

**Het mechanisme van vorming en afbraak van
ettringiet in koudgebonden stabilisaties met
wervelbedvliegias**

Referentienummer 92-456
Dossiernummer 112322-20525
Datum december 1992
P

Auteur
Ir. E. Mulder

Trefwoorden
– ettringiet
– wervelbedvliegias
– poederkoolvliegias
– stabilisatie
– vormingsmechanisme

Bestemd voor
NOVEM
Postbus 8242
3503 RE Utrecht

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegias*

Samenvatting

In opdracht van NOVEM is door IMET-TNO een onderzoek uitgevoerd naar het vormings- en afbraakmechanisme van ettringiet in stabilisaties van een mengsel van wervelbed- en poederkoolvliegias.

In het onderzoek werden twee series proefstukken vervaardigd, één uit alleen wervelbedvliegias, en één uit een mengsel van wervelbed- en poederkoolvliegias. Uit beide series werden op een achttal tijdstippen tussen 2 en 890 dagen na aanmaak proefstukken op druksterkte en mineraalvorming (met name ettringiet) onderzocht.

De in de proefstukken aanwezige hoeveelheid ettringiet blijkt een maximum te vertonen, evenals de sterkte. Gedurende de eerste weken bleken calciumhydroxyde, calciumsulfaat en aluminiumhydroxyde te worden omgezet in ettringiet, totdat één van deze componenten opraaakte. Het gevormde ettringiet vulde de poriën van de proefstukken, zodoende bijdragend aan de sterkte-ontwikkeling van de proefstukken. Na verloop van tijd (100 - 200 dagen na aanmaak van de proefstukken) werd het ettringiet evenwel weer afgebroken, onder invloed van kooldioxyde uit de lucht. Hierdoor liep ook de druksterkte wat terug, maar stabiliseerde zich op een lager niveau.

Indien het gehalte aan calcium-oxyde in (het mengsel van) de grondstoffen niet hoger is dan 12%, én het mengsel voor verdichting tijd krijgt om te reageren, veroorzaakt het gevormde ettringiet geen scheurvorming. Met name de relatieve vochtigheid in de omgeving van de proefstukken blijkt van invloed te zijn op de uiteindelijke sterkte ervan. Het lijkt mogelijk om *zonder bindmiddeltoevoeging* een goede, goedkope stabilisatie te maken uit een mengsel van wervelbedvliegias, poederkoolvliegias en zand.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegias*

Summary

By order of NOVEM, TNO Environmental and Energy Research carried out research into the formation, occurrence, and disintegration of ettringite in stabilizations of a mixture of fluidized bed fly ash and pulverized fuel ash.

Two series of specimens were manufactured: one from fluidized bed ash only and one from a mixture of fluidized bed ash and pulverized fuel ash. The compressive strength and the formation of minerals (especially ettringite) of both series of specimens were investigated at different times between 2 and 890 days after manufacture.

The quantity of ettringite, present in the specimens, as well as the compressive strength showed a maximum. During the first few weeks calcium hydroxyde, calcium sulphate, and aluminium hydroxyde were transferred into ettringite, until one of these components disappeared. The formed ettringite filled the pores, thus contributing to the strength development. In course of time (100 - 200 days after manufacture), the formed ettringite again disintegrated, as a consequence of carbon dioxide attack. Then the compressive strength also decreased, to reach a steady state at a lower level.

If the content of calcium oxyde in the (mixture) of raw materials does not exceed 12%, and the mixture is allowed to pre-hydrate before manufacturing the specimens, the formed ettringite does not cause any crack formation in the specimens. It seems possible to construct good and cheap stabilizations from a mixture of fluidized bed ash, pulverized fuel ash and sand, without adding any binding agents.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegass*

Inhoudsopgave

	Samenvatting	2
	Summary	3
1	Inleiding	5
2	Uitgevoerd onderzoek	6
2.1	Gebruikte vliegassen	6
2.2	Uitgevoerd vóór-onderzoek	7
2.3	Vervaardigde proctor-proefstukken	7
2.4	Onderzoeksmethoden	8
3	Onderzoeksresultaten	10
3.1	Druksterktes	10
3.2	Mineralogisch onderzoek	11
3.3	Vochtgehalte, pH en samenstelling poriewater	13
4	Bespreking van de resultaten	15
4.1	Vormings- en afbraakmechanisme van ettringiet	15
4.2	Vliegass-stabilisaties versus beton met betrekking tot ettringietvorming	17
4.3	Vliegass-stabilisaties in de praktijk	17
5	Conclusies	19
6	Aanbevelingen	20
7	Literatuur	21
8	Verantwoording	22

Bijlagen

<i>Bijlage 1</i>	<i>Resultaten vóór-onderzoek</i>
<i>Bijlage 2</i>	<i>Resultaten meting druksterkte, vochtgehalte en pH</i>
<i>Bijlage 3</i>	<i>Resultaten röntgendiffractie-onderzoek</i>
<i>Bijlage 4</i>	<i>Resultaten poriewater-analyses</i>
<i>Bijlage 5</i>	<i>Elektronenmicroscopische opnamen van diverse kristallen</i>

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegass*

1 Inleiding

In Nederland wordt de laatste decennia voor de opwekking van elektriciteit weer steeds meer gebruik gemaakt van kolencentrales. Met het verstoken van kolen hangt samen het vrijkomen van assen, in de vorm van vliegassen en bed- of bodemassen. Om te voorkomen dat ons land vol komt te liggen met stortplaatsen, en vanwege de gunstige eigenschappen van deze assen, is het zaak ze nuttig toe te passen in plaats van ze te storten. Deze wens tot nuttige toepassing heeft geleid tot een breed scala aan onderzoeksprojecten om vliegassen toe te passen als (grondstof voor een) bouw materiaal.

Eén van deze onderzoeksrichtingen betreft de toepassing van cement-gestabiliseerde 'poederkoolvliegass' als wegfunderingsmateriaal, als vervanging van zand-cement-stabilisatie. Technologisch bezien, is gebleken dat dit goed mogelijk is. Echter, omdat de vliegass alleen het zand kan vervangen (een goedkope grondstof) en niet (een deel van) het cement, is deze toepassing van vliegassen, economisch bezien, niet erg aantrekkelijk (hooguit in de buurt van een kolencentrale, waardoor de transportkosten laag zijn).

De aanwezigheid van calcium-componenten in vliegassen uit kolengestookte wervelbedinstallaties gaf in de 80-er jaren aanleiding tot aanvullend onderzoek naar de toepasbaarheid van wervelbedvliegassen in stabilisaties. Mogelijk zou hier wel (gedeeltelijke) bindmiddelvervanging gerealiseerd kunnen worden. De resultaten van een oriënterend onderzoek hebben uitgewezen dat er wel hoge sterktes verkregen kunnen worden (zelfs zonder bindmiddel-toevoeging), maar dat er na verloop van tijd scheurvorming optreedt in de proefstukken, waarschijnlijk als gevolg van de vorming van expansief ettringiet [1].

In opdracht van NOVEM is, hierop aansluitend, een onderzoek uitgevoerd naar het hoe en waarom van de vorming van dit expansief ettringiet. In dit onderzoek is niet alleen gekeken naar stabilisaties uit alleen wervelbedvliegass, maar ook naar stabilisaties uit een mengsel van wervelbed- en poederkoolvliegass, omdat hiermee in een ander onderzoek positieve ervaringen waren opgedaan [2]. Het onderzoek is uitgevoerd in samenwerking tussen IMET-TNO, afdeling Milieutechnologie en het Oostelijk Wegenbouw Laboratorium in Twello.

In het hiernavolgende wordt eerst in globale zin aangegeven hoe het onderzoek is uitgevoerd (hoofdstuk 2). Daarna worden de onderzoeksresultaten respectievelijk in de hoofdstukken 3 en 4 gegeven en besproken. Het rapport wordt afgesloten met een aantal conclusies en aanbevelingen.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegass*

2 Uitgevoerd onderzoek

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van een tweetal vliegassen; één wervelbedvliegass en één poederkoolvliegass. In de eerste paragraaf zal een korte karakteristiek van deze vliegassen worden gegeven. Daarna zal worden aangegeven welk vóór-onderzoek is verricht, om tot optimale verdichting van de 'geactiveerde' vliegass te komen. Vervolgens zal in paragraaf 3 worden beschreven hoe de proctor-proefstukken zijn vervaardigd, waarna in paragraaf 4 aangegeven wordt welke onderzoeksmethoden zijn toegepast.

2.1 Gebruikte vliegassen

Zoals al gezegd, is gebruik gemaakt van één poederkoolvliegass en één wervelbedvliegass. De poederkoolvliegass (in het hiernavolgende afgekort als PCC-vliegass, van Pulverized Coal Combustion) is afkomstig uit de PGEM-centrale bij Nijmegen. De wervelbedvliegass (verder afgekort als AFBC-vliegass, van Atmospheric Fluidized Bed Combustion) is afkomstig van de demonstratie-plant bij AKZO in Hengelo. In tabel 1 zijn de belangrijkste eigenschappen van beide vliegassen weergegeven.

Tabel 1 Eigenschappen van de gebruikte vliegassen

Onderzochte grootheid	Eenh.	AFBC-vliegass	PCC-vliegass
Deeltjesgrootte (5% <)	µm	2	2
Deeltjesgrootte (95% <)	µm	250	125
Onverbrande koolstof	%	15	3
Calcium(hydr)oxyde	%	13	1
Calciumsulfaat (anhydriet)	%	9	1
Siliciumoxyde (kwarts)	%	35	50
Aluminiumoxyde	%	13	33

Het hoge gehalte aan calcium-componenten (-oxyde, -hydroxyde en -sulfaat) in de AFBC-as wordt veroorzaakt door de methode van zwavelvangst in wervelbed-installaties. Hiervoor wordt kalksteen toegevoegd aan de kolen. Deze kalksteen ontleedt tot calcium-oxyde en kool-dioxyde, waarvan de eerstgenoemde component in staat is zwavel-dioxyde te binden onder vorming van calcium-sulfaat (anhydriet).

Het gehalte aan aluminium-oxyde in de gebruikte PCC-as is hoog, vergeleken met andere PCC-assen, en wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een hoog gehalte aan aluminium (waarschijnlijk klei) in de kolen. Uit röntgendiffractie-onderzoek is gebleken dat ongeveer de helft van het aluminium in de vliegass aanwezig is in de vorm van mulliet (een aluminium-silicaat).

2.2 Uitgevoerd vóór-onderzoek

In een voor-onderzoek is het 'optimale' vochtgehalte vastgesteld van een mengsel van 60% AFBC-as en 40% PCC-as. Dit was nodig omdat de proctordichtheid geen goed beeld geeft vanwege snel optredende hydratatie-reacties (blus-reacties) in de AFBC-as door de aanwezigheid van calciumoxyde.

In een eerste oriënterende serie werd het vochtgehalte, corresponderend met de proctordichtheid, bepaald op 28%. Om het effect van snel optredende blus-reacties na te gaan, werden vervolgens uit één aangemaakt mengsel (met een oorspronkelijk vochtgehalte van 28%) op verschillende tijdstippen proefstukken geslagen. Hieruit volgde een optimale verwerkingstijd van de 'mortel' tussen 15 en 60 minuten. Met name in de eerste 15 minuten treden blus-reacties op, terwijl na 60 minuten de mortel al begint uit te harden. Hierna is opnieuw het vochtgehalte gevarieerd, waarbij de proefstukken steeds 30 minuten na menging werden vervaardigd. Het optimale vochtgehalte bleek nu op 31% te liggen (in plaats van op 28%). De dichtheid van dit proefstuk was (meteen na aanmaak) 1670 kg/m³.

Om ook het effect van hydratatie-reacties op de langere termijn te onderzoeken, werd een aantal proefstukken aangemaakt met vochtgehaltes, respectievelijk van 29, 31, 33 en 36%. Van deze proefstukken werd de druksterkte bepaald na 7, 14, 28 en 56 dagen. De resultaten van deze druktsterktemetingen zijn opgenomen als bijlage 1. Hoewel de proefstukken met 29% vocht na 7 dagen een iets hogere sterkte hadden, bleken die met een vochtgehalte van 31% op den duur toch een hogere sterkte te ontwikkelen. De proefstukken, die 28 dagen na aanmaak op druktsterkte beproefd zijn, zijn tevens aan een elektronenmicroscopisch en röntgendiffractie-onderzoek onderworpen. Hiermee werden geen grote verschillen aangetoond tussen de vier verschillende proefstukken. In het proefstuk met 29% aanmaakwater werd meer calcium-hydroxyde gevonden, terwijl in het proefstuk met 31% water de meeste ettringiet werd aangetroffen.

Uit het hiervoor omschreven voor-onderzoek kan geconcludeerd worden dat het vochtgehalte, behorend bij de proctordichtheid, een half uur na het mengen van de vliegassen met water, inderdaad het optimale vochtgehalte is (31%). Voor proefstukken, vervaardigd uit alleen AFBC-as was dit optimale vochtgehalte 37%. Daarnaast is er, op basis van dit voor-onderzoek, voor gekozen om de proefstukken in fase 2 te 'slaan' 15 tot 60 minuten na het mengen van de vliegassen met water.

2.3 Vervaardigde proctor-proefstukken

Op basis van het uitgevoerde vóór-onderzoek zijn vervolgens de proctor-proefstukken (cilindervormige proefstukken met een diameter van 102 mm en een hoogte van 116 mm) vervaardigd voor de uitvoering van het eigenlijke onderzoek. Het doel hiervan was het in kaart brengen van de verschillen in sterkte-ontwikkeling en mineraalvorming (met name van ettringiet) tussen proefstukken, respectievelijk vervaardigd uit alleen AFBC-as en uit een mengsel van AFBC-as en PCC-as.

In totaal zijn 120 proefstukken vervaardigd; 60 uit alleen AFBC-as, met een vochtgehalte van 37% en 60 uit een mengsel van AFBC-as en PCC-as, met een vochtgehalte van 31%. De proefstukken werden vervaardigd tussen 15 en 60 minuten na menging van de grondstoffen.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegass*

In het geval van de mengsels van AFBC- en PCC-as werden eerst de vliegassen droog gemengd, en werd pas daarna de benodigde hoeveelheid vocht toegevoegd. De verdichting werd uitgevoerd volgens de Standaard RAW bepalingen 1985 (proef 5). Dit houdt in dat de proefstukken in drie gelijke lagen zijn verdicht door middel van 25 slagen per laag.

De proefstukken werden onder twee verschillende condities bewaard. Twee maal 36 proefstukken werden bewaard in een klimaatbak, bij een temperatuur van 20 °C en een relatieve vochtigheid (r.v.) van tenminste 90%, en twee maal 24 proefstukken werden bewaard in de opslagruimte van het laboratorium, bij een temperatuur van 18 - 22 °C een r.v. van ongeveer 65%.

2.4 Onderzoeksmethoden

Om een goed beeld te verkrijgen van (de verschillen in) sterkte-ontwikkeling en mineraalvorming, zijn de verschillende soorten proefstukken op 8 tijdstippen onderworpen aan een zestal beproevings- c.q. onderzoeken. De verschillende soorten proefstukken zijn:

- Alleen AFBC-as, bewaard bij ongeveer 65% r.v.;
- Alleen AFBC-as, bewaard bij tenminste 90% r.v.;
- Een mengsel van AFBC-as en PCC-as, bewaard bij ongeveer 65% r.v.;
- Een mengsel van AFBC-as en PCC-as, bewaard bij tenminste 90% r.v.

Oorspronkelijk was het de bedoeling de proefstukken te onderzoeken respectievelijk op 2, 7, 14, 28, 56 en 112 dagen na aanmaak van de proefstukken. Omdat na het verstrijken van deze termijn bepaalde processen nog gaande waren, zijn de nog resterende proefstukken nog langer bewaard, en onderzocht op 200, 520 en 890 dagen na aanmaak. Vanwege de aantallen vervaardigde proefstukken, konden niet alle soorten op alle tijdstippen worden onderzocht.

In het hiernavolgende worden de 6 beproevings- c.q. onderzoeksmethoden kort omschreven:

Druksterkte

Door het Oostelijk Wegenbouw Laboratorium Twello werd bij verschillende ouderdom de druksterkte van de proefstukken (zo veel mogelijk in triplo) bepaald, conform NEN 5968. Hiertoe werden de proctor-proefstukken onder een drukpers belast met een beproevingssnelheid van 0,81 kN/s tot ze bezweken.

Elektronenmicroscopisch onderzoek, gecombineerd met Edax-analyses

Van de bij druksterkte-bepaling bezweken proefstukken werden kleine 'schilfers' geselecteerd, zowel van het oppervlak als uit de kern (en in een enkel geval ook nog uit de rand van het proefstuk). Deze monsters werden op mineraalvorming onderzocht door ze onder een elektronenmicroscop te bekijken. Karakteristieke beelden, zowel 'overall' als van specifieke kristallen, werden op foto's vastgelegd. Daarnaast werd met behulp van röntgenmicro-analyse (Edax-analyse) de element-samenstelling bepaald van de nieuwgevormde mineralen.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

Röntgendiffractie-onderzoek

Met behulp van een Guinier de Wolff camera is van een groot aantal verkleinde monsters een röntgendiffractie-patroon opgenomen. Hieruit kan worden afgeleid welke mineralen (al dan niet nieuw gevormd) in het monster aanwezig zijn. Met behulp van deze techniek kunnen echter alleen kristallijne verbindingen worden gedetecteerd, en dus geen amorfe of glasachtige. Deze bepalingsmethode is semi-kwantitatief, dat wil zeggen dat globaal aangegeven kan worden in welke hoeveelheden de verschillende verbindingen in het monster aanwezig zijn (in termen van weinig, redelijk veel, veel, enz.).

Poriewater-samenstelling

Om de poriewater-samenstelling te kunnen onderzoeken, is in eerste instantie poriewater uit een proefstuk geperst. Dit lukte respectievelijk 2, 7 en 14 dagen na aanmaak van de proefstukken. Daarna waren de proefstukken dusdanig ingedroogd c.q. uitgehard dat dit niet meer lukte. Vanaf dat moment is een deel van een verkleind proefstuk geëxtraheerd met een (geringe hoeveelheid) demi-water door het vier uur in een bekerglas te laten staan, alvorens het af te filtreren. Het uitgeperste c.q. geëxtraheerde poriewater werd vervolgens chemisch geanalyseerd op de componenten aluminium, calcium, silicium, carbonaat en sulfaat.

Bepaling vochtgehalte

Een ander deel van de verkleinde monsters is gebruikt om het vochtgehalte in de monsters te bepalen. Hiertoe werd ongeveer 50 gram materiaal tot constant gewicht gedroogd bij 105 °C.

Bepaling pH

De pH van de monsters is bepaald aan een hoeveelheid verkleind materiaal. Dit materiaal werd in een verhouding van 1 op 10 in suspensie gebracht in demi-water. Vervolgens werd na 1 minuut de pH van de suspensie gemeten.

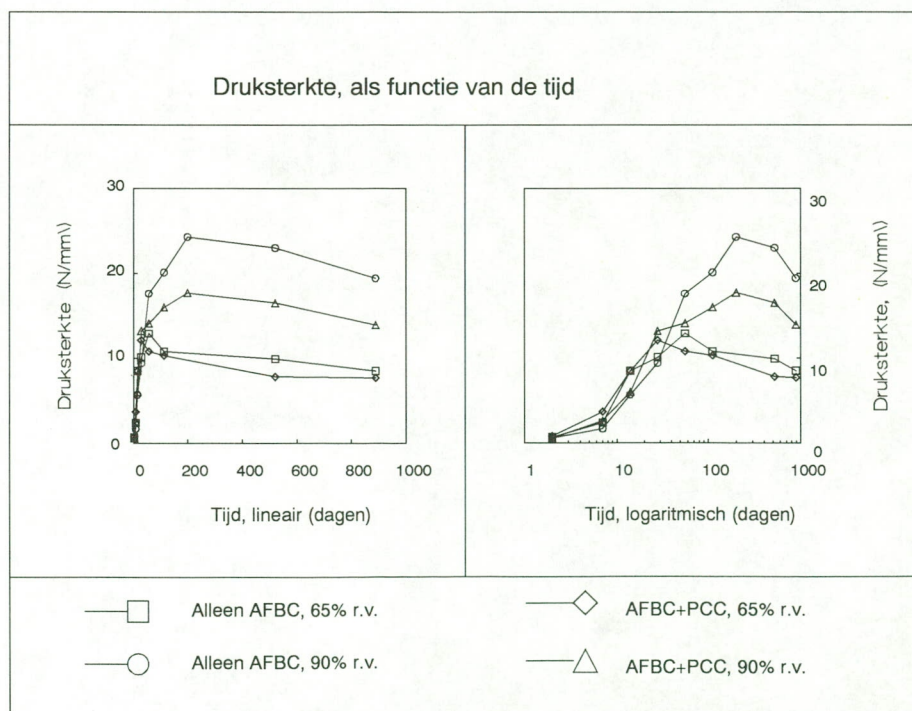
*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegias*

3 Onderzoeksresultaten

In het vorige hoofdstuk is aangegeven wanneer welke proefstukken onderzocht zijn, en waarop. In dit hoofdstuk zullen de resultaten van de verschillende onderzoeken worden gepresenteerd. De aandacht zal hierbij voornamelijk gevestigd zijn op de bepaalde druksterktes van de proefstukken (paragraaf 1) en op de vorming van nieuwe mineralen in de proefstukken, vooral van ettringiet (paragraaf 2). In paragraaf 3 komen tenslotte de in het poriewater gemeten concentraties aan bepaalde componenten aan de orde.

3.1 Druksterktes

De gemeten druksterkte van de proefstukken (in de meeste gevallen een gemiddelde van een triplo-meting) zijn in tabelvorm weergegeven in bijlage 2, tabel 1. Daarnaast zijn ze grafisch weergegeven in figuur 1.



Figuur 1 Druksterkte van de proefstukken, als functie van de tijd

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

In de linker grafiek is de tijdschaal lineair om een goede indruk te krijgen van het tijdsaspect. Om de sterkte-ontwikkeling van de verschillende soorten proefstukken, met name in het begin-traject, beter met elkaar te kunnen vergelijken, is in de rechter grafiek gekozen voor een logaritmische tijdschaal.

Uit figuur 1 blijkt dat de druksterkte-ontwikkeling van de vier soorten proefstukken gedurende de eerste 28 dagen vrijwel gelijk op loopt, en zich na 28 dagen op een niveau bevindt van 10 tot 13 N/mm². De sterkte van de 'droog' (65% r.v.) bewaarde proefstukken loopt daarna weer terug, en lijkt zich te stabiliseren op een sterkte van ongeveer 8 N/mm². Van de 'vochtig' (>90% r.v.) bewaarde proefstukken echter neemt de druksterkte na 28 nog verder toe. De maximum sterkte wordt voor die proefstukken bereikt na ongeveer 200 dagen. Deze maximum sterkte is respectievelijk 24 en 18 N/mm² voor de proefstukken uit alleen AFBC-as en die uit een mengsel van AFBC-as en PCC-as. Ook van deze proefstukken loopt de sterkte weer terug. Van stabilisatie hiervan is echter, tot 890 dagen na aanmaak, nog geen sprake.

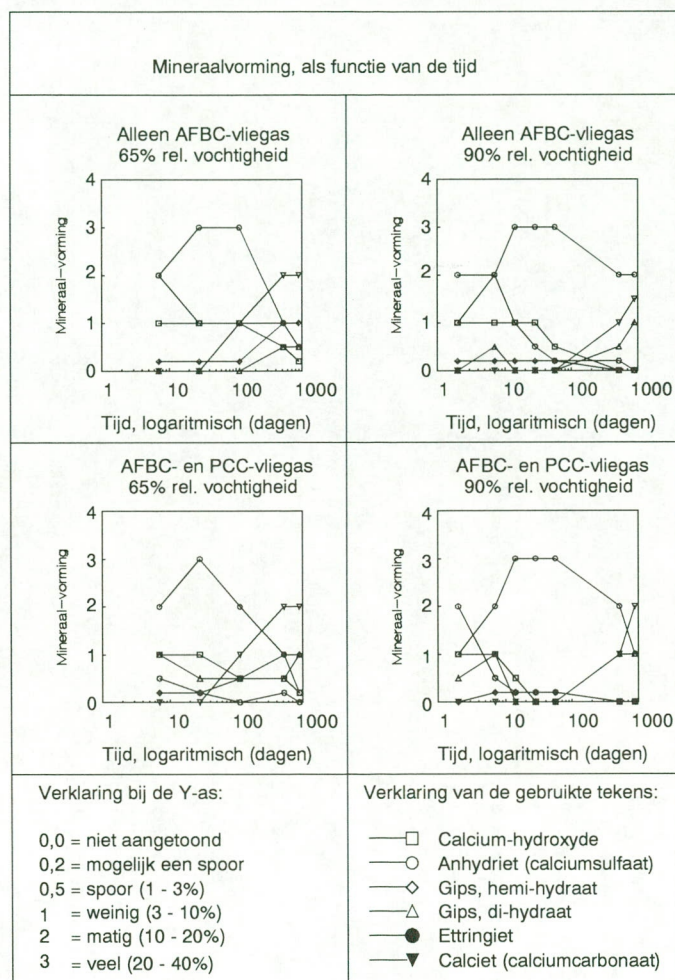
3.2 Mineralogisch onderzoek

De resultaten van het röntgendiffractie-onderzoek zijn weergegeven in bijlage 3. In deze bijlage zijn op de eerste bladzijde de resultaten gegroepeerd per soort proefstuk, terwijl op de tweede bladzijde een groepering per component heeft plaatsgevonden. De resultaten per soort proefstuk zijn ook grafisch weergegeven, en wel in figuur 2. Hierin is voor alle vier de soorten proefstukken te zien hoe de afbraak en/of vorming van een aantal mineralen zich heeft ontwikkeld. De tijdschaal is logaritmisch! De onderzochte mineralen zijn: calcium-hydroxyde (ook wel portlandiet genoemd), calcium-sulfaat (ofwel anhydriet), gips (zowel met een half molecuul water per molecuul calcium-sulfaat, hemihydraat, als met twee moleculen water, di-hydraat), ettringiet en calcium-carbonaat (ofwel calciet). Andere mineralen die zijn aangetroffen, zijn kwarts (silicium-oxyde), hematiet (ijzer-oxyde) en mulliet (een aluminium-silicaat: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Ettringiet is een mineraal met de complexe structuurformule $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, en wordt gevormd uit de 'componenten' calcium-(hydr)oxyde, calcium-sulfaat en aluminiumoxyde, aangevuld met watermoleculen. Uit de grafieken in figuur 2 volgt inderdaad dat de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheden calcium-hydroxyde en calcium-sulfaat minder worden, gelijktijdig met de toename van de hoeveelheid ettringiet. De in de proefstukken aanwezige hoeveelheid ettringiet vertoont een maximum tussen 14 en 56 dagen, daarna neemt de hoeveelheid ettringiet weer af. De hoeveelheden gips en calcium-carbonaat nemen toe, min of meer gelijktijdig met de afname van de hoeveelheid ettringiet. De hoeveelheden kwarts en hematiet blijven in de loop van de tijd ongewijzigd. De hoeveelheid mulliet (die oorspronkelijk alleen aanwezig is in PCC-as) neemt af in de periode tot ongeveer 28 dagen na aanmaak, terwijl het daarna min of meer constant blijft.

De (deel)monsters die met behulp van röntgendiffractie-analyse zijn onderzocht, zijn ook onder een elektronenmicroscop bekeken. Hierbij is tevens een groot aantal foto's gemaakt van nieuw gevormde kristallen. Een aantal van deze foto's is bijgevoegd als bijlage 5. Met behulp van de elektronenmicroscop, gecombineerd met Edax-analyses, is onder andere het volgende geconstateerd:

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

- Na 2 en na 7 dagen is er nog niet veel te zien. De vliegaseeëntjes zijn min of meer aan elkaar ‘gekit’. Daarnaast zijn er wat calciumhydroxyde-kristallen zichtbaar, evenals (minder) gips-kristallen. Er zijn nog geen ettringiet-kristallen waar te nemen (hoewel er volgens het röntgendiffractie-onderzoek al wel ettringiet gevormd moet zijn). Blijkbaar zijn deze kristallen nog zo klein (ruim beneden de 1 μm) dat ze niet zichtbaar zijn.



Figuur 2 Mineraalvorming in de proefstukken, als functie van de tijd

- Na 14 dagen zijn de gips- en calcium-hydroxyde-kristallen toegenomen, zowel in aantal als in grootte. De foto's 1 en 2 in bijlage 5 laten respectievelijk een aantal vrij grote gips-kristallen (tot 30 μm) en calcium-hydroxyde-kristallen zien. Op deze foto's, maar duidelijker nog op foto 3, zijn voor het eerst heel fijne ettringiet-kristallen zichtbaar. Na 28 dagen is zowel het aantal als de lengte van de ettringiet-kristallen groter (zie foto 4).

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

- Na 56 dagen bevatten alle monsters veel ettringiet (met een kristal-lengte van ongeveer 5 -15 μm en een dikte van 0,1 - 0,5 μm). Vrijwel alle poriën zijn gevuld met ettringiet-kristallen (zie de foto's 5 en 6). In sommige monsters zijn 'aangevreten' calcium-hydroxyde-kristallen waarneembaar. Foto 7 geeft hier van een goed beeld. Ook na 112 dagen is er veel ettringiet in de monsters aanwezig, met name in de vochtig bewaarde proefstukken. Foto 8 laat zien dat die ettringiet-kristallen die ontstaan in de buurt van één van de grondstoffen, dikker zijn. De oppervlaktelaag van de proefstukken lijkt uit een tamelijk dicht, hoewel niet aaneengesloten, calcium-carbonaat-laag te bestaan.
- Na 520 dagen lijkt (overall) de aanwezige hoeveelheid ettringiet wat af te nemen, hoewel foto 9 laat zien dat er plaatselijk nog wel veel aanwezig kan zijn. Na 890 dagen valt nog slechts hier en daar ettringiet waar te nemen, met name in de kern van de proefstukken (zie foto 10). Meer naar de rand van de proefstukken lijkt het ettringiet weer te zijn verdwenen. Wel zijn daar veel gips- en calciumcarbonaat-kristallen in de monsters aanwezig, veelal in de buurt van schamele, aangevreten ettringiet-kristallen. Deze laatstgenoemde combinatie van kristallen is goed zichtbaar op foto 11 (de fijne draden zijn overblijfselen van ettringiet-kristallen, de vooruitstekende kristallen in het midden van de foto zijn gips-kristallen en de witlof-achtige kristallen links onder zijn calcium-carbonaat-kristallen).

3.3 Vochtgehalte, pH en samenstelling poriewater

De verkleinde proefstukken zijn gedroogd om zodoende het vochtgehalte in de proefstukken te bepalen. De resultaten van deze bepalingen zijn weergegeven in tabel 2 van bijlage 2. Hieruit volgt dat de proefstukken uit alleen AFBC-as na 2 dagen een vochtgehalte hadden van ongeveer 24%, en die uit het mengsel van AFBC- en PCC-as van ongeveer 21%. Het vochtgehalte van de vochtig bewaarde proefstukken daalde vervolgens langzaam naar 15% voor die uit alleen AFBC-as en naar 11% voor die uit het mengsel. De droog bewaarde proefstukken raakten veel sneller vocht kwijt. Al na 7 dagen lag dat op het niveau van de vochtig bewaarde proefstukken na 890 dagen. De droog bewaarde proefstukken droogden verder in tot een vochtgehalte van 3 à 4% na 890 dagen.

De pH van de proefstukken is gedurende de eerste 28 dagen vrij stabiel geweest (tussen de 12,1 en de 12,4), waarschijnlijk beperkt door de oplosbaarheid van calcium-hydroxyde. Na deze periode daalt de pH van de vochtig bewaarde proefstukken iets sneller dan die van de droog bewaarde proefstukken. De pH van de proefstukken uit het mengsel van AFBC- en PCC-as daalt ook iets sneller dan die van de proefstukken uit alleen AFBC-as. De uiteindelijke pH van de proefstukken (na 890 dagen) varieert van 10 tot 11.

De in het poriewater gemeten concentraties aan de componenten aluminium, calcium, sulfaat, silicium en carbonaat zijn weergegeven in bijlage 4. Het uitpersen van poriewater was (tot en met 14 dagen na aanmaak van de proefstukken) alleen mogelijk bij de vochtig bewaarde proefstukken. Daarna is een hoeveelheid verkleind materiaal geëxtraheerd in een relatief geringe hoeveelheid demi-water. Dit heeft evenwel een forse verdunning van de poriewater-concentraties tot gevolg gehad, zoals blijkt uit de gemeten concentraties aan aluminium, silicium en carbonaat in de monsters respectievelijk 14 en 28 dagen na aanmaak. De gemeten concentraties aan calcium en sulfaat geven aan dat hiervoor een oplosbaarheidsbeperking gold.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

De gemeten concentraties aan aluminium en silicium laten een stijging zien van 2 tot en met 14 dagen na aanmaak. Voor calcium en carbonaat lijkt de opgeloste hoeveelheid op den duur af te nemen. Vanwege de relatief grote (onderlinge) verschillen is het niet goed mogelijk om eenduidige verlopen in concentraties aan te geven.

4 Bespreking van de resultaten

De in hoofdstuk 3 gegeven resultaten zullen in het nu volgende hoofdstuk met elkaar, en met gegevens uit eerder uitgevoerd onderzoek en de literatuur worden vergeleken en besproken. In de eerste paragraaf zal met name worden ingegaan op de optredende chemische reacties die een rol spelen bij de vorming en de afbraak van ettringiet. Daarna wordt in paragraaf 2 een vergelijking getrokken tussen de rol die ettringiet speelt in vlieg-as-stabilisaties en in beton. In paragraaf 3 wordt tenslotte ingegaan op de perspectieven van vlieg-as-stabilisaties in de praktijk.

4.1 Vormings- en afbraakmechanisme van ettringiet

Zoals al in het voorgaande hoofdstuk is aangegeven, wordt ettringiet gevormd uit de reactie van de drie componenten calcium-(hydr)oxyde, calciumsulfaat en aluminium-oxyde. Deze vorming van ettringiet blijkt, volgens de in figuur 2 weergegeven resultaten, door te gaan tot één van de samenstellende componenten op is. In het uitgevoerde onderzoek is dit hoogst waarschijnlijk calcium-(hydr)oxyde geweest. De 'aangevreten' kristallen, gefotografeerd 56 dagen na aanmaak (foto 7 van bijlage 5) wijzen nadrukkelijk in deze richting. Dit wordt ook gesuggereerd in de literatuur [3].

Uit de literatuur is bekend dat ettringiet stabiel is bij hoge pH-waarden ($\text{pH} > 12$) [4]. Hier staat tegenover dat de afwezigheid van calcium-hydroxyde (met als gevolg een daling van de pH) het ettringiet onstabiel maakt. Als gevolg van deze daling van de pH, in combinatie met carbonatatie door opname van CO_2 uit de lucht, lijkt ettringiet te worden afgebroken en te ontleden in gips, calciumcarbonaat en een niet-kristallijne aluminium-verbinding. Dit is ook gevonden door anderen in door hen uitgevoerd onderzoek [5]. Met name de in het elektronenmicroscopisch onderzoek gevonden gips- en calciet-kristallen in de buurt van ettringiet-resten wijzen in deze richting. Foto 11 van bijlage 5 geeft dit duidelijk weer. In het betreffende proefstuk was, qua kleur, duidelijk een 'kern' en een 'rand' te onderscheiden. Foto 11 is karakteristiek voor de rand, terwijl foto 10 dat is voor de kern; in de rand is het ettringiet vrijwel verdwenen, terwijl het in de kern nog volop aanwezig is. Deze foto's geven aan dat het ettringiet wordt aangetast door een invloed van buitenaf (CO_2 uit de lucht).

De in figuur 2 weergegeven resultaten geven aan dat carbonatatie-reacties in de 'droge' proefstukken eerder op gang komen (al vanaf 28 dagen na aanmaak) dan in de 'vochtige' proefstukken (pas vanaf 112 dagen na aanmaak). Blijkbaar voorkomt een hoog vochtgehalte de intrede van kooldioxyde. Het moment waarop de carbonatatie begint, komt overigens overeen met het begin van de terugloop van de sterkte van de proefstukken.

Bij de opzet van het project was het de verwachting dat alleen in de proefstukken uit alleen AFBC-as scheurvorming zou optreden als gevolg van de vorming van expansief ettringiet. Deze verwachting was gebaseerd op eerder uitgevoerd onderzoek [1]. Deze verwachting is echter niet uitgekomen. Mogelijk is dit voor een deel het gevolg van een te laag CaO-gehalte in de AFBC-as, waardoor er niet genoeg ettringiet geproduceerd werd om expansie (en dus scheurvorming) te veroorzaken. Eén van de in het vorige onderzoek gebruikte AFBC-assen had inderdaad

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

een tamelijk hoog calcium-oxyde-gehalte (17%) in vergelijking met de in het hier beschreven onderzoek gebruikte AFBC-as (13%). Het hogere calcium-oxyde-gehalte kan echter niet de enige reden voor scheurvorming geweest zijn, omdat in het vorige onderzoek ook een AFBC-as is gebruikt met een lager gehalte aan calcium-oxyde, namelijk 12%. Waarschijnlijk heeft, naast het gehalte aan calcium-oxyde, ook de methode van vervaardiging van de proefstukken een bijdrage geleverd aan de scheurvorming in de proefstukken. In het vorige onderzoek is het mengsel van vliegassen en water namelijk niet de gelegenheid gegeven om te reageren (met name hydratatie-reacties). De proefstukken zijn meteen na het mengen van de grondstoffen geslagen. Hierdoor hebben de proefstukken hoogst waarschijnlijk vanaf het begin onder interne spanningen gestaan, vanwege expansie door hydratatie-reacties (bijvoorbeeld de vorming van gips uit anhydriet (calcium-sulfaat)). De noodzaak van reactie vooraf is ook door anderen beschreven [6]. De reden van het niet scheuren van de proefstukken uit een mengsel van AFBC- en PCC-as, zelfs niet in het vorige onderzoek, moet gezocht worden in de bijmenging van PCC-as. Deze as draagt niet bij aan de vorming van ettringiet (door de afwezigheid van calcium-oxyde), maar verbruikt daartegenover zelfs calcium-oxyde vanwege zijn pozzolane eigenschappen. Hierdoor worden calcium-silicaten gevormd die stabiel zijn, en daardoor niet leiden tot de vorming van ettringiet.

Uit het voorgaande kan worden geconcludeerd dat de vorming en de afbraak van ettringiet hoogst waarschijnlijk als volgt verloopt:

1. Door de menging met water treden (met name in de 'reactietijd' van ongeveer een half uur) hydratatie-reacties op waardoor calcium-oxyde wordt omgezet in calcium-hydroxyde en calcium-sulfaat in gips.
2. In de daarop volgende periode van zetting (voornamelijk in de eerste 7 dagen) gaat, als gevolg van hoge pH (veroorzaakt door de in oplossing gaande calcium-hydroxyde) een deel van de aluminium-silicaten (onder andere mulliet) in oplossing. Uit al deze in oplossing zijnde componenten worden vervolgens calcium-silicaten en ettringiet gevormd.
3. Dit proces van ettringietvorming gaat door tot één van de samenstellende componenten op raakt. In het geval van de vliegass-stabilisaties is dit hoogst waarschijnlijk calcium-hydroxyde geweest. Dit kan 2 à 3 maanden duren. Indien de hoeveelheden gevormd ettringiet zo groot zijn, dat de poriën volledig gevuld raken met ettringiet-kristallen, zal er swelling en dus scheurvorming optreden.
4. Door het opraken van de calcium-hydroxyde, als gevolg van de vorming van ettringiet en carbonatatie zal de pH gaan dalen. Hierdoor wordt het ettringiet minder stabiel, waardoor aantasting door carbonatatie mogelijk wordt. Het ettringiet ontleedt hierdoor in calcium-carbonaat, gips en één of andere (niet-kristallijne) aluminiumverbinding.

4.2 Vliegastabilisaties versus beton met betrekking tot ettringievorming

Het vormingsmechanisme van ettringiet in vliegastabilisaties verschilt nogal van dat in bijvoorbeeld beton. In de beton-technologie wordt bewust een kleine hoeveelheid (3 - 5%) calcium-sulfaat aan de cement toegevoegd om een kleine hoeveelheid ettringiet te laten ontstaan in de plastische fase. Dit wordt gedaan om te voorkomen dat de beton-deeltjes te snel aan elkaar vastkitten, waardoor het beton minder goed (en vooral korter) verwerkbaar zou zijn [7]. In cement zijn calcium-(hydr)oxyde en aluminium-oxyde in grote hoeveelheden aanwezig, waardoor de toegevoegde hoeveelheid calcium-sulfaat bepalend is voor de hoeveelheid ettringiet, die gevormd kan en zal worden. Dit limiterend zijn van de hoeveelheid sulfaat is er tevens de reden van dat reeds uitgeharde beton aangetast kan worden door sulfaat-houdend water. Vrije calcium-ionen, calcium-hydroxyde en aluminium-oxyde (in de vorm van tri-calcium-aluminaat) blijven aanwezig in het beton, zodat de aanwezigheid van sulfaat alsnog aanleiding zal geven tot de vorming van ettringiet. Indien het beton al is uitgehard, zal deze ettringievorming in vrijwel alle gevallen aanleiding geven tot expansie en scheurvorming. Door de aanwezigheid van vrije calcium-ionen blijft de pH van beton hoog, zodat het milieu gunstig blijft voor de vorming van ettringiet.

In de vliegastabilisaties is calcium-(hydr)oxyde de beperkende factor in de vorming van ettringiet. Dit betekent aan de ene kant dat er nog wel calcium-sulfaat (in de vorm van gips) aanwezig blijft, zodat de aanwezigheid van extra sulfaat geen reden zal zijn voor (opnieuw) de vorming van ettringiet. Aan de andere kant betekent de afwezigheid van calcium-hydroxyde een afname van de concentratie aan vrije calcium-ionen, en daardoor een daling van de pH, waardoor het milieu niet meer gunstig is voor de vorming van ettringiet. (De afname van de calcium-concentratie wordt geïllustreerd door de in het poriewater gemeten concentraties, zoals weergegeven in bijlage 4).

Het bovenstaande geeft aan dat er in vliegastabilisaties in het begin weliswaar een grotere kans bestaat op scheurvorming als gevolg van expansieve ettringievorming, maar dat, als dit niet gebeurt, de kans vervolgens ook heel klein wordt dat het ooit nog zal gebeuren. In beton blijft daartegenover de kans op sulfaat-aantasting altijd bestaan.

4.3 Vliegastabilisaties in de praktijk

In hoofdstuk 3 zijn de resultaten gegeven van zowel het onderzoek naar de sterkte van de proefstukken als dat naar de vorming van mineralen in de proefstukken. Uit de combinatie hiervan volgt dat de sterkte-ontwikkeling van de proefstukken (in ieder geval gedurende de eerste 28 dagen) gelijk oploopt met de vorming van ettringiet. Hieruit kan worden geconcludeerd dat het gevormde ettringiet een bijdrage levert aan de sterkte-ontwikkeling.

De sterkte-ontwikkeling van de vochtig bewaarde proefstukken loopt (na 28 - 56 dagen) nog door, terwijl die van de droog bewaarde proefstukken daarna weer terugloopt. Dit in tegenstelling tot het verloop van de pH en de vorming van ettringiet. De pH begint in alle proefstukken af te nemen in de genoemde periode, terwijl ook voor alle proefstukken de vorming van ettringiet in deze periode een hoogtepunt bereikt. Er zijn blijkbaar nog andere componenten die een bijdrage leveren aan de sterkte-ontwikkeling. Het verschil tussen de droog en vochtig be-

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegias*

waarde proefstukken zou erop kunnen wijzen dat deze ‘andere componenten’ alleen (of bij voorkeur) in een vochtig milieu gevormd worden, bijvoorbeeld doordat ze mineraalwater moeten kunnen opnemen. Het verschil kan ook te wijten zijn aan een verschil in de opname-snelheid van CO_2 uit de lucht, als gevolg waarvan carbonatatie optreedt.

Ook uit het feit dat de sterkte zich (na de terugloop) stabiliseert, kan worden afgeleid dat, naast ettringiet, ook andere mineralen (al dan niet in kristallijne vorm) bijdragen aan de uiteindelijke sterkte van de proefstukken. (Bijvoorbeeld de uit het mengsel van assen vervaardigde proefstukken die bewaard zijn bij 65% r.v. bevatten na 890 dagen nagenoeg geen ettringiet meer, terwijl de druksterkte nog steeds 8 N/mm² is.)

De resultaten geven aan dat een hogere relatieve vochtigheid tijdens het uitharden van de proefstukken leidt tot een hogere eindsterkte. Tegelijkertijd heeft dit evenwel ook tot gevolg dat er meer ettringiet wordt gevormd (in de periode tussen 28 en 200 dagen na aanmaak), waardoor de kans op scheurvorming in principe toeneemt. Dit dient in de praktijk tegen elkaar te worden afgewogen. Naast de relatieve vochtigheid is ook calcium-oxyde (als ingrediënt van AFBC-as) nodig om een hoge sterkte te realiseren. Maar ook hiervan geldt dat de aanwezigheid van deze component aanleiding kan geven tot de vorming van expansieve hoeveelheden ettringiet. Een maximum concentratie van 12% calcium-oxyde in de as lijkt een voldoende waarborg te zijn tegen scheurvorming. Evenwel verdient het aanbeveling om een zeker percentage (30 - 50%) PCC-as toe te voegen (waardoor de kans op scheurvorming afneemt).

Uit het nu uitgevoerde onderzoek blijkt dat de proefstukken (met name de vochtig bewaarde proefstukken) een voor stabilisaties tamelijk hoge eindsterkte behouden. Dit zou in de praktijk ongewenste scheurvorming tot gevolg kunnen hebben, niet zozeer als gevolg van expansie maar als gevolg van een te hoge stijfheid. Het is daarom aan te bevelen om zand bij te mengen, indien overgegaan wordt tot praktijkproeven met vliegias-stabilisaties waarin AFBC-assen worden verwerkt. Dit is ook gedaan in onderzoek dat in ander verband werd uitgevoerd [8]. Dit leidde tot sterktes in het gewenste gebied (rond de 5 N/mm²).

Het zal uit het bovenstaande duidelijk zijn dat een mengsel van AFBC-as en PCC-as, toegepast als wegfunderingsmateriaal, geen bindmiddel nodig heeft (zeer zeker geen kalk of een andere calcium-component). Een op de praktijk gerichte conclusie kan dan ook zijn dat een stabilisatie van AFBC- en PCC-as, opgemengd met zand, een goedkope vervanging kan zijn van een zand/cement-stabilisatie.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

5 Conclusies

- A. De vorming en de afbraak van ettringiet in vliegass-stabilisaties met wervelbedvliegass verloopt hoogst waarschijnlijk als volgt:
- Door menging met water worden calcium-hydroxyde en gips gevormd uit respectievelijk calcium-oxyde en calcium-sulfaat;
 - Door de hoge pH gaat een deel van de aluminium-silicaten in oplossing, waardoor alle voor de vorming van ettringiet benodigde componenten in oplossing aanwezig zijn;
 - Het proces van ettringietvorming gaat door tot één van de benodigde componenten op raakt (hoogst waarschijnlijk calcium-hydroxyde);
 - Door het opraken van de calcium-hydroxyde en carbonatatie daalt de pH, waardoor het ettringiet onstabiel wordt en aantasting door carbonatatie mogelijk wordt;
 - Het ettringiet ontleedt in calcium-carbonaat, gips en een niet-kristallijne aluminiumverbinding.
- B. Het gevormde ettringiet draagt (met name in de eerste dagen) bij aan de snelle sterkte-ontwikkeling in de proefstukken.
- C. De gevormde hoeveelheid ettringiet wordt beperkt door de hoeveelheid beschikbare calcium-(hydr)oxyde. Indien het gehalte aan calcium-oxyde in (het mengsel van) de grondstoffen niet hoger is dan 12%, én het mengsel voor verdichting tijd krijgt om te reageren, veroorzaken het gevormde ettringiet en andere hydratatie-reactie-produkten geen scheurvorming.
- D. Door een hoge relatieve vochtigheid in de stabilisatie te bewerkstelligen, wordt een hogere eindsterkte bereikt. Wel geeft dit aanleiding tot de vorming van meer ettringiet, waardoor de kans op scheurvorming in principe toeneemt.
- E. Gezien de gemiddelde gehalten aan calcium-oxyde in AFBC-assen, lijkt het verstandig in ieder geval PCC-as bij te mengen. Daarnaast kan zand worden toegevoegd om de uiteindelijke sterkte te verlagen.
- F. Het is mogelijk om zonder bindmiddeltoevoeging goede, en tevens goedkope stabilisaties te maken uit een mengsel van AFBC- en PCC-as.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegass*

6 Aanbevelingen

- A. Het is interessant om na te gaan welke componenten in de relatief vochtig bewaarde proefstukken verantwoordelijk zijn voor de verdergaande sterkte-ontwikkeling vanaf 28 - 56 dagen.
- B. Gezien de resultaten van het onderzoek, verdient het aanbeveling om de toepasbaarheid van AFBC-as als bindmiddel in vliegass-stabilisaties te bewijzen door uitvoering van een demonstratieproject.
- C. Het verdient aanbeveling om bij vervolgonderzoek uit te gaan van een mengsel van 60% AFBC-as en 40% PCC-as (eventueel ‘verdund’ met zand, indien lagere sterktes gewenst worden) en bij het bepalen van de proctor-dichtheid het mengsel van vliegassen en water 30 minuten te laten reageren, alvorens de proefstukken te slaan.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvliegass*

7 Literatuur

- [1] Siemes, A.J.M. en W.M.M. Heijnen,
*Toepasbaarheid van wervelbedassen in stabilisaties, orinterend
laboratoriumonderzoek naar mechanische eigenschappen*,
TNO-rapport nr. B-87-527, Rijswijk, mei 1988.
- [2] Mulder, E.,
*Onderzoek naar de verwerking van AFBC-vliegassen tot granulaten
(kunstgrind) met behulp van het Aardelite-proces*,
TNO-rapport nr. 90-217, Apeldoorn, juni 1990.
- [3] Mahadew, D.,
Synthetic gravel derived from ash on the basis of pozzolanic reactions,
NOVEM publicatie, Environment & Technology,
5e nummer, ISSN-0926-3802, November 1991.
- [4] Hasset, D.J. e.a.,
*Ettringite formation in coal fly ash as a mechanism for stabilization of
hazardous trace elements*,
Proceedings of the Ninth International Ash Use Symposium,
Deel 2, bijdrage 17, januari 1991.
- [5] Rademaker, P.D.,
*Fly ash and flue gas desulfurization produkt, addendum to literature
survey*,
Aardelite-rapport nr. 0673, Nunspeet, februari 1988.
- [6] Rose, J.G. e.a.,
*Production of concrete using fluidized bed combustion waste and power
plant fly ash*,
Lexington KY, USA, september 1986.
- [7] Ceukelaire, L. de,
Chemische aantasting van beton,
De ingenieur, nr. 5, 1992, blz 12 tot en met 17.
- [8] Heijnen, W.M.M. en A.C.A. van Mechelen,
Ettringievorming in wervelbedvliegasmortels,
TNO-rapport nr. BI-89-216, Rijswijk, december 1989.

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

8 Verantwoording

Naam en adres van de opdrachtgever

NOVEM

Postbus 8242

3503 RE Utrecht

Namen en functies van de medewerkers

Ir. E. Mulder - onderzoeker/wetenschappelijk medewerker

Ing. G.J. Grootenboer - researchmedewerker

G. van der Made - researchmedewerker

Namen van instellingen waaraan een deel van het onderzoek is uitbesteed

Oostelijk Wegenbouwlaboratorium

Postbus 3

7390 AA Twello

IMW-TNO (afd. Analytische Chemie)

Postbus 6011

2600 JA Delft

Technisch Fysische Dienst TNO-TU

Postbus 155

2600 DA Delft

Datum waarop, of tijdsbestek waarin, het onderzoek heeft plaatsgehad
februari 1989 - december 1991

Ondertekening

Ir. E. Mulder
onderzoeker

Goedgekeurd door

Ir. C.L. van Deelen
werkgroep leider

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

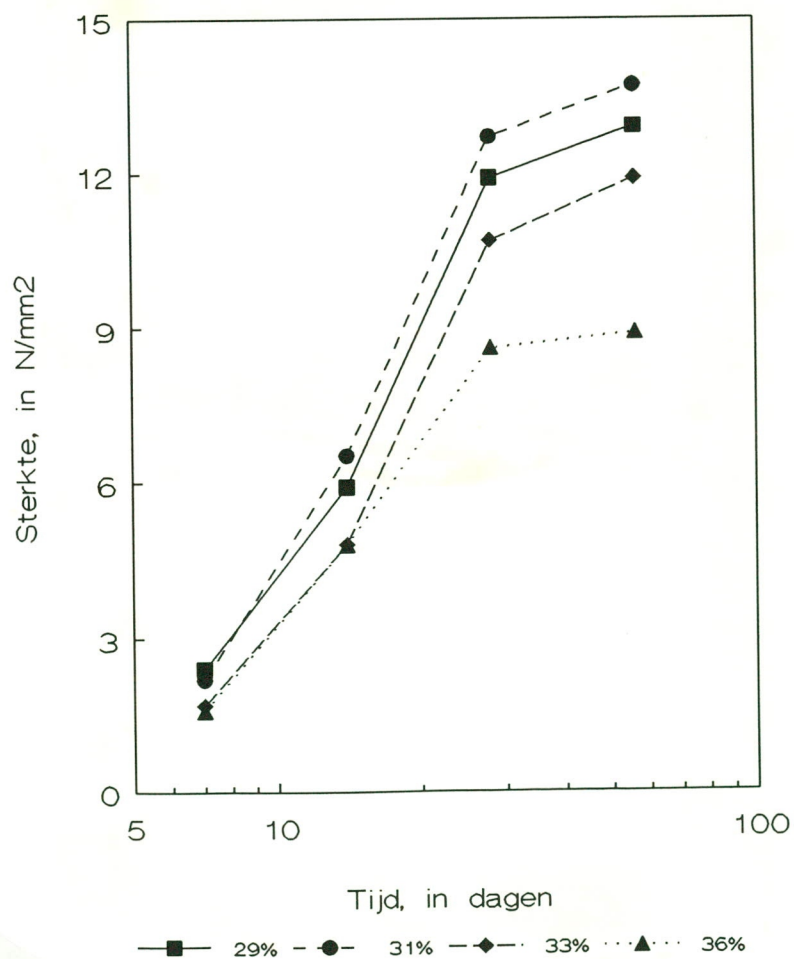
Bijlage 1 Resultaten vóór-onderzoek

Bijlage 1: Resultaten voor-onderzoek

Resultaten sterktemetingen (in N/mm²):

Tijd (dagen)	Vochtgehalte (%)	29	31	33	36
0		0	0	0	0
7		2.4	2.2	1.7	1.6
14		5.9	6.5	4.8	4.8
28		11.9	12.7	10.7	8.6
56		12.9	13.7	11.9	8.9

Resultaten sterktemetingen ettringietonderzoek, voor-onderzoek



*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

**Bijlage 2 Resultaten meting druksterkte,
vochtgehalte en pH**

Bijlage 2: Resultaten meting druksterkte, vochtgehalte en pH

Ontwikkeling van de druksterkte (in N/mm²) in de tijd:

De waarden zijn gemiddelde waarden, gebaseerd op het erachter vermelde aantal metingen. De metingen zijn uitgevoerd door het Oostelijk Wegenbouwlaboratorium Twello.

Soort pr.st. Tijd (dagen)	AFBC droog	AFBC nat	AFBC-o.w. 280 dgn.	Mengsel droog	Mengsel nat	Meng-o.w. 280 dgn.
2	0.7 3	0.6 3		0.8 3	0.6 3	
7	2.4 3	1.7 3		3.7 3	2.6 3	
14	8.5 3	5.7 3		8.5 3	6.0 3	
28	10.1 3	9.4 3		12.1 3	13.2 3	
56	12.9 3	17.6 3		10.8 3	14.1 3	
112	10.8 2	20.1 3		10.3 3	16.0 3	
200		24.3 2			17.7 2	
520	9.9 2	23.0 4	12.0 1	7.8 2	16.5 4	11.1 1
890	8.5 2	19.4 3		7.7 2	13.9 3	

Verloop van het vochtgehalte (uitgedrukt in %), in de tijd:

Soort pr.st. Tijd (dagen)	AFBC droog	AFBC nat	AFBC-o.w. 280 dgn.	Mengsel droog	Mengsel nat	Meng-o.w. 280 dgn.
2	23.7	23.6		20.4	21.6	
7	13.8	23.2		12.8	20.5	
14	12.2	22.2		9.4	19.5	
28	9.3	21.6		8.6	20.2	
56	9.5	20.0		7.8	17.8	
112	8.6	18.1		5.1	14.3	
520	5.6	17.9	25.2	3.2	15.0	23.1
890	4.0	14.9		3.0	11.0	

Verloop van de pH van de proefstukken in de tijd:

De pH is gemeten in suspensie met L/S-verhouding 10, na 1 minuut roeren.

Soort pr.st. Tijd (dagen)	AFBC droog	AFBC nat	AFBC-o.w. 280 dgn.	Mengsel droog	Mengsel nat	Meng-o.w. 280 dgn.
2	12.4	12.4		12.2	12.4	
7	12.4	12.4		12.3	12.3	
14	12.3	12.3		12.3	12.1	
28	12.6 *	12.6 *		12.4 *	12.0 *	
56	12.2	11.7		11.8	10.7	
112	12.7	11.9		12.0	11.1	
520	11.7	11.2	10.3	10.7	10.0	10.2
890	10.8	10.5		10.4	9.6	

* = mogelijk niet, of verkeerd geijkt

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

Bijlage 3 Resultaten röntgendiffractie-onderzoek

Bijlage 3: Resultaten rontgendiffractie-onderzoek

Resultaten gegroepeerd per soort proefstuk

1: Proefstukken uit alleen AFBC-vliegas, opgeslagen in het laboratorium (relatieve vochtigheid ongeveer 65%)

Tijd	Component (in dagen)	Ca(OH)2	Anhydriet	Hemi-hydr.	Di-hydr.	Ettring.	Calciet
7		1	2	0.2	0	2	0
28		1	1	0.2	0	3	0
112		1	1	0.2	0	3	1
520		0.5	1	1	0.5	1	2
890		0.2	0.5	1	0.5	0.5	2
520	(280 d ow)	0	0.2	0	1	3	2

2: Proefstukken uit alleen AFBC-vliegas, opgeslagen in vochtkamer, (relatieve vochtigheid > 90%)

Tijd	Component (in dagen)	Ca(OH)2	Anhydriet	Hemi-hydr.	Di-hydr.	Ettring.	Calciet
2		1	2	0.2	0	1	0
7		1	2	0.2	0.5	2	0
14		1	1	0.2	0	3	0
28		1	0.5	0.2	0	3	0
56		0.5	0.2	0.2	0	3	0
520		0	0.2	0	0.5	2	1
890		0	0	0	1	2	1.5

3: Proefstukken uit een mengsel van PCC en AFBC-vliegassen, bewaard in het laboratorium, (relatieve vochtigheid ongeveer 65%)

Tijd	Component (in dagen)	Ca(OH)2	Anhydriet	Hemi-hydr.	Di-hydr.	Ettring.	Calciet
7		1	0.5	0.2	1	2	0
28		1	0.2	0.2	0.5	3	0
112		0.5	0	0.5	0.5	2	1
520		0.5	0.2	1	0.5	1	2
890		0.2	0	1	1	0.2	2
520	(280 d ow)	0	0	0	0.5	2	1

4: Proefstukken uit een mengsel van PCC en AFBC-vliegassen, bewaard in vochtkamer, (relatieve vochtigheid > 90%)

Tijd	Component (in dagen)	Ca(OH)2	Anhydriet	Hemi-hydr.	Di-hydr.	Ettring.	Calciet
2		1	2	0	0.5	1	0
7		1	0.5	0.2	1	2	0
14		0.5	0.2	0.2	0	3	0
28		0	0.2	0.2	0	3	0
56		0	0.2	0.2	0	3	0
520		0	0	0	1	2	1
890		0	0	0	1	1	2

0=niets, 0,2=spoor ?, 0,5=spoor, 1=weinig, 2=matig, 3=veel, 4=zeer veel

Bijlage 3: Resultaten rontgendiffractie-onderzoek (vervolg)

Resultaten gegroepeerd per component (mineraal)

Component Tijd	Ca(OH) ₂				Anhydriet				Hemi-hydraat				Di-hydraat			
	A65	A90	M65	M90	A65	A90	M65	M90	A65	A90	M65	M90	A65	A90	M65	M90
7	1		1		2		0.5		0.2		0.2		0		1	
28	1		1		1		0.2		0.2		0.2		0		0.5	
112	1		0.5		1		0		0.2		0.5		0		0.5	
520	0.5		0.5		1		0.2		1		1		0.5		0.5	
890	0.2		0.2		0.5		0		1		1		0.5		1	
2		1		1		2		2		0.2		0		0		0.5
7		1		1		2		0.5		0.2		0.2		0.5		1
14		1		0.5		1		0.2		0.2		0.2		0		0
28		1		0		0.5		0.2		0.2		0.2		0		0
56		0.5		0		0.2		0.2		0.2		0.2		0		0
520		0		0		0.2		0		0		0		0.5		1
890		0		0		0		0		0		0		1		1

Ettringiet				Calciet			
A65	A90	M65	M90	A65	A90	M65	M90
2		2		0		0	
3		3		0		0	
3		2		1		1	
1		1		2		2	
0.5		0.2		2		2	
	1		1		0		0
	2		2		0		0
	3		3		0		0
	3		3		0		0
	3		3		0		0
	2		2		1		1
	2		1		1.5		2

Monstercode: A65 = AFBC-as, 65% r.v.
A90 = AFBC-as, 90% r.v.
M65 = Mengsel, 65% r.v.
M90 = Mengsel, 90% r.v.

Legende: 0 = niets
0,2 = misschien een spoor
0,5 = spoor
1 = weinig
2 = matig
3 = veel
4 = zeer veel

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

Bijlage 4 Resultaten poriewater-analyse

Bijlage 4: Resultaten van poriewater-analyses

Tot en met 14 dagen is rechtstreeks in het uitgeperste poriewater gemeten.

Vanaf 28 dagen is gemeten in een extract na, roeren gedurende 2 uur.

L/S-verhouding extract droge monsters: 0,75 (520 d L/S=1,00)

L/S-verhouding extract vochtige monsters: 0,50 (520 d L/S=0,75)

Concentratie aan Aluminium in het poriewater (of extract) in mg/l:

Soort pr.st. Tijd (dagen)	AFBC droog	AFBC nat	AFBC-o.w. 280 dgn.	Mengsel droog	Mengsel nat	Meng-o.w. 280 dgn.
2		17			14	
7		70			25	
14		85			21	
28	< 0.3	< 0.3		< 0.3	5.4	
56	0.4	< 0.4		10	< 0.4	
112	2.3	0.4		0.8	0.6	
520	0.3	0.5	0.2	4.1	0.8	0.4
890	4.4	0.7		1.2	0.4	

Concentratie aan Calcium in het poriewater (of extract), in mg/l:

Soort pr.st. Tijd (dagen)	AFBC droog	AFBC nat	AFBC-o.w. 280 dgn.	Mengsel droog	Mengsel nat	Meng-o.w. 280 dgn.
2		1600			1400	
7		2200			1400	
14		1990			850	
28	1200	1030		1040	7	
56	192	900		21	700	
112	32	1240		380	530	
520	625	545	565	605	555	610
890	630	590		620	570	

Concentratie aan Sulfaat in het poriewater (of extract), in mg/l:

Soort pr.st. Tijd (dagen)	AFBC droog	AFBC nat	AFBC-o.w. 280 dgn.	Mengsel droog	Mengsel nat	Meng-o.w. 280 dgn.
2		1960			1690	
7		2040			1620	
14		2650			1850	
28	1760	1450		1370	43	
56	19	1405		505	1275	
112	340	1580		1930	1540	
520	1560	2100	1700	1620	2250	1700
890	1600	1920		1840	2230	

Bijlage 4: Resultaten van poriewater-analyses (vervolg)

Tot en met 14 dagen is rechtstreeks in het uitgeperste poriewater gemeten.
Vanaf 28 dagen is gemeten in een extract na, roeren gedurende 2 uur.

L/S-verhouding extract droge monsters: 0,75 (520 d L/S=1,00)

L/S-verhouding extract vochtige monsters: 0,50 (520 d L/S=0,75)

Concentratie aan Silicium in het poriewater (of extract), in mg/l:

Soort pr.st. Tijd (dagen)	AFBC droog	AFBC nat	AFBC-o.w. 280 dgn.	Mengsel droog	Mengsel nat	Meng-o.w. 280 dgn.
2		12			9	
7		56			22	
14		100			22	
28	< 2	< 2		< 2	5	
56	< 3	< 3		13	< 3	
112	8	< 1		7	7	
520	16	11	9	< 2	5	9
890	3	4		2	2	

Concentratie aan Carbonaat in het poriewater (of extract), in mg/l:

Soort pr.st. Tijd (dagen)	AFBC droog	AFBC nat	AFBC-o.w. 280 dgn.	Mengsel droog	Mengsel nat	Meng-o.w. 280 dgn.
2		1240			1380	
7		1890			1310	
14		1915			1650	
28	62	58		46	139	
56	508	405		365	756	
112						
520	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50	< 50
890	15	< 10		18	18	

*Het mechanisme van vorming en afbraak van ettringiet
in koudgebonden stabilisaties met wervelbedvlieg*

Bijlage 5 Elektronenmicroscopische opnamen van diverse kristallen

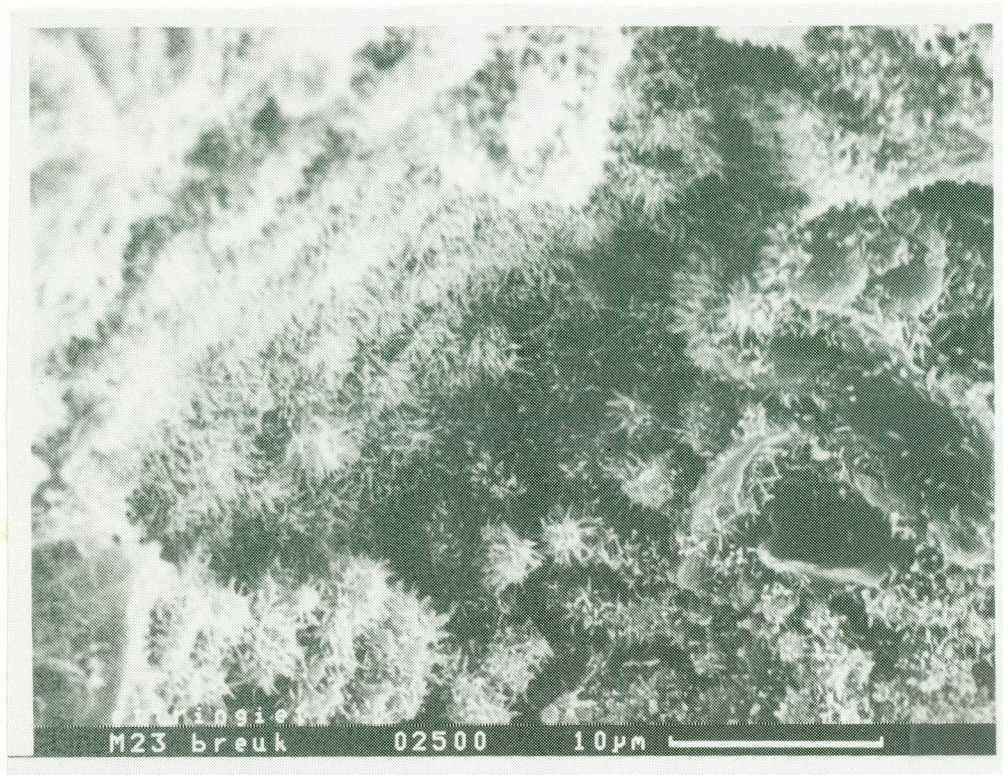


Foto 3: Uiterst fijne ettringiet-kristallen op het breukvlak van een vochtig bewaard proefstuk uit een mengsel van AFBC-as en PCC-as, 14 dagen na aanmaak van het proefstuk. De deeltjes aan de rechterzijde zijn onverbrande kool-deeltjes.

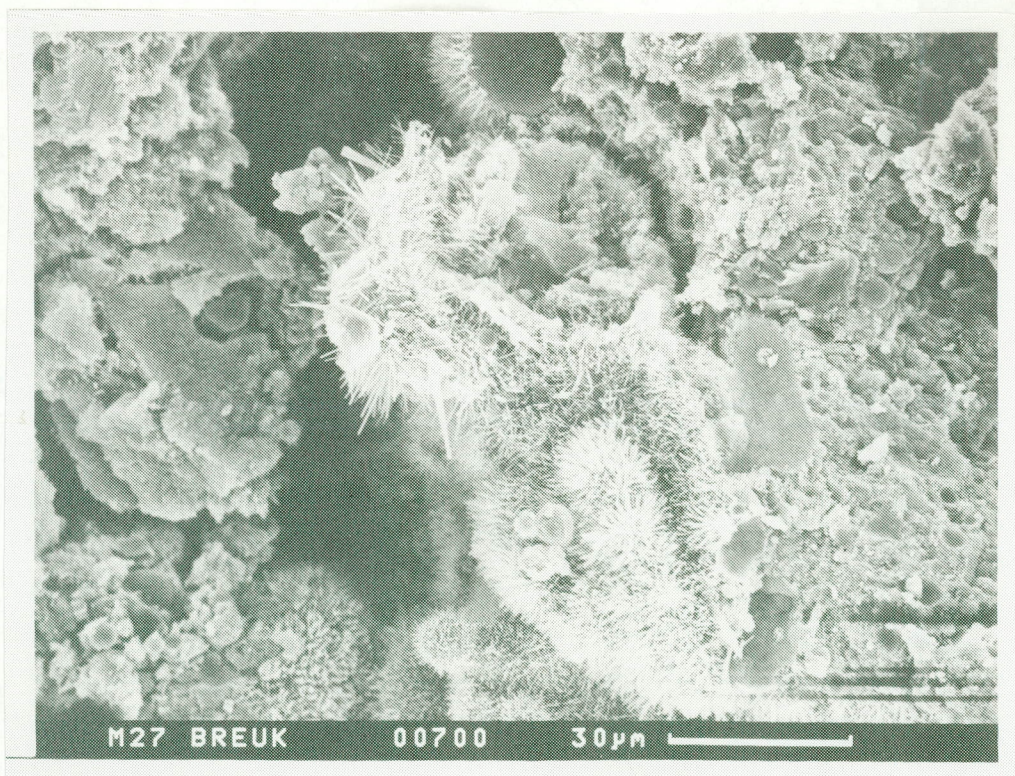


Foto 4: Ettringiet-kristallen, groeiend in een porie op het breukvlak van een vochtig bewaard proefstuk uit een mengsel van AFBC-as en PCC-as, 28 dagen na aanmaak van het proefstuk. Een aantal kristallen is beduidend groter dan de rest.

Bijlage 5: Electronenmicroscopische opnamen van diverse kristallen

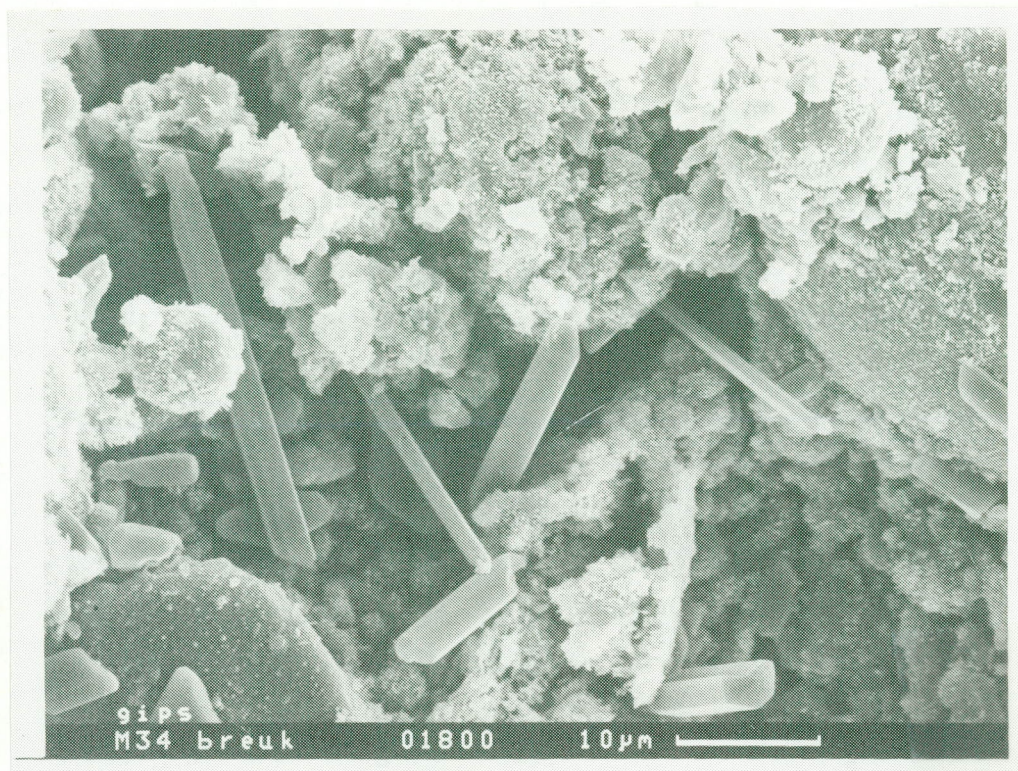


Foto 1: Gips-kristallen, met een lengte tot $\pm 30 \mu\text{m}$, op het breukvlak van een droog bewaard proefstuk uit een mengsel van AFBC- en PCC-as, 14 dagen na aanmaak van het proefstuk. Naast gips-kristallen zijn heel fijne ettringiet-kristallen zichtbaar.

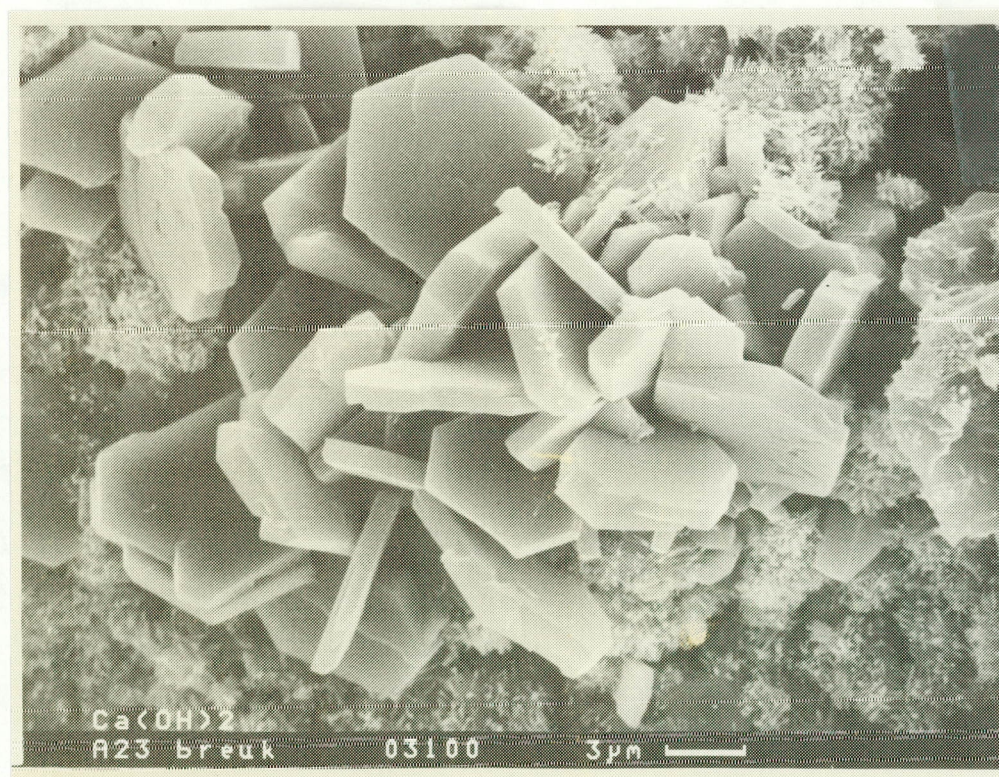


Foto 2: Calcium-hydroxyde-kristallen op het breukvlak van een vochtig bewaard proefstuk uit alleen AFBC-as, 14 dagen na aanmaak van het proefstuk. Naast calcium-hydroxyde-kristallen zijn heel fijne ettringietkristallen zichtbaar.

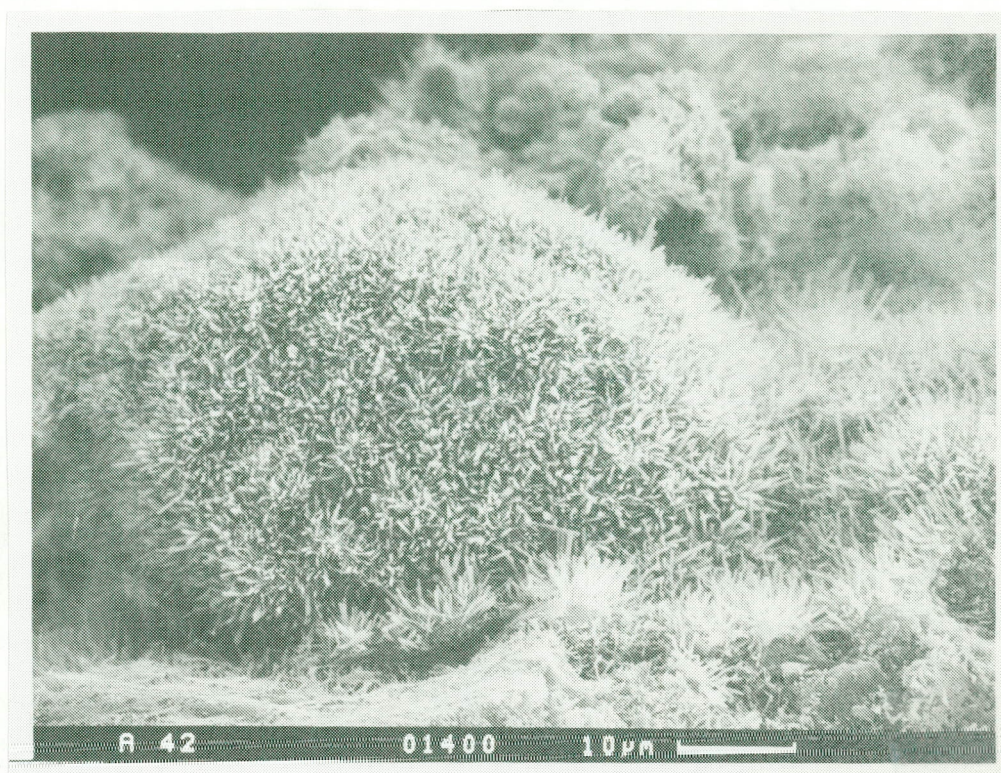


Foto 5: Ettringiet-landschap op het breukvlak van een vochtig bewaard proefstuk uit alleen AFBC-as, 56 dagen na aanmaak van het proefstuk.

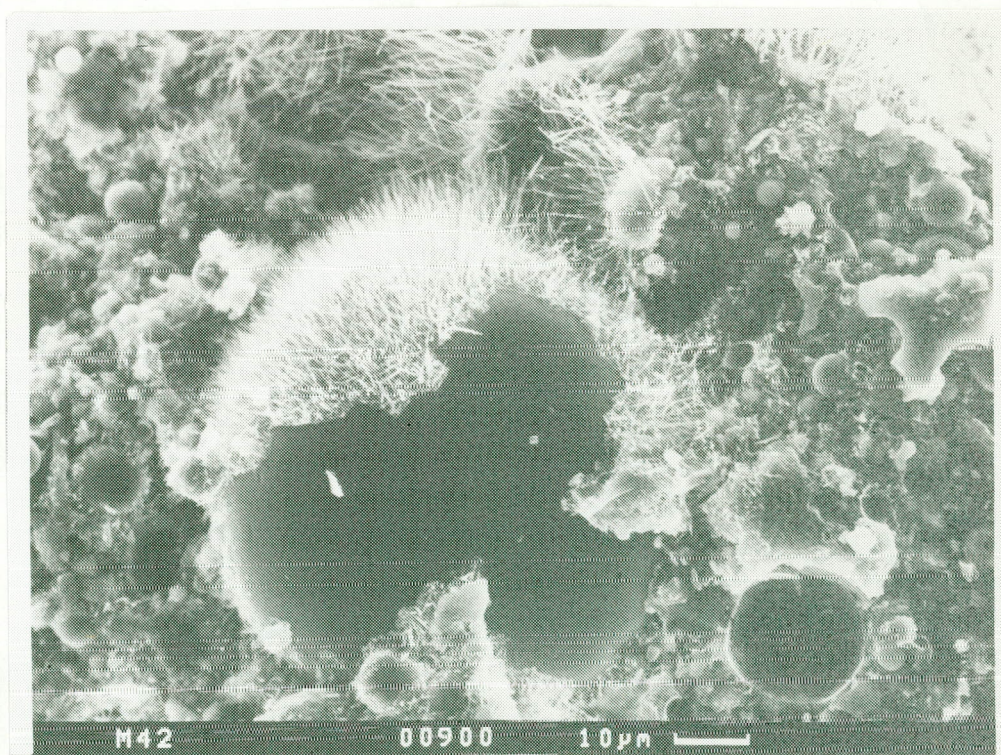


Foto 6: Korte ettringiet-kristallen ($\pm 10 \mu\text{m}$) op een PCC-as-bolletje, met langere ettringiet-kristallen in de porie op de achtergrond (15 - 20 μm). De foto is gemaakt van een breukvlak van een vochtig bewaard proefstuk uit een mengsel van AFBC- en PCC-as, 56 dagen na aanmaak.

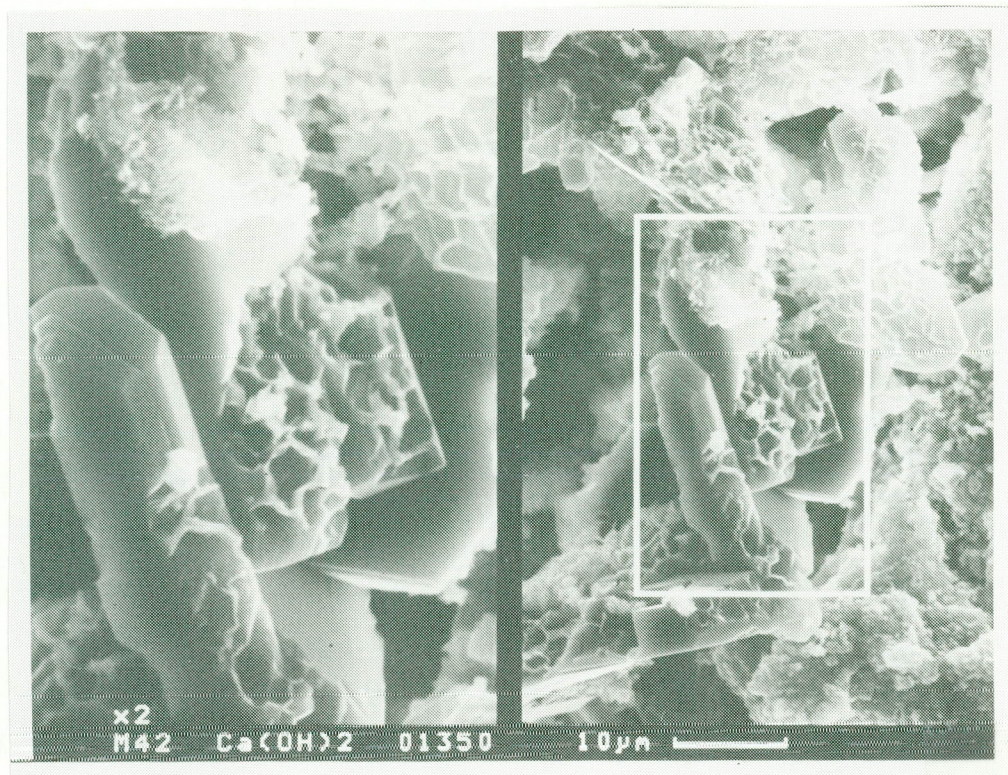


Foto 7: Aangetaste calcium-hydroxyde-kristallen op het breukvlak van een vochtig bewaard proefstuk uit een mengsel van AFBC- en PCC-as, 56 dagen na aanmaak van het proefstuk.

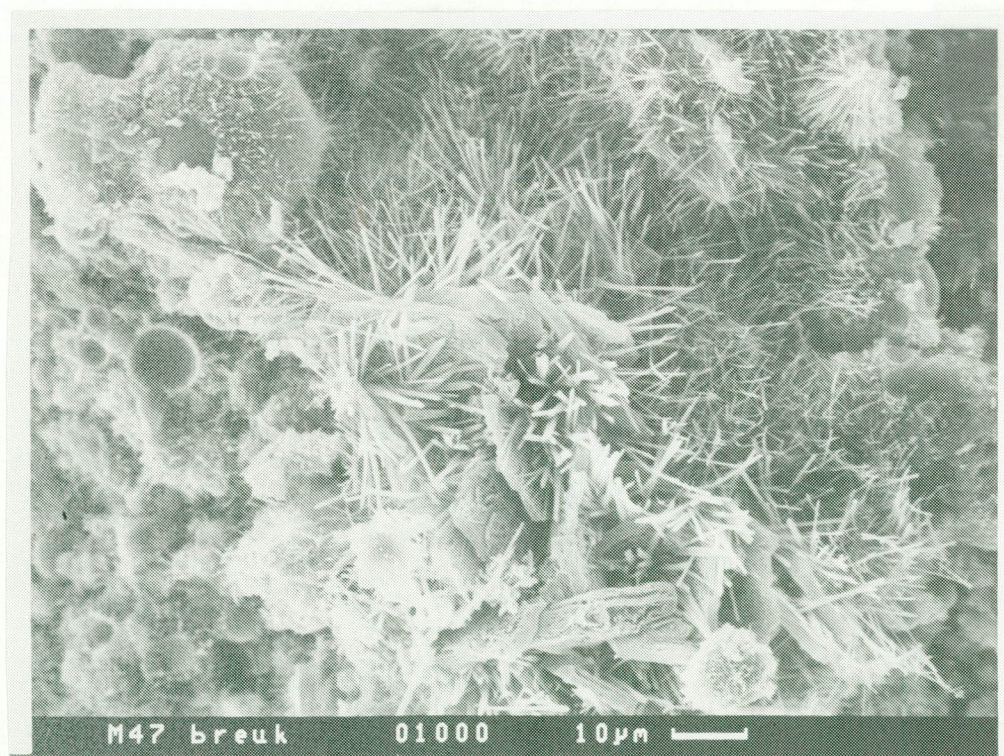


Foto 8: Aangetaste calcium-hydroxyde-kristallen, met daarop relatief dikke en lange ettringiet-kristallen, op het breukvlak van een vochtig bewaard proefstuk uit een mengsel van AFBC- en PCC-as, 112 dagen na aanmaak van het proefstuk. Op de achtergrond zijn ettringiet-kristallen zichtbaar die aanmerkelijk dunner zijn dan de eerder genoemde.

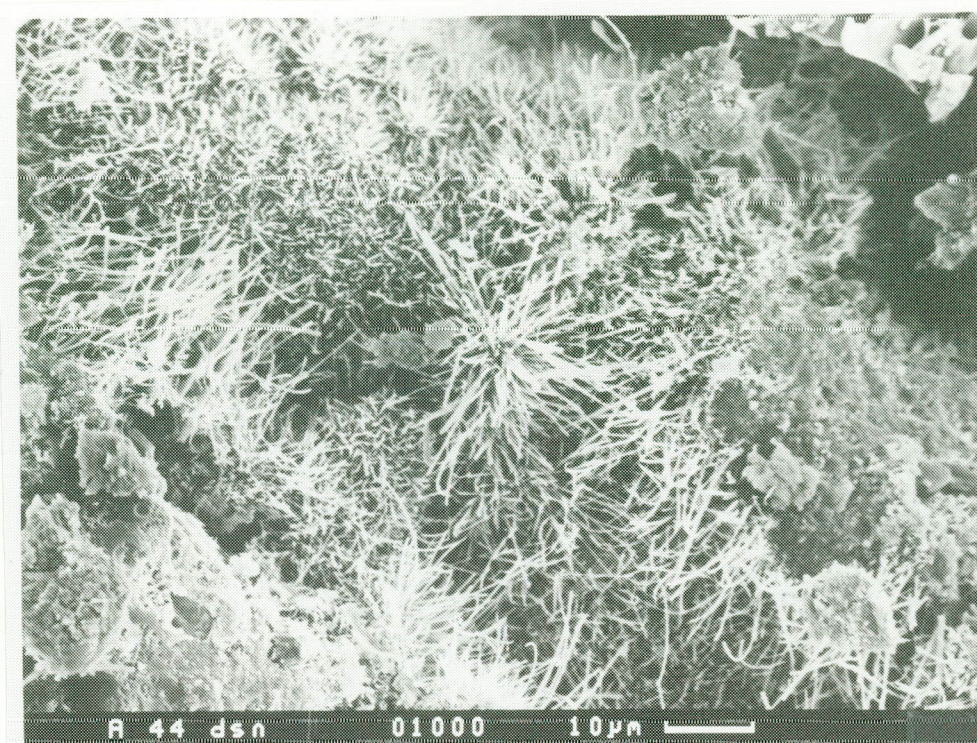


Foto 9: Korte, maar vooral lange ettringietkristallen (tot $\pm 25 \mu\text{m}$), groeiend in poriën op het breukvlak van een vochtig bewaard proefstuk uit alleen AFBC-as, 520 dagen na aanmaak van het proefstuk.

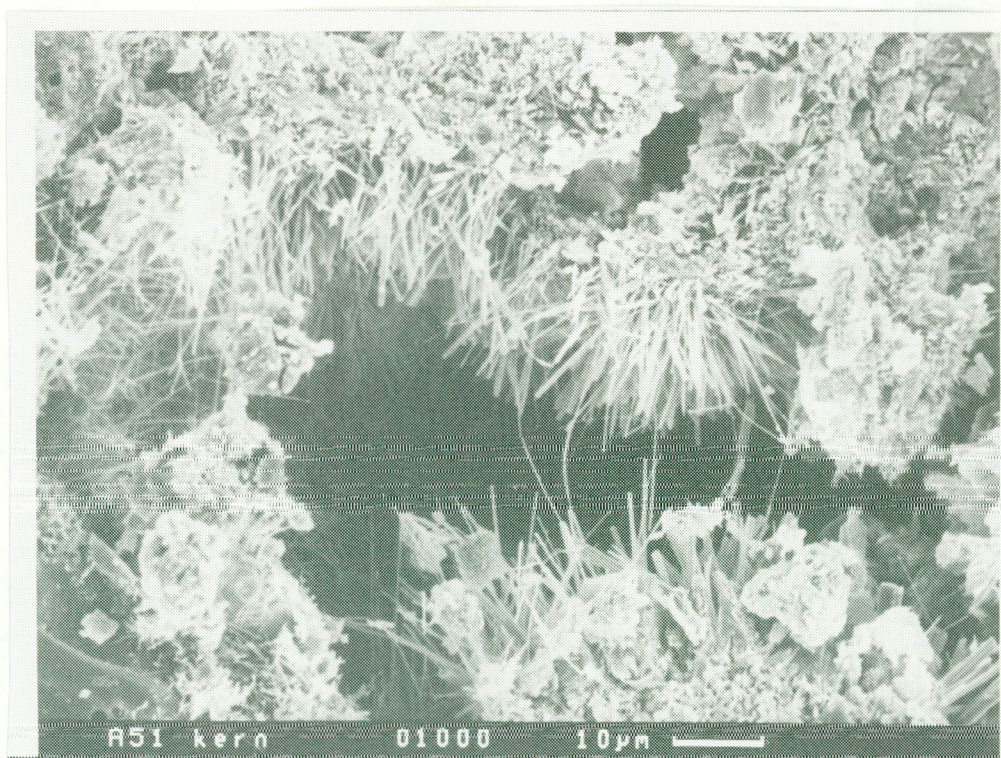


Foto 10: Tamelijk lange ettringiet-kristallen, groeiend in een porie op het breukvlak in de kern van een vochtig bewaard proefstuk uit alleen AFBC-as, 890 dagen na aanmaak van het proefstuk. (zie ook foto 11)

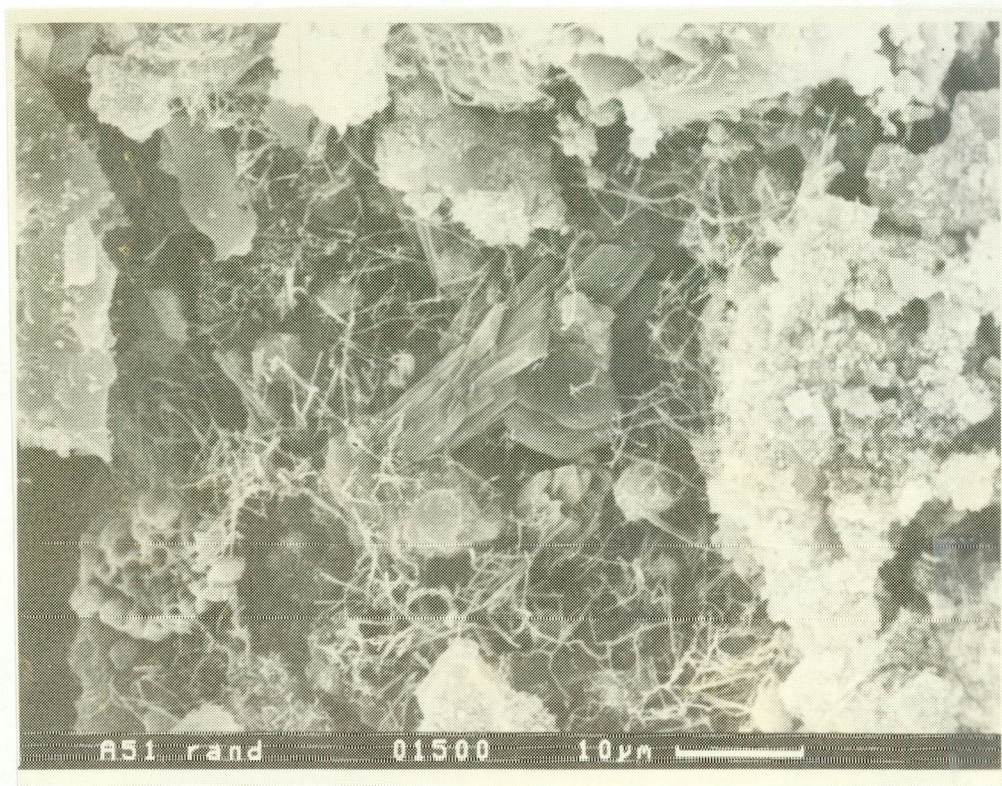


Foto 11: Diverse soorten kristallen op het breukvlak in de rand van een vochtig bewaard proefstuk uit alleen AFBC-as, 890 dagen na aanmaak van het proefstuk. De fijne draden zijn resten van ettringiet-kristallen. De vooruitstekende kristallen in het midden van de foto zijn gips-kristallen, terwijl de witlof-achtige kristallen in de linker benedenhoek calcium-carbonaat-kristallen zijn. (zie ook foto 10)