

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGESESSKRIFT (11) 149342 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 4404/83

(51) Int.Cl.⁴: C 04 B 22/14

(22) Indleveringsdag: 26 sep 1983

(24) Løbedag: 15 dec 1981

(41) Alm. tilgængelig: 26 sep 1983

(44) Fremlagt: 12 maj 1986

(86) International ansøgning nr.: —

(62) Stamansøgning nr.: 5570/81

(30) Prioritet: 17 dec 1980 DK 5380/80 17 sep 1981 DK 4140/81

(71) Ansøger: AKTIESELSKABET *AALBORG PORTLAND-CEMENT-FABRIK; Ålborg, DK.

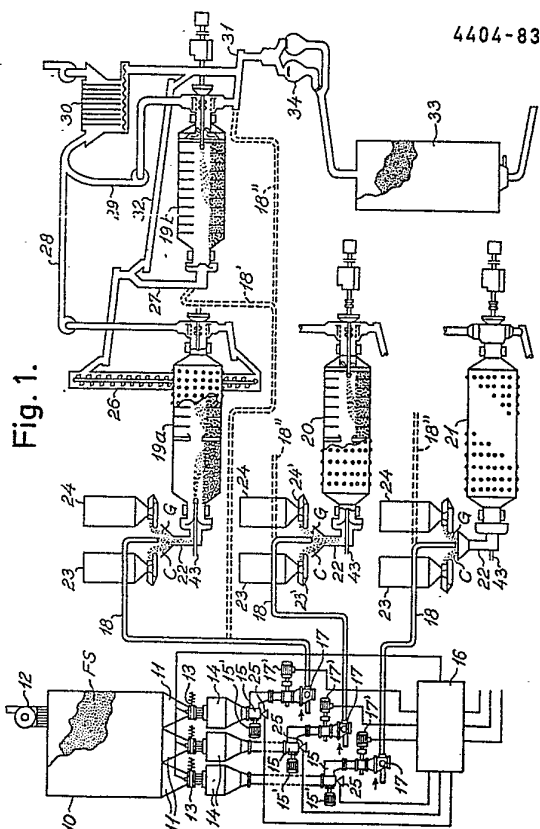
(72) Opfinder: Poul Lehn *Rasmussen; DK.

(74) Fuldmægtig: Plougmann & Vingtoft Patentbureau

(54) Tør cementsammensætning og fremgangsmåde
til fremstilling deraf

(57) Sammendrag:

En tør cementsammensætning indeholdende en mængde ferrosulfat (FS) til at eliminere eller væsentligt nedsætte indholdet af vandoploseligt chromat fremstilles ved formaling af et udgangsmateriale (C, G) i en cementmølle, og det formalede cementmateriale føres fra møllen til en oplagingsbeholder (33). Ferrosulfaten i en mængde på 0,01-10 og fortrinsvis 0,4 vægtprocent tilsættes og blandes med udgangsmaterialet i tør eller ikke-opløst tilstand på et sted eller på steder, der regnet i materialets strømningsretning ligger før oplagingsbeholderen (33). Ferrosulfaten tilsættes fortrinsvis udgangsmaterialet for cementmøllen.



Den foreliggende opfindelse angår en tør cementsammensætning indeholdende ferrosulfat, hvilken sammensætning er chromatneutraliserende, når den blandes med vand, idet den giver en umålelig eller lav koncentration af Cr^{6+} (i det følgende også kaldt "chromat") opløst i vandet.

Det har i lang tid været kendt, at cement kan indeholde chromforbindelser, der, når cementen blandes med vand, optræder som Cr^{6+} opløst i vandet, og at dette opløste chromat er uheldigt set ud fra et helbredsmæssigt synspunkt, idet det kan give anledning til, at personer, der arbejder med cement-vandblandingen, får eksem, når blandingen kommer i berøring med deres hud.

Det er kendt at reducere koncentrationen af opløst chromat i en cement-vandblanding og i våd beton ved tilsætning af ferrosulfat under den blandeproces, ved hvilken blandingen fremstilles. Ferrosulfatets ferroion reducerer Cr^{6+} til Cr^{3+} , der kun i ringe udstrækning er opløselig i cement-vandblandinger. I Contact Dermatitis, 1979, 39-42, konkluderes det, at ferrosulfatet bør tilsættes cementen som en 20% opløsning, og det foreslås, at der dannes en frisk ferrosulfatopløsning mindst hver uge, og at opløsningen opbevares i en lukket beholder for at undgå fordampning og oxidation af ferrosulfatet.

Fra USA patentskrift nr. 3,425,892 kendes Portland-cement, der er tilsat 0,1-5% ferrosulfat med det formål at retardere cementsammensætningens hærdningshastighed. I den ovennævnte publikation, Contact Dermatitis, er der beskrevet et forsøg, hvor krystallinsk ferrosulfat i en mængde på 0,35 vægtprocent blev blandet med henholdsvis 5 og 10 g cement, hvorefter der til blandingen blev tilsat 5 ml vand. Derefter var chromatindholdet så lille, at det ikke kunne detekteres.

Da ferrosulfatets chromatreducerende evne formindskes i afhængighed af den tid, cementsammensætningen oplagres, inden den tilsættes vand og bruges, må indholdet af ferrosulfat afpasses således, at ferrosulfatets chromatreducerende evne selv efter den maksimale oplagringstid er tilstrækkelig til i hovedsagen fuldstændigt at reducere chromatet i cementsammensætningen.

Som ovenfor nævnt har ferrosulfat, der tilsættes cement, også en retarderende virkning på hærdningshastigheden for cementsammensætningen, når den er blevet tilsat vand. En cementsammensætning af den omhandlede art, der skal kunne oplagres i længere tid, må derfor
5 ikke indeholde ferrosulfat i en sådan mængde, at cementsammensætningens hærdningshastighed kan blive retarderet i uønsket grad.

Ved den foreliggende opfindelse er der blevet tilvejebragt en cementsammensætning af den omhandlede art, der ved et givet indhold af ferrosulfat, som kun giver anledning til en ubetydelig retardering af
10 hærdningshastigheden, giver mulighed for en forøget maksimal oplagringstid for cementsammensætningen.

Cementsammensætningen ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at ferrosulfatet ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) har form af et partikelformet materiale, hvis partikler er forsynet med et oxidationshindrende overtræk og
15 udgør 0,01-10 vægtprocent af cementsammensætningen.

Det har vist sig, at den chromatreducerende evne for ferrosulfat med et sådant oxidationshindrende overtræk kan bevares i længere tid, end når ferrosulfatet ikke er forsynet med et sådant overtræk. Følgen er, at den maksimale oplagringstid for cementen som nævnt kan forø-
20 ges, hvilket bl.a. har den væsentlige fordel, at produktionen ikke nødvendigvis nøje skal følge en varierende efterspørgsel.

Det oxidationshindrende overtræk kan være af et hvilket som helst egnet materiale. Eksempelvis kan det dannes ved, at partikelformet ferrosulfat blandes med flyveaske, pulveriseret gips eller andre
25 egnede pulverformede stoffer, fortrinsvis i forbindelse med en moderat tørring af blandingen. Ferrosulfat i form af et partikelformet materiale, hvor partiklerne har et oxidationshindrende overtræk, markedsføres af Melchemie B.V., Arnhem, Holland, under varemærkerne MELSTAR og FERROMEL-20. Ved fremgangsmåden ifølge opfin-
30 delsen kan det være fordelagtigt at anvende ferrosulfat med partikler, der er forsynet med et overtræk, der er endnu tykkere end det, der anvendes i de produkter, der sælges under de ovennævnte varemærker.

Indholdet af ferrosulfat i cementsammensætningen kan ligge i intervallet 0,01-5, fortrinsvis 0,01-1 vægtprocent. Hvis mængden overstiger 1%, kan ferrosulfatet have en uønsket retarderende virkning på cementblandingsens hærdningshastighed, når den er blevet tilsat vand og tilslagsmateriale. En endnu mere foretrukket mængde ferrosulfat er 0,3-1%. For øjeblikket er en mængde på ca. 0,4 vægtprocent særlig foretrukket i forbindelse med cementsammensætninger af den type, i hvilken udgangsmaterialet omfatter klinker fremstillet af ler og kridt, medens en mindre procentdel af ferrosulfat, fx 0,1%, kan være tilstrækkelig, når klinkerne er fremstillet af sand og kridt, idet indholdet af chromforbindelser i sand er væsentligt mindre end i ler.

Cement fremstilles normalt ved formaling af et udgangsmateriale, der indbefatter cementbinderklinker og gips og i nogle tilfælde også andre additiver, såsom flyveaske, slagger, puzzolaner og formalingshjælpe- midler, og udgangsmaterialet tilføres kontinuerligt til og formales i en cementmølle. Den konventionelle cementmølle er en kuglemølle, der omfatter en roterende tromle med meget store dimensioner, fx en længde på 15 m og en diameter på 5 m. Under funktion frembringer en sådan kuglemølle en meget stor varmemængde. For at hindre temperaturen i møllen i at overstige et acceptabelt niveau afkøles møllen normalt ved, at der indsprøjtes eller forstøves vand i rummet inde i den roterende tromle. Følgelig har atmosfæren inde i en konventionel cementmølle en forholdsvis høj temperatur (normalt 120-140°C) og en høj fugtighedsgrad (ca. 0,3 kg vanddamp pr. kg luft). Cementmaterialet udsættes således for temmelig barske forhold, når det behandles i cementmøllen. Under fremstillingsprocessen transporteres formalet cementsammensætning endvidere normalt ved hjælp af pneumatisk transportindretninger, hvorved næsten hver enkelt cementpartikel bringes i intim berøring med den transporterende luft.

Den ovennævnte publikation Contact Dermatitis, beskriver et forsøg, ved hvilket det blev prøvet at tilsætte ferrosulfatopløsningen *under cementens fremstillingsproces*. (Dette forsøg kan være foranlediget af, at det på et tidligere tidspunkt publicerede schweiziske patentskrift nr. 534 643 foreslår tilsætning af bl.a. chromatreducerende stoffer, bl.a. 0,1 vægtprocent ferrosulfat, til cement under selve fremstil-

lingsprocessen uden dog at anvise, i hvilken form disse stoffer skal eller bør tilsættes.) Ferrosulfatet blev ved det i Contact Dermatitis nævnte industrielle forsøg sprøjtet ind på den varme og fugtige blanding af klinker og gips i en cementmølle. Trykskriftet konkluderer, at næppe noget af chromaten blev reduceret, selv når der blev tilsat 0,7 vægtprocent FeSO_4 , altså det dobbelte af den normale dosis af ferrosulfat. Et bedre, men stadig utilfredsstillende resultat blev opnået ved opvarmning af klinkerne og gipsen til 140°C efter formaling og sprøjtning af en opløsning af ferrosulfat på den varme cement.

5 I en publikation udgivet af CEMENTA AB og dateret 13. oktober 1977 anfører forfatterne, at ferrosulfat ikke kan tilsættes før formalingen i en cementfabrik, fordi miljøet i møllen bringer jern(II)-sulfat til at oxidere til inaktivt jern(III)-sulfat, og det konkluderes, at der ikke eksisterer nogen praktisk mulighed for at eliminere chromforbindelser

10 under cementfabrikationen.

Det har nu vist sig, at det, i modsætning til, hvad der angives i de ovennævnte publikationer, er muligt at reducere indholdet af opløst chromat i cement-vandblanding og i våd beton ved tilsætning af ferrosulfat til cementen under fremstillingstrinnet, nemlig hvis ferrosulfatet tilsættes i tør eller ikke-opløst tilstand og i en form, i hvilken det er beskyttet mod oxidation.

20

Ved den foreliggende opfindelse er der således også blevet tilvejebragt en fremgangsmåde til fremstilling af den i krav 1 omhandlede tørre cementsammensætning under tilsætning af ferrosulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), ved hvilken fremgangsmåde en kontinuerlig strøm af udgangsmateriale, der indbefatter cementbinderklinker med et indhold af vandopløseligt chromat, føres til en cementmølle, i hvilken udgangsmaterialet formales samtidig med, at der i møllen indføres et kølemedium, fx luft eller vand, for at holde temperaturen for materialet i møllen på et ønsket niveau, ligesom det formalede cementmateriale kontinuerligt udtømmes fra cementmøllen og overføres til en oplagringsbeholder, og fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at ferrosulfatet ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) har form af et partikelformet materiale, hvis partikler er forsynet med et oxidationshindrende

25

30

35 overtræk, og at den i en mængde på 0,01-10 vægtprocent tilsættes og

blandes med den nævnte materialestrøm i tør eller ikke-opløst tilstand på et sted eller på steder, der regnet i materialets strømningsretning ligger før oplagingsbeholderen.

- 5 Det har overraskende vist sig, at et sådant ferrosulfat er i stand til at modstå de ret ekstreme temperatur- og fugtighedsforhold, der eksisterer inde i cementmøllen, uden at der sker en uacceptabel reduktion af dets chromatreducerende evne.

- 10 Den mængde ferrosulfat, der skal tilsættes, afhænger bl.a. af den mængde chromat, der indeholdes i cementen, og da ferrosulfatets chromatreducerende evne kan aftage i den tidsperiode, i hvilken den færdige cementsammensætning oplagres før brug, kan den nødvendige mængde ferrosulfat også afhænge af den stipulerede oplagringstid for cementsammensætningen. Jo længere cementsammensætningen skal oplagres, desto mere ferrosulfat er nødvendig.

- 15 Ferrosulfatet kan tilsættes strømmen af udgangsmateriale på ét eller flere passende steder, der regnet i strømningsretningen ligger før oplagingsbeholderen. Således tilsættes hele den doserede strøm af ferrosulfat eller i det mindste en del af denne fortrinsvis udgangsmaterialet før cementmøllen, i hvilken ferrosulfatet under den form-
20 lingsproces, der finder sted i denne, blandes meget grundigt med udgangsmaterialet. Som forklaret ovenfor kan de barske betingelser, der eksisterer inde i cementmøllen, i nogen udstrækning reducere ferrosulfatets chromatreducerende evne. Når cementmøllen er af en type, der har flere trin, tilsættes ferrosulfatet eller i det mindste en
25 del af denne derfor fortrinsvis udgangsmaterialet mellem efter hinanden følgende af møllens trin og fortrinsvis mellem det næstsidste og det sidste trin. Derved opnår man den ønskede grundige sammenblanding af udgangsmaterialet og ferrosulfatet, medens ferrosulfatets opholdstid inde i møllen reduceres til et minimum.

- 30 Det er også muligt at tilsætte ferrosulfatet eller i det mindste en del af dette til det formalede udgangsmateriale på et sted, der regnet i strømningsretningen ligger efter cementmøllen, men før oplagingsbeholderen, fx ved indløbet af en pneumatisk transportindretning til at transportere det formalede cementmateriale til oplagingsbeholderen.

Det formalede cementmateriale og det efter cementmøllen tilsatte partikelformede ferrosulfat kan sammenblandes tilstrækkeligt ved at passere den pneumatiske transportindretning. Det er imidlertid også muligt at forøge blandingseffektiviteten ved at føre materialestrømmen
5 gennem en speciel blandeindretning af en hvilken som helst egnet type. Forudsat det er muligt at opnå en effektiv sammenblanding af cementsammensætningens komponenter, kan den mængde ferrosulfat, der tilsættes udgangsmaterialet efter cementmøllen, være noget mindre, end når sulfatet tilsættes før cementmøllen.

10 Indholdet af ferrosulfat i den færdige cementsammensætning retarderer hærdningshastigheden for den beton, der fremstilles ud fra cementsammensætningen. Det har imidlertid vist sig, at denne bivirkning er uden nogen betydning, især når mængden af det tilsatte ferrosulfat er mindre end 1%, hvilket normalt er tilfældet. Indholdet af ferrosulfat i cementsammensætningen frembringer også en "tykkelsesef-
15 fekt", hvilket betyder, at udstøbt og vibreret beton, der er fremstillet af cementsammensætningen, ikke har tilbøjelighed til at udskille vand på overfladen ligesom beton, der er fremstillet af en cementsammensætning uden ferrosulfat.

20 I den foreliggende sammenhæng omfatter udtrykkene "cement" og "cementsammensætning" Portlandcementtyper indbefattende almindelig cement, hurtigthærdnende cement og superhurtigt hærdnende cement, aluminatcement med stort aluminatindhold, belitcement og lavvarmece-
ment samt blandede cementer, puzzolancement, slaggecement etc.,
25 især Portlandcement og blandede cementer.

Opfindelsen vil i det følgende blive nærmere forklaret under henvisning til tegningen, på hvilken

fig. 1 skematisk illustrerer et anlæg ifølge opfindelsen til fremstilling af cement, hvor ferrosulfat fra en fælles silo tilføres flere cementmøl-

30 ler, der er parallelforbundet med siloen, og

fig. 2 skematisk illustrerer en modificeret udførelsesform for det i fig. 1 viste anlæg.

Det i fig. 1 illustrerede cementproducerende anlæg har en silo 10, der ved bunden har tre tragtformede udløb 11, og som foroven har et filter 12. Siloen indeholder partikelformet ferrosulfat FS af den tidligere omtalte type, der forhandles under varemærkerne MELSTAR og FERROMEL-20. Passende portioner af ferrosulfat kan udtages fra udløbene 11 ved hjælp af selektivt betjenelige vibreringsindretninger 13 og opsamles i tilsvarende beholdere 14. Doseringsindretninger 15 er anbragt ved bunden af beholderne 14, og hver af doseringsindretningerne kan omfatte en skruetransportør, der drives af en elektromotor 15', der kan styres af en elektronisk styreindretning 16, som det mere detaljeret vil blive beskrevet i det følgende. Hver af doseringsindretningerne 15 bringer en kontinuerlig, styret, doseret strøm af ferrosulfat til at strømme gennem en luftsluse 17' og ind i en pneumatisk transportindretning 17, der omfatter en transportledning 18. Ledningerne 18 er forbundet med tre forskellige møller 19a, 20 og 21 i tre cementfremstillende anlæg, der i øvrigt er adskilt. Et udgangsmateriale, der omfatter cementbinderklinker C, gips G og eventuelt andre komponenter, tilføres et indløb 22 for hver af møllerne. På tegningen er der vist to tilførselsindretninger 23 og 24, der er forsynet med tilsvarende måleindretninger 23' og 24', der tjener til at tilføre en kontinuerlig strøm af henholdsvis cementbinderklinker og gips, og transportledningerne 18 udmunder i indløbet 22, så at den doserede strøm af ferrosulfat, der frembringes af hver af doseringsindretningerne 15, tilsættes udgangsmaterialet ved cementmølleindløbet 22.

Hver af beholderne 14 og den tilhørende doseringsindretning 15 danner en enhed, der er understøttet af en vejecelle 25. Denne celle frembringer vægtsignaler, der repræsenterer den faktiske totale vægt af den tilhørende enhed. Det er klart, at den hastighed, hvormed vægten af hver af enhederne formindskes, svarer til den hastighed, hvormed ferrosulfatet tilføres transportindretningen 17 ved hjælp af den tilsvarende måleindretning 15. Derfor kan styreindretningen 16 styre doseringsindretningerne 15's tilførselshastigheder i afhængighed af de signaler, der modtages fra vejecellerne 25 og af tilsvarende signaler, der modtages fra tilførselsindretningerne 23 og 24, der fører udgangsmateriale til cementmøllerne, hvorved det sikres, at det ud-

- gangsmateriale, der føres til hver af cementmøllerne 19a, 20 og 21, kontinuerligt tilsættes en ønsket vægtprocent ferrosulfat. Når den mængde ferrosulfat, der er indeholdt i én eller flere af beholderne 14, har nået et forudbestemt minimum, hvilket betyder, at den tilsvarende vejecelle 25 har bestemt en forudbestemt minimumsvægt for den tilsvarende enhed, kan styreindretningen 16 etablere forbindelse mellem siloen 10 og beholderen 14 og aktivere den tilsvarende vibrationsenhed 13, så at der fra siloen 10 fyldes en ny portion ferrosulfat ned i den tilsvarende beholder 14.
- 10 Bortset fra det ovenfor beskrevne system til tilførsel af doserede strømme af ferrosulfat til de respektive cementmøller er de på tegningen viste cementproducerende anlæg af kendte typer. I den øverste del af fig. 1 er der vist et totrinsanlæg med to separate møller 19a og 19b, der er serieforbundet. Ferrosulfatet kan som nævnt
- 15 ovenfor tilføres cementmøllen 19a's indløb 22 gennem ledningen 18. Tilførsel af ferrosulfat kan imidlertid i stedet eller yderligere tilføres indløbet for den sidste mølle 19b gennem en transportledning 18' og/eller til møllen 19b's udløb gennem en transportledning 18", der er antydnet med punkterede linjer i fig. 1.
- 20 Det formalede cementmateriale, der forlader cementmøllen 19a, løftes af en elevator 26 og føres til cementmøllen 19b's indløb gennem en ledning 27. Ventilationsluft fra cementmøllerne 19a og 19b ledes gennem ledningerne 28 og 29 til en elektrostatisk udfælder 30 og føres derefter ud i atmosfæren. Støvmateriale, der adskilles fra luften af udfælder
- 25 deren 30, føres til en udløbstransportindretning 31, der også er forbundet med cementmøllen 19b's udløb. Den færdige cementsammensætning fra udløbstransportindretningen 31 kan transporteres til en lagersilo 33 ved hjælp af en passende mekanisk eller pneumatisk transportindretning 34. Formalet cementsammensætning fra møllen 19a
- 30 kan om ønsket føres uden om møllen 19b ved hjælp af en transportindretning 32, hvis man ønsker at drive anlægget med kun én mølle.

I tilfælde af, at ferrosulfatet tilføres anlægget på to eller flere steder, kan der på de forskellige steder tilsættes forskellige typer af chromatreducerende stoffer. Eksempelvis kan der ved indløbet 22

tilsættes ferrosulfat, og der kan tilsættes andre egnede kemiske forbindelser mellem møllerne 19a og 19b eller møllen 19b og oplagringssiloen 33. Ferrosulfatet kan i stedet i partikelform med overtrukne partikler som beskrevet ovenfor tilsættes ved indløbet 22, og
5 tørret partikelformet ferrosulfat med ikke-overtrukne partikler kan tilsættes ved det ene eller begge de andre steder eller vice versa.

Fig. 2 viser et cementformalingsanlæg med en enkelt cementmølle 20, og dele, der svarer til de i fig. 1 viste, er forsynet med de samme henvisningsbetegnelser. Det formalede materiale, der forlader cementmøllen, løftes af elevatoren 26 og føres til en luftseparator 44 gennem
10 en transportindretning 35. Separatoren adskiller finere partikler fra grovere partikler. De grovere partikler returneres til møllen 20's indløb gennem en returtransportindretning 36, medens luft eller gas og de finere partikler føres til en cyklon 37. I cyklonen 37 adskilles
15 det faste materiale fra luften, der recirkuleres gennem en transportindretning 38, medens de finere partikler af det faste materiale føres til et luftudløb 39 gennem en transportindretning 40. Det færdige produkt transporteres fra produktudløbet 39 til et passende oplagringssted, fx en silo 33, ved hjælp af en pneumatisk transportindretning 34.
20

Under funktion bringes møllerne 19-21 til at rotere sammen med det cementmateriale og de formalingskugler, der findes i dem. Den mekaniske energi, der således tilføres møllerne, omdannes til varmeenergi. For at holde temperaturen i møllerne på et acceptabelt niveau,
25 normalt inden for en temperatur i intervallet 120-140°C, sprøjtes eller forstøves en kølevæske, der normalt er kølevand, inde i møllerne ved hjælp af egnede sprøjteindretninger 43. Følgelig er atmosfæren inde i cementmøllerne meget fugtig.

I et anlæg af den i fig. 2 viste type kan ferrosulfatet gennem ledningen 18 tilføres ledningen 36, der returnerer groft materiale fra separatoren 44. Ferrosulfatet kan imidlertid i stedet eller yderligere tilføres transportindretningen 40 gennem en ledning 41 og/eller møllen 20's udløb gennem en ledning 42, der er antydnet med punkterede linjer.
30

Det er klart, at en hvilken som helst af de i fig. 1 viste cementmøller 20 og 21 kan udgøre en del af et formalingsanlæg ligesom en hvilken som helst af de i den øverste del af fig. 1 eller i fig. 2 viste møller, eller de kan udgøre en del af et anlæg af en hvilken som helst anden 5 kendt type. Endvidere kan ferrosulfatet tilføres formalingsanlægget i tør tilstand på et hvilket som helst passende sted, der sikrer en grundig sammenblanding med de andre cementkomponenter.

EKSEMPEL 1

I et cementfremstillingsanlæg af den i fig. 2 viste type blev hurtigt- 10 hærtnende cement formålet i en cementmølle, og et chromatreducerende stof indeholdende 96% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ og forsynet med et oxidationshindrende overtræk ("MELSTAR") blev doseret til indløbet 22 af møllen 20. Det færdige cementprodukt blev transporteret ca. 350 m ved hjælp af den pneumatiske transportindretning 34 fra cementmøllen 15 20 til oplagringssiloen 33.

Den tilsatte mængde ferrosulfat udgjorde 0,47% beregnet på cementens vægt. Ved forsøgets begyndelse indeholdt cementen 8,2 ppm Cr vandopløselig chromat, hvilken er en typisk værdi. Der blev udtaget prøver hver time umiddelbart efter, at produktet havde forladt ce- 20 mentmøllen.

Under prøveudtagningen i 7 timer efter forsøgets begyndelse kunne der praktisk taget ikke detekteres noget vandopløseligt chromat i cementprøverne. Doseringen af ferrosulfat blev derefter reduceret til 0,40%. I de sidste 3 timer af forsøget blev et lille, men måleligt ind- 25 hold af vandopløseligt chromat i cementen detekteret i prøverne, der blev udtaget umiddelbart efter, at produktet havde forladt møllen. I sammenligning med laboratorieforsøg viste det sig, at man for at opnå samme tilfredsstillende grad af reduktion af det vandopløselige chromat i produktionsanlægget måtte anvende 0,47% ferrosulfat beregnet 30 på cementen sammenlignet med 0,35% ved laboratorieforsøget.

En prøve udtaget fra siloen 33 umiddelbart efter afslutningen af forsøget viste en lav værdi af vandopløseligt chromat, der var af samme størrelsesorden som værdien for de sidste 3 timer af produktionen. Dette indikerer, at reduktionskapaciteten for de 0,4% ferro-

5 sulfat i den cement, der var blevet transporteret ca. 350 m af en pneumatisk transportør, ikke blev forringet af den kraftige kontakt med luften under transporten.

Mængden af vandopløseligt chromat i cementen blev bestemt ved ekstrahering af en cementprøve (3 g) med en 20% opløsning af

10 natriumsulfat og måling af mængden af opløst chromat i ekstrakten ved en colorimetrisk diphenylcarbазidmetode under anvendelse af en 5 cm cuvette i spektrofotometeret for at sikre maksimal følsomhed. Resultaterne af de ovenfor nævnte forsøg fremgår af tabel I nedenfor:

Tabel I

15	Prøveudtagningstid		Frit chromat ppm Cr
	Dato	Time	
	28.02.80	11.00	8,2
	28.02.80	12.00	<0,1
20	28.02.80	14.30	<0,1
	28.02.80	15.00	<0,1
	28.02.80	16.00	<0,1
	28.02.80	18.00	<0,1
	28.02.80	19.00	<0,1
25	28.02.80	20.00	<0,1
	28.02.80	21.00	0,5
	28.02.80	22.00	0,2
	28.02.80	23.00	0,1
	Gennemsnit		0,3
30	Silo (prøve udtaget fra silo efter afslutning af produktionen)		0,1

Inden for en periode af 3 måneder efter oplagring af cementsammensætningen i oplagringssiloen blev der fra bunden af denne i forbindelse med leverance af cement fra siloen udtaget prøver, og indholdet af vandopløseligt chromat i prøverne blev bestemt. Indholdet af vandopløseligt chromat i cementen som funktion af oplagringstiden i siloen fremgår af tabel II. I de første 11 dage forøges indholdet af vandopløseligt chromat til 1 ppm Cr, og i de efterfølgende 2 måneder varierer indholdet af vandopløseligt chromat mellem 1 og 2 ppm Cr. Dette indikerer, at der er en mindre nedgang i ferrosulfatets reduktionskapacitet, men ferrosulfatet er stadig i stand til at reducere 75-90% af det oprindelige indhold af vandopløseligt chromat i cementen selv efter 2 til 3 måneders oplagring.

Det bemærkes, at den teoretiske mængde ferrosulfat, der støkiometrisk ville svare til reduktionen af den oprindelige koncentration af vandopløseligt chromat i cementen, kun er 0,013% $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Med andre ord repræsenterer den mængde ferrosulfat, der tilsættes under det ovennævnte forsøg, et overskud på mere end det 30-dobbelte, hvilket antages at hidrøre fra, at der finder andre kemiske reaktioner sted. Det forudses, at anvendelsen af ferrosulfat, der har et mere effektivt overtræk, og/eller tilsætningen af ferrosulfat på forskellige trin under produktionen kan reducere den mængde ferrosulfat, der er nødvendig for opnåelse af en passende chromatreducerende effekt.

Tabel II

25	Dato	Oplagringstid, dage	Vandopløseligt chromat, ppm Cr
	29.02.80	0	0,3
	10.03.80	11	1,0
	27.03.80	28	1,0
30	16.04.80	48	1,0
	20.05.80	82	0,9-2,1

EKSEMPEL 2

Et forsøg svarende til det i eksempel 1 beskrevne blev foretaget i et cementproducerende anlæg og med et ferrosulfat af den samme type. Den mængde ferrosulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), der blev tilsat, var 0,6% beregnet på mængden af cement. Ved begyndelsen af forsøget indeholdt cementen 10,0 ppm Cr vandopløseligt chromat. Der blev udtaget en prøve hver time umiddelbart efter, at produktet havde forladt cementmøllen, og prøverne for hver periode på 8 timer blev sammenblandet, så at de udgjorde en repræsentativ prøve for den pågældende periode. Mængden af vandopløseligt chromat i cementen blev bestemt som beskrevet i eksempel 1. De opnåede resultater er angivet i tabel III.

Tabel III

15	Prøveudtagningstidspunkt		Frit chromat
	Dato	Time	ppm Cr
20	07.10.80	14-22	<0,1
	07.10.80	22-06	<0,1
	08.10.80	06-14	<0,1
	08.10.80	14-22	<0,1
	08.10.80	22-06	<0,1
	09.10.80	06-14	0,1
	09.10.80	14-22	<0,1
	09.10.80	22-06	<0,1
25	10.10.80	06-14	<0,1
	10.10.80	14-22	<0,1

Det fremgår, at indholdet af vandopløseligt chromat i næsten alle prøverne var mindre end 0,1 ppm Cr, dvs., at mængden var under målegrænsen. Inden for en periode af 63 dage efter oplagring af cementsammensætningen i oplagringssiloen blev portioner udtaget fra denne og leveret til en bestemt kunde, og samtidig blev der udtaget en prøve fra hver portion. Indholdet af vandopløseligt chromat blev på den ovenfor beskrevne måde bestemt for hver af cementprøverne og endvidere for en prøve fra hver af portionerne, efter at disse var blevet blandet med vand i en betonblander. De opnåede resultater er angivet nedenfor i tabel IV:

Tabel IV

	Dato	Oplagringstid, dage	Vandopløseligt chromat ppm Cr	
			Prøver af cement	Prøver af våd beton
5	08.10.80	0	<0,1	<0,1
	27.10.80	19	<0,1	<0,1
	28.10.80	20	<0,1	<0,1
	29.10.80	21	<0,1	<0,1
10	30.10.80	22	<0,1	<0,1
	31.10.80	23	<0,1	<0,1
	05.11.80	28	<0,1	<0,1
	13.11.80	36	1,5	<0,1
	19.11.80	42	<0,1	<0,1
15	26.11.80	49	<0,1	<0,1
	03.12.80	56	0,4	<0,1
	10.12.80	63	0,4	<0,1

Det ses, at der i portionerne af den våde betonblanding ikke kunne bestemmes noget indhold af vandopløseligt chromat, medens der i tre af de udtagne cementprøver kunne konstateres mindre mængder. Dette skyldes sandsynligvis den kendsgerning, at de cementprøver, der blev udtaget, er mindre repræsentative og mere påvirkede af tilfældige variationer end de portioner, der var blevet grundigt sammenblandet i en betonblander før bestemmelsen af chromatindholdet.

25 EKSEMPEL 3

I et cementproducerende anlæg svarende til det i fig. 1 viste blev ferrosulfat tilført tre forskellige parallelforbundne cementformalingsanlæg fra en fælles silo på den i fig. 1 illustrerede måde. To af cementformalingsanlæggene indeholdt hver især to serieforbundne cementmøller, og det tredje formalingsanlæg indeholdt en enkelt cementmølle.

Ferrosulfat, der var af den type, som markedsføres af Melchemie B.V., Arnhem, Holland under varemærket FERROMEL-20, blev tilsat i en mængde på 0,4 vægtprocent. I tottrinsformalingsanlæggene blev ferrosulfatet tilsat mellem møllerne, medens ferrosulfatet i enkelttrinsanlægget blev tilsat ved møllens indløb.

I en periode på 2 1/2 måned blev der fremstillet fire forskellige cementtyper, nemlig normal Portlandcement, hurtigthærdnende cement, lavalkali/sulfatresistent cement og Portlandcement indeholdende flyveaske. Hver dag i denne 2 1/2 måneds periode blev der ved hvert af formalingsanlæggenes udløb udtaget en repræsentativ prøve af dagens produktion.

Mængden af vandopløseligt chromat i cementen blev bestemt ved ekstraktion af hver cementprøve (3 g) med rent vand og målingen af mængden af opløst chromat i ekstrakten ved hjælp af en colorimetrisk diphenylcarbazonmetode under anvendelse af en 5 cm cuvette i spektrofotometeret for at opnå maksimal følsomhed. Der blev ikke konstateret noget måleligt indhold af vandopløseligt chromat i nogen af prøverne, hvilket betyder, at indholdet af frit chromat var mindre end 0,1 ppm Cr.

PATENTKRAV

1. Tør cementsammensætning indeholdende ferrosulfat, hvilken sammensætning er chromatneutraliserende ved blanding med vand,
k e n d e t e g n e t ved, at ferrosulfatet ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) har form
5 af et partikelformet materiale, hvis partikler er forsynet med et
oxidationshindrende overtræk og udgør 0,01-10 vægtprocent af cementsammensætningen.
2. Cementsammensætning ifølge krav 1,
k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder ferrosulfat i en mængde
10 på 0,1-1 vægtprocent.
3. Cementsammensætning ifølge krav 2,
k e n d e t e g n e t ved, at den indeholder ferrosulfat i en mængde på 0,3-1, fortrinsvis 0,4-0,6 vægtprocent.
4. Fremgangsmåde til fremstilling af en tør cementsammensætning
15 ifølge krav 1, under tilsætning af ferrosulfat, ved hvilken fremgangsmåde en kontinuerlig strøm af et udgangsmateriale (C, G), der indbefatter cementbinderklinker (C) med et indhold af vandopløseligt chromat, tilføres en cementmølle (19-21), i hvilken udgangsmaterialet formales samtidig med, at der i møllen indføres et kølemedium for at
20 holde temperaturen for materialet i møllen på et ønsket niveau, ligesom det formalede cementmateriale kontinuerligt udtømmes fra cementmøllen og overføres til en oplagringsbeholder (33),
k e n d e t e g n e t ved, at ferrosulfatet ($\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) har form af et partikelformet materiale, hvis partikler er forsynet med et
25 oxidationshindrende overtræk, og at den i en mængde på 0,01-10 vægtprocent tilsættes og blandes med den nævnte materialestrøm i tør eller ikke-opløst tilstand på et sted eller på steder, der regnet i materialets strømningsretning ligger før oplagringsbeholderen (33).
5. Fremgangsmåde ifølge krav 4,
30 k e n d e t e g n e t ved, at ferrosulfatet tilsættes i en mængde på 0,01-5 og fortrinsvis 0,01-1 vægtprocent.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 5,
k e n d e t e g n e t ved, at ferrosulfatet tilsættes i en mængde på
0,3-1 og fortrinsvis på ca. 0,4 eller 0,6 vægtprocent.
7. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 4-6,
5 k e n d e t e g n e t ved, -at ferrosulfatet som en doseret strøm
tilføres udgangsmaterialet før cementmøllen.
8. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 4-7, hvor
cementmøllen (19) er af en type med flere trin,
k e n d e t e g n e t ved, at ferrosulfatet tilsættes udgangsmate-
10 rialet mellem efter hinanden følgende trin (19a, 19b) af møllen.
9. Fremgangsmåde ifølge et hvilket som helst af kravene 4-8,
k e n d e t e g n e t ved, at ferrosulfatet tilsættes og blandes med
det formalede udgangsmateriale på et sted, der ligger efter cement-
møllen og før oplagingsbeholderen.

Fremdragne publikationer:

CH patent nr. 534643
DE offentliggørelsesskrift nr. 2221454
FR patent nr. 1378803
GB offentliggørelsesskrift nr. 2019381
US patent nr. 3425892.

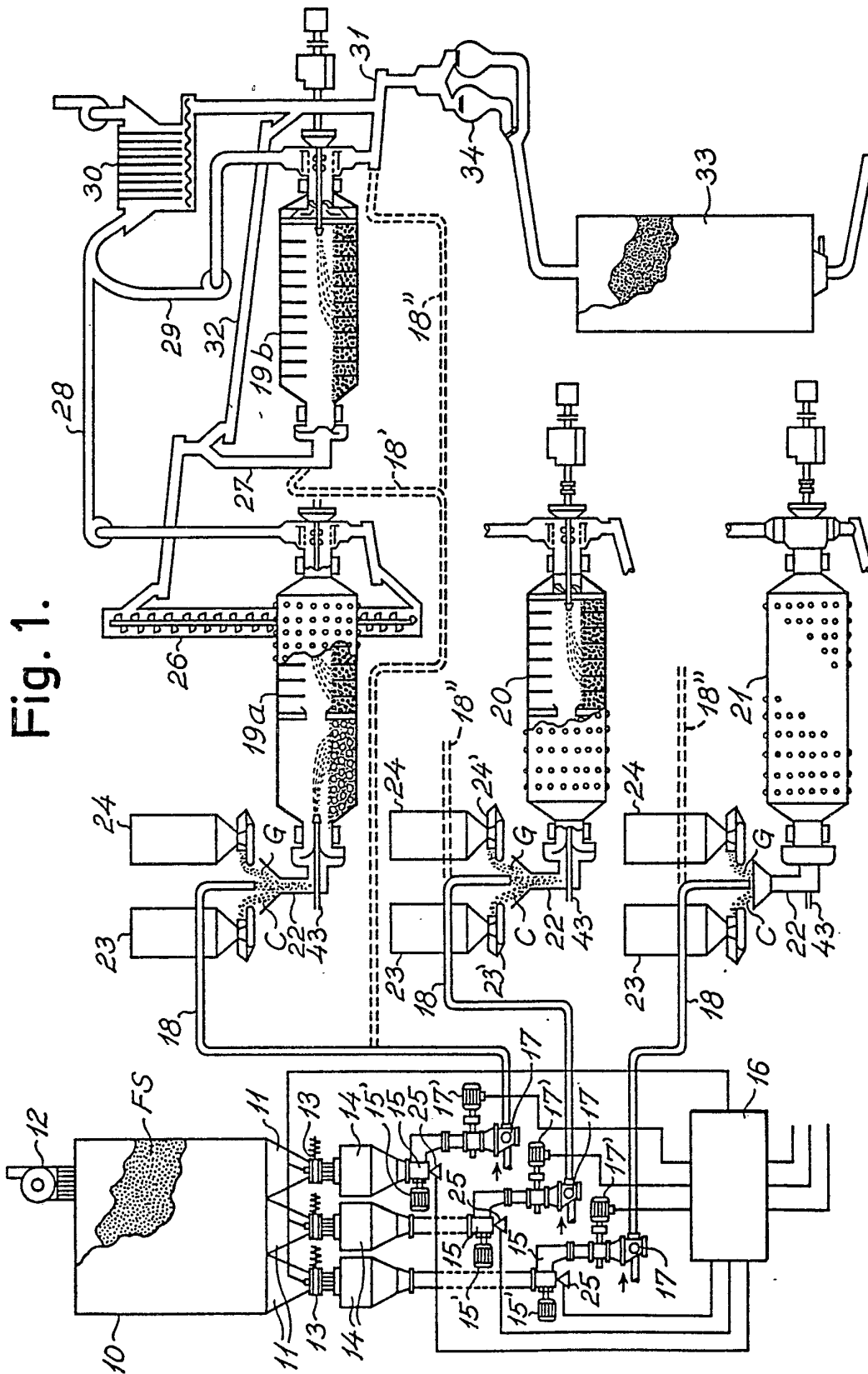


Fig. 2.

