



CH 679 149 A5



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

① CH 679 149 A5

⑤ Int. Cl.⁵: C 04 B 7/30
C 04 B 22/06
C 04 B 24/18
C 04 B 24/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 1888/89

⑦ Inhaber:
Sika AG, vormals Kaspar Winkler & Co., Zürich

㉑ Anmeldungsdatum: 19.05.1989

⑦ Erfinder:
Bürge, Theodor A., Geroldswil
Bodenmann, Eugen, Zürich

㉒ Patent erteilt: 31.12.1991

④ Patentschrift
veröffentlicht: 31.12.1991

⑦ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑤ Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel für die Herstellung von Bau- und Werkstoffen.

⑤ Das erfindungsgemässe hochreaktive, hydraulische Bindemittel für die Herstellung von Bau- und Werkstoffen enthält gebrannten Ölschiefer und wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

- einem amorphen Oxid 3- und/oder 4-wertiger Kationen,
- einem amorphen Hydroxid 3- und/oder 4-wertiger Kationen, und
- einem Aluminat 1- und/oder 2-wertiger Kationen, sowie

wenigstens ein wasserreduzierendes Mittel.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein hochreaktives, hydraulisches Bindemittel für die Herstellung von Bau- und Werkstoffen.

5 Die konventionellen hydraulischen Bindemittel wie Zement und Kalk haben Abbindezeiten um 5 Stunden und eine ausgeprägt langsame Festigkeitsentwicklung. Für viele Anwendungen wie z.B. der Reparatur von Strassen, Brücken, Fluggpisten etc. ist jedoch ein rasches Erhärten äusserst wichtig.

Durch kürzere Reparaturzeiten können diese Bauwerke rascher wieder dem Verkehr übergeben werden und damit enorme Kosten gespart werden. Eine rasche Festigkeitsentwicklung ist deshalb von volkswirtschaftlichem Interesse.

10 Ölschiefer ist ein fossiler Energieträger, welcher eine beträchtliche Menge organischer Materie in einer Matrix von feinen anorganischen Mineralien enthält. Um das Öl aus dem Ölschiefer zu gewinnen, muss die organische Substanz, das Kerogen, thermisch zersetzt werden. Zurück bleibt ein anorganischer Rückstand, welcher als gebrannter Ölschiefer bezeichnet wird. Ein grosser Teil des heute anfallenden gebrannten Ölschiefers muss nutzlos auf Deponien entsorgt werden.

15 Die grössten Vorkommen an Ölschiefer liegen in den USA, Brasilien, UDSSR, Kanada, Italien, Deutschland und Australien.

Neben der Bezeichnung Ölschiefer, bituminöser Schiefer oder Kerogen-Gestein findet man Namen, die sich auf das Material einer bestimmten Lagerstätte oder eines Gebietes beziehen, wie z.B. Blätterkohle, Coorongite, Ichthyol-Schiefer, Kukersit, Marahunit, Posidonienschiefer, Stinkschiefer, Tasmannit oder Torbanit.

20 Die häufigsten Mineralien in den Ölschieferablagerungen sind Quarz, Feldspat, verschiedene Typen von Ton und verschiedene Carbonate, z.B. Calcium- und Magnesiumcarbonat.

25 **Tab. 1**
Mineralogische Zusammensetzung der anorganischen Substanz amerikanischer Ölschiefer (Green River)

Mineral	Chemische Formel	Anteil in Massen-%
30 Dolomit	CaMg(CO ₃) ₂	32 – 33
Kalkspat	CaCO ₃	16 – 20
Quarz	SiO ₂	10 – 15
Tone (Illit)	K ₂ O.3Al ₂ O ₃ .6SiO ₂ .2H ₂ O	11 – 19
35 Orthoklase (Adular)	KAlSi ₃ O ₈	4 – 6
Plagioklase (Albit)	NaAlSi ₃ O ₈ .CaAl ₂ Si ₂ O ₈	10 – 12
Zeolithe (Analcim)	NaAlSi ₂ O ₆ .H ₂ O	1 – 7
40 Pyrit, Markasit	FeS ₂	1 – 3

Ölschiefer ist ein geschichtetes Sedimentgestein, welches mehr als 33% Asche sowie organische Bestandteile enthält, welche bei der Destillation Öl ergeben, aber nur in unwesentlichen Mengen mit herkömmlichen Lösungsmitteln für Petroleum extrahiert werden können. Zur Energiegewinnung muss der Ölschiefer auf geeignete Art und Weise zersetzt werden. Es sind diverse Schmelz-, Verbrennungs- und Vergasungsverfahren bekannt.

45 Ein kommerzieller Brennprozess für Ölschiefer und bitumenhaltige Rohstoffe mit mergelartigem Charakter ist das Wirbelschicht-Verfahren. Das Hauptprodukt ist dabei der gebrannte Ölschiefer, der in der Baustoffindustrie verwendet wird. Durch die freiwerdende Wärme wird primär die Brenntemperatur im Ofenraum aufrechterhalten. Zusätzlich wird Energie gewonnen.

50 Dieser Prozess liefert aufgrund einer optimalen Verbrennungstemperatur von 800°C einen Abbrand mit hydraulischen Eigenschaften, welche ohne Kalkzusatz folgende Druckfestigkeiten gemäss DIN 1164 ergeben:

55	Druckfestigkeit nach 3 Tagen	~ 5 MPa
	Druckfestigkeit nach 7 Tagen	~ 16 MPa
	Druckfestigkeit nach 28 Tagen	~ 33 MPa.

60

Ein nordafrikanischer gebrannter Ölschiefer weist beispielsweise nach 28 Tagen eine Druckfestigkeit von nur 22 MPa auf.

65 Gemäss DIN 1164 ist gebrannter Ölschiefer ein hydraulisch erhärtender Stoff. Er entsteht durch Brennen von Ölschiefer bei etwa 800°C im Wirbelschichtverfahren. Er besteht überwiegend aus Cal-

ciumsilikaten, Calciumaluminaten, Calciumsulfaten und reaktionsfähigem Siliziumdioxid. Röntgenographisch können die folgenden mineralogischen Phasen nachgewiesen werden:

Dicalciumsilikat, Tricalciumaluminat, Monocalciumaluminat, Anhydrit, Calciumoxid und Calciumaluminatferrit.

5

Tab. 2: Typische chemische Zusammensetzungen

Verbindungen	Herkunft			
	Schottland	Colorado/USA	BRD	Israel Tzefa Efe
CaO	5.3%	21.8%	16–60%	44.5%
SiO ₂	48.5%	32.0%	12.25%	19.0%
Al ₂ O ₃	25.2%	7.2%	9–12%	8.3%
Fe ₂ O ₃	12.1%	2.7%	6–7%	4.3%
MgO	2.2%	7.5%	1.4–2.0%	0.7%
Na ₂ O+K ₂ O	–	2.3%	–	1.1%
P ₂ O ₅	–	–	–	2.4%
SO ₃	–	–	9–10%	8.5%
Organischer Anteil	–	–	–	0.9%
CO ₂	–	–	–	6.2%
Glühverlust	–	20.0%	–	11.3%

25

Gebrannter Ölschiefer hat ein relativ langsames hydraulisches Erhärten, was aus dem Erstarrungsverhalten hervorgeht. Der Abbindebeginn liegt gemäss DIN 1164 bei ca. 2,5 Stunden, das Abbindeende bei ca. 5 Stunden.

30

Gebrannter Ölschiefer wird zur Herstellung von Portlandölschieferzement verschiedener Festigkeitsklassen verwendet, wobei die Anteile des Portlandzementklinkers 65–90% und der Anteil des gebrannten Ölschiefers 10–35% betragen dürfen.

35

Als Ursache für die hydraulische Erhärtung von gebranntem Ölschiefer sind einerseits die Klinkerminerale, vor allem Dicalciumsilikat und Calciumaluminat sowie die Reaktion des gebrannten Kalkes mit dem Siliziumdioxid verantwortlich. Gleichzeitig tritt eine Bildung von Ettringit (Calciumsulfaluminat) ein. Für viele Anwendungszwecke sind die mit gebranntem Ölschiefer und dessen Abmischungen mit Portlandzement erreichbaren Eigenschaften wie langsame Abbindezeiten und geringe Festigkeitsentwicklung ungenügend.

40

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war deshalb diese Eigenschaften zu verbessern und damit gewaltige Mengen von gebranntem Ölschiefer neuen volkswirtschaftlich interessanten Anwendungsmöglichkeiten zuzuführen.

45

Aufgrund zahlreicher Versuche hat sich überraschenderweise gezeigt, dass gebrannter Ölschiefer im Erhärten so beschleunigt werden kann, dass die bisher üblichen 7 Tage Druckfestigkeiten bereits nach 2 Stunden und die 28 Tage Druckfestigkeiten in weniger als 24 Stunden erreicht werden können. Trotz dieser Beschleunigung der Festigkeitsentwicklung kann die Verarbeitungszeit nach Wunsch gesteuert werden. Je nach Anwendung kann das Erhärten in wenigen Minuten oder erst nach Stunden herbeigeführt werden.

50

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein hochreaktives, hydraulisches Bindemittel zur Verfügung zu stellen, welches im Vergleich zu bekannten Mitteln viel rascher aushärtet. Ebenso soll im erfindungsgemässen Bindemittel ein Abfallprodukt, nämlich gebrannter Ölschiefer, einer neuen sinnvollen Verwendung zugeführt werden.

Die Erfindung ist durch die Merkmale in den unabhängigen Ansprüchen gekennzeichnet.

Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen definiert.

55

Das erfindungsgemässe Bindemittel kann aus amorphen Oxiden und Hydroxiden 3- und 4-wertiger Kationen und/oder anderer Aluminiumverbindungen sowie den bei der Verschmelzung oder Verbrennung von Ölschiefer anfallenden Rückstände gebrannter Ölschiefer wirtschaftlich hergestellt werden.

60

Als besonders wirksame Beschleuniger konnten gefunden werden: Amorphes Aluminiumoxid und/oder amorphes Siliziumdioxid und/oder amorphes Aluminiumhydroxid sowie Alkali- und/oder Erdalkalialuminate, wobei die Calciumaluminat (CA, CA₂, C₃A und C₁₂A₇) eine besonders gute Wirkung ergaben. Dabei haben diese Abkürzungen folgende Bedeutung:

CA = CaO · Al₂O₃

CA₂ = CaO · 2Al₂O₃

C₃A = 3CaO · Al₂O₃

65

C₁₂A₇ = 12 CaO · 7Al₂O₃.

Die Erdalkalialuminate können synthetisch durch bekannte Prozesse hergestellt werden, sie können aber auch in Form von Klinkerbestandteilen eines Zementes der erfindungsgemässen Mischung zugegeben werden.

5 Beispiel 1

Als Beispiel für eine erfindungsgemässe Bindemittel-Mischung kann angegeben werden:

10	Gebannter Ölschiefer	78 Gew.-%
	Calciumaluminat	8 Gew.-%
	Amorphes Siliziumdioxid	10 Gew.-%
	Amorphes Aluminiumhydroxid	1 Gew.-%
15	Betonverflüssiger (Sulfoniertes Melamin-Formaldehydkondensat)	3 Gew.-%

20 Diese Mischung wird mit 40 Gew.-% Wasser angemacht und aushärten gelassen.
Dieses Bindemittel kann mit Sand, oder mit Sand und Kies gemischt zu Bau- und Werkstoffen verarbeitet werden.

In den nachfolgenden Beispielen wird die obige Mischung als Bindemittel verwendet.

25 Die Abbindezeiten können durch den Zusatz von Calciumaluminaten in weiten Grenzen variiert werden, wie in Beispiel 2 gezeigt wird:

Beispiel 2

Abbindezeiten von Bindemittelproben gemessen nach der Vicat-Methode DIN 1164

30	Bindemittel-Mischung	Calciumaluminat	Abbindezeiten	
	Gew.-%	Gew.-%	Beginn min	Ende min
	100	0	200	240
35	96	4	65	85
	92	8	55	65
	88	12	28	35
40	84	16	20	30

Durch den Zusatz von amorphen Aluminiumverbindungen kann die Festigkeitsentwicklung gesteuert werden.

45 Beispiel 3:

Einfluss des Zusatzes von amorphem Aluminiumhydroxid auf die Frühfestigkeit (MPa) von Beton.

50	Gew.-%	Gew.-%	2 Stunden Druckfestigkeit (MPa)
	Bindemittel-Mischung	Al-hydroxid	
	100	0	0
	99	1	3
55	98.5	1.5	4.2
	98	2	5.5
	97.5	2.5	8.3
60	97	3	14.9

Als zusätzliche Beschleuniger eignen sich Oxide, Hydroxide und Carbonate der Alkalien und Erdalkalien.

65 Betonverflüssiger mit mehr oder weniger starker Abbindeverzögerung können zur Regelung der Bearbeitungszeit und der Anmachwassermenge verwendet werden. Als geeignet haben sich die Produkte

CH 679 149 A5

auf Ligninsulfonat-, Melamin-, Naphthalin-, Maleinsäure- und Acrylbasis erwiesen. Als verzögernde Komponente kommen alle Phosphate, Polyhydroxyl- und Borverbindungen sowie Polyhydroxycarbonsäuren in Frage.

5 Beispiel 4

Einfluss eines verzögernden Verflüssigers auf das Betonausbreitmass bei W/Z konst. 0.4.

Gew.-% Bindemittel-Mischung	Gew.-% Verzögernder Betonverflüssiger auf Melaminbasis	Ausbreitmass des Betons cm
100	0	—
99	1	30
98	2	35
97	3	41
96	4	46
95	5	50

Polymere, in Wasser gelöst, dispergiert oder emulgiert beeinflussen die Festigkeitsentwicklung in ausgeprägtem Masse.

Durch den Polymerzusatz kann auch die Haft-, Abrasions- und Erosionsfestigkeit sowie die Chemikalienresistenz stark verbessert werden.

Beispiel 5

Einfluss einer Polymerzugabe auf die Druckfestigkeitsentwicklung (MPa) von Normenmörtel.

Polymer	2 h	4 h	24 h	7 Tage
wasserlösliches Melaminharz	1,8	3,4	15,2	46,7
dispergiertes Acrylharz	6,0	9,5	21,2	48,6
emulgiertes Epoxidharz + Härter	0	1,8	30,6	50,4

Beispiel 6

Einfluss einer Polymerzugabe auf die Haftfestigkeit (MPa) von Normenmörtel auf Beton.

Polymerzusatz	Haftfestigkeit nach 14 Tagen (MPa)
wasserlösliches Melaminharz	1,9
dispergiertes Acrylharz	2,6
emulgiertes Epoxidharz + Härter	3,2

Die erfindungsgemässen Bindemittel-Mischungen können auch bei höherer Temperatur oder mittels Mikrowellen gehärtet werden. Durch die Mikrowellenhärtung können 28 Tage Festigkeiten bereits nach 2–5 Minuten erreicht werden. Beispiel 7 zeigt die Festigkeitsentwicklung unter verschiedenen Aushärtungsbedingungen.

Beispiel 7

Mikrowellenhärtung im Vergleich zur Aushärtung bei Raumtemperatur und deren Einfluss auf die Druckfestigkeit (MPa) von Normenmörtel.

5

	3 min	2 h	24 h	7 Tage	28 Tage
Raumtemperatur	0	1,8	15,2	46,7	61,1
Mikrowellen	5,3	6,4	13,8	41,8	50,6

10

Beispiel 8

Einfluss verschiedener Calciumaluminat auf die Druckfestigkeit von Beton (MPa) bei verschiedenen Lagerungstemperaturen

15

Aushärtungstemperaturen	20°C		5°C	
	C ₃ A	C ₁₂ A ₇	C ₃ A	C ₁₂ A ₇
4 Stunden	5,0	22,7	1,0	6,4
24 Stunden	22,3	28,1	10,1	17,9
7 Tage	48,3	29,3	34,8	34,4
28 Tage	58,8	36,4	50,4	40,3

25

Patentansprüche

30

1. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel für die Herstellung von Bau- und Werkstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass es gebrannten Ölschiefer und wenigstens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

35

- einem amorphen Oxid 3- und/oder 4-wertiger Kationen,
- einem amorphen Hydroxid 3- und/oder 4-wertiger Kationen, und
- einem Aluminat 1- und/oder 2-wertiger Kationen, sowie wenigstens ein wasserreduzierendes Mittel enthält.

40

2. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich noch wenigstens ein abbindebeschleunigendes und/oder ein abbindeverzögerndes Mittel, und/oder ein Polymer und/oder Fasern enthält.

3. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es folgende Zusammensetzung aufweist:

45

- 1-99,3 Gew.-% gebrannter Ölschiefer
- 0,1-70 Gew.-% Aluminat 1- und/oder 2-wertiger Kationen
- 0,01-10 Gew.-% wasserreduzierende Mittel
- 0,01-7 Gew.-% abbindeverzögernde Mittel
- 0,1-50 Gew.-% amorphes Oxid und/oder Hydroxid 3- und/oder 4-wertiger Kationen
- 0-90 Gew.-% Zement
- 0-30 Gew.-% Polymere
- 0-20 Gew.-% Fasern.

50

55

4. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das amorphe Oxid amorphes Aluminiumoxid und/oder amorphes Siliciumdioxid ist, und dass das amorphe Hydroxid amorphes Aluminiumhydroxid ist.

5. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminat ein Alkali- und/oder ein Calciumaluminat ist.

6. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aluminat Calciumaluminat in Form von Bestandteilen eines Zementklinkers ist.

60

7. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das wasserreduzierende Mittel ein Betonverflüssiger oder ein Fließmittel auf der Basis von Ligninsulfonat, eines Melamin-, Naphthalin-, Acrylsäure- oder Maleinsäure-Copolymer ist.

65

8. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das abbindeverzögernde Mittel eine Polyhydroxylverbindung, Polyhydroxycarbonsäure, ein Ortho-, Meta-, Pyro- oder Polyphosphat, ein Borat, Metaborat oder Tetraborat ist.

CH 679 149 A5

9. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer ein wasserlösliches, sulfoniertes Kunstharz, ein in Wasser dispergierbares Vinyl-, Styrol-, Acrylcopolymer oder eine Kombination aus einem emulgierbaren Epoxidharz und einem emulgierbaren Härter ist.

5 10. Hochreaktives, hydraulisches Bindemittel gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern aus Polypropylen, Polyester, Polyamid, Glas, Metall oder Kohlenstoff sind.

11. Verfahren zum Aushärten des hochreaktiven hydraulischen Bindemittels gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das genannte Bindemittel mit Wasser vermischt und bei Temperaturen im Bereich von -30°C bis $+150^{\circ}\text{C}$ aushärten lässt.

10 12. Verfahren gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Bindemittel ausser dem Wasser weitere Zusatzstoffe zugibt.

13. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass zur Aushärtung ausserdem Mikrowellen eingesetzt werden.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65