

19



LE GOUVERNEMENT
DU GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG
Ministère de l'Économie

11

N° de publication :

LU503623

12

BREVET D'INVENTION

B1

21

N° de dépôt: LU503623

51

Int. Cl.:
C04B 20/02

22

Date de dépôt: 13/03/2023

30

Priorité:

43

Date de mise à disposition du public: 13/09/2024

47

Date de délivrance: 13/09/2024

73

Titulaire(s):
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG –
45143 Essen (Allemagne), THYSSENKRUPP AG – 45143
Essen (Allemagne), SCHWENK ZEMENT GMBH & CO.
KG – 89077 Ulm (Allemagne), CELITEMENT GMBH &
CO. KG – 76344 Eggenstein-
Leopoldshafen (Allemagne)

72

Inventeur(s):
SACHSE Carsten – Allemagne, WILLMS Eike –
Allemagne, WILCZEK Michael – Allemagne, DR. MAIER
Oliver – Allemagne, DR. LAMPE Karl – Allemagne,
STROTMANN Jan – Allemagne, DR. RUDOWSKI Luc –
France, DR. RER. NAT. MÖLLER Hendrik – Allemagne,
DR. HAMM Andreas – Allemagne, NEUMANN Thomas
– Allemagne, HINDER Daniel – Allemagne, DR. FYLAK
Marc – Allemagne

74

Mandataire(s):
MICHAEL TETZNER, TETZNER & PARTNER MBB –
81479 München (Allemagne)

54

Farboptimierung bei der mechanischen Aktivierung von Tonen.

- 57 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur mechanischen Aktivierung und gleichzeitigen Farboptimierung von mineralischem Material, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Aktivierung und gleichzeitig die Farboptimierung in einer ersten Feinstmühle 40 erfolgt, wobei das mineralische Material mit einem festen Reduktionsmittel gemeinsam in der ersten Feinstmühle 40 vermahlen wird.

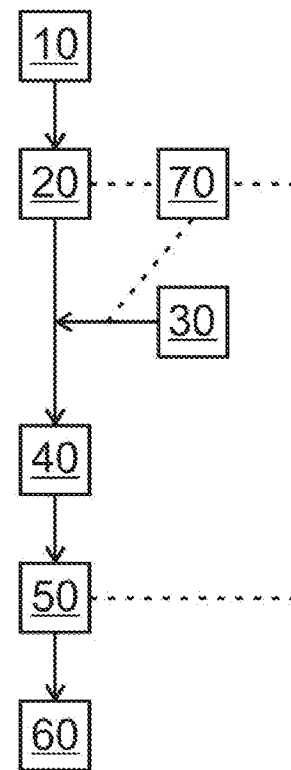


Fig. 1

Farboptimierung bei der mechanischen Aktivierung von Tonen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Farboptimierung bei der mechanischen Aktivierung von Tonen.

5

Insbesondere im Bereich der Zementindustrie haben sich aktivierte Tone als Zusatzstoff etabliert. Der derzeit übliche Weg ist die Trocknung und Calcinierung der Tone, also eine thermische Aktivierung. Hierbei wird zum einen Energie für die Erwärmung benötigt, zum anderen kann eine zu hohe Temperatur auch weitere Stoffveränderungen bewirken, die gegebenenfalls unerwünscht sind.

10

Durch die Brennbedingungen bei der thermischen Aktivierung in oxidierender Atmosphäre wandeln sich in den Tonen natürlich vorliegende Eisenverbindungen insbesondere in rote Eisenoxide um. Dies bedingt eine rötliche Färbung der so aktivierten

15 Tone, was die Marktakzeptanz damit hergestellter Zemente signifikant verringert. Der Eisengehalt, beziehungsweise der Gehalt an Eisen in seiner stark färbenden dreiwertigen Oxidationsstufe (Fe^{3+}), bestimmt maßgeblich die Farbe eines kalzinierten Tones. Die Farbe bildet einen wichtigen Qualitätsparameter für eine mögliche Verwendung dieser aktivierten Tone als Bestandteil des üblicherweise grauen Zementes. Insbesondere

20 minderwertigere („magere“) Tone können Fe_2O_3 -Gehalte von durchschnittlich 2 bis 9 Gew.-% aufweisen. In den sogenannten „red clays“ kann der Fe_2O_3 -Gehalt auch bis zu 15% betragen. Diese hohen Eisengehalte können beim Kalzinieren zu einer sehr intensiven und meist unerwünschten Rotverfärbung des so hergestellten künstlichen Puzzolans und den damit hergestellten Kompositzementen führen. Aus diesem Grunde

25 werden im Abkühlbereich von Anlagen zur Herstellung kalzinierter Tone beispielsweise reduzierende Brennbedingungen eingestellt, um insbesondere eine Bildung von schwarzem Magnetit zu erreichen. Zur Einstellung reduzierender Brennbedingungen wiederum sind gut ausbrennbare fossile und teure und CO_2 -intensive Primärbrennstoffe wie Erdgas, Erdöl, Braunkohle oder Steinkohle erforderlich. Insbesondere sogenannte

30 Sekundärbrennstoffe erfordern für eine effektive Feuerung durchgehend oxidierende Brennbedingungen, was wiederum eine aufwändige Nachbehandlung der dreiwertigen Eisenspezies erfordert, um die unerwünschte Rotfärbung im thermisch aktivierten Ton zu eliminieren beziehungsweise zu mindern.

Aus der WO 2017 / 008 863 A1 ist ein Verfahren und eine Anlagenanordnung zum Aufbereiten und Aktivieren eines Rohstoffes bekannt.

5 Aus der EP 3 909 682 A1 ist ein Verfahren und eine Wälzmühle zum thermomechanischen Aktivieren eines Tongemisches bekannt.

Aus der DE 10 2015 106 109 A1 ist ein Verfahren zur tribochemischen Aktivierung von Bindemitteln und Zusatzstoffen bekannt.

10 Ein allgemeiner Überblick zum Stand der Technik kann beispielsweise aus den folgenden wissenschaftlichen Publikationen gewonnen werden:

Bolm, Carsten; Hernández, José G. (2018): Mechanochemistry of Gaseous Reactants (Angew. Chem. Int. Ed, 58). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201810902>.

15 Fernández, Rodrigo; Martirena, Fernando; Scrivener, Karen L. (2011): The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. In: Cement and Concrete Research 2011 (41), S. 113–122. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.013.

20 Ilić, Biljana; Radonjanin, Vlastimir; Malešev, Mirjana; Zdujić, Miodrag; Mitrović, Aleksandra (2016): Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica. In: Applied Clay Science 2016 (123), S. 173–181. DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.029.

25 Tole, Ilda; Habermehl-Cwirzen, Karin; Cwirzen, Andrzej (2019): Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review. In: Miner Petrol 2019 (113), S. 449–462. DOI: 10.1007/s00710-019-00666-y.

30 Tole, Ilda; Habermehl-Cwirzen, Karin; Rajczakowska, Magdalena; Cwirzen, Andrzej (2018): Activation of a Raw Clay by Mechanochemical Process-Effects of Various Parameters on the Process Efficiency and Cementitious Properties. In: Materials (Basel, Switzerland) 2018 (11). DOI: 10.3390/ma11101860

Aus der DE 10 2017 114 831 A1 ist ein Verfahren zur Aufarbeitung von Flugasche und ein Verfahren zur Herstellung von Zement bekannt.

Da es sich bei Tönen um ein komplexes System handelt (insbesondere im Vergleich zum Brennen von Kalkstein), führen unterschiedliche Aktivierungsverfahren zu unterschiedlichen Produkten (aktivierten Tönen) mit unterschiedlichen Eigenschaften. Ebenso führt die Unterschiedlichkeit der verwendbaren Töne dazu, dass nicht jedes

5 Verfahren für jeden Ton verwendbar ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Farboptimierung in einfacher Weise zu ermöglichen und damit insbesondere auch die Verwendung sonst nicht verwendbarer stark eisenhaltiger Töne zu ermöglichen.

10 Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen, der nachfolgenden Beschreibung sowie den Zeichnungen.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur mechanischen Aktivierung und gleichzeitigen Farboptimierung von mineralischem Material. Es geht also darum, zum einen das mineralische Material mechanisch in einer ersten Feinstmühle zu aktivieren und eben nicht in einem thermischen Prozess. Zum anderen geht es darum, gleichzeitig mit der Aktivierung auch eine Farboptimierung zu erreichen, und diese eben nicht, wie bei einer

20 thermischen Aktivierung üblich, erst in einem nachgelagerten Schritt durchzuführen. Wesentlich ist somit die gleichzeitige Aktivierung und Farboptimierung in einem einzigen Mahlvorgang und damit in nur einem einzigen Maschinenaggregat. Die mechanische Aktivierung und gleichzeitig die Farboptimierung erfolgen in einer ersten Feinstmühle. Hierzu wird das mineralische Material mit einem festen Reduktionsmittel gemeinsam in

25 der ersten Feinstmühle vermahlen.

Beim Vermahlen eines Materials stellt man in Abhängigkeit vom Energieeintrag drei Stadien fest. Im ersten Stadium sinkt die Partikelgröße (mehr oder weniger linear) zum Energieeintrag. Vereinfacht ausgedrückt, je mehr man mahlt, um so feiner wird das

30 Produkt (Rittinger_Zone). Hierfür gibt es jedoch eine Grenze, eine Partikelgröße, die kaum mehr zu unterschreiten ist. Ab diesem Punkt kommt man in eine zweite Stufe, wo die Partikelgröße sich mit weiterem Energieeintrag nicht ändert (Aggregations-Zone). Aus wirtschaftlichen Gründen vermeidet man daher den Übergang von der ersten Stufe zur zweiten Stufe, da für mehr Aufwand eben kein weiterer Effekt zu verzeichnen ist. Erhöht

man die Energiezufuhr noch weiter, so kann man zu einer dritten Stufe kommen, wo sogar wieder ein Ansteigen der Partikelgröße feststellbar ist (Agglomerations-Zone). Diesen Bereich wird man bei einer Vermahlung daher noch viel mehr vermeiden, da mit weniger Aufwand ein besseres Ergebnis in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung zu erzielen ist.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass es bei hohen Energieeinträgen, also in der dritten Stufe, zu Veränderungen des Materials selbst kommt, die beispielsweise bei Tonen, ebenso wie eine thermische Aktivierung, zu einer Aktivierung, also zu einer Reaktivität die die Verwendung des Materials als Bindemittel (und damit als Klinkerersatz) ermöglicht, führt,. Daher kann bei derart hohen Energieeinträgen auf eine anschließende thermische Behandlung verzichtet werden.

Hierbei hat sich jedoch herausgestellt, dass der Energiebedarf für eine reine mechanische Aktivierung höher ist als der für eine thermische Aktivierung. Daher erscheint das erfindungsgemäße Verfahren zunächst einmal nachteilig gegenüber der konventionellen thermischen Aktivierung. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren trotz des vergleichsweise hohen Energiebedarfs insbesondere für die Aktivierung von Tonen vorteilhaft ist. Gerade bei komplexen Ausgangsstoffen, wie zum Beispiel Tonen, kommt es bei einer thermischen Aktivierung regelmäßig zu mehreren negativen Effekten. Zum einen ist bekannt, dass beispielsweise aus Tonen bei erhöhter Temperatur Stoffe gasförmig austreten können, die eine aufwändigere Abgasreinigung, insbesondere bei einer künftig ggf. benötigen zusätzlichen CO₂-Abscheidung (Carbon Capture) . Durch den Verzicht auf höhere Temperaturen kann dieses vermieden werden. Zum anderen werden bei erhöhter Temperatur der Aktivierung oftmals farbgebende Komponenten, beispielsweise Eisenverbindungen aufoxidiert, was im Falle von Eisen zu einer ungewünschten Rotfärbung des Produkts führt. Vielmehr wird es durch die gleichzeitige Vermahlung mit einem festen Reduktionsmittel sogar möglich, bereits stark gefärbte, also insbesondere Fe₂O₃-haltige Materialien, zum Beispiel als „red clays“ bezeichnete Tone, als Ausgangsmaterial zu verwenden und diese zu einem farbneutralen Produkt zu verarbeiten. Somit wird zwar für das erfindungsgemäße Verfahren für den eigentlichen Aktivierungsschritt der Energiebedarf erhöht, aber es vereinfacht sich die Abgasbehandlung und eine anschließende Reduzierung kann vermieden werden. Der gesamte Vorgang der Aktivierung zur Herstellung eines

marktfähigen Bindemittels kann so effizient vereinfacht werden. Des Weiteren weisen unterschiedliche Tonminerale unterschiedliche optimale Aktivierungstemperaturen auf. So werden beispielsweise Minerale der Kaolin- und der Chloritgruppe bei deutlich niedrigeren Temperaturen aktiviert als z.B. Minerale der Glimmergruppe (Muskovit, Illit u.a.). Wählt man bei Tonen, die Minerale dieser Gruppen enthalten, für die thermische Aktivierung die optimale Aktivierungstemperatur von Kaolinit, so werden Minerale wie Muskovit und Illit noch nicht aktiviert. Wählt man hingegen für die thermische Aktivierung die deutlich höhere Aktivierungstemperatur von Muskovit und Illit, so kommt es aufgrund der Bildung neuer Mineralphasen, insbesondere Spinelle, zum Überbrennen des Kaolinit, was eine Deaktivierung zur Folge hat. Diese Differenzierung der Tonminerale bezüglich der optimalen Aktivierungstemperatur entfällt hingegen bei der mechanischen Aktivierung.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Mahlen und mechanische Aktivieren mit einem Energieeintrag pro Mahlraumvolumen von wenigstens $100 \text{ kW} / \text{m}^3$, bevorzugt von wenigstens $200 \text{ kW} / \text{m}^3$, durchgeführt. Ein üblicher Wert für eine Kugelmühle als Beispiel einer Feinstmühle liegt üblicherweise eher bei $20 \text{ kW} / \text{m}^3$ und somit deutlich niedriger (und energetisch günstiger). Hierbei ist als das Mahlraumvolumen das im Inneren der ersten Feinstmühle zur Verfügung stehende Volumen zu verstehen, also das freie Volumen, wenn kein Material und beispielsweise auch keine Kugeln in der ersten Feinstmühle sind. Zur Mühle gehörende Bauteile, zum Beispiel eine Welle oder Rührwerkzeuge und dergleichen, die im Inneren beispielsweise beweglich angeordnet sind, zählt somit nicht zum Mahlraumvolumen, da dieses Volumen eben nicht durch Material einnehmbar ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird nach dem Mahlen eine größenselektive Trennung in eine Grobfraction und eine Feinfraction durchgeführt. Die Feinfraction wird zurück in die erste Feinstmühle überführt und die Grobfraction wird als Produkt entnommen. Beispielsweise erfolgt die Trennung mittels eines Siebers. Hierbei wird die Feinfraction zurückgeführt, da die Aktivierung mit einer Vergrößerung der Partikel verbunden ist. Dieses unterscheidet sich grundlegend von der normalen Trennung und Rückführung bei einer Mühle, bei der die Grobfraction normalerweise zurückgeführt wird.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die zweite größenselektive Trennung derart durchgeführt, dass die Größengrenze zwischen der zweiten Grobfraction und der zweiten Feinfraction der mit der zweiten Feinstmühle erreichbaren geringsten Partikelgröße mal einem Faktor von 2 entspricht.

5

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die erste Feinstmühle kontinuierlich betrieben. Dieses bedeutet, dass sowohl mineralisches Material kontinuierlich in die erste Feinstmühle eingetragen und gleichzeitig kontinuierlich aktiviertes mineralisches Material entnommen wird. Bevorzugt wird die erste Feinstmühle daher als Durchlaufmühle mit einer Eingangsseite und einer Ausgangsseite betrieben.

10

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die erste Feinstmühle ausgewählt aus der Gruppe umfassend Schwingmühle, Planetenkugelmühle und Rührwerkskugelmühle. Bevorzugt ist die erste Feinstmühle ausgewählt aus der Gruppe umfassend Planetenkugelmühle und Rührwerkskugelmühle. Diese Mühlentypen haben sich für die mechanische Aktivierung als besonders geeignet herausgestellt, da mit diesen Mühlentypen besonders hohe Energiedichten erzielbar sind. Besonders bevorzugt ist als erste Feinstmühle eine Rührwerkskugelmühle.

15

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine Rührwerkskugelmühle mit einem Länge-zu-Durchmesser-Verhältnis von 2,5 bis 5 ausgewählt.

20

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die erste Feinstmühle mit einem Mahlkörper-Füllungsgrad von 50 Vol.-% bis 95 Vol.-%, bevorzugt von 60 Vol.-% bis 70 Vol.-%, gefüllt. Hierbei wird das Schüttvolumen der Mahlkörper auf das Volumen der ersten Feinstmühle bezogen. Da bei einer einfachen Schüttung der Füllgrad um 64 % und bei einer dichtesten Kugelpackung um 74 % liegt, ergibt sich selbst bei einem theoretischen Mahlkörper-Füllungsgrad von 100 % ein entsprechender Freiraum, welcher beispielsweise von dem zu aktivierenden mineralischen Material eingenommen werden kann. Da der Füllgrad einer Mahlkörperschüttung aber sehr extrem von der Form und Gleichförmigkeit der Mahlkörper abhängt, ist es praktisch einfacher hier den Mahlkörper-Füllungsgrad eben auf das Schüttvolumen und nicht auf das eigentliche (gefüllte) Volumen zu beziehen.

25

30

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Mahlkörper aus Eisen oder einer Eisenlegierung oder aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung ausgewählt. Bevorzugt werden Mahlkörper aus Eisen oder einer Eisenlegierung ausgewählt. Insbesondere werden Mahlkörper aus Stahl ausgewählt.

5

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden keramische Mahlkörper ausgewählt.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden Mahlkörper mit einem Durchmesser von 1 mm bis 10 mm ausgewählt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Rührwerkskugelmühle mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 2 m/s bis 6 m/s, bevorzugt von 3 m/s bis 5 m/s, besonders bevorzugt von 3,5 m/s bis 4,5 m/s, betrieben.

15

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Rührwerkskugelmühle mit einem Gasvolumenstrom und einem Materialstrom betrieben. Das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Materialstrom wird derart eingestellt, dass das Verhältnis von Gasvolumenstrom zu Materialstrom zwischen $0,0001 \text{ m}^3/\text{kg}$ und $5 \text{ m}^3/\text{kg}$, vorzugsweise
20 zwischen $0,1 \text{ m}^3/\text{kg}$ und $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ liegt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das mineralische Material vor dem Einbringen in die erste Feinstmühle getrocknet und auf eine Restfeuchte kleiner 1 Gew.-% und einer Korngröße kleiner 2 mm zerkleinert.

25

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das mineralische Material ausgewählt aus der Gruppe umfassend Ton, Asche, insbesondere Flugasche, Belitzementklinker, Altbetonfeinanteile, Schlacke, Schichtsilikate und Gerüstsilikate. Besonders bevorzugt wird als mineralische Material Ton oder eine Mischung aus Ton
30 und einem weitere Material oder mehreren weiteren Materialien ausgewählt aus der Gruppe umfassend Asche, insbesondere Flugasche, Belitzementklinker, Altbetonfeinanteile, Schlacke, Schichtsilikate und Gerüstsilikate.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das mineralische Material zusammen mit 0,1-50 Gew.-% Quarz oder Korund mechanisch aktiviert.

5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Material nach dem Aktivieren und Farboptimieren zur Ermittlung der Aktivierung untersucht. Zur Untersuchung wird oder werden ein Verfahren oder mehrere Verfahren ausgewählt aus der Gruppe umfassend IR-Spektroskopie, RAMAN-Spektroskopie, Röntgenbeugungsanalyse, Wärmeflusskalorimetrie, Thermogravimetrie, Rasterelektronenmikroskopie, Partikelgrößen- und/oder Partikelformanalyse, NMR-Spektroskopie, Farbmessung.
10 Besonders bevorzugt wird zur Untersuchung ein Verfahren oder mehrere Verfahren ausgewählt aus der Gruppe umfassend IR-Spektroskopie, RAMAN-Spektroskopie, Röntgenbeugungsanalyse, Wärmeflusskalorimetrie und Farbmessung.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als Gas für den Gasstrom durch die erste Feinstmühle ein Gas ausgewählt und verwendet, welches ein Gas oder mehrere Gase aufweist ausgewählt aus der Gruppe umfassend Stickstoff, Argon, Kohlendioxid, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, insbesondere Methan, Ethan, Propan und Butan. Besonders bevorzugt weist das Gas hauptsächlich (mehr als 50 Vol.-%) Stickstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf auf. Besonders bevorzugt weist
20 das Gas weniger als 1 Vol.-%, bevorzugt weniger als 0,1 Vol.-%, Sauerstoff auf.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als Reduktionsmittel ein Metall mit einer Elektronegativität von kleiner 1,8, bevorzugt kleiner 1,7, ausgewählt. Hierdurch kann die zuverlässige Reduktion des dreiwertigen Eisens gewährleistet werden.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als Reduktionsmittel ein Metall mit einem niedrigeren (stärker negativen) Normalpotential als dem von Eisen ausgewählt.

30 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als Reduktionsmittel ein Metall ausgewählt aus der Gruppe umfassend Aluminium, Zink, Magnesium und Calcium. Diese Metalle haben sich aus verschiedenen Gründen als geeignet erweisen. Zum einen sind diese Elemente in dem fertigen Produkt Zement nicht schädlich, sondern zumeist ohnehin vorhanden. Zum anderen sind diese, beispielsweise Aluminium, einfach und

kostengünstig verfügbar. Des Weiteren eignen sich gerade diese Metalle besonders gut für das erfindungsgemäße Verfahren.

5 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden 0,01 bis 1 mol Reduktionsmittel pro kg zugeführte Menge an mineralischem Material zugegeben.

10 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Menge des Reduktionsmittels derart gewählt, sodass die durch die Oxidation des Metalls abgegebenen Elektronen dem 0,03-fachen bis 0,33-fachen der in dem mineralischen Material enthaltenen Stoffmenge an Fe^{3+} entspricht. Theoretisch wäre es ausreichend, ein Drittel aller Eisenatome zu zweiwertigem Eisen umzusetzen unter Bildung von Magnetit. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bereits 10 % eine Entfärbung ergibt, die zu einem akzeptablen Produkt führt. Somit ist in diesem Bereich eine Produktoptimierung (von akzeptabel bis optimal) gegen die Kosten (je weniger, desto günstiger) abhängig vom adressierten Markt möglich.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Reduktionsmittel mit einer Partikelgröße von kleiner als 100 μm zugegeben. Bevorzugt wird das Reduktionsmittel mit einer Partikelgröße von mehr als 0,1 μm zugegeben.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Reduktionsmittel durch Abrieb von Mahlkörpern zugeführt. Hierzu werden bevorzugt Mahlkörper aus Aluminium eingesetzt. Dieses ist bevorzugt, wenn die benötigte Menge an Reduktionsmittel klein ist, also insbesondere bei eisenarmen Tonen.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinn(II)sulfat (ZnSO_4), Antimontrioxid (Sb_2O_3), Eisen(II)sulfat (FeSO_4), Eisen(II)sulfat Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Eisen(II)sulfat Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Besonders bevorzugt wird das Reduktionsmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Zinn(II)sulfat (ZnSO_4), Antimontrioxid (Sb_2O_3).

30 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als Reduktionsmittel elementarer Kohlenstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Kohle, Graphit, Anthrazit, Ruß oder Petrolkoks in Gegenwart von Kohlendioxid.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird als Reduktionsmittel elementarer Kohlenstoff ausgewählt aus der Gruppe umfassend Kohle, Graphit, Anthrazit, Ruß oder Petrolkoks in Gegenwart von Karbonaten aus der Gruppe umfassend Dolomit, Magnesit, Calcit, Aragonit, Eisencarbonat oder Alkalicarbonate.

5

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst das Verfahren einen Regelungskreis, wobei die zugegebene Menge des Reduktionsmittels geregelt wird. Es wird also aktiv die zugegebene Menge an Reduktionsmittels geregelt. Von dem mit dem Verfahren hergestellten aktivierten Material wird der Lab-Farbwert (auch CIELAB oder $L^*a^*b^*$) ermittelt. Beim Lab-Farbwert steht der Helligkeitswert L^* senkrecht auf der Farbebene (a^*, b^*) und ist über die EN ISO 11664-4 „Colorimetry -- Part 4: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ Colour space“ genormt. Die zugeführte Menge des Reduktionsmittels wird erhöht, sofern der a^* -Wert 3 übersteigt, und reduziert, sofern der a^* -Wert 1 unterschreitet. Dadurch wird das Produkt auf die Marktakzeptanz optimiert und der Verbrauch an Reduktionsmittel minimiert. Durch die aktive Regelung ist eben eine optimale Anpassung auch an die üblicherweise schwankende Zusammensetzung zum Beispiel von natürlichen Tönen möglich.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung umfasst das Verfahren einen Regelungskreis, wobei die zugegebene Menge des Reduktionsmittels geregelt wird. Es wird also aktiv die zugegebene Menge an Reduktionsmittels geregelt. Von dem mit dem Verfahren hergestellten aktivierten Material wird der Lab-Farbwert (auch CIELAB oder $L^*a^*b^*$) ermittelt. Beim Lab-Farbwert steht der Helligkeitswert L^* senkrecht auf der Farbebene (a^*, b^*) und ist über die EN ISO 11664-4 „Colorimetry -- Part 4: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ Colour space“ genormt. Die zugeführte Menge des Reduktionsmittels wird erhöht, sofern der Farbindex ermittelt als Wurzel aus der Summe von $(a^*)^2$ und $(b^*)^2$ größer als 5, bevorzugt größer als 10, ist. Entsprechend wird die zugeführte Menge des Reduktionsmittels erniedrigt, sofern der Farbindex ermittelt als Wurzel aus der Summe von $(a^*)^2$ und $(b^*)^2$ kleiner als 10, bevorzugt kleiner als 5, ist.

30

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird vor der mechanischen Aktivierung eine partielle thermische Aktivierung durchgeführt. Bevorzugt wird die thermische Aktivierung bei einer Temperatur von weniger als 600 °C, besonders bevorzugt weniger als 500 °C durchgeführt. Bei einer rein thermischen Aktivierung sind Temperaturen von

beispielsweise 900 °C üblich. Somit kann zum einen Energie und so wenigstens teilweise der Energiebedarf für die mechanische Aktivierung eingespart werden. Zum anderen hat aber auch die Reduktion der Höchsttemperatur weitere positive Auswirkungen, so wird beispielsweise die thermische Bildung von Stickoxiden reduziert oder ungewollte
5 Produktveränderungen, beispielsweise Farbveränderungen durch Aufoxidation farbgabender Bestandteile, vermieden.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung ein Bindemittel, welches nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist.

10 Nachfolgend ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 Ablaufdiagramm

15 In Fig. 1 ist das Verfahren stark schematisiert dargestellt. Aus einem Tonlager 10 wird Ton als mineralisches Material zur Aktivierung und Farboptimierung entnommen. Dieses wird an einem Sensor zur chemischen Analyse 20 vorbeigeführt, um den Gehalt an Fe^{3+} zu bestimmen. Der ermittelte Fe^{3+} -Gehalt wird an eine Steuereinheit 70 übermittelt. Die
20 Steuereinheit 70 regelt die Dosierung von Aluminium aus einem Aluminiumlager 30 zum Ton. Das Ton-Aluminium-Gemisch wird in eine erste Feinstmühle 40 überführt, dort gemahlen und dabei sowohl aktiviert als auch verfahrensintern, das heißt gleichzeitig farboptimiert. Das aus der ersten Feinstmühle 40 kommende Material wird in einer Farbanalyse 50 untersucht, der $L^*a^*b^*$ -Farbwert ermittelt und an die Steuereinheit 70
25 übermittelt. Das fertige Produkt wird in ein Produktlager 60 überführt.

Alternativ kann anstelle der chemischen Analyse 20 auch eine weitere Farbanalyse entsprechend der Farbanalyse 50 verwendet werden. Hierdurch kann das Verfahren deutlich vereinfacht werden. Damit wird eben der Farbwert des Tons verwendet und
30 daraus aus Erfahrung dem Farbwert ein Fe^{3+} -Gehalt zugeordnet. Damit kann das Verfahren ansonsten unverändert durchgeführt werden.

Bezugszeichen

10 Tonlager

	20	Chemische Analyse
	30	Aluminiumlager
	40	erste Feinstmühle
	50	Farbanalyse
5	60	Produktlager
	70	Steuereinheit

Patentansprüche

1. Verfahren zur mechanischen Aktivierung und gleichzeitigen Farboptimierung von mineralischem Material, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mechanische Aktivierung und gleichzeitig die Farboptimierung in einer ersten Feinstmühle (40) erfolgen, wobei das mineralische Material mit einem festen Reduktionsmittel gemeinsam in der ersten Feinstmühle (40) vermahlen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Reduktionsmittel ein Metall mit einer Elektronegativität von kleiner 1,8 ausgewählt wird.
3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Reduktionsmittel ein Metall mit einem niedrigeren (stärker negativen) Normalpotential als dem von Eisen ausgewählt wird.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Reduktionsmittel ein Metall ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Aluminium, Zink, Magnesium und Calcium.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** 0,01 bis 1 mol Reduktionsmittel pro kg zugeführte Menge an mineralischem Material zugegeben werden.
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Menge des Reduktionsmittels derart gewählt wird, sodass die durch die Oxidation des Metalls abgegebenen Elektronen dem 0,03-fachen bis 0,33-fachen der in dem mineralischen Material enthaltenen Stoffmenge an Fe^{3+} entspricht.
7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel mit einer Partikelgröße von kleiner als 100 μm zugegeben wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel durch Abrieb von Mahlkörpern zugeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reduktionsmittel ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Zinn(II)sulfat (ZnSO_4), Antimontrioxid (Sb_2O_3), Eisen(II)sulfat (FeSO_4), Eisen(II)sulfat Monohydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), und Eisen(II)sulfat Heptahydrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

5

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel elementarer Kohlenstoff ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Kohle, Graphit, Anthrazit, Ruß oder Petrolkoks in Gegenwart von Kohlendioxid.

- 10 11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Reduktionsmittel elementarer Kohlenstoff ausgewählt wird aus der Gruppe umfassend Kohle, Graphit, Anthrazit, Ruß oder Petrolkoks in Gegenwart von Karbonaten aus der Gruppe umfassend Dolomit, Magnesit, Calcit, Aragonit, Eisencarbonat oder Alkalicarbonate.

15

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren einen Regelungskreis umfasst, wobei die zugegebene Menge des Reduktionsmittels geregelt wird, wobei von dem mit dem Verfahren hergestellten aktivierten Material z.B. der $L^*a^*b^*$ -Farbwert ermittelt wird, wobei die zugeführte Menge des Reduktionsmittels erhöht wird, sofern der a^* -Wert 2 übersteigt und wobei die zugeführte Menge des Reduktionsmittels reduziert wird, sofern der a^* -Wert 1 unterschreitet.

20

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor der mechanischen Aktivierung eine partielle thermische Aktivierung durchgeführt wird.

25

14. Bindemittel hergestellt nach dem Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche.

30

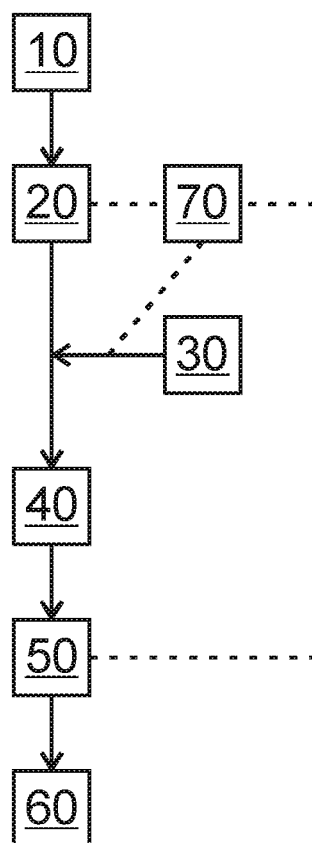


Fig. 1