



Herausforderung

Automatisierte Lösung zur präzisen und reproduzierbaren simultanen Bestimmung der Parameter Gesamtkohlenstoff und -schwefel in Zementproben

Lösung

Elementaranalyse
– leistungsstarke Hochtemperatur-Verbrennung in Kombination mit NDIR Detektion für Schwefel und Kohlenstoff

Zielpublikum

Zementproduktion, Industrielle Qualitätssicherung, Auftragslabore für Zement und Baustoffe, Behörden und Ämter

Bestimmung des Gesamtkohlenstoff- und Gesamtschwefelgehalts in Zement und verwandten Proben durch verbrennungsbasierte Elementaranalyse gekoppelt mit NDIR-Detektion

Einleitung

Zement ist ein anorganischer Baustoff, der zu den hydraulischen Bindemitteln gehört. Auf Grund seiner hervorragenden Eigenschaften und flexiblen Verwendungsmöglichkeiten ist Zement weltweit der Baustoff Nummer 1. Neben der Verwendung bei der Errichtung von Wohnhäusern und industriell genutzten Gebäuden, wird er auch im Straßenbau und für andere Infrastrukturen (Rohrleitungen) eingesetzt. Der pulverförmige Zement bildet unter Reaktion mit Wasser (Hydratation) Mörtel, der allein oder mit Zuschlagstoffen wie Sand, Kies, poröse Feststoffe, Stahlelemente zum festen, hochstabilen Beton aushärtet. Zu seiner Herstellung werden Calcium-, aluminium- und siliziumhaltige natürliche Rohstoffe wie Kalkstein und Tonminerale verwendet. Neben diesen Hauptbestandteilen gibt es noch eine Vielzahl an Zuschlagstoffen, die wesentlichen Einfluss auf die Gebrauchseigenschaften und

die Robustheit des Zements haben. Hierzu zählen Gips/ Anhydrit, Hüttensand, gebrannter Schiefer, Silizium-Staub, Flugasche, Puzzolan und Hochofenschlacke. Anhand seiner Zusammensetzung wird Zement in verschiedene genormte Typen und Untertypen kategorisiert. Dies ermöglicht für jeden speziellen Anwendungszweck einen in seinen Eigenschaften und seiner Resistenz perfekt passendes Produkt zu finden. Dabei versteht es sich von selbst, dass dieser Baustoff, der höchsten Qualitätsanforderungen genügen muss, einer engmaschigen Kontrolle über den gesamten Produktionsprozess unterliegt. Neben wichtigen physikalischen Eigenschaften wie Glühverlust, Hydratationswärme sind auch chemische Eigenschaften wie der Gehalt an Metalloxiden (CaO , Fe_2O_3) und Nichtmetallen wie Kohlenstoff und Schwefel gefragt. Letztere zwei Nichtmetalle werden in Form ihrer Summenparameter

TC und TS bestimmt and spielen eine wichtige Rolle bei der Prozessoptimierung, bei der Bewertung umweltrelevanter Faktoren (CO_2 - / SO_2 -Emissionen), bei der Abschätzung von Risikofaktoren in der weiteren Verarbeitung (Sulfattreiben) oder bei der Klassifizierung der Endprodukte (Sulfat-Resistenz). Wenngleich der Schwefelgehalt auch mittels XRF-Methoden gemeinsam mit den ebenfalls relevanten Metalloxiden bestimmt werden kann, ist dies für Kohlenstoff nicht möglich. Da für viele unterschiedliche, prozessrelevante Matrices – Brennstoffe, Rohstoffe, Zwischenprodukte,

Additive und dem Endprodukt – sowohl Kohlenstoff als auch Schwefel relevant ist, hat sich die Elementaranalyse, die eine simultane und matrix-unabhängige Bestimmung beider Parameter in einem einzigen Analysenschritt ermöglicht, etabliert.

Der multi EA 4000 ist ein verbrennungsbasierter Elementaranalysator, der für die schnelle simultane C/S-Bestimmung in einem weiten Konzentrationsbereich in anorganischen und organischen Probenmatrices entwickelt wurde.

Material und Methoden

Ein verbrennungsbasierte Elementaranalysator des Typs multi EA 4000 wurde für die simultane Bestimmung von Schwefel- und Kohlenstoffgehalten verwendet. Das Gerät basiert auf dem Prinzip der Hochtemperatur-Verbrennung für den quantitativen Probenaufschluss in einem robusten Keramikrohr. Der multi EA 4000 ist ein offenes System, der Verbrennungsofen und das Verbrennungsrohr sind horizontal angeordnet. Die Probenzuführung ist dadurch sehr einfach über eine Gasschleuse möglich, was die Automatisierung der Analytik erleichtert und Wartung und Pflege auf ein Minimum reduziert. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde ein Feststoffprobengeber des Typs FPG 48 verwendet. Er überführt die in Keramikschieffchen eingewogenen Zemente in den Ofen und entfernt und entsorgt sie danach wieder, ebenfalls völlig automatisch.

Die Parameter Gesamtschwefel (TS) und Gesamtkohlenstoff (TC) wurden nach der Verbrennung der Probe im reinen Sauerstoffstrom bei $1.450\text{ }^\circ\text{C}$ mittels nicht-dispersiver Infrarotspektrometrie (NDIR) bestimmt. Hierzu wurden die Proben nach dem Einwiegen von 60 bis 120 mg mit Vanadiumpentoxid (V_2O_5) überschichtet, um die Freisetzung des SO_2 zu beschleunigen und somit die Gesamtmeszeit zu verkürzen. Die resultierenden Reaktionsgase wurden nach Trocknung und Aufreinigung in die Detektoren überführt.

Proben und Reagenzien

- Verschiedene Zementproben, puderförmig
- Zementstandard I – 2,04 % C (Kalibrierung und Systemprüfung)
- Zementstandards II – 0,41 % S (Kalibrierung und Systemprüfung)
- NIST 1889a Zement (Referenzzement, 1,08 % S)
- V_2O_5 (verbrennungsfördernder Zuschlagstoff, Oxidationsmittel)

Probenvorbereitung

Auf Grund ihrer hervorragenden Homogenität war keine Probenvorbehandlung erforderlich. Die Proben konnten direkt analysiert werden.

Kalibrierung

Der multi EA 4000 wurde vor der Analyse der Proben mit Feststoff-Standards kalibriert. Der Kalibriertyp – konstante Konzentration, variable Masse – wurde angewandt. Zwei feste Referenzzemente mit 0,41 % S bzw. 2,04 % C wurden hierfür verwendet. Um einen weiten Konzentrationsbereich abzudecken wurden verschiedene Mengen der Standards eingewogen. Die resultierenden Kalibrierkurven sind in Abbildung 1 und 2 dargestellt. Die Richtigkeit beider wurde mittels eines dritten zertifizierten Zementmaterials bestätigt.

Tabelle 1: Kalibrierung des multi EA 4000

Standard	Parameter	Konzentration	Masse	Kalibrierter Bereich
Zementstandard I	TC	2,04 % C	45–280 mg	11–87 mg C
Zementstandard II	TS	0,41 % S	64–280 mg	0,23–0,57 mg S

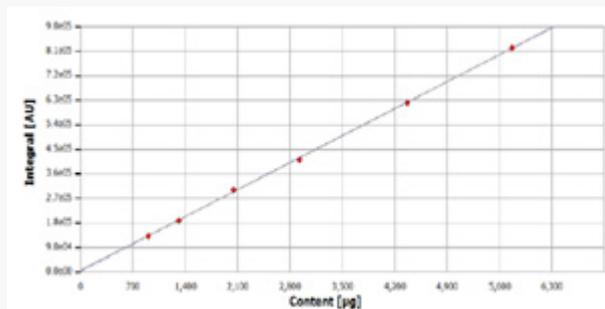


Abbildung 1: TC-Kalibrierkurve, Standard 2,04 % C

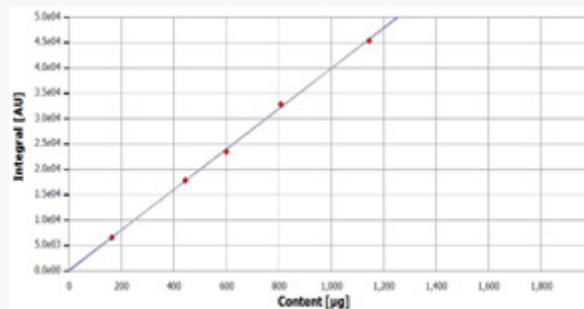


Abbildung 2: TS-Kalibrierkurve, Standard 0,41 % S

Methodenparameter

Die verwendeten Prozessparameter für die Probenaufgabe und Verbrennung sind in Tabelle 2 (unten links) zusammengefasst.

Auswertungsparameter

Die verwendeten Prozessparameter für die Detektion und Auswertung sind in Tabelle 3 (unten rechts) zusammengefasst.

Tabelle 2: Prozessparameter multi EA 4000 und FPG 48

Parameter	Einstellung
Temperatur	1.450 °C
Sauerstoff	2,5 l/min
FPG 48 Parameter-Satz	TC_TS_inorg

Tabelle 3: Parameter für die Kohlenstoff- (NDIR) und die Schwefeldetektion (NDIR)

Parameter	C-Detektor	S-Detektor
Max. Integrationszeit	600 s	600 s
Start	0.12 ppm	0.12 ppm
Stopp	5 ppm	1.50 ppm
Block	3	3

Ergebnisse und Diskussion

Verschiedene Zementproben und zertifizierte Standards wurden auf ihren Gehalt an Schwefel und Kohlenstoff untersucht. Hierzu wurden Mengen zwischen 60 und 120 mg Probe bzw. Standard verwendet. Die erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte aus Dreifachbestimmungen.

Tabelle 4: Ergebnisse der Schwefel- (TS) und Kohlenstoffbestimmung (TC) in Zementproben und Referenzmaterialien

Probe	TC ± SD [%]	TS ± SD [%]
Zement 1	36,3 ± 2,24	0,32 ± 0,04
Zement 2	48,3 ± 1,07	0,41 ± 0,04
Zement 3	10,1 ± 0,03	0,09 ± 0,00
Zement 4	10,8 ± 0,04	0,29 ± 0,02
Zement 5	2,07 ± 0,02	1,33 ± 0,00
Referenz-Zement	0,70 ± 0,01	1,27 ± 0,00
Zementstandard I (2,04 % C)	2,00 ± 0,04	
Zementstandard II (0,41 % S)		0,38 ± 0,01
NIST 1889a Zement (1,08 % S)		1,13 ± 0,00

Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar, die erzielten Standardabweichungen der Dreifachbestimmungen sind gut. Leichte Abweichungen von den erwarteten Sollwerten für die Referenzmaterialien, die auf realen Zementproben basieren, sind in Anbetracht der für diese angegebenen Akzeptanzgrenzen klein. Die als Beispiel ausgewählten Messkurven in Abbildung 3 bis 8 zeigen die TC- und TS-Messkurven ausgewählter Zementproben. Die offensichtlichen Unterschiede in den Kohlenstoff- und Schwefelgehalten der verschiedenen Zemente werden durch ihre unterschiedliche Zusammensetzung (Zementtyp) verursacht. Die Messergebnisse sind nach kürzester Zeit verfügbar, die simultane C/S-Bestimmung dauert selbst für höhere Gehalte nur 4 bis 6 Minuten.

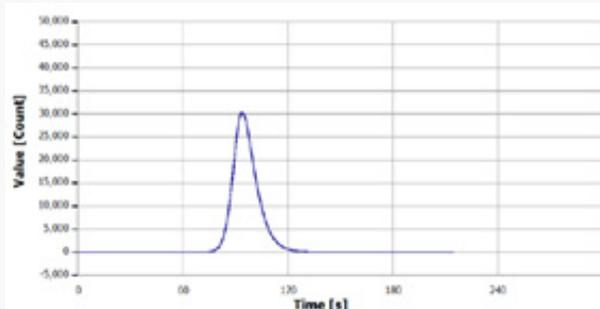


Abbildung 3: TC-Messkurve der Probe "Zement 1"

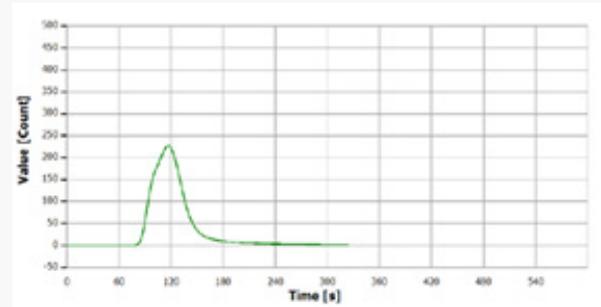


Abbildung 4: TS-Messkurve der Probe "Zement 1"

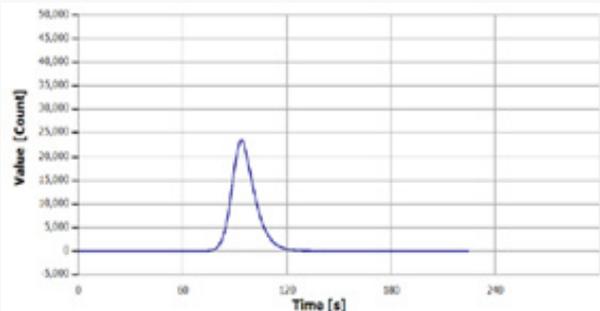


Abbildung 5: TC-Messkurve der Probe "Zement 2"

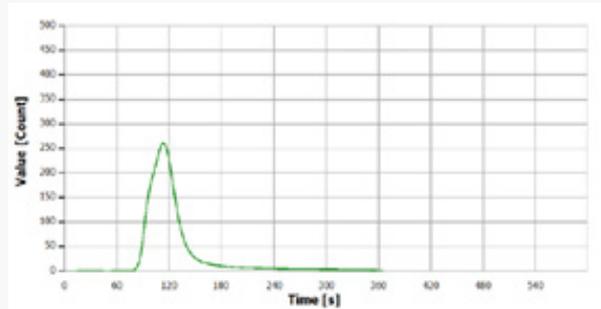


Abbildung 6: TS-Messkurve der Probe "Zement 2"

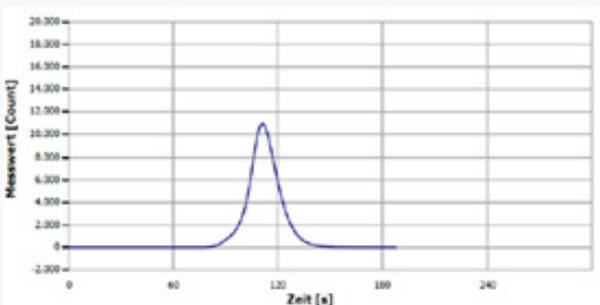


Abbildung 7: TC-Messkurve der Probe "Zement 3"

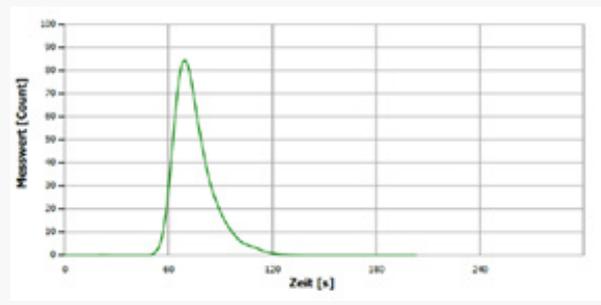


Abbildung 8: TS-Messkurve der Probe "Zement 3"

Zusammenfassung

Die verbrennungsbasierte Elementaranalyse mit elementspezifischer Detektion (NDIR) bietet eine einfach zu handhabende Methodik zur Bestimmung des Gesamtschwefel- und Gesamtkohlenstoffgehaltes in Zement. Vorteilhaft ist dabei die Vielseitigkeit der Analysetechnik, die es erlaubt, mit ein und demselben Analysensystem auch andere für die Zementherstellung relevante Kohlenstoffsummenparameter, wie TIC und TOC, für Ausgangsstoffe und Endprodukte zu messen.

Der verwendete multi EA 4000 eignet sich hervorragend für die schnelle simultane Bestimmung der Parameter TC und TS in Zement und anderen, für die Zementproduktion relevanten Materialien. In der Routineanalytik ermöglicht der Feststoffprobengeber mit 48 Positionen einen hohen Probendurchsatz bei minimalem Bedienungsaufwand. Bei geringem Probenaufkommen ist alternativ eine manuelle Probenzuführung möglich. Dank des widerstandsbeheizten Ofens können auch reine organische Materialien wie feste fossile Brennstoffe und Ersatzbrennstoffe – die wichtige Hilfsstoffe bei der Herstellung von Zementklinker sind – auf ihren umweltgefährdenden Gehalt an Schwefel und Chlor analysiert werden. Das System kann leicht für die Cl-Analyse aufgerüstet werden. Diese einzigartige Elementkombination



Abbildung 9: multi EA 4000 CS

und die Fähigkeit zur Unterscheidung der verschiedenen Kohlenstoffspezies (TIC, TC, TOC) machen den multi EA 4000 zum vielseitigsten und am besten einsetzbaren Elementaranalysator in der Produktion und im Recycling von Zement und anderen Baustoffen.

Verwendete Gerätekonfiguration

Table 5: Übersicht Gerät und Zubehör

Artikel	Artikelnummer	Beschreibung
multi EA 4000 CS	450-126.440	Elementaranalysator für die Bestimmung von Schwefel und Kohlenstoff in Feststoffen
FPG 48	450-126.574	Feststoffprobengeber für den multi EA 4000
Boat Deposition Station für FPG 48	450-889.728	Für FPG 48, für die automatische Entsorgung benutzter Probenschiffchen

Dieses Dokument ist zum Zeitpunkt der Veröffentlichung wahr und korrekt; die darin enthaltenen Informationen können sich ändern. Dieses Dokument kann durch andere Dokumente ersetzt werden, einschließlich technischer Änderungen und Korrekturen.

Unternehmenshauptsitz

Analytik Jena GmbH+Co. KG
Konrad-Zuse-Straße 1
07745 Jena · Deutschland

Tel. +49 3641 77 70
Fax +49 3641 77 9279

info@analytik-jena.com
www.analytik-jena.com

Version 1.0 · Autor: AnGr
de · 05/2023
© Analytik Jena GmbH+Co. KG
Bilder ©: Istock/AscentXmedia