

# **Papierasche als Bindemittelkomponente – Potentiale und Grenzen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer  
DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)  
von der KIT Fakultät für  
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften des  
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)  
genehmigte DISSERTATION  
von  
Dipl.-Ing. Maria Barthel,  
geboren in Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Januar 2023

Referent: Herr Prof. Dr.-Ing. Frank Dehn

Korreferent: Herr Prof. Dr. ir. Eddie Koenders

Karlsruhe (2023)

Eine Promotion ist wie das Laufen in High Heels auf unbekanntem Terrain.

Anfangs wackelig, mit jedem kleinen Schritt wird man sicherer und am Ende kommt man an.

## Danksagung

Diese Arbeit ist an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung im Fachbereich 7.4 Baustofftechnologie in Kooperation mit dem Karlsruher Institut für Technologie Abteilung Baustofftechnik entstanden. Über die vielen Jahre, die mich diese Arbeit begleitet hat, haben mich vor allem auch viele Menschen begleitet, denen ich zu größtem Dank verpflichtet bin.

Allen voran möchte ich mich bei meiner Mentorin, fachlichen Betreuerin an der BAM und Wegbegleiterin Frau Dr. Katrin Rübner bedanken. Sie hat mir den Weg gewiesen, mir Ideen gegeben, wenn Umwege von Nöten waren, sich stets Zeit genommen für Austausch und Diskussion und hat vor allem nie an mir gezweifelt. Ich danke für die Neugier an meiner Arbeitsweise und die detaillierten Korrekturschleifen. Ich weiß es sehr zu schätzen, dass sie ihre wissenschaftliche Erfahrung mit mir teilte.

Gleichermaßen danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Dehn vom Karlsruher Institut für Technologie für das Interesse an meiner Arbeit und die damit verbundene Betreuung dieser, für das Verständnis für die thematische Entwicklung der Arbeit und vor allem für das langjährige Vertrauen in einen erfolgreichen Abschluss. Seine fachlichen Anregungen und wertvollen Hinweise zu einer klaren Strukturierung halfen mir den Fokus zu behalten.

Ich bedanke mich bei meinem Zweitgutachter Herrn Prof. Dr. Eddie Koenders für das Interesse an meiner Arbeit und das Erstellen des Gutachtens. Bei ihm und den anderen Mitgliedern meiner Promotionskommission Herr Prof. Dr. Christoph Hilgers, Frau Prof. Dr. Katja Emmerich und Herrn Dr. Hans-Carsten Kühne möchte ich mich für die wertschätzende Diskussion meiner Arbeit bedanken. Herrn Dr. Hans-Carsten Kühne danke ich darüber hinaus für das Vertrauen, mich als Werkstoffwissenschaftlerin in seinen Fachbereich Baustofftechnologie an der BAM aufgenommen zu haben, wodurch ich die Möglichkeit erhielt mich weiterzuentwickeln und letztlich in diesem Bereich eine Dissertation abzuschließen.

Ich danke dem gesamten Fachbereich 7.4. Im Einzelnen bei Frau Claudia Haamkens und Herrn Mathias Lindemann unter anderem für die chemischen Analysen, Dichtemessungen und die praktischen Tipps im Chemielabor. Ich danke Herrn Nico Vogler für die Messungen der Partikelgröße und vor allem für das Zuhören und Diskutieren, nicht nur über thermogravimetrische Messergebnisse. Für den fachlichen Austausch möchte ich mich darüber hinaus noch bei Herrn Dr. Wolfram Schmidt, Herrn Dr. Patrick Sturm, Frau Dr. Nsesheye Priebe und Frau Dr. Ksenija Vasilic bedanken. Für die besten Gespräche mit all diesen Kolleginnen und Kollegen danke ich Carmen.

Für die Aufnahme der Rasterelektronenmikroskopie danke ich den Mitarbeitern der TU Dresden vom Institut für Baustoffe. Für die experimentelle Unterstützung und Messungen an der BAM danke ich außerdem Herrn Dr. Ralph Bäßler, Herrn Philipp Drabetzki, Herrn Dr. Burkhard Peplinski und Herrn Dr. Christian Lehmann. Herrn Dr. Lehmann schulde ich zudem Dank für die intensive inhaltliche Diskussion und Vorbereitung auf meine Disputation auch noch Jahre nach seinem Weggang von der BAM.

Die essenziellste Mitwirkung an dieser Arbeit hatten die Menschen in meiner Umgebung, die außerhalb des wissenschaftlichen Lebens zu finden sind. Meine Familie und meine Freumilie hat mich nicht nur stets bekräftigt weiterzumachen, sondern auch meine Arbeit in Rekordzeit Korrektur gelesen. Ich danke meiner Mutter Anna Meinel und meinem Ehemann Wolfram Barthel, die immer ein Stückchen mehr an meine Fähigkeiten geglaubt haben als ich selbst und mir damit die entscheidende Kraft gegeben haben. Ich danke meinem Bruder Dr. Dietmar Meinel für seine aufbauenden Worte in schwierigen Zeiten und sein Mitgefühl, das mir großen Halt gegeben hat. Widmen möchte ich diese Arbeit meinen Kindern Sara und Tim, die sehr stolz auf ihre Dr. Mama sind.

Die selbstständige und eigenhändige Anfertigung dieser Arbeit versichere ich an Eides statt.

Berlin, den 09.02.2023

Maria Barthel

## Zusammenfassung

Jährlich werden etwa 17 Millionen Tonnen Altpapier in Deutschland verbraucht. Im Recyclingprozess wird das Altpapier sortiert, zerkleinert und die Druckfarbe entfernt. Neben wiederverwertbaren Papierfasern für die Papierherstellung bleiben Prozessrückstände wie Faserreststoffe, Deinkingschlämme und Sortierrückstände zurück. Sie werden meist in dezentralen Kraftwerken verbrannt und zur Energiegewinnung genutzt. Die dabei anfallende Papierschlammmasche oder kurz Papierasche bleibt als Reststoff zurück. In der vorliegenden Arbeit wird erforscht, ob sich dieser Reststoff für die Verwendung als Bindemittelkomponente in Baustoffen eignet. Es wurde der Frage nachgegangen, ob eine Aktivierung der Papierasche möglich ist. Der Zusammenhang zwischen den Bindemittelleigenschaften und den vorhandenen bzw. sich bildenden Mineralphasen wurde untersucht.

Um die Frage zu klären, ob Papierasche als Bindemittelkomponente nutzbar ist, wurde die in der Arbeit verwendete Papierasche zunächst charakterisiert. Die Hauptkomponenten sind 22 M.-%  $\text{SiO}_2$ , 13 M.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 59 M.-%  $\text{CaO}$ . Auf Grund der ähnlichen oxidischen Zusammensetzung zu Portlandzement hat diese Papierasche Potential zur Verwertung als Bindemittelkomponente. Kalorimetrische und thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, dass Papierasche zur hydraulischen Reaktion beiträgt, wenn 10 M.-% des Portlandzements durch Papierasche als Zementersatzstoff ausgetauscht werden. Der Substitutionsindex ist jedoch kleiner als 100 %. Das liegt daran, dass zwar hydraulisch aktive Mineralphasen wie Belit in der Papierasche enthalten sind, der kristalline Hauptbestandteil jedoch reaktionsträger Calcit ist. Nach langen Lagerungszeiten nimmt der Gehalt an Calcit zudem durch die Carbonatisierung von Freikalk in der Papierasche zu.

Um das Potential der Papierasche besser nutzen zu können, wurden daher verschiedene Aktivierungsverfahren untersucht. Die Papierasche wurde mechanisch aktiviert oder hydrothermal mit anschließender Calcinierung. Der Substitutionsindex konnte so gesteigert werden. Im Ergebnis der hydrothermalen Aktivierung mit anschließender Calcinierung enthält das neue Bindemittel signifikante Mengen reaktiver Mineralphasen wie Belit und Mayenit. Die Behandlung von Mischungen aus Papierasche und  $\text{SiO}_2$ -reichen Reststoffen konnte den Gehalt an reaktiven Mineralphasen nicht zusätzlich steigern. Ein Leim aus gemahlener hydrothermal aktivierter und anschließend calcinierter Papierasche mit Wasser erreichte letztlich die höchste Druckfestigkeit. C-S-H-Phasen, carbonathaltige AFm-Phasen und Hydrogranate bilden sich durch die Reaktion der hydrothermal aktivierten Papierasche mit Wasser. Die aktivierte Papierasche könnte demnach als Bindemittelkomponente in Baustoffen eingesetzt werden. Auf Grund der anfallenden Menge von maximal 570 000 Tonnen im Jahr ist die Papierasche gewiss kein Ausgangsmaterial für Massenanwendungen. Aber als Nischenprodukt kann sich die aktivierte Papierasche neben einem materialtechnischen Nutzen durchaus auch positiv auf die Ökobilanz des Baustoffs im Hinblick auf eine Ressourcenschonung und  $\text{CO}_2$ -Einsparung durch eine Reduktion von Portlandzement auswirken.

## Abstract

In Germany, 17 million tons of waste paper were recycled. For this process, the wastepaper is sorted, shredded, washed and the ink is removed. The residue of this treatment is paper sludge which is burned. What remains, is called paper sludge ash, wastepaper ash or paper ash. Most of the paper ash is landfilled. The present research investigates whether this residue is suitable for use in building materials, particularly as a binder component in concrete.

To explore the question of whether paper ash can be used as a binder component, the paper ash used in the work was first characterized. The main components are 22 m.-%  $\text{SiO}_2$ , 13 m.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 59 m.-%  $\text{CaO}$ . Calorimetric and thermogravimetric studies show that paper ash contributes to the hydraulic reaction when 10 m.-% of the cement is replaced by paper ash as an additive. However, the activity index is less than 100 %. This decrease occurs since although hydraulically active phases such as belite are contained in the paper ash, the main crystalline component is unreactive calcite. Furthermore, the amount of calcite rises with storage time, due to the carbonation of lime in paper ash.

To utilize the potential of paper ash, various activation methods have been investigated. Finely grounded limestone (calcite) can have a positive effect on the strength of the concrete which is why the paper ash was first activated mechanically. Alternatively, the paper ash was also activated by calcination after a hydrothermal pretreatment, with the result that significant amounts of reactive mineral phases such as belite and mayenite are present in the new binder after activation. The activity index was increased by using activated paper ash. The activation of a mixture of paper ash and  $\text{SiO}_2$ -rich residues did not lead to the desired increase in the content of reactive mineral phases, but nevertheless provided a basis to investigate the relationship between mineral phases and binder properties in more detail. In the end, the highest compressive strength of paste cubes could be achieved with a grounded and hydrothermally activated paper ash. C-S-H phases, carbonate-containing AFm phases and hydrogarnets have formed through the reaction of the activated paper ash with water. Paper ash could therefore be used as a binder component. Due to the volume of maximum 580.000 tons per year, paper ash is certainly not a starting material for mass applications, but as a niche product it can make a positive contribution to the ecological balance of building materials in terms of resource conservation and  $\text{CO}_2$  savings by reducing the need for cement.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>ii</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>iii</b>
<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen</b> .....	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Ziel und Aufbau der Arbeit</b> .....	<b>2</b>
<b>3 Grundlagen und Kenntnisstand</b> .....	<b>4</b>
3.1 Papierasche und ihr Einsatz in Baustoffen.....	4
3.2 Belit- und Calciumaluminatzemente.....	15
3.3 Hydrothermale Behandlung von Baustoffen .....	21
<b>4 Materialien und Untersuchungsverfahren</b> .....	<b>27</b>
4.1 Mechanische Aktivierung.....	28
4.2 Hydrothermale Calcinierung .....	28
4.3 Herstellung von reststoffbasierten Mischungen .....	30
4.4 Chemische Analyse .....	32
4.5 Freikalkbestimmung nach Franke .....	32
4.6 Röntgenographische Mineralphasenanalyse.....	33
4.7 Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse (TGA) .....	33
4.8 Bestimmung des Calcitgehalts .....	34
4.9 Rasterelektronenmikroskopie.....	34
4.10 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET .....	34
4.11 Bestimmung der Rohdichte, Reindichte und Porosität von erhärteten Leimproben.....	34
4.12 Kalorimetermessungen .....	35
4.13 Partikelgrößenbestimmung mittels Lasergranulometer.....	36
4.14 Substitutionsindex .....	36
4.15 Bestimmung der Druckfestigkeit an Würfeln.....	37
<b>5 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>38</b>
5.1 Charakterisierung der unbehandelten Papierasche .....	38
5.2 Unbehandelte Papierasche als Bindemittelbestandteil.....	46

5.3	Mechanische Aktivierung von Papierasche .....	48
5.4	Hydrothermale Aktivierung von Papierasche .....	52
5.4.1	Prozessschritt hydrothermale Behandlung.....	53
5.4.2	Prozessschritt Calcinierung .....	60
5.4.3	Fazit und quantitative Mineralphasenanalyse an hydrothermal calcinierter Papierasche .....	66
5.5	Substitutionsindex von Mörteln mit aktivierter Papierasche .....	68
5.6	Hydrothermale Aktivierung von Reststoffgemischen.....	70
5.7	Eigenschaften von Bindemittelkomponenten aus aktivierter Papierasche.....	84
<b>6</b>	<b>Fazit und Ausblick .....</b>	<b>97</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>100</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>110</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>114</b>
	<b>Anhang .....</b>	<b>viii</b>
	<b>Lebenslauf .....</b>	<b>xv</b>
	<b>Liste der wissenschaftlichen Publikationen .....</b>	<b>xvi</b>

---

## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen und Formelzeichen

bzw.	beziehungsweise
et al.	et alii (und andere)
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
k. A.	keine Angaben
o. Ä.	oder Ähnliches
spez.	spezifisch
z. B.	zum Beispiel
AFm	(Al <sub>3</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -mono)-Phasen
BET	Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller zur Bestimmung der spez. Oberfläche durch Messung der physisorbierten Gasmenge
BS	Betonbrechsand
CEM	Portlandzement
C/S	CaO/SiO <sub>2</sub> -Verhältnis
C-(c)-A-H	Calcium(-carbo)-aluminathydrate (= eine Variante von AFm-Phasen)
C-S-H	Calciumsilicathydrate (Zusammensetzung unbestimmt)
COD	Crystallography Open Database
DIBt	Deutsches Institut für Bautechnik
DTG	Differentialthermogravimetrie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
FR	Filterrückstand aus der Abwasseraufbereitung der Chlorsilanherstellung
f/s	Lösemittel-Feststoff-Verhältnis
GPA	gemahlene Papierasche
GV	Glühverlust
HS	Hochfenschlacke
HT	Hydrothermale Behandlung
HTC	Hydrothermale Behandlung mit anschließender Calcinierung
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-OES	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
P	Planetenkugelmühle
PA	Papierasche

PDF	Powder Diffraction File
S	Scheibenschwingmühle
TG	Thermogravimetrie
TGA	thermogravimetrische Analyse
Vgl.	Vergleich
w/b	Wasser-Bindemittel-Verhältnis
w/s	Wasser-Feststoff-Verhältnis
w/z	Wasser-Zement-Verhältnis
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugungsanalyse)
a	Kantenlänge [cm]
SI	Substitutionsindex [%]
d	Porendurchmesser [ $\mu\text{m}$ ]
$f_{\text{rot}}$	Umdrehungsgeschwindigkeit [U/min]
$\Delta H$	spezifische Bildungsenthalpie [kJ/kg]
I	Stromstärke [mA]
L	Löslichkeit [M.-%]
m	Masse [t], [g], [mg]
$m_s$	Masse Feststoff [g]
$m_f$	Masse Lösemittel [g]
P	Porosität [%]
$p_{\text{max}}$	maximaler Druck [bar]
Q	spezifische Wärmemenge [J/g]
$q_r$	Verteilungsdichte
$Q_r$	Verteilungssumme
$R_{\text{wp}}$	Parameter zur Beurteilung der Güte der Verfeinerung (Rietveldanalyse)
rLF	relative Luftfeuchte [%]
$S_m$	spezifische Oberfläche [ $\text{cm}^2/\text{g}$ ], [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]
t	Zeit/Dauer [min], [h], [d]
T	Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]
$t_c$	Haltezeit Calcinierung [h]
$T_c$	Calcinierungstemperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ]

---

$t_{HT}$	Haltezeit hydrothermale Behandlung [h]
$T_{HT}$	Temperatur der hydrothermalen Behandlung [°C]
U	Spannung [kV]
v	Heizrate [K/min]
w	Massenanteil [M.-%]
x	Partikelgröße [ $\mu\text{m}$ ], [mm]
$\theta$	Beugungswinkel [°]
$\rho$	Dichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\rho_{roh}$	Rohdichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\rho_{Sch}$	Schüttdichte [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]
$\sigma$	Druckfestigkeit [MPa]

## Verzeichnis der wichtigsten chemischen Verbindungen und Minerale

Abkürzung	Minerale	Formel	Formel nach Zementnotation
$\alpha$ -, $\alpha'$ -, $\beta$ -, $x$ - <b>C<sub>2</sub>S</b>	Belit	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S (= 2 CaO · SiO <sub>2</sub> )
<b><math>\gamma</math>-C<sub>2</sub>S</b>	Reaktionsträges Dicalciumsilicat	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> S (= 2 CaO · SiO <sub>2</sub> )
<b>A</b>	Tricalciumaluminat	/	C <sub>3</sub> A (= 3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>AFm</b>	Hemicarbonat (Hc)	/	2 C <sub>4</sub> AC <sub>0,5</sub> H <sub>12</sub>
	Monocarbonat (Mc)	/	2 C <sub>4</sub> ACH <sub>11</sub>
<b>Cc</b>	Calcit	CaCO <sub>3</sub>	
<b>G</b>	Gehlenit	Ca <sub>2</sub> Al(AlSi)O <sub>7</sub>	C <sub>2</sub> AS (= 2 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · SiO <sub>2</sub> )
<b>Hib</b>	Hibschit	Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> [(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> ]	C <sub>3</sub> AS <sub>2</sub> H
<b>Hg</b>	Hydrogranat	Hibschit-Katoit- Mischkristallreihe	C <sub>3</sub> AS <sub>3-y</sub> H <sub>2y</sub> , wobei für Hydrogrossular y = 0 und für Katoit y = 3 gilt
<b>K</b>	Katoit	/	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> (= 3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 6 H <sub>2</sub> O)
<b>L</b>	Freikalk	CaO	
<b>M</b>	Mayenit	Ca <sub>12</sub> Al <sub>12</sub> O <sub>33</sub>	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> (= 12 CaO · 7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
<b>P</b>	Portlandit	Ca(OH) <sub>2</sub>	CH
<b>Q</b>	Quarz	SiO <sub>2</sub>	
<b>T</b>	Tobermorit	/	C <sub>2</sub> S <sub>3</sub> H <sub>y</sub> (= z CaO · 3 SiO <sub>2</sub> · y H <sub>2</sub> O)

# 1 Einleitung

Der hohe Ausstoß von Treibhausgasen in die Atmosphäre führt zu einem weltweiten Temperaturanstieg und verursacht damit den Klimawandel. Große Mengen des Treibhausgases CO<sub>2</sub> entstehen bei der Produktion von Portlandzement. Zum einen durch die notwendige Entsäuerung des Rohstoffs Kalkstein und zum anderen durch den benötigten Energiebedarf zur Erzeugung hoher Temperaturen für den Klinkerbrand. Pro Tonne Portlandzement werden 0,83 t CO<sub>2</sub> ausgestoßen. Im Vergleich zu anderen Industrien ist dieser Betrag zwar eher gering (Stahlherstellung 3 t CO<sub>2</sub> pro Tonne Stahl, Aluminiumherstellung 15 t CO<sub>2</sub> pro Tonne Aluminium), jedoch ist Portlandzement das Bindemittel im Beton und damit einer der Hauptbestandteile des weltweit am meisten eingesetzten Baustoffs (Gartner und Macphee 2011). Es gibt verschiedene Konzepte, um den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck von Beton zu reduzieren (Ludwig 2011). Zum einen kann der Portlandzementklinkergehalt des Betons durch die Verwendung industrieller Reststoffe als Bindemittelkomponenten gesenkt werden. Zum anderen können aber auch Zemente auf Basis von kalkärmeren hydraulisch aktiven Mineralphasen hergestellt werden. Beispiele dafür sind Belit- oder Aluminatzemente. Beide Konzepte verringern die benötigte Menge an Kalkstein und damit den CO<sub>2</sub>-Ausstoß beim Brennprozess. Belitzement kann zudem über Niedrigtemperaturverfahren (z. B. Calcinierung nach hydrothormaler Vorbehandlung) hergestellt werden. Die Temperaturen liegen dabei weit unter der Brenntemperatur beim konventionellen Klinkerbrand von T = 1450 °C. So können nicht nur Kosten, sondern auch Energie eingespart werden, wodurch wiederum weniger CO<sub>2</sub> freigesetzt wird. Papierschlamm, auch bezeichnet als Papierasche, bietet ein großes Potential zur Umsetzung dieser Konzepte. Papierasche ist ein Reststoff aus dem Altpapierrecycling. Auf Grund der chemischen Ähnlichkeit zu Portlandzementklinker wird Papierasche bereits als Sekundärrohstoff in der Zementindustrie eingesetzt. Frische Papierasche beinhaltet Freikalk und eignet sich daher gut zur Bodenverfestigung oder Landverfüllung. Nach einer längeren Deponierung der Papierasche sinkt die Reaktivität durch die Carbonatisierung des Freikalks zu reaktionsträgem Calcit. Es besteht ein großes Interesse seitens der Papierrecycler, das Potential der Papierasche durch die Erschließung von weiteren gewinnbringenden Verwertungswegen zu nutzen. Um eine stofflich hochwertige Verwertung zu realisieren, sind zusätzlich vertiefende Erkenntnisse notwendig. Die aktuelle Forschung beschränkt sich vorrangig auf den Einsatz von Papierschlamm, der bei einer definierten Temperatur (< 800 °C) gebrannt wird, um dadurch reaktive Mineralphasen zu erzeugen (Biermann 2000, Frias, Rodriguez und de Rojas 2015, Simpson und Zimmie 2004). Bei vielen Papieraufbereitern erfolgt aber eine thermische Verwertung des Papierschlamm, die auf den Brennwert optimiert ist. Die dabei entstehende Papierasche (Mischung aus Kessel- und Elektrofilterasche) bildet andere weniger reaktive Mineralphasen aus, als die bei niedrigen Temperaturen erzeugte. Eine Aktivierung der Papierasche über eine Calcinierung nach hydrothormaler Vorbehandlung scheint erfolgversprechend, da in der Literatur bereits über die erfolgreiche Aktivierung von calcitreicher Flugasche berichtet wurde (Pimraksa, Hanjitsuwan und Chindaprasirt 2009, Guerrero et al. 2004, Goni et al. 2000).

## 2 Ziel und Aufbau der Arbeit

Das Ziel dieser Arbeit ist es, die Potentiale und die Grenzen des Einsatzes von Papierasche als Komponente alternativer Bindemittelsysteme zu untersuchen. Um eine Brücke von dem Reststoff Papierasche zum Bindemittel zu schlagen, wurden in dieser Arbeit verschiedene Bausteine (Abbildung 2.1) näher betrachtet.

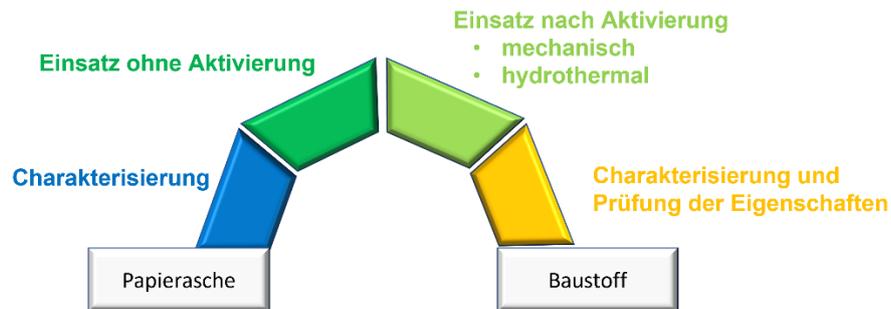


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Arbeit

Die Basis stellt eine ausführliche Charakterisierung der Ausgangsstoffe dar. Auf Grundlage der Ergebnisse der Literaturrecherche (Kapitel 3.1) werden zunächst die Verfügbarkeit und die Schwankungsbreiten der chemischen und mineralogischen Zusammensetzungen verschiedener Papieraschen betrachtet. Die Ergebnisse der Charakterisierung der hier verwendeten Papierasche (Kapitel 5.1) beinhalten darüber hinaus eine Umweltverträglichkeitsanalyse, aber auch die Angaben zu physikalischen Eigenschaften (Kapitel 5.3) wie der Partikelgröße, der spezifischen Oberfläche und der Dichte. Die Literaturrecherche sowie eigene Überlegungen nach der Charakterisierung der Papierasche bestärken die Annahme, dass Papierasche sich eignet, um die in der Einleitung erwähnten alternativen Bindemittelkonzepte umzusetzen. Daraus ergeben sich folgende Arbeitshypothesen, die in den einzelnen Kapiteln untersucht werden:

- 1) Die unbehandelte Papierasche ist eine reaktive Bindemittelkomponente und kann einen Teil des Portlandzements ersetzen (Kapitel 5.2).
- 2) Eine mechanische Aktivierung der Papierasche steigert die Reaktivität als Bindemittelkomponente (Kapitel 5.3/5.5).
- 3) Die Papierasche eignet sich als Ausgangsstoff für eine Niedrigtemperatursynthese (Calcinierung mit hydrothermaler Vorbehandlung = hydrothermale Calcinierung) von hydraulisch reaktiven Mineralphasen wie Belit und Aluminat und steigert dadurch die Reaktivität als Bindemittelkomponente (Kapitel 5.4/5.5).
- 4) Die Mischung von Papierasche mit einem SiO<sub>2</sub>-reichen Reststoff steigert die Reaktivität des hydrothermal aktivierten Bindemittels (Kapitel 5.6).
- 5) Hydrothermal aktivierte Papieraschesysteme können als alleiniges Bindemittel eingesetzt werden (Kapitel 5.7).

Um die Hypothesen zu untersuchen, werden zunächst Parameterstudien zur mechanischen und hydrothermalen Aktivierung durchgeführt. Für die Auswahl der geeigneten Prozessparameter der mechanischen Aktivierung sind die Ergebnisse der Analysen der Partikelgrößenverteilungen entscheidend. Im Fall der hydrothermalen Calcinierung ist die freigesetzte Reaktionswärme, die mittels Kalorimeter bestimmt wird, ausschlaggebend für die Wahl der Prozessparameter. Kalorimetermessungen dienen auch der Beurteilung der Reaktivität von Zement-Papierasche-Leim

und von Leimen aus hydrothermal calcinierten Reststoffgemischen. Zur Bestimmung des Mineralphasenbestandes bzw. dessen Änderung durch verschiedene Prozesse oder Komponenten dienen röntgenografische Mineralphasenanalysen (XRD) in Kombination mit thermogravimetrischen Analysen (TGA). Zur Einschätzung der Reaktivität von unbehandelter und aktivierter Papierasche als Bindemittelkomponente wird ein Substitutionsindex von Mörtelprismen bestimmt. Die finale Versuchsreihe fokussiert sich dann auf die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der Hydratation von hydrothermal calcinierten Proben als alleinigem Bindemittel. Zur Änderung des Mineralphasenbestandes werden XRD und TGA durchgeführt. Die Ausgangsmaterialien (Papierasche, gemahlene Papierasche und ein Gemisch aus Papierasche und Filtrerrückstand) werden auf Grundlage der vorherigen Untersuchungsergebnisse ausgewählt. Darüber hinaus wird die spezifische Oberfläche der Pulver sowie die Leimdruckfestigkeit als Maß der Reaktivität der neuen Bindemittel bestimmt. Die Resultate der Versuchsreihen bestimmen maßgeblich die Anwendungsmöglichkeiten der Papierasche als Komponente eines alternativen Bindemittelsystems. Neben dem Fazit wird abschließend in Kapitel 6 auch der weitere Forschungsbedarf definiert.

In der Arbeit wurde die Zementnotation verwendet: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und H = H<sub>2</sub>O, wobei mit CaO die Verbindung oder auch nur ein Bestandteil einer Verbindung wie z. B. bei C<sub>2</sub>S (Belit) gemeint ist.

## 3 Grundlagen und Kenntnisstand

### 3.1 Papierasche und ihr Einsatz in Baustoffen

In Deutschland wurden im Jahr 2020 etwa 17 Millionen Tonnen Altpapier verbraucht (Umweltbundesamt 2020). Bei der Aufbereitung von Altpapier fallen Prozessrückstände an, deren Gesamtmenge nach einer Umfrage in der deutschen Papier- und Zellstoffindustrie 2,2 Millionen Tonnen pro Jahr entspricht (Bienert und Persin 2018). Europaweit entstanden im Jahr 2008 11 Millionen Tonnen (Monte et al. 2009). Die Papierrecycler nutzen etwa 50 % davon zur Energiegewinnung durch thermische Verwertung in ihren dezentralen Kraftwerken. Die dabei anfallende Papierschlamm- oder kurz Papierasche (PA) bleibt als Reststoff zurück. In Deutschland liegt die anfallende Menge in einem Bereich zwischen 380 000 und 570 000 Tonnen pro Jahr (DWA 2011, Bienert und Persin 2018). Im Jahr 2016 wurden 20 % dieser Verbrennungsrückstände deponiert, 53 % in der Zementindustrie verwertet und 27 % folgten sonstigen Verwertungswegen wie Ziegelindustrie, Straßenbau, Düngemittel (Bienert und Persin 2018). Verschiedene Wissenschaftler verfolgen das Ziel, den Anteil an deponierten Rückständen zu Gunsten der Umwelt zu verringern. Durch das Kreislaufwirtschaftsgesetz sind die Papierrecycler dazu verpflichtet, die zu deponierende Menge zu reduzieren. Die Rückstände müssen entsorgt werden, was mit Entsorgungskosten von 34 bis 161 € pro Tonne Papierasche verbunden ist (Bienert und Persin 2018). Es ist im Interesse der Papierrecycler Verwertungswege zu erschließen, die im besten Fall noch Gewinne erzielen. Papierasche, die nicht in der Zementindustrie verwertet wird, dient aktuell dem Zweck der Landverfüllung, zur Entsäuerung von Boden, zur Bodenverfestigung oder wird als Bettungsmaterial in Viehbetrieben verwendet. Im Forschungsmaßstab setzten Dabwan et al. Papierasche als anorganisches Gerinnungsmittel in der Halbleiterindustrie ein (Ahmed Dabwan und Rubaiah Bt. Che Jaafar 2018). Papierasche bzw. gebrannter Papierschlamm (definierte Brenntemperatur) findet auch als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Glas (Toya et al. 2006), Ziegeln (Comuzzo 2008) oder auch bei der Zeolithsynthese (Mun und Ahn 2001) Anwendung. Durch die Sättigung von Papierasche mit Stearinsäure entwickelten Spathi et al. ein wasserabweisendes Pulver, das als Bestandteil von hydrophoben Beschichtungen oder als Hydrophobierungsmittel in Betonen Anwendung findet (Spathi et al. 2015, Wong et al. 2015). Liaw et al. untersuchten die Möglichkeit, Papierschlamm und Papierasche als Rohstoff für leichte Gesteinskörnung zu verwenden (Liaw et al. 1998). Calciumcarbonat, der Hauptbestandteil in einigen Papieraschen, kann über einen Prozess zurückgewonnen und als Pigment in der Papierherstellung wiederverwendet werden (Dornack und Dietz 2016).

Das größte Forschungsfeld ist jedoch der Einsatz von Papierasche als Zementkomponente (Ahmadi und Al-Khaja 2001, Bai et al. 2003, Banfill und Frias 2007, Biermann 2011, de la Villa et al. 2007, Fava, Ruello und Corinaldesi 2011, Garcia et al. 2008, Gimenez et al. 2012, Gluth et al. 2014b, Koshikawa und Isogai 2004, Largo et al. 2011, Mozaffari et al. 2009, Mozaffari et al. 2006, Pera und Amrouz 1998, Peyronnard und Benzaazoua 2011, Rübner, Weimann und Herbst 2008, Segui et al. 2012, Vegas et al. 2006).

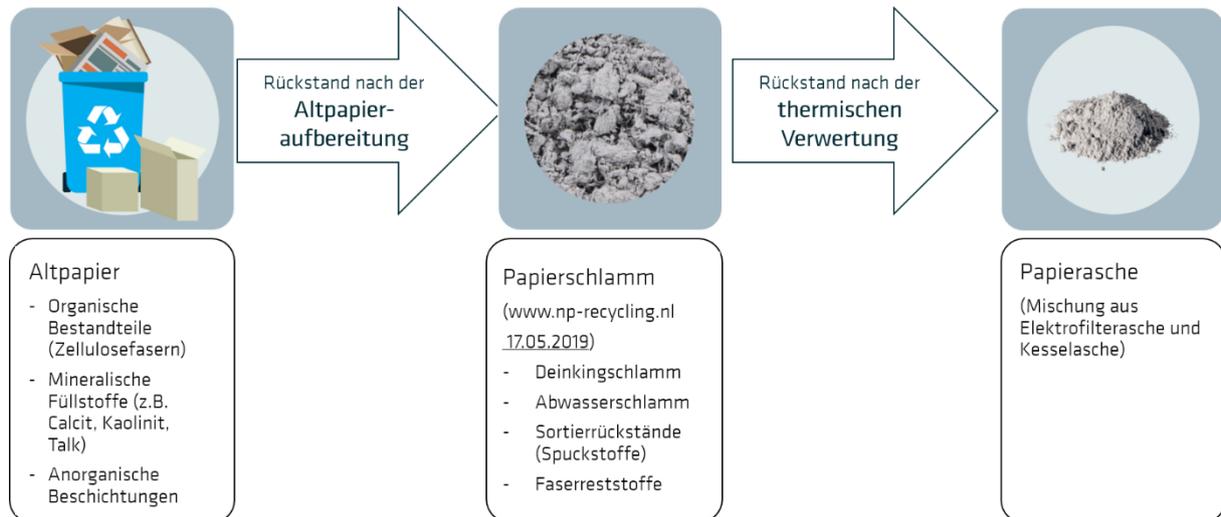


Abbildung 3.1: Prozesskette der nicht wieder verwertbaren Rückstände bei der Altpapieraufbereitung

Altpapier besteht im Wesentlichen aus organischen Stoffen (Zellulosefasern), mineralischen Füllstoffen (z. B. Kaolinit, Calcit, Talk) und anorganischen Beschichtungen (z. B. Calcit) (Basten 2002, DWA 2011). Bei einer Flotation wird das zuvor von Sortierrückständen (Spuckstoffen) getrennte und zerkleinerte Altpapier mit Wasser und chemischen Zusätzen zur Entfernung der Druckfarbe durchmischt. Während der Papierrecycler die wiederverwertbaren Papierfasern zur Herstellung von neuem Papier nutzt, bleibt Papierschlamm, bestehend aus Faserreststoffen, Spuckstoffen sowie Deinking- und Abwasserschlamm, zurück. Die gesamte Prozesskette der nicht wieder verwertbaren Rückstände beim Altpapierrecycling ist in Abbildung 3.1 schematisch zusammengefasst.

Es gibt eine Reihe von wissenschaftlichen Aufsätzen, die sich mit der Verwendung von Papierschlamm beschäftigen, der im Wesentlichen aus 30-50% Feststoffen (organischen Anteile wie Cellulose und anorganische Anteile, z.B. Kaolin, Calcit) sowie aus bis zu 50-70% aus Wasser besteht (Banfill and Frias 2007, Deviatkin 2013). Maheswaran et al. untersuchten einen Papierschlamm, der nach einem Kaustifizierungsprozess in einer Zellstoff- und Papierfabrik entnommen wurde (Maheswaran et al. 2016). Es handelt sich daher um einen anderen Papierschlamm als in Abbildung 3.1 definiert. Da der von Maheswaran et al. untersuchte Papierschlamm aber fast ausschließlich Calcit enthält, welcher oft der Hauptbestandteil von anderen Papierschlamm und -aschen ist, sollen die Ergebnisse hier dennoch aufgeführt werden. Die Autoren verfolgten den Ansatz, aus diesem Papierschlamm über eine hydrothermale Synthese Belitzement herzustellen. Dazu wurde der Papierschlamm bei  $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$  verbrannt. Anschließend wurde der entstandene Freikalk mit Silicastaub und Wasser gemischt, bei  $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  hydrothermal behandelt und anschließend bei  $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  calciniert. Das Produkt enthielt überwiegend reaktiven Belit. Mörtelprismen mit 10 %

aktiviertem Papierschlamm als Zementersatz erreichten nahezu identische Druckfestigkeiten wie die Probekörper mit reinem Portlandzement.

Die meisten Papierschlämme enthalten neben Calcit noch wesentliche Mengen an Kaolinit und organischem Material. Ein Verfahren zur thermischen Aktivierung dieser Papierschlämme mit Temperaturen zwischen 720 °C und 850 °C wurde im Jahr 2000 in den Niederlanden zum europäischen Patent angemeldet (Biermann 2000). Es entsteht dabei eine Papierasche, die über eine definierte Aschequalität verfügt, da die Verbrennung gezielt auf die zu erreichenden Eigenschaften der Papierasche ausgerichtet ist. In Spanien forscht die Gruppe um Frias et al. ebenfalls intensiv an solch einer definiert hergestellten Papierasche (Banfill und Frias 2007, de la Villa et al. 2007, Garcia et al. 2008, Vegas et al. 2006, Pera und Amrouz 1998, Gimenez et al. 2012). Eine thermische Behandlung bei Temperaturen zwischen  $T = 700\text{--}750\text{ °C}$  für  $t = 2\text{--}5\text{ h}$  bewirkt eine Umwandlung des Kaolinites im Papierschlamm zu amorphem Metakaolin in der Papierasche. Metakaolin ist ein Puzzolan. Puzzolane sind kieselsäure- oder tonerhaltige Materialien, die in wässriger Lösung mit Portlandit ( $\text{Ca(OH)}_2$ , Zementnotation: CH) reagieren. Der Materialleim erhärtet und weist Eigenschaften ähnlich wie Zementstein auf (Sabir, Wild und Bai 2001). Die Mischung von Metakaolin mit Wasser und Portlandit, welcher den pH-Wert der wässrigen Lösungen erhöht, führt zunächst zur Lösung der amorphen Aluminate und Silicate aus dem Metakaolin. Im Anschluss an diese Aktivierung reagieren sie unter Verbrauch von Portlandit zu Calciumsilicathydraten (Zementnotation: C-S-H) und weiteren aluminiumhaltigen Hydratphasen. C-S-H-Phasen sind die festigkeitsbildenden Hydratphasen in Portlandzementleimen und sind wasserunlöslich. Einen Überblick über die verschiedenen Untersuchungen der thermischen Behandlung von Papierschlamm zur Bildung von Metakaolin haben Frias et al. zusammenfassend veröffentlicht (Frias et al. 2015). Die Behandlungstemperaturen variieren in einem Bereich zwischen  $T = 550\text{--}900\text{ °C}$ , wobei sich eine thermische Aktivierung bei  $T = 650\text{--}700\text{ °C}$  für  $t = 2\text{ h}$  als Optimum für die Einstellung puzzolanischer Eigenschaften der Papierasche herauskristallisierte. Dabei fanden auch ökologische und ökonomische Aspekte Berücksichtigung, da geringere Brenntemperaturen weniger Energie benötigen. Papieraschen, die Metakaolin enthalten, sind als Bindemittelkomponente oder als Zusatzstoff für den Einsatz in Betonen von der Krefelder Zement GmbH im Jahr 2005 patentiert worden (Krefelder\_Zement\_GmbH 2005).

Bei der thermischen Verwertung von Papierschlamm in den dezentralen Kraftwerken der Papierrecycler ist der Prozess auf den Brennwert optimiert und liegt deshalb deutlich höher als die optimalen  $T = 700\text{ °C}$ . Die puzzolanischen Eigenschaften gehen dadurch verloren, da sich Metakaolin bei höheren Temperaturen zu inerten Mineralphasen wie z. B. Gehlenit umwandelt. Koshikawa et al. bestimmten die mineralogischen Veränderungen von calcinierten Papierschlämmen in Abhängigkeit der Brenntemperatur. Nach einer Brenntemperatur von  $T = 1000\text{ °C}$  wiesen die entstandenen Papieraschen Anorthit und Gehlenit auf (Koshikawa und Isogai 2004). Untersuchungen von Jang et al. zeigten, dass sich bereits ab einer Calciniertemperatur von  $T = 800\text{ °C}$  Anorthit und Gehlenit bilden. Diese Mineralphasen haben keine puzzolanischen Eigenschaften und zählen zu den reaktionsträgen Mineralphasen (Jang et al. 2018).

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung verschiedener Papieraschen aus der Literatur, sortiert nach dem CaO-Gehalt (glühverlustfrei)

Papier- asche	Anteil in M.-%											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	GV	Frei- kalk
<b>Mun und Ahn, 2001</b>	46,5	30,8	6,2	2,6	4,4	8,2	0,8	0,3	k. A.	k. A.	4,6	k. A.
<b>Ishimoto et al., 2000</b>	52	17	k. A.	k. A.	11	13	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.
<b>Liaw et al., 1998</b>	46,2	27,0	4,8	k. A.	21,9	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	k. A.	19,63	k. A.
<b>Toya et al., 2006</b>	33,5	28,1	0,7	1,4	27,9	7,3	0,1	0,2	k. A.	k. A.	1,8	k. A.
<b>Xie et al., 2011</b>	30,2	18,0	2,1	0,0	43,2	2,5	0,8	1,1	2,1	0,0	5,12	0,0
<b>Bai et al., 2003</b>	25,70	18,86	0,87	0,68	43,51	5,15	1,56	1,31	1,05	k. A.	1,20	5,00
<b>Mozaffari et al., 2009</b>	25,70	18,86	0,87	0,68	43,51	5,15	1,56	1,31	1,05	k. A.	1,20	5,00
<b>Segui et al., 2012</b>	29,4	13,9	1,4	0,7	47,8	4,2	0,4	0,7	1,4	k. A.	5,7	5,0
<b>Hartmann et al., 2016</b>	27,79	13,16	0,6	0,35	48,61	3,65	0,32	0,45	4,79	0,15	13,59	0
<b>Davidenko et al., 2012</b>	27,42	15,52	1,83	k. A.	49,75	2,07	1,36	k. A.	2,05	k. A.	6,44	11,6
<b>Glut et al., 2014</b>	25,79	13,83	0,68	0,42	51,03	2,80	0,28	0,46	4,20	0,52	13,34	10,3
<b>Davidenko et al., 2012</b>	24,04	12,10	2,25	k. A.	52,94	2,55	1,06	k. A.	5,06	k. A.	13,08	6,9
<b>Rübner et al., 2008</b>	24,20	13,10	1,20	0,40	54,90	3,70	0,10	1,00	1,20	0,14	5,96	14,45
<b>Hartmann et al., 2016</b>	20,95	11,16	0,62	0,74	61,19	1,45	0,23	0,39	2,96	0,08	24,72	3,4*

GV: Glühverlust, k. A.: keine Angaben, \*Wert aus XRD-Untersuchung nicht durch Franke-Methode

Neben der Brenntemperatur beeinflusst die chemische Zusammensetzung der Papieraschen den Mineralphasenbestand maßgeblich. Die Zusammensetzung variiert z. B. abhängig von der konkreten Rückstandsherkunft (z. B. Elektrofilterasche, Kesselasche). Die Angabe der Herkunft oder Mischung ist selten angegeben. Es ist sinnvoll, sich für den Vergleich auf die chemischen Zusammensetzungen zu fokussieren, die in der Tabelle 3.1 zusammengestellt sind. Dabei wird, entsprechend einer Konvention zur Angabe der Ergebnisse für die Bestandteile eines anorganischen Materials, der Masseanteil eines Elements jeweils als sein stabilstes Oxid angegeben. In der Aufschlusslösung wird

aber die vorhandene Konzentration der Ionen aller aufgeschlossenen Verbindungen (Oxide, Salze, Carbonate, Sulfate, Silicate o. Ä.) gemessen. Die Hauptkomponenten der Papieraschen sind  $\text{SiO}_2$  (20,95–52 M.-%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11,16–30,8 M.-%) und  $\text{CaO}$  (4,4–61,19 M.-%). Im Gegensatz zu Portlandzement, dessen vierte Hauptkomponente  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist, weisen einige der Papieraschen einen erhöhten Gehalt an  $\text{MgO}$  (1,45–13 M.-%) auf. Der Glühverlust liegt in einem Bereich zwischen 1,2 und 25,8 M.-% und ist auf den Füllstoff Calcit zurückzuführen, welcher sich bei Temperaturen  $T > 800\text{ °C}$  zersetzt. Eine wesentliche Rolle für die frühe Reaktionsfähigkeit der Papierasche spielt der Gehalt an reaktionsfreudigem Freikalk, der zwischen 0 bis 14,45 M.-% variiert. Allgemein lassen sich die Papieraschen in calciumreiche und calciumarme Papieraschen unterteilen.

Die Darstellung der Werte im Dreistoffdiagramm  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3$  in Abbildung 3.2, die die Relation der Hauptbestandteile von Portlandzement grafisch verdeutlicht, macht regionale Unterschiede in der Zusammensetzung der Papieraschen sichtbar. Um einen Vergleich zu ziehen und die Papieraschen besser einordnen zu können, sind zusätzlich zu den Papieraschen die chemischen Zusammensetzungen von Klinkerrohstoffen (Ton, Quarzsand, Kalkstein), hydraulischen Bindemitteln (Portlandzement, Tonerdezement) sowie gängigen Zuzahl- oder Zusatzstoffen (Silicastaub, Flugasche, Hochofenschlacke) eingetragen. Die europäischen sowie die kanadischen Papieraschen weisen eine ähnliche oxidische Zusammensetzung auf wie Portlandzement. Ein Einsatz in der Zementherstellung als Rohstoff oder Zusatzstoff scheint daher sinnvoll. Hingegen weisen die asiatischen Papieraschen geringere Gehalte an  $\text{CaO}$  auf, die koreanische (Mun und Ahn 2001) besteht fast ausschließlich aus  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Vermutung liegt nahe, dass im asiatischen Raum Kaolin oder Talkum als Papierfüllstoffe dem Calcit vorgezogen werden. In Abwesenheit von Calcium bilden sich während des Brennprozesses Alumosilicate aus. Wenn die Brenntemperaturen  $T = 1000\text{ °C}$  erreichen und das Material im Anschluss rapide auf  $T = 200\text{ °C}$  abgekühlt wird, liegen die Alumosilicate in diesen Papieraschen in amorpher Form vor (Ishimoto, Origuchi und Yasuda 2000). Sie weisen damit eine Ähnlichkeit zu Puzzolanen (z. B. Flugasche) auf.

Bindemittelkomponenten werden unterteilt in hydraulisch, latent-hydraulisch, puzzolan und inert. Bis auf die inerten Stoffe leisten alle einen Beitrag zur hydraulischen Reaktion, der jedoch unterschiedlich ausfällt. Ein erster Hinweis auf das hydraulische Potential zeigt das massebezogene  $\text{CaO/SiO}_2$ -Verhältnis an. Im Allgemeinen gilt: Je höher das Verhältnis, desto höher die Hydraulizität (Abbildung 3.3). Die Eintragung der Werte der deutschen Papieraschen zeigt, dass diese Papierasche durchaus hydraulisches Potential besitzen kann.

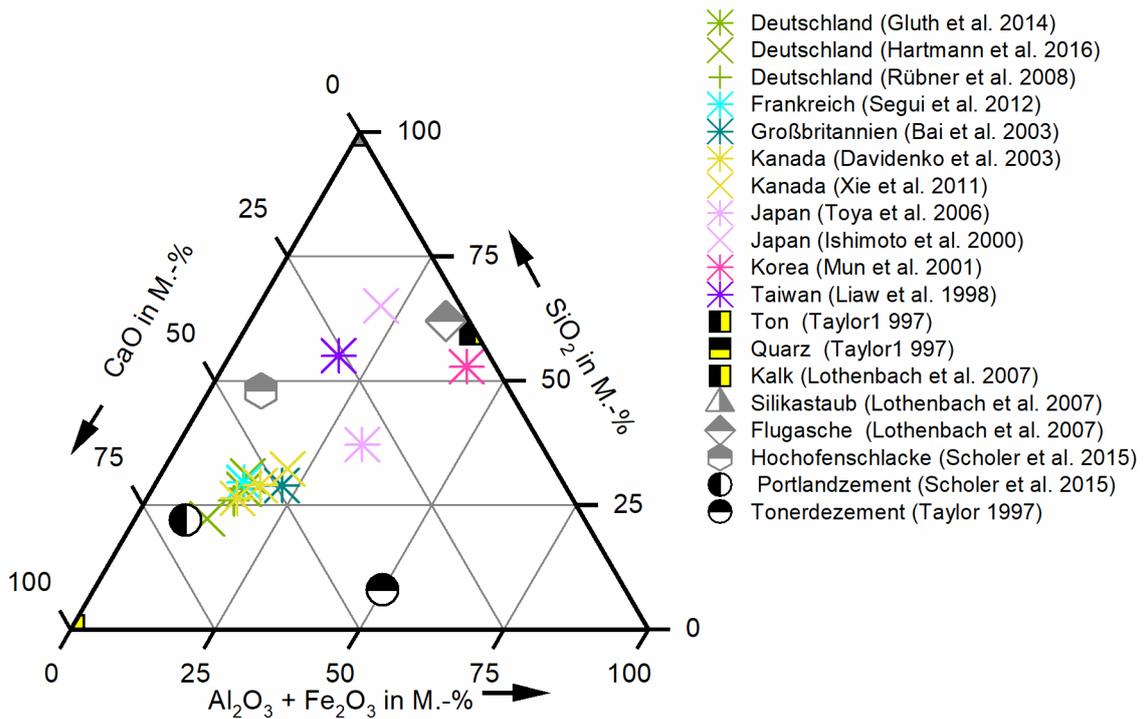


Abbildung 3.2: Dreistoffdiagramm normiert auf die Hauptkomponenten von Portlandzement (SiO<sub>2</sub>, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Vergleich der Papieraschen aus der Literatur mit Klinker- und Zementkomponenten

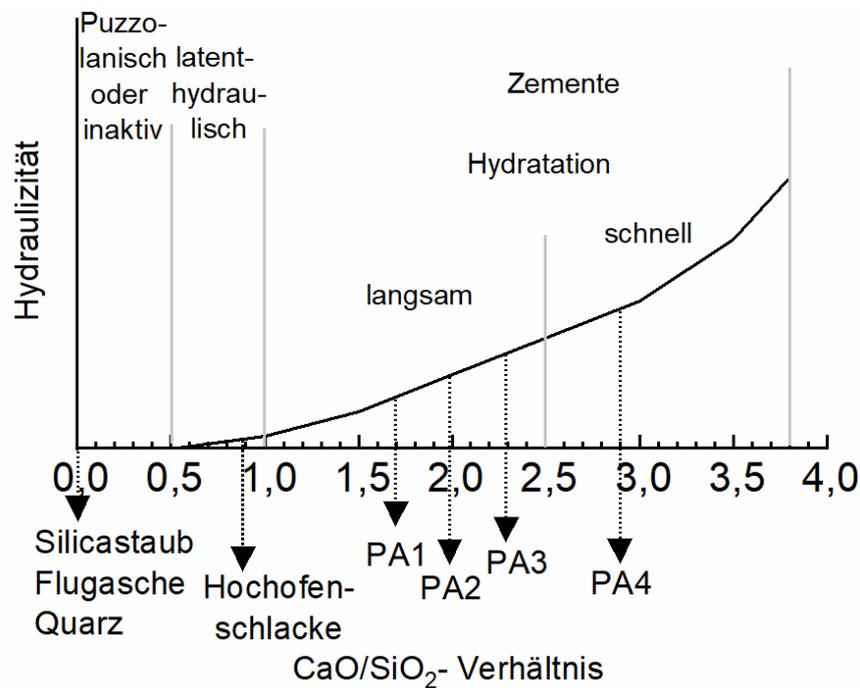


Abbildung 3.3: Hydraulizität der deutschen Papieraschen (PA1 und PA4 (Hartmann et al. 2016), PA2 (Gluth et al. 2014a), PA3 (Rübner et al. 2008) im Vergleich zu gängigen Zusatzstoffen bestimmt anhand des massebezogenen CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnisses, erstellt nach (Wesche et al. 2014)

Die in Tabelle 3.1 zusammengestellten Papieraschen sind, soweit angegeben, durch eine Verbrennung bei Temperaturen  $T > 850$  °C entstanden. Die thermische Behandlung führt zur Ausbildung der in Tabelle 3.2 aufgeführten Mineralphasen. Bei diesen Temperaturen beginnt Calcit in Freikalk und  $\text{CO}_2$  zu zerfallen. Die Unterschiede im Freikalkgehalt ( $w = 0\text{--}14,5$  M.-%) ergeben sich zum einen durch den variierenden Gehalt an Calcit, zum anderen ist Freikalk sehr reaktionsfreudig und reagiert schnell mit der Luftfeuchtigkeit zu Portlandit. Bai et al. beschreiben eine Verbrennung bei Temperaturen von  $T = 850\text{--}1200$  °C, wobei der Papierschlamm nur  $t = 3\text{--}5$  s in der Verbrennungszone des Wirbelschichtofens verweilt und anschließend rasant auf  $T = 200$  °C abgekühlt wird (Bai et al. 2003). Bei diesen Temperaturen reagiert Freikalk mit Kaolinit zu Gehlenit ( $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$ , Zementnotation:  $\text{C}_2\text{AS}$ ) und Dicalciumsilicat ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , Zementnotation:  $\text{C}_2\text{S}$ ) (Salmang und Scholze 2007). Eine schnelle Abkühlung stabilisiert auch eine hydraulisch aktive Phase des Dicalciumsilicats (Belit). So kann in einigen Papieraschen auch Belit ( $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ ) neben den Hauptmineralphasen Calcit, Freikalk, Portlandit und Gehlenit nachgewiesen werden. Die Gehalte an Belit in der Papierasche sind aber eher gering. Zusätzlich finden sich in den magnesiumreichen Papieraschen Talk oder auch Bredegit (Bai et al. 2003). Bredegit ist mittels röntgenografischer Analyse (XRD) nur schwierig von Belit zu unterscheiden, da es zu Reflexkoinzidenzen kommt. Es fällt weiterhin auf, dass Papieraschen mit einem MgO-Gehalt  $w > 3$  M.-% Gehlenit als Hauptphase aufweisen. Die Papierasche, die Segui et al. (Segui et al. 2012) untersuchten, enthält außerdem Mayenit ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{33}$ , Zementnotation:  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). Papieraschen, die bei Temperaturen oberhalb von  $1000$  °C gebrannt wurden, weisen zusätzlich zu den kristallinen Phasen einen Anteil an röntgenamorphen Komponenten auf. Gluth et al. vermuten, dass die amorphe Komponente in der Papierasche nicht auskristallisiertes Tricalciumaluminat ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , Zementnotation:  $\text{C}_3\text{A}$ ) ist. In der von Bai et al. untersuchten Papierasche besteht die röntgenamorphe Komponente aus glasigen Partikeln, die einen eher geringen Anteil CaO gegenüber einem höheren Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweisen. Die Zusammensetzung ist nahe an der Zusammensetzung des ursprünglichen Metakaolins.

Hohe Brenntemperaturen führen zum Aufschmelzen einiger Bestandteile. Dadurch binden sich die Minerale stellenweise aneinander. Das Feuerungsprinzip aber auch die Herkunft der Asche (Kesselasche, Elektrofilterasche) sind selten in den Veröffentlichungen angegeben, beeinflussen die Partikelform der Asche aber stark, was die unterschiedlichen Beobachtungen der Autoren erklären könnte. Segui et al. beschreiben die Papierasche als poröses heterogenes Pulver (Segui et al. 2012). Verschiedene Autoren sprechen von Agglomeraten (Mozaffari et al. 2009, Rübner et al. 2008, Fava et al. 2011). Rübner et al. und Koshikawa et al. beschreiben, dass die Papieraschen unregelmäßig geformte Partikel und eine breite Partikelgrößenverteilung aufweisen (Koshikawa und Isogai 2004, Rübner und Meinhold 2008). Teilweise bilden sich sogar größere glasige Partikel aus (Bai et al. 2003). Die Glaszusammensetzung ist in diesem Fall nahe dem eutektischen Punkt zwischen Gehlenit-Anorthit- $\alpha$ -Monosilicat. Dieses Glas dürfte sich eigentlich erst bei  $T = 1250$  °C bilden, aber Ionen wie  $\text{K}^+$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  reduzieren die Temperatur des eutektischen Punktes. Durch Mahlung können Agglomerate aufgebrochen werden (Koshikawa und Isogai 2004). Mozaffari et al. fanden heraus, dass eine Nassmahlung der Papierasche mit deionisiertem Wasser zu einem Anstieg des pH-Wertes der Papierasche in Lösung führt. Das deutet darauf hin, dass Freikalk durch die Mahlung freigelegt wurde und in wässriger Lösung zu Portlandit reagieren konnte. Sie nutzen das entstehende basische Milieu, um puzzolanische Hochofenschlacke in einer Mischung mit Papierasche alkalisch zu aktivieren. Zusätzlich wird dabei auch die latent-hydraulische Glaskomponente in ihrer Papierasche aktiviert (Mozaffari et al. 2009).

Die Papierasche wird auf Grund ihrer chemischen Ähnlichkeit zu Portlandzement oder in einzelnen Fällen auch zu Puzzolanen zur Herstellung von Mörteln oder Betonen eingesetzt. Dabei kann sie als Zementsubstitut bzw. hydraulisches Bindemittel oder als Zusatzstoff eingesetzt werden, wodurch die Baustoffeigenschaften verändert werden. Die Papierasche weist eine hohe Wasseraufnahme auf.

Viele Autoren beschreiben, dass die Papierasche mit niedrigen Wasser-Bindemittel-Verhältnissen (w/b) kaum zu verarbeiten ist (Bai et al. 2003, Gluth et al. 2014b). Das Ausbreitmaß von frischen Mörteln nimmt mit der Zugabe von Papierasche ab (Martens 2008). Der Wasseranspruch wurde von Fava et al. mit 25 % angegeben (Fava et al. 2011). Weitere physikalische Eigenschaften der Papieraschen wie die Reindichte und die spezifische Oberfläche der Papieraschen sind in Tabelle 3.3 gegenübergestellt.

Tabelle 3.2: Mineralogische Zusammensetzung verschiedener Papieraschen aus der Literatur, **Fett = Hauptphase**

Papierasche	Brenn- temperatur [°C]	Mineralogische Zusammensetzung
Segui et al., 2012	850	Calcit, <b>Gehlenit</b> , Belit, Freikalk, Mayenit, Quarz
Davidenko et al., 2003	750–950	<b>Calcit</b> , Gehlenit, Belit, <b>Freikalk</b> , Anhydrit, Tricalciumaluminat, Yeeleminit, Anorthit
Xie et al., 2011	750–950	<b>Calcit</b> , Freikalk, Anhydrit, Tricalciumaluminat, geringe Anteile an Portlandit, Quarz, Gehlenit, Anorthit
Fava et al., 2011	> 800	<b>Gehlenit</b> , Freikalk, Mayenit, geringe Mengen von Talk, Bariumsulfat, Zinkoxid
Gluth et al., 2014	950–1000	<b>Calcit</b> , Gehlenit, Freikalk, Portlandit, Talk, Quarz, röntgenamorphe Komponente (C <sub>3</sub> A?)
Hartmann et al., 2016	950–1000	<b>Calcit</b> , Freikalk, Portlandit, Talk, röntgenamorphe Komponente
		Calcit, <b>Gehlenit</b> , Belit, Portlandit, Talk, Quarz, röntgenamorphe Komponente
Ishimoto et al., 2000	950–1100	amorphe Komponente (Aluminiumsilicat mit Verunreinigungen)
Bai et al., 2003	850–1200	<b>Gehlenit</b> , Belit, Freikalk, Portlandit, Bredegit, röntgenamorphe Phase (ca. 20 %)
Mozaffari et al., 2003		

Tabelle 3.3: Physikalische Eigenschaften verschiedener Papieraschen aus der Literatur

Referenz	Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Spez. Oberfläche nach Blaine [cm <sup>2</sup> /g]	Spez. Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]	Partikelgrößen
<b>Fava et al., 2011</b>	1,72	6350		x = 1–200 µm, Agglomeratbildung
<b>Bai et al., 2003</b>	2,52	4100 <sup>+</sup>		/
<b>Xie et al., 2011</b>	2,63	8250	3,1	/
<b>Gluth et al., 2014</b>	2,66	/		x <sub>10</sub> = 1,8 µm x <sub>50</sub> = 16,6 µm x <sub>90</sub> = 125,8 µm
<b>Davidenko et al., 2003</b>	2,67	1195	5,0	/
	2,80	1253	3,8	/
<b>Rübner et al., 2008</b>	2,82		4,2	< 100 µm
<b>Segui et al., 2012</b>	2,85	3700		x <sub>10</sub> = 1,5 µm x <sub>50</sub> = 27 µm x <sub>90</sub> = 300 µm
<b>Hartmann et al., 2016</b>	/	/		bimodale Verteilung, kleine Partikel mit Partikelgrößen im Bereich 0,5–1,0 µm und größere Agglomerate mit ca. 5 µm Größe
<b>Mozaffari et al., 2009</b>	/	/		x <sub>25</sub> = 125 µm x <sub>75</sub> = 300 µm (nach Mahlung < 75 µm)
+ berechnet aus Lasergranulometermessergebnissen				

Die erhöhte Wasseraufnahme der Papierasche erfordert den Einsatz von Fließmitteln bei der Herstellung von Leimen oder Mörteln mit Papierasche als Bindemittelkomponente, um eine verarbeitbare Konsistenz bei gleichzeitiger Einhaltung eines niedrigen w/b-Verhältnisses zu erreichen. Je höher der Anteil an Papierasche in der Mischung ist, desto höher musste der Gehalt an Fließmitteln gewählt werden, um dieselbe Konsistenz zu erhalten (Xie et al. 2011, Davidenko, Mikanovic und Tagnit-Hamou 2012). Davidenko et al. begründen den Bedarf mit der Feinheit der Papierasche. Sie untersuchten vier verschiedene Fließmittel auf ihre Eignung mit Papierasche zu

agieren, davon waren drei polycarboxylatbasierte Polymere (PCE) und ein Polynaphthalensulfonat (PNS). Die Fließmittel haben auch einen Einfluss auf das Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten. Die Zugabe von PNS verhindert beispielsweise das schnelle Erstarren, welches durch die Zugabe von Papierasche auftritt. Jedoch wird dadurch die Reaktion so verzögert, dass Festigkeitseinbußen auftreten. PCEs sind daher zu bevorzugen. Der Unterschied der Mörtelfestigkeit war stärker beeinflusst durch die verwendete Papierasche als durch den Typ des verwendeten PCEs.

Auch andere Autoren berichten, dass Mischungen mit Papierasche nach der Wasserzugabe schneller erstarren als Vergleichszemente ohne Papierasche (Bai et al. 2003, Rübner et al. 2008). Kalorimetrische Messungen ergaben, dass die Verwendung von Papierasche als Zementsubstitut einen Beitrag zur Wärmefreisetzung leistet und sogar zu einer schnelleren Hydratation innerhalb der ersten Stunden führt. Begründet wird dies mit der höheren spezifischen Oberfläche (Tabelle 3.3) im Vergleich zu Portlandzement, die möglicherweise durch die unregelmäßige Form der Aggregate bedingt ist. Die Partikel können so als zusätzliche Kristallisationskeime dienen. Zudem reagiert Freikalk sehr schnell mit Wasser unter Freisetzung von Wärme (Rübner et al. 2008). Auch Bai et al. vermuten, dass die schnellere Reaktion und das resultierende schnellere Erstarren auf die Reaktion von Freikalk zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und zum Teil auf die Reaktion von  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$  zurückzuführen ist (Bai et al. 2003). Aber auch Calcit spielt dabei eine Rolle. So tritt ein schnelleres Erstarren auch bei einer Mischung aus gemeinsam gemahlenem reinem Kalkstein (Calcit) mit Portlandzement im Vergleich zu reinem Portlandzement auf (Kakali et al. 2000). Obwohl die Feinheit nahezu unverändert war nach der Mahlung, erreichte die Mischung mit dem Kalkstein eine höhere spezifische Oberfläche. Auf Grund von unterschiedlichen Messverfahren können die Werte für die spezifische Oberfläche nicht direkt verglichen werden, jedoch zeigt es, dass die höhere spezifische Oberfläche nicht nur zur schnelleren Reaktion führt, sondern in den beschriebenen Systemen auch ein schnelleres Erstarren hervorruft.

Treiberscheinungen durch die Hydratation des Freikalks in der Papierasche sind ein weiteres Problem. Der sich bildende Portlandit nimmt ein größeres Volumen ein als der Freikalk, so dass der erstarrende Leim quillt. Daher untersuchten Rübner et al. sowie Bai et al. die Raumbeständigkeit nach Le Chatelier. Beide stellten fest, dass die Materialien mit der Papierasche stärker quellen, jedoch die Werte noch innerhalb der zugrunde gelegten normativen Anforderungen liegen (DIN EN 196-3, 2009, DIN EN 197-1, 2011). Das Quellen verursacht jedoch eine Verschiebung der Porenvolumenverteilung zu größeren Porenradien im erhärteten Papierascheleim (häufigster Porendurchmesser  $d = 12 \mu\text{m}$ ) im Vergleich zu Portlandzement ( $d = 0,14 \mu\text{m}$ ) oder einer Papierasche-Hochofenschlacke-Mischung ( $d = 0,04 \mu\text{m}$ ), wie sie von Bai et al. untersucht wurde. Die Porenvergrößerung wirkte sich negativ auf die Festigkeiten aus (Bai et al. 2003).

Die Betrachtung der Druckfestigkeit für papieraschehaltige Bindemittel unterteilt sich in der Literatur in zwei Herangehensweisen:

- a) Papierasche als Zementsubstitut
- b) Papierasche als Hauptkomponente eines Bindemittels in zementfreien Systemen

Fava et al. ersetzen 5, 10, 15 und 20 M.-% des Portlandzements durch gemahlene Papierasche mit einer spezifischen Dichte von  $1,72 \text{ g/cm}^3$  und einer Blaine-Feinheit von  $635 \text{ m}^2/\text{kg}$  (Fava et al. 2011). Die Mörteldruckfestigkeit sinkt mit steigendem w/b-Wert. Die höchsten Druckfestigkeiten können mit w/b = 0,4 und Fließmitteleinsatz erreicht werden. Die Ergebnisse zeigten, dass ein Ersatz von maximal 10 % des Portlandzements durch Papierasche ohne signifikante Festigkeitseinbußen möglich ist. 80 % der Papieraschepartikel besitzen eine Partikelgröße  $x < 75 \mu\text{m}$ . Da diese Papierasche reaktionsträgen Gehlenit als Hauptkomponente enthält, wird angenommen, dass die Papierasche aufgrund der geringen Partikelgröße als Füller oder Kristallisationskeim für die C-S-H-Phasenbildung diene und dadurch einen partiellen Ersatz von Zement durch Papierasche mit ähnlichen Festigkeiten möglich machen.

Die Auswirkungen der mineralogischen Zusammensetzung auf die Druckfestigkeit werden bei Untersuchungen von Davidenko et al. an Bindemittelleimen deutlich (Davidenko et al. 2012). Sie untersuchen die Druckfestigkeit von Mörteln an Würfeln mit einer Kantenlänge von 50 mm nach 1, 7, 28 und 180 Tagen. Als Richtwert für die Zugabe von Fließmitteln dient die Erreichung eines Ausbreitmaßes von  $200 \pm 10 \text{ mm}$ . Während 20 % der freikalkreicheren Papierasche (11,6% Freikalk, 16,3% Calcit) zu einem Substitutionsindex (relative Druckfestigkeit bezogen auf eine Probe ohne PA) von  $AI \leq 93 \%$  führt, erreicht die calcitreichere Papierasche (6,9% Freikalk, 25,3% Calcit) nur einen  $AI \leq 66 \%$  nach 28 Tagen. Xie et al. prüften Beton mit Papierasche als Zementsubstitut. 20 % Austausch bei w/b = 0,4 und dem Einsatz von Fließmittel führt zu einem Substitutionsindex  $SI \geq 106 \%$ . Die Zugabe von 5 % Silicastaub steigerte den Wert auf  $SI = 122 \%$ .

Leimproben, hergestellt aus der reinen Papierasche mit Wasser, ergeben Druckfestigkeiten nach 28 Tagen von  $\bar{\sigma} = 4 \text{ MPa}$  (Bai et al. 2003) oder  $\bar{\sigma} = 11 \text{ MPa}$  (Gluth et al. 2014b). Gluth et al. aktivierten ihre calcitreiche Papierasche auch alkalisch durch die Zugabe von Kalilauge (KOH). Die Druckfestigkeiten waren jedoch geringer ( $\bar{\sigma} = 5,9 \text{ MPa}$ ). Bai et al. mischten ihre gehlenitreiche Papierasche mit Hochofenschlacke (HS). Eine 50:50-Mischung ergab die höchsten Leimdruckfestigkeiten nach 28 Tagen von  $\bar{\sigma} = 23 \text{ MPa}$  und nach 90 Tagen von  $\bar{\sigma} = 35 \text{ MPa}$ . Damit erreichte die Mischung einen Substitutionsindex  $SI = 50 \%$  bezogen auf Leim aus Portlandzement ohne Zugabe von HS oder PA. Mozzafari et al. erweiterten die Versuchsreihe durch eine vorangestellte Nassmahlung mit deionisiertem Wasser (Mozzafari et al. 2009). Diese Vorbereitung führte zu einer Steigerung der Druckfestigkeit der Leimwürfel aus einer 50:50-Mischung um 30 % gegenüber der Leimwürfel aus der ungemahlene 50:50-Mischung. Allerdings erreichten Mozzafari et al. nur maximale Druckfestigkeiten für die ungemahlene Leimmischung von  $\bar{\sigma} = 18 \text{ MPa}$  nach 28 Tagen und  $\bar{\sigma} = 23 \text{ MPa}$  nach 90 Tagen. Es scheint demnach, dass die Werte eine hohe Schwankungsbreite aufweisen. Bei den Betonproben war die Steigerung durch die Nassmahlung größer im Vergleich zu den Leimproben. Die absoluten Druckfestigkeiten der Betone mit einem w/b = 0,7 und ohne Fließmittelzugabe sind jedoch niedrig. Die ungemahlene PA-HS-Mischung erreichte  $\bar{\sigma} = 5 \text{ MPa}$ , während die Druckfestigkeit des Betons mit der nassgemahlene PA-HS-Mischung  $\bar{\sigma} = 13 \text{ MPa}$  betrug.

Als Hydratationsprodukte der calciumreichen Papieraschen treten vor allem C-S-H-Phasen, Portlandit, Hydrogranate und carbonathaltige Calciumaluminathydrate (AFm), wobei ihr Auftreten von der konkreten Zusammensetzung der einzelnen Papierasche abhängig ist und auf Grund von kleinen Mengen nicht immer jede Phase nachweisbar ist. (Gluth et al. 2014, Davidenko, Mikanovic

and Tagnit-Hamou 2012, Bai et al. 2003, Segui et al. 2012). Die genannten Hydratationsphasen entsprechen den Hydratphasen in zementären Systemen.

Neben dem Einsatz als hydraulisches Material gibt es auch Untersuchungen zur alkalischen Aktivierung von Papierasche zur Nutzung als Bindemittel. Die Zugabe von Laugen (NaOH oder KOH) sorgt für einen hohen und konstanten pH-Wert direkt zu Beginn der Reaktion. Hartmann et al. zeigten, dass die alkalische Aktivierung von Papierasche zu einer Verschiebung der Anteile der Hydratationsprodukte führt. Je höher die Alkalität des Aktivators, desto weniger Hydrogranat und desto mehr Portlandit und Monocarbonat (AFm) entstehen. Die gehlenitreiche Papierasche bildet bei einer Lagerungstemperatur von  $T = 60\text{ °C}$  und einer entsprechend langen Reaktionszeit ( $t > 12\text{ h}$ ) zusätzlich Natriumaluminatsilicathydrate (Sodalith) aus (Hartmann et al. 2016). Diese Phase ist eine der Hauptphasen in den hydratisierten calciumarmen Papieraschen. Auch Mun und Ahn finden bei ihrer Papierasche durch die Aktivierung mit NaOH Sodalith (Mun und Ahn 2001). Wird die alkalische Aktivierung von einer zusätzlichen hydrothermalen Behandlung begleitet, bilden sich zudem große Mengen Zeolith aus. Dadurch ergeben sich für diese Papieraschen Einsatzgebiete abseits des Bindemittleinsatzes (Ishimoto et al. 2000).

### 3.2 Belit- und Calciumaluminatzemente

Die Papieraschen setzen sich aus reaktionsträgen Mineralphasen (Quarz, Anorthit, Gehlenit, Calcit), hydraulisch aktiven Mineralphasen (Belit, Mayenit), reaktivem Freikalk sowie röntgenamorphen Komponenten zusammen (Tabelle 3.2), die aluminium- und siliziumhaltigen Verbindungen beinhalten können (Gluth et al. 2014b, Mozaffari et al. 2009). Auf Grundlage dieser mineralogischen Zusammensetzung sollte der Einsatz als Bindemittelkomponente für Alternativzemente wie Belit- oder Aluminatzemente möglich sein. Daher werden diese beiden Zementarten im folgenden Kapitel näher beschrieben.

Dicalciumsilicate haben ein molares  $\text{CaO/SiO}_2$  - Verhältnis von  $C/S = 2$  und sind von Raumtemperatur bis  $T = 2150\text{ °C}$  stabil. Bei der klassischen Herstellung über einen Sinterprozess sind die Stabilitätsbereiche der fünf verschiedenen Polymorphe des Dicalciumsilicats (Barbier und Hyde 1985)  $\alpha$ -,  $\alpha'_H$ -,  $\alpha'_L$ - $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  von der Sintertemperatur abhängig. Einige Autoren unterteilen  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  zusätzlich noch in  $\beta_L$ - und  $\beta_H$ - $\text{C}_2\text{S}$  (Kacimi et al. 2009). Alle Modifikationen sind hydraulisch aktiv außer  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Für eine bessere Unterscheidung werden daher nur die hydraulisch aktiven Modifikationen als Belit bezeichnet.

Am schnellsten reagiert  $\alpha'$ -Belit. Beim langsamen Abkühlen wandelt sich  $\alpha'$ -Belit allerdings in weniger reaktives  $\beta$ -Belit um (Abbildung 3.4). Kühlt diese Mineralphase weiter langsam ab, bildet sich sogar  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Alle Reaktionen sind umkehrbar bis auf die Umwandlung von  $\beta$ -Belit zu  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Wird  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  aufgeheizt, bildet sich ab  $T = 850\text{ °C}$  direkt  $\alpha'_L$ -Belit. Taylor gibt einen Übergang im Bereich von  $T = 780\text{--}860\text{ °C}$  an (Taylor 1997). Die Unterscheidung der Modifikationen durch eine röntgenografische Analyse ist möglich, jedoch nicht trivial. Vor allem die Zuordnung von  $\alpha'$ - $\text{C}_2\text{S}$  ist durch die Abwesenheit von charakteristischen Peaks schwierig. Der strukturelle Unterschied zwischen den Modifikationen  $\alpha'_H$  und  $\alpha'_L$ - $\text{C}_2\text{S}$  ist so gering, dass diese Unterscheidung nachfolgend keine Berücksichtigung findet. Wichtig für eine XRD-Auswertung ist, dass überlappende Phasen ausgeschlossen werden:  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\gamma$ - $\text{C}_2\text{S}$  und  $\text{CaO}$ .

Ishida et al. berichten von einer weiteren reaktiven Belit-Modifikation.  $x$ - $\text{C}_2\text{S}$  tritt nur bei der Dehydratation von  $\alpha$ - $\text{C}_2\text{SH}$  im Temperaturbereich von  $T = 500\text{--}900\text{ °C}$  auf (Ishida et al. 1993). Die Kristalldaten dieser Modifikation haben Miyazaki et al. ermittelt (Miyazaki et al. 1998). Die Dichte beträgt  $\rho = 2,91\text{ g/cm}^3$ .

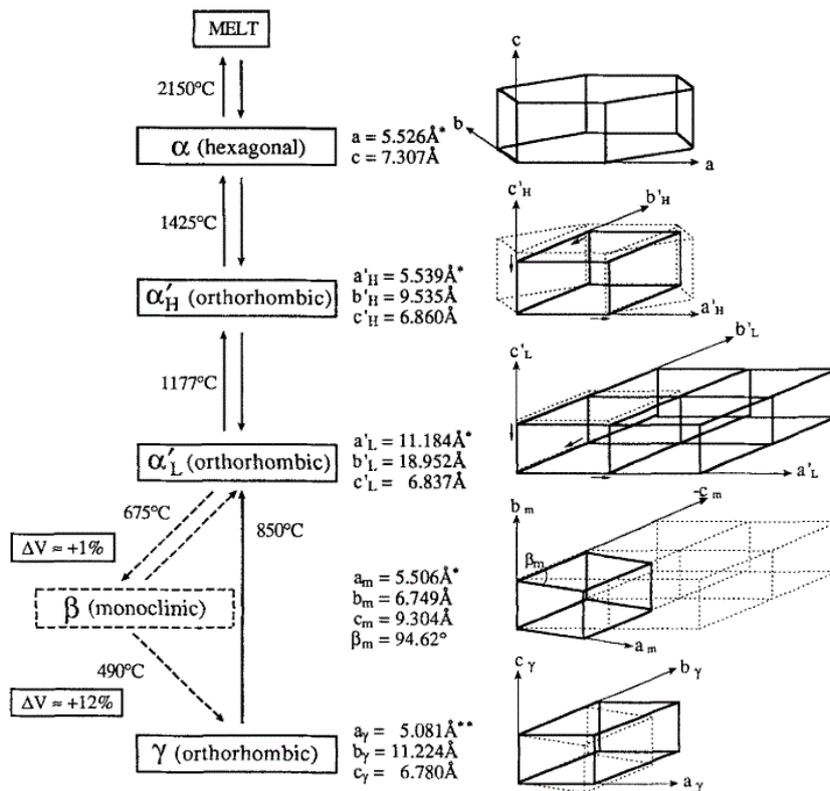


Abbildung 3.4: Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Modifikationen des Dicalciumsilicats (C<sub>2</sub>S) und die zugehörigen kristallografischen Kennwerte (Chan, Kriven und Young 1992)

Die Umwandlungen können unterdrückt werden, indem die jeweilige Modifikation stabilisiert wird. Vor allem die Umwandlung von β-C<sub>2</sub>S ( $\rho = 3,33 \text{ g/cm}^3$ ) in γ-C<sub>2</sub>S ( $\rho = 2,96 \text{ g/cm}^3$ ) sollte vermieden werden, da diese Modifikation nicht nur hydraulisch inaktiv ist, sondern zudem eine geringere Dichte als β-C<sub>2</sub>S hat. Durch die Umwandlung der Kristallstruktur kommt es zu einer Volumenzunahme von 12 %, wodurch das Gefüge zerstört wird (Chan et al. 1992, Wesselsky und Jensen 2009). Die Stabilisierung der einzelnen Modifikationen kann durch verschiedene Faktoren beim Sinterprozess beeinflusst werden. Chan et al. fanden heraus, dass eine Partikelgröße  $x < 10 \text{ }\mu\text{m}$  zur bevorzugten Bildung von β-Belit gegenüber γ-C<sub>2</sub>S führt (Chan et al. 1992). Mazouzi et al. zeigten, dass die Einwirkung von Fremdionen eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung der einzelnen Modifikationen spielt. Während K<sup>+</sup>-Ionen α'<sub>L</sub>-Belit bei Raumtemperatur stabilisieren, stabilisieren SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen eher β-Belit (Mazouzi et al. 2014). Bai et al. erzeugten reaktives Belit durch eine schnelle Abkühlung (Bai et al. 2003).

Portlandzementklinker, der Hauptbestandteil von Portlandzement, wird durch das Brennen einer Rohmehlmischung aus Kalkstein, Sand und Ton bei Temperaturen  $T > 1450 \text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt. Dabei decarbonatisiert der Kalkstein zu Freikalk und CO<sub>2</sub>. Der Freikalk kann dann mit dem Sand zu Alit (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>, Zementnotation: C<sub>3</sub>S) und Belit reagieren. Alit verursacht die schnelle Festigkeitsentwicklung bei der Zementhydratation und ist daher die Hauptmineralphase mit dem größten Gehalt im Portlandzement. Für die Synthese von Alit sind Temperaturen von  $T \geq 1250 \text{ }^\circ\text{C}$  notwendig. Trotz der höheren Reaktivität von Alit im Vergleich zu Belit (Herrmann, König und Dehn 2015) hat die Herstellung von Belitzement über den klassischen Sinterprozess durchaus ökologische und ökonomische Vorteile gegenüber der Herstellung von alitreichem Portlandzement. Da das molare CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von Belit geringer ist als das von Alit, wird weniger Freikalk zur

Herstellung benötigt. Es muss weniger Kalkstein decarbonatisiert werden, wodurch letztlich weniger CO<sub>2</sub> anfällt. Darüber hinaus ist die Brenntemperatur zur Bildung von Belit geringer als zur Bildung von Alit. Der Grund ist die geringere Bildungsenthalpie von Belit ( $\Delta H = 1350 \text{ kJ/kg}$ ) gegenüber Alit ( $\Delta H = 1810 \text{ kJ/kg}$ ) (Kurdowski, Duszak und Trybalska 1997). Dadurch kann Energie eingespart werden. Neben dem klassischen Sinterverfahren bei hohen Temperaturen ( $T > 1250 \text{ °C}$ ) kann Belit auch über folgende Niedrigtemperatursynthesen hergestellt werden:

- Herstellung bei  $T = 650 \text{ °C}$  über Polymer Precursor-Methode (Pechini-Methode) und Glycin-Nitrate-Prozess (Raab 2010, Hong und Young 1999)
- Herstellung bei  $T = 900 \text{ °C}$  über Sol-Gel-Verfahren (Doval, Palou und Mojumdar 2006)
- Calcinierung von C-S-H-Phasen, die über eine Hydrothermalsynthese hergestellt wurden (Mazouzi et al. 2014, Ishida et al. 1992)

Diese Niedrigtemperatursynthesen sind für die Alitherstellung nicht möglich, da sich unabhängig von der Methode bei  $T < 1250 \text{ °C}$  immer Belit und Freikalk statt Alit bildet (Pöllmann 2017). Sie weisen meist noch zusätzlich technologische Vorteile auf. So führen sie zu reaktiverem Belit im Vergleich zum klassisch gebrannten Belit. Die spezifische Oberfläche ist höher und es treten mehr Oberflächendefekte auf. Beides begünstigt die Reaktivität. Die Methoden bergen aber auch Nachteile. Die Pechini-Methode beansprucht eine große Menge an teuren Polymeren und gut löslichen Metallsalzen. Mit dem Glycin-Nitrat-Prozess geht eine enorme Wärmeentwicklung einher, die ein großes Sicherheitsrisiko darstellt.

Calciumsilicate reagieren mit Wasser zu C-S-H-Phasen. Diese Hydratphasen wachsen und verzahnen sich, wodurch die Festigkeit des erhärteten Zementsteins begründet ist. Als Nebenprodukt entsteht Portlandit.

Im Allgemeinen hydratisiert Belit langsamer als Alit und weist eine geringere 28-Tage-Festigkeit auf (Taylor 1997, Pöllmann 2017). Die Endfestigkeit nach abgeschlossener Hydratation, das heißt, wenn keine Reaktionswärme mehr abgegeben wird, ist jedoch ähnlich. Die Hydratation ist ein exothermer Prozess. Die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit von Belit geht mit einer geringeren Hydratationswärmeentwicklung einher (Stark und Wicht 2000). Diese Eigenschaft kann bei der Herstellung von massiven Bauteilen ausgenutzt werden. Wird durch exotherme Hydratation viel Wärme in kurzer Zeit frei, entsteht ein Temperaturgradient zwischen der wärmeabgebenden Bauteiloberfläche und dessen Inneren. Risse können dadurch entstehen, so dass die mechanischen Eigenschaften des Bauteils negativ beeinflusst werden. Die Verwendung von Belitzement verhindert die Ausbildung von unerwünschten Temperaturspannungen durch die zeitlich gestreckte Wärmeentwicklung. Die Schwindneigung von Belitzementen ist ebenfalls geringer (Mallon 2005). Weitere Anwendungsgebiete sind die Nutzung als Feuerfestmaterial, hitzebeständige Beschichtungen oder elektrische Isolatoren (Maheswaran et al. 2016).

Calciumaluminatzement, auch als Tonerde(schmelz)zement bekannt, zeichnet sich durch seinen hohen Gehalt an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus. Als Hauptmineralphasen treten die reaktiven Calciumaluminat Monocalciumaluminat, Calciumdialuminat und Mayenit auf. Eine Besonderheit von Calciumaluminatzement ist die schnelle Erhärtung. Für dieses Verhalten ist unter anderem die schnelle Hydratation von Mayenit mit Wasser verantwortlich (Pöllmann 2017). Mayenit ist unter wasserfreier Atmosphäre nicht stabil (Hallstedt 1990). Es hat eine Struktur mit vielen Fehlstellen, so dass eine Aufnahme von Fremdionen zu stabilen Strukturen führt (Park 1998). Die allgemeine Formel von Mayenit lautet daher  $11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaX}_2$  ( $X = 0,5 \text{ O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$ ). Mayenit kann nicht nur über das klassische Festphasensintern (Park 1998), sondern auch über Niedrigtemperatursynthesen (Raab und Poellmann 2011) hergestellt werden.

In Anwesenheit von Eisenverbindungen oder amorphem Silica können im Calciumaluminatzement zusätzlich Mineralphasen wie Brownmillerit, Belit und Gehlenit auftreten. Die im Portlandzement auftretende Aluminatphase  $C_3A$  ist selten in Calciumaluminatzementen anzutreffen, da der  $Al_2O_3$ -Gehalt von diesen Zementen üblicherweise 50 % übersteigt. Anhand des  $CaO$ - $Al_2O_3$ -Phasendiagramms (Abbildung 3.5) wird deutlich, dass sich bei einem  $Al_2O_3$ -Gehalt von mehr als 52 % kein  $C_3A$  sondern stattdessen ein Gemisch aus  $C_{12}A_7$  und Monocalciumaluminat ausbildet. Neben den hohen Brenntemperaturen von  $T = 1550$ – $1600$  °C macht auch die Verwendung von Bauxit als Aluminiumoxidquelle die Herstellung von Calciumaluminatzement teuer im Vergleich zur Portlandzementherstellung. Der Einsatz von Reststoffen ist daher in diesem Fall von besonderem Interesse. Jedoch muss dabei beachtet werden, dass sich Schwankungsbreiten in der chemischen Zusammensetzung ergeben können, da die Prozesse bei denen Reststoffe anfallen, nicht auf die Verwertung solcher ausgelegt sind, sondern sie als Nebenprodukt anfallen.

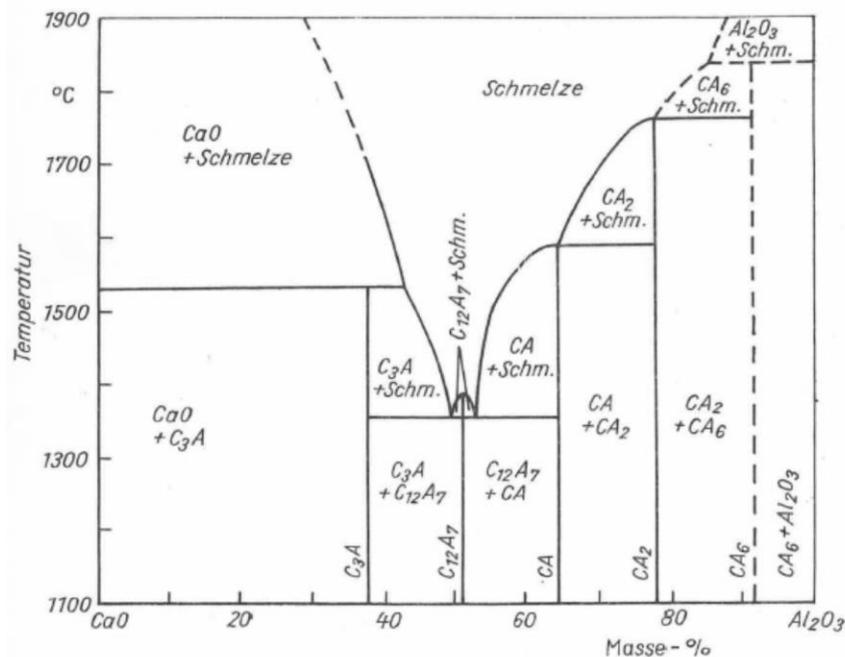
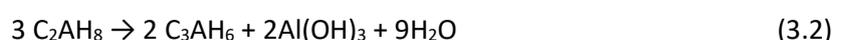
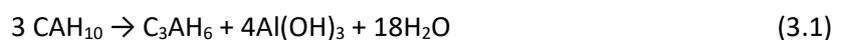


Abbildung 3.5:  $CaO$ - $Al_2O_3$ -Diagramm nach Shepherd, Rankin und Wright mit Ergänzungen nach Welch, entnommen aus (Hinz 1971)

Wenn Calciumaluminatzemente hydratisieren, bilden sich Calciumaluminathydrate (Zementnotation: C-A-H). Für die schnelle Festigkeitsentwicklung ist im Wesentlichen  $CAH_{10}$  verantwortlich, welches durch die Hydratation von Monocalciumaluminat bei Temperaturen  $T < 23$  °C entsteht. Auch Mayenit bildet bei der Reaktion mit Wasser die Phasen  $CAH_{10}$  aus sowie  $C_2AH_8$  und  $C_4AH_{19}$  (Raab 2010, Park 1998), wobei letztere beim Trocknen an der Luft in die wasserärmere Verbindung  $C_4AH_{13}$  übergeht. Bei Lagerungstemperaturen von  $T = 20$ – $40$  °C wandeln sich die metastabilen hexagonalen Hydratphasen  $CAH_{10}$  und  $C_2AH_8$  entsprechend der Gleichungen (3.1) und (3.2) in die kubische Hydratphase Katoit  $C_3AH_6$ , Aluminatgel  $AH_3$  und Wasser um.



Da Katoit eine höhere Dichte als die metastabilen Phasen ( $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) hat, geht die Umwandlung im bereits erstarrten Bindemittel mit einer Volumenabnahme der Hydratphase einher. Diese Konvertierung führt zu einer Steigerung der Porosität im Zementstein und folglich zu einem deutlichen Festigkeitsverlust. Um die Umwandlung zu verhindern, sollte der  $w/b < 0,4$  gewählt werden, da die metastabilen Mineralphasen nur bei einem ausreichenden Angebot von Wasser gebildet werden. Durch eine Nachbehandlungstemperatur von  $T > 70^\circ\text{C}$  in feuchter Atmosphäre kann ebenfalls die Ausbildung der metastabilen Phasen verhindert werden. Katoit kann so direkt ohne Zwischenstufe entstehen (Kuzel und Baier 1996).

Die Bildung der metastabilen Phasen wird zudem durch das Einbringen von Fremdionen unterdrückt. Folglich tritt durch die Abwesenheit reiner C-A-H-Phasen keine Konvertierung auf und die damit verbundene Festigkeitsabnahme wird verhindert. Katoit ist das siliziumfreie Endglied der Mischkristallreihe mit Grossular. Die Glieder dieser Mischkristallreihe werden allgemein Hydrogranat genannt und besitzen nach der Zementnotation die allgemeine Formel  $\text{C}_3\text{AS}_{3-y}\text{H}_{2y}$ , wobei für Hydrogrosular  $y = 0$  und für Katoit  $y = 3$  gilt (Meller, Kyritsis und Hall 2009). Durch das Auftreten von  $\text{SiO}_2$ -haltigen Komponenten wie z. B. Gehlenit, Belit,  $\text{SiO}_2$ -haltiges Glas (amorphe Komponente) verschiebt sich die Zusammensetzung des Mischkristalls mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt in Richtung Hydrogrosular. Es bilden sich  $\text{SiO}_2$ -reiche Hydrogranate wie z. B. Hibschtit oder Strätlingit. Eine weitere Möglichkeit die C-A-H-Bildung zu vermeiden, ist die Zugabe von Calciumcarbonat (Darweesh 2004). Calciumcarbonat zählt im Allgemeinen zu den unreaktiven Mineralphasen bei der Zementhydratation. In Kombination mit aktiven Aluminiumverbindungen ist jedoch eine Reaktion in einer wässrigen Lösung möglich. Dabei werden Calciumaluminatphasen gebildet, die als carbonathaltige AFm-Phasen bezeichnet werden (Lothenbach et al. 2008, De Weerd et al. 2011). Ein Überblick über die Hydratphasenbildung von Calciumaluminatzementen mit den verschiedenen Einflussfaktoren ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt.

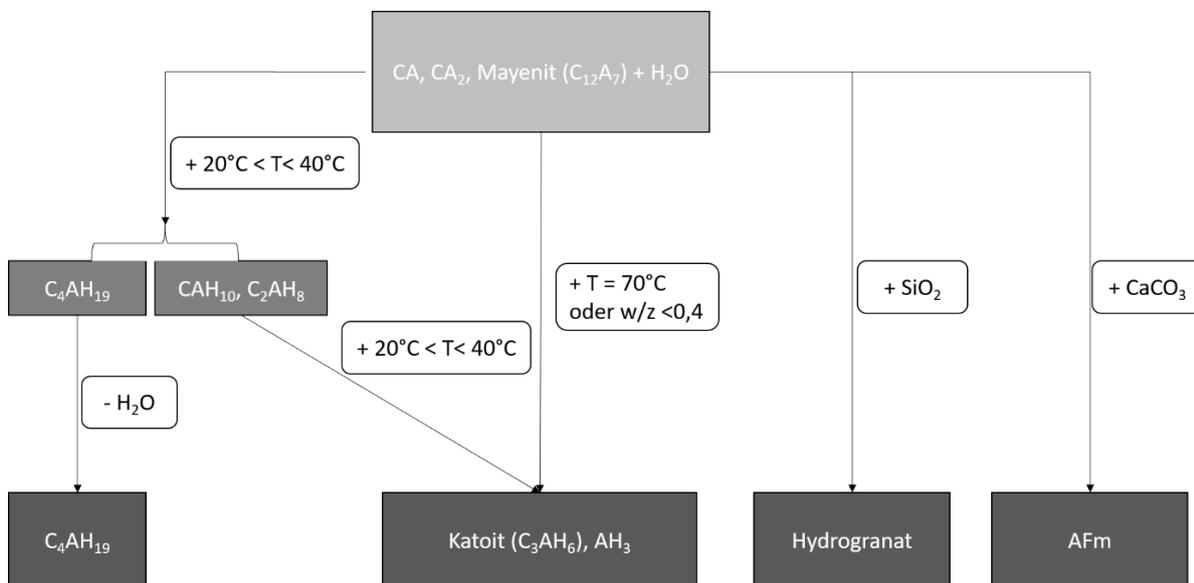


Abbildung 3.6: Schema zur Bildung der Hydratphasen von Calciumaluminatzementen nach Wasserzugabe in Abhängigkeit von den Lagerungstemperaturen, dem  $w/z$ -Verhältnis und Fremdionen

Die Abkürzung AFm steht für „alumina ferric oxide monosulfate“ und wird in der Zementchemie für die sulfathaltige Calciumaluminathydratphase verwendet. Im Allgemeinen umfassen AFm-Phasen jedoch nicht nur die sulfathaltigen Mineralphasen. Allgemein zählen sie zu den

Doppelschichthydroxiden (layered double hydroxides, LDH) und sind aus positiv geladenen Hauptschichten und negativ geladenen Zwischenschichten aufgebaut, wie in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Die Hauptschicht ist für alle AFm-Phasen ähnlich und besteht aus Calcium-Aluminium-Verbindungen mit der Formel:  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$ . Die Zwischenschichten können ein (primäre,  $[\text{X}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ), zwei (binäre  $[\text{X}_x \text{Y}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ ) oder drei (tertiäre) verschiedene Anionen enthalten. Typische Anionen in primären Zwischenschichten sind X = Sulfat  $\text{SO}_4^{2-}$ , Carbonat  $\text{CO}_3^{2-}$ , Chlorid  $\text{Cl}^-$ . Die entsprechenden Mineralphasen heißen Monosulfat, Monocarbonat und Friedel'sches Salz. Die genannten Anionen liegen in binären Zwischenschichten kombiniert miteinander oder zusammen mit Hydroxiden  $\text{OH}^-$  vor. Typische AFm-Phasen mit binären Zwischenschichten sind Kuzelsches Salz (Sulfat und Chlorid), Hydrocalumit (Chlorid und Carbonat) und Hemicarbonat (Hydroxid und Carbonat). Ein Beispiel für ein ternäres System ist die Kombination von Sulfat, Carbonat und Hydroxid (Pöllmann 2017).

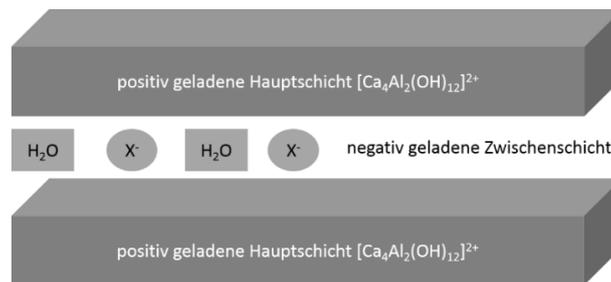


Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau von AFm-Phasen mit  $\text{X}^- = \text{SO}_4^{2-}, \text{CO}_3^{2-}, \text{OH}^-, \text{Cl}^-$  (erstellt nach (Baquerizo et al. 2015), (Pöllmann 2017))

Carbonathaltige Afm-Phasen können auch durch die Carbonatisierung mit  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft entstehen. Zu Beginn der Carbonatisierung von Baustoffen entsteht Hemicarbonat (Hc,  $2 \text{C}_4\text{Ac}_{0,5}\text{H}_{12}$ , Zementnotation:  $\text{C}_3\text{A} \cdot 0,5 \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5 \text{CaCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ). Hc ist empfindlich gegenüber  $\text{CO}_2$  und wandelt sich über die Zwischenstufe carbonatisiertes Hc zu Monocarbonat (Mc,  $2 \text{C}_4\text{AcH}_{11}$ ,  $\text{CO}_3\text{-AFm}$ ) um, wenn es der Atmosphäre ausgesetzt ist (Runcevski et al. 2012b). Dabei bindet Hc 3,9 %  $\text{CO}_2$  und Mc sogar bis zu 7,7 %  $\text{CO}_2$ . AFm-Phasen sind auf Grund ihrer geringen Kristallinität und der verschiedenen Polymorphe schwierig zu analysieren. Mit steigendem Carbonatgehalt verschieben sich die Reflexe im Röntgendiffraktogramm zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln. Es wird angenommen, dass ein Ionenaustausch zwischen  $\text{OH}^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  stattfindet, wobei dazu noch weiterer Forschungsbedarf besteht (Matschei, Lothenbach und Glasser 2007a). Die Verwendung der Nomenklatur der carbonathaltigen AFm-Phasen ist in der Literatur uneinheitlich. Daher wird auch oft verallgemeinernd von Calciumcarboaluminathydraten (Zementnotation: C-c-A-H) gesprochen.

Wegen ihrer Fähigkeit zur schnellen Erhärtung sind wesentliche Einsatzgebiete von Calciumaluminatzementen die Anwendung als Schnellzemente, als Komponente in Verlauf- und in Reparaturmörteln für Fahrbahndecken (Kuzel und Baier 1996) oder als Tiefbohrzement. Calciumaluminatzement ist außerdem gegen Sulfatangriffe beständig und dient daher als Bindemittel in säurebeständigen Baustoffen. Darüber hinaus ist dieser Zement geeignet als Feuerfestmaterial, da kontinuierlich Hydratwasser abgegeben werden kann, ohne eine sprunghafte Gefügeänderung herbeizuführen. Zwischen  $T = 600\text{--}1200 \text{ }^\circ\text{C}$  durchläuft der Baustoff ein Festigkeitsmaximum durch eine Mineralphasenumwandlung. Bei Temperaturen  $T > 1000 \text{ }^\circ\text{C}$  können sich mit geeigneten Zuschlägen auch keramische Produkte ausbilden. Im Gegensatz zum Belitzement weisen Calciumaluminatzemente eine hohe Wärmeentwicklung auf. Daher ist eine kühlende Nachbehandlung sorgfältig durchzuführen. Eine Mischung mit Portlandzement ist ebenfalls sinnvoll, um die Wärmeentwicklung zu verringern und um die Reaktion von Portlandzement zu beschleunigen (Stark und Wicht 2000).

### 3.3 Hydrothermale Behandlung von Baustoffen

In der Natur entstehen einige Gesteine wie z. B. Quarzit oder Marmor nur unter hohem Druck oder dem Einfluss hohen Temperaturen. Denn durch Temperatur- und Druckerhöhungen verschieben sich Reaktionsgleichgewichte, so dass sich andere Mineralphasen ausbilden können als unter Normalbedingungen. Diese Eigenschaft wird bei einer hydrothermalen Behandlung ausgenutzt. Dabei wird das Material in einem Autoklav bei einer vorgegebenen Temperatur unter Druck in gesättigter Wasserdampf-Atmosphäre behandelt. In dem geschlossenen System breitet sich mit steigender Temperatur Wasserdampf aus, der einen definierten Druck erzeugt, wie die Temperatur-Druck-Kurve von Wasser in Abbildung 3.8 zeigt. Zur Herstellung von Baustoffen oder deren Komponenten kann die hydrothermale Behandlung in vielfältigen Einsatzgebieten Anwendung finden. Dabei werden in der Forschung und Entwicklung zwei Prozesse unterschieden:

- a) Hydrothermale Nachbehandlung von Fertigteilen zur Herstellung von druckfesten Bauprodukten
- b) Hydrothermale Behandlung als Zwischenschritt bei Niedrigtemperatursynthese von Belitzementen

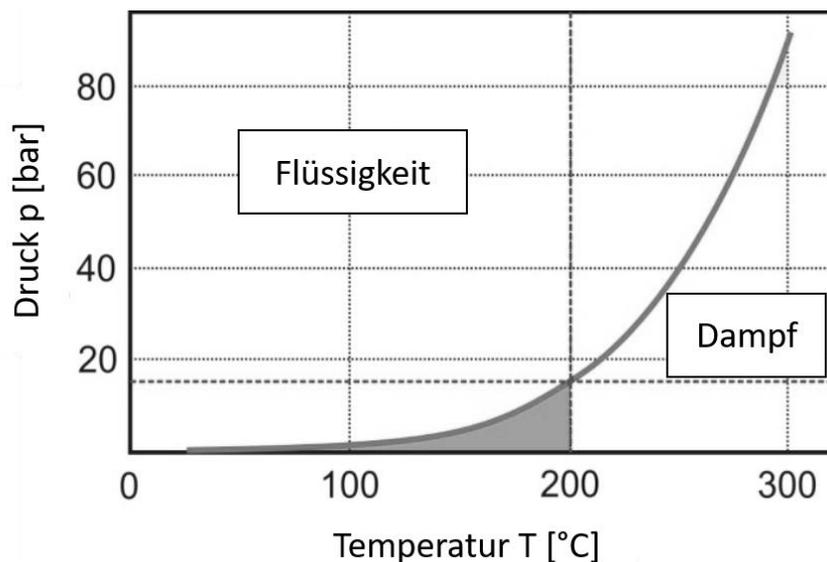


Abbildung 3.8: Temperatur-Druck-Kurve von Wasser (Lehmann 2013)

So werden Kalksandsteine (Gundlach 1973) und Porenbeton (Chen et al. 2017) industriell auf hydrothermale Weg gefertigt. Forschungsarbeiten liegen zur hydrothermalen Erhärtung von ultrahochfestem Beton (Lehmann 2013, Schneider et al. 2001), Leicht- oder Formsteinen (Aycil, Schlütter und Kropp 2009) und sogenannten Hydrothermalgranulaten (Rubner et al. 2012, Seher et al. 2019) vor. Das Grundprinzip ist bei den Produkten ähnlich: Rohlinge werden aus Kalk oder Portlandzement, Quarzsand und Wasser hergestellt und anschließend in einem Autoklav behandelt. In Forschungsarbeiten wird auch die Verwendung kalk- oder quarzhaltiger Reststoffe erprobt (Kreft 2016, Rübner et al. 2008). Je nach Produkt werden der Mischung noch weitere Additive, wie beispielsweise Aluminiumpulver bei der Porenbetonherstellung, hinzugefügt. Das Wasser-Feststoff-Verhältnis (w/s) der Rohlinge variiert abhängig vom herzustellenden Produkt. Neben dem w/s-Verhältnis sind jedoch auch die hydrothermalen Bedingungen wie Temperatur, der mit der

Temperatur assoziierte Druck und die Behandlungsdauer entscheidende Parameter. Sie beeinflussen die hydrothermale Reaktion und die Ausbildung der Mineralphasen und damit auch indirekt die Festigkeit des Bauprodukts.

Bei der hydrothermalen Behandlung bilden sich durch die Oberflächenreaktion zwischen Kalk oder Portlandzement und den Quarzkörnern Calciumsilicathydrate als festigkeitsbildende Mineralphasen aus. Sie zeigen eine andere Morphologie als die C-S-H-Phasen der klassischen Zementhydratation. In der klassischen Hydratation werden überwiegend fein kristallisierte, teilweise röntgenamorphe C-S-H-Phasen gebildet, während bei der Reaktion unter hydrothermalen Bedingungen zusätzlich viele kristalline Phasen auftreten (Goni et al. 2000, Ishida et al. 1993, Ma und Brown 1997). In Abhängigkeit vom molaren CaO/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis, der Reaktionstemperatur, dem w/s-Verhältnis und den Fremdionen im System können folgende Mineralphasen entstehen (Deckers 2000):

- $\alpha$ -C<sub>2</sub>S-Hydrat
- C-S-H(II)
- C-S-H(I)
- Tobermorit
- Gyrolith
- Xonotlit

Bei einer Behandlungstemperatur von T = 200 °C sind die Mineralphasen Xonotlit und Gyrolith thermodynamisch stabil. Die Ausbildung dieser Phasen wird unterdrückt, sobald Al<sup>3+</sup>-Ionen im System sind. Dadurch wird Tobermorit bis T = 250 °C stabilisiert (Abbildung 3.9). Das ist zum Beispiel für zementhaltige Systeme bedeutsam, da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltige Komponenten zu den Zementbestandteilen gehören. Tobermorit führt zu einer höheren Festigkeit als Xonotlit (Kalousek 1978), weshalb die Bildung von Xonotlit erwünscht ist. Obwohl röntgenamorphe C-S-H-Phasen zu höheren Festigkeiten führen als die kristallinen Phasen (Kalousek 1978), können sogar ultrahochfeste Betone durch die hydrothermale Nachbehandlung entstehen (Müller et al. 2008, Schneider et al. 2001). Denn die hydrothermale Behandlung beeinflusst nicht nur die Art der sich bildenden Mineralphasen, sondern führt auch zu einer Aktivierung von Bestandteilen wie z. B. Quarz (Christoph 1980) oder Calcit (Matschei et al. 2007a, Lehmann 2013), die unter Normalbedingungen als inaktiv gelten. Damit wird die hydraulische oder auch puzzolanische Reaktion stark beschleunigt, es entsteht eine größere Menge an Hydratationsprodukten und damit ein dichteres Gefüge (Lehmann 2013), das eine höhere Festigkeit bedingt.

Welche Auswirkungen die SiO<sub>2</sub>-reichen Ausgangsstoffe auf die Hydratphasenbildung haben, untersuchte Hartmann in ihrer Dissertation im Detail (Hartmann 2004). Als erstes betrachtete sie den Einfluss der Partikelgröße des Quarzes auf die Hydratphasenbildung. Quarz hat keine hohe Löslichkeit in Wasser. Eine Mahlung ändert das. Denn mit kleinerer Partikelgröße und damit größerer spezifischer Oberfläche nimmt die Löslichkeit von SiO<sub>2</sub> in Wasser zu. Hartmann bestimmte spezifische Oberflächen von S<sub>m</sub> = 0,13 m<sup>2</sup>/g bis hin zu S<sub>m</sub> = 135,90 m<sup>2</sup>/g. Wenn die SiO<sub>2</sub>-Quelle eine Partikelgröße von x = 10–20 µm aufweist, bildet sich Tobermorit schon nach t = 30 min Behandlungsdauer. Je kleiner die Partikelgröße, desto mehr Tobermorit und C-S-H(I) bilden sich.

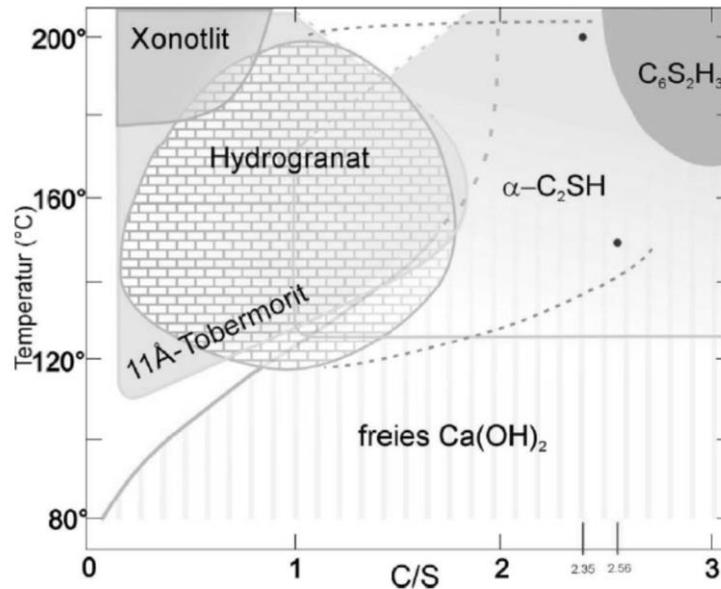


Abbildung 3.9: Stabilitätsfelder kristalliner Phasen nach einer hydrothermalen Behandlung von Portlandzementpasten nach (Garbev 2003)

Als zweites betrachtete sie den Einfluss der Kristallinität der  $\text{SiO}_2$ -Quelle auf die Hydratphasenbildung. Nur bei der Verwendung von Quarz tritt Portlandit auf. Die Anwesenheit von Portlandit weist auf einen unvollständigen Kalkumsatz hin. Ursächlich dafür ist die geringere Reaktivität von kristallinem Quarz im Vergleich zu einer röntgenamorphen  $\text{SiO}_2$ -Quelle. Portlandit verringert die Festigkeit von dampfgehärteten Produkten und seine Ausbildung sollte daher vermieden werden. Bei der Verwendung von röntgenamorphem Silicastaub oder Kieselsäure bilden sich neben den oben genannten Phasen noch  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  und eine Z-Phase aus. Letztere Phase ist eine Zwischenphase bei der Gyrolithbildung im Autoklav. Die hohe Reaktivität von röntgenamorpher Kieselsäure wird durch die fehlende Kristallinität bedingt. Durch eine feine Mahlung kann die Reaktivität noch gesteigert werden. Die Reaktion mit Freikalk und Wasser führt dann zu wenig kristallinen nahezu röntgenamorphen C-S-H-Phasen.

Für die Herstellung von dampfgehärteten Formsteinen nach dem Vorbild der Kalksandsteine finden auch industrielle Reststoffe Verwendung. Hartmann et al. zeigten, dass calcitreiche Papierasche als Kalkquelle dienlich sein kann (Hartmann et al. 2016). Es wurden 50 % bzw. 100 % des Kalks durch gehlenit- bzw. calcitreiche Papierasche ersetzt. Die Papieraschen wurden durch Zugabe von 12 M NaOH für  $t = 4$  h vorbehandelt, was zum Aufschluss der calciumreichen Verbindungen führt. Dabei bildet sich Portlandit, der dann in wässriger Lösung mit  $\text{SiO}_2$  unter hydrothermalen Bedingungen bei  $T = 200$  °C für  $t = 40,5$  h zu Tobermorit reagiert. Mit höherem Gehalt an Papierasche geht die Menge an Tobermorit zurück und es ist weiterhin Calcit vorhanden.

Hydrothermale Prozesse finden auch zur Herstellung von hydraulischen Bindemitteln Verwendung. Das Ziel ist die Bildung von hydraulisch reaktiven Phasen, wie sie in Zementen zu finden sind. Hierbei erfolgt die Mischung von CaO- und  $\text{SiO}_2$ -reichen Rohstoffen mit Wasser, um hydraulisch reaktiven Belitzement herzustellen (Ishida et al. 1992). Der Leim wird im ersten Schritt hydrothermal behandelt und im zweiten Schritt aktiviert, so dass aus den Zwischenprodukten (Hydratphasen) folglich reaktive Mineralphasen entstehen. Der erste Schritt ist durch Lösungs- und Ausscheidungsmechanismen geprägt. Zunächst reagiert CaO mit Wasser zu  $\text{Ca(OH)}_2$ . In der so entstehenden alkalischen Lösung löst sich das  $\text{SiO}_2$  teilweise und reagiert zu Calciumsilicathydraten, die ausfallen. Um ein Bindemittel

herzustellen, ist eine Überführung der C-S-H-Phasen zu reaktiven Calciumsilicaten (Belit) notwendig. Daher folgt eine Aktivierung des hydrothermalen Zwischenproduktes durch eine Dehydratation. Üblich ist eine thermische Aktivierung (Calcinierung). Stemmermann et al. entwickelten das Verfahren später weiter. Um die Ausbeute zu erhöhen, mischen sie C-S-H-Nanopartikel zu den Ausgangsstoffen hinzu, die als Kristallisationskeime dienen. Dieses Verfahren wurde 2007 patentiert (Stemmermann et al. 2007). Im Anschluss an die hydrothermale Behandlung erfolgt noch eine mechanochemische Aufbereitung einer Mischung des Zwischenproduktes mit Quarz. Die Wasserstoffbrückenbindungen im Zwischenprodukt werden durch die Mahlung aufgebrochen. Die reaktiven Bruchstücke binden sich stark ungeordnet chemisch an die Quarzpartikel an. Im Resultat entsteht ein neues hydraulisch reaktives Produkt, bekannt unter dem Namen Celitement (Stemmermann et al. 2010). Die Calcinierung nach einer hydrothermalen Vorbehandlung, auch kurz hydrothermale Calcinierung, von CaO- und SiO<sub>2</sub>-reichen Ausgangsstoffen wird genutzt, um hydraulisch reaktiven Belitzement herzustellen.

Welchen Einfluss die Prozessparameter und die Zusammensetzung der Reagenzien auf die Mineralphasenbildung des Belitzements haben, soll nachfolgend näher betrachtet werden. Die Literaturübersicht in Tabelle 3.4 verdeutlicht, dass die Prozessparameter sehr variieren können. Das Wasser-Feststoff-Verhältnis bewegt sich dabei im Bereich von w/s = 3–20. Die hydrothermale Behandlung erfolgt bei Temperaturen von T = 100–250 °C, wobei die Haltezeiten von t = 4–20 h variieren. Trotz unterschiedlicher C-S-H-Phasen im Zwischenprodukt bilden sich nach der Calcinierung immer reaktive Polymorphe des Belits aus. In zwei Fällen können im Zwischenprodukt keine C-S-H-Phasen nachgewiesen werden und dennoch entsteht reaktiver Belit nach der hydrothermalen Calcinierung (Guerrero et al. 2004, Pimraksa et al. 2009). Die Calcinierung findet bei Temperaturen von T = 500–1000 °C statt. Der Vorreiter auf diesem Gebiet war die Forschergruppe um Ishida (Ishida et al. 1992, Ishida et al. 1993). Sie verwendete zunächst reine Verbindungen von CaO und SiO<sub>2</sub> (kristallin oder amorph) als Rohstoffe. Die anderen Quellen berichten über die Niedrigtemperatursynthesen von Belit basierend auf Flugasche (Pimraksa et al. 2009, Goni et al. 2000, Guerrero et al. 2004, Guerrero et al. 1999b, Guerrero et al. 1999a) oder Reststoffgemischen (Mazouzi et al. 2014). Die verwendeten Reststoffe zeichnen sich durch fehlende Reaktivität aus. Sie können durch die hydrothermale Calcinierung aktiviert werden.

Aluminiumhaltige Reststoffe verändern die Hydratphasenbildung im hydrothermalen Zwischenprodukt. Sie beeinflussen damit auch die Zusammensetzung des calcinierten Endprodukts, indem neben Belit zumeist noch hydraulisch aktives Mayenit entsteht. Die Begründung liegt darin, dass Systeme mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindungen unter hydrothermalen Bedingungen neben C-S-H-Phasen auch Hydrogranate ausbilden (Abbildung 3.9). Es handelt sich hier um eine Mischkristallreihe zwischen Katoit und Hibschtit. Die Begriffe werden in der Literatur vermischt und uneinheitlich verwendet. Wie nachfolgend näher erläutert, wandeln sich die Glieder der Mischkristallreihe stetig um, so dass in dieser Arbeit der übergeordnete Begriff der Hydrogranate Verwendung findet. Pöhler beschreibt, dass mit zunehmender Behandlungszeit immer mehr OH<sup>-</sup> des Katoits in Lösung geht und Katoit gleichzeitig SiO<sub>2</sub> aufnimmt. Katoit wandelt sich daher zunehmend zu Hibschtit um (Pöhler 2016). Bei der Hydratation von Belit entsteht Ca(OH)<sub>2</sub> als Nebenprodukt. Aluminosilicate wie sie in einigen Flugaschen vorkommen, können anschließend mit Ca(OH)<sub>2</sub> reagieren und zusätzliche C-S-H-Phasen bilden (Goni et al. 2000, Jiang und Roy 1992).

Tabelle 3.4: Literaturübersicht zur hydrothermalen Synthese von Belitzementen

Autor	Ausgangsstoffe	w/s	T <sub>HT</sub> [°C]	t <sub>HT</sub> [h]	Mineralphasen nach Hydrothermalbehandlung	T <sub>c</sub> [°C]	t <sub>c</sub> [h]	Reaktive Mineralphasen nach Calcinierung
<b>(Ishida et al. 1992)</b>	CaO, SiO <sub>2</sub> (Quarz oder amorph), Wasser	20	160 - 250	5 - 20	Hillebrandit	600 - 1000	1	β-Belit
<b>(Pimraksa et al. 2009)</b>	Braunkohlen-Flugasche (Quarz, Hämatit, Mullit, unverbrannter Kohlenstoff, C <sub>3</sub> A Anhydrit, glasige Komponente), Ca(OH) <sub>2</sub> , Wasser bzw. 3 M NaOH	5	130	4	Katoit	750 - 950	0,5	Mayenit, α`- und β-Belit
<b>(Goni et al. 2000)</b>	Flugasche (Quarz, Mullit, Freikalk, glasige Komponente), CaO, Wasser	5	200	4	α-C <sub>2</sub> SH, Katoit, Fe-Katoit	700 - 900	k. A.	α`- und β-Belit, Mayenit, C <sub>3</sub> A
<b>(Jiang und Roy 1992)</b>	Flugasche (überwiegend SiO <sub>2</sub> - und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Verbindungen), CaO, Wasser; (4 h bei 80 °C gemischt)	k. A.	200	4	C-S-H-Phasen, C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	500 - 900	4	Reaktives β-Belit, Mayenit
<b>(Guerrero et al. 2004)</b>	Flugasche (Calcit, Ettringit, sulfatreiches AFm, Gips, Quarz), Wasser bzw. 1 M NaOH	3	100 - 200	4	Monosulfocalciumaluminat, Ettringit (bis 100 °C), Anhydrit, Katoit	700 - 1000	k. A.	α`- Belit, Freikalk, Mayenit
<b>(Mazouzi et al. 2014)</b>	Reststoff-Mischung (Quarz, Calcit, Feldspäte, Tonminerale, glasige Komponenten, Portlandit), 0.6 M KOH	5	100	4	Katoit, C <sub>4</sub> AH <sub>13</sub> C(A)SH-Gel	800 - 1000	k. A.	Belit, Mayenit

w/s = Wasser-Feststoff-Verhältnis, T<sub>HT</sub> und t<sub>HT</sub> = Temperatur und Zeit der Hydrothermalbehandlung, T<sub>c</sub> und t<sub>c</sub> = Temperatur und Zeit der Calcinierung, k.  
A. = keine Angaben

Der Anteil an Hydratphasen nach der hydrothermalen Vorbehandlung kann zusätzlich durch die Anregung der Rohstoffe mit NaOH (Pimraksa et al. 2009) oder KOH (Mazouzi et al. 2014) gesteigert werden. Die Zugabe von Alkalilaugen erhöht den pH-Wert gegenüber wässrigen Lösungen. In diesem alkalischen Milieu löst sich mehr  $\text{SiO}_2$ , welches dann wiederum mit CaO in wässriger Lösung zu C-S-H reagieren kann. Aber auch die Löslichkeit von Calcit steigt in einer stark alkalischen Lösung an, so dass mehr CaO zur Verfügung steht (Kaempfe 2011, Hartmann et al. 2016). Die chemische Zusammensetzung der Ausgangsstoffe sowie der pH-Wert der Lösemittel haben folglich einen wesentlichen Einfluss auf die Mineralphasenbildung.

Die Vorteile der Synthese von Belitzement über eine hydrothermale Calciniierung können wie folgt zusammengefasst werden: Im Portlandzement ist Belit für seine langsame exotherme Reaktion und der damit einhergehenden niedrigen Wärmeentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit bekannt. Das Besondere an dem Niedrigtemperatur-Belit ist, dass durch die Lösungs- und Ausscheidungsmechanismen bei der hydrothermalen Behandlung ein Belit mit hoher spezifischer Oberfläche als Calciniierungsprodukt entsteht (Ishida et al. 1993). Dadurch ist seine Reaktivität gesteigert und er reagiert schneller verglichen mit konventionell hergestelltem Belit. Jiang und Roy haben Mörtel mit hydrothermal calciniertem Belitzement hergestellt, der Druckfestigkeiten ( $\sigma = 40 \text{ MPa}$  nach  $t = 28 \text{ d}$ ) erreicht, die vergleichbar mit denen von Mörteln mit alitreichem Zement sind (Jiang und Roy 1992). Daraus ergibt sich der erste Vorteil: Es ist möglich, die Prozesstemperatur von  $T = 1450 \text{ °C}$  (konventioneller Klinkerbrand) auf  $T < 1000 \text{ °C}$  zu senken und dennoch hydraulisch reaktive Bindemittel auf Calciumsilicatbasis zu erhalten. Die Temperatursenkung führt zu einer Kostenersparnis und einer Reduktion der  $\text{CO}_2$ -Emissionen. Der thermische Energieaufwand durch die Niedrigtemperatursynthese von Belitzement beträgt  $H = 3447 \text{ kJ/kg}$  und ist damit geringer als für die konventionelle Portlandzementklinkerherstellung ( $H = 3820 \text{ kJ/kg}$ ; (Link 2017)). Dieser zweite Vorteil kann durch die Verwendung von Reststoffen als Rohstoff weiter ausgebaut werden. Besonders gut eignen sich Reststoffe, die CaO-,  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verbindungen enthalten. Es kommen aber auch Reststoffe mit Freikalk (Goni et al. 2000) zur Anwendung, was ein Entsäuern erübrigt. Der  $\text{CO}_2$ -Ausstoß ist daher geringer verglichen zum konventionellen Klinkerbrand. Reststoffbasierte reaktive Belitzemente, über eine Niedrigtemperatursynthese herzustellen, spart folglich Kosten und schont die Umwelt.

## 4 Materialien und Untersuchungsverfahren

Die Motivation der durchgeführten Analysen und Experimente ist zunächst die untersuchte Papierasche im Vergleich zu den Papieraschen aus der Literatur (vgl. Kapitel 3.1) einzuordnen. Die Basis dafür stellt eine ausführliche Charakterisierung dar. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird im nächsten Schritt geprüft, ob die untersuchte Papierasche sich eignet, um die in der Literatur beschriebenen alternativen Bindemittelkonzepte (Einsatz von Reststoffen, belit- und aluminatreiche Bindemittel, hydrothermal hergestellte Bindemittel) umsetzen zu können. Dabei sollten verschiedene Aktivierungsmethoden eingesetzt werden sowie die Zugabe von  $\text{SiO}_2$ -reichen Reststoffen. Das Ziel der Arbeit ist eine hydraulisch aktive Bindemittelkomponente basierend auf der Papierasche herzustellen.

Als Hauptmaterial der Untersuchungen diente Papierasche (PA), die bei einem Hersteller von Zeitungspapier aus aufbereitetem Altpapier anfällt. Zeitungspapier hat einen Anteil von ca. 4% bezogen auf die Gesamtpapierproduktion in Deutschland (Verband deutscher Papierfabriken e.V. 2021). Im Allgemeinen bestehen Papiererzeugnisse überwiegend aus organischen Bestandteilen und einem geringen Anteil an anorganischen Stoffen, die vor allem als Füllstoffe und Pigmente aber auch zum Teil als Additive zum Einsatz kommen. Eine beispielhafte Zusammensetzung ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Der häufigste mineralische Rohstoff in Papiererzeugnissen ist Calciumcarbonat, welches in 52% als natürliches Calciumcarbonat (GCC-ground calcium carbonat) und in 21 % als synthetisches Calciumcarbonat (PCC-precipitated calcium carbonat) eingesetzt wird. Weitere 21% der mineralischen Stoffe werden in Form von Kaolin (Aluminiumsilikat) hinzugegeben, 4% durch Talk und etwa 1% durch spezielle Mineralien (Aluminiumtrihydroxid,  $\text{TiO}_2$ , Silica, Gips und andere). Während ungestrichene holzstofffreie Papiere vorrangig PCC enthalten, enthält ungestrichenes holzstoffhaltiges Papier, zu denen Zeitungspapier zählt, GCC. Kaoline werden vor allem in Papiersorten eingesetzt, die Anforderungen an eine gute Abdeckung der Faserstrukturen und eine hohe Papier- und Druckglanzentwicklung aufweisen. Um das Durchscheinen von Druckerfarbe zu verhindern werden insbesondere bei der Herstellung von Zeitungspapier zusätzlich kleine Mengen von Silica zugesetzt. Der prozentuale Anteil an mineralischen Stoffen für Zeitungspapier ist im Zeitraum von 1990-2006 gestiegen (Gliese and Kleemann 2013)

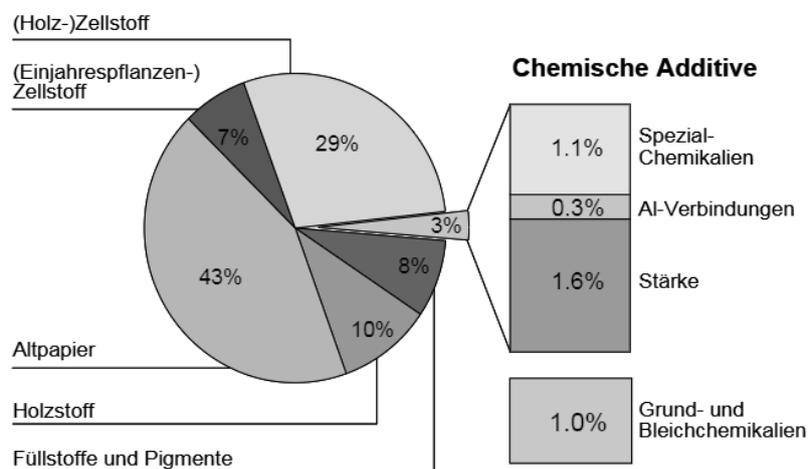


Abbildung 4.1: Rohmaterialverbrauch bei der Papierherstellung (2006) entnommen aus (Gliese and Kleemann 2013)

Die verwendete Papierasche ist der Rückstand der energetischen Verwertung von Reststoffen der Altpapieraufbereitung (Deinkingschlamm, Spuckstoffe, Papierfaserreststoffe, Abwasserschlamms). Die Bedingungen der Verbrennung des Papierschlammes war auf den Brennwert optimiert und nicht auf die Eigenschaften des entstehenden Reststoffes. In Voruntersuchungen wurde sie von Barthel et al. im Vergleich mit anderen industriellen Reststoffen auf ihre Reaktivität untersucht und zeigte ein großes Potential zum Einsatz in Bindemitteln (Barthel et al. 2016). Für alle Untersuchungen in dieser Arbeit wurde einmalig 1 m<sup>3</sup> Papierasche in einen offenen Container abgefüllt. Durch die Lagerung an Luft sank der Freikalkgehalt der Papierasche im Versuchszeitraum von mehreren Jahren auf ein Minimum und der Calcitgehalt nahm durch die Carbonatisierung zu. Diese Veränderung des Materials ist nicht wünschenswert, um gleichbleibende Eigenschaften der Papierasche zu gewährleisten. Es ist aber auch anzunehmen, dass das Material in der Praxis ebenfalls in großen Mengen an Luft gelagert wird. Welche Unterschiede sich durch den Einsatz von frischer und gealterter Papierasche ergeben, wird in Kapitel 5.1 im Detail betrachtet. Auf Grund des langen Versuchszeitraums ist anzumerken, dass einige Versuche mit frischer freikalkhaltiger Papierasche (Kapitel 5.3, Kapitel 5.41 + 5.4.2, teilweise Kapitel 5.5) durchgeführt wurden, die restlichen Versuche jedoch mit der gealterten Papierasche erfolgten oder wiederholt werden konnten. Auf Grund der Veränderung der Papierasche wurde in jeder Versuchsreihe immer auch eine Probe mit unbehandelter Papierasche als Vergleichsprobe untersucht.

Es erfolgte außerdem eine mechanische und hydrothermale Aktivierung der Papierasche sowie von Mischungen mit Filterrückstand (FR) und Betonbrechsand (BS). Eine vollständige Charakterisierung der unbehandelten und der aktivierten Papierasche wurde mit nachfolgend beschriebenen Verfahren durchgeführt. Teilweise erfolgte auch eine Charakterisierung von BS und FR.

#### **4.1 Mechanische Aktivierung**

Zur mechanischen Aktivierung erfolgte eine Trockenmahlung der Papierasche mit dem Ziel, eine möglichst geringe Partikelgröße zu erreichen. Damit sollte die Reaktivität gesteigert werden. Es wurde eine Parameterstudie mit zwei verschiedenen Mühlen durchgeführt. Als erstes wurde die Scheibenschwingmühle RS 200 der Firma Retsch GmbH, Haan, Deutschland, mit einer Mahlgarnitur aus gehärtetem Stahl verwendet. Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug  $f_{\text{rot}} = 1500$  U/min. Die Mahldauer variierte im Bereich  $t = 60\text{--}300$  s. Zum Vergleich wurde die Planetenkugelmühle PM 100 der Firma Retsch GmbH, Haan, Deutschland, mit einer Mahlgarnitur aus Wolframcarbid und fünf Wolframcarbidkugeln verwendet. Die Umdrehungsgeschwindigkeit betrug  $f_{\text{rot}} = 600$  U/min. Die Mahldauer variierte im Bereich  $t = 60\text{--}300$  s. Um den Einfluss der Mahlparameter zu untersuchen, erfolgte die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung der gemahlten Proben. Die Bestimmung eines Substitutionsindex an ausgewählten Proben diente der Überprüfung des Effektes einer kleineren Partikelgröße auf die Reaktivität der Papierasche.

#### **4.2 Hydrothermale Calcinierung**

Die hydrothermale Calcinierung bestand aus einer hydrothermalen Behandlung, gefolgt von einer Calcinierung. Die Basis für die Idee dieser Behandlung waren die Untersuchungen von Ishida et al., welche Belit aus synthesesreinem CaO und SiO<sub>2</sub> (kristallin oder amorph) herstellten (Ishida et al. 1992). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde, die in Abbildung 4.2 dargestellte Vorgehensweise für die hydrothermale Calcinierung der PA entwickelt.

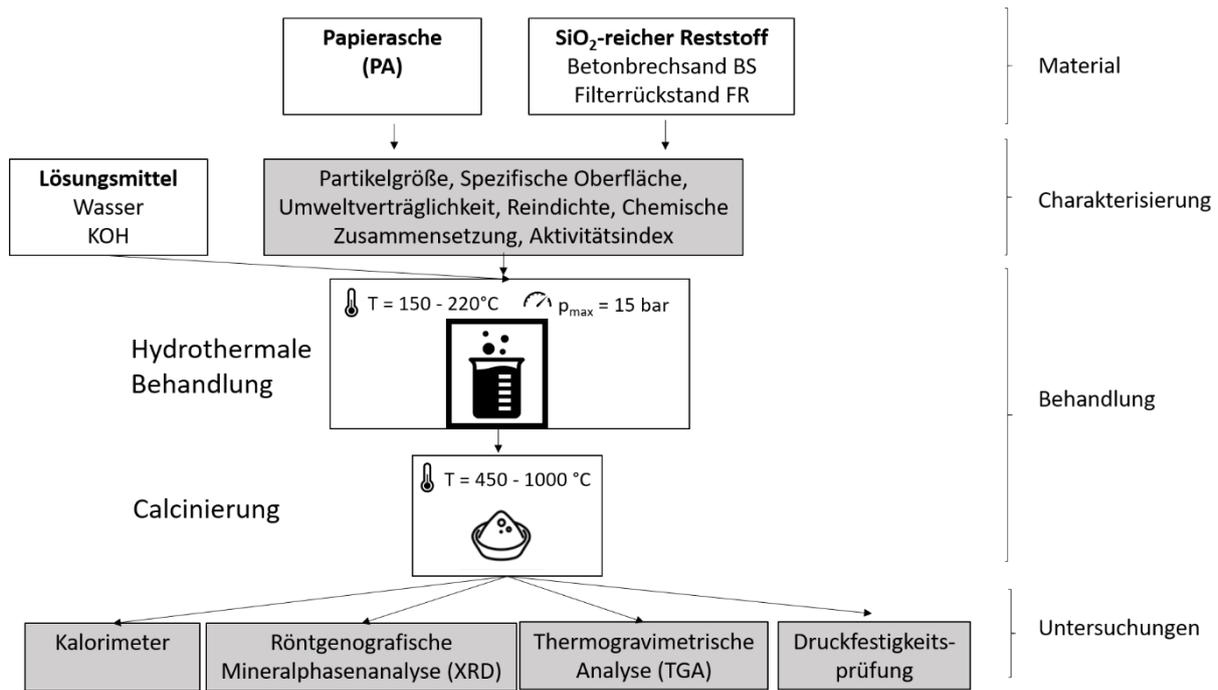


Abbildung 4.2: Schema der Aktivierung von Papierasche durch eine hydrothermale Calciniierung

Für die Parameterstudie wurde die Papierasche mit Wasser oder mit 0,6-molarer Kalilauge in einem Zentrifugalmischer (Thinky ARV-310, Firma C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH, Haar, Deutschland) für  $t = 4$  min gemischt. Das Flüssigkeit-Feststoff-Verhältnis variierte im Bereich  $f/s = 2$ – $10$ . Die Leime wurden hydrothermal ( $T_{HT} = 150$ – $220$  °C für  $t_{HT} = 4$  h,  $p_{max} = 15$  bar) behandelt, anschließend im Vakuum bei  $p = 0,1$  kPa und  $T = 40$  °C bis zur Massekonstanz getrocknet und dann im Mörser zerkleinert. Es folgte die Calciniierung bei Temperaturen zwischen  $T_C = 450$ – $1000$  °C für  $T_C = 1$  h. Die exakten Variationswerte sind in Kapitel 5.4 in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 aufgeführt.

Die hydrothermale Behandlung wurde anfangs in einem Hochdruck-Laborreaktor BR-300 Highreactor der Firma Berghof Products + Instruments GmbH, Eningen, Deutschland, durchgeführt. Es konnten damit etwa  $V = 50$  ml Probenvolumen behandelt werden. Für Folgeversuche der Parameterstudie (Kapitel 5.4 und 5.5) sowie der Untersuchungsreihe mit den Reststoffgemischen (Kapitel 5.6) wurde das Mikrowellensystem Start der Firma MLS GmbH, Leutkirch im Allgäu, Deutschland, verwendet, da damit achtmal mehr Material gleichzeitig behandelt werden konnte. XRD-Analysen von zwei Proben, die unter identischen Synthesebedingungen in beiden Apparaturen hergestellt wurden, zeigten keinen signifikanten Einfluss der jeweiligen Apparatur auf den Mineralphasenbestand des Zwischenproduktes, wie Abbildung A1.1 im Anhang zeigt. Aus diesem Grund wird auf die Angabe der Apparatur im Nachfolgenden verzichtet.

Nach erfolgreicher Aktivierung im kleinen Maßstab erfolgten Versuche mit größeren Probenmengen. Dazu wurden Papierasche ( $m_s = 750$  g) und Wasser ( $m_f = 1500$  g) im Verhältnis  $f/s = 2$  vermengt und für  $t = 3$  min in einem Mörtelmischer gemischt. Der Leim wurde anschließend hydrothermal behandelt. Dazu wurde ein mit Leim gefüllter Druckbehälter in einem Ofen bei  $T_{HT} = 200$  °C für die Versuchsdauer von  $t_{HT} = 24$  h gelagert. Der Druckbehälter kühlte anschließend langsam im ausgeschalteten Ofen ab. Im Anschluss an die hydrothermale Behandlung wurde das Material mit einer Nutsche gefiltert. Das Filtrat wurde anschließend bei  $T = 80$  °C bis zur Massekonstanz getrocknet, um weitere Analysen durchführen zu können. Das vorgetrocknete Material wurde anschließend in einem Ofen bei  $T_C = 750$  °C für  $t_c = 1$  h calciniert. Für die finale Versuchsreihe (Kapitel

5.7) wurden als Ausgangsmaterialien die unbehandelte Papierasche, die gemahlene Papierasche (S1500\_60) sowie eine Mischung aus 90 M.-% Papierasche und 10 M.-% Filtrerrückstand verwendet.

### 4.3 Herstellung von reststoffbasierten Mischungen

Um den Gehalt an Hydratphasen im Papierascheleim über eine zusätzliche puzzolanische Reaktion zu erhöhen, wurden SiO<sub>2</sub>-haltige Reststoffe zugesetzt. Reststoffmischungen aus 90 M.-% Papierasche und 10 M.-% von jeweils zwei verschiedenen SiO<sub>2</sub>-reichen Reststoffen wurden hergestellt. Dazu dienten ein Betonbrechsand BS (kristallines SiO<sub>2</sub>) und ein kieselsäurereicher Filtrerrückstand FR (amorphes SiO<sub>2</sub>). Die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Reststoffe sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Die Reststoffgemische wurden mit Wasser versetzt und anschließend nach einer hydrothermalen Vorbehandlung calciniert (mit f/s = 2, T<sub>HT</sub> = 200 °C, t<sub>HT</sub> = 24 h, T<sub>C</sub> = 750 °C, t<sub>C</sub> = 1 h).

Der Betonbrechsand ist der Feinanteil bei der Aufbereitung von Betonbruch, der eine maximale Korngröße von  $x = 4$  mm aufweist. Während grober Betonbruch wieder als rezyklierte Gesteinskörnung in der Betonherstellung verwendet werden kann, wird der Feinanteil bisher für untergeordnete Anwendungen eingesetzt oder deponiert. Grund dafür sind im Vergleich zu Natursanden ein hoher Gehalt an Zementstein und eine höhere Wasseraufnahme. Die beiden Hauptkomponenten des Brechsands: hydratisierter Zement und Quarzsand, weisen aber ein Potential für den Einsatz im Bindemittelbereich auf (Barthel et al. 2016). Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein Betonbrechsand aus selektivem Abbruch eingesetzt. Durch eine Nassaufbereitung wird dieser Abbruch in Schwergut und Leichtgut getrennt. Zum Einsatz kam das Leichtgut, da dieses einen vergleichsweise hohen Anteil an altem Zementstein besitzt.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Eigenschaften verwendeter SiO<sub>2</sub>-reicher Reststoffe

<b>Reststoff</b>	<b>Betonbrechsand BS</b>	<b>Filterrückstand aus der Abwasserbehandlung der Chlorsilanherstellung FR</b>
mittlere Partikelgröße [µm] x <sub>50</sub>	16,1	11,1
Spez. Oberfläche nach BET [m <sup>2</sup> /g]	7,1	34,2
Reindichte [g/cm <sup>3</sup> ]	2,61	2,22
Hauptmineralphasen	Quarz, Calcit, Feldspate	Röntgenamorphe Komponente, Calcit
Glühverlust	4,74	9,84
Davon CO <sub>2</sub>	4,25	2,92
<b>Bestandteile in M.-% (Werte glühverlustfrei )</b>		
SiO <sub>2</sub>	80,88	90,05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76	3,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,26	0,42
TiO <sub>2</sub>	0,25	0,05
CaO	10,81	3,17
MgO	0,86	0,13
Na <sub>2</sub> O	0,51	0,16
K <sub>2</sub> O	1,66	0,04
SO <sub>3</sub>	1,56	0,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	/
Cl <sup>-</sup>	0,01	1,38

Kieselsäurehaltiger Filtrerrückstand ist ein Rückstand aus der Chlorsilanherstellung. Der getrocknete Filtrerrückstand besteht überwiegend aus amorphem  $\text{SiO}_2$  und zeigt daher ein Potential, als puzzolanische Bindemittelkomponente eingesetzt zu werden (Barthel et al. 2016). Der abschließende Syntheseschritt der Silan-/Chlorsilanherstellung ist eine Destillation der Produkte. Dabei bleibt ein Destillationssumpf übrig, der thermisch verwertet wird. Die dabei entstehenden Rauchgase bilden bei der anschließenden Rauchgaswäsche saure Abwasser. Das saure Abwasser wird mit Kalkmilch neutralisiert. Dabei entsteht der kieselsäurehaltige Filtrerrückstand mit einem Wassergehalt von  $w = 85 \text{ M.-%}$ . Jährlich fallen bei einem Hersteller etwas 50 000 - 100 000 Tonnen Filtrerrückstand an (Herbst, Rübner und Seidemann 2013).

#### 4.4 Chemische Analyse

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Materialien erfolgte zuerst ein vollständiger Aufschluss aller Bestandteile mit einer Säuremischung aus Salpeter-, Salz- und Flusssäure in einem Labormikrowellensystem der Firma MLS GmbH, Leutkirch im Allgäu, Deutschland. Die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurde zur quantitativen Bestimmung der Komponenten in den Aufschlusslösungen genutzt. Die Lösung wird im Plasma verdampft und die Teilchen werden ionisiert und atomisiert. Beim Rückfall der Elemente in den Grundzustand wird elektromagnetische Strahlung emittiert. Die diskreten Emissionslinien haben für jedes Element charakteristische Wellenlängen und dienen der qualitativen Identifizierung. Die Intensität der emittierten Strahlung liefert nach entsprechender Gerätekalibrierung quantitative Aussagen (Nölte 2002). Die Messungen wurden mit dem Gerät iCAP 6000 der Firma Thermo Fisher Scientific GmbH, Dreieich, Deutschland, durchgeführt. In den Aufschlusslösungen wird die jeweilige Konzentration eines Elementes, unabhängig davon in welcher Verbindung es im Feststoff vorlag (Oxide, Salze, Carbonate, Sulfate, Silicate oder ähnliche), gemessen. Entsprechend einer Konvention zur Angabe der Ergebnisse für die Hauptbestandteile eines anorganischen Materials wird der Masseanteil eines Elements jeweils als sein stabilstes Oxid angegeben.

#### 4.5 Freikalkbestimmung nach Franke

Die Bestimmung des Freikalks erfolgte acidimetrisch in Anlehnung an DIN EN 1744-1 (DIN EN 1744-1, 2013), wobei das verwendete Verfahren auf die Freikalkbestimmung nach Franke (Franke 1941) zurück geht.  $\text{CaO}$  und  $\text{Ca(OH)}_2$  wurden mit einer Mischung aus Acetessigsäureethylester und Isopropanol quantitativ aus der Asche gelöst. Der Auszug wird anschließend mit einer Salzsäure-Standardlösung mit  $c = 0,2 \text{ mol/l}$  titriert, bis die Mischung in einen roten Farbton umschlägt. Der Freikalkgehalt kann dann aus dem Volumen der zugefügten Salzsäure und der Masse der Probe berechnet werden.

## 4.6 Röntgenographische Mineralphasenanalyse

Bei der Röntgendiffraktometrie wurde das Probenpulver mit Röntgenstrahlung beschossen, welche reflektiert und anschließend detektiert wurde. Es entstehen charakteristische Beugungsmuster. Diese Muster werden zur Bestimmung der Mineralphasen mit einer Datenbank abgeglichen, womit eine qualitative Phasenanalyse der Proben möglich ist. Zur Identifikation der Phasen wurden die Datenbanken COD (Crystallography Open Database) oder ICDD (International Centre for Diffraction Data) sowie die Software Match! von Crystal Impact, Bonn, Deutschland, verwendet. Nach der qualitativen Identifizierung der Mineralphasen wurde der kristalline Phasenbestand basierend auf dem Rietveld-Algorithmus (Dinnebier und Billinge 2008) von dem Fachbereich 7.1 Baustoffe an der BAM semiquantitativ bestimmt. Die Zumischung eines inneren Standards war auf Grund der Vielzahl der Phasen und zum Teil sehr geringen Gehalte nicht zielführend. Die sehr hohe Anzahl an Phasen im untersuchten System und der damit einhergehenden Reflexkoinzidenzen führten zudem dazu, dass zum Teil nur einzelne charakteristische Reflexe bestimmter Mineralphasen diskutiert werden konnten. Auch eine vollständige Identifizierung war nur teilweise umsetzbar. Dadurch wurde die Grundvoraussetzung für die Anwendung der Rietveldmethode, dass alle Phasen identifiziert sein müssen und jede Kristallstruktur bekannt sein muss, nur bedingt erfüllt. Die ermittelten Gehalte geben daher nur eine semiquantitative Einschätzung. Die Messungen wurden zum Teil an einem Diffraktometer des Typs D5000, des Herstellers Bruker AXS Advanced X-ray Solutions GmbH, Karlsruhe, Deutschland, durchgeführt. Dieses Messgerät wurde mit einem energiedispersiven Sol-X-Detektor, einer Kupfer-Röntgenröhre und einem rotierenden Probenhalter betrieben. Weitere Messungen erfolgten an dem Diffraktometer Ultima IV der Firma Rigaku Europe SE, Neu-Isenburg, Deutschland. Der Messbereich reichte von  $2\theta = 5\text{--}65^\circ$ , wobei eine Schrittweite von  $2\theta = 0,02^\circ$  gewählt wurde. Die Kupfer-Röntgenröhre arbeitete bei  $U = 40\text{ kV}$  und  $I = 40\text{ mA}$ .

Die Probenpräparation der hydratisierten Proben verlangte zunächst eine Zerkleinerung. Anschließend wurden  $m = 3\text{ g}$  mit  $m = 10\text{ g}$  Isopropanol in der XRD-Mill McCrone von der Firma Retsch GmbH, Haan, Deutschland, für  $t = 5\text{ min}$  gemahlen, um die Hydratation zu stoppen. Die entstandene Suspension wurde mit einer Nutsche gefiltert. Das Filtrat wurde anschließend bei  $T = 40^\circ\text{C}$  bis zur Massekonstanz getrocknet und im Exsikkator bis zur XRD-Messung gelagert.

## 4.7 Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse diente zur Messung einer Masseänderung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit während eines Aufheizvorgangs mit konstanter Heizrate. Die prozentuale Massenänderung (Thermogravimetrie TG) bzw. die Geschwindigkeit der Massenänderung ermittelt durch die Differenzierung der TG-Kurve nach der Zeit (DTG) werden grafisch über der Aufheiztemperatur aufgetragen (DIN 51006, 2005). Aus der TG-Kurve wurden die Masseverluststufen bestimmt. Sie geben Auskunft über die Menge an freigesetztem Gas infolge von Zersetzungsreaktionen der Bestandteile einer Probe. Aus der DTG-Kurve werden Zersetzungstemperaturen im Bereich der Massenänderungsstufen bestimmt. Damit konnten die Masseänderungsstufen besser einzelnen Stoffkomponenten oder Mineralphasen zugeordnet werden. Die Lage der Zersetzungstemperaturen ist jedoch abhängig von der Heizrate, weshalb darauf geachtet wurde, dass die Heizrate für die Vergleichsmessungen konstant war. Da sich die Zersetzung mehrerer Bestandteile teilweise überlagerte, war eine exakte Trennung der Masseverluststufen und DTG-Peaks nicht immer möglich. Die thermogravimetrische Analyse wurde an dem Gerät STA 449 C Jupiter® der Firma Erich NETZSCH GmbH & Co. Holding KG, Selb, Deutschland, durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit der dazugehörigen Software der Firma. Das Probenmaterial wurde zunächst bei  $T = 80^\circ\text{C}$  bis zur Massekonstanz getrocknet. Diese Temperatur wurde ausgewählt, um eine

möglichst schnelle Trocknung zu erzeugen ohne dabei bereits die Dehydratation von Hydratphasen, die ab  $T = 100\text{ °C}$  beginnt, auszulösen. Unter Stickstoffatmosphäre wurden dann etwa  $m = 30\text{ mg}$  des Probenmaterials bei einer Heizrate von  $v_T = 10\text{ K/min}$  bis zu einer Temperatur von  $T = 1250\text{ °C}$  kontinuierlich aufgeheizt. Als Referenz diente ein leerer Tiegel aus Korund. Die Massenänderung wurde kontinuierlich bestimmt.

### 4.8 Bestimmung des Calcitgehalts

Der Calcitgehalt der gealterten Papierasche (entnommen im Jahr 2019) wurde mittels TGA an einer ungetrockneten Probe durch die Auswertung der Masseverluststufe für die Carbonatzersetzung und durch die Bestimmung des Glühverlusts (GV) ermittelt. Dabei ergaben sich ähnliche Ergebnisse von  $w = 42,7\text{ M.-%}$  (TGA) bzw.  $w = 43,7\text{ M.-%}$  (GV), weshalb auf die explizite Nennung der Messmethode bei den Calcitgehalten der anderen Proben nachfolgend verzichtet wurde.

### 4.9 Rasterelektronenmikroskopie

Elektronenmikroskopische Untersuchungen dienten der Abbildung der Partikel und des Porengefüges der Proben. Mit der Rasterelektronenmikroskopie (Environmental Scanning Electron Microscope, ESEM) war die Analyse der Oberflächen mit einer 500-fachen Vergrößerung möglich. Die Messungen wurden an der TU Dresden vom Institut für Baustoffe mit dem Gerät XL 30 ESEM der Firma Philips GmbH, Hamburg, Deutschland, durchgeführt.

### 4.10 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET

Die spezifischen Oberflächen der untersuchten Materialien (PA, BS, FR, behandelte PA) wurden einheitlich mit dem nachfolgenden Untersuchungsverfahren bestimmt. Die spezifische Oberfläche nach Blaine zu bestimmen, wie es in der Zementindustrie üblich ist, war nicht für alle Materialien anwendbar. Die spezifische Oberfläche umfasst die äußere sichtbare Oberfläche eines Pulverhaufwerks und die innere Oberfläche der einzelnen porösen Pulverpartikel. Zur Bestimmung wird die Menge eines Gases, welches vom Pulver bei einer bestimmten Temperatur und einem konstanten Druck adsorbiert wurde, gemessen. Nach einer Methode von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Methode) ist es möglich, die spezifische Oberfläche aus den experimentellen Daten zu bestimmen (Salmang und Scholze 2007). Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurden hier Adsorptionsisothermen mit Stickstoff bei  $T = 77,3\text{ K}$  nach DIN ISO 9277 aufgenommen (DIN ISO 9277-01, 2014). Die Messungen wurden an dem Gerät ASAP 2020 der Firma Micromeritics GmbH, Unterschleißheim, Deutschland, durchgeführt.

### 4.11 Bestimmung der Rohdichte, Reindichte und Porosität von erhärteten Leimproben

Die Rohdichte  $\rho_{\text{roh}}$  von zuvor in Wasser gelagerten Leimwürfeln wurde aus der Kantenlänge  $a$  und der Masse  $m$  der Würfel nach Gleichung (4.1) berechnet. Die Würfelreste wurden nach der Druckfestigkeitsprüfung bei  $T = 105\text{ °C}$  bis zur Massekonstanz getrocknet und anschließend gemahlen. Die Bestimmung der Reindichte  $\rho_{\text{rein}}$  an den gemahlenden Proben erfolgte dann nach DIN 66137-2 mit dem Heliumpyknometer AccuPyk 1330 der Firma Micromeritics GmbH,

Unterschleißheim, Deutschland. Die Porosität  $p$  wurde nach Gleichung (4.2) aus dem Verhältnis von Roh- zu Reindichte berechnet.

$$\rho_{\text{roh}} = \frac{m}{a^3} \quad (4.1)$$

$$p = \left(1 - \frac{\rho(\text{roh})}{\rho(\text{rein})}\right) * 100 \quad (4.2)$$

## 4.12 Kalorimetermessungen

Bei exothermen Reaktionen wie der Hydratation von hydraulisch aktiven Stoffen wird Wärme freigesetzt. Mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie kann diese freigesetzte Wärmemenge relativ zu einer inerten Probe bestimmt werden. Die Messungen in dieser Arbeit wurden am Gerät TAM Air der Firma TA Instruments, Hüllhorst, Deutschland, durchgeführt. Dazu erfolgte die Füllung jeweils einer Kunststoffampulle mit der Leimprobe und mit einer inerten Vergleichsprobe (Quarzsand). Die Ampullen wurden auf Wärmeflussensoren positioniert. Während der Messung war die Temperatur innerhalb des Kalorimeters  $T = 20 \text{ °C}$  konstant. Der gemessene Wert entsprach der Differenz der gemessenen Wärmeflüsse der Proben. Die Bindemittelleime ( $f/s = 0,5 \text{ 2,0}$ ) wurden außerhalb des Kalorimeters mittels Zentrifugalmischer (Thinky ARV-310, Fa. C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH, Haar, Deutschland) gemischt. Die Mischzeit betrug  $t = 2 \text{ min}$  bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von  $f_{\text{rot}} = 2000 \text{ U/min}$ . Die gewünschte Menge wurde abgewogen und in die Probenampullen gefüllt, welche anschließend im Kalorimeter platziert wurden. Von der Wasserzugabe bis zur Messung vergingen  $t = 3\text{--}5 \text{ min}$ . Die genauen Werte wurden notiert und bei der Auswertung berücksichtigt. Die Messdauer variierte im Bereich  $t = 48\text{--}168 \text{ h}$ .

Es ist sinnvoll, bei jeder Messreihe eine bekannte Mischung zusätzlich zu testen, da bemerkt wurde, dass zum Teil zeitliche Schwankungen bezüglich der Maxima der Wärmeflusskurve auftraten. Diese Veränderung war vor allem für die Mischungen mit Filtrerrückstand zu beobachten.

Der zeitliche Verlauf der Hydratation von Zementleim unterteilt sich nach Stark et al. (Stark, Moser und Eckart 2001) in fünf verschiedene Stadien:

- I. Anfangshydrolyse (Ionen beginnen in Lösung zu gehen);
- II. Ruheperiode (Kontinuierliche Lösung und erste Keimbildung);
- III. Beschleunigungsperiode (Bildung von Hydratationsprodukten);
- IV. Verzögerungsperiode (Kontinuierliche Bildung von Hydratationsprodukten);
- V. Stetige Periode (langsame Bildung von Hydratationsprodukten).

Diese Einteilung wurde auf die untersuchten Bindemittelleime mit Papierasche angewendet. Das erste Maximum beruht auf dem sofortigen Kontakt von Wasser mit dem Bindemittel. Die Oberflächen der Körner reagieren mit Wasser. Es bildet sich eine Hülle erster Reaktionsprodukte um die Körner. Da der Bindemittelleim außerhalb des Kalorimeters gemischt wurde, begann die Messung mit fünf Minuten Zeitverzug nach Wasserzugabe. Diese anfängliche starke exotherme Reaktion (Stadium I Initialperiode) nach Zugabe von Wasser ist nur teilweise im Kalorimeter messbar.

### 4.13 Partikelgrößenbestimmung mittels Lasergranulometer

Die Partikelgrößenverteilung wurde mittels Lasergranulometer bestimmt. Dabei wird ein Laserstrahl auf einen Partikelstrom der Pulverprobe gerichtet, der an den Partikeln gebeugt wurde. Anhand des Beugungsmusters kann die Partikelgröße mittels Fraunhofer-Theorie bestimmt werden. Die Analyse ergibt dann eine Verteilungssummenfunktion  $Q_r$  und eine Verteilungsdichtefunktion  $q_r$  nach DIN ISO 9276-1 (DIN ISO 9276-6, 2012). Die Verteilungssummenfunktion gibt an, wie viel Prozent der Partikel kleiner oder gleich der jeweiligen Partikelgröße  $x_i$  sind. Die Verteilungsdichte ist eine echte Häufigkeitsverteilung. Die Messungen wurden an einem HELOS Lasergranulometer der Firma Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, mit einem Messbereich von  $x = 0,2\text{--}875\ \mu\text{m}$  durchgeführt. Dazu wurde die Papierasche mit einem OASIS/L-Dispergiersystem mit Ultraschall nass dispergiert. Aufgrund der Reaktivität der Papierasche mit Wasser diente Isopropanol als Dispergiermittel.

### 4.14 Substitutionsindex

Der Substitutionsindex (SI) dient der Feststellung des Einflusses von Zementsubstituten auf die Festigkeitseigenschaften von Mörteln. Bei puzzolanischen Austauschstoffen, die erst durch eine Aktivierung reaktiv werden, wird der Substitutionsindex auch als Aktivitätsindex bezeichnet. Der Substitutionsindex des Bindemittels aus Zement und Papierasche wird als prozentuales Verhältnis der Druckfestigkeit bezogen auf den Normmörtel ohne Papierasche definiert. Zur Bestimmung wurden Mörtelprismen mit den Maßen  $40 \times 40 \times 160\ \text{mm}^3$  in Anlehnung an DIN EN 196-1 hergestellt (DIN EN 196-1, 2009), wobei 10 M.-% des Portlandzementes einer Normmischung durch unbehandelte oder aktivierte Papierasche (siehe Kapitel 4.1 und 4.2) ersetzt wurde. Der relativ geringe Austauschgrad im Vergleich zur Flugasche (25% nach *DIN EN 450-1*) oder zum Hüttensand (50%, DIN EN 15167) ist bedingt durch die hohe spezifische Oberfläche der Papierasche und dem negativen Einfluss auf die Verarbeitbarkeit. Die Rezepturen sind in Tabelle 4.2 angegeben. Die Fließmitteldosierung wurde in Voruntersuchungen bestimmt, bei denen Mischungen mit verschiedenen Reststoffen untersucht wurden. Um ein einheitliches Ausbreitmaß von  $d = 196\ \text{mm}$  ( $\pm 10\%$ ) zu gewährleisten, wurde der Mischung mit Papierasche  $m = 1,5\text{--}2\ \text{g}$  Fließmittel hinzugefügt. Die Prismen wurden nach  $t = 24\ \text{h}$  entschalt und bis zur Prüfung unter Wasser bei einer Temperatur  $T = 23\ ^\circ\text{C}$  gelagert. Die Druckfestigkeit wurde jeweils an drei Prismen nach 28 und nach 91 Tagen mit der Druckprüfmaschine ToniNorm der Firma Toni Technik Baustoffprüfsysteme GmbH, Berlin, Deutschland, bestimmt.

Tabelle 4.2: Rezeptur der Mörtel für die Bestimmung des Substitutionsindex

Komponente	Masse [g]			
	CEM	CEM + PA	CEM + GPA	CEM + HTC_PA
CEM I 42,5 R (Cemex)	450	405	405	405
Papierasche	/	45	45	45
Wasser	225	225	225	225
Normsand	1350	1350	1350	1350
Fließmittel PCE (MasterGlenium SKY 595 von BASF)	/	1,5-2	1,5	2

#### 4.15 Bestimmung der Druckfestigkeit an Würfeln

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit an Bindemittelleimen erfolgte die Herstellung von Würfeln mit der Kantenlänge  $a = 2$  cm. Die aktivierte Papierasche wurde mit Wasser im Zentrifugalmischer (Thinky ARV-310, Fa. C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH, Haar, Deutschland) gemischt. Das Wasser-Feststoff-Verhältnis konnte durch Fließmittelzugabe (PCE) und einem geeigneten Mischregime ( $t = 2$  min,  $f_{rot} = 2000$  U/min) von anfänglich  $f/s = 1,3$  auf  $f/s = 0,8-1,0$  reduziert werden. Die gemischten Leime wurden anschließend in zwei Schritten in die Würfelform gefüllt und mittels Vibrationstisch für  $t = 30$  s verdichtet. Die Formen wurden für  $t = 48$  h abgedeckt über Wasser gelagert. Nach der Ausschalung wurden die Würfel bis zur Prüfung bei  $T = 23$  °C unter Wasser gelagert. Die Druckfestigkeit wurde nach 2, 7, 28 und 91 Tagen an der Druckprüfmaschine ToniNorm der Firma Toni Technik Baustoffprüfsysteme GmbH, Berlin, Deutschland, bestimmt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Charakterisierung der unbehandelten Papierasche

Die untersuchte Papierasche stammt aus dem Recyclingprozess von Altpapier, bei welchem Papierschlamm im Bereich  $T = 950\text{--}1000\text{ °C}$  verbrannt wird. Die Entstehung des Prozessrückstands Papierschlamm ist im Kapitel 3.1 im Detail erläutert. Die untersuchte Papierasche ist ein Gemisch aus Kessel- und Filterasche. Es liegen keine separaten Analysen vor, da der Anlieferungszustand bereits in Form der Mischung vorlag. Die Verbrennung erfolgt im Wirbelschichtkessel, wodurch Quarz als Bettmaterial in dem Gemisch enthalten ist. Die chemische Zusammensetzung der Papierasche ist in Tabelle 5.1 aufgelistet. Die Hauptkomponenten sind  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{CaO}$ .

Die untersuchte Papierasche weist im Vergleich zu Papieraschen aus der Literatur (Kapitel 3.1, Tabelle 3.1) einen höheren  $\text{CaO}$ -Gehalt auf mit Ausnahme einer PA, die von Hartmann et al. untersucht wurde (Hartmann et al. 2016). Die oxidische Zusammensetzung der Papierasche ist vergleichbar mit der eines Portlandzements (Kapitel 3.1, Abbildung 3.2). Ein erster Hinweis auf das reaktive Potential der Papierasche ergibt sich auch aus dem massebezogenen  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 2,6 (Vgl. Kapitel 3.1, Abbildung 3.3).

Der Freikalkgehalt sank während des Versuchszeitraums von mehreren Jahren von  $w = 14,32\text{ M.-%}$  (frische PA) auf  $w = 0,35\text{ M.-%}$  (gealterte PA). Für alle Versuchsreihen wurde Papierasche aus einem Container verwendet, um durchgängig mit derselben Probe arbeiten zu können. Der Freikalk reagierte während der Lagerung mit der Luftfeuchtigkeit zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , welches dann mit  $\text{CO}_2$  aus der Umgebung zu  $\text{CaCO}_3$  carbonatisierte. Damit stieg der Wert des abgegebenen  $\text{CO}_2$  während des Glühens bei  $T = 1000\text{ °C}$  von  $w = 10,42\text{ M.-%}$  auf  $w = 19,24\text{ M.-%}$  für die gealterte Probe. Für eine bessere Unterscheidung ist im Weiteren für die jeweils verwendete Papierasche die Jahreszahl der Probennahme ergänzt. Die kalkhaltige Papierasche wird nachfolgend als Papierasche (2013 bzw. 2015) und die gealterte carbonatisierte als Papierasche (2019) bezeichnet.

Um negative Auswirkungen auf die Umwelt durch den Einsatz von Reststoffen im Bauwesen auszuschließen, sieht das Deutsche Institut für Bautechnik (DIBt) Grenzwerte für Spurenelemente (Tabelle 5.2) bei einer Anwendung im Beton für genormte Zementersatzstoffe vor. Diese Werte sind in der Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) 2019/1 im Anhang 10 „Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG), Stand Mai 2019“ aufgeführt (DIBt 2019). Alle Werte der Papierasche liegen unterhalb dieser Grenzwerte. Ergänzend sei aufgeführt, dass das Eluat mit Papierasche einen pH-Wert von 12,58 aufweist und eine Leitfähigkeit von  $4135\text{ }\mu\text{s}/\text{cm}$  besitzt.

Tabelle 5.1: Glühverlustfreie Werte der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Papierasche (2013)

Material	Anteil [M.-%]												
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cl <sup>-</sup>	Glühverlust	Davon CO <sub>2</sub>
PA	22,37	12,56	1,02	0,36	58,80	2,52	0,24	0,49	0,77	0,13	0,48	10,93	10,42

Tabelle 5.2: Schwermetall-, Chlorid- und Sulfatgehalte der untersuchten Papierasche (2013) im Feststoff sowie Grenzwerte nach DIBt für siliziumreiche Flugaschen zur Verwendung im Beton (DIBt 2019)

Material	Anteil [mg/kg]									
	Cl <sup>-</sup>	(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	As	Pb	Cd	Cr <sub>ges</sub>	Cu	Ni	V	Zn
PA	967,29	72,82	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,06	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,35
Grenzwert	-	-	150	700	10	600	400	500	1500	1500

Die quantitative XRD-Messung (Diffraktogramm in Abbildung 5.1 a) der carbonatisierten Papierasche (2019) ergab die in Abbildung 5.1 b) aufgetragene Zusammensetzung der Hauptkomponenten: Calcit (Wartchow 1989), Gehlenit (Louisnathan 1971),  $\alpha'$ -Belit (Mumme et al. 1995), Quarz (Will et al. 1988) und röntgenamorphe Komponenten. Der Phasengehalt wurde mittels Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Da auf Grund von diffusen Streubereichen auch röntgenamorphe Komponenten vermutet wurden, diente der Calcit-Gehalt, welcher vorher mittels TGA (Abbildung 5.2) bestimmt wurde, als interner Standard. Der  $R_{wp}$ -Faktor der Rietveld-Verfeinerung, welcher ein Maß für die Güte der Verfeinerung darstellt, betrug 10,3. Im Allgemeinen werden Werte unter 15 als sehr gute Annäherung angesehen. Auf Grund der Vielzahl an Mineralphasen im System, deren Reflexe zum Teil überlappen, ist vor allem die Identifizierung von Mineralphasen mit sehr geringen Gehalten erschwert. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass sich noch weitere Mineralphasen im System befinden und der hohe amorphe Anteil daher real geringer ist.

Der reaktive Bestandteil der carbonatisierten Papierasche ist im Wesentlichen  $\alpha'$ -Belit mit 13,7 %. Die einzige aluminiumhaltige, kristalline Mineralphase ist Gehlenit mit einem Gehalt von  $w \approx 5$  M.-%. Da die Papierasche jedoch gemäß der chemischen Analyse 13 M.-%  $Al_2O_3$  enthält, ergibt sich die Schlussfolgerung, dass der röntgenamorphe Anteil  $Al_2O_3$ -haltige Verbindungen enthält. Diese Verbindungen sind auf Grund der fehlenden Kristallinität ebenfalls als reaktiv anzusehen. In frischer Papierasche ist zusätzlich reaktiver Freikalk enthalten.

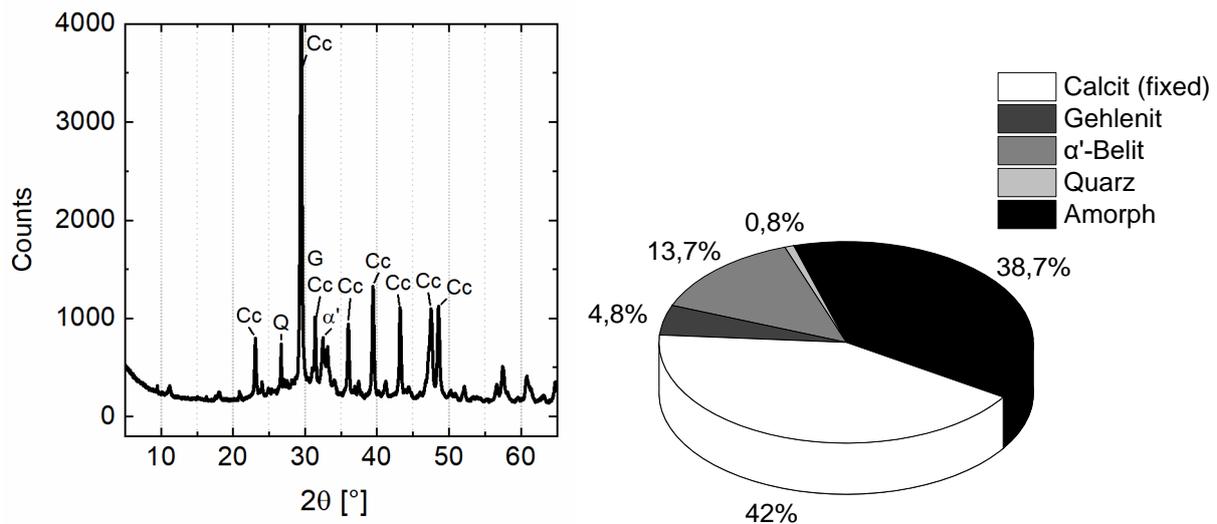


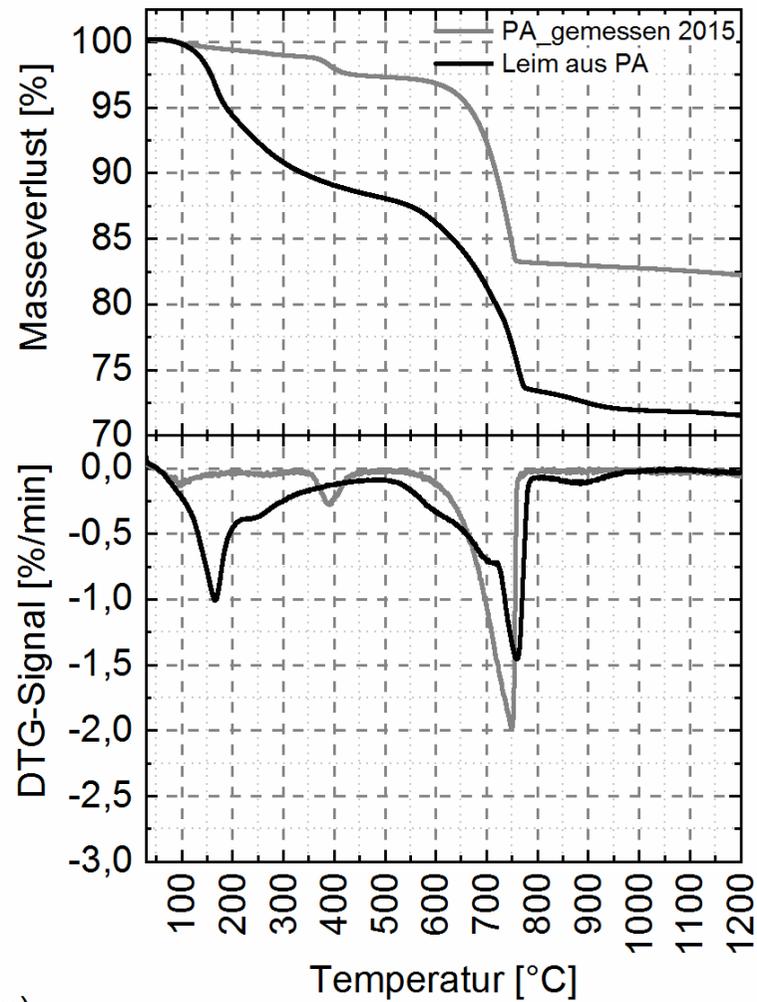
Abbildung 5.1: Mineralogische Zusammensetzung der Hauptkomponenten der Papierasche a) Diffraktogramm b) quantitative Zusammensetzung (2019)

Die Ergebnisse der Thermoanalyse für die unhydratisierte Papierasche zeigen einen deutlichen Masseverlust im Temperaturbereich  $T = 600\text{--}780$  °C, der charakteristisch für den Zerfall von Calcit (Ramachandran et al. 2002) ist. Die Menge an Calcit ist durch die Alterung der Papierasche von  $w = 30$  M.-% (Abbildung 5.2 a) auf  $w = 42$  M.-% (Abbildung 5.3a) angestiegen ist. Die kalkreiche Papierasche (2015) zeigt noch eine zweite Masseverluststufe im Temperaturbereich  $T = 350\text{--}430$  °C mit einem DTG-Peak bei  $T = 391$  °C, die charakteristisch für den Zerfall von Portlandit (Frias und Cabrera 2001) ist. Portlandit entsteht durch Reaktion des Freikalks der Papierasche (2015) mit der Feuchtigkeit der Umgebung.

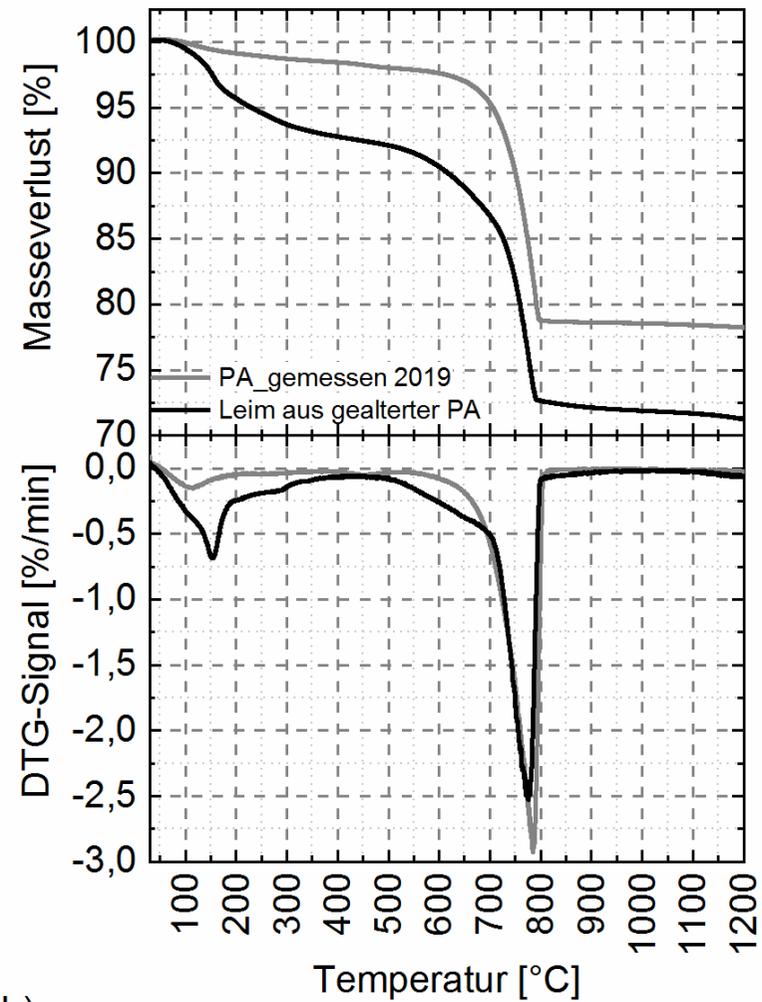
Papierasche reagiert hydraulisch und bildet in Anwesenheit von Wasser Hydratphasen, wie die Abbildung 5.2 a) und b) zeigen. Die Hydratation von Papierasche mit Wasser führt zu einem Rückgang

des Portlanditpeaks. Wenn ausreichend Zeit für die Reaktion ist, dann entwickeln sich neue Masseverluststufen im Temperaturbereich  $T < 200\text{ °C}$  mit einem DTG-Peak bei  $T = 165\text{ °C}$  aus, welche auf die Dehydratation von neuen Hydratphasen zurückzuführen ist. Der DTG-Peak bis  $T = 165\text{ °C}$  sowie die nachgelagerte kleine DTG-Schulter bei  $T \approx 250\text{ °C}$  deuten auf den Zerfall von Calcium(-carbo-)aluminathydraten hin, das heißt Hydrogranat oder carbonathaltige AFm-Phasen (Ramachandran 1988, Lothenbach und Winnefeld 2006). Frias et al. dokumentieren, dass diese Hydratphasen ähnliche thermodynamische Eigenschaften zeigen und daher mittels thermogravimetrischer Analyse kaum voneinander zu unterscheiden sind (Frias und Cabrera 2001). Die Masseverluststufe von Calcit ist geringer geworden, der DTG-Peak ist schmaler. Diesem DTG-Peak ist eine Schulter bei  $T \approx 700\text{ °C}$  vorgelagert. Gluth et al. ordnen diese Schulter der Decarbonatisierung von carbonathaltigen AFm-Phasen zu (Gluth et al. 2014b).

Die Alterung der Papierasche hat auch Auswirkungen auf die Hydratphasenbildung nach der Zugabe von Wasser. In Abbildung 5.2 b) ist zu erkennen, dass sich auch bei der Hydratation von Leim aus Wasser und der carbonatisierten PA (2019) eine Masseverluststufe im Bereich bis  $T < 200\text{ °C}$  wie im Bindemittelleim der freikalkhaltigen PA (2015) entwickelt. Die Stufe ist jedoch kleiner und der DTG-Peak ist zu kleineren Temperaturen verschoben. Er liegt bei  $T = 153\text{ °C}$ . Diese Ergebnisse deuten auf die Dehydratation von C-S-H-Phasen (Collier 2016) oder von C-A-H (Hydrogranat) hin (Ramachandran 1988). Das Auftreten von carbonathaltigem C-A-H (AFm) scheint unwahrscheinlich, da der DTG-Peak bei  $T = 250\text{ °C}$  sowie die vorgelagerte Schulter vor dem Calcit-Peak ( $T = 776\text{ °C}$ ) fehlen. Zusammenfassend heißt das, dass Papierasche Hydratphasen wie C-S-H- und C-A-H-Phasen ausbildet.



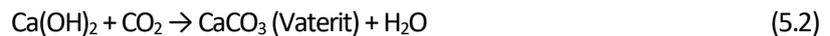
a)



b)

Abbildung 5.2: Ergebnisse der Thermoanalyse der unbehandelten Papierasche (PA) und einem Leim aus Wasser und PA mit  $f/s = 2$ , a) PA (2015), b) gealterte PA (2019)

Die Schlussfolgerung aus den TGA-Ergebnissen, dass sich C-S-H- und C-A-H-Phasen ausbilden, korrelieren mit den Ergebnissen der röntgenografischen Untersuchungen zu den Reaktionsprodukten im Bindemittelleim aus freikalkhaltiger Papierasche. Diese Ergebnisse sind bereits in (Barthel, Peplinski und Rübner 2015) veröffentlicht. In einer Mischung von freikalkhaltiger Papierasche (2015) mit Wasser bei einer direkten Trocknung bei  $T = 20\text{ °C}$  und  $rLF = 50\%$  reagiert der Portlandit, der sich durch die Reaktion (Gleichung 5.1) von Freikalk mit Wasser bildete, mit dem  $\text{CO}_2$  aus der Luft zu Vaterit ( $\text{CaCO}_3$ ) (Gleichung 5.2). Der hydraulisch aktive Belit reagiert mit Wasser zu röntgenamorphen C-S-H-Phasen (Gleichung 5.3). Calcit, Gehlenit und Quarz liegen unverändert vor.



Die Carbonatisierung an Luft aber auch die Verfügbarkeit von gelösten  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen im System führen zur zusätzlichen Bildung von carbonathaltigen AFm-Phasen. Zwei zusätzliche Reflexe treten im Diffraktogramm im Bereich zwischen  $2\theta = 11\text{--}12^\circ$  auf. Der erste Reflex wird einer magnesiumhaltigen hydrotalcitähnlichen Phase und der zweite einer carbonathaltigen AFm-Phase zugeordnet. Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, dass es sich durch den geringen Gehalt an  $\text{MgO}$  ( $w = 2,5\%$ ) im System nach heutigen Erkenntnissen eher um die verschiedenen Modifikationen von carbonathaltigen AFm-Phasen handelt: Hemi- und Monocarbonat, deren charakteristische Peaks sich unterscheiden. Verschiedene Autoren finden ebenfalls nach einem Tag Reaktionszeit carbonathaltige AFm-Phasen in der hydratisierten Papierasche (Gluth et al. 2014, Bai et al. 2003).

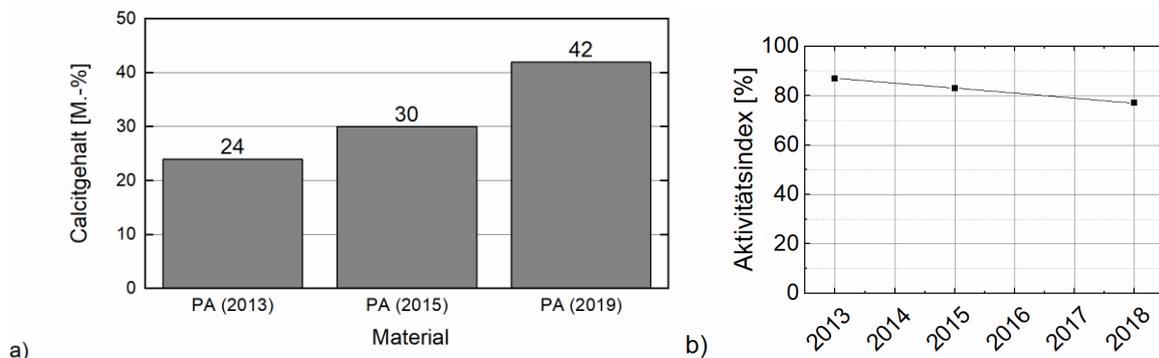


Abbildung 5.3: a) Veränderung des Calcitgehalts abhängig vom Alter der Papierasche, wobei 2013 den Anlieferungszustand der PA wiedergibt b) Substitutionsindex der Mörtelprismen aus 90 M.-% CEM + 10 M.-% PA nach 28 Tagen in Abhängigkeit des Papieraschealters

Die Alterung der Papierasche wirkt sich negativ auf die Druckfestigkeit und damit auf den Substitutionsindex (SI) aus. Eine Übersicht der Werte ist in Anhang A2.1 aufgeführt. Die Abbildung 5.3 b) zeigt, dass der Substitutionsindex der Mörtelprismen mit 10 M.-% kalkhaltiger Papierasche (2013) einen Wert von  $SI = 89\%$  nach 28 Tagen erreicht, nach einer Alterungsdauer von fünf Jahren der Substitutionsindex aber nur noch  $SI = 77\%$  beträgt. Der Festigkeitsverlust der Mörtelprismen in Abhängigkeit des Alters der verwendeten Papierasche ist begründet durch den sinkenden Freikalkgehalt mit der Zeit. Die negativen Auswirkungen auf die Druckfestigkeit werden bei den Untersuchungen von Davidenko et al. an Mörteln (Davidenko et al. 2012) deutlich. Während 20 % der freikalkreichen Papierasche zu einem Substitutionsindex von maximal  $SI = 93\%$  führt, erreicht die calcitreiche und freikalkarme Papierasche nur max. 66 %. Neben der Reaktivität von Freikalk, hat auch die unterschiedliche spezifische Oberfläche einen Einfluss. Die freikalkreiche Papierasche ( $BET\ 5,0\ g/m^2$ ) wies eine höhere spezifische Oberfläche auf als die kalkärmere ( $BET\ 3,8\ g/m^2$ ). Die höhere spezifische Oberfläche führt zu einer höheren Wasseraufnahme und zu einem höheren Fließmitteleinsatz, was ebenfalls Einfluss auf die unterschiedlichen Aktivitätsindizes haben kann.

Die chemische Zusammensetzung in Kombination mit der Mineralphasenanalyse der untersuchten Papierasche weist auf ein hydraulisches Potential hin. Durch die Entstehung bei einer Verbrennung bei  $T = 1000\ ^\circ C$  haben sich reaktive Mineralphasen wie Belit und Freikalk aber auch amorphe aluminiumhaltige reaktive Komponenten ausgebildet. Die Reaktivität der Papierasche verändert sich jedoch durch eine längere Lagerung an Luft. Die Umwandlung von Freikalk zu Calciumcarbonat führt zu anderen Reaktionsprodukten im Papierascheleim in Abhängigkeit der verwendeten Papierasche. In jedem Fall bilden sich Hydratphasen wie C-S-H- und C-A-H im Papierascheleim aus. Doch während die freikalkhaltige Papierasche (2015) zusätzlich carbonathaltige C-A-H-Phasen (AFM) ausbildet, fehlen diese bei dem Leim aus gealterter Papierasche (2019), die einen höheren Calcitgehalt aufweist. Das führte dazu, dass der Leim aus reiner ungemahlener carbonatisierter PA (2019) nach Wasserzugabe nicht mehr ausreichend erhärtete. Es scheint als sei der Belitgehalt zu gering oder eingekapselt von unreaktiven Mineralphasen wie dem gebildeten Calcit. Dieser Befund wurde daher nicht näher untersucht. Stattdessen wird im nächsten Kapitel untersucht, welche Auswirkungen Papierasche als Zementsubstitut hat.

## 5.2 Unbehandelte Papierasche als Bindemittelkomponente

Um der Frage nachzugehen, wie sich Papierasche als Bindemittelkomponente auf die Hydratation auswirkt, folgte die Analyse von Bindemittelleimen. Dabei wurde Portlandzement (CEM I 42,5 R) durch 10 M.-% Papierasche (2019) ausgetauscht. Als Vergleichsprobe diente ein Zementleim ohne Papierasche. Für die kalorimetrischen Untersuchungen wurden Bindemittelleime mit einem Verhältnis von  $f/s = 0,5$  hergestellt. Der zeitliche Verlauf der Hydratation der Bindemittelleime ist in Abbildung 5.4 a) aufgetragen und wurde nach Stark et al. ((Stark et al. 2001), Kapitel 4.9) in die entsprechenden Stadien eingeteilt.

Die Wärmefreisetzung durch Hydratation der beiden Leime unterscheidet sich. Das Maximum der Beschleunigungsperiode wird vom Zement-PA-Leim (CEM + PA-Leim) bereits nach  $t = 9\ h$  erreicht und damit schneller als vom Zementleim (CEM-Leim), der sein Maximum erst nach  $t = 15\ h$  erreicht. Weitere kalorimetrische Kennwerte sind in Tabelle 5.3 aufgelistet. Obwohl im Zement-PA-Leim der Zementgehalt geringer ist als beim reinen Zementleim, erreicht das Maximum des Wärmeflusses dieser Probe eine vergleichbare Größe. Die freigesetzte Wärmemenge (Abbildung 5.4 b) des Zementleims bezogen auf den Feststoffgehalt betrug am Ende der Messdauer von  $t = 48\ h$

$Q = 121 \text{ J/g}$ , während bei der Hydratation des Zement-PA-Gemisches nur  $Q = 107 \text{ J/g}$  frei werden. Das entspricht einer Abnahme der Hydratationswärme zum Zeitpunkt  $t = 45 \text{ h}$  von 12 % durch den Austausch mit 10 M.-% unbehandelter PA. Die Auftragung der kalorimetrischen Parameter bezogen auf den Zementgehalt sind in Abbildung 5.5 a) und b) über die Reaktionszeit dargestellt. Ein Vergleich der Verläufe der Reaktionswärme bezogen auf Feststoffgehalt und auf den Zementgehalt macht deutlich, dass durch den Einsatz von Papierasche ein geringer beschleunigender Effekt innerhalb der Probe auftritt. Die Reaktionswärme steigt in Abbildung 5.4 b) etwas früher an im Vergleich zum CEM-Leim.

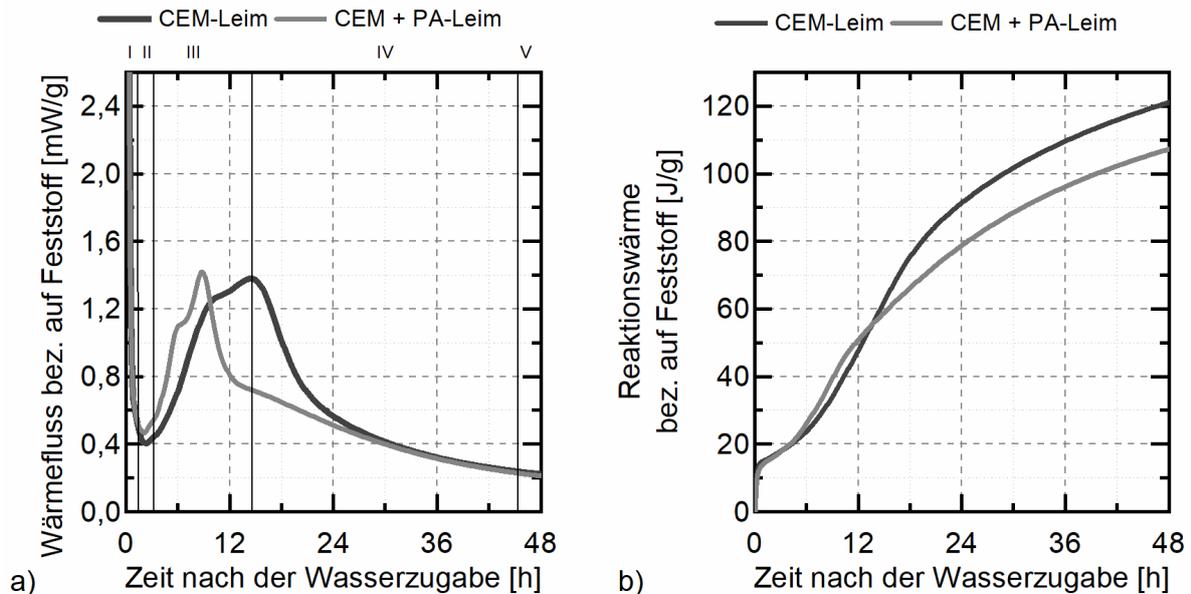


Abbildung 5.4: Ergebnisse der Kalorimetermessung von Leimproben ( $f/s = 0,5$ ) aus Portlandzement (CEM-Leim) und aus Portlandzement mit Papierasche (CEM + PA-Leim), a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Wärmemenge bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Zeit nach Wasserzugabe

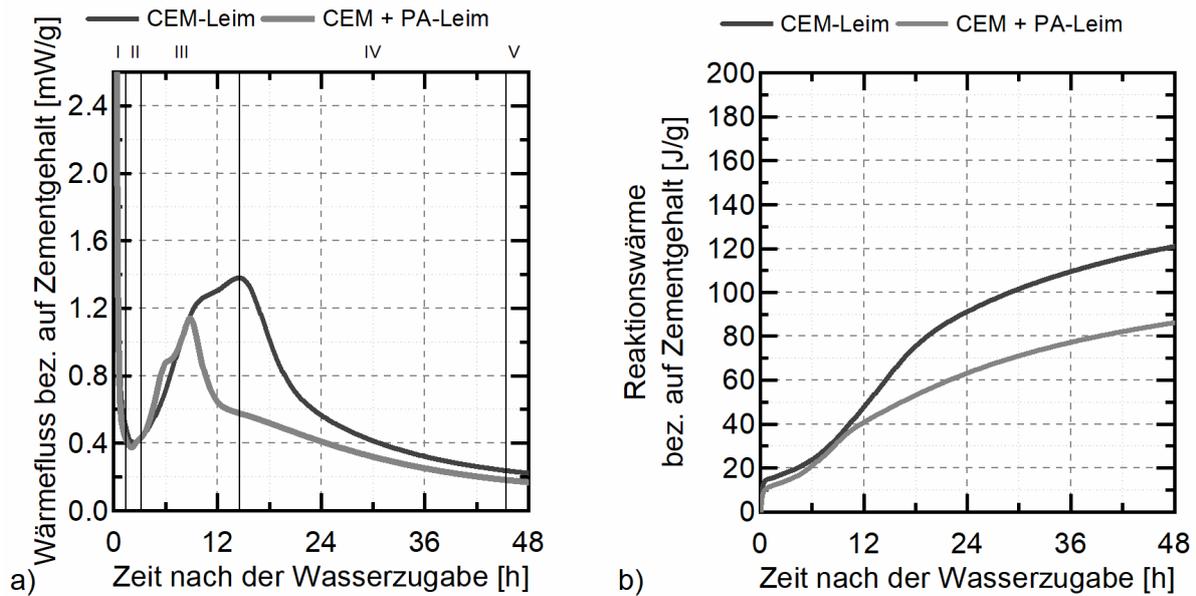


Abbildung 5.5: Ergebnisse der Kalorimetermessung von Leimproben ( $f/s = 0,5$ ) aus Portlandzement (CEM-Leim) und aus Portlandzement mit Papierasche (CEM + PA-Leim), a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Wärmemenge bezogen auf den Zementgehalt in Abhängigkeit von der Zeit nach Wasserzugabe

Tabelle 5.3: Kalorimetrische Kennwerte von Portlandzementleim (CEM I) und Portlandzement-Papierasche-Leim (CEM + PA-Leim) mit  $f/s = 0,5$

Bezeichnung	Minimum Ruheperiode $t_{\min}$ [h]	Maximum Beschleunigungsperiode $t_{\max}$ [h]	Spezifische Gesamtwärme bezogen auf den Feststoffgehalt [J/g]	
			nach 24 h	nach 48 h
CEM-Leim	2	15	91	121
CEM + PA-Leim	2	9	79	107

Die Ergebnisse der Thermoanalyse an den Leimen nach 100 Tagen Lagerung sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Es sind drei Masseverluststufen in den Temperaturbereichen  $T = 30\text{--}220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $T = 420\text{--}480\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $T = 650\text{--}770\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu sehen. Die erste Masseverluststufe, die der Dehydratation von Hydratphasen wie C-S-H- (Collier 2016) und C-A-H-Phasen (Ramachandran 1988) zugeordnet werden kann, beträgt für beide Leime 5,3 M.-%. Die DTG-Kurven zeigen einen Peak im Bereich  $T = 155\text{--}167\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Diese charakteristische Temperatur deutet auf die Dehydratation von C-S-H-Phasen hin. Der zweite DTG-Peak tritt bei einer Temperatur von  $T = 426\text{ }^{\circ}\text{C}$  durch die Dehydratation von Portlandit auf (Bai et al. 2003). Der Masseverlust für den CEM+PA-Leim beträgt 3,2 M.-% und für den CEM-Leim 4 M.-%. Die dritte Masseverluststufe beträgt für den Zementleim 4,6 M.-% und für den Zement-PA-Leim 6,1 M.-%. Dort sind zwei DTG-Peaks zu sehen bei  $T = 692\text{--}702\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $T = 722\text{--}742\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Der erste Peak ist für beide Leime nahezu deckungsgleich und wird leichter gebundenen Carbonaten zugeordnet, die z. B. in carbonathaltigen AFm-Phasen (Gluth et al. 2014b) auftreten oder durch die Carbonatisierung von Portlandit (Neves Junior et al. 2014) entstehen. Der letzte Peak ist für den Zement-PA-Leim deutlich ausgeprägter und entsteht durch die Decarbonatisierung von auskristallisiertem Calcit (Ramachandran et al. 2002).

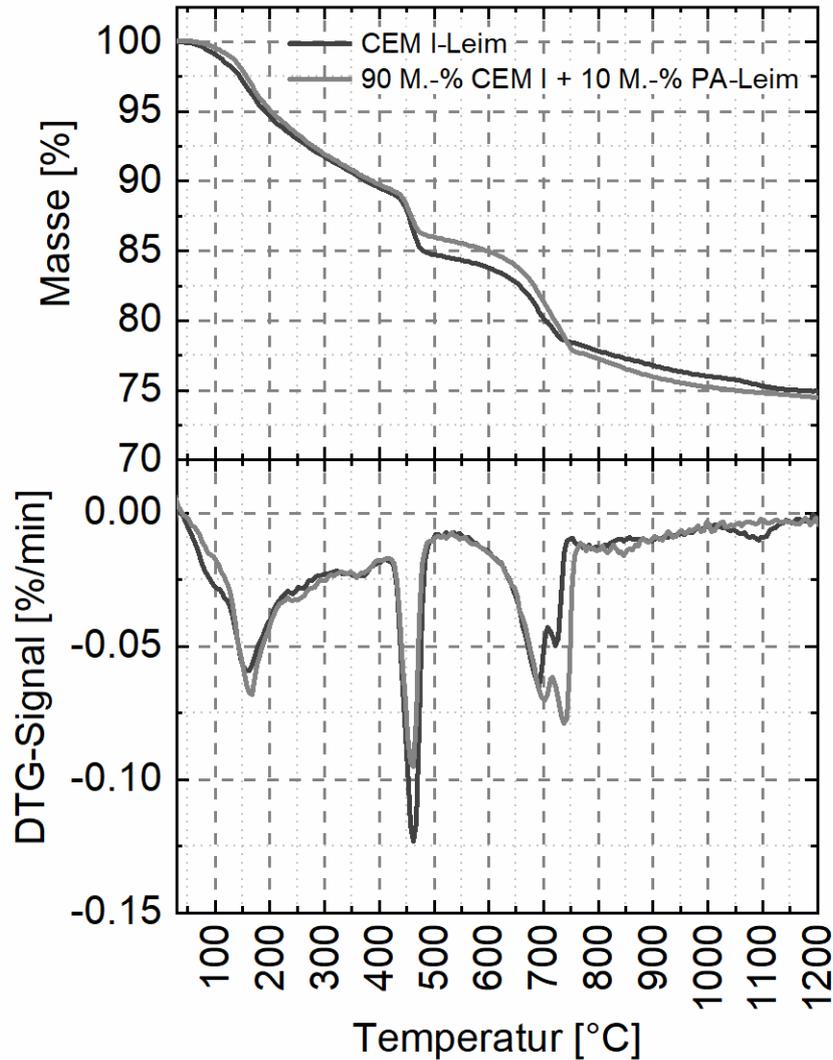


Abbildung 5.6: Ergebnisse der Thermoanalyse der Leimproben aus der Kalorimetermessung (Abbildung 5.4) nach 100 d Lagerung

Die mineralogische Analyse der Papierasche (Abbildung 5.1) zeigt, dass in der PA hydraulisch aktiver Belit sowie aluminiumhaltige, röntgenamorphe Komponenten vorhanden sind. Diese Bestandteile reagieren mit Wasser zu Hydratphasen. Die Masseverluste bis 500 °C in Abbildung 5.6 unterscheiden sich nicht signifikant für den Zementleim und den Zement-PA-Leim. Die Menge der Hydratphasen ist daher trotz des Ersatzes von 10 M.-% Portlandzement durch Papierasche ähnlich. Interessant ist an dieser Stelle, dass die freigesetzte Wärmemenge für den Zement-PA-Leim geringer ist, obwohl sich die Menge der Hydratphasen gleicht. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass die Papierasche durch die Lagerung an Luft bereits vorhydratisiert ist. Untersuchungen von Whittaker et al. zur Veränderung von Portlandzement durch Lagerung zeigen, dass die Luftfeuchtigkeit ausreicht, um oberflächige Hydratphasen zu bilden. Bei kalorimetrischen Untersuchungen dieses Zements kommt es ebenfalls zur Abnahme der freigesetzten Wärmemenge nach Wasserzugabe (Whittaker et al. 2013).

Die Verwendung von Papierasche als Zementsubstitut führt zwar nicht zur selben freigesetzten Wärmemenge, aber sie beschleunigt die Reaktion. Einige Autoren berichten, dass Mischungen mit Papierasche nach der Wasserzugabe schneller erstarren als Vergleichszemente ohne Papierasche (Bai

et al. 2003, Rübner et al. 2008). Die Ursache dafür wird mit einer hydraulischen Aktivität der Papierasche erklärt (Rübner et al. 2008), wobei unter anderem die schnelle Reaktion von Freikalk aus der verwendeten Papierasche mit Wasser die Reaktion beschleunigen kann. Diese Beobachtung konnte auch bei Verwendung der freikalkhaltigen Papierasche (2015) gemacht werden (Barthel et al. 2016). Die Wärmeflusskurve zeigte sogar einen zusätzlichen Peak vor der Hauptreaktion, der vermutlich durch die schnelle Reaktion des Freikalks mit Wasser entsteht.

Die hier verwendete gealterte Papierasche (2019) weist allerdings keinen Freikalk mehr auf, dafür umso mehr Calcit. Kakali et al. beschreiben, dass auch die Zugabe von reinem Kalkstein (Calcit) zum Portlandzement, die Erstarrung beschleunigen kann (Kakali et al. 2000). Kunzel und Baier berichten, dass auf feinen Calcitpartikeln neugebildete Hydratphasen aufwachsen können (Kuzel und Baier 1996). Die Ausgangspapierasche hat eine bimodale Partikelverteilung (siehe Kapitel 5.3). Die Fraktion der feinen Partikel könnte zum Beispiel als Kristallisationskeime dienen, was trotz des inerten Charakters des Calcits die Reaktionsgeschwindigkeit anfangs erhöhen würde.

Diese Ergebnisse führen daher zu der Schlussfolgerung, dass die unbehandelte Papierasche eine hydraulische Aktivität besitzt, welche jedoch gering ist und durch die Lagerung verloren geht. Daher ist eine Aktivierung der Papierasche notwendig. Im nachfolgenden werden daher verschiedene Methoden der Aktivierung näher betrachtet.

### 5.3 Mechanische Aktivierung von Papierasche

Das Ziel einer mechanischen Aktivierung ist die Steigerung der Reaktivität durch Reduzierung der Partikelgröße. Kleinere Partikel weisen eine größere Oberfläche auf, die reagieren kann. Auch weniger reaktive Stoffe können nach einer Mahlung verstärkt zur Festigkeitsentwicklung eines Bindemittels beitragen (Reschke, Siebel und Thielen 1999). Sie können als Kristallisationskeime dienen, auf denen reaktive Phasen aufwachsen können und so die Hydratation beschleunigen.

Die Papierasche (2015) weist im Ausgangszustand ein heterogenes Erscheinungsbild auf, wie die ESEM-Aufnahme in Abbildung 5.7 zeigt. Neben größeren Agglomeraten (Größe  $x > 100 \mu\text{m}$ ) sind viele kleine Partikel zu erkennen. Die spezifische Oberfläche beträgt  $S_m = 4,98 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die Reindichte der Papierasche beträgt  $\rho = 2,6 \text{ g}/\text{cm}^3$ , bei einer Schüttdichte von  $\rho_{\text{Sch}} = 0,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

Die unbehandelte Papierasche besteht im Anlieferungszustand aus Kesselasche und feindisperser Elektrofilterasche aus dem Verbrennungsprozess des Papierschlammes (Vgl. Kapitel 3.1). Die Mischung erklärt die bimodale Partikelgrößenverteilung. Die Verteilungsdichte des feineren Anteils erreicht ein Maximum bei einer Partikelgröße von  $x = 8 \mu\text{m}$ , wobei die gröbere Fraktion ein Maximum bei einer Partikelgröße von  $x = 56 \mu\text{m}$  erreicht. Es ergibt sich ein  $x_{50}$ -Wert von  $x_{50} = 13,96 \mu\text{m}$ . Das bedeutet, dass 50 % der Papieraschepartikel eine Größe  $x \leq 13,96 \mu\text{m}$  aufweisen.

Die mechanische Aktivierung der Papierasche (2015) erfolgte mittels verschiedener Mühlen und Mahldauern. Die Nomenklatur der gemahlten Proben beinhaltet im Wesentlichen die Art der Mühle (Planetenkugelmühle P oder Scheibenschwingmühle S), die Umdrehungsgeschwindigkeit [U/min] sowie die Mahldauer [s]. Daraus ergibt sich die in Abbildung 5.8 näher erläuterte Probenbezeichnung.

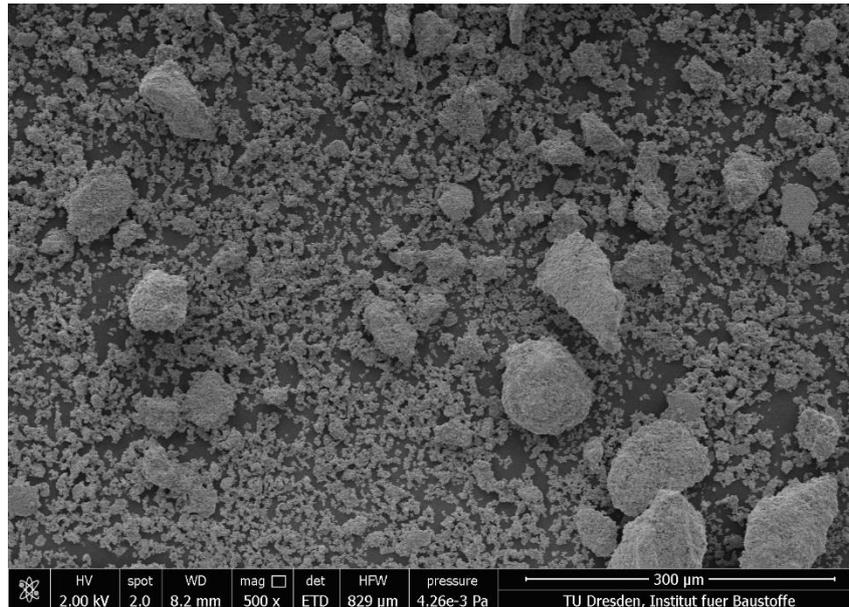


Abbildung 5.7: Aufnahmen der unbehandelten Papierasche (2015) mit dem Rasterelektronenmikroskop (ESEM), 500-fache Vergrößerung

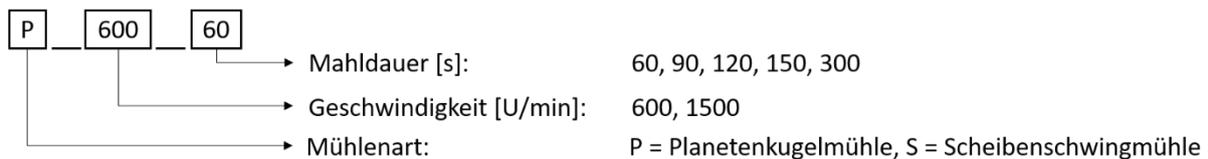


Abbildung 5.8: Probenbezeichnung der Mahlprodukte

Durch die Mahlung mit der Planetenkugelmühle können niedrigere  $x_{50}$ -Werte zwischen  $x_{50} = 3,93$ – $4,90 \mu\text{m}$  (Tabelle 5.4) erreicht werden. Die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse der unterschiedlich gemahlene Papieraschen in einer Planetenkugelmühle bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von  $f_{\text{rot}} = 600 \text{ U/min}$  für verschiedene Mahldauern von  $t = 60$ – $300 \text{ s}$  sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Bereits durch eine kurze Mahlung von  $t = 60 \text{ s}$  können die großen Agglomerate der Papierasche aufgebrochen werden. Den größten Feinanteil erreicht die Papierasche nach einer Mahlung mit  $t = 120 \text{ s}$ . Mit zunehmender Mahldauer nimmt der Anteil an größeren Partikeln jedoch wieder zu. Es kommt zu einer erneuten Bildung von Agglomeraten, die aber nicht die Größe der Ursprungsagglomerate in der unbehandelten Papierasche erreicht. Die neugebildeten Agglomerate sind nur etwa ein Drittel so groß. Die Verteilungsdichte der Partikelgröße erreicht bei einer Partikelgröße von etwa  $x = 19 \mu\text{m}$  ein Maximum.

Die Mahlung mit der Scheibenschwingmühle ergibt  $x_{50}$ -Werte zwischen  $x_{50} = 2,91$ – $4,60 \mu\text{m}$  (Tabelle 5.4). Die Ergebnisse der Partikelgrößenanalyse der unterschiedlich gemahlene Papieraschen in einer Scheibenschwingmühle bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von  $f_{\text{rot}} = 1500 \text{ U/min}$  für verschiedene Mahldauern von  $t = 60$ – $300 \text{ s}$  sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Die Mahldauer von  $t = 60 \text{ s}$  ist am günstigsten, um Agglomerate aufzubrechen und Neubildung zu vermeiden. Erst ab einer Mahldauer von  $t = 150 \text{ s}$  bilden sich wieder größere Agglomerate. Die Verteilungsdichte der gröberen Fraktion erreicht nach einer Mahldauer von  $t = 300 \text{ s}$  ein Maximum bei einer Partikelgröße von  $x = 32 \mu\text{m}$ .

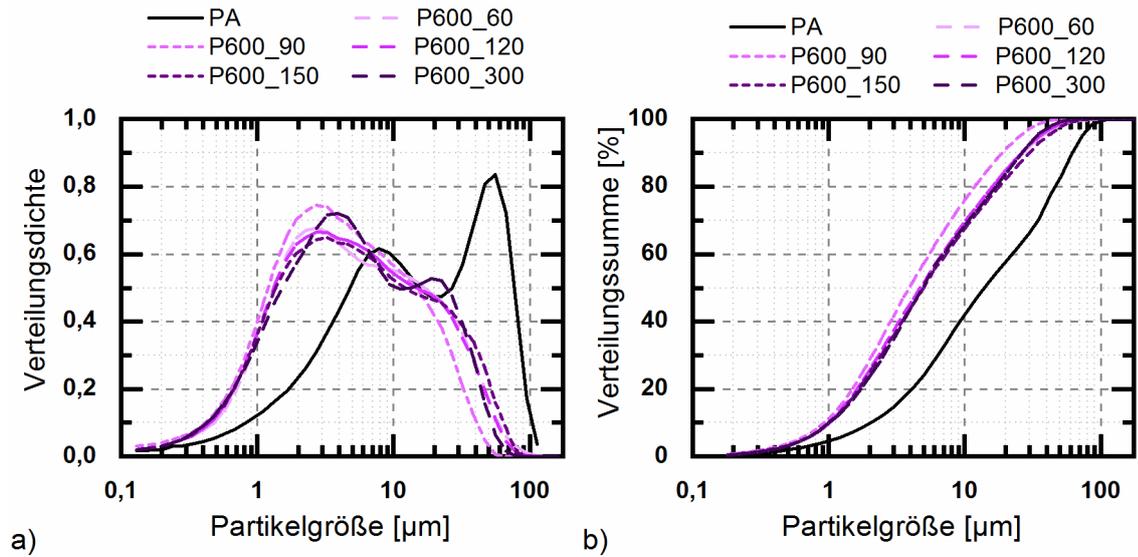


Abbildung 5.9: Partikelgrößenverteilung der Papierasche nach Mahlung in einer Planetenkugelmühle; a) Verteilungsdichte und b) Verteilungssumme

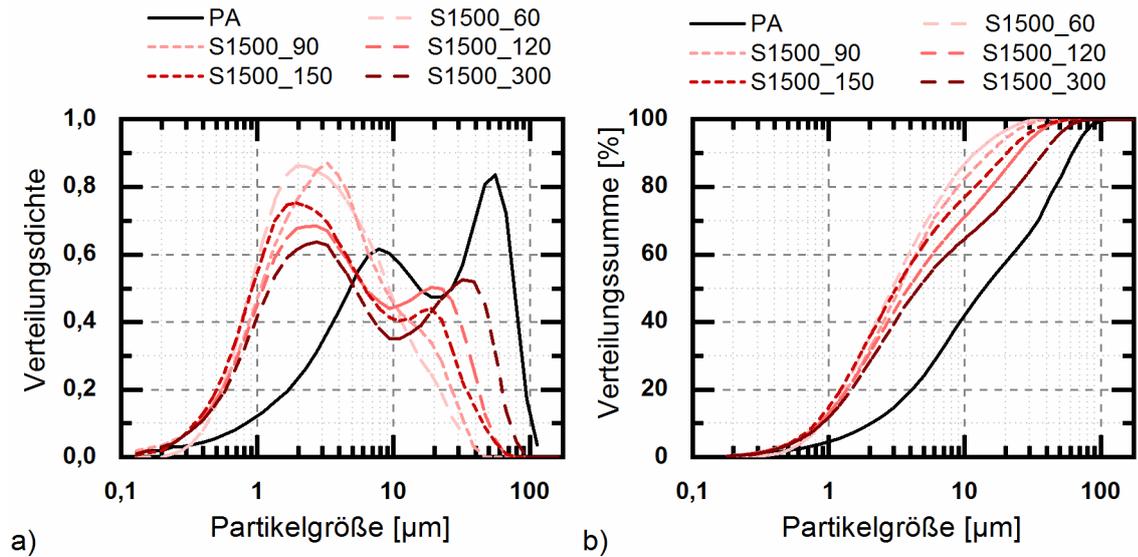


Abbildung 5.10: Partikelgrößenverteilung der Papierasche nach Mahlung in einer Scheibenschwingmühle; a) Verteilungsdichte und b) Verteilungssumme

Tabelle 5.4: Übersicht von Kennwerten der Partikelgrößenanalyse in Abhängigkeit von den unterschiedlich gemahlene Papieraschen sowie der Ausgangspapierasche

	$x_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$x_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	$x_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]
PA	2,08	13,96	63,81
P600_60	1,03	4,78	27,12
P600_90	0,93	3,93	18,93
P600_120	1,00	4,72	26,26
P600_150	0,99	4,90	29,26
P600_300	1,00	4,81	25,91
S1500_60	0,89	2,92	11,66
S1500_90	0,83	3,18	14,55
S1500_120	0,85	3,88	24,82
S1500_150	0,80	3,25	20,34
S1500_300	0,90	4,56	38,21

Die spezifische Oberfläche von Papierasche ist fast viermal größer als die von dem untersuchten Portlandzement ( $S_m = 1,28 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Die Partikelgrößenverteilung zeigt jedoch, dass die größere spezifische Oberfläche nicht ausschließlich auf kleine Partikel zurückzuführen ist, da auch größere Partikel bzw. Agglomerate zu sehen sind. Die spezifische Oberfläche kann daher nur durch eine große Porosität der größeren Fraktion erklärt werden. Auch andere Autoren finden eine hohe Porosität mit gleichzeitiger Agglomeratbildung (Mozaffari et al. 2009, Segui et al. 2012). Durch die Mahlung der Papierasche konnte die grobe Fraktion aufgebrochen und eine homogenere Partikelgrößenverteilung erzielt werden. Die spezifische Oberfläche hat sich mit einem Wert von  $S_m = 11,55 \text{ m}^2/\text{g}$  (für die Probe S1500\_60) mehr als verdoppelt. Ein Vergleich der Mahlergebnisse mit den unterschiedlichen Mühlen zeigt, dass die Mahldauer bei der Mahlung mit der Planetenkugelmühle kaum Einfluss auf die mittlere Partikelgröße hat. Der  $x_{50}$ -Wert variiert nur gering und die Partikelgrößenverteilung ist ebenfalls gleichbleibend. Die Mahlung mit der Scheibenschwingmühle zeigt zwar einen größeren Einfluss der Mahldauer, mit dieser Mühle konnten aber auch kleinere Partikelgrößen erreicht werden.

Die Reduzierung der Partikelgröße ist durch eine mechanische Behandlung der Papierasche gelungen. Im Vergleich zur unbehandelten Papierasche reduziert sich die mittlere Partikelgröße der Papierasche durch die Mahlung mit der Scheibenschwingmühle bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von  $f_{\text{rot}} = 1500 \text{ U/min}$  und einer Mahldauer von  $t = 60 \text{ s}$  deutlich von  $x_{50} = 13,96 \text{ }\mu\text{m}$  auf  $x_{50} = 2,91 \text{ }\mu\text{m}$ . Die Probe S1500\_60 zeigte auch die engste Partikelgrößenverteilung aller untersuchten Proben. Durch das Aufbrechen der Agglomerate verschwindet die bimodale Verteilung und es bleibt ein homogenes feines Pulver zurück. Unabhängig von der Mühlenart agglomeriert die Papierasche nach zu langer Mahldauer erneut, was zu einer breiteren Partikelgrößenverteilung führt. Diese Agglomeration könnte gegebenenfalls durch den Einsatz von Mahlhilfsmitteln verhindert oder verringert werden. Für die nachfolgenden Versuche (vgl. Kapitel 5.5 und 5.7) wurde schließlich die Probe S1500\_60 ausgewählt, um den Einfluss der Partikelgröße auf die Eigenschaften der Papierasche näher zu untersuchen und zu prüfen, ob die Papierasche durch die mechanische Aufbereitung an Reaktivität gewonnen hat. Zur Vereinfachung wird nachfolgend von gemahlener Papierasche (GPA) gesprochen.

### 5.4 Hydrothermale Aktivierung von Papierasche

Die hydrothermale Calcinierung stellt einen alternativen Aktivierungsprozess dar. Wie bereits in Kapitel 3.3 ausführlich betrachtet, ist es möglich, aus Reststoffen einen Niedrigtemperaturzement über diesen Prozess herzustellen. Dafür werden CaO- und SiO<sub>2</sub>-reiche Stoffe verwendet, mit einem Lösemittel gemischt und hydrothermal behandelt. Diese Behandlung bewirkt, dass sich Hydratphasen wie C-S-H oder C-A-H als Zwischenprodukte bilden, die durch die anschließende Calcinierung dehydratisieren. Es entstehen reaktive Mineralphasen wie Belit und Mayenit bei deutlich geringeren Calcinierungstemperaturen als beim klassischen Klinkerbrand. In der Literatur sind zum Teil sehr unterschiedliche Prozessparameter (Kapitel 3.3, Tabelle 3.4) verwendet worden. Um die geeigneten Einstellungen für die Herstellung einer papieraschebasierten Bindemittelkomponente herauszufinden, erfolgte zunächst eine Parameterstudie. Diese Untersuchungsreihe wurde mit der Papierasche (2015) durchgeführt, welche noch geringe Gehalte an Freikalk enthält.

Der Aktivierungsprozess der hydrothermalen Calcinierung ist in Kapitel 4.2 in Abbildung 4.1 veranschaulicht und lässt sich in zwei Prozessschritte einteilen: Hydrothermale Behandlung und Calcinierung. Innerhalb der Parameterstudie wurden im Prozessschritt der hydrothermalen Behandlung der Einfluss des Lösemittel-Feststoff-Verhältnisses, der Behandlungstemperatur sowie

der Art des Lösemittels auf die Hydratphasenbildung im Zwischenprodukt untersucht. Welche Auswirkungen die Calciniertemperatur sowie die Abkühlgeschwindigkeit dann auf die mineralogische Zusammensetzung und damit auch auf die Reaktivität der neuen Bindemittelkomponente hat, ist im Anschluss untersucht worden. Die Variationsbereiche der verschiedenen Parameter sowie die dazugehörige Nomenklatur sind in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 angegeben.

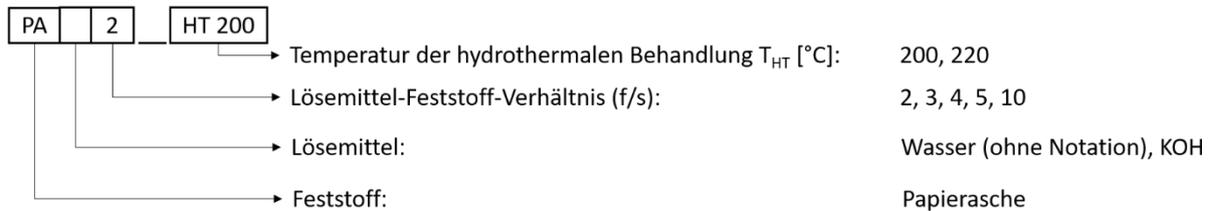


Abbildung 5.11: Probenbezeichnung der hydrothermalen Zwischenprodukte

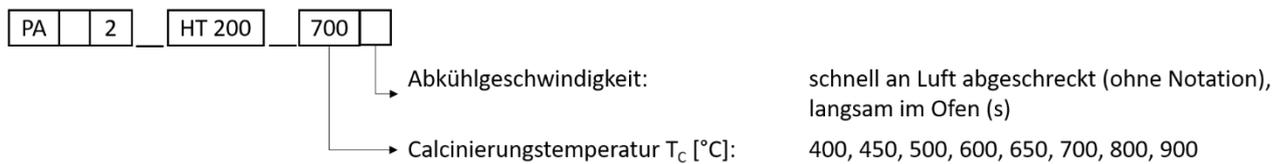


Abbildung 5.12: Probenbezeichnung der calcinierten Produkte

#### 5.4.1 Prozessschritt hydrothermale Behandlung

Die Ergebnisse der Thermoanalyse (TGA) der hydrothermal behandelten Papierascheleime mit verschiedenen Lösemittel-Feststoff-Gehalten zeigen keinen signifikanten Unterschied (Abbildung 5.13 a). In weiteren Versuchen wurde das f/s-Verhältnis daher vernachlässigt und mit einem f/s von 2 weitergearbeitet. Eine Identifikation einzelner Mineralphasen ist bei diesen Proben mit der TGA nicht möglich. Sie stellt jedoch ein vergleichsweise einfaches Messverfahren dar, um relativ zwischen den verschiedenen Proben unterscheiden und exemplarische Proben für weitere analytische Verfahren, wie XRD auswählen zu können. In Abbildung 5.17 sind die Masseverluste der TGA-Stufen für alle untersuchten Proben zum Vergleich zusammengefasst.

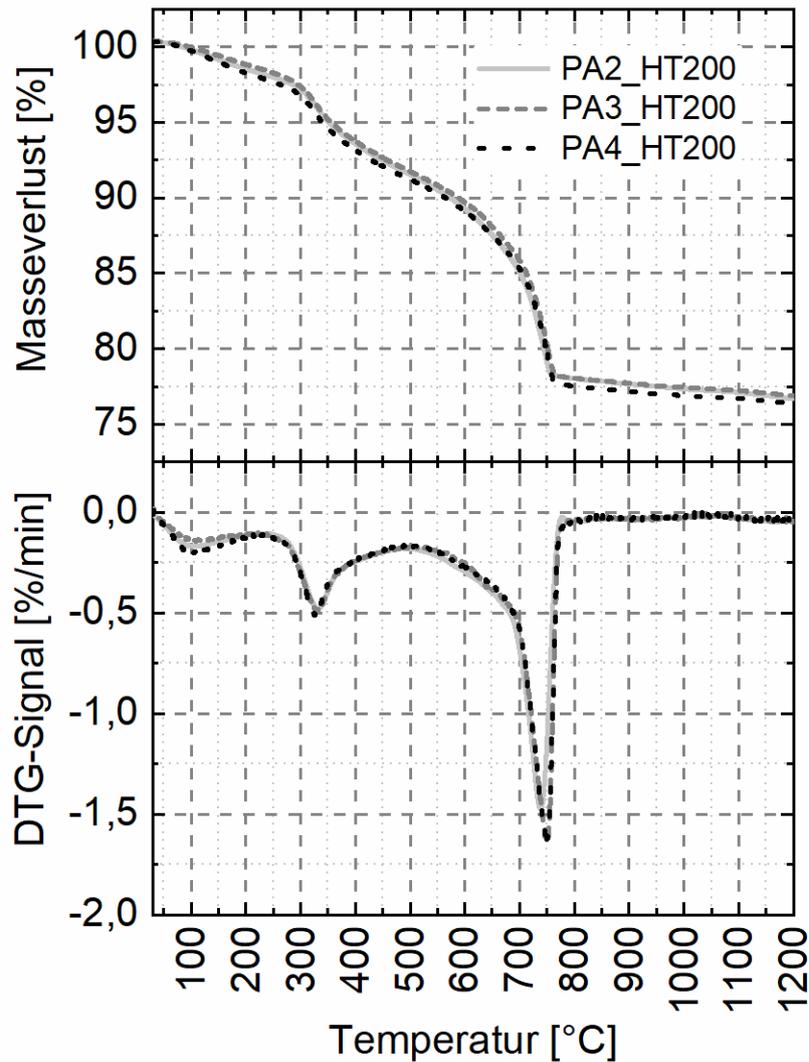
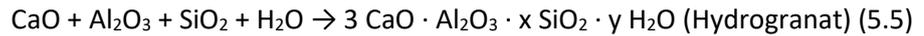


Abbildung 5.13: Ergebnisse der Thermoanalyse der hydrothermalen Zwischenprodukte; Vergleich f/s-Verhältnis (Lösemittel: Wasser,  $T_{HT} = 200 \text{ °C}$ )

Generell treten Masseverluststufen und DTG-Peaks in drei Temperaturbereichen auf: 30 - 200 °C, 280 - 380 °C und 650 - 800 °C. Im ersten Temperaturbereich liegen alle Masseverluste im Bereich zwischen 1,5-2 M.-%. Die DTG-Peaks liegen bei etwa  $T = 100 \text{ °C}$ , weshalb dieser Masseverlust auf die Dehydratation des physikalisch gebundenen Wassers zurückgeführt wird. Eine deutlichere Masseverluststufe (2,9–3,7 M.-%, Abbildung 5.17) tritt erst im zweiten Temperaturbereich mit einem DTG-Minimum bei  $T = 325\text{--}331 \text{ °C}$  auf. Katoit  $C_3AH_6$  zerfällt bei diesen Temperaturen zu wasserfreiem reaktivem  $C_3A$  (Pacewska und Nowacka 2014, Li, Hirabayashi und Suzuki 2011, Ukrainczyk et al. 2007) nach Gleichung 5.4.



Der untersuchte Papierascheleim enthält neben  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  und  $H_2O$  auch  $SiO_2$  aus der Ausgangspapierasche, welches sich in Katoit einbauen kann. Es wird daher die Existenz und die Umsetzung eines Hydrogranats vermutet, dessen Zusammensetzung zwischen Katoit und Hibschit liegt (Gleichung 5.5).



mit  $0 < x < 2$  und  $2 < y < 6$ , wobei  $x$  und  $y$  miteinander korreliert sind.

Die dritte Masseverluststufe in einem Temperaturbereich mit einem DTG-Peak bei  $T = 738\text{--}749\text{ }^\circ\text{C}$  ist charakteristisch für die Decarbonatisierung von Calcit (Ramachandran et al. 2002), welches die Hauptmineralphase der Ausgangspapierasche (Abbildung 5.1 b) ist. Zusammenfassend deuten die Masseverluststufen sowie die charakteristischen Temperaturen der DTG-Peaks auf die Anwesenheit von Hydrogranat und Calcit hin.

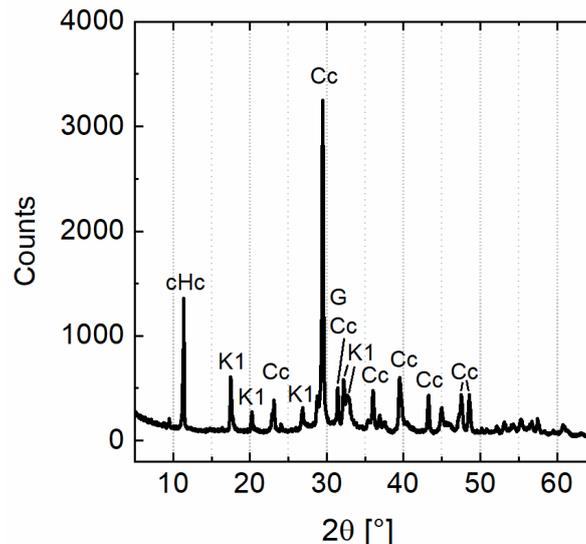


Abbildung 5.14: Diffraktogramm eines hydrothermalen Zwischenproduktes (PA2\_HT220); cHc = carbonatisiertes Hemicarbonat, K1 = katoitähnliche Phase (Hydrogranat), Cc = Calcit, G = Gehlenit

Die XRD-Ergebnisse der hydrothermal behandelten Zwischenprodukte bestätigen diese Anwesenheit von Hydrogranat und Calcit, wobei zusätzlich noch eine carbonathaltige AFm-Phase identifiziert wird. Exemplarisch ist in Abbildung 5.14 das Diffraktogramm für ein Zwischenprodukt dargestellt, welches mit einem  $f/s$ -Verhältnis von 2 und einer Behandlungstemperatur von  $T_{\text{HT}} = 220\text{ }^\circ\text{C}$  hergestellt wurde. Die Diffraktogramme von weiteren hydrothermal behandelten Papierascheleimen mit einem  $f/s$ -Verhältnis von 5 bzw. 10 und einer hydrothermalen Behandlungstemperatur von  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , die mit dem hier dargestellten Diffraktogramm qualitativ übereinstimmen, sind im Anhang (Abbildung A3.1 und A3.2) abgebildet.

Die Höhe der diffusen Streuintensitäten im Winkelbereich  $2\theta = 28\text{--}44^\circ$  lässt auf die Anwesenheit von röntgenamorphem C(-A-)S-H schließen. Reaktionsträges Gehlenit (Swainson et al. 1992) sowie Calcit (Markgraf und Reeder 1985) wurden bereits in der Ausgangspapierasche (Abbildung 5.1) identifiziert und stellen weiterhin die Hauptbestandteile dar. Des Weiteren treten charakteristische Reflexe von Hydrogranat (Lager et al. 2002) auf. Ein Reflex im Diffraktogramm im Bereich zwischen  $2\theta = 11\text{--}12^\circ$  ist charakteristisch für die AFm-Phase (carbonatisiertes Hemicarbonat (Runcevski et al. 2012b)).

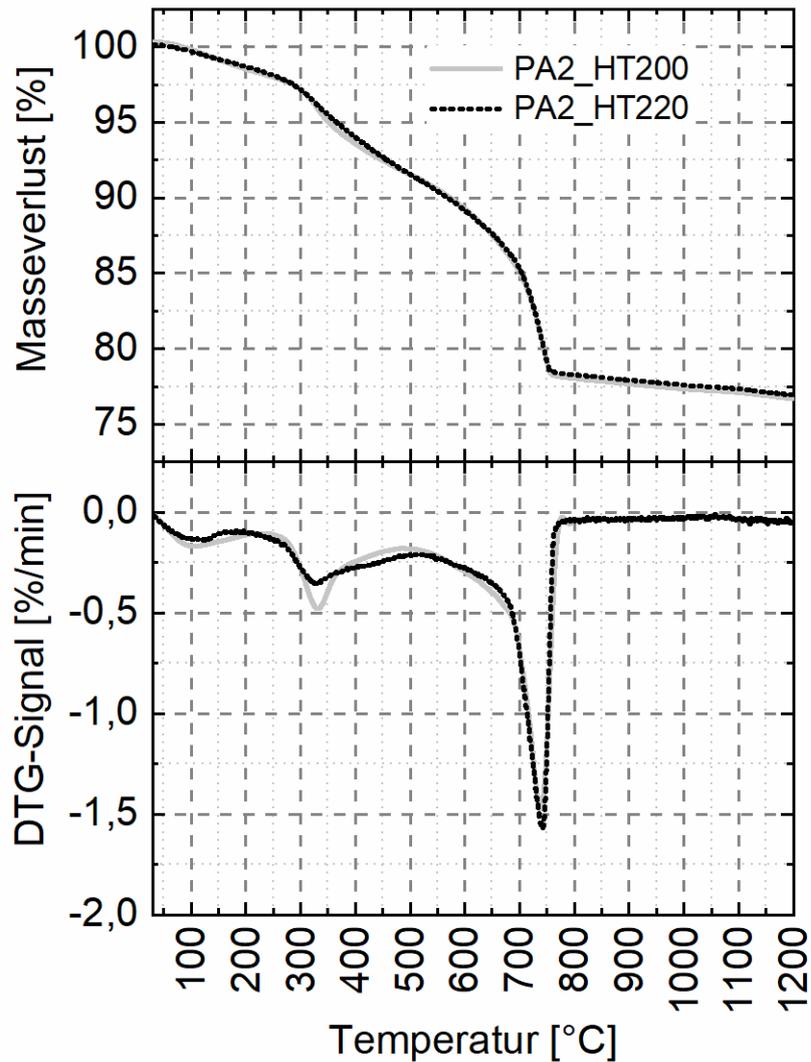


Abbildung 5.15: Ergebnisse der Thermoanalyse der hydrothermalen Zwischenprodukte; Vergleich Behandlungstemperatur (Lösemittel: Wasser,  $f/s = 2$ )

Die Ergebnisse der TGA (Abbildung 5.15) von Papierascheleimen, die bei Temperaturen von  $T = 200\text{ °C}$  und  $T = 220\text{ °C}$  hydrothermal behandelt wurden, zeigen keinen signifikanten Einfluss der Temperatur auf die Hydratphasenbildung. Der geringe Unterschied der Masseabnahme (Abbildung 5.17) im Temperaturbereich von  $T = 280\text{–}380\text{ °C}$  ist kleiner als 0,5 M.-%. Wie bereits zuvor erläutert, deuten die DTG-Peaks auf die Anwesenheit von Hydrogranat und Calcit hin.

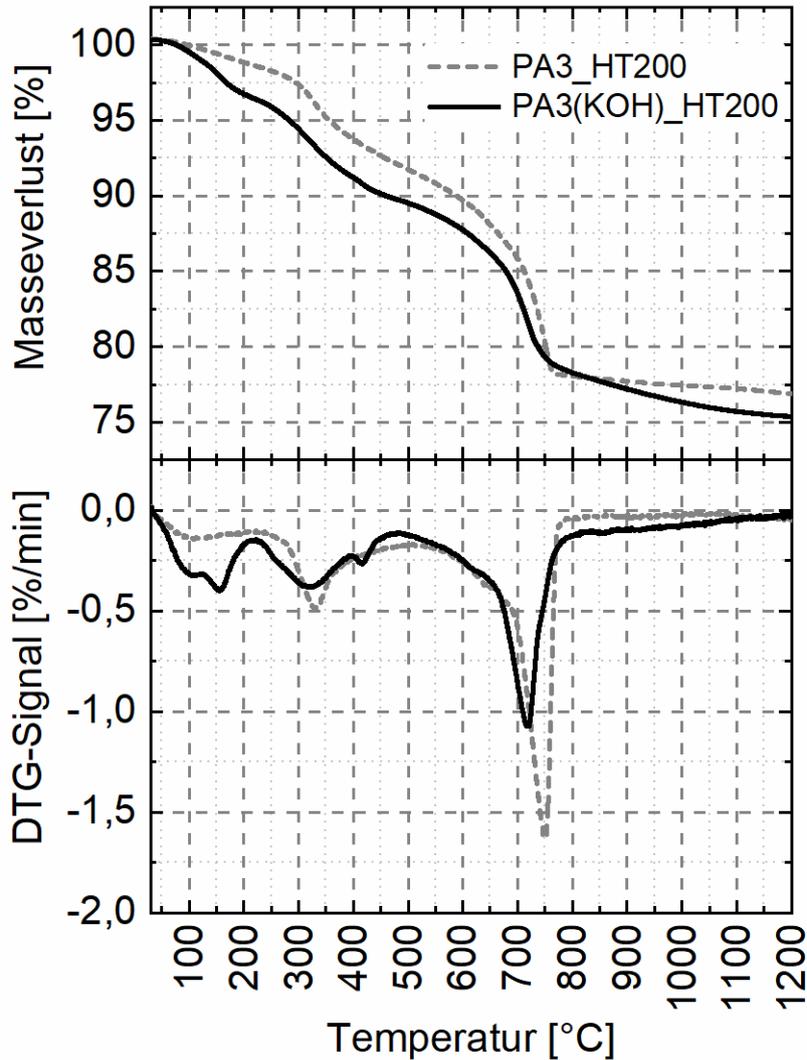


Abbildung 5.16: Ergebnisse der Thermoanalyse der hydrothermalen Zwischenprodukte; Vergleich Lösemittel ( $f/s = 3$ ,  $T_{HT} = 200$  °C)

Die thermogravimetrischen Untersuchungsergebnisse der Zwischenprodukte nach der hydrothermalen Behandlung eines mit Wasser hergestellten Papierascheleims (wasseraktiviert) und eines mit KOH hergestellten Papierascheleims (alkaliaktiviert) zeigen einen Einfluss des Lösemittels auf die Hydratphasenbildung.

Es werden drei Masseverluststufen in den folgenden Temperaturbereichen näher betrachtet:  $T < 200$  °C,  $T = 280\text{--}450$  °C und  $T = 600\text{--}800$  °C. Im ersten Temperaturbereich ist der Masseverlust der wasseraktivierten Probe 1,5 M.-%, während die alkaliaktivierte Probe einen Masseverlust von 3,6 M.-% zeigt (Abbildung 5.16). Die alkaliaktivierte Probe zeigt neben einem DTG-Peak bei  $T = 110$  °C einen weiteren Peak bei  $T = 156$  °C. Dieser Peak entsteht zum einen durch die Freisetzung von physikalisch gebundenem Wasser und zum anderen durch die Dehydratation von C-S-H (Collier 2016) oder C-A-H (Ramachandran 1988). Die wasseraktivierte Probe weist nur den ersten DTG-Peak auf.

Die zweite Masseverluststufe ist für die alkaliaktivierte Probe etwa 1 M.-% größer als für die wasseraktivierte Probe. Die DTG-Kurve zeigt, dass in dem Bereich ein zusätzlicher Peak bei der

alkaliaktivierten Probe auftritt. Neben dem Peak bei  $T = 321\text{--}330\text{ }^{\circ}\text{C}$ , welcher bei beiden Proben vorhanden und der Dehydratation von Hydrogranat (Collier 2016) zugeordnet ist, ist noch ein weiterer DTG-Peak bei  $T = 415\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu sehen. Er steht für die Dehydratation von Portlandit (Frias und Cabrera 2001). Die Masseverluststufen von Hydrogranat und Portlandit können hier jedoch nicht klar voneinander getrennt werden. Es wird vermutet, dass der größere Masseverlust im Vergleich zur wasseraktivierten Probe auf die Anwesenheit von Portlandit zurückzuführen ist.

Der Masseverlust im dritten Temperaturbereich ist für die alkaliaktivierte Probe (8,4 M.-%) geringer als für die wasseraktivierte Probe (10,2 M.-%). Der charakteristische DTG-Peak tritt bei  $T = 720\text{ }^{\circ}\text{C}$  (alkaliaktiviert) und  $T = 751\text{ }^{\circ}\text{C}$  (wasseraktiviert) auf und kann der Decarbonatisierung von Calcit zugeordnet werden (Ramachandran et al. 2002).

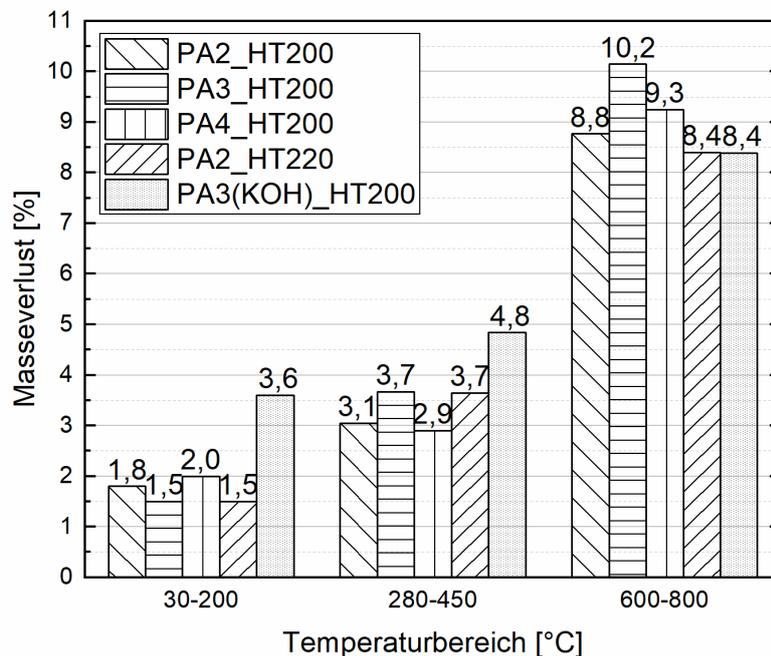
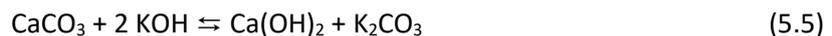


Abbildung 5.17: Vergleich der Masseverluste in TGA-Analysen verschiedener hydrothermalen Zwischenprodukte in relevanten Temperaturbereichen

Im Unterschied zu den Angaben in der Literatur geben die TGA-Ergebnisse der wasseraktivierten Papierasche keine Hinweise auf die Bildung von C-S-H-Phasen. Wie in Kapitel 3.3 beschrieben reagiert eine Mischung aus einem silicatreichen Stoff und einem calciumoxidreichen Stoff unter hydrothermalen Bedingungen mit Wasser zu  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  (Goni et al. 2000, Ishida et al. 1993), Tobermorit (kristalline C-S-H-Modifikation) oder röntgenamorphen C-S-H-Phasen (Ma und Brown 1997). C-S-H-Phasen sind nur in auskristallisierter Form mittels XRD nachzuweisen. In den meisten Fällen liegen sie jedoch als röntgenamorphe Modifikation vor. Hinweise auf ihre Anwesenheit geben Masseverluststufen in der TGA bis  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Kombination mit einem DTG-Peak bei ca.  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die TGA-Ergebnisse der wasseraktivierten Papierasche zeigen zwar geringe Masseverluste im Bereich bis  $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , welche jedoch auf Grund der DTG-Peaks bei etwa  $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$  der Dehydratation von physikalisch gebundenem Wasser zu geordnet wurden.

Einerseits ist es wenig überraschend, dass keine messbaren Mengen an C-S-H anwesend zu sein scheinen, da CaO in der Papierasche überwiegend in Form von Calcit auftritt, welches reaktionsträge ist. Andererseits ist die Löslichkeit von Calcit unter hydrothermalen Bedingungen erhöht (Matschei et al. 2007a, Lehmann 2013) und in der Papierasche von 2015 sind auch noch geringe Gehalte an Freikalk enthalten, welcher mit Wasser zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  reagiert, so dass eine Reaktion mit  $\text{SiO}_2$  möglich wäre. Doch auch das  $\text{SiO}_2$  in der Papierasche liegt in einer reaktionsträgen Modifikation in Form von Quarz vor. Die hydrothermalen Bedingungen reichen daher nicht aus, um die Löslichkeit so stark zu erhöhen, dass sich messbare Gehalte C-S-H-Phasen ausbilden können. Die Abwesenheit von C-S-H-Phasen überrascht außerdem, da in der Papierasche Belit enthalten ist, welcher mit Wasser zu C-S-H-Phasen reagieren könnte. Das Diffraktogramm eines Zwischenproduktes zeigte auch keine Belit-Reflexe mehr, so dass von einer Reaktion ausgegangen wird. Die Menge an Belit scheint sehr gering zu sein, so dass sich keine messbaren Gehalte an C-S-H bilden.

Während das f/s-Verhältnis zu keinen gravierenden Unterschieden bei der Hydratphasenbildung im wässrigen System führt, ist das für den mit KOH hergestellten Papierascheleim anders. Es bildet sich C-S-H. KOH erhöht den pH-Wert der Lösung, wodurch das unter Normalbedingungen schwer lösliche Calcit eine erhöhte Löslichkeit aufweist (Gleichung 5.5).



Durch das basische Milieu löst sich außerdem mehr  $\text{SiO}_2$ , das dann in einer puzzolanischen Reaktion mit den entstandenen  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen zu C-S-H-Phasen umgesetzt werden kann (Mazouzi et al. 2014). Diese erhöhten Löslichkeiten erklären zum einen das Auftreten einer Masseverluststufe der C-S-H-Dehydratation im Temperaturbereich  $T < 200 \text{ °C}$  in Kombination mit einem DTG-Peak bei  $T = 156 \text{ °C}$ , wobei sich diese Reaktion mit dem Masseverlust durch Dehydratation von physikalisch gebundenem Wasser überlappt (DTG-Peak bei  $T = 100 \text{ °C}$ ). Zum anderen tritt eine Abnahme der Masseverluststufe des Calcits ( $T = 600\text{--}800 \text{ °C}$ ) im Vergleich zum wasseraktivierten Leim auf. Hartmann et al. beschreiben, dass durch die alkalische Aktivierung von calcitreicher Papierasche Portlandit und AFm oder Hydrogranat entstehen (Hartmann et al. 2016). Das Auftreten von Portlandit nach der hydrothermalen Behandlung der alkaliaktivierten Probe kann bestätigt werden. Es ist ein Hinweis darauf, dass nicht genug gelöstes  $\text{SiO}_2$  vorhanden ist, um eine vollständige Reaktion mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu gewährleisten (Goni et al. 2000, Pirmraksa, Hanjisuwan und Chindaprasirt 2009).

Im Hinblick auf die Bildung von aluminiumhaltige Hydratphasen stimmen die Ergebnisse mit den Angaben aus der Literatur überein. Es entsteht Hydrogranat, welcher ein silicathaltiges Calciumaluminathydrat ist und der bei der Hydratisierung von hydraulischen Ausgangsstoffen (Belit, Freikalk) mit erhöhtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt entsteht (Pirmraksa et al. 2009, Goni et al. 2000, Guerrero et al. 2004, Mazouzi et al. 2014). Die unbehandelte Papierasche enthält als einzige aluminiumhaltige Kristallphase reaktionsträges Gehlenit. Eine Abnahme des Gehalts nach der hydrothermalen Behandlung, die auf eine Umsetzung schließen lässt, fehlt jedoch. Die unbehandelte Papierasche weist eine röntgenamorphe Komponente auf. Es wird geschlussfolgert, dass reaktionsfähige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltige Verbindungen Bestandteil dieser röntgenamorphen Komponente sind, wie es auch bei Bai et al. beschrieben ist (Bai et al. 2003). Diese Komponente könnte dann mit Wasser und den gelöstem CaO bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{SiO}_2$  aus dem Belit zu Hydrogranat reagieren.

Gemäß den gezeigten Ergebnissen in Abbildung 5.15 hat die Höhe der Behandlungstemperatur der hydrothermalen Behandlung keine Auswirkungen auf die Hydratphasenbildung. Reagiert Papierasche mit Wasser jedoch bei Raumtemperatur wie in Kapitel 5.1 dargestellt, so kann kein Hydrogranat

identifiziert werden. Es kann daher festgehalten werden, dass sich Hydrogranate nur bei erhöhter Temperatur bildet. Diese Beobachtung stimmt gut mit der Literatur überein (Matschei, Lothenbach und Glasser 2007b). Dass die Temperatur einen größeren Einfluss als der Druck der hydrothermalen Behandlung hat, zeigten die Ergebnisse einer früheren eigenen Versuchsreihe mit Papierasche (2014), welche in (Barthel et al. 2015) bereits veröffentlicht wurden. Diese Voruntersuchungen zeigten, dass Papierascheleime auch ohne Druck bei einer Trocknung bei  $T = 200\text{ °C}$  Hydrogranate bilden, wobei der Gehalt geringer ist als für die hydrothermal behandelten Proben bei  $T = 150\text{ °C}$  und  $T = 200\text{ °C}$ . Es wird vermutet, dass die längere Verfügbarkeit von Wasser im hydrothermalen Prozess dabei die entscheidende Rolle spielt.

Die XRD-Ergebnisse führen zu der Annahme, dass in der Papierasche die aluminiumhaltige röntgenamorphe Komponente unter hydrothermalen Bedingungen mit dem Calcit zu carbonathaltigen AFm-Phasen reagiert. Calcit kann z.B. in geringen Mengen mit  $C_3A$  zu Monocarbonat reagieren (Stark und Wicht 2000). In den Diffraktogrammen der Zwischenprodukte treten Reflexe im Bereich zwischen  $2\theta = 11\text{--}12^\circ$  auf. Sie sind carbonathaltigen Calciumaluminatphasen zuzuordnen. In diesem Bereich liegen die charakteristischen Reflexe von Hemi- und Monocarbonat sowie von carbonatisiertem Hemicarbonat (Runcevski et al. 2012a) und chloridhaltigem Carboaluminat (Hydrocalumit, Friedel'sches Salz) (Pöllmann 2010). Alle Phasen können Bestandteil der hydrothermalen Zwischenprodukte sein. Sie gehen zum Teil ineinander über oder koexistieren. Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich. Zusammenfassend wird deshalb auch oft von Carboaluminaten oder AFm gesprochen. Verschiedene Autoren finden ebenfalls AFm in den hydratisierten Papierascheleimen nach einem Tag. Es wurde beobachtet, dass der Gehalt mit zunehmender Hydratationsdauer zunimmt (Gluth et al. 2014b, Bai et al. 2003). Da keine erkennbare Masseverluststufe in den TGA-Ergebnissen erschien, ist die Menge an AFm in der untersuchten Studie eher gering.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Wärmebehandlung eines Papierascheleims hauptsächlich Hydrogranat erzeugt, der durch die Reaktion der röntgenamorphen aluminiumhaltigen Komponente entsteht. Die Temperatur muss dabei mindestens  $T = 150\text{ °C}$  betragen. Eine höhere Temperatur von  $T = 200\text{ °C}$ , zusätzlicher Druck durch Wasserdampfsättigung unter hydrothermalen Bedingungen und die alkalische Aktivierung mit KOH bewirken eine Steigerung der Hydratphasenmenge im Zwischenprodukt. Je höher der Gehalt an Hydratphasen im Zwischenprodukt, desto mehr reaktive Mineralphasen können durch die anschließende Dehydratation während der Calcinierung entstehen.

#### 5.4.2 Prozessschritt Calcinierung

Im zweiten Prozessschritt der hydrothermalen Calcinierung wurde das hydrothermal hergestellte Zwischenprodukt (PA3\_HT200) bei verschiedenen Temperaturen für eine Stunde calciniert. Der Einfluss von Calcinierungstemperatur und Abkühlgeschwindigkeit auf den mineralogischen Phasenbestand der aktivierten Papierasche wurde untersucht. Ziel war es, reaktive Phasen zu erzeugen, die mit Wasser hydraulisch reagieren.

Die röntgenografischen Analysen zeigen schon bei einer Calcinierungstemperatur von  $T = 450\text{ °C}$  (Abbildung 5.18 a) Spuren von reaktivem Mayenit (Bussem und Eitel 1936). Ab  $T = 700\text{ °C}$  (Abbildung 5.18 b) tritt neben Mayenit auch reaktives  $\alpha'$ - $C_2S$  (Mumme, Cranswick und Chakoumakos 1996) auf. Calcit beginnt zu decarbonatisieren, so dass Freikalk (Oftedal 1927) entsteht, welcher zum Teil mit reaktivem  $SiO_2$  zu Belit reagiert. Die diffuse Streuung im Winkelbereich zwischen  $2\theta = 20\text{--}40^\circ$  deutet auf die Anwesenheit von wenig auskristallisierten röntgenamorphen Phasen hin. Bei einer Calcinierungstemperatur ab  $T = 800\text{ °C}$  (Abbildung 5.18 c) ist dieser amorphe Buckel gänzlich

verschwunden, möglicherweise durch die Auskristallisation von Belit. Calcit hat sich nun gänzlich zersetzt. Überschüssiger Freikalk wird in neugebildetem  $C_3A$  (Mondal und Jeffery 1975) gebunden. Diese Mineralphase ist nach einer Calciniertung bei  $T = 900\text{ °C}$  (Abbildung 5.18 d) nicht mehr nachweisbar, aber der Gehalt an  $\alpha'$ - $C_2S$  ist erhöht.

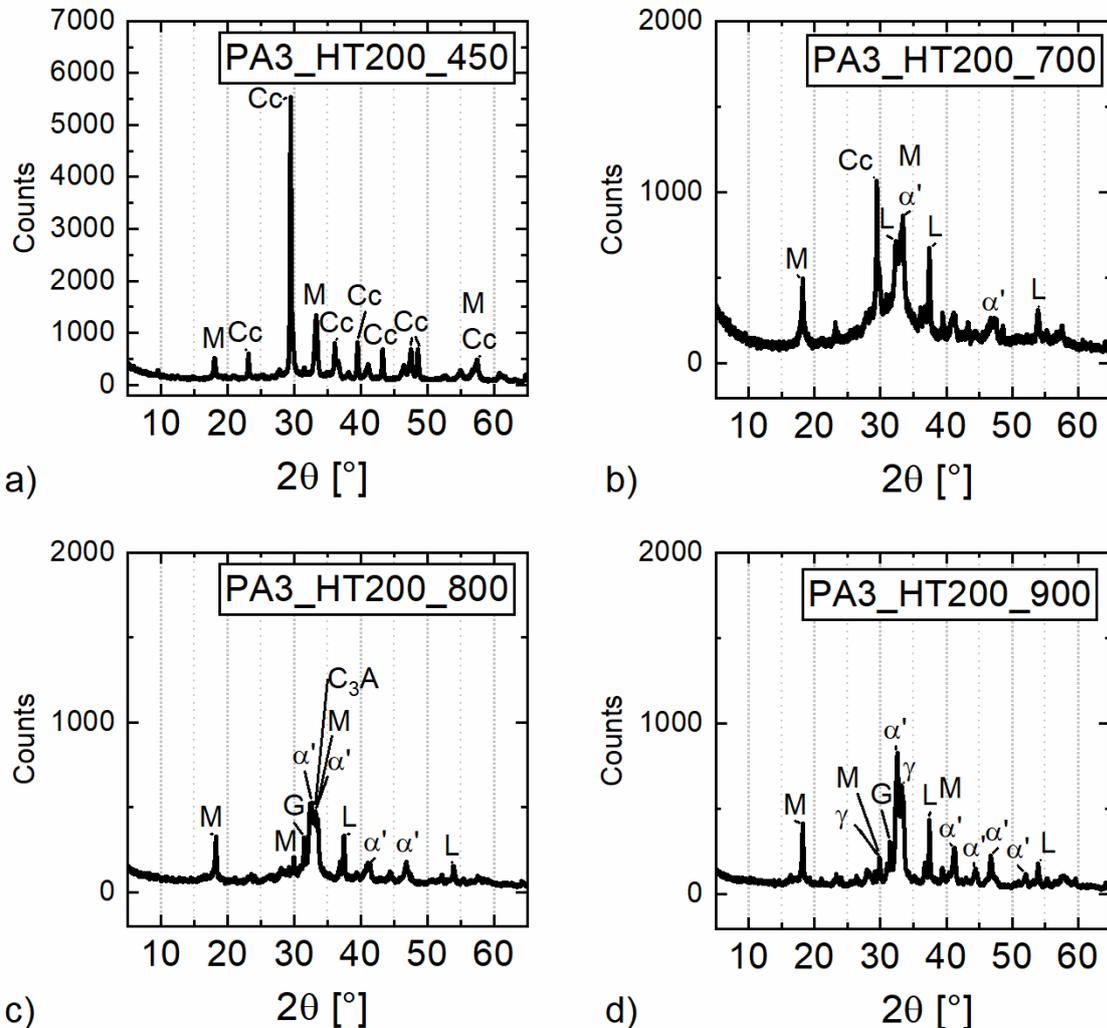


Abbildung 5.18: Diffraktogramme der hydrothermal calcinierten Papieraschen nach verschiedenen Calciniertemperaturen,

a)  $T_c = 450\text{ °C}$ , b)  $T_c = 700\text{ °C}$ , c)  $T_c = 800\text{ °C}$ , d)  $T_c = 900\text{ °C}$ ;

M = Mayenit, Cc = Calcit, L = Freikalk,  $\alpha'$  = reaktives  $C_2S$ , G = Gehlenit,  $\gamma$  = reaktionsträges  $C_2S$

Es ist schwierig, die Modifikationen von  $C_2S$  mittels Röntgenbeugung zu unterscheiden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich  $\alpha'$ - $C_2S$  auch zum Teil in  $\beta$ - $C_2S$  umwandelt. In der Literatur (Kapitel 3.3, Tabelle 3.4) sind beide Modifikationen zu finden. Diese beiden Modifikationen sind in dem hier untersuchten System auf Grund der Vielzahl an Phasen mit überlagerten Reflexen nicht eindeutig zu unterscheiden. Da sie beide hydraulisch aktiv sind, ist es wichtiger, sie von der reaktionsträgen Modifikation  $\gamma$ - $C_2S$  (Mumme et al. 1996) zu unterscheiden. Die Reflexe bei  $2\theta = 29,74^\circ$  und  $2\theta = 33,1^\circ$  sind charakteristisch für  $\gamma$ - $C_2S$  und werden nur in der Probe mit  $T_c = 900\text{ °C}$  identifiziert.

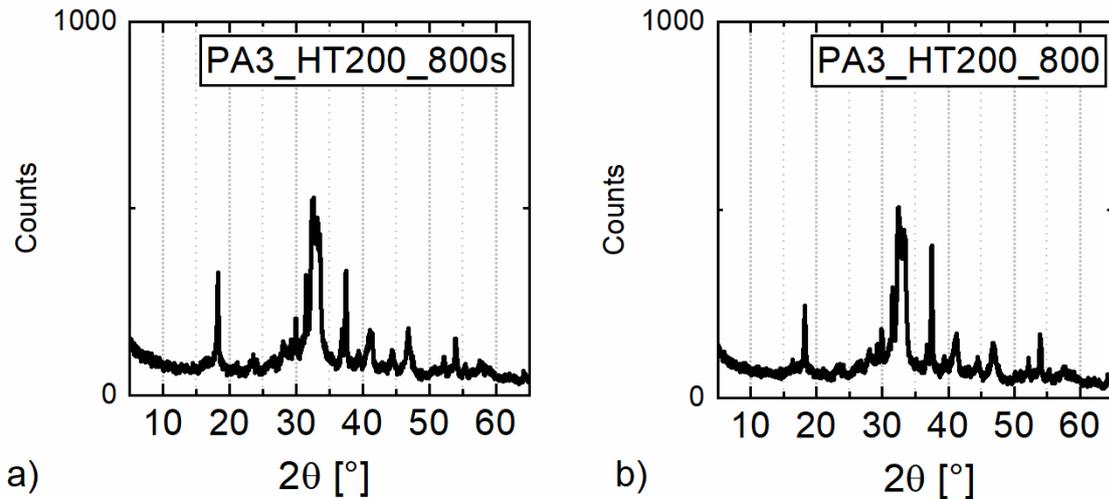


Abbildung 5.19: Diffraktogramme der hydrothermal calcinierten Papierasche mit  $T_c = 800\text{ °C}$  in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit, a) langsam ( $s = \text{slow}$ ), b) schnell

Im Anschluss an die Calciniierung folgten Untersuchungen zum Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit. Es wurde zwischen einer langsamen Abkühlung im Ofen oder einem schnellen Abschrecken an Luft variiert. Die röntgenografischen Untersuchungen der Probe mit einer Calciniierungstemperatur von  $T = 800\text{ °C}$  sind in Abbildung 5.19 dargestellt und zeigen keine signifikanten Unterschiede im Mineralphasenbestand.

Um zu prüfen, wie reaktiv die aktivierten Papieraschen nach der Calciniierung bei verschiedenen Temperaturen sind, erfolgten kalorimetrische Untersuchungen an wasseraktivierten Proben ( $f/s = 2$ ,  $\text{THT} = 200\text{ °C}$ ). Die untersuchten Papierascheleime wiesen ein  $w/b$ -Verhältnis von 2 auf. Als Vergleichsmaterial diente die unbehandelte Papierasche (2015). Die Einteilung der Wärmeflusskurve in die verschiedenen Stadien nach Stark (Stark et al. 2001) wurde in Abbildung 5.20 a) auf die Bindemittelleime angewendet. Der Wärmefluss oder die Wärmefreisetzungsrate und ist ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion. Exemplarisch sind die Kurven des Wärmeflusses und der freigesetzten Wärmemengen in Abbildung 5.20 für die Probe mit  $\text{TC} = 450\text{ °C}$  dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit enthält der Anhang (Abbildung A4.1) die Kurven der restlichen Messungen. Die kalorimetrischen Kennwerte sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

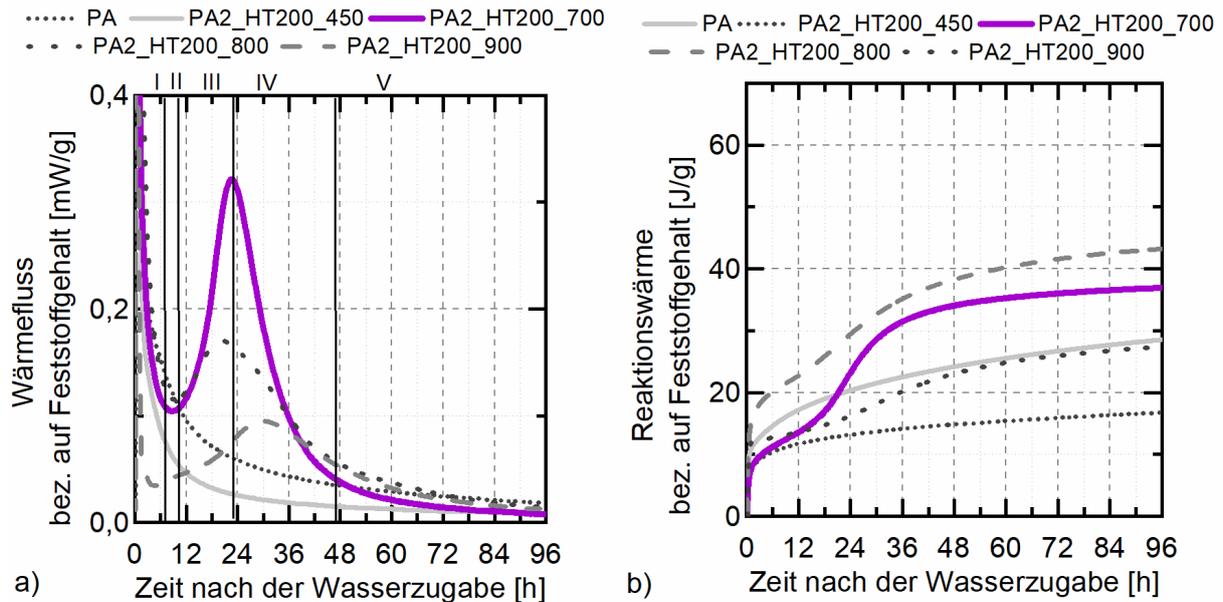


Abbildung 5.20: Ergebnisse der Kalorimetermessung von Leimen ( $w/b = 2,0$ ) aus Wasser und hydrothermal calcinierten Papieraschen (2015) bei Calciniertemperaturen von  $T = 450\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  bzw. unbehandelter Papierasche (2015), a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Reaktionswärme bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Der Bindemittelleim aus unbehandelter Papierasche zeigt eine Initialperiode, welche schnell abfällt und nach etwa 48 h in einen stetig abfallenden Kurvenverlauf übergeht. Es gibt keine zusätzliche Reaktion, welche zu einem erneuten Anstieg des Wärmeflusses und somit zu einer Beschleunigungsperiode (Stadium III) führt. Für alle Bindemittelleime mit aktivierten PA, die bei Calciniertemperaturen  $T < 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  behandelt wurden, zeigt der Wärmefluss einen ähnlichen Kurvenverlauf wie bei der reaktionsträgen unbehandelten Papierasche. Für Bindemittelleime aus aktivierten Papieraschen mit Calciniertemperaturen  $T \geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ändert sich der Verlauf signifikant. Der Initialperiode folgt eine Ruheperiode (Stadium II), nach der der Wärmefluss erneut ansteigt. Die Beschleunigungsperiode zeigt ein deutliches Maximum nach  $t \approx 22\text{ h}$  (PA2\_HT200\_700). Es bilden sich neue Hydratationsprodukte. Dieses Maximum wird bei den Bindemittelleimen aus Papierasche mit höherer Calciniertemperatur kleiner und verschiebt sich zu längeren Reaktionszeiten.

Für die freigesetzte Wärmemenge in Abbildung 5.20 b) setzen nur die erzeugten Bindemittel aus aktivierter Papierasche mit Calciniertemperaturen zwischen  $T = 700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$  mehr Reaktionswärme nach  $t = 96\text{ h}$  frei als der Bindemittelleim mit der unbehandelten Papierasche. Die gesamte bei der Hydratation freigesetzte Wärmemenge ist für die  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Probe noch höher als für die  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Probe, nimmt aber bei der  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Probe wieder ab. Die kalorimetrischen Untersuchungen und die daraus abgeleiteten Kennwerte geben somit einen guten Hinweis auf die durch hydrothermale Calciniertemperatur erzeugte Reaktivität der neuen Bindemittelkomponente in Anwesenheit von Wasser.

Tabelle 5.5: Kalorimetrische Kennwerte der Leime der aktivierten Papierasche bei unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen ( $w/b = 2$ )

Proben-bezeichnung	Minimum Ruheperiode $t_{\min}$ [h]	Maximum Beschleunigungs- periode $t_{\max}$ [h]	Spezifische Gesamtwärme bezogen auf den Feststoffgehalt [J/g]		
			nach 24 h	nach 48 h	nach 96 h
PA	/	/	20	24	29
PA2_HT200_400	/	/	11	12	13
PA2_HT200_450	/	/	13	15	17
PA2_HT200_500	/	/	16	18	21
PA2_HT200_600	/	/	24	26	28
PA2_HT200_700	8,8	22,6	23	34	37
PA2_HT200_800	8,4	20,3	30	38	43
PA2_HT200_900	0,13	29,9	16	23	27

Der wesentliche Unterschied zwischen einem Bindemittelleim aus unbehandelter Papierasche und einem aus aktivierter Papierasche (PA2\_HT200\_700) ist die Intensität der Calciumcarbonat-Reflexe. Es scheint, als enthält der Leim aus aktivierter Papierasche weniger Calcit. Der Freikalkgehalt nach Franke betrug 2,8 % für die verwendete unbehandelt Papierasche (2015) während die aktivierte Papierasche einen Freikalkgehalt von 0,7 % aufwies. Zum einen kann der höhere Gehalt an Calcit in der unbehandelten Papierasche demnach durch eine Carbonatisierung des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , welches sich aus Freikalk und Wasser im Bindemittelleim bildet, aufgetreten sein. Zum anderen kann aber auch die Aktivierung die Umwandlung der carbonathaltigen Mineralphasen im Bindemittelleim beeinflusst haben. Den direkten Vergleich der XRD-Ergebnisse für die Bindemittelleime zeigt Abbildung 5.21. Ein Reflex bei  $2\theta = 24,94^\circ$  in dem Leim aus unbehandelter Papierasche deutet auf die Anwesenheit von Vaterit (Kamhi 1963) hin. Diese Phase ist ein metastabiles Calciumcarbonat. Reagiert unbehandelte Papierasche mit Wasser entstehen außerdem die carbonathaltigen AFm-Phasen: Hemicarbonat (Runcevski et al. 2012b), Monocarbonat (Francois, Renaudin und Evrard 1998) sowie carbonatisiertes Hemicarbonat (Runcevski et al. 2012b). Im Diffraktogramm des Leims aus aktivierter Papierasche ist hingegen nur noch Monocarbonat zu sehen. Der Leim mit aktivierter Papierasche beinhaltet demnach weniger carbonathaltige Mineralphasen als der Leim mit unbehandelter Papierasche.

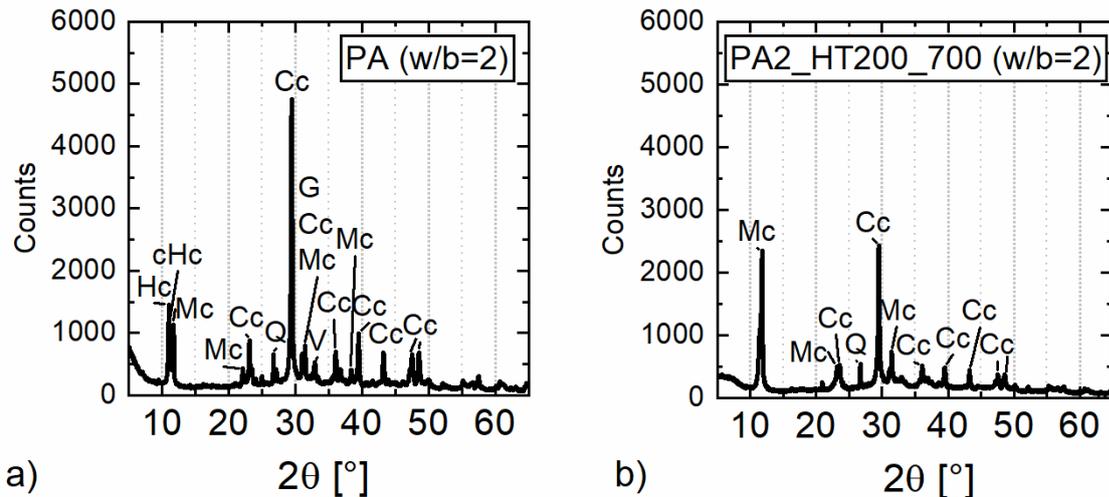


Abbildung 5.21: Diffraktogramme der erhärteten Bindemittelleime ( $w/b = 2$ ),  
 a) aus Papierasche (2015), b) aus einer aktivierten Papierasche (2015) nach  $T_c = 700\text{ °C}$   
 (PA2\_HT200\_700)

Im Hinblick auf die Ausbildungstemperaturen von Mineralphasen nach einer hydrothermalen Vorbehandlung reihen sich die Ergebnisse der XRD-Analyse der calcinierten Zwischenprodukte (aktivierte Papieraschen) in die Erkenntnisse aus der Literatur ein. Die hydrothermal gebildeten Hydratphasen zersetzen sich durch die Calcinierung und wandeln sich in neue hydraulisch aktive Mineralphasen um. Hydrogranat dehydratisiert zu Tricalciumaluminat, welches nach Gleichung 5.6 mit Aluminiumverbindungen zu Mayenit reagieren kann. Mayenit konnte bereits nach einer Calcinierung bei  $T = 450\text{ °C}$  im Diffraktogramm identifiziert werden. Das entspricht den Erkenntnissen von Li et al., die die Entstehungstemperatur von Mayenit durch eine hydrothermale Vorbehandlung auf  $T = 400\text{ °C}$  senken konnten.

Jiang und Roy berichten, dass reaktiver Belit entsprechend Gleichung 5.7 durch die Dehydratation von C-S-H-Phasen entsteht (Jiang und Roy 1992). In der der aktivierten Papierasche nach einer Calcinierungstemperatur von  $T \geq 700\text{ °C}$  konnte ebenfalls reaktiver Belit nachgewiesen werden. Jedoch konnten mit den eingesetzten analytischen Verfahren keine deutlich nachweisbaren Mengen an C-S-H-Phasen im zuvor untersuchten hydrothermalen Zwischenprodukt auf Wasserbasis bestimmt werden. Dieses Phänomen beschreiben aber auch Guerrero et al. und Pimraksa et al. (Guerrero et al. 2004, Pimraksa et al. 2009). Sie vermuten die Anwesenheit von röntgenamorphen C-S-H-Phasen. In der Thermoanalyse sind jedoch ebenfalls keine signifikanten Masseverluste im charakteristischen Bereich zu erkennen.

Bei diesen Calcinierungstemperaturen kann sich jedoch Belit nicht nur durch die Dehydratation von C-S-H-Phasen bilden, sondern eben auch über die Reaktion von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{CaO}$  (Hinz 1971). Es wird vermutet, dass die hydrothermale Vorbehandlung die Belit-Bildung begünstigt, da durch die hydrothermale Behandlung in Kombination mit dem alkalischen Milieu der Lösung die reaktionsträgen Komponenten wie Calcit (D'Ans und Lax 1967, Matschei et al. 2007a, Lehmann 2013) und Quarz (Christoph 1980) besser löslich und somit aktiviert werden. Welche Modifikation des Belits ( $\alpha$ -,  $\alpha'$ - oder  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ ) entstanden ist, kann auf Grund von Reflexkoinzidenzen dieser Mineralphasen nicht sicher bestimmt werden. Auch wenn aluminiumhaltige Verbindungen  $\alpha'$ -Belit stabilisiert (Pöhler 2016), kann sich diese Modifikation nach Abkühlung auf Raumtemperatur in  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$  umwandeln. Das Vorliegen einer Mischung der verschiedenen Belit-Modifikationen ist daher wahrscheinlich.

Die Wärmefreisetzung der Leime aus Papieraschen mit  $T \geq 700 \text{ °C}$  bekräftigt die Reaktivität der gebildeten  $C_2S$ -Phasen. Die Abnahme der Intensität des Wärmeflusses sowie die geringere Gesamtwärme für die  $900 \text{ °C}$ -Probe kann durch die Umwandlung von reaktivem Belit zu  $\gamma\text{-}C_2S$  erklärt werden. Dieser Vorgang findet bei höheren Temperaturen statt (Raab 2010).  $\gamma\text{-}C_2S$  reagiert nicht exotherm mit Wasser zu Hydratphasen, wodurch eine Wärmeentwicklung ausbleibt. Diese Hinweise auf die Anwesenheit von  $\gamma\text{-}C_2S$  nach der Calcinierung bei  $T = 900 \text{ °C}$  können auch durch das XRD-Ergebnis bestätigt werden. Des Weiteren entsäuert Calcit bei Temperaturen oberhalb von  $T = 700 \text{ °C}$ , wobei Freikalk entsteht (Gleichung 5.8). Bei  $T = 900 \text{ °C}$  ist Calcit vollständig entsäuert.



Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts ab einer Temperatur von  $T = 700 \text{ °C}$  zur Anwesenheit von Belit führt. Zusätzlich hat sich eine neue hydraulisch aktive Mineralphase gebildet. Mayenit entsteht durch die Dehydratation von Hydrogranat. Die Hydratation der reaktionsfreudigen Phasen Mayenit und Belit führt zur Ausbildung von C-A-H bzw. C-S-H. Durch die Reaktion mit  $\text{CO}_2$  aus der Umgebung oder die Reaktion mit gelöstem  $\text{CaCO}_3$  entstehen carbonathaltige AFm-Phasen. Die Leimprobe aus aktivierter Papierasche mit einer Calcinierungstemperatur von  $T = 700 \text{ °C}$  setzt bei den kalorimetrischen Untersuchungen bereits mehr Wärme frei als die Leimprobe mit unbehandelter Papierasche. Die höchste Reaktionswärme entsteht jedoch bei der Leimprobe nach einer Calcinierung bei  $T = 800 \text{ °C}$ .

### 5.4.3 Fazit und quantitative Mineralphasenanalyse an hydrothermal calcinierter Papierasche

Papierasche (2019) besteht im Ausgangszustand aus reaktivem Belit, aus inaktiven Mineralphasen wie Calcit, Gehlenit und Quarz (Tabelle 5.6) sowie aus einem Anteil an röntgenamorpher Komponente, deren genaue Zusammensetzung unbekannt ist. Es wird jedoch geschlussfolgert, dass es sich zum Teil um feinkristalline aluminiumhaltige Verbindungen handelt (siehe Kapitel 5.1). Die Papierasche von 2015, welche in der Parameterstudie verwendet wurde, enthielt zusätzlich noch eine geringe Freikalkmenge von 2,8 %. Die Qualität, der sich bildenden Mineralphasen durch die hydrothermale Calcinierung ist, dadurch nicht beeinflusst (siehe Kapitel 5.4.2). Zur Quantität ist keine Aussage möglich, da diese Untersuchungen (Tabelle 5.6) erst zu einem späteren Zeitpunkt (2019) durchgeführt werden konnten.

Auf Grundlage der vorgestellten Ergebnisse in Kapitel 5.4.1 und 5.4.2 und nach Abwägung der Vor- und Nachteile des Umgangs mit hochalkalischen Lösemitteln (Herrmann et al. 2015) bzw. der Wirtschaftlichkeit (Energieeinsparung durch möglichst geringe Brenntemperaturen) wurden die fortlaufenden Versuche mit  $f/s = 2$ , Wasser als Lösemittel, einer hydrothermalen Temperatur von  $T_{HT} = 200 \text{ °C}$  und einer Calciniertemperatur von  $T_C = 750 \text{ °C}$  durchgeführt. Nach erfolgreicher Umsetzung im kleinen Maßstab erfolgten weitere Versuche mit größeren Probemengen im 3l-Autoklaven mit einer hydrothermalen Behandlungsdauer von  $t_{HT} = 24 \text{ h}$ . Es wurde folgende Nomenklatur festgelegt:

- Papierasche nach der hydrothermalen Behandlung (Zwischenprodukt):  
HT\_PA
- Papierasche nach der Calciniertemperatur (Bindemittel):  
HTC\_PA

Tabelle 5.6: Quantitative Mineralphasenanalyse der unbehandelten Papierasche (2019) und nach der hydrothermalen Calciniertemperatur (2019), Calcitgehalt mittels TGA bestimmt und als interner Standard festgesetzt

Komponente	Masse [%]	
	PA	HTC_PA
Calcit	42	23
Quarz	1	1
$\alpha'$ -Belit	14	28
Gehlenit	5	4
Hydrogranat	/	/
Mayenit	/	4
Tobermorit	/	/
Röntgenamorph	39	41
$R_{wp}$ -Faktor	10,2	11,6

Die Ergebnisse der quantitativen röntgenografischen Phasenanalyse in Tabelle 5.6 zeigen eine Zunahme der hydraulisch aktiven Mineralphasen ( $\alpha'$ -Belit, Mayenit) durch die hydrothermale Calcinierung. Der Calcitgehalt halbiert sich nahezu. Die Begründung liegt in dem zweiten Prozessschritt - der Calcinierung bei  $T = 750\text{ °C}$ . Bei diesen Temperaturen beginnt Calcit zu  $\text{CO}_2$  und Freikalk zu zerfallen, der dann mit reaktivem  $\text{SiO}_2$  zu Belit reagieren kann. Gehlenit und Quarz liegen unverändert vor. Hierbei sollte noch erwähnt werden, dass auch die Anwesenheit von Freikalk nicht ausgeschlossen werden kann und sogar wahrscheinlich ist. Auf Grund von Koinzidenzen der Hauptreflexe von Freikalk, Mayenit und Gehlenit im Bereich zwischen  $2\theta = 32\text{--}33^\circ$  ist eine Identifizierung und Zuordnung mit einer gewissen Unsicherheit verbunden

## 5.5 Substitutionsindex von Mörteln mit aktivierter Papierasche

Der Substitutionsindex von Mörtelprismen mit Papierasche wurde bestimmt, um zu prüfen, welchen Einfluss die geringere Partikelgröße der Papierasche nach der mechanischen Aktivierung und welchen Einfluss der veränderte Mineralphasenbestand nach der hydrothermalen Aktivierung auf die mechanischen Eigenschaften des Bindemittels haben. Als Vergleich dienten Mörtel mit unbehandelter Papierasche in jeder Versuchsreihe. Die ermittelten Werte der Druckfestigkeit sind in Anhang A2.1 wiedergegeben und die daraus berechneten Aktivitätsindizes sind in Abbildung 5.22 graphisch dargestellt.

Der Substitutionsindex des Bindemittels mit unbehandelter Papierasche erreicht einen Wert  $SI < 100\%$ . Das bedeutet, dass der Austausch der Papierasche im Vergleich zum Mörtel aus reinem Portlandzement als Bindemittel mit einem Festigkeitsverlust einhergeht. Auf die Abnahme der Aktivitätsindizes in Abhängigkeit von der Alterung der Papierasche wurde bereits im Kapitel 5.1 näher eingegangen. Die geringeren Festigkeiten im Vergleich zu Proben ohne Papierasche erklären sich aus den unterschiedlichen Mineralphasenzusammensetzungen von Papierasche und Portlandzement. Für die Frühfestigkeit im Portlandzement ist Alit verantwortlich (Herrmann et al. 2015). Diese Phase fehlt in der Papierasche. Es sind zwar geringe Mengen von hydraulisch aktivem Belit vorhanden, jedoch erreicht diese Mineralphase die Festigkeiten von Alit erst nach 91 Tagen und mehr (VDZ 2002). Die Papierasche enthält darüber hinaus vermutlich noch hydraulisch aktive Calciumaluminatphasen. Sie tragen zwar zu einer schnellen Erstarrung bei, leisten aber nur einen geringen Beitrag zur Festigkeitsentwicklung.

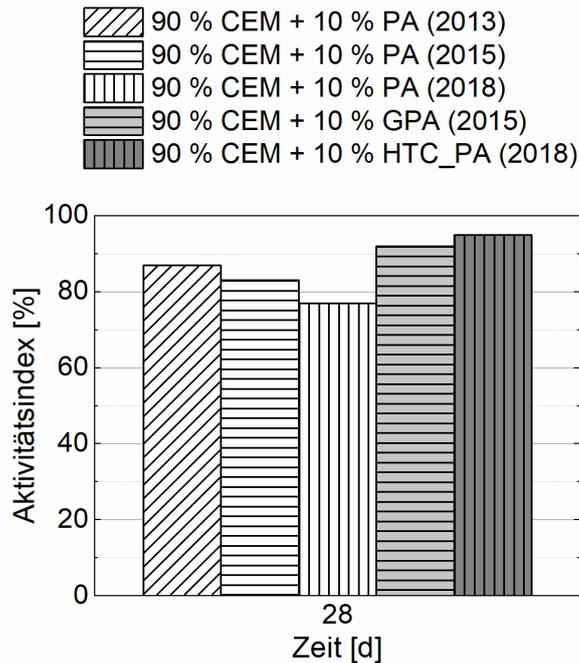


Abbildung 5.22: Aktivitätsindizes nach 28 Tagen Hydratationszeit bei  $T = 23\text{ °C}$  und Lagerung unter Wasser bis zur Prüfung von Mörtelprismen aus 90 % Portlandzement und 10 % Papierasche (PA), gemahlener Papierasche (GPA) oder hydrothermal calcinierter Papierasche (HTC PA)

Durch die Mahlung der Papierasche kann der Substitutionsindex gesteigert werden (Abbildung 5.22). Nach 28 Tagen hat die Mischung mit der GPA einen Substitutionsindex von 92 % erreicht. Die Mischung mit unbehandelter PA (2015), die in derselben Versuchsreihe geprüft wurde, erreicht dabei nur 83 %. Die hydrothermale Aktivierung führt ebenfalls zu einer Steigerung des Aktivitätsindizes. Der Substitutionsindex vom Mörtel mit hydrothermal aktivierter Papierasche erreicht einen Wert von  $SI = 95\%$ . Damit übersteigt der Mörtel mit HTC\_PA nicht nur die Vergleichsprobe mit unbehandelter Papierasche (2018) aus der Versuchsreihe mit einem Wert von  $SI = 77\%$ , sondern auch den Substitutionsindex des Mörtels mit frischer unbehandelter Papierasche (2013) mit einem Wert von  $SI = 89\%$ .

Den positiven Effekt durch Mahlung stimmen mit den Ergebnissen aus der Literatur überein. Fava et al. konnten bis zu 10 M.-% Portlandzement durch Papierasche mit einer Partikelgröße von  $x_{80} < 75\text{ }\mu\text{m}$  ersetzen, ohne signifikante Festigkeitseinbußen zu erhalten (Fava et al. 2011). Entscheidend dabei war ein geringer Wasser-Bindemittel-Wert von  $w/b = 0,4$ . Der Unterschied zwischen den PA-freien Mörteln und den Mörteln mit PA wurde mit steigendem  $w/b$ -Wert größer. Um eine einheitliche Verarbeitung zu erreichen, war es jedoch notwendig, mit Fließmitteln (1 % bezogen auf Zement + PA) zu arbeiten. Da reaktionsträges Gehlenit die Hauptkomponente dieser Papierasche ist, wird angenommen, dass die Papierasche als Füller oder Kristallisationskeim für die C-S-H-Bildung dient und damit die Festigkeit positiv beeinflusst.

Mit abnehmender Partikelgröße verstärkte sich sowohl der Füllereffekt als auch die Funktion als Kristallisationskeim. Durch die Mahlung könnte sich die Partikelform oder -rauigkeit günstig verändert haben und als Füllstoff dienen. Die spezifische Oberfläche der GPA ( $S_m = 11,6\text{ m}^2/\text{g}$ ) weist eine mehr als doppelt so große Oberfläche auf als PA ( $S_m = 4,98\text{ m}^2/\text{g}$ ), so dass die Festigkeitssteigerung durch die Funktion der kleinen Partikeln als Kristallisationskeime unterstützt wird. Untersuchungen von Reschke et al. (Reschke et al. 1999) zeigen, dass inerte Feinstoffe trotz

Mahlung kaum einen Beitrag zur Festigkeitszunahme leisten. Jedoch gilt laut Reschke et al. für Feinstoffe, die durch ihren Mineralphasenbestand reaktiv sind, dass mit abnehmender Partikelgröße die Festigkeit steigt. Es bestätigt sich daher erneut ein reaktiver Charakter der Papierasche.

Interessant ist, dass die Steigerung des Substitutionsindex bereits nach 28 Tagen sichtbar ist. Die neu gebildeten hydraulischen Mineralphasen durch die hydrothermale Aktivität sind Mayenit und Belit. Mayenit reagiert zwar schnell mit Wasser, trägt jedoch nicht wesentlich zur Festigkeitsentwicklung bei. Diese Eigenschaft wird dem Belit zugeschrieben, welcher eher langsam reagiert. Im Kapitel 3.3 wurde jedoch bereits näher darauf eingegangen, dass Belit, welcher über eine hydrothermale Calcinierung hergestellt wurde, schneller reagiert (Ishida et al. 1993). Dieser Effekt scheint sich hier zu bestätigen. Durch die Mahlung wird zudem die Reaktionsfläche erhöht, was ebenfalls eine Reaktion positiv beeinflussen kann.

Zusammenfassend gilt demnach, dass bei der Verwendung von frischer Papierasche der hohe Freikalkgehalt ausgenutzt werden kann und ein Einsatz als Zementsubstitut möglich ist. Die Aktivierung von Papierasche führt jedoch zu höheren Aktivitätsindizes. Zudem kann durch die Aktivierung auch gealterte Papierasche wieder reaktiviert und damit nutzbar gemacht werden

## 5.6 Hydrothermale Aktivierung von Reststoffgemischen

Aufbauend auf der erfolgreichen hydrothermalen Aktivierung von Papierasche erfolgten Untersuchungen zur hydrothermalen Calcinierung von Reststoffgemischen, in denen zunächst als erster Ansatz 90 M.-% PA (2018) mit 10 M.-% eines SiO<sub>2</sub>-Trägers gemischt wurden. Dadurch sollte der hydraulische Mineralphasenbestand des neuen Bindemittels noch weiter erhöht werden. Folgende zwei SiO<sub>2</sub>-reiche Reststoffe wurden verwendet: ein Betonbrechsand (BS) mit überwiegend kristallinem Quarz, der bei der Aufbereitung von Betonbruch als Feinanteil mit Partikelgrößen  $x < 2$  mm entsteht, und ein überwiegend aus amorphem SiO<sub>2</sub> bestehender Filterrückstand (FR), der bei der Neutralisation der Abwässer der Rauchgaswäsche der thermischen Verwertung des Destillationsrückstands der Chlorsilanherstellung anfällt. Um zu prüfen, wie reaktiv die aktivierten PA-SiO<sub>2</sub>-Mischungen sind, erfolgten kalorimetrische Untersuchungen der Bindemittelleime aus den aktivierten Mischungen (HTC\_(PA+BS) und HTC\_(PA+FR)). Zum direkten Vergleich wurden in dieser Versuchsreihe nochmals PA\_HT und PA\_HTC-Proben erzeugt und gemeinsam mit dem hydratisierten Leim (HTC\_PA-Leim) untersucht.

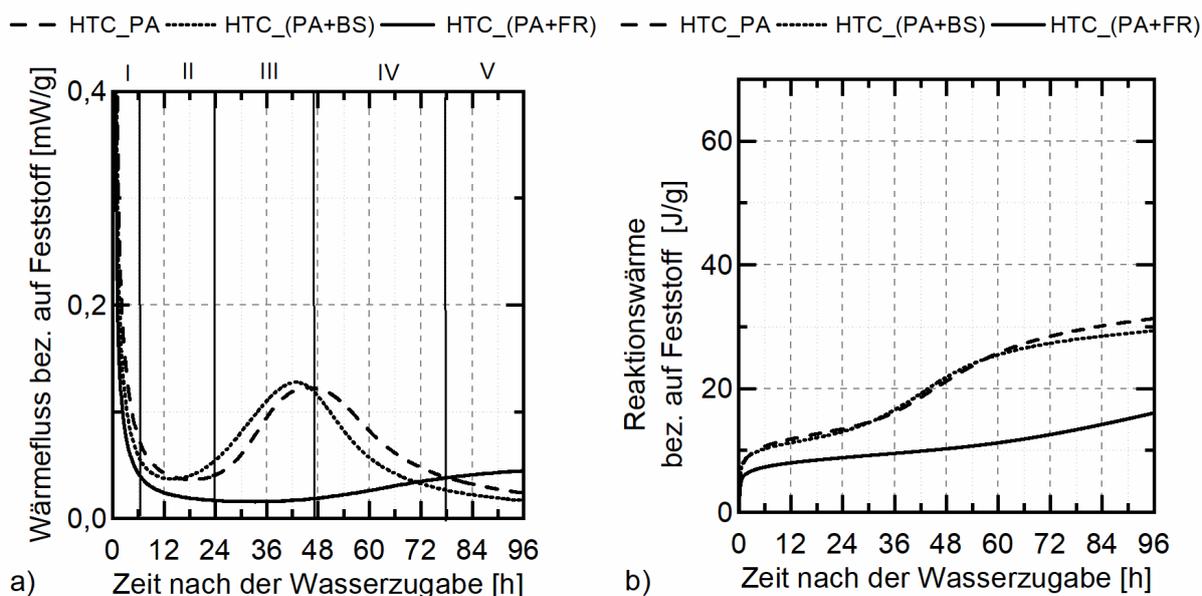


Abbildung 5.23: Ergebnisse der Kalorimetermessungen der Bindemittel aus PA-SiO<sub>2</sub>-Mischungen, w/b = 2,0; HTC\_PA = aktivierte Papierasche (2018), HTC\_(PA+BS) = aktivierte Mischung aus Papierasche und Betonbrechsand, HTC\_(PA+FR) = aktivierte Mischung aus Papierasche und Filtrerrückstand, a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Reaktionswärme bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Die untersuchten Leime wiesen ein w/b-Verhältnis von 2,0 auf. Die Wärmefluss- und Wärmemengenkurven zeigt Abbildung 5.23 und die daraus abgeleiteten Kennwerte sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt.

Tabelle 5.7: Kalorimetrische Kennwerte der Leime der Bindemittel aus PA-SiO<sub>2</sub>-Mischungen

Bezeichnung	Minimum Ruheperiode $t_{\min}$ [h]	Maximum Beschleunigungsphase $t_{\max}$ [h]	Spezifische Gesamtwärme bezogen auf den Feststoffgehalt [J/g]		
			nach 24 h	nach 48 h	nach 96 h
HTC_PA	17	46	14	21	31
HTC_(PA+BS)	13	42	13	22	29
HTC_(PA+FR)	33	/	9	10	16

Der Verlauf der Wärmeflusskurve der Bindemittelleime aus HTC\_PA und HTC\_(PA+BS) ist sehr ähnlich. Sie zeigen eine Initialperiode (I), eine Ruheperiode (II) sowie eine Beschleunigungsperiode (III), wobei der HTC\_(PA+BS)-Leim eine Tendenz zu einer früheren Reaktion zeigt. Das Minimum der Ruheperiode wird nach 13 h für den HTC\_PA+BS-Leim und nach 17 h für den HTC\_PA-Leim erreicht. Die Beschleunigungsperioden erreichen ihr Maximum nach 42 h (HTC\_(PA+BS)-Leim) und 46 h (HTC\_PA-Leim). Die freigesetzten spezifischen Wärmemengen zu unterschiedlichen Reaktionszeiten sind nahezu identisch.

Das Verhalten der Mischung mit Filtrerrückstand HTC\_(PA+FR) weicht deutlich ab. Die Reaktion ist stark verzögert und die Intensität der Beschleunigungsperiode ist deutlich geringer. Nach 96 h kann der Beginn einer Beschleunigungsperiode nur erahnt werden. Ebenso ist die freigesetzte spezifische Wärmemenge nach 96 h nur halb so groß im Vergleich zu den anderen Leimen. Vermutlich haben

sich bei HTC\_(PA+FR) durch die hydrothermale Calcinierung andere Mineralphasen gebildet, die in Anwesenheit von Wasser reaktionsträger sind. Eine langsamere Reaktion auf Grund von eher puzzolanischen Eigenschaften der Probe wäre ebenfalls denkbar. Das heißt, die Mischung mit Filterrückstand ist nach 96 h weniger reaktiv als die mit aktivierter PA und die PA\_BS-Mischung.

Die Ergebnisse der XRD-Analyse der Papierasche in Abbildung 5.24 zeigen, wie sich der Mineralphasenbestand abhängig vom Prozessschritt der hydrothermalen Calcinierung und im Bindemittelleim verändert. Calcit (Markgraf und Reeder 1985), Gehlenit (Swainson et al. 1992) sowie Quarz (Kihara 1990) sind Mineralphasen, welche bereits in der unbehandelten Papierasche (siehe Kapitel 5.1) in großen Anteilen vorliegen. Sie sind unabhängig vom Prozessschritt vorhanden. Durch die hydrothermale Behandlung (HT\_PA) entsteht Hydrogranat (Lager et al. 2002). Im Unterschied zur Analyse in Kapitel 5.4.1 wurde in dieser Versuchsreihe als weitere Hydratphase Tobermorit (Merlino, Bonaccorsi und Armbruster 2001) identifiziert. Der charakteristische Reflex von carbonatisiertem Hemicarbonat fehlt jedoch. Auf den Mineralphasenbestand nach der Calcinierung hat die Abwesenheit von Hemicarbonat jedoch keinen Einfluss. Durch die Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts (HTC\_PA) bei  $T = 750\text{ °C}$  bildet sich Freikalk. Außerdem wurden die Reflexe der neu gebildeten Mineralphasen Mayenit (Bussem und Eitel 1936) und Belit (Mumme et al. 1996) identifiziert, welche nach Wasserzugabe in der erhärteten Leimprobe wieder verschwinden. In dem HTC\_PA-Leim sind dann neben den in Kapitel 5.4.3 ausführlich beschriebenen AFm-Phasen (Runcevski et al. 2012b) zusätzlich noch Spuren eines Silicats mit Zeolithstruktur (Foster et al. 2004) zu finden. In dem System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  können unter hydrothermalen Bindungen auch Zeolithe entstehen. Ein Zeolith ist durch seine kristalline Struktur definiert. Das Gerüst besteht aus miteinander verbundenen Tetraedern, deren zentrales Kation von vier Sauerstoffatomen umgeben ist. Durch einen streng periodischen Aufbau der Tetraeder entstehen Hohlräume in Form von Kanälen, die Wassermoleküle oder Fremdionen aufnehmen können. Deshalb finden Zeolithe oft als Ionenaustauscher, Katalysator oder als Sorptionsmittel Verwendung (Hartmann et al. 2014). In Baustoffen spielen vor allem aluminosilicatische Netzwerke eine Rolle. Es sind jedoch auch rein silicatische Zeolithe bekannt (Rakoczy 2004). Sie entstehen, wenn der Gehalt an CaO-Verbindungen verglichen mit dem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt gering ist. Daher treten sie beim Einsatz calcitreicher Reststoffe vor allem als Nebenprodukt auf.

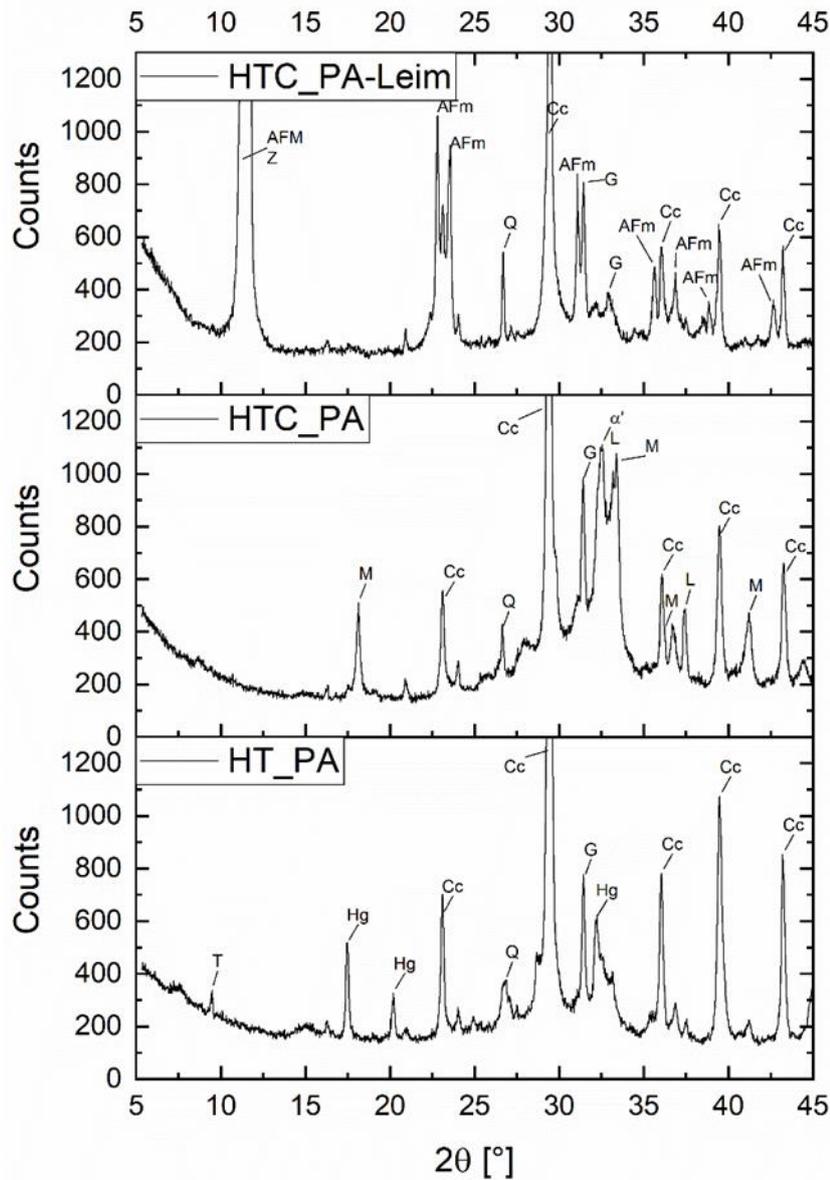


Abbildung 5.24: Diffraktogramme der aktivierten PA nach unterschiedlichen Prozessschritten; HT\_PA = Papierasche nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_PA = aktivierte Papierasche (nach der Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts), HTC\_PA-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.23),

T = Tobermorit, Hg = Hydrogranate, Q = Quarz, Cc = Calcit, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, AFm = Calciumcarboaluminat, Z = Zeolith

Eine Bestimmung mittels XRD ist in der hydratisierten Leimprobe auf Grund der fehlenden Kristallinität dieser C-S-H-Phasen nicht definiert möglich, auch wenn in Anwesenheit von röntgenamorphen Komponenten meist Bereiche mit diffusiver Streuung in Form von Buckeln auftreten. Zusätzlich sind noch Spuren eines Silicats mit Zeolithstruktur (Foster et al. 2004) zu finden. Die XRD-Ergebnisse lassen nur eine qualitative Aussage über die Hydratphasenbildung zu. Um quantitative Aussagen zu treffen, können die Ergebnisse der thermogravimetrischen Untersuchung ergänzend herangezogen werden. Durch Überlagerungen der Zersetzungstemperaturen einzelner Komponenten beschränken sich die Ergebnisse jedoch auf semi-quantitative Aussagen.

In Abbildung 5.25 werden die thermogravimetrischen Kurven für die hydrothermale Zwischenstufe mit denen der ausgehärteten Leimprobe verglichen. Das calcinierte Produkt enthält keine Hydratphasen und wurde daher nicht untersucht. Die HT\_PA-Probe zeigt, wie schon in Kapitel 5.4.1 näher betrachtet, zwei Masseverluststufen, die für den Zerfall von Hydrogranaten und Calcit stehen. Obwohl das Diffraktogramm Abbildung 5.24 Tobermorit zeigt, fehlt auch hier eine Masseverluststufe im Temperaturbereich von  $T < 200$  °C. Tobermorit könnte sich in geringen Mengen oberflächlich gebildet haben, was diesen Befund erklären würde.

Der HTC\_PA-Leim zeigt eine deutliche Masseverluststufe im Temperaturbereich  $T < 200$  °C mit einem DTG-Peak  $T = 160$  °C. Die Dehydratationsstufe in diesem Temperaturbereich umfasst 8 M.-%. Es hat sich daher eine nachweisbare Menge an C-S-H gebildet. Es schließt sich ein stufenartiger Masseverlust von 5 M.-% im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C und einem kleinen DTG-Peak bei  $T = 260$  °C an. Dieser Masseverlust könnte durch die Dehydratation der AFm-Phasen entstanden sein (Gluth et al. 2014a, Lothenbach und Winnefeld 2006). Der stufenartige Masseverlust im Bereich von  $T = 600$ – $810$  °C mit einem DTG-Peak bei  $T = 755$  °C beträgt 8 M.-%.

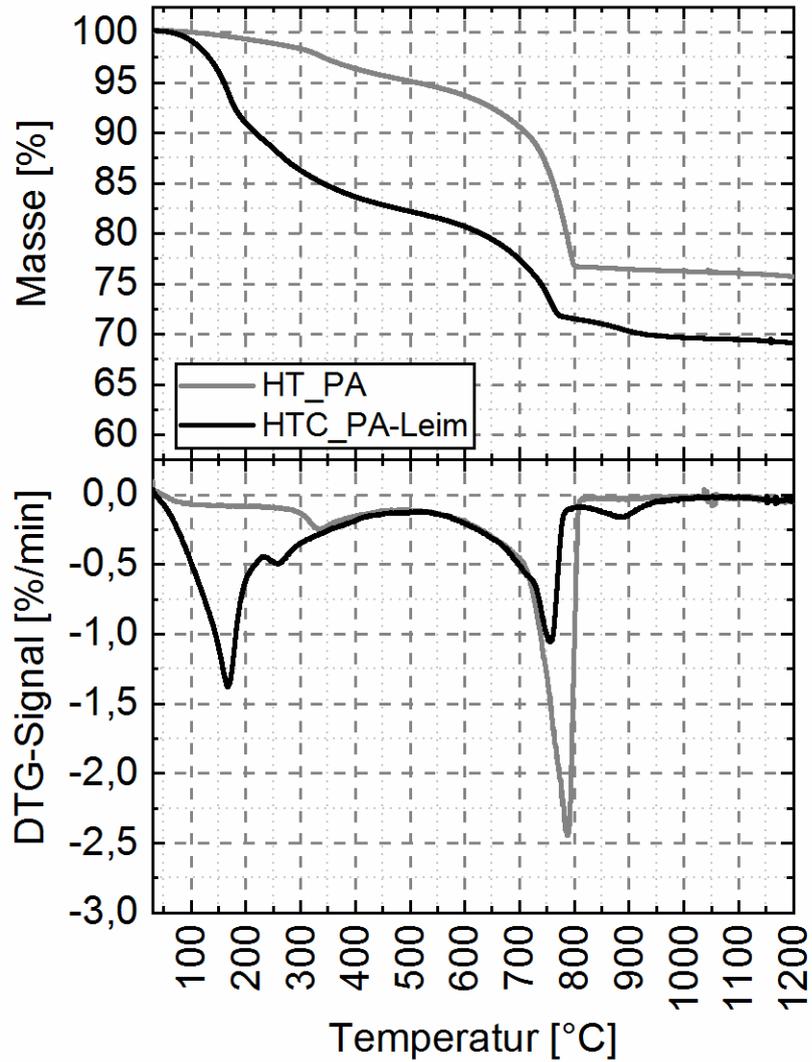


Abbildung 5.25: Ergebnisse der Thermoanalyse der aktivierten PA nach unterschiedlichen Prozessschritten; HT\_PA = Papierasche nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_PA-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.23)

Die Ergebnisse der röntgenografischen und thermogravimetrischen Analysen der Mischung mit Betonbrechsand (PA+BS) sind für verschiedene Prozessschritte in Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27 dargestellt.

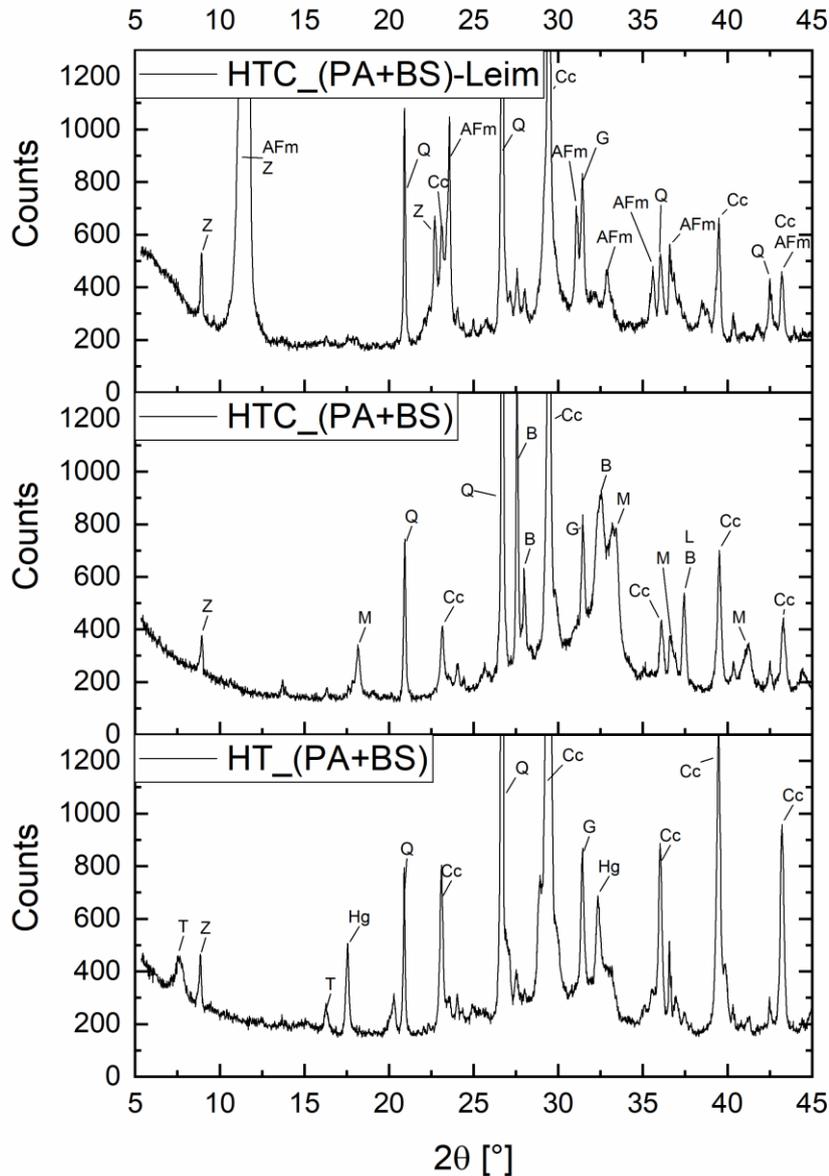


Abbildung 5.26: Diffraktogramme der aktivierten PA-BS-Mischung nach unterschiedlichen Prozessschritten;

HT\_(PA+BS) = Papierasche-Betonbrechsand-Mischung nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_(PA+BS) = aktivierte Papierasche-Betonbrechsand-Mischung (nach der Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts), HTC\_(PA+BS)-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.23);

T = Tobermorit, Hg = Hydrogranate, Q = Quarz, Cc = Calcit, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, L = Freikalk, AFm = Calciumcarboaluminathydrat, Z = Zeolith

Die Mischung aus Papierasche mit Betonbrechsand, welcher überwiegend aus Quarz und Zementstein besteht, weist unabhängig vom Prozessschritt die Hauptmineralphasen Calcit, Quarz und Gehlenit auf. Nach der hydrothermalen Behandlung (HT\_(PA+BS)) treten Spuren eines calciumhaltigen Alumosilicats mit Zeolithstruktur (Corbin et al. 1990) auf. Es wird vermutet, dass sich der Quarz des Betonbrechsands im alkalischen Milieu unter den hydrothermalen Bedingungen partiell auflöst und im Zwischenprodukt zu einem Zeolithen auskristallisiert (Rakoczy 2004). Diese Mineralphase ist nachfolgend in allen Prozessschritten zu finden. Die kristallinen Haupthydratphasen sind Tobermorit und Hydrogranat.

Die anschließende Calcinierung (HTC\_(PA+BS)) führt wie bei der Papierasche zur Bildung der reaktiven Phasen Freikalk, Mayenit und Belit. Die Reflexe bei  $2\theta = 27,66^\circ$  und  $2\theta = 27,98^\circ$  weisen auf die Anwesenheit von  $\beta$ -Belit (Tsurumi et al. 1994) neben  $\alpha'$ -Belit (Mumme et al. 1996) hin. In der reinen Papierasche lag vorrangig  $\alpha'$ -Belit vor (Abbildung 5.1). Da beide Modifikationen hydraulisch aktiv sind und viele Reflexkoinzidenzen auftreten, wird die Unterscheidung auch nachfolgend weiterhin vernachlässigt. Im Bereich zwischen  $2\theta = 25-5^\circ$  zeigt sich eine diffuse Streuung in Form eines Buckels als Indiz für das Vorliegen von röntgenamorphen Komponenten. Eine anschließende Hydratisierung der aktivierten Mischung (HTC\_(PA+BS)-Leim) führt vor allem zur Bildung von AFm und einem wasserhaltigen Silicat in Zeolithstruktur (Boisen, Gibbs und Bukowski 1994). Der Reflex im Bereich um  $2\theta = 11^\circ$  ist stark verbreitert, da in diesem Bereich Reflexkoinzidenzen beider Phasen auftreten.

Die thermogravimetrischen Ergebnisse der Mischung mit Brechsand zeigen, dass das hydrothermale Zwischenprodukt nur eine Masseverluststufe (Abbildung 5.27 oben) von 13 M.-% im Temperaturbereich von  $T = 600-810^\circ\text{C}$  mit einem DTG-Peak bei  $T = 750^\circ\text{C}$  aufweist. Der daraus berechnete Calcitgehalt der HT\_(PA+BS)-Probe beträgt dann 29 M.-%. Für die hydratisierte Leimprobe ist der Calcitgehalt auf 12 M.-% zurückgegangen. Die TGA-Ergebnisse des hydratisierten Leims zeigen außerdem einen deutlichen stufenartigen Masseverlust von 8 M.-% im Temperaturbereich  $T < 200^\circ\text{C}$ . Um  $T = 260^\circ\text{C}$  zeigt sich ein kleiner DTG-Peak, welcher der Dehydratation von AFm-Phasen zugeordnet ist (Abbildung 5.27 unten). Der Masseverlust im Temperaturbereich  $T = 200-300^\circ\text{C}$  ist jedoch unter 1 M.-%.

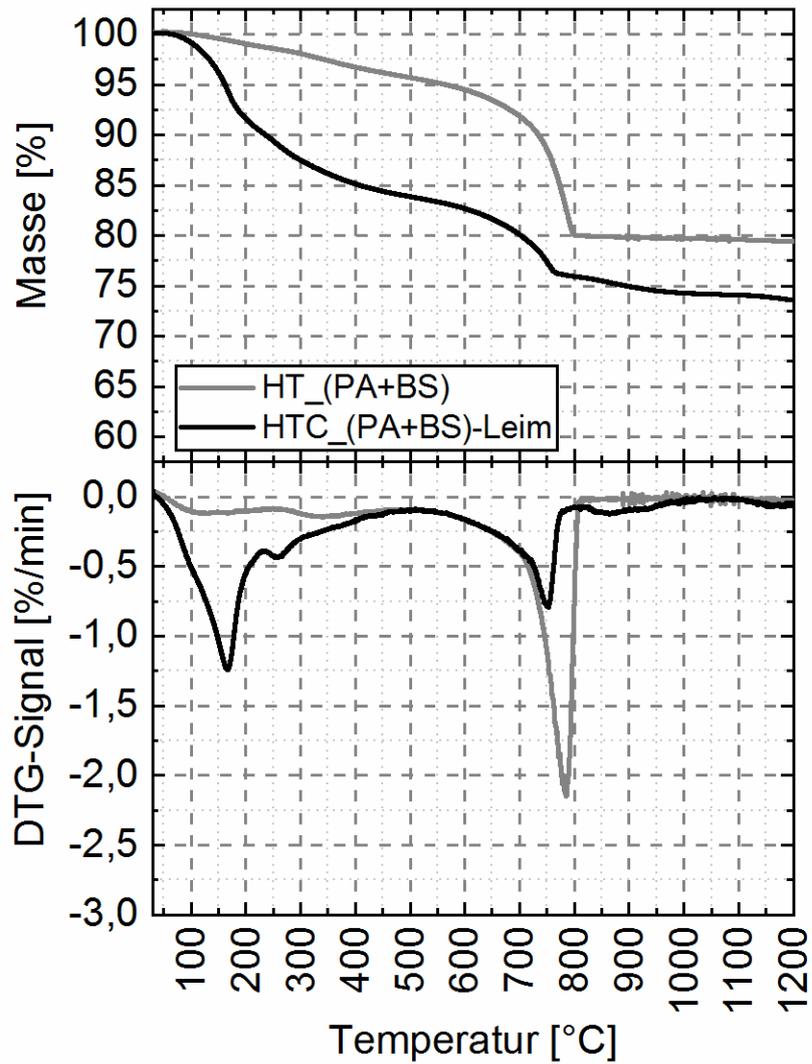


Abbildung 5.27: Ergebnisse der Thermoanalyse der aktivierten PA-BS-Mischung nach unterschiedlichen Prozessschritten;  
HT\_(PA+BS) = Papierasche-Betonbrechsand-Mischung nach der hydrothermalen Behandlung,  
HTC\_(PA+BS)-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.23)

Die Ergebnisse der röntgenografischen und thermogravimetrischen Analysen der Mischung mit Filtrerrückstand (PA+FR) sind für verschiedene Prozessschritte in Abbildung 5.28 und in Abbildung 5.29 dargestellt.

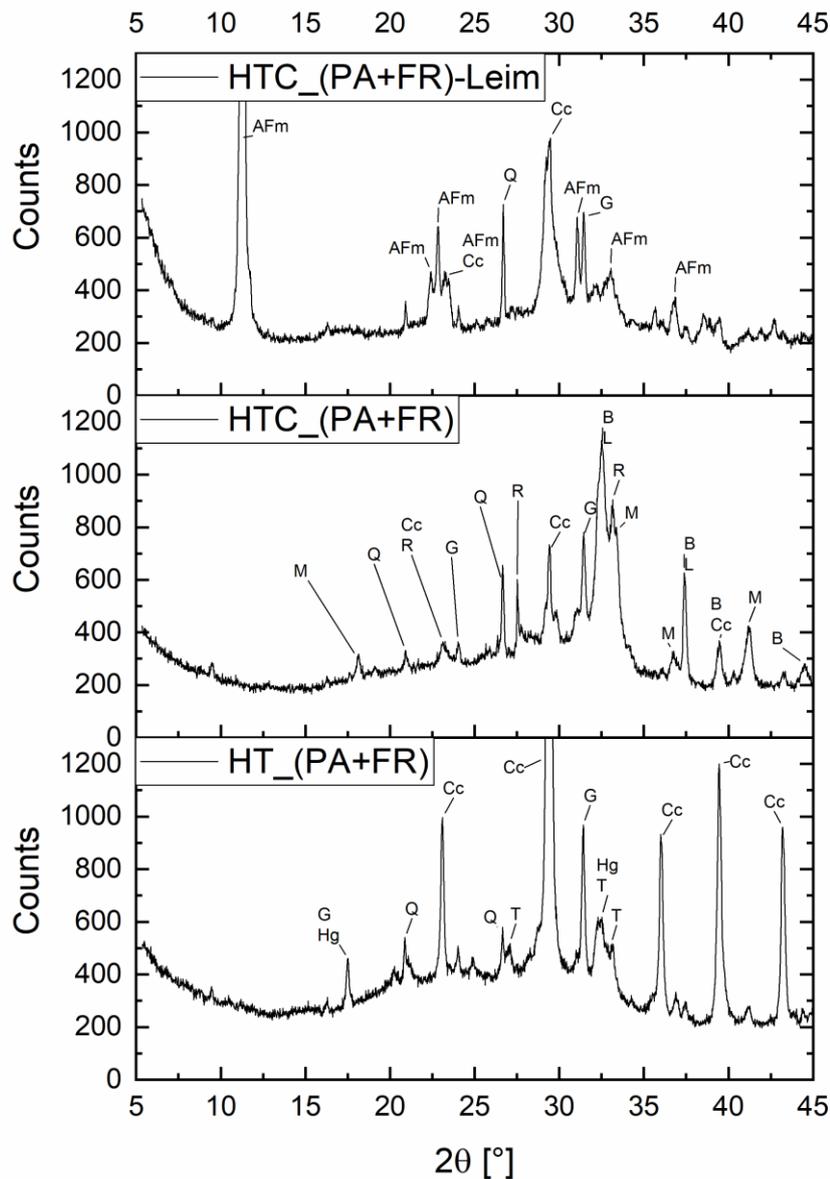


Abbildung 5.28: Diffraktogramme der aktivierten PA-FR-Mischung nach unterschiedlichen Prozessschritten;

HT\_(PA+FR) = Papierasche-Filtrerrückstand-Mischung nach der hydrothermalen Behandlung,

HTC\_(PA+FR) = aktivierte Papierasche-Filtrerrückstand-Mischung (nach der Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts), HTC\_(PA+FR)-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.23);

T = Tobermorit, Hg = Hydrogranate, Q = Quarz, Cc = Calcit, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit,

L = Freikalk, R = Rankinit, AFm = Calciumcarboaluminathydrat;

Im hydrothermalen Zwischenprodukt (HT\_(PA+FR)) der Mischung mit Filtrerrückstand ist die Hauptphase Calcit. Der charakteristische Gehlenit-Reflex bei  $2\theta = 31,4^\circ$  ist ebenfalls deutlich ausgeprägt. Neben Spuren von Quarz können schwache Reflexe für Hydrogranat und Tobermorit identifiziert werden. In dem breiten Bereich von  $2\theta = 17\text{--}35^\circ$  erstreckt sich ein Buckel (Abbildung 5.28), da der Filtrerrückstand röntgenamorph ist und eine diffuse Streuung mit einem Maximum bei  $2\theta = 21^\circ$  erzeugt. Wenn der Filtrerrückstand sich während der hydrothermalen Behandlung nur unvollständig umsetzt, kann er diffuse Streuungen verursachen.

Nach der Calcinierung des hydrothermalen Zwischenproduktes (HTC\_(PA+FR)) ist der Hauptreflex von Calcit bei  $2\theta = 29,4^\circ$  deutlich geringer als beim Zwischenprodukt. Quarz und Gehlenit liegen unverändert vor. Die Hauptmineralphasen sind nach der Calcinierung Belit, Mayenit und Freikalk. Es hat sich noch eine weitere Mineralphase gebildet, die ihren Hauptreflex auch in diesem Bereich hat: Rankinit ( $C_3S_2$ ) (Kusachi et al. 1975), ein Calciumsilicat (Hinz 1971), das jedoch  $SiO_2$ -reicher als Belit und weniger reaktiv ist.

Nach der Hydratation der aktivierten Mischung fällt im Diffraktogramm der Leimprobe (HTC\_(PA+FR)-Leim) der große Reflex im Bereich um  $2\theta \approx 10^\circ$  besonders auf. Dabei handelt es sich um drei Reflexe, die sich überlagern. Sie gehören zu den AFm-Phasen: Monocarboaluminat, Hemicarboaluminat und carbonatisiertes Hemicarboaluminat. Sie unterscheiden sich vorrangig durch die Menge an Wasser und Carbonat in den Zwischenschichten und können koexistieren (Ipavec et al. 2011). Schon geringe Änderungen des Systems führen zu Phasenübergängen. Daher ist eine spezifische Unterscheidung nicht weiter möglich. Quarz, Gehlenit und Calcit können auch in der Leimprobe identifiziert werden. Kristalline C-S-H-Phasen fehlen komplett.

Die thermogravimetrischen Ergebnisse der Mischung mit Filtrerrückstand zeigen, dass das hydrothermale Zwischenprodukt nur eine Masseverluststufe von 13 M.-% mit einem DTG-Peak bei  $T = 765^\circ\text{C}$  aufweist. Daraus ergibt sich ein Calcit-Gehalt in der HT\_(PA+FR)-Probe von 29 M.-%.

Durch die Zugabe von Wasser zur HTC\_(PA+FR)-Probe bilden sich Hydratphasen. Im Temperaturbereich von  $T > 250^\circ\text{C}$  und mit einem DTG-Peak bei  $T = 165^\circ\text{C}$  ist eine deutliche Masseverluststufe von 9 M.-% zu verzeichnen. Der schwache DTG-Peak bei  $T = 307^\circ\text{C}$  kann im Abgleich mit den XRD-Ergebnissen der Dehydratation der AFm-Phasen zugewiesen werden. Der Masseverlust beträgt 4 M.-%. Auffällig ist, dass der DTG-Peak im Vergleich zu den anderen HTC-Leimproben etwas zu höheren Temperaturen verschoben ist. Bei höheren Temperaturen ab  $300^\circ\text{C}$  beginnen carbonatfreie Hydrogranate grundsätzlich zu zerfallen. Möglicherweise ist die Verschiebung ein Indiz für eine carbonatarmer AFm-Phase. Die Calcit-Stufe von  $T = 600\text{--}810^\circ\text{C}$  mit einem DTG-Peak bei  $T = 700^\circ\text{C}$  ist auf ein Minimum zurückgegangen.

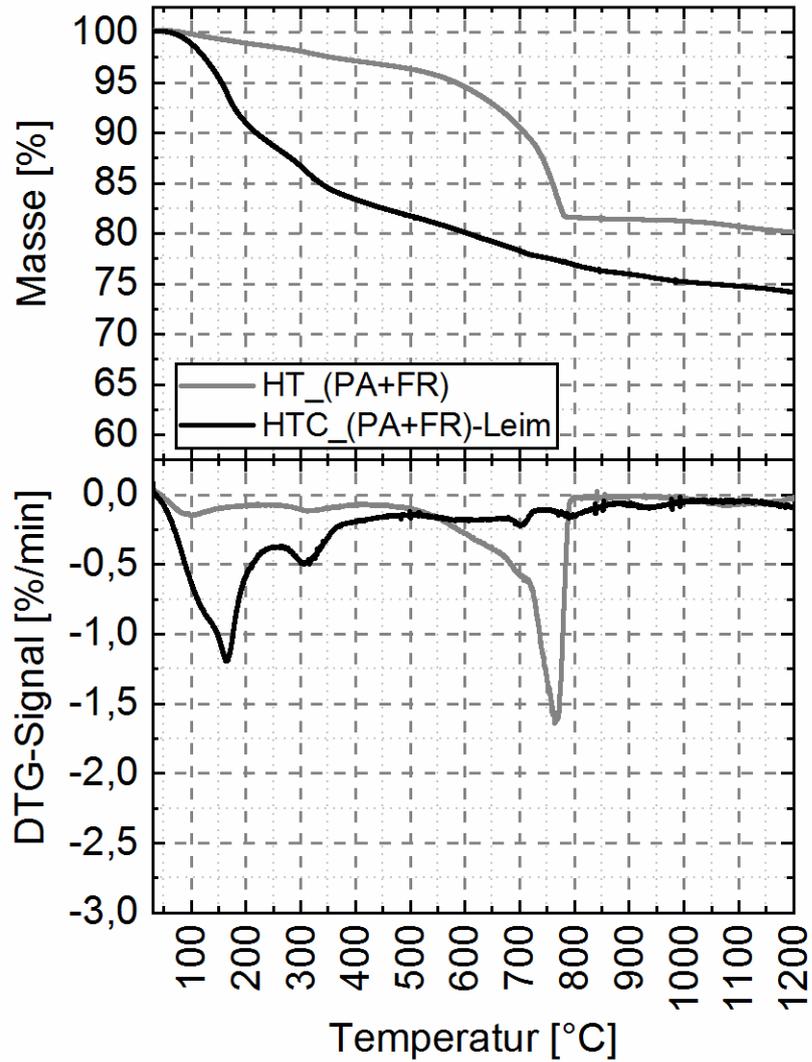


Abbildung 5.29: Ergebnisse der Thermoanalyse der aktivierten PA-FR-Mischung nach unterschiedlichen Prozessschritten;  
HT\_(PA+FR) = Papierasche-Filtrerrückstand-Mischung nach der hydrothermalen Behandlung,  
HTC\_(PA+FR)-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.23);

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, dass die Hauptmineralphasen aller Zwischenprodukte nach der hydrothermalen Behandlung Calcit, Gehlenit und Quarz sind, wie es bereits bei in der Ausgangspapierasche der Fall war. Der Calcitgehalt sinkt nach der hydrothermalen Behandlung von 42 M.-% auf 36 M.-%. Die Mischungen mit SiO<sub>2</sub>-haltigen Reststoffen weisen nach der hydrothermalen Behandlung sogar einen noch geringeren Calcitgehalt von 29 M.-% auf. Zwar ist der Anteil an calcithaltiger Papierasche in diesen Gesamtprobe niedriger, jedoch werden nur 10 % ausgetauscht, so dass dies allein keinen so großen Effekt erklären würde. Darüber hinaus beinhalten auch die anderen Reststoffe geringe Mengen an Calcit.

Eine Begründung für den geringeren Calcitgehalt ist die zunehmende Löslichkeit von Calcit unter den Reaktionsbedingungen. Calcit weist eine Löslichkeit von  $L = 1,5 \cdot 10^{-3}$  M.-% in wässriger Lösung bei  $T = 25 \text{ °C}$  auf. Bei einer Temperatur von  $T = 100 \text{ °C}$  nimmt die Löslichkeit ( $L = 2 \cdot 10^{-3}$  M.-%) geringfügig zu (D'Ans und Lax 1967). Auch wenn die Löslichkeit von Calcit sehr gering ist, hat auch ein pH-Wert von  $\geq 12$  einen positiven Effekt auf die Löslichkeit. Wenn Papierasche mit Wasser reagiert, beträgt der pH-Wert der Lösung 12,7 unabhängig vom Alter der Papierasche. Calcit löst sich demnach partiell im basischen Milieu und unter den hydrothermalen Bindungen des Versuchs (Matschei et al. 2007a, Lehmann 2013). Die durch die Auflösung von Calcit zur Verfügung stehenden Ca<sup>2+</sup>-Ionen reagieren dann in wässriger Lösung mit gelöstem SiO<sub>2</sub> oder mit einer reaktiven Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindung, welche im röntgenamorphen Anteil der Papierasche vermutet wird. Dadurch verringert sich die Konzentration der gelösten Ca<sup>2+</sup>-Ionen in der Lösung und es geht weiterer Calcit in Lösung. Eine Reaktion mit gelöstem SiO<sub>2</sub> in wässriger Lösung führt zu einer Bildung von C-S-H.

Für alle Proben konnte die kristalline C-S-H-Phase Tobermorit in den Diffraktogrammen der hydrothermalen Zwischenprodukte identifiziert werden. In den TGA-Ergebnissen fehlt jedoch eine merkliche Masseabnahme im Temperaturbereich bis 200 °C, welche bei Anwesenheit von großen Mengen Tobermorit vorhanden wäre. Daher kann es sich lediglich um Spuren von Tobermorit handeln. Diese geringen Mengen an Tobermorit gehen wahrscheinlich auf die Hydratation der Spuren an Belit in der Ausgangspapierasche zurück.

Dabei bildet sich neben Tobermorit zusätzlich Portlandit, dessen Ca<sup>2+</sup>-Ionen ebenso wie die aus dem angelösten Calcit mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verbindungen zu Hydrogranaten reagieren. Minerale dieser Mischkristallreihe konnten für alle Proben mittels XRD nachgewiesen werden, wobei die Menge in der HT\_PA-Probe größer ist als für die Mischungen mit SiO<sub>2</sub>-haltigen Stoffen. Bei den Mischungen mit SiO<sub>2</sub>-Trägern tritt keine bestimmbare Masseabnahme im Temperaturbereich  $T = 300\text{--}350 \text{ °C}$  in der TGA auf. Hydrogranate sind daher nur in Spuren enthalten. Die Schlussfolgerung daraus ist demnach, wenn mehr Papierasche mit Calcit, Belit und reaktiven Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Verbindungen im System ist, dann bildet sich mehr Hydrogranat.

Das basische Milieu und eine erhöhte Temperatur führen auch zu einer höheren Löslichkeit von kristallines SiO<sub>2</sub> (Quarz), welches dadurch partiell in Lösung geht (Christoph 1980, Gunnarsson und Arnorsson 2000). Amorphes SiO<sub>2</sub> hat durch die fehlende Kristallinität ohnehin eine höhere Löslichkeit im Vergleich zum kristallinen Quarz (Hartmann 2016, Gunnarsson und Arnorsson 2000). Zusätzliches SiO<sub>2</sub> im System konnte dennoch nicht die Menge an C-S-H-Phasen (z. B. Tobermorit) in den hydrothermalen Zwischenprodukten steigern. Das gelöste SiO<sub>2</sub> aus dem Quarz des Brechsands reagiert zu einem SiO<sub>2</sub>-Mineral mit Zeolithstruktur. Die Probe mit amorphem Filtrerrückstand zeigt eine erhöhte diffuse Streuintensität im Bereich zwischen  $2\theta = 17\text{--}35^\circ$  wie bereits im Ausgangszustand des Filtrerrückstandes. Die beiden Beobachtungen sprechen für einen unvollständigen Umsatz des zusätzlichen SiO<sub>2</sub> im System während des hydrothermalen Prozessschritts. Das bedeutet, dass die hydrothermale Behandlung nicht ausreicht, um wesentliche Mengen an schwer löslichem Calcit zu lösen und damit ausreichend Ca<sup>2+</sup>-Ionen für eine puzzolanische

Reaktion mit  $\text{SiO}_2$  zur Verfügung zu stellen, um C-S-H-Phasen im hydrothermalen Zwischenprodukt auszubilden.

Durch die Calcinierung bilden sich in allen Proben (Bindemittelkomponenten) Mayenit und Belit aus. Mayenit entsteht bei der Dehydratation von Hydrogranaten, wenn der Gehalt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deutlich höher als der CaO-Gehalt ist. Belit ist durch die Dehydratation von Tobermorit entstanden (Garbev 2003). Jedoch scheint der Gehalt an Belit weit höher zu sein als die Spuren von Tobermorit in den hydrothermalen Zwischenprodukten. Die Bildung von Belit nach einer hydrothermalen Calcinierung trotz nicht detektierbarer C-S-H-Phasen im hydrothermalen Zwischenprodukt konnten auch schon andere Forschergruppen beobachten (Pimraksa et al. 2009, Guerrero et al. 2004).

Belit kann nicht nur durch die Dehydratation von C-S-H-Phasen entstehen, sondern wie bei der konventionellen Zementklinkerbrand auch durch die thermische Behandlung von  $\text{SiO}_2$ - und CaO-reichen Verbindungen. Bei einer Temperatur von  $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$  decarbonatisiert Calcit zu Freikalk und  $\text{CO}_2$ . Durch die hydrothermale Behandlung konnte ein Teil des Quarzes im Betonbrechsand gelöst werden. Er kristallisiert feiner wieder aus, wodurch die Reaktivität erhöht wird. Während der Calcinierung reagiert dieses aktivierte  $\text{SiO}_2$  dann mit Freikalk zu Belit. Der während der hydrothermalen Behandlung nicht umgesetzte Filterrückstand kann vollständig mit Freikalk reagieren. Auf Grund des Überangebots an reaktivem  $\text{SiO}_2$  bildet sich daher in der HTC\_(PA+FR)-Probe zusätzlich zu Belit noch Rankinit ( $\text{C}_3\text{S}_2$ ). Dieses  $\text{SiO}_2$ -reiche Calciumsilicat reagiert nicht signifikant mit Wasser (Taylor 1997, Smigelskyte et al. 2019), denn die hydraulische Aktivität von Calciumsilicaten sinkt mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Das könnte der Grund für die stark verzögerte Reaktion des HTC\_(PA+FR)-Leims bei der kalorimetrischen Messung sein.

In allen Bindemittelleimen führt die Hydratation des Belits zur Bildung von C-S-H. Interessant ist, dass trotz einer deutlich geringeren Hydratationswärme für den HTC\_(PA+FR)-Leim im Vergleich zu den anderen Proben der TG-Masseverlust im C-S-H-Bereich bis  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  für alle Proben mit Werten zwischen 8 - 9 M.-% gleich groß ist. Die unterschiedliche Reaktivität beruht daher vermutlich auf anderen Ursachen und müsste weiter untersucht werden.

In den Diffraktogrammen können AFm-Phasen für alle Bindemittelleime identifiziert werden. Bei der Thermoanalyse tritt jedoch nur ein geringer Masseverlust in dem charakteristischen Temperaturbereich von  $200\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$  auf, so dass der Gehalt an AFm nur gering ist. Das Auftreten von carbonathaltigen AFm-Phasen anstatt von Hydrogranaten wie im HT-Zwischenschritt ist zum einen durch die Stabilisierung der Hydrogranate bei  $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$  (Temperatur bei der hydrothermalen Behandlung) begründet (Garbev 2003). Zum anderen ist die Bildung von carbonathaltigen AFm-Phasen der Reaktion von C-A-H mit gelöstem  $\text{CaCO}_3$  aus der Papierasche geschuldet. Diese Reaktion haben Ipavec et al. für hydratisierten Portlandzement in Verbindung mit Kalkstein beschrieben (Ipavec et al. 2011). Der HTC\_(PA+FR)-Leim zeigt jedoch nur noch Spuren von  $\text{CaCO}_3$ , so dass hier das  $\text{CO}_2$  aus der Umgebungsluft mit C-A-H reagiert haben muss. Da Hemicarbonat nur 3,9 M.-%  $\text{CO}_2$  gegenüber Monocarbonat mit 7,7 M.-% binden kann und das Angebot an verfügbarem  $\text{CO}_2$  eher gering ist, handelt es sich bei der AFm-Phase sehr wahrscheinlich um Hemicarbonat (Matschei et al. 2007a).

Zusammenfassend geht aus den Ergebnissen hervor, dass eine deutliche Steigerung der Reaktivität durch den Austausch von 10 M.-% Papierasche durch  $\text{SiO}_2$ -haltige Reststoffe ausblieb. Im Falle von Brechsand konnte Quarz nicht ausreichend aktiviert werden, so dass eine Reaktion mit dem aktivierten CaO zu reaktivem Belit möglich gewesen wäre. Im Fall vom Filterrückstand war mehr reaktives  $\text{SiO}_2$  im System, als reaktives CaO zur Verfügung stand. Durch dieses Überangebot an  $\text{SiO}_2$  bildete sich reaktionsträger Rankinit ( $\text{C}_3\text{S}_2$ ) anstatt Belit ( $\text{C}_2\text{S}$ ).

## 5.7 Eigenschaften von Bindemittelkomponenten aus aktivierter Papierasche

Basierend auf den Ergebnissen der vorherigen Kapitel folgt die letzte Versuchsreihe, in der die Eigenschaften von drei neuen Bindemittelkomponenten aus verschiedenen aktivierten PA untersucht werden:

- HTC\_PA (Ausgangsmaterial: Papierasche);
- HTC\_GPA (Ausgangsmaterial: Papierasche gemahlen in Scheibenschwingmühle für 60 s bei 1500 Umdrehungen pro Minute);
- HTC\_(PA+FR) (Ausgangsmaterial: Mischung aus Papierasche mit Filtrerrückstand).

Um nähere Erkenntnisse über die Zusammenhänge zwischen der Charakteristik und den Eigenschaften von reststoffbasierten Bindemittelkomponenten zu erhalten, wurde trotz der fehlenden Reaktivitätssteigerung eine aktivierte Mischung aus Papierasche und Filtrerrückstand ebenfalls untersucht.

Die Herstellungsbedingungen waren für alle Bindemittel gleich. Das Wasser-Feststoff-Verhältnis betrug 2, die hydrothermale Behandlung erfolgte für  $t_{HT} = 24$  h bei  $T_{HT} = 200$  °C und die Calciniertemperatur betrug  $T_C = 750$  °C mit einer Haltezeit von  $t_C = 1$  h. Für die Untersuchung der Reaktivität der Bindemittel (HTC\_PA, HTC\_GPA und HTC\_(PA+FR)) wurden Leime mit gleicher Konsistenz hergestellt. An den Leimen erfolgte die Bestimmung der kalorimetrischen Kennwerte der exothermen Hydratationsreaktion. Gleichzeitig dienten die Leime zur Herstellung von Würfeln mit 2 cm Kantenlänge zur Bestimmung der Druckfestigkeit. Der Wasser-Bindemittel-Wert betrug 0,8. Um ein einheitliches Ausbreitmaß zu erhalten, war es trotz Fließmitteleinsatzes nötig, den Wasser-Bindemittel-Wert für die HTC\_(PA+FR)-Probe auf 1,0 zu erhöhen. Der unterschiedliche w/b-Wert wurde bei der Auswertung der kalorimetrischen Kennwerte berücksichtigt, weshalb die Kennwerte jeweils auf den Feststoffgehalt bezogen sind. Nachfolgend werden die Untersuchungsergebnisse von verschiedenen Bindemittelleigenschaften dargestellt.

Die hydrothermale Behandlung von Papieraschen führt zu einer höheren spezifischen Oberfläche. Bei der gemahlten Papierasche ( $S_m = 12$  m<sup>2</sup>/g) verdoppelt sich der Wert und bei der ungemahlten Papierasche ( $S_m = 5$  m<sup>2</sup>/g) ist die spezifische Oberfläche sogar 4-mal größer als im Ausgangszustand. In Tabelle 5.8 sind die spezifischen Oberflächen für alle drei Bindemittel und deren Zwischenprodukte dargestellt. Die spezifische Oberfläche der Mischung mit dem Filtrerrückstand wurde nicht explizit bestimmt, jedoch ist die spezifische Oberfläche des Filtrerrückstandes bekannt. Sie ist mit  $S_m = 34$  m<sup>2</sup>/g deutlich höher als die der Papierasche, wodurch sich die deutlich höhere spezifische Oberfläche von HT\_(PA+FR) im Vergleich zu den HT-Zwischenprodukten ohne FR erklärt. Dieser Einfluss spiegelt sich auch nach der Calciniertemperatur wider. Während HTC\_PA und HTC\_GPA nun annähernd die gleiche spezifische Oberfläche aufweisen, hat HTC\_(PA+FR) im Vergleich eine 3-mal größere. Diese vergleichsweise große spezifische Oberfläche begründet den hohen Wasseranspruch dieser Mischung.

Die mineralogischen Zusammensetzungen der Zwischenprodukte und der calcinierten Bindemittel wurden bereits in den Kapiteln 5.4 und 5.7 umfangreich diskutiert. Die XRD-Ergebnisse für die Proben mit GPA sind nahezu identisch mit denen der PA, so dass die Diffraktogramme im Anhang (Abbildung A5.1) aufgeführt sind, hier aber nicht näher diskutiert werden. Die Hauptmineralphasen der Zwischen- und Endprodukte sind noch einmal in Tabelle 5.9 als Übersicht zusammengefasst.

Tabelle 5.8: Spezifische Oberfläche der neuen Bindemittel nach den zwei Prozessschritten der hydrothermalen Calciniierung für verschiedene Ausgangsstoffe PA = Papierasche, GPA = gemahlene Papierasche und (PA+FR) = Mischung aus 90% Papierasche und 10% Filtrerrückstand

Ausgangsmaterial	Spezifische Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	
	nach HT (hydrothermalere Behandlung)	nach HTC (Calciniierung des Zwischenproduktes)
PA	20	13
GPA	26	14
PA+FR	53	36

Tabelle 5.9: Mineralogische Zusammensetzung der neuen Bindemittel nach den zwei Prozessschritten der hydrothermalen Calciniierung für verschiedene Ausgangsstoffe PA = Papierasche, GPA = gemahlene Papierasche und (PA+FR) = Mischung aus 90% Papierasche und 10% Filtrerrückstand

Ausgangsmaterial	Mineralogische Zusammensetzung	
	nach HT (hydrothermalere Behandlung)	nach HTC (Calciniierung des Zwischenproduktes)
PA	Calcit	Calcit
GPA	Gehlenit	Gehlenit
	Quarz	Quarz
PA+FR	Tobermorit	Mayenit
	Hydrogranat	Belit
		Freikalk
	Calcit	Calcit
	Gehlenit	Gehlenit
	Quarz	Quarz
	Hydrogranat (Tobermorit)	Mayenit
		Belit
		Rankinit
		Freikalk

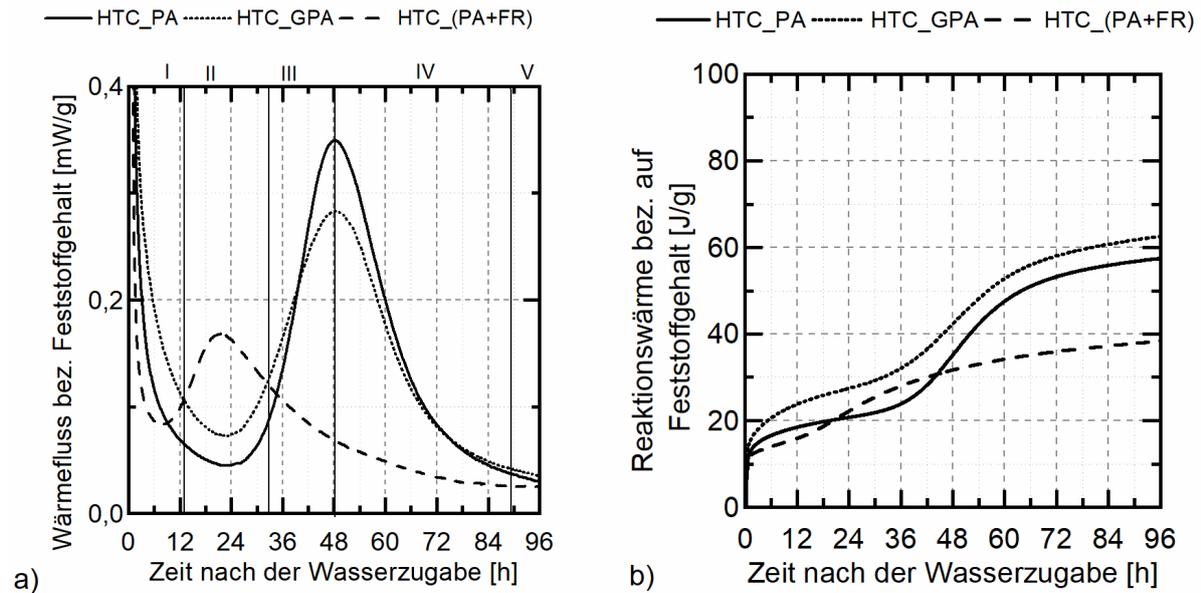


Abbildung 5.30: Ergebnisse der Kalorimetermessungen der Bindemittel aus aktivierter Papierasche, HTC PA = aktivierte Papierasche,  $w/b = 0,8$ ; HTC GPA = aktivierte gemahlene Papierasche,  $w/b = 0,8$ ; HTC (PA+FR) = aktivierte Mischung aus Papierasche und Filtrerrückstand,  $w/b = 1$ ; a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Reaktionswärme bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit

Tabelle 5.10: Kalorimetrische Kennwerte der Leime der Bindemittel aus aktivierter Papierasche (bezogen auf den Feststoffgehalt)

Bezeichnung	Minimum Ruheperiode $t_{\min}$ [h]	Maximum Beschleunigungsphase $t_{\max}$ [h]	Spezifische Gesamtwärme bezogen auf Feststoffgehalt [J/g]		
			nach 24 h	nach 48 h	nach 96 h
HTC_PA	22	48	21	35	58
HTC_GPA	23	48	28	42	63
HTC_(PA+FR)	8	21	22	32	38

Allgemein verläuft der Wärmefluss (Abbildung 5.30 a) der neuen Bindemittelkomponenten HTC\_PA und HTC\_GPA ähnlich. Er steigt nach einer Ruheperiode zu einem Maximum an. Dieser Verlauf kann für alle Proben beobachtet werden. Die Mischung mit FR erreicht das Maximum bereits nach 21 h (Tabelle 5.10), während die Proben mit reiner Papierasche erst nach 48 h das Maximum erreichen. Die Höhe des Maximums der HTC\_(PA+FR)-Probe ist jedoch deutlich geringer. Das Maximum tritt in dieser Versuchsreihe deutlich früher auf als in Kapitel 5.6 beobachtet. Das könnten Auswirkungen der unterschiedlichen  $w/b$ -Werte oder durch den Einsatz von Fließmittel bedingt sein. Die freigesetzte Wärmemenge (Abbildung 5.30b) ist am Ende jedoch ähnlich und zeigt dieselben Trends. Der Bindemittelleim mit HTC\_(PA+FR) setzt deutlich weniger Hydratationswärme frei als die Leime mit HTC\_PA und HTC\_GPA. Der HTC\_GPA-Leim setzt zwar anfänglich mehr Wärme, über die gesamte Messdauer von 96 h setzten HTC\_PA- und HTC\_GPA-Leim aber nahezu die gleiche Hydratationswärme frei.

Die Entwicklung der Druckfestigkeiten der Leimwürfel zeigt Abbildung 5.31. Alle Probekörper konnten nach zwei Tagen ausgeschalt werden und wurden bis zur Prüfung unter Wasser gelagert. Der HTC\_(PA+FR)-Leim hat nach zwei Tagen mit einem Wert von  $\bar{\sigma} = 5$  MPa die geringste Druckfestigkeit. Die Leime aus HTC\_PA und HTC\_GPA erreichen hingegen  $\bar{\sigma} = 8,5$  MPa. Alle Leime werden mit zunehmendem Probenalter druckfester. Einen enormen Sprung macht jedoch nur der HTC\_GPA-Leim. Nach sieben Tagen erreichen die Würfel eine durchschnittliche Druckfestigkeit von  $\bar{\sigma} = 17$  MPa. Dieser Wert hebt sich deutlich von den Druckfestigkeiten der anderen Proben ab. Die HTC\_GPA-Proben zeigen aber auch die größte Schwankungsbreite der Festigkeiten, wie die Balken der Standardabweichung (durchschnittlicher Wert  $\pm 2$  MPa) zeigen. Die Druckfestigkeit von HTC\_PA- und HTC\_GPA-Leim scheint nach 28 Tagen relativ konstant zu bleiben. Beim HTC\_(PA+FR)-Leim nimmt die Druckfestigkeit weiterhin langsam zu.

Die Porosität der untersuchten Würfel wurde wie in Kapitel 4.12 aus dem Verhältnis von Roh- zu Reindichte berechnet und ist in Abbildung 5.32 über die Zeit aufgetragen. Es ist kein signifikanter Unterschied zwischen den Bindemittelleimen zu erkennen.

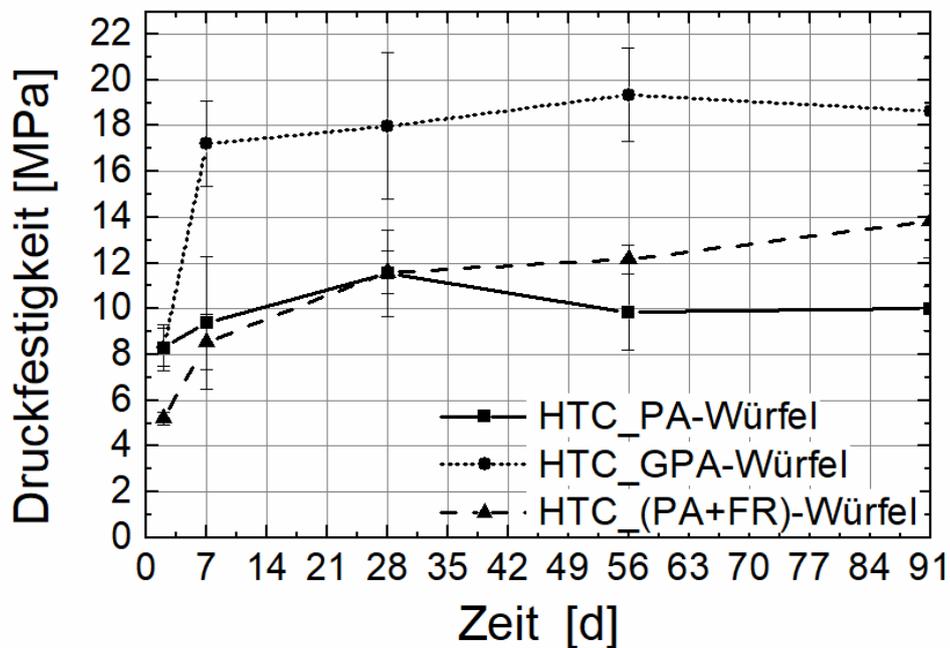


Abbildung 5.31: Druckfestigkeit von Leimwürfeln aus verschiedenen Ausgangsmaterialien in Abhängigkeit vom Probenalter (3 Proben pro Messung und Material): HTC\_PA - aktivierte Papierasche ( $w/b = 0,8$ ), HTC\_GPA - aktivierte vorgemahlene Papierasche ( $w/b = 0,8$ ), HTC\_(PA+FR) - aktivierte Mischung aus PA und FR ( $w/b = 1$ ).

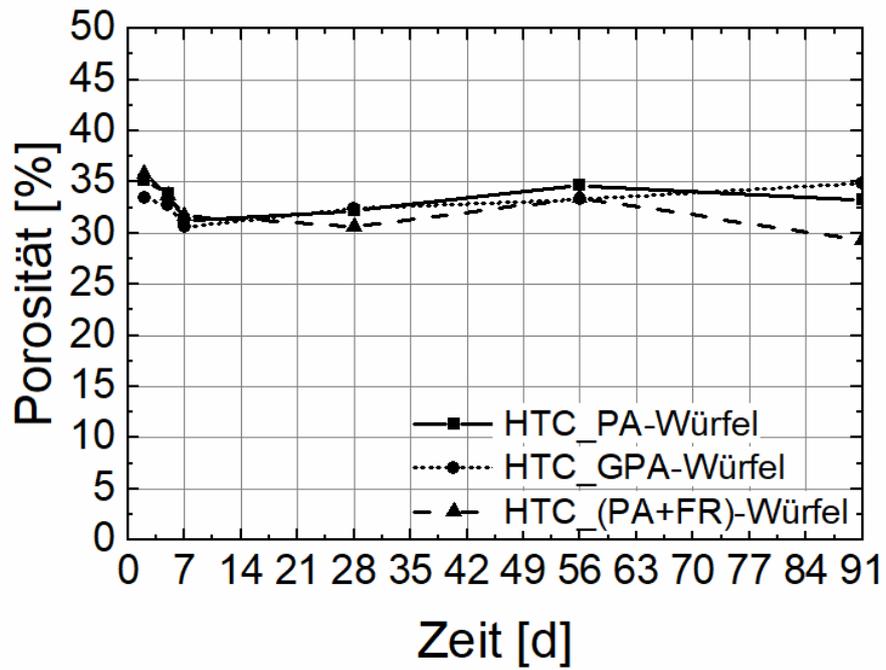


Abbildung 5.32: Porosität verschiedener Bindemittelleime in Abhängigkeit vom Probenalter: HTC\_PA - aktivierte Papierasche, HTC\_GPA - aktivierte vorgemahlene Papierasche, HTC\_(PA+FR) - aktivierte Mischung aus PA und FR.

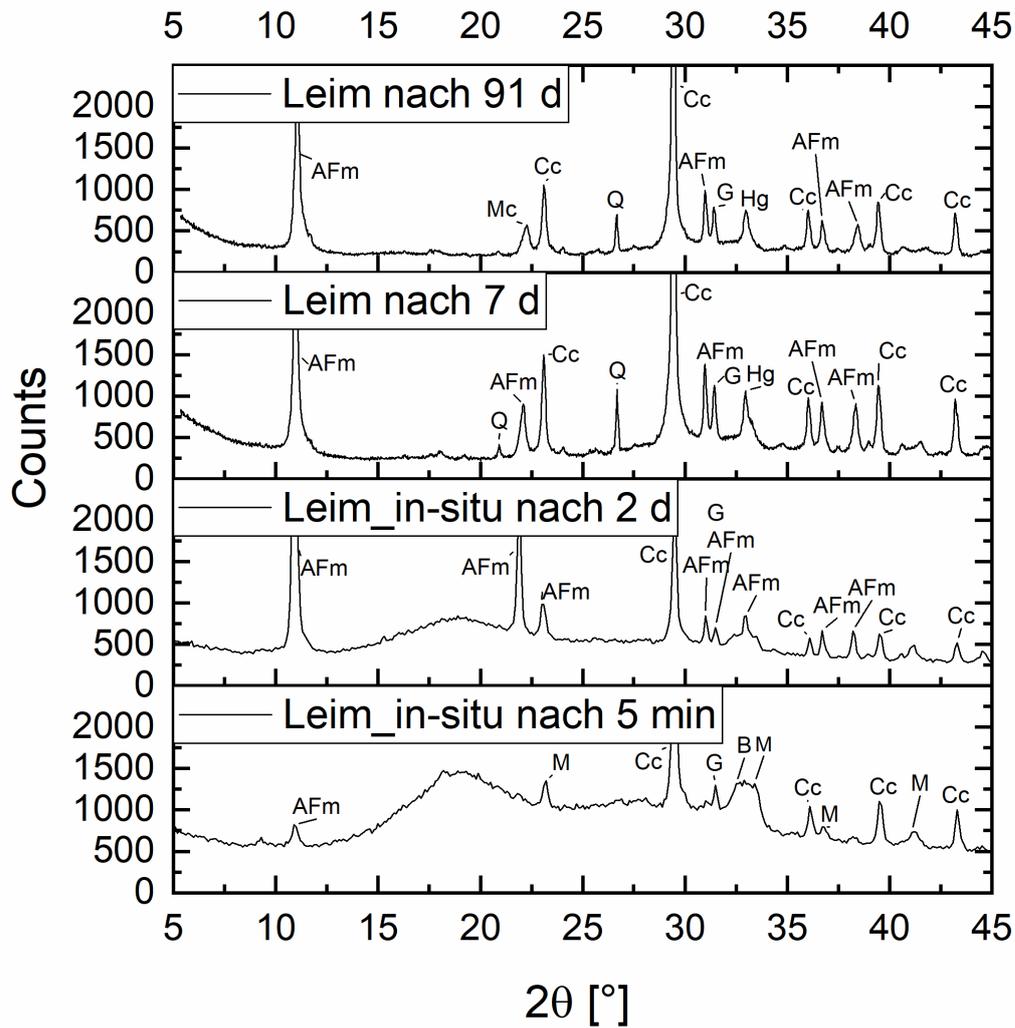


Abbildung 5.33: Diffraktogramme von HTC\_PA-Leimen mit unterschiedlichem Probenalter bzw. in-situ-Messungen direkt nach dem Anmischen mit Wasser; Hg = Hydrogranat, Cc = Calcit, Q = Quarz, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, AFm = Calciumcarboaluminathydrat, Mc = Monocarbonat (AFm)

Die Reste der Leimwürfel aus der Druckfestigkeitsprüfung dienten der Ermittlung des Phasenbestandes nach längeren Hydratationsdauern. Leim aus HTC\_PA und Wasser mit derselben Rezeptur wurde direkt nach dem Anmischen zwei Tage lang in-situ röntgenografisch untersucht. Exemplarisch für den Verlauf wurden die Diffraktogramme nach fünf Minuten (in-situ), zwei Tagen (in-situ), sieben Tagen und 91 Tagen Hydratationsdauer ausgewählt (Abbildung 5.33).

In der HTC\_PA (vgl. Kapitel 5.1) sind die Hauptmineralphasen Calcit, Gehlenit, Quarz und die hydraulisch aktiven Mineralphasen Mayenit und Belit vorhanden. Während Calcit und Gehlenit in den hydratisierten Proben deutliche Reflexe zeigen, konnte Quarz nur in den Würfelproben jedoch nicht in den in-situ-Proben bestimmt werden. Das liegt daran, dass mit der Röntgendiffraktometrie nur die Oberfläche analysiert wird. Quarzkörner haben eine höhere Dichte als die Suspension und können im frischen Leim nach unten sinken, wodurch die Oberfläche keine Quarzkörner mehr enthält.

Fünf Minuten nach Wasserzugabe zeigt sich im Diffraktogramm der in-situ-Probe (Leim\_in-situ 5 min) bei  $2\theta = 15\text{--}22^\circ$  ein Bereich mit starker diffuser Streuung. Der röntgenamorphe Charakter von Wasser sowie die zur Abdeckung genutzte Kaptonfolie erklären diese Beobachtung. Der Hauptreflex von Mayenit bei  $2\theta = 18,03^\circ$  wird dadurch vollständig überlagert. Im Bereich  $2\theta = 32\text{--}34^\circ$  tritt noch ein zweiter Buckel auf. In diesem Bereich lagen die Reflexe von Belit und auch ein Hauptreflex von Mayenit bei der HTC\_PA-Probe. Es ist zu einer Verbreiterung gekommen und es sind keine scharfen Reflexe mehr zu erkennen. Es ist weiterhin ein breiter kleiner Reflex bei  $2\theta = 11,02^\circ$  zu sehen, welcher für die Bildung einer AFm-Phase charakteristisch ist. Das heißt, eine Calciumaluminatphase ist hydratisiert und bindet Carbonat ein. Es könnte sich dabei um die Hydratation von Mayenit handeln, welches als sehr reaktiv bekannt ist.

Nach zwei Tagen hat die Intensität des AFm-Reflexes deutlich zugenommen und weitere Reflexe dieser Mineralphase sind hinzugekommen. Die Intensität der Buckel hat hingegen abgenommen. Insbesondere im Bereich des zweiten Buckels hat sich ein AFm-Reflex aufgebaut ( $2\theta = 32,59^\circ$ ). Nach sieben Tagen sind nicht nur die amorphen Bereiche verschwunden. Das Anmachwasser hat vollständig reagiert. Zusätzlich zu den AFm-Phasen haben sich noch Hydrogranate ausgebildet. Das Diffraktogramm nach 91 Tagen zeigt keine signifikanten Unterschiede mehr im Vergleich zu dem nach sieben Tagen. Lediglich die AFm-Reflexe verschieben sich mit zunehmender Hydratationsdauer leicht zu höheren Winkeln, was ein Anzeichen dafür ist, dass  $\text{OH}^-$ -Ionen zunehmend durch  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen ausgetauscht werden (Matschei et al. 2007a). Der Hauptreflex im kleinen Winkelbereich unterscheidet sich für Hemi-, carbonatisiertes Hemi- und Monocarbonat wie folgt:  $2\theta = 10,87^\circ$  (Hc),  $2\theta = 11,44^\circ$  (cHc) bzw.  $2\theta = 11,71^\circ$  (Mc). Wie in Kapitel 3.2 näher betrachtet, können die Phasen auch koexistieren. In der Literatur sind die Phasenübergänge und die Bedingungen dafür jedoch noch nicht vollständig geklärt.

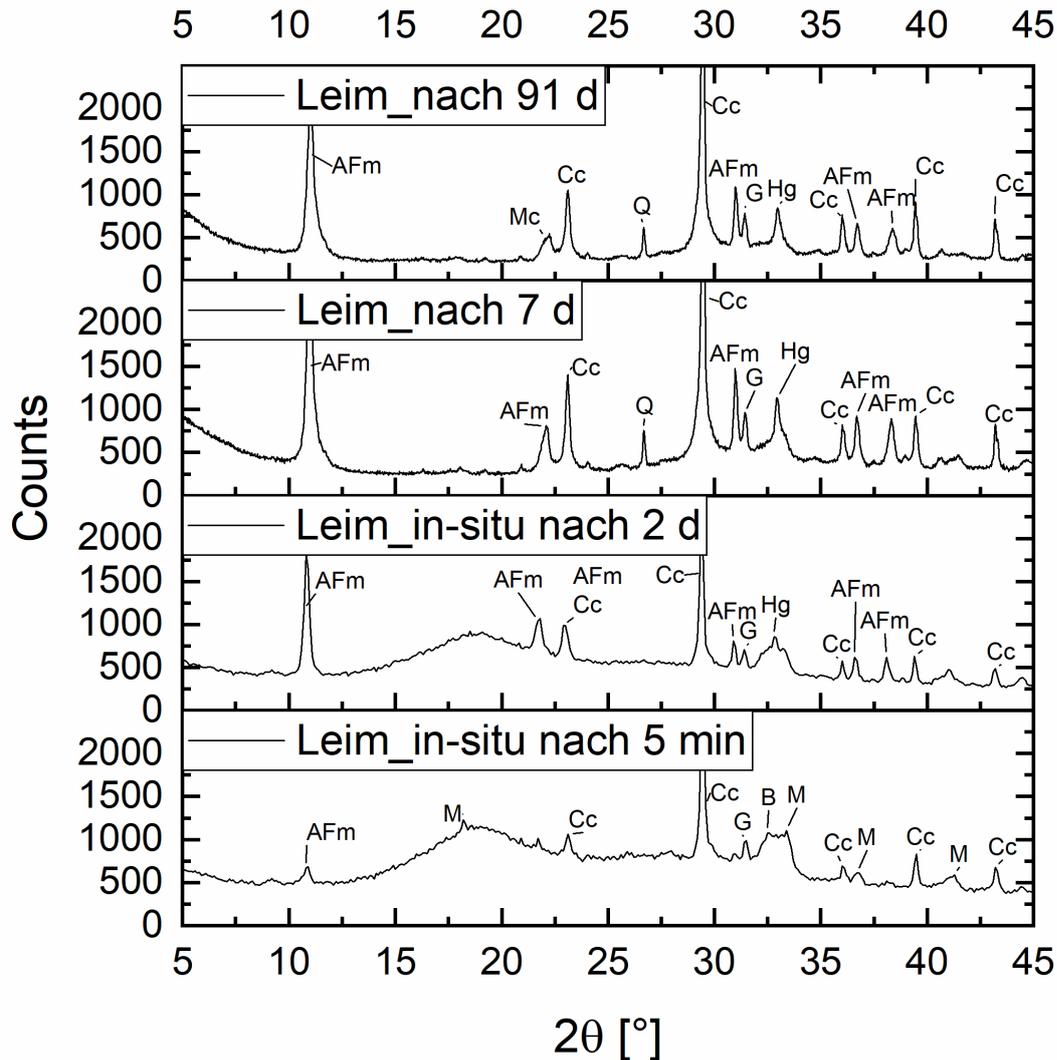


Abbildung 5.34: Diffraktogramme von HTC\_GPA-Leimen mit unterschiedlichem Probenalter bzw. in-situ-Messungen direkt nach dem Anmischen mit Wasser; Hg = Hydrogranat, Cc = Calcit, Q = Quarz, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, AFm = Calciumcarboaluminathydrat, Mc = Monocarbonat (AFm)

Im HTC\_GPA-Leim sind die Hauptmineralphasen qualitativ unverändert gegenüber des HTC\_PA-Leims (Vergleich Tabelle 5.9). Die Mineralphasenänderung während der Hydratation (Abbildung 5.34) verläuft zeitlich und qualitativ vergleichbar zum HTC\_PA-Leim. Als erstes bilden sich nach fünf Minuten AFm-Hydratphasen, dessen Reflexe nach zwei Tagen an Intensität zunehmen. Im Bereich  $2\theta = 32-34^\circ$  tritt noch ein röntgenamorpher Buckel auf, der ein Indiz auf die Reaktion von Belit zu C-S-H ist. Es deuten sich auch Reflexe von Hydrogranat an, die nach sieben Tagen deutlicher werden. Zwischen den Würfelproben im Alter von 7 und 91 Tagen ist nahezu kein Unterschied mehr zu erkennen. Jedoch scheint es, als wären die AFm-Reflexe leicht zu höheren Winkeln verschoben.

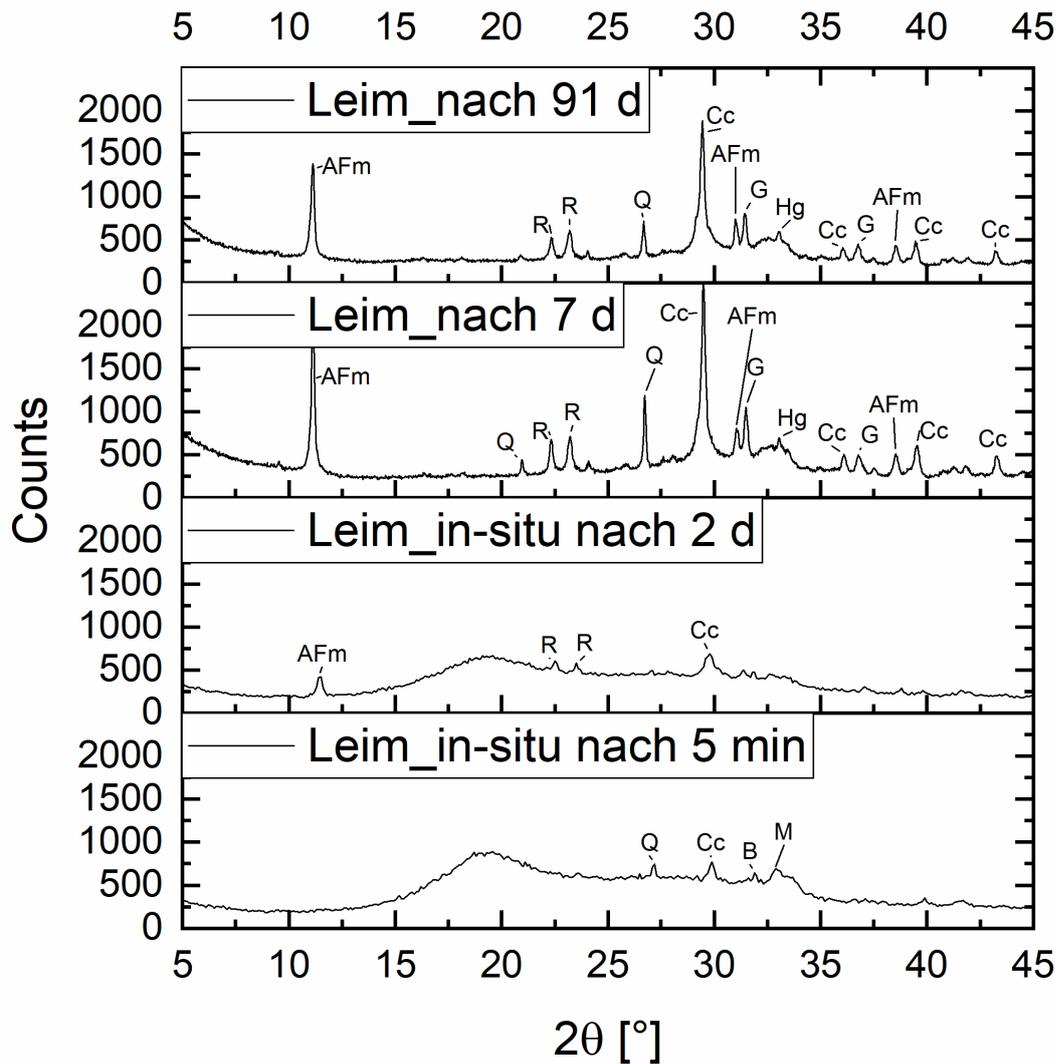


Abbildung 5.35: Diffraktogramme von HTC\_(PA+FR)-Leimen mit unterschiedlichem Probenalter bzw. in-situ-Messungen direkt nach dem Anmischen mit Wasser; Cc = Calcit, Q = Quarz, B = Belit, M = Mayenit, G = Gehlenit, AFm = Calciumcarboaluminathydrat, Hg = Hydrogranat, R = Rankinit

Die Diffraktogramme der hydratisierten HTC\_(PA+FR)-Leime nach unterschiedlichen Hydratationszeiten sind in Abbildung 5.35 dargestellt. Fünf Minuten nach der Wasserzugabe können kleine vereinzelte Reflexe den Mineralphasen Quarz, Calcit, Belit und Mayenit zugeordnet werden. Durch eine röntgenamorphe Komponente tritt diffuse Streuung auf, welche die anderen Reflexe überlagert. Im Bereich  $2\theta = 15\text{--}22^\circ$  tritt wie schon bei den anderen Leimen ein großer Wasser- bzw. Kaptonfolien-Buckel auf.

Nach zweitägiger Hydratationsdauer beginnt sich die AFm-Phase zu bilden. Kleine Reflexe von Rankinit und Calcit sind erkennbar. Die Reflexe von Belit und Mayenit sind gänzlich verschwunden. Quarz konnte ebenfalls nicht identifiziert werden. Die Würfelprobe nach sieben Tagen Hydratationsdauer zeigt keinen amorphen Buckel mehr. Das Anmachwasser hat vollständig reagiert. Die Reflexe der AFm-Phasen haben an Intensität zugenommen. Zusätzlich taucht ein breiter Reflex bei  $2\theta = 33^\circ$  auf, welcher Hydrogranat zugeordnet wird. Nach 91 Tagen Hydratationsdauer tritt kein signifikanter qualitativer Unterschied zur Sieben-Tage-Würfelprobe auf.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse der hydratisierten Würfelreste nach 2, 7, 28 und 91 Tagen sind im Anhang in den Abbildungen A6.1-3 zu sehen. Alle Leime weisen auswertbare Masseverluststufen im Temperaturbereich  $T < 200\text{ °C}$  (Dehydratation von Hydratphasen) sowie im Temperaturbereich  $T = 600\text{--}810\text{ °C}$  (Decarbonatisierung von Calcit) auf. Innerhalb der ersten Masseverluststufe tritt ein DTG-Peak bei  $T = 160\text{ °C}$  (AFm nach (Ramachandran 1988)) mit einer vorgelagerten Stufe auf, welche auf die Dehydratation von C-S-H hinweist (Gluth et al. 2014b, Garbev 2003). Die Würfel aus HTC\_PA- und HTC\_GPA-Leim bilden zusätzlich einen kleinen DTG-Peak bei  $T = 242\text{ °C}$  ohne auswertbare Masseverluststufe, welcher ebenfalls der Dehydratation von AFm zugeordnet werden kann (Gluth et al. 2014b). Im Fall von HTC\_(PA+FR)-Leim scheint die C-S-H-Schulter etwas ausgeprägter. Eine quantitative Trennung der einzelnen Phasen ist auf Grund der Überlagerungen in diesem Temperaturbereich nicht möglich.

Durch den Ersatz von 10 M.-% PA durch FR im Ausgangsmaterial enthält die Bindemittelkomponente HTC\_(PA+FR) weniger Calcit. Damit steht weniger Calcit zur Verfügung, welches in Lösung gehen könnte. Die vorhandenen  $\text{CO}_3^{2-}$ -Ionen bauen sich zunächst in die AFm-Phasen ein (Combes et al. 2006). Wenn sie aufgebraucht sind, bilden sich dann anstatt AFm-Phasen Hydrogranate, die im Bereich zwischen  $300\text{--}350\text{ °C}$  dehydratisieren (Ramachandran 1988). Da die HTC\_(PA+FR)-Würfel noch einen DTG-Peak bei  $T = 305\text{ °C}$ , jedoch ohne auswertbare Masseverlust aufweisen, könnte das ein Hinweis darauf sein, dass sich im Gegensatz zu den Proben ohne FR noch zusätzlich Hydrogranate bilden.

In Abhängigkeit der Hydratationsdauer variiert der DTG-Peak der Decarbonatisierung von Calcit für die HTC\_PA-Würfel zwischen  $757\text{ und }776\text{ °C}$ . Nach sieben Tagen ist eine Schulter im Bereich  $650\text{ - }710\text{ °C}$  vorgelagert, welche bei der 91-Tage-Probe wieder verschwindet. Diese Stufe weist auf leichter gebundene Carbonate im System hin (Neves Junior et al. 2014). Die Würfel aus HTC\_GPA- und HTC\_(PA+FR)-Leim zeigen nur den DTG-Peaks bei  $753\text{--}768\text{ °C}$  bzw. bei  $732\text{--}742\text{ °C}$  ohne vorgelagerte Stufe.

Um die Bindemittelleime untereinander besser zu vergleichen, sind in Abbildung 5.36 die aus den TGA-Masseverluststufen errechneten Mengen der Hydratphasen und des Carbonats über der Hydratationsdauer aufgetragen. Die Menge an Hydratphasen (C-S-H und AFm) nimmt für alle Proben mit der Zeit zu, bis es nach sieben Tagen zu einem Plateau kommt. Der Hydratgehalt der HTC\_(PA+FR)-Leimwürfel ist bis zum Probenalter von sieben Tagen etwas geringer als der der anderen Leime. Anfangs weist der HTC\_GPA-Leim leicht höhere Hydratgehalte als der HTC\_PA-Leim auf. Deutlichere Unterschiede zwischen den Bindemitteln zeigen sich in den Masseverlusten durch Decarbonatisierung. Der HTC\_PA-Leim zeigt den größten Masseverlust mit Werten zwischen 7 und 8 M.-%. Der HTC\_GPA-Leim hat zunächst einen Masseverlust mit Werten zwischen 6 und 6,5 M.-%. Nach sieben Tagen Hydratationsdauer sinkt der Masseverlust auf 5 - 5,5 M.-%.

Nach 91 Tagen nimmt die Menge der Hydratphasen für den HTC\_GPA-Leim etwas ab und ist geringer als für den HTC\_PA-Leim. Nach 91 Tagen kommt es zu einem starken Anstieg auf knapp 8 M.-%. Der Carbonatgehalt für den HTC\_(PA+FR)-Leim ist geringer, da unter anderem durch den Ersatz von PA durch FR im Ausgangsmaterial weniger calcitreiche PA im System ist. Der Wert des Masseverlustes liegt im Bereich von etwa 3 M.-% und ist über die Hydratationsdauer nahezu unverändert.

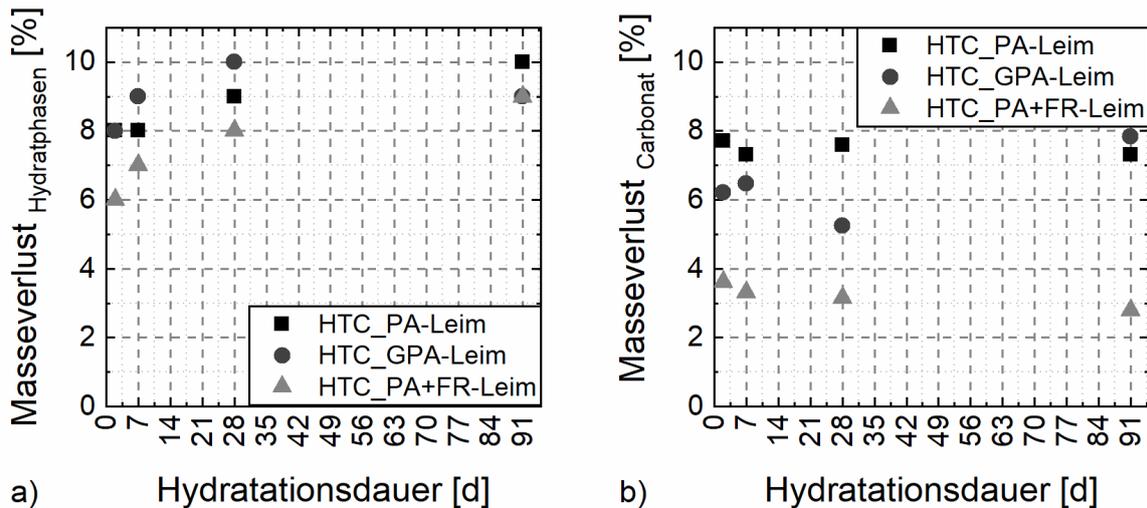


Abbildung 5.36: Masseverlust der a) Hydratphasen im Bereich  $T \approx 30 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  und b) des Carbonats im Bereich  $T \approx 600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  abhängig von der Hydratationsdauer der Leimwürfel, bestimmt mit Thermoanalyse

Um die Frage nach den Einsatzmöglichkeiten der neuen Bindemittelkomponenten abschließend zu klären, werden die Ergebnisse des letzten Kapitels nachfolgend diskutiert. Es wurde nach dem Aktivierungsprozess einen erhöhten Wasseranspruch festgestellt. Diese Folge wurde auch von anderen Forschergruppen in der Literatur beschrieben (Ishida et al. 1992, Pimraksa et al. 2009). Eine Begründung dafür ist die hohe spezifische Oberfläche der neuen Bindemittelkomponenten. Die hydrothermale Vorbehandlung der Ausgangsstoffe führt durch Lösungs- und Ausscheidungsprozesse zu Zwischenprodukten bestehend aus homogen verteilten, feinen Partikeln und weist eine höhere spezifische Oberfläche auf als die Ausgangsmaterialien. Während der anschließenden Calcinierung beginnen die feinen Partikel bereits teilweise zu sintern. Das führt zu einem Zusammenschluss von Partikeln aus dem Zwischenprodukt bzw. zur Bildung neuer Mineralphasen wie Belit oder Mayenit mit anderen Partikelgrößen. Dadurch ist die spezifische Oberfläche der aktivierten Bindemittelkomponenten (HTC-Proben) zwar geringer als die der hydrothermalen Zwischenprodukte (Tabelle 5.8) aber dennoch höher als die der Ausgangsmaterialien. Sie liegt zwischen  $13$  und  $36 \text{ m}^2/\text{g}$  und ist im Vergleich zum Portlandzement ( $S_m = 1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ ) zehnmal höher. Um verarbeitbare Leime herzustellen, wurde daher Fließmittel eingesetzt. Der Wasser-Bindemittel-Wert konnte dennoch nur auf  $w/b = 0,8$  eingestellt werden. Die höhere spezifische Oberfläche der Mischung HTC\_(PA+FR) erhöhte den Wert sogar auf  $w/b = 1,0$ .

Eine höhere spezifische Oberfläche kann unter Umständen zu einer höheren Festigkeit führen, wie Jiang und Roy feststellten. Die Autoren stellten Belitzement aus Flugasche mittels hydrothormaler Calcinierung her und beschreiben, dass mit steigender spezifischer Oberfläche der Ausgangsmaterialien, die Festigkeit der Bindemittelprodukte ansteigt (Jiang und Roy 1992). Im Allgemeinen nimmt die Reaktivität eines Materials mit steigender spezifischer Oberfläche zu, da in kurzer Zeit auf Grund der hohen Reaktionsfläche mehr Material reagieren kann. Dieser Zusammenhang ist für die untersuchte Versuchsreihe der neuen Bindemittelkomponenten HTC\_PA, HTC\_GPA und HTC\_(PA+FR) jedoch unzutreffend. Während HTC\_(PA+FR) die höchste spezifische Oberfläche der untersuchten Bindemittel aufweist, sind die nahezu identischen Werte von HTC\_PA und HTC\_GPA kleiner im Vergleich zu HTC\_(PA+FR). Der Leim aus HTC\_GPA erreicht aber mit  $\sigma \approx 18 \text{ MPa}$  die höchste Druckfestigkeit nach 28 Tagen, wobei die beiden anderen Bindemittelleime

nahezu ähnliche kleinere Werte ( $\sigma = 12$  MPa) zeigen. Bei dieser Diskussion muss bedacht werden, dass die Bindemittel sich nicht nur in ihrer spezifischen Oberfläche unterscheiden, sondern auch zum Teil im w/b-Verhältnis, vermutlich in der Partikelgrößenverteilung und -form sowie im Mineralphasenbestand. Alle diese Faktoren beeinflussen ebenfalls die Druckfestigkeit. Auf Grund der nahezu identischen Porosität der Leimwürfel für alle Bindemittelleime können zumindest mikrostrukturelle Ursachen für die unterschiedlichen Festigkeiten vorerst ausgeschlossen werden.

Ein Vergleich mit den Druckfestigkeiten von PA-Leimproben anderer Autoren zeigt, dass trotz der zusätzlichen hydrothermalen Aktivierung nur ähnliche Festigkeiten erreicht wurden. Die Leimfestigkeiten bei Gluth et al. lagen je nach Alkalität des Anmachwassers zwischen  $\sigma \approx 6$  und 11 MPa (Gluth et al. 2014b). Die Forschergruppe um Bai et al. erreichte immerhin eine Druckfestigkeit von  $\sigma \approx 30$  MPa bei einem Leim aus nassgemahlener Papierasche gemischt mit Hüttensand (50 % : 50 %) (Bai et al. 2003). Beide Papieraschen enthielten Freikalk. Das hat vor allem einen großen Einfluss, wenn, wie bei Bai et al., reaktives  $\text{SiO}_2$  ins System eingebracht wird und somit eine puzzolanische Reaktion zur Festigkeit beitragen soll.

Die kalorimetrischen Messungen der untersuchten Papierascheleime zeigen, dass HTC\_GPA etwas schneller reagiert, aber die freigesetzte Wärmemenge über die gesamte Messdauer von vier Tagen ähnlich zu der vom HTC\_PA-Leim ist. Der Unterschied ist jedoch zunächst nicht sehr groß. Die Ähnlichkeit spiegelt sich auch in der Druckfestigkeit nach zwei Tagen wider. Sie sind für beide Mischungen identisch. Erst nach sieben Tagen ist sie für den HTC\_GPA-Leim nahezu doppelt so groß wie für den HTC\_PA-Leim. HTC\_(PA+FR) ist weniger reaktiv. Die geringere freigesetzte Wärme im Vergleich zu HTC\_PA-Leim und Unterschied im Verlauf des Wärmeflusses ist vermutlich begründet durch die Bildung von Rankinit in der HTC\_(PA+FR), welches eine geringe Reaktivität hat.

Die mineralogische Untersuchung der Hydratationsprodukte diente zur Klärung einer möglichen Ursache der Druckfestigkeitsunterschiede. Alle Bindemittel weisen nach der Calcinierung die hydraulischen Mineralphasen Mayenit und Belit auf, die mit Wasser zu AFm und röntgenamorphem C-S-H reagieren. Die röntgenografischen in-situ-Messungen ergaben, dass die Leime mit HTC\_PA und HTC\_GPA bereits nach fünf Minuten AFm-Reflexe ausbilden. Der HTC\_(PA+FR)-Leim bildet diese Phase jedoch erst später aus. Diese Verzögerung könnte an dem höheren w/b-Verhältnis des Leims liegen. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass durch die Anwesenheit von amorphem  $\text{SiO}_2$  im FR sich zunächst bevorzugt  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen zu C-S-H-Phasen ausbilden, so dass die restlichen  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen erst nach dem Verbrauch von reaktivem  $\text{SiO}_2$  zur Bildung von AFm dienen. Damit wäre der AFm-Gehalt des HTC\_(PA+FR)-Leims geringer.

Diese Hypothese kann durch die thermogravimetrischen Analysen bekräftigt werden. Im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 200 °C dehydrieren die Hydratphasen. In der DTG-Kurve kann mit dem DTG-Peak bei  $T = 160$  °C, welche dem AFm zugeordnet wird, und einer vorgelagerten Schulter, welche der C-S-H zugeordnet ist, zwischen den beiden Mineralphasen unterschieden werden. Für den HTC\_(PA+FR)-Leim ist der AFm-Peak weniger stark ausgeprägt als für den HTC\_PA- und den HTC\_GPA-Leim. Dafür ist die C-S-H-Schulter für den HTC\_(PA+FR)-Leim ausgeprägter. Die Gesamtmenge an Hydratphasen ist dennoch kleiner für den HTC\_(PA+FR)-Leim im Vergleich zum HTC\_PA- und HTC\_GPA-Leim. Die größte Menge weist der HTC\_GPA-Leim auf. Eine Begründung für die höhere Druckfestigkeit des HTC\_GPA-Leims könnte der höhere Gehalt an Hydratphasen sein. Der Unterschied ist jedoch gering, so dass noch weitere Faktoren eine Rolle spielen müssen.

Die geringere Menge an Hydratphasen und die daraus resultierende geringere Druckfestigkeit des HTC\_(PA+FR)-Leims ist auf weniger hydraulisch aktive Phasen im Bindemittel zurückzuführen. Wie in Kapitel 5.7 diskutiert, entsteht durch die hohe Verfügbarkeit von amorphem, reaktionsfähigem  $\text{SiO}_2$  neben  $\text{C}_2\text{S}$  (Belit) auch  $\text{C}_3\text{S}_2$  (Rankinit). Rankinit zählt zu den reaktionsträgen Mineralphasen. Die

Anwesenheit von Rankinit-Reflexen auch noch nach 91 Tagen Hydratationsdauer weist auf diese fehlende hydraulische Reaktivität hin.

Unerwartet ist, dass die Zunahme an Hydratphasen des HTC\_GPA- und des HTC\_(PA+FR)-Leims ähnlich steil verläuft, während die Kurve des HTC\_PA-Leims flacher verläuft. Eine Begründung könnte eine zusätzliche puzzolanische Reaktion von reaktivem SiO<sub>2</sub> mit Ca(OH)<sub>2</sub> sein. Durch die Mahlung der PA ist die Partikelgröße vom Quarz verringert, was zu einer höheren Reaktivität führt. Die Probe mit dem Filtrerrückstand könnte nach wie vor amorphes SiO<sub>2</sub> enthalten, welches bei der hydrothermalen Calcinierung nicht vollständig reagiert hat. Eine solche reaktive SiO<sub>2</sub>-Quelle fehlt in der HTC\_PA-Probe.

Die Ergebnisse zeigten noch eine weitere interessante Beobachtung. Die Hydratmenge des HTC\_GPA-Leims nimmt nach 91 Tagen Hydratationsdauer ab und gleichzeitig steigt der Carbonatgehalt leicht an. Die Druckfestigkeit zeigt ebenfalls eine geringfügige Abnahme. AFm-Phasen neigen zu Umwandlungsprozessen. So berichten Luz et al. von Monocarbonat ( $\rho = 2,17 \text{ g/cm}^3$ ), welches nach sieben Tagen in ein Hydrogranat C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> ( $\rho = 2,52 \text{ g/cm}^3$ ) und dann zu CaCO<sub>3</sub> ( $\rho = 2,72 \text{ g/cm}^3$ ) zerfällt (Luz und Pandolfelli 2012). Da die Dichten der Produkte höher als die Dichte von Monocarbonat sind, bleiben Poren im erhärteten Leim zurück, welche zu Druckfestigkeitsverlusten führen. Aber auch die Umwandlung von Hemi- zu Monocarbonat durch den vermehrten Austausch von OH<sup>-</sup>-Ionen durch CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen hat dieselben Auswirkungen, da die Dichte von Hemicarbonat nur  $\rho = 1,87 \text{ g/cm}^3$  beträgt (Runcevski et al. 2012b). Die Verschiebung des charakteristischen AFm-Reflexes zu höheren Winkeln mit zunehmender Hydratationsdauer spricht für die Umwandlung von Hemi- in Monocarbonat. Allerdings müsste dann der Carbonatgehalt durch den Einbau von CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ionen geringer werden. Der erhöhte Carbonatgehalt des HTC\_GPA-Leims nach 91 Tagen widerspricht allerdings dieser Hypothese. Das spricht wiederum für den Zerfall einer AFm-Phase in C-A-H und CaCO<sub>3</sub>. In der Thermoanalyse ist jedoch keine messbare Masseverluststufe im Bereich zwischen 200 °C und 300 °C, welche für die Anwesenheit eines Hydrogranates sprechen würde, nach 91 Tagen Hydratationsdauer nachweisbar. Während die erhöhte Menge an Calcit auch durch Carbonatisierungsvorgänge erklärt werden kann, bleibt der Rückgang der Hydratphasen weiterhin unklar.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die neuen Bindemittelkomponenten einen hohen Wasseranspruch zeigen, wodurch ein hoher Wasser-Bindemittel-Wert notwendig ist, um verarbeitbare Leime herzustellen. Trotz der hohen Wasser-Bindemittel-Werte konnten Festigkeiten ausgebildet werden, welche auf der Bildung von Hydratphasen beruht. Obwohl der HTC\_PA-Leim tendenziell eine größere Menge an Hydratphasen als HTC\_(PA+FR)-Leim gebildet hat, ist die Druckfestigkeit von beiden nach 91 Tagen gleich groß. In Kombination mit den oben diskutierten Ergebnissen deutet das darauf hin, dass der Anteil an AFm-Phasen im HTC\_PA-Leim überwiegt. AFm-Phasen können sich negativ auf die Druckfestigkeit auswirken. Vor allem dann, wenn dadurch weniger festigkeitsbildendes C-S-H gebildet wird oder es zu Umwandlungsprozessen kommt, die auf Grund von Dichteunterschieden der Mineralphasen im erhärteten Bindemittelleim zur Erhöhung der Porosität führen, wodurch sich die negativen Auswirkungen auf die Druckfestigkeit ergeben. Die höchsten Druckfestigkeiten mit  $\sigma \approx 18 \text{ MPa}$  erreichte der HTC\_GPA-Leim. Eine Begründung für die höhere Druckfestigkeit des HTC\_GPA-Leims könnte der höhere Gehalt an Hydratphasen sein. Der Unterschied ist jedoch gering, so dass noch weitere Faktoren eine Rolle spielen müssen, die mit den verwendeten Methoden nicht identifizierbar sind.

## 6 Fazit und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Potentiale und Grenzen des Einsatzes von Papierasche als Komponente alternativer Bindemittelsysteme untersucht. Die Zusammensetzung der untersuchte Papierasche ist bezogen auf die oxidischen Hauptkomponenten vergleichbar zu anderen europäischen Papieraschen, so dass die erhaltenen Ergebnisse exemplarisch für die europäischen Papieraschen dienen können. Um diese Annahme zu verifizieren, ist es notwendig weitere Untersuchungen durchzuführen, die sich mit dem Einfluss der Qualität des Reststoffes sowie den Eigenschaftsschwankungen, hervorgehend aus dem Betrieb der Altpapieraufbereitung und Verbrennung, beschäftigen. Beispielsweise kann sich die oxidische Zusammensetzung ändern, wenn als Füllstoff bei der Papierherstellung kein Calcit mehr verwendet wird, wie es in asiatischen Ländern vorkommt.

Für die Grundlagenuntersuchung wurden verschiedene Arbeitshypothesen (siehe Kapitel 2) aufgestellt. Die erste Hypothese konnte unter Einschränkungen bestätigt werden: Die unbehandelte Papierasche kann mit Aktivitätsindizes bis 77% und mehr als Zementkomponente bis zu einem Austauschgrad von 10 % Zement ersetzen. Durch die höhere spezifische Oberfläche ist der Wasseranspruch jedoch höher als bei reinem Zement, wodurch sich die Verarbeitungseigenschaften des Bindemittels mit zunehmendem Austauschgrad verschlechtern. Es gelang nicht Mörtelproben mit einem höheren Gehalt an Papierasche herzustellen. Der Einsatz von Fließmitteln scheint unabdingbar. Weiterführende Untersuchungen, welches Fließmittel in Verbindung mit Papierasche die besten Ergebnisse erzeugt, könnten dabei im Fokus der weiteren Forschung liegen.

Die zweite Arbeitshypothese, dass die mechanische Aktivierung die Reaktivität von Papierasche steigert, konnte ebenfalls bekräftigt werden. Die untersuchte Papierasche hat eine bimodale Partikelgrößenverteilung. Durch eine Mahlung können die porösen Agglomerate aufgebrochen werden. Die feinen homogen verteilten Partikel bieten mehr Kristallisationskeime an als die unbehandelte Asche. Das wirkt sich positiv auf die mechanische Festigkeit und damit den Substitutionsindex von Mörteln aus.

Ein neuer Aspekt, der sich erst im Verlauf der Untersuchungen herauskristallisierte, ist der Verlust der Reaktivität der Papierasche mit einer längeren Lagerungsdauer. Frische Papierasche hat einen höheren Substitutionsindex als gealterte Papierasche, da der Freikalk durch die Alterung vollständig zu Calcit carbonatisiert. Diese Ergebnisse führen daher zu der Schlussfolgerung, dass die unbehandelte Papierasche eine hydraulische Aktivität besitzt, welche jedoch gering ist und durch die Lagerung verloren geht. Wünschenswert wäre die Alterung in Abhängigkeit der Lagerungsbedingungen und der Zeit näher zu betrachten, um Vorhersagen über die Änderung der Reaktivität treffen zu können und damit den Nutzen einer Aktivierung bestimmen zu können.

Die hydrothermale Calcinierung kann die gealterte calcitreiche Papierasche, die ihre hydraulische Reaktivität verloren hat, erneut aktivieren. Damit ist die dritte Arbeitshypothese bestätigt, dass sich die Papierasche als Ausgangsstoff für diese Niedrigtemperatursynthese eignet. Das Ziel der hydrothermalen Calcinierung von  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ -reichen Stoffen ist die Bildung von C-S-H-Phasen während der hydrothermalen Vorbehandlung, welche durch eine anschließende Calcinierung zu reaktivem Belit dehydratisieren. Hydrothermale Bedingungen steigern die Löslichkeit von Calcit (vgl. Kapitel 5.6) aber auch von Quarz in der Papierasche, die dann in der wässrigen Lösung reagieren können. Im hydrothermalen Zwischenprodukt entstehen in der behandelten Papierasche auf Grund des hohen Anteils an röntgenamorphen Aluminiumverbindungen vorrangig Hydrogranat und weniger Tobermorit oder andere C-S-H-Phasen. Allerdings ist die Identifizierung von mikrokristallinen röntgenamorphen C-S-H-Phasen mittels XRD stark eingeschränkt. Nach der anschließenden

Calcinierung bilden sich die hydraulisch aktiven Mineralphasen Mayenit ( $C_{12}A_7$ ) und Belit ( $C_2S$ ). An dieser Stelle besteht noch großer Forschungsbedarf, um die komplexen und konkurrierenden Reaktionen in den beiden Prozessschritten besser zu verstehen. Die Analyse von Porenwasser auf die Löslichkeit der Minerale während des hydrothermalen Prozesses, aber auch thermodynamische Überlegungen könnten zu Fortschritten führen. Thermodynamische Daten unter hydrothermalen Bedingungen fehlen zum Teil und müssten zunächst ermittelt werden. Ein Vergleich mit Proben ohne hydrothermale Vorbehandlung beschränkt auf eine Calcinierung bei vergleichbaren Temperaturen wäre darüber hinaus interessant.

Für die hydrothermale Aktivierung der Papierasche wurde auf Grundlage der Ergebnisse der Parameterstudie und nach Abwägung der Vor- und Nachteile des Umgangs mit hochalkalischen Lösemitteln (Herrmann et al. 2015) bzw. der Wirtschaftlichkeit (Energieeinsparung durch möglichst geringe Brenntemperaturen) folgende Prozessführung gewählt: Eine Papierasche-Wasser-Suspension ( $f/s = 2$ ) wird bei  $T_{HT} = 200\text{ °C}$  für  $t_{HT} = 24\text{ h}$  in einem Autoklav behandelt und im Anschluss noch bei  $T_C = 750\text{ °C}$  für  $T_C = 1\text{ h}$  calciniert. Der Einsatz dieser aktivierten Papierasche in Mörteln erzielte einen höheren Substitutionsindex als die unbehandelte Papierasche. Dieser Mehrwert aus Materialsicht muss abgewogen werden in Bezug auf die zusätzliche Energie, die für die Aktivierung aufgebracht werden muss. Die Wirtschaftlichkeitsbetrachtung ist für den Nutzen von Recyclingprodukten essenziell und sollte in weiteren Untersuchungen detailliert betrachtet werden.

Die Reaktivität der aktivierten Papierasche konnte durch die Mischung mit einem  $SiO_2$ -reichen Material vor der hydrothermalen Calcinierung nicht gesteigert werden. Die vierte Arbeitshypothese, dass zusätzliches  $SiO_2$  mit  $Ca(OH)_2$  während des hydrothermalen Behandlungsschrittes den C-S-H-Phasengehalt steigert, konnte nicht bestätigt werden. Die Menge an gelöstem CaO war nicht ausreichend, um genügend  $Ca(OH)_2$  für die Reaktion mit reaktivem  $SiO_2$  zur Verfügung zu stellen. Darüber hinaus ergab sich die Erkenntnis, dass die Bildung von Belit nicht durch die Dehydratation von zuvor im hydrothermalen Zwischenprodukt gebildeten C-S-H-Phasen entsteht, sondern eher durch die Reaktion des nach der Decarbonatisierung im Calcinierungsschritt neu gebildeten Freikalks mit dem reaktiven  $SiO_2$ . Wenn zu viel reaktives  $SiO_2$  zur Verfügung steht wie in der Mischung mit amorphen Filtrerrückstand aus der Chlorsilanherstellung (FR), bildet sich Rankinit, welches reaktionsträge ist und die Reaktivität der aktivierten Mischung deutlich heruntersetzt. Überlegungen, wie die Menge an reaktionsfähigem CaO gesteigert werden kann, ist eine lohnende Aufgabe für die Zukunft. Die Zugabe von weiteren Reststoffen könnte dabei zielführend sein.

Die abschließende Untersuchung verschiedener hydrothermal calcinierter Papieraschen (HTC\_PA; HTC\_GPA und HTC(PA+FR)) als zementfreie Bindemittelleime ergab, dass sich insbesondere eine vorherige Mahlung der PA positiv auf die Druckfestigkeit der Leime aus hydrothermal calcinierter Papierasche auswirkt. Die Leimdruckfestigkeiten erreichten Höchstwerte von 18 MPa, was im Vergleich zu einem Portlandzement mit einer Leimdruckfestigkeit von  $\sigma = 50\text{ MPa}$  gering ist. Auf der einen Seite führt das zu dem Schluss, dass die aktivierte Papierasche lediglich als Bindemittelkomponente einsetzbar ist und nicht wie in der fünften Arbeitshypothese formuliert als alleiniges Bindemittel. Auf der anderen Seite ist es lohnend zu prüfen, welche Anwendungsfelder bestehen, die eine geringe Druckfestigkeit dulden. Einige Anwendungsbeispiele sind nachfolgend kurz angerissen.

Die ausgeprägte Festigkeit spielt bei z. B. Steinerfüllungsmörteln oder Putzen zur Restauration von denkmalgeschützten Bauwerken eine untergeordnete Rolle. Für diese Zwecke kann bereits die kalkhaltige frische Papierasche verwendet werden, wenn ein geeignetes Fließmittel ergänzt wird, um die notwendige Konsistenz zur Verarbeitung sicherzustellen. Die Aktivierung durch hydrothermale Prozesse bringt jedoch einen Vorteil mit sich. Die fast weiße Farbe der aktivierten Papierasche im

Vergleich zum grauen Portlandzement kann sich in diesen Bereichen als Vorzugseigenschaft erweisen.

Helle Putze aus Papierasche könnten auch einen positiven Effekt auf das städtische Klima haben, da sie auf Grund der Helligkeit mit einem hohen Albedowert die Aufheizung verringern und so dem Urban Heat Island Effekt entgegenwirken (Barthel et al. 2017). Zum anderen sind in dem erhärteten Bindemittel aus Papierasche Calciumaluminathydrate vorhanden, die bei ausreichender Feuchtigkeit und einer gewissen Porosität carbonatisieren (Stark und Wicht 2000). Dadurch wäre auch der Einsatz als CO<sub>2</sub>-Absorber denkbar. Carbonatisierung kann zudem zur Steigerung der Druckfestigkeit führen (Urbonas, Leno und Heinz 2016), wodurch beispielsweise auch Bindemittel auf Rankinitbasis durch eine entsprechende Nachbehandlung Festigkeiten trotz fehlender hydraulischer Eigenschaften des Rankinit ausbilden können (Smigelskyte et al. 2019).

Weitere Anwendungen, bei denen eine hohe Festigkeit nicht essenziell ist, sind Materialien für Endlagerverschlussbauwerke oder Stoßdämpfermaterialien für Castorbehälter. Derzeit wird dafür Holz verwendet und je nach Konstruktion weisen die Hölzer eine Druckfestigkeit zwischen 5 MPa und 50 MPa auf. Die Energieabsorption über einen längeren Deformationszeitraum erfolgt durch die luftgefüllten Zellen im Holz. Zum einen wäre zu prüfen, ob Papierasche mittels Schaumbildner schäumbar ist, zum anderen könnte aus leichten Zuschlägen mit einem hohen Porenraum und papieraschebasiertem Leim ein Stoßdämpfermaterial hergestellt werden.

Unbehandelte Papierasche hat einen hohen Wasserbedarf. Während eine fließfähige Konsistenz von papieraschebasierten Mörteln eher schwierig und nicht ohne Fließmittel umzusetzen ist, ist es denkbar, dass erdfeuchte Mörtel, wie sie für die Produktion von Formsteinen verwendet werden, möglich seien. Eine spannende Fragestellung wäre dabei, wie sich eine anschließende hydrothermale Behandlung auf die Eigenschaften der Formsteine auswirkt, die unbehandelte Papierasche als Bindemittelkomponente enthalten. Der hohe Freikalkgehalt in frischer Papierasche führt zu Treiberscheinungen, die durch eine hydrothermale Behandlung verhindert werden können (Aycil et al. 2009). Auch als Rohstoff für Hydrothermalgranulate bietet Papierasche als CaO-Lieferant Potential (Seher et al. 2019).

Diese Anwendungsideen stellen die Grundlage für weitere Forschungsprojekte dar. Auf Grund der anfallenden Menge von maximal 570 000 Tonnen im Jahr ist die Papierasche gewiss kein Ausgangsmaterial für Massenanwendungen. Aber als Nischenprodukt kann es im Hinblick auf Ressourcenschonung (Dehn 2018) und CO<sub>2</sub>-Einsparung durch eine Reduzierung von Zement durchaus positiv zur Ökobilanz von Baustoffen beitragen.

## 7 Literaturverzeichnis

- Ahmadi, B. & W. Al-Khaja (2001) Utilization of paper waste sludge in the building construction industry. *Resources Conservation und Recycling*, 32, 105-113.
- Ahmed Dabwan, H. A. & F. Rubaiah Bt. Che Jaafar (2018) Towards zero emission concepts: High content colloidal silica removal by using paper sludge ash as inorganic coagulant. *Materials Today: Proceedings*, 5, 21559-21565.
- Aycil, H., F. Schlütter & J. Kropp (2009) Neue Verwertungswege für Stahlwerksschlacken: Entwicklung von hydrothermal gehärteten Bauprodukten. In 17. Ibausil, 2-1063-2-1068. Weimar.
- Bai, J., A. Chaipanich, J. M. Kinuthia, M. O'Farrell, B. B. Sabir, S. Wild & M. H. Lewis (2003) Compressive strength and hydration of wastepaper sludge ash-ground granulated blastfurnace slag blended pastes. *Cement and Concrete Research*, 33, 1189-1202.
- Banfill, P. & M. Frias (2007) Rheology and conduction calorimetry of cement modified with calcined paper sludge. *Cement and Concrete Research*, 37, 184-190.
- Baquerizo, L. G., T. Matschei, K. L. Scrivener, M. Saeidpour & L. Wadsö (2015) Hydration states of AFm cement phases. *Cement and Concrete Research*, 73, 143-157.
- Barbier, J. & B. G. Hyde (1985) The structures of polymorphs of dicalciumsilicate,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ . *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 41, 383-390.
- Barthel, M., B. Peplinski & K. Rübner (2015) Synthese hydraulischer Phasen in Papierasche und Braunkohlenflugasche durch hydrothermale Behandlung. In 19. Ibausil. Weimar.
- Barthel, M., K. Rübner, H.-C. Kühne, A. Rogge & F. Dehn (2016) From waste materials to products for use in the cement industry. *Advances in Cement Research*, 28, 10.
- Barthel, M., N. Vogler, W. Schmidt & H. C. Kuhne (2017) Outdoor performance tests of self-cooling concrete paving stones for the mitigation of urban heat island effect. *Road Materials and Pavement Design*, 18, 453-463.
- Basten, M. (2002) Zementrohstoffe in Deutschland. In *Geologie, Massenbilanz, Fallbeispiele*, eds. B. d. D. Z. e.V. & V. D. Z. e.V., 64. Düsseldorf: Verlag Bau + Technik.
- Basten, M. 2013. *Mineralogische Bauabfälle Monitoring 2010*. ed. K. B. c. o. B. B.-S. u. E. e.V.
- Bienert, C. & C. Persin (2018) Wasser- und Rückstandsumfrage in der deutschen Zellstoff- und Papierindustrie 2016. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, 3, 6.
- Biermann (2000) Verfahren zur Herstellung eines Puzzolanmaterials aus Papierschlamm und Verfahren zur Herstellung von Zement aus diesem Material
- Biermann, J. (2011) Erhöhte Wertschöpfung durch die CTC-Technologie. *Voith Paper Twogether*, 32, 3.
- Boisen, M. B., G. V. Gibbs & M. S. T. Bukowinski (1994) Framework silica structures generated using simulated annealing with a potential-energy function-based on an  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  Molecule. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, 269-284.
- Bussem, W. & A. Eitel (1936) The structure of Pentacalcium trialuminate. *Zeitschrift für Kristallographie*, 95, 175-188.

- Chan, C. J., W. M. Kriven & J. F. Young (1992) Physical stabilization of beta- gamma- transformation in dicalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 1621-1627.
- Chen, Y. L., J. E. Chang, Y. C. Lai & M. I. M. Chou (2017) A comprehensive study on the production of autoclaved aerated concrete: Effects of silica-lime-cement composition and autoclaving conditions. *Construction and Building Materials*, 153, 622-629.
- Christoph, A. (1980) Hydrothermale Quarzsynthese. *Silikattechnik*, 31, 2.
- Collier, N. C. (2016) Transition and Decomposition Temperatures of Cement Phases - a Collection of Thermal Analysis Data. *Ceramics - Silikaty*, 1-10.
- Combes, C., B. Miao, R. Bareille & C. Rey (2006) Preparation, physical-chemical characterisation and cytocompatibility of calcium carbonate cements. *Biomaterials*, 27, 1945-1954.
- Comuzzo (2008) Paper mill sludge and glass cullet as materials for tile production. *Castellon Qualicer*, 6.
- Corbin, D. R., L. Abrams, G. A. Jones, M. M. Eddy, W. T. A. Harrison, G. D. Stucky & D. E. Cox (1990) Flexibility of zeolite rho framework - insitu x-ray and neutron powder structural characterization of divalent cation-exchanged zeolite rho. *Journal of the American Chemical Society*, 112, 4821-4830.
- D'Ans & Lax (1967) Taschenbuch für Chemiker und Physiker Band I Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag.
- Davidenko, T., N. Mikanovic & A. Tagnit-Hamou (2012) Incompatibility issue between superplasticizers and wastepaper sludge ash. In 10th International Conference on Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete, 37-48. Prague, Czech Republic.
- Darweesh, H. H. M. (2004) Limestone as an accelerator and filler in limestone-substituted alumina cement. *Ceramics International*, 30, 145-150.
- de la Villa, R. V., M. Frias, M. I. S. de Rojas, I. Vegas & R. Garcia (2007) Mineralogical and morphological changes of calcined paper sludge at different temperatures and retention in furnace. *Applied Clay Science*, 36, 279-286.
- Deviatkin (2013) Wastewater treatment and deinking sludge utilization possibilities for energy and material recovery in the leningrad region, Thesis, Lappeenranta University of Technology, Finland, Lappeenranta University of Technology.
- De Weerd, K., K. O. Kjellsen, E. Sellevold & H. Justnes (2011) Synergy between fly ash and limestone powder in ternary cements. *Cement & Concrete Composites*, 33, 30-38.
- Deckers, S. (2000). Einfluß der Eigenschaften hydraulischer Bindemittel auf die Eigenschaften hydrothermal gehärteter Leichtbetone. In Fachbereich 8, 250. Universität-Gesamthochschule Siegen.
- Dehn, F. (2018) Resource Efficiency - Is just a Buzzword? *Beton- Und Stahlbetonbau*, 113, 495-495.
- DIBt (2019) Anforderungen an bauliche Anlagen bezüglich der Auswirkungen auf Boden und Gewässer (ABuG). 21. Muster-Verwaltungsvorschrift Technische Baubestimmungen (MVV TB) 2019/1 (Quelle: DIBt-Mitteilungen).
- DIN EN 196-1 (2009) Prüfverfahren für Zement -Teil 1: Bestimmung der Festigkeit.
- DIN EN 196-3 (2009) Prüfverfahren für Zement – Teil 3: Bestimmung der Erstarrungszeiten und der Raumbeständigkeit

- DIN EN 197-1 (2011) Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement
- DIN EN 450-1 (2009) Flugasche für Beton: Definition, Anforderungen, Konformitätskriterien
- DIN EN 13263-1 (2009) Silikastaub für Beton – Teil 1: Definition, Anforderungen, Konformitätskriterien
- DIN EN 1744-1 (2013) Prüfverfahren für chemische Eigenschaften von Gesteinskörnungen – Teil 1: Chemische Analyse
- DIN ISO 9276-6 (2012) Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen – Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln.
- DIN ISO 9277-01 (2014) Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren
- DIN 51006 (2005) Thermische Analyse (TA)- Termogravimetrie (TG)- Grundlagen
- Dinnebier, R. E. & S. J. L. Billinge (2008) Powder Diffraction: Theory and Practice. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.
- Dornack, C. & W. Dietz. 2016. Alternative Nutzung von Reststoffen aus der Papiererzeugung vor dem Hintergrund steigender Preise in der energetischen Verwertung. In *Recycling und Rohstoffe*. Karl J. Thomé-Kozmiensky, Daniel Goldmann.
- Doval, M., M. Palou & S. C. Mojumdar (2006) Hydration behavior of  $C_2S$  and  $C_2AS$  nanomaterials, synthesized by sol-gel method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 86, 595-599.
- DWA (2011) Merkblatt DWA-M 731 Abwasser und Abfälle aus der Papierherstellung. ed. A. u. A. e. V. Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, 82.
- Fava, G., M. L. Ruello & V. Corinaldesi (2011) Paper Mill Sludge Ash as Supplementary Cementitious Material. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23, 772-776.
- Foster, M. D., O. D. Friedrichs, R. G. Bell, F. A. A. Paz & J. Klinowski (2004) Chemical evaluation of hypothetical uninodal zeolites. *Journal of the American Chemical Society*, 126, 9769-9775.
- Francois, M., G. Renaudin & O. Evrard (1998) A cementitious compound with composition  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ . *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*, 54, 1214-1217.
- Franke, B. (1941) Bestimmung von Calciumoxid und Calciumhydroxid neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 247, 180-184.
- Frias, M. & J. Cabrera (2001) Influence of MK on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement systems at 20 degrees C. *Cement and Concrete Research*, 31, 519-527.
- Frias, M., O. Rodriguez & M. I. S. de Rojas (2015) Paper sludge, an environmentally sound alternative source of MK-based cementitious materials. A review. *Construction and Building Materials*, 74, 37-48.
- Garbev, K. (2003) Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietverldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen). In Fakultät für Chemie und Geowissenschaften, 271. Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- Garcia, R., R. V. de la Villa, I. Vegas, M. Frias & M. I. S. de Rojas (2008) The pozzolanic properties of paper sludge waste. *Construction and Building Materials*, 22, 1484-1490.

- Gartner, E. M. & D. E. Macphee (2011) A physico-chemical basis for novel cementitious binders. *Cement and Concrete Research*, 41, 736-749.
- Gimenez, R. G., O. Rodriguez, R. V. de la Villa & M. Frias (2012) Changes to the Triaxial Composition of the Hydrated Phases (CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) in the Metakaolin/Lime System. *Journal of the American Ceramic Society*, 95, 1118-1122.
- Gluth, G. J. G., C. Lehmann, K. Rübner & H.-C. Kühne (2014a) Hydration and strength development of calcite-rich wastepaper sludge ash. In CIC.
- (2014b) Reaction products and strength development of wastepaper sludge ash and the influence of alkalis. *Cement & Concrete Composites*, 45, 82-88.
- Goni, S., A. Guerrero, M. P. de Luxan & A. Macias (2000) Dehydration of pozzolanic products hydrothermally synthesized from flyash: microstructure evolution. *Materials Research Bulletin*, 35, 1333-1344.
- Guerrero, A., S. Goni, I. Campillo & A. Moragues (2004) Belite Cement Clinker from Coal Fly Ash of High Ca Content. Optimization of Synthesis Parameters. *Environmental Science and Technology*, 38, 3209-3214.
- Guerrero, A., S. Goni, A. Macias & M. P. Luxan (1999a) Hydraulic activity and microstructural characterization of new fly ash-belite cements synthesized at different temperatures. *Journal of Materials Research*, 14, 2680-2687.
- (1999b) Mechanical properties, pore size distribution, and pore solution of fly ash-belite cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 29, 1753-1758.
- Gundlach, H. (1973) *Dampfgehärtete Baustoffe*. Wiesbaden und Berlin: Bauverlag GmbH.
- Gunnarsson, I. & S. Arnorsson (2000) Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> degrees in the range of 0 degrees to 350 degrees C at P-sat. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64, 2295-2307.
- Hallstedt, B. (1990) Assessment of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System. *Journal of the American Ceramic Society*, 73, 15-23.
- Hartmann, A. (2004) Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten und zur Morphologie von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität der Kieselsäurequelle und dem Ionenbestand der Hydrothermallösung. Hannover: Universität Hannover.
- . (2016) Optimierung von Synthesebedingungen zur Herstellung neuer Materialien aus den Bereichen Baustoffmineralogie und Umweltmineralogie. In Institut für Mineralogie, Naturwissenschaftliche Fakultät. Hannover: Leibniz Universität Hannover.
- Hartmann, A., V. Petrov, J. Buhl, K. Rübner & M. Lindemann (2016) Digestion reactions of paper sludge combustion ash in strong alkaline solutions at 60 C.
- Hartmann, A., V. Petrov, J. Buhl, K. Rübner, M. Lindemann, C. Prinz & A. Zimathies (2014) Zeolite Synthesis under Insertion of Silica Rich Filtration Residues from Industrial Wastewater Reconditioning. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4, 14.
- Herbst, T., K. Rübner & M. Seidemann (2013) Utilization of siliceous filter residues in mineral building materials. *Zkg International*, 66, 58-65.
- Herrmann, A., A. König & F. Dehn (2015) Vorschlag zur Klassifizierung von alkalisch-aktivierten Bindemitteln und Geopolymer-Bindemitteln. *Beton 7+8*, 390-395.

- Hinz, W. (1971) Silikate - Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik. Berlin: VEB Verlag für Bauwesen.
- Hong, S. H. & J. F. Young (1999) Hydration kinetics and phase stability of dicalcium silicate synthesized by the Pechini process. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 1681-1686.
- Ipavec, A., R. Gabrovsek, T. Vuk, V. Kaucic, J. Macek & A. Meden (2011) Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 1238-1242.
- Ishida, H., K. Mabuchi, K. Sasaki & T. Mitsuda (1992) Low-temperature synthesis of beta-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> from hillebrandit. *Journal of the American Ceramic Society*, 75, 2427-2432.
- Ishida, H., S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada & T. Mitsuda (1993) Alpha-dicalcium silicate hydrate – preparation, decomposed phase, and its hydration. *Journal of the American Ceramic Society*, 76, 1707-1712.
- Ishimoto, H., T. Origuchi & M. Yasuda (2000) Use of papermaking sludge as new material. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12, 310-313.
- Jang, H.-s., Y.-T. Lim, J.-H. Kang, S.-y. So & H.-s. So (2018) Influence of calcination and cooling conditions on pozzolanic reactivity of paper mill sludge. *Construction and Building Materials*, 166, 257-270.
- Jiang, W. M. & D. M. Roy (1992) Hydrothermal processing of new fly-ash cement. *American Ceramic Society Bulletin*, 71, 642-647.
- Kacimi, L., A. Simon-Masseron, S. Salem, A. Ghomari & Z. Derriche (2009) Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity. *Cement and Concrete Research*, 39, 559-565.
- Kaempfe, P. D. (2011) Kristallisation, Modifikation und Adsorptionseigenschaften von Calciumcarbonat sowie Untersuchung eines oszillierenden Kristallisationsystems. In Institut für Anorganische Chemie, 225. Universität Duisburg-Essen.
- Kakali, G., S. Tsivilis, E. Aggeli & M. Bati (2000) Hydration products of C<sub>3</sub>A, C<sub>3</sub>S and Portland cement in the presence of CaCO<sub>3</sub>. *Cement and Concrete Research*, 30, 1073-1077.
- Kalousek, G. L. (1978) Faktoren, die die Bildung von Calciumhydrosilikaten beeinflussen. In Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau. Karlsruhe: Forschungsvereinigung "Kalk-Sand" e.V., Bundesverband Kalksandsteinindustrie e.V. Hannover.
- Kamhi, S. R. (1963) On structure of vaterite, CaCO<sub>3</sub>. *Acta Crystallographica*, 16, 770-&.
- Kihara, K. (1990) An X-ray study of the temperature-dependence of the quartz structure. *European Journal of Mineralogy*, 2, 63-77.
- Koshikawa, M. & A. Isogai (2004) Analyses of incinerated ash of paper sludge: comparison with incinerated ash of municipal solid waste. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 6, 64-72.
- Krefelder Zement GmbH (2005) Papierasche als hydraulische Bindemittelkomponente. Deutschland.
- Kreft, O. (2016) Closed-loop recycling of autoclaved aerated concrete / Geschlossener Recyclingkreislauf für Porenbeton. *Mauerwerk*, 20, 183-190.
- Kurdowski, W., S. Duszak & B. Trybalska (1997) Belite produced by means of low-temperature synthesis. *Cement and Concrete Research*, 27, 51-62.

- Kusachi, I., C. Henni, A. Kawahara & K. Henmi (1975) The structure of rankinite. *Mineralogical Journal*, 8, 9.
- Kuzel, H. J. & H. Baier (1996) Hydration of calcium aluminate cements in the presence of calcium carbonate. *European Journal of Mineralogy*, 8, 129-141.
- Lager, G. A., R. T. Downs, M. Origlieri & R. Garoutte (2002) High-pressure single-crystal X-ray diffraction study of katoite hydrogarnet: Evidence for a phase transition from Ia3d -> I(4)over-bar-3d symmetry at 5 GPa. *American Mineralogist*, 87, 642-647.
- Largo, O. R., R. V. de la Villa, R. G. Jimenez, B. N. Gomez & M. Frias (2011) Lower Temperature Activation for Kaolinite-Based Clay Waste: Evaluation of Hydrated Phases During the Pozzolanic Reaction. *Journal of the American Ceramic Society*, 94, 1224-1229.
- Lehmann, C. (2013) Neue Perspektiven für Ultra-Hochleistungsbeton durch gezielte Beeinflussung des Nanogefüges. In Fakultät VI. Berlin: TU Berlin.
- Li, C., D. Hirabayashi & K. Suzuki (2011) Synthesis of higher surface area mayenite by hydrothermal method. *Materials Research Bulletin*, 46, 1307-1310.
- Liaw, C. T., H. L. Chang, W. C. Hsu & C. R. Huang (1998) A novel method to reuse paper sludge and co-generation ashes from paper mill. *Journal of Hazardous Materials*, 58, 93-102.
- Link, T. (2017) Entwicklung und Untersuchung von alternativen Dicalciumsilicat-Bindern auf der Basis von a-C2SH. In Fakultät Bauingenieurwesen Bauhaus-Universität Weimar.
- Lothenbach, B., G. Le Saout, E. Gallucci & K. Scrivener (2008) Influence of limestone on the hydration of Portland cements. *Cement and Concrete Research*, 38, 848-860.
- Lothenbach, B. & F. Winnefeld (2006) Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36, 209-226.
- Louisnathan, S. (1971) Refinement of the crystal structure of a natural Gehlenite, Ca<sub>2</sub>Al(Al,Si)O<sub>7</sub>. *Canadian Mineralogist*, 10, 822-837.
- Ludwig, H. M. (2011) Trend bei der Entwicklung von CO<sub>2</sub>-reduzierten Zementen für nachhaltigen Beton. In *Tagung Bauchemie*, ed. GDCh, 19-25. Hamburg-Harburg.
- Luz, A. P. & V. C. Pandolfelli (2012) CaCO<sub>3</sub> addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications. *Ceramics International*, 38, 1417-1425.
- Ma, W. P. & P. W. Brown (1997) Hydrothermal reactions of fly ash with Ca(OH)<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub> center dot 2H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research*, 27, 1237-1248.
- Maheswaran, S., S. Kalaiselvam, S. Karthikeyan, C. Kokila & G. S. Palani (2016) beta-Belite cements (beta-dicalcium silicate) obtained from calcined lime sludge and silica fume. *Cement & Concrete Composites*, 66, 57-65.
- Mallon, T. (2005) Zement. In *Bauchemie*. Vogel Business Media.
- Markgraf, S. A. & R. J. Reeder (1985) High-temperature structure refinements of calcite and magnesite. *American Mineralogist*, 70, 590-600.
- Martens, N. (2008) Untersuchungen zur Eignung von Reststoffen als Zementsubstitut oder Zusatzstoff bei der Herstellung von Beton. In *Fachbereich III Bauingenieur- und Geoinformationswesen*, 94. Berlin: Technische Fachhochschule Berlin.
- Matschei, T., B. Lothenbach & F. P. Glasser (2007a) The AFm phase in Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 37, 118-130.

- (2007b) Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub>-CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O. *Cement and Concrete Research*, 37, 1379-1410.
- Mazouzi, W., L. Kacimi, M. Cyr & P. Clastres (2014) Properties of low temperature belite cements made from aluminosilicate wastes by hydrothermal method. *Cement & Concrete Composites*, 53, 170-177.
- Meller, N., K. Kyritsis & C. Hall (2009) The mineralogy of the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (CASH) hydroceramic system from 200 to 350 °C. *Cement and Concrete Research*, 39, 45-53.
- Merlino, S., E. Bonaccorsi & T. Armbruster (2001) The real structure of tobermorite 11 angstrom: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications. *European Journal of Mineralogy*, 13, 577-590.
- Miyazaki, M., S. Yamazaki, K. Sasaki, H. Ishida & H. Toraya (1998) Crystallographic data of a new phase of dicalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 81, 1339-1343.
- Mondal, P. & J. W. Jeffery (1975) Crystal-structure of tricalcium aluminate, Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 31, 689-+.
- Monte, M. C., E. Fuente, A. Blanco & C. Negro (2009) Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management*, 29, 293-308.
- Mozaffari, E., J. M. Kinuthia, J. Bai & S. Wild (2009) An investigation into the strength development of Wastepaper Sludge Ash blended with Ground Granulated Blastfurnace Slag. *Cement and Concrete Research*, 39, 942-949.
- Mozaffari, E., M. O'Farrell, J. M. Kinuthia & S. Wild (2006) Improving strength development of wastepaper sludge ash by wet-milling. *Cement & Concrete Composites*, 28, 144-152.
- Müller, U., B. Meng, H.-C. Kühne, J. Nemecek & P. Fontana. (2008) Micro texture and mechanical properties of heat treated and autoclaved Ultra High Performance Concrete (UHPC). In *International Symposium on Ultra High Performance Concrete*, 213-220. Kassel.
- Mumme, W., L. Cranswick & B. Chakoumakos (1996) Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 170, 171-188.
- Mumme, W. G., R. J. Hill, G. Bushnellwye & E. R. Segnit (1995) Rietveld crystal-structure refinements, crystal-chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases. *Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen*, 169, 35-68.
- Mun, S. P. & B. J. Ahn (2001) Chemical conversion of paper sludge incineration ash into synthetic zeolite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 7, 292-298.
- Neves Junior, A., R. D. T. Filho, E. d. M. R. Fairbairn & J. Dweck (2014) A study of the carbonation profile of cement pastes by thermogravimetry and its effect on the compressive strength. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 116, 69-76.
- Nölte, J. (2002) *ICP Emissionsspektrometrie für Praktiker*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Oftedal, I. (1927) The lattice constant of CaO, CaS, CaSe, CaTe. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre*, 128, 154-158.
- Pacewska, B. & M. Nowacka (2014) Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 117, 653-660.

- Park, C. K. (1998) Characteristics and hydration of  $C_{12-x}A_7 \cdot x(CaF_2)$  ( $x = 0 \sim 1.5$ ) minerals. *Cement and Concrete Research*, 28, 1357-1362.
- Pera, J. & A. Amrouz (1998) Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge. *Advanced Cement Based Materials*, 7, 49-56.
- Peyronnard, O. & M. Benzaazoua (2011) Estimation of the cementitious properties of various industrial by-products for applications requiring low mechanical strength. *Resources Conservation and Recycling*, 56, 22-33.
- Pimraksa, K., S. Hanjitsuwan & P. Chindapasirt (2009) Synthesis of belite cement from lignite fly ash. *Ceramics International*, 35, 2415-2425.
- Pimraksa, K., S. Hanjitsuwan & P. Chindapasirt (2009) Synthesis of belite cement from lignite fly ash. *Ceramics International*, 35, 11.
- Pöhler, K. (2016). *Fremdionenstabilisierte Dicalciumsilikate : Synthese und hydraulische Reaktion*. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Pöllmann, H. (2010). *Mineralisation of Wastes and Industrial Residues*. Shaker.
- Pöllmann, H. (2017). *Cementitious Materials, Composition, Properties, Application*.
- Raab, B. (2010). *Synthese und Charakterisierung nanoskaliger hydraulisch hochreaktiver Phasen des Portland- und Tonerdezements*. In *Naturwissenschaftlich Fakultät III*, 293. Halle-Wittenberg: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- Raab, B. & H. Poellmann (2011) Heat flow calorimetry and SEM investigations to characterize the hydration at different temperatures of different  $12CaO \cdot Al_2O_3$  (C(12)A(7)) samples synthesized by solid state reaction, polymer precursor process and glycine nitrate process. *Thermochimica Acta*, 513, 106-111.
- Rakoczy, R. A. (2004). *Hydrothermalsynthese ausgewählter Zeolithe und ihre Charakterisierung durch Adsorption*. In *Institut für Technische Chemie*. Universität Stuttgart.
- Ramachandran, V. S. (1988) Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of calcium-carbonate. *Thermochimica Acta*, 127, 385-394.
- Ramachandran, V. S., R. M. Paroli, J. Beaudoin & A. H. Delgado (2002) *Handbook of differential thermal analysis of construction materials*. Norwich, New York, USA: William Andrew.
- Reformat, M., E. Linß & H.-M. Ludwig (2013) Potentiale der Verwertung von mechanisch aktiviertem Altbetonbrechsand als alternatives Kompositmaterial im Zement. In *R'13*, 1-10. Weimar, Germany: Bauhaus-Universität Weimar.
- Reschke, T., E. Siebel & G. Thielen (1999) Einfluss der Granulometrie und Reaktivität von Zement und Zusatzstoffen auf die Festigkeits- und Gefügeentwicklung von Mortel und Beton (Teil 1). 719. Germany: Beton Verlag.
- Rübner, K. & U. Meinhold. (2008) Use of silica residue from chemical industry as mineral additive for concrete. In *International Conference Role for Concrete in Global Development*, 661-672. Dundee, Scotland, UK: HIS BRE Press.
- Rubner, K., A. Schnell, F. Haamkens, P. Jakubcova & A. Muller (2012) *Lightweight Concrete with Tailor-Made Expanded Aggregates*. *Chemie Ingenieur Technik*, 84, 1792-1797.
- Rübner, K., K. Weimann & T. Herbst (2008) Möglichkeiten der Nutzung industrieller Reststoffe im Beton. In *Recycling und Rohstoffe Band 1*, 289-311. Neuruppin, Germany: TK Verlag Kerl Thomé-Kozmiensky.

- Runcevski, T., R. E. Dinnebier, O. V. Magdysyuk & H. Pollmann (2012a) Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section B*, 68, 493-500.
- Runcevski, T., R. E. Dinnebier, O. V. Magdysyuk & H. Pollmann (2012b) Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, 68, 493-500.
- Sabir, B. B., S. Wild & J. Bai (2001) Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review. *Cement and Concrete Composites*, 23, 441-454.
- Salmang, H. & H. Scholze. (2007) *Keramik*. Springer-Verlag.
- Schneider, U., J. Horvath, G. König & F. Dehn (2001) Materialverhalten von ultrahochfesten Betonen (UHPC). *Beton- und Stahlbetonbau*, 96, 10.
- Segui, P., J. E. Aubert, B. Husson & M. Measson (2012) Characterization of wastepaper sludge ash for its valorization as a component of hydraulic binders. *Applied Clay Science*, 57, 79-85.
- Seher, J., K. Rübner, A. Hahn & A. Schnell (2019) Hydrothermale Herstellung von Filter- und Speichermaterialien aus SiO<sub>2</sub>- und CaO-reichen Reststoffen. In *GDCh Tagung Bauchemie*. Aachen.
- Simpson, P. T. & T. F. Zimmie (2004) Waste paper sludge- an update on current technology and reuse. In *Recycled materials in geotechnics*, eds. Q. H. Aydilek & J. Wartman, 75-90. Baltimore, USA: American Society of Civil Engineers.
- Smigelskyte, A., R. Siauciunas, M. Wagner & L. Urbonas (2019) Synthesis of rankinite from natural Ca-Si rocks and its hardening in CO<sub>2</sub> atmosphere. *Revista Romana De Materiale-Romanian Journal of Materials*, 49, 111-119.
- Spathi, C., N. Young, J. Y. Y. Heng, L. J. M. Vandeperre & C. R. Cheeseman (2015) A simple method for preparing super-hydrophobic powder from paper sludge ash. *Materials Letters*, 142, 80-83.
- Stark, J., B. Moser & A. Eckart (2001) New approaches to cement hydration, Part 1. *Zkg International*, 54, 52-60.
- Stark, J. & B. Wicht (2000) *Zement und Kalk: Baustoff als Werkstoff*. Basel, Schweiz: Birkhäuser Verlag.
- Stemmermann, P., K. Garbev, U. Schweike & G. Beuchle (2007) Verfahren zur Herstellung von Belit-Zement. ed. F. K. GmbH. Deutschland.
- Stemmermann, P., U. Schweike, K. Garbev & G. Beuchle (2010) Celitement – eine nachhaltige Perspektive für die Zementindustrie. *CEMENT INTERNATIONAL*, 8, 12.
- Swainson, I. P., M. T. Dove, W. W. Schmahl & A. Putnis (1992) Neutron powder diffraction study of the akermanite-gehlenite solid-solution series *Physics and Chemistry of Minerals*, 19, 185-195.
- Taylor, H. F. W. (1997) *Cement Chemistry* London, UK: Thomas Telford Services Ltd.
- Toya, T., Y. Kameshima, A. Nakajima & K. Okada (2006) Preparation and properties of glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and paper sludge ash. *Ceramics International*, 32, 789-796.
- Tsurumi, T., Y. Hirano, H. Kato, T. Kamiya & M. Daimon (1994) Crystal structure and hydration of belite Locality: synthetic. *Ceramic Transactions*, 40, 19 - 25.

- Ukrainczyk, N., T. Matusinovic, S. Kurajica, B. Zimmermann & J. Sipusic (2007) Dehydration of a layered double hydroxide - C(2)AH(8). *Thermochimica Acta*, 464, 7-15.
- Umweltbundesamt (2020) Altpapier; <https://www.umweltbundesamt.de/daten/ressourcen-abfall/verwertung-entsorgung-ausgewaehlter-abfallarten/altpapier#textpart-1> (Stand 10.06.2022)
- Urbonas, L., V. Leno & D. Heinz (2016) Effect of carbonation in supercritical CO<sub>2</sub> on the properties of hardened cement paste of different alkalinity. *Construction and Building Materials*, 123, 704-711.
- VDZ. 2002. Zement Taschenbuch (2002) Düsseldorf: Verlag Bau+ Technik GmbH.
- Vegas, I., M. Frias, J. Urreta & J. T. San Jose (2006) Obtaining a pozzolanic addition from the controlled calcination of paper mill sludge. Performance in cement matrices. *Materiales De Construcción*, 56, 49-60.
- Wartchow, R. (1989) Datensammlung nach der "Learnt profile"-Methode (LP) für Calcit und Vergleich mit der "Background peak background"-Methode (BPB). *Zeitschrift für Kristallographie*, 186, 300-302.
- Wesche, K., J. Hannawald, I. Hohberg, K. Littmann, B. Meng, E. Mikos, R. Rankers, B. Riecken & J. W. Weber (2014) Baustoffe für tragende Bauteile Band 1: Grundlagen. Baustoffkenngrößen, Mess- und Prüftechnik, Statistik und Qualitätssicherung. Wiesbaden: Vieweg & Teubner.
- Wesselsky, A. & O. M. Jensen (2009) Synthesis of pure Portland cement phases. *Cement and Concrete Research*, 39, 973-980.
- Whittaker, M., E. Dubina, F. Al-Mutawa, L. Arkless, J. Plank & L. Black (2013) The effect of prehydration on the engineering properties of CEM I Portland cement. *Advances in Cement Research*, 25, 12-20.
- Will, G., M. Bellotto, W. Parrish & M. Hart (1988) Crystal-structures of quartz and magnesium germanate by profile analysis of synchrotron-radiation high-resolution powder data *Journal of Applied Crystallography*, 21, 182-191.
- Wong, H. S., R. Barakat, A. Alhilali, M. Saleh & C. R. Cheeseman (2015) Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash. *Cement and Concrete Research*, 70, 9-20.
- Xie, A., S. Laldji, N. Mikanovic & A. Tagnit-Hamou (2011) Wastepaper Sludge Ash: A New Type of Supplementary Cementitious Material Used in Concrete. In *Cementing a Sustainable Future*, XIII ICCI International Congress on the Chemistry of Cement. Madrid.
- .

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Arbeit.....	2
Abbildung 3.1: Prozesskette der nicht wieder verwertbaren Rückstände bei der Altpapieraufbereitung .....	5
Abbildung 3.2: Dreistoffdiagramm normiert auf die Hauptkomponenten von Portlandzement ( $\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Vergleich der Papieraschen aus der Literatur mit Klinker- und Zementkomponenten.....	9
Abbildung 3.3: Hydrulizität der deutschen Papieraschen (PA1 und PA4 (Hartmann et al. 2016), PA2 (Gluth et al. 2014a), PA3 (Rübner et al. 2008) im Vergleich zu gängigen Zusatzstoffen bestimmt anhand des massebezogenen $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ -Verhältnisses, erstellt nach (Wesche et al. 2014) .....	9
Abbildung 3.4: Umwandlungstemperaturen der verschiedenen Modifikationen des Dicalciumsilicats ( $\text{C}_2\text{S}$ ) und die zugehörigen kristallografischen Kennwerte (Chan, Kriven und Young 1992).....	16
Abbildung 3.5: $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Diagramm nach Shepherd, Rankin und Wright mit Ergänzungen nach Welch, entnommen aus (Hinz 1971) .....	18
Abbildung 3.6: Schema zur Bildung der Hydratphasen von Calciumaluminatzementen nach Wasserzugabe in Abhängigkeit von den Lagerungstemperaturen, dem w/z-Verhältnis und Fremdionen .....	19
Abbildung 3.7: Schematischer Aufbau von AFm-Phasen mit $\text{X}^- = \text{SO}_4^{2-}$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{Cl}^-$ (erstellt nach (Baquerizo et al. 2015), (Pöllmann 2017)).....	20
Abbildung 3.8: Temperatur-Druck-Kurve von Wasser (Lehmann 2013).....	21
Abbildung 3.9: Stabilitätsfelder kristalliner Phasen nach einer hydrothermalen Behandlung von Portlandzementpasten nach (Garbev 2003) .....	23
Abbildung 4.1: Rohmaterialverbrauch bei der Papierherstellung (2006) entnommen aus (Gliese and Kleemann 2013) .....	27
Abbildung 4.2: Schema der Aktivierung von Papierasche durch eine hydrothermale Calciniierung .....	29
Abbildung 5.1: Mineralogische Zusammensetzung der Hauptkomponenten der Papierasche (2019).....	40
Abbildung 5.2: Ergebnisse der Thermoanalyse der unbehandelten Papierasche (PA) und einem Leim aus Wasser und PA mit $f/s = 2$ , a) PA (2015), b) gealterte PA (2019) .....	42
Abbildung 5.3 :a) Veränderung des Calcitgehalts abhängig vom Alter der Papierasche, wobei 2013 den Anlieferungszustand der PA wiedergibt b) Substitutionsindex der Mörtelprismen aus 90 M.% CEM + 10 M.-% PA nach 28 Tagen in Abhängigkeit des Papieraschealters.....	43
Abbildung 5.4: Ergebnisse der Kalorimetermessung von Leimproben ( $f/s = 0,5$ ) aus Portlandzement (CEM-Leim) und aus Portlandzement mit Papierasche (CEM + PA-Leim), a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Wärmemenge bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Zeit nach Wasserzugabe .....	45

Abbildung 5.5: Ergebnisse der Kalorimetermessung von Leimproben ( $f/s = 0,5$ ) aus Portlandzement (CEM-Leim) und aus Portlandzement mit Papierasche (CEM + PA-Leim), a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Wärmemenge bezogen auf den Zementgehalt in Abhängigkeit von der Zeit nach Wasserzugabe .....	46
Abbildung 5.6: Ergebnisse der Thermoanalyse der Leimproben aus der Kalorimetermessung (Abbildung 5.4) nach 100 d Lagerung.....	47
Abbildung 5.7: Aufnahmen der unbehandelten Papierasche (2015) mit dem Rasterelektronenmikroskop (ESEM), 500-fache Vergrößerung .....	49
Abbildung 5.8: Probenbezeichnung der Mahlprodukte .....	49
Abbildung 5.9: Partikelgrößenverteilung der Papierasche nach Mahlung in einer Planetenkugelmühle; a) Verteilungsdichte und b) Verteilungssumme.....	50
Abbildung 5.10: Partikelgrößenverteilung der Papierasche nach Mahlung in einer Scheibenschwingmühle; a) Verteilungsdichte und b) Verteilungssumme.....	50
Abbildung 5.11: Probenbezeichnung der hydrothermalen Zwischenprodukte.....	53
Abbildung 5.12: Probenbezeichnung der calcinierten Produkte .....	53
Abbildung 5.13: Ergebnisse der Thermoanalyse der hydrothermalen Zwischenprodukte; Vergleich $f/s$ -Verhältnis (Lösemittel: Wasser, $T_{HT} = 200\text{ °C}$ ) .....	54
Abbildung 5.14: Diffraktogramm eines hydrothermalen Zwischenproduktes (PA2_HT220); cHC = carbonatisiertes Hemicarbonat, K1 = katoitähnliche Phase (Hydrogranat), Cc = Calcit, G = Gehlenit.....	55
Abbildung 5.15: Ergebnisse der Thermoanalyse der hydrothermalen Zwischenprodukte; Vergleich Behandlungstemperatur (Lösemittel: Wasser, $f/s = 2$ ) .....	56
Abbildung 5.16: Ergebnisse der Thermoanalyse der hydrothermalen Zwischenprodukte; Vergleich Lösemittel ( $f/s = 3$ , $T_{HT} = 200\text{ °C}$ ).....	57
Abbildung 5.17: Vergleich der Masseverluste in TGA-Analysen verschiedener hydrothormaler Zwischenprodukte in relevanten Temperaturbereichen .....	58
Abbildung 5.18: Diffraktogramme der hydrothermal calcinierten Papieraschen nach verschiedenen Calciniertemperaturen, a) $T_C = 450\text{ °C}$ , b) $T_C = 700\text{ °C}$ , c) $T_C = 800\text{ °C}$ , d) $T_C = 900\text{ °C}$ ; M = Mayenit, Cc = Calcit, L = Freikalk, $\alpha'$ = reaktives $C_2S$ , G = Gehlenit, $\gamma$ = reaktionsträges $C_2S$ .....	61
Abbildung 5.19: Diffraktogramme der hydrothermal calcinierten Papierasche mit $T_C = 800\text{ °C}$ in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit, a) langsam ( $s = \text{slow}$ ), b) schnell.....	62
Abbildung 5.20: Ergebnisse der Kalorimetermessung von Leimen ( $w/b = 2,0$ ) aus Wasser und hydrothermal calcinierten Papieraschen (2015) bei Calciniertemperaturen von $T = 450\text{--}900\text{ °C}$ bzw. unbehandelter Papierasche (2015), a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Reaktionswärme bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit .....	63
Abbildung 5.21: Diffraktogramme der erhärteten Bindemittelleime ( $w/b = 2$ ), a) aus Papierasche (2015), b) aus einer aktivierten Papierasche (2015) nach $T_C = 700\text{ °C}$ (PA2_HT200_700) .....	65

- Abbildung 5.22: Aktivitätsindizes nach 28 Tagen Hydratationszeit bei  $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $r_{LF} = 50 \%$  von Mörtelprismen aus 90 % Portlandzement und 10 % Papierasche (PA), gemahlener Papierasche (GPA) oder hydrothermal calcinierter Papierasche (HTC PA)..... 69
- Abbildung 5.23: Ergebnisse der Kalorimetermessungen der Bindemittel aus PA-SiO<sub>2</sub>-Mischungen,  $w/b = 2,0$ ; HTC\_PA = aktivierte Papierasche (2018), HTC\_(PA+BS) = aktivierte Mischung aus Papierasche und Betonbrechsand, HTC\_(PA+FR) = aktivierte Mischung aus Papierasche und Filterrückstand, a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Reaktionswärme bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit . 71
- Abbildung 5.24: Diffraktogramme der aktivierten PA nach unterschiedlichen Prozessschritten; HT\_PA = Papierasche nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_PA = aktivierte Papierasche (nach der Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts), HTC\_PA-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.22), ... T = Tobermorit, Hg = Hydrogranate, Q = Quarz, Cc = Calcit, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, AFm = Calciumcarboaluminathydrat, Z = Zeolith ..... 73
- Abbildung 5.25: Ergebnisse der Thermoanalyse der aktivierten PA nach unterschiedlichen Prozessschritten; HT\_PA = Papierasche nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_PA-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.22)..... 75
- Abbildung 5.26: Diffraktogramme der aktivierten PA-BS-Mischung nach unterschiedlichen Prozessschritten; HT\_(PA+BS) = Papierasche-Betonbrechsand-Mischung nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_(PA+BS) = aktivierte Papierasche-Betonbrechsand-Mischung (nach der Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts), HTC\_(PA+BS)-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.22);..... T = Tobermorit, Hg = Hydrogranate, Q = Quarz, Cc = Calcit, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, L = Freikalk, AFm = Calciumcarboaluminathydrate, Z = Zeolith ..... 76
- Abbildung 5.27: Ergebnisse der Thermoanalyse der aktivierten PA-BS-Mischung nach unterschiedlichen Prozessschritten;..... HT\_(PA+BS) = Papierasche-Betonbrechsand-Mischung nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_(PA+BS)-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.22)..... 78
- Abbildung 5.28: Diffraktogramme der aktivierten PA-FR-Mischung nach unterschiedlichen Prozessschritten; HT\_(PA+FR) = Papierasche-Filterrückstand-Mischung nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_(PA+FR) = aktivierte Papierasche-Filterrückstand-Mischung (nach der Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts), HTC\_(PA+FR)-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.22);..... T = Tobermorit, Hg = Hydrogranate, Q = Quarz, Cc = Calcit, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, L = Freikalk, R = Rankinit, AFm = Calciumcarboaluminathydrate; ..... 79
- Abbildung 5.29: Ergebnisse der Thermoanalyse der aktivierten PA-FR-Mischung nach unterschiedlichen Prozessschritten;..... HT\_(PA+FR) = Papierasche-Filterrückstand-Mischung nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_(PA+FR)-Leim = erhärteter Leim aus den kalorimetrischen Untersuchungen (Abbildung 5.22);..... 81
- Abbildung 5.30: Ergebnisse der Kalorimetermessungen der Bindemittel aus aktivierter Papierasche, HTC PA = aktivierte Papierasche,  $w/b = 0,8$ ; HTC GPA = aktivierte gemahlene Papierasche,  $w/b = 0,8$ ; HTC (PA+FR) = aktivierte Mischung aus Papierasche und Filterrückstand,  $w/b = 1$ ; a) spezifischer Wärmefluss und b) spezifische Reaktionswärme bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit ..... 86

- Abbildung 5.31: Druckfestigkeit von Leimwürfeln aus verschiedenen Ausgangsmaterialien in Abhängigkeit vom Probenalter (3 Proben pro Messung und Material): HTC\_PA - aktivierte Papierasche (w/b = 0,8), HTC\_GPA - aktivierte vorgemahlene Papierasche (w/b = 0,8), HTC\_(PA+FR) - aktivierte Mischung aus PA und FR (w/b = 1). ..... 87
- Abbildung 5.32: Porosität verschiedener Bindemittelleime in Abhängigkeit vom Probenalter: HTC\_PA - aktivierte Papierasche, HTC\_GPA - aktivierte vorgemahlene Papierasche, HTC\_(PA+FR) - aktivierte Mischung aus PA und FR. .... 88
- Abbildung 5.33: Diffraktogramme von HTC\_PA-Leimen mit unterschiedlichem Probenalter bzw. in-situ-Messungen direkt nach dem Anmischen mit Wasser; Hg = Hydrogranat, Cc = Calcit, Q = Quarz, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, AFm = Calciumcarboaluminathydrat, Mc = Monocarbonat (AFm) ..... 89
- Abbildung 5.34: Diffraktogramme von HTC\_GPA-Leimen mit unterschiedlichem Probenalter bzw. in-situ-Messungen direkt nach dem Anmischen mit Wasser; Hg = Hydrogranat, Cc = Calcit, Q = Quarz, G = Gehlenit, M = Mayenit, B = Belit, AFm = Calciumcarboaluminathydrat, Mc = Monocarbonat (AFm) ..... 91
- Abbildung 5.35: Diffraktogramme von HTC\_(PA+FR)-Leimen mit unterschiedlichem Probenalter bzw. in-situ-Messungen direkt nach dem Anmischen mit Wasser; Cc = Calcit, Q = Quarz, B = Belit, M = Mayenit, G = Gehlenit, AFm = Calciumcarboaluminathydrat, Hg = Hydrogranat, R = Rankinit ..... 92
- Abbildung 5.36: Masseverlust der a) Hydratphasen im Bereich  $T \approx 30 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$  und b) des Carbonats im Bereich  $T \approx 600 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$  abhängig von der Hydratationsdauer der Leimwürfel, bestimmt mit Thermoanalyse ..... 94

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung verschiedener Papieraschen aus der Literatur, sortiert nach dem CaO-Gehalt (glühverlustfrei).....	7
Tabelle 3.2: Mineralogische Zusammensetzung verschiedener Papieraschen aus der Literatur, <b>Fett = Hauptphase</b> .....	11
Tabelle 3.3: Physikalische Eigenschaften der Ausgangspapierasche im Vergleich zu Literaturangaben .....	12
Tabelle 3.4: Literaturübersicht zur hydrothermalen Synthese von Belitzementen .....	25
Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Eigenschaften verwendeter SiO <sub>2</sub> -reicher Reststoffe.....	31
Tabelle 4.2: Rezeptur der Mörtel für die Bestimmung des Substitutionsindex.....	37
Tabelle 5.1: Glühverlustfreie Werte der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Papierasche (2013) .....	39
Tabelle 5.2: Schwermetallgehalte der untersuchten Papierasche (2013) im Feststoff sowie Grenzwerte nach DIBt für siliziumreiche Flugaschen zur Verwendung im Beton (DIBt 2019) .....	39
Tabelle 5.3: Kalorimetrische Kennwerte von Portlandzementleim (CEM I) und Portlandzement-Papierasche-Leim (CEM + PA-Leim) mit f/s = 0,5 .....	46
Tabelle 5.4: Übersicht von Kennwerten der Partikelgrößenanalyse in Abhängigkeit von den unterschiedlich gemahlene Papieraschen sowie der Ausgangspapierasche .....	51
Tabelle 5.5: Kalorimetrische Kennwerte der Leime der aktivierten Papierasche bei unterschiedlichen Calcinierungstemperaturen (w/b = 2) .....	64
Tabelle 5.6: Quantitative Mineralphasenanalyse der unbehandelten Papierasche (2019) und nach der hydrothermalen Calcinierung (2019), Calcitgehalt mittels TGA bestimmt und als interner Standard festgesetzt.....	67
Tabelle 5.7: Kalorimetrische Kennwerte der Leime der Bindemittel aus PA-SiO <sub>2</sub> -Mischungen .	71
Tabelle 5.8: Spezifische Oberfläche der neuen Bindemittel nach den zwei Prozessschritten der hydrothermalen Calcinierung für verschiedene Ausgangsstoffe PA = Papierasche, GPA = gemahlene Papierasche und (PA+FR) = Mischung aus 90% Papierasche und 10% Filterrückstand.....	85
Tabelle 5.9: Mineralogische Zusammensetzung der neuen Bindemittel nach den zwei Prozessschritten der hydrothermalen Calcinierung für verschiedene Ausgangsstoffe PA = Papierasche, GPA = gemahlene Papierasche und (PA+FR) = Mischung aus 90% Papierasche und 10% Filterrückstand .....	85
Tabelle 5.10: Kalorimetrische Kennwerte der Leime der Bindemittel aus aktivierter Papierasche (bezogen auf den Feststoffgehalt).....	86

## Anhang

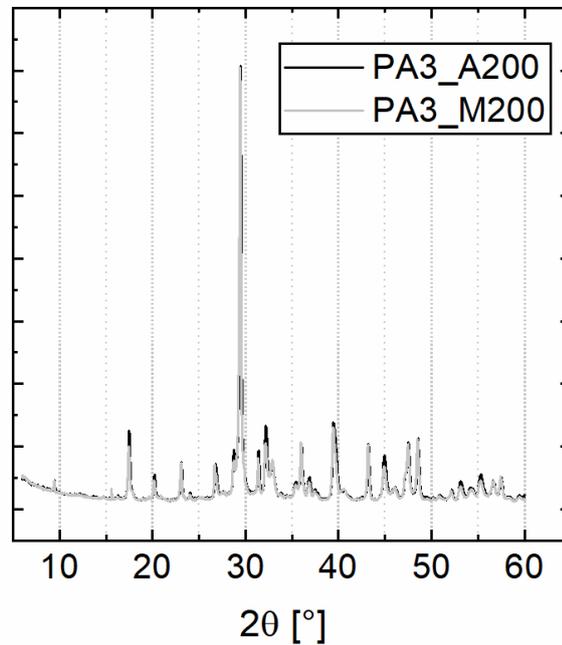


Abbildung A1.1: Diffraktogramm hydrothermaler Zwischenprodukte, Vergleich zwischen behandelter Probe im kleinen Autoklav (PA3\_A200) und behandelter Probe in der Mikrowelle (PA3\_M200)

Anhang A2.1: Druckfestigkeiten von Mörtelprismen (CEM – Zement, PA - Papierasche, GPA - gemahlene Papierasche, HTC PA – Papierasche nach hydrothormaler Calciniierung)

Jahr der Messung	Rezeptur	Druckfestigkeit [MPa] nach		
		7 d	28 d	91 d
2013	CEM	/	62,0	69,7
	CEM + PA	/	53,7	62,2
2015	CEM	45,9	53,7	/
	CEM + PA	35,3	44,8	/
	CEM + GPA	40,8	49,3	/
2018	CEM	/	55,1	/
	CEM + PA	/	42,6	/
	CEM + HTC PA	/	52,6	/

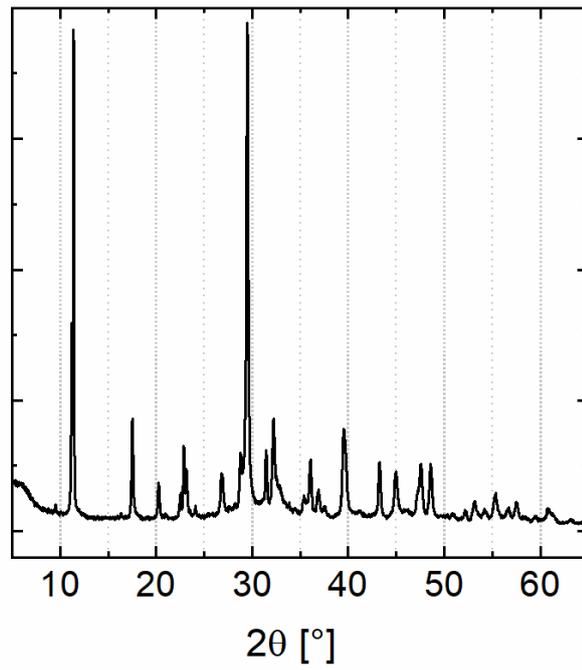


Abbildung A3.1: Diffraktogramm des hydrothermalen Zwischenprodukts PA5\_HT220

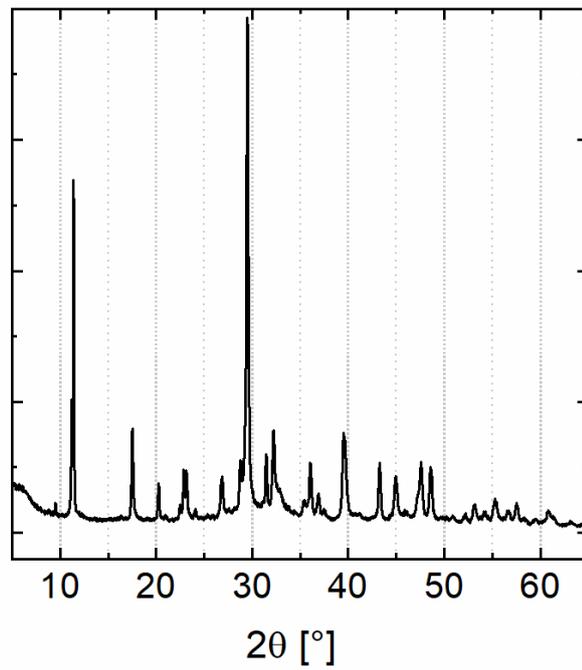


Abbildung A3.2: Diffraktogramm des hydrothermalen Zwischenprodukts PA10\_HT220

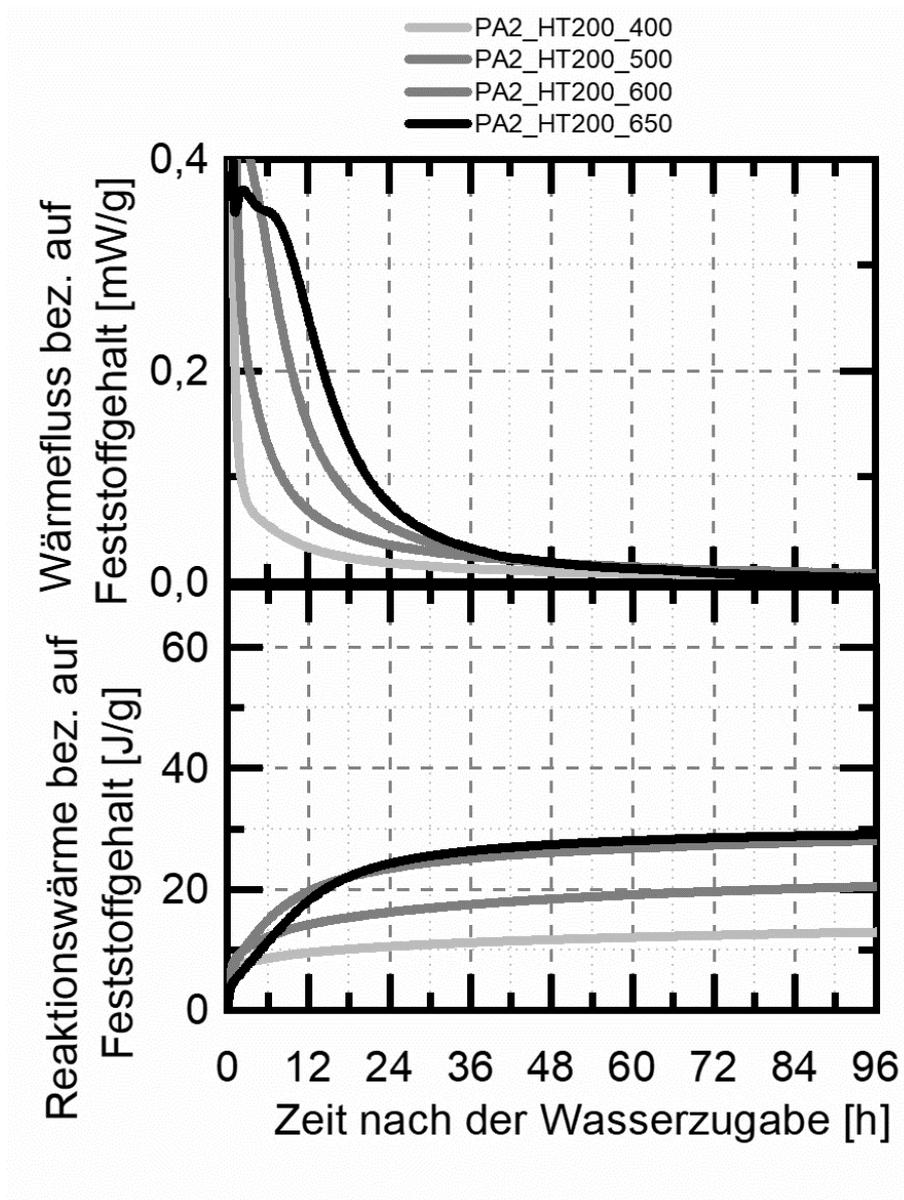


Abbildung A4.1: Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen von Leimen ( $w/b = 2,0$ ) aus Wasser und hydrothermal calcinierten Papieraschen mit Calciniertemperaturen von  $T = 400\text{--}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a) Wärmefluss (Wärmefreisetzungsrate), b) Reaktionswärme bezogen auf den Feststoffgehalt in Abhängigkeit der Reaktionszeit

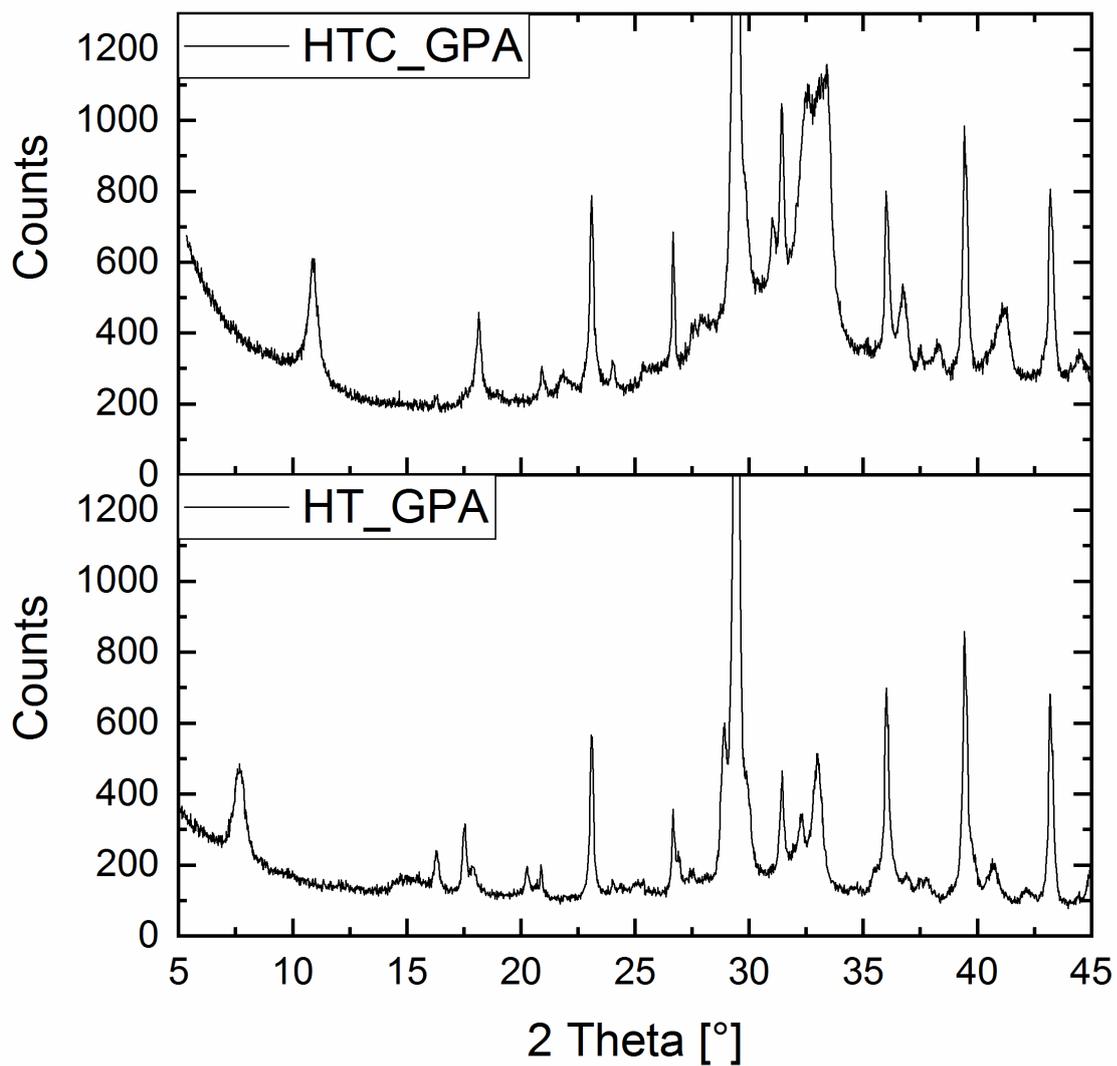


Abbildung A5.1: Diffraktogramme der aktivierten GPA nach unterschiedlichen Prozessschritten: HT\_GPA = gemahlene Papierasche nach der hydrothermalen Behandlung, HTC\_GPA = aktivierte gemahlene Papierasche (nach der Calcinierung des hydrothermalen Zwischenprodukts)

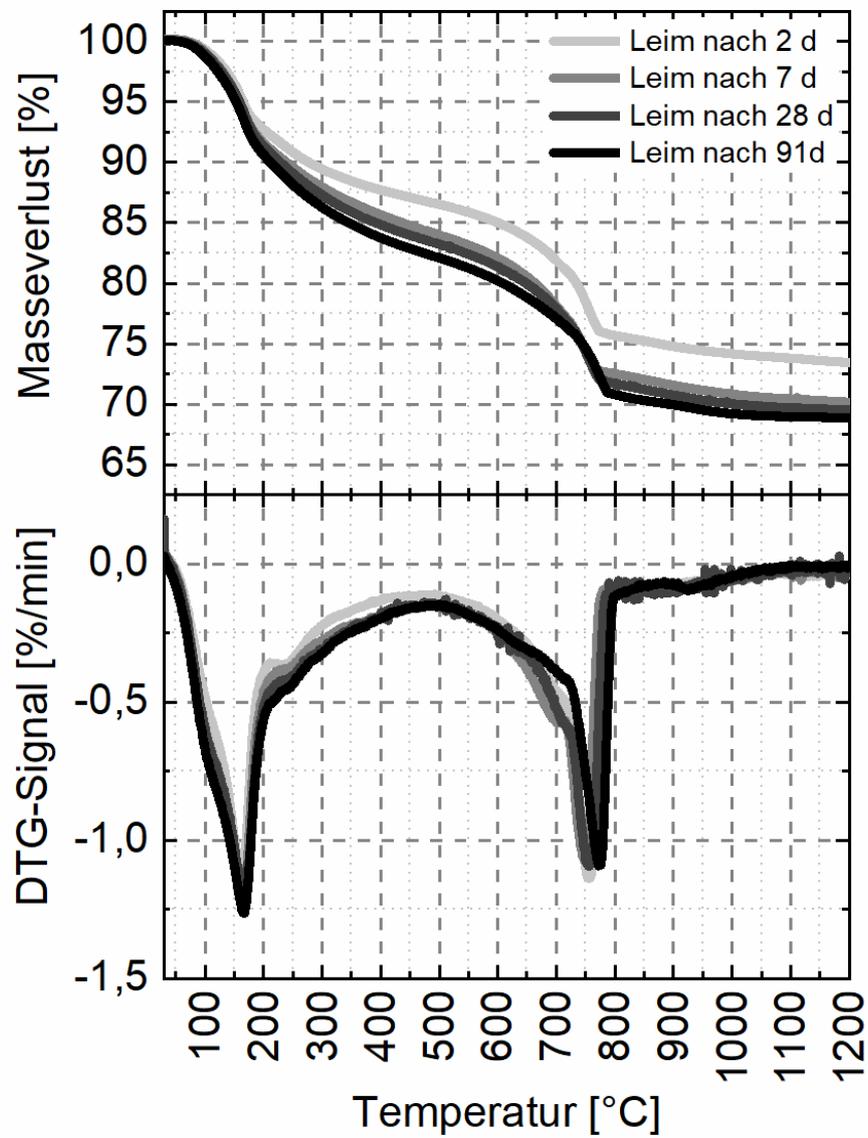


Abbildung A6.1: Ergebnisse der Thermoanalyse der HTC\_PA-Leime nach unterschiedlichem Probenalter

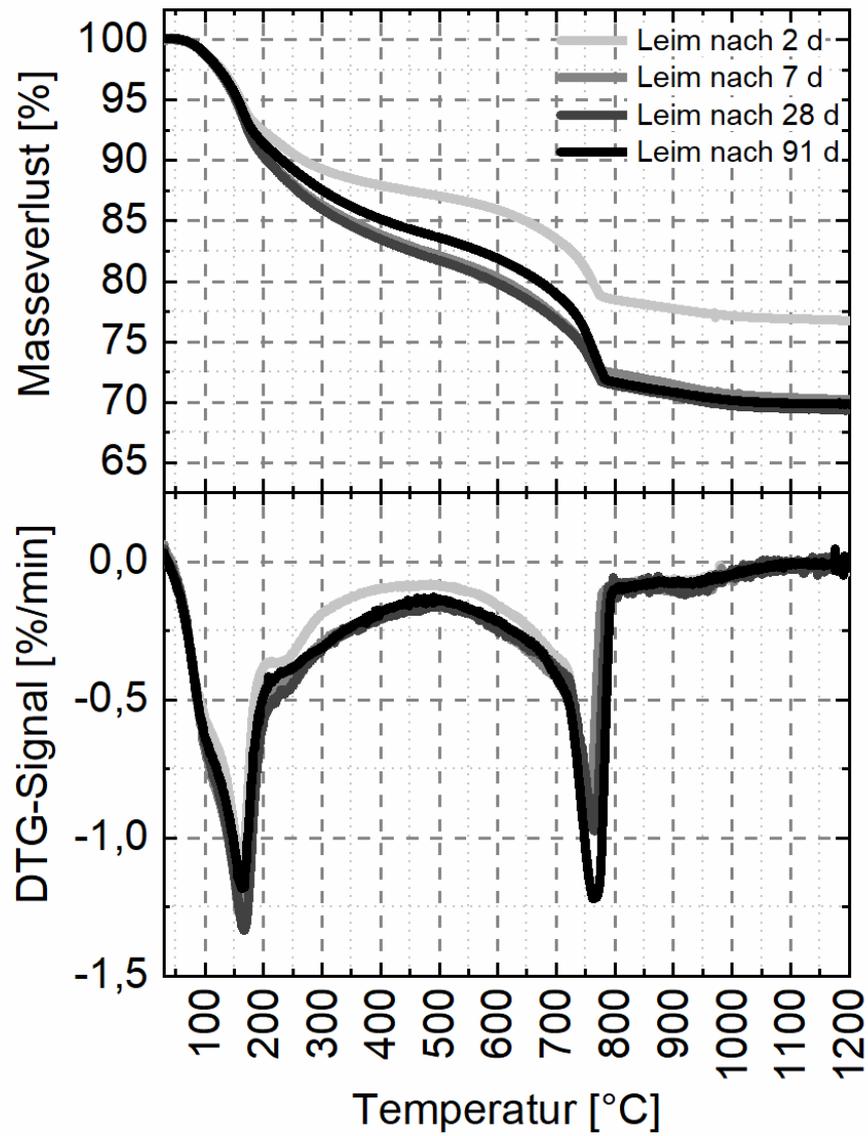


Abbildung A6.2: Ergebnisse der Thermoanalyse der HTC\_GPA-Leime nach unterschiedlichem Probenalter

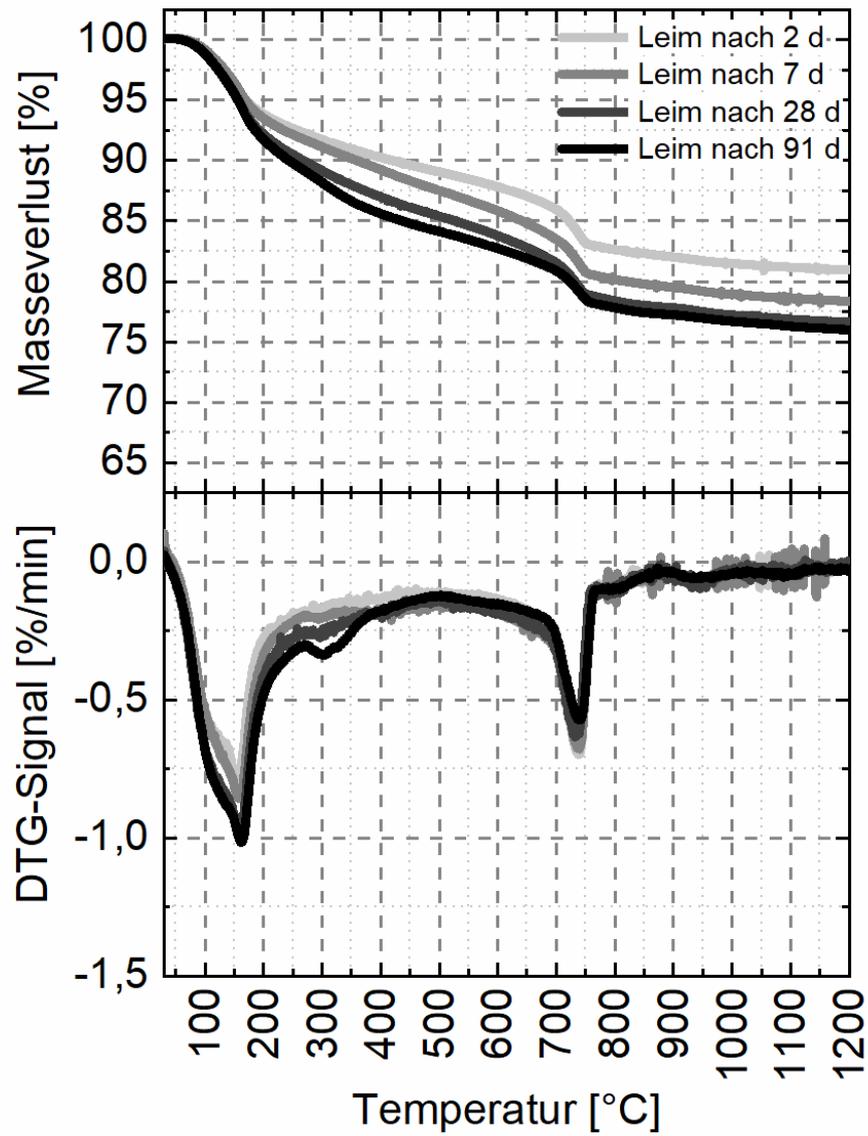


Abbildung A6.3: Ergebnisse der Thermoanalyse der HTC\_(PA+FR) -Leime nach unterschiedlichem Probenalter

## Lebenslauf

### PERSÖNLICHE DATEN

---

Name: Maria Barthel, geb. Meinel

### BERUFLICHER WERDEGANG

---

seit 08/2020	Wissenschaftliche Mitarbeiterin beim Projektträger Jülich im Programm „Sanierung kommunaler Einrichtungen im Bereich Sport, Jugend und Kultur“
01/2020 – 08/2020	arbeitssuchend
02/2016 - 03/2018	Elternzeit
07/2013 – 12/2019	Doktorandin bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)
02/2011 – 06/2013	Wissenschaftliche Mitarbeiterin bei der BAM im Fachbereich „Baustofftechnologie“ und Projektmanagerin im europäischen Verbundprojekt „SeCCoPa – Self-Cooling Concrete Pavers for the Mitigation of Urban Heat Island Effect“

### STUDIUM

---

08/2008 – 12/2008	Polytechnische Universität Tomsk, Fakultät: Maschinenbau und Transportsysteme Tomsk, Russland; Auslandssemester
04/2005 – 02/2011	Technische Universität Berlin Studienrichtung: Werkstoffwissenschaften mit Vertiefung Biomaterialien und Prozesstechnik
Abschluss:	Diplom-Ingenieurin für Werkstoffwissenschaften

### SCHULBILDUNG

---

1997-2004	Karl Schiller-Oberschule (ehemals Walter-Felsenstein-Oberschule), Berlin, Deutschland
-----------	--

---

## Liste der wissenschaftlichen Publikationen

### Referierte Zeitschriften

---

Barthel, M., Schmidt, W., und Kuehne, H.-C.: "Outdoor performance tests of self-cooling paving stones for the mitigation of urban heat island effect" in Road Materials and Pavement Design, Volume 18, Issue 2, 2017, pp. 453-463

Barthel, M., Rübner, K., Kühne, H.-C., Rogge, A., Dehn, F.: „From waste materials to products for use in cement industry“ in Advances in Cement Research, Volume 28, Issue 7, July 2016, ISSN 0951-7197, pp. 458-468

Dressler, M., Börnstedt, J., Meinel, M., Ploska, U., Reinsch, S., Hodoroaba, V.-D., Nicolaidis, D., Wenzel, K.-J., „Sol-gel preparation of calcium titanium phosphate: viscosity, thermal properties and solubility“ in Journal of sol gel science and technology, 2/201, ISSN 0928-070, 2012, Kluwer Academic Publ., pp. 273-280

### Fachzeitschriften

---

Barthel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C.: „Mitigation of urban heat island effect by self-cooling concrete pavers“ in Civil and environmental research, 4/2013, ISSN (Paper) 2224-5790 ISSN (Online) 2225-0514, 2013, The International Institute for Science, Technology and Education (IISTE), pp. 35-39

Meinel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C.: „Betontechnologische Ansätze zur Erweiterung der Leistungsmerkmale von Betonpflastersteinen“ in Betonwerk International BWI, 2/201, ISSN 1439-7706, 2012, ad-media-Verlag, pp. 94-100

### Gastvortrag

---

Barthel, M.: „Aus der Zeitung von gestern Brücken von morgen bauen?“, Joint Puzzling, Berlin Science Week, Berlin, Deutschland, 07.11.2019

Barthel, M.: „Conformity control concept according to DIN EN 206“, Twinning Project "Support to the State Agency on Control over Safety in Construction of Ministry of Emergency Situations of the Republic of Azerbaijan in the field of transition to the EU construction standards", Baku, Aserbaidshan, 2015

Barthel, M., Ünal, M.: „Fördermöglichkeiten und Zusammenarbeit zwischen Industrie und Forschung - Pflastersteinprojekte an der BAM“, Betonseminar der Bayrischen Bauakademie, Feuchtwangen, Deutschland, 2013 und 2014

### **Konferenzvorträge und -veröffentlichungen**

---

Barthel, M., Rübner, K., Kühne, H.-C.: „Aktivierung von Papierasche zur Nutzung als Bindemittelkomponente“, in GDCh Tagung, Aachen, Deutschland, 2019, pp. 16-24

Barthel, M.: „Falling Walls of Paper ash binder“, Falling Walls Lab, Berlin, Deutschland, 2018

Barthel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C., Rübner, K.: „Interactions between waste paper sludge ashes and superplasticizers based on polycarboxylates“ in ACCTA- Advances in Cement and Concrete Technology in Africa, Dar es Salaam, Tanzania, 2016, pp. 181-186

Vogler, N., Barthel, M., Kühne, H.-C.: „Self-cooling concrete pavers – performance tests by long-term studies under various climatic conditions“ in ACCTA- Advances in Cement and Concrete Technology in Africa, Dar es Salaam, Tanzania, 2016, pp. 595-602

Barthel, M., Peplinski, B., Rübner, K.: „Synthese hydraulischer Phasen in Papierasche und Braunkohlenflugasche durch hydrothermale Behandlung“, in 19. Ibausil, Weimar, Deutschland, 2015, pp. 963-970

Vogler, N., Barthel, M., Peters, S., Kühne, H.-C.: „Nachweis der Funktionalität von modifizierten Betonpflastersteinen“, in 19. Ibausil, Weimar, Deutschland, 2015

Barthel, M., Rübner, K.: „Prüfung puzzolanischer Eigenschaften von Reststoffen aus industrieller Abwasseraufbereitung und Verbrennungsprozessen“ in GDCh Tagung, Kassel, Deutschland, 2014, pp. 135-138

Barthel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C.: „Mitigation of the Urban Heat Island Effect by self-cooling Concrete Pavers“, CMSS-International Congress on Materials and Structural Stability 2013, Rabat, Marokko, 2013, p. 109

Barthel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C.: „Concrete Pavers for the Mitigation of the Urban Island Effect“ in ACCTA- Advances in Cement and Concrete Technology in Africa, Johannesburg, Südafrika, 2013, pp. 953-960

Barthel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C.: „Betontechnologische Ansätze zur Vermeidung innerstädtischer Hitzeinseln“ in 18. Ibausil, Weimar, Deutschland, 2012, pp. 2-0042 - 2-0050

Meinel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C.: „Concrete Solutions for the Mitigation of the Urban Heat Island Effect“ in fib Symposium: Concrete Structures for Sustainable Community, Stockholm, Schweden, 2012, pp. 513-516

Meinel, M., Schmidt, W., Kühne, H.-C., Meng, B.: „Betonpflastersteine mit erweiterten Leistungsmerkmalen“ in 52. DAfStb Fachkolloquium, Berlin, Deutschland, 2011, pp. 194-203