

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
21. Februar 2013 (21.02.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/023731 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C04B 7/32 (2006.01) *C04B 7/345* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/002978
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
16. Juli 2012 (16.07.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
- | | | |
|------------|-------------------------------|----|
| 11006757.6 | 18. August 2011 (18.08.2011) | EP |
| 11008570.1 | 26. Oktober 2011 (26.10.2011) | EP |
| 12001488.1 | 5. März 2012 (05.03.2012) | EP |
| 12002111.8 | 26. März 2012 (26.03.2012) | EP |
| 12002342.9 | 30. März 2012 (30.03.2012) | EP |
| 12003718.9 | 10. Mai 2012 (10.05.2012) | EP |
- (71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HEIDELBERGCEMENT AG** [DE/DE]; Berliner Str. 6, 69120 Heidelberg (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **BULLERJAHN, Frank** [DE/DE]; Im Schnepfengrund 19, 69123 Heidelberg (DE). **SCHMITT, Dirk** [DE/DE]; Welfenallee 9, 69181 Leimen (DE). **BEN HAHA, Mohsen** [TN/DE]; Sandgasse 10, 69117 Heidelberg (DE).
- (74) **Anwalt:** **WAGNER, Jutta**; Zellentin & Partner, Rubensstrasse 30, 67061 Ludwigshafen/Rhein (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)



WO 2013/023731 A2

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING TERNESITE-BELITE CALCIUM SULFOALUMINATE CLINKER

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TERNESIT-BELIT-CALCIUMSULFOALUMINAT-KLINKER

(57) **Abstract:** The invention relates to the production of a ternesite-belite-calcium- sulfoaluminate (ferrit) clinker. The invention also relates to the use of alternative raw materials, e.g. raw materials based on industrial auxiliary products, in particular having a low quality, such as for example pieces of slag and ashen with a low glass content and /or high content of unslaked lime and/or high content of crystalline high temperature phases, and naturally present minerals and igneous glass of a similar chemical composition for the production of clinker.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines Ternesit-Belit-Calcium- sulfoaluminat(Ferrit) Klinkers. Die Erfindung betrifft auch die Verwendung alternativer Rohstoffe, z.B. Rohstoffe auf Basis industrieller Nebenprodukte, unter anderem geringer Qualität, wie zum Beispiel Stückschlacken und Aschen mit geringem Glas- und / oder hohen Freikalkgehalt und / oder hohen Gehalt an kristallinen Hochtemperaturphasen, sowie natürlich vorkommenden Gesteinen und Gesteinsgläsern vergleichbarer chemischer Zusammensetzung zur Klinkerherstellung.

Verfahren zur Herstellung von Ternesit-Belit-Calciumsulfoaluminat-Klinker

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung eines Ternesit-Belit-Calciumsulfoaluminat(Ferrit)-Klinkers (TBC\$(A)(F))\$. Die Erfindung betrifft weiter die Verwendung alternativer Rohstoffe, z.B. Rohstoffe auf Basis industrieller Nebenprodukte, unter anderem geringer Qualität, wie zum Beispiel Stückschlacken und Aschen mit geringem Glas- und / oder hohem Freikalkgehalt und / oder hohem Gehalt an kristallinen Hochtemperaturphasen, sowie natürlich vorkommenden Gesteinen und Gesteinsgläsern vergleichbarer chemischer Zusammensetzung zur Klinkerherstellung.

Die Zementindustrie hat einen erheblichen Anteil an der globalen CO₂-Produktion. Die weltweit wachsende Nachfrage nach Zement vor allem in Entwicklungsländern sowie steigende Kosten für Rohstoffe, Energie und CO₂-Zertifikate führten in den letzten Jahren zur zunehmenden Verringerung des Klinkerfaktors, zum Beispiel durch eine Zugabe von Kalksteinmehlen, Flugaschen und granulierten Hütten- sanden als Klinkerersatzstoffe. Diese Verwendung von Nebenprodukten und Abfallprodukten anderer Industrien sowie die Entwicklung alternativer Bindemittel rücken zunehmend in den Fokus des politischen, wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Interesses.

Weltweit fallen im Zuge der thermischen Abfallbeseitigung / Energiegewinnung, Stahlerzeugung, Edelmetallgewinnung etc., enorme Mengen an Materialien an, die im folgenden als industrielle Nebenprodukte bezeichnet werden. Je nach Qualität / Zusammensetzung / Anwendungsgebiet können diese teilweise oder vollständig in verschiedenen Prozessen und Produkten wiederverwendet werden, z.B. als Korrektiv zur Klinkerherstellung von Portlandzement, als Additiv für Beton und als Zuschlag für Asphalt und Beton, etc.

Aufgrund verschiedener Faktoren, wie zum Beispiel der fehlenden Gleichmäßigkeit (Chemismus und Mineralogie) und der Schadstoffgehalte (Organik, Schwer-

metalle, etc...), ist die Verwendung der industriellen Nebenprodukte aber nicht unproblematisch. Unter anderem kann eine sinkende Reaktivität / Qualität von OPC-Klinker bzw. eine mangelnde Raumbeständigkeit von Zementen dazu führen, dass jährlich große Mengen solcher Materialien kostenintensiv deponiert bzw. als Haldenmaterial und Deponiematerial herangezogen werden müssen. 5 Aber Schwierigkeiten können auch bei der Deponierung solcher Materialien auftreten, z.B. können Auslaugungsprozesse zur Kontamination der umliegenden Flächen und Gewässer / Grundwässer führen.

Die Verwendung / Aufbereitung industrieller Nebenprodukte stellt daher eine große Herausforderung und eine noch immer nicht gelöste Aufgabe dar. Eine 10 möglichst effiziente und nachhaltige Ressourcennutzung wird zukünftig unverzichtbar sein und besitzt eine globale Relevanz.

Neben der Substitution von Klinker im Zement und von Rohstoffen in der Rohmehlmischung wurde auch versucht, andere hydraulisch härtende Bindemittel zu 15 finden. Hierzu zählen Sulfoaluminatzemente und Zemente mit Belit als Hauptkomponente.

Um die weitere Beschreibung zu vereinfachen, werden folgende in der Zementindustrie üblichen Abkürzungen verwendet: H – H₂O, C – CaO, A – Al₂O₃, F – Fe₂O₃, M – MgO, S – SiO₂ und \$ – SO₃.

20 Um die weitere Beschreibung zu vereinfachen werden zumeist Verbindungen in ihrer reinen Form angegeben, ohne explizite Angabe von Mischreihen / Substitution durch Fremdionen usw. wie sie in technischen und industriellen Materialien üblich sind. Wie jeder Fachmann versteht, kann die Zusammensetzung der in dieser Erfindung namentlich genannten Phasen, in Abhängigkeit vom Chemismus 25 des Rohmehls und der Art der Herstellung, durch die Substitution mit diversen Fremdionen variieren, wobei solche Verbindungen ebenfalls in den Schutzbereich der vorliegenden Erfindung fallen.

Stand der Technik

Calciumsulfoaluminatzement wird großtechnisch üblicherweise durch die Sinterung homogenisierter, feinteiliger, natürlicher Rohstoffe, wie Kalkstein, Bauxit, Gips / Halbhydrat / Anhydrit, aluminiumreicher Ton und einer SiO₂-Quelle, in einem Drehrohrofen zwischen 1100 °C – 1350 °C hergestellt und weist einen signifikant unterschiedlichen Chemismus und Phasengehalt im Vergleich zu Portlandzement auf. In Tabelle 1 sind die in Portlandzement (OPC) und Sulfoaluminatzement (BC\$AF) vorliegenden Phasen gegenübergestellt. Auch beim Sulfoaluminatzement können verschiedene industrielle Nebenprodukte wie z.B. Hüttensand und Flugaschen dem Rohmehl zugesetzt werden.

Ein entscheidender, hydraulisch aktiver Bestandteil von Calciumsulfoaluminatzement ist ein (Misch)Kristall der Verbindungen folgender Zusammensetzung $3 \text{ CaO} \bullet 3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \bullet \text{ CaSO}_4 - 3 \text{ CaO} \bullet 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \bullet \text{ CaSO}_4$ (C₄A₃\$ - C₄F₃\$; Sulfoaluminat-Sulfoferrit, Ye'elimit), welcher nach dem Anmachen mit Wasser und in Gegenwart von löslichen Sulfaten und zusätzlichen Calciumträgern zu Ettringit, $3 \text{ CaO} \bullet (\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3) \bullet 3 \text{ CaSO}_4 \bullet 32 \text{ H}_2\text{O}$, sowie verschiedenen Monophasen reagiert. Die sich bildenden (Hydrat)Phasen (z.B. Ettringit [AF_i], Monophasen [AF_m] etc.) können eine Vielzahl verschiedener (Schad)Stoffe, durch z.B. den Einbau in die Kristallstruktur der Hydratphase, Anlagerung an Partikeloberflächen, Fixierung im Zementleim, Ausfällung als z.B. Hydroxide / Karbonate, etc., binden und dauerhaft fixieren. Zwei weitere hydraulisch aktive Phasen des Calciumsulfoaluminatzements sind Dicalciumsilicat (C₂S) und Tetracalciumaluminatferrit (C₄AF), welche jedoch vorrangig zur Endfestigkeit beitragen.

Tabelle 1: Chemismus und Mineralogie von OPC im Vergleich zu BC\$AF

	Temperatur [°C]	Chem. Zusammensetzung [%]	Miner. Zusammensetzung [%]
OPC	~1450	CaO [55-75] SiO ₂ [15-25] Al ₂ O ₃ [2-6] Fe ₂ O ₃ [0-6] SO ₃ [1.5-4.5]	C ₃ S [50-70] C ₂ S [10-40] C ₃ A [0-15] C ₄ AF [0-20] C\$ [2-10] C [0-3] Cc [0-5]
BCSAF	~1250	CaO [40-70] SiO ₂ [2-40] Al ₂ O ₃ [5-40] Fe ₂ O ₃ [0-15] SO ₃ [5-25]	C ₂ S [2-70] C ₄ A ₃ \$ [10-75] C ₄ AF [0-30] C\$ [5-30] Nebenphasen

EP 0 838 443 A1 beschreibt die Herstellung von Calciumsulfoaluminat - Zement, ausgehend von Aluminium enthaltenden Reststoffen.

- 5 DE 196 44 654 A1 beschreibt die Herstellung eines Calciumsulfoaluminat - Zements aus aufbereiteten Salzschlacken.

- FR 2 928 643 beschreibt die Herstellung und Zusammensetzung eines Belit-Calciumsulfoaluminat(Ferrit) - Klinkers aus einer Mischung mit Mineralen, die Kalzium, Aluminium, Silizium, Eisen und Schwefel, vorzugsweise in Form von Sulfat, enthalten. Die Sinterung der Rohmehlmischung erfolgt durch das
 10 Durchlaufen eines Brennofens mit einer Durchlaufzeit von mindestens 15 Minuten.

FR 2 946 978 beschreibt die Herstellung und Zusammensetzung eines Belit-Calciumsulfoaluminat(Ferrit) - Klinkers aus einer Mischung verschiedener Rohstoffe.

- 5 EP 1 171 398 B1 (DE 600 29 779 T2) beschreibt die Tieftemperatursinterung spezifischer Mischungen aus Rohmaterialien, um im Ofen Spezialklinker zu produzieren, die hohe Konzentrationen an Kristall $X = \{(C, K, N, M)_4(A, F, Mn, P, T, S)_3(Cl, \$)\}$ und Kristall $Y = C_9S_3Ca(f, cl)_2$ und/oder Kristall $Z = \{C_5S_2\}$ aufweisen. Diese Klinker werden mit hydraulischem Zement oder Zement vom Typ Portland gemischt, um fertige Zementzusammensetzungen zu produzieren.
- 10 Aufgabe der Erfindung war die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung hydraulisch reaktiven Klinkers, welches weniger negativen Einfluss auf die Umwelt hat, indem industrielle Nebenprodukte einen großen Teil der Rohmehlmischung ausmachen können und/oder die Herstellung weniger CO_2 freisetzt.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Phase C_5S_2 (Ternesit, auch als

15 Sulfo spurrit bezeichnet) eine signifikant reaktive Komponente in speziellen Sulfoaluminatzementen darstellt. In der Literatur (siehe z.B. "Synthesis of Calcium Sulfoaluminate Cements From Al_2O_3 -Rich By-products from Aluminium Manufacture", Milena Marroccoli et al., The second international conference on sustainable construction materials and technologies 2010, "Synthesis of Special Cements from

20 Mixtures Containing Fluidized Bed Combustion Waste, Calcium Carbonate and Various Sources of Alumina", Belz et al, 28th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute 2005, "Fluidized Bed Combustion Waste as a Raw Mix Component for the Manufacture of Calcium Sulphoaluminate Cements", Belz G et al, 29th Meeting of the Italian Section of The Combustion Institute, 2006 und "The

25 Fabrication of Value Added Cement Products from Circulating Fluidized Bed Combustion Ash", Jewell R.B et al, World of Coal Ash (WOCA) Covington, Kentucky, USA, 2007) wird die Phase C_5S_2 als wenig reaktiv bzw. inert und unerwünscht beschrieben. Des Weiteren werden regelmäßig Methoden aufgezeigt

diese "unerwünschte Phase" zu vermeiden. Überraschenderweise hat sich bei unseren Versuchen gezeigt, dass eine signifikante Menge dieser Phase C_5S_2 schon innerhalb der ersten Tage der Hydratation reagiert und die Phasenzusammensetzung der hydratisierten Proben signifikant beeinflusst.

- 5 Die obige Aufgabe wird daher gelöst durch die Herstellung eines Calciumsulfat-aluminat - Klinkers mit der reaktiven Phase C_5S_2 als einer Hauptkomponente, bei dem durch die Optimierung der Sinterung der Rohmehlzusammensetzung in Abhängigkeit von den gewählten Rohstoffen und der Zusammensetzung der Rohmehlmischung diese Phase in größeren Mengen gebildet wird. Die Rohmehl-
- 10 mischung wird bei mindestens 1200 °C, vorzugsweise im Bereich von 1200 °C bis 1350 °C und noch stärker bevorzugt bei 1250 °C bis 1300 °C gebrannt, um vorhandene / sich bildende unerwünschte Phasen, wie zum Beispiel solche aus der Melilith-Gruppe, wieder zu zersetzen und / oder um kristalline Hochtemperaturphasen verschiedener Rohstoffe, wie zum Beispiel Melilith, Mullit, Pyroxen / Klinopyroxen, Spinell, etc., in die gewünschten reaktiven Phasen des Klinkers
- 15 umzusetzen. Ein besonderer Schritt, welcher signifikant vom aktuellen Stand der Technik abweicht, ist die anschließende gezielte Temperung durch Steuerung der Temperatur während einer Abkühlung im Ofenraum sowie im jeweiligen Kühlsystem. Durch die gezielte Temperatursteuerung beim Abkühlvorgang durchläuft
- 20 der gebrannte Spezialklinker für eine Zeitspanne, die ausreichend ist, um den erfindungsgemäßen Klinker zu bilden, während der Kühlung einen Temperaturbereich von 1200 °C bis zu einer unteren Grenze von 750 °C, vorzugsweise einen Bereich von 1150 bis 850 °C, und wird erst anschließend rapide abgekühlt. Es hat sich des weiteren gezeigt, dass verschiedene Aluminat- und Ferratphasen sowie
- 25 Relikte der kristallinen Hochtemperaturphasen der Rohstoffe, wie zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, C_4AF , C_2F , CF , C_3A , CA , CA_2 , $C_{12}A_7$, A_3S_2 , C_2AS , etc., während des geregelten Kühlungsvorganges bei der Temperung mit vorhandenem C reagieren und zur Zunahme der gewünschten reaktiven Phasen C_5S_2 und C_4A_3 / $C_4(A_xF_{1-x})_3$, mit x von 0,1 bis 1, vorzugsweise von 0,95 bis 0,8, führen.

Des Weiteren werden Verwendungsmöglichkeiten für industrielle Nebenprodukte aufgezeigt, was folgende Vorteile hat:

- (1) Vermeidung von Deponien / Haldenmaterial
- (2) ökonomisch / ökologische Verwendung dieser Materialien;
- 5 (3) Fixierung / Zerstörung möglicher Schadstoffe.

Die EP 1 171 398 B1 beschreibt die Herstellung eines Spezialklinkers in einem Temperaturbereich von 900 °C bis maximal 1200 °C, mit einem gewünschten C_5S_2 (Kristall Z)-Gehalt von 5% – 75%. Jedoch zeigt laut diesem Dokument der hergestellte Spezialklinker kein zementartiges Verhalten und muss mit reaktiven hydraulischem Zement oder Zement vom Typ Portland gemischt werden, um
10 gewünschte physikalischen Eigenschaften, wie zum Beispiel frühe Hydratation und hohe Frühfestigkeiten zu erzielen. Die Herstellung erfordert einen begrenzten Temperaturbereich von 900 °C bis maximal 1200 °C sowie ausgewählte Rohstoffe, namentlich Kalkstein, Bauxite, aluminiumreiche Tone, Sulfatträger
15 (Anhydrit, Gips und Phosphorgips) und Kalziumfluorid bzw. Rohstoffe mit hohem Fluorgehalt, um die gewünschte reaktive Phase Kristall Y zu erhalten. Dem Fachmann ist bekannt, dass Fluorit, Bauxit und aluminiumreiche Tone als Rohstoffe sehr teuer sowie nur lokal begrenzt verfügbar sind.

Alternative Rohstoffe, wie zum Beispiel industrielle Nebenprodukte, die als
20 Komponente der Rohmehlmischung des erfindungsgemäßen hydraulisch reaktiven Klinkers verwendet werden, sind EP 1 171 398 B1 nicht zu entnehmen. Ebenfalls ist dem Fachmann bekannt, dass kristalline Hochtemperaturphasen, welche typischerweise in industriellen Nebenprodukten, zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, in Aschen und Schlacken, auftreten können, wie zum Beispiel,
25 aber nicht ausschließlich, Vertreter der Melilith- und / oder Mullit-Gruppe, sich in einem Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C bilden und sich dort üblicherweise nicht bzw. nur sehr langsam und / oder nur teilweise in gewünschte Phasen des Zielklinkers umsetzen.

- Entgegen den Aussagen in EP 1 171 398 B1 kann bei bis zu 1200 °C nur unter Verwendung spezieller Rohstoffe (Kalkstein, Bauxit und sulfathaltige Ressourcen) und auch nur eine geringe Menge an Ye'elimit gebildet werden. Die Reaktivität des erfindungsgemäßen Klinkers erfordert die Anwesenheit von ausreichenden
- 5 Mengen an Ternesit und Ye'elimit; damit erklärt sich die fehlende Reaktivität des nach EP 1 171 398 B1 erhaltenen Klinkers. Um die nötigen / gewünschten Mengen dieser Phase zu erzeugen, muss bei 1200 °C die Verweildauer in der heißen Zone dementsprechend deutlich verlängert werden. Die optimale Bildungstemperatur von C_4A_3 liegt aber bei ~1250°C.
- 10 Ein weiterer Nachteil des in EP 1 171 398 B1 genannten Brenntemperaturbereiches besteht in der Gegenwart / Bildung von kristallinen Hochtemperaturphasen, wie zum Beispiel C_2AS . Diese Phase kann bei einer maximalen Temperatur von 1200°C relativ lange nahezu unverändert / stabil vorliegen, wodurch ein signifikanter Anteil des Aluminiums ungewünscht gebunden wird. Bei
- 15 Temperaturen über 1250°C werden solche unerwünschten Phasen in der Regel schneller umgesetzt / umgewandelt. Hierdurch wird der ökonomische und ökologische Wert / Nutzen diverser Rohstoffe signifikant erhöht.

Die vorliegende Erfindung beschreibt dagegen diverse Rohstoffe, ein spezielles Herstellungsverfahren und die Zusammensetzung eines alternativen, hydraulisch

20 reaktiven Klinkers, welcher sich deutlich vom Stand der Technik unterscheidet.

Für die erfindungsgemäße Herstellung des Klinker können eine Vielzahl natürliche aber auch industrielle Materialien, wie zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, Kalkstein, Bauxit, Ton / Tonstein, Basalte, Periodite, Dunite, Ingnimbrite, Karbonatite, Aschen / Schlacken / Hüttensande hoher und geringer Qualität

25 (Mineralogie / Glasgehalt, Reaktivität, etc.), diverse Haldenmaterialien, Rot- und Braunschlämme, natürliche Sulfatträger, Entschwefelungsschlämme, Phosphorgips, etc., als Rohmaterial verwendet werden. Es fallen ebenfalls namentlich nicht

genannte Stoffe / Stoffgruppen in den Schutzbereich, welche die chemischen Mindestanforderungen als potentielle Rohstoffe erfüllen.

Entgegen dem in EP 1 171 398 B1 beschriebenen Spezialklinker ist der erfindungsgemäß hergestellte Klinker, gemahlen auf eine übliche Zementfeinheit, hydraulisch hoch reaktiv (z.B. hoher Wärmefluss, Verfestigung einhergehend mit der Bildung von AF_t , AF_m , C_2ASH_8 , C-(A)-S-H, etc...), und zeigt, auch ohne die Zugabe anderer hydraulisch reaktiver Komponenten ein eindeutiges zementartiges Verhalten. Eine solche Zugabe ist jedoch möglich.

Ebenfalls weicht die Methodik der Klinkerherstellung signifikant ab und für die Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels wird keine zusätzliche Fluorquelle benötigt, ohne dass die Verwendung einer solchen zwingend ausgeschlossen wäre. Die vorliegende Erfindung stellt somit eine signifikante Erweiterung der nutzbaren industriellen Nebenprodukte und Abfallstoffe dar.

Bei ersten Untersuchungen konnten verschiedene Klinker, welche die Phase C_5S_2 in variierenden Mengen enthalten, aus Kalksteinen, Ton, Hüttensand / Stückschlacken und (W & V)-Flugaschen verschiedener Qualitäten hergestellt werden. Es hat sich des weiteren gezeigt, dass zum einen die kristalline Phasen in Kalksteinen (z.B. Diopsid, etc.) und Schlacken sowie Aschen (z.B. Mullit, Gehlenit, Äckermannit, Augit etc.) während des Brennprozesses bei Temperaturen von über 1200 °C und bis zu 1350 °C zu neuen Phasen (z.B. $C_4(A_xF_{1-x})_3$, C_2S , C_4AF , etc.) umgebildet werden und zum anderen, dass die chemische und mineralogische Zusammensetzung der Rohmehlmischung sowie die Brenn- und Kühlungsparameter einen signifikanten Einfluss auf die Klinkerzusammensetzung und – reaktivität ausüben.

Die obige Aufgabe wird daher auch gelöst, indem Materialien verschiedener Qualitäten als Rohstoffe zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Ternesit-Belit-Calciumsulfoaluminat(Ferrit)-Klinker ($TBC(A)(F)$) verwendet werden, sowie durch

ein Verfahren zu seiner Herstellung, mit spezifische Brenn- und Kühlungsparametern.

Die gezielte Herstellung eines Calciumsulfoaluminat - Klinkers mit C_5S_2 als hydraulisch reaktive Komponente, sowie eine gezielte Kühlungsprozedur zur
5 Bildung und / oder Stabilisierung spezifischer Phasen, wie sie in dieser Erfindung beschrieben wird, ist dem Stand der Technik nicht zu entnehmen.

Für die erfindungsgemäßen Klinker können Rohstoffe, die CaO , $Al_2O_3(\pm Fe_2O_3)$, SiO_2 und SO_3 als Hauptkomponente enthalten, verwendet werden. Ein Vorteil ist die Möglichkeit der Verwendung von industriellen Nebenprodukten als mindestens
10 eine Hauptkomponente der Rohmehlmischung. Bevorzugt werden vor allem:

- 1) Industrielle Nebenprodukte insbesondere mit geringer Qualität (Aschen, Schlacken, etc...);
- 2) Materialien die Kalkstein als Haupt CaO -Quelle zumindest teilweise ersetzen können;
- 15 3) Materialien die Bauxit als $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ -Quelle zumindest teilweise ersetzen können;
- 4) SO_3 aus industriellen Prozessen,
- 5) natürliche Gesteine / Gesteinsgläser.

Materialien, wie z.B. industrielle Nebenprodukte, die als eine Haupt- Al_2O_3 -Quelle
20 verwendet werden, sollen einen Al_2O_3 -Gehalt von mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise von ≥ 10 Gew.-% und noch stärker bevorzugt von ≥ 15 Gew.-% haben. Soweit im Folgenden von Materialien geringer Qualität die Rede ist, sind damit Materialien jedweden Ursprungs umfasst, die die Anforderung an den Al_2O_3 Gehalt erfüllen. Stückschlacken und W Aschen werden aufgrund ihrer Verfüg-
25 barkeit derzeit besonders bevorzugt.

Die Rohstoffe für die Herstellung des erfindungsgemäßen Ternesit-Belit-Calciumsulfoaluminat(Ferrit)-Klinkers ($TBC(A)(F)$) werden in an sich bekannter Weise auf

übliche Feinheiten gemahlen. Feinheiten von 1500 bis 10000 cm²/g nach Blaine, vorzugsweise von 2000 bis 4000 cm²/g sind besonders gut geeignet. Die Mahlfineinheit richtet sich in erster Linie nach der Art und Zusammensetzung des eingesetzten Rohstoffes, dem Brennprozess (Temperatur, Verweildauer in der Sinterzone, etc.) sowie den angestrebten Eigenschaften des Bindemittels und den zur Verfügung stehenden technischen Möglichkeiten.

Bei den verwendbaren Materialien kann es sich um natürliche Produkte und / oder industrielle Nebenprodukte handeln. Diese können, müssen aber nicht, vorbehandelt werden.

- 10 Der erfindungsgemäß hergestellte Klinker kann in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung durch die Rohmehlzusammensetzung, die Gehalte an Korrektiven, die Brennbedingungen und die Regelung der Temperung / Vor-
- kühlung so eingestellt werden, dass C₅S₂ und anstelle von β-C₂S reaktive Modifikationen von C₂S, wie zum Beispiel α-Modifikationen, vermehrt auftreten.
- 15 Die Rohmehlmischung muss eine Temperatur von mehr als 1200°C durchlaufen, so dass etwaige unerwünschte kristalline Hochtemperaturphasen (z.B. C₂AS) in gewünschte Phasen des Zielklinkers umgesetzt werden und eine ausreichende Menge C₄(A_xFe_{1-x})₃ gebildet wird. Jedoch geht damit ein wesentlicher Nachteil einher. Die gewünschte Phase C₅S₂ ist ab einer Temperatur von über ±1180°C
- 20 nicht stabil und zerfällt in C₂S und C\$. Erfindungsgemäß wird daher die Sinterung bei über 1200 °C mit einer gezielten, gegenüber der üblichen Zeit verlangsamtten Kühlung des Klinkers über einen Bereich von 1200°C bis 750°C, vorzugsweise von 1150°C bis 850°C und noch stärker bevorzugt von 1150°C bis 1080°C, kombiniert, um C₅S₂ neben der Phase C₄(A_xFe_{1-x})₃ gezielt zu bilden.
- 25 Überraschenderweise hat sich ein weiterer Vorteil dieses Temper-Verfahrens gezeigt. Durchläuft die Phase C₄(A_xFe_{1-x})₃ (gebildet bei mindestens über 1200°C) gezielt einen Bereich von 1150°C bis 1050°C, wird diese, durch die Konsumierung / Umwandlung von zum Beispiel C₄AF, C₂F, CF messbar eisenreicher und ihre

Menge nimmt etwas zu. Ein Nachweis hierfür ist die quantitative Abnahme eisenreicher Phasen (z.B. Fe_3O_4 , C_2F und C_4AF), die Zunahme der Phase $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ bzw. $\text{C}_4(\text{A}_x\text{Fe}_{(1-x)})_3\text{S}$, sowie die Zunahme der Peakintensitäten und des Gitterparameters c (Å) [Kristallsystem: Orthorhombisch] von 9,1610 [PDF-Nummer: 01-085-2210, Tetracalcium hexaaluminate sulfate(VI) - $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{SO}_4)$, ICSD Collection Kode: 080361, Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997), Struktur: Calos, N.J., Kennard, C.H.L., Whittaker, A.K., Davis, R.L., J. Solid State Chem., 119, 1, (1995)] über 9,1784 [PDF-Nummer: 00-051-0162, Calcium Aluminum Iron Oxide Sulfate - $\text{Ca}_4(\text{Al}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$, ICSD Collection Kode: -, Primärer Verweis: Schmidt, R., Pöllmann, H., Martin-Luther-Univ., Halle, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1999)] bis zu Werten von über 9,2000. Die Prüfung auf eine etwaige Mischkristallbildung kann ebenfalls mittels der Bestimmung der Besetzungsfaktoren bei einer Rietveld-Anpassung durch Unter- oder Gemischtbesetzungen einzelner Atomlagen ermittelt werden. Ein weiterer rein qualitativer Indikator ist die zum Teil deutliche Farbveränderung der Klinker. So ändert sich die Farbe der Klinker, welche das erfindungsgemäße zweistufige Verfahren durchliefen, von einem Kastanien- / Ockerbraun über Grünbraun bis hin zu einem hellen Grauton.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines hydraulisch reaktiven Klinkers durch Sintern einer Rohmehlmischung, welche Quellen für CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, SiO_2 und SO_3 enthält, umfasst zunächst als ersten Schritt eine Umsetzung bzw. Sinterung der Rohmehlmischung in einem Temperaturbereich von > 1200 °C bis 1350 °C, vorzugsweise von 1250 bis 1300 °C, über einen Zeitraum, der ausreicht, um ein Klinkerzwischenprodukt zu erhalten. Typischerweise beträgt der Zeitraum 10 min bis 240 min, vorzugsweise 30 min bis 90 min. Das Klinkerzwischenprodukt wird dann in einem Temperaturbereich von 1200 °C bis zu einer unteren Grenze von 750 °C, vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 1150 bis 850 °C, über eine Zeit getempert, die ausreicht, um die gewünschte Menge an C_5S_2 zu erhalten, sowie eine gewisse Menge an Aluminat- und Ferratphasen und Reste der kristallinen Hochtemperaturphasen der

Rohstoffe mit vorhandenem $C_4(A_xF_{1-x})_3$ zu zusätzlichem $C_4(A_xF_{1-x})_3$, mit x von 0,1 bis 1, vorzugsweise von 0,95 bis 0,8, und C_5S_2 umzusetzen. Der Klinker sollte den Temperaturbereich zwischen 1200°C und 1050°C für einen Zeitraum von 10 min bis 180 min, vorzugsweise von 25 min bis 120 min und noch stärker bevorzugt von 30 min bis 60 min durchlaufen. Der Klinker kann während der Abkühlung den Bereich von 1050°C bis 750°C , vorzugsweise von 1050°C bis 850°C für einen Zeitraum von 5 min bis 120 min, vorzugsweise von 10 min bis 60 min durchlaufen. Abschließend wird der Klinker in an sich bekannter Weise rapide abgekühlt, so dass weitere Phasenumwandlungen verhindert werden.

- Man erhält dadurch erfindungsgemäß den Klinker mit den Hauptkomponenten $C_4(A_xF_{1-x})_3$, (α ; β) C_2S und C_5S_2 in folgenden Anteilen
- C_5S_2 5 bis 75 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-% und noch stärker bevorzugt von 20 bis 40 Gew.-%
 - C_2S 1 bis 80 Gew.-%, bevorzugt von 5 bis 70, noch stärker bevorzugt von 10 bis 65 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 20 bis 50 Gew.-%
 - $C_4(A_xF_{1-x})_3$ 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt von 10 bis 60 Gew.-% und noch stärker bevorzugt von 20 bis 45 Gew.-%
 - Nebenphasen 0 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-% und noch stärker bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-%.

- Die Angabe (α , β) C_2S bedeutet, dass es sich um Polymorphe von C_2S und deren Gemische handeln kann, wobei die reaktiven α Polymorphe (z.B. α , α'_L , α'_H) bevorzugt werden. Bei der Phase $C_4(A_xF_{1-x})_3$ liegt x im Bereich von 0,1 bis 1, vorzugsweise im Bereich von 0,95 bis 0,8.

- Vorzugsweise liegen die Gewichtsverhältnisse der wichtigsten Phasen des erfindungsgemäßen Klinkers ($C_4(A_xF_{1-x})_3$, (α ; β) C_2S , C_5S_2) in folgenden Bereichen:

- $C_4(A_xF_{1-x})_3$ zu (α ; β) C_2S = 1:16 - 70:1, bevorzugt 1:8 – 8:1 und besonders bevorzugt 1:5 – 5:1

- $C_4(A_xF_{1-x})_3S$ zu C_5S_2S = 1:15 - 14:1, bevorzugt 1:8-8:1 und besonders bevorzugt 1:5– 5:1
- C_5S_2S zu $(\alpha; \beta)C_2S$ = 1:15 - 70:1, bevorzugt 1:8– 10:1 und besonders bevorzugt 1:4– 5:1
- 5 • $C_4(A_xF_{1-x})_3S$ zu $((\alpha; \beta)C_2S + C_5S_2S)$ = 1:16 - 10:1, bevorzugt 1:8 – 8:1 und besonders bevorzugt 1:4– 4:1

Der erfindungsgemäß erhaltene Klinker wird dann analog zu den bekannten Klinkern zu Zement oder Bindemittelmischungen weiterverarbeitet.

Für die Rohmehlmischung werden natürliche Rohstoffe, wie Kalkstein, Bauxit, Ton / Tonstein, Basalt, Kimberlit, Ingimbrit, Karbonatit, Anhydrit, Gips, etc. und/oder
 10 industrielle Nebenprodukte und Reststoffe, wie Halden- und Deponiematerial, Aschen und Schlacken sowohl hoher als auch geringer Qualität, keramische Reststoffe, Entschwefelungsschlämme und / oder Phosphorgipse als Quellen für CaO , $Al_2O_3(Fe_2O_3)$, SiO_2 und SO_3 , ausgewählt. Die Bezeichnung $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ bedeutet
 15 ebenso wie in der Angabe $C_4(A_xF_{1-x})_3S$, mit x von 0,1 bis 1, vorzugsweise von 0,95 bis 0,8, für die Klinkerphase, dass Aluminium teilweise durch Eisen ersetzbar ist. Typischerweise liegt hauptsächlich Aluminium mit geringen Beimengungen von Eisen vor, es liegt aber im Rahmen der Erfindung erhebliche Mengen Eisen bis hin zu einem überwiegenden Gehalt an Eisen einzusetzen.

20 Als $Al_2O_3(Fe_2O_3)$ -Quelle haben sich Bauxit, Ton und/oder industrielle Nebenprodukte und Reststoffe mit einem Al_2O_3 -Gehalt von mindesten 5 Gew.-%, vorzugsweise ≥ 10 Gew.-% und besonders bevorzugt ≥ 15 Gew.-% bewährt.

Ausgewählte Rohstoffe, wie zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, Aschen haben sich überraschenderweise als besonders geeignet erwiesen. Sie zeigten
 25 durchschnittlich einen erhöhten Phosphatgehalt von $> 1,0$ Gew.-% und führten auch bei relativ kurzer Verweildauer in einem Temperaturbereich von $< 1200^\circ C$ bis $850^\circ C$ zu einer Bildung einer signifikanten Menge von sehr reaktivem C_5S_2S .

Die Nebenphasen, z.B. Kalziumsilikate, Sulfate, Kalziumaluminat, Spinelle, Vertreter der Melilith-Gruppe, Periklas, Freikalk, Quarz und/oder eine Glasphase, sind vorzugsweise in einem Anteil von 0,1 Gew.-% bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 Gew.-% bis 15 Gew.-%
 5 % vorhanden. Die Art und die Menge der einen oder mehreren Nebenphasen im Verhältnis zu den Hauptkomponenten kann durch die Gewichtsverhältnisse $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3(\pm\text{Fe}_2\text{O}_3)$, CaO/SiO_2 und den Anteil des Sulfatträgers in der Rohmehlmischung gesteuert werden. Eine bevorzugte Nebenphase ist $\text{C}_2\text{A}_y\text{F}_{1-y}$, mit y von 0,2 bis 0,8, vorzugsweise von 0,4 bis 0,6, speziell in der Form C_4AF , welche
 10 vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 25 Gew.-% und am meisten bevorzugt von 10 bis 20 Gew.-% vorliegt.

Die Gehalte der Hauptoxide des Klinkers umfassen bevorzugt folgende Bereiche:

- CaO 35 bis 65 Gew.-%
- $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 7 bis 45 Gew.-%
- 15 • SiO_2 5 bis 28 Gew.-%
- SO_3 5 bis 20 Gew.-%.

Es ist von Vorteil, wenn der erfindungsgemäße Klinker einen Periklasgehalt von > 2 Gew.-% aufweist. Außerdem kann der Klinker ein oder mehrere sekundäre Elemente und / oder deren Verbindungen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle und / oder der Übergangsmetalle und / oder Metalle und / oder der
 20 Halbmalle und / oder der Nichtmetalle in einem Anteil von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise von ≤ 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von ≤ 10 Gew.-% enthalten.

Es hat sich gezeigt, dass industrielle Nebenprodukte und Prozessstäube als
 25 Korrektiv zur Einstellung der Rohmehlmischung gut geeignet sind.

Der Klinker wird zur Herstellung von Zement bzw. Bindemittelmischungen in an sich bekannter Weise mit oder ohne Sulfatträger auf übliche Zementfeinheiten

(nach Blaine) von 2000 bis 10000 cm²/g, vorzugsweise von 3000 bis 6000 cm²/g und besonders bevorzugt von 4000 bis 5000 cm²/g gemahlen. Als Sulfatträger eignen sich besonders Alkali- und / oder Erdalkalisulfate, vorzugsweise in Form von Gips und / oder Halbhydrat und / oder Anhydrit.

- 5 Der gemahlene Klinker kann mit einem oder mit Mischungen anderer Stoffe, wie zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, mit Portlandzement, geopolymerem Binder, Calciumaluminatzement, künstlichen und natürlichen Puzzolanen / latent hydraulischen Materialien, Kalksteinmehlen etc. oder mehreren davon, zu einer Bindemittelmischung kombiniert werden. Dies ist jedoch entgegen EP 1 171 398
- 10 B1 zum Erreichen einer brauchbaren hydraulischen Reaktivität nicht erforderlich, vielmehr zeigt der zu Zement gemahlene Klinker allein die gewünschten hydraulische Reaktivität.

Der Zement bildet in Gegenwart von Wasser AF_t- und AF_m-Phasen sowie Al(OH)₃. Die fortschreitende Auflösung der C₅S₂\$-Phase stellt einerseits zusätzliches Sulfat

15 zur Verfügung, was wiederum AF_t stabilisiert und eine mögliche Transformation zu AF_m vermeidet / verringert, andererseits wird eine reaktive Form von C₂S freigesetzt, die mit Wasser aber auch mit dem verfügbaren Al(OH)₃ reagieren und C₂AS • 8 H₂O (Strälingit) sowie (N,C)-(A)-S-H bilden kann. Die Stabilisierung von AF_t sowie der Verbrauch von Al(OH)₃ sowie die Verringerung der Porosität durch

20 die Bildung von C₂AS • 8 H₂O und (N,C)-(A)-S-H des erfindungsgemäßen Zementes führt zu einer deutlichen Verbesserung der Dauerhaftigkeit zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, durch die Verringerung der Gesamtporosität und / oder des verbundenen Porenraums und die Beständigkeit gegenüber einem möglichen Sulfatangriff.

- 25 Bei der Verarbeitung des erfindungsgemäßen Zementes bzw. eines diesen enthaltenden Bindemittels ist ein Wasser / Bindemittelwert von 0,2 bis 2 geeignet, bevorzugt von 0,4 bis 0,8 und besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,72.

Der Zement bzw. die Bindemittelmischung daraus kann eines oder mehrere Zusatzmittel enthalten. Vorzugsweise enthält es einen oder mehrere Abbinde- und / oder Erhärtungsbeschleuniger, vorzugsweise ausgewählt unter Lithiumsalzen und -hydroxiden, anderen Alkalisalzen und -hydroxiden, Alkalisilikaten, Portlandzement und Calciumaluminatzement. Es ist weiter bevorzugt, wenn Betonverflüssiger und / oder Fließmittel, vorzugsweise auf Basis von Ligninsulfonaten, sulfoniertem Naphthalin-, Melamin- oder Phenolformaldehydkondensat, oder auf Basis von Acrylsäure- Acrylamidgemischen oder Polycarboxylatethern oder auf Basis von phosphatierten Polykondensaten, enthalten sind.

Der Zement bzw. eine Bindemittelmischung daraus eignet sich hervorragend zur Verfestigung von Altlasten. Hierbei ist ein Gehalt an adsorptiv wirksamen Zusatzstoffen, z.B. Zeolithen und / oder Ionenaustauscherharzen, bevorzugt. Bei der Immobilisierung von Schwermetallen in anorganischen Bindemitteln kann ein hoher pH-Wert von Vorteil sein, der die Bildung schwer löslicher Hydroxide begünstigt. Dies kann zum Beispiel, aber nicht ausschließlich, durch ein Mischen des erfindungsgemäßen Klinkers mit Portlandzement in einem Bindemittel realisiert werden.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Zements bzw. der Bindemittelmischung daraus ist die Bildung verschiedener Phasen im Zuge der Hydratation (z.B. Ettringit $[AF_t]$, Monophasen $[AF_m]$, Metall-Metall Hydroxisalze $[LDH]$, etc..) die verschiedene Schwermetalle sowie weitere Schadstoffe (zum Beispiel, Chloride, etc.) in ihrer Struktur einbauen und somit dauerhaft fixieren können.

Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele erläutert werden, ohne jedoch auf die speziell beschriebenen Ausführungsformen beschränkt zu sein. Soweit nichts anderes angegeben ist oder sich aus dem Zusammenhang zwingend anders ergibt, beziehen sich Prozentangaben auf das Gewicht, im Zweifel auf das Gesamtgewicht der Mischung.

Die Erfindung bezieht sich auch auf sämtliche Kombinationen von bevorzugten Ausgestaltungen, soweit diese sich nicht gegenseitig ausschließen. Die Angaben "etwa" oder "ca." in Verbindung mit einer Zahlenangabe bedeuten, dass zumindest um 10 % höhere oder niedrigere Werte oder um 5 % höhere oder niedrigere Werte und in jedem Fall um 1 % höhere oder niedrigere Werte eingeschlossen sind.

Beispiele

In Tabelle 3 sind die verwendeten Rohstoffe, mit denen die im Folgenden beschriebenen Beispiele durchgeführt wurden, anhand ihrer oxidischen Hauptbestandteile und ihrer Mahlfineinheit charakterisiert. Der Gewichtsverlust nach einem Tempern bei 1050 °C ist ebenfalls angegeben. Tabelle 4 zeigt die mineralogische Phasenzusammensetzung der verwendeten industriellen Nebenprodukte.

Alle Klinker wurden für 1 h bei 1250 °C gesintert und als Vergleich anschließend entweder direkt auf Raumtemperatur heruntergekühlt oder durchliefen erfindungsgemäß im Ofen ein definiertes Kühlprogramm zur Temperung und wurden erst anschließend auf Raumtemperatur heruntergekühlt.

Tabelle 3: Elementare Zusammensetzung der verwendeten Rohstoffe (RFA)

Rohstoff	Kalkstein	Schlacken			Aschen			Sulfatträger MicroA	Al-Korr. Al(OH) ₃	Metakaolin MK
		S1	S2	S3	FA1	FA2	FA 3			
Probe	K1									
RFA	Einheit									
GV 1050 °C	%	0,00	0,00	1,15	3,48	0,82	2,79	4,64	34,64	1,91
SiO ₂	%	36,82	43,42	35,46	35,70	28,50	47,30	4,17	0,00	48,00
Al ₂ O ₃	%	11,72	11,40	12,99	21,8	12,5	27,70	1,36	65,36	41,60
TiO ₂	%	0,88	0,64	0,70	1,21	1,05	1,38	0,04	0,00	
MnO	%	0,37	1,05	0,62	0,03	0,18	0,06	0,00	0,00	
Fe ₂ O ₃	%	0,52	1,43	0,26	6,22	5,18	6,29	0,37	0,00	1,80
CaO	%	38,61	37,36	37,81	25,80	37,4	7,84	37,40	0,00	5,70
MgO	%	7,75	2,62	7,74	1,34	4,81	2,31	1,82	0,00	0,10
K ₂ O	%	0,44	0,36	0,74	0,13	0,28	1,46	0,28	0,00	0,95
Na ₂ O	%	0,18	0,38	0,75	0,07	0,07	0,59	0,06	0,00	
SO ₃	%	2,70	1,11	1,58	3,96	7,71	0,29	49,80	0,00	
P ₂ O ₅	%	0,00	0,01	0,00	0,15	1,27	1,77	0	0,00	
Summe		<u>99,98</u>	<u>99,78</u>	<u>99,80</u>	<u>99,89</u>	<u>99,77</u>	<u>99,78</u>	<u>99,94</u>	<u>100,00</u>	<u>100,06</u>
Amorph	%	/	>95		48,0	38,0	58,9	/	/	
Dichte	g/cm ³	2,82	2,82	2,81	2,59	2,82	2,3			2,54
Mahfeinheit nach Blaine	cm ² /g	3350	3710	3900	6380	4380	4270			

Tabelle 4: Mineralogische Phasenzusammensetzung der verwendeten industriellen Nebenprodukte (QXRD nach Rietveld)

Rohstoff		Schlacken			Aschen		
Probe		S1	S2	S3	FA1	FA2	FA3
Mineral	Einheit						
Kalzit	Gew.-%			1,2	1,6		
Quarz	Gew.-%	0,5	0,25		7,5	11,5	9,8
Cristobalit	Gew.-%				1,2	0,4	
Freikalk	Gew.-%				2,4	9,3	0,9
Periklas	Gew.-%					2,8	1,1
Anhydrit	Gew.-%				4,5	10,4	0,6
Feldspäte	Gew.-%				8,0		
Äkermanit	Gew.-%	56,0		18,3			
Gehlenit	Gew.-%	26,8		8,9	8,9	6,3	
Merwinit	Gew.-%		0,4	3,1		4,9	
Augit	Gew.-%	14,6					
Mullit	Gew.-%	0,8			3,6		25,1
Maghemit	Gew.-%		0,14		1,8	1,2	1,4
Hematit	Gew.-%				2,4	0,9	0,8
Rutil	Gew.-%						0,3
Perowskit	Gew.-%				2,4		
Ye'elimit	Gew.-%				1,2	3,1	
C ₂ S	Gew.-%				6,5	8,1	1,1
C ₄ AF	Gew.-%					3,1	
C ₅ S ₂ \$	Gew.-%	1,3					
Amorph	Gew.-%	0,00	99,21	68,5	48,0	38,0	58,9

Beispiel 1

- 5 Die Rohmischung bestand aus 44 Gew.-% K1 + 25 Gew.-% FA1 + Sulfatträger und Al(OH)₃. Eine Probe (M1) wurde nach dem Sintern direkt abgekühlt, die zweite Probe (M1a) durchlief nach dem Sintern zur Temperung ein Kühlprogramm bei dem die Temperatur über ~45 min von 1200°C auf 850°C gesenkt und der Klinker dann rapide an der Luft abgekühlt wurde.

Beispiel 2

Die Rohmischung bestand aus 65 Gew.-% (80% K1 / 20% MK) + 5 Gew.-% FA3 + Sulfatträger und $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die Probe (M2) durchlief nach dem Sintern dasselbe Kühlprogramm wie M1a und wurde dann abgekühlt.

5 **Beispiel 3**

Die Rohmischung bestand aus 45 Gew.-% K1 + 35 Gew.-% S2 + Sulfatträger und $\text{Al}(\text{OH})_3$. Eine Probe (L1) wurde nach dem Sintern direkt abgekühlt, die zweite Probe (L1a) durchlief nach dem Sintern dasselbe Kühlprogramm wie M1a und wurde dann abgekühlt, die dritte Probe (L1b) durchlief nach dem Sintern ein
10 Kühlprogramm bei dem die Temperatur über ~60 min von 1150°C auf 1100°C gesenkt und der Klinker dann rapide an der Luft abgekühlt wurde.

Beispiel 4

Die Rohmischung bestand aus 37 Gew.-% K1 + 54 Gew.-% FA2 + Sulfatträger und $\text{Al}(\text{OH})_3$. Eine Probe (L2) wurde nach dem Sintern direkt abgekühlt, die zweite
15 Probe (L2a) durchlief nach dem Sintern dasselbe Kühlprogramm wie L1b und wurde dann abgekühlt.

Beispiel 5

Die Rohmischung bestand aus 41 Gew.-% K1 + 41 Gew.-% S1 + Sulfatträger und $\text{Al}(\text{OH})_3$. Eine Probe (L3) wurde nach dem Sintern direkt abgekühlt, die zweite
20 Probe (L3a) durchlief nach dem Sintern dasselbe Kühlprogramm wie M1a und wurde dann abgekühlt.

Die Analyseergebnisse für die Klinker und die Zementsteine, die aus einem Gemisch von 85 Gew.-% des Klinkers und 15 Gew.-% Anhydrit mit einem Wasser/Zementwert von 0,7 hergestellt wurden, sind in Tabelle 5 zusammen-
25 gestellt. In den Figuren 1 bis 5 sind Wärmeflussmessungen für die Zemente dargestellt.

Tabelle 5: QXRD Daten (nach Rietveld) der Klinker sowie der daraus hergestellten Zementsteine

Probe	Klinker			Zementstein							
	C ₂ S [Gew.-%]	C ₄ (A _x F _{(1-x)3}) ₃ \$ [Gew.-%]	C ₅ S ₂ \$ [Gew.-%]	physikalisch gebundenes Wasser (40°C) [Gew.-%]	chemisch gebundenes Wasser [Gew.-%]	C ₂ S [Gew.-%]	C ₄ (A _x F _{(1-x)3}) ₃ \$ [Gew.-%]	C ₅ S ₂ \$ [Gew.-%]	Aft [Gew.-%]	C ₂ ASH ₈ [Gew.-%]	amorph [Gew.-%]
M1	45	39	1	14	30,8	20	-	-	35	2	39
M1a	42	42	5	12,8	31,8	14	-	-	26	5	51
M2	23	44	26	18,6	25,8	30	-	12	22	-	32
L1	59	21	2	24	21,4	34	-	-	27	-	24
L1a	58	22	2	23,4	22,6	34	-	-	31	-	24
L1b	46	22	19	23,6	22,1	27	-	7	29	-	26
L2	30	23	31	25,9	18,8	24	-	17	29	-	19
L2a	20	24	42	26,2	19,2	15	-	26	28	-	19
L3	63	22	1	24,6	19,6	46	-	1	30	-	6
L3a	55	23	12	24,9	19,0	40	-	4	29	-	11

Beispiel 6

Die Rohmischung bestand aus 52,5 Gew.-% CaCO_3 (Merck, p.a.) + 32,6 Gew.-% FA2 + MicroA und $\text{Al}(\text{OH})_3$. Zwei Proben (CSAB1250_a und b) wurden nach dem Sintern bei 1250°C direkt an der Luft rapide abgekühlt, zwei weitere Proben
5 (CSAB1100_a und b) wurden im Ofen, nach dem Sintern bei 1250°C, auf 1100°C heruntergekühlt und für 1h bei dieser Temperatur gehalten, anschließend direkt an der Luft rapide abgekühlt. In zwei weiteren Proben (CSAB1100-SO₃_a und b) wurde jeweils der Sulfatgehalt der Rohmehls erhöht, anschließend durchliefen diese Proben dasselbe Sinter- und Kühlprogramm wie CSAB1100_a und b. Tabelle
10 6 gibt die für die erhaltenen Klinker bestimmten Gitterparameter und Zusammensetzungen an. Figur 6 veranschaulicht die Abhängigkeit der Gitterparameter von der Synthesetemperatur bzw. dem spezifischen Kühlungsprogramm sowie dem SO₃-Gehalt.

Durch die Optimierung des $\text{SO}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ Verhältnisses sowie die
15 Anwendung des speziellen Herstellungsverfahrens lässt sich die Klinkerzusammensetzung optimieren bzw. variieren (siehe Tabelle 6). Der zunehmende Einbau von Eisen, in die Struktur von Ye'elimit, korreliert mit der Vergrößerung der Gitterparameter. Ebenfalls tritt im Zuge des Eiseneinbaus zunehmend eine kubische Modifikation an Stelle der orthorhombischen auf.

20 In Figur 7 ist der Wärmefluss von Zementsteinen aus Mischungen von 90 % der Klinker mit 10% MicroA und der reinen Klinkers CSAB1100-SO₃_b bei einem W/Z von 0,6 dargestellt. Klinker, hergestellt entsprechend dem erfindungsgemäßen zweistufigen Verfahren bzw. mit einer optimierten mineralogischen Zusammensetzung reagieren / hydratisieren eindeutig zu früheren Zeitpunkten.
25 Versuche haben belegt, dass dies mit einer signifikanten Erhöhung der Frühfestigkeit einhergeht.

Tabelle 6: Mineralogische Klinkerzusammensetzung nach QXRD (Rietveld)

Phasen	Klinker					
	CSAB 1250_a	CSAB 1250_b	CSAB 1100_a	CSAB 1100_b	CSAB1100 SO3_a	CSAB1100 SO3_b
C ₄ A ₃ \$ ortho	12,8	12,6	10,3	10,5	9,2	2,4
C ₄ A ₃ \$ cub	13,8	13,8	15,7	16,5	20,1	21,4
ΣC ₄ A ₃ \$	26,5	26,4	26,0	27,0	29,3	23,8
α-C ₂ S	0,8	1,0	1,6	2,1	1,9	1,3
β-C ₂ S	54,2	51,5	50,2	50,6	53,2	15,8
γ-C ₂ S	3,8	5,8	5,1	5,0	0,0	0,0
ΣC ₂ S	58,8	58,2	56,8	57,6	55,2	17,1
C ₅ S ₂ \$	0,0	0,0	0,8	0,8	5,2	49,7
C ₄ AF	7,2	6,7	6,7	6,6	2,7	1,3
Minors	7,5	8,7	9,6	8,0	7,7	8,3
Summe	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
SO ₃ / (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,40	0,91
α C ₄ A ₃ \$ cub	9,198	9,199	9,199	9,200	9,205	9,207
c C ₄ A ₃ \$ otho	9,149	9,150	9,150	9,150	9,174	9,182

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines hydraulisch reaktiven Klinkers durch Sintern einer Rohmehlmischung, welche Quellen für CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, SiO_2 und SO_3 enthält,

5 dadurch gekennzeichnet, dass man die Rohmehlmischung in einem Temperaturbereich von $> 1200^\circ\text{C}$ bis 1350°C über einen Zeitraum sintert, der ausreicht, um die Rohmehlmischung zu einem Klinkerzwischenprodukt umzusetzen, das Klinkerzwischenprodukt in einem Temperaturbereich von 1200°C bis zu 10 einer unteren Grenze von 750°C über eine Zeit tempert, die ausreicht, um die gewünschte Menge an C_5S_2 zu erhalten, sowie eine gewisse Menge an Aluminat- und Ferratphasen und Reste der kristallinen Hochtemperaturphasen der Rohstoffe mit vorhandenem C zu zusätzlichen $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$ und C_5S_2 umzusetzen,

15 und den Klinker mit den Hauptkomponenten $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$, (α ; β) C_2S und C_5S_2 in folgenden Anteilen

- C_5S_2 5 bis 75 Gew.-%
- C_2S 1 bis 80 Gew.-%
- $\text{C}_4(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_3$ 5 bis 70 Gew.-%
- 20 • Nebenphasen 0 bis 30 Gew.-%

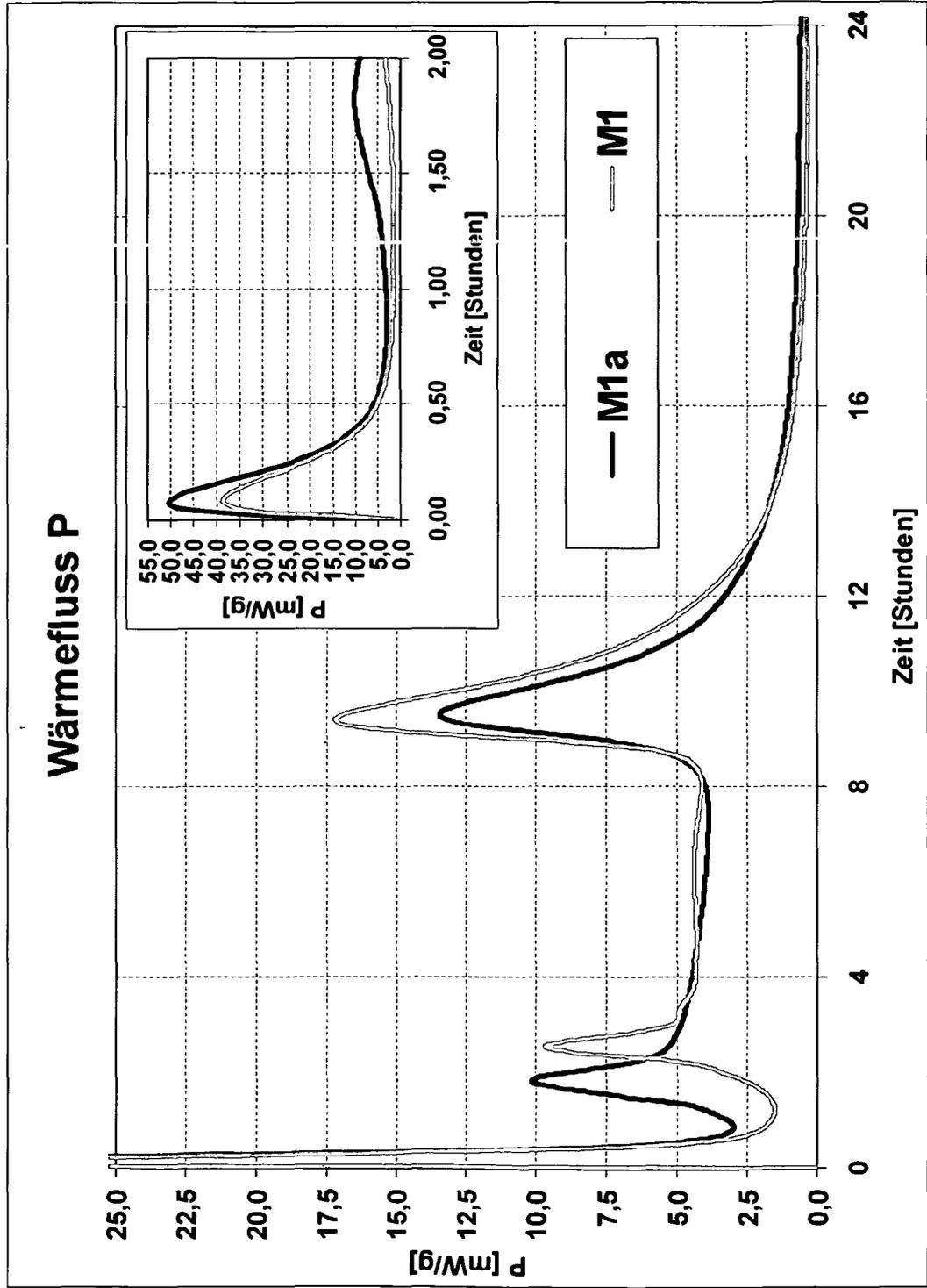
wobei x eine Zahl von 0,1 bis 1 ist, abkühlt.

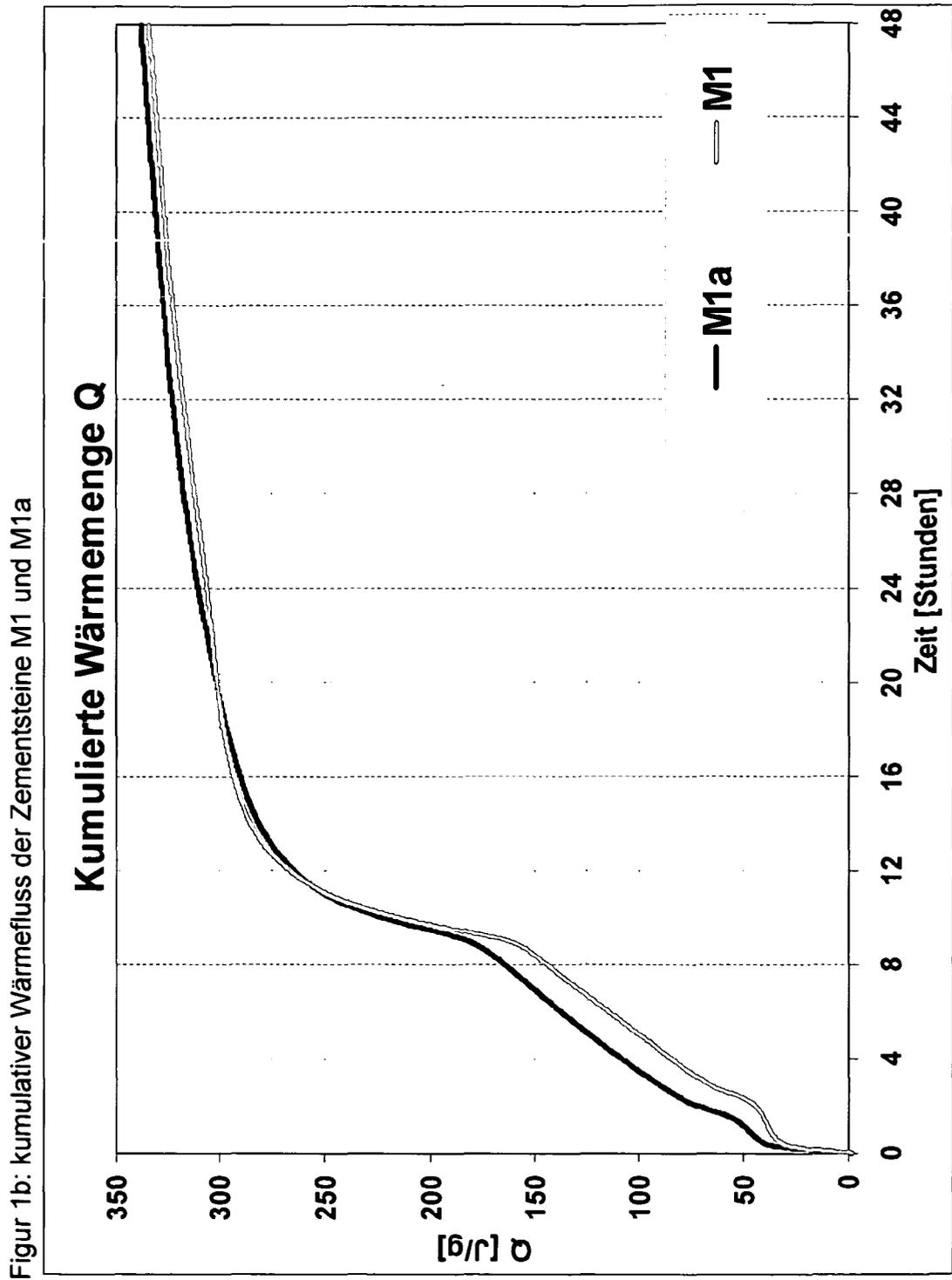
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man für die Rohmehlmischung natürliche Rohstoffe, wie Kalkstein, Bauxit, Ton / Tonstein, Basalt, Kimberlit, Ingnimbrit, Karbonatit, Anhydrit, Gips, etc. 25 und/oder industrielle Nebenprodukte, wie Halden- und Deponiematerial, Aschen und Schlacken sowohl hoher als auch geringer Qualität, keramische Reststoffe, Entschwefelungsschlämme und / oder Phosphorgipse als Quellen für CaO , $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, SiO_2 und SO_3 , auswählt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ -Quelle Bauxit, Ton und/oder industrielle Nebenprodukte und Reststoffe mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ -Gehalt von mindestens 5 Gew.-%, vorzugsweise von ≥ 10 Gew.-% und besonders bevorzugt von ≥ 15 Gew.-% auswählt.
5
4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Art und die Menge einer oder mehrerer Nebenphasen durch die Gewichtsverhältnisse $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, CaO/SiO_2 und den Anteil des Sulfatträgers in der Rohmehlmischung gesteuert wird, wobei die Nebenphasen, zum Beispiel Kalziumsilikate, Sulfate, Kalziumaluminat, Spinnelle, Vertreter der Melilith-Gruppe, Periklas, Freikalk, Quarz und/oder eine Glasphase, in einem Anteil von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 10 bis 15 Gew.-% vorliegen.
10
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der hydraulisch reaktive Klinker ein oder mehrere sekundäre Elemente und / oder deren Verbindungen aus der Gruppe der Alkali- und Erdalkalimetalle und / oder der Übergangsmetalle und / oder Metalle und / oder der Halbmetalle und / oder der Nichtmetalle in einem Anteil von bis zu 20 Gew.-%, vorzugsweise von ≤ 15 Gew.-% und besonders bevorzugt von ≤ 10 Gew.-% enthält.
15
20
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass industrielle Nebenprodukte und Prozessstäube als Korrektiv zur Einstellung der Rohmehlmischung verwendet werden.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohmehlmischung auf Feinheiten (nach Blaine) von 1500 bis 10000 cm^2/g , vorzugsweise von 2000 bis 4000 cm^2/g gemahlen wird.
25

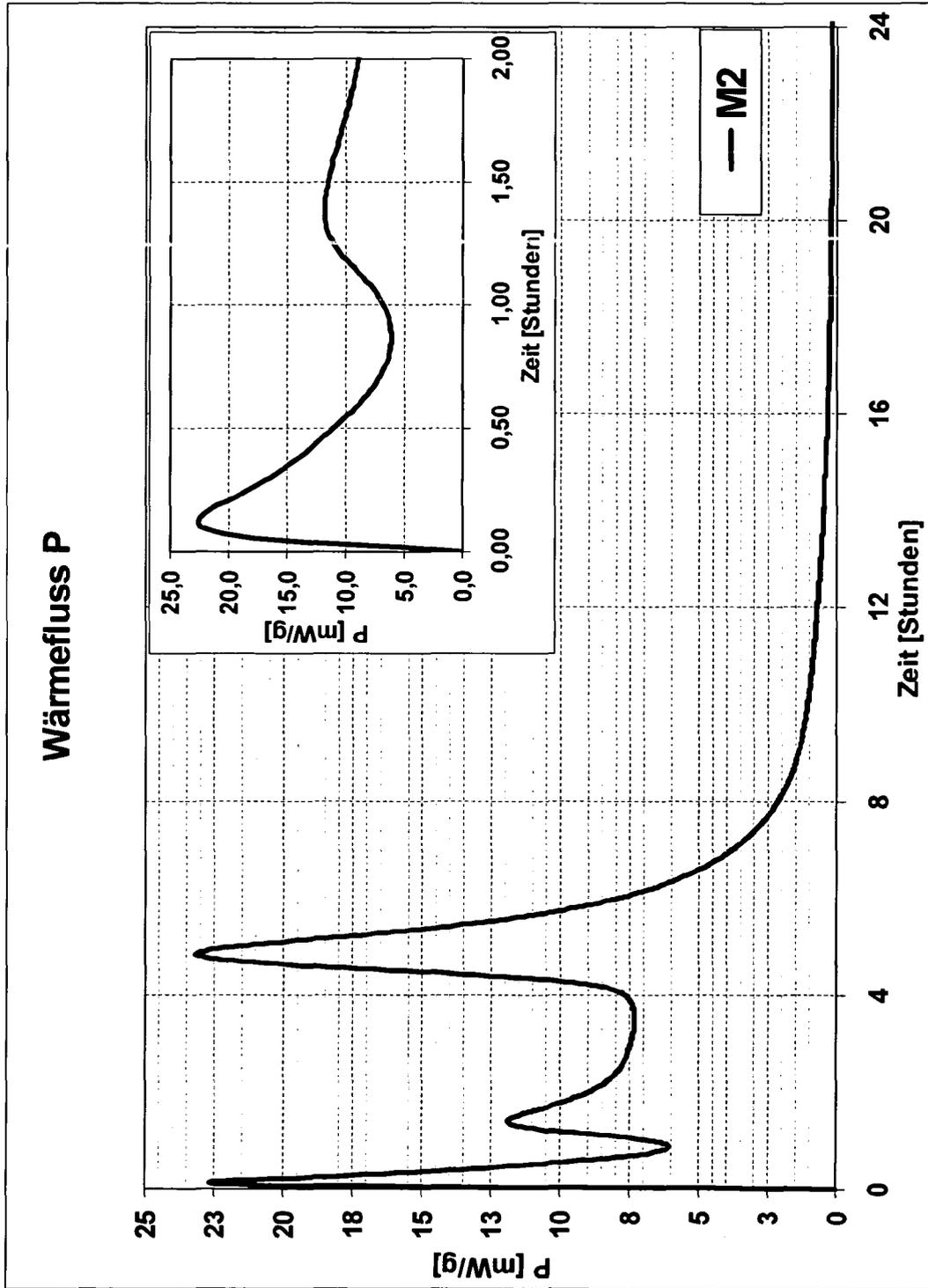
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohmehlzusammensetzung, die Gehalte an Korrektiven, die Brennbedingungen und die Regelung der Temperung so gewählt werden, dass C_5S_2 und anstelle von β - C_2S reaktive Modifikationen von C_2S , wie zum Beispiel α -Modifikationen, vermehrt auftreten.
- 5
9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Klinker mit oder ohne Sulfatträger, in Form von Alkali- und / oder Erdalkalisulfaten, vorzugsweise in Form von Gips und / oder Halbhydrat und / oder Anhydrit, auf Feinheiten (nach Blaine) von 2000 bis 10000 cm^2/g , vorzugsweise von 3000 bis 6000 cm^2/g und besonders bevorzugt von 4000 bis 5000 cm^2/g gemahlen wird.
- 10

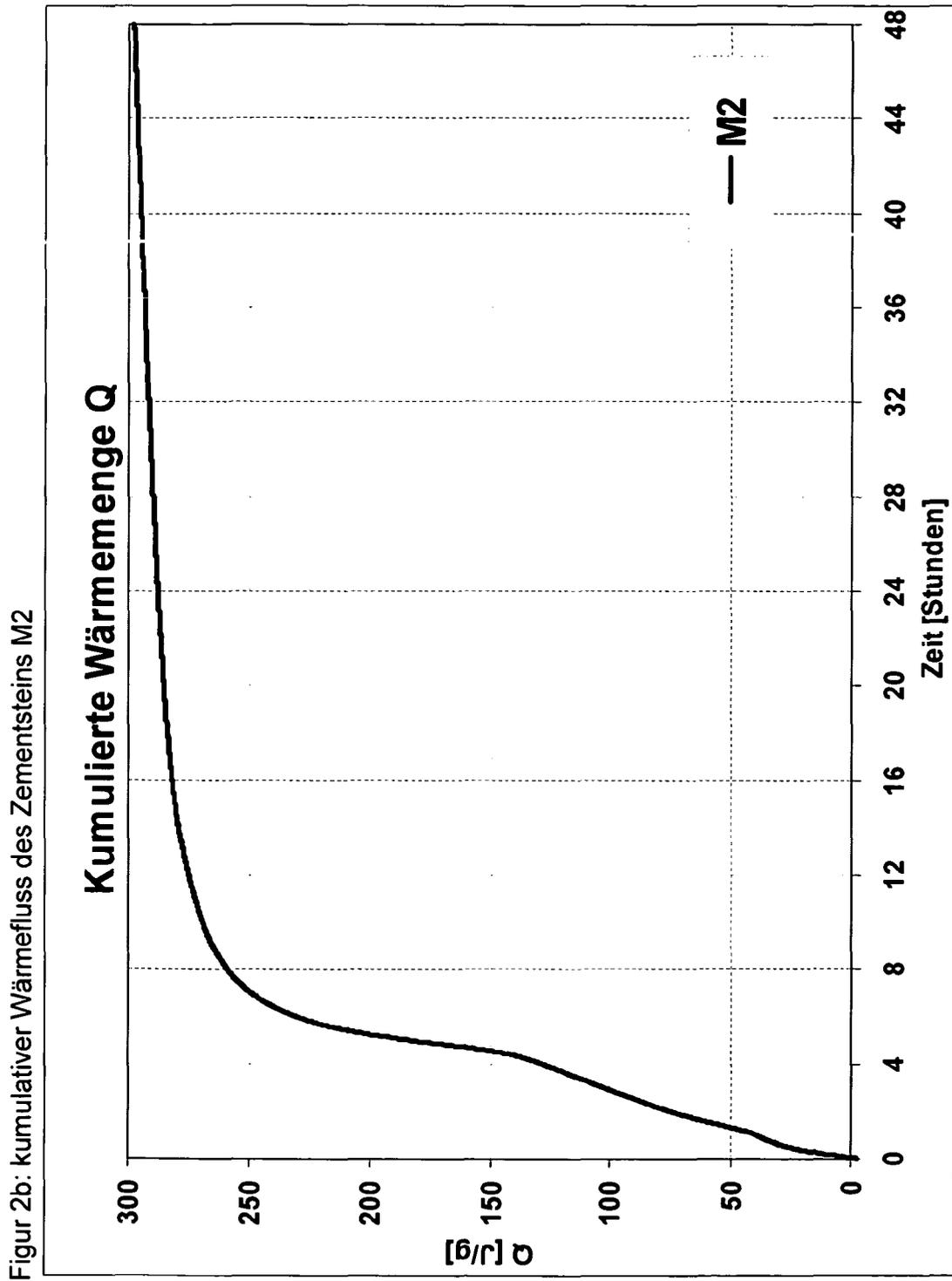
Figur 1a: Wärmefluss der Zementsteine M1 und M1a





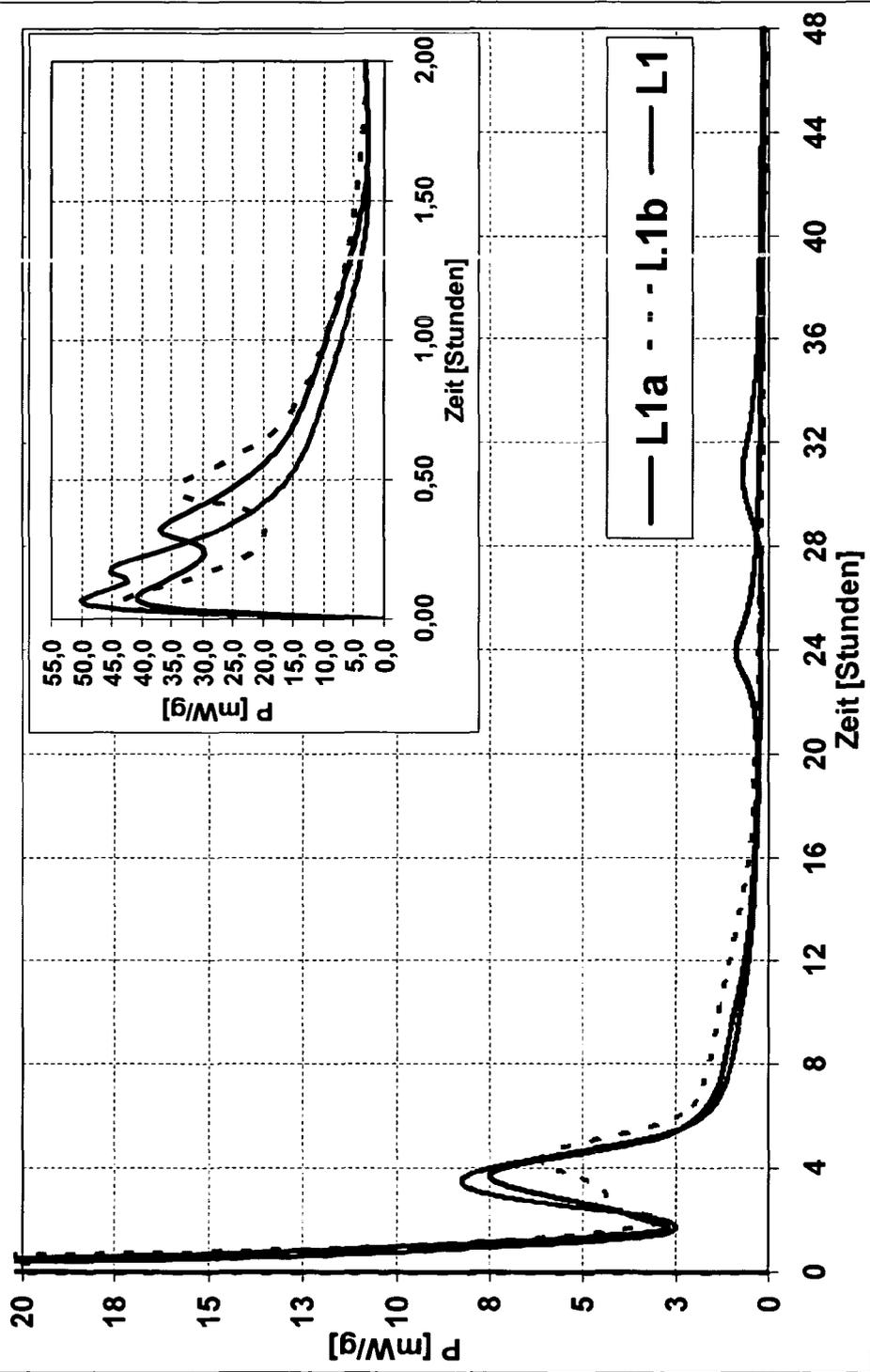
Figur 2a: Wärmefluss des Zementsteins M2

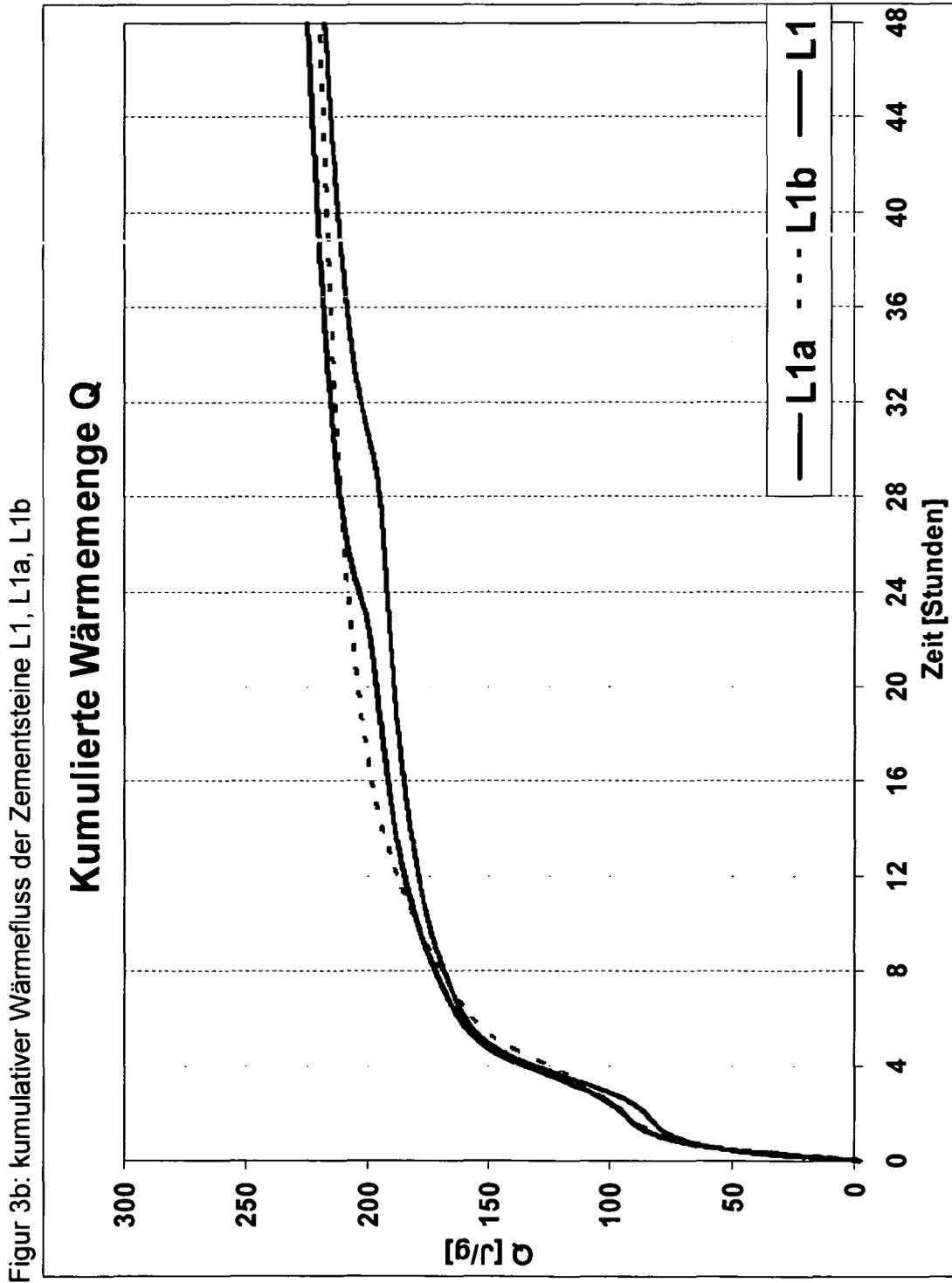




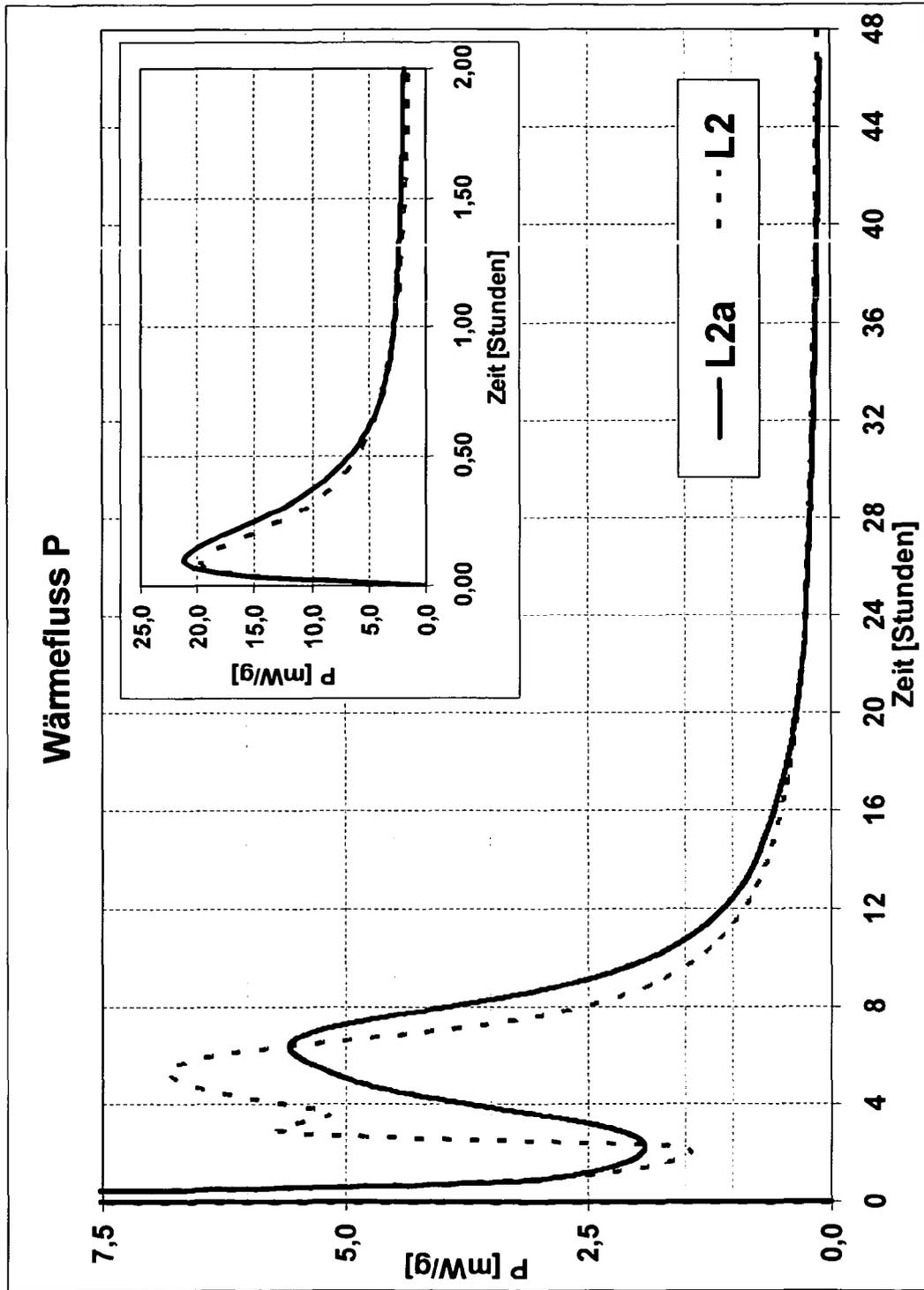
Figur 3a: Wärmefluss der Zementsteine L1, L.1a, L.1b

Wärmefluss P

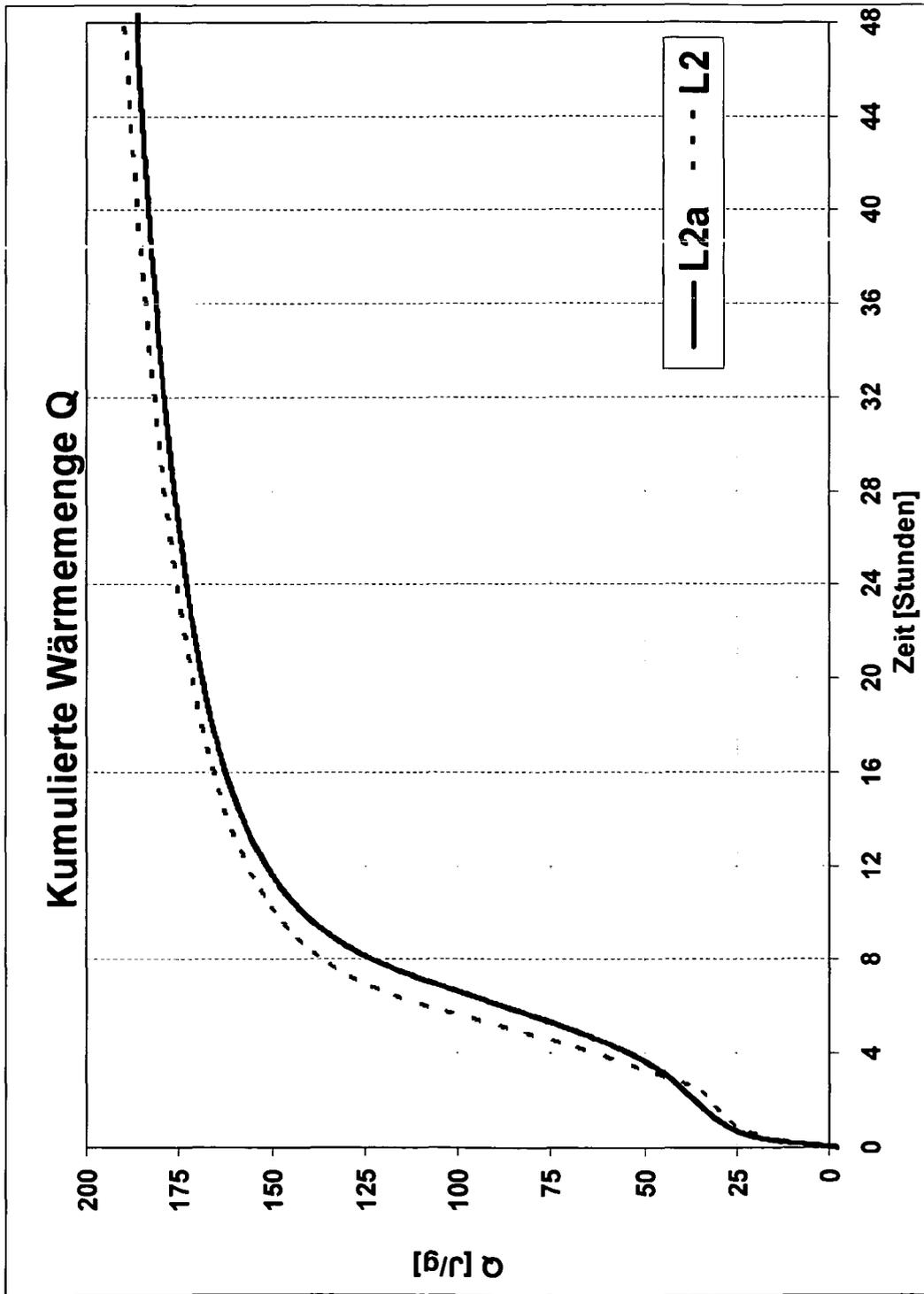




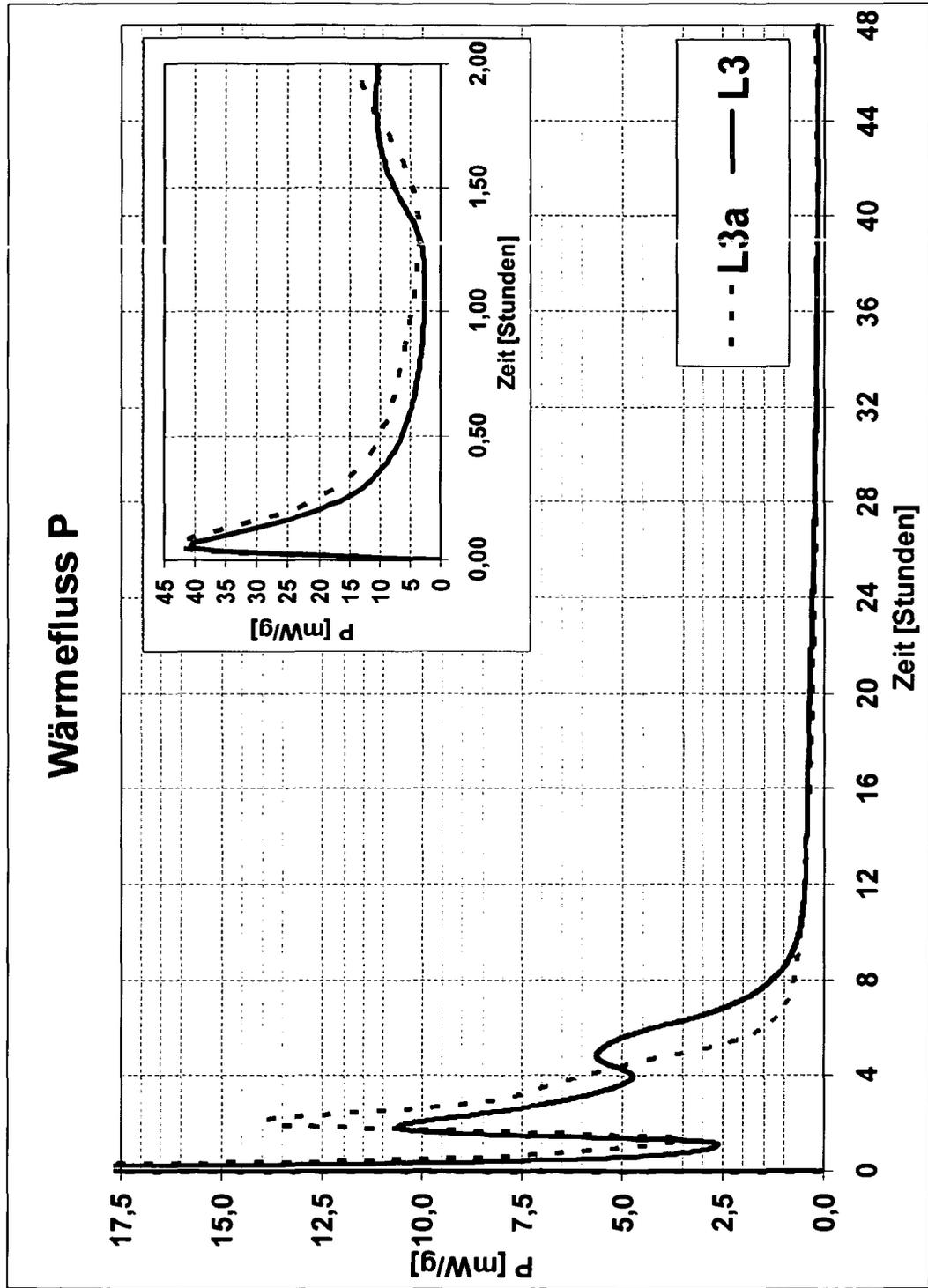
Figur 4a: Wärmefluss der Zementsteine L2 und L2a



Figur 4b: kumulativer Wärmefluss der Zementsteine L2 und L2a



Figur 5a: Wärmefluss der Zementsteine L3 und L3a



Figur 5b: kumulativer Wärmefluss der Zementsteine L3 und L3a

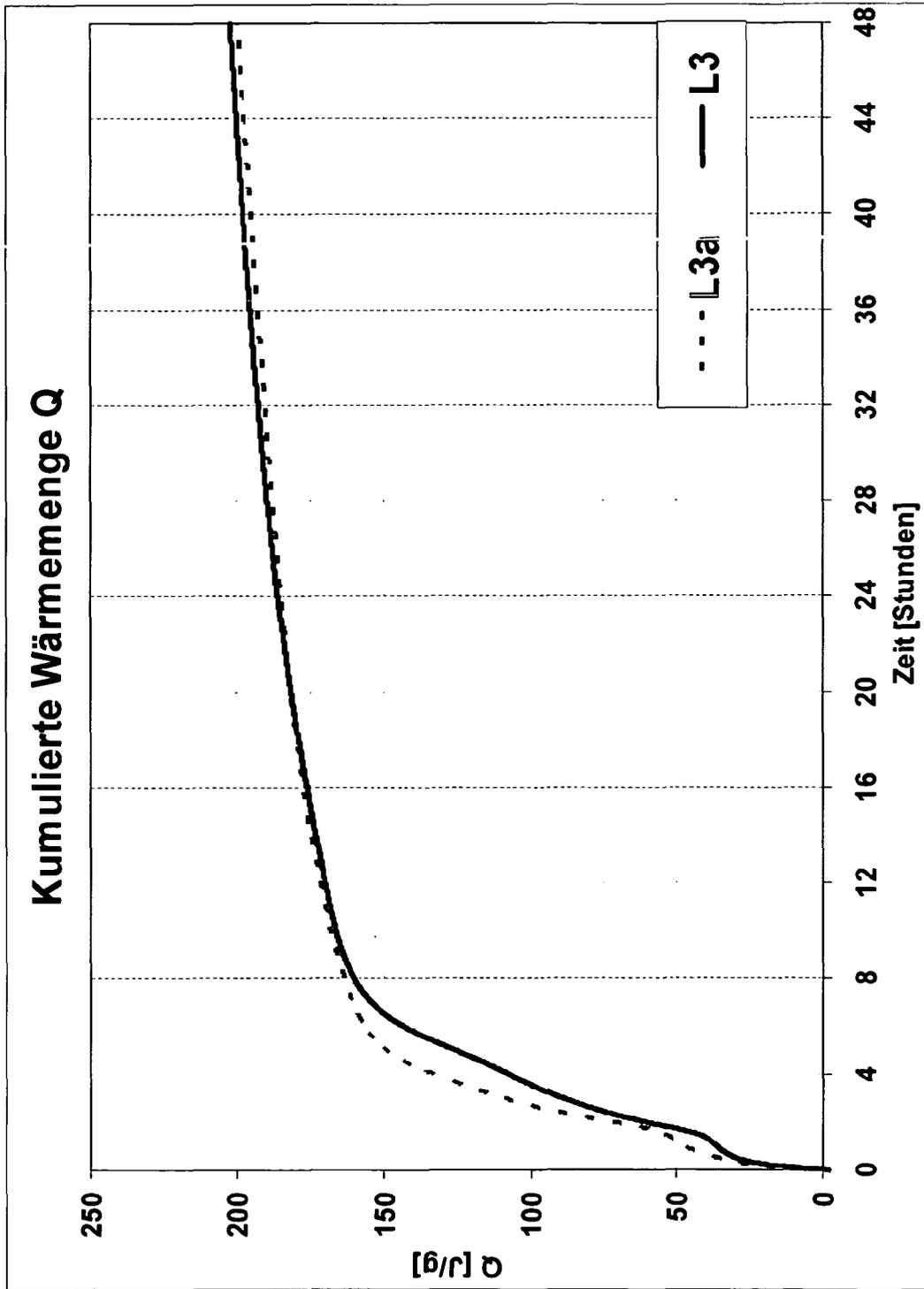


Fig. 6: Peaklagenverschiebung in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur bzw. des spezifischen Kühlungsprogrammes sowie des SO₃-Gehaltes

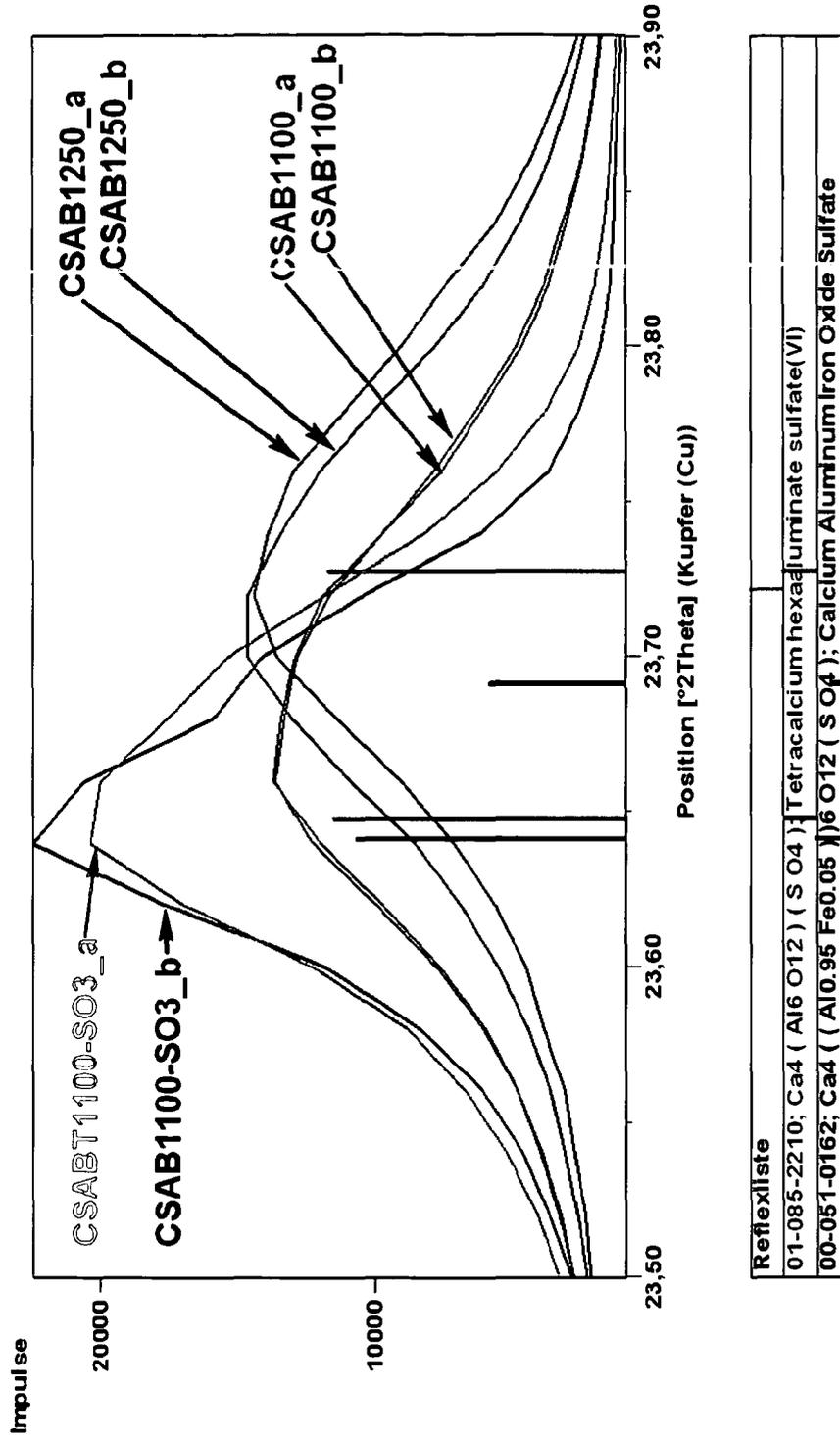


Fig. 7: Wärmefluss der Zementsteine aus Mischungen der Klinker nach Beispiel 6

