

5 Zusammenfassung und Diskussion

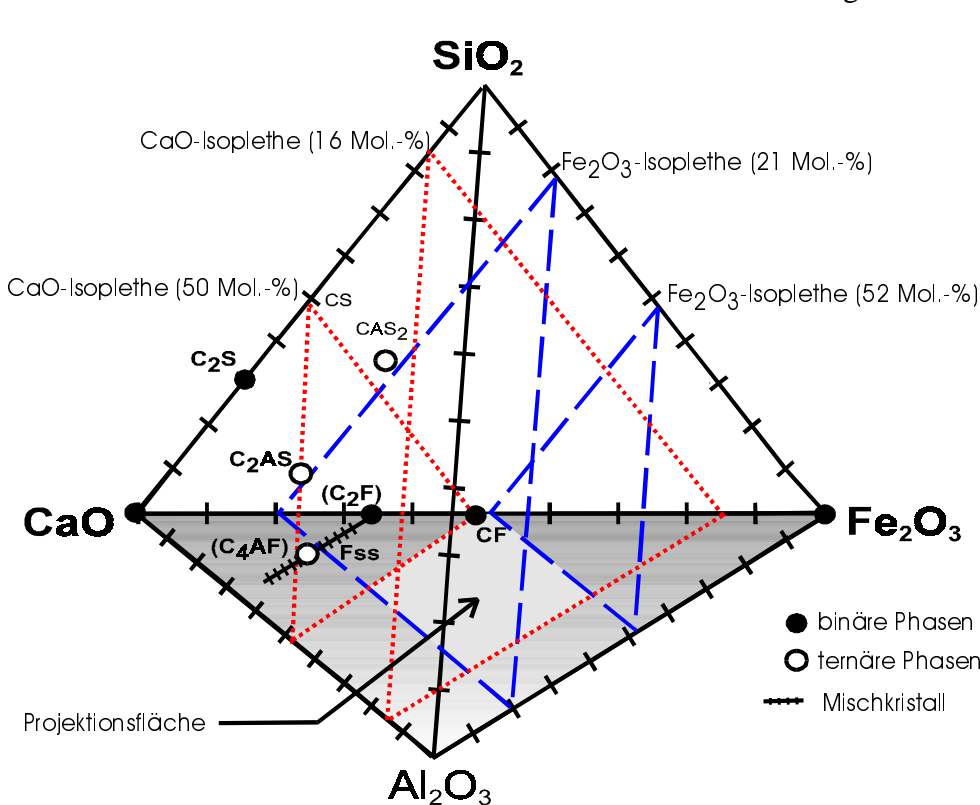
Vor allem in den Regionen des tropischen Regengürtels (Abbildung 6) stehen nahezu unbegrenzte Mengen an lateritischem Material zur Verfügung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Möglichkeit der Verwendung für die Herstellung eines hydraulisch reagierenden Bindemittels untersucht. Die Arbeit geht vor allem auf Aspekte der mineralogischen Phasenbildung und der hydraulischen Reaktivität von thermisch behandelten Abmischungen des lateritischen Materials (LA) mit den Zusatzkomponenten Kalk, Kaolin und Anhydrit ein.

Die Untersuchungen teilten sich in drei wichtige Bereiche auf:

	Abmischung	T _s
Versuchsreihen A	LA:CaO	800...1200 °C
Versuchsreihen B	LA:CaO:Kaolin:Anhydrit	1100 °C
Versuchsreihen C	LA:CaO:Kaolin:Anhydrit	1200 °C
Versuchsreihen D	Zumischung von PZ	1100°C

Für die Auswahl einer geeigneten Sintertemperatur wurden zuerst Abmischungen von LA mit Kalk bei Sintertemperaturen zwischen 800 °C und 1200 °C untersucht. Aufgrund der Ergebnisse dieser Versuche wurden die darauffolgenden Untersuchungen von Abmischungen von LA mit Kalk, Kaolin und Anhydrit auf die Sintertemperaturen von 1100 °C und 1200 °C eingeschränkt. Aus den untersuchten Abmischungen wurden wiederum 7 ausgewählt, deren Eigenschaften bei Zumischung von PZ betrachtet wurden.

Chemisch betrachtet stellen die untersuchten Rohmehlabbmischungen des lateritischen Abfalls



(LA) und Kalk einen Teil des Systems CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ dar (Abbildung 137).

Abbildung 137: Zusammensetzung der Phasen der untersuchten Abmischungen im System CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂; die eingezeichneten Isoplethen geben die Grenzbereiche für Fe₂O₃ und CaO der hier untersuchten Rohmehlzusammensetzungen

Die wichtigsten Phasen der untersuchten Abmischungen mit Kalk im Sinterintervall zwischen 1100 °C und 1200 °C sind F (Hämatit), Gehlenit (C₂AS), Fss, CF, C₂S (Belit) und ein Calcium-Aluminat-Ferrat-Silikat („CSFA“).

In den Abmischungen mit LA, Kalk, Kaolin und Anhydrit treten zusätzlich die Phasen C₄A₃S̄ (Ye’elimit) und C_S in den Sinterprodukten auf.

Die wichtigsten Phasen mit Eisenanteil sind Hämatit, Fss, CF und „CSFA“. Die wichtigsten Al₂O₃-haltigen Phasen sind C₂AS und „CSFA“. SiO₂ wird überwiegend in C₂AS und „CSFA“ eingebaut. Als Sulfatphasen treten C_S und C₄A₃S̄ auf (Tabelle 59).

Oxide	Mineralphasen
Fe ₂ O ₃	Hämatit (F), Fss (Calciumaluminatferrat), CF, „CSFA“
Al ₂ O ₃	C ₂ AS, C ₄ A ₃ S̄, CA ₂ S, „CSFA“
SiO ₂	C ₂ S, C ₂ AS, CA ₂ S, „CSFA“
CaO	Fss, CF, C ₂ AS, CA ₂ S, „CSFA“
SO ₃	C ₄ A ₃ S̄, C _S

Tabelle 59: Auftretende Phasen nach den Oxidkomponenten geordnet

In Abbildung 138 sind die Phasengrenzen im reinen System CaO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ dargestellt.

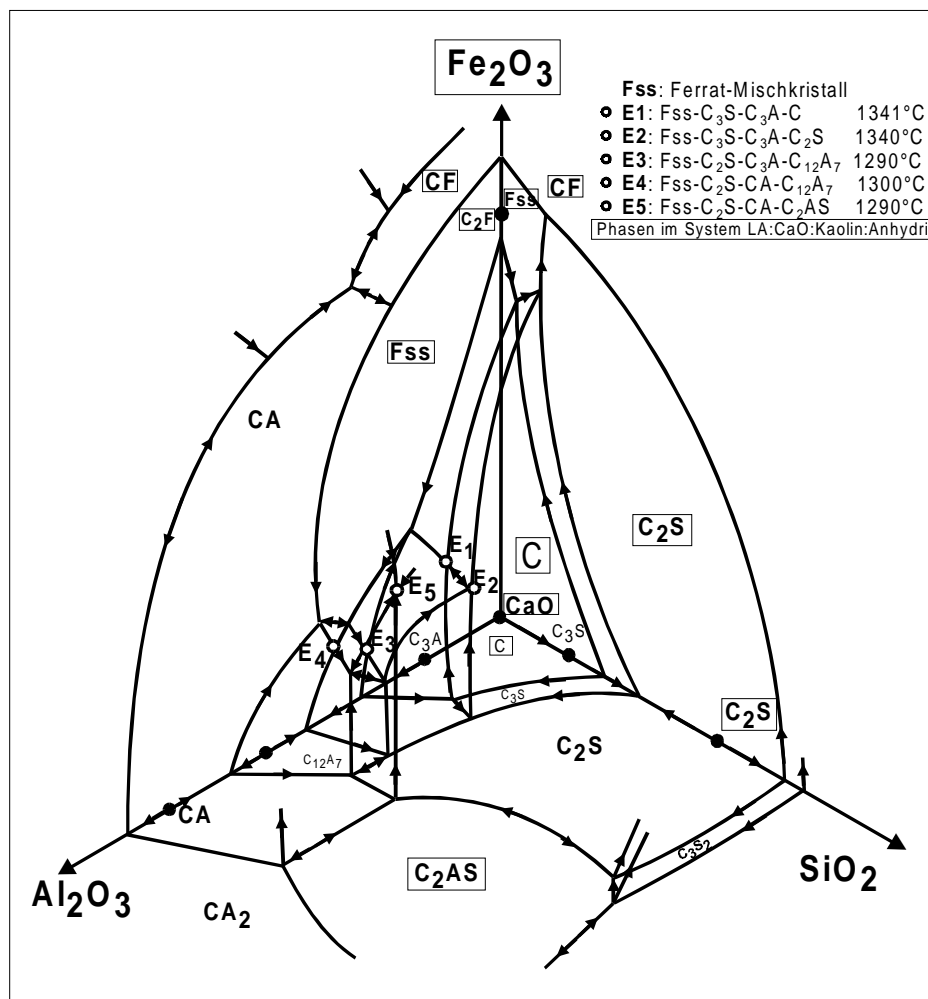


Abbildung 138: Phasengrenzen im System CaO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ nach SORRENTINO & GLASSER (1974) und Phasen im System LA:CaO:Kaolin:Anhydrit

Die im LA zusätzlich im Bereich unter 1 M.-% auftretenden Komponenten TiO_2 und P_2O_5 können unter dem Aspekt der Bildung eigener Phasen vernachlässigt werden. Es konnten keine Phasen mit TiO_2 oder P_2O_5 als Hauptbestandteil festgestellt werden. Diese Komponenten können jedoch durch Substitution anderer Gruppen einen wesentlichen Einfluß auf das Reaktionsverhalten der hydraulischen Phasen zeigen (EL-DIDAMONY, 1978).

Dieser Befund wird auch durch Ergebnisse von SINGH *et al.* (1997) unterstützt, die bei der Untersuchung eines eisenreichen Zementsystems erst ab einem TiO_2 -Gehalt von 3 M.-% das Auftreten von CT nachweisen konnten. Die Nebenelemente wurden entweder unter Mischkristallbildung in andere Minerale mit eingebaut oder sie wurden mit den angewandten röntgenographischen Methoden nicht erfaßt, da ihr Anteil unter 2 M.-% lag. Nach SINGH *et al.* (1997) kann TiO_2 auch in $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ eingebaut werden und erhöht die erzielten Festigkeiten. Nach KNÖFEL & FUHR (1992) kann C_4AF bis zu 18 M.-% TiO_2 aufnehmen.

Phase	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	Substituent	Ersatz	Autor
C_2S	65.1	0	0	34.9	Fe^{3+}	1 Mol.-%	SORRENTINO & GLASSER (1972)
C_3S	73.7	0	0	26.3	Fe^{3+}	7 Mol.-%	MAJUMDAR (1964)
C_2AS	40.9	0	37.2	21.9	Fe_2O_3	20 Mol. %	WALENTA (1997)
C_3A	62.3	0	37.7	0	Fe_2O_3	4 Mol.-%	LEE et al. (1982)
Al_2O_3	0	0	100	0	Fe_2O_3	8 Mol.-%	SORRENTINO & GLASSER (1972)
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$	48.1	22.8	29.1	0	„ C_2A “	vergl. C_2F	
C_4AF	46.2	32.9	21.0	0	„ C_2A “	vergl. C_2F	
C_6AF_2	44.4	42.1	13.5	0	„ C_2A “	vergl. C_2F	
C_2F	41.3	58.7	0	0	„ C_2A “	70 Mol.-%	MAJUMDAR (1964)
CF	26.0	74.0	0	0	CA	12 Mol. %	SORRENTINO & GLASSER (1972)

Tabelle 60: Massenanteile der Oxidkomponenten und maximale Eisensubstitution bei Atmosphärendruck

Als weiteres bildeten sich keine Phasen mit FeO als Hauptbestandteil. Nur in „CSFA“ wurde ein Fe^{2+} -Gehalt von 2 M.-% bestimmt. Dies stimmt mit Beobachtungen von DAYAL & GLASSER (1965) überein, die feststellten, daß die Komponente FeO in bezug auf die Betrachtung der Phasenbildung vernachlässigt werden kann, wenn der Anteil an FeO und MgO kleiner als 3.7 M.-% ist. Bei Temperaturen über 1250 °C kann es nach TAYLOR (1990) schon zu einer Abspaltung von Sauerstoff kommen, so daß bereits größere Menge an zweiwertigem Eisen auftreten können.

5.1 Phasenneubildungen beim Sinterprozeß

Im folgenden wird das Auftreten der einzelnen Phasen in den Sinterproben zusammengefaßt und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

F (Hämatit)

Hämatit ist bereits als Teil des lateritischen Ausgangsmaterials in den Edukten vorhanden.

Ein weiterer Teil des Hämatits der Sinterprodukte entsteht bei der Sinterung durch die Entwässerung von Goethit, die bei einer Temperatur von ca. 300 °C stattfindet. In den Sinterprodukten ist Hämatit über den ganzen Sintertemperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C zu finden. Der Anteil an Hämatit wird ab 700...800 °C zur Bildung von Calciumferraten und Calciumaluminatferraten vermindert. Ab 1100 °C nimmt der Anteil an Hämatit deutlich ab.

Nach SINGH *et al.* (1996) sind F und C nicht kompatibel (Anhang F), d.h. das gemeinsame Auftreten der Phasen zeigt ein Ungleichgewicht an.

In den untersuchten Abmischungen konnten keine Phasen identifiziert werden, die Fe^{2+} als wesentlichen Bestandteil beinhalten.

Bei Sintertemperaturen über 1200 °C muß nach SORRENTINO & GLASSER (1972) die Bildung von Fe^{2+} mit berücksichtigt werden. Für das Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ spielen folgende Parameter bei gegebenem Sauerstoffpartialdruck eine Rolle:

- das Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ steigt bei gegebener Zusammensetzung mit steigender Temperatur
- das Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ steigt mit steigender Konzentration an Al^{3+}
- das Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ steigt mit steigender Konzentration an Si^{4+}
- das Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ nimmt mit steigender Konzentration an Ca^{2+} zu

Nach Untersuchungen von KÜHL & RASCH (1931) verläuft die Abspaltung von Sauerstoff aus Calciumferraten bedeutend langsamer als die Abspaltung von Sauerstoff aus reinem Eisenoxid (um so langsamer, je kalkreicher das Ausgangsmaterial ist).

Diese Abhängigkeiten müssen bei der Bearbeitung von eisenreichen Zementsystemen mit berücksichtigt werden, da schon ein geringer Anteil von zweiwertigem Eisen die Phasenverhältnisse wesentlich verändern kann.

CF ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$)

CF ($\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$) bildete sich in Abmischungen des LA mit Kalk ab 900 °C. Der Anteil an CF nahm mit steigender Sintertemperatur ab und der Anteil an Fss nimmt zu. In Abmischungen der vier Komponenten LA-CaO-Kaolin-Anhydrit trat CF bevorzugt bei niedrigem Kaolinanteil der Rohmehlabbmischungen auf. Bei 1100 °C bildete sich CF in Abmischungen mit maximal 15 M.-% Kaolin.

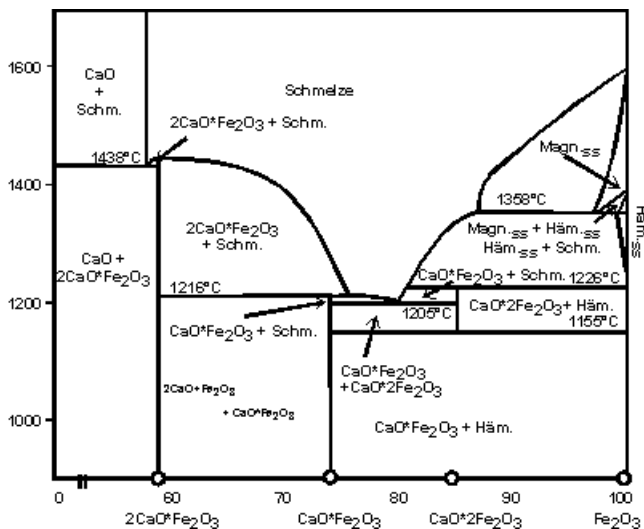


Abbildung 139: Phasendiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (PHILIPS & MUAN, 1958)

Calciumaluminatferrat-Phasen (Fss)

Fss kann sich in den Abmischungen mit Kalk über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bilden. Der Anteil an Fss nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Bei einem CaO-Anteil von 16 M.-% (LA:CaO=1:0.2) wurden nur geringe Mengen an Fss gebildet. Fss tritt in den Abmischungen mit den höchsten hydraulischen Reaktivitäten auf (Anhang D).

Die Versuche der Abmischungen von LA mit Kalk zeigten, daß der Wärmebeitrag durch Fss nur gering ist.

Nach Untersuchungen von SOURIE & GLASSER (1991) werden in CF nur geringfügig Fremdelemente eingebaut und es findet kaum ein Ersatz von Fe^{3+} gegen Al^{3+} in der Struktur von CF statt. Nach Arbeiten von GRÜNEWALD (1922) können CaO und Eisenoxid bereits ab 500 °C in Reaktion treten und CF bilden. Erst bei höheren Temperaturen wird die Phase C_2F gebildet. CF ist hydraulisch nicht reaktiv (ROGERS & ALDRIGE, 1977) und ist daher eine unerwünschte Nebenphase.

Im reinen System $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abbildung 139) kann es ab 1205 °C zur ersten Schmelzbildung kommen.

Bei den Calciumaluminatferrat-Phasen handelt es sich um Glieder der Mischkristallreihe zwischen dem C_2F und dem nur bei hohen Drucken stabilen „ C_2A “ mit der allgemeinen chemischen Formel $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$. Bei Atmosphärendruck geht die Mischkristallreihe bei 1325 °C bis zu einem Wert von $x \leq 0.7$ (MAJUMDAR, 1964).

In Zusammensetzungen, die nahe der C_2A - C_2F -Linien liegen (Abbildung 140), kristallisieren Ferratphase oder $C_{12}A_7$ als primäre Phase aus. Wenn die primäre Phase Ferrat ist, so ist der anfängliche Eisengehalt der Phase höher als der der Schmelze, d.h. Eisen wird bevorzugt in die feste Lösung der Ferratphase eingebaut.

Bei höherem C_2F - Gehalt und mehr als 4...5 M.-% SiO_2 wird anstatt Ferrat C_2S primär

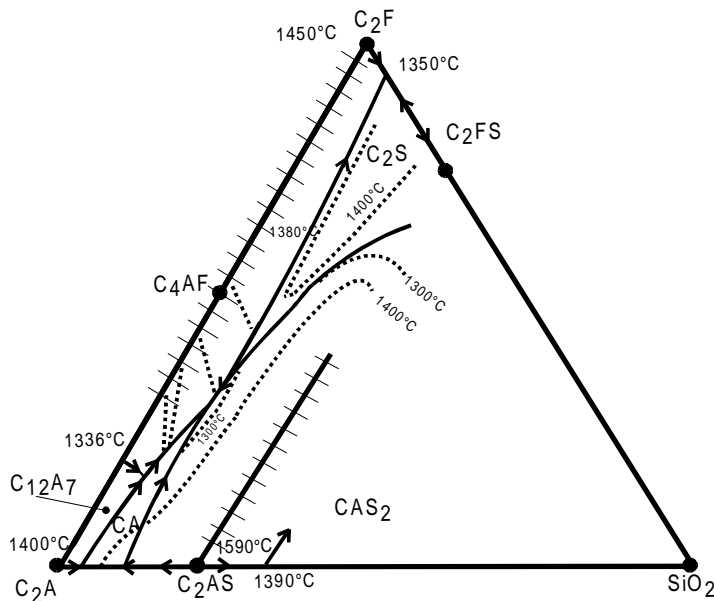


Abbildung 140: Das System C_2A - C_2F - SiO_2 (SORRENTINO & GLASSER, 1974)

Dies beruht darauf, daß beim Unterschreiten der Liquidustemperatur zunächst die Phase auskristallisiert, deren Zusammensetzung in Richtung des höher schmelzenden Mischkristallendglieders verschoben ist (ROGERS *et al.*, 1977). Im reinen System CaO - Fe_2O_3 (Abbildung 139) kann es ab 1205 °C zur ersten Schmelzbildung kommen.

Bei Gleichgewichtsbedingungen müßten im Laufe der weiteren Abkühlung diese Anfangskristallisationen wieder resorbiert werden, da sich unterhalb der Solidustemperatur nur die Mischkristallphase im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, die die gleiche Zusammensetzung hat wie die Ausgangsschmelze. Nach MAULTZSCH & SCHOLZE (1973) wurden die stärksten Konzentrationsdifferenzen von Fe gegenüber Al bei hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten gemessen (1...5 K/min).

Dies verdeutlicht, daß der Kontrolle der Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung von eisenreichen Zementen eine besondere Bedeutung zukommt, um ein einheitliches Produkt zu erhalten.

Die hydraulische Reaktivität der Glieder der Mischkristallreihe nimmt mit dem Anteil an Aluminium in der Phase zu. Damit ist gleichzeitig eine Abhängigkeit der hydraulischen Reaktivität von der Abkühlgeschwindigkeit gegeben. Ti setzt die Reaktivität dagegen herab. C_2F reagiert bei Temperaturen um 25 °C mit Wasser nur sehr langsam, wobei die Phase C_4FH_{13} gebildet wird (NEGRO & STAFFERI, 1979). Die Reaktion der Ferrate mit Wasser wird in Gegenwart von CH oder $C\bar{S}H_2$ verlangsamt (DE-KAYSER & TENOUTASSE, 1968). JÄGER *et al.* (1968) stellten fest, daß die Hydratation von C_2F in Gegenwart von Anhydrit schneller als in Gegenwart von $C\bar{S}H_2$ abläuft.

In Abwesenheit von Gips wird zu Beginn der Reaktion mit Wasser eine AFm-Phase der Zusammensetzung $C_2(A,F)H_8$ und/oder $C_4(A,F)H_x$ gebildet. Bei der Anwesenheit von Freikalk

ausgeschieden. Bei niedrigem C_2F -Gehalt verhindert die Zunahme von SiO_2 die Ausbildung von $C_{12}A_7$ und CA wird anstatt eines Silikates ausgeschieden.

MIDGLEY (1958) und GUTTERIDGE (1979) konnten einen Zonarbau der Ferrate im Portlandzement nachweisen. Nach Untersuchungen von HARCHAND (1983) sind im allgemeinen die Ferrate im Inneren eisenreicher und am Rand dagegen eher aluminiumreicher.

wird nur $C_4(A,F)H_x$ gebildet. Das hexagonale $C_2(A,F)H_8$ und das $C_4(A,F)H_x$ werden allmählich in einen eisenhaltigen Hydrogranat der Zusammensetzung $C_3(A,F)H_6$ umgebildet. Bei erhöhten Temperaturen wird der Hydrogranat sofort gebildet (NEGRO & STAFFERI, 1979). Der Anteil der Umwandlung der AFt in die AFm-Phasen variiert in verschiedenen Zementen und ist in eisenreichen Zementen besonders niedrig (COLLEPARDI *et al.*, 1979; ECKER & PÖLLMANN, 1991).

ECKER (1998) faßte die Hydratationsprodukte der Calciumaluminatferrate mit entionisiertem Wasser zusammen (Tabelle 61).

Einwaage (H_2O im Überschuß)	Phasenbestand
$2CaO \cdot Fe_2O_3$	$Ca(OH)_2, Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
$6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$	$3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 6H_2O; Ca(OH)_2, Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 6H_2O; Ca(OH)_2, Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
$6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	$3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 6H_2O; Fe_2O_3 \cdot nH_2O$

Tabelle 61: Hydratationsprodukte der Calciumaluminatferrate (ECKER, 1998)

β -C₂S (Belit, Larnit)

Bei Sintertemperaturen zwischen 1050 °C und 1150 °C tritt in den Abmischungen mit LA und Kalk bei einem Mindestangebot von rund 30 M.-% CaO (LA:CaO=1:0.4) β -C₂S auf. Bei 1200 °C bildet sich C₂S bei einem Minimum von ca. 40 M.-%. In den Abmischungen mit zusätzlichem Kaolin oder Anhydrit konnte β -C₂S nicht nachgewiesen werden.

Nach YANNAQUIS & GUINIER (1959) sind in normalen Portlandzement-Klinkern genug stabilisierende Ionen vorhanden, um die Umwandlung von β - zu γ -C₂S zu verhindern.

Durch schnellere Abkühlung und Stabilisierung einer β -Modifikation könnte damit eine Erhöhung der Reaktivität der Sinterprodukte auf Basis von LA und Kalk erzielt werden. Eine Stabilisierung durch Einbau von Alkalien ist aufgrund der niedrigen Alkalienghalte der Ausgangsprodukte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht möglich.

C₂AS (Gehlenit)

Die Bildung von Gehlenit ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) findet in den Abmischungen bei Temperaturen über 800 °C statt. Die höchsten Anteile an C₂AS werden bei einem LA zu CaO-Verhältnis von 1:0.8 gebildet. C₂AS bildet sich bereits in Abmischungen ohne zusätzliche Kaolinzugabe. Der Anteil an C₂AS nimmt mit steigendem Anteil an Kaolin in den Abmischungen zu. Bei hohem C₂AS-Gehalt nimmt die hydraulische Reaktivität der Sinterprodukte stark ab, da das zur Bildung von hydraulisch reagierendem $C_4A_3\bar{S}$ notwendige Al_2O_3 dem System entzogen wurde. Dies stimmt mit Beobachtungen von EL-DIDAMONY (1978) überein, der den Einfluß von SiO_2 auf die Bildung von $C_4A_3\bar{S}$ untersuchte. Dabei stellte er fest, daß die Reaktion von Al_2O_3 mit SiO_2 und CaO zu C₂AS schneller ist, als die Reaktion von Al_2O_3 mit CaO und $CaSO_4$, um $C_4A_3\bar{S}$ zu bilden.

Die wichtigste Quelle von SiO_2 zur Bildung von C₂AS stellt Kaolin (AS_2H_2) dar. Da das Al_2O_3/SiO_2 -Verhältnis im reinen C₂AS 2:1 und im Kaolinit 1:2 beträgt, muß entweder Al_2O_3 zur Bildung von Gehlenit aus einer anderen Quelle stammen oder ein Teil des Al_2O_3 wird durch Fe_2O_3 ersetzt.

Gehlenit ($Ca_2Al_2SiO_7$) gehört zur Mischkristallreihe der Melilithe mit den Endgliedern Gehlenit und Åkermanit ($Ca_2MgSi_2O_7$). Es ist ebenfalls ein Austausch mit Eisen möglich (Abbildung 141). SORRENTINO & GLASSER (1974) geben einen maximalen Ersatz von Al durch Fe bei 1260 °C bis zu Al/Fe=1:1 an. Erst bei höheren Drucken kann sich auch das eisenreiche Endglied bilden. (AGGARWAL *et al.*, 1972). HUCKENHOLZ & OTT (1978) geben für

den maximalen Austausch von Al^{3+} gegen Fe^{3+} bei 1237 °C einen Wert an, der etwa einem Verhältnis von $\text{Al}/\text{Fe}=2:1$ (37.5 M.-% Ferrigehlenit) entspricht.

Nach WANG & DENG (1986) tritt C_2AS ab 1000 °C auf und wird ab 1200 °C wieder zersetzt. C_2AS ist als reine Phase bei Raumtemperaturen nicht hydraulisch, jedoch vermuteten

BUDNIKOV & TCHERKASSOVA (1965), daß unreines C_2AS , wie es in Tonerdezementen auch auftritt, eine gewisse Reaktivität aufweist.

In Systemen mit CaF_2 konnten BLANCO-VARELA *et al.* (1986) feststellen, daß durch einen Anteil von 0.2 M.-% CaF_2 die Bildung von C_2AS mit steigender Temperatur vermindert werden kann und anstatt dessen C_3A und C_2S gebildet werden.

Ein Möglichkeit der Aktivierung des C_2AS -Anteils besteht in der Dampfhärtung der Produkte (MEHTA, 1980).

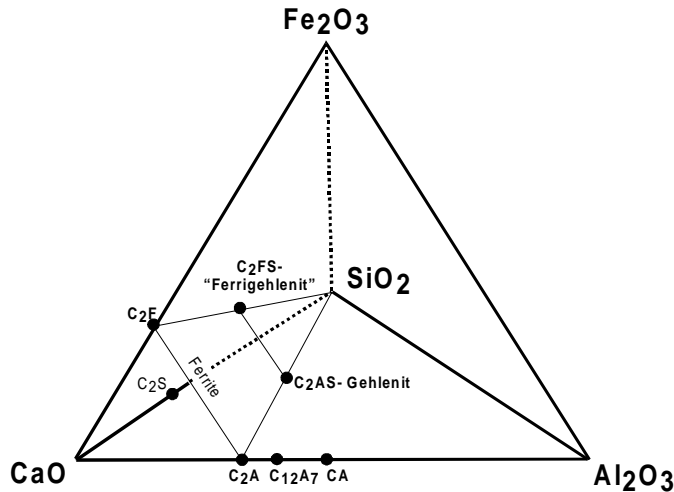


Abbildung 141: Schematische Darstellung der Zusammensetzung von Phasen im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ (Ye'elimit)

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ bildete sich bei den untersuchten Abmischungen mit Anhydritanteil bei beiden untersuchten Temperaturen. Für die Bildung von $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ist prinzipiell keine zusätzliche Aluminatquelle notwendig. Die Bildung von $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ wird durch die Zumischung von Kaolin zum Rohmehl gehemmt, da sich dann bevorzugt C_2AS bildet, das einen Teil des zur Bildung von $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ notwendigen CaO und Al_2O_3 abfängt.

Nach DENG *et al.* (1980) fördert eine Erhöhung des Eisenanteils im System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaSO}_4$ die Umwandlung von C_2AS in $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ und $\beta\text{-C}_2\text{S}$.

Nach WANG & DENG (1986) wird die Bildungstemperatur von $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ durch die Zugabe von Fe_2O_3 gesenkt. Sie beschreiben die Bildung von $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ bei Temperaturen zwischen 1150 °C und 1200 °C, wobei CF und C_2F als Nebenphasen auftreten. Bei Temperaturen um 1300 °C treten die Phasen $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$, C_4AF und $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ nebeneinander auf (AYED & LEHOUX, 1992). SAHU & MAJLING (1993) konnten das Auftreten einer von OSOKIN *et al.* (1992) beschriebenen $\text{C}_3\text{F}_3\bar{\text{S}}$ -Phase nicht bestätigen. SINGH *et al.* (1997) stellten eine Aufnahme von TiO_2 in die Phase $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ von bis zu 3 M.-% fest. Weiter beobachteten sie, daß Ti in $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ bis zu einem Anteil von 4 M.-% TiO_2 die Festigkeit der Zementpasten erhöht und Einfluß auf die morphologische Struktur der Hydrate hat.

HUANG WENX *et al.* (1992) stellten fest, daß das Vorhandensein von $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ die Hydratation der Ferrate beschleunigt.

Die Bildung von Ettringit bei der Hydratation von $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ kann durch folgende Reaktionen beschrieben werden (KASSELOURI & TSAKIRIDIS, 1995):

1. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 2\text{CSH}_2 + 34\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H} + 2\text{AH}_3$
2. $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 6\text{Ca}(\text{OH})_2 + 8\text{CSH}_2 + 74\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ist in dem untersuchten System die wichtigste hydraulische Komponente. Die Proben mit hohem $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ -Anteil zeigen die höchste Wärmeentwicklung und die höchsten Biegezugfestigkeiten. Die Hydratationswärme des rein synthetisierten $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ beträgt $686 \pm 11 \text{ J/g}$.

Im untersuchten System wurde Sulfat in Form von Anhydrit-II ($C\bar{S}$), der aus Gips ($C\bar{S}H_2$) hergestellt wurde, zugemischt. $C\bar{S}$ und $C_4A_3\bar{S}$ sind die beiden Sulfatphasen im untersuchten System.

Nach SINGH *et al.* (1997) kann SO_4^{2-} zum Teil auch in den Aluminatferraten fixiert werden, was zu einer Erhöhung der hydraulischen Reaktivität führen soll. Der Sulpho-Spurrit ($2C_2S \cdot CaSO_4$) konnte bei den hier untersuchten Proben nicht identifiziert werden.

Nach verschiedenen Autoren liegt die besondere Bedeutung von $CaSO_4$ darin, daß es die Bildung von C_2AS verhindern kann (ZAHAROV, 1969; THAN, 1987). Dies konnte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigt werden.

EL-DIDAMONY (1978) beschrieb den Einfluß von SiO_2 auf die Dissoziation von $CaSO_4$. Danach kann SiO_2 bei geringem CaO - und Al_2O_3 -Angebot zur Dissoziierung von $CaSO_4$ führen, wobei C_2AS , β - C_2S und CAS_2 entstehen. Der Grad der Dissoziierung hängt vom SiO_2 -Anteil ab.

Bei Untersuchungen von BUDNIKOV *et al.* (1965) wurde festgestellt, daß durch Zusatz von $CaSO_4$ zu einer Mischung, die auf die Bildung von Calciumaluminatferraten (C_4AF) abgestimmt ist, die Bindeeigenschaften wesentlich verbessert werden.

Nach HENNING *et al.* (1989) nimmt die Löslichkeit von Anhydrit II mit höherer Temperatur, aufgrund der Deaktivierung des Anhydrit-II-Gitters ab. Ab 800 °C führt die einsetzende Dissoziation von $CaSO_4$ durch Einlagerung von CaO in das Gitter zu einer Aktivierung des Anhydrit-II.

Das $C\bar{S}$ der Syntheseprodukte nimmt an den hydraulischen Reaktionen mit Wasser teil. Zum einen reagiert er zu $C\bar{S}H_2$, zum anderen wird ein Teil des $C\bar{S}$ gelöst und kann zur Bildung der Hydratphase $C_3A \cdot 3(C\bar{S})H_{32}$ (Ettringit) beitragen.

Die Korngröße des Anhydrits hat besonders in der Anfangsperiode große Auswirkungen auf die Kinetik und den Mechanismus der Bildung der Hydratphasen (SAHU & MAJLING, 1993).

CaO (Freikalk)

CaO kann in dem untersuchten System im wesentlichen aus zwei Quellen entstehen. CaO wird zum einen durch die Abspaltung von CO_2 aus Kalk ($CaCO_3$) gebildet, die bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C stattfindet. Zum anderen kann bei Temperaturen über 1000 °C SO_3 aus $CaSO_4$ abgespalten werden, wobei CaO übrigbleibt. Bei 800 °C liegen bereits Reaktionsprodukte von CaO mit dem in großem Angebot in den Abmischungen vorliegenden Fe_2O_3 vor. Diese Calciumferrate bilden sich bereits bei Temperaturen unterhalb 800 °C. Der Anteil an Freikalk nimmt bei allen Synthesen mit zunehmender Sintertemperatur ab. Bei den Abmischungen mit Kalk tritt ab 1200 °C kein Freikalk mehr auf.

Untersuchungen von SUDHO *et al.* (1980) und SAHU (1994) zeigten, daß Freikalk in den Zementsystemen mit C_2S , $C_4A_3\bar{S}$, C_4AF , $C\bar{S}H_2$ auftreten kann, ohne die Festigkeiten der Zemente wesentlich zu beeinträchtigen. SUDHO *et al.* (1980) stellten Zemente mit bis zu 12 M.-% Freikalk her, bei denen keine negativen Auswirkungen auf die Festigkeiten festgestellt werden konnten.

weitere Phasen

WANG & DENG (1986) beschreiben das Auftreten von $C_5S_2\bar{S}$ (Sulfat-Spurrit) im System $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$ bei 1280 °C. Diese Phase konnte bei den untersuchten Abmischungen nicht identifiziert werden. Nach ZDOROV & BERNSHTEIN (1987) stellt $C_5S_2\bar{S}$ in eisenreichen Zementsystemen mit Sulfat eine wichtige intermediäre Phase dar. Nach HEWLETT (1997) und HANIC *et al.* (1986) ist $C_5S_2\bar{S}$ im Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1200 °C stabil. Verschiedene Autoren (PASHENKO, 1978; TADZHIEV, 1972) berichten, daß sich die Phase $C_5S_2\bar{S}$ im Autoklaven in eine schnell erhärtende Komponente mit hohen Festigkeiten umwandelt. SHERMAN *et al.* (1995) stellten fest, daß $C_5S_2\bar{S}$ nach mehreren Monaten Abbindezeit hydraulische Eigenschaften zeigt. Die Autoren stellten Zemente her, die neben $C_4A_3\bar{S}$ auch aus $C_5S_2\bar{S}$ bestanden und hohe Festigkeiten aufwiesen.

Die Untersuchungen zum Hydratationsverhalten von $C_5S_2\bar{S}$ der Autoren zeigten, daß die Phase zwar nur langsam hydratisiert, aber wesentlich zur Endfestigkeit der Zemente beiträgt.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen eisenhaltigen Phasen, trat in den Sinterprodukten eine bisher in der Literatur kaum beschriebene eisenhaltige Phase auf („CSFA“). Die Phase zeigt im Kalorimeterversuch keine Hydratationsreaktionen.

5.2 Hydraulische Reaktivität und Festigkeiten

Im untersuchten Teilbereich des System LA-CaO-Kaolin-Anhydrit können sich folgende Phasen bilden, die mit Wasser wesentliche Hydratationsreaktionen zeigen.

- | |
|---------------------------------|
| 1. $C_4A_3\bar{S}$ (Ye'elimit) |
| 2. Fss (Calciumaluminatferrate) |
| 3. C_2S (Belit) |
| 4. $CaSO_4$ (Anhydrit) |
| 5. CaO |

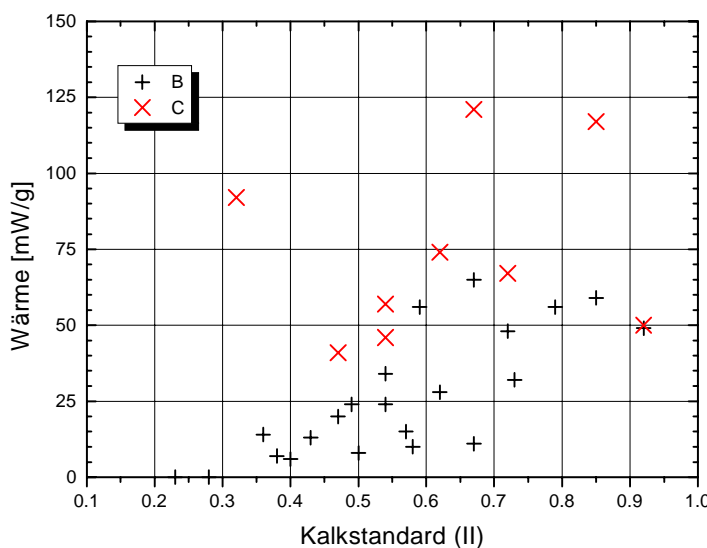
Die weiteren Phasen reagieren mit Wasser nicht oder nur sehr langsam. Tabelle 62 faßt die Hydratationswärmen der wichtigsten in Zementssystemen vorkommenden Phasen zusammen.

[J/g]	$C\bar{S}$	C_3S	C_2S	C_3A	$C_2(A,F)$	MgO	CaO	$C_4A_3\bar{S}^*$
Hydratationswärme	195	500	250	1350	420	840	1150	686

Tabelle 62: Hydratationswärmen der Zementphasen (VERBECK & FOSTER, 1950;HENNING et al. 1989)
*vorliegende Untersuchungen

Abbildung 142 zeigt die freiwerdende Reaktionswärme der Proben mit Wasser in Abhängigkeit vom Kalkstandard der Abmischungen.

Die bei 1100 °C und bei 1200 °C gesinterten Proben zeigen eine nur geringe Korrelation zwischen Kalkstandard und Wärmeentwicklung. CaO (Freikalk), als Phase mit der höchsten Hydratationswärme (Tabelle 62) reagiert nach der Zugabe von Wasser sofort. Tritt CaO in



den Proben auf, zeigten die Proben im Kalorimeterversuch eine lange Anfangsperiode.

Der Wärmebetrag von Proben, bei denen ein Wärmepeak auftrat und kein $C_4A_3\bar{S}$ gebildet wurde, liegt unter 24 J/g.

Die Festigkeitsuntersuchungen an Kleinprismen zeigten, daß Proben mit hohen Werten der Hydratationswärme vergleichsweise hohe Festigkeiten haben.

Abbildung 142: Korrelation der Hydratationswärme gegen den Kalkstandard (II)

Die Festigkeitsuntersuchungen an Kleinprismen zeigten, daß Proben mit hohen Werten der Hydratationswärme vergleichsweise hohe Festigkeiten haben.

Von den untersuchten Abmischungen stellen die Abmischung mit einem LA-Anteil von 50 M.-%, einem CaO-Anteil zwischen 30 M.-% und 40 M.-% und einem Anhydritanteil zwischen 10 M.-% und 20 M.-% ein Optimum in bezug auf die hydraulische Reaktivität und Biegezugfestigkeit dar. Abbildung 143 zeigt ein Schema für das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf der Basis des untersuchten Bergbau-rückstandes.

Die Abmischungen lassen sich durch Zugabe von 10 M.-% PZ anregen, d.h. sie erreichen höhere Festigkeitswerte. Die größte Steigerung der Festigkeit durch Beimischung von PZ tritt bei Rohmehl-Abmischungen ohne Kaolinanteil auf.

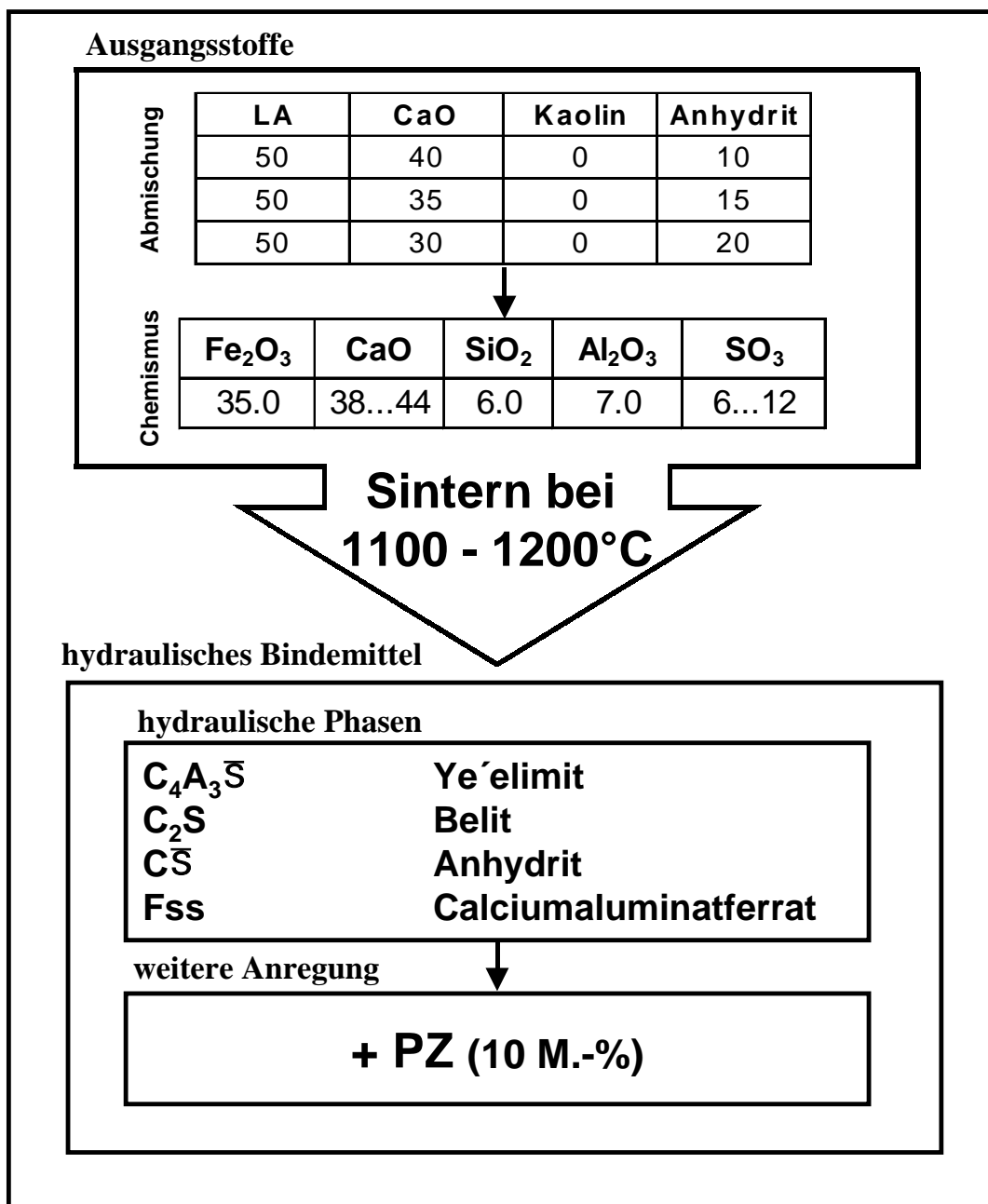


Abbildung 143: Schema der Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf der Basis eines Rückstandes des Bergbaus von lateritischen Erzen. Zusammensetzungen in M.-%

5.3 Ausblick

Zemente auf Basis von C_4A_3S , Calciumaluminatphasen und Belit stellen besonders für den Norden von Brasilien eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Bindemitteln dar. Die untersuchten Zemente zeigen gegenüber den Portlandzementen eine Reihe von Vorteilen (Abbildung 144).

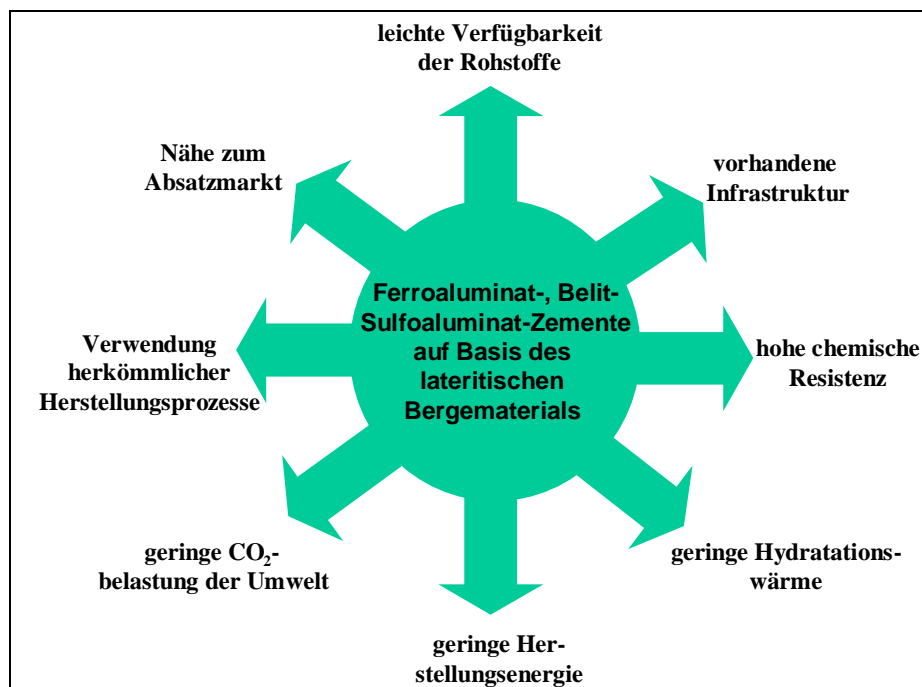


Abbildung 144: Vorteile der Ferroaluminat-, Belit-, Sulfoaluminat-Zemente auf Basis des lateritischen Bergematerials

Zu den wirtschaftlichen Vorteilen zählen vor allem die leichte Verfügbarkeit des Bergematerials als Ausgangsstoff zur Herstellung des Bindemittels, die gute Infrastruktur in der Bergbauregion Carajás und die Nähe zum Einsatzgebiet der Zemente.

Weiterhin zeigen die Zemente eine Reihe stofflicher Vorteile, die von besonderem Interesse sind. Die Zemente benötigen im Vergleich zu Portlandzementen durch die niedrigen Sintertemperaturen weniger Energie zur Herstellung und es wird bei der Herstellung weniger CO₂ an die Umwelt abgegeben. Für spezielle Anwendungen sind die niedrigen Hydratationswärmen (z.B. Masserbauwerke), der niedrige Wasserbedarf und die hohe chemische Resistenz (z.B. Sulfatwasserangriff) von Vorteil.

Die vorgelegte Arbeit untersuchte die Möglichkeit der Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf Basis eines speziellen eisenreichen Abfalls. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei geeigneter Auswahl der Rohstoffzusammensetzung und der Sinter-temperatur hydraulische Phasen gebildet werden können. Die Ergebnisse dienen als Grundlage für weitere Untersuchungen, die vor allem die Optimierung des Wasserbedarfs der Proben und die Optimierung des zugemischten Portlandzementanteils einbeziehen müssen.