

1 Einleitung

Der steigende Bedarf an mineralischen Rohstoffen und Erzen wird in Zukunft dazu führen, daß immer mehr Lagerstätten mit niedrigen Rohstoffgehalten ausgebeutet werden. Die Folge ist, daß die Menge an bisher nicht verwertbarem Abfall¹ in Zukunft zunimmt (BRICENO & OSSEO-ASARE, 1995). Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, verstärkt nach Möglichkeiten der Wiederverwendung dieser „sekundären Rohstoffe“ zu suchen.

Bei der Herstellung von hydraulischen Bindemittelsystemen kann durch die Verwendung solcher „sekundärer Rohstoffe“ Energie eingespart und natürliche Ressourcen geschont werden (MEHTA, 1978; SAHU, 1992; BRADKE *et al.*, 1996; LOCHER, 1986).

1.1 Zielsetzung

Am Beispiel eines Abfalls (Berge im montanwissenschaftlichen Sinne), der bei der Gewinnung von Gold in der Bergbauregion Carajás/Brasilien anfällt und bisher ungenutzt deponiert wird, sollte eine Möglichkeit der Wiederverwertung aufgezeigt werden. (Abbildung 1). Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den mineralogischen Grundlagen für die Verwertung dieses Materials als Ausgangsstoff für die Herstellung eines hydraulischen Bindemittels.

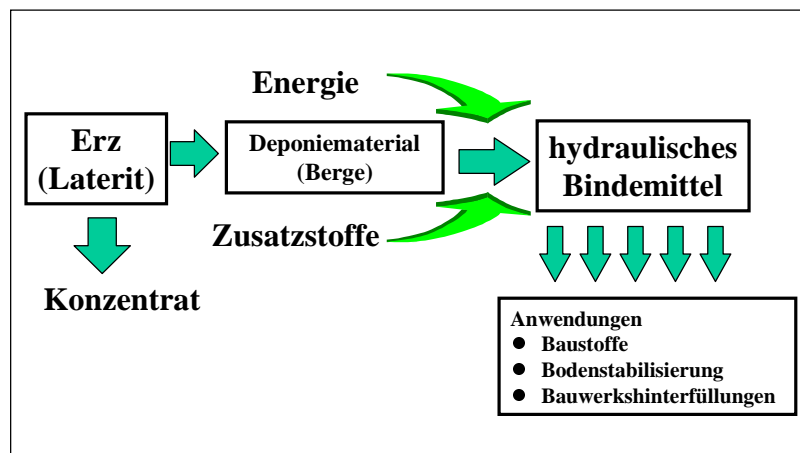


Abbildung 1: Schema der Verwertung des lateritischen Abfalls (LA)

Die durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich auf zwei wesentliche Aspekte (Tabelle 1):

1. Die in einem speziellen Fe-reichen Zementssystem auftretenden Phasen sollten charakterisiert und das hydraulische Verhalten, d. h. ihr Abbindeverhalten mit Wasser untersucht werden.
2. Als weitere „anwendungstechnische“ Zielsetzung stand die Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf der Basis des lateritischen Abfalls.

¹ Das Kreislaufwirtschafts-/ Abfallgesetz unterscheidet zwischen „Abfall zur Beseitigung“ und „Abfall zur Verwertung“. Ein Abfall zur Verwertung stellt danach ein Produkt dar, das „zwar nicht zielgerichtet hergestellt wird“, das „aber auch nicht einfach beseitigt, sondern noch in irgendeiner Weise weiterverwendet wird“ (GLITZ, 1998).

Unter dem Begriff „hydraulisches Bindemittel“ versteht man entsprechend EN196 Teil 1: „ein anorganischer, fein aufbereiteter Stoff, der mit Wasser angemacht einen Zementleim ergibt, der durch Hydratation erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt“.

Das hydraulische Bindemittel sollte z. B. als einfacher Baustoff oder zur Verfestigung im Sinne von Boden-Zementen (z.B. DAVIES & FENDULKY, 1994) eingesetzt werden können.

| Grundlagenorientierte Zielsetzung | Anwendungstechnische Zielsetzung |
|---|---|
| Phasenbildung im System LA-CaO-Kaolin-Anhydrit in Abhängigkeit von der Temperatur und hydraulisches Reaktionsverhalten der Phasen | Herstellung eines hydraulisch reagierenden Bindemittels auf Basis des lateritischen Materials; Einsatz als einfacher Baustoff, zur Bodenstabilisierung, zur Bauwerkshinterfüllung |

Tabelle 1: Zielsetzung

Für die Bildung von hydraulisch reagierenden Phasen wurden Abmischungen des lateritischen Abfalls (LA) mit Kalk, Kaolin und Anhydrit hergestellt und im Muffelofen thermisch behandelt. Zur Optimierung der Abmischungsverhältnisse und der Sintertemperaturen wurde der Phasenbestand der Sinterprodukte untersucht. Des weiteren wurden die hydraulischen Eigenschaften der Sinterprodukte betrachtet. Ausgewählten Abmischungen wurde Portlandzement zugemischt und die Festigkeiten von Prismen bestimmt.

Die wichtigsten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Endprodukte waren die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Wärmeflußkalorimetrie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Thermogravimetrie/ Differentialthermoanalyse (TG/DTA) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

1.2 Untersuchungsmaterial

Das folgende Kapitel geht auf die Herkunft des untersuchten Probenmaterials ein und gibt einen Überblick über den Prozeß, bei dem der Abfall anfällt.

Herkunft des Untersuchungsmaterials

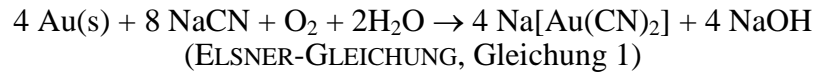
Bei dem untersuchten Material handelt es sich um Berge im montanwissenschaftlichen Sinne, die bei der Gewinnung von Gold aus einer Lagerstätte in der Bergbauregion Carajás/Brasilien (6 °S/50 °W) anfallen (Abbildung 2). Die hier untersuchten Proben stammen aus dem Ablagerungsbecken einer Anlage zur Goldgewinnung. Die Mine von Igarapé Bahia, die von der Companhia Vale Rio Doce (CVRD) betrieben wird, gehört nach COSTA & COSTA (1996) und SUTTILL (1995) zu den wichtigsten Goldvorkommen im Amazonasgebiet.



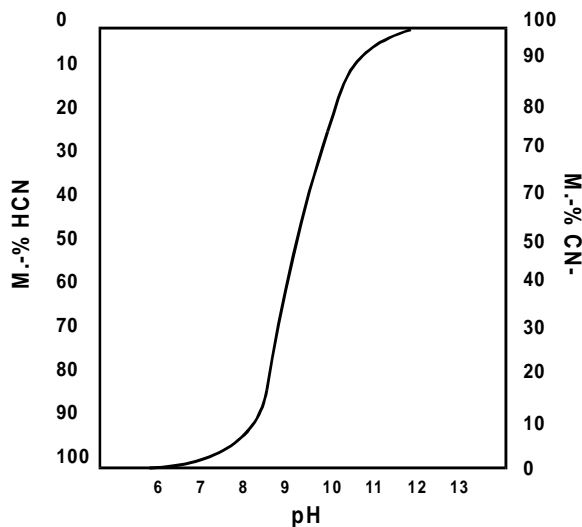
Abbildung 2: Lage der Bergbauregion Carajás im Bundesstaat Pará/Brasilien

Aufbereitung des Golderzes

Zur Gewinnung des Goldes wird das goldhaltige lateritische Material fein aufgemahlen und auf großen Feldern (ca. 250 • 225 m) mit Cyanid gelaugt (Abbildung 5, Gleichung 1):



Um bei diesem Prozeß nicht CN^- in Form von $\text{HCN}_{(g)}$ zu verlieren, muß der pH hoch gehalten werden (Abbildung 4). Nach WEISS (1985)



können besonders Zn und Cu ebenfalls mit Cyanid reagieren, was die Ausbeute an Gold beeinträchtigen kann.

Die goldhaltige Lauge wird aufgefangen und der Gold-Komplex $[\text{Au(CN)}_2]^-$ mit Aktivkohlefiltern adsorbiert (Carbon in pulp-Prozeß).

Das feinkörnige, schlammige Restmaterial wird in Absatzbecken zwischengelagert und später in mit HDPE-Folien (high density polyethylene) abgedichteten Deponiefeldern abgelagert. Die starke Sonneneinstrahlung führt zur Eintrocknung des Schlammes.

Abbildung 4: Cyanidanteil in Abhängigkeit vom pH (BROWNER, 1995)

Nach Untersuchungen von COSTA *et al.* (1996) werden durch den Verarbeitungsprozeß keine neuen Mineralphasen gebildet. In den Absatzbecken reichern sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial die schweren Minerale Hämatit und Magnetit geringfügig an. Goethit, Kaolinit, Gibbsit, Anatas und Al-Phosphat werden abgereichert. HORBE (1995) beschreibt eine Zunahme der Kristallinität von Anatas in den verschiedenen Becken.



Abbildung 5: Anlage zur Goldgewinnung in der Mine Igarapé Bahia/ Carajás, Höhe des Turms ca. 5 m

1.3 Literaturübersicht und grundlegende Betrachtungen

Die folgenden Kapitel geben einen kurzen Überblick über die Verwendung von Lateriten zu bautechnischen Zwecken. Zudem werden die wichtigsten Ansätze bei der Entwicklung von energiesparenden und eisenreichen Zementen zusammengefaßt.

1.3.1 Verwendung von Lateriten

Die überwiegend in den tropischen Regionen auftretenden lateritischen Böden (Abbildung 6) werden vielfach als Baumaterial für Lehmwände und als Straßenbaumaterial verwendet.



Abbildung 6: a = lateritische Böden der humiden und subhumiden Tropen, b = rotbraune und rote Böden der Trockensavannen und Trockenwälder, c = a + b (GANSEN & HÄDRICH, 1965)

In verschiedenen Vorkommen von Lateriten ist das Rohmaterial feucht genug, um direkt in Blöcke geschnitten werden zu können. Die Blöcke erhärten bei der Trocknung an der Sonne und werden als einfaches Baumaterial eingesetzt. Der lateinische Ursprung des Wortes „Laterit“ (*latericius*: Ziegelstein) bezieht sich auf diese Verwendung.

Zum Teil dienen lateritische Böden als Ersatz von Sand in Mörteln und als Zuschlagstoffe für Zemente (FALADE, 1994; HAMMOND, 1988).

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Einsatzgebiete von Lateriten unter Zumischung weiterer Komponenten zusammengefaßt (YODER, 1959).

| | Zumischung | Anteil |
|----------------------|------------------------------|------------------------|
| zementierende Mittel | Portlandzement | 5...15 M.-% |
| | CaO | 2...5 M.-% |
| | CaO-Flugasche | 2...5 M.-% CaO |
| | | 10...20 M.-% Flugasche |
| | Natriumsilikate (Wasserglas) | 0.5...4 M.-% |

| | Zumischung | Anteil |
|---------------------------|----------------|----------------|
| Modifizierer | Zement | 0.5...4 M.-% |
| | CaO | 1...3 M.-% |
| | Bitumen | 4...6 M.-% |
| Imprägnierungsmittel | Bitumen | 4...6 M.-% |
| | Membranen | |
| Wasserrückhaltende Mittel | Calciumchlorid | 0.5...1.5 M.-% |
| | Natriumchlorid | 0.5...1.5 M.-% |

Tabelle 2: Einsatzgebiete von Lateriten mit Zumischungskomponenten (YODER, 1959)

Die Stabilisierung von Böden soll vor allem die Festigkeit, die Tragkraft und die Haltbarkeit bei wechselnder Feuchtigkeits- und Druckbeanspruchung verbessern (GIDIGASU, 1980; MERRITT *et al.*, 1993) und wird vor allem beim Bau von Straßen (MAHALINGA-IYER & WILLIAMS, 1993; MAHALINGA-IYER & WILLIAMS, 1997; SOLOMON-AYEH, 1994), Landebahnen und Erddämmen und zur Erosionskontrolle durchgeführt.

Durch Abmischung mit handelsüblichen Portlandzementen können bestimmte Böden verfestigt werden (OSULA, 1991; OSULA, 1992). Der Boden wird zuerst aufgebrochen, mit dem Zement vermischt, mit Wasser versetzt und dann kompaktiert. Die Zementpartikel verkitten die einzelnen Bodenpartikel und führen zu höheren Festigkeiten. Die so hergestellten Abmischungen von Zement und Boden dienen vielfach als Straßenunterbaumaterial (OTTE, 1978, DAVIES & FENDULKY, 1994). Der Zementgehalt dieser Abmischungen liegt durchschnittlich bei 10 bis 15 M.-%. GIDIGASU (1976) führt mehrere Faktoren auf, welche die physikalischen Eigenschaften von Boden-Zementen beeinflussen:

1. Bodentyp
2. Menge an Zement
3. Vermischungsgrad
4. Abbindezeit
5. Dichte der verdichteten Mischung

OSULA (1996) stellte in einer Studie über den Vergleich von Zement und Branntkalk als Modifizierer von Laterit fest, daß mit Freikalk höhere Festigkeiten erzielt werden können, was er mit dem höheren CaO/Ton-Verhältnis der Freikalk-Boden-Abmischungen erklärte.

Nach ATTOH-OKINE (1995) sind die verbesserten technischen Eigenschaften eines Bodens durch Abmischung mit CaO auf zwei Ursachen zurückzuführen:

1. erniedrigte Plastizität und Änderung der Verarbeitbarkeit und der Quelleigenschaften (Boden-Modifizierung)
2. zeitabhängige Festigkeitssteigerung durch intergranulare Zementation; puzzolanische Reaktion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und reaktivem Aluminium oder Silicium im Laterit

Ein hoher Glimmeranteil in den lateritischen Böden hat negative Auswirkungen auf die Festigkeiten der Boden-Zemente (TUBEY, 1961). Ebenfalls kann eine große Zeitspanne zwischen dem Anmachen mit Wasser und der Verarbeitung negative Auswirkungen auf die Festigkeiten des Boden-Zementes haben. Dieser Festigkeitsabfall tritt bei Boden-Kalkhydrat-Systemen nicht auf. Beim Vergleich von Boden-Kalkhydrat und Boden-Zementen kommt GIDIGASU (1980) zu folgenden Schlußfolgerungen: „Kalkhydrat ist für tonige Böden besser geeignet. Zement wird im allgemeinen für die Stabilisierung von lateritischen Böden verwendet. Es kann vorkommen, daß weder Kalkhydrat noch Zement allein wirksam sind. In diesen Fällen wird eine Mischung aus Kalkhydrat und Zement angewendet.“

RINGSHOLT (1976, 1977) entwickelte einen Baustoff auf Basis eines lateritischen Bodens und CaO. Zur Herstellung der Steine wurde der Laterit mit 17 M.-% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versetzt und bei Temperaturen zwischen 20 °C und 97 °C bei Atmosphärendruck dampfgehärtet. Nach RINGSHOLT (1976) wurden die besten Ergebnisse bei Dampfhärtung für 30 h bei 97 °C erzielt. Die gemessenen Druckfestigkeiten erreichen Werte bis 30.5 MPa.

In einer Arbeit von BROSCHE & NEY (1980) wurden die Reaktionen der Hauptgemengteile von Lateriten (Gibbsit, Böhmit, Kaolinit, Goethit, Quarz sowie Muskovit) mit Calciumhydroxid betrachtet. Sie untersuchten die Reaktionen der einzelnen Minerale mit Calciumhydroxid sowie einzelner kombinierter Hauptgemengteile, die unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen und unter hydrothermalen Bedingungen erhärtet wurden. Die Autoren kamen zu dem Schluß, daß neugebildeter, plättchenförmiger Böhmit wesentlich zur Festigkeit und Beständigkeit beiträgt. Der isometrische Hydrogranat, der eine hohe Sulfatresistenz aufweist, setzt dagegen die Beständigkeit herab.

BROSCHE & NEY (1980) sehen die Baustoffe, die unter hydrothormaler Härtung hergestellt werden, denen anderer Verfahren in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht überlegen, wenn folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

- Nutzung möglichst allgemein zugänglicher, billiger Ausgangsstoffe ohne weite Transportwege
- möglichst geringer Energiebedarf
- geringe Investitionen für Maschinen, Anlagen, Infrastrukturen
- keine hohen Anforderungen an die Geschicklichkeit der Mitarbeiter

Für eine sinnvolle wirtschaftliche Nutzung stellen BROSCHE & NEY (1980) folgende Forderungen an die Rohstoffe:

- es sollten nur Rohstoffe verwendet werden, die ausreichend untersucht sind und deren Beschaffenheit lateral und vertikal über längere Zeiträume hinweg konstant ist
- die Gehalte an Alkalien sollten gering sein (Na_2O und K_2O unter 0.1 M-%)
- bei den SiO_2 -Trägern und Kalksteinen sollte die Summe der Alkalien 1 M-% nicht überschreiten, es sollten alkaliarme Brennstoffe verwendet werden

Daß die Herstellung von Bausteinen auf der Basis von Lateriten und Calciumhydroxid bisher noch nicht erfolgreich umgesetzt wird, hat nach BROSCHE & NEY (1980) folgende wesentliche Gründe:

- Es wurde nicht berücksichtigt, daß Laterite einen außerordentlich unterschiedlichen Mineralbestand aufweisen können und im allgemeinen schon von Ort zu Ort und erst recht von Land zu Land grundverschieden sind.
- Die Versuche wurden mit zufällig beschaffbaren Lateriten ausgeführt und ihre Ergebnisse unzulässig verallgemeinert.

- Den Reaktionen der einzelnen wesentlichen mineralischen Komponenten der Laterite und ihren gegenseitigen Zusammenhängen, sowie den Kornformen und Gefügen der Neubildungen bei der hydrothermalen Härtung wurde zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt.
- Die wirklich optimalen Bedingungen hinsichtlich Wasserdampfdruck, Temperatur, Härtedauer, Kalkzugabe waren unzureichend bekannt.

PERA & *et al.* (1992) untersuchten die puzzolanischen Eigenschaften von Lateriten, die bei 750 °C gesintert wurden. Bei Abmischungen von thermisch behandeltem Laterit mit Portlandzement lagen die 90-Tage-Druckfestigkeiten bei einem Lateritanteil von 20...30 M.-% über denen des Portlandzements ohne Zumischung. Die Reaktivität der Abmischung konnte auf den Anteil an Kaolinit (30...40 M.-%) im untersuchten Laterit zurückgeführt werden.

1.3.2 Energiesparende und eisenreiche Zemente

Dieses Kapitel geht auf die wichtigsten Forschungsansätze bei den energiesparenden und eisenreichen Zementen ein. Unter energiesparenden Zementen werden Sonderzemente mit reduziertem Energiebedarf beim Klinkerbrennen verstanden (HENNING *et al.*, 1989). Die Zementindustrie gehört zu einem der energieintensivsten Industriezweige. Die Notwendigkeit, den Energieverbrauch und die CO₂-Emissionen bei der Herstellung von Zement zu reduzieren, hat zu einer Reihe neuer Entwicklungen geführt (MÉRIC, 1986; CHATTERJI, 1992). Dabei sind vor allem auch die eisenreichen Zemente ins Blickfeld geraten, für deren Herstellung sich auch sekundäre Rohstoffe eignen und deren Herstellungstemperaturen im Vergleich zu Portlandzementen deutlich geringer sind.

Die wichtigsten Ansätze zur Einsparung von Energie bei der Herstellung von Zement lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Erniedrigung des Zementanteiles
z.B. durch Ersatz eines Zementanteiles durch Flugaschen, Schlacken, natürliche Puzzolane oder Kalksteinmehl (z.B. PERA *et al.*, 1997)
- Einsparungen im verfahrenstechnischen Bereich
z.B. durch Optimierung der energieintensiven Aufmahlung
- Optimierung der Energieträger
z.B. durch Verwendung von Altreifen, Plastikabfällen etc. zur Erzeugung der thermischen Energie (z.B. OBERSTE-PADTBERG *et al.*, 1992)
- Einsatz von sekundären Rohstoffen
z.B. Flugaschen, Konverterschlacken, Bauxite, Laterite (z.B. PÖLLMANN *et al.*, 1995)
- Optimierung der Klinkerphasen und Entwicklung neuer „hydraulischer Systeme“
(z.B. STRIGAC *et al.*, 1998)

Im Bereich der Optimierung der Klinkerphasen und Entwicklung neuer „hydraulischer Systeme“ sind folgende Forschungsbereiche hervorzuheben, deren Wirkungsprinzipien hier nur kurz zusammengefaßt werden sollen. Eine ausführliche Diskussion dieser Sonderzemente ist z.B. bei MEHTA (1978, 1980), LOCHER (1986) oder SAHU (1994) zu finden.

Fluoraluminat-Zemente

Durch Zumischung von CaF₂ zum Klinkerrohmehl kann die Bildungstemperatur des C₃S wesentlich erniedrigt werden. Bei aluminatreichen Zementssystemen führt die CaF₂-Komponente zur Bildung von C₁₁A₇•CaF₂, das im Vergleich zum reinen C₁₂A₇(CaOH)₂ (Mayenit) eine höhere hydraulische Aktivität zeigt.

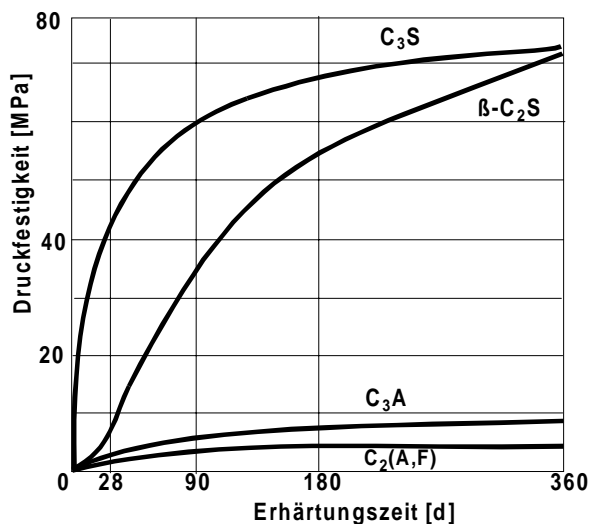
Alinit-Zemente

Alinit-Zemente weisen gegenüber normalen Portlandzementen wesentlich niedrigere Herstellungstemperaturen auf. Ihre chemische Zusammensetzung entspricht ungefähr der von Portlandzementen mit einem Zusatz von zwischen 6 und 23 M.-% CaCl_2 . (SAHU, 1994). Die hydraulische Reaktivität dieser Zemente beruht hauptsächlich auf der Bildung der Phase Alinit [$\text{C}_{21}\text{S}_6\text{A}\cdot\text{CaCl}_2$]. Für die Herstellung von Alinit-Zementen eignen sich auch Abfallkomponenten, wie z.B. Müllverbrennungsrückstände (OBERSTE-PADTBERG *et al.*, 1992, PÖLLMANN *et al.*, 1995).

Aktive Belit-Zemente

Belit-Zemente haben im Vergleich zu normalen Portlandzementen einen niedrigeren Kalkstandard. Bei der Herstellung kann dadurch Energie, die zur Dissoziation des CaCO_3 benötigt wird, eingespart werden. Darüber hinaus findet die Bildung von Belit, im Vergleich zur Bildung von C_3S bei wesentlich niedrigeren Sintertemperaturen statt, was zu einer weiteren Energieeinsparung führt (KURDOWSKI *et al.*, 1997).

Mit $\beta\text{-C}_2\text{S}$ werden etwa die gleichen Endfestigkeiten erzielt wie mit C_3S (Abbildung 7). Je nach den Bildungsbedingungen kann C_2S nach CHROMY (1970) in mehreren Modifikationen vorliegen (Abbildung 8).



Beim Abkühlen von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ gibt es je nach kristallinem Zustand zwei verschiedene Pfade der Phasenbildung. Wird im reinen System von feinkristallinem $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ ($<5\ \mu\text{m}$) ausgegangen, geht die Umwandlung bis zum $\beta_L\text{-C}_2\text{S}$ und das $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ kann beim Abkühlen bis auf Raumtemperatur nicht gebildet werden. Wird von grobkristallinem $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ ausgegangen, so kann sich das $\beta_H\text{-C}_2\text{S}$ bei einer Temperatur unter $500\ ^\circ\text{C}$ in $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ umwandeln.

Abbildung 7: Druckfestigkeiten der reinen Klinkerphasen (HENNING *et al.*, 1989)

Da die Frühfestigkeiten von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ zu gering sind, wird bei der Herstellung von Belit-Zementen eine Aktivierung der Zemente angestrebt. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten:

(1) Stabilisierung einer reaktiveren Modifikation durch schnelle Abkühlung:

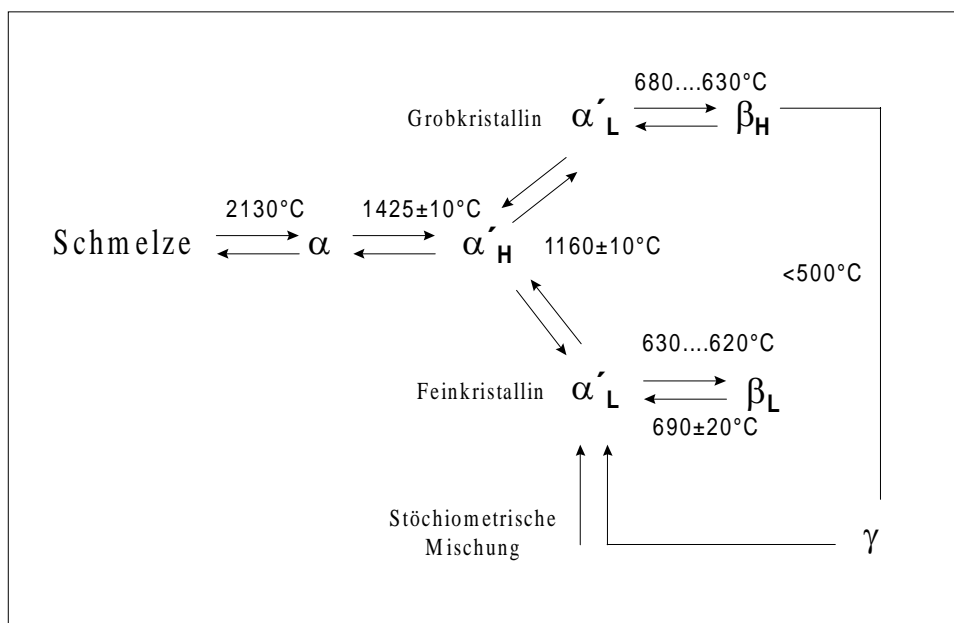
Durch schnelle Abkühlung mit einer Abkühlungsrate von mindestens $800\ \text{K}/\text{min}$ kann nach STARK *et al.* (1981) eine reaktivere α -Modifikation stabilisiert werden. Durch die Stabilisierung der (α - und α') Hochtemperaturmodifikation können höhere Frühfestigkeiten erreicht werden (BLANCO-VARELA *et al.*, 1986).

(2) Stabilisierung einer reaktiveren Modifikation durch Einbau von Fremdionen:

Durch Einbau von Fremdionen kann eine reaktivere α -Modifikation stabilisiert werden. Nach GOSH *et al.* (1984) kann die α'_L -Modifikation durch Ba, Mg, Mn und B stabilisiert werden. Das $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ wird durch K stabilisiert.

(3) Aktivierung durch Zumischung von Portlandzement:

Durch Zugabe kleiner Mengen an Portlandzement kann eine Beschleunigung der Belit-Hydratation erzielt werden (STARK *et al.* 1986).

Abbildung 8: Bildung der C_2S -Phasen (CHROMY, 1970)

Sulfoaluminat-Belit-Zemente

Nach JANOTKA & KRAJCI (1999) ist der theoretische Energiebedarf zur Herstellung von Sulfoaluminat-Belit-Zementklinkern gegenüber Portlandzementklinkern etwa 400 kJ/kg niedriger. Außerdem können bei der Aufmahlung der Klinker im Vergleich mit Portlandzement bis zu 50% Energie eingespart werden (KURDOWSKI *et al.*, 1986). Die CO_2 -Emission bei der Herstellung von Sulfoaluminat-Belit-Zementen ist etwa um einen Faktor 2 geringer (SHARP *et al.*, 1999).

Die Reaktivität der Sulfoaluminat-Belit-Zemente beruht im wesentlichen auf folgenden Klinkerphasen:

- β - C_2S (Belit)
- $C_4A_3\bar{S}$ (Ye'elimit)
- $C_2(A,F)$ (Calciumaluminatferrat)

Im Vergleich zu den Portlandzementen ist der Sulfatgehalt dieser Zemente relativ hoch. Nach SAHU & MAJLING (1993) können hohe Calciumaluminatferrat-Gehalte auftreten. Die $C_4A_3\bar{S}$ -Komponente sorgt für hohe Frühfestigkeiten der Zemente. Die Eigenschaften dieser Zemente werden wesentlich vom Verhältnis von $C_4A_3\bar{S}/C\bar{S}$ beeinflusst, was Auswirkungen auf das Verhältnis von AFm- zu AFt-Phasen im hydratisierten Produkt hat (DRÁBIK *et al.*, 1998). SUDHO *et al.* (1980) zeigten, daß diese Zemente bis zu 12 M.-% CaO ohne negative Auswirkungen aufnehmen können.

WANG & DENG (1986) beschreiben die Herstellung eines Sulfoaluminatzementes auf Basis eines eisenreichen Bauxits. Durch den Zusatz von Gips konnten früheste Zemente und Expansivzemente hergestellt werden. Bei Temperaturen um 1350°C wurden die Phasen C_2S , C_4AF und $C_4A_3\bar{S}$ gebildet. Diese als „Ferro-Aluminatzemente“ bezeichneten Zemente benötigen zur Herstellung vergleichsweise niedrige Temperaturen und weisen eine gute Mahlbarkeit auf. Sie zeigen einen stetigen Anstieg der Festigkeiten, sowie eine hohe Beständigkeit gegen chemischen Angriff und Frosteinwirkungen (BERETKA *et al.*, 1993; BERETKA *et al.*, 1994). Bei den Untersuchungen von WANG & DENG (1986) im System C-A-S- \bar{S} wurden folgende Phasen und Bildungsreaktionen festgestellt: „Bei einer Sintertemperatur von 1200°C können drei Phasen, C_2AS , $C_5S_2\bar{S}$ und $C_4A_3\bar{S}$ nebeneinander auftreten. C_2AS wird bei 900°C gebildet und verschwindet ab 1200°C . Bei 1200°C bis 1250°C treten C_2S , $C_5S_2\bar{S}$ und $C_4A_3\bar{S}$ in einem System nebeneinander auf.“

Bei 1280 °C wird $C_5S_2\bar{S}$ wieder aufgelöst und es entsteht C_2S und $CaSO_4$. Die Autoren stellten weiterhin fest, daß C_3S und $C_4A_3\bar{S}$ nicht nebeneinander koexistieren können, wenn der $CaSO_4$ -Anteil im System >5 M.-% ist.

WANG & DENG (1986) stellten im System C-S-A-F- \bar{S} den in Tabelle 3 dargestellten Reaktionsverlauf fest.

| Temperatur | Prozeß |
|------------|---|
| 830 °C | Dekarbonatisierung von $CaCO_3$ |
| 1000 °C | Bildung von C_2AS und $C_4A_3\bar{S}$ |
| 1150 °C | Bildung von C_2S |
| 1200 °C | Zerfall von C_2AS |
| 1250 °C | Ende der Aufnahme von FeO in CaO |
| 1300 °C | Bildung von $C_4A_3\bar{S}$, C_4AF , C_2S und $CaSO_4$ |

Tabelle 3: Reaktionsverlauf bei Temperaturerhöhung im System C-S-A-F- \bar{S} (WANG & DENG, 1986)

Weiterhin beschreiben sie den Reaktionsverlauf der Ferrate ab 1100 °C in der Reihenfolge:



PALOU & MAJLING (1995) gelang die Herstellung eines eisenreichen Sulfoaluminat-Belit-Zements aus Abmischungen mit industriellen Abfällen.

ZAHAROV (1969) entwickelte einen aluminatreichen Belit-Zement, bei dem gezielt versucht wurde, die Bildung von hydraulisch unreaktivem C_2AS und CAS_2 zu unterdrücken. ZAHAROV (1969) machte sich zunutze, daß CA bzw. $C_{12}A_7$ und β - C_2S relativ schnell in einer Festkörper-Festkörper-Reaktion bei niedrigen Temperaturen gebildet werden können, und vermied bewußt die Einstellung eines Gleichgewichts.

Eisenreiche Zemente (Ferozemente)

MICHAELIS (1901) führte für einen Zement, bei dem der Tonerdeanteil durch Eisen-, Mangan- oder Chromoxide ersetzt ist, den Ausdruck „Erzzement“ ein. Dieser Zement hatte ursprünglich ein sehr niedriges Aluminium-/Eisenoxidverhältnis von 0.25, das später auf einen Wert von 0.7 erhöht wurde (KÜHL, 1958).

FERRARI (1939) untersuchte als einer der ersten systematisch Zemente auf Basis von C_4AF . In der Literatur werden diese Zemente auch als „Ferrari-Zemente“ oder „Brown-millerit-Zemente“ bezeichnet. Die Ferrari-Zemente weisen einen hohen Widerstand gegen Angriff von sulfathaltigen Wässern auf, werden bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen hergestellt und zeigen geringe Wärmetönungen beim Abbinden. Darüber hinaus treten bei Ferrari-Zementen geringe Schwindzahlen auf.

SOLACOLU (1939) führte für Zemente mit einem Tonerdemodul größer als 1.5 den Begriff „Ferozemente“ ein. Eine Einteilung der Zemente nach Kühl (1958) anhand des Tonerdemoduls (TM) und des Silikatmoduls (SM) ist in Abbildung 9 (siehe auch Anhang A) dargestellt. SOLACOLU (1939) wies darauf hin, daß bei den eisenreichen Zementen im allgemeinen eine hohe Wasserempfindlichkeit (Gleichung 2) vorliegt, womit er den Festigkeitsabfall von Zementen bezeichnete, die mit einem überhöhten Wassergehalt verarbeitet werden. SOLACOLU untersuchte anhand von Kleinprismen die Wasserempfindlichkeit von synthetischen Zementen mit Tonerdemodulen zwischen 0 und 2.7 und Silikatmodulen zwischen 1 und 2.8.

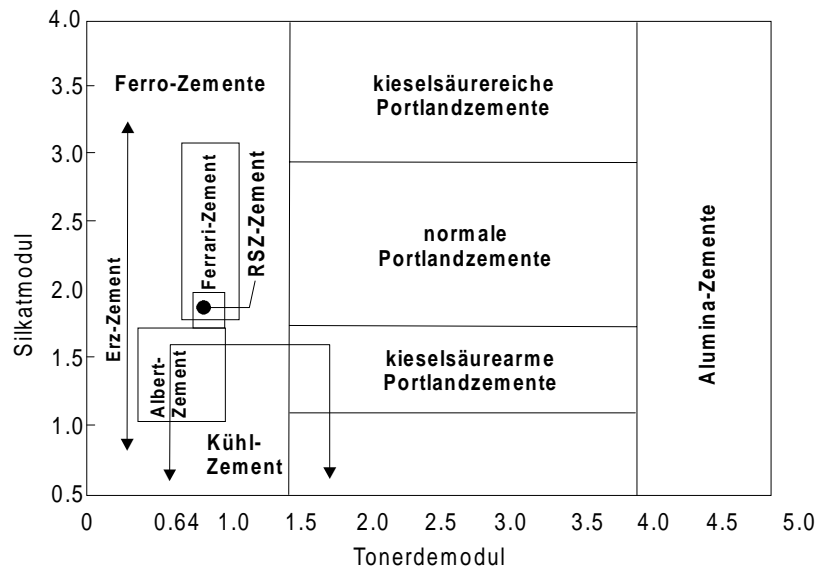


Abbildung 9: Modulverhältnisse von Zementen nach SOLACOLU (1939), geändert nach Kühl (1958)
 $SM=SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$, $TM=Al_2O_3/Fe_2O_3$

| | |
|---|--|
| $\Delta\% = \frac{\pi_{w0.3} - \pi_{w0.5}}{\pi_{w0.3}} \cdot 100$ | <p>$\Delta\%$=Wasserempfindlichkeit</p> <p>$\pi_{w0.3}$=Festigkeit bei W/F=0.3</p> <p>$\pi_{w0.5}$=Festigkeit bei W/F=0.5</p> |
|---|--|

Gleichung 2: Definition der Wasserempfindlichkeit nach SOLACOLU (1939)

Als Ergebnis zeigte sich, daß die am wenigsten wasserempfindlichen Zemente sich im Feld der „normalen“ Portlandzemente befinden (Abbildung 10).

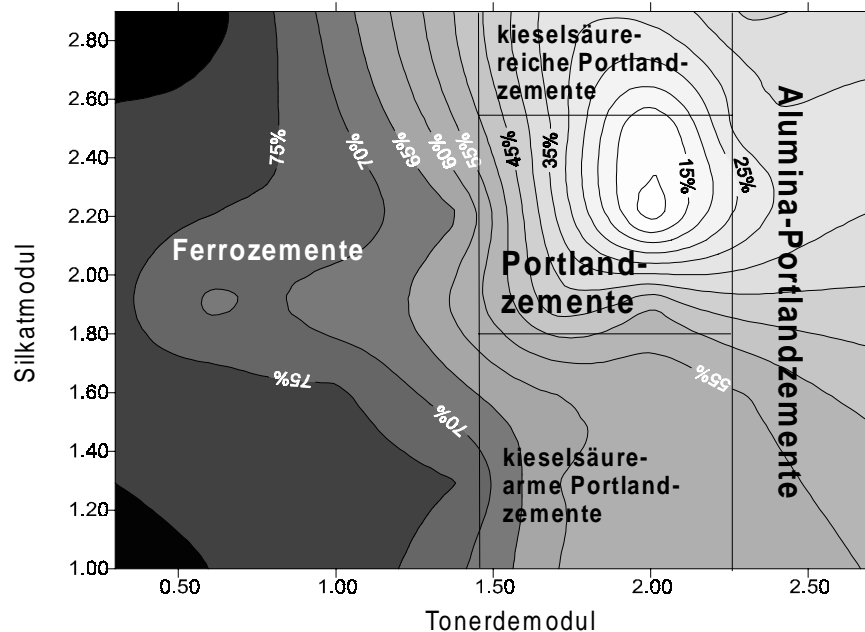


Abbildung 10: Wasserempfindlichkeit der eisenreichen Zemente nach SOLACOLU (1939)

MEHTA *et al.* (1978) beschreiben einen eisenreichen Zement mit 30 M.-% C_2S , 30 M.-% C_4AF , 20 M.-% C_4A_3S und 20 M.-% CS , der durch Sinterung aus geeigneten Abmischungen bei 1200 °C hergestellt wurde. MEHTA gibt 3-Tage-Festigkeiten von 19 MPa und 28-Tage-Werte von 50 MPa an.