

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 25/48 (2006.01) G01N 33/38 (2006.01)
C04B 7/36 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2024/057137

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. März 2024 (18.03.2024)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2023 107 837.2
28. März 2023 (28.03.2023) DE
LU 103093 28. März 2023 (28.03.2023) LU

(71) Anmelder: THYSSENKRUPP POLYSIUS GMBH
[DE/DE]; Graf-Galen-Str. 17, 59269 Beckum (DE).

THYSSENKRUPP AG [DE/DE]; ThyssenKrupp Allee 1,
45143 Essen (DE).

(72) Erfinder: ENDERS, Michael; Korduanenstr. 12, 48143
Münster (DE).

(74) Anwalt: THYSSENKRUPP INTELLECTUAL PRO-
PERTY GMBH; ThyssenKrupp Allee 1, 45143 Essen
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,

(54) Title: OPTIMIZED SULFATE CONTENT IN CEMENT

(54) Bezeichnung: OPTIMIERTER SULFATGEHALT IN ZEMENT

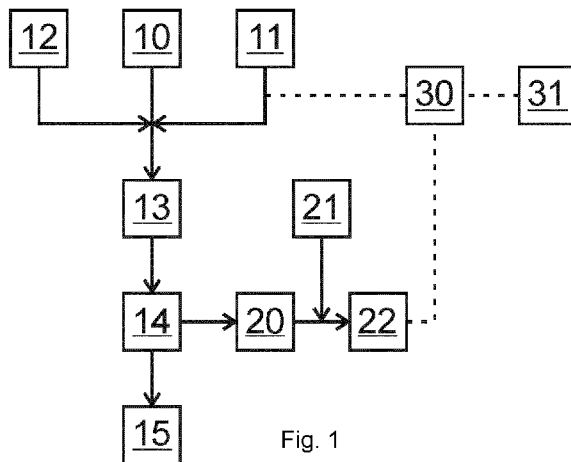


Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a cement mixture, said method having the following steps: a) providing at least one reactant and a sulfate carrier, b) mixing the at least one first reactant and the sulfate carrier according to a specified mixture ratio in order to form the cement mixture, c) removing a sample of the cement mixture from step b), d) mixing the sample with water and detecting the heat generated by the proceeding reaction, e) analyzing the detected generated heat in a time frame of 10 min to 60 min after mixing the sample with the water and differentiating between an event I and an event II, wherein in event I, the generated heat decreases constantly during the time frame, and in event II, the heat increases at least temporarily, and f) adapting the mixture ratio. In case of event I, the mixture ratio is adapted in order to reduce the supplied quantity of sulfate carrier, and in case of event II, the mixture ratio is adapted in order to increase the supplied quantity of sulfate carrier.

(57) **Zusammenfassung:** 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

RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

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.

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:
 - 5 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),
 - 10 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
15 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.
20
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.
25
4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt d) oder nach Schritt c) und vor Schritt d) kann eine zusätzliche
30 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.

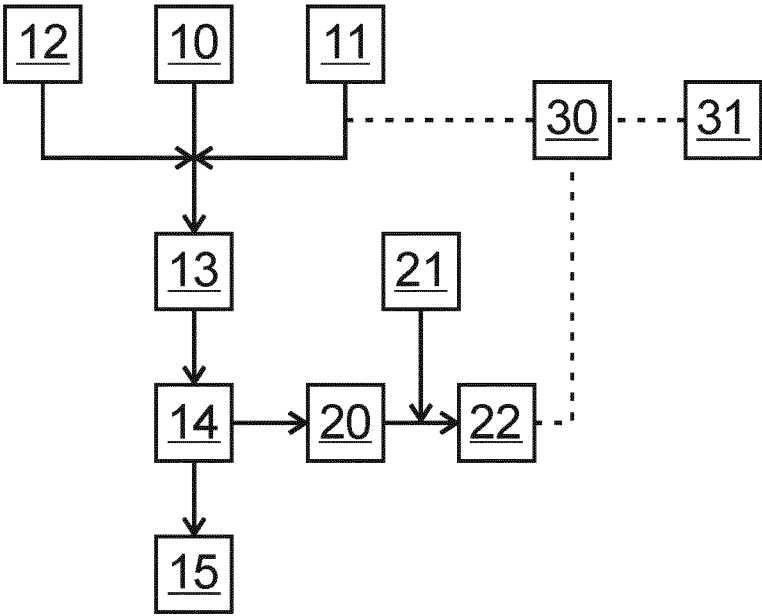


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/057137

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G01N 25/48 (2006.01)i; C04B 7/36 (2006.01)i; G01N 33/38 (2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N; C04B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LI PEI ET AL. "Effect of Gypsum on Hydration and Hardening Properties of Alite Modified Calcium Sulfoaluminate Cement" <i>MATERIALS</i> , CH, Vol. 12, No. 19, 25 October 2019 (2019-10-25), page 3131 DOI: 10.3390/ma12193131 ISSN: 1996-1944, XP093087433 page 6, line 1 - page 7, line 8; figure 5	1-5
A	WO 2020091821 A1 (GCP APPLIED TECH INC [US]) 07 May 2020 (2020-05-07) cited in the application paragraph [0079] - paragraph [0093]; figures 5A-5E	1-5
A	DE 102014018489 A1 (THYSSENKRUPP AG [DE]; THYSSENKRUPP IND SOLUTIONS AG [DE]) 16 June 2016 (2016-06-16) paragraphs [0038] - [0057]; figure 1	1-5
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 07 June 2024		Date of mailing of the international search report 17 June 2024
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands (Kingdom of the) Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Gilow, Christoph Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2024/057137

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020091821	A1	07 May 2020	BR	112021008525	A2	03 August 2021
				CA	3118401	A1	07 May 2020
				EP	3873672	A1	08 September 2021
				US	2021094876	A1	01 April 2021
				US	2022127192	A1	28 April 2022
				WO	2020091821	A1	07 May 2020
DE	102014018489	A1	16 June 2016	DE	102014018489	A1	16 June 2016
				EP	3234593	A1	25 October 2017
				US	2017363552	A1	21 December 2017
				WO	2016096911	A1	23 June 2016

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. G01N25/48 C04B7/36 G01N33/38 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) G01N C04B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	LI PEI ET AL: "Effect of Gypsum on Hydration and Hardening Properties of Alite Modified Calcium Sulfoaluminate Cement", MATERIALS, Bd. 12, Nr. 19, 25. Oktober 2019 (2019-10-25), Seite 3131, XP093087433, CH ISSN: 1996-1944, DOI: 10.3390/ma12193131 Seite 6, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 8; Abbildung 5 -----	1 - 5
A	WO 2020/091821 A1 (GCP APPLIED TECH INC [US]) 7. Mai 2020 (2020-05-07) in der Anmeldung erwähnt Absatz [0079] - Absatz [0093]; Abbildungen 5A-5E ----- - / - -	1 - 5
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung:: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 7. Juni 2024		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 17/06/2024
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Gilow, Christoph

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 10 2014 018489 A1 (THYSSENKRUPP AG [DE]; THYSSENKRUPP IND SOLUTIONS AG [DE]) 16. Juni 2016 (2016-06-16) Absätze [0038] - [0057]; Abbildung 1 -----	1 - 5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2024/057137

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2020091821 A1	07-05-2020	BR 112021008525 A2	03-08-2021
		CA 3118401 A1	07-05-2020
		EP 3873672 A1	08-09-2021
		US 2021094876 A1	01-04-2021
		US 2022127192 A1	28-04-2022
		WO 2020091821 A1	07-05-2020

DE 102014018489 A1	16-06-2016	DE 102014018489 A1	16-06-2016
		EP 3234593 A1	25-10-2017
		US 2017363552 A1	21-12-2017
		WO 2016096911 A1	23-06-2016
