

Zusammenfassung zur Dissertation

Reaktivität des Hüttensandes
-Thermodynamische Grundlagen und Anwendung -

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Dennys Dressel
(interner Doktorand)

Mentor: Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig

Weimar 2015

Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

1. Hüttensande sind granuliert Hochofenschlacken. Sie stellen derzeit im Inland den mengenmäßig bedeutendsten Zementhauptbestandteil neben dem Portlandzementklinker dar und leisten einen kontinuierlichen Beitrag zur Minderung der CO₂-Emission bei der Zementproduktion.
2. Hüttensande werden den latent hydraulischen Bindemitteln zugeordnet, d. h. dass ihre Reaktion mit Wasser nicht in einem technisch nutzbaren Bindemittel resultiert. Für die Nutzung als festigkeitsbildenden Baustoff bedarf es daher der Anwesenheit eines weiteren Reaktanden neben Wasser. Diese Aufgabe erfüllt in hüttensandhaltigen Zementen der Portlandzementklinker.
3. Diese Arbeit widmet sich den Ursachen der im Vergleich zu Portlandzementen verlangsamten Reaktionskinetik der Hüttensande. Sie betrachtet die thermodynamische Triebkraft sowie den Prozess der Feststoffauflösung und wertet deren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion.
4. Die Schwerpunkte der Untersuchung liegen auf der Bestimmung und der Anwendung von thermodynamischen Daten zu Hüttensanden sowie auf deren Wechselwirkung mit wässrigen Medien als initialer Prozess der Hydratationsreaktion.
5. Die experimentell bestimmten Daten dienen der thermodynamischen Beschreibung der Hüttensandhydratation. Sie sollen darüber hinaus auch zur einfachen und präzisen Bestimmung des Reaktionsfortschrittes einer beschreibbaren Hydratationsreaktion angewandt werden.
6. Die grundlegenden Untersuchungen zur Wechselwirkung von Hüttensanden mit wässrigen Medien sollen Verbesserungen bei der energieintensiven Mahlung von diesen zu Hüttensandmehl ermöglichen, indem die Vorgehensweise der Untersuchung auch auf die Wechselwirkung zwischen Hüttensanden und Mahlhilfsmittel übertragen wird.

Stand der Wissenschaft

7. Der Hüttensandgehalt eines Zementes beeinflusst die Eigenschaften des Bindemittels maßgeblich. Dies betrifft sowohl die Verarbeitbarkeit und den Erhärtungsverlauf des Betons als auch Aspekte seiner Dauerhaftigkeit.
8. Die Hüttensandhydratation ist deutlich komplexer im Vergleich zur Betrachtung einzelner Klinkerminerale. Es ist dazu bekannt, dass Hüttensande im Vergleich zu dem Hauptklinkermineral Alit signifikant langsamer reagieren. Folglich wird in einem vergleichbaren Zeitraum deutlich weniger Hüttensand durch dessen Hydratationsreaktionen umgesetzt. Diese vergleichsweise langsamere Reaktionskinetik hemmt den Einsatz dieser Bindemittel für Anwendungen mit erhöhten Anforderungen an den Festigkeitsverlauf. Die Kinetik der Hüttensandhydratation ist daher seit Jahrzehnten Gegenstand aktiver Forschung.
9. Hüttensande erhalten ihre Reaktivität durch die Überführung der schmelzflüssigen Hochofenschlacke in den Glaszustand. Nach dem Stand der Technik erfolgt dies durch die Granulation mittels Wasser. Die Enthalpie, die durch diesen technischen Prozess dauerhaft in der Glasstruktur eingefroren wird, ist bis dato weitestgehend unbekannt.
10. Der überwiegende Anteil der mannigfaltigen Untersuchungen an Hüttensanden ist anwendungsorientiert und folgt empirischen Ansätzen. Betrachtungen zur Hydratation fokussieren die analytische Beschreibung der Reaktionsprodukte und verschiedene Ansätze zur Quantifizierung des Stoffumsatzes. Die differenzierte Betrachtung einzelner Prozesse der Hüttensandhydratation und Ansätze zur Quantifizierung ihrer Kinetik sind Gegenstand jüngster und aktueller Forschung. Vor diesem Hintergrund sind derzeit keine Aussagen dazu möglich, welcher Teilprozess der komplexen Hydratationsreaktion reaktionsbestimmend ist.
11. Kenntnisse zur thermodynamischen Triebkraft als Voraussetzung der Hüttensandhydratation liegen bis dato nicht vor. Grund hierfür ist der Mangel an thermodynamischen Bildungsdaten zum Glaszustand der Hüttensande und die komplexe stöchiometrische Reaktionsbeschreibung. An dieser Stelle setzt diese Arbeit an und fokussiert sich auf die Voraussetzungen der Hydratation und deren initiale Prozesse.

Eingesetzte Methoden

12. Die Arbeit ist in vier Bearbeitungsabschnitte untergliedert. Nach einer ausführlichen Charakterisierung der Ausgangsstoffe mittels quantitativer Röntgenpulverdiffraktometrie (QXRD), chemischen Analysen, simultane Thermogravimetrie (STD) und der Bestimmung der Oberfläche mittels BET-Methode, widmet sich der erste Teil der experimentellen Bestimmung von thermodynamischen Daten zu verschiedenen Hüttensanden. Hierfür wurden verschiedene kalorimetrische Methoden eingesetzt. Die spezifische Wärmekapazität wurde unter Verwendung der Tieftemperaturkalorimetrie im Temperaturbereich von 5 K bis 300 K gemessen (Physical Property Measurement System, Universität Salzburg). Der kristalline Zustand wurde mittels QXRD und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) stöchiometrisch konsistent beschrieben. Die Enthalpiedifferenz zwischen dem kristallinen Referenzzustand der Hochofenschlacke und dem Glaszustand der Hüttensande wurde durch Anwendung einer adiabatischen und einer isothermalen Lösungskalorimetrie gemessen. Die Messergebnisse wurden unter Einbezug publizierter thermodynamischer Daten in thermodynamischen Berechnungen zusammengeführt.
13. Der zweite Abschnitt der Arbeit erforscht explizit den Prozess der Hüttensandauflösung als initialen Schritt der Hydratation. Mittels ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissionsspektroskopie) wurde der Auflösungsprozess durch die Messung der Ionenkonzentration inline erfasst. Die zeitabhängig gemessenen Konzentrationen wurden computerunterstützt durch die Software Origin ausgewertet. Aus den gemessenen Daten wurde das Ionenaktivitätsprodukt des Hüttensandes sowie die Übersättigung der untersuchten Lösungen im Hinblick auf Reaktionsprodukte mit der Software PHREEQC berechnet.
14. Im dritten Teil werden die bestimmten thermodynamischen Daten genutzt, um den Reaktionsfortschritt von Hüttensanden in zementären Pasten zu bestimmen. Hier kam primär die Wärmeflusskalorimetrie zum Einsatz. Kernspinresonanzspektroskopie an den Isotopen ^{27}Al und ^{29}Si (NMR-Spektrometer, Bundesanstalt für Materialprüfung Berlin) wurde angewandt, um die gefundenen Ergebnisse durch eine unabhängige Methode zu verifizieren.
15. Der vierte Teil und letzte experimentellen Teil der Arbeit verknüpft die hier gefundenen Ergebnisse zu den Auflösungsprozessen eines Hüttensandes mit dem technischen Prozess der Hüttensandmahlung und der Wirkweise von Mahlhilfsstoffen. Durch Anwendung einer Laborkugelmühle konnte der Zerkleinerungsfortschritt zeitabhängig mittels Lasergranulometrie und dem Durchströmungsverfahren nach Blaine beschrieben werden. Die Interaktion zwischen den betrachteten Mahlhilfsstoffen und dem Hüttensand wurde mittels Reaktionskalorimetrie, ICP-OES und die zeitliche Entwicklung der elektrischen Leitfähigkeit beschrieben.

Wesentliche Ergebnisse

16. Thermodynamische Daten für den Glaszustand eines Hüttensandes wurden aus dessen kristallinem Referenzzustand abgeleitet durch die Berücksichtigung der Enthalpiedifferenz ΔH_g zwischen beiden Zuständen. Die Ergebnisse zeigen, dass es für diese Vorgehensweise unerheblich ist, ob der kristalline Zustand durch eine langsame Abkühlung der Schmelze (Kristallisation) oder eine Erhitzung des Glaszustandes über die Glasübergangstemperatur (Entglasung) erzielt wird. Durch den hier gewählten Ansatz konnten erstmals thermodynamische Bildungsdaten ($\Delta_f S^\circ$, $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$) für verschiedene Hüttensandqualitäten bereitgestellt werden.
17. Die bei der Granulation der schmelzflüssigen Hochofenschlacke dauerhaft in der Glasstruktur der Hüttensande eingefrorene Enthalpie ΔH_g wurde für vier industrielle Hüttensande zu 17 kJ mol^{-1} (288 J g^{-1}) bis 21 kJ mol^{-1} (356 J g^{-1}) sowie für ein synthetisches Glas zu 12 kJ mol^{-1} (203 J g^{-1}) experimentell bestimmt. Im Wesentlichen aus diesem Enthalpiebeitrag resultiert die für die Hydratation eines Hüttensandes zur Verfügung stehende freie Reaktionsenthalpie $\Delta_r G^\circ$.
18. Die thermodynamische Größe $\Delta_r G^\circ$, welche hier im Stoffsystem $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2\text{-SO}_3$ berechnet wurde, beträgt in Abhängigkeit der Hüttensandqualität -10 kJ mol^{-1} (-169 J g^{-1}) bis -36 kJ mol^{-1} (-610 J g^{-1}). Die Berechnungen erbringen den Nachweis eines freiwilligen und spontanen Reaktionsablaufes für die Reaktion mit Wasser sowie der sulfatischen und alkalischen Anregung.
19. Aus den Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass aus thermodynamischer Sicht für die Hydratation eines Hüttensandes die Anwesenheit weiterer Reaktionspartner (sulfatischer oder alkalischer Anreger) neben Wasser nicht notwendig ist. Dieses Ergebnis schließt die Glasstruktur des Hüttensandes und deren Energiegehalt als Ursache der latent hydraulischen Eigenschaft aus.

20. Bei der Messung der Auflösungs geschwindigkeit wurde festgestellt, dass der Prozess der Auflösung von sofortigen Ausfällungen von Reaktionsprodukten begleitet wird. Die Experimente wurden so gestaltet, dass die Fällung verschiedener Reaktionsprodukte getrennt abgebildet werden konnte. Demnach ist bei der Reaktion eines Hüttensandes in reinem Wasser die Bildung von aluminium- und siliziumhaltigen Hydratphasen (A-S-H) primär. Im alkalischen Milieu dominiert die Fällung von Magnesium und Aluminium zu Hydrotalcit-ähnlichen Phasen.
21. Bei der Reaktion eines Hüttensandes mit Wasser ist die Kinetik der A-S-H-Bildung trotz präziser Analytik und experimentellen Randbedingungen so schnell, dass Auflösung und Fällung nicht getrennt abgebildet werden können. Hieraus resultiert der in der Literatur für Hüttensande (und für zahlreiche Gläser i. A.) beschriebene inkongruente Charakter der Feststoffauflösung. Begleitende statische Auflösungs-experimente grenzen die Bedingungen der A-S-H-Bildung ein und zeigen, dass auch die A-S-H-Bildung (z. T. in der Literatur als Gelschicht bezeichnet) einem Lösungs- und Fällungsprozess unterliegt und der initiale Prozess der Hüttensandauflösung stets kongruent verläuft.
22. Unter vergleichbaren Messbedingungen lösen Hüttensande signifikant langsamer als das Hauptklinkermineral Alit. Die Geschwindigkeit, mit der ein Hüttensand in Lösung geht, ist jedoch um ein Vielfaches größer, als die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion während seiner Hydratation im Zement. Folglich trägt die Auflösungsrate zwar zur Kinetik der Hüttensandhydratation bei, sie ist aber nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion.
23. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Hydratation von glasigen Hüttensanden als Lösungs- und Fällungsprozess beschrieben werden und identischen Prozessen (Auflösung, Keimbildung, Keimwachstum) unterliegt, welche nach dem Stand der Wissenschaft die Portlandzementhydratation ermöglichen und steuern.
24. Mit den hier bestimmten thermodynamischen Daten wird eine einfache und präzise Methode zur Bestimmung des Reaktionsgrades von Hüttensanden bereitgestellt, in dem die Wärmetönung der Reaktion (Q_r) der Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion ($\Delta_r H^\circ$) gegenüber gestellt wird.
25. Die Anwendung der Methode zeigt, dass unabhängig von den thermodynamischen Potential und der Lösungsrate eines Hüttensandes der Reaktionsfortschritt eines Hüttensandes in einer zementärer Umgebung (Paste) maßgeblich von der Anwesenheit weiterer Reaktionspartner neben Wasser abhängig ist. Diese Beobachtung bestätigt die bisherigen Indizien, dass nicht die thermodynamischen Voraussetzungen und der Prozess der Auflösung geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion sind, sondern vielmehr die Kinetik der Bildung und des Wachstums der Reaktionsprodukte.
26. Bei einer typischen Mahlfeinheit ($\approx 4000 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$) zeigen industrielle Hüttensande einen Reaktionsfortschritt von 11 % bis 17 % nach 48 h Hydratationsdauer. Dieser geringe Reaktionsgrad ist verantwortlich dafür, dass Hüttensande in diesem Zeitraum keinen messbaren Beitrag zur Festigkeitsentwicklung des Zementes leisten. Er ist ebenfalls ursächlich für die Eigenschaft der geringen Hydratationswärme hüttensandhaltiger Zemente.
27. Die Voraussetzungen für die Hydratation eines Hüttensandes sind nicht nur unter den Bedingungen der Betonerhärtung möglich. Die Verfügbarkeit aller notwendigen Edukte ist bereits bei Transport, Lagerung und Mahlung des Materials gegeben. Dem Prozess der Mahlung kommt dabei eine besondere Rolle zu, da hierbei die für eine schnelle Reaktionskinetik erforderliche Oberfläche generiert wird. Die Arbeit zeigt, dass sich die energetische Effizienz des Mahlvorgangs signifikant reduziert, wenn während der Mahlung eine Modifizierung der Hüttensandoberfläche durch Hydratationsprozesse stattfindet.
28. Der Einsatz von Mahlhilfsstoffen senkt die zur Mahlung notwendige elektrische Energie. Die Effizienz dieser Mahlhilfsmittel ist bis dato bei der Hüttensandmahlung deutlich geringer als bei der Mahlung anderer Zementhauptbestandteile. Diese Arbeit stellt dar, dass zum Verständnis der Wechselwirkung Mahlhilfsmittel / Hüttensand neben der bisher vermuteten physikalischen Interaktion auch die chemischen Prozesse der frühen Hüttensandhydratation berücksichtigt werden müssen.
29. Die Vorgehensweise erlaubt erstmals die Differenzierung zwischen effizienten und ineffizienten (z. T. kontraproduktiven) Mahlhilfsstoffen anhand einer konkreten Eigenschaft. Es wurde gezeigt, dass Wirkstoffe welche initiale Auflösungs- und Fällungsprozesse reduzieren oder unterdrücken (mehrwertige Alkohole, z. T. Amine), die Effizienz des Mahlprozesses steigern. Dagegen führen Wirkstoffe, welche die Auflösung beschleunigen (Wasser, Polycarboxylatether) zu einem erhöhten Energiebedarf des Mahlprozesses.