



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141285

DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(51) Int. Cl.³ C 04 B 11/10 // C 04 B 11/02

(21) Ansøgning nr. 3085/73 (22) Indleveret den 4. jun. 1973

(23) Løbedag 4. jun. 1973

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggeskriftet offentliggjort den 18. feb. 1980

(30) Prioritet begæret fra den
5. jun. 1972, 26050/72, GB

(71) CARRIERES ET FOURS A CHAUX DUMONT-WAUTIER, 4134 Hermalle-sous-Huy, BE.

(72) Opfinder: Philippe Aime Ghislain Dumont, 66, rue Warfusee-Stockay, BE.

(74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af byggematerialer indeholdende stukgips og hydratiseret kalk.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af byggematerialer indeholdende stukgips og hydratiseret kalk i tør og pulverformet tilstand.

Mørtler på basis af hydratiseret kalk $[Ca(OH)_2]$ og stukgips $[CaSO_4, 1/2 H_2O]$ anvendes almindeligt i byggeindustrien som belægning til lofter eller som udgangsmaterialer til fremstilling af plader eller paneler, der anvender som skillevægge eller dækelementer.

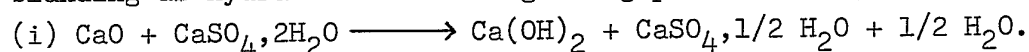
Foruden inkorporering af fibre, sand og organiske materialer, såsom fortykkelsesmidler (f.eks. methyl-cellulose) eller hærdningsretarderingsmidler (f.eks. keratin) eller andre materialer med det formål at forbedre visse egenskaber, såsom plasticiteten, hærdningens varighed eller modstandsevnen mod mekanisk belastning, kan forholdet mellem kalk og gips variere i mørtlerne fra 1 til 9 vægtdele af gipsen til 1 del hydratiseret kalk.

Det er kendt at fremstille blandinger af hydratiseret kalk og stukgips indeholdende ønskede mængdeforhold af disse bestanddele ved blot at blande hydratiseret kalk og stukgips, der er blevet fremstillet hver for sig på sædvanlige måder.

I almindelighed fremstilles disse blandinger i en fabrik og leveres til brugerne i pulverformet og tør tilstand for det meste i søkke.

De høje omkostninger til udgangsmaterialerne, d.v.s. stukgips og hydratiseret kalk, samt transportomkostningerne for disse materialer fra produktionsstedet til fabrikanten, der vil fremstille blandingen, har en uheldig indflydelse på prisen for blandingen af udgangsmaterialerne.

På den anden side er det kendt at bringe brændt kalk til at reagere med naturligt gips ved en temperatur på mere end 150°C for at få en blanding af hydratiseret kalk og stukgips efter følgende ligning:



Under denne reaktion sker der en udveksling af materialer og varme mellem den brændte kalk og det naturlige gips. Fjernelsen af krystallvandet fra gipsen bevirkes af den varme, der skyldes hydratiseringsreaktionen af den brændte kalk, og vandet absorberes af den brændte kalk, der skyldes dehydratiseringen af det naturlige gips.

Det ser ud til, at denne kendte proces aldrig har været anvendt med held i industriel målestok af følgende grunde:

1. Varmen, som er nødvendig til at omdanne naturlig gips til stukgips kommer kun fra varmen ved hydratiseringen af brændt kalk.

Den mængde brændt kalk, som er nødvendig til denne reaktion, er derfor vigtig, således at procentmængden af hydratiseret kalk i det færdige produkt er meget høj.

Den høje mængde hydratiseret kalk påvirker kvaliteten af produktet, der anvendes til loftbelægning. Det har vist sig i så henseende, at når en mørtel af hydratiseret kalk og stukgips indeholder mere end 30 vægt% hydratiseret kalk, bliver nogle egenskaber af belægningerne fremstillet med denne mørtel, såsom vedhængning, svindingsevne, hårdhed og bøjningsstyrke og kompressionsstyrke, påvirket skadeligt.

2. Behovet for at anvende en større mængde brændt kalk forøger væsentligt omkostningen ved blandingen.

3. På grund af variationerne i fugtighedsindholdet i naturlig gips, variationer i kalcineringsstilstanden af den anvendte brændte kalk og mængden af aktivt kalciumoxid indeholdt i kalken, varierer reaktionsvarmen inden for vide grænser, når man, som det er tilrådeligt, ønsker at opretholde et konstant forhold mellem hydratiseret kalk og stukgips i slutproduktet.

Som følge af denne variation bringes reaktionsmassen til en temperatur ved hvilken hemihydratet omdannes til uønsket opløselig anhydrit (163°C) eller uopløseligt anhydrit (200°C).

Hvis dette sker, er et yderligere trin nødvendigt for at omdanne anhydriten til stukgips, hvilken omdannelse finder sted ved berøring med luftens fugtighed eller ved tilsætning af vand.

4. For at forbedre reaktionsdygtigheden af naturlig gips og derved nedsætte varigheden af reaktion af gipsen er det nødvendigt at reducere partikelstørrelsen af det naturlige gips. Dette indebærer et yderligere trin, som forøger kostprisen for blandingen af hydratiseret kalk og stukgips.

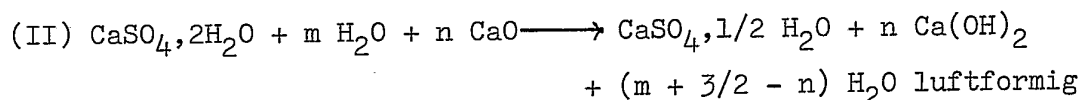
Fra beskrivelsen til amerikansk patent nr. 2.261.872 kendes en fremgangsmåde til reaktion af vandfri kalk med det naturlige mineral gips, således at der fås en blanding af hydratiseret kalk og kalcineret gips, hvilken reaktion udføres ved en temperatur på mindst

150°C, idet varmen, der kræves til omdannelse af gipsen til stukgips, tilføres af den eksoterme reaktion af hydratiseringen af brændt kalk og ved en ydre tilførsel af kalorier gennem indirekte opvarmning af reaktionsblandingen. Denne fremgangsmåde har de ulemper, at dehydratiseringen af det naturlige gips er langsom og produktionshastigheden derfor lille, og at varmekonsumet er stort.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er af den art, hvor gips og brændt kalk, begge i pulverformet tilstand, bringes til at reagere med hinanden ved temperaturer over 100°C, idet varmen, der kræves til omdannelse af gipsen til stukgips, tilføres af den eksoterme reaktion af hydratiseringen af brændt kalk og ved en ydre tilførsel af kalorier gennem indirekte opvarmning af reaktionsblandingen, og fremgangsmåden er ejendommelig ved, at ulæsket kalk og phosphorgips - et biprodukt fremkommet ved fremstilling af phosphorsyre - bringes til at reagere med hinanden i sådanne forhold, at den resulterende blanding indeholder 1-3 vægtdele stukgips per 1 vægtdel læsket kalk.

Denne fremgangsmåde er fordelagtig sammenlignet med den kendte teknik, fordi phosphorgipsen dehydratiserer hurtigere end naturlig gips, hvilket giver en større produktionshastighed, og fordi varmekonsumet er forholdsvis mindre.

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse fremstilles en tør og pulverformet blanding af hydratiseret kalk og stukgips af brændt kalk (CaO) og gips (CaSO₄·2H₂O) efter følgende reaktion:



Afhængende af den relative mængde af udgangsmaterialerne, d.v.s. gips, frit vand og brændt kalk eller afhængende af vægtforholdet mellem de endelige bestanddele i den fremkomne blanding, d.v.s. stukgips og hydratiseret kalk, kræves en yderligere varmekilde, d.v.s. en varmekilde ud over den varme, der tilføres ved reaktionen af hydratiseringen af brændt kalk til hydratiseret kalk til reaktionen (II) ifølge opfindelsen.

Reaktionen (II) begynder ved en temperatur på mere end 100°C og sker fortrinsvis ved en temperatur på mere end 150°C.

Den minimale temperatur, ved hvilken gips omdannes til stukgips, nås hurtigt ved reaktionen mellem den brændte kalk og det frie vand, som er indeholdt i gipsen.

Ifølge opfindelsen bliver den energi, som kræves til omdannelse af gips til stukgips og til fjernelse af fugtigheden fra gipsen, på den ene side af den exoterme reaktion af hydratiseringen af den brændte kalk, når den er i berøring med gipsens krystallisationsvand og/eller eventuelt frit vand, der kan findes i reaktionsblandingen, og på den anden side ved indirekte opvarmning af denne blanding, hvilken opvarmning fortrinsvis udføres ved ledning og konvektion eller ved stråling fra en metallisk væg.

Den yderligere varmekilde, som kompenserer for manglen på kalorier ved reaktionen (II), har følgende fordele:

- (1) Den muliggør frit valg af mængdeforholdet mellem de to faste komponenter i den endelige blanding.
- (2) På grund af tilførsel af kalorier ved indirekte opvarmning er det muligt at regulere reaktionen ved at opretholde en konstant reaktionstemperatur.
- (3) Variationerne i frit vand indeholdt i gipsen kan kompenseres automatisk ved en variabel tilførsel af kalorier.
- (4) På grund af den yderligere varmekilde kan den optimale reaktionstemperatur, der er nødvendig til fuldstændig omdannelse af gipsen til stukgips, under undgåelse af dannelse af uønsket opløselig eller uopløselig anhydrit, let opretholdes.
- (5) Fremstillingen af en blanding af stukgips og hydratiseret kalk af konstant kvalitet er mulig ved en metode i et enkelt trin.

Som følge af sin partikelstørrelse er phosphorgips, der er et biprodukt, fremkommet ved fremstilling af phosphorsyre, særligt egnet til fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Under hensyntagen til den egnede varme af forbindelserne anvendt til reaktionen (II) og den frie varme af den fremkomne blanding er den samlede varmebalance af reaktionen (II) lig med $\Delta H_{\text{total}} = 20.715 + 12.139 \text{ m} - 25.130$ (kalorier/mol gips) (III).

I ligning (II) er de numeriske værdier taget fra Chemical Engineers Handbook, udgivet af John H. Perry, 4. udgave.

På grund af den utilstrækkelige mængde anvendt brændt kalk til fuldendelse af reaktionen (II) har man:

$$\Delta H_{\text{total}} > 0$$

Da reaktionen er endoterm, er det nødvendigt at anvende et brændsel for at tilføre den mængde varme, som kræves til at fuldende reaktionen (I), således at

$$\Delta H_{\text{total}} + \Delta H_{\text{brændsel}} \leq 0$$

Denne yderligere tilførsel af varme kan opnås ved indirekte opvarmning i et apparat, som vist på tegningens fig. 1.

Dette apparat omfatter en cylindrisk beholder 1 med en vandret akse, hvori reaktionsdeltagerne blandes grundigt. Beholderen 1 er udstyret med organer, såsom tandkranse 2, til at rotere den om dens vandrette akse.

En varmebærende væske eller luftart, såsom damp eller varmt vand, indføres med rør 3, 4 og 5 i en fordelerkasse 6, hvorfra den overføres med rør 7 og 8 til stationære langsgående kanaler 9, 9' og 10, 10', som fører varme til reaktionsblandingen i beholderen 1 ved konvektion og ledning og virker som omrører for reaktionsblandingen. Væsken eller luftarten opsamles i en kasse 11, der er forbundet med kanalerne 9, 9' og 10, 10' gennem små rør 12 og 13. Fra kassen 11 går den kolde væske eller luftart ud gennem rør 14 og 15.

Brændt kalk og gips udtømmes fra henholdsvis en tragt 16 og en tragt 17 på transportører 18 og 19 og opsamles i en fødetragt 21. Ved åbning af en roterende ventil 22 indføres disse udgangsmaterialer i blanderen 1.

Fig. 2 og 3 på tegningen viser skematisk henholdsvis et længdesnit og et tværsnit af et apparat, hvori varmen tilføres til reaktionsblandingen ved stråling fra en metallisk væg. Dette apparat omfatter en cylindrisk roterende blander 25 udstyret med indre trekantede skillevægge 26, som har en højde mindre end diameteren af cylinderen 25. En kappe 27 til cirkulering af et varmebærende medium omgiver blanderen, og mediet, en væske eller luftart, kommer ind i kappen gennem en indgangsåbning 38 og fjernes derfra gennem en udgangsåbning 29.

Ved udtømningsenden af blanderen 25 opsamles reaktionsproduktet i en kasse 30, som har en udgangsåbning 31 for produktet og en udgangsåbning 32 for overskud af vanddamp. Det udtømte produkt fjernes på en transportør 33.

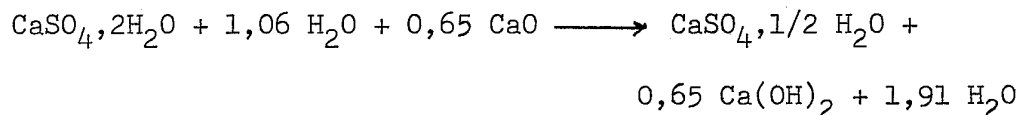
Udgangsmaterialerne indføres i blanderen 25 ved hjælp af tilførselsorganer, der svarer til de, der er vist på fig. 1 (tragtene 15, 16; transportørerne 17, 18; tragtten 20 og den roterende ventil 19).

Følgende eksempel illustrerer fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Eksempel

Til fremstilling af en blanding indeholdende 25 vægt% hydratiseret kalk og 75 vægt% stukgips anvendes en phosphorgips indeholdende 10% fugtighed.

Værdien af m i ligningen (II) er 1,06 mol pr. mol gips, og antallet af mol brændt kalk pr. mol gips er lig med 0,65 (n), således at ligningen (II) kan skrives som følger:



For et udbytte på 85% af kalorierne tilført med den brændte kalk svarer varmebalancen ved reaktionen (II) til følgende ligning:

$$\text{(III)} \quad \Delta H_{\text{total}} = 20.715 + 12.867 - \frac{25,130 \times 0,65 \times 85}{100} =$$

$$20.715 + 12.867 - 13.884 = 19.698 \text{ kalorier pr. mol gips.}$$

Den minimale mængde varme, der skal tilføres ved indirekte opvarmning, er derfor lig med 19.698 kalorier pr. mol gips.

I et apparat, som vist på fig. 1, er 840 kg phosphorgips indeholdende 84 kg frit vand blevet blandet med 160 kg pulverformet brændt kalk, idet disse mængder blev indført i blanderen gennem en periode på tre timer med en hastighed af 0,89 kg pr. minut for den brændte kalk og 4,67 kg pr. minut for phosphorgipsen.

Som følge af tilstedeværelsen af frit vand i berøring med den brændte kalk når temperaturen af blandingen hurtig en værdi på mere 140°C.

For at fuldende reaktionen er yderligere varme blevet tilført ved i rørene 9, 9' og 10, 10' at cirkulere en varmebærende væske eller luftart med en indgangs- og udgangstemperatur på henholdsvis ca. 240°C og 200°C.

Temperaturen af blandingen af hydratiseret kalk og stukgips ved udgangsenden af apparatet var ca. 160°C, og den tid, som reaktionsblandingen blev i reaktoren, var ca. 20 minutter.

Den fremkomne blanding indeholdt 750 kg stukgips og 250 kg hydratiseret kalk.

Intet resterende kalciumoxid eller dihydratiseret kalciumsulfat blev fundet ved analyse af blandingen.

P a t e n t k r a v.

Fremgangsmåde til fremstilling af byggematerialer indeholdende stukgips og hydratiseret kalk i tør og pulverformet tilstand ved, at gips og brændt kalk, begge i pulverformet tilstand, bringes til at reagere med hinanden ved temperaturer over 100°C, idet varmen, der kræves til omdannelse af gipsen til stukgips, tilføres af den eksoterme reaktion af hydratiseringen af brændt kalk og ved en ydre tilførsel af kalorier gennem indirekte opvarmning af reaktionsblandingen, k e n d e t e g n e t ved, at ulæsket kalk og phosphorgips - et biprodukt fremkommet ved fremstilling af phos=

phorsyre - bringes til at reagere med hinanden i sådanne forhold, at den resulterende blanding indeholder 1-3 vægtdele stukgips per 1 vægt del læsket kalk.

Fremdragne publikationer:

Tysk fremlæggelsesskrift nr. 1246508

Tysk offentliggørelsesskrift nr. 2004014

USA patent nr. 2261872.

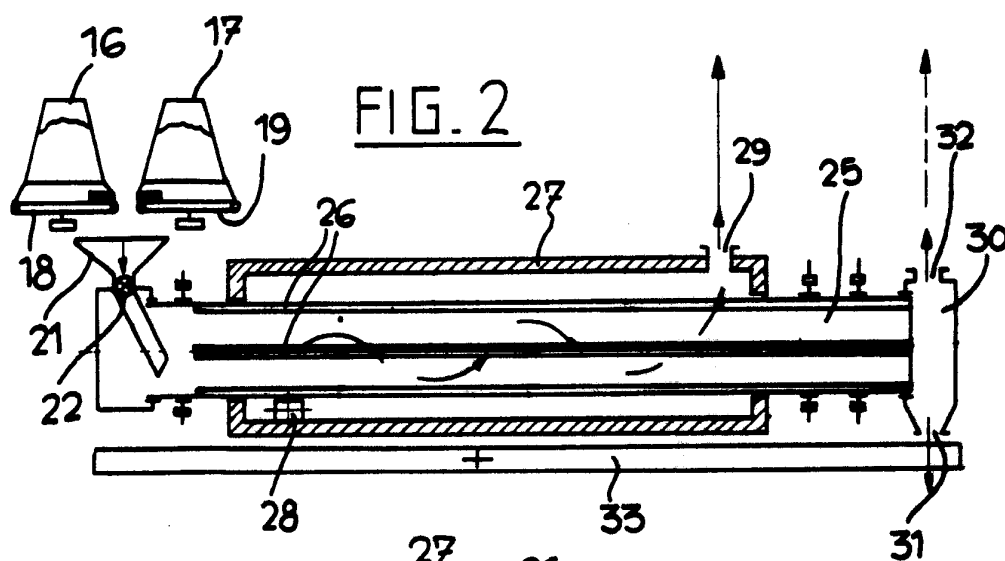
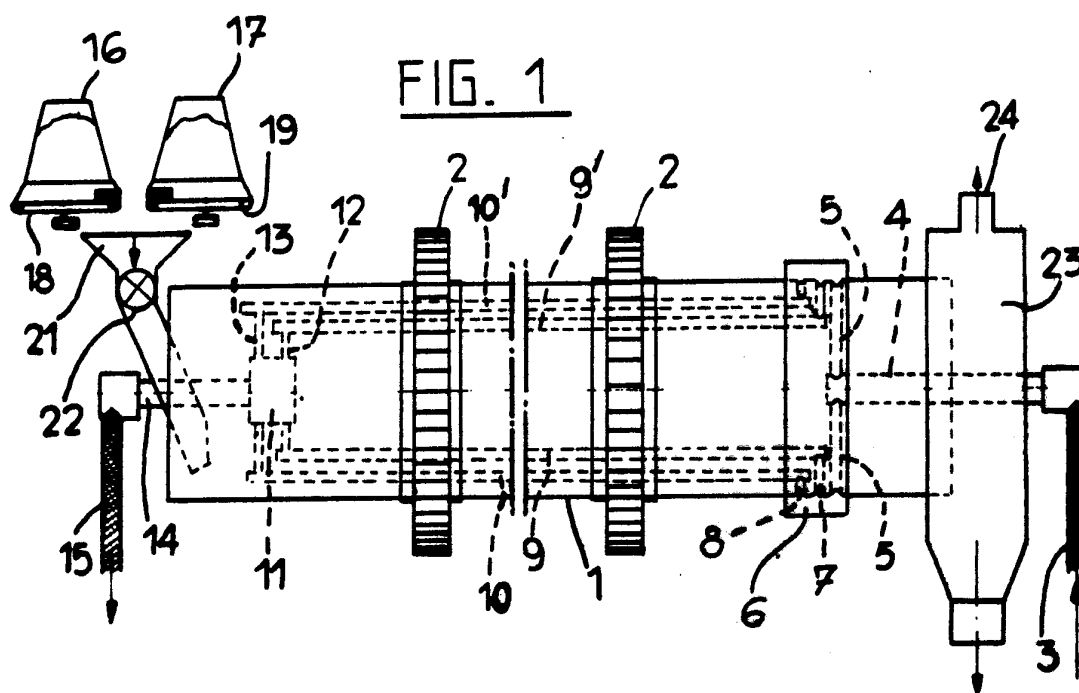


FIG. 3

