

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4880/85

(51) Int.Cl.5

C 04 B 7/43
B 01 J 6/00

(22) Indleveringsdag: 24 okt 1985

(41) Alm. tilgængelig: 25 apr 1987

(44) Fremlagt: 27 apr 1992

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: -

(71) Ansøger: *CIMENTS DE CHAMPAGNOLE; FR-39300 Champagne, FR

(72) Opfinder: Guy *Meynardi; FR

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af hydrauliske bindemidler

(56) Fremdragne publikationer

DK freml.skrift nr. 154897
DK pat. nr. 45583

(57) Sammendrag:

4880-85

Hydrauliske bindemidler fremstilles ved en energiøkonomisk fremgangsmåde, ved hvilken man varmebehandler et råmateriale indeholdende intimt blandede lerholdige faser og calciumcarbonat ved en temperatur mellem 700 og 900°C, modvirker den termiske dissociation af calciumcarbonatet ved opretholdelse af et CO₂-partialtryk under varmebehandlingen, hvorved der samtidigt tilvejebringes en puzzolanisk aktivering af de lerholdige faser ved dehydroxylering og en aktivering af kalkforbindelserne, der har potentielt hydrauliske egenskaber, og blander op til 95% af det herved fremstillede aktive produkt med en sådan mængde af et aktiverende materiale, at den samlede blanding udgør 100%.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af hydrauliske bindemidler.

5 For at lette læsningen af denne tekst vil der indledningsvis blive givet nogle definitioner af de anvendte termer:

10 Råmel: en blanding af kalksten (calciumcarbonat) og ler (oxider af silicium, aluminium og jern) i veldefinerede forhold, som er formalet, tørret og homogeniseret med henblik på fremstilling af portland-cementklinker.

15 Klinker: et produkt fremstillet efter termisk behandling af råmel i en cementovn ved 1450 °C, som i hovedsagen indeholder calciumaluminater, aluminoferriter og calciumsilicater. Klinker er et hydraulisk produkt, som efter afsluttende formaling med nogle procent gips fører til produktet standardiseret portland-cement.

20 Gipstilsætning: operation, ved hvilken der tilsættes nogle få procent gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ved klinkerformalingen til indstilling af cementens afbindingstid.

25 Puzzolan: lerholdigt produkt, som har været underkastet en dehydroxylerende varmebehandling, som bibringer produktet evnen til at reagere med kalk ved hårdning af portland-cement.

30 Før 1960'erne blev råmelets komponenter blandet i form af en vandig slam indeholdende 30-35% vand. Dette vand måtte fjernes ved fordampning før brændingen af råmelet, således at den ved fremstilling af klinker anvendte energi da var af størrelsesordenen 1500 kilokalorier pr. kilo klinker. Senere kom muligheden for at fremstille en god råmelsblanding ad tør vej og åbnede mulighed for tilvejebringelse af en betydelig forbedring af det termiske ud-
35 bytte ved den såkaldte tørproces. Senere har man opnået

en yderligere reduktion af energiforbruget til 800 kilokalorier pr. kg klinker ved tilvejebringelse af en mere effektiv varmeveksling i cementovnene.

- 5 Dette varmeforbrug repræsenterer omtrent den praktiske grænse ved fremstilling af gængse klinker, dvs., at det indtil nu ikke har været muligt at tilvejebringe en yderligere energireduktion.
- 10 Det står således klart, at fremstillingen af cement kræver betydelige energimængder. F.eks. figurerer den franske cementindustri som den næststørste energiforbruger.
- 15 Det er således ikke vanskeligt at forstå, at alle cementproducenter permanent forsøger at nedskære energiforbruget for at formindske deres omkostninger.

20 Det kan endvidere tilføjes, at cementindustrien stadigvæk trods anvendelsen af tørmetodeteknikken repræsenterer en forureningskilde på grund af ovnenes høje driftstemperatur. Under disse betingelser er det nødvendigt at arbejde med betydelige installationer til beskyttelse af miljøet, hvilket medfører yderligere omkostningsforøgelser i forbindelse med vor tids fremstilling af hydrauliske bindemidler.

25

I dansk fremlæggeskrift nr. 154 897 omtales en fremgangsmåde til fremstilling af hydrauliske bindemidler med varierende egenskaber ved udtagning af varmebehandlet (ved temperaturer fortrinsvis mellem 450 °C og 900 °C) støvformet til cementklinkerfremstilling beregnet materiale som en delstrøm, der efter afkøling anvendes til fremstilling af de hydrauliske bindemidler. I denne forbindelse omtales ingen regulering af carbondioxidpartialtrykket, ej heller en mulig indflydelse heraf på produkterne.

30

35

Den til grund for opfindelsen liggende opgave går ud på at afhjælpe disse ulemper og tilvejebringe en hidtil ukendt fremgangsmåde til fremstilling af hydrauliske bindemidler, som arbejder ved lavere temperatur, åbner
5 mulighed for at undgå udsendelse af forurenende stoffer, fordi processen gennemføres ved ca. 900 °C, og som tillader en betydelig energimæssig besparelse.

10 Det har nu overraskende vist sig, at det er muligt at fremstille hydrauliske bindemidler med forbedret kvalitet i forhold til de ved de gangse metoder fremstillede hydrauliske bindemidler.

15 Dette sker ved den her omhandlede fremgangsmåde til fremstilling af et hydraulisk bindemiddel af den i krav 1's indledning beskrevne art, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

20 Ved den kemiske fremstilling af hydrauliske bindemidler, såsom cement, foretager man en fuldstændig termisk dekomponering af det i råmelet tilstedeværende calciumcarbonat, således at det herved dannede calciumoxid ved forhøjet temperatur (1200-1450 °C) kan reagere med oxiderne af jern, aluminium og silicium til dannelse af klinkernes
25 hydrauliske faser.

Ifølge den foreliggende opfindelse hindres fuldstændig decarbonatisering af calciumcarbonatet, idet decarbonatiseringen begrænses til alene at føre til dannelse af aktive
30 kalkforbindelser.

Det er kendt, at den termiske dissociation af calciumcarbonat er en ligevægtsreaktion, hvis temperatur afhænger af partialtrykket af carbondioxid i reaktionsbeholderen.
35 Ved et tryk på 1 atmosfære er denne temperatur af størrelsesordenen 920 °C. Ifølge opfindelsen opvarmer man således til en temperatur mellem 700 og 900 °C uden dekom-

ponering af calciumcarbonatet, idet der opretholdes et passende CO_2 -tryk.

5 Når calciumcarbonat i denne tilstand findes sammen med tilstrækkeligt reaktive oxider af jern, aluminium og silicium (f.eks. fremkommet ved termisk aktivering af ler) ved en temperatur, ved hvilken dannelsen af simple eller komplekse kalkforbindelser er termodynamisk mulig, vil der kun foregå dekomponering af det calciumcarbonat, 10 som indgår i de dannede forbindelser.

På den anden side svarer det anvendte temperaturinterval (700-900 °C) til det temperaturinterval, hvor der foregår mere eller mindre fuldstændig dehydroxylering af en lang 15 række hydrater og lerarter under dannelse af særdeles reaktive oxider. Denne kontrollerede dehydroxylering er kendt i forbindelse med fremstilling af kunstige puzzolaner. Ifølge den foreliggende opfindelse er det således blevet muligt samtidigt at tilvejebringe aktiveringsreaktioner for de hydratholdige faser og dannelsesreaktioner 20 for kalkholdige forbindelser ud fra et passende udgangsmateriale, som behandles ved en temperatur valgt i forhold til det herskende partialtryk af carbondioxid, som modvirker dissociationen af calciumcarbonatet.

25 De ved de ovenfor beskrevne betingelser dannede forbindelser (aktive oxider og kalkforbindelser) er kendetegnet ved en særdeles dårligt organiseret struktur, som faktisk bibringer disse deres reaktivitet. Da de kalkholdige forbindelser på den anden side aldrig kommer i forbindelse 30 med et overskud af calciumoxid under deres dannelse, har de sædvanligvis en meget lav kalkmætningsgrad. Dette medfører, at det ifølge opfindelsen dannede aktive produkt kun kan udvikle sine hydrauliske egenskaber fuldstændigt i nærværelse af et aktiverende materiale, som danner calciumhydroxid, såsom klinker eller et vilkårligt andet aktiverende materiale med tilsvarende fysisk-kemisk virk-

35

ning (en betydelig virkning tilvejebringes allerede med en mængde på ca. 5% af et sådant materiale). På samme måde sikrer en optimal gipstilsætning de bedste resultater.

5 De anvendte driftbetingelser, hvor der arbejdes ved en relativt lav temperatur, således at man undgår dissociering af uomsat calciumcarbonat, gør det muligt at tilvejebringe en fordelagtig termisk balance, idet denne termiske dissociation af calciumcarbonatet udgør hovedparten af energiforbruget. Desuden opnås en stærkt formindsket forurening af atmosfæren. Faktisk kræver fremstilling af et kg aktivt produkt kun ca. 400 kilokalorier.

15 Den ovenfor beskrevne termiske behandling kan med fordel gennemføres i en flammeovn, idet der arbejdes med et brændstof og ved forbrændingsbetingelser, som sikrer det størst mulige indhold af carbondioxid.

20 Den her omhandlede fremgangsmåde kan også gennemføres i en ovn med fluidiseret masse, som arbejder under en passende atmosfære.

25 Den kemiske kontrol med den termiske behandling af produktet kan uden vanskelighed gennemføres ved standardiserede bestemmelser af glødetab, CO_2 -indhold af frit kalk og indhold af uopløselig rest.

Valget af råmateriale baseres på følgende betragtninger:

30 Det behandlede råmateriale skal udvise den størst mulige kontakt mellem calciumcarbonat og de hydratiserede faser. Råmaterialet kan være naturligt forekommende, f.eks. i form af mere eller mindre kalkholdige lerarter, merler samt visse skiferarter, men det kan også være kunstigt fremstillet, f.eks. en blanding af findelte materialer eller coprecipiterede materialer, f.eks. fra vandbehand-

35

ling.

I visse tilfælde kan der tilsættes kemiske mineraliseringsmidler til fremme af reaktionerne. Da reaktionerne foregår i fast fase, bør gensidig indbyrdes fortynding af hovedkomponenterne, dvs. de hydratiserede og de carbonatholdige faser, undgås.

I det følgende illustreres opfindelsen nærmere ved et eksempel.

Der blev fremstillet et hydraulisk bindemiddel indeholdende 80% af et produkt fremstillet ifølge opfindelsen og 20% gængse klinker, som med optimal gipstilsætning førte til produkter med følgende styrkeverdier for en ISO-mørtel:

		Bøjetrækstyrke	Trykstyrke
20	2 dage	2,55 Mpa	11 Mpa
	7 dage	5,60 Mpa	31 Mpa
	28 dage	7,80 Mpa	48 Mpa
	3 måneder	8,40 Mpa	53,60 Mpa
	6 måneder	8,70 Mpa	55,60 Mpa
25			

Ifølge opfindelsen tilvejebringes således et hydraulisk bindemiddel af særdeles god kvalitet. Den her omhandlede fremgangsmåde er særdeles energibesparende, og der tilvejebringes en betydelig mindsket forurening.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af hydrauliske binde-
5 midler omfattende udvælgelse af et råmateriale inde-
holdende omhyggeligt sammenblandede lerholdige faser og
calciumcarbonat og varmebehandling af sådant materiale
ved en temperatur ikke overstigende 900 °C, k e n d e -
t e g n e t ved, at den består af fremstilling af et ak-
10 tivt produkt ved følgende behandlingstrin:

- varmebehandling af det i kravets indledning beskrevne
materiale ved en temperatur mellem 700 °C og 900 °C;

15 - påføring under varmebehandlingen af materialet af et
tilstrækkelig stort carbondioxidpartialtryk til at mod-
virke den termiske dissociation af calciumcarbonatet ud
over det, som direkte kombinerer sig med de lerholdige
faser;

20 - samtidig opnåelse af aktivering af de lerholdige faser
ved dehydroxylering, puzzolanisk aktivering, og direkte
reaktion mellem sådanne dehydroxylerede lerholdige faser
og en del af calciumcarbonatet til dannelse af calcium-
25 forbindelser med potentielle hydrauliske egenskaber uden
dannelse af frit calciumoxid, og

- blanding af det således opnåede aktive produkt med et
aktiverende materiale til fuld udvikling af det aktive
30 produkts hydrauliske egenskaber, hvorved mængden af det
aktive produkt i blandingen ikke overstiger 95%.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at det aktiverende materiale danner calciumhydroxid.

35 3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t
ved, at det aktiverende materiale er gængse klinker.