

Zusammenfassung der Promotionsschrift

**Calcinierte Tone als Puzzolane der Zukunft –
Von den Rohstoffen bis zu den Eigenschaften im Beton**

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

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

André Trümer

Mentor:

Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig

Status des Doktoranden:

intern

28. Juni 2019

Problemstellung und Zielsetzung

- 1) Die Zementindustrie zählt zu den weltweit größten Emittenten von CO₂. Vor dem Hintergrund einer wachsenden Nachfrage an Zement kann die dafür verantwortliche Klinkerherstellung mittelfristig nur dann reduziert werden, wenn der Einsatz von Kompositmaterialien – sogenannte SCMs (supplementary cementitious materials) – effektiv verstärkt wird.
- 2) Infolge rückläufiger Produktionszahlen von Flugasche und Hüttensand fehlt es zukünftig an adäquaten Kompositmaterialien zur globalen Senkung des Klinkeranteils im Zement.
- 3) Calcinierte – also thermisch aktivierte – Tone gelten derzeit als einzige Lösung zur Deckung des absehbaren Bedarfs an Kompositmaterialien.
- 4) Ziel der Arbeit war es, repräsentative natürliche Tone hinsichtlich der für ihre Aktivierung ausschlaggebenden Einflussgrößen sowie der resultierenden Wirkung in Zement und Beton zu charakterisieren. Daraus sollte ein Bewertungsmodell abgeleitet werden, dass die qualitative Einordnung verfügbarer Tonvorkommen ermöglicht und die Erkundung geeigneter Rohstoffe unterstützt.

Stand der Wissenschaft

- 5) Der Rohstoff Ton ist weltweit ausreichend verfügbar, schwankt aber deutlich in seiner Zusammensetzung und Qualität. Ein zufriedenstellender Kenntnisstand existiert lediglich für vergleichsweise reine kaolinitische Tone, deren Eignung zur Puzzolanherstellung in Form von Metakaolin nachgewiesen ist. Der Einsatz beschränkt sich allerdings auf spezielle Applikationen und ist in Form eines Kompositmaterials im Zement oder Beton aufgrund des hohen Preises ausgeschlossen.
- 6) Einsetzbare Tone für das Massenprodukt Zement/Beton weisen entweder andere Haupttonminerale wie vor allem Illit und Montmorillonit auf oder sind stark durch nicht tonige Bestandteile (Quarz, Feldspäte etc.) verunreinigt. Bezüglich des Einsatzes als puzzolanisches Kompositmaterial existiert für diese Gruppe derzeit nur ein begrenzter Forschungsstand.
- 7) Die bislang vorgenommenen Untersuchungen konzentrieren sich zum großen Teil auf das Reaktivitätspotential verunreinigter kaolinitischer Tone. Bei geeigneter Calcinierung weisen auch diese ein hohes puzzolanisches Reaktionsvermögen auf, welches allerdings nicht an das der Metakaoline heranreicht.
- 8) Problematisch erscheinen bei den bisher im Fokus stehenden calcinierten Tonen die Frischbetoneigenschaften. Auch hier existiert eine Reihe von Arbeiten, die sich mit der schwierigen Verarbeitbarkeit beschäftigen und mögliche Lösungsansätze formulieren.
- 9) Auf dem Feld der über die Festigkeitsentwicklung hinausgehenden Festbetoneigenschaften – insbesondere mit Bezug auf die Dauerhaftigkeit – existieren nur sehr wenige Arbeiten, die sich zum Teil auch in ihrer Aussage widersprechen.

Eingesetzte Methoden

- 10) In Grundlagenuntersuchungen wurde das thermische Verhalten nahezu reiner Tonminerale analysiert. Die anwendungsnahen Versuche wurden mit verunreinigten Tonrohstoffen durchgeführt. Als Tonmineralbasis dienten Kaolinit, Illit und Montmorillonit.
- 11) Die Calciniierung der Tone wurde mit unterschiedlichen Verfahren durchgeführt. Genutzt wurden die Aggregate Muffelofen, Drehrohrofen und Flash-Calciner.
- 12) Der Phasenbestand der rohen und calcinierten Tone wurde mithilfe von quantitativer Röntgen-Phasenanalyse (QXRD) untersucht. Ergänzend wurden thermische Analysen (TGA/DSC) durchgeführt. Um die Struktur der Tone näher zu charakterisieren, wurden ausgewählte Proben mittels NMR-Spektroskopie analysiert. Weiterhin kam die Elektronenmikroskopie (REM) zur Beschreibung der Morphologie der verschiedenen Tonmaterialien und der Hydratationsprodukte zum Einsatz. Die Korngrößenverteilung und die spezifische Oberfläche wurden mittels Lasergranulometrie bzw. Stickstoffadsorption (BET-Methode) untersucht.
- 13) An Mischzementen (70 M.-% CEM I/ 30 M.-% calcinierter Ton) wurden u. a. die Reaktionsgeschwindigkeit der calcinierten Tone durch Messung der Hydratationswärme (Wärmeflusskalorimetrie) und die Festigkeitsentwicklung nach DIN EN 196 bestimmt. Unterstützend zur experimentell ermittelten Zusammensetzung der Hydratationsprodukte (QXRD) fanden thermodynamische Berechnungen mittels der Software GEMS statt.
- 14) Abschließend wurden Betonuntersuchungen durchgeführt, wobei der Schwerpunkt auf den Dauerhaftigkeitseigenschaften von Betonen mit calcinierten Tonen lag. Geprüft wurde die Carbonatisierung (Schnelltest mit 2,0 Vol.-% CO₂), das Chlorideindringen (Migrationstest RCM nach BAW-Merkblatt), der Frost- und Frost-Tausalz-Widerstand (CDF/CIF-Test nach BAW-Merkblatt), die Gefährdung durch Alkali-Kieselsäure-Reaktion (Mörtelschnelltest nach Alkalirichtlinie) und der Sulfatwiderstand (SVA-Verfahren nach DIBt-Richtlinie).

Wesentliche Ergebnisse

- 15) Kaolinit (K), Illit (I) und Montmorillonit (M) weisen große Unterschiede im thermischen Verhalten auf. Abhängig von der Stabilität der jeweiligen Tonmineralstruktur steigt der Temperaturbedarf zu deren Zersetzung in der Reihenfolge $K < M < I$ von 600°C auf 1000°C an. Gleichzeitig sinkt die generierbare Reaktivität in der Abfolge $K > M > I$.
- 16) K amorphisiert infolge der Dehydroxylation (DHX) genannten Entfernung des Kristallwassers ab 500°C. Das Zersetzungsprodukt Metakaolinit zeichnet sich durch einen hohen atomaren Unordnungsgrad aus. I besitzt eine vergleichsweise hohe Gitterstabilität und zerfällt erst bei einsetzender Sinterung ab etwa 800°C. Das glasige Produkt zeigt vergleichbare Eigenschaften wie ein Flugascheglas. Die Amorphisierung von M erstreckt sich über einen weiten Temperaturbereich von der DHX bis hin zur Schmelzbildung. Die höchste

Reaktivität ist bei 800°C zu verzeichnen, wenn aufgrund noch nicht einsetzender Verglasung ein Großteil der spezifischen Oberfläche erhalten bleibt.

- 17) Für die vollständige Calciniierung der als Pulver aufgegebenen Tone wurden im Muffelofen 1 h, im Drehrohrföfen 10 min und im Flash-Calciner 1-2 s benötigt. Als optimal im Sinne puzzolanischer Eigenschaften im Zement erwiesen sich für die gewählten Tone Brenntemperaturen von 700°C (K) und 900°C (I und M).
- 18) Die calcinierten Tone cK, cM und cI zeigten eine sehr unterschiedliche Reaktionskinetik. Im Hydratationszeitraum bis 48 Stunden wirken alle calcinierten Tone als heterogene Keime, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit des Portlandzementklinkers im Mischzement gesteigert wird. Ein eigenständiger Festigkeitsbeitrag der calcinierten Tone beginnt erst nach 2 Tagen. Bei cK wird nach 7 d die Druckfestigkeit der CEM I-Referenz erzielt. Danach übersteigen Zemente mit cK das Druckfestigkeitsniveau des CEM I deutlich. Bei cM werden nach 28 d die Druckfestigkeiten der CEM I-Referenz erreicht, ohne dass sie übertroffen werden. Der reaktionsträge Zement mit cI bleibt trotz guter Nacherhärtung auch nach 91 d hinter dem reinen CEM I zurück.
- 19) Der reaktivitätsabhängige Umsatz von Portlandit durch die calcinierten Tone mündet in der Bildung folienartiger C-A-S-H-Phasen. Eine festigkeitssteigernde Gefügeverdichtung wird außerdem durch die verstärkte Bildung von Monocarbonat erreicht (v. a. im Al-reichen System mit cK).
- 20) Calcinierte Tone, die nicht bis zur totalen Sinterung gebrannt wurden, erhöhen den Wasseranspruch im Zement zum Teil erheblich.
- 21) Die Verbesserung von Dauerhaftigkeitseigenschaften wie Chlorideindringen, Sulfatwiderstand und Reduzierung der Alkali-Kieselsäure-Reaktion durch calcinierte Tone ist auf deren gefügeverdichtende Wirkung und z.T. auf den Verbrauch an Calciumhydroxid zurückzuführen. Die Gefügeverdichtung kompensiert zum Teil auch die infolge Portlanditverbrauch beschleunigte Carbonatisierung. Das Schwinden wurde nicht nachteilig beeinflusst.
- 22) Ein den Grenzwerten entsprechender Frost- bzw. Frost-Tausalz-Widerstand wurde mit allen Systemen mit künstlichen Luftporen erreicht. Ohne LP-Bildner wiesen nur Betone mit cK einen hohen Frostwiderstand auf. Mit cI und cM wurde insbesondere eine Erhöhung der inneren Schädigung festgestellt.
- 23) Zusammenfassend ist feststellbar, dass Tone, die durch die Tonminerale Kaolinit, Illit oder Montmorillonit geprägt sind, mittels geeigneter Calciniierung in gute bis sehr gute Puzzolane überführt werden können. Die Betonversuche ließen keine entscheidenden Nachteile gegenüber etablierten Kompositmaterialien erkennen. Optimierungsbedarf ergibt sich lediglich bei den Verarbeitungseigenschaften von Betonen mit kaolinitischen Metatonen.