

19



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

11

N° de publication :

LU103093

12

BREVET D'INVENTION

B1

21

N° de dépôt: LU103093

51

Int. Cl.:
G01N 25/48, C04B 7/36, G01N 33/38

22

Date de dépôt: 28/03/2023

30

Priorité:

72

Inventeur(s):
ENDERS Michael – Deutschland

43

Date de mise à disposition du public: 30/09/2024

74

Mandataire(s):
thyssenkrupp Intellectual Property GmbH –
45143 Essen (Deutschland)

47

Date de délivrance: 30/09/2024

73

Titulaire(s):
thyssenkrupp Industrial Solutions AG –
45143 Essen (Deutschland), thyssenkrupp AG –
45143 Essen (Deutschland)

54

Optimierter Sulfatgehalt in Zement.

57

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Zementmischung, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist: a) Bereitstellen wenigstens eines ersten Edukts und eines Sulfatträgers, b) Mischen des wenigstens einen ersten Edukts und des Sulfatträgers zur Zementmischung gemäß eines vorgegebenen Mischungsverhältnisses, c) Entnehmen einer Probe der Zementmischung aus Schritt b), d) Vermischen der Probe mit Wasser und Erfassen der durch die ablaufende Reaktion erzeugten Wärme, e) Analyse der erfassten erzeugten Wärme in dem Zeitfenster von 10 min bis 60 min nach Vermischung der Probe mit dem Wasser und unterscheiden zwischen Fall I und Fall II, wobei im Fall I die erzeugte Wärme in dem Zeitfenster konstant fallend ist und wobei in Fall II die Wärme wenigstens zeitweise ansteigend ist, f) Anpassen des Mischungsverhältnisses, wobei in Fall I das Mischungsverhältnis zur Reduktion der zugegebenen Menge des Sulfatträgers angepasst wird und wobei in Fall II das Mischungsverhältnis zur Erhöhung der zugegebenen Menge des Sulfatträgers angepasst wird.

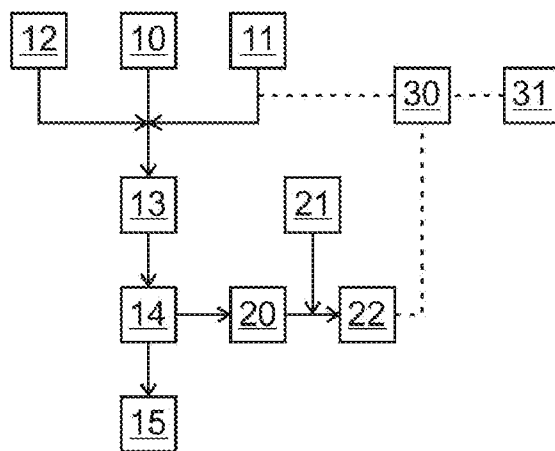


Fig. 1

Optimierter Sulfatgehalt in Zement

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Optimierung des Sulfatgehalts in Zement.

- 5 In Zement ist insbesondere der Gehalt an Tricalciumaluminat, kurz C3A, relevant für das Ansteif- und Abbindeverhalten. Dieses kann dazu führen, dass es bei der Verwendung zu einem zu raschen Erstarren kommt (Löffelbinder). Um dieses zu verhindern, wird ein Sulfatträger, typischerweise Calciumsulfat, zugegeben. Um den sinnvollen Gehalt an Sulfatträger zu ermitteln werden daher heutzutage Zementmischungen mit
- 10 unterschiedlichem Sulfatgehalt hergestellt, durch Wasserzugabe und Zugabe von Sand zu einem Mörtel gemischt und dann zu üblicherweise den in den Normen (zum Beispiel ASTM, EN196) festgelegten Zeiträumen beispielsweise auf Druckfestigkeit untersucht. Dieses Verfahren ist zwar sehr genau, dauert aber aufgrund der Dauer des Abbindens sehr lang und kann daher nicht für eine wirkliche Prozesskontrolle verwendet werden.
- 15 Gleichzeitig ist aber der Sulfatträger ein Kostenpunkt, den man gerne so sparsam wie möglich einsetzen möchte.

Aus der WO 2020 / 091 821 A1 ist eine Zementherstellung bekannt.

- 20 Aus der CN 111551698 A ist ein Verfahren zur online-Detektion für die Produktionsqualität von Zement bekannt.

Aus der CN 104965532 A ist ein Kontrollsystem für Zementrohmaterialien bekannt sowie ein Verfahren hierfür.

- 25 Es besteht somit der Wunsch, in den Zement die benötigte Menge an Sulfatträger zuzugeben, jedoch diesen so sparsam wie möglich einzusetzen und daher die gerade ausreichende Zugabe in einem in Echtzeit verwendbaren System festzustellen.

- 30 Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur interaktiven Kontrolle der ausreichenden Zugabe an Sulfatträger bei der Zementherstellung sicher zu stellen.

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 der Zeichnung.

- 5 Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Herstellung einer Zementmischung, also beispielsweise der Vermischung von Klinker mit einem Sulfatträger, optimal weiteren Komponenten, wie zum Beispiel künstlichen Puzzolanen. Diese Verfahren sind dem Fachmann prinzipiell bekannt und auch die möglichen Mischungen, die zu verschiedenen, meist standardisierten Produkten führen. Das erfindungsgemäße
- 10 Verfahren weist die folgenden Schritte auf:
- a) Bereitstellen wenigstens eines ersten Edukts und eines Sulfatträgers,
 - b) Mischen des wenigstens einen ersten Edukts und des Sulfatträgers zur Zementmischung gemäß eines vorgegebenen Mischungsverhältnisses,
 - c) Entnehmen einer Probe der Zementmischung aus Schritt b),
 - 15 d) Vermischen der Probe mit Wasser zu einer Paste und Erfassen der durch die ablaufende Reaktion erzeugten Wärme,
 - e) Analyse der erfassten erzeugten Wärme in dem Zeitfenster von 7 min bis 60 min nach Vermischung der Probe mit dem Wasser und unterscheiden zwischen Fall I und Fall II, wobei im Fall I die erzeugte Wärme in dem Zeitfenster konstant
 - 20 fallend ist und wobei in Fall II die Wärme wenigstens zeitweise ansteigend ist,
 - f) Anpassen des Mischungsverhältnisses der Zementmischung, wobei in Fall I das Mischungsverhältnis zur Reduktion der zugegebenen Menge des Sulfatträgers angepasst wird und wobei in Fall II das Mischungsverhältnis zur Erhöhung der zugegebenen Menge des Sulfatträgers angepasst wird.

- 25 Schritte a) und b) erfolgen wie aus dem Stand der Technik bekannt und üblich. Als Startwert wird üblicherweise ein Mischungsverhältnis vorgegeben, welches selbst bei hohem C3A Gehalt ein sicheres Abbindeverhalten garantiert. Beispielsweise kann als Startwert ein Mischungsverhältnis von 10 Gew.-% Sulfatträger genommen werden. Da
- 30 dieses Mischungsverhältnis aber im erfindungsgemäßen Verfahren angepasst wird, ist der ursprüngliche Startwert weniger relevant.

Üblicherweise werden in Schritt a) mehrere Edukte bereitgestellt. Das erste Edukt ist üblicherweise Klinker, die weiteren Edukte sind ausgewählt aus der Liste umfassend Flugasche, Hüttensand, Schlacke, aktivierter Ton, künstliche und natürliche Puzzolane, Altzement oder Kalkstein. Diese werden in Schritt b) dann in verschiedenen
5 Zusammensetzungen gemischt, beispielsweise und insbesondere gemäß EN 197-1.

Die Probenentnahme in Schritt c) erfolgt bevorzugt kontinuierlich beziehungsweise periodisch. Beispielsweise wird alle 30 min eine Probe aus dem Produktstrom gezogen. Beispielsweise kann die Probe auch per Rohrpost zu einem Labor transportiert werden,
10 wie dieses oftmals üblich ist.

In Schritt d) oder optional nach Schritt c) und vor Schritt d) kann eine zusätzliche Zugabe von Sand und anderen Zuschlägen in einem Mörtel oder Beton erfolgen. Hierdurch kann das Abbindeverhalten, wie es bei der Benutzung erfolgt, nachgestellt werden.

15 In Schritt d) erfolgt dann die Zugabe von Wasser und das Vermischen. Dieses erfolgt bevorzugt schnell, um einen möglichst frühen Messbeginn zu ermöglichen. Das Erfassen der durch die ablaufende Reaktion erzeugten Wärme kann in verschiedener Weise erfolgen. Beispielsweise kann dieses beispielsweise isotherm, beispielsweise mittels
20 Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) oder adiabatisch beispielsweise mittels Differenz-Thermoanalyse (DTA) erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Messung in einem Kalorimeter, in welches die (zumeist pastenartige) Mischung aus Wasser und der Probe eingebracht und unter thermischer Isolierung die Temperatur erfasst wird. Hierbei ist die genaue Erfassungsmethode weniger wesentlich,
25 da im Schritt e) eben absolute Werte, konkrete Energien oder dergleichen ausgewertet werden.

In Schritt e) erfolgt dann die Analyse der in Schritt d) erfassten durch die ablaufende Reaktion erzeugten Wärme. Diese Analyse beschränkt sich darauf, ob ein Peak für die
30 unkontrollierte Hydratisierung des C3A zu erkennen ist. Ist ausreichend oder zu viel Sulfatträger vorhanden, Zunächst ergibt sich ein Initialpeak, mit einem ersten Peak mit einem Maximum bei etwa 2 bis 5 min der insbesondere die erste Reaktion des gebrannten Kalks (CaO) zu gelöschtem Kalk (Ca(OH)_2) und des C3A mit bereits

verfügbaren Sulfatträger zu Ettringit umfasst. Nach dem Maximum fällt dann die Wärme stetig ab (streng monoton fallender Kurvenverlauf). Es hat sich aber nun überraschend gezeigt, dass sich abhängig von der Menge an Sulfatträger und dem Mahlgrad (und damit die zur Verfügung stehende Oberfläche des C3A) ein zweites Maximum in dem Bereich zwischen 10 und 30 min nach Wasserzugabe ausbildet. Dieser Effekt wird nun zur schnellen und einfachen Auswertung ausgenutzt. Liegt also eine Unterdosierung an Sulfatträger vor, so ergibt sich ein zweites Maximum der Hydratisierung des C3A im Bereich zwischen 10 und 30 min. Dieses wird nun erfindungswesentlich ausgenutzt, indem der Sulfatträger so verringert wird, bis dieser zweite Peak die Unterdosierung anzeigt und dann die Menge an Sulfatträger wieder erhöht wird, um genau diesen zweiten Peak und damit eine unkontrollierte Hydratisierung des C3A zu vermeiden. Dadurch kann in einfacher und schneller Weise (etwa eine Stunde nachlaufend zur Probennahme) der Prozess geregelt und in Schritt f) das Mischungsverhältnis angepasst werden. In Schritt e) kann damit die Analyse dramatisch vereinfacht und beschleunigt werden, da nur zwei einfache Fälle an einem sehr früh innerhalb einer Stunde nach Hydratationsbeginn auftretenden Ereignis unterschieden werden müssen. Im Fall I ist die erzeugte Wärme in dem Zeitfenster konstant fallend. Somit ist ausreichend Sulfatträger vorhanden, es kommt eben nicht zu einer unkontrollierten Hydratation des C3A. In Fall II ist hingegen die Wärme wenigstens zeitweise ansteigend. es kommt also zu einer zweiten exothermen Reaktion, die einer unkontrollierten Hydratation des C3A nach einem vollständigen Verbrauch des Sulfatträgers zugeordnet werden kann. Wird im Laufe der Messung einer Probe der Fall II mit einem zweiten Anstieg der erzeugten Wärme beobachtet, muss der Sulfatträgermenge so erhöht werden, dass die zweite exotherme Reaktion im Bereich zwischen 10 und 30 min nicht mehr auftritt.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Anpassung in Schritt f) bevorzugt prozentual bezogen auf den Sulfatträgergehalt. Somit erfolgt bei einem hohen Gehalt eine schnellere Abnahme als bei geringeren Gehalten.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Anpassung in Schritt f) zunächst mit einer ersten Schrittweite. Nach dem ersten Feststellen des Falls II wird eine zweite Schrittweite zur Anpassung des Mischungsverhältnisses genutzt. Beispielsweise ist die zweite Schrittweite halb so groß wie die erste Schrittweite. Bei einem erneuten

Feststellen des Falls II kann die Schrittweise weiter angepasst werden, beispielsweise jedes Mal halbiert werden (beispielsweise bis zu einer vorgegebenen technisch sinnvollen Mindestschrittweite, die typischerweise von der Genauigkeit der Anlage abhängig zu wählen ist). Hierdurch ist eine möglichst schnelle und zugleich gute sowie
5 sichere Annäherung an das optimale Mischungsverhältnis möglich.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Analyse in Schritt e) auf das Zeitfenster 5 min bis 40 min beschränkt. Da man sich verfahrensgemäß mit sinkendem Sulfatträgergehalt an die Grenze herantastet, bei welcher die unkontrollierte C3A
10 Hydratation auftritt, befindet sich das Maximum zunächst in Bereich längerer Zeiten, vom Initialpeak der Hydratation. In diesem sehr störungsarmen Bereich ist das zweite Maximum sicher und extrem einfach detektiertbar.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Analyse in Schritt e) auf das
15 Zeitfenster 10 min bis 40 min beschränkt. Da man sich verfahrensgemäß mit sinkendem Sulfatträgergehalt an die Grenze herantastet, bei welcher die unkontrollierte C3A Hydratation auftritt, befindet sich das Maximum zunächst in Bereich längerer Zeiten, vom Initialpeak der Hydratation. In diesem sehr störungsarmen Bereich ist das zweite Maximum sicher und extrem einfach detektiertbar.

20 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Analyse in Schritt e) auf das Zeitfenster 20 min bis 40 min beschränkt. Da man sich verfahrensgemäß mit sinkendem Sulfatträgergehalt an die Grenze herantastet, bei welcher die unkontrollierte C3A Hydratation auftritt, befindet sich das Maximum zunächst in Bereich längerer Zeiten, vom
25 Initialpeak der Hydratation. In diesem sehr störungsarmen Bereich ist das zweite Maximum sicher und extrem einfach detektiertbar.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die Analyse in Schritt e) auf die Ermittlung der Steigung ausschließlich zu zwei Zeitpunkten, beispielsweise 20 min und
30 40 min, beschränkt. Bereits aus dem Verhältnis der beiden Steigungen kann in extrem einfacher Weise eine beginnende Unterdosierung des Sulfatträgers (Fall II) detektiert werden.

- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Erfassen der erzeugten Wärme in Schritt d) in Form der Temperatur der Probe. Da die Auswertung vergleichsweise robust ist, muss die Messung weder isotherm noch adiabatisch erfolgen, wie dieses beispielsweise bei der DTA beziehungsweise DSC der Fall ist. Es reicht daher
- 5 aus, in einem thermisch einigermaßen isolierten Messbereich, in dem sich die Probe befindet, die Temperatur der Probe zu messen. Ohne eine exotherme oder endotherme Reaktion kommt es durch die nicht vollständig perfekte Isolation zu einer exponentiellen Temperaturanpassung an das Umgebungsniveau, von dem sich exotherme Reaktionen dann als Temperaturerhöhungen abheben, was die beiden hier betrachteten Reaktionen
- 10 (Initialpeak, Hydratation des CaO und Hydratation des C3A) sind. Hierdurch ist ein vergleichsweise einfacher Messaufbau möglich, was wiederum eine große Probenanzahl kostengünstig ermöglicht und dadurch die Anwendbarkeit für die Regelung des Herstellungsverfahrens vereinfacht.
- 15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird zwischen Schritt c) und Schritt d) die Probe gemahlen. Es hat sich herausgestellt, dass der beobachtete Effekt umso stärker ausfällt, je feiner das Material ist, da damit auch die Oberfläche vergrößert wird. Daher wird die Probe beispielsweise mit einer Scheibenschwingmühle für 2 bis 5 min vermahlen. Dadurch wird eine Unterdosierung des Sulfatträgers schneller und einfacher
- 20 detektierbar.
- In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird zeitweise das Mischungsverhältnis sprunghaft so verändert, dass eine sichere Überdosierung des Sulfatträgers erfolgt, beispielsweise auf ein Mischungsverhältnis von 10 Gew.-% Sulfatträger. Hierdurch wird
- 25 sichergestellt, dass nicht zufällig der Sulfatträgergehalt zu stark absinkt, Anschließend erfolgt dann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wieder eine Absenkung bis hin zum notwendigen Minimum, ab dem ein Wärmeanstieg im Bereich 10 bis-30 min beobachtet werden kann
- 30 Nachfolgend ist das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiels näher erläutert.

Fig. 1 Ablaufdiagramm

Anhand Fig. 1 soll das Verfahren beispielhaft dargestellt werden. Beispielsweise wird der Zement aus Klinker (gebrannt aus Kalkstein, Ton, Sand und Eisenerz) und künstlichem Puzzolan (aktivierter Ton) gemischt. Es könnten aber auch weitere Edukte wie Kalkstein oder Hüttensand zugemischt werden, was aber keinen Einfluss auf die Erfindung hätte. Der Klinker kommt aus einem Klinkerlager 10, das künstliche Puzzolan aus einem Puzzolanlager 12. Zusätzlich wird ein Sulfatträger aus einem Sulfatträgerlager 11 entsprechend eines Mischungsverhältnisses zudosiert, wobei die Zugabe aufgrund eines Mischungsverhältnisses durch eine Steuereinheit 30 geregelt wird. Die Eduktströme werden vermischt und gemeinsam in der Mühle 13 vermahlen. Aus dem die Mühle 13 verlassenden Produktstrom wird in der Probennahme 14 eine Probe entnommen, beispielsweise alle 30 min, während der restliche Produktstrom in ein Zementlager 15 geführt wird.

Die Probe aus der Probennahme 14 wird in einer Labormühle 20 für 4 min gemahlen, mit Wasser aus der Wasserzufuhr 21 versetzt und durchmischt und schnell in ein Kalorimeter 22 eingebracht, wo die Temperatur der Probe erfasst wird. Diese Temperatur wird durch die Steuereinheit 30 erfasst oder an diese übermittelt und aus der Steigerung zwischen 20 min und 40 min nach Zugabe des Wassers zur Probe die Steigung der Temperatur ermittelt. Ist diese konstant fallend (Fall I), so wird das in der Steuereinheit 30 Mischungsverhältnis derart angepasst, dass der Anteil des Sulfatträgers reduziert wird. Dieses wird solange fortgesetzt, bis durch ein erneutes Ansteigen der Temperatur zwischen 20 min und 40 min nach Zugabe des Wassers zur Probe (Fall II) angezeigt wird, dass die Sulfatträgermenge zu gering ist. Daher passt die Steuereinheit 30 das Mischungsverhältnis entsprechend an, um die Menge an Sulfatträger wieder zu erhöhen.

Zusätzlich ist eine Vorgabeeinheit 31 vorhanden, die beispielsweise beim Anfahren und zyklisch zum Beispiel einmal die Woche das Mischungsverhältnis beispielsweise auf einen Sulfatträgergehalt von 10 Gew.-% setzt und so sicherstellt, dass immer ausreichend Sulfatträger vorhanden ist.

Bezugszeichen

	10	Klinkerlager
	11	Sulfatträgerlager
	12	Puzzolanlager
5	13	Mühle
	14	Probennahme
	15	Zementlager
	20	Labormühle
	21	Wasserzufuhr
10	22	Kalorimeter
	30	Steuereinheit
	31	Vorgabeeinheit

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Zementmischung, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- a) Bereitstellen wenigstens eines ersten Edukts und eines Sulfatträgers,
- b) Mischen des wenigstens einen ersten Edukts und des Sulfatträgers zur Zementmischung gemäß eines vorgegebenen Mischungsverhältnisses,
- c) Entnehmen einer Probe der Zementmischung aus Schritt b),
- d) Vermischen der Probe mit Wasser und Erfassen der durch die ablaufende Reaktion erzeugten Wärme,
- e) Analyse der erfassten erzeugten Wärme in dem Zeitfenster von 10 min bis 60 min nach Vermischung der Probe mit dem Wasser und unterscheiden zwischen Fall I und Fall II, wobei im Fall I die erzeugte Wärme in dem Zeitfenster konstant fallend ist und wobei in Fall II die Wärme wenigstens zeitweise ansteigend ist,
- f) Anpassen des Mischungsverhältnisses, wobei in Fall I das Mischungsverhältnis zur Reduktion der zugegebenen Menge des Sulfatträgers angepasst wird und wobei in Fall II das Mischungsverhältnis zur Erhöhung der zugegebenen Menge des Sulfatträgers angepasst wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Analyse in Schritt e) auf das Zeitfenster 20 min bis 40 min beschränkt wird.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Erfassen der erzeugten Wärme in Schritt d) in Form der Temperatur der Probe erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) oder nach Schritt c) und vor Schritt d) kann eine zusätzliche Zugabe von Sand und anderen Zuschlägen in einem Mörtel oder Beton erfolgen.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen Schritt c) und Schritt d) die Probe gemahlen wird.

1/1

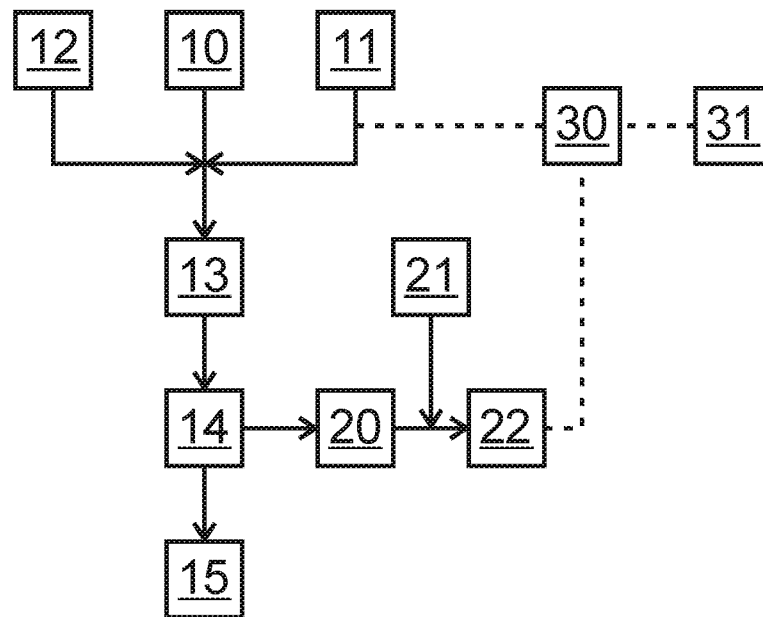


Fig. 1