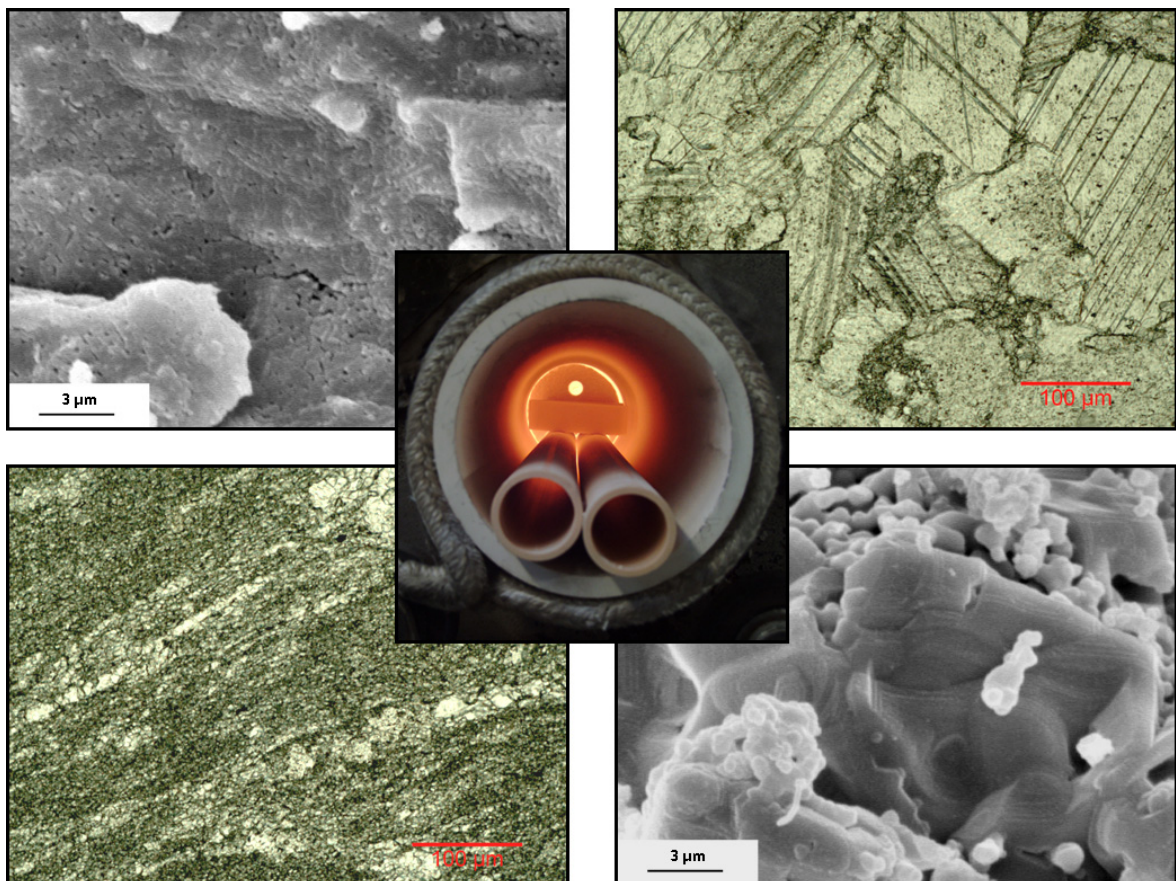


Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk

S. Hogewoning, A. Wolter



**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 14654 N
Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk - Teil 2
Anschlussvorhaben zu AiF-Nr. 13996 N**

Forschungsstelle 1:

Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.
Annastr. 67-71
50968 Köln

Forschungsstelle 2:

TU Clausthal
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Zehntnerstr. 2a
52062 Clausthal



Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichungen und Vervielfältigungen - auch auszugsweise - nur mit Genehmigung der
Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.

Diese Forschungsarbeit wurde mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft (BMWi) im Rahmen
eines von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF)
durchgeführten Forschungsvorhabens gefördert.

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	2
2.1	Calcination	2
2.2	Sinterung	4
2.2.1	Allgemeine Grundlagen	4
2.2.2	Sinterung von Kalk und Dolomit	8
2.3	Löschprozess	11
2.4	Beeinflussung der Branntkalkeigenschaften	12
2.4.1	Einfluss der Kalksteinparameter	12
2.4.2	Einfluss von Brenntemperatur und -dauer	16
2.4.3	Einfluss der Gasphase	17
3	Zielsetzung und Lösungsweg	17
4	Methoden	19
4.1	Probennahme und -vorbereitung	19
4.2	Chemische und physikalische Bestimmungsmethoden	20
4.2.1	Übersicht der angewandten Methoden	20
4.2.2	Mineralphasenbestimmung	21
4.2.3	Modifizierte Bestimmung der Reaktionsfähigkeit	21
4.2.4	Rohdichte	23
4.2.5	Verdichtungsgrad	24
4.2.6	Messunsicherheit und Wiederholpräzision	24
4.3	Bildgebende Verfahren	25
4.3.1	Dünnschliffuntersuchungen	25
4.3.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	26
4.4	Brennversuche	26
4.4.1	Ofenaufbau	26
4.4.2	Calcinations- und Sinterbedingungen	27
5	Versuchsergebnisse und Diskussion	31
5.1	Charakterisierung der Gesteinsproben	32
5.1.1	Petrographie	32
5.1.2	Rohdichte	36
5.1.3	Chemische Zusammensetzung	37

5.2	Charakterisierung der Branntkalke	38
5.2.1	Reaktivität	38
5.2.2	Branntkalk-Rohdichte und ihre Korrelation zur Reaktivität	44
5.2.3	Verdichtungsgrad	45
5.2.4	Spezifische Oberfläche nach Calcination	48
5.3	Einfluss der Kalksteinparameter auf die Branntkalkeigenschaften	51
5.3.1	Kalkstandard	51
5.3.2	Mineralphasenbestand	54
5.3.3	Nebenbestandteile	55
5.3.4	Fazies	63
5.3.5	Kalkstein-Rohdichte	70
5.4	Einfluss der Sinterparameter auf die Branntkalkeigenschaften	71
5.4.1	Temperatur	71
5.4.2	Sinterdauer	72
5.4.3	Gasatmosphäre	72
5.5	Gesamtmodell	76
5.6	Bezug zum technischen Brennen von Kalk	79
6	Zusammenfassung und Ausblick	82
7	Literaturverzeichnis	84
8	Symbole und Abkürzungen	89
9	Abbildungsverzeichnis	91
10	Tabellenverzeichnis	94

1 Einleitung

Branntkalk wird heutzutage in vielfältigen Einsatzgebieten verwendet. Die industriellen Anwendungen stellen je nach Verwendungszweck unterschiedliche Anforderungen an den Brantkalk, deren Grenzen durch immer präziser gefasste Prozesssteuerungen weiter und weiter eingengt werden. Diese präzisen Anforderungen betreffen allerdings ein Produkt, dessen Eigenschaften auf Grund seiner natürlichen Herkunft immer gewissen Schwankungsbreiten unterliegen werden, welche von der Entstehungsgeschichte seines Ursprungsmaterials Kalkstein geprägt sind. Den Brantkalk im Hinblick auf seine Anforderungen trotz der natürlichen Variation des Ausgangsmaterials zielgerichtet zu produzieren, erfordert damit eine genaue Kenntnis der Einflussparameter, die aus dem Ausgangsmaterial auf die entstehenden Brantkalkseigenschaften wirken.

Die Produktion des Brantkalkes erfolgt durch thermische Dissoziation von Kalkstein (die sog. Calcination) unter Freisetzung von Kohlendioxid:



Wird der produzierte Brantkalk nach Abschluss der Calcination einer weiteren Temperatureinwirkung ausgesetzt, beginnen Sinterprozesse zu wirken, die die physikalischen Eigenschaften des Produktes, wie z. B. spezifische Oberfläche, Rohdichte etc. zum Teil erheblich verändern können. Das Ausmaß dieser Änderungen kann sich dabei je nach Kalkstein deutlich unterscheiden. Diese Sinterprozesse haben einen direkten Einfluss auf die Brantkalkreaktivität als einem der wichtigsten Anforderungsparameter für die Prozesssteuerung von Anwendungen, in denen Brantkalk zum Einsatz kommt. Die Brantkalkreaktivität ist ein Produktparameter, welcher sich auf den Umsatz des Brantkalkes mit Wasser bezieht. Die Enthalpie der Reaktion



ist mit $\Delta H_R = -65,19 \text{ kJ/mol CaO}$ zwar konstant, allerdings variiert die Geschwindigkeit mit der die Reaktion abläuft und damit die Geschwindigkeit der Wärmefreisetzung in Abhängigkeit von den physikalischen Eigenschaften des Brantkalkes.

Abhängig von der Reaktionsgeschwindigkeit, welche direkt von der Sinterung des Kalkes abhängig ist, werden die Kalke in Hart-, Mittel- und Weichbrand unterschieden. Allerdings existiert keine exakte Definition zur Abgrenzung der Gruppen. Als Anhaltswerte kann bei einem Weichbrandkalk eine Reaktionsdauer von maximal zwei Minuten angenommen werden, während eine Reaktionszeit zwischen zwei und sechs Minuten einen Mittelbrand charak-

¹ Enthalpieangaben: HOLLEMAN & WIBERG (1985)

terisiert und Hartbrandkalke einen noch längeren Zeitraum benötigen bis der vollständige CaO-Anteil zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$ umgesetzt wurde.

Obwohl der Einfluss der Kalksteinparameter auf das Brennverhalten und damit auch auf Sinterneigung und Reaktivität von großem Interesse für die Prozesssteuerung während der Branntkalkproduktion ist, wurden diese bisher lagerstättenübergreifend nur unzureichend untersucht (LEHMANN et al. 1958a-c). Demzufolge sind generelle, lagerstättenunabhängige Aussagen zu Auswirkungen von Kalksteineigenschaften auf das Brennverhalten bisher nur sehr bedingt möglich.

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist daher die Beeinflussung der Branntkalkeigenschaften durch Kalkstein- und Brennparameter, die lagerstättenunabhängige Aussagen zum Einfluss einzelner Kalksteinparameter auf das Brennverhalten liefern sollen. Dazu werden an Kalksteinen und Dolomiten diverser Lagerstätten die Materialparameter der Gesteinsproben und ihrer zugehörigen Branntkalke nach Calcinations- und Sinterversuchen in einem Laborofen bei verschiedenen Temperatur-Zeit-Profilen bestimmt und die Einflüsse von Kalksteineigenschaften und Sinterbedingungen auf die Branntkalkparameter analysiert.

Die Sinterneigung der jeweiligen Kalke soll in Abhängigkeit von den jeweiligen Temperatur-Zeit-Parametern der Sinterversuche erfasst werden und ein Modell zur Beschreibung der Kalksteineinflüsse auf das Hartbrandpotenzial erstellt werden.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Calcination

Die Calcination von reinem Calcit in CaO und CO_2 (Gleichung 1) erfolgt durch Dissoziation unter Normdruck (1013 hPa) und 100 % CO_2 -Atmosphäre bei 898 °C (BOYNTON 1980). Die Calcinationstemperatur von natürlichem Kalkstein kann dagegen aufgrund der physikalischen Unterschiede verschiedener Kalksteine deutlich variieren und wird zum Beispiel von SCHIELE & BERENS (1972) mit einem Temperaturbereich von 896 bis 910 °C angegeben. Für Dolomit sind die Temperaturbereiche nicht einfach einzugrenzen, da die Dissoziation in zwei Stufen für Magnesiumcarbonat und Calciumcarbonat getrennt abläuft. Die Dissoziationstemperatur von Magnesiumcarbonat wird mit 402 bis 480 °C angegeben (BOYNTON 1980).

Während der Calcination dringt die Dissoziationsfront in einer schmalen Zone von der Außenseite des Probenkörpers nach innen vor (WUHRER 1953). Dabei wird die Geschwindigkeit des Fortschreitens dieser Zone nach Untersuchungen an Einzelkristallen aus Doppelspat durch das Porenvolumen des Kalkes bedingt (HEDIN 1956), wobei während dieses Prozesses sowohl Radien als auch Anzahl der Poren ab etwa 1000 °C abnehmen. Das während der Dissoziation freigesetzte CO_2 muss dann zur Diffusion durch den Probenkörper einen deutlichen Wider-

stand überwinden, der die Dissoziationsgeschwindigkeit deutlich verringert (Abb. 2.1). Zusätzlich hängt die Geschwindigkeit des Dissoziationsfortschrittes von der Differenz zwischen dem Druck in der Reaktionszone und dem Gleichgewichtsdruck der Dissoziationsreaktion ab. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung wird durch die deutlich größere Zunahme des Gleichgewichtsdruckes der Dissoziationsreaktion im Verhältnis zu den weiter abnehmenden Porenradialen der Reaktionsfortschritt im Inneren der Probe wieder erhöht.

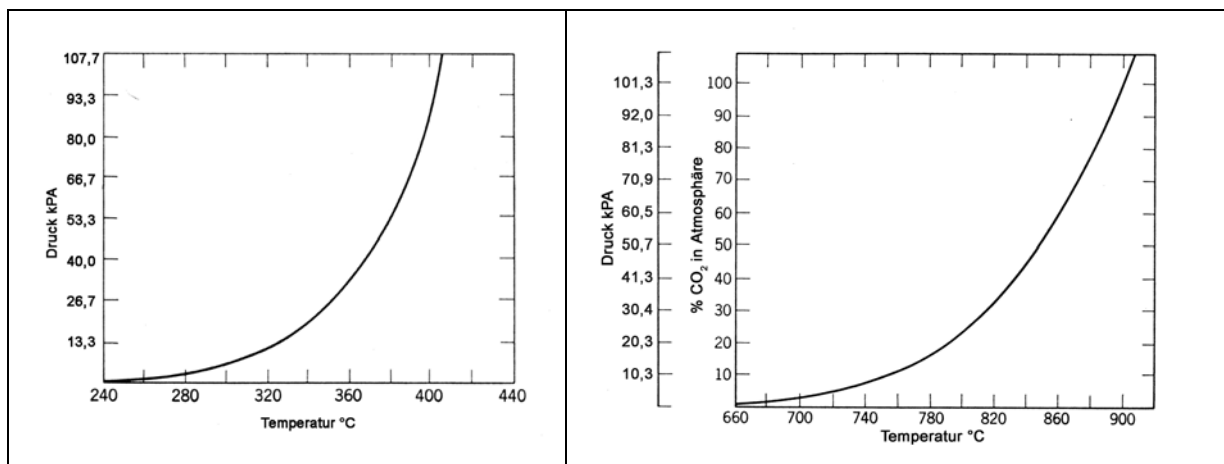


Abb. 2.1: Abhängigkeit der Dissoziationstemperatur vom Umgebungsdruck (nach BOYNTON 1980)
(links: MgCO₃, rechts: CaCO₃ mit dem Druck zugeordnete CO₂-Konzentration)

Das Fortschreiten der Calcinationsfront wird anhand des Temperaturverlaufs innerhalb des Probenkörpers ersichtlich (LEHMANN & SCHMIDT 1961). Da die Calcinationszone von außen einwandert, bleibt die Reaktionstemperatur im Zentrum der Kalksteinprobe bis zum Ende nahezu konstant, während die Temperatur in den bereits calcinierten Außenzonen dagegen mit der Ofentemperatur ansteigt. Der Prozess gliedert sich allerdings nach CREMER & NITSCH (1959) in unterschiedliche Geschwindigkeitsphasen. Demnach verläuft der Mechanismus der Zersetzungsreaktion zu Beginn als Neubildung der CaO-Keime, die an der Oberfläche der einzelnen CaCO₃-Kristalle wachsen. Mit vollständiger Bedeckung der CaCO₃-Kristalle nimmt die Reaktionsbeschleunigung ab und die Oberfläche der nicht zersetzten CaCO₃-Kerne bestimmt die weitere Reaktionsgeschwindigkeit. Der Ablauf der Zersetzungsreaktion verlangsamt sich mit zunehmendem CO₂-Druck und die Größe der CaO-Kristalle nimmt zu.

Eine mathematische Beschreibung des Fortschreitens der Reaktionsfront mittels Differentialgleichungen wurde von TRAUSTEL & ULRICH (1966), sowie TRAUSTEL et al. (1967) unter Annahme eines halbunendlichen Körpers entwickelt. Die Gleichungen basieren auf Wärmestromdichte, spezifischer Wärmekapazität und Dichte des Gesamtkörpers. Sie besitzen Gültigkeit für konstante Oberflächentemperaturen bzw. konstante Aufheizgeschwindigkeiten und wurden von VOSTEEN (1970, 1971) und JESCHAR (1972) weiterentwickelt. Das Modell beschreibt nun die Calcination als Phasenfront, die in den Probenkörper vordringt und dessen Geschwindigkeit durch die physikalischen Wärme- und Stofftransportvorgänge und die chemische Kinetik an der Reaktionsfront bestimmt wird. Diese Vorgänge werden als Widerstände

aufgefasst (gegen Wärmeleitung und -übergang, Stofftransport und -übergang und die chemische Kinetik), die sich addieren und damit die Geschwindigkeit des Reaktionsfortschritts bestimmen. Darauf aufbauend ermittelten KAINER (1982) und KAINER et al. (1986) Zahlenwerte für den Reaktions- und Porendiffusionskoeffizienten des CO₂ während der Calcination, wobei sich die Gültigkeit ihrer ermittelten Werte auf den untersuchten Kalk beschränkt. Es zeigte sich, dass die Partikelgröße des Brenngutes direkten Einfluss auf die Art der Calcination hat. „So lässt sich die Zersetzungskinetik feiner Kalksteinpulver vornehmlich als Vorgang der chemischen Kinetik auffassen. Dagegen gewinnen mit zunehmender Korn- bzw. Stückgröße die Wärme- und Stofftransportvorgänge mehr und mehr an Bedeutung. Dabei wird der Zersetzungsverlauf bei höheren Temperaturen wesentlich von den Wärmetransportvorgängen bestimmt, bei niedrigeren Temperaturen dagegen von Stofftransportvorgängen“ (KAINER 1982: 85).

Die Einschränkung der berechneten Werte aus den mathematischen Zersetzungsmodellen auf einzelne Kalke wurde von CHENG et al. (2007) mit dem Hinweis darauf bekräftigt, dass sich die in den Modellen als Widerstände definierten Stoffwerte für verschiedene Kalke um mehrere Faktoren unterscheiden können.

2.2 Sinterung

2.2.1 Allgemeine Grundlagen

Die Sinterung bezeichnet den Prozess der „Verdichtung eines Pulvers oder porösen Körpers durch eine Temperaturbehandlung unterhalb des Schmelzpunkts des Materials“ (HEINRICH 2003), wobei dieser Vorgang sich makroskopisch als Längen-, Volumen- und Porositätsabnahme bzw. Dichtezunahme beobachten lässt (SCHATT 1992). Die treibende Kraft ist dabei die Abnahme der Gesamtgrenzflächenenergie, die sich aus spezifischer freier Oberflächenenergie und Gesamtoberfläche der Probe zusammensetzt. Die spezifische freie Oberflächenenergie repräsentiert die nicht abgesättigten Bindungskräfte der Oberflächenatome pro Flächeneinheit und gibt somit die Reaktionsfreudigkeit der Oberfläche wieder (SCHATT 1992).

Die spezifische Oberflächenenergie wird durch direkte Verdichtung reduziert, während die Abnahme der Gesamtoberfläche auf Kornvergrößerung zurückgeht (Abb. 2.2, KANG 2005). Beide Prozesse können sowohl über reine Festkörpervorgänge als auch bei Anwesenheit einer flüssigen Phase ablaufen, so dass zwischen Fest- und Flüssigphasensintern unterschieden wird.

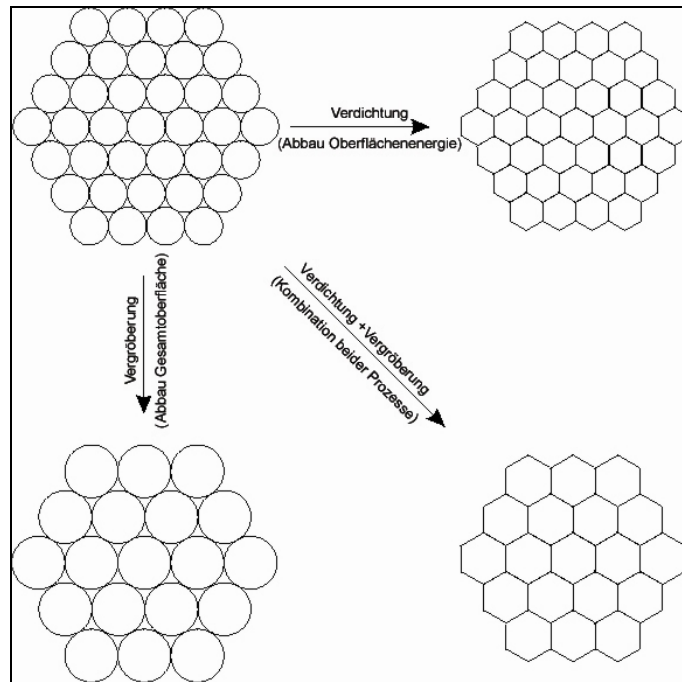


Abb. 2.2: Grundlegende Sinterphänomene (nach KANG 2005)

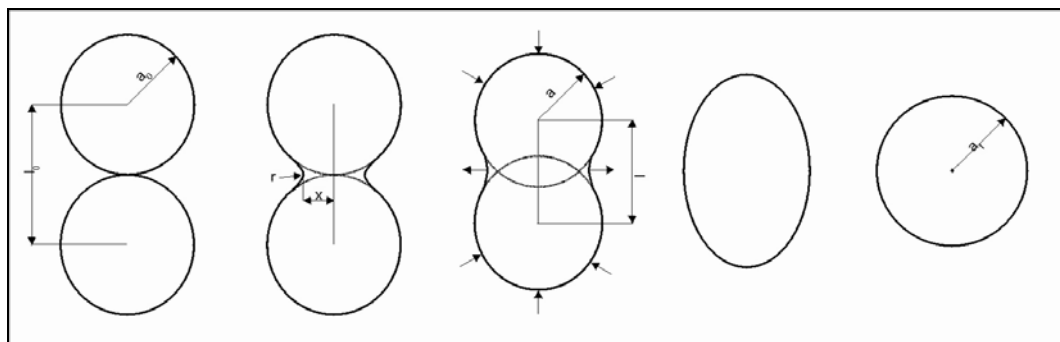


Abb. 2.3: Sinterstadien des Zweiteilchenmodells (nach SCHATT 1992, HEINRICH 2003)

Die theoretische Betrachtung von Sintervorgängen erfolgt bevorzugt anhand eines Zweiteilchenmodells, an dem die verschiedenen Mechanismen der Kontaktbildung und des Teilchenwachstums verdeutlicht werden (SCHATT 1992, HEINRICH 2003). Die sich berührenden Teilchen mit dem Radius a_0 reduzieren unter Sinterbedingungen ihre Gesamtoberfläche. Der energie günstigste Endzustand wäre eine Kugel mit dem Radius $a_f = a_0 \sqrt[3]{2}$, dem sich das System durch Ausbildung eines Halses am Kontaktpunkt der beiden Teilchen über verschiedene Zwischenzustände annähert (Abb. 2.3). Dabei finden zum einen Verdampfungs-Kondensations-Vorgänge ohne Schwindung und damit ohne Zentrumsannäherung beider Teilchen und zum anderen Diffusionsvorgänge mit Partikelverdichtung und Zentrumsannäherung statt (Abb. 2.4). Der schwindungslose Prozess erfolgt über eine Verdampfung von Materie durch erhöhten Dampfdruck an konvexen Oberflächen mit anschließender Kondensation an den konkaven Oberflächen des Berührungspunktes der beiden Partikel. Dagegen ist die Schwindung über Diffusion durch den Ausgleich des Konzentrationsgefälles der Leerstellen im Kristallgitter

bedingt, die sich im Bereich konkav gekrümmter Oberflächen sammeln. Die aus dieser lokalen Anreicherung folgende Leerstellendiffusion führt damit zu einem Materiestrom über Oberflächen- oder Volumendiffusion zur Partikeloberfläche hin.

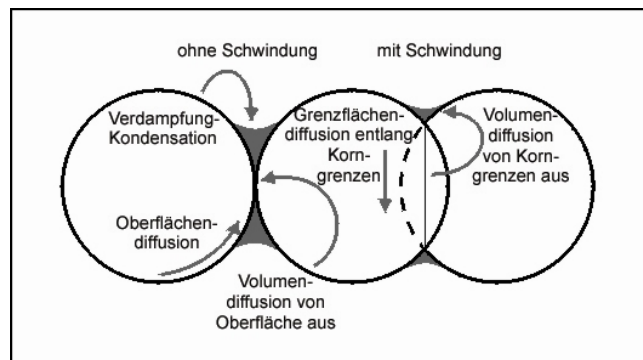


Abb. 2.4: Transportwege der Materie beim Festkörpersintern (nach HEINRICH 2003)

Der Sintervorgang wird generell in mehrere Stadien unterteilt (SCHATT 1992, HEINRICH 2003, KANG 2005). Das Anfangsstadium beginnt mit der Oberflächendiffusion als dem Prozess, der die geringste Aktivierungsenergie aufweist, da die Bindungen an der Oberfläche über eine geringere Festigkeit verfügen als jene im Inneren des Gitters. Es findet Kontaktwachstum über die im Zweiteilchenmodell beschriebene Halsbildung und Zentrumsannäherung statt. Die Partikelkontakte werden verstärkt und die innere Oberfläche abgebaut. Die Gesamtanzahl an Poren bleibt relativ konstant und die Ausgangspartikel sind weiterhin erkennbar. Die relative Dichtezunahme beträgt in diesem Stadium etwa 10 %.

Im anschließenden Zwischenstadium nimmt die theoretische Dichte auf etwa 95 % zu. Die Partikel wachsen nun stark zusammen und die Schwindung erreicht den höchsten Wert. Ein zusammenhängender Porenraum bleibt noch bestehen, die Poren nehmen aber in ihrer Anzahl ab und können durch Zusammenschluss Makroporen und Netzwerke bilden.

Im Sinterspätstadium schreitet die Verdichtung so weit fort, dass sich der Porenraum auf isolierte Einzelporen in einer polykristallinen Matrix reduziert. Die Verdichtungsrate nimmt mit wachsender Partikelgröße ab und die Gesamtporosität beträgt jetzt nur noch 5 %. Grenzflächen- und Oberflächendiffusion dominieren gegenüber Gitterdiffusion.

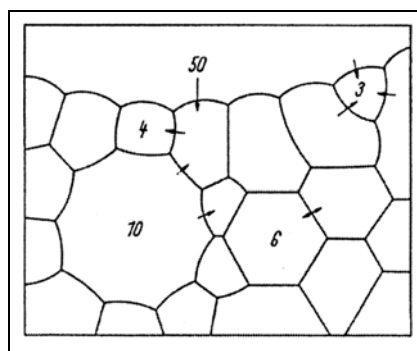


Abb. 2.5: Abhängigkeit der Kornformgrenzen von der Anzahl der nächsten Nachbarn (HEINRICH 2003)

Die Sinterung wird also unter anderem durch eine Sammelkristallisation gekennzeichnet, die auf das Wachstum der großen Partikel auf Kosten der kleineren Nachbarn zurückgeht. Dieser Prozess wird durch die Form der Grenzflächen gesteuert, welche von der Anzahl der nächsten Nachbarn abhängt (HEINRICH 2003). Geradlinige Korngrenzen entstehen bei hexagonalen Querschnitten durch sechs nächste Nachbarn. Eine geringere Anzahl an Partikeln führt zu konvexen, eine höhere Anzahl zu konkaven Oberflächen mit höherer Grenzflächenenergie (Abb. 2.5). Eine höhere Flächenzahl bedingt angrenzende Partikel, die im Verhältnis kleiner sind. Da der Zustand der geringsten Energie angestrebt wird und konkave Oberflächen – also auch die Kontakthalsoberflächen – durch angreifende Kapillarkräfte eine Kapillarzugspannung und konvexe Oberflächen umgekehrt einen Kapillardruck erfahren (SCHATT 1992), wachsen die konkaven Korngrenzen vor allem im Endstadium der Sinterung in Richtung der Zentren der kleineren Partikel. Die Abb. 2.6 zeigt beispielhaft ein solches Kristallwachstum bei verschiedenen Sintertemperaturen und -zeiten (oben rechts und unten) im Vergleich zur calcinierten Probe (oben links).

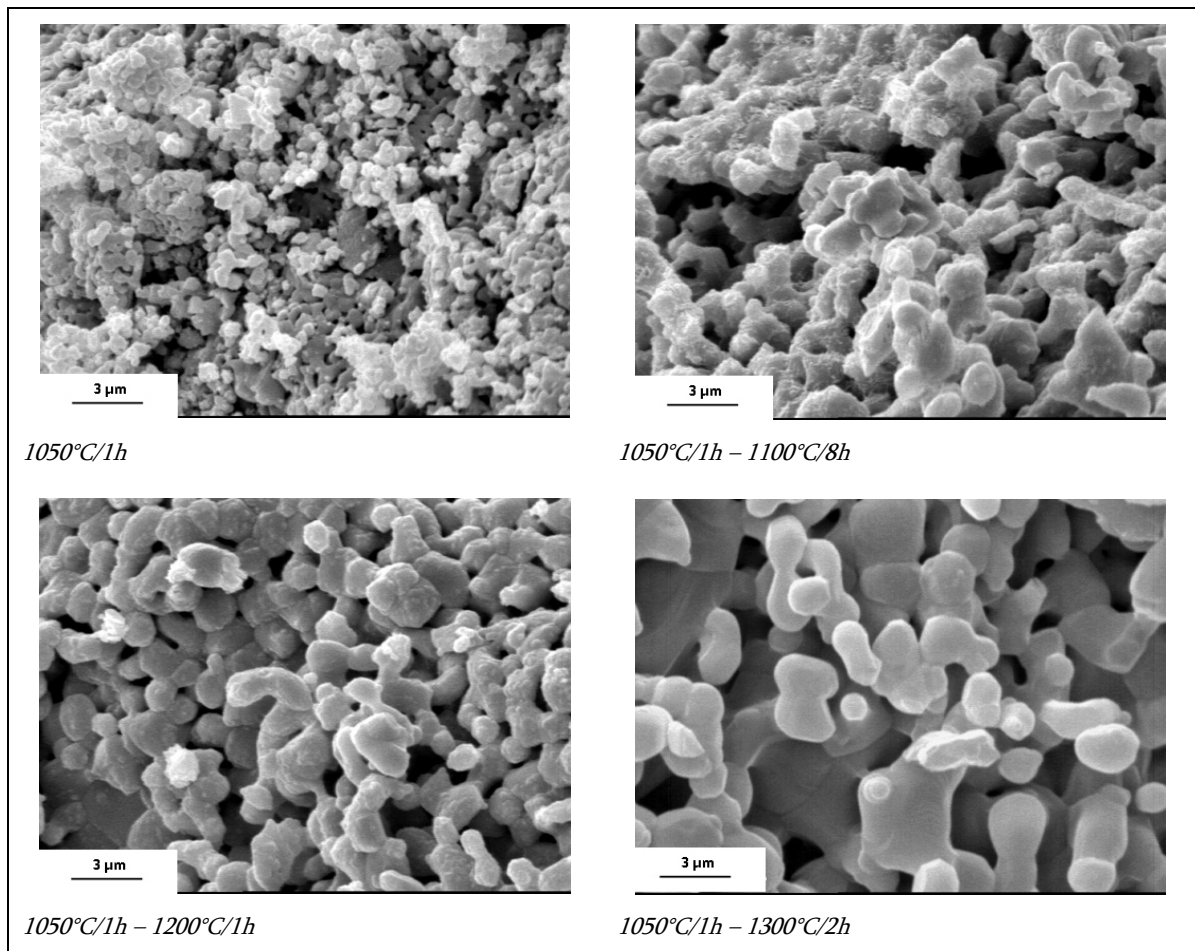


Abb. 2.6: Sammelkristallisation eines Kalkes (Probe S) bei zunehmenden Sinterbedingungen

Eine auf dem geometrischen Zweiteilchenmodell aufbauende Sintergleichung liefert das sog. logarithmische Schrumpfungsgesetz von COBLE (nach EXNER 1978):

$$P = P_0 - C \cdot \ln(t/t_0) \quad (3)$$

mit P_0 Porosität zum Zeitpunkt t_0
 C Konstante (Zusammenfassung von Porenzahl pro Korn und materialspezifischen Konstanten wie Oberflächenenergie, Diffusionskonstante, Atomvolumen, Geschwindigkeitskonstante des Kornwachstums)

Das Modell liefert eine gute Übereinstimmung bis zu einer Verdichtung von etwa 90 % für viele Materialien. AIGELTINGER & DROLET (1974) (nach EXNER 1978) definieren eine ‚aktiven Porenoberfläche‘ als Anteil der Porenoberfläche, die mit der Korngrenzfläche in Wechselwirkung tritt und können damit das Modells von COBLE auf spätere Sinterstadien übertragen, in denen sich die Korngrenzen von den Poren entfernen:

$$\frac{dP}{dt} = -C \cdot \frac{P^{2/3}}{\bar{d} \cdot \bar{D}} \quad (4)$$

mit $C = 144\gamma D_v / RT$
 wobei D_v Volumendiffusionskoeffizient
 R allgemeine Gaskonstante
 T absolute Temperatur
 und \bar{d} mittlere lineare Porengröße
 \bar{D} mittlere lineare Korngröße.

2.2.2 Sinterung von Kalk und Dolomit

Viele Untersuchungen an Kalken befassen sich zwar mit der Calcination, weiterführende Betrachtungen im Hinblick auf sich anschließende Sinterprozesse sind dagegen seltener durchgeführt worden. Die Ergebnisse einiger Untersuchungen, die eine zunehmende Kristallvergrößerung des CaO mit zunehmender Temperatur (CLARK al. (1940) nach WUHRER 1953) bzw. mit der Verweilzeit (POHL 1963) sowie die Abnahme der spezifischen inneren Oberfläche mit zunehmender Temperatur (STALEY (1946), STALEY & GREENFIELD (1947, 1950) nach WUHRER 1953) zeigen, können als die Folge sinterungsbedingten Materialtransportes innerhalb der Kalkproben gedeutet werden. WUHRER (1953) konnte zeigen, dass dabei die Verdichtung an der Oberfläche der Probe beginnt. Er ordnete den Proben für jede Brenntemperatur einen bestimmten – über die Rohdichte definierten – Brenngrad zu, der sich nach einer definierten Zeit einstellt und bei weiterer Erhitzung keine weitere Veränderung erfährt. POHL (1963) bestätigte dieses auch für das Löschvermögen von reinen Kalken. Ihre Reaktivität strebt bei zunehmender Verweilzeit im Ofen einem Endwert zu, wobei die Geschwindigkeitsänderung der Löschreaktion mit höherer Ofentemperatur schneller erfolgt.

Der Schwindungsgrad lässt sich als Maß für die Dichte des gebrannten Kalkes heranziehen und ist damit ein Indikator für den Sinterungsgrad der Probe. Eine hohe Schwindung deutet dabei eine verringerte Branntkalkreaktivität an. HEDIN (1956) führte darauf aufbauend Brennversuche unter CO₂-Atmosphäre mit unterschiedlicher Druckbeaufschlagung durch. Er zeigte, dass die Schwindung sowohl von der Temperatur als auch von der Dissoziationsgeschwindigkeit abhängt. Dabei existiert für jede Temperatur ein Druckregime mit maximalen Schwindungsgraden, wobei sich der Betrag des Schwindungsgrades durch die Bildung einer oberflächlichen dichten Oxidschicht mittels Vorerhitzung der Proben deutlich reduzieren lässt.

Dass die Sinterprozesse zeitgleich zu einer noch nicht vollständig abgeschlossenen Calcination auftreten können, wurde von POHL (1956) mit Brennversuchen bei verschiedenen Temperaturen bis zu 1600 °C dokumentiert. Die Proben zeigten signifikante Zunahmen der Rohdichten mit steigenden Temperaturen, obwohl nur bis zur Feststellung der vollständigen Entsäuerung gebrannt wurde. Dieses Phänomen wird bedingt durch das Fortschreiten der Calcinationszone in das Innere des Probenkörpers, während zeitgleich die Temperatur in den bereits calcinierten Außenzonen mit der Ofentemperatur ansteigt. Damit kann die Schwindung und Rohdichtezunahme in den Außenbereichen der Probe bereits einsetzen, obwohl der Kern noch nicht vollständig dissoziiert ist. Diese Zone beginnender Schwindung innerhalb der Probe betrifft zu Beginn nur einen schmalen Bereich, dessen Dicke mit Fortschreiten der Calcinationsfront anwächst (LEHMANN & SCHMIDT 1961). Dies zeigt, dass die begriffliche Unterscheidung in ‚calcinierte‘ und ‚gesinterte‘ Kalke kritisch zu hinterfragen ist. Sowohl im technischen Brennprozess als auch bei Brennversuchen im Labormaßstab ist in den Proben selbst bei Weichbrandkalken ein Anteil gesinterten Probenmaterials nie vollständig auszuschließen.

Dolomite zeigen während der Dissoziation und Sinterung ein anderes Verhalten. Für Dolomit und auch dolomitisierten Kalksteinen wird für den Bereich zwischen vollkommener Entsäuerung und beginnender Rekristallisation ein Temperaturbereich von etwa 900 bis 1200 °C angegeben (THOMAS 1970). Dies geht aus der Entwicklung der Rohdichte eines reinen Dolomits im Vergleich zu einem reinen Kalk in Abhängigkeit von der Brenntemperatur hervor (Abb. 2.7). Der Dolomit zeigt einen weiten Temperaturbereich unveränderter Rohdichte, der erst mit dem Verdichtungsbeginn oberhalb von 1200 °C endet. Die Rohdichte des Kalkes nimmt dagegen bereits ab 800 °C im direkten Anschluss an die Calcination zu (LEHMANN, et al. 1967).

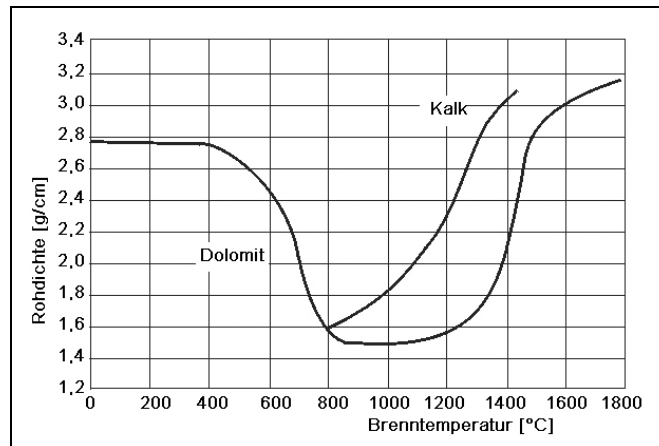


Abb. 2.7: Änderung der Rohdichte von Kalk und Dolomit in Abhängigkeit von der Brenntemperatur (Haltezeit jeweils 2 h) (nach LEHMANN et al. 1967)

Die Beziehung zwischen Gefügebau und Brenngrad von Branntkalk ist in erster Linie von der Brenntemperatur und nur untergeordnet von der Brenndauer, Art des Rohsteins und seinen Verunreinigungen abhängig, wie Untersuchungen von SCHWIETE et al. (1968) an devonischen Massenkalken ergaben. Generell zeigen weicher gebrannte Kalke ein höheres Gesamtporenvolumen mit geringeren Durchmessern der Einzelporen, was dazu führt, dass mit zunehmender Sinterung die offene Porosität abnimmt, während die Gasdurchlässigkeit zunimmt. Die Entwicklung zu härter gebrannten Kalken zeichnet sich außerdem durch eine Zunahme von Kristallkorngröße und Rohdichte bei Abnahme der spezifischen Oberfläche und Reaktionsfähigkeit aus.

Ausführliche Betrachtungen zu Fehlorderungen in der Kristallstruktur führte WUHRER (1970) im Hinblick auf die Kalkreaktivität durch. Demnach treten in CaO-Kristallen im stabilen Zustand vor allem die beiden Punktdefekte vom Frenkel- und Schottky-Typ auf. Frenkel-Defekte charakterisierten eine Leerstelle, welche entsteht, indem ein Kation auf einen Zwischengitterplatz wandert. Analog dazu stellen Schottky-Defekte kombinierte Kationen- und Anionenfehlstellen dar, bei denen sowohl Kation als auch Anion ihren Platz verlassen und an die Kristalloberfläche wandern. Sie haben Einfluss auf den aktiven Zustand fester Stoffe, welcher dadurch gekennzeichnet ist, „dass er einen mehr als minimalen Gehalt an Energie besitzt. Dieser höhere Energiegehalt, genannt ΔE , kann jedoch bei ausreichender Temperatur und bei genügender Verweilzeit bis zum Wert des Minimums des stabilen Zustandes abgebaut werden“ (WUHRER 1970: 121f). Der aktive Zustand kann entstehen, wenn z. B. ein Stoff rasch abgekühlt wird, der bei hohen Temperaturen eine stabile Fehlordnung aufweist. Diese wird dann quasi eingefroren und entspricht dadurch nicht dem stabilen Zustand der neuen Temperatur.

Als wichtigen Anteil am aktiven Zustand eines Stoffes führt WUHRER (1970) dabei die spezifische Oberflächenenergie an, die eine zusätzliche, über den Energieinhalt des stabilen Zustandes hinausgehende, Energie ΔE_0 darstellt. Sie wird direkt vom Zerteilungsgrad als Maß für das Verhältnis Oberfläche zu Volumen beeinflusst. Dieser wird für den aktiven Zustand von CaO

ab einer Teilchengröße $< 1 \mu\text{m}$ (10.000 \AA) wirksam und führt dazu, dass die Oberflächenenergie mit abnehmender Kristallitgröße ansteigt (Abb. 2.8). Im Kalk bedingen Fehlrdnungen daher aufgrund der erhöhten Oberflächenenergie ein höheres Reaktivitätspotenzial, welches während der Sinterung durch die Verringerung des Fehlstellengehaltes während der Feststoffdiffusion reduziert wird.

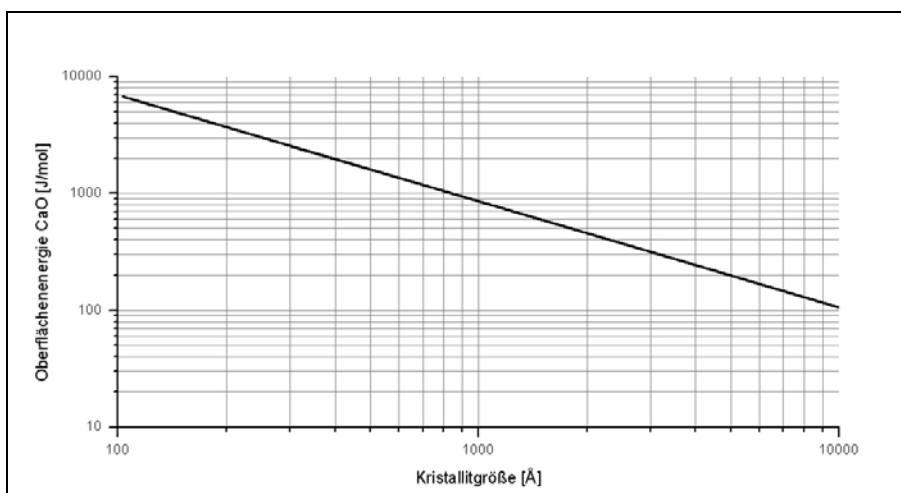


Abb. 2.8: Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Oberflächenenergie von CaO (nach WUHRER 1970)

BORGWARDT (1989) hat für das Zwischenstadium der Kalk-Sinterung nachgewiesen, dass sich die Abnahme der Porositäten über die Zeit gemäß dem logarithmischen Schrumpfungsgesetz von COBLE verhält. Die Porositäten reduzieren sich logarithmisch mit der Zeit gemäß dem Model von COBLE (1961) (nach BORGWARDT 1989) während des Sinterzwischenstadiums.

2.3 Lösprozess

Der Lösprozess des Kalkes entsteht durch die exotherme Reaktion des Calciumoxides zu Calciumhydroxid bei Kontakt mit Wasser (Gleichung 2). Diese Reaktion wird auch als ‚Ablöschen‘ oder ‚Kalklöschen‘ bezeichnet. Die Geschwindigkeit des Reaktionsfortschrittes des Lösprozesses wird durch die sog. Branntkalkreaktivität beschrieben. Sie stellt eine Funktion verschiedener physikalischer Parameter als Ausdruck des Sintergrades dar und wird in der Regel über die Wärmefreisetzung der Reaktion ermittelt. HEDIN (1956), WUHRER (1953), LEHMAN et al. (1958 a-c) und POHL (1963) setzen die Branntkalkreaktivität vor allem mit innerer Oberfläche, offener Porosität und CaO-Primärkristallitgröße in Beziehung. Als weiteren Einflussfaktor der Kalkreaktivität führen OBST et al. (1978) neben der Kristallitgröße auch Gitterstörungen im Branntkalk an. Die Rohdichte als Indikator des Brenngrades beeinflusst ebenfalls den Lösprozess (POHL 1959). Mischungen von Kalken unterschiedlichen Brenngrades zeigen im Ablöschen ein deutlich unterschiedliches Verhalten, obwohl die Mischungen im Mittelwert alle die gleiche Rohdichte aufweisen.

Eine umfassende Modellvorstellung zur Kalklöschreaktion liefern WOLTER et al. (2004). Sie beschreiben eine Belegung der Branntkalkoberfläche mit Calciumhydroxid bereits bei Ofenausstritt durch Adsorption von Luftfeuchtigkeit. Diese Schicht ist jedoch so dünn (ca. 9 nm), dass sie sich bei Berührung mit Wasser sofort in dem Bestreben auflöst, das Lösungsgleichgewicht zwischen flüssiger Phase und Calciumhydroxid herzustellen. Zeitgleich bildet sich durch die Löschreaktion neues Calciumhydroxid, so dass die Branntkalkpartikel schließlich von einer diffusionshemmenden Hydroxidschicht umgeben sind. Diese feinkristalline Schicht enthält vermutlich viel adsorptiv gebundenes Wasser, „welches den Diffusionsprozess aus der umgebenden flüssigen Phase zum anhydrischen CaO aufrechterhält. Die Calciumhydroxidschicht wächst dadurch an der Grenzschicht zum CaO weiter“ (WOLTER et al. 2004: 67). Der fortgesetzte Wachstumsprozess führt letztendlich zu Rissen in der sich bildenden Calciumhydroxidschicht. Durch diese dringt das Wasser schneller zum Branntkalkkern vor, beschleunigt die Reaktion und fördert weitere Rissbildungen, so dass die Reaktion von einem diffusionsgesteuerten Prozess in einen Lösungs-Fällungs-Prozess übergeht. Die Löschreaktion kann bei Weichbrandkalken aufgrund der schnellen Freisetzung der Hydratationswärme zusätzlich eine partielle Überhitzung unter Bildung einer Wasserdampfphase verursachen, die den weiteren Reaktionsablauf zusätzlich beeinflusst.

2.4 Beeinflussung der Branntkalkeigenschaften

2.4.1 Einfluss der Kalksteinparameter

Das Brennverhalten der Proben wird von den physikalischen und chemischen Parametern des Kalksteins beeinflusst. Daher hat das geologische Alter der Kalksteine keine Bedeutung für das Brennverhalten (LEHMAN et al. 1958a-c), da die Ausbildung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Kalksteins auf die Bedingungen während der Sedimentation und einer sich eventuell anschließenden tektonischen Überprägung zurückzuführen sind. Diese können für unterschiedliche Bildungsräume bei identischen Bildungszeiten zum Teil erhebliche Unterschiede aufweisen. So sind im küstennahen Brandungsbereich bei entsprechenden Temperaturen Oolithbildungen zu erwarten, während küstenferne Tiefwasserfazies² vor allem durch mikritisch ausgebildete, chemische Sedimentation geprägt sein können.

Dass die Kalksteine verschiedene Parameter beinhalten, die als Einflussfaktoren für das Brennverhalten wirken, zeigt eine umfangreiche Arbeit von LEHMANN et al. (1958a-c) mit großem Probenumfang. Sie untersuchten die Zersetzungszeit und -temperatur der Proben sowie den Einfluss von Brenntemperatur und -zeit unter reiner CO₂-Atmosphäre. Bestimmt wurden Schwindung, Rohdichte, Kristallgröße und Reaktivität der Branntkalke nach Calcination und

² Fazies: Zusammenfassung aller Gesteinsparameter, deren Form und Art ihrer Ausbildung auf die Entstehungsgeschichte des Gesteins zurückzuführen ist

nach weiterführenden Glühversuchen. Dabei ist besonders die Entwicklung der Rohdichten der weiterführenden Glühversuche nach der Calcination auffällig (Abb. 2.9). Die Ergebnisse für die verschiedenen Kalkproben variieren bei diesen Versuchen sehr stark. Die Rohdichten der einzelnen Proben entwickeln sich mit steigender Temperatur sehr unterschiedlich. Selbst Proben eines Aufschlusses (Dorpfazies³) weisen bei 1350°C eine Differenz von über 0,5 g/cm³ auf. Da die Bedingungen der Brennversuche für alle Proben identisch waren, müssen die extremen Schwankungen auf Unterschieden in den Materialparametern der Kalksteine zurückgeführt werden.

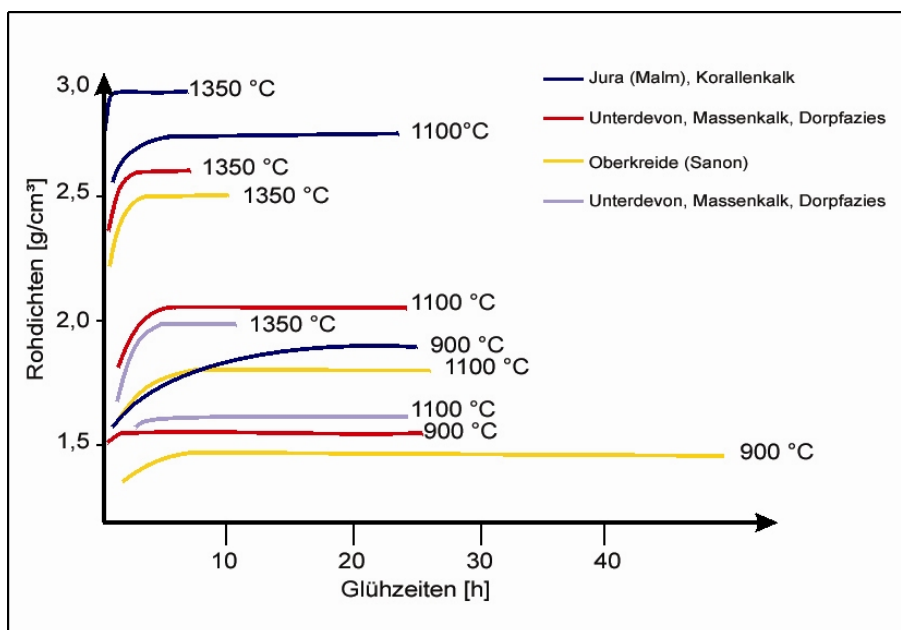


Abb. 2.9: Entwicklung der Rohdichte verschiedener Kalkproben (nach LEHMANN et al. 1958B)

Die Reaktivität der calcinierten Proben korreliert mit dem Reinheitsgrad und nimmt mit steigendem Anteil an Nebenbestandteilen ab. Die Zersetzungstemperatur kann dabei unter anderem durch Gangfüllungen mit Fremdmineralen herabgesetzt werden, indem ihre unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zum Aufbrechen der Probe führen und so die Kohlendioxid-Wegsamkeiten erleichtert wird. Aber auch feinverteilte Nebenbestandteile können die Zersetzungstemperatur und -zeit herabsetzen.

Das Volumenverhalten der Kalke während der Calcination zeigte bei den Untersuchungen eine derart große Varianz, dass sowohl Schwindung als auch Dehnung vertreten waren, wobei der Alkaliengehalt zur Probendehnung und sehr große Calcitkristalle zum Probenzerfall beitrugen. Als Ursache wird unterschiedliches Kristallwachstum in den Proben angegeben. Die Kalke wiesen bei Temperaturen bis 800 °C eine mittlere Kristallgröße von 0,5 µm mit einer relativ weiten Spannbreite auf. Mit steigenden Temperaturen nahmen die Kristallgrößen zu, aller-

³ Gesteine des eigentlichen Riffkörpers i.e.S.

dings zeigten Kalke mit Dehnungsverhalten sowohl eine wesentlich schnellere Kornvergrößerung, als auch eine stärkere Einengung der Spannweite der Korngrößenverteilung. Da es sich um Temperaturbereiche handelt, in denen noch keine Sinterung stattfindet, müssen die Kristalle eine sperrige Lagerung mit erhöhter Porosität einnehmen, die zur Dehnung des Probekörpers führt. Als Ursache des unterschiedlichen Kristallwachstums werden Beimengungen von akzessorischen Gemengeteilen vermutet.

Das Volumenverhalten beeinflusst wiederum die Zersetzungstemperatur, da eine höhere Dichte der Probe eine Zunahme des Kohlendioxiddruck im Inneren bedingt, der die Zersetzungstemperatur erhöht (LEHMANN et al. 1958a-c). Im Zusammenhang mit der Analyse von Formen und Größen von Calcit und CaO-Kristalliten im Rasterelektronenmikroskop wurde von EADES & SANDBERG (1970) die Vermutung formuliert, dass die Form der CaO-Kristalle zumindest teilweise durch den Formentyp der Karbonatkörner, sowie deren relativen Anordnung zueinander und daraus resultierenden Lücken beeinflusst sein könnte.

Daten zum Einfluss der Calcitgröße lieferten auch LAHL & WUHRER (1959) am Beispiel einer Marmorlagerstätte. Sie stellten an den einzelnen Proben deutliche Unterschiede für das Brennverhalten fest, die auf eine Gefügauflockerung durch die besondere Wärmeausdehnung von Calcit zurückgeführt wurden. Diese wird vor allem bei Kristallgrößen > 1 mm wirksam, wobei eine Einregelung des Gefüges zu zusätzlichen Spannungen führen kann. Die geringste Zunahme von Kristallitgrößen und Rohdichten mit der Temperatur zeigte eine Probe mit besonders grobkristallinen Quarzanteilen, während eine besonders starke Rekristallisation bei einer sehr reinen Kalkprobe auftrat. Diese geht auf feinverteilte, eisenhaltige Minerale zurück, die das Wachstum der CaO-Kristallite fördern sollen. Dagegen wies bei Analysen mittels Erhitzungsmikroskop und Differentialthermoanalyse (DTA) eine sehr feinkörnige Probe mit 87,7 % $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ die höchste Reaktivität nach der Calcination auf (LEHMANN & SCHMIDT 1961). Die Autoren führen dies auf eine Bildung von Calciumsilikaten und eine Vergrößerung der aktiven Oberfläche durch die einhergehende Volumendehnung zurück.

Im Bereich der Nebenbestandteile sind die Tonminerale als weiterer Einflussfaktor zu nennen. Für natürliche Kalke weisen HARTMANN & WEGENER (1954) auf ihren potenziellen Einfluss hin. So könnten die Tone als Flussmittel das „Dichtbrennen“ des Kalkes begünstigen und die Diffusion des Wassers zum Inneren des Kalkes erschweren. Eine Analyse der endo- und exothermen Reaktionen von Tonbeimengungen erfolgte in DTA- und Thermogravimetriemessungen (KACKER et al. 1972). Sie zeigten, dass die Anwesenheit von Kaolinit, Montmorillonit oder Attapulgit die Zersetzungstemperatur des Kalksteins um 90 bis 130 °C senken kann. Dieser Effekt tritt vermutlich aufgrund der wassereinlagernden Kristallstruktur dieser Tonminerale auf, da er bei wasserfreien Tonmineralen nicht erkennbar ist. Die Freisetzung des gebundenen Wassers während der Erhitzung führt zu einer Reduzierung des CO_2 -Partialdruckes, so dass die Calcination gefördert wird. Akzessorische Minerale bzw. ihre Reaktionsprodukte zeigen während des Sinterns die Tendenz als „Schmiermittel“ dazu beizutragen, dass regellos gepackte

Strukturen in die thermodynamisch stabileren, geordneten Strukturen mit geringerer Porosität überführt werden. Ebenso neigen Quarz und Korund durch Festkörperreaktionen mit dem Calciumoxid dazu, die Porosität zu verringern (FREY 1998).

Die Bedeutung des Branntkalkkorngefüges und der räumlichen Verteilung der Mineralphasen für die Reaktivität werden von BUTENUTH et al. (1993b) betont. Unter der Voraussetzung, dass zwischen Porosität und Reaktivität eine qualitative Korrelation besteht, zeigen die Berechnungen den theoretischen Zusammenhang von Branntkalkporositäten mit verschiedenen Begleitmineralen und Hohlräumen von Modelkalksteinen. Hinzu kommt der reale Nachweis des Effektes biogener bzw. chemischer Körper im Sediment. Sie verursachen eine starke Inhomogenität innerhalb des Branntkalkes und führen zu verschiedenen Festkörperreaktionen (z. B. Bildung von Larnit: $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$), die während der Calcination die Reaktivität zusätzlich verändern.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Reaktivität wurde von HARTMANN & WEGENER (1954) mit künstlichen Kalkgemischen aus Analysensubstanzen und gefällttem Calciumcarbonat untersucht. 2,5 %ige Zusätze von Al_2O_3 bzw. SiO_2 zeigten eine Beschleunigung der Hydratation, während 2,5 % Fe_2O_3 die Reaktivität herabsetzten. Die Beschleunigung durch SiO_2 -Zusatz wird auf die Modifikationswechsel von Tricalcium-Silikat über β -Dicalciumsilikat zu α -Dicalciumsilikat zurückgeführt, welche eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit bedingen sollen. Die Annahme der Branntkalkaktivierung durch Al_2O_3 wird analog angeführt. Dagegen soll die Verzögerung durch Fe_2O_3 auf eine Belegung der CaO-Kristallite mit einer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Schicht während der Hydratation zurückzuführen sein. In wiefern diese Ergebnisse auf einen natürlich gewachsenen Kalk übertragen werden können, ist unklar. Die chemischen Zusätze wurden in Pulvermischungen als Oxide zugesetzt, während in einem natürlichen Kalkstein die verschiedenen chemischen Bestandteile in einem festen Mineralphasenverbund eingebaut sind, deren Wechselwirkungen aufgrund ihrer räumlichen, festen Orientierung zueinander Restriktionen unterworfen sind.

Korrelationsuntersuchungen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung an natürlichen, devonischen Riffkalksteinen zeigten, dass der Vergleich der chemischen Parameter verschiedener Kalksteine allein nicht ausreicht, um Unterschiede in der Branntkalkreaktivität zu erklären (GOTTHARDT & WILDER 1981, 1984). Dafür konnte aber nachgewiesen werden, dass Kalksteine mit hohen biogenen Anteilen (z. B. Schalen- und Skelettreste gesteinsbildender Organismen) und geringen organischen Resten einen sehr reaktiven Branntkalk ergaben und ein Gefüge mit deutlich geschichteter mikritischer Grundmasse dagegen die Ablöschgeschwindigkeit reduziert. Die Daten führten zu der Vermutung, dass die Gefügemerkmale der Gesteine in unterschiedlich signifikantem Maß den Einfluss der chemischen Zusammensetzung bezüglich des Brennverhaltens überlagern. Dagegen ergibt sich in einer späteren Arbeit eine eingeschränkt gültige Korrelation von chemischer Kalksteinzusammensetzung und Reaktivität der calcinierten Proben (GOTTHARDT & KALDE 1989). Diese verbessert sich bei ausschließlicher

Betrachtung der Proben mit einem MgO-Gehalt unter 1 M.-%. Es besteht eine Tendenz zu einer geringeren Branntkalkreaktivität bei höheren SiO₂-Gehalten der Proben bzw. einer höheren Branntkalkreaktivität bei höheren CaO-Gehalten. Diese Ergebnisse zeigen, „dass nicht nur die chemische Zusammensetzung der Kalksteine, sondern auch Fazies und Entsäuerungsgeschwindigkeit als wichtige Faktoren die Qualität (Reaktivität) des Produktes beeinflussen“ GOTTHARDT & KALDE (1989: 269).

BUTENUTH et al. (1993a) führten den Zusammenhang zwischen den Molvolumen von Edukt (Kalkstein) und Produkt (Branntkalk) zu der Branntkalkreaktivität aus. Sofern noch keine Sinterung auftritt, werden sich bei Abbaureaktionen die äußeren Abmessungen kaum verändern, so dass ein „Reaktionsprodukt in der Form einer schwach verwachsenen Packung kleiner Körner mit hoher innerer Oberfläche“ und damit hoher Reaktivität zu erwarten ist (BUTENUTH et al. 1993a: 312). Eine gewisse Selbstzerkleinerung des Produktes während der Abbaureaktion kann durch Brüche aufgrund innerer Spannungen an den Phasengrenzen erfolgen, die die Geschwindigkeit der Abbaureaktion beschleunigen.

Das Brennen und Sintern von Dolomit unterliegt aufgrund der anderen Mineralogie und der daraus folgenden zweistufigen Dissoziation einem anderen Prozessverlauf und damit vermutlich anderen Regelgrößen. Darauf weist die Verbesserung der Korrelation Brennverhalten – chemische Zusammensetzung durch Ausschluss von Proben mit einem MgO-Gehalt über 1 M.-% hin (GOTTHARDT & KALDE 1989). Offensichtlich ändert sich der Ablauf des Calcinationsprozesses bei Anwesenheit von Dolomitkristallen. BUTENUTH et al. (1993b) gehen bei karbonatischen Mischphasen, wie sie etwa in Dolomitgesteinen vorkommen, von einer Entmischung während der Calcination aus. Generell scheint die Sinterung von Dolomit sehr stark durch die Größe der Dolomitkristalle bestimmt zu sein. So zeigten Untersuchungen von GOTTHARDT et al. (1967) eine starke Zunahme der Sinterneigung mit abnehmenden Kristallgrößen, während Nebenbestandteile nur bei gröberen Proben und dann auch in Abhängigkeit von ihrer Verteilung sinterfördernd wirken.

2.4.2 Einfluss von Brenntemperatur und -dauer

Untersuchungen, die explizit den Einfluss von Brenntemperatur und -dauer einander gegenüberstellen wurden nur selten durchgeführt. Generell zeigt sich meist ein Rohdichte- und Reaktivitätsabbau mit zunehmender Temperatur bzw. verlängerter Brenndauer, wobei die Temperatur den stärkeren Einfluss aufweist (WUHRER 1953, POHL 1963). Dies wurde von HEDIN & THORÉN (1949) (nach WUHRER 1953) auch an der Schrumpfung von Calciteinzelkristallen nachgewiesen. Die Einflussstärke verschiedener Temperaturen und Brenndauern auf die Rohdichte variiert je nach verwendetem Kalk (LEHMANN et al. 1958a-c), die eindeutige Gewichtung des Temperatureinflusses bleibt dabei grundsätzlich erhalten (Abb. 2.9).

OBST et al. (1978) zeigten an Kalksteinproben aus Wülfrath, dass das primäre CaO-Gefüge umso feinkristalliner ist, je höher die Calcinationstemperatur und je geringer der CO₂-Druck eingestellt werden. Die anfängliche hohe spezifische Oberfläche wird bei weiterer Brenndauer durch Kristallitwachstum rasch abgebaut und zwar desto schneller, je höher die beaufschlagte Temperatur ist.

2.4.3 Einfluss der Gasphase

Durch die Diffusion von Inertgasen in die Zersetzungszone des Kalkes können die Zersetzungstemperatur und Zersetzungszeit durch die auftretende Senkung des Kohlendioxid-Partialdruckes reduziert werden (WUHRER et al. 1956). Analog beschleunigt sich die Calcination bei aktiver Luftbewegung im Ofen (POHL 1956). Der Erweichungs- und Schmelzpunkt von Kalksteinproben liegt in reduzierender Atmosphäre etwas niedriger als in oxidierender Atmosphäre (LEHMANN & SCHMIDT 1961).

Die Beeinflussung des CaO-Gefüges erfolgt sowohl über die Calcinationstemperatur, als auch über den CO₂-Druck (OBST et al. 1978). Das primäre CaO-Gefüge ist umso feinkristalliner, je höher die Calcinationstemperatur und je geringer der CO₂-Druck eingestellt werden. Hierbei haben niedrige CO₂-Partialdrücke allerdings eine geringere Auswirkung auf die Kristallitgrößen als niedrige CO₂-Absolutdrücke. Das Ergebnis niedriger CO₂-Absolutdrücke ist ein Branntkalk mit hoher Aktivität, die nicht nur durch die geringen Kristallitgrößen, sondern auch mit Störungen des Kristallgitters erklärt wird.

Reine O₂-Atmosphäre führt dazu, dass die spezifische Oberfläche eines Kalkes deutlich stärker abgebaut wird, als dies unter Luftatmosphäre erfolgt (OBST et al. 1978). Der Einfluss von Wasserdampf- und auch CO₂-Atmosphäre wurde mit Sinterversuchen von BORGWARDT (1989) unter dem Aspekt der Rauchgasreinigung untersucht. Dabei zeigte sich, dass sich die Abnahme der Porositäten bei beiden Atmosphären beschleunigt und diese in Kombination additiv wirken.

3 Zielsetzung und Lösungsweg

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Beschreibung des Einflusses verschiedener Kalkstein- und Brennparameter auf die Reaktivität des entstehenden Branntkalkes. Realisiert werden soll eine lagerstättenunabhängige Modellierung, die bei Kenntnis von Brennbedingungen und Kalksteinparametern eine Vorhersagbarkeit der Branntkalkeigenschaften ermöglicht, um die Prozesssteuerung und flexiblere Einstellung der Kalkreaktivität während der Branntkalkproduktion erheblich zu verbessern.

Dazu werden Proben aus 23 Lagerstätten (25 Kalkstein- und 2 Dolomitproben, Tab. 5.2) auf chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften wie z. B. Mineralphasenbestand

und Fazies hin untersucht und mit variierenden Temperatur-Zeit-Parametern in einem Zwei-Zonen-Laborofen gebrannt. Allen Sinterversuchen ist dabei generell die Calcination der Proben bei 1050 °C innerhalb einer Stunde in der ersten Brennzone des Ofens vorgeschaltet. Die anschließenden Sinterversuche in der zweiten Brennzone erfolgen unter variierenden Sinterzeiten und -temperaturen. Zusätzlich werden einige Versuche mit unterschiedlichen Ofen-Atmosphären durchgeführt.

Die entstandenen Branntkalken werden auf Reaktivität, Rohdichte und Mikrogefüge untersucht und die gewonnene Daten mittels Korrelationsbildungen analysiert (Abb. 3.1). Insgesamt ergibt sich eine Datengrundlage, die auf 278 Brennversuchen basiert. Diese Ergebnisse werden vollständig, ohne Streichung von Messdaten in die Modellbildung übernommen.

Aus dem Datensatz werden mathematische Gleichungen zur Beschreibung des Kalksinterverhaltens in Abhängigkeit von Sinter Temperatur und -dauer hergeleitet und ein Modell entwickelt, das den Einfluss der Kalksteinparameter auf die Sinterprozesse des Kalkes beschreibt.

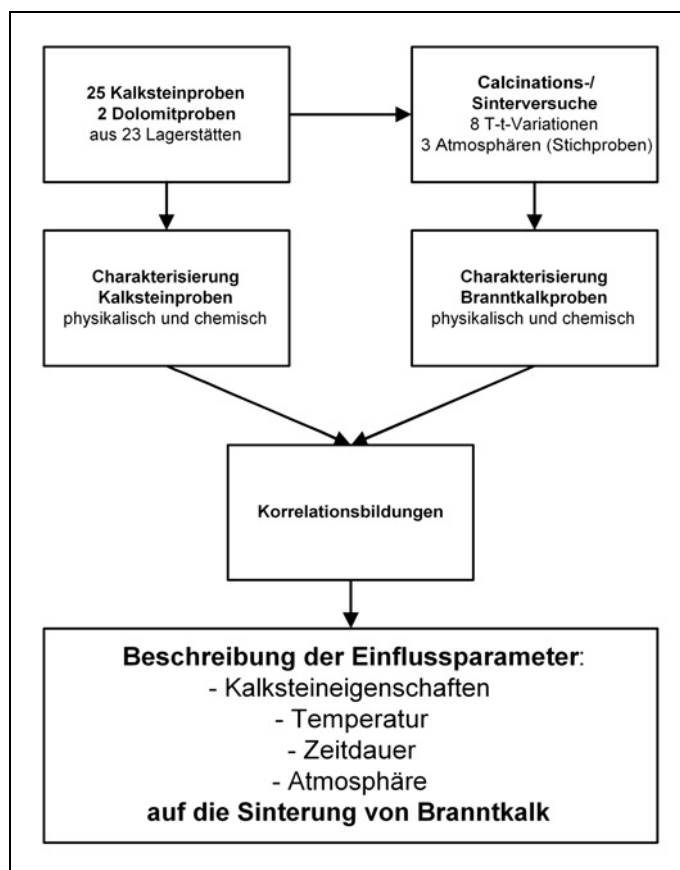


Abb. 3.1: Lösungsweg

4 Methoden

4.1 Probennahme und -vorbereitung

Die Probennahme der Kalkstein- und Dolomitproben erfolgte in den Kalkwerken aus den Ofensteinlagern, in denen das abgebaute Gestein für die Beschickung der Öfen zwischengelagert wird. Zeitgleich wurde das gebrannte Produkt aus der Produktion entnommen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass das Ursprungsmaterial der gebrannten Probe in etwa dem aktuellen Gestein des Ofensteinlagers entspricht. Diese Probennahme wurde der direkten Beprobung im Steinbruch vorgezogen, da es nicht möglich ist, die Bedingungen eines großtechnischen Kalkofens im Laborofen nachzustellen (Gasführung, Brennstoff etc.), aber eine Vergleichbarkeit der Daten angestrebt wurde. Auf diese Art kann eine Ähnlichkeit zwischen beprobtem Gestein und Ausgangsmaterial des technischen Branntkalkes vorausgesetzt werden, die einen Vergleich zwischen den Laborbränden mit dem unter realen Bedingungen produzierten Branntkalk ermöglicht. Damit kann eine Aussage zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den technischen Betrieb getroffen werden.

Diese Vergleichbarkeit geht allerdings mit einer größeren Streuung der Kalksteineigenschaften der einzelnen Handstücke innerhalb einer Probe einher, da die Steine der Ofenlager häufig Mischungen aus verschiedenen Bereichen der Lagerstätte sind. Aber selbst, wenn die Ofensteine nur aus einer Stelle des Steinbruchs stammen, können sich Abbaustrossen mit 20 m Höhe bereits über einen Sedimentationszeitraum von 400.000 Jahren und mehr erstrecken, wenn eine durch Riffwachstum abgefangene Absenkungsgeschwindigkeit von nicht einmal 0,05 mm/a angenommen wird. Gerade im Bereich von Riffen können diese Zeiträume durch starke Faziesvariationen und somit Schwankungen der Petrographie mit sich bringen.

Die Anfertigung der Dünnschliffe erfolgte direkt aus den Handstücken, während für alle anderen Untersuchungen die Proben mit einem Labor-Backenbrecher zerkleinert und die Körnung 2 - 4 mm ausgesiebt und verwendet wurde. Die gewählte Körnung ergab sich aus der Notwendigkeit eine möglichst geringe Korngröße einzusetzen, so dass Sintereffekte das gesamte Korn betreffen und die Differenzen der physikalischen Eigenschaften zwischen Korninnerem und -äußerem so gering wie möglich gehalten wurden und einer notwendigen Mindestkorngröße von 2 mm für die Bestimmung der Rohdichte im Feststoffpyknometer.

Sowohl die Brennversuche, als auch alle weiteren Analysen wurden mit dieser Körnung durchgeführt. Zur Kontrolle wurden Ausgangsgesteine und Körnungen chemisch analysiert.

Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung können durch eine relative Anreicherung von Quarz in einer Körnung entstehen, deren Ursache in der Zerkleinerung liegt. Verheilte Klüftungen und Spaltrisse im Gestein stellen bei mechanischer Belastung, wie sie etwa im Backenbrecher auftritt, eine Schwächezone dar, entlang der das Gestein bevorzugt nachgibt. Klüftungen und Spaltrisse sind flächige Elemente, die in ihrer Spaltweite selten mehr als einige

Millimeter betragen und häufig sekundäre Quarzmineralisationen aufweisen. Durch das Nachgeben der Probe entlang solcher Zonen treten vermutlich Scherkräfte in den spröden Quarzbelegungen auf, die in kleine Partikel zerkleinert werden und sich in den feineren Körnungen anreichern. Bei zu großen Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung zwischen Ausgangsgestein und Körnung wurde eine erneute Probenmenge des Ausgangsgesteins auf Kluffüllungen untersucht, klüftige Handstücke aussortiert und eine neue 2 - 4 mm Körnung produziert.

4.2 Chemische und physikalische Bestimmungsmethoden

4.2.1 Übersicht der angewandten Methoden

Die Tab. 4.1 gibt eine Übersicht über die angewandten Messmethoden. Der überwiegende Teil der durchgeführten Untersuchungen wurde nach genormten Verfahren bzw. validierten Prüfverfahren durchgeföhrt. Jene Methoden, zu denen keine allgemeingöltigen Prüfverfahren vorlagen, werden in den entsprechenden Kapiteln erläutert.

Parameter	Prüfgegenstand	Methode	Prüfvorschrift / Beschreibung	Hinweise
CaO	Kalkstein, Branntkalk	Titration	DIN EN 12485 BVK-Prüfverfahrensammlung Teil 2	
MgO	Gesteinsprobe	ICP-OES	BVK-Prüfverfahrensammlung Teil 3	Bestimmung aus dem Schmelz- aufschluss
SiO ₂	Gesteinsprobe			
Fe ₂ O ₃	Gesteinsprobe			
Al ₂ O ₃	Gesteinsprobe			
Mn ₂ O ₃	Gesteinsprobe			
Na ₂ O	Gesteinsprobe			
K ₂ O	Gesteinsprobe			
SO ₃	Gesteinsprobe			
CO ₂	Gesteinsprobe, Branntkalk	coulometrisch	BVK-Prüfverfahrensammlung Teil 2	
Glühverlust	Gesteinsprobe, Branntkalk	gravimetrisch	DIN EN 12485 BVK-Prüfverfahrensammlung Teil 2	
Spezifische Oberfläche nach BET	Branntkalk (nur nach Calcination)	Gas- adsorptions- verfahren	DIN ISO 9277	
Mineralphasen- bestimmung	Gesteinsprobe	Röntgen- phasen- analyse	Kapitel 4.2.2	qualitative Bestimmung
Rohdichte	Gesteinsprobe, Branntkalk	Feststoff- pyknometer	Kapitel 4.2.3	
Verdichtungs- grad	Branntkalk	Berechnung aus Rohdichte	Kapitel 4.2.5	
Reaktivität	Branntkalk	modifizierte Methode	Kapitel 4.2.3	

Parameter	Prüfgegenstand	Methode	Prüfvorschrift / Beschreibung	Hinweise
Petrographische Beschreibung	Gesteinsprobe	Dünnschliffuntersuchung	Kapitel 4.3.1	qualitative Bestimmung
Gefügeanalyse	Gesteinsprobe, Branntkalk	Rasterelektronenmikroskopie	Kapitel 4.3.2	qualitative Bestimmung

Tab. 4.1: Bestimmungparameter und Prüfvorschriften

4.2.2 Mineralphasenbestimmung

Die Bestimmung der Mineralphasen der Gesteinsproben erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Die Proben wurden auf einen Korndurchmesser $< 63 \mu\text{m}$ zerkleinert bei 40 kV und 40 mA über einen Winkelbereich von 3 bis $65^\circ 2\theta$ und einer Schrittweite von 0,02 $^\circ/\text{s}$ gemessen.

Die Bestimmung der Hauptbestandteile wurde ohne zusätzliche Probenpräparation an Pulverpresslingen durchgeführt. Es war aber aufgrund des hohen Calcitanteils davon auszugehen, dass Reflexe eventuell vorhandener Nebenbestandteile durch den proportional größeren Calcit-Hauptreflex im Untergrund der Basislinie verdeckt würden. Daher erfolgte eine zweite Analysenreihe nach einer speziellen Probenpräparation. Dazu wurde der Calcitanteil der Probe mit Essigsäure (100 %ige Essigsäure mit destilliertem Wasser im Verhältnis 1:10 verdünnt) aufgelöst und so die Nebenbestandteile im Rückstand angereichert. Dieser wurde gewaschen und analysiert. Allerdings waren die Probenmengen nach der Essigsäurebehandlung derart gering, dass keine Pulverpresslinge hergestellt werden konnten. Stattdessen wurde das vorhandene Material mittels Isopropanol auf einen Siliziumeinkristall-Probenträger aufgebracht. Diese Art der Probenvorbereitung birgt allerdings den Nachteil, dass die Probe eine weniger gleichmäßige Körnung und Oberfläche aufweist als bei verpressten Pulverproben. Die Folge sind ein erhöhter Untergrund des Röntgenphasendiagrammes und eine reduzierte Bestimmungsgenauigkeit der Mineralphasen.

4.2.3 Modifizierte Bestimmung der Reaktionsfähigkeit

Die Dimension des Laborofens und die Vielzahl der durchzuführenden Brennversuche reduzierten das Volumen der für die Untersuchungen zur Verfügung stehenden Branntkalkproben erheblich. Daher konnte für die Ermittlung der Reaktivität die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit mittels Nasslöschkurve nach DIN EN 459-2 nicht angewandt werden. Stattdessen wurde die aus der Normmethode entwickelte und in HOGEWONING et al. (2005) beschriebene modifizierte Bestimmungsmethode in einer vereinfachten Form angewandt. Diese Methode analysiert ebenfalls die Umsatzrate der Löschreaktion durch Ableitung der Temperatur-Zeit-Kurve (sog. Nasslöschkurve), wobei die ursprüngliche Modifikation eine rechnerische Anpassung des Temperaturverlaufs vorsah. Dazu wurde die aufgenommene Temperatur-Zeit-Kurve zum einen an die stärkere Wärmeentwicklung der Normmethode aufgrund der größeren

Probenmenge und zum anderen an adiabate Bedingungen angeglichen. Diese korrigierte Kurve wurde anschließend nach der logarithmierten Zeit differenziert und eine Einpassung von Verteilungskurven vorgenommen, über deren Daten (Lage, Halbwertsbreite etc.) die Reaktionsfähigkeit der Kalke beschrieben werden sollten.

In der vorliegenden Arbeit war das maßgebliche Ziel ein direkter Vergleich der Proben, so dass in Anbetracht der großen Probenanzahl eine vereinfachte modifizierte Auswertung der Reaktivitätsmessungen zur Anwendung kam, bei der auf die Temperaturkorrektur und die Anpassung von Verteilungskurven verzichtet wurde. Stattdessen wird anhand des Maximums der logarithmierten und differenzierten Kurve der Zeitpunkt der höchsten Umsatzrate (logarithmiertes Umsatzratenmaximum) bestimmt und diese für die Probenvergleiche herangezogen.

Für die Aufnahme der Löschkurve zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit wird in einem Dewar-Gefäß (Fassungsvolumen 100 ml) 60 ml destilliertes Wasser mit einer Temperatur von 20 °C vorgelegt und bei laufendem Rührer 7,5 g unzerkleinerter Branntkalk (2 – 4 mm Körnung) schnell zugegeben.

Die Temperaturentwicklung wird gemessen und gegen die logarithmierte Zeit aufgetragen. Mittels gleitenden Durchschnitts GD mit

$$GD = (C_{n-2} + C_{n-1} + C_n + C_{n+1} + C_{n+2})/5 \quad (5)$$

werden die aufgenommenen Datenpaare über jeweils fünf Werte geglättet und die gesamte Kurve auf 100 Punkte gleichen logarithmischen Abstands interpoliert, so dass die Intervalle $(x_{n+1}-x_n)$ der zu berechnenden Steigungen an allen Punkten der logarithmierten Kurve gleich sind. Die interpolierte Kurve wird nach der Zeit differenziert:

$$f'(x) = \frac{dT}{d(\log t)} \text{ [}^\circ\text{C/min]} \quad (6)$$

Das Maximum mit dem größten Betrag dieser logarithmierten Umsatzratenkurve entspricht dann dem Zeitpunkt der höchsten Umsatzgeschwindigkeit und wird im Weiteren kurz als Umsatzratenmaximum η bezeichnet.

Mathematisch gesehen repräsentiert die Differenzierung der Kurve den Betrag der Steigung m im jeweiligen Punkt x der Ausgangskurve. Durch die Ableitung des Temperatur-Verlaufs nach der logarithmierten Zeit wird die Geschwindigkeit des Reaktionsumsatzes ermittelt. Die Maxima der differenzierten Kurve entsprechen damit den Wendepunkten der Ursprungskurve, welche die höchste Steigung und damit die höchste Geschwindigkeit der Umsatzrate im jeweiligen Intervall dokumentieren (Abb. 4.1).

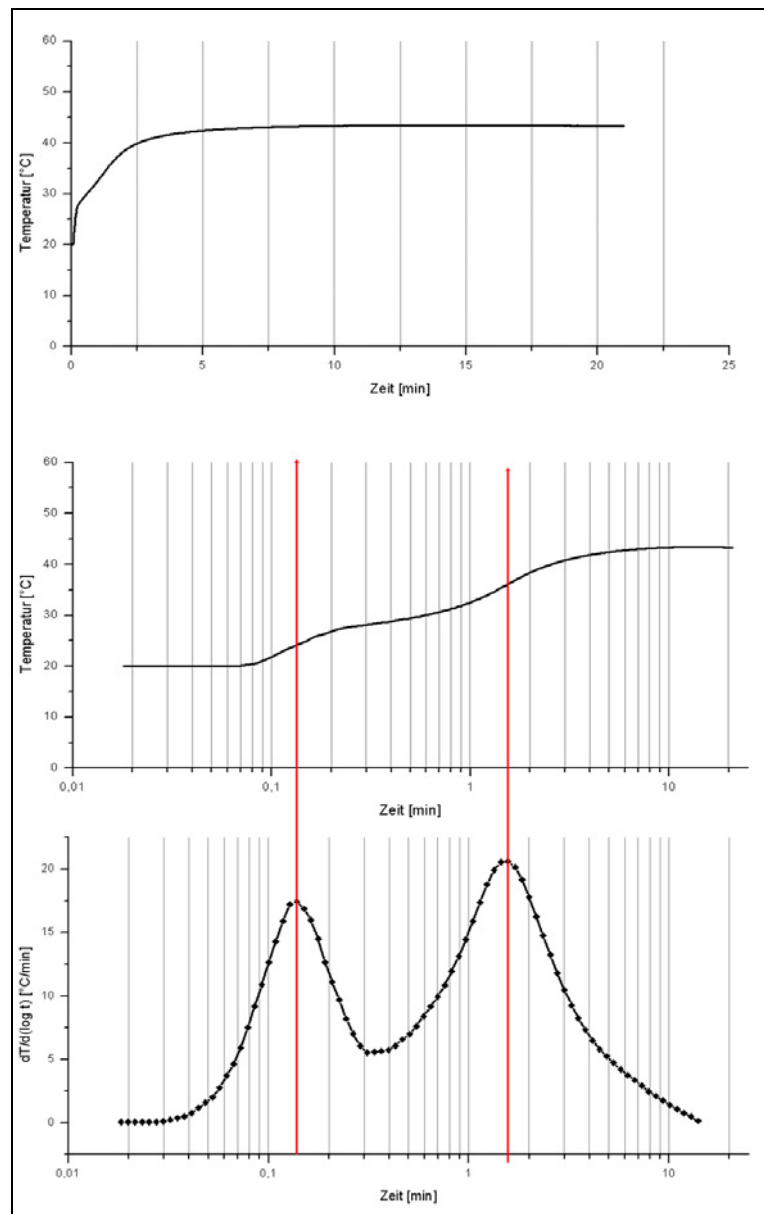


Abb. 4.1: Beispiel zur Bestimmung des Umsatzratenmaximums η mittels Ableitung der Nasslöschkurve (Miniaturisierte Apparatur, Beispiel WFK-G)
 Oben: Nasslöschkurve gem. DIN EN 459-2
 Mitte: Nasslöschkurve, logarithmierte Darstellung
 Unten: differenzierte Kurve nach modifizierter Auswertung

4.2.4 Rohdichte

Die Rohdichte wurde mit einem Feststoffpyknometer bestimmt. Bei dieser Methode wird das Volumen der Probe mittels Kolbenvorschub in einer pulvergefüllten Messzelle unter definiertem Druck mit und ohne Probe ermittelt. Das Pulver zeigt ein flüssigkeitsähnliches Verhalten und ermöglicht über die Differenz der Weglänge des Kolbenvorschubs und bekannter Probenmasse die Ermittlung der Rohdichte.

Die Rohdichte ρ ergibt sich aus

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (7)$$

mit m Masse des Probenkörpers
 V Volumen des Probenkörpers (inklusive Porositäten).

Die maximal mögliche Rohdichte würde bei einem porenfreien Probenkörper erreicht und entspräche dann der Reindichte ρ_0 des Materials:

$$\rho_0 = \frac{m}{V_{\text{pf}}} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (8)$$

mit V_{pf} porenfreies Volumen des Probenkörpers.

4.2.5 Verdichtungsgrad

Aus den Ergebnissen der Rohdichtebestimmungen wurde der Verdichtungsgrad v_G bezogen auf die Reindichte von CaO berechnet. Der Verdichtungsgrad erschließt wesentlich direkter den Grenzbereich für die Sinterung des Kalkes, als dies bei der Rohdichte der Fall ist. So ist ersichtlich, ob eine Probe bereits einen hohen Verdichtungsgrad besitzt und damit für die weitere Verdichtung einen ungleich höheren Energieeintrag zur Diffusion der wenigen verbliebenen Fehlstellen notwendig ist, als dies bei einer noch gering verdichteten Probe mit hohem Fehlstellenanteil der Fall ist.

Der Verdichtungsgrad berechnet sich aus

$$v_G = \frac{\rho}{\rho_{\text{o_CaO}}} \cdot 100 \text{ [%]} \quad (9)$$

mit ρ Rohdichte der Probe
 $\rho_{\text{o_CaO}}$ Reindichte CaO (3,36 g/cm³).

4.2.6 Messunsicherheit und Wiederholpräzision

Das Wissen um die Messunsicherheit und Wiederholpräzision einer quantitativen Messmethode ist eine wichtige Grundlage für die spätere Bewertung der Relevanz von Parameterzusammenhängen. Für die Methoden mit allgemeingültigen Prüfvorschriften liegen Daten zur Wiederholbarkeit und Standardabweichung aus Ringversuchen und Vergleichsuntersuchungen vor. Lediglich für die Bestimmung von Umsatzratenmaxima und Rohdichten mussten noch die Messunsicherheiten bestimmt werden.

Die Fehlerrechnung wurde unter Zugrundelegung eines Vertrauensbereiches von 95 % durchgeführt. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der der wahre Wert im Bereich des angegebenen Wertebereiches liegen wird (JUNGE 2003). Die Messunsicherheiten als Grenzen dieses

Vertrauensbereiches wurden für jede Messung individuell unter Berücksichtigung der Anzahl der jeweiligen Wiederholungsmessungen ermittelt und in den Diagrammen als Fehlerbalken kenntlich gemacht (DIN 1319-1 1995, JUNGE 2003).

Die Messunsicherheit u ergibt sich aus:

$$u = \frac{St}{\sqrt{n}} \cdot s \quad (10)$$

mit St Unsicherheitsfaktor, basierend auf dem durch n vorgegebenen Freiheitsgrad⁴ f (entspricht der STUDENTschen t-Verteilung, Tabellenübersicht in Anhang A1)
 n Anzahl der Messwerte
 s empirische Standardabweichung.

Die empirische Standardabweichung errechnet sich aus

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (11)$$

mit x_i Messwert
 \bar{x} arithmetisches Mittel der Messwerte

Die Ermittlung der Umsatzratenmaxima η erfolgte grundsätzlich anhand von Doppelbestimmungen, welche bei zu hohen Messunsicherheiten (> 50 % vom arithmetischen Mittel) um eine weitere Bestimmung ergänzt wurden. Die Ergebnisse der Rohdichtebestimmungen basieren auf jeweils fünf Einzelmessungen an individuellen Probenmengen.

Zur Visualisierung der Wiederholpräzision⁵ des modifizierten Verfahrens zur Bestimmung von η wurden mit den Proben O, R und U zusätzlich zu den regulären Brennversuchen jeweils zwei Wiederholungsbrände für alle Temperatur-Zeit-Parameter durchgeführt und deren Reaktivitäten als zusammenfassende Umsatzratenkurven dargestellt (Anhang A5).

4.3 Bildgebende Verfahren

4.3.1 Dünnschliffuntersuchungen

Die Dünnschliffe wurden aus Handstücken hergestellt, die bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und unter Vakuum in Harz eingebettet wurden. Die Untersuchung und Dokumentation der Proben erfolgte an abgedeckten Dünnschliffen mittels Polarisationsmikroskopie. Die

⁴ „Der „Freiheitsgrad“ beschreibt die Anzahl der „überschüssigen“ Messungen, werden z. B. für eine Messgröße zwei Messungen vorgenommen, ist eine überschüssig, der Freiheitsgrad beträgt $f = 1$ “ (JUNGE 2003: 3)

⁵ „Wiederholpräzision ist eine qualitative Bezeichnung für das Ausmaß der gegenseitigen Annäherung voneinander unabhängiger Meßwerte, die unter Wiederholbedingungen ermittelt werden.“ (DIN 1319-1: 1995)

Beschreibung und Analyse der Dünnschliffe basiert auf der von FLÜGEL (1978) modifizierten Kalkklassifikation nach FOLK (1962) (Anhang A3), wobei die Gehalte der Karbonatbestandteile nach optischer Betrachtung abgeschätzt wurden.

4.3.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden sowohl von den Gesteinsproben als auch an ausgewählten Proben der Laborbrände angefertigt. Dazu wurden die 2 - 4 mm großen Proben im Vakuum mit Kohlenstoff und anschließend mit Gold bedampft. An den Gesteinskörnern wurden frische Bruchflächen betrachtet, wohingegen bei den Branntkalken die Außenseiten der Körner aufgenommen wurden. Die Kornaußenseite der Branntkalke war hierbei von größerem Interesse, da auch bei den Reaktivitäts- und Rohdichtemessungen die Branntkalkkörnungen ebenfalls ohne vorherige Zerkleinerung untersucht wurden und somit Oberflächeneinflüsse der Proben primär erfasst wurden.

Bei der Beurteilung der Gefügebilder ist zu beachten, dass für die Aufnahmen sowohl der Gesteinsproben als auch der Branntkalke nur einzelne Probenkörner verwendet wurden. Dadurch ist nur das Gefüge dieses einzelnen Partikels wiedergegeben, ohne dass bekannt ist, ob dessen Ursprung dem Probendurchschnitt entspricht. Es ist zum Beispiel durchaus möglich, dass der Ursprungskalkstein ein sparitischer Mikrit ist, während das einzelne Branntkalkkorn im REM einer grobkristallinen Kluftfüllung der Probe entstammt und damit nicht das Gesamtgefüge der Probe erfüllt. Zur Vermeidung von Fehlinterpretationen wurden die REM-Aufnahmen daher nicht als singuläres Bewertungskriterium, sondern als ergänzende Methode zu den Messergebnissen anderer Prüfverfahren angewandt.

4.4 Brennversuche

4.4.1 Ofenaufbau

Die Brennversuche erfolgten in einem umgebauten Labor-Drehrohrföfen mit zwei getrennten Heizzonen, deren Heizelemente an unabhängig von einander regulierbaren Regelkreisen angeschlossen sind (Abb. 4.2). Der Ofen wurde auf einen Betrieb ohne Neigung mit stationärem Keramikinnenrohr umgerüstet, bei dem die Temperaturzonen im Inneren des Keramikrohres und nach außen mittels Stopfen aus Feuerleichtbeton gegeneinander abgetrennt sind. Der Transport der Proben durch die Temperaturzonen erfolgt dabei im stillstehenden Ofenrohr manuell in Keramikschalen. Die Proben wurden in den Keramikschalen in die Calcinationszone des Ofens eingebracht, das Ofenrohr mit den entsprechenden Verschlussstopfen verschlossen und nach Ablauf der definierten Calcinationszeit die Proben mittels einer Keramikstange in die Sinterzone vorgeschoben.

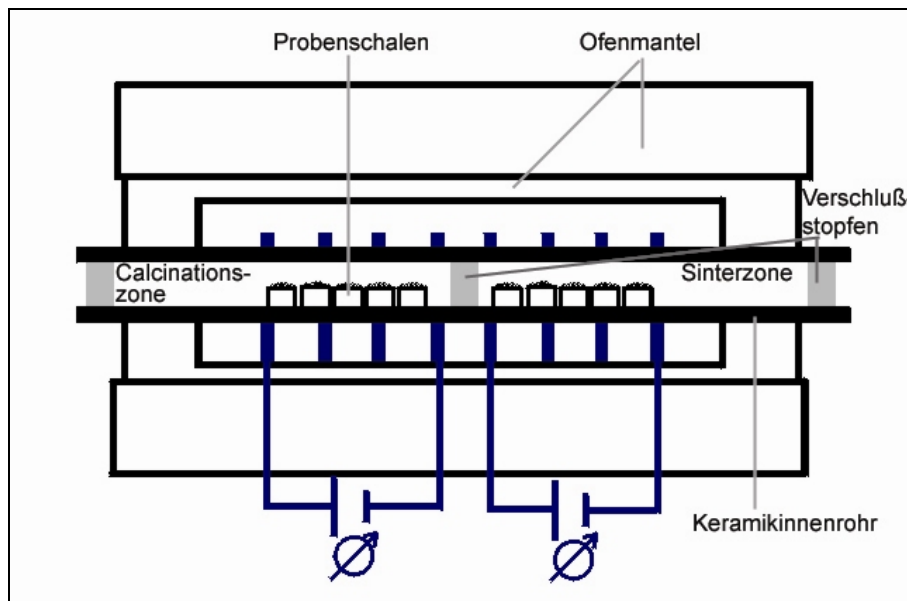


Abb. 4.2 Ofenschema

4.4.2 Calcinations- und Sinterbedingungen

Für alle Brennversuche wurden Proben der Körnung 2 - 4 mm verwendet, die in definierter Zeit in der Calcinationszone des Ofens entsäuert und nach Vorschub in die zweite Heizzone bei verschiedenen Temperaturen und Aufenthaltsdauern gesintert wurden. Je Versuch wurden fünf Probenschalen mit jeweils 80 g Probe eingesetzt.

Voraussetzung für die Sinterversuche war eine vollständige Calcination der Proben in der ersten Temperaturzone. Aus Vorversuchen ergab sich, dass bei 1050 °C und einer einstündigen Verweilzeit für alle Proben eine vollständige Calcination sichergestellt war⁶, so dass diese Parameter als Calcinationsbedingungen für alle Versuche festgelegt wurden. Für die anschließende Sinterung wurden die Temperaturstufen 1100 °C, 1200 °C und 1300 °C mit jeweils mindestens zwei unterschiedlichen Sinterzeiten gewählt, wobei aus Vergleichsgründen für alle Temperaturen eine Sinterdauer von zwei Stunden als Fixpunkt gesetzt wurde. Die Temperatur-Zeitprofile der Versuche sind in Abb. 4.3 und Abb. 4.4 dargestellt.

Die Brennversuche werden im Folgenden in Kurzform mit ihren Calcinations- und Sinterbedingungen als aufeinander folgende Temperatur-Zeitangabe charakterisiert, z. B. 1050°C/1h - 1200°C/2h für den Sinterversuche bei 1200°C und zwei Stunden nach einstündiger Calcination bei 1050°C.

⁶ Rest-CO₂ Gehalt < 1 %

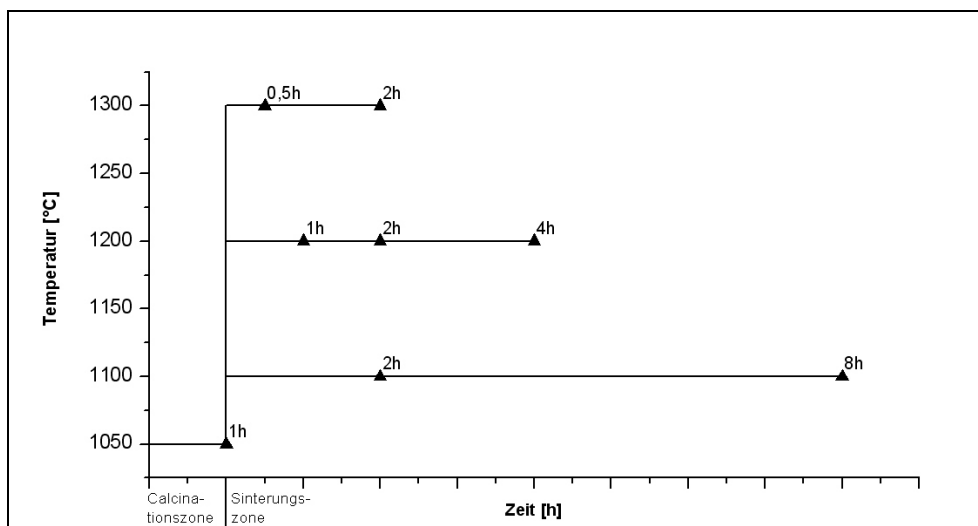


Abb. 4.3 Temperatur-Zeitprofile der Brennversuche unter Luft-Atmosphäre

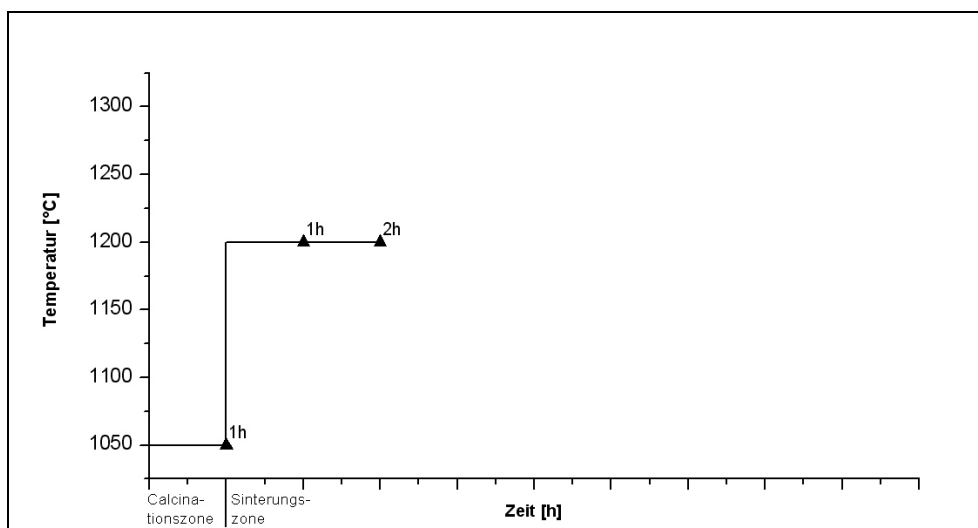


Abb. 4.4: Temperatur-Zeitprofile der Brennversuche unter N₂- bzw. N₂/CO-Atmosphäre

Wie in Kap. 2.1 dargestellt wurde, können Calcinationsdauer und -temperatur je nach Kalksteinprobe variieren. Außerdem können parallel zu einer noch nicht vollständig abgeschlossenen Calcination zeitgleich bereits Sinterprozesse auftreten. Brennversuche bei verschiedenen Temperaturen zeigten signifikante Zunahmen der Rohdichten mit steigenden Temperaturen, obwohl nur bis zur Feststellung der vollständigen Entsäuerung gebrannt wurde (POHL 1956). Dieses Phänomen wird bedingt durch das Fortschreiten der Calcinationszone ins Innere des Probenkörpers, während die Temperatur in den bereits calcinierten Außenzonen mit der Ofentemperatur ansteigt und damit Schwindung und Rohdichtezunahme in den Außenbereichen der Probe einsetzen kann, während der Kern noch nicht vollständig dissoziiert ist. Diese Zone beginnender Schwindung innerhalb der Probe betrifft zu Beginn nur einen dünnen Bereich, der mit Fortschreiten der Calcinationsfront anwächst (LEHMANN & SCHMIDT 1961).

Durch die beiden Effekte ist es möglich, dass unter den gewählten Calcinationsbedingungen besonders schnell entsäuernde Proben bereits in der Calcinationszone erste Sinterprozesse

erfahren. Diese Unsicherheit wurde zugunsten gleicher Brennzeiten in Kauf genommen und muss bei der Beurteilung der sog. ‚calcinierten‘ Proben (1050°C/1h) beachtet werden. Gegebenfalls wäre statt der Begriffswahl ‚Calcination‘ für die Brennbedingungen 1050°C/1h und ‚Sinterung‘ für sich anschließenden Brennversuche eine Unterscheidung in ‚frühe‘ und ‚späte Sinterung‘ zu überlegen. Allerdings würde auch diese Terminologie den tatsächlichen Verhältnissen nicht vollständig gerecht werden, da nun einmal bei 1050°C/1h zuerst eine Calcination stattfinden muss, bevor die Sinterung der Proben einsetzen kann.

Der überwiegende Anteil der Brennversuche wurde unter Luftatmosphäre durchgeführt. Das bedeutet, der Ofen wurde nach Probeneinsatz bzw. -durchschub verschlossen und es fand nur ein passiver Gasaustausch mit der Umgebung durch Spalten am Ofenrohrverschluss (Abb. 4.5) statt. Ein Teil der Versuche sollte aber zusätzlich auch eine reduzierende Gasatmosphäre nachstellen. Diese tritt aufgrund des Boudouard-Gleichgewichtes lokal in Kalkschachtöfen beim Einsatz von Koks auf, da die endotherme Reaktion



dazu führt, dass sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur und fallendem Druck auf die Seite des Produktes verschiebt (HOLLEMAN & WIBERG 1985).

Für die Versuche wurde ein Gasgemisch mit einer Zusammensetzung von 10 % Kohlenmonoxid und 90 % Stickstoff (sog. Prüfgas) verwendet. Diese Mischung liegt über den zu erwartenden CO-Konzentrationen des Schachtöfen, wurde aber ausgewählt, um auftretende Effekte zu verstärken und damit sicher nachweisen zu können. Der Unterschied zu den Brennversuchen unter Luftatmosphäre bestand dann allerdings nicht nur in der Zusammensetzung der Gasatmosphäre, sondern auch in der Durchströmung, da bei diesen Versuchen aktiv Gas durch den Ofen geleitet wurde. Um die Einflussfaktoren ‚Gasdurchsatz‘ und ‚Gaszusammensetzung‘ voneinander trennen zu können, wurden ergänzend noch Vergleichsproben mit reiner Stickstoffatmosphäre unter aktivem Gasstrom gebrannt.

Aufgrund der Sicherheitshinweise für Kohlenmonoxid⁷ waren einige Umbauten notwendig. Der Ofen wurde mit gasdichten Stopfen ausgestattet (Abb. 4.5) und zusätzlich eine Absaugvorrichtung über den Enden des Ofenrohres angebracht. Die Gasausleitung aus dem Ofen erfolgte durch eine Edelstahlschlange, die zur Abkühlung des Gases in ein Wasserbad gehängt wurde. Eine anschließende Durchleitung durch eine Gaswaschflasche diente der Kontrolle des stetigen Durchflusses. Die Gaszufuhr wurde so eingestellt, dass in der Gaswaschflasche ein konstanter, leichter Gasstrom erkennbar war (Abb. 4.6 und Abb. 4.7), welcher einen dauerhaften, leichten Überdruck innerhalb des Ofenrohres anzeigte.

⁷ Giftig beim Einatmen und hochentzündlich

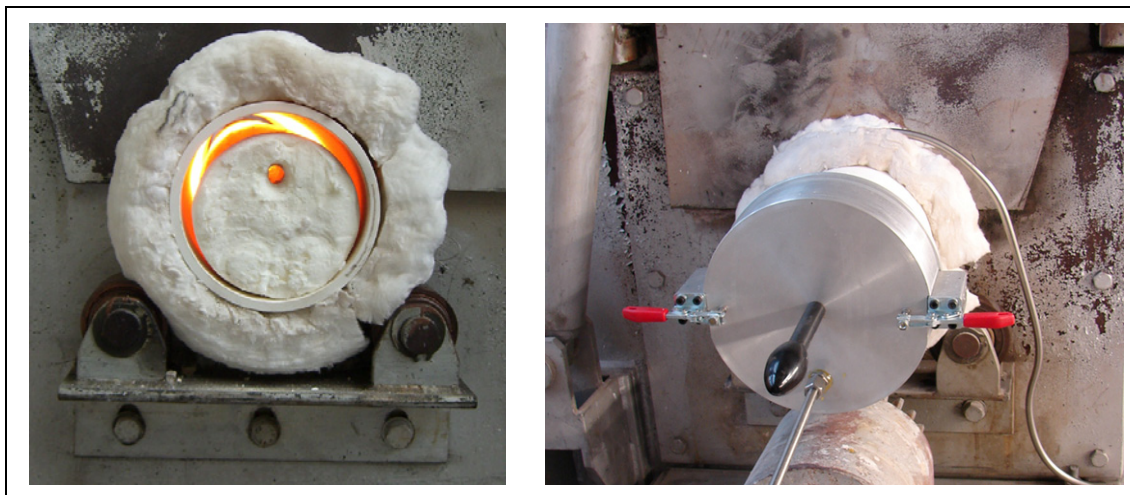


Abb. 4.5 Ofenrohrverschlüsse (links: bei Luftatmosphäre, rechts: bei Betrieb mit N_2 - bzw. N_2/CO -Gemisch)

Die Proben wurden in den aufgeheizten Ofen eingesetzt, nach dem dieser einige Zeit mit reinem Stickstoff gespült wurde. Anschließend wurde erneut 10 Minuten mit Stickstoff gespült, bevor auf das Kohlenmonoxid/Stickstoff-Gemisch umgeschaltet wurde. Bei Öffnung des Ofens zum Weiterschieben bzw. Entnehmen der Proben wurde vorab wiederum 10 Minuten mit reinem Stickstoff gespült. Da eine Gasdiffusion durch das Keramikrohr in das Ofeninnere nicht vollständig ausgeschlossen werden konnte, wurde zusätzlich während des gesamten Versuchs der die Heizelemente umgebende Ofeninnenraum mit Stickstoff gespült.

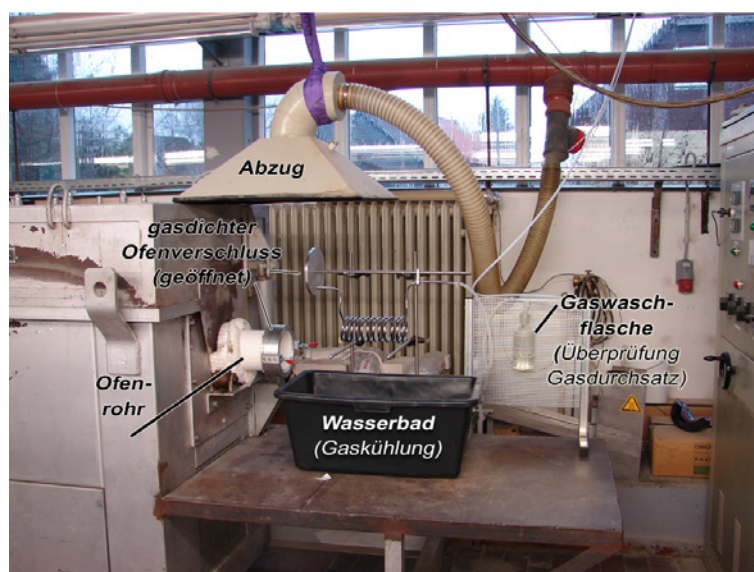


Abb. 4.6: Aufbau bei Betrieb unter reduzierender Atmosphäre

Ein kurzzeitiger Luftkontakt beim Verschieben der Proben ließ sich bei diesem Versuchsablauf nicht verhindern. Da es sich hierbei aber nur um wenige Augenblicke handelte und die Brände als Tastversuche zu einer ersten Abschätzung des Einflusses der reduzierenden Atmosphäre auf die Branntkalkreaktivität gedacht waren, wurde dies in Kauf genommen.

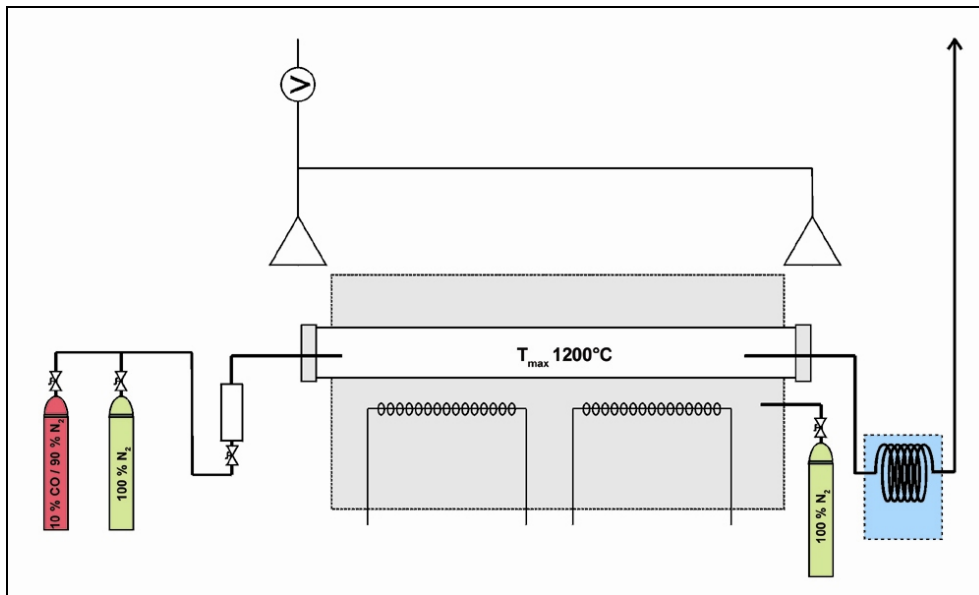


Abb. 4.7: Ofenaufbau bei Betrieb mit reduzierender Atmosphäre

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel 5.1 *Charakterisierung der Gesteinsproben* werden die Parameter der einzelnen Kalkstein- und Dolomit-Proben, ungeachtet ihrer Sintereigenschaften dargestellt. Es handelt sich um eine Übersicht der ermittelten Kalksteinparameter, die das Nachschlagen einzelner Proben und ihrer Eigenschaften erleichtern soll. Analog stellt das anschließende Kapitel 5.2 *Charakterisierung der Branntkalke* die Eigenschaften der Branntkalke aus den Laborbränden dar. In diesen beiden Kapiteln wird ein Überblick über die Untersuchungen gegeben, die an allen Kalken durchgeführt wurden und ihre Ergebnisse zusammengefasst. Die Einzelergebnisse aller Proben sind im Anhang aufgeführt.

Der Vergleich von Kalkstein- und Branntkalkeigenschaften zur Analyse ihrer Abhängigkeiten von den Brennbedingungen erfolgt anschließend in den Kapiteln 0

Einfluss der Kalksteinparameter auf die Branntkalkeigenschaften und 5.4 *Einfluss der Sinterparameter auf die Branntkalkeigenschaften*. Spezielle Untersuchungen, die an einzelnen Kalken oder Kalkgruppen durchgeführt wurden, um singuläre Einflüsse aufzuklären, werden in diesen Kapiteln behandelt. Anschließend folgt die Zusammenführung der Ergebnisse zu einem Modell des Kalksinterns in 5.5 *Gesamtmodell*. Der Bezug zum technischen Brennen von Kalk wird in Kapitel 5.6 *Bezug zum technischen Brennen von Kalk* hergestellt.

5.1 Charakterisierung der Gesteinsproben

5.1.1 Petrographie

Die Kalksteinvorkommen in Deutschland umfassen erdgeschichtlich einen weiten Bereich verschiedenster Bildungsbedingungen und zeigen daher eine große Bandbreite an faziellen Ausprägungen (Tab. 5.1). Diese reichen vom Marmor im Erzgebirge bis hin zu rezenten, aber sehr lokal begrenzten Travertin-Bildungen. Natürlich stehen nicht alle diese Vorkommen für die Herstellung von Branntkalk im Abbau, jedoch reicht auch die Bandbreite der Steinbrüche mit Brennbetrieb von devonischen, z. T. tektonisch überprägten Massenkalken über jurassische, häufig fossilreiche Schichtkalke bis hin zu mergelhaltigen Genoman-Kalken der Kreide.

Bei der Auswahl der zu beprobenden Lagerstätten wurde ein besonderes Augenmerk darauf gelegt, möglichst alle Faziesgruppen, welche zur Branntkalkproduktion verwendet werden, abzudecken (Tab. 5.2).

Erdzeit	System	Alter in Mio. Jahre	Gesteine	Hauptvorkommen in Deutschland
Känozoikum	Quartär	0 - 1,8	Wiesenkalk, Seekalk, Travertin	Norddeutsches Becken
	Tertiär	1,8 - 65	Travertin, dichte und erdige Kalkablagerungen	Bodenseegebiet, Mainzer Becken, Voralpenland,
Mesozoikum	Kreide	65 - 142	Schreibkreide, Kalkstein, Kalkmergel	Münsterländer Bucht, Harzvorland, Schleswig-Holstein, Mecklenburg
	Jura	142 - 205	Kalkstein, Dolomit, Kalkmergel	Schwäbisch-fränkischer Jura, Thüringer Becken, Weserbergland, Südschwarzwald
	Trias	205 - 250	Kalkstein, Dolomit	Rheinland-Pfalz, Saargebiet, Süddeutsches Schichtstufenland, Niedersachsen, Hessen, Thüringen, Weserbergland
Paläozoikum	Perm	250 - 295	Kalkstein, dolomitischer Kalkstein, Dolomit	Südharz, Thüringer Wald, Frankenwald
	Karbon	295 - 355	Kalkstein, Dolomit	Rheinisches Schiefergebirge
	Devon	355 - 417	Kalkstein, Dolomit	Rheinisches Schiefergebirge, Harz, Vogtland, Thüringer Wald
	Silur	417 - 443	Kalkstein, dolomitischer Kalkstein, Marmore	Unterharz, Thüringer Wald, Erzgebirge
	Ordoviz	443 - 495	Kalkstein, Marmore	
	Kambrium	495 - 545	Kalkstein, dolomitischer Kalkstein, Dolomit, Marmore	Erzgebirge, Elbtal-Schiefergebirge

Tab. 5.1: Kalkstein- und Dolomitvorkommen in Deutschland (nach: SCHIELE & BERENS 1972, HENNINGSEN & KATZUNG 1998, GOTTHARDT & KASIG 1996)

Probenbezeichnung	Alter	Petrographie / Geologie
A	Kreide (Cenoman)	pelagische Flachmeersedimentation
B	Devon (Mittel- bis Oberdevon)	Massenkalk, ehemaliges Atollriff
C	Devon (Mittel- bis Oberdevon)	Massenkalk der Schwelmfazies
D	Devon (Mitteldevon)	pelagischer Massenkalk (ehemaliges Tiefschwellengebiet)
E	Jura (Malm)	fossilreiche Riffkalke
F (F1 bis F3)	Devon	Stromatoporen- und Korallenriff in Dorpfazies
G	Jura (Malm)	Schwammriffkalk mit Biomikriten und Onkoiden, z. T. sparitisch
H (H und H2)	Jura (Malm)	Bank- und Plattenkalke in Schichtfazies
I	unbekannte Herkunft	Dolomit
J (J3 und J4)	Jura (Malm)	massige Korallenkalksteine
K	Jura (Malm)	Bankkalke und feinbrecciöse, mit Calcit verkittete Kalke
L	Jura (Malm)	Schwamm- und Stromatoporenkalke
M	Jura (Dogger)	oolithische Kalke mit geringmächtigen mergeligen Zwischenlagen
N	Devon (Mittel- bis Oberdevon)	Massenkalk, Rifffazies
O	Trias (Muschelkalk)	plattig-dichte und kristallin-oolithische Kalksteine in Wechsellagerung
P	Perm (Zechstein)	Dolomit der Schwellenfazies
R	Karbon (Unterkarbon)	Kohlenkalk mit Rudit-Arenit, Oolith und Lutit in zyklischer Abfolge, z. T. Crinoiden und tabulate Korallen
S	Devon (Oberdevon)	massig-dichter Riffkalk des back-reef Bereiches, z. T. mit Stromatoporen, Korallen und Brachiopoden
T	Devon (Mittel- bis Oberdevon)	Massenkalk
U	Devon (Mittel- bis Oberdevon)	Massenkalk
V	Devon (Mittel- bis Oberdevon)	massig, dickbankiger Kalkstein mit Bioklasten (Stromatoporen und Korallen)
W	Devon (Mitteldevon)	massiger Stromatoporenriffkalk mit flaserig-lagig eingeregelteten Komponenten (Brachiopodenschill, Korallen, Stromatoporen), lutitisch-arenitisch
X	Devon (Mitteldevon)	dichter, lamellierter, stromatolithischer Algenkalkstein,

Tab. 5.2: Geologie und Petrographie der Gesteinsproben (GOTTHARDT & KASIG (1996), WALTER (1995))
(Nummerierungen beziehen sich auf verschiedene Proben desselben Aufschlusses)

Im Verlauf der Untersuchungen bestätigte sich, dass die Sinterung von Dolomit anderen Gesetzmäßigkeiten unterliegt als die Sinterung von Kalk (BOYNTON 1980). Da im Probenumfang nur zwei Dolomitproben vertreten waren und eine nachträgliche Erweiterung nicht möglich war, konnten zu den Sinterungsprozessen der Dolomite keine speziellen Aussagen getroffen werden.

Die Dolomite werden in den Diagrammen mit aufgeführt und sind gesondert gekennzeichnet.

Die petrographische Analyse der Proben umfasste sowohl röntgendiffraktometrische Analysen zur Bestimmung des Mineralphasenbestandes, als auch Dünnschliffuntersuchungen zur Gefügebeschreibung der Proben.

Die Ergebnisse der Röntgenphasendiffraktometrie sind in Abb. 5.1 dargestellt. Als Hauptbestandteile wurden die Mineralphasen definiert, die bereits vor dem Lösen des Calcits zur Anreicherung der Nebenbestandteile (Kap. 4.2.2) detektiert wurden. Sie sind im Diagramm als vollständig ausgefüllte Flächen dargestellt. Mineralphasen, deren Reflexe erst nach der Behandlung mit Essigsäure im Röntgenphasendiagramm auftraten, sind als Nebenbestandteile identifiziert worden und im Diagramm durch halbgefüllte Flächen gekennzeichnet.

Die einzelnen Proben weisen zum Teil eine große Anzahl an individuellen Nebenbestandteilen auf, so dass eine gegenseitige Überlagerung der Reflexe unterschiedlicher Mineralphasen sehr wahrscheinlich ist. In Kombination mit dem in Kap. 4.2.2 erläuterten, erhöhten Untergrund der Röntgenphasendiagramme unterliegt die Identifikation der Mineralphasen dadurch einem erhöhten Unsicherheitsfaktor. Zusätzlich erschweren die engverwandten Strukturen innerhalb der Phyllosilikatgruppe⁸ durch ihre ähnlichen Netzebenenabstände die Analyse individueller Minerale, so dass die Ergebnisse für unsichere Mineralphasen nur als Mineralgruppe wiedergegeben sind.

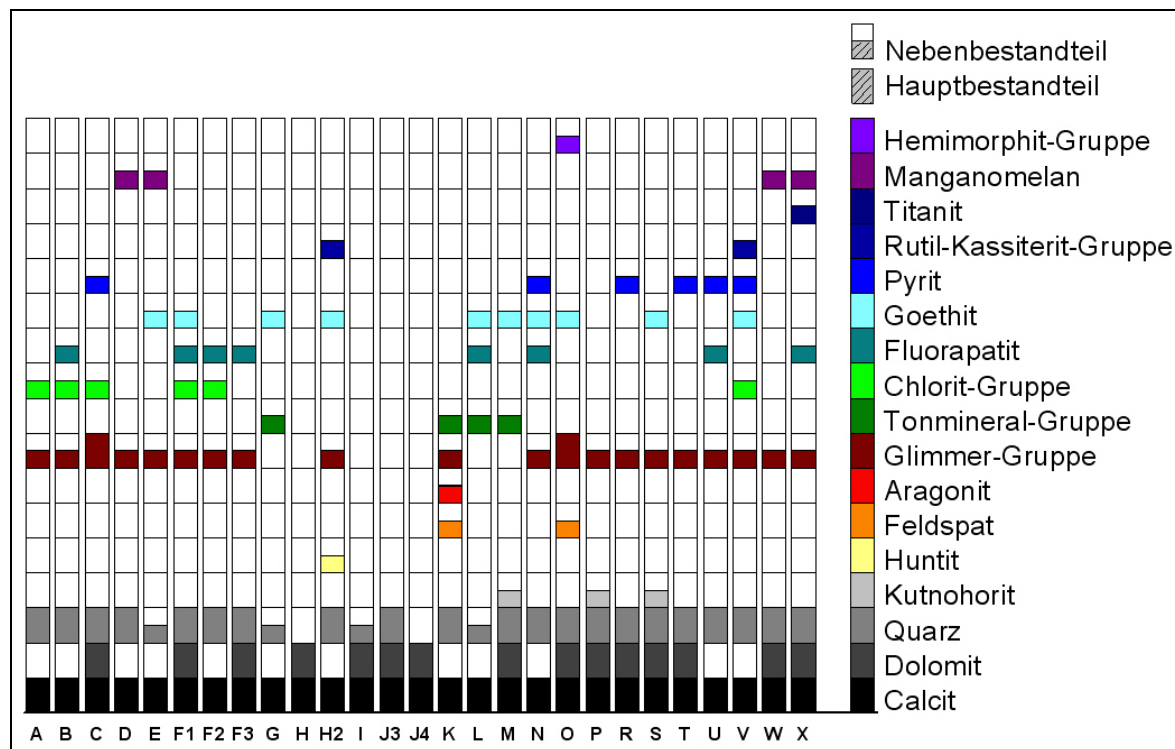


Abb. 5.1: Mineralphasen der Gesteinsproben

⁸ Schichtsilikate z. B. Glimmer, Tonminerale etc.

Die Dünnschliffe wurden durch Abschätzung der Anteile, Größen und ggf. Formen der Minerale im Schliffbild unter dem Polarisationsmikroskop in Anlehnung an die Karbonatklassifikation nach FOLK (1962) und FLÜGEL (1978) ausgewertet. Hierbei stellte sich allerdings recht schnell die Problematik dieser Arbeit dar. Eine definitive und allgemeingültige Faziesbeschreibung für die einzelnen Gesteinsproben ist vor allem aufgrund der Probennahme aus den Ofensteinlagern (Kap. 4.1), die zu einer größeren Varianz zwischen den einzelnen Handstücken innerhalb einer Probengruppe führt, nicht möglich. Ein Beispiel für eine solche Varianz zwischen den Handstücken einer Probe zeigt Abb. 5.2. Das Schliffbild der Probe T reicht von einem gleichmäßigen mikritischen Grundgefüge, in dem sich wenige sparitische Anteile verteilen, bis zu einem Pflastergefüge verzwillingter, calcitischer Einzelkristalle.

Zusätzlich erschweren aber auch Variationen der Petrographie innerhalb der einzelnen Probenstücke, wie sie etwa in Abb. 5.3 zu sehen sind, die Erstellung einer für die vorliegende Fragestellung geeigneten Klassifizierung der Proben. Diese können sowohl synsedimentär durch kleinräumige Wechsel etwa innerhalb einer Rifffgesellschaft oder nachträglich durch Rekrystallisationsprozesse im Bereich tektonischer Spaltenbildung (Klüfte, Risse) bedingt sein.

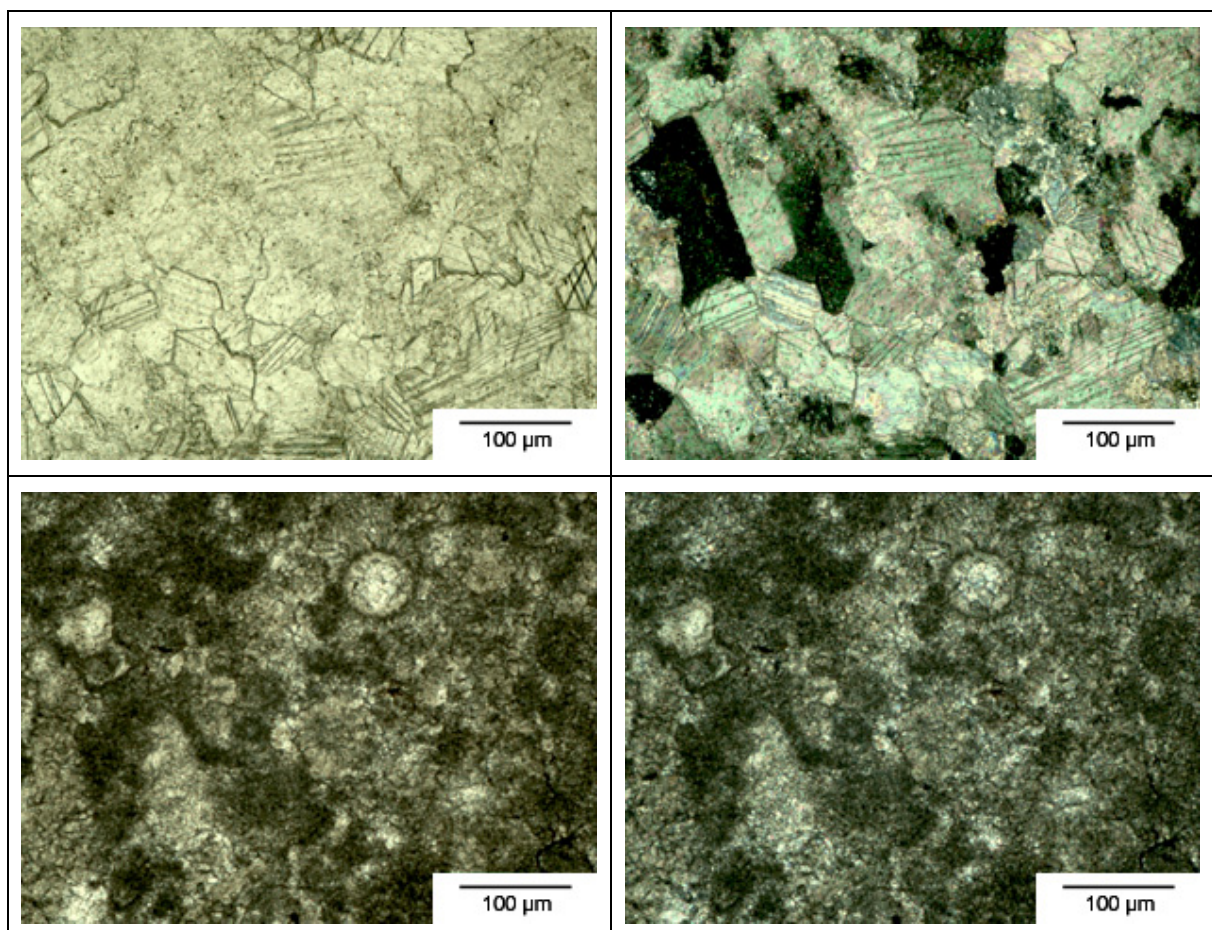


Abb. 5.2: Dünnschliffe der Probe T als Beispiel für ausgeprägte petrographische Varianz verschiedener Probenstücke innerhalb einer Gesamtprobe (links: Durchlicht, rechts: gekreuzte Polarisatoren)

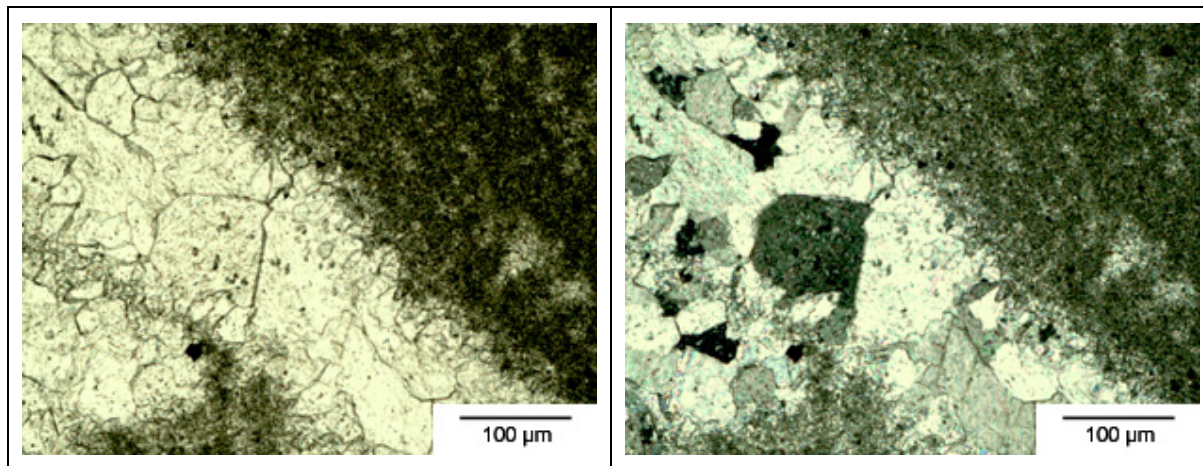


Abb. 5.3: Dünnschliffe der Probe J4 als Beispiel für ausgeprägte petrographische Varianz innerhalb eines Probenstückes (links: Durchlicht, rechts: gekreuzte Polarisatoren)

Nach der Beurteilung und Zusammenfassung aller Dünnschliffe einer Probe wurden die Anteile bestimmter Bestandteile am Gesamtbestand der Probe bzw. die durchschnittlichen Größen der Komponenten abgeschätzt. Daraus lässt sich ein graphisches Schema erstellen, welches einen vereinfachten Probenvergleich erlaubt (Abb. 5.4). Die Fotodokumentation der Dünnschliffe aller Proben zusammen mit ihrer Beschreibung und der Darstellung des Klassifikationssystems nach FLÜGEL ist im Anhang A3 aufgeführt.

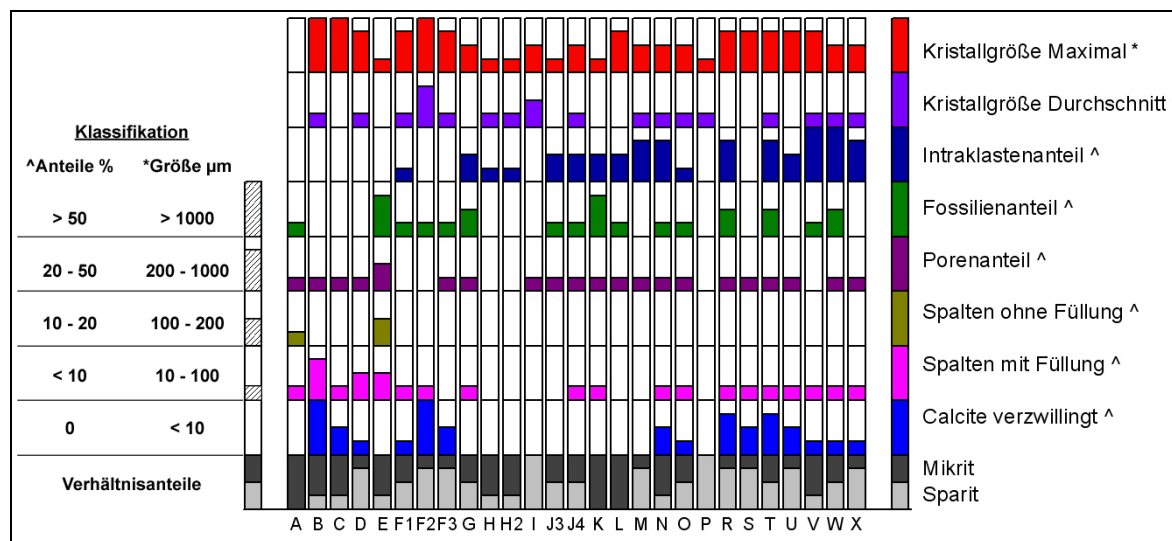


Abb. 5.4: Dünnschliffauswertung der Gesteinsproben

5.1.2 Rohdichte

Die Werte der Gesteins-Rohdichten bestätigen mit ihrer großen Streubreite innerhalb der einzelnen Gesteinsproben die Beobachtung der Dünnschliffanalysen in Bezug auf die Inhomogenität der Proben (Abb. 5.5). Ausgehend vom Stichprobencharakter der Messungen ergibt sich für die zusammengefassten Messergebnisse der einzelnen Proben eine mittlere Standardabweichung von 0,038 mit einem Maximalwert von 0,069 für die Probe K. Die Rohdichtebe-

stimmung der Gesteins-Rohdichten ist aufgrund dieser großen Streuung nicht für eine weitere Analyse der Abhängigkeiten zwischen Kalkstein- und Branntkalkparametern geeignet, da eine Quantifizierung von signifikanten Kalksteinrohdsichten für die einzelnen Proben nicht möglich ist.

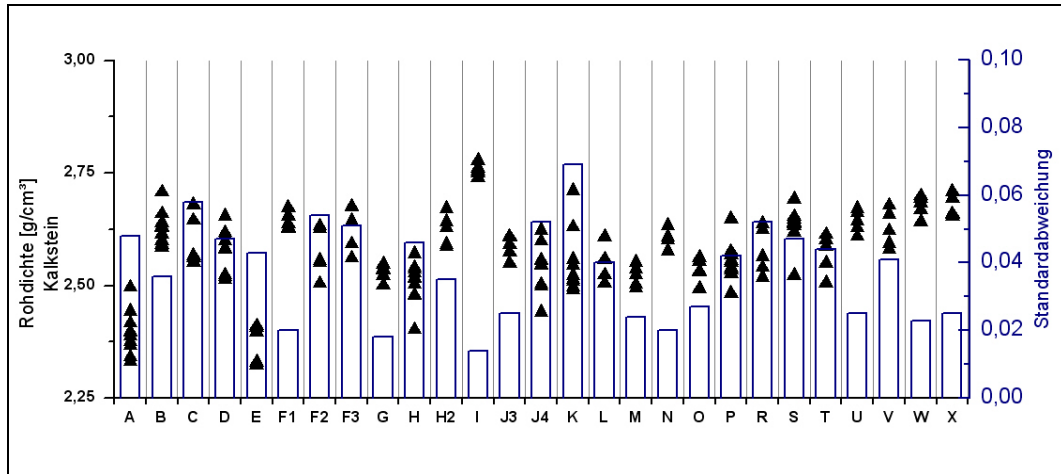


Abb. 5.5: Rohdichte der Gesteinsproben - Ergebnisse der Einzelmessungen inkl. Standardabweichung

5.1.3 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Analyse der Gesteinsproben erfolgte mit den in Kapitel 4.2 beschriebenen Verfahren. Die glühverlustfreien Werte der Kalksteine zeigen eine Spannweite der CaO-Gehalte von 98,8 % bis 79,7 %, während die glühverlustfreien (CaO + MgO)-Gehalte der beiden Dolomite bei 99,9 % und 85,0 % liegen

Die chemische Zusammensetzung der Proben ist in Abb. 5.6 dargestellt. Ein Überblick über die Unterschiede der Nebenbestandteile gibt die zusätzliche, logarithmische Skalierung der Abb. 5.6. Eine tabellarische Übersicht über die chemische Zusammensetzung aller Proben sowohl im Anlieferungszustand, als auch glühverlustfrei gerechnet, gibt Anhang A2.

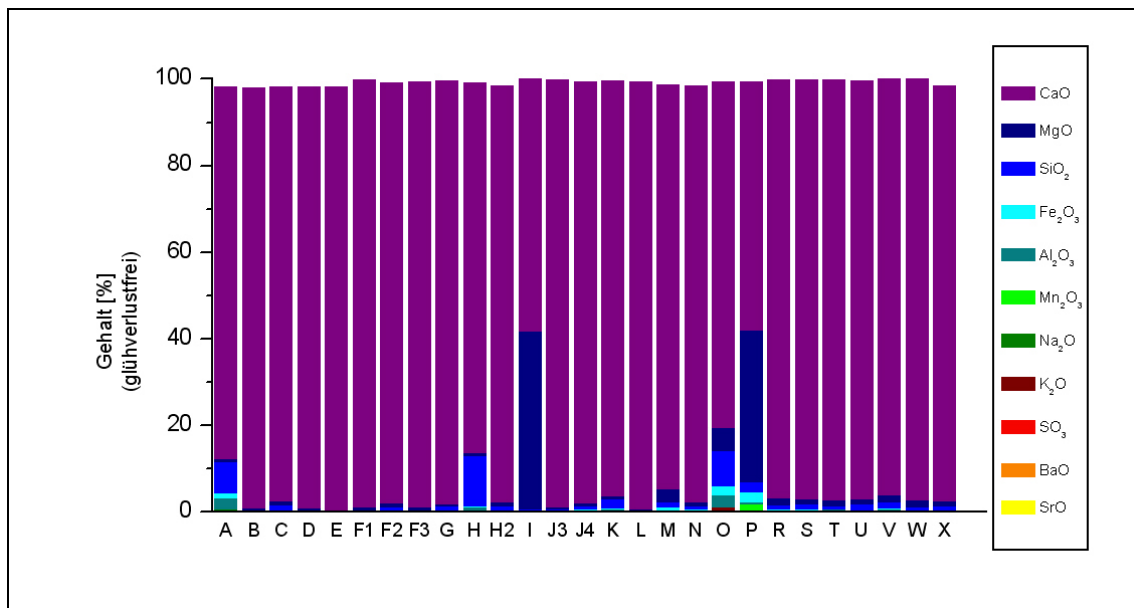


Abb. 5.6: Chemische Zusammensetzung der Kalkproben, glühverlustfrei - lineare Darstellung der Gehalte

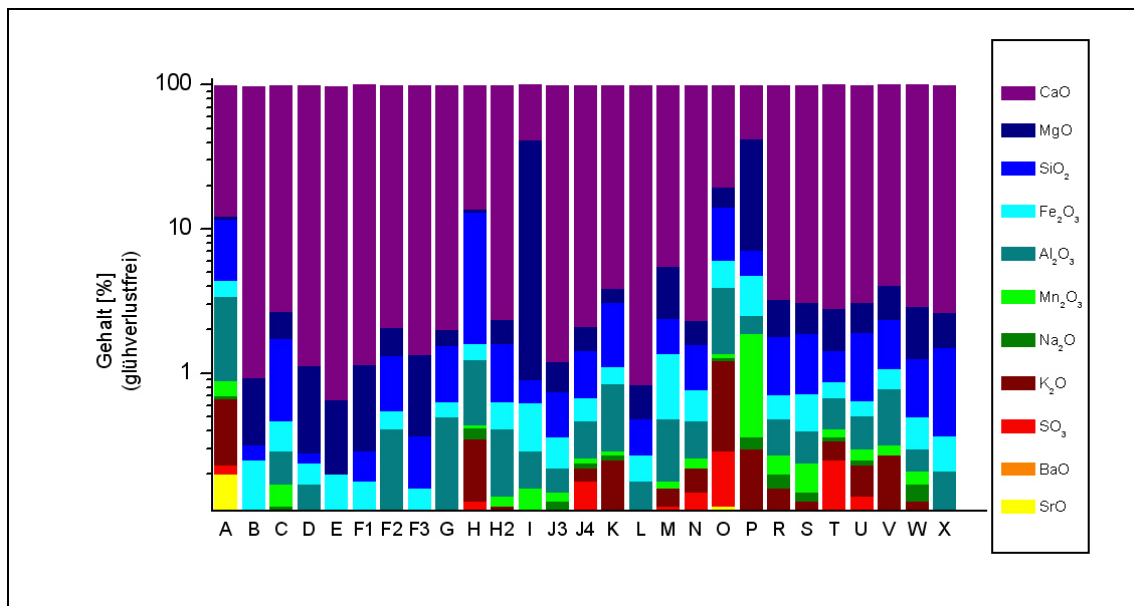


Abb. 5.7: Chemische Zusammensetzung der Kalkproben, glühverlustfrei - logarithmische Darstellung der Gehalte zur Differenzierung der Nebenbestandteile

5.2 Charakterisierung der Branntkalke

5.2.1 Reaktivität

Die Reaktivität der Branntkalkproben wird durch den Zeitpunkt der höchsten Umsatzrate in der logarithmischen Umsatzratenkurve beschrieben (Kap. 4.2.3). Die Kurvenverläufe weisen für alle Proben ein initiales Maximum bei $(0,16 \pm 0,04)$ min auf, welches für viele Proben nach der Calcination singular ausgebildet ist. Aber auch Proben mit einem späteren Umsatzratenma-

ximum zeigen das initiale Maximum, dessen Betrag mit der Höhe des zweiten, dominierenden Maximums abnimmt (Abb. 5.8).

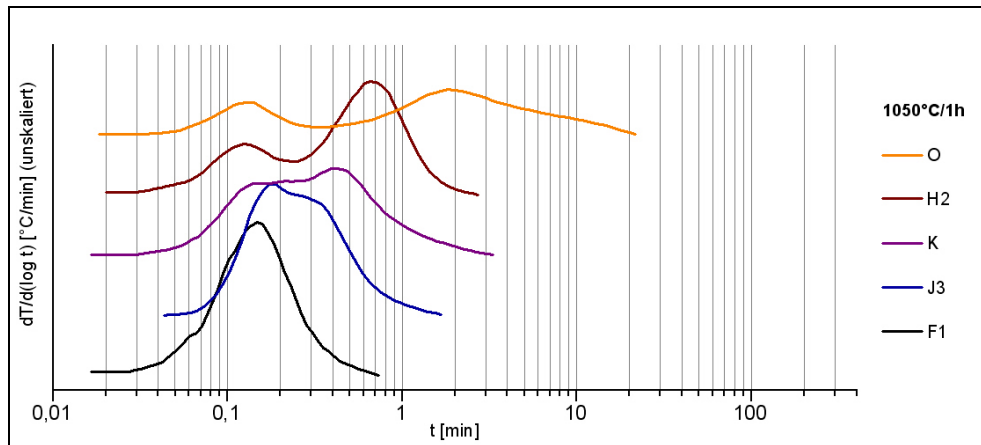


Abb. 5.8: Initial- und Hauptmaximum am Beispiel verschiedener Proben nach 1050°C/1h

Das Initialmaximum wird auch bei technischen Weißfeinkalken und in Versuchen mit kalkgesättigtem Löschwasser anstelle von destilliertem Wasser beobachtet. THOMAS (1970) beschreibt das Initialmaximum ebenfalls bei der Darstellung der Reaktivität als Löschgeschwindigkeit und führt es auf die Hydratation der aktiven Oberfläche zurück, die naturgemäß eine hohe Anzahl an Fehlstellen aufweist. BUTENUTH et al. (1993a) werten die Nasslöschkurve ebenfalls durch Differenzierung aus. Sie deuten das Initialmaximum als eine erste Oberflächenreaktion des Calciumoxids und erklären die anschließende Geschwindigkeitsabnahme durch entstehendes Hydroxid, welches den Reaktionsfortschritt behindert.

Das Auftreten des Initialmaximums lässt sich in Übereinstimmung mit dem Hydratationsmodell von WOLTER et al. (2004) bringen, nach dem sich zu Beginn sehr schnell Calciumhydroxid bildet, bis die Branntkalkpartikel mit der entstandenen Hydroxidschicht bedeckt sind und die Reaktion durch diese diffusionshemmende Schicht verlangsamt wird. Vermutlich wird das Initialmaximum zusätzlich durch eine Belegung der 2 – 4 mm großen Branntkalkpartikel mit Branntkalkstaub gefördert, der als Partikelgrößeneffekt die angebotenen Oberflächen für die erste Reaktion erhöht.

Das Auftreten von Branntkalken mit singulärem Maximum (= Zusammenfallen von Initial- und Hauptmaximum) beschränkt sich auf die reinen Calcinationsversuche (1050°C/1h) und ist selbst bei diesen Brennbedingungen nicht bei allen Proben vertreten (15 von 27 Proben). Nach den Sinterversuchen zeigen die Ableitungen generell mindestens ein weiteres, z. T. auch zwei weitere Maxima (bi- bzw. multimodale Verteilung). Das Erscheinen der sekundären Maxima zeigt eine Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit an. Der Reaktionsfortschritt der Löschreaktion wird durch die Behinderung des Wasserzutritts zu tiefer liegenden Kristallitbereichen aufgrund von Fehlstellenausheilung, Kristallitvergrößerung und Oberflächenabbau verlangsamt. Diese Veränderungen sind Effekte einer beginnenden Sinterung.

Die bimodalen Kurven der Calcinationsversuche entwickeln sich scheinbar aus dem Initialmaximum (Abb. 5.8). Bi- oder multimodale Kurvenverläufe treten bei Bränden mit Sinterbedingungen generell auf. Sie unterscheiden sich aber zum Teil erheblich im Zeitpunkt ihres Umsatzratenmaximums.

Die quantitative Beschreibung der Branntkalkreaktivität erfolgt über die Zeitspanne bis zum Erreichen der höchsten Umsatzrate, welche durch die Lage des Maximums markiert ist. Bei Proben mit bi- bzw. multimodalen Kurvenverläufen wird dabei grundsätzlich das Umsatzratenmaximum mit dem höchsten Ordinatenwert herangezogen. Abb. 5.9 zeigt die Auswahl des bestimmenden Umsatzratenmaximums am Beispiel einiger multimodal verteilter Kurven. Die Probe D weist nach dem Brennversuch bei 1050°C/1h - 1200°C/2h neben dem Initialmaximum bei 0,12 min zwei weitere Maxima bei 6,3 min (49,7 °C/min) und 56,2 min (51,6 °C/min) auf. Aufgrund der höheren Geschwindigkeit wird das Maximum bei 56,2 min für die weitere Auswertung herangezogen. Das Auftreten multimodal verteilter Kurven ist auf petrographische Varianzen innerhalb der Probe zurückzuführen (Kap. 5.3.4).

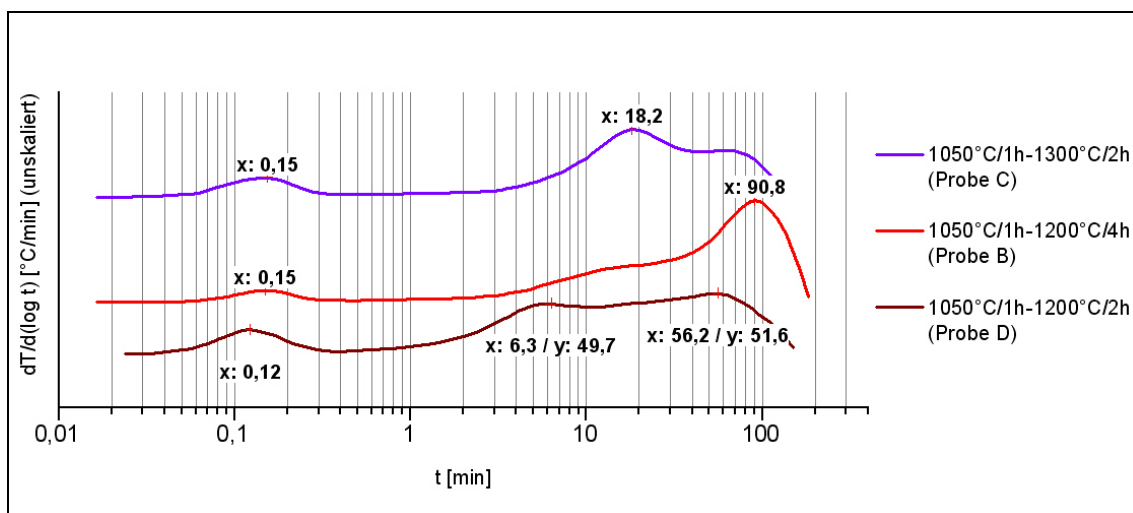


Abb. 5.9: Beispiele zur Auswahl des bestimmenden Maximums multimodaler Kurven nach dem Ordinatenwert

Die Reaktivitäten der verschiedenen Proben zeigen für die jeweiligen Brennbedingungen eine weite Spannbreite. So steht z. B. bei 1050°C/1h – 1100°C/2h dem Minimalwert von 0,9 min (Probe W) ein maximales Umsatzratenmaximum von 91,0 min (Probe L) entgegen. Da sich die Proben auch im Grad ihres Reaktivitätsabbaues voneinander unterscheiden, vergrößern sich die Beträge dieser Spannweite mit zunehmender Sinterung und für die jeweiligen Brennparameter wird das Minimum durch unterschiedliche Proben erreicht. Dagegen sintert die Probe L derart stark, dass sie bei allen Brennbedingungen die geringste Reaktivität und damit grundsätzlich die längste Zeitdauer bis zum Erreichen der maximalen Umsatzraten aufweist (Abb. 5.10).

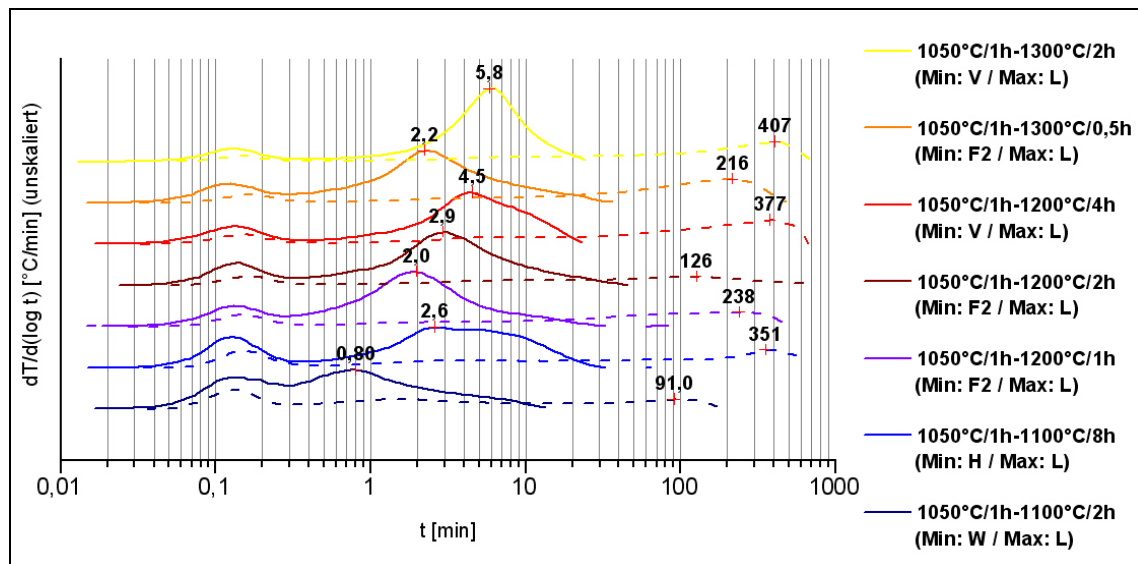


Abb. 5.10: Minimal- und Maximalwerte der Umsatzratenmaxima η für die jeweiligen Brennbedingungen
 durchgezogene Linie: Umsatzrate der Probe mit schnellstem Umsatzratenmaximum
 gestrichelte Linie: Umsatzrate der Probe mit langsamsten Umsatzratenmaximum

Die untersuchten Proben lassen sich sowohl in Bezug auf die Reaktivität nach definierten Brennbedingungen, als auch nach ihrem Reaktivitätsabbau bei zunehmenden Sinterbedingungen charakterisieren. Dabei ist der Abbau der Branntkalkreaktivität durch die Verlängerung der Zeit bis zum Erreichen des Umsatzratenmaximums gekennzeichnet, d.h. ein höherer Wert ist gleichbedeutend mit einer Abnahme der Reaktivität. Die Entwicklung dieses Reaktivitätsabbaues wurde für jede Probe als Umsatzrate gegen die Sinterdauer der jeweiligen Temperatur aufgetragen. Die Sinterversuche schließen sich an die Calcination der Proben an, daher entspricht in der Darstellung der Wert der Reaktivität nach Calcinationsbedingungen ($1050^{\circ}\text{C}/1\text{h}$) ohne anschließenden Aufenthalt in der Sinterzone dem Zeitpunkt t_0 .

In Abb. 5.11 werden die am häufigsten auftretenden Reaktivitätsentwicklungen kurz vorgestellt, während sich die Diagramme aller Proben im Anhang A5 (Logarithmierte Umsatzraten) und A6 (Reaktivitätsentwicklung) befinden.

Die Proben O und J3 sind Beispiele für einen geringen bis mittleren Abbau der Reaktivität über die gesamte Bandbreite der Sinterversuche, wobei die Probe O durch einen besonders geringen Abbau der Reaktivität auffällt. Die Umsatzratenkurve der Probe O zeigt bereits nach $1050^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ eine klar bimodale Verteilung (Abb. 5.8). Es ist anzunehmen, dass die Sinterung dieser Probe bereits in der Calcinationszone des Ofens beginnt und in einer Weise abläuft, dass ein weiterer Reaktivitätsabbau in der Sinterzone verhindert wird. Die Probe J3 dagegen zeigt zwar ebenfalls bei 1100°C einen nur geringen Reaktivitätsabbau über die Zeitdauer, mit zunehmender Temperatur werden die Umsatzratenmaxima dagegen aber deutlich später erreicht. Die Sinterung wird somit erst ab einer bestimmten Temperatur deutlich wirksam und führt dann direkt zu Beginn zum stärksten Abbau der Reaktivität. Im Verhältnis zum starken Reaktivitätsabbau zu

Beginn der Sinterung erfolgt die Abnahme über den weiteren Zeitverlauf mit erheblich geringeren Beträgen.

Die Proben B und F1 sind Beispiele für sehr stark sinternde Proben, deren Reaktivitäten sich jedoch unterschiedlich entwickeln. Die Probe B baut vor allem nach der Calcination fast schlagartig ihre Reaktivität ab, um dann nur noch verhältnismäßig moderate Entwicklungen zu zeigen, während die Probe F1 einen nahezu linearen Verlauf aufweist, der bei 1200 °C und 1300 °C durch eine stärkere Zunahme der Umsatzrate zu Beginn der Sinterung unterbrochen wird.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei allen Proben der größte Reaktivitätsabbau zu Beginn der Sinterung stattfindet. Die Absolutbeträge von Anfangs- und Gesamtabbau, welche im Grunde die Sinterneigung der Proben definieren, können sich aber deutlich von einander unterscheiden. Viele Proben weisen unabhängig von ihrer generellen Sinterneigung außerdem zwischen 1100 °C und 1200 °C eine sprunghafte Zunahme des Reaktivitätsabbaues auf. Hier steht erst durch die höhere Temperatur ausreichend Energie für die Initiierung der Sinterprozesse zur Verfügung.

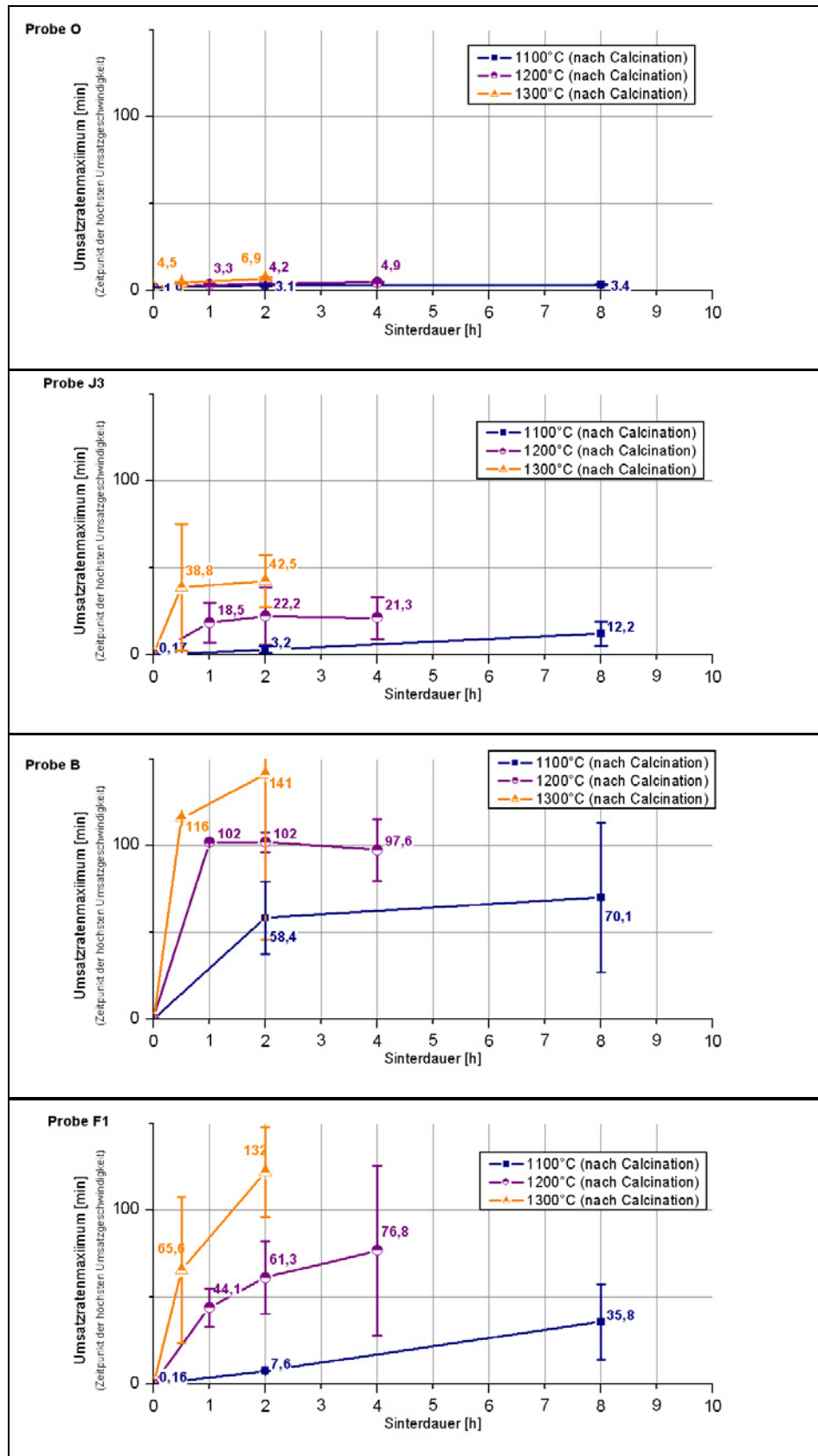


Abb. 5.11: Beispiele für unterschiedliche Entwicklungen der Umsatzrate mit zunehmender Sinterung (Zunahme des Umsatzratenmaximums η = Abbau der Reaktivität)

5.2.2 Branntkalk-Rohdichte und ihre Korrelation zur Reaktivität

Die Rohdichte der Branntkalkproben nimmt bei zunehmender Sinterung durch die auftretende Sammelkristallisation zu. Da die Reaktivität eine Funktion der Rohdichte ist, ergibt sich für die beiden Parameter eine Korrelation, die in Abb. 5.12 graphisch dargestellt ist.

Das Bestimmtheitsmaß der Korrelation wird durch die, im Verhältnis zu der Rohdichte, größere Messunsicherheit der Umsatzrate reduziert. Einfluss nehmen hierbei die Temperaturwechselwirkungen mit der Umgebung bei höheren Umsatzraten, die Reduktion auf einzelne Maxima bei multimodaler Verteilung der Umsatzratenkurve und die nicht vermeidbare Ungenauigkeiten der Temperatur-Zeitfassung zu Beginn der Reaktion bei sehr schnell anlaufenden Löschreaktionen.

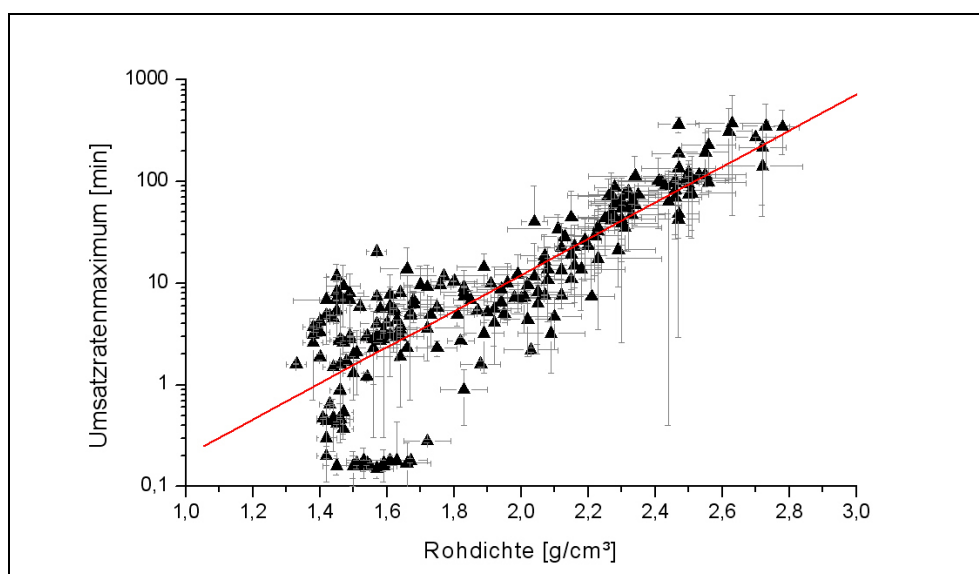


Abb. 5.12: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten aller Brennversuche bei Luftatmosphäre (Darstellung der Korrelation für einzelne Brennversuche im Anhang A7)

Die Ergebnisse der Rohdichten und Umsatzratenmaxima der Branntkalkproben korrelieren gut, so dass die generelle Datenanalyse auf den Werten der Rohdichten aufgebaut werden kann. Die Rohdichtewerte repräsentieren die Sintereigenschaften der Proben mit geringeren Messunsicherheiten als die Umsatzratenmaxima. Materialvariationen innerhalb einer Probe werden in ihrer Materialbandbreite als Mittelwert wiedergegeben anstelle der Überrepräsentation eines Einflussfaktors bei Auswahl des Hauptmaximums multimodal verteilter Umsatzratenkurven. Ebenso unterliegt die Rohdichte nicht den erhöhten Messunsicherheiten der Reaktivitätsmessung bei stark gesinterten Proben. Im teiladiabaten Dewar-Gefäß führen die Wärmeverluste während des langsamen Reaktionsfortschrittes dieser Proben zu hohen Messwerteschwankungen, die im Extremfall (Reaktionsdauer > 300 min) nicht reproduzierbare Messwerte ergeben können (Abb. 5.13).

Aus diesen Gründen basiert die weitere Analyse der Einflussparameter vor allem auf der Ermittlung der Rohdichten, die im direkten Zusammenhang mit der Reaktivität stehen. Für Detailbetrachtungen der Faziesanalyse werden diese Daten mit den Umsatzraten ergänzt, so dass der direkte Einfluss dieser speziellen Parameter sichtbar wird.

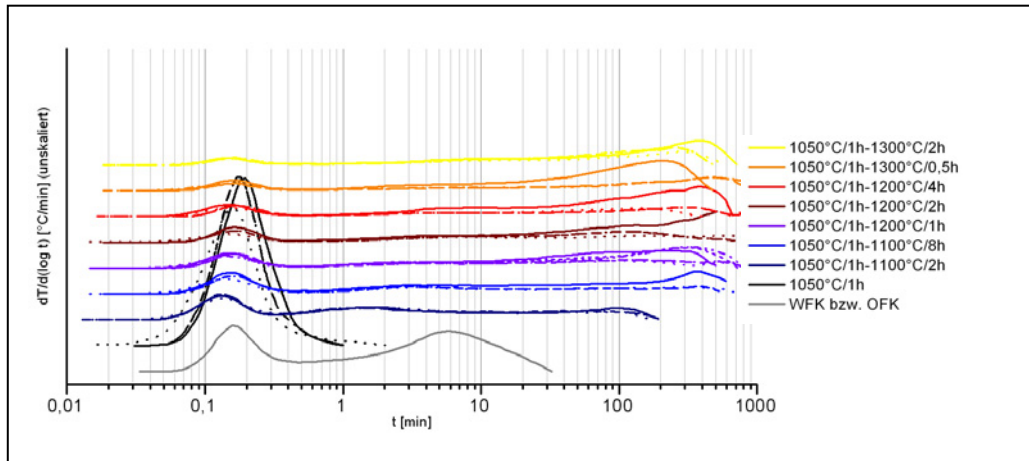


Abb. 5.13: Beispiel für nicht reproduzierbare Reaktivitätsmessungen durch Reaktionszeiten über 300 min (Probe L), verschiedene Strichtypen zeigen Wiederholungsmessungen

5.2.3 Verdichtungsgrad

Mit der Berechnung des Verdichtungsgrades wird die Rohdichte der Branntkalkes auf die Reindichte von CaO als dem theoretischen Maximalwert bei vollständiger Verdichtung bezogen. Dadurch wird der Grenzwert dieses Parameters herausgestellt und die Zeit- bzw. Temperaturabhängigkeit der Proben kann direkt in Bezug auf die theoretisch mögliche maximale Verdichtung analysiert werden.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Kalksinterung wurden die Verdichtungsgrade der Proben nach zweistündiger Sinterung bei verschiedenen Temperaturen⁹ aufgetragen (Abb. 5.14). Dabei zeigt sich, dass die Temperaturabhängigkeit des Verdichtungsgrades bei gegebener Zeitdauer einer linearen Funktion entspricht, deren Steigung proportional zur Sinterfreudigkeit der Probe zunimmt. Proben mit einem hohen Hartbrandpotenzial¹⁰ verfügen bereits nach 1050°C/1h - 1100°C/2h über eine höhere Verdichtung, deren weitere Zunahme mit steigender Temperatur in der Regel außerdem stärker ausgeprägt ist als dies bei Proben geringeren Hartbrandpotenzials der Fall ist. Der Verdichtungsgrad nach 1050°C/1h - 1100°C/2h gibt also bereits einen Hinweis auf das Sinterverhalten der Probe bei höheren Temperaturen.

⁹ analysierte Brennversuche: 1050°C/1h - 1100°C/2h
1050°C/1h - 1200°C/2h
1050°C/1h - 1300°C/2h

¹⁰ Das Hartbrandpotenzial ergibt sich aus der Sinterfreudigkeit / -neigung des Kalkes. Proben mit einem hohen Hartbrandpotenzial zeichnen sich durch eine starke Sinterneigung aus

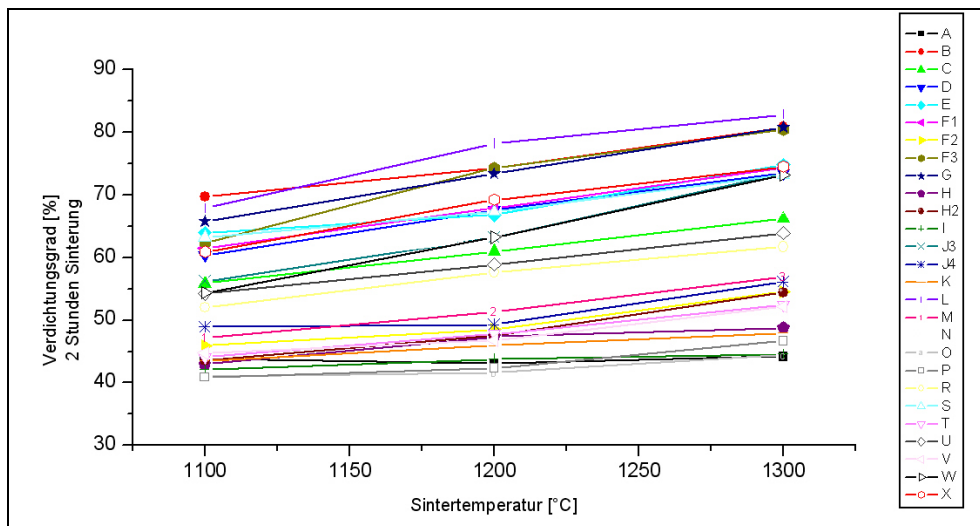


Abb. 5.14: Verdichtungsgrad bei 2 Stunden Sinterdauer für verschiedene Temperaturen

Zur Analyse der Zeitabhängigkeit der Kalksinterung wurde der Verdichtungsgrad nach der Calcination (1050°C/1h) als Startpunkt t_0 angenommen und der Verdichtungsgrad für die jeweilige Sintertemperatur über die Zeit aufgetragen (Abb. 5.15 bis Abb. 5.17). Die höchste Verdichtungszunahme zeigt sich unabhängig von der gewählten Temperatur zu Beginn der Sinterversuche. Die Beträge der Verdichtungszunahme werden mit weiterer Sinterdauer immer geringer und laufen auf einen Grenzwert zu. Die Zeitabhängigkeit des Verdichtungsgrades entspricht damit einer e-Funktion.

Die stärkste Verdichtungszunahme aller Proben zu Beginn der Sinterung zeigen die Proben mit dem höchsten Hartbrandpotenzial, wobei die Proben bereits zum Zeitpunkt t_0 , also direkt nach der als solche definierten Calcinationszone (1050°C/1h), unterschiedliche Verdichtungsgrade aufweisen, die sich proportional zum Hartbrandpotenzial der Proben verhalten.

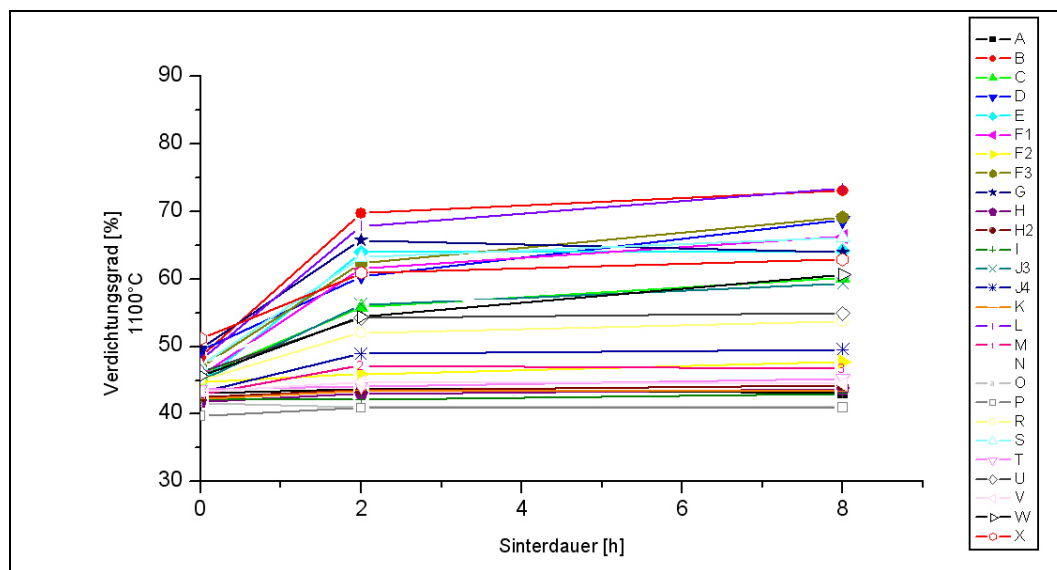


Abb. 5.15: Verdichtungsgrad bei 1100°C Sintertemperatur (t_0 entspricht 1050°C/1h)

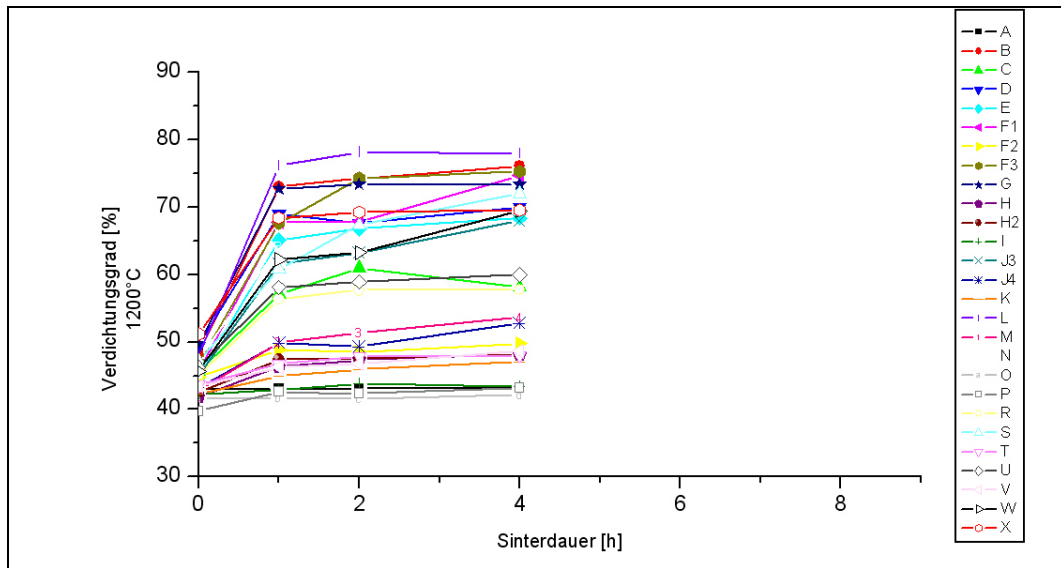


Abb. 5.16: Verdichtungsgrad bei 1200°C Sintertemperatur (to entspricht 1050°C/1h)

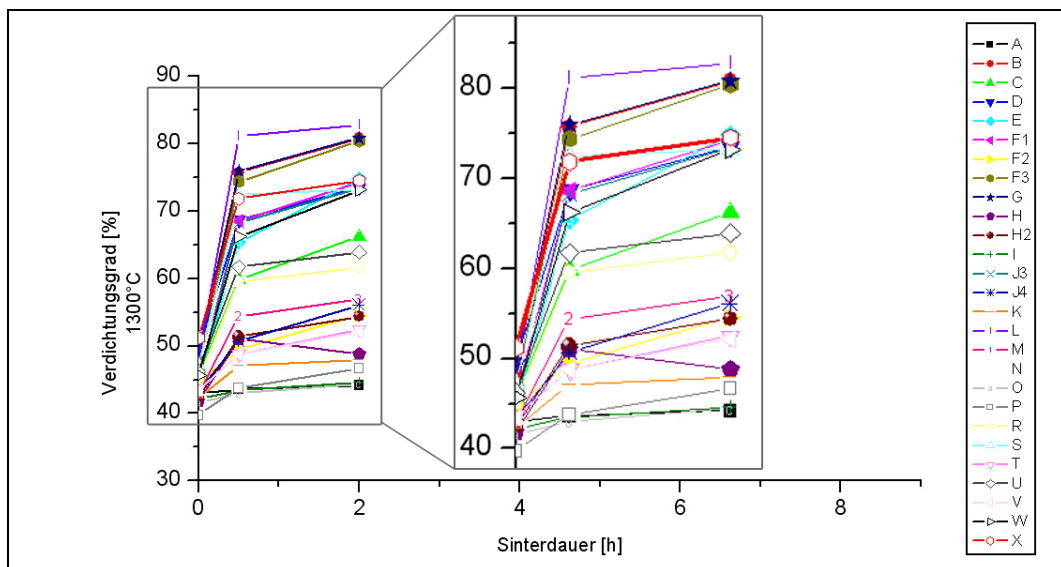


Abb. 5.17: Verdichtungsgrad bei 1300°C Sintertemperatur (to entspricht 1050°C/1h) mit Ausschnittsvergrößerung

Eine Ausnahme vom beschriebenen Sinterverhalten stellt die Probe X dar, die mit einem sehr hohen Verdichtungsgrad aus der Calcinationszone kommt, welcher eine stark ausgeprägte Sinterfreudigkeit vermuten ließe. Die erwartete starke Verdichtungs Zunahme zeigt die Probe aber erst bei einer Sintertemperatur von 1300°C, während das Sinterverhalten bei niedrigeren Temperaturen nur mäßig ausgeprägt ist. Offensichtlich erfährt die Probe in der Calcinationszone bereits eine erste Sinterung, die zwar in der Sinterzone noch weiter fortschreitet, jedoch erst bei höheren Temperaturen eine deutliche Zunahme erfährt.

5.2.4 Spezifische Oberfläche nach Calcination

Die Messung der spezifischen Oberfläche nach BET erfolgte ausschließlich nach den Brennversuchen bei 1050°C/1h, da die spezifische Oberfläche der Proben in der Sinterzone des Ofens so stark abnahm, dass die Werte bereits im Bereich der Messunsicherheit der Bestimmungsmethode lagen. Die spezifischen Oberflächen nach 1050°C/1h wurde gegen die Rohdichten der Proben nach anschließender Sinterung aufgetragen (Abb. 5.18). Es werden in diesem Fall also Parameter der Proben nach unterschiedlichen Brennversuchen verglichen. Die Analyse dieses Zusammenhangs liefert eine klare Korrelation der Parameter ‚spezifische Oberfläche nach der Calcinationszone‘ und ‚Rohdichte nach der Sinterzone‘. Proben mit einer hohen spezifischen Oberfläche nach 1050°C/1h zeigen bei weiterer Sinterung eine stärkere Verdichtung als Proben mit geringer spezifischer Oberfläche nach der Calcination.

Demnach ist das weitere Sinterverhalten der Kalke bereits nach den Brennversuchen in der Calcinationszone im Gefüge der Proben festgelegt und messbar. Die Ergebnisse zeigen, dass es zulässig ist, aus den Eigenschaften der Proben nach 1050°C/1h auf die Sintereigenschaften der Proben bei weiterer Temperaturbeaufschlagung zu schließen.

Die Korrelationen der spezifischen Oberfläche nach Calcination mit den Rohdichten der Proben für alle Sinterversuche sind in Anhang A10 dargestellt.

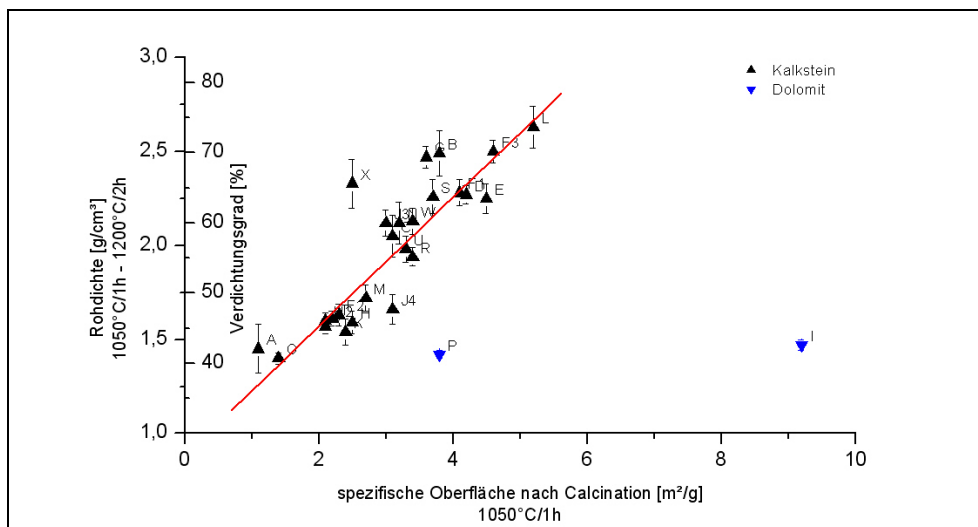


Abb. 5.18: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach Calcination (1050°C/1h) und Sinterrohddichte (1050°C/1h – 1200°C/2h)

Obwohl die Bestimmung der spezifischen Oberfläche keine direkte Partikelgrößenmessung ist, kann nach geometrischen Gesichtspunkten vorausgesetzt werden, dass eine hohe spezifische Oberfläche mit geringen Partikelgrößen einhergeht, wie sich bei Betrachtung des Branntkalkgefüges im REM bestätigt. Unter der Annahme, dass Schwindung und Verdichtung bei der Betrachtung von Sinterprozessen Ausdruck desselben Vorganges sind, kann die Korrelation

von spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und der Rohdichte nach der Sinterung mit der linearen Schwindungsgleichung erklärt werden (HEINRICH 2003):

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)^q = K \cdot \frac{\gamma a^3 D_s}{kT} \cdot r^s t \quad (13)$$

mit	$\Delta L/L$	lineare Schwindung
	K, n, m, q, s	Konstanten der jeweiligen Diffusionsmechanismen
	γ	Oberflächenenergie
	a^3	Leerstellenvolumen
	D_s	Selbstdiffusionskoeffizient
	k	Boltzmann-Konstante
	r	Partikelradius
	t	Sinterdauer.

Die Konstanten nehmen in Abhängigkeit vom jeweiligen Diffusionsmechanismus unterschiedliche Werte an, wobei der Wert des Exponenten s immer negativ ist, so dass die Schwindung und damit auch die Verdichtung mit geringerer Kristallitgröße zunehmen. Der Grund liegt in der größeren Anzahl an Kontaktstellen bei feinerem Pulver, die eine Verkürzung der Diffusionswege zur Folge haben (HEINRICH 2003).

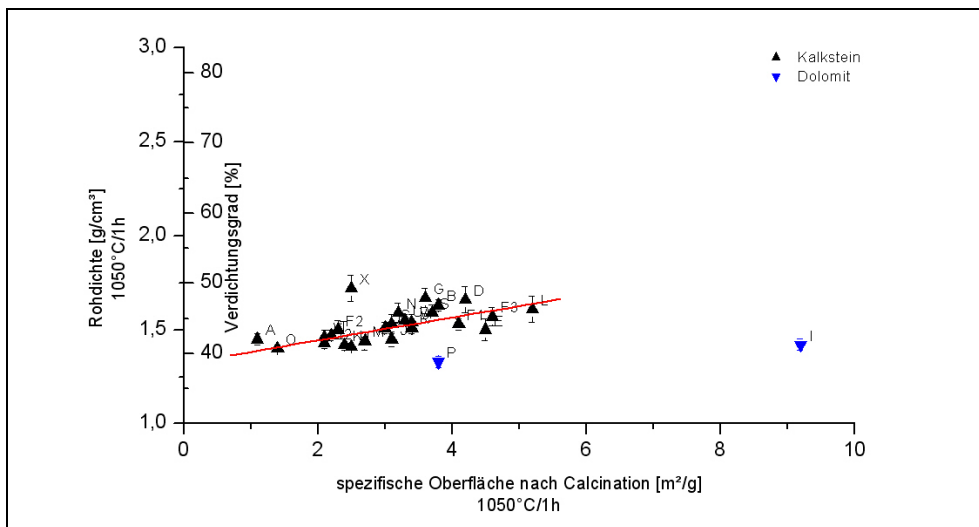


Abb. 5.19: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Rohdichte jeweils nach Calcination (1050°C/1h)

Die Gegenüberstellung der spezifischen Oberfläche mit der Rohdichte nach der Calcinationszone zeigt ebenfalls die oben beschriebene Tendenz mit höherer Oberfläche bei erhöhter Rohdichte, obwohl es sich bei diesen Rohdichten nicht um Proben aus der Sinterzone handelt (Abb. 5.19). Damit wäre in der Tatsache, dass nach der Calcination eine Kopplung von höheren Rohdichten mit höheren spezifischen Oberflächen mit zunehmendem Hartbrandpotenzial besteht, ein gewisser Widerspruch zu vermuten.

Ob diese leicht erhöhten Rohdichten mit einer beginnenden Sinterung in der Calcinationszone in Zusammenhang gebracht werden können, ist fraglich, da diese eigentlich zu einer Abnahme der spezifischen Oberfläche aufgrund von Kristallitvergrößerung führen müsste. Im Raster-elektronenmikroskop zeigen die Proben ein zusammenhängendes Gefüge, in dem die CaO-Kristallite teilweise die ursprünglichen Calcitkristalle pseudomorph nachbilden und einzelne Individuen noch nicht zu erkennen sind (Abb. 5.20). Anzeichen von Sammelkristallisation gibt es nicht, wodurch sich auch die hohe spezifische Oberfläche erklärt.

Die Angaben zur Rohdichte von Weichbränden reicht von $< 1,4 \text{ g/cm}^3$ (OATES 1998) bis $1,5 - 1,8 \text{ g/cm}^3$ (SCHIELE & BERENS 1972). Die leicht erhöhten Rohdichten der Proben mit hohem Hartbrandpotenzial nach der Calcination sind nicht die Folge einer beginnenden Sinterung, sondern entstehen aufgrund der Feinkristallinität des CaO bei verhältnismäßig dichtem Gefügeaufbau.

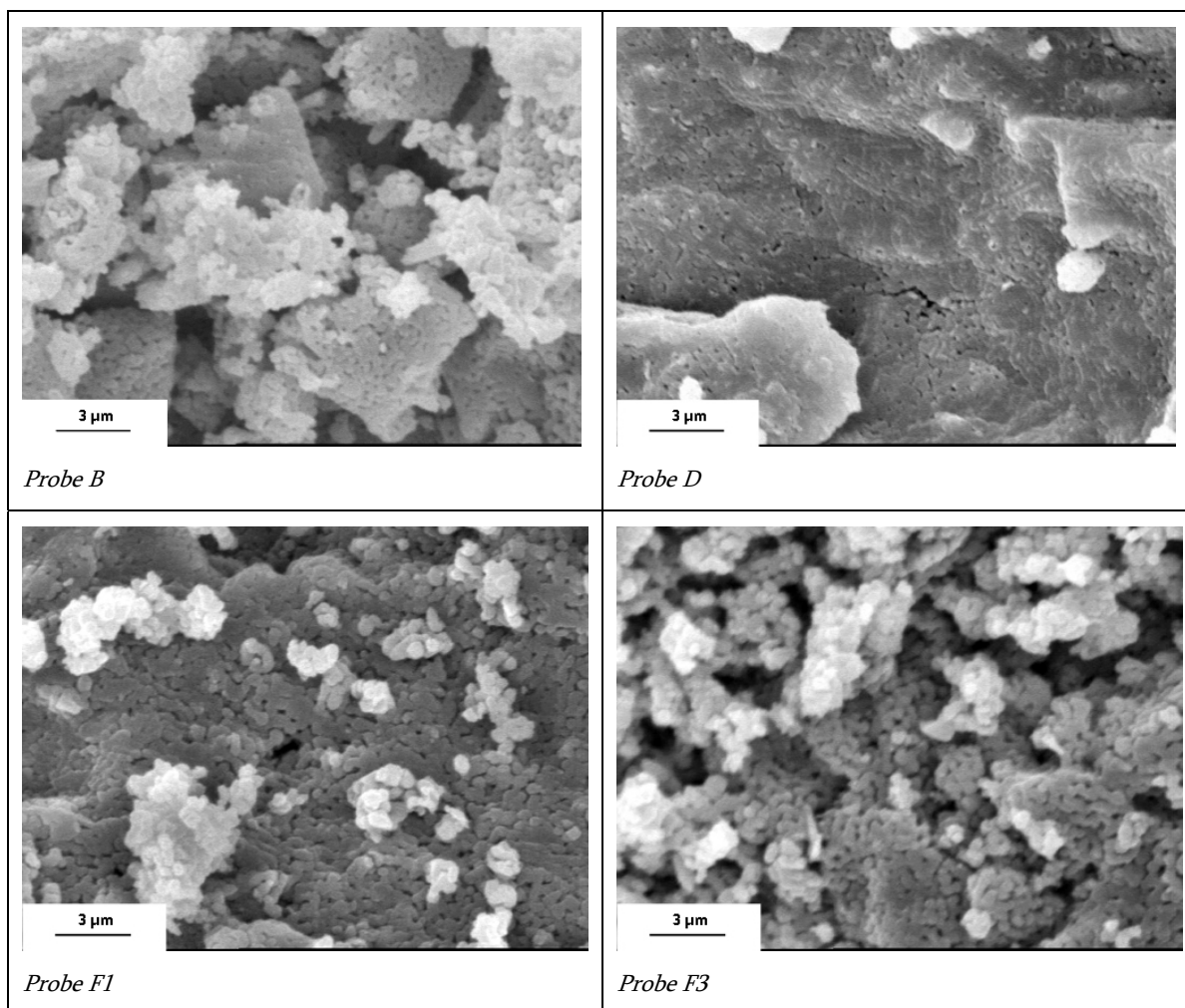


Abb. 5.20: Branntkalkgefüge von Kalken mit hohem Hartbrandpotenzial nach $1050^\circ\text{C}/1\text{h}$

5.3 Einfluss der Kalksteinparameter auf die Branntkalkeigenschaften

5.3.1 Kalkstandard

Der Kalkstandard KSt wurde als Maß für den Anteil oxidischer Verunreinigungen herangezogen. Er stammt ursprünglich aus der Zementchemie und gibt den gesamten CaO-Gehalt des Rohstoffes im Verhältnis zu dem CaO-Gehalt an, welcher durch Bildung von Zementklinkerphasen an SiO₂, Al₂O₃ und Fe₂O₃ gebunden werden kann:

$$\text{KSt} = \frac{\text{CaO}}{\text{CaO}_{\text{max}}} [\%] \tag{14}$$

mit $\text{CaO} = \text{CaO}_{\text{gesamt}} \cdot 100$

$$\text{CaO}_{\text{max}} = (2,8 \cdot \text{SiO}_2) + (1,18 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + (0,65 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

CaO_{max} entspricht in dieser Gleichung dem Bereich im Vierstoffsystem CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂, in dem bei maximalen Gehalt an CaO noch eben kein freies CaO auftritt (LOCHNER 2000). Die Werte der untersuchten Proben reichen von KSt = 250 bei Kalken mit hohen Gehalten an Nebenbestandteilen bis zu KSt = 90.000 bei sehr reinen Kalken.

Der Kalkstandard der Gesteinsproben wurde gegen die Rohdichten der Branntkalke aufgetragen. Die Ergebnisse zeigen für die verschiedenen Brennparameter unterschiedliche Absolutwerte, ihr Trend ist aber in allen Fällen gleich. Im Folgenden werden daher nur die Ergebnisse der Brennversuche 1050°C/1h sowie 1050°C/1h - 1200°C/2h dargestellt. Eine Gegenüberstellung der Rohdichten aller Brennversuche und des Kalkstandards wird in Anhang A13 gegeben.

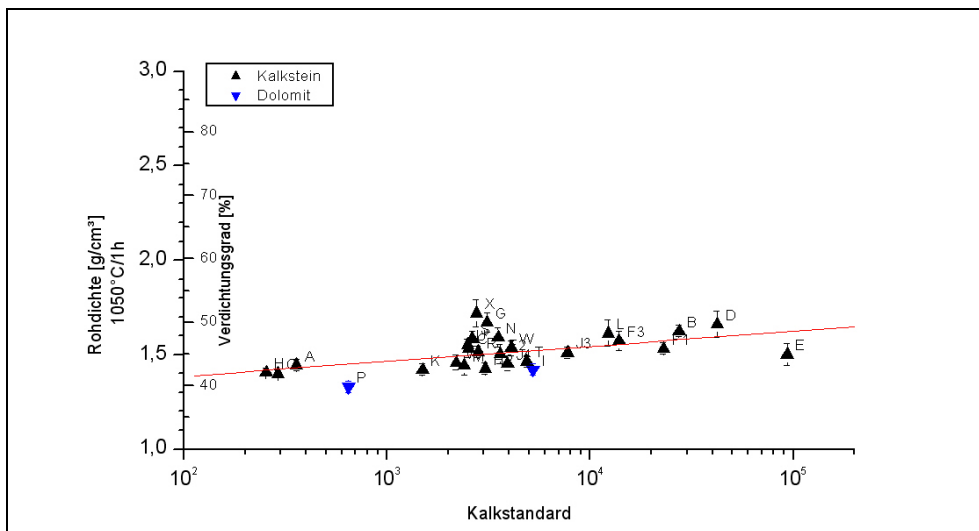


Abb. 5.21: Korrelation zwischen Rohdichte und Kalkstandard (1050°C/1h)

Nach der Calcinationszone (1050°C/1h) betragen die Rohdichten 1,3 bis 1,7 g/cm³, was einem Verdichtungsgrad von 38,7 bis 50,6 % entspricht. Es besteht ein gewisser Trend zur Zunahme der Rohdichte bei höherem Kalkstandard, allerdings weist der Bereich des mittleren Kalkstandards ebenfalls Proben mit erhöhter Rohdichte auf (Abb. 5.21).

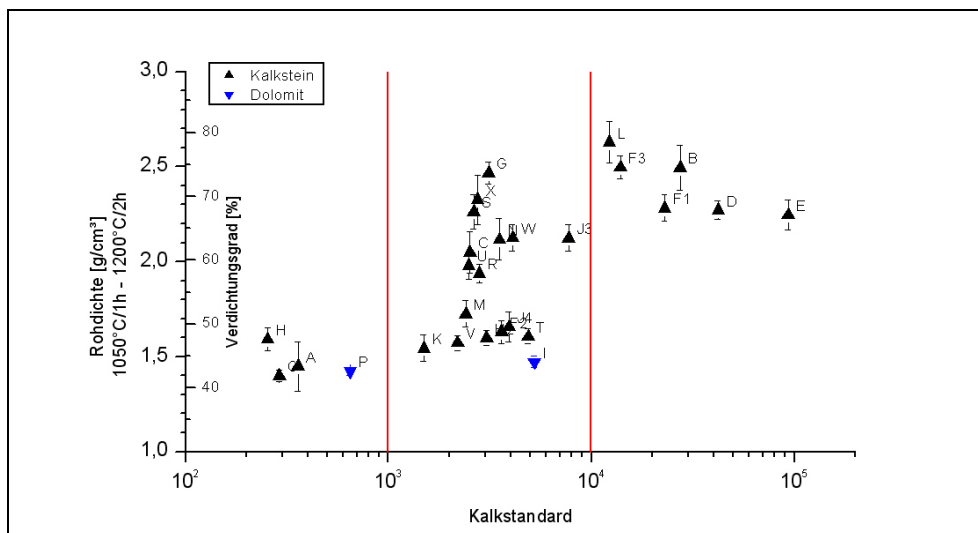


Abb. 5.22: Abhängigkeiten zwischen Kalkstandard und Sinterrohddichte (1050°C/1h – 1200°C/2h)

Dagegen bilden sich nach der Sinterung in Bezug auf den Kalkstandard drei deutliche Gruppen aus (Abb. 5.22), die sich in etwa bei einem Kalkstandard von 10³ und 10⁴ von einander abgrenzen lassen. Proben mit einem Kalkstandard < 10³, also einem hohen Anteil an Nebenbestandteilen verdichten nur in sehr geringem Maße, sie scheinen keiner Sinterung zu unterliegen. Die mittlere Gruppe der Proben mit einem Kalkstandard zwischen 10³ und 10⁴ zeigt dagegen eine große Streubreite an Rohdichten, während wiederum die besonders reinen Kalke (KSt > 10⁴) mit einsetzender Sinterung sehr stark verdichten. Diese unterschiedliche Verteilung der Verdichtung lässt darauf schließen, dass für die Gruppen mit sehr hohem bzw. sehr niedrigem Kalkstandard das Sinterverhalten fast ausschließlich durch die chemische Zusammensetzung bedingt wird, während für die Mittelgruppe mit ihrer großen Bandbreite trotz ähnlichen Kalkstandards andere Einflüsse zum Tragen kommen müssen, die die große Varianz verursachen.

Die Proben der Kalksteine mit einem hohen Anteil an Nebenbestandteilen (KSt < 10³) und geringer Verdichtung zeigen im Rasterelektronenmikroskop (REM) nach 1050°C/1h bereits Makroporen und größere Kristallite. Feinverteilte Nebenbestandteile können die Zersetzungstemperatur und -zeit herabsetzen (LEHMANN et al. 1958a-c). Die vorliegenden Kalksteinproben verfügen über ein derart feinkörniges Gefüge und einen hohen Anteil an Nebenbestandteilen, dass die Kalke dadurch die Calcination verhältnismäßig früh abschließen und bereits in der Calcinationszone eine Sinterung des calcinierten Materials einsetzen kann.

Die erste Sammelkristallisation in der Calcinationszone findet jedoch ohne Rohdichtezunahme statt. Die Rohdichten zeigen im Verhältnis zu anderen Kalken noch keine Verdichtung. Nach

dem Zweiteilchenmodell der Sinterung müsste es sich dann um einen Verdampfungs-Kondensationsprozess handeln, da dieser eine Materieumlagerung ohne Verdichtung ermöglicht (HEINRICH 2003). Bei einzelnen Partikeln können Anzeichen von Schmelzbildungen nicht ausgeschlossen werden (Abb. 5.23).

Die Kalke zeigen auch bei den anschließenden Sinterversuchen keine weitere Verdichtung. Das Branntkalkgefüge weist im REM vereinzelt Kristallitvergrößerung auf, wobei sich die durchschnittliche Kristallitgröße der Probe aber nicht wesentlich von derjenigen nach 1050°C/1h unterscheidet.

SCHATT (1992) beschreibt ein mögliches Auftreten von Prozessen zum Ende des Anfangstadiums der Sinterung, die praktisch keine Änderung der Schwindung verursachen. Dabei tritt eine „zeitweise ‚Umverteilung‘ und örtlich gegensätzliche Entwicklung des Porenraums“ auf. „Stochastische verteilte Teilvolumina mit geringerer Porosität und kleinen Poren verdichten sich auf Kosten ihrer größerporigen Randgebiete so, daß der Porenraum zwischen den Verdichtungsaggregaten aufgeweitet wird“ (SCHATT 1992: 82).

Welcher Prozess im vorliegenden Fall wirksam ist, lässt sich noch nicht abschließend klären. Fest steht, dass Kalke mit einem hohen Anteil an Nebenbestandteilen sehr früh eine Kristallitvergrößerung zeigen. Diese könnte durch schwindungsfreie Sinterung entsteht und von lokaler Schmelzbildungen begleitet sein. Bei fortgesetzter Erhitzung zeigen die Proben im Hinblick auf Reaktivitätsabbau und Verdichtung keine weiteren Sinterungsprozesse.

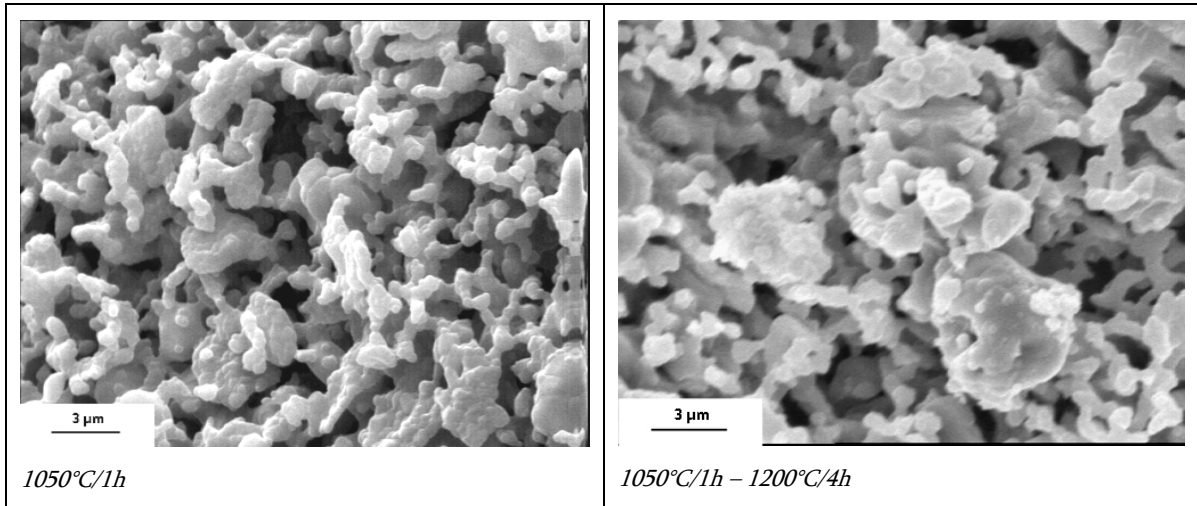


Abb. 5.23: REM-Aufnahmen Probe A (KSt: 359) – Beispiel für geringe Veränderungen des Branntkalkgefüges unter Sinterbedingungen

Sehr reine Kalke mit einem Kalkstandard KSt $> 10^4$ verfügen direkt nach der Calcination noch über geringe Rohdichten von 1,50 bis 1,66 g/cm³, die zum Teil etwas über denen der anderen Gruppen liegen.

Mit Beginn der Sinterversuche weisen die Kalke dieser Gruppe eine hohe Sinterfreudigkeit auf, die ihren Ausdruck in einer sehr schnellen Verdichtung und einem damit einhergehendem

rapiden Reaktivitätsabbau findet. Die gesinterten Proben zeigen auch im REM eine starke Zunahme an Makroporen und deutliche Vergrößerung der Kristallite durch Sammelkristallisation (Abb. 5.24). Prinzipiell ist davon auszugehen, dass die Sinterfreudigkeit dieser Proben auf das Fehlen von Nebenbestandteilen zurückzuführen ist. Das Ausheilen vorhandener Fehlstellen und die Sammelkristallisation können ohne Behinderungen durch Fremdbestandteile mittels Feststoffdiffusion ablaufen.

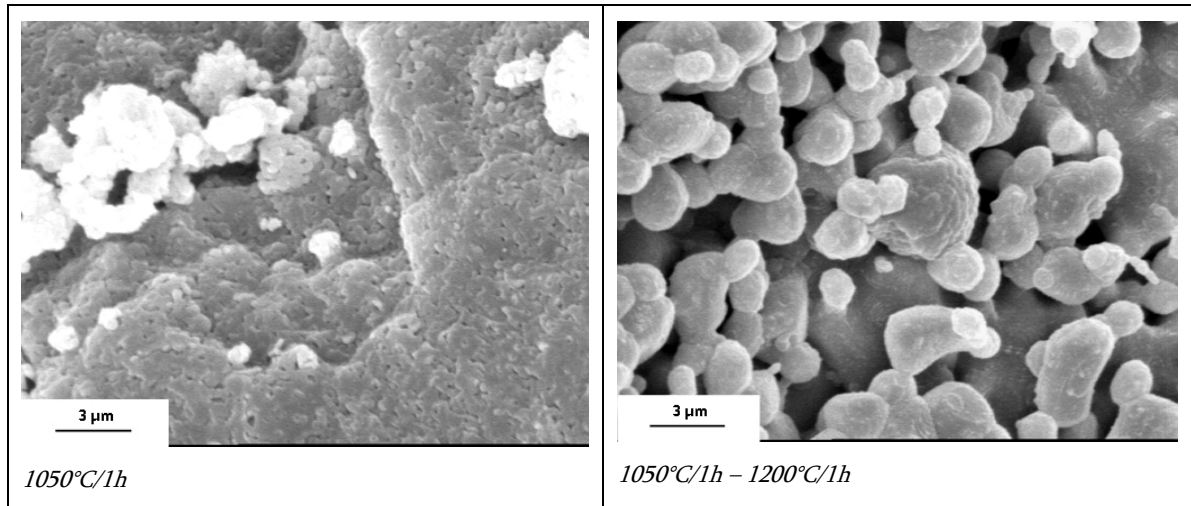


Abb. 5.24: REM-Aufnahmen Probe B (KSt: 27.382) – Beispiel für Sammelkristallisation des Branntkalkgefüges unter Sinterbindungen

Zwischen diesen der Gruppe sehr reiner Kalke und der mit einem hohen Anteil an Nebenbestandteilen liegen die Proben mit einem Kalkstandard KSt 10^3 bis 10^4 . Hierbei handelt es sich um Proben, die trotz ähnlichen Kalkstandards ein derart unterschiedliches Sinterverhalten zeigen, dass für diesen Bereich keine Korrelation des Kalkstandards mit der Rohdichte vorliegt. Hier bestimmen offensichtlich andere Materialparameter die Sinterung, so dass anzunehmen ist, dass der Einfluss der chemischen Zusammensetzung – der bei den beiden anderen Gruppen dominiert – hier durch physikalische Kalksteinparameter überlagert wird.

5.3.2 Mineralphasenbestand

Die Ergebnisse der Röntgenphasenanalysen lassen keine Korrelation mit dem Sinterverhalten der Proben erkennen (Abb. 5.25). Selbst bei ausschließlicher Analyse der mittleren Kalkstandardgruppe zeigt sich keine Tendenz. Sinterträge und sinterfreudige Proben weisen häufig gleiche Mineralphasen auf und selbst eine Zuordnung einzelner Mineralphasen zu bestimmten Sinterverhalten ist nicht möglich.

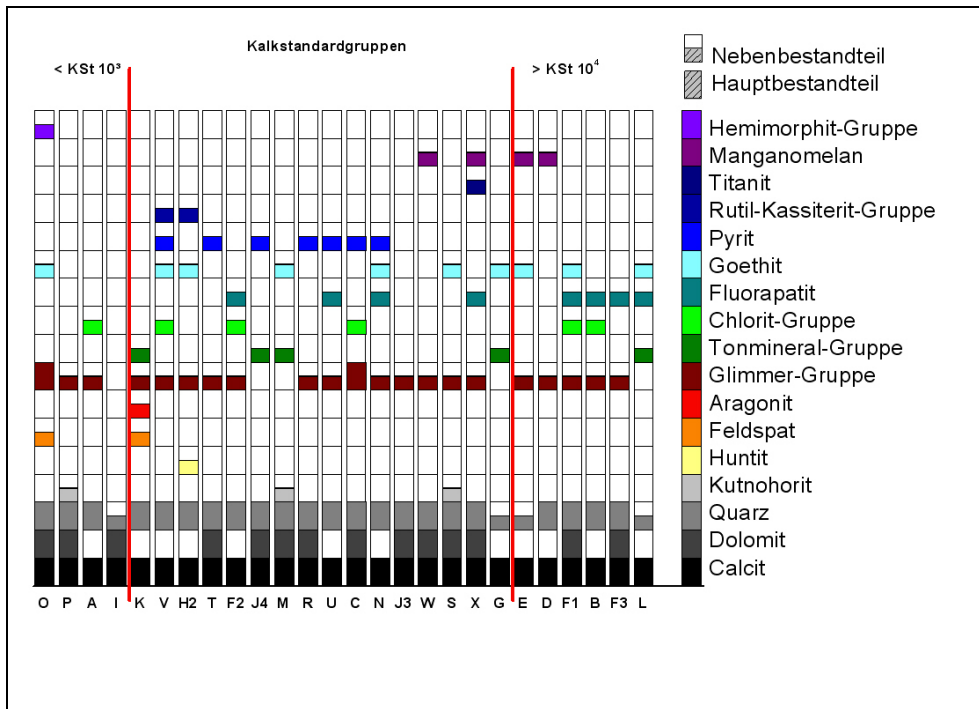


Abb. 5.25: Mineralphasenbestand, Proben innerhalb der Kalkstandardgruppen aufsteigend sortiert nach Verdichtungsgrad bei 1050°C/1h - 1200°C/2h

5.3.3 Nebenbestandteile

Ergänzend zur Röntgendiffraktometrie wurden die Einzelparameter der chemischen Zusammensetzung der Proben und ihre Korrelation zum Sinterverhalten näher betrachtet. Im begrenzten Rahmen waren daraus Rückschlüsse auf nicht identifizierte Mineralphasen der Röntgendiffraktometrie möglich. Da für besonders reine Proben und Proben mit einem hohen Anteil an Nebenbestandteilen mit dem Kalkstandard bereits der Indikator für den Haupteinflussfaktor auf die Sinterung identifiziert wurde (Kap. 5.3.1), beschränkt sich die Analyse der chemischen Einzelparameter auf die mittlere Gruppe mit einem Kalkstandard KSt 10^3 bis 10^4 . In einem ersten Schritt wird diese Betrachtung noch weiter auf die Gruppe KSt 2000 – 3500 eingengt (Abb. 5.26). Es handelt sich hierbei um eine Gruppe mit sehr ähnlichem Kalkstandard, die aber eine große Spannweite von Rohdichten aufweist, so dass hier die weiteren Einflussfaktoren hier am deutlichsten heraustreten müssten, ohne dass mögliche Einflüsse durch Kalkstandardvariationen diese zu stark überlagern.

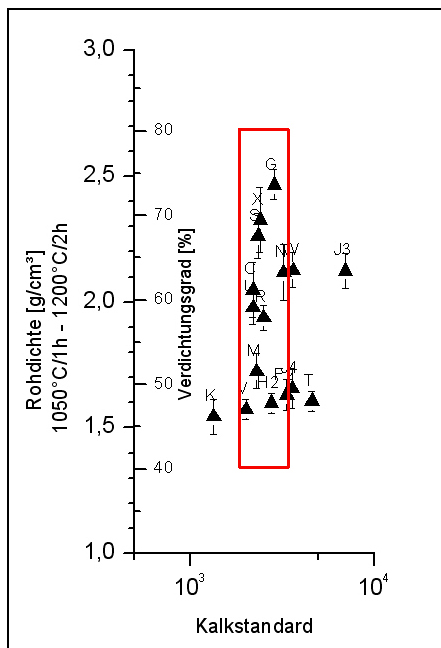


Abb. 5.26: Ausgewählte Gruppe (eingerahmt) mittleren Kalkstandards zur Analyse der Einflüsse durch Nebenbestandteile

Die Rohdichten der ausgewählten Gruppe nach 1050°C/1h - 1200°C/2h wurden gegen die chemischen Einzelparameter der Kalksteine aufgetragen. Betrachtet wurden CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃, Mn₂O₃, Na₂O, K₂O, SO₃ und SrO. Die Analysen ergaben ausschließlich bei den Parametern MgO und K₂O Tendenzen, wobei die Absolutwerte der beiden Parameter gegensätzliche Ausreißer für die Probe M und für beide Parameter negative Ausreißer für die Probe H2 zeigen (Abb. 5.27, Abb. 5.28). Bei einer direkten Kombination dieser beiden Parameter führen die unterschiedlichen Skalenverhältnisse (MgO-Gehalt 0,5 – 3,1 %; K₂O-Gehalt max. 0,16 %) zu einer völligen Überlagerung des K₂O-Einflusses durch die MgO-Gehalte.

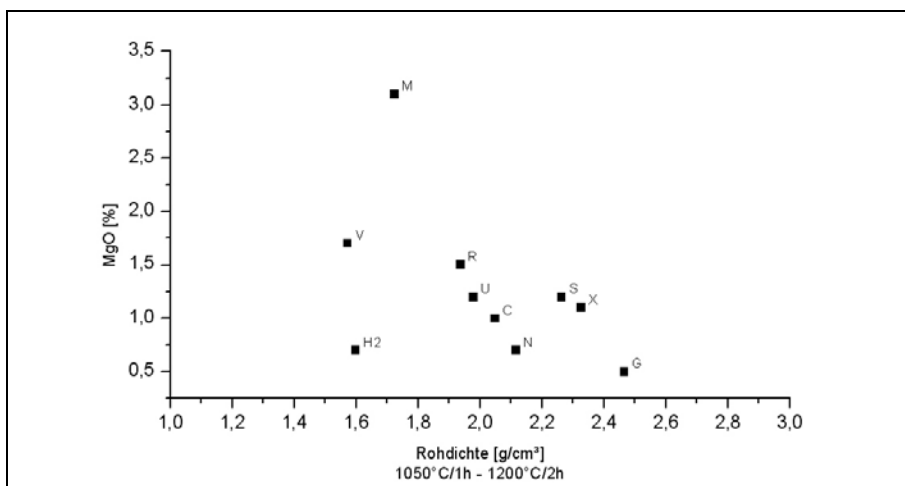


Abb. 5.27: Zusammenhang zwischen absoluten MgO-Gehalten und Sinterrohddichten in der mittleren Kalkstandard-Gruppe (KSt 2000-3500)

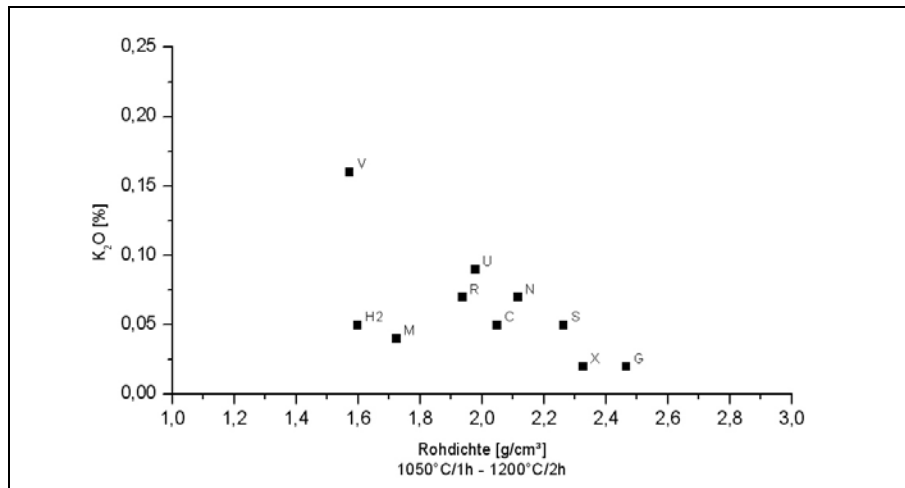


Abb. 5.28: Zusammenhang zwischen absoluten K₂O Gehalten und Sinterrohddichten in der mittleren Kalkstandard-Gruppe (KSt 2000-3500)

Ein Vergleich unterschiedlich skalierten, metrischer Parameter ist durch eine Standardisierung auf Mittelwert und Standardabweichung der Grundgesamtheit der Messwerte möglich (BACKHAUS et al. 2003):

$$Z = \frac{x_i - \bar{x}}{S_G} \quad (15)$$

mit Z standardisierter Wert

x_i Messwert

\bar{x} arithmetisches Mittel aller Messwerte

S_G Standardabweichung der Grundgesamtheit.

S_g ergibt sich aus

$$S_G = \sqrt{\frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n^2}} \quad (16)$$

Die standardisierten Variablen sind dimensionslos mit einem Mittelwert $\bar{x} = 0$ und einer Varianz (Standardabweichung) S_G = 0.

Werden die standardisierten Werte von MgO und K₂O der mittleren Kalkstandard-Gruppe (KSt 2000 bis 3500) addiert (im weiteren als (MgO+K₂O)_{stand.} bezeichnet), zeigt sich eine gute Korrelation mit den Branntkalk-Rohddichten (Abb. 5.29), wobei die Probe H2 aufgrund von Faziesunterschieden gesondert betrachtet werden muss (Kap. 5.3.4).

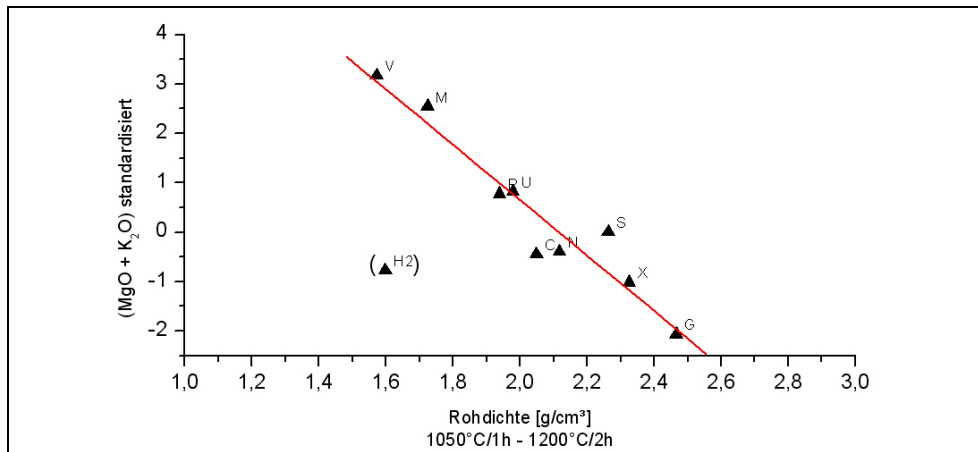


Abb. 5.29: Korrelation der additierten standardisierten MgO- und K₂O-Werte mit den Sinterrohddichten (Kalke mit KSt 2000-3500)

Der überwiegende Anteil der Proben mit einem KSt von 10^3 bis 10^4 kann durch $(\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})_{\text{stand.}}$ in seinem Sinterverhalten festgelegt werden. Die Einflüsse der einzelnen Parameter (in diesem Fall z. B. Kalkstandard und $(\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})_{\text{stand.}}$) wirken nicht getrennt von einander, sondern überlagern sich gegenseitig. In der Gruppe fast gleichen Kalkstandards kann sich der Einfluss des Parameters $(\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})_{\text{stand.}}$ nahezu singular entfalten, so dass eine klare Korrelation zustande kommt. Sobald sich die Zusammensetzungen zu anderen Werten hin verschieben, werden diese Korrelationen durch die Wechselwirkung mit den anderen Einflüssen undeutlicher und die Korrelation der Rohdichten mit $(\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})_{\text{stand.}}$ nimmt ab. Eine Überlagerung durch zusätzliche Einflüsse weiterer Kalksteinparameter bei einzelnen Proben (siehe z. B. Ausreißer H2) ist ebenfalls nicht auszuschließen. Dies führt dazu, dass nur die Proben die Korrelation mit $(\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})_{\text{stand.}}$ repräsentieren, bei denen keine anderen Kalksteinparameter vorherrschen und die Beurteilung des Einflusses nur eingeschränkt gültig ist.

Der sinterhemmende Einfluss des Parameters $(\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})_{\text{stand.}}$ ist auf eine Bildung von Sinter-Inhibitoren auf der Oberfläche der CaO-Kristallite zurückzuführen. Kaliumhaltige Glimmer bzw. dolomitische oder magnesitische Minerale liegen fein verteilt zwischen den Calciten als Zwickel- und Randfüllungen vor. Da diese Minerale bei der Calcination an Ort und Stelle verbleiben, bilden sie eine Grenzschicht, die die Feststoffdiffusion zwischen den CaO-Kristalliten und damit die Sammelkristallisation behindert. Diese Behinderung beruht auf der zusätzlichen Energie, die aufgebracht werden muss, um das Wachstum einer Grenzfläche (in diesem Fall die Grenzfläche des CaO) über einen Einschluss hinaus voranzutreiben, das „Kornwachstum wird deshalb um so eher aufhören, je größer die Menge an Einschlüssen ist, d.h. auch die mittlere Endkorngröße r_e wird dann kleiner sein“ (HEINRICH 2003: 224).

Dabei gilt:

$$r_e = \frac{E}{V} \tag{17}$$

- mit r_e mittlere Endkorngröße
 E durchschnittlicher Radius der Einschlüsse
 V Volumenanteil der Einschlüsse in der Probe

Die Grenzflächenbelegung der CaO-Kristallite durch kaliumhaltige Minerale während der Sinterung kann nach dem Phasendiagramm des Systems CaO-K₂O-SiO₂ durch Schmelzbildung erfolgen. Das Phasendiagramm zeigt ein lokales Auftreten erster Schmelzen bereits ab 900 °C (Abb. 5.30). Dabei wird sich Kalium bis zum vollständigen Verbrauch in der Schmelze anreichern, wobei sich durch den geringen Anteil von Kalium in den Proben nur geringe Mengen an Schmelzen bilden können. Die gebildeten Schmelzen können aber als Schmelzhäute eine Oberflächenbelegung der CaO-Kristallite bilden, die als Barriere für die Feststoffdiffusion wirkt und die weitere Sinterung behindert. Dieser Prozess wird auch für die vermutete Schmelzbildung bei besonders sinterträgen Kalksteinen der Kalkstandardgruppe <10³ stattfinden (Kap. 5.3.1, Abb. 5.23).

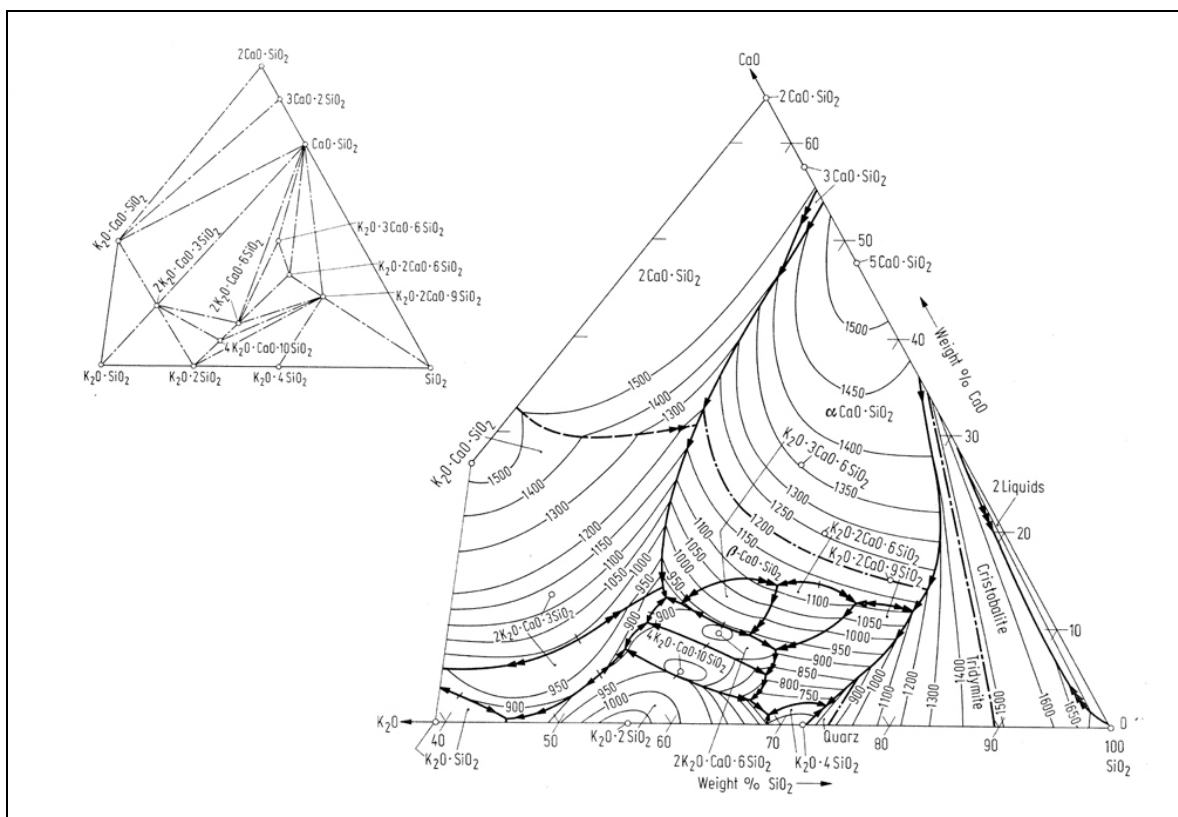


Abb. 5.30: Phasendiagramm: Teilausschnitt aus dem System K₂O-SiO₂-CaO nach MOREY et al. (1930) (aus: VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (1981))

Für die aus magnesiumhaltigen Mineralen gebildeten Sinter-Inhibitoren zeigt das Phasendiagramm des Systems CaO-MgO-SiO₂ dagegen keine Hinweise auf erste Schmelzphasen bei den

gegebenen Sintertemperaturen (Abb. 5.31). Hier ist die Sinterbehinderung bei zunehmendem MgO-Gehalt durch Feststoffreaktionen bzw. bereits im Ursprungsgestein vorhandene Grenzflächenbelegung der Calcite begründet.

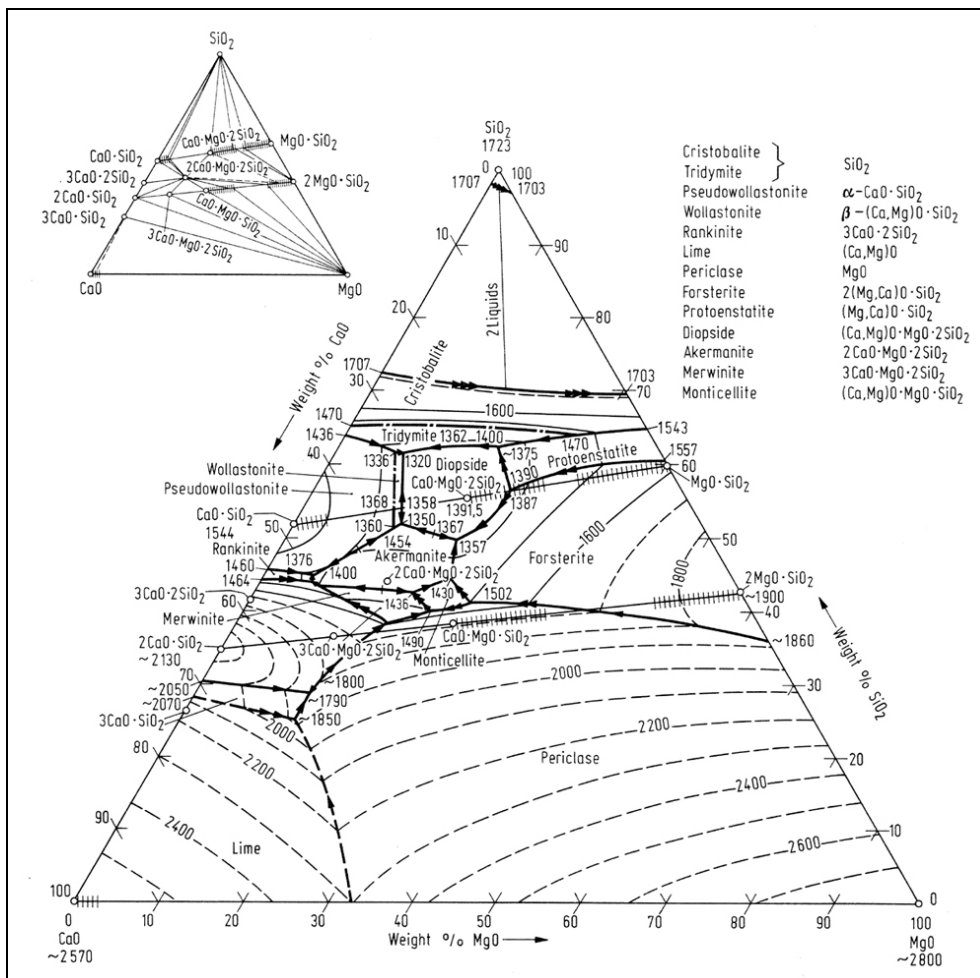


Abb. 5.31: Phasendiagramm des Systems CaO-MgO-SiO₂ - (aus: VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (1981))

Die Gefügebetrachtung der betreffenden Proben mittels Dünnschliffanalyse unterstützt die These der Sinter-Inhibitoren durch Grenzflächenbelegung. Die Dünnschliffbilder zeigen die Tendenz, bei sinterträgen Proben ein eher feinkörniges Gefüge bzw. dunkle Säume um die Calcite aufzuweisen (Abb. 5.33). Die dunklen Bereiche werden durch mikritischen Calcit gebildet, welcher die Nebenbestandteile enthält, die als Sinter-Inhibitoren wirken. Je sinterfreudiger die Proben sind, desto grobkristalliner und heller erscheinen die Dünnschliffe im Durchlicht des Mikroskops. Ein grobkristalliner Kalk verfügt im Verhältnis zur feinkristallinen ausgebildeten Varietät über wesentlich weniger Kristalloberfläche, auf der sich Nebenbestandteile anreichern können. Innerhalb der Calcitkristallbereiche kann die Feststoffdiffusion durch Nebenbestandteile nicht behindert werden. Diese Bereiche weisen ein größeres Einzelvolumen auf als die feinkristallinen Ausbildungen, so dass größere Volumenanteile des Kalkes für eine ungehinderte Feststoffdiffusion zur Verfügung stehen, selbst wenn die Grenzflächen mit akzesorischen Gemengteilen belegt sind (Abb. 5.32).

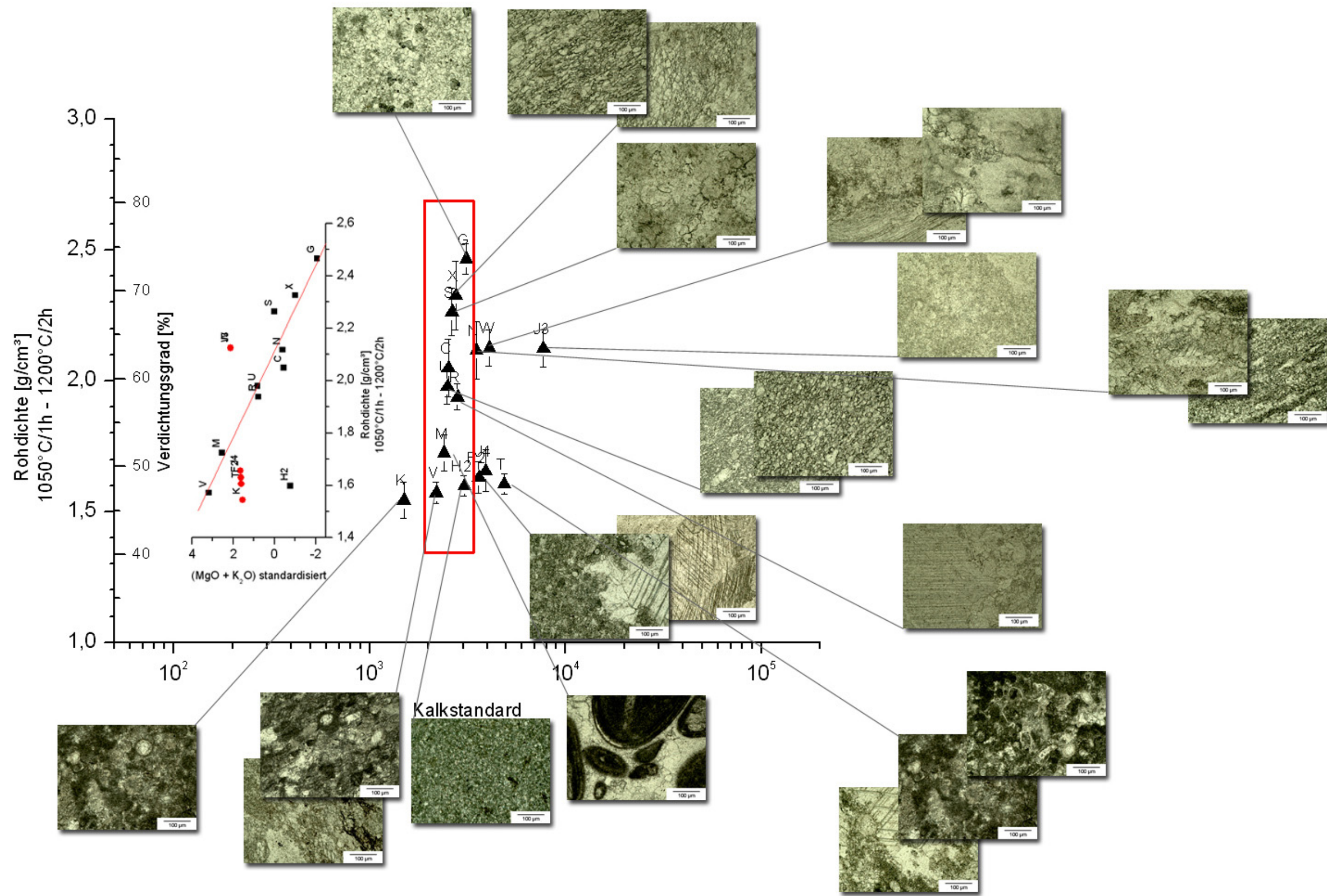


Abb.5.33: Dünnschliffbeispiele der mittleren Kalkstandardgruppe und ihre Gehalte an (MgO+K₂O)stand. in Abhängigkeit von der Sinterrohddichte

Generell wird das Gefüge der Kalksteinproben aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung in erster Linie aus Calcitkristallen unterschiedlicher Größe aufgebaut, die von akzessorischen Gemengeteilen umgeben sind. Diese Nebenbestandteile können – wie oben beschrieben – die Calcitkristalle als Säume umgeben, wobei sowohl einzelne Calcitindividuen umsäumt sein können, als auch Ansammlungen von Calciten durch die umlagernden Nebenbestandteile zu Calcitclustern zusammengefasst sein können.

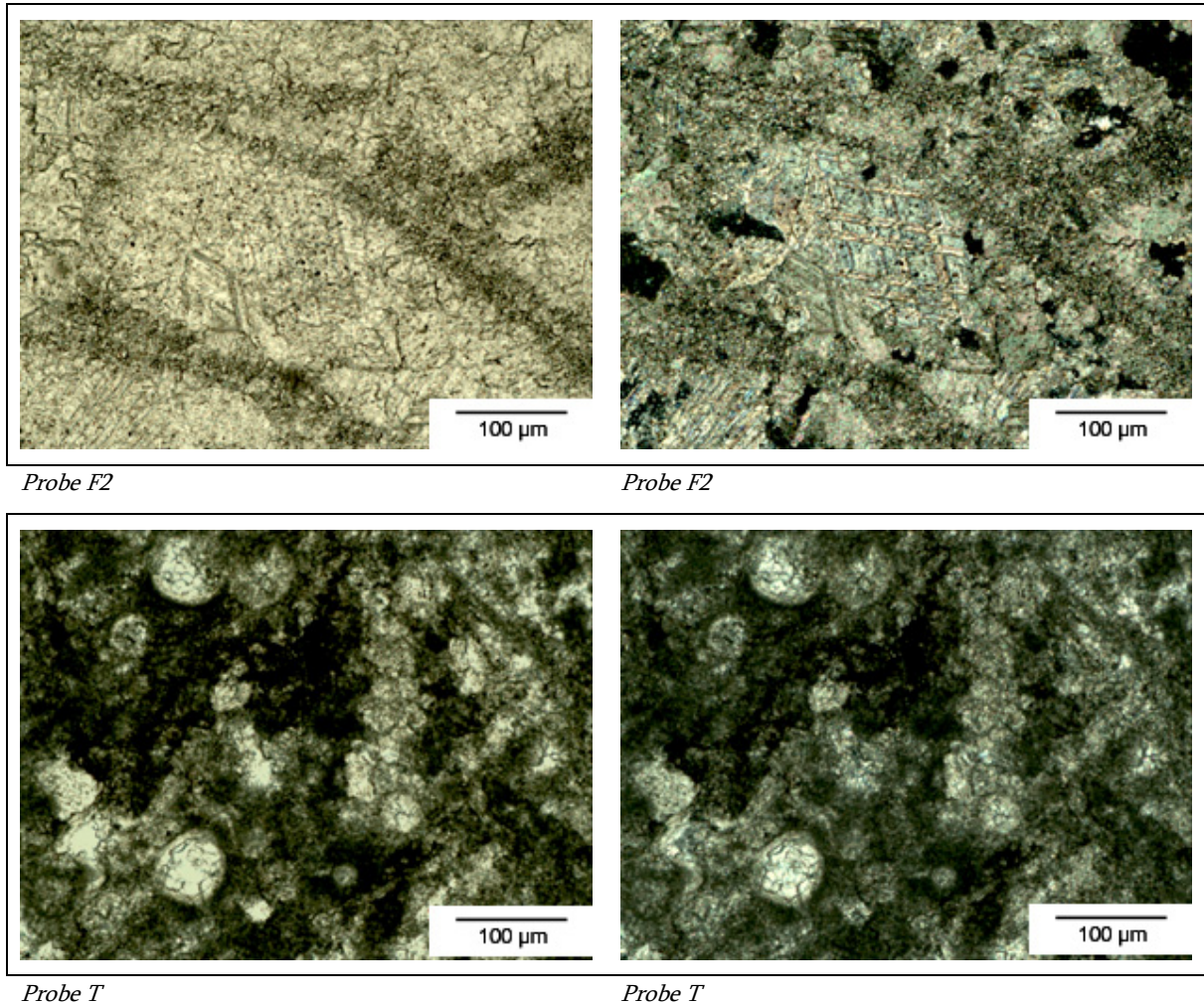


Abb. 5.33: Dünnschliffbeispiele für die Bildung von Calcitclustern durch Saumbildungen bzw. Anreicherung von Nebenbestandteilen in den Zwischenräumen (links: Durchlicht, rechts: gekreuzte Polarisatoren)

5.3.4 Fazies

Der Begriff Fazies fasst originär alle Gesteinsparameter zusammen, deren Ausbildung auf die Entstehungsgeschichte des Gesteins zurückzuführen ist. Damit sind generell auch chemische und mineralogische Zusammensetzungen in diesen Begriff einbezogen. Diese sollen hier jedoch ausgeklammert werden, da sie bereits in den vorigen Abschnitten behandelt wurden. Im Folgenden beschränkt sich der Begriff Fazies auf die Formausbildung, wie z. B. das Gefüge und kristallographische Merkmale der Proben. Für die Analyse des Einflusses der Fazies auf das Brenn-

verhalten wurden gezielt Proben ausgewählt, bei denen die Abtrennung bestimmter Faziesmerkmale möglich war.

Der Kohlenkalk der Probe R wird in der Literatur als zyklische Abfolge von Rudit-Arenit, Oolith und Lutit beschrieben (GOTTHARDT & KASIG 1996), was sich in einer großen Variation der Dünnschliffbilder (Anhang A3) niederschlägt und auch bei Betrachtung der 2 - 4 mm Körnung im Auflichtmikroskop als Mischung oolithischer und gleichmäßig kristalliner Bestandteile widerspiegelt (Abb. 5.34).

Die allgemeinen Brennversuche wurden mit der Körnung 2 – 4 mm ohne weitere Vorsortierung durchgeführt. Aufgrund der vorliegenden Mischung der Probe R und der Tatsache, dass ihre Umsatzratenkurven ab 1200 °C Sintertemperatur eine multimodale Verteilung aufweisen, wurde bei dieser Probe zusätzlich eine Sortierung nach kristallinen und oolithischen Bestandteilen vorgenommen. Die sortierten Bestandteile wurden bei 1050°C/1h – 1200°C/1h gebrannt. Damit ließ sich der ehemals multimodale Verlauf der Umsatzratenkurve in bimodale Umsatzraten für die sortierten Proben mit deutlich definierten Hauptmaxima splitten. Das Maximum der kristallinen Proben entspricht dem ersten Hauptmaximum der multimodalen Umsatzrate der Ausgangsprobe, während das Maximum der oolithischen Probe noch später auftritt, als das letzte Maximum der Mischprobe (Abb. 5.35).

Die oolithisch ausgeprägten Bestandteile der Probe R sind somit deutlich sinterfreudiger als die kristallinen Partikel. Eine multimodal verteilte Umsatzratenkurve ist Ausdruck von petrographischen Variationen innerhalb der ursprünglichen Gesteinsprobe.

Wieso die rein oolithische Probe ein so viel stärker ausgeprägtes Sinterverhalten als der oolithische Anteil in der Mischung der Gesamtprobe aufweist, konnte noch nicht abschließend geklärt werden.

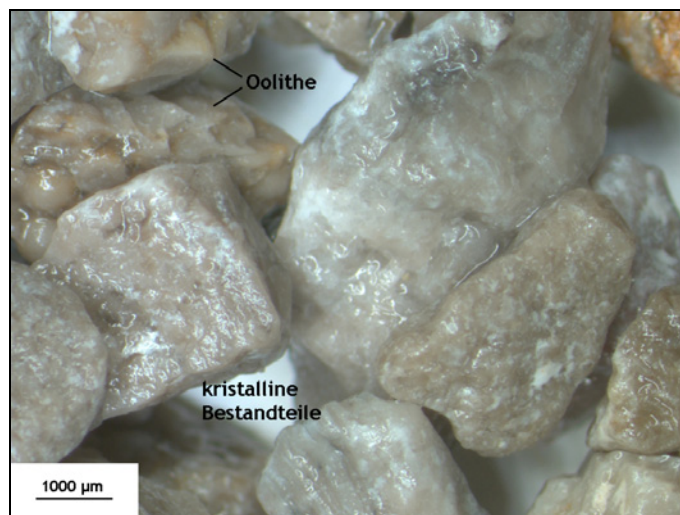


Abb. 5.34: Unterschiedliche Bestandteile der Probe R im Auflichtmikroskop

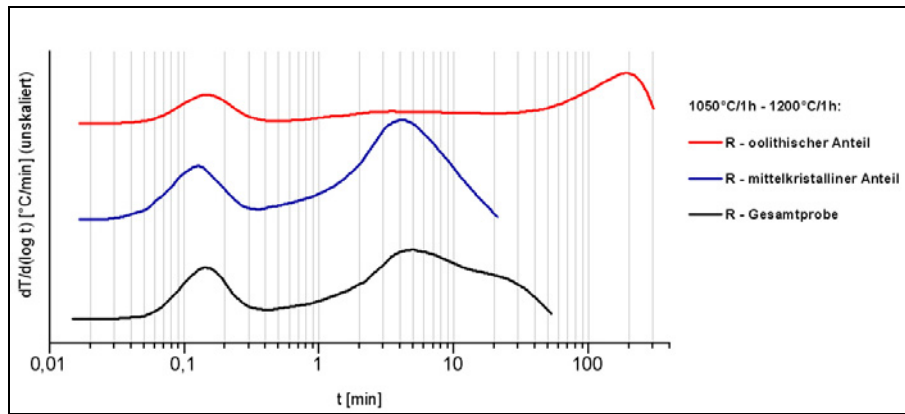


Abb. 5.35: Umsatzratenkurven der sortierten und unsortierten Probe R

Der Massenkalk der Probe B zeigt generell ein mikritisches bis sparitisches Gefüge, in dem vereinzelt große Calcitindividuen mit Zwillingsbildung eingebettet sind. Ergänzend zu dieser Probe wurden aus dem gleichen Aufschluss grobspätige Handstücke aufgesammelt (Abb. 5.36), die ebenfalls auf 2 - 4 mm zerkleinert und bei 1050°C/1h und 1050°C/1h - 1200°C/2h gebrannt wurden. Die Umsatzratenkurve der Ursprungprobe zeigt nach der Sinterung ein erstes, relativ gering ausgebildetes Maximum bei 11 min, an das sich das dominierende Hauptmaximum anschließt. Die rein spätige Probe zeichnet dieses erste Maximum deutlich nach und läuft in eine flache Erhebung aus. Auch die multimodale Verteilung der Probe B ist damit auf kristallographische Variationen zurückzuführen. Die spätigen Anteile aus den verzwilligten Calcitindividuen in der Ursprungprobe führen zur Ausbildung eines ersten, früheren Hauptmaximums, während der deutlich überwiegende, kristalline Anteil eine stärkere Sinterfreudigkeit zeigt und dadurch ein späteres zweites Maximum bedingt.

Auffällig ist die gegensätzliche Ausbildung der Umsatzratenkurven nach 1050°C/1h. Die Ursprungprobe zeigt ein singuläres Maximum, während bei der spätigen Probe bereits eine bimodale Verteilung mit dominierendem, zweitem Maximum ausgebildet ist. Offensichtlich beginnt die Sinterung der spätigen Probe deutlich früher, schreitet dann aber nicht so stark fort, so dass die später einsetzende Sinterung der Ursprungprobe bei anhaltendem Energieeintrag den größeren Reaktivitätsabbau zeigt.

Kalksteine mit einem hohen Spatanteil neigen aufgrund des anisotropen Wärmeausdehnungsverhaltens von Calcit generell dazu, bereits während der Erhitzung zu zerfallen. So berichten LEHMAN & SCHMIDT (1961) von einer Kalkspatprobe, deren Zerfall in ein feines Pulver kleiner Einzelkristalle im Erhitzungsmikroskop bereits bei 350 °C beobachtet wird. Der thermische Ausdehnungskoeffizient α beträgt für Calcit in Richtung der kristallographischen c-Achse $\alpha = 26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, während senkrecht dazu mit $\alpha = -6 \cdot 10^{-10} \text{ K}^{-1}$ sogar eine Kontraktion besteht (GRIMM 1999). Unter dem Gesichtspunkt der thermischen Ausdehnung besteht eine spätige Probe durch ihre Kristallzwillinge aus einer großen Anzahl an individuellen, gegensätzlich orientierten Einzelkristallen, die sich bei Erhitzung mit unterschiedlichen Beträgen und in verschiedene Raumrichtungen ausdehnen. Die sich dabei aufbauenden Spannungen sprengen

den Kristallverband, so dass nur noch ein loses Haufwerk von kleinen Einzelkristallen vorliegt, deren Verbund vermutlich zu locker ist, als dass Feststoffdiffusion und damit Sinterung möglich sind. LAHL & WUHRER (1959) berichten von Gefügauflockerungen durch das anisotrope Wärmeausdehnungsverhalten von Calcit bereits bei Kristallgrößen ab 1 mm.

In den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit war die Zerkleinerung der Probe so intensiv, dass eine Rohdichtebestimmung, die eine Mindestkorngröße von 2 mm voraussetzt, nicht mehr möglich war.

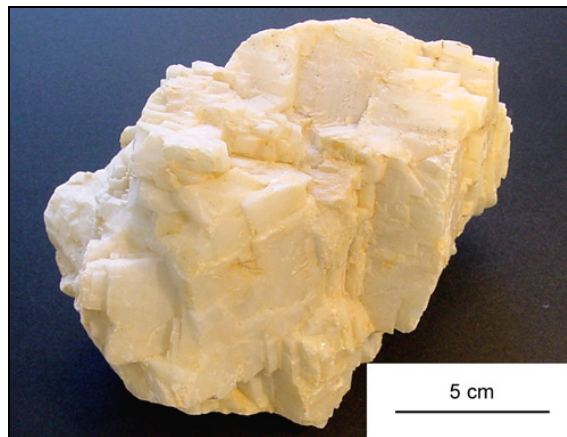


Abb. 5.36: Handstück der Kalkspatprobe

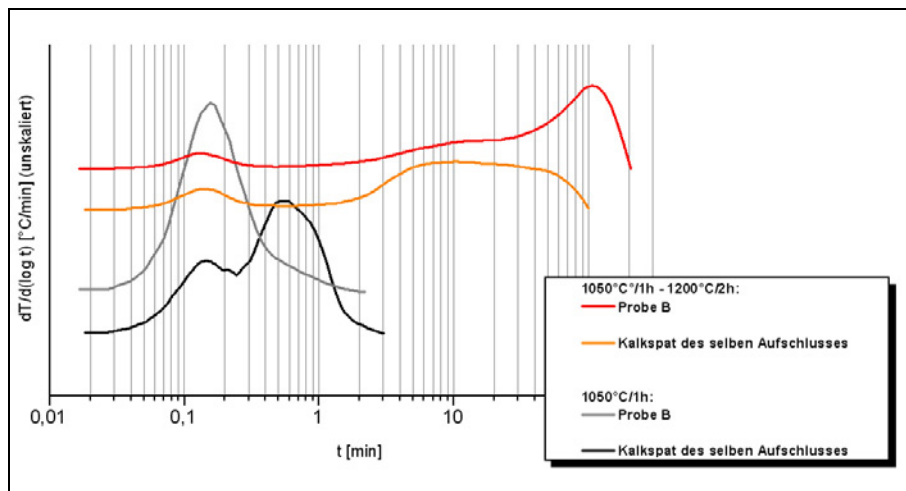


Abb. 5.37: Umsatzratenkurven der Probe B und der Kalkspatprobe desselben Aufschlusses

Die Dünnschliffe für die Faziesanalyse zeigen, dass innerhalb der Proben große Variationen bestehen, die auf die Probennahme aus den Ofensteinlagern zurückzuführen sind (Kap. 4.1). Daher lassen sich nur für die Probe sichere Aussagen über mögliche Faziesinflüsse treffen, bei denen die Dünnschliffe ein gleichmäßiges Bild zeigen. Die variationsreichen Proben lassen z. T. nur begrenzt Rückschluss darauf zu, welche der Dünnschliffe die Grundgesamtheit der 2 - 4 mm Körnungen der Proben für die Brennversuche widerspiegeln.

Die Proben H bzw. H2 weisen homogene Dünnschliffe zur Beurteilung auf. Es handelt sich um Proben desselben Aufschlusses, die bis auf den Quarzgehalt identisch sind. Die Zerkleinerung während der Probenvorbereitung hat zu einer Anreicherung des SiO₂-Gehaltes in der 2 - 4 mm Körnung geführt (Probe H) und musste nach Aussortieren von Handstücken mit Kluffüllungen wiederholt werden (Probe H2). Beide Proben wurden in den Untersuchungen berücksichtigt und verhalten sich in Hinblick auf ihr Sinterverhalten völlig gleich, die Probe H fällt jedoch aufgrund ihres hohen SiO₂-Gehaltes in die Kalkstandard-Gruppe KSt < 10⁴.

Das identische Verhalten der beiden Proben zeigt, dass der Kalkstandard nur als Indikator bestimmter Gefügeeigenschaften fungiert, so dass der Kalkstandard einen Hinweis liefert, aber gleichzeitig die Betrachtung der Fazies notwendig ist, um das Sinterverhalten vorherzusagen.

Es handelt sich hierbei um Gefügeeigenschaften, die mit dem Gehalt an Nebenbestandteilen in Zusammenhang stehen. Ein hoher Anteil an Nebenbestandteilen (= niedriger Kalkstandard) geht bei allen untersuchten Kalksteinen mit einem sehr feinkörnigen, relativ gleichmäßigem Gefüge einher (Abb. 5.39 bis Abb. 5.42). Nach Beurteilung der Dünnschliffe wird deutlich, dass sich die nicht-calcitischen Mineralphasen gleichmäßig zwischen den feinkristallinen Calciten verteilen. Feinverteilt vorliegende Nebenbestandteile setzen die Calcinationszeit und -temperatur herab (LEHMANN et al. 1958a-c). In Kombination mit der geringen Calcitgröße, die eine große Oberfläche mit entsprechend hoher Gesamtgrenzflächenenergie bedingt (WUHRER 1970), können die Proben bereits in der Calcinationszone des Ofens parallel zur Entsäuerung bereits einer Sammelkristallisation unterliegen, wie sie von POHL (1965) nach Brennversuchen bei verschiedenen Temperaturen nachgewiesen wurde. Die Betrachtung im REM bestätigt diese Vermutung mit Makroporen und größeren CaO-Kristalliten (Abb. 5.23) im Vergleich zu Branntkalken aus Proben mit einem höheren Kalkstandard (Abb. 5.20).

Die Rohdichten zeigen nach 1050°C/1h mit 1,40 – 1,45 g/cm³ für diese Probengruppe noch keine Hinweise auf eine beginnende Sinterung, wohingegen die Reaktivitäten mit Umsatzratenmaxima von 3,6 min (Probe H) bis zu 5,4 min (Probe A) nach der Calcination bereits Verzögerungen aufweisen (Abb. 5.38). Die verlangsamten Umsatzraten stimmen mit den Ergebnissen von LEHMANN et al. (1958a-c) über ein, nach denen die Reaktivität calcinierter Proben mit steigendem Anteil an Nebenbestandteilen abnimmt.

Die Brennversuche mit Sinterparametern führen zu keiner signifikanten Veränderung der Reaktivitäten und Rohdichten dieser Proben. Ausgehend von der Fazies des Kalksteins liegen die Nebenbestandteile gleichmäßig zwischen den CaO-Kristalliten im Branntkalk verteilt und behindern die Feststoffdiffusion zwischen den CaO-Kristalliten. Die Nebenbestandteile wirken somit als Sinter-Inhibitoren, die die Fortsetzung der bereits in der Calcinationszone begonnenen Sammelkristallisation verhindern. Die Details zu den ablaufenden Prozessen wurden in Kap. 5.3.1 diskutiert.

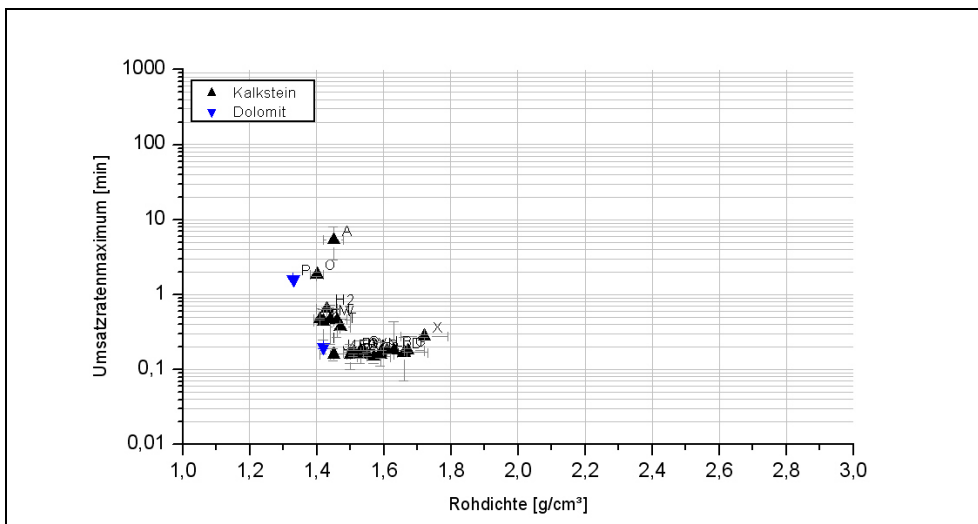


Abb. 5.38: Entgegen gesetzter Zusammenhang zwischen Branntkalk-Rohdichte und Umsatzratenmaximum bei 1050°C/1h

Die Differenz zwischen Rohdichte und Umsatzratenmaximum lässt sich ebenfalls mit der Oberflächenbelegung durch Nebenbestandteile erklären. Auf der einen Seite ist die Sinterung nicht ausreichend ausgeprägt, um bereits zu einer Rohdichtezunahme zu führen und kann daher auch die Umsatzratengeschwindigkeit noch nicht beeinflussen, auf der anderen Seite reagieren die Proben trotzdem langsamer als jene, die noch keine Sintererscheinungen aufweisen. Die beschriebenen Oberflächenbelegungen werden auch bei der Reaktion mit Wasser als Grenzflächen wirken und verzögern den Zutritt des Wassers zum CaO, so dass in diesem Fall die verzögerte Löschreaktion nicht das Resultat eines Sinterprozesses, sondern eines Belegungseffekts ist.

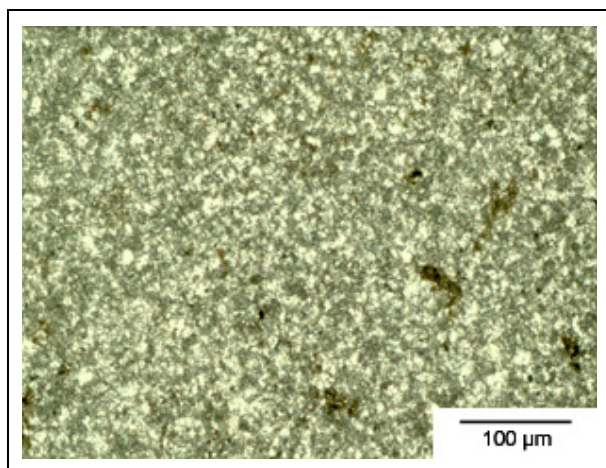


Abb. 5.39: Feinkörniges Gefüge bei hohem Anteil an Nebenbestandteilen - KSt: 254 bzw. 3050
Dünnschliff Probe H/H2, Durchlicht

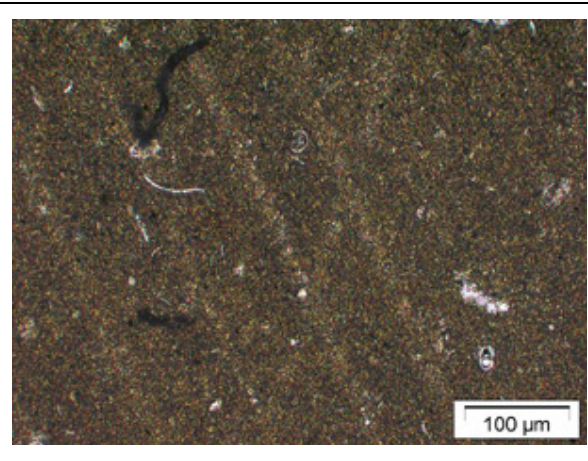


Abb. 5.40: Feinkörniges Gefüge bei hohem Anteil an Nebenbestandteilen - KSt: 359
Dünnschliff Probe A, Durchlicht

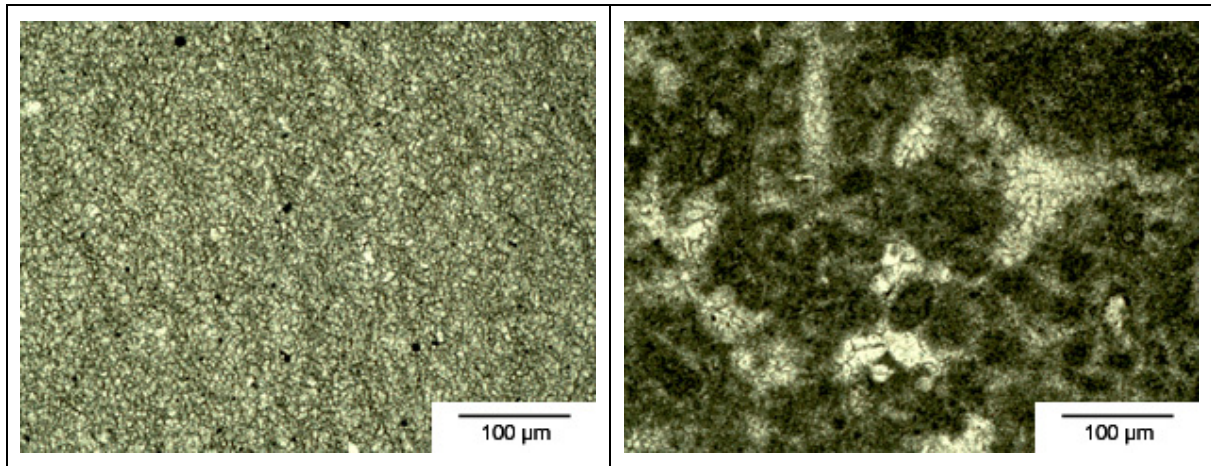


Abb. 5.41: Feinkörniges Gefüge bei hohem Anteil an Nebenbestandteilen – KSt: 290
Dünnschliff Probe O, Durchlicht

Abb. 5.42: Feinkörniges Gefüge bei hohem Anteil an Nebenbestandteilen – KSt: 1495
Dünnschliff Probe K, Durchlicht

Das ungewöhnliche zeitabhängige Verdichtungsverhalten der Probe X (hohe Verdichtung in der Calcinationszone, die eine starke weitere Sinterung impliziert, welche aber erst bei 1300°C stattfindet, Kap. 5.2.3) ist vermutlich auch auf die Fazies des Ausgangsmaterials zurückzuführen. Die Dünnschliffe fallen durch ihr stark ausgeprägtes Pflastergefüge auf, bei dem sparitische bis gröberkristalline, zwillingsfreie Calcite in Clustern vorliegen und von feinkristallinem Material umhüllt werden (Abb. 5.43 und Abb. 5.44). Da es sich um einen Kalkstein mittlerer Zusammensetzung handelt (Kalkstandard: 2754), sind Nebenbestandteile vorhanden, die dann aber im umgebenden feinkristallinen Material eingelagert sind. Dies kann dazu führen, dass die Sinterung des aus den Calcitclustern entstehenden CaO in der Calcinationszone bereits beginnt und sich in der anschließenden Sinterzone fortsetzt, die umgebenden Nebenbestandteile aber eine Feststoffdiffusion – analog der feinkristallinen Kalksteine mit geringem Kalkstandard – über die Cluster hinaus behindern, in diesem Fall jedoch nicht vollständig unterbindet. Erst durch einen hohen Energieeintrag bei 1300°C werden diese Sinterbarrieren vollständig abgebaut und eine starke Verdichtung der Probe kann stattfinden. Woraus diese Barrieren im speziellen bestehen und welche Prozesse zu ihrem Abbau führen konnte, im Rahmen der vorliegenden Arbeit allerdings nicht geklärt werden.

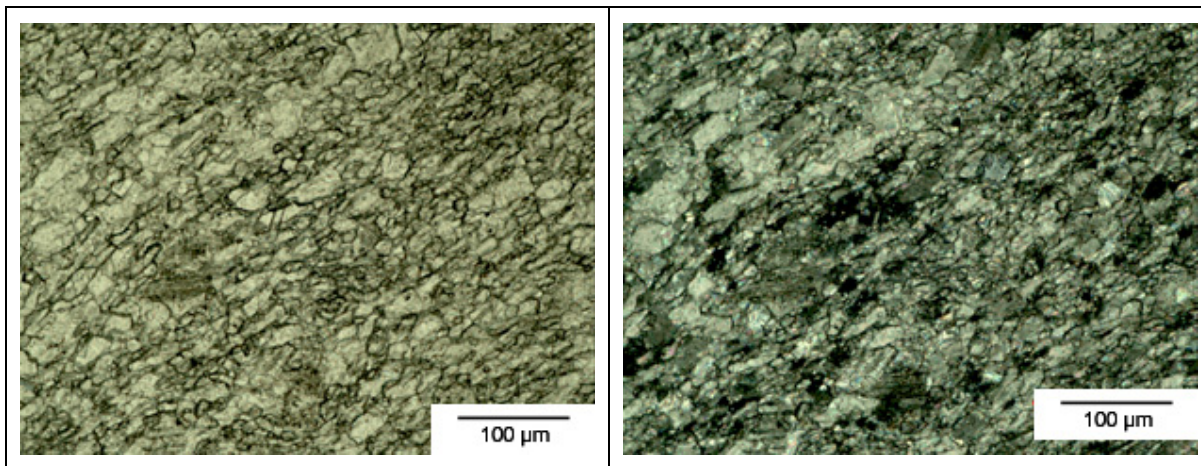


Abb. 5.43: Pflastergefüge der Probe X
Dünnschliff, Durchlicht

Abb. 5.44: Pflastergefüge der Probe X
Dünnschliff, gekreuzte Polarisatoren

5.3.5 Kalkstein-Rohdichte

Die Gesteine unterliegen, wie bereits in Kap. 5.1.2 erläutert und auch in den Dünnschliffen deutlich erkennbar, einer großen kristallographischen und mineralogischen Variation innerhalb der einzelnen Proben. Diese Variation findet auch ihren Ausdruck in der Streubreite der Rohdichten der einzelnen Proben, so dass eine Korrelation mit den Sintereigenschaften der zugehörigen Branntkalkproben nicht möglich war (Abb. 5.45).

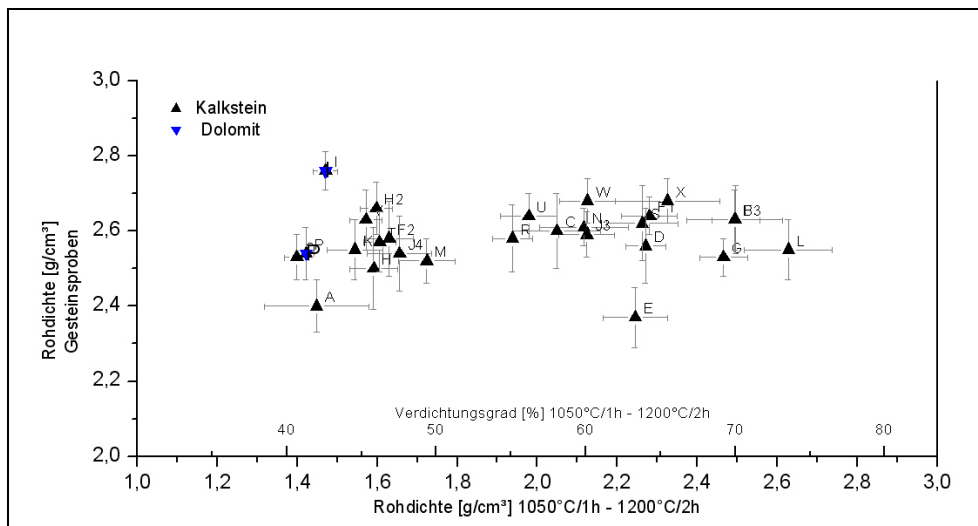


Abb. 5.45: Rohdichten der Gesteinsproben gegen die Rohdichten nach Sinterung

5.4 Einfluss der Sinterparameter auf die Brantkalkseigenschaften

5.4.1 Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit des Verdichtungsgrades stellt bei konstanter Sinterdauer eine lineare Funktion dar:

$$v_{G\Theta} = SF_{\Theta} \cdot \Theta + v_{G1100/2} - SF_{\Theta} \cdot 1100 \quad (18)$$

mit

- $v_{G\Theta}$ Verdichtungsgrad nach der Temperatur ($t = \text{konstant} = 2\text{h}$) [%]
- SF_{Θ} Sinterfaktor der Temperaturabhängigkeit [%/°C]
- Θ Sintertemperatur [°C]
- $v_{G1100/2}$ Verdichtungsgrad nach 1050°C/1h-1100°C/2h

wobei:

$$SF_{\Theta} = \frac{(v_{G \text{ Ende}} - v_{G \text{ Start}})}{\Delta\Theta} \quad (19)$$

mit

- $v_{G \text{ Ende}}$ Verdichtungsgrad der maximalen Sintertemperatur bei gegebener Zeit [%]
- $v_{G \text{ Start}}$ Verdichtungsgrad der minimalen Sintertemperatur bei gegebener Zeit [%]
- $\Delta\Theta$ Temperaturdifferenz beider Sinterversuche [°C].

Die Bestimmung des Verdichtungsgrades in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit weicht vom realen Messwert um maximal 6,2 % ab. Bei einer mittleren Messunsicherheit der realen Messwerte von $u = 3,4 \%$ ergibt sich hieraus eine zufrieden stellende Genauigkeit, deren weitere Einengung bei vorliegender Datenbasis nicht zielführend wäre (Abb. 5.46).

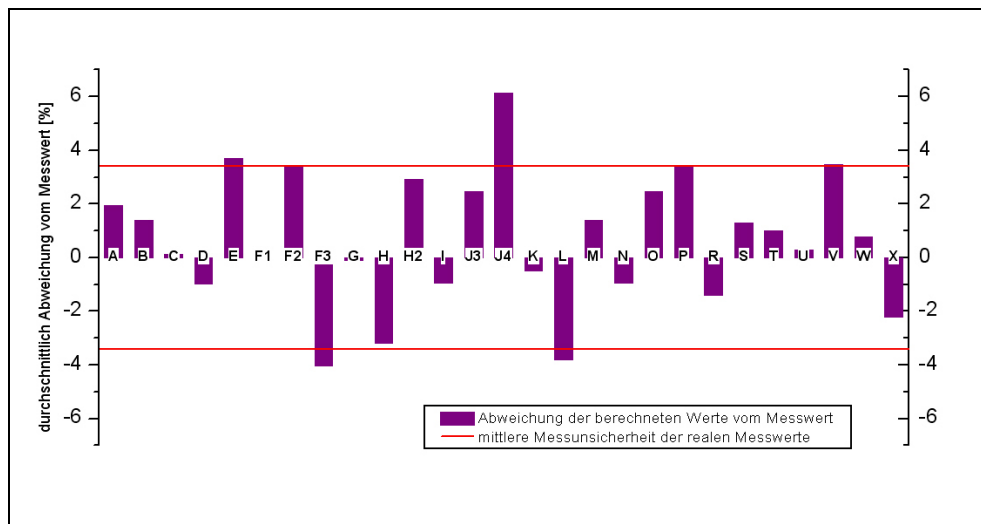


Abb. 5.46: Messunsicherheit der Berechnung des Verdichtungsgrades nach der Sinterdauer

5.4.2 Sinterdauer

Die Abhängigkeit des Verdichtungsgrades von der Sinterdauer folgt einer exponentiellen Funktion und lässt sich unter den gegebenen Laborbedingungen wie folgt beschreiben:

$$v_{Gt} = v_{GCalc} + \left(\frac{v_{Gtmax}}{SF_t} \cdot (1 - e^{-SF_t \cdot t}) \right) \quad (20)$$

mit

- v_{Gt} Verdichtungsgrad nach der Zeit bei gegebener Sintertemperatur [%]
- v_{GCalc} Verdichtungsgrad nach Calcination [%]
- v_{Gtmax} maximaler Verdichtungsgrad bei gegebener Sintertemperatur [%]
- t Sinterdauer [h]
- SF_t Sinterfaktor der Zeitabhängigkeit bei gegebener Sintertemperatur.

SF_t kann aus dem maximal erreichten Verdichtungsgrad der jeweiligen Temperatur errechnet werden:

$$SF_t = 2\Theta \cdot e^{\left(\frac{v_{Gtmax}}{8,2} \right)} - (0,006\Theta + 9,35) \quad (21)$$

Die maximale Abweichung vom realen Messwert bei der Bestimmung des Verdichtungsgrades nach der Sinterdauer beträgt 6,8 % (Probe E – 1100°C). Die mittlere Abweichung der Berechnung liegt bei 1,0 % und damit unterhalb der mittleren Messunsicherheit von 3,4 % der realen Messungen (Abb. 5.47).

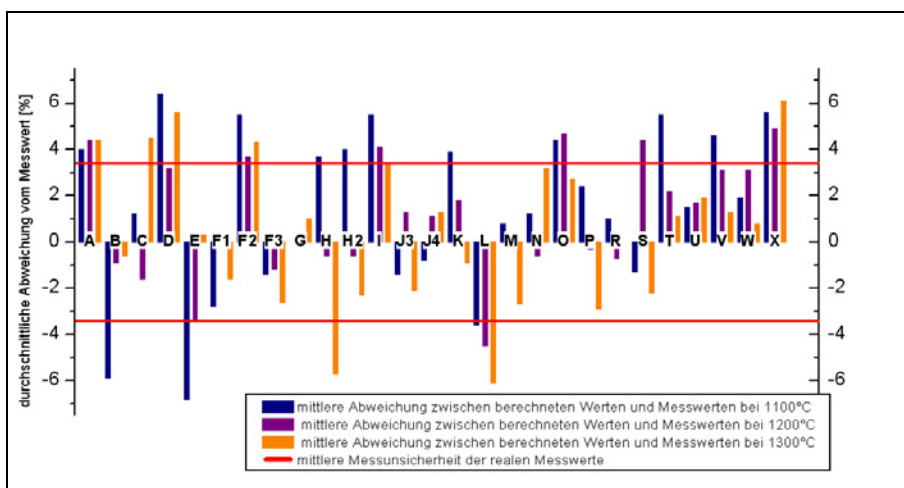


Abb. 5.47: Messunsicherheit der Berechnung des Verdichtungsgrades nach der Sinterdauer

5.4.3 Gasatmosphäre

An den Proben A, B, S, U und V wurden Brennversuche mit verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt. Ziel war es dabei, den Einfluss einer reduzierenden Atmosphäre auf die Sinterung der Proben zu untersuchen. Dazu wurden Brennversuche mit einem Kohlenmonoxid-

Stickstoffgemisch (10 % CO/ 90 % N₂) durchgeführt (Kap. 4.4.2). Da die Standardbrände unter Luftatmosphäre ohne aktive Gasführung erfolgten, wurden ergänzend zu den reduzierenden Bränden Versuche mit reinem Stickstoff und aktiver Gasführung eingesetzt, um Effekte, die eventuell nur auf die aktive Gasführung zurückzuführen sind, von Einflüssen durch die reduzierende Atmosphäre trennen zu können. Die Probenauswahl erfolgte nach Probenhomogenität (keine multimodal verteilten Umsatzraten) und Hartbrandpotenzial, so dass sowohl sinterträge als auch sinterfreudige Proben untersucht wurden.

Die Brennversuche umfassten die Versuche bei 1050°C/1h als Calcination und 1050°C/1h – 1200°C/2h als Sinterversuch. An den Proben wurden Rohdichte und Umsatzrate bestimmt und das Branntkalkgefüge mittels REM untersucht. Zusätzlich wurden an den Proben nach 1050°C/1h die spezifischen Oberflächen gemessen.

Die spezifische Oberfläche nach Calcination ist bei den sinterfreudigen Proben (B, S und U) sowohl bei reduzierenden Bedingungen als auch im Stickstoffstrom höher als bei Luftatmosphäre, wobei die Oberflächenvergrößerung bei reiner Stickstoffatmosphäre am größten ist (Abb. 5.48). Die größten Unterschiede weist die Probe B auf, welche auch im den REM zu erkennen sind (Abb. 5.49). Bei Luftatmosphäre zeigt die Probe ein dichtes Gefüge zusammenhängender, aber noch feinkristalliner CaO Kristallite, während die Probe aus der reinen Stickstoffatmosphäre ein mehr aufgelockertes Gefüge und noch existente Pseudomorphosen nach Calcit aufweist. Beide Proben zeigen im REM noch keine Hinweise auf beginnende Sinterung. Dagegen weisen die CaO-Kristallite der Brände in reduzierender Atmosphäre bereits eine geringe Sammelkristallisation auf.

Im Vergleich dazu zeigen die sinterträgen Proben A und V in den unterschiedlichen Atmosphären nahezu keine Änderungen der spezifischen Oberfläche nach der Calcination, jedoch scheint die Probe V nach den Aufnahmen im REM bei Luftatmosphäre einer Sammelkristallisation zu unterliegen, die die Aufnahmen der Proben aus der Stickstoff- und der reduzierenden Atmosphäre nicht zeigen.

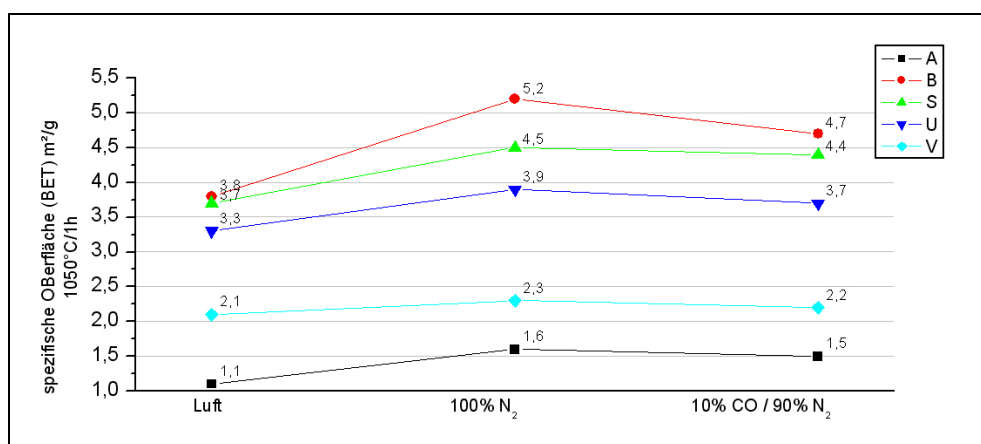


Abb. 5.48: Spezifische Oberflächen nach 1050°C/1h bei verschiedene Gasatmosphären

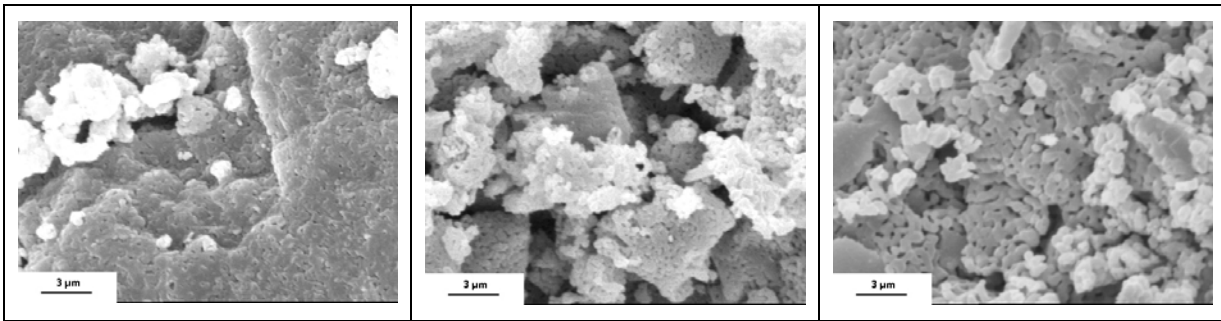


Abb. 5.49: Branntkalkgefüge der Probe B nach 1050°C/1h bei verschiedenen Gasatmosphären (REM-Aufnahmen) (links: Luftatmosphäre, Mitte: Stickstoffatmosphäre, rechts: reduzierende Atmosphäre)

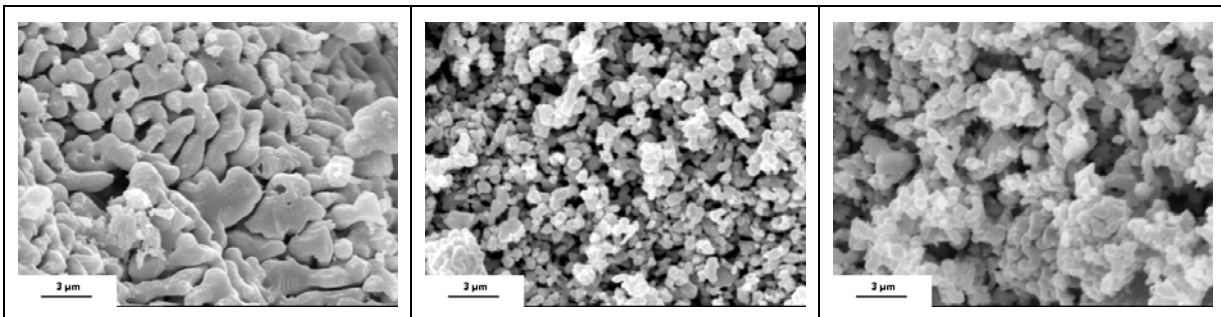


Abb. 5.50: Branntkalkgefüge der Probe V nach 1050°C/1h bei verschiedenen Gasatmosphären (REM-Aufnahmen) (links: Luftatmosphäre, Mitte: Stickstoffatmosphäre, rechts: reduzierende Atmosphäre)

Trotz der Unterschiede in der spezifischen Oberfläche sind nach der Calcination weder für die Umsatzraten (Abb. 5.51) noch für die Verdichtungsgrade (Abb. 5.52) nennenswerte Änderungen bei den verschiedenen Gasatmosphären zu verzeichnen. Die Oberflächenunterschiede sind zwar offensichtlich vorhanden, ihre Ausprägung ist aber wohl nicht ausreichend deutlich, um die Rohdichte und Reaktivität in einem messbaren Bereich zu beeinflussen.

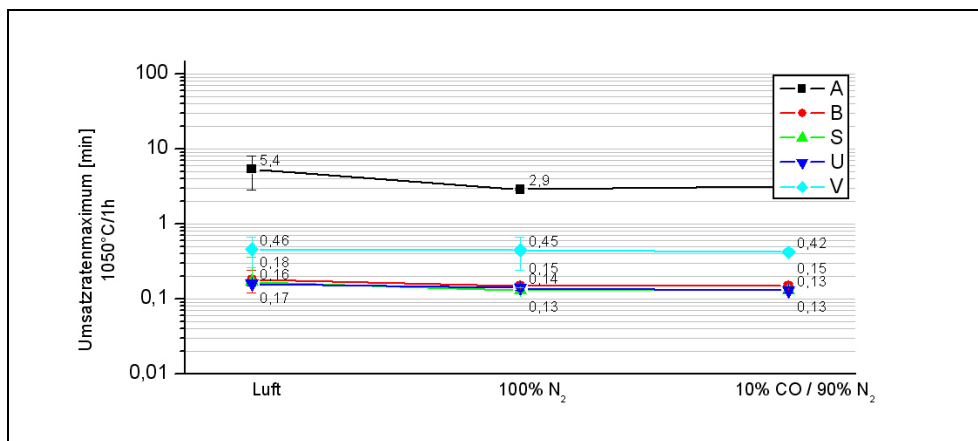


Abb. 5.51: Umsatzraten nach 1050°C/1h bei verschiedenen Gasatmosphären (logarithmische Darstellung)

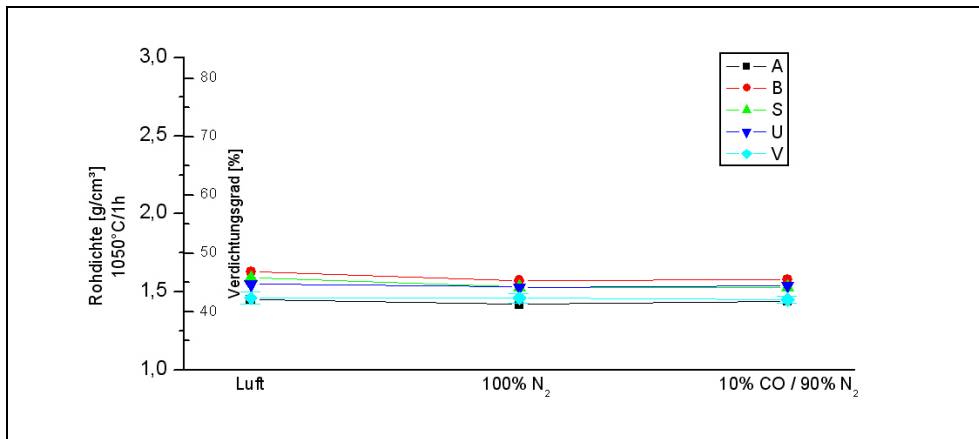


Abb. 5.52: Rohdichte und Verdichtungsgrad nach 1050°C/1h bei verschiedenen Gasatmosphären

Nach zweistündiger Sinterung bei 1200°C wird die Abhängigkeit des Sinterverhaltens von der Gasatmosphäre besonders für die sinterfreudigen Proben deutlich (Abb. 5.53 und Abb. 5.54). Generell behindert eine reduzierende Atmosphäre die Sinterung des Kalkes. Dieser Effekt tritt umso deutlicher in Erscheinung, je sinterfreudiger sich die Probe in Luftatmosphäre verhält. Die Umsatzratenmaxima zeigen dies noch deutlicher als die Rohdichten. Im reinen Stickstoffstrom zeigen die Proben dagegen eine leichte Zunahme der Sinterung, so dass die Sinterbehinderung durch das CO-N₂-Gemisch tatsächlich der reduzierenden Atmosphäre zugeordnet werden kann und es sich nicht um einen durch die aktive Gastströmung hervorgerufenen Effekt handelt. Welche Prozesse zu dieser Sinterbehinderung in reduzierender Atmosphäre führen, konnte allerdings im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht aufgeklärt werden.

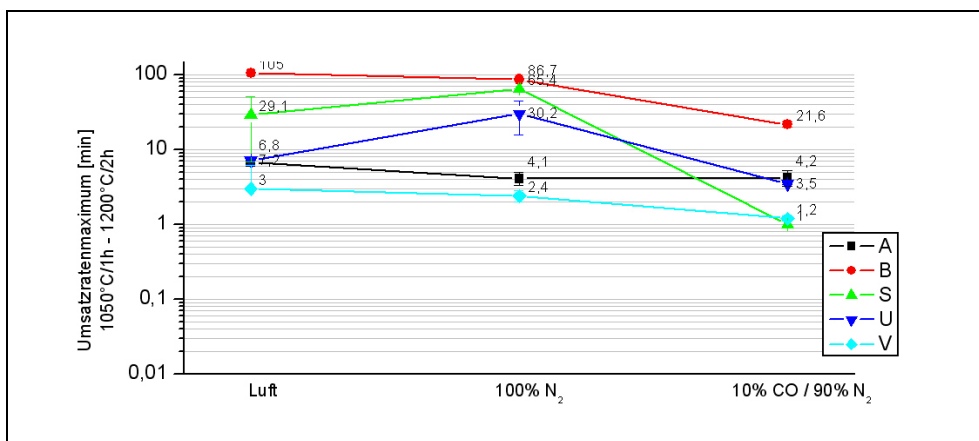


Abb. 5.53: Umsatzraten nach 1050°C/1h – 1200°C/2h bei verschiedenen Gasatmosphären (logarithmische Darstellung)

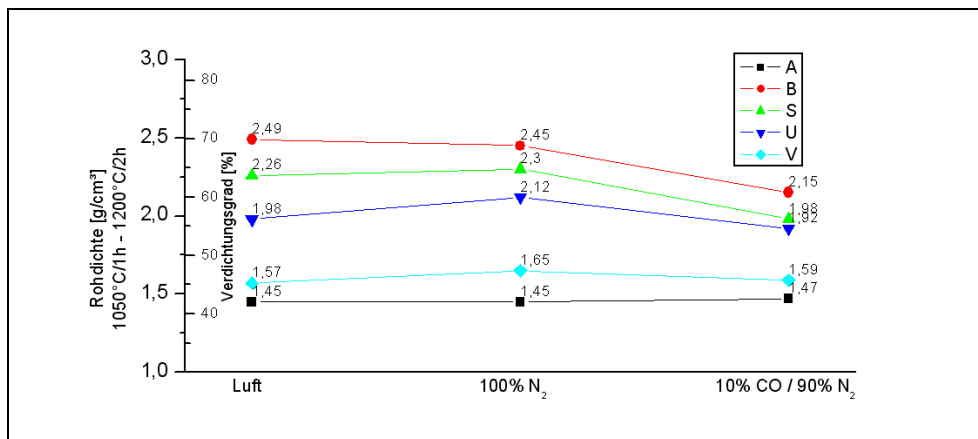


Abb. 5.54: Rohdichte und Verdichtungsgrad nach 1050°C/1h – 1200°C/2h für verschiedene Gasatmosphären

5.5 Gesamtmodell

Die Kalksteinproben lassen sich in drei Gruppen unterschiedlicher Sintereigenschaften fassen, deren Übergänge zwar fließend sind, die sich aber anhand des Kalkstandards eingrenzen lassen. Innerhalb dieser Gruppen wirken die verschiedenen Einflussparameter mit unterschiedlicher Gewichtung auf das Sinterverhalten der Proben ein (Abb. 5.55).

Grundlage der Modellbildung ist die Betrachtung des Kalksteins als Ansammlungen von Calcitkristallen in Clustern. Diese werden abhängig von der Zusammensetzung des Gesteins durch die Nebenbestandteile von einander getrennt. Innerhalb der Cluster schreitet die Sinterung nach der Calcination ungehindert fort, während die Feststoffdiffusion zwischen den Clustern durch umgebende Nebenbestandteile behindert wird. Hohe Gehalte an Nebenbestandteilen bedingen kleine Cluster. Der Kalkstandard als Indikator für den Gehalt an Nebenbestandteilen gibt indirekt die Größe der Calcitcluster an, wobei die Kristallgröße der Calcite innerhalb der Cluster unabhängig vom Gehalt der Nebenbestandteile ist.

a) Kalksteine mit einem hohen Anteil an Nebenbestandteilen ($KSt \approx < 10^3$)

Diese Proben weisen aufgrund ihres generell sehr feinkörnigen Gefüges eine hohe Oberflächenenergie auf, die in Kombination mit dem hohen Anteil an Nebenbestandteilen dazu führt, dass bereits in der Calcinationszone des Laborofens parallel zur Entsäuerung erste Sintereffekte wie Makroporen und Kristallitvergrößerung auftreten. Die fein im Gefüge verteilten Nebenbestandteile belegen die Grenzflächen der CaO-Kristallite. Sie wirken als Sinter-Inhibitoren, die die Feststoffdiffusion zwischen den sehr kleinen Calcitclustern behindern und damit ein Fortschreiten der Sinterung bei fortgesetzter Temperaturzufuhr unterbinden.

b) Kalksteine mit einem mittleren Anteil an Nebenbestandteilen ($KSt \approx 10^3 - 10^4$)

In der mittleren Gruppe des Kalkstandards überlagern sich verschiedene Effekte, wodurch bei annähernd gleichem Kalkstandardwert auffällige Unterschiede im Hartbrandpotenzial der Proben auftreten. Es handelt sich hierbei um die Gehalte an Glimmer und Dolomit/Periklas

(gekennzeichnet durch $(\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})_{\text{stand.}}$), die Kristallinität der Calcitmatrix und eine potenzielle Ausbildung von verzwilligten Calcitindividuen. Abhängig von der Ausbildung des jeweiligen Parameters verstärken oder schwächen sich diese gegenseitig.

Erhöhte Glimmer- und Dolomit/Periklas-Anteile führen zur Bildung von Sinter-Inhibitoren mittels Grenzflächenbelegung. Kleine Calcitcluster setzen durch die zwischengelagerten, diffusionshemmenden Nebenbestandteile ebenfalls das Hartbrandpotenzial herab, während verzwilligte Calcitindividuen die Sinterung durch die Zerstörung des Kristallverbandes aufgrund ihres anisotropen Wärmeausdehnungsverhaltens reduzieren.

c) Kalksteine mit einem sehr geringen Anteil an Nebenbestandteilen ($KSt \approx 10^4$)

Proben mit einem extrem geringen Anteil an Nebenbestandteilen sind in ihrem Sinterverhalten weitgehend unabhängig von Gefügemerkmalen. Sie zeigen generell eine hohe Reaktivität nach der Calcination und sind bei weiterer Temperatureinwirkung sehr sinterfreudig, da die Feststoffdiffusion zwischen den CaO-Kristalliten keiner Behinderung unterworfen ist. Sie bestehen gewissermaßen aus sehr großen Calcitclustern, innerhalb derer die Sinterung schnell fortschreitet.

Der Einfluss der Gasatmosphäre kommt erst während der Sinterung bei Proben mit hohem Hartbrandpotenzial zum Tragen. Eine reduzierende Atmosphäre behindert die Sinterprozesse, so dass die Proben eine höhere Reaktivität und geringere Rohdichte aufweisen als bei Brennversuchen in Luftatmosphäre.

Die Dolomite konnten in diesem Modell aufgrund ihres abweichenden Verhaltens und der geringen Probenanzahl nicht eingeordnet werden. In der Literatur ist ein Temperaturbereich von etwa 900 bis 1200 °C zwischen vollkommener Entsäuerung und beginnender Rekristallisation beschrieben (LEHMANN. et al. 1967), in dem die Rohdichte keine Änderung aufweist. (Abb. 2.7). Dies deckt sich mit der Rohdichteentwicklung der untersuchten Dolomite, die Ursache konnte jedoch nicht aufgeklärt werden.

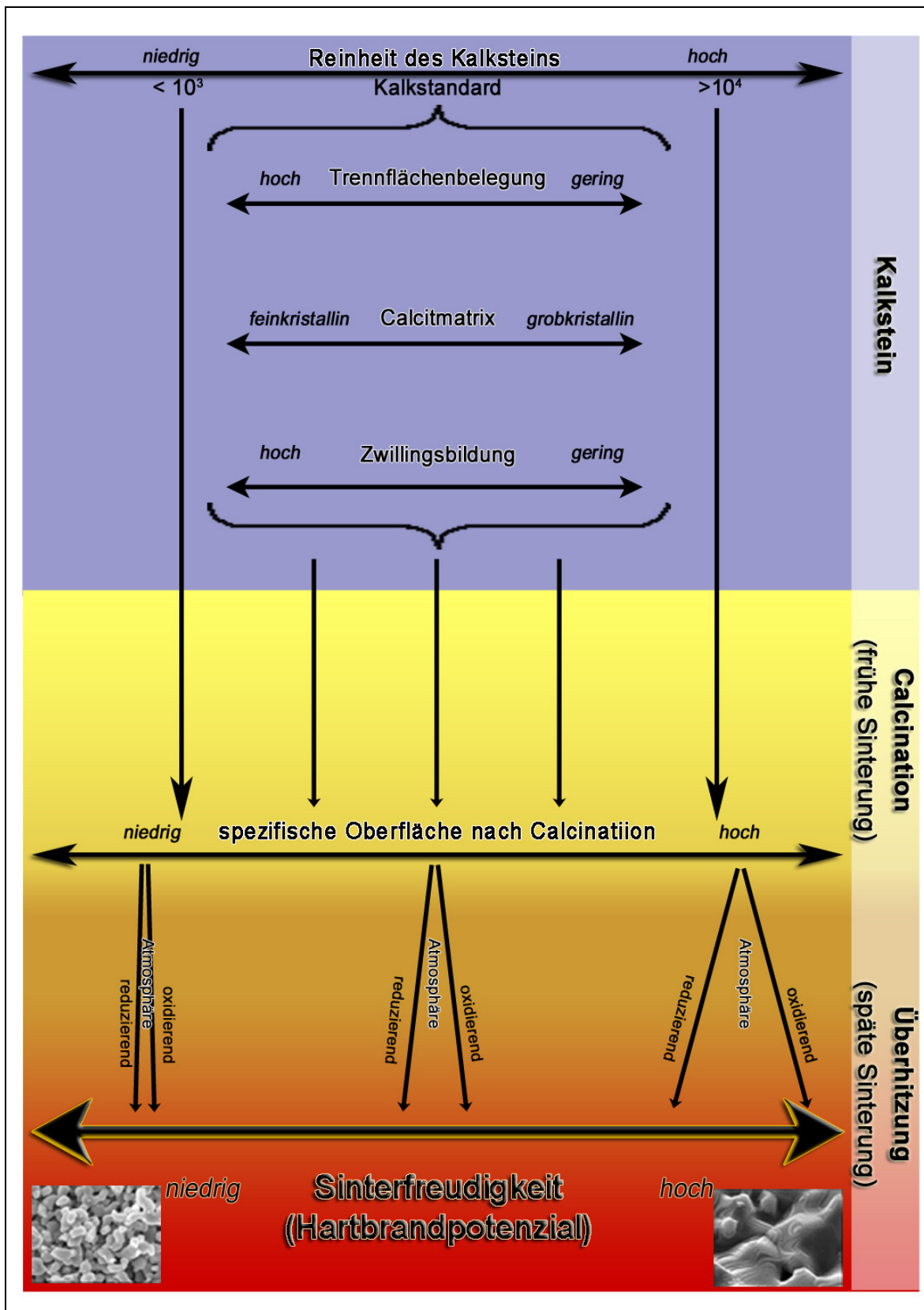


Abb. 5.55: Modell der Einflussparameter auf die Kalksinterung

5.6 Bezug zum technischen Brennen von Kalk

Die vorliegenden Ergebnisse entstammen den Untersuchungen in einem Zwei-Zonen-Laborofen, der die Bedingungen eines realen Kalkofens im technischen Maßstab nicht nachstellen kann. Es war auch nicht das Ziel dieser Arbeit, den realen Brennprozess zu simulieren, sondern es sollten die grundlegenden Faktoren aufgeklärt werden, die die Sinterung, ergo das Hartbrennen des Kalkes beeinflussen.

Inwieweit eine Übertragbarkeit der Analysen auf das technische Produkt generell möglich ist, sollte mit der parallelen Probennahme und Untersuchung von Kalksteinen und produziertem Kalk abgeschätzt werden. Dazu wurden die Umsatzraten der Weißfeinkalke bestimmt und mit den Kurven der 2 - 4 mm Laborbrände nach 1050°C/1h verglichen. Es zeigte sich, dass bei nahezu allen Weißfeinkalken bereits ein zweites Maximum auftritt, das in den Laborbränden der Körnungen nach der Calcinationszone noch nicht vorhanden ist oder aber früher erscheint (Abb. 5.58). Für einen direkten Vergleich der technischen Weißfeinkalke mit der weitaus gröberen Körnung der Laborbrände (2 – 4 mm) muss der Betrag des Partikelgrößeneinflusses auf die Reaktivätsbestimmung überprüft werden.

Um eine ungefähre Abschätzung der Übertragbarkeit dieser Werte auf die Reaktivität von aufgemahlten Proben vornehmen zu können, wurden einige der Laborbrände durch vorsichtiges Zerdrücken auf < 0,5 mm zerkleinert und ihre Umsatzratenkurven bestimmt. Die Ergebnisse der Reaktivätsmessungen zeigen eine Korrelation der Werte, die für schnelle Umsatzraten einen geringen Unterschied zwischen körnigen und gemahlten Probe aufweisen. Bei reaktionsträgeren Kalken verschieben sich die Umsatzratenmaxima zu den körnigen Proben hin, d. h. körnige, reaktionsträge Proben reagieren in aufgemahltem Zustand erheblich schneller und der Differenzbetrag zur körnigen Probe ist signifikant größer als bei reaktiven Proben (Abb. 5.56, Abb. 5.57).

Es bleibt zu beachten, dass es sich nur um Ergebnisse aus sieben Proben handelt und noch dazu eine Häufung bei niedrigen Messwerten vorliegt. Die Belastbarkeit dieser Daten ist damit als begrenzt einzustufen und soll nur einen Trend für die mögliche Übertragbarkeit der Daten geben.

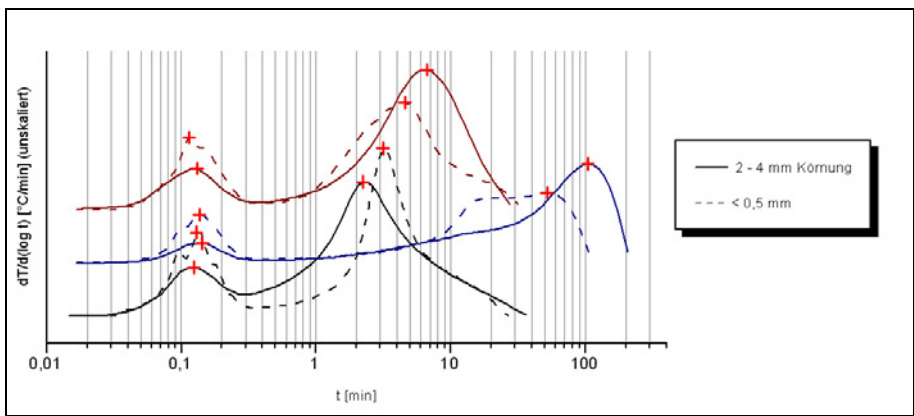


Abb. 5.56: Verschiebung des Umsatzratenmaximums durch Probenzerkleinerung bei verschiedenen Proben

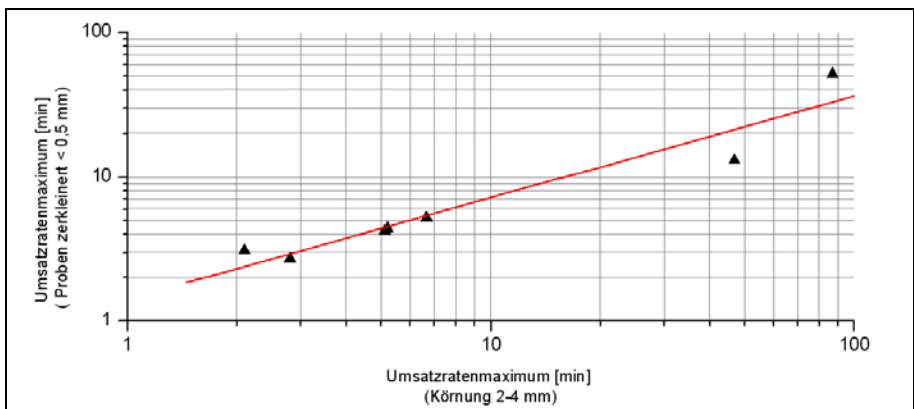


Abb. 5.57: Korrelation der Umsatzratenmaxima körniger und zerkleinerter Proben

Laborbrände und Weißfeinkalke könne mit einem geringen Fehler direkt miteinander verglichen werden, da es sowohl bei den Weißfeinkalken als auch bei den Laborbränden nach 1050°C/1h um reaktive Proben handelt, für die der Differenzbetrag des Partikelgrößeneffektes gering ist.

Der Vergleich der Umsatzraten zeigt generell eine höhere Reaktivität der Laborbrände nach 1050°C/1h im Verhältnis zu den zugehörigen Weißfeinkalken. Während die Umsatzraten der meisten Laborbrände nach der Calcinationszone noch eine singuläre Verteilung aufweisen, sind die Weißfeinkalke durchgängig durch eine bimodale Verteilung gekennzeichnet (Abb. 5.58).

Der technische Kalkbrand liegt somit durchaus nicht immer nur im Bereich der reinen Calcination, sondern es treten auch hier bereits Sintererscheinungen auf, deren Einflussfaktoren in der vorliegenden Arbeit untersucht wurden.

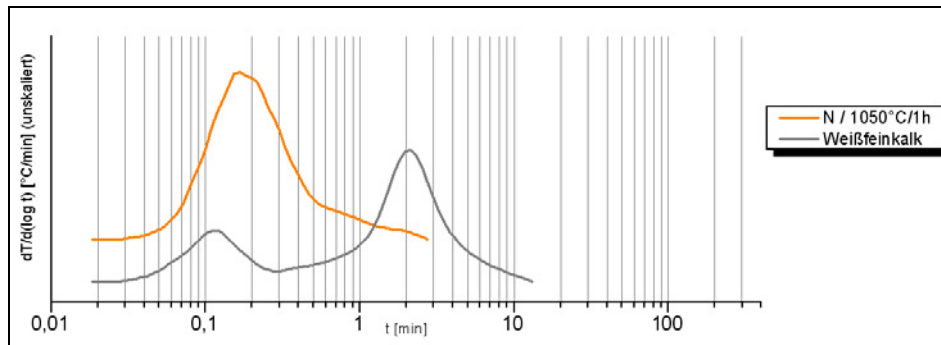


Abb. 5.58: Umsatzraten von technischem Weißfeinkalk und Laborbrand nach 1050°C/1h, Probe N

Auffällig sind die extrem sinterträgen Proben mit hohen Gehalten an Nebenbestandteilen. Sie zeigen für den Weißfeinkalk und die Laborkörnung nach 1050°C/1h identische Umsatzraten, die darauf zurückgeführt werden können, dass diese Proben nach der Calcination im Laborversuch keine Änderung ihrer Reaktivität zeigten und dies auch für den technischen Kalkbrand zutrifft (Abb. 5.59).

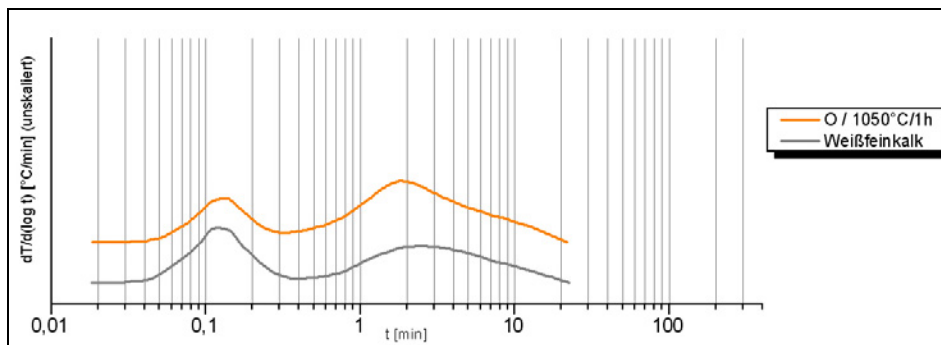


Abb. 5.59: Umsatzraten von technischem Weißfeinkalk und Laborbrand nach 1050°C/1h, Probe O

Die Ergebnisse zeigen, dass Kalke mit einem besonders hohen Gehalt an Nebenbestandteilen mit den untersuchten Methoden keinen Hartbrand ergeben können, während bei sehr reinen Kalken Temperaturerhöhungen schnell zu hart gebranntem Kalk führen. Daher kann mit sehr reinen Kalken ein Hartbrandkalk mit verhältnismäßig geringem Energieaufwand produziert werden.

Bei Kalken mittlerer chemischer Zusammensetzung muss zur Beurteilung ihres Hartbrandpotenzials eine differenziertere petrographische Untersuchung erfolgen. Eine über die chemische Zusammensetzung der einzelnen Abbaupunkte hinausgehende petrographische Kenntnis der Lagerstätte ist für eine gezielte Produktion verschiedener Reaktivitäten zwingend notwendig.

Generell kann die Reaktivität des größten Anteils der Kalke in den Laborversuchen durch Temperatur-Zeit-Variation gezielt verändert werden und der zu erwartende Verlauf der Verdichtungsgrade durch die Bestimmung von zwei Werten (Verdichtung nach Calcination und maximale Verdichtung der jeweiligen Temperatur) für die jeweilige Temperatur bestimmt werden. Da es sich um Laborversuche handelt, ist eine Übertragung dieser ermittelten Werte durch die betriebliche Praxis auf den jeweils eingesetzten Ofentypen notwendig.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Kalkstein- und Dolomitproben aus 23 Lagerstätten wurden nach physikalischer und chemischer Untersuchung in einem Zwei-Zonen-Laborofen in insgesamt 278 Brennversuchen calciniert und gesintert. An den produzierten Branntkalken wurde mittels physikalischer Untersuchungen die erfolgte Sinterung zur Beschreibung ihres Hartbrandpotenzials untersucht. Die Ergebnisse zeigen in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Petrographie des Ausgangsmaterials unterschiedliche Reaktivitäten bei gleichen Sinterbedingungen. Die Resultate wurden in ein Modell zur Beschreibung der Einflussparameter auf die Kalksinterung zusammengefasst und außerdem die Temperatur- und die Zeitabhängigkeit der Kalksinterung in mathematische Gleichungen gefasst.

Das Sinterverhalten der Dolomite war abweichend von dem der Kalke, so dass hier andere Prozesse vermutet werden müssen. Allerdings lagen die Dolomite in einer zu geringen Anzahl vor, als dass die Einflussfaktoren hätten aufgeklärt werden können.

Das Sinterverhalten der Kalke ist bereits nach der Calcinationszone des Ofens (1050°C/1h) anhand ihrer spezifischen Oberfläche prognostizierbar. Kalke mit hoher spezifischer Oberfläche verfügen wegen ihrer größeren Anzahl an Partikelkontaktstellen und damit einhergehenden kürzeren Diffusionswegen über ein höheres Hartbrandpotenzial.

Bei den Kalksteinen lassen sich mittels ihres Kalkstandards drei Gruppen klassifizieren, in denen die Sinterung durch unterschiedlich gewichtete Faktoren beeinflusst wird. Die Gruppe mit hohem Gehalten an Nebenbestandteilen und damit einem niedrigen Kalkstandard, zeigt eine Art Einfrieren der physikalischen Parameter Reaktivität und Verdichtungsgrad nach der Calcinationszone aufgrund von Grenzflächenbelegung der CaO-Kristallite. Die Bildung dieser Sinter-Inhibitoren, die als Sperren gegenüber der Feststoffdiffusion zwischen den CaO-Kristalliten wirken, kann lokal durch Schmelzprozesse gefördert werden. In der Gruppe mit einem mittleren Kalkstandard führt die Wechselwirkung mehrerer Faktoren zu einem differenzierteren Bild des Sinterverhaltens von gering bis mäßig stark sinternd. Zu den Einflussfaktoren dieser Mittelgruppe zählen die Sinterungsbehinderung durch kalium- und magnesiumhaltige Nebenbestandteile, die bei feinkörnigen Kalken – aufgrund ihrer höheren und mit Nebenbestandteilen belegten Calcitoberflächen – verstärkt wirksam wird und die spannungsinduzierte Zerkleinerung des Gefüges durch verzwilligte Calcitindividuen. Die besonders reinen Kalke mit hohem Kalkstandard zeigen ein hohes Hartbrandpotenzial, da keine Nebenbestandteile die Feststoffdiffusion zwischen den CaO-Kristalliten behindern können und die Sinterung schnell fortschreiten kann.

Die Verdichtungsgrade als Ausdruck der Sinterung zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Sintertemperatur und eine exponentielle Abhängigkeit von der Sinterdauer. Für beide Faktoren konnten Gleichungen ermittelt werden, mit denen der Sinterverlauf anhand von nur zwei Brennversuchen vorhergesagt werden kann und die unabhängig vom Hartbrandpotenzial der Proben gültig sind.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde das gesetzte Ziel einer Modellbildung der Kalksinterung erreicht. Nicht alle Einflussfaktoren, besonders in der Gruppe mittlerer Kalksteinzusammensetzung, konnten genau quantifiziert werden.

In zukünftigen Arbeiten ist es notwendig, genauer auf die Aspekte des Übergangsbereiches zwischen Calcination und Sinterung einzugehen, da nicht ausgeschlossen werden kann, dass bestimmte Proben bereits in der Calcinationszone (1050°C/1h) ersten Sinterungsprozessen unterworfen waren. Diese vorgezogene Sinterung hat einen direkten Einfluss auf das weitere Sinterverhalten. Die Untersuchung des Sinterverlaufs ab dem Calcinationsabschluss anstelle einer für alle Probe gleich definierten Calcinationsdauer wird ebenso zur weiteren Quantifizierung der Einflussfaktoren beitragen, wie Versuche mit systematisch ausgewählten, definierten Kalksteinparameter. Dabei wäre sowohl eine gezielte, stratiforme¹¹ Probennahme als auch die Einstellung bestimmter Materialparameter an künstlich gezüchteten Kristallen oder Kristallverbänden in Betracht zu ziehen.

¹¹parallel zur Sedimentationsschicht eines Gesteins

7 Literaturverzeichnis

- BACKHAUS, K., B.ERICHSON, PLINKE, W. & WEIBER, R. (2003): Multivariate Analysenmethoden - Eine anwendungsorientierte Einführung: 818 S., Berlin (Springer).
- BORGWARDT, R. H. (1989): Calcium Oxide Sintering in Atmospheres Containing Water and Carbon Dioxide. - Industrial and Engineering Chemistry Research, 28: 493-500.
- BOYNTON, R. S. (1980): Chemistry and Technology of Limestone: 578 S., New York (Wiley).
- BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN KALKINDUSTRIE E.V. (2002a): Kalk, chemische Analysen - maßanalytische, gravimetrische und gasvolumetrische Verfahren, BVK-Prüfverfahrensammlung - Teil 2: 18 S., Köln.
- BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN KALKINDUSTRIE E.V. (2002b): Kalk, chemische Analysen - atomabsorptionspektrometrische und atomemissionspektrometrische Verfahren, BVK-Prüfverfahrensammlung - Teil 3: 31 S., Köln.
- BUTENUTH, G., FREY, M.-L., GOTTHARDT, R. & KASIG, W. (1993a): Zur Umsatzgeschwindigkeit technischer Kalkstein- und Branntkalk-Reaktionen - Indirekter Einfluß der Molvolumina fester Phasen. - Zement-Kalk-Gips International, 46: 312-316.
- BUTENUTH, G., FREY, M.-L., GOTTHARDT, R. & KASIG, W. (1993b): Branntkalkeigenschaften und Kalksteingeneese - Porosität und räumliche Porenverteilung. - Zement-Kalk-Gips International, 46: 395-398.
- CHENG, C., SPECHT, E. & KEHSE, G. (2007): Einfluss der Herkunft und Stoffwerte von Kalksteinen auf ihr Zersetzungsverhalten in Schachtofen. - Zement-Kalk-Gips International, 60: 51-61.
- COBLE, R. L. (1961): Sintering in Crystalline Solids, II. Experimental test of diffusion models. - Journal of Applied Physics, 5: 793-799.
- CREMER, E. & NITSCH, W. (1959): Beitrag zur Kinetik der Abbau- und Aufbaureaktion von Calciumcarbonat. - TIZ International, 83: 579-586.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (1995): DIN 1319-1 Grundlagen der Meßtechnik - Teil 1: Grundbegriffe: 35 S., Berlin.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (2001): DIN EN 12485 - Produkte zur Aufbereitung von Wasser für den menschlichen Gebrauch - Calciumcarbonat, Weißkalk und halbgebrannter Dolomit - Analytische Verfahren: 47 S., Berlin.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (2003): DIN ISO 9277 - Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren: 19 S., Berlin.

- EADES, J. L. & SANDBERG, P. A. (1970): Characterization of the Properties of Commercial Lime by Surface Area Measurements and Scanning Electron Microscopy: Seventy-second Annual Meeting - American Society For Testing And Materials, 3-23.
- EXNER, H. E. (1978): Grundlagen von Sintervorgängen: Materialkundlich-Technische Reihe, 4: 234 S., Stuttgart (Borntraeger).
- FLÜGEL, E. (1978): Mikrofazielle Untersuchungsmethoden von Kalken: 454 S., Berlin (Springer).
- FOLK, R. L. (1962): Spectral subdivision of limestone types. - Amer. Ass. Petrol., Geol. Mem. 1: 62-84.
- FREY, M.-L. (1998): Zusammenhang zwischen Branntkalk- und Kalkstein-Eigenschaften: Formulierung, quantifizierende Beschreibung und funktionelle Verknüpfung von Eigenschaften: Aachener Geowissenschaftliche Beiträge, 29: 364 S., Aachen (Verl. d. Augustinus-Buchh.).
- GOTTHARDT, R., HOPPE, H.-J. & SCHIELE, E. (1967): Das Sinterverhalten von Dolomiten unterschiedlicher Petrographie. - TIZ International, 94: 121-125.
- GOTTHARDT, R. & KALDE, C. (1989): Zum Brennverhalten von Kalkgesteinen. - Bulletin van de Belgische Vereniging voor Geologie, 98: 269-274.
- GOTTHARDT, R. & KASIG, W. (1996): Karbonatgesteine in Deutschland : Rohstoff, Nutzung, Umwelt: 420 S., Düsseldorf (Beton-Verlag).
- GRIMM, W.-D. (1999): Beobachtungen und Überlegungen zur Verformung von Marmorobjekten durch Gefügauflockerungen. - Z. dt. geol. Ges., 150: 195-235.
- HARTMANN, H. & WEGNER, W. (1954): Beitrag zum Löschverhalten von Weißkalk in Abhängigkeit von Brenntemperatur und chemischer Zusammensetzung. - Zement-Kalk-Gips International, 7: 229-240.
- HEDIN, R. (1956): Der Einfluß des Brennvorgangs auf die Oxydstruktur beim Brennen von reinem kristallinischem CaCO₃. - Zement-Kalk-Gips International, 9: 521-524.
- HEDIN, R. & THORÉN, P. (1949): Meddelanden 16. - Svenska Forskningsinstitutet för Cement och Betong.
- HEINRICH, J. G. (2003): Physikalische und chemische Grundlagen der Keramik - Teil I: Struktureller Aufbau keramischer Werkstoffe, Vorlesungsmanuskript: 283 S., Technische Universität Clausthal.
- HENNINGSEN, D. & KATZUNG, G. (1998): Einführung in die Geologie Deutschlands: 244 S., (Enke).

- HOGEWONING, S., MARBUN, B. & WOLTER, A. (2005): Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk : AIF-Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben, Forschungsberichte der Forschungsvereinigung Kalk und Mörtel e.V.: 51 S., Köln.
- HOLLEMAN, A. F. & WIBERG, E. (1985): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Aufl.: 1451 S., Berlin (de Gruyter).
- JESCHAR, R. (1972): Über den Einfluß von Wärem- und Stoffübergang bei heterogenen Reaktionen im porösen Einzelkörper. - Archiv für das Eisenhüttenwesen, 43: 109-114.
- JUNGE, G. (2003): Arbeitsblätter zur Fehlerrechnung. - www.fl.fhtw-berlin.de/labor/ma/phg/praktikum/Labor-pdf/Fehlerrechnung.PDF (19.09.2007).
- KACKER, K. P., SATIYA, R. C. & CHANDRA, D. (1972): Einfluß von Tonmineralien auf die thermische Zersetzung von Kalkstein und Dolomit. - Zement-Kalk-Gips International, 25: 37-41.
- KAINER, H. (1982): Kopplung von Wärme- und Stoffaustausch mit chemischer Kinetik bei der Zersetzung von natürlichen Karbonaten: 125 S., Dissertation Technische Universität Clausthal.
- KAINER, H., SPECHT, E. & JESCHAR, R. (1986): Die Porendiffusions-, Reaktions- und Wärmeleitkoeffizienten verschiedener Kalksteine und ihr Einfluß auf die Zersetzungszeit. - Zement-Kalk-Gips International, 39: 259-268.
- KANG, S.-J. L. (2005): Sintering : densification, grain growth, and microstructure: 265 S., Amsterdam (Elsevier Butterworth-Heinemann).
- LAHL, W. & WUHRER, J. (1959): Das Brennverhalten verschiedener Kalksteine aus einem Vorkommen in Kärnten. - TIZ International, 83: 175-178.
- LEHMANN, H., MATHIAK, H. & THOMAS, P. (1967): Ein Beitrag zur Kennzeichnung der Zusammensetzung und zur Beurteilung der Aufbereitbarkeit offenfallender Branntkalke. - TIZ International, 91: 378-386.
- LEHMANN, H. & SCHMIDT, M. (1961): Beitrag zur Kenntnis des Brennverhaltens verschieden stark verunreinigter Varietäten einer Kalksteinlagerstätte. - TIZ International, 85: 73-91.
- LEHMANN, H., WUHRER, J. & LAHL, W. (1958a): Das Brennverhalten von Kalksteinen aus unterschiedlichen geologischen Formationen. - TIZ International, 82: 434-440.
- LEHMANN, H., WUHRER, J. & LAHL, W. (1958b): Das Brennverhalten von Kalksteinen aus unterschiedlichen geologischen Formationen. - TIZ International, 82: 486-489.

- LEHMANN, H., WUHRER, J. & LAHL, W. (1958c): Das Brennverhalten von Kalksteinen aus unterschiedlichen geologischen Formationen. - TIZ International, 82: 542-546.
- LOCHER, F. (2000): Grundlagen der Herstellung und Verwendung: 522 S., Düsseldorf (Verl. Bau + Technik).
- MOREY, G. W., KRACEK, F. C. & BOWEN, N. L. (1930): The Thermal Endurance of Glass. - Journal of the Society of Glass Technology, 14: 188-205.
- OATES, J. A. H. (1998): Lime and Limestone - Chemistry and Technology, Production and Uses: 455 S., Weinheim (Wiley-VCH).
- OBST, K.-H., MÜNCHBERG, W. & RÄHDER, M. (1978): Zur Erzeugung von aktivem Branntkalk. - Zement-Kalk-Gips International, 31: 373-385.
- POHL, G. (1956): Einige physikalische und chemische Untersuchungen über das Brennen und Löschen von Kalk. - Zement-Kalk-Gips International, 9: 275-284.
- POHL, G. (1959): Neue Untersuchungen über die Güteeigenschaften von Kalken mit verschiedenem Brenngrad. - Zement-Kalk-Gips International, 12: 566-572.
- POHL, G. (1963): Kalkqualität in Abhängigkeit von der Brennzeit. - TIZ International, 87: 417-424.
- SCHATT, W. (1992): Sintervorgänge: Grundlagen: 275 S., Düsseldorf (VDI-Verlag).
- SCHIELE, E. & BEHRENS, L. W. (1972): Kalk - Herstellung, Eigenschaften, Verwendung: 627 S., Düsseldorf (Stahleisen).
- SCHLEGEL, E. (1982): Sinterung, Hochtemperaturreaktionen und hydrothermale Reaktionen von CaO und SiO₂. - Freiburger Forschungshefte: 168 S.
- SCHWIETE, H.-E., BERENS, L. W. & W.KRÖNERT (1968): Über den Einfluß des Brenngrades auf den Gefügebau von Branntkalk. - TIZ International, 92: 1-6.
- THOMAS, H.-P. (1970): Untersuchungen über die Kennzeichnung, Zusammensetzung und Trennmöglichkeiten von Schachtofenkalken: 95 S., Dissertation TU Clausthal.
- TRAUSTEL, S., JESCHAR, R. & ULRICH, W. (1967): Über den Mechanismus der Entsäuerung von Kalkstein. - Zement-Kalk-Gips International, 20: 11-19.
- TRAUSTEL, S. & ULRICH, W. (1966): Der Mechanismus der Entsäuerung von Kalkstein: Internationale Technische Tagung - Schriftenreihe des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie, 153-165.

- VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (HRSG.), V. D. E. (1981): Schlackenatlas: 282 S., Düsseldorf (Verlag Stahleisen).
- VOSTEEN, B. (1970): Die physikalische und chemische Kinetik der thermischen Zersetzung von Kalk: 155 S., Dissertation TU Braunschweig.
- VOSTEEN, B. (1971): Physikalische und chemische Kinetik endothermer topochemischer Gleichgewichtsreaktionen. - Chemie-Ingenieur-Technik, 43: 478-484.
- WALTER, R. (1995): Geologie von Mitteleuropa: 566 S., Stuttgart (Schweizerbart).
- WOLTER, A., LUGER, S. & SCHAEFER, G. (2004): Zur Kinetik der Hydratation von Branntkalk. - Zement-Kalk-Gips International, 57: 60-68.
- WUHRER, J. (1953): Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Branntkalkes und über die Vorgänge und Einflüsse beim Brennen. - Zement-Kalk-Gips International, 6: 354-368.
- WUHRER, J. (1970): Über den Einfluß der Kristallitgröße und von Fehlordnungen im Gitter auf die Reaktionsfähigkeit von Kalk. - Schriftenreihe des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie, 10: 119-141.
- WUHRER, J., RADERMACHER, G. & LAHL, W. (1956): Der Einfluß verschiedener Gase auf die Zersetzung von stückigem Kalkstein. - TIZ International, 80: 100-104.

8 Symbole und Abkürzungen

a_0	Radius des Ausgangspartikels (Zweiteilchenmodell zur Sinterung)
a_f	Radius des kugelförmigen Endpartikels (Zweiteilchenmodell der Sinterung)
a^3	Leerstellenvolumen
C	Konstante (Zusammenfassung von Porenzahl pro Korn und alle materialspezifischen Konstanten wie Oberflächenenergie, Diffusionskonstante, Atomvolumen, Geschwindigkeitskonstante des Kornwachstums)
CaO_{ges}	vollständiger CaO-Gehalt im Kalkstein (glühverlustfrei)
CaO_{max}	CaO-Gehalt im Vierstoffsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, in dem bei maximalen CaO-Gehalt noch kein freies CaO auftritt
\bar{d}	mittlere lineare Porengröße
\bar{D}	mittlere lineare Korngröße.
D_v	Volumendiffusionskoeffizient
GD	gleitender Durchschnitt
KSt	Kalkstandard
$(\text{MgO}+\text{K}_2\text{O})_{\text{stand.}}$	standardisierte und addierte MgO- und K ₂ O-Gehalte
MW	Mittelwert aller Messwerte
m	Masse eines Probenkörpers
P_0	Porosität zum Zeitpunkt t_0
R	allgemeine Gaskonstante
R^2	Bestimmtheitsmaß
r_e	mittlere Endkorngröße
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S_G	Standardabweichung der Grundgesamtheit
s	empirische Standardabweichung
SF_{\ominus}	Sinterfaktor der Temperaturabhängigkeit
SF_t	Sinterfaktor der Zeitabhängigkeit
T	absolute Temperatur
t	Dauer der Sinterung

u	Messunsicherheit
V	Volumen eines Probenkörpers, inkl. Porenvolumen
V_{pf}	porenfrees Volumen eines Probenkörpers
x_i	Messwert
\bar{x}	arithmetisches Mittel aller Messwerte
Z	standardisierter Wert
α	thermischer Ausdehnungskoeffizient
ΔH_R	Reaktionsenthalpie
$\Delta \Theta$	Temperaturdifferenz zweier Sinterversuche
η	logarithmiertes Umsatzratenmaximum (Zeitpunkt der höchsten Umsatzrate der logarithmierten Nasslöschkurve)
ν_G	Verdichtungsgrad
$\nu_{G1100/2}$	Verdichtungsgrad nach 1050°C/1h-1100°C/2h
$\nu_{G\text{ Ende}}$	Verdichtungsgrad der maximalen Sintertemperatur bei gegebener Zeit
$\nu_{G\text{ Start}}$	Verdichtungsgrad der minimalen Sintertemperatur bei gegebener Zeit
$\nu_{G\text{ Calc}}$	Verdichtungsgrad nach Calcination
$\nu_{G\Theta}$	Verdichtungsgrad nach der Temperatur (t = konstant = 2h) [%]
ν_{Gt}	Verdichtungsgrad nach der Zeit bei gegebener Sintertemperatur
$\nu_{G\text{ max}}$	maximaler Verdichtungsgrad bei gegebener Sintertemperatur
Θ	Sintertemperatur
ρ	Rohdichte
ρ_0	Reindichte
ρ_{0_CaO}	Reindichte CaO

9 Abbildungsverzeichnis

- Abb. 2.1: Abhängigkeit der Dissoziationstemperatur vom Umgebungsdruck (nach BOYNTON 1980) (links: MgCO_3 , rechts: CaCO_3 mit dem Druck zugeordnete CO_2 -Konzentration)
- Abb. 2.2: Grundlegende Sinterphänomene (nach KANG 2005)
- Abb. 2.3: Sinterstadien des Zweiteilchenmodells (nach SCHATT 1992, HEINRICH 2003)
- Abb. 2.4: Transportwege der Materie beim Festkörpersintern (nach HEINRICH 2003)
- Abb. 2.5: Abhängigkeit der Kornformgrenzen von der Anzahl der nächsten Nachbarn
- Abb. 2.6: Sammelkristallisation eines Kalkes (Probe S) bei zunehmenden Sinterbedingungen
- Abb. 2.7: Änderung der Rohdichte von Kalk und Dolomit in Abhängigkeit von der Brenntemperatur (Haltezeit jeweils 2 h) (nach LEHMANN et al. 1967)
- Abb. 2.8: Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Oberflächenenergie von CaO (nach WUHRER 1970)
- Abb. 2.9: Entwicklung der Rohdichte verschiedener Kalkproben (nach LEHMANN et al. 1958B)
- Abb. 3.1: Lösungsweg
- Abb. 4.1: Beispiel zur Bestimmung des Umsatzratenmaximums η mittels Ableitung der Nasslöschkurve (Miniaturisierte Apparatur, Beispiel WFK-G) Oben: Nasslöschkurve gem. DIN EN 459-2 Mitte: Nasslöschkurve, logarithmierte Darstellung Unten: differenzierte Kurve nach modifizierter Auswertung
- Abb. 4.2 Ofenschema
- Abb. 4.3 Temperatur-Zeitprofile der Brennversuche unter Luft-Atmosphäre
- Abb. 4.4: Temperatur-Zeitprofile der Brennversuche unter N_2 - bzw. N_2/CO -Atmosphäre
- Abb. 4.5 Ofenrohrverschlüsse (links: bei Luftatmosphäre, rechts: bei Betrieb mit N_2 - bzw. N_2/CO -Gemisch)
- Abb. 4.6: Aufbau bei Betrieb unter reduzierender Atmosphäre
- Abb. 4.7: Ofenaufbau bei Betrieb mit reduzierender Atmosphäre
- Abb. 5.1: Mineralphasen der Gesteinsproben
- Abb. 5.2: Dünnschliffe der Probe T als Beispiel für ausgeprägte petrographische Varianz verschiedener Probenstücke innerhalb einer Gesamtprobe (links: Durchlicht, rechts: gekreuzte Polarisatoren)
- Abb. 5.3: Dünnschliffe der Probe J4 als Beispiel für ausgeprägte petrographische Varianz innerhalb eines Probenstückes (links: Durchlicht, rechts: gekreuzte Polarisatoren)
- Abb. 5.4: Dünnschliffauswertung der Gesteinsproben

- Abb. 5.5: Rohdichte der Gesteinsproben - Ergebnisse der Einzelmessungen inkl. Standardabweichung
- Abb. 5.6: Chemische Zusammensetzung der Kalkproben, glühverlustfrei - lineare Darstellung der Gehalte
- Abb. 5.7: Chemische Zusammensetzung der Kalkproben, glühverlustfrei - logarithmische Darstellung der Gehalte zur Differenzierung der Nebenbestandteile
- Abb. 5.8: Initial- und Hauptmaximum am Beispiel verschiedener Proben nach 1050°C/1h
- Abb. 5.9: Beispiele zur Auswahl des bestimmenden Maximums multimodaler Kurven nach dem Ordinatenwert
- Abb. 5.10: Minimal- und Maximalwerte der Umsatzratenmaxima η für die jeweiligen Brennbedingungen durchgezogene Linie: Umsatzrate der Probe mit schnellstem Umsatzratenmaximum gestrichelte Linie: Umsatzrate der Probe mit langsamsten Umsatzratenmaximum
- Abb. 5.11: Beispiele für unterschiedliche Entwicklungen der Umsatzrate mit zunehmender Sinterung (Zunahme des Umsatzratenmaximums η = Abbau der Reaktivität)
- Abb. 5.12: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten aller Brennversuche bei Luftatmosphäre (Darstellung der Korrelation für einzelne Brennversuche im Anhang A7)
- Abb. 5.13: Beispiel für nicht reproduzierbare Reaktivitätsmessungen durch Reaktionszeiten über 300 min (Probe L), verschiedene Strichtypen zeigen Wiederholungsmessungen
- Abb. 5.14: Verdichtungsgrad bei 2 Stunden Sinterdauer für verschiedene Temperaturen
- Abb. 5.15: Verdichtungsgrad bei 1100°C Sintertemperatur (t_0 entspricht 1050°C/1h)
- Abb. 5.16: Verdichtungsgrad bei 1200°C Sintertemperatur (t_0 entspricht 1050°C/1h)
- Abb. 5.17: Verdichtungsgrad bei 1300°C Sintertemperatur (t_0 entspricht 1050°C/1h)
- Abb. 5.18: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach Calcination (1050°C/1h) und Sinterrohddichte (1050°C/1h – 1200°C/2h)
- Abb. 5.19: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche und Rohdichte jeweils nach Calcination (1050°C/1h)
- Abb. 5.20: Branntkalkgefüge von Kalken mit hohem Hartbrandpotenzial nach 1050°C/1h
- Abb. 5.21: Korrelation zwischen Rohdichte und Kalkstandard (1050°C/1h)
- Abb. 5.22: Abhängigkeiten zwischen Kalkstandard und Sinterrohddichte (1050°C/1h – 1200°C/2h)
- Abb. 5.23: REM-Aufnahmen Probe A (KSt: 359) – Beispiel für geringe Veränderungen des Branntkalkgefüges unter Sinterbedingungen
- Abb. 5.24: REM-Aufnahmen Probe B (KSt: 27.382) – Beispiel für Sammelkristallisation des Branntkalkgefüges unter Sinterbedingungen

- Abb. 5.25: Mineralphasenbestand, Proben innerhalb der Kalkstandardgruppen aufsteigend sortiert nach Verdichtungsgrad bei 1050°C/1h - 1200°C/2h
- Abb. 5.26: Ausgewählte Gruppe (eingerahmt) mittleren Kalkstandards zur Analyse der Einflüsse durch Nebenbestandteile
- Abb. 5.27: Zusammenhang zwischen absoluten MgO-Gehalten und Sinterrohddichten in der mittleren Kalkstandard-Gruppe (KSt 2000-3500)
- Abb. 5.28: Zusammenhang zwischen absoluten K₂O Gehalten und Sinterrohddichten in der mittleren Kalkstandard-Gruppe (KSt 2000-3500)
- Abb. 5.29: Korrelation der additierten standardisierten MgO- und K₂O-Werte mit den Sinterrohddichten (Kalke mit KSt 2000-3500)
- Abb. 5.30: Phasendiagramm: Teilausschnitt aus dem System K₂O-SiO₂-CaO nach MOREY et al. (1930) (aus: VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (1981))
- Abb. 5.31: Phasendiagramm des Systems CaO-MgO-SiO₂- (aus: VEREIN DEUTSCHER EISENHÜTTENLEUTE (1981))
- Abb. 5.32: Dünnschliffbeispiele der mittleren Kalkstandardgruppe und ihre Gehalte an (MgO + K₂O) standardisiert in Abhängigkeit von der Sinterrohddichte
- Abb. 5.33: Dünnschliffbeispiele für die Bildung von Calcitclustern durch Saumbildungen bzw. Anreicherung von Nebenbestandteilen in den Zwischenräumen (links: Durchlicht, rechts: gekreuzte Polarisatoren)
- Abb. 5.34: Unterschiedliche Bestandteile der Probe R im Auflichtmikroskop
- Abb. 5.35: Umsatzratenkurven der sortierten und unsortierten Probe R
- Abb. 5.36: Handstück der Kalkspatprobe
- Abb. 5.37: Umsatzratenkurven der Probe B und der Kalkspatprobe desselben Aufschlusses
- Abb. 5.38: Entgegen gesetzter Zusammenhang zwischen Branntkalk-Rohddichte und Umsatzratenmaximum bei 1050°C/1h
- Abb. 5.39: Feinkörniges Gefüge bei hohem Anteil an Nebenbestandteilen - KSt: 254 bzw. 3050 Dünnschliff Probe H/H2, Durchlicht
- Abb. 5.40: Feinkörniges Gefüge bei hohem Anteil an Nebenbestandteilen - KSt: 359 Dünnschliff Probe A, Durchlicht
- Abb. 5.41: Feinkörniges Gefüge bei hohem Anteil an Nebenbestandteilen - KSt: 290 Dünnschliff Probe O, Durchlicht
- Abb. 5.42: Feinkörniges Gefüge bei hohem Anteil an Nebenbestandteilen - KSt: 1495 Dünnschliff Probe K, Durchlicht
- Abb. 5.43: Pflastergefüge der Probe X Dünnschliff, Durchlicht
- Abb. 5.44: Pflastergefüge der Probe X Dünnschliff, gekreuzte Polarisatoren
- Abb. 5.45: Rohddichten der Gesteinsproben gegen die Rohddichten nach Sinterung

- Abb. 5.46: Messunsicherheit der Berechnung des Verdichtungsgrades nach der Sinterdauer
- Abb. 5.47: Messunsicherheit der Berechnung des Verdichtungsgrades nach der Sinterdauer
- Abb. 5.48: Spezifische Oberflächen nach 1050°C/1h bei verschiedene Gasatmosphären
- Abb. 5.49: Brantkalkgefüge der Probe B nach 1050°C/1h bei verschiedenen Gasatmosphären (REM-Aufnahmen) (links: Luftatmosphäre, Mitte: Stickstoffatmosphäre, rechts: reduzierende Atmosphäre)
- Abb. 5.50: Brantkalkgefüge der Probe V nach 1050°C/1h bei verschiedenen Gasatmosphären (REM-Aufnahmen) (links: Luftatmosphäre, Mitte: Stickstoffatmosphäre, rechts: reduzierende Atmosphäre)
- Abb. 5.51: Umsatzraten nach 1050°C/1h bei verschiedenen Gasatmosphären (logarithmische Darstellung)
- Abb. 5.52: Rohdichte und Verdichtungsgrad nach 1050°C/1h bei verschiedenen Gasatmosphären
- Abb. 5.53: Umsatzraten nach 1050°C/1h – 1200°C/2h bei verschiedenen Gasatmosphären (logarithmische Darstellung)
- Abb. 5.54: Rohdichte und Verdichtungsgrad nach 1050°C/1h – 1200°C/2h für verschiedene Gasatmosphären
- Abb. 5.55: Modell der Einflussparameter auf die Kalksinterung
- Abb. 5.56: Verschiebung des Umsatzratenmaximums durch Probenzerkleinerung bei verschiedenen Proben
- Abb. 5.57: Korrelation der Umsatzratenmaxima körniger und zerkleinerter Proben
- Abb. 5.58: Umsatzraten von technischem Weißfeinkalk und Laborbrand nach 1050°C/1h, Probe N
- Abb. 5.59: Umsatzraten von technischem Weißfeinkalk und Laborbrand nach 1050°C/1h, Probe O

10 Tabellenverzeichnis

- Tab. 4.1: Bestimmungsparameter und Prüfvorschriften
- Tab. 5.1: Kalkstein- und Dolomitvorkommen in Deutschland (nach: SCHIELE & BERENS 1972, HENNINGSEN & KATZUNG 1998, GOTTHARDT & KASIG 1996)
- Tab. 5.2: Geologie und Petrographie der Gesteinsproben (GOTTHARDT & KASIG (1996), WALTER (1995)) (Nummerierungen beziehen sich auf verschiedene Proben desselben Aufschlusses)

Anhang

A1	Unsicherheitsfaktor der Messunsicherheit	1
A2	Chemische Zusammensetzung der Kalksteinproben	2
A3	Dünnschliffdokumentation der Gesteinsproben	4
A4	Rasterelektronenmikroskopie der Gesteinsproben	80
A5	Logarithmierte Umsatzraten	85
A6	Reaktivitätsentwicklung	95
A7	Korrelation Reaktivität und Branntkalk-Rohdichten	104
A8	Zeitabhängige Entwicklung des Verdichtungsgrades	107
A9	Temperaturabhängige Entwicklung des Verdichtungsgrades	117
A10	Korrelation spezifische Oberfläche nach Calcination - Sinterrohddichte	127
A11	Rasterelektronenmikroskopie der Branntkalke - Luftatmosphäre	130
A12	Rasterelektronenmikroskopie der Branntkalke - reduzierende Atmosphäre bzw. Stickstoffatmosphäre	137
A13	Korrelationen Branntkalkrohddichten - Kalkstandard	140

A1 Unsicherheitsfaktor der Messunsicherheit

Freiheits- grad f	Unsicherheitsfaktor St
1	12,71
2	4,30
3	3,18
4	2,78
5	2,57
6	2,45
7	2,37
8	2,31
9	2,26
10	2,23
11	2,20
12	2,18
13	2,16
14	2,15
15	2,13
16	2,12
17	2,11
18	2,10
19	2,09
20	2,09

Tab. 1.1: Unsicherheitsfaktor St in Abhängigkeit vom Freiheitsgrad f ($f = n - 1$) zur Berechnung der Messunsicherheit unter Berücksichtigung der Anzahl der Wiederholungsmessungen

A2 Chemische Zusammensetzung der Kalksteinproben

[M.-%]	CaO	CO ₂	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO	SrO	Glüh- verlust
A	50,5	40,2	0,36	4,3	0,61	1,5	0,11	0,02	0,26	0,02	< 0,01	0,20	41,3
B	54,6	43,7	0,35	0,04	0,08	0,03	0,02	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	43,8
C	53,9	43,3	0,54	0,71	0,10	0,07	0,03	0,01	0,03	0,03	< 0,01	0,02	43,6
D	54,5	43,5	0,48	0,02	0,04	0,04	0,02	< 0,01	0,02	0,01	< 0,01	0,02	43,9
E	54,6	43,7	0,26	< 0,01	0,09	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	44,0
F1	55,4	43,8	0,48	0,06	0,04	0,04	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04	43,9
F2	54,9	43,3	0,43	0,44	0,08	0,20	0,02	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04	43,5
F3	55,2	43,8	0,55	0,12	0,04	0,03	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,04	43,7
G	55,1	43,5	0,26	0,52	0,08	0,22	0,01	0,01	0,01	0,03	< 0,01	< 0,01	43,6
H	50,9	39,3	0,41	6,9	0,21	0,48	0,01	0,04	0,13	0,08	0,02	0,02	40,4
H2	54,1	42,8	0,42	0,54	0,13	0,15	0,01	< 0,01	0,03	0,04	< 0,01	0,02	43,7
I	31	47,1	21,5	0,14	0,18	0,07	0,05	0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	47,5
J3	55,3	43,6	0,26	0,22	0,08	0,04	0,01	0,01	0,01	0,04	< 0,01	0,02	43,9
J4	54,7	43,4	0,38	0,42	0,12	0,12	0,01	0,01	0,02	0,09	< 0,01	0,02	43,7
K	54,4	42,9	0,44	1,1	0,15	0,32	0,01	0,01	0,08	0,05	< 0,01	0,02	43,2
L	55,4	43,5	0,20	0,12	0,05	0,07	0,01	< 0,01	0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	43,8
M	52,4	43,3	1,7	0,59	0,50	0,17	0,01	< 0,01	0,02	0,04	< 0,01	0,05	43,8
N	54,2	43,3	0,41	0,46	0,17	0,12	0,02	< 0,01	0,04	0,06	< 0,01	0,04	43,6
O	47,0	39,9	3,1	4,9	1,3	1,5	0,05	0,04	0,55	0,10	< 0,01	0,12	41,0
P	31,0	45,5	18,8	1,28	1,2	0,34	0,82	0,03	0,10	0,01	0,09	< 0,01	46,0
R	54,4	43,6	0,82	0,61	0,13	0,12	0,04	0,02	0,04	0,04	< 0,01	0,02	43,7
S	54,6	43,5	0,70	0,66	0,18	0,09	0,05	0,01	0,03	0,02	< 0,01	0,04	43,6
T	54,5	43,0	0,78	0,31	0,11	0,15	0,03	0,01	0,05	0,12	< 0,01	0,04	43,8
U	54,4	43,6	0,69	0,71	0,08	0,12	0,03	0,01	0,05	0,05	< 0,01	0,05	43,6
V	54,6	42,7	0,95	0,74	0,17	0,26	0,03	< 0,01	0,09	0,06	0,03	< 0,01	43,2
W	54,6	43,8	0,93	0,43	0,11	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03	< 0,01	0,04	43,8
X	54,0	43,6	0,63	0,65	0,09	0,07	0,03	< 0,01	0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	43,6

Tab. 2.1: Chemische Zusammensetzung der Kalkstein- und Dolomitproben im Anlieferungszustand

[M.-%]	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	BaO	SrO	Kalk- standard
A	86,0	0,61	7,3	1,0	2,52	0,19	0,03	0,44	0,03	< 0,01	0,12	359
B	97,2	0,62	0,07	0,14	0,05	0,04	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,01	27382
C	95,6	0,96	1,26	0,18	0,12	0,05	0,02	0,05	0,05	< 0,01	0,01	2524
D	97,2	0,86	0,04	0,07	0,07	0,04	< 0,01	0,04	0,02	< 0,01	0,01	42183
E	97,5	0,46	< 0,01	0,16	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	93333
F1	98,8	0,86	0,11	0,07	0,07	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	22968
F2	97,2	0,76	0,78	0,14	0,35	0,04	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	3612
F3	98,1	0,98	0,21	0,07	0,05	0,02	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02	13890
G	97,6	0,46	0,92	0,14	0,39	0,02	0,02	0,02	0,05	< 0,01	< 0,01	3117
H	85,4	0,69	11,6	0,35	0,81	0,02	0,07	0,22	0,13	0,02	0,02	254
H2	96,0	0,75	0,96	0,23	0,27	0,02	< 0,01	0,05	0,07	< 0,01	0,01	3050
I	59,1	41,0	0,27	0,34	0,13	0,10	0,02	0,04	< 0,01	< 0,01	< 0,01	5240
J3	98,6	0,46	0,39	0,14	0,07	0,02	0,02	0,02	0,07	< 0,01	0,01	7732
J4	97,3	0,68	0,75	0,21	0,21	0,02	0,02	0,04	0,16	< 0,01	0,01	3922
K	95,7	0,77	1,99	0,26	0,56	0,02	0,02	0,14	0,09	< 0,01	0,01	1495
L	98,6	0,36	0,21	0,09	0,12	0,02	< 0,01	0,02	0,02	< 0,01	< 0,01	12281
M	93,2	3,09	1,05	0,89	0,30	0,02	< 0,01	0,04	0,07	< 0,01	0,03	2406
N	96,1	0,73	0,82	0,30	0,21	0,04	< 0,01	0,07	0,11	< 0,01	0,02	3520
O	79,7	5,29	8,3	2,1	2,6	0,08	0,07	0,93	0,17	< 0,01	0,07	290
P	57,3	34,9	2,4	2,3	0,63	1,5	0,06	0,19	0,02	0,09	< 0,01	647
R	96,5	1,5	1,1	0,23	0,21	0,07	0,04	0,07	0,07	< 0,01	0,01	2812
S	96,6	1,2	1,2	0,32	0,16	0,09	0,02	0,05	0,04	< 0,01	0,02	2634
T	97,0	1,4	0,55	0,20	0,27	0,05	0,02	0,09	0,21	< 0,01	0,02	4881
U	96,5	1,2	1,3	0,14	0,21	0,05	0,02	0,09	0,09	< 0,01	0,03	2494
V	96,1	1,7	1,3	0,30	0,46	0,05	< 0,01	0,16	0,11	0,05	< 0,01	2193
W	97,2	1,7	0,76	0,20	0,09	0,04	0,04	0,04	0,05	< 0,01	0,02	4093
X	95,8	1,1	1,2	0,16	0,12	0,05	< 0,01	0,02	< 0,01	< 0,01	0,01	2754

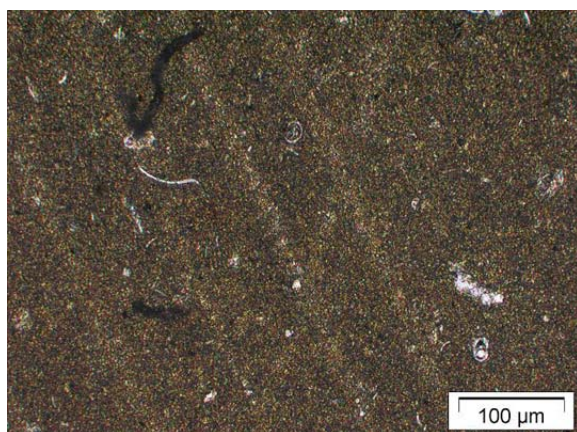
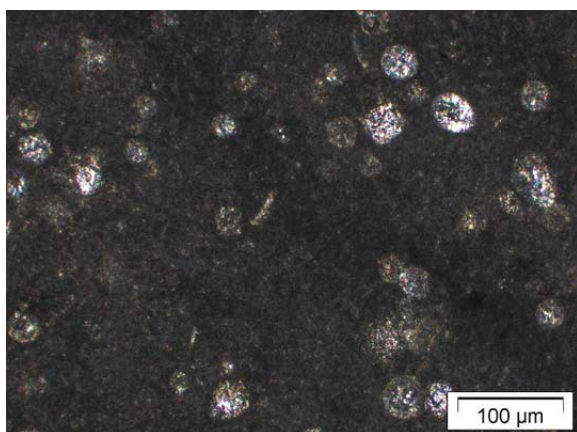
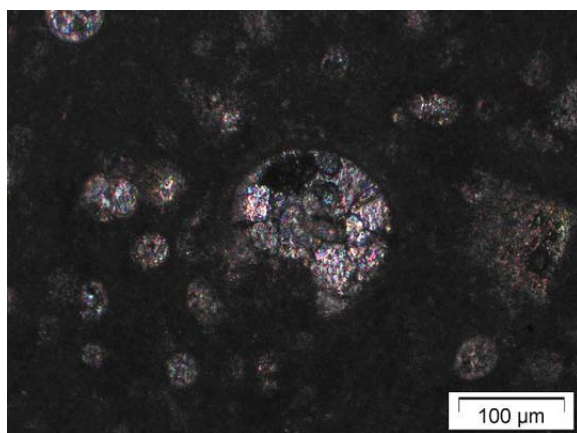
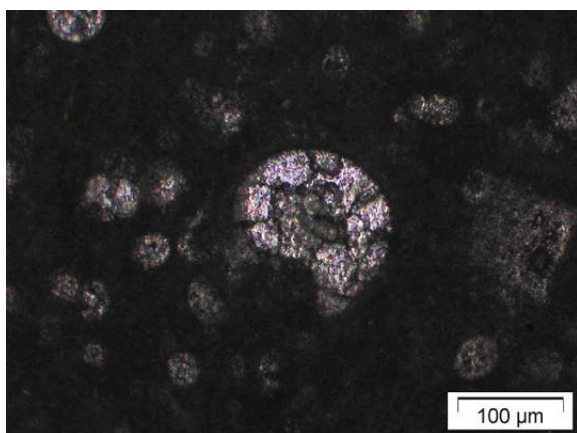
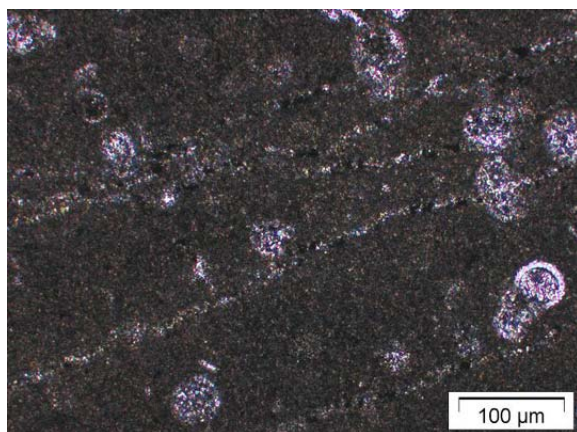
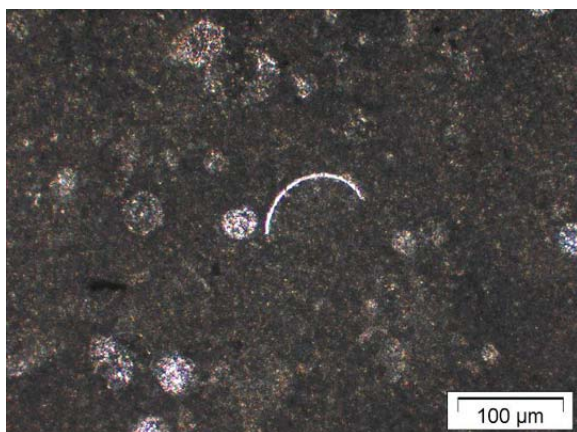
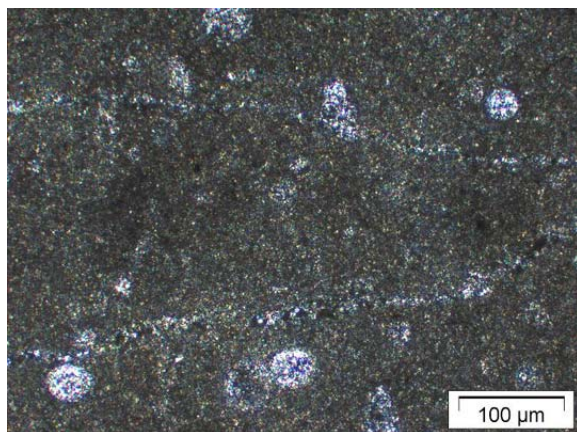
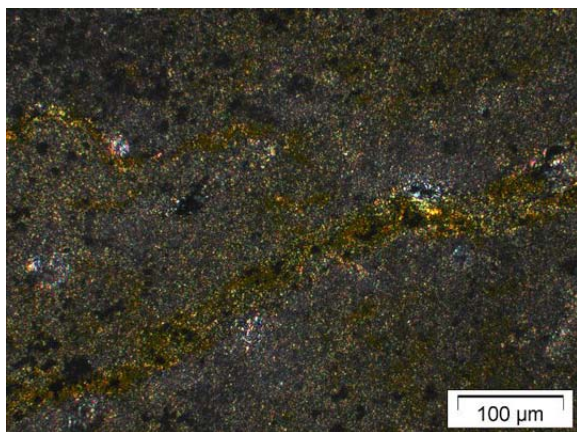
Tab. 2.2: Chemische Zusammensetzung der Kalkstein- und Dolomitproben, glühverlustfrei

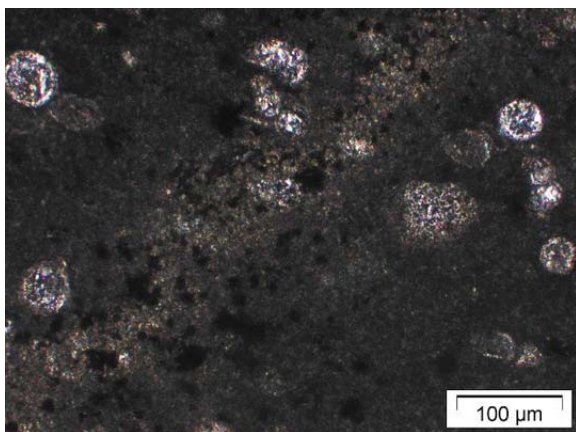
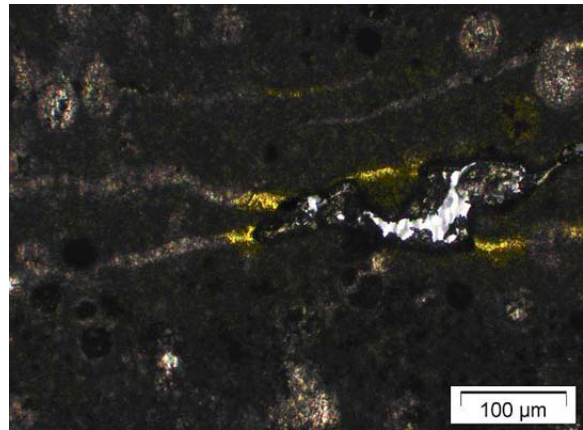
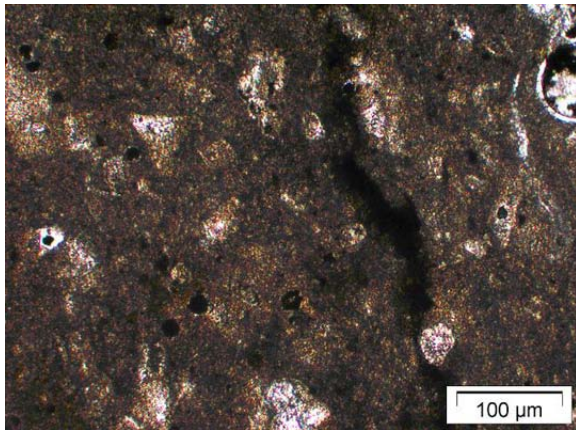
A3 Dünnschliffdokumentation der Gesteinsproben

Volumetrische Allochem-Zusammensetzung				Folk-Klassifikation (ergänzt)		Kalksteine, teilweise dolomitisierte Kalkstein und primäre Dolomite		sekundäre Dolomite							
< 25 % Intraklasten			> 25 % Ooide							> 25% Intra-klasten	I	II	III	IV	V
< 25 % Ooide		Vol.-Verh. Biogene /Onkoide													
1:2	> 3:1		3:1 - 1:3							> 3:1	Oosparrudit Oosparit	Oomikrudit Oomikrit	Intraklaste Intraklast-haltiger Mikrit	Ooide Ooid-haltiger Mikrit	Biogene Biogen-führender Mikrit
Onkosparit Onkosparrudit	Pelsparit	Biopelsparit	Biosarrudit Biosparit	Oosparrudit Oosparit	Oomikrudit Oomikrit	Intrasparrudit Intrasparit	Intramikrudit Intramikrit	wenige Allocheme	Mikrit, wenn gestört, Dismikrit bei primärem Dolomit Dolomikrit	Biolithit	Allocheme enthaltend	Feinkristalline intraklastische Dolomite	Grobkristalline oolithische Dolomite	Aphanokristalline Dolomite mit Fossilresten	Feinkristalline Dolomite
späterer Calcit zement > mikrokristalline Calcit-Grundmasse	spätige allochem. Gesteine	mikrokristalline Calcit-Grundmasse > späterer Calcit-zement	1-100% Allocheme	< 1% Allocheme	Ungestörte Biogene Gesteine	Allochem-Spuren	Keine Allochem-Spuren								

Tab. 3.1: Karbonatklassifikation nach FOLK (1968) und FLÜGEL (1978)

Probe A

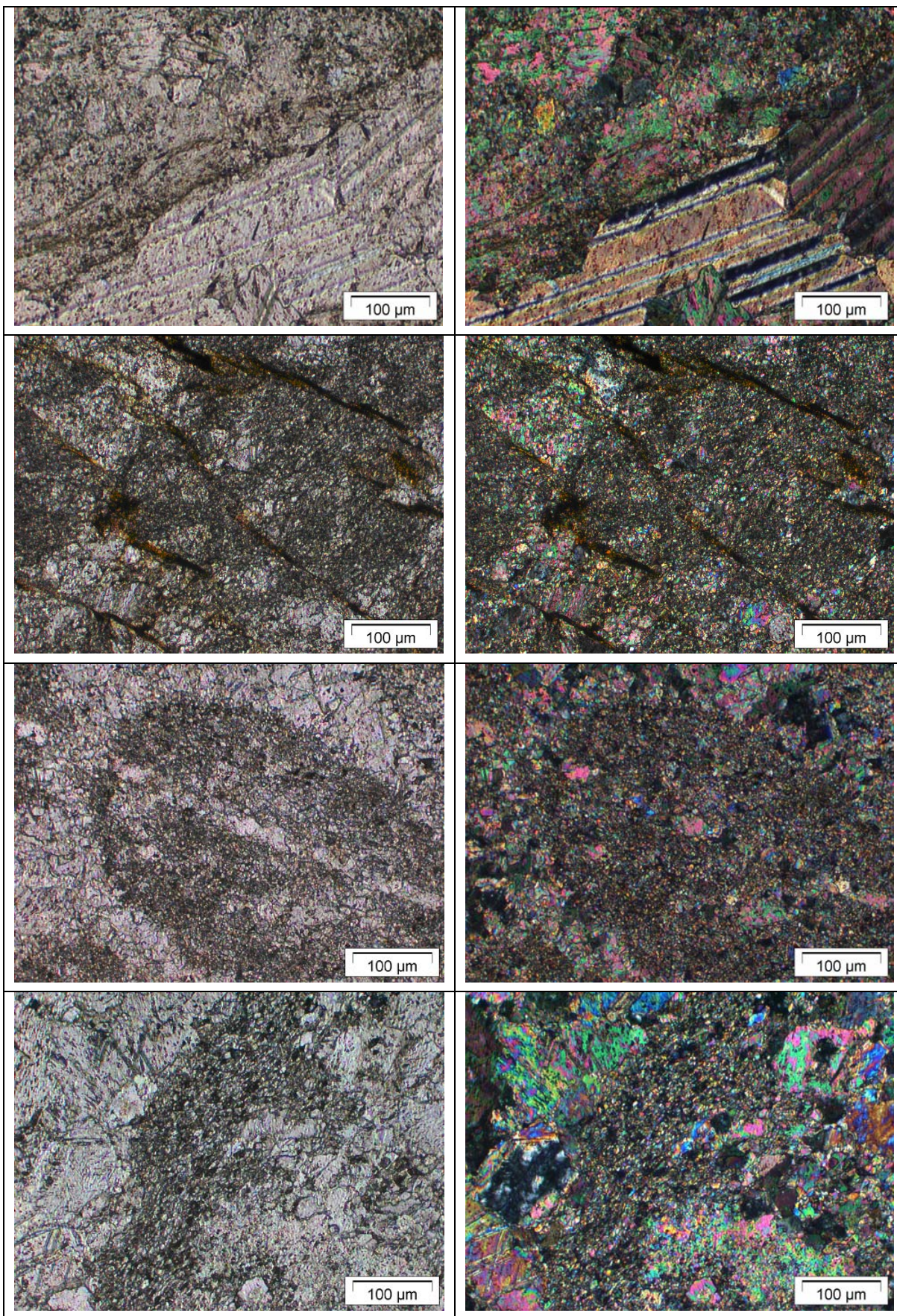




Dünnschliffbeschreibung – Probe A

Klassifikation (FOLK)	biogenführender Mikrit - Biomikrit
Gefüge	teilweise feinelaminare Schichtung angedeutet (?) z.T. feine Risse, mit Calcit verheilt, z.T. offen
Fossilgehalt [Vol.-%]	~ 10 – 20 % Pelloide, Schnecken o. ä., vereinzelt Bivalven
Intraklasten [Vol.-%]	./.
Kristallgröße [μm]	feinmikritisch bis < 1 (?)
Porengehalt [Vol.-%]	feinporig, homogen verteilt
Geologie	Cenoman, pelagischer Flachwasserbereich

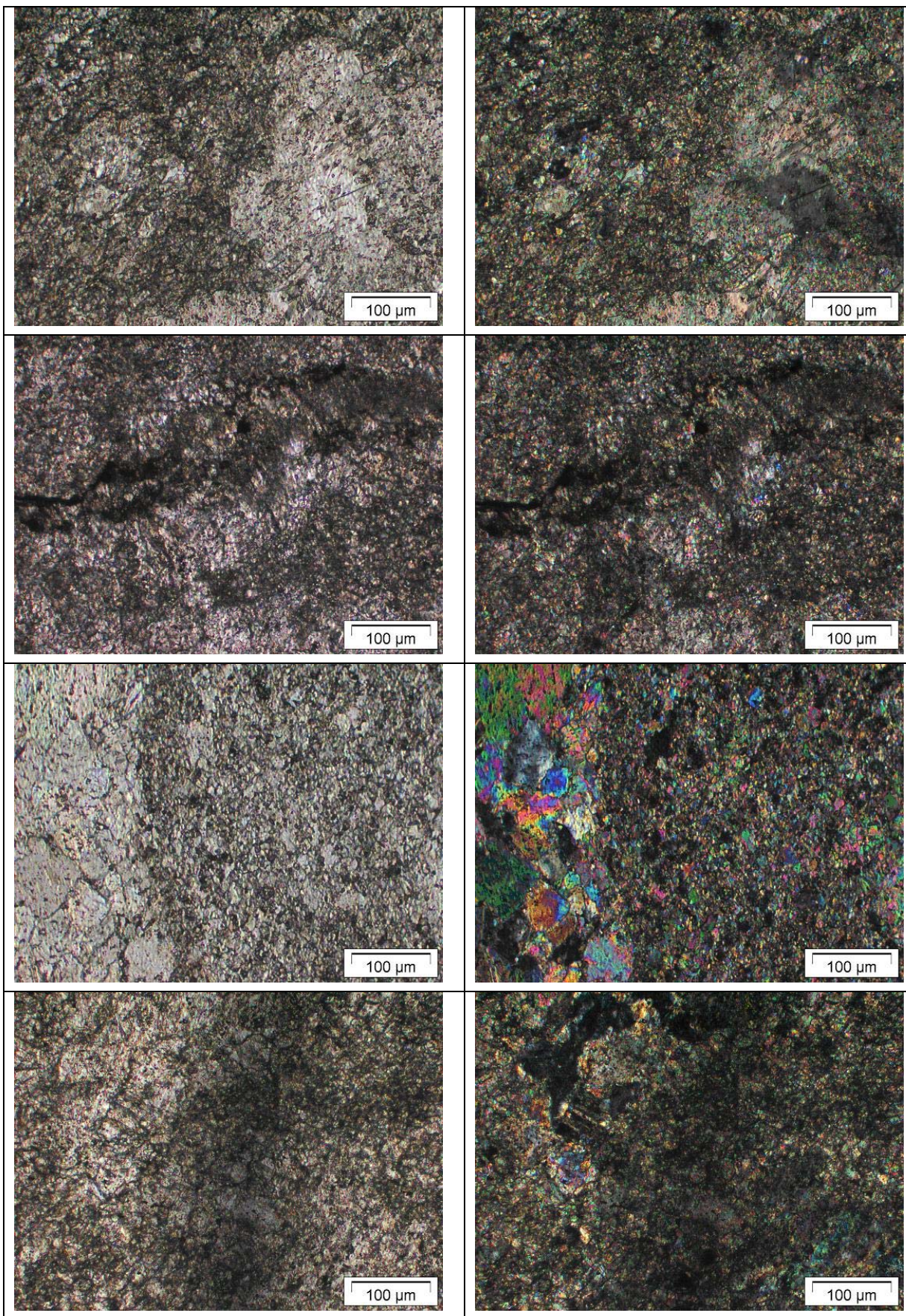
Probe B

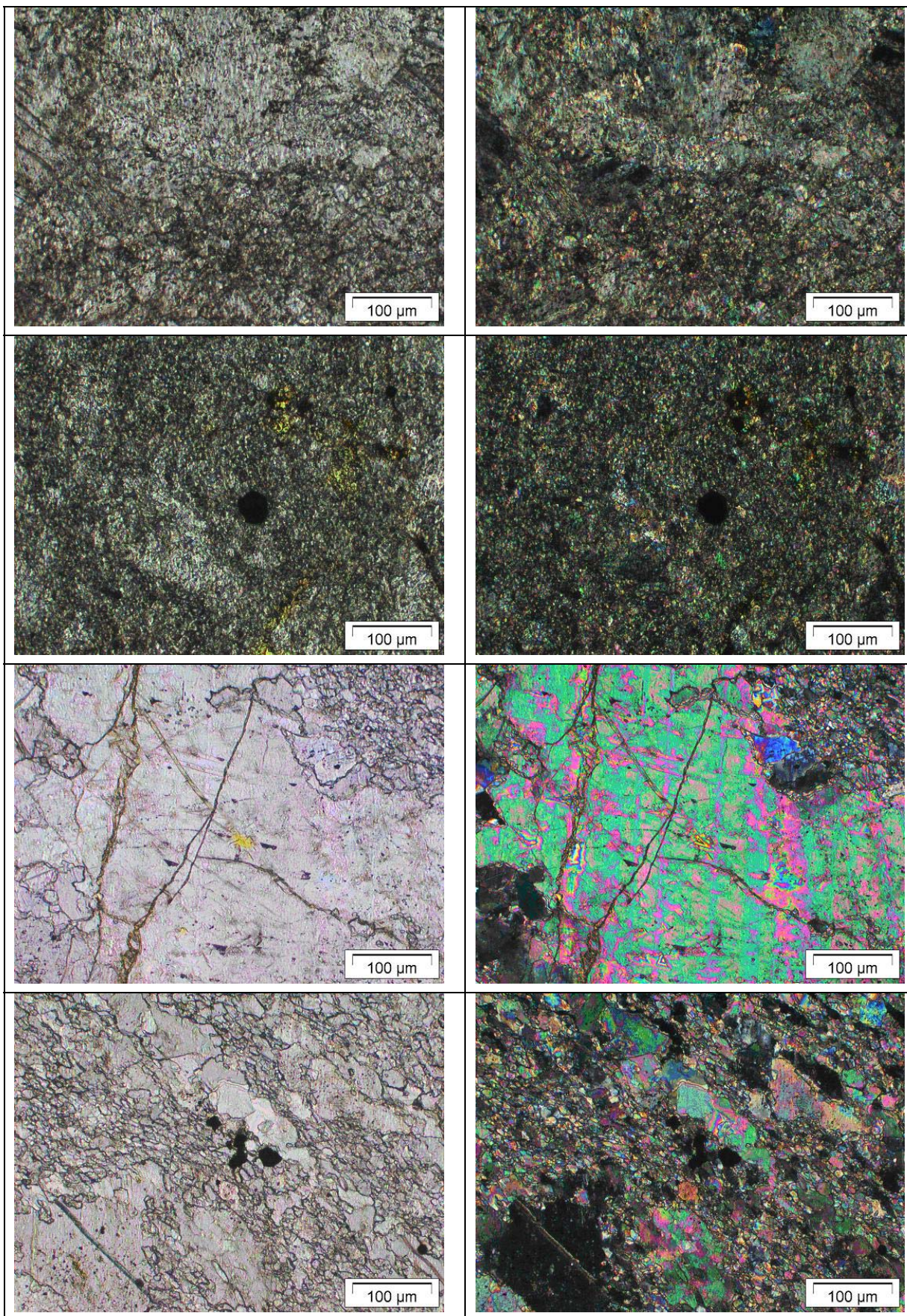


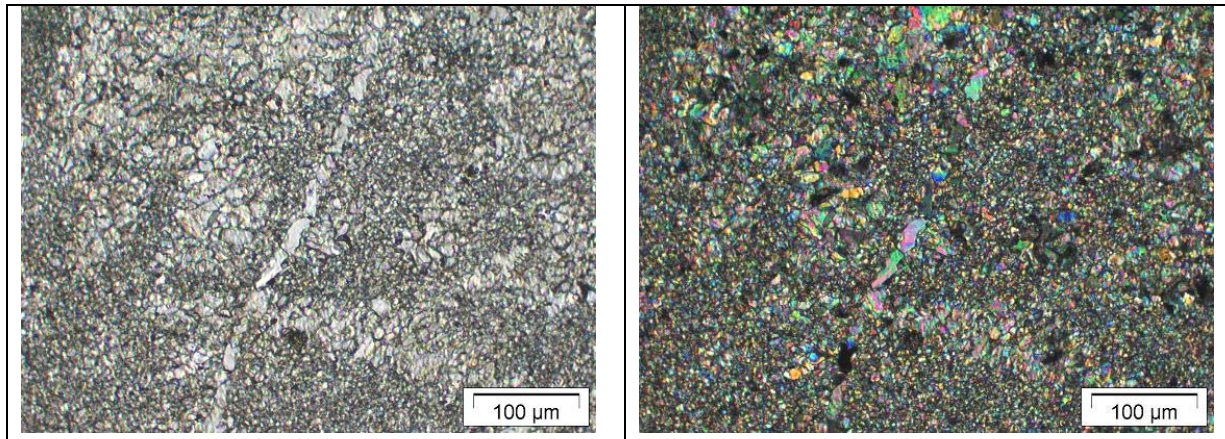
Dünnschliffbeschreibung – Probe B

Klassifikation (FOLK)	Dismikrit, z.T. sparitisch
Gefüge	Mikrit zeichnet umkristallisierte Fossilien nach (?) Klüftung wird von anderen Mineralen ausgefüllt mikritische Bänder ohne größere Calcitkristalle Sparit mit eingebetteten Calcitindividuen (Zwillingslamellen) Spaltenfüllungen sparitisch und auch mikritisch
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	-
Kristallgröße [μm]	10 μm – 200 Sparit \sim 10 Calcite 100 - > 1000
Porengehalt [Vol.-%]	keine sichtbaren Poren
Geologie	Mittel- bis Oberdevon, Massenkalk, ehemaliges Atollriff

Probe C



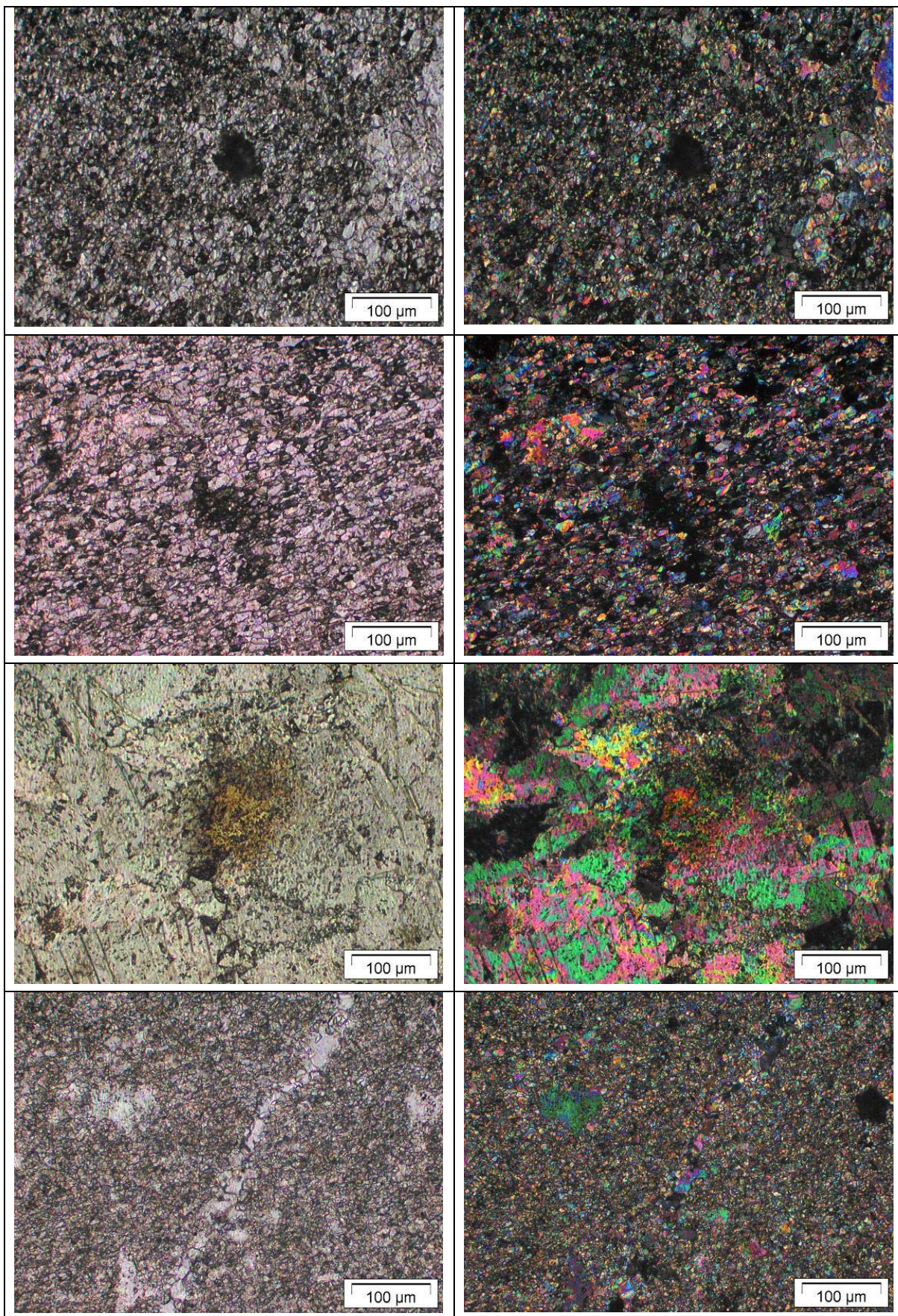


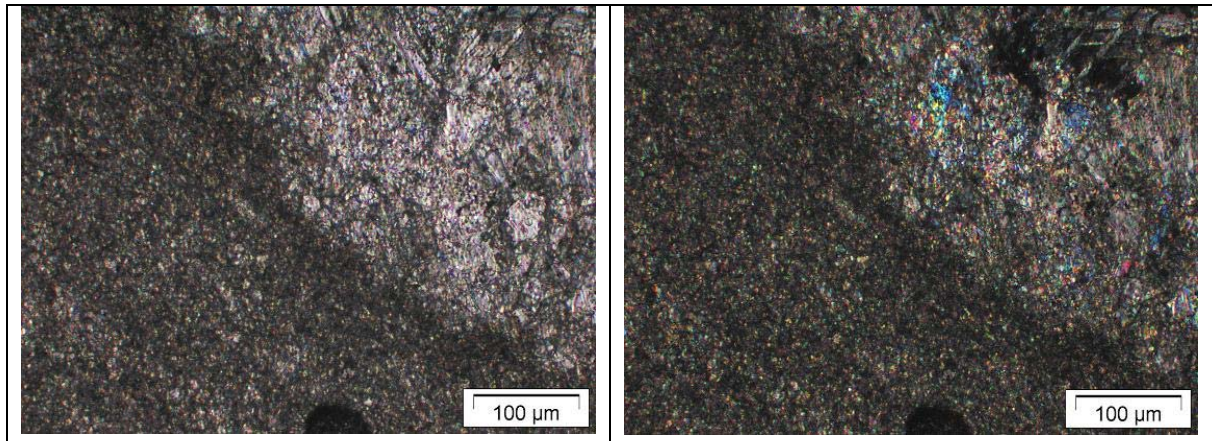


Dünnschliffbeschreibung – Probe C

Klassifikation (FOLK)	Dismikrit bzw. partiell mikritischer Sparit
Gefüge	sehr feinkörnig, Anteil an Mikrit überwiegt meist vereinzelt xenomorphe Calcitkristalle mit Zwillingslamellen Gefüge größtenteils chaotisch richtungslos z.T. auch gerichtet
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	-
Kristallgröße [µm]	feinkristalliner Sparit ~ 10 Calcite 10-200 (z.T. bis >500)
Porengehalt [Vol.-%]	keine sichtbaren Poren
Geologie	Mittel- bis Oberdevon, Massenkalk (Schwelmfazies)

Probe D

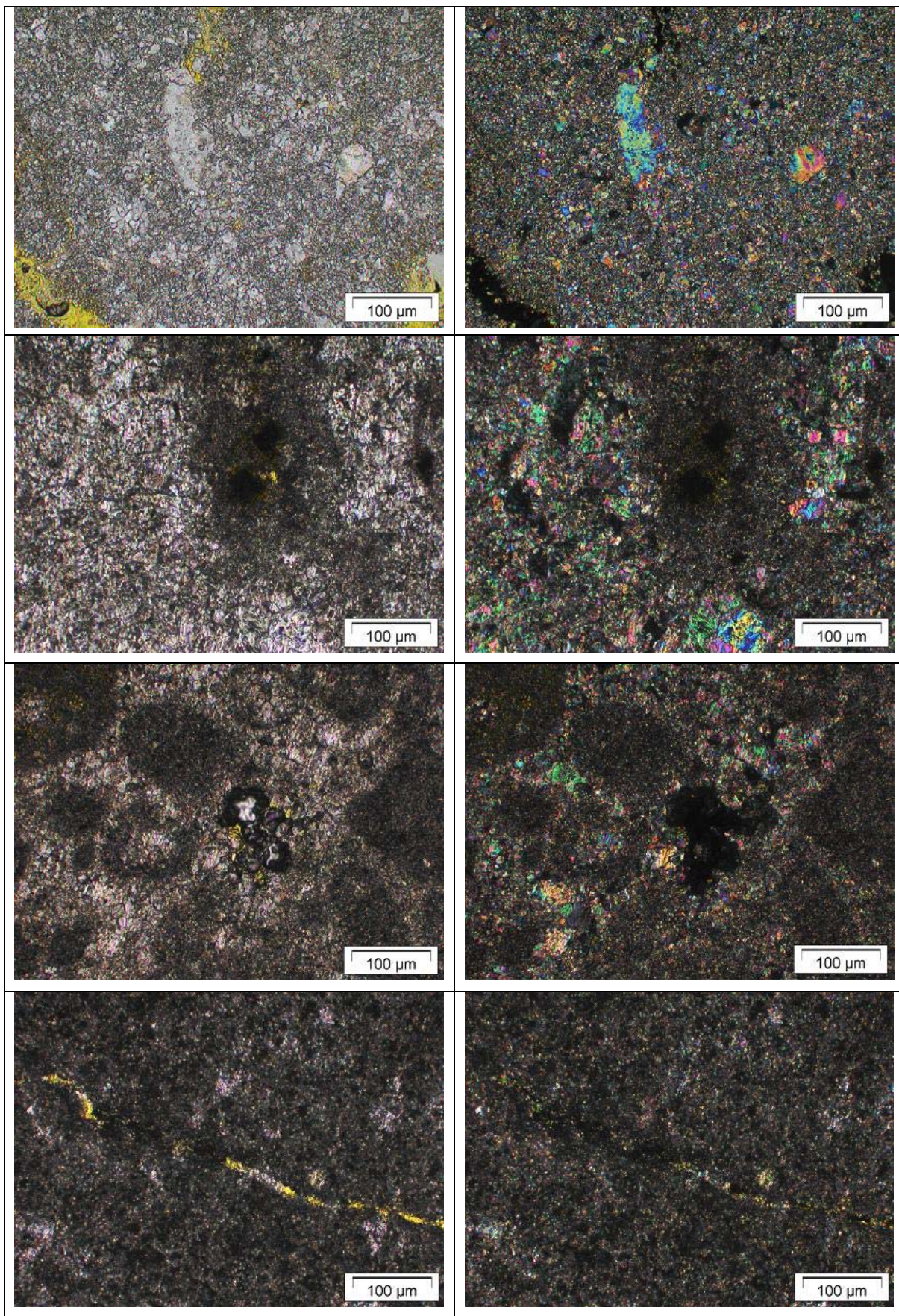


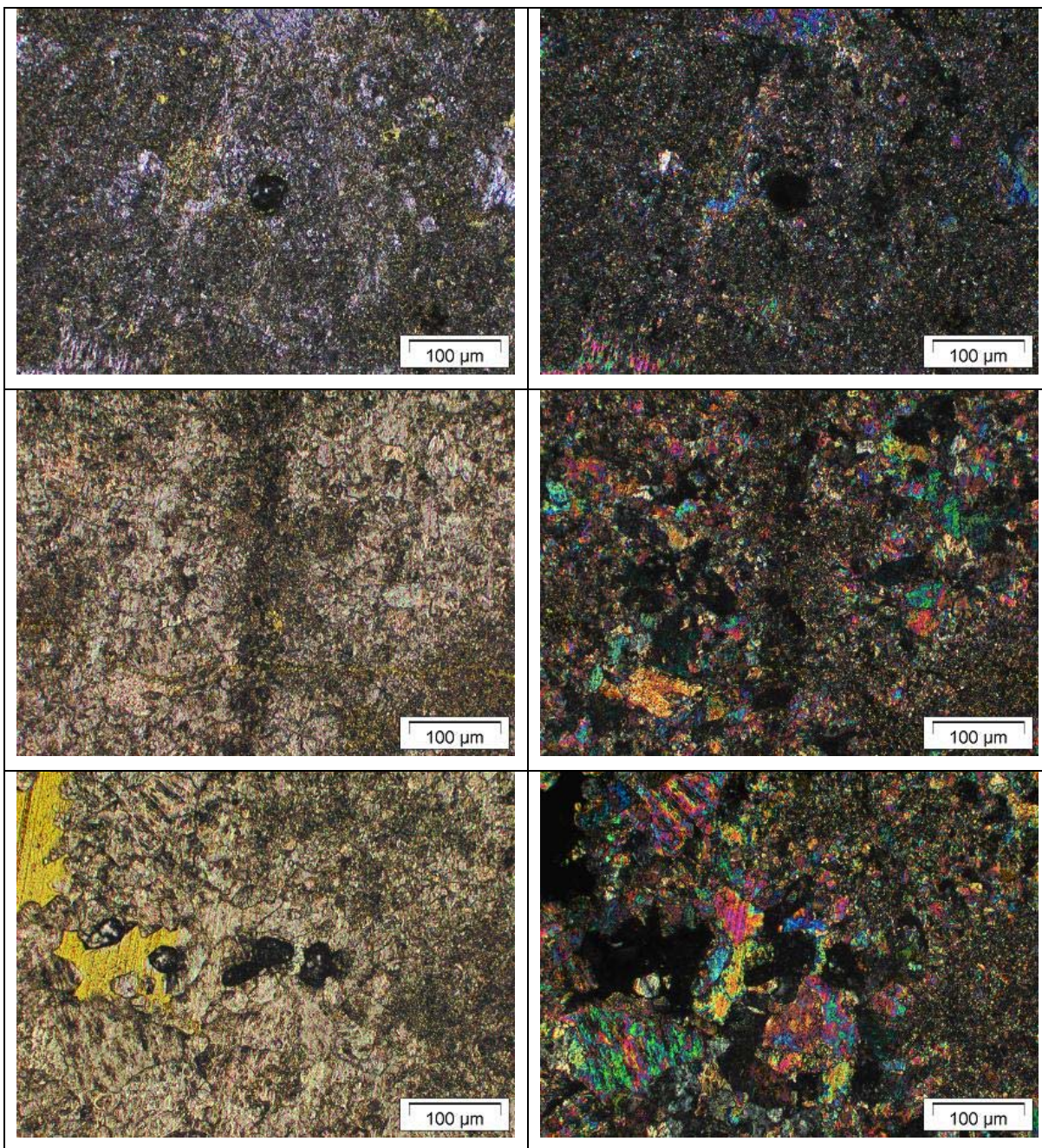


Dünnschliffbeschreibung – Probe D

Klassifikation (FOLK)	Mikrit bis Dismikrit
Gefüge	<p>selten größere Calcite, meist ohne Zwillingsbildungen, z.T. an xenomorphe Calcitkristalle angrenzend</p> <p>größere Komponenten, evtl. umkristallisierte ehem. Fossilien (sparitisch - mikiritisch)</p> <p>i. Allg. richtungslos relativ gleichmäßige Kristallgrößen z.T. eingeregelt bzw. Pflastergefüge (granoblastisch)</p> <p>vereinzelt deutlich gegeneinander abgesetzte Einheiten und Zwillingslamellen oder Faserstrukturen</p>
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	-
Kristallgröße [μm]	<p>einstkörnig bis <10</p> <p>Calcit ~ 400 (?)</p>
Porengehalt [Vol.-%]	keine sichtbaren Poren
Geologie	<p>Mitteldevon</p> <p>pleagischer Massenkalk (ehemaliges Tiefschwellengebiet)</p>

Probe E

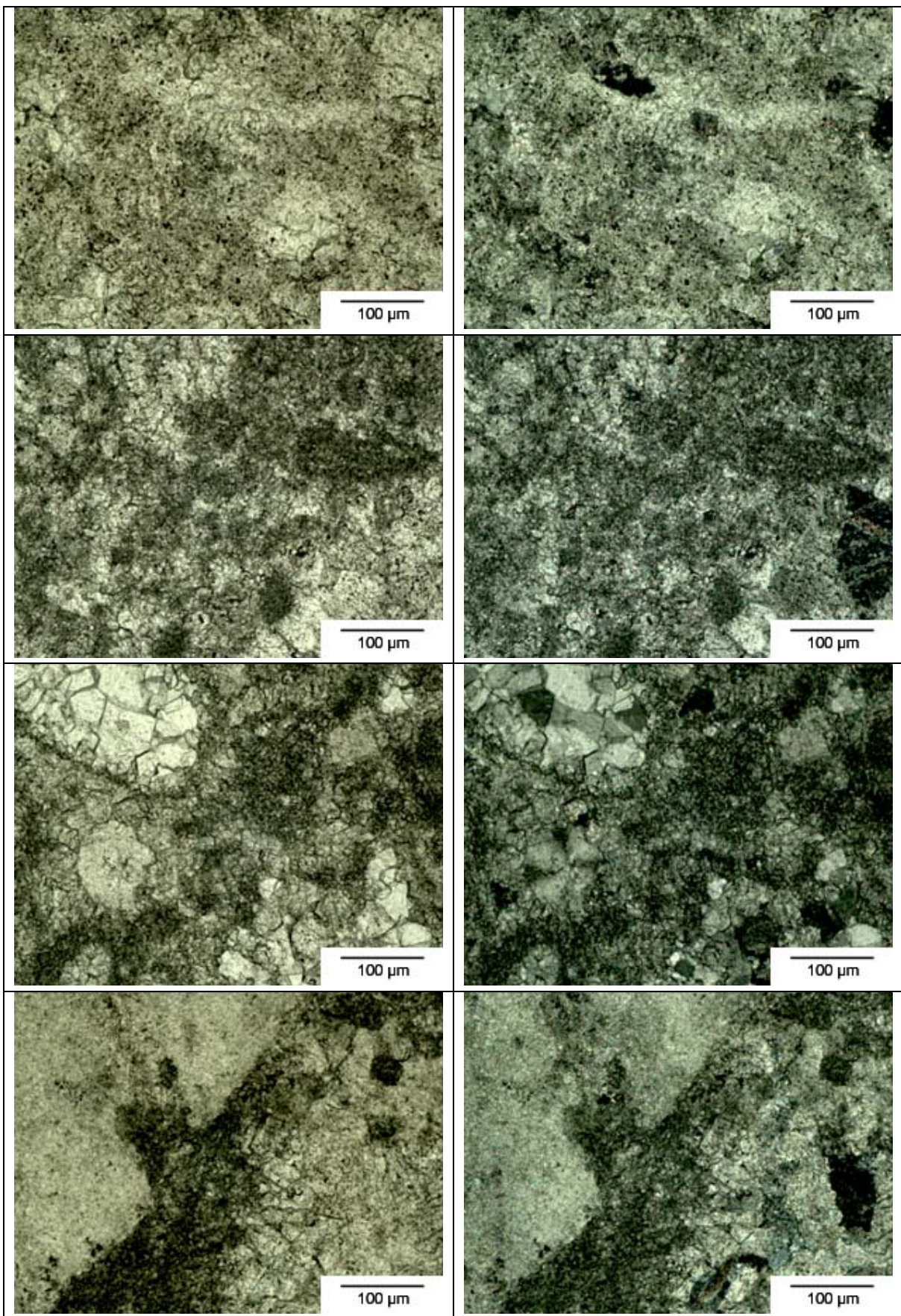


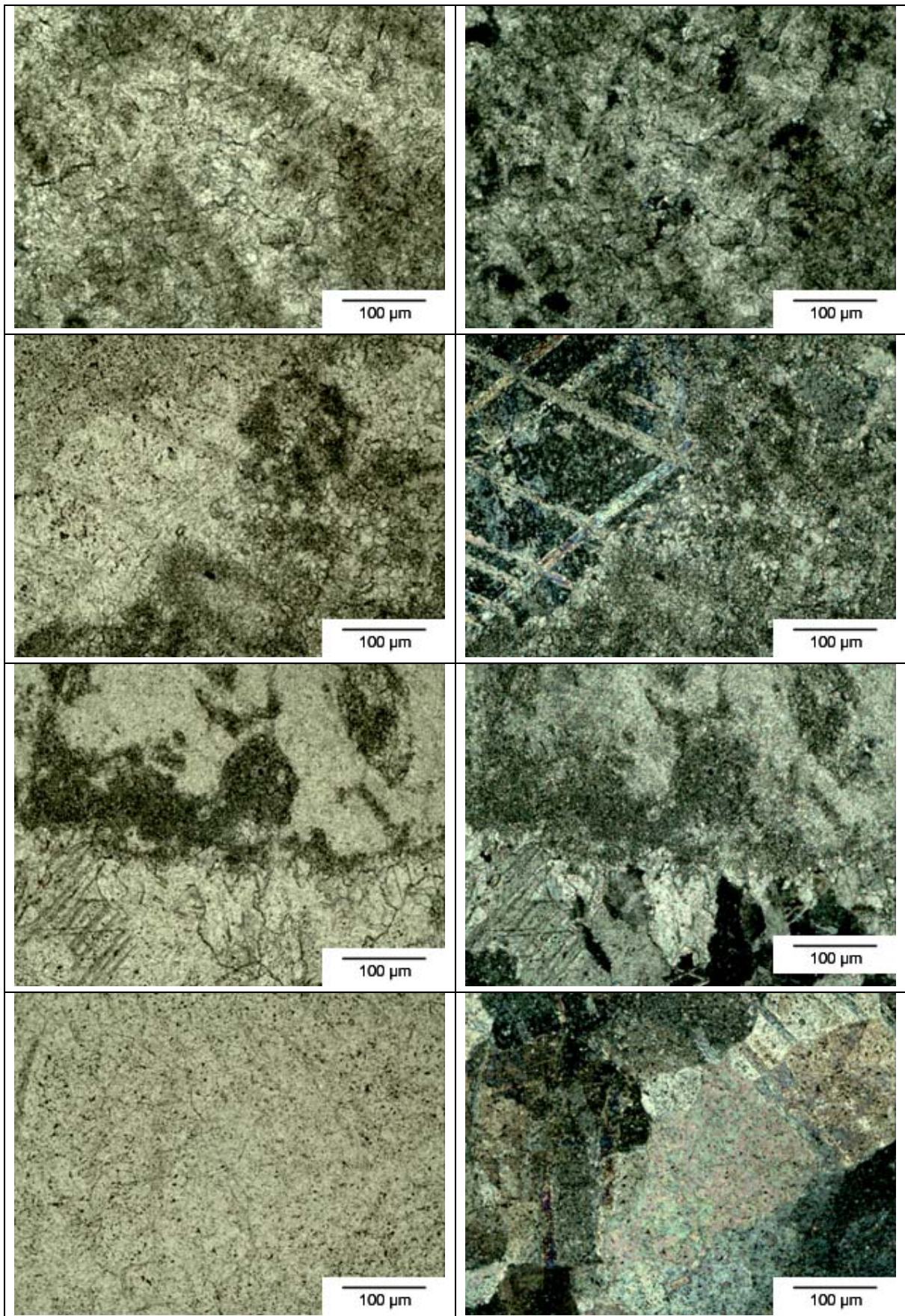


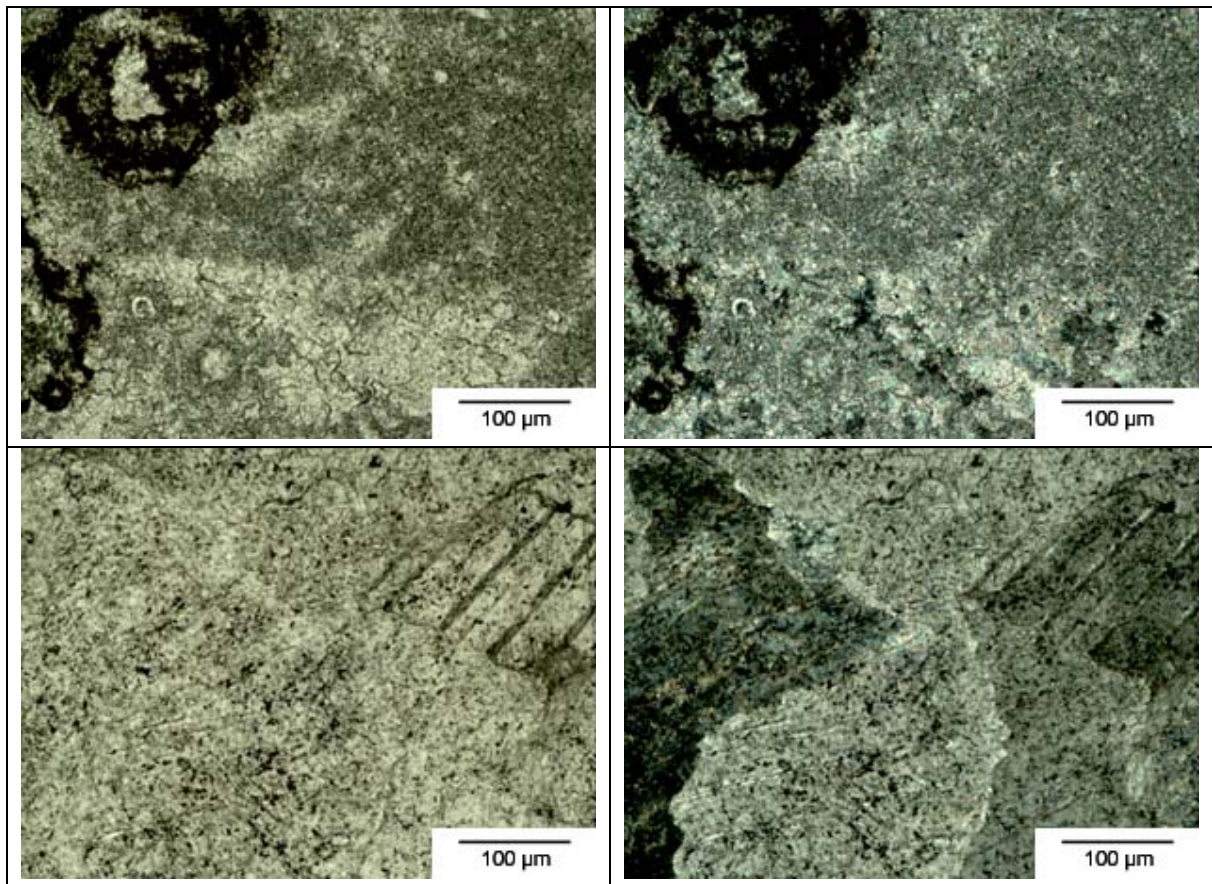
Dünnschliffbeschreibung – Probe E

Klassifikation (FOLK)	Bio(?)sparit bzw. (Dis)mikrit
Gefüge	z.T. granoblastisches Gefüge homeoblastisch i.d.R. chaotisch ungerichtet ehemalige Fossilien möglicherweise als Mikrit'schatten' überprägt?
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	-
Kristallgröße [μm]	Sparit 10-50 (bis zu 100) Mikrit ~ 1 (?)
Porengehalt [Vol.-%]	partiell größere sichtbare, ungleich verteilte Poren Durchmesser $\sim 10 - 200 \mu\text{m}$
Geologie	Malm fossilreicher Riffkalk

Probe F1



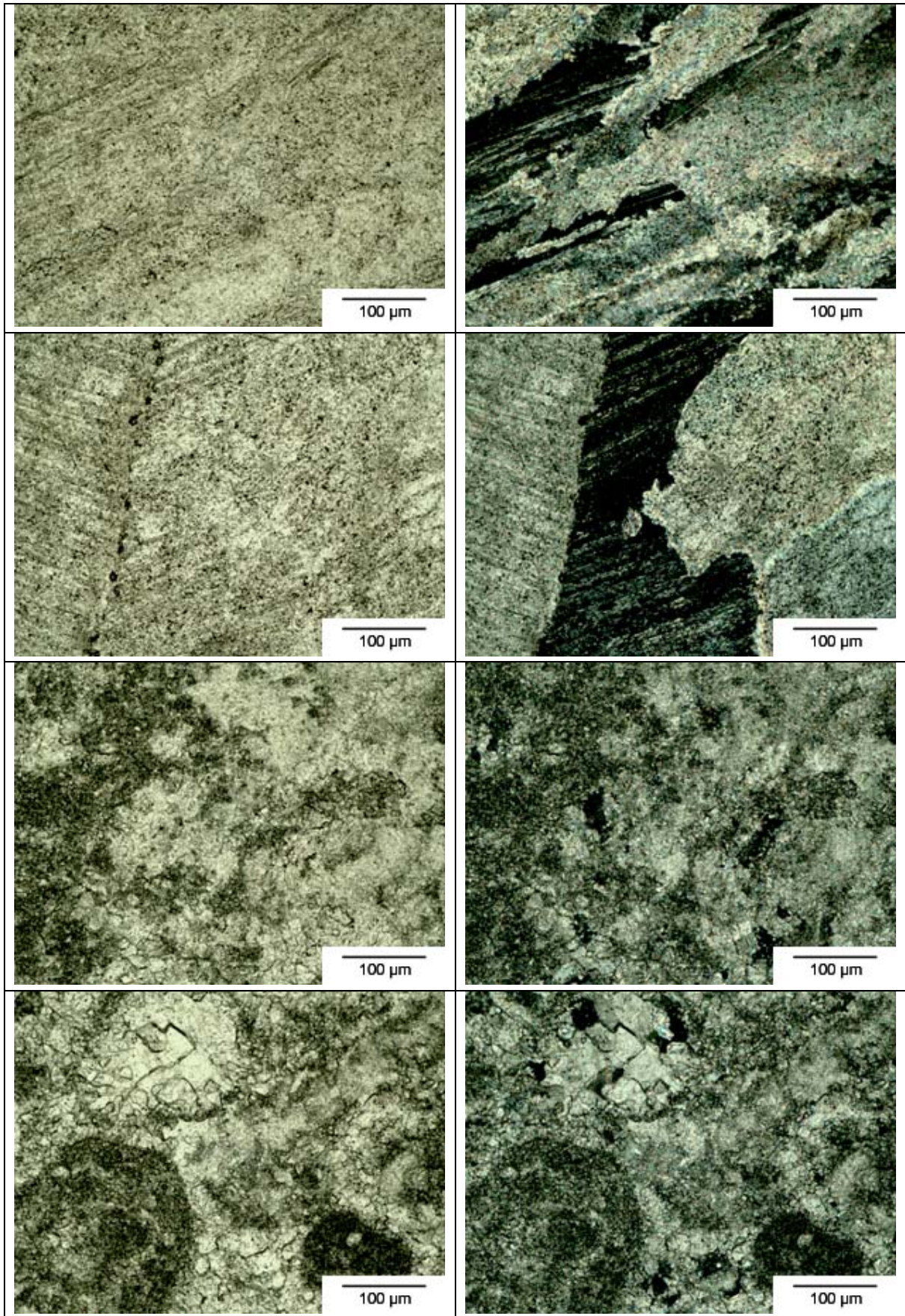


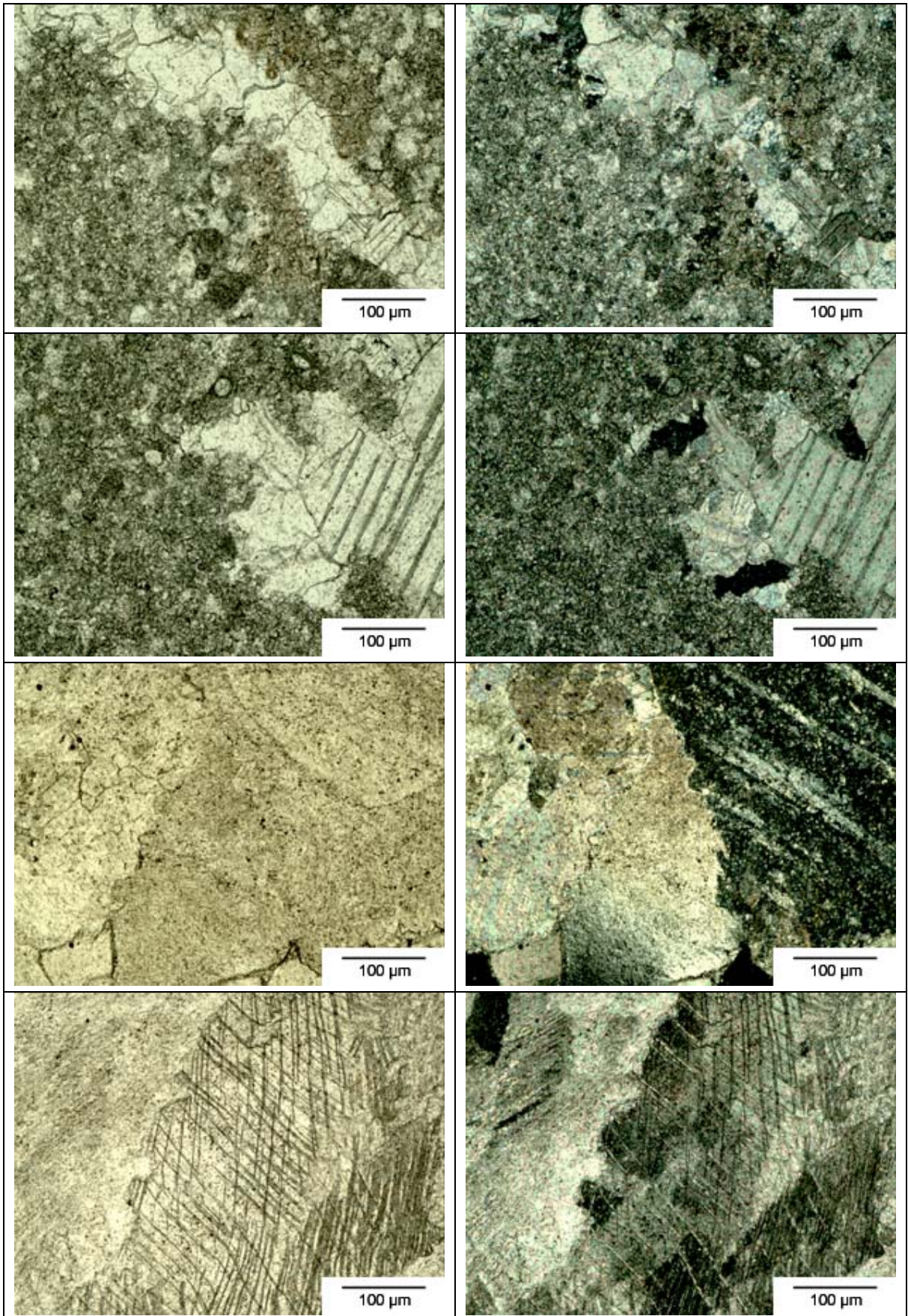


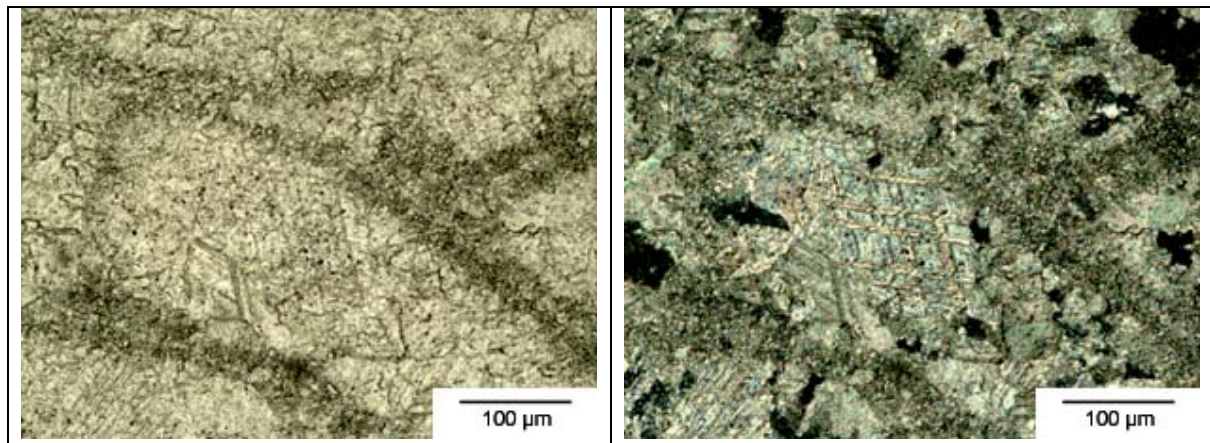
Dünnschliffbeschreibung – Probe F1

Klassifikation (FOLK)	Mikrit mit sparitischem Anteil, unterschiedliche Korngrößen, zum Teil zwillingslaminierte Calcite
Gefüge	vereinzelt ausgeheilte Risse, F4: braun gefärbte Sekundärprodukte in großem Riss wenige angelöste idiomorphe Quarze
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 1
Intraklasten [Vol.-%]	< 1 angelöste idiomorphe Quarze, vereinzelt braun gefärbte Sekundärprodukte an Korngrenzen
Kristallgröße [µm]	stark variierend, vorherrschend Mikrite und Sparite
Porengehalt [Vol.-%]	keine mikroskopisch sichtbare Poren
Geologie	Devon Stromatoporen- und Korallenriff (Dorpfazies)

Probe F2



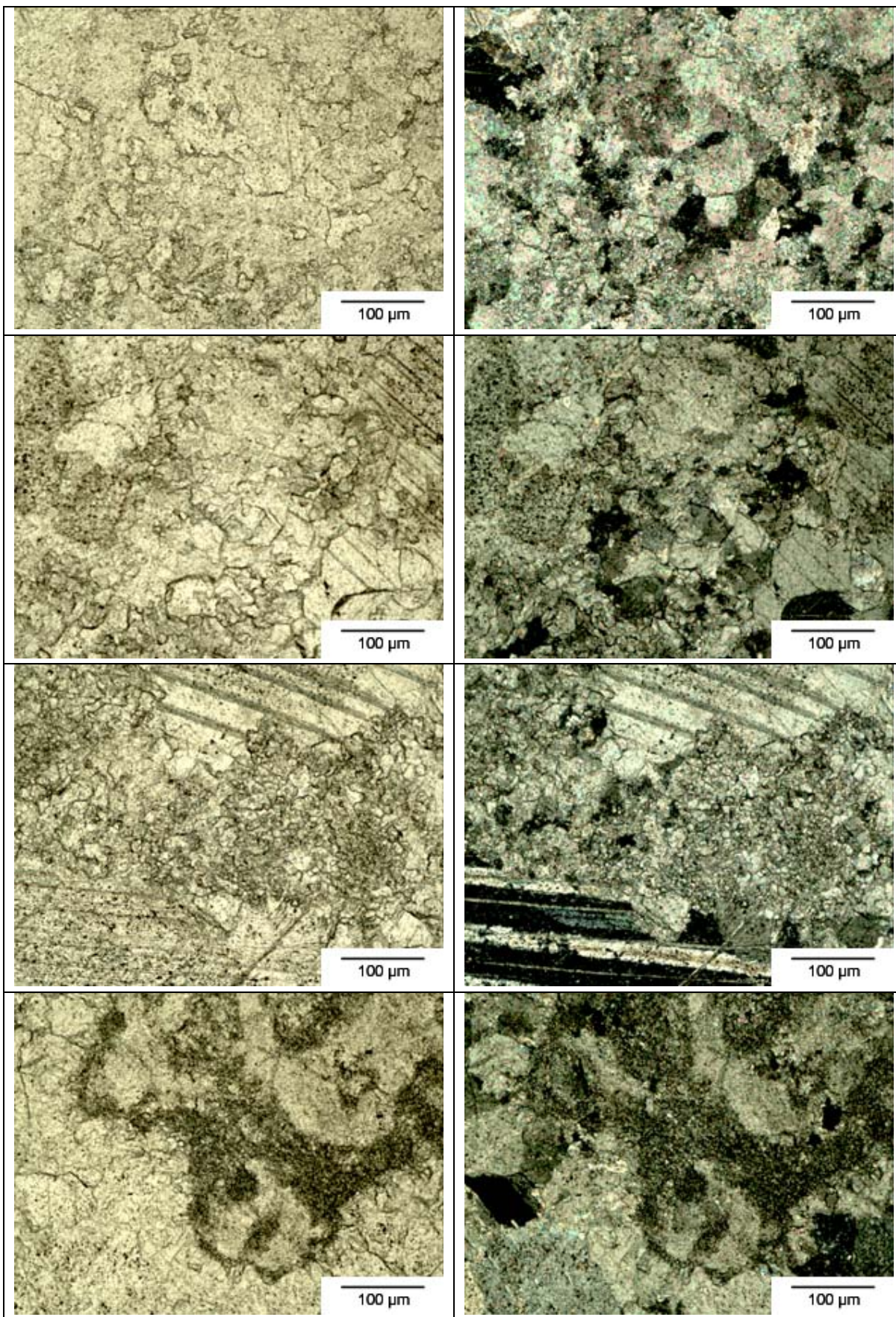


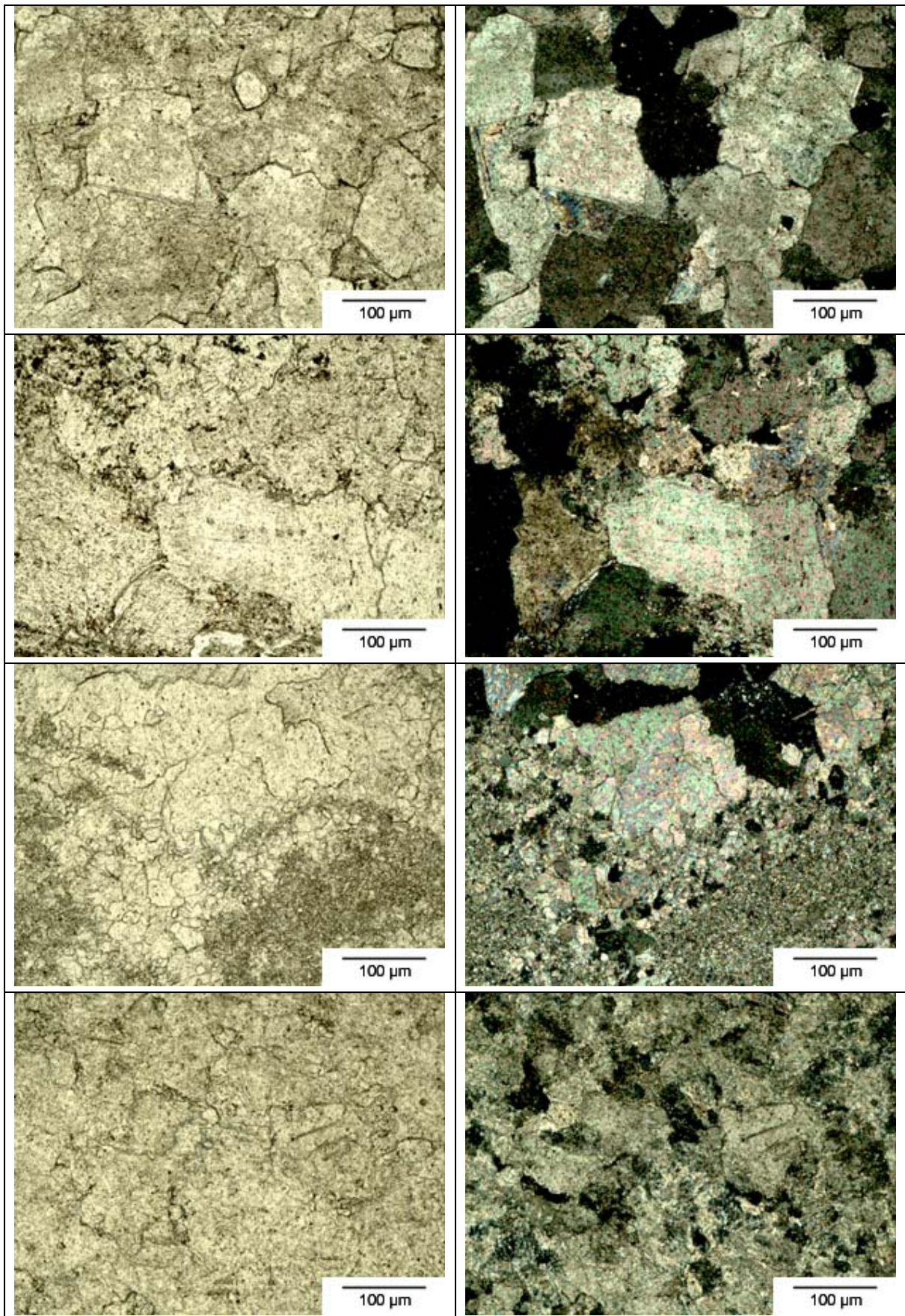


Dünnschliffbeschreibung – Probe F2

Klassifikation (FOLK)	sparitischer Mikrit bis Intramikrit
Gefüge	Mikrit mit sparitischem Anteil neben grob kristallinen hypidiomorphen zwillingslaminierten Calciten unterschiedlicher Korngröße räumliche Abgrenzung der unterschiedlichen Gefügeabschnitte deutlich erkennbar, teilweise durch feinkristalline, braun gefärbte Sekundärprodukte abgegrenzt, vereinzelt grob kristalline Rissfüllungen
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 1 (Korallen)
Intraklasten [Vol.-%]	-
Kristallgröße [µm]	stark variierend: große Calcitkristalle vorherrschend neben sparitischem Gefüge
Porengehalt [Vol.-%]	keine mikroskopisch sichtbare Poren
Geologie	Devon Stromatoporen- und Korallenriff (Dorpfazies)
Anmerkung	undulöses Auslöschen der hypidiomorphen Calcite deutet auf gerichtete Druckbeanspruchung des Gefüges

Probe F3

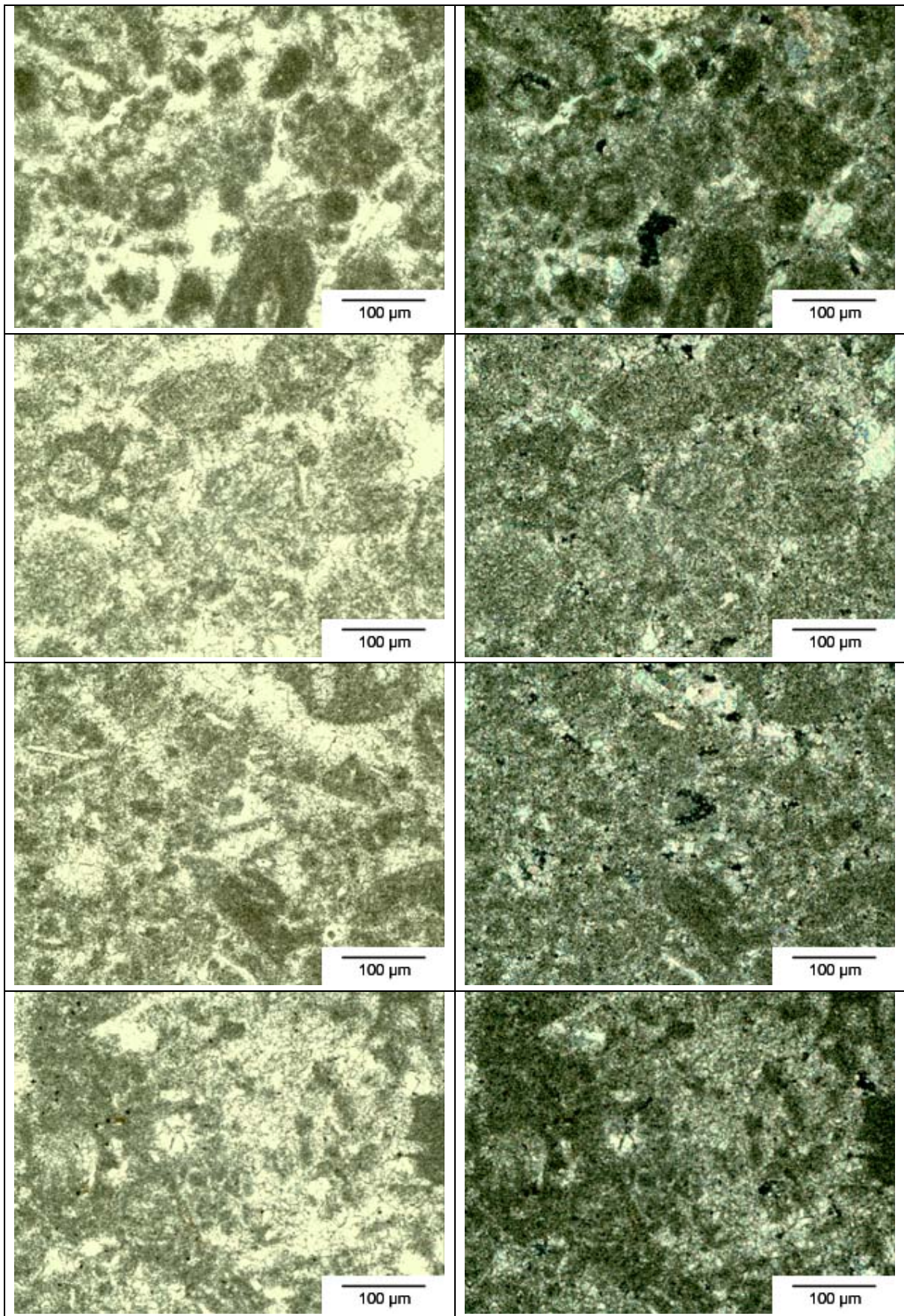


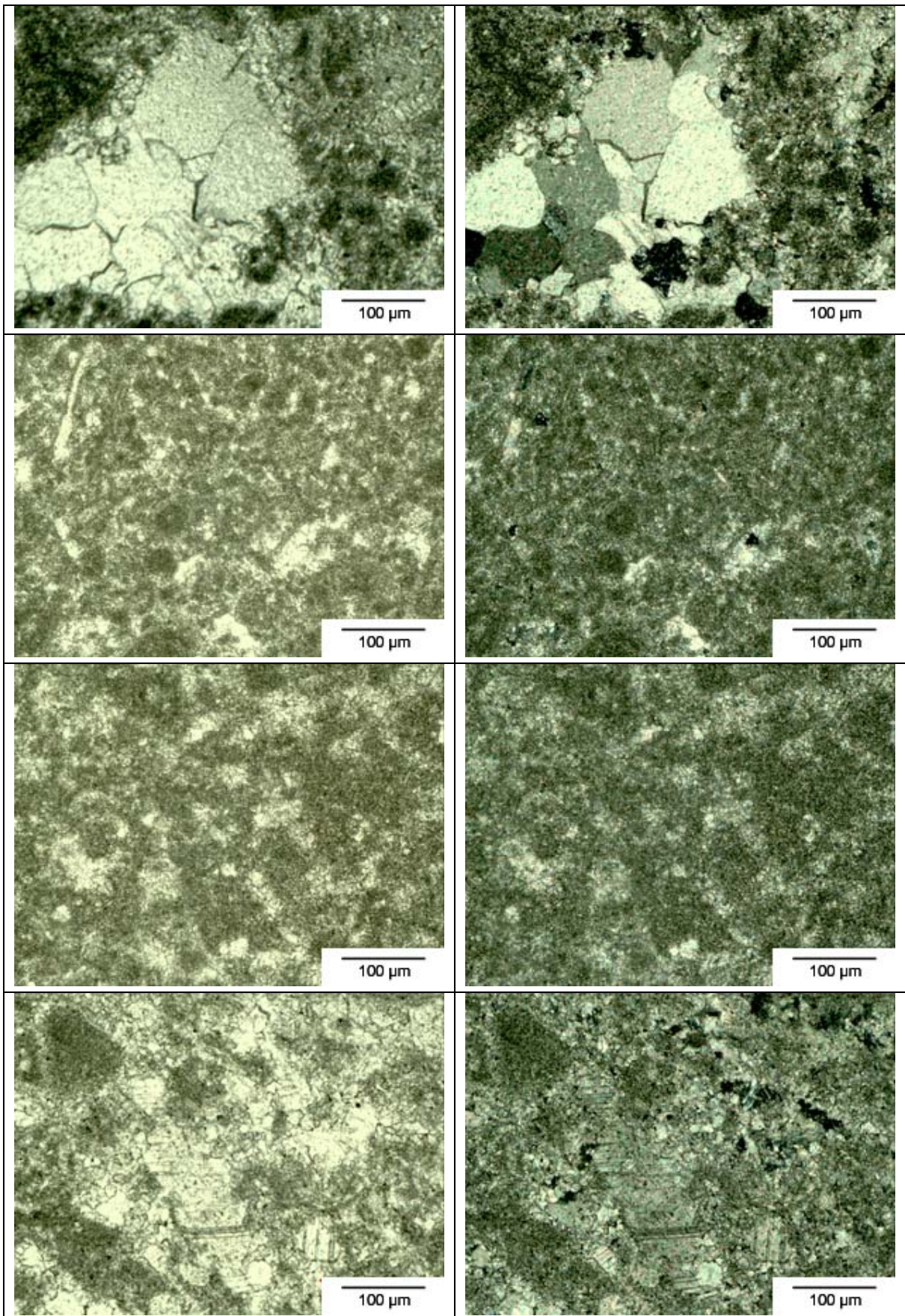


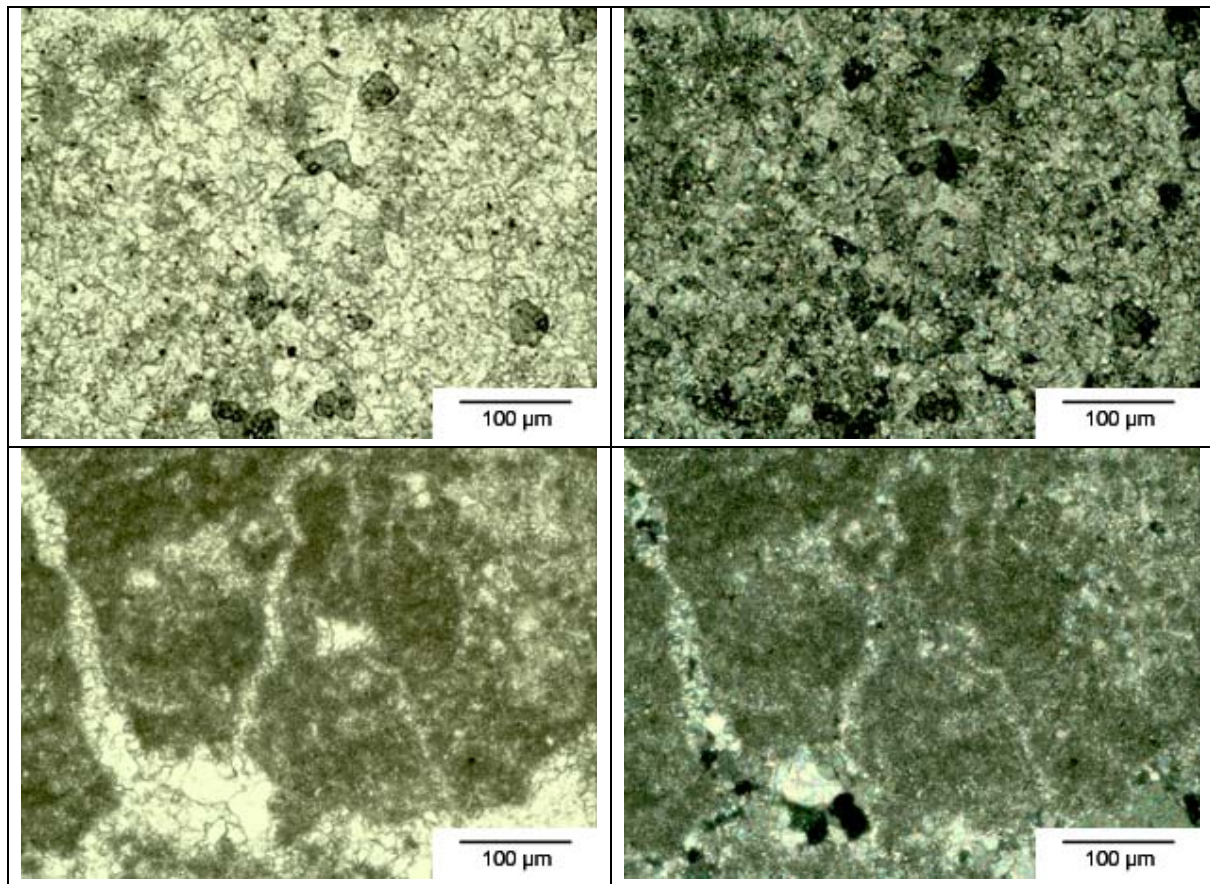
Dünnschliffbeschreibung – Probe F3

Klassifikation (FOLK)	mikritischer Sparit
Gefüge	vorherrschend grober Sparit, vereinzelt mikritische Bereiche, grob kristalline hypidiomorphe zwillingslaminierte Calcite stark variierender Korngrößen
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 1
Intraklasten [Vol.-%]	-
Kristallgröße [μm]	stark variierend: sparitisches Gefüge mit Bereichen großer Calcitkristalle
Porengehalt [Vol.-%]	< 1 ausschließlich im groben sparitischen Gefüge
Geologie	Devon Stromatoporen- und Korallenriff (Dorpfazies)

Probe G



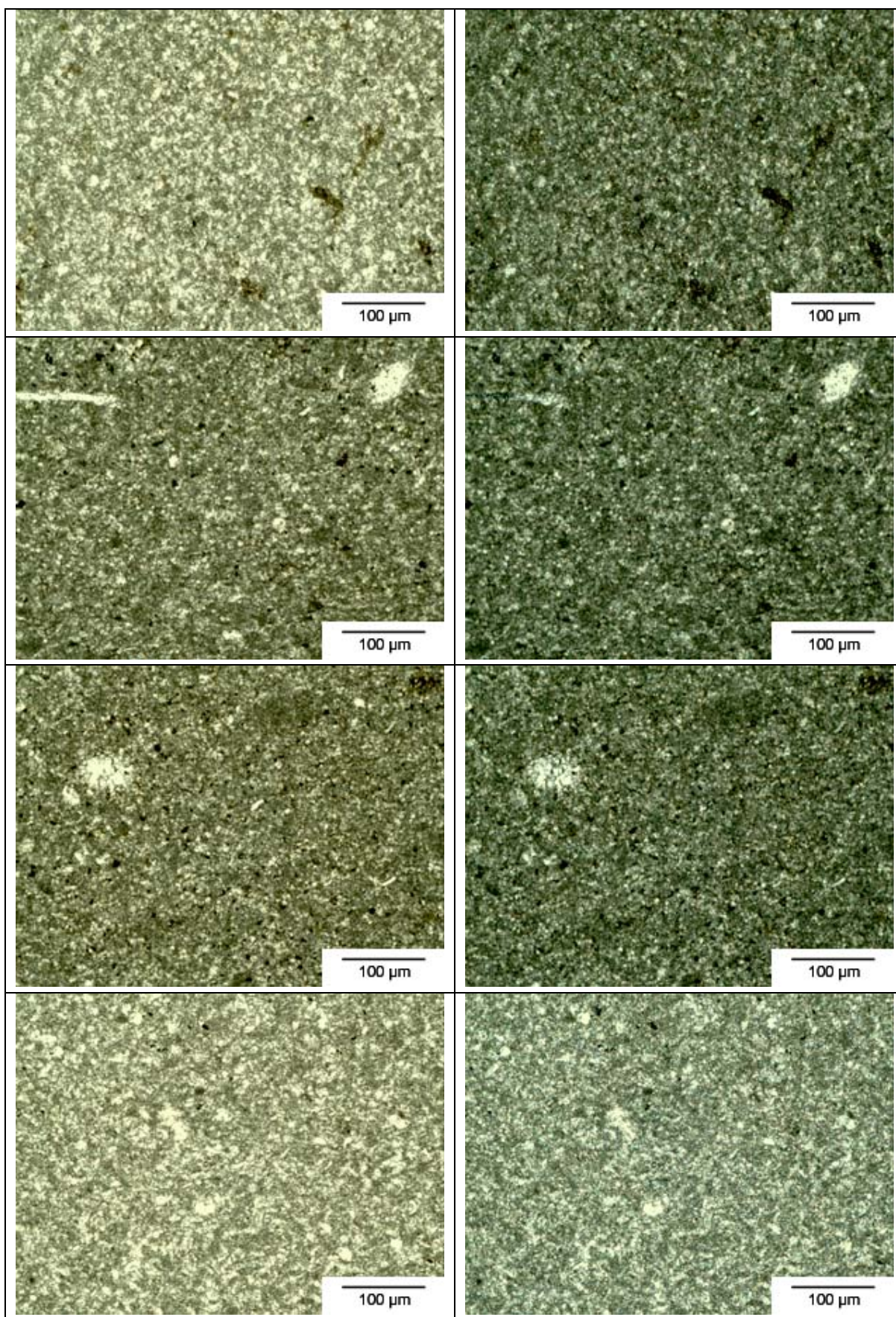


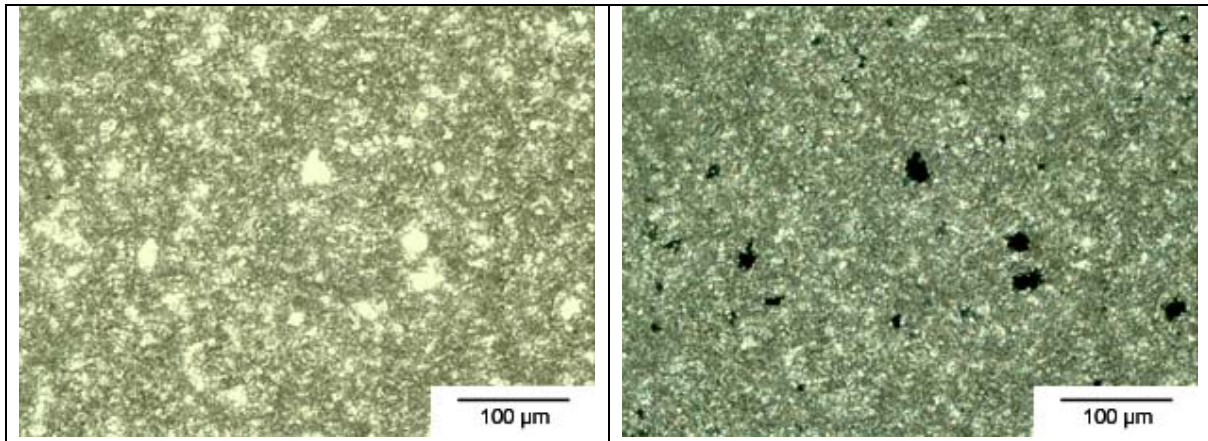


Dünnschliffbeschreibung – Probe G

Klassifikation (FOLK)	sparitischer Mikrit
Gefüge	grob kristalline Calcite als Rissausheilungen
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 20
Intraklasten [Vol.-%]	> 15
Kristallgröße [µm]	Sparit < 3 Intraklasten < 15
Porengehalt [Vol.-%]	Grobporen < 5
Geologie	Malm Schwammriffkalk mit Biomikriten und Onkoiden, z.T. sparitisch

Probe H/H2

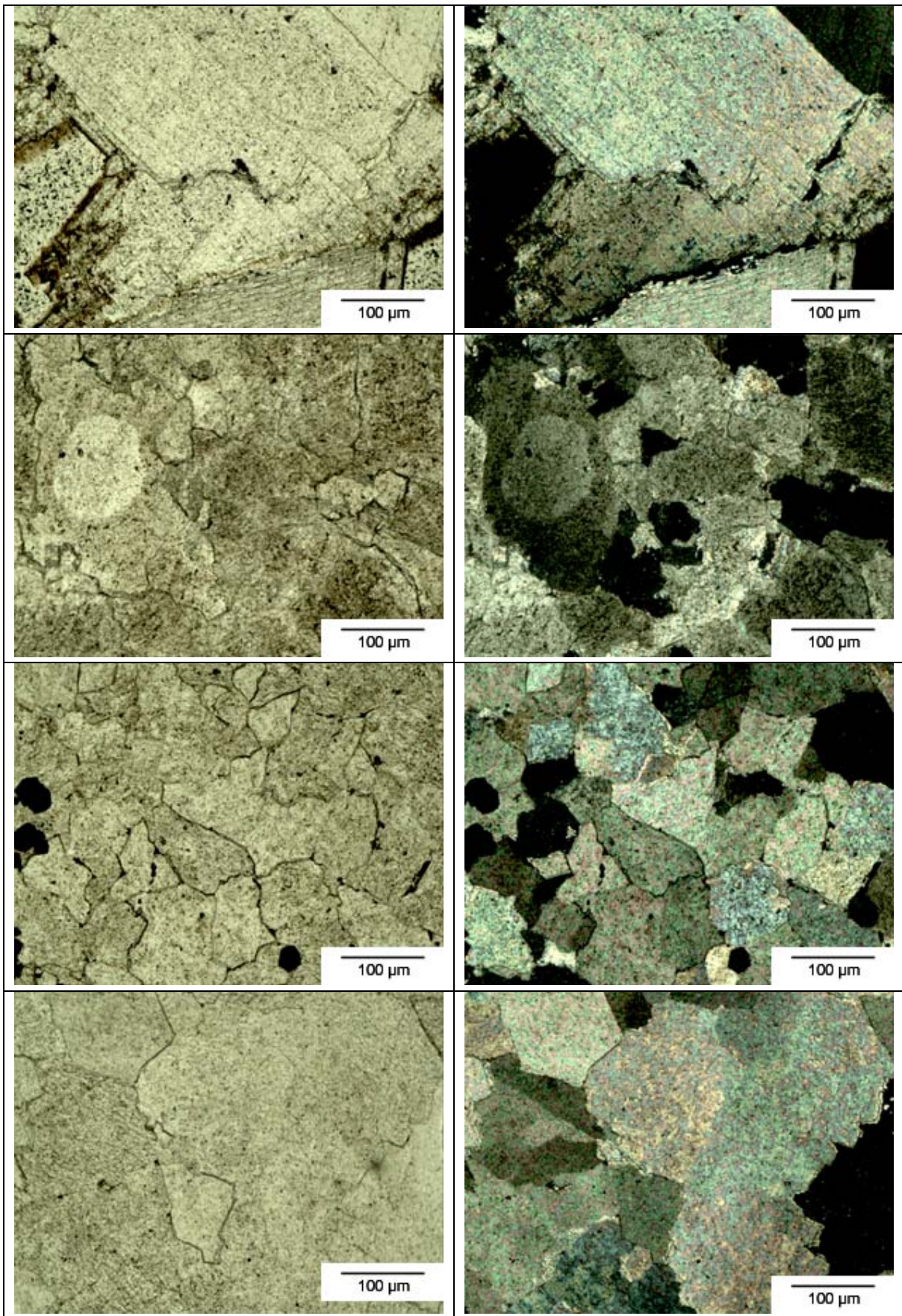


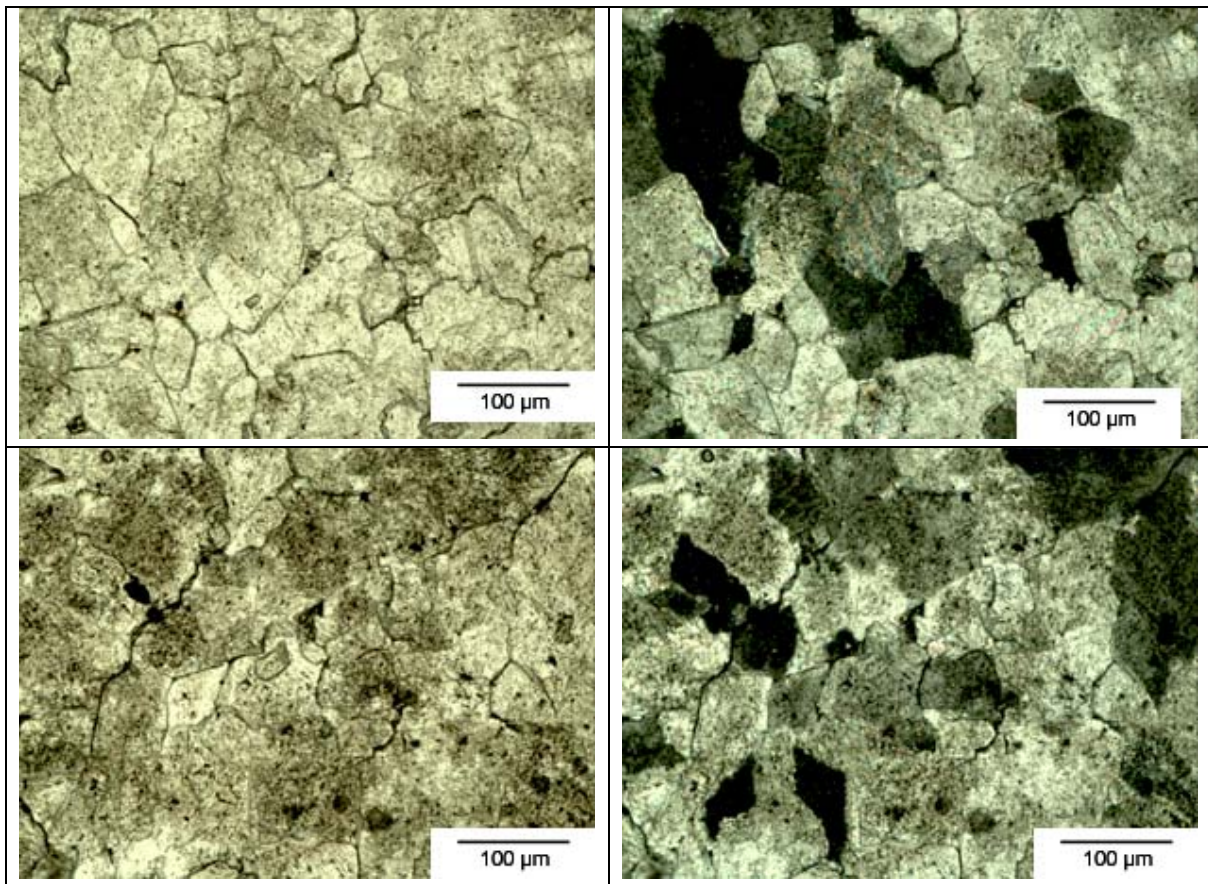


Dünnschliffbeschreibung – Probe H / H2

Klassifikation (FOLK)	Intramikrit – sparitischer Mikrit
Gefüge	richtungsloses Gefüge vereinzelt braune Einsprenglinge (Goethit)
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 1
Intraklasten [Vol.-%]	< 10
Kristallgröße [μm]	< 1
Porengehalt [Vol.-%]	-
Geologie	Malm Bank- und Plattenkalke in Schichtfazies

Probe I

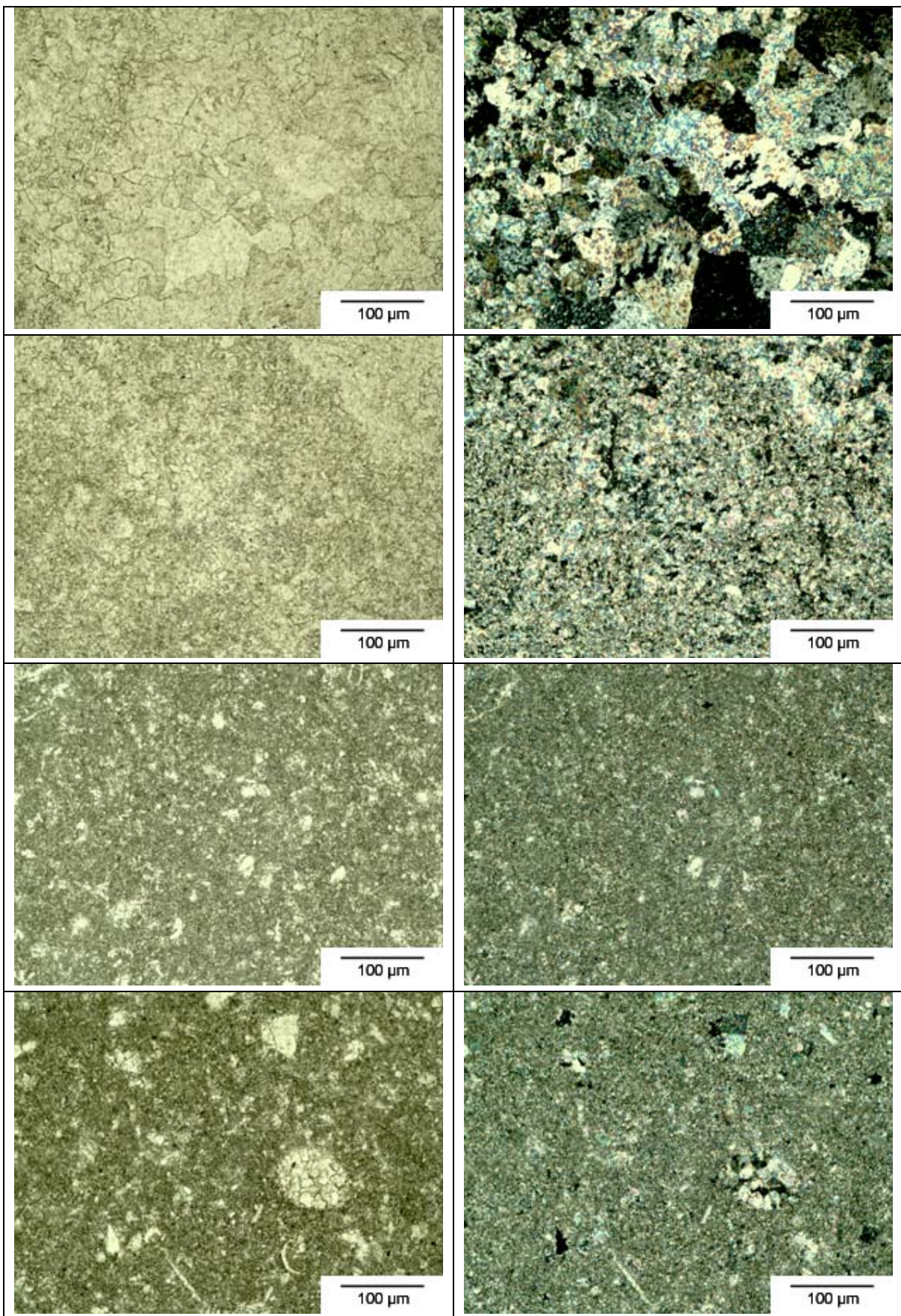


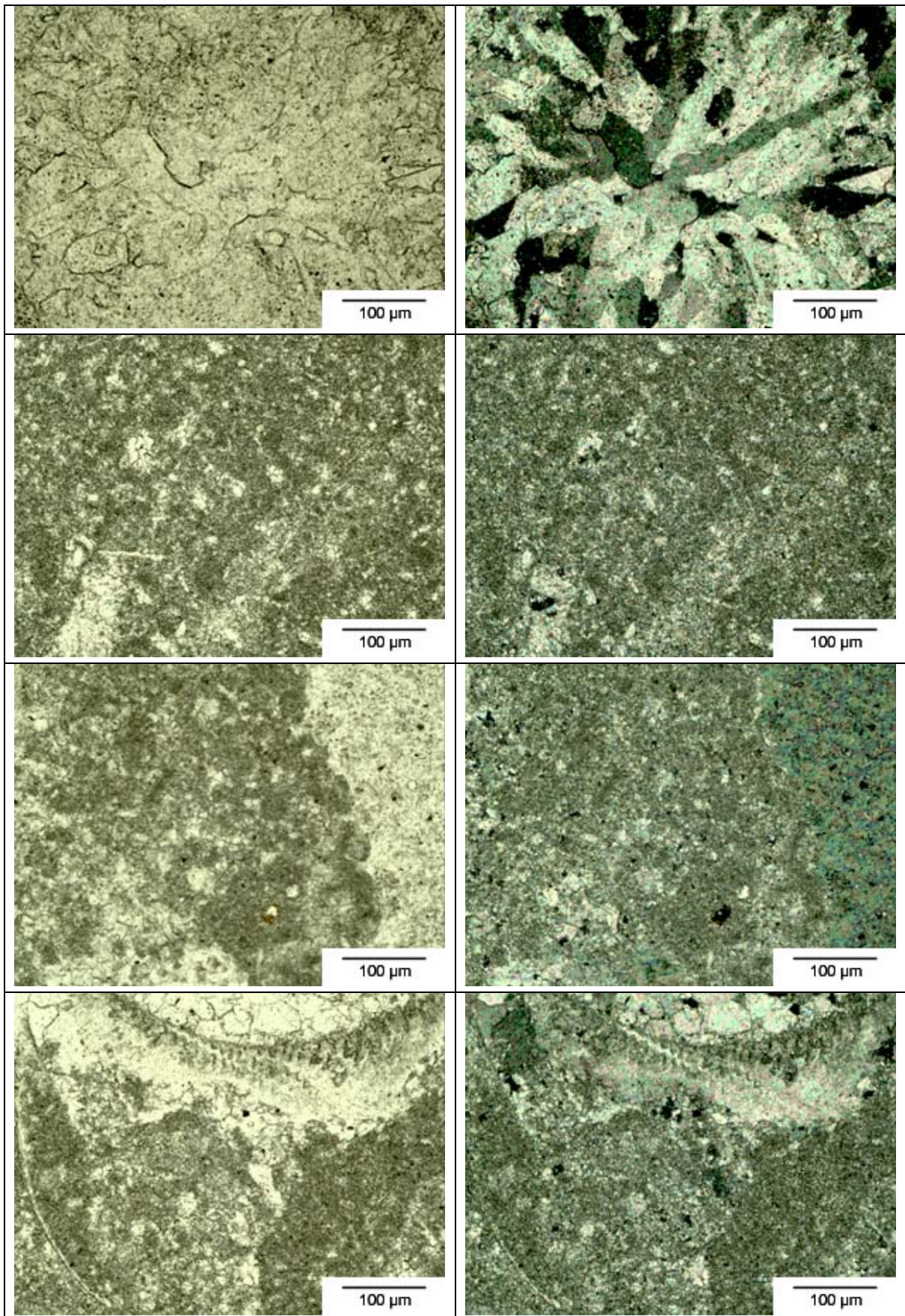


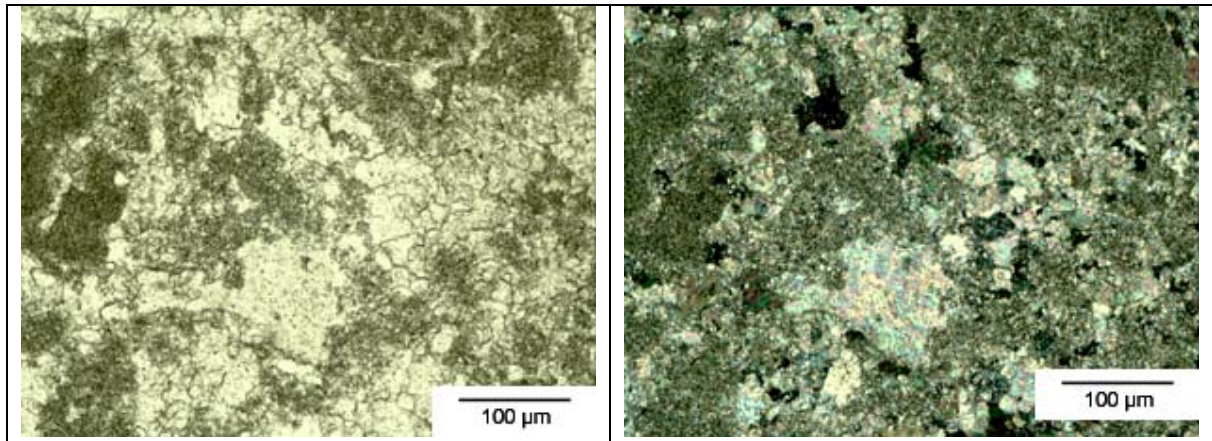
Dünnschliffbeschreibung – Probe I

Klassifikation (FOLK)	mittelkristalliner Dolomit
Gefüge	richtungslos, grobkristallin opake Anteile an Korngrenzen und in Zwickeln vereinzelt idiomorphe Dolomitkristalle (z.T. nicht quantifizierbare Umwandlungserscheinungen)
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	-
Kristallgröße [μm]	überwiegend 10 bis 20 μm , vereinzelt > 40 μm
Porengehalt [Vol.-%]	< 1 im Intraklast vereinzelt offene Risse, an Rissflanken und untergeordnet an Korngrenzen braune Ablagerungen
Geologie	Dolomit unbekannter Herkunft

Probe J3



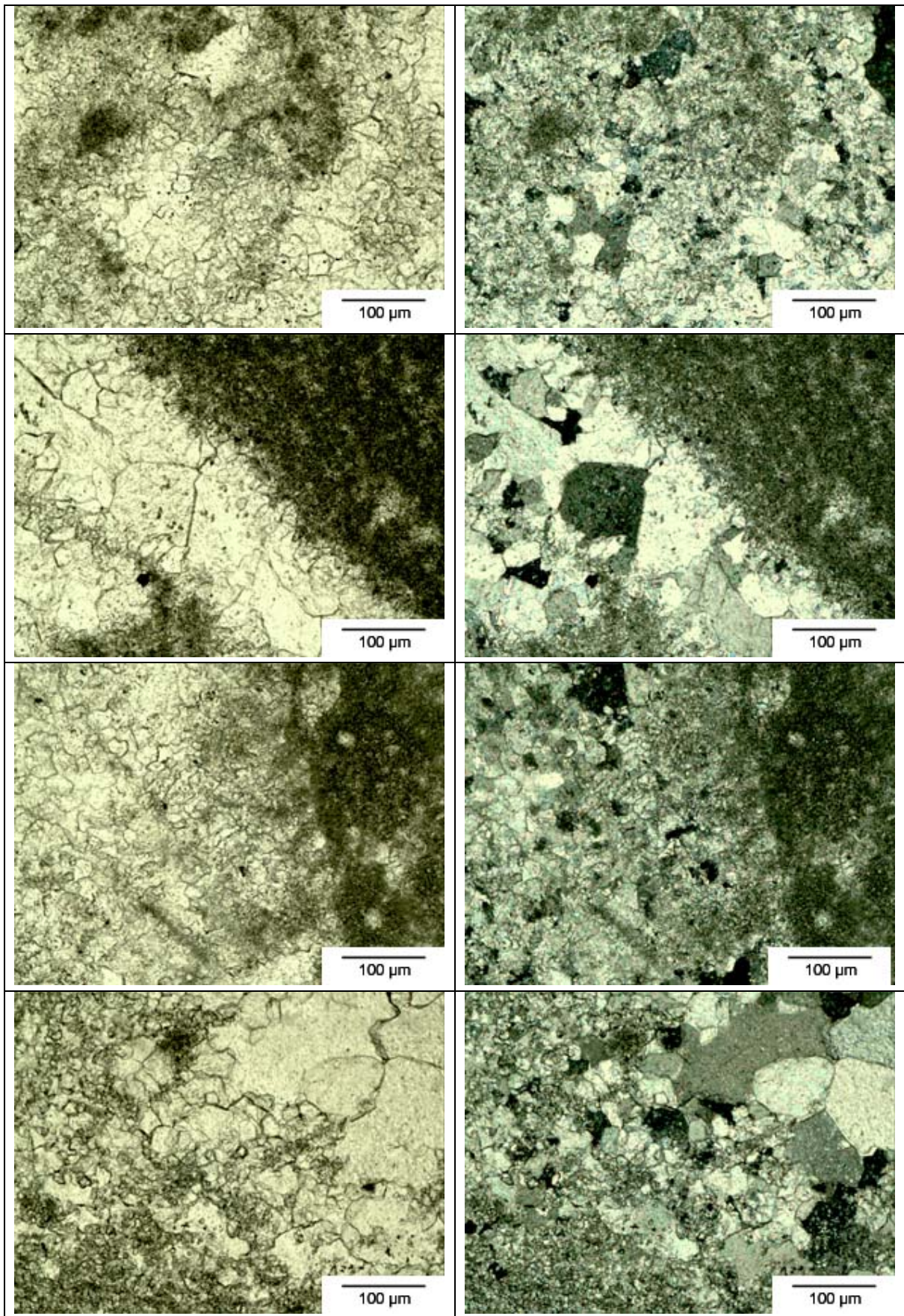


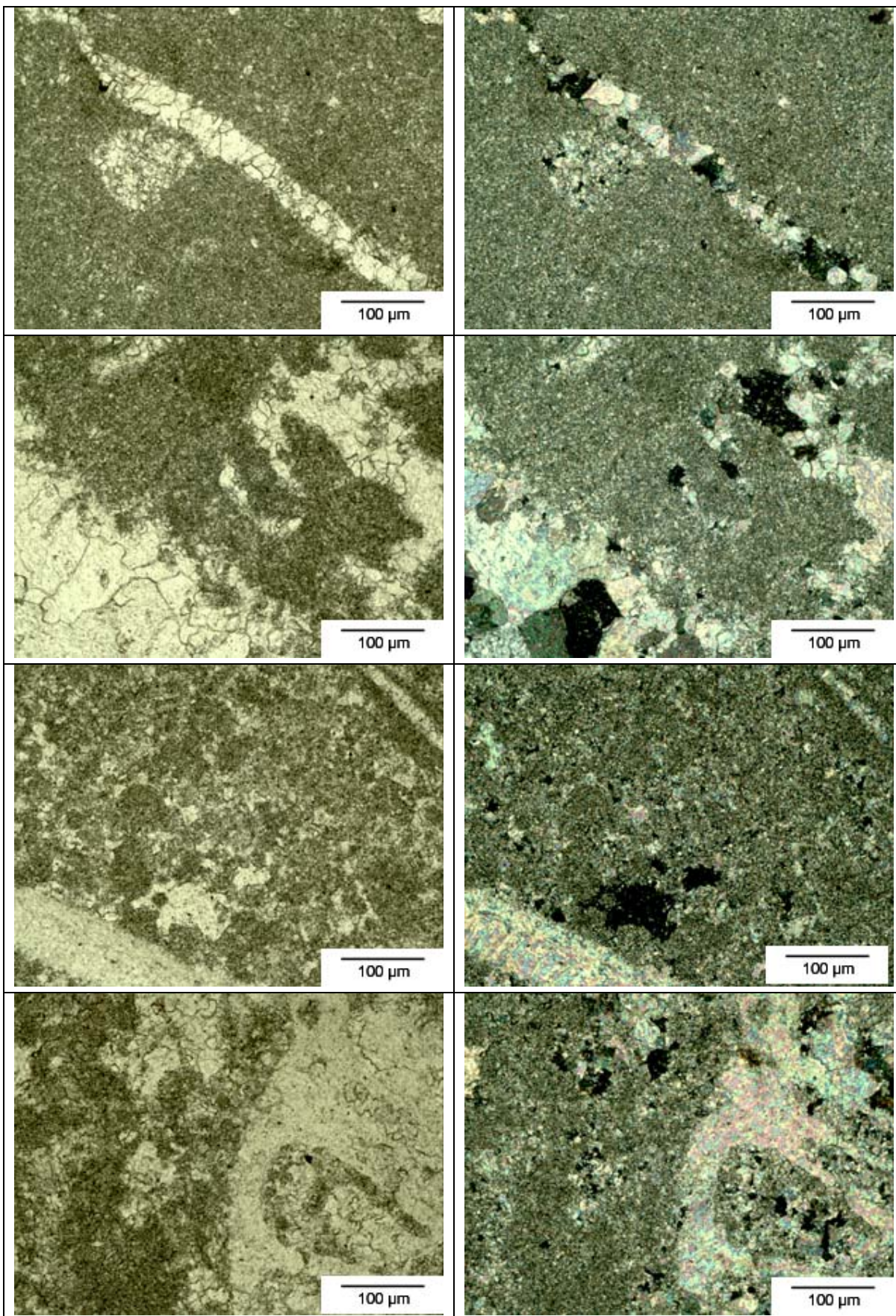


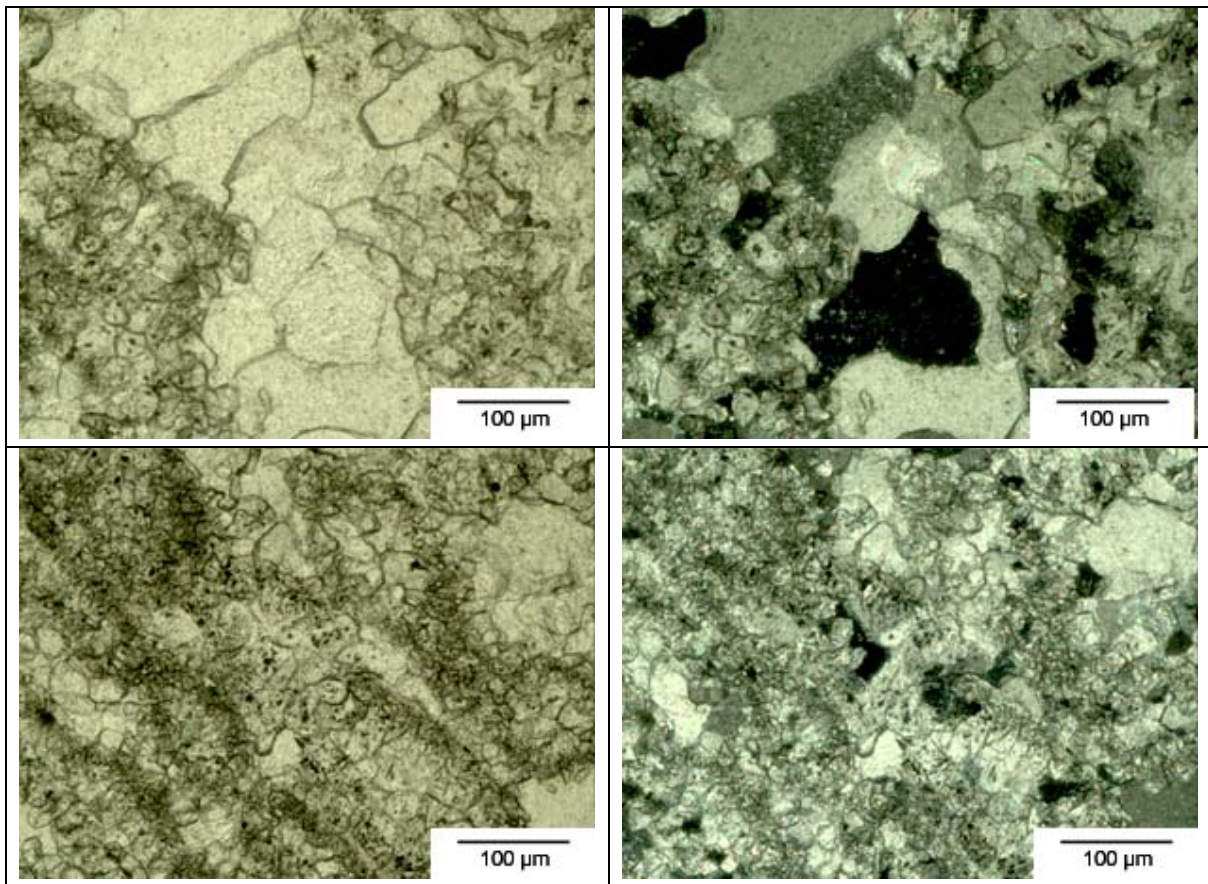
Dünnschliffbeschreibung – Probe J3

Klassifikation (FOLK)	richtungsloser Intramikrit mit sparitischen Intraklasten
Gefüge	Ansammlungen größerer Calcitkristalle ohne Zwillingslamellen, dunkelbraune Einsprenglinge < 1 %
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 5
Intraklasten [Vol.-%]	< 15
Kristallgröße [µm]	sparitische Intraklasten: 1 bis 10 Calcite: variiert von 1 bis 20
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Malm massiger Korallenkalkstein

Probe J4



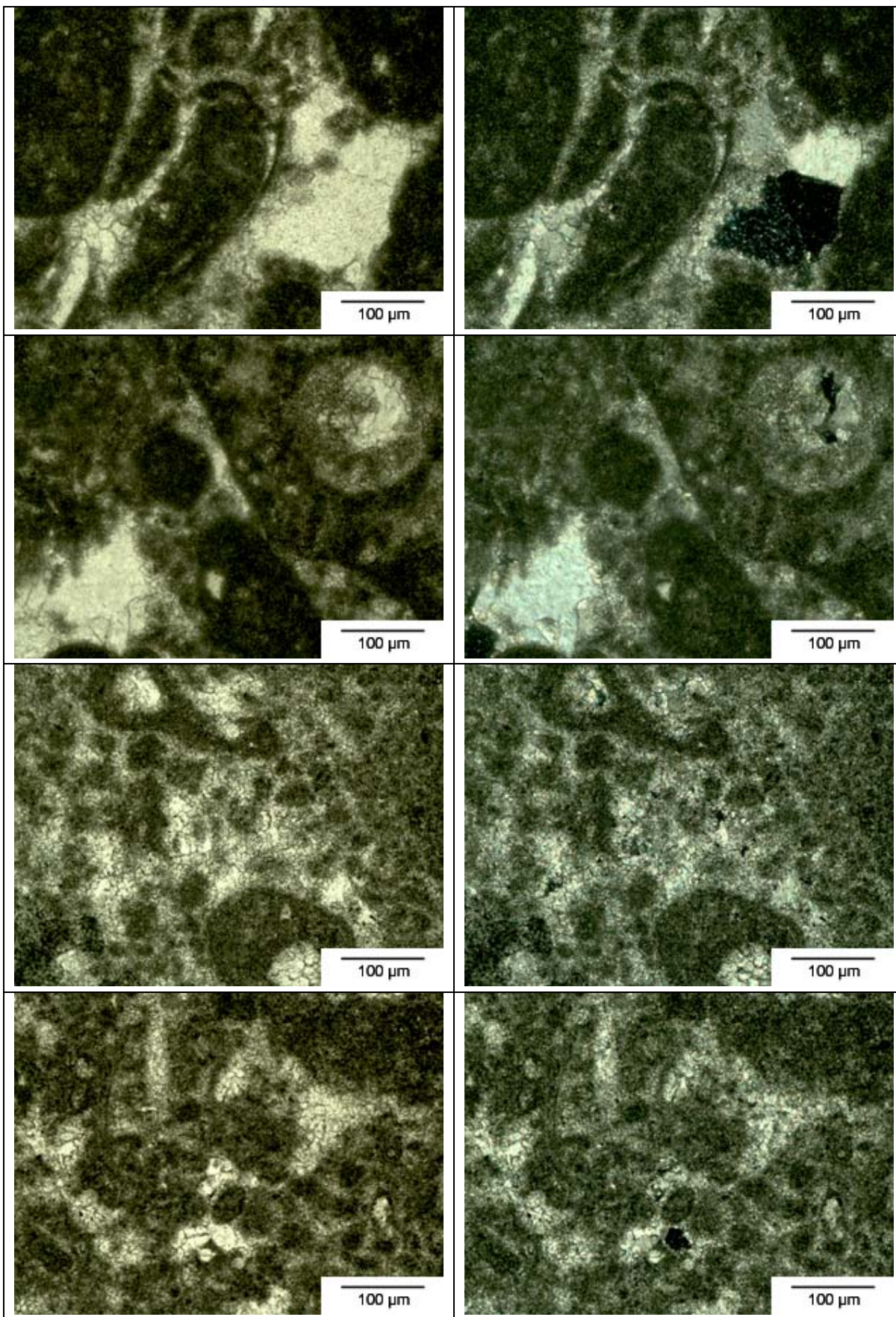


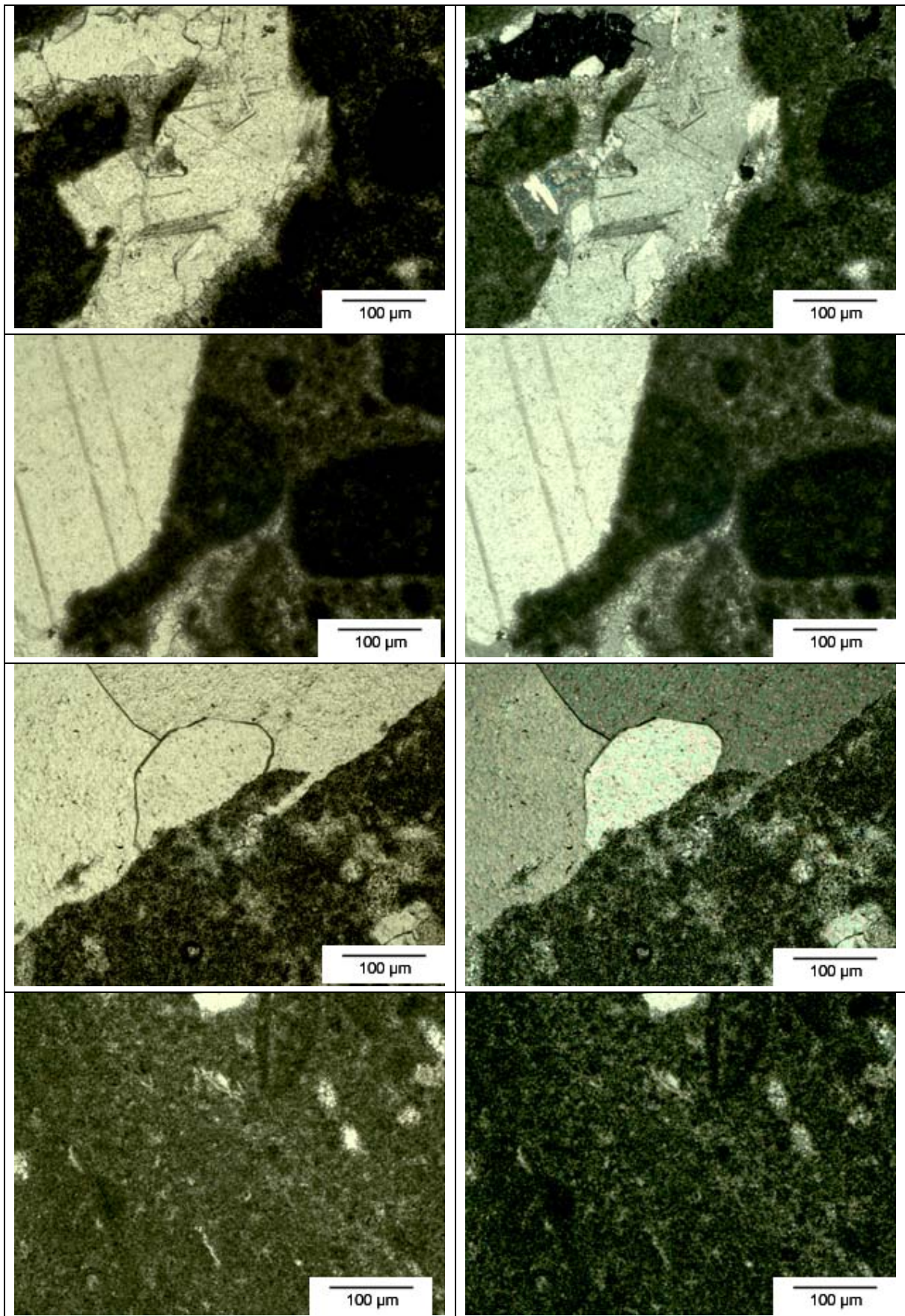


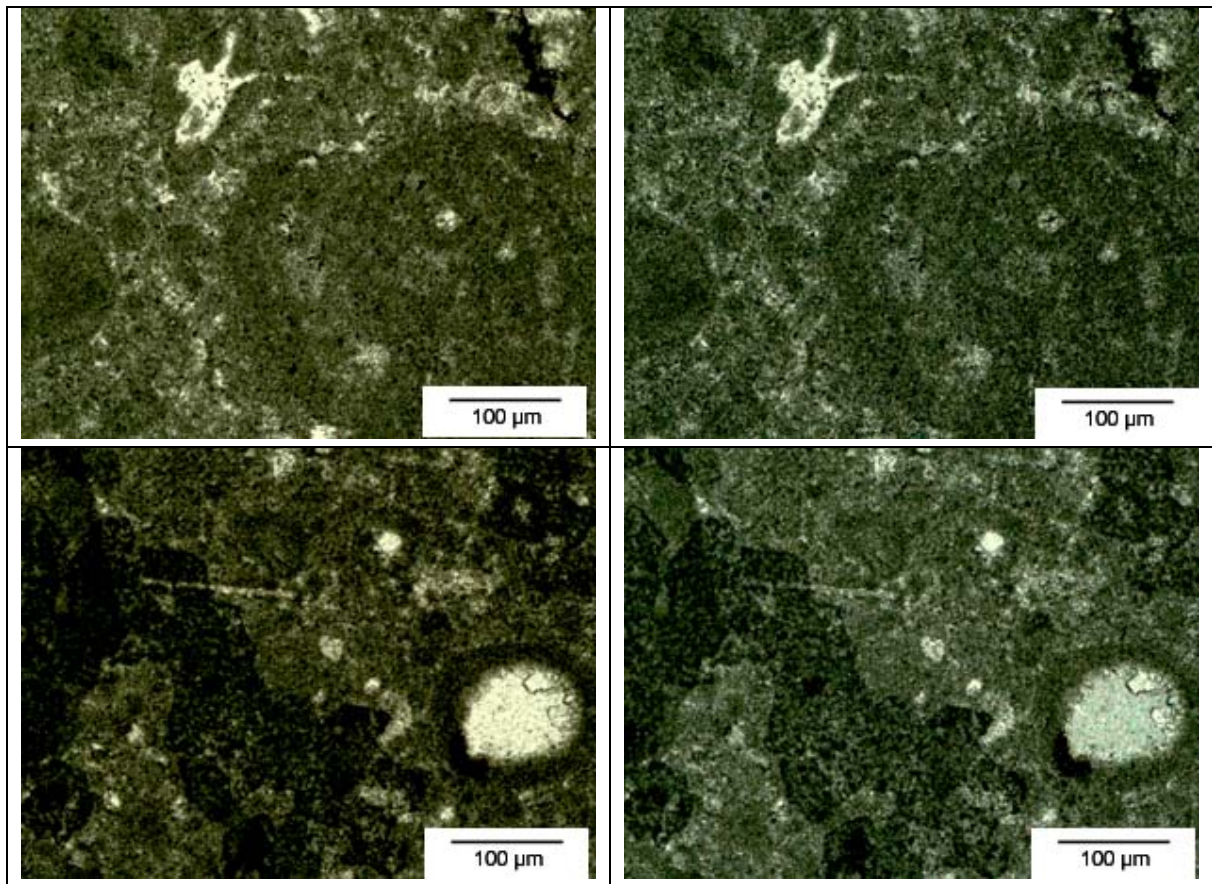
Dünnschliffbeschreibung – Probe J4

Klassifikation (FOLK)	Mikrit mit Intraklastenanteil / Biomikrit
Gefüge	z. T. Biomikrit (Schwamm), Schwammstruktur: mikritisch mit sparitischen Ausfüllungen, eingeschlossene Luftporen, opake Einsprenglinge < 2,5 %, verheilte Risse (grobkristallin)
Fossilgehalt [Vol.-%]	variierend (Schwamm)
Intraklasten [Vol.-%]	ca. 10 %
Kristallgröße [µm]	stark variierend
Porengehalt [Vol.-%]	vereinzelt Luftporen im mikritischen Anteil < 2,5
Geologie	Malm massiger Korallenkalkstein

Probe K



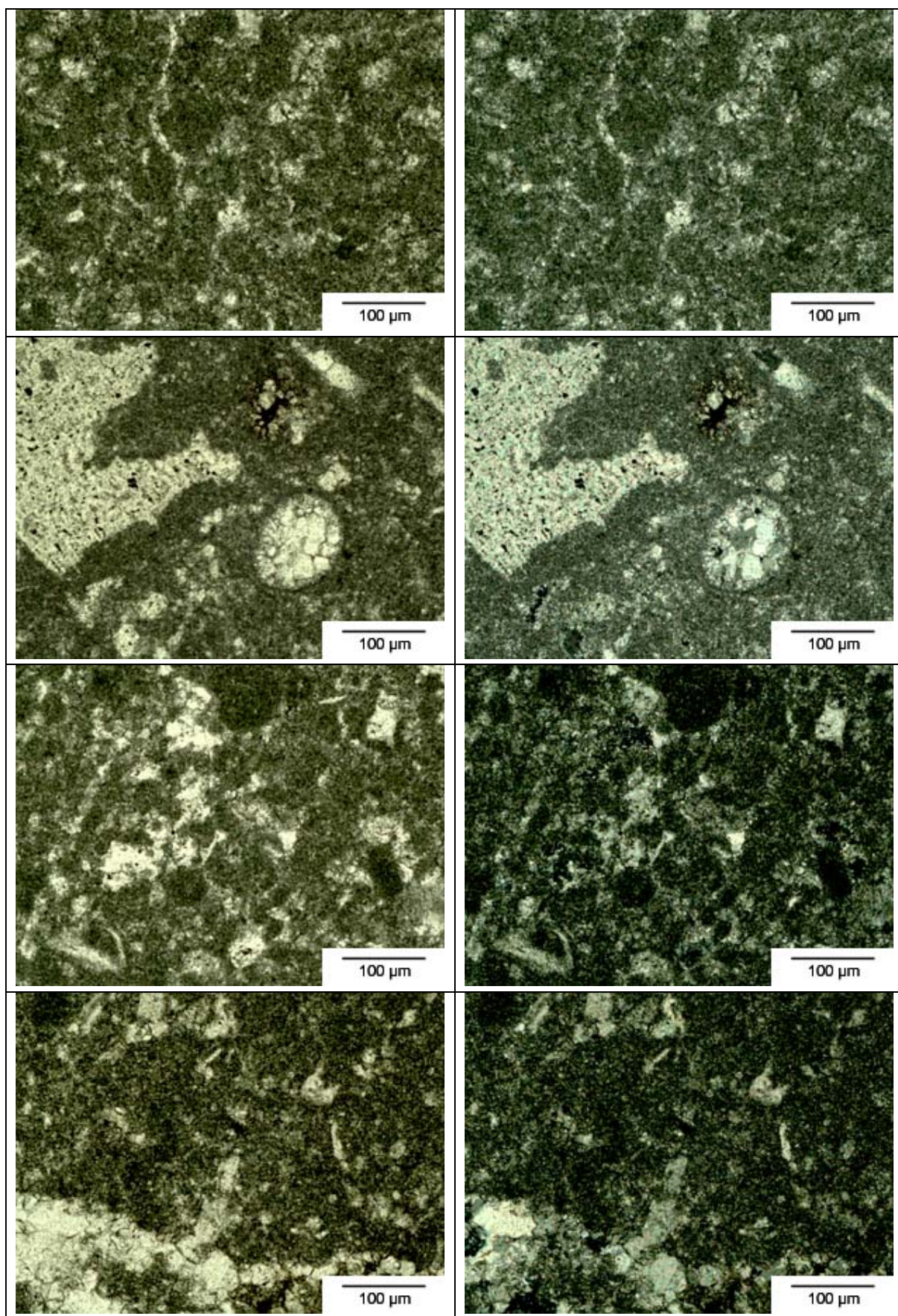


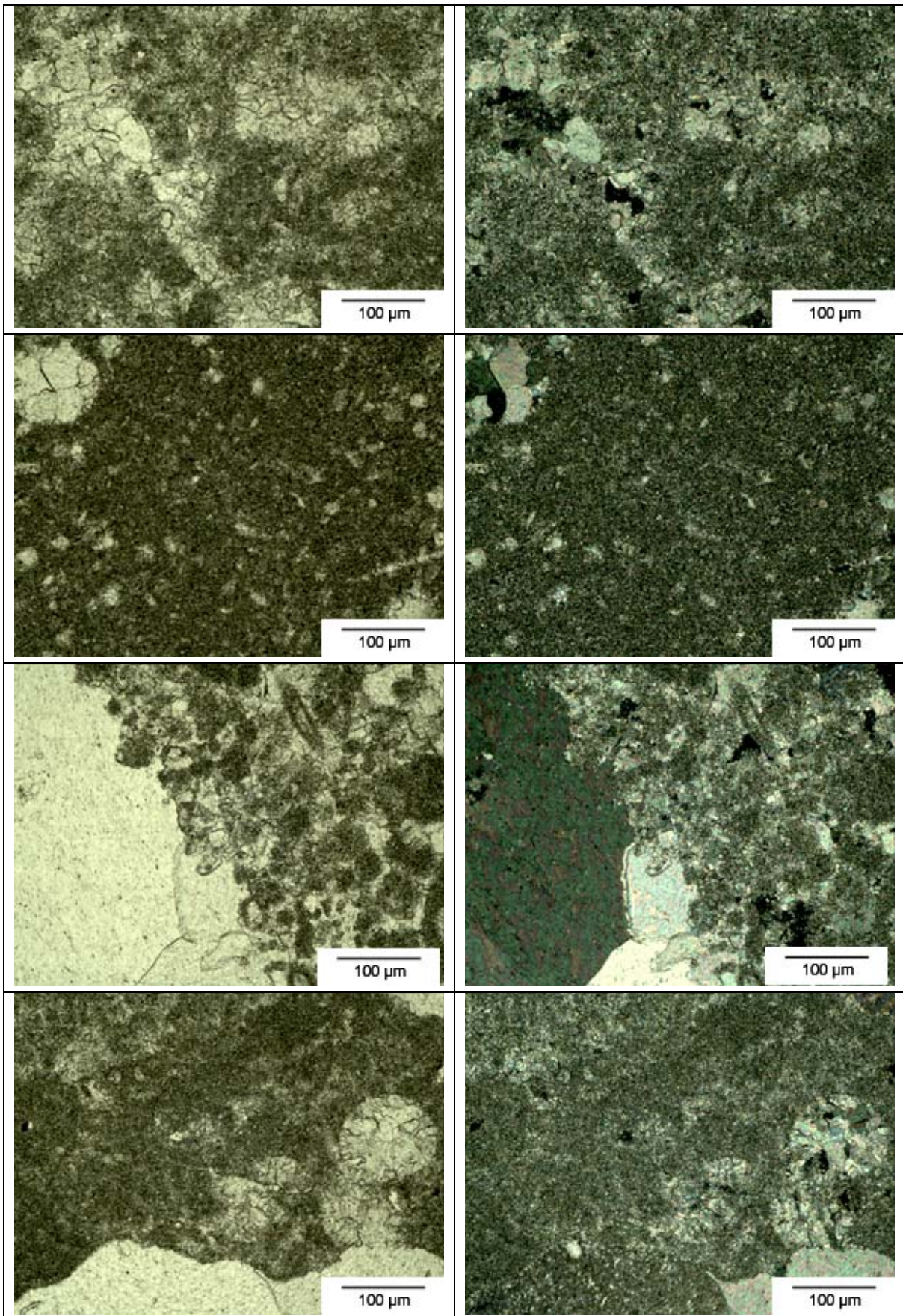


Dünnschliffbeschreibung – Probe K

Klassifikation (FOLK)	Biomikrit mit inhomogenen Sparitanteilen,
Gefüge	große Risse mit großen Calcitkristallen (überwiegend unverzwilligt) ausgeheilt, oolithische Fragmente, Muschelschalenreste, Bivalven extrem feinkörniger Mikrit, große Kristalle in Rissen, an den Rissflanken zum Teil braune Ablagerungen
Fossilgehalt [Vol.-%]	> 50
Intraklasten [Vol.-%]	> 25
Kristallgröße [µm]	Mikrit: < 1 sehr feine Calcitkristalle in Rissen: > 40
Porengehalt [Vol.-%]	< 2,5
Geologie	Malm Bankkalke und feinbrecciöse, mit Calcit verkittete Kalke

Probe L

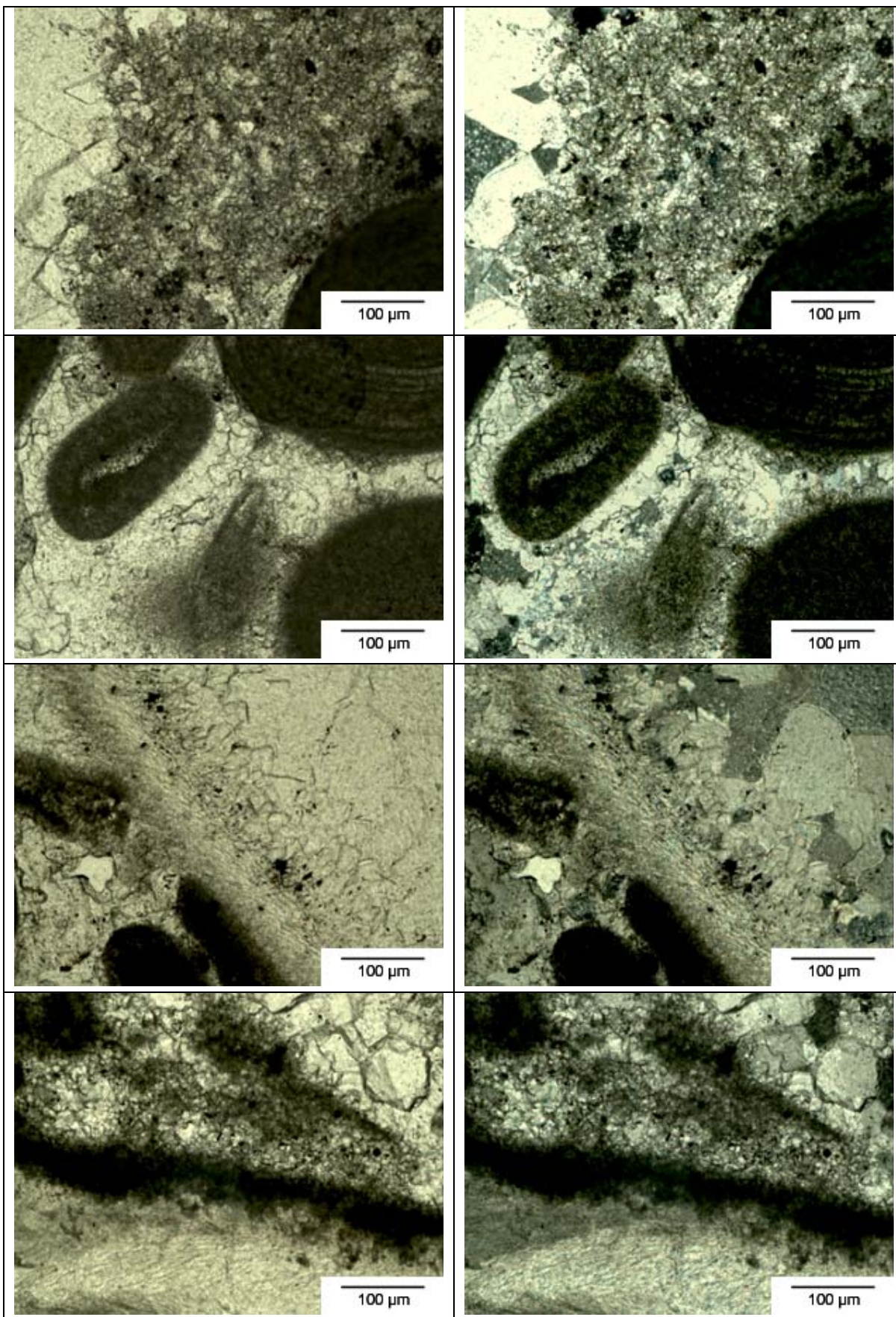


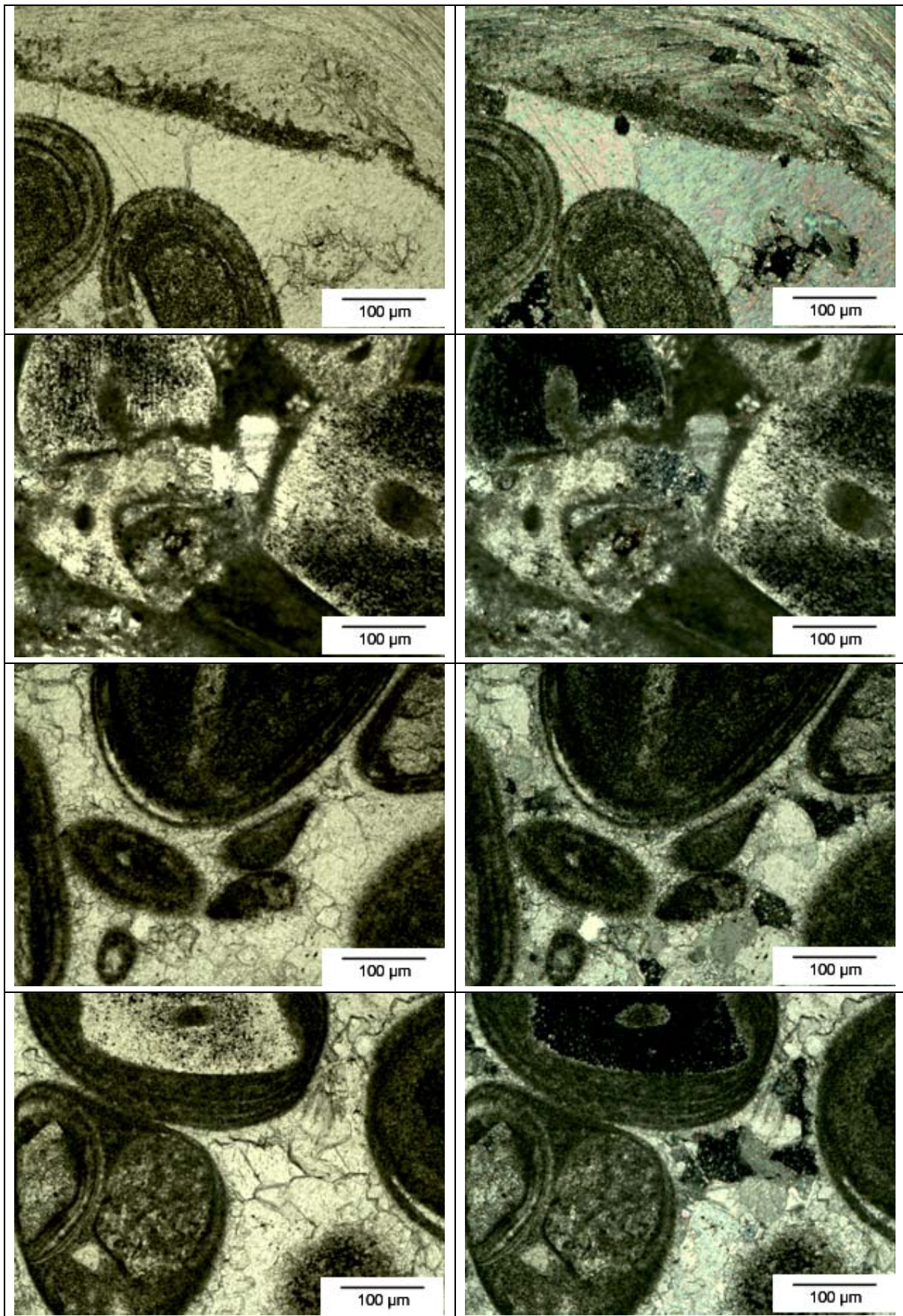


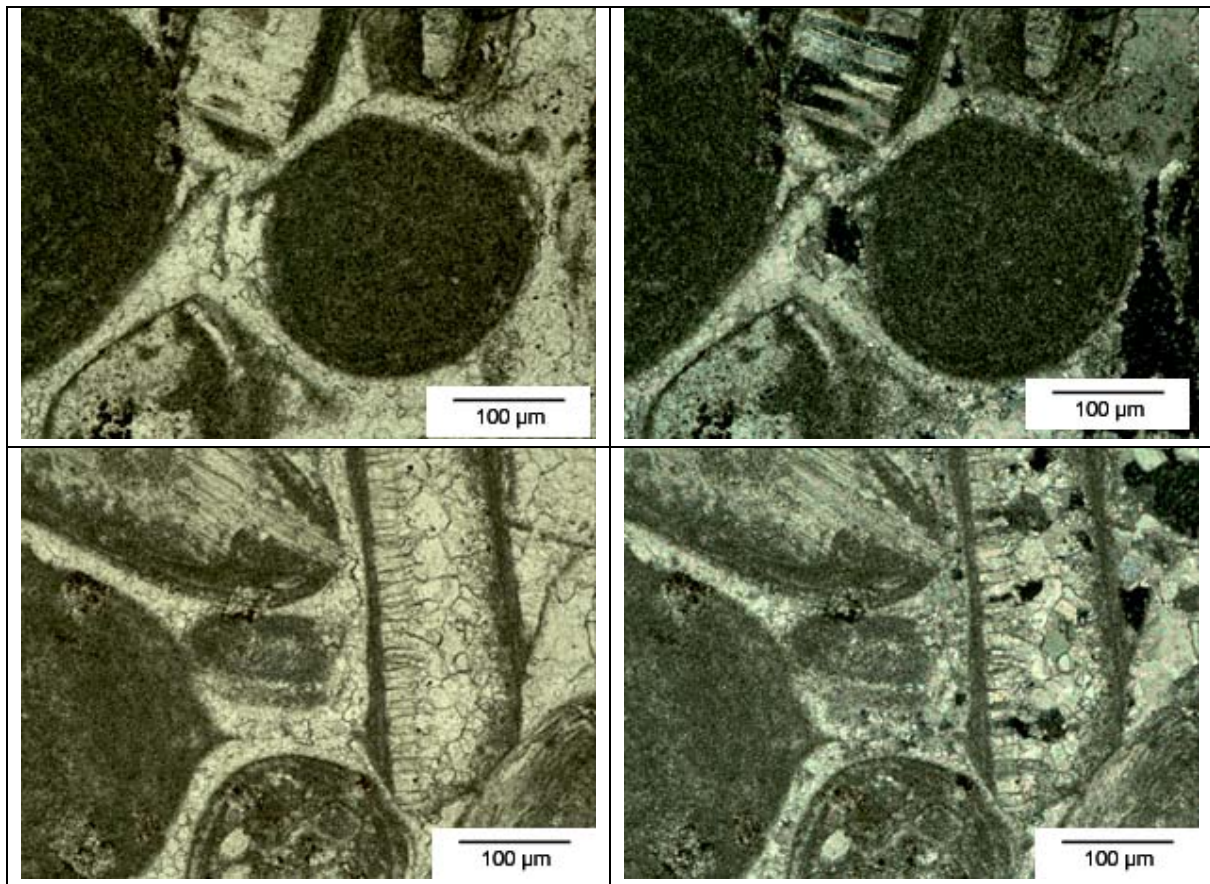
Dünnschliffbeschreibung – Probe L

Klassifikation (FOLK)	Mikrit mit großen Calcitkristallen und Intraklasten
Gefüge	lokale Goethitanreicherungen < 1 % Pflastergefüge in den Intraklasten
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 2, geringer Fossilgehalt
Intraklasten [Vol.-%]	15 bis 20
Kristallgröße [μm]	Intraklasten: 5 bis 50
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Malm Schwamm- und Stromatoporenkalke

Probe M



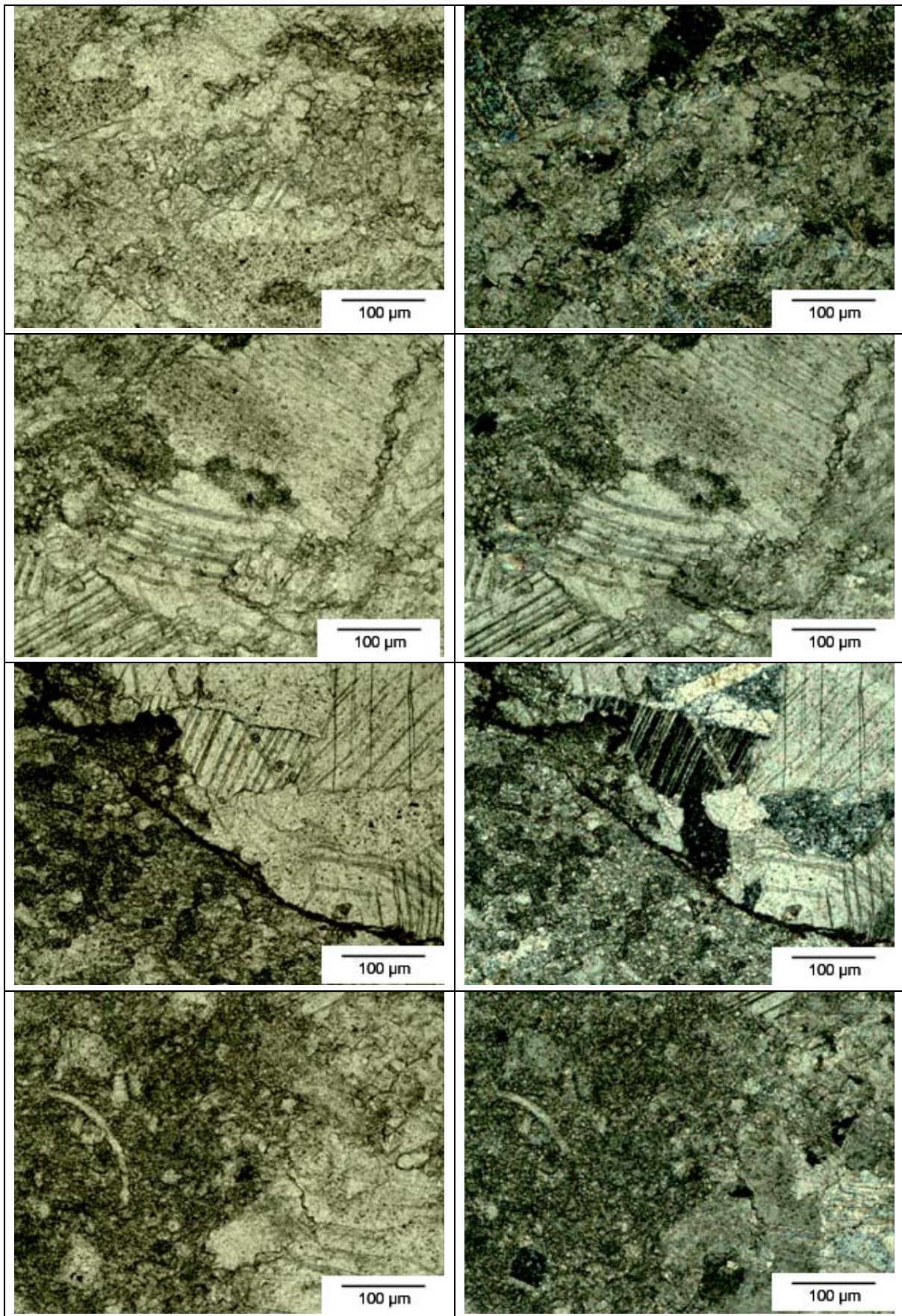


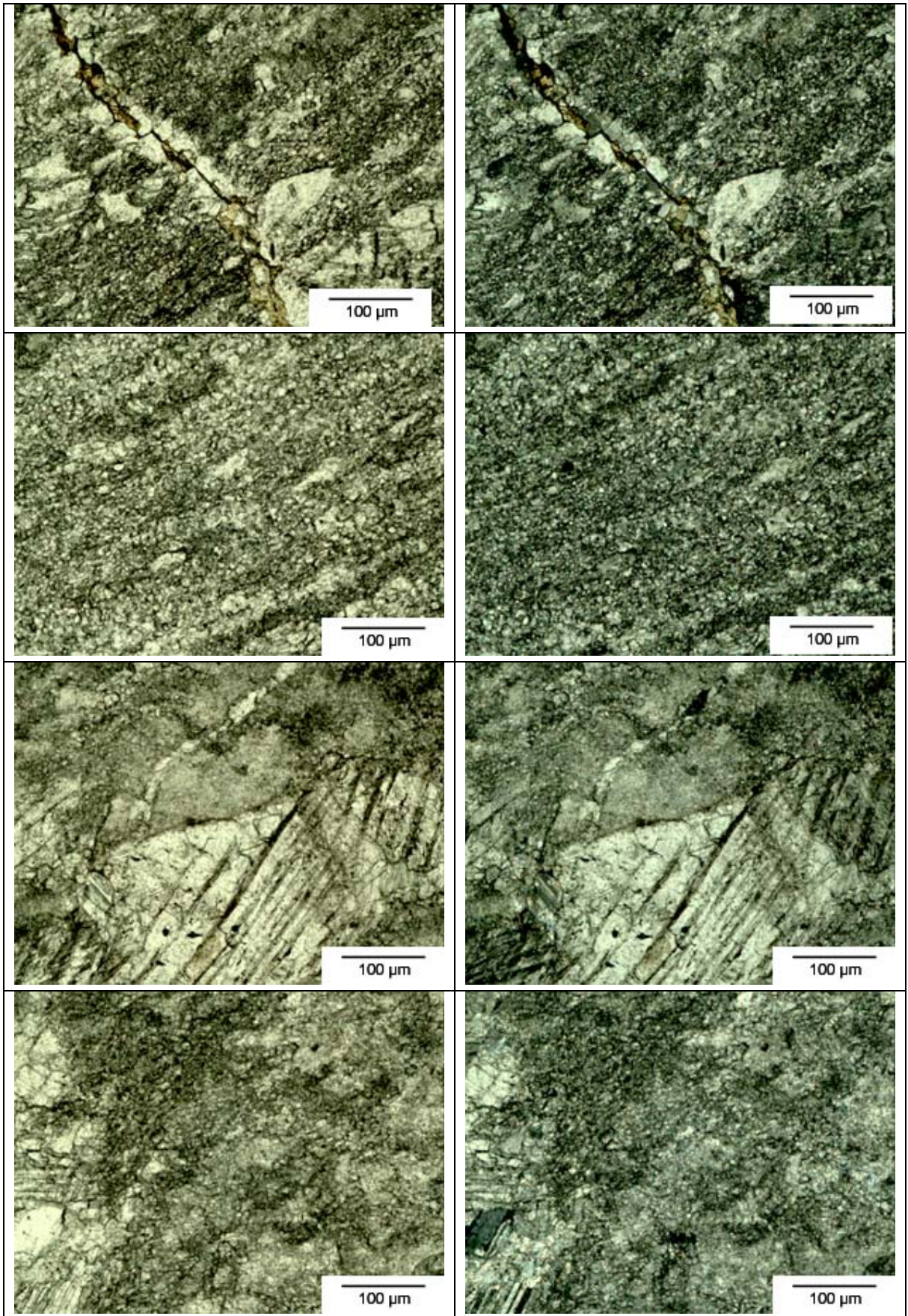


Dünnschliffbeschreibung – Probe M

Klassifikation (FOLK)	Oosparit
Gefüge	Zwickelfüllungen z. T. mit großen Calcitkristallen bzw. Bivalvenschutt Intraklastenränder teilweise mit braunen Ablagerungen, opake Einsprenglinge in den Ooiden, sehr vereinzelt Quarzkörner in den Zwickeln der Ooide
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	> 20%
Kristallgröße [µm]	Ooide: < 5 Intraklasten: < 40
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Dogger oolithische Kalke, geringmächtige mergelige Zwischenlagen

Probe N

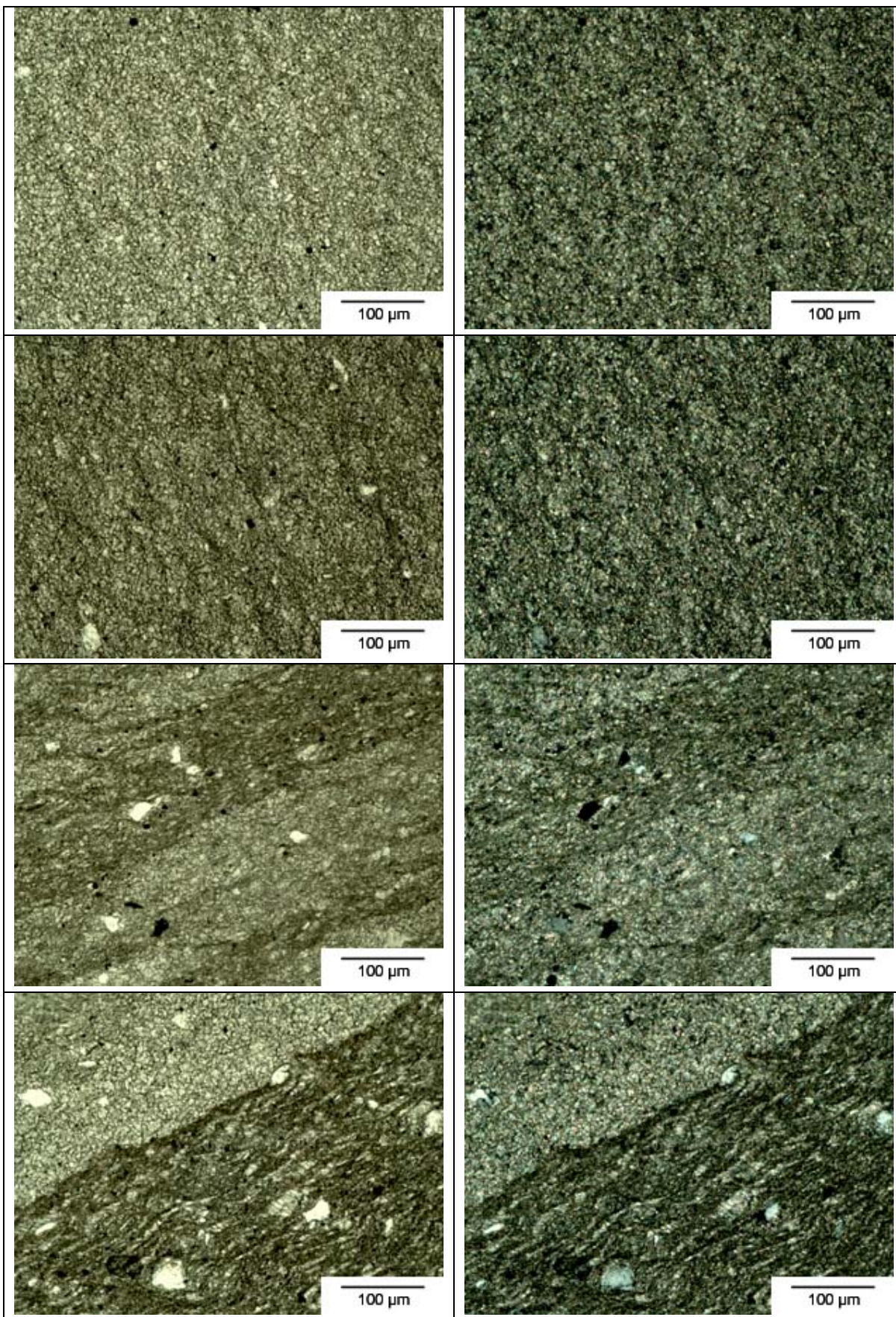


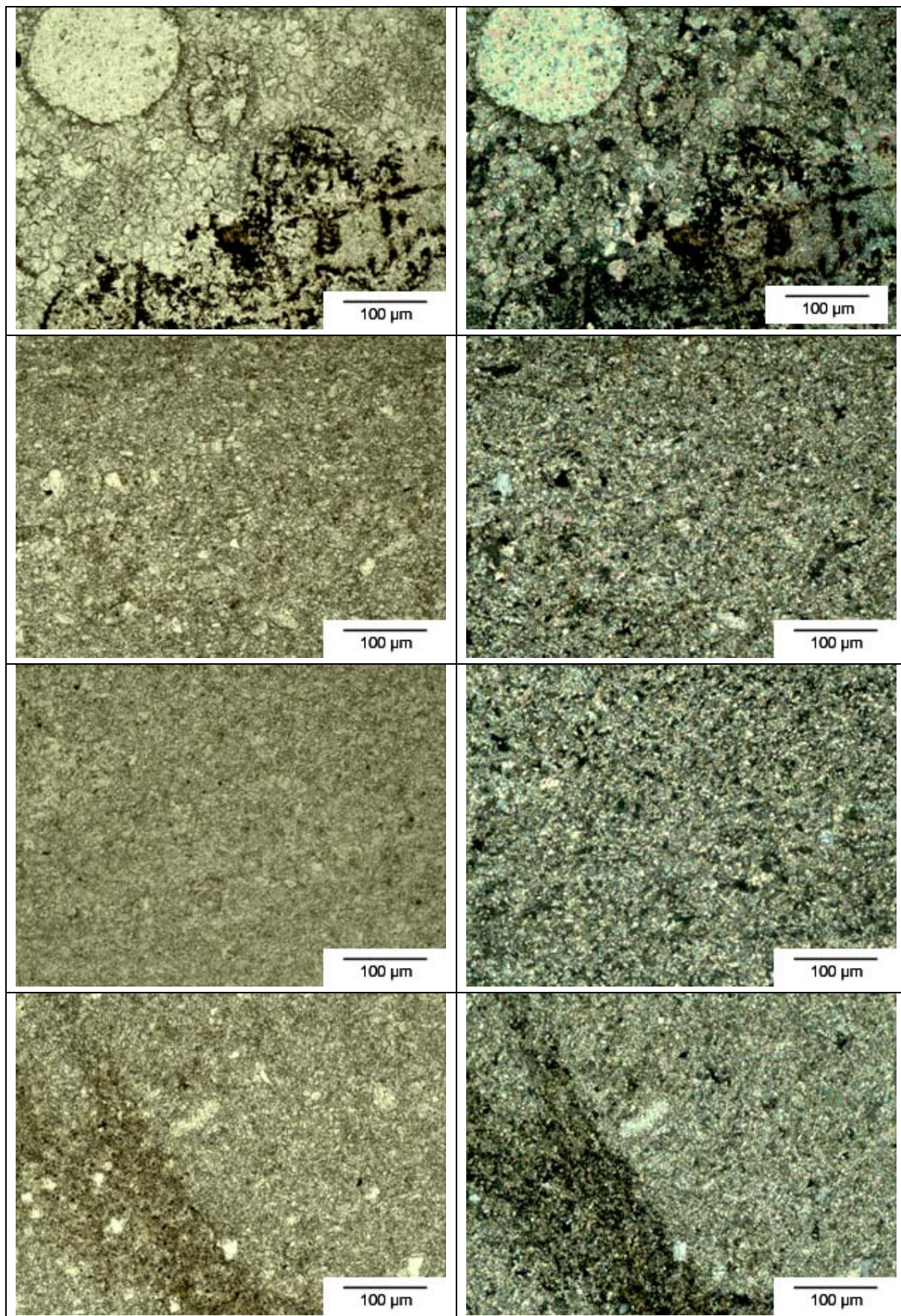


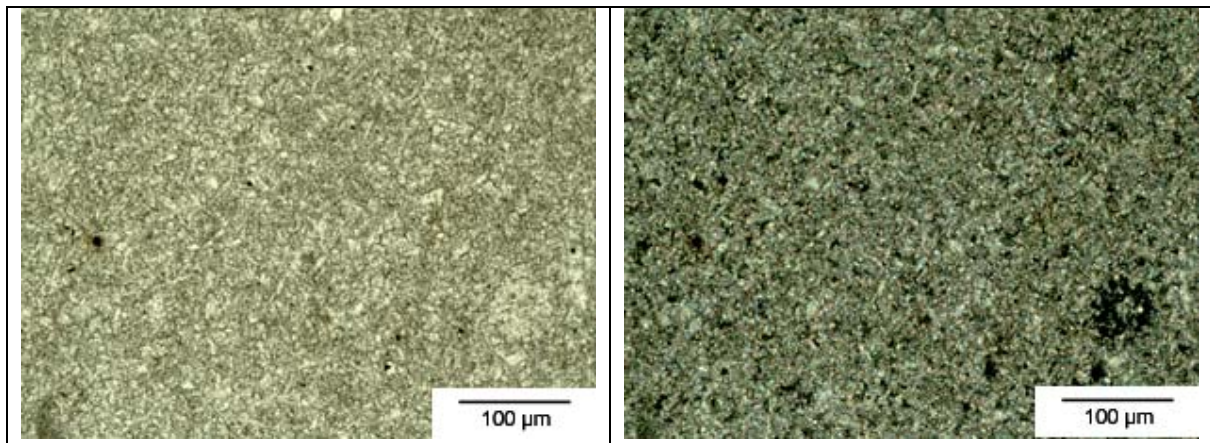
Dünnschliffbeschreibung – Probe N

Klassifikation (FOLK)	Intramikrit
Gefüge	zum Teil gerichtetes mikritisches Gefüge, hohe Anteil von Intraklastenleisten mit großen Calciteinzelkristallen (Zwillingslamellen) Riss, Intraklastenränder und Rissflanken teilweise mit braunen Ablagerungen
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 5
Intraklasten [Vol.-%]	< 40
Kristallgröße [μm]	variiert
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Mittel- Oberdevon Massenkalk (Rifffazies)

Probe O



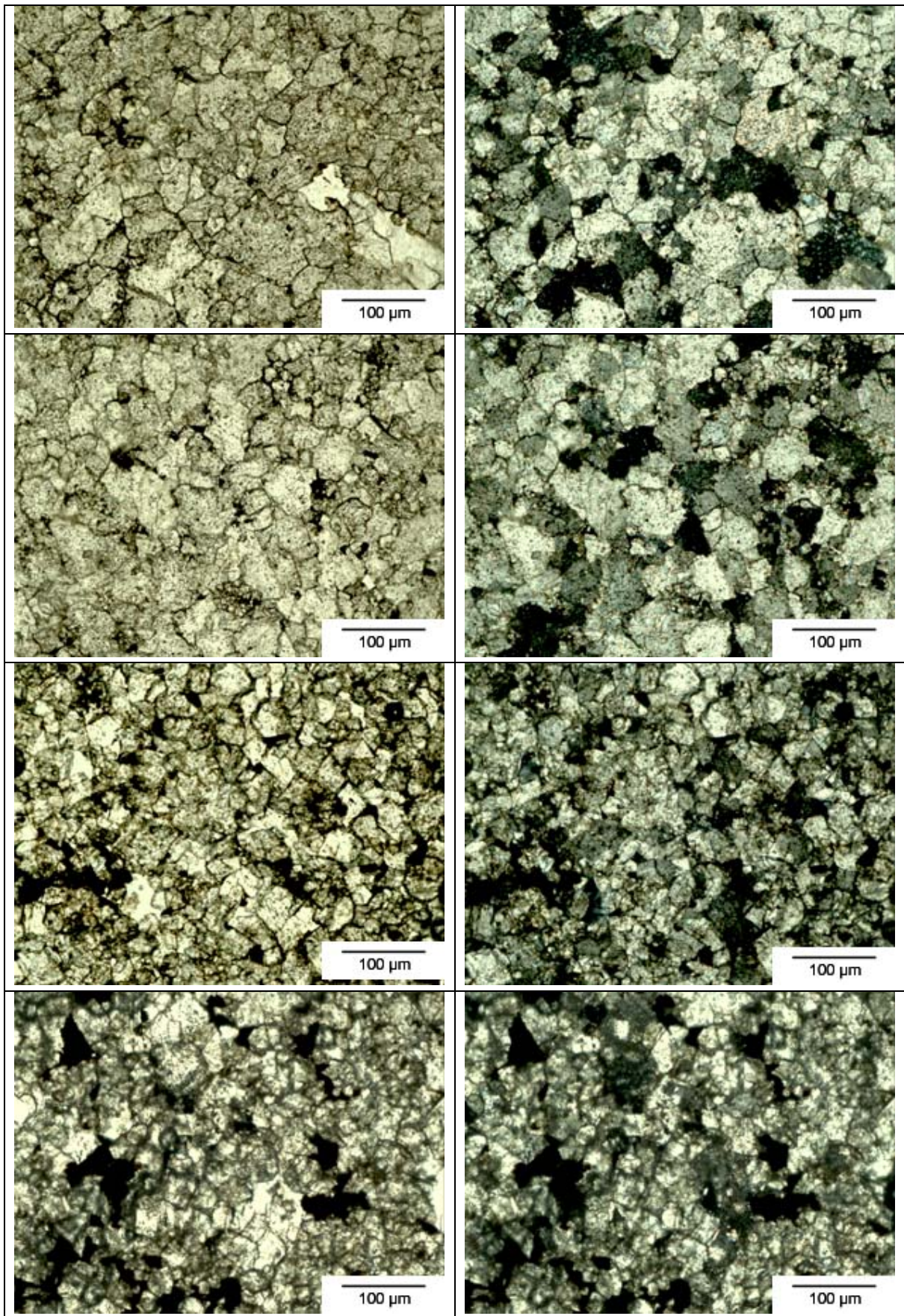


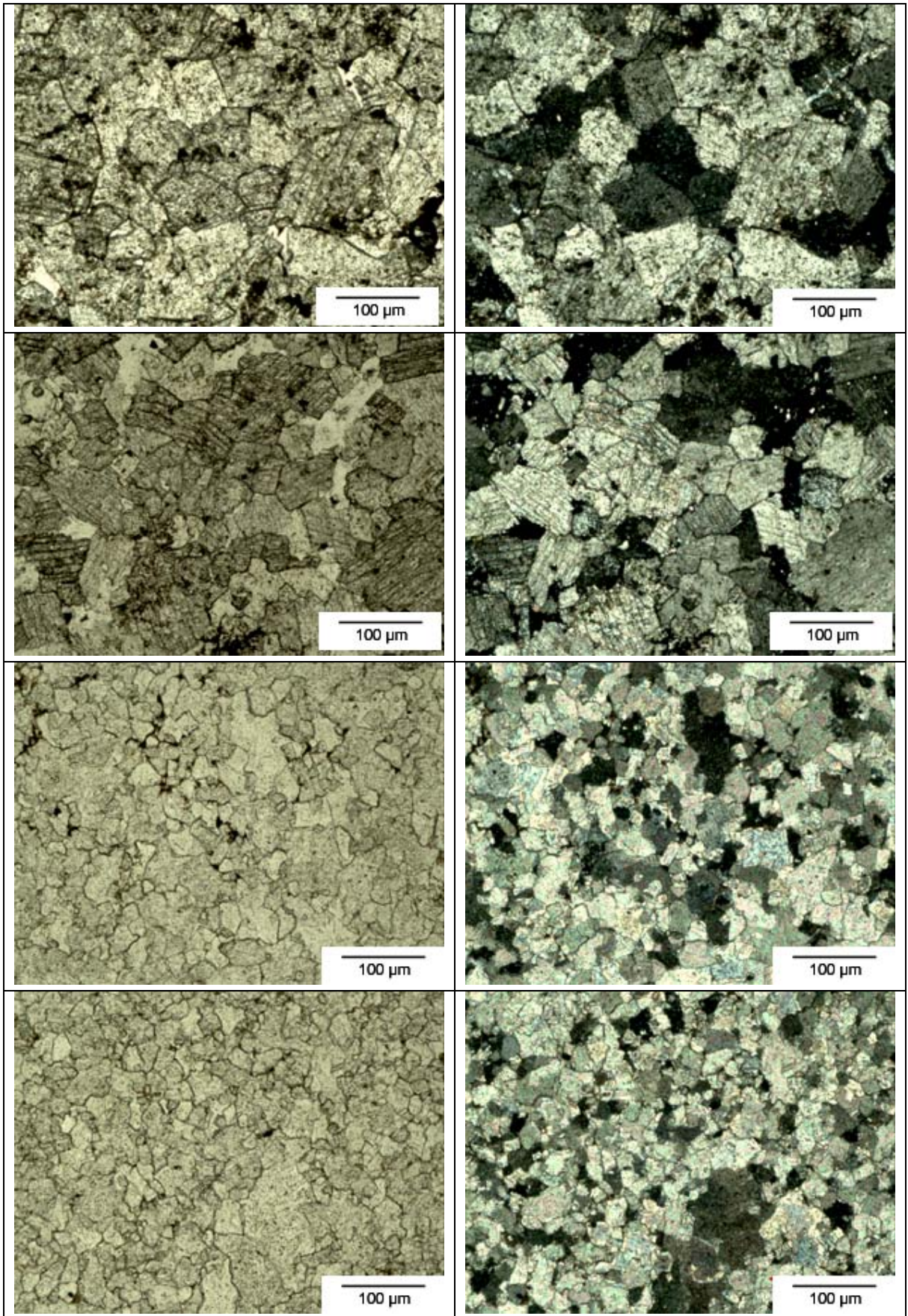


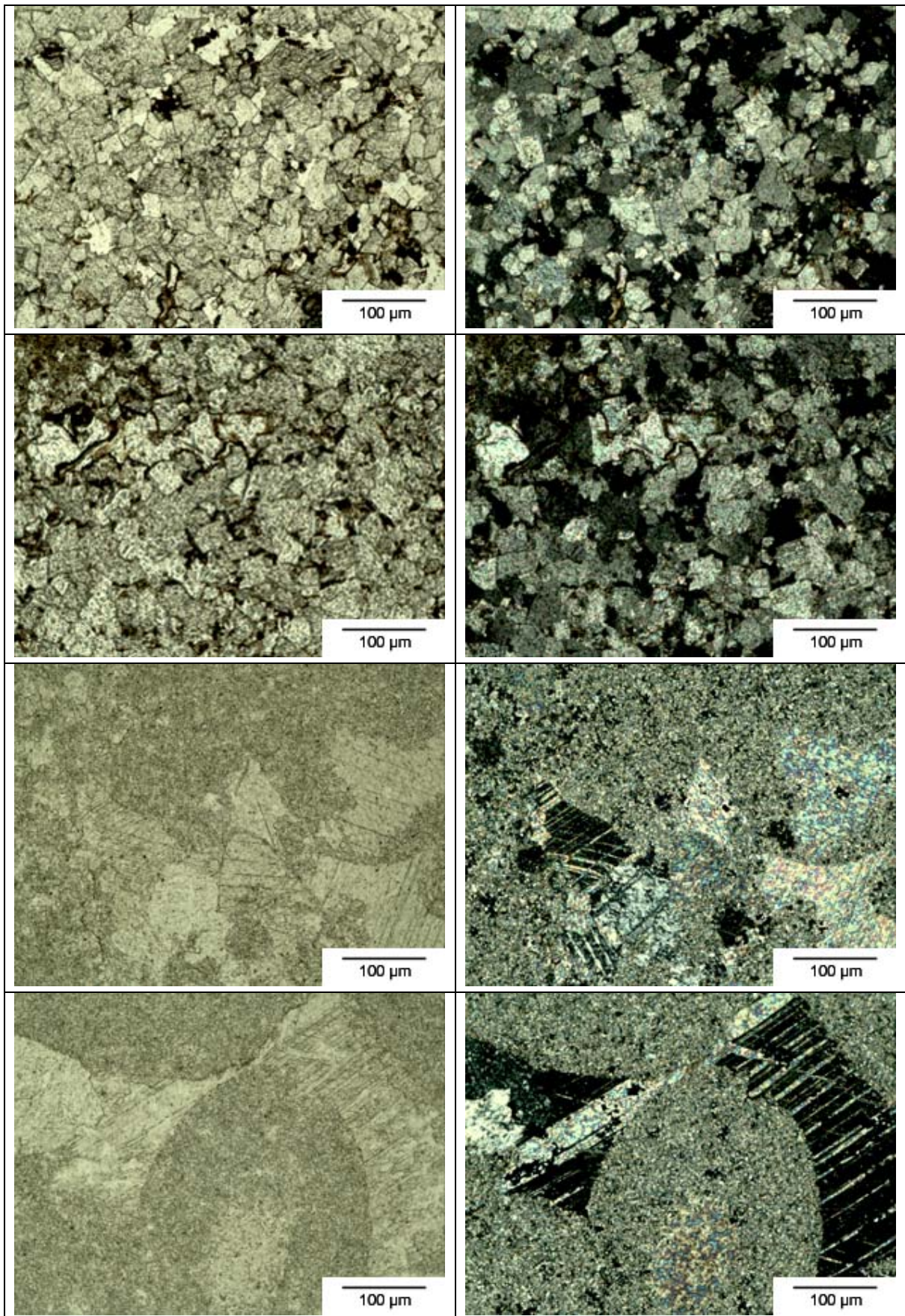
Dünnschliffbeschreibung – Probe O

Klassifikation (FOLK)	Mikrosparit
Gefüge	lamelliert, homogene Korngrößenverteilung Quarzeinsprenglinge > 5 %, opake Einsprenglinge < 1 %, derber Kalkstein mit wenig Rissen z.T. sparitisches Gefüge mit eingelagerten mikritischen Oolithen, teilweise noch braune Ränder an den Rissflanken und den Oolithrändern, vereinzelt größere Calcitkristalle ca. 10 µm, Fossilgehalt < 20 %
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 2
Intraklasten [Vol.-%]	< 2
Kristallgröße [µm]	< 1
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Muschelkalk plattig-dichte und kristallin-oolithische Kalksteine in Wechsellagerung

Probe P



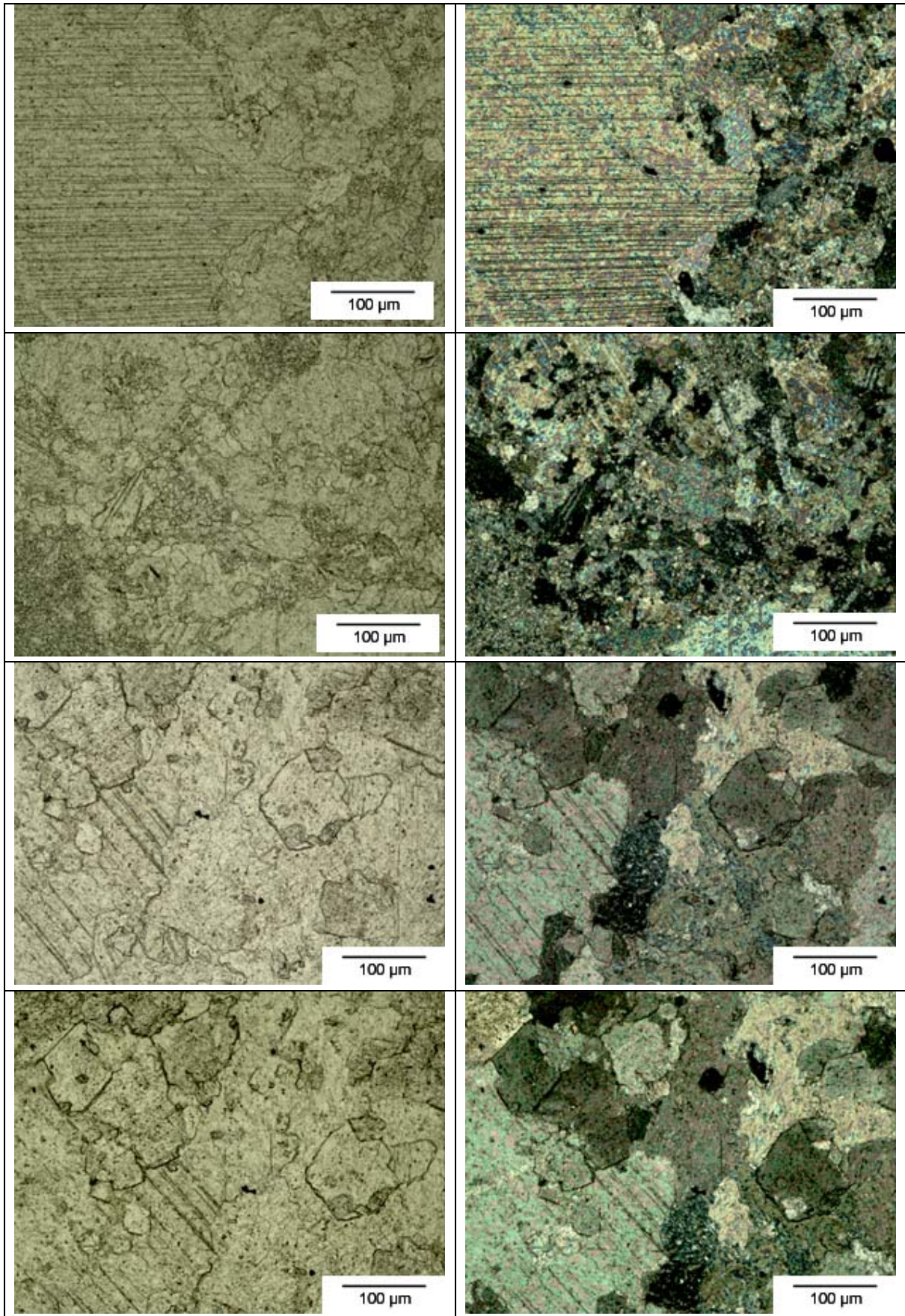


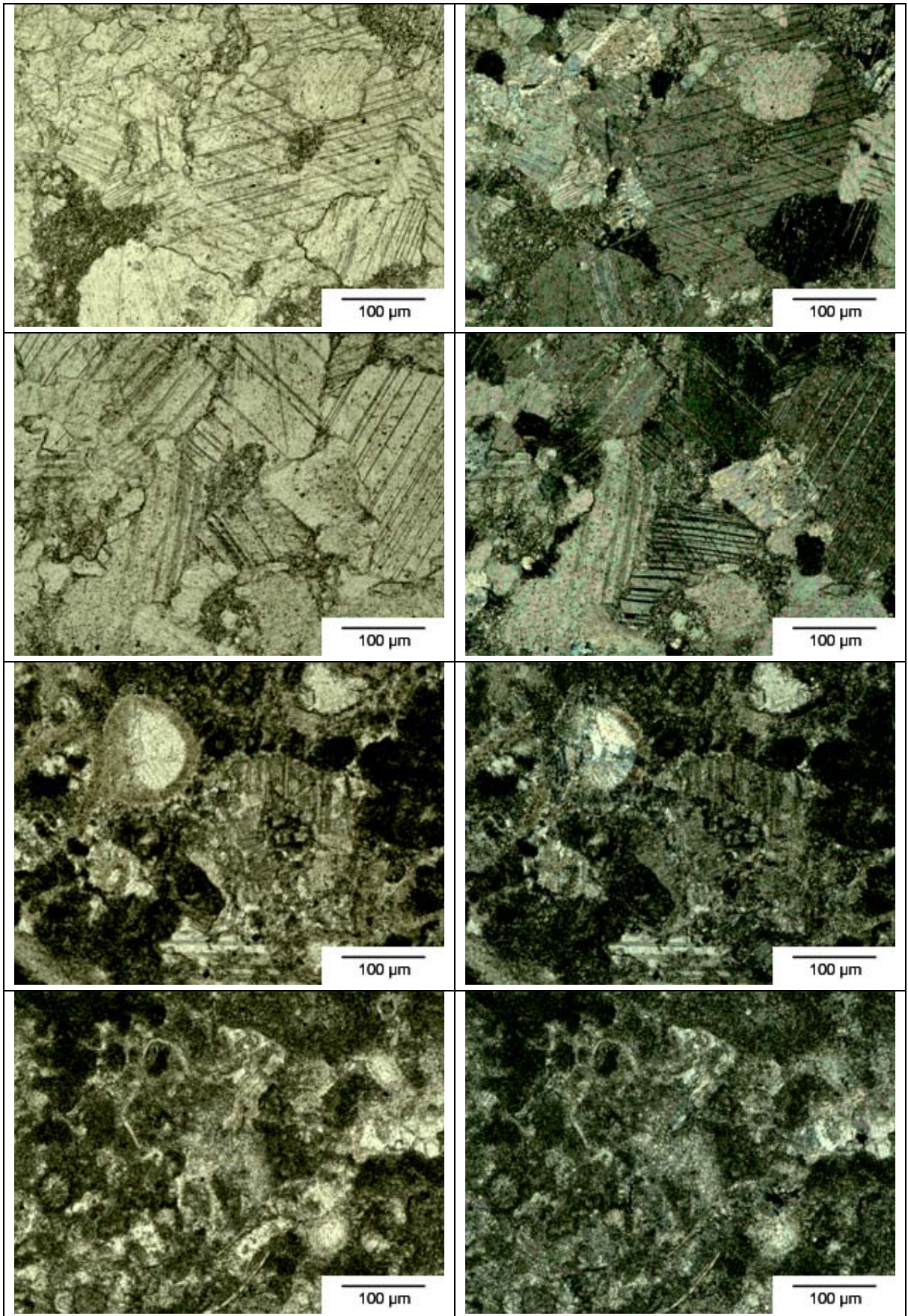


Dünnschliffbeschreibung – Probe P

Klassifikation (FOLK)	Sparit
Gefüge	gleichmäßiger, richtungsloser Sparit, opake Bestandteile überwiegend an Rissflanken und als Zwickelfüllungen
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	-
Kristallgröße [μm]	2 bis 15
Porengehalt [Vol.-%]	< 3
Geologie	Zechstein Dolomit der Schwellenfazies

Probe R

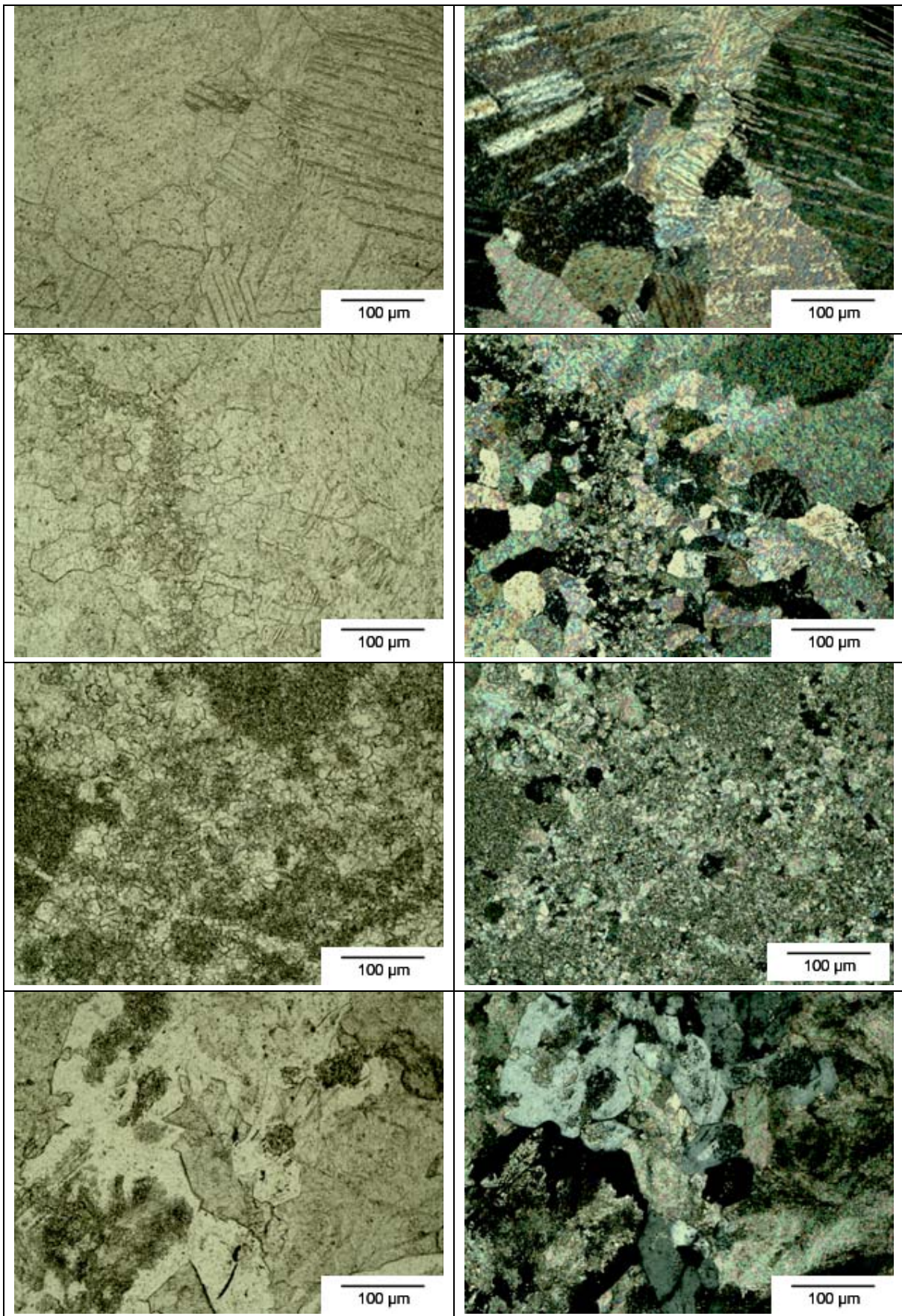


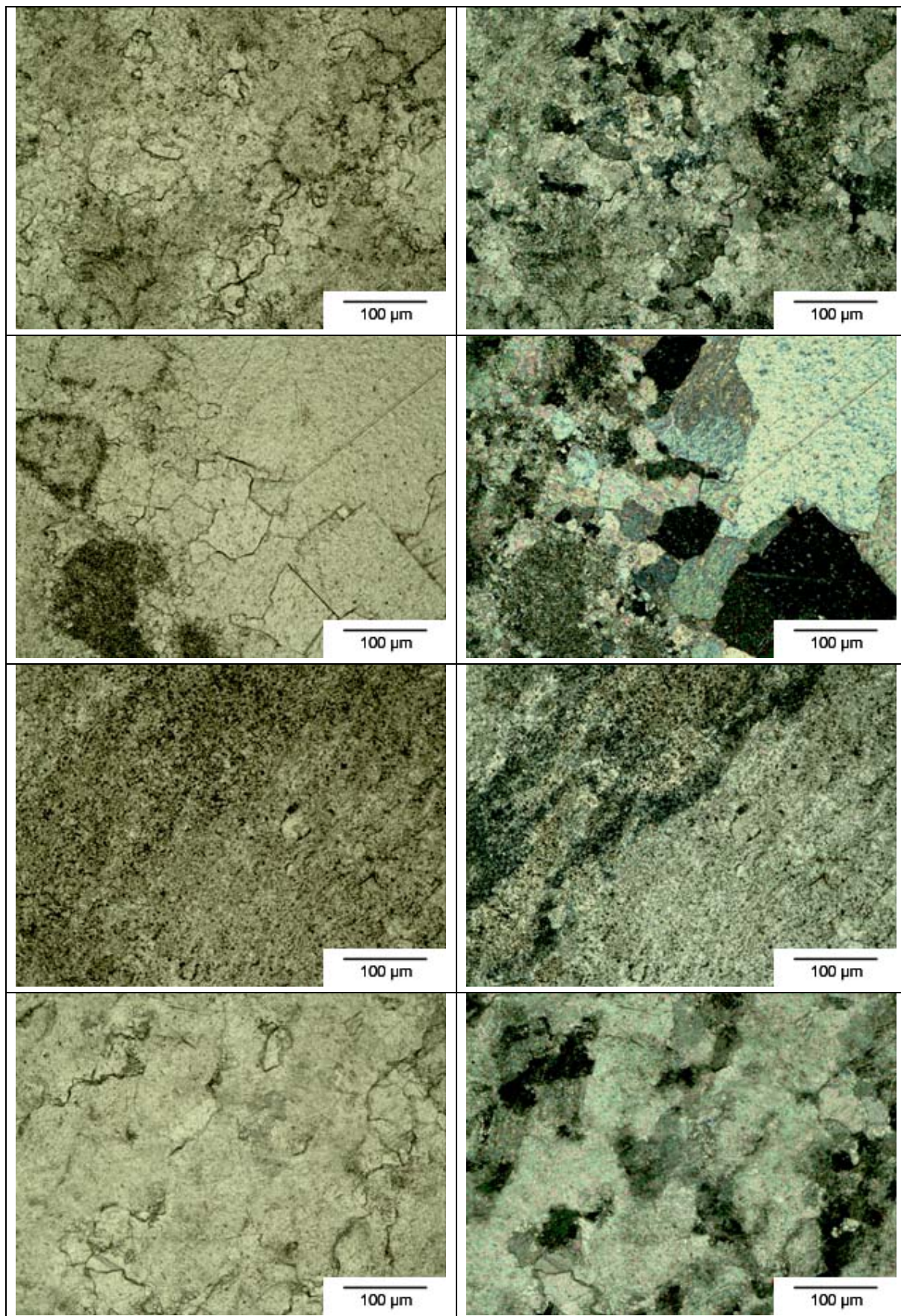


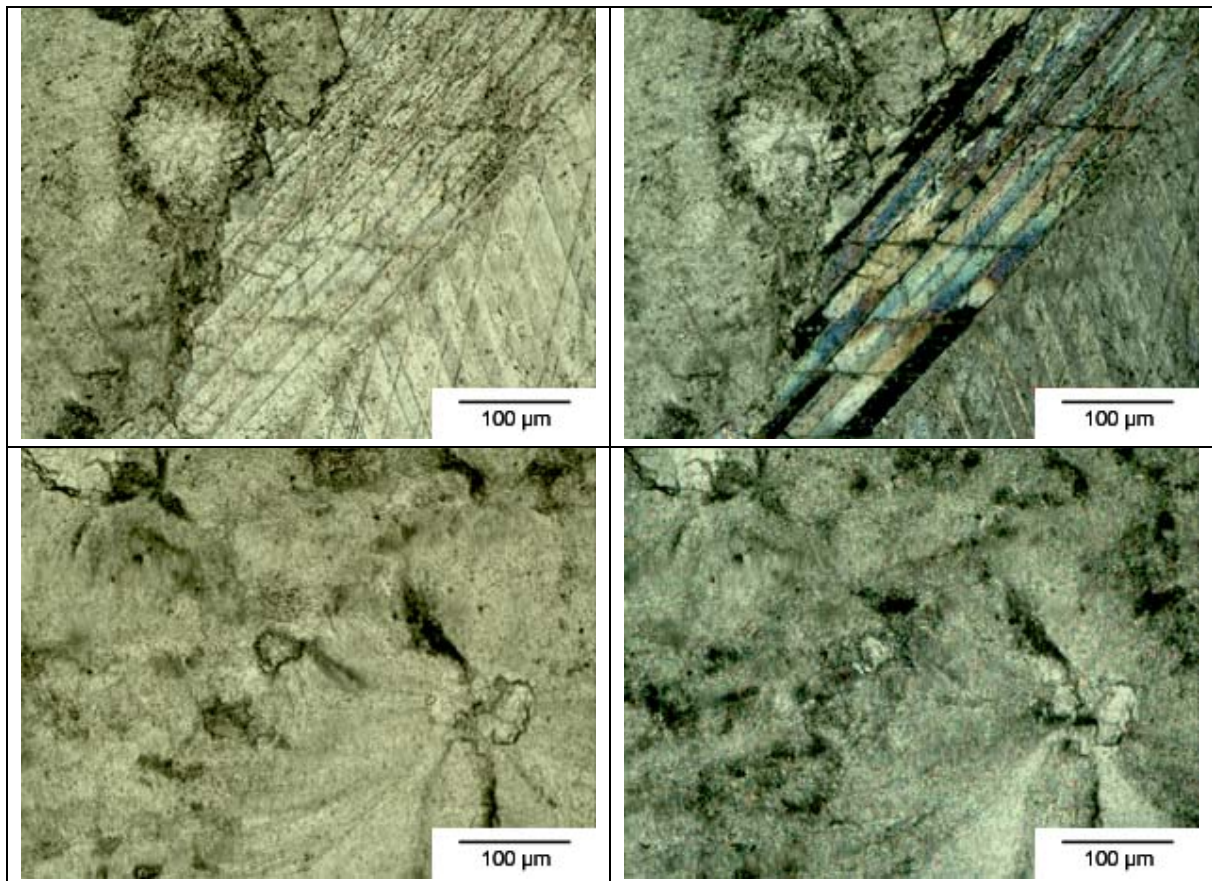
Dünnschliffbeschreibung – Probe R

Klassifikation (FOLK)	Intrasparit
Gefüge	vorherrschend große verzwilligte Calcitkristalle mit sparitischen Zwickelfüllungen, untergeordnet Residuen mikritischer Fragmente z.T. Neubildung idiomorpher Calcitkristalle im Calciteinkristall z.T. dominierender mikritischer Anteil (Ooidfragmente), dazwischen große verzwilligte Calcite z.T. Biomikrit, braune Ablagerungen (opak) an den Rissflanken, Rissausheilung mit grob verzwilligten Calcitkristallen
Fossilgehalt [Vol.-%]	z.T. Ooide und Fossilien > 50
Intraklasten [Vol.-%]	< 15 bis < 50
Kristallgröße [μm]	10 bis > 40 z.T. stark variierend
Porengehalt [Vol.-%]	sofern vorhanden: < 1
Geologie	Unterkarbon Kohlenkalk mit Rudit-Arenit, Oolith- und Lutitbestandteilen

Probe S



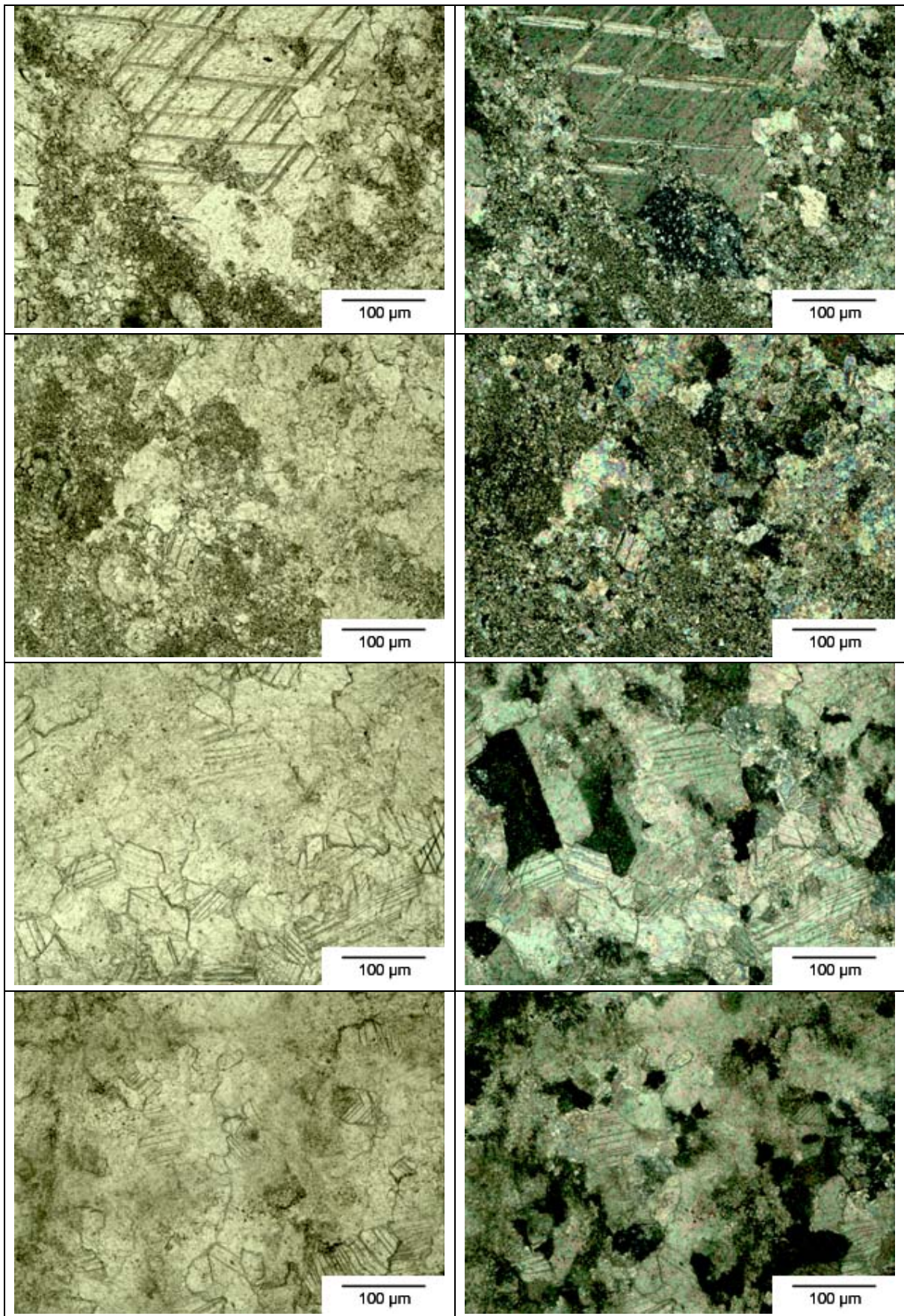


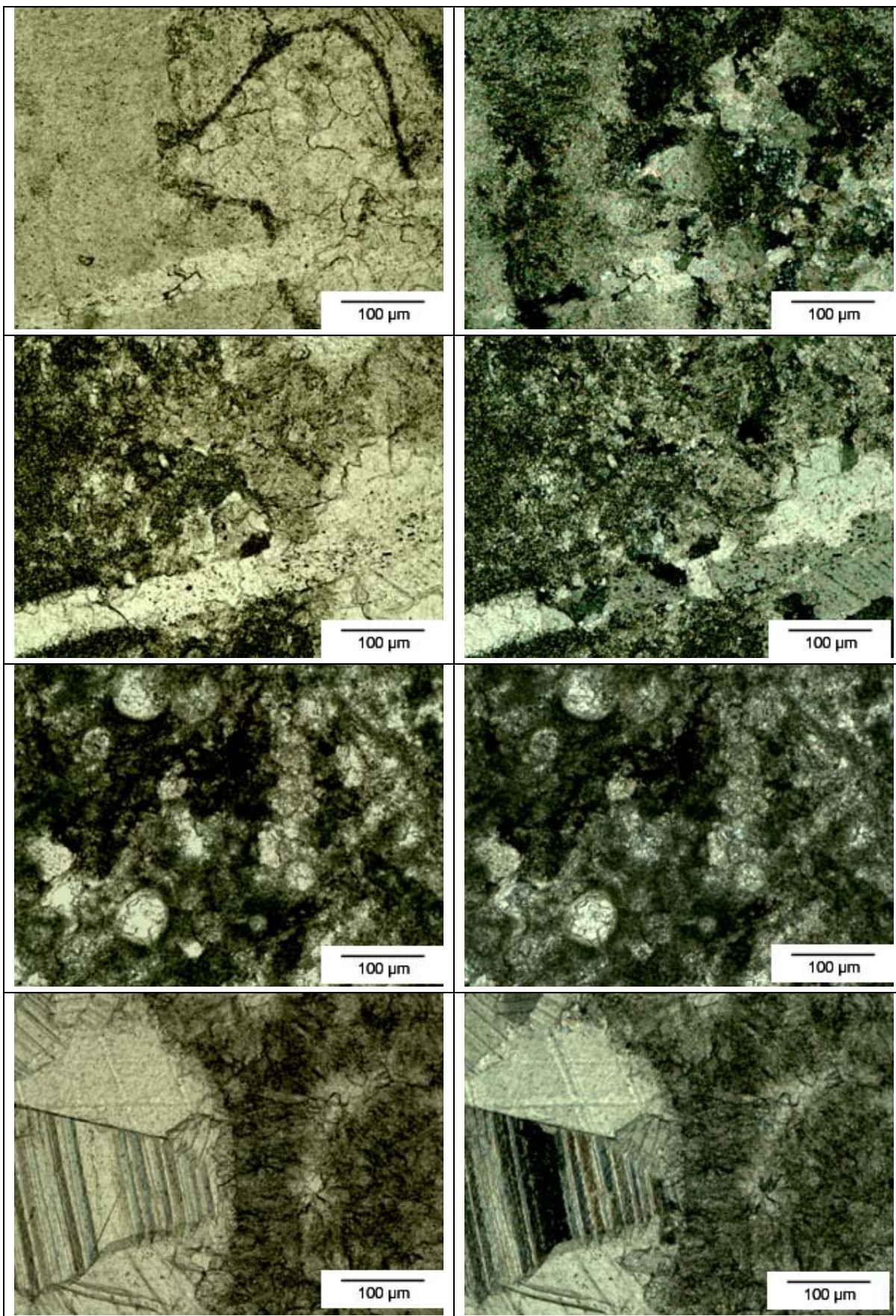


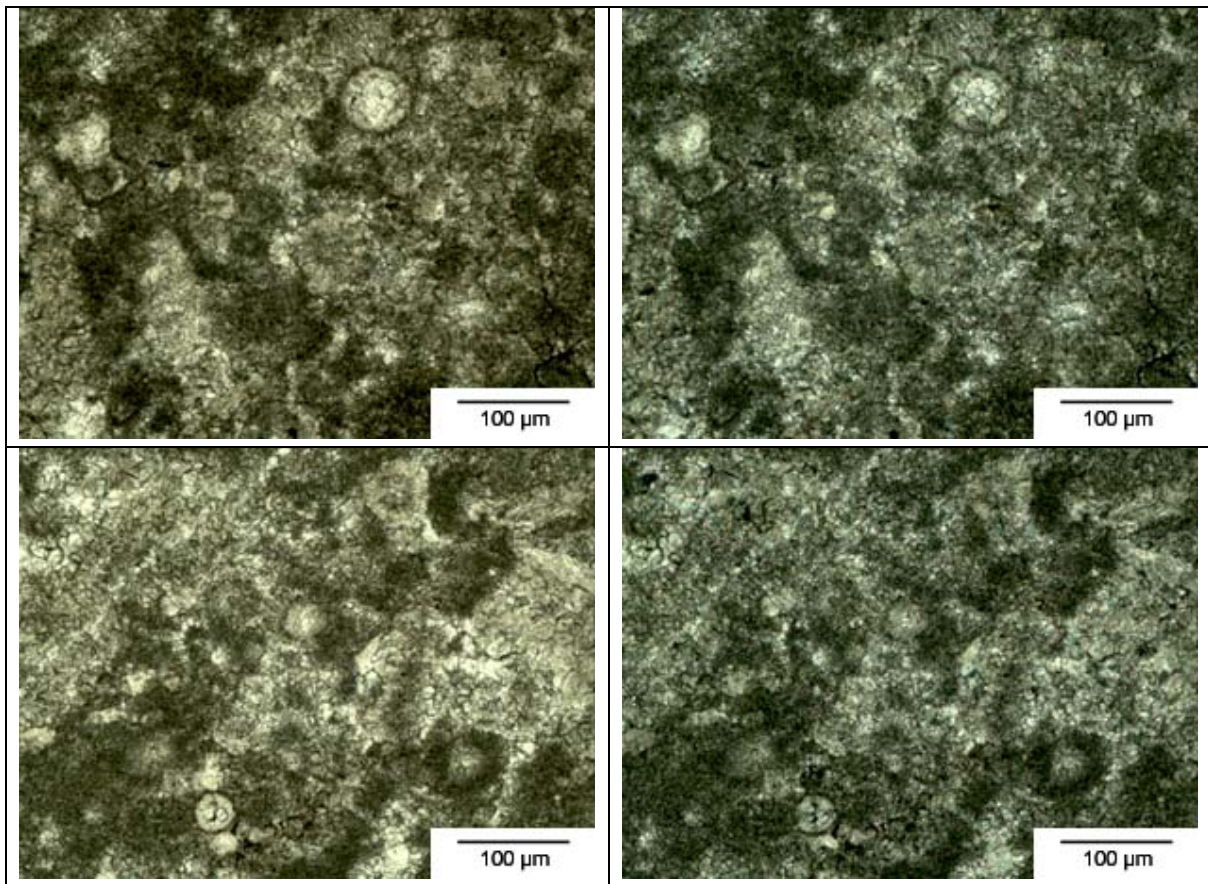
Dünnschliffbeschreibung – Probe S

Klassifikation (FOLK)	Intrasparit, z.T. mikritisch
Gefüge	überwiegend sparitisch mit Zonen unterschiedlich großer Calcite (verzwillingt), untergeordnet vereinzelt Mikrospartibereiche extrem inhomogener verfestigter Riffschutt: in sparitischer Matrix außergewöhnlich große Calcitkristalle, Fossilfragmente, ausgeheilte Risse, opake Einsprenglinge in Zwickeln, wenige angelöste idiomorphe Quarze, tektonische Überprägung
Fossilgehalt [Vol.-%]	nicht bestimmbar
Intraklasten [Vol.-%]	nicht bestimmbar
Kristallgröße [µm]	nicht bestimmbar
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Oberdevon massig-dichter Riffkalk des back-reef Bereiches

Probe T



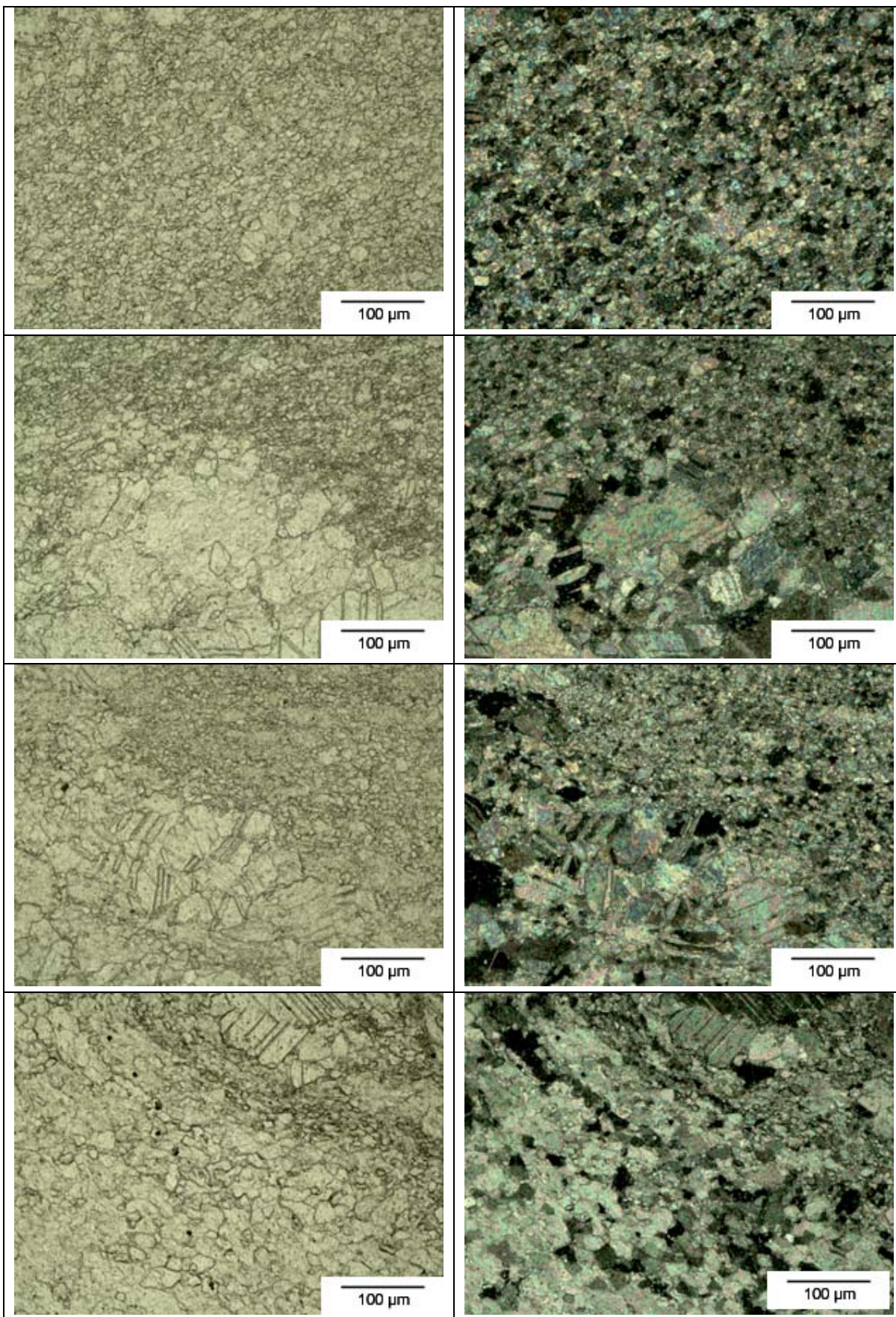


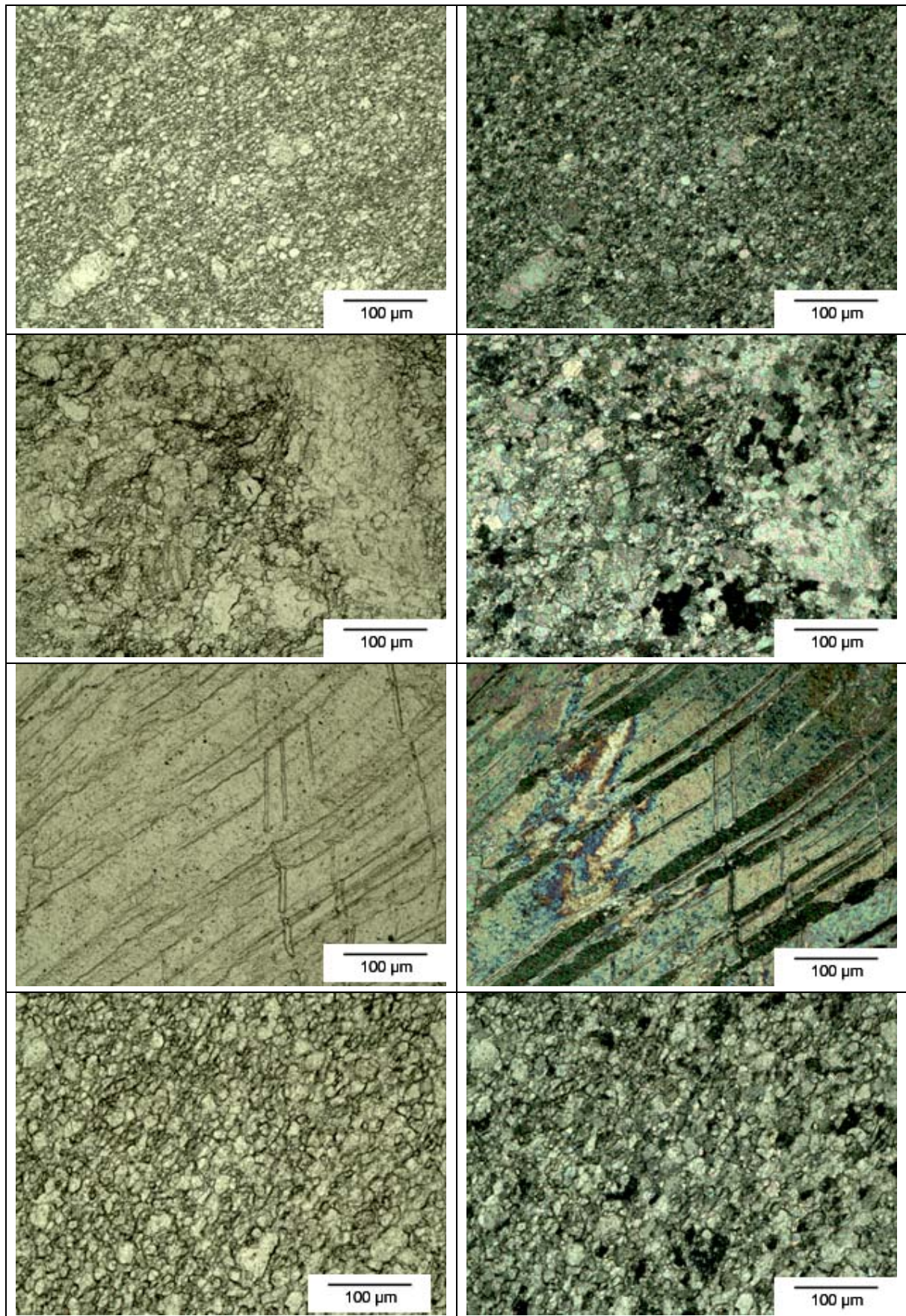


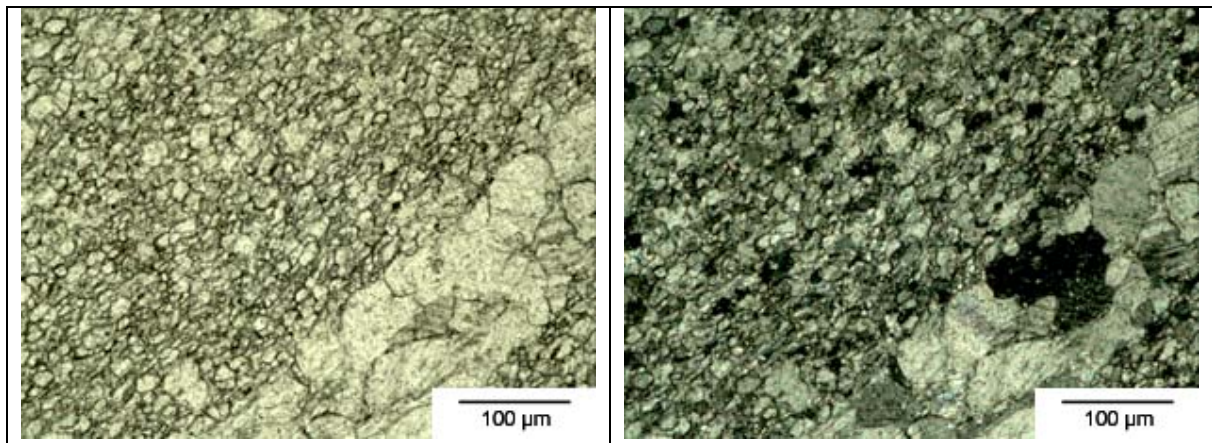
Dünnschliffbeschreibung – Probe T

Klassifikation (FOLK)	mikritischer Sparit
Gefüge	Mikritisches Grundgefüge mit unterschiedlich hohen Sparitgehalten an, teilweise große verzwilligte Calcitkristalle inhomogen, calcitisch verheilte Risse mit braunen Anlagerungen an den Grenzflächen, teilweise große Fossileneinschlüsse
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 30
Intraklasten [Vol.-%]	< 30
Kristallgröße [µm]	variiert stark
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Mittel- bis Oberdevon Massenkalk

Probe U



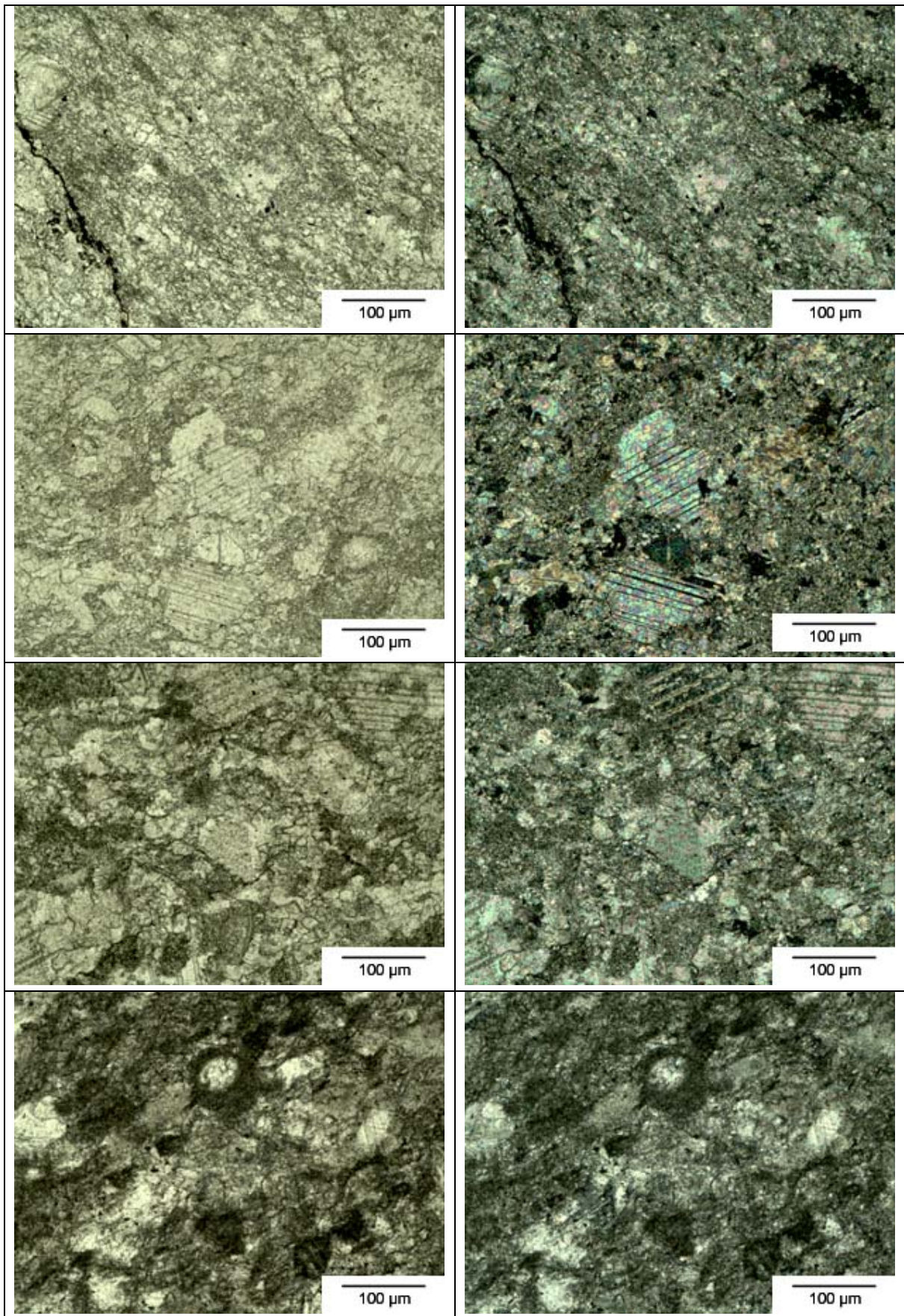


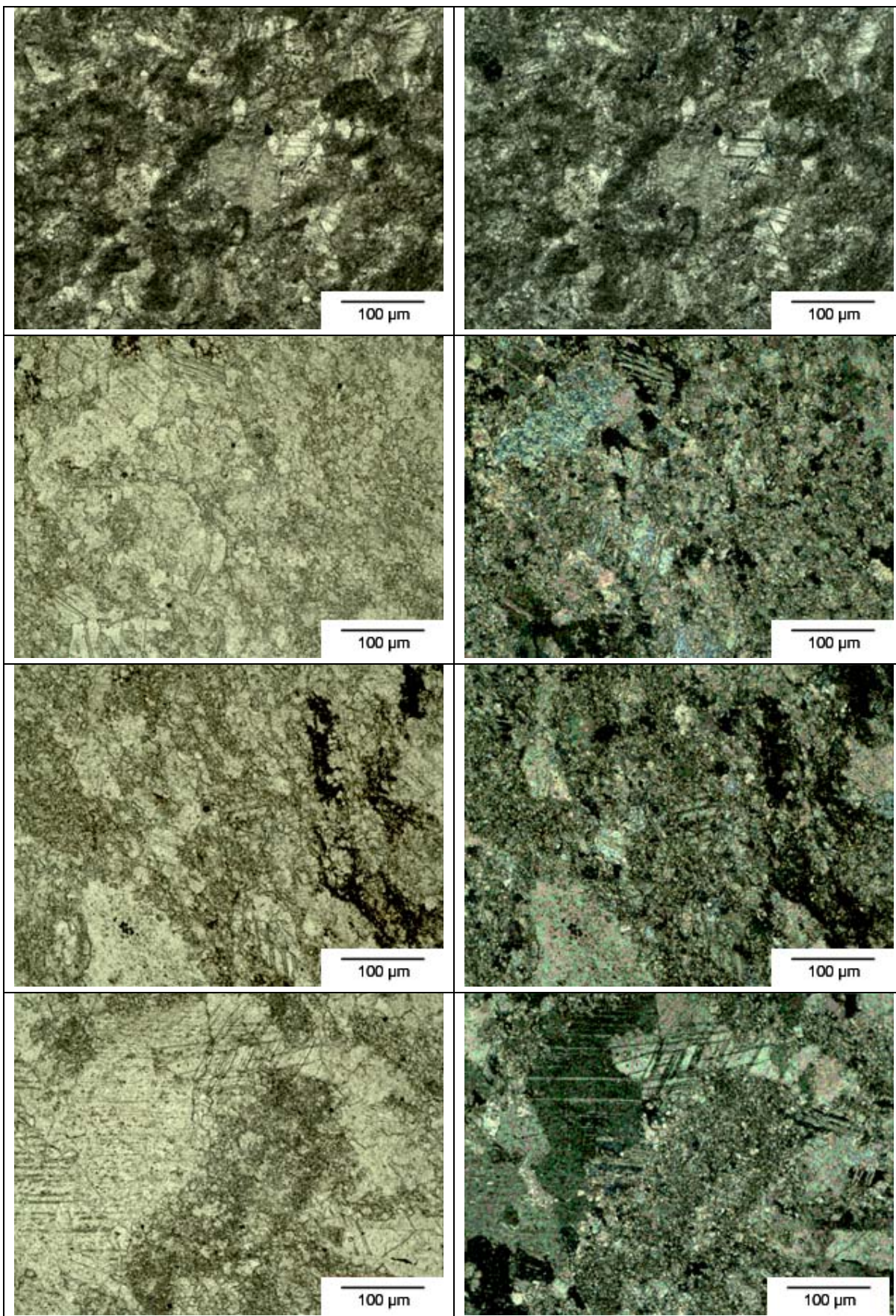


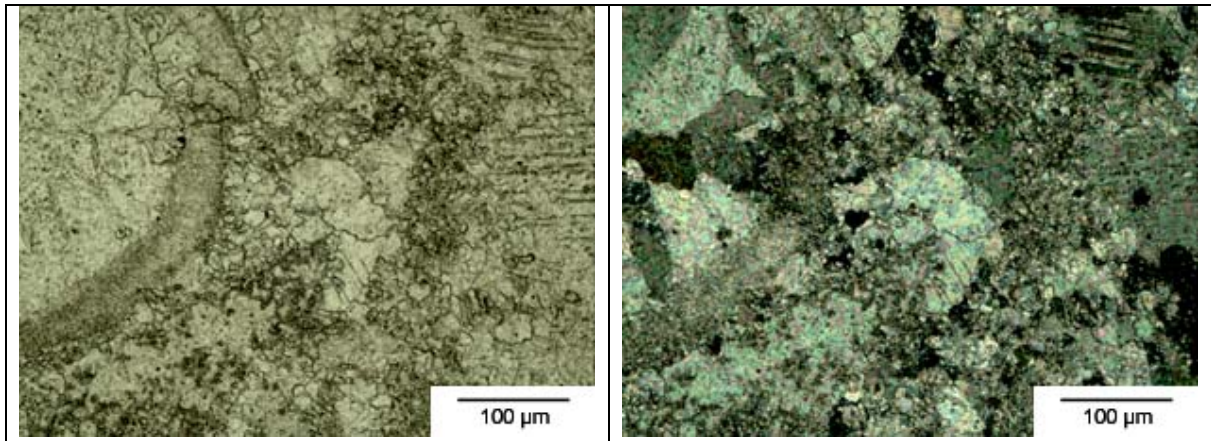
Dünnschliffbeschreibung – Probe U

Klassifikation (FOLK)	Intrasparit
Gefüge	feinsparitisches Grundgefüge mit grobkristallinen Calcitraklasten (verzwillingt) gleichmäßig verteilte opake Anteile < 1 %, zum Teil gerichtetes Gefüge, nur sehr vereinzelte Risse
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	15 bis 20 (variiert)
Kristallgröße [µm]	Sparit: < 5 Calcitkristalle: > 40 (vereinzelt im mm Bereich)
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Mittel- bis Oberdevon Massenkalk

Probe V



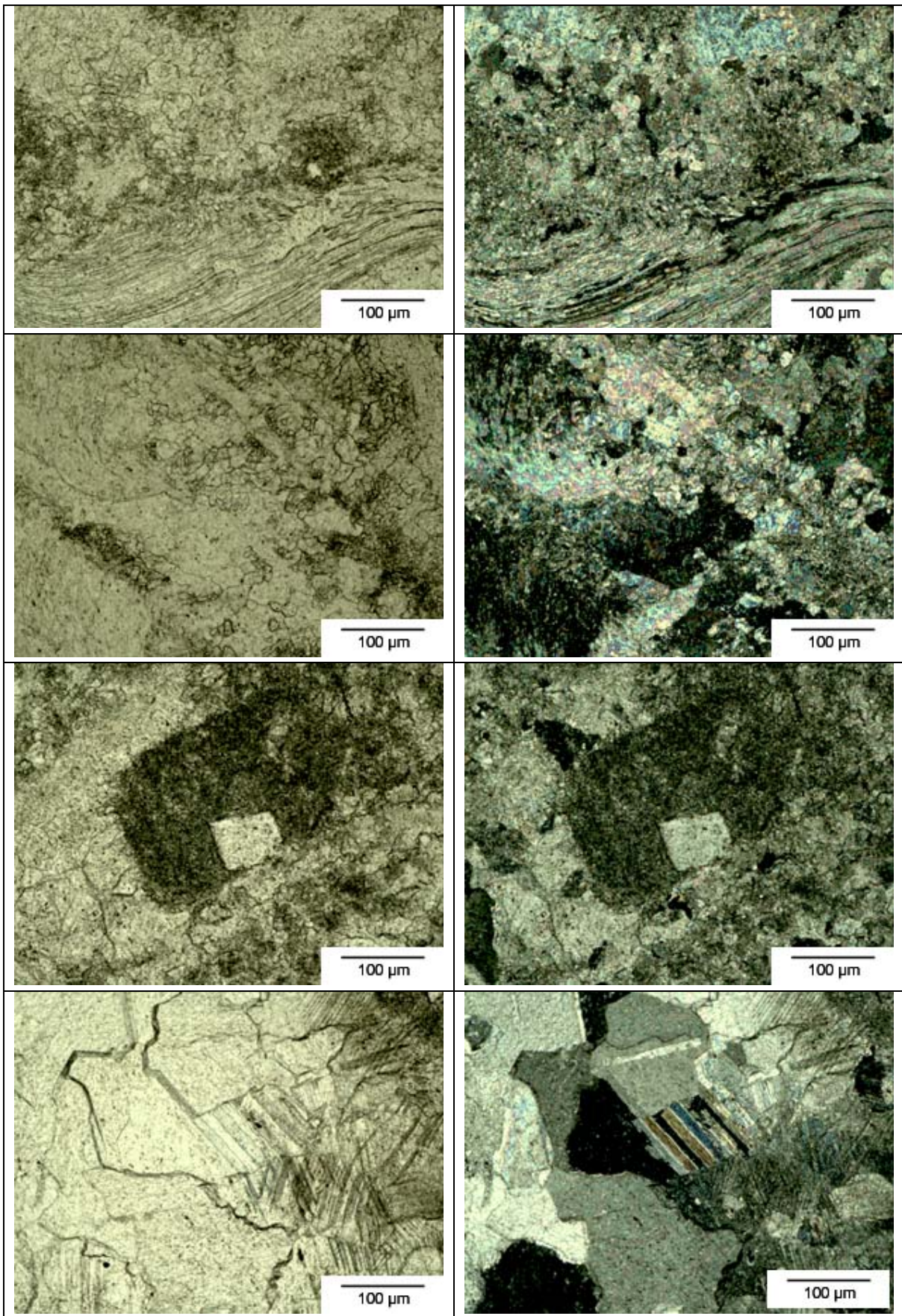


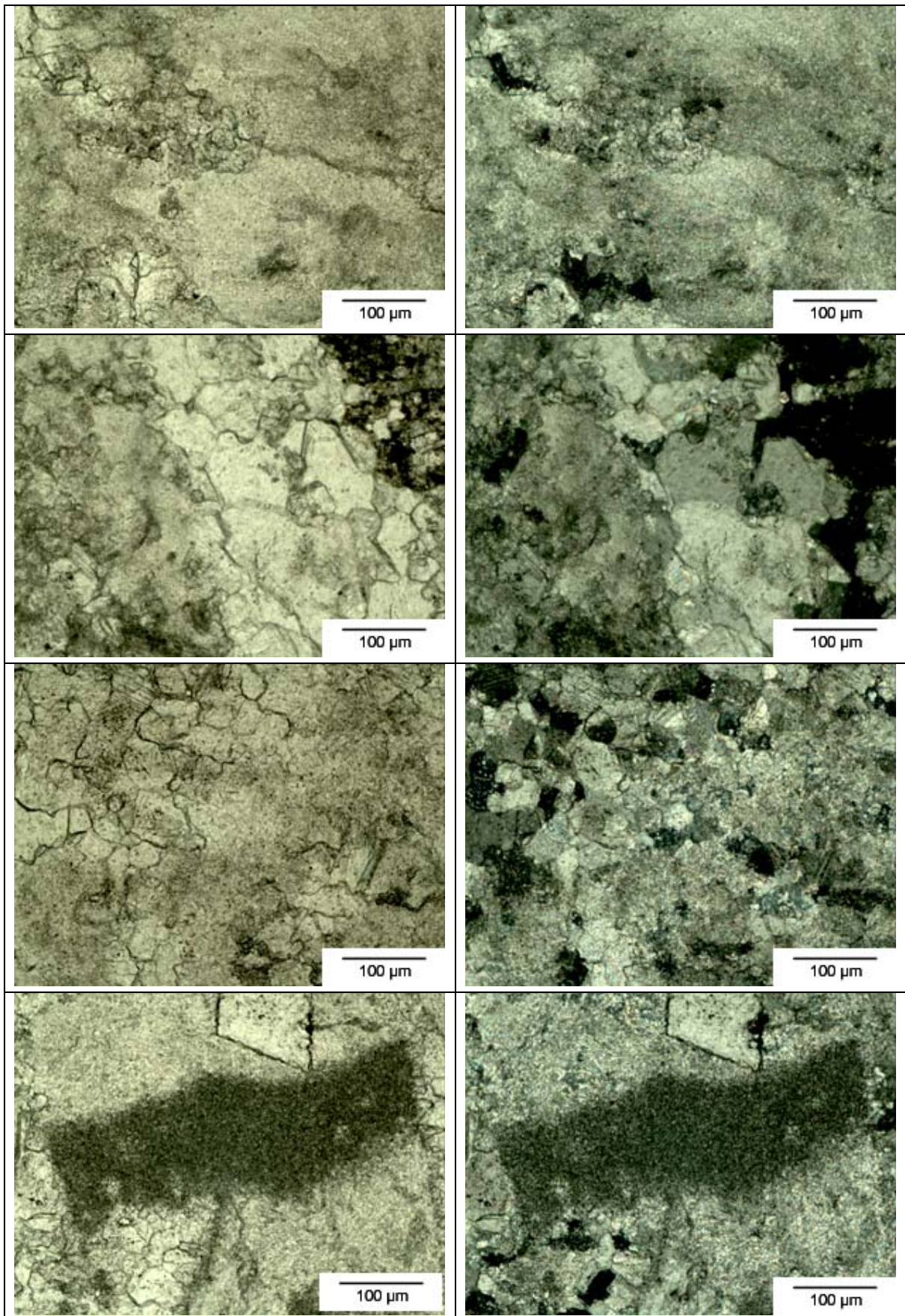


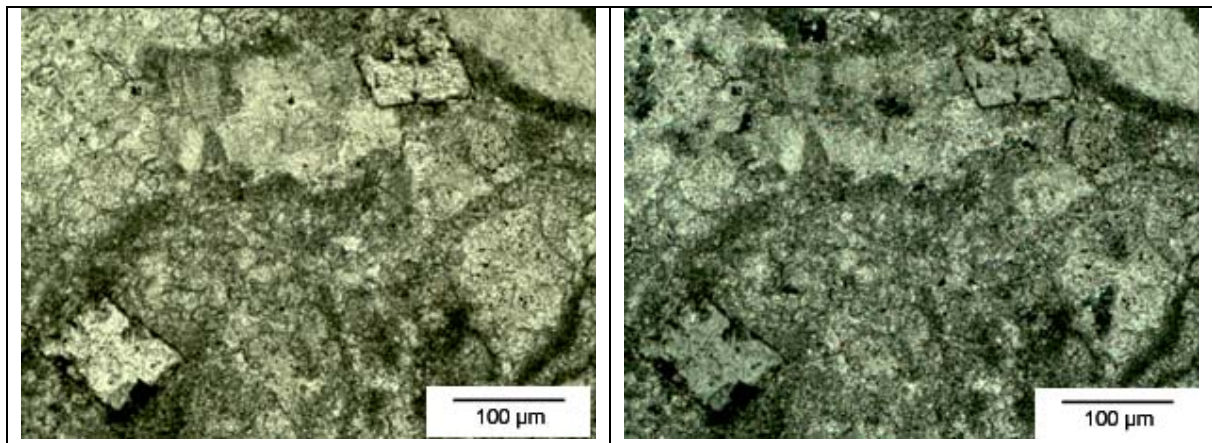
Dünnschliffbeschreibung – Probe V

Klassifikation (FOLK)	sparitischer Mikrit – Intramikrit
Gefüge	verzwillingte Calcitkristalle > 30 % Rissausheilungen mit opak (bräunlicher) Phase, starke graue Eigenfärbung, opak, bräunliche, regellose Schlieren im Gefüge
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 5
Intraklasten [Vol.-%]	> 50
Kristallgröße [µm]	Mikrit: 1 Calcitkristalle: > 10
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Mittel- bis Oberdevon massig, dickbankiger Kalkstein mit Bioklasten

Probe W



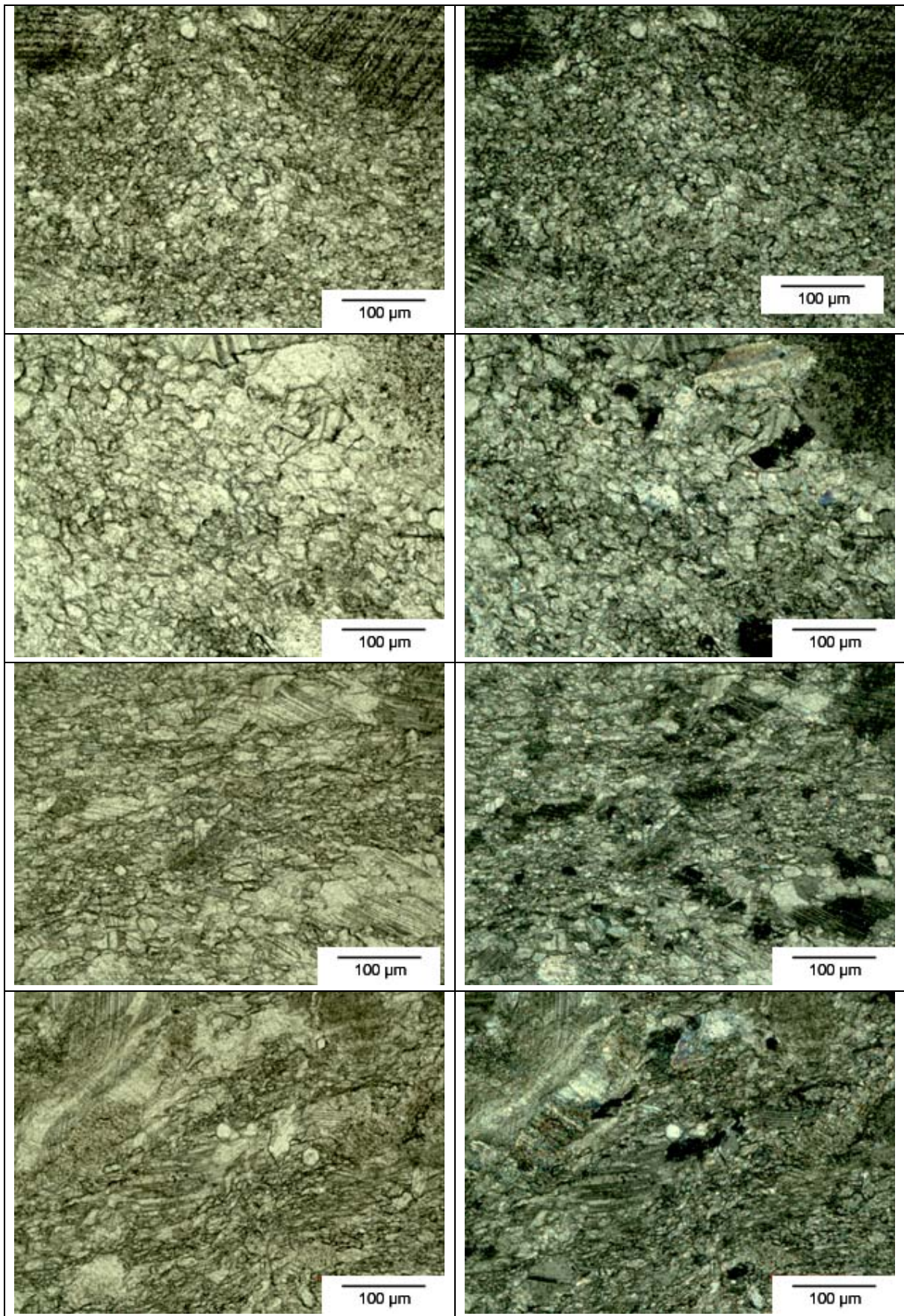


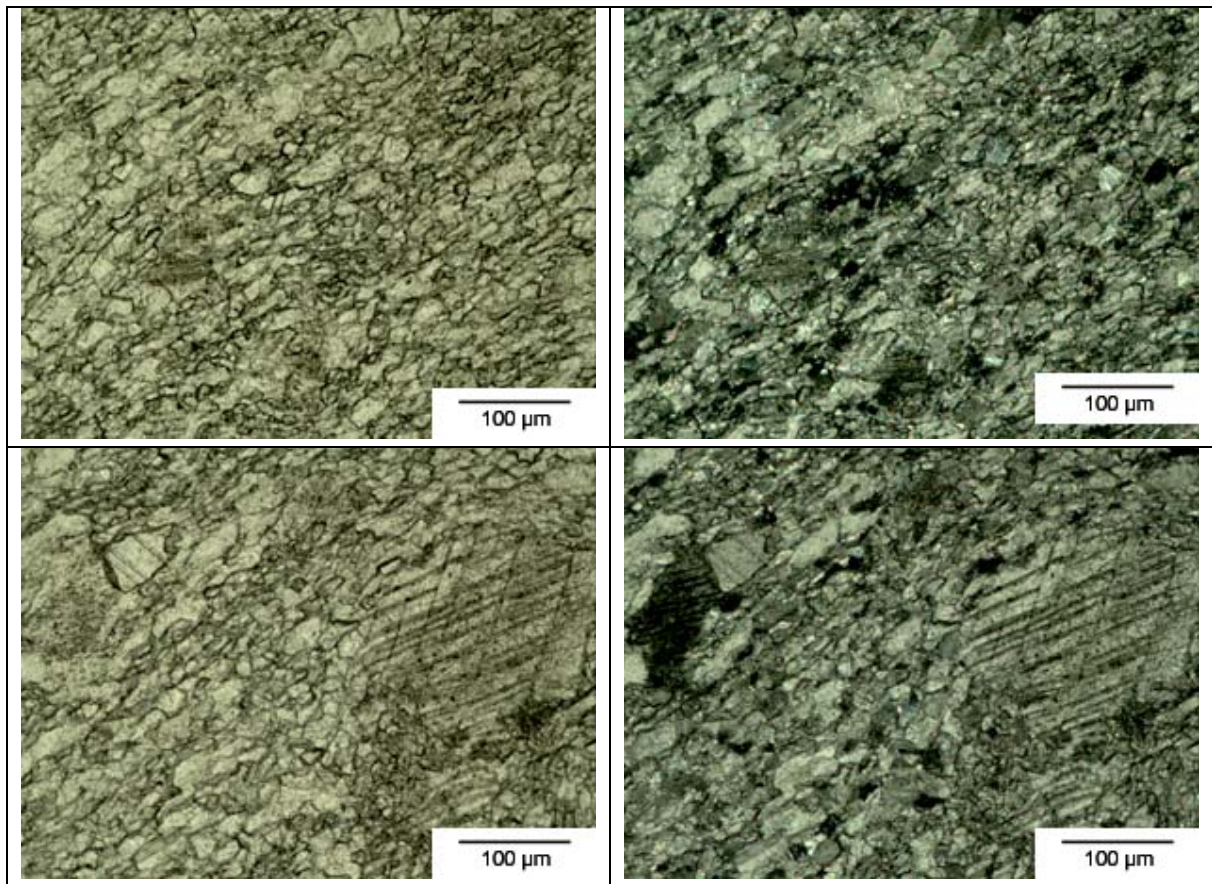


Dünnschliffbeschreibung – Probe W

Klassifikation (FOLK)	sparitischer Mikrit
Gefüge	<p>zahlreiche, teilweise große, idiomorphe Calcite (nicht verzwillingt), Kluftausheilungen mit verzwillingten großen Calciten, homogen feinst verteilte braune Mikroinsprenglinge, braune Anreicherungen an Korngrenzen</p> <p>idiomorphe Calcite (nicht verzwillingt)</p>
Fossilgehalt [Vol.-%]	< 20
Intraklasten [Vol.-%]	> 50
Kristallgröße [µm]	<p>Mikrit: < 3</p> <p>Intraklasten: > 10</p>
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	<p>Mitteldevon</p> <p>massiger Stromatoporenriffkalk</p>

Probe Xa

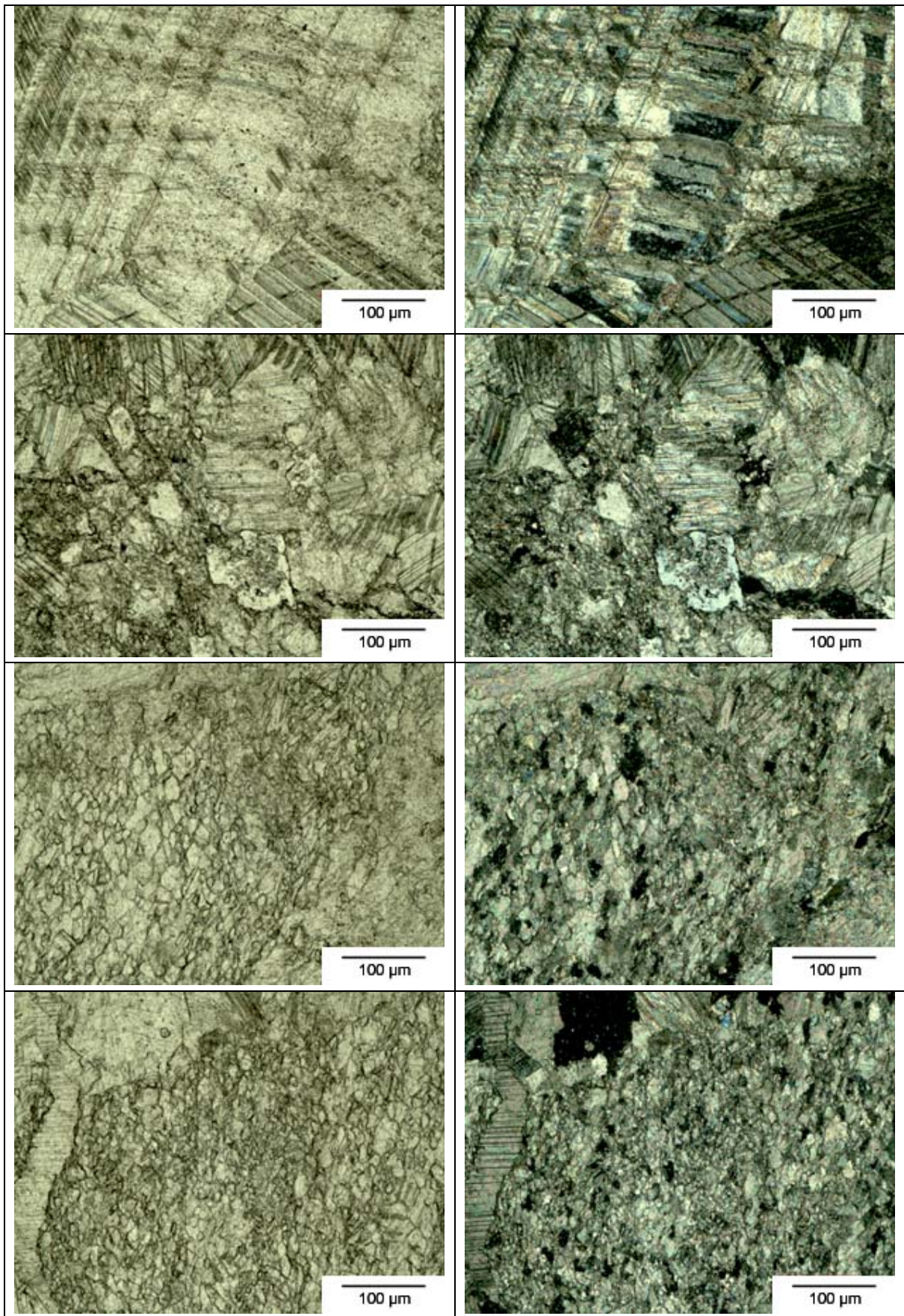




Dünnschliffbeschreibung – Probe Xa

Klassifikation (FOLK)	sparitisches Gefüge mit eingelagerten verzwilligten Calciteinkristallen
Gefüge	calcitisch ausgeheilte Risse und Mikrorisse mit braunen Rändern, opake Phasen im Wesentlichen an Rissflanken, sehr vereinzelt im Gefüge
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	< 30
Kristallgröße [µm]	Sparit: < 5 Intraklasten: > 10
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Mitteldevon dichter, lamellierter, stromatolithischer Algenkalkstein
Anmerkung	Abbau im Steinbruch erfolgt selektiv auf chemische Zusammensetzung Xa: ‚sauberer‘ Anteil der Probe X

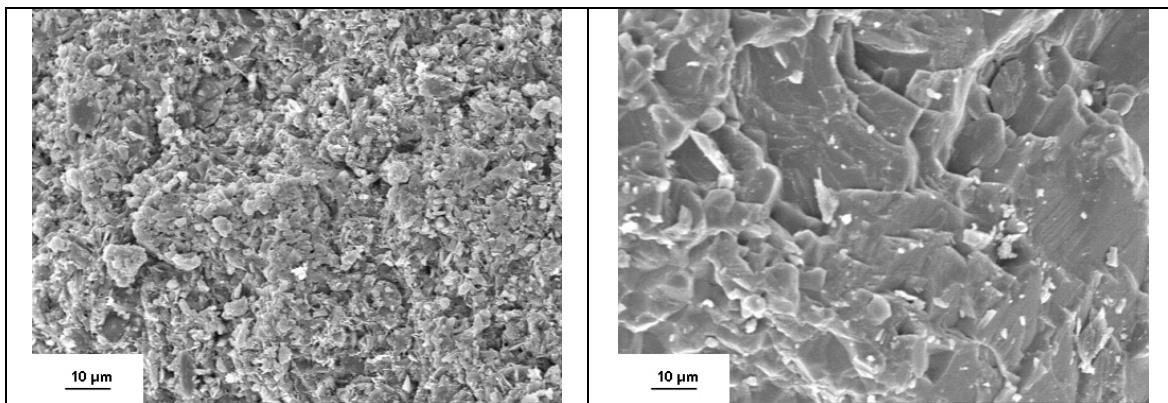
Probe Xb



Dünnschliffbeschreibung – Probe Xb

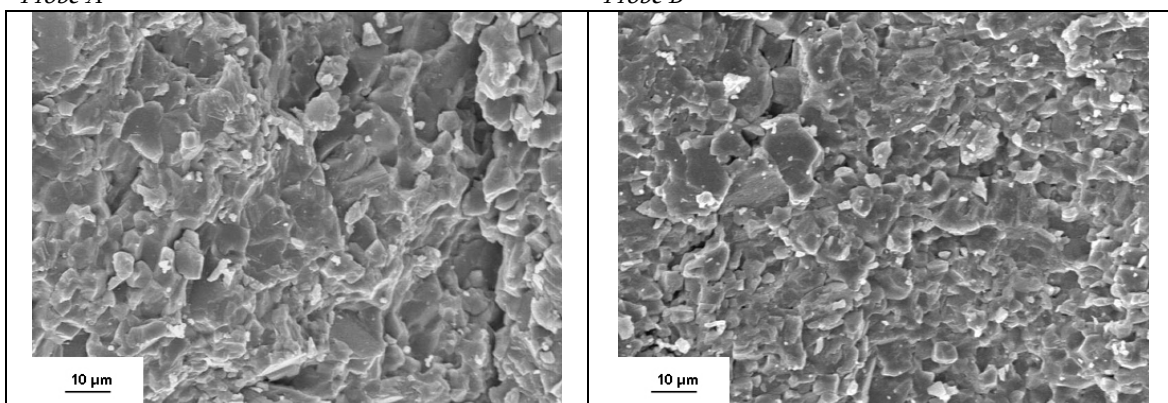
Klassifikation (FOLK)	inhomogenes sparitisches Gefüge mit eingelagerten verzwilligten Calciteinkristallen
Gefüge	calcitisch ausgeheilte Kluft mit Quarzwickelfüllungen an den Kluft-rändern, Mikrorisse mit brauner Ausheilung, opake Phasen im We- sentlichen an Mikrorissen
Fossilgehalt [Vol.-%]	-
Intraklasten [Vol.-%]	< 30
Kristallgröße [µm]	Sparit: < 5 Intraklasten: stark variierend, bis > 0,2 mm
Porengehalt [Vol.-%]	< 1
Geologie	Mitteldevon dichter, lamellierter, stromatolithischer Algenkalkstein
Anmerkung	Abbau im Steinbruch erfolgt selektiv auf chemische Zusammensetzung Xb: ‚unreiner‘ Anteil der Probe X

A4 Rasterelektronenmikroskopie der Gesteinsproben



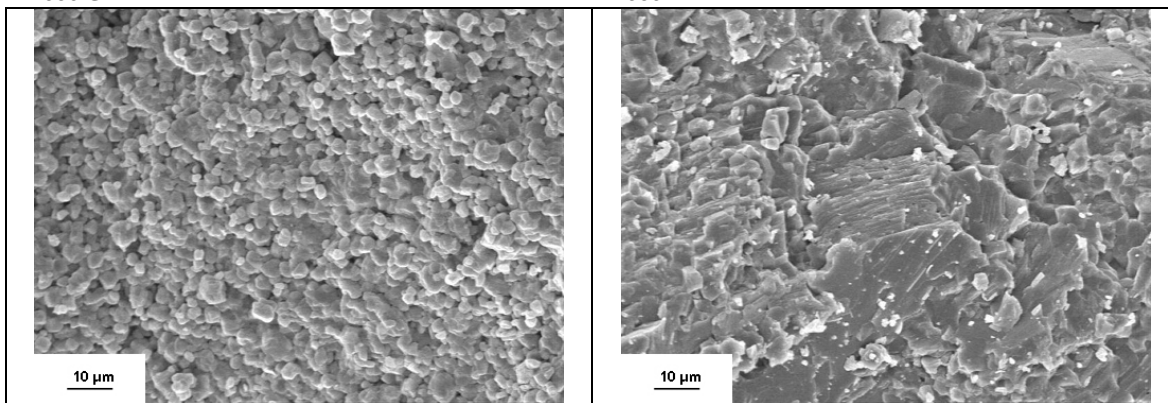
Probe A

Probe B



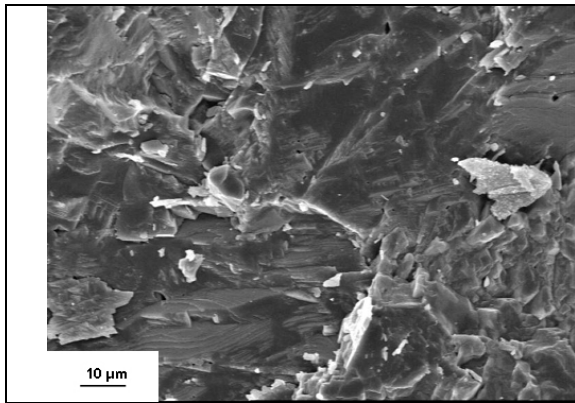
Probe C

Probe D

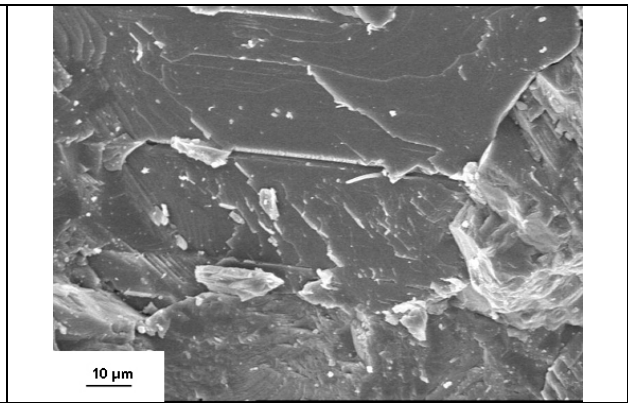


Probe E

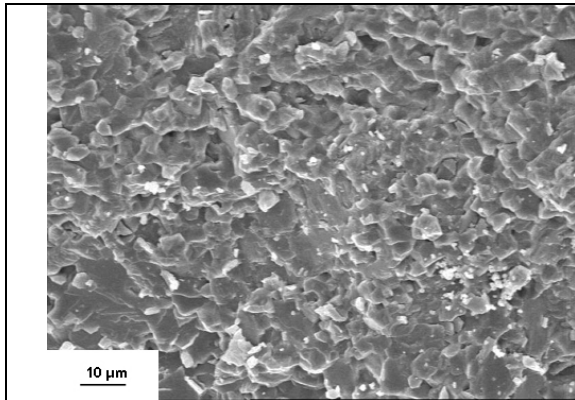
Probe F1



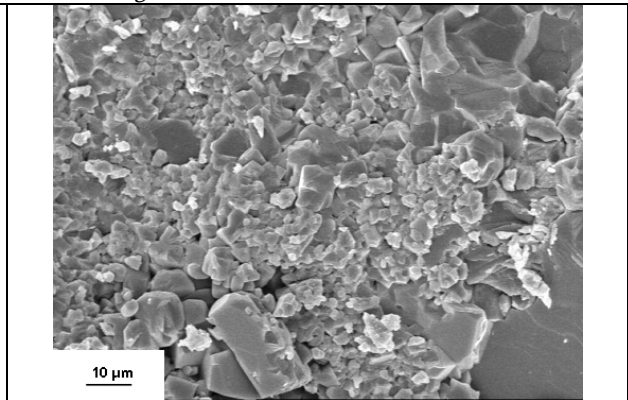
Probe F2



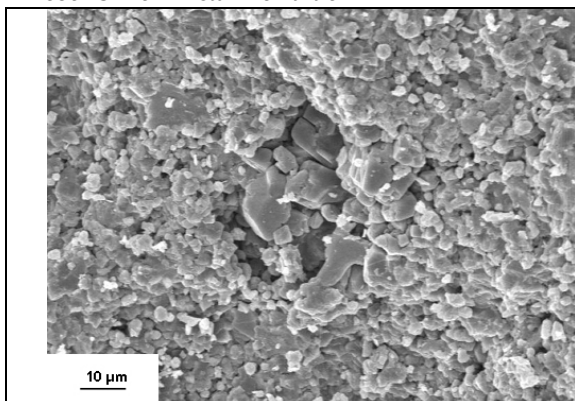
Probe F3 – grobkristalline Partien



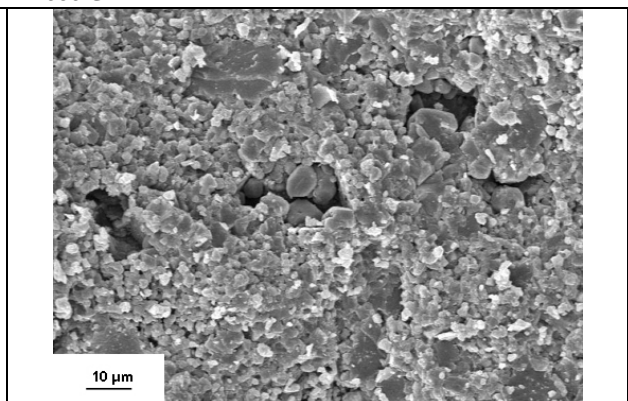
Probe F3 - feinkristalline Partien



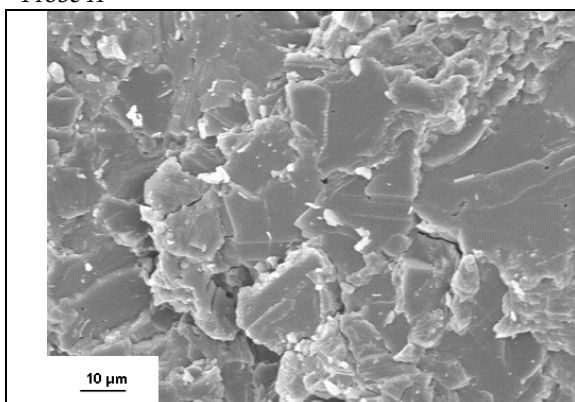
Probe G



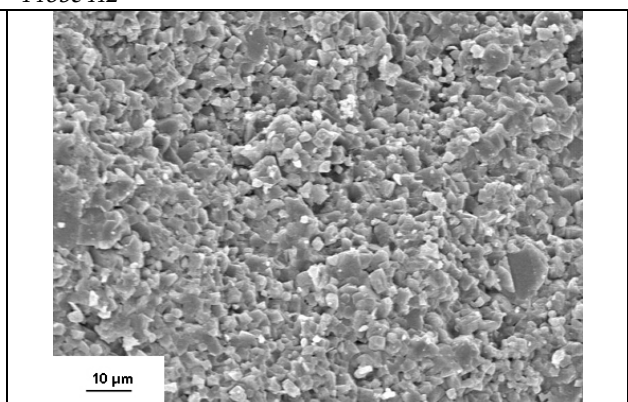
Probe H



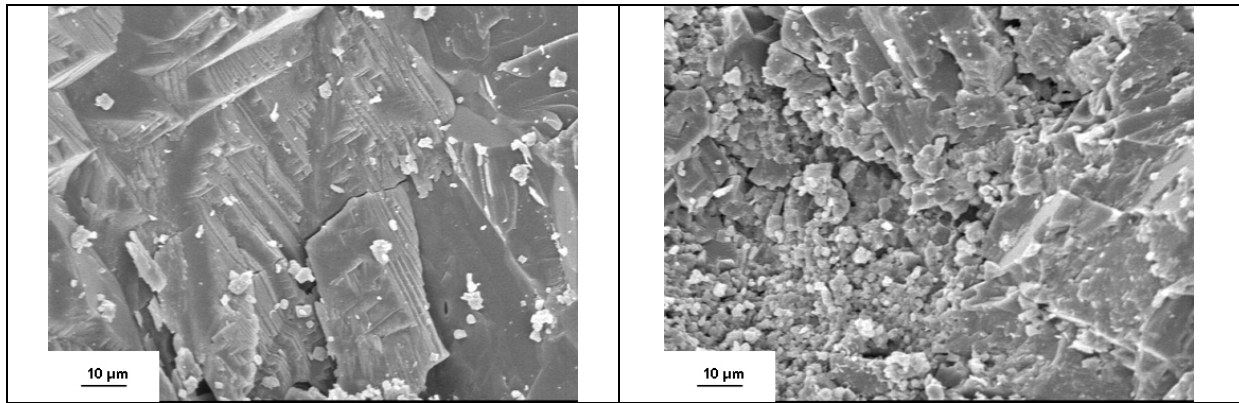
Probe H2



Probe J3 - grobkristalline Partien

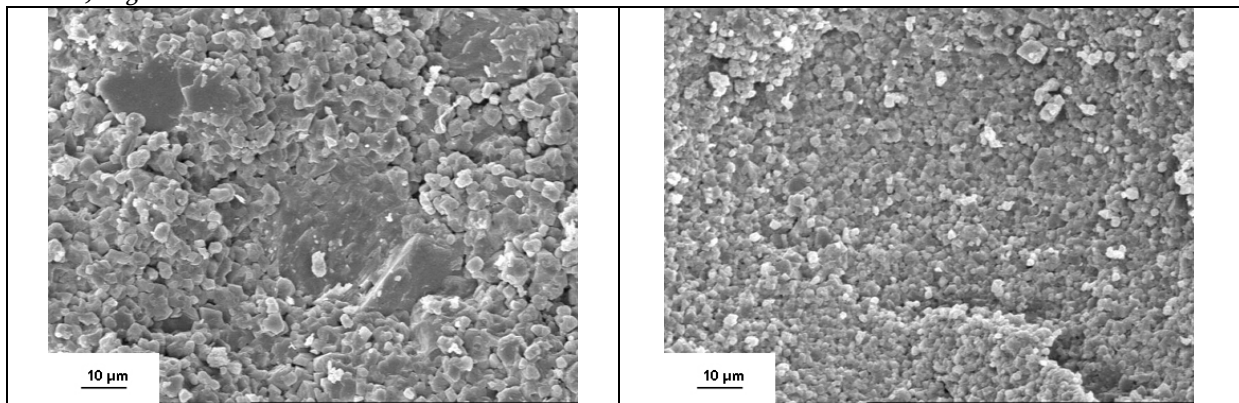


Probe J4 - feinkristalline Partien



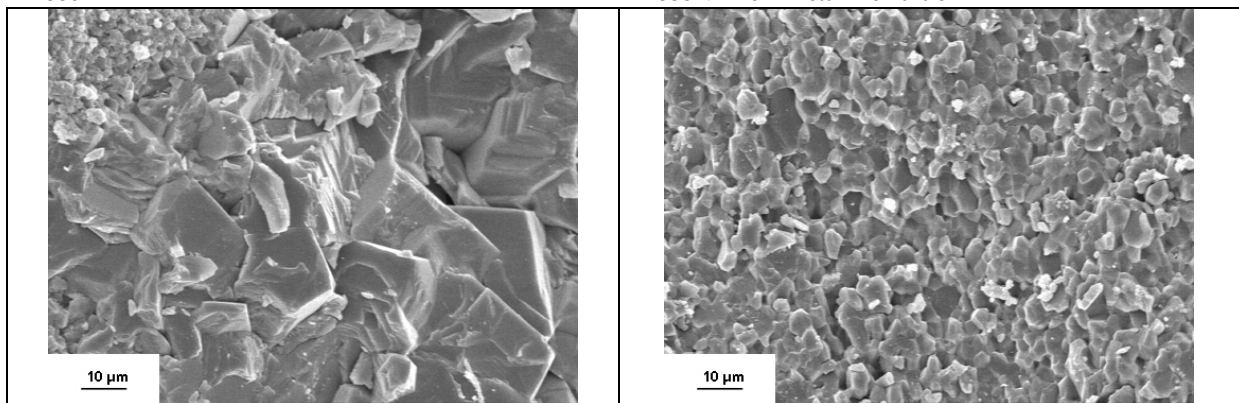
Probe J4 - grobkristalline Partien

Probe K



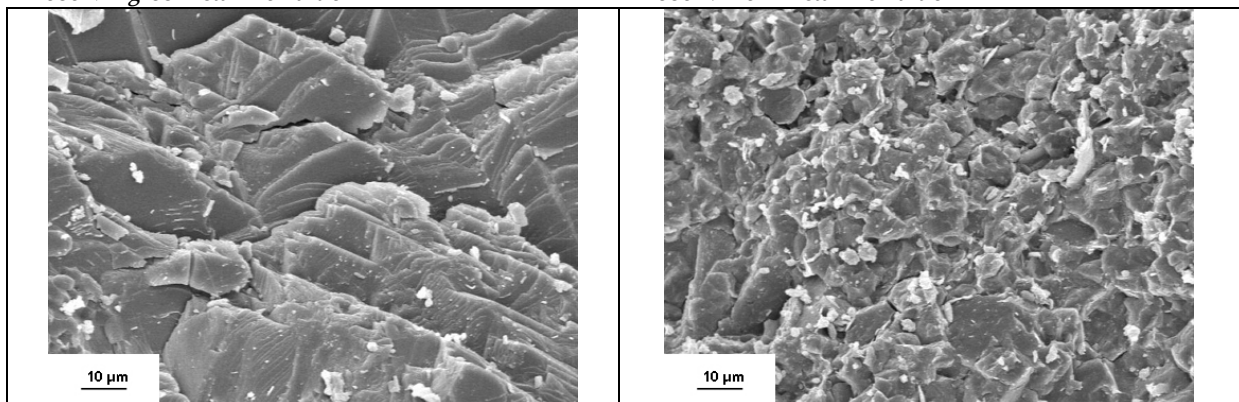
Probe L

Probe M - feinkristalline Partien



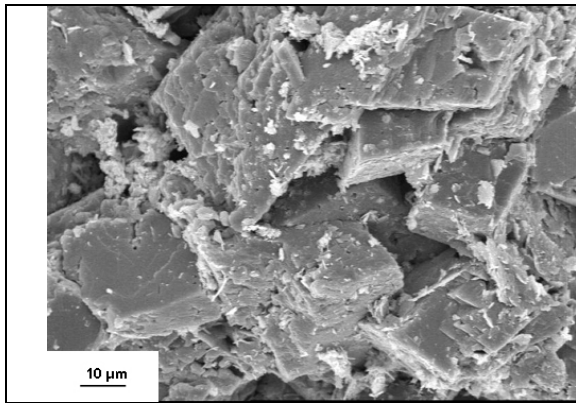
Probe M - grobkristalline Partien

Probe N - feinkristalline Partien

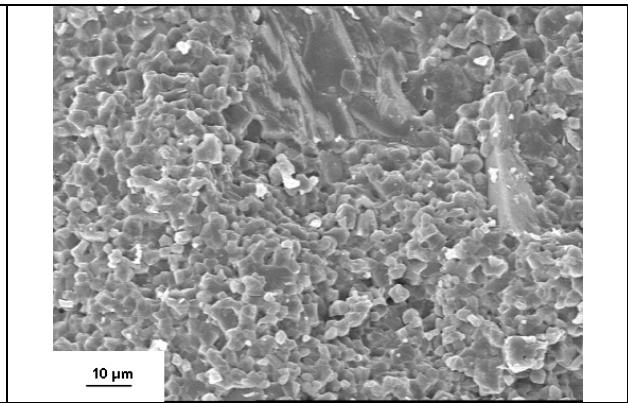


Probe N - grobkristalline Partien

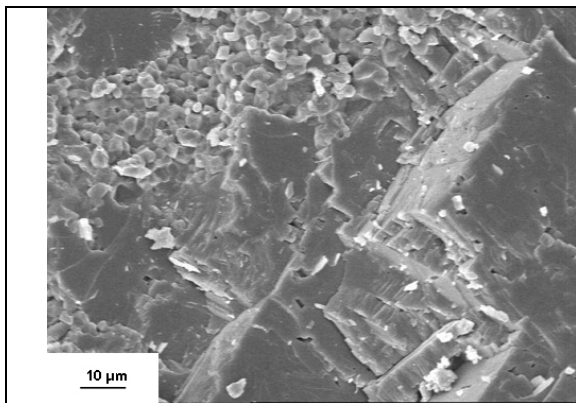
Probe O



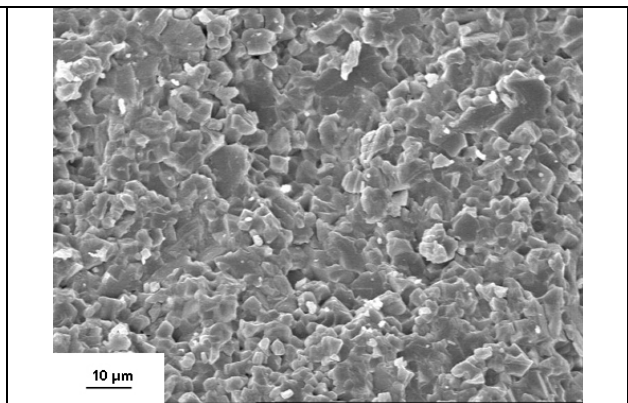
Probe P



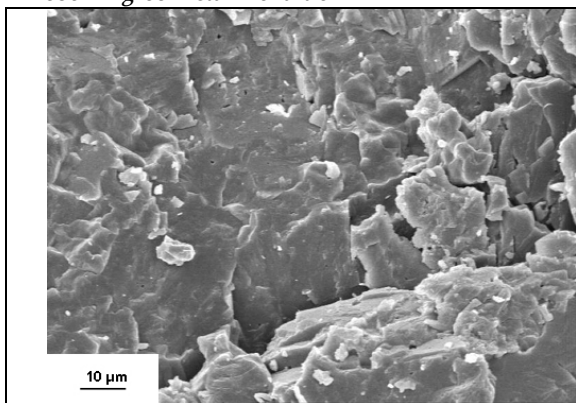
Probe R - feinkristalline Partien



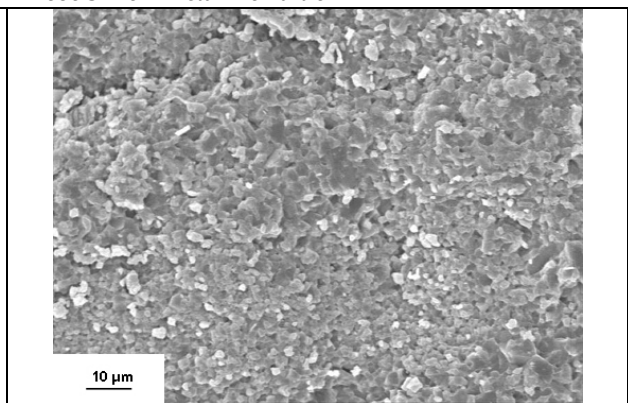
Probe R - grobkristalline Partien



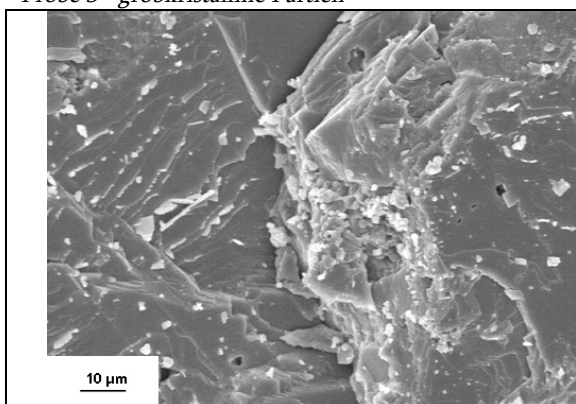
Probe S - feinkristalline Partien



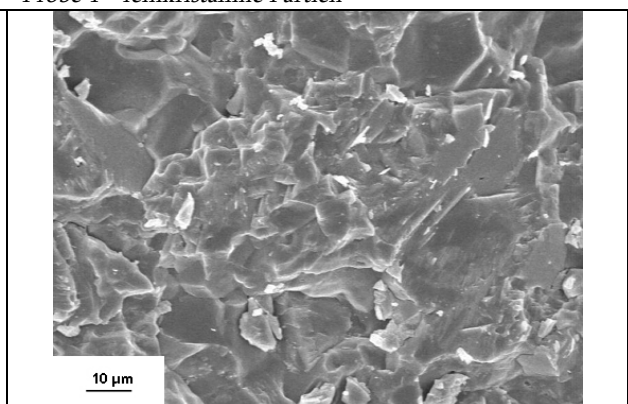
Probe S - grobkristalline Partien



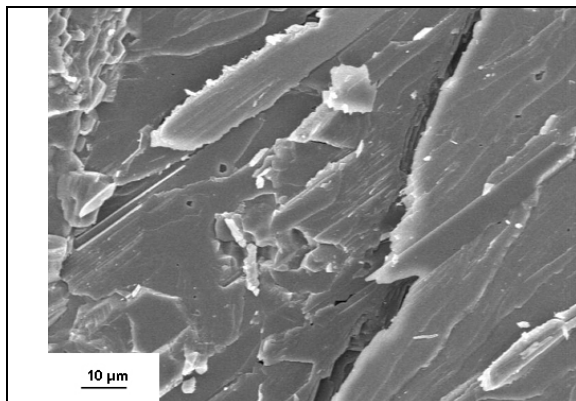
Probe T - feinkristalline Partien



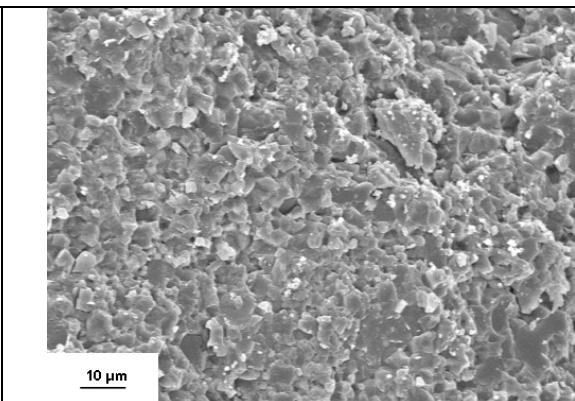
Probe T - grobkristalline Partien



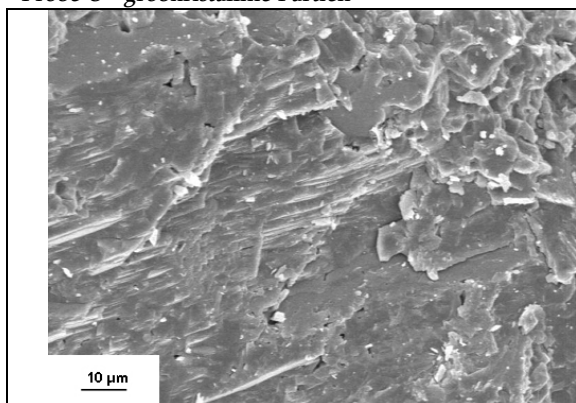
Probe U - mittelkristalline Partien



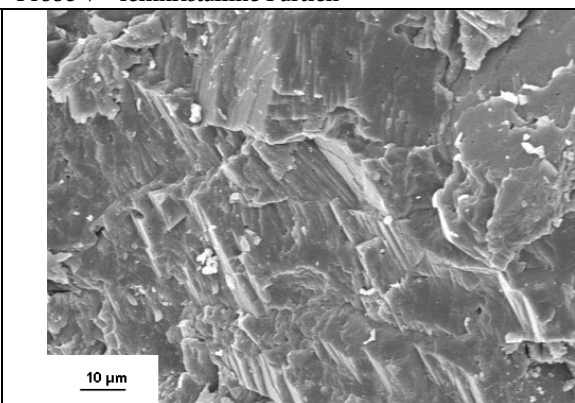
Probe U - grobkristalline Partien



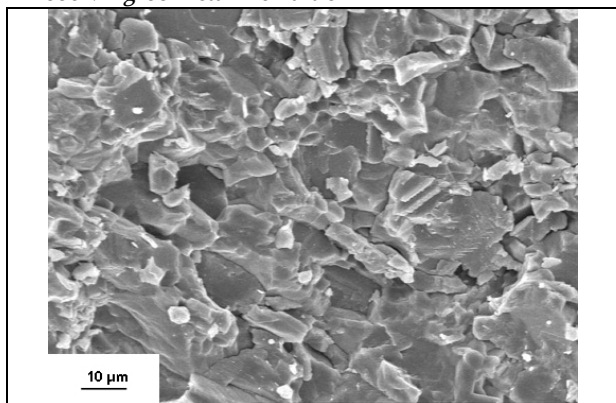
Probe V - feinkristalline Partien



Probe V - grobkristalline Partien



Probe W



Probe X

A5 Logarithmierte Umsatzraten

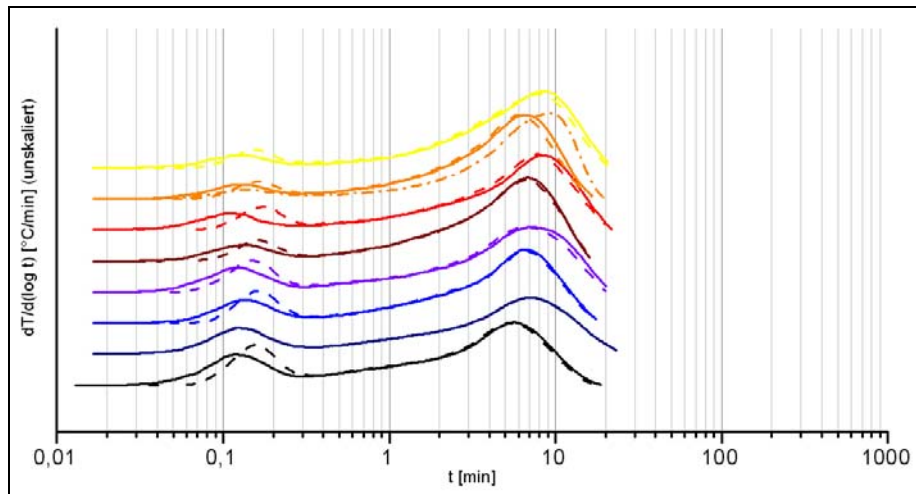


Abb. AA5.1: Logarithmierte Umsatzraten der Probe A

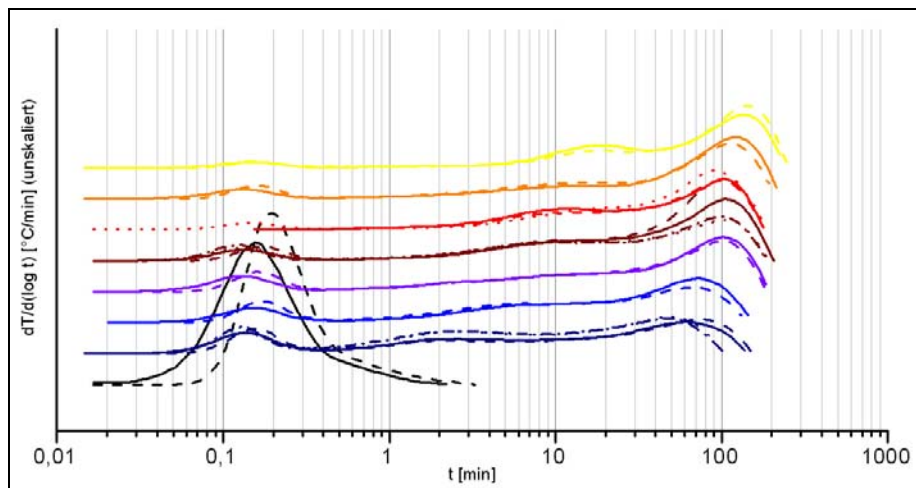


Abb. AA5.2: Logarithmierte Umsatzraten der Probe B

Legende:

- 1050°C/1h-1300°C/2h
- 1050°C/1h-1300°C/0,5h
- 1050°C/1h-1200°C/4h
- 1050°C/1h-1200°C/2h
- 1050°C/1h-1200°C/1h
- 1050°C/1h-1100°C/8h
- 1050°C/1h-1100°C/2h
- 1050°C/1h
- WFK bzw. OFK

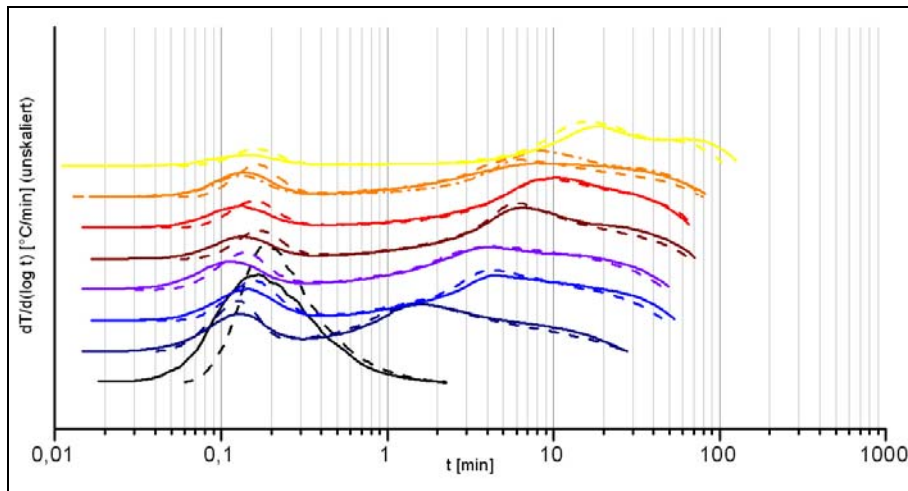


Abb. AA5.3: Logarithmierte Umsatzraten der Probe C

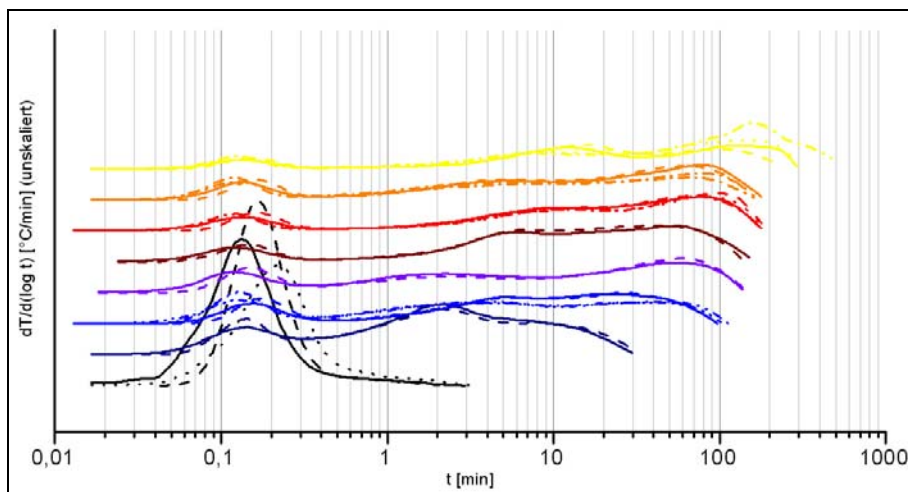


Abb. A5.4: Logarithmierte Umsatzraten der Probe D

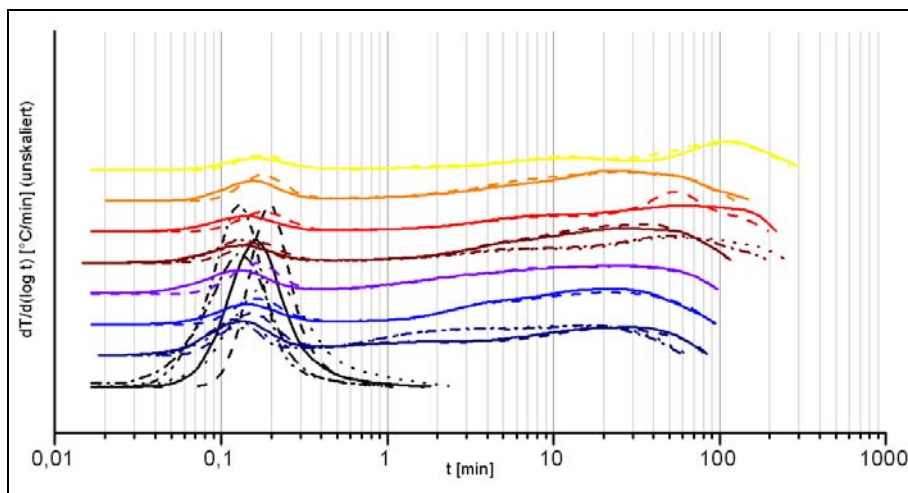


Abb. AA5.5: Logarithmierte Umsatzraten der Probe E

Legende:

- 1050°C/1h-1300°C/2h
- 1050°C/1h-1300°C/0,5h
- 1050°C/1h-1200°C/4h
- 1050°C/1h-1200°C/2h
- 1050°C/1h-1200°C/1h
- 1050°C/1h-1100°C/8h
- 1050°C/1h-1100°C/2h
- 1050°C/1h
- WFK bzw. OFK

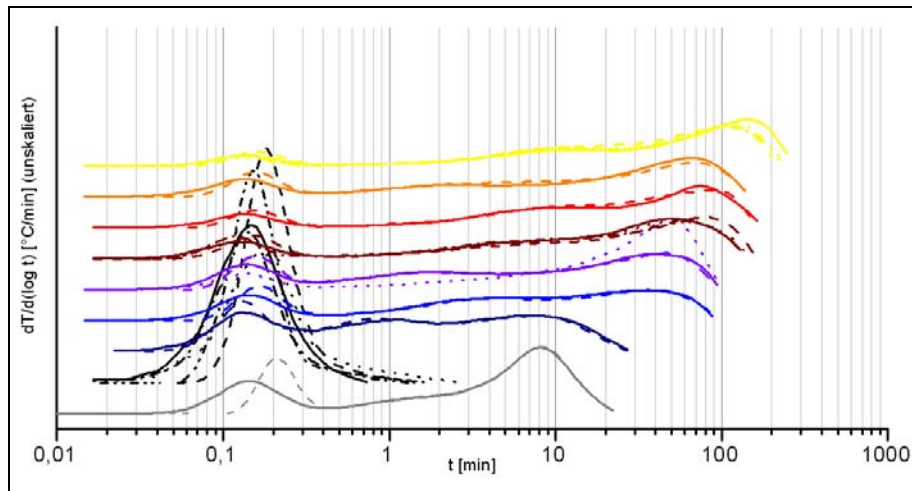


Abb. A5.6: Logarithmierte Umsatzraten der Probe F1

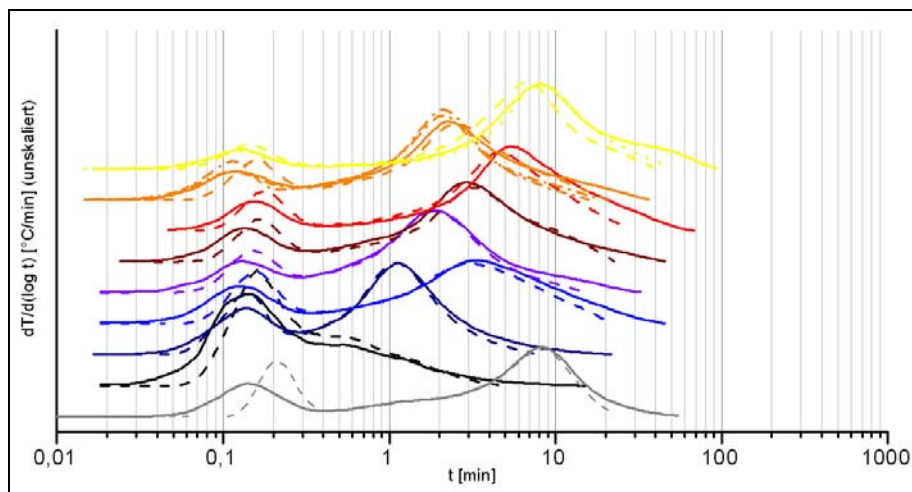


Abb. A5.7: Logarithmierte Umsatzraten der Probe F2

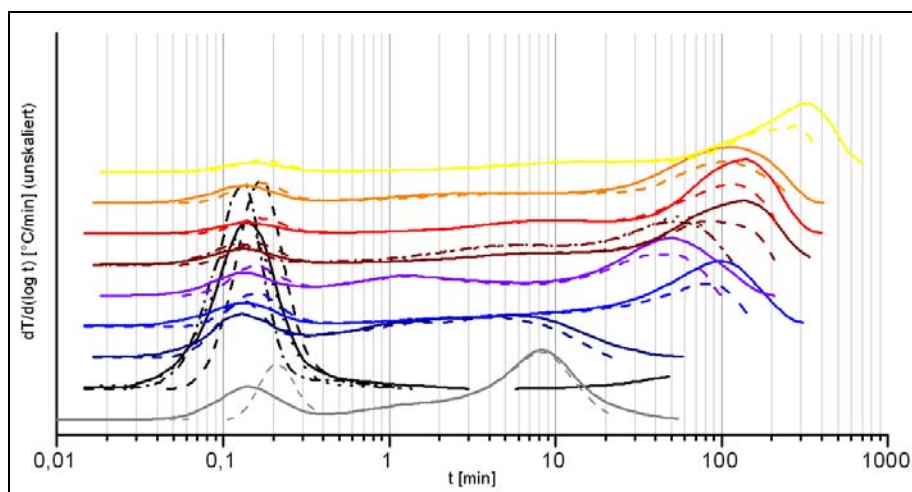


Abb. A5.8: Logarithmierte Umsatzraten der Probe F3

Legende:

- 1050°C/1h-1300°C/2h
- 1050°C/1h-1300°C/0,5h
- 1050°C/1h-1200°C/4h
- 1050°C/1h-1200°C/2h
- 1050°C/1h-1200°C/1h
- 1050°C/1h-1100°C/8h
- 1050°C/1h-1100°C/2h
- 1050°C/1h
- WFK bzw. OFK

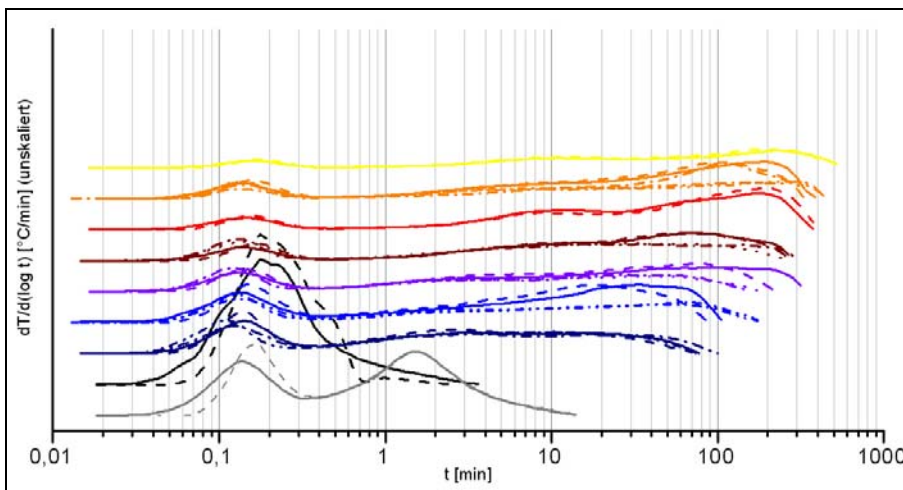


Abb. A5.9: Logarithmierte Umsatzraten der Probe G

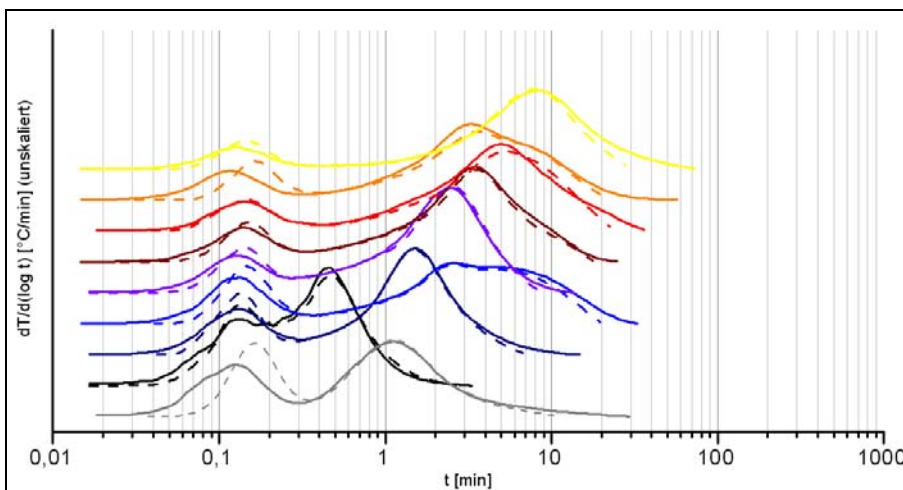


Abb. A5.10: Logarithmierte Umsatzraten der Probe H

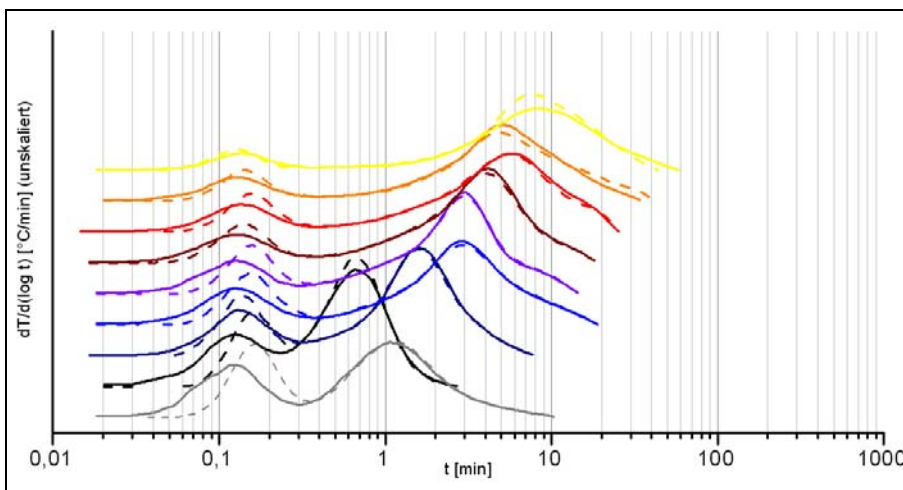


Abb. A5.11: Logarithmierte Umsatzraten der Probe H2

- Legende:
- 1050°C/1h-1300°C/2h
 - 1050°C/1h-1300°C/0,5h
 - 1050°C/1h-1200°C/4h
 - 1050°C/1h-1200°C/2h
 - 1050°C/1h-1200°C/1h
 - 1050°C/1h-1100°C/8h
 - 1050°C/1h-1100°C/2h
 - 1050°C/1h
 - WFK bzw. OFK

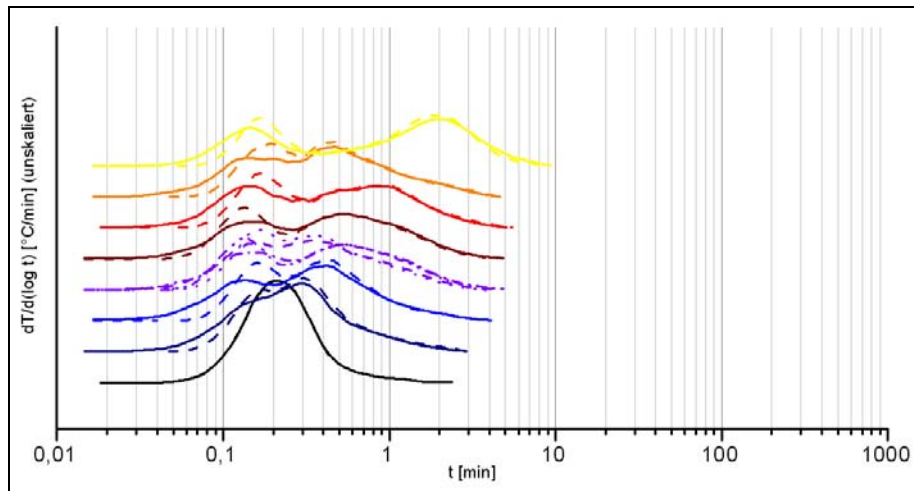


Abb. A5.12: Logarithmierte Umsatzraten der Probe I

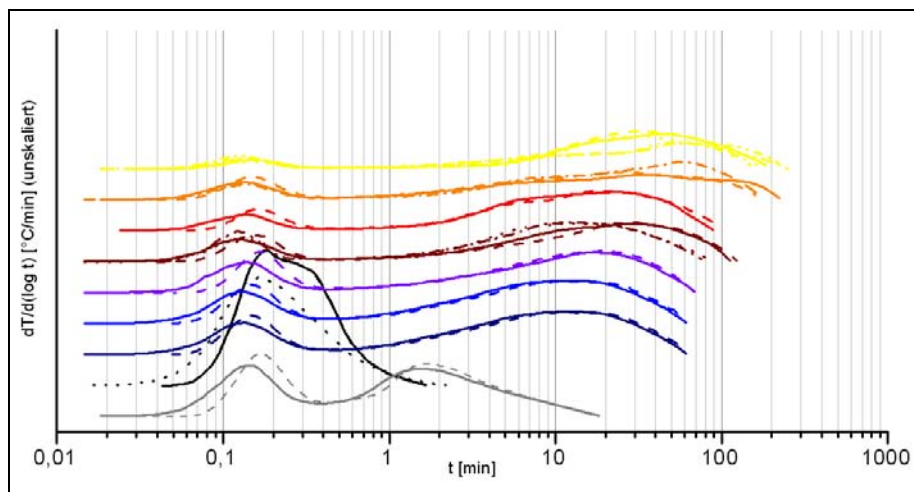


Abb. A5.13: Logarithmierte Umsatzraten der Probe J3

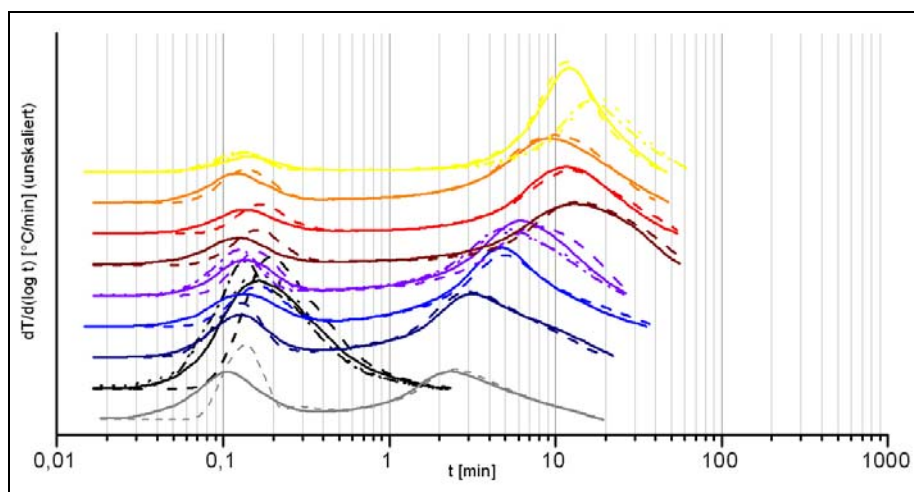


Abb. A5.14: Logarithmierte Umsatzraten der Probe J4

Legende:

- 1050°C/1h-1300°C/2h
- 1050°C/1h-1300°C/0,5h
- 1050°C/1h-1200°C/4h
- 1050°C/1h-1200°C/2h
- 1050°C/1h-1200°C/1h
- 1050°C/1h-1100°C/8h
- 1050°C/1h-1100°C/2h
- 1050°C/1h
- WFK bzw. OFK

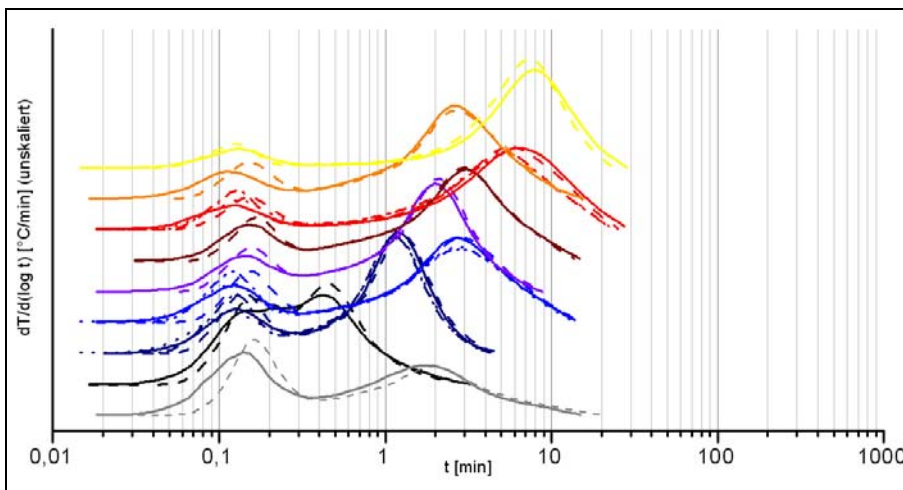


Abb. A5.15: Logarithmierte Umsatzraten der Probe K

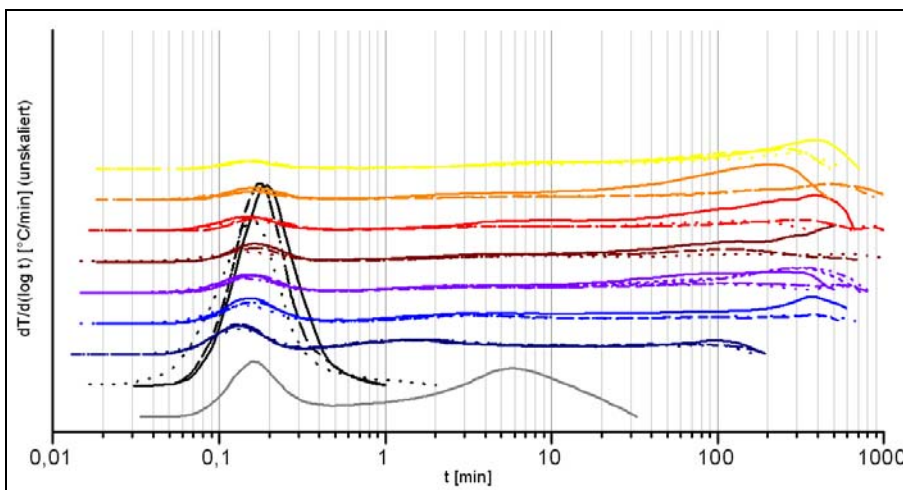


Abb. A5.16: Logarithmierte Umsatzraten der Probe L

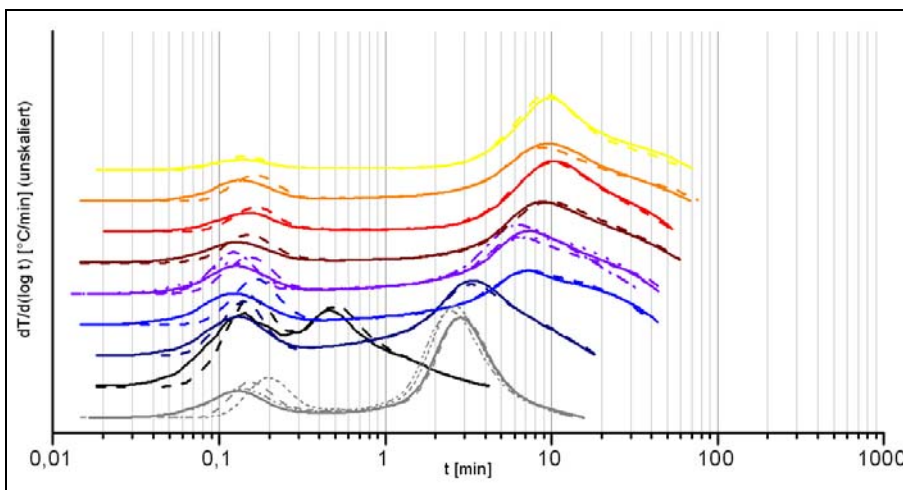


Abb. A5.17: Logarithmierte Umsatzraten der Probe M

- Legende:
- 1050°C/1h-1300°C/2h
 - 1050°C/1h-1300°C/0,5h
 - 1050°C/1h-1200°C/4h
 - 1050°C/1h-1200°C/2h
 - 1050°C/1h-1200°C/1h
 - 1050°C/1h-1100°C/8h
 - 1050°C/1h-1100°C/2h
 - 1050°C/1h
 - WFK bzw. OFK

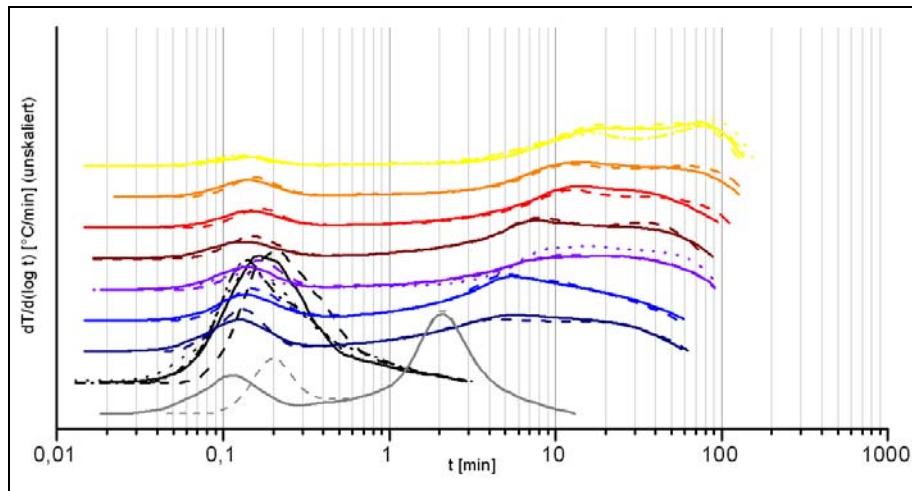


Abb. A5.18: Logarithmierte Umsatzraten der Probe N

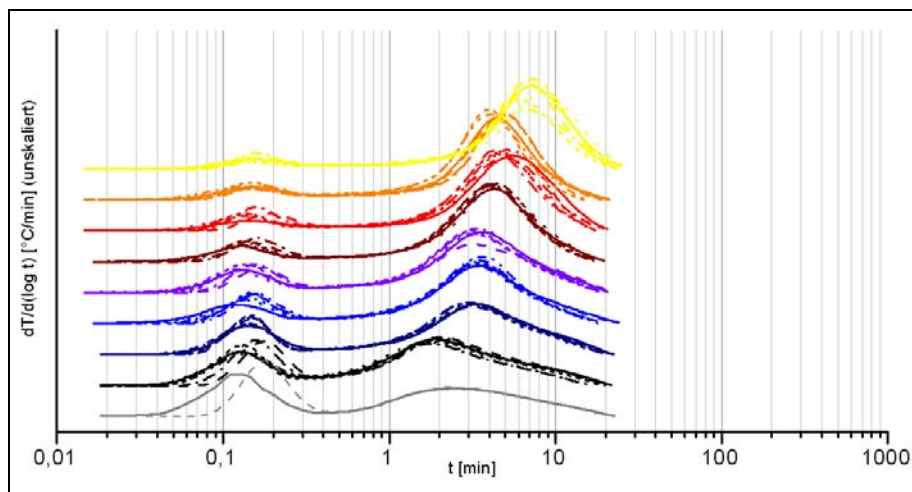


Abb. A5.19: Logarithmierte Umsatzraten der Probe O

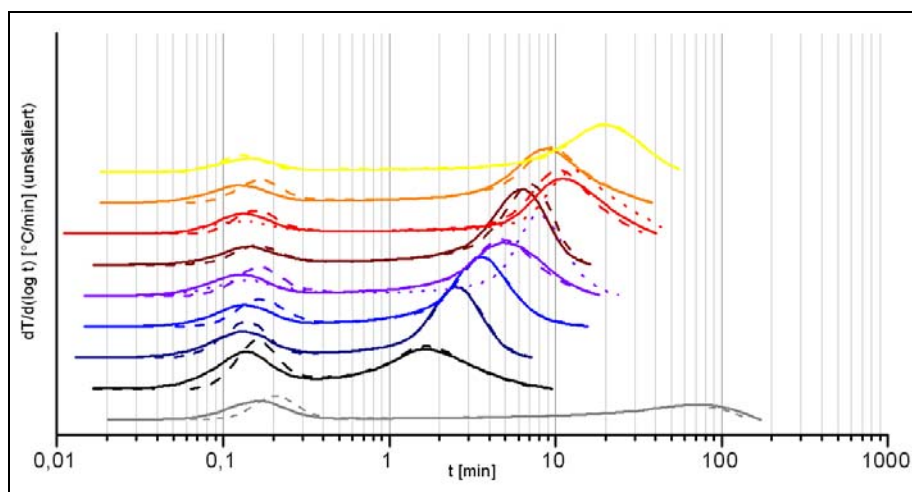


Abb. A5.20: Logarithmierte Umsatzraten der Probe P

Legende:

- 1050°C/1h-1300°C/2h
- 1050°C/1h-1300°C/0,5h
- 1050°C/1h-1200°C/4h
- 1050°C/1h-1200°C/2h
- 1050°C/1h-1200°C/1h
- 1050°C/1h-1100°C/8h
- 1050°C/1h-1100°C/2h
- 1050°C/1h
- WFK bzw. OFK

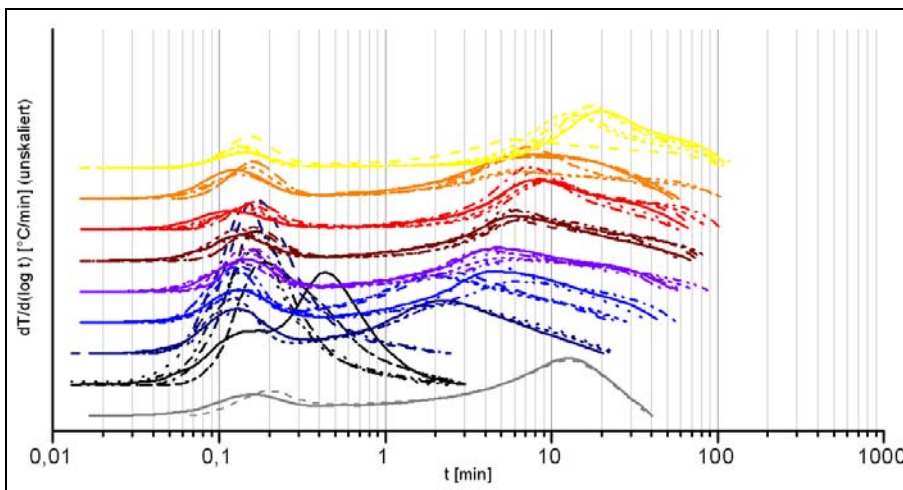


Abb. A5.21: Logarithmierte Umsatzraten der Probe R

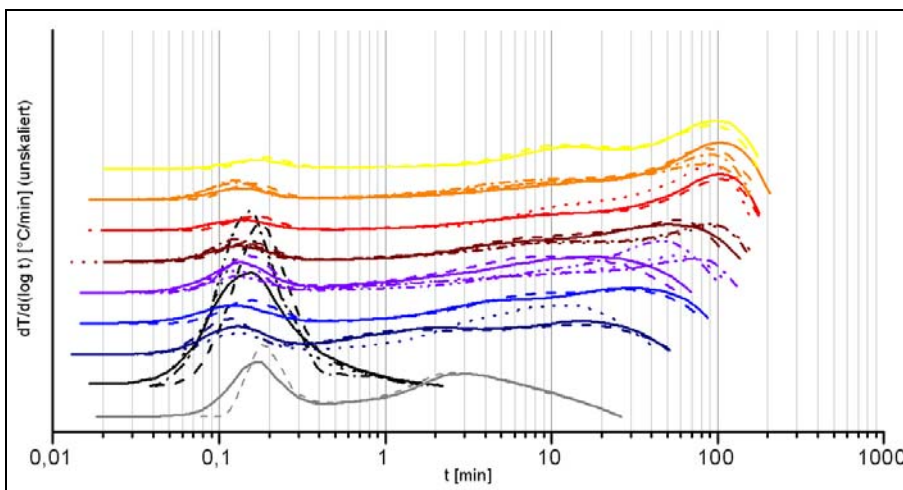


Abb. A5.22: Logarithmierte Umsatzraten der Probe S

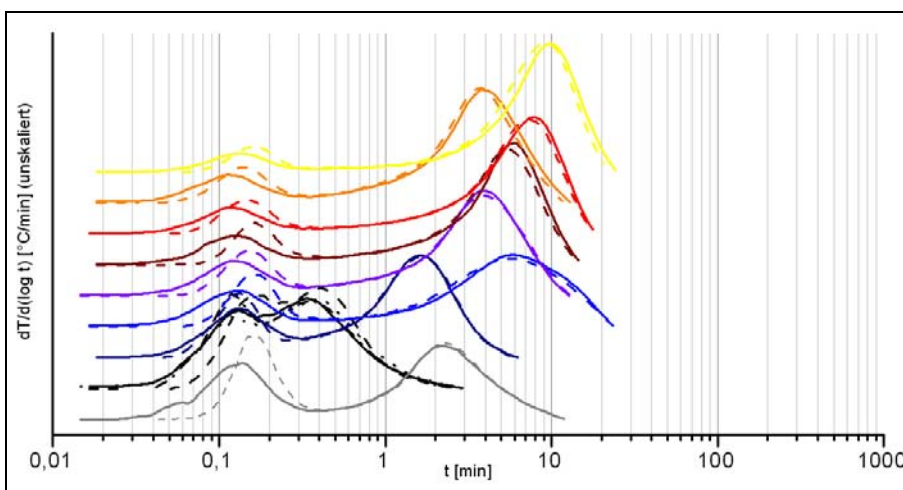


Abb. A5.23: Logarithmierte Umsatzraten der Probe T

- Legende:
- 1050°C/1h-1300°C/2h
 - 1050°C/1h-1300°C/0,5h
 - 1050°C/1h-1200°C/4h
 - 1050°C/1h-1200°C/2h
 - 1050°C/1h-1200°C/1h
 - 1050°C/1h-1100°C/8h
 - 1050°C/1h-1100°C/2h
 - 1050°C/1h
 - WFK bzw. OFK

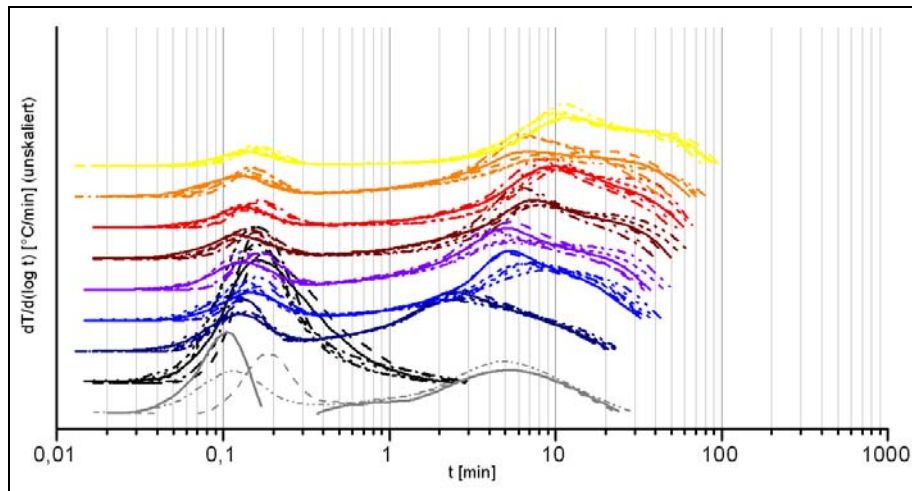


Abb. A5.24: Logarithmierte Umsatzraten der Probe U

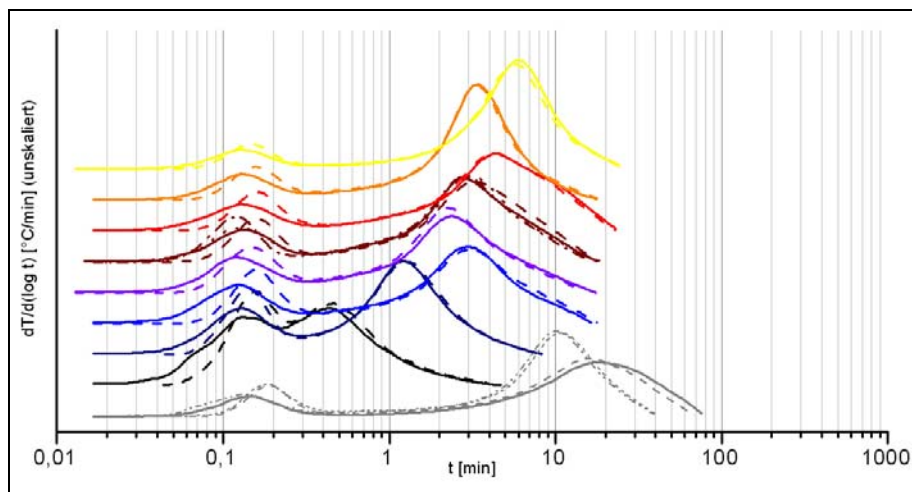


Abb. A5.25: Logarithmierte Umsatzraten der Probe V

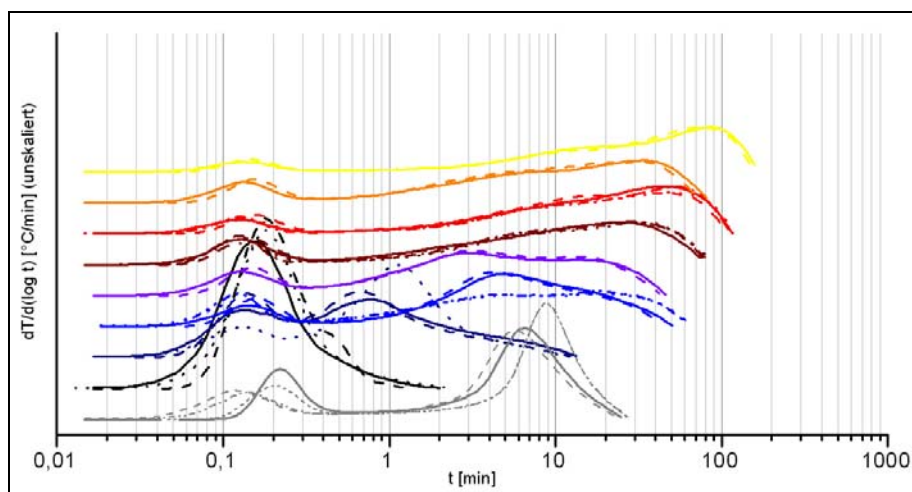


Abb. A5.26: Logarithmierte Umsatzraten der Probe W

Legende:

- 1050°C/1h-1300°C/2h
- 1050°C/1h-1300°C/0,5h
- 1050°C/1h-1200°C/4h
- 1050°C/1h-1200°C/2h
- 1050°C/1h-1200°C/1h
- 1050°C/1h-1100°C/8h
- 1050°C/1h-1100°C/2h
- 1050°C/1h
- WFK bzw. OFK

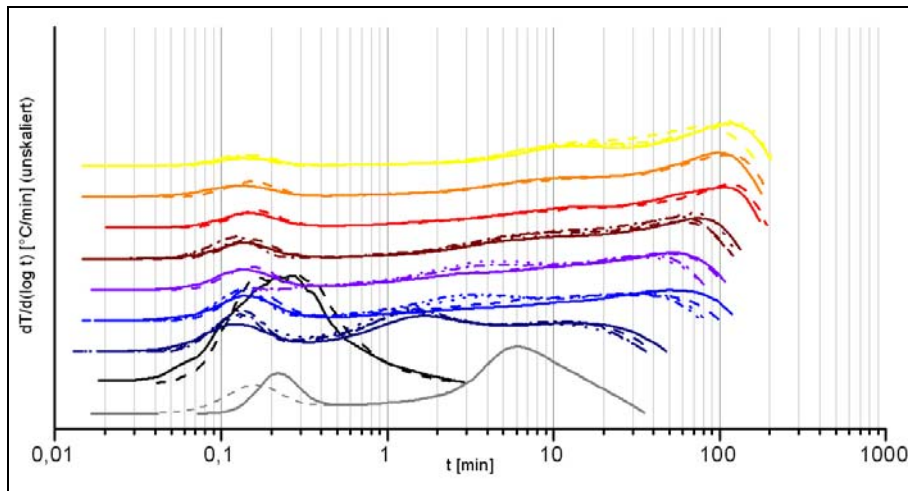


Abb. A5.27: Logarithmierte Umsatzraten der Probe X

Legende:

- 1050°C/1h-1300°C/2h
- 1050°C/1h-1300°C/0,5h
- 1050°C/1h-1200°C/4h
- 1050°C/1h-1200°C/2h
- 1050°C/1h-1200°C/1h
- 1050°C/1h-1100°C/8h
- 1050°C/1h-1100°C/2h
- 1050°C/1h
- WFK bzw. OFK

A6 Reaktivitätsentwicklung

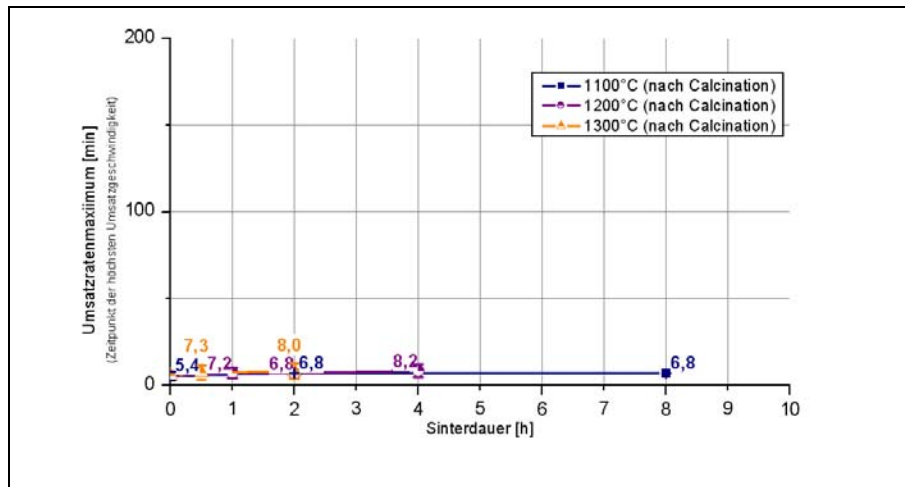


Abb. A6.1: Entwicklung der Reaktivitäten Probe A

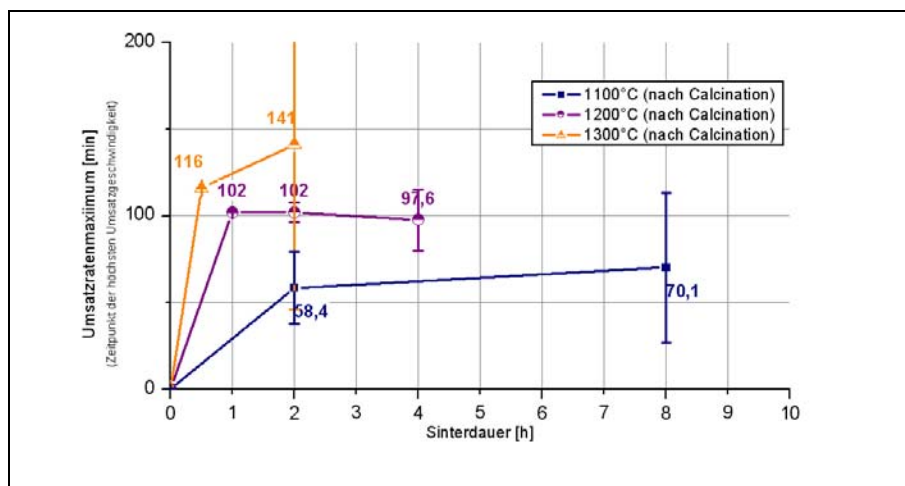


Abb. A6.2: Entwicklung der Reaktivitäten Probe B

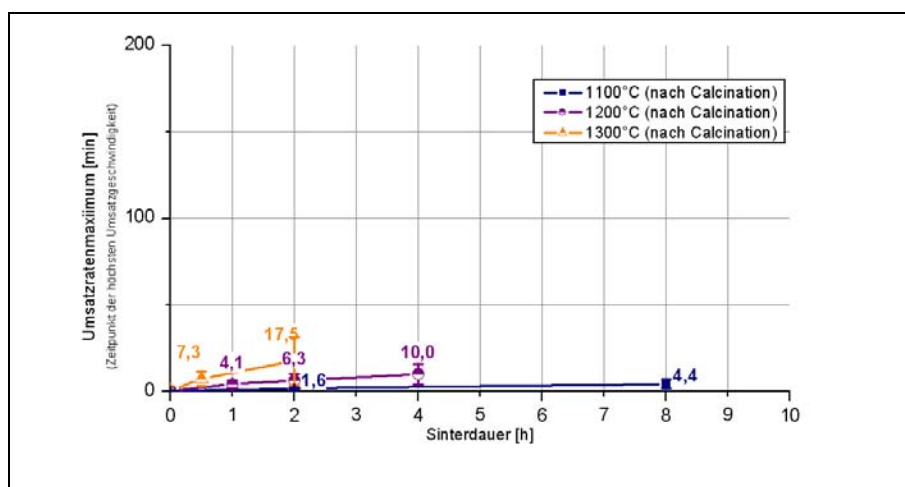


Abb. A6.3: Entwicklung der Reaktivitäten Probe C

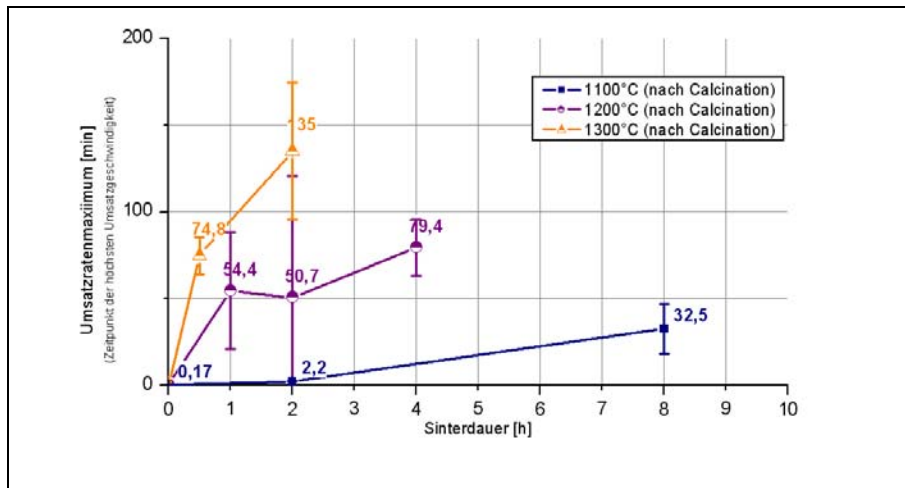


Abb. A6.4: Entwicklung der Reaktivitäten Probe D

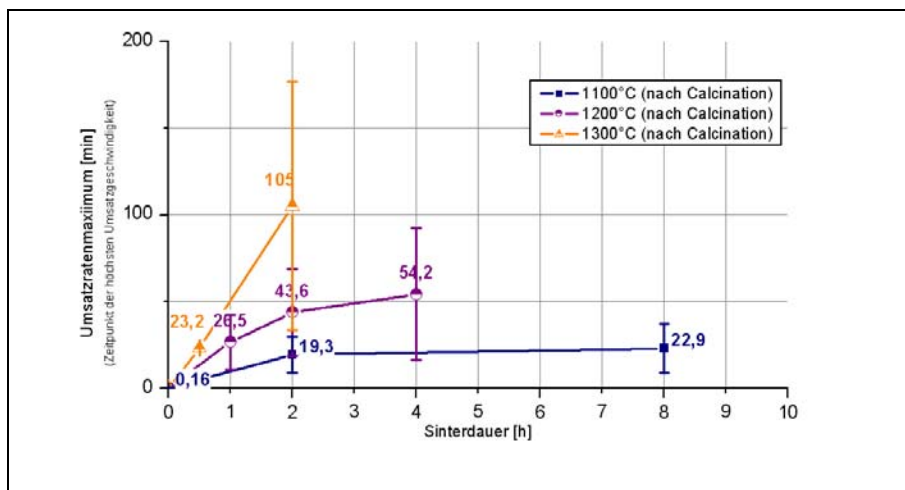


Abb. A6.5: Entwicklung der Reaktivitäten Probe E

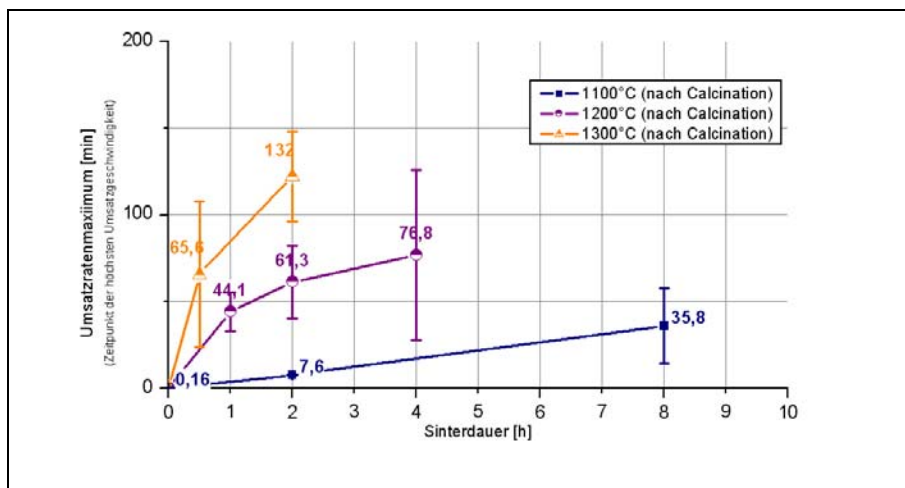


Abb. A6.6: Entwicklung der Reaktivitäten Probe F1

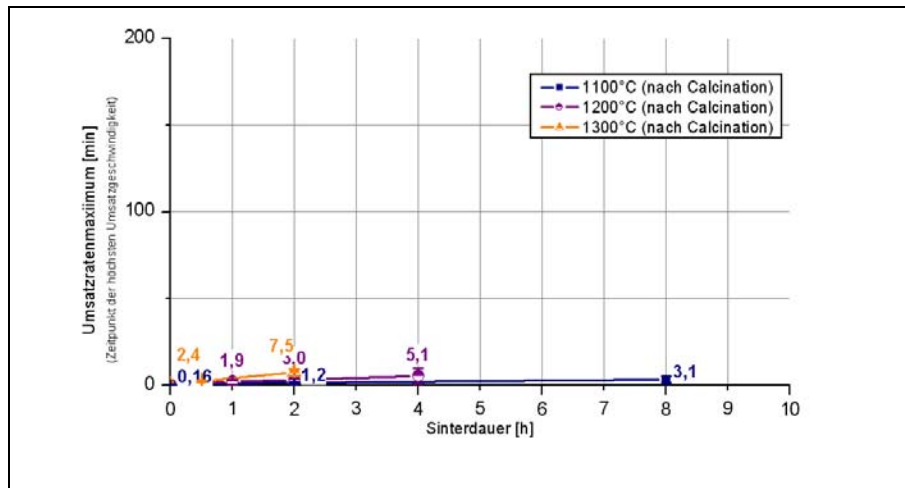


Abb. A6.7: Entwicklung der Reaktivitäten Probe F2

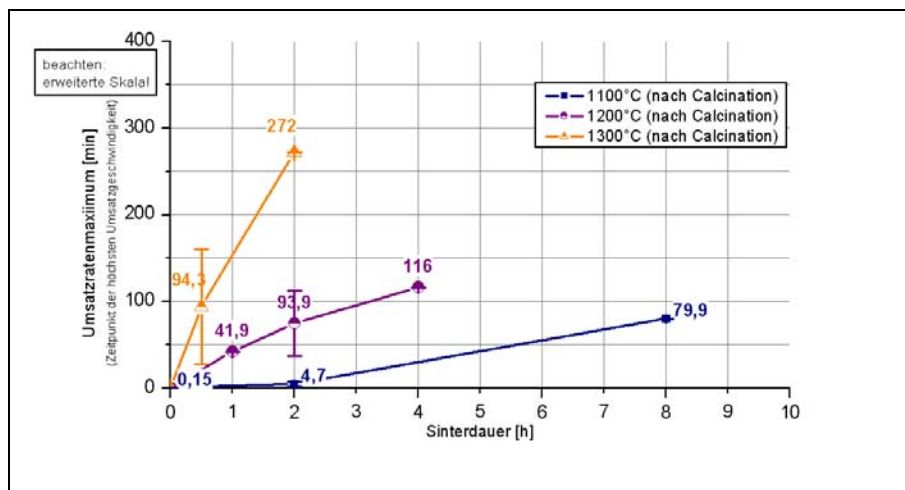


Abb. A6.8: Entwicklung der Reaktivitäten Probe F3

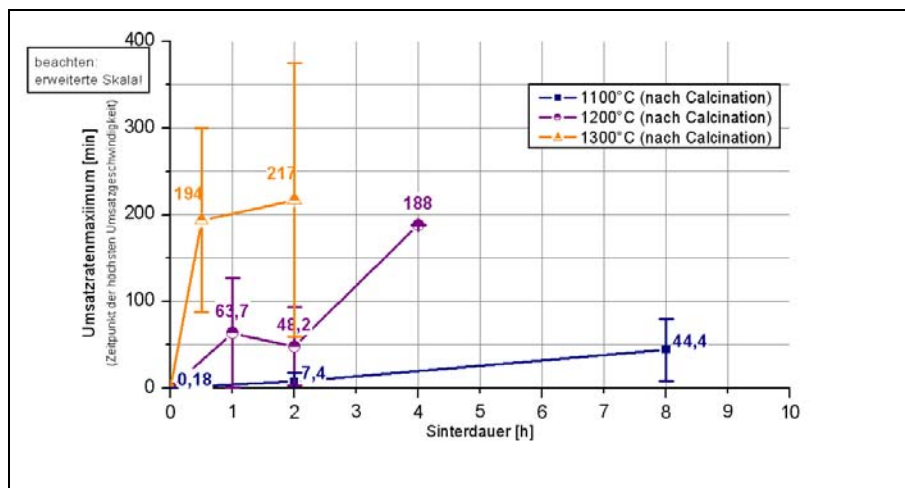


Abb. A6.9: Entwicklung der Reaktivitäten Probe G

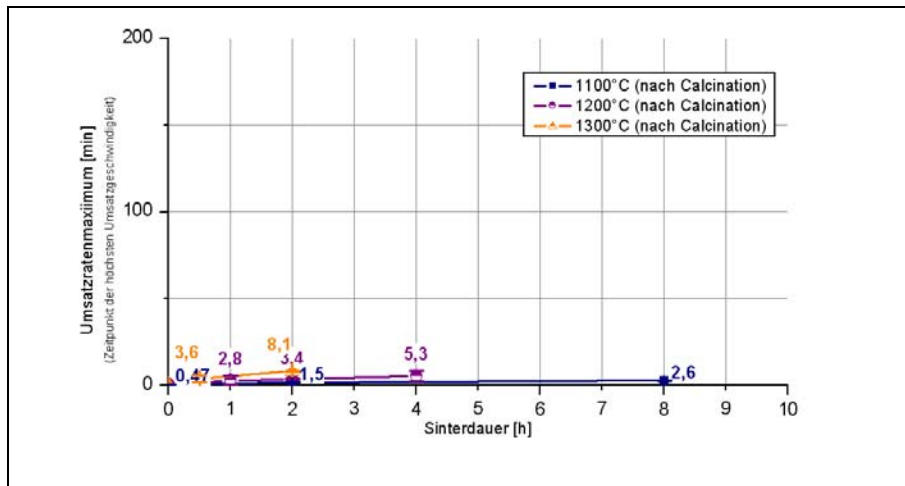


Abb. A6.10: Entwicklung der Reaktivitäten Probe H

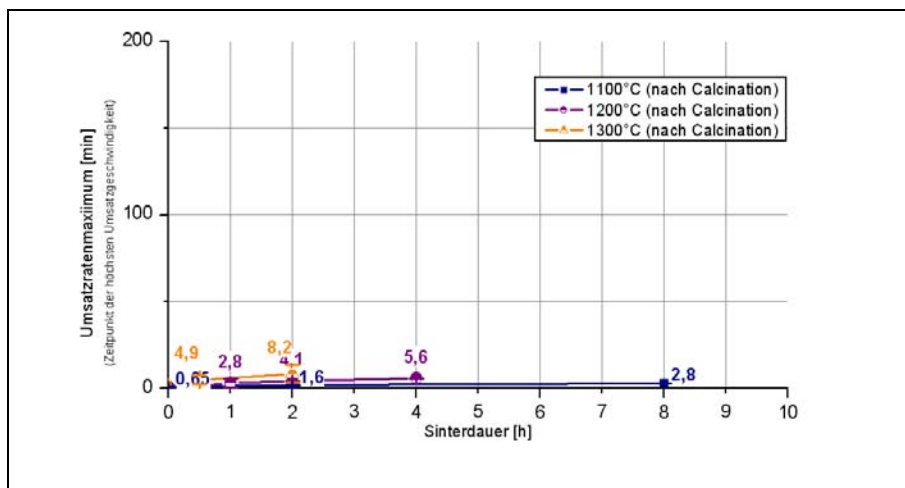


Abb. A6.11: Entwicklung der Reaktivitäten Probe H2

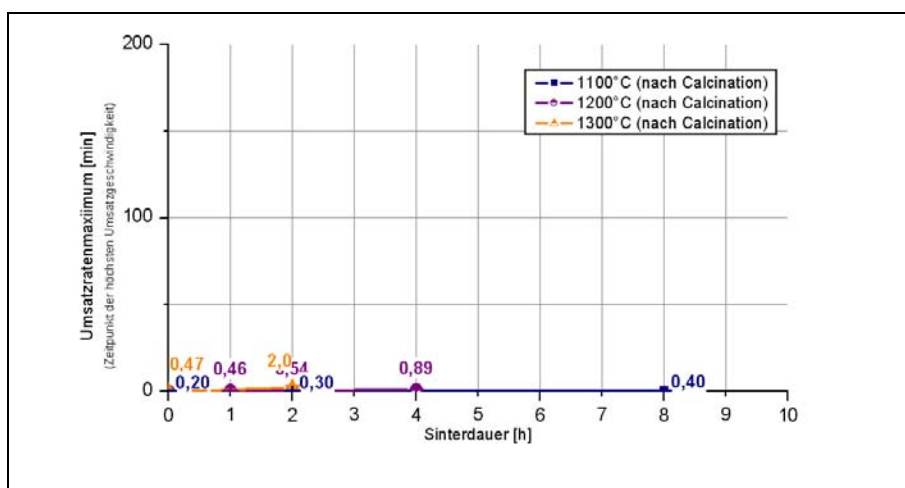


Abb. A6.12: Entwicklung der Reaktivitäten Probe I

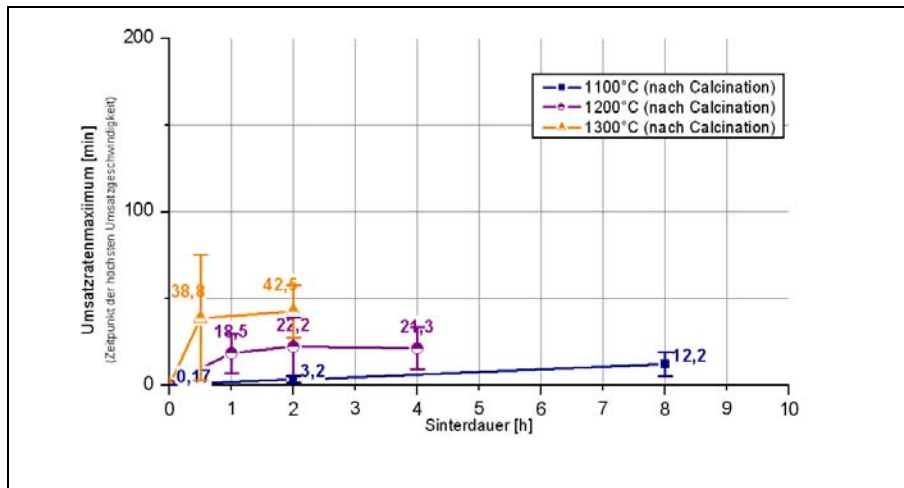


Abb. A6.13: Entwicklung der Reaktivitäten Probe J3

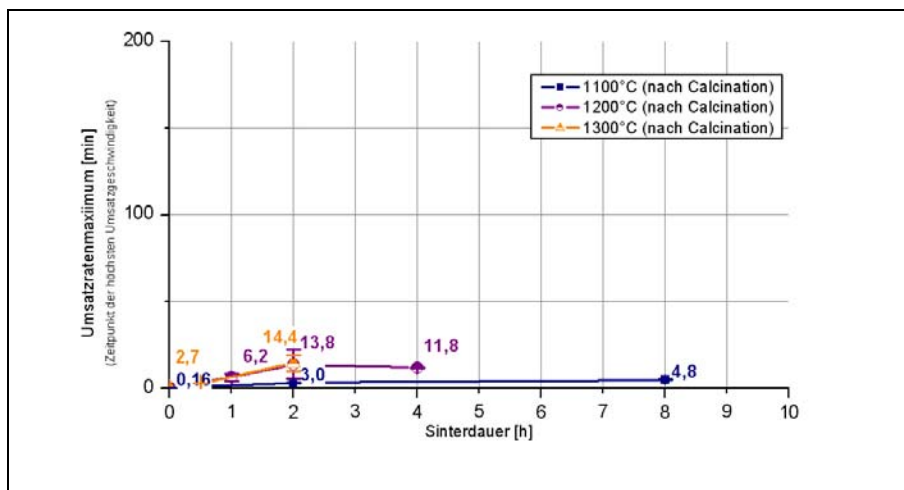


Abb. A6.14: Entwicklung der Reaktivitäten Probe J4

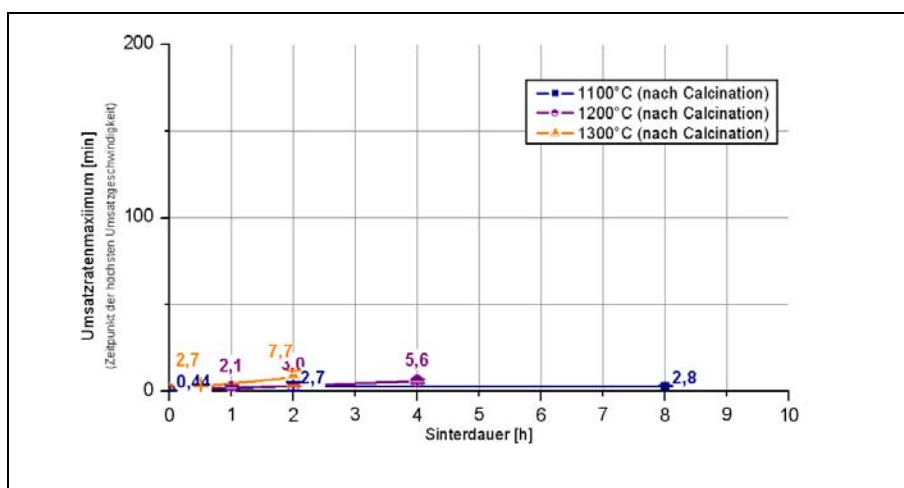


Abb. A6.15: Entwicklung der Reaktivitäten Probe K

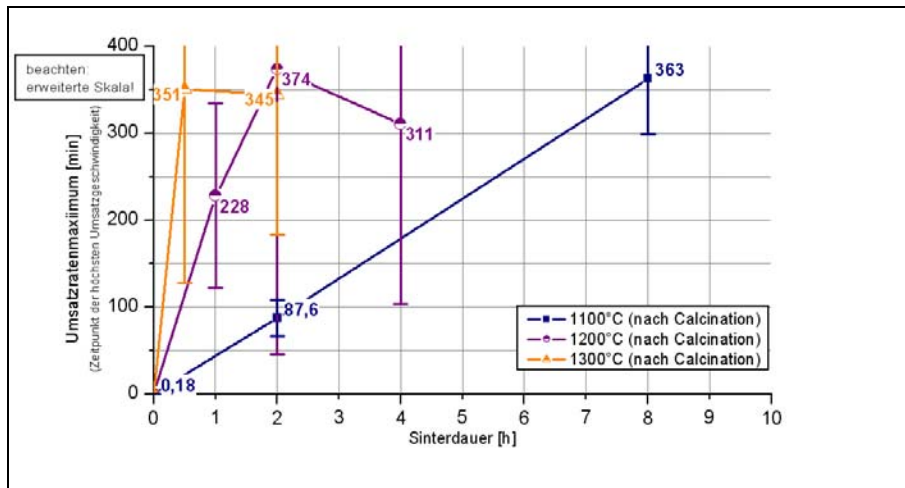


Abb. A6.16: Entwicklung der Reaktivitäten Probe L

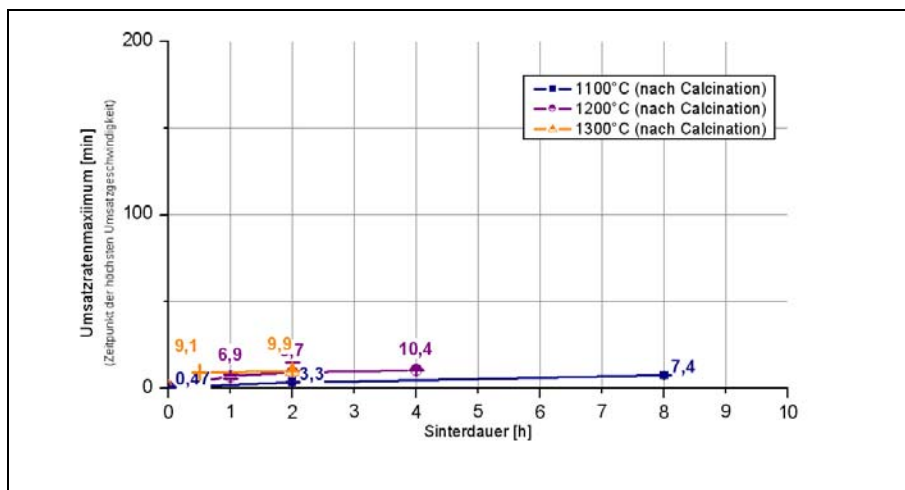


Abb. A6.17: Entwicklung der Reaktivitäten Probe M

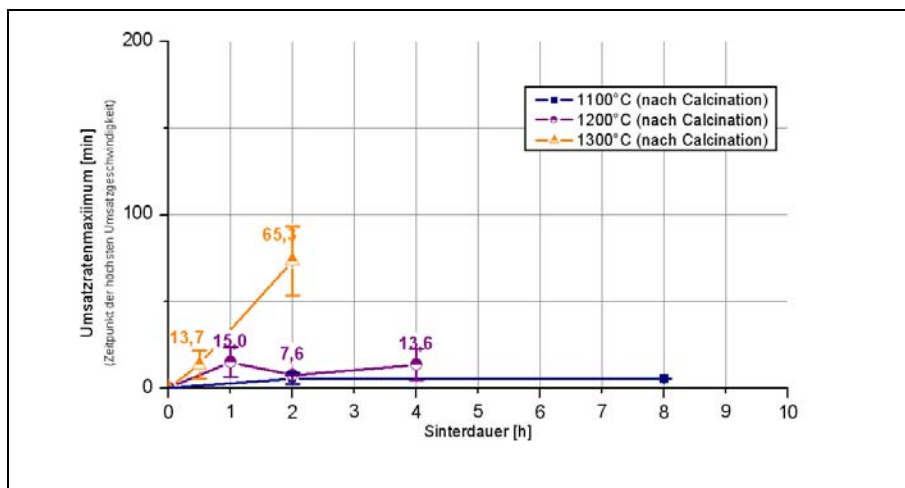


Abb. A6.18: Entwicklung der Reaktivitäten Probe N

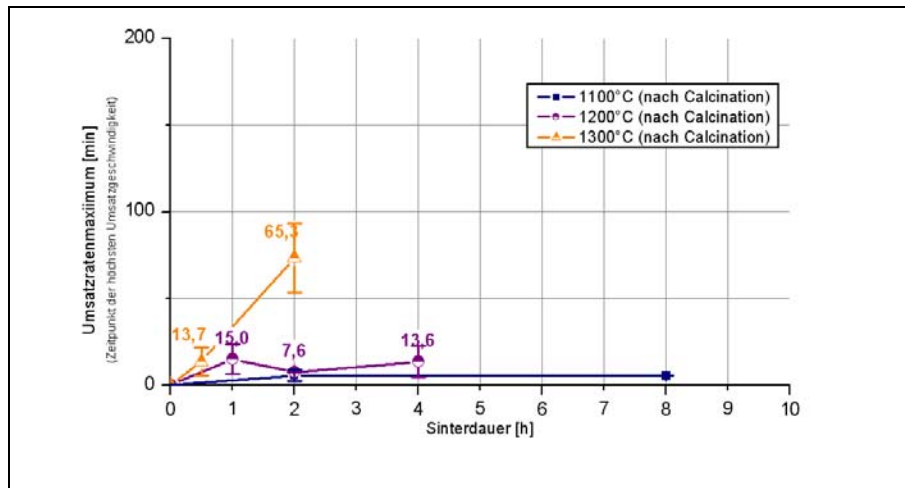


Abb. A6.19: Entwicklung der Reaktivitäten Probe O

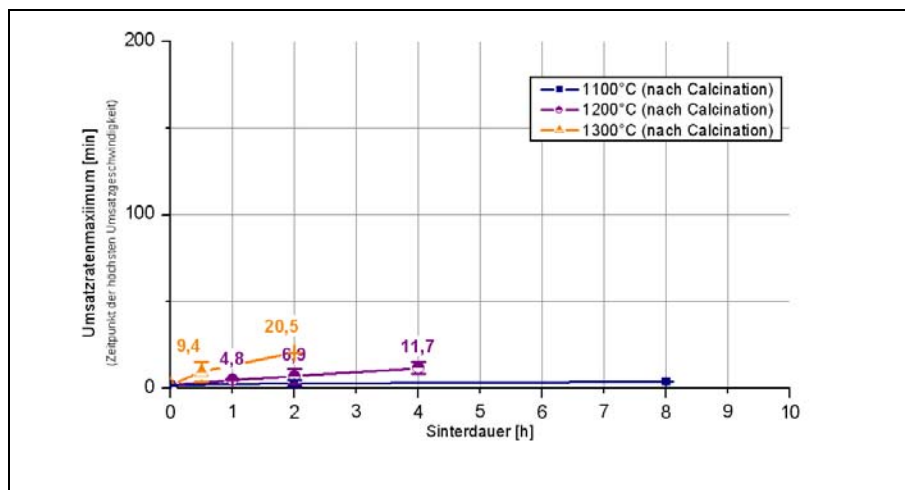


Abb. A6.20: Entwicklung der Reaktivitäten Probe P

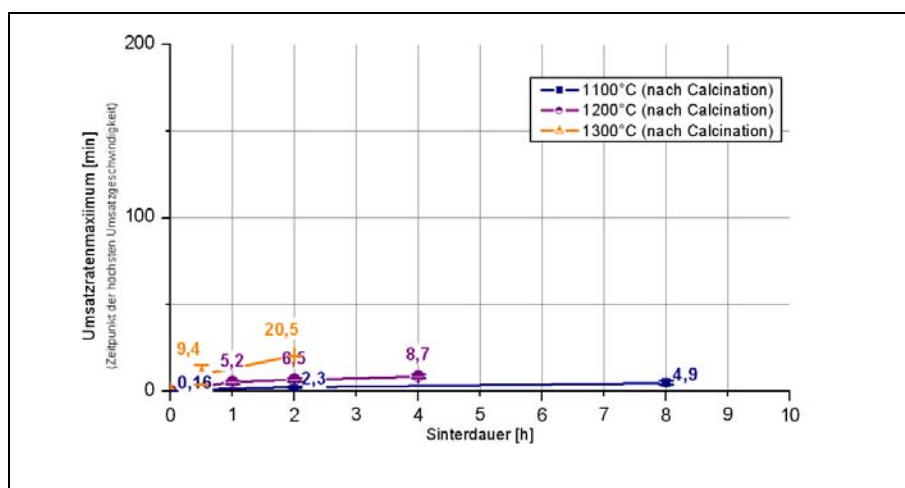


Abb. A6.21: Entwicklung der Reaktivitäten Probe R

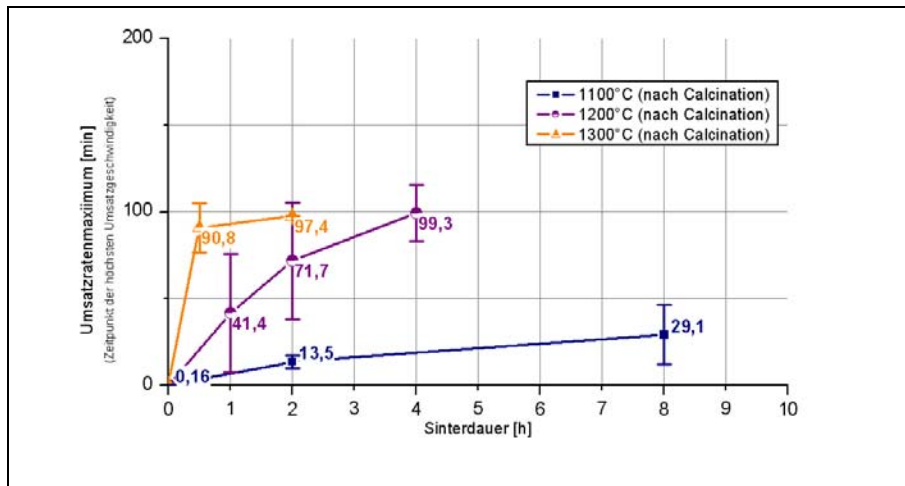


Abb. A6.22: Entwicklung der Reaktivitäten Probe S

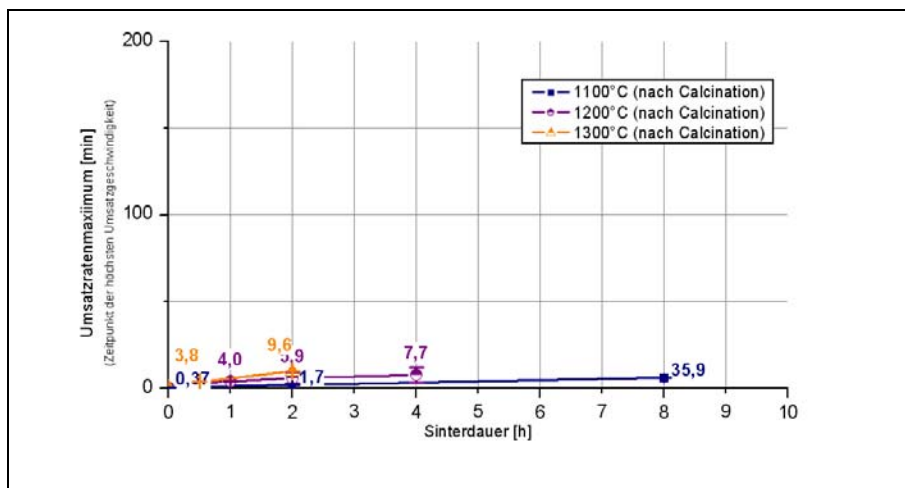


Abb. A6.23: Entwicklung der Reaktivitäten Probe T

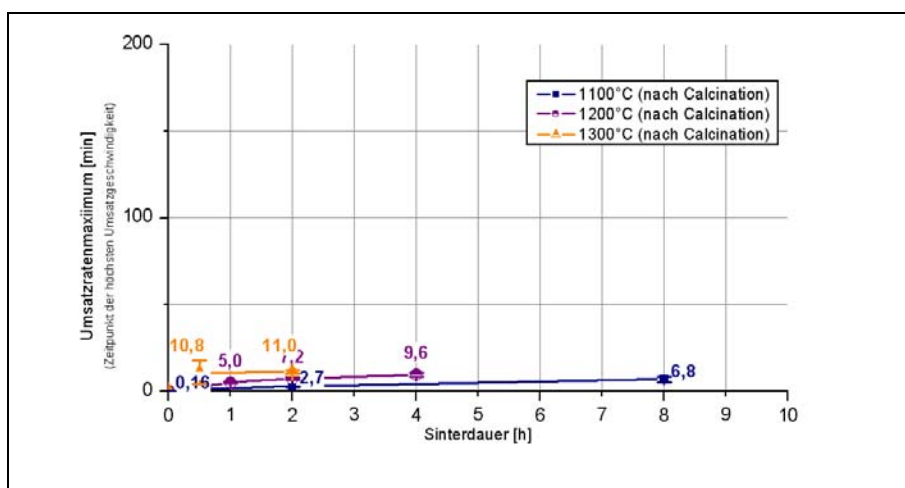


Abb. A6.24: Entwicklung der Reaktivitäten Probe U

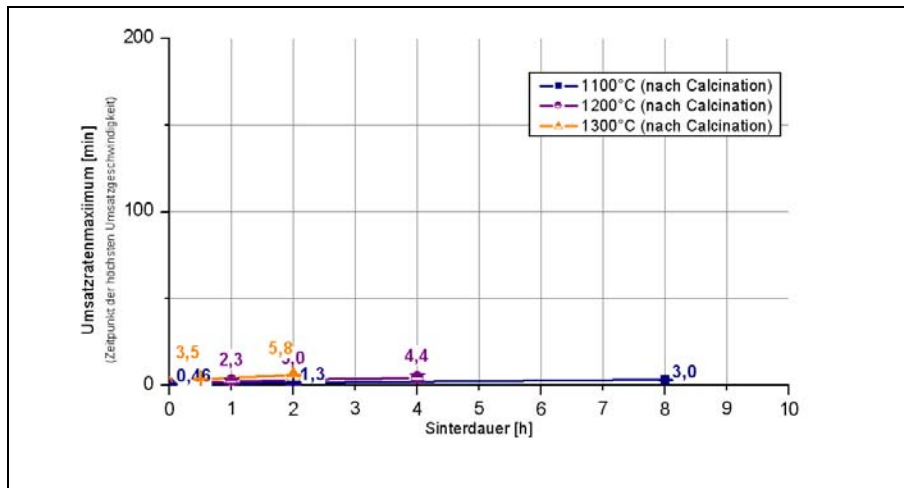


Abb. A6.25: Entwicklung der Reaktivitäten Probe V

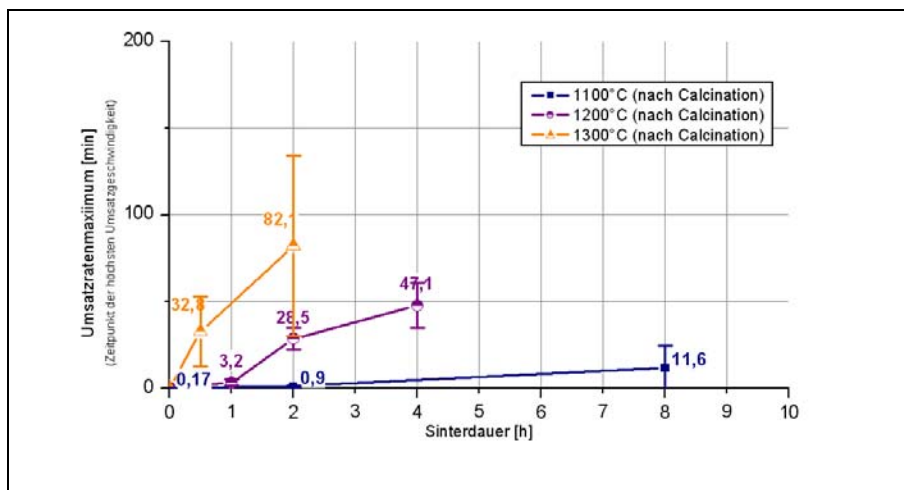


Abb. A6.26: Entwicklung der Reaktivitäten Probe W

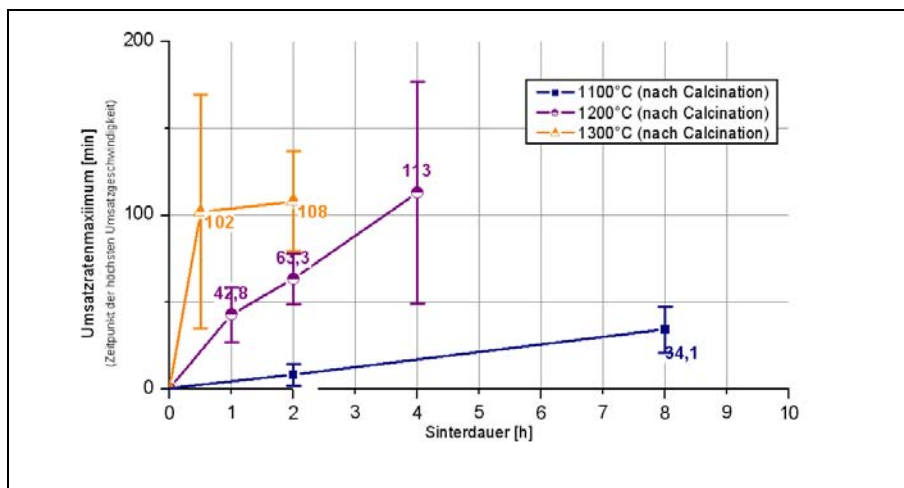


Abb. A6.27: Entwicklung der Reaktivitäten Probe X

A7 Korrelation Reaktivität und Branntkalk-Rohdichten

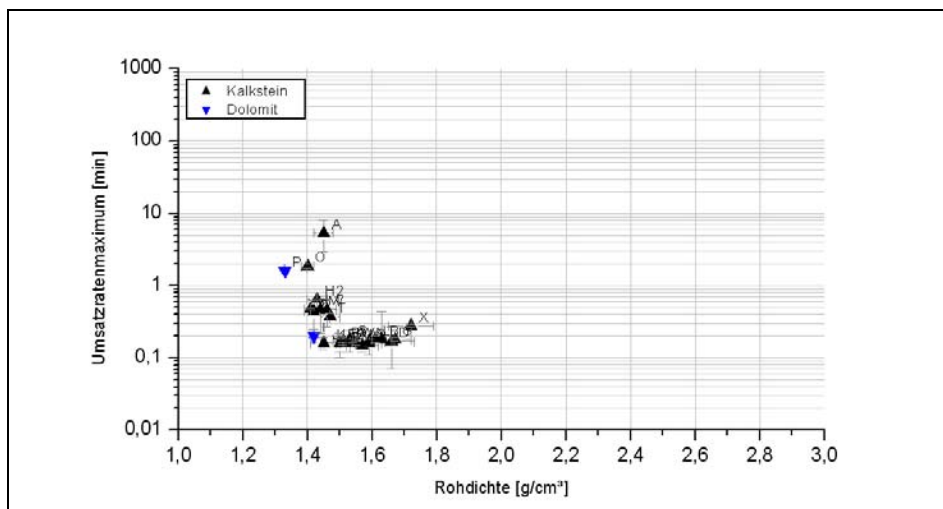


Abb. A7.1: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten (1050°C/1h)

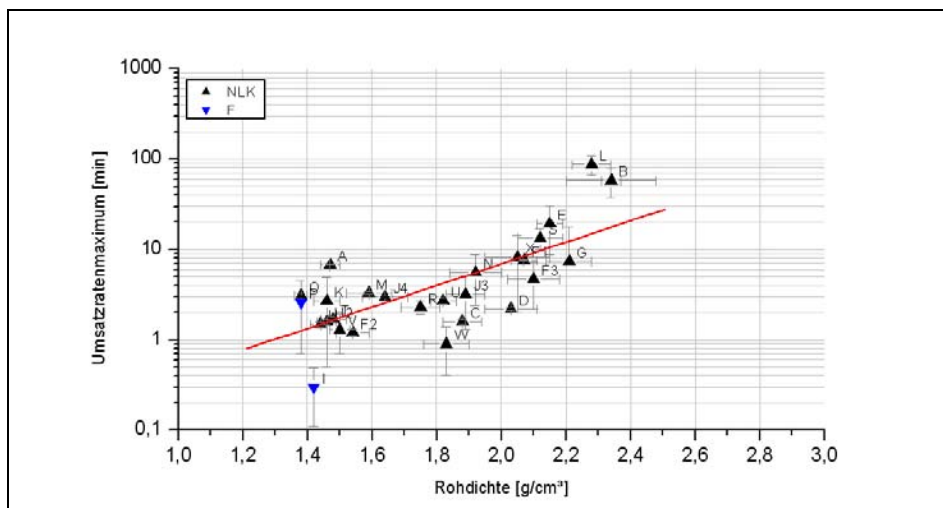


Abb. A7.2: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten (1050°C/1h – 1100°C/2h)

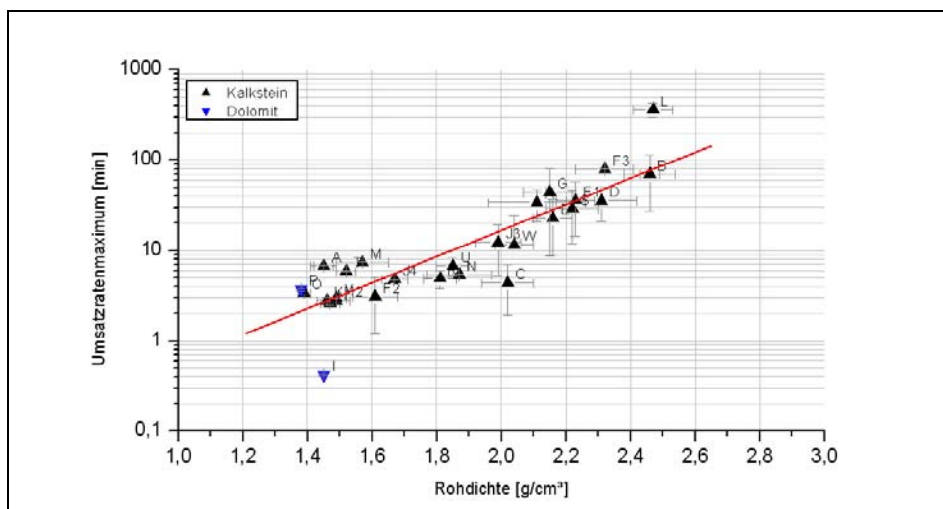


Abb. A7.3: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten (1050°C/1h – 1100°C/8h)

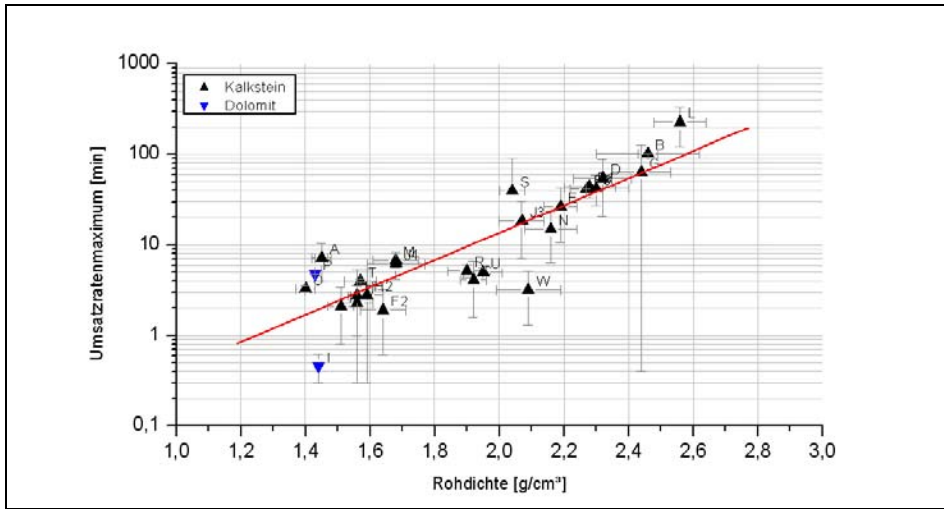


Abb. A7.4: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten (1050°C/1h – 1200°C/1h)

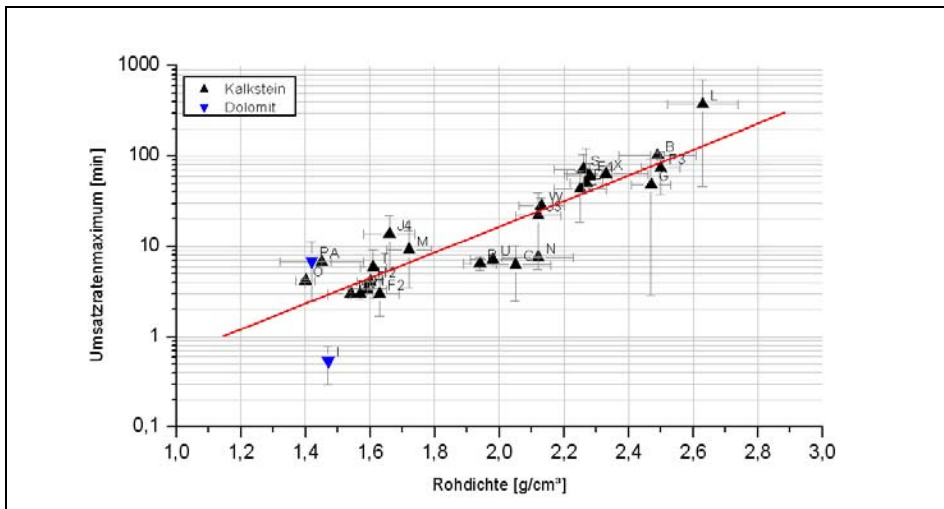


Abb. A7.5: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten (1050°C/1h – 1200°C/2h)

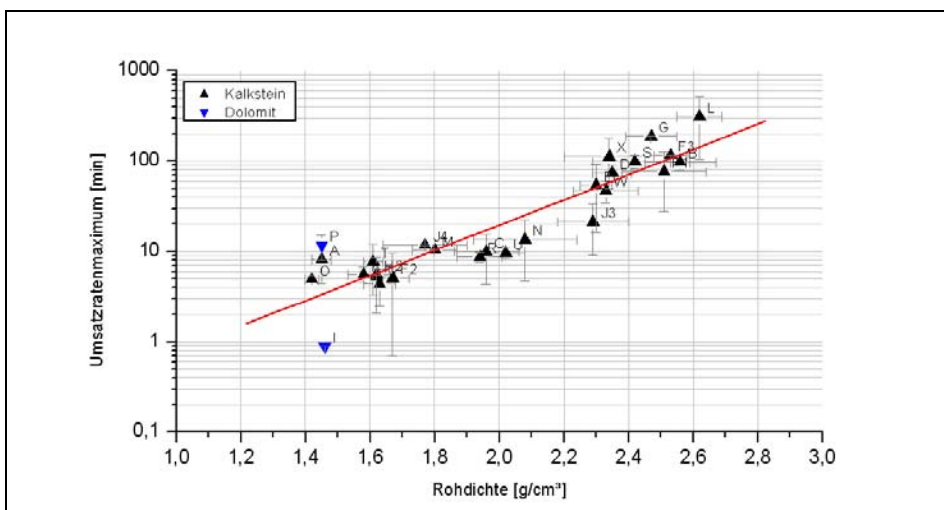


Abb. A7.6: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten (1050°C/1h – 1200°C/4h)

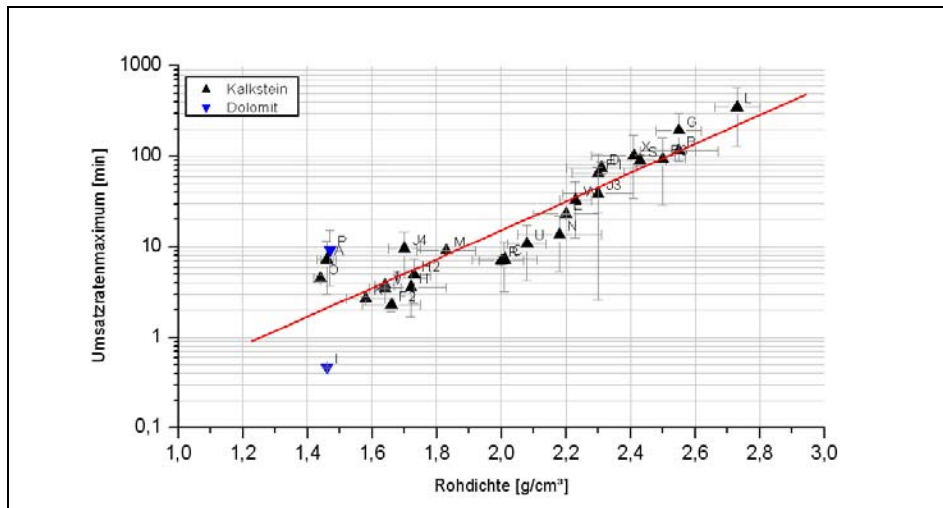


Abb. A7.7: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten (1050°C/1h – 1300°C/0,5h)

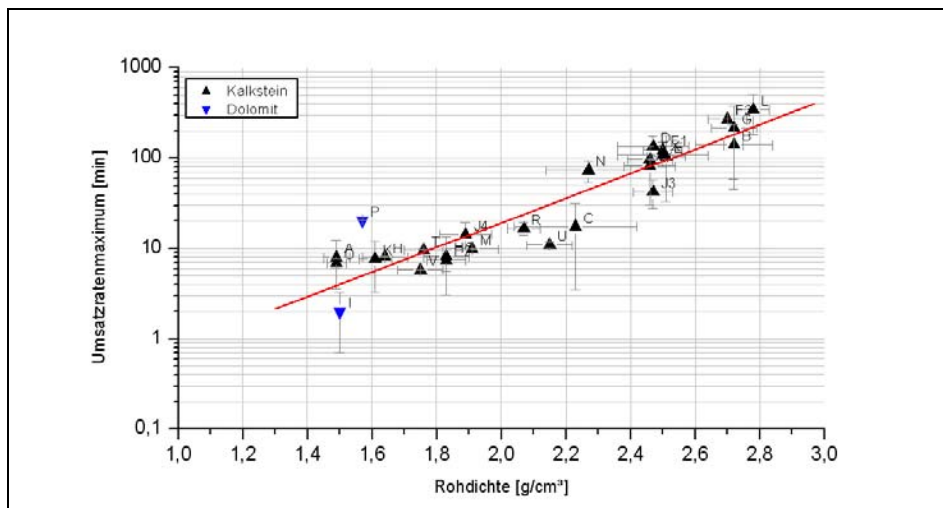


Abb. A7.8: Korrelation von Umsatzratenmaxima und Branntkalk-Rohdichten (1050°C/1h – 1300°C/2h)

A8 Zeitabhängige Entwicklung des Verdichtungsgrades

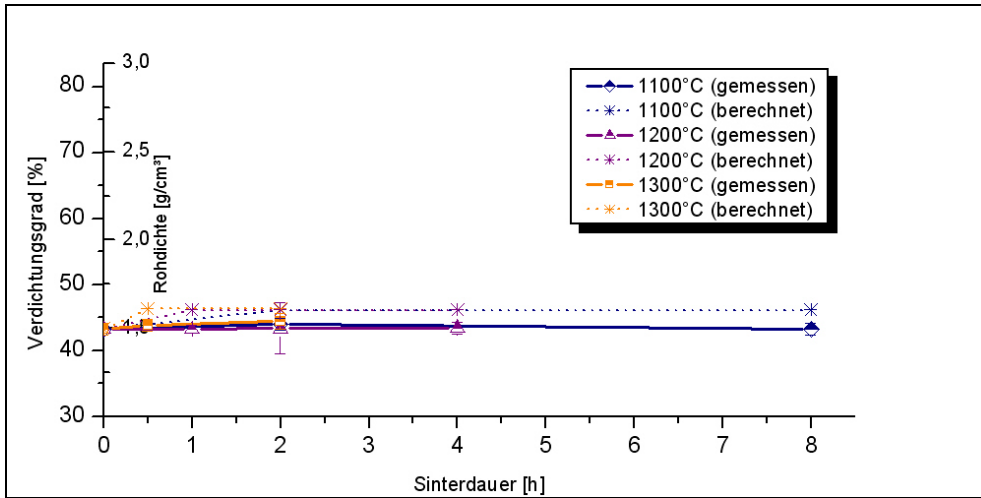


Abb. A8.1: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe A

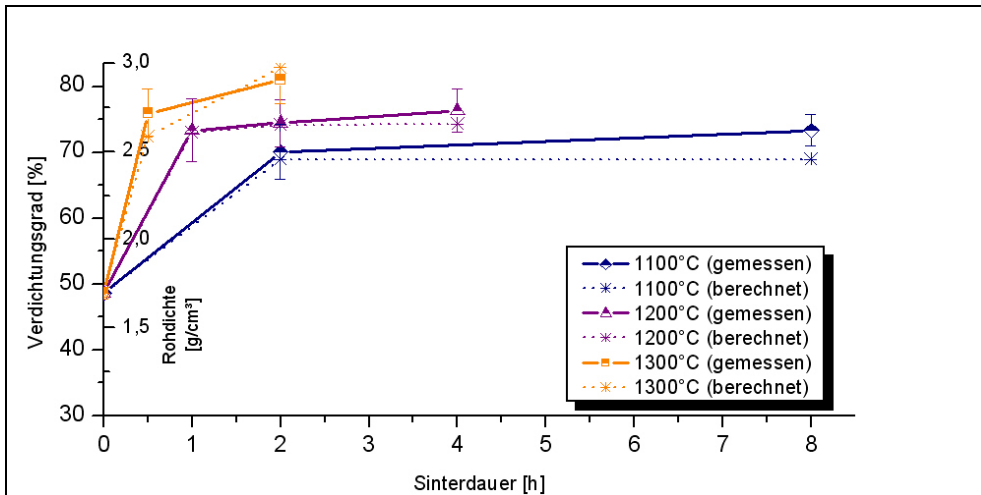


Abb. A8.2: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe B

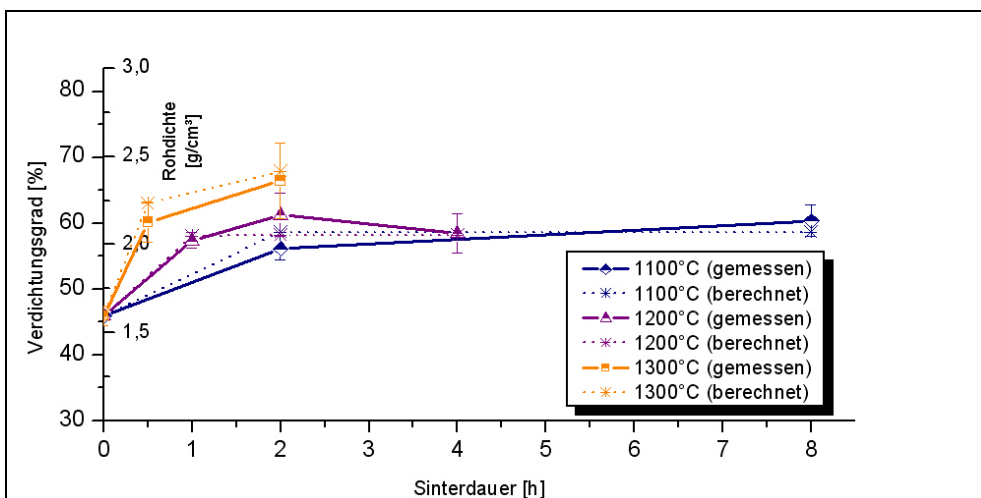


Abb. A8.3: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe C

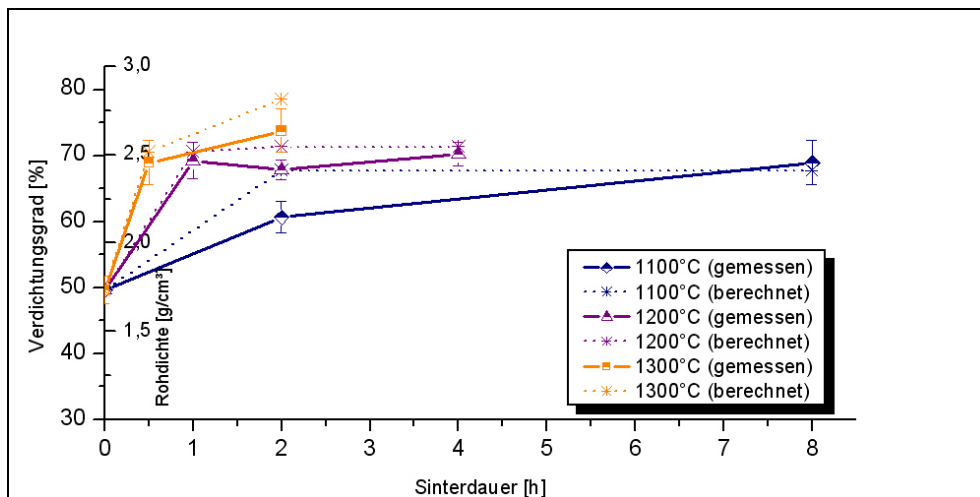


Abb. A8.4: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe D

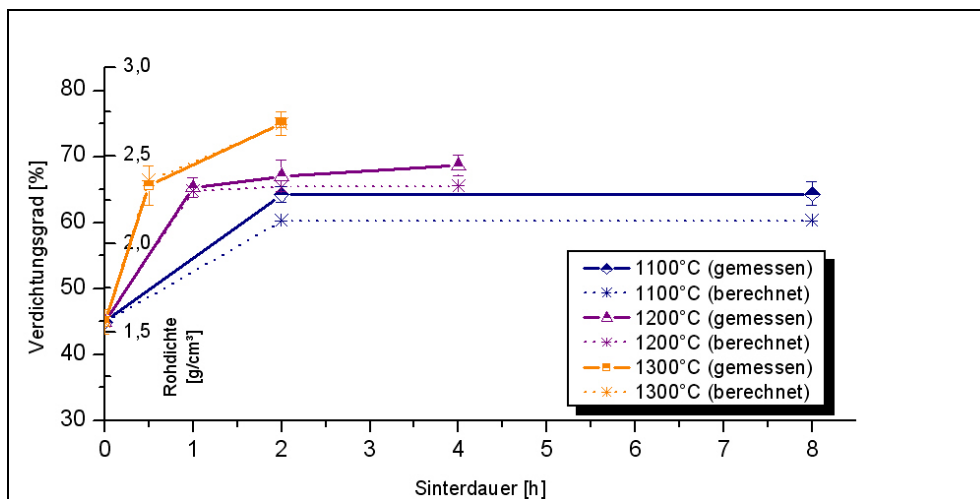


Abb. A8.5: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe E

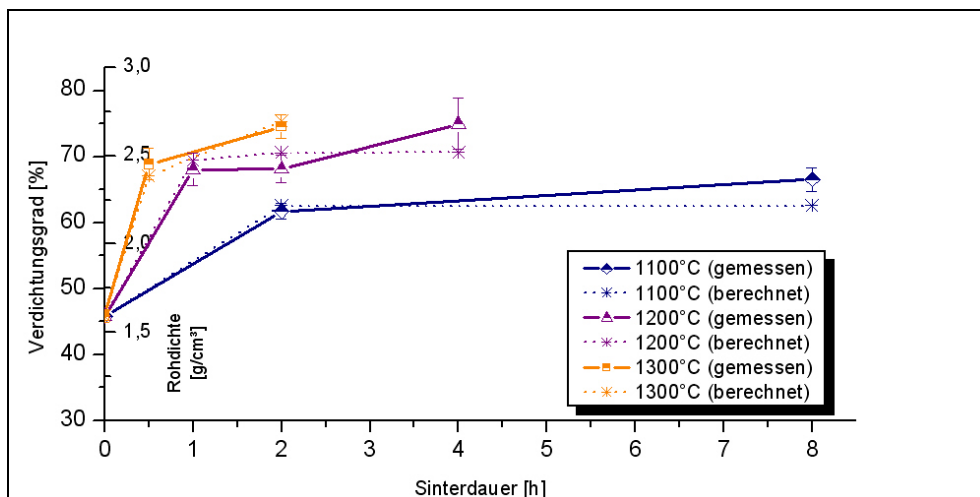


Abb. A8.6: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe F1

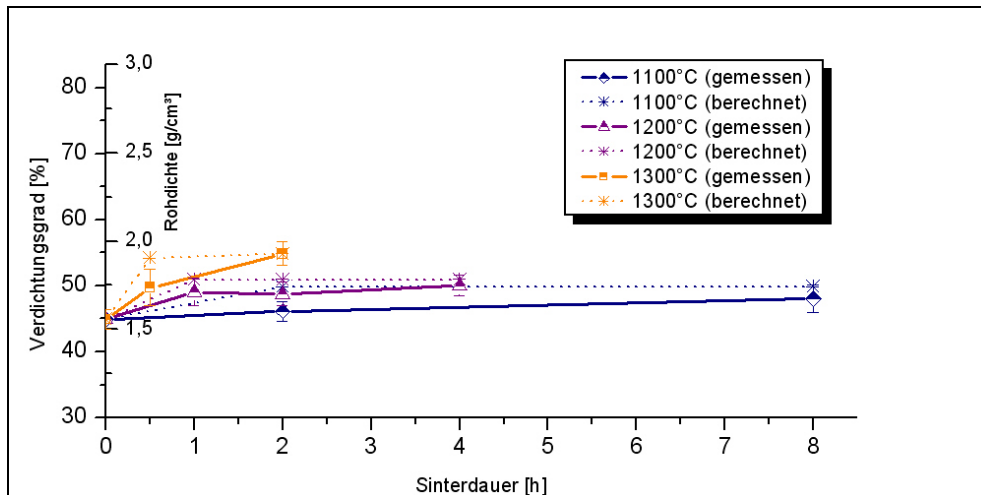


Abb. A8.7: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe F2

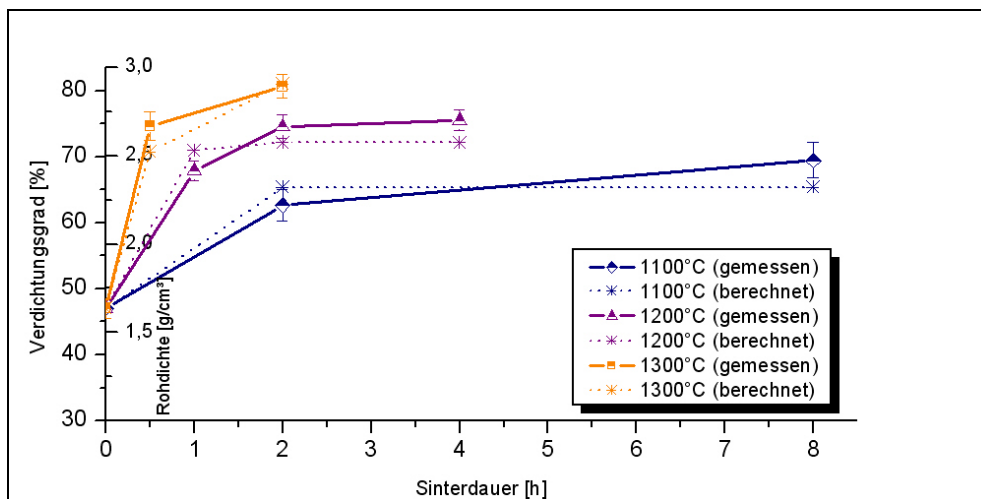


Abb. A8.8: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe F3

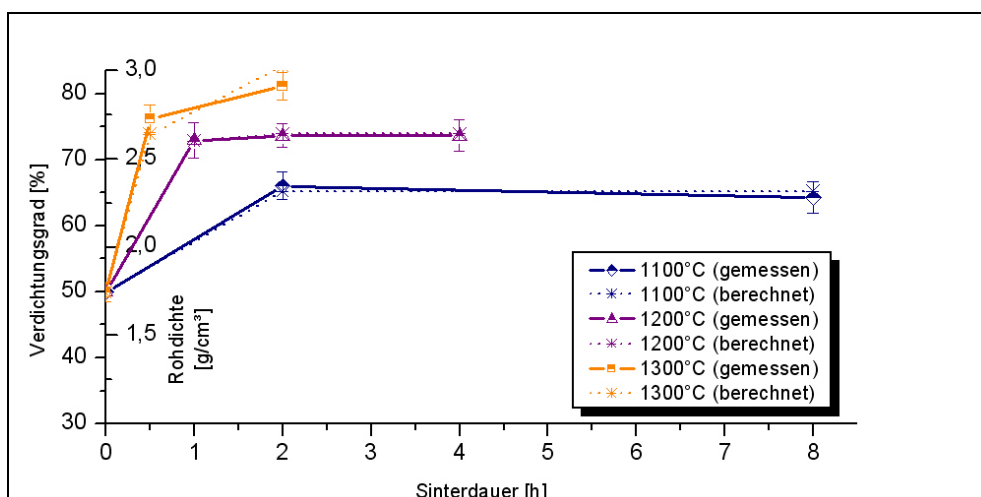


Abb. A8.9: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe G

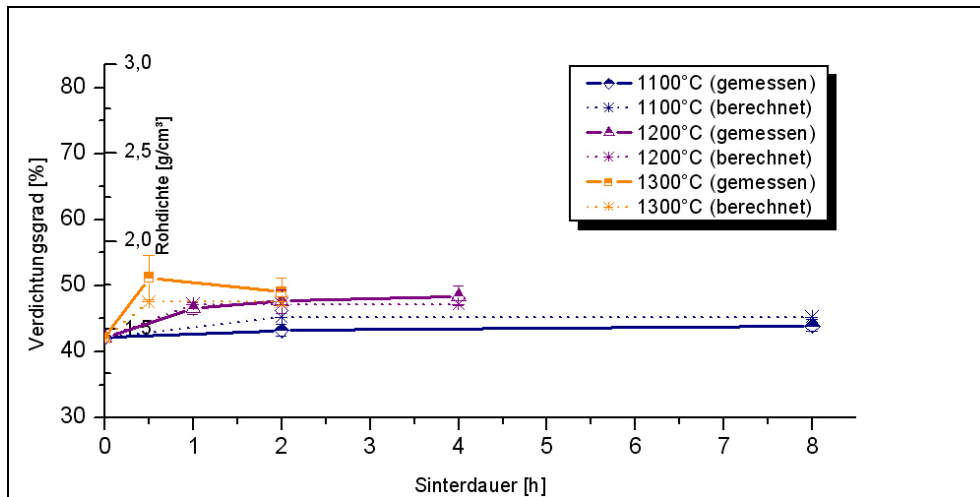


Abb. A8.10: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe H

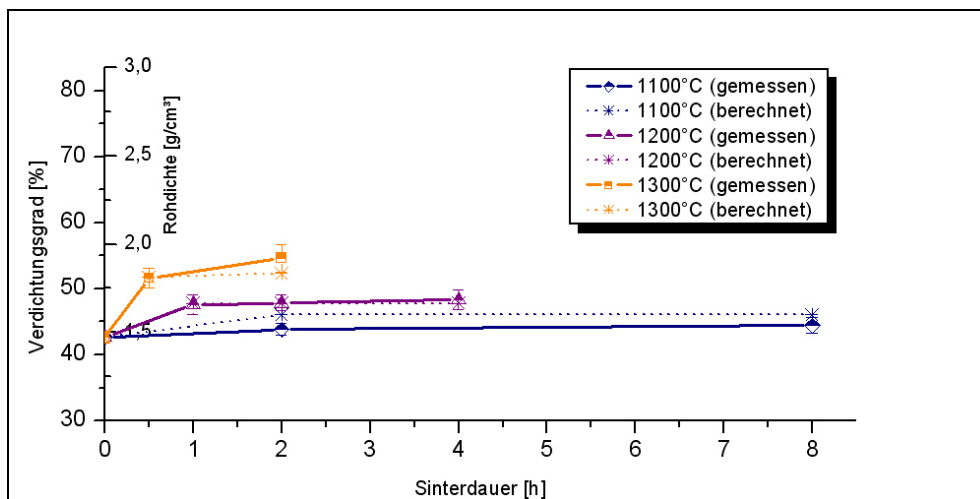


Abb. A8.11: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe H2

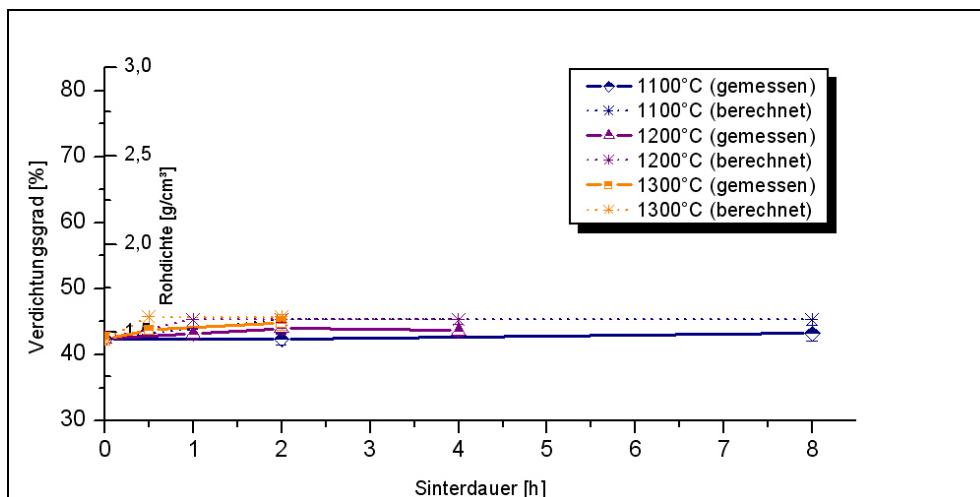


Abb. A8.12: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe I

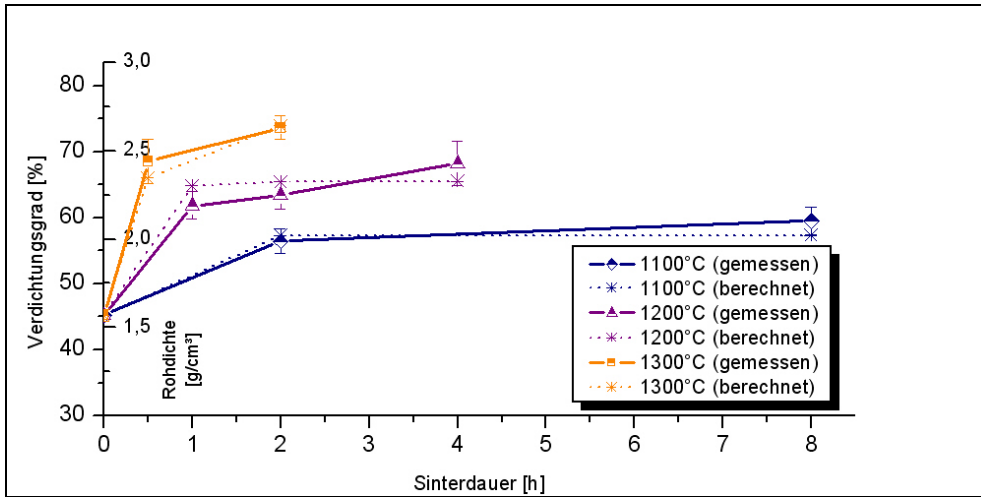


Abb. A8.13: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe J3

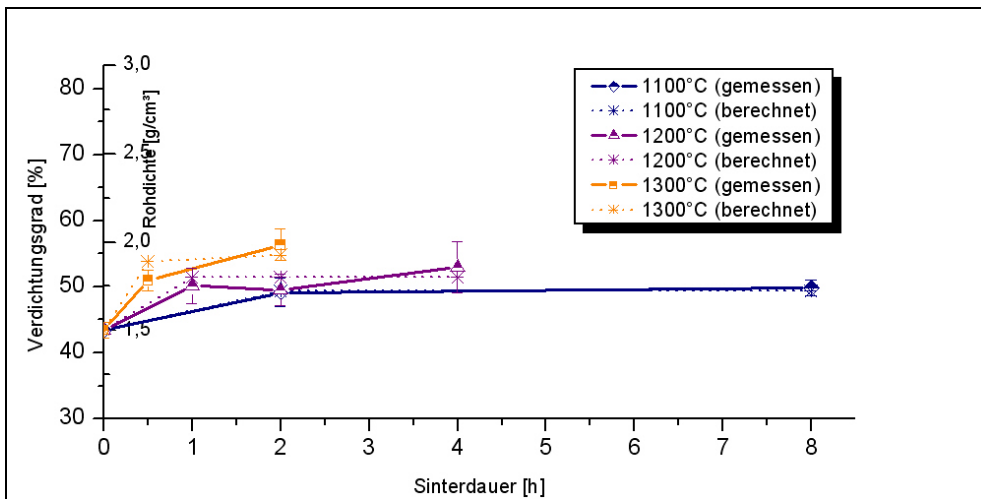


Abb. A8.14: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe J4

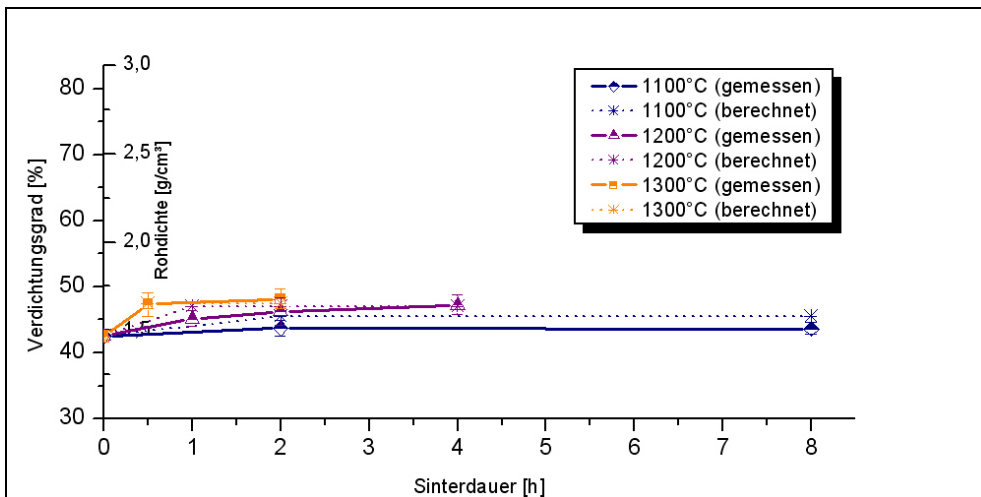


Abb. A8.15: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe K

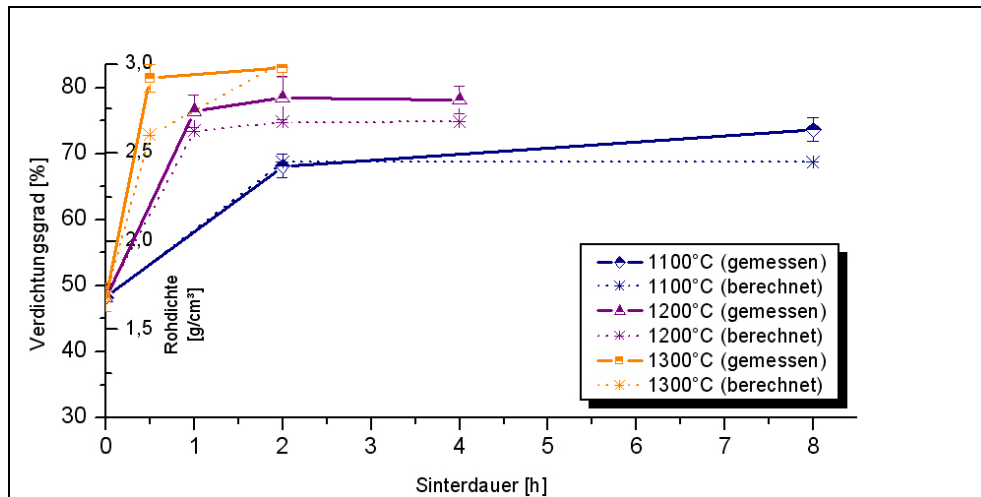


Abb. A8.16: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe L

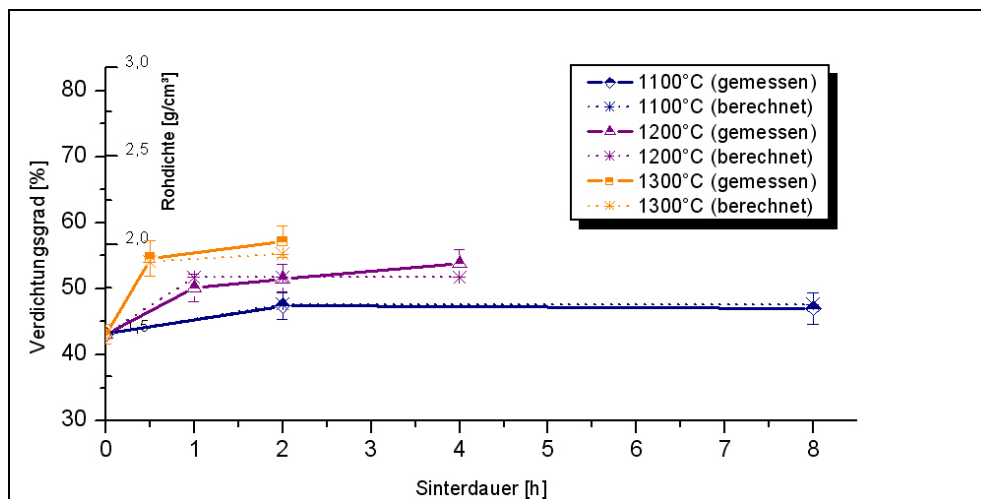


Abb. A8.17: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe M

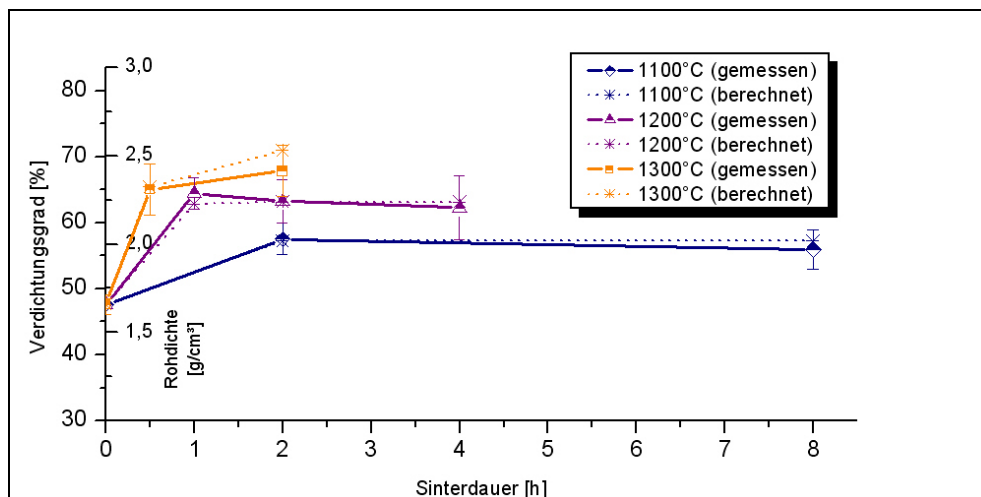


Abb. A8.18: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe N

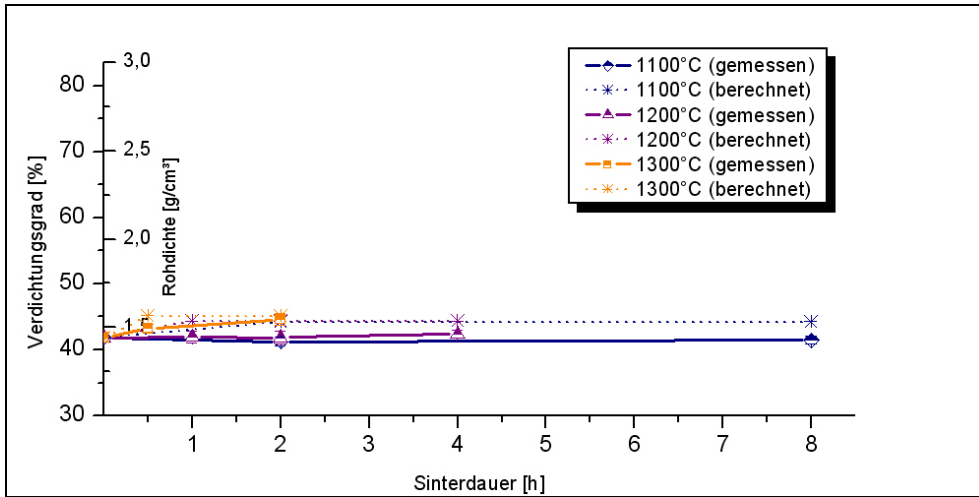


Abb. A8.19: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe O

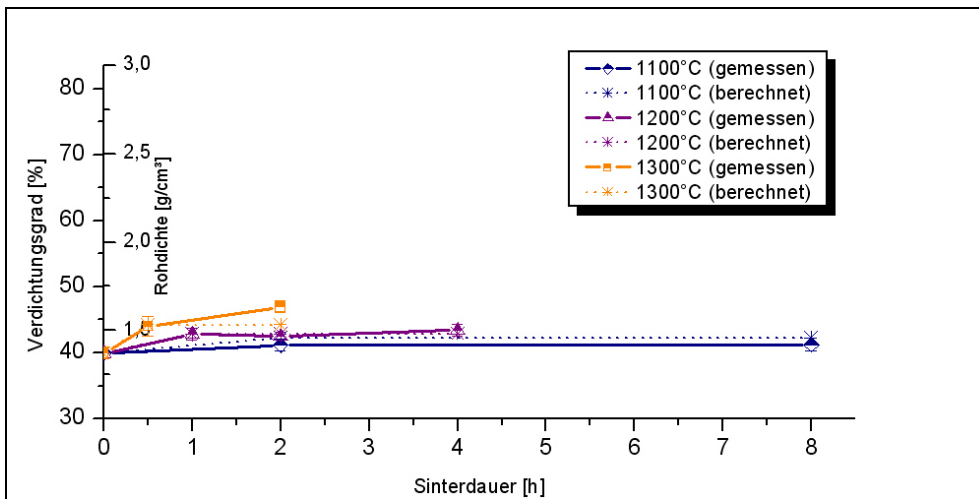


Abb. A8.20: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe P

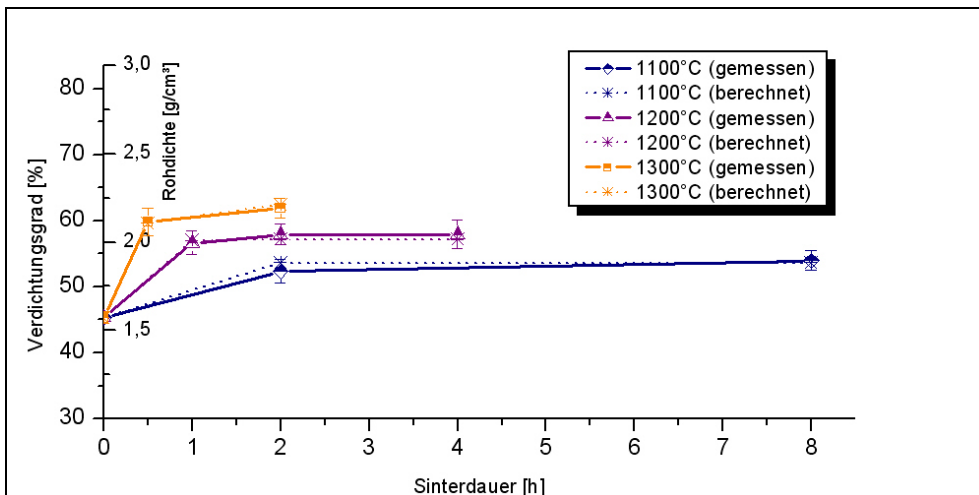


Abb. A8.21: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe R

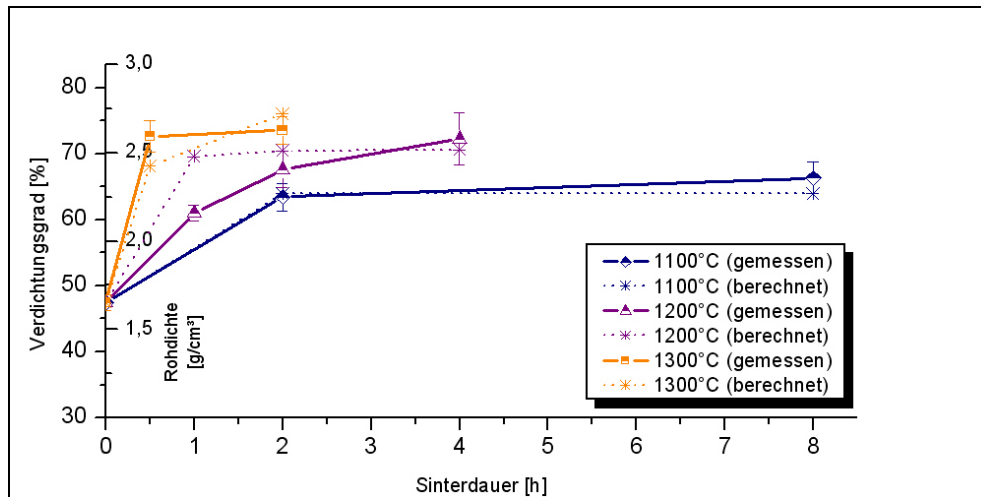


Abb. A8.22: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe S

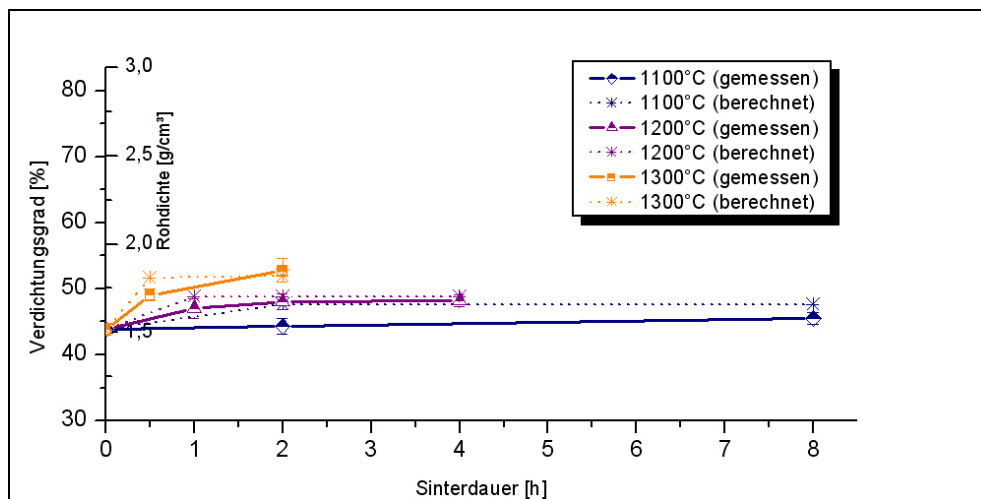


Abb. A8.23: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe T

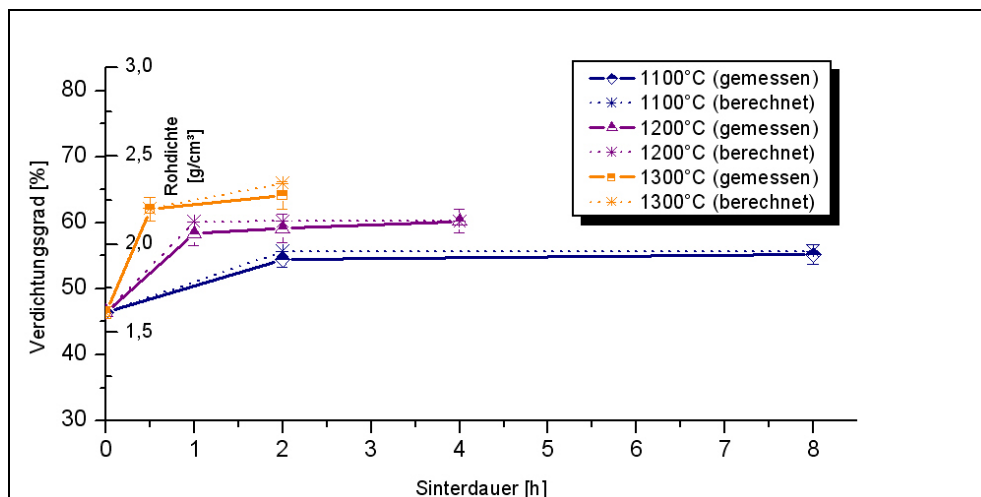


Abb. A8.24: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe U

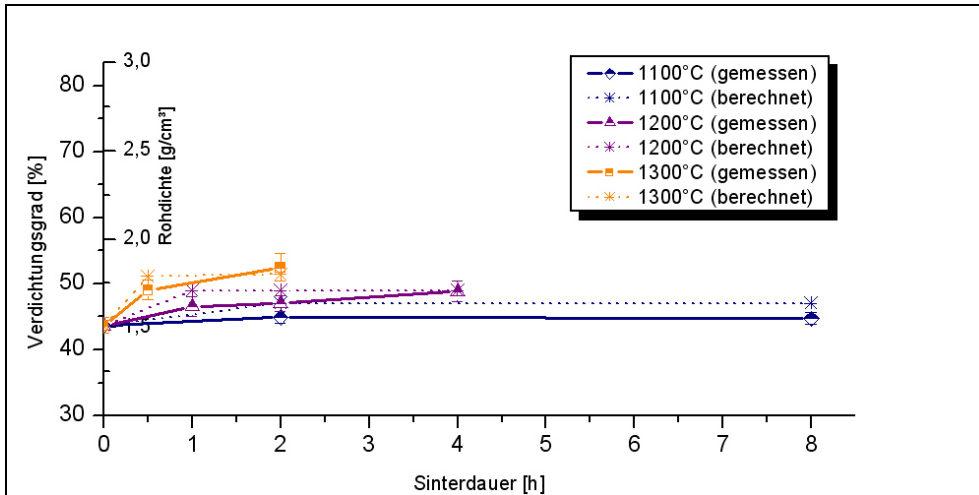


Abb. A8.25: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe V

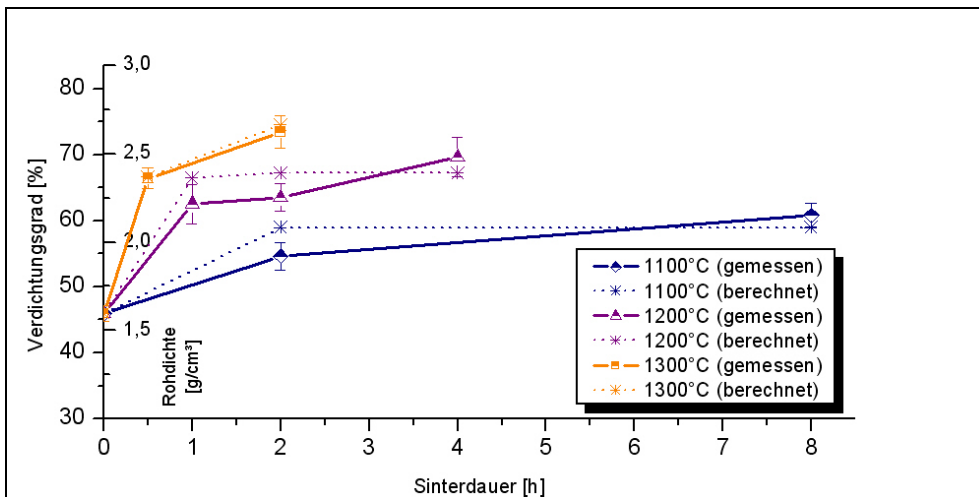


Abb. A8.26: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe W

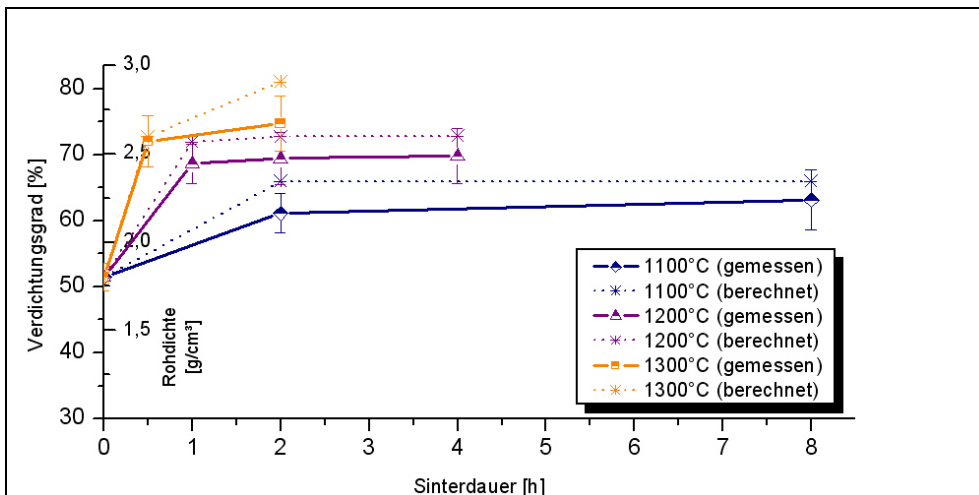


Abb. A8.27: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe X

	mittlere Ab- weichung der bei 1100°C	mittlere Ab- weichung der bei 1200°C	mittlere Ab- weichung der bei 1300°C	Max. positive Gesamt- abweichung	Max. negati- ve Gesamt- abweichung
A	4,0	4,4	4,4	4,4	4,0
B	-5,9	-0,9	-0,6	-0,6	-5,9
C	1,2	-1,6	4,5	4,5	-1,6
D	6,4	3,2	5,6	6,4	3,2
E	-6,8	-3,4	0,3	0,3	-6,8
F1	-2,8	-0,2	-1,6	-0,2	-2,8
F2	5,5	3,7	4,3	5,5	3,7
F3	-1,4	-1,2	-2,6	-1,2	-2,6
G	0,0	0,4	1,0	1,0	0,0
H	3,7	-0,6	-5,7	3,7	-5,7
H2	4,0	-0,6	-2,3	4,0	-2,3
I	5,5	4,1	3,4	5,5	3,4
J3	-1,4	1,3	-2,1	1,3	-2,1
J4	-0,8	1,1	1,3	1,3	-0,8
K	3,9	1,8	-0,9	3,9	-0,9
L	-3,6	-4,5	-6,1	-3,6	-6,1
M	0,8	0,0	-2,7	0,8	-2,7
N	1,2	-0,6	3,2	3,2	-0,6
O	4,4	4,7	2,7	4,7	2,7
P	2,4	-0,3	-2,9	2,4	-2,9
R	1,0	-0,7	0,0	1,0	-0,7
S	-1,3	4,4	-2,2	4,4	-2,2
T	5,5	2,2	1,1	5,5	1,1
U	1,5	1,7	1,9	1,9	1,5
V	4,6	3,1	1,3	4,6	1,3
W	1,9	3,1	0,8	3,1	0,8
X	5,6	4,9	6,1	6,1	4,9
			Extrema	6,4	-6,8
			Mittelwert	2,7	-0,7

Tab. 8.1: Mittlere Abweichung der berechneten Verdichtungsgrade nach der Zeitabhängigkeit von der realen Verdichtung

A9 Temperaturabhängige Entwicklung des Verdichtungsgrades

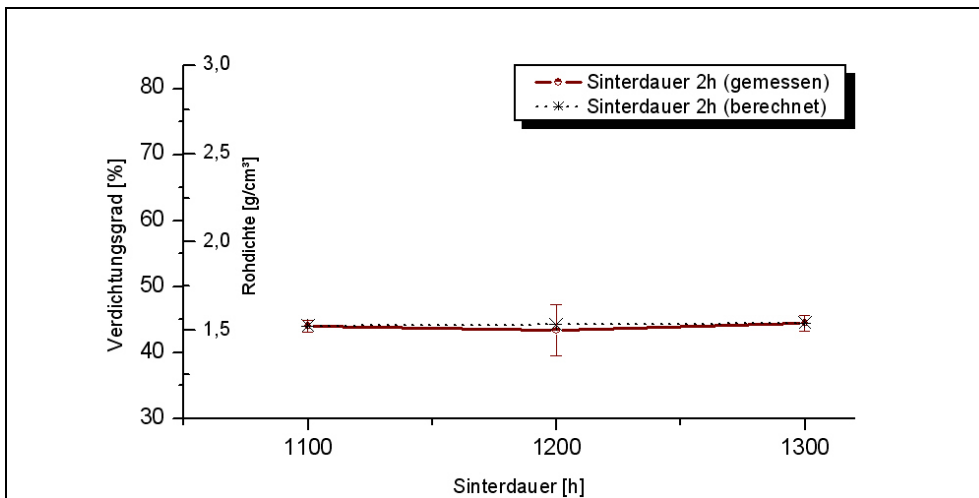


Abb. A9.1: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe A

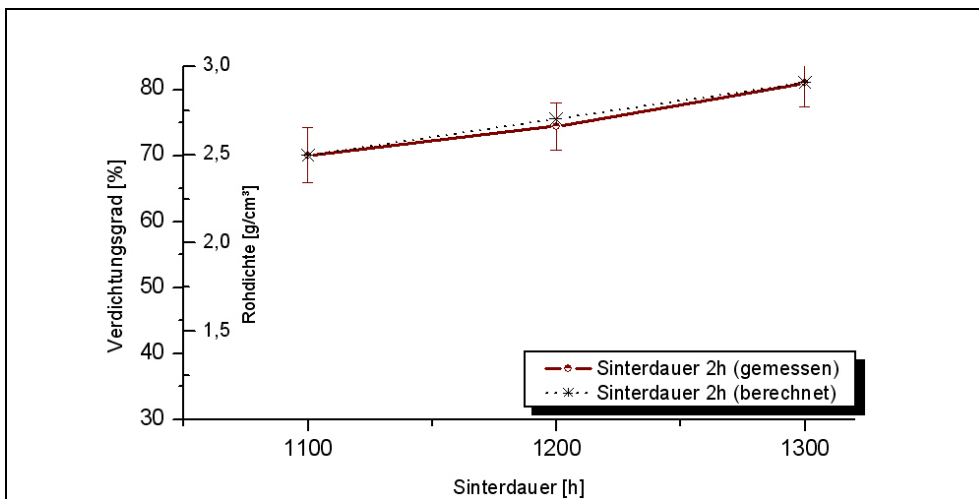


Abb. A9.2: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe B

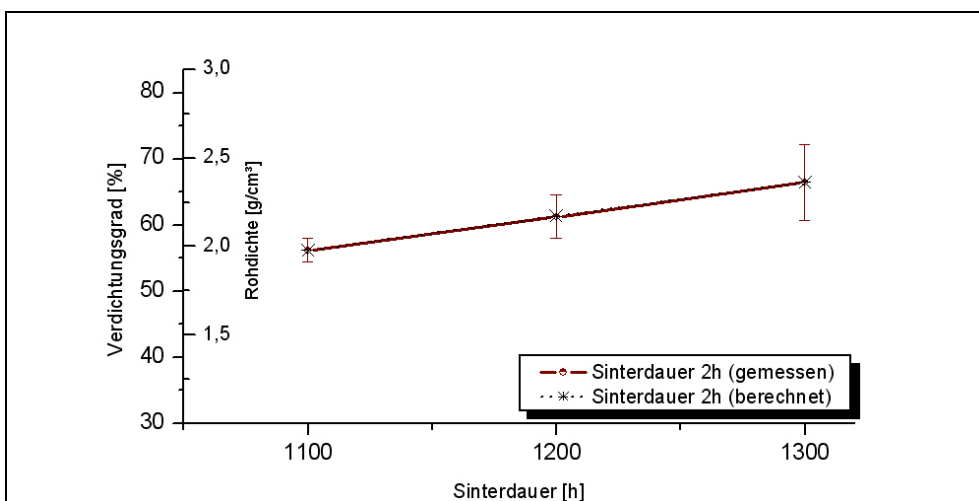


Abb. A9.3: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe C

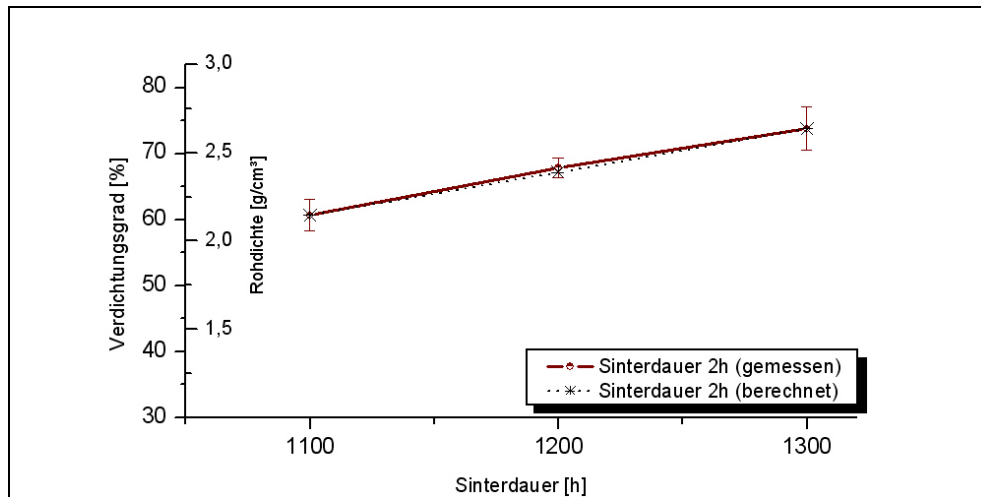


Abb. A9.4: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe D

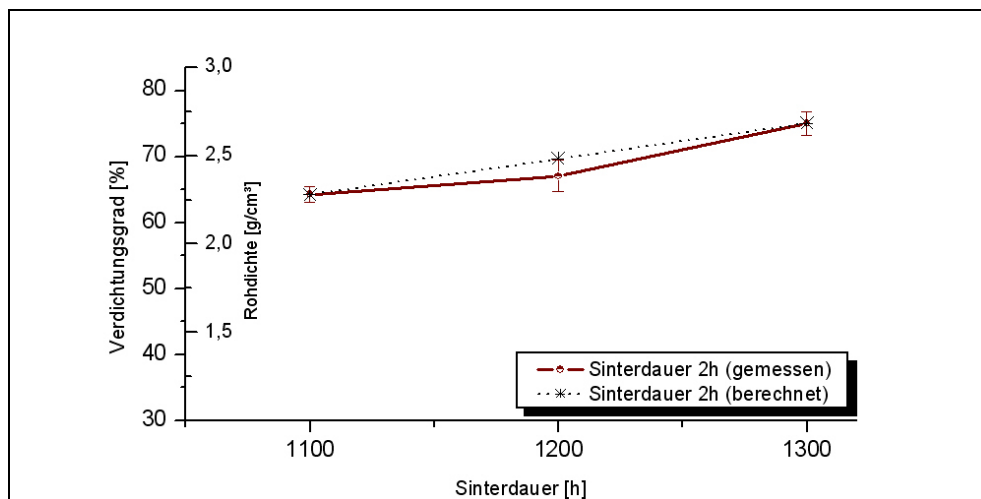


Abb. A9.5: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe E

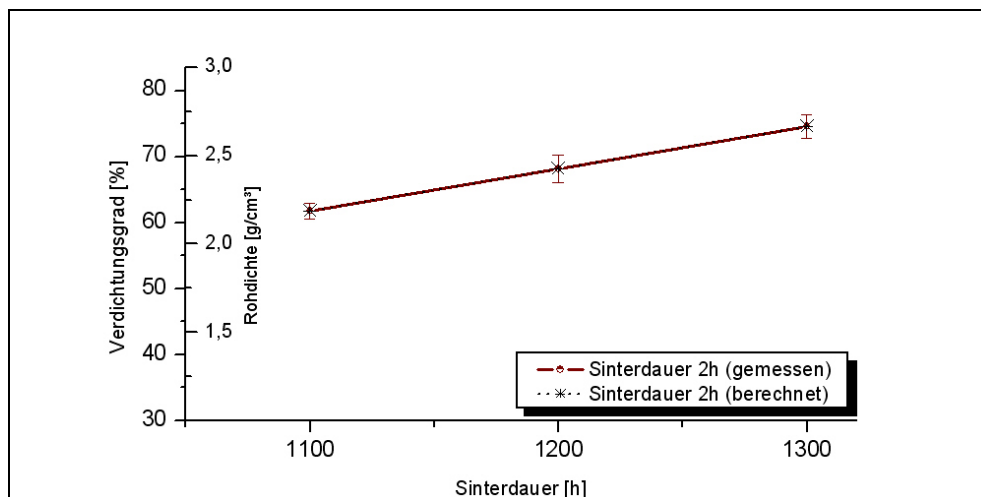


Abb. A9.6: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe F1

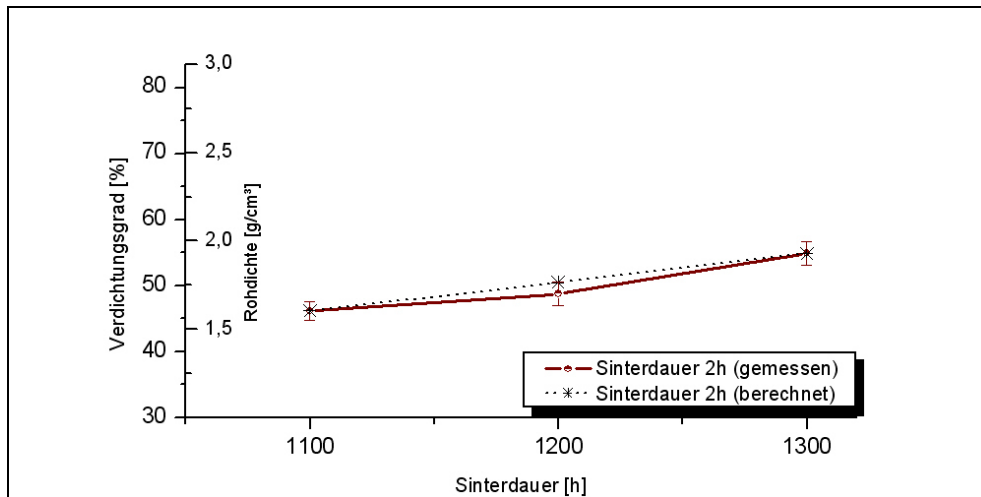


Abb. A9.7: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe F2

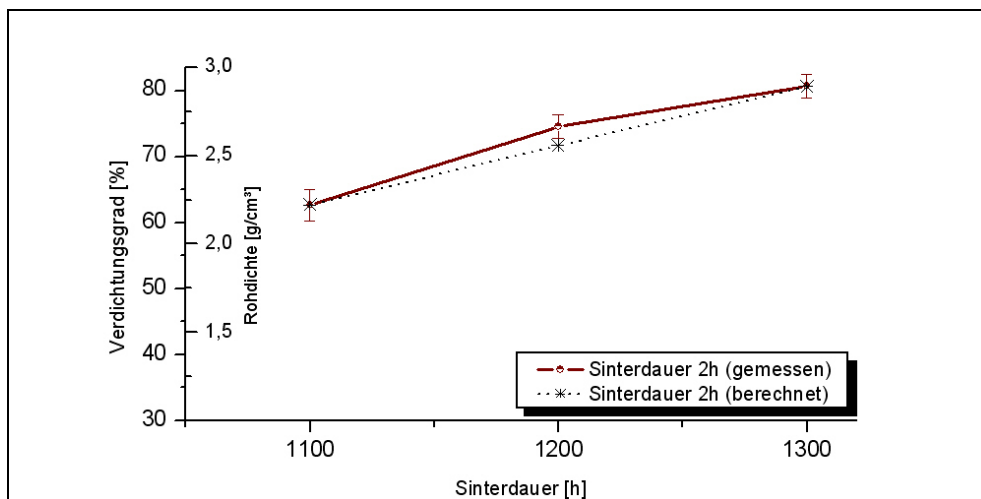


Abb. A9.8: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe F3

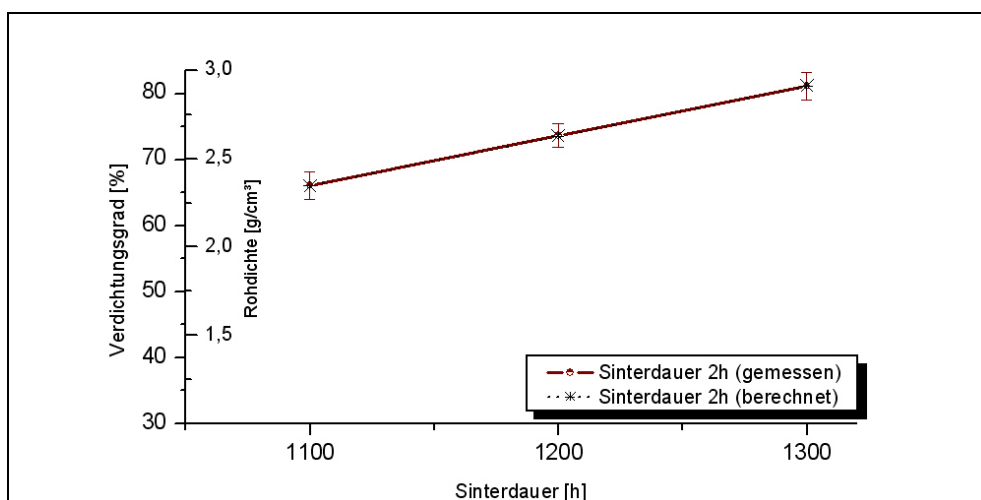


Abb. A9.9: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe G

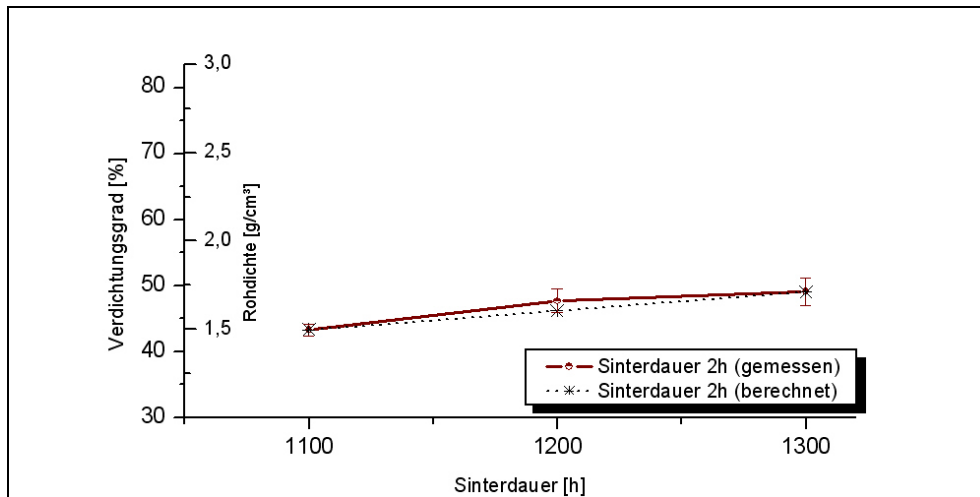


Abb. A9.10: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe H

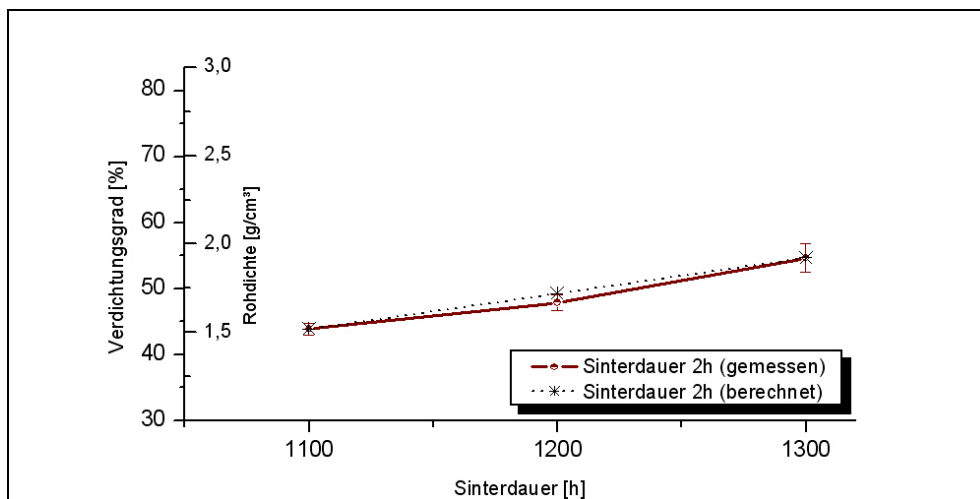


Abb. A9.11: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe H2

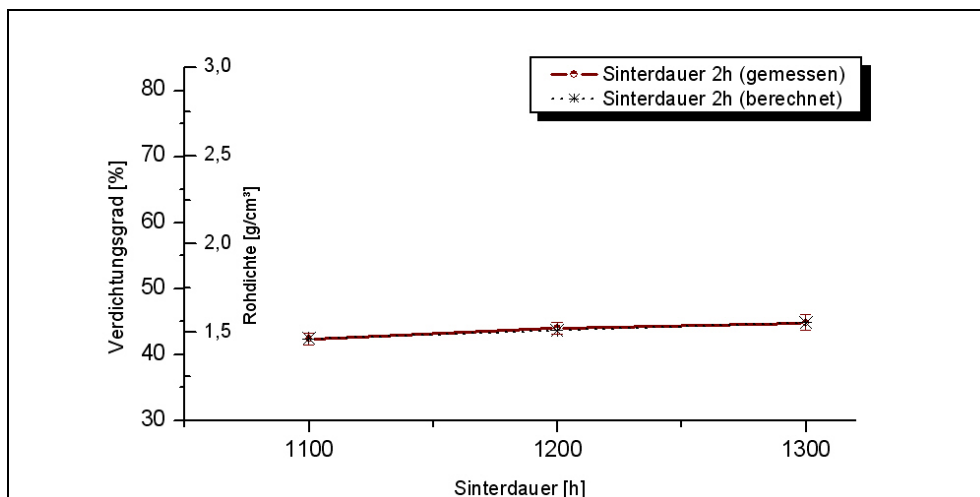


Abb. A9.12: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe I

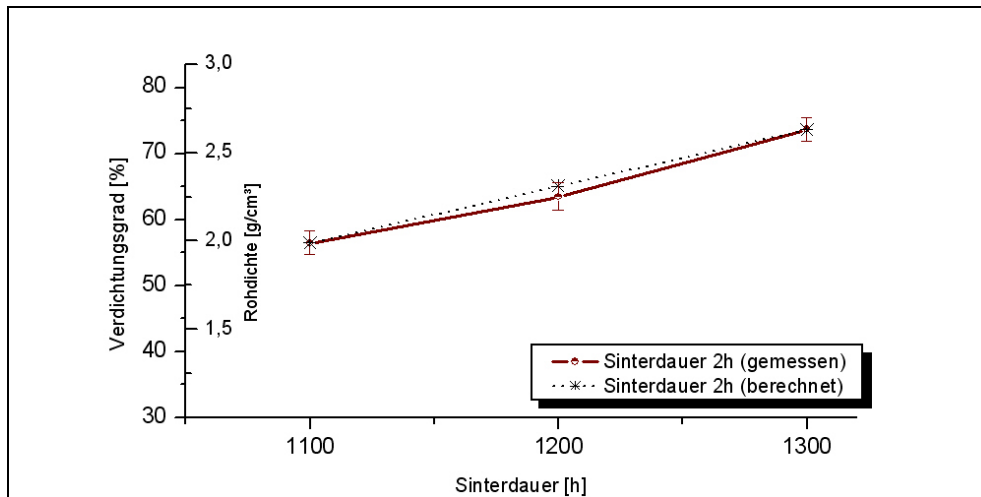


Abb. A9.13: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe J3

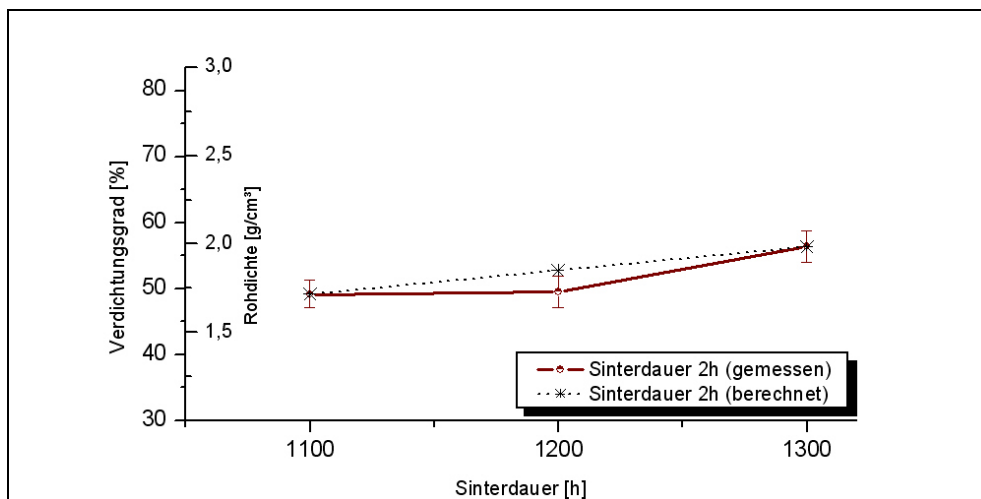


Abb. A9.14: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe J4

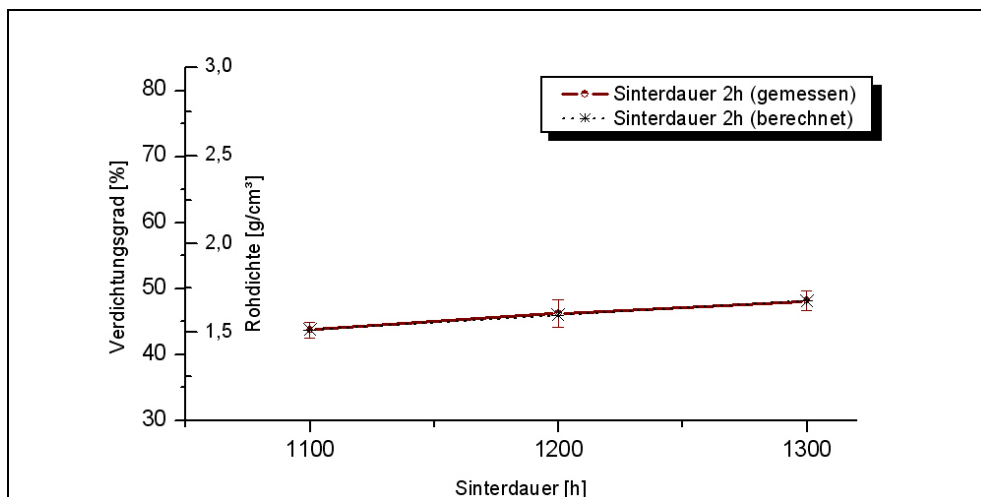


Abb. A9.15: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe K

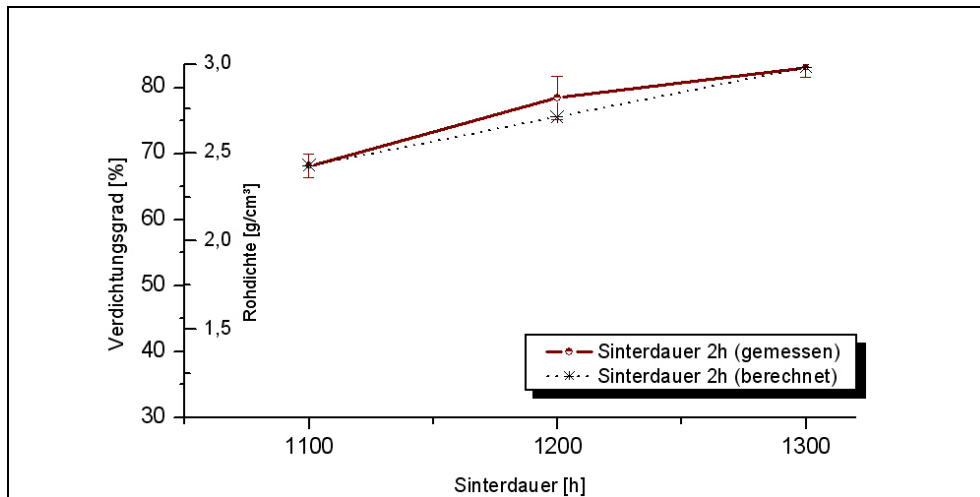


Abb. A9.16: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe L

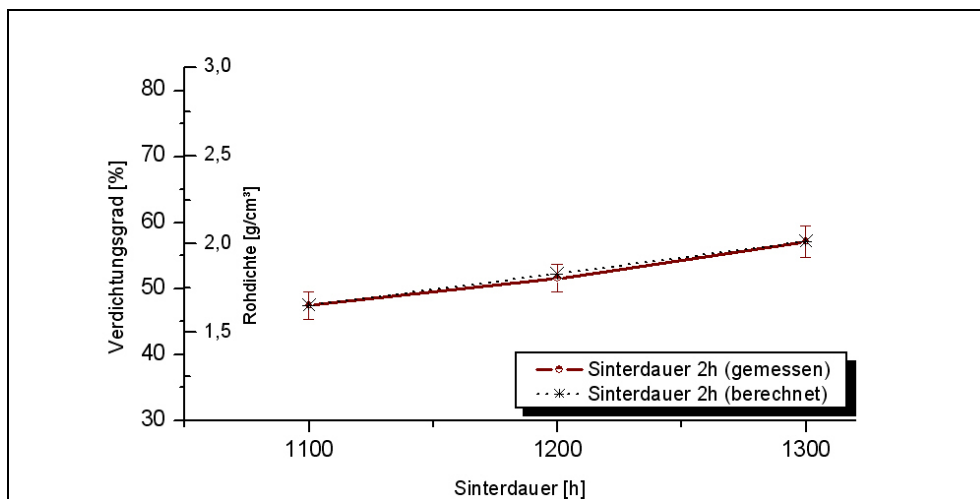


Abb. A9.17: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe M

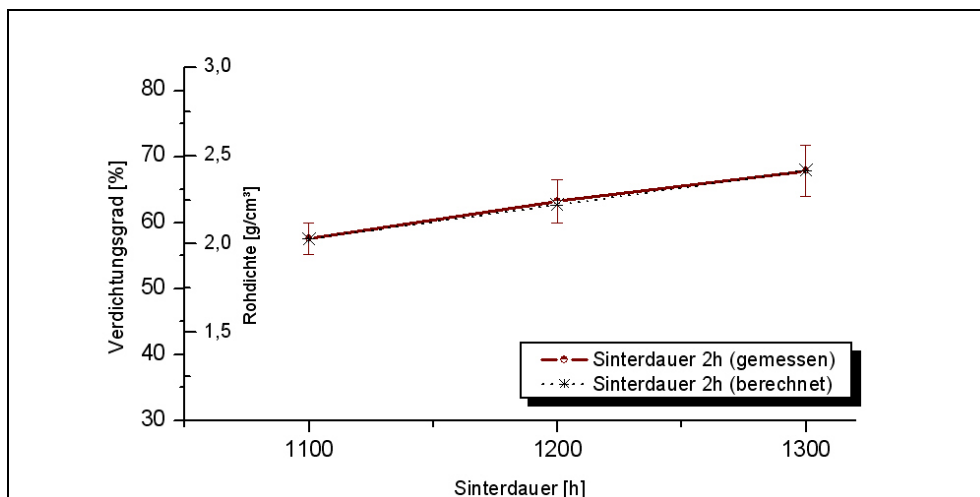


Abb. A9.18: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe N

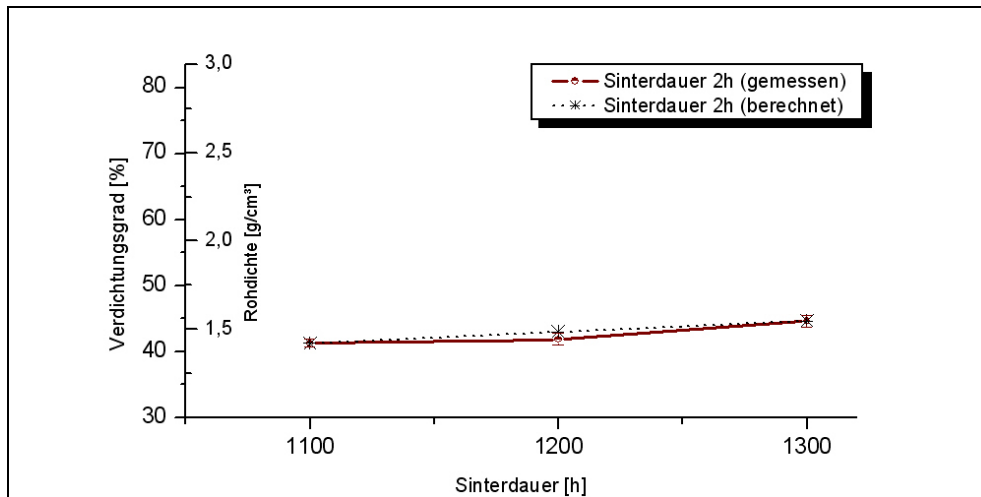


Abb. A9.19: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe O

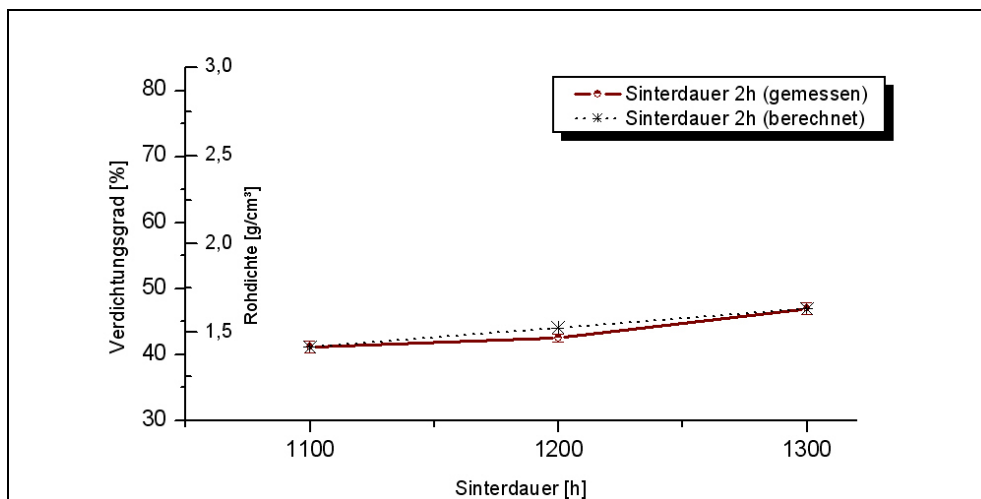


Abb. A9.20: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe P

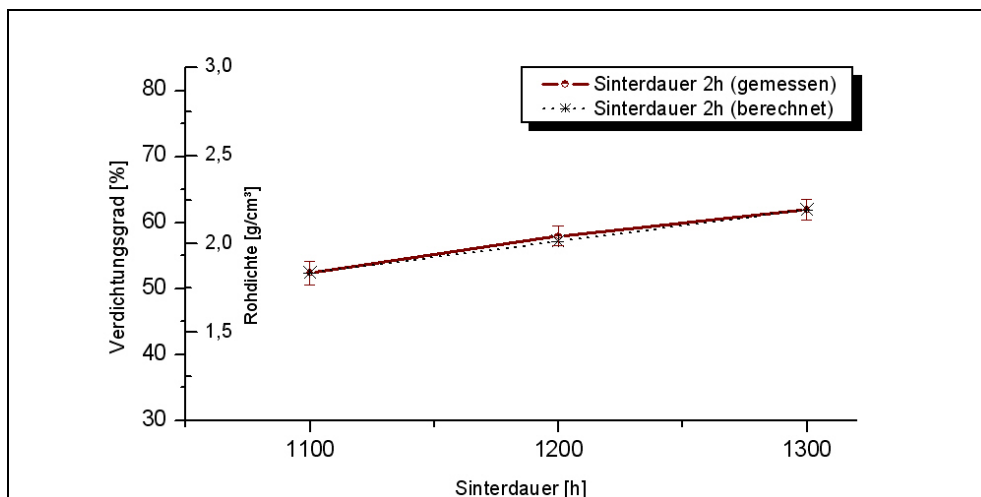


Abb. A9.21: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe R

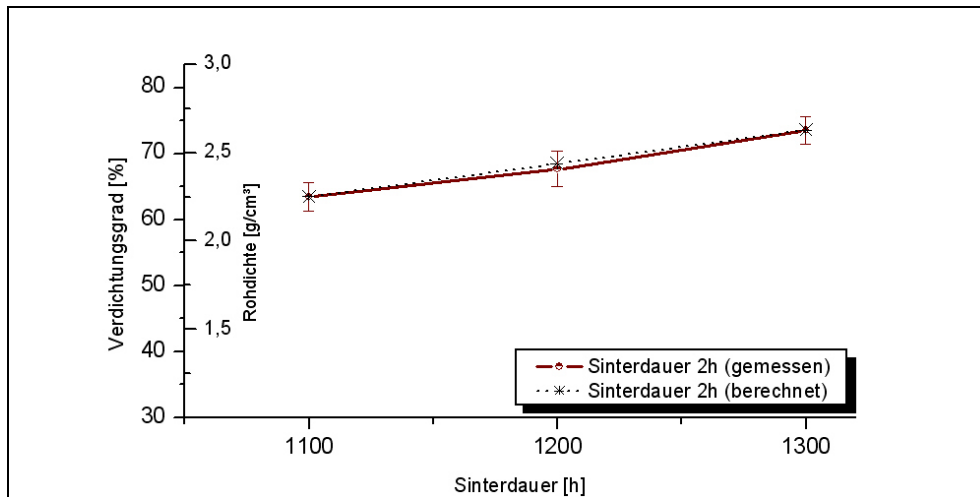


Abb. A9.22: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe S

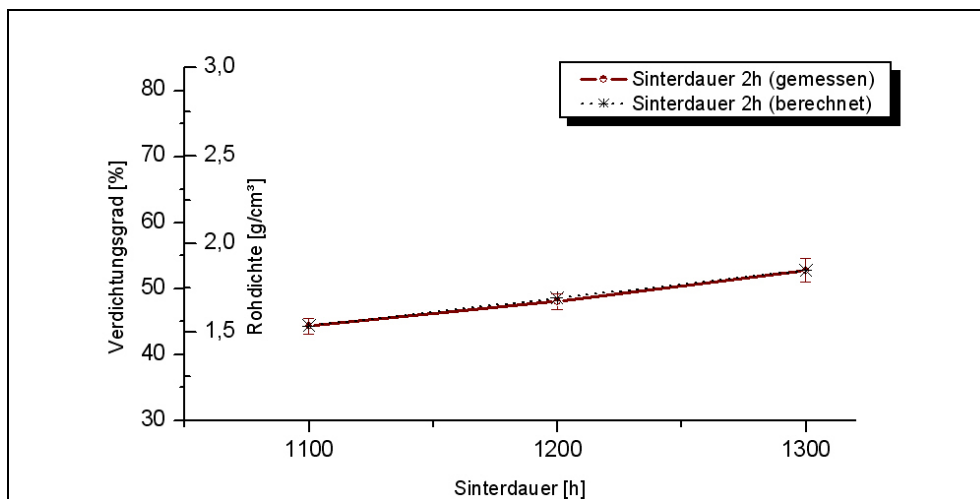


Abb. A9.23: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe T

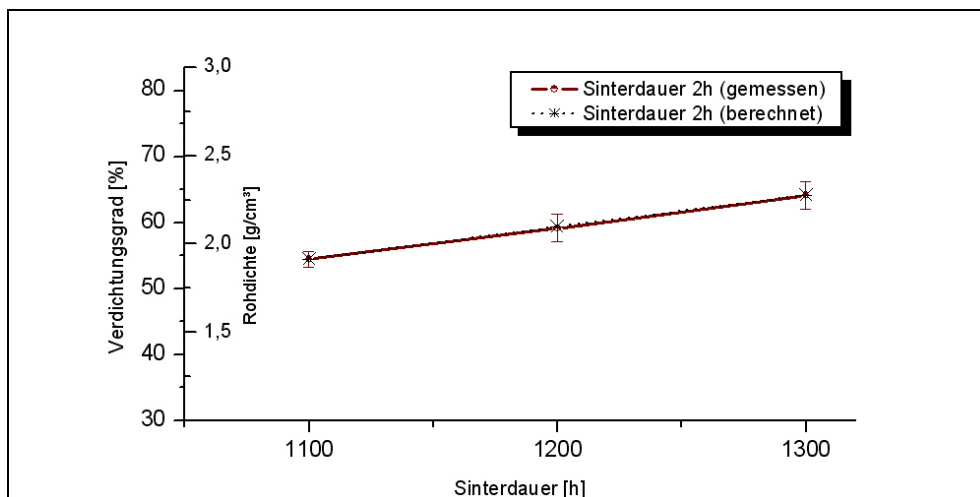


Abb. A9.24: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe U

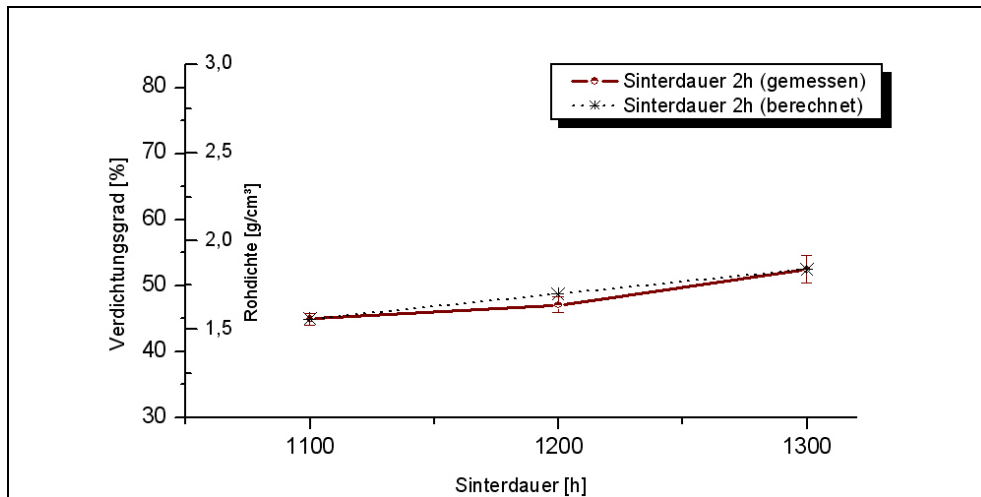


Abb. A9.25: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe V

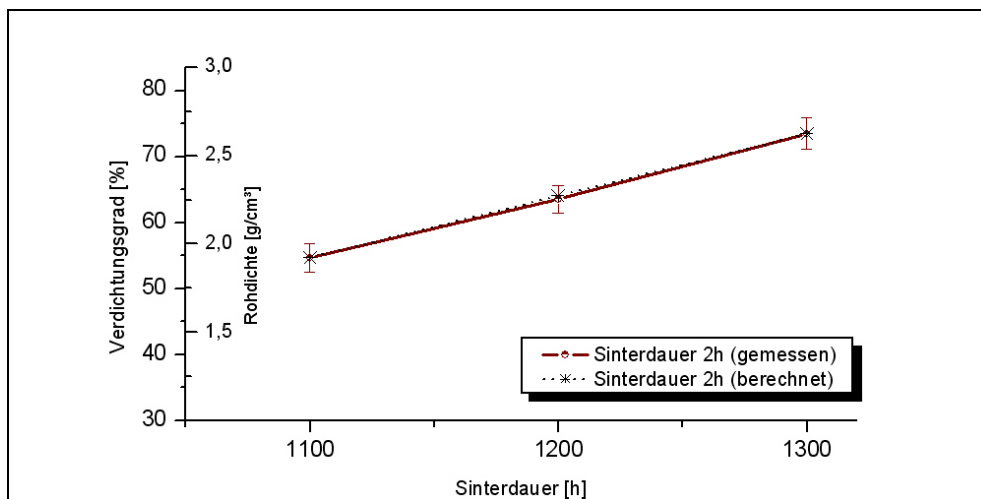


Abb. A9.26: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe W

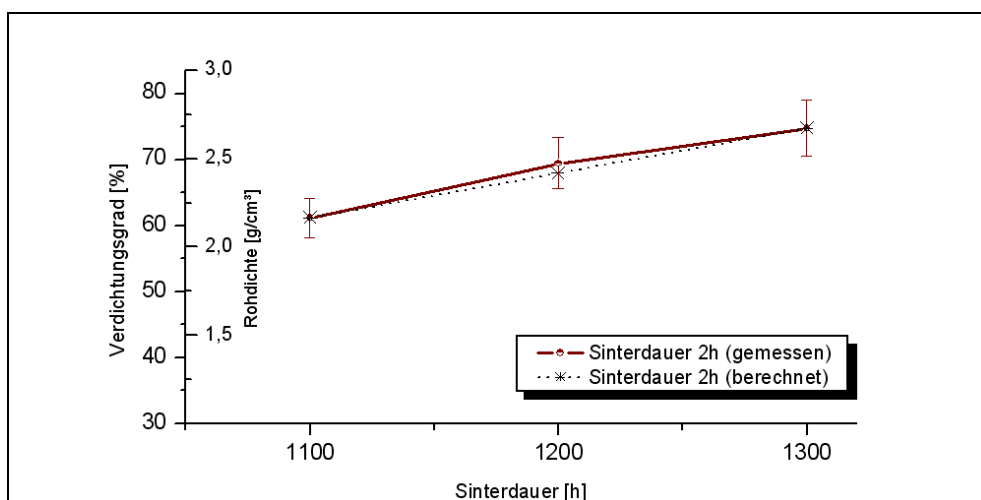


Abb. A9.27: Reale und berechnete Verdichtungsgrade - Probe X

	Absolute Abweichung bei 1200°C	Prozentuale Abweichung bei 1200°C
A	-0,86	2,0
B	-1,06	1,4
C	-0,07	0,12
D	0,65	0,98
E	-2,6	3,7
F1	-0,03	0,04
F2	-1,73	3,4
F3	2,9	4,1
G	0,07	0,10
H	1,46	3,2
H2	-1,4	2,9
I	0,42	0,96
J3	-1,6	2,5
J4	-3,2	6,2
K	0,22	0,49
L	2,9	3,8
M	-0,73	1,4
N	0,58	0,93
O	-1,1	2,5
P	-1,5	3,4
R	0,80	1,4
S	-0,89	1,3
T	-0,49	1,02
U	-0,16	0,28
V	-1,7	3,4
W	-0,51	0,79
X	1,5	2,2

Tab. 9.1: *Mittlere Abweichung der berechneten Verdichtungsgrade nach der Temperaturabhängigkeit von der realen Verdichtung*

A10 Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050/°C1h und Branntkalkrohichten

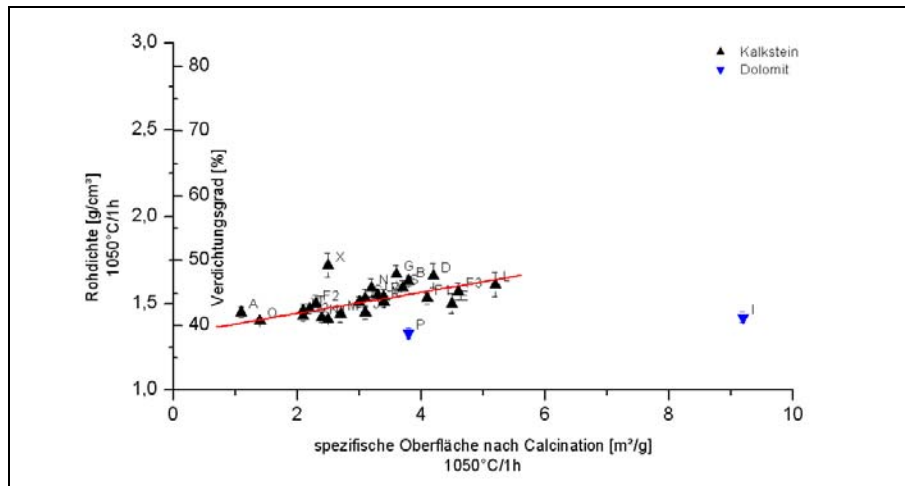


Abb. A10.1: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und Rohdichte nach 1050°C/1h

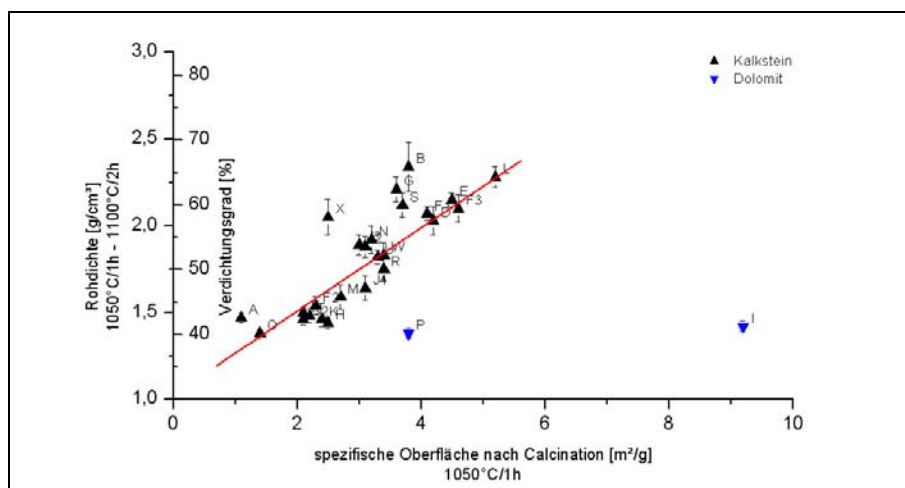


Abb.A 10.2: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und Sinterrohichte nach 1050°C/1h – 1100°C/2h

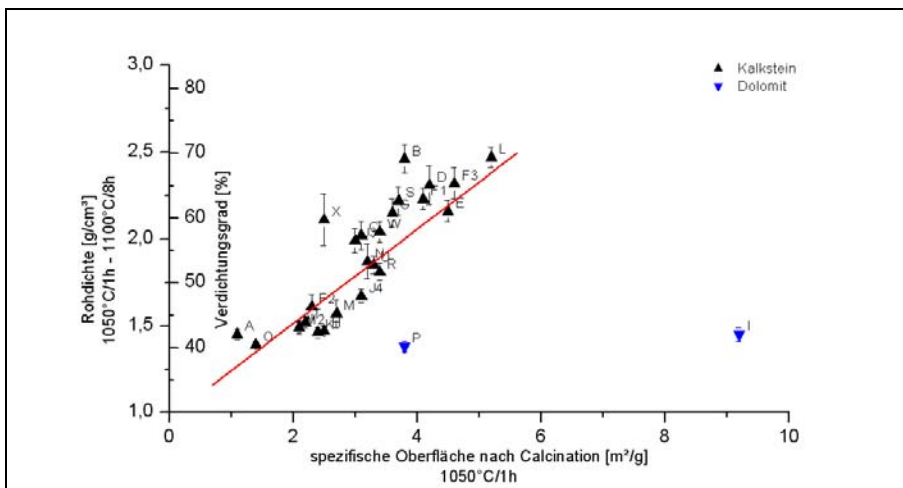


Abb.A 10.3: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und Sinterrohdichte nach 1050°C/1h – 1100°C/8h

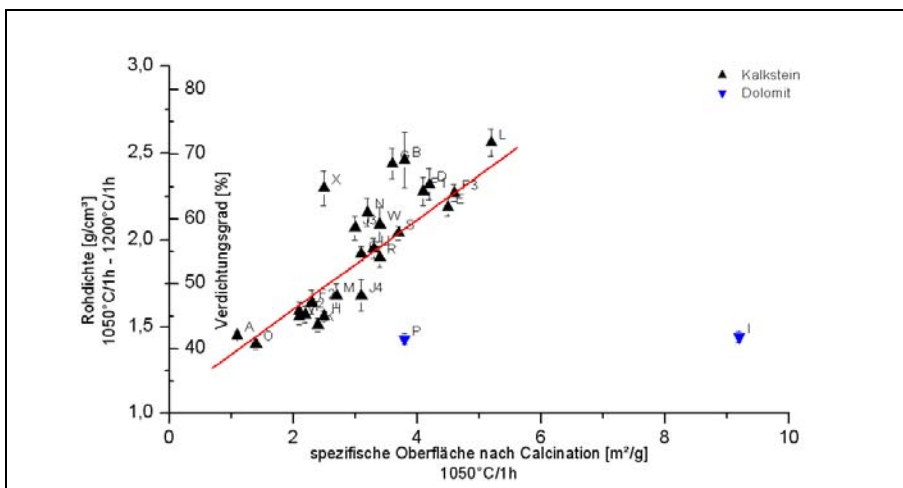


Abb.A 10.4: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und Sinterrohdichte nach 1050°C/1h – 1200°C/1h

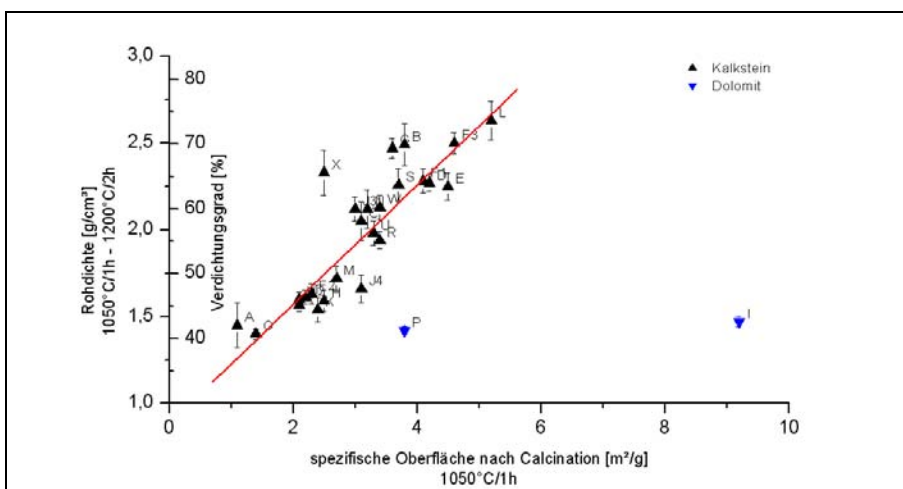


Abb.A 10.5: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und Sinterrohdichte nach 1050°C/1h – 1200°C/2h

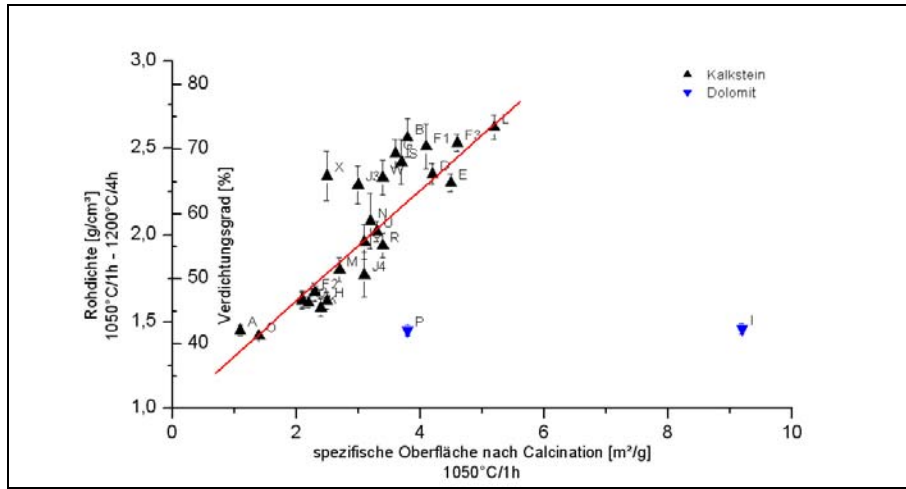


Abb.A 10.6: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und Sinterrohdichte nach 1050°C/1h – 1200°C/4h

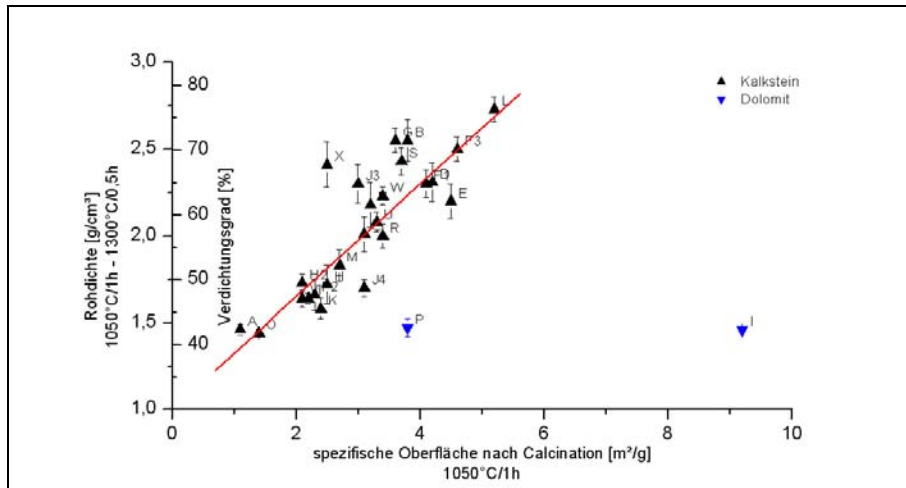


Abb.A 10.7: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und Sinterrohdichte nach 1050°C/1h – 1300°C/0,5h

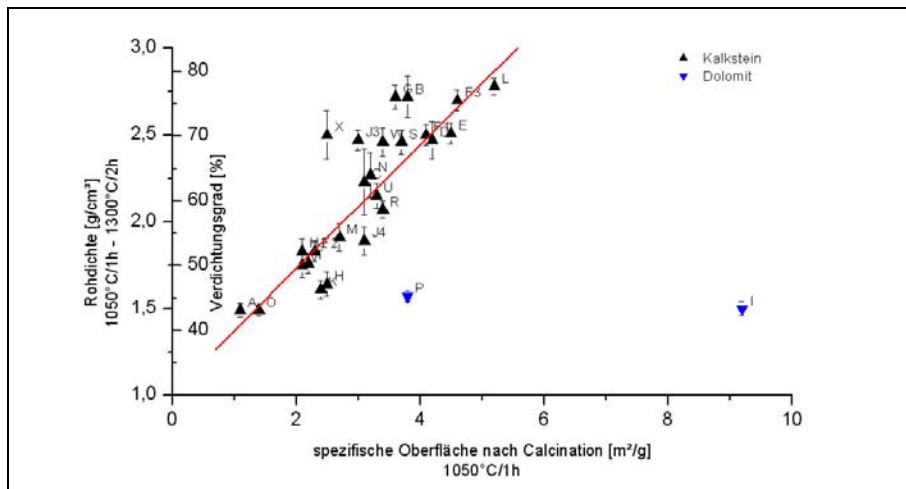
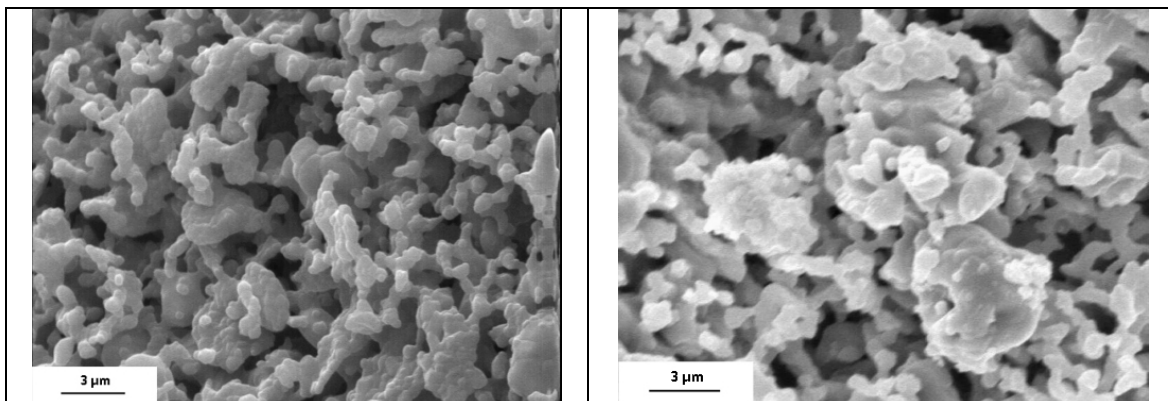
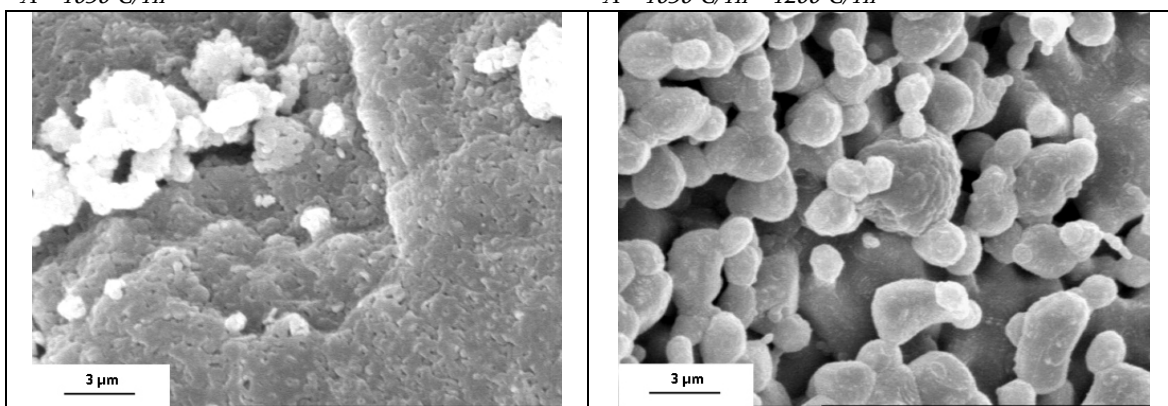
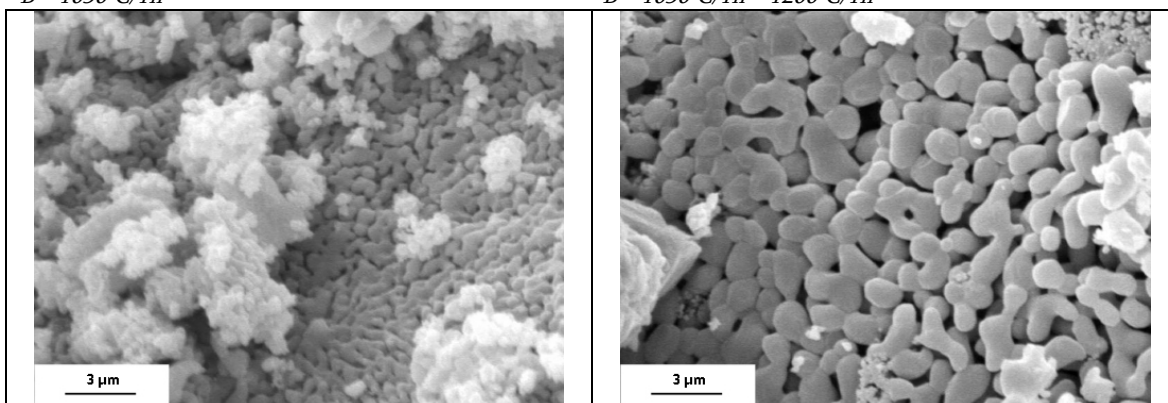
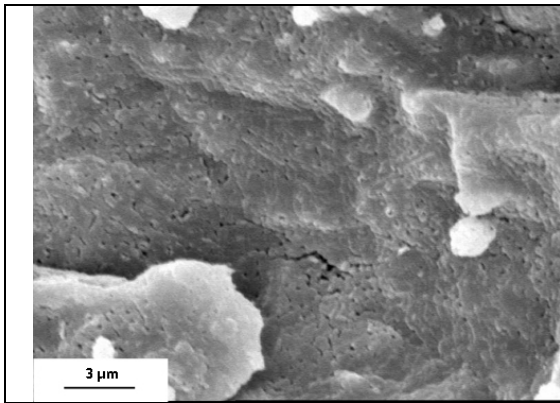
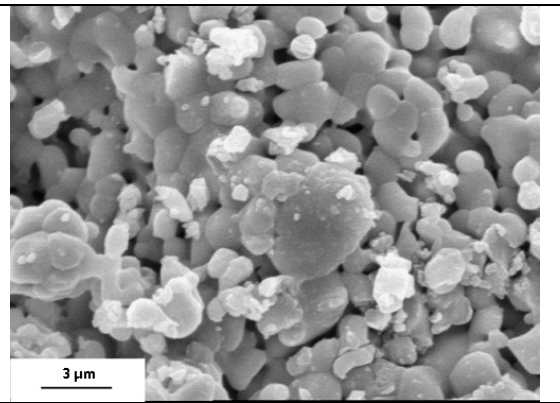
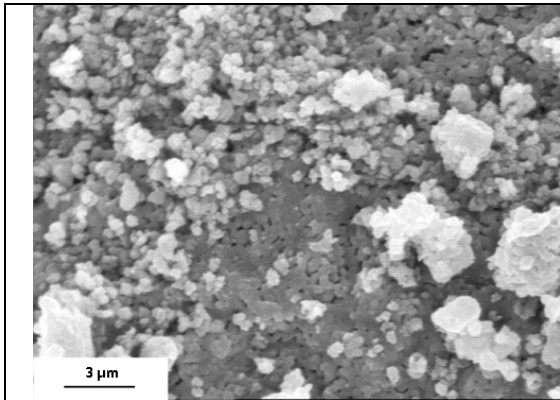
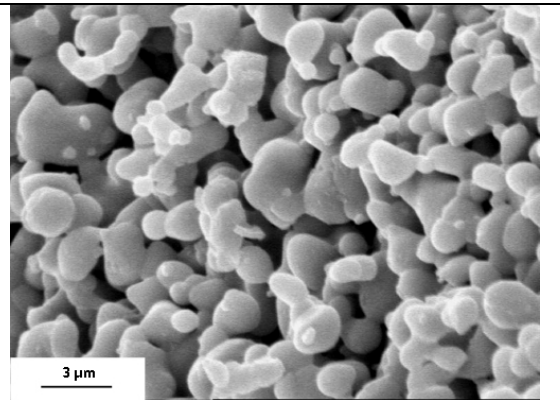
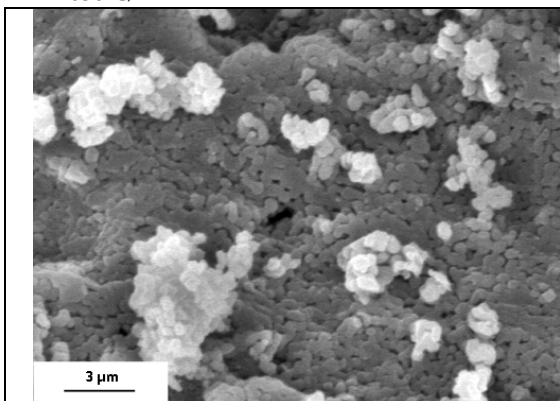
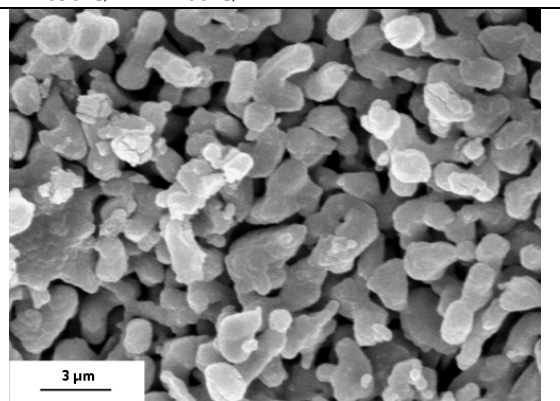
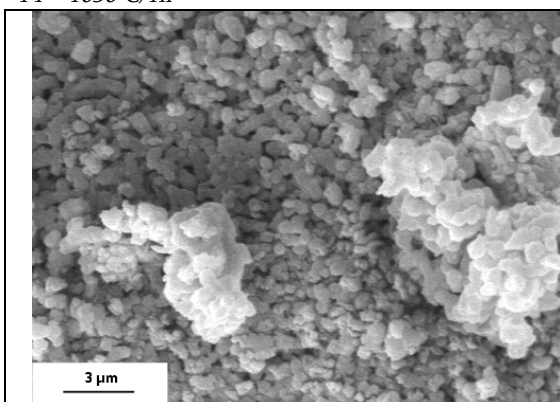
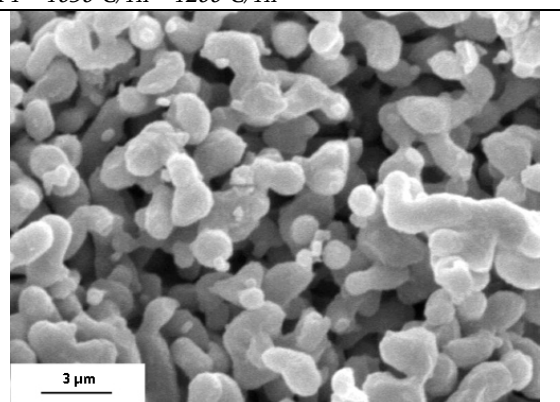
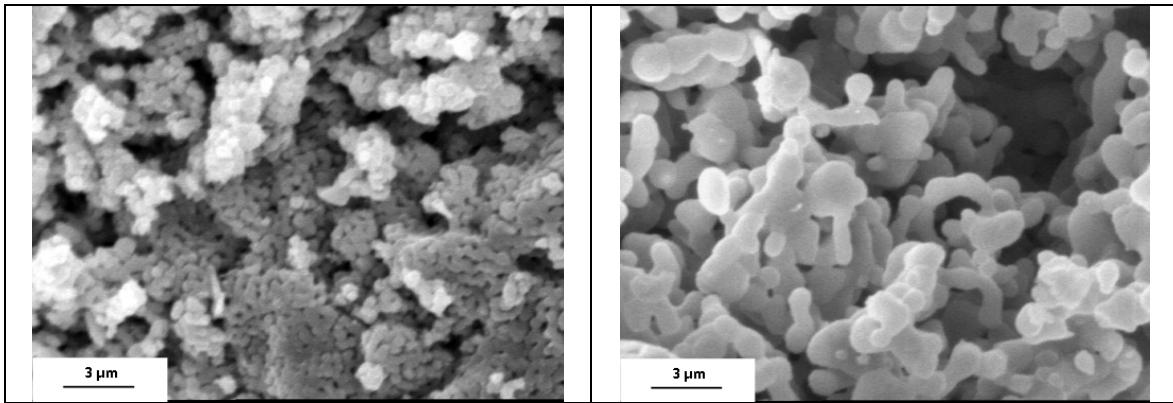


Abb.A 10.8: Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche nach 1050°C/1h und Sinterrohdichte nach 1050°C/1h – 1300°C/2h

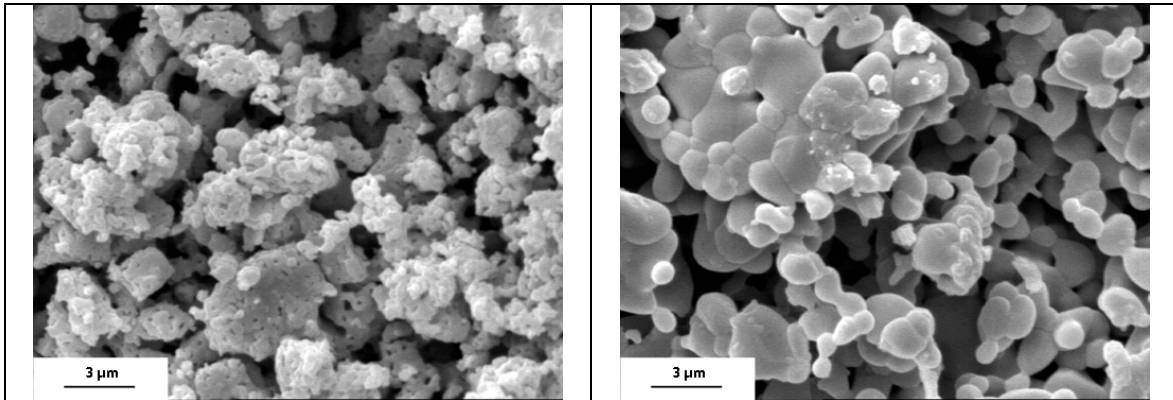
A11 Rasterelektronenmikroskopie der Branntkalke – Luftatmosphäre*A – 1050°C/1h**A – 1050°C/1h – 1200°C/1h**B – 1050°C/1h**B – 1050°C/1h – 1200°C/1h**C – 1050°C/1h**C – 1050°C/1h – 1200°C/1h*

*D – 1050°C/1h**D – 1050°C/1h – 1200°C/1h**E – 1050°C/1h**E – 1050°C/1h – 1200°C/1h**F1 – 1050°C/1h**F1 – 1050°C/1h – 1200°C/1h**F2 – 1050°C/1h**F2 – 1050°C/1h – 1200°C/1h*



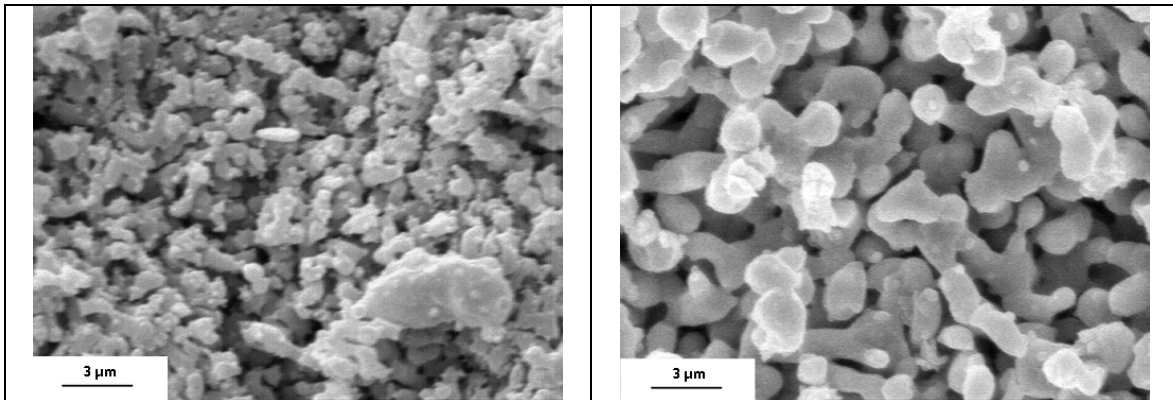
F3 – 1050°C/1h

F3 – 1050°C/1h – 1200°C/1h



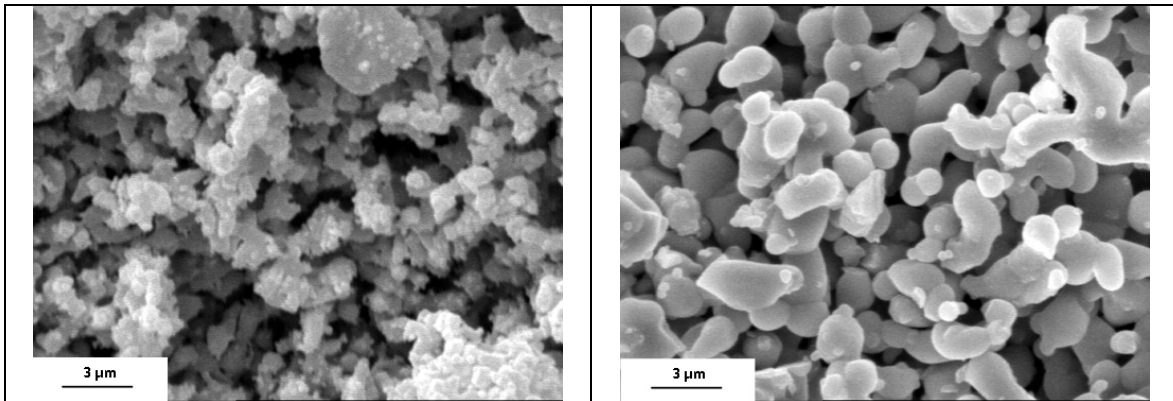
G – 1050°C/1h

G – 1050°C/1h – 1200°C/1h



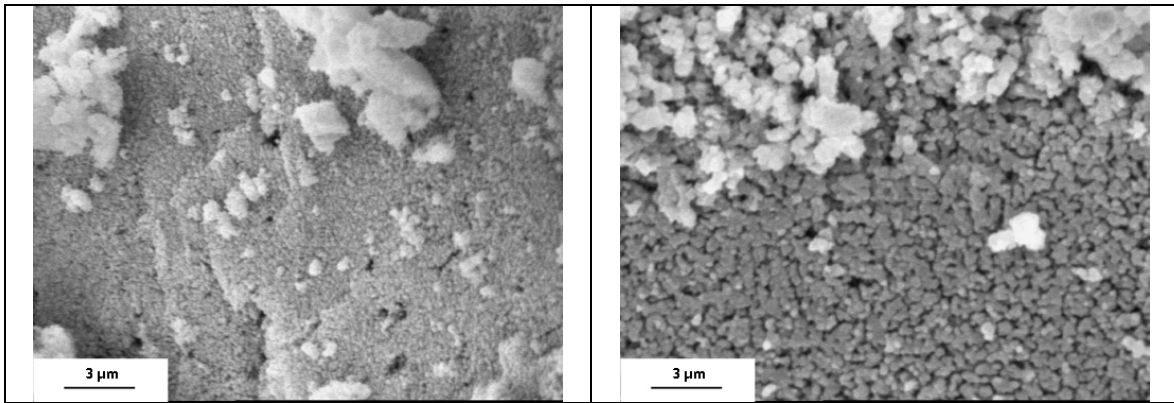
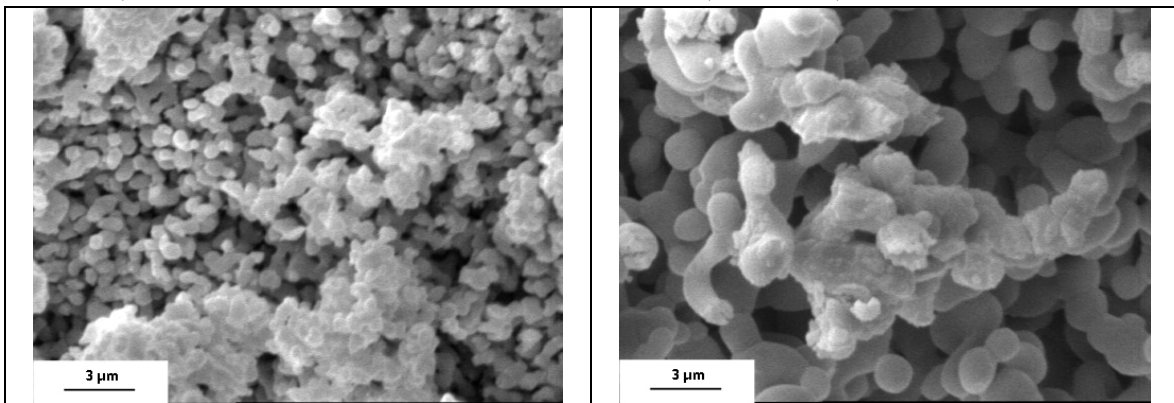
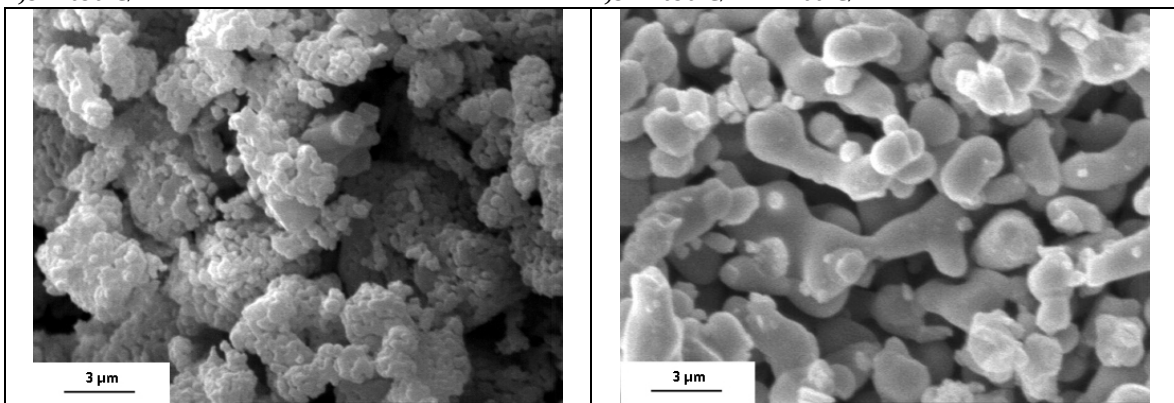
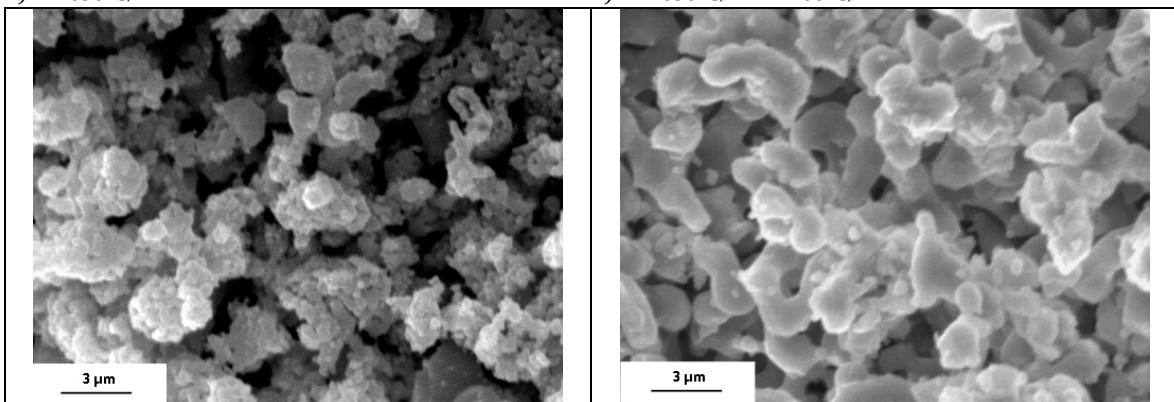
H – 1050°C/1h

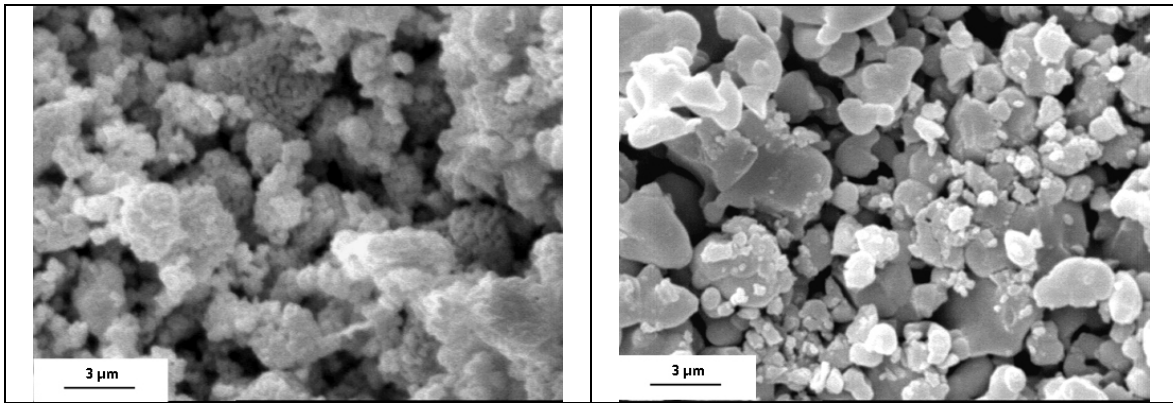
H – 1050°C/1h – 1200°C/1h



H2 – 1050°C/1h

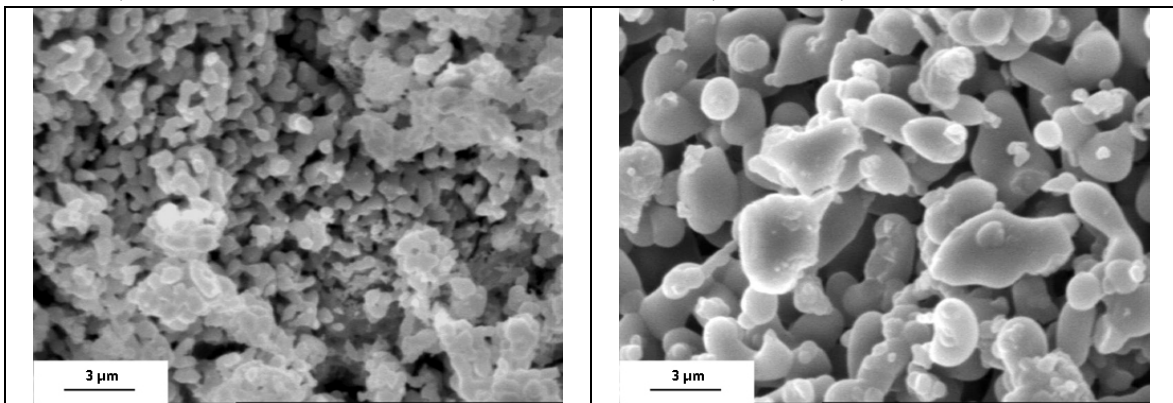
H2 – 1050°C/1h – 1200°C/1h

*I – 1050°C/1h**I – 1050°C/1h – 1200°C/1h**J3 – 1050°C/1h**J3 – 1050°C/1h – 1200°C/1h**J4 – 1050°C/1h**J4 – 1050°C/1h – 1200°C/1h**K – 1050°C/1h**K – 1050°C/1h – 1200°C/1h*



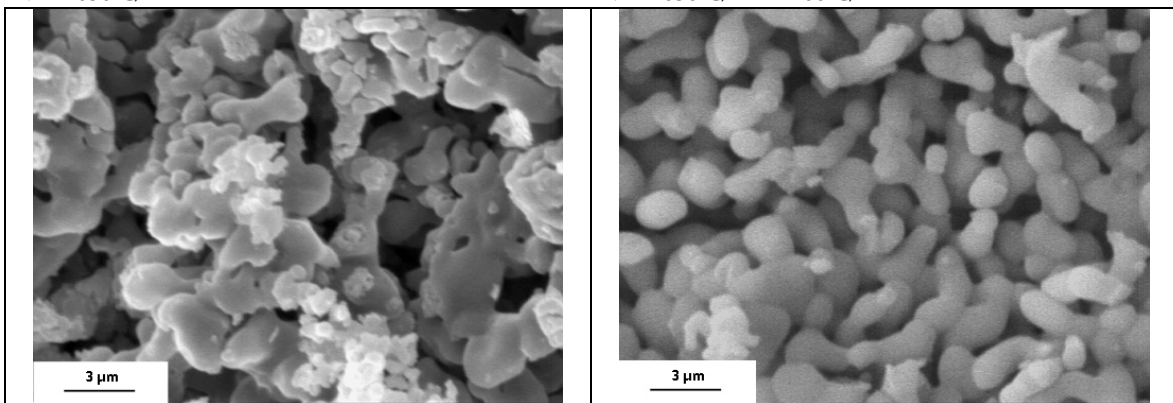
L – 1050°C/1h

L – 1050°C/1h – 1200°C/1h



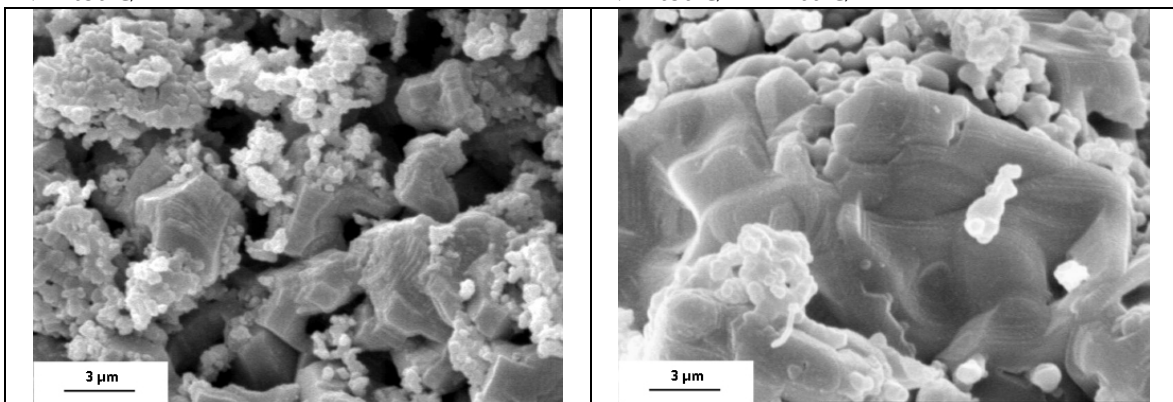
M – 1050°C/1h

M – 1050°C/1h – 1200°C/1h



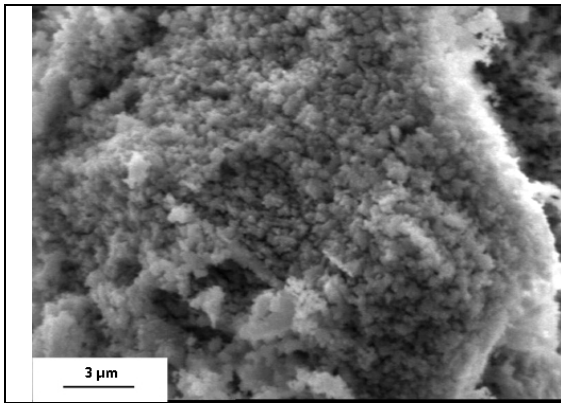
N – 1050°C/1h

N – 1050°C/1h – 1200°C/1h

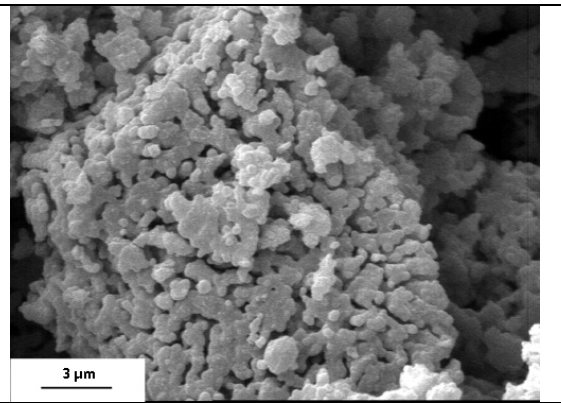


O – 1050°C/1h

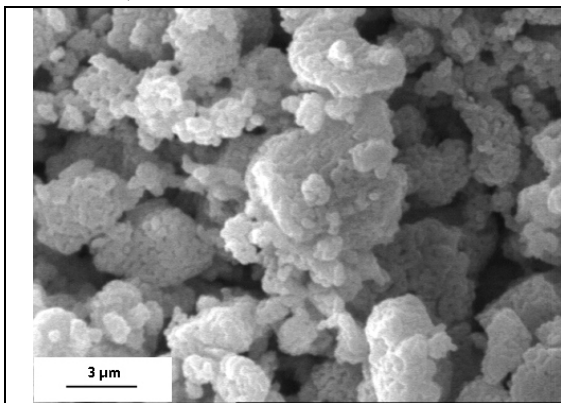
O – 1050°C/1h – 1200°C/1h



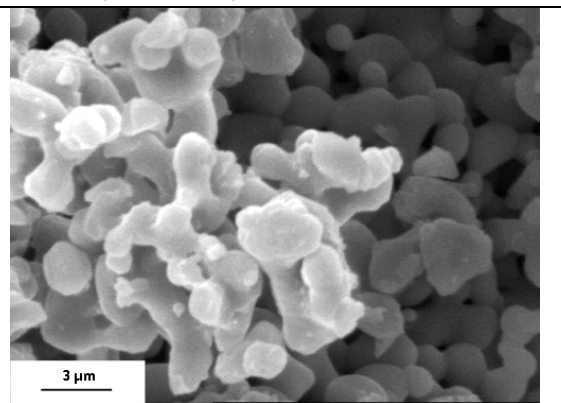
P – 1050°C/1h



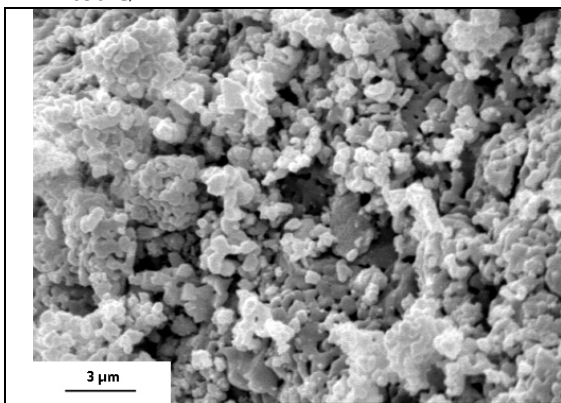
P – 1050°C/1h – 1200°C/1h



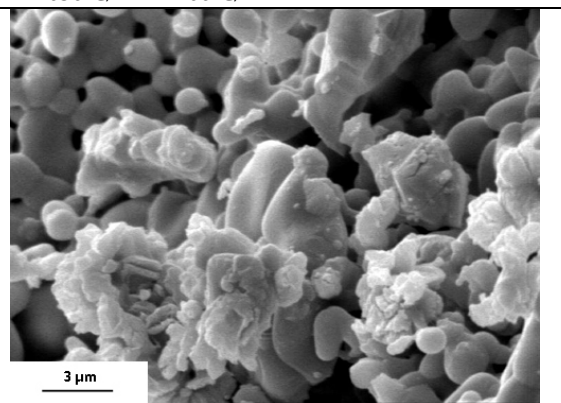
R – 1050°C/1h



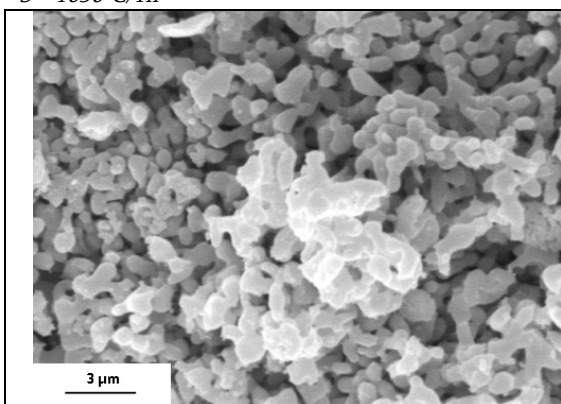
R – 1050°C/1h – 1200°C/1h



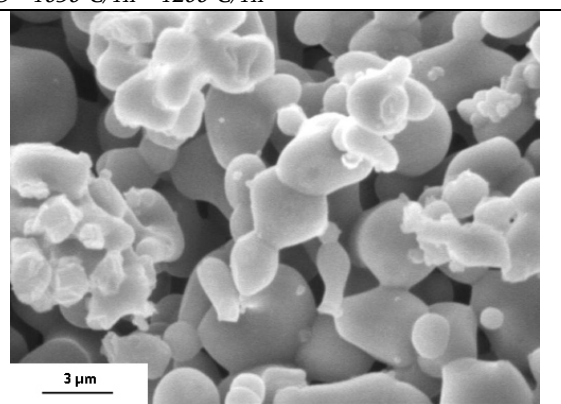
S – 1050°C/1h



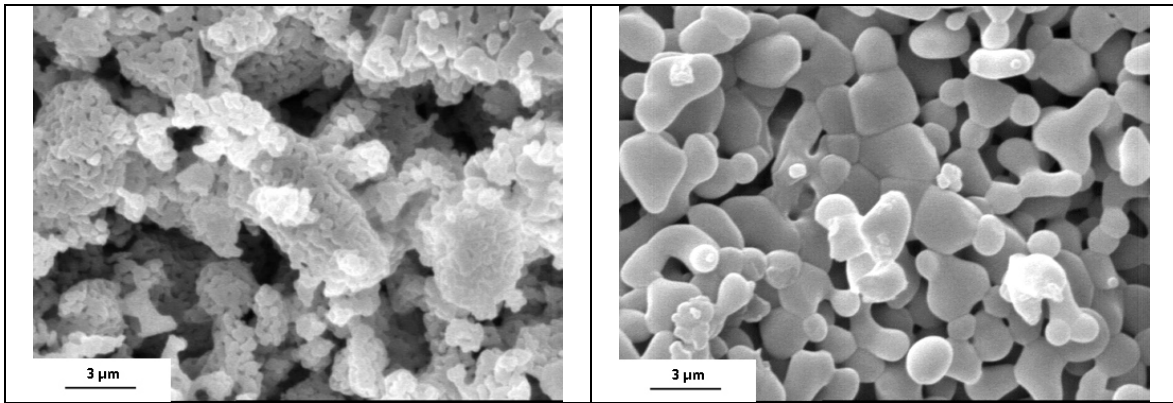
S – 1050°C/1h – 1200°C/1h



T – 1050°C/1h

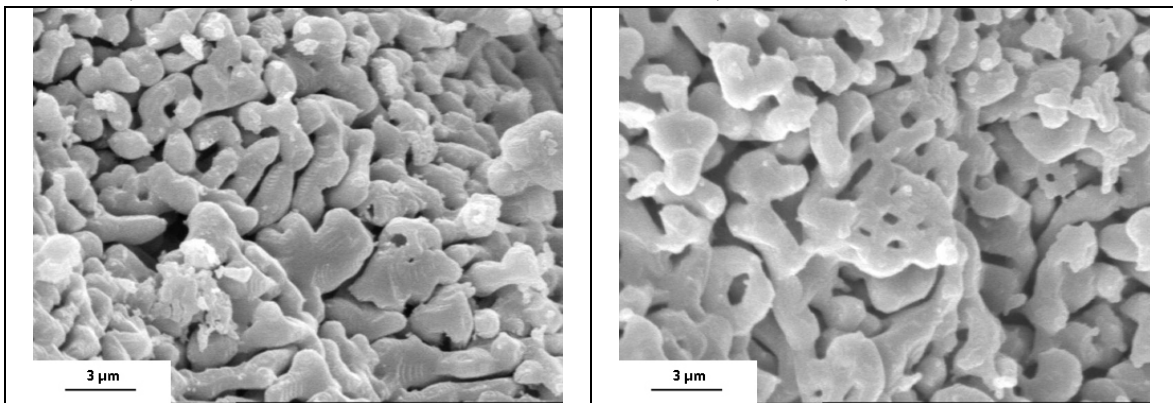


T – 1050°C/1h – 1200°C/1h



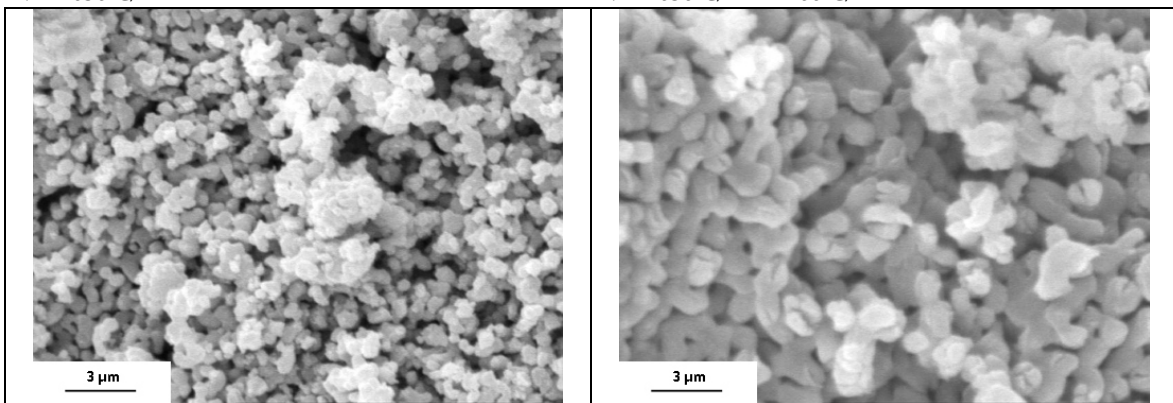
U – 1050°C/1h

U – 1050°C/1h – 1200°C/1h



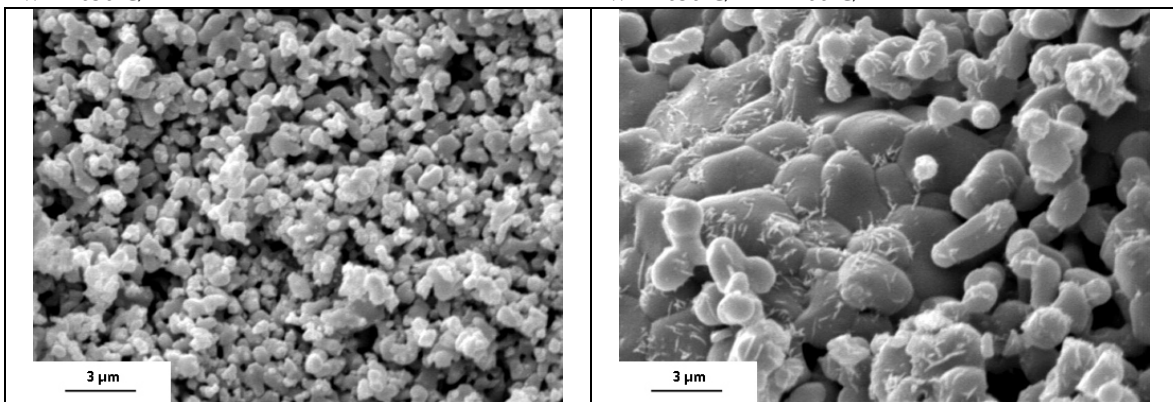
V – 1050°C/1h

V – 1050°C/1h – 1200°C/1h



W – 1050°C/1h

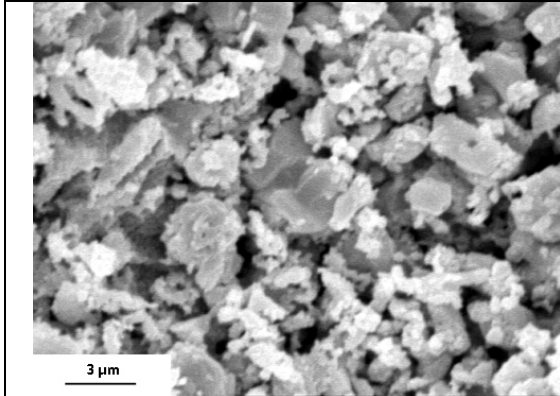
W – 1050°C/1h – 1200°C/1h



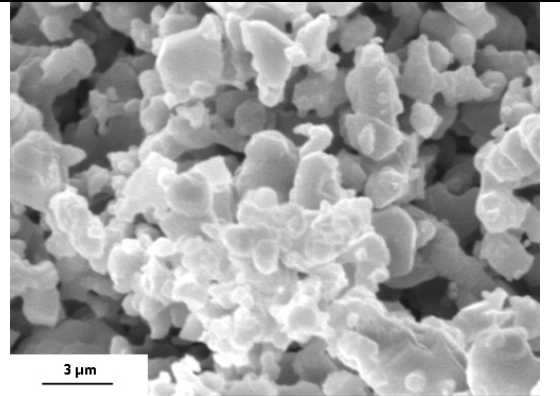
X – 1050°C/1h

X – 1050°C/1h – 1200°C/1h

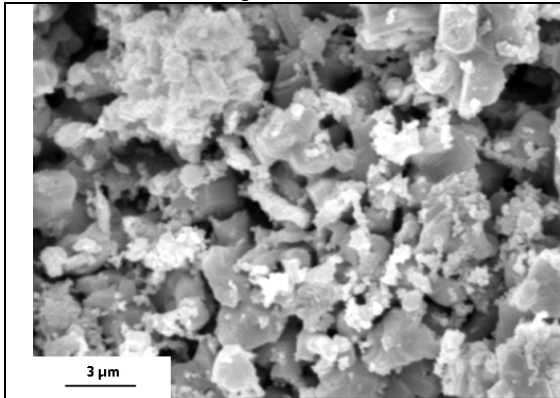
A12 Rasterelektronenmikroskopie der Branntkalke - reduzierende Atmosphäre bzw. Stickstoffatmosphäre



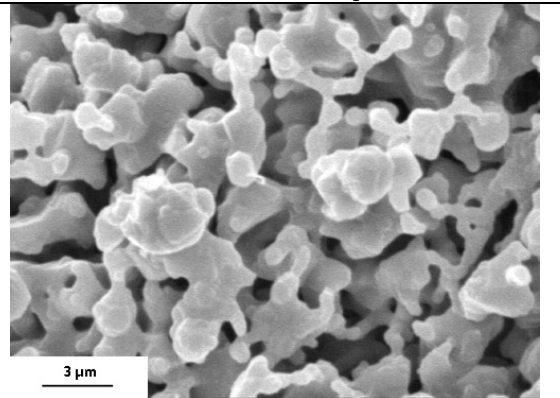
A - 1050°C/1h (Atmosphäre: N2)



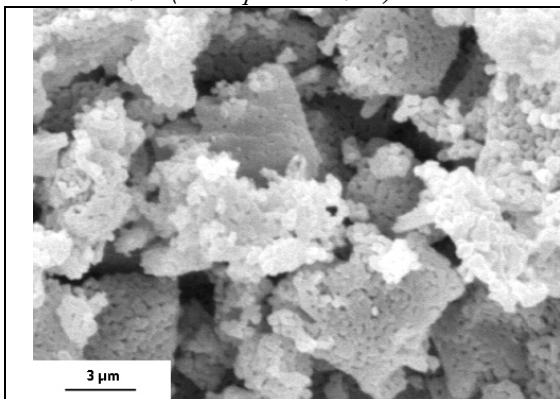
A - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: N2)



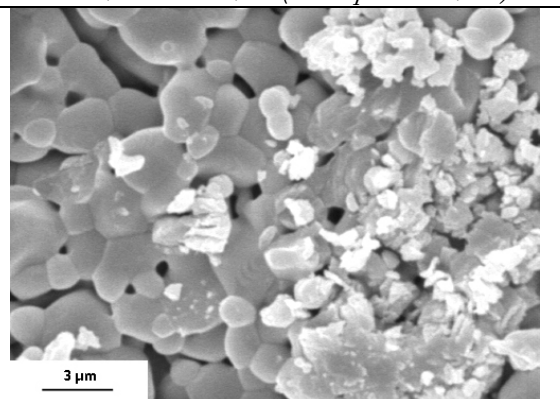
A - 1050°C/1h (Atmosphäre: CO/N2)



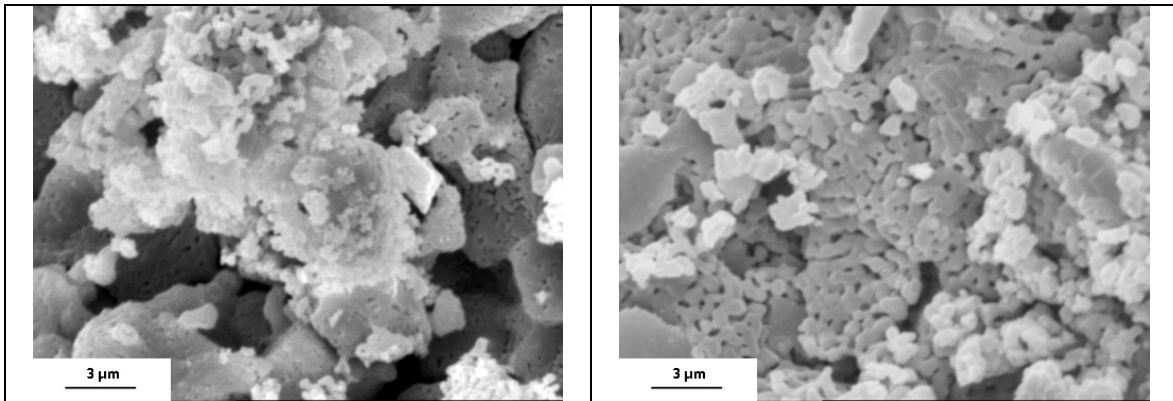
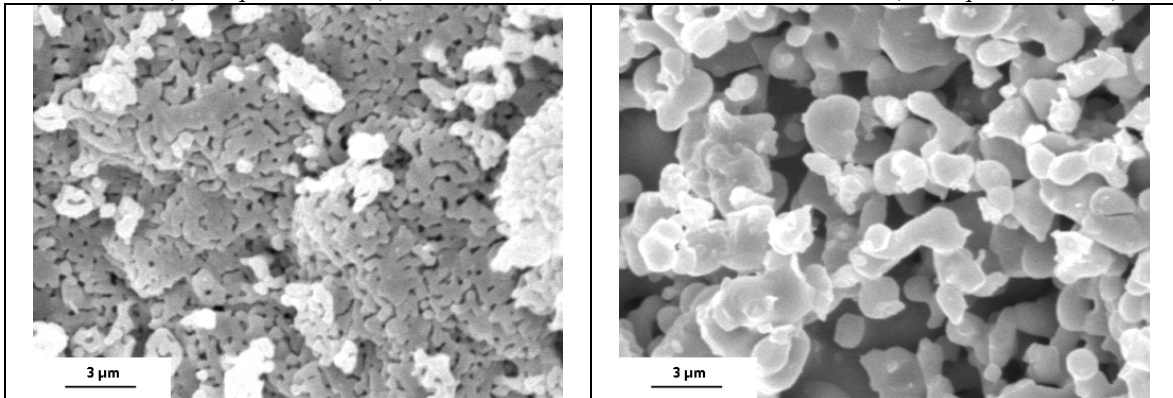
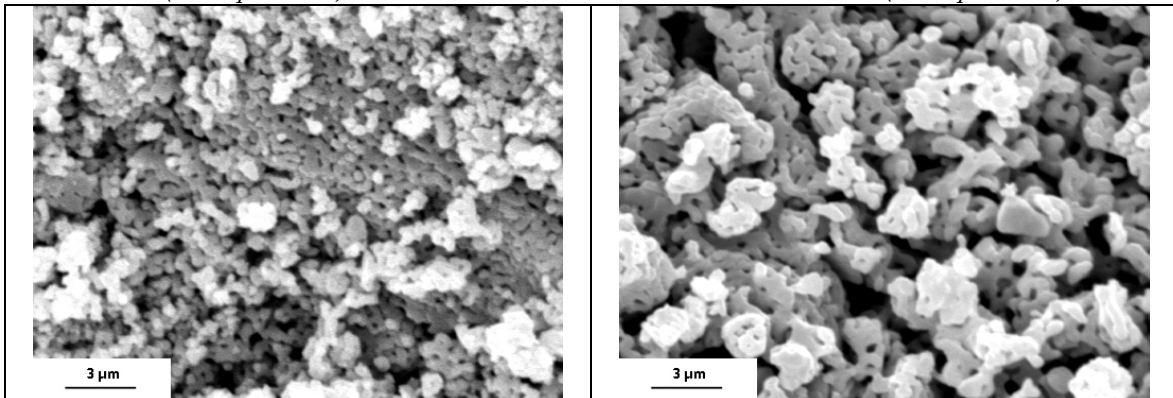
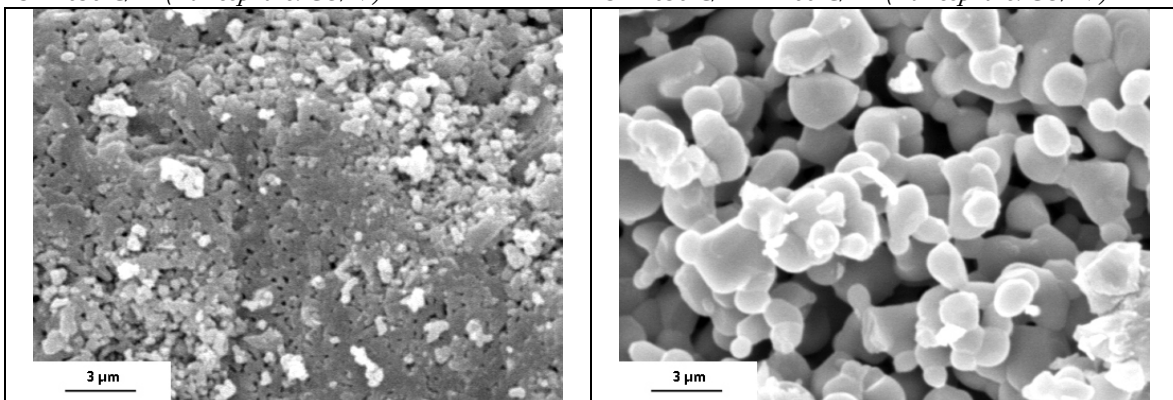
A - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: CO/N2)

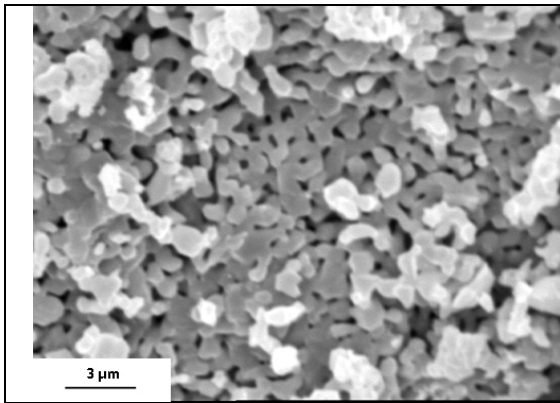


B - 1050°C/1h (Atmosphäre: N2)

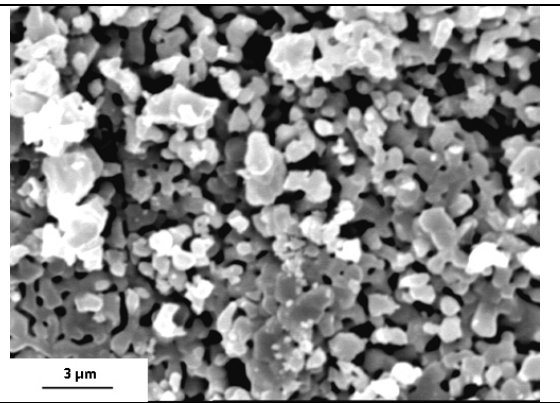


B - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: N2)

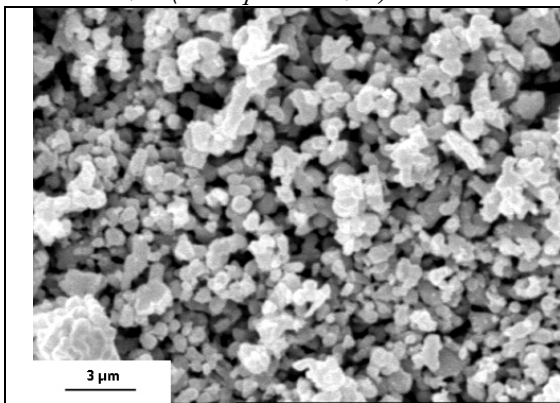
*B - 1050°C/1h (Atmosphäre: CO/N₂)**B - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: CO/ N₂)**S - 1050°C/1h (Atmosphäre: N₂)**S - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: N₂)**S - 1050°C/1h (Atmosphäre: CO/N₂)**S - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: CO/ N₂)**U - 1050°C/1h (Atmosphäre: N₂)**U - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: N₂)*



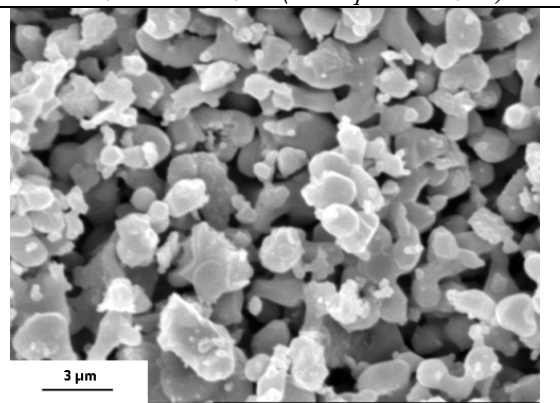
U - 1050°C/1h (Atmosphäre: CO/N₂)



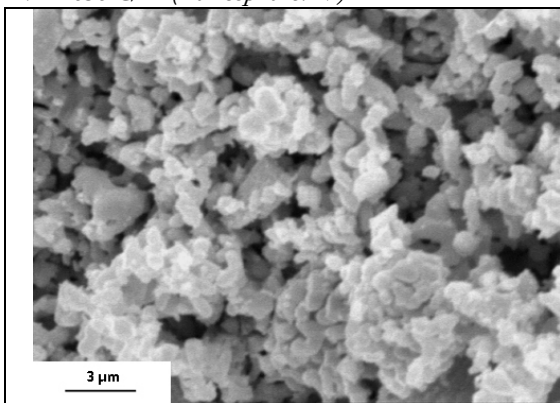
U - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: CO/N₂)



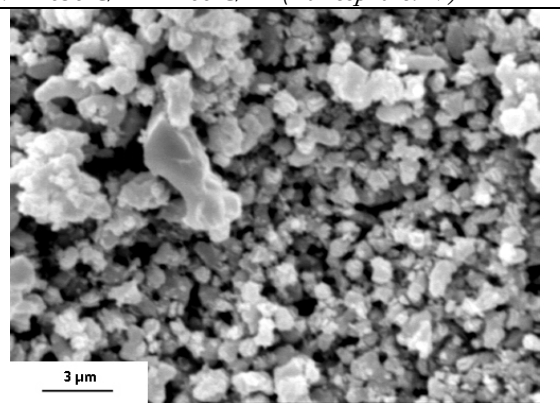
V - 1050°C/1h (Atmosphäre: N₂)



V - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: N₂)



V - 1050°C/1h (Atmosphäre: CO/N₂)



V - 1050°C/1h - 1200°C/2h (Atmosphäre: CO/N₂)

A13 Korrelationen Branntkalkrohddichten – Kalkstandard

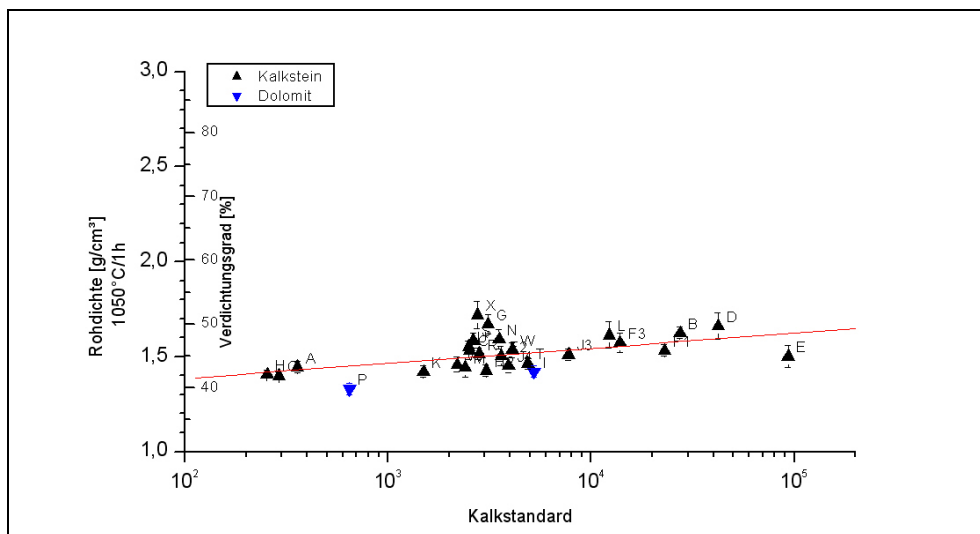


Abb. A13.1: Zusammenhang zwischen Kalkstandard und Rohdichte nach 1050°C/1h

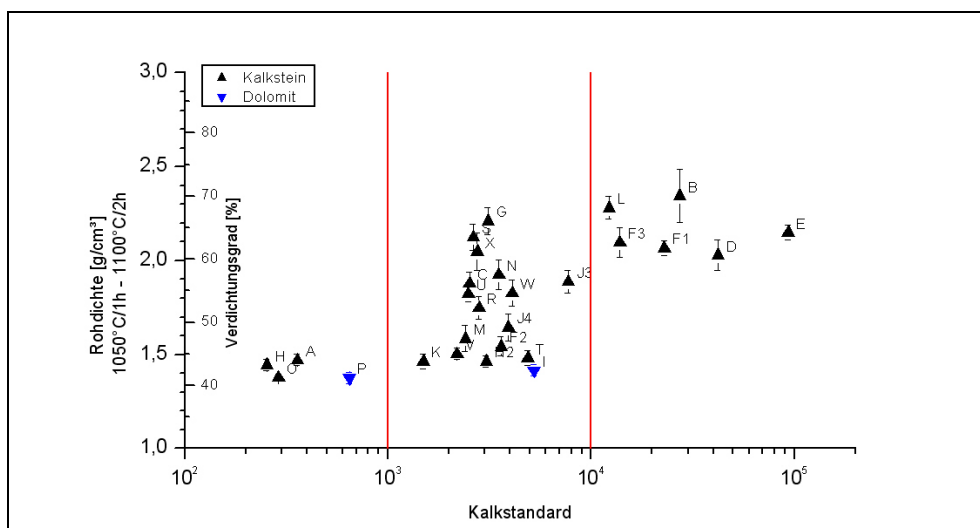


Abb. A13.2: Zusammenhang zwischen Kalkstandard und Rohdichte nach 1050°C/1h – 1100°C/2h

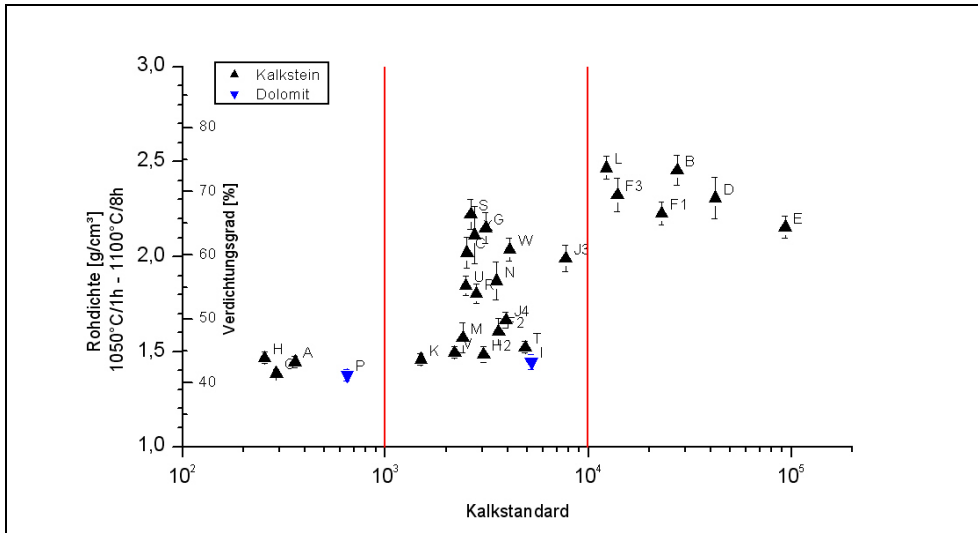


Abb. A13.3: Zusammenhang zwischen Kalkstandard und Rohdichte nach 1050°C/1h – 1100°C/8h

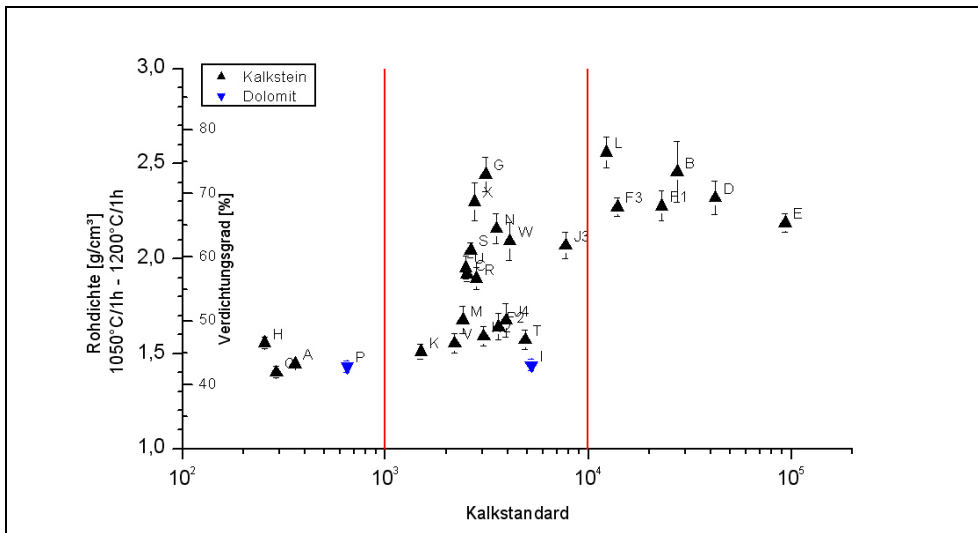


Abb. A13.4: Zusammenhang zwischen Kalkstandard und Rohdichte nach 1050°C/1h – 1200°C/1h

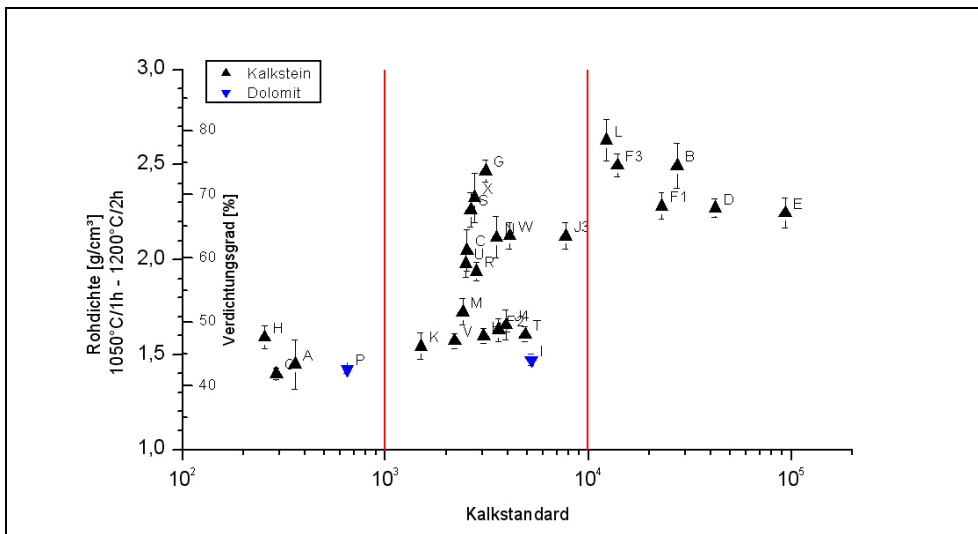


Abb. A13.5: Zusammenhang zwischen Kalkstandard und Rohdichte nach 1050°C/1h – 1200°C/2h

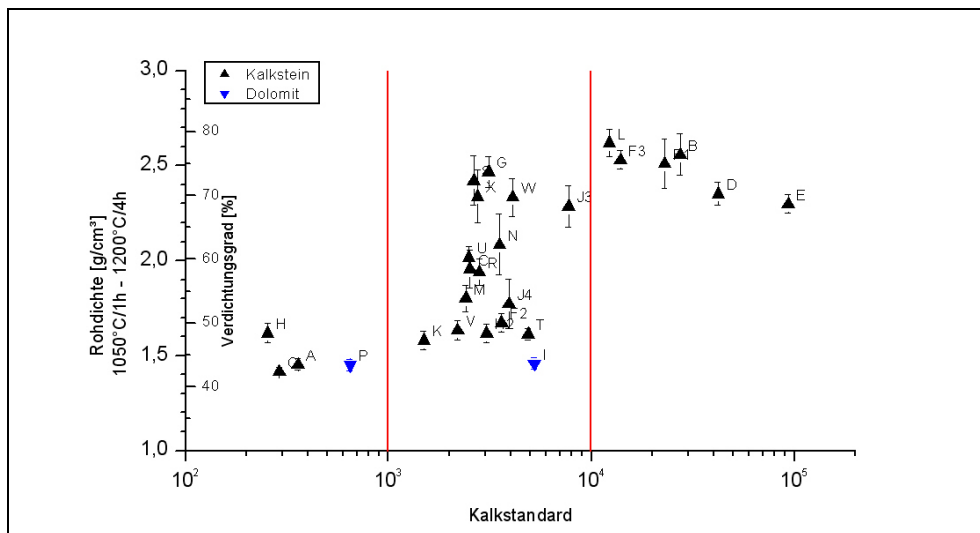


Abb. A13.6: Zusammenhang zwischen Kalkstandard und Rohdichte nach 1050°C/1h – 1200°C/4h

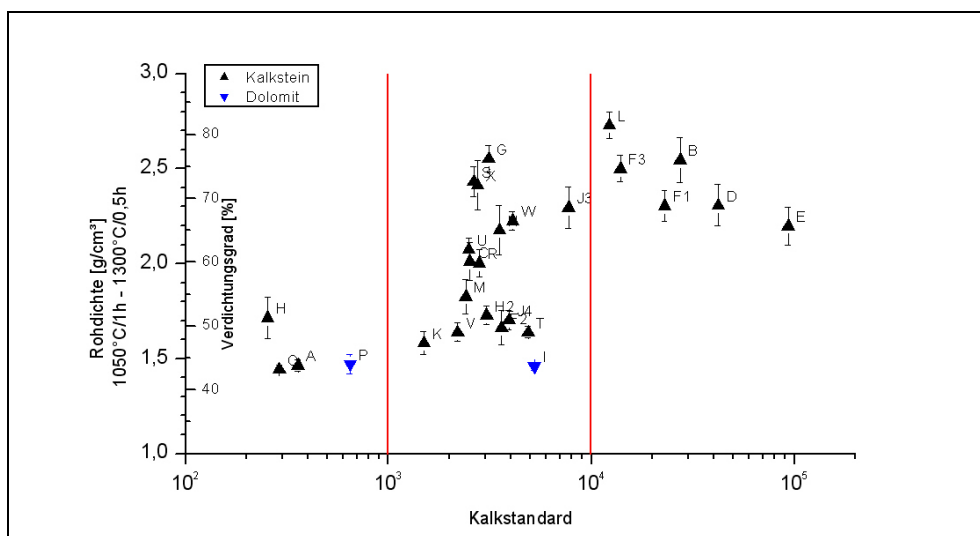


Abb. A13.7: Zusammenhang zwischen Kalkstandard und Rohdichte nach 1050°C/1h – 1300°C/0,5h

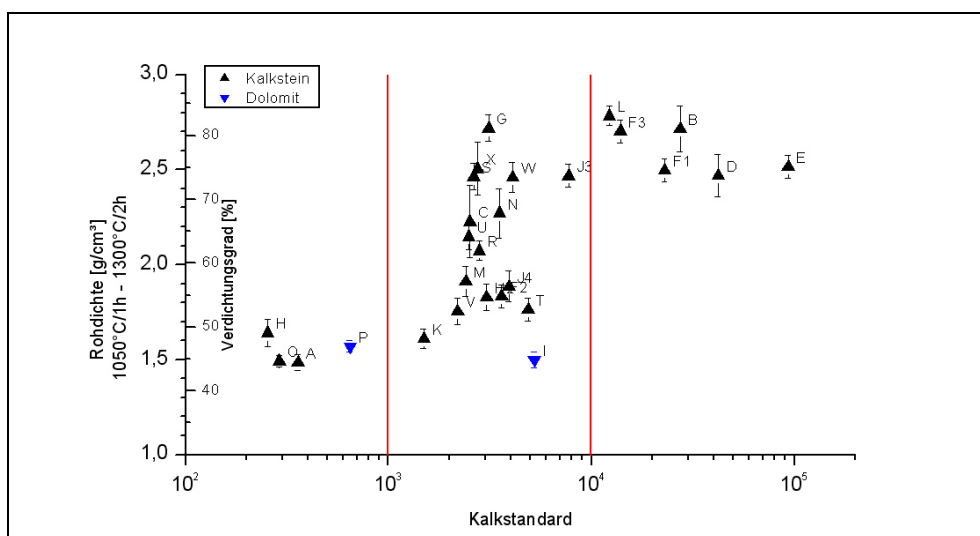


Abb. A13.8: Zusammenhang zwischen Kalkstandard und Rohdichte nach 1050°C/1h - 1300°C/2h