

(19)



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

(11)

N° de publication :

LU103045

(12)

BREVET D'INVENTION**B1**

(21)

N° de dépôt: LU103045

(51)

Int. Cl.:
G01N 1/28

(22)

Date de dépôt: 02/12/2022

(30)

Priorité:

(72)

Inventeur(s):
ENDERS Michael – Allemagne, RÜTHER Thomas –
Allemagne

(43)

Date de mise à disposition du public: 03/06/2024

(74)

Mandataire(s):
THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PROPERTY GMBH –
45143 Essen (Allemagne)

(47)

Date de délivrance: 03/06/2024

(73)

Titulaire(s):
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG –
45143 Essen (Allemagne), THYSSENKRUPP AG – 45143
Essen (Allemagne)

(54)

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Probenplatte mit einem Mahlhilfsmittel.

(57)

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Probenplatte, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist: a) Bereitstellen einer zu untersuchenden Probe, b) Vorgeben einer Probenart, c) Abmessen der Probe, d) Zudosieren eines Mahlhilfsmittels, e) Vermahlen der Probe, f) Pressen einer Probenplatte, wobei der Schritt d) die folgenden Teilschritte aufweist: d1) Abrufen der Zusammensetzung des Mahlhilfsmittels aus einer vorgegebenen Datenbank aufgrund der in Schritt b) vorgegebenen Probenart, d2) Zudosieren von Cellulose oder Cellulosederivat, d3) Zudosieren einer Mahlhilfskomponente

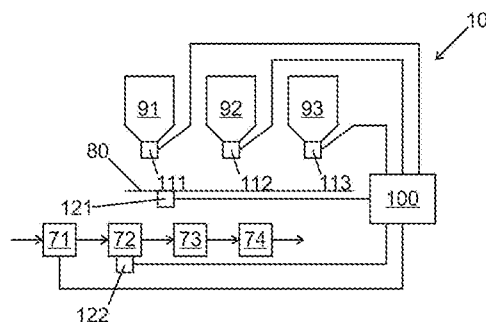


Fig. 2

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung einer Probentablette mit einem Mahlhilfsmittel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung einer Probentablette, beispielsweise und insbesondere für die Röntgenbeugung und/oder Röntgenfluoreszenzanalyse, wobei das Mahlhilfsmittel wenigstens zwei Komponenten aufweist, wobei die Komponenten einzeln und getrennt zudosiert werden.

Proben, beispielsweise in der Zementindustrie, der Aluminiumindustrie oder der Stahlherstellung, werden heutzutage oft, teilweise automatisiert zur Prozesssteuerung, mittels röntgendiffraktometrischer Verfahren untersucht. Zur quantitativen Auswertung erfolgt eine Rietveld-Anpassung, wodurch eine quantitative Bestimmung der Phasen zueinander ermöglicht wird. Insbesondere die Verwendung von Flächendetektoren ermöglichen hierbei für eine Prozesssteuerung sinnvoll kurze Messzeiten bei einer quantitativen Analyse bis zu 0,1 % Genauigkeit der einzelnen Phasenanteile. Problematisch sind hierbei die Quantifizierungen amorpher Verbindungen, die regelmäßig daher über eine sogenannte Pseudostruktur angepasst werden.

Mahlhilfsmittel, insbesondere Mahlhilfstabletten, haben drei primäre Aufgaben. Zum einen unterstützen die Mahlhilfsmittel die Zerkleinerungswirkung, wodurch beim Mahlen eine bessere Homogenisierung der Probe erreicht werden kann. Als zweites soll durch die Mahlhilfsmittel eine automatische Reinigung der Mahlvorrichtung erleichtert werden. Dadurch kann in einer rein automatisierten Probenherstellung eine Kontamination zwischen den Proben minimiert werden, indem ein vollständiger Austrag erzielt wird. Diese Bestandteile der Mahlhilfsmittel sorgen dann auch als dritten Effekt für eine Stabilisierung der hergestellten Presstablette der Probe, um eine gute Untersuchbarkeit und Handhabbarkeit zu gewährleisten. Mahlhilfsmittel werden daher üblicherweise in der Größenordnung von ungefähr 10 Gew.-% zugegeben.

Die Verwendung der Mahlhilfsmittel in Form der Mahlhilfstablette ermöglicht eine gute, insbesondere automatisierte, Verarbeitung, eine sehr einfache und zuverlässige Dosierung und vermeidet Verunreinigungsprobleme.

Die Stoffe der Mahlhilfsmittel sind üblicherweise amorph und tragen somit zu einem meist ohnehin vorhandenen amorphen Untergrund bei. Dieses erschwert die Quantifizierung amorpher Bestandteile in einer Probe.

- 5 Aus der DE 10 2013 106 998 A1 ist ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Herstellung einer Tablette bekannt.

Aus der JP 2002 131118 A ist ein Gerät zur gewichtsmäßigen Dosierung einer pulverförmigen Probe und ein Gerät zur Vorbereitung von Analyseproben bekannt, wobei
10 ein Gerät zur Röntgenfluoreszenzanalyse ebenfalls mit dem Gerät zur gewichtsmäßigen Dosierung ausgestattet ist

Aus der DE 10 2020 201 877 B3 ist eine Zusammensetzung einer Mahlhilfstablette bekannt.

15 Aus der DE 10 2013 106 998 A1 ist ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Herstellung einer Tablette bekannt.

Üblicherweise wird das Mahlhilfsmittel in Tablettenform mit einem Gewicht von 0,2 bis
20 0,5 g verwendet. Dieses erleichtert eine sichere und einfache Dosierung, ist einfach und sauber zu handhaben.

Es kann jedoch Fälle geben, wo verschiedene Proben mit verschiedenen Anforderungen an die Untersuchung auftreten. Beispielsweise kann in einem Zementwerk beispielsweise
25 Kalkstein und Hüttensand als Edukte, Klinker als Zwischenprodukt und Zement als Endprodukt zu untersuchen sein. Da im Kalkstein eine Messung des Kohlenstoffgehalts sinnvoll ist, kann ein stark kohlenstoffhaltiges Mahlhilfsmittel die Analyse stören. Hüttensand weist einen hohen amorphen Anteil auf, sodass amorphe Anteile im Mahlhilfsmittel ebenfalls schwierig werden. Im fertigen Klinker oder Zement hingegen
30 kann es notwendig sein, die kristallinen und die amorphen Anteile zu quantifizieren, sodass ein interner Standard sinnvoll sein kann.

Es kann also vorteilhaft sein, für jede dieser zu untersuchenden Proben unterschiedliche Mahlhilfsmittel bereitzustellen. Die Verwendung von verschiedenen Mahlhilfstabletten hat sich jedoch als unpraktisch erwiesen.

- 5 Aufgabe der Erfindung ist es, ein für alle Proben gleichermaßen geeignetes Mahlhilfsmittel bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren mit den in Anspruch 1 angegebenen Merkmalen sowie die Vorrichtung mit den in Anspruch 16 angegebenen Merkmalen.

- 10 Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den Unteransprüchen, der nachfolgenden Beschreibung sowie den Zeichnungen.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Herstellung einer Probentablette. Die Probentablette kann dann beispielsweise und insbesondere für die Röntgenbeugung, Röntgenfluoreszenzanalyse und/oder Spektroskopie, insbesondere Infrarotspektroskopie, verwendet werden.

Das Verfahren weist die folgenden Schritte auf:

- 20 a) Bereitstellen einer zu untersuchenden Probe,
b) Vorgeben einer Probenart,
c) Abmessen der Probe,
d) Zudosieren eines Mahlhilfsmittels,
e) Vermahlen der Probe,
f) Pressen einer Probentablette.

- 25 Der Schritt d) weist die folgenden Teilschritte auf:

- d1) Abrufen der Zusammensetzung des Mahlhilfsmittels aus einer vorgegebenen Datenbank aufgrund der in Schritt b) vorgegebenen Probenart,
d2) Zudosieren von Cellulose oder Cellulosederivat,
d3) Zudosieren einer weiteren Mahlhilfekomponente, wobei die Mahlhilfekomponente
30 ausgewählt ist aus der Liste umfassend Naturharz, Wachs und Salicylsäure.

Der Schritt a) kann beispielsweise in der Anlieferung einer Probe bestehen. Der Schritt kann auch durch eine automatische Probenentnahme aus dem laufenden

Produktionsprozess umfassen. Weiter kann der Schritt a) auch eine Vorbehandlung, beispielsweise in einem Brecher für einen ersten groben Zerkleinerungsschritt umfassen.

Der Schritt b) kann beispielsweise in einer festen Vorgabe liegen, wenn immer und ausschließlich nur eine Probenart untersucht wird, beispielsweise Kalkstein. Die Vorgabe kann manuell, beispielsweise beim Einbringen der zu untersuchenden Probe durch einen Bediener erfolgen. Alternativ kann eine Probe bei der Probennahme codiert werden. Beispiele sind Anbringung eines Barcodes, verschiedenfarbige Probenbehälter für verschiedene Probenentnahmeorte, RFID-Tag im Probenbehälter oder auch eine automatisierte Benennung durch eine Probenversandstation. Die Vorgabe kann aber auch durch eine beispielsweise optische Erfassung und beispielsweise einer Bilderkennung zur Erkennung des Probentyps (beispielsweise anhand der Farbe) erfolgen.

Das Abmessen der Probe in Schritt c) erfolgt bevorzugt volumetrisch, beispielsweise mittels eines Dosierlöffels. Das Abmessen kann auch durch Einwiegen, also Zuführung bis zum Erreichen einer Gewichtsvorgabe, erfolgen. Das Abmessen kann auch bei der Probennahme erfolgen. Insbesondere, wenn beispielsweise ein Probenbehälter in einen Produktionsstrom eingebracht wird, kann das Abmessen der Probe auch durch die Zeitspanne der Einbringung des Probenbehälters in den Produktionsstrom erfolgen.

Auf den Schritt d) wird im Folgenden ausführlicher eingegangen. Nach dem Stand der Technik werden hier beispielsweise zwei bis sechs Mahlhilfstabletten auf etwa 10 bis 12 g Probe zudosiert. Die übliche Dosierung in Form von Tabletten ermöglicht nur Mahlhilfzusammensetzungen relativ zu der Probenzusammensetzung in bestimmten Inkrementen entlang der Anzahl der Mahlhilfstabletten. Dafür ist die Dosierung einfach, sauber und praktisch fehlerfrei.

In Schritt e) erfolgt das Vermahlen. Dieses kann in dem Gefäß erfolgen, in dem Probe und Mahlhilfsmittel zusammen eingebracht wurden. Das Vermahlen kann auch nach Überführung aus dem Gefäß in eine Mühle erfolgen. Zum Vermahlen kann beispielsweise eine Scheibenschwingmühle verwendet werden. Wird Korund als Probe oder interner Standard mit vermahlen, ist auf eine ausreichende Härte der verwendeten Materialien

des Mahlgefäßes und des Mahlsteines zu achten, um einen Abrieb in der Mühle und damit eine Kontamination der Probe zu vermeiden oder wenigstens zu minimieren.

Anschließend wird die gemahlene Probe in Schritt f) zu einer Probentablette verpresst.

- 5 Die Probentablette kann anschließend beispielsweise zur Erfassung eines Röntgendiffraktogramms und/oder zur Röntgenfluoreszenz-Analyse verwendet werden.

Der Schritt d) weist wenigstens drei Teilschritte auf.

- 10 In Schritt d1) erfolgt ein Abrufen der Zusammensetzung des Mahlhilfsmittels aus einer vorgegebenen Datenbank aufgrund der in Schritt b) vorgegebenen Probenart. Ist nur eine einzige Probenart zu erwarten, kann die Datenbank auch nur aus einer Zusammensetzung bestehen. Würde aber beispielsweise in einem Zementwerk Kalkstein und Hüttensand als Edukt, Klinker als Zwischenprodukt und Zement als
15 Endprodukt entsprechend untersucht, so würden in diesem Beispiel vorzugsweise vier Zusammensetzungen in der Datenbank hinterlegt sein, wobei auch Zusammensetzungen für verschiedene Probenarten gleich sein können.

- Vorzugsweise nacheinander, aber auch gleichzeitig möglich, werden die weiteren
20 Schritte der Zudosierung der verschiedenen Komponenten des Mahlhilfsmittels durchgeführt. Nacheinander ist insbesondere dann bevorzugt, wenn die einzelnen Komponenten auf eine gemeinsame Wägevorrichtung zur Dosierung gegeben werden, beispielsweise eine Förderrinne mit einer ersten Wägezelle. Hierbei erfolgt die Zudosierung bevorzugt derart, dass durch eine Steuervorrichtung beispielsweise eine
25 Auslassöffnung eines Vorratsbehälters für eine Komponente freigegeben wird oder eine Auslassfördervorrichtung, beispielsweise eine Schnecke, aktiviert wird und dadurch die Komponente aus dem Vorratsbehälter beispielsweise auf die Förderrinne gelangt, bis die vorgegebene Menge erreicht ist. Dann wird die Zuführung der Komponente beendet und die nächste Komponente analog zudosiert. Im Fall einer Förderrinne wird anschließend
30 das entsprechend der Rezeptur zusammengesetzte Mahlhilfsmittel zur Probe befördert. Alternativ kann auch die Dosierung in einem Gefäß mit der Probe erfolgen. Dieses ist vorteilhaft, wenn insbesondere mindestens eine Komponente flüssig zugegeben wird.

In Schritt d2) erfolgt das Zudosieren von Cellulose oder Cellulosederivat und in Schritt d3) das Zudosieren weiterer Mahlhilfekomponenten (Naturharze, Wachs oder Salicylsäure). Cellulose und Naturharz oder Cellulose und Wachs haben sich als die absolut wesentlichen Komponenten für unterschiedliche Rezepturen herausgestellt. Im Schritt d4) können auch weitere funktionale Komponenten zum Beispiel kristalline Substanzen als interne Standards zudosiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist gegenüber der bisherigen Verwendung einer Mahlhilfstablette zunächst nachteilig, da zum einen eine größere Vorrichtung vorgehalten werden muss. Zum anderen ist auch der Vorgang selber komplexer und damit aufwändiger und fehleranfälliger. Beispielsweise müssen alle Vorratsbehälter für alle Komponenten regelmäßig befüllt werden. Aber es ergibt sich der Vorteil, dass eine höhere Flexibilität gegeben ist und für jede Messung eine optimale, die eigentliche Untersuchung am wenigsten beeinflussende, Rezeptur für die Zusammensetzung des Mahlhilfsmittels verwendet werden kann.

Diese Verhältnisse sind an einen einfachen Beispielen erläuterbar. Rohmehle in der Zementindustrie enthalten häufig Tonminerale, die den Probetabletten durch ihre Bindewirkung bereits eine hohe Stabilität geben. Solche Proben müssen aber insbesondere hinsichtlich ihres Quarzgehalts gut zerkleinert werden. In solchen Proben ist ein höherer Celluloseanteil positiv. In häufig eher sandigen und granularen Klinkerproben ist eine hohe Klebwirkung und eine gute Entlüftung der Probe beim Pressen wichtig. In solchen Proben kann zu viel Cellulose Lamination mit einer geringen Stabilität der Probetablette auslösen. In solchen Proben sind Naturharze als Klebe- und Dispergierstoffe besonders wichtig. Wird neben den eigentlich Mahlhilfebestandteilen Cellulose und zum Beispiel Naturharz auch ein interner Standard zur Bestimmung amorpher Bestandteile benötigt, kann bei der individuellen Herstellung der Mahlhilfe die Dosierung des internen Standards ohne eine gleichzeitige Überdosierung der übrigen Mahlhilfebestandteile optimiert werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist der Schritt d) zusätzlich den folgenden Teilschritt auf:

d4) Zudosieren eines kristallinen anorganischen Material als Röntgenstandard.

Insbesondere und bevorzugt weist das kristalline anorganische Material einen oder mehrere Stoffe auf aus der Liste umfassend Titandioxid, insbesondere Rutil, Aluminiumoxid, insbesondere Korund, Siliziumdioxid, insbesondere Quarz, Siliziumcarbid, Silizium, Hämatit, Magnetit. Bevorzugt ist der ausgewählte Stoff nicht auch Bestandteil der Probe. Typische Anwendungsbereiche der automatisierten Röntgendiffraktometrie zur Prozesssteuerung finden sich heutzutage zum Beispiel in der Zementindustrie, der Eisen- und Stahlherstellung, insbesondere auch im Bereich der Schlacken, der Aluminiumherstellung oder der Titandioxidherstellung. Der Fachmann wird ein geeignetes kristallines anorganisches Material auswählen, welches Im Diffraktogramm den geringsten Überlapp zu den Peaks des kristallinen Materials der Probe aufweist.

Es kann daher vorgesehen sein, dass zwei oder mehr Vorratsbehälter für zwei oder mehr unterschiedliche kristalline anorganische Materialien als Röntgenstandards vorgesehen werden und je nach Probenart unterschiedliche kristalline anorganische Materialien eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält das Naturharz der Komponente B die folgenden Komponenten:

- a 3 bis 20 % 2,4-bis(1-Phenylethyl)phenol,
- b 1 bis 12 % Dehydroabietinsäure
- c 1 bis 8 % 1,2-bis(4-Methoxyphenyl)-1-propen
- d 1 bis 7 % ((1R, 4aR, bR, 7R, 10aR)-1,4a,7-Trimethyl-7-vinyl-1,2,3,4,4a,4b,6,7,8,9,10,10a-dodecahydrophenanthren-1-yl) methanol
- e 1 bis 7 % (1R, 4aR, bR, 7R, 10aR)-1,4a,7-Trimethyl-7-vinyl-1,2,3,4,4a,4b,6,7,8,9,10,10a-dodecahydrophenanthren-1-carbaldehyd.

Die Summe aller Komponenten des Naturharzes ergibt 100%%.

Eine vollständige Analyse aller Komponenten ist naturgemäß nicht möglich und gerade bei den Substanzen mit sehr geringem Anteil kann es zu deutlichen Schwankungen kommen. Weiter weist das Naturharz regionale und jährliche Schwankungen auf, daher ist eine exakte Zusammensetzung nicht angebar. Schwankungen kommen

beispielsweise durch zeitliche, regionale oder klimatische Unterschiede beim Pflanzenwachstum zustande.

Zur Untersuchung des Naturharzes wurden zum einen 1D-NMR und 2D-NMR verwendet.

- 5 Zum anderen wurde eine Pyrolyse bei 450 °C für 10 s durchgeführt und die Produkte anschließend über eine GC-Säule HP-5 ms mit einem Temperaturprogramm 45 – 240 °C mit 4 K/min und anschließend 240 – 300 °C mit 40 K/min sowie 15 min Haltezeit bei mit Helium als Trägergas mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 ml / min bei einem Split von 50 / 1 getrennt. Die getrennten Stoffe wurden mittels Massenspektroskopie
10 identifiziert, wobei ein Scan von 10 – 600 g/mol durchgeführt wurde.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält das Naturharz der Komponente B zusätzlich die folgenden Komponenten:

- f 0,5 bis 6 % Longifolen
15 g 0,5 bis 6 % Abietinsäure
h 0,5 bis 5 % Caryophyllenoxid

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält das Naturharz der Komponente B zusätzlich die folgenden Komponenten:

- 20 i 2 bis 25 % 9-Ethyl-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracen
j 2 bis 25 % N-(2-Ethylphenyl) phenylacetamid

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält das Naturharz der Komponente B die folgende Komponente:

- 25 b 3 bis 8 % Dehydroabietinsäure

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung enthält das Naturharz der Komponente B die folgenden Komponenten:

- d 2 bis 5,5 % ((1*R*, 4*aR*, *bR*, 7*R*, 10*aR*)-1,4*a*,7-Trimethyl-7-vinyl-
30 1,2,3,4,4*a*,4*b*,6,7,8,9,10,10*a*-dodecahydrophenanthren-1-yl) methanol
e 2 bis 5,5 % (1*R*, 4*aR*, *bR*, 7*R*, 10*aR*)-1,4*a*,7-Trimethyl-7-vinyl-
1,2,3,4,4*a*,4*b*,6,7,8,9,10,10*a*-dodecahydrophenanthren-1-carbaldehyd

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Zudosieren in Schritt d) derart, dass die festen Komponenten des Mahlhilfsmittels zunächst auf eine Förderrinne aufgebracht werden. Dieses hat zwei Vorteile. Zum einen kann das Wiegen der Komponenten genauer erfolgen, wenn nicht schon die gesamte Masse der Probe eine
5 Wägezelle belastet. Zum anderen kann hierdurch im Falle einer Fehldosierung eine Korrektur vorgenommen werden. Die Dosierung auf einer Förderrinne ist weiter vorteilhaft, da diese auch für den Weitertransport genutzt wird, also keine zusätzlichen Vorrichtungen benötigt werden. Bevorzugt weist die Förderrinne eine erste Wägezelle auf, wobei die Masse der zudosierten Komponenten des Mahlhilfsmittels mittels der
10 ersten Wägezelle erfasst wird und die Zudosierung über die erfasste Masse geregelt wird. Hierdurch kann in einfacher Weise eine Automatisierung erreicht werden. Weiter bevorzugt erfolgt der Transport in der Förderrinne mittels Vibrationsförderung. Alternativ kann der Transport mittels einer Förderschnecke erfolgen.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Abmessen der Probe in Schritt c) volumetrisch. Dieses ist vergleichsweise einfach und kann beispielsweise mittels eines Dosierlöffels erfolgen. Um dennoch die Genauigkeit zu steigern oder um beispielsweise eine quantitative Analyse von amorphen Bestandteilen besser zu ermöglichen, kann die Vorrichtung zur volumetrischen Abmessung zusätzlich eine zweite
20 Wägezelle aufweisen. Mittels der zweiten Wägezelle wird die Masse der Probe erfasst.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Zudosieren in Schritt d) mit einer Genauigkeit von wenigstens 1 %, bevorzugt wenigstens 0,1 %.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist der Schritt d) einen oder mehrere der folgenden Teilschritte auf:

d5) Zudosieren von Polypropylen,

d6) Zudosieren eines Zuckers.,

30 Diese weiteren Komponenten haben sich in Mahlhilfsmittelzusammensetzungen als positiv erwiesen.

Das Polypropylen weist bevorzugt eine Molmasse zwischen 10.000 und 500.000 g/mol auf. Das Polypropylen kann isotaktisch, syntaktisch oder ataktisch sein, wobei ataktisch aufgrund der geringsten Kristallinität bevorzugt ist.

5 Als Zucker können beispielsweise Saccharose oder Glucose verwendet werden. Beispielsweise Fructose ist aufgrund des hygroskopischen Verhaltens und der damit verbundenen Neigung zum Verklumpen im Vorratsgefäß für die Dosierung problematisch.

10 Es können auch weitere oder andere Komponenten zugegeben werden, wie diese dem Fachmann aus herkömmlichen Mahlhilfsmitteln bekannt sind.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt in Schritt d) ein Zudosieren von insgesamt 70 mg bis 125 mg Mahlhilfsmittel je 1 g Probe. Diese Größenordnung hat sich
15 als sinnvoll herausgestellt um ein Optimum zwischen Vermahlbarkeit, Pressbarkeit, Stabilität und Beeinflussung der anschließenden Untersuchungen zu erzielen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird in Schritt d) das Verhältnis von Cellulose oder Cellulosederivat zu weiterer Mahlhilfskomponente zwischen 2:1 und 4:1
20 gewählt, sofern kristallines anorganisches Material als Röntgenstandard zudosiert wird.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird in Schritt d) das Verhältnis von Cellulose oder Cellulosederivat zu weiterer Mahlhilfskomponente zwischen 5:1 und 20:1
25 gewählt, sofern kein kristallines anorganisches Material als Röntgenstandard zudosiert wird.

In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Vorrichtung zur Erzeugung von Proben-tabletten, insbesondere für eine Prozesssteuerung sind aus dem Stand der Technik prinzipiell
30 bekannt. Üblicherweise arbeiten solche Vorrichtungen nach dem Stand der Technik mit Mahlhilfs-tabletten. Die Vorrichtung weist eine Probenzuführung, eine Probenabmessung, eine Mahlvorrichtung und eine Tablettenpressvorrichtung auf, wobei die Prozessschritte auch nacheinander in unterschiedlichen Maschinen ausgeführt werden können. Die

Probenzuführung kann manuell oder automatisch erfolgen. Die Probenzuführung kann in Form eines Einstellbereichs für Probenbehälter ausgebildet sein. Alternativ oder zusätzlich kann die Probenzuführung in Form einer Probennahmeverrichtung, welche aus einem laufenden Produktionsstrom eine Probe entnehmen kann, ausgebildet sein.

- 5 Die Probenzuführung kann auch Platz für eine Mehrzahl an Proben aufweisen. Vor der Probenzuführung kann beispielsweise ein Probenbrecher zum Beispiel gemäß der DE 10 2022 201 949 angeordnet sein. Die Vorrichtung weist weiter ein Mahlshilfsmittelzudosiersystem auf. Wesentlich ist hierbei, dass nicht im Stand der Technik üblich, eine Sorte von Mahlhilfstablette zugegeben wird, wobei höchstens die
- 10 Anzahl der zugegebenen Mahlhilfstabletten variiert wird. Vielmehr weist das Mahlshilfsmittelzudosiersystem die verschiedenen Komponenten des Mahlhilfsmittels getrennt auf, sodass diese in unterschiedlichen Zusammensetzungen zugegeben werden können. Das Mahlshilfsmittelzudosiersystem weist eine Förderrinne auf. Oberhalb der Förderrinne sind wenigstens ein erster Vorratsbehälter für Cellulose oder
- 15 Cellulosederivat und wenigstens ein zweiter Vorratsbehälter für eine weitere Mahlhilfekomponente angeordnet. Gemäß den bevorzugten Ausführungsformen können auch weitere Vorratsbehälter für weitere Komponenten vorhanden sein. Die Probenabmessung ist zur Zuführung der abgemessenen Probe zur Mahlvorrichtung ausgebildet. Dieses kann entweder direkt oder über einen Mischbereich erfolgen, in dem
- 20 zunächst die Probe mit dem Mahlhilfsmittel zusammengebracht wird. Die Probenabmessung kann beispielsweise in Form eines Dosierlöffels ausgebildet sein. Dieses hat den Vorteil, dass die Probe in einfacher Weise abgemessen werden kann und gleichzeitig ist der Dosierlöffel auch für den Transport geeignet. Die Förderrinne ist zur Zuführung des Mahlhilfsmittels zur Mahlvorrichtung ausgebildet. Dieses kann entweder
- 25 direkt oder über einen Mischbereich erfolgen, in dem zunächst die Probe mit dem Mahlhilfsmittel zusammengebracht wird. Die Vorrichtung weist eine Steuervorrichtung auf und die Steuervorrichtung weist eine Datenbank mit wenigstens einer Zusammensetzung des Mahlhilfsmittels für eine Probenart auf. Die Steuervorrichtung ist zur Steuerung der Zudosierung der Komponenten des Mahlhilfsmittels ausgebildet. Die Steuerung der
- 30 Zudosierung kann auf vielfältige dem Fachmann bekannte Arten erfolgen. Die Steuerung kann durch Öffnen und Schließen eines Verschlusses der Vorratsbehälter bevorzugt in Verbindung mit einer Wägezelle (am Vorratsbehälter oder an dem Element unterhalb des Verschlusses) erfolgen. Alternativ kann beispielsweise eine Förderung der Komponente

über eine Schnecke aus dem Vorratsbehälter erfolgen, wobei dann die Steuervorrichtung zur Steuerung der Schnecke ausgebildet ist. Auch beliebige andere bekannte Möglichkeiten sind machbar. Wesentlich ist, dass die Komponenten in getrennten Vorratsbehältern vorliegen und mittels der Steuervorrichtung gezielt entsprechend einer vordefinierten Zusammensetzung zur Probe zudosiert werden können.

Dadurch ist eine erfindungsgemäße Vorrichtung wesentlich komplexer und wartungsaufwändiger als eine herkömmliche mit Mahlhilfstabletten arbeitende Vorrichtung, dafür aber sehr viel flexibler und in der Lage, Proben-tabletten mit einer minimalen Beeinflussung der anschließenden Messungen herzustellen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist oberhalb der Förderrinne wenigstens ein dritter Vorratsbehälter für ein kristallines anorganisches Material als Röntgenstandard angeordnet. Dieses ermöglicht die Zuführung eines internen Standards beispielsweise für die Röntgenuntersuchung. In einer weiteren Ausführungsform sind oberhalb der Förderrinne wenigstens zwei dritte Vorratsbehälter für zwei verschiedene kristalline anorganische Materialien als Röntgenstandard für unterschiedliche Proben angeordnet. Beispielsweise kann in dem ersten dritten Vorratsbehälter Rutil und in dem zweiten dritten Vorratsbehälter Korund sein.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist oberhalb der Förderrinne wenigstens ein vierter Vorratsbehälter für Polypropylen und/oder wenigstens ein fünfter Vorratsbehälter für Zucker angeordnet.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist wenigstens einer der Vorratsbehälter eine Kühlvorrichtung auf. Besonders bevorzugt weist der zweite Vorratsbehälter für eine weitere Mahlhilfskomponente eine Kühlvorrichtung auf. Hierdurch wird das Naturharz, das Wachs oder die Salicylsäure fester, sodass es einfacher zu dosieren und zu handhaben ist.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weist wenigstens einer der Vorratsbehälter eine Heizvorrichtung auf. Besonders bevorzugt weist der zweite Vorratsbehälter für eine weitere Mahlhilfskomponente eine Heizvorrichtung auf.

Hierdurch wird das Naturharz, das Wachs oder die Salicylsäure insbesondere flüssig und kann daher als Flüssigkeit gefördert und dosiert werden.

Nachfolgend ist die erfindungsgemäße Vorrichtung anhand eines in den Zeichnungen
5 dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 Zementwerk

Fig. 2 Vorrichtung

10 In Fig. 1 ist in extremer Vereinfachung ein Zementwerk 20 mit einer erfindungsgemäßen Vorrichtung 10 dargestellt. Aus dem Kalksteinlager 31 wird Kalkstein der Brennvorrichtung 40 zugeführt. Parallel werden aus dem Kalksteinlager 31 Proben genommen und der Vorrichtung 10 zugeführt. In der Brennvorrichtung 40 (zumeist bestehend aus Vorwärmer, Calcinator, Ofen und Materialkühler, gegebenenfalls
15 vorgelagerte Brech- und Mahlvorrichtung) wird der Kalkstein zu Klinker gebrannt. Vom Klinker werden Proben der Vorrichtung 10 zugeführt. In einer Misch- und Mahlvorrichtung wird der Klinker beispielsweise mit Hüttensand aus einem Hüttensandlager 32 vermischt und gemahlen und somit Zement erzeugt. Der fertige Zement wird in ein Zementlager überführt. Ebenfalls vom Hüttensand und vom Zement werden Proben der Vorrichtung
20 10 zugeführt.

Fig. 2 zeigt die Vorrichtung 10 detaillierter, jedoch stark vereinfacht und schematisch. Die Probe wird in der Probenezuführung 71 in die Vorrichtung 10 eingebracht. Beispielsweise an Hand der Farbe des eingebrachten Probenbehälters wird die Art der Probe
25 vorgegeben, erfasst und an die Steuervorrichtung 100 übergeben. Mittels der Probenabmessung 72, beispielsweise einem Dosierlöffel, wird ein Teil der Probe genommen und mit Hilfe der zweiten Wägezelle 122 gewogen. Die Masse der Probe wird an die Steuervorrichtung 100 übergeben. Anhand der Probenart und Probenmenge dosiert nun die Steuervorrichtung 100 die Komponenten des Mahlhilfsmittels zu. Dazu
30 öffnet die Steuervorrichtung 100 zunächst das erste Dosierventil 111 solange, bis die vorgegebene Menge an Cellulose aus dem ersten Vorratsbehälter 91 auf die Förderrinne 80 gelangt ist, was mittels der ersten Wägezelle 121 geprüft wird. Danach öffnet die Steuervorrichtung 100 das zweite Dosierventil 112 solange, bis die vorgegebene Menge

einer weiteren Mahlhilfekomponente (Naturharz, Wachs oder Salicylsäure) aus dem zweiten Vorratsbehälter 92 auf die Förderrinne 80 gelangt ist, was mittels der ersten Wägezelle 121 geprüft wird. Danach öffnet die Steuervorrichtung 100 das dritte Dosierventil 113 solange, bis die vorgegebene Menge an kristallinem anorganischen

5 Material als Röntgenstandard aus dem dritten Vorratsbehälter 93 auf die Förderrinne 80 gelangt ist, was mittels der ersten Wägezelle 121 geprüft wird. Anschließend wird die Förderrinne 80 in Schwingung versetzt und das Mahlhilfsmittel in die Probenabmessung 72 gefördert. Aus der Probenabmessung 72 wird das Gemisch in die Mahlvorrichtung 73 überführt, dort gemahlen, anschließend in die Tablettenpressvorrichtung 74 überführt und

10 dort zu einer Probentablette gepresst. Die Probentablette kann anschließend beispielsweise mittels Röntgenbeugung untersucht werden.

Bezugszeichen

10	Vorrichtung
15	20 Zementwerk
	31 Kalksteinlager
	32 Hüttensandlager
	40 Brennvorrichtung
	50 Mischvorrichtung
20	60 Zementlager
	71 Probenzuführung
	72 Probenabmessung
	73 Mahlvorrichtung
	74 Tablettenpressvorrichtung
25	80 Förderrinne
	91 erster Vorratsbehälter
	92 zweiter Vorratsbehälter
	93 dritter Vorratsbehälter
	100 Steuervorrichtung
30	111 erstes Dosierventil
	112 zweites Dosierventil
	113 drittes Dosierventil
	121 erste Wägezelle

122 zweite Wägezelle

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Proben-tablette, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:
 - a) Bereitstellen einer zu untersuchenden Probe,
 - b) Vorgeben einer Probenart,
 - c) Abmessen der Probe,
 - d) Zudosieren eines Mahlhilfsmittels,
 - e) Vermahlen der Probe,
 - f) Pressen einer Proben-tablette,wobei der Schritt d) die folgenden Teilschritte aufweist:
 - d1) Abrufen der Zusammensetzung des Mahlhilfsmittels aus einer vorgegebenen Datenbank aufgrund der in Schritt b) vorgegebenen Probenart,
 - d2) Zudosieren von Cellulose oder Cellulosederivat,
 - d3) Zudosieren einer weiteren Mahlhilfskomponente, wobei die Mahlhilfskomponente ausgewählt ist aus der Liste umfassend Naturharz, Wachs und Salicylsäure.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt d) zusätzlich den folgenden Teilschritt aufweist:
 - d4) Zudosieren eines kristallinen anorganischen Materials als Röntgenstandard.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kristalline anorganische Material einen oder mehrere Stoffe aufweist aus der Liste umfassend Titandioxid, insbesondere Rutil, Aluminiumoxid, insbesondere Korund, Siliziumdioxid, insbesondere Quarz, Siliziumcarbid, Silizium, Hämatit, Magnetit.
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Naturharz ein Naturharz verwendet wird, welches die folgenden Komponenten enthält:
 - a 3 bis 20 % 2,4-bis(1-Phenylethyl)phenol,
 - b 1 bis 12 % Dehydroabietinsäure

- c 1 bis 8 % 1,2-bis(4-Methoxyphenyl)-1-propen
- d 1 bis 7 % ((1*R*, 4*aR*, *bR*, 7*R*, 10*aR*)-1,4*a*,7-Trimethyl-7-vinyl-
1,2,3,4,4*a*,6,7,8,9,10,10*a*-dodecahydrophenanthren-1-yl) methanol
- e 1 bis 7 % (1*R*, 4*aR*, *bR*, 7*R*, 10*aR*)-1,4*a*,7-Trimethyl-7-vinyl-
1,2,3,4,4*a*,6,7,8,9,10,10*a*-dodecahydrophenanthren-1-carbaldehyd
- wobei die Summe aller Komponenten des Naturharzes 100 % ergibt.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zudosieren in Schritt d) derart erfolgt, dass die festen Komponenten des Mahlhilfsmittels zunächst auf eine Förderrinne (80) aufgebracht werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Förderrinne (80) eine erste Wägezelle (121) aufweist, wobei die Masse der zudosierten Komponenten des Mahlhilfsmittels mittels der ersten Wägezelle (121) erfasst wird und die Zudosierung über die erfasste Masse geregelt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Transport in der Förderrinne (80) mittels Vibrationsförderung erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Transport mittels einer Förderschnecke erfolgt.

9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Abmessen der Probe in Schritt c) volumetrisch erfolgt.

10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Vorrichtung zur volumetrischen Abmessung zusätzlich eine zweite Wägezelle (122) aufweist, wobei mittels der zweiten Wägezelle (122) die Masse der Probe erfasst wird.

11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Zudosieren in Schritt d) mit einer Genauigkeit von wenigstens 1 %, bevorzugt wenigstens 0,1 %, erfolgt.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schritt d) einen oder mehrere der folgenden Teilschritte aufweist:
d5) Zudosieren von Polypropolyen,

d6) Zudosieren eines Zuckers.

13. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) ein Zudosieren von insgesamt 70 mg bis 125 mg Mahlhilfsmittel je 1 g Probe erfolgt.

14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) das Verhältnis von Cellulose oder Cellulosederivat zu weiterer Mahlhilfskomponente zwischen 2:1 und 4:1 gewählt wird, sofern kristallines anorganisches Material als Röntgenstandard zudosiert wird.

15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) das Verhältnis von Cellulose oder Cellulosederivat zu weiterer Mahlhilfskomponente zwischen 5:1 und 20:1 gewählt wird, sofern kein kristallines anorganisches Material als Röntgenstandard zudosiert wird.

16. Vorrichtung (10) zur Durchführung des Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Vorrichtung (10) eine Probenzuführung (71), eine Probenabmessung (72), eine Mahlvorrichtung (73) und eine Tablettenpressvorrichtung (74) aufweist, wobei die Vorrichtung (10) weiter ein Mahlhilfsmittelzudosiersystem aufweist, wobei das Mahlhilfsmittelzudosiersystem eine Förderrinne (80) aufweist wobei oberhalb der Förderrinne (80) wenigstens ein erster Vorratsbehälter (91) für Cellulose oder Cellulosederivat angeordnet ist, wobei oberhalb der Förderrinne (80) wenigstens ein zweiter Vorratsbehälter (92) für eine weitere Mahlhilfskomponente angeordnet ist, wobei die Probenabmessung (72) zur Zuführung der abgemessenen Probe zur Mahlvorrichtung (73) ausgebildet ist, wobei die Förderrinne (80) zur Zuführung des Mahlhilfsmittels zur Mahlvorrichtung (73) ausgebildet ist, wobei die Vorrichtung (10) eine Steuervorrichtung (100) aufweist, wobei die Steuervorrichtung (100) eine Datenbank mit wenigstens einer Zusammensetzung des Mahlhilfsmittels für eine Probenart aufweist, wobei die Steuervorrichtung (100) zur Steuerung der Zudosierung der Komponenten des Mahlhilfsmittels ausgebildet ist.

17. Vorrichtung (10) nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet, dass** oberhalb der Förderrinne (80) wenigstens ein dritter Vorratsbehälter (93) für ein kristallines anorganisches Material als Röntgenstandard angeordnet ist.
- 5 18. Vorrichtung (10) nach einem der Ansprüche 16 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** oberhalb der Förderrinne (80) wenigstens ein vierter Vorratsbehälter für Polypropylen angeordnet ist und/oder oberhalb der Förderrinne (80) wenigstens ein fünfter Vorratsbehälter für Zucker angeordnet ist.
- 10 19. Vorrichtung (10) nach einem der Ansprüche 16 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens einer der Vorratsbehälter (91, 92, 93) eine Kühlvorrichtung aufweist.
- 15 20. Vorrichtung (10) nach einem der Ansprüche 16 bis 19 **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens einer der Vorratsbehälter (91, 92, 93) eine Heizvorrichtung aufweist.

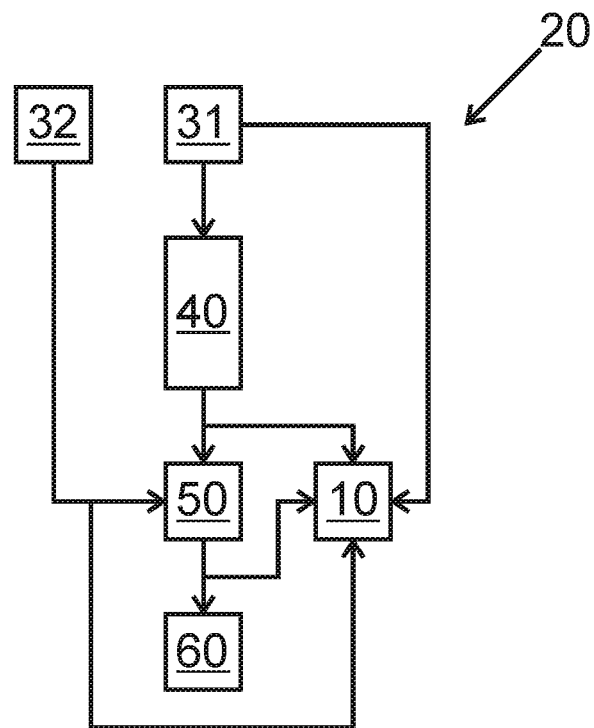


Fig. 1

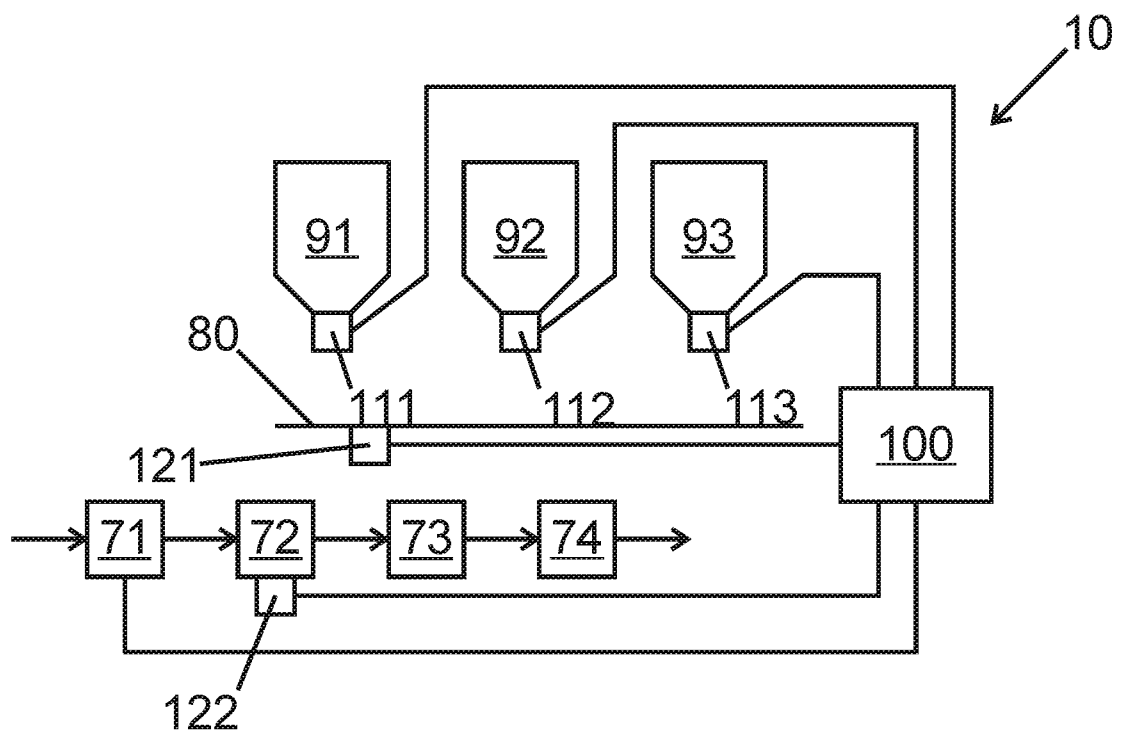


Fig. 2