletzt in der Finalperiode (V) langsam abzuklingen. Diese Perioden ansteigender und abfallender Aktivität werden als Accelerations (III)- bzw. Decelerationsphase (IV) bezeichnet. Diese Prozesse sind z.T. von einer deutlichen Wärmeentwicklung begleitet, die es erlaubt, neben der Beobachtung der Abnahme der Klinkerphasen, diese Abläufe auch mittels Wärmeflusskalorimetrie zu verfolgen. Die Reaktionsfolge bei der Hydratation von C_3S im Wärmeflusskalorimeter sind in Abbildung 3 dargestellt. C_3S ist die Hauptphase des Portlandzementklinkers und kann so im Hinblick auf das wärmeflusskalorimetrische Verhalten bei der Hydratation als vereinfachtes Modell dienen.

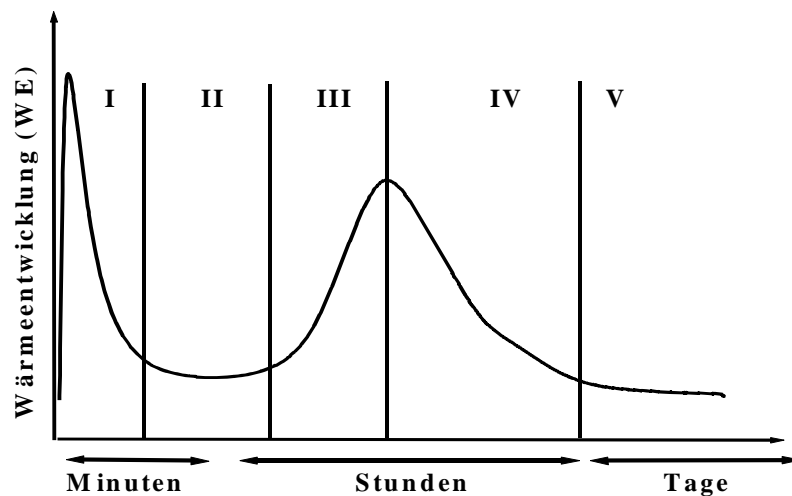


Abbildung 3: Einteilung der Reaktionsphasen bei der Hydratation von Portlandzement

Die einzelnen Phasen der Hydratation sind in Tabelle 4 noch einmal zusammengefasst und ihre Bezeichnungen nach [Jawed 1983] (oben) und [Locher 2000] (unten) aufgeführt. Daneben werden auch die Bedeutung hinsichtlich Reaktionskinetik und Chemie und die Auswirkungen auf die Mörtel Eigenschaften beschrieben.

Tabelle 4: Reaktionsphasen bei der Hydratation von Portlandzement

Reaktionsperiode	Bezeichnung	Reaktionskinetik	Chemischer Vorgang	Auswirkung auf das Betonverhalten
I	Initialphase, Prä-Induktionsphase	chemisch gesteuert, schnell	Starhydrolyse, Inlösunggehen von Ionen	Einstellung des basischen pH-Wertes
II	dormate Periode Induktionsphase	durch Kristallkeimbildungsgeschwindigkeit gesteuert, langsam	Fortsetzung des Inlösunggehens von Ionen	Ansteifen, Erstarrungsbeginn
III	Accelarationsphase, Beschleunigungsphase	chemisch gesteuert, schnell	Beginn der Bildung von C-S-H-Phasen	Erstarrungsende und Erhärtungsbeginn
IV	Decelerations- oder Verzögerungsphase	chemisch und durch Diffusion gesteuert, langsam	Fortsetzung der Bildung von C-S-H-Phasen	bestimmt die Frühfestigkeit
V	Final- oder Stetige Periode	diffusionsgesteuert, langsam	nur noch geringe Bildung von C-S-H-Phasen	bestimmt die Spätfestigkeit

2.2.3 Reaktionsprodukte bei der Hydratation der Klinkerphasen

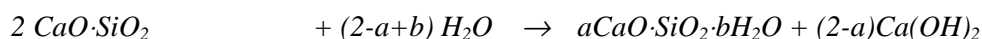
Die Festigkeit des Zementsteins resultiert hauptsächlich aus den Hydratationsprodukten der Silicate Alit und Belit, den Calciumsilicathydrat- oder C-S-H-Phasen. Dabei ist die Hydratation des Alits als reaktiverer Phase für den schnellen Festigkeitsanstieg, die Hydratation des Belits für eine hohe Endfestigkeit verantwortlich. Formale werden bei der Hydratation folgende Phasen erhalten, wobei hier von den reinen, nicht durch den Einbau von Fremdionen modifizierten Phasen ausgegangen wird.

2.2.3.1 Silicate

Tricalciumsilicat (C_3S)



Dicalciumsilicat (C_2S)



Zusammen mit den Alkalihydroxiden bedingt das Calciumhydroxid den hohen pH-Wert der Porenlösung, die C-S-H-Phasen durch ihre große Oberfläche, ca. Faktor 1000 größer als der Zement, die Festigkeit. Modelle für die Bildung von C-S-H-Phasen werden schon lange formuliert; das Erste stammt von [Powers 1960] und geht von kugelförmigen Hydratationsprodukten aus. Darauf folgten eine Reihe weiterer Modelle, die von plättchen- und faserförmigen Kristallen ausgehen. [Locher 2000] postuliert ausgehend von früheren Veröffentlichungen [Locher 1976, 1980, 1982, 1983] zwei unterschiedliche Typen abhängig vom Ca/Si-

Verhältnis, deren Zusammensetzungen ihrerseits in weiten Grenzen variieren. Danach liegt C-S-H(I) mit Ca/Si zwischen 0,8 und 1,3 folienförmig, C-S-H(II) mit Ca/Si 1,5 und höher in Form von Faserbündeln vor.

Aufbauend auf ESEM-Untersuchungen beschreibt [Stark 2001/1] die C-S-H-Bildung entsprechend den Reaktionsphasen und ergänzend zu den Erläuterungen in Tabelle 4 folgendermaßen:

Tabelle 5: Phasenbeschreibung in Korrelation zu den Hydratationsphasen [Stark 2001/1]

Reaktionsperiode	Phasenbeschreibung
I	Ausbildung einer eng anliegenden Reaktionsschicht von ca. 20 - 30 nm
II	Erste heterogene Keimbildung
III	Große, dünnplattige Portlanditkristalle, kurze, stumpfnadelige C-S-H-Faserbündel
IV	Eindimensionales Wachstum der C-S-H-Fasern, Zusammenlagerung dieser Fasern, stärkere Verzahnung der Partikel, Verwachsungen der plattigen CH-Kristalle
V	Weiteres Längenwachstum der C-S-H-Fasern, Verzahnung

ESEM-Aufnahmen zeigen, dass sich die C-S-H-Phasen bei der Hydratation von C₃S und β-C₂S von Anfang an faserförmig entwickeln und mit fortschreitender Hydratationsdauer bei gleich bleibender Dicke in die Länge wachsen. C-S-H-Phasen sind röntgenamorph und entziehen sich so der Beobachtung durch die Röntgenbeugung.

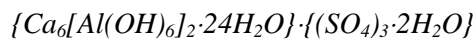
2.2.3.2 Tricalciumaluminat (C₃A)

Aluminat und Ferrat liegen bei Brenntemperatur als Schmelzphase vor und senken so den Energiebedarf beim Brennen; ihr Beitrag an der Festigkeitsentwicklung ist gering. Die Hydratation des C₃A ist abhängig vom Sulfatgehalt. Ist dieser ausreichend hoch, so bildet sich zunächst Ettringit:



Der Ettringit ist die entscheidende Phase bei der Steuerung des Erstarrungsverhaltens; er wird gebildet in der Reaktion des Aluminats mit dem Sulfat aus dem Klinker und dem zugesetzten Sulfatträger. Die Wirkung beruht auf der Konkurrenzreaktion zur Hydratation des Aluminats zum C₃AH₆ bzw. C₄AH₁₃ dessen Bildung zu einem schnellen unkontrollierten Erstarren führt. Gleichzeitig wächst der Ettringit auf den Zementpartikeln auf. Die Folge davon ist zunächst eine verlängerte Mobilität der Partikel gegeneinander und damit die Ursache der Erstarrungsverzögerung durch Sulfat. Mit der Zeit wachsen die Kristalle und führen dann zu einem ersten Erstarren.

Reiner Ettringit (Trisulfat) kristallisiert nadel- oder leistenförmig, die Strukturformel ist

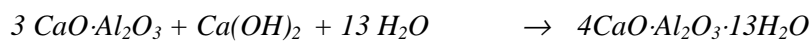


was der Summenformel $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ entspricht (s.o.). Ebenso wie bei dem entsprechenden Monosulfat $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ können hier sowohl Ca^{2+} als auch Al^{3+} und SO_4^{2-} durch andere Ionen ersetzt werden. Bei der Zementhydratation sind das vor allem der teilweise oder vollständige Ersatz von Al^{3+} durch Fe^{3+} und von SO_4^{2-} durch OH^- , Cl^- , CO_3^{2-} und CrO_4^{2-} . Die dabei entstehenden Mischkristallphasen werden allgemein als AFt (Calciumaluminatferrittrisulfat) und AFm (Calciumaluminatferritmonosulfat) bezeichnet.

Liegt bei der Hydratation kein Sulfat vor, so bildet sich schnell das kubische Hexahydrat, was zu einem unkontrollierten Erstarren führt [Henning 1997].

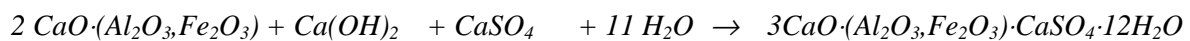
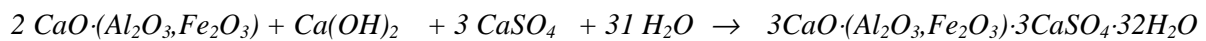


In Gegenwart von Calciumhydroxid entstehen hexagonale Calciumaluminathydrate.



2.2.3.3 Calciumaluminatferrat (C₂(A,F))

Die Hydratation des C₂(A,F) verläuft, abhängig vom Eisengehalt, deutlich träger als die des C₃A; die Hydratationsprodukte, vor allem die sulfathaltigen, entsprechen sich dabei und werden als AFt und AFm bezeichnet (s.o.).



Nach [Stark 2001/1, Stark 2001/2] werden diese Phasen zwar bei der Hydratation von reinem, synthetischem C₂(A,F) beobachtet, sind bei der normalen Portlandzementhydratation jedoch zweifelhaft. Dabei entstehen wahrscheinlich reiner Aluminatettringit und an Eisen angereicherte, aluminiumarme Reste.

2.2.4 Normung

Mit der DIN EN 197 ist im Mai 2001 die erste europäische Norm für Zemente in Gültigkeit getreten und hat dabei die alte DIN 1164 zum Teil abgelöst. Dabei hat auch die Zahl der genormten Zemente und der zugelassenen Zusatzstoffe zugenommen. Einen Überblick gibt Tabelle 6. Im Zusammenhang mit der in diesem Projekt behandelten Verwendung von Braunkohlenfilterasche sind vor allem die neuen Definitionen für die Portlandflugaschezemente und die dafür zugelassenen Aschen interessant. DIN 1164 bleibt auf nationaler Ebene für einige Sonderzemente in Kraft.

Tabelle 6: Übersicht über die nach DIN EN 197 genormten Zemente

Hauptzementart	Bezeichnung	Kurzzeichen	Anteile in M.-%	Hauptkomponenten neben Portlandzementklinker
CEM I	Portlandzement	CEM I	–	–
CEM II	Portlandhüttenzement	CEM II/A-S CEM II/B-S	6 - 20 21 - 35	Hüttensand (S)
	Portlandsilicastaubzement	CEM II/A-D	6 - 10	Silicastaub (D) ¹⁾
	Portlandpuzzolan- zement	CEM II/A-P CEM II/B-P	6 - 20 21 - 35	Puzzolane, natürlich (P)
		CEM II/A-Q CEM II/B-Q	6 - 20 21 - 35	Puzzolane, natürlich getempert (Q)
	Portlandflug- aschezement	CEM II/A-V CEM II/B-V	6 - 20 21 - 35	Flugasche, kieselsäurereich (V)
		CEM II/A-W CEM II/B-W	6 - 20 21 - 35	Flugasche, kalkreich (W)
	Portlandschiefer- zement	CEM II/A-T CEM II/B-T	6 - 20 21 - 35	gebrannter Schiefer (T)
	Portlandkalk- steinzement	CEM II/A-L CEM II/B-L	6 - 20 21 - 35	Kalkstein TOC ²⁾ ≤ 0,5 % (L)
CEM II/A-LL CEM II/B-LL		6 - 20 21 - 35	Kalkstein TOC ²⁾ ≤ 0,2 % (LL)	
Portlandkomposit- zement ³⁾	CEM II/A-M CEM II/B-M	6 - 20 21 - 35	Alle oben beschriebenen (S, D ¹⁾ , P, Q, V, W, T, L, LL)	
CEM III	Hochofenzement	CEM III/A CEM III/B CEM III/C	36 - 65 66 - 80 81 - 95	Hüttensand (S)
CEM IV	Puzzolan- zement ³⁾	CEM IV/A CEM IV/B	11 - 35 36 - 55	Silicastaub, Puzzolane, Flugaschen (D ¹⁾ , P, Q, V, W)
CEM V	Komposit- zement ³⁾	CEM V/A ⁴⁾ CEM V/B ⁵⁾	18 - 30 31 - 50	Hüttensand (S) und Puzzolane (P, Q), kieselsäu- rereiche Flugasche (V)

¹⁾ Der Anteil an Silicastaub ist auf 10 M.-% begrenzt

⁴⁾ Portlandzementklinkeranteil 40 - 64 M.-%

²⁾ Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff

⁵⁾ Portlandzementklinkeranteil 20 - 38 M.-%

³⁾ Bei Portlandkompositzement, Puzzolan-
zement und Kompositzement müssen die Hauptbestandteile außer
Portlandzementklinker durch die Bezeichnung des Zementes angegeben werden

2.2.4.1 Verwendung der BFA als Zumahlstoff

Für den Einsatz von Filteraschen sind die Portlandflugaschezemente CEM II/A-V und CEM II/B-V mit kieselsäurereicher Flugasche und die Portlandflugaschezemente CEM II/A-W und CEM II/B-W mit kalkreicher Flugasche zugelassen. Des Weiteren ist der Einsatz beider Aschen in den Portlandkompositzementen CEM II/A-M und CEM II/B-M, den Puzzolan-
zementen CEM IV/A und CEM IV/B und von kieselsäurereicher Asche im Kompositzement CEM V/A und CEM V/B möglich. Im Gegensatz zu der bisher gültigen DIN 1164 wird hier also nicht mehr nach der Herkunft der Aschen – dort waren nur Steinkohlenfilteraschen zu-
gelassen – sondern nach der Zusammensetzung unterschieden. Die Definitionen nach DIN EN 197 finden sich im Folgenden.

2.2.4.2 Definitionen zu Flugaschen nach DIN EN 197

Allgemeines

Flugasche kann silicatisch oder kalkhaltig sein. Erstere weist puzzolanische Eigenschaften auf, letztere kann zusätzlich hydraulische Eigenschaften aufweisen. Der nach DIN EN 196-2 bestimmte Glühverlust ist beschränkt. Flugasche wird durch die elektrostatische oder mechanische Abscheidung von staubartigen Partikeln aus Rauchgasen von Feuerungsanlagen erhalten, die mit fein gemahlener Kohle befeuert werden. Andere Aschen dürfen nicht eingesetzt werden.

Kieselsäurereiche Flugasche (V):

Kieselsäurereiche Flugasche ist ein feinkörniger Staub, hauptsächlich aus kugeligen Partikeln, mit puzzolanischen Eigenschaften. Sie besteht im Wesentlichen aus reaktionsfähigem Siliciumdioxid und Aluminiumoxid. Der Rest enthält Eisen(III)oxid und andere Verbindungen. Anforderungen werden hinsichtlich den Anteilen an reaktionsfähigem Calciumoxid, an freiem Calciumoxid gekoppelt an die Raumbeständigkeit und an den Anteil an reaktionsfähigem Siliciumdioxid gestellt.

Kalkreiche Flugasche (W):

Kalkreiche Flugasche ist ein feinkörniger Staub mit hydraulischen bzw. puzzolanischen Eigenschaften. Sie besteht im Wesentlichen aus reaktionsfähigem Calciumoxid, reaktionsfähigem Siliciumdioxid und Aluminiumoxid. Der Anteil an reaktionsfähigem Calciumoxid darf 10 M.-% nicht unterschreiten; bei Gehalten zwischen 10,0 und 15 M.-% muss ein Anteil an reaktionsfähigem Siliciumoxid von mindestens 25 M.-% vorliegen. Bei mehr als 15 M.-% reaktionsfähigem Calciumoxid wird zusätzlich die Einhaltung technologischer Kennwerte gefordert.

Liegt der SO_3 -Gehalt der Asche über dem für Zemente zulässigen oberen Grenzwert, so ist dies durch eine Reduzierung der calciumsulfathaltigen Bestandteile zu berücksichtigen.

Reaktionsfähiges Calciumoxid:

Unter reaktionsfähigem Calciumoxid versteht man den Anteil an Calciumoxid, der unter üblichen Erhärtingsbedingungen Calciumsilicathydrate bzw. Calciumaluminathydrate bilden kann. Dieser Anteil ergibt sich aus dem Gesamtanteil des CaO minus dem Anteil, der als Calciumcarbonat und Calciumsulfat gebunden ist.

Reaktionsfähiges Siliciumdioxid:

Bei dem reaktionsfähigen Siliciumdioxid handelt es sich um den Anteil an SiO_2 , der nach dem Aufschluss in Salzsäure beim Sieden in Kaliumhydroxidlösung in Lösung geht.

Neben der Charakterisierung der Zuzahlstoffe werden in der DIN EN 197-1 eine Reihe von mechanischen, physikalischen und chemischen Anforderungen sowie Konformitätskriterien für den Zement formuliert.

2.3 Hüttensand

Als Hüttensand wird die granuliert, glasig erstarrte Hochofenschlacke bezeichnet, die bei der Verhüttung von Eisenerz anfällt. Dazu wird die Schlackenschmelze beim Verlassen des Hochofens, meist mit Wasser, abgeschreckt und damit der Kristallisationsprozess unterbunden.

Dieser Hüttensand besteht aus splittrigen Körnern zwischen 0,3 und 3 mm; der Anteil an Gläsern liegt meist über 95 M.-%, der Rest besteht je nach chemischer Zusammensetzung aus verschiedenen kristallinen Phasen. Die chemischen Zusammensetzungen von Hüttensanden in Westeuropa liegen zwischen 30 und 39 M.-% SiO_2 , zwischen 9 und 18 M.-% Al_2O_3 , zwischen 33 und 48 M.-% CaO und zwischen 2 – 13 M.-% MgO . Mangan und Alkalien können ebenso wie Sulfid im Bereich von wenigen Prozent vorliegen.

Für den Einsatz im Zement fordert die Norm DIN EN 197 einen Glasanteil von mindestens zwei Dritteln und einen Anteil an CaO , MgO und SiO_2 von ebenfalls mindestens zwei Dritteln; Basengrad p_2 muss größer 1,0 sein.

Zur Charakterisierung des Hüttensandes dienen Kennwerte wie die Basengrade:

$$p = \text{CaO}/\text{SiO}_2$$

$$p_2 = (\text{CaO} + \text{MgO})/\text{SiO}_2$$

$$p_3 = (\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$$

oder der F-Wert

$$F = \frac{\text{CaO} + \text{CaS} + \frac{1}{2}\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2 + \text{MnO}}$$

Untersuchungen haben aber gezeigt [Smolczyk 1978, Kollo 1987], dass die Aufstellung von Formeln für den Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Hydraulizität und damit der Festigkeit schwierig ist, da sehr viele Parameter zu berücksichtigen sind.

Das Ergebnis der Untersuchung einer Vielzahl von Proben ergab kein ausreichendes Bestimmtheitsmaß bei den bisher verwendeten Regressionen. Gute Ergebnisse lassen sich allenfalls für Hüttensande gleicher Herkunft erzielen. Ebenfalls befriedigend lässt sich mit einer Regression unter Zuhilfenahme von 10 Regressionskoeffizienten und den Komponenten CaO + MgO, Al₂O₃, Na₂O-Äquivalent, P₂O₅ und MnO arbeiten.

Ein allgemein gültiger Zusammenhang zwischen Einzelkennwerten des Hüttensandes und den absoluten Mörteldruckfestigkeiten ist nicht festzustellen. Als Grund hierfür wird die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von dem komplexen Zusammenwirken von Hüttensand, Zementklinker und Anreger angenommen. Die beste Lösung zur Feststellung der Hydraulizität ist der Test nach DIN EN 196 Teil 1. Als vorteilhaft haben sich Tests des Materials – ein bestimmter Hüttensand, ein bestimmter Klinker und ein bestimmter Sulfatträger – nicht nur aus Labor-, sondern auch aus Betriebsmahlungen erwiesen.

Allgemein lassen sich aber Einflüsse auf die Festigkeiten von hüttensandhaltigen Zementen formulieren und daraus Tendenzen ableiten [Kollo 1991]. Steigende Gehalte an CaO, MgO, Al₂O₃ und steigende Na₂O-Äquivalente wirken sich unter sonst gleich bleibenden Bedingungen günstig aus, steigende MnO-Gehalte negativ. Zu späteren Prüfterminen hat TiO₂ positive Effekte auf die Festigkeit, wirkt sich sonst aber eher negativ aus. Die gleichzeitige Erhöhung von Mahlfeinheit oder Klinkeranteil neben der Änderung der chemischen Zusammensetzung des Hüttensandes in Richtung einer höheren Festigkeit führen dabei nicht unbedingt zu einer Verbesserung der Eigenschaften, es sind nicht in jedem Fall additive Effekte zu beobachten.

Für den Einfluss des Klinkeranteils auf die Eigenschaften hüttensandhaltiger Zemente gilt Ähnliches wie für die Portlandzemente. Steigender C₃S-Gehalt und steigender Kalkstandard führen zu Festigkeitssteigerungen bei HOZ, ebenso wie steigende Freikalkgehalte und steigende Na₂O-Äquivalente. Qualitätsmerkmale von Hüttensand sind [Kollo 1991]:

- Feuchtegehalt vom Abschrecken in Wasser
- Frischezustand, Grad der Hydratation, abhängig nicht nur vom Alter, sondern vor allem auch von der Charakteristik des entsprechenden Hüttensandes
- Mahlbarkeit; Laborergebnisse sind nur bedingt vergleichbar mit Betriebsmühlen. Bei gemeinsamer Vermahlung ist das Ergebnis auch abhängig von den übrigen Komponenten
- Farbe als Kriterium für die Beurteilung von Chargen aus dem gleichen Werk, sonst wenig aussagekräftig
- Hydraulizität; es wird davon ausgegangen, dass bei sonst gleich bleibenden Versuchsbedingungen Hüttensand mit einer höheren Hydraulizität auch höhere Mörteldruckfestigkeiten ergibt

2.3.1 Hydratation

Hüttensand gehört zu den latent hydraulischen Stoffen und benötigt Anreger zur zügigen Hydratation. Dazu geeignet sind allgemein basische Stoffe wie Zementklinker oder Calciumhydroxid im hydraulischen Kalk und Sulfate wie beim Sulfathüttenzement.

Als Hydratationsprodukte und festigkeitsbildende Phasen entstehen C-S-H-Phasen sowie je nach Anreger unterschiedliche weitere Hydratphasen, die sowohl den Hydratationsverlauf als auch die Festigkeitsentwicklung beeinflussen [Locher 2000].

2.3.2 Bestimmung des Glasgehaltes

Latent hydraulische Eigenschaften haben nur die glasigen Bestandteile. Der Glasgehalt ist also ein entscheidender Parameter für die Beurteilung des Hüttensandes, die Bestimmung ist jedoch aufwändig [Drissen 1994]. Verschiedene Methoden zur Bestimmung des Glasgehaltes von Hüttensand kommen zur Anwendung:

- Röntgenographisch, nur massive Unterschiede lassen sich erkennen.
- Mikroskopische Untersuchungen im Auflicht. Hier sind weder im ungeätzten noch im geätzten Zustand sinnvolle Aussagen möglich.
- Mikroskopische Untersuchungen an Streupräparaten einer Korngröße von 0,04 – 0,06 mm im Durchlicht. Im polarisierten Licht ändert sich bei Variation des Drehwinkels die Helligkeit der kristallinen Bestandteile (Anisotropie). Die optisch isotropen glasigen Bestandteile bleiben unabhängig vom Drehwinkel gleich dunkel.

Im British Standard 6699 „Ground granulated blastfurnance slag for use with Portland cement“ in der Fassung von 1986 werden eine mikroskopische und eine röntgenographische Methode beschrieben, in der Fassung von 1992 nur noch eine mikroskopische. Die mikroskopischen Methoden basieren auf Punktzählungsverfahren von Streupräparaten im polarisierten Licht.

2.4 Putz- und Mauerbinder

2.4.1 Definition nach DIN 4211

Ein Putz- und Mauerbinder ist ein werkmäßig hergestelltes, fein gemahlenes, hydraulisches Bindemittel, dessen Festigkeit im Wesentlichen auf dem Vorhandensein von Portlandzementklinker beruht. Beim Mischen ausschließlich mit Sand und Wasser und ohne Zugabe weiterer Stoffe bildet er einen verarbeitbaren Mörtel, der für die Verwendung bei Putz- und Mauerarbeiten geeignet ist.

DIN 4211 sieht drei verschiedene Produkte unterschiedlicher Zusammensetzung und Festigkeiten vor: MC 5, MC 12,5 und MC 12,5 X.

Von den Anforderungen an Zusammensetzung und Eigenschaften her erschien der MC 12,5 am besten für den Einsatz der BFA geeignet. Die Anforderungen an einen Putz- und Mauerbinder MC 12,5 nach DIN 4211 sind unterteilt nach Anforderungen bezüglich Zusammensetzung, Pasten-, Frisch- und Festmörteleigenschaften im Folgenden zusammengestellt.

Anforderungen bezüglich Zusammensetzung:

- Anteil PZ-Klinker: ≥ 40 M.-%
- Anteil organische Stoffe: $\leq 1,0$ M.-%
- Sulfatgehalt (als SO_3): $\leq 3,0$ M.-%
- Chloridgehalt: $\leq 0,1$ M.-%
- Siebrückstand $> 90 \mu\text{m}$: ≤ 15 M.-%

Anforderungen bezüglich Pasteneigenschaften:

- Erstarrungsbeginn: ≥ 60 min
- Erstarrungsende: ≤ 15 h
- Raumbeständigkeit: Dehnungsmaß ≤ 10 mm

Anforderungen bezüglich Frischmörteleigenschaften:

- Luftgehalt im Frischmörtel: ≥ 8 Vol.-%, ≤ 20 Vol.-%
- Wasserrückhaltevermögen: ≥ 80 M.-%, ≤ 95 M.-%

Anforderungen bezüglich Festmörteleigenschaften:

- Druckfestigkeit nach 7 d: ≥ 7 N/mm²
- Druckfestigkeiten nach 28 d: $\geq 12,5$ und $\leq 32,5$ N/mm²

Die meisten der zurzeit auf dem Markt befindlichen Putz- und Mauerbinder gehören zur Festigkeitsklasse MC 5. Hier ist der Portlandzementklinkeranteil auf min. 25 M.-% festgelegt und der SO_3 -Gehalt auf $\leq 2,0$ M.-% beschränkt. Durch den geringeren vorgeschriebenen PZ-

Klinkeranteil bleibt ein größerer Spielraum für weitere Komponenten wie die BFA, andererseits wird bei den üblicherweise hohen Sulfatgehalten der rheinischen Aschen die BFA-Menge weiter begrenzt, wenn eine normgerechte Zusammensetzung erreicht werden soll. Handelsübliche Putz- und Mauerbinder bestehen häufig aus einem Gemisch aus Portlandzementklinker und einem neutralen Füller; dazu dient auf Grund der guten Verfügbarkeit meist Gesteinsmehl. Zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften werden Zusatzmittel wie Luftporenbildner, Verzögerer und Plastifizierer eingesetzt. Zum Teil wird auch Kalkhydrat zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften zugesetzt [Ross 1992].

Der Putz- und Mauerbinder kann als eigenständiges Produkt in den Handel gebracht, aber auch weiterverarbeitet als Bindemittel eines Werk-Trockenmörtels verkauft werden.

2.4.2 Putzmörtel

Ein Putz im Sinne der Norm DIN 18550 ist ein an Wänden und Decken ein- oder mehrlagig in bestimmter Dicke aufgetragener Belag aus Putzmörteln oder Beschichtungsstoffen, der seine endgültigen Eigenschaften erst durch Verfestigung am Baukörper erreicht. Putze übernehmen je nach Eigenschaften der verwendeten Mörtel bzw. Beschichtungsstoffe und der Dicke des Belags bestimmte bauphysikalische Aufgaben. Zugleich dienen sie der Oberflächengestaltung eines Bauwerks.

Im Hinblick auf die Oberflächengestaltung und insbesondere die farbliche Gestaltung ist die Farbe der Putze von besonderer Bedeutung. Bei den Bindemitteln mit hohem Ascheanteil wird diese letztlich auch durch die Farbe der Asche beeinflusst. Dies macht die BFA im Putzbereich vor allem für Unterputze geeignet.

Man unterscheidet zwischen Normalputzen, definiert in DIN 18550 Teil 1 und 2 und Leichtputzen nach DIN 18550 Teil 4, mit einer Rohdichte um $1,0 \text{ kg/dm}^3$. Bei den Normalmörteln unterscheidet man verschiedene Mörtelgruppen P I – P V nach den unterschiedlichen Bindemittelarten. Bei einem Putzmörtel mit einem Putz- und Mauerbinder als Bindemittel handelt es sich um einen Mörtel der Mörtelgruppe P II a:

Mörtel mit hochhydraulischem Kalk oder Mörtel mit Putz- und Mauerbinder.

2.4.3 Mauermörtel

Mauermörtel unterliegen der Bauaufsicht und sind in DIN 1053 definiert. Man unterscheidet zwischen Fugenmörtel und Verfugmörtel. Der Fugenmörtel übernimmt i.d.R. statische Funktionen und verbindet Steine durch die Füllung von Fugen, den bei der Herstellung eines Mauerwerks entstehenden planmäßigen Unterbrechungen zwischen jeweils zwei benachbarten Steinen. Dabei stehen technologische Eigenschaften im Vordergrund und damit findet sich hier ein weiterer möglicher Einsatzbereich für BFA-haltige Putz- und Mauerbinder in der Mörtelgruppe II.

Der Verfugmörtel ist ein nur im Außenbereich der Fuge eingebrachter Mörtel, der dem Fugenabschluss, dem Schutz gegen Umwelteinflüsse und der optischen Gestaltung dient, was die Verwendung der ungleichmäßig gefärbten BFA einschränkt.

2.4.4 Estriche

Nach DIN 18560 sind als Bindemittel Anhydritbinder nach DIN 4208 für Anhydritestrich (AE), Bitumen nach DIN 1995 für Gussasphaltestrich (GE), kaustische Magnesia nach DIN 273 für Magnesiaestrich (ME) und Zemente nach DIN EN 197-1 für Zementestriche (ZE) zugelassen. Auch die Verwendung eines anderen Bindemittels ist, entsprechende Festigkeiten vorausgesetzt möglich, jedoch entspricht das Produkt dann nicht einem Estrich nach DIN.

Unter Berücksichtigung der vorgenannten Alternativen für die verschiedenen Anwendungen ist, in Zusammenarbeit mit einem Mörtelhersteller, die Vermarktung als Bindemittel für einen Werk-Trocken- oder Werk-Frischmörtel denkbar.

3 Untersuchungsmethoden

3.1 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe

3.1.1 Reindichte

Die Reindichten gehen in die Berechnung der Spezifischen Oberflächen nach Blaine und bei der Lasergranulometrie ein. Die Dichten wurden mittels Heliumpyknometer bestimmt. Dabei wird das Volumen einer bestimmten Masse Material über den Ausgleich des Heliumdrucks in einem Expansionsgefäß bestimmt.

3.1.2 Spezifische Oberfläche nach Blaine

Von der Oberflächenbeschaffenheit der Zementkörner und vor allem von den granulometrischen Eigenschaften ist der Wasseranspruch abhängig. Die spezifische Oberfläche bzw. die Mahlfeinheit der verwendeten Komponenten wurde nach dem Luftdurchlässigkeitsverfahren nach Blaine (DIN EN 196-6) bestimmt. Dazu wird in einem Zylinder ein Materialbett bekannter Porosität erzeugt. Über ein, mit einer nichthygroskopischen Flüssigkeit gefülltes U-Rohr wird die Durchlaufzeit eines definierten Luftvolumens bestimmt. Diese wird mit der Durchlaufzeit durch eine Quarzsandprobe bekannter Oberfläche verglichen. Die Bestimmung nach Blaine ist ein vergleichendes Verfahren und lässt keine Aussagen über Korngrößen oder Kornverteilung des untersuchten Materials zu.

3.1.3 Bestimmung der Kornverteilung mittels Lasergranulometrie

Eine Aussage über die Kornverteilung lässt sich mit Hilfe z.B. der Fraunhoferauswertung aus der Beugung eines Laserstrahls erhalten. Das Material wird in Isopropanol dispergiert, mit Ultraschall deagglomert und durch eine Küvette geführt, die von einem Laser durchstrahlt wird. Aus der Kornverteilung und der Dichte lässt sich auch eine Art spezifischer Oberfläche S_m errechnen, die jedoch nur bedingt mit der Oberfläche nach Blaine O_m vergleichbar ist. Nach [Kuhlmann 1984, 1985] kann die Beziehung zwischen den unterschiedlichen Methoden für die deutschen Zemente folgendermaßen formuliert werden:

$$S_m = 807 \text{ cm}^2/\text{g} + 1,2 \cdot O_m$$

Für die Braunkohlenfilteraschen stimmen die Werte der Bestimmungen nach Blaine und Lasergranulometrie besser überein.

3.1.4 Freikalkanalyse nach Franke

Im technischen Bereich ist der Freikalkgehalt, d.h. der Gehalt an freiem Calciumoxid im Klinker, auf ca. 2 M.-% beschränkt. Der Grund dafür ist die abnehmende Raumbeständigkeit des aus dem Klinker erhaltenen Zementes durch die verzögerte Reaktion des Calciumoxids mit Wasser im erstarrten Zementstein. Dabei wird unter Volumenvergrößerung Calciumhydroxid gebildet, was unter Umständen zu Treiberscheinungen führen kann. Das ist vor allem abhängig von Gehalt und Reaktivität des Freikalks und von der Festigkeitsentwicklung des Zementes. Bei der Freikalkbestimmung nach Franke wird CaO und Ca(OH)₂ mit einem organischen Lösungsmittel quantitativ aus dem Klinker und der Asche gelöst und acidimetrisch bestimmt.

In Anlehnung an dieses Verfahren wurden auch die Freikalkgehalte der untersuchten Filteraschen bestimmt.

3.1.5 Röntgenfluoreszenzanalyse

Grundlage der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA, Röntgenfluoreszenzspektroskopie) ist die Anregung der Analysensubstanz zur Emission von Fluoreszenzstrahlung durch polychromatische Röntgenstrahlung. Die Fluoreszenzstrahlung, oder charakteristische Röntgenstrahlung, zeigt ein Spektrum aus wenigen Linien, welches für das entsprechende Element spezifisch ist. Durch Detektion von Wellenlänge und Intensität der Signale lässt sich nach entsprechender Kalibrierung eine quantitative Aussage über die vorliegenden Elemente machen. Die Präparation erfolgt als Schmelztablette über einen Borat-Aufschluss oder als Pulverpressling.

3.1.6 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (Röntgenbeugung) ermöglicht über die Ergebnisse der RFA hinaus die qualitative bis halbquantitative Analyse der mineralogischen Zusammensetzung kristalliner Stoffe, die zum Verständnis vieler Reaktionen unbedingt erforderlich ist. Die Grundlage der Methode ist die Beugung der eingestrahlten Röntgenstrahlung (Cu K_α, 0,1540 nm) am Kristallgitter der untersuchten Probestandteile nach der Bragg'schen Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$$

mit Θ : Bragg'scher Winkel, Glanzwinkel; λ : Wellenlänge und d: Netzebenenabstand

Entsprechend der Netzebenenabstände im Kristall ergibt sich ein für die jeweilige Verbindung charakteristisches Beugungsmuster. Je nach Kristallstruktur, Textur, Reflexüberlagerung oder Matrix liegt die Nachweisgrenze sehr hoch, bis zu einigen Prozent. Erfassen lassen sich damit ausschließlich kristalline Verbindungen, was den Wert für die Untersuchung der Aschen und des Hüttensandes einschränkt, da ein Teil des Materials glasig vorliegt und damit röntgenamorph ist.

3.1.7 Ionenchromatographie

Die löslichen Alkali- und Erdalkalitionen sowie einige Anionen, vor allem das Sulfat, können die Anfangsphase der Hydratation erheblich beeinflussen und müssen so bekannt sein. Darüber hinaus sind in DIN 4211 Grenzwerte für SO_4^{2-} und Cl^- gegeben. Die Ionenchromatographie ist eine Trennmethode für Ionen durch Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase, wobei die Trennwirkung auf Ionenaustauschprozessen beruht. Die Detektion erfolgt durch Leitfähigkeitsmessung. Durch Auswahl geeigneter Säulen und Eluenten lassen sich sowohl Anionen als auch Kationen mit hoher Genauigkeit erfassen.

Bei der Bestimmung von SO_4^{2-} und Cl^- wurden die Proben entsprechend der Vorschrift nach DIN EN 196-2 vorbereitet.

3.1.8 Phasengehalte der Klinker

Die mikroskopische Punktzählung ist neben der Rietveldanalyse die zuverlässigste Methode, um den tatsächlichen (aktuellen) Phasengehalt von Zementklinkern zu ermitteln, wobei die Rietveldanalyse sich eher für Routineuntersuchungen eignet.

Zur Probenvorbereitung wird ein Teil der Fraktion zwischen 2 und 4 mm des grob gebrochenen Klinkers unter Vakuum in Gießharz eingebettet. Die Gießharzkörper werden nach dem Aushärten mit Nassschleifpapier zunehmender Feinheit in mehreren Stufen bis zu einer Körnung von 4000/cm² mit Butandiol als Kühl- und Schmiermittel geschliffen. Anschließend wird die geschliffene Fläche mit unterschiedlichen Diamantkörnungen bis zu einer Korngröße von 1 µm poliert.

Die dabei entstehende Fläche der Klinkerbruchstücke ist glatt genug, um nach dem Ätzen mit Flußsäure, Essigsäure oder Wasser die Klinkerphasen unter dem Mikroskop identifizieren zu können. Wenn einem festgelegten Zählraster folgend ca. 4000 Punkte erfasst worden sind ist eine ausreichende statistische Sicherheit erreicht. Das Verhältnis der für die einzelnen Phasen erhaltenen Ergebnisse zueinander ist ein Maß für den aktuellen, tatsächlichen Phasengehalt.

3.1.9 Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung von Ausbildung und Gefüge der reinen Aschen wurden Streupräparate angefertigt. Zur Untersuchung der Elementzusammensetzung der Aschen bzw. der Zusammensetzung von Einzelpartikeln mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX) werden die Aschen ähnlich präpariert wie die Klinker bei der mikroskopischen Punktzählung (s.o.). Im Unterschied dazu wird die Asche nicht vorbehandelt oder selektiert bevor sie eingebettet wird. Der polierte Anschliff wird nicht geätzt, sondern lediglich mit Gold besputtert um eine leitfähige Oberfläche zu erhalten.

Die Untersuchung erfolgte unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) mit Hilfe der EDX. Das Arbeitsprinzip ähnelt dem der RFA, wobei die Anregung zur Emission von Röntgenstrahlung durch den Elektronenstrahl erfolgt. Dadurch können ausgewählte Bereiche oder gezielt einzelne Punkte angeregt werden. Die Fluoreszenzstrahlung wird detektiert und lässt sich hinsichtlich energetischer Lage und Intensität auswerten. Daraus ergibt sich eine zumindest halbquantitative Analyse. Aber auch das direkte REM-Bild des BSE-Detektors (Rückstreuelektronendetektor) gibt auf Grund des Materialkontrastes bereits Hinweise auf die Zusammensetzung. Je höher die mittlere Molmasse bzw. der Anteil an Elementen hoher Atommasse, desto heller erscheint der Bereich.

Die eingesetzte EDX bietet aber auch die Möglichkeit, in Falschfarbendarstellung die Verteilung von bis zu vier Elementen in ausgewählten Bereichen einzeln darzustellen.

3.2 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der technologischen Eigenschaften

3.2.1 Mahlbarkeit

Die Versuche wurden in einer 5 kg Laborkugelmühle ohne Sieb mit einer Länge und einem Durchmesser von jeweils ca. 30 cm durchgeführt.

Es wurde bei 80 U/min und folgender Kugelfüllung gearbeitet:

Kugeln mit einem Durchmesser von 40 mm	6,1 kg
Kugeln mit einem Durchmesser von 30 mm	8,2 kg
Kugeln mit einem Durchmesser von 20/25 mm	6,3 kg

Die Kornverteilungen bzw. die jeweiligen spezifischen Oberflächen des Mahlgutes wurden je nach Anforderungen nach Blaine oder mittels Lasergranulometrie bestimmt.

3.2.2 Wasseranspruch der Pasten

Für eine vergleichbare Konsistenz der Bindemittelpasten wurde die Normsteife nach DIN EN 196-3 mit dem Vicat-Gerät eingestellt. Die Normsteife bezeichnet eine bestimmte Konsistenz, bei der die Bindemittelpaste eine für die erforderlichen Untersuchungen geeignete Verarbeitbarkeit aufweist.

3.2.3 Erstarrungsverhalten

Das Erstarrungsverhalten charakterisiert die Verarbeitungszeit von Bindemitteln und ist somit ein wichtiger Parameter für die Verarbeitbarkeit. Erstarrungsbeginn und Erstarrungsende werden nach DIN EN 196-3 mit dem Vicat-Nadelgerät an Pasten von Normsteife bestimmt.

3.2.4 Raumbeständigkeit nach Le Chatelier

Ebenfalls an Pasten wurde die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier in Anlehnung an DIN EN 196 Teil 3 bestimmt. Im Gegensatz zur Vorschrift nach Norm wurde für die Proben, bei denen wenig Material zur Verfügung stand, auf die Einstellung der Normsteife verzichtet und stattdessen der W/B-Wert einer vergleichbaren Probe angenommen. Die Untersuchung wird vor dem Hintergrund der Bestimmung möglicher Treiberscheinungen durch Freikalk durchgeführt.

3.2.5 Wasseranspruch des Mörtels

Der Wasseranspruch eines Mörtels ist abhängig von einer Reihe von Parametern wie der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und der Kornzusammensetzung des Bindemittels und der Beschaffenheit des Zuschlags. Die Menge an Zugabewasser hat jedoch nicht nur einen Einfluss auf die Konsistenz des Frischmörtels, sondern beeinflusst auch wesentliche Festmörteleigenschaften. Wasser, welches über den Bedarf zur Hydratation hinaus zugegeben wird, hinterlässt nach dem Austrocknen Poren, die sich festigkeitsmindernd auswirken und die Dichtigkeit beeinträchtigen. Als Maß für den Wasseranspruch dient der W/B-Wert bei Normsteife. Falls erforderlich lässt sich ein steigender Wasseranspruch bei gleichem W/B-Wert durch den Zusatz z.B. von Fließmitteln teilweise kompensieren.

Die Bestimmung erfolgte in dem Eintauchversuch nach DIN EN 196-1 mit dem dort beschriebenen Steifemessgerät.

3.2.6 Wasserrückhaltevermögen

Das Wasserrückhaltevermögen ist nach DIN 4211 auf mindestens 80 M.-% und höchstens 95 M.-% festgelegt. Allgemein muss es ausreichend hoch sein, um auch bei der Applikation auf stärker saugenden Untergründen ein Aufbrennen des Mörtels, d.h. den Verlust des zur Hydratation erforderlichen Wassers, zu verhindern. Die Messung beruht auf dem Absaugen von Anmachwasser eines bestimmten Mörtelvolumens durch einen Stapel Filterpapier und wurde durchgeführt nach DIN EN 413-2.

3.2.7 Luftgehalte im Frischmörtel

Der Luftgehalt im Frischmörtel wurde mit dem Luftporentopf nach DIN EN 413-2 an Mörtel mit Normkonsistenz bestimmt. Ein Luftgehalt zwischen 8 und 20 Vol.-% ist nach DIN 4211 vorgeschrieben. Ein Luftporengehalt von min. 3 Vol.-% ist bei günstiger Porengröße und-verteilung geeignet, die kapillare Wasseraufnahme zu vermindern und den Frost-Tauwechsel-Widerstand zu verbessern. Die Verarbeitbarkeit des Mörtels wird verbessert.

3.2.8 Mörtelfestigkeiten

Bestimmt wurden vor allem die Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 und zusätzlich die Biegezugfestigkeiten an Normprismen. Festgelegt nach DIN 4211 sind Werte für die Druckfestigkeiten nach 7 und nach 28 Tagen.

Zur Untersuchung des Hydratationsverlaufs bzw. des Erhärtungsverhaltens verschiedener Proben wurden Festigkeiten auch zu weiteren Terminen und nach unterschiedlichen Lagerungsbedingungen gemessen. Auf die Darstellung der Biegezugfestigkeiten wurde verzichtet, wenn sich daraus keine weiteren, über die Aussage der Druckfestigkeiten hinausgehenden Erkenntnisse ergaben.

3.2.9 Dynamischer Elastizitätsmodul

Ergänzend zu den Druck- und Biegezugfestigkeiten wurden die dynamischen Elastizitätsmoduln (E-Moduln) bestimmt. Der E-Modul ist ein Maß für die Verformbarkeit eines Probekörpers und verläuft bei wenig modifizierten Mörteln in der Regel parallel zu den Festigkeiten. Als zerstörungsfreies Verfahren bietet es die Möglichkeit, über einen längeren Zeitraum an den gleichen Probekörpern Messungen durchzuführen und so eine Entwicklung darzustellen. Zur Messung wurde das Resonanz-Frequenzverfahren verwendet. Die Normprismen werden dazu mit konstantem Druck zwischen Impulsgeber und –aufnehmer gespannt. Danach wird

die Frequenz so lange variiert, bis eine Resonanz beobachtet wird. Aus den Resonanzfrequenzen der Dehn- bzw. Biegeschwingungen ergibt sich nach [Kottas 1964] ein Wert für den E-Modul. Die Festigkeit und Verformbarkeit sind wichtige Kennwerte für einen Mörtel. Die Festigkeit muss ausreichend hoch sein, um den mechanischen Beanspruchungen standzuhalten und z.B. beim Einsatz als Mauermörtel die statischen Anforderungen zu erfüllen. Putze sollten weniger fest oder zumindest elastischer sein als das Mauerwerk oder die darunter liegende Putzschicht, damit Verformungen, die bei der Verfestigung auftreten, aufgenommen werden können und nicht zu Rissen führen.

3.2.10 Längenänderung

Bei der Längenänderung unterscheidet man das irreversible Schrumpfen im Frühstadium der Hydratation durch chemische Wasserbindung in Folge der Hydratation und das reversible Quellen und Schwinden infolge Wasseraufnahme und -abgabe durch die Änderung der Umgebungsfeuchte. Gemessen wurde die relative Längenänderung in mm/m mit dem Setz- Dehnungsmesser nach BAM (Bundesanstalt für Materialprüfung). Dazu werden Messpunkte auf frisch ausgeschaltete Normprismen nach DIN EN 196-1 aufgeklebt und die Änderungen gegenüber diesem Anfangswert in zweckmäßigen Abständen gemessen. Die Längenänderung sollte so gering wie möglich sein, da sie häufig die Ursache für Spannungen und Rissbildungen ist. Die Lagerung wurde nach den jeweiligen Fragestellungen gewählt.

Längenänderungen und E-Moduln wurden über den gesamten Beobachtungszeitraum an den selben Probekörpern mit der längsten Lagerungsdauer der jeweiligen Lagerung gemessen.

3.2.11 Ausblühverhalten

Das Ausblühverhalten wurde nach der Methode B6M, [Knöfel 1993] bestimmt. Dazu wurden die Prismen nach dem Entformen sieben Tage bei 20 °C und 95 % rel. Feuchte vorgelagert. In der anschließenden Prüfung wurden die Prismen abwechselnd für 24 Stunden senkrecht stehend in 1 cm tiefes destilliertes Wasser gestellt und 48 Stunden lang bei einer Temperatur von 23 °C und einer rel. Feuchte von 65 % gelagert. Nach 20 Zyklen sollten die ausgeblühten Salze abgelöst, gewogen und röntgenografisch untersucht werden.

3.2.12 Raumbeständigkeit bei tiefer Temperatur

Es wurden Normprismen nach DIN EN 196-1 hergestellt, sieben Tage bei 20°C und 95 % rel. Feuchte vorgelagert und anschließend in einer Klimatrube unter Wasser bei 8 °C bis zum Ende der Messung gelagert. Über diesen Zeitraum wurde die Längenänderung der Prismen be-

obachtet, um mögliche Treiberscheinungen durch die Bildung von Ettringit festzustellen, der bei dieser Temperatur die höchste Bildungsgeschwindigkeit zeigt.

3.2.13 Frost-Tauwechsel-Widerstand

Der Frost-Tauwechsel-Widerstand wurde nach der Methode A7M [Knöfel 1993] durchgeführt. Hierzu wurden Normprismen zuerst für sieben Tage bei 20 °C und 95 % rel. Feuchte und anschließend für weitere 28 Tage bei 23 °C und 65 % rel. Feuchte vorgelagert. Nach einer möglichst vollständigen Wassersättigung nach der Vorschrift A7M, wurden die Prismen in verschlossenen Behältern unter Wasser in einem Klimaschrank gelagert. Darin wurden die Proben in Zyklen von sechs Stunden einem Temperaturwechsel zwischen +20°C und -20°C ausgesetzt. Nach jeweils zehn Zyklen wurden die abgesplitterten Bestandteile abfiltriert und gewogen sowie augenscheinliche Veränderungen an der Prismenoberfläche festgehalten.

3.3 Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des Hydratationsverhaltens

3.3.1 Wärmeflusskalorimetrie

Mit Hilfe des Wärmeflusskalorimeters kann die Wärmeentwicklung während der Hydratation des Bindemittels direkt nach dem Kontakt mit Wasser beobachtet werden. Anhand der Wärmeentwicklung während der Messzeit ergibt sich eine Darstellung des Hydratationsverhaltens während der Anfangsphase der Hydratation. Für die Untersuchung wurden 5,00 g des Bindemittels oder der Asche in einem Reagenzglas gleichmäßig verdichtet und das für die Hydratation benötigte Wasser (2,50 g) in einer Spritze mit Kanüle aufgezogen. Anschließend wurde das Reagenzglas und die Spritze zur Thermostatisierung auf 25°C in den Probenraum des Wärmeflusskalorimeters eingesetzt. Nach Erreichen des Temperaturnausgleichs wurde das Wasser in das Pulverbett eingespritzt und die Messung gestartet. Zur Absicherung des gewählten W/B-Wertes wurden auch Untersuchungen mit anderen Wassermengen durchgeführt und die Ergebnisse miteinander verglichen.

3.3.2 Röntgenbeugung

Es wurden sowohl Proben von hydratisiertem und anschließend getrocknetem Material untersucht als auch „in situ“-Untersuchungen an frischen Proben während der Hydratation durchgeführt. Die meisten Proben für die Untersuchung des Phasenbestandes nach unterschiedli-

chen Hydratationsdauern wurden als Pasten mit einem W/B-Wert von 0,5 angesetzt und nach der entsprechenden Dauer bei Feuchtlagerung und 20°C grob gebrochen. Anschließend wurden die Proben 20 min unter Aceton gelagert, abgenutscht, mit Diethylether gewaschen und im Exsikkator unter Vakuum bis zur Druckkonstanz getrocknet. Die trockenen Proben wurden auf eine Feinheit $< 63 \mu\text{m}$ gemörsert, auf Flachbetträger präpariert und gemessen.

Für die in situ-Untersuchungen wurden Pasten mit einem W/B-Wert von 0,4 angemischt, in dafür vorgesehene Probenträger eingebracht und mit Frischhaltefolie abgedeckt. Die Proben wurden in ausgewählten, eingeschränkten Winkelbereichen untersucht, um das untersuchte Zeitfenster so eng wie möglich zu fassen und ein Maximum an Information zu erhalten. Die Intervalle zwischen den Messungen wurden mit zunehmender Hydratationsdauer immer länger gewählt.

3.3.3 Ionenchromatographie

Bindemittel und Aschen wurden bei einem W/B-Wert von 20 mit demineralisiertem Wasser gemischt und über unterschiedliche Zeitspannen geschüttelt. Die Suspension wurde dann filtriert, der Rückstand mit einer definierten Menge Wasser bei Raumtemperatur nachgespült. Die klare Lösung wurde anschließend zur Nachreinigung über einen Acetatfilter gegeben und ionenchromatographisch sowohl auf Anionen und auf Kationen untersucht. Von besonderem Interesse waren die Sulfatgehalte und die Untersuchung der Kalkbindung im Hinblick auf die puzzolanischen Eigenschaften der Aschen.

3.3.4 Rasterelektronenmikroskopie

Die hydratisierten Proben wurden nach unterschiedlichen Hydratationsdauern getrocknet und vorsichtig grob gebrochen, um das Gefüge möglichst wenig zu beeinträchtigen. Die Probestücke wurden im Vakuum ohne die Verwendung von zusätzlichen Trockenmitteln getrocknet und anschließend auf eine passende Größe gebrochen. Die Proben wurden mit frischen Bruchstellen nach oben präpariert und mit Gold besputtert. Ziel ist die Untersuchung der Gefügeentwicklung mit der Hydratationsdauer.

3.3.5 Leitfähigkeit, pH-Wert

Der pH-Wert ist ein Maß für die H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionenkonzentration. Zu Beginn der Aschehydratation geht Calciumoxid in Lösung, wodurch sich ein hoher pH-Wert einstellt. Durch Reaktion mit den latent hydraulischen und puzzolanischen Bestandteilen der Aschen ist im Verlauf der Hydratation mit einem Absinken des pH-Werts zu rechnen. Bei der Leitfähig-

keitsbestimmung wird die Gesamtkonzentration an Ionen berücksichtigt, die ebenfalls zeitabhängig ist. Die Ergebnisse sind weniger spezifisch.

Gemessen wurde kontinuierlich an Suspensionen mit einem W/B-Wert von 20 bei einer Temperatur von konstant 20°C und unter ständigem Rühren.

3.3.6 Thermoanalytik

Untersuchungen wurden mittels Differenzthermoanalyse (DTA) und Thermogravimetrie (TG) durchgeführt. Ergänzend zu den Ergebnissen der Röntgenbeugung können qualitative und halbquantitative Aussagen zum Bestand an bestimmten Phasen gemacht werden. Die Voraussetzung bei der DTA ist eine Phasenumwandlung oder eine Reaktion, häufig die Abgabe von Wasser, im untersuchten Temperaturbereich, welche einen thermischen Effekt zeigt. Bei den hydratisierten Ascheproben sind Ettringit, Gips, Portlandit und bei den älteren Proben u.U. auch Calciumcarbonat als endotherme Signale zu beobachten. Diese Reaktionen sind mit einer Massenabnahme infolge der Abgabe von Wasser bzw. von CO₂ bei Calciumcarbonat verbunden. Diese Massenänderung lässt sich mittels TG verfolgen und ebenfalls graphisch auswerten.

Die Proben wurden nach der entsprechenden Hydratationsdauer im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und auf eine maximale Korngröße kleiner 90 µm zerkleinert. Um eine Überlagerung der endothermen Signale durch das starke exotherme Signal infolge der Oxidation von unverbranntem Kohlenstoff aus der Asche zu vermeiden, wurde unter Argon als Schutzgas gearbeitet.

3.3.7 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Porengrößenverteilung des Festmörtels hat einen deutlichen Einfluss auf eine Reihe physikalisch-mechanischer Eigenschaften wie z.B. Wasseraufnahme, Feuchtegehalt, Frostwiderstand und Schwinden, aber auch auf die Festigkeiten. Die Porengrößenverteilung lässt sich mit der Quecksilberdruckporosimetrie bestimmen. Dazu wurden die Mörtelproben vorsichtig auf eine Körnung zwischen 2 und 4 mm gebrochen, um das Gefüge nicht zu zerstören, was die Messergebnisse beeinträchtigen würde; die Proben wurden bei 70°C getrocknet. Eine definierte Probenmenge wird im Hochvakuum mit Quecksilber versetzt, das als nicht benetzende Flüssigkeit nur in die offenen Poren eindringt. Mit zunehmendem Druck werden immer feinere Poren gefüllt. Der Druck ist dabei proportional zum Porenradius, das Volumen des eingedrungenen Quecksilbers entspricht dem Porenvolumen.

4 Ausgangsstoffe

4.1 Braunkohlenfilterasche

Zur Auswahl einer geeigneten Asche wurde zunächst eine Reihe von Vorversuchen zur Ermittlung der Streubreiten durchgeführt. Die Proben dafür wurden an mischbekohlten 600 MW Kraftwerksblöcken eines Braunkohlenkraftwerks im Rheinischen Revier genommen und einem eingeschränkten Untersuchungsprogramm unterzogen. Die Auswahl der Untersuchungsmethoden erfolgte nach den Anforderungen des Betriebsablaufes, da die Aschen jeweils nur einige Stunden für eine umfangreiche Probennahme zur Verfügung stehen. Untersucht wurden die Dichte, die spezifische Oberfläche und die Kornverteilung, Glühverlust, Freikalk- und Sulfatgehalt. Die Extremwerte zur Abschätzung der kurzfristigen Streubreite an einem Block sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Einen Überblick über die physikalischen Daten dieser und einiger Vergleichsproben aus anderen Blöcken gleicher Leistung desselben Kraftwerks finden sich in Tabelle 51, die chemischen Zusammensetzungen sind in Tabelle 52 im Anhang zusammengestellt. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse und unter Berücksichtigung der Anforderungen der DIN 4211 wurde ein Anforderungsprofil aufgestellt, dessen Richtwerte ebenfalls in Tabelle 7 aufgeführt sind.

Tabelle 7: Streubreite einiger physikalischer und chemischer Kennwerte von BFA aus einem Kraftwerk über die Zeit

Größe	Einheit	Streubreite	Richtwerte
Dichte	g/cm ³	2,9 - 3,0	2,9 - 3,0
Spez. Oberfläche	cm ² /g	1200 - 2100	≥ 1100
d ₅₀ nach Laser	µm	35 - 75	-
Kornrückstand > 200 µm	M.-%	9 - 20	≤ 50
Glühverlust bei 1000°C nach DIN	M.-%	4 - 6	-
Freikalk, CaO _{frei} , ungemahlen	M.-%	3,7 - 9,9	≤ 6,0
Sulfatgehalt (SO ₃)	M.-%	4,3 - 6,1	≤ 6,0

Die erheblichen Streubreiten resultieren zum großen Teil aus der Verbrennung Kohlen aus zwei Lagerstätten, die ohne definiertes Verhältnis gemischt wurden. Die Angaben lassen sich nicht auf die aktuell anfallenden Aschen übertragen, da heute nach Optimierung der Anlagentechnik die meisten Blöcke mit einheitlichen Kohlequalitäten gefahren werden.

An einem ausgewählten Block wurde nach zwei Fehlversuchen eine größere Menge einer Filterasche abgezogen, die dem Anforderungsprofil entspricht. Bei den folgenden Untersuchungen wird diese Asche als BFA, oder im Vergleich mit anderen als BFA 1 bezeichnet.

4.1.1 Eigenschaften von BFA 1

BFA 1 kann, auch im Vergleich mit Ergebnissen aus anderen Untersuchungen an rheinischen BFA, als durchschnittlich bezeichnet werden und wird im Folgenden für die Untersuchungen zur Entwicklung einer Grundrezeptur eingesetzt. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Asche wurde in verschiedenen Mischungen sowohl ungemahlen (BFA_u) als auch gemahlen (BFA_g) verwendet. Die Mahlung erfolgte zum einen zur Verbesserung der bindemitteltechnischen Eigenschaften [v. Gansewinkel 1998], zum anderen zur Einhaltung der Obergrenze von 15 M.-% für den Siebrückstand > 90 µm bei normgemäßen Bindemitteln; eine Siebung oder Sichtung würde zu einer ungünstigen Änderung der Zusammensetzung führen. Die BFA wurde in einer Laborkugelmühle auf eine spezifische Oberfläche von 4000 ± 50 cm²/g gemahlen.

Tabelle 8: Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von BFA 1, ungemahlen

Komponenten / M.-%	BFA _{u,g}
RFA	
SiO ₂	42,7
CaO	29,0
Al ₂ O ₃	3,2
Fe ₂ O ₃	8,7
MgO	7,7
Na ₂ O	0,7
K ₂ O	0,3
TiO ₂	0,3
SO ₃	5,1
Glühverlust	1,5
Freikalk (Franke)	5,6 / 7,1*
SiO ₂ , aktiv	11,0
CaO, aktiv	25,5
SO ₄ ²⁻ **	6,8 / 3,2
=> SO ₃	=> 5,6 / 2,7
Cl ⁻	0,019

	Einheit	BFA _u	BFA _g
Dichte	g/cm ³	2,95	2,98
Spez. Oberfläche nach Blaine	cm ² /g	1170	3980
Lasergranulometrie spez. Oberfläche	cm ² /g	n.b.	4350
d ₁₀	µm	9,0	1,4
d ₅₀	µm	100	10,0
d ₉₀	µm	> 192	41,3
Anteil > 90 µm	M.-%	50	0

* ungemahlen / gemahlen n.b. nicht bestimmt

**saurer Auszug / wässriger Auszug

4.1.2 Vergleichsaschen

Zur Überprüfung der Auswirkungen unterschiedlicher Aschezusammensetzungen auf die Bindemittel- und Mörtel­eigenschaften wurden eine Reihe weiterer Aschen ausgewählt. Die chemischen Zusammensetzungen sowie die Dichten und die spezifischen Oberflächen finden sich in Tabelle 9. Für die technologischen Untersuchungen wurden alle Aschen auf eine ver-

gleichbare Feinheit gemahlen. Die granulometrischen Daten der gemahlene Aschen finden sich in Tabelle 53 im Anhang. Die Aschen wurden bei bekannter Zusammensetzung aus Proben eines anderen Projektes ausgewählt.

Auswahlkriterien waren hier die Streubreite der charakteristischen Bestandteile, von denen ein Einfluss vor allem auf die Eigenschaften von Frischmörteln und Pasten zu erwarten war. So wiesen die Aschen BFA 2 und BFA 3 unterschiedliche, aber sehr hohe Gehalte an Freikalk auf; BFA 3 zeichnete sich darüber hinaus durch einen, in dieser Zusammenstellung außergewöhnlich niedrigen SiO_2 -Gehalt aus. Die Aschen BFA 4 und BFA 5 zeigten einen überdurchschnittlich hohen Sulfatgehalt. Die Zusammensetzung von BFA 6 ist als durchschnittlich zu bezeichnen und eignet sich daher gut für eine Überprüfung der Ergebnisse aus den Untersuchungen mit BFA 1. Im Unterschied zu den übrigen BFA wurde diese Asche zum Teil in einer technischen Mahlanlage mit Sieb gemahlen. Um Hinweise auf den Einfluss des Mahlverfahrens auf die technologischen Eigenschaften zu erhalten und um die Vergleichbarkeit mit den anderen Aschen herzustellen, wurden ausgewählte Untersuchungen an BFA 6 auch mit Material durchgeführt, welches nach dem gleichen Mahlverfahren wie die übrigen aufbereitet worden ist. Die so gemahlene Asche wird im Folgenden als BFA 7 bezeichnet.

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung, Dichte und spezifische Oberfläche der Aschen zur Streubreiteuntersuchung

	Einheit	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6
RFA	M.-%					
SiO_2		36,9	18,6	38,8	36,9	36,2
CaO		36,1	41,3	31,7	28,2	31,7
Al_2O_3		2,0	4,1	3,1	2,9	3,3
Fe_2O_3		8,8	11,7	8,3	7,8	11,4
MgO		7,1	10,5	6,2	8,7	9,4
Na_2O		0,6	1,2	1,0	2,3	1,0
K_2O		0,2	0,3	0,3	0,4	0,3
TiO_2		0,3	0,3	0,4	0,2	0,4
SO_3		4,9	6,8	7,3	9,3	5,1
Glühverlust		1,3	1,6	2,4	3,0	1,3
Freikalk	M.-%	16,1	12,3	8,9	8,0	4,8
SiO_2 , aktiv	M.-%	4,7	8,0	9,6	5,5	6,3
CaO , aktiv		32,7	36,5	26,5	21,8	28,2
Dichte	g/cm^3	2,98	3,14	2,98	2,92	3,03
Spez. Oberfläche nach Blaine	cm^2/g	1920	2350	2900	2660	2160

Die Aschen wurden auf Grund ihrer Zusammensetzung ausgewählt. Das Ziel war dabei nicht in erster Linie die Einhaltung der Normvorgaben bezüglich der Zusammensetzung, sondern die Untersuchung der Effekte von Extremgehalten auf die technologischen Eigenschaften, um

über die Normvorgaben hinaus eine sichere Aussage bezüglich der Eignung von rheinischen BFA als Bindemittelbestandteil machen zu können. Die Dichte und die spezifische Oberfläche sind ebenfalls charakteristische Größen für die Beurteilung der Aschen.

Für einen besseren Überblick und eine Einordnung der Zusammensetzung im Vergleich mit verwandten Stoffen, wurden die Daten in Abbildung 4 in ein Rankendiagramm eingetragen. Die roten Punkte repräsentieren dabei die Werte unter Berücksichtigung der Gesamtzusammensetzung. Tatsächlich hydraulisch wirksam ist aber vor allem beim SiO_2 -Gehalt nur ein geringer Anteil, das aktive SiO_2 ; der Rest liegt als Quarz vor. In Hinblick auf die hydraulische Aktivität ist daher die Verwendung der Werte für die aktiven Bestandteile sinnvoller. Diese sind als schwarze Punkte in das Rankendiagramm eingetragen. Die häufig angegebenen und hier eingetragenen Bereiche für die verschiedenen Aschekategorien sind eher willkürlich gewählt und für die verwendeten rheinischen Aschen nicht zutreffend.

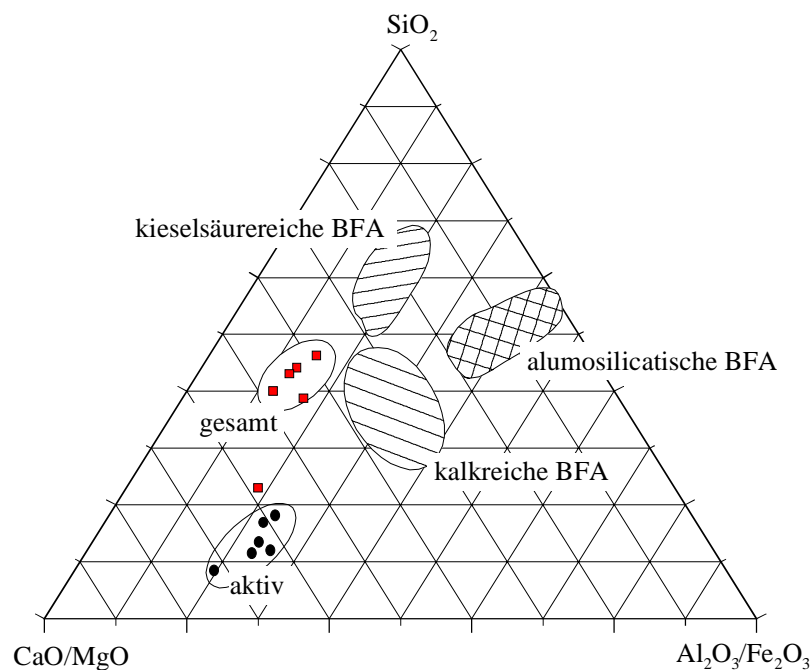
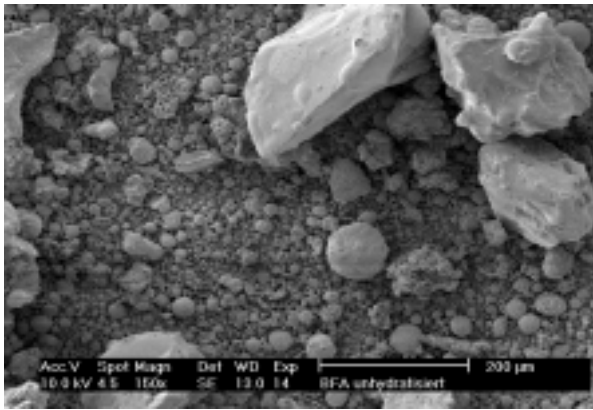
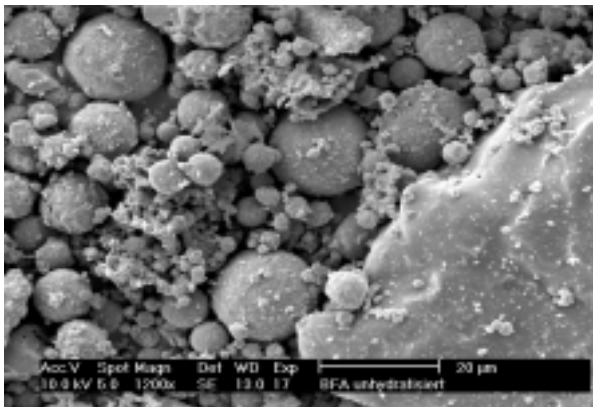


Abbildung 4: Lage der BFA 1 – 6 im Rankendiagramm bezüglich der Gesamtzusammensetzung (rote Quadrate) und der Zusammensetzung unter Berücksichtigung der aktiven Bestandteile (schwarze Kreise)

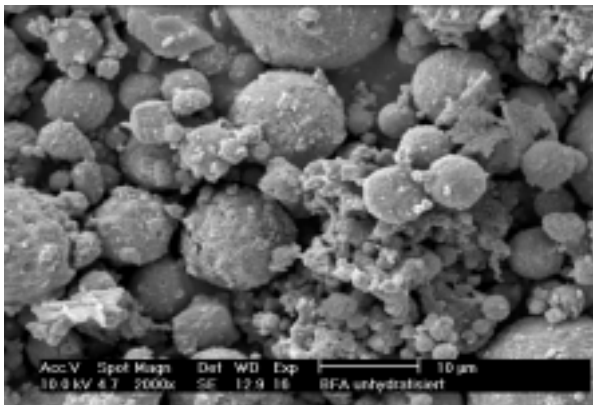
Das allgemeine Erscheinungsbild der Aschen lässt sich am besten unter dem Rasterelektronenmikroskop beobachten. Die Abbildungen 5, 6 und 7 zeigen Aufnahmen von Streupräparaten der BFA 1 bei verschiedenen Vergrößerungen. Gut zu erkennen ist der heterogene Aufbau der Filteraschen.

**Abbildung 5:**

REM Überblick über eine frische, ungemahlene Asche, hier BFA 1. Die großen Partikel oben rechts sind Quarzkörner, die porösen, bis 100 µm großen Strukturen darunter Kokspartikel.

**Abbildung 6:**

REM-Aufnahme der BFA 1 bei einer höheren Vergrößerung. In der rechten unteren Ecke ist Quarz erkennbar, im restlichen Bild eine Reihe von runden glasigen Partikeln. Auf den kugeligen Körnern finden sich unregelmäßige Aufwachsungen von Anhydrit, Freikalk u.a.

**Abbildung 7:**

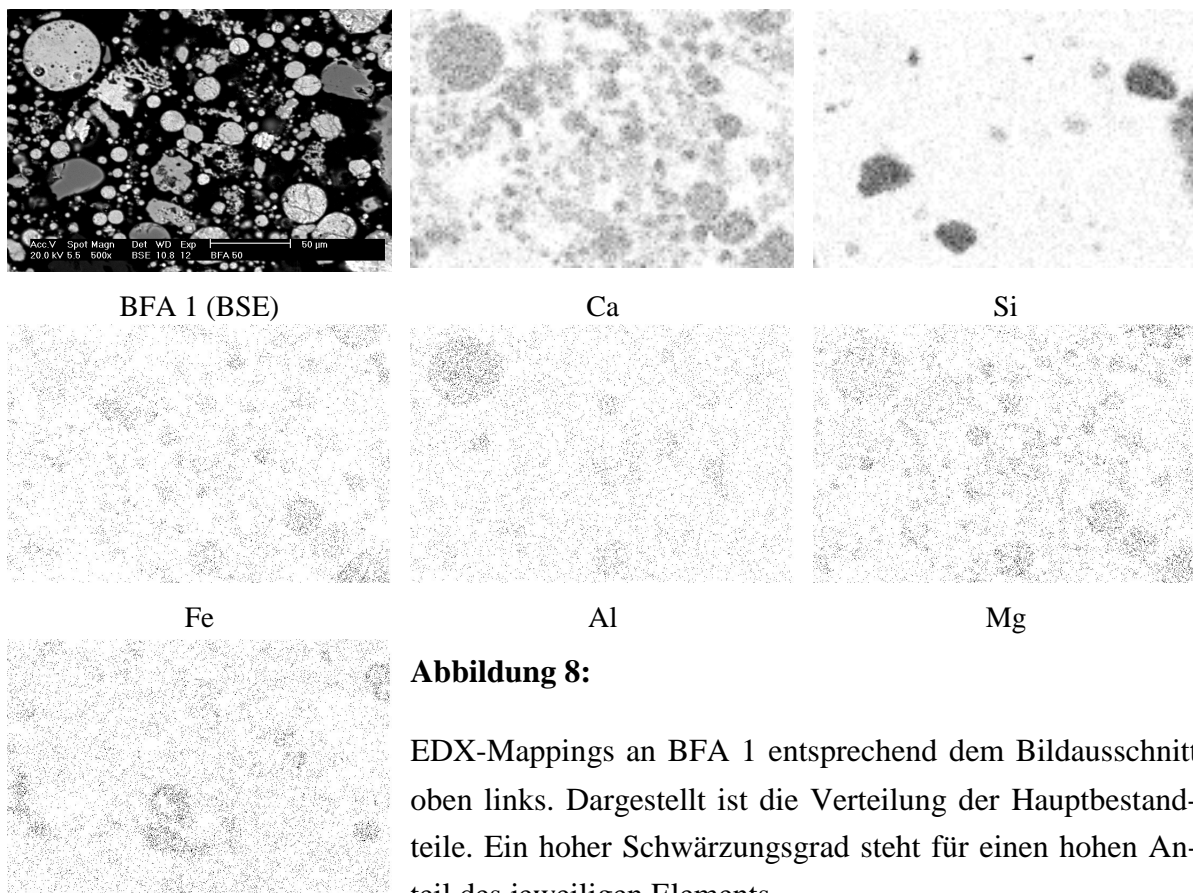
Die REM Ausschnittvergrößerung von BFA 1 aus Abbildung 6 zeigt neben feinen kristallinen Strukturen zwischen den Gläsern auch zu Agglomeraten verbundene kleine Glas-kugeln mit Abmessungen kleiner 1 µm.

Die mineralogische Zusammensetzung der Aschen wurde mittels Röntgendiffraktometrie ermittelt. In Abbildung 70 im Anhang sind Diffraktogramme von unhydratisierter und von hydratisierter BFA 1 mit Zuordnungen der Interferenzen zu den entsprechenden kristallinen Bestandteilen dargestellt. Die Diffraktogramme von BFA 1 bis BFA 6 sind in Abbildung 71 im Vergleich dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Aschen sich abgesehen von geringen Verschiebungen in den Gehalten einiger Bestandteile kaum voneinander unterscheiden. Einheitlich ist die qualitative kristalline Zusammensetzung der Aschen trotz unterschiedlicher Analyse. Folgende kristalline Bestandteile konnten dabei eindeutig zugeordnet werden: Quarz (SiO_2), Calciumoxid (CaO), Anhydrit II (CaSO_4), Periklas (MgO) und Brownmillerit (Ferrit,

$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$). Weitere Reflexe sind wahrscheinlich Aluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) und Belit (Ca_2SiO_4) zuzuordnen, auf Grund des Einbaus von Fremdionen jedoch verschoben; Magnetit (FeFe_2O_4) und Hämatit (Fe_2O_3) wurden in sehr geringen Mengen gefunden.

4.1.3 Elementverteilung aus EDX Mappings

Zusätzlich wurden an einigen Aschen Einzelpartikeluntersuchungen durchgeführt sowie Colormappings aufgenommen. Abbildung 8 zeigt am Beispiel von BFA 1 die Elementverteilung an einem Anschlag. Das Bild oben links ist eine Aufnahme mittels Rückstreuelektronendetektor (BSE) und zeigt bereits einen deutlichen Materialkontrast. So erscheint Quarz wegen des hohen Anteils an dem leichten Silicium dunkel, Material mit hohem Eisenanteil sehr hell; das Harz wirkt schwarz. Bei den Mappings wurden die Aufnahmen der besseren Übersichtlichkeit wegen in die Einzelkanäle entsprechend den einzelnen Elementen konvertiert.



S

Zu erkennen sind verschiedene Bestandteile der Asche. Neben den drei Quarzpartikeln findet sich oben links eine siliciumarme Glaskugel, die im Wesentlichen aus Calcium, Magnesium und Aluminium besteht, aber auch einen leicht erhöhten Schwefelgehalt zeigt. Die drei run-

den Partikel in der unteren rechten Ecke bestehen aus einem eisenreichen und aluminiumarmen Glas mit Calcium als Hauptbestandteil. Ähnlich, aber aluminiumreicher, ist die Zusammensetzung des Glases in der Mitte unten.

Allgemein lässt sich feststellen, dass Calcium und Magnesium wie erwartet meist gemeinsam auftreten. Die unregelmäßigen Bestandteile in der Mitte unten sind Anhydrit. Bei den kleineren runden Partikeln handelt es sich um Gläser variabler Zusammensetzung, teilweise silicium- teilweise kalkreich.

Es wird verschiedentlich zwischen reaktiven und unreaktiven Gläsern unterschieden. Für Korrelationen zwischen Zusammensetzung und Reaktivität wurden Anschliffe mit Wasserdampf geätzt und anschließend mittels SE-Detektor untersucht. Dieser gibt die Topographie der Probe gut wieder und ist zur Beurteilung der Oberflächenstruktur geeignet; die Ergebnisse dazu finden sich unter Einzelpartikelanalyse (s.u.). Freikalk ist in Abbildung 8 nicht zu erkennen.

Abbildung 9 zeigt im Zentrum ein großes Partikel mit einem Durchmesser von nahezu 200 μm Durchmesser. In diesem Größenbereich finden sich ansonsten im Wesentlichen reine Quarzkörner.

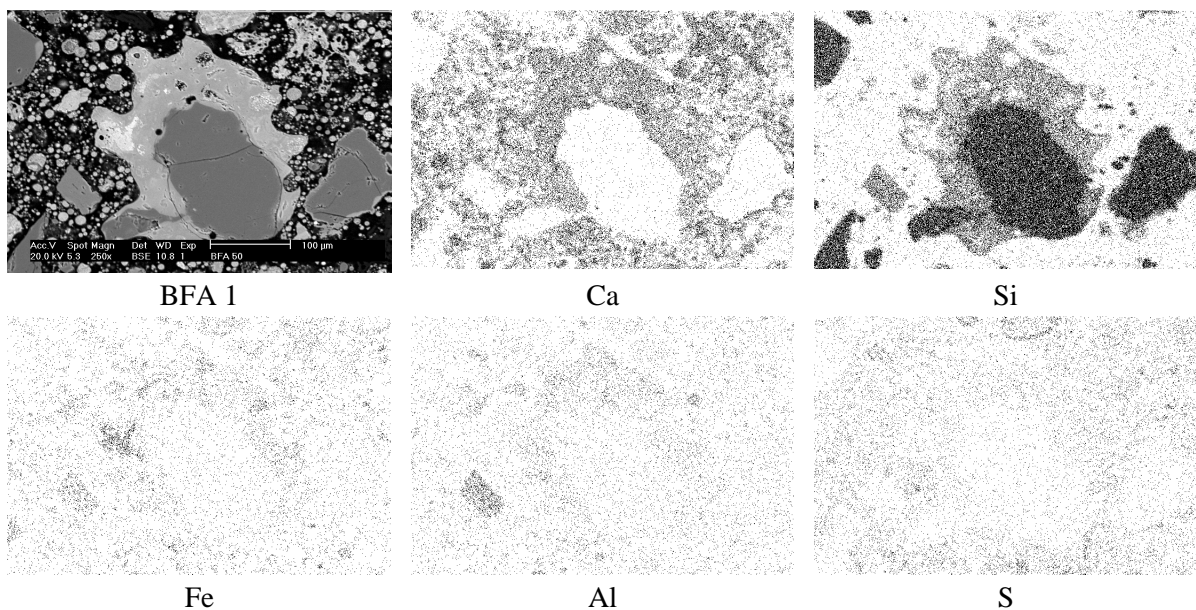


Abbildung 9: BSE-Aufnahme und EDX-Mappings eines Quarzkorns mit einer ausgeprägten Reaktionszone

Durch eine längere Verweildauer in der Verbrennungszone kann es hier zu einer Reaktion vor allem mit calcium- und teilweise auch mit eisenhaltigen Komponenten gekommen sein, wodurch außen ein calciumsilicatähnlicher Bereich entstanden ist, in welchen ein ferratähnliches Material, im BSE-Bild weiß, eingebettet ist. Vergleichbare Strukturen sind bei Zementklinkern zu beobachten; über die Reaktivität der dabei entstandenen Verbindung kann nach den bisherigen Untersuchungen jedoch keine Aussage gemacht werden. Deutlich weniger ausge-

prägt aber ebenfalls gut zu erkennen sind solche Reaktionszonen auch bei den anderen in diesem Bildausschnitt zu beobachtenden Quarzkörnern.

Als weitere Auffälligkeit ist hier im linken unteren Bildbereich eine kantige Struktur zu erkennen, die nahezu calciumfrei ist und aus einem eisenhaltigen Aluminiumsilicat besteht. In der Mitte oben findet sich wieder Anhydrit.

4.1.4 Elementverteilung aus EDX Einzelpartikelbestimmung

Am Beispiel der Aschen BFA 1 und BFA 2 und in Anlehnung an die Untersuchungen von [Enders 1995] werden im Folgenden Daten aus Punktmessungen, vor allem von Gläsern, zusammengestellt. Gegliedert sind die Daten zum einen nach den beiden Aschen, zum anderen nach dem Erscheinungsbild der Partikel nach einer Ätzung mit Wasserdampf. Dabei wurden reaktive, glasige Partikel mit starken Ätzspuren und unreaktive, glasige, wenig oder nicht angegriffene Partikel beobachtet. Die unterschiedlichen Partikel wurden einzeln mit der EDX analysiert, die Ergebnisse bezüglich der Hauptbestandteile sind mit dem Mittelwert, der Standardabweichung und den Minimal- und Maximalwerten aus 12 – 15 Messungen zusammengefasst, in Tabelle 10 für die wenig reaktiven und in Tabelle 11 für die reaktiven Bestandteile. Unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit der EDX, vor allem bei den leichten Elementen, wurde auf die Darstellung der Nebenbestandteile verzichtet.

Tabelle 10: Überblick über die EDX-Analyseergebnisse der wenig reaktiven Glaspartikel

	BFA 1				BFA 2			
	Mittelw. [M.-%]	Stabwn	Min	Max	Mittelw. [M.-%]	Stabwn	Min	Max
CaO	34,26	13,23	8,24	53,50	42,97	10,41	24,26	59,71
SiO ₂	25,44	23,95	3,35	82,15	33,45	14,97	12,01	60,45
Fe ₂ O ₃	15,05	6,73	3,01	27,99	12,07	4,80	5,34	23,29
Al ₂ O ₃	8,42	4,31	1,50	14,45	3,81	1,65	1,37	5,62
MgO	10,42	6,58	1,69	22,12	7,70	3,54	1,31	14,96
SO ₃	5,02	6,41	1,10	21,66	-	-	-	-

Die Werte zeigen große Differenzen zwischen den einzelnen Messungen, ausgedrückt durch die hohen Standardabweichungen (Stabwn) und die großen Unterschiede zwischen Minimal- und Maximalwerten. Da es sich bei dem untersuchten Material um Gläser variabler Zusammensetzung handelt, waren diese Unterschiede zu erwarten, zumal die gewählte Einteilung in reaktiv und unreaktiv mittels Wasserdampf nur ein sehr grobes Raster bildet. Im Vergleich zwischen den Aschen zeigen sich dennoch deutliche Unterschiede:

Die unreaktiven Gläser in BFA 2 enthalten deutlich mehr Calciumoxid und Siliciumdioxid und weniger Aluminium- und Magnesiumoxid; der Eisenoxidgehalt ist ähnlich. Mit Ausnahme des SiO₂-Gehaltes finden sich diese Tendenzen auch in den Ergebnissen der RFA (s.o.) wieder.

Tabelle 11: Überblick über die EDX-Analyseergebnisse der reaktiven Glaspartikel

	BFA 1				BFA 2			
	Mittelw. [M.-%]	Stabwn	Min	Max	Mittelw. [M.-%]	Stabwn	Min	Max
CaO	49,41	6,74	40,61	63,85	62,56	6,81	47,65	72,14
SiO ₂	5,43	7,30	0,26	24,05	3,48	2,21	1,05	7,56
Fe ₂ O ₃	23,55	6,31	11,10	33,24	19,71	4,67	13,30	30,09
Al ₂ O ₃	4,25	1,93	0,74	6,59	3,36	3,83	0,80	14,54
MgO	14,72	5,43	5,10	20,47	10,89	5,66	6,99	25,90
SO ₃	2,09	1,93	0,91	7,64	-	-	-	-

Beim Vergleich der Daten von Gläsern unterschiedlicher Reaktivität der selben Asche sind die größten Unterschiede im Siliciumgehalt zu beobachten. Die reaktiven Gläser weisen bei allen untersuchten Aschen deutlich niedrigere SiO₂-Gehalte auf als die wenig reaktiven, die CaO-Gehalte liegen deutlich höher.

Ebenfalls höher liegen die Gehalte an MgO und Eisenoxid, niedriger liegen die Aluminiumoxidgehalte; die Effekte sind weniger ausgeprägt, aber einheitlich.

Neben den Gläsern wurden auch Partikel unterschiedlicher Ausprägung mittels EDX untersucht. Dabei wurden Quarz, Freikalk, Anhydrit und Eisenoxide (Fe₂O₃ oder Fe₃O₄) eindeutig identifiziert, einige kristalline Bestandteile wurden als Feldspäte interpretiert. Außerdem konnten Barium- und Titanoxid beobachtet werden.

Auf eine Zusammenstellung der Einzelergebnisse wurde wegen der Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen verzichtet.

4.2 Weitere Bindemittelkomponenten

4.2.1 Portlandzementklinker, Hüttensand, Kalkhydrat

Nach DIN 4211 handelt es sich bei einem Putz- und Mauerbinder um ein Bindemittel, dessen Festigkeit im Wesentlichen auf den Anteil an Portlandzementklinker zurückzuführen ist. Portlandzementklinker kann dabei wegen der guten Verfügbarkeit am einfachsten in Form von Portlandzement eingebracht werden. Problematisch ist dabei die zusätzlich eingebrachte Menge an Sulfat, da dem Zement zur Einstellung des Erstarrungsverhaltens, entsprechend der Zusammensetzung und angeglichen an den Gehalt und die Reaktivität des Aluminats, Sulfat-

träger in der Größenordnung 3 – 4 M.-% SO_3 zugegeben wird. Da der Sulfatgehalt der Asche mit 5,6 M.-% SO_3 bereits deutlich oberhalb der für einen Putz- und Mauerbinder MC 12,5 zulässigen Grenze von 3,0 M.-% liegt, wurde für normgerechte Binder alternativ die Verwendung eines reinen Portlandzementklinkers vorgesehen, um die Obergrenze für den Sulfatgehalt einhalten zu können. Da Portlandzementklinker als Zwischenprodukt der Zementherstellung auf dem Markt so nicht erhältlich ist, müsste bei einer technischen Umsetzung die Beschaffung gesondert geklärt werden.

Mit dem Hüttensand wurde ein weiteres Material ausgewählt, welches nach entsprechender Anregung zur hydraulischen Erhärtung beiträgt, aber als weiterer Sekundärrohstoff in der Energiebilanz Vorteile gegenüber dem Portlandzementklinker aufweist. Ein zusätzlicher Vorteil liegt bei entsprechenden Rahmenbedingungen, wie kurzen Wegen vom Anfallort, im günstigeren Preis, verglichen mit dem des Portlandzementklinkers. Eine weit verbreitete Komponente in Putz- und Mauerbindern ist Kalkhydrat, welches die Verarbeitbarkeit und Geschmeidigkeit des Mörtels verbessert. Die Zusammensetzungen dieser weiteren Hauptkomponenten sind in Tabelle 12 zusammengestellt; die physikalischen Daten finden sich in Tabelle 54 im Anhang.

Tabelle 12: Chemische Daten der eingesetzten Komponenten in M.-%

	Portlandzement- klinker	CEM I 42,5 R	Hüttensandmehl	Weißkalkhydrat
	P ₀	CE	H	K
RFA				
SiO ₂	19,6	20,0	35,8	0,0
CaO	62,2	64,5	41,9	98,3
Al ₂ O ₃	5,3	4,6	10,7	0,2
Fe ₂ O ₃	2,2	2,1	0,8	0,0
MgO	1,9	0,4	5,1	0,3
Na ₂ O	0,1	0,2	0,4	0,0
K ₂ O	1,7	0,6	0,5	0,0
TiO ₂	0,3	0,2	0,4	0,1
SO ₃	1,1	3,4	3,3	0,4
Glühverlust	-	0,3	-	-
Freikalk	1,6	0,7	0,1	n.b.
SO ₃ (IC)**	1,08 / 0,58	3,25 / 1,7	0,33 / 0,02	0,37 / 0,01
Cl ⁻ (IC)	0,03	0,026	0,005	0,07

** saurer Auszug / wässriger Auszug

Unter Verwendung dieser Komponenten sowie der gemahlene und der ungemahlene BFA wurden die Vorversuche und die Entwicklung einer geeigneten Rezeptur für einen Putz- und Mauerbinder durchgeführt.

4.2.2 Kalksteinmehl, Quarzmehl

Zum Vergleich und zur Feststellung der puzzolanischen Aktivität der Aschen wurden Kalksteinmehl und Quarzmehl auf eine den Aschen vergleichbare Feinheit gemahlen und mit Anhydrit II auf einen der BFA 1 entsprechenden Sulfatgehalt von 5,6 M.-% SO_3 eingestellt.

4.2.3 Zusatzmittel

Die Frischmörteleigenschaften Wasserrückhaltevermögen und Luftgehalt im Frischmörtel sind bei der angestrebten Zusammensetzung der Bindemittel in der durch die Norm geforderten Höhe ohne Zusatzmittel nicht zu erreichen. Daher müssen in jedem Fall Zusatzmittel verwendet werden. Eingesetzt wurden Wasserretentionsmittel und Luftporenbildner.

4.2.3.1 Wasserretentionsmittel

Die DIN 4211 fordert ein Wasserrückhaltevermögen von mindestens 80 M.-% für Putz- und Mauerbinder, handelsübliche Produkte weisen höhere Werte auf. Diese Mindestanforderungen an das Wasserrückhaltevermögen sollen verhindern, dass bei der Verwendung auf stark saugenden Untergründen das zur hydraulischen Reaktion erforderliche Wasser zu schnell abgesaugt wird, was zu einer verminderten Festigkeit bzw. Haftung am Untergrund führen würde.

Bei den im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten Hauptkomponenten ist mit dem Erreichen eines ausreichenden Wasserrückhaltevermögens nicht zu rechnen, was den Einsatz von Wasserretentionsmitteln erforderlich macht. Hierzu werden Celluloseether, meist Methylhydroxyethylcellulosen (Methylcellulosen) unterschiedlicher Viskositätsstufen eingesetzt, deren Wirkung auf der Einlagerung von Wasser in die Celluloseethermoleküle beruht.

Ebenfalls zur Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens wurde in Kombination mit Methylcellulose ein Sepiolith eingesetzt. Sepiolithe sind Schichtsilicate mit einer sehr hohen spezifischen Oberfläche, die im Gegensatz zu anderen Schichtsilicaten jedoch nicht quellen. Beide Stoffgruppen zeigen neben der Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens auch eine stabilisierende Wirkung und die Einführung von thixotropen Eigenschaften.

4.2.3.2 Luftporenbildner

Wirkstoffe der Luftporenbildner sind Harzseifen oder andere organische Stoffe wie Acrylalkylsulfonate, Polyamine, Polyglycolether und Polyalkohole. Damit sollen gezielt gleichmäßig stabile, isoliert vorliegende kleine kugelige Mikroluftblasen im Mörtel erzeugt werden. Bei

geeigneter Anordnung wird die kapillare Saugwirkung gemindert und gefrierendes Wasser kann sich in die Luftporen ausdehnen, was zu einem verbesserten Frost-Tauwechsel-Widerstand führt, gleichzeitig wird die Verarbeitbarkeit des Frischmörtels verbessert. Die Wirkung der Luftporenbildner ist u.a. von der Temperatur und dem Mischverfahren abhängig. Die Festigkeiten der Mörtel werden durch die Luftporen stark gesenkt. Die Zunahme des Luftporengehaltes um 1 % senkt die Festigkeit um ca. 5 % [Knöfel 1997].

Für die aschehaltigen Bindemittel wurde ein Natriumalkylbenzylsulfonat verwendet.

4.2.4 Material für Sonderuntersuchungen

4.2.4.1 Zementklinker

Zur Überprüfung des Einflusses, den die Klinkerzusammensetzung auf die Bindemittleigenschaften ausübt, wurde eine Reihe von Laborklinkern $P_1 - P_{10}$ und Reinphasen hergestellt. Ebenso wie ein zusätzlicher Betriebsklinker P_{01} wurden diese im Austausch gegen den ursprünglich verwendeten Klinker P_0 als Bindemittelbestandteil untersucht.

Zunächst wurde in Umkehrung der Methode nach Bogue [Locher 2000] eine Reihe von Klinkern berechnet, bei denen einzelne Kennwerte oder Phasengehalte variiert wurden. In Anlehnung an Klinker 6, der eine durchschnittliche Phasenzusammensetzung repräsentiert und unter Berücksichtigung der Analysen, die zu dem bisher verwendeten Klinker vorliegen, wurden bei weitgehend konstanter Phasenzusammensetzung die Nebenbestandteile Magnesium und Kalium variiert. Dazu wurde Magnesiumcarbonat stöchiometrisch, Kaliumcarbonat und Calciumsulfat mit einem Vorhaltemaß von 30 % eingesetzt, um die Abdampfverluste während des Brennens auszugleichen.

Das Rohmehl wurde aus Kalksteinmehl, Kaolin, Quarzmehl und Eisenoxid, die Analysen finden sich in Tabelle 55 im Anhang, gemischt. Die Rohmehlmischungen wurden sorgfältig homogenisiert und anschließend mit Wasser auf Granalien von 8 – 10 mm granuliert. Nach dem Trocknen wurden die Granalien je nach Zusammensetzung bei 1450 – 1500°C gebrannt, bis bei Voruntersuchungen ein Freikalkgehalt von < 2 M.-% erreicht ist. Die Zusammensetzungen der dabei erhaltenen Klinker sind in Tabelle 13 zusammengestellt. P_{01} ist ein zusätzlicher Betriebsklinker eines anderen Herstellers. Röntgendiffraktogramme der verwendeten Klinker finden sich in Abbildung 72.

Tabelle 13: Zusammensetzungen der Klinker für Untersuchungen des Klinkereinflusses

	P ₀	P ₀₁	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₈	P ₉	P ₁₀
	Angestrebte Zusammensetzungen										
KSt III	-	-	98	98	98	-	-	-	-	-	-
SM	-	-	2,5	2,5	2,5	-	-	-	-	-	-
TM	-	-	0,5	2,0	5,0	-	-	-	-	-	-
C ₃ S	-	-	-	-	-	70	70	70	70	70	70
C ₂ S	-	-	-	-	-	15	15	15	15	15	15
C ₃ A	-	-	-	-	-	14	0	10	10	10	10
C ₄ AF	-	-	-	-	-	1	15	5	5	5	5
Magnesium	-	-	-	-	-	-	-	-	1,8	-	1,8
K ₂ O / SG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7/75	1,7/75
	Berechnete Kennwerte										
KSt III	101	99,3	-	-	-	96,7	93,3	95,7	97,7	95,7	97,7
SM	2,6	1,7	-	-	-	4,1	2,9	3,7	3,7	3,7	3,7
TM	2,4	1,4	-	-	-	16,7	0,6	2,9	2,9	2,9	2,9
	Potentieller Phasenbestand										
C ₃ S	75,9	74,8	78,9	72,6	65,5	-	-	-	-	-	-
C ₂ S	10,4	8,8	4,7	13,8	18,0	-	-	-	-	-	-
C ₃ A	10,1	8,7	0,0	9,2	14,3	-	-	-	-	-	-
C ₄ AF	3,6	7,7	16,4	4,3	2,1	-	-	-	-	-	-
	Aktueller Phasenbestand nach Punktzählung										
C ₃ S	n.b.	73,3	80,4	74,3	69,1	73,5	75,4	81,3	73,8	78,6	76,9
C ₂ S	n.b.	5,0	2,0	14,2	14,1	10,0	9,3	3,7	11,1	8,7	7,8
C ₃ A	n.b.	6,1	0,4	7,6	15,3	15,8	0,5	12,5	11,4	9,8	11,9
C ₄ AF	n.b.	15,6	17,2	3,9	1,5	0,7	14,8	2,5	3,7	2,9	3,4
Freikalk	1,6	1,8	0,7	1,0	1,7	0,9	0,2	0,7	1,6	1,8	1,6
Magnesium	1,9	0,85	-	-	-	-	-	-	1,68	-	1,52
K ₂ O / SG	1,7 / 76	0,9 / 90	-	-	-	-	-	-	-	1,58 / 75	1,72 / 83

4.2.4.2 Klinkerphasen

Neben den Zementen wurden folgende Reinphasen für die Untersuchungen zur Raumbeständigkeit hergestellt:

- C₃S

Zur Herstellung des C₃S wurde Calciumcarbonat und Quarz stöchiometrisch gemischt, homogenisiert und bei 1500° C zwei Stunden entsäuert und gebrannt. Das Material wurde drei mal zwölf Stunden bei 1500°C gebrannt; zwischen den Bränden wurde das Material auf < 125 µm gemahlen. So konnte ein CaO_{frei}-Gehalt von < 0,5 M.-% erreicht werden.

- C₂S

Analog zu C₃S wurde C₂S aus einem stöchiometrischen Gemisch aus Calciumcarbonat und Quarz hergestellt. Gebrannt wurde drei mal 12 Stunden bei einer Temperatur von 1450 °C bis zu einem Freikalkgehalt von 0,7 M.-%. Vor einem weiteren Brand wurde Kaliumcarbonat mit einer Zielkonzentration von 0,5 M.-% K₂O zur Stabilisierung der hydraulisch aktiven β-Modifikation zugemahlen. Es wurde weitere 90 Minuten bei 1450 °C gebrannt.

- C₃A

Analog zu C₃S wurde auch C₃A aus Calciumcarbonat und Aluminiumoxid hergestellt, bei 1450° C einmal 18 und einmal 24 Stunden bis zu einem Freikalkgehalt von 0,02 M.-%

Alle Klinker und Klinkerphasen wurden auf eine gemeinsame Feinheit von $3500 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine gemahlen.

4.2.4.3 Calciumsulfat

In Anlehnung an das Vorliegen in der Asche wurde Anhydrit zur Einstellung des Sulfatgehaltes bei verschiedenen Komponenten zum Austausch gegen BFA und zur Einstellung des Sulfatisierungsgrades der Labor-Zementklinker verwendet. Der Anhydrit wurde durch Brennen von Calciumsulfatdihydrat (Gips, Lebensmittelqualität) bei 300°C für 10 Stunden hergestellt.

4.2.4.4 Kaliumcarbonat

Zur Einstellung des K₂O-Gehaltes in den Labor-Zementklinkern wurde Kaliumcarbonat in p.A. Qualität verwendet.

5 Ergebnisse

Mit den Aschen wurden eine Vielzahl von Untersuchungen durchgeführt; einen Überblick geben Tabelle 56 und Tabelle 57 im Anhang. Diese sind teilweise auf die technische Verwendbarkeit, vor allem auf die Erfüllung der Normvorgaben, teilweise aber auch auf die Untersuchung und das Verständnis des aschehaltigen Bindemittelsystems allgemein ausgerichtet. Zunächst wurden Vorversuche mit unterschiedlichen Aschen im System Zement-BFA durchgeführt. Nach der Auswahl einer geeigneten Asche für die weiteren Versuche, beschrieben in Kapitel 4.1, wurden unter Hinzunahme weiterer Komponenten komplexere Bindemittelgemische auf ihre technologischen Eigenschaften hin untersucht.

Zusammensetzungen, die sich hier als geeignet erwiesen haben, wurden durch geringere Variationen der Anteile mit Zielrichtung auf einen anwendungsorientierten Putz- und Mauerbinder hin optimiert. In einem weiteren Schritt wurden unter Verwendung von Zusatzmitteln diejenigen Eigenschaften eingestellt, die sich ohne sie nicht im erwünschten Umfang erreichen lassen; der Einfluss der Zusatzmittel auf das Verhalten der Bindemittel und die übrigen technologischen Kennwerte wurde überprüft.

Zur Absicherung der Ergebnisse wurde die daraus resultierende Rezeptur mit ausgewählten Aschen auf ihre Robustheit gegenüber variierenden Aschezusammensetzungen untersucht.

Um ein besseres Verständnis des aschehaltigen Bindemittelsystems zu fördern und auf einer gesicherten Grundlage gezielt Eigenschaften verändern zu können, wurde die Entwicklung verschiedener Parameter wie der mineralogischen Zusammensetzung und der Gefügeeigenschaften verschiedener Mischungen während der Hydratation verfolgt.

Der Einsatz rheinischer BFA im Putz- und Mauerbinder erfordert als Minimalanforderung eine Mahlung der Asche auf einen maximalen Korngehalt $\geq 90 \mu\text{m}$, abhängig von den granulometrischen Gegebenheiten der übrigen Bestandteile; eine Abreinigung von den unverbrannten Kohleresten ist wünschenswert, um farbliche Beeinträchtigungen zu vermeiden, aber nicht unbedingt erforderlich. Auf Grund dessen wurden Untersuchungen zur Mahlbarkeit der Aschen im Vergleich zu den anderen Komponenten und der Einfluss der Mahlfeinheit und der Kornverteilung auf die Bindemittel- und Mörtel­eigenschaften durchgeführt.

5.1 Vorversuche mit verschiedenen Aschen und Zement

Mit den Aschen BFA 01 – BFA 011, die zur Auswahl einer geeigneten BFA getestet worden waren und deren chemische und granulometrischen Daten in Tabelle 51 und Tabelle 52 im

Anhang aufgeführt sind, wurden verschiedene Untersuchungen zum Mörtel- und Pastenverhalten durchgeführt, unabhängig von den späteren Untersuchungen mit den Aschen BFA 1 – BFA 7.

Es wurden reine Aschen und Aschen in Mischung mit CEM I 42,5 (CE) in Anteilen von 50 und 20 M.-% eingesetzt. So konnten erste Erfahrungen mit dem Verhalten der Aschen in dem Asche-Zement-System gesammelt werden.

Der Wasseranspruch zur Einstellung der Normsteife der daraus hergestellten Pasten ist in Abbildung 10 dargestellt. Den höchsten Wasseranspruch bei den reinen Aschen zeigt dabei BFA 01, den niedrigsten BFA 03. Die vorliegenden Daten zu den Aschen wie die spezifischen Oberflächen oder die chemischen Zusammensetzungen ergeben keinen Zusammenhang zu Ergebnissen bezüglich des Wasseranspruchs; z.B. handelt es sich bei BFA 01 um die Asche mit der niedrigsten spezifischen Oberfläche, was zu einem geringeren Wasseranspruch führen sollte. Wie aus der Gegenüberstellung von Wasseranspruch und spezifischer Oberfläche hervorgeht, wird die Abhängigkeit des Wasseranspruchs der reinen Aschen, falls vorhanden, von anderen Parametern überlagert; bei BFA 01 z.B. durch den hohen Freikalkgehalt.

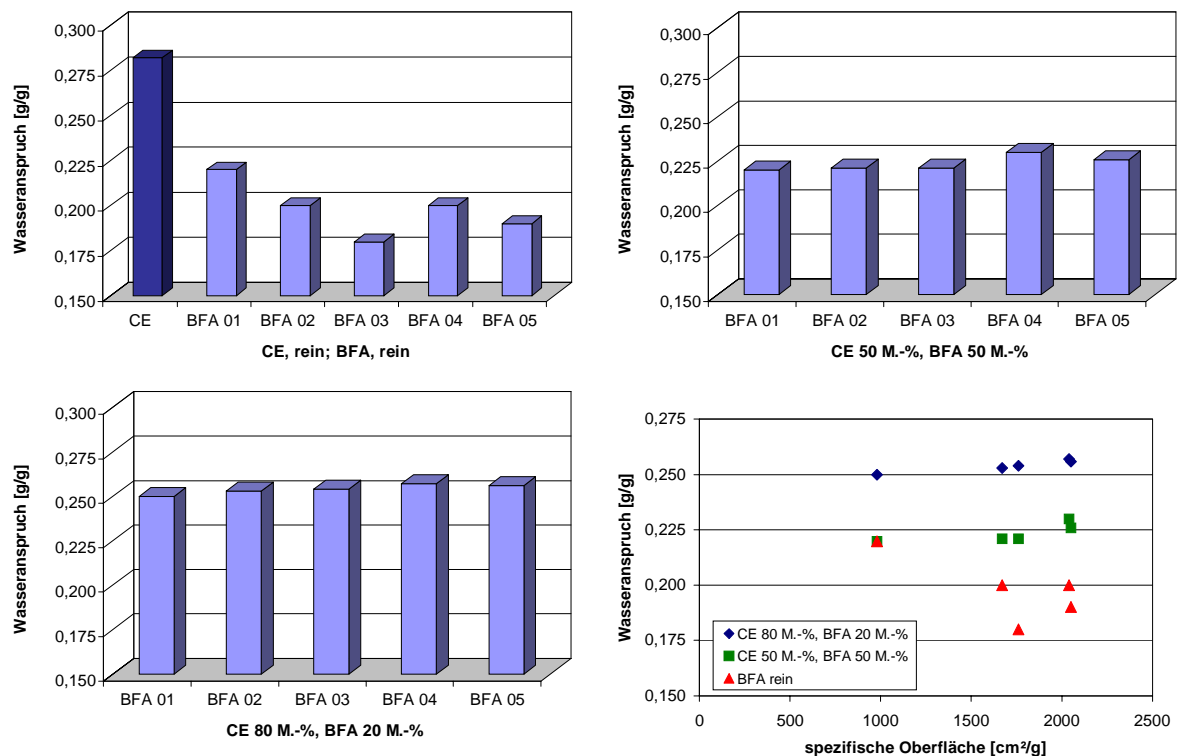


Abbildung 10: Wasseranspruch der Pasten zur Einstellung der Normsteife nach DIN EN 196-3. Rechts unten: Gegenüberstellung von Wasseranspruch und spezifischer Oberfläche

Bei den Mischungen mit einem Ascheanteil von 50 M.-% fallen die Unterschiede erwartungsgemäß geringer aus und hier entsprechen die W/B-Werte tendenziell auch den Erwartungen, die aus spezifischen Oberflächen der Aschen resultieren. Der Wasseranspruch liegt in jedem

Fall höher als bei den reinen Aschen. Aber auch bei einem Aschenanteil von nur noch 20 M.-% liegen die W/B-Werte noch deutlich unter denen des reinen Zementes.

Damit widersprechen diese Ergebnisse den häufig beschriebenen Beobachtungen, dass BFA-Zugabe zu einer Erhöhung des Wasseranspruchs führt. Dies könnte mit dem für Steinkohlenfilterasche formulierten Kugellagereffekt durch die auch bei den BFA häufigen sphärischen Partikel zusammenhängen, aber auch mit den allgemein niedrigeren spezifischen Oberflächen der Aschen gegenüber dem Zement.

Die Erstarrungszeiten der reinen Aschen, dargestellt in Abbildung 11, liegen für Putz- und Mauerbinder zu niedrig, der Erstarrungsbeginn liegt bei allen Aschen unter dem geforderten Minimum von einer Stunde, auch das Erstarrungsende kommt viel zu früh.

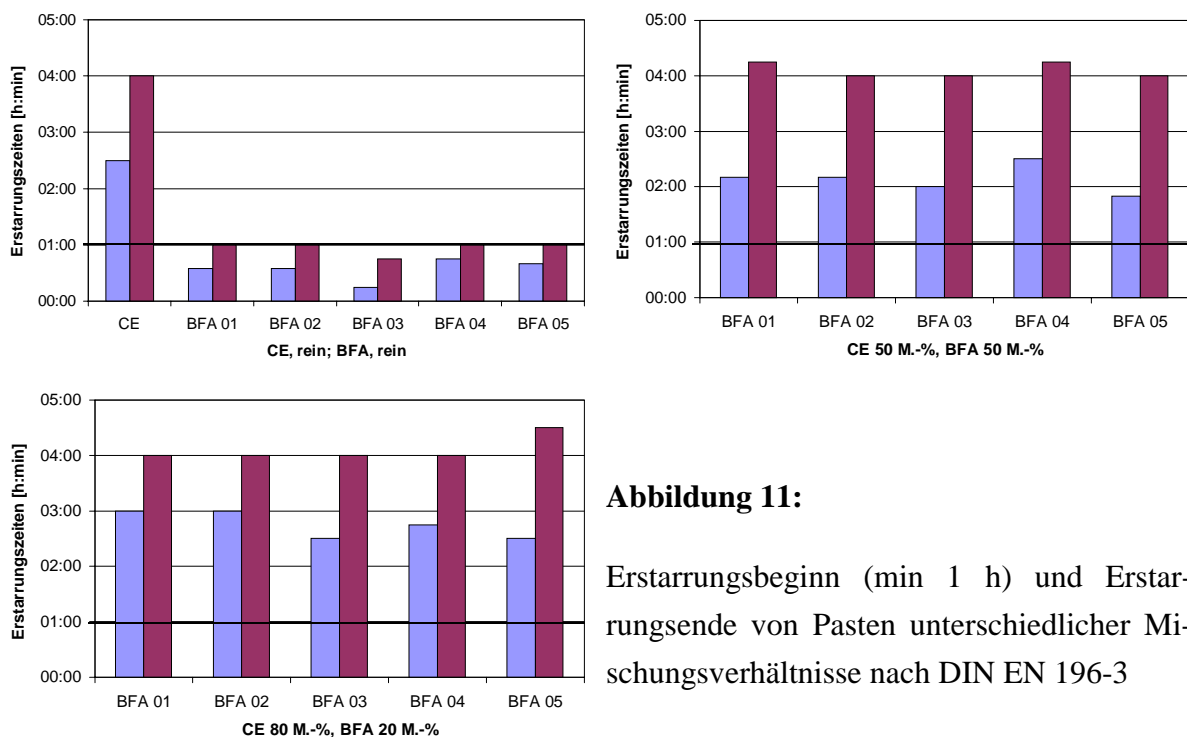


Abbildung 11:

Erstarrungsbeginn (min 1 h) und Erstarrungsende von Pasten unterschiedlicher Mischungsverhältnisse nach DIN EN 196-3

Bei den Mischungen sowohl mit einem Anteil von 50 als auch mit einem Anteil von 20 M.-% BFA liegen die Werte im gewünschten Bereich. Dabei sind die Zeiten für das Erstarrungsende weitgehend unabhängig von der Aschezusammensetzung und dem Mischungsverhältnis; der Erstarrungsbeginn wird mit sinkendem Ascheanteil nach hinten verschoben.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Erstarrungszeiten über einen weiten Bereich bezüglich der Ascheanteile stabil in einem günstigen Bereich liegen und nur eine geringe Abhängigkeit von der Aschezusammensetzung zeigen. So werden für die Bindemittel auch bei hohen Gehalten an rheinischen BFA in der Regel keine erstarrungsregelnden Zusatzmittel erforderlich sein.

Große Unterschiede zwischen den Aschen sind bei den Raumbeständigkeiten zu beobachten. Zwar erweisen sich alle Mischungen – die reinen Aschen konnten hier nicht untersucht werden – sowohl nach DIN 1164 als auch nach der vorgeschriebenen Methode nach Le Chatelier aus DIN EN 196-3 als raumbeständig, jedoch sind vor allem bei den Mischungen mit einem

Ascheanteil von 50 M.-% die Unterschiede zwischen den verschiedenen Aschen erheblich. Die Ergebnisse sind in Abbildung 12 dargestellt, ebenso wie bei den 80:20-Mischungen mit BFA 01 und BFA 04 waren bei dem reinen Zement keine Treiberscheinungen zu beobachten.

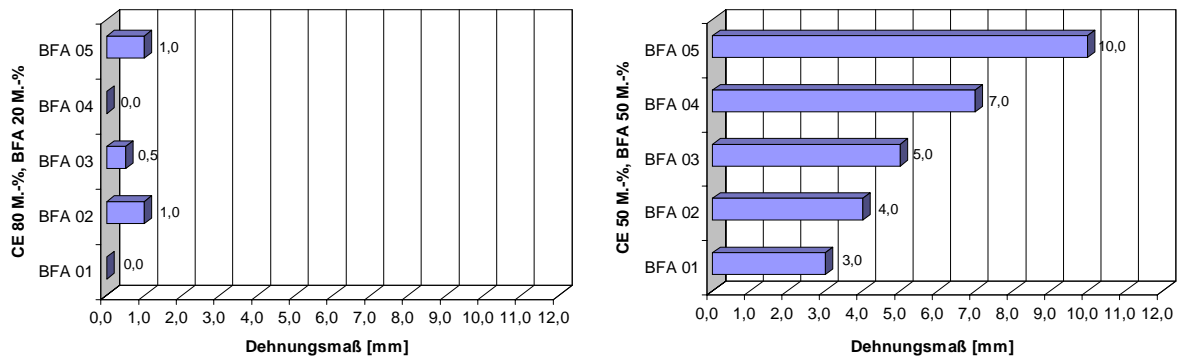


Abbildung 12: Dehnungsmaße verschiedener Zement-BFA-Gemische bei der Bestimmung der Raumbeständigkeit nach Le Chatelier

Die Ergebnisse der 80:20-Mischungen liegen mit Dehnungsmaßen ≤ 1 mm im Grenzbereich der Methode. Daher sollten die Absolutwerte nicht überbewertet werden, aber die Raumbeständigkeit ist in jeden Fall gegeben.

Bei den Mischungen mit 50 M.-% BFA sind allgemein höhere Werte zu verzeichnen, dabei steigen die Dehnungsmaße von BFA 01 bis BFA 05 kontinuierlich stark an. Bei BFA 05 ist der höchste, nach DIN 4211 noch zulässige Wert für die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier erreicht. Ein Vergleich mit den chemischen Daten der Aschen zeigt keine eindeutigen Korrelationen mit bestimmten Komponenten, wofür nicht zuletzt die Vielzahl an Parametern verantwortlich ist. Das Verfahren nach Le Chatelier ist auf die Bestimmung von Freikalk in Zementklinker ausgelegt. Unter Vernachlässigung der Probe mit BFA 01 zeigt ein Vergleich von Freikalkgehalten der gemahlten Aschen mit den Dehnungsmaßen jedoch eine signifikante Abhängigkeit, dargestellt in Abbildung 73 im Anhang. Die Ausnahmestellung der BFA 01, in der Zusammensetzung charakterisiert durch einen hohen SiO_2 -Gehalt, findet sich auch bei anderen Kennwerten, vor allem bei dem hohen Wasseranspruch wieder.

Ebenfalls Korrelationen lassen sich zur spezifischen Oberfläche finden; mit zunehmender Feinheit steigen auch die Dehnungsmaße an, die Raumbeständigkeit nimmt ab. Ein möglicher Mechanismus zu dieser Abhängigkeit ist hier nicht zu erkennen, ein Zusammenhang zwischen der Anfall-Feinheit der Aschen und relevanten Parametern jedoch nicht auszuschließen.

Weitere Aspekte der Raumbeständigkeit werden in Kapitel 5.9 behandelt.

Als interessante Ergänzung zum Wasseranspruch der Pasten wurden die Ausbreitmaße von Mörteln aus Bindemitteln mit den gleichen und weiteren Aschen bestimmt, dargestellt in Abbildung 13.

Die Frischmörtel wurden nach DIN EN 197-1 mit einem konstanten W/B-Wert von 0,5 hergestellt, die Bindemittel bestehen für die Vergleichsprobe CE aus dem reinen CEM I 42,5, für die anderen Mörtel zu 80 M.-% aus dem Zement, zu 20 M.-% aus der angegebenen Asche.

Die Ausbreitmaße der Aschen BFA 02 – BFA 06 liegen ebenso wie die zugehörigen Feinheiten dicht zusammen, so dass keine signifikanten Zusammenhänge erkennbar sind. Bei den BFA 1, BFA 010 und BFA 011 liegen die Ausbreitmaße deutlich unterhalb der übrigen, was sich bei BFA 010 und BFA 011 mit den höheren Feinheiten deckt. BFA 01 bildet wie beim Wasseranspruch der reinen Aschen eine Ausnahme, da hier die Feinheit erheblich niedriger liegt.

Unter der Annahme, dass der Freikalk in dieser Probe außergewöhnlich reaktiv ist, lässt sich mit dem hohen Freikalkgehalt sowohl der erhöhte Wasseranspruch als auch die gute Raumfestigkeit erklären.

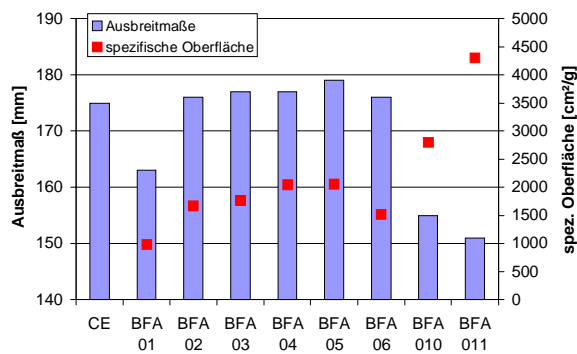


Abbildung 13:

Ausbreitmaße von Frischmörteln nach Norm mit einem Ascheanteil von 20 M.-% am Bindemittel und der Vergleich mit den spezifischen Oberflächen der Aschen.

An Festmörteln wurden die Biegezug- und Druckfestigkeiten an Normprismen nach 7 und nach 28 Tagen Lagerung unter Wasser bestimmt. Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsmessungen sind in Abbildung 14 dargestellt.

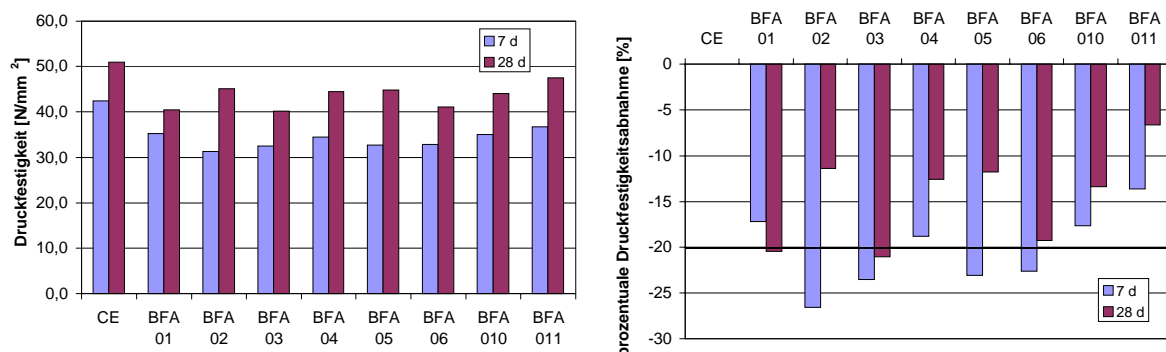


Abbildung 14: Druckfestigkeiten von Normprismen mit einem Ascheanteil von 20 M.-% am Bindemittel nach 7 und nach 28 Tagen. Rechts: Prozentuale Abnahme der Druckfestigkeit durch den Aschezusatz bezogen auf den Zement.

Die Druckfestigkeiten aller BFA-haltigen Proben liegen erwartungsgemäß sowohl nach 7 als auch nach 28 Tagen unter denen des reinen Zementes. Erst die daraus berechneten relativen Festigkeitsabnahmen gegenüber dem reinen Zement zeigen die unterschiedlichen puzzolanischen Qualitäten der Aschen. Insgesamt weisen sechs der acht hier untersuchten Mischungen

nach 28 Tagen Festigkeiten auf, die deutlich höher liegen, als sie bei einem Austausch von 20 % Zement gegen ein inertes Material zu erwarten wären und bestätigen damit auch Ergebnisse von [Bartscherer-S. 1997]; die Grenze ist in Abbildung 14 eingezeichnet. Der Beitrag der Aschen an der Nacherhärtung des Mörtels ergibt sich aus der vom 7. zum 28. Tag hin abnehmenden Festigkeitsdifferenz zum Vergleichsmörtel. Mit Ausnahme der Probe mit BFA 01 ist dieses Verhalten bei allen anderen mehr oder weniger ausgeprägt zu beobachten, was ebenfalls die puzzolanische Aktivität der BFA in Kombination mit Zement belegt.

5.2 Vorversuche mit BFA 1

Unter Berücksichtigung verschiedener Optionen hinsichtlich der Zielsetzung wurde die für die Hauptuntersuchungen ausgewählte Asche BFA 1 zunächst in einer Reihe von Mischungen mit unterschiedlichen Anteilen der weiteren Ausgangskomponenten kombiniert. Diese Bindemittelmischungen lassen sich in verschiedene Kategorien einteilen.

5.2.1 Testrezepturen

Der CEM I 42,5 (CE) wurde wie oben als Referenzprobe untersucht. Die Mischungen B_u20-CE80, B_u50-CE50 entsprechend den Untersuchungen im vorigen Kapitel und B_u50-H50, B_u50-P50 sind als erste Versuche anzusehen, das Verhalten der Systeme, bestehend aus dieser Asche und den anderen Bindemittelkomponenten abzuschätzen. Dazu wurde die Asche zunächst ungemahlen eingesetzt.

Für eine weitere Gruppe wurden die Komponenten BFA, ungemahlen (B_u), CEM I 42,5 R, Hüttensandmehl (H) und Weißkalkhydrat (K) in unterschiedlichen Anteilen eingesetzt. Untersucht wurden die Mischungen B_u50-H25-K25, B_u50-CE25-H25, B_u60-CE10-H30, die zwar in ihrer Zusammensetzung nicht normgerecht sind, jedoch als Bindemittel für Mörtel und Putze durchaus gut geeignet sein können. Durch die Verwendung von ungemahlener BFA ließe sich der energie- und kostenintensive Aufbereitungsschritt der Mahlung vermeiden. Die Mischung B_u50-H25-K25 sollte zeigen, ob sich die mit dem erheblichen Grobkornanteil verbundene Abnahme der Stabilität des Frischmörtels, die sich in einer Zunahme von Blutungsneigung und Sedimentation zeigt, durch Zusatz entsprechender Mengen des sehr feinen Kalkhydrats kompensieren lässt. Kalkhydrat verbessert allgemein die Verarbeitbarkeit und „Geschmeidigkeit“ des Bindemittels. Größere Mengen Weißkalkhydrat führen zu einem Rückgang der Festigkeit, was je nach geplantem Einsatzbereich aber durchaus positiv zu bewerten ist bzw. zumindest toleriert werden kann und vermindern darüber hinaus die Wasserbeständigkeit.

Der Einsatz von handelsüblichem Zement zum Einbringen des Portlandzementklinkeranteils als festigkeitstragender Komponente hat den Vorteil der problemlosen Verfügbarkeit. Sie ver-

hindert jedoch die Einhaltung der durch die Norm festgelegten Obergrenze für den Sulfatgehalt und kann infolge der dann sehr hohen Sulfatgehalte Probleme durch Ettringitbildung verursachen.

Bei den Mischungen B_g50-P50, B_g50-P40-H10, B_g50-P30-H20 und B_g40-P50-H10 wurde im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Mischungen eine Annäherung an eine normgemäße Zusammensetzung angestrebt: Um den Sulfatgehalt unterhalb der zulässigen Gesamtkonzentration von 3,5 M.-% zu halten, wurde statt des Portlandzementes die sulfatarmer Komponente Portlandzementklinker (P, P₀) eingesetzt.

Für den Anteil > 90 µm ist durch die Norm eine Obergrenze von 15 M.-% festgelegt. Um diese einzuhalten ist eine Mahlung der BFA erforderlich (B_g). Ihre spezifische Oberfläche wurde auf 4000 ± 50 cm²/g eingestellt. Wie bei [v. Gansewinkel 1998] beschrieben, hat die Mahlung zusätzlich in jedem Fall einen positiven Einfluss auf die bindemitteltechnischen Eigenschaften der BFA. Die Zusammenstellung der Komponenten für die einzelnen Bindemittelgemische und die Bezeichnungen sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Tabelle 14: Zusammensetzungen der untersuchten Bindemittelgemische [M.-%]

Probenbezeichnung	BFA 1, ungemahlen	BFA 1, gemahlen	CEM I 42,5	Portlandzementklinker	Hütten sandmehl	Kalkhydrat
	B _u	B _g	CE	P	H	K
CE100	-	-	100	-	-	-
B _u 20-CE80	20	-	80	-	-	-
B _u 50-CE50	50	-	50	-	-	-
B _u 50-H50	50	-	-	-	50	-
B _u 50-P50	50	-	-	50	-	-
B _u 50-H25-K25	50	-	-	-	25	25
B _u 50-CE25-H25	50	-	25	-	25	-
B _u 60-CE10-H30	60	-	10	-	30	-
B _g 50-P50	-	50	-	50	-	-
B _g 50-P40-H10	-	50	-	40	10	-
B _g 50-P30-H20	-	50	-	30	20	-
B _g 40-P50-H10	-	40	-	50	10	-

An diesen Proben wurden Untersuchungen zu den technologischen Eigenschaften von Pasten und Festmörteln durchgeführt.

5.2.2 Ergebnisse zu den Vorversuchen

Die Ergebnisse zu Wasseranspruch und Erstarrungsverhalten sind in Tabelle 15, die Dehnungsmaße nach Le Chatelier sind in Abbildung 15 zusammengestellt. Auf die Untersuchung der Frischmörtel wurde weitgehend verzichtet, da Werte im angestrebten Bereich erst durch

den Einsatz von Zusatzmitteln erreicht werden; dieser ist aber erst bei optimierten Mischungen sinnvoll.

Tabelle 15: Wasseranspruch zur Einstellung der Normsteife und Erstarrungszeiten von Pasten nach DIN EN 197-3

Probenbezeichnung	Wasseranspruch [g/g]	Erstarrungsbeginn [h:min]	Erstarrungsende [h:min]
Grenzwerte	-	≥ 01:00	≤ 15:00
CE100	0,282	02:30	04:00
B _u 20-CE80	0,255	02:30	04:05
B _u 50-CE50	0,231	01:50	03:45
B _u 50-H50	0,251	04:55	07:15
B _u 50-P50	0,263	01:55	03:50
B _u 50-H25-K25	0,271	01:35	06:00
B _u 50-CE25-H25	0,234	03:10	05:30
B _u 60-CE10-H30	0,224	04:35	07:00
B _g 50-P50	0,263	01:40	03:05
B _g 50-P40-H10	0,265	02:15	03:20
B _g 50-P30-H20	0,268	02:50	03:50
B _g 40-P50-H10	0,270	02:15	03:20

Wie auch bei den Vorversuchen mit den verschiedenen Aschen zeigt der reine Zement den höchsten Wasseranspruch; ebenfalls hoch, jedoch immer noch niedriger liegt der W/B-Wert bei der Probe mit der ungemahlene Asche und dem Kalkhydrat-Anteil von 25 %. Interessant ist der Vergleich zwischen den Proben B_u50-CE50, B_u50-PK50 und B_g50-PK50: Entsprechend der höheren spezifischen Oberfläche nach Blaine ist der Wasseranspruch der klinkerhaltigen höher als bei den zementhaltigen Proben. Entgegen den Erwartungen liegt der Wasseranspruch bei der gemahlene Asche jedoch nicht über denen der ungemahlene. Auch der Wasseranspruch der übrigen Proben, sowohl mit ungemahlener als vor allem auch mit gemahlener Asche liegt, abhängig von den Gehalten, niedriger als beim reinen Zement. Die Erstarrungszeiten von B_u50-CE50 und B_u50-PK50 unterscheiden sich nur minimal, was für einen geringen Einfluss des Sulfatgehaltes auf das Erstarrungsverhalten spricht. Eine Vergrößerung der Oberfläche hat eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zufolge, was sich bei B_g50-PK50 in einer Verkürzung der Erstarrungszeiten bemerkbar macht.

Allgemein liegen die Erstarrungszeiten in einem weiten Bereich. Ein hoher Kalkhydratgehalt verlängert die Zeit zwischen Erstarrungsbeginn und –ende erheblich, Beginn und Ende werden durch die Zugabe von Hüttensand mit steigendem Anteil zunehmend verzögert. Alle Ergebnisse liegen jedoch sicher im angestrebten Bereich. Damit kann das Erstarrungsverhalten der aschehaltigen Proben als problemlos betrachtet werden.

Die Dehnungsmaße, die bei der Raumbeständigkeitsuntersuchung nach Le Chatelier für die praxisrelevanten Proben bestimmt wurden, sind in Abbildung 15 aufgeführt. Hier zeigt sich, dass erhebliche Differenzen und zum Teil sehr hohe Dehnungsmaße, weit jenseits der zulässigen Obergrenze von 10 mm, auftreten.

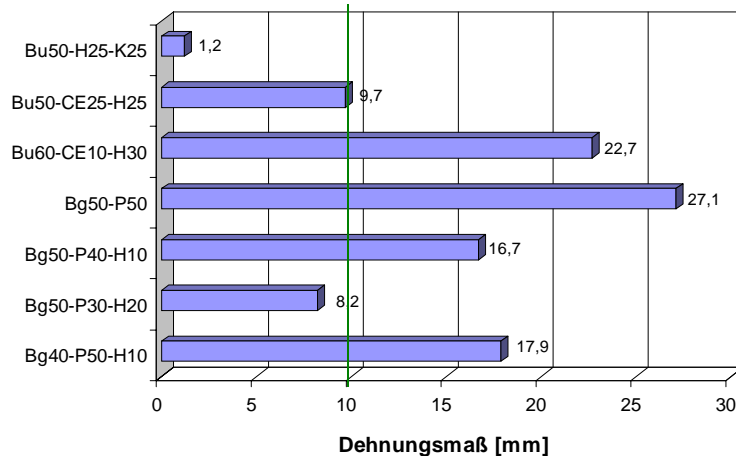


Abbildung 15:

Raumbeständigkeit einiger Proben aus den Vorversuchen nach Le Chatelier (DIN EN 197-3)

Das Ausmaß der Treibreaktion ist dabei von den Verhältnissen der Komponenten zueinander abhängig. Der höchste Wert findet sich bei B_g50-P50; verglichen mit den weiteren Proben, die gemahlene Asche enthalten, zeigt sowohl die Abnahme des Aschegehaltes als auch des Klinkergehaltes zu Gunsten des Hüttensandes eine Verbesserung der Raumbeständigkeit. Bei einem Hüttensandgehalt von 20 M.-% und einem Ascheanteil von 50 M.-% ist ein ausreichend niedriges Dehnungsmaß erreicht.

Bei den Proben mit ungemahlener Asche zeigt die klinkerfreie Probe B_u50-H25-K25 eine sehr gute Raumbeständigkeit, mit steigendem Zementanteil nimmt diese dann aber stark ab. B_u60-CE10-H30 zeigt infolge des sehr hohen Aschegehaltes von 60 M.-% die zweithöchste Dehnung.

Die Längenänderung der Proben, dargestellt in Abbildung 16, wurde an den Mörtelprismen zur Bestimmung der Festigkeiten gemessen, d.h. nach Lagerung bei 20° C unter Wasser. Eine Ausnahme bildeten die Prismen aus B_u50-H25-K25, die wegen des fehlenden Zementanteils frühestens nach 7 Tagen Vorlagerung in Wasser hätten umgelagert werden können. So erfolgte die Lagerung bei 20° C und > 90 % rel. Feuchte. Diese Probe zeigt ein ausgeprägtes Schwinden und wurde hier nicht mit dargestellt, da wegen der abweichenden Lagerung der Vergleich mit den anderen Proben nicht sinnvoll ist. Die Quellwerte der Proben B_g50-P50, B_g50-P40-H10 und B_g40-P50-H10 liegen über den gesamten beobachteten Zeitraum sehr dicht zusammen und in einem befriedigenden Bereich. Deutlich stärker, aber immer noch akzeptabel, quillt die Probe B_g50-P30-H20, die nach Le Chatelier das geringste Dehnungsmaß zeigte. Damit verhalten sich die Proben mit ungemahlener Asche hier entgegengesetzt zu den

Ergebnissen bei den Untersuchungen zur Raumbeständigkeit, was auf unterschiedliche Quellmechanismen hindeutet.

Die Ergebnisse bei $B_{u50-CE25-H25}$ sind ähnlich niedrig wie bei den Proben mit gemahlener Asche mit Ausnahme von $B_{g50-P30-H20}$. Bei $B_{u60-CE10-H30}$ liegen sowohl das Quellen als auch das Dehnungsmaß sehr hoch; mit 60 % Ascheanteil scheinen die Möglichkeiten des Systems überschritten. Eine Längenänderung von einem mm/m wurde hier als Obergrenze angesehen. Aber auch bei einer Längenänderung von 1,25 mm/m konnten keine Schäden durch z.B. Rissbildung festgestellt werden.

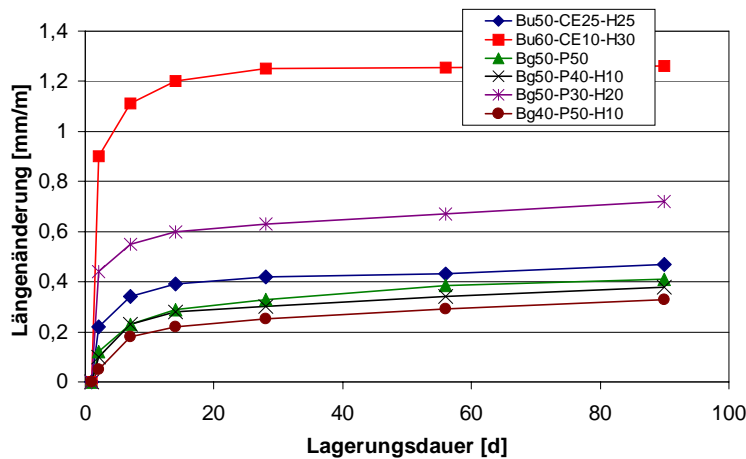


Abbildung 16:

Längenänderung an Normprismen nach DIN EN 196-1. Lagerung bei 20°C unter Wasser entsprechend der Vorgaben für die Festigkeiten.

Die Massenzunahme bei der Lagerung unter Wasser wurde an den frisch aus dem Wasser genommenen und mit einem feuchten Tuch von oberflächlichem Wasser befreiten Prismen bestimmt. Es hat keine technologische Bedeutung, erlaubt jedoch eine Aussage über Unterschiede in der hydraulischen bzw. puzzolanischen Reaktion, da eine zunehmende Hydratation mit einer Wasseraufnahme und damit mit einer Massenzunahme verbunden ist. Bei Luftlagerung ist die Massenabnahme ein Maß für das Austrocknungsverhalten; auf die Darstellung der abweichend gelagerten Probe wurde daher in Abbildung 17 verzichtet.

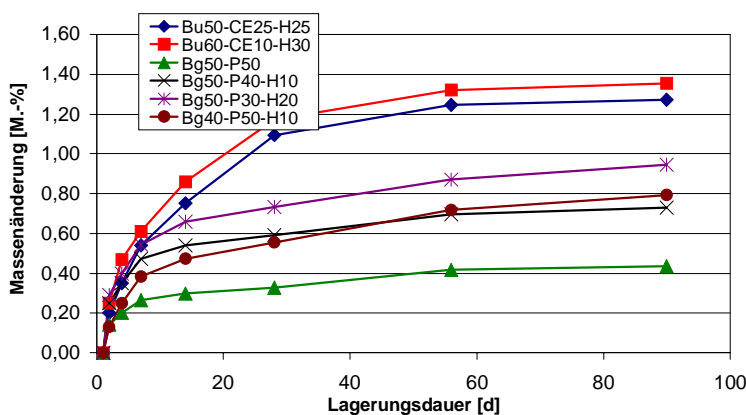


Abbildung 17:

Massenänderung in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer, Lagerung s. Abbildung 16

Deutlich wird vor allem das hohe latent hydraulische Potential des Hüttensandes, wodurch die Massenzunahme der verschiedenen Proben parallel zum Hüttensandgehalt verläuft. Die Pro-

ben mit Hüttensandgehalten von 30 und 25 M.-% zeigen eine um den Faktor drei höhere Massenzunahme als die hüttensandfreie Probe. Die Proben mit 20 und 10 M.-% Hüttensandanteil liegen dazwischen.

Abbildung 18 zeigt die Druckfestigkeiten in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer. Hier finden sich in der Frühfestigkeit vor allem Korrelationen zum Klinkergehalt. Je höher dieser gewählt wurde, desto höher sind die Festigkeiten bis zu einer Lagerungsdauer von sieben Tagen. So ist ja auch in der Definition des Putz- und Mauerbinders der Zementklinker als die hauptsächlich festigkeitsbildende Komponente beschrieben. Die Wirkung beruht auf der schnellen hydraulischen Reaktion der silikatischen Klinkerphasen.

Mit zunehmendem Alter der Proben macht sich der bereits beschriebene latent hydraulische, langsamer festigkeitsbildende Effekt des Hüttensandes bemerkbar. Dieser ist deutlich an dem länger ansteigenden Verlauf der Festigkeiten bei den hüttensandreichen Proben zu erkennen.

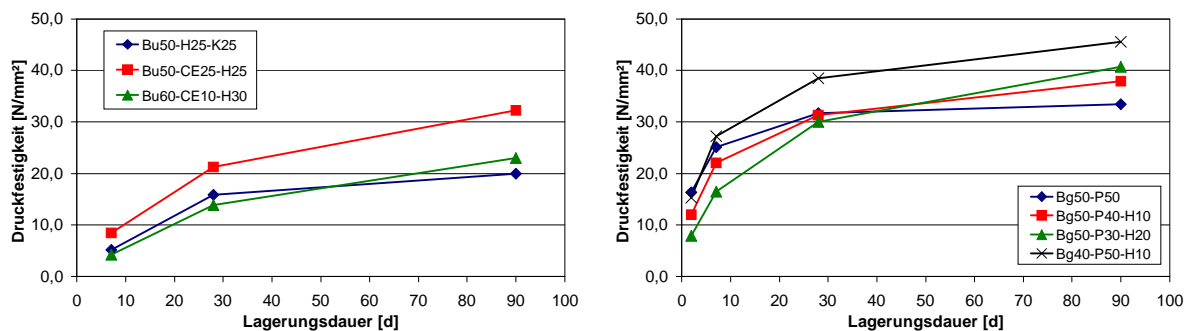


Abbildung 18: Druckfestigkeiten von Proben mit ungemahlener (links) und gemahlener Asche (rechts) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer, Lagerungsbedingungen s. Abbildung 16

Abgesehen von den deutlich höheren Festigkeiten bei der Probe B_g40-P50-H10 mit einem Klinkeranteil von 50 M.-%, liegen die Druckfestigkeiten hier im Bereich der Normvorgaben zwischen 12,5 und 32,5 nach 28 Tagen. Die Einzelwerte für die Festigkeiten finden sich in Tabelle 58 im Anhang. Unter Berücksichtigung der über Zusatzmittel noch einzubringenden Luftporen, die eine deutliche Absenkung der Festigkeiten zufolge haben, sind diese Werte als geeignet anzusehen. Bei den 7-Tage-Werten zeigen zwei Proben Festigkeiten unterhalb der geforderten Grenze von 7 N/mm² und erfüllen damit nicht die technologischen Vorgaben der DIN 4211. Dabei handelt es sich um die klinkerfreien bzw. -armen Proben B_u50-H25-K25 und B_u60-CE10-H30.

Ergänzend zu den Festigkeiten sind in Abbildung 19 die E-Moduln der hier untersuchten Proben dargestellt. Weitgehende Übereinstimmungen mit den Druckfestigkeiten sind vor allem während der Anfangsphase der Hydratation zu erkennen. Bei den sehr ähnlich zusammengesetzten Proben der Gruppe mit gemahlener Aschen sind die Unterschiede ab 28 Tagen Lagerungsdauer nur noch gering, jedoch ist auch hier der verzögerte, länger anhaltende Zuwachs

der Probe mit 30 M.-% Hüttensand zu erkennen. Ein leichter weiterer Anstieg ist bei allen Proben zu beobachten, bei B_g50-P50 fällt er wiederum am schwächsten aus, nachdem bis sieben Tage die höchsten Werte erhalten wurden. Die Steigungen zwischen 28 und 90 Tagen sind für die beiden Proben mit 10 M.-% Hüttensand nahezu identisch.

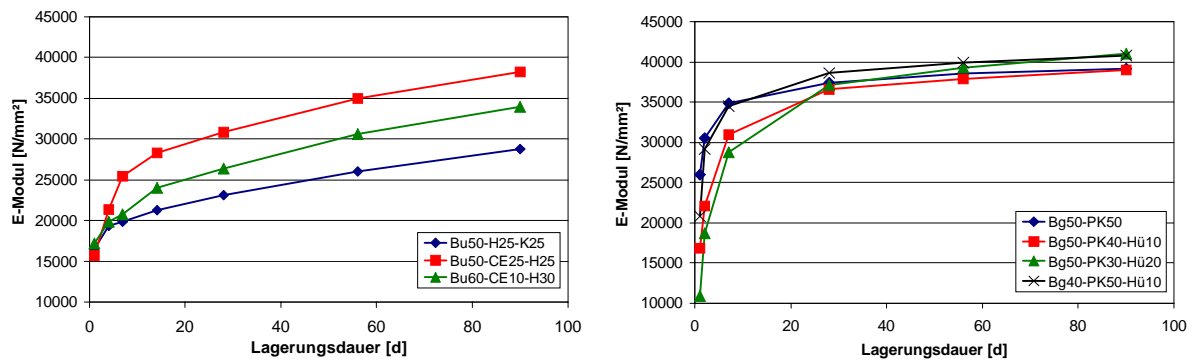


Abbildung 19: Dyn. E-Moduln von Proben mit ungemahlener (links) und gemahlener Asche (rechts) in Abhängigkeit von der Lagerungsdauer, Lagerung s. Abbildung 16

Die Proben mit den ungemahlenden Aschen zeigen einen deutlich anderen Verlauf, verursacht durch den geringeren Klinkeranteil, die Entwicklung der E-Moduln verläuft langsamer und länger anhaltend. Die niedrigsten E-Moduln zeigt die Probe B_u50-H25-K25, deren Zusammensetzung keine hohen Festigkeiten zulässt. Dies ergibt sich zum einen aus dem Fehlen des Zementklinkers, zum anderen aus dem hohen Anteil an Weißkalkhydrat, welches keine hydraulischen Eigenschaften besitzt.

5.3 Optimierung der Rezepturen

Auf der Basis der bei den Vorversuchen gewonnenen Ergebnisse sollen im Folgenden einige Rezepturen so modifiziert werden, dass unter den gegebenen Randbedingungen die positiven Aspekte verstärkt und die weniger positiven Eigenschaften minimiert werden. Dazu werden die Ergebnisse bewertet und die besten Rezepturen für eine Weiterentwicklung ausgewählt.

5.3.1 Zusammenfassende Beurteilung der bisherigen Ergebnisse

Bei der Beurteilung der Ergebnisse aus den Vorversuchen zur Optimierung der Rezepturen mussten zunächst die technologischen Anforderungen der DIN 4211 erfüllt sein. Die Erstarungszeiten wurden als unkritisch betrachtet, das Wasserrückhaltevermögen und der Luftgehalt wurden in einem weiteren Schritt mit Hilfe von Zusatzmitteln eingestellt. Daher wurden vor allem die Raumbeständigkeit, die Druckfestigkeitsentwicklung unter Berücksichtigung einer deutlichen Abnahme durch die Verwendung von Zusatzmitteln, die Längenänderung und die Neigung zum Bluten berücksichtigt.

Bei der Druckfestigkeit wurden die Normanforderungen lediglich von der kalkreichen Probe B_u50-H25-K25 nicht erfüllt. Probleme traten dagegen bei der Raumbeständigkeit nach Le Chatelier auf. Von den untersuchten, praxisrelevanten Proben, deren Beurteilung in Tabelle 16 zusammengefasst ist, erfüllen nur drei Proben die Normvorgabe von ≤ 10 mm Dehnungsmaß:

- B_u50-H25-K25
- B_u50-CE25-H25
- B_g50-P30-H20.

Bei der Mischung B_u50-CE25-H25 liegt der Wert mit 9,7 mm so dicht am Grenzwert, dass diese als Basis für optimierte Mischungen nur eingeschränkt geeignet ist.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse zur Raumbeständigkeit fällt auf, dass das Dehnungsmaß mit steigendem Anteil von BFA und Portlandzementklinker steigt. Positiv wirkt sich dagegen ein steigender Hüttensandanteil aus.

Mögliche Erklärungen dafür sind:

- Verdünnungseffekt durch Hüttensand
- Aktive Teilnahme des Hüttensandes an der Treibreaktion zwischen der BFA und dem Zementklinker, so dass die Treibminerale in geringeren Mengen gebildet wird.

Die Treibreaktion konnte bisher nicht identifiziert werden; nach weiteren Untersuchungen, deren Ergebnisse in Kapitel 5.9 präsentiert werden, ist ein reiner Verdünnungseffekt jedoch weitgehend auszuschließen.

Der eigentliche Zweck der Raumbeständigkeitsprüfung nach Le Chatelier ist die Untersuchung auf Treiberscheinungen durch Freikalk; dessen Reaktion wird durch das Kochen beschleunigt. Die Haupt-Freikalkquelle ist in diesem Fall die BFA, wobei jedoch der größte Teil des Freikalks sehr reaktiv und bereits nach 24 Stunden abreagiert ist. Die Abnahme an Freikalk ist anhand der Röntgendiffraktogramme in Abbildung 20 am Beispiel von BFA 1 deutlich zu erkennen und gilt so auch für die anderen untersuchten rheinischen Aschen.

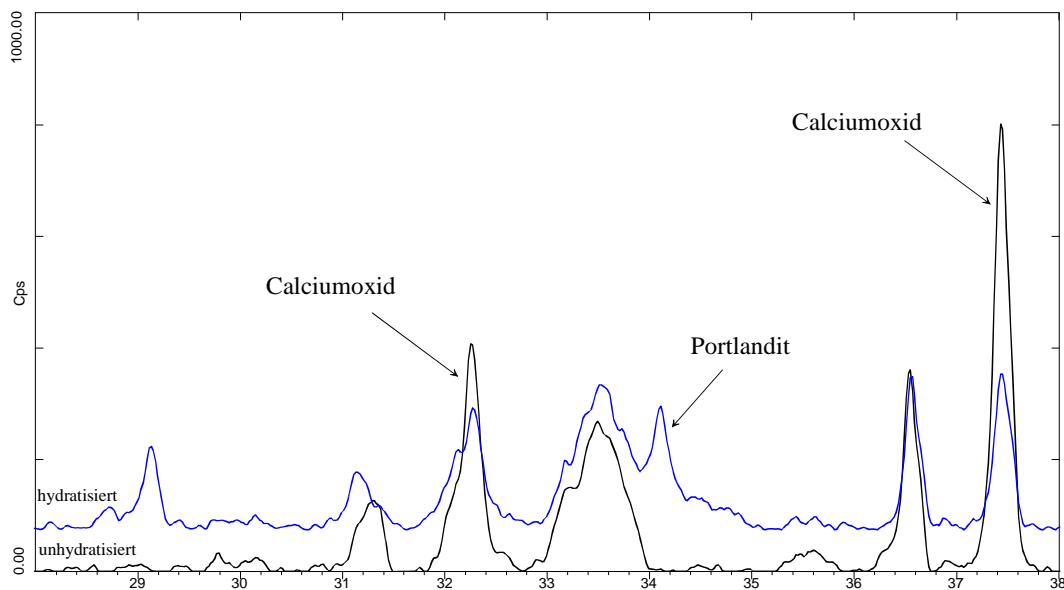


Abbildung 20: Röntgendiffraktogramme von unhydratisierter Asche und Asche nach 24 h Hydrationsdauer

Falls der verbliebene Rest an Freikalk für die Treibreaktion verantwortlich ist, sollte das Dehnungsmaß nahezu ausschließlich von der BFA-Menge (und -Feinheit) abhängig sein. Dieses Verhalten ist jedoch nicht zu beobachten, es sei denn, der Hüttensand würde einen ausreichend großen Teil des entstehenden Calciumhydroxids binden. Mit einer umfangreichen Reaktion des Periklas ist unter den Bedingungen, die bei der Untersuchung nach Le Chatelier herrschen, nicht zu rechnen und wird auch nicht beobachtet, wie eine Reihe von Diffraktogrammen in Kapitel 5.9 zeigen.

Eine andere Möglichkeit ist eine Treibreaktion unter Beteiligung von Bestandteilen aus der BFA und dem Zementklinker. Allgemein ist ein günstiger Einfluss von Hüttensand auf das Treibverhalten von Bindemitteln bei Normlagerung bekannt. Der Hüttensand beeinflusst dabei die Bildung des klassischen Treibminerals Ettringit. Die optimalen Bildungsbedingungen liegen allerdings bei unter 10 °C, während der Ettringit sich im Portlandzement bei Temperaturen über 80 °C bereits zersetzt. Eine Rolle könnten daher bei der Raumbeständigkeitsprüfung nach Le Chatelier allenfalls noch die Zersetzungsprodukte spielen.

Vergleicht man die Ergebnisse der Raumbeständigkeitsuntersuchungen jedoch mit denen der Längenänderung bei Wasserlagerung, so zeigt sich, dass die Probe mit dem höchsten Hütten-sandgehalt und dem geringsten Dehnungsmaß das stärkste Quellen zeigt. Auch dies deutet möglicherweise auf unterschiedliche Quellmechanismen bei Le Chatelier und Wasserlagerung hin.

Die Neigung zum Bluten ist nicht durch Normvorgaben festgelegt, hängt jedoch direkt mit dem Wasserrückhaltevermögen zusammen und wurde zunächst nur qualitativ abgeschätzt. Dabei bestätigte sich, dass die Mischungen mit der ungemahlene Asche sehr stark bluteten, die Konsistenz aber durch Zugabe von Calciumhydroxid und damit der Erhöhung des Feinstkornanteils, deutlich verbessert werden konnte.

Tabelle 16: Einschätzung der bisherigen Ergebnisse

Bindemittel-mischungen	Raumbeständig-keit	Druckfestigkeit	Längenänderung	Neigung zum Bluten
B _u 50-H25-K25	+	–	±	+
B _u 50-CE25-H25	±	+	±	–
B _u 60-CE10-H30	–	+	–	– –
B _g 50-P50	–	+	±	±
B _g 50-P40-H10	–	+	±	±
B _g 50-P30-H20	+	+	–	±
B _g 40-P50-H10	–	++	+	±

sehr gut ++ gut + neutral ±

schlecht – sehr schlecht – –

Letztlich wurden die zwei, in Tabelle 16 grau unterlegten Mischungen B_u50-H25-K25 und B_g50-P30-H20 als Basis für eine Weiterentwicklung ausgewählt.

5.3.1.1 Optimierung der Bindemittelmischungen auf Basis von B_u50-H25-K25

Ziel bei den neuen Mischungen auf Basis von B_u50-H25-K25 war die Verbesserung der Druckfestigkeit und der Wasserfestigkeit durch Verminderung des Ca(OH)₂-Gehaltes und durch Zusatz von Zementklinker unter Beibehaltung der guten Raumbeständigkeit. Zusammensetzungen für die Optimierungsuntersuchungen sind in Tabelle 17 aufgeführt. Der Einsatz eines solchen Binders wäre im Bereich der Putzmörtel denkbar.

Tabelle 17: Zusammensetzung von Mischungen zur Optimierung auf Basis von B_u50-H25-K25 in M.-%

	BFA _u	CE	Hü	KH
B_u50-H25-K25	50	-	25	25
B _u 50-H35-K15	50	-	35	15
B _u 60-H25-K15	60	-	25	15
B _u 60-CE10-H20-K10	60	10	20	10
B _u 50-CE10-H30-K10	50	10	30	10
B _u 50-CE10-H35-K5	50	10	35	5

5.3.1.2 Optimierung der Bindemittelmischungen auf Basis von B_g50-P30-H20

Ziel bei der Optimierung auf Basis von B_g50-P30-H20 war in erster Linie eine weitere Verbesserung der Raumbeständigkeit ohne Einbußen bei anderen positiven Eigenschaften. Dieser Weg führt zwangsläufig zu einer Erhöhung des Hüttensandanteils und damit zu einer Absenkung der Anteile an BFA und PZ-Klinker. Die neuen Rezepturen sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Dabei zeigen sich auch die Grenzen für eine normgemäße Zusammensetzung unter den vorgegebenen Randbedingungen.

Tabelle 18: Zusammensetzung von Mischungen zur Optimierung auf Basis von B_g50-P30-H20 in M.-%

	BFA _u	P	CE	H
B_g50-P30-H20	50	30	-	20
B _g 50-P20-H30	50	20	-	30
B _g 40-P30-H30	40	30	-	30
B _g 40-P20-H40	40	20	-	40
B _g 40-P40-H20	40	40	-	20
B _g 50-CE20-H30	50	-	20	30

Die Norm fordert einen Portlandzementklinkeranteil von mindestens 40 M.-%; die Aufgabenstellung fordert einen möglichst hohen Anteil an BFA, der aber durch den geforderten Gesamtsulfatgehalt von maximal 3,5 M.-% bezogen auf SO₃ begrenzt ist. Für die Raumbeständigkeit ist ein Mindest-Hüttensandgehalt erforderlich. Daraus ergibt sich eine Grundmischung der Zusammensetzung B_g40-P40-H20, die kaum noch Spielraum für weitere Änderungen lässt, soll ein Bindemittel hergestellt werden, welches den Anforderungen der Norm genügt. Weitere sinnvolle Mischungen sind möglich, aber nicht normgerecht. Daher wäre es denkbar, dabei mit der leichter verfügbaren Komponente Portlandzement an Stelle von Zementklinker zu arbeiten. Diese Bindemittel sind jedoch nicht mehr über die Norm abgedeckt und bedürften auf jeden Fall einer gesonderten Zulassung.

5.3.2 Überprüfung und Bewertung der optimierten Rezepturen

Die in Tabelle 17 und Tabelle 18 beschriebenen Mischungen zur Optimierung der ersten Rezepturen sollen anhand von Ausbreitmaß, Verarbeitbarkeit nach Augenschein, Blutungsneigung und 7 d Festigkeit beurteilt werden. Die Untersuchungsmethoden wurden anhand von Zeitaufwand und Anforderungen aus den Vorversuchen ausgewählt. Bis auf die normgemäße Mischung B_g40-P40-H20 konnte bei allen Proben davon ausgegangen werden, dass sie die Raumbeständigkeitskriterien erfüllen. Die Ausbreitmaße sind ein Indiz für den Wasseranspruch und die Verarbeitbarkeit. Jeweils zwei bis drei Mischungen aus den beiden Gruppen sollen dann weiter untersucht werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 19 zusammengestellt und bewertet. Die grau unterlegten Mischungen sollen wegen ihrer insgesamt positiven Eigenschaften im Folgenden weiter untersucht werden. Jedoch entspricht nur eine Mischung, B_g40-P40-H20, in ihrer Zusammensetzung tatsächlich den Normvorgaben und stellt so bei positiven weiteren Ergebnissen den Idealfall dar.

Tabelle 19: Bewertung der Rezepturen zur Optimierung

	Ausbreitmaße [cm]	β_{BZ} 7 d [N/mm ²]	β_D 7 d [N/mm ²]	Neigung zum Bluten
B_u50-H25-KH25	12,7	1,7	5,1	+
B _u 50-H35-K15	14,2	1,8	6,5	±
B _u 60-H25-K15	13,1	0,9	2,3	--
B _u 60-CE10-H20-K10	14,0	0,9	3,5	--
B _u 50-CE10-H30-K10	14,5	2,6	9,9	±
B _u 50-CE10-H35-K5	15,6	2,2	10,0	--
B_g50-P30-H20	18,1	3,1	16,5	±
B _g 50-P20-H30	17,1	2,2	10,2	±
B _g 40-P30-H30	18,2	3,7	15,8	±
B _g 40-P20-H40	18,0	2,5	10,4	±
B _g 40-P40-H20	19,7	4,3	19,5	±
B _g 50-CE20-H30	17,4	2,2	9,4	±

In DIN 4211 sind aber nicht nur der Gehalt an Portlandzementklinker von mindestens 40 M.-%, sondern auch Obergrenzen für den SO₃-Gehalt, den Cl-Gehalt und den Siebrückstand > 90 µm festgelegt. Diese Größen wurden für die optimierten Bindemittel rechnerisch aus den Analysedaten der Ausgangskomponenten ermittelt. Bei der Berechnung des Sulfatgehaltes wurden die Werte aus der Bestimmung in Anlehnung an DIN EN 197-2 berücksichtigt. Vor allem bei Hüttensand sind diese deutlich niedriger als die mittels RFA als SO₃ bestimmten

Werte. Hier liegt Schwefel vor allem in Form von Calciumsulfid (CaS) vor, welches nach [Knöfel 1997, Ross 1992] jedoch sehr stabil und damit weitgehend unschädlich ist.

Darüber hinaus wird in Tabelle 20 der Freikalkgehalt der Bindemittelmischungen angegeben, der zwar in der Norm nicht explizit festgelegt ist, jedoch indirekt durch die Prüfung der Raumbeständigkeit begrenzt ist.

Tabelle 20: Gehalte an wichtigen Bestandteilen in den optimierten Bindemittelgemischen

	SO ₃ -Gehalt [M.-%]	Cl ⁻ -Gehalt [M.-%]	Siebrückstand > 90 µm [M.-%]	Freikalkgehalt [M.-%]
gefordert	≤ 3,0	≤ 0,1	≤ 15	–
B _u 50-H35-K15	2,98	0,02	25	3,6
B _u 50-CE10-H30-K10	3,28	0,02	25	4,0
B _g 50-P20-H30	3,12	0,02	0	3,9
B _g 40-P30-H30	2,67	0,02	0	3,4
B _g 40-P40-H20	2,75	0,02	0	3,5

5.3.2.1 Pasteneigenschaften der Bindemittel mit optimierten Rezepturen

Der Wasseranspruch und die Erstarrungszeiten der optimierten Rezepturen sind in Tabelle 21 den ursprünglich erhaltenen, fett gedruckten Ergebnissen gegenübergestellt. Der Wasseranspruch geht wie erwartet durch den verminderten Kalkhydratgehalt zurück, bei den übrigen Proben liegen die Werte so dicht zusammen, dass keine eindeutige Tendenz zu erkennen ist. Beim Erstarrungsverhalten ändern sich vor allem die Zeiten für das Erstarrungsende. Dieses wird mit steigenden Hüttensand- und sinkenden Klinkergehalten nach hinten verschoben, der Erstarrungsbeginn wird geringer beeinflusst.

Tabelle 21: Ergebnisse der Untersuchungen an Pasten nach EN 413-2

Probenbezeichnung	Wasseranspruch g/g	Erstarrungsbeginn h:min	Erstarrungsende h:min
B_u50-H25-K25*	0,271	01:35	04:00
B _u 50-H35-K15*	0,247	02:00	04:05
B _u 50-CE10-H30-K10*	0,241	02:40	03:45
B_g50-P30-H20	0,268	02:50	03:50
B _g 50-P20-H30	0,275	03:30	07:15
B _g 40-P30-H30	0,272	03:20	06:00
B _g 40-P40-H20	0,267	02:50	05:30

* Feuchtlagerung (20 °C, 95 % rel. Luftfeuchtigkeit)

Lagerung der übrigen Proben bei 20°C unter Wasser

Die Raumbeständigkeiten, dargestellt in Abbildung 21, liegen alle unterhalb der Grenze von 10 mm. Bei den kalkhydrathaltigen Proben ist die bereits formulierte Abhängigkeit vom Klinkergehalt zu beobachten; schon ein Anteil von 10 M.-% führt in diesem System zu einer deutlichen Abnahme der Raumbeständigkeit. Bei den Proben im System BFA-Klinker-Hüttensand führt die Verschiebung von BFA zu Klinker bei gleich bleibendem Hüttensandgehalt zu einer leichten Verbesserung. Das beste Ergebnis wird bei dem niedrigsten Aschegehalt bei gleichzeitig höchstem Hüttensandgehalt erzielt. Dies entspricht bei einem gleich bleibenden Zementklinkergehalt von 30 M.-% und einem Austausch von 10 M.-% BFA gegen Hüttensand einer Reduktion des Dehnungsmaßes auf die Hälfte.

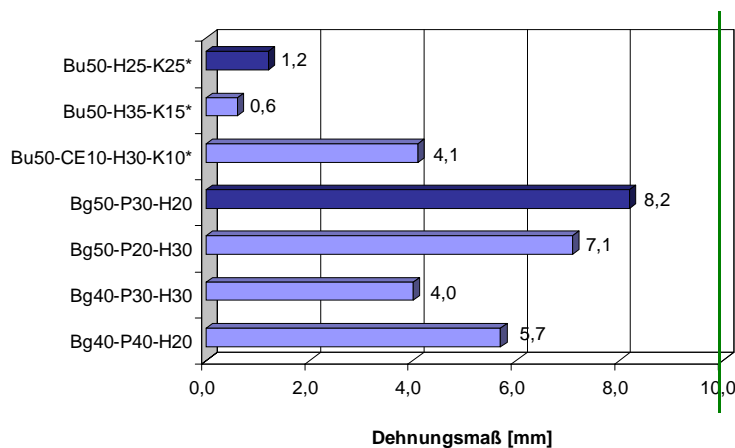


Abbildung 21:

Raumbeständigkeit nach Le Chatelier (DIN EN 197-3) von Pasten der optimierten Rezepturen und der Vergleichsproben

Bei einem konstanten Hüttensandgehalt von 30 M.-% führt die Verringerung des Aschegehaltes zu Gunsten von Klinker ebenfalls zu einer deutlichen Verbesserung. Im Hinblick auf die Raumbeständigkeit muss die Probe B_g40-P40-H20 also als Kompromiss angesehen werden, weil der Klinkergehalt zur Einhaltung einer normgemäßen Zusammensetzung angehoben wurde. Damit hat diese Probe jedoch auch hier die Normvorgaben erreicht und wurde damit als die interessanteste Probe für eine weitere Entwicklung eingeschätzt.

5.3.2.2 Festmörteleigenschaften der Bindemittel mit optimierten Rezepturen

Abschließend wurden mit diesen Bindemitteln Normprismen hergestellt, die auf ihre Festigkeitsentwicklung, die Änderung der dynamischen Elastizitätsmoduln und das Quellverhalten hin untersucht wurden.

Abbildung 22 zeigt die für die Norm bedeutsamen Druckfestigkeiten an Normprismen nach 7 und nach 28 Tagen. Festigkeiten zu weiteren Prüfterminen finden sich in Tabelle 59 im Anhang. Zusätzlich zu den Festigkeiten sind in Abbildung 22 die Untergrenze für die Festigkeiten nach 7 Tagen und die Unter- bzw. Obergrenze für die Festigkeiten nach 28 Tagen eingezeichnet. Die zementklinkerfreien Proben sind in der Festigkeitsentwicklung erwartungsge-

mäß zu langsam, um die Mindestdruckfestigkeit nach sieben Tagen zu erreichen. Diese Vorgabe wird von allen anderen Proben erreicht. Nach 28 Tagen liegen alle Proben oberhalb der Mindestdruckfestigkeit, die Höchstdruckfestigkeit wird von den zwei Proben mit nur 40 M.% BFA überschritten. Unter Berücksichtigung eines geforderten Luftporengehaltes von über 8 Vol.-% liegen damit zumindest alle Proben aus dem System BFA-Klinker-Hüttensand im Normbereich.

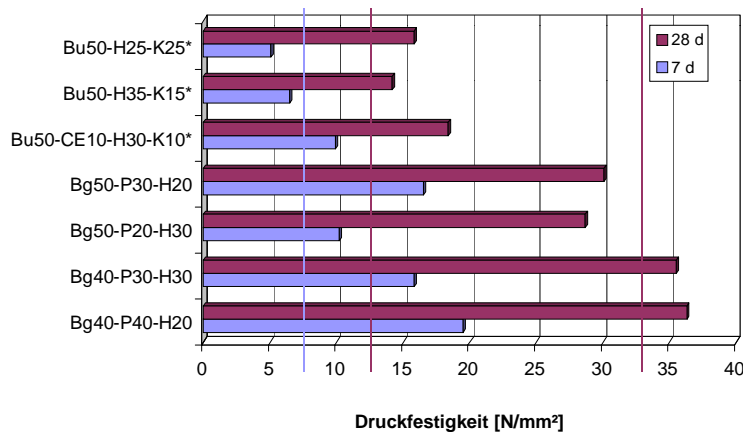


Abbildung 22:

Druckfestigkeiten nach DIN EN 196-1 von Mörtelprismen mit den optimierten Bindemitteln und den Basisproben nach 7 und nach 28 Tagen.

Lagerung: 20 °C unter Wasser

* 20 °C, 95 % rel. Feuchte

Einen interessanten Vergleich bieten die Proben B_g50-P30-H20 und B_g40-P30-H30, bei denen bei gleichem Klinkergehalt die Anteile von BFA und Hüttensand verschoben sind. Die Druckfestigkeit nach 28 Tagen liegt bei B_g40-P30-H30 deutlich höher; hier zeigt sich die hohe latent hydraulische Aktivität des Hüttensandes. Zum früheren Prüftermin nach 7 Tagen liegen die Werte jedoch dicht zusammen. Der Austausch sowohl von BFA als auch von Hüttensand gegen Klinker führt bei allen Proben und zu allen Prüfterminen zu einer Erhöhung der Festigkeit.

Zu ähnlichen Ergebnissen wie die Druckfestigkeiten führt die Auswertung der Ergebnisse aus der Bestimmung der E-Moduln, dargestellt in Abbildung 23. Wegen der eingeschränkten Vergleichbarkeit und der geringen Praxisrelevanz im Sinne der Aufgabenstellung wurde im Folgenden auf die Darstellung der kalkhydrathaltigen, feucht gelagerten Proben verzichtet.

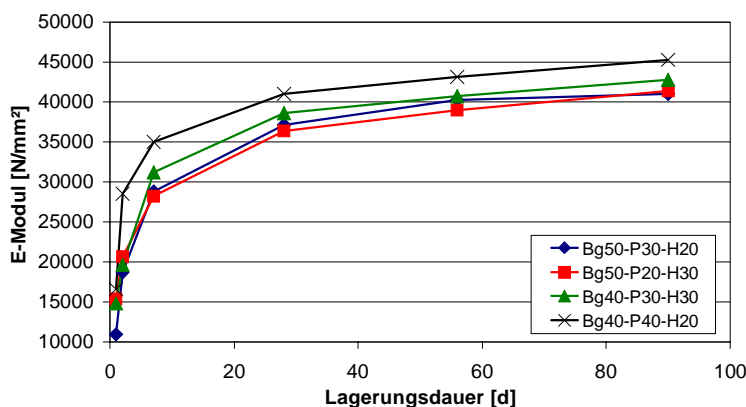


Abbildung 23:

Dynamischer E-Modul von Mörtelprismen nach DIN EN 196-1 mit den optimierten Bindemitteln auf Basis von B_g50-P30-H20 und der Basisprobe

Lagerung: 20 °C unter Wasser

Dicht zusammen liegen die Werte für die Proben mit einem BFA-Anteil von 50 M.-%. Darüber liegen für die gesamte Beobachtungsdauer die E-Moduln der Proben mit verminderten

BFA-Gehalten. Die höchsten Werte finden sich folgerichtig bei der Probe, die darüber hinaus den höchsten Klinkeranteil aufweist. Die Kurven verlaufen weitgehend parallel, lediglich die Steigung bei B_g50-P30-H20 fällt zu späteren Prüfterminen hin geringer aus, was sich auch bei den Daten zur Festigkeit wiederfindet.

Eine Darstellung zur Änderung der Massen findet sich in Abbildung 74 im Anhang. Es bestätigt sich die bereits früher beobachtete, verglichen mit den anderen Komponenten geringere Aktivität der Aschen. Zu beachten ist bei dieser Aussage immer der geringere Gehalt an hydraulisch aktiven Komponenten in der Asche, die neben den Gläsern hohe Gehalte an Quarz, Anhydrit und Freikalk aufweist, während die Anforderung an den Hüttensand für den Einsatz als Zementkomponente einen Mindestglasgehalt von zwei Dritteln vorsieht. Im Gegensatz zu anderen Größen wie Festigkeit und E-Modul haben bei der Massenänderung physikalische Eigenschaften durch die Änderung der Kornverteilung des Bindemittels keine Bedeutung. Die beiden Proben mit 40 M.-% BFA zeigen nur marginale Unterschiede.

Die Längenänderungen der Prismen sind in Abbildung 24 dargestellt. Hier zeigen die BFA-reicheren Proben größere Quellmaße, die ascheärmeren Proben bleiben deutlich darunter. Bei gleichen BFA-Gehalten hält die anfänglich starke Längenzunahme bei den geringeren Hüttensandgehalten länger an und führt so zu einem größeren Gesamtwert für die Längenzunahme. Ab einer Lagerungsdauer von 14 Tagen unterscheiden sich die Steigungen im weiteren Verlauf nur noch gering. Die entscheidende Treibreaktion scheint unter den gewählten Bedingungen innerhalb der ersten 14 Tage abgeschlossen zu sein. In dieser Zeit ist bei den hier dargestellten Proben auch der günstige Einfluss des Hüttensandes zu beobachten. Die Verbesserung liegt bei diesen Proben zwischen 13 % und 17 % zu späten Prüfterminen.

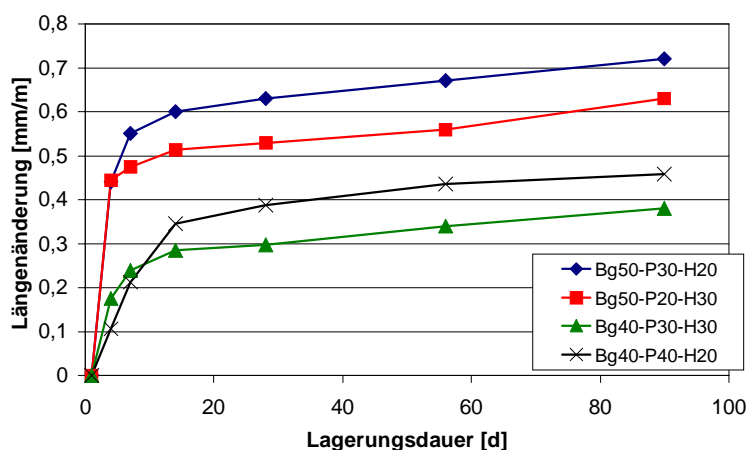


Abbildung 24:

Längenänderung von Mörtelprismen nach DIN EN 196-1 mit den optimierten Bindemitteln auf Basis von B_g50-P30-H20 und der Basisprobe

Lagerung: 20 °C unter Wasser

Dieses Problem ist jedoch nicht ausschließlich auf den Hüttensandgehalt allein zu beziehen. Vergleiche mit weiteren Messungen zeigen, dass bei einer Absenkung des Hüttensandgehaltes bei gleichzeitiger Erhöhung des Klinkeranteils und gleich bleibendem BFA-Gehalt ebenfalls deutlich geringere Quellmaße zu verzeichnen sind. Eine Erhöhung des BFA-Anteils führt

jedoch in jedem Fall zu einem Anstieg des Quellens. Dies lässt auf gegenläufige Effekte durch die Treibreaktion zum einen und die Festigkeitsentwicklung zum anderen schließen.

5.3.2.3 Zusammenfassung zu Pasten- und Festmörteln

Es hat sich gezeigt, dass die hier untersuchten Bindemittel bei den bisherigen Untersuchungen günstige technologische Eigenschaften aufweisen und somit für bestimmte Anwendungen zielgenau Mischungen aus den drei Hauptkomponenten Braunkohlenfilterasche, Portlandzementklinker und Hüttensand zusammengestellt werden können. Die Mischungen haben sich über weite Konzentrationsbereiche als zuverlässig und robust erwiesen. Wegen der breiten Anwendbarkeit und der normgerechten Zusammensetzung wurde als vielversprechendste Rezeptur die Mischung aus 40 M.-% BFA, 40 M.-% Klinker und 20 M.-% Hüttensand für weitere Untersuchungen zur Optimierung, unter anderem durch Zugabe verschiedener Zusatzmittel, ausgewählt.

5.3.3 Frischmörteleigenschaften der Bindemittel mit optimierten Rezepturen

Nachdem die bisherigen Untersuchungen, vor allem bei den Proben aus BFA, Klinker und Hüttensand, zu positiven Ergebnissen geführt haben, sollten im Folgenden das Wasserrückhaltevermögen und die Luftgehalte im Frischmörtel untersucht und gegebenenfalls korrigiert werden. Beim Luftgehalt ist in jedem Fall eine Einstellung durch Zusatzmittel erforderlich, das Wasserrückhaltevermögen ist von verschiedenen Faktoren, z.B. der spezifischen Oberfläche der Komponenten, abhängig und muss im Einzelfall bestimmt werden.

Die Untersuchungen an den Frischmörteln wurden nach DIN EN 413-2 durchgeführt. Dazu wurde zunächst zur Einstellung einer einheitlichen Konsistenz der Wasseranspruch mittels Steifemessgerät nach DIN EN 413-2 bestimmt. In Tabelle 22 sind der Wasseranspruch zur Einstellung eines Eindringmaßes von 35 ± 3 mm, das daraus resultierende Wasser/Bindemittelverhältnis und das Wasserrückhaltevermögen angegeben. Auf eine Bestimmung des Luftgehaltes wurde bei den zusatzmittelfreien Bindemitteln in den meisten Fällen verzichtet, da hier keine relevanten Werte erwartet werden konnten. Die bei Messungen an unmodifizierten Bindemitteln bestimmten Werte lagen unter 4 V.-%.

Tabelle 22: W/B-Wert, Wasserrückhaltevermögen und Luftgehalte bei einem Eindringmaß von 35 ± 3 mm nach DIN EN 413-2

Probe	W/B-Wert, Mörtel [g/g]	Ausbreitmaß [cm]	Wasserrückhalte- vermögen [M.-%]	Luftgehalt, Mörtel [V.-%]
B _g 40-P40-H20	0,544	22,0	79,5	3,0
B _g 40-P30-H30	0,533	22,0	79,0	n.b.
B _g 50-P20-H30	0,533	22,3	78,6	n.b.
B _u 50-H25-K25	0,669	23,8	80,1	n.b.
B _u 50-H35-K15	0,633	23,7	77,3	1,5
B _u 50-CE10-H30-K10	0,611	24,1	74,1	2,4

Um über die Eckdaten der Norm hinaus wertvolle Anhaltspunkte für die Einstellung der Frischmörteleigenschaften zu erhalten, wurden diese Untersuchungen nicht nur mit den Aschebindern durchgeführt, sondern zum Vergleich auch einige verwandte, handelsübliche Produkte untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 aufgeführt.

Als Vergleichsmaterialien wurden ausgewählt:

- CE, CEM I 42,5 R, wurde bereits bei den Hauptkomponenten beschrieben
- CE 2; es handelt sich hierbei um einen „Zement“, der in einer Kugelmahl-Sicht-Anlage hergestellt wurde. Dazu wurden 77,3 M.-% Zementklinker abweichender Zusammensetzung, 19,3 M.-% einer rheinischen BFA, 1,7 M.-% Dihydrat und 1,7 M.-% Anhydrit in einem kontinuierlichen Prozess auf eine Produktfeinheit von $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine aufgemahlen. Der Gesamtsulfatgehalt wurde damit auf 3,5 M.-% nach DIN EN 196-2 eingestellt. Nach DIN EN 197 könnte dieses Produkt als CEM II/A-W bezeichnet werden, wenn die verwendete Braunkohlenfilterasche die Anforderungen der Norm an eine kalkreiche Asche erfüllen würde.
- ZM, ein handelsüblicher Putz- und Mauermörtel auf Basis eines Zementbinders
- KZM, ein handelsüblicher Putz- und Mauermörtel auf Basis eines Kalkzementbinders
- MC 5, ein Putz- und Mauerbinder „MC 5“ nach DIN 4211

Tabelle 23: Wasseranspruch, Wasserrückhaltevermögen und Luftgehalte von Vergleichsprodukten bei einem Eindringmaß von 35 ± 3 mm nach DIN EN 413-2

Probe	B/Z-Verhältnis [g/g]	Wasseran- spruch [g]	W/B-Wert [g/g]	Wasserrück- haltevermögen [M.-%]	Luftgehalt [V.-%]
CE	1 : 3,0	231	0,514	78,0	n.b.
CE 2	1 : 3,0	226	0,503	80,5	n.b.
ZM	n.b.	240	n.b.	78,7	24,1
KZM	n.b.	318	n.b.	82,1	23,5
MC 5	1 : 3,0	237	0,527	85,6	12,4

Aus Tabelle 22 und Tabelle 23 lassen sich eine Reihe von interessanten Ergebnissen entnehmen:

Dass die zusatzmittelfreien Bindemittel nur geringe Luftgehalte im Frischmörtel aufweisen, war zu erwarten. Aber auch das geforderte Wasserrückhaltevermögen von 80 % wird von keiner der Mischungen sicher erreicht. Selbst der CEM I 42,5, der eine hohe Feinheit aufweist, liegt deutlich darunter. Genauso wie die Mischung mit dem Kalkhydratgehalt von 25 M.-%, wobei hier jedoch der negative Einfluss der ungemahlene Asche zum Tragen kommt. Die Fertigmörtel zeigen zwar auch keine sehr hohen Werte für das Wasserrückhaltevermögen, die Luftgehalte liegen jedoch wie erwartet sehr hoch. Sie zeichnen sich durch eine hervorragende Verarbeitbarkeit aus. Wertvoll sind vor allem die Ergebnisse, die für den PM-Binder MC 5 erhalten worden sind, geben sie doch Anhaltspunkte für die Einstellung der eigenen Bindemittel mit Zusatzmitteln. Wie Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalyse gezeigt haben, besteht der hier untersuchte Binder neben Portlandzementklinker vor allem aus Kalksteinmehl als inertem Füller.

Zur Verbesserung der Eigenschaften von BFA-haltigen Bindemitteln wurden Luftporenbildner (LP) und Methylcellulosen unterschiedlicher Viskositäten (MC, MC 2 und MC 3) eingesetzt. Diese wurden in verschiedenen Kombinationen und Konzentrationen zunächst mit der Mischung B_g40-P40-H20 und vergleichbaren Proben getestet. Ergebnisse sind in Tabelle 24 aufgeführt. Da ohne Luftporenbildner keine praxisrelevanten Luftgehalte im Frischmörtel zu erzielen sind, wurde bei Proben, welche lediglich Methylcellulose enthalten, meist auf die Bestimmung des Luftgehaltes verzichtet. Die Zugabe von 0,04 M.-% Methylcellulose bleibt ohne Effekt, aber bereits bei 0,08 M.-% werden reproduzierbar und unabhängig vom Gehalt an Luftporenbildnern Werte von ca. 83 M.-% für das Wasserrückhaltevermögen erreicht, bei 0,12 M.-% Methylcellulose wurden 86 M.-% Wasserrückhaltevermögen gemessen, was im Bereich der Werte eines MC 5 liegt. Der Gehalt an Luftporenbildner scheint im unteren Konzentrationsbereich nur einen geringen Einfluss auf das Wasserrückhaltevermögen zu haben. Bei größeren Luftgehalten steigt auch das Wasserrückhaltevermögen stark an.

Für die Luftgehalte ist mit 8 – 20 Vol.-% ein weiter Bereich zugelassen, der abhängig vom Methylcellulosegehalt durch geringe Anpassung des Gehaltes an Luftporenbildner leicht erreicht wird. Gleichzeitig wird mit steigenden Luftgehalten die Mörtelfestigkeit gesenkt (s. Kapitel 5.3.2.2), so dass auch die 28 Tage-Festigkeiten in den Normbereich kommen.

Tabelle 24: Wasseranspruch, Wasserrückhaltevermögen und Luftgehalte von Mischungen aus BFA₁, Klinker und Hüttensand mit verschiedenen Zusatzmittelgehalten

Probe	Zusatzmittel [M.-%]		W/B-Wert Mörtel [g/g]	Ausbreitmaß [cm]	Wasserrück- halteverm. [M.-%]	Luftgehalt [V.-%]
	MC	LP				
B _g 40-P40-H20	-	-	0,544	22,0	79,5	3,0
B _g 40-P40-H20	0,04	-	0,544	22,2	77,1	n.b.
B _g 40-P40-H20	0,08	-	0,544	21,6	82,9	n.b.
B _g 40-P40-H20	-	0,040	0,517	n.b.	78,4	13,8
B _g 40-P40-H20	-	0,080	0,502	n.b.	85,9	41,2
B _g 40-P40-H20	0,08	0,048	0,516	19,5	83,5	11,0
B _g 40-P40-H20	0,08	0,056	0,511	19,0	82,8	17,8
B _g 40-P40-H20	0,12	0,048	0,524	19,1	86,0	14,3
B _g 50-P20-H30	0,12	-	0,533	20,5	84,9	n.b.
B _g 50-P30-H20	0,12	-	0,533	22,3	85,1	n.b.

Bei den Proben mit einem Ascheanteil von 50 M.-% liegen die Werte für das Wasserrückhaltevermögen ebenso wie bei den zusatzmittelfreien Proben bei gleichem MC-Gehalt etwas niedriger. Mit zunehmenden Gehalten an Methylcellulose und Luftporenbildner sinkt das Ausbreitmaß gering, bedingt durch die verdickende Wirkung der Methylcellulose; gleichzeitig nimmt aber auch die Blutungsneigung ab und die Verarbeitbarkeit wird erheblich verbessert.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Frischmörteleigenschaften problemlos und reproduzierbar im gewünschten Bereich einstellbar sind. Für die angestrebten Werte scheinen Zugabemengen von 0,08 bis 0,12 M.-% Methylcellulose und 0,048 bis 0,056 Luftporenbildner erforderlich zu sein.

5.3.4 Raumbeständigkeit in Abhängigkeit von der Rezeptur

Auf der Basis dieser Ergebnisse wurden im Weiteren die Auswirkungen der Zusatzmittelzugabe auf die anderen technologischen Eigenschaften der Bindemittel untersucht. Ein großer Einfluss, vor allem des Luftporenbildners, war auf die Festigkeiten zu erwarten. Aber auch das Erstarrungsverhalten und die Raumbeständigkeit können von den Zusatzmitteln beeinflusst werden. Die Werte für das Erstarrungsverhalten lagen bei allen bisher untersuchten Proben in einem unkritischen Bereich, so dass eine Abweichung von den Normvorgaben nicht zu erwarten war. Anders bei der Raumbeständigkeit. Hier lagen die Werte zwar sicher reproduzierbar, aber dicht unter der Obergrenze von 10 mm für das Dehnungsmaß. Der Frage nach dem Einfluss der Zusatzmittel auf die Raumbeständigkeit sollte im Folgenden nachgegangen

werden. Es wurden verschiedene Zusatzmittel in unterschiedlichen Konzentrationen mit der Probe B_g40-P40-H20 getestet. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 25. Bei Methylcellulosegehalten von > 0,12 M.-%, die erforderlich sind, um bei der Probe mit 40 M.-% gemahlener Asche ein Wasserrückhaltevermögen von 86 M.-% zu erreichen, ist bei einem Dehnungsmaß von über 10 mm die Raumbeständigkeit nicht mehr gegeben. Mit höheren MC-Gehalten steigt das Dehnungsmaß weiter an, bei einer Absenkung auf 0,08 M.-%, die immer noch ein ausreichendes Wasserrückhaltevermögen garantiert, ist der Effekt auf die Raumbeständigkeit noch akzeptabel.

Tabelle 25: Einfluss verschiedener Zusatzmittelgehalte auf den Wasseranspruch zum Erreichen der Normsteife und die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier bei B_g40-P40-H20

Probe	Zusatzmittel [M.-%]				W/B-Wert, Pasten [g/g]	Dehnungsmaß [mm]
	MC	MC 2	MC 3	LP		
B _g 40-P40-H20	-	-	-	-	0,267	5,7
B _g 40-P40-H20	0,20	-	-	0,040	0,280	11,8
B _g 40-P40-H20	0,12	-	-	0,048	0,280	10,9
B _g 40-P40-H20	0,12	-	-	0,056	0,280	10,0
B _g 40-P40-H20	0,08	-	-	-	0,267	5,6
B _g 40-P40-H20	0,08	-	-	0,048	0,274	4,9
B _g 40-P40-H20	-	0,12	-	-	0,267	13,0
B _g 40-P40-H20	-	-	0,12	-	0,265	14,8

Der Luftporenbildner scheint keinen negativen Einfluss auszuüben. Dies geht aus den Ergebnissen an den Proben hervor, die bei gleichen Gehalten an Methylcellulose unterschiedliche Mengen an Luftporenbildner enthalten. Eher sinken die Dehnungsmaße mit zunehmendem LP-Gehalt leicht ab. Der Austausch der Methylcellulose gegen Produkte anderer Viskositäten führt dagegen zu keiner Verbesserung der Raumbeständigkeit.

Untersucht wurden außerdem Mischungen mit und ohne Zusatzmittel, die zum Teil bereits bezüglich des Wasserrückhaltevermögens untersucht worden sind, zum Teil dem weiteren Verständnis der Mechanismen dienen sollen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 26 zusammengestellt. Auch bei der Verwendung von Methylcellulose wird die zuvor beobachtete Verbesserung der Raumbeständigkeit durch die Mahlung der Asche bestätigt. Wird die BFA durch Quarzmehl (QM) oder Kalksteinmehl (KM) ersetzt, die auf die gleiche Feinheit und einen vergleichbaren Sulfatgehalt eingestellt worden sind, so fällt das Dehnungsmaß wesentlich geringer aus; es liegt niedriger als beim MC 5. Weitere Ergebnisse zu diesen Proben finden sich in Kapitel 5.6. Doch auch bei der aschereichen und klinkerarmen Probe B_u50-P10-H30-

K10 verhält sich die Raumbeständigkeit sehr günstig und liegt mit dem Dehnungsmaß im Bereich der zusatzmittelfreien Probe.

Tabelle 26: Einfluss verschiedener Bindemittelzusammensetzungen mit und ohne Zusatzmittel auf die Raumbeständigkeit

Probe	Zusatzmittel [M.-%]		W/B-Wert, Pasten [g/g]	Dehnungsmaß [mm]
	MC	LP		
B _u 40-P40-H20	0,12	-	0,280	14,5
QM40-P40-H20	0,12	-	0,284	1,8
KM40-P40-H20	0,12	-	0,287	1,6
B _u 50-P10-H30-K10	0,12	0,048	0,246	2,9
B _g 50-H50	-	-	0,270	3,2
B _g 50-H50	0,08	-	0,273	20,7
MC 5	n.b.	n.b.	0,268	2,2

n.b. nicht bekannt

Ein überraschendes Ergebnis findet sich bei der Probe B_g50-H50. Während die unmodifizierte Probe lediglich ein geringes Dehnungsmaß zeigt, quillt die Probe mit Zusatzmitteln sehr stark. Ein Grund dafür könnte die sehr geringe Festigkeit des Materials sein, da eine Hydratation, wie z.B. die Wärmeflusskalorimetrie zeigt, in nennenswertem Umfang nicht eingesetzt hat. Grundsätzlich scheint zwischen BFA und Hüttensand keine Treibreaktion stattzufinden. Die Methylcellulose quillt jedoch unter den Bedingungen, die bei der Raumbeständigkeitsuntersuchung nach Le Chatelier vorliegen und verursacht einen Quelldruck, der größer ist als die Festigkeit des Bindemittelsteins. Diese Proben dienen nur der Ergänzung der bisherigen Untersuchungen und stellen keine praxisgerechten Bindemittel dar.

Eine allgemeine Untersuchung zum Einfluss der Zusammensetzung von Aschen und Klinkern auf die Raumbeständigkeit folgt in Kapitel 5.9.

Um einen grundsätzlichen, von den untersuchten Bindemitteln unabhängigen, treibenden Einfluss der verwendeten Methylcellulose auszuschließen, wurden Bindemittel, die sich zunächst als raumbeständig erwiesen hatten, mit zusätzlich 0,03 M.-% Methylcellulose versetzt. Dabei wurden folgende Dehnungsmaße bestimmt:

- CE: 1,7 mm (vorher < 1)
- CE 2: 2,3 mm (vorher 1,2)
- MC 5: < 1 mm (vorher 2,2)

Die Proben verhalten sich der Methylcellulose gegenüber uneinheitlich, eindeutige Tendenzen sind nicht zu erkennen. Die Ergebnisse liegen jedoch in einem Größenordnungsbereich, in dem die Grenzen der Methode erreicht sind.

Versuche zum Ersatz der Methylcellulose durch andere Stoffe zur Verbesserung des Wasserhaltevermögens wurden durchgeführt. Beispielsweise wurde ein Teil der Methylcellulose gegen Sepiolithe, sehr feine nicht quellende Tone, als Vertreter einer völlig anderen Stoff-

gruppe ausgetauscht, was jedoch nicht nur zu einem stark erhöhten Wasseranspruch, sondern ebenfalls zu einem erhöhten Dehnungsmaß führte.

5.3.5 Vergleichsproben mit und ohne Zusatzmittel

Zum Abschluss der Untersuchungen zur Optimierung der Bindemittelrezeptur sollen einige Ergebnisse im Vergleich zueinander und zu den oben bereits vorgestellten Vergleichsproben graphisch dargestellt werden. Dazu ausgewählt wurden die Proben B_g40-P30-H30 und B_g40-P40-H20, mit denen die besten Ergebnisse erzielt wurden. Diese wurden ohne und mit Zusatzmittel eingesetzt, was in den Diagrammen 15 und 16 und in Tabelle 27 mit einem „Z“ hinter der Probenbezeichnung gekennzeichnet ist. Für beide „Z“-Proben sind damit Zusatzmittelmengen von 0,08 M.-% Methylcellulose und 0,048 M.-% Luftporenbildner bezeichnet. Abbildung 25 zeigt die an Pasten ermittelten Werte für das Erstarrungsverhalten und die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier; als Vergleich wurde hier der Putz- und Mauerbinder MC 5 hinzu genommen. Gut zu erkennen ist in beiden Fällen die zuverlässige Lage aller Ergebnisse im Bereich der Normvorgaben. Der Erstarrungsbeginn und damit die Verarbeitungszeit wird durch die Zusatzmittel nach hinten verschoben und liegt somit vor allem für B_g40-P40-H20 Z nahezu identisch mit dem des MC 5.

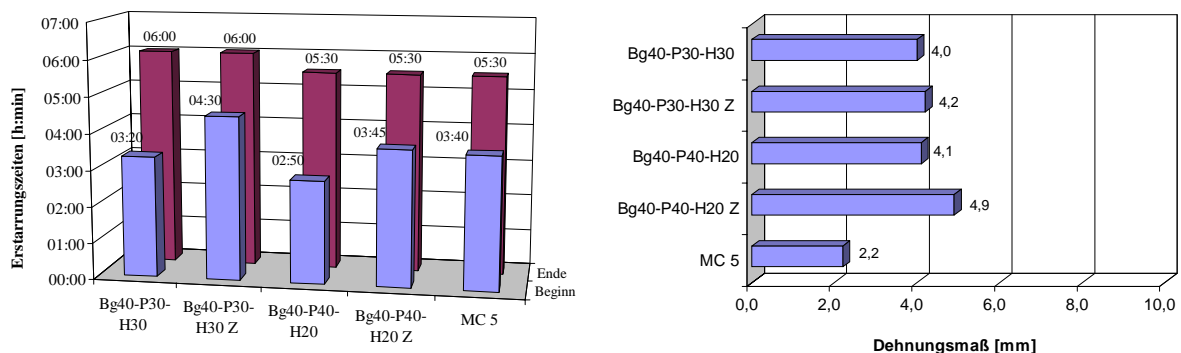


Abbildung 25: Erstarrungsverhalten (links) und Raumbeständigkeit (rechts) ausgewählter Proben und Vergleichsproben, bestimmt an Pasten nach DIN EN 197-3. Z: Proben mit Zusatzmitteln

Das Erstarrungsende wird nicht in nennenswertem Umfang beeinflusst und ähnelt ebenfalls dem MC 5. Die Dehnungsmaße der Aschebinder sind allgemein höher als bei den untersuchten handelsüblichen Produkten und werden durch die hier gewählten geringen Methylcellulosegehalte nur wenig beeinträchtigt.

In Abbildung 26 sind das Wasserrückhaltevermögen und der Luftgehalt im Frischmörtel dargestellt, zusätzlich zu MC 5 werden hier noch die zwei Fertigmörtel mit verglichen, wobei hier das höhere Bindemittel/Zuschlag-Verhältnis zu berücksichtigen ist. Das Wasserrückhaltevermögen der unmodifizierten Bindemittel liegt unterhalb der geforderten Marke von 80

M.-%, aber auch das Wasserrückhaltevermögen des Zementmörtels liegt niedriger. Mit den gewählten Retentionsmittelgehalten erreichen beide Rezepturen Werte, die sicher im Normbereich liegen und die mit denen des MC 5 vergleichbar sind.

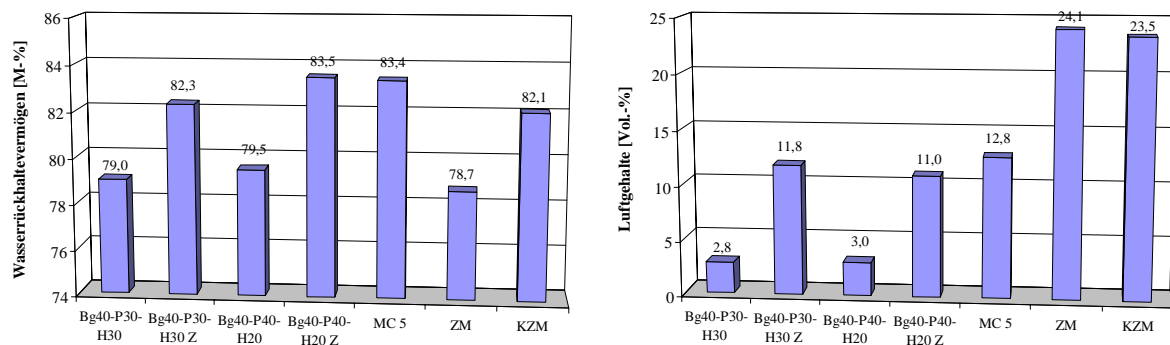


Abbildung 26: Wasserrückhaltevermögen (links) und Luftgehalte (rechts) ausgewählter Proben und Vergleichsproben, bestimmt an Frischmörteln nach DIN EN 197-3

Die Luftporengehalte im Frischmörtel sind bei den zusatzmittelfreien Proben erwartungsgemäß niedrig, lassen sich jedoch, wie die Untersuchungen gezeigt haben, bei nur geringen Effekten auf die Raumbeständigkeit problemlos im gewünschten Bereich einstellen. Die Fertigmörtel zeigen deutlich höhere Werte, was u.a. die Ursache für die geringen Festigkeiten ist, die in Tabelle 27 zusammengestellt sind, aber möglicherweise auch das Wasserrückhaltevermögen beeinflusst. Die extremen Luftgehalte bei den Fertigmörteln können durch die Wahl des für diese Produkte nicht geeigneten Mischverfahrens eingebracht worden sein.

Die höchsten Druckfestigkeiten werden durchgängig bei B_g40-P40-H20 erreicht, gefolgt von B_g40-P30-H30. Bei Beiden liegen die 28 Tage Festigkeiten zu hoch. Die modifizierten Bindemittel können die Vorgaben durch den eingebrachten Luftgehalt einhalten.

Tabelle 27: Biegezug- und Druckfestigkeiten ausgewählter Proben und Vergleichsproben, bestimmt an Mörtelprismen nach DIN EN 197-1

Probenbezeichnung	Festigkeiten [N/mm ²]							
	2 d		7 d		28 d		90 d	
	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D
B _g 40-P30-H30	2,01	8,83	3,65	15,81	6,88	35,48	7,87	45,50
B _g 40-P30-H30 Z	2,51	6,06	4,81	15,19	8,56	29,22	9,97	35,21
B _g 40-P40-H20	2,90	12,25	4,27	19,51	6,96	36,30	8,14	50,77
B _g 40-P40-H20 Z	2,15	6,06	3,54	16,30	5,26	27,00	5,65	31,10
MC 5	1,92	5,85	2,81	10,54	3,74	12,95	3,81	14,33
ZM	0,98	2,65	1,15	3,70	1,63	5,04	1,59	8,72
KZM	0,23	0,43	0,49	1,05	0,33	2,27	1,31	4,01

5.3.6 Zusammenfassung der Bindemittelentwicklung

Die hier beschriebenen Mischungen erfüllen alle technologischen Voraussetzungen, die von der Norm gefordert werden. Die Mischungen auf Basis von B_g40-P40-H20 kommen auch den Anforderungen bezüglich der Zusammensetzung so nahe, dass sie durch eine sorgfältige Auswahl der Komponenten eingehalten werden können. Damit wurde ein Bindemittel entwickelt, welches bei einem BFA-Gehalt von 40 M.-% die Anforderungen der DIN 4211 erfüllt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die rheinischen BFA in Anfallqualität, unter Einhaltung bestimmter Streubreiten, in Putz- und Mauerbindern erfolgreich eingesetzt werden können. Um diese zulässigen Streubreiten zu testen, wurden in weiterführenden Untersuchungen Aschen unterschiedlicher Zusammensetzung mit der Rezeptur B40-P40-H20 mit und ohne Zusatzmittel getestet.

5.4 Hydratationsverlauf von Mischproben

Um Aufschluss über die Wechselwirkungen der Asche mit dem Portlandzementklinker und dem Hüttensand zu erhalten, wurden die Gemische B_g50-P50 und B_g40-P40-H20 nach verschiedenen Hydratationsdauern untersucht und miteinander und mit dem Hydratationsverlauf der Asche verglichen. Dazu wurden getrocknete und frische Proben röntgendiffraktometrisch und mittels DTA untersucht. Der besonders interessante Anfangszeitraum der Hydratation, in dem auch die größten Unterschiede zwischen den Proben auftreten, wurde außerdem mittels Wärmeflusskalorimetrie verfolgt.

5.4.1 Phasenzusammensetzung hydratisierter Mischproben nach RBA

Für die Röntgendiffraktometrie wurden sowohl abgestoppte, trockene Proben eingesetzt als auch Untersuchungen an frischen Proben während der ersten drei Tage durchgeführt. Hier können qualitativ und halbquantitativ die Änderungen im Bestand an kristallinen Verbindungen verfolgt werden. Eine Gegenüberstellung der beiden Proben unterschiedlicher Zusammensetzung findet sich für den Zeitraum bis 120 Tagen in Abbildung 27 und Abbildung 28. Weitere Ausschnitte finden sich in Abbildung 75 für die Mischung B50-P50, bzw. in Abbildung 76 für B40-P40-H20 im Anhang.

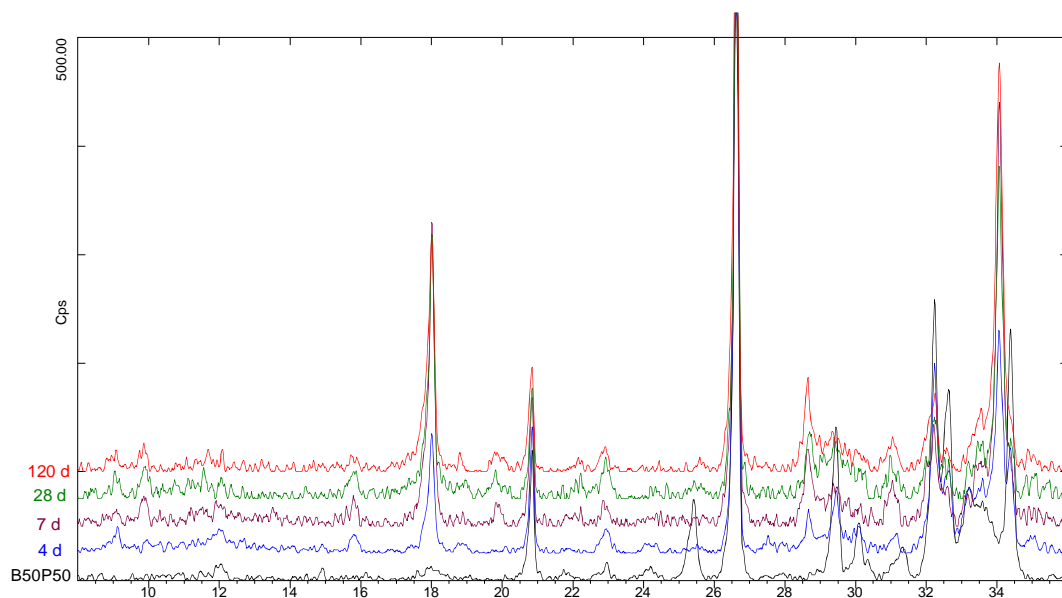


Abbildung 27: Röntgendiffraktogramme zwischen 8 und 36° 2θ von B_g50-P50 nach unterschiedlichen Hydratationsdauern

Im Interesse einer besseren Übersichtlichkeit wurde jeweils nur ein ausgewählter Ausschnitt aus den Diffraktogrammen dargestellt. Signifikante Unterschiede in der Bildungsgeschwin-

digkeit einzelner Phasen oder die Entstehung weiterer bzw. das Fehlen einzelner Phasen lassen sich hier allerdings nur in sehr geringem Umfang beobachten.

Auch Röntgendiffraktogramme der feuchten Pasten aus dem Anfangszeitraum der Hydratation bis zu drei Tagen wurden aufgenommen. Da aber auch hieraus keine signifikanten Ergebnisse gewonnen werden konnten wurde auf eine Darstellung ebenfalls verzichtet.

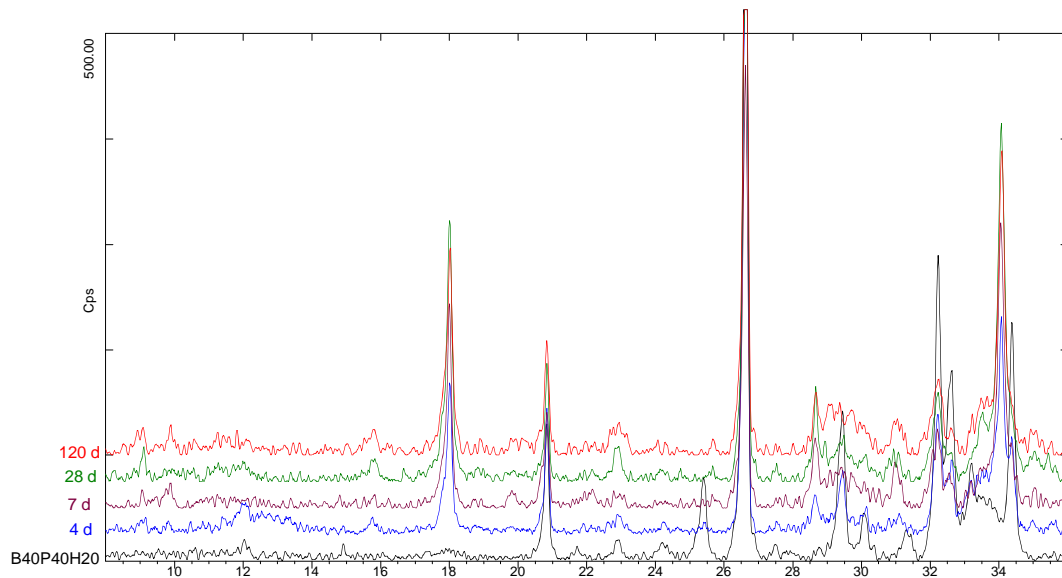


Abbildung 28: Röntgendiffraktogramme zwischen 8 und $36^\circ 2\theta$ von B_g40 -P40-H20 nach unterschiedlichen Hydratationsdauern

In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind geringe Unterschiede zu erkennen, die sich im Wesentlichen in der Entwicklung von Ettringit mit Reflexen bei $9,1$, $15,8$ und $22,9^\circ 2\theta$, bei Calciumoxid mit Reflexen bei $32,2$ und $37,4^\circ 2\theta$ und Calciumhydroxid mit Reflexen bei $18,1$, $28,7$ und $34,0^\circ 2\theta$ zeigen. Am auffälligsten ist der Unterschied bei der Abnahme von Calciumoxid zu erkennen. Vor allen der Wert nach 24 Stunden ist bei B_g50 -P50 noch sehr viel höher. Dies kommt besonders in dem kleinen Ausschnitt zum Ausdruck, der in Abbildung 77 im Anhang gewählt wurde.

Ergänzend dazu wurden die Konzentrationen verschiedener Anionen und Kationen im Anmachwasser bei einem W/B-Wert von 20 nach unterschiedlichen Verweildauern bestimmt und mit den Werten für die reinen Komponenten verglichen. Hier konnten keine eindeutigen Tendenzen gefunden werden.

5.4.2 Hydratphasengehalte von Mischproben nach Thermoanalyse

Am Beispiel der Rezeptur B40-P40-H20 wird im Folgenden der Hydratationsverlauf anhand von Differentialthermoanalysen und von Thermogravimetrie-Ergebnissen nach unterschiedlichen Hydratationsdauern dargestellt. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie in Abbildung 29 zeigen über den gesamten Zeitraum einen deutlichen Reaktionsfortschritt. Obwohl die Kurven nach 4 und 7 bzw. 14 und 28 Tagen dicht zusammen liegen, ist die Tendenz eindeutig. Offenbar werden bevorzugt wenig spezifische Hydratphasen gebildet, die über einen großen Temperaturbereich dehydratisieren, was ähnlich auch bei den C-S-H-Phasen in hydratisierten Zementklinkern zu beobachten ist.

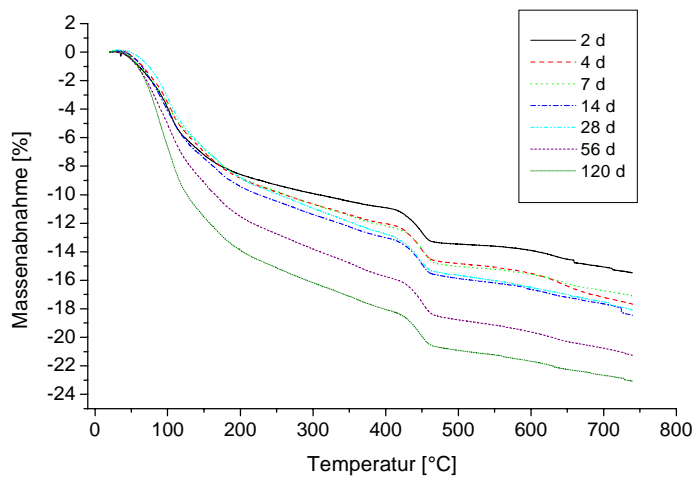
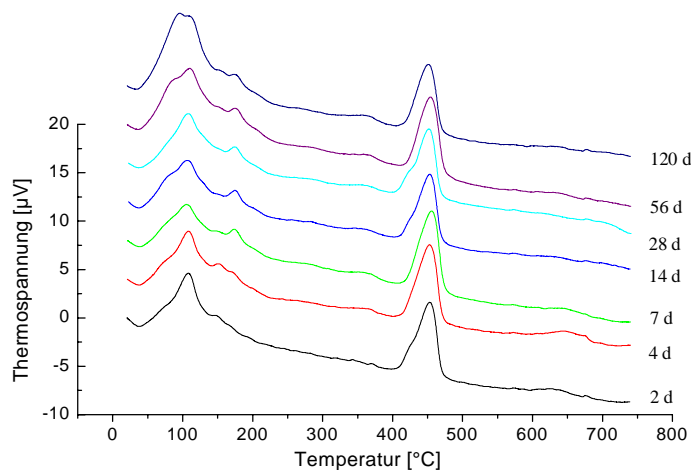


Abbildung 29:

Thermogravimetrie von B40-P40-H20 nach unterschiedlichen Hydratationsdauern. Die deutliche Abnahme bei 450 °C resultiert aus der Zersetzung von Portlandit.

Aus den Ergebnissen der Differentialthermoanalyse, dargestellt in Abbildung 30, geht hervor, dass bei den hier zu beobachtenden Phasen nur geringe Änderungen zu verzeichnen sind. Der Portlanditgehalt mit dem Signal bei ca. 450 °C bleibt über den beobachteten Zeitraum praktisch konstant. Die Signale der sulfathaltigen Phasen sind nicht getrennt, jedoch ist ein leichter Anstieg und eine Verschiebung der Signalintensität insbesondere zur 120 Tage Probe hin zu beobachten. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich die Umwandlung von Gips zu Ettringit.

**Abbildung 30:**

Differenzialthermoanalyse von B40-P40-H20 nach unterschiedlichen Hydratationsdauern.

Erstes Signal bei ca. 100 °C:
Ettringit/Gips

Signal bei 450 °C: Portlandit

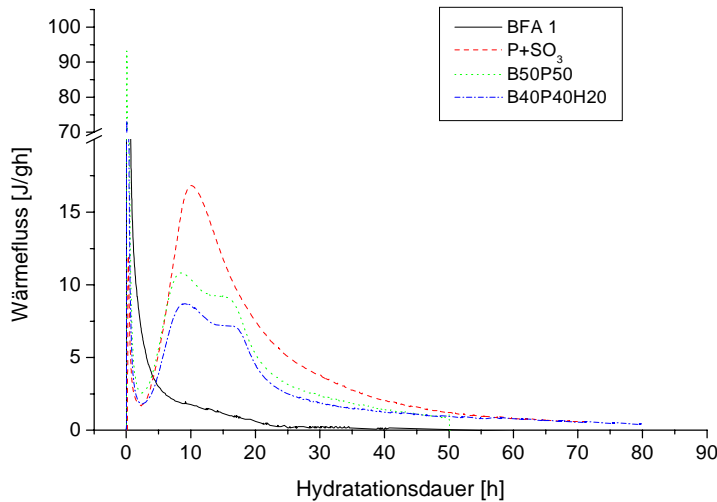
Bei den Untersuchungen zu B50-P50 wurden vergleichbare Ergebnisse erzielt, die jedoch zu keinen erweiterten Erkenntnissen geführt haben.

5.4.3 Hydratationswärme von Mischproben

Aussagekräftige Ergebnisse wurden mit der Wärmeflusskalorimetrie erzielt. Abbildung 31 zeigt den Wärmefluss von BFA 1, einem Zement aus dem für die bisherigen Untersuchungen verwendeten Klinker, abgeglichen mit Anhydrit auf den Sulfatgehalt von 2,75 M.-% ($P+SO_3$) entsprechend dem Sulfatgehalt in Bindemittel B40-P40-H20 mit BFA 1 und die beiden Bindemittel B50-P50 und B40-P40-H20 jeweils mit BFA 1.

Die beiden Extreme im Reaktionsverlauf werden charakterisiert durch die reine Asche BFA 1 zum einen und den reinen Zement ($P+SO_3$) zum anderen. Parallel verlaufen hier die Prä-Induktionphasen, die durch erste Lösungsvorgänge charakterisiert sind. Die Reaktionen der Aschebestandteile, die durch eine messbare Wärmeentwicklung verbunden sind, wie die anfänglich schnelle Reaktion von Freikalk und Anhydrit, klingen dann ab. Der Zement zeigt den typischen Verlauf, welcher bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben wurde.

Wie erwartet liegen die beiden Mischproben bezüglich der maximalen Wärmeentwicklung zwischen den Einzelstoffen, wobei die klinkerärmere Probe niedriger liegt, da der Hüttensand wie auch die Asche als latent hydraulisches Material zu Anfang der Hydratation nur eine geringe Reaktivität zeigt. Hier ist vor allem ein Verdünnungseffekt zu beobachten. Die Lage des Maximums wird gegenüber dem reinen Zement kaum verändert, nach ca. 50 Stunden laufen die Kurven der klinkerhaltigen Proben wieder zusammen. Im Gegensatz dazu führt die Verwendung von Steinkohlenfilterasche zu einer Verzögerung [Langan 2002].

**Abbildung 31:**

Wärmeflusskalorimetrische Untersuchungen an Komponenten und Bindemittelgemischen; P+SO₃: Klinker 0, mit Anhydrit auf einen SO₃-Gehalt von 2,75 M.-% eingestellt

Der Wärmefluss der beiden Mischproben ist untereinander sehr ähnlich und zeigt mit dem Sattelpunkt zusätzlich zum Maximum deutliche Unterschiede gegenüber dem Verlauf bei dem Zement.

Die Ursache hierfür kann in der Reaktion der latent hydraulischen Bestandteile der Asche bzw. dem Hüttensand liegen, die nach Anregung zeitlich verzögert, aber mit messbarer Wärmeentwicklung reagieren. Nachdem die Sulfatgehalte des reinen Zementes und der Gemische übereinstimmen, kann noch eine unterschiedliche Löslichkeit der Sulfatträger zu einem veränderten Reaktionsablauf geführt haben. Obwohl das Sulfat nach RBA in der Asche ebenfalls als Anhydrit vorliegt, stammt es in diesem Fall aus einem technischen Prozess und ist in seinem Lösungsverhalten schlecht einzuschätzen. Für BFA 1 zeigt Abbildung 39 den zeitlichen Verlauf des Anhydritabbaus. Dieser ist stark verzögert, so dass die Sulfatisierung während der ersten Tage der Hydratation möglicherweise zu gering ist. Damit ließe sich die ausgeprägte Schulter auf die Umwandlung von AFt zu AFm oder auf die verzögerte Bildung von AFt zurückführen.

5.5 Die Mahlbarkeit und der Einfluss der Mahlfineinheit von Braunkohlenfilteraschen

5.5.1 Mahlbarkeit der BFA

Nicht nur aus Gründen der Normerfüllung, sondern auch allgemein zur Verbesserung der bindemitteltechnischen Eigenschaften hat sich die Mahlung der Asche als günstig erwiesen. In diesem Zusammenhang wurden einige Versuche zur Mahlbarkeit der Aschen durchgeführt und Vergleiche zu den beiden anderen Hauptkomponenten erarbeitet.

Die Ergebnisse solcher Versuchsmahlungen sind nicht direkt auf die Verhältnisse bei technischen Mahlungen übertragbar, außerdem unterscheiden sich auch verschiedene Klinker und Hüttensande in ihrem Mahlverhalten. Trotzdem ermöglichen sie erste Anhaltspunkte für eine Einschätzung der relativen Mahlbarkeiten von Komponenten und Gemischen. Dies wird auch von [Ellerbrock 1997] bestätigt, der fand, dass die Mahlbarkeit von der Laborkugelmühle besser wiedergegeben wurde als von dem Mahlbarkeitsprüfgerät nach Zeisel zur Ermittlung des spezifischen Arbeitsaufwandes.

Die Aschen wurden nach festgelegten Mahldauern sowohl nach Blaine als auch lasergranulometrisch untersucht. Die Mahlung der BFA startete bei der Ausgangsfeinheit von 1170 cm²/g nach Blaine für die ungemahlene Asche. Zur Untersuchung technologischer Eigenschaften der Asche bei verschiedenen Feinheiten wurde nach bestimmten Zeitintervallen Asche entnommen und durch Siebung der Rückstand > 90 µm ermittelt; die Ergebnisse finden sich in Tabelle 28. In Anlehnung an DIN 4211 wurde ein höchstzulässiger Anteil > 90 µm von 37,5 M.-% der Asche, entsprechend 15 M.-% bezogen auf das Bindemittel akzeptiert. Dabei wurde ein Aschenanteil von 40 M.-% im Bindemittel angenommen und davon ausgegangen, dass die anderen Komponenten keine Anteile > 90 µm aufweisen. Als obere Feinheit wurde das Verschwinden der Fraktion > 90 µm angenommen und dazwischen noch zwei Feinheiten ausgewählt.

Tabelle 28: Anteil > 90 µm in M.-% in Abhängigkeit von der Mahldauer

Mahldauer	[min]	10	20	30	40	50	60	80	100	120
Anteil > 90 µm	[M.-%]	43,3	34,5	22,5	16,8	12,3	11,1	4,2	1,7	0

Aus Tabelle 28 ergeben sich für die ausgewählten Zielfeinheiten mit einem Anteil > 90 µm von 15, 10, 5, 0 M.-%, bezogen auf die Bindemittelmischung entsprechend 37,5, 25,0, 12,5 und 0 M.-%, bezogen auf die Asche bei einem Ascheanteil von 40 M.-% im Bindemittel vier

Mahldauern von 15, 30, 60 und 120 min Länge. Aus diesen Mahldauern resultieren die in Tabelle 29 aufgeführten granulometrischen Kenndaten.

Tabelle 29: Physikalische Eigenschaften von BFA nach unterschiedlichen Mahldauern

		ungemahlen	15 min	30 min	60 min	120 min
Reindichte	[g/cm ³]	2,95	2,97	2,98	2,98	2,98
Oberfläche Blaine	[cm ² /g]	1170	1830	2080	2520	3760
Lasergranulometrie Spez. Oberfläche	[cm ² /g]	n.b.	2190	2400	2560	3810
d ₁₀	[µm]	9,00	4,10	3,56	3,22	1,89
d ₅₀	[µm]	100	24,96	25,33	24,75	15,83
d ₉₀	[µm]	> 192	74,19	75,76	78,34	58,25
Anteil > 90 µm, gesiebt	[M.-%]	50,0	38,7	22,5	11,1	0,98

5.5.2 Einfluss der Mahlfeinheit auf die Reaktivität der BFA

Zur Beurteilung der Reaktivität der hier verwendeten BFA 1 in Abhängigkeit von der Mahlfeinheit wurden die Ascheproben im Wärmeflusskalorimeter bei einem W/B-Wert von 0,5 gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 32 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ein kontinuierlicher Anstieg der Reaktivität während der ersten ein bis zwei Stunden mit steigender spezifischer Oberfläche. In diesem Zeitraum findet vor allem die Hydratation von freiem Calciumoxid und Anhydrit statt, die durch eine feinere Verteilung aktiviert wurden.

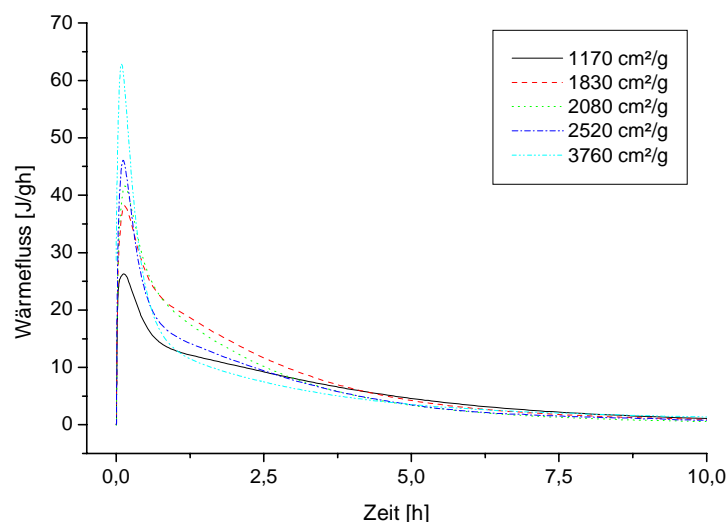


Abbildung 32:

Wärmeflusskalorimetrie von BFA 1 unterschiedlicher spezifischer Oberflächen nach Blaine

Nach ca. zehn Stunden laufen die Wärmeflusskurven wieder zusammen und nähern sich asymptotisch der Nulllinie. Dies ist kein Hinweis darauf, dass die Reaktion der Asche zu diesem Zeitpunkt abgeschlossen ist. Der bei der weiteren Reaktion der latent hydraulischen Be-

standteile auftretende Wärmefluss ist jedoch zu gering um detektiert zu werden. Damit entzieht sich der für die positiven mörteltechnischen Eigenschaften interessanteste Teilaspekt der Hydratation der Beobachtung mittels Wärmeflusskalorimetrie. Festzustellen ist hier vor allem eine, durch die Mahlung der Asche erhöhte Reaktivität in den ersten Stunden, woraus sich eine Änderung in der Anfangsphase der Hydratation des damit hergestellten Bindemittels ergibt.

Diese Unterschiede lassen sich bei der Röntgendiffraktometrie nicht sicher bestätigen. Abbildung 33 zeigt Diffraktogramme von ungemahlener BFA 1 und von BFA 1 mit einer Oberfläche von ca. 4000 cm²/g nach Blaine nach einer Hydrationsdauer von 24 Stunden. Auffällig sind vor allem die nur geringen Unterschiede im Calciumoxidgehalt (32,0 und 37,3 °2 Θ) aber auch im Portlanditgehalt, während der Abbau von Anhydrit (25,4, 31,8 und 38,6 °2 Θ) durch die Mahlung deutlich beschleunigt zu sein scheint. Jedoch ist bei der gemahlener Asche keine Zunahme an Hydratphasen wie Gips und Ettringit zu beobachten. Möglicherweise wird hier in erster Linie ein Textureffekt bezüglich Anhydrit beobachtet, der durch die Mahlung verursacht wird und die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten, die sich bei der Wärmeflusskalorimetrie zeigen, sind zu gering um die Phasengehalte zu beeinflussen, oder die Empfindlichkeit der Methode ist zu gering um sie nachzuweisen.

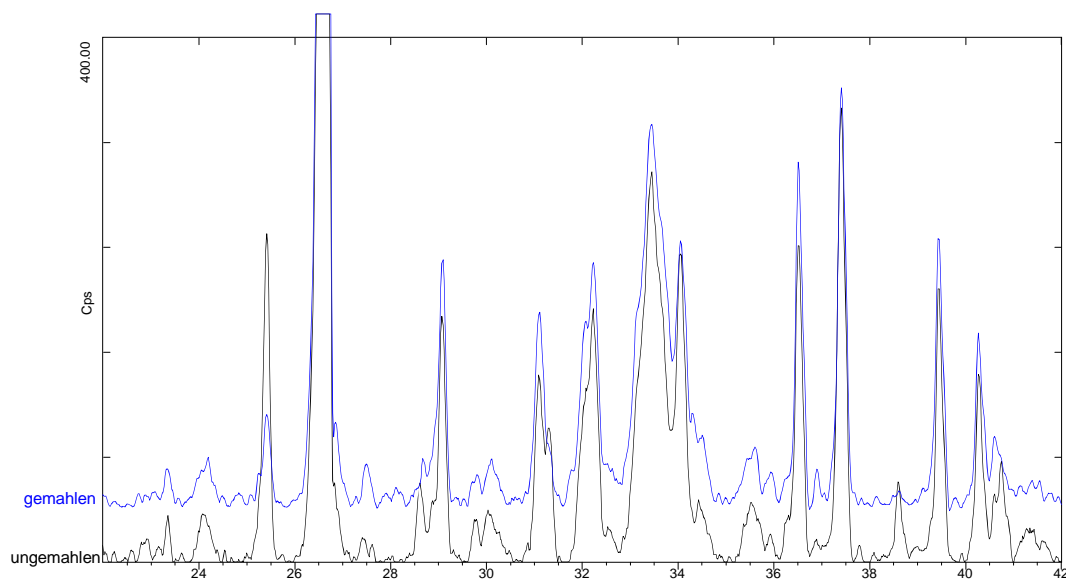


Abbildung 33: Diffraktogramme von ungemahlener und gemahlener BFA 1 nach 24 h Hydratation

Auf die Korrelationen zwischen der Reaktivität der Asche und dem Erstarrungsverhalten bzw. weiteren technologischen Größen wird im Folgenden noch eingegangen.

5.5.3 Einfluss der Aschefeinheit auf die Eigenschaften von Bindemittelgemischen

Aschen unterschiedlicher Feinheit wurden in der Mischung mit 40 M.-% BFA₁, 40 M.-% Zementklinker (P₀) und 20 M.-% Hüttensand mit verschiedenen Methylcellulosegehalten eingesetzt und auf die durch ihre Wechselwirkungen kritischen Größen Wasserrückhaltevermögen und Raumbeständigkeit untersucht. Die Ergebnisse dazu finden sich in Tabelle 30.

Als Richtwert für die Zusatzmittelmengen wurden die Gehalte angenommen, die sich bei der Mischung mit der Asche mit einer spezifischen Oberfläche von 4000 cm²/g als geeignet erwiesen hatten. Bis zu einer Mahlfeinheit von 2500 cm²/g nach Blaine der BFA bleibt das Wasserrückhaltevermögen im Bereich der angestrebten 83 M.-%. Darunter wird infolge des größeren Grobkornanteils eine Anhebung des Methylcellulosegehaltes erforderlich, was bei der Bestimmung der Raumbeständigkeit zu einem weiteren Anstieg des Dehnungsmaßes führte. Damit lagen die Proben mit einer Feinheit von 1800 cm²/g und 2100 cm²/g oberhalb eines Dehnungsmaßes von 10 mm und damit außerhalb der Normvorgaben; es bestätigt sich der negative Einfluss der Methylcellulose auf die Raumbeständigkeit.

Tabelle 30: Wasserrückhaltevermögen und Raumbeständigkeit des Bindemittels B40-P40-H20 mit Aschen bei unterschiedlichen Feinheiten. Der Gehalt an Luftporenbildner war bei allen Mischungen 0,048 M.-%.

Spez. Oberfl. nach Blaine ± 50 [cm ² /g]	MC-Gehalt [M.-%]	W/B-Wert Mörtel [g/g]	Wasserrückhaltevermögen [M.-%]	W/B-Wert Pasten [g/g]	Dehnungsmaß [mm]
1800	0,08	0,522	79,39	0,265	12,7
2100	0,08	0,522	82,32	0,271	9,5
2500	0,08	0,522	83,29	0,277	8,6
3800	0,08	0,522	82,96	0,280	7,8
4100	0,08	0,521	83,54	0,274	4,9
1800	0,12	0,522	82,81	0,268	13,8
2100	0,10	0,528	84,93	0,274	10,3

Darüber hinaus lässt sich auch der ebenfalls bereits beobachtete, deutliche Einfluss der Mahlfeinheit bestätigen. Dieser findet sich tendenziell sowohl im Wasserrückhaltevermögen und im Wasseranspruch der Pasten, als auch vor allem bei der Raumbeständigkeit.

Während der Wasseranspruch der Pasten nur gering zunimmt und beim Wasseranspruch der Mörtel kein signifikanter Einfluss der Mahlfeinheit zu erkennen ist, nimmt die Raumbeständigkeit und das Wasserrückhaltevermögen der Proben mit steigender Feinheit zu. Diese Ergebnisse und eine damit ebenfalls verbundene Vergleichmäßigung der Zusammensetzung sprechen ebenso für eine Mahlung zur Aufbereitung der Asche wie einige Ergebnisse, die mit zusatzmittelfreien Proben erhalten worden waren.

Dabei zeigten sich neben den gleichen Effekten bezüglich Wasserrückhaltevermögen und Raumbeständigkeit auch Verbesserungen bei den Festigkeiten und dem Quell- bzw. Schwindverhalten. Die Veränderungen zwischen der nicht gemahlten und den übrigen Proben war dabei meist größer als zwischen den gemahlten Proben untereinander. Diese Ergebnisse dienen als Grundlage für die Festlegung der Mahlfineinheit bei den weiteren Untersuchungen, u.a. bei der Überprüfung von Aschen unterschiedlicher Zusammensetzung. Zu berücksichtigen ist dabei die Erreichbarkeit der Normvorgaben und die allgemeine Verbesserung der Eigenschaften genauso wie der Aufwand für die Mahlung, der möglichst gering gehalten werden soll.

5.5.4 Kornverteilungen von unterschiedlich behandelten Gemischen

Die Kornverteilung hat entscheidenden Einfluss auf die physikalischen und hydraulischen Eigenschaften von Bindemitteln [Coronas 1986; Opoczky 1993] und zeigt in der Regel erhebliche Unterschiede zwischen gemeinsam gemahlten und getrennt gemahlten und anschließend gemischten Komponenten, vor allem, wenn die Mahlbarkeiten sich sehr voneinander unterscheiden.

Für die weiteren Untersuchungen bezüglich der Mahlbarkeit und der granulometrischen Eigenschaften von getrennt und gemeinsam aufgemahlten Stoffen wurde die Feinheit nach lasergranulometrischen Kennwerten eingestellt. In der praktischen Anwendung im Zementwerk wird die Bestimmung nach Blaine zur Einstellung der Zementfeinheiten immer mehr von der Lasergranulometrie abgelöst. Deshalb und weil die Zielaussage die Kornverteilung nach Laser ist, wurde als Kriterium für die Zielfeinheit mit einem x_{50} -Wert von $13,5 \pm 0,2 \mu\text{m}$ ebenfalls eine granulometrische Größe gewählt, die für die BFA im Bereich einer spezifischen Oberfläche von $4000 \text{ cm}^2/\text{g}$ liegt. Gemahlen wurden als Einzelkomponenten:

- BFA₁, nicht weiter vorbehandelt
- Hüttensand (H), Ausgangsgröße < 4 mm, 55 min vorgemahlen
- Zementklinker (P₀), auf < 4 mm vorgebrochen, 25 min vorgemahlen

Als Mischungen wurden gemahlen:

- BFA₁50-H50
- BFA₁50-P₀50
- BFA₁40-P₀40-H20
- BFA₁50-P₀20-H30

Auch die Bestandteile der Mischungen wurden vor dem Mischen wie oben beschrieben vorbehandelt. Die Einzelstoffe und Gemische wurden in Intervallen gemahlen, bis die angestrebten Kenndaten erreicht waren. Die bei den lasergranulometrischen Messungen erhaltenen

Ergebnisse wurden ausgewertet und sind in Tabelle 31 zusammengefasst bzw. in Abbildung 34 graphisch dargestellt.

Tabelle 31: Mahldauer zum Erreichen der geforderten Kennwerte und granulometrische Eckdaten

	BFA	PK	Hü	B40-P40-H20	B50-P20-H30	B50-P50	B50-H50
Mahldauer [min]	200	60	115	200	230	160	245
Oberfläche [m ² /cm ³]	1,28	1,36	1,33	1,33	1,33	1,30	1,33
d ₁₀ [µm]	1,61	1,45	1,51	1,50	1,52	1,58	1,51
d ₅₀ [µm]	13,70	13,28	13,49	13,52	13,44	13,47	13,30
d ₉₀ [µm]	53,69	52,19	57,61	54,94	53,41	53,99	54,53

Der unterschiedliche Aufwand, der für die Mahlung der reinen Komponenten erforderlich ist, findet sich in den abweichenden Mahldauern wieder. Es zeigt sich, dass die BFA unter den hier gewählten Bedingungen das am schlechtesten mahlbare Material ist. Sie weist die mit Abstand längste Mahldauer auf, und das bei der niedrigsten, wenn auch noch im Bereich der Vorgaben liegenden Oberfläche. Mit der volumenbezogenen Oberfläche S_v in m²/cm³ wurde eine Größe gewählt, in die die Dichte nicht einfließt.

Daraus errechnet sich nach

$$S_m = \frac{10000 \cdot S_v}{\rho}$$

die massenbezogene Oberfläche S_m in cm²/g. Für die BFA ergibt sich z.B. aus dem Wert von 1,28 m²/cm³ bei einer Dichte von 2,98 g/cm³ ein Wert von 4300 cm²/g.

Das am besten mahlbare Material ist der Zementklinker, darauf folgt der Hüttensand, welcher sich auch bei anderen Untersuchungen [Ellerbrock 1997] als schlechter mahlbar erwiesen hat. Die Ergebnisse aus der Mahlung der reinen Stoffe werden auch bei den Mischungen bestätigt. Die längste Mahldauer erfordert die Mischung aus BFA und Hüttensand. Der Zeitaufwand verringert sich mit steigendem Klinkeranteil bis zur geringsten Mahldauer bei B50-P50.

Die Aussagekraft der Kennwerte in Tabelle 31 hinsichtlich der Kornverteilung ist beschränkt. Besser zu erkennen sind Unterschiede in der Darstellung der gesamten Kornverteilung. Abbildung 34, links, zeigt den Vergleich zwischen den gemahlten Einzelkomponenten anhand von Summen- und Dichteverteilung. Unterschiede auf Grund des unterschiedlichen Mahlverhaltens sind auch deutlich zu erkennen, fallen jedoch geringer aus als erwartet. Die breiteste und gleichmäßigste Verteilung zeigt, parallel zu der kürzesten Mahldauer, der Klinker, die steilste Verteilung findet sich bei der Asche als der am schlechtesten mahlbaren Probe. Diese Ergebnisse stimmen gut mit weiteren Untersuchungen, z.B. von [Schiller 1992], überein. Abbildung 34, rechts, zeigt einen Vergleich zwischen den Kornverteilungen der gemeinsam gemahlten Gemische. Trotz der unterschiedlichen Mahlbarkeiten der Komponenten liegen die Kurven hier sehr dicht zusammen.

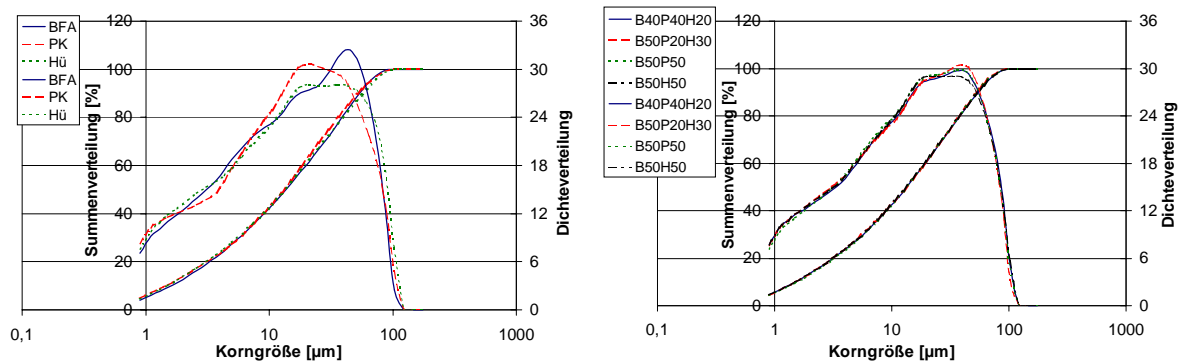


Abbildung 34: Kornsummenverteilung und Dichteverteilung von gemahlene Einzelkomponenten und gemeinsam gemahlene Gemischen

Die steilste Verteilung findet sich bei der klinkerärmsten Probe B50-P20-H30, die flachste Kurve zeigt die klinkerfreie Probe B50-H50, die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gemischen waren jedoch geringer als erwartet und nicht signifikant.

In der Regel führt die gemeinsame Mahlung von Materialien unterschiedlicher Mahlbarkeit zu einer Verbreiterung der Kornverteilung des leichter mahlbaren Materials; umgekehrt wird die Verteilung des schwerer mahlbaren Materials umso enger, je leichter mahlbar das andere Material ist. Bei der hier verwendeten Methode sind bezüglich der Kornverteilung keine signifikanten Unterschiede zwischen getrennt und gemeinsam gemahlene Komponenten zu erkennen.

Ein Vergleich von hypothetischen Mahldauern, errechnet aus den für die verschiedenen Einzelmahlungen erhaltenen Daten, mit den tatsächlich bestimmten Mahldauern der Gemische ergibt in allen Fällen eine zum Teil erheblich verlängerte Mahldauer und damit einen erhöhten Energieaufwand bei der Mahlung der Gemische. In Tabelle 32 sind die Werte, um die sich die Mahldauer der Gemische gegenüber den Einzelkomponenten verlängert, zusammengestellt.

Tabelle 32: Prozentuale Verlängerung der Mahldauer von Gemischen gegenüber der Summe der Einzelmahlungen

	B40-P40-H20	B50-P20-H30	B50-P50	B50-H50
Verlängerung [%]	57	41	19	55

Wie bereits zu Beginn des Kapitels erläutert, lassen sich die hier erhaltenen Ergebnisse nicht direkt auf technische Mahlprozesse übertragen. So ist eine abschließende Bewertung in dieser Hinsicht nicht möglich. Wegen der letztlich sehr geringen Unterschiede zwischen den Kornverteilungen der einzelnen Proben wurde auf technologische Untersuchungen an den hier gemahlene Komponenten verzichtet.

Interessanter sind im Zusammenhang mit dem Putz- und Mauerbinder auch die in Kapitel 5.5.2 behandelte Eigenschaften unterschiedlich fein gemahlene BFA, die im Nachhinein mit weiteren gemahlene Komponenten zu einem Bindemittel gemischt werden.

5.6 Streubreite der Aschezusammensetzungen

Zur Sicherung einer konstanten Bindemittelqualität ist es bei den hohen Aschegehalten und den gegebenen Schwankungsbreiten der BFA erforderlich, den Einfluss unterschiedlicher Zusammensetzungen der Asche auf die Bindemittelleigenschaften festzustellen. Das Ziel ist letztlich, eine sichere Basis für die normgerechte Zusammensetzung von BFA-reichen Bindemitteln zu erhalten. Zunächst stand jedoch die Untersuchung einer möglichst großen Bandbreite im Vordergrund, ohne die durch die Norm gegebenen Einschränkungen bezüglich der chemischen Zusammensetzung zu berücksichtigen.

Dazu wurden sowohl die reinen Aschen als auch aus ihnen hergestellte Bindemittelgemische getestet. Damit sollten Unterschiede und Gemeinsamkeiten im Verhalten der Aschen ermittelt und die Auswirkungen auf die Eigenschaften der Bindemittel untersucht werden. Die reinen Aschen und verschiedene Bindemittelgemische wurden auf ihr Hydratationsverhalten hin untersucht und die dabei entstandenen Neubildungen analysiert. An zusatzmittelhaltigen und zusatzmittelfreien Proben wurden Untersuchungen an Pasten und Frischmörteln durchgeführt und damit wie beschrieben (s.o.) Wasseranspruch für die Normkonsistenz, Raumbeständigkeit und Erstarrungsverhalten bzw. Wasserrückhaltevermögen und Luftgehalt bestimmt. Für die anschließenden Festmörteluntersuchungen wurden vor allem aus Mörtel mit zusatzmittelhaltigen, da praxisrelevanten Bindemitteln Normprismen hergestellt und über einen Zeitraum von mindestens 90 Tagen auf Veränderungen des E-Moduls, der Festigkeit und der Länge untersucht. Vor allem bei E-Modul und Festigkeit war der unterschiedliche Einfluss der Zusatzmittel jedoch zu groß, um noch auf den Einfluss einer unterschiedlichen Aschezusammensetzung auf das hydraulische Verhalten der Bindemittel schließen zu können. Daher wurden die meisten Versuche zusätzlich an zusatzmittelfreien Proben durchgeführt.

Für Versuche zur Dauerhaftigkeit wurden aus ausgewählten Bindemitteln Mörtelprismen hergestellt, an denen der Frost-Tauwechsel-Widerstand und das Ausblühverhalten bestimmt wurden. Zur Untersuchung von eventuellen Treiberscheinungen durch Ettringitbildung wurde eine Lagerung unter Wasser bei 8 °C gewählt. Während der Lagerungsdauer wurden die Prismen auf ihre Längenänderung hin überprüft. Proben aus allen Lagerungen wurden nach verschiedenen Lagerungsdauern genommen und rasterelektronenmikroskopisch und z.T. quecksilberdruckporosimetrisch untersucht.

Die chemischen Zusammensetzungen und nähere Angaben zu den einzelnen Filteraschen finden sich in Kapitel 4.1.2, Vergleichsaschen; die granulometrischen Daten der ungemahlenden Aschen sind in Tabelle 53 im Anhang zusammengestellt.

5.7 Zusammensetzung und Hydratationsverhalten unterschiedlicher BFA

Bei der Untersuchung der reinen BFA sollten sowohl die Kornverteilungen als auch vor allem die Unterschiede im Hydratationsverhalten der einzelnen Filteraschen untersucht werden. Zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche und der Kornverteilung wurden die unhydratisierten Aschen sowohl nach Blaine als auch mit dem Lasergranulometer untersucht. Die Untersuchung des Hydratationsverhaltens erfolgte mittels Wärmeflusskalorimetrie und an hydratisierten Aschen durch Röntgendiffraktometrie und Differentialthermoanalyse.

5.7.1 Physikalische, chemische und mineralogische Zusammensetzung unterschiedlicher BFA

Um einen Einfluss der unterschiedlichen Feinheiten auf die Versuchsergebnisse auszuschließen, wurden die Aschen BFA 1 bis BFA 5 und BFA 6-2 auf eine vergleichbare Feinheit von $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine gemahlen. Neben der damit verbundenen Aktivierung sollte in erster Linie sichergestellt werden, dass die Obergrenze nach DIN 4211 für den Kornanteil $> 90 \mu\text{m}$ eingehalten wird. Der Aufwand für eine Aufbereitung der Aschen sollte so gering wie möglich gehalten werden und die Untersuchungen an BFA 1 in den Kapiteln 5.5.1 und 5.5.2 haben gezeigt, dass ab einer spezifischen Oberfläche von $2500 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine das Dehnungsmaß von 10 mm eingehalten wird. Die höchste Anfallfeinheit von $2900 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine findet sich bei BFA 4; damit war das Minimum einer gemeinsamen spezifischen Oberfläche vorgegeben. Daher wurde eine gemeinsame Zielfeinheit von $3000 \text{ cm}^2/\text{g}$ für die Aschen festgelegt, bei der auch der Kornanteil $> 90 \mu\text{m}$ unterhalb der geforderten 15 M.-%, bezogen auf die Bindemittelmischung, liegen sollte. In Tabelle 33 sind die Ausgangs- und Endfeinheiten sowie die notwendige Mahldauer für die verschiedenen Aschen aufgeführt.

Tabelle 33: Spezifische Oberflächen der eingesetzten Aschen und die zum Erreichen der Zielfeinheit erforderlichen Mahldauern

	BFA 1	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6	BFA 6-2
Spez. Oberfl. nach Blaine, vorher [cm^2/g]	1130	1920	2350	2900	2660	2160	2160
Mahldauer [min]	127	90	70	22	21	-	120
Spez. Oberfl. nach Blaine, nachher [cm^2/g]	3021	3010	3046	2983	3019	3324	3005

Es zeigen sich hier deutliche Unterschiede in den Mahldauern. Während die Aschen BFA 2 und BFA 3 und vor allem BFA 1 jeweils länger als eine Stunde gemahlen wurden, ist bei den

Aschen BFA 4 und BFA 5 ein sehr viel kürzerer Zeitraum erforderlich. Daher sind auch bei gleichen spezifischen Oberflächen nach Blaine erhebliche Abweichungen in der Kornverteilung zu erwarten.

BFA 6 liegt weit über der Feinheit von $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ und zeigt durch die Mahlung in einer Sichtertermühle (s. Kapitel 4.1.2, Vergleichsaschen) zudem eine andere Kornverteilung. Aber auch die anderen Aschen unterschieden sich wie erwartet in ihren granulometrischen Zusammensetzungen deutlich voneinander. Dies geht aus den Ergebnissen der Lasergranulometrie in Tabelle 34 hervor. Ob neben den unterschiedlichen Mahldauern auf Grund der großen Unterschiede in den Ausgangsfeinheiten noch weitere Parameter wie die mineralogische Zusammensetzung eine Rolle spielen, kann hier nicht beobachtet werden, jedoch ist ein Einfluss, z.B. des Quarzgehaltes anzunehmen.

Tabelle 34: Kornverteilung der Aschen nach Lasergranulometrie und Siebung

	BFA 1	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6	BFA 6-2
Lasergranulometrie							
Spez. Oberfläche [cm^2/g]	3330	3110	3130	2700	2650	3282	3470
d_{10} [μm]	2,22	2,62	2,48	2,97	3,11	2,48	2,13
d_{50} [μm]	18,68	15,92	14,37	20,67	21,10	14,70	16,70
d_{90} [μm]	68,60	62,29	54,46	93,93	95,33	42,24	61,54
Siebung:							
Anteil $> 90 \mu\text{m}$ [M.-%]	3,00	2,17	0,95	19,56	26,25	0	0

In Abbildung 35 sind die lasergranulometrisch ermittelten unterschiedlichen Kornverteilungen der gemahlene Aschen graphisch dargestellt. Ähnlichkeiten im Verlauf finden sich zwischen den Aschen gleicher Herkunft und vergleichbaren Ausgangsfeinheiten, das sind BFA 2 und BFA 3 sowie BFA 4 und BFA 5. Eine Ausnahme bildet die Asche BFA 6, sie weist eine steilere Verteilung und deutlich geringere Anteile an groben Bestandteilen auf, was auf die höhere Feinheit und die andere Mühlentechnik zurückzuführen ist.

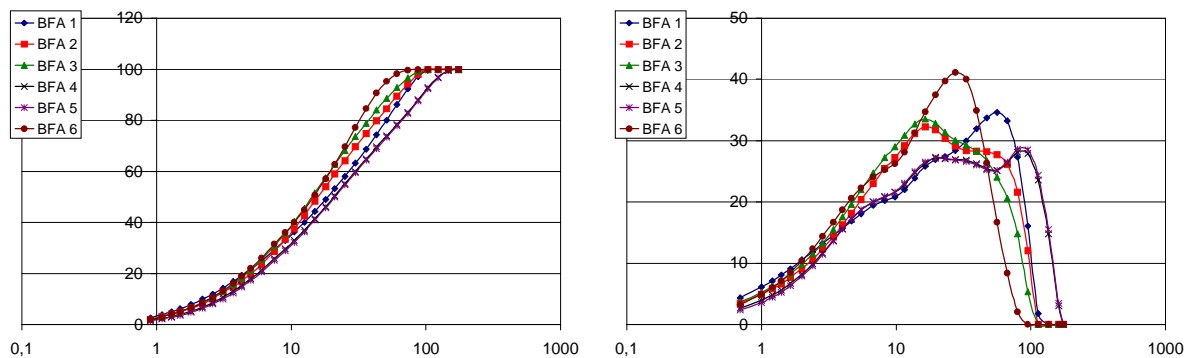


Abbildung 35: Summenverteilung (links) und Dichteverteilung (rechts) der gemahlene BFA. Eine weitere Ausnahme bildet BFA 3; während die Kurven von BFA 4 und BFA 5 praktisch deckungsgleich sind, laufen die Kurven von BFA 2 und BFA 3 im Bereich größerer Korn-

durchmesser auseinander. Dies könnte mit dem vergleichsweise geringen Quarzgehalt von BFA 3 zusammenhängen, in dem sich diese Asche von den anderen unterscheidet.

Die Aussagen der Granulometrie werden durch REM-Aufnahmen, Abbildung 36, bestätigt. An Proben aus reiner BFA nach einer Hydratationsdauer von 7 Tagen sind neben der unterschiedlichen Gefügeentwicklung auch noch die Körnung der unhydratisierten Asche zu erkennen. Vor allem die großen Quarzpartikel der BFA 5 im linken Bild fallen auf. Aber auch unabhängig davon wirkt das Gefüge von BFA 6 im rechten Bild dichter, was eine Folge der größeren Reaktivität dieser Asche ist, die zum Teil auch bedingt ist durch die höhere Feinheit.

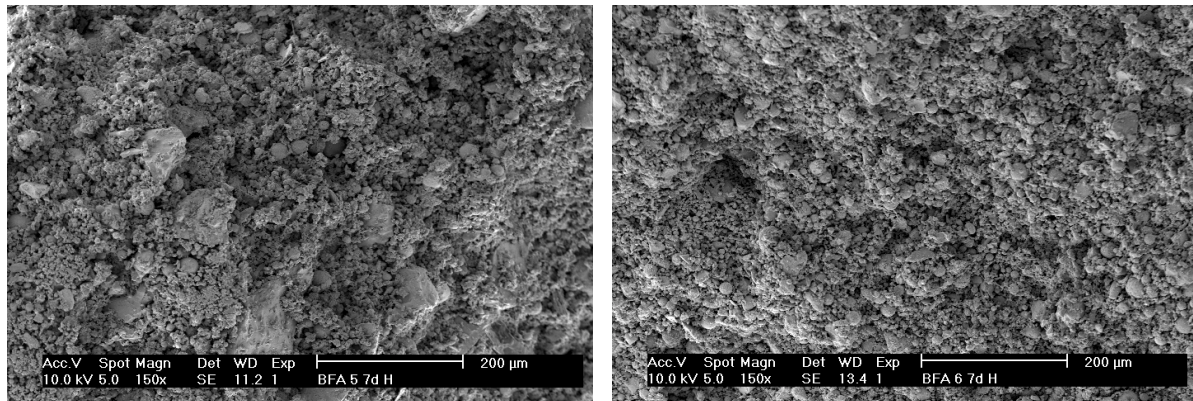


Abbildung 36: REM-Aufnahmen hydratisierter BFA 5 (links) und BFA 6 (rechts) nach 7 Tagen Hydratation

5.7.2 Hydratationsverhalten unterschiedlicher BFA

Wie auch bei den vorangegangenen Untersuchungen, wurden Proben nach unterschiedlichen Hydratationsdauern präpariert und mittels verschiedener Methoden untersucht. Das Frühstadium der Hydratation wurde wiederum mittels Wärmeflusskalorimetrie beurteilt.

5.7.2.1 Hydratationswärme

Um Unterschiede im Hydratationsverhalten der Aschen überprüfen zu können, wurden sie sowohl ungemahlen als auch gemahlen bei einem W/B-Wert von 0,5 im Wärmeflusskalorimeter untersucht. Wie bereits zuvor in Kapitel 5.5.2 beschrieben, ergibt sich durch die Aufmahlung der Aschen eine Beschleunigung der Wärmeentwicklung. Dieses Verhalten ist auch für die hier untersuchten Aschen zu erkennen und in Abbildung 78 im Anhang dargestellt. Die Unterschiede fallen zum Teil jedoch ziemlich gering aus, in Tabelle 35 sind die Gesamthydratationswärmen nach 24 Stunden zusammengestellt.

BFA 1 bis BFA 3 zeigen zwar eine schnellere Reaktion der gemahlenen Aschen, jedoch bleiben die ungemahlenen Aschen im Anschluss an die maximale Wärmeentwicklung auf einem höheren Niveau. Trotzdem sind die Unterschiede in der Gesamtwärme vor allem bei BFA 3

noch relativ groß. Die Aschen BFA 4 und BFA 6 lassen ebenfalls einen Anstieg der Reaktivität erkennen, wenn auch geringer. Da die spätere Reaktion auch der ungemahlene Asche jedoch geringer ausfällt, sind Unterschiede bei BFA 4 und BFA 6 noch deutlich zu beobachten, bei BFA 5 sind im Rahmen der Messgenauigkeit weder im Wärmefluss noch in der Gesamtwärmeentwicklung Unterschiede zwischen gemahlener und ungemahlener Asche zu erkennen.

Tabelle 35: Hydratationswärmern, gemessen an ungemahlene Proben und Aschen mit einer Feinheit von $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine nach 24 Stunden

	BFA 1	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6
ungemahlen [J/g]	69,9	167,7	94,9	99,3	107,6	61,4
gemahlen [J/g]	74,8	174,5	112,0	112,3	105,8	75,5
Differenz [J/g]	4,9	6,8	17,1	13,0	-1,8	14,1
Differenz [%]	7,0	4,0	18,0	13,1	-1,6	23,0

BFA 5 ist gleichzeitig auch die Asche mit der geringsten Mahldauer; ansonsten ist jedoch keine direkte Proportionalität zwischen der Reaktivitätszunahme und der Differenz zwischen den spezifischen Oberflächen von ungemahlener und gemahlener Aschen zu beobachten. Die einzelnen Partikelgruppen der BFA verhalten sich offenbar unterschiedlich, so dass bei der Mahlung ashespezifisch unterschiedliche Kapazitäten an reaktivem Material freigesetzt werden. Außerdem sind die Unterschiede in den mineralogischen Zusammensetzungen sehr groß. Das geht aus Abbildung 37 hervor, wo die Wärmeflusskurven für Aschen gleicher Feinheit aufgetragen sind.

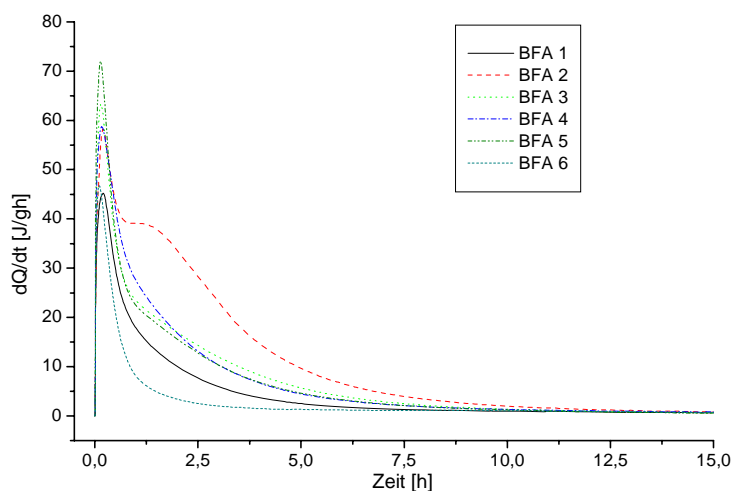


Abbildung 37:

Gegenüberstellung der Wärmeentwicklung der verschiedenen gemahlene Aschen unterschiedlicher Zusammensetzung

Die ersten 24 Stunden der Hydratation sind vor allem charakterisiert durch die Bildung von Gips, Portlandit und Ettringit. Da sowohl der Anhydrit- als auch Freikalkgehalt bekannt sind, lassen sich die theoretischen Hydratationswärmern der BFA für diese Reaktionen berechnen.

Die Ergebnisse sowie die Unterschiede zu den tatsächlich gemessenen Werten sind in Tabelle 36 aufgeführt.

Die Aschen BFA 1 bis BFA 5 zeigen, wie erwartet, bei der Messung Werte, die mehr oder weniger deutlich unter den berechneten liegen und so darauf hindeuten, dass die beschriebenen Reaktionen bis zum Ende des Beobachtungszeitraums noch nicht abgeschlossen sind und auch weitere Reaktionen nicht in nennenswertem Umfang stattgefunden haben. Dies deckt sich mit den Ergebnissen der anderen Untersuchungen zum Hydratationsverhalten dieser Aschen.

BFA 6 nimmt hier eine Sonderstellung ein, indem sie eine nahezu ideale Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem gemessenen Wert zeigt. Dafür lassen sich verschiedene Erklärungen finden:

- Calciumoxid und Anhydrit sind bei BFA 6 reaktiver und die Reaktionen der beiden Komponenten sind nach 24 Stunden weiter fortgeschritten. Dagegen sprechen die im Folgenden noch dargestellten Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, die nach 24 Stunden Hydratationsdauer noch deutliche Restmengen Freikalk zeigen. Anhydrit dagegen ist, wie auch bei den übrigen Proben sehr schnell abgebaut.
- Weitere exotherme Reaktionen, die neben den Reaktionen von Anhydrit und Freikalk einen deutlichen Beitrag zur Reaktionswärme leisten, laufen verstärkt ab. Solche Reaktionen konnten jedoch mittels der zur Verfügung stehenden Untersuchungsmethoden nicht beobachtet werden.

Tabelle 36: Berechnete und gemessene Hydratationswärmen [J/g] der Proben mit 3000 cm²/g nach Blaine, bezogen auf die Werte nach 24 Stunden

	BFA 1	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6
berechnet	101,6	205,8	168,8	131,1	127,9	75,0
gemessen	74,8	174,5	112,0	112,3	105,8	75,5
Differenz	26,8	31,3	56,8	18,8	22,1	-0,5
Differenz [%]	26,4	15,2	33,7	14,4	17,3	-0,7

Ein Vergleich der Wärmeentwicklungen aller hier vorgestellten Aschen bei einer spezifischen Oberfläche von 3000 ± 50 cm²/g findet sich in Abbildung 37. Hier zeigen sich deutlich unterschiedliche Kurvenverläufe, mit der größten Abweichung für BFA 2. Die ausgeprägte Schulter kann aus der verzögerten Reaktion des hohen Freikalkgehaltes der Asche resultieren. Bei BFA 3, die einen ähnlich hohen Freikalkgehalt aufweist, verläuft die Reaktion schneller, aber auch hier ist noch ein flacherer Abfall als bei den übrigen Proben zu verzeichnen.

5.7.2.2 Phasenzusammensetzungen von Aschen nach unterschiedlichen Hydratationsdauern

Weitere Erkenntnisse über den Hydratationsverlauf ergeben sich aus den Ergebnissen der Röntgenbeugung. Für einen Vergleich der Reaktivitäten der einzelnen Aschen wurden diese bei einem W/B-Wert von 0,5 mit Wasser angepasst und nach unterschiedlichen Hydratationsdauern abgestoppt. Die trockenen Proben wurden über einen Winkelbereich von $3 - 65^\circ 2\theta$ untersucht. Zur Darstellung des Hydratationsverlaufs wurden die Diffraktogramme der einzelnen Proben nach unterschiedlichen Hydratationsdauern übereinander gelegt. Um trotz der Vielzahl der Kurven noch eine übersichtliche Darstellung zu gewährleisten werden im Folgenden nur ausgewählte Winkelbereiche gezeigt. Gewählt wurden dabei die Bereiche, in denen die Änderungen an den Hauptbestandteilen am deutlichsten zu erkennen sind; die Skalierung wurde jeweils an die Teilbereiche angepasst. Reflexe, die für den betrachteten Aspekt irrelevant sind, wurden zum Teil geschnitten.

Abbildung 38 zeigt die Entwicklung der Ettringit- und Gipsgehalte bei der Hydratation der BFA am Beispiel der BFA 1. Eine Zuordnung der weiteren Reflexe von unhydratisierter und hydratisierter Asche findet sich in Abbildung 70 im Anhang. An dem Reflex bei $12^\circ 2\theta$, der einer ferratartigen Phase zugeordnet wurde, ist eine sehr langsame kontinuierliche Abnahme und damit eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten.

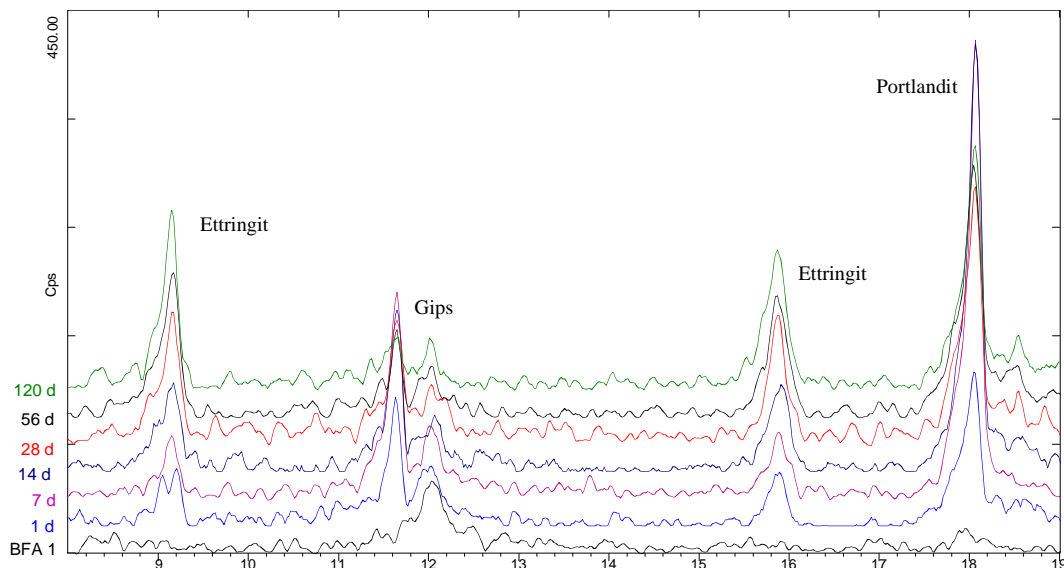


Abbildung 38: Entwicklung der Gehalte an SO_3 -haltigen Hydratationsprodukten und Portlandit bei BFA 1 in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer

Am Ettringit-Reflex bei $9,1^\circ 2\theta$ ist eine kontinuierliche Zunahme vom ersten Tag an zu beobachten, insbesondere ist ein starker Anstieg ab dem siebten Tag zu beobachten. Diese erhebliche Zunahme verläuft parallel zur Abnahme des Gipsgehaltes, der nach ca. einer Woche

den Maximalwert erreicht und anschließend wieder abfällt. Dieses Verhalten resultiert aus der Löslichkeit des Anhydrit und der Präparation des Probematerials mittels Trocknung. Dabei kristallisiert Gips aus der Porenlösung. Wird die weitere Hydratation nicht gestört, wird durch Reaktion des Sulfates mit den Al_2O_3 -haltigen Bestandteilen der Asche Ettringit gebildet. Diese Ergebnisse decken sich mit den differentialthermoanalytischen Untersuchungen (s.u.) und denen von [Dietz 1996]. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen an feuchten Proben während der Hydratation bestätigen diese Annahme. Abbildung 79 (Anhang) zeigt am Beispiel von BFA 1 den Hydratationsverlauf bis zum zweiten Tag. Gips ist dabei nur in geringen Mengen zu beobachten, während über 80 % des Anhydrits nach 48 Stunden verbraucht ist. Abbildung 39 zeigt die zeitliche Abnahme des Anhydritgehaltes während der ersten 48 Stunden mit einem rapiden Rückgang innerhalb der ersten 4 Stunden. Die noch verbleibende Menge stellt sich dann mit einer geringeren Abbaugeschwindigkeit als weniger reaktiv dar. Nach 14 Tagen ist Anhydrit jedoch nahezu vollständig abgebaut.

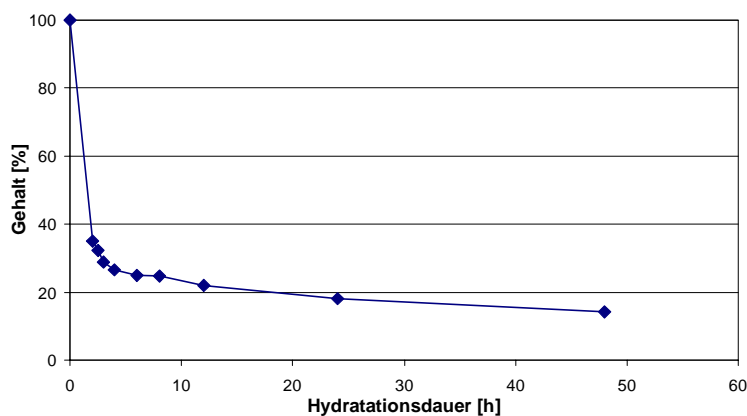


Abbildung 39:

Prozentuale Abnahme an Anhydrit mit der Hydratationsdauer am Beispiel der BFA 1

Im Gegensatz zum Gips sind die Reflexe von Anhydrit und Ettringit bei den getrockneten und bei den frischen Proben praktisch identisch, auch bei Portlandit liegen die Intensitäten der Reflexe dicht zusammen.

Einen weiteren Ausschnitt zeigt Abbildung 40 mit der Änderung vor allem von Calciumoxid und Portlandit; einen Gesamtüberblick gibt Abbildung 80 im Anhang.

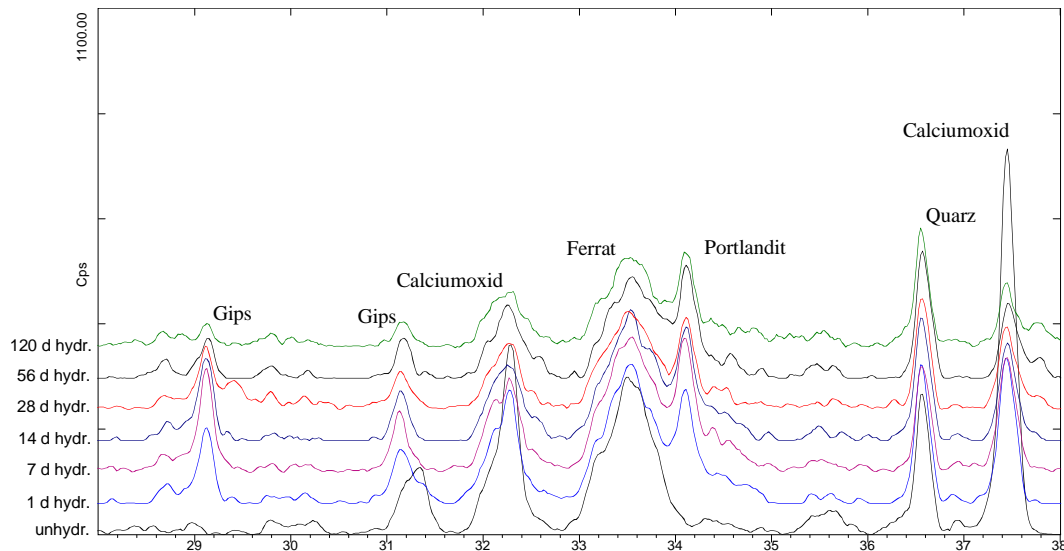


Abbildung 40: Entwicklung der Gehalte verschiedener reaktiver Phasen und Hydratationsprodukte in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer bei BFA 1

Nach dem ersten Tag ist bereits ein Großteil des CaO abgebaut. Berechnet aus der Fläche der Reflexe ergibt sich für BFA 1 dabei ein Rückgang um 57,6 %. Der weitere Abbau findet nur noch sehr langsam statt, so dass nach 120 Tagen noch eine Restmenge von ca. 20 % verbleibt. Ähnlich verhalten sich die übrigen BFA, deren Diffraktogramme in Abbildung 81 (Anhang) im Bereich zwischen 8 und 17° 2 θ bzw. in Abbildung 82 (Anhang) für den Bereich zwischen 28 und 38° 2 θ dargestellt sind. Bezogen auf den Reflex bei 37,3° 2 θ ergeben sich für die verschiedenen Proben die in Tabelle 37 aufgeführten Werte bezüglich Calciumoxid. Die Abnahme wird dabei in Prozent des Anfangsgehaltes dargestellt. Auch hier sind nach 120 Tagen noch deutliche Restmengen an Freikalk festzustellen, obwohl der anfängliche Rückgang zum Teil schneller verläuft. Dabei ist ein Zusammenhang mit dem ursprünglichen Freikalkgehalt der unhydratisierten Aschen nicht festzustellen.

Tabelle 37: Prozentuale Änderung des Gehaltes an freiem Calciumoxid, bestimmt aus den Flächen der Reflexe bei 37,3° 2 θ nach unterschiedlichen Hydratationsdauern

Hydratationsdauer	BFA 1	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6
unhydratisiert	100	100	100	100	100	100
1 d	42,4	25,7	34,4	29,2	32,1	40,7
3 d	37,2	23,8	34,2	29,6	31,2	36,2
7 d	35,7	22,5	33,4	29,2	30,6	34,5
14 d	29,5	21,6	31,4	26,3	24,5	32,6
28 d	33,3	19,2	27,6	25,4	22,7	31,0
56 d	22,9	17,2	25,8	20,0	22,1	27,4
120 d	19,4	14,0	23,2	19,6	23,5	20,6

Bei Portlandit sind weniger eindeutige Tendenzen festzustellen. Die in Tabelle 60 im Anhang angegebenen Werte beziehen sich auf die Flächen der Reflexe bei $18,1^\circ 2\Theta$. Die Portlanditkonzentrationen steigen sehr schnell an und erreichen mit einer Ausnahme (BFA 6) bereits nach einem Tag sehr hohe Werte im Bereich des Maximums. Bei BFA 1 ist nach dem Maximum bei sieben Tagen eine abfallende Tendenz zu beobachten, die Rückschlüsse auf eine puzzolanische Aktivität zulässt. Ähnliches gilt für BFA 3, nicht jedoch für die anderen Aschen, bei denen eindeutige Tendenzen fehlen. Für Portlandit sind quantitative Aussagen aus den Röntgendiffraktogrammen allerdings unter Vorbehalt zu betrachten, da es durch die plättchenförmige Struktur der Kristalle bei der Präparation leicht zu Textureffekten kommt. Die Vorzugsorientierung von Kristalliten beeinflusst die Ausprägung der Reflexe.

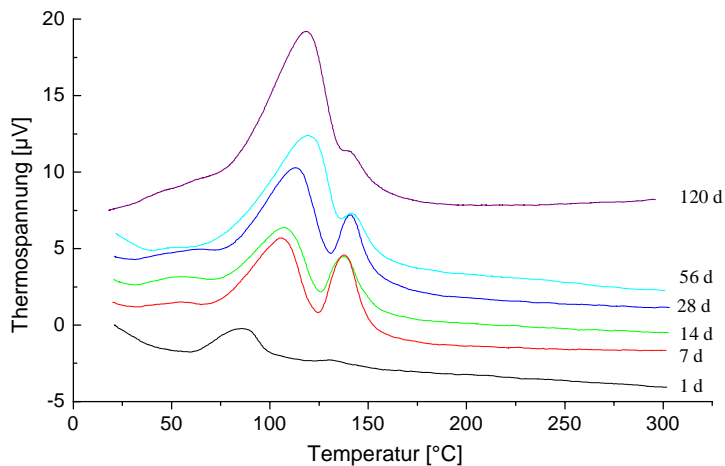
Das Calciumferat (C_xF_y), welches nicht weiter definiert werden konnte, mit Hauptreflexen bei $12,0$ und $33,5^\circ 2\Theta$ ist sehr wenig reaktiv und hat damit keine Ähnlichkeiten mit der Ferratphase, die beim Brennen von Zementklinkern erhalten wird. Aber auch zwischen den Aschen sind deutliche Unterschiede bei der Reaktivität dieser Phase festzustellen. Bei einigen Aschen ist eine geringe, aber kontinuierliche Abnahme zu beobachten, während andere weitgehend konstant bleiben; einen Überblick gibt Abbildung 82 im Anhang.

Auch Calciumaluminat lässt sich bei den unhydratisierten Aschen nachweisen, wenn die zugeordneten Reflexe auch deutlich schwächer ausgeprägt sind. Da die hier untersuchten Aschen und die rheinischen BFA allgemein eisenreich und aluminiumarm sind, was sich in den Ergebnissen der RFA zeigt, entspricht dies den Erwartungen. Das gefundene Aluminat ist entsprechend der Zementphase sehr reaktiv, die Aluminatreflexe verschwinden bei allen Aschen nach kurzer Hydratationsdauer.

Periklas ist wie erwartet ebenfalls sehr träge und zeigt nur eine geringe Abnahme mit der Zeit. Bei den geringen Mengen sind innerhalb des untersuchten Zeitraums auch kaum Einflüsse auf das Hydratationsverhalten der Aschen bzw. der Bindemittel zu erwarten.

5.7.2.3 Hydratphasengehalte von Aschen nach unterschiedlichen Hydratationsdauern

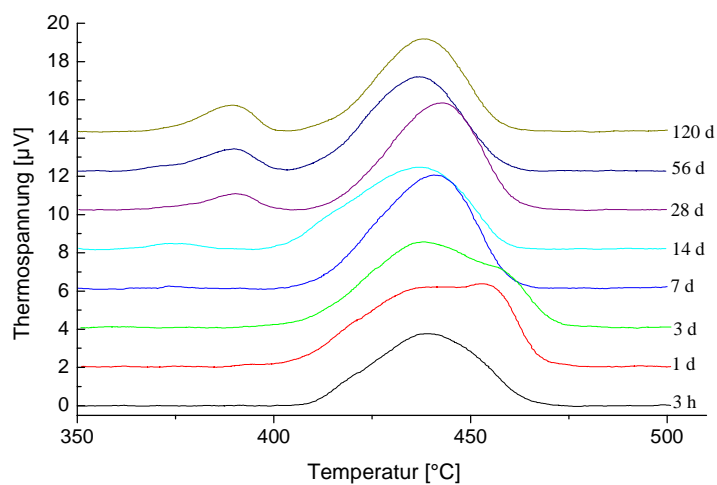
Besser quantifizierbare Ergebnisse liefert die Differentialthermoanalyse und die Thermogravimetrie. Deutliche endotherme Effekte ergeben sich aus dem Zerfall von Ettringit und Gips zwischen 80 und 120°C sowie der Dehydratation von Portlandit bei ca. 450°C . Das Signal von Gips und Ettringit, dargestellt in Abbildung 41, zeigt eine stetige Zunahme bis zu 120 Tagen. Durch die fehlende Auflösung ist eine weitere Interpretation nicht möglich, nach den Ergebnissen der RBA ist die Ursache aber wahrscheinlich im ansteigenden Ettringitgehalt zu sehen.

**Abbildung 41:**

Entwicklung der sulfathaltigen Phasen Ettringit und Gips (überlagert im ersten Signal) in Abhängigkeit von der Zeit am Beispiel der BFA 1

Neben dem Signal Ettringit/Gips ist noch ein weiteres Signal bei ca. 140 $^{\circ}\text{C}$ zu beobachten, welches bei 7 Tagen ein Maximum durchläuft und anschließend wieder zurückgeht, oder durch die Verbreiterung des ersten Signals zum Teil verschwindet. Dieses lässt sich möglicherweise einem Calciumsulfat-Halbhydrat zuordnen. Dargestellt am Beispiel der BFA 1 ist der qualitative Verlauf der Gehalte an sulfathaltigen Phasen. Zu einer exakten Quantifizierung ist die Auflösung der Signale unter den zur Verfügung stehenden Bedingungen nicht gut genug.

Portlandit zeigt ein einzelnes, stark endothermes Signal bei ca. 450 $^{\circ}\text{C}$. Die Änderung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehaltes mit fortschreitender Hydratationsdauer ist in Abbildung 42 dargestellt, wiederum am Beispiel von BFA 1.

**Abbildung 42:**

Änderung der Calciumhydroxidgehalte in Abhängigkeit von der Zeit am Beispiel von BFA 1

Dieses Signal lässt sich gut quantitativ auswerten. Dabei wurde nach verschiedenen Voruntersuchungen ein Maximum des Portlanditgehaltes durch einen fortschreitenden Calciumoxidabbau zwischen dem ersten und dem dritten Tag angenommen, je nach Reaktivität des Freikalkes. Davon ausgehend wurde für den weiteren Verlauf eine Abnahme des Calciumhydroxids auf Grund der puzzolanischen Aktivität der glasigen Aschebestandteile angenommen. Wie auch bei den weiteren Aschen, für die die Ergebnisse in Form der integrierten Flächen unter dem Signal in Tabelle 38 aufgeführt sind, ist bezüglich des Portlandit-Signals keine Tendenz, vor allem nicht die erwartete kontinuierliche Abnahme mit der Zeit zu erkennen. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurde auf die Angabe von Absolutwerten verzichtet. Bei den Prozentangaben wurde 100 % dem höchsten Wert zugeordnet, unabhängig von der Hydratationsdauer.

Tabelle 38: Entwicklung des Calciumhydroxidgehaltes verschiedener Aschen in Abhängigkeit von der Hydratationsdauer in %

Hydratationsdauer	BFA 1	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6
1 d	99,5	100,0	87,0	100,0	85,2	100,0
3 d	100,0	93,3	100,0	91,9	100,0	92,6
7 d	89,4	92,8	93,6	86,7	84,3	94,7
14 d	84,3	99,5	92,3	84,3	83,1	85,2
28 d	86,3	94,5	91,1	87,6	88,2	83,9
120 d	71,5	85,8	82,8	71,9	99,0	74,6

Die höchsten Portlanditgehalte sind danach bei allen untersuchten Aschen zwischen dem ersten und dem dritten Tag anzutreffen. Danach folgt ein Rückgang, der jedoch in den meisten Fällen nicht kontinuierlich verläuft und zum Teil nur geringe Signifikanz zeigt. Immerhin liegen mit Ausnahme von BFA 5 die Werte nach 120 Tagen Hydratationsdauer deutlich unter dem Maximalwert.

Ein Vergleich technologischer Daten wie die dynamischen Elastizitätsmoduln und die Druckfestigkeiten von aschehaltigen Proben und von Proben mit inerten Füllstoffen zeigt deutlich erhöhte Werte für die aschehaltigen Bindemittel (s. Kapitel 5.8.3). Daher kann in Übereinstimmung mit den DTA-Ergebnissen bezüglich des Calciumhydroxids von einer puzzolanischen Aktivität der Aschen ausgegangen werden. Bei den darüber hinaus exemplarisch durchgeführten Analysen zur Ionenkonzentration an Lösungen nach unterschiedlichen Verweildauern bis zu 7 Tagen von BFA und BFA-haltigen Gemischen konnten keine Tendenzen bei den beobachteten Ionen, vor allem Ca^{2+} und SO_4^{2-} , festgestellt werden. Die puzzolanische Aktivität der untersuchten Aschen ist gering, was wegen der großen Unterschiede in den Zusammensetzungen aber selbst für die rheinischen Aschen nicht verallgemeinert werden kann. Auffällig ist bei den DTA-Messungen in Abbildung 42 die Zunahme eines Signals bei ca. 380 °C. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Brucit ($Mg(OH)_2$), der mit zunehmender

Hydratationsdauer durch den Abbau von Periklas (MgO) gebildet wird. Die Temperatur deckt sich mit den Angaben zur Zersetzungstemperatur von Brucit nach [Ullmann].

Nachdem die Untersuchungen mittels Ionenchromatographie nicht zu befriedigenden Ergebnissen geführt hatten, wurden Unterschiede in der Reaktivität der Aschen anhand pH-Wert- und Leitfähigkeitsmessungen bestimmt. Der pH-Wert, welcher eine Aussage zur H_3O^+ - bzw. OH^- -Ionenkonzentration macht, wurde nach ersten Untersuchungen als ungeeignet beurteilt, da dieser innerhalb der ersten 10 Minuten der Reaktion auf einen Wert zwischen 13,2 und 13,4 stieg. Dieser variierte leicht zwischen den Aschen und blieb bis zum Ende der Messung konstant. Trotz permanenten Rührens kam es mit der Zeit zu Ablagerungen an der Gefäßwand und allgemein zur Verfestigung der Asche, so dass kein freier Austausch mit der überstehenden Lösung mehr gewährleistet war. Zu diesem Zeitpunkt, je nach Asche zwischen 48 und 72 Stunden, wurde die Messung abgebrochen.

Mit einer weitgehend identischen Messanordnung wurden auch die Leitfähigkeiten bestimmt. Im Gegensatz zu den pH-Werten sind hier jedoch während der Frühphase der Reaktion deutliche Unterschiede zwischen den Aschen zu erkennen. Bei allen Aschen ist ein steiler Anstieg innerhalb der ersten Minuten zu beobachten. Anschließend wird ein Maximum durchlaufen, welches für die verschiedenen Aschen unterschiedlich ausgeprägt ist. Nach spätestens sechs Stunden ist ein Gleichgewicht erreicht und der Wert bleibt bis zum Ende der Messung konstant. Im Einzelnen finden sich die Ergebnisse in Abbildung 43. Große Unterschiede im Verlauf der Leitfähigkeiten im Vergleich zu den anderen Proben zeigen vor allem zwei Aschen.

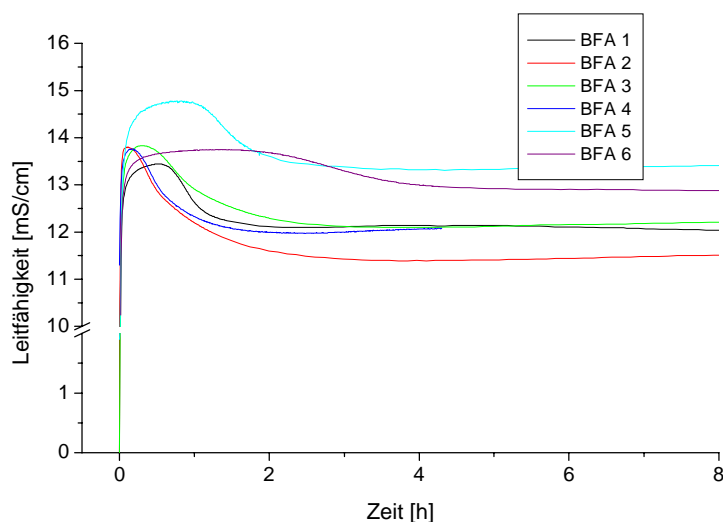


Abbildung 43:

Leitfähigkeiten von BFA-Suspensionen bei einem W/B-Wert von 20 in Abhängigkeit von der Zeit

Bei BFA 6 wird der deutlich flachere Verlauf wahrscheinlich verursacht durch ein geändertes Lösungsverhalten infolge einer anderen, gleichmäßigeren Kornverteilung. Bei BFA 5 verläuft die Kurve steiler und höher als bei den anderen Aschen, die untereinander sehr ähnlich sind. Weder aus der chemischen Zusammensetzung der Aschen, noch aus den physikalischen Gegebenheiten lässt sich die unterschiedliche Entwicklung der Leitfähigkeiten, in Abhängigkeit der Löslichkeiten und der unterschiedlichen Reaktivitäten erklären. Die Unterschiede sind wahrscheinlich die Folge unterschiedlicher thermischer Bedingungen bei der Verbrennung. Ohne eine Verbindung mit der Zusammensetzung wird eine Vorhersage der Reaktivitäten von Aschen jedoch unmöglich. Bei den hier untersuchten Aschen in den verwendeten Anteilen sind die Unterschiede groß genug, um sie bei der Messung der Leitfähigkeiten auch im Bindemittel wieder zu finden. Jedoch sind die beobachteten Effekte im Hinblick auf die technologischen Eigenschaften so gering, dass sie bei der Beurteilung der Verwendbarkeit vernachlässigbar sind, wie die folgenden Ergebnisse noch zeigen werden.

5.7.3 Hydratationswärme der Bindemittel mit unterschiedlichen BFA

Wie auch bei dem Vergleich der Bindemittel verschiedener Zusammensetzung sind bei der Untersuchung des Bindemittels B40-P40-H20 mit den verschiedenen Aschen, dargestellt in Abbildung 44, deutliche Unterschiede zu beobachten. Ähnlich wie bei den Leitfähigkeiten, die ja den gleichen Bereich bezüglich der Hydratationsdauer abdecken, lassen sich keine Parallelen zu den physikalischen und chemischen Gegebenheiten finden.

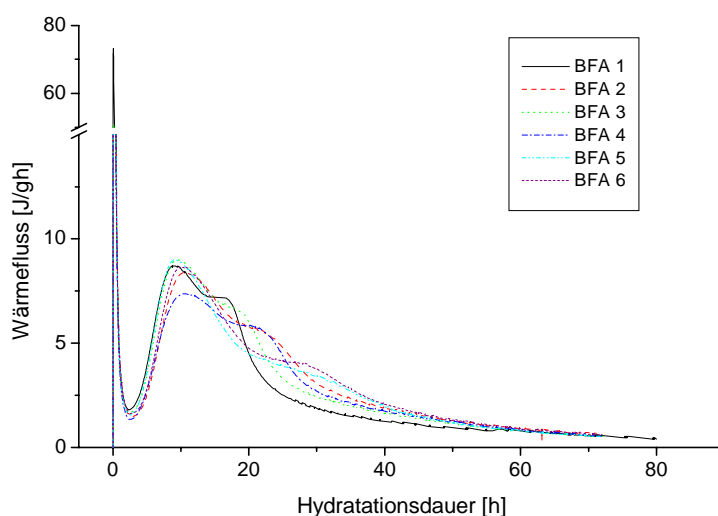


Abbildung 44:

Wärmefluss der Bindemittel B40-P40-H20 mit den Aschen BFA 1 – BFA 6

Es gibt aber einige Parallelen zu den Leitfähigkeiten der Aschen. So zeigt auch hier BFA 6 die längste Reaktionsdauer, obwohl damit auf Grund der hohen Feinheit nicht zu rechnen war. Ebenfalls einen außergewöhnlich langen Reaktionsverlauf zeigt in beiden Fällen BFA 5. Rückschlüsse auf den deutlich höheren Sulfatgehalt bei den Aschen BFA 4 und BFA 5 lassen sich aus der Wärmeflusskalorimetrie nicht ableiten. Auch zwischen den beiden Aschen BFA 2 und BFA 3, die sich beide durch einen hohen Freikalkgehalt auszeichnen, sind keine eindeutigen Parallelen zu erkennen.

5.8 Technologische Eigenschaften von Bindemitteln mit unterschiedlichen BFA

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurden Bindemittel sowohl ohne als auch mit Zusatzmitteln verwendet. Die unmodifizierten Bindemittel sollten Aufschluss über den direkten Einfluss der Aschezusammensetzungen auf das System aus BFA, Zementklinker und Hüttensand geben. Für die Untersuchungen wurden mit den unterschiedlichen Aschen Bindemittelgemische hergestellt. Dabei wurde die bei der Optimierung beschriebene Zusammensetzung mit 40 M.-% Asche, 40 M.-% Zementklinker und 20 M.-% Hüttensand gewählt. Soweit nicht explizit auf ein anderes Bindemittelsystem verwiesen wird, beziehen sich die im Folgenden dargestellten Ergebnisse auf diese Zusammensetzung, wobei in den Diagrammen nur die verwendete Braunkohlenfilterasche zur Bezeichnung angegeben wird.

Um ein möglichst praxisnahes Mörtelsystem zu erhalten, wurden alle Bindemittelmischungen zusätzlich mit Zusatzmitteln hergestellt. Damit sollten auch die Wechselwirkungen zwischen den Aschen verschiedener Zusammensetzung und den Zusatzmitteln beobachtet werden. Die Zusatzmittelgehalte wurden für alle Aschezusammensetzungen gleich gewählt. Auf die Einstellung gleicher Luftgehalte und Wasserrückhaltevermögen musste verzichtet werden, da die zur Verfügung stehenden Probemengen dazu nicht ausgereicht hätten. Eingesetzt wurden die bei den Optimierungsmischungen auf das Gemisch mit BFA 1 eingestellten 0,08 M.-% Methylcellulose und 0,048 M.-% Luftporenbildner. Wurden Zusatzmittel verwendet ist dies in der Tabellenüber- bzw. Diagrammunterschrift vermerkt.

5.8.1 Frischmörtel aus Bindemitteln mit unterschiedlichen BFA

Für die Pasten- und Frischmörteluntersuchungen wurden Bestimmungen für den Wasseranspruch, das Erstarrungsverhalten, die Raumbeständigkeit, den Luftgehalt und das Wasserrückhaltevermögen für Bindemittel mit und ohne Zusatzmittel durchgeführt. Dazu wurden die Bindemittelgemische zuerst auf Normkonsistenz eingestellt.

5.8.1.1 Wasseranspruch

Den Wasseranspruch zur Einstellung der Normsteife zeigt Abbildung 45. Für die zusatzmittelfreien Proben ergibt sich ein Mittelwert von 0,53 mit einem Minimum bei B₃40-P40-H20 und einem Maximum bei B₅40-P40-H20. Für die zusatzmittelhaltigen Proben ergibt sich ein Mittelwert von 0,54 mit Extremwerten bei den gleichen Proben und ist damit geringfügig höher. Diese geringe Erhöhung des Wasseranspruchs zeigt sich auch bei den meisten Einzelwerten und ist vor allem auf die verdickende Wirkung der Methylcellulose zurückzuführen.

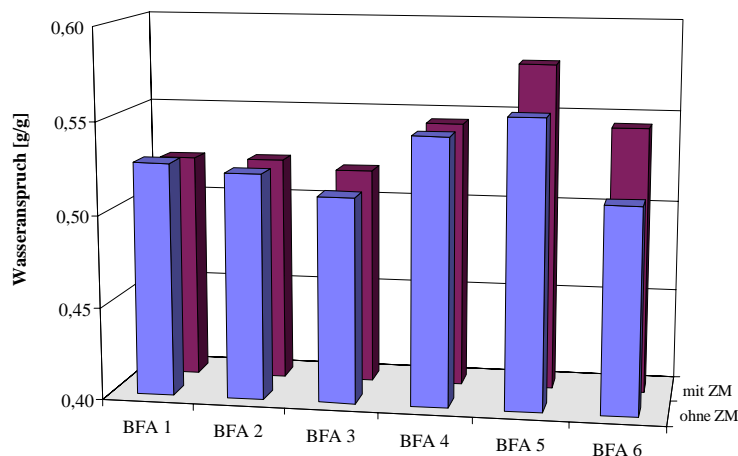


Abbildung 45:

Wasseranspruch für die Einstellung der Frischmörtel mit B40-P40-H20 auf Normsteife nach DIN EN 196-3

5.8.1.2 Wasserrückhaltevermögen

Das Wasserrückhaltevermögen ist bei den meisten zusatzmittelfreien Proben zu niedrig. Lediglich bei den Proben mit BFA 2 und BFA 3 werden die Normwerte gerade erreicht, wahrscheinlich auf Grund der hohen Freikalkgehalte, die für diese Aschen charakteristisch sind. Um sicher in den Bereich der Normvorgaben zu gelangen, ist die Zugabe von Wasserretentionsmitteln auf jeden Fall erforderlich. Bei der Wirksamkeit der eingesetzten Methylcellulose ergeben sich für die verschiedenen Aschen deutliche Unterschiede. Die Ergebnisse sind in Abbildung 46 dargestellt. Durch die Methylcellulose steigen die Werte aller Aschen deutlich an und liegen mit über 80 % über dem nach Norm festgelegten Mindestwert. Verantwortlich für das bessere Verhalten der modifizierten Proben ist die Methylcellulose, die das im Mörtel vorhandene Wasser reversibel bindet. Ein Vergleich der unmodifizierten und der zusatzmittelhaltigen Proben zeigt für die verschiedenen Aschen deutliche Unterschiede im Einfluss der Zusatzmittel auf das Wasserrückhaltevermögen. Ein konkreter Zusammenhang zwischen bestimmten Komponenten oder physikalischen Gegebenheiten und dem Einfluss der Methylcellulose auf die Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens konnte nicht nachgewiesen werden. Abbildung 50 zeigt die Änderung des Wasserrückhaltevermögens der zusatzmittel-

haltigen gegenüber den zusatzmittelfreien Proben zusammen mit den Änderungen des Luftgehaltes und der Raumbeständigkeit.

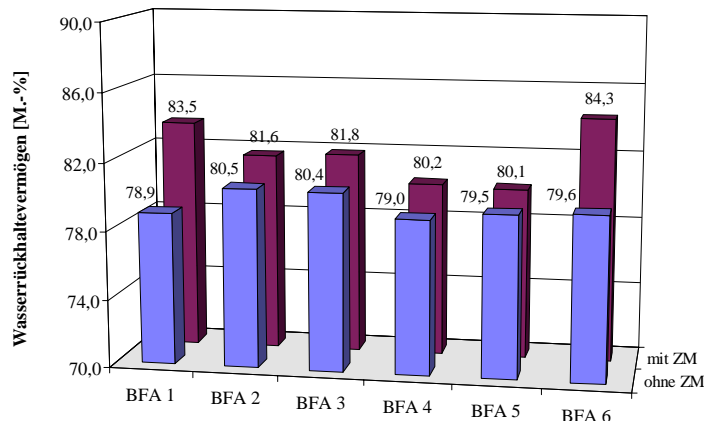


Abbildung 46:

Wasserrückhaltevermögen der Frischmörtel mit B40-P40-H20 mit den bezeichneten Aschen als Bindemittel

5.8.1.3 Luftporengehalt

Die Luftporengehalte, dargestellt in Abbildung 47, liegen bei allen Proben ohne Zusatzmittel gleichmäßig niedrig bei 2,2 - 3,0 V.-%. Viel stärker als beim Wasserrückhaltevermögen verändern die Zusatzmittel die Luftporengehalte der Mörtel, in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der unterschiedlichen Kornverteilung der einzelnen Aschen.

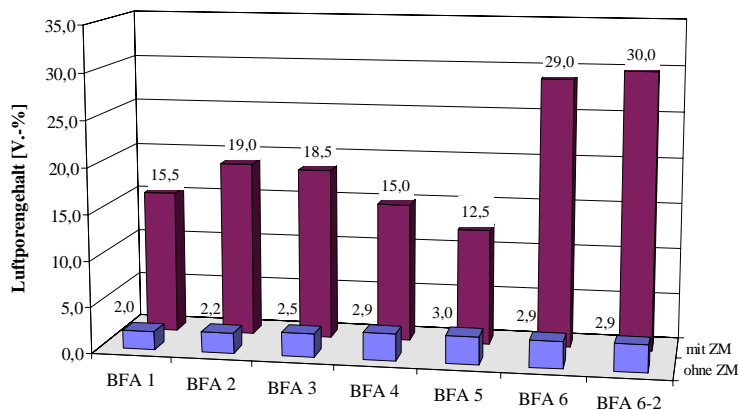


Abbildung 47:

Luftporengehalte der Proben mit B40-P40-H20 mit unterschiedlichen Aschen

Während die Ergebnisse für die Aschen BFA 1 bis BFA 5 trotz unterschiedlichen Verhaltens noch normgerecht ausfallen, zeigt die Asche BFA 6 einen sehr hohen Wert, der mit 29 Vol.-% den nach der Norm festgelegten Höchstwert von 20 Vol.-% deutlich übersteigt. Da die chemische Zusammensetzung der Asche keine Besonderheiten aufweist, wurde die Ursache in der stark abweichenden Kornverteilung vermutet. Um dies zu überprüfen, wurde die Messung mit der gleichen Asche wiederholt, die hier analog zu den anderen Proben in der Laborkugelmühle auf eine Feinheit von $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ gemahlen wurde. Da jedoch auch bei diesem Material mit einem Luftgehalt von 30 Vol.-% fast der gleiche Wert wie bei BFA 6 bestimmt wurde, muss die unterschiedliche Kornverteilung und die erhöhte Feinheit als Ursache für

diesen hohen Wert ausgeschlossen werden. Das führt zur chemisch-mineralogischen Zusammensetzung als Ursache für das ungewöhnliche Verhalten. Wahrscheinlich ist die Besonderheit dieser Asche jedoch im Bereich der Nebenbestandteile zu suchen, die hier nicht nachgewiesen werden konnten.

5.8.2 Pasten aus Bindemitteln mit unterschiedlichen BFA

Die Untersuchungen zum Erstarrungsverhalten und zur Raumbeständigkeit nach Le Chatelier wurden an Pasten von Normkonsistenz durchgeführt. Der Wasseranspruch zur Einstellung der Normkonsistenz bei den Pasten ist in Tabelle 39 aufgeführt. Im Vergleich mit den W/B-Werten bei den Mörteln zeigen sich Unterschiede, aber vor allem Gemeinsamkeiten. So steigt auch hier der Wasseranspruch der zusatzmittelhaltigen Proben besonders stark bei den Rezepturen mit BFA 5 und BFA 6.

Tabelle 39: Wasseranspruch der Rezepturen B40-P40-H20 mit unterschiedlichen Aschen mit und ohne Zusatzmittel

	BFA 1	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6
ohne Zusatzmittel	0,257	0,264	0,272	0,276	0,270	0,268
mit Zusatzmitteln	0,263	0,274	0,270	0,274	0,292	0,298

5.8.2.1 Erstarrungszeiten nach Vicat

Die Erstarrungszeiten sind ein Maß für die Dauer der Verarbeitbarkeit und nach DIN 4211 auf einen Erstarrungsbeginn frühestens nach einer Stunde und ein Erstarrungsende nach spätestens 15 Stunden festgelegt. Die Ergebnisse für die aschehaltigen Proben sind in Abbildung 48 dargestellt. Auch hier sind deutliche Effekte durch die Zusatzmittel zu beobachten; bei allen Proben werden die Erstarrungszeiten verzögert, das Erstarrungsende mehr als der Erstarrungsbeginn. Sowohl mit als auch ohne Zusatzmittel zeigt die Rezeptur mit BFA 3 die höchsten Werte für das Erstarrungsende; den niedrigsten Wert für den Erstarrungsbeginn zeigt die zusatzmittelfreie Probe mit BFA 1. Entscheidend ist, dass für die Rezeptur mit 40 M.-% BFA, 40 M.-% Klinker und 20 M.-% Hüttensand unabhängig von der Aschezusammensetzung die Normvorgaben auch bei der Verwendung von Zusatzmitteln sicher eingehalten werden. Auch bei Variation der Zusatzmittelgehalte sind hier keine großen Veränderungen zu erwarten.

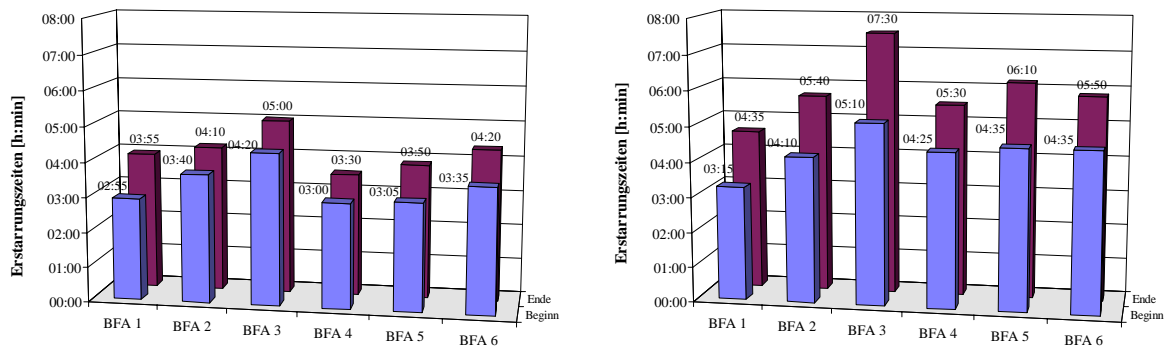


Abbildung 48: Erstarrungszeiten der Bindemittelpasten aus B40-P40-H20 mit den verschiedenen Aschen ohne (links) und mit Zusatzmitteln (rechts)

5.8.2.2 Raumbeständigkeit nach Le Chatelier

Bereits bei den Vorversuchen zeigte sich die eingeschränkte Raumbeständigkeit als die größte Herausforderung bei der Verwendung von größeren Anteilen BFA neben Zementklinker. Dies bestätigt sich auch bei der Untersuchung der Aschen verschiedener Zusammensetzung als Bestandteil der Rezeptur B40-P40-H20. Die Ergebnisse sind in Abbildung 49 graphisch dargestellt. Obwohl sicher nicht die einzige Ursache, zeigen sich deutliche Zusammenhänge zwischen dem Freikalkgehalt der Aschen und der Raumbeständigkeit.

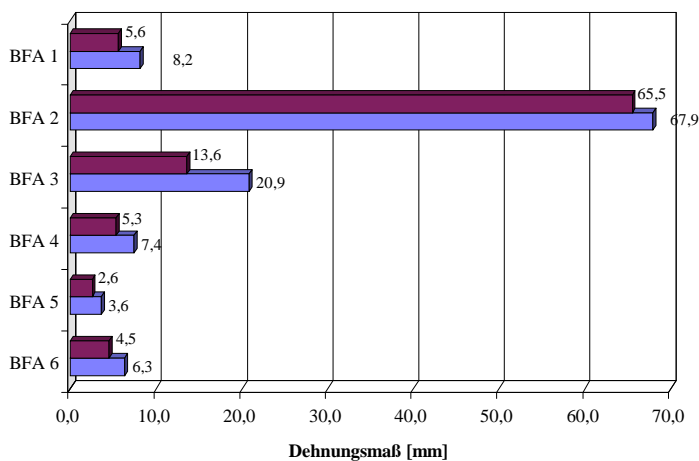


Abbildung 49:

Raumbeständigkeiten der Pasten aus B40-P40-H20 mit den verschiedenen Aschen mit (unten) und ohne (oben) Zusatzmitteln.

Nach DIN 4211 liegt der Grenzwert bei 10 mm.

Während bei Verwendung der Aschen BFA 1 und BFA 4 bis BFA 6 der nach der Norm festgelegte Grenzwert für ein Dehnungsmaß von maximal 10 mm eingehalten wird, überschreiten die Mischungen mit BFA 2 und BFA 3 den Grenzwert deutlich. Als einziger signifikanter Parameter für das abweichende Verhalten dieser Proben konnte der hohe Freikalkgehalt ausgemacht werden, der für die Aschen BFA 2 und BFA 3 mit 13,4 bzw. 10,2 M.-% deutlich über den Gehalten der anderen Aschen liegt. Die erhöhten Sulfatgehalte der Aschen BFA 4 und BFA 5 mit 7,31 bzw. 9,25 M.-% zeigen hier keinen Einfluss, was nach den bisherigen Untersuchungen auch zu erwarten war. Charakteristisch ist das erhöhte Dehnungsmaß Zusatzmittelhaltiger Proben gegenüber den unmodifizierten Bindemitteln. Wie weitere Untersu-

chungen gezeigt haben, ist die Ursache dafür in der Verwendung der Methylcellulose zu sehen; der Luftporenbildner übt allenfalls einen geringen Einfluss aus. Weitere Untersuchungen zur Raumbeständigkeit finden sich in Kapitel 5.9.

5.8.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse bezüglich Pasten und Frischmörteln

Bei den Ergebnissen der Prüfungen an Pasten- und Frischmörteln sind deutliche Unterschiede durch den Einsatz von Aschen unterschiedlicher Zusammensetzung zu beobachten. Darüber hinaus zeigt sich eine erhebliche Abhängigkeit der Wirksamkeit der Zusatzmittel von der verwendeten Asche. Abbildung 50 zeigt diese Effekte im Überblick. Dabei sind die Änderungen der Kennwerte auch bei den einzelnen Proben - abgesehen von einer allgemein steigenden Tendenz - nicht einheitlich, sondern bei den unterschiedlichen Proben steigen die verschiedenen Größen unterschiedlich stark an.

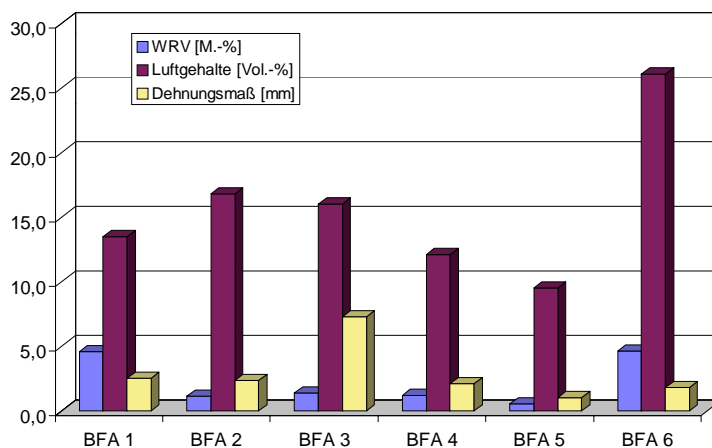


Abbildung 50:

Änderung von Wasserrückhaltevermögen, Luftgehalt und Dehnungsmaß durch den Einsatz von Zusatzmitteln bei B40-P40-H20 mit verschiedenen Aschen

Der Wasseranspruch verhält sich weitgehend unspezifisch. Die Aschen mit hohen Freikalkgehalten führen schon ohne Zusatzmittel zu einem guten Wasserrückhaltevermögen, zeigen aber bei der Raumbeständigkeit nach Le Chatelier große Dehnungsmaße.

Die Luftgehalte zusatzmittelfreier Proben fallen für alle Aschen vergleichbar niedrig aus. Durch den Einsatz von gleichen Mengen Luftporenbildner ergibt sich aber ein stark unterschiedlicher Luftgehalt, der jedoch nur bei der Probe mit BFA 6 deutlich über dem Normwert liegt.

5.8.3 Festmörtel aus Bindemitteln mit unterschiedlichen BFA

Für die Festmörteluntersuchungen wurden aus zusatzmittelhaltigen Bindemitteln Prismen der Abmessungen 4 cm × 4 cm × 16 cm hergestellt, die sowohl nach DIN 196 Teil 1 unter Was-

ser als auch im Klima 23°C und 50 % rel. Feuchte gelagert wurden. Nach 2, 7, 28 und 90 Tagen wurden der dynamische E-Modul, die Festigkeiten und die Längenänderungen geprüft. Um auch hier die Einflüsse der Zusatzmittel von denen der unterschiedlichen Aschezusammensetzungen trennen zu können, wurden neben den praxisrelevanten zusatzmittelhaltigen Proben auch Prismen mit unmodifizierten Bindemitteln hergestellt und geprüft. Die Richtigkeit dieser Entscheidung zeigte sich bereits zu Beginn der Untersuchungen, da vor allem der Luftporenbildner bei den verschiedenen Aschen sehr unterschiedliche Luftgehalte erzeugte. Rückschlüsse auf den Einfluss der Aschezusammensetzung lassen sich daher nur sehr eingeschränkt ziehen. Wegen geringer Probemengen wurden die Untersuchungen an den unmodifizierten Systemen nur nach Normlagerung durchgeführt.

5.8.3.1 Biegezug- und Druckfestigkeiten

Die Festigkeiten zusatzmittelhaltiger Prismen zeigen einen deutlichen Einfluss der Luftporengehalte der Mörtel. Mit steigenden Luftporengehalten verringern sich sowohl die Biegezug- als auch die Druckfestigkeiten. Dieser Effekt ist jedoch erwünscht, da die Festigkeiten der unmodifizierten Mörtel für den Einsatz als Putz- und Mauerbinder viel zu hoch liegen und erst durch den Einsatz der Luftporenbildner in einen geeigneten Bereich gebracht werden. Die Druckfestigkeiten, die mit den unterschiedlichen Aschen erzielt wurden, sind in Abbildung 51 und in Abbildung 52 dargestellt. Die Biegezugfestigkeiten finden sich für die zusatzmittelhaltigen Proben in Abbildung 83, für die zusatzmittelfreien Proben in Abbildung 84 im Anhang.

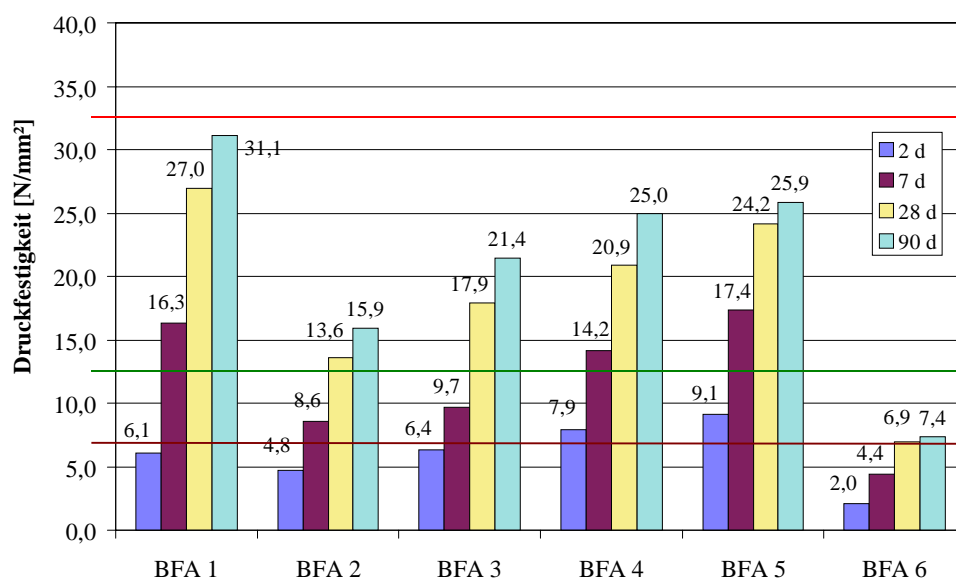


Abbildung 51: Druckfestigkeiten von Normprismen aus B40-P40-H20 mit Zusatzmitteln mit den verschiedenen Aschen nach Lagerung unter Wasser. Zusätzlich eingezeichnet sind der untere Grenzwert nach 7 d und der untere und obere Grenzwert nach 28 d.

Mit Ausnahme der Probe mit BFA 6 liegen die Ergebnisse der Druckfestigkeit auch bei den zusatzmittelhaltigen Proben nach 28 Tagen über 12,5 N/mm², so dass die Mindestanforderungen für einen angestrebten Putz- und Mauerbinder MC 12,5 bzw. MC 12,5x nach DIN 4211 erfüllt sind. Für Probe 6 war mit einem gemessenen Luftporengehalt im Frischmörtel von 29 Vol.-% keine normgemäße Festigkeit zu erwarten. Durch die unterschiedlichen und zum Teil sehr hohen Luftgehalte der Proben können die Auswirkungen der Aschezusammensetzungen auf die Festigkeit jedoch nicht beurteilt werden. Ergänzend zu den Rezepturen mit den zu testenden Aschen werden bei den zusatzmittelfreien Proben in Abbildung 52 noch Proben gleicher Zusammensetzung aufgeführt, bei denen die Asche gegen Inertmaterial, hier Quarzmehl (QM) und Kalksteinmehl (KM), gleicher Feinheit ausgetauscht wurde. Deutlich zu erkennen ist das sehr gleichmäßige Verhalten der aschehaltigen Proben. Verglichen damit fallen die Festigkeiten der Proben mit Inertmaterial deutlich ab. Dieser Effekt ist bereits nach 28 Tagen signifikant, wird aber nach Ende der Lagerungsdauer besonders deutlich, was für die puzzolanische Aktivität der Aschen spricht.

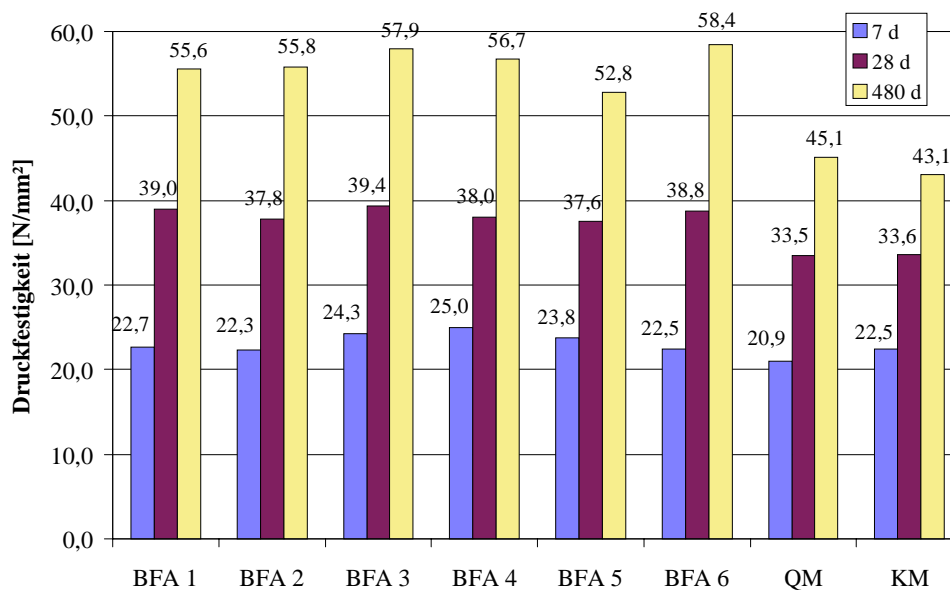


Abbildung 52: Druckfestigkeiten von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 ohne Zusatzmittel mit den verschiedenen Aschen und im Vergleich zu den Proben mit Inertmaterial. Lagerung bei 20 °C unter Wasser.

5.8.3.2 Dynamische Elastizitätsmoduln

Zur Ergänzung und Erweiterung der Ergebnisse aus den Festigkeitsprüfungen wurden von allen Proben, mit und ohne Zusatzmittel, über den gesamten Prüfzeitraum die dynamischen E-Moduln bestimmt. Abbildung 53 zeigt die E-Moduln der Prismen mit den modifizierten Bindemitteln.

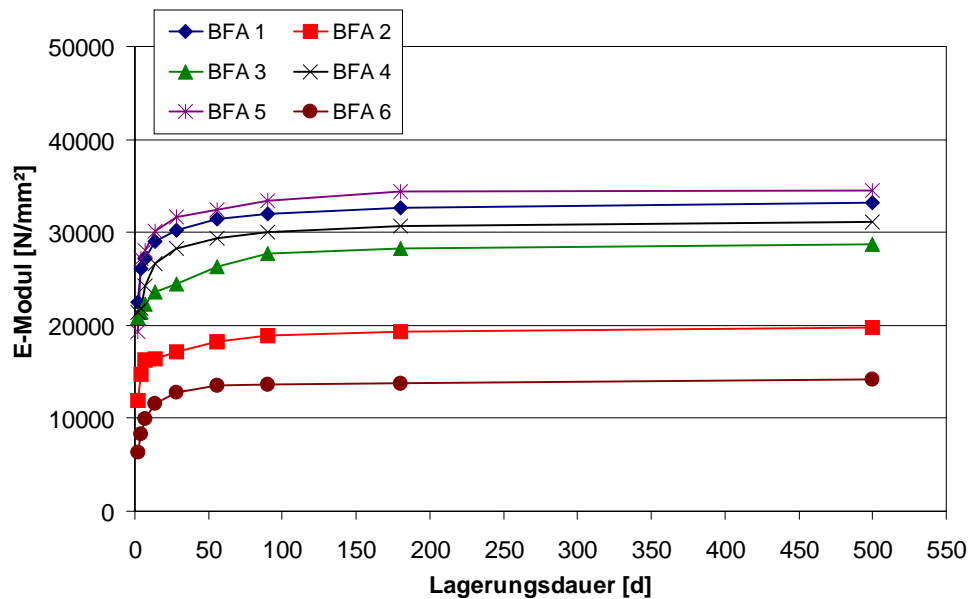


Abbildung 53: Dynamische E-Moduln von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 mit Zusatzmittel mit den verschiedenen Aschen nach Wasserlagerung bei 20 °C

Wie schon bei den Festigkeiten, lässt sich auch hier in erster Linie eine Abhängigkeit der Ergebnisse von den Luftporengehalten der Mörtel erkennen. Nimmt dieser zu, verringern sich parallel zu den Festigkeiten auch die E-Moduln. Die Ergebnisse variieren entsprechend den unterschiedlichen Porositäten sehr stark und die Kurven liegen weit auseinander. Der Verlauf, den die E-Moduln bei den verschiedenen Proben zeigen, ist dabei jedoch sehr ähnlich, so dass man bei der Erhärtung, für den der E-Modul ein Maß ist, deutliche Parallelen erkennen kann. Das Gleiche gilt für die E-Moduln der unmodifizierten Mörtel in Abbildung 54. Im Unterschied dazu liegen die Ergebnisse für die aschehaltigen Proben hier sehr dicht zusammen. Als weitere Parallele zu den Festigkeiten ist auch hier wieder eine Erhöhung der Werte gegenüber den Mörteln mit inerten Komponenten festzustellen.

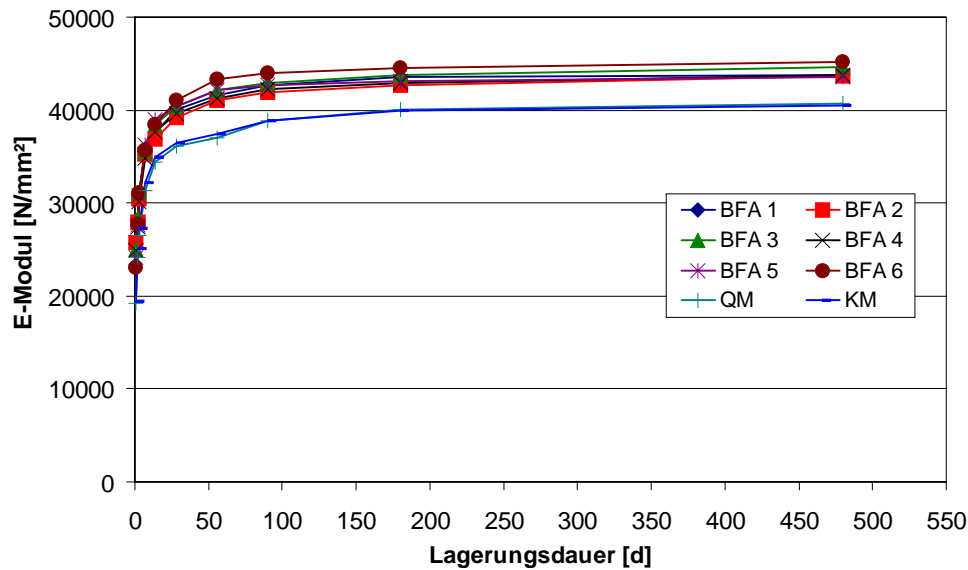


Abbildung 54: Dynamische E-Moduln von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 ohne Zusatzmittel mit den verschiedenen Aschen nach Wasserlagerung bei 20 °C

Die beobachteten Unterschiede zwischen den Ascheproben sind so gering, dass sich daraus keine eindeutigen Tendenzen bei Verwendung verschiedener Aschen ableiten lassen. Zusammen mit den Ergebnissen der Festigkeitsprüfungen weisen die E-Moduln darauf hin, dass verglichen mit der Verwendung von Inertmaterial ein signifikanter Einfluss der Aschen auf die Festigkeitsentwicklung des Mörtels zu verzeichnen ist. Eine Sonderstellung nimmt hier wiederum BFA 6 ein. Während die Probe mit Zusatzmitteln auf Grund der überhöhten Luftgehalte die geringste Festigkeit zeigte, liegen die Werte für die unmodifizierte Probe über den gesamten Bereich über denen der übrigen aschehaltigen Proben.

Außerdem ist festzustellen, dass die zeitabhängige Entwicklung der E-Moduln nicht nur bei den BFA-haltigen Proben, sondern auch bei denen mit Quarz- und Kalksteinmehl einen sehr ähnlichen Verlauf zeigt. Ein eindeutiger Hinweis auf eine verzögerte Nacherhärtung, wie ein späterer verstärkter Anstieg bei den Ascheproben, ist nicht zu erkennen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der, die Festigkeit begünstigende Effekt vor allem auf den günstigeren physikalischen Eigenschaften, z.B. dem zum Teil sphärischen Aufbau der Aschen beruht, die eine bessere Verdichtung gewährleisten.

Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass alle Proben durch den Hüttensand bereits einen erheblichen Anteil an latent hydraulischem Material aufweisen und so der puzzolani-sche bzw. latent hydraulische Beitrag der Aschen möglicherweise überlagert wird.

5.8.3.3 Längenänderungen

Während die E-Moduln bei den aschehaltigen Proben so dicht zusammen liegen, dass ein Unterschied auf Grund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung praktisch nicht festzustellen ist, sind die Differenzen in den Längenänderungen bei Wasserlagerung erheblich. Die Ergebnisse für die zusatzmittelhaltigen Proben finden sich in Abbildung 55, die Ergebnisse der zusatzmittelfreien Proben in Abbildung 56.

Analog zu den Ergebnissen bei der Raumbeständigkeit nach Le Chatelier zeigen die Prismen mit BFA 2 sowohl mit als auch ohne Zusatzmittel erheblich höhere Werte, während die Prismen mit BFA 3 bei einem ebenfalls sehr hohen Freikalkgehalt diese nicht annähernd erreichen, sondern sich im Bereich von Aschen mit durchschnittlichem (BFA 5) und unterdurchschnittlichem (BFA 6) Freikalkgehalt bewegen. Damit scheidet der Freikalkgehalt auch hier als einzige Ursache des Treibens aus. Weitere Parallelen zur Prüfung der Raumbeständigkeit nach Le Chatelier lassen sich nicht finden.

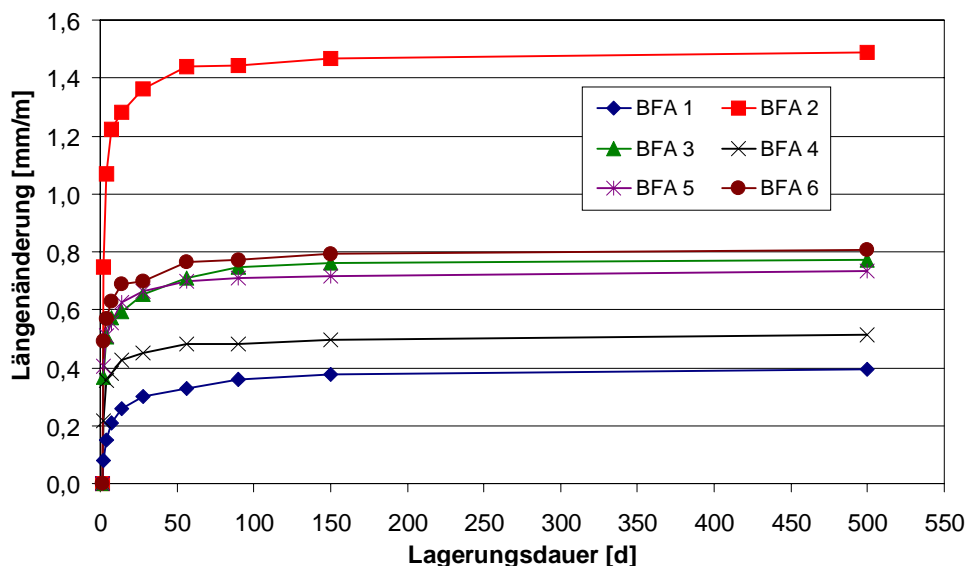


Abbildung 55: Längenänderung von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 mit Zusatzmittel mit den bezeichneten Aschen nach Wasserlagerung bei 20 °C

Die Ergebnisse in Abbildung 55 zeigen eine sehr starke Längenzunahme während der ersten 28 Tage. In diesem Zeitabschnitt ergeben sich auch die erheblichen Unterschiede zwischen den Proben mit den verschiedenen Aschen. Nach 56 Tagen scheint die Dehnungsreaktion bei allen Proben weitestgehend abgeschlossen zu sein, der weitere Verlauf ist auf einem konstanten Niveau nahezu parallel, ein Endmaß für die Quellreaktion scheint erreicht zu sein.

Anders verhalten sich die zusatzmittelfreien Proben. Die relative Lage der Ergebnisse für die verschiedenen Proben ist zwar ähnlich der der zusatzmittelhaltigen – die Probe mit BFA 2

zeigt die höchste, die Probe mit BFA 1 zeigt die niedrigste Längenänderung – aber der Verlauf ist signifikant anders.

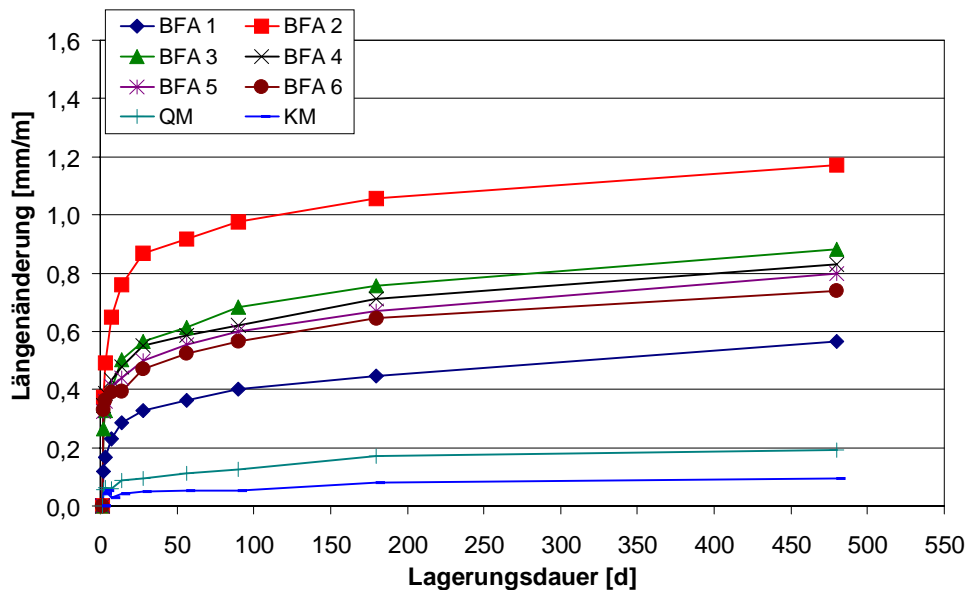


Abbildung 56: Längenänderung von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 ohne Zusatzmittel mit den bezeichneten Aschen nach Wasserlagerung bei 20 °C

Auch zum Lagerungsende hin ist eine weitere stetige Längenänderung zu beobachten, die jedoch langsamer verläuft. Dafür liegen die bei Lagerungsende bestimmten Werte mit einer Ausnahme bei BFA 2 im Bereich oder über den Endwerten der zusatzmittelhaltigen Proben. In allen Fällen ist die anfängliche Längenänderung hier größer. Die Zusatzmittel scheinen also die Quellreaktion vor allem zu beschleunigen, sie jedoch nicht zu verstärken.

Mögliche Ursache ist eine geänderte Porenstruktur durch den Luftporenbildner, die eine geänderte Wasseraufnahme zur Folge hat und unterschiedliche Druckverhältnisse im Porenraum verursacht. Infolge dessen können die zeitlichen Abläufe der Quellvorgänge beeinflusst werden. Eine weitere potentielle Ursache findet sich in dem Gehalt an Methylcellulose, die ebenfalls einen deutlichen Einfluss auf den Wasserhaushalt des Mörtels hat. Da dieser Effekt vor allem im frischen Zustand zum Tragen kommt, ließe sich damit die anfängliche Beschleunigung der Längenzunahme erklären.

Das mit Abstand geringste Quellen zeigen die aschefreien Proben mit den inerten Austauschstoffen. Die Längenänderungen sind so minimal, dass die Asche als Ursache der Quellreaktion damit bestätigt wird.

5.8.4 Dauerhaftigkeit von Mörteln mit aschehaltigen Bindemitteln

Für die Versuche zur Dauerhaftigkeit wurden verschiedene Bindemittelmischungen ausgewählt. Um den Prüfumfang einzuschränken, wurden außer den zusatzmittelhaltigen Bindemitteln mit den Aschen BFA 1 bis BFA 6 nur drei Aschen in unmodifizierte Proben eingesetzt, da die Prüfungen direkt auf die praktische Verwendbarkeit zielen und dabei nur die modifizierten Proben von Bedeutung sind. Neben der BFA 1 wurden für die zusatzmittelfreien Mörtel exemplarisch BFA 2 wegen ihres hohen Freikalkgehaltes und BFA 5 wegen des hohen Sulfatgehaltes ausgewählt. Untersucht wurden der Frost-Tauwechsel-Widerstand, die Beständigkeit gegenüber der Bildung von Ettringit bei einer Lagerung unter Wasser bei 8 °C und die Ausblühneigung.

5.8.4.1 Frost-Tauwechsel-Widerstand

Die Untersuchung zum Widerstand gegenüber Frost-Tauwechseln wurde in Anlehnung an Methode A7M [Knöfel 1993] durchgeführt. Hierzu wurden wassergesättigte Prismen in einem Zyklus von 6 Stunden einem Temperaturwechsel zwischen -20 °C und $+20\text{ °C}$ ausgesetzt. Die Absplitterungen wurden nach jeweils 10 Zyklen abfiltriert und augenscheinliche Veränderungen an den Prismenoberflächen beobachtet. Die Ergebnisse fallen für die einzelnen Proben sehr unterschiedlich aus und sind für die zusatzmittelhaltigen Proben in Abbildung 57, für die zusatzmittelfreien Proben in Abbildung 58 dargestellt.

Bei der Auswertung der Ergebnisse, die bei der Untersuchung der zusatzmittelhaltigen Proben erhalten wurden, fällt eine Asche wieder besonders auf. Bereits nach 40 Zyklen zeigt die Probe mit BFA 6 deutliche Zerfallserscheinungen. Dieser Prozess setzte sich im Folgenden fort und führte bis zum Abbruch der Untersuchungen zu einer weitgehenden Zerstörung des Gefüges. Auch die Probe mit BFA 2 zeigt eine überdurchschnittliche Abbaugeschwindigkeit, während die weiteren Proben vergleichbare Anteile an Absplitterungen auf niedrigem Niveau aufwiesen. Nach Ende der Untersuchung waren die Prismen weitgehend intakt. Einen wesentlichen Einfluss auf den Frost-Tauwechsel-Widerstand hat die Porenstruktur der Festmörtel. Durch eine Erhöhung des Gehaltes an Poren mit einem Durchmesser von mehr als $10\text{ }\mu\text{m}$, die hier als Luftporen definiert sind, kann der Frost-Tauwechsel-Widerstand deutlich verbessert werden, wenn eine geeignete Ausbildung und ein geeigneter mittlerer Abstand vorliegt.

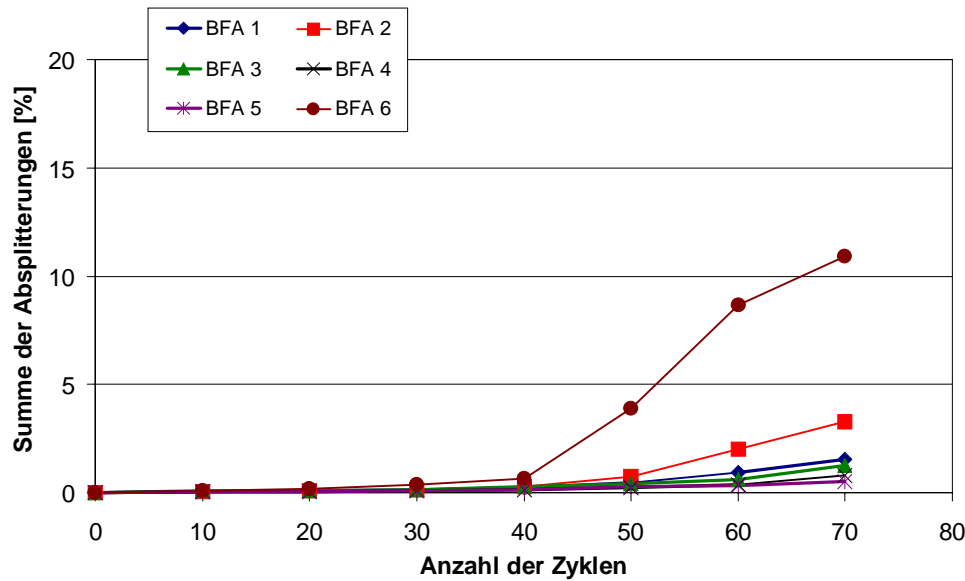


Abbildung 57: Frost-Tauwechsel-Widerstand von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 mit Zusatzmittel mit den verschiedenen Aschen

Nur wenn das System an Kapillarporen entsprechend durch Luftporen unterbrochen ist, kann sich das Wasser, welches beim Einfrieren durch das entstehende Eis verdrängt wird, in die größeren Porenräume ausdehnen. Ist dies nicht möglich, so können die auftretenden Kräfte die Festigkeit des Gefüges übersteigen und zur Zerstörung der Proben führen.

Die Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie, im Überblick dargestellt in Kapitel 5.8.5, zeigen jedoch keine außergewöhnlich niedrigen Werte für die Luftporengehalte bei den Proben mit BFA 2 und BFA 6. Im Gegenteil: Der Luftporengehalt bei der Probe mit BFA 6 liegt deutlich über denen der weiteren Proben und auch der Luftporengehalt der Probe BFA 2 liegt über dem Durchschnitt. Die Ursachen für den stärkeren Zerfall sind also entweder bei den chemischen Zusammensetzungen zu finden, oder das Gefüge, welches auch bei den Kapillarporen deutlich erhöhte Gehalte aufweist, ist durch den überhöhten Gesamtporengehalt zu instabil um den auftretenden Kräften standzuhalten. Eine ebenfalls nicht auszuschließende Ursache könnten Probleme bei der Herstellung oder der Vorlagerung sein. Zumindest weisen flächig abgelöste Teilflächen von gleicher Stärke und ein darunter liegendes relativ festes Korngefüge auf eine Grenzflächenbildung im Inneren der Prismen hin.

Die Ergebnisse der exemplarisch zusätzlich untersuchten Proben ohne Zusatzmittel zeigen einen sehr viel schnelleren Zerfall. Durch das Fehlen von Luftporen sind zwei der drei Proben nach 70 Zyklen nahezu vollständig zertrieben. Die Probe mit BFA 1 bleibt länger stabil, auch wenn der Frost-Tauwechsel-Widerstand hier ebenfalls absolut unzureichend ist. Korrelationen zur Porenverteilung lassen sich nicht finden, so dass Unterschiede im Chemismus begründet sein müssen.

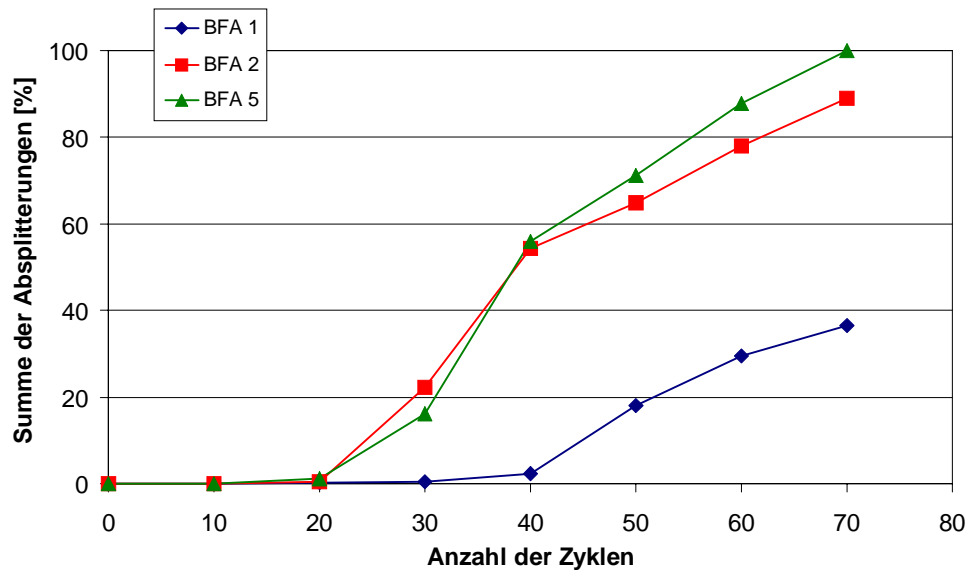


Abbildung 58: Frost-Tauwechsel-Widerstand von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 ohne Zusatzmittel mit den bezeichneten Aschen

5.8.4.2 Ettringitbildung

Wie in Kapitel 4.1.2 gezeigt, überschreiten die Bindemittel die Höchstwerte für Sulfat nach DIN 4211; gleichzeitig wird Sulfat verzögert zur Verfügung gestellt (Abbildung 39). Um die Reaktionen eines erhöhten Sulfatgehaltes im Bindemittel zu beurteilen, die möglicherweise zu einer verstärkten Ettringitbildung führen können, wurden die Prismen bei 8 °C unter Wasser gelagert und auf Treibreaktionen durch Ettringitbildung untersucht. Bei dieser Temperatur ist die Bildung von Ettringit begünstigt.

Ettringit entsteht bei der Reaktion von Aluminat und aluminiumhaltigen Hydratphasen mit Sulfat und bildet unter erheblicher Volumenvergrößerung im Mörtel nadelige Kristalle aus. Die Reaktion verläuft für Aluminat nach:



Diese Reaktion ist zu Beginn der Zementhydratation erforderlich, um das Erstarren zu regulieren. Findet diese Reaktion durch ein Überangebot an Sulfat oder durch Sulfatzufuhr von außen im erhärteten Zementstein statt, so können die durch die erhebliche Volumenvergrößerung gegenüber den Edukten entstehenden Spannungen nicht mehr abgebaut werden. Die Folge davon können erhebliche Schäden am Mörtel sein, bis hin zur Zerstörung. Ein Maß für die Bildung von Ettringit im Mörtel ist die Längenänderung, die für Prismen mit zusatzmittelhaltigen Mörteln in Abbildung 59 dargestellt ist. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der zusatzmittelfreien Proben in Abbildung 60 zeigt für diese Lagerung deutlich geringere Unter-

schiede zwischen den beiden Kategorien. Lediglich bei der Probe mit BFA 2 wird für die zusatzmittelhaltige Probe ein um ca. 20 % erhöhter Wert gefunden.

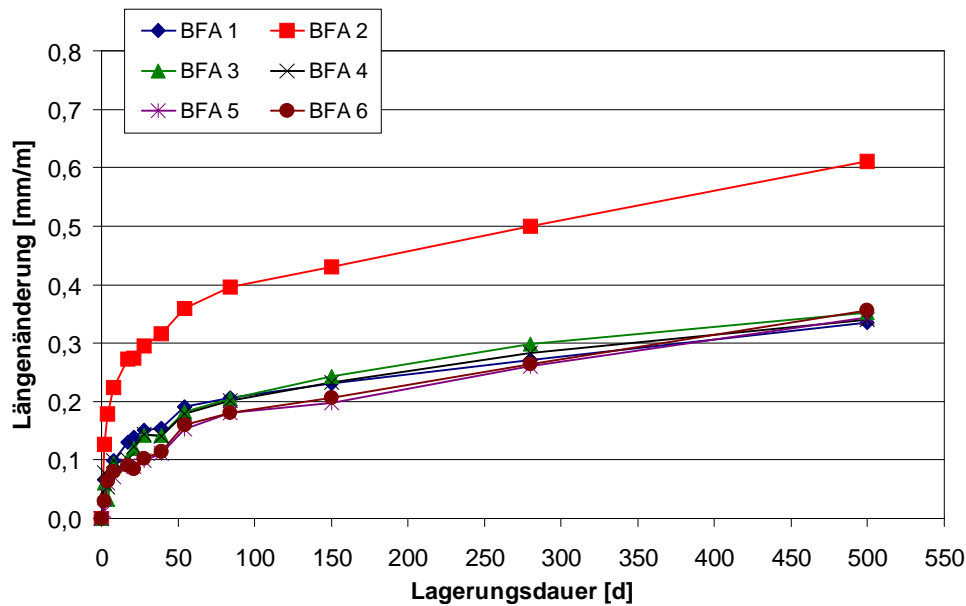


Abbildung 59: Längenänderung von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 mit Zusatzmittel mit den verschiedenen Aschen bei einer Lagerung bei 8 °C unter Wasser

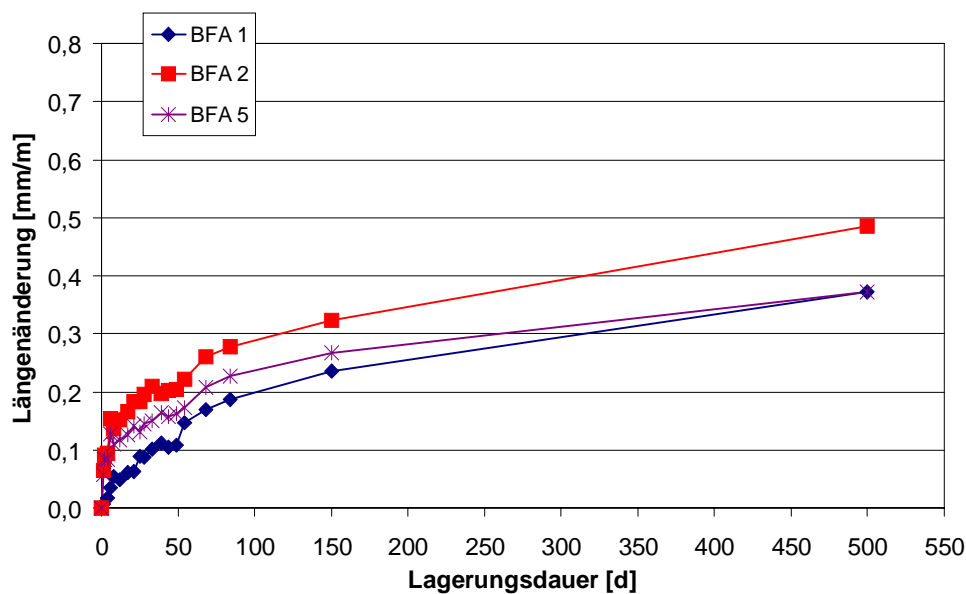


Abbildung 60: Längenänderung von Normprismen mit dem Bindemittel B40-P40-H20 ohne Zusatzmittel mit den verschiedenen Aschen bei einer Lagerung bei 8 °C unter Wasser

Alle Prismen zeigen, ähnlich wie die zusatzmittelfreien Proben bei 20 °C unter Wasser, eine stetige Längenzunahme, die sich bis zum Lagerungsende nach 500 d fortsetzt. Verglichen mit

den Ergebnissen, die während der Lagerung bei 20 °C erhalten wurden (Abbildung 55), liegen die Werte hier jedoch über den gesamten Beobachtungszeitraum um ca. um die Hälfte niedriger, obwohl gerade bei den Proben mit BFA 4 und BFA 5 auf Grund der hohen Sulfatgehalte bei der Lagerung in kaltem Wasser besonders große Längenzunahmen erwartet worden waren.

Ettringitbildung als Ursache des Quellens der BFA-haltigen Mörtel kann damit weitgehend ausgeschlossen werden. Eine allgemeine Faustregel der Kinetik besagt, dass die Erhöhung der Temperatur um 10 K eine Verdopplung der Reaktionsgeschwindigkeit zufolge hat. In der Umkehrung scheint hier die Absenkung der Temperatur von 20 °C auf 8 °C die Geschwindigkeit der für das Quellen verantwortlichen Reaktion auf die Hälfte reduziert zu haben. Es ist davon auszugehen, dass letztlich ähnliche Dehnungsmaße erreicht werden wie bei einer Lagerung bei Raumtemperatur.

5.8.4.3 Ausblühverhalten

Keine der Proben zeigte bis zum Ende der Untersuchungen relevante Ausblühungen. Nach 30 Zyklen war an den Prismen nur eine leichte Grauverfärbung der wasserbenetzten Stellen zu erkennen. Aus diesem Grund wurde der Versuch nach 30 Zyklen eingestellt. Proben für eine weitere Untersuchung konnten mangels verwertbarem Material nicht genommen werden.

Die Ergebnisse der drei zuletzt aufgeführten Prüfungen sind in der Summe positiv zu bewerten. Mit Ausnahme der Probe mit BFA 2, die aber auch bei den übrigen Untersuchungen, vor allem bei der Raumbeständigkeit schon auffällig war, zeigen sie keine außerordentlichen Schadensreaktionen, die sich direkt auf den Einsatz der Asche zurückführen lassen. Es bleibt dabei jedoch eine allgemein erhöhte und langfristige Dehnungsneigung bei Wasserlagerung zu berücksichtigen. Die Ergebnisse bei der Untersuchung zum Frost-Tauwechsel-Widerstand zeigen bei zunehmenden Frost-Tauwechseln über 50 noch zunehmend Absplitterungen.

5.8.5 Porenverteilung im Festmörtel nach Quecksilberdruckporosimetrie

Die Porenverteilung im Zementstein lässt Aussagen über verschiedene physikalische Eigenschaften zu und gibt gleichzeitig Unterschiede in der Materialzusammensetzung wieder. Die Ergebnisse in Tabelle 40 zeigen die gleichen Tendenzen, die auch schon bei der Bestimmung des Luftgehaltes im Frischmörtel zu erkennen waren. Die Werte für die zusatzmittelfreien Proben liegen dicht zusammen, so dass die Aschen in dieser Hinsicht als gleichwertig zu betrachten sind, die Porenstruktur wird durch die unterschiedlichen Aschen kaum beeinflusst.

Während die Methylcellulose das Wasserrückhaltevermögen erhöht und nur geringe Auswirkungen auf die Porenverteilung hat, wurde der Luftporenbildner zugesetzt, um den Luftgehalt im Frischmörtel auf ein Mindestmaß von 8 V.% anzuheben und damit auch den Luftporengehalt im festen Mörtel zu erhöhen. Dadurch ändert sich die Porenverteilung bei den zusatzmittelhaltigen Proben erheblich. Mit einem höheren Anteil an Luftporen und Kapillarporen steigt die Gesamtporosität unterschiedlich stark an und variiert für die verschiedenen Aschen bei gleichen Gehalten an Luftporenbildner zwischen 23,6 und 35,2 V.-%.

Tabelle 40: Quecksilberdruckporosimetrie an Bindemittelproben B40-P40-H20 mit verschiedenen Aschen nach 28 d

Probe	Rohdichte [g/ml]	Reindichte [g/ml]	Porosität [V.-%]	Luftporen [V.-%]	Kapillarporen [V.-%]	Gelporen [V.-%]
mit Zusatzmitteln						
BFA 1	1,852	2,556	27,55	7,13	16,24	4,19
BFA 2	1,851	2,581	28,29	6,57	17,43	4,29
BFA 3	1,879	2,573	26,96	7,59	14,60	4,77
BFA 4	1,928	2,550	24,37	5,96	13,15	5,26
BFA 5	1,966	2,574	23,63	6,17	12,11	5,35
BFA 6	1,666	2,573	35,24	8,70	22,81	3,73
ohne Zusatzmittel						
BFA 1	2,105	2,572	18,15	3,37	8,76	6,02
BFA 1, fein	2,123	2,5658	17,26	2,65	8,64	5,97
BFA 2	2,114	2,579	18,03	2,98	8,90	6,15
BFA 3	2,092	2,550	17,95	3,14	8,58	6,23
BFA 4	2,107	2,577	18,24	3,34	8,49	6,41
BFA 5	2,082	2,525	17,55	3,41	8,18	5,95
BFA 6	2,071	2,506	17,36	2,94	8,24	6,18

Wie schon bei dem Luftgehalt im Frischmörtel, ergibt sich für BFA 6 mit einer Gesamtporosität von 35,2 V.-% ein deutlich höherer Wert als bei allen anderen Aschen. Die Ursache dafür muss in der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung dieser Asche zu finden sein, obwohl die Zusammensetzung sowohl von den Ergebnissen der RFA als auch von den Röntgenbeugungsdiffraktogrammen her als durchschnittlich und vergleichbar mit BFA 1 anzusehen ist. Vergleicht man Proben, die BFA 1 in gleichen Anteilen aber mit unterschiedlichen Mahlfeinheiten enthalten, erkennt man bei höherer Mahlfeinheit eine sinkende Porosität in allen Bereichen.

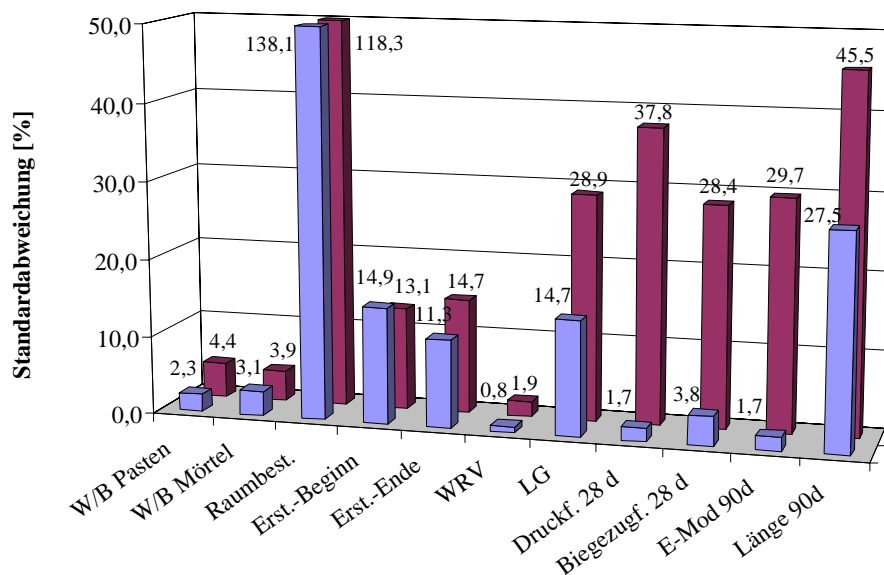
Tabelle 41: Ergebnisse der Quecksilberdruckporosimetrie an B(KM/QM)40-P40-H20 nach Lagerungsende

	Rohdichte [g/ml]	Reindichte [g/ml]	Porosität [V.-%]	Luftporen [V.-%]	Kapillarporen [V.-%]	Gelporen [V.-%]
Kalksteinmehl	2,060	2,505	17,76	2,70	7,54	7,52
Quarzmehl	2,043	2,492	18,04	2,68	5,76	9,60
BFA 1	2,147	2,538	15,42	2,49	3,95	8,97

Dass die puzzolanische Reaktion der Aschen mit einer Gefügeverdichtung verbunden ist, zeigen Quecksilberdruckmessungen an Mörteln mit Asche und Vergleichsproben mit inerten Zuschlagstoffen nach einer Lagerungsdauer von 400 d, zusammengestellt in Tabelle 41. Vor allem bei der Kapillarporosität ist eine deutliche Abnahme zu verzeichnen, die trotz leicht gestiegener Gelporosität zu einem Rückgang der Gesamtporosität führt.

5.8.6 Zusammenfassung zur Aschezusammensetzung

In Abbildung 61 sind die Standardabweichungen der Ergebnisse aus den Frischmörtel- bzw. Pasten- und Festmörteluntersuchungen der Bindemittel dargestellt. Ohne Zusatzmittel ergeben sich bei der Verwendung unterschiedlicher Aschen für die frischen Bindemittel deutliche Abweichungen, während die Ergebnisse der Festmörteluntersuchungen nur geringfügige Unterschiede aufweisen. Lediglich bei der Längenänderung ergeben sich hier erhebliche Abweichungen, vor allem bei Verwendung von BFA 2.

**Abbildung 61:** Standardabweichungen für die Rezeptur B40-P40-H20 ohne Zusatzmittel (blau, vorne) und mit (rot, hinten) Zusatzmitteln bei Verwendung der Aschen BFA 1 – BFA 6

Der Einsatz der Zusatzmittel führt bei allen Festmörtelkennwerten zu deutlich größeren Abweichungen. Die Ergebnisse der Frischmörteluntersuchungen zeigen in etwa die gleichen Schwankungen wie sie auch bei den zusatzmittelfreien Proben zu beobachten sind. Eine Ausnahme bildet hier der Luftgehalt, der bei den zusatzmittelhaltigen Proben deutlich schwankt und wahrscheinlich für die Unstimmigkeiten bei den Festmörteln verantwortlich ist.

5.9 Raumbeständigkeit in Abhängigkeit von Aschen- und Klinkerzusammensetzung

Bezüglich der Normanforderungen hat sich die Raumbeständigkeit als der kritischste Parameter bei der Verwendung von rheinischen BFA als Bindemittelbestandteil neben Portlandzementklinker erwiesen. Daher wurden zu diesem Thema weitere Untersuchungen mit Variation einer Reihe von Parametern durchgeführt, mit einem Schwerpunkt auf dem Einfluss der Klinkerzusammensetzung.

5.9.1 Durchführung der Raumbeständigkeitsuntersuchungen nach Le Chatelier

Die Untersuchungen zur Raumbeständigkeit wurden durchgeführt in Anlehnung an DIN EN 196 Teil 3. Für den Teil der Proben, für den ausreichend Material zu Verfügung stand, wurde nach DIN EN 196-3 die Konsistenz mittels Vicat-Gerät eingestellt. Da die Unterschiede im Wasseranspruch für die einzelnen Zusammensetzungen nur gering waren, konnte bei den übrigen Untersuchungen, vor allem an den Laborklinkern, mit einem konstanten mittleren Wasser/Bindemittel-Verhältnis von 0,27 gearbeitet werden. Das war wichtig, da der Materialverbrauch für die KonsistenzEinstellung sehr hoch ist. Um bei einer flüssigen Konsistenz den eingestellten W/B-Wert einzuhalten und das Auslaufen von Anmachwasser infolge Sedimentation und Blutens zu verhindern, wurden die Le Chatelier Ringe mit Paraffin auf den Glasplatten aufgewachst und der Seitenspalt ebenfalls mit Wachs verschlossen.

Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen wurden zu Anfang einige Einflussparameter untersucht. Vor allem das Wasser/Bindemittel-Verhältnis, welches zur Einstellung der Normsteife variiert wird, musste zunächst als entscheidender Faktor ausgeschlossen werden. Dazu wurde die Wassermenge um den für die Normsteife ermittelten Wert herum variiert. Außerdem wurden die Auswirkungen verlängerter Vorlagerungsdauern auf das Quellverhalten untersucht.

5.9.2 Ergebnisse der Raumbeständigkeitsuntersuchungen nach Le Chatelier

Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt gegliedert nach den variierten Parametern. Die Untersuchungen wurden zum einen durchgeführt an der Mischung mit 40 M.-% BFA, 40 M.-% Zementklinker und 20 M.-% Hüttensand (B40-P40-H20) mit unterschiedlichen Aschen und Klinkern mit und ohne Zusatzmittel, um Ergebnisse an der für die Praxis ausgewählten Rezeptur zu erhalten. Zum anderen wurden Mischungen ausschließlich aus BFA und Klinker

(B50-P50) untersucht, um daran besser die Einflüsse der treibenden Komponenten bzw. der Treibreaktion untersuchen zu können, die hier verstärkt abläuft. Das Ziel dieser Untersuchungen war, durch eine breite Streuung in der Auswahl der Komponenten und der Versuchsparemeter, sowohl das Verständnis für den Mechanismus der Treibreaktion als auch für den Mechanismus der treibmindernden Wirkung des Hüttensandes zu fördern.

Dazu wurden folgende Parameter variiert:

- Die Zusammensetzung der Aschen. Da es auf Grund ihrer Entstehungsgeschichte in einem komplexen technischen Prozess sehr schwierig ist, Braunkohlenfilteraschen nachzustellen, wurden Aschen unterschiedlicher Zusammensetzung auf eine einheitliche Feinheit von 3000 cm²/g gemahlen. Diese wurden in verschiedenen Mischungen, auch mit den für die Einstellung der anderen technologischen Eigenschaften erforderlichen Zusatzmitteln untersucht. Die Ergebnisse aus diesen Untersuchungen finden sich in Kapitel 5.8.2.2, werden hier aber der Übersichtlichkeit halber noch einmal aufgeführt.
- Die Zusammensetzung der Klinker. Untersucht wurden zwei Betriebsklinker und eine Reihe von Klinkern, die unter kontrollierten Bedingungen im Labor gebrannt wurden. Dabei wurde besonders auf eine möglichst weite Streuung der Schmelzphasengehalte geachtet. Die Variationsmöglichkeiten sind jedoch durch die Lage des Portlandzementklinkerbereichs im Dreistoffdiagramm SiO₂, CaO, Al₂O₃/Fe₂O₃ beschränkt. Die Zusammensetzungen finden sich in Tabelle 13.
- Als weitere Parameter wurden der W/B-Wert, die Vorlagerungsdauer, verschiedene Einzelphasen, verschiedene Zusatzmittel und Zusatzmittelgehalte sowie verschiedene Mahlfineinheiten von Aschen und Klinkern variiert.

5.9.2.1 Änderung verschiedener untergeordneter Parameter

Um den Einfluss anderer, als der hier zu untersuchenden, Parameter auszuschließen, mussten zunächst einige Voruntersuchungen durchgeführt werden. Da einige Proben mit jeweils identischen W/B-Werten angesetzt werden mussten, eine Einstellung auf die passende Konsistenz war nicht immer möglich, lag das Hauptinteresse hier bei dem Einfluss der Wassermenge. Nebenbei wurden Proben für unterschiedliche Dauern vorgelagert. Tabelle 42 zeigt Ergebnisse bei einer extremen Erhöhung sowohl des W/B-Wertes als auch der Vorlagerungsdauer.

Tabelle 42: Variation von W/B-Wert und Vorlagerungsdauer bei der Mischung B₁50-P₀50

Vorlagerungs- dauer	W/B-Wert [g/g]	Dehnungsmaß [mm]
1 d	0,27	30,8
1 d	0,40	19,9
5 d	0,27	42,8
5 d	0,40	23,7

Das Material ist bei einem W/B-Wert von 0,4 nicht zu verarbeiten und blutet stark, aber mit den gedichteten Ringen ließen sich Probekörper herstellen. Bei beiden Vorlagerungsdauern führte die Erhöhung der Wassermenge in diesem Umfang zu einer deutlichen Verbesserung der Raumbeständigkeit gegenüber den Proben mit einer normgemäßen Konsistenz. Im Gegensatz dazu ergibt sich bei einer Verlängerung der Vorlagerungsdauern entgegen der Erwartungen ein erhöhtes Dehnungsmaß. Auf Grund der erhöhten Festigkeiten und zusätzlicher Zeit zur Hydratation bzw. zur Reaktion möglicher treibender Komponenten, wie z.B. Freikalk, war hier ein geringeres Dehnungsmaß erwartet worden.

Bei den Proben, für die die Ergebnisse in Tabelle 43 aufgeführt sind, wurde der W/B-Wert in Grenzen um die Normsteife herum variiert, die so eng gesteckt waren, dass gerade noch eine verarbeitbare Konsistenz erhalten wurde.

Tabelle 43: Variation der W/B-Werte um die Normsteife bei B₁40-P₀40-H20

W/B-Wert [g/g]	Konsistenz	Dehnungsmaß [mm]
0,282	Normsteife	4,0
0,262	sehr fest	4,9
0,302	sehr flüssig	5,5

Im Gegensatz zu den Ergebnissen in Tabelle 42 führt sowohl die Erhöhung als auch die Absenkung des W/B-Wertes zu einem Anstieg des Dehnungsmaßes. Dieser ist jedoch gering und macht wahrscheinlich eher Aussagen über die Zuverlässigkeit in der Methode als über den Einfluss der geringen Änderungen in der Wassermenge.

Den Einfluss der Verlängerung der Vorlagerungsdauer auf das gleiche System bei Normsteife zeigt Tabelle 44. Die Verdopplung der Vorlagerungsdauer führt hier zu mehr als einer Verdopplung des Dehnungsmaßes, was sicher als signifikant anzusehen ist. Die Ergebnisse bestätigen die Aussagen von Tabelle 42.

Tabelle 44: Verlängerung der Vorlagerungsdauer der Probe B₁40-P₀40-H20 bei Normsteife

W/B-Wert [g/g]	Vorlagerungs- dauer [h]	Dehnungsmaß [mm]
0,282	24	4,0
0,282	48	12,4

Diese abnehmende Raumbeständigkeit bei einer Verlängerung der Vorlagerungsdauer ließe sich erklären, wenn man einen Mechanismus formuliert, bei dem sich während der Vorlagerung eine Verbindung bildet, deren Reaktion beim Kochen zum Treiben führt. Die Anwesenheit von nicht abreagiertem Freikalk kann dieses Verhalten nicht erklären.

Schon zu Beginn hat sich ein Einfluss der Mahlfineinheit der BFA auf die Raumbeständigkeit der aschehaltigen Bindemittel gezeigt. Ergebnisse der Mischungen B50-P50 finden sich in Tabelle 45, weitere Ergebnisse zu der Rezeptur B40-P40-H20 mit und ohne Zusatzmittel sind bereits in Kapitel 5.5.3 aufgeführt.

Tabelle 45: Abhängigkeit des Dehnungsmaßes von der Mahlfineinheit der Asche bei einem W/B-Wert von 0,27

	Spez. Oberfl. der BFA nach Blaine [cm ² /g]	Dehnungsmaß [mm]
B ₁ 50-P ₀ 50	B ₁ , 4000 ± 50	30,8
B ₁ 50-P ₀ 50	B ₁ , 5200 ± 50	20,6

Bei den Untersuchungen zeigte sich eindeutig und in allen Fällen eine Verbesserung der Raumbeständigkeit mit steigender Aschefineinheit. Hier könnte die beschleunigte Reaktion des Freikalks durch die größere Oberfläche zum Tragen kommen, die sicher einen Teil der Dehnung verursacht.

Ergänzend wurden Untersuchungen mit BFA 1 in Kombination mit verschiedenen nachgefeinten Klinkern untersucht; die Ergebnisse finden sich in Tabelle 46. Mit Ausnahme von B₁50-P₂50 zeigen alle Versuche eine zum Teil deutliche Zunahme des Treibmaßes bei dem feineren Material.

Tabelle 46: Abhängigkeit des Dehnungsmaßes von der Mahlfineinheit des Klinkers

	Dehnungsmaß [mm] bei einer spez. Oberfl. der Klinker nach Blaine von	
	3500 ± 50 cm ² /g	4500 ± 50 cm ² /g
B ₁ 50-P ₂ 50	10,2	6,1
B ₁ 50-P ₉ 50	15,1	20,5
B ₁ 50-P ₀₁ 50	6,2	14,1
B ₁ 40-P ₀₁ 40-H20	3,2	8,2

Die Ausnahme bei Verwendung von Klinker 2 konnte nicht geklärt werden, jedoch stehen die anderen Ergebnisse in Einklang mit der Hypothese, die im Zusammenhang mit der verlängerten Vorlagerung aufgestellt wurde. Hier könnte es durch eine erhöhte Reaktivität von Klinkerbestandteilen zur beschleunigten Bildung einer Verbindung gekommen sein, die beim Kochen zum Treiben führt. Mit den zur Verfügung stehenden analytischen Mitteln konnte diese Verbindung in den 24 Stunden alten, nicht gekochten Proben jedoch nicht identifiziert werden.

5.9.2.2 Variation der Aschen

Unter Verwendung von Klinker 0 wurden die verschiedenen Aschen in der Mischung B40-P40-H20 mit und ohne Zusatzmittel bei einem Gehalt von 0,08 M.-% Methylcellulose und 0,048 M.-% Luftporenbildner getestet. Abbildung 62 zeigt die Ergebnisse noch einmal im Überblick. Dabei ist ein allgemeiner Anstieg durch die Zusatzmittel zu beobachten.

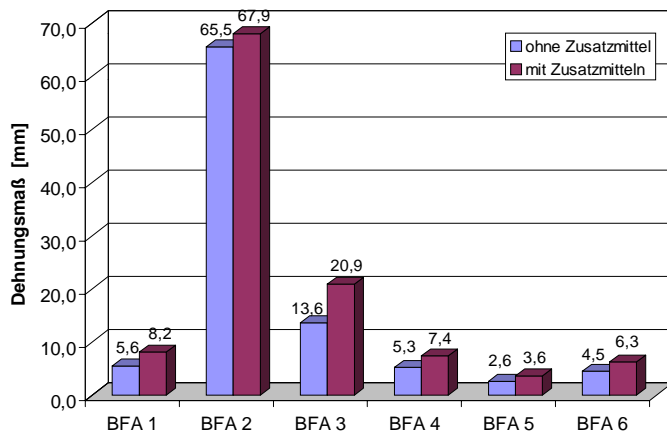


Abbildung 62:

Dehnungsmaße an B40-P40-H20 mit Klinker P 0 und verschiedenen Aschen mit und ohne Zusatzmittel

Weitere Untersuchungen mit einer getrennten Zugabe von Luftporenbildner und Wasserretentionsmittel zeigten, dass der, das Treiben verstärkende Effekt vor allem auf dem Einsatz der Methylcellulose beruht, während der Luftporenbildner sich im Hinblick auf die Raumbeständigkeit indifferent verhält. Da das Dehnungsmaß mit steigendem Gehalt an Methylcellulose weiter zunimmt, ist die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier gleichzeitig auch der begrenzende Parameter für das zu erreichende Wasserrückhaltevermögen.

Es sollte zunächst der Einfluss der Aschezusammensetzung auf die Raumbeständigkeit der klinkerhaltigen Bindemittel untersucht werden. Nachdem bereits früher der Freikalk als einzige Ursache für die Quellreaktion praktisch ausgeschlossen worden war, wurden Korrelationen zwischen weiteren Komponenten oder physikalischen Parametern und dem Dehnungsmaß gesucht. Im Einzelnen wurden Zusammenhänge zu der spezifischen Oberfläche, dem Natrium-Äquivalent, dem Sulfatgehalt, den Eisen- und Aluminiumoxidgehalten und den Gehalten an aktivem Calcium- und Siliciumoxid sowie zu Magnesiumoxid analysiert.

Für eine gesicherte Aussage wäre eine größere Anzahl von Aschen erforderlich, ein Zusammenhang zwischen dem Freikalkgehalt und dem Dehnungsmaß der Aschen scheint jedoch unzweifelhaft. Dieser ist in Abbildung 63 dargestellt und zeigt eine exponentielle Abhängigkeit, die dem Freikalkgehalt der rheinischen Aschen eine verstärkte Bedeutung zukommen lässt. Auch andere Abhängigkeiten konnten beobachtet werden, die jedoch in hohem Maß von den Auswirkungen des Freikalks überlagert werden. Somit lassen sich vor allem die Proben

mit BFA 2 nicht sinnvoll einordnen. Und auch die Proben mit BFA 6 verhalten sich hier wie auch bei den bisherigen Untersuchungen ungewöhnlich.

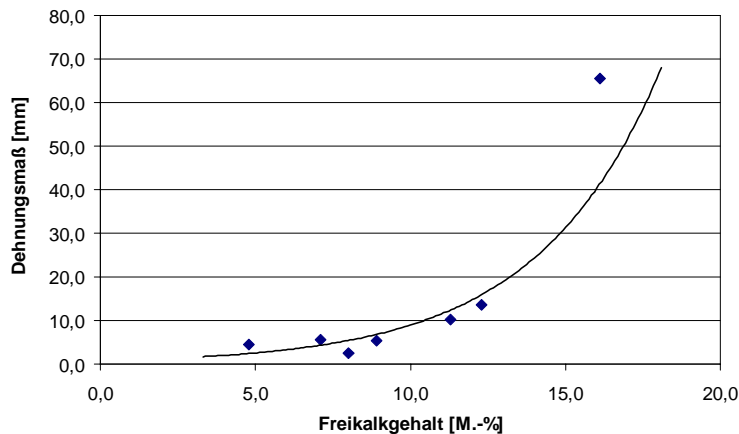


Abbildung 63:

Korrelationen zwischen dem Dehnungsmaß und den Freikalkgehalten der Aschen in Kombination mit PK₀ und Hütensand mit Trendlinie.

Abbildung 64 zeigt Zusammenhänge zwischen den Dehnungsmaßen der Proben B40-P₀40-H₂O und den Gehalten an Aluminiumoxid und Eisenoxid in den Aschen nach RFA. Es lassen sich nahezu lineare Zusammenhänge erkennen, vernachlässigt man BFA 2, auf Grund ihres extremen Freikalkgehaltes und BFA 6 (in den Diagrammen entsprechend markiert). Bei BFA 6 ist bereits bei den vorhergehenden Untersuchungen verschiedentlich ungewöhnliches Verhalten beobachtet worden. Dazu kommt, dass BFA 6 eine höhere Feinheit aufweist als die übrigen Aschen und eine steigende Feinheit einen Rückgang der Dehnungsmaße zur Folge hat (s.u.). Damit ließen sich die Abweichungen bei dieser Asche in Übereinstimmung mit bisherigen Ergebnissen erklären.

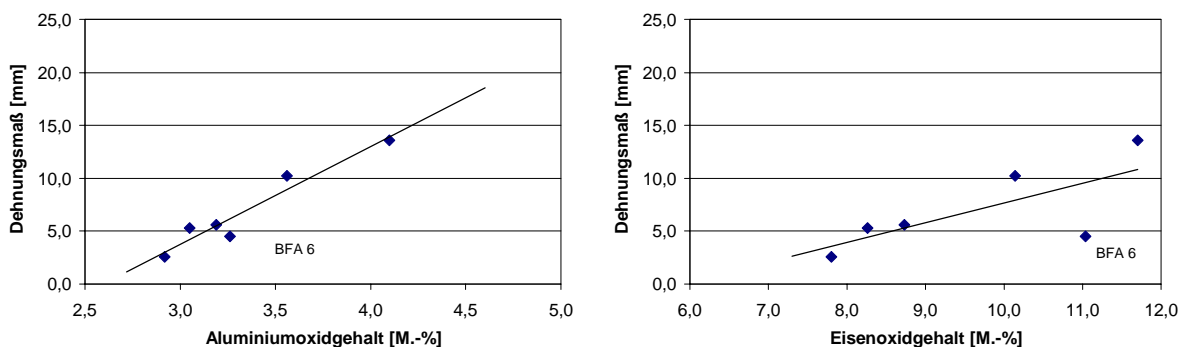


Abbildung 64: Korrelationen zwischen dem Dehnungsmaß und den Gehalten an Aluminium- und Eisenoxid der Aschen in B40-P₀40-H₂O

Auch beim aktiven Calciumoxid lässt sich mit steigenden Gehalten ein Anstieg der Dehnungsmaße feststellen, selbst wenn der Gehalt an freiem Calciumoxid heraus gerechnet wird. Mit der Einschränkung, dass eine breitere Datenbasis für endgültige Aussagen wünschenswert gewesen wäre, scheint eine Abhängigkeit der Dehnung in erster Linie vom Freikalkgehalt, aber auch von den Gehalten an aktivem Calciumoxid, Aluminiumoxid und Eisenoxid zu be-

stehen. Dabei führt die Anhebung der Gehalte dieser Oxide immer zu einer Minderung der Raumbeständigkeit. Da diese Oxide im Wesentlichen die glasigen Bestandteile bilden, die neben Quarz, Anhydrit und Freikalk einen Hauptbestandteil der Aschen darstellen, scheint ein allgemein negativer Einfluss der Gläser auf die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier wahrscheinlich, d.h. je höher der Anteil der puzzolanisch wirksamen Komponenten der Asche ist, desto stärker wird auch die Raumbeständigkeit negativ beeinflusst.

Zur Untersuchung des Einflusses, den die Kinetik der Hydratationsreaktion bzw. der Grad der Hydratation zum Zeitpunkt der Untersuchung auf das Dehnungsmaß nach Le Chatelier ausübt, wurden die Wärmeflusskurven, dargestellt in Abbildung 44, ausgewertet und in Beziehung zu den Raumbeständigkeiten gesetzt. Auch die Gesamt-Wärmemenge und der Einfluss der Zusatzmittel wurde dabei berücksichtigt. Hier konnten jedoch keine weiteren Hinweise auf die Identität einer möglichen Treibreaktion gefunden werden.

Thermoanalytisch wurden Proben von Bindemittelstein vor und nach der Wärmebehandlung nach Le Chatelier untersucht. Abbildung 65 zeigt die Änderungen im Bestand der mittels DTA bestimmbaren Phasen am Beispiel der Mischung B50-P50 mit Klinker 0. Bei der Probe, die nach einer Hydratationsdauer von 24 Stunden getrocknet worden war, ist deutlich der Doppelpeak Gips/Ettringit bei ca. 100 °C und der Portlanditpeak bei ca. 450 °C zu erkennen. Die DTA des Bindemittelsteins nach dem Kochen zeigt erwartungsgemäß vor allem für die Sulfatphasen ein völlig anderes Bild, da weder Gips noch Trisulfat thermisch stabil sind.

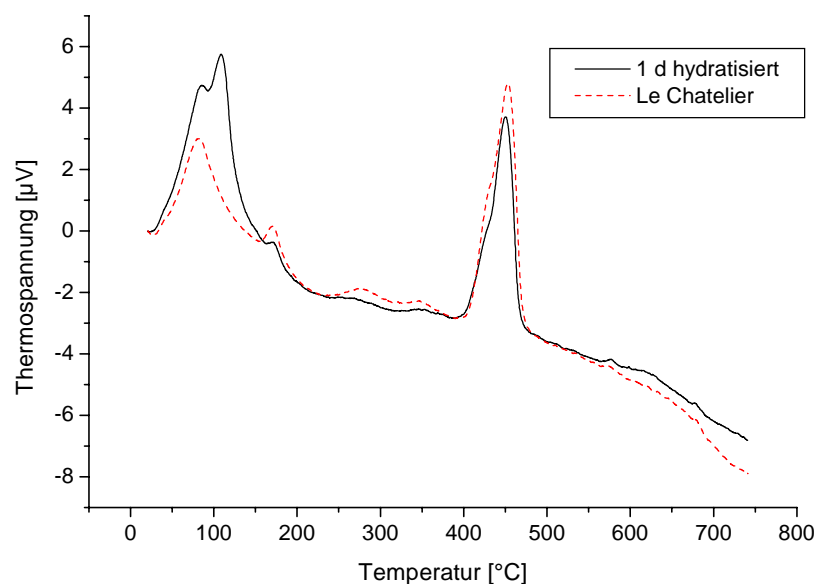


Abbildung 65: Differentialthermoanalyse von Bindemittelstein B50-P50 mit BFA 1 vor und nach dem Kochen bei der Raumbeständigkeitsprüfung nach Le Chatelier

Im Bereich bis 140 °C ist nur noch ein Signal zu beobachten, was von der Lage her am ehesten dem Trisulfat zuzuordnen wäre, nach Auswertung der Röntgendiffraktogramme jedoch auf Gips zurückzuführen ist. Der Portlanditgehalt ist durch das Kochen leicht angestiegen,

was aus der beschleunigten Umsetzung eines Restes an Freikalk resultiert. Des Weiteren ist das Brucitsignal bei ca. 380 °C gering erhöht. Dies spricht für einen zumindest geringen Abbau des Periklas durch die Wärmebehandlung. Das Signal bei ca. 290 °C konnte nicht zugeordnet werden. Nach Vergleich mit den DTA-Daten von [Pöllmann 1984] ist die Anwesenheit von Monosulfat in relevanten Mengen praktisch auszuschließen.

Ganz ähnlich verhält sich B40-P40-H20, in Abbildung 66 dargestellt am Beispiel der Probe mit BFA 5. Hier fällt auf Grund des hohen Sulfatgehaltes der Asche die Zunahme des Halhydrates entsprechend höher aus.

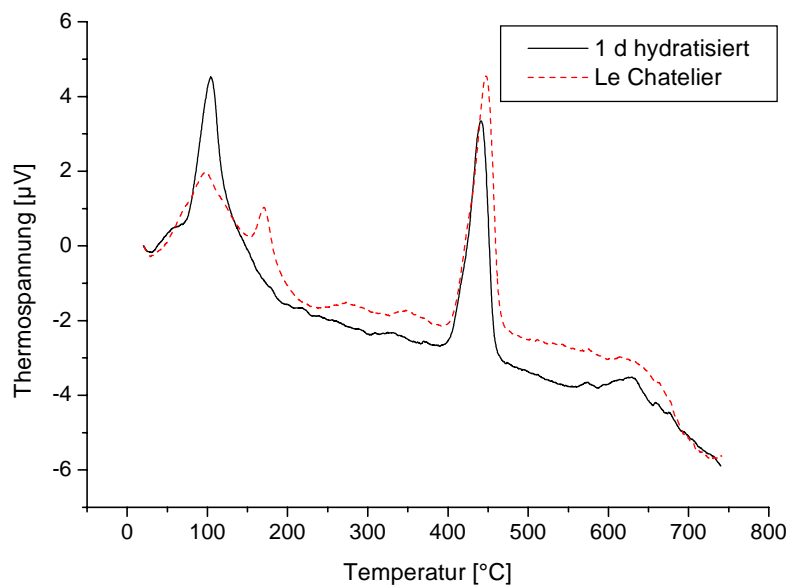


Abbildung 66: Differentialthermoanalyse von Bindemittelleim B40-P40-H20 mit BFA 5 vor und nach dem Kochen bei der Raumbeständigkeitsprüfung nach Le Chatelier

Der Portlanditgehalt scheint hier nicht angestiegen zu sein, was zwar nicht in jedem Fall typisch ist für die Rezeptur B40-P40-H20, jedoch fällt der Anstieg hier meist etwas geringer aus als bei den Mischungen B50-P50. Dieser Effekt ist möglicherweise auf die Calciumhydroxidbindende Wirkung des Hüttensandes zurückzuführen, steht aber wahrscheinlich nicht im Zusammenhang mit der treibmindernden Wirkung.

5.9.2.3 Variation der Klinker

Um Aussagen über den Einfluss der Klinkerzusammensetzungen zu ermöglichen, wurden Untersuchungen an Gemischen aus einer Asche (BFA 1) und verschiedenen Klinkern unter reproduzierbaren Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Rezepturen B50-P50 und B40-P40-H20 finden sich in Abbildung 67. Darüber hinaus ist die Verringerung der Dehnungsmaße dargestellt, die sich aus dem Verdünnungseffekt zum einen und den stofflichen Eigenschaften des Hüttensandes zum anderen ergibt.

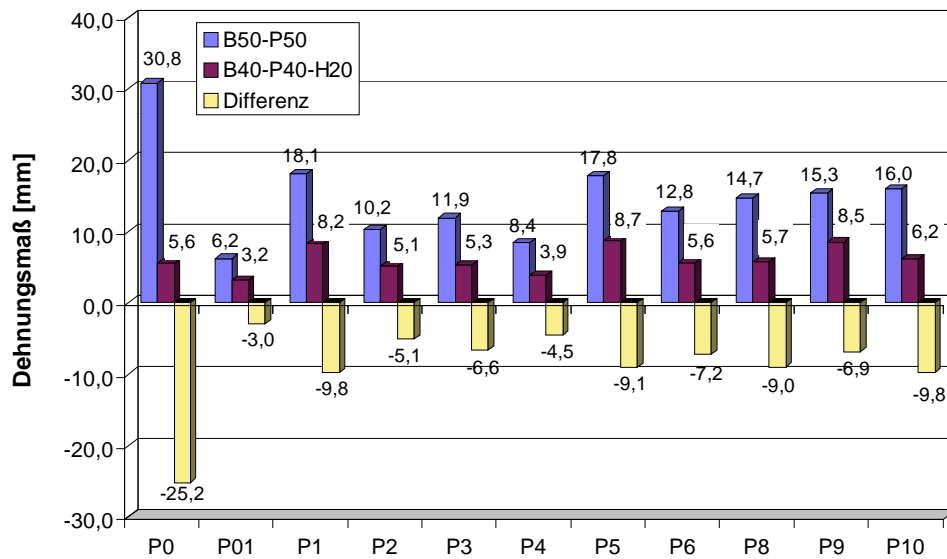


Abbildung 67: Dehnungsmaße an Mischungen aus BFA 1 und verschiedenen Klinkern bzw. Hüttensand. Zusätzlich ist die Differenz durch den Einsatz von Hüttensand aufgeführt

Deutlich zu erkennen ist die Ausnahmestellung von Klinker 1 bezüglich der Rezeptur B50-P50. Eine mögliche Erklärung bietet die etwas höhere Feinheit, verglichen mit den anderen Klinkern. So lässt sich bei den anderen Klinkern durch Erhöhung der Feinheit ebenfalls ein höheres Dehnungsmaß erreichen. Auf Grund der unterschiedlichen Mahlverfahren und damit unterschiedlichen Kornverteilungen lassen sich die Ergebnisse anderer Klinker selbst bei gleicher spezifischer Oberfläche nicht direkt mit denen von Klinker 1 vergleichen.

Wie auch bei den Untersuchungen mit variierenden Aschen liegen die Dehnungsmaße bei den hüttensandhaltigen Mischungen in allen Fällen niedriger. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Werte bei der Rezeptur B40-P40-H20 deutlich weniger streuen, die Abhängigkeit von der Klinkerzusammensetzung hier also nicht mehr so groß ist.

Eine Gegenüberstellung von Phasengehalten und Dehnungsmaßen, wie am Beispiel der Gehalte von Aluminat und Ferrat in Abbildung 68 gezeigt, führt zu keinem eindeutigen Ergebnis, da es nie gelingt alle weiteren Parameter konstant und vergleichbar zu halten. Tendenzen lassen sich jedoch anhand von Trendlinien erkennen. So zeigt sich im Zusammenhang mit dem Aluminatgehalt kein Anstieg der Dehnungsmaße, im Gegenteil ist hier ein Rückgang zu beobachten, der jedoch nicht signifikant ist und z.B. auch mit dem gleichzeitig rückläufigen Ferratgehalt zusammenhängen kann. Gut zu erkennen ist hier die geringere Streubreite der Ergebnisse bei den hüttensandhaltigen Proben. Eine allgemein steigende Tendenz ergibt sich mit steigenden Ferratgehalten.

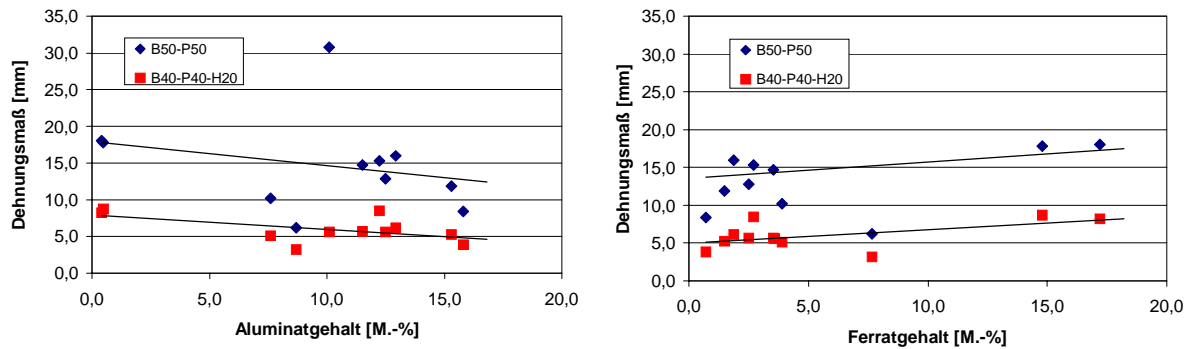


Abbildung 68: Korrelationen zwischen den Gehalten an Aluminat und Ferrat und den Dehnungsmaßen nach Le Chatelier bei Variation der Klinker

Aussagekräftiger ist zum Teil der direkte Vergleich der Einzelwerte. Dazu werden die Phasengehalte der Klinker aus Tabelle 13 zusammen mit den Dehnungsmaßen der Bindemittel mit den verschiedenen Klinkern in Tabelle 47 noch einmal kompakt aufgeführt.

Tabelle 47: Phasengehalte [M.-%] und Dehnungsmaße [mm] der Rezepturen B50-P50 und B40-P40-H20 mit BFA 1 und den verschiedenen Klinkern

	P ₀	P ₀₁	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅	P ₆	P ₈	P ₉	P ₁₀
C ₃ S	75,9	74,8	80,4	74,3	69,1	73,5	75,4	81,3	73,8	78,6	76,9
C ₂ S	10,4	8,8	2,0	14,2	14,1	10,0	9,3	3,7	11,1	8,7	7,8
C ₃ A	10,1	8,7	0,4	7,6	15,3	15,8	0,5	12,5	11,4	9,8	11,9
C ₄ AF	3,6	7,7	17,2	3,9	1,5	0,7	14,8	2,5	3,7	2,9	3,4
Dehnungsmaß B50-P50	30,8	6,2	18,1	10,2	11,9	8,4	17,8	12,8	14,7	15,3	16,0
Dehnungsmaß B40-P40-H20	5,6	3,2	8,2	5,1	5,3	3,9	8,7	5,6	5,7	8,5	6,2

Auffällig sind die hohen Dehnungsmaße von B50-P50 bei den ferratreichen Klinkern P 1 und P 5. Die ferratarmeren und aluminatreichen Klinker P 3 und P 4 zeigen dagegen bei den Laborklinkern die niedrigsten Werte, zusammen mit P 2, der bei einem relativ niedrigen Ferratgehalt gleichzeitig einen niedrigen Aluminatgehalt aufweist. P 3 und P 6, die sich bei ähnlichen Schmelzphasengehalten vor allem beim Belit unterscheiden, liegen dicht zusammen. Abhängigkeiten von den Silicatgehalten konnten nicht gefunden werden. Die Klinker P 6, P 8, P 9 und P 10 unterscheiden sich nach Bogue ausschließlich in ihren Gehalten an Kalium und Magnesium, welche die markantesten Nebenbestandteile von Klinker 1 bilden. Hier lässt sich ein Anstieg der Dehnungsmaße gegenüber Klinker 6 erkennen, vor allem bei Anwesenheit von Kalium. Da sich jedoch nach aktuellem Phasenbestand noch weitere Parameter geändert haben, u.a. der Freikalkgehalt, ist diese Abhängigkeit nicht eindeutig. Ein direkter Zusammenhang zum Freikalkgehalt der Klinker konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Mischungen mit Hüttensand verhalten sich weit weniger charakteristisch, wobei die Ergebnisse im Allgemeinen den gleichen Tendenzen folgen wie bei den hüttensandfreien Proben.

Um über die Phasenzusammensetzung hinaus Informationen zum Verhalten der Bindemittel mit den verschiedenen Klinkern zu erhalten, wurden sie u.a. im Wärmeflusskalorimeter untersucht. Einige ausgewählte Ergebnisse sind in Abbildung 69 dargestellt. Dabei lassen sich verschiedene Korrelationen zu den Klinkerzusammensetzungen finden, z.B. zwischen dem Freikalkgehalt der Klinker und den – hier nicht vollständig dargestellten – Maxima der Prä-Induktionsphase oder dem Aluminatgehalt und dem Auftreten und der Ausprägung des 2. lokalen Maximums bzw. der Schulter. Doch konnten hier keine signifikanten Zusammenhänge zwischen dem Hydratationsverlauf und damit zwischen dem Hydratationsgrad der Bindemittelpasten zum Zeitpunkt der Untersuchung und der Raumbeständigkeit nach Le Chatelier gefunden werden.

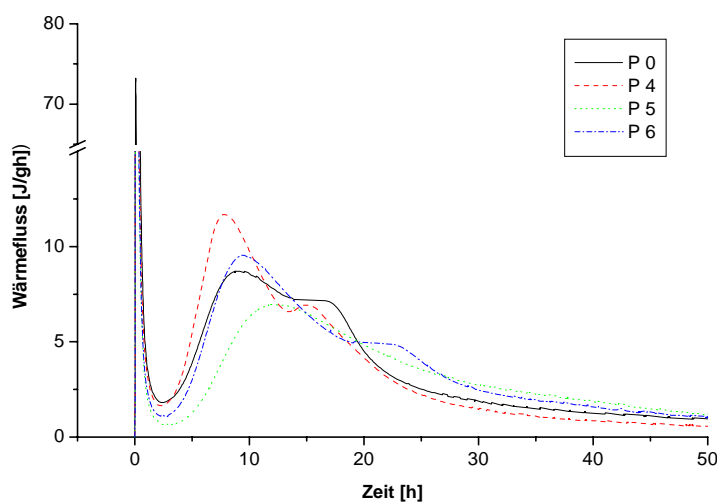


Abbildung 69:

Wärmeflusskalorimetrie an Bindemitteln B40-P40-H20 aus einer Asche BFA 1 und den Klinkern PK₀ und PK₄ bis PK₆

Auf die Darstellung der Ergebnisse von B40-P40-H20 und B50-P50 mit den übrigen Klinkern wurde verzichtet, da sie keine weiterführenden Aussagen ermöglichen. Ergiebiger sind die Vergleiche zwischen Material nach 24 Stunden Hydratation und Proben nach der Wärmebehandlung, die im Folgenden mit „Le Chatelier“ gekennzeichnet sind. Eine Reihe von Proben wurde vor und nach dem Kochen röntgenbeugungsanalytisch untersucht, was als Ergänzung zu den thermoanalytischen Untersuchungen bei der Variation der Aschen zu sehen ist und Aussagen über Phasen ermöglicht, die mittels DTA nicht erfasst werden; vorausgesetzt sie sind kristallin und liegen oberhalb der Nachweisgrenze.

Dargestellt sind die Diffraktogramme von B40-P40-H20 vor und nach dem Kochen in Abbildung 85 und die entsprechenden Diffraktogramme von B50-P50 in Abbildung 86, beides im Anhang.

Die auffälligsten Veränderungen sind die erheblichen Rückgänge der Freikalkgehalte, die bei allen Proben zu beobachten und auch der eigentliche Zweck dieser Prüfung sind. Jedoch ist der freie Kalk in den rheinischen Aschen so träge, dass auch das dreistündige Kochen nicht ausreicht, um das Calciumoxid vollständig abzubauen. Im Vergleich zwischen B40-P40-H20 und B50-P50 ist auch bei der Röntgenbeugung ein deutlicher Unterschied in der Bildung von

Portlandit festzustellen. Bei allen untersuchten Materialkombinationen wird bei der Rezeptur B50-P50 mehr Portlandit frei als bei der Probe mit Hüttensand.

Die Ettringitreflexe sind nach dem Kochen verschwunden, was auf einen vollständigen Abbau des Ettringits hindeutet, wenn die Nachweisgrenze für Ettringit bei der RBA auch so hoch liegt, dass Restgehalte nicht völlig ausgeschlossen werden können. Bei Gips ist dagegen eine signifikante Zunahme zu beobachten, so dass das DTA-Signal bei ca. 100 °C wahrscheinlich dem Gips zuzuordnen ist. Monosulfat konnte genauso wenig gefunden werden wie Halbhydrat oder andere Neubildungen. Damit bleibt das DTA-Signal bei 160 °C unklar.

Die Prüfung auf Periklastreiben wird in der Regel im Autoklaven durchgeführt, weil die Reaktivität von Periklas bei 100 °C zu gering ist, um einen nennenswerten Abbau zu erreichen. Auch bei unseren Untersuchungen ist der Rückgang an Periklas und die Zunahme an Brucit marginal (DTA).

Deutlich zu erkennen sind dagegen die Abnahme von Alit und Aluminat, deren Reaktionsgeschwindigkeit durch die Temperaturerhöhung vergrößert wird. Ein Zusammenhang mit dem Treiben bei der Raumbeständigkeitsprüfung nach Le Chatelier ist unwahrscheinlich.

5.9.2.4 Kombinationen verschiedener Klinker und Aschen

Für eine breitere Datenbasis wurden Aschen und Klinker zusätzlich in unterschiedlichen Kombinationen überprüft. Hierzu wurden Aschen und Klinker so ausgewählt, dass, ohne alle Kombinationen testen zu müssen, ein Überblick erhalten werden konnte. Außerdem wurden einige Gemische mit Reinphasen untersucht.

Tabelle 48 zeigt die Dehnungsmaße für B40-P40-H20, Tabelle 49 für B50-P50, unter Verwendung verschiedener Aschen und Klinker. Als Klinker wurden die Betriebsklinker P 0 und P 01 sowie die Laborklinker P 2 als weiteres Klinker mit durchschnittlicher Zusammensetzung, P 4 als Klinker mit einem hohen Aluminatgehalt und geringem Ferratgehalt und P 5 mit einem hohen Gehalt an Ferrat und wenig Aluminat ausgewählt. Einen Überblick über die Zusammensetzungen der Klinker bietet Tabelle 13. An Aschen wurden BFA 1 und 6 mit einer durchschnittlichen Zusammensetzung und die Aschen BFA 2 wegen des hohen Freikalkgehaltes sowie BFA 5 wegen des hohen Sulfatgehaltes ausgewählt. Vor allem wurden Versuche an der Mischung B50-P50 durchgeführt, weil dabei die größeren Effekte zu erwarten waren, während bei B40-P40-H20 mit den „normalen“, durchschnittlichen Klinkern nur sehr geringe Unterschiede erhalten wurden.

Tabelle 48: Dehnungsmaße in mm bei der Rezeptur B40-P40-H20 mit Kombinationen verschiedener Klinker und Aschen

	P 0	P 01	P 2	P 4	P 5
BFA 1	5,6	3,2	5,1	3,9	8,7
BFA 2	65,5	48,1	25,6	-	-
BFA 5	2,6	4,1	2,3	-	-
BFA 6	4,5	9,4	3,7	2,8	5,6

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt bei der Variation der Aschen die höchsten Werte bei Verwendung von BFA 2, unabhängig von der Zusammensetzung der Klinker und wahrscheinlich beruhend auf dem hohen Freikalkgehalt der Asche (s.o.). Aber gerade bei dieser Asche sind die Unterschiede bei Verwendung unterschiedlicher Klinker erheblich. Die niedrigsten Dehnungsmaße finden sich bei BFA 5, die sich gegenüber den übrigen Aschen mit durchschnittlichem Freikalkgehalt außer durch den sehr hohen Sulfatgehalt durch niedrige Gehalte an aktivem Calcium- und Siliciumdioxid auszeichnet, der Na₂O-Gehalt ist überdurchschnittlich. BFA 1 und BFA 6 zeigen keine eindeutigen Tendenzen. Während mit BFA 1 der höchste Wert bei Verwendung von Klinker P 5 erhalten wird, entsprechend dem höchsten Ferratgehalt in dieser Aufstellung (s.o.), liegt das höchste Dehnungsmaß mit BFA 6 bei P 01, der mit BFA 1 den geringsten Wert zeigt.

Bei Variation der Klinker zeigen im Vergleich der Laborklinker die Mischungen mit P 4 die geringsten Dehnungsreaktionen. Ein direkter Vergleich mit den Betriebsklinkern ist nicht sinnvoll; ein Vergleich der Betriebsklinker untereinander zeigt für P 01 mit BFA 1 und BFA 2 deutlich niedrigere Werte, wobei zu berücksichtigen ist, dass die spezifische Oberfläche geringer ist, was die Raumbeständigkeit begünstigt. Nicht zu den bisherigen Ergebnissen passen die Werte mit BFA 5 und BFA 6, die bei P 01 höher liegen. Eine Erklärung konnte nicht gefunden werden.

Tabelle 49: Dehnungsmaße in mm bei der Rezeptur B50-P50 mit Kombinationen verschiedener Klinker und Aschen

	P 01	P 2	P 4	P 5
BFA 1	6,2	10,2	8,4	17,8
BFA 2	62,0	34,0	-	-
BFA 5	7,0	3,6	-	-
BFA 6	11,2	5,8	5,8	12,2

Wie sich in den bisherigen Untersuchungen schon angedeutet hat, liegen die Dehnungsmaße bei B50-P50 - zum Teil deutlich - höher als bei B40-P40-H20, wobei die Differenzen zwischen den Rezepturen sehr unterschiedlich sind, bei P 2 aber allgemein am geringsten ausfallen; hier ist der Einfluß des Hüttensandes am geringsten. Bezogen auf die Aschen fehlen ein-

deutige Tendenzen. Im Vergleich der Laborklinker werden bei P 5 die höchsten Werte gemessen, die Proben mit P 2 und P 4 liegen auf einem ähnlichen Niveau.

Allgemein sind die Ergebnisse aus Kapitel 5.9.2.4 sehr uneinheitlich und zum Teil unter bestimmten Aspekten gegenläufig, was mit der Vielzahl der nicht unabhängig zu beeinflussenden Parameter zusammenhängt. Dabei zeigt sich sehr deutlich die Komplexität des untersuchten Systems, welches eindeutige Schlüsse in diesem Fall nicht zulässt.

Ergänzend wurden einige Proben mit einzelnen Klinkerphasen untersucht. In Tabelle 50 sind die Ergebnisse für Mischungen aus Klinkerphasen und BFA 1 im Verhältnis 1 : 1 zusammengefasst.

Tabelle 50: Dehnungsmaße in mm an Mischungen von P 1 mit verschiedenen Reinphasen im Verhältnis 1 : 1

Phasen	W/B-Werte	Dehnungsmaß
C ₃ S	0,27	5,7
C ₃ S / C ₂ S, 70 / 30	0,30	12,3
C ₃ S / C ₃ A, 70 / 30	0,27	9,9

Das niedrigste Dehnungsmaß von 5,7 mm wurde bei der Mischung mit reinem C₃S gemessen und liegt damit im Bereich der Werte, die auch mit einigen Klinkern erzielt worden sind. In Kombination mit den weiteren Phasen C₂S und C₃A ist jeweils eine Zunahme zu beobachten, die sich jedoch keiner Zusammensetzung zuordnen lässt. Die höchste Zunahme wird durch C₂S verursacht. Hier könnte ein Zusammenhang mit dem zur Stabilisierung zugesetzten Kaliumoxid bestehen; dieser wurde bereits früher vermutet, konnte aber in den Versuchen mit den Klinkern P 6 bis P 10 nicht eindeutig nachgewiesen werden. Auch Aluminat führt zu einer Zunahme des Dehnungsmaßes, die aber nicht so deutlich ausfällt, wie dies anfänglich erwartet worden war. Vergleiche mit Mischungen aus Asche und reinem Inertmaterial waren nicht möglich, da diese sich, wie auch die reinen Aschen, beim Kochen völlig auflösen.

In der Rezeptur mit 40 M.-% BFA 1 und 20 M.-% Hüttensand wurde lediglich die Mischung C₃S 70-C₃A 30 untersucht. Dabei wurde ein Dehnungsmaß von 3,9 mm bestimmt, welches deutlich unter dem der entsprechenden Probe ohne Hüttensand liegt. Dieses Verhalten wurde auch bei den Proben mit Klinker beobachtet.

5.9.3 Zusammenfassung zur Raumbeständigkeit

Für die Untersuchungen zur Raumbeständigkeit wurden Aschen unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet und in Kombination mit Hüttensand und zwei Werksklinkern bzw. einer Reihe eigens dazu hergestellten Laborklinkern untersucht.

Außer der Zusammensetzung der Komponenten wurden noch einige andere Parameter untersucht, beispielsweise der Wasser-Bindemittel-Wert, die Vorlagerungsdauer, die Mahlfeinheit der verschiedenen Komponenten und die Verwendung von Zusatzmitteln.

Eine Änderung des W/B-Wertes im Rahmen einer verarbeitbaren Konsistenz hat keinen signifikanten Einfluss auf die Raumbeständigkeit. Erhöht man dagegen den Wassergehalt in erheblichem Umfang, so führt dies zu einer deutlichen Verringerung des Dehnungsmaßes.

Entgegen der Erwartungen führt eine Verlängerung der Vorlagerungsdauer trotz erhöhter Festigkeit und trotz verringertem Gehalt an nicht hydratisiertem Material nicht zu einer Verbesserung der Raumbeständigkeit, sondern vielmehr zu einer deutlichen Erhöhung des Dehnungsmaßes. Dies spricht für eine Beteiligung von Hydratphasen an der Treibreaktion. Weder durch röntgenographische, thermoanalytische noch durch mikroskopische oder elektronenmikroskopische Methoden konnte jedoch der Nachweis einer solchen Reaktion geführt werden.

Bei den gekochten Proben war gegenüber den unbehandelten Proben gleichen Alters eine signifikante Abnahme von Ettringit und von Freikalk zu beobachten. Zugenommen haben die Gehalte an Portlandit, vor allem bei den Proben ohne Hüttensand und an Dihydrat aus der Zersetzung von Ettringit. Bei der RBA waren weder Halbhydrat noch Monosulfat nachzuweisen.

Bezüglich der Zusammensetzung der Aschen ist eine eindeutige Korrelation mit dem Freikalkgehalt zu beobachten. Obwohl dieser nach den bisherigen Beobachtungen als alleinige Ursache für die Quellreaktion praktisch ausscheidet, ist er – wahrscheinlich durch eine andere Reaktion überlagert – beteiligt. Eine weitere Korrelation findet sich zu den Gehalten an aktivem Calciumoxid sowie zu Aluminium- und Eisenoxid, die den Gläsern zugeordnet werden können. Mit steigenden Gehalten steigt auch das Dehnungsmaß.

Eine zunehmende Mahlfeinheit führt bei der Asche zu einer Verbesserung, beim Klinker zu einer Verschlechterung der Raumbeständigkeit.

Eine Möglichkeit, einen Großteil der Beobachtungen zu erklären, bietet die Annahme, dass sich während der Vorlagerung durch Reaktion der glasigen Aschebestandteile mit dem Klinker ein Produkt bildet, das beim Kochen unter Volumenzunahme weiter reagiert; der analytische Nachweis dafür konnte nicht erbracht werden. Eine andere Möglichkeit ist eine mit dieser Reaktion verbundene Gefügeveränderung, die das Treiben begünstigt.

6 Zusammenfassung

Aus der großtechnischen Verbrennung von Braunkohle fallen im Rheinischen Revier große Mengen an mineralischen Nebenprodukten an, die zum überwiegenden Teil zum Verfüllen der ausgekohlten Tagebaue verwendet werden. Baustofflich in größerem Maße genutzt wird derzeit nur der Gips aus der Rauchgasentschwefelung. Ein weiteres interessantes Material für die Baustoffindustrie ist jedoch aufgrund ihrer selbsterhärtenden Eigenschaften auch die Filterasche. Im Rahmen eines Forschungs- und Entwicklungsprojektes in Zusammenarbeit zwischen der ehemaligen RWE Energie AG und dem Institut für Bau- und Werkstoffchemie der Universität-GH Siegen sollte ein hydraulisches Bindemittel mit einem möglichst hohen Anteil an BFA entwickelt werden. Als Zielvorgabe wurde ein Putz- und Mauerbinder MC 12,5 nach oder in Anlehnung an DIN 4211 formuliert. Dieser sollte für ein möglichst großes Einsatzspektrum, vom Verkauf als reines Bindemittel bis hin zum Einsatz in Werk-Trockenmörteln, geeignet sein. Der Putz- und Mauerbinder ist als Bindemittel definiert, dessen Festigkeit im Wesentlichen auf dem Vorhandensein von Portlandzementklinker beruht. Bezüglich der Zusammensetzung nach Norm sind neben verschiedenen anderen im Wesentlichen zwei beschränkende Größen festgelegt: Es ist ein Klinkergehalt von mindestens 40 M.-% gefordert, was die Zugabe von BFA auf höchstens 60 M.-% beschränkt; der Sulfatgehalt darf 3,0 M.-% SO_3 nicht überschreiten. Bei einem Sulfatgehalt der Aschen, der in jedem Fall darüber liegt, scheidet Portlandzement als Quelle für den Klinker aus. Daher wurde für ein Bindemittel nach Norm mit Portlandzementklinker gearbeitet, obwohl die Beschaffung deutlich schwieriger ist. Als weitere Hauptkomponenten wurden Hüttensand und Kalkhydrat ausgewählt.

Auf der Grundlage der Normanforderungen und von Aschenanalysen über einen längeren Zeitraum wurde ein Anforderungsprofil für eine geeignete Asche erarbeitet, welches kurzfristig zu ermittelnde Parameter umfasste. Mit verschiedenen Proben aus dieser Testphase wurden erste Versuche zu technologischen Eigenschaften von reinen Aschen und Gemischen mit Zement durchgeführt. Der Wasseranspruch der reinen Aschen ist abhängig sowohl von der spezifischen Oberfläche als auch von der mineralogischen Zusammensetzung. In Kombination mit Zement verliert diese Abhängigkeit an Bedeutung, die Ergebnisse liegen dicht zusammen und in jedem Fall höher, als bei den reinen Aschen und niedriger als beim reinen Zement. Die Verwendung von BFA senkt also den Wasseranspruch, was sich positiv auf andere technologische Eigenschaften, vor allem auf die Festigkeiten auswirkt. Bezüglich des Erstarrungsverhaltens liegen alle zementhaltigen Proben zuverlässig im Bereich der Normvorgaben. Bei der Raumbeständigkeit zeigen sich große Unterschiede zwischen den Aschen. Während das jedoch bei Proben mit einem Ascheanteil von 20 % keinen großen Einfluss hat, kommen

die Dehnungsmaße bei den Proben mit 50 % Asche bereits in den Bereich des Grenzwertes von 10 mm. Bei den Druckfestigkeiten der Proben mit 20 % Asche werden sowohl nach sieben als auch nach 28 Tagen Werte gemessen, die in jedem Fall niedriger sind als die Festigkeiten des reinen Zementes. Besonders ausgeprägt ist der Festigkeitsrückgang bei den 7 Tage Festigkeiten, nach 28 Tagen liegt er bei 6 von 8 untersuchten Proben jedoch bereits bei weniger als 20 %, so dass mit zunehmender Lagerungsdauer von einem aktiven Beitrag der Aschen auszugehen ist. Nach entsprechender Übereinstimmung mit dem Anforderungsprofil wurde eine, für die Entwicklungsarbeiten ausreichend große Probe einer durchschnittlichen Asche genommen.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten rheinischen Aschen aus mischbepohlten Kraftwerksblöcken passen in ihren Zusammensetzungen nicht in das durch DIN EN 197 vorgegebene Schema. Nachdem zwar nicht mehr nach der Herkunft, sondern nach Zusammensetzung und Eigenschaften unterschieden wird, lassen sie sich weder bei den kalkreichen (W) noch bei den kieselsäurereichen Flugaschen (V) einordnen.

Nach Röntgenfluoreszenzanalyse sind die Hauptbestandteile Siliciumoxid, Calciumoxid, Eisenoxid und Magnesiumoxid, gefolgt von Aluminiumoxid und Schwefeloxid. Mineralogisch betrachtet enthalten die untersuchten Aschen zum einen kristalline Bestandteile, vor allem Quarz, aber auch größere Mengen an freiem Calciumoxid, Anhydrit und Periklas. Außerdem werden geringe Mengen an Calciumsilicaten, Calciumaluminaten und Calciumaluminatferraten sowie in Spuren Titandioxid und Eisenoxide gefunden. Während sich die kristallinen Anteile sehr gut z.B. mittels Röntgenbeugung erfassen lassen, entziehen sich die amorphen, glasigen Bestandteile den meisten Untersuchungsmethoden, vor allem eine Quantifizierung ist schwierig. Zur Zusammensetzung der Gläser wurden Untersuchungen mittels REM und EDX durchgeführt. Wie erwartet wiesen die meist sphärischen Gläser einen weiten Bereich bezüglich Zusammensetzung und Korngröße auf, ließen sich aber prinzipiell in zwei Kategorien einteilen, die entsprechend ihrer Reaktivität gegenüber der Ätzung mit Wasserdampf eingestuft wurden: Silikatreiche, wenig bis gar nicht reaktive Gläser und calciumreiche, reaktive Gläser. Nahezu alle untersuchten Gläser enthalten zusätzlich Magnesium und in wechselnden Anteilen Aluminium und Eisen. Die Durchmesser der Sphären liegen zwischen < 1 und ca. $20 \mu\text{m}$; darauf auf- und miteinander verwachsen findet sich ein Teil der kristallinen Bestandteile. In größeren Aggregaten liegen Freikalk und Anhydrit vor. Die Grobfraction bis zu $200 \mu\text{m}$ wird gebildet von unregelmäßigen Quarzkristallen und wenigen, aber z.T. sehr großen unverbrannten, organischen Partikeln. Als Besonderheit wurden in angeschliffenen Präparaten Quarzkörner mit breiten Reaktionssäumen gefunden, in denen neben erheblichen Mengen an Calcium und Magnesium zonenweise auch Aluminium und Eisen nachgewiesen werden konnte. Zumindest optisch waren Ähnlichkeiten mit Anschliffen von Zementklinkern zu erkennen, was jedoch keine Aussagen zur Reaktivität des Materials zulässt.

Zum Erreichen der nach Norm vorgeschriebenen Obergrenze für einen Kornanteil $> 90 \mu\text{m}$ und zur allgemeinen Verbesserung der bindemitteltechnischen Eigenschaften wurde ein Teil der ausgewählten Asche für die weiteren Versuche in Richtung eines normgemäßen Bindemittels gemahlen. Mit dieser gemahlene Asche, der ungemahlene Asche für die Bindemittel in Anlehnung an DIN 4211 und den weiteren Komponenten wurde eine Reihe von Versuchsmischungen untersucht. Tendenzen aus den Voruntersuchungen haben sich hierbei bestätigt. Die Erstarrungszeiten lagen bei allen untersuchten Proben sicher im geforderten Rahmen, die Festigkeiten waren trotz großer Unterschiede zwischen den Mischungen alle ausreichend hoch, zum Teil sogar zu hoch, wenn die erforderlichen Modifikationen zum Erreichen der vorgeschriebenen Frischmörteleigenschaften nicht berücksichtigt wurden. Große Unterschiede zeigten sich im Quellverhalten mit z.T. erheblichen Dehnungen. Dass der Prüfung auf die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier bei diesem Projekt eine herausragende Bedeutung zukommen würde, bestätigte sich hier nach ersten Erfahrungen bei den Vorversuchen. So zeigten vier der sieben auf die Raumbeständigkeit geprüften Proben Dehnungsmaße, die z.T. erheblich über dem Grenzwert lagen. Zwei Proben lagen nur knapp darunter und lediglich eine war zufriedenstellend. Als kritischster Parameter hatte die Raumbeständigkeit damit auch bei der Beurteilung der bisherigen Rezepturen und der Auswahl für weitere Entwicklungen die größte Priorität. Ein Ascheanteil von $> 60 \text{ M.-%}$ hatte sich bei verschiedenen Prüfungen als zu hoch erwiesen. Spezifisch für die unzureichende Raumbeständigkeit waren Zusammensetzungen, die hohe Asche- und hohe Zementgehalte aufwiesen. Das höchste Dehnungsmaß zeigte eine Probe aus 50 % BFA und 50 % Klinker, sehr viel günstiger verhielt sich dagegen eine Probe, die zwar auch 50 % Asche, aber keinen Klinker enthielt. Daher wurden die neuen Rezepturen durch den Austausch dieser Komponenten gegen Kalkhydrat und Hüttensand soweit geändert, dass unter Beibehaltung der bisherigen günstigen Eigenschaften eine ausreichende Raumbeständigkeit zu erwarten war. Mit diesem Verfahren wurde eine Reihe von Rezepturen erhalten, die unter technologisch-praktischen Gesichtspunkten als geeignet anzusehen waren. Im Hinblick auf die Normvorgaben mit einem Mindest-Zementklinkeranteil von 40 M.-% und einem möglichst hohen BFA-Gehalt wurde für die Weiterentwicklung eine Probe mit einem BFA-Anteil von 40 M.-%, einem Klinkeranteil von 40 M.-% und einem Hüttensandgehalt von 20 M.-% favorisiert. Bei der Einstellung der normgemäßen Frischmörteleigenschaften mittels Luftporenbildnern und Wasserretentionsmitteln zeigte sich ein Effekt der Methylcellulosen, der mit zunehmendem Gehalt ebenfalls zu einer Verschlechterung der Raumbeständigkeit führte. Damit war eine Obergrenze für das maximal erreichbare Wasserrückhaltevermögen gegeben. Durch sorgfältige Auswahl der Zusatzmittel und eine geeignete Dosierung konnte auf der Basis der Mischung BFA 40 M.-%, Klinker 40 M.-% und Hüttensandmehl 20 M.-% jedoch ein Bindemittel entwickelt werden, welches in jeder Hinsicht den Vorgaben der DIN 4211 genügte.

Durch die natürliche Schwankungsbreite in der Kohlequalität ergibt sich eine gewisse Streubreite in den Zusammensetzungen der Aschen. Um trotzdem eine zuverlässige Aussage über Verwendbarkeit rheinischer BFA in der beschriebenen Rezeptur und auch über deren Robustheit gegenüber Änderungen bei den Komponenten machen zu können, wurden weitere Aschen bekannter Zusammensetzung für Vergleichsuntersuchungen ausgesucht.

Es wurden fünf Aschen ausgewählt, die vor allem im Hinblick auf die charakteristischen Bestandteile Sulfat und Freikalk ein möglichst breites Spektrum repräsentierten. Diese Aschen wurden auf ihre charakteristischen Eigenschaften hin untersucht und als Komponente eines Bindemittels, sowohl mit als auch ohne Zusatzmittel, eingesetzt. Da sie auch bezüglich ihrer spezifischen Oberfläche eine breite Streuung aufwiesen, wurden sie für eine bessere Vergleichbarkeit und zur allgemeinen Verbesserung der Eigenschaften mit dem geringst möglichen Aufwand auf eine gemeinsame Feinheit gemahlen. Trotz einer gemeinsamen spezifischen Oberfläche ergeben sich für die Aschen, bedingt durch die unterschiedlichen Ausgangsfeinheiten und Mahldauern, unterschiedliche Kornverteilungen, durch die eine Auswirkung auf die technologischen Eigenschaften nicht ausgeschlossen werden kann.

Untersuchungen zum Hydratationsverlauf von Aschen und Bindemitteln wurden im Wesentlichen thermoanalytisch (DTA, TG) sowie mittels Röntgenbeugung (RBA) und wärmeflusskalorimetrisch durchgeführt. Trotz der deutlichen Unterschiede in den Zusammensetzungen waren bei RBA und DTA keine prinzipiellen Unterschiede im Reaktionsverlauf zu erkennen, zumal die Gläser, deren bindemitteltechnische Eigenschaften von besonderem Interesse wären, hier nicht nachzuweisen sind. Sinnvoll zu verfolgen sind nur die Entwicklungen der kristallinen Phasen über die Hydratationsdauer. Deutliche Abnahmen vor allem während der ersten Tage sind bei Calciumoxid, Anhydrit sowie den Calciumsilicaten und -aluminaten zu beobachten. Anhydrit wurde dabei sehr schnell abgebaut, so dass nach ca. 24 h nur noch Reste von wenigen Prozent zu beobachten waren, die dann langsam weiter abgebaut wurden. Dabei wurde Ettringit gebildet und Gips, dessen Gehalt ein Maximum durchläuft und dann wieder zurückgeht. Ein großer Teil des Freikalks wird ebenfalls sehr schnell abgebaut; der Rest ist dann jedoch sehr wenig reaktiv und auch nach einer Lagerungsdauer von 120 Tagen lassen sich im hydratisierten Material noch Reste nachweisen. Der bei der Hydratation in größeren Mengen entstehende Portlandit lässt sich ebenfalls halbquantitativ bestimmen und bleibt nach anfänglich rapidem Anstieg lange weitgehend konstant. Nach längerer Lagerungsdauer fällt der Portlanditgehalt in Übereinstimmung mit den Erwartungen an ein puzzolanisches Material wieder leicht ab. Bei den hüttensandhaltigen Bindemittelproben wird tendenziell ein geringerer Portlanditgehalt gemessen, da auch durch den Hüttensand Portlandit verbraucht wird.

Die technologischen Untersuchungen an den zusatzmittelhaltigen Bindemitteln mit den verschiedenen Aschen zeigten vor allem unterschiedlich ausgeprägte Wirksamkeiten der Zu-

satzmittel in Abhängigkeit von der Aschezusammensetzung. Insbesondere der Luftporengehalt variierte bei gleichen Gehalten an Luftporenbildner sehr stark und beeinflusste damit auch die meisten anderen Größen, so dass Aussagen zu den eigentlichen Effekten durch die unterschiedlichen Aschezusammensetzungen erschwert wurden. Daher wurden die meisten Untersuchungen ergänzend auch an Mischungen ohne Zusatzmittel durchgeführt. Dabei wurden auch Mischungen vergleichend mit untersucht, bei denen Asche gegen inertes Material ausgetauscht wurde.

Das geforderte Wasserrückhaltevermögen wurde bei allen Proben durch Zugabe der nach den Voruntersuchungen eingestellten Menge an Methylcellulose erreicht. Die freikalkreichen Proben lagen hier über dem Durchschnitt und hätten die Vorgaben auch ohne Methylcellulose erreicht. Bei einer konstanten Menge an Luftporenbildner (LP) variierten die Luftporengehalte stark, waren von einer Ausnahme mit einem extremen Wert abgesehen jedoch alle im Normbereich zu finden; ohne LP wurden Werte im Bereich bis 4 V.-% erreicht. Die Erstarungszeiten lagen mit und ohne Zusatzmittel sicher innerhalb der Normvorgaben, wurden jedoch durch die MC leicht verlängert. Die Festigkeiten und E-Moduln variierten bei den Proben mit Zusatzmitteln entsprechend den Luftporengehalten, erreichten jedoch mit Ausnahme der Probe mit dem extremen Luftporengehalt alle die Vorgaben. Ohne Zusatzmittel sind die Werte für die verschiedenen Proben sehr ähnlich und verglichen mit den Festigkeiten / E-Moduln der Proben, die Inertmaterial enthalten, deutlich erhöht, was die puzzolanische Aktivität der Aschen bestätigt. Ohne den festigkeitsmindernden Einfluss der Zusatzmittel liegen einige 28 Tage-Druckfestigkeiten oberhalb des Grenzwertes von 32,5 N/mm².

Darüber hinaus wurden wegen der z.T. hohen Sulfatgehalte Untersuchungen zur Ettringitbildung durchgeführt, zum Frost-Tauwechsel-Widerstand und zum Ausblühverhalten. In keinem Fall wurden ungewöhnliche Schadensbilder beobachtet. Ein verstärktes Ettringitreiben fand nicht statt, nennenswerte Ausblühungen wurden ebenfalls nicht gebildet und zumindest die zusatzmittelhaltigen Rezepturen zeigten einen üblichen Frost-Tauwechsel-Widerstand.

Erheblich Unterschiede zwischen den Proben mit den verschiedenen Aschen zeigen sich bei der Längenänderung während der Lagerung unter Wasser und bei der Raumbeständigkeit nach Le Chatelier.

Während der Lagerung bei 20 °C unter Wasser zeigt die Probe, welche die Asche mit dem meisten Freikalk enthält, die mit Abstand größte Längenänderung und liegt mit 1,2 bis 1,4 mm weit oberhalb der Toleranzschwelle. Dabei liegen die Werte bei zusatzmittelhaltigen und -freien Proben nach einer Lagerungsdauer von ca. 1½ Jahren nicht weit auseinander, zeigen aber einen völlig anderen Verlauf. Während die zusatzmittelhaltigen Proben am Anfang sehr stark quellen und dann konstant bleiben, quellen die anderen Proben sehr langsam aber dafür stetig, so dass der Prozess auch nach Lagerungsende noch nicht abgeschlossen zu sein scheint.

Die geringsten Längenänderungen zeigen die Proben mit Inertmaterial, gefolgt von der Standardasche. Die anderen Proben liegen dazwischen und ziemlich dicht zusammen. Die Annahme, dass ein Zusammenhang mit dem hohen Freikalkgehalt besteht, liegt damit nahe; doch liegt eine Probe mit nur geringfügig niedrigerem Freikalkgehalt deutlich darunter, wodurch ein alleiniger oder zumindest ein linearer Zusammenhang ausgeschlossen wird.

Ähnlich stellt sich die Situation bei der Raumbeständigkeit nach Le Chatelier dar. Auch hier nimmt die Probe mit dem höchsten Freikalkgehalt mit einem dreimal so hohen Dehnungsmaß gegenüber dem nächst niedrigeren Freikalkgehalt eine Sonderstellung ein. Mit Ausnahme der beiden Proben mit den hohen Freikalkgehalten wird der Grenzwert von 10 mm jedoch eingehalten, auch von den Proben mit Methylcellulose. Als Fragestellung, die den gesamten Projektverlauf begleitet, wurden zur Raumbeständigkeit zusätzliche Untersuchungen mit unterschiedlichen Klinkern durchgeführt, um auch deren Einfluss zu überprüfen. Die Klinker mit abgestuften Phasengehalten wurden im Labor aus definierten Rohstoffen gebrannt und auf eine einheitliche spezifische Oberfläche gemahlen. Als Probenzusammensetzung wurde die oben beschriebene Rezeptur gewählt und außerdem eine Mischung aus 50 M.-% BFA und 50 M.-% Klinker, die in den Voruntersuchungen die ausgeprägtesten Effekte gezeigt hat. Hier sind auch große Unterschiede bei wechselnden Zusammensetzungen von Aschen und Klinkern zu beobachten. Ein Überblick über die Auswirkungen schwankender Aschezusammensetzung ergab eine exponentielle Abhängigkeit der Raumbeständigkeit vom Freikalkgehalt, überlagert mit einer linearen Abhängigkeit von den Gehalten an aktiven CaO, Aluminium- und Eisenoxid. Hinsichtlich der Klinkerzusammensetzung sind die Tendenzen weniger eindeutig. Hohe Ferratgehalte scheinen die Raumbeständigkeit zu beeinträchtigen, steigende Alkaligehalte möglicherweise auch. Da sich jedoch bei der Änderung einzelner Phasengehalte in der Regel nicht alle anderen Parameter konstant halten lassen und es sich um ein hoch komplexes Gesamtsystem handelt, lassen sich Tendenzen nicht mit Sicherheit erkennen. In jedem Fall wird durch die Zugabe von Hüttensand eine Vergleichmäßigung der Werte und eine allgemeine Verbesserung der Raumbeständigkeiten erreicht.

In Abhängigkeit von der Mahlfeinheit der Komponenten wurden gegenläufige Effekte beobachtet. Während bei der Asche eine zunehmende Feinheit immer zu einer Verbesserung der Raumbeständigkeit führt, ist bei einer steigenden spezifischen Oberfläche der Klinker ein Rückgang der Raumbeständigkeit zu verzeichnen. Bei der Asche hängt die Verbesserung wahrscheinlich mit dem Aufschluss und der gesteigerten Reaktivität des Freikalks zusammen. Auch bei den Klinkern führt eine feinere Mahlung sicher zu einer Aktivierung. Die daraus resultierende Beschleunigung der Reaktion führt jedoch zu einer Verschlechterung der Raumbeständigkeit. Der gleiche Effekt wird auch bei der Verlängerung der Vorlagerungsdauer beobachtet. Aus der Reaktion von Klinker- und Aschebestandteilen wird mit steigender Reaktionsdauer oder -geschwindigkeit zunehmend entweder ein Produkt gebildet, dessen Reaktion

beim Kochen zum Treiben führt, oder das Gefüge wird soweit verändert, dass unter den Prüfbedingungen höhere Spannungen auftreten. Bei Freikalk als einziger Ursache für die Treibreaktion würde die Feinheit der Klinker weitgehend ohne Effekt bleiben, eine Verlängerung der Vorlagerungsdauer sollte zu einer Verbesserung führen.

Fazit

Aus rheinischen Braunkohlenfilteraschen und Portlandzementklinkern lassen sich unter Verwendung von z.B. Hüttensand und verschiedenen Zusatzmitteln Bindemittel herstellen, die allen Anforderungen der DIN 4211, Putz- und Mauerbinder, genügen.

Voraussetzung ist die Auswahl von freikalk- und sulfatarmen Aschen und deren Mahlung zur Vergleichmäßigung und zur Verbesserung der bindemitteltechnischen Eigenschaften. Eine grundsätzliche Eignung der Klinker in der eingesetzten Feinheit sollte überprüft werden. Niedrige Ferrat- und Alkaligehalte sowie eine allenfalls durchschnittliche Reaktivität sind dabei positiv zu bewerten.

Die erforderlichen Zusatzmittelgehalte sind von der jeweiligen Zusammensetzung der Asche abhängig und müssen für wechselnde Aschequalitäten individuell angepasst werden, um ein Produkt mit gleichbleibender Qualität zu erhalten.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkungen stellt die BFA eine interessante Alternative zu heute bereits auf dem Baustoffsektor verwendeten Bindemittelkomponenten dar.

7 Literatur

- Albrecht 1980 Albrecht, W., Pollmann, S.: Neuere Beiträge zum Verschlackungsmechanismus in trockenentaschten Steinkohlefeuerungen; VGB Kraftwerkstechnik, 60 (1980), S. 90 – 97
- Bambauer 1992 Bambauer, H.U.: Mineralogische Schadstoffimmobilisierung in Deponaten – Beispiel: Rückstände aus Braunkohlenkraftwerken; BWK/TÜ/Umwelt-Spezial März 1992, S. 29 – 34
- Bambauer 1995 Bambauer, H.U., Holzapfel, Th., Schreiter, P., Werner, M.: Mineralogische Spurstoffimmobilisierung in Körpern aus Reststoffen von Braunkohlenkraftwerken; in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S. 533 – 544
- Bartscherer-S. 1997 Bartscherer-Sauer, A., Miskiewicz, K., Kirchen, G., Kwasny-Echterhagen, R., Peters, K.: Eignung von rheinischen Braunkohlenfilteraschen für Baustoffe; VGB Kraftwerkstechnik, 77 (1997), S. 66 – 71
- Breuer 1992 Breuer, N., Derichs, W., Hess, F.: Einsatz akustischer Temperaturmeßsysteme an einem braunkohlebefeuereten Kraftwerkskessel; VGB Kraftwerkstechnik, 72 (1992), S. 44 – 48
- Coronas 1986 Coronas, J.R.B., de la Torre, P.R.V.: Schwierigkeiten bei der Herstellung von Zementen mit Zumahlstoffen, Zement-Kalk-Gips, 39 (1986), Heft 11, S. 617-621
- Diez 1996 Diez, S.: Mineralogische, chemische und baustofftechnische Eigenschaften von Braunkohlenfilterasche-Zement-Systemen, Dissertation, Heidelberg (1996)
- Drissen 1994 Drissen, P: Glasgehaltbestimmung von Hüttensand; Zement-Kalk-Gips, 47 (1994), S. 658-661
- Ellerbrock 1997 Ellerbrock, H.-G.: Mahlbarkeit von Klinker und Hüttensand, Zement-Kalk-Gips, 11 (1977), S. 572-575
- Enders 1995 Enders, M.: Microanalytical characerisation of glassy spheres and anhydrite from a high-calcium lignite fly ash from Germany; Cement and Concrete Research, Vol. 25 (1995), No. 6, S. 1369 – 1377
- Energiewelten Lexikon Energiewelten, herausgegeben vom Fachverband für Energie-Marketing und -Anwendung (HEA) e.V. beim VDEW, Internetversion

- Franke 1941 Franke, B.: Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilicat; Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 247 (1941), S. 180 – 184
- Gebhard 1989 Gebhard, G., Lukas, W., Bambauer, H.U.: Stabilisierung von Rückständen aus der Braunkohleentschwefelung; VGB Kraftwerkstechnik, 69 (1989), S. 384 – 392
- Grube 1986 Grube, H., Krell, J.: Zur Bestimmung der Carbonatisierungstiefe von Mörtel und Beton; Betontechnische Berichte, beton, 36 (1986), S. 104 – 107
- Handbook Handbook of Chemistry and Physics, 53. Ausgabe 1972, Chemical Rubber Co, Cleveland Ohio
- Henning 1997 Henning, O., Knöfel, D.: Baustoffchemie, Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten, 5. aktualisierte Auflage, Bauverlag GmbH, Wiesbaden (1997)
- Herr 1995 Herr, R., Scholze, H.: Immobilisierungseigenschaften von BFA-Bindersystemen; in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S 475 – 511
- Illgner 1994 Illgner, R.; Zumahlstoffe und Zumahlstoffzemente, Baustoffindustrie, 27 (1984), S. 165 – 168
- Jawed 1983 Jawed, I. J., Skalny, J. F.: in: P. Barnes (ed.): Structure and Performance of Cements, Applied Science Publishers (1983), Barking, 237
- Jäckel 1995 Jäckel, M., Rascher, J.: Geologisch-bergbauliche Einflüsse auf die Aschequalität; in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S. 47 – 59
- Keil 1983 Keil, G., Grübler, J., Keil, I.: Faktoren einer effektiven Nutzung der einheimischen Rohstoffbasis – dargelegt am Beispiel des alkalisch-hydrothermalen Aufschlusses von Braunkohlenfilteraschen; Chemische Technik, 35 (1983), S. 553 – 556
- Kleinebeckel 1995 Kleinebeckel, A.: Braunkohlenlagerstätten; in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S. 23 – 29
- Knöfel 1993 Knöfel, D., Schubert, P.: Handbuch Mörtel und Steinerfüllstoffe in der Denkmalpflege, Ernst & Sohn, Berlin (1993)

- Knöfel 1997 Knöfel, D., Winnefeld, F.: Mörtel – Putze – Betone; in: Naturwerkstein und Umweltschutz in der Denkmalpflege; Hrsg.: Berufsbildungswerk des Steinmetz- und Bildhauerhandwerks e.V., Wiesbaden; Ebner-Verlag Ulm (1997), S. 381 – 431
- Kollo 1991 Kollo, H: Einfluss der chemischen Zusammensetzung von Hüttensand auf dessen Hydraulizität; Beton-Informationen, 31 (1991), S. 22-23
- Kollo 1987 Kollo, H., Geiseler, J.: Beurteilung der Qualität von Hüttensand anhand von Kennwerten; Beton-Informationen, 27 (1987), S.48-51
- Kothen 1995 Kothen, H., Knufinke, H.U., Spann, R.: Untersuchungen zur Braunkohlenqualität und DV-gestützte Verarbeitung der Qualitätsdaten für Abbauplanung und Betriebssteuerung im Rheinischen Braunkohlenrevier; in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S 29 – 47
- Kottas 1964 Kottas, H.: Das Resonanzverfahren zur Messung mechanischer Schwingungen und Materialeigenschaften ; Zeitschrift für Instrumentenkunde 72 (1964), S 65 – 70
- Krug 1997 Krug, M.: Entwicklung von hydraulisch erhärtenden Immobilisierungssystemen auf Basis von Braunkohlenfilterasche, Dissertation, Bochum (1997)
- Kuhlmann 1984 Kuhlmann, K: Verbesserung der Energieausnutzung beim Mahlen von Zement, Dissertation, RWTH Aachen (1985) Schriftenreihe der Zementindustrie H.44 (1985); Verein Deutscher Zementwerke e.V. Betonverlag GmbH, Düsseldorf
- Kuhlmann 1985 Kuhlmann, K: Bedeutung des Sichtens beim Mahlen von Zement – Ergebnisse einer Bilanzierung des Mahlkreislaufs; Zement-Kalk-Gips, 37 (1984), S. 474 – 480
- Langan 2002 Langan, B.W., Wenig, K., Ward, M.A.: Effect of silicafume and fly ash on the heat of hydration of Portland cement; Cement and Concrete Research 32 (2002), S. 1045 – 1051
- Lenz 1989 Lenz, U., Kreusing, H., Möhlenbruch, N., Thole, B.: Verwertungsmöglichkeiten von Aschen aus rheinischer Braunkohle; Braunkohle 41 (1989), S. 239 – 244
- Locher 2000 Locher, F.: Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau und Technik GmbH, Düsseldorf (2000)

- Locher 1976 Locher, F.W., Richartz, W., Sprung, S.: Erstarren von Zement Teil 1; Reaktion und Gefügeentwicklung; Zement-Kalk-Gips, 29 (1976), S. 435 – 442
- Locher 1980 Locher, F.W., Richartz, W., Sprung, S.: Erstarren von Zement Teil 2; Einfluß des Calciumsulfatzusatzes; Zement-Kalk-Gips, 33 (1980), S. 271 – 277
- Locher 1982 Locher, F.W., Richartz, W., Sprung, S., Sylla, H.W.: Erstarren von Zement Teil 3; Einfluß der Klinkerherstellung; Zement-Kalk-Gips, 35 (1982), S. 669 – 676
- Locher 1983 Locher, F.W., Richartz, W., Sprung, S., Rechenberg, W.: Erstarren von Zement Teil 4; Einfluß der Lösungszusammensetzung; Zement-Kalk-Gips, 36 (1983), S. 224 - 231
- Lukas 1992 Lukas, W., Saxer A.: Reststoffe aus Kraftwerken stabilisieren – Asche, REA-Gips und REA-Wasser entsorgen; BWK/TÜ/Umwelt-Spezial März 1992, S. 35 - 40
- Miskiewicz 1997 Miskiewicz, K., Peters, K.: Aschereiche Baustoffe aus rheinischen Braunkohlenfilteraschen; 13. Internat. Baustofftagung Weimar 1997; Tagungsbericht Band 1 S. 447 – 458
- Möhlenbruch 1992 Möhlenbruch, N., Faber, Päßgen H.P.: Verwendung von Braunkohlenaschen aus Brikettierkohlen des Rheinischen Reviers als mineralischer Kalkdünger; VGB Kraftwerkstechnik; 72 (1992), S. 727 – 729
- Neuroth 1997 Neuroth, M., Krug, M., Miskiewicz, K.: Verwendung eines hydraulisch erhärtenden, feinteiligen Zweikomponentenbinders für die Immobilisierung der in den Filterstäuben aus der Hausmüllverbrennung enthaltenen Schadstoffe; Europäisches Patentamt, Patentblatt 1997/24, Inhaber RWE Energie AG Essen, Juni 1997
- Opoczky 1993 Opoczky, L.: Mahltechnische Qualitätsfragen bei der Herstellung von Kompositzementen; Zement-Kalk-Gips, 46 (1993), S. 136 – 140
- Oster 1996 Oster A.: Verwertung von Kraftwerksreststoffen im Rheinischen-Braunkohlenrevier; Glückauf, 132 (1996), S. 351 – 356
- Ostrowski 1976 Ostrowski, C.: Einfluß des Kalziumhydroxids und des Gipses auf die puzzolanischen Eigenschaften von Flugaschen, Teil 1; Baustoffindustrie A 6 (1976), S. 13 – 17
- Ottemann 1951 Ottemann, J.: Über die Mineralbestandteile von Braunkohlenasche und ihre Bedeutung für die Beurteilung von Aschebindern; Mitteilung aus den Laboratorien des geologischen Dienstes Berlin (1951)

- Petrascheck 1982 Petrascheck, W.E., Pohl, W.: Lagerstättenlehre – eine Einführung in die Wissenschaft von den mineralischen Bodenschätzen; Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, Dritte Auflage (1982)
- Piekos 1995 Piekos, S., Lemke, D.: Physikalische Eigenschaften und chemische Zusammensetzung von Braunkohlenflugaschen; in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S. 71 – 87
- Pöllmann 1984 Pöllmann, H.: Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel, Dissertation, Erlangen (1984)
- Powers 1960 Powers, T.C.: Physical properties of cement paste; Proc. 4. Int. Symposium on the chemistries of cement, Vol. II; Washington, (1960); S. 577
- Römpp 1995 Römpp Chemielexikon; 9. Erweiterte und neu bearbeitete Auflage; Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- Ross 1992 Ross H., Stahl F.: Handbuch Putz, Stoffe – Verarbeitung – Schadensvermeidung; Verlagsgesellschaft Rudolf Müller GmbH, Köln (1992)
- Schiller 1992 Schiller, B., Ellerbrock, H.-G.; Mahlung und Eigenschaften von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen; Zement-Kalk-Gips, 45 (1992), S. 325 – 334
- Schreiter 1968 Schreiter, P.; Zum Phasenaufbau von Braunkohlenfilteraschen; Silikattechnik; 19 (1968)
- Schreiter 1995/1 Schreiter, P., Bambauer, H.U., Werner, M.: Erfahrungen mit BFA-Bindebaustoffen; in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S. 285 – 294
- Schreiter 1995/2 Schreiter, P., Bambauer, H.U., Werner, M., Pöhl, K.: Chemisch-mineralogische Zusammensetzung von Braunkohlenfilteraschen; in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S. 87 – 119
- Schultze 1972 Schultze, D.: Differentialthermoanalyse, 2. Berichtigte Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1972)
- Smolczyk 1978 Smolczyk, H.G.: Zum Einfluß der Chemie des Hüttensandes auf die Festigkeit von Hochofenzementen; Zement-Kalk-Gips, 6 (1978), S. 294 – 296

- Stark 1995 Stark J., Volke K., Müller, W.: BFA als Rohstoff für Zementherstellung, in: Handbuch der Verwendung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Herausgeber: RWE AG Essen, Zentralbereich F&E (1995), S. 323 – 332
- Stark 2001/1 Stark. J., Möser, B., Eckart, A.: Neue Ansätze zur Zementhydratation Teil 1; Zement-Kalk-Gips, 54 (2001), S. 52 – 60
- Stark 2001/2 Stark. J., Möser, B., Eckart, A.: Neue Ansätze zur Zementhydratation Teil 2; Zement-Kalk-Gips, 54 (2001), S. 114 – 119
- Stark 1995 Stark J., Wicht W.: Geschichte der Baustoffe, Schriften der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar -Universität-, (1995) S. 79ff.
- Taylor 1990 Taylor, H.F.W.; Cement Chemistry, Academic Press Limited, London (1990).
- Ullmann Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie; 4. Auflage, Weinheim
- v. Gansewinkel 1998 von Gansewinkel, O.: Verbesserung der bindemitteltechnischen Eigenschaften von Braunkohlenfilteraschen durch mechanische Aktivierung; Diplomarbeit, Fachhochschule Aachen (1998)
- Werner 1988 Werner, M., Adam, K., Schreiter, P.: Die chemische Zusammensetzung der Glasphase und quantitative Phasenbestände von Flugaschen braunkohlegefeuerter Großkessel; Silikattechnik, 39 (1988), S. 263 – 266
- Williams 1995 Williams O., Winter K.: Untersuchungen zum Deponieverhalten von Rückständen aus Verbrennung und Entschwefelung bei rheinischer Braunkohle; Kraftwerk und Umwelt (1995), Sammelband S. 182 - 195
- Zinke 1986 Zinke, B.: Einsatz von Trockenasche als Flugaschebinder für lagerungsdichten Beton und Mörtel im Hoch- und Tiefbau (FAZ-Beton), unveröffentlichter Forschungsbericht OIK Vetschau FVA/5612/FE/86 (1986)
- Zschach 1978 Zschach, S.: Mineralogische Eigenschaften von Braunkohlenfilterasche; Chem. Erde, 37 (1978), S 330 – 356

DIN-Normen

Norm	Ausgabe-Datum	Normenbezeichnung
DIN EN 196		Prüfverfahren für Zement
Teil 1	05.95	Bestimmung der Festigkeit
Teil 2	05.95	Chemische Analyse von Zement
Teil 3	05.95	Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit
Teil 6	03.90	Bestimmung der Mahlfeinheit
DIN EN 197		Zement
Teil 1	02.01	Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von allgemein gebräuchlichem Zement
DIN EN 413		Putz- und Mauerbinder
Teil 2	03.95	Prüfverfahren
DIN EN 459		Baukalk
Teil 2	02.02	Prüfverfahren
DIN 1060		Baukalk
Teil 1	03.95	Definitionen, Anforderungen, Überwachung
DIN 4211		Putz- und Mauerbinder
	03.95	Anforderungen, Überwachung
DIN 18550		Putz
Teil 1	01.85	Begriffe und Anforderungen
Teil 2	01.85	Putze aus Mörteln mit mineralischen Bindemitteln
DIN 18555		Prüfung von Mörteln mit mineralischen Bindemitteln
Teil 1	09.82	Allgemeines, Probenahme, Prüfmörtel
Teil 2	09.82	Frischmörtel mit dichten Zuschlägen, Bestimmung der Konsistenz, der Rohdichte und des Luftgehaltes
DIN 18557	11.97	Werkmörtel, Herstellung, Überwachung und Lieferung
DIN 18560		Estriche im Bauwesen
Teil 1	05.92	Begriffe, Allgemeine Anforderungen, Prüfung

8 Anhang

Tabelle 51: Physikalische Eigenschaften der Probeaschen verschiedener mischbekohlter Kraftwerksblöcke

	Einheit	Probenbezeichnung										
		BFA 01	BFA 02	BFA 03	BFA 04	BFA 05	BFA 06	BFA 07	BFA 08	BFA 09	BFA 010	BFA 011
Siebung												
> 200 µm	M.-%	24,7	17,1	14,3	10,6	9,3	12,2	21,8	14,1	25,4	8,8	2,0
200-90 µm	M.-%	43,7	27,5	30,6	25,2	26,0	30,4	n.b.	n.b.	n.b.	24,9	16,0
90-63 µm	M.-%	7,9	11,5	5,0	4,7	6,0	11,0	n.b.	n.b.	n.b.	5,2	3,6
63-40 µm	M.-%	6,6	8,8	9,3	10,0	7,9	8,8	n.b.	n.b.	n.b.	7,2	6,8
40-20 µm	M.-%	12,0	11,1	12,5	13,9	14,9	13,0	n.b.	n.b.	n.b.	17,2	20,2
< 20 µm	M.-%	5,1	24,0	28,3	35,6	35,9	24,6	n.b.	n.b.	n.b.	36,8	51,4
Lasergranulometrie												
d ₁₀	µm	14,0	7,0	7,0	5,0	6,0	n.b.	6,2	6,4	7,7	7,6	7,1
d ₅₀	µm	84,0	50,3	68,7	34,1	38,7	n.b.	39,4	34,6	56,1	41,0	27,0
d ₉₀	µm	192,0	192,0	192,0	192,0	192,0	n.b.	139,1	137,8	158,8	190,0	127
spez. Oberfl.	cm ² /g	980	1670	1760	2040	2050	1520	1860	1830	1240	2800	4300

Tabelle 52: Chemische Zusammensetzung der Probeaschen verschiedener mischbekohlter Kraftwerksblöcke, Angaben in M.-%

Bestandteile	Probenbezeichnung										
	BFA 01	BFA 02	BFA 03	BFA 04	BFA 05	BFA 06	BFA 07	BFA 08	BFA 09	BFA 010	BFA 011
RFA											
SiO ₂	59,60	40,70	44,30	48,40	39,30	46,50	44,66	40,86	54,50	36,74	25,66
Fe ₂ O ₃	6,84	10,60	10,50	10,10	11,30	10,03	7,24	7,70	6,09	8,88	9,42
Al ₂ O ₃	2,81	4,15	3,99	3,20	3,45	4,30	3,16	3,17	4,70	4,58	3,79
CaO	20,30	29,50	26,80	25,30	30,50	26,23	29,61	31,47	22,38	29,13	31,17
MgO	5,65	7,03	6,51	6,23	6,92	6,33	6,61	6,62	5,25	7,22	8,58
Na ₂ O	0,90	1,42	1,21	1,22	1,28	1,24	0,78	0,79	0,69	1,42	1,66
K ₂ O	0,23	0,49	0,46	0,31	0,42	0,58	0,30	0,24	0,41	0,43	0,40
TiO ₂	0,40	0,46	0,48	0,43	0,45	0,51	0,31	0,39	0,41	0,37	0,33
SO ₃	2,85	5,06	4,39	4,09	4,79	4,34	5,29	6,09	3,91	8,13	11,36
Glühverlust											
815°C (RFA)	0,55	0,70	0,80	0,91	1,06	1,00	3,10	2,10	1,60	4,90	4,05
1000°C	0,77	1,08	1,00	0,84	1,37	1,13	n.b.	n.b.	n.b.	5,29	4,39
Freikalk											
ungemahlen	5,7	4,3	4,2	5,2	3,9	5,2	9,9	8,3	3,7	4,2	4,7
gemahlen	9,2	6,5	6,7	7,2	7,8	7,0	n.b.	n.b.	n.b.	7,4	10,3

Tabelle 53: Granulometrische Eigenschaften der gemahlene Aschen für die Streubreiteuntersuchungen

	Einheit	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6
spez. Oberfläche nach Blaine	cm ² /g	3010	3046	2983	3019	3324
Lasergranulometrie spez. Oberfläche	cm ² /g	3110	3130	2700	2650	2380
d ₁₀	µm	2,62	2,48	2,97	3,11	2,48
d ₅₀	µm	15,92	14,37	20,67	21,10	14,70
d ₉₀	µm	62,29	54,46	93,93	95,33	42,24
> 90 µm	M.-%	2,17	0,95	19,56	26,25	0,43

Tabelle 54: Physikalische Daten der Hauptkomponenten für die Putz- und Mauerbinder

	Einheit	Hüttensandmehl (H)	Portlandzementklinker (P)	Portlandzement (CE)	Kalkhydrat (K)
Dichte	g/cm ³	2,91	3,15	3,18	2,29
spez. Oberfläche nach Blaine	cm ² /g	3810	3760	3450	n.b.
Lasergranulometrie spez. Oberfläche	cm ² /g	4340	3820	4500	10850
d ₁₀	µm	1,6	1,3	2,0	1,0
d ₅₀	µm	12,2	9,7	11,9	3,2
d ₉₀	µm	36,0	36,3	35,3	22,0
Anteil > 90 µm	M.-%	0	0	0	0

Tabelle 55: RFA-Ergebnisse der Rohstoffe für die Klinkerherstellung [M.-%]

	Kalksteinmehl	Tonmehl	Quarzmehl	Eisenoxid
CaO	55,2	0,0	0,1	0,0
SiO ₂	0,5	48,1	98,8	0,0
Al ₂ O ₃	0,2	36,0	0,7	0,0
Fe ₂ O ₃	0,2	0,5	0,0	100,0
MgO	0,4	0,0	0,1	0,0
K ₂ O	0,0	1,5	0,2	0,0
Na ₂ O	0,0	0,1	0,1	0,0
GV	43,5	12,5	0,2	0,0

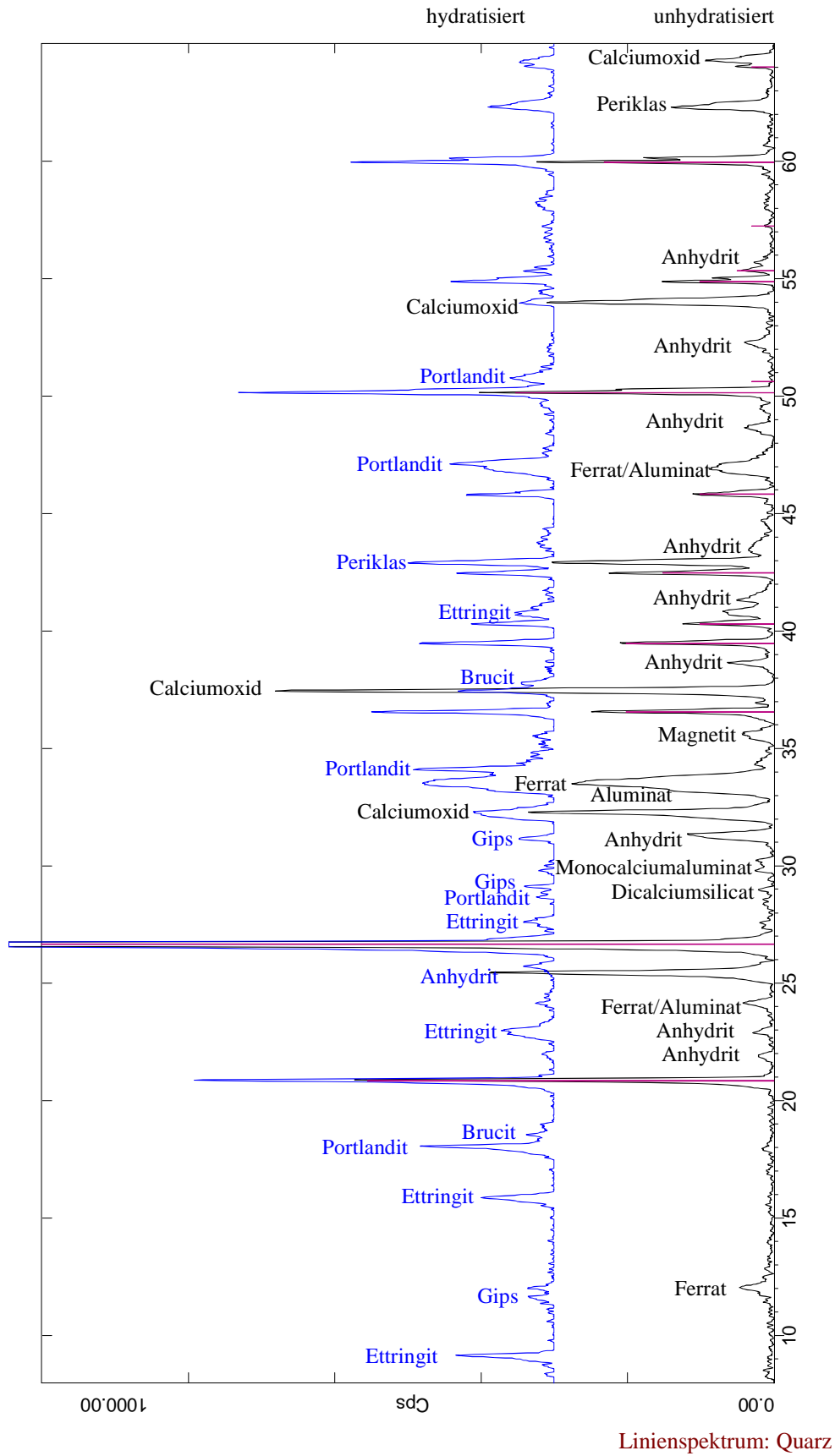


Abbildung 70: Röntgendiffraktogramme von unhydratisierter und hydratisierter BFA 1 mit Zuordnung der Reflexe

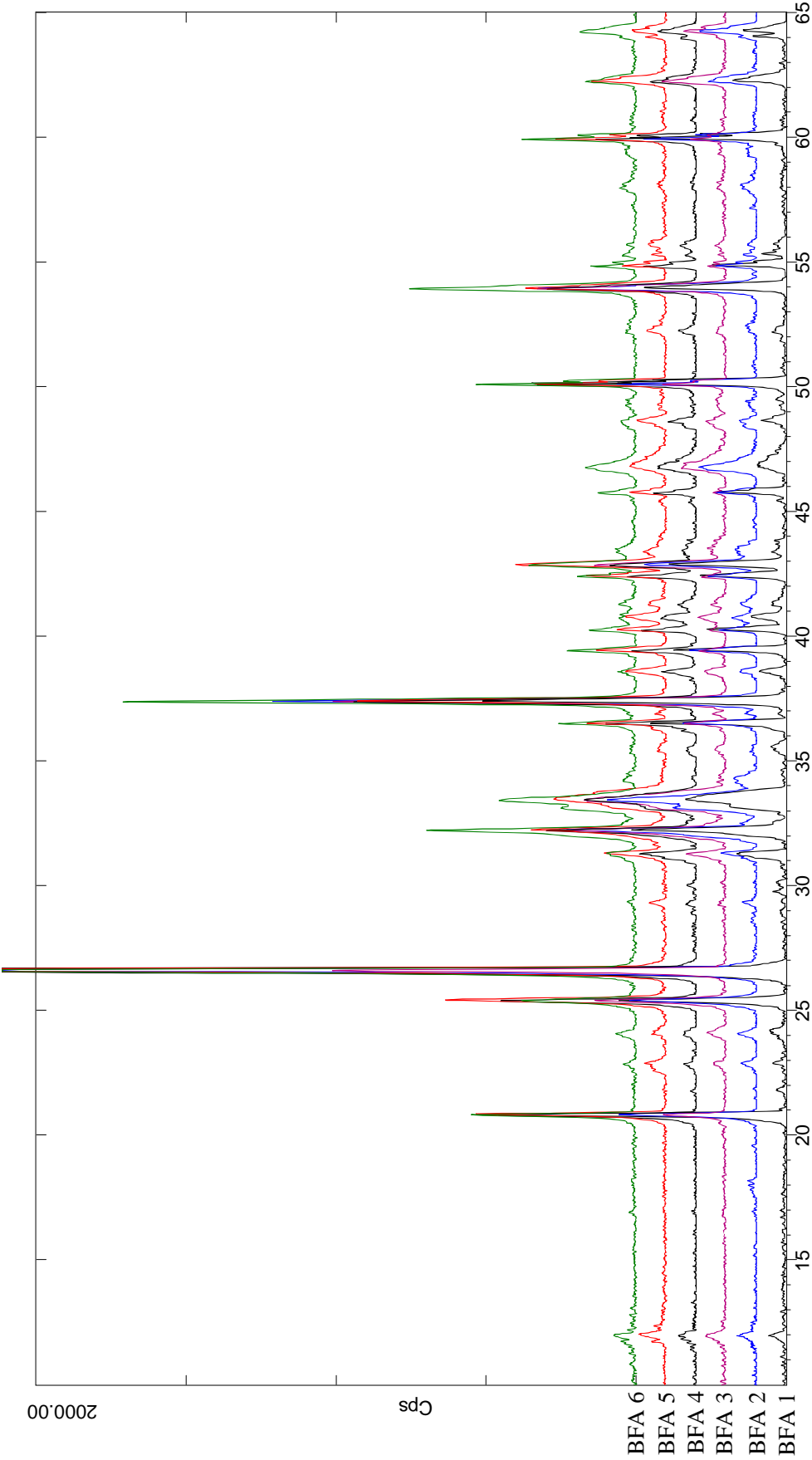


Abbildung 71: Röntgendiffraktogramme der Aschen für die Streubreiteuntersuchungen

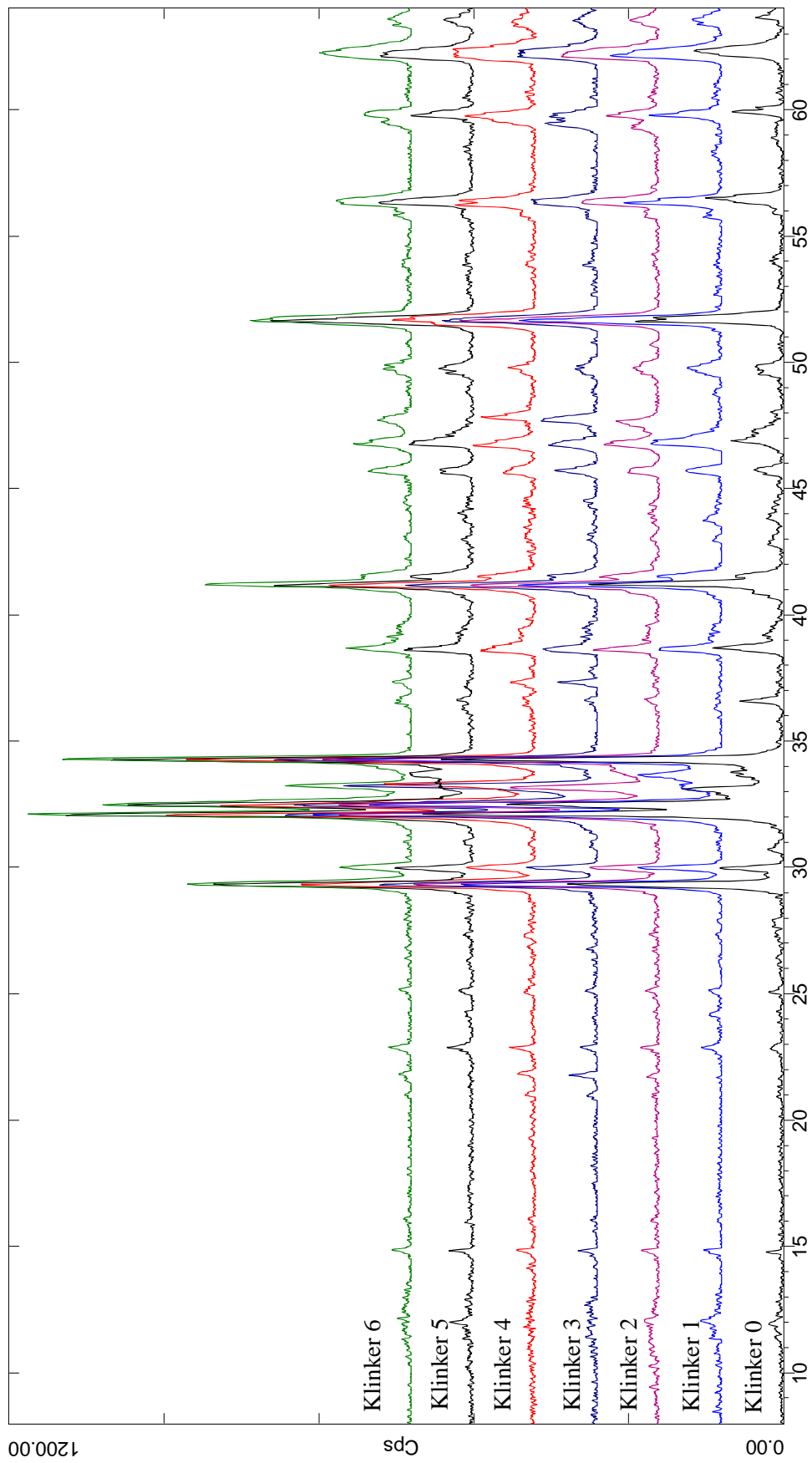


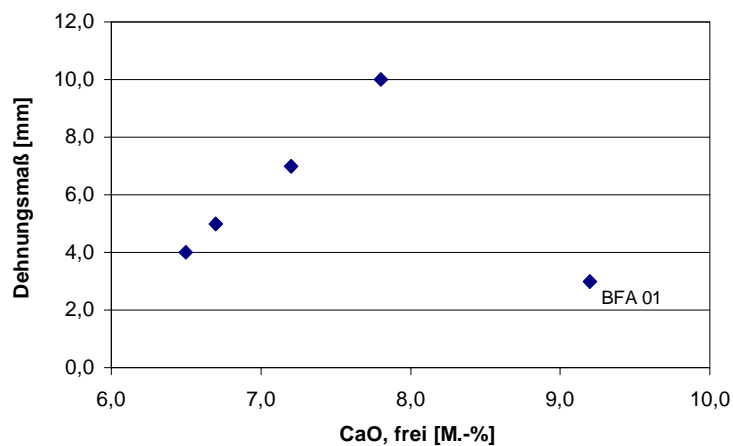
Abbildung 72: Röntgendiffraktogramme der verschiedenen Klinker für die Raumbeständigkeitsuntersuchungen

Tabelle 56: Überblick über die durchgeführten Untersuchungen (Teil 1)

Material	Probenzusammensetzung	Untersuchungen
Vorversuche mit Aschen aus den Auswahluntersuchungen für eine geeignete Asche		
BFA 01 – BFA 05	BFA	Erstarrungszeiten, DIN EN 196-3
BFA 01 – BFA 05	BFA 50 M.-%, CE 50 M.-% BFA 20 M.-%, CE 80 M.-%	Erstarrungszeiten, DIN EN 196-3 Raumbeständigkeit, DIN EN 196-3
BFA 01 – BFA 011	BFA 20 M.-%, CE 80 M.-%	Ausbreitmaß, DIN EN 196-1 Biegezugfestigkeit, DIN EN 196-1 Druckfestigkeit, DIN EN 196-1
Vorversuche und Optimierung zur Bindemittelentwicklung		
BFA 1u, BFA 1g	BFA	Spez. Oberfläche, DIN EN 196-6 Kornverteilung, Laser
BFA 1u, BFA 1g	Kombinationen mit CE, P, H, K in verschiedenen Zusammensetzungen, handelsübliche Mörtel (ZM, KZM) und Bindemittel (MC 5)	Technologische Untersuchungen nach DIN 4211 Längenänderung Massenänderung E-Modul
Untersuchungen zum Hydratationsverlauf		
BFA 1g	BFA 50 M.-%, P 50 M.-% BFA 50 M.-%, P 50 M.-%, H 20 M.-%	RBA nach unterschiedlichen Hydratationsdauern DTA und TG nach unterschiedlichen Hydratationsdauern Wärmeflusskalorimetrie
Mahlbarkeit		
BFA 1	BFA im Vergleich zu Portlandzementklinker und Hüttensand, Gemische	Spezifische Oberfläche und Kornverteilung nach unterschiedlichen Mahldauern
Reaktivität in Abhängigkeit von der Mahlfeinheit		
BFA 1	BFA 50 M.-%, P 50 M.-%, H 20 M.-%, Zusatzmittel	Raumbeständigkeit, DIN EN 196-3 Wasserrückhaltevermögen, DIN EN 413-2
Streubreite der Aschezusammensetzungen		
BFA 1 – BFA 6	BFA	Spezifische Oberfläche Kornverteilung Wärmeflußkalorimetrie RBA nach unterschiedlichen Hydratationsdauern DTA und TG nach unterschiedlichen Hydratationsdauern Leitfähigkeit an wässrigen Suspensionen Ionenchromatographie an wässrigen Suspensionen

Tabelle 57: Überblick über die durchgeführten Untersuchungen (Teil 2)

Material	Probenzusammensetzung	Untersuchungen
Streubreite der Aschezusammensetzungen		
BFA 1 – BFA 6	BFA 50 M.-%, P 50 M.-%, H 20 M.-%, Zusatzmittel	Technologische Untersuchungen nach DIN 4211 Längenänderung Massenänderung E-Modul Frost-Tauwechsel-Widerstand Beschleunigte Ettringitbildung Ausblühverhalten Quecksilberdruckporosimetrie
Raumbeständigkeit		
BFA 1 – BFA 6, P 01 – P 10, C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A	BFA 50 M.-%, P 50 M.-% BFA 50 M.-%, P 50 M.-%, H 20 M.-% in verschiedenen Kombinationen	Raumbeständigkeit, DIN 196-3 in Abhängigkeit von: W/B-Wert Vorlagerungsdauer Mahlfeinheit der Asche Mahlfeinheit des Klinkers Aschezusammensetzung Klinkerzusammensetzung Hydratationsverlauf

**Abbildung 73:**

Dehnungsmaße von 1 : 1 Mischungen der Aschen BFA 01 – BFA 05 mit Portlandzement (CE) in Abhängigkeit vom Freikalkgehalt

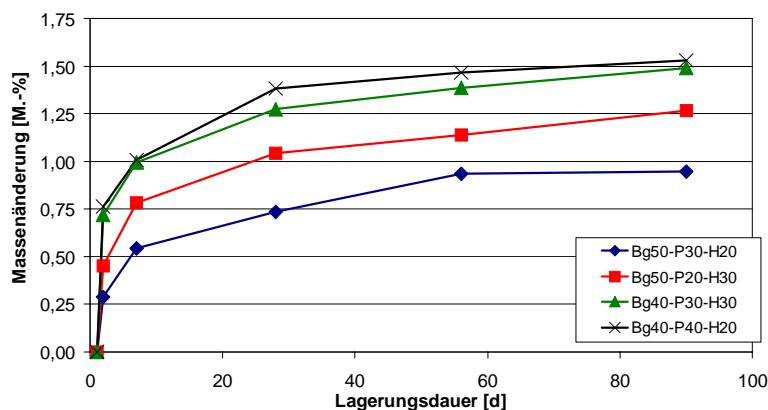
Tabelle 58: Biegezug- und Druckfestigkeiten von Mörtelprismen mit den Bindemitteln aus den Vorversuchen

Probenbezeichnung	Festigkeiten [N/mm ²]							
	2 d		7 d		28 d		90 d	
	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D
B _u 50-H25-K25	n.b.	n.b.	1,7	5,1	4,8	15,8	6,0	19,9
B _u 50-CE25-H25	n.b.	n.b.	1,6	8,4	4,2	21,3	6,8	32,3
B _u 60-CE10-H30	n.b.	n.b.	0,8	4,3	3,6	13,9	5,0	23,0
B _g 50-P50	3,5	16,3	5,0	25,1	5,8	31,7	6,1	33,4
B _g 50-P40-H10	2,5	12,0	4,4	22,0	6,0	31,3	6,9	37,9
B _g 50-P30-H20	1,5	7,9	3,1	16,5	5,6	30,1	7,3	40,7
B _g 40-P50-H10	3,5	15,3	5,2	27,2	7,0	38,5	7,4	45,5

Tabelle 59: Biegezug- und Druckfestigkeiten von Mörtelprismen mit den optimierten Bindemitteln und den Vergleichsproben (fett) nach EN 196-1

Probenbezeichnung	Festigkeiten [N/mm ²]							
	2 d		7 d		28 d		90 d	
	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D	β_{BZ}	β_D
Bu50-Hü25-KH25*	n.b.	n.b.	1,7	5,1	4,8	15,8	6,0	19,9
Bu50-Hü35-KH15*	0,3	0,9	1,8	6,5	4,9	14,2	5,1	17,5
Bu50-CE10-Hü30-KH10*	0,3	1,6	2,6	9,9	4,9	18,4	5,2	23,0
Bg50-PK30-Hü20	1,5	7,9	3,1	16,5	5,6	30,1	7,3	40,7
Bg50-PK20-Hü30	0,6	4,4	2,2	10,2	5,7	28,7	8,1	39,2
Bg40-PK30-Hü30	2,0	8,8	3,7	15,8	6,9	35,5	7,9	43,5
Bg40-PK40-Hü20	2,9	12,3	4,3	19,5	7,0	36,3	8,1	50,8

* Lagerung bei 20 °C und 95 % rel. Luftfeuchtigkeit, Lagerung der übrigen Proben bei 20°C unter Wasser

**Abbildung 74:**

Massenänderung von Mörtelprismen nach EN 196-1 mit den optimierten Bindemitteln auf Basis von B_g50-P30-H20 und der Basisprobe

Lagerung: 20 °C unter Wasser

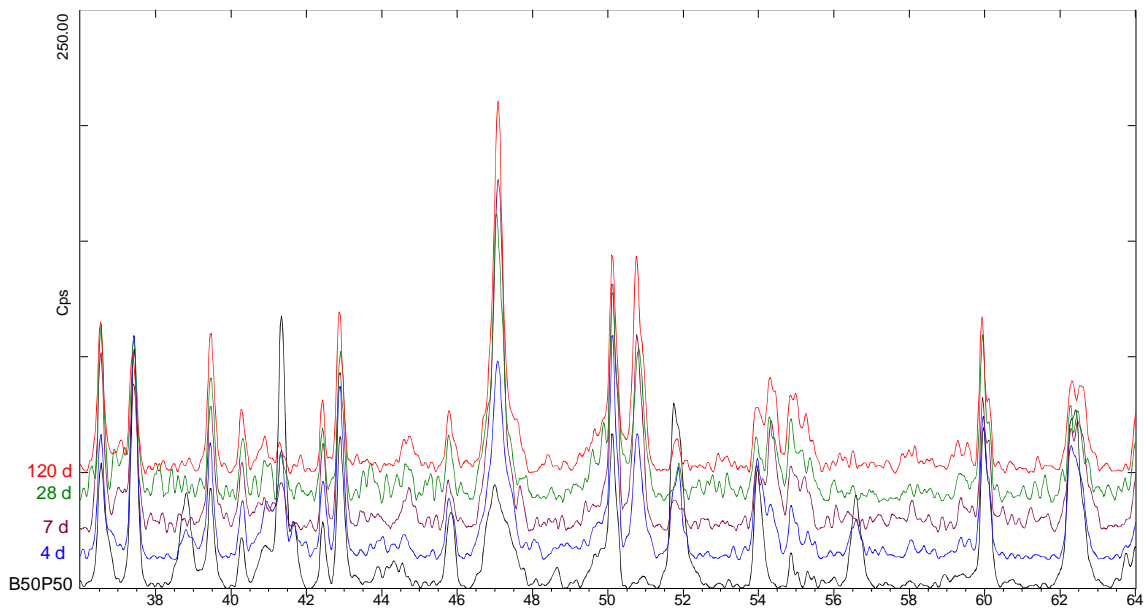


Abbildung 75: RBA von 36 bis 64° 2θ von B50-P50 am Beispiel der Mischung mit BFA 1 nach unterschiedlichen Hydratationsdauern

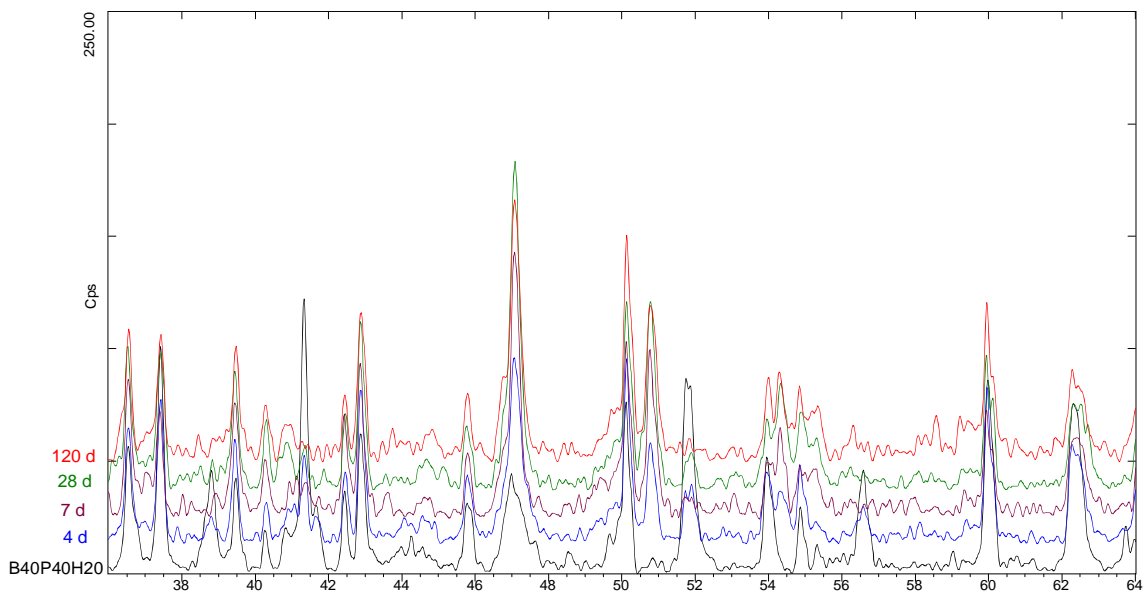


Abbildung 76: RBA von 36 bis 64° 2θ von B40-P40-H20 am Beispiel der Mischung mit BFA 1 nach unterschiedlichen Hydratationsdauern

Tabelle 60: Prozentuale Änderung des Portlanditgehaltes, bestimmt aus den Flächen der Reflexe bei $18,1^\circ 2\Theta$ nach unterschiedlichen Hydratationsdauern

Hydratationsdauer	BFA 1	BFA 2	BFA 3	BFA 4	BFA 5	BFA 6
unhydratisiert	0	0	0	0	0	0
1 d	91,1	95,2	96,8	89,4	100,0	35,7
7 d	100,0	86,6	100,0	95,1	72,7	80,1
14 d	83,1	94,9	99,3	92,9	76,3	89,5
28 d	67,9	100,0	92,5	89,2	80,5	71,5
56 d	78,8	88,8	95,9	100,0	73,7	100,0
120 d	62,0	79,1	93,5	92,5	83,6	79,5

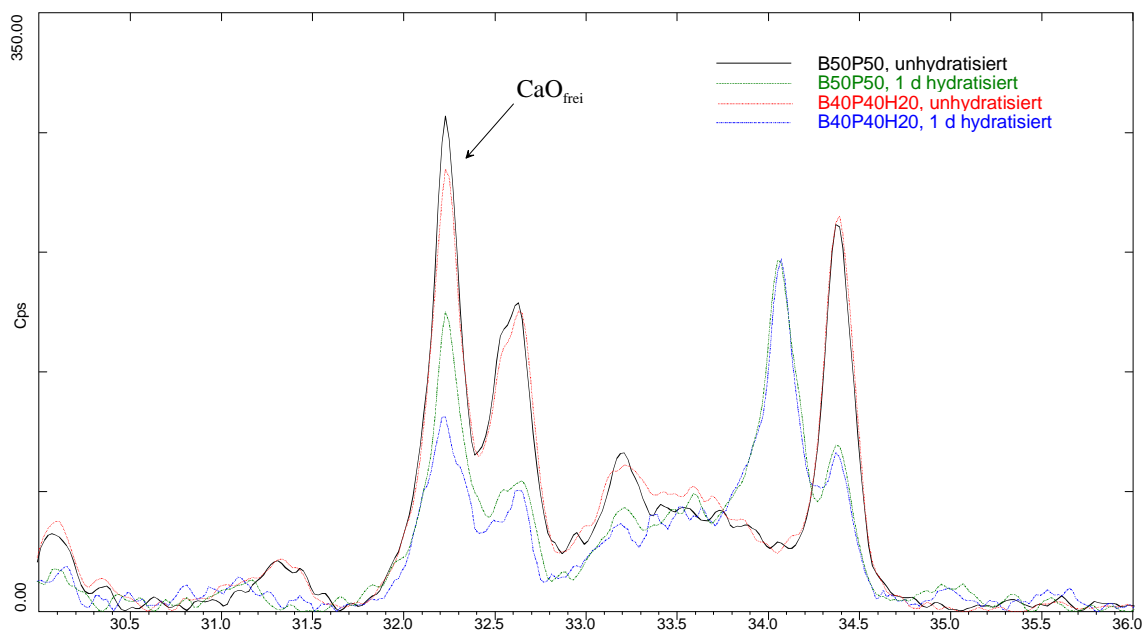


Abbildung 77: Röntgendiffraktogramme von B50-P50 und B40-P40-H20, unhydratisiert und nach einem Tag Hydratation

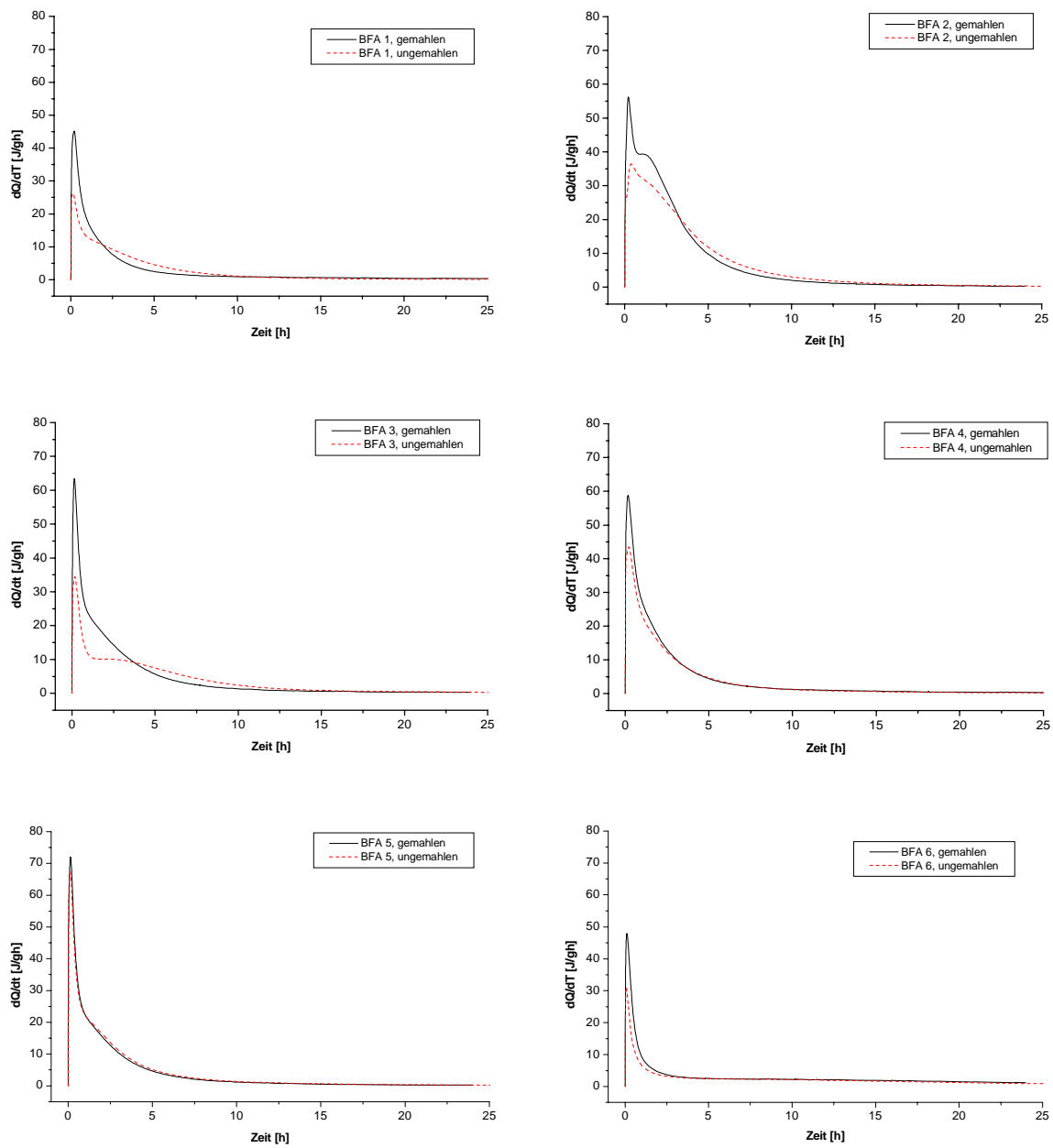


Abbildung 78: Wärmeflusskalorimetrie bei einem W/B-Wert von 0,5. Gegenüberstellung der Ergebnisse von gemahlene und ungemahlene Aschen

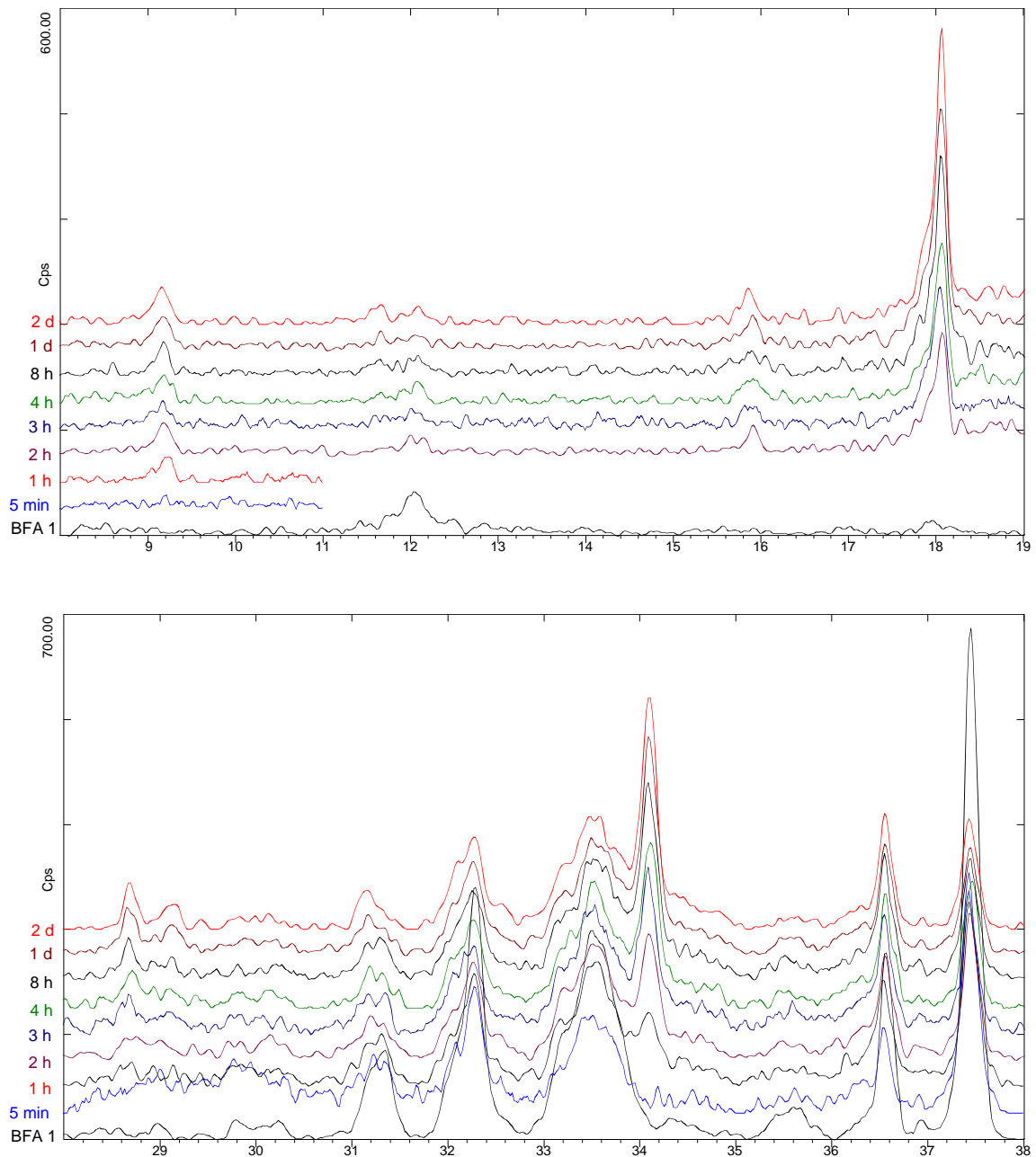


Abbildung 79: Röntgendiffraktogramme in verschiedenen Winkelbereichen in der Frühphase der Hydratation am Beispiel von BFA 1

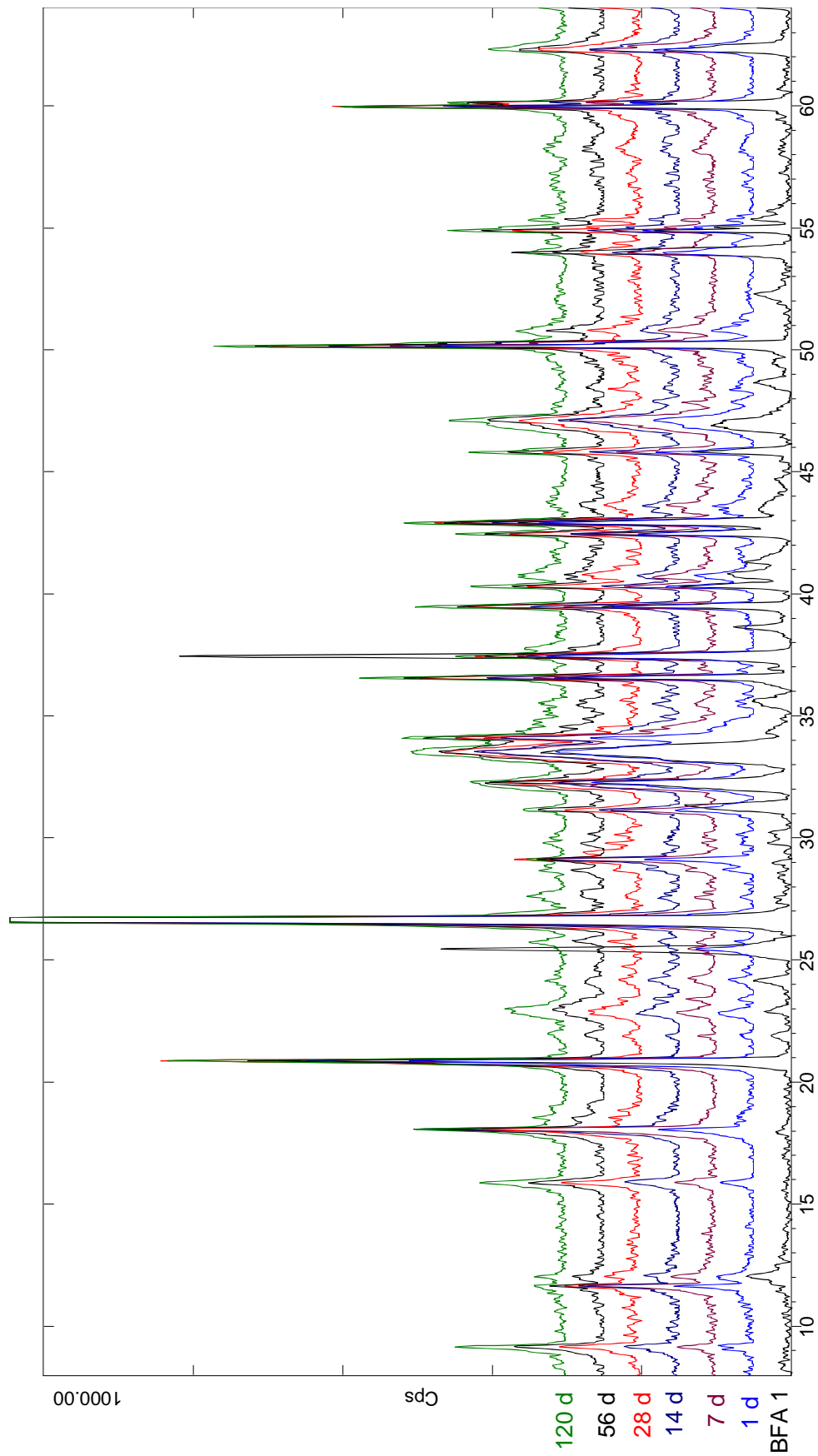


Abbildung 80: Hydratationsverlauf von BFA 1 nach Röntgendiffraktometrie, Darstellung über den untersuchten Winkelbereich

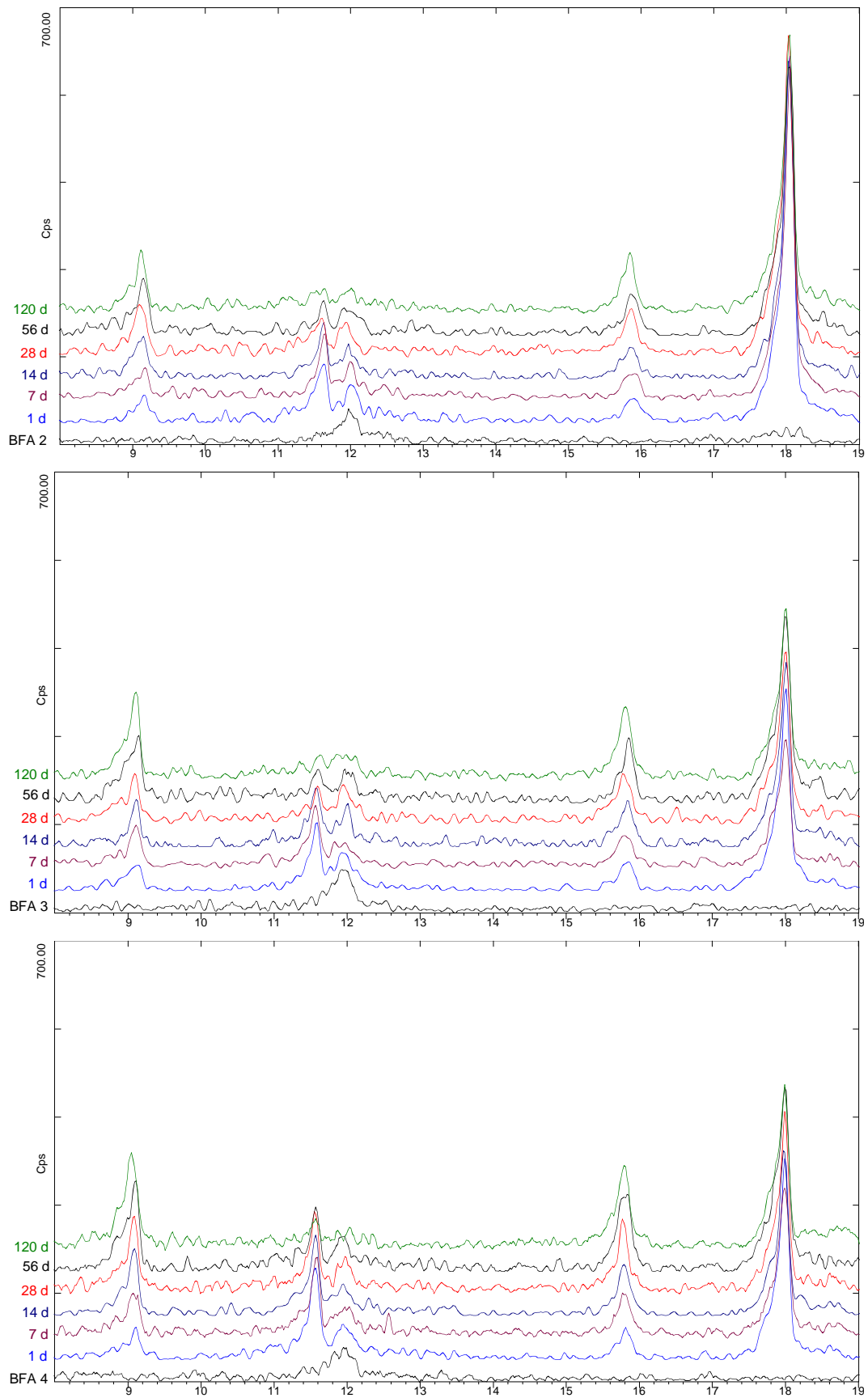


Abbildung 81: Röntgendiffraktometrie von hydratisierten und unhydratisierten Proben im Winkelbereich zwischen 8 und $17^\circ 2\theta$

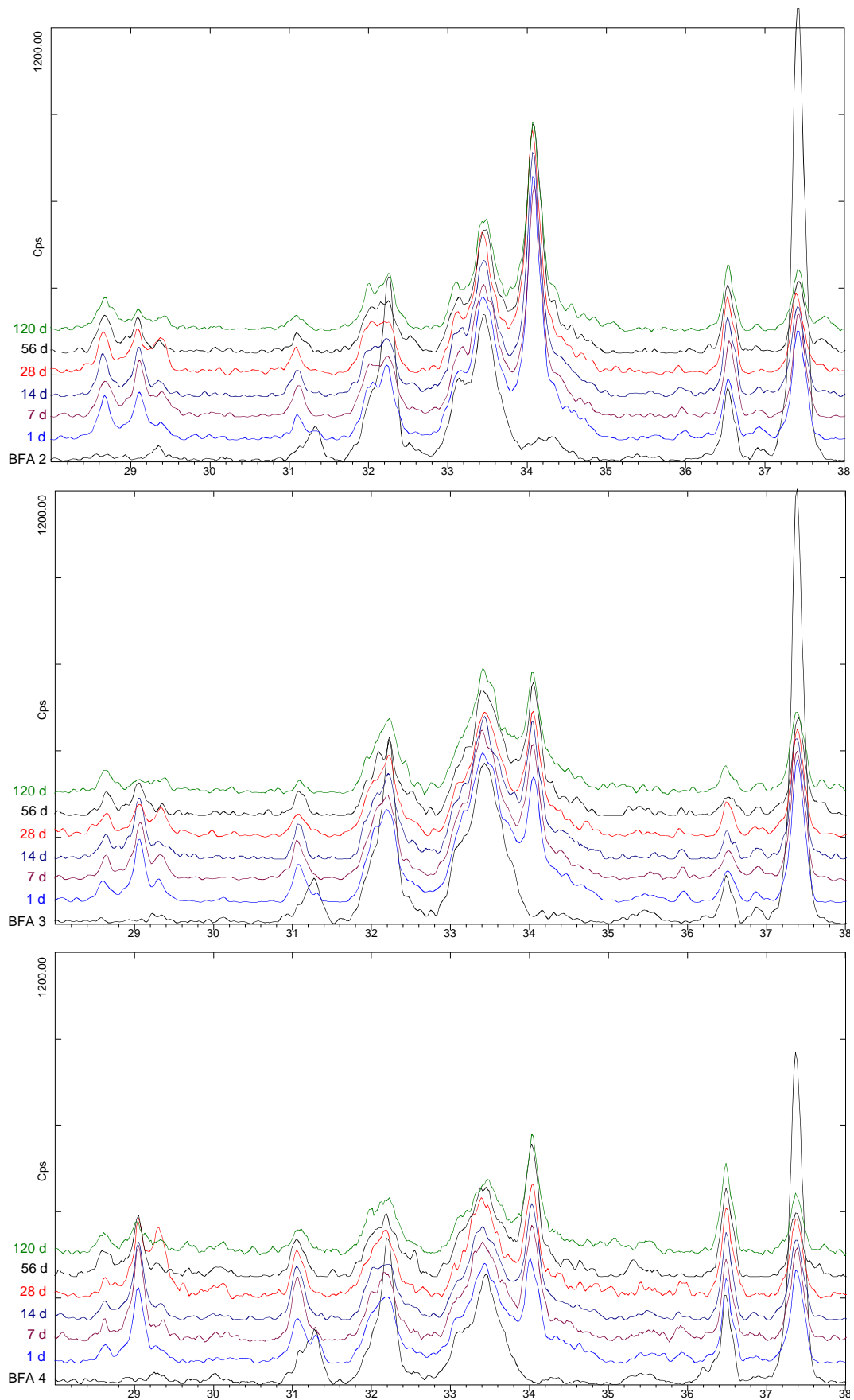


Abbildung 82: Röntgendiffraktometrie von hydratisierten und unhydratisierten Proben verschiedener Aschen im Winkelbereich zwischen 28 und $38^\circ 2\theta$

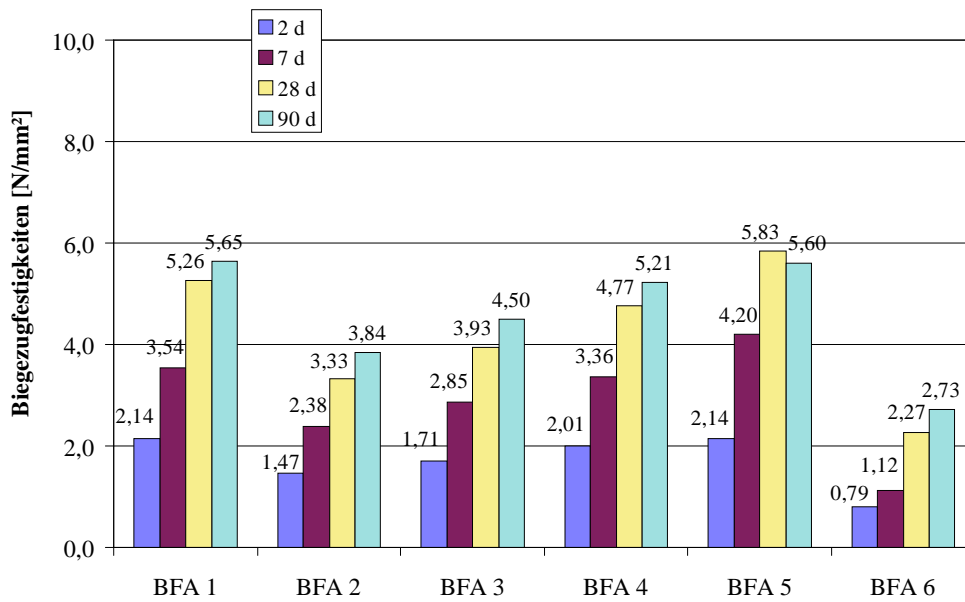


Abbildung 83: Biegezugfestigkeiten von Normprismen aus B40-P40-H20 mit Zusatzmitteln mit den verschiedenen Aschen

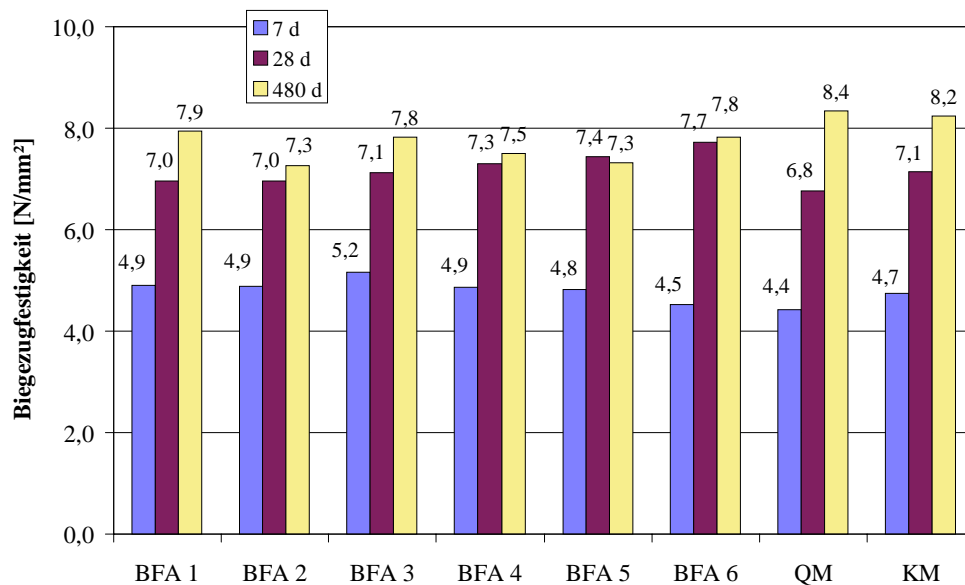


Abbildung 84: Biegezugfestigkeiten von Normprismen aus B40-P40-H20 ohne Zusatzmittel mit den verschiedenen Aschen

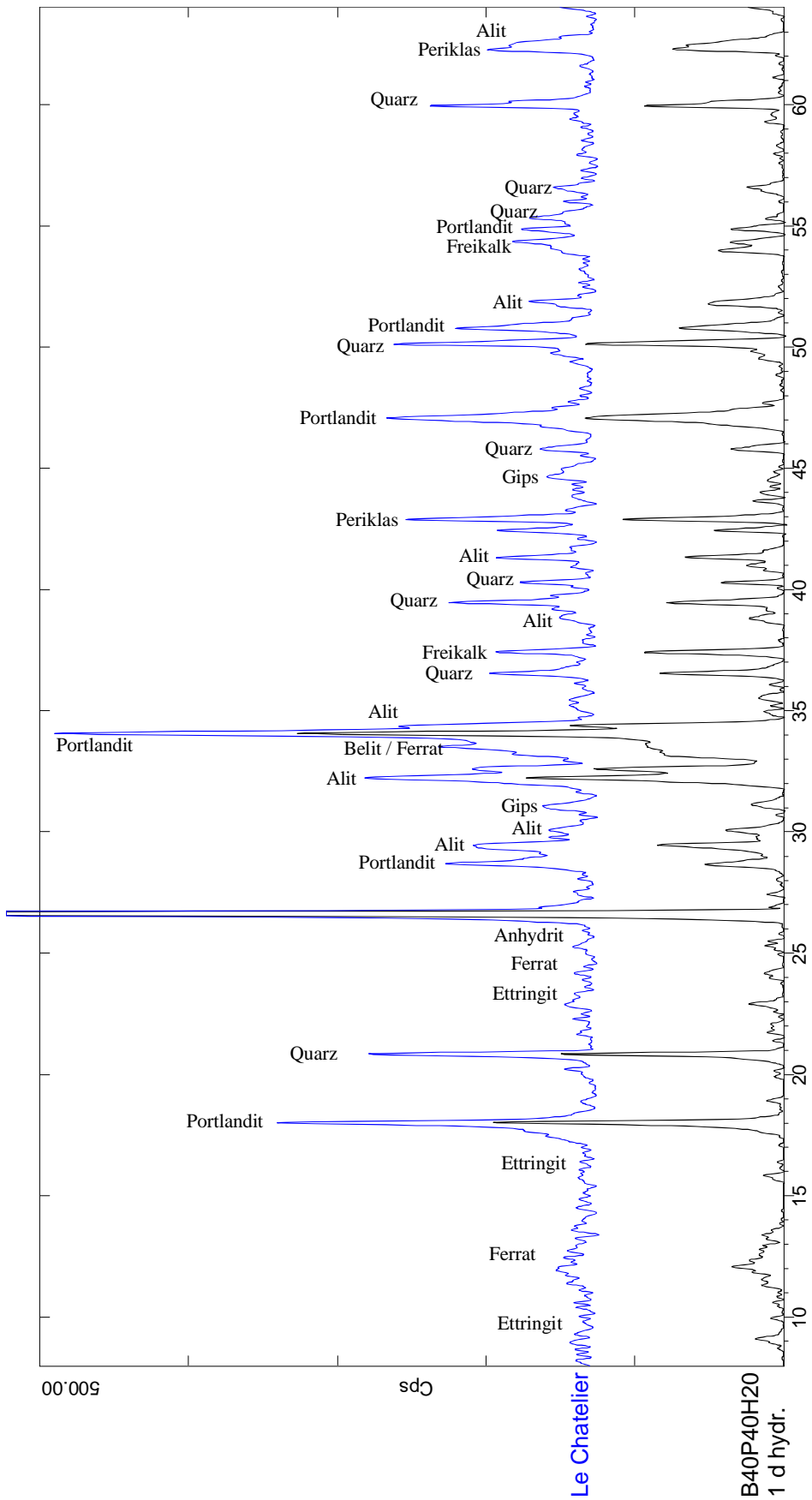


Abbildung 85: Röntgendiffraktogramme von B40-P40-H20 mit BFA 1 und Klinker 0 vor und nach dem Kochen für die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier

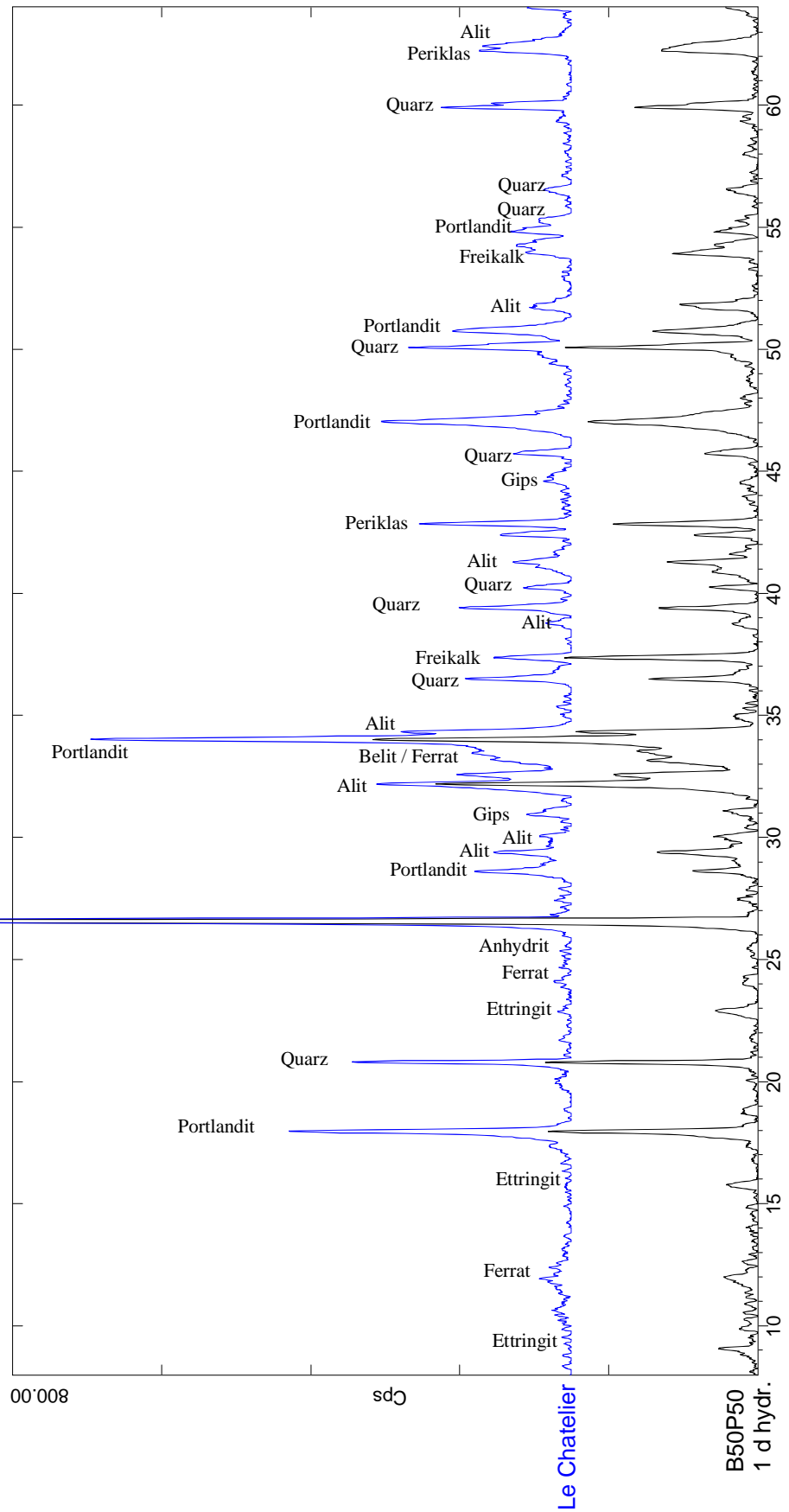


Abbildung 86: Röntgendiffraktogramme von B50-P50 mit BFA 1 und Klinker 0 vor und nach dem Kochen für die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier