



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTCHRIFT 147 097

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11)	147 097	(44)	18.03.81	3(51)	C 04 B 7/12
(21)	WP C 04 B / 216 649	(22)	02.11.79		

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DD

(72) Herr, Roland, Dr.-Ing.; Wieker, Wolfgang, Prof. Dr.habil. Dipl.-Chem.; Priem, Gabriele, DD

(73) siehe (72)

(74) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für anorganische Chemie, Patentbüro, 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5

(54) Frühfester und erhöht chemisch korrosionswiderstandsfähiger Puzzolanportlandzement

(57) Erfindungsbetreff ist ein frühfester und erhöht chemisch korrosionswiderstandsfähiger Puzzolanportlandzement, der universell für die Herstellung aller Arten dichter oder poriger puzzolanmentgebundener Formkörper einsetzbar ist. Erfindungsziel ist das Überwinden des Mangels an in der Bauindustrie universell für die Herstellung aller Arten dichter oder poriger puzzolanmentgebundener Formkörper einsetzbaren und eine künstliche, chemische hochaktive, SiO_2 -reiche Puzzolankomponente enthaltender Puzzolanportlandzement mit hoher Frühfestigkeit und erhöhter chemischer Korrosionswiderstandsfähigkeit. Erfindungsaufgabe ist das Entwickeln eines frühfesten und erhöht chemisch korrosionswiderstandsfähigen Puzzolanportlandzementes unter Einsatz eines bei der hydrometallurgischen Extraktionsaufbereitung von Silikaten anfallender, chemisch hochaktiver, SiO_2 -reicher Sekundärrohstoff als künstliche Puzzolankomponente. Der erfindungsgemäße Puzzolanportlandzement enthält (in Masse-%) 70 bis 99 einer kalkspendenden, 4 bis 10 einer sulfatischen Komponente und 1 bis 30 eines SiO_2 -reichen Rückstandes aus der wässrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereiteten Schichtsilikaten, als Puzzolankomponente.

- 1- 21 6649

Erfinder:

Berlin, den 25.10.1979
253/3534/111

Dr. Ing. Roland Herr

Prof. Dr. habil. Wolfgang Wieker

Gabriele Priem

Frühfester und erhöht chemisch korrosionswiderstandsfähiger
Puzzolanportlandzement

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen frühfesten und erhöht chemisch korrosionswiderstandsfähigen Puzzolanportlandzement, der universell für die Herstellung aller Arten dichter oder poriger puzzolanmentgebundener Formkörper aus dichten oder porigen Mörteln und Betonen, beispielsweise dichte Schwerbetone, Leichtzuschlagstoffbetone, Leichtbetone mit Haufwerksporigkeit, Holzbetone, Gasbetone, Schaumbetone, faserbewehrte Betone u.a. einsetzbar ist. Dieser Puzzolanportlandzement weist eine vorteilhafte Früh- und Endfestigkeit und eine erhöhte chemische Korrosionsbeständigkeit in zementbetonaggressiven Milieu auf und kann deshalb besonders vorteilhaft beispielsweise in der chemischen Verfahrenindustrie, beim Bau von Düngemittelsilos, beim Bau von Großstallungen und beim Straßenbau verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind bereits eine Reihe von Puzzolanportlandzementen bekannt, die natürliche Puzzolane oder künstliche puzzolanartige Stoffe mit glasiger und/oder amorpher und/oder zeolithischer Struktur enthalten. Die in den Puzzolanportlandzementen enthaltenen Puzzolane oder puzzolanartigen

Stoffe beeinflussen aufgrund ihrer chemischen Aktivität das hydraulische Erhärtungsvermögen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Der Begriff "Puzzolan" wird bekannterweise in der Zementchemie als Sammelbezeichnung für alle diejenigen SiO_2 - und Al_2O_3 -reichen Stoffe verwendet, die die Fähigkeit haben, bei Raumtemperatur und bei leicht erhöhten Temperaturen bis zu 100°C mit Calciumhydroxid und Wasser zu reagieren und dabei Produkte mit Bindeeigenschaften, vorrangig CSH-Phasen, aber auch CAH-Phasen und komplexe Ca-Si-Al-Hydrate zu bilden.

Für Puzzolanportlandzemente sind bisher als Puzzolankomponente in großem Umfange die pyroklastischen Sedimente wie Puzzolantuff, Bims und Traß (beispielsweise nach BRD-Standard DIN 1167 Traßportlandzement), aber auch Lavaschlacke (DE-Offenlegungsschrift 2.629.068) verwendet worden. Andererseits werden auch künstlich anfallende, puzzolanartige Stoffe wie beispielsweise Flugaschen (Kraftwerksfilteraschen) für Puzzolanportlandzemente eingesetzt (DD-Patentschrift 79.251, DE-Offenlegungsschriften 2.539.077 und 2.740.114, GB-Patentschrift 1.504.614).

Bei allen diesen genannten Puzzolanportlandzementen ist gemeinsam, daß die verwendeten Puzzolane in der Regel eine geringe chemische Aktivität aufweisen, was sich in den bekannten niedrigen Frühfestigkeiten dieser Bindemittelgemische äußert. Die langen Abbinde- und Aushärtezeiten von Puzzolanzementen mit einem hohen Anteil an Puzzolankomponente sind heute für die meisten technischen Anwendungszwecke auf dem Bausektor unannehmbar. Diese Tatsache findet ihren Ausdruck darin, daß gemessen an internationalen Maßstäben zur Zeit der Anteil an Zementen mit puzzolanischen oder puzzolanartigen Zumahlstoffen in der Bauproduktion rückläufig ist.

Nun wurde versucht, die chemische Aktivität der kompakten, glashaltigen und/oder zeolithischen Puzzolane sowie der daraus hergestellten Puzzolanzemente durch mechanische und/oder thermische und/oder chemische Aktivierungsverfahren zu erhöhen. Bekannterweise kann die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung zwischen dem hydraulischen Bindemittel, dem Zementklinker und dem puzzolanischen Zumahlstoff allgemein dadurch erhöht werden, indem man

1. die spezifische Oberfläche des Zumahlstoffs durch Mahlprozesse vergrößert und/oder
2. die Festkörperstruktur des Zumahlstoffs durch Schwingmahlprozesse (Vibroaktivierung) stört oder amorphisiert und/oder
3. das chemische Lösungsvermögen der angreifenden, flüssigen Phase eines Puzzolanzementmörtels durch Zugabe von Chemikalien erhöht und/oder
4. die Erhärtung des Puzzolanzementes innerhalb eines Warmbehandlungsverfahrens thermisch aktiviert.

So wird beispielsweise in der DD-Patentschrift 57.542 ein Verfahren zur Schwingmahlung (Vibroaktivierung) von Flugasche beschrieben. Weiterhin existieren eine Anzahl chemischer Aktivierungsverfahren der Puzzolankomponente, mit denen versucht wurde, durch Zugabe großer Mengen überschüssigen Kalkes oder durch Zugabe anderer basischer Chemikalien, vorrangig Alkaliverbindungen, die Kieselsäureumsetzung in Puzzolanportlandzementen zu steigern und die Erhärtung zu beschleunigen. Nach der DE-Offenlegungsschrift 2.740.114 wird beispielsweise durch die Zugabe von Alkalisalzen und von Ca- und Mg-Chloriden und -Sulfaten, wie sie im Meerwasser vorliegen, eine chemische Aktivierung von Flugasche-Puzzolanzementen erreicht.

Darüber hinaus wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Hydratationsgeschwindigkeit von Puzzolanportlandzementen durch Anwendung verschiedenartiger Warmbehandlungs-Schnell-

erhärtungsmethoden zu steigern (Altner, W. und Reichel, W., Betonschnellerhärtung, VEB Verlag Bauwesen Berlin, 1969, S. 77 - 79).

Die aufgeführten Techniken und Verfahrensvarianten zur mechanischen und thermischen Aktivierung von herkömmlichen Puzzolanen sind mit einem erheblichen energetischen und technologischen Aufwand verbunden, so daß nun weiterhin versucht wurde Aktivierungsenergie dadurch einzusparen, indem man von Natur aus feinteilige, oberflächenreiche Puzzolane einsetzte, um so den Bedarf an Mahlenergie erheblich zu senken. Zu den oberflächenreichen Stoffen zählen beispielsweise die natürlichen Kieselerden, wie die Moler-Erde (Massazza, F., Chemie der puzzolanischen Zumahlstoffe und Mischzemente, Generalbericht VI. Intern. Kongr. über Zementchemie, Moskau 1974), die Kieselerden Tripel und Opoka (Rojak, S.M.; Tscherkasova, A.F. und Jaschina, E.T. RILEM-Symposium Moskau 1964, S. 197 - 203) und die Sacrofano-Erde (Colleparidi, M. und Marchialis, A. Cement and Concrete Research, Vol. 6 (1976) 499 ff.) sowie kieselensäurereiche Nebenprodukte aus dem hydrometallurgischen Extraktionsverfahren zur Gewinnung von Aluminiumverbindungen durch Schwefelsäureaufschluß von Al-haltigen Schichtsilikaten, wie beispielsweise von Tonen.

Die Einsetzbarkeit der natürlichen, feinteiligen Puzzolanerden ist nicht völlig problemlos. So wird die Verwendbarkeit dieser Puzzolanerden durch die Tatsache behindert, daß diese Stoffe neben den erwünschten Aktivbestandteilen mehr oder weniger große Mengen an gut kristallisierten Mineralien, beispielsweise Quarz, Calcit, Feldspäte, Augit, Pyroxene u.a. als Inertbestandteile enthalten, die die Gesamtaktivität des Puzzolans vermindern. Darüber hinaus können diese Puzzolane für Puzzolanportlandzemente schädlichen Bestandteile, wie organische Substanzen und Tonmineralien enthalten, die es erforderlich machen, diese Puzzolane vor ihrer Verwendung als Zementzumahlstoff bei

Temperaturen bis zu 900°C thermisch zu modifizieren.

Es fehlte deshalb in der Vergangenheit nicht an Versuchen, auch die künstlich anfallenden, kieselensäurereichen Nebenprodukte aus dem Schwefelsäureaufschluß von Tonen und Kaolinen als Mörtelzusatzstoffe mit puzzolanischen Eigenschaften zu verwenden (DE-Patentschriften 92.542, 368.267 und 931.267 und US-Patentschriften 2.729.570 und 2.951.743). In der Literatur sind die kieselensäurereichen und tonerdehaltigen Rückstände aus dem Schwefelsäureaufschluß von Tonen als Si-Stoffe, St-Stoffe, Amorphit oder Sikolith bezeichnet worden. Bei diesen Rückständen der chemischen Extraktionsaufbereitung von Tonen oder Kaolinen handelt es sich um die im sauren Extraktionsmedium Schwefelsäure weitgehend unlösliche Gerüstkieselensäure der Aluminiumsilikate, die mit nicht umgesetzten Ausgangsmaterial, mit während des Laugeprozesses entstanden neuen chemischen Verbindungen und mit Extraktionssäure verunreinigt sind.

Diese Verunreinigungen, vorrangig bestehend aus festen, schwerlöslichen, basischen Aluminiumsulfaten (teilweise mit der Struktur eines Oxoniumalunits) und aus freier Schwefelsäure (Haake, G. u.a. Untersuchungen zur Fällung basischer Aluminiumsulfate durch Druckhydrolyse, Berg- und Hüttenmännischer Tag, Freiberg 1978) führten schon früher bei der Verwendung von Rückständen der schwefelsauren Tonlaugung als Mörtelbildner zu einer Reihe von zementchemischen Problemen, die letztlich bewirkten, daß die technische Verwertung dieser Rückstände als Mörtelbildner wieder eingestellt wurde (Natho, E. Tonindustrie-Ztg. 51 (1927) 28, S. 463). Die Aufbereitungsrückstände der schwefelsauren Tonlaugung sind deshalb in der Vergangenheit jahrzehntelang auf Halde gelegt worden.

In der modernen Patentliteratur wird wiederholt darauf verwiesen, daß die Rückstände aus der schwefelsauren Tonerde-Extraktion aus Aluminiumerzen, einschließlich Tonen und

Kaolinen, verworfen werden (DE-Patentschrift 2.257.521 und DE-Offenlegungsschriften 2.723.455 und 2.807.862).

Bisher noch nicht veröffentlichte Untersuchungen haben nun ergeben, daß die Rückstände aus der mit Schwefelsäure durchgeführten Extraktionsaufbereitung von Tonen und Kaolinen eine überdurchschnittlich hohe chemische Reaktionsfähigkeit gegenüber Calciumhydroxidlösungen (Kalkabsorptionsvermögen) aufweisen. So beträgt die gesamte Kalkbindung pro 1 g Extraktionsaufbereitungsrückstand (ermittelt in Schüttelversuchen mit anfänglich gesättigter Calciumhydroxidlösung und einem Molverhältnis der Reaktionspartner $\text{CaO/SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ wie 1 : 1 bei einer Reaktionstemperatur von 20°C) nach

1	Tag	155	mg CaO/1 g Rückstand
3	Tagen	354	mg CaO/1 g Rückstand
28	Tagen	528	mg CaO/1 g Rückstand.

Grundsätzlich ist aber von Nachteil, daß diese Kalkbindung nicht nur wie erwünscht zur Bildung von Calciumsilikathydraten, sondern infolge der hohen Restgehalte an Aluminiumsulfaten in den Aufbereitungsrückständen (15 ... 25 % Al_2O_3 ; 10 ... 20 % SO_4^{2-}) frühzeitig zur Bildung von Calciumaluminaten und dem komplexen Calciumaluminattrisulfathydrat Ettringit führt, wodurch in Verbindung mit einer heftigen Wärmeentwicklung beim Anmachen dieser Puzzolanportlandzemente, beispielsweise aus Portlandzement PZ 1/425 nach DDR-Standard TGL 28101 und einem Rückstand aus der schwefelsauren Tonlaugung, der Zusammensetzung

Mischung PZ 1/425 - Rückstand	Wärmemenge
Masse-%	J / g • 40 min
100 / 0	20,4
90 / 10	77,6
80 / 20	120,5
70 / 30	165,8

ein schnelles Erstarren (Löffelbinden) dieser Puzzolanportlandzemente verursacht wird, was natürlich für allgemeine bautechnische Zwecke unannehmbar ist.

Darüber hinaus ist von Nachteil, daß während des Erhärtungsprozesses dieser Puzzolanportlandzemente ein signifikanter Dehnungseffekt (positive Längen- und Volumenveränderungen) infolge der oben genannten Ettringitbildung verursacht wird, so daß entsprechend SU-Urheberschein 366.164 die Aluminiumoxid- und Sulfat-reichen Rückstände aus der mit Schwefelsäure durchgeführten Extraktionsaufbereitung von Tonen und Kaolinen nur für die Herstellung einer speziellen Art von Expansivzement verwendbar sind. Damit wird aber nun gleichzeitig gezeigt, daß eine Verwertung der Extraktionsaufbereitungsrückstände aus der schwefelsauren Laugung von Tonen und Kaolinen als Puzzolankomponente für allgemein bautechnisch einsetzbare, frühfeste Puzzolanportlandzemente nicht möglich ist.

Ein weiterer Nachteil der herkömmlichen Puzzolankomponenten hinsichtlich der Korrosionswiderstandsfähigkeit der fertiggestellten Puzzolanportlandzemente ist, daß die erwünschte hohe Korrosionswiderstandsfähigkeit naturgemäß erst nach dem Ablauf der chemischen Kalk-Puzzolan-Reaktion vorhanden ist; diese aber bei reaktionsträgen Puzzolanen erst nach langen Aushärtezeiten von beispielsweise 180 Tagen (Smolczyk, H.-G., Bericht über den VI. Intern. Kongr. über Zementchemie, Moskau 1974 in: Zement-Kalk-Gips 28 (1975) 5, 189 - 213) erreicht wird, wodurch infolge der Zeitverzögerung bis zu einer zulässigen Erstbelastung der Bauwerke mit zementbetonaggressiven Medien (z.B. Erstfüllung von Silageanlagen in der Landwirtschaft oder Erstbenutzung von Tausalzen auf neuen Zementbetonstraßen) weitere bauwirtschaftliche Nachteile entstehen.

Die Hauptnachteile der bekannten Puzzolanportlandzemente bestehen insgesamt gesehen darin, daß zur mechanischen und/oder chemischen und/oder thermischen Aktivierung der herkömmlichen Puzzolane ein hoher zusätzlicher energetischer und technologischer Aufwand erforderlich ist

so daß gemessen an internationalen Maßstäben, infolge des Mangels an geeigneten, aktiven puzzolanischen Zumahlstoffen die Herstellung und Verwendung von frühfesten Puzzolanportlandzementen im Bauwesen bisher nur in sehr beschränktem Maße erfolgte.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Überwinden des Mangels an in der Bauindustrie universell für die Herstellung aller Arten dichter oder poriger puzzolanzementgebundener Formkörper aus dichten oder porigen Mörteln und Betonen einsetzbarem und eine künstliche, chemisch hochaktive, kiesel-säurereiche Puzzolankomponente enthaltener Puzzolanportlandzement mit hoher Frühfestigkeit, vergleichsweise zu reinem Portlandzement erhöhter 28-Tage-Festigkeit und erhöhter chemischer Korrosionswiderstandsfähigkeit.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen frühfesten und erhöht chemisch korrosionswiderstandsfähigen Puzzolanportlandzement unter Einsatz eines bei der hydrometallurgischen Extraktionsaufbereitung von Silikaten anfallender, chemisch hochaktiver, kiesel-säurereicher Sekundärrohstoffe als künstliche Puzzolankomponente zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

Es wurde ein frühfester und erhöht chemisch korrosionswiderstandsfähiger Puzzolanportlandzement gefunden, der dadurch gekennzeichnet ist, daß der Zement

- zwischen 70 und 99 Masse-% einer kalkspendenden Komponente, vorzugsweise Portlandzementklinker, Portlandzement, Hütten-schlacke, Hüttenzement, hydraulischen oder nichthydraulischen Kalk oder ein Gemenge aus diesen,

- zwischen 4 und 10 Masse-% einer sulfatischen Komponente, vorzugsweise Calciumsulfatdihydrat, Calciumsulfathalhydrat oder Anhydrit oder ein Gemenge aus diesen und
- zwischen 1 und 30 Masse-% eines SiO_2 -reichen Rückstandes aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereiteten Schichtsilikaten, einer chemischen Zusammensetzung (in Masse-%)

SiO_2	zwischen	50,0	und	98,0
Al_2O_3	zwischen	0,1	und	22,0
Fe_2O_3	zwischen	0,1	und	3,5
CaO	zwischen	0,01	und	3,0
MgO	zwischen	0,01	und	10,0
TiO_2	zwischen	0,2	und	4,5
K_2O	zwischen	0,01	und	3,0
Na_2O	zwischen	0,01	und	1,0
Cl^-	zwischen	0,00	und	0,50
NO_3^-	zwischen	0,00	und	0,50
Glühverlust				
1050°C, 1 h	zwischen	0,00	und	20,0

und einer Korngrößenverteilung

Kornanteil größer als 90 μm kleiner als 10 Masse-%,

Kornanteil zwischen 63 und 90 μm

zwischen 6 und 20 Masse-%,

Kornanteil zwischen 40 und 63 μm

zwischen 10 und 25 Masse-%,

Kornanteil kleiner als 40 μm

zwischen 50 und 80 Masse-%,

als Puzzolankomponente,

enthält.

Als eine besonders vorteilhafte Puzzolankomponente kann der erfindungsgemäße Puzzolanportlandzement den SiO_2 -reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren

Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Pyrophyllit, Glimmer, Hydroglimmer, Montmorillonit, Vermiculit, Chlorit, Kaolinit, Dickit oder Nackrit oder deren natürlich vorkommende Gemenge wie Tone oder Kaoline oder Lehme, enthalten.

Als eine andere besonders vorteilhafte Puzzolankomponente kann der erfindungsgemäße Puzzolanportlandzement den SiO_2 -reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Talk, Antigorit (Serpentin) oder Chrysotil (Faserseerpentin), enthalten.

Die für den erfindungsgemäßen Puzzolanportlandzement als Puzzolankomponente einsetzbaren SiO_2 -reichen Rückstände fallen unter anderem bei den chemisch-technischen Verfahren der salz- oder salpetersauren Aluminiumextraktion aus thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schichtsilikaten und bei den chemisch-technischen Verfahren der salz- oder salpetersauren Magnesiumextraktion aus thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten an und weisen, neben der außerordentlich günstigen chemischen Zusammensetzung einen günstigen Mineralbestand, ein hochporöses Gefüge mit einer hohen spezifischen Oberfläche und innere, funktionelle Hydroxylgruppen auf. So bestehen die einsetzbaren Rückstände, entsprechend ihrer mineralogischen Zusammensetzung, zu 60 bis 80 Masse-% aus Stoffen, die gegenüber alkalischen Lösungen sehr reaktionsfreudig sind, vorrangig aus röntgenamorpher Kieselsäure, aber auch aus reaktionsfähigem Metakaolinit, reaktionsfähiger Tonerde und Magnesiumoxid. Das hochporöse Gefüge der Extraktionsaufbereitungsrückstände weist eine feinkapillare Porenstruktur mit einem spezifischen Porenvolumen von 0,20 bis 0,50 cm^3/g auf. Die innere Oberfläche, gemessen nach BET, liegt im Wertebereich von 50 bis 300 m^2/g . Die

jeweilige Größe des spezifischen Porenvolumens und der spezifischen Oberfläche ist vom Grad des Ausbringens der Wertkomponenten Aluminium- oder Magnesiumoxid aus den thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten abhängig.

Infolge der günstigen chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, der großen und leicht zugänglichen inneren Oberfläche der Extraktionsaufbereitungsrückstände sowie der Belegung der inneren Oberfläche mit funktionellen Hydroxylgruppen haben diese Rückstände eine überdurchschnittlich hohe chemische Reaktionsfähigkeit gegenüber Calciumhydroxidlösungen (Kalkabsorptionsvermögen). So beträgt die Kalkbindung pro 1 g Extraktionsaufbereitungsrückstand bei einer Reaktionstemperatur von 20°C, ermittelt in Schüttelversuchen mit anfänglich gesättigter Calciumhydroxidlösung

- | | | |
|------|----------|--|
| nach | 1 Tag | zwischen 160 bis 190 mg CaO/1 g Rückstand |
| nach | 3 Tagen | zwischen 250 bis 360 mg CaO/1 g Rückstand |
| nach | 28 Tagen | zwischen 500 bis 600 mg CaO/1 g Rückstand. |

Das Kalkbindungsvermögen nach 3-tägiger Reaktionsdauer entspricht der Größenordnung der Kalkbindung anderer Puzzolane, beispielsweise von Traß, nach 28 Tagen (Ludwig, U. und Schwieter, H.E. Zement-Kalk-Gips 16 (1963) 10, 421 - 431. Als besonders vorteilhaft ist zu bewerten, daß die Kalkbindung überwiegend zur Bildung von Calciumsilikathydraten führt.

Zementchemische Untersuchungen haben ergeben, daß auf Grund dieser hohen und sehr frühzeitig einsetzenden Kalkbindung durch die Extraktionsaufbereitungsrückstände in entsprechenden Puzzolanportlandzementen unmittelbar nach dem Hydrationsbeginn eine signifikante Verminderung der Calciumhydroxidkonzentration in der Lösungsphase der Zementpaste bewirkt wird. In Übereinstimmung mit der Theorie der Hydrata-

tationsbeschleunigung der Calciumsilikate bei Zugabe saurer Agenzien, die zur Hydrolysekalkbindung führen, steigt damit die Hydratationsgeschwindigkeit des Puzzolanportlandzementes an. So zeigen beispielsweise differentialkalorimetrische Messungen, daß mit steigendem Anteil an Aufbereitungsrückstand in den Puzzolanportlandzementen der zweite charakteristische Wärmepeak zeitlich früher erscheint und die quantitativ freigesetzte Wärmemenge im Zeitraum bis zur 24. Stunde der Hydratation im Bereich der Mischungsverhältnisse von Portlandzement zu Aufbereitungsrückstand wie 100/0 bis 85/15 Masse-% konstant bleibt, wohingegen bekannterweise die Wärmefreisetzung von Puzzolanportlandzementen mit reaktionsträgen Puzzolanen mit steigendem Puzzolangehalt stetig abnimmt. Mit der Steigerung der Hydratationsgeschwindigkeit der Puzzolanportlandzemente ist ein mit steigendem Puzzolangehalt etwa um 1 bis zu 2 Stunden frühzeitigeres Erstarren (frühzeitiger Erstarrungsbeginn und frühzeitigeres Erstarrungsende) verbunden.

Die 24-h-Druckfestigkeit der Puzzolanportlandzemente mit 10 bis 15 Masse-% Puzzolankomponente ist vergleichsweise zur Druckfestigkeit der reinen Portlandzementkomponente (bei den gleichen Wasser-Zement-Verhältnissen) gleichhoch oder übersteigt diese. Die 28-Tage-Festigkeit der Puzzolanportlandzemente im Bereich der Mischungsverhältnisse von Portlandzement- zu Puzzolankomponente von 100/0 bis 80/20 übersteigt die Druckfestigkeit der reinen Portlandzementkomponente, und zwar im Bereich der Mischungsverhältnisse 90/10 bis 85/15 um etwa 20 %.

In der nachfolgenden Aufstellung werden Untersuchungsergebnisse der Druckfestigkeitsentwicklung von Puzzolanportlandzementen mit reaktionsträgen Puzzolankomponenten, beispielsweise rheinischem und bayrischem Traß und von Puzzolanportlandzement mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden Extraktionsaufbereitungsrückstand einander gegenübergestellt. Alle diese Puzzolanportlandzemente enthalten ca. 20 Masse-% Puzzolankomponente.

Relative Druckfestigkeit %			
Hydratations- dauer Tage	Traßzement A ⁺	Traßzement B ⁺	erfindungs- gemäßer Zement mit 20 % Puzzolan
1	n.b.	n.b.	- 9,1
3	- 57,5	- 19,2	- 7,5
7	- 51,3	- 19,6	+ 2,3
28	- 25,5	- 23,5	+ 12,2

⁺Traßzement A mit rheinischem Traß,

⁺Traßzement B mit bayrischem Traß, beide Zemente bestehen aus 80 % Portlandzement, 18,6 % Traß und 1,4 % Anhydrid nach Ruckensteiner, G., Schwieter, H.E. und Ludwig, U.: Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2271 (1972).

Die Ursache dieser günstigen Festigkeitsentwicklung des erfindungsgemäßen Puzzolanportlandzementes (vergleichsweise zum reinen Portlandzement) ist auf die hohe chemische Reaktionsbereitschaft der kieselsäurereichen Puzzolankomponente zurückzuführen.

Zementchemische Untersuchungen zeigten nun weiterhin, daß nach 1-tägiger Erhärtung erfindungsgemäßer Puzzolanportlandzemente der aus dem Zementstein chemisch extrahierbare Calciumhydroxid-gehalt (Portlanditgehalt) bereits vermindert ist.

Oberhalb des 3. Hydratationstages dieser Puzzolanportlandzemente ist mit Hilfe der Molybdat-Methode (Thilo, E.; Wieker, W. und Stade, H. Zeitschrift allg.anorg.Chem. 340 (1965) 261 ff.) zur Bestimmung säurelöslicher Kieselsäure nachweisbar, daß die Kieselsäure der Extraktionsaufbereitungsrückstände mit dem Hydrolysekalk unter Bildung von CSH-Phasen reagiert hat.

Durch die Zumahlung von Extraktionsaufbereitungsrückstand zum Portlandzement werden mit steigendem Rückstandsgehalt

in den Puzzolanportlandzementen die effektiven CaO/SiO_2 -Proportionen signifikant verändert. So vermindert sich, ausgehend von reinem Portlandzement, das CaO/SiO_2 -Verhältnis von etwa 3 : 1 auf etwa 1,1 : 1 bei Puzzolanportlandzement der Zusammensetzung PZ : Puzzolan wie 70 : 30 Masse-%. Entsprechend den hydrolytischen Gleichgewichten der Calciumsilikathydrate zwischen dem CaO-Gehalt in der Lösungsphase und im Bodenkörper (H.F.W. Taylor, ref. in Kühl, H. Zement-Chemie Band III, VEB Verlag Technik Berlin 1961, S. 76) nimmt der Gehalt an kristallisiertem Calciumhydroxid (Portlandit) im Zementstein ab und es entstehen kalkärmere, tobermoritähnlich zusammengesetzte CSH-Phasen mit nachgewiesen erhöhtem Kondensationsgrad. Damit verbunden nimmt nicht nur die Druckfestigkeit der Puzzolanportlandzemente zu, sondern es erhöht sich auch der chemische Korrosionswiderstand der erhärteten Puzzolanportlandzemente gegenüber weichen Wässern, kohlensäurehaltigen Wässern, gegenüber Säuren und Salzlösungen.

Das Herstellen des erfindungsgemäßen Puzzolanportlandzementes kann beispielsweise nach einer der im folgenden genannten Varianten durchgeführt werden:

Variante A

Die aus einem Aluminium- oder Magnesiumextraktionsverfahren aluminium- oder magnesiumhaltiger Schichtsilikate anfallenden, wäßrig-nassen Aufbereitungsrückstände, die noch nicht der erfindungsgemäßen chemischen Zusammensetzung im Hinblick auf freie Salz- oder Salpetersäure und deren Salze entsprechen, werden, gegebenenfalls unter Einbeziehung eines Waschprozesses, in einem beliebigen Trocknungs- oder Mahltrocknungsaggregat bei einer Temperatur zwischen 100 und 500°C mechanisch und/oder thermisch behandelt.

Das Mischen der einzelnen Komponenten bei Einsatz bereits in feinteiliger Form vorliegender sulfatischer und kalkspendender Komponente kann nach einem beliebigen Verfahren erfolgen, das ein gutes Homogenisieren gewährleistet.

Beim Vorliegen stückiger kalkspendender Komponenten wie beispielsweise von Portlandzementklinkergranalien oder granulierter Hüttenschlacke sowie von stückigem Gipsstein und pelletförmigen Extraktionsaufbereitungsrückständen ist es infolge des unterschiedlichen Mahlwiderstandes der Komponenten vorteilhaft, die Komponenten in einer Mehrkammerverbundmühle zu zerkleinern und zu homogenisieren, wobei die weichen Komponenten, vorzugeweise die Extraktionsaufbereitungsrückstände erst in der letzten Kammer zuzusetzen sind.

Ein Zusatz eines an sich bekannten, qualitätsverbessernden, den Anmabhwasserbedarf und den Wasser-Zement-Wert vermin- dernden Betonverflüssigers kann bereits bei der Herstellung des Puzzolanportlandzementes erfolgen.

Variante B

Die aus einem Aluminium- oder Magnesiumextraktionsverfahren aluminium- oder magnesiumhaltiger Schichtsilikate anfallenden, wäßrig-nassen Aufbereitungsrückstände, die noch nicht der erfindungsgemäßen chemischen Zusammensetzung im Hinblick auf freie Salz- oder Salpetersäure und deren Salze entsprechen, werden, gegebenenfalls unter Einbeziehung eines Waschprozesses, in einem beliebigen Trocknungs- und Sinterreaktor, beispielsweise in einem Drehrohrofen, auf einem Sinterband oder in einem Wirbelschichtreaktor, bei einer Temperatur zwischen 850 und 1200°C, während einer Verweilzeit zwischen 0,01 und 3 Stunden behandelt.

Diese Behandlung sollte so geführt werden, daß sich das spezifische Porenvolumen der Aufbereitungsrückstände, vergleichsweise zum spezifischen Porenvolumen der ungesinter- ten, lediglich getrockneten Rückstände zwischen 30 und 60 % und die spezifische Oberfläche des Sintergutes zwischen 50 und 80 % vermindern. Die behandelten Aufbereitungsrück- stände sollten nach dem Verlassen des Aggregates mit einer Kühlgeschwindigkeit größer oder gleich 200°C pro Minute schnell gekühlt (abgeschreckt) werden.

Das Mahlen und Homogenisieren der einzelnen Komponenten zur Herstellung des Puzzolanportlandzementes sowie der Zusatz des Betonverflüssigers kann in der unter Variante A dargestellten Weise erfolgen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch folgendes Ausführungsbeispiel noch näher erläutert, wobei die Erfindung aber nicht auf dieses Beispiel beschränkt ist.

Aus Portlandzement der Güte PZ 1/425 Bernburg (nach DDR-Standard TGL 28101), Calciumsulfatdihydrat (nach DDR-Standard TGL 21843) und aus einem getrockneten und gemahlene(n) (Variante A) und aus einem partiell gesinterten und gemahlene(n) (Variante B) Extraktionsaufbereitungsrückstand aus der salzsauren Laugung von calcinierten Schichtsilikaten der chemischen Zusammensetzung (in Masse-%)

	<u>Rückstand nach</u> <u>Behandlung (A)</u>	<u>Rückstand nach</u> <u>Behandlung (B)</u>
SiO ₂	72,94	78,52
Al ₂ O ₃	14,46	15,60
Fe ₂ O ₃	1,46	1,78
CaO	0,056	0,06
MgO	0,065	0,07
TiO ₂	2,96	3,19
K ₂ O	0,93	0,62
Na ₂ O	0,038	0,10
NO ₃ ⁻	0,00	0,00
Cl ⁻	0,21	0,00
Glühverlust		
1050°C, 1 h	6,61	0,00

und einer Korngrößenverteilung (in Masse-%)

	Rückstand nach Behandlung (A)	Rückstand nach Behandlung (B)
Kornanteil größer als 90 μ m	2,3	2,5
" zwischen 63 und 90	11,6	10,2
" zwischen 40 und 63	23,1	22,3
" kleiner als 40 μ m	62,0	65,0

wurden Puzzolanportlandzemente der Zusammensetzung Portlandzementklinker (PZK) zu Calciumsulfatdihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zu Rückstand (R) wie PZK : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: R = 83,2/6,8/10; 72,0/8,0/20 und 60,8/9,2/30 (in Masse-%) hergestellt.

In den nachfolgenden Meßwerte-Tabellen werden dann die Teilsommen aus PZ-Klinker und Calciumsulfatdihydrat unter dem gemeinsamen Terminus Portlandzement (PZ) aufgeführt.

Diese Puzzolanportlandzemente wurden in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an Aufbereitungsrückstand (Puzzolankomponente) hinsichtlich ihrer Konsistenz, gemessen am Ausbreitmaß nach DDR-Standard TGL 10573, weiterhin hinsichtlich ihres Erstarrungsverhaltens, ihrer Raumbeständigkeit, ihrer Druckfestigkeitsentwicklung, ihres Schwindmaßes (alle Kenngrößen nach TGL 28103) und ihrer chemischen Korrosionswiderstandsfähigkeit in Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfatlösungen untersucht.

Die Ausbreitmaßprüfung wurde an Zementmörteln, deren Zuschlagstoffkomponente Prüfsand entsprechend den Forderungen des DDR-Standards TGL 28102 zusammengesetzt wurde, vorgenommen. Die Prüfung der Druckfestigkeit erfolgte an prismenförmigen Prüfkörpern der Abmessungen 4 x 4 x 16 cm nach Wasserlagerung bis zum jeweiligen Prüftermin. Für die Prüfung der Raumbeständigkeit und des Schwindmaßes sind Puzzolanportlandzement-Pasten von Normalsteife verwendet worden. Die chemische Korrosionswiderstandsfähigkeit der Puzzolanportlandzemente wurde anhand der Druckfestigkeitsänderungen von Zementstein-Prüfkörpern (ohne Zuschlagstoffsand) in

Würfelform mit den Abmessungen 1 x 1 x 1 cm in den oben genannten zementaggressiven Salzlösungen untersucht.

Meßwerte-Tabellen

Tabelle 1: Ausbreitmaß, Erstarrungsverhalten, Raumbeständigkeit, Druckfestigkeit und Schwindmaß von Puzzolanportlandzement mit Aufbereitungsrückstand nach Behandlungsvariante (A), ohne Betonverflüssiger

Indizes	Mischung PZ/Rückstand (Masse-%)			
PZ/Rückstand	100/0	90/10	80/20	70/30
Wasser- Zement- Verhältnis [-]	0,50	0,50	0,50	0,50
Ausbreitmaß [cm]	16,4	12,0	10	10
Druckfestig- keit in MPa				
nach 1 d	14,5	15,4	13,2	8,6
3 d	33,7	36,2	31,2	23,2
28 d	54,6	61,2	66,6	60,2
Erstarren bei Normalsteife				
Beginn h-min	4 - 20	3 - 30	3 - 00	2 - 45
Ende h-min	5 - 50	5 - 20	4 - 40	4 - 10

Fortsetzung Tabelle 1

Indizes	Mischung PZ/Rückstand (Masse-%)			
PZ/Rückstand	100/0	90/10	80/20	70/30
Raumbeständig- keit bei Nor- malsteife nach Kochversuch				
Dehnung $\left[\frac{\text{mm}}{\text{m}} \right]$	0,215	0,230	0,281	0,331
Schwindmaß bei konstanten W/Z-Wert 0,50				
$\left[\frac{\text{mm}}{\text{m}} \right]$	0,353	0,471	0,484	0,563

Tabelle 2: Ausbreitmaß und Druckfestigkeitsentwicklung von
Puzzolanportlandzement mit Aufbereitungsrückstand
nach Behandlungsvariante (A) mit 2 Masse-% Beton-
verflüssiger VISKOMENT^R (Verflüssigerzugabe auf
Bindemittelmasse bezogen)

Indizes	Mischung PZ/Rückstand (Masse-%)			
PZ/Rückstand	100/0	90/10	80/20	70/30
Wasser- Zement- Verhältnis				
$\left[- \right]$	0,50	0,50	0,50	0,50
Ausbreitmaß				
$\left[\text{cm} \right]$	19,6	17,4	14,0	10,6
Druckfestigkeit				
in MPa				
1 d	13,7	13,1	11,3	7,2
nach 3 d	32,4	35,3	33,1	24,0
Tagen 28 d	52,3	58,9	63,3	56,0

Tabelle 3: Ausbreitmaß, Druckfestigkeitsentwicklung und Schwindmaß von Puzzolanportlandzement mit Aufbereitungsrückstand nach Behandlungsvariante (A) bei zusätzlicher Wasserzugabe bis zur angenäherten Konstanz des Ausbreitmaßes, ohne Betonverflüssiger

Indizes	Mischung	PZ/Rückstand	(Masse-%)	
PZ/Rückstand	100/0	90/10	80/20	70/30
Wasser- Zement- Verhältnis [-]	0,50	0,57	0,64	0,71
Ausbreitmaß [cm]	16,4	16,5	16,2	15,9
Druckfestigkeit in MPa				
nach 1 d	14,5	10,1	5,6	3,7
Tagen 3 d	33,7	29,6	20,7	8,2
28 d	54,6	51,7	46,4	43,7
Schwindmaß [mm/m]	0,353	0,852	1,063	1,235

Tabelle 4: Ausbreitmaß, Erstarrungsverhalten, Raumbeständigkeit, Druckfestigkeit und Schwindmaß von Puzzolanportlandzement mit Aufbereitungsrückstand nach Behandlungsvariante (B), ohne Betonverflüssiger (Behandlungsparameter des Aufbereitungsrückstandes nach Variante (B): Pellet-Rohdichte $D = 1,44 \text{ g/cm}^3$; spezifisches Porenvolumen der Rückstands-Pellets $p_{\text{spez}} = 149 \text{ mm}^3/\text{g}$; spezifische Oberfläche (nach BET bestimmt) des gemahlten Aufbereitungsrückstandes $O_{\text{spez}} = 29,1 \text{ m}^2/\text{g}$)

Fortsetzung Tabelle 4

Indizes		Mischung PZ/Rückstand (Masse-%)			
PZ/Rückstand		100/0	90/10	80/20	70/30
Wasser- Zement- Verhältnis [-]		0,50	0,50	0,50	0,50
Ausbreitmaß [cm]		16,4	15,6	14,7	13,2
Druckfestigkeit in MPa					
nach	1 d	14,5	12,6	10,8	7,1
Tagen	3 d	33,7	33,0	30,7	22,8
	28 d	54,6	64,9	63,7	58,7
Erstarren bei Normalsteife					
Beginn:	h-min	4 - 20	3 - 55	3 - 25	3 - 00
Ende :	h-min	5 - 50	5 - 30	5 - 10	4 - 50
Raumbeständigkeit bei Normalsteife nach Kochversuch					
Dehnung	[mm]	0,215	0,222	0,241	0,275
Schwindmaß bei konstantem W/Z-Wert 0,50					
	mm/m	0,353	0,420	0,447	0,531

Tabelle 5: Ausbreitmaß und Druckfestigkeitsentwicklung von
Puzzolanportlandzement mit Aufbereitungsrückstand
nach Behandlungsvariante (B) mit 2 Masse-% Beton-
verflüssiger VISKONENT[®] (Verflüssigerzugabe auf
die Bindemittelmasse bezogen)

Fortsetzung Tabelle 5

Indizes	Mischung	PZ/Rückstand	(Masse-%)	
PZ/Rückstand	100/0	90/10	80/20	70/30
Wasser- Zement- Verhältnis [-]	0,50	0,50	0,50	0,50
Ausbreitmaß [cm]	19,6	19,0	17,8	15,2
Druckfestigkeit in MPa				
nach 1 d	13,7	12,2	10,7	6,3
Tagen 3 d	32,4	32,9	30,9	23,1
28 d	52,3	61,7	60,7	54,5

Tabelle 6: Untersuchungsergebnisse zum Korrosionswiderstand von erhärtetem Puzzolanportlandzement mit Aufbereitungsrückstand nach Behandlungsvariante (A) in Magnesiumchlorid-Lösung einer Konzentration von 60,04 g MgCl_2 / l = 15,3 g Mg^{2+} / l Lösung, gemessen anhand der Druckfestigkeitsänderung nach Monaten Einwirkungsdauer

Indizes	Mischung	PZ/Rückstand	(Masse-%)
PZ/Rückstand	100/0	90/10	80/20
Wasser- Zement- Verhältnis [-]	0,40	0,45	0,50

Fortsetzung Tabelle 6

Indizes		Mischung	PZ/Rückstand (Masse-%)	
PZ/Rückstand		100/0	90/10	80/20
Druckfestigkeit				
in MPa				
nach	0 m	62,0	76,5	72,0
Monaten	1 m	32,5	56,0	57,2
Lagerung	3 m	26,0	42,4	44,1
in der	6 m	20,1	36,1	39,5
Salz-	12 m	14,6	28,4	30,1
lösung				

Tabelle 7: Untersuchungsergebnisse zum Korrosionswiderstand von erhärtetem Puzzolanportlandzement mit Aufbereitungsrückstand nach Behandlungsvariante (A) in Magnesiumsulfat-Lösung einer Konzentration von $75,9 \text{ g MgSO}_4 / \text{l} = 15,3 \text{ g Mg}^{2+} / \text{l}$ Lösung, gemessen anhand der Druckfestigkeitsänderung nach Monaten Einwirkungsdauer

Indizes		Mischung	PZ/Rückstand (Masse-%)	
PZ/Rückstand		100/0	90/10	80/20
Wasser-				
Zement-				
Verhältnis				
[-]		0,40	0,45	0,50
Druckfestigkeit				
in MPa				
nach	0 m	62,0	76,5	72,0
Monaten	1 m	51,1	65,3	65,0
Lagerung	3 m	45,0	60,1	61,0
in der	6 m	34,5	57,4	58,3
Salz-	12 m	28,9	50,1	55,1
lösung				

Erfindungsanspruch

1. Frühfester und erhöht chemisch korrosionswiderstandsfähiger Puzzolanportlandzement, gekennzeichnet dadurch, daß der Zement
- zwischen 70 und 99 Masse-% einer kalkspendenden Komponente, vorzugsweise Portlandzementklinker, Portlandzement, Hüttenschlacke, Hüttenzement, hydraulischen oder nichthydraulischen Kalk oder ein Gemenge aus diesen,
 - zwischen 4 und 10 Masse-% einer sulfatischen Komponente, vorzugsweise Calciumsulfatdihydrat, Calciumsulfathydrat oder Anhydrit oder ein Gemenge aus diesen und
 - zwischen 1 und 30 Masse-% eines SiO_2 -reichen Rückstandes aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Silikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereiteten Schichtsilikaten, einer chemischen Zusammensetzung (in Masse-%)

SiO_2	zwischen	50,0	und	98,0
Al_2O_3	zwischen	0,1	und	22,0
Fe_2O_3	zwischen	0,1	und	3,5
CaO	zwischen	0,01	und	3,0
MgO	zwischen	0,01	und	10,0
TiO_2	zwischen	0,2	und	4,5
K_2O	zwischen	0,01	und	3,0
Na_2O	zwischen	0,01	und	1,0

Cl ⁻	zwischen	0,00	und	0,50
NO ₃ ⁻	zwischen	0,00	und	0,50
Glühverlust				
1050°C, 1 h	zwischen	0,00	und	20,0

und einer Korngrößenverteilung

Kornanteil größer als 90 µm kleiner als 10 Masse-%,

Kornanteil zwischen 63 und 90 µm

zwischen 6 und 20 Masse-%,

Kornanteil zwischen 40 und 63 µm

zwischen 10 und 25 Masse-%,

Kornanteil kleiner als 40 µm

zwischen 50 und 80 Masse-%,

als Puzzolankomponente,

enthält.

2. Puzzolanportlandzement nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Zement als Puzzolankomponente den SiO₂-reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten aluminiumhaltigen Schichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Pyrophyllit, Glimmer, Hydroglimmer, Montmorillonit, Vermiculit, Chlorit, Kaolinit, Dickit oder Nackrit oder deren natürlich vorkommender Gemenge wie Tone oder Kaoline oder Lehme, enthält.
3. Puzzolanportlandzement nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Zement als Puzzolankomponente den SiO₂-reichen Rückstand aus der wäßrigen salz- und/oder salpetersauren Extraktionsaufbereitung von thermisch und/oder mechanisch aktivierten Magnesiumschichtsilikaten, vorzugsweise von extraktionsaufbereitetem Talk, Antigorit (Serpentin) oder Chrysotil (Faserserpentin), enthält.
4. Puzzolanportlandzement nach Punkt 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Zement zwischen 0,05 und 2,5 Masse-% eines an sich bekannten Betonverflüssigers enthält.