

19



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

11

N° de publication :

LU103013

12

BREVET D'INVENTION**B1**

21

N° de dépôt: LU103013

51

Int. Cl.:
C04B 20/04

22

Date de dépôt: 20/09/2022

30

Priorité:

72

Inventeur(s):
BERGER Claudia - Allemagne

43

Date de mise à disposition du public: 21/03/2024

74

Mandataire(s):
thyssenkrupp Intellectual Property GmbH -
45143 Essen (Allemagne)

47

Date de délivrance: 21/03/2024

73

Titulaire(s):
thyssenkrupp AG - 45143 Essen (Allemagne),
thyssenkrupp Industrial Solutions AG -
45143 Essen (Allemagne)

54

Gebrauchsfertiger Portlandpuzzolanement.

57

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist: a) Thermisches Aktivieren eines Tones bei erhöhter Temperatur zu einem aktivierten Ton, b) Vermengen des aktivierten Tones bei erhöhter Temperatur mit einem Reaktivmittel, sodass das Reaktivmittel durch die Wärme des aktivierten Tones umgesetzt wird, wobei das Reaktivmittel durch die thermische Energie des aktivierten Tones umgesetzt wird, wobei das Reaktivmittel in ein laugenbildendes Material umgewandelt wird.

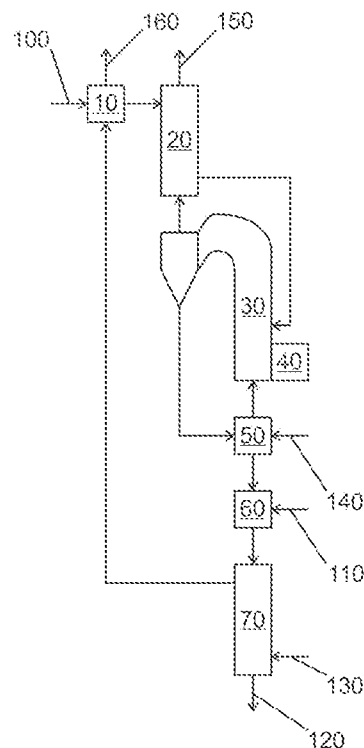


Fig. 1

Gebrauchsfertiger Portlandpuzzolanzement

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines gebrauchsfertigen Portlandpuzzolanzements.

5

Als Zementersatzstoff beziehungsweise SCM wurde zum Beispiel kalzinierter Ton oder auch natürlich getemperte Puzzolane vorgeschlagen. Als kalzinierter Ton wird ein geeigneter, natürlich vorkommender Ton bezeichnet, der thermisch bei geeigneter Temperatur aktiviert wurde, so dass er puzzolanische Eigenschaften erhält. Hierfür geeignete Tone enthalten im Allgemeinen Tonminerale in Form von 1-Lagen und/oder 2-Lagen Schichtsilikate, zum Beispiel Kaolinit, Illit oder Montmorillonit. Zusätzlich können diese Tone noch Begleitminerale enthalten, wie zum Beispiel Quarz, Feldspäte, Kalzit, Dolomit, aber auch Metalloxide und -hydroxide oder speziell auch Eisenhydroxide. Natürlich vorkommende Tone sind oft eisenreich, und/oder enthalten andere farbgebende Metalle, so dass es bei der herkömmlichen Calcinierung beispielsweise zu einer rötlichen und/oder bräunliche Verfärbung des Produktes kommt. Diese Färbung ist zwar für die Festigkeit und andere Baustoffeigenschaften nicht relevant, wird aber von Anlagenbetreibern und Baustoffkunden als unerwünscht eingestuft. Nach derzeitigem Stand hängt die Akzeptanz eines Baustoffes bei den Endverbrauchern, das heißt das Marktpotenzial der calcinierten Tone und somit das Potential zur möglichen CO₂-Einsparung aber wesentlich von deren Farbe ab.

Zudem sind die aktivierten Tone (für sich) allein nicht als Bindemittel einsetzbar, das heißt, diese benötigen eine weitere Komponente, die bei der Vermengung mit Wasser ein basisches Milieu ergibt und so zum Abbinden führt. Ein künstlicheres Puzzolan muss entsprechend mit wenigstens einer geeigneten Komponente, die als Anreger wirkt, versetzt werden.

Beispielsweise in der Zementindustrie werden aktivierte Tone als Substitut eingesetzt, um den Klinkerfaktor zu senken. Hierdurch kann auch die CO₂-Emission gesenkt werden, da aus den Tonen im Gegensatz zum Kalksein bei der thermischen Behandlung selber kein CO₂ austritt. Diese Tone werden beispielsweise bei einer Temperatur von 800 °C aktiviert. Ein für das fertige Produkt wichtiger Punkt ist, dass der Kunde üblicherweise in

weißes oder maximal hellgraues Produkt erwartet, die verwendeten Tone jedoch oft Eisen oder Mangan enthalten. Bei einer oxidierenden Betriebsweise der Tonaktivierung werden diese Elemente bei den dafür erforderlichen Temperaturen innerhalb ihrer entsprechenden Mineralien aufoxidiert und weisen dann eine intensive rötliche bis hin zu
5 bräunliche Farbe auf. Daher werden diese aktivierten Tone entweder unter einer reduzierenden Atmosphäre erzeugt oder nach Aktivierung bei entsprechend hohen Temperaturen in einer reduzierenden Umgebung reduziert und dadurch entfärbt. Anschließend muss das Produkt wenigstens soweit abgekühlt werden, dass eine weitgehende erneute Oxidation durch die Kühlung mit Umgebungsluft, mit einer
10 entsprechenden Farbveränderung in Richtung rot / braun nicht mehr (wenigstens nicht mehr in optisch störendem Maße) stattfindet.

Die Kalzinierung feinkörniger mineralischer Feststoffe, wie beispielsweise Ton, erfolgt herkömmlicher Weise in Drehrohröfen, Etagenöfen Wirbelschichtöfen oder
15 Flugstromöfen. Hierdurch wird die Einhaltung einer erforderlichen, Mindesttemperatur bei einer für die Behandlung bei diesem Verfahren notwendigen Verweilzeit gewährleistet.

So beschreibt die US 4,948,362 A ein Verfahren zur Kalzinierung von Ton, bei welchem Kaolinton zur Erhöhung des Weißgrades und zur Minimierung der Abrasivität in einem
20 Etagenröstofen mit Hilfe eines heißen Kalzinierungsgases behandelt wird. In einem elektrostatischen Filter wird das kalzinierte Tonpulver von dem Abgas des Kalzinierungsofens getrennt und weiterverarbeitet, um das gewünschte Produkt zu erhalten.

25 Derzeit werden vor allem zwei Methoden zur Kühlung eingesetzt. Bei einer ersten Methode wird Wasser zur Kühlung eingesetzt und es entsteht so Wasserdampf mit einer Temperatur um den Siedepunkt und unter Normaldruck. Bei einer zweiten Methode wird das Produkt in einer Schnecke mit Kühlwasser gekühlt, wobei Warmwasser mit etwa 60 °C entsteht. Beides sind Energieniveaus, in denen thermische Energie in einem
30 Anlagenverbund nicht oder nur sehr schlecht genutzt werden kann.

Aus der WO 2015/104466 A1 ist die Herstellung von Zement mit einer Wärmebehandlung und einer nachfolgenden mischenden Kühlung mit puzzolanischen Stoffen bekannt.

- 5 Aus der EP 3 218 320 B1 ist Verfahren zur Wärmebehandlung von natürlichen Tonen und/oder Zeolithen bekannt, wobei der Ton und/oder der Zeolith in der Calciniertzone in einem Flugstromcalcinator oder einer Wirbelschicht in einem Temperaturbereich von 350 bis 1050 °C unter reduzierenden Bedingungen calciniert wird, wobei während der Calcination unter reduzierenden Bedingungen eine Reduktion von rötlich färbendem
10 dreiwertigen Eisen auf zweiwertiges Eisen stattfindet.

Aus der US 9 458 059 B2 ist ein Verfahren zur Herstellung synthetischer Puzzolane mit gewünschter Farbcharakteristik mit einer Kühlung unter reduzierenden Bedingungen bekannt.

- 15 Aus der DE 10 2011 014 498 B4 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Klinkerersatzstoffes für die Verwendung bei der Zementherstellung bekannt, wobei eine thermische Behandlung des Tones unter reduzierenden Bedingungen bei einer Temperatur von 600 bis 1.000 °C sowie eine Zwischenkühlung des Reduktionsproduktes
20 unter Sauerstoffabschluss auf eine Temperatur < 300 °C erfolgt.

- Aus der DE 10 2008 020 600 B4 ist ein Verfahren zur Wärmebehandlung feinkörniger mineralischer Feststoffe bekannt, wobei die Feststoffe durch einen Flash-Reaktor hindurchgeführt werden, in welchem sie bei einer Temperatur von 450 bis 1500 °C und
25 einer Verweilzeit zwischen 0,5 und 20 Sekunden, mit heißen Gasen in Kontakt gebracht werden, und wobei die Feststoffe anschließend bei einer Temperatur von 500 bis 890 °C durch einen Verweilzeitreaktor geführt werden, aus welchem sie nach einer Verweilzeit von 1 bis 600 Minuten abgezogen werden.

- 30 Aus der US 2012 / 160 135 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung synthetischer Puzzolane mit gewünschten Farbeigenschaften mit einer Kühlung unter reduzierender Atmosphäre bekannt.

Aus der EP 3 615 489 A2 ist ein Verfahren zur Herstellung von grauen synthetischen Puzzolanen mit einer ersten raschen Kühlung unter 600 °C bekannt.

5 Aus der WO 2015 / 039 198 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung zur partiellen Substitution von Portland-Zement mit grauer Farbe bekannt.

Aus der DE 10 2020 211 750 A1 sind ein Verfahren und eine Vorrichtung zur optimalen Wärmerückgewinnung bei der Kühlung von farboptimierten aktivierten Tonen bekannt.

10 Aus der EP 3 070 064 B1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines kohlenstoffarmen Klinkers bekannt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren bereitzustellen, mit dem ein Bindemittel mit einem aktivierten Ton einfach hergestellt werden kann.

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

20 Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Herstellung eines Bindemittels. Das Verfahren weist die folgenden Schritte auf:

- a) Thermisches Aktivieren eines Tones bei erhöhter Temperatur zu einem aktivierten Ton,
- b) Vermengen des aktivierten Tones bei erhöhter Temperatur mit einem Reaktivmittel,
25 sodass das Reaktivmittel durch die Wärme des aktivierten Tones umgesetzt wird,

Wesentlich ist, dass das Reaktivmittel durch die thermische Energie des aktivierten Tones umgesetzt wird. Es findet also eine chemische Umwandlung statt, die dafür benötigte Energie wird dem aktivierten Ton entzogen und dieser dadurch schnell und effizient abgekühlt. Das Reaktivmittel wird dabei in ein laugenbildendes Material
30 umgewandelt. Unter einem laugenbildenden Material wird im Sinne der Erfindung ein Material verstanden, welches unter Einfluss von Wasser ein alkalisches Medium erzeugt. Beispiel hierfür wäre Kalk, CaCO_3 . Unter Einfluss von Wärme bildet sich CaO , was ein laugenbildendes Material im Sinne der Erfindung wäre. Denn bei Zugabe von Wasser

bildet sich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und damit ein alkalisches Medium. Dieses alkalische Medium wird zum Abbinden des aktivierten Tones benötigt. So entsteht ein vollständiges Bindemittel, welches direkt einsetzbar ist. Ein weiteres Beispiel eines Reaktivmittels ist Altzementstein, welcher bei der Aufarbeitung aus Altbeton gewonnen wird, jedoch selber erst wieder reaktiviert werden muss.

5

Optional kann natürlich anschließend eine weitere Behandlung, beispielsweise in Vermahlen, erfolgen. Ebenso kann es optional sinnvoll sein, weitere Bestandteile zuzugeben.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren hat zwei Vorteile. Zum einen wird die Abwärme der Aktivierung des Tones genutzt, um einen weiteren Prozess, die thermische Behandlung des Reaktivmittels zum laugenbildenden Material, durchzuführen. Zum anderen wird dadurch der aktivierte Ton sehr schnell und effizient abgekühlt.

15

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt zwischen Schritt a) und Schritt b) eine Farboptimierung in einer reduzierenden Atmosphäre. Viele Tone enthalten farbegebende Komponenten, beispielsweise und insbesondere Fe^{III} . Werden diese reduziert, so wird das Produkt eher grau, was die Akzeptanz des Produkts verbessert.

20

Entscheidend ist jedoch, dass der reduzierte aktivierte Ton anschließend abgekühlt wird, ohne dass eine erneute Oxidation stattfindet. Dafür gibt es eine Reihe von Strategien, zumeist Abkühlen unter Schutzgas oder sehr schnelles Abkühlen. Hier ist das erfindungsgemäße Verfahren synergistisch dazu. Dadurch, dass der aktivierte Ton mit einem Reaktivmittel vermischt wird, wird nicht nur eine einfache Abkühlung erreicht, vielmehr entzieht die chemische Reaktion im Reaktivmittel dem aktivierten Ton mehr und schneller Energie, sodass die Farbgebung nach der Reduktion einfacher gehalten werden kann. Hinzu kommt ein weiterer Effekt. Aus Kalk tritt hierbei CO_2 aus, aus Altzementstein Wasser. Diese Gase entstehen in unmittelbarer Nähe zum wärmeabgebenden aktivierten Ton und tragen somit zu einer lokalen wenigstens sauerstoffärmeren Atmosphäre bei.

30

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung beträgt die in Schritt b) zugegebene Menge des Reaktivmittels zwischen 10 Gew.-% und 250 Gew.-%, bevorzugt zwischen

15 Gew.-% und 150 Gew.-%, weiter bevorzugt zwischen 20 Gew.-% und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 23 Gew.-% und 26 Gew.-%, der Masse des aktivierten Tones. Hierbei ist die Masse des aktivierten Tones als 100 % betrachtet. Die Gesamtmenge hängt somit von der zugegebenen Menge ab. In diesem
5 Mischungsverhältnis erhält man zum einen eine effiziente Kühlung, zum anderen ein unmittelbar verwendbares Produkt mit optimalen Bindemittel-Eigenschaften.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt nach dem Schritt b) eine Kühlung des Bindemittels. Beispielsweise kann das Bindemittel als Gemisch aus aktiviertem Ton
10 und Reaktivmittel / laugenbildendes Material in Schritt b) auf eine Temperatur von 300 °C abgekühlt werden. Anschließend wird das Bindemittel in einem Flugstrom-Gleichstrom-Wärmetauscher mit Abscheidezyklon (gegebenfalls in einer Kaskade aus solchen) weiter abgekühlt, insbesondere auf unter 100 °C, sodass es gelagert, abgefüllt oder abtransportiert werden kann.

15 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist das Reaktivmittel ausgewählt aus der Gruppe umfassend Kalk, Kalkstein, Dolomit, Altzementstein.

Besonders bevorzugt wird Kalk, Kalkstein oder Dolomit gewählt, wenn der Ton in Schritt
20 a) mit einer Temperatur zwischen 1200 °C und 950 °C aktiviert wird.

Besonders bevorzugt wird Altzementstein gewählt, wenn der Ton in Schritt a) mit einer Temperatur zwischen 950 °C und 700 °C aktiviert wird.

25 In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt das Vermengen in Schritt b) in einem Mischer. Beispielsweise handelt es sich bei dem Mischer mit einem Mischwerkzeug, beispielsweise um einen Schneckenmischer. Durch die aktive und innige Vermischung wird . Alternativ handelt es sich bei dem Mischer um einen statischen Mischer, also einen Mischer ohne bewegliche Teile, was bei den hohen Temperaturen
30 vorteilhaft ist. Bevorzugt ist ein Mischer, der eine innige Vermischung der Feststoffe erlaubt und dabei ein möglichst geringes Gasvolumen aufweist. Dadurch ist bereits möglichst wenig Sauerstoff anwesend, was eine Rückfärbung des aktivierten Tones bewirken könnte.

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

- 5 Fig. 1 erste beispielhafte Ausführungsform
- Fig. 2 zweite beispielhafte Ausführungsform
- Fig. 3 dritte beispielhafte Ausführungsform
- Fig. 4 vierte beispielhafte Ausführungsform

10 In Fig. 1 ist eine erste beispielhafte Ausführungsform einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gezeigt. Über die Tonzufuhr 100 gelangt Ton in eine Vorbereitungsvorrichtung 10, in welcher der Ton beispielweise getrocknet und zerkleinert wird. Von dort wird der Ton in einen Vorwärmer 20 überführt. Der Vorwärmer 20 kann
beispielsweise als eine Kaskade aus Gleichstromwärmetauschern mit Abscheidezyklon
15 ausgeführt sein. Von dort wird der Ton zur thermischen Aktivierung in den Calcinator 30 überführt, welcher mit einer Brennkammer 40 auf die für die für die Aktivierung notwendige Temperatur gebracht wird. Der aktivierte Ton wird dann in eine Reduktionsvorrichtung 50 zur Farboptimierung überführt. Über die Reduktionsmittelzufuhr 140 wird dazu beispielweise Wasserstoff,
20 kohlenwasserstoffhaltige Gase, Kohlenmonoxid, Synthesegas oder Mischungen dieser insbesondere auch mit Stickstoff, Abluft aus dem Prozess und/oder Kohlendioxid zugeführt. Der aktivierte und farboptimierte Ton wird in einen Mischer 60 überführt und dort mit einem über die Reaktivmittelzufuhr 110 zugeführten Reaktivmittel, beispielsweise Altzementstein, innig vermischt. Nicht nur durch das Vermischen mit einem vorzugsweise
25 deutlich kühleren Material, sondern insbesondere durch die Umsetzung des Reaktivmittels in ein laugenbildendes Material wird dem Ton schnell Wärme entzogen und somit der Ton rasch abgekühlt, sodass eine Rückoxidation des farboptimierten Tones verhindert wird. Zudem eignet sich gerade ein Mischer 60, um zwei Feststoffe mit möglichst geringem Gasanteil über dem Feststoff innig zu vermengen. Das resultierende
30 Produkt wird in einem Materialkühler 70 weiter abgekühlt und über die Produktausgabe 120 ausgeschleust. Im gezeigten Beispiel wird über die Gaszufuhr 130 insbesondere Luft in den Materialkühler 70 eingebracht und dort erwärmt. Die erwärmte Luft wird dann in die Vorbereitungsvorrichtung 10 überführt, wo der Ton durch die mit der Luft

eingebrauchten Wärme getrocknet wird. Die Luft verlässt die Vorbereitungs-
vorrichtung 10 über die Vorbereitungsabluft 160. Das aus der Reduktions-
vorrichtung 50 austretende, eventuell noch unverbrannte Bestandteile enthaltende
Abgas wird dem Calcinator 30 zugeführt und dort vollständig verbrannt. Das Gas
verlässt den Calcinator 30 und wird in den Vorwärmer 20 überführt, wo es den
Ton vorwärmt und selber abgekühlt wird, bevor es über die Vorwärmerabluft
15 150 abgegeben wird.

Fig. 2 zeigt eine zweite beispielhafte Ausführungsform, die sich von der ersten
beispielhaften Ausführungsform dadurch, dass auf den Mischer 60 verzichtet wird und
10 dafür das Reaktivmittel über die Reaktivmittelzufuhr 110 direkt in den Materialkühler 70
gegeben wird. Der Materialkühler 70 ist in dieser Ausführungsform bevorzugt als eine
Kaskade von Gleichstromwärmetauschern mit Abscheidezyklon ausgeführt, wobei der
farboptimierte aktivierte Ton und das Reaktivmittel gemeinsam in den ersten
Gleichstromwärmetauscher der Kaskade eingebracht werden.

15 In Fig. 3 ist eine dritte beispielhafte Ausführungsform gezeigt, die sich von der ersten
beispielhaften Ausführungsform dadurch, dass zusätzlich ein Teil der im Materialkühler
70 erwärmten Luft in die Reduktionsvorrichtung 50 geführt wird. Weiter wird
wenigstens ein Teil der Gase aus der Vorwärmerabluft 150 und der Vorbereitungs-
abluft 160 der Brennkammer 40 zugeführt.

20 In Fig. 4 ist eine vierte beispielhafte Ausführungsform gezeigt, die sich von der zweiten
beispielhaften Ausführungsform dadurch, dass zusätzlich ein Teil der im Materialkühler
70 erwärmten Luft sowie wenigstens ein Teil der Gase aus der Vorwärmerabluft 150 und
25 der Vorbereitungsabluft 160 der Brennkammer 40 zugeführt wird.

Bezugszeichen

10	Vorbereitungsvorrichtung
20	Vorwärmer
30	Calcinator
40	Brennkammer
50	Reduktionsvorrichtung
60	Mischer

- 70 Materialkühler
- 100 Tonzufuhr
- 110 Reaktivmittelzufuhr
- 120 Produktausgabe
- 5 130 Gaszufuhr
- 140 Reduktionsmittelzufuhr
- 150 Vorwärmerabluft
- 160 Vorbereitungsabluft

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Bindemittels, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:
 - 5 a) Thermisches Aktivieren eines Tones bei erhöhter Temperatur zu einem aktivierten Ton,
 - b) Vermengen des aktivierten Tones bei erhöhter Temperatur mit einem Reaktivmittel, sodass das Reaktivmittel durch die Wärme des aktivierten Tones umgesetzt wird,
- 10 wobei das Reaktivmittel durch die thermische Energie des aktivierten Tones umgesetzt wird, wobei das Reaktivmittel in ein laugenbildendes Material umgewandelt wird.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen Schritt a) und Schritt b) eine Farboptimierung in einer reduzierenden Atmosphäre erfolgt.
- 20 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Schritt b) zugegebene Menge des Reaktivmittels zwischen 10 Gew.-% und 250 Gew.-%, bevorzugt zwischen 15 Gew.-% und 150 Gew.-%, weiter bevorzugt zwischen 20 Gew.-% und 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 23 Gew.-% und 26 Gew.-%, der Masse des aktivierten Tones beträgt.
- 25 4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Schritt b) eine Kühlung des Bindemittels erfolgt.
5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Reaktivmittel ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Kalk, Kalkstein, Dolomit, Altzementstein.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Vermengen in Schritt b) in einem Mischer (60) erfolgt.

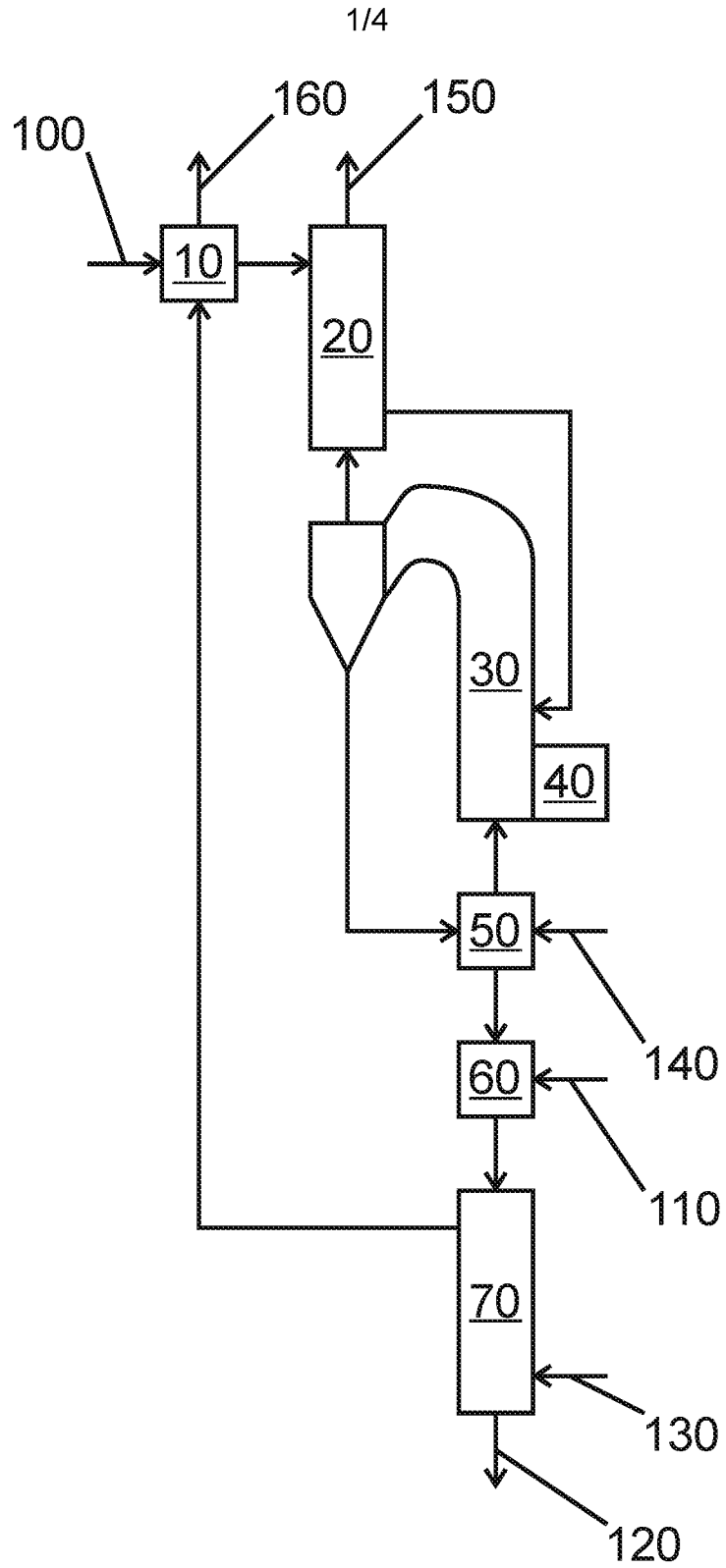


Fig. 1

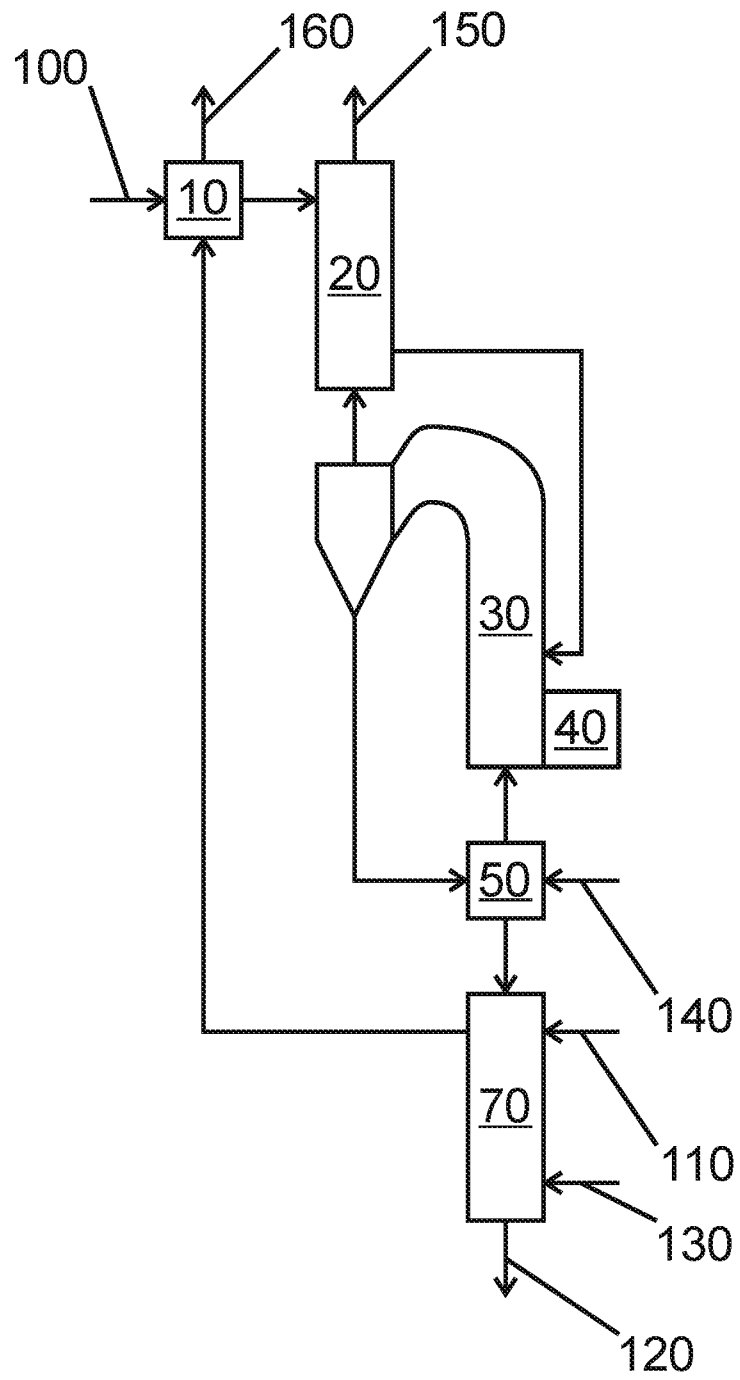


Fig. 2

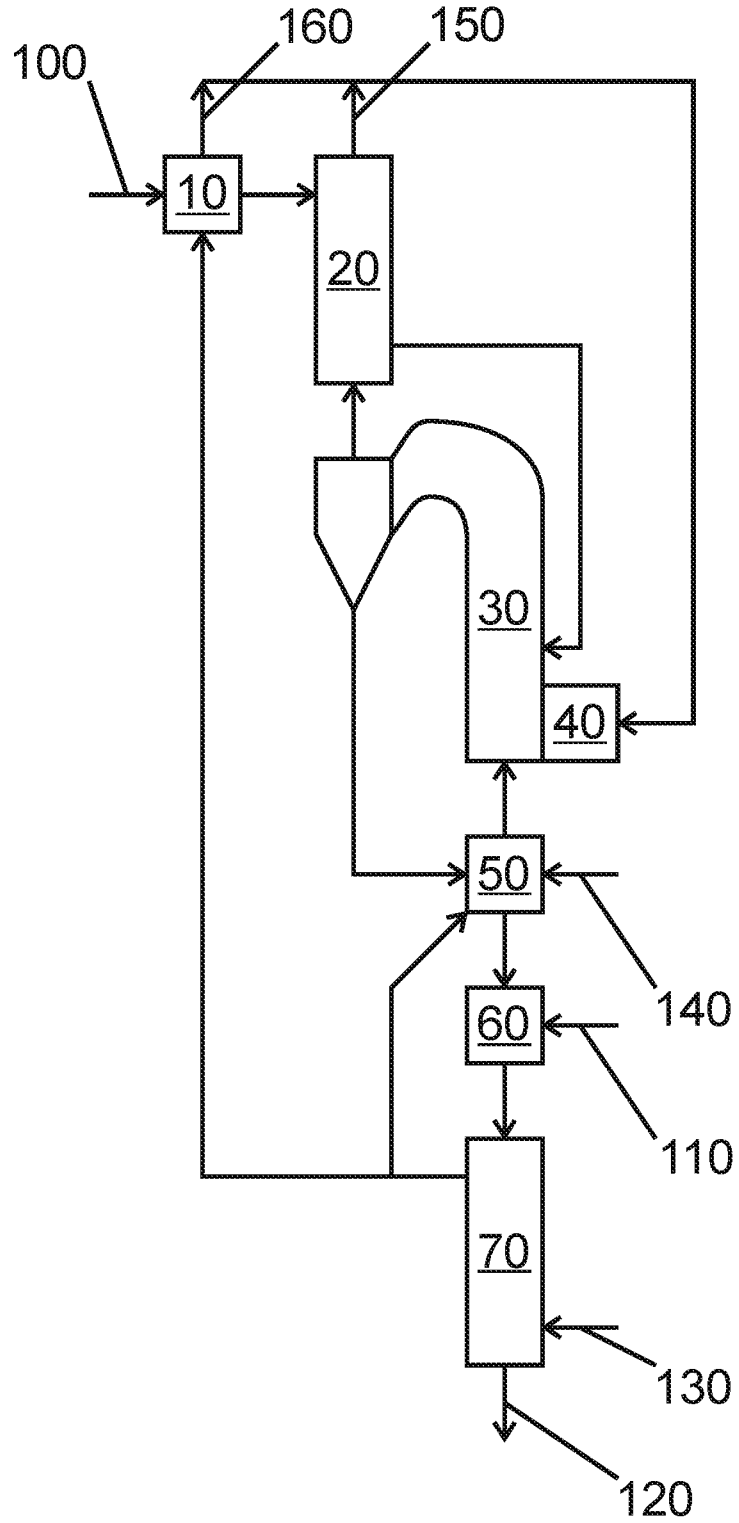


Fig. 3

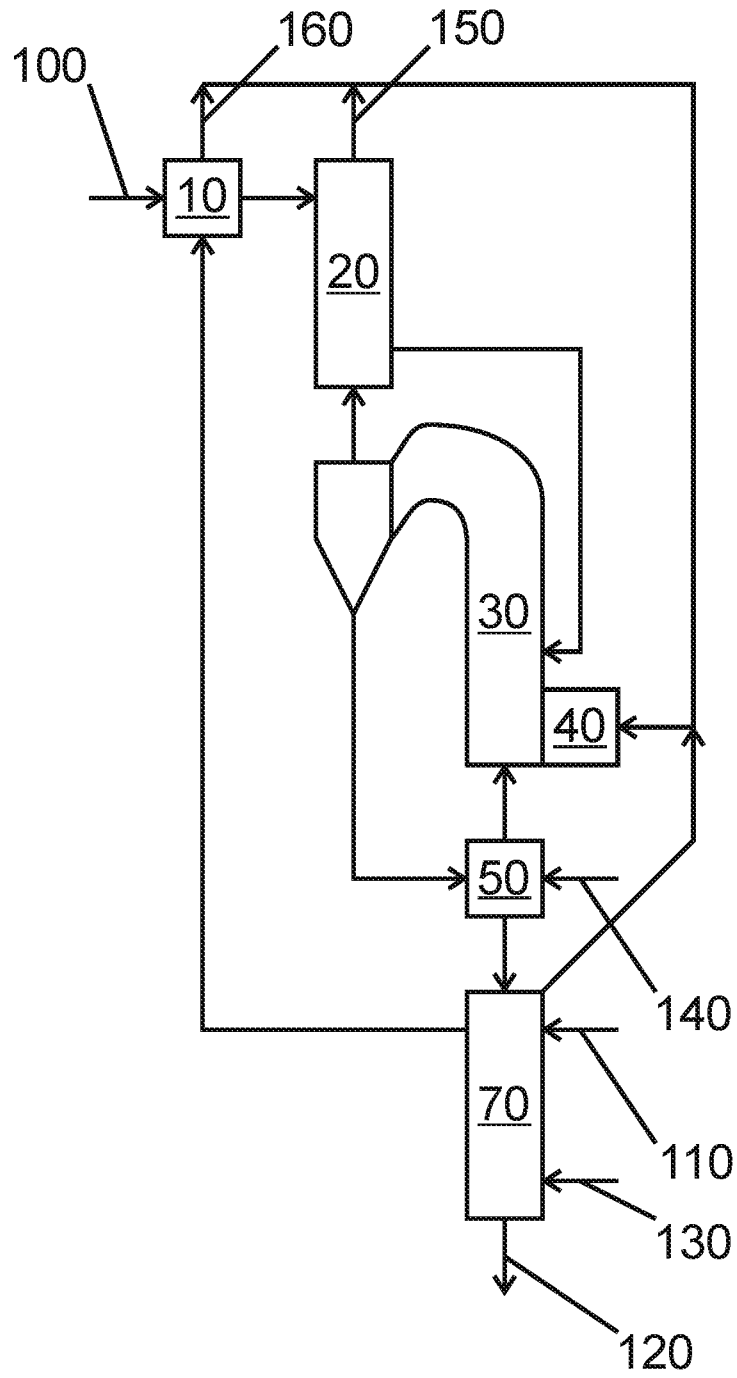


Fig. 4