

3.1 Cement

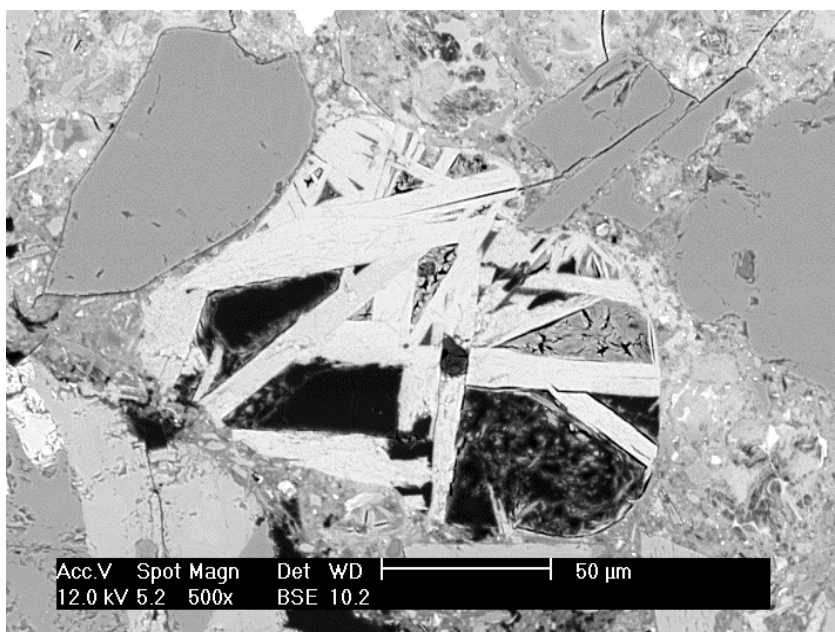
Af Niels Christian Dodensig Lundgaard, Aalborg Portland A/S, Cementir Holding

Cement er den vigtigste komponent i den lim, som binder sand og sten sammen til beton.

Cement er et pulver (en binder) med hydrauliske egenskaber som sammen med vand (en hærdet) danner en lim (et bindemiddel), som kan binde sand og sten sammen til et hårdt materiale (beton), der er bestandigt overfor vand.

Beton er efter vand det mest forbrugte materiale i verden, hvorfor cement også er et af verdens mest forbrugte produkter.

Forbruget af cement forventes på global basis at stige fra omkring 2.6 mia. tons i 2006 (ca. 400 kg cement pr. menneske) til 4.4 mia. tons i 205.



Figur 1. Billedet viser beton efter hydratisering hvor der er dannet portlandite og ettringite

3.1.1 Hvad er cement?

Som handelsvare er cement et produkt, der opfylder en cementstandard. Cement kan købes som et fint pulver i sække, big-bags eller leveret løst i tankvogne.

Handelsvaren cement består af en blanding af fintformalede cementklinker og gips, og ofte desuden et pulver – fx flyveaske, mikrosilica, granuleret højovnsslæge eller kalkfiller. Pulveret og blandingen opfylder kravene i cementstandarden.

Tidligere anvendtes ofte cement fremstillet 100 % af cementklinker, hvorfor megen ældre litteratur ofte anvender betegnelsen cement identisk med fintformede cementklinker.

Der fremstilles forskellige typer af cementklinker. I denne fremstilling skal kun omtales portland-cement klinker, som er stort set enerådende til brug i huse, broer, tunneler, belægninger og kloakker. Derfor anvendes ordet cement som regel synonymt med portland-cement, hvilket også gøres i dette kapitel.

3.1.2 Cements historie

Portland-cement blev opfundet og patenteret af englænderen Joseph Aspdin i 1824.

Men allerede etruskerne og romerne benyttede tilsvarende blandinger, nemlig henholdsvis læsket kalk og læsket kalk tilsat vulkansk aske til fremstilling af binde-middel til betonfremstilling.

I 1852 blev cement første gang benyttet i Danmark til støbning af betonfundamenter til Langebro i København [1].

I 1861 blev cement brugt til støbning af krudtkamrene af beton på Dybbøl skanser. Fra omkring 1890 bliver cement også almindeligt brugt til civile formål.

3.1.3 Portland-cement klinker

Portland-cement klinker fremstilles ved at brænde en nøje afstemt brænding af kalk, sand, ler og jernholdigt materiale i en roterovn.

Cementklinker består af de såkaldte klinkerminerale, der beskrives ved en "cementslang", der indeholder en speciel cementkemisk nomenklatur og særlige betegnelser – som angivet i parenteserne nedenfor.

Klinkermineralet $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C3S, Alit) medvirker både til den tidlige og sene styrkeudvikling, mens $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C2S, Belit) kun medvirker til den sene styrkeudvikling.

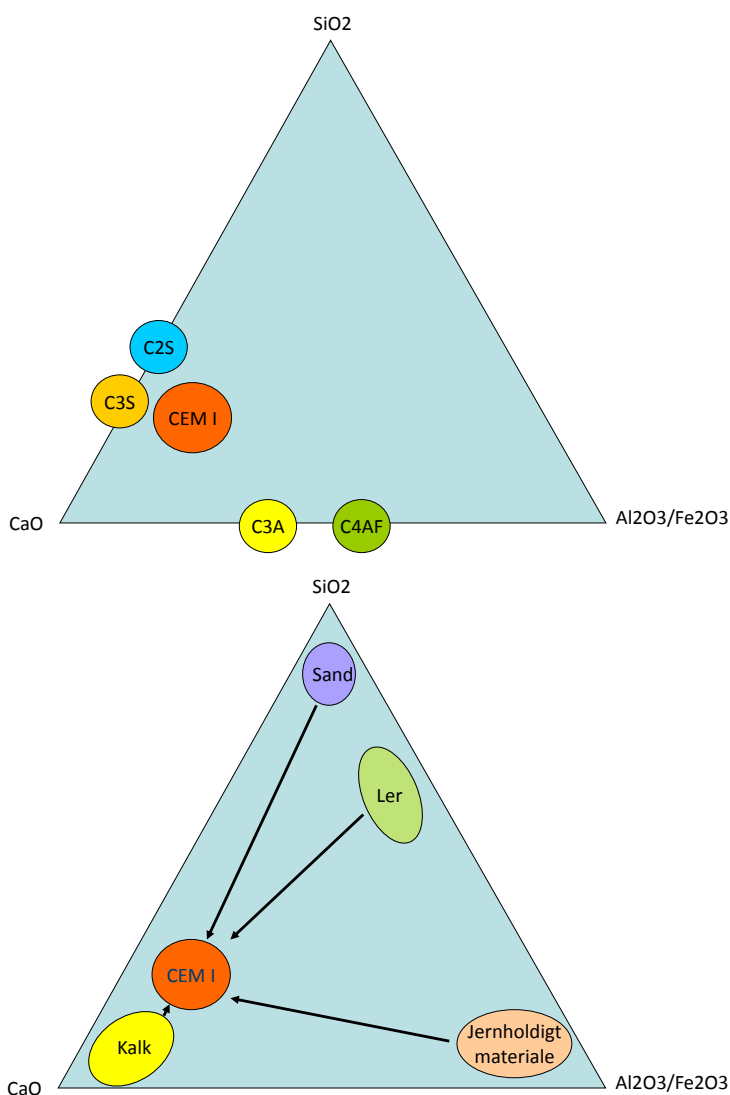
For at kontrollere afbindingsreaktionerne tilsættes gips som retarder for det tredje klinkermineral, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A, Aluminat), som bidrager til den tidlige styrkeudvikling. Den sidste hovedkomponent er det grå $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF, Ferrit), som i grå klinker kan udgøre op til 10%, mens indholdet i hvide klinker er mindre end 1% for at sikre hvidheden. C4AF bidrager kun begrænset til styrkeudviklingen.

Udover de ovenfor beskrevne hovedelementer i cementklinker kan der også forekomme mindre mængder af alkalisulfater, calciumsulfater og magnesiumoxid.

3.1.4 Råmaterialer til cementklinker-fremstilling

Råmaterialerne til klinkerfremstillingen blandes til en råmel, således at den ønskede sammensætning kan opnås i cementklinkerne. I forbindelse med blandingen af råmaterialerne (kalk, sand, ler og jernholdigt materiale) bliver støvtabet og andelen af aske fra brændslerne taget i regning for at opnå præcis den ønskede kemiske sammensætning af cementklinkerne.

Til beregning af den korrekte kemiske sammensætning (CEM I i figuren) benyttes formelen for kalkmætning (LSF), silikat modulet (MS) og aluminium modulet (MA). Til kvantitativ beregning af fasesammensætningen af cementklinkerne benyttes Bogue's formel for $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C3S), $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C2S), $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A) og $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF).



Figur 2 og 3. Trekantsdiagrammerne viser hvilke cementklinker faser som dannes ud fra kemien (CaO, SiO₂ og Al₂O₃/Fe₂O₃) og den kemiske sammensætning i de forskellige råmaterialer

I de senere år har XRD metoden (X-ray diffraction [2], Röntgen diffraktion) indvundet mere plads indenfor cementindustrien til kvantificering af klinkerfaser.

LSF	$\text{CaO}/(2.80\text{SiO}_2 + 1.18\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65\text{Fe}_2\text{O}_3)$
MS	$\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$
MA	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
C3S	$4.07\text{CaO} - 7.60\text{SiO}_2 - 6.72\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.43\text{Fe}_2\text{O}_3$
C2S	$-3.07\text{CaO} + 8.60\text{SiO}_2 + 5.07\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.08\text{Fe}_2\text{O}_3$
C3A	$2.65\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.69\text{Fe}_2\text{O}_3$
C4AF	$3.04\text{Fe}_2\text{O}_3$

Tabel 1. Formler til bestemmelse af den teoretiske sammensætning af cementklinker

Mikroskopi er stadig et godt supplement til kvantificering af cementklinker faser, da denne metode samtidigt viser, hvordan brændingen af klinkerne er foregået, og om der skal ske optimering af formalings- og ovnprocesserne.

For at opnå optimal ovndrift skal råmaterialerne formales til en passende finhed, som sikrer, at klinkersammensætningen og indholdet af fri CaO (dvs. CaO, der ikke er opbrugt til at danne klinkerminerale) stemmer overens med den ønskede kemiske sammensætning af klinkerne.

En ændret finhed af råmaterialerne kan betyde, at brændeligheden og dermed ovndriften ændres. og dermed at dannelsen af eksempelvis C2S ansamlinger forhindrer dannelsen af C3S, hvilket igen medfører et for højt indhold af fri CaO i cement klinkerne.

Kornstørrelsen af sand og kalk i råmelet er vigtige parametre i forbindelse med brændeligheden af råmelet til cementklinker. I valg af formalingsudstyr til råmaterialer skal der tages stilling til parametre som formalelighed, vandindhold i råmaterialerne, produktionsstørrelse, stykstørrelser fra evt. forknuser og slidegenskaber.

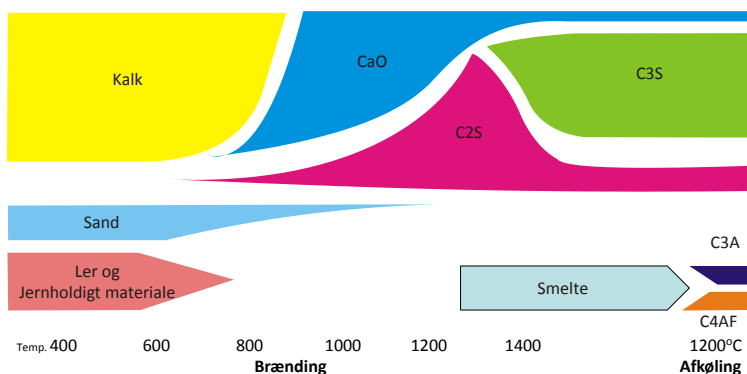
Overkorn af både sand og kalk vil resultere i, at dannelsen af den teoretiske mængde af C3S ikke opnås og dermed en ringere styrkeudvikling i cementen. Cementklinkernes reaktivitet vil også forringes, da den hårdere brænding vil forøge krystalstørrelsen. Dette kaldes også "dødbænding af cementklinker" og det vil give anledning til forringelse af den endelige cements kvalitet såsom styrkeudvikling, varmeudvikling og afbinding.

Afhængigt af råmaterialernes egenskaber bliver råmaterialerne derfor enten formålet eller opløst for disagglomerering og for at opnå den rigtige finhed før brændingen i ovnen.

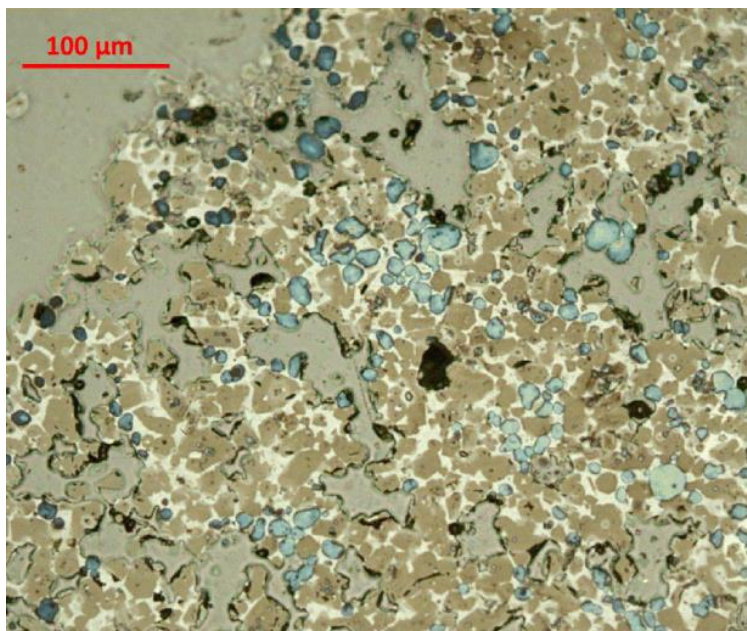
3.1.5 Alternative råmaterialer

Alternative råmaterialer til cementklinker-fremstilling er de seneste årtier blevet mere udbredt i cementindustrien og har dermed afhjulpet andre industriers deponering af affald og restprodukter.

Aalborg Portland har således i mange år benyttet flyveaske til både klinkerfremstilling og som brændsel. I begge tilfælde skal kemien og kvaliteten af cementklinkerne kontrolleres mere omfattende, da alternative råmaterialer kan have større indflydelse på færdig cements egenskaber end rene naturmaterialer.



Figur 4 viser de reaktioner, som finder sted, når råmelet brændes til cementklinker ved stigende temperatur og afkøling [3]



Figur 5 viser et mikroskopi billede af cementklinker faserne C3S (brun), C2S (blå) og smeltefaserne C3A og C4AF (hvid). Porøsitet i cementklinkerne fremstår som grå farve

3.1.6 Cementklinker-fremstilling

Under selve brændingen vil råmaterialer omdannes ved forskellige temperaturer til cementklinker. Kalcineringen af kalk, hvor kalken afgiver sin kuldioxid sker i moderne

ovnsystemer i en kalcinator, hvor temperaturen når op på omkring 850 - 900°C før materialet ledes ind i ovnen.

Ved stærk opvarmning spaltes CaCO_3 i $\text{CaO} + \text{CO}_2$

I ovnen bliver materialerne først omdannet til rene oxider og dernæst danner oxiderne igennem en sintringsproces mellem SiO_2 og CaO hovedklinkemineralerne C3S og C2S.

Al_2O_3 og Fe_2O_3 danner en smelte som under brændingen virker som medie for calciumsilikat syntesen og ved den efterfølgende afkøling krystalliserer til C3A og C4AF.

Generelt vil brændingen kunne deles op i de processer, som sker henholdsvis under og over 1300°C.

Under 1300°C vil calcineringen af kalken være den dominerende endotermiske reaktion, mens dannelse af smelten ud fra aluminium og jernrige materialer samt dannelse af calciumsilikaterne sker over 1300°C [4].

Efter maksimum temperaturen i ovnen er nået, begynder kølingen af cementklinkerne. En effektiv og hurtig køling er nødvendig for at undgå dannelse af sekundært C2S. Ved utilstrækkelig køling kan C3S reversibelt gå tilbage og omdannes til C2S og CaO .

Samtidig betyder en effektiv køling, at en større genindvinding af varmen fra kølingen kan opnås, samt at cementklinkerne opnår en tilstrækkelig lav temperatur til at kunne fødes ind i cement møllet.

En effektiv køleproces vil for den grå cementklinker produktion kunne tilbageføre mellem 60 og 75 % af varmeenergien til ovnsystemet, men dette er meget afhængigt af klinker størrelsen. En effektiv køling vil aftage, jo større klinkerne er, når de forlader oven.

3.1.7 Formaling af cementklinker til cement

Efter at klinkerne har forladt ovnsystemet i en størrelse på mellem 10 – 100 mm, formales de sammen med gips (calciumsulfat). Herved reguleres afbindingsreaktionerne, hvor specielt reaktionen mellem C3A og vand kan give lynafbinding, som ikke er ønskeligt i cement.

For at opnå den korrekte mængde af opløselig sulfat i cementen er kontrol af mølletemperatur en vigtig parameter under formalingen, fordi temperaturen styrer, hvilken form sulfaten befinder sig i; enten $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ eller CaSO_4 .

Temperaturen og sammensætningen af gipsen hænger således sammen:





Ud over gips kan der ved formalingen tilsættes kalksten, flyveaske, slagge og andre tilsætninger, der er godkendt i den europæiske cementstandard EN 197-1.

Selve formalingen af cementklinkerne kan ske på både kuglemøller, vertikalmøller, valsepresser og med og uden separator for at undgå overkorn.



Figur 6. Aalborg Portlands kuglemølle til fremstilling af cement

De enkelte formalingsmetoder har stor indflydelse på cementens slutegenskaber. For at opnå den korrekte finhed af cementen benyttes der flere målemetoder. Den mest udbredte metode til bestemmelse af cementens finhed er Blaine overflade. Blaine overfladen opgives som m^2/kg eller cm^2/g . Typiske værdier for Blaine er mellem 300 til $500 \text{ m}^2/\text{kg}$. Metoden er baseret på måling af luftgennemstrømningshastigheden gennem en cementprøve.

En mere detaljeret beskrivelse af finheden fås ved at bestemme cementens kornstørrelsesfordeling ved hjælp af laser diffraktion og sigteanalyser for den grovere fraktion. Indenfor specielt kompositcement (II-V i EN 197-1) benyttes ofte sigterester på $32\mu\text{m}$ og $45\mu\text{m}$ sigterne som angivelse for cementens finhed.

Cementens finhed har stor betydning for vandbehovet i betonen og densiteten af det formalede cementprodukt, da overfladekræfterne har stor indflydelse når partiklerne bliver små og dermed kan hindre en tæt pakning.

En øget finhed vil også accelerere reaktiviteten af specielt C_3S på grund af større overflade og dermed øge styrke- og varmeudviklingshastigheden i cementpastaen.

3.1.8 Lagring af cement

Lagring af cementen skal ske på en sådan måde, at der sikres en let håndtering af cementen fra cementmølleri til kunden.

Der er derfor løbende kontrol af mølleriene for at undgå at der dannes klumper i cementen, at cementen er frit "flydende", og at der ikke dannes skorper i den pakkede cement.

Forkert lagring af cementen kan forringe cementens kvalitetsmæssige egenskaber især med hensyn til klumpdannelse og forringelse af cementstyrken.

Såfremt cementens temperatur og afvandingen af gips ikke er under kontrol, kan forhydratisering finde sted under lagringen og dermed forringe cementens kvalitet betragteligt.

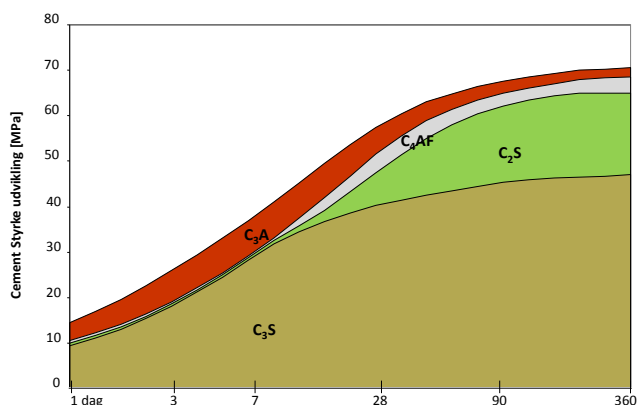


Figur 7. Aalborg Portland Silo anlæg

3.1.9 Hydratisering af cement

Når vand og cement blandes, sker der en exoterm reaktion, som betyder, at reaktionerne udvikler varme. Et kalorimeter kan således indirekte benyttes til at se, hvorledes klinkerminerale reagerer ud fra varmeudviklingen. En direkte metode er brug af XRD til kvantitativ bestemmelse af fasenedbrydning og dannelse af nye faser.

C3S er den vigtigste styrkegivende komponent, både hvad angår de tidlige og sene styrker. C3S vil danne calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) og calciumsilikathydrat (C-S-H), som er den største bidragsyder til styrken i cement. C2S bidrager begrænset til de tidlige styrker og har først betydning ved den sene styrkeudvikling. Som C3S danner C2S ligeledes calciumhydroxid og calciumsilikathydrat.

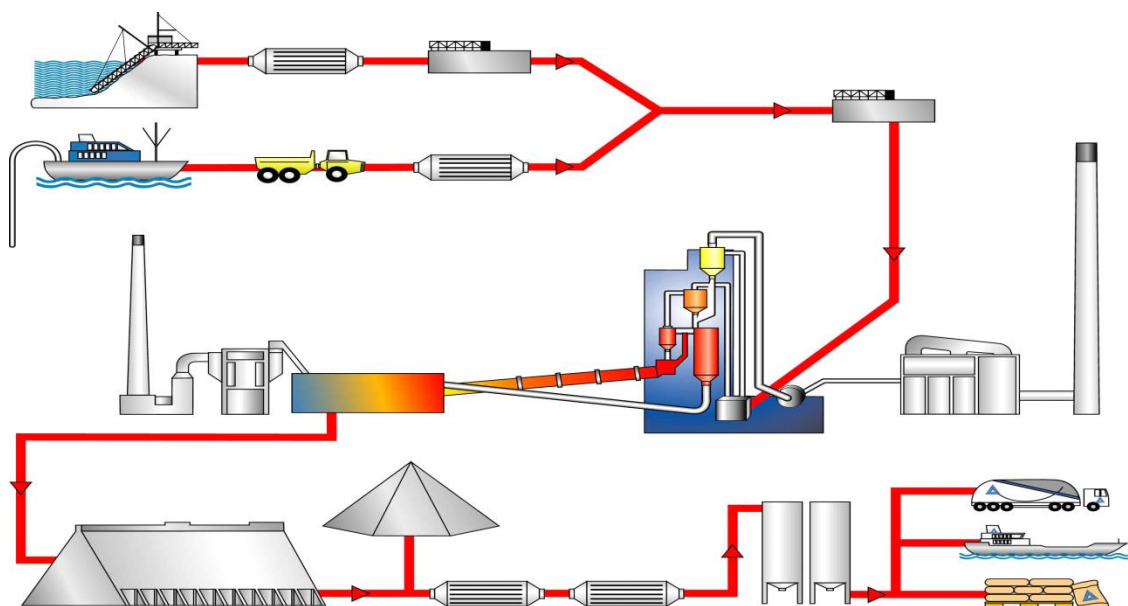


Figur 8.

C₃A har en gunstig effekt på de tidlige styrker, som dels skyldes dannelse af ettringit, dels tilsætningen af gips (pga. C₃A tilstedeværelsen) da gips har positiv effekt på den tidlige styrkeudvikling.

C₃A vil umiddelbart efter tilsætning af vand danne en aluminat-rig gel, som sammen med opløst sulfat i porevandet danner ettringit. C₄AF's reaktioner minder om C₃A's, men de er betydeligt langsommere og har derfor en mindre betydning for styrkeudviklingen. Den begrænsede effekt fra C₄AF skyldes formentlig, at coating tidligt dannes på overfladen af C₄AF og dermed forhindrer yderligere reaktion.

De tre vigtigste hydratiseringsprodukter er calciumsilikathydrat (som er den vigtigste kilde til styrke), calciumhydroxid og AFM/AFT faserne. C-S-H dannes ud fra C₃S og C₂S. Calcium hydroxid er dannet primært af C₃S. C₃S har en Ca:Si forhold på 3:1 og CSH har et Ca:Si forhold på omkring 2:1, så der er overskydende CaO til at producere calciumhydroxid i porevæsken. De mest almindelige AFM og AFT faser er monosulfat og ettringit.



Figur 9. Oversigt over de processer som sker i forbindelse med produktion af cement. Flowdiagrammet er baseret på produktion af grå cement på Aalborg Portlands Ovn 87 som er udstyret med forvarmer og calciner til brug til afbrænding af affald. Under hele processen fra gravning af råmaterialer til udlevering af cement til kunder er der løbende kvalitetskontrol for at sikre ensartet og optimal kvalitet

3.1.10 Normer og standarder

Der henvises til DS/EN 197-1, DS/EN 197-2, DS/EN 196-2, prEN 196-10 og DS/INF 135 (supplerende krav for alkaliindhold (EA/LA/MA/HA) og EU direktiv 2003/53/EC o (maks. indhold af vandopløseligt kromat).

Hoved-type	Navn	Betegnelse	Klinker	Slagge	Mikrosilika, puzzolan, flyveaske, brændt skifer	Kalksten	Andre bestanddele
CEM I	Portland Cement	CEM I	95-100				0-5
CEM II	Portlandkalkstencement	CEM II/A-LL	80-94			6-20	0-5
		CEM II/B-LL	65-79			21-35	0-5
CEM II	Portlandkompositcement	CEM II/A-M	80-94		6-20		0-5
		CEM II/B-M	65-79		21-35		0-5
CEM V	Kompositcement	CEM V/A	40-64	18-30	18-30		0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	31-50		0-5

Tabel 2. Cementtyper i EN 197-1 (masse %) med særlig dansk relevans

Navn	Beskrivelse	Type
BASIS® cement - løs	Portlandkalkstenscement	CEM II/A-LL 52,5 R (LA/≤ 2)
BASIS® cement	Portlandkalkstenscement	CEM II/A-LL 52,5 N (LA/≤ 2)
ELEMENT cement	Portlandcement	CEM I 52,5 R (MA/≤2)
GRÅ 42,5	Portlandkalkstenscement	CEM II/A-LL 42,5 R (HA/≤2)
LAVALKALI SULFATBESTANDIG cement	Portlandcement	CEM I 42,5 N SR 5 (EA/≤2)
MESTER® cement	Portlandcement	CEM I 52,5 N (LA/≤2)
RAPID® cement	Portlandcement	CEM I 52,5 N (LA/≤2)
AALBORG WHITE® cement	Portlandcement	CEM I 52,5 R SR 5 (EA/≤2)

Tabel 3. Cementtyper fra Aalborg Portland

3.1.11 Litteratur

- [1] Portlandcementer, Beton-Teknik, 1999.
- [2] Quantitative Rietveld XRD analysis, World Cement 2003.
- [3] Udarbejdet af Bjarne Osbæck.
- [4] Cement Chemistry 2004, HFW Taylor.