

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2876/80

(51) Int.Cl.⁵ : **C04B 22/06**
C04B 22/10, 22/00

(22) Anmeldetag: 30. 5.1980

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 5.1985

(45) Ausgabetag: 10. 5.1991

(30) Priorität:

31. 5.1979 FI 791747 beansprucht.
5.11.1979 FI 793452 beansprucht.

(73) Patentinhaber:

FLOWCON OY
SF-37630 VALKEAKOSKI (FI).

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A 2813559 DE-A 2846966 DE-A 2616170 DE-B 1079524
US-A 4032353 US-A 4019918 US-A 3689294 US-A 2646360
JP-A 52-73510
CZERNIN, "ZEMENTCHEMIE FÜR BAUINGENIEURE", 3. AUFL.
1977, BAUVERLAG GMBH, WIESBADEN UND BERLIN, SEITE 167,
KARSTEN, "BAUCHEMIE", 6. AUFL. 1976, DR. LÜDECKE
VERLAGSGESELLSCHAFT MBH, HEIDELBERG, SEITE 373,
MITTEILUNGEN DER FACHGRUPPE ZEMENT-INDUSTRIE UND DES
VEREINS DEUTSCHER PORTLAND-CEMENT-FABRIKANTEN, NUMMER
7 JULI 1942, BLATT 1 UND, DEUTSCHE PATENTANMELDUNG
K 8243, BEKANNTGEMACHT 18. SEPT. 1952

(72) Erfinder:

FORSS BENGT
PARGAS (FI).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES BINDEMITELS ZUR VERWENDUNG IN DICK- BZW. ROHSCHLAMM, MÜRTEL ODER BETON

AT 392 637 B

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels zur Verwendung in Dick- bzw. Rohnschlamm, Mörtel oder Beton mit einem niedrigen Wasser/Zement-Verhältnis, wobei

- als Rohmaterial 50 bis 99,4 % Masse Schlacke, technische Puzzolanerden und/oder natürliche Puzzolanerden, jeweils in gemahlenem Zustand, wobei zumindest ein Teil zu einer spezifischen Oberfläche von

5 zumindest 400 m²/kg gemahlen wird, und

- 0 bis 50 % Masse eines zweiten Materials mit einem hohen Kalkanteil, wie Portlandzementklinker, eingesetzt wird, und

- 0,1 bis 5 % Masse zumindest eines Plastifikators, wie eines sulfonierten Polyelektrolyts, beispielsweise eines Alkaliligninsulfonats oder eines sulfonierten Kraftlignins, oder eines Formaldehyd-Melamin- oder eines

10 Formaldehyd-Naphthalin-Kondensationsprodukts, dem Rohmaterial zugegeben werden.

Im folgenden wird unter "Zement" ein Bindemittel im allgemeinen verstanden, welches somit nicht auf gewöhnlichen Portlandzement bzw. seine Derivate beschränkt ist.

Andererseits bedeutet ein "niedriges" Wasser/Zement-Verhältnis ein Verhältnis von weniger als 0,4.

Nachteile des derzeitigen Betons aus gewöhnlichem Portlandzement sind u. a. hohe Bindemittelkosten, große Hydratisierungswärme, schlechte Formbeständigkeit und schlechte Korrosionsbeständigkeit des Betons. Der

15 letztgenannte Nachteil beruht zum Teil auf der Tatsache, daß als Folge der Hydratisierung des Zements eine große Menge an gelöschtem Kalk, Ca(OH)₂, freigesetzt wird, welcher bereits mit Wasser und schwachen Säuren reagiert. Diese Menge kann fast ein Viertel der Gesamtmenge an Bindemittel ausmachen, sodaß der Beton in

saurem Boden gegen die korrodierende Wirkung der Säuren im Boden geschützt werden muß.

20 Die schlechte Korrosionsbeständigkeit des Betons resultiert teilweise aus seiner hohen Porosität, die wiederum von der großen Menge Wasser herrührt, welches zum Mischen verwendet wird, oder im Fall einer steifen oder trockenen Betonmischung von unzulänglicher Verdichtung. Die für eine vollständige Hydratisierung des Zements erforderliche Wassermenge beträgt etwa 25 % der Zementmasse, wogegen in der Praxis beim

25 Betonieren häufig mehr als das Doppelte dieser Menge Wassers verwendet wird. Darüberhinaus kann bei Betonmischungen, die eine große Menge Zement enthalten, die hohe Hydratisierungswärme zu Spannungen und Rissen führen, was schlechte Korrosionsbeständigkeit zur Folge hat.

Die Beständigkeit des gewöhnlichen Portlandzements gegenüber Sulfat ist auch gering, was auf den hohen Al₂O₃-Gehalt des Zements zurückgeht, sodaß in sulfathaltiger Umgebung ein teurerer, sulfatbeständiger

30 Spezialzement für Betonbauten verwendet werden muß. Solange der derzeitige Zement in Verwendung ist, sind Bestrebungen im Gange, die oben geschilderten Nachteile und Schwierigkeiten auszuschalten bzw. zu verringern, u. zw. durch Zugabe von industriell erzeugten oder natürlichen hydraulischen Materialien zum Zement bzw. Beton, welche weniger Kalk, d. h. Puzzolanerden

35 enthalten, deren Kosten erheblich niedriger als die Kosten von Zement sind und deren Beständigkeit gegenüber Säuren und Sulfaten höher ist und deren Hydratisierungswärme niedriger ist als jene von gewöhnlichem Zement. Eine intensivere Verwendung dieser Zusätze war hauptsächlich durch ihre langsame Hydratisierung und Härtung bzw. Abbindung begrenzt, was eine schlechte Anfangsfestigkeit zur Folge hat und in Widerspruch zu den Zielen

der modernen Fertigteilindustrie steht. Der bedeutendste Zusatz zu Portlandzement ist Hochofenschlacke, die in Verbindung mit der Herstellung von Roheisen erzeugt wird. In den Industrieländern wird dieses Neben- bzw. Abfallprodukt in so großen Mengen

40 erzeugt, daß es schwierig ist, eine Verwendungsmöglichkeit dafür zu finden. In manchen Ländern ist die Verwendung von Schlacke üblich, doch ist die verwendete Menge klein im Vergleich zu der Menge an verwendetem Zementklinker. Der gebräuchlichste Schlackengehalt in Schlackenzement beträgt etwa 30 bis 50 %.

Die hydraulischen Eigenschaften und die Reaktivität der Schlacke hängen hauptsächlich von der Basizität der Schlacke ab, d. h. vom Verhältnis der Menge an basischen Bestandteilen zur Menge an sauren Bestandteilen. Wird

45 die Reaktivität der Schlacke ausgedrückt, wird oft der sogenannte F-Wert verwendet, wie er in der folgenden Gleichung definiert ist:

$$F\text{-Wert} = \frac{CaO + CaS + 1/2 MgO + Al_2O_3}{SiO_2 + MnO}$$

50

Ist der F-Wert > 1,9, so ist die Schlacke hochreaktiv, wogegen die Schlacke bei einem F-Wert von > 1,5 langsam reagierend und mager ist. Die hydraulischen Eigenschaften der Schlacke hängen auch vom Glasgehalt der Schlacke, der nämlich bei einer guten Schlacke mehr als 95 % betragen muß, ab. Je höher der Al₂O₃-Gehalt der

55 Schlacke ist, desto besser sind ihre Festigkeitseigenschaften, obzwar die Menge an hydratisierten Al₂O₃-Verbindungen nicht direkt die Festigkeit beeinflußt.

Die langsame Hydratisierung und Härtung, welche auf die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der Schlacke zurückgehen, können durch Mahlen der Schlacke auf eine hohe spezifische Oberfläche beseitigt werden. Es wurde bemerkt, daß die Festigkeit von Schlackenzement als Funktion

60 der spezifischen Oberfläche rasch ansteigt. Wegen ihres hohen Glasgehalts, ist die Schlacke jedoch schwierig zu

mahlen, und die zum Mahlen erforderliche Energie kann doppelt so hoch sein wie bei Zementklinker.

Eine Beschleunigung der Hydratisierung der Schlacke kann auch mittels verschiedener Beschleunigungsmittel erzielt werden, von denen die folgenden die bekanntesten sind: Zementklinker, verschiedene Sulfate, wie Anhydrit und Gips, gelöschter oder ungelöschter Kalk und Alkalien und alkalische Salze.

5 Von diesen Beschleunigungsmitteln sind Zementklinker sowie Gips und Klinker zusammen die am häufigsten verwendeten.

Wegen ihrer langsamen Reaktionen finden Schlackenzemente hauptsächlich als sogenannte Zemente mit geringer Wärmeentwicklung angesichts des reduzierten Rißrisikos in monolithischen Betonkonstruktionen Anwendung.

10 Die in Kraftwerken durch die Verbrennung von Brennstoffen, wie Kohle, Torf od. dgl. erzeugte Flugasche wird gleichfalls als aktives Füllmaterial für Zement und Beton mit geringer Wärmeentwicklung verwendet. Flugasche ist üblicherweise ein hydraulischer Zusatz, der langsamer als Schlacke reagiert, was u. a. auf ihren geringen Kalkgehalt zurückzuführen ist.

15 Ihre hydraulischen Eigenschaften werden üblicherweise durch die Zugabe von kalkhaltigen Komponenten, wie gelöschtem Kalk und Klinker, und durch Mahlen derselben zu einer höheren Feinheit verbessert. Abgesehen von den verwendeten Brennstoffen, hängen die Zusammensetzung und die hydraulischen Eigenschaften von Flugasche auch von den vorherrschenden Verbrennungsbedingungen ab. Die Feinheit der Flugasche kann von der Größenordnung der Zementfeinheit sein.

20 Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, die obigen Nachteile auszuschalten und ein Verfahren zu schaffen, mit welchem es möglich ist, aus Industrieneben- bzw. -abfallprodukten und aus natürlichen Puzzolanerden hochqualitative, rasch härtende Bindemittel herzustellen.

Für andere Zwecke, nämlich zum Versperren von Ölquellen, ist in der US-PS 2 646 360 ein Mörtel beschrieben, der aus vorzugsweise Portlandzement, einem Alkaliligninsulfonat und entweder einem Alkalihydroxid oder einem Alkalicarbonat besteht.

25 Die Erfindung beruht u. a. auf folgenden Erkenntnissen:

Es wurde beobachtet, daß neben der Anwendung höherer Abbinde Temperaturen die Verwendung von Zusätzen bestimmter Art eine äußerst günstige Auswirkung auf die Hydratisierungsgeschwindigkeit der Schlacke hat, weshalb nicht so viel Klinker, ja in manchen Fällen überhaupt keiner benötigt wird.

30 Es ist bekannt, daß Hochofenschlacke langsamer reagiert als Klinker, daß aber die Festigkeit des auf diesen beiden Bindemitteln basierenden Betons letztlich gleich ist.

Die gestellte Aufgabe wird bei einem Verfahren der eingangs definierten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem Rohmaterial 0,5 bis 8 % Masse einer Mischung aus mindestens einem Alkalihydroxid und mindestens einem Alkalicarbonat als Abbinde- und Härtingsregulator zugesetzt werden. Die Zugabe von Alkalicarbonaten und -hydroxiden gestattet bei rasch reagierenden Zementen eine reichlichere Verwendung von Schlacke. Gegenüber dem Mörtel nach der voranstehend genannten US-PS basiert die Erfindung auf der Erkenntnis, daß gerade die Kombination eines Rohmaterials, das hauptsächlich hydraulisch ist, mit einem Alkalihydroxid und einem Alkalicarbonat sich als besonders vorteilhaft erweist.

40 Beispielsweise beruht die Wirkung von Natriumcarbonat (Na_2CO_3) wahrscheinlich auf einer Erhöhung des pH-Wertes, wodurch die OH-Komponente die Schlacke aktiviert. Gleichzeitig fördern ein hoher pH-Wert zusammen mit einem gereinigten Ligninsulfonat die Fließfähigkeit des Betons. Neben Natriumcarbonat können auch andere Alkalicarbonate (z. B. K_2CO_3 und Li_2CO_3) verwendet werden.

Es wurde weiters beobachtet, daß die Reaktionsgeschwindigkeit umso höher ist, je höher die Basizität der Schlacke ist und je feiner die Schlacke gemahlen ist.

45 Es ist bekannt, daß es nicht der Mühe wert ist, Zementklinker über eine gewisse Grenze hinaus zu mahlen, da eine zusätzliche Feinheit die Härtings- und Festigkeitseigenschaften kaum verbessert. Im Gegenteil, lohnend ist es, die Schlacke auf eine spezifische Oberfläche von z. B. 400 bis 800 m^2/kg zu mahlen.

Somit beginnt Schlacke gleichermaßen wie Zement zu reagieren, wenn etwas alkalisches Salz zugegeben wird, welches als Aktivator fungiert.

50 Es ist auch bekannt, daß die Reaktion schneller vor sich geht, wenn die Abbinde Temperatur auf z. B. 40 bis 90 °C erhöht wird.

Es wurde weiters beobachtet, daß sich die Basizität auf die Schlacke günstig auswirkt, wenn letztere auf einen ausreichenden spezifischen Oberflächenwert gemahlen wurde ($> 400 \text{ m}^2/\text{kg}$).

Es ist möglich, an sich bekannte Mahlhilfsmittel (Ligninsulfonat od. dgl.) zu verwenden, welche ein Feinermahlen der Schlacke ermöglichen und zusätzlich später im Beton als Plastifikator fungieren können.

55 Erfindungsgemäß ist es somit möglich, Schlacke zu verwenden, wenn sie genügend fein zermahlen ist und wenn alkalische Beschleunigungsmittel verwendet werden. Unter diesen Umständen wirkt die Schlacke überraschenderweise als rasch härtendes Bindemittel im Beton.

60 Die Hydratisierung von Schlacke und Puzzolanerden kann durch den Einsatz von Plastifikatoren, wie Ligninsulfonaten oder sulfonierten Ligninen oder anderen sulfonierten Polyelektrolyten, wesentlich verbessert werden, wodurch das Wasser/Zement-Verhältnis des Betons erheblich gesenkt werden kann. Durch die Zugabe der alkalischen Beschleunigungsmittel als Abbinde- und Härtingsregulatoren ist es auch möglich, Bindemittel mit

hohen Schlackengehalten in rasch härtenden Zementen zu verwenden. Diese günstige Wirkung beruht wahrscheinlich auf dem höheren pH-Wert, wobei die Schlacke bzw. Puzzolanerde zur selben Zeit aktiviert wird, als die Wirkung der Plastifikatoren intensiviert wird.

5 Es wurde weiters noch beobachtet, daß die Auswirkung der Alkalität umso günstiger ist, je langsamer das hydraulische Bindemittel von Natur aus reagiert, und daß diese Wirkung umso heftiger ist, je feiner das Bindemittel zermahlen wurde. So setzt die Reaktion der Schlacke auf die gleiche Weise wie bei Zement ein, wenn etwas Alkalicarbonat und -hydroxid zugegeben wird, welche als Aktivatoren wirken.

10 Angesichts der obigen Ausführungen kann gesagt werden, daß das plastifizierende Mittel (z. B. Ligninsulfonat) und der Aktivator (z. B. NaOH und Na_2CO_3) zusammen als sehr starke plastifizierende Kombination wirken.

Es ist auch möglich, beim Mahlen an sich bekannte Mahlhilfen zuzugeben, sowie Zusätze, die das Fließverhalten des pulverisierten Bindemittels bzw. die Eigenschaften des daraus hergestellten Betons verbessern (z. B. Mittel zur Entfernung von Luft od. dgl.).

15 Erfindungsgemäß können die Mischungen oder ein Teil davon während des Mahlens oder danach zugegeben werden.

Erfindungsgemäß können die Bindemittelkomponenten so aufgeteilt werden, daß das Verhältnis der Gesamtmenge an Erdalkalimetallen zur Menge an Siliziumdioxid im Bindemittel 1,1 bis 1,6, vorzugsweise 1,2 bis 1,4, beträgt.

20 Erfindungsgemäß ist es auch möglich, Schlacke und Puzzolanmaterialien für die Herstellung von rasch härtendem Beton zu verwenden, wenn zusätzlich zum Plastifikator stark alkalische Zusätze (z. B. Na_2CO_3 , NaOH od. dgl.) verwendet werden.

25 Die Fließfähigmachung ist ein bedeutender Faktor, damit die Verwendung von Alkalicarbonaten (vorzugsweise Na_2CO_3) und von Alkalihydroxiden (vorzugsweise NaOH) in geringen Konzentrationen möglich wird. In kleinen Mengen zugegeben, verkürzen diese Materialien die Abbindezeit erheblich. Dabei beschleunigt der hohe pH-Wert das Aushärten und trägt in Kombination mit einem sulfonierten Polyelektrolyt (z. B. Ligninsulfonat oder sulfoniertes Lignin od. dgl.) auch zur Verstärkung des Plastifizierungseffektes bei. Das NaOH hingegen wirkt sich entscheidend auf die Verkürzung der Abbinde- und Härungszeit aus, beeinflusst aber auch zu einem gewissen Grad die Plastifizierung.

Die Erfindung wird im folgenden anhand einiger beispielhafter Ausführungsformen näher erläutert.

30 Gemäß dem Verfahren werden Schlacke und/oder andere Puzzolansubstanzen mit 0,1 bis 5 % Alkaliligninsulfonat oder sulfoniertem Kraft-Lignin, gegebenenfalls zusammen mit anderen sulfonierten Polyelektrolyten, wie Kondensationsprodukten von Formaldehyd-Melamin, Formaldehyd-Naphthalin od. dgl., zu einer Feinheit von 400 bis 800 m^2/kg gemahlen.

35 Während des Mahlens ist es möglich, gleichzeitig andere Substanzen zuzugeben, welche den Mahlvorgang, die Handhabungseigenschaften des Bindemittels bzw. die Eigenschaften des aus dem Bindemittel erzeugten Betons verbessern, wie das Fließen des Bindemittelpulvers fördernde Substanzen, Beschleunigungsmittel oder Verzögerungsmittel, Mittel zur Entfernung von Luft od. dgl.

40 Es sollte bemerkt werden, daß das Alkalihydroxid und das Alkalicarbonat im Rahmen der Erfindung nicht in Verbindung mit dem Mahlvorgang zugegeben werden müssen, sondern sie können auch separat in das Bindemittel gemischt werden oder im Zuge des Einmischens in den Beton.

Alkali-Ligninsulfonate oder sulfonierte Alkalilignine wirken sich günstig auf die Mahleigenschaften des Bindemittels aus.

Ist es wünschenswert, Klinker zum Bindemittel bzw. zum Beton zuzugeben, sollte der Klinker vorzugsweise unter Verwendung derselben Zusätze separat gemahlen werden.

45 Aufgrund der gemeinsamen Wirkung des Feinmahlens sowie der Verwendung von Mahlhilfen und von Mitteln zur Einstellung der Hydratisierungsgeschwindigkeit ist es möglich, aus Schlacke und/oder anderen Puzzolanerden, insbesondere mittels Wärmeaushärtung, einen rasch härtenden, dichten und korrosionsbeständigen Beton zu erhalten, in welchem der Anteil an Zementklinker sehr klein oder nicht-existent ist (z. B. 20 bis 0 %).

50 Vergleichsbeispiel 1:

Es wurde ein Versuch an Beton durchgeführt, dessen größte Teilchengröße 12 mm betrug und welcher 400 kg Bindemittel pro m^3 Beton enthielt. Es fand eine Aushärtung von 10 cm-Würfeln bei 70 °C (7 h) bis zur Druckprobe statt. Tributylphosphat wurde als Mittel zur Entfernung von Luft verwendet.

55

60

Tabelle 1

5	Zementklinker		Schlacke		Zusatzstoffe		Wasser/ Zement- Verhältnis	Konsistenz (VB)	Druckfestigkeit (MN/m ²)	
	Menge	Feinheit	Menge	Feinheit	Lignin- sulfonat	Beschleuni- gungsmittel			9 h	24 h
	(%)	m ² /kg	(%)	(m ² /kg)	(%)	(%)				
10	50	552	50	500	2	2,0 (Na ₂ CO ₃)	0,34	1	31,0	35,0
	50	552	50	500	1,3	1,3 (NaHCO ₃)	0,41	2	29,5	35,1
	50	552	50	500	1,1	1,6 (KHCO ₃)	0,38	3	33,3	41,0
15	50	552	50	600	1,8	1,8 (Na ₂ CO ₃)	0,36	1	40,0	45,1
	20	552	80	600	1,3	1,3 (Na ₂ CO ₃)	0,35	3	41,2	46,9
	10	552	90	700	1,1	1,1 (Na ₂ CO ₃)	0,32	1	44,9	51,0
	0		100	700	1,4	1,8 (Na ₂ CO ₃)	0,37	3	30,4	37,0

20

Beispiel 1:

Wirkung eines Beschleunigungsmittels auf das Härten eines Bindemittels auf Schlackenbasis.

Die spezifische Oberfläche der Schlacke betrug 600 m²/kg, das Verhältnis von Bindemittel zu Normsand 1 : 3, das Wasser/Zement-Verhältnis 0,35, die Temperatur des Mörtels 50 °C. Der Mörtel wurde in einer Wärmekammer bei 50 °C (4 h) ausgehärtet und danach bei 20 °C bis zur Druckprobe.

25

Tabelle 2

30	Druckfestigkeit MN/m ²				
	Test Nr.	Beschleunigungsmittel	1 Tag	3 Tage	28 Tage
35	1	0,8 % NaHCO ₃	0,4	1,2	17,0
	2	1 % Na ₂ CO ₃	20,6	26,5	31,1
	3	1 % Na ₂ CO ₃ + 0,1 % NaOH	24,3	29,9	34,1
	4	1 % Na ₂ CO ₃ + 0,25 % NaOH	28,5	32,9	36,0
40	5	1 % Na ₂ CO ₃ + 1 % NaOH	38,7	45,2	51,0

30

35

40

Als fließfähigkeitsförderndes Mittel wurde 0,5 % Ligninsulfonat und als Mittel zur Entfernung von Luft wurde 0,1 % Tributylphosphat zugegeben.

45

Gemäß den US-PS 3 960 582, 3 959 004 und 4 032 251 wird die Verwendung von NaHCO₃ und von anderen Bicarbonaten neben fließfähigkeitsfördernden Mitteln empfohlen, um einen fließfähigen Beton zu erhalten.

50

Versuche haben jedoch gezeigt, dass die Verwendung von Bicarbonaten in Bindemittelmischungen, die viel Schlacke und Puzzolanerden enthalten, wegen ihres niedrigen pH-Wertes (siehe Vergleichsbeispiel 1) nicht vorteilhaft ist. Der Einsatz von Bicarbonaten resultiert in einem äußerst langsamen Abbinden und Härten des Betons, wobei die Hydratisierung nicht ausreichend beschleunigt werden kann, nicht einmal mittels Wärmeaushärtung.

50

Vergleichsbeispiel 2:

Als Bindemittel wurde Schlacke/Klinkerzement 70/30 verwendet, wobei die spezifische Oberfläche beider Komponenten 500 m²/kg betrug. Die Bindemittelmenge betrug 400 kg/m³ Beton.

55

Tabelle 3

5	Lignin- sulfonat (%)	Beschleunigungs- mittel	Wasser/Zement -Verhältnis	Festigkeit (MN/m ²)		
				9 h	24 h	7 Tage
10	1,5	1,6 % Na ₂ CO ₃	0,387	33	38	42
	1,5	1,3 % NaHCO ₃	0,415	30	35	39
	1,5	1,5 % KHCO ₃	0,387	23	26	34
15	1,5	2,1 % K ₂ CO ₃	0,385	27	32	34

Zum Beton wurde 0,1 % Tributylphosphat (TBP) zugegeben, und die Wärmeaushärtung fand bei 70 °C statt.

Beispiel 2:

20 Wird Schlacke allein als Bindemittel verwendet, tritt die Wirkung der Alkalität sowohl auf die Fließfähigkeit als auch auf die Entwicklung der Festigkeit noch klarer hervor, was aus der folgenden Tabelle 4 ersichtlich ist.

(Als Bindemittel wurden 400 kg/m³ einer Schlacke mit einer spezifischen Oberfläche von 470 m²/kg verwendet. Das Mittel zur Entfernung von Luft war TBP (0,1 %). Der Beton wurde bei 70 °C ausgehärtet.)

25

Tabelle 4

30	Menge an Ligninsulfonat als fließfähig- keitsförderndes Mittel (%)	Beschleuni- gungsmittel	Menge an Be- schleunigungs- mittel (%)	Wasser/ Zement Verhält- nis	Setzmaß (cm)	Festigkeit (MN/m ²)			
						6 h	9 h	3 Tage	7 Tage
35	1,5	Na ₂ CO ₃	3,0	0,38	6	18	20	26	28
40	1,5	NaHCO ₃	2,4	0,40	9	0,7	6	9	13
	1,5	NaOH	1,0	0,365	23	13	14	15	18
	1,5	NaOH	2,0	0,325	20	19	21	29	30
	1,5	NaOH	3,0	0,335	19	29	33	34	35
45	1,5	NaOH	6,0	0,335	18	33	35	38	40
	2,0	NaOH+Na ₂ CO ₃	3,5 + 1,5	0,32	20	32	34	37	39

Je nach den Betonierbedingungen und den Anforderungen, die an die Betonmischung bzw. an den gehärteten Beton bestellt werden, ist es möglich, verschiedene Kombinationen von Beschleunigungsmitteln zu verwenden, um das Ziel auf optimal wirtschaftliche Weise zu erreichen.

Es ist auch bekannt, daß ein fester und haltbarer Beton erhalten wird, wenn beim Mischen des Betons ein Minimum an Wasser und ein Bindemittel, welches nicht unnötig viel Kalk enthält, verwendet werden.

Beim Portlandzementklinker wird ein hoher Kalksättigungsgrad angewendet, um die Hydratisierungsreaktionen zu beschleunigen. Wird die Hydratisierung mittels Wärme, einem niedrigen Wasser/Zement-Verhältnis und verschiedener Beschleunigungsmittel beschleunigt, ist ein hoher Kalksättigungsgrad eher schädlich als nützlich. Bei normalem Beton hält das freiwerdende Ca(OH)₂ einen hohen pH-Wert aufrecht, der die Bewehrung gegen Rost schützt. Bei dichtem Beton mit niedriger Porosität ist das nicht

notwendig, und die Gesamtmenge an Erdalkalioxiden muß entsprechend dem SiO_2 -Gehalt des Bindemittels eingestellt werden. Liegt dieses Verhältnis bei etwa 1,2 bis 1,5, werden Festigkeiten auch mit hydraulischen, als minderwertig betrachteten Bindemitteln, wie Schlacke und Flugasche, unter Anwendung von Wärmeaushärtung erzielt, welche denen entsprechen, die mit den besten Zementen erhalten werden.

5

Vergleichsbeispiel 3:

Flugasche allein liefert keine zufriedenstellende Festigkeit, auch wenn sie mit einer Base aktiviert wird, ebensowenig wie eine Mischung aus Schlacke und Flugasche bei einem Verhältnis von 2 : 1. Wird die Menge an Flugasche auf 10 % reduziert, wird das obige Molverhältnis erzielt, was auch aus der Entwicklung der Festigkeit in der folgenden Tabelle 5 ersichtlich ist. Um dieses Molverhältnis zu erzielen, bedarf es einer etwa 10 %igen Kalkzugabe zur Schlacken/Flugaschen-Mischung von 2 : 1, wodurch die Festigkeiten merklich verbessert werden. Bei einer höheren Kalkzugabe nehmen die Festigkeiten wieder ab.

10

15

Tabelle 5

Bindemittel	Lignin-sulfonat (%)	Beschleunigungsmittel (% NaOH)	Wasser/Zement-Verhältnis	Setzmaß (cm)	Festigkeit (MN/m^2)			
					6 h	9 h	3 Tage	7 Tage
100 % PFA	2,0	3,0	0,305	21	3	4	9	15
67 % S, 33 % PFA	1,5	3,0	0,310	20	0,1	0,2	2,0	5,0
90 % S, 10 % PFA	0,8	2,0	0,310	16	26	27	32	37
60 % S, 30 % PFA, 10 % SL	1,5	3,0	0,315	17	33	52	57	
53 % S, 27 % PFA, 20 % SL	1,5	3,0	0,345	9	26	34	37	
47 % S, 23 % PFA, 30 % SL	1,5	3,0	0,360	17	20	26	32	

20

25

30

In dieser Tabelle bedeutet PFA Flugasche, S Schlacke und SL gelöschten Kalk. Die Bindemittelmenge betrug 400 kg/m^3 . Als Mittel zur Entfernung von Luft wurde 0,1 % Tributylphosphat und als Verzögerungsmittel 0,05 % Na-Gluconat zugegeben. Die Aushärtungstemperatur war 70°C .

35

Im folgenden Beispiel 3 werden die Ergebnisse eines umfassenden Tests aufgezeigt:

Beispiel 3:

40

Konsistenz:

Das Wasser/Zement-Verhältnis des durch das erfindungsgemäße Verfahren erhaltenen Betons liegt üblicherweise um etwa 25 bis 40 % unter dem entsprechenden Verhältnis von OPC (Ordinary Portland Cement - gewöhnlicher Portlandzement). Trotzdem ist die Bearbeitbarkeit des neuen Betons besser als die Bearbeitbarkeit von normalem OPC-Beton.

45

Durch die Verwendung einer Schlackenmenge von 400 kg/m^3 Beton veränderte sich die als Setzmaß in cm gemessene Konsistenz des Betons als Funktion des Wasser/Zement-Verhältnisses in einem umfassenden Test, der in einer Beton-Fertigteilfabrik durchgeführt wurde, wie aus der folgenden Tabelle 6 ersichtlich.

50

Tabelle 6

Wasser/Zement	0,38	0,05	0,33	0,30	0,38	0,273
Setzmaß (cm)	25	23,5	21	18	12	2

55

Als der Betonmischer nicht ausreichend vom OPC-Beton gereinigt war, wurden die folgenden Ergebnisse (Tabelle 7) erhalten, was zeigt, daß OPC nicht mit dem neuen Beton gemischt werden soll.

5

Tabelle 7

10	Wasser/Zement Verhältnis	0,35	0,34	0,325
	Setzmaß (cm)	22	22	12

15

"Schockhärtung" des neuen Betons:

In einer Fabrik wurde ein Fußbodenelement unter Verwendung eines 20 %igen Betons mit 340 kg Schlacke/m³ und einem Wasser/Zement-Verhältnis von 0,41 gegossen.

20

Nach einer Vorlagerung von 30 Minuten wurde das Element in einen Infrarotofen eingebracht. Die Entwicklung der Festigkeit wurde durch Zusammendrücken von 15 cm-Würfeln, die entsprechend gelagert wurden, festgestellt. Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten (Tabelle 8):

25

Tabelle 8

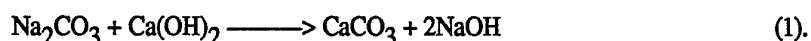
30	Aushärtungszeit (h)	0,5	1,5	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
	durchschnittliche Lufttemperatur (°C)	31	58	66,5	66	67	67,5	68,5	68,5
35	Reifung (h°C)	15,5	60,5	125,0	158,5	191,8	225,8	259,8	293,8
40	Druckfestigkeit (MN/m ²)			21,5	24,5	26,0	30,0	34,6	36,5

45

Wie sich zeigt, ging der Festigkeitsanstieg rasch vor sich, und es konnten keine Risse im Element beobachtet werden.

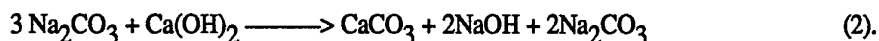
Es sollte bemerkt werden, daß es für das erfindungsgemäße Verfahren nicht kritisch ist, wie die OH-Gruppe und das Alkalicarbonat in das Bindemittel eingebracht werden. Das kann auch über eine chemische Reaktion erfolgen, nämlich gemäß der folgenden Formel

50



Dementsprechend kann das Alkalicarbonat durch Zugabe einer ausreichenden Menge davon eingebracht werden, wobei eine Reaktion z. B. gemäß der folgenden Formel stattfindet:

55



PATENTANSPRÜCHE

5

- 10 1. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels zur Verwendung in Dick- bzw. Rohschlamm, Mörtel oder Beton mit einem niedrigen Wasser/Zement-Verhältnis, wobei
- als Rohmaterial 50 bis 99,4 % Masse Schlacke, technische und/oder natürliche Puzzolanerden, jeweils in gemahlenem Zustand, wobei zumindest ein Teil zu einer spezifischen Oberfläche von zumindest $400 \text{ m}^2/\text{kg}$ gemahlen wird, und
 - 15 - 0 bis 50 % Masse eines zweiten Materials mit einem hohen Kalkanteil, wie Portlandzementklinker, eingesetzt wird, und
 - 0,1 bis 5 % Masse zumindest eines Plastifikators, wie eines sulfonierten Polyelektrolyts, beispielsweise eines Alkaliligninsulfonats oder eines sulfonierten Kraftlignins, oder eines Formaldehyd-Melamin- oder eines Formaldehyd-Naphthalin-Kondensationsprodukts, dem Rohmaterial zugegeben werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Rohmaterial 0,5 bis 8 % Masse einer Mischung aus mindestens einem
 - 20 Alkalihydroxid und mindestens einem Alkalicarbonat als Abbinde- und Härtingsregulator zugesetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkalicarbonat Na_2CO_3 zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Alkalihydroxid NaOH zugegeben wird.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Regulator eine Kombination aus Na_2CO_3 und NaOH zugegeben wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß Na_2CO_3 in einer Menge von 0,5 bis 3 %
- 30 Masse und NaOH in einer Menge von 0,5 bis 3 % Masse zugegeben werden.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß NaOH in einer Menge von 1 bis 4 % Masse zugegeben wird.