

19



Octrooiraad
Nederland

11 9401366

12 A TERINZAGELEGGING

21 Aanvraag om octrooi: 9401366

51 Int.Cl.^o
C04B18/24

22 Ingediend: 24.08.94

43 Ter inzage gelegd:
01.04.96 I.E. 96/04

71 Aanvrager(s):
BRP De Bilt B.V. te De Bilt.
CDEM Holland B.V. te Doetinchem.

72 Uitvinder(s):
Joseph Jan Peter Biermann te Huis ter Heide
Robert Bleijerveld te Rotterdam
Nicolass Voogt te Eerbeek

74 Gemachtigde:
Drs. A. Kupecz c.s. te 1000 HB Amsterdam.

54 Werkwijze voor de bereiding van een puzzolaan materiaal uit papierresidu en werkwijze voor het daaruit vervaardigen van cement.

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze om koalienhoudend materiaal, zoals oud papier en verdere reststoffen die vrijkomen bij de opwerking van oud papier in de papierindustrie, onder nauwkeurig bepaalde omstandigheden te verbranden onder oplevering van een materiaal met puzzolane eigenschappen. Hiertoe geschiedt de verbranding in een wervelbed bij een temperatuur van bij voorkeur 780°C en een temperatuur van de vrije bovenruimte die even hoog of lager is. Het puzzolane materiaal is door de hydraulische eigenschappen ervan geschikt voor de vervaardiging van beton met hoge druksterkte. De uitvinding heeft tevens betrekking op een cement dat het met de werkwijze volgens de uitvinding vervaardigde puzzolane materiaal bevat.

NL A 9401366

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor de bereiding van een puzzolaan materiaal uit papierresidu en werkwijze voor het daaruit vervaardigen van cement

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het thermisch verwerken van kaolienhoudend materiaal tot een materiaal met puzzolane eigenschappen, waarbij het kaolienhoudende materiaal thermisch wordt behandeld in een
5 inrichting in aanwezigheid van zuurstofhoudend gas.

Een dergelijke werkwijze is bekend JP 05212398 A2 (Takita Harunobu). Hierbij wordt papierresidu bij hoge temperatuur thermisch verwerkt om het organische deel te verwijderen. Het na deze behandeling uit het kaolienhoudende materiaal
10 vrijgekomen anorganisch vulmateriaal levert na persen en sinteren een produkt dat geschikt is als bouw materiaal.

Tevens is bekend organisch materiaal te verbranden in een wervelbedinrichting bij temperaturen van 800°C en hoger met als doel de winning van energie en, in het geval dat het
15 materiaal afval is, het volume daarvan te verkleinen. Hierbij wordt gebruik gemaakt van zand als middel voor het bevorderen van de warmteoverdracht.

Het doel van de onderhavige uitvinding is het verschaffen van een werkwijze volgens de aanhef welke het mogelijk maakt op economische wijze een materiaal te verkrijgen met goede puzzolane en hydraulische eigenschappen.
20

Hiertoe wordt de werkwijze volgens de uitvinding gekenmerkt doordat de thermische behandeling van het kaolienhoudende materiaal plaatsvindt in een wervelbedinrichting met een
25 vrije bovenruimte, waarbij het wervelbed wordt bedreven bij een temperatuur tussen 720 en 850°C en de temperatuur van de vrije bovenruimte kleiner of gelijk is aan 850°C, waarbij in het wervelbed middelen aanwezig zijn voor het bevorderen van de warmteoverdracht.

Door de temperatuur in het wervelbed en de vrije bovenruimte nauwkeurig te beheersen wordt een puzzolaan materiaal verkregen dat metakaoliniet en tot calciumhydroxide omgezet calciumoxide bevat. Door de zorgvuldig beheerste procesomstandigheden wordt voorkomen dat het geproduceerde metakaoliniet wordt omgezet tot een materiaal met slechtere puzzolane
30
35

eigenschappen. Verder bevat het verkregen puzzolane materiaal slechts een beperkte hoeveelheid calciumoxide, welk oxide - in tegenstelling tot het hydroxide - nadelige effecten heeft op de sterkte van met het puzzolane materiaal vervaardigd beton.

5 Door de aanwezigheid van bij de verbranding vrijgekomen, in het uitgangsmateriaal aanwezig en desgewenst toegevoegd water is het mogelijk in één enkele installatie- de wervelbedinrichting - een puzzolaan materiaal te verkrijgen dat tevens geschikt is als cement of bestanddeel daarvan. Aldus spaart de

10 werkwijze volgens de uitvinding een verdere inrichting voor het omzetten van calciumoxide tot calciumhydroxide uit, hetgeen vanuit economisch oogpunt gunstig is.

Als kaolienhoudend materiaal wordt bij voorkeur oud papier of reststoffen vrijgekomen bij de opwerking voor hergebruik van oud papier in de papierindustrie gebruikt.

15

De genoemde reststoffen, die als uitgangsmateriaal kunnen dienen bij de werkwijze volgens de uitvinding, kunnen inferieur papierpulp zijn, dat wil zeggen papierpulp waarvan de gemiddelde vezellengte te klein is, of slib uit afvalwaterzuiveringsinstallaties van de papierindustrie die gebruik

20 maakt van oud papier als grondstof. Aldus wordt een afvalproduct benut voor de vervaardiging van een hoogwaardig puzzolaan materiaal.

Volgens een voorkeursuitvoering wordt de werkwijze volgens de uitvinding gekenmerkt doordat de temperatuur van het wervelbed 780°C is.

25

Beton dat is vervaardigd met bij deze temperatuur vervaardigd puzzolaan materiaal blijkt de hoogste druksterkte te hebben.

30 De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van cement die wordt gekenmerkt doordat aan de gebruikelijke grondstoffen voor cement puzzolaan materiaal vervaardigd volgens de uitvinding wordt toegevoegd of een deel van de gebruikelijke grondstoffen voor

35 cement door het puzzolane materiaal wordt vervangen.

Door de goede hydraulische eigenschappen van het puzzolane materiaal vervaardigd met de werkwijze volgens de uitvinding kan met dit cement beton worden vervaardigd met een goede druksterkte.

Thans zal de uitvinding nader worden toegelicht aan de hand van het volgende uitvoeringsvoorbeeld.

Papierpulp afkomstig van de grondstofvoorbereiding op basis van oud papier van de oud-papierverwerkende industrie wordt volgens de uitvinding verbrand in een wervelbedinrichting bij een temperatuur van 750 tot 800°C en bij voorkeur 780°C, waarbij de temperatuur van de vrije bovenruimte lager is dan of gelijk is aan die van het wervelbed. In tabel A is de druksterkte weergegeven van beton vervaardigd met bij verschillende temperaturen bereid puzzolaan materiaal. Hieruit blijkt dat een optimaal puzzolaan materiaal wordt verkregen bij een temperatuur van 780°C.

Tabel A

15	Wervelbedtemperatuur	Druksterkte
	°C	MPa
	720	3,66 ± 0,15
	760	3,84 ± 0,09
	800	4,23 ± 0,09
20	850	2,81 ± 0,09

Bereiding: 1 deel puzzolaan materiaal, 1 deel calciumhydroxide, 5,4 delen normzand en 2 delen water mengen volgens EN 196. Mengtijd 3 min. Mengsels verdicht volgens EN 196. Druksterkte gemeten na 28 dagen uitharden.

25

In het wervelbed wordt een warmteoverdracht bevorderend middel gebracht zoals zand. Bij wervelbedinrichtingen wordt niet zelden het warmteoverdracht bevorderende middel uitgeblazen dat daardoor in het produkt terechtkomt. Bij de bovengenoemde temperatuur is er, verrassenderwijs, sprake van aangroei aan het warmteoverdracht bevorderende middel van uit het kaolienhoudende materiaal afkomstig materiaal, dat wat betreft de samenstelling gelijkenis vertoont met het puzzolane materiaal volgens de uitvinding. Hierdoor is het mogelijk het wervelbed te

30 bedrijven met zelf vervaardigd warmteoverdracht bevorderend middel. Niet alleen hoeft dan geen warmteoverdrachtbevorderend middel te worden gekocht ter aanvulling van uitgestoten en met het produkt vermengd middel, tevens blijft het produkt van verontreiniging door een andersoortig warmteoverdrachtbevor-

40 rend middel gevrijwaard.

9401366

Calciumoxide heeft nadelige effecten op de druksterkte van ermee gevormd beton. Calciumoxide neemt namelijk in de loop van de tijd kooldioxide op onder vorming van calciumcarbonaat. Hierbij treedt een volumevergroting op die het beton
 5 verzwakt. Voor de vervaardiging van cement is bekend om calciumoxide om te zetten tot calciumhydroxide en ook is bekend om calciumhydroxide te mengen met metakaoliniet. Met de werkwijze volgens de uitvinding wordt de vrije bovenruimte van het wervelbed benut om calciumoxide tot calciumhydroxide om te zet-
 10 ten. Door de geringe verblijftijd in het wervelbed en in de vrije bovenruimte, in de orde grootte van seconden tot enkele minuten, blijft de ongewenste reactie van metakaoliniet met calciumhydroxide en water beperkt.

De vrije bovenruimte van het wervelbed wordt op een
 15 temperatuur van minder dan 800°C gehouden. Hierdoor wordt voorkomen dat bij het verbrandingsproces gevormd metakaoliniet wordt omgezet in een produkt met slechtere puzzolane eigenschappen. Deze ongewenste omzetting treedt op bij temperaturen van 850°C en hoger. Dit wordt geïllustreerd door tabel B.

20

Tabel B

Wervelbedtemp. (°C)	Vrije bovenruimte- temp. °C	Druksterkte MPa
800	≤800	4,31 ± 0,04
25 800	900	3,27 ± 0,05

Bereiding als bij Tabel A.

Druksterkte gemeten na 14 dagen uitharden.

Om het bij de verbranding gevormde calciumoxide water
 30 te laten binden onder vorming van calciumhydroxide wordt de vrije bovenruimte, of een eventuele daarna geschakelde calciumoxide-omzettingsruimte - op een temperatuur van 500°C of lager, in het bijzonder 150-350°C, gehouden. De temperatuur wordt bereikt door koelen van de vrije bovenruimte respectie-
 35 velijk de calciumoxide-omzettingsruimte, waarbij de opgenomen warmte kan worden benut voor het drogen van te verbranden kaolinhoudend materiaal. Dit kan geschieden door inbrengen van water in de genoemde ruimten. Voor een goede omzetting waarbij ongewenste reacties beperkt blijven wordt de waterdampconcentratie in de vrije bovenruimte respectievelijk de eventuele
 40

94 0 1 3 6 6

calciumoxide-omzettingsruimte bij voorkeur op 30-50 vol.% gehouden. Aldus wordt in een, eenvoudige, wervelbedinrichting een materiaal met goede puzzolane en hydraulische eigenschappen gevormd. Beton vervaardigd uit Portlandcement waaraan het met de werkwijze volgens de uitvinding vervaardigde puzzolane materiaal is toegevoegd is sterker dan zonder de toevoeging (Tabel C).

Tabel C

10	% Portland cement	% puzzolaan materiaal	Druksterkte (MPa)
	100	0	39 ± 0,5
	90	10	44.7 ± 1,6

Bereidingswijze: 1 deel Portland + puzzolaan materiaal mengen met 3 delen normzand en 0,5 delen water (volgens EN 196).

15 Druksterkte gemeten na 14 dagen uitharden.

Het voor de omzetting van calciumoxide vereiste water is afkomstig uit de verbranding van het uitgangsmateriaal, waaronder begrepen eventuele voor het bijstoken van het wervelbed gebruikte brandstoffen, of in het uitgangsmateriaal aanwezig water en zo nodig van aan het wervelbed of bij voorkeur de vrije bovenruimte toegevoegd water. Bij voorkeur is het water dat in de vrije bovenruimte of de eventuele nageschakelde calciumoxide-omzettingsruimte wordt toegevoerd ont-
25 trokken aan de te verbranden reststoffen.

De samenstelling van het puzzolane materiaal vervaardigd met de werkwijze volgens de uitvinding bevat 40% metakaoliniet, 50% calciumhydroxide, calciumcarbonaat en calciumoxide waarbij calciumoxide in zodanig geringe hoeveelheden aanwezig is dat dit geen noemenswaardig effect heeft op de druksterkte van ermee vervaardigd beton, en verder metalen, chloriden en sulfaat in concentraties die de sterkte en toepasbaarheid van met het puzzolane materiaal gevormde producten niet nadelig beïnvloeden. Vanzelfsprekend is de precieze samenstelling af-
35 hankelijk van het gebruikte uitgangsmateriaal.

Het is bekend dat de temperatuur van de vrije bovenruimte een gunstige invloed heeft op de beperking van de emissies van dioxinen. Echter, de bevinding dat de combinatie van enerzijds een verbrandingstemperatuur tussen 750 en 800°C, en
40 in het bijzonder 780°C, en de daarmee gepaard gaande doorzet

en anderzijds de verlaagde temperatuur van de vrije bovenruimte tot onder de wervelbedtemperatuur zodanige dioxine emissies met zich mee brengt dat zelfs zonder verdere inrichtingen voor het afvangen van dioxinen aan de strenge Nederlandse milieunormen kan worden voldaan, is verrassend (Tabel D). Ook dit aspect draagt bij aan de economie van de werkwijze volgens de uitvinding.

Tabel D

10

$T_{\text{wervelbed}}$	$T_{\text{bovenruimte}}$	eenheden dioxine
°C	°C	ng T_{eq}/m^3
850	850	0,35
780	770-780	0,034

15 (Nederlandse norm: 0,1 ng T_{eq}/m^3)

Met de werkwijze volgens de uitvinding kunnen reststoffen, die anders tegen hoge kosten zouden moeten worden afgevoerd, worden benut voor het maken van een hoogwaardig materiaal met puzzolane eigenschappen.

20

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het thermisch verwerken van kaolienhoudend materiaal tot een materiaal met puzzolane eigenschappen, waarbij het kaolienhoudende materiaal thermisch wordt behandeld in een inrichting in aanwezigheid van zuurstofhoudend gas, **met het kenmerk**, dat de thermische behandeling van het kaolienhoudende materiaal plaatsvindt in een werfelbed met een vrije bovenruimte, waarbij het werfelbed wordt bedreven bij een temperatuur tussen 720 en 850°C en de temperatuur van de vrije bovenruimte kleiner of gelijk is aan
5 850°C, waarbij in het werfelbed middelen aanwezig zijn voor
10 het bevorderen van de warmteoverdracht.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, **met het kenmerk**, dat als het kaolienhoudende materiaal oud papier of reststoffen vrijgekomen bij de opwerking voor hergebruik van oud papier in de papierindustrie wordt toegepast.
15

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, **met het kenmerk**, dat de temperatuur van het werfelbed 750-800°C is.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, **met het kenmerk**, dat de temperatuur van het werfelbed 780°C is.

20 5. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de vrije bovenruimte op een temperatuur wordt gehouden die gelijk is aan of lager is dan de temperatuur van het werfelbed.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, **met het kenmerk**,
25 dat de vrije bovenruimte of een daarna geschakelde calciumoxide-omzettingsruimte op een temperatuur wordt gehouden van 500°C of lager.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, **met het kenmerk**, dat de vrije bovenruimte of de daarna geschakelde calciumoxide-omzettingsruimte op een temperatuur wordt gehouden van
30 150-350°C.

8. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de vrije bovenruimte of de daarna geschakelde calciumoxide-omzettingsruimte wordt gekoeld en de opgenomen warmte wordt benut voor het drogen van te verbranden
35 kaolienhoudend materiaal.

9. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de waterdampconcentratie in de vrije bovenruimte of de daarna geschakelde calciumoxide-omzettingsruimte op 30-50 vol.% wordt ingesteld.

5 10. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat water aan de vrije bovenruimte of een daarna geschakelde calciumoxide-omzettingsruimte wordt toegevoerd.

10 11. Werkwijze volgens conclusie 10, **met het kenmerk**, dat het water, dat aan de vrije bovenruimte wordt toegevoerd, wordt onttrokken aan te verbranden kaolienhoudend materiaal.

15 12. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat de verbranding geschiedt in aanwezigheid van uit kaolienhoudendmateriaal gevormd materiaal als middel voor het bevorderen van de warmteoverdracht.

20 13. Werkwijze voor de vervaardiging van cement, **met het kenmerk**, dat aan de gebruikelijke grondstoffen voor cement puzzolaan materiaal vervaardigd volgens één van de conclusies 1 tot 12 wordt toegevoegd of een deel van de gebruikelijke grondstoffen voor cement door het puzzolane materiaal wordt vervangen.