



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 217 503 A5

4(51) C 04 B 22/14
C 04 B 7/54

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 04 B / 259 515 4	(22)	20.01.84	(44)	16.01.85
(31)	8300283-2	(32)	20.01.83	(33)	SE

(71)	siehe (73)
(72)	Norelius, Per, SE
(73)	Cementa AB, Box 144, S-182 12 Danderyd, SE

(54) Verfahren zur Herstellung von Ferrogips

(57) Verfahren zur Herstellung von Ferrogips zur Verringerung des ekzemauslösenden Chroms im Zement durch den Zusatz von Eisen(II)-sulfat sowie Ferrogips zur Herstellung von Zement mit einem geringen Gehalt an ekzemauslösendem Chrom in Wasser und Beton. Durch die Erfindung sollen die Herstellungskosten ohne Änderung der vorhandenen Produktionslinien gesenkt werden, ein kostengünstiges Abfallprodukt eingesetzt und eine ausreichende Verringerung des Chromatgehaltes erzielt werden, um das Ekzemrisiko auszuschalten. Erfindungsgemäß wird das dadurch erreicht, daß Eisen(II)-sulfat in Form von grünem Salz ohne vorheriges Trocknen mit Kalziumsulfat in Form von natürlichem Gips oder chemischem Gips zu Ferrogips mit einem Gehalt an Eisen(II)-sulfatheptahydrat von 2 bis 90 Gew.-% und einem Gehalt an Kalziumsulfatdihydrat von 10 bis 98 Gew.-% gemischt und den Ausgangsstoffen für den fertigen Zement in Mengen zugesetzt wird, die 10 bis 100 kg/t Zement entsprechen.

Verfahren zur Herstellung von Ferrogips

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Ferrogips zur Verringerung des ekzemauslösenden Chroms im Zement durch den Zusatz von Eisen(II)-sulfat sowie Ferrogips zur Herstellung von Zement mit einem geringen Gehalt an ekzemauslösendem Chrom in Wasser und Beton.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Portlandzement enthält immer eine gewisse Menge an leicht löslichem, sechswertigem Chrom in Form von Chromaten, in der Regel 10 bis 20 Teilchen/Mill. Cr^{6+} , die ihren Ursprung im Ausgangsmaterial und in kleineren Mengen im Brennstoff, der Ofenausmauerung und den verschiedenen Maschinen haben. Dieses Chrom ruft bei Maurern, Betonwerkern und anderen Ekzeme hervor. Ein bekannter und geprüfter Zusatz für die Verringerung des Gehaltes an leicht löslichem, sechswertigem Chrom in Beton und damit für die Senkung des Risikos eines Chromkontaktekzems ist zweiwertiges Eisen in Form von Eisen(II)-sulfat.

Eisen(II)-sulfat ist in großen Mengen in Form des sogenannten grünen Salzes vorhanden, einem Abfallprodukt bestimmter chemischer und naßmetallurgischer Verarbeitungsindustrien. Bei der Extraktion von Titandioxid aus Ilmenit durch Schwefelsäurelaugung werden z. B. 3 bis 4 t grünes Salz je Tonne Titandioxid gewonnen. Eine geringe Menge davon kann für die Wasserreinigung verwendet werden, der Hauptteil aber wird als Abfall gelagert oder ins Meer gepumpt.

Grünes Salz ist das Eisen(II)-sulfat, das einen Fällungsprozeß nach einem unterschiedlichen Grad mechanischer Dehydrierung durch Filtern und möglicherweise Zentrifugieren verläßt. Die Hauptkomponente des grünen Salzes ist Eisen(II)-sulfat mit 7 Molekülen hygroskopischem Wassers, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, mit unterschiedlichen Mengen an Verunreinigungen und einem Feuchtigkeitsgehalt von 2 bis 25 Gew.-% in Abhängigkeit von der Dehydrierungsmethode. Zentrifugiertes grünes Salz hat die Konsistenz von nassem Schnee.

Grünes Salz wurde als Betonzusatz bestätigt und wird in Plastensäcken zu 25 kg für den manuellen Zusatz in Verbindung mit dem Mischen des Betons gehandelt.

Bisher war es für den Zusatz von Eisen(II)-sulfat zu Zement während des Mischens notwendig, trockenes Eisen(II)-sulfat in Form eines Granulats oder Pulvers zu verwenden, das in speziellen Trocknungs- oder Granulierungsanlagen aus dem grünen Salz hergestellt wurde. Dieses gereinigte Eisen(II)-sulfat kann leicht gelagert, transportiert und dosiert werden, wozu die bekannten Technologien angewendet werden, und es kann auch leicht mit dem trockenen Zement gemischt werden. Es ist aber wesentlich teurer als die entsprechende Menge an grünem Salz und außerdem staubig und feuchtigkeitsempfindlich, so daß es beim Transport, der Lagerung oder dem innerbetrieblichen Transport in Form von Schüttgut mit speziellen Anlagen behandelt oder aber in Säcke verpackt werden muß, wodurch das Produkt noch teurer wird.

Ein solches trockenes Eisen(II)-sulfat wird gegenwärtig in einem dänischen Zementwerk verwendet.

Es sind vor allem drei Faktoren, welche den einfachen Zusatz von grünem Salz zum Zementmischer verhindern.

Erstens ist es nicht möglich, grünes Salz mit ausreichender Zuverlässigkeit in einem mechanisierten, ferngesteuerten und

automatisierten kontinuierlichen Verfahren zu lagern, zu transportieren und zu dosieren, wie das mit trockenem Eisen (II)-sulfat möglich ist.

Zweitens kann grünes Salz negative Auswirkungen auf den eigentlichen Mahlprozeß durch verhärtete Ablagerungen in der Mühle mit der Tendenz zum Blockieren vor allem am Mühleneingang haben.

Drittens kann ein übermäßig hoher Wassergehalt des Eisen(II)-sulfats dazu führen, daß die chromatreduzierende Wirkung aufgehoben wird, wenn das grüne Salz mit einem Überschuß an Wasser in der Zementmühle einer alkalischen Umgebung und hohen Temperaturen ausgesetzt wird.

Wenn grünes Salz beispielsweise zum Reinigen von Wasser verwendet wird, kann das Handhabungsproblem dadurch umgangen werden, daß das Salz direkt in einen Tank zur Auflösung gegeben wird und dann die Eisen(II)-sulfatlösung dem Prozeß zugesetzt wird.

Eine ähnliche Methode wurde auch in der Zementindustrie versucht; dazu wurde eine gesättigte wässrige Lösung von grünem Salz in die Zementmühle gespritzt, aber auf diese Weise wurde nur eine unzureichende Chromatreduktion im Beton erreicht. Eine andere Methode, die erprobt wurde, besteht darin, eine aus ungelöstem Eisen(II)-sulfat und gesättigter Eisen(II)-sulfatlösung bestehende Aufschlammung in die Zementmühle zu pumpen, aber auch bei diesem Prozeß wurde der Chromatgehalt nicht im erforderlichen Maße verringert.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die Herstellungskosten ohne Änderung der vorhandenen Produktionslinien zu senken.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Ferrogips zur Verringerung des exzemauslösenden Chroms im Zement durch den Zusatz von Eisen(II)-sulfat sowie Ferrogips zur Herstellung von Zement mit einem geringen Gehalt an exzemauslösendem Chrom in Wasser und Beton zu schaffen, bei dem ein kostengünstiges Abfallprodukt so eingesetzt wird, daß eine ausreichende Verringerung des Chromatgehaltes erfolgt, um das Ekzemrisiko auszuschalten.

Unter Zement werden im vorliegenden Zusammenhang alle hydraulischen Binder und Mörtelprodukte verstanden, die Portlandzementklinker als Hauptkomponente, 1 bis 10 Gew.-% Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als Reglersubstanz für die Abbindezeit und verschiedene Mengen an Zusätzen wie Kalkstein, Asche, Schlacke und Siliziumpulver, z. B. eine amorphe, fein verteilte Kieselsäure aus der Herstellung von Silizium, Ferrosilizium und Ferrochrom, enthalten.

Unter grünem Salz wird ein nasses bis feuchtes Salz verstanden, das 15 bis 20 % Eisen in Form von $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 2 bis 25 Gewichtsprozent nichtchemisch gebundenes Wasser enthält.

Die Erfindung basiert auf dem Austausch der gewöhnlichen Gipskomponente im Zementmahlvorgang durch ein Gemisch aus Gips und grünem Salz, das im vorstehenden Zusammenhang als Ferrogips bezeichnet wird und im Verfahren sowohl der Regelung der Abbindezeit als auch der Verringerung von Chromat dient.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabenstellung dadurch gelöst, daß Eisen(II)-sulfat in Form von grünem Salz ohne vorheriges Trocknen mit Kalziumsulfat in Form von natürlichem Gips oder chemischem Gips zu Ferrogips mit einem Gehalt an Eisen(II)-

sulfatheptahydrat von 2 bis 90 Gew.-% und einem Gehalt an Kalziumsulfatdihydrat von 10 bis 98 Gew.-% gemischt und den Ausgangsstoffen für den fertigen Zement in Mengen zugesetzt wird, die 10 bis 100 kg / t Zement entsprechen.

Vorteilhafterweise wird der Ferrogips im Mahlprozeß zugesetzt.

Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Ferrogips zur Herstellung von Zement mit einem geringen Gehalt an ekzemlösenden Chrom in Wasser und Beton ist dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem physischen Gemisch von Eisen (II)-sulfat in Form von nicht vorgetrocknetem grünem Salz und Kalziumsulfat in Form von natürlichem Gips oder chemischem Gips besteht, wobei der Anteil an Eisen(II)-sulfatheptahydrat 2 bis 90 Gew.-% und der Anteil an Kalziumsulfatdihydrat 10 bis 98 Gew.-% beträgt.

Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Eisen(II)-sulfatheptahydrat 5 bis 25 Gew.-% und der Gehalt an Kalziumsulfatdihydrat 75 bis 95 Gew.-%.

Nach der Erfindung ist der Ferrogips als Zusatz bei der Herstellung von Zement mit einem geringen Gehalt an ekzemauslösenden, leicht löslichem Chrom in Mörtel und Beton angewendet worden.

Das Vorgemisch von Gips und grünem Salz wird durch die Tatsache möglich, daß diese Substanzen chemisch eng verwandt sind, und Versuche haben gezeigt, daß das Gemisch bei der Lagerung eine gute Beständigkeit gegenüber der Oxydation des zweiwertigen Eisens hat.

Der Gips kann natürlicher oder sogenannter chemischer Gips sein, ein Nebenprodukt bestimmter chemischer Prozesse, besonders der Herstellung von Phosphorsäure. Chemischer Gips hat ein normalerweise feines Korn, und er kann leicht mit

grünem Salz zu einem homogenem Gemisch gemischt werden, das sich während der Behandlung im Zementwerk nicht aufspaltet. Bei der Verwendung von natürlichem Gips sollte eine Qualität mit einem geringen Anteil an schweren Teilchen von über 20 mm gewählt werden, so daß die Trennung von Gips und grünem Salz auf ein Minimum beschränkt wird.

Der Ferrogips kann so zusammengesetzt werden, daß ein bestimmtes relatives Verhältnis zwischen der Menge an Sulfat, welches die Abbindezeit reguliert, und der Menge an zweiwertigem Eisen für die Verringerung des Chromatgehaltes unter Berücksichtigung des gewünschten Sulfatgehaltes im fertigen Zement erreicht wird, ausgehend vom ursprünglichen Gehalt an leicht löslichem Chromat und der gewünschten Verringerung des Chromatgehaltes.

Sulfatgehalt und Chromatgehalt im Zement sind von Fall zu Fall verschieden, aber es wurde nachgewiesen, daß sie für eine bestimmte Produktionsanlage über die Zeit faktisch konstant sind. Es ist daher möglich, die Zusammensetzung des Ferrogipses beizubehalten, wenn sie erst einmal bestimmt wurde.

Ein angemessener Zusatz an Eisen(II)-sulfat beträgt 3 bis 12 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je Tonne des fertigen Zements, in Abhängigkeit vom ursprünglichen Gehalt an Cr^{6+} im Zementklinker und der gewünschten Chromatverringierung. Um den Sulfatgehalt zur Regulierung der Abbindezeit im Zement unverändert zu halten, wird der Zusatz von Gips um 0,6 Teile Gips je Teil des zugesetzten Eisen(II)-sulfatheptahydrats verringert.

Um den Gehalt an Cr^{6+} von 10 Teilchen/Mill. auf 0,5 Teilchen/Mill. zu senken, sind je Tonne Zement ca. 5 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ erforderlich. Wenn ursprünglich je Tonne Zement 50kg Gips zugesetzt wurden, muß diese um $0,6 \times 5$ kg auf 47 kg gesenkt werden. Der Ferrogips kann in diesem Fall aus etwa 10 Gew.-% grünem

Salz und 90 Gew.-% Gips bestehen und im Zementmahlprozeß in einer Menge zugesetzt werden, die $47 + 5 = 52$ kg je Tonne Zement entspricht. Diese Mischverhältnisse von grünem Salz und Gips können dem jeweiligen Gehalt an Feuchtigkeit und Verunreinigungen in den Ausgangsstoffen entsprechend etwas aufeinander abgestimmt werden.

Wenn der ursprüngliche Gehalt an leicht löslichem, sechswertigen Chrom im Zement über 10 Teilchen/Mill. liegt oder wenn der Chromatgehalt noch stärker verringert werden soll, wird der Anteil an grünem Salz im Ferrogips auf höchstens ca. 20 kg je Tonne Zement erhöht.

Der Anteil an grünem Salz im Ferrogips kann auch verringert werden, wenn der ursprüngliche Gehalt an Cr^{6+} im Zement unter 10 Teilchen/Mill. liegt oder wenn die Verringerung des Chromatgehaltes nicht so groß sein soll.

Auf dieselbe Art und Weise kann das Zumischen von grünem Salz in den Ferrogips berechnet werden aus der Menge des Gipszusatzes, wenn dieser anfangs größer oder kleiner als 50 kg je Tonne Zement ist. Der Anteil an grünem Salz im Ferrogips kann von Fall zu Fall zwischen 2 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 25 Gew.-% schwanken.

Wie bereits erwähnt wurde, hat Ferrogips eine gute Lagerstabilität, und der Zementmahlprozeß reagiert verhältnismäßig unempfindlich auf Schwankungen in der Zusammensetzung des Ferrogipses durch Inhomogenitäten. Dadurch ist es möglich, den Ferrogips mit einfachen Anlagen und an der für den Transport am besten geeigneten Stelle, beispielsweise im Werk oder am Auslieferungsort für Gips oder grünes Salz, an der Umladestelle oder im Zementwerk, herzustellen.

Die Herstellung des Ferrogipses kann durch Auslegen einer festgelegten Menge an Gips auf einer flachen Auflagefläche in einer ca. 1 m starken Schicht erfolgen.

Obenauf wird eine Schicht der entsprechenden Menge an grünem Salz gebracht, welche den gewünschten Mischverhältnissen entspricht. Die Rohstoffe können mit einem Ladeschaufler ausgebracht und das Gemisch durch Umgraben mit dem Ladeschaufler homogen gemacht werden; anschließend wird das Gemisch für den Weitertransport zur nächsten Stelle in einen Behälter gebracht. Dabei kann es sich um ein Schiff oder ein Transportfahrzeug, eine Zwischenlageranlage oder einen Dosiertrichter für die Beschickung in einem Zementwerk handeln.

Der so hergestellte Ferrogips kann anstelle von Gips bei der Herstellung von Zement verwendet werden, nachdem die Dosierung neu berechnet wurde, wie das oben ausgeführt worden ist.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Bei Großversuchen im Zementwerk in Degerhamn wurden 100 t Ferrogips durch Mischen von 10 t grünem Salz mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 10 % mit 90 t chemischem Gips hergestellt; anschließend wurde das Gemisch einem Monat gelagert, bevor es im Zementwerk zugesetzt wurde. Die Dosierung entsprach $6 \text{ kg FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je Tonne Zement, und der Gehalt an leicht löslichem, sechswertigen Chrom im Zement wurde von ursprünglich 12 Teilchen/Mill. auf durchschnittlich 0,6 Teilchen/Mill. gesenkt. Die Lagerstabilität des Ferrogipses ist also sehr gut und vollkommen ausreichend, um in der Zementproduktion eingesetzt werden zu können, wo die Lagerzeit höchstens einige Wochen beträgt.

Zusätzliche Großversuche im Zementwerk in Skövde mit drei verschiedenen Gemischen durchgeführt, welche 9 %, 12,5 % bzw. 16,7 % grünes Salz bei einem Feuchtigkeitsgehalt von ca. 5 % im Gips enthielten, was 4,5 kg, 6,5 kg bzw. 8,5 kg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ je Tonnen Zement entsprach.

Die Menge an leicht löslichem Cr^{6+} wurde von ursprünglich 11 Teilchen/Mill. auf 1,2 Teilchen/Mill., 1,0 Teilchen/Mill. bzw. 0,55 Teilchen je Mill. gesenkt. Der Chromgehalt bezieht sich auf Analysen, die zwei Minuten nach dem Schütteln von gleichen Mengen an Zement und Wasser durchgeführt wurden.

Es wurden Lagerversuche mit fertigem Zement durchgeführt, der unmittelbar nach der Herstellung 0,25 Teilchen/Mill. an leicht löslichem Chrom hatte. Der Chromgehalt blieb über zwei Monate unverändert; er stieg nach drei Monaten auf 0,5 Teilchen/Mill. und nach sieben Monaten auf 0,7 Teilchen je Mill.

Während der Versuche zeigte der Ferrogips bessere Handhabungseigenschaften als sowohl grünes Salz als auch Gips einzeln, was sich vor allem durch geringeren Staub und leichten Durchgang durch Ladebehälter und Rutschen zeigte.

Die besonderen Merkmale dieser Erfindung im Vergleich zu bereits bekannten Produkten und Verfahren für den Zusatz von Eisen(II)-sulfat und Gips werden nachstehend genannt:

Die Erfindung stellt ein Verfahren zur Verwendung von grünem Salz als Rohstoff für die Verringerung des Chromatgehaltes dar, weil

- der Ferrogips wesentlich bessere Handhabungseigenschaften als grünes Salz und wenigstens gleich gute Handhabungseigenschaften wie Gips hat;
- der Ferrogips beeinflusst die Arbeitsweise der Zementmühle nicht negativ durch angesetzte Ablagerungen und ähnliches, wie das bei der getrennten Verwendung von grünem Salz und Gips der Fall ist;
- das zweiwertige Eisen im Ferrogips wird während des Mahlvorgangs nur im unbedeutenden Maße zu dreiwertigem Eisen

oxidiert, was beim getrennten direkten Zusatz von nassem grünen Salz und Gips der Fall sein kann.

Die Erfindung ermöglicht es, zwei Zusätze durch einen Zusatz zu ersetzen, was wesentliche Vorteile bei Transport und Lagerung mit sich bringt. Für den Zusatz des Eisen(II)-sulfats im Produktionsprozeß sind keine zusätzlichen Investitionen erforderlich, wie das beim getrennten Zusatz von Eisen(II)-sulfat und Gips der Fall ist. Es kann vielmehr mit vorhandenen Anlagen gearbeitet werden.

Auf Grund der Tatsache, daß durch die gemeinsame Dosierung das Gesamtgewicht von Gips und grünem Salz konstant ist, können die Schwankungen im Sulfatgehalt des Zements, die anderenfalls auf Grund der ungleichmäßigen Dosierung des Eisen(II)-sulfats auftreten, weitestgehend beseitigt werden. Die Dosierung des Eisen(II)-sulfats braucht nicht so exakt zu erfolgen, wie das der Fall ist, wenn Eisen(II)-sulfat und Gips getrennt im Zementwerk zugesetzt werden.

Außerdem ist es möglich, das Mischen des Ferrogipses zentral an einer Stelle auszuführen, von der es auf eine Reihe von Zementwerke verteilt wird, wodurch die Wirtschaftlichkeit der Großanlage gegenüber der getrennten Handhabung von Eisen(II)-sulfat und Gips genutzt werden kann. Das Mischen kann im größeren Maßstab erfolgen; der Wassertransport kann in weniger und größeren Schiffen erfolgen, und das vorhandene Abnahme- und Lagersystem für Gips in den Zementwerken kann genutzt werden.

Die vorliegende Erfindung bietet damit eine einfache Methode für die Herstellung von Zement mit einem erheblich verringerten Risiko des Chromekzems, ohne Änderung der vorhandenen Produktionslinien, durch Nutzung eines billigen Abfallproduktes, und der fertige Zement hat gleichermaßen gute Eigenschaften wie Zement ohne den Zusatz, während gleichzeitig das Risiko der Auslösung eines Chromekzems entfällt.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Ferrogips zur Verringerung des ekzemauslösenden Chroms im Zement durch den Zusatz von Eisen(II)-sulfat, gekennzeichnet dadurch, daß Eisen(II)-sulfat in Form von grünem Salz ohne vorheriges Trocknen mit Kalziumsulfat in Form von natürlichem Gips oder chemischem Gips zu Ferrogips mit einem Gehalt an Eisen(II)-sulfatheptahydrat von 2 bis 90 Gew.-% und einem Gehalt an Kalziumsulfatdihydrat von 10 bis 98 Gew.-% gemischt und den Ausgangsstoffen für den fertigen Zement in Mengen zugesetzt wird, die 10 bis 100 kg / t Zement entsprechen.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Ferrogips im Mahlprozeß zugesetzt wird.
3. Ferrogips zur Herstellung von Zement mit einem geringen Gehalt an ekzemauslösendem Chrom in Wasser und Beton nach Punkt 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß er aus einem physischen Gemisch von Eisen(II)-sulfat in Form von nicht vorgetrocknetem grünem Salz und Kalziumsulfat in Form von natürlichem Gips oder chemischen Gips besteht, wobei der Anteil an Eisen(II)-sulfatheptahydrat 2 bis 90 Gew.-% und der Anteil an Kalziumsulfatdihydrat 10 bis 98 Gew.-% beträgt.
4. Ferrogips nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß der Gehalt an Eisen(II)-sulfatheptahydrat 5 bis 25 Gew.-% und der Gehalt an Kalziumsulfatdihydrat 75 bis 95 Gew.-% beträgt.
5. Ferrogips nach einem der Punkte 3 oder 4, gekennzeichnet dadurch, daß er als Zusatz bei der Herstellung von Zement mit einem geringen Gehalt an ekzemauslösenden, leicht löslichem Chrom in Mörtel und Beton angewendet wird.