ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE
---

(19)

المملكة المغربية

المكتب المغربي للملكية الصناعية و التجارية
---

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication :
MA 32244 B1

(43) Date de publication :
01.04.2011

(51) Cl. internationale :
C04B 22/08; C04B 24/12; C04B 28/06; C07D 471/04; C07D 213/28; C07D 233/56; A61K 31/437; A61P 25/00; A61P 19/00; A61P 35/00

(21) N° Dépôt :
33270

(22) Date de Dépôt :
19.10.2010

(30) Données de Priorité :
28.03.2008 EP 08356056.5

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/IB2009/005415 24.03.2009

(71) Demandeur(s) :
LAFARGE, 61 RUE DES BELLES FEUILLES F-75116 PARIS (FR)

(72) Inventeur(s) :
GARTNER, Ellis ; MORIN, Vincent

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **ADDITIFS POUR CIMENT**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION CONCERNE UNE COMPOSITION DE CIMENT DE BÉLITE-SULFOALUMINATE DE CALCIUM-FERRITE (BCSAF) COMPRENANT : UN MÂCHEFER BCSAF, LEDIT MÂCHEFER AYANT LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE SUIVANTE, SUR LA BASE DU POIDS TOTAL DU MÂCHEFER : DE 5 À 25 %, DE PRÉFÉRENCE DE 10 À 20 %, D¿UNE PHASE D¿ALUMINOFERRITE DE CALCIUM AYANT LA FORMULE GÉNÉRALE C2AXF(1-X), DANS LAQUELLE X EST DE 0,2 À 0,8 ; DE 15 À 35 % D¿UNE PHASE DE SULFOALUMINATE DE CALCIUM ; DE 40 À 75 % DE BÉLITE (C2S) ; DE 0,01 À 10 % AU TOTAL D¿UNE OU PLUSIEURS PHASES MINEURES CHOISIES PARMI DES SULFATES DE CALCIUM, DES SULFATES DE MÉTAL ALCALIN, LA PÉROVSKITE, DES ALUMINATES DE CALCIUM, LA GEHLÉNITE, LA CHAUX LIBRE ET LA PÉRICLASE ET/OU UNE PHASE VITREUSE ; ET UNE ALCANOLAMINE.

(مواد إضافة للأسمنت)

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بتوفير تركيبة أسمنت بيلايت-كالسيوم سلفو ألومينات أكسيد الحديديك (BCSAF) مشتملة على: مخلفات احتراق BCSAF لها التركيبة المعدنية التالية، على أساس الوزن الإجمالي لمخلفات الاحتراق: من 5 % إلى 25%، ويفضل من 10% إلى 20%، من طور ألومينو أكسيد حديديك الكالسيوم له الصيغة العامة: $C_2AxF_{(1-X)}$ ، حيث x تمثل من 0.2 إلى 0.8؛ 10% إلى 35% من طور سلفو ألومينات الكالسيوم؛ 40% إلى 75%، ومن المفضل من 45% إلى65%، بيلايت (C_2S)؛ من 0.01% إلى 10% في إجمالي واحد أو أكثر من الأطوار الصغيرة التي يتم اختيارها من كبريتات الكالسيوم، كبريتات معدنية قلوية، بيروفيسكيت، ألومينات الكالسيوم، جهلنيت، جير حر وبريكلاز و/أو الطور الزجاجي مثل خبث الفرن العالي أو الزجاج الهيدروليكي؛ وألكانول أمين.

N°33270
du 19.10.2010

01 AVR 2011

(مواد إضافة للأسمنت)

(الوصف الكامل)

المجال التقني:

يتعلق الاختراع الحالي بمواد إضافة للأسمنت، على وجه التحديد أنواع أسمنت بيلايت-كالسيوم سلفو ألومينات أكسيد الحديديك.

الخلفية التقنية:

تعد معظم الخرسانات الحديثة مصنوعة من الأسمنت الهيدروليكي وبصفة عامة باستخدام الاسمنت البورتلاندي.

ويكون الاسمنت البورتلاندي عبارة عن أسمنت هيدروليكي تم إنتاجه عن طريق سحق مخلفات احتراق الاسمنت البورتلاندي، عادةً باستخدام كميات إضافية صغيرة من كبريتات الكالسيوم. ويتم الحصول على مخلفات الاحتراق عن طريق تسخين خليط معين من المواد الخام (يتم تقسيمها بصورة دقيقة، وخلطها بشكل متآلف ومتجانس) يحتوي على CaO، SiO_2، Al_2O_3 وغير ذلك من المواد إلى درجات حرارة قريبة من 1400 °م أو أكثر. وعادةً ما يتمثل المصدر الرئيسي لـ CaO في كربونات الكالسيوم على شكل حجر جيري.

وتحتوي مخلفات الاحتراق، التي تنتج على شكل عقيدات صلبة، على ما لا يقل عن ثلثي بالكتلة من سيليكات الكالسيوم (سيليكات الكالسيوم الثلاثية، أليت، $(CaO)_3.SiO_2$ وسيليكات الكالسيوم الثنائية، بيلايت، $(CaO)_2.SiO_2$)؛ والمتبع حالياً في معظم مصانع الاسمنت هو أن ما يزيد

عن 60% من مخلفات الاحتراق تمثل سيليكات الكالسيوم الثلاثية)؛ ألومينات الكالسيوم الثلاثية وألومينو أكسيد حديديك رباعي الكالسيوم.

وبشكل تقليدي، تتم الإشارة إلى هذه المكونات الرئيسية الأربعة لمخلفات احتراق الاسمنت البورتلاندي بالاختصارات التالية:

C_3S (سيليكات الكالسيوم الثلاثية)

C_2S (سيليكات الكالسيوم الثنائية)

C_3A (ألومينات الكالسيوم الثلاثية)

C_4AF (ألومينو أكسيد حديديك الكالسيوم الرباعي)

في هذا الوصف، بما في ذلك عناصر الحماية المرفقة، يتم استخدام التعبيرات التالية لوصف المكونات المعدنية للأسمنت، ما لم يذكر خلاف ذلك:

C تمثل CaO

A تمثل Al_2O_3

F تمثل Fe_2o_3

S تمثل SiO_2

$ تمثل SO_3

ينتج عن إنتاج الاسمنت البورتلاندي إنتاج ثاني أكسيد الكربون: حيث يتأكسد الوقود الذي يحتوي على الكربون المطلوب لإنتاج درجات الحرارة المرتفعة (حوالي 1400 °م) المطلوبة للتلبد

لبنتج عنه ثاني أكسيد الكربون (CO_2)؛ وتتكلس كربونات الكالسيوم أثناء العملية في تفاعل ماص للحرارة لتشكل أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون.

في العقود الأخيرة، ارتفع مستوى ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي ارتفاعاً شديداً ولا يزال مستمراً في الارتفاع. وبالتالي فإن الآثار المناخية للزيادة تثير القلق ويفضل الحد من انبعاثات ثاني أكسيد الكربون. حيث تعد صناعة الاسمنت مسئولة عن انبعاثات CO_2 بنسبة تبلغ 5% تقريباً مقارنة بالانبعاثات الناتجة عن الصناعات الأخرى.

ويعد خليطاً من المواد الخام الغنية بالحجر الجيري مطلوباً للحصول على متخلفات احتراق الاسمنت البورتلاندي غنية بالأليت (الذي يمثل شكل مشوب من C_3S). ويمكن الحد من انبعاثات CO_2 عند إنتاج متخلفات احتراق الاسمنت البورتلاندي بنسبة تصل إلى 10% تقريباً وذلك إذا تمت إزالة مكون C_3S تماماً من مخلفات احتراق الاسمنت البورتلاندي. ويمكن القيام بذلك إذا تم تقليل كمية الحجر الجيري في المواد الخام بنسبة 10% تقريباً؛ وبالتالي سوف تقل كمية CO_2 المنبعثة من الحجر الجيري أثناء التكلس للحصول على أكسيد الكالسيوم، كما ينبغي أن تكون كمية الوقود اللازمة للإمداد بالطاقة لهذا التحويل الماص للحرارة. على الرغم من ذلك، يمثل C_3S أهم مكون للأسمنت البورتلاندي كما يتحكم إلى حد كبير في شكه وصلادته.

وتعد مخلفات الاحتراق للأسمنت البورتلاندي ذات محتوى أليت منخفض غنية بالبيلايت (والذي يكون على شكل مشوب من C_2S). على الرغم من أن الأسمنت البورتلاندي الغني بالبالايت لا

يوفر قوة على المدى القصير كافية لتفي بالمتطلبات القياسية ولا تحقق الأداء المطلوب لتطبيقات الخرسانة الحديثة.

وتعد الأنواع الأخرى من الأسمنت معروفة بأنها ينبعث من إنتاجها CO_2 أقل مما ينبعث من الأسمنت البورتلاندي. وتعد أنواع الأسمنت التي تعتمد على مكونات سلفو ألومينات الكالسيوم، التي يشار إليها بالاختصار CSA، ضرورية لأنها يمكن إنتاجها باستخدام انبعاث أقل من CO_2 الصناعي ودون الحاجة إلى استخدام مواد خام باهظة التكلفة. وتشتمل أنواع أسمنت السلفو ألومينات على طور سلفو ألومينات الكالسيوم $C_4A_3\$$، المعروف باسم "ملح Klein" أو "ye'elimite"، الذي يجعل من الممكن الحصول على قوة ضاغطة مبكرة كبيرة.

ويعد استخدام "ألكانول أمينات" على سبيل المثال داي إيثانول أمين وتراي إيثانول أمين كمواد معجلة لتقليل زمن الشك ولزيادة القوة الضاغطة المبكرة (مثال، ليوم واحد) للأسمنت البورتلاندي الذي يحتوي على الخرسانة معروفاً. وقد تبين أنه يتم استخدام تراي إيثانول الأمين بجرعات منخفضة (بشكل نمطي <0.03%) كوسيلة مساعدة لطحن مخلفات احتراق الاسمنت البورتلاندي. ويعد أيضاً استخدام أملاح كالسيوم معينة باعتبارها مواد معجلة للشك والتصليد في الاسمنت البورتلاندي معروفاً. كما تبين أن التعجيل باستخدام كلوريد الكالسيوم يعد حفزياً بصورة أساسية ويعد C_3S الأكثر تأثيراً.

ولقد تم الآن اكتشاف أنه يمكن استخدام ألكانول الأمين لتعديل خواص الأسمنت الذي يحتوي على بيلايت-كالسيوم سلفو ألومينات أكسيد الحديديك (يشار إليه فيما بعد بأسمنت BCSAF)

لتحسين القوة عند فترات متأخرة، على وجه الخصوص أكثر من 30 يوم، وخواص الاسمنت والملاط والخرسانة التي تحتوي عليه. يمكن أن يوفر استخدام ملح الكالسيوم بالاتحاد مع ألكانول الأمين التعزيز بقوة إضافية، على وجه الخصوص عند فترة متأخرة. يسعى الاختراع الحالي إلى توفير خليط من أسمنت BCSAF الذي يقدم، في مواد رابطة هيدروليكية تحتوي عليه، خواص القوة الانسيابية والميكانيكية مقارنة بتلك الخواص للاسمنت البورتلاندي التقليدي و/أو التي توفر قوة ضاغطة لـــ 28 يوم و/أو 90 يوم إضافية في الملاط والخرسانة التي تحتوي عليه.

الكشف عن الاختراع:

بالتالي يوفر الاختراع الحالي تركيبة أسمنت BCSAF مشتملة على: مخلفات احتراق BCSAF لها التركيبة المعدنية التالية، على أساس الوزن الإجمالي لمخلفات الاحتراق:

5 حتى 30%، ويفضل من 10 حتى 20%، من طور ألومينو أكسيد حديديك الكالسيوم له الصيغة العامة:

$C_2A_XF_{(1-X)}$ ، حيث x تمثل من 0.2 حتى 0.8؛

10 حتى 35% من طور سلفو ألومينات الكالسيوم؛

40 حتى 75%، ومن المفضل من 45 حتى 65%، بيلايت (C_2S)؛

من 0.01 حتى 10% في إجمالي واحد أو أكثر من الأطوار الصغيرة التي تم اختيارها من كبريتات الكالسيوم، كبريتات معدنية قلوية، بيروفيسكيت، ألومينات الكالسيوم، جهلنيت، جير حر وبريكلاز و/أو الطور الزجاجي مثل خبث الفرن العالي أو الزجاج الهيدروليكي؛

ألكانول الأمين.

ومن المفضل أن يكون لألكانول الأمين من تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي الصيغة العامة:

$$NX_pR_{(3-p)} \qquad (I)$$

حيث p تمثل جزء من 1 حتى 3، R تمثل ذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيل لها الصيغة العامة:

$$-C_qH_{2q+1} \qquad (II)$$

حيث q تمثل جزء من 1 إلى 5؛

X تمثل مجموعة لها الصيغة العامة:

$$-(C_nH_{2n})-OA \qquad (III)$$

حيث n تمثل جزء من 2 إلى 5 و $-(C_nH_{2n})-$ قد تكون خطية أو متفرعة؛

أو X تمثل مجموعة لها الصيغة العامة:

$$-(C_mH_{2m})-NY_tR_{(2-t)} \qquad (IV)$$

حيث m تمثل جزء من 2 إلى 5، وY تمثل مجموعة لها الصيغة العامة (III) كما تم تعريفها مسبقاً، t تمثل 1 أو 2 و $-(C_mH_{2m})-$ قد تكون خطية أو متفرعة.

ومن المفضل بدرجة كبيرة، أن تمثل p الجزء 2 أو 3.

ومن المفضل بدرجة كبيرة، أن تمثل R ذرة هيدروجين (-H) أو مجموعة ميثيل ($-CH_3$).

ومن المفضل بدرجة كبيرة، أن تكون المجموعة التي تم تمثيلها بـــ OA- في الصيغة العامة (III) أعلاه هيدروكسي (-OH)، حيث تمثل الحالة A ذرة هيدروجين. ولكن يمكن أن تمثل A أيضاً مجموعة حماية متوافقة مع الاسمنت، في هذه الحالة، من المفضل أن يكون OA- قابل للتحلل بالماء بالنسبة للهيدروكسي تحت ظروف قلوية موجودة في خليط أسمنت BCSAF بعد إضافة الماء.

ويفضل بدرجة كبيرة، أن تمثل n الجزء 2.

من الملاحظ أيضاً أنه عندما تكون n=2 في جميع المجموعات ذات الصيغة العامة III الموجودة في الجزئ، ويطلق على ألكانول الأمين هنا "ألكانول أمين صغير"، وعندما تكون n أكبر من 2 في بعض المجموعات التي لها الصيغة العامة III أو جميعها الموجودة في الجزئ، يطلق على ألكانول الأمين هنا "ألكانول أمين كبير".

ومن المفضل أن يكون ألكانول الأمين صغيراً مثل تراي إيثانول أمين (TEA)، داي إيثانول أمين (DEA)، أو ميثيل-داي إيثانول الأمين (MDEA)، ويفضل بدرجة كبيرة DEA أو MDEA.

الوصف التفصيلي للاختراع الحالي:

وفقاً لأحد نماذج الاختراع الحالي، يكون ألكانول الأمين إما تراي إيثانول أمين (TEA)، أو داي إيثانول أمين (DEA)، أو تتراكيس-هيدروكسي-إيثيل-إيثيلين-ديامين (THEED)، أو ميثيل-داي إيثانول أمين (MDEA)، أو خليط منها.

ويكون ألكانول الأمين المفضل وفقاً للاختراع الحالي عبارة عن DEA أو MDEA.

وقد يكون ألكانول أمين على شكل قاعدة حرة أو ملح منها، على سبيل المثال أسيتات، جلوكونات، كبريتات، نترات أو ملح كلوريد. عندما يكون A عبارة عن مجموعة حماية، يفضل أن يكون مجموعة ألكانول، على سبيل المثال وفقاً للصيغة العامة R'CO حيث R' تمثل مجموعة ألكيل ذات سلسلة خطية أو متفرعة لها من 1 إلى 4 من ذرات كربون، ومن المفضل مجموعة أستيل (حيث R' تمثل ميثيل).

ويمكن أن يكون ألكانويل الأمين وفقاً لنموذج محدد كبيراً على سبيل المثال تراي أيزو بروبانول أمين (TIPA).

ومن المفضل أن تشتمل تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي على 0.01 إلى 1% بالوزن، ويفضل من 0.03 إلى 0.3%، على سبيل المثال حوالي 0.1% من ألكانول أمين.

وكذلك قد تشتمل تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي على ملح كالسيوم قابل للتحلل في الماء.

يشير التعبير "ملح كالسيوم قابل للتحلل في الماء" كما هو مستخدم في هذا الوصف متضمناً ذلك عناصر الحماية المرفقة إلى ملح كالسيوم له قابلية للذوبان في الماء عند 25°م لـ 100 جم/لتر على الأقل. ويفضل أن يكون لملح الكالسيوم وزن جزيئي أقل من 1000، ويفضل بدرجة كبيرة

أقل من 400. وتتضمن أملاح الكالسيوم نتريت، نترات، كلوريد، بروميد، ثيوسيانات، فورمات، أسيتات وثيوكبريتات. ويفضل نتريت الكالسيوم ونترات الكالسيوم.

ومن المفضل أن تشتمل تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي على 0.1 إلى 10% بالوزن، ويفضل من 1 إلى 4%، على سبيل المثال حوالي 2% من ملح الكالسيوم (تم التعبير عنه باعتباره ملح لا مائي).

ومن المفضل أن تشتمل مخلفات الاحتراق في تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي على واحد أو أكثر من لاعناصر الثانوية تم اختيارها من الكبريت، الماغنيسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، البورون، الفسفور، الزنك، المنجنيز، التيتانيوم، الفلور، والكلور، الموجود بالكميات التالية:

من 3 إلى 10% من الكبريت الذي تم التعبير عنه باعتباره أنهيدريد الكبريتيك؛

حتى 5% من الماغنيسيوم الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد الماغنيسيوم؛

حتى 5% من الصوديوم الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد الصوديوم؛

حتى 5% من البوتاسيوم الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد البوتاسيوم؛

حتى 3% من البورون الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد البورون؛

حتى 7% من الفسفور الذي تم التعبير عنه باعتباره أنهيدريد الفسفور؛

حتى 5% من الزنك، المنجنيز، التيتانيوم، أو خلائط منها، تم التعبير عنها باعتبارها أكاسيد هذه العناصر؛

حتى 3% من الفلور، الكلور، أو خليط منها الذي تم التعبير عنه باعتباره فلوريد الكالسيوم، وكلوريد الكاسيوم؛

ويكون المحتوى الإجمالي للعناصر الثانوية، التي تم التعبير عنها كما هو محدد أعلاه، أقل من أو مساوياً لـ 15%.

وسوف يكون مفهوماً أن محتوى الكبريت المقدم أعلاه يمثل الكبريت الإجمالي الموجود في مخلفات الاحتراق.

وبشكل مفضل، تشتمل مخلفات الاحتراق في تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي باعتبارها عناصر ثانوية في الصيغة الكيميائية على:

من 4 إلى 8% من الكبريت الذي تم التعبير عنه باعتباره أنهيدريد الكبريتيك؛

من 1 إلى 4% من الماغنيسيوم الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد الماغنيسيوم؛

من 0.1 إلى 2% من الصوديوم الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد الصوديوم؛

من 0.1 إلى 2% من البوتاسيوم الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد البوتاسيوم؛

حتى 2% من البورون الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد البورون؛

حتى 4% من الفسفور الذي تم التعبير عنه باعتباره أنهيدريد الفسفور؛

حتى 3% من الزنك، المنجنيز، التيتانيوم، أو خلائط منها، تم التعبير عنها باعتبارها أكاسيد هذه العناصر؛

حتى 1% من الفلور، الكلور، أو خليط منها الذي تم التعبير عنه باعتباره فلوريد الكالسيوم، وكلوريد الكاسيوم؛

ومن المفضل بدرجة كبيرة، أن تشتمل مخلفات الاحتراق في تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي على:

من 0.2 إلى 1% من الصوديوم الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد الصوديوم؛

من 0.2 إلى 1% من البوتاسيوم الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد البوتاسيوم؛

من 0.2 إلى 2% من البورون الذي تم التعبير عنه باعتباره أكسيد البورون؛

الفلور بالإضافة إلى الكلور أقل من أو مساوياً لـ 1%، تم التعبير عنهما باعتبارهما فلوريد الكالسيوم، وكلوريد الكاسيوم.

ويتمثل العنصر الثانوي المفضل في مخلفات الاحتراق في تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي في البورون الذي، يتم إدخاله في الخليط الخام على شكل، على سبيل المثال، بورات الصوديوم المائية، مما يشجع عل تشكيل طور بيلايت 'a أثناء تكون مخلفات الاحتراق. ومن المفضل تبلور طور البيلايت لمخلفات الاحتراق كلياً أو جزئياً في شكل 'a. ويفضل أن يكون 50% بالوزن على الأقل من طور البيلايت لمخلفات الاحتراق على شكل 'a.

ومن المفضل أن تشتمل مخلفات الاحتراق على الأقل على الأكاسيد الرئيسية التالية الموجودة بنسب متناسبة يتم التعبير بالنسبة المئوية من إجمالي وزن مخلفات الاحتراق:

CaO: 50 إلى 61%

Al_2O_3: 9 إلى 22%

SiO_2: 15 إلى 25%

Fe_2O_3: 3 إلى 11%

بالمقارنة بطور الأليت (C_3S)، وهو المكون الرئيسي لأسمنت بورتلاند، تعد الكمية الأكبر من طور الأليت (C_3S) في مخلفات الاحتراق مفيدة. الأمر الذي يؤدي إلى إختزال استهلاك الطاقة وكذلك

إختزال انبعاثات CO_2. علاوة على ذلك، يساهم البيلايت في تطوير القوة على المدى الطويل لأسمنت BCSAF.

يمكن تحضير مخلفات احتراق BCSAF باستخدام عملية تشتمل على التكلس، عند درجة حرارة تتراوح بين 1150 °م و1350 °م، ويفضل من 1220 °م حتى 1320 °م، لمدة 15 دقيقة على الأقل في جو مؤكسد بدرجة كافية لتجنب الإختزال الكبير لكبريتات الكالسيوم الموجودة لإنتاج ثاني أكسيد الكبريت.

ويعد الخليط الخام المشتمل على مادة خام أو خليط من المواد الخام قادراً عن طريق تكوين مخلفات الاحتراق على توفير الأطوار $C_2A_xF_{(1-x)}$، حيث تكون x من 0.2 حتى 0.8، و $C_4A_3\$$ وC_2S بالنسب المطلوبة؛ ويفضل واحد أو أكثر من مواد الإضافة بما يوفر عنصر ثانوي تم اختياره من الكبريت، الماغنيسيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، البورون، الفسفور، الزنك، المنجنيز، التيتانيوم، الفلور، الكلور، أو خليط منها، بكميات يتم حسابها وبالتالي، وبعد تكوين مخلفات الاحتراق، تكون الكمية المناظرة للعناصر الثانوية، التي تم التعبير عنها كما هو محدد مسبقاً، أقل من أو تساوي 15% بالوزن على أساس الوزن الإجمالي لمخلفات الاحتراق.

وبشكل نمطي ينخفض انبعاث CO_2 بما يتجاوز 20% فيما يتعلق بما ينتج عن مخلفات الاحتراق من اسمنت بورتلاند التقليدي.

وتتضمن المواد الخام المستخدمة في إنتاج مخلفات الاحتراق للاستخدام في الاختراع الحالي حجر جير الفوسفات، حجر جير الماغنيسيوم، طين، رماد متطاير، رماد الموقد، رماد ذو طبقة مميعة، اللاتريت، بوكسيت، طفل أحمر، خبث، مخلفات الاحتراق، جبس، كبريتات الكالسيوم المائية،

نزع كبريتات الكالسيوم المائية، الجبس الفوسفاتي، طين نزع الكبريت، الخبث الصناعي، وخلائط منها.

ويمكن أن تكون العناصر الثانوية للإمداد بمواد الإضافة عبارة عن المواد الخام ذاتها إلى حد أنها تتضمن العناصر الثانوية المطلوبة بكميات متناسبة أو مركبات محددة من هذه العناصر الثانوية، على سبيل المثال الأكاسيد مثل أكاسيد الصوديوم، البوتاسيوم، الماغنيسيوم، البورون (على وجه التحديد بورات الصوديوم المائية)، الزنك، الماغنيسيوم، التيتانيوم، مركبات الهاليد مثل فلوريد وكلوريد الكالسيوم والكبريتات على وجه التحديد كبريتات الكالسيوم.

ومن المفهوم إن التعبير "العناصر الثانوية للإمداد بمواد الإضافة" يشير إلى مركبات تحسن من قدرة إنتاج مخلفات الاحتراق من خليط المواد الخام، التي تستقر عند الشكل البللوري المطلوب لواحد أو أكثر من الأطوار وذلك، على سبيل المثال، لتحسين قدرتها على التفاعل.

ووفقاً لأحد سمات الاختراع الحالي، يتم تحضير تركيبة الاسمنت وفقاً للاختراع الحالي عن طريق طحن مخلفات احتراق BCSAF، اختيارياً باستخدام ملح الكالسيوم القابل للذوبان في الماء و/أو ألكانول الأمين، أو إذا اقتضى الأمر، إضافة ملح الكالسيوم القابل للذوبان في الماء و/أو ألكانول الأمين إلى مخلفات الاحتراق المطحونة لإنتاج تركيبة الاسمنت وفقاً للاختراع الحالي.

ويمكن طحن مخلفات الاحتراق باستخدام، على سبيل المثال، كبريتات الكالسيوم (مثل الجبس). عندما يتم إدخال كمية زائدة من كبريتات الكالسيوم داخل الخليط الخام للحصول على أنهيدريت في مخلفات الحتراق، ويمكن تحضير الاسمنت مباشرة عن طريق طحن مخلفات الاحتراق دون جبس

إضافي. ومن المفضل أن يتم طحن مخلفات الاحتراق على سطح محدد Blaine يتجاوز 3000 سم^2/جم، ويفضل أن يتجاوز 3500 سم^2/جم.

ويمكن أن يشتمل الاسمنت على مواد المصدر لكبريتات الكالسيوم و/أو أكسيد الكالسيوم.

وبشكل مفضل، تشتمل تركيبة الاسمنت وفقاً للاختراع الحالي على ما يصل إلى 15% بالوزن من إجمالي وزن الاسمنت، من مادة تم اختيارها من الجبس، أنهيدريت وجزئية الهيدرات. ويفضل أن تشتمل تركيبة الاسمنت وفقاً للاختراع الحالي أيضاً على ما يصل إلى 30% بالوزن من الاسمنت على أساس الوزن الإجمالي، من مادة مالئة (والتي قد تكون، على سبيل المثال، حاملة أو قد تكون مادة أسمنتية مكملة)، على سبيل المثال مادة واحدة على الأقل تم اختيارها من الحجر الجيري، البوزولان، رماد متطاير، خبث الفرن العالي. وعند وجود المادة المالئة، تعتمد كمية ملح الكالسيوم وألكانول أمين على كمية الاسمنت + المادة المالئة.

وقد تشتمل تركيبة اسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي على مادة معجلة أو مثبط للشك و/أو التصليد. وتتضمن مثبطات الشك الجلوكونات، سكاريدات، حمض الفسفور أو مثبطات حمض الكربوكسيليك أو خلائط منها.

وعند استخدام تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً للاختراع الحالي، يمكن ضبط نسبة الماء/الاسمنت باستخدام، على سبيل المثال، عوامل مختزلة للماء و/أو ملدنات فائقة.

في The Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology, V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984: تم تعريف مختزل الماء بإنه عبارة عن مادة مضافة تختزل كمية ماء الخلط في الخرسانة وذلك لصلاحيتها للعمل المعروفة بشكل نمطي بنسبة تتراوح

بين 10-15%. وتتضمن مختزلات الماء، على سبيل المثال، ليجنوسلفونات، أحماض هيدروكسي الكربوكسيليك، كربوهيدرات، وغير ذلك من المركبات العضوية المخصصة، على سبيل المثال جليسرول، بولي فينيل الكحول، ألومينو-ميثيل-سيليكونات الصوديوم، حمض السلفانيك والكازيين.

وتنتمي الملدنات الفائقة إلى فئة جديدة من مختزلات الماء التي تختلف من الناحية الكيميائية عن مختزلات الماء الطبيعية وقادرة على اختزال محتوى الماء بنسبة 30% تقريباً. وقد تم تصنيف الملدنات الفائقة على نطاق واسع في أربع مجموعات: ناتج تكثيف نافثالين فورمالداهيد المسلفن (SNF) (بصفة عامة ملح الصوديوم)؛ أو ناتج تكثيف ميلامين فورمالداهيد المسلفن (SMF)؛ ليجنوسلفونات معدلة (MLS)؛ وغيرها. وتتضمن الملدنات الفائقة الأحدث مركبات بولي كربوكسيلية مثل بولي أكريلات. وبشكل مفضل، تكون الملدنات الفائقة عبارة عن جيل جديد من الملدنات الفائقة، على سبيل المثال، بوليمر مشترك يحتوي على بولي إيثيلين الجليكول باعتباره سلسلة تطعيمية ووظائف كربوكسيلية في السلسلة الرئيسية مثل إيثر بولي كربوكسيليك. وقد يتم أيضاً استخدام بولي كربوكسيلات-بولي سلفونات الصوديوم وبولي أكريلات الصوديوم. ويمكن أيضاً استخدام ملدنات فائقة لمشتق حمض الفوسفونيك. وتعتمد كمية الملدن الفائق المطلوبة بصفة عامة على قابلية الاسمنت للتفاعل. فكلما انخفضت القابلية للتفاعل، انخفضات كمية الملدن الفائق المطلوبة. ولتقليل المحتوى القلوي الإجمالي، يمكن استخدام الملدن الفائق باعتباره كالسيوم بخلاف ملح الصوديوم. وتعد هذه الخلائط منتجات متوافرة تجارياً. وتتضمن أمثلة على هذه المنتجات OPTIMA100® و® optima175، حيث يتم تسويقها من قبل CHRYSO®.

ويمكن استخدام تركيبات الاسمنت وفقاً للاختراع الحالي في البناء وفي إنتاج وحدات جاهزة.

يوفر الاختراع الحالي أيضاً طيناً سائلاً، خرساة أو ملاط يشتمل على تركيبة أسمنت بيلايت-BCSAF وفقاً للاختراع الحالي وعملية لتحضيرها. وبصفة عامة،تكون نسبة الماء إلى نسبة الاسمنت ≥1، على سبيل المثال 0.1 حتى 1، ويفضل من 0.3 حتى 0.8، على سبيل المثال 0.5 تقريباً.

يوفر الاختراع الحالي أيضاً عملية لتحضير طين سائل، خرسانة أو ملاط تشتمل على خلط اسمنت BCSAF مع ألكانول أمين.

وقد تشتمل عملية الاختراع الحالي كذلك على خطوة إضافة ملح الكالسيوم القابل للذوبان في الماء.

يوفر الاختراع الحالي أيضاً منتج مشتمل على ألكانول أمين للاستخدام المتزامن، المنفصل أو التتابعي في تحضير تركيبة الاسمنت أو الطين السائل، الملاط أو الخرسانة وفقاً للاختراع الحالي.

يتعلق الاختراع الحالي أيضاً باستخدام ألكانول أمين لزيادة القوة الضاغطة للملاط والخرسانة التي تحتي على أسمنت BCSAF عند فترات متأخرة، يفضل بما يتجاوز 30 يوم، ويفضل بدرجة كبيرة بما يتجاوز 60 يوم، ويفضل بدرجة أكبر بما يتجاوز 90 يوم.

يتعلق الاختراع الحالي أيضاً باستخدام تراي إيثانول الأمين (TEA)، داي إيثانول الأمين (DEA)، تتراكيس هيدروكسي-إيثيل-إيثيلين-ديامين (THEED)، أو ميثيل-داي إيثانول الأمين (MDEA)، أو خليط منها لزيادة القوة الضاغطة للملاط والخرسانة التي تحتوي على اسمنت BCSAF عند فترات متأخرة، يفضل بما يتجاوز 30 يوم، ويفضل بدرجة كبيرة بما يتجاوز 60

يوم، ويفضل بدرجة أكبر بما يتجاوز 90 يوم. ويفضل استخدام داي إيثانول أمين (DEA) أو ميثيل داي إيثانول الأمين (MDEA).

ويتعلق الاختراع الحالي أيضاً باستخدام داي إيثانول الأمين (DEA) أو ميثيل داي إيثانول الأمين (MDEA) لزيادة القوة الضاغطة للملاط والخرسانة التي تحتوي على أسمنت BCSAF عند 90 يوم. يتعلق الاختراع الحالي أيضاً باستخدام ألكانول أمين مع ملح الكالسيوم القابل للذوبان في الماء لزيادة القوة الضاغطة للملاط والخرسانة التي تحتوي على أسمنت BCSAF عند فترات متأخرة، يفضل بما يتجاوز 30 يوم، ويفضل بدرجة كبيرة بما يتجاوز 60 يوم، ويفضل بدرجة أكبر بما يتجاوز 90 يوم.

يتعلق الاختراع الحالي أيضاً باستخدام ملح الكالسيوم القابل للذوبان في الماء مع تراي إيثانول الأمين (TEA)، داي إيثانول الأمين (DEA)، تتراكيس هيدروكسي-إيثيل-إيثيلين-ديامين (THEED)، أو ميثيل-داي إيثانول الأمين (MDEA)، أو تراي أيزو بروبانول الأمين أو خليط منها لزيادة القوة الضاغطة للملاط والخرسانة التي تحتوي على اسمنت BCSAF عند فترات متأخرة، يفضل بما يتجاوز 30 يوم، ويفضل بدرجة كبيرة بما يتجاوز 60 يوم، ويفضل بدرجة أكبر بما يتجاوز 90 يوم.

في هذا الوصف، بما في ذلك عناصر الحماية المرفقة، ما لم يذكر خلاف ذلك، تكون النسب المئية بالوزن.

يتم توضيح الاختراع الحالي من خلال الأمثلة التالية.

مثال 1

تم تحضير الملاط القياسي وفقاً لـــ EN 196 باستخدام المكونات التالية:

أسمنت BCSAF (دفعة رقم 1) 450 جم

الماء 225 جم

الرمل القياسي 1350 جم

تم تحضير أسمنت BCSAF كما تم وصفه في مثال 6، لمخلفات الاحتراق 2 في جدول 7 وفقاً للبراءة الأمريكية رقم-أ-20070266903 US-A-20070266903.

تم تضمين ألكانول أمين، (تراي إيثانول أمين (TEA) أو تراي أيزو بروبانول أمين (TIPA)) و/أو نتريت الكالسيوم في عينات الملاط بكميات التي تمت الإشارة إليه في جدول 1 أدناه لإنتاج الملاط 1 حتى 12. يتم التعبير عن كمية ملح الكالسيوم بنسبة مئوية بالكتلة الجافة/الاسمنت. يتم التعبير عن كمية ألكانول أمين بالنسبة المئوية بكتلة الاسمنت.

تم قياس القوة الضاغطة للملاط الذي تم الحصول عليه 4×4×16 سم^3 باستخدام عينات الاختبار المنشوري التي تم تحضيرها عند 20°م باستخدام قوالب معدنية. تم تخزين عينات الاختبار في الماء عند 20°م لمدة 7 أو 28 يوم حتى يتم قياس القوة الضاغطة.

يتم توضيح النتائج التي تم الحصول عليها في جدول رقم 1.

جدول 1

عدد الملاط	نتريت الكالسيوم	ألكانول الأمين	القوة الضاغطة		
			7 أيام	28 أيام	90 أيام
1	-	-	29	32	-
2	-	TIPA %0.1	30	34	-

3	-	TEA %0.1	29	36	-
4	%1	-	29	32	51
5	%1	TIPA %0.1	31	34	59
6	%1	TEA %0.1	29	34	65
7	%2	-	31	35	39
8	%2	TIPA %0.1	33	36	68
9	%2	TEA %0.1	34	41	67
10	%4	-	35	42	45
11	%4	TIPA %0.1	34	42	73
12	%4	TEA %0.1	36	46	76

إن TEA أو TIPA وحدها لها تأثير قليل أو لا يكون لها تأثير على الاطلاق في القوة الضاغطة عند 7 أيام ولكن تزداد قيم عند 28 يوم، وتكون TEA ذات التأثير الأكبر في الاثنين.

يتزايد نتريت الكالسيوم في كل من القوى الضاغطة عند 7 و28 يوم بتركيزات متزايدة.

عندما يوجد كل من ألكانول أمين ونتريت الكالسيوم، تتزايد القوة عند 7 أيام بتركيز نتريت الكالسيوم المتزايد. وتتزايد القوة الضاغطة أيضاً عند 28 يوم بدرجة كبيرة. بالإضافة إلى ذلك، يكون TEA أكثر فعالية من TIPA بشكل ملحوظ باعتباره معزز قوة في أسمنت BCSAF، بينما يكون ملاط اسمنت بورتلاند TIPA أكثر فاعلية بدرجة كبيرة من TEA.

تتزايد القوة عند 90 يوم باستخدام ألكانول الأمين ونتريت الكالسيوم بدرجة كبيرة مقارنة بنتريت الكالسيوم وحده.

مثال 2

تم تحضير الملاط القياسي وفقاً لـ EN 196 باستخدام المكونات التالية:

أسمنت BCSAF (دفعة رقم 1) 315 جم

مادة الحجر الجيري المالئة 135 جم

الماء 225 جم

الرمل 1350 جم

(ملحوظة: بغرض صياغة ملاط EN 196، تعتبر مادة الحجر الجيري المالئة جزء من الاسمنت، وهكذا يظل محتوى الاسمنت الإجمالي يمثل 450 جم)

تم تضمين ألكانول أمين، تراي إيثانول أمين (TEA) أو تراي أيزو بروبانول أمين (TIPA) و/أو نتريت أو نترات الكالسيوم في عينات الملاط بالكميات التي تمت الإشارة إليها في جدول 2 أدناه لإنتاج الملاط 13 حتى 21. يتم التعبير عن كمية ملح الكالسيوم بنسبة مئوية بالكتلة الجافة/(الاسمنت +المادة المالئة). يتم التعبير عن كمية ألكانول أمين بالنسبة المئوية بكتلة الاسمنت +المادة المالئة.

يتم توضيح النتائج التي تم الحصول عليها في جدول رقم 1.

جدول 2

عدد الملاط	نتريت الكالسيوم	ألكانول الأمين	القوة الضاغطة		
			7 أيام	28 أيام	90 أيام
13	-	-	15	17	-
14	%1	-	17	19	21
15	%1	TEA %0.1	15	20	24
16	%2	-	17	20	23
17	%2	TEA %0.1	16	21	25

22	21	18	-	%4	18
35	25	17	TEA %0.1	%4 نترات الكالسيوم	19
-	22	21	-	%7.1	20
-	27	22	TEA %0.1	%7.1	21

تعد جرعة نترات الكالسيوم بأرقام الملاط 20 و21 متكافئة، على أساس مولاري متناسب مع الاسمنت+مادة مالئة بنسبة 4% من جرعة نتريت الكالسيوم المستخدمة في أرقام الملاط 18، و19. تمت إضافة نتريت الكالسيوم باعتباره محلول مركز. ولنتريت الكالسيوم وزن مولاري يبلغ 138 جم. تمت إضافة نترات الكالسيوم باعتباره تترا هيدرات على شكل مسحوق (وزن مولاري 236 جم).

وتكون كمية كل ملح مضاف لكل 100 جم من الاسمنت +المادة المالئة:

نتريت الكالسيوم: 132/4=30 مل مول

نترات الكالسيوم: 236/7.1=30 مل مول

يتزايد نتريت الكالسيوم أو نترات الكالسيوم لكل من القوى الضاغطة عند 7 و28 يوم.

عندما يكون كل من ألكانول الأمين ونتريت أو نترات الكالسيوم موجوداً، لا تتأثر القوة عند 7 أيام أو تتزايد بصورة ضئيلة. وتتزايد القوة الضاغطة عند 28 يوم بدرجة كبيرة. على الرغم من ذلك، على عكس الأنشطة ذات الصلة لزيادة القوة الضاغطة لملاط الاسمنت البورتلاندي (حيث يكون TIPA أكثر فاعلية من TEA)، يكون TEA أكثر فاعلية من TIPA.

مثال 3

يتم تحضير ملاط قياسي وفقاً لـ EN 196 باستخدام المكونات التالية:

أسمنت BCSAF (دفعة رقم 2) 337.5 جم

مادة الحجر الجيري المالئة 112.5 جم

الماء 225 جم

الرمل 1350 جم

(ملحوظة: بغرض صياغة ملاط EN 196، تعتبر مادة الحجر الجيري المالئة جزء من الاسمنت، وهكذا يظل محتوى الاسمنت الإجمالي يمثل 450 جم)

تم تضمين ألكانول أمين، مع أو بدون نتريت أو نترات الكالسيوم في عينات الملاط بالكميات التي تمت الإشارة إليها في جدول 3 أدناه لإنتاج الملاط 22 حتى 30. يتم التعبير عن كمية ملح الكالسيوم بنسبة مئوية بالكتلة الجافة/(الاسمنت +المادة المالئة). يتم التعبير عن كمية ألكانول أمين بالنسبة المئوية بكتلة الاسمنت +المادة المالئة.

تم اختبار القوة الضاغطة للملاط التي تم إنتاجها باستخدام الاجراء الذي تم وصفه في مثال 1. يتم توضيح النتائج التي تم الحصول عليها في جدول رقم 3.

جدول 3

أرقام الملاط	نترات الكالسيوم	ألكانول أمين	قوة ضاغطة (ميجا باسكال)	
			28 يوم	90 يوم
22	-	-	4,22	2,24
23	%3	TEA %0.1	1,27	30
24	-	DEA %0.1	3,23	7,32
25	%3	DEA %0.1	1,26	1,29
26	-	MDEA %0.1	25	7,31

27	%3	MDEA %0.1	1,27	3,28
28	-	THEED %0.1	24	5,25
29	%3	THEED %0.1	1,27	5,28
30	%3	TIPA %0.1	7,24	4,27

في غياب نترات الكالسيوم، يقدم MDEA أكبر تعزيز قوة عند 28 يوم، ويقدم DEA أكبر تعزيز قوة عند 90 يوم.

وفي وجود نترات الكالسيوم، تقدم جميع مركبات ألكانول الأمين تعزيزات قوة جيدة عند كل من 28 يوم و90 يوم.

عناصر الحماية

1 1- تركيبة أسمنت بيلايت-كالسيوم سلفو ألومينات أكسيد الحديديك (BCSAF)

2 مشتملة على:

3 مخلفات احتراق BCSAF لها التركيبة المعدنية التالية، على أساس الوزن الإجمالي لمخلفات

4 الاحتراق:

5 5 حتى 30%، ويفضل من 10 حتى 20%، من طور ألومينو أكسيد حديديك

6 الكالسيوم له الصيغة العامة:

7 $C_2AxF_{(1-x)}$ ، حيث x تمثل من 0.2 حتى 0.8؛

8 10 حتى 35% من طور سلفو ألومينات الكالسيوم؛

9 40 حتى 75%، ومن المفضل من 45 حتى 65%، بيلايت (C_2S)؛

10 من 0.01 حتى 10% في إجمالي واحد أو أكثر من الأطوار الصغيرة التي تم اختيارها

11 من كبريتات الكالسيوم، كبريتات معدنية قلوية، بيروفيسكيت، ألومينات الكالسيوم،

12 جهلنيت، جير حر وبريكلاز و/أو الطور الزجاجي مثل خبث الفرن العالي أو الزجاج

13 الهيدروليكي؛ وألكانول الأمين.

1 2- تركيبة وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث تشتمل أيضاً على ملح كالسيوم قابل للذوبان

2 في الماء.

1 3- تركيبة وفقاً لعنصر الحماية 2، حيث يكون لملح الكالسيوم قابلية للذوبان في الماء

2 عند 25°م في 100جم/لتر على الأقل.

1 4- تركيبة وفقاً لعنصر الحماية 2 أو 3، حيث يكون ملح الكالسيوم عبارة عن نتريت

2 الكالسيوم.

1 5- تركيبة وفقاً لعنصر الحماية 2 أو 3، حيث يكون ملح الكالسيوم عبارة عن نترات

الكالسيوم.

6- تركيبة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة حيث يكون لألكانول الأمين الصيغة العامة:

$$NX_pR_{(3-p)} \qquad (I)$$

حيث p تمثل جزء من 1 حتى 3، R تمثل ذرة هيدروجين أو مجموعة ألكيل لها الصيغة العامة:

$$-C_qH_{2q+1} \qquad (II)$$

حيث q تمثل جزء من 1 إلى 5؛

X تمثل مجموعة لها الصيغة العامة:

$$-(C_nH_{2n})-OA \qquad (III)$$

حيث n تمثل جزء من 2 إلى 5 و $-(C_nH_{2n})-$ قد تكون خطية أو متفرعة؛

أو X تمثل مجموعة لها الصيغة العامة:

$$-(C_mH_{2m})-NY_tR_{(2-t)} \qquad (IV)$$

حيث m تمثل جزء من 2 إلى 5، وY تمثل مجموعة لها الصيغة العامة (III) كما تم تعريفها مسبقاً، t تمثل 1 أو 2 و $-(C_mH_{2m})-$ قد تكون خطية أو متفرعة.

7- تركيبة وفقاً لعنصر الحماية 6، حيث يكون ألكانول أمين عبارة عن إما تراي إيثانول أمين (TEA)، داي إيثانول أمين (DEA)، أو تتراكيس-هيدروكسي-إيثيل-إيثيلين-ديامين (THEED)، أو ميثيل-داي إيثانول أمين (MDEA)، أو خليط منها

8- تركيبة وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة حيث تشتمل على 0.01 حتى 1% بالوزن من ألكانول أمين، ويفضل من 0.03 إلى 0.3%.

9- طين سائل أو ملاط أو خرسانة مشتملة على تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً لأي من

العناصر السابقة.

10- عملية لتحضير طين سائل أو ملاط أو خرسانة وفقاً لعنصر الحماية 9 حيث تشتمل على خلط تركيبة أسمنت BCSAF كما تم تحديده في عنصر الحماية رقم 1 مع ألكانول أمين.

11- ناتج مشتمل على ألكانول أمين للاستخدام الفوري أو المنفصل أو التتابعي عند تحضير تركيبة أسمنت BCSAF وفقاً لعنصر الحماية 1 أو الطين السائل أو خرسانة وفقاً لعنصر الحماية 9.

12- استخدام ألكانول أمين لزيادة القوة الضاغطة للملاط والخرسانة التي تحتوي على أسمنت BCSAF عند فترات متأخرة.

13- استخدام داي إيثانول أمين (DEA)، أو ميثيل-داي إيثانول الأمين (MDEA) لزيادة القوة الضاغطة للملاط والخرسانة التي تحتوي على اسمنت BCSAF عند فترات متأخرة.

14- الاستخدام وفقاً لعنصر الحماية 12 أو 13 لزيادة القوة الضاغطة عند 90 يوم.