

(19)



REPUBLIK
ÖSTERREICH
Patentamt

(10) Nummer: **AT 407 635 B**

(12)

PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 8002/2000
(22) Anmeldetag: 15.04.1999
(42) Beginn der Patentdauer: 15.09.2000
(45) Ausgabetag: 25.05.2001

(51) Int. Cl.⁷: **C04B 7/52**

(56) Entgegenhaltungen:
DD 226278A1 DE 521712C

(73) Patentinhaber:
"HOLDERBANK" FINANCIERE GLARUS AG
CH-8750 GLARUS (CH).

(54) VERFAHREN ZUM VERBESSERN DER MAHLBARKEIT VON ZEMENTZUMAHLSTOFFEN

AT 407 635 B

(57) Zum Verbessern der Mahlbarkeit und zur Einstellung der hydraulischen Eigenschaften von Zementzumahlstoffen, insbesondere Schlacken, Flugaschen oder Puzzolanen, werden die Zementzumahlstoffe vor dem Mahlvorgang einer Temperaturbehandlung zwischen 250 °C und 1000 °C unterworfen.

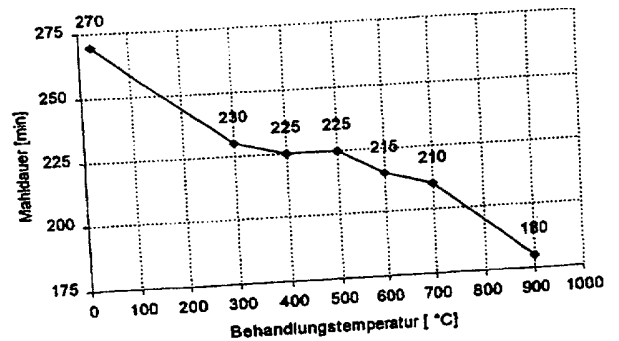


Fig. 3

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Verbessern der Mahlbarkeit und zur Einstellung der hydraulischen Eigenschaften von Zementzumahlstoffen, insbesondere Schlacken, Flugaschen oder Puzzolanen.

5 Schlackenzemente, insbesondere Hochofenschlackenzement oder Hüttenzement werden aus granulierten Schlacken durch Mahlen gewonnen und in der Regel als Zumahlstoff für Zementmischungen eingesetzt. Es ist bekannt, die Mahleigenschaften beim Mahlen durch chemische Zusätze und insbesondere durch sogenannte Mahlhilfsmittel zu verbessern, welche jedoch im Mahlgut in der Folge Fremdstoffe darstellen. Ebenso ist es bekannt, die hydraulischen Eigenschaften und insbesondere das Aushärteverhalten und die erzielbare Druckfestigkeit zu bestimmten Zeitpunkten
10 durch chemische Zusatzstoffe zu beeinflussen, welche entweder dem Zement oder bei der Betonherstellung zugefügt werden.

Die Erfindung zielt nun darauf ab, die Mahleigenschaften und gegebenenfalls auch die hydraulischen Eigenschaften von Zementzumahlstoffen ohne Zuhilfenahme derartiger chemischer Zusatzstoffe zu verbessern bzw. zu beeinflussen. Zur Lösung dieser Aufgabe besteht das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen darin, daß die Zementzumahlstoffe vor dem Mahlvorgang einer
15 Temperaturbehandlung zwischen 250 °C und 1000 °C unterworfen werden. Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß insbesondere granuliert Hochofenschlacke bei einer derartigen Temperaturbehandlung eine signifikante Verbesserung der bruchmechanischen Eigenschaften zeigt. Die Modifikation liegt hierbei im wesentlichen im Bereich zwischen der sogenannten Glasentspannungstemperatur und der Kristallisationstemperatur, wobei sich gezeigt hat, daß bereits eine Behandlung bei etwa 500 °C und über einen Zeitraum von etwa 1 h zu einer Absenkung der aufzuwendenden Mahlenergie um etwa 20 % führt. Überraschenderweise hat sich aber nun gezeigt, daß innerhalb dieses Temperaturbereiches, in welchem durch die Temperaturbehandlung die aufzuwendende
20 Mahlenergie gesenkt werden kann, auch die hydraulischen Eigenschaften und insbesondere die Festigkeitsentwicklung deutlich beeinflußt werden kann. Eine Behandlung von Hochofenschlackengranulaten bei Temperaturen von etwa 500 °C führt gleichzeitig mit der Senkung der aufzunehmenden Mahlenergie um etwa 20 % zu einer Steigerung der 28 Tage-Druckfestigkeit um etwa 15 %. Bei Behandlung bei höheren Temperaturen, insbesondere beispielsweise bei einer Behandlung bei etwa 900 °C, wird die Mahlenergie noch deutlicher reduziert und es konnte eine Halbierung der erforderlichen Mahlenergie gefunden werden, wobei allerdings eine derartige Behandlung bei einer Temperatur von etwa 900 °C zu einer Erniedrigung der Druckfestigkeit nach 7 und nach 28 Tagen führte. Die Absenkung der aufzunehmenden Mahlenergie mit zunehmender Temperatur der Behandlung folgt somit nicht linear der Änderung der Druckfestigkeit bzw. der Änderung der Hydraulizität, wobei jedoch bei Zementmischungen mitunter auch eine verzögerte Abbindung wünschenswert erscheint, welche in konventioneller Weise nur durch chemische Zusätze erreicht werden konnte.

Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die Temperaturbehandlung zwischen 300 und 900 °C, insbesondere zwischen 300 und 700 °C, vorgenommen wird, wobei innerhalb dieses Temperaturbereiches eine Absenkung der aufzuwendenden Mahlenergien auf
40 etwa die Hälfte und innerhalb des bevorzugten Temperaturbereiches ein Anstieg der Druckfestigkeit nach 28 Tagen von nahezu 20 % erzielt werden konnte, wenn derartige temperaturbehandelte Hochofenschlacke nach oder während des Mahlvorganges mit Portlandzement im Verhältnis 1:1 gemischt wurde. Die Verbesserung der Mahlbarkeit der behandelten Komponente führt im übrigen auch zu einer Verbesserung der Mahlbarkeit einer Mischung von Portlandzementklinker und behandeltem Hochofenschlackengranulat, sodaß auch bei gemeinsamen Vermahlen mit Portlandzementklinker eine Verringerung der aufzuwendenden Mahlenergie bzw. bei gleicher aufgewendeter
45 Mahlenergie eine höhere Mahlfeinheit beobachtet werden konnte.

In besonders vorteilhafter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß die Temperaturbehandlung über einen Zeitraum zwischen 15' und 3 h, vorzugsweise 45' bis 2 h, vorgenommen wird. Die für die Temperaturbehandlung erforderlichen Temperaturen stehen insbesondere bei der Verwendung von Hochofenschlacken in der Regel als Abwärme im Bereich des Hochofens zur Verfügung. Die Behandlungszeit kann bei höheren Behandlungstemperaturen kürzer gewählt werden. Es kann beispielsweise die Regeneratorrestwärme eines Hochofens genützt werden. Die Temperaturbehandlung selbst kann an verschiedenen Stellen vorgenommen werden,
55 mit Vorteil wird hierbei so vorgegangen, daß die Wärmebehandlung unmittelbar im Anschluß an die

Granulation mit der Restwärme der granulierten Teilchen durch verzögerte Abkühlung vorgenommen wird, wobei die gezielte Beeinflussung der Schlackenqualität bzw. die Verringerung der Mahlarbeit durch einfache Anpassung eines Standardgranulations- oder Pelletierverfahrens und insbesondere durch eine Regelung der Verweilzeit und der Temperaturführung bei der Trockengranulation erzielt werden kann. Hochofenschlacke kann aber auch nachträglich verbessert werden und in Trocknungsanlagen zur thermischen Nachbehandlung eingebracht werden. Schließlich können gesonderte Behandlungsaggregate vor einer Schlackemühle beispielsweise unter gleichzeitiger Nutzung der Klinkerkühlerabwärme angeordnet werden, wobei alternativ Hochofenschlacke in dem Bereich eines Zementdrehrohrofenklinkerkühlers in ein für die Behandlung geeignetes Temperaturfenster eingeschleust werden kann. Schließlich kann die Mahltemperatur beim Vermahlen von Hochofenschlacke angehoben werden.

Neben der Möglichkeit die Betonfrühfestigkeit positiv zu beeinflussen und der Möglichkeit auch die gemeinsame Mahlung von Klinker und Schlacke durch verbesserte Mahlbarkeit der Hochofenschlackenkomponente wirtschaftlicher zu gestalten, besteht auch die Möglichkeit der Veränderung und Anpassung charakteristischer Festigkeitsentwicklungen von Kompositementen, wobei gleichzeitig beispielsweise die 28 Tage-Festigkeit erniedrigt und die Frühfestigkeit erhöht werden kann. Eine derartige Vorgangsweise kann durch erhöhte Schlackenfeinheit erzielt werden, die sich aus der Verbesserung der Mahlbarkeit und insbesondere aus der gemeinsamen Vermahlung von Schlacke und Klinker ergibt.

In besonders einfacher Weise können die Zementzumahlstoffe nach der Temperaturbehandlung und vor dem Mahlvorgang an Luft abgekühlt werden, wobei vorzugsweise die Behandlung von Hochofenschlacken unterhalb Mellilith-Kristallisationstemperatur von etwa 850 °C vorgenommen wird.

Eine besonders deutliche Erhöhung der Festigkeitswerte konnte dann beobachtet werden, wenn, wie es einer bevorzugten Weiterbildung entspricht, so vorgegangen wird, daß die Wärmebehandlung zwischen 250 °C und der Keimbildungstemperatur von etwa 700 °C, insbesondere bei etwa 500 °C, vorgenommen wird.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der Zeichnung näher erläutert. In dieser zeigen Fig. 1 die Entwicklung der Druckfestigkeit im Anschluß an die Temperaturbehandlung, Fig. 2 den Verlauf der Biegezugfestigkeit für verschiedene Behandlungstemperaturen und Fig. 3 die Abnahme der erforderlichen Mahlergie für verschiedene Behandlungstemperaturen.

Im Zusammenhang mit den in der Zeichnung erläuterten Ausführungsbeispielen wurden eine Reihe zusätzlicher Messungen vorgenommen und es wurde insbesondere eine thermoanalytische Messung der Keimbildungs- und Kristallisationstemperaturen der vorwiegend auftretenden Mellilithphasen sowie jeweils Bestimmungen der Mahlfeinheit nach Blaine durch Laserbeugung oder Siebanalyse sowie der hydraulischen Aktivität nach Ö-Norm B 3310 mit Mörtelprismen mit 50 % Schlackenanteil, WC-Wert 0,6 durchgeführt. Die Kontrolluntersuchungen haben ergeben, daß die Festigkeitsentwicklung nach Abschluß der Keimbildung negativ beeinflusst wird, wobei diese negative Festigkeitsentwicklung nach vollzogener Keimbildung noch keine Änderung des Glasgehaltes in den Kontrolldiffraktometermessungen gezeigt hat. Die Untersuchungen wurden in 100°-Schritten für die Behandlungstemperaturen vorgenommen, wobei die Ergebnisse in Fig. 1 verdeutlicht sind. Fig. 1 zeigt hierbei den Verlauf der Druckfestigkeit für verschiedene Behandlungstemperaturen, wobei ein Verhältnis Schlacke zu Zement von 50:50 gewählt wurde. Aus Fig. 1 ist ersichtlich, daß die Festigkeitsentwicklung und insbesondere die Verbesserung der 28 Tage-Festigkeit über einen Temperaturbereich von 400 bis 600 °C deutlich ist. Der Meßpunkt bei 900 °C ist bei der Darstellung in Fig. 1 allerdings nicht als repräsentativ anzusprechen, da bei diesem Versuch aufgrund der wesentlich verbesserten Mahlbarkeit die bei den anderen Versuchen eingehaltene konstante Feinheit von 4500 cm²/g nicht mehr eingehalten werden konnte. Die stark verbesserte Mahlbarkeit hat in diesem Fall zu einer Feinheit von 6700 cm²/g geführt.

Die thermoanalytischen Untersuchungen einer Hochofenschlacke haben Peaktemperaturen für die Keimbildung von 710 °C für Mellilith-Kristallisation von 850 °C für weitere Kristallisation von 900 °C und das Auftreten einer Peaktemperatur von 1190 °C für die Eutektikumschmelze gezeigt. Eine homogene Schmelze wurde bei der Thermoanalyse bei 1330 °C festgestellt.

Die Hochofenschlacken wurden in einem Kammerofen bearbeitet, wobei jeweils Behandlungstemperaturen von 1 h bei den in Fig. 1 gezeigten Temperaturen gewählt wurden. Nach Ablauf der

Behandlungszeit wurden die Schlacken dem Ofen entnommen und an Luft abgekühlt.

Die Mahlung der auf diese Weise behandelten Hochofenschlacke erfolgt in einer Kugelmühle, wobei der Mahlfortschritt jeweils durch Messung der Blaine-Feinheit bestimmt wurde.

Die in Fig. 1 dargestellte Entwicklung der Druckfestigkeit läßt erkennen, daß bis zu einem Temperaturbereich von etwa 500 °C eine deutliche Zunahme der Druckfestigkeit erfolgt. Das Maximum der Druckfestigkeit nach 28 Tagen wird hiebei bei höheren Temperaturen erreicht als die Maxima für die Frühfestigkeiten. Die Temperaturbehandlung führt somit zu einer Differenzierung der Festigkeitswerte zu bestimmten Zeitpunkten, wodurch insgesamt die Hydraulizität in weiten Grenzen eingestellt werden kann.

Nach Überschreitung der Temperaturbereiche für Keimbildung und Kristallisation (etwa 700 °C) wurde eine Abnahme der hydraulischen Aktivität (speziell 28 Tage Druckfestigkeit) beobachtet. Überraschenderweise konnten bei Behandlungen bei höheren Temperaturen aber auch eine Zunahme der 2 Tage Druckfestigkeit beobachtet werden.

Wie bereits erwähnt, ist der Meßpunkt bei 900 °C in Fig. 1 nicht als repräsentativ zu betrachten, da hier auf wesentlich größere Feinheit gemahlen wurde.

Auch die Biegezugfestigkeiten konnten durch die Temperaturbehandlung deutlich beeinflusst werden. In Fig. 2 ist der Verlauf der Biegezugfestigkeit für verschiedene Behandlungstemperaturen wiederum für ein Schlacke-Zement-Verhältnis von 50:50 eingetragen, wobei für den Meßpunkt bei 900 °C wiederum die obigen Erläuterungen in Bezug auf die Mahlfeinheit gelten. Tendenziell wurde eine leichte Abnahme der Biegezugfestigkeit bis hin zur Kristallisationstemperatur beobachtet, wobei die Biegezugfestigkeiten erst nach Überschreiten der Kristallisationstemperatur deutlich abfallen.

Biegezugs- und Druckfestigkeiten im Bereich der Frühfestigkeit zeigten ähnliche Kurvenverläufe und erlauben daher wiederum eine weitestgehende Anpassung an die gewünschten hydraulischen Eigenschaften des Endproduktes.

Schließlich wurde noch die Mahlbarkeit bei den untersuchten Temperaturen einer Messung zugeführt, wobei die Ergebnisse in Fig. 3 dargestellt sind. In Fig. 3 ist die Änderung der Mahldauer in Abhängigkeit der angewandten Behandlungstemperatur ersichtlich und es ist deutlich erkennbar, daß mit zunehmender Behandlungstemperatur die Mahldauer, bis zu welcher die gleiche Blaine-Feinheit von ca. 4500 cm²/g erzielt werden konnte, rasch abnimmt. Der für die Temperatur von 900 °C eingetragene Meßwert ist hiebei nicht vollständig korrekt, da zu diesem Zeitpunkt bereits eine Mahlfeinheit von 6700 cm²/g erreicht wurde und somit eine Blaine-Feinheit von 4500 cm²/g bereits wesentlich früher eintrat. Die Mahlfeinheiten wurden zusätzlich durch Kontrolle der Rückstände an 45 µm Sieben (R45) (und Laserbeugungsmessungen) kontrolliert, wobei Ergebnisse derartiger Bestimmungen in der nachfolgenden Tabelle enthalten sind.

Behandlungs- temperatur	Mahldauer	Mahldauer	Blaine	R45
(°C)	(min)	(%)	(cm ² /g)	(Masse%)
20 (Referenz)	270	100	4700	1,27
300	230	85	4600	0,57
400	225	83	4500	0,83
500	225	83	4500	0,53
600	215	80	4500	0,57
700	210	78	4600	0,57
900	180	67	6700	8,87

Wie die Bestimmung des R45 sowie die Messung der Korngrößenverteilung durch Laserbeugung zeigt, geht mit einem erhöhten Anteil an kristalliner Substanz auch eine deutliche Änderung der für Schlacken charakteristischen Korngrößenverteilungen her.

Zusammenfassend hat sich somit ergeben, daß bereits eine Temperaturbehandlung bei 300 bis 500 °C eine Einsparung an Mahlenergie von etwa 15 % ergibt. Eine Verringerung um etwa

20 % ergibt sich im Bereich der Keimbildungstemperaturen, wobei die Mahldauer nochmalig signifikant absinkt, sobald kristalline Anteile entstehen.

5

PATENTANSPRÜCHE:

10

15

20

25

1. Verfahren zum Verbessern der Mahlbarkeit und zur Einstellung der hydraulischen Eigenschaften von Zementzumahlstoffen, insbesondere Schlacken, Flugaschen oder Puzzolanen, dadurch gekennzeichnet, daß die Zementzumahlstoffe vor dem Mahlvorgang einer Temperaturbehandlung zwischen 250 °C und 1000 °C unterworfen werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturbehandlung zwischen 300 und 900 °C, insbesondere zwischen 300 und 700 °C, vorgenommen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturbehandlung über einen Zeitraum zwischen 15' und 3 h, vorzugsweise 45' bis 2 h, vorgenommen wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Zementzumahlstoffe nach der Temperaturbehandlung und vor dem Mahlvorgang an Luft abgekühlt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung von Hochofenschlacken unterhalb Melilith-Kristallisationstemperatur von etwa 850 °C vorgenommen wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung zwischen 250 °C und der Keimbildungstemperatur von etwa 700 °C, insbesondere bei etwa 500 °C, vorgenommen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung unmittelbar im Anschluß an die Granulation mit der Restwärme der granulierten Teilchen durch verzögerte Abkühlung vorgenommen wird.

30

HIEZU 3 BLATT ZEICHNUNGEN

35

40

45

50

55

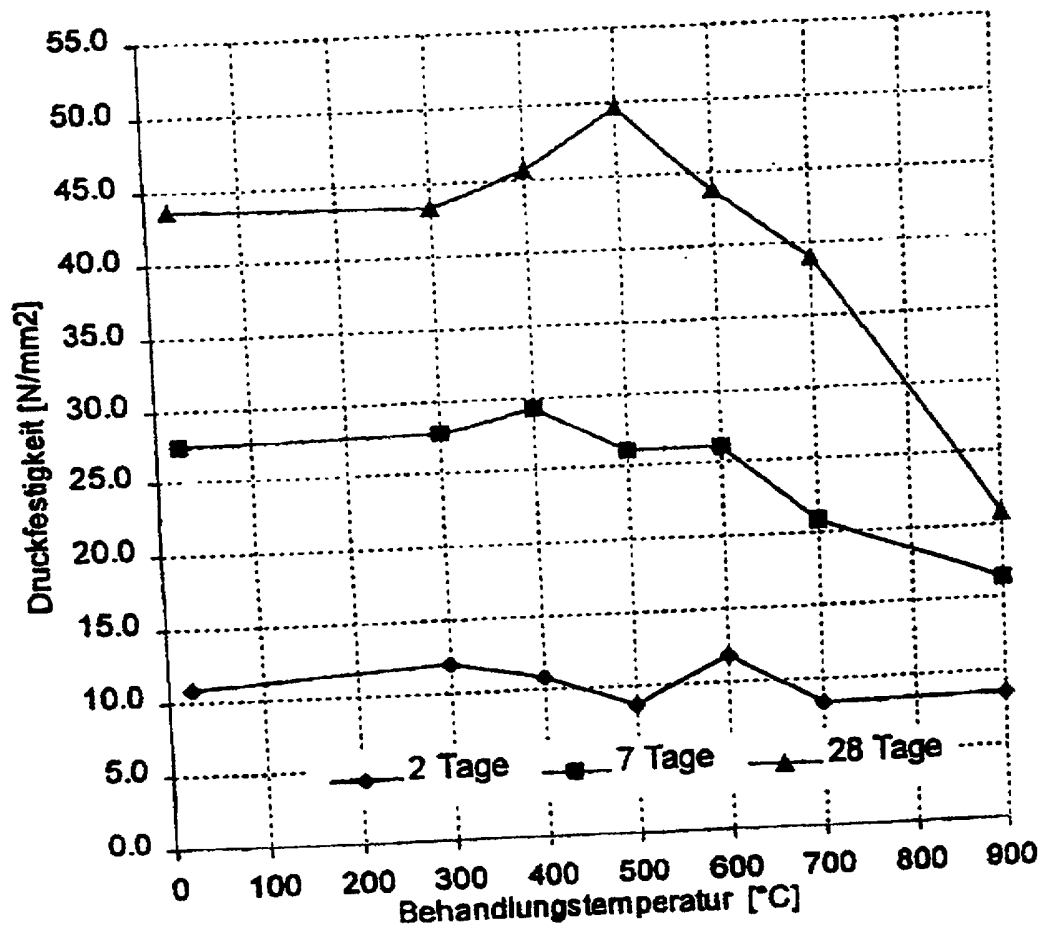


Fig. 1

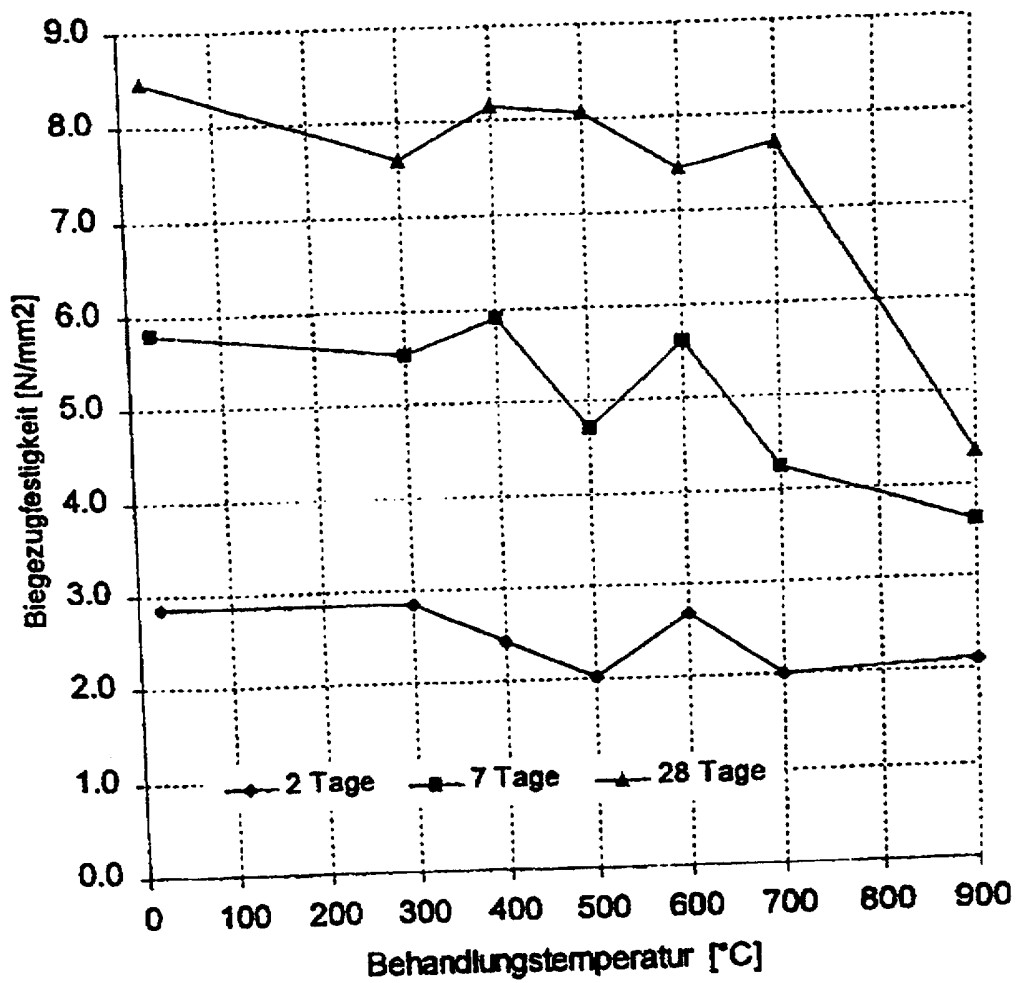


Fig. 2

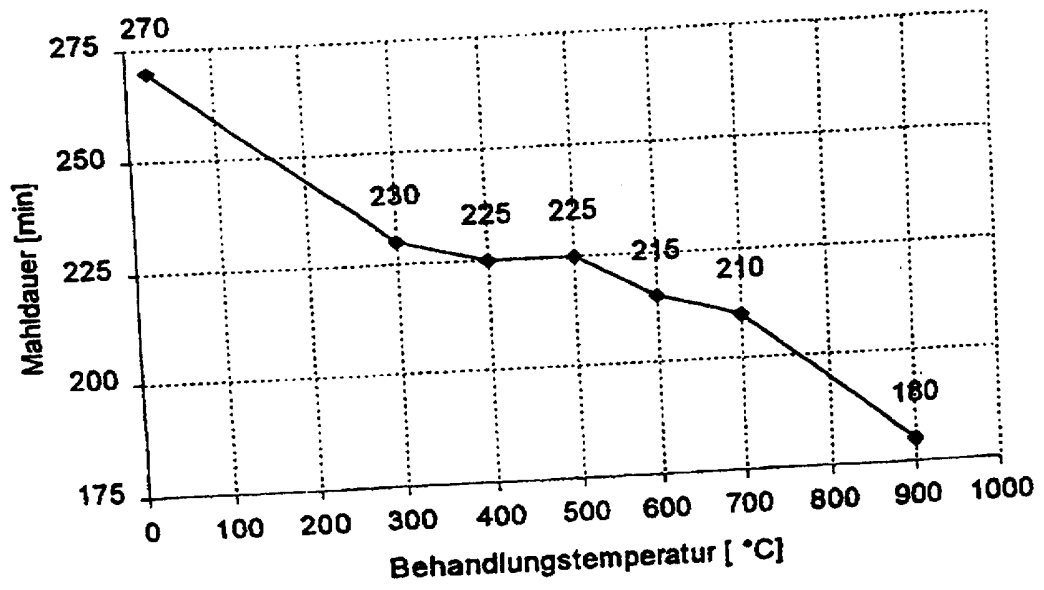


Fig. 3