

# Untersuchungen zur Verwertung von Stabilisat-Asche und deren Laugungsrückständen in der Baustoffindustrie

Dr.-Ing. Karsten Siewert, Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig  
Bauhaus-Universität Weimar

Unter „Stabilisaten“ versteht man bei der Braunkohleverbrennung in Kraftwerken anfallende Filteraschen, denen die Waschlösung aus Rauchgas-Entschwefelungs-Anlagen zugesetzt werden. Im Lausitzer Revier werden Stabilisate bisher nach Abfallrecht deponiert oder als Landschaftsbauwerk einer Verwertung für Rekultivierungszwecke zugeführt. Eine Nutzung in der Baustoffindustrie erfolgte bisher nicht. Dementsprechend liegen systematische Untersuchungen zu den Materialeigenschaften von Stabilisaten nicht vor. Im Rahmen des BMBF-Forschungsvorhabens „r<sup>3</sup> - Strategische Metalle, Verbundvorhaben: Kraftwerksasche – Chemisch-biotechnologische Gewinnung von Wertstoffen aus Braunkohlenkraftwerksasche“ (Förderkennzeichen 033R099) wurden Untersuchungen zur Verwertung des Stabilisats aus dem Lausitzer Revier durchgeführt. Schwerpunkt wurde dabei auf die Untersuchung der puzzolanischen Reaktivität des Stabilisats und daraus erhaltener Laugungsrückstände mittels verschiedener indirekter und direkter Laborversuche gelegt.

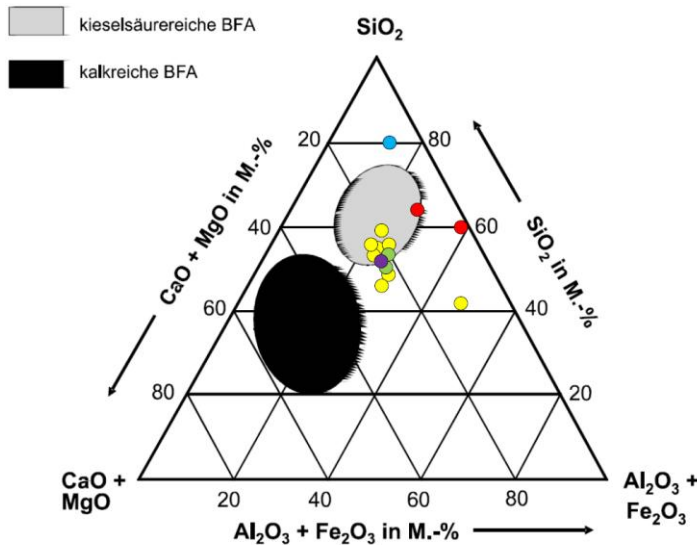
Weiterhin wurde untersucht, ob die Stabilisat-Asche und deren Laugungsrückstände als Rohstoff bei der Portlandzementklinkerherstellung, in Gips-Zement-Puzzolan-Bindemitteln oder in Sulfathüttenzement eingesetzt werden können und somit der Stoffkreislauf geschlossen werden kann.

## 1 Untersuchte Braunkohlenasche und Rückstände aus Aschelaugung

Es wurden 14 verschiedene Ascheproben bzw. Rückstände aus der Aschebehandlung bei den verschiedenen Projektpartnern untersucht: Eine stabilisierte Braunkohlenasche („Stabilisat“), die dem Landschaftsbauwerk „Spreyer Höhe“, Lausitz, entnommen wurde, 12 Rückstände nach biologischer Laugung unter Benutzung von acidophilen Fe-/S-oxidierenden oder Fe-reduzierenden Mikroorganismen (MO) sowie heterotrophen MO und ein Rückstand nach chemischer Laugung mit  $\text{HCl}_{\text{aq}}$ .

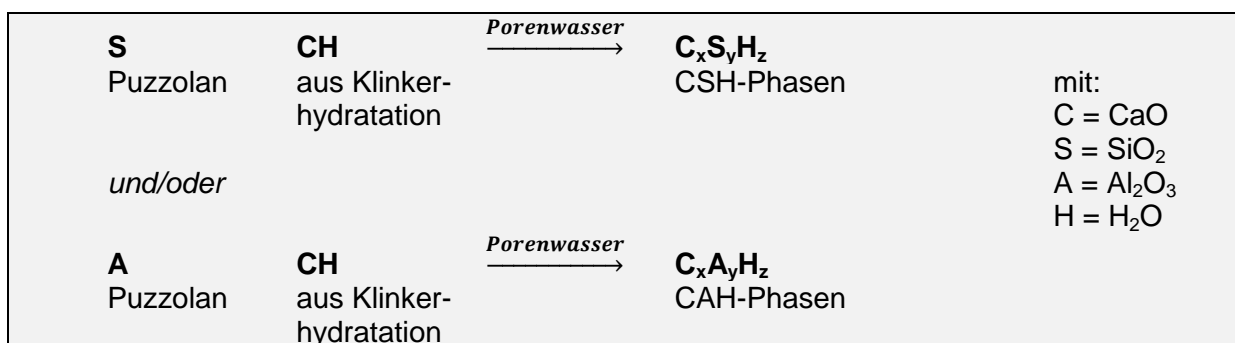
Braunkohleflugaschen können entweder kieselsäurereich oder kalkreich sein. Kieselsäurereiche (alumosilikatische) Flugasche besteht im Wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und hat puzzolanische Eigenschaften. Kalkreiche (sulfocalcitische) Flugasche besteht im Wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{SO}_3$  und hat hydraulische und puzzolanische Eigenschaften

[113]. Die Lage aller 14 untersuchten Braunkohleaschen im Dreistoffdiagramm zeigt Abbildung 1. Demnach sind die untersuchten Braunkohleaschen (BFA) nicht kalkreich sondern eher kieselsäurereich.



**Abbildung 1:** Lage von Braunkohleflugaschen [114] und Lage der 14 untersuchten Braunkohleaschen im Dreistoffdiagramm: Farben: violett: Ausgangsasche („Stabilisat“), gelb: Laugung mit acidophilen schwefeloxidierenden Mikroorganismen, grün: Laugung mit chemolithoautotrophen nitrifizierenden Mikroorganismen, rot: heterotrophe Laugung mit *Acidomonas methanolica* ohne pH-Regelung, blau: chemische Laugung.

Nach mikrobieller Laugung unter Benutzung von acidophilen Fe-/S-oxidierenden oder Fe-reduzierenden MO dominieren in den Proben die sulfathaltigen Phasen Gips, Bassanit und Anhydrit mit bis zu 34,3 Ma.-%. Außerdem Quarz. Der für eine puzzolanische Reaktion wichtige röntgenamorphe Anteil (Glasphase) liegt zwischen 27 und 60 Ma.-%. Aus der Glasphase können in alkalischer Umgebung (pH > 12,5), wie sie z.B. während der Hydratation von zementhaltigen Materialien vorliegt, Ionen ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) herausgelöst werden, die dann für eine puzzolanische Reaktion zur Verfügung stehen. Dabei bilden sich mit dem bei der Hydratation des Zementes frei werdenden Calciumhydroxid vergleichbare Hydratationsprodukte, wie sie auch bei der Erhärtung von Zement entstehen, d.h. im Wesentlichen Calciumsilikat- (CSH) und Calciumaluminathydratphasen (CAH) (Abbildung 2).

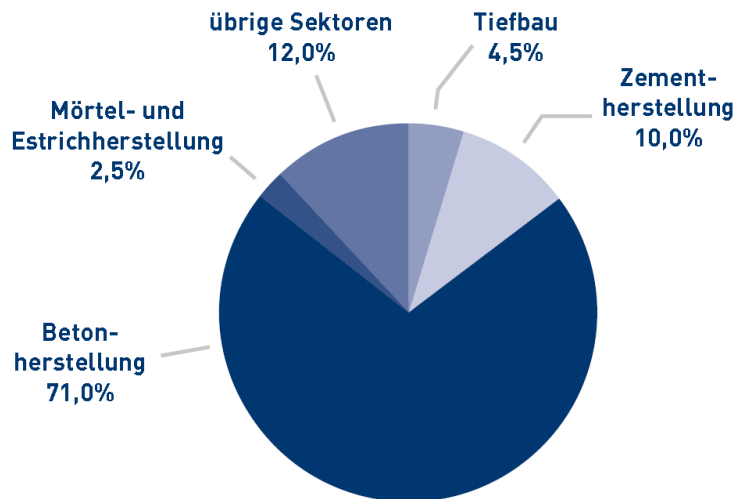


**Abbildung 2:** Vereinfachte chemische Reaktionsgleichungen für die puzzolanische Reaktion.

Prinzipiell denkbar scheint dann der Einsatz als reaktiver Hauptbestandteil von Zementen oder als reaktiver Zusatzstoff bei der Herstellung von Mörteln und Betonen. Somit könnte bei der Zementherstellung Portlandzementklinker ersetzt werden oder in Betonen der Zementgehalt reduziert werden. Beide Verwertungswege verbessern die Ressourcenproduktivität

und reduzieren außerdem die Emission von Treibhausgasen, die bei der Zementherstellung in großem Umfang entstehen.

Das am meisten gebräuchliche Puzzolan bei der Zement-, Beton-, Estrich oder Mörtelherstellung ist Steinkohlenflugasche. In Deutschland fielen im Jahr 2013 3,2 Mio. t Aschen aus Steinkohlenfeuerung an, die nahezu vollständig vermarktet wurden. Die Verwendung von Steinkohlenflugaschen 2013 zeigt Abbildung 3 [1].



**Abbildung 3:** Verwendung von Steinkohlenflugaschen 2013 [1] (Quelle: Verbandsangaben, Berechnungen SST Prof. Dr.-Ing. Stoll und Partner Ingenieurgesellschaft mbH, Aachen).

Nach der Energiereferenzprognose des BMWi wird der Einsatz von Steinkohle bei der Bruttostromerzeugung in Deutschland gegenüber dem Basisjahr 2013 (121,7 TWh) je nach gewähltem Szenario bis zum Jahr 2035 um 31,8 % (Trendszenario) bzw. 82,3 % (Zielszenario) zurückgehen. Entsprechend wird sich auch das Aufkommen an Steinkohlenflugaschen reduzieren [1]. Auch aus diesem Hintergrund ergibt sich die interessante Frage, ob in der Baustoffindustrie bisher nicht verwertete Stabilisate oder Rückstände aus der Aschebehandlung vergleichbare Eigenschaften wie Steinkohlenflugaschen besitzen und in diesem Fall die verminderte Produktionsmenge von Steinkohlenflugaschen kompensiert werden könnte.

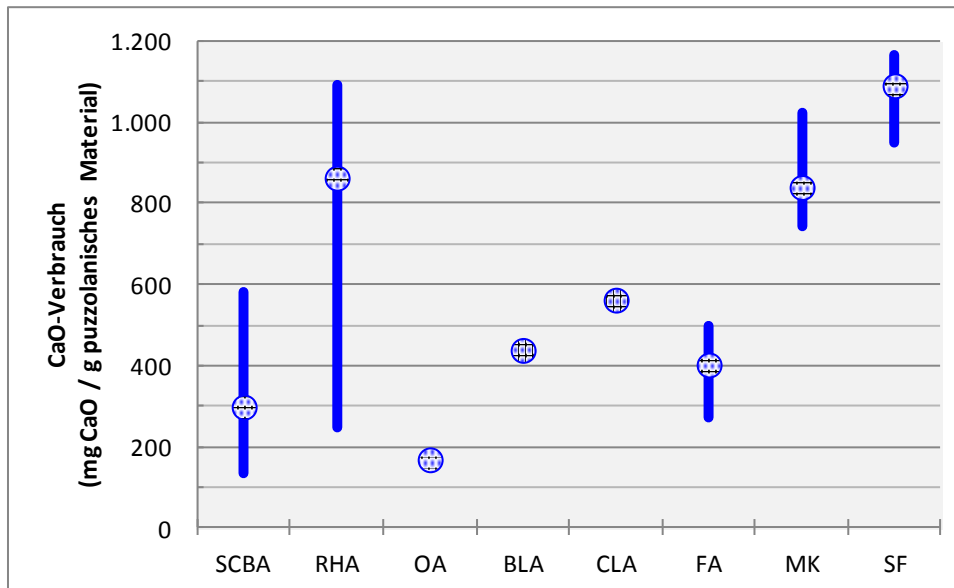
## 2 Bestimmung der puzzolanischen Reaktivität

Die puzzolanische Reaktivität kann indirekt oder direkt bestimmt werden. Üblich als indirekte Methode ist die Bestimmung des Aktivitätsindex [112, 115]. Eine andere indirekte Methode ist die differential-kalorimetrische Untersuchung mittels Wärmeflusskalorimetrie (DCA) an Portlandzement-Asche-Gemischen im Vergleich zu Portlandzement-Quarzsand-Gemischen. Nachteil indirekter Methoden ist, dass sie keine Informationen über den eigentlichen Ablauf der puzzolanischen Reaktion geben, da das Untersuchungsergebnis insbesondere von der Erhärtungscharakteristik des Zements und der Mischungszusammensetzung abhängt.

Direkte Methoden beschreiben die chemische Reaktion des Calciumhydroxids (Portlandit) mit dem Puzzolan. Der Portlanditverbrauch kann mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Thermogravimetrie (TG) oder mit dem Chapelle Test verfolgt werden. Der Chapelle Test ist in Frankreich eine Standardmethode zur Kennzeichnung von Metakaolinen [117]. In Brasilien wird der Test nicht nur für Metakaoline sondern auch für andere puzzolanisch reagierende Materialien angewendet [118]. Für die Untersuchungen an Aschen wurde der Chapelle Test wie folgt modifiziert:

1. 1 g Puzzolan (Asche) wird in 250 mL destilliertem Wasser suspendiert.
2. Zugabe von 2 g CaO zur Suspension. Anschließend wird das Gefäß verschlossen.
3. Mit einem Magnetrührer wird der Gefäßinhalt 16 h lang gerührt und bei einer Temperatur von 90 °C gehalten.
4. Der Verbrauch der Hydroxydionen wird durch Titration mit 0,1-molarer HCl bestimmt.
5. Der CaO-Verbrauch errechnet sich aus der Differenz zwischen der zugegebenen und der in der CaO-Asche-Suspension verbliebenen CaO-Menge.

Mit dem Chapelle Test erhaltene eigene Untersuchungsergebnisse und aus der Literatur [119] entnommene Ergebnisse sind in Abbildung 4 angegeben.

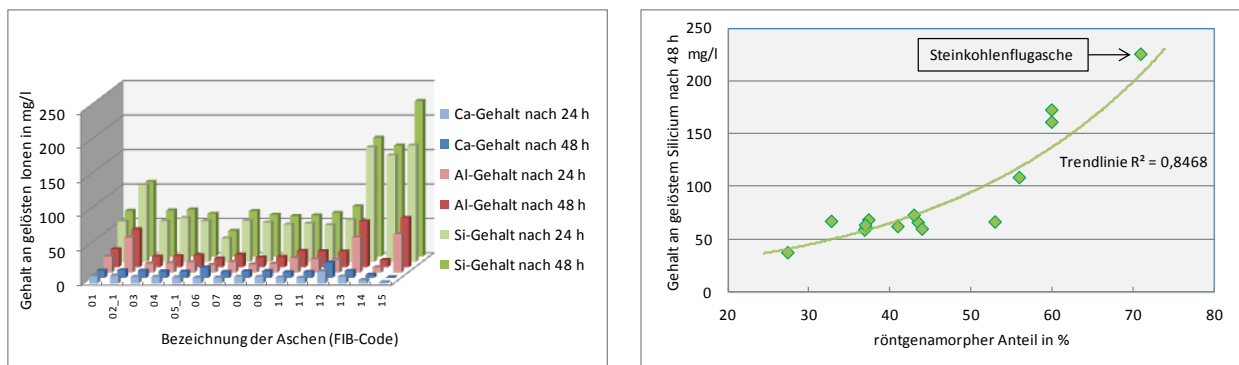


**Abbildung 4:** CaO-Verbrauch der Ausgangsasche („Stabilisat“) 01 (OA), biologisch gelaugten Asche 03 (BLA), chemisch gelaugten Asche 14 (CLA) und 5 anderen aus der Literatur [119] entnommenen puzzolanischen Materialien (SCBA: Asche von Zuckerrohrbagasse, RHA: Reisschalenasche, FA: Flugasche, MK: Metakaolin, SF: Silikastaub). Vertikale Linien geben die Streuung der Ergebnisse an, der Mittelwert ist als Punkt auf der Linie dargestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die die Ausgangsasche (OA) als auch die mikrobiell (BLA) bzw. chemisch gelaugte Asche (CLA) im Vergleich zu den Referenzmaterialien (SCBA, RHA, FA, MK, SF) puzzolanische Aktivität aufweisen (Abbildung 4).

Für eine puzzolanische Reaktion müssen Si- und Al-Ionen verfügbar sein, um CSH- bzw. CAH-Phasen zu bilden. Zum Vergleich wurde daher in einem Löseversuch [120] ermittelt, wie viel Si bzw. Al aus den 14 Braunkohlenaschen und einer handelsüblichen Steinkohlenflugasche im alkalischen Milieu gelöst werden kann (Abbildung 5):

1. 150 mg bei 105 °C getrocknete Asche wurden in 150 g 10 %iger NaOH-Lösung gelöst (Masseverhältnis Lösung/Feststoff = 1.000).
2. Proben bleiben 24 h bzw. 48 h lang bei 60 °C im Schüttelgerät.
3. Abnahme von 2 mL zur Bestimmung der freigesetzten Menge an  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  im Eluat mittels Atomemissionsspektroskopie (ICP-AES).



**Abbildung 5:** Gehalt an gelösten Ionen im Löseversuch (links) und Korrelation des Gehalts an gelösten Silizium-Ionen nach 48 h im Löseversuch (rechts).

Aus den Untersuchungsergebnissen kann abgeleitet werden, dass der überwiegende Anteil der Si-, Al- und Ca-Ionen unter den gewählten Bedingungen (60 °C, NaOH-Lösung) bereits in den ersten 24 h in Lösung geht (Abbildung 5). Da Silizium und Aluminium annähernd gleiche molare Massen haben, wurde die Angabe des Ergebnisses in mg/L Eluat belassen. Si und Al werden nur aus dem röntgenamorphen Anteil der Aschen gelöst, da im kristallinen Zustand Si und Al fest im Kristallgitter eingebunden sind und demzufolge nicht herausgelöst werden. Aus allen Braunkohlenaschen wurden im alkalischen Milieu Si und Al in Lösung gebracht. Es konnte nachgewiesen werden, dass ein höherer röntgenamorphen Anteil der Aschen zu einer höheren Löslichkeit insbesondere des für die puzzolanische Reaktion wichtigen Siliziums führt. Insofern ist bei allen untersuchten Aschen ein puzzolanischer Effekt zu erwarten. Allerdings zeigte ein Vergleich mit einer handelsüblichen Steinkohlenflugasche, dass, aufgrund des geringeren röntgenamorphen Anteils der Braunkohlenaschen und den damit verbundenen geringeren Mengen an gelöstem Si und Al, der puzzolanische Effekt der Braunkohlenaschen schwächer ausgeprägt sein wird als der puzzolanische Effekt von Steinkohleflugaschen.

### 3 Verwertung der Ausgangsasche („Stabilisat“) als puzzolanisch reaktiver Zusatzstoff in Mörtel und Beton

Die Verwendung von nicht genormten Betonzusatzstoffen bedarf nach den bauaufsichtlichen (baurechtlichen) Vorschriften einer Zulassung. Braunkohlenaschen oder Rückstände nach Laugung von Braunkohlenaschen für die Verwendung in Beton, Stahlbeton oder Spannbeton werden derzeit von keiner deutschen oder europäischen Norm erfasst. In den Zulassungsgrundsätzen [116] sind u.a. Anforderungen und Prüfungen für anorganische Betonzusatzstoffe angegeben. Daraus können Hinweise auf die allgemeine betontechnologische Brauchbarkeit abgeleitet werden.

Alle Untersuchungen gem. [116] wurden mit der aufgemahlten Ausgangsasche 01 (massespezifische Oberfläche 5.050 cm<sup>2</sup>/g) durchgeführt. Erhaltene Untersuchungsergebnisse werden mit den in [116] gegebenen Anforderungen für Braunkohlenflugasche (BFA) verglichen.

#### 3.1 Chemische Prüfung

Die Anforderungen an den Gehalt an Magnesiumoxid MgO<sub>ges</sub> ( $\leq 5,0$  Ma.-%), Freikalk CaO<sub>frei</sub> ( $\leq 1,5$  Ma.-%), CaO<sub>ges</sub> ( $8 \leq \text{CaO}_{\text{ges}} \leq 18$  Ma.-%), Sulfat als SO<sub>3</sub> ( $\leq 3,0$  Ma.-%), Gesamtalkali als Na<sub>2</sub>O-Äquivalent ( $\leq 4,0$  Ma.-%) und Chlorid Cl<sup>-</sup> ( $\leq 0,10$  Ma.-%) werden eingehalten. Die Anforderung an den Glühverlust ( $\leq 3,0$  Ma.-%, Prüfergebnis: 6,1 Ma.-%) wird deutlich überschritten. Der Gehalt an reaktionsfähigem Siliziumdioxid, wie in [122] beschrieben, beträgt 19,4 Ma.-% und ist geringer als der für Steinkohleflugaschen gem. [112] angegebenen Mindestwert von 25 Ma.-%.

### 3.2 Feinheit

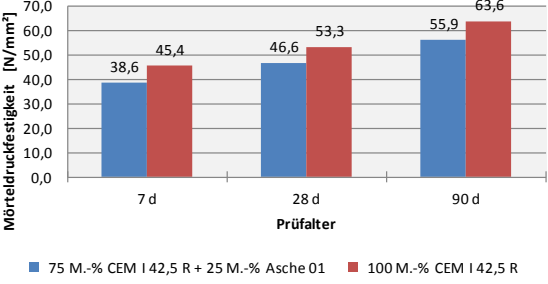
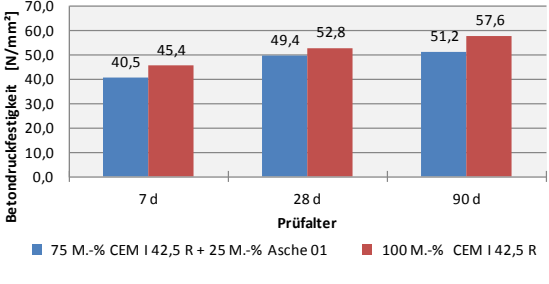
Die Anforderung an den Rückstand auf dem Sieb 0,2 mm ( $\leq 5,0$  Ma.-%) und den Kornanteil  $< 0,040$  mm mittels Luftstrahlsiebung ( $\geq 40$  Ma.-%) wird eingehalten. Eine Partikelgrößenanalyse mit dem Messgerät COULTER LS13320 mit PIDS mittels Laserbeugung ergab folgende Kennwerte der Partikelgrößenverteilung: Mittelwert  $x_m = 41,20 \mu\text{m}$ , Medianwert  $x_{50} = 27,26 \mu\text{m}$ ,  $x_{10} = 3,00 \mu\text{m}$  und  $x_{90} = 105,30 \mu\text{m}$ . Die BET-Oberfläche der Asche 01 beträgt  $20,512 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 3.3 Erstarren und Raumbeständigkeit

Alle Anforderungen werden erfüllt.

### 3.4 Mörtel- und Betondruckfestigkeit

Die Anforderung, dass die Druckfestigkeit der Probekörper mit Betonzusatzstoff im Alter von 28 d im Mittel mindestens 75 % und im Alter von 90 d mindestens 85 % der mittleren Druckfestigkeit der Probekörper ohne Betonzusatzstoff beträgt, wird erfüllt (Abbildung 6). Somit könnte der Betonzusatzstoff nach Erteilung der bauaufsichtlichen Zulassung mit einem entsprechenden Anrechenbarkeitswert auf den Mindestzementgehalt und/oder den höchstzulässigen Wasserzementwert von Betonen [131] angerechnet werden.


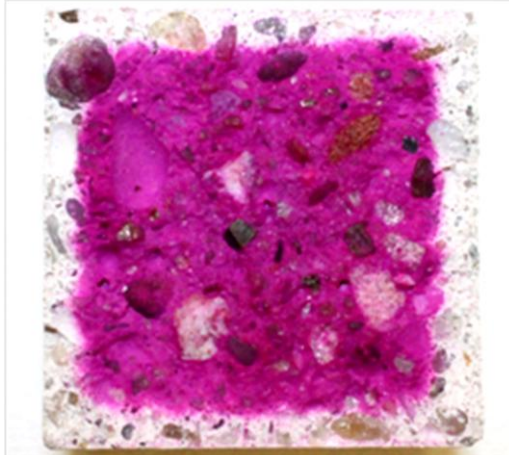
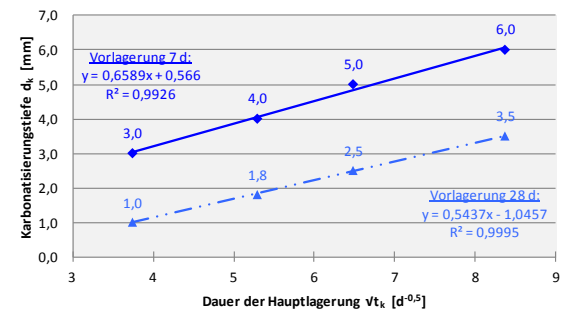
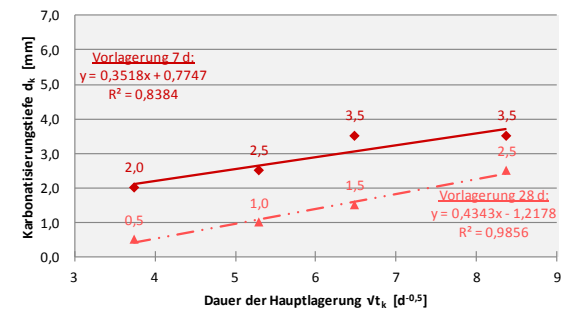
| <p><u>Mörtelzusammensetzung mit Asche 01:</u><br/> <math>z = 337,5 \text{ g CEM I 42,5 R}</math><br/> <math>s = 112,5 \text{ g Asche 01}</math><br/> <math>k = 1.350 \text{ g Normsand}</math><br/> <math>w = 225 \text{ g Wasser}</math><br/> <math>(w/(z+s) = 0,50)</math><br/>         Ausbreitmaß [132]: 145 mm</p>  | <p><u>Betonzusammensetzung mit Asche 01:</u><br/> <math>z = 225 \text{ kg/m}^3 \text{ CEM I 42,5 R}</math><br/> <math>s = 75 \text{ kg/m}^3 \text{ Asche 01}</math><br/> <math>k = 1.911 \text{ kg/m}^3 \text{ Gesteinskörnung A32/B32}</math><br/> <math>w = 150 \text{ kg/m}^3 \text{ Wasser}</math><br/> <math>(w/(z+s) = 0,50)</math><br/>         Ausbreitmaß f [133]: 380 mm (F2)<br/>         Frischbetonrohddichte D [134]: <math>2410 \text{ kg/m}^3</math><br/>         Luftgehalt <math>A_c</math> [135]: 1,3 Vol.-%</p> |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|---|---|-----------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|--|-----------|---|-----------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <p><u>Mörtelzusammensetzung ohne Asche 01:</u><br/> <math>z = 450 \text{ g CEM I 42,5 R}</math><br/> <math>k = 1.350 \text{ g Normsand}</math><br/> <math>w = 225 \text{ g Wasser}</math><br/> <math>(w/z = 0,50)</math><br/>         Ausbreitmaß [132]: 166 mm</p>  | <p><u>Betonzusammensetzung ohne Asche 01:</u><br/> <math>z = 300 \text{ kg/m}^3 \text{ CEM I 42,5 R}</math><br/> <math>k = 1.922 \text{ kg/m}^3 \text{ Gesteinskörnung A32/B32}</math><br/> <math>w = 150 \text{ kg/m}^3 \text{ Wasser}</math><br/> <math>(w/z = 0,50)</math><br/>         Ausbreitmaß f [133]: 370 mm (F2)<br/>         Frischbetonrohddichte D [134]: <math>2370 \text{ kg/m}^3</math><br/>         Luftgehalt <math>A_c</math> [135]: 2,4 Vol.-%</p>   |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| <p><u>Probekörper:</u><br/>         jeweils 3 Prismen (40x40x160) mm</p>   | <p><u>Probekörper:</u><br/>         jeweils 3 Würfel (150x150x150) mm</p>   |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
|  <table border="1"> <caption>Mörteldruckfestigkeit [N/mm²]</caption> <thead> <tr> <th>Prüfalter</th> <th>75 M.-% CEM I 42,5 R + 25 M.-% Asche 01</th> <th>100 M.-% CEM I 42,5 R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7 d</td> <td>38,6</td> <td>45,4</td> </tr> <tr> <td>28 d</td> <td>46,6</td> <td>53,3</td> </tr> <tr> <td>90 d</td> <td>55,9</td> <td>63,6</td> </tr> </tbody> </table> | Prüfalter   | 75 M.-% CEM I 42,5 R + 25 M.-% Asche 01 | 100 M.-% CEM I 42,5 R | 7 d | 38,6 | 45,4 | 28 d | 46,6 | 53,3 | 90 d | 55,9 | 63,6 |  <table border="1"> <caption>Betondruckfestigkeit [N/mm²]</caption> <thead> <tr> <th>Prüfalter</th> <th>75 M.-% CEM I 42,5 R + 25 M.-% Asche 01</th> <th>100 M.-% CEM I 42,5 R</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>7 d</td> <td>40,5</td> <td>45,4</td> </tr> <tr> <td>28 d</td> <td>49,4</td> <td>52,8</td> </tr> <tr> <td>90 d</td> <td>51,2</td> <td>57,6</td> </tr> </tbody> </table> | Prüfalter | 75 M.-% CEM I 42,5 R + 25 M.-% Asche 01 | 100 M.-% CEM I 42,5 R | 7 d | 40,5 | 45,4 | 28 d | 49,4 | 52,8 | 90 d | 51,2 | 57,6 |
| Prüfalter  | 75 M.-% CEM I 42,5 R + 25 M.-% Asche 01   | 100 M.-% CEM I 42,5 R                   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 7 d  | 38,6  | 45,4                                    |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 28 d   | 46,6  | 53,3                                    |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 90 d   | 55,9  | 63,6                                    |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| Prüfalter  | 75 M.-% CEM I 42,5 R + 25 M.-% Asche 01   | 100 M.-% CEM I 42,5 R                   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 7 d  | 40,5  | 45,4                                    |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 28 d   | 49,4  | 52,8                                    |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 90 d   | 51,2  | 57,6                                    |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |  |           |   |                       |     |      |      |      |      |      |      |      |      |

**Abbildung 6:** Mörteldruckfestigkeit in Anlehnung an DIN EN 196-1 [126] (links) und Betondruckfestigkeit  $f_{c,cube}$  gem. DIN EN 12390-2 [136] und DIN EN 12390-3 [137] (rechts).



### 3.5 Carbonatisierungsverhalten

Die Anforderung, dass Probekörper mit Betonzusatzstoff im Vergleich zu Probekörpern ohne Betonzusatzstoff kein deutlich ungünstigeres Verhalten hinsichtlich der Carbonatisierungstiefe sowie der Carbonatisierungsgeschwindigkeit aufweisen dürfen, wird nicht erfüllt (Abbildung 7). Nach dem Entschalen lagerte die halbe Anzahl der Probekörper (Prismen 40x40x160 mm) als Vorlagerung bis zum Alter von 7 d unter Wasser (20 °C) und als Vorlagerung bis zum Alter von 28 d unter Wasser (20 °C). In der anschließenden Hauptlagerung lagerten die Probekörper 70 d im Normalklima 20 °C/65 % rF. Die Carbonatisierungsgeschwindigkeit  $v_k$  während der Hauptlagerung wurde aus der Carbonatisierungstiefe  $d_k$  in mm und der Carbonatisierungsdauer  $t_k$  in d durch lineare Regression aus der Gleichung  $d_k = d_0 + v_k \cdot \sqrt{t_k}$  ermittelt.

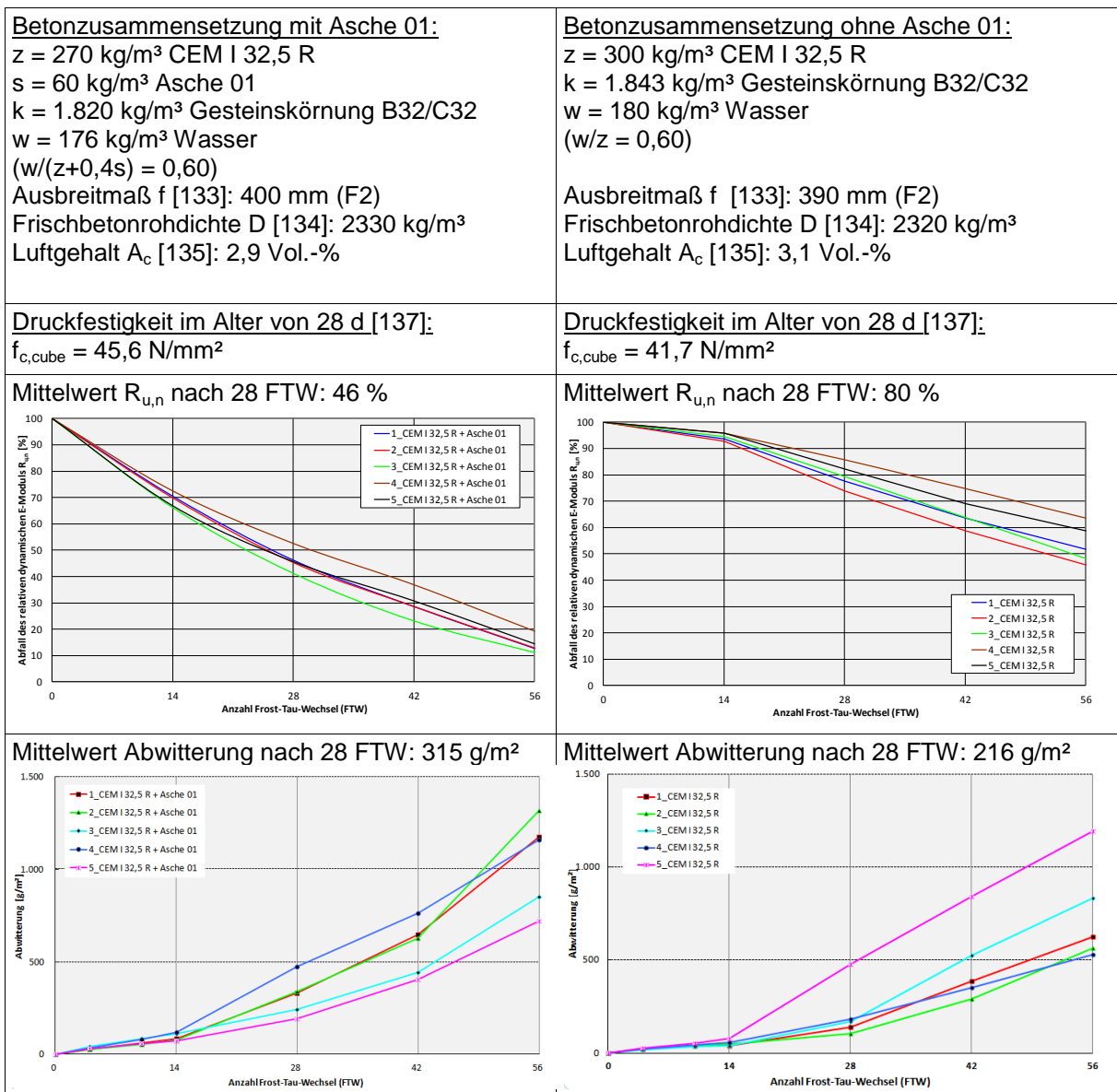
|  |  |
|--|--|
| <u>Feinbetonzusammensetzung mit Asche 01:</u><br>z = 337,5 g CEM III/A 32,5 N<br>s = 112,5 g Asche 01<br>k = 1.350 g Gesteinskörnung A8/B8<br>w = 225 g Wasser<br>(w/(z+s) = 0,50)             | <u>Feinbetonzusammensetzung ohne Asche 01:</u><br>z = 450 g CEM III/A 32,5 N<br>k = 1.350 g Gesteinskörnung A8/B8<br>w = 225 g Wasser<br>(w/z = 0,50)  |
| <u>Druckfestigkeit [126]:</u><br>nach Vor- und Hauptlagerung (Alter 77 d):<br>33,5 N/mm <sup>2</sup><br>nach Vor- und Hauptlagerung (Alter 98 d):<br>49,6 N/mm <sup>2</sup>                    | <u>Druckfestigkeit [126]:</u><br>nach Vor- und Hauptlagerung (Alter 77 d):<br>47,3 N/mm <sup>2</sup><br>nach Vor- und Hauptlagerung (Alter 98 d):<br>59,1 N/mm <sup>2</sup>                    |
| <u>Carbonatisiertes Prisma (heller Bereich) nach Vor- und Hauptlagerung im Alter von 77 d:</u>   | <u>Carbonatisiertes Prisma (heller Bereich) nach Vor- und Hauptlagerung im Alter von 77 d:</u>   |
|   |    |
| <u>Carbonatisierungsgeschwindigkeit <math>v_k</math>:</u><br>nach Vorlagerung 7 d: $0,659 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-0,5}$<br>nach Vorlagerung 28 d: $0,544 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-0,5}$ | <u>Carbonatisierungsgeschwindigkeit <math>v_k</math>:</u><br>nach Vorlagerung 7 d: $0,352 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-0,5}$<br>nach Vorlagerung 28 d: $0,434 \text{ mm} \cdot \text{d}^{-0,5}$ |
|   |    |

**Abbildung 7:** Carbonatisierungsverhalten von Feinbeton mit (links) und ohne Asche 01 (rechts) nach 2 unterschiedlich langen Vorlagerungen unter Wasser.

### 3.6 Frostwiderstand

Der Frostwiderstand wurde mittels CIF-Test (Capillary suction, Internal damage and Freeze thaw test, [138]) untersucht. Maßgebendes Abnahmekriterium ist die innere Schädigung des Betons. Der Beton gilt als geschädigt, wenn ein relativer dynamischer E-Modul  $R_{u,n} = 0,75$  bzw. 75 % unterschritten wird. Dieses Schädigungskriterium darf erst nach  $\geq 28$  Frost-Tau-Wechseln (FTW) erreicht sein. Zusätzliches Abnahmekriterium ist die Abwitterung nach 28 Frost-Tau-Wechseln. Dabei gilt für den Mittelwert der Prüfserie  $\leq 1.500 \text{ g/m}^2$  und für die 95 %-Quantile der Prüfserie  $\leq 1.800 \text{ g/m}^2$  [139].

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass die Probekörper mit Betonzusatzstoff bereits nach 14 Frost-Tau-Wechseln geschädigt sind ( $R_{u,n} = 69 \%$ , Abbildung 8). Die Probekörper ohne Betonzusatzstoff erfüllen das Abnahmekriterium für die innere Schädigung. Das Abnahmekriterium der Abwitterung wird von beiden Prüfserien erfüllt.



**Abbildung 8:** Frostwiderstand gem. [138] von Beton mit (links) und ohne Asche 01 (rechts).



### 3.7 Schwindverhalten

Die Anforderung, dass Probekörper mit Betonzusatzstoff im Vergleich zu Probekörpern ohne Betonzusatzstoff keine deutlich größeren Schwindmaße aufweisen dürfen, wird erfüllt (Abbildung 9).

Nach dem Entschalen nach  $(24 \pm 2)$  h lagerten die Probekörper (Prismen  $(100 \times 100 \times 400)$  mm) 6 d in einem Wasserbad mit Leitungswasser von  $(20 \pm 2)$  °C und anschließend im Normklima  $20$  °C/ $65$  % rF. Die Messung der Längenänderung erfolgte nach dem Prinzip „Graf-Kaufmann“ in Anlehnung an DIN 52450 [140], Messgerät A. Die Stirnseiten der Probekörper sind abgedichtet um sicherzustellen, dass die Feuchtigkeitsabgabe nur über die Mantelflächen erfolgen kann [141].

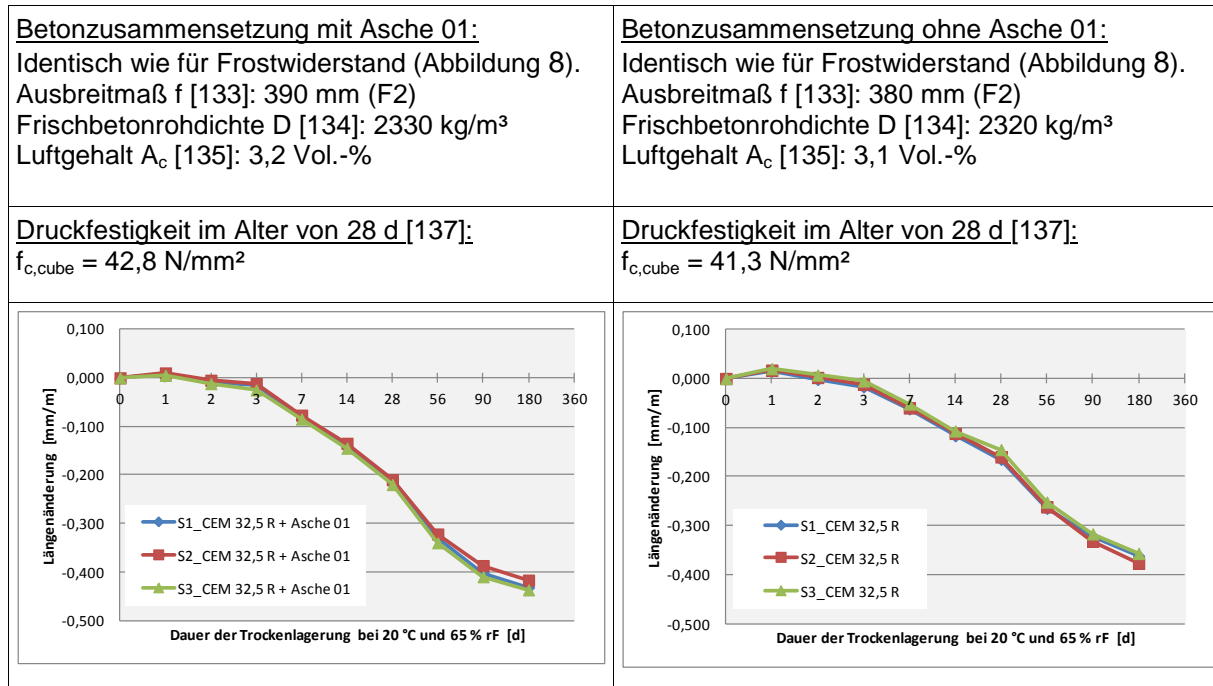


Abbildung 9: Schwinden von Beton mit (links) und ohne Asche 01 (rechts).

### 3.8 Gesamtbewertung der Ergebnisse zur Verwertung der Ausgangsasche („Stabilisat“) als puzzolanisch reaktiver Zusatzstoff in Mörtel und Beton

Ein deutlich ungünstigeres Verhalten von Probekörpern mit „Stabilisat“ im Vergleich zu Probekörpern ohne „Stabilisat“ wurde lediglich beim Carbonatisierungsverhalten und beim Frostwiderstand (innere Schädigung) von Beton festgestellt. Eine schnelle Carbonatisierung führt bei Beton, der Bewehrung oder anderes eingebettetes Metall enthält und der Luft und Feuchte ausgesetzt ist, zu Bewehrungskorrosion. Ggf. müsste mit anderen Maßnahmen (höhere Betondruckfestigkeitsklasse, carbonatisierungsbremsende Beschichtung) die höhere Carbonatisierungsgeschwindigkeit kompensiert werden. Für Bauteile im Innenbereich wäre die Carbonatisierung aufgrund geringer Luftfeuchte kein Problem.

Hinsichtlich des Frostwiderstands wären Anwendungsbereiche mit Umweltbedingungen, die zu einer hohen Wassersättigung im Beton führen (Wasserbehälter, Bauteile in Wasserwechselzonen), auszuschließen.

#### 4 Verwertung der Ausgangsasche („Stabilisat“) und deren Rückständen aus Aschelaugung als reaktiver Hauptbestandteil in Normalzementen

Hauptbestandteile im Zement neben dem Portlandzementklinker sollen möglichst mit eigener Reaktivität zur Hydratation des Zementes beitragen. Über diese Reaktivität kann der Anteil des Klinkers an der Gesamtmenge des produzierten Zements (Klinker-Zement-Faktor) reduziert werden, was sich vorteilhaft auf die emittierte CO<sub>2</sub>-Menge bei der Zementherstellung und die Ressourcenproduktivität auswirkt [128]. Neben diesen ökologischen Aspekten müssen aber auch mechanische, physikalische und chemische Anforderungen sowie Anforderungen an die Dauerhaftigkeit der Zemente erfüllt werden.

Eine zu beachtende Besonderheit sind die hohen Sulfatgehalte in „Stabilisaten“ und ggf. auch in deren Rückständen bei Aschelaugung. Hohe Sulfatgehalte können problematisch in Bezug auf die Raumbeständigkeit der Zemente sein. So gelten für Portlandkompositzemente in Abhängigkeit von der Festigkeitsklasse maximale Sulfatgehalte (als SO<sub>3</sub>) von ≤ 3,5 bzw. ≤ 4,0 Ma.-% [122]. Der verwendete CEM I 42,5 R hat einen SO<sub>3</sub>-Gehalt von 3,3 Ma.-%. Ein Bindemittel aus 90 % dieses CEM I 42,5 R und 10 % der Braunkohlasche 11\_1 hat rechnerisch einen SO<sub>3</sub>-Gehalt von 4,3 Ma.-% und in der Kombination 80 % und 20 % einen SO<sub>3</sub>-Gehalt von 5,4 Ma.-%. In beiden Fällen ist der Grenzwert aus der Zementnorm [122] überschritten.

Im Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland (S. 307, [129]) wird von Zementen mit Anteilen an kieselsäurereicher Braunkohlenflugasche < 20 % mit hohem Sulfatgehalt (SO<sub>3</sub>-Gehalt > 7 Ma.-%) berichtet, die raumbeständig sind. Gemäß DDR-Standard TGL 28101/03 [130] durfte der Sulfatgehalt (als SO<sub>3</sub>) von Aschen als Kompositmaterial für Zemente höchstens 6,0 Ma.-% betragen. Nach geltender europäischer Norm [112] ist für Steinkohleflugaschen der Sulfatgehalt (als SO<sub>3</sub>) auf ≤ 3,0 Ma.-% begrenzt.

Eine Einschätzung unter welchen Randbedingungen, insbesondere unter welchen Feuchte- und/oder Frostbedingungen, solche Bindemittel mit erhöhten Sulfatgehalten dauerhaft sind, muss im konkreten Einzelfall geprüft werden. Ggf. könnte auch nach der Aschelaugung das Sulfat abgereichert werden, was allerdings zusätzliche Aufbereitungsschritte erfordern würde.

#### 5 Verwertung der Ausgangsasche („Stabilisat“) und deren Rückständen aus Aschelaugung als Rohstoff bei der Portlandzementklinkerherstellung als Bestandteil des Rohmehls

Portlandzementklinker wird durch Sinterung einer genau festgelegten Rohstoffmischung (Rohmehl, feuchte Rohmasse oder Rohschlamm) hergestellt, die Elemente enthält, die gewöhnlich als Oxide ausgedrückt werden, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie geringe Mengen anderer Stoffe [122]. Die Rohstoff- und Klinkerzusammensetzung wird im Allgemeinen über folgende Parameter gekennzeichnet, wobei die Oxide jeweils in Ma.-% angegeben werden [123, 124]:

|                     |  |
|---------------------|--|
| Kalkstandard I      | KST = 100 CaO / (2,8 SiO <sub>2</sub> + 1,1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 0,7 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), |
| Silikatmodul        | SM = SiO <sub>2</sub> / (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ),                        |
| Tonerdemodul        | TM = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,   |
| Sulfatisierungsgrad | SG = 72,93 SO <sub>3</sub> / (61,98 K <sub>2</sub> O + 94,20 Na <sub>2</sub> O).                                   |

Bei der Portlandzementklinkerherstellung werden als Siliziumträger üblicherweise Mergel, Sand und Löß verwendet. In geringeren Mengen kann auch über die Kalksteinkomponente des Rohmehls SiO<sub>2</sub> eingetragen werden, z.B. bei Verwendung von Mergelkalkstein oder Kalkmergel.

Alle untersuchten Braunkohleaschen weisen hohe SiO<sub>2</sub>-Gehalte auf. Die mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse (μ-RFA) ermittelten SiO<sub>2</sub>-Gehalte liegen zwischen 36 und 77 Ma.-%. Prinzipiell könnten somit sowohl die Ausgangsäsche („Stabilisat“) als auch die biologisch oder chemisch gelaugten Braunkohleaschen als Rohmehlkomponente einer Verwertung zugeführt werden. Bei größerer Feinheit der SiO<sub>2</sub>-Komponente gegenüber dem herkömmlich eingesetzten Rohstoff Sand kann außerdem bei der gemeinsamen Mahlung Mahlenergie eingespart werden. Dieser Effekt verstärkt sich, wenn in der Praxis eine separate Mahlung der Sandkomponente durchgeführt wird.

Mit Brennversuchen zur Erzeugung von Laborklinker sollte überprüft werden, ob die Ausgangsäsche („Stabilisat“) und Rückstände aus Aschelaugung herkömmliche Ausgangsstoffe für das Rohmehl substituieren kann und wie sich diese Substitution auf die Druckfestigkeit der Laborzemente (Laborklinker + 1,6 Ma.-% α-Halbhydrat (Stuckgips) und 1,6 Ma.-% Anhydrit zur Regelung des Erstarrungsverhaltens) auswirkt. Die Brennversuche wurden praxisnah mit den 5 Rohmehlausgangsstoffen (Kalksteinschotter, Sand aus Buntsandstein, Quarzsand, Walzzunder und Anhydrit) eines renommierten deutschen Zementherstellers durchgeführt. Die Zielgrößen für die Rohmehlzusammensetzung sind in Tabelle 1 angegeben.

**Tabelle 1:** Zielgrößen für die Rohmehlzusammensetzung.

| <b>Kenngößen für das Rohmehl</b>  | <b>Angestrebter Zielbereich</b>                               |
|---|---|
| Siebrückstand   | max. 3 Ma.-% auf Sieb 200 μm,<br>12 – 15 Ma.-% auf Sieb 90 μm |
| Kalkstandard KST  | 98 – 99 %   |
| Silikatmodul SM   | 3,5 – 3,6 %   |
| Na <sub>2</sub> O-Äquivalent (= Na <sub>2</sub> O + 0,658·K <sub>2</sub> O) | ≤ 1,0 %   |
| SO <sub>3</sub> -Gehalt   | ≤ 0,3 Ma.-%   |

Unter Einhaltung der in Tabelle 1 angegebenen Zielbereiche wurde eine Rohmehlzusammensetzung unter der Prämisse gewählt, einen möglichst hohen Anteil der Braunkohlenasche im Rohmehl zu erreichen. Limitierender Faktor für einen hohen Braunkohlenascheinsatz war in 14 von 19 Rohmehlzusammensetzungen jedoch der Sulfatgehalt in den Aschen. Allerdings kann dadurch Anhydrit komplett als Ausgangsstoff für das Rohmehl substituiert werden. Außerdem kann zusätzlich aufgrund des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes in den Braunkohleaschen Walzzunder als Ausgangsstoff für das Rohmehl komplett substituiert werden. Aufwendungen für den Zukauf und die Aufbereitung (Mahlenergie) von Anhydrit und des schwer mahlbaren Walzzunders können eingespart werden. Ggf. kann für den Einsatz von Braunkohleaschen im Zementwerk eine „Verwertungsgebühr“ erzielt werden, die den Kostenaufwand für Rohmehlausgangsstoffe reduziert.

Die Berechnungen zeigen, dass lediglich vier Rohmehlzusammensetzungen einen geringeren Einsatz von Kalksteinschotter als Ausgangsstoff im Vergleich zur Rohmehlmischung ohne Braunkohlenasche erfordern. Maximal kann 0,3 Ma.-% Kalksteinschotter eingespart werden (mit Braunkohlenasche 08). Den höchsten Kalksteinschottergehalt weist die Rohmehlzusammensetzung mit der Braunkohlenasche 13 mit 89,9 Ma.-% auf. Je weniger Kalksteinschotter, der überwiegend aus dem chemischen Stoff Calciumcarbonat CaCO<sub>3</sub> besteht, im Rohmehl vorhanden ist, desto weniger CO<sub>2</sub> wird während des Brennprozesses durch die Decarbonatisierung des Kalksteins freigesetzt. 0,3 Ma.-% weniger CaCO<sub>3</sub> je Tonne Rohmehl führen zu Einsparung von 0,13 Ma.-% CO<sub>2</sub> während des Brennprozesses.

Vier Rohmehlzusammensetzungen (mit den Braunkohlenaschen 01, 05\_1, 12 und 14) und eine Rohmehlzusammensetzung mit allen fünf Original-Ausgangsstoffen des Zementherstellers wurden für Brennversuche zur Erzeugung von Laborklinker ausgewählt. Der Laborklinker wurde in einem Hochtemperaturofen gebrannt. Dazu wurden die Materialien für den La-

borklinker M1 bis M5 im Hochtemperaturofen von Labortemperatur ausgehend mit 8 K/h bis auf 1.450 °C aufgeheizt, 1 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend außerhalb des Ofens auf einem gekühlten Metallblock abgekühlt und auch schon grob zerkleinert. Auf diese Weise wurden aus 300 g Ausgangsmaterial ca. 170 g Laborklinker je Mischung hergestellt.

Nach dem Brand lag der Laborklinker in stückiger Form vor. Zwei Chargen von ca. 90 g wurden in einer Scheibenschwingmühle aufgemahlen und anschließend homogenisiert. In Tabelle 2 ist die erreichte Feinheit (nach Blaine, [110]) und die dazu erforderliche Mahldauer angegeben. Die erreichten Blaine-Werte entsprechen dem oberen Bereich der Mahlfeinheit eines Portlandzementes der Festigkeitsklasse 42,5 (VDZ, S. 138, [123]).

**Tabelle 2:** Feinheiten der gemahlten Laborklinker.

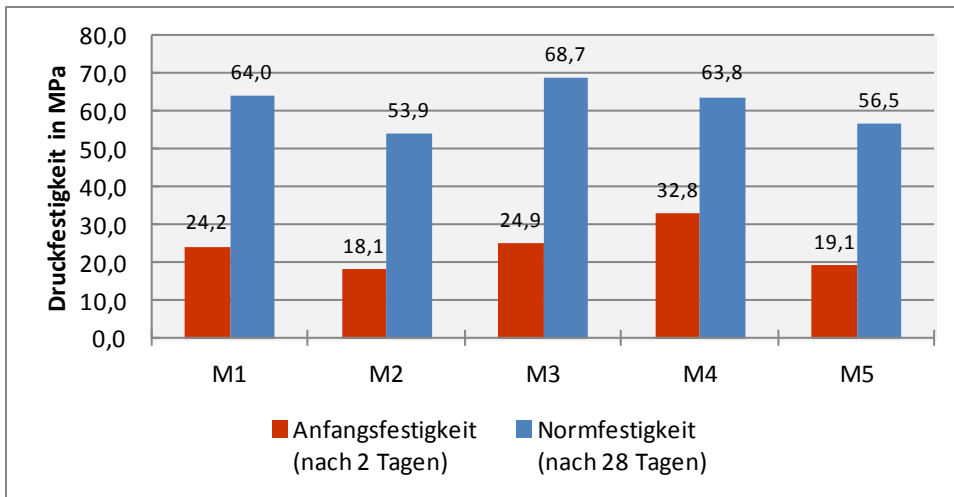
| Kenngröße  | Laborklinker aus Mischung |       |       |       |       |
|--|---------------------------|-------|-------|-------|-------|
|  | M1                        | M2    | M3    | M4    | M5    |
| Spezifische Oberfläche (Blaine-Wert) nach Mahlung [cm <sup>2</sup> /g] | 4.270                     | 4.120 | 4.370 | 3.910 | 3.640 |
| Mahldauer [min]  | 6                         | 6     | 12    | 9     | 8     |

Portlandzementklinker besteht im Wesentlichen aus den Klinkerphasen Tricalciumsilikat (C<sub>3</sub>S), Dicalciumsilikat (C<sub>2</sub>S), Tricalciumaluminat (C<sub>3</sub>A) und Tetracalciumaluminatferrit (C<sub>4</sub>AF). Die Ergebnisse einer mittels XRD durchgeführten quantitativen Bestimmung der vier Klinkerphasen der fünf Laborklinker zeigt Tabelle 3. Alle fünf Laborklinker liegen im üblichen Bereich der Phasenzusammensetzung eines Zementklinkers (VDZ, S. 37, [123]). Lediglich der Freikalkgehalt im Laborklinker M5 fällt etwas höher aus. Bei der Zementherstellung wird im Allgemeinen der Freikalkgehalt auf < 2 % begrenzt, damit der daraus hergestellte Zement raumbeständig ist und schädliches Kalktreiben verhindert wird [125].

**Tabelle 3:** Röntgenografisch bestimmte Phasenzusammensetzung der Laborklinker.

| Klinkerphase                       | Formel  | Laborklinker aus |      |      |      |      |
|------------------------------------|---|------------------|------|------|------|------|
|                                    |   | M1               | M2   | M3   | M4   | M5   |
| Tricalciumsilikat [Ma.-%]          | 3CaO · SiO <sub>2</sub>   | 60,9             | 54,3 | 58,8 | 54,4 | 53,6 |
| Dicalciumsilikat [Ma.-%]           | 2CaO · SiO <sub>2</sub>   | 17,0             | 24,7 | 18,6 | 15,2 | 24,7 |
| Tricalciumaluminat [Ma.-%]         | 3CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 8,5              | 4,4  | 7,3  | 8,3  | 8,6  |
| Tetracalciumaluminatferrit [Ma.-%] | 4CaO · (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 6,0              | 11,0 | 7,0  | 7,6  | 9,3  |
| Freikalk                           | CaO <sub>frei</sub>   | <<1              | <<1  | <<1  | 1,3  | 3,2  |
| Spinell                            | MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>  | <1               | <1   | <1   | <<1  | <1   |
| röntgenamorpher Anteil             | ---   | 7                | 5    | 7    | 13   | 0    |

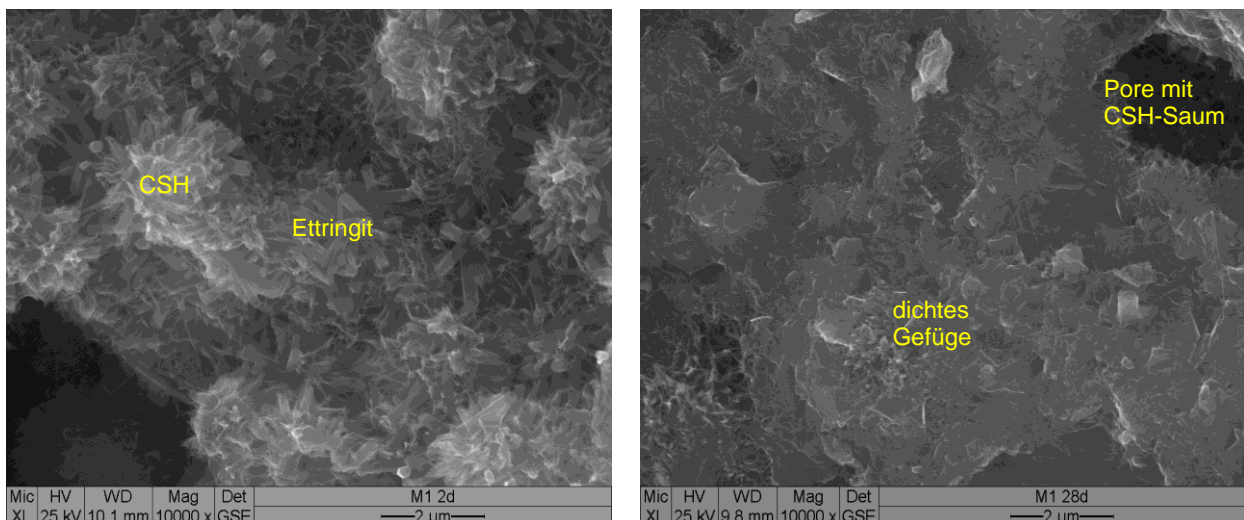
An den Laborzementen wurde in Anlehnung an [126] die Anfangs- (nach 2 d) und die Normfestigkeit (nach 28 d) an Kleinprismen (60x10x10) mm bestimmt (Abbildung 10). Kleinprismen mussten aufgrund der geringen verfügbaren Materialmenge der Laborzemente gewählt werden.



**Abbildung 10:** Druckfestigkeit der Laborzemente in Anlehnung an [126].

Die Festigkeitsentwicklung der Laborzemente bestätigt die Ergebnisse der DCA-Untersuchungen bis zu einer Hydratationszeit von 48 h. Laborzemente mit der höchsten Wärmeentwicklung (in der Reihenfolge M4, M3 und M1) zeigen auch die höchsten Anfangsfestigkeiten (Abbildung 10). Höchstwahrscheinlich spielen hier auch Lösungsvorgänge aus der röntgenamorphen Phase eine Rolle, da der Anteil der röntgenamorphen Phase in der Reihenfolge M4, M3 und M1, M2, M5 abnimmt (siehe Tabelle 3). Mit den erreichten Druckfestigkeitskennwerten entsprechen die Laborzemente M2 und M5 der Druckfestigkeitsklasse 42,5 N, die Laborzemente M1 und M3 der Druckfestigkeitsklasse 52,5 N und der Laborzement M4 der Druckfestigkeitsklasse 52,5 R [122].

Obwohl bei allen fünf Rohmehlmischungen die Kenngrößen im angestrebten Zielbereich liegen (siehe Tabelle 1), schwanken insbesondere die Anfangsfestigkeiten überraschenderweise stark (Abbildung 10). Aus dem Gefüge heraus sind die Unterschiede nicht erklärbar. REM-Bilder nach 2 und 28 d Hydratationsdauer zeigen bei Mörteln aus den fünf Laborzementen die gleiche Gefügebildung (Abbildung 11). Nach 2 d Hydratation dominieren prismatische Ettringitkristalle und CSH-Phasen. Nach 28 d Hydratation zeigt sich ein dicht verwachsenes Gefüge mit noch teilweise sichtbaren Ettringitkristallen und CSH-Phasen, z.B. als Saum an Porenwänden.



**Abbildung 11:** Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Mörtel mit dem Laborzement M1 nach 2 d (links) und 28 d (rechts) Hydratation.

## 6 Verwertung der Rückstände aus Aschelaugung in anderen Bindemittelsystemen

Zusätzlich wurden in diesem Teilprojekt Stoffsysteme untersucht, in denen ein hoher Sulfatgehalt der Aschen kein Problem darstellt. Möglich erscheint die Verwertung in Gips-Zement-Puzzolan-Bindemitteln (GZP-Bindemittel) oder in Sulfathüttenzement (engl. supersulfated cement, SSC).

Es wurde gezeigt, dass eine Verwertung von Laugungsrückständen in GZP-Bindemitteln oder in Sulfathüttenzement prinzipiell möglich ist. Allerdings stellen diese beiden Verwertungswege absolute Nischen dar.

## 7 Literatur

- [1] Bundesverband Baustoffe – Steine und Erden e.V.: *Studie „Die Nachfrage nach Primär- und Sekundärrohstoffen der Steine-und-Erden-Industrie bis 2035 in Deutschland“*, Berlin, 03 2016.
- [110] *DIN EN 196-6:2010-05, Prüfverfahren für Zement – Teil 6: Bestimmung der Mahlfineinheit; Deutsche Fassung EN 196-6:2010*, 2010.
- [112] *DIN EN 450-1:2012-10, Flugasche für Beton – Teil 1: Definition, Anforderungen und Konformitätskriterien; Deutsche Fassung EN 450-1:2012*, 2012.
- [113] *DIN EN 14227-4:2013-08, Hydraulisch gebundene Gemische – Anforderungen – Teil 4: Flugasche für hydraulisch gebundene Gemische; Deutsche Fassung EN 14227-4:2013*, 2013.
- [114] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV), Arbeitsgruppe „Gesteinskörnungen, ungebundene Bauweisen“, *FGSV 624: Merkblatt über die Verwendung von Kraftwerksnebenprodukten im Straßenbau (M KNP)*, Köln, 12 2009.
- [115] ASTM International, *ASTM Standard C311, Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete*.
- [116] Deutsches Institut für Bautechnik, *Grundsätze für die Erteilung von Zulassungen für anorganische Betonzusatzstoffe (Zulassungsgrundsätze)*, Fassung 12 2004.
- [117] AFNOR, Association Française de Normalisation, *Standard NF P 18-513:2010, Pozzolanic addition for concrete – Metakaolin – Definitions, specifications and conformity criteria*, 2010.
- [118] ABNT, Associação Brasileira de Normas Técnicas, *NBR 15.895/10, Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado*, 2010.
- [119] V. A. Quarcioni, F. F. Chotoli, A. C. V. Coelho und M. A. Cincotto, „Indirect and direct Chapelle’s method for the determination of lime consumption in pozzolanic materials,“ *Rev. IBRACON Estrut. Mater.*, Bd. 8, Nr. 1, pp. 1-7, 2015.
- [120] A. Buchwald, R. Kriegel, C. Kaps und H. D. Zellmann, *Untersuchungen zur Reaktivität von Metakaolinen für die Verwendung in Bindemittelsystemen*, Vortrag auf der 5. Tagung Bauchemie in München, 9./10.10.2003.
- [122] *DIN EN 197-1:2011-11, Zement – Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement; Deutsche Fassung EN 197-1:2011*, 2011.
- [123] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (VDZ), *VDZ-Zement-Taschenbuch – 51. Ausgabe*, VDZ e.V., Düsseldorf, 2008.



- [124] J. Stark, H. Huckauf und G. Seidel, Bindebaustoff-Taschenbuch – Band 3 – Brennprozeß und Brennanlagen, 1. Aufl., Berlin: VEB Verlag für Bauwesen, 1985.
- [125] J. Stark und B. Wicht, Dauerhaftigkeit von Beton – Der Baustoff als Werkstoff, 2. akt. u. erw. Aufl., Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2013.
- [126] *DIN EN 196-1:2005-05, Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN 196-6:2005*, 2005.
- [128] Wuppertaler Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH, *Rohstoffversorgung und Ressourcenproduktivität in der deutschen Zementindustrie – Analyse des Status quo und Perspektiven*, Wuppertal, 10 2015.
- [129] RWE AG, Zentralbereich Forschung und Entwicklung, Handbuch der Verwertung von Braunkohlenfilteraschen in Deutschland, Essen: RWE Power AG, 1995.
- [130] *TGL 28101/03: Zemente – Zumahlstoffe und Füllerzusatz*, 04 1989.
- [131] *DIN 1045-2:2008-08, Tragwerke aus Beton, Stahlbeton und Spannbeton – Teil 2: Beton – Festlegung, Eigenschaften, Herstellung und Konformität – Anwendungsregeln zu DIN EN 206-1*, 2008.
- [132] *DIN EN 1015-3:2007-05, Prüfverfahren für Mörtel für Mauerwerk – Teil 3: Bestimmung der Konsistenz von Frischmörtel (mit Ausbreittisch); Deutsche Fassung EN 1015-3:1999+A1:2004+A2:2006*, 2007.
- [133] *DIN EN 12350-5:2009-08, Prüfung von Frischbeton – Teil 5: Ausbreitmaß; Deutsche Fassung EN 12350-5:2009*, 2009.
- [134] *DIN EN 12350-6:2011-03, Prüfung von Frischbeton – Teil 6: Frischbetonrohichte; Deutsche Fassung EN 12350-6:2009*, 2011.
- [135] *DIN EN 12350-7:2009-08, Prüfung von Frischbeton – Teil 7: Luftgehalt – Druckverfahren; Deutsche Fassung EN 12350-7:2009*, 2009.
- [136] *DIN EN 12390-2:2009-08, Prüfung von Festbeton – Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen; Deutsche Fassung EN 12390-2:2009*, 2009.
- [137] *DIN EN 12390-3:2009-07, Prüfung von Festbeton – Teil 3: Druckfestigkeit von Probekörpern; Deutsche Fassung EN 12390-3:2009*, 2009.
- [138] *CIF-Test – Testmethode zur Bestimmung des Frost-Widerstands von Beton (CIF). Final Recommendation of RILEM TC 176-IDC “Internal Damage of Concrete due to frost action”: Test methods of frost resistance of concrete.*, 12 2004, pp. 743-753.
- [139] Bundesanstalt für Wasserbau (BAW), *BAW-Merkblatt Frostprüfung von Beton (MFB)*, 09 2012.
- [140] *DIN 52450:1985-08, Prüfung anorganischer nichtmetallischer Baustoffe – Bestimmung des Schwindens und Quellens an kleinen Probekörpern*, 1985.
- [141] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, *Prüfung von Beton – Empfehlungen und Hinweise als Ergänzung zu DIN 1048.*, Berlin, 1991, pp. 18, Abschnitt 2.6.