



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 659 325 A5

⑤① Int. Cl.⁴: G 01 N 25/48
G 01 N 33/24

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑮① Gesuchsnummer:	5983/82	⑦③ Inhaber:	Energiagazdalkodási Intézet, Budapest II (HU) Vasipari Kutató Intézet, Budapest (HU)
⑮② Anmeldungsdatum:	13.10.1982		
⑮③ Priorität(en):	14.10.1981 HU 2955/81	⑦② Erfinder:	Sajo, Istvan, Dr., Budapest (HU) Vámos, György, Dr., Budapest (HU) Sipos, Barbara (-Kaveczka), Budapest (HU) Uermösy, Miklos, Budapest (HU) Zemplén, Eva (-Papp), Budapest (HU) Borsovszky, Eva, Budapest (HU) Barta, Laszlo, Vécse (HU)
⑮④ Patent erteilt:	15.01.1987		
⑮⑤ Patentschrift veröffentlicht:	15.01.1987	⑦④ Vertreter:	Patentanwälte Schaad, Balass, Sandmeier, Alder, Zürich

⑤④ **Verfahren zur schnellen Bewertung von Feststoffen für deren technologische Verwertung.**

⑤⑦ Die puzzolanische Reaktionsfähigkeit von puzzolanischen Stoffen wird zu deren Bewertung bezüglich Verwendbarkeit in technologischen Produktionsprozessen bestimmt. Die puzzolanische Reaktionsfähigkeit setzt sich aus den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe zusammen. Die Bestimmung erfolgt, indem das Prüfgut in einem sauren Medium in einem System konstanter Wärmekapazität mit Fluoridionen in Kontakt gebracht wird. Die dabei beobachtete Wärmemengenänderung in der Anfangsphase des reagierenden Systems, in der ein annähernd linearer Wärmemengenänderungsablauf zu verzeichnen ist, wird gemessen und bewertet.

Das Verfahren eignet sich zur schnellen Beurteilung von puzzolanischen Stoffen.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur schnellen Bestimmung der puzzolanischen Reaktionsfähigkeit als gemeinsame Resultante der chemischen und physikalischen Eigenschaften von festen, puzzolanischen Stoffen und zu deren Bewertung bezüglich Verwendbarkeit in technologischen Produktionsprozessen, dadurch gekennzeichnet, dass das Prüfgut in einem sauren Medium in einem System konstanter Wärmekapazität mit Fluorid-Ionen in Kontakt gebracht und die Wärmemengenänderung in der Anfangsphase des reagierenden Systems, in welcher ein annähernd linearer Wärmemengenänderungsablauf zu verzeichnen ist, gemessen und bewertet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach einem Umsetzen der Wärmemengenänderungs-Zeitkurve in ein proportionales Spannungssignal die Gradienten der sich so ergebenden Kurve – in deren Abschnitt mit einem vorteilhaft linearem Verlauf – ermittelt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Wert der Wärmemengenänderung des Systems in der Anfangsphase der Reaktion, vorteilhaft zu einem Zeitpunkt der innerhalb von 30 Sek. liegt und etwa 20 Sek. beträgt, gemessen wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Auswertung des Messwertes der Wärmemengenänderung unter der Verwendung eines konstanten, für den betreffenden Feststoff charakteristischen, in den Rechner einprogrammierten Wertes erfolgt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren gemäss dem Oberbegriff von Anspruch 1. In der Praxis ist eine vorherige Bestimmung bestimmter wichtiger Eigenschaften der zur Erzeugung nützlicher Industrieprodukte zu verwendenden Grundstoffen von besonderer Bedeutung, damit in deren Kenntnis die optimale Produktionsbedingungen festgelegt werden können. Diese Grundstoffe sind meistens Mineralien oder Materialien mineralischen Ursprungs, die in grossen Mengen und mit sehr unterschiedlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften in den einzelnen Industriezweigen Verwendung finden. Im Verlauf dieses vorherigen Bewertungsprozesses der Grundstoffe wird bei der Bestimmung der chemischen Eigenschaften nach den klassischen analytischen Methoden in jedem Fall ein vollkommener Abschluss, die Zerstörung der zum Tragen der untersuchten Eigenschaften dienenden Strukturen, angestrebt, bei der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften hingegen kommen meistens zerstörungsfreie Methoden zur Anwendung.

In der Praxis müssen hingegen sehr oft Kennwerte der Materialien ermittelt werden, die in gleicher Weise sowohl von deren chemischen als auch physikalischen Eigenschaften abhängig sind, und deren Aufeinanderwirkung überhaupt nicht oder nur mit sehr komplizierten Methoden quantitativ zu bestimmen ist. So können die für die Materialien tatsächlich charakteristischen Eigenschaften, wie z.B. die Reaktionsfähigkeit, besonders bei der Reaktion fester Phasen mit den herkömmlichen Methoden nur auf eine recht komplizierte und langwierige Art bestimmt werden. Das Verhalten der betreffenden Materialien während einer gegebenen Reaktion wird nämlich von vielen Faktoren, so z.B. nicht nur von deren chemischer Zusammensetzung, sondern unter anderem auch von der spezifischen Oberfläche, der Abgeschlossenheit der Oberfläche, dem Verhältnis der kristallförmigen und amorphen Phasen, der Benetzungsfähigkeit, usw. bestimmt.

Diese Feststellungen gelten besonders für die vorherige

Bewertung der puzzolanischen Mineralien oder solchen Stoffe mineralischen Ursprungs sowie für deren Mahlgut jener Eigenschaften, die für eine Verwendung dieser Stoffe in der Produktion von entscheidender Bedeutung sind, eine mit den üblichen Methoden nur recht kompliziert und mit hohem Zeitaufwand durchzuführende Aufgabe bedeutet. So können z.B. die Anforderungen gegenüber einem der puzzolanischen Stoffe, der Flugasche, in Anhängigkeit von deren Verwendungsgebiet, recht verschieden ausfallen. Allgemein kann aufgrund der bisherigen Untersuchungen und Erfahrungen festgestellt werden, dass für den Bau eines lasttragenden Deiches eine grobkörnige und feuchte Flugasche, während als Zementzugabe eine ganz feinkörnige und vollständige trockene Flugasche am besten geeignet ist. Eines der wichtigsten Kriterien für die Verwendbarkeit der Flugaschen zu Beton, zu Mörtel oder als Zugabe bei sonstigen Bindemitteln ist deren sogenannte hydraulische Aktivität. Unter dieser Definition versteht man jene Eigenschaft, dass die löslichen Bestandteile der Flugasche mit dem bei der Hydratation des Bindemittels, z.B. des Zementes, entstehenden oder dem System auf andere Weise zugeführten Kalziumhydroxid in eine Reaktion treten können und dass als Ergebnis dieser Reaktion den Hydratationsprodukten des Zementes ähnliche, die Festigkeit sichernde sekundäre Hydratphasen, besonders Kalziumsilikat-Hydrate, entstehen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist im wesentlichen von der Menge der löslichen, reaktionsfähigen Bestandteile, das heisst von der chemischen Zusammensetzung, von der Grösse der spezifischen Oberfläche und von dem relativen Verhältnis des glasförmigen Phasenteils des Materials abhängig. Bisher gibt es jedoch noch keine einheitliche Untersuchungsmethode betreffs einer solchen Qualitätskontrolle der Flugaschen. Da die hydraulische Aktivität der Flugasche von oben detaillierten, chemischen und physikalischen Eigenschaften abhängig ist, wird für die Bewertung in der Praxis in erster Linie die Kalkbindungsmethode nach dem GOST-Standard (sowjetischer Standard) verwendet. Diese Tatsache bedeutet jedoch im wesentlichen, dass von einem praktisch als Abfallprodukt anfallenden Material – in diesem Fall von der Flugasche – nur nach dem Ablauf der für die Untersuchung vorgeschriebenen Zeit, das heisst nach 28 Tagen, festgestellt werden kann, ob und von welchem Wert es eventuell als puzzolanisches Material für eine nachfolgende Technologie in Betracht gezogen werden kann. Aber auch bei einem von der obigen Untersuchung erbrachten günstigen Ergebnis ist damit zu rechnen, dass sich die Flugasche während der 28tägigen Untersuchungsdauer hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften gegenüber dem Ausgangszustand verändert hat, oder dass eine Vermischung mit einer Flugasche anderer Qualität im Laufe der Lagerung stattgefunden hat.

Es ist also klar, dass die bekannten Bewertungsmethoden für puzzolanische Stoffe den Nachteil haben, dass auf dieser Basis nur mit einer sehr grossen Zeitverschiebung, praktisch erst nach 28 Tagen, eine annähernde Aussage über den zweckmässigsten technologischen Einsatz des betreffenden Materials gemacht werden kann. Dabei sind diese Methoden auch noch ziemlich schwerfällig und bestimmen im wesentlichen nach einer chemischen Untersuchung nur die Kalkbindungsfähigkeit des betreffenden Materials.

Bei dem gegenwärtigen Stand der Technik sind – nach unseren Kenntnissen – für die Bestimmung der hydraulischen Aktivität und für die Bewertung der puzzolanischen Materialien keine besseren Methoden, wie die oben erwähnte, bekannt.

Als Zielsetzung diente daher die Ausarbeitung eines Bewertungsverfahrens, durch das eine rasche, genaue und zahlenmässige Bestimmung der puzzolanischen Eigen-

schaften von Stoffen und damit die Durchführung einer messtechnischen Erfassung des gegebenen Feststoffes im Hinblick auf dessen Verwendung in den nachfolgenden technologischen Stufen, sowie dessen Bewertung hinsichtlich des Erreichens eines den optimalen Umständen entsprechenden Materialaufwandes innerhalb der durch die Technologie bedingten kurzen Zeit ermöglicht wird.

Durch dieses Bewertungsverfahren soll erreicht werden, dass eine für die chemischen und physikalischen Eigenschaften der einzelnen Materialien, staubförmigen Produkte oder des Mahlgutes insgesamt charakteristische Kenngrösse bestimmt wird, wodurch einerseits eine rasche messtechnische Erfassung der Eignung bestimmter Materialien für die gegebenen Technologien, andererseits eine auf die nachfolgende technologische Stufe ausgerichtete bewertende Kontrolle der mit Zerkleinerung und Mahlen verbundenen Aufbereitungstechnologie ermöglicht werden soll.

Der Grundgedanke der Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, dass bei einer Verwendung von Feststoffen, hauptsächlich von puzzolanischen Materialien, in der Produktion deren puzzolanische Eigenschaften und Aktivität als resultierende der chemischen und physikalischen Eigenschaften durch eine einzige Kennzahl bestimmt werden können, usw. dadurch, dass das Prüfgut in einem sauren Medium in einem System konstanter Wärmekapazität mit Fluoridionen in Kontakt gebracht wird und die Wärmeänderung in der Anfangsphase des reagierenden Systems, in welcher ein annähernd linear verlaufender Wärmemengenänderungsablauf zu verzeichnen ist, gemessen und bewertet wird. Die Wärmemengenänderung wird in der Anfangsphase der Reaktion im Abschnitt des annähernd linearen Ablaufes zu einem Zeitpunkt gemessen, der vorteilhaft unter 30 Sek., etwa bei 20 Sek. liegt. Nach dem Umsetzen des zeitlichen Ablaufes der Wärmemengenänderung in ein Spannungssignal wird die Gradienten des linearen Abschnittes der für die erwähnten chemischen und physikalischen Eigenschaften des Stoffes insgesamt charakteristischen Kurve ermittelt. Diese gemessene und von dem an den thermometrischen Analysator angeschlossenen Rechner berechnete Kenngrösse wird von diesem unter Verwendung des zu dem Kalkbindungs Wert laut GOST-Standard ins Verhältnis gebrachten, einprogrammierten, konstanten Wertes unmittelbar in der Dimension «mg gebundenes CaO pro g Flugasche» angegeben. Natürlich kann das der Grundidee der Erfindung entsprechende Verfahren zum Messen der Aktivität und einer nachfolgenden Materialbewertung auch ohne die Verwendung der vorausprogrammierten Rechner-Software, aufgrund der Resultate der thermometrischen Messung der Wärmemengenänderung durch graphische Auswertung, bzw. Berechnung der Gradienten des linearen Kurvenabschnittes und Bildung des Verhältnisses zu dem Wert, der mit Hilfe des Standard-Bewertungsverfahrens gewonnen wurde, realisiert werden; das Verfahren wird dadurch gewonnen wurde, realisiert werden; das Verfahren wird dadurch jedoch langsamer und schwerfälliger. Bei der Auswertung des zeitlichen Ablaufes der Wärmemengenänderung kann ein längerer, oder auch ein kürzerer Abschnitt berücksichtigt werden, bei den Untersuchungen die an heimischen Flugaschen vorgenommen wurden, konnte jedoch festgestellt werden, dass es zweckmässig ist, bei unserem Verfahren unbedingt eine Messung im annähernd linearen Abschnitt der Wärmemengenänderung-Zeit-Funktion durchzuführen.

Zur Demonstration der praktischen Anwendung des Verfahrens gemäss der Erfindung werden folgende Ausführungsbeispiele angeführt:

Beispiel 1

Von der Durchschnittsprobe der Flugasche des Kraft-

werkes Pécs wurde eine Menge von 3,00 g abgewogen und unter ständigem Rühren einer 50%igen Salzsäurelösung von 200,0 ml beigegeben. Die so erhaltene wässrige Suspension wird nun in die Messzelle einer thermometrischen Titriereinrichtung getan, und dort nach einer 5 Minuten dauernden Thermostierung bei im Überfluss erfolgter Verwendung von einer 40%-gen Wasserstoff-Fluoridlösung, einer Beimengungsperiode von 1 Minute und ständigem Rühren titriert. Dabei wird die Temperaturänderung gemessen und der in der 20-sten Sek. gemessene Wärmemengenzuwachs mittels Computerauswertung als Aktivitätswert ermittelt. Dieser Wert beträgt 40 mg CaO/g Flugasche.

Die gleiche Durchschnittsprobe wird auch zur Durchführung der gemäss GOST-Standard vorgenommenen Kalkwasser-Titrierung herangezogen. Daraus ergibt sich nach der Auswertung der täglichen Messergebnisse für den 28-sten Tag ein Kalkbindungswert von 39 mg CaO/g Flugasche.

Die nach unserem Verfahren bewertete Flugasche kann somit in einem Kalk-Flugasche-Mischungsverhältnis von 1:4 direkt bei einem landwirtschaftlichen Strassenbau in Tolna verwendet werden, wo die Baufirma um den Einsatz des billigsten Kalk-Flugasche-Bindemittels statt Zement ersucht hatte. Da eine Untersuchung der Flugasche gemäss Standardverfahren infolge Zeitmangels nicht mehr möglich gewesen ist, wurde für die Bewertung der Flugasche unser Schnellverfahren angewendet und die sich so als einsatzfähig erwiesene Flugasche erbrachte beim Bau einer Strecke von 2,1 km Landstrasse einen Ertrag von 130 000.-Ft. gegenüber der Verwendung von Zement.

Beispiel 2

Im Zusammenhang mit der vom Kraftwerk Gagarin ausgestossenen Flugasche wurde die Möglichkeit erwogen, diese bei einem höheren Aktivitätswert als 70 mg CaO/g Flugasche direkt dem Zement beizumischen, wobei auch ein gemeinsames Mahlen entfallen kann.

Der Flugasche, die aus dem Kraftwerk ständig austritt, wird nach jeweils 30 Minuten eine Probe entnommen und diese nach der Methode des Beispiels 1 gemessen und bewertet. Da die Aufbereitung der Probe und die Durchführung der Untersuchung einige Minuten, das Berechnen des Aktivitätswertes hingegen lediglich einige Sekunden benötigt, können praktisch kontinuierlich Vorkehrungen getroffen werden, um die Flugasche – falls diese einen höheren Aktivitätswert als 70 mg CaO/g Flugasche + 1 C% aufweisen sollte – in einem Silo zu sammeln und unterhalb dieses Aktivitätswertes der Schlammdéponie zuzuleiten.

Auf diese Weise konnte man erreichen, dass in den Silo Flugasche mit einer durchschnittlichen Aktivität von 94 mg CaO/g gelangt, die bei der Herstellung von Zement direkt verwendet werden kann. Damit kann bei der Zementproduktion eine Ersparnis von 19 kWh an elektrischer Energie je Tonne Zement erreicht werden.

Wird für die Durchschnittsprobe der anfallenden Flugasche nachträglich die Kalkwasser-Titrierung gemäss GOST-Standard durchgeführt, ergibt sich am 28-sten Tag für den Kalk-Bindungswert eine Aktivität von 91 mg CaO/g.

Die Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens können wie folgt zusammengefasst werden:

- nach einer Probeaufbereitungs- und Prüfzeit von einigen Minuten kann innerhalb einer sehr kurzen Zeit, praktisch binnen 30 Sek., durch den Einsatz der Messgeräte ein von der chemischen und mineralogischen Zusammensetzung, sowie von den physikalischen Eigenschaften des Feststoffes, wie z.B. spezifische Fläche, Verhältnis der kristallinen und amorphen Phasenteile, Körnung, Porosität, Benetzungsfähigkeit usw. abhängiges Messergebnis erzielt

werden, durch das die puzzolanische Aktivität des Stoffes mit einem einzigen Zahlenwert eindeutig charakterisiert wird;

- das Prüfgut kann daher unverzüglich, praktisch im Augenblick seines Entstehens bewertet werden, ob und mit welchem Anteil es als Grundstoff bei einem Herstellungsprozess herangezogen werden kann, oder es können die Materia-

lien gleicher Aktivität zu diesem Zweck gemeinsam gelagert, bzw. deponiert werden;

- Stoffe, die oft als Abfallprodukte anfallen, wie z.B. die Flugasche, können aufgrund der Bewertung durchaus als nützliche technologische Grundstoffe mit genau kalkulierbaren Qualität Verwendung finden.