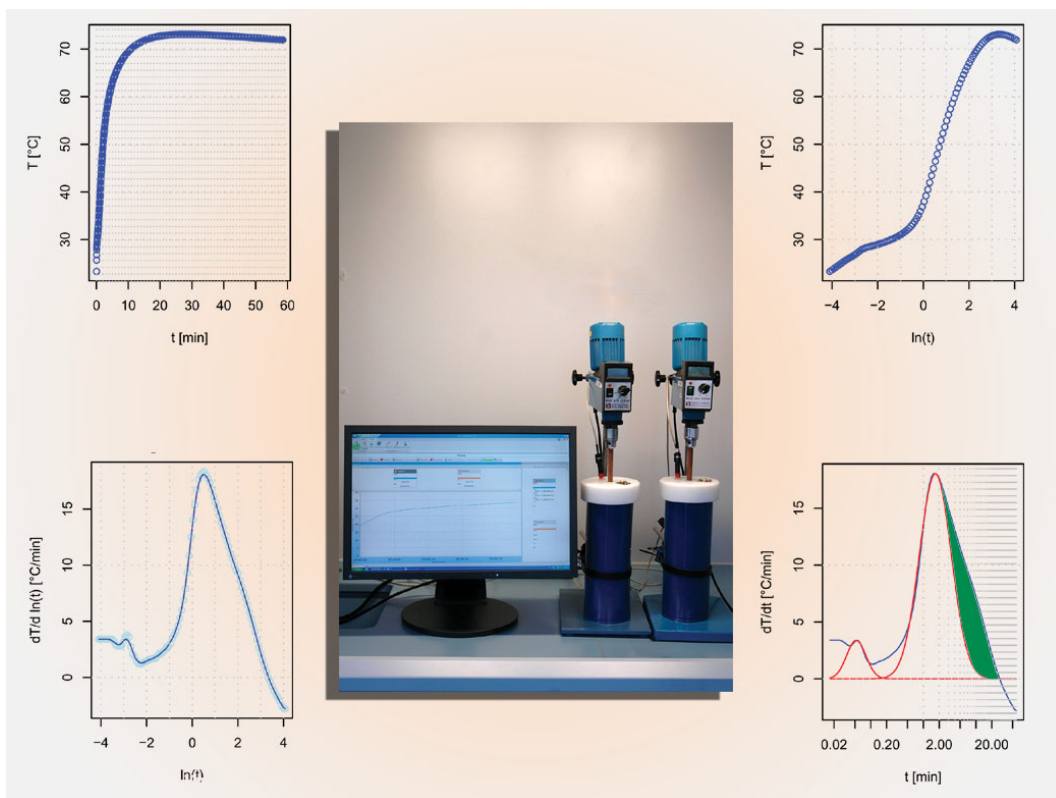


Neuentwicklung einer Methode zur Beschreibung des Löschverhaltens von Brantkalken unter Einbezug vorhandener Messtechnik

S. Hogewoning, Ch. Mehling, Th. Bohne, M. Etzold, D. Wettrau, T. Niewisch



**Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben AiF-Nr. 15651 N
Neuentwicklung einer Methode zur Beschreibung des Löschverhaltens von
Brantkalken unter Einbezug vorhandener Messtechnik**

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.

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

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

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Stand der Forschung	1
2.1	Reaktivität von Branntkalk	1
2.2	Reaktionsmechanismen der Branntkalkhydratation	3
2.3	Bestimmungsmethoden und ihre Entwicklung	4
3	Zielsetzung und Lösungsweg	10
3.1	Angestrebte Forschungsergebnisse	11
3.2	Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	12
4	Methoden	12
4.1	Probennahme und -vorbereitung	12
4.2	Chemische und physikalische Bestimmungsmethoden	13
4.2.1	Übersicht der angewandten Methoden	13
4.2.2	Mineralphasenbestimmung	13
4.2.3	Kalorimetrische Untersuchungen	14
4.2.4	Lasergranulometrie	14
4.2.5	Brennversuche	15
5	Versuchsergebnisse und Diskussion	16
5.1	Entwicklung der erweiterten Auswertung zur Bestimmung des <i>FR</i> -Wertes	16
5.1.1	Ziel der erweiterten Auswertung	16
5.1.2	Bildung des Differenzenquotienten	17
5.1.3	Ermittlung des Endreaktionsanteiles (<i>FR</i> -Wert)	23
5.1.4	Adiabate Korrekturrechnung	25
5.1.5	Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit	31
5.1.6	Verifizierung	32
5.2	Interpretation von Messergebnissen	37
5.2.1	Endreaktionsanteil (<i>FR</i> -Wert)	37
5.2.2	Kalorimetrische Untersuchungen	40
5.2.3	Partikelgrößen	41
5.2.4	Mineralphasenbestand	44
5.3	Korrelationen	45
6	Zusammenfassung und Fazit	46
7	Literaturverzeichnis	49

8	Anhang	52
8.1	Technische Ausstattung	52
8.1.1	Messdatenerfassung	52
8.1.2	Auswertung der Messdaten / Software	53
8.1.3	Quellcode Origin-Skript zur Verifizierung	59
8.2	Verifizierungsmessungen	72
8.3	Charakterisierung der Branntkalke	73
8.3.1	Chemische Zusammensetzung	73
8.3.2	Partikelgrößenverteilung	75
8.3.3	Reaktivität	88

Abbildungen

Abb. 2.1:	Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Branntkalken unterschiedlichen Brenngrades (alle Aufnahmen mit gleicher Vergrößerung)	2
Abb. 2.2:	Bisherige Auswertung der NLK nach DIN EN 459-2	9
Abb. 2.3:	Vergleich Weich-/ Mittel-/ Hartbrand, Messung gem. DIN EN 459-2	10
Abb. 3.1:	Übersicht Lösungsweg	12
Abb. 4.1:	Ofenschema	15
Abb. 4.2:	Temperatur-Zeitprofile der Brennversuche (Luft-Atmosphäre)	16
Abb. 5.1:	Nasslöschkurven nach EN 459-2	17
Abb. 5.2:	Logarithmische Darstellung und Ableitung	17
Abb. 5.3:	K1 : [t,T], Rohdaten	18
Abb. 5.4:	K2 : [ln(t),T], logarithmische Abszisse in Minuten	19
Abb. 5.5:	K3, logarithmische Abszissenwerte, auf n Stützpunkten	19
Abb. 5.6:	K4, Differenzquotient und Glättung über m Stützpunkte	20
Abb. 5.7:	Variablen der Gauss-Verteilungskurve	21
Abb. 5.8:	Einpassung der Gauss-Verteilungskurven	23
Abb. 5.9:	Logarithmierte Ableitung der Nasslöschkurve, mit unvollständiger Gauss-Abdeckung des Hauptmaximums	24
Abb. 5.10:	Bestimmung der FR-Fläche	25
Abb. 5.11:	Wärmeverlust und -eintrag in das System	26
Abb. 5.12:	Rohdaten mit und ohne adiabate Korrektur – B014/10	28
Abb. 5.13:	Rohdaten mit und ohne adiabate Korrektur – B050/10	28
Abb. 5.14:	Ableitungen mit und ohne adiabate Korrektur – B014/10	29
Abb. 5.15:	Ableitungen mit und ohne adiabate Korrektur – B050/10	29
Abb. 5.16:	Tmax mit und ohne adiabate Korrektur	30
Abb. 5.17:	Zeit-Kennwerte mit und ohne adiabate Korrektur	30
Abb. 5.18:	Integral der Gausskurve des Hauptmaximums mit und ohne adiabate Korrektur	31
Abb. 5.19:	Verifizierungsmessungen der Werkslabore	33
Abb. 5.20:	Verifizierung PDV-NLK gegen akkreditiertes Labor mit bisheriger Normausstattung – tx-Werte	34
Abb. 5.21:	Verifizierung PDV-NLK gegen akkreditiertes Labor mit bisheriger Normausstattung – tu80	34
Abb. 5.22:	Verifizierung PDV-NLK gegen akkreditiertes Labor mit bisheriger Normausstattung – Tu80	35
Abb. 5.23:	Verifizierung PDV-NLK gegen akkreditiertes Labor mit bisheriger Normausstattung – Tmax	35
Abb. 5.24:	Parameter der erweiterten Auswertung, Messungen beider Forschungsstellen	36
Abb. 5.25:	NLK-Messungen und Gauss-Anpassung beider Forschungsstellen – B027/10	36
Abb. 5.26:	NLK-Messungen und Gauss-Anpassung beider Forschungsstellen – B032/10	37
Abb. 5.27:	NLK-Messungen und Gauss-Anpassung beider Forschungsstellen – B037/10	37
Abb. 5.28:	Erste geschlossene Schichtbildung	38
Abb. 5.29:	Beschleunigtes Wachstum durch Aufreißen der Reaktionsschicht	38
Abb. 5.30:	Entwicklung der Reaktivität in Abhängigkeit vom Hartbranntanteil der Probe	39
Abb. 5.31:	Korrelation zwischen der Gesamtwärmemenge und den Parametern Gesamtfläche und CaOfrei	41
Abb. 5.32:	Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 248/08	42
Abb. 5.33:	Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 107/09	42
Abb. 5.34:	Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 136/09	43
Abb. 5.35:	Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 139/09	43
Abb. 5.36:	Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 141/09	44
Abb. 5.37:	Mineralphasenbestand	45

Abb. 5.38	Korrelation zwischen der Gesamtfläche der abgeleiteten NLK und den Parametern Freikalk bzw. Tmax _____	46
Abb. 8.1	Apparatur zur Prüfung auf Reaktionsfähigkeit (aus EN 459-2) _____	52
Abb. 8.2	links: Blattrührer, rechts: Deckel mit abklappbarem Segment und Bohrung für das Thermometer 1 - Isolierschicht , 2 – Polyethylenfolie (aus EN 459-2) _____	52
Abb. 8.3	Screenshot PDV-NLK - Kalibrierung _____	54
Abb. 8.4	Screenshot PDV-NLK – Konfiguration Messparameter _____	54
Abb. 8.5	Screenshot PDV-NLK – Stammdaten/Einheiten _____	55
Abb. 8.6	Screenshot PDV-NLK – Stammdaten/Material _____	55
Abb. 8.7	Screenshot PDV-NLK – Stammdaten/Probennahme _____	56
Abb. 8.8	Screenshot PDV-NLK – Stammdaten/Kennwerte _____	56
Abb. 8.9	Screenshot PDV-NLK – laufende Messung _____	57
Abb. 8.10	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B245-08 _____	75
Abb. 8.11	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B107-09 _____	75
Abb. 8.12	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B136-09 _____	76
Abb. 8.13	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B139-09 _____	76
Abb. 8.14	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B141-09 _____	77
Abb. 8.15	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B185-09 _____	77
Abb. 8.16	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B194-09 _____	78
Abb. 8.17	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B195-09 _____	78
Abb. 8.18	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B198-09 _____	79
Abb. 8.19	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B202/200-09 _____	79
Abb. 8.20	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B204-09 _____	80
Abb. 8.21	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B211/209-09 _____	80
Abb. 8.22	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B215/213-09 _____	81
Abb. 8.23	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B221-09 _____	81
Abb. 8.24	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B224-09 _____	82
Abb. 8.25	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B225-09 _____	82
Abb. 8.26	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B232/229-09 _____	83
Abb. 8.27	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B234-09 _____	83
Abb. 8.28	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B240-09 _____	84
Abb. 8.29	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B204-09 _____	84

Abb. 8.30	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B243-09	85
Abb. 8.31	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B247-09	85
Abb. 8.32	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B249/246-09	86
Abb. 8.33	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B250-09	86
Abb. 8.34	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B253-09	87
Abb. 8.35	Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B261-09	87

Tabellen

Tab. 2.1	Richtwerte einiger physikalischer Eigenschaften von Kalken unterschiedlichen Brenngrades (aus: Schiele & Berens 1972)	6
Tab. 4.1:	Bestimmungsparameter und Prüfvorschriften	13
Tab. 4.2:	Messparameter der Lasergranulometrie	15
Tab. 5.1:	Fehlerbestimmung der Reaktivitätsmessung (1 Fläche der Gausskurve des Hauptmaximums , 2 Fläche unter der Ableitung ab dem Hauptmaximum bis Reaktionsende)	32
Tab. 5.2	Reaktionsenthalpien der untersuchten Branntkalken	40
Tab. 8.1	Verifizierungsmessungen in den Werkslabors	72
Tab. 8.2	Verifizierungsmessungen mit bisheriger Normmimik	72
Tab. 8.3	FR-Parameter der Forschungsstellen	73
Tab. 8.4:	Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben	74
Tab. 8.5	Parameter adiabatisch korrigiert und unkorrigiert	88

1 Einleitung

Im Rahmen des vom Bundesministerium für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen geförderten Forschungsvorhabens „Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk“, AiF-Nr. N 13997, wurde unter anderem die Analysemethode zur Bestimmung der Reaktivität von Branntkalken mittels Nasslöschkurve (DIN EN 459-2) einer Miniaturisierung unterzogen. Während der Entwicklung dieser Miniaturisierung wurde gleichzeitig der Versuch einer Modifizierung der Messdatenauswertung unternommen. Diese wurde sowohl im Abschlußbericht (HOGEWONING, MARBUN & WOLTER (2006)), als auch in einer an das Forschungsvorhaben angegliederten Dissertation von MARBUN (2006) beschrieben. Der Ansatz einer Methodenoptimierung und -weiterentwicklung wurde von der Kalkindustrie mit großem Interesse zur Kenntnis genommen, da sie eine neue Auswertung der aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurve ermöglicht und – anstelle einer auf zwei Punkten basierenden Auswertung – die Interpretation des vollständigen Kurvenverlaufs und damit die Nutzung des gesamten Informationsgehaltes der Messdaten ermöglichen würde.

In den Forschungsvorhaben AiF 13997 und 14654 („Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk, Teil 1 + 2“) wurde mit dem „Zeitpunkt der höchsten Umsatzgeschwindigkeit“ ein Teil der modifizierten Auswertung verifiziert, um den Sintergrad von Branntkalkproben zu beurteilen. Diese bisherige Umsetzung stellt ein rein wissenschaftliches Hilfsmittel dar, das weiterhin nur einen Ausschnitt des tatsächlich vorhandenen Informationsgehaltes der Nasslöschkurve erfasst. Noch dazu erfordert es die kombinierte Anwendung diverser Programme (Excel, Origin) in einer äußerst zeitaufwändigen, händischen Auswertung.

Durch die Schaffung eines einfach zu bedienenden Verfahrens wird der gesamte Informationsinhalt der Nasslöschkurve verfügbar gemacht, wodurch die zielgerichtete und optimierte Steuerung des Produktionsprozesses eine wichtige Unterstützung erfährt. Ziel des Vorhabens ist daher die Entwicklung einer modifizierten und verbesserten Auswertung der mit der Bestimmung der Nasslöschkurve generierten Daten, unter Beibehaltung der existenten Messapparatur. Aufgrund des aufwändigen mathematischen Ansatzes der Methode (Differentialrechnung, Kurvenfitting etc.) ist hierzu eine softwaregestützte Anwendung erforderlich, um das Verfahren auch in der täglichen Laborroutine einsetzen zu können.

2 Grundlagen und Stand der Forschung

2.1 Reaktivität von Branntkalk

Das Brennen von Kalkstein zu Branntkalk gehört seit der Antike zu den elementaren industriellen Prozessen. Wurde in früherer Zeit die größte Menge des produzierten Branntkalkes primär als Baustoff eingesetzt, verteilt sich die heutige industrielle Anwendung auf eine Vielzahl von Prozessen und Einsatzgebieten. Branntkalk wird unter anderem in der chemischen

Industrie, der Stahlindustrie, der Landwirtschaft, der Bauindustrie und dem Umweltschutz weiterverarbeitet. Korrespondierend zur großen Zahl der Einsatzgebiete gibt es eine Vielfalt von Produkthanforderungen. Alle diese Prozesse stellen spezifische Anforderungen an die Qualität des Kalkes z. B. bezüglich der Reinheit oder der Homogenität. Von besonderer Bedeutung ist dabei vor allem die Reaktivität des erzeugten Branntkalkes, um die Folgeprozesse sicher und qualitätsgerecht steuern zu können. Dabei benötigen unterschiedliche Anwendungen zum Teil sehr verschiedene Reaktivitäten, die aber ihrerseits kaum Schwankungen aufweisen dürfen.

Abhängig von Anwendungs- und Fachgebieten ist der generelle Begriff „Reaktivität“ zum Teil mit einer unterschiedlichen Bedeutung belegt. Im Bereich der hier vorliegenden Fragestellung der Kalkanwendung beschreibt die Branntkalkreaktivität die Umsetzungsgeschwindigkeit des Calciumoxides mit dem Reaktionspartner Wasser im sog. „Löschprozess“. Diese Reaktion verläuft nach der chemischen Gleichung:



Die negative Enthalpie ΔH_R besagt, dass die Reaktion unter Energiefreisetzung in Form von Wärme abläuft, ein Aspekt, den nahezu alle Methoden zur Reaktivitätsbestimmung mittels Temperaturmessungen nutzen. Obwohl Reaktionsenthalpien grundsätzlich konstant sind, ist es für die technische Anwendung des Kalklöschprozesses ein großer Unterschied, ob die Reaktion im Bruchteil einer Minute oder über einen längeren Zeitraum mehr oder minder kontinuierlich abläuft. Die Bandbreite dieses Reaktionszeitraumes kann bei technischen Branntkalken zwischen einigen Sekunden und bis zu mehreren Zehnerminuten liegen, wobei die Umsatzgeschwindigkeit von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird, deren Wirkungs- und Einflussmechanismen zum Teil noch nicht abschließend geklärt sind.

Eine der bisher nachgewiesenen Einflussgrößen stellt die Kristallitgröße des CaO als Ausdruck des Sintergrades dar (Abb. 2.3). Die Größe der Kristallite nimmt mit steigendem Sintergrad durch Sammelkristallisation zu. Dabei bedingen größere CaO-Kristallite durch ihre verringerte Oberfläche eine reduzierte Angriffsfläche und damit einen langsamer reagierenden Kalk als ein nur entsäuertes oder nur gering gesintertes Produkt mit kleineren Kristalliten und größerer Oberfläche.

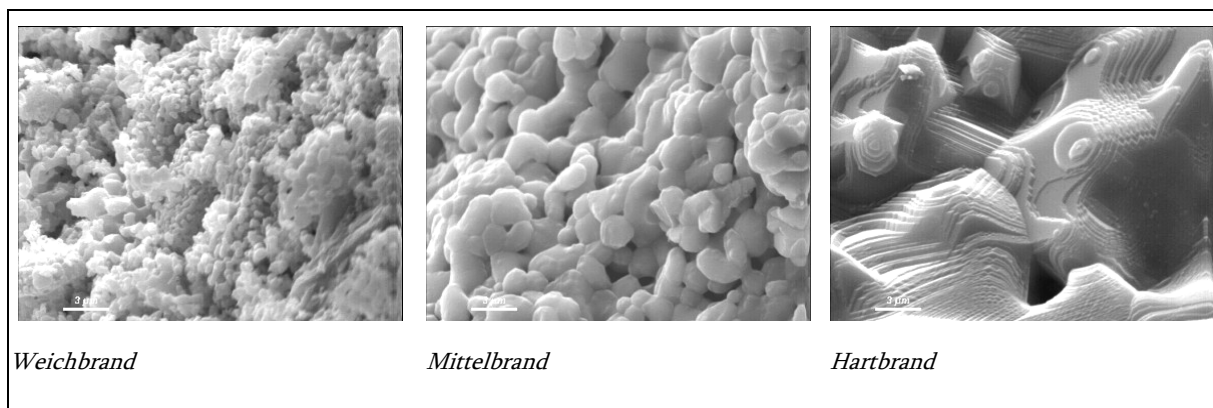


Abb. 2.1: Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen von Branntkalken unterschiedlichen Brenngrades (alle Aufnahmen mit gleicher Vergrößerung)

Die Kalke werden nach ihrer Reaktivität in Weich-, Mittel- und Hartbrand eingeteilt, wobei dieser Nomenklatur keine präzise Definition zugrunde liegt. Generell bezeichnet man schnell reagierenden Kalk bis etwa 2 Minuten Reaktionsdauer als Weichbrand und Kalke mit langsamer ablaufenden Löschreaktionen als Mittel- (bis ca. 6 min) bzw. Hartbrand (> 6 min).

2.2 Reaktionsmechanismen der Branntkalkhydratation

WUHRER (1959) und RAMACHANDRAN, SEREDA & FELDMAN (1964) beschreiben den Hydratationsprozess während der Nasslöschung als eine Auflösung des CaO mit anschließender Ca(OH)₂-Kristallisation aus der flüssigen Phase, bei der Kristallitgrößen von 10⁻⁶ bis 10⁻⁴ cm erreicht werden (NEY 1958). Die geschwindigkeitsbestimmenden Faktoren bei diesem Prozess sind in erster Linie die spezifische Oberfläche des CaO, definiert über die Parameter Rohdichte, Porosität, Mahlfeinheit und Porengrößenverteilung und das Gefüge des CaO, hier vor allem die Größe und der Fehlorderungsgrad der Kristallite. Zusammen bestimmen sie die Aktivität der dem Wasser dargebotenen Angriffsfläche. Diese kann durch Schutzschichten auf dem CaO in Form von Verunreinigungen, Schmelzhäutchen oder Ca(OH)₂- und CaCO₃-Schichten beeinträchtigt sein, so dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Löschwassers durch diese Schichten einen weiteren Faktor darstellt (HARTMANN & WEGENER 1954; SCHLEGEL, WERNER & HARTMANN 1976). Die Verlangsamung der Hydratation aufgrund von CaCO₃-Schichten durch Carbonatisierung (CaO + CO₂ → CaCO₃) beruht darauf, dass die CaCO₃-Schichten den Kontakt zwischen CaO und Wasser behindern. Damit ist in solchen Fällen die Diffusionsdauer der H₂O-Moleküle durch die CaCO₃-Schicht und in Folge dessen die Schichtdicke der geschwindigkeitsbestimmende Faktor. Ob die Inaktivierung durch Schichtenbelegung wirksam ist, kann über den Quotienten von Produktvolumen (CaCO₃) zu Eduktvolumen (CaO), dem sog. Pilling-Bedworth-Verhältnis beschrieben werden (SONG & KIM 1990): Das Pilling-Bedworth-Verhältnis beschreibt Diffusionsbehinderung, Abplatzen der Schichten und damit Wasseranriff bzw. zu dünnen und damit poröse Schichten in Abhängigkeit vom o. g. Quotienten.

Zusätzlich zur Inaktivierung durch Schichtenbelegung können auch Zusätze im Löschwasser und die Menge des angebotenen Wassers die Umsatzgeschwindigkeit beeinflussen (SCHLEGEL, WERNER & HARTMANN 1976).

Nach BACKMAN (1956) und HARTMANN & WEGENER (1954) sind bei der Löschreaktion die Einzelschritte Wasseradsorption, Bildung des Zwischenproduktes CaO·2H₂O und Umsetzungsreaktion in Ca(OH)₂ und H₂O, sowie anschließende Koagulation und Agglomeration der Ca(OH)₂-Teilchen zu unterscheiden. Allerdings kann das Zwischenprodukt möglicherweise auch „als Ca(OH)₂ · H₂O mit verzögerter Energieauslösung aufgefasst werden“ (BACKMAN, 1956). Bei allen Phasen findet eine Wärmeabgabe statt, wobei der größte Wärmebetrag beim Zerfall des CaO·2H₂O frei wird. „Entscheidend für die Geschwindigkeit des ganzen Prozesses ist die Bildungsreaktion von CaO·2H₂O.“ (BABATSCHEV & KASSABOVA 1969) Mit einer direkten Analysemethode konnte jedoch die Existenz des Zwischenproduktes CaO·2H₂O nie nachgewiesen werden.

„Fasst man den gelöschten Kalkhydratbrei als ein physikalisch-chemisches System auf, so besteht er aus einer flüssigen Phase, der gesättigten Kalklösung und einer festen Phase, die aus den schwebenden Teilchen des festen Calciumhydroxides besteht. Nach G. MALQUORI liegt ein Gleichgewicht vor, bei welchem sich Calcium-Ionen und adsorptiv gebundenes Wasser an die festen Teilchen des Calciumhydroxides anlagern, so dass letzterem die Formel



zuzuschreiben ist.“ (HARTMANN & WEGENER, 1954)

SHI, ZHAO & LI (2002) beschreiben den Zusammenhang zwischen Gitterfehlstellen und Kristallitgrößen. Bedingt durch die Tatsache, dass die Festkörperdiffusion, welche zur Fehlstellenreduktion und Sammelkristallisation beiträgt, einen höheren Energieeintrag benötigt, verfügen kleinere Kristallite über mehr Fehlstellen. Die kleinen Kristallite bedingen außerdem größere Korngrenzflächen, woraus zusammen mit den Fehlstellen eine höhere freie Energie an den Kristalloberflächen folgt, welche eine Ursache für die höhere Aktivität bei der Reaktion mit Wasser darstellt.

Untersuchungen zur Visualisierung des Lösprozesses mit Bildung von Hydratationsmodellen für Hart- und Mittelbrand sowie für Weichbrand haben WOLTER, BAUM & LUGER (2003) bzw. WOLTER, LUGER & SCHAEFER (2004) veröffentlicht. Sie beschreiben die Hydratation als mehrphasigen Prozess, der durch Bildung von Calciumhydroxid-Belegungen auf den Branntkalkkristalliten zeitweilig verzögert wird. Demnach „bilden sich auf der anhydrischen Oberfläche zunächst Schichten aus Hydraten, die über einige Zeit eine Diffusionssperre bilden, dann aber durch die auftretenden Wachstumsspannungen einreißen. Durch die Risse kann flüssiges Wasser unter Umgehung der Diffusionshemmungen direkt zum anhydrischen Kalk vorstoßen.“ (WOLTER, BAUM & LUGER 2003)

PFANNENSCHMIDT (2008) trifft Aussagen über die Branntkalkreaktivität mittels einer Kristallitgrößenbestimmung. Die Ergebnisse der Nasslöschkurve korrelieren mit denjenigen aus der Teilchengrößenbestimmung. Sie beschreibt die unterschiedlichen Reaktivitäten der Branntkalkke mit dem Vorhandensein zweier Populationen von Teilchengrößen, die je nach Sintergrad überwiegen.

2.3 Bestimmungsmethoden und ihre Entwicklung

Lange Zeit gab es keine einheitlichen Verfahren zur Bestimmung der Reaktivität. So ermittelt z. B. WUHRER (1953) die Temperaturabhängigkeit der Löschengeschwindigkeit in einem Dewar-Gefäß mit 20 g Branntkalk und 200 cm³ Wasser bei verschiedenen Ausgangstemperaturen. Dabei ermittelt er die Löszeit als Maß für die Löschengeschwindigkeit, indem er die Zeit bis zum Erreichen der Maximaltemperatur ins Verhältnis zum Mittelwert von Start- und Höchsttemperatur setzt.

Als nächster untersuchte HARTMANN (1954) den Lösprozess des Kalkes bei Anwesenheit von Fremdionen mit Bezugnahme auf NODA (1938), der den Hydratationsprozess des Kalkes als

Reaktionsgleichung erster Ordnung auffasst und bei Abwesenheit katalytisch wirkender Anteile mit der Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k_l \cdot (l - x)^n \quad (3)$$

beschreibt. Dabei sind l und n Faktoren, die über die Brenntemperatur eingehen, wobei HARTMANN selber den Vorgang als ein physikalisch-chemisches System aus gesättigter Kalklösung als flüssiger Phase und dem Calciumhydroxid als fester, schwebender Phase betrachtet.

ALBERTI & SCHWARZ (1956) untersuchten verschiedene Methoden zur Bestimmung der Reaktivität von Branntkalken. Sowohl in Hinblick auf die Unterscheidung von Hart- und Weichbrannt als auch zur Ermittlung von bereits gelöschten Anteilen im Branntkalk. Dazu entwickeln sie Methoden, die nicht auf der Temperaturentwicklung sondern auf der Bestimmung des pH-Werts basieren.

Während LEHMANN et al. 1958 die Grobkorntitration zur Beschreibung der Reaktivität verwendet, bei der die sich bildenden OH⁻-Ionen mit Salzsäure bei konstantem pH-Wert titriert werden und der zeitliche Verlauf des Salzsäureverbrauchs ermittelt wird, setzt er 1961 dagegen Reaktionsgeschwindigkeitskennzahlen ein, die sich aus dem Quotienten von Temperaturerhöhung und Reaktionsdauer ergeben. Damit betrachtet er zwar auch schon die Reaktion von Anfang bis Ende, aber nur unter Einbeziehung einzelner Reaktionszustände.

RADERMACHER (1959) betrachtet die Methoden Nasslöschkurve, Grobkorntitration und Leitfähigkeitsmessung und beurteilt sie nach ihrer Eignung für den Einsatz zur laufenden Betriebsüberwachung. Er verwendet für die Nasslöschkurve noch ein Kalk : Wasser-Verhältnis von 1 : 4, weißt aber schon darauf hin, dass zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse die gesamte Apparatur in einem Thermoschrank untergebracht werden sollte.

Auf der internen Arbeitstagung des Bundesverbandes der Deutschen Kalkindustrie stellt NEY (1962) verschiedene Verfahren zur Beurteilung des Brenngrades vor und verwendet für die Bestimmung der Nasslöschkurve die heute üblichen 150 g Kalk und 600 ml Wasser. Auch betont er bereits, dass der Zeitpunkt der tatsächlichen Beendigung des Löschvorganges wichtig wäre, welcher aus dieser Messung jedoch nicht hervorgeht. Als Hilfsmittel bildet er deshalb die Formel

$$L = \frac{T_{beobachtet}}{T_{ideal} - T_{beobachtet}} \cdot \frac{1}{t} \quad (4)$$

T_{ideal} ergibt sich dabei aus der maximal möglichen Temperaturdifferenz, die durch den Gehalt an freiem CaO bedingt ist. Die Anwendung der Methode ist somit weitestgehend auf den Bereich der Produktionskontrolle beschränkt und erfordert die zusätzliche nasschemische Bestimmung des Gehaltes an freiem CaO. Als weitere Methode für Feinkalke führt er außerdem eine an die Grobkorntitration angelehnte Titration an. Es handelt sich ebenfalls um eine laufende Entfernung der (OH⁻)-Ionen durch Säurezugabe, wobei die Reaktion durch die größere

Oberfläche des Feinkalkes sehr viel schneller abläuft, so dass diese durch Verdünnung des Löschwassers mit Methanol verzögert wird.

Die Volumenvergrößerung der Proben während der Hydratation wurde ebenfalls schon als Möglichkeit zur Bestimmung der Reaktivität vorgeschlagen (RAMACHANDRAN, SEREDA & FELDMAN 1964), jedoch offensichtlich nicht weiterverfolgt, was vermutlich auf zu großen apparativen Aufwand zurück zu führen ist.

Für Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Elektrolyte auf den Hydratationsprozess (BABATSCHEV & KASSABOVA 1969) wurden definierte Mengen Branntkalk und Wasser miteinander vermischt. Die Reaktion wurde nach einer festgelegten Zeit durch Zugabe von Alkohol unterbrochen, der Hydratwasseranteil bestimmt und mit dem maximal möglichen Hydratwasseranteil bei vollständiger Hydratation verglichen. Die Methodik bedingt einen hohen Aufwand, da sowohl der CaO-Gehalt der Branntkalkprobe als auch der Hydratwasseranteil des Branntkalkes und der hydratisierten Probe bestimmt werden müssen und diese Bestimmungen zu mehreren Hydratationszeiten durchgeführt werden müssen. Außerdem ist sie nur für langsame Kalk geeignet, da schnelle Löschreaktionen bereits abgeschlossen wären, bevor sie unterbrochen werden könnten.

SCHIELE & BERENS (1972) beschreiben die durch das Brennen beeinflussten Kalkeigenschaften und nutzen sie zur Klassifizierung des Brenngrades (Tab. 2.1).

		Weichbrannt	Mittelbrannt	Hartbrannt	
Rohdichte	(g/cm ³)	1,5 bis 1,8	1,8 bis 2,2	< 2,2	
Gesamtporosität	(%)	46 bis 55	34 bis 46	< 34	
Spez. Oberfläche mittels Gasadsorption	(m ² /g)	> 1,0	0,3 bis 1,0	< 0,3	
Reaktionsverhalten					
a)	Nasslöschkurve R-Wert ¹	(°C/min)	> 20	2 bis 20	< 2
b)	Grobkorn titration 5 min-Wert	ml 4n HCl	> 350	150 bis 350	< 150

Tab. 2.1 Richtwerte einiger physikalischer Eigenschaften von Kalken unterschiedlichen Brenngrades (aus: SCHIELE & BERENS 1972)

FRANK (1972) beschreibt ebenfalls die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Reaktivität, wobei er die spezifische Oberfläche mittels Gasadsorption und die Porosität mit aufnimmt. Außerdem vergleicht er die Methoden Nasslöschkurve und Grobkorn titration kritisch miteinander. Er betont, dass die Grobkorn titration bei sehr reaktionsfähigen Kalken (unter 5 min) exakte Messungen nicht mehr liefern kann. Zu dieser Zeit hat auch der BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN KALKINDUSTRIE (1971) begleitend zur DIN 1060 (1971) erstmalig eine Vorschrift

$$R = \frac{60^{\circ}\text{C} - 20^{\circ}\text{C}}{t_{60}} \left[\frac{\text{C}^{\circ}}{\text{min}} \right] \text{ bzw. } R = \frac{T_{10} - 20^{\circ}\text{C}}{10 \text{ min}} \left[\frac{\text{C}^{\circ}}{\text{min}} \right] \text{ falls nach 10 min noch keine } 60^{\circ}\text{C} \text{ erreicht wurden}$$

erarbeitet, die der heutigen genormten Methode schon sehr nahe kommt, jedoch noch mit einem Blattrührer aus Edelstahl arbeitet, der einen wesentlich höheren Wärmeleitkoeffizienten besitzt, als der heute übliche Kunststoffrührer.

Ein Versuch zur Vereinheitlichung der zu diesem Zeitpunkt großen Anzahl von unterschiedlichen Methoden zur Bestimmung der Reaktivität unternahm FRANK (1974), indem er die gebräuchlichen Methoden auflistet und Gleichungen zur Umrechnung der Messergebnisse der einzelnen Methoden entwickelt.

Nachdem deutlich wurde, dass der Kalkbrei bei Anwendung der Methode nach dem Arbeitsblatt 1 (BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN KALKINDUSTRIE, E.V. 1971) bei hochreaktiven Kalken z. T. nicht ausreichend homogenisiert wurde, führte MEHLMANN (1981) weitere Untersuchungen durch. Diese resultierten in dem Vorschlag eines Kunststoff-Blattrührers, der später auch in die DIN 1060 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG 1971) und anschließend in die DIN EN 459-2 (DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG 2002) übernommen wurde.

Untersuchungen von SCHLEGEL, WERNER & HARTMANN (1976) basierten auf der Betrachtung der Masse des hydratisierten CaO pro Zeiteinheit in Gramm/Stunde, berechnet aus der Titration mit 1 n HCl gegen Phenolphthalein. Allerdings wurde hierbei ein extrem hartgebrannter Kalk verwendet und es ist davon auszugehen, dass Weich- oder Mittelbrandkalke in dieser Form nicht angemessen beschrieben werden können.

Ein Hinweis, dass mittels einer adiabat² gerechneten Nasslöschkurve theoretisch auch der Anteil des freien CaO (sog. ‚available lime‘) zu bestimmen sein müsste, findet sich bei BUTENUTH, BUTENUTH & FREY (1988a). Sie betrachten in ihren Untersuchungen sowohl thermodynamische Größen (1988a) als auch formalkinetische Größen der Nasslöschkurve (1988b). Allerdings setzen sie voraus, dass die Nasslöschkurven-Apparatur als adiabates System fungiert, obwohl es sich real nur um eine teiladiabate Messung handelt. Die Betrachtung der Messwerte unter dem Aspekt der Arrhenius-Gleichung³ zeigt, dass der Anfangs- und der Endverlauf der aufgenommenen Kurven einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung unterliegen. Der mittlere Bereich der Nasslöschkurve durchläuft ein Geschwindigkeitsminimum und wird von den Autoren als Auflösung des gebildeten festen Calciumhydroxides in ein „aktiviertes Produkt“ ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ s} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ s}^*$) gedeutet, womit er keinem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung unterliegt, sondern während der vermuteten Umwandlung praktisch die gesamte Reaktionsenthalpie aufnimmt (BUTENUTH, BUTENUTH & FREY 1988b).

Im thermodynamischen Teil der Arbeit finden sich wichtige Hinweise für die adiabate Berechnung der Nasslöschkurve, die nicht außer Acht gelassen werden sollten: „Bei der angestrebten, rein adiabatischen Prozessführung wird des öfteren die Temperaturerhöhung, $\Delta\theta$, dem molaren

² adiabat = System über dessen Grenze hinaus kein Wärmetransport stattfindet

³ beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur.

Umsatz an gebildetem Hydroxid, $\Delta n_{\text{Ca(OH)}_2}$ proportional gesetzt. Dies ist in mehrfacher Hinsicht eine Näherung:

- Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsenthalpie, ΔH^R , Löslichkeit des gebildeten Hydroxids, $L_{\text{Ca(OH)}_2}$, Lösungswärme, ΔH^L , dieses Stoffes und der Molwärmern, $c_{p,i}$ der beteiligten Phasen, i , werden vernachlässigt. Zumindest beim Löschen von reinem Calciumoxid ist diese Approximation gut. Die Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeiten beeinflusst die Grenztemperatur, θ_∞ , nur im Zehntel-Grad-Bereich.
- Am Ende der Reaktion ist die Menge an freiem Wasser – das von der Reaktionswärme ja auch aufzuheizen ist – um ca. 48 g, entsprechend etwa 8 % vermindert“

FEHRING, KELLER & MEHLMANN (1989) berichten über Untersuchungen mit der Normapparatur, allerdings mit einem aus Stahl gefertigtem Dewar-Gefäß und Propellerrührer, und kommen zu dem Schluss, dass die Ergebnisse ausreichend gering von der in der Norm beschriebenen Apparaturausführung abweichen, um den Einsatz von Stahldewar-Gefäßen zu rechtfertigen.

Ein Ansatz zur Umrechnung der Nasslöschkurve in adiabate Bedingungen findet sich bei DETTMANN (1991). Allerdings setzt er rein theoretische Überlegungen an, verzichtet auf die Bestimmung des realen Wärmestroms und nimmt das System bei seinen Berechnungen als geschlossen an. Für die modifizierte Auswertung im Sinne dieses Vorhabens ist die Arbeit daher nicht verwertbar.

Die Arbeit von GILES, RITCHIE & XU (1993) liefert wichtige Angaben zur notwendigen Rührergeschwindigkeit während der Löschreaktion. Sie weisen nach, dass bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit unterhalb von 250 U/min die Reaktion diffusionsgesteuert abläuft, da sich das gebildete Ca(OH)_2 agglomeriert. Dagegen stellen höhere Umdrehungsgeschwindigkeiten einen chemisch gesteuerten Ablauf der Reaktion sicher.

Die Bestimmung der Reaktivität erfolgt heutzutage in der Regel über die Aufzeichnung der Nasslöschkurve nach DIN EN 459-2, welche aus der DIN 1060 (1970) übernommen wurde. Hierbei wird in einem Dewar-Gefäß⁴ (600 ± 1) g destilliertes Wasser von (20 ± 0,5) °C vorgelegt und (150 ± 0,5) g Branntkalk zugeben. Die Temperaturentwicklung über die Zeit wird erfasst und der 80 %ige Umsatz des Kalkes – auf die Zeit t_u [min] und die Temperatur T_u [°C] bezogen angegeben (Abb. 2.2). Die gemessene Maximaltemperatur T'_{max} [°C] wird unter Anwendung eines vorgegeben Wasserwertes korrigiert. Es wird somit weder die tatsächliche spezifische Wärmekapazität des Wasserkörpers („Wasserwert“) betrachtet, noch der tatsächliche Wärmestrom, der von verschiedenen Faktoren (z. B. Dauer der Messung, Energieeintrag durch den Rührer, Temperaturgradient) beeinflusst wird.

⁴ doppelwandig vakuumisoliertes Gefäß

Die bisher übliche Auswertung nach DIN EN 459-2 beruht ausschließlich auf den Daten zweier Messzeitpunkte (100 %- und 80 %-Umsatz), obwohl der Verlauf der gesamten Reaktion aufgezeichnet wird. In den Anwendungs-Laboratorien wird diese Auswertung häufig sogar auf einen einzelnen Wert reduziert. In diesen Fällen wird nur die benötigte Zeit bis zum Erreichen von 60°C betrachtet (t_{60} [min]). Damit wird der vollständige Dateninhalt des Kurvenverlaufs bisher nicht genutzt und wertvolle Informationen für die Brennprozesssteuerung und die Qualitätssicherung gehen verloren.

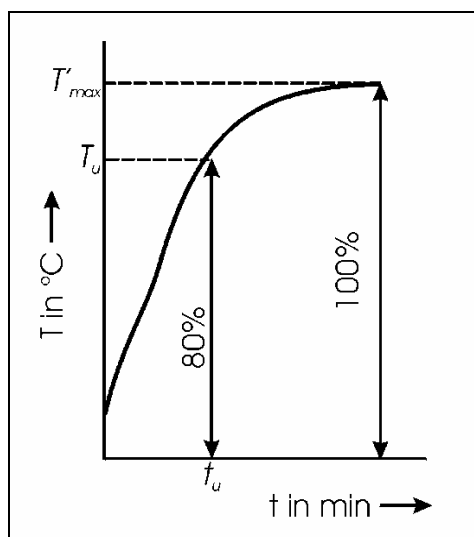


Abb. 2.2: Bisherige Auswertung der NLK nach DIN EN 459-2

Die unterschiedlichen Verbraucherguppen haben definierte Anforderungsprofile an die Reaktionsfähigkeit. Die Stahlindustrie benötigt z. B. vorwiegend hochreaktive Kalke mit einem t_u -Wert unter 2 Minuten und die Kalksandsteinindustrie einen schnellen bis mittel schnellen Kalk mit einem t_u -Wert von etwa 2 - 6 Minuten. Dagegen werden bei der Porenbetonherstellung Kalke mit t_u von 12 - 18 Minuten eingesetzt. Vor allem die Kalksandsteinhersteller drängen auf die Angabe des Zeitpunktes, zu dem die Reaktion beendet ist, da eine Weiterverarbeitung der Zwischenprodukte bei nicht abgeschlossenem Löschprozess zur ungenügenden Maßhaltigkeit oder gar Zerstörung ganzer Steinchargen führen kann. Diese Angabe kann aber die bisherige Methode nicht zuverlässig genug liefern, da auf Grund des ständigen Wärmestroms zwischen Dewar-Gefäß und Umgebung der tatsächliche Endpunkt der Reaktion verschleiert wird. Eine präzise Korrekturrechnung für die sichere Endpunktbestimmung ist bisher nicht möglich.

Abb. 2.3 zeigt beispielhaft einige Nasslöschkurven für weich-, mittel- und hartgebrannte Kalke. Während der Löschprozess bei hochreaktiven Kalken schon innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen sein kann, benötigt dagegen der hier gemessene Hartbrand bis zu 15 Minuten, um vollständig zu reagieren. Es gibt aber durchaus Kalke, deren Reaktion noch langsamer verläuft; ebenso kommen alle Übergänge zwischen den anderen Reaktionszeiten vor.

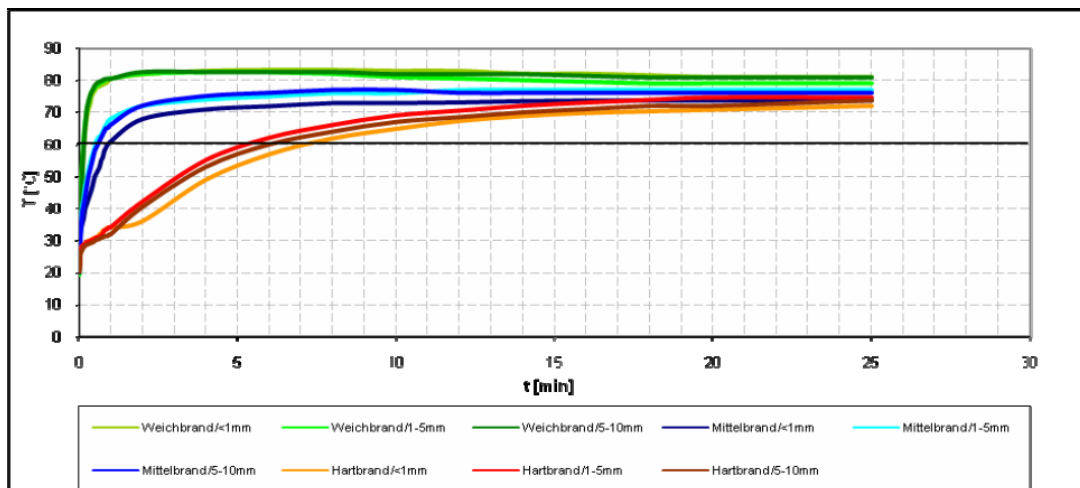


Abb. 2.3: Vergleich Weich-/Mittel-/Hartbrand, Messung gem. DIN EN 459-2

In Hinblick auf die Ausbeute des tatsächlich vorhandenen Informationsgehaltes der Nasslöschkurve geht die US-amerikanische Norm ASTM C110 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS 2002) ähnlich vor. Diese verwendet die Kenndaten ‚erreichte Temperatur nach 30 Sekunden‘ und ‚Maximaltemperatur‘, sowie die ‚aktive Löschzeit‘, welche der Zeitdauer entspricht, bis eine Temperaturzunahme geringer als $0,5\text{ °C}$ pro Ableseintervall, innerhalb von drei aufeinander folgenden Intervallen, erreicht wird.

Der Anstoß zur Modifizierung und Weiterentwicklung der Methode zur Bestimmung der Kalkreaktivität ergab sich im Forschungsvorhaben AiF 13997 (HOGEWONING, MARBUN & WOLTER 2005). Aufgrund von geringen Mengen an Branntkalkproben bestand die Notwendigkeit, die Bestimmung der Reaktivität mit reduzierten Probenmengen durchzuführen. Hierbei wurde allerdings der Schwerpunkt der Modifizierung noch auf eine Anpassung an Ergebnisse der norm-gerechten Bestimmung gelegt, so dass die Nasslöschkurven, die mit der Miniaturapparatur gemessen wurden auf Nasslöschkurven gemäß DIN EN 459-2 umgerechnet werden konnten.

3 Zielsetzung und Lösungsweg

Die bisher übliche Methode zur Bestimmung der Reaktivität von Branntkalken mittels Nasslöschkurve (DIN EN 459-2) soll mit einer verbesserten Auswertemethode versehen werden, die die gemessenen Werte wesentlich differenzierter analysiert und somit zu präziseren Aussagen führt. Die generierten Daten werden durch vergleichende Untersuchungen mit den Produktparametern verknüpft. Um die Umsetzung und Anwendbarkeit der Auswertemethode in der täglichen Laborroutine der Kalkwerke zu gewährleisten, soll diese in ein Softwaremodul eingebettet werden. Der Anwender erhält damit ein Werkzeug zur zielgerichteten und optimierten Prozesssteuerung in Hinblick auf Rohstoffkontrolle/-planung, Ofenführung und Qualitätsüberwachung des Branntkalkes.

3.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Das Forschungsvorhaben dient dazu, die Reaktivitätsbestimmung zu modifizieren und damit zu präzisieren und die ermittelten Daten mit Produktparametern zu verknüpfen. Bisher beruht die Auswertung der gemessenen Daten auf einer Zweipunktmethode, die dazu führt, dass alle anderen ermittelten Punkte in den aufgenommenen Nasslöschkurven und somit deren enthaltenen Informationen nicht in die Auswertung einfließen.

Das angestrebte Verfahren hingegen soll den gesamten Kurvenverlauf in der Auswertung berücksichtigen und damit zusätzliche Parameter liefern, die wichtige Informationen für die Steuerung des Produktionsprozesses darstellen. Die Messapparatur stellt ein teiladiabatisches System dar, das über den gesamten Messprozess einen kontinuierlichen Wärmestrom an die Umgebung abgibt, andererseits durch den Blattrührer und dessen Motor kontinuierlich Energie aufnimmt. Diese Wärmeströme haben damit zur Folge, dass eine Bestimmung des Reaktionsendpunktes nicht möglich ist. Deshalb soll der Wärmestrom bestimmt werden und in der Auswertung ebenfalls berücksichtigt werden. Damit soll das teiladiabate System durch Korrekturrechnung in ein theoretisch adiabates System überführt werden, dessen Kennwerte eine präzise Endpunktbestimmung ermöglichen.

Die Auswertung der Nasslöschkurve wird unter Beibehaltung vorhandener und bewährter Apparatur und Messverfahren modifiziert und weiterentwickelt. Die gemessene Nasslöschkurve wird durch Logarithmierung, Interpolation und Differentialrechnung aufbereitet und durch Anpassung geeigneter Verteilungskurven ausgewertet werden.

Die erweiterte Auswertung kann folgende Kennzahlen liefern:

- Anzahl und Anteil der Umsatzmaxima (d.h. mono- oder multimodale Verteilung)
- geometrischer Mittelwert der jeweiligen Maxima
- Halbwertsbreite der approximierten logarithmischen Normalverteilungen

Diese Erweiterung erschließt wichtige Informationen zur Gleichmäßigkeit des Reaktionsverlaufes und damit zum Verlauf des Reaktionsendstadiums. Der Anwender kann damit beurteilen, ob die Löschreaktion gleichförmig verläuft oder ob eine Verzögerung des Reaktionsendes durch langsamer reagierende Anteile auftritt. Dieser Bereich des Löschverlaufs wird im Folgenden als Endreaktion (*'final reaction'* bzw. *FR*-Wert) bezeichnet.

Zusätzlich wird ein Verfahren zur Konvertierung der Messwerte in einen theoretischen, adiabaten Kurvenverlauf entwickelt, welches die während der Messung auftretenden Wärmeströme mit der Umgebung als Netto-Wärmemengen des Systems über die Zeit berücksichtigt, da erst der theoretisch vollständig adiabate Kurvenverlauf die korrekte Endpunktbestimmung der Löschreaktion ermöglicht.

Diese Kennzahlen werden mit den vorab gemessenen physikalischen und chemischen Kalkparametern verknüpft und durch die Messung von selektierten Kalken mit verschiedenen Eigenschaftswerten verifiziert.

3.2 Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Die erweiterte Auswertung der Nasslöschkurve wird unter Berücksichtigung der physikalischen Prozessgrundlagen der Hydratationsreaktion mittels mathematischer Verfahren zu einem allgemeingültigen Algorithmus entwickelt. An 42 Branntkalkproben aus der technischen Produktion und 7 im Laborofen erbrannten Proben werden chemische und physikalische Materialparameter bestimmt und ihre Reaktivität mit der erweiterten Auswertung der Nasslöschkurve analysiert. Die gemessenen Materialkenndaten werden mit den neuen Reaktivitätsparametern des entwickelten Auswertesystems verknüpft und deren Korrelationsgenauigkeit bewertet. Die erweiterte Auswertung der NLK wird sowohl zwischen den Forschungsstellen als auch mit Laboratorien der Kalkindustrie verifiziert (Abb. 3.1).

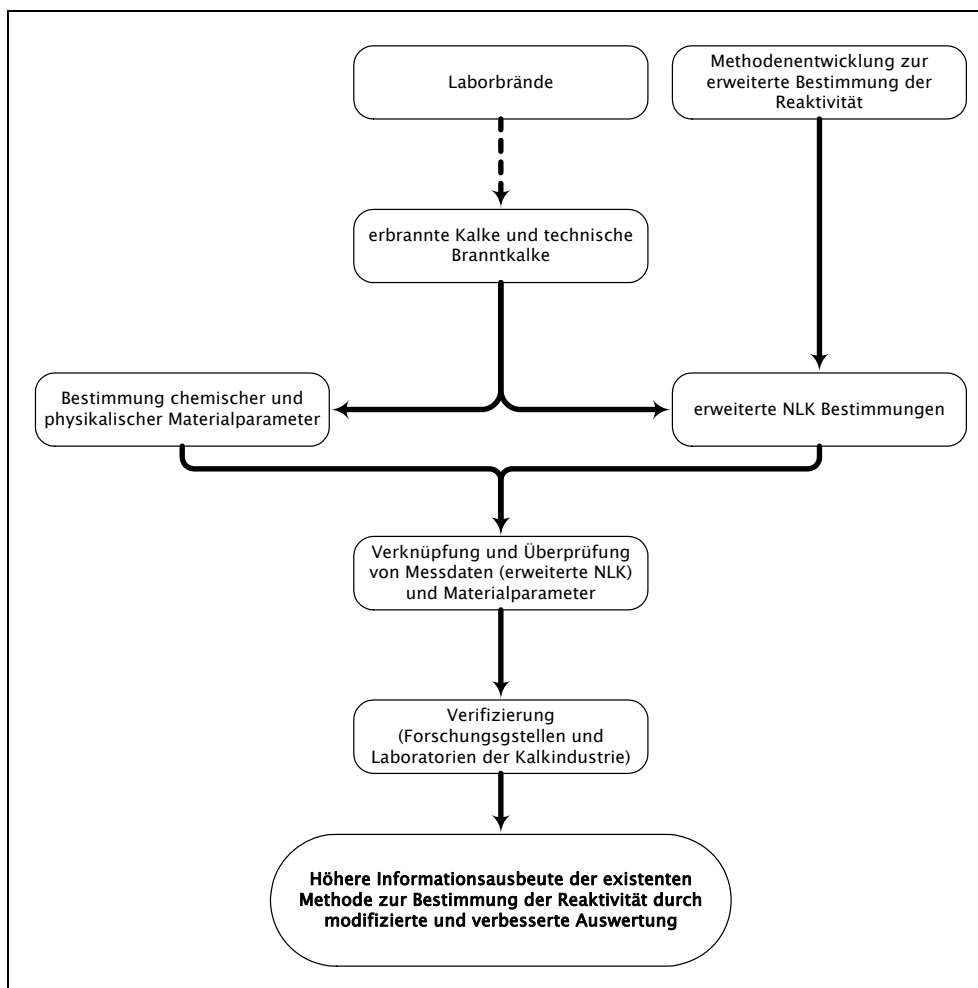


Abb. 3.1: Übersicht Lösungsweg

4 Methoden

4.1 Probennahme und -vorbereitung

Die Probennahme der technisch hergestellten Branntkalke erfolgte gemäß DIN EN 196-7 in den Werken am fertigen Produkt direkt aus dem Silo bzw. durch Entnahme von Sackware. Die

Kalksteinproben für die Laborbrennversuche wurden in den Werken den Ofensteinlagern entnommen, in denen das Gestein für die Ofenbeschickung zwischengelagert wird.

Die Untersuchungen an den technischen Branntkalken erfolgten ohne eine weitere, spezielle Probenvorbereitung. Die Kalksteinproben der Brennversuche wurden mit einem Labor-Backenbrecher zerkleinert und die Körnung 2 - 4 mm zur Verwendung ausgesiebt.

4.2 Chemische und physikalische Bestimmungsmethoden

4.2.1 Übersicht der angewandten Methoden

Die angewandten Messmethoden sind in Tab. 4.1 aufgeführt. Für genormte Verfahren bzw. bei validierten Prüfvorschriften sind die jeweiligen Verweise angegeben. Methoden ohne allgemeingültige Prüfvorschriften werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

Parameter	Methode	Prüfvorschrift / Beschreibung	Hinweise
CaO	Titration	EN 12485 BVK-Prüfverfahrensammlung Teil 2	Bestimmung aus dem Schmelzaufschluss
MgO	ICP-OES	BVK-Prüfverfahrensammlung Teil 3	
SiO ₂			
Fe ₂ O ₃			
Al ₂ O ₃			
SO ₃			
CO ₂	Infrarotabsorption	BVK-Prüfverfahrensammlung Teil 2	
verfügbarer Kalk	Zuckermethode	prEN 459-2	
Glühverlust	gravimetrisch	EN 12485 BVK-Prüfverfahrensammlung Teil 2	
Ergiebigkeit	Nasslöschen	EN 459-2	
Raumbeständigkeit	Wärmeschrank		
Mineralphasenbestimmung	Röntgenphasenanalyse	Kapitel 4.2.2	qualitative Bestimmung
Reaktivität	Nasslöschkurve	EN 459-2 Kapitel 5.1 (erweiterte Auswertung)	
Reaktivität	Kalorimetrie	Kapitel 4.2.3	
Partikelgrößenverteilung	Lasergranulometrie	Kapitel 4.2.4	

Tab. 4.1: Bestimmungparameter und Prüfvorschriften

4.2.2 Mineralphasenbestimmung

Die Prüfung auf potentiell ebenfalls mit Wasser reagierende Nebenbestandteile erfolgte stichprobenartig mittels Röntgendiffraktometrie. Die auf einen Korndurchmesser < 63 µm zerkleinerten Proben wurden als Pulverpressling bei 40 kV und 30 mA über einen Winkelbereich von 3 bis 65 °2θ und einer Schrittweite von 0,02 °/s gemessen.

4.2.3 Kalorimetrische Untersuchungen

Die kalorimetrischen Untersuchungen wurden durchgeführt, um die Reaktivitäten der Kalke unter real-adiabaten Verhältnissen zu messen und die Ergebnisse zur Verifizierung der adiabaten Korrekturrechnung der Nasslöschkurve zu verwenden.

Hierzu wurde ein Wärmeflusskalorimeter der Firma Thermometric (Typ TAM Air) mit 8 Mess- und 8 Referenzkanälen verwendet. Der Aufbau wurde leicht modifiziert, indem ein Messkanal mit einem Rührmotor versehen wurde, so dass die Wasser-Kalk-Suspension entsprechend der Bestimmung der Nasslöschkurve permanent homogenisiert wurde und der Wärmeabfluss kontinuierlich erfolgte. Alle Messungen erfolgten ausschließlich über diesen Messkanal. Der Messplatz ist mit einer Admix-Zelle ausgestattet, in der der Kalk in die Mischzelle eingewogen und im Kalorimeter vortemperiert wird. Die entsprechende Wassermenge wird im Kalorimeter über eine Spritze zugegeben. Dadurch wird sichergestellt, dass auch die anfängliche große Wärmefreisetzung während des Mischens gemessen wird. Die auftretende Temperaturdifferenz ΔT zwischen Probe und Umgebung induziert einen Wärmestrom, der solange abfließt, bis sich wieder isotherme Verhältnisse eingestellt haben. Die dem Wärmestrom proportionale Temperaturdifferenz induziert wiederum eine Spannung. Diese Spannungsdifferenz zwischen Probe und Referenz ist ein Maß für die Reaktionswärme der Löschreaktion.

Durch Integration des Wärmeflusses erhält man den zeitlichen Verlauf der Wärmefreisetzung, sowie die Wärmemenge zu jedem bestimmten Zeitpunkt. Die Umgebungstemperatur wurde auf 20 °C eingestellt. Das Wasser/Kalk-Verhältnis wurde entsprechend der Bestimmung der Reaktionsfähigkeit der DIN EN 459-2 gewählt (4 g Wasser; 1 g Kalk).

4.2.4 Lasergranulometrie

Das Verfahren basiert auf dem Prinzip der Laserbeugung, bei dem die Probe in einer Flüssigkeit dispergiert wird durch die ein Laserstrahl gelenkt wird. Dieser wird in Abhängigkeit von der Partikelgröße an den Feststoffteilchen mehr oder minder stark gebeugt, so dass sich ein korngößenabhängiges, spezifisches Beugungsbild ergibt, welches ausgemessen wird. Ermittelt wird dabei die Dichte- bzw. Summenverteilung der Partikelgrößen, die als Kurvenverlauf aufgetragen werden können. Diese Summenverteilungskurve $Q_r(x)$ ergibt sich aus dem Mengenanteil der Partikel, die im jeweiligen Punkt x die zugehörige Partikelgröße nicht überschreiten. Die Dichteverteilungskurve $dQ_r(x)/dx$ gibt die Mengenanteile in den jeweiligen Partikelklassen wieder und kann mathematisch durch Differentiation der Summenverteilungskurve gebildet werden. Der Index r kennzeichnet die Mengenart und kann die Werte 0 (Anzahl), 1 (Länge), 2 (Fläche) bzw. 3 (Volumen oder Masse) annehmen. (LESCHONSKI, 1988)

Verwendet wurde ein Sympatec Helos 12 KA SU, mit einstellbarer Brennweite, die verwendeten Messparameter sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Parameter	Einstellung
Brennweite	50 bzw. 200 mm
Flüssigkeit	Isopropylalkohol
Ultraschalldauer	30 sec
Ultraschallpause	60 sec
Messdauer	10,01 sec
Zykluszeit	1000 msec

Tab. 4.2: Messparameter der Lasergranulometrie

4.2.5 Brennversuche

Die Brennversuche wurden in einem modifizierten Labor-Drehrohröfen mit zwei getrennten Heizzonen durchgeführt, deren Heizelemente an zwei unabhängig von einander regulierbaren Regelkreisen angeschlossen sind (Abb. 4.1). Der Ofen wurde auf einen Betrieb ohne Neigung mit stationärem Keramikinnenrohr umgerüstet, bei dem die Trennung der Heizzonen mittels Stopfen aus Feuerleichtbeton erfolgt. Die Proben mit einer Körnung von 2 - 4 mm werden manuell in Keramikschalen durch die Temperaturzonen im stillstehenden Ofenrohr geschoben.

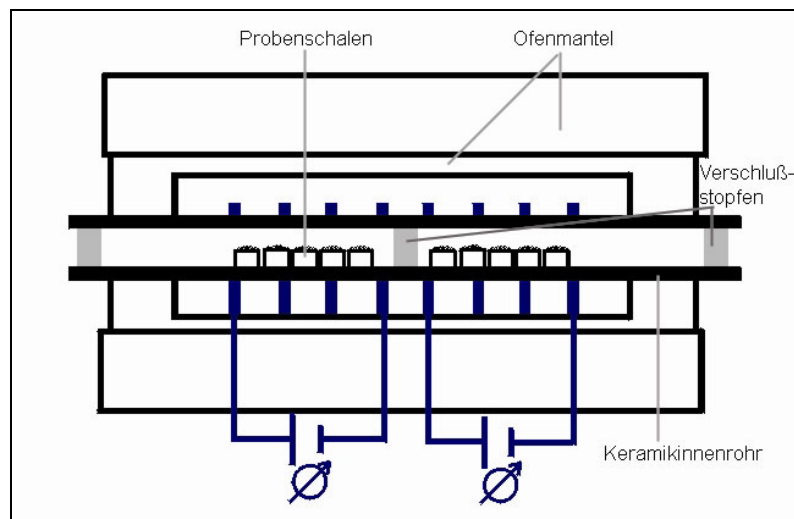


Abb. 4.1: Ofenschema

Je Versuch wurden fünf Probenschalen mit jeweils 80 g Probe bei 1050 °C in einer Stunde in der Calcinationszone des Ofens entsäuert und nach Vorschub in die zweite Heizzone bei verschiedenen Temperaturen und Aufenthaltsdauern gesintert. Mit der ersten Temperatur und Verweilzeit war eine vollständige Calcination sichergestellt. Für die anschließende Sinterung wurde die Temperaturstufe 1300 °C mit vier Stunden Sinterzeit gewählt. Das Temperatur-Zeitprofil der Versuche ist in Abb. 4.2 dargestellt.

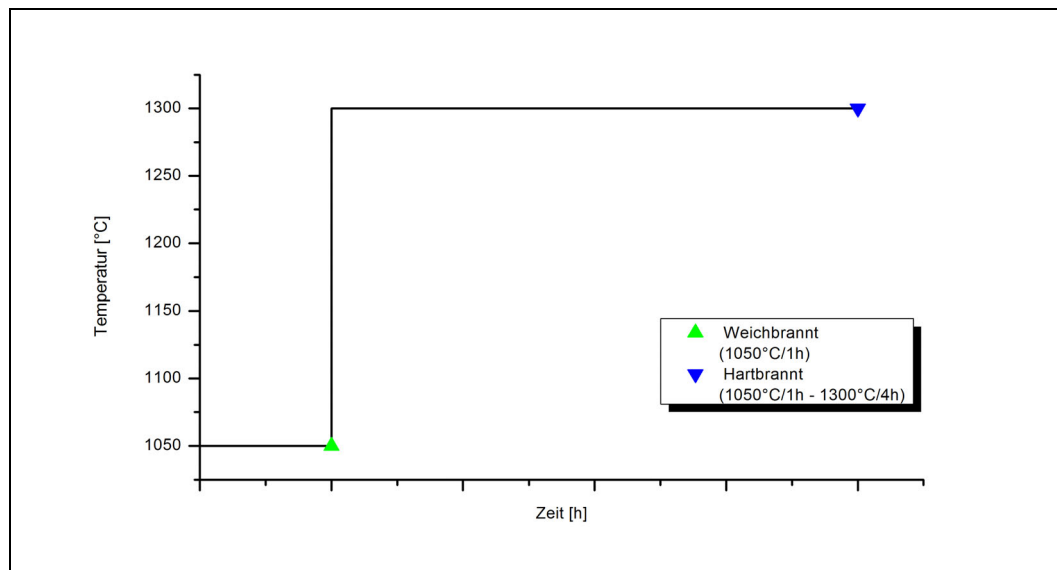


Abb. 4.2: Temperatur-Zeitprofile der Brennversuche (Luft-Atmosphäre)

5 Versuchsergebnisse und Diskussion

5.1 Entwicklung der erweiterten Auswertung zur Bestimmung des *FR*-Wertes

5.1.1 Ziel der erweiterten Auswertung

Die erweiterte Auswertung der Nasslöschkurve soll die Analyse des Löschverlaufes, besonders gegen Ende der Reaktion ermöglichen. Mit dieser Auswertung kann eine Quantifizierung der Geschwindigkeit und Enthalpie über den zeitlichen Verlauf der Reaktion getroffen werden. Die rechnerische und graphische Auswertung der Reaktivitätsmessung nach EN 459-2 liefert bisher zwar die Endtemperatur der Reaktion, aber ob das Reaktionsendstadium gleichmäßig oder verzögert abläuft, lässt sich mit diesen Werten nicht beurteilen. So zeigt Abb. 5.1 die Nasslöschkurven zweier Kalke mit ähnlichen Normparametern. Werden diese Kurven jedoch logarithmisch dargestellt, (Abb. 5.2, blaue Kurven) werden bereits Unterschiede sichtbar, die sich durch Differenzierung der Kurven (Abb. 5.2, schwarze Kurven) nochmals verdeutlichen. Der zweite Peak der Probe B240/09, welcher die Hauptreaktion repräsentiert, weist eine höhere Symmetrie auf, als jener der Probe B185/09, welcher sein Maximum zwar etwas früher erreicht, dafür aber ab etwa vier Minuten einer flacher verlaufenden Funktion folgt, was als Verzögerung der Endreaktion zu deuten ist. Die Quantifizierung dieser verzögerten Endreaktion mit dem im Folgenden beschriebenen *FR-Wert* ('*final reaction*') ist das Ziel der nachfolgend beschriebenen Entwicklung der erweiterten Auswertung der Nasslöschkurve.

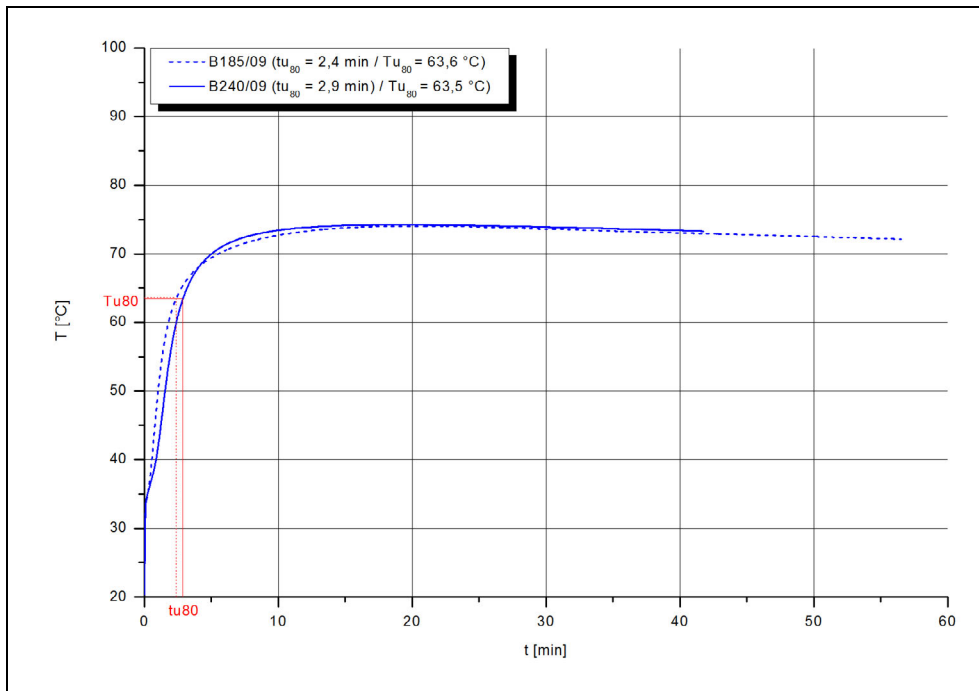


Abb. 5.1: Nasslöschkurven nach EN 459-2

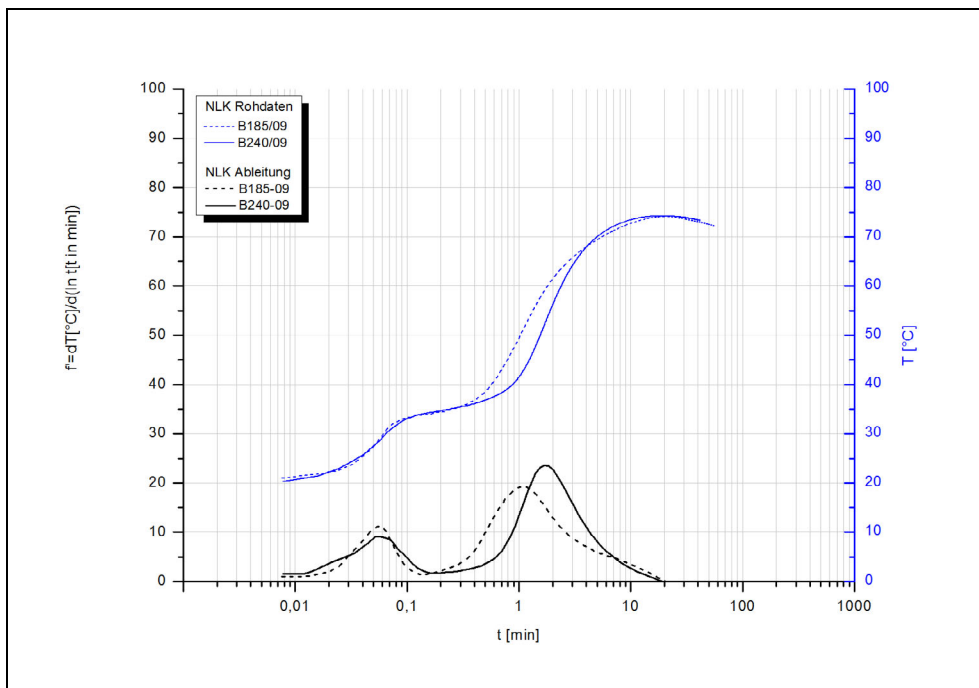


Abb. 5.2: Logarithmische Darstellung und Ableitung

5.1.2 Bildung des Differenzenquotienten

Zur erweiterten Auswertung von aufgenommenen Temperatur-Zeit-Kurven wurde ein neues mathematisches Verfahren entwickelt. Der darin beschriebene Algorithmus überführt die vorliegende T-t-Kurve (Nasslöschreaktion) durch mathematische Transformationen in einen aufbereiteten Funktionsverlauf. Dieser Funktionsverlauf erlaubt eine weiterführende Interpretation der Umsatzraten.

Im Folgenden wird die programmtechnische Umsetzung des Algorithmus, dessen Anfangsbedingungen und die Ergebnisse beschrieben.

Bedingt durch den heftigen exothermen Verlauf der Nasslöschreaktion kommt es zu einem relativ starken Anstieg der Temperatur während der Hauptreaktion. Diese Hauptreaktion steht im Mittelpunkt der Untersuchungen.

Die Umformung einer vorliegenden T/t-Kurve erfolgt in mehreren Schritten.

- Logarithmierung der Zeit zur Spreizung der Kurve
- Interpolation von äquidistanten Stützstellen
- Berechnung der Differenzenquotienten für die interpolierten Stützstellen
- Glättung der Kurve durch Bildung des gleitenden Durchschnitts
- Bestimmung der lokalen Maxima
- Einpassung von Gauss-Verteilungskurven für die lokalen Maxima

Die vorliegenden Rohdaten $[t, T]$ beschreiben eine Kurve K_1 mit $T = f(t)$.

$$K_1 : [t, T] \tag{5}$$

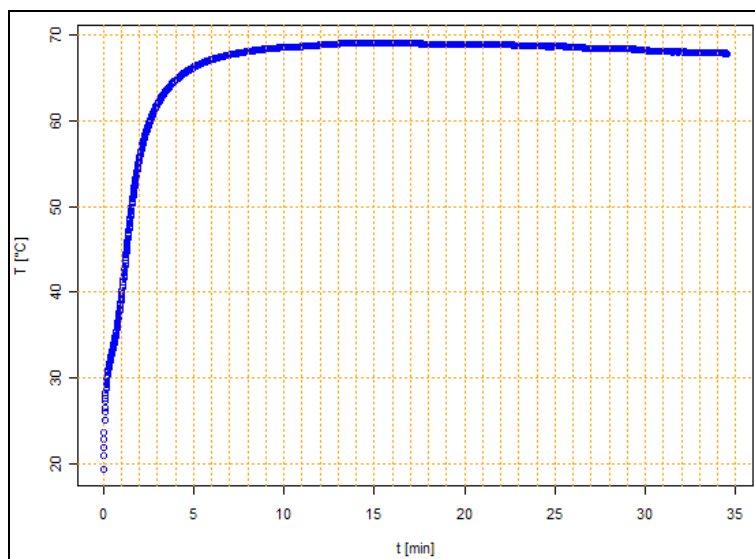


Abb. 5.3: $K_1 : [t, T]$, Rohdaten

Die untersuchte Hauptreaktion liegt im Bereich der ersten 10 Minuten. Dieser Zeitraum wird durch die Anwendung des natürlichen Logarithmus gespreizt.

Es entsteht:

$$K_2 : [\ln(t), T] \tag{6}$$

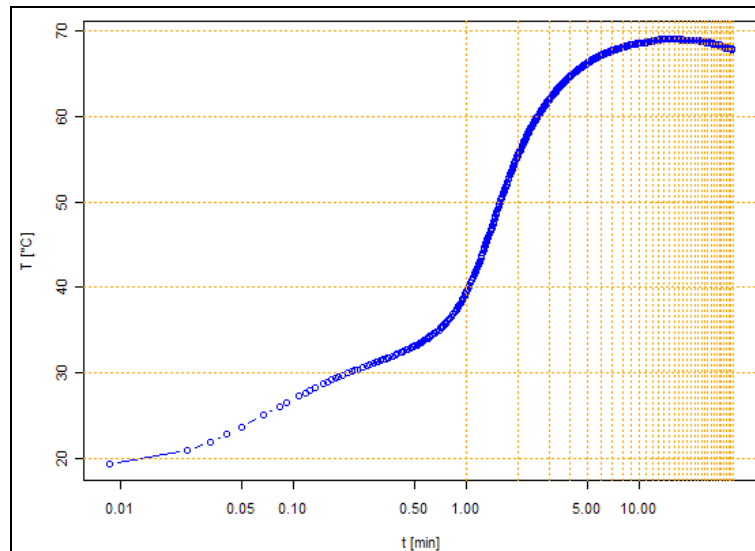


Abb. 5.4 $K_2 : [\ln(t), T]$, logarithmische Abszisse in Minuten

Die gezeigte Spreizung ist zunächst nur die Darstellung der Funktion auf einer logarithmischen Abszisse. Die Dimension der Abszisse ist immer noch Minuten. Da im nachfolgenden Schritt mit diesen Werten weitergearbeitet werden soll, werden die zeitlich linearen Abszissenwerte logarithmiert. Es entsteht die Kurve K_2 durch Anwendung des natürlichen Logarithmus auf t . In Abb. 5.4 ist erkennbar, dass die Zeitwerte auf der Abszisse durch die Logarithmierung nicht mehr äquidistant liegen. Für die nachfolgenden numerischen Auswertungen sind gleiche Abstände zwischen den Abszissenwerten notwendig.

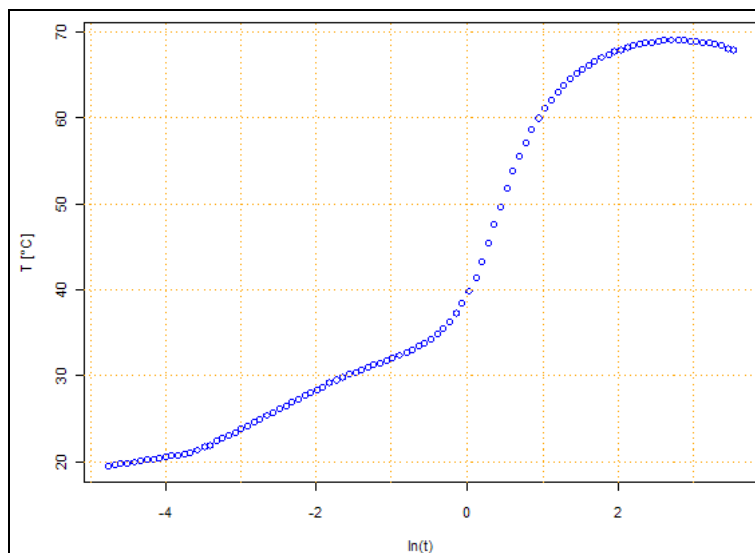


Abb. 5.5: K_3 , logarithmische Abszissenwerte, auf n Stützpunkten

Abb. 5.5 zeigt eine Funktion, deren Abszissenwerte zunächst logarithmiert wurden. Im Anschluss daran wurden n äquidistante Stützpunkte für den gesamten Kurvenverlauf interpoliert. Erfahrungswerte zeigten, dass mit $n \geq 100$ eine sinnvolle Weiterverarbeitung möglich ist. Es entsteht die Kurve K_3 .

Ausgehend von den linear approximierten Stützpunkten der Kurve K_3 wird für benachbarte Stützpunkte der Anstieg zwischen den Punkten berechnet:

$$\frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{T_2 - T_1}{t_2 - t_1} \dots \frac{T_u - T_{u-1}}{t_n - t_{n-1}} \quad (7)$$

t : $t_1, t_2 \dots t_n$ äquidistant aus K_3

Es entsteht K_4 :

$$K_4 : \left[t, \frac{\Delta T}{\Delta t} \right] \quad (8)$$

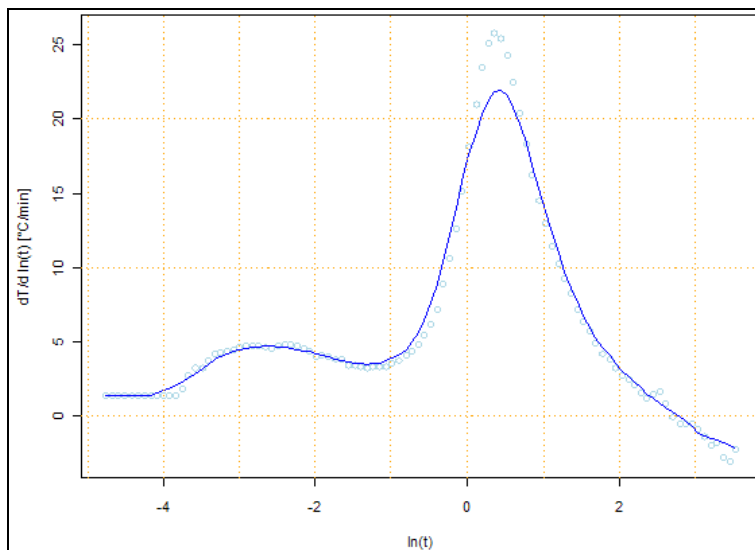


Abb. 5.6: K_4 , Differenzquotient und Glättung über m Stützpunkte

Abb. 5.6 zeigt als Punkte die berechneten Anstiege zwischen benachbarten Stützpunkten. Die eingezeichnete Linie beschreibt den Funktionsverlauf nach einer Glättung (gleitender Mittelwert) über m Stützpunkte. Die Weite $m = 5$ wurde experimentell ermittelt.

Grundsätzlich können die Anzahl der Stützpunkte n und die Weite m für die Glättung beliebig kombiniert werden. Die Praxis zeigte, dass mit mindestens $n = 100$ und $m = 5$ sinnvolle Ergebnisse erreichbar sind.

Für die Kurve K_4 werden numerisch die lokalen Extrempunkte (t_{\max}) ermittelt. In den Punkten, in denen lokale Maxima vorliegen, werden später numerisch Gauss-Verteilungskurven eingepasst.

Für die Ermittlung der lokalen Extrempunkte wird eine Spannweite von $s = 11$ Stützpunkten verwendet. Dieser Wert wurde experimentell bestimmt und hängt grundsätzlich von den Abständen der Extrempunkte einer untersuchten Kurve ab.

Ein lokales Maximum liegt vor, wenn innerhalb der Spannweite s links- und rechtsseitig des Punktes kein größerer Funktionswert gefunden wird. Bei $s = 3$ werden die Punkte t_{i-1} , t_i , t_{i+1} betrachtet, wenn in t_i ein Extrempunkt vermutet wird.

Für die Kurve K_4 wurden numerisch die lokalen Extrempunkte ermittelt.

In den Punkten t_{\max} , in denen lokale Maxima vorliegen, werden numerisch Gauss-Verteilungskurven eingepasst, so dass deren Erwartungswerte mit dem Abszissenwerte der Maxima zusammenfallen. Die verfügbaren Variablen einer Gauss-Verteilungskurve sind in Abb. 5.7 dargestellt.

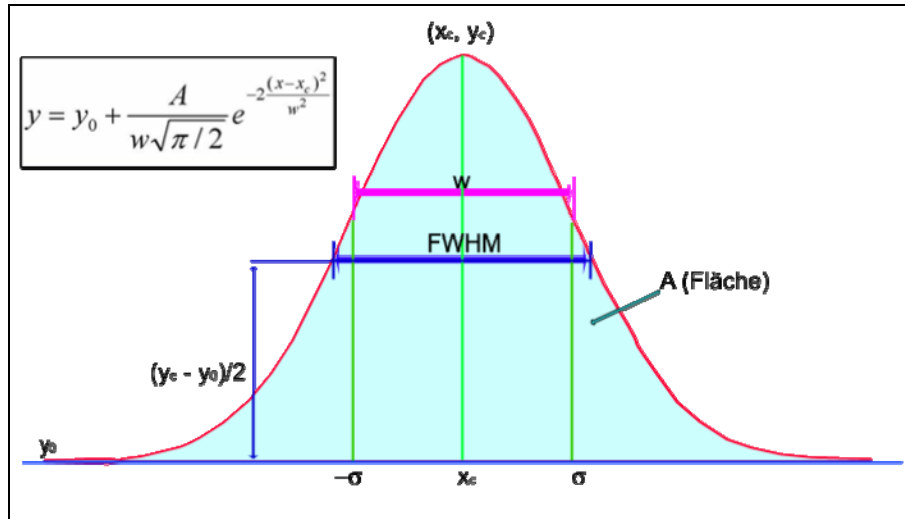


Abb. 5.7: Variablen der Gauss-Verteilungskurve

Die Einpassung einer Verteilungskurve erfolgt über die Bestimmung des Maximums und der Halbwertsbreite des Rohdatenpeaks.

Ausgehend von K_4 werden jene Punkte t_l und t_r ermittelt für die gilt:

$$f(t_l) \leq \frac{1}{2} f(t_{\max}) \quad (9)$$

$$f(t_r) > \frac{1}{2} f(t_{\max}) \quad (10)$$

$$t_l < t_{\max} < t_r \quad (11)$$

Der Suchbereich für t_l und t_r wird durch mögliche weitere Extrempunkte, die links- bzw. rechtsseitig von t_{\max} liegen, begrenzt.

Für die Einpassung im konkreten Fall wird jener Punkt t_{FWHM} verwendet, der näher an t_{\max} liegt, da die untersuchte Kurve K_4 nicht symmetrisch sein muss.

$$t_{FWHM} = \begin{cases} t_l, & |t_l - t_{\max}| \leq |t_r - t_{\max}| \\ t_r, & |t_l - t_{\max}| > |t_r - t_{\max}| \end{cases} \quad (12)$$

Für die Halbwertsbreite gilt dann:

$$t_{FWHM} = 2|t_{\max} - t_{FWHM}| \quad (13)$$

Mit bekannter Halbwertsbreite sowie gegebenem $f(t_{\max})$ kann mit Hilfe der Gleichungen 14 und 15 die Gausskurve vollständig beschrieben werden.

$$w = \frac{\text{FWHM}}{\sqrt{\ln(4)}} \quad (14)$$

$$\sigma = \frac{w}{2} \quad (15)$$

Für die Gausskurve gilt allgemein::

$$y = y_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (16)$$

Für den vorliegenden Fall gilt:

$$y_0 = 0 \quad (17)$$

Daraus entsteht

$$y = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (18)$$

Für die Betrachtung fällt t_{\max} mit dem Mittelwert zusammen:

$$x = \mu \quad (19)$$

$$y = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(0)^2}{2\sigma^2}} \quad (20)$$

$$y = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^0 \quad (21)$$

$$y = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (22)$$

Für die Fläche unter der Kurve ergibt sich somit:

$$A = y\sigma\sqrt{2\pi} \quad (23)$$

Mit den ermittelten Parametern ist die Verteilungskurve beschrieben:

$$y = f(x, y_0, A, \mu, \sigma) = y_0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (24)$$

Mit Anwendung auf K_4 ergibt sich:

$$y = f(t, 0, A, t_{\max}, \sigma) = 0 + \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(t-t_{\max})^2}{2\sigma^2}} \quad (25)$$

Das Ergebnis der Einpassung zeigt sich in Abb. 5.8 für zwei lokale Maxima.

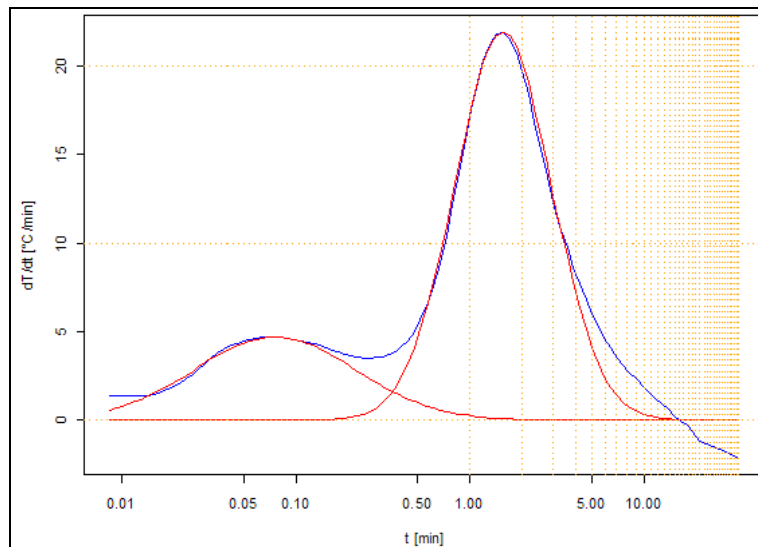


Abb. 5.8: Einpassung der Gauss-Verteilungskurven

Anhand der vorgenommenen Einpassung werden die Flächen unter K_4 und unterhalb der Verteilungskurve ermittelt. Betrachtet werden nur die positiven Anteile rechtsseitig des Hauptmaximums. Für K_4 wird die Integration numerisch durchgeführt. Die Fläche A unterhalb der Verteilungskurve liegt bereits analytisch vor.

5.1.3 Ermittlung des Endreaktionsanteiles (*FR*-Wert)

Die differenzierten Kurvenverläufe weisen für alle Proben ein initiales Maximum auf, welches für einige Proben singulär ausgebildet ist. Aber auch Proben mit einem späteren Umsatzratenmaximum zeigen das initiale Maximum, dessen Betrag mit zunehmendem zweiten, dominierenden Maximum abnimmt. Die Hauptreaktion erfolgt über die Zeitspanne bis zum Erreichen der höchsten Umsatzrate, welche bei bi- bzw. multimodalen Kurvenverläufen grundsätzlich dem Maximum mit dem höchsten Ordinatenwert entspricht.

Grundlage des Verfahrens ist die Annahme, dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche durch Logarithmierung und anschließende Differenzierung der Nasslöschkurve dargestellt werden kann, sich in ihrer Hauptreaktion im Idealfall einer Gauss'schen Verteilungskurve im logarithmischen System annähert.

Die Ableitung gibt die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit y in $\Delta K/\Delta \ln t$ zum jeweiligen Zeitpunkt x wieder. Verläuft die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Erreichen des Maximums langsamer als die eingepasste logarithmische Gauss'sche Verteilungskurve vorgibt (Abb. 5.9, grüne Fläche), zeigt dies das Vorhandensein verlangsamt reagierender Anteile in der Messprobe an. Das Integral unter der abgeleiteten Kurve, welches ab dem Hauptmaximum bis zum Erreichen von $y = 0$ nicht durch die eingepasste Gausskurve beschrieben werden kann, wird daher als Endreaktionsanteil bezeichnet, als sog. *FR*-Wert (engl. *final reaction*). Der damit

charakterisierte „überbrannte Anteil“ hat für viele Einsatzgebiete von Kalken eine große Bedeutung, z.B. für Verweilzeiten in Reaktoren bei der Kalksandsteinproduktion.

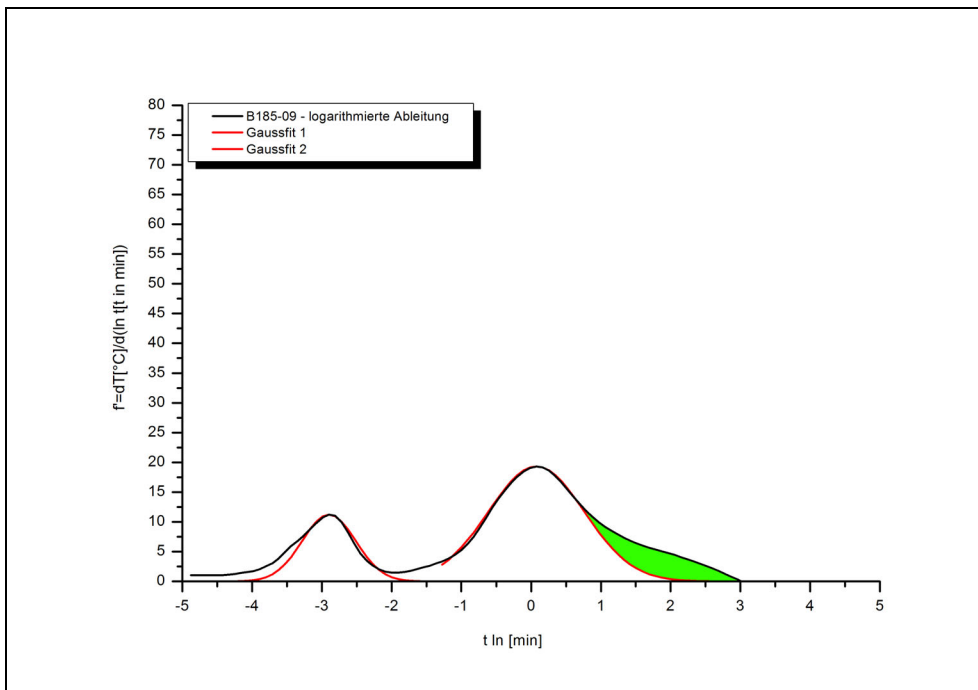


Abb. 5.9: Logarithmierte Ableitung der Nasslöschkurve, mit unvollständiger Gauss-Abdeckung des Hauptmaximums

Zur Bestimmung des Endreaktionsanteils FR wird die nicht durch die Gaussverteilung abgedeckte Fläche des Hauptmaximums (A_{FR}) ermittelt. Dazu wird über die Bildung des Integrals die Fläche $A_{>HM}$ unter der Ableitung ab dem Maximum der Hauptreaktion ($y = \max$) bis zum Ende der Reaktion ($y = 0$) numerisch bestimmt (\int_{HM}) und von diesem das halbe Integral der zugehörigen logarithmischen Gausskurve ($\int_{HG/2}$) subtrahiert:

$$A_{FR} = \int_{HM} - \int_{HG/2} \tag{26}$$

Der FR -Wert ergibt sich aus dem prozentualen Anteil des nicht durch die Gausskurve abgedeckten Integrals nach dem Hauptmaximum vom Gesamtintegral unter der Ableitung (\int_{gesamt}):

$$FR = \frac{A_{FR} \cdot 100}{\int_{gesamt}} \tag{27}$$

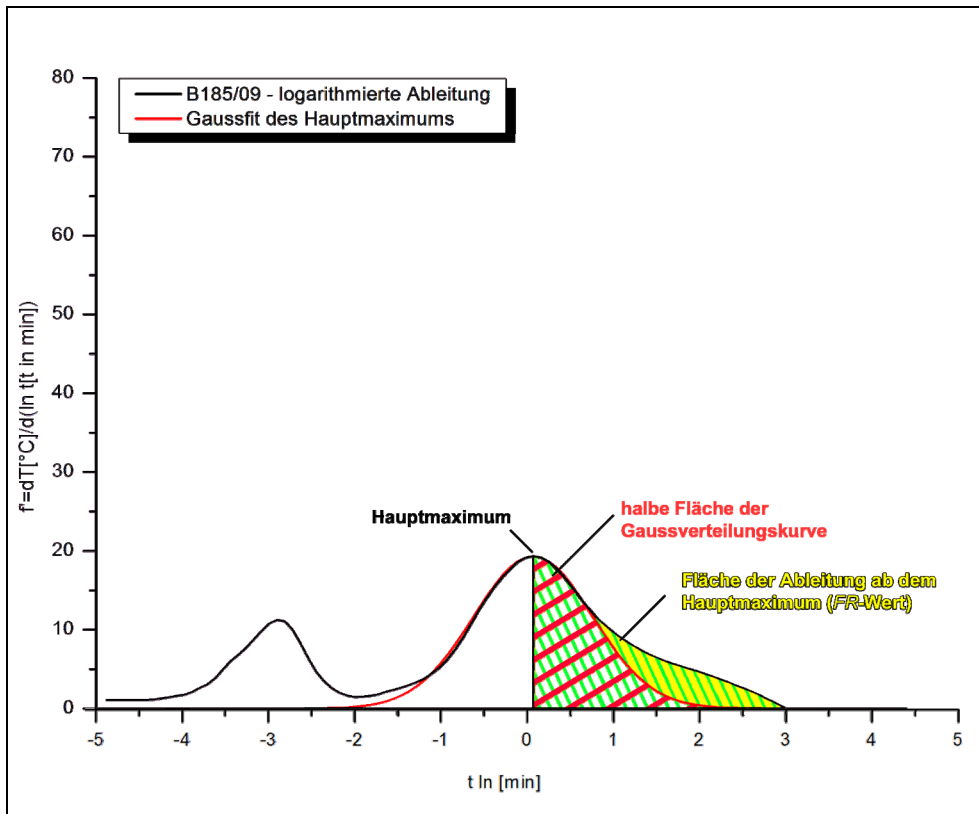


Abb. 5.10: Bestimmung der FR-Fläche

5.1.4 Adiabate Korrekturrechnung

Die real freigesetzten Reaktionswärmemengen des Systems über die Zeit wurden ermittelt, indem die Messapparatur in einer Klimakammer mit einer vollständig gelöschten Kalkhydrat-suspension (Mischungsverhältnis und Menge nach Norm) mit 21,6 °C Ausgangstemperatur zur Prüfung von Wärmeeinträgen und mit 87,6°C Ausgangstemperatur zur Bestimmung des Wärmeverlustes mit einer Dauer von über 20 Stunden betrieben wurde.

Abb. 5.11 zeigt, dass der Wärmeverlust entsprechend dem Newtonschen Abkühlungsgesetz exponentiell über die Zeit abnimmt. Die Kurve folgt einer e-Funktion, die für die betrachtete Apparatur

$$f(t) = 55,2e^{-\frac{x}{644,4}} + 28,1 \tag{28}$$

beträgt.

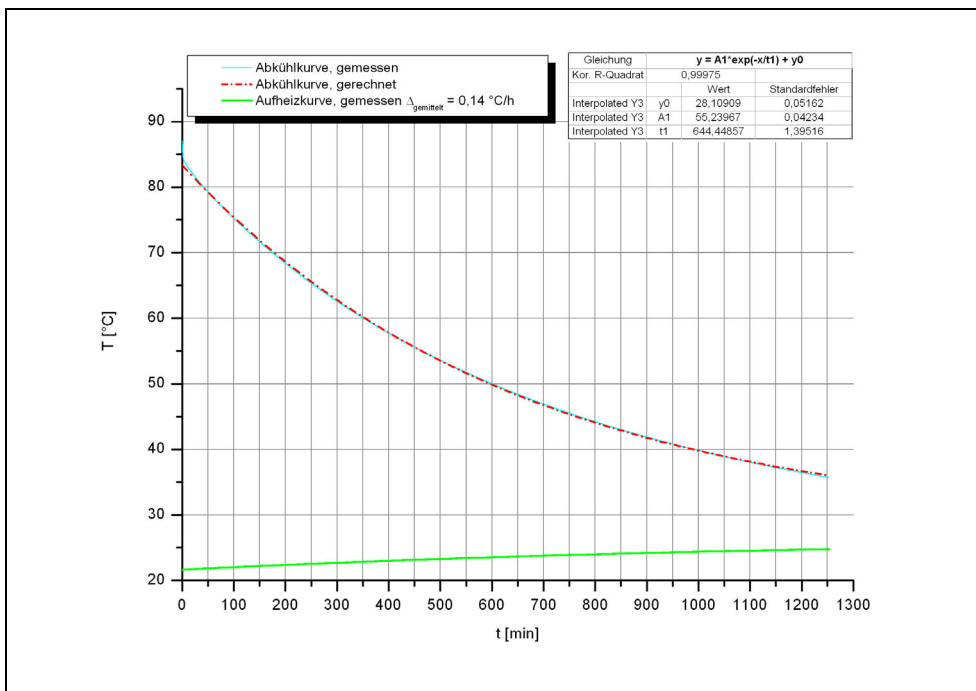


Abb. 5.11: Wärmeverlust und -eintrag in das System

Die grüne Kurve beschreibt die Differenz zwischen (nahezu konstantem) Wärmeabfluss und stetig steigendem Wärmeeintrag über den Reibungswiderstand des Rührers in der Suspension.

Der Wärmeeintrag in das System verläuft linear über die Zeit mit einem Δ_{gemittelt} von 0,14 °C/h. Dieser Betrag ist in der Wärmeverlustkurve aufgrund des während der Messung laufenden Rührers bereits enthalten und daher nicht zusätzlich zu berücksichtigen.

Für die adiabatische Korrektur wird der Wärmeverlust dQ über die Zeit t in Abhängigkeit der Temperatur T bestimmt. Die Temperaturänderung im Reaktionsgefäß setzt sich zusammen aus dem Wärmeverlust an die Umgebung (Index V) und der Reaktionsenthalpie (Index R).

$$dQ = \left(\frac{dQ_R}{dt} + \frac{dQ_V}{dt} \right) dt = (\dot{Q}_R + \dot{Q}_V) dt \tag{29}$$

Betrachtet man nun ein Reaktionsgefäß gleicher Wärmekapazität c_p, so gilt für den Fall ohne entstehende Reaktionswärme Gleichung 31 und mit entstehender Reaktionswärme ohne Wärmeverlust Gleichung 30.

$$\dot{Q}_R = \frac{\partial(c_p T_R)}{\partial t} = c_p \dot{T}_R \tag{30}$$

$$\dot{Q}_V = \frac{\partial(c_p T_R)}{\partial t} = c_p \dot{T}_V \tag{31}$$

Einsetzen in die Gesamtwärmebilanz ergibt dann, unter der Annahme, dass die Wärmekapazität gleich ist und kein weiterer Energieeintrag erfolgt:

$$dT = \dot{T}_R dt + \dot{T}_V dt \tag{32}$$

Integrieren dieser Gleichung ergibt:

$$\int_{T_0}^{T(t)} dT = \int_{0s}^t \dot{T}_R dt + \int_{0s}^t \dot{T}_V dt \quad (33)$$

Das Integral auf der linken Seite ist gleich den gemessenen Werten, das erste Integral auf der rechten Seite ist gleich der Temperatur ohne Wärmeverlust (also nur durch die Reaktion beeinflusst) und das letzte Integral ist der Wärmeverlustterm. Das linke Integral wird durch $T_m(t)$ (für Messtemperatur) und das erste Integral auf der rechten Seite durch $T_c(t)$ (für korrigierte Temperatur) ersetzt.

$$T_m(t) = T_c(t) + \int_{0s}^t \dot{T}_V dt \quad (34)$$

Wenn man nun einen Ausdruck für den Wärmeverlust $T_V(t)$ kennt, so kann man eine adiabate Korrektur durchführen. Dieser Ausdruck könnte über ein Newtonsches Abkühlungsgesetz bestimmt werden oder durch eine Kalibrierkurve. Der Wärmeverlust ist abhängig von der Temperatur und damit abhängig von der Zeit. Der benötigte Ausdruck für $T_V(t)$ kann durch Ableiten der Kalibrierkurve nach der Zeit erhalten werden.

Die Korrektur wird letztlich also mit dem Ausdruck

$$T_c(t) = T_m(t) - \int_{0s}^t \dot{T}_V(t) dt \quad (35)$$

durchgeführt.

Auffällig ist, dass die adiabaten Kurven der Rohdaten (Abb. 5.12 und Abb. 5.13) zum Teil noch ansteigen, was auf einen Wärmeeintrag durch die Umwandlung von mechanischer Arbeit zurückzuführen sein kann. Unvermeidlich wirkt das Rühren auch als Zerkleinerung, mit der unmittelbaren Auswirkung der Oberflächenerhöhung und Zunahme der Viskosität. Dieser Effekt bildet sich im ansteigenden Wärmeeintragsgleichgewicht in Abb. 5.11 deutlich ab (grüne Linie).

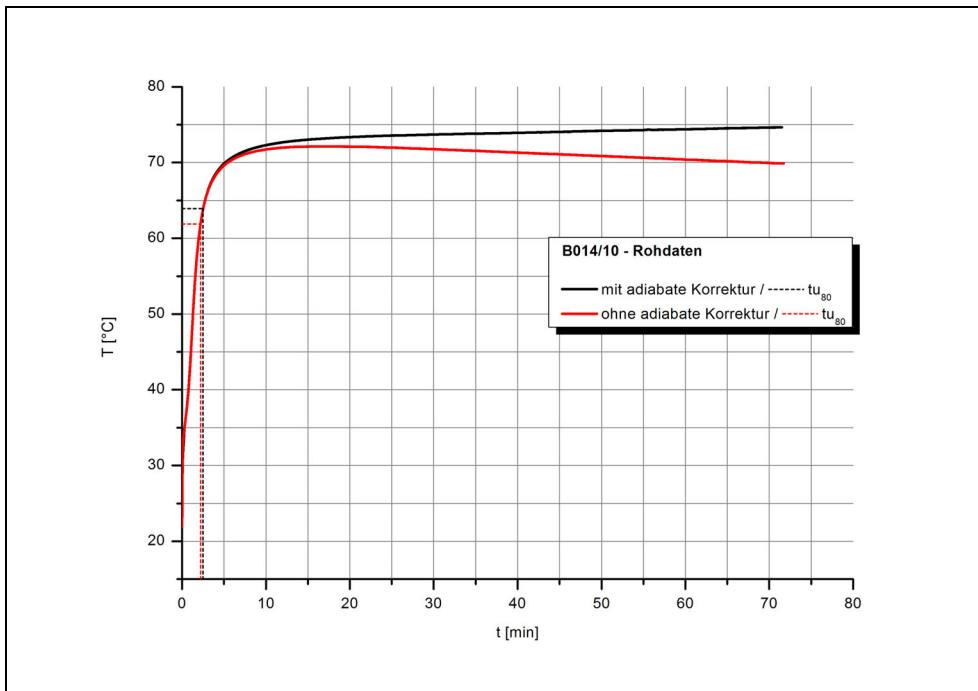


Abb. 5.12: Rohdaten mit und ohne adiabate Korrektur – B014/10

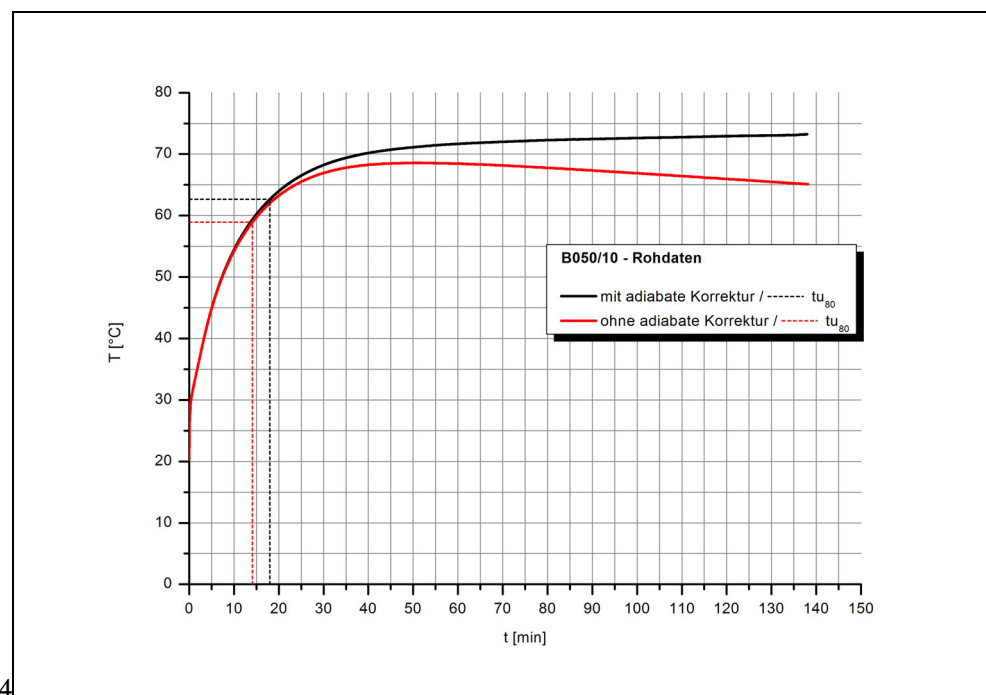


Abb. 5.13: Rohdaten mit und ohne adiabate Korrektur – B050/10

Dieser Effekt in der Korrekturrechnung führt dazu, dass die Ableitung der adiabate gerechneten Rohdaten nicht auf $y = 0$ zurückgehen, sondern bei Reaktionsende kurz vor Erreichen der Abszisse wieder ansteigen (Abb. 5.14 und Abb. 5.15). Somit lässt sich aus der adiabaten Korrektur noch keine korrekte erweiterte Auswertung generieren. Dazu müsste das ansteigende Wärmeintragungsgleichgewicht in die adiabaten Korrekturrechnung integriert werden, welches im Rahmen dieses Vorhabens nicht zu realisieren war. Hier besteht somit noch weiterer Forschungsbedarf.

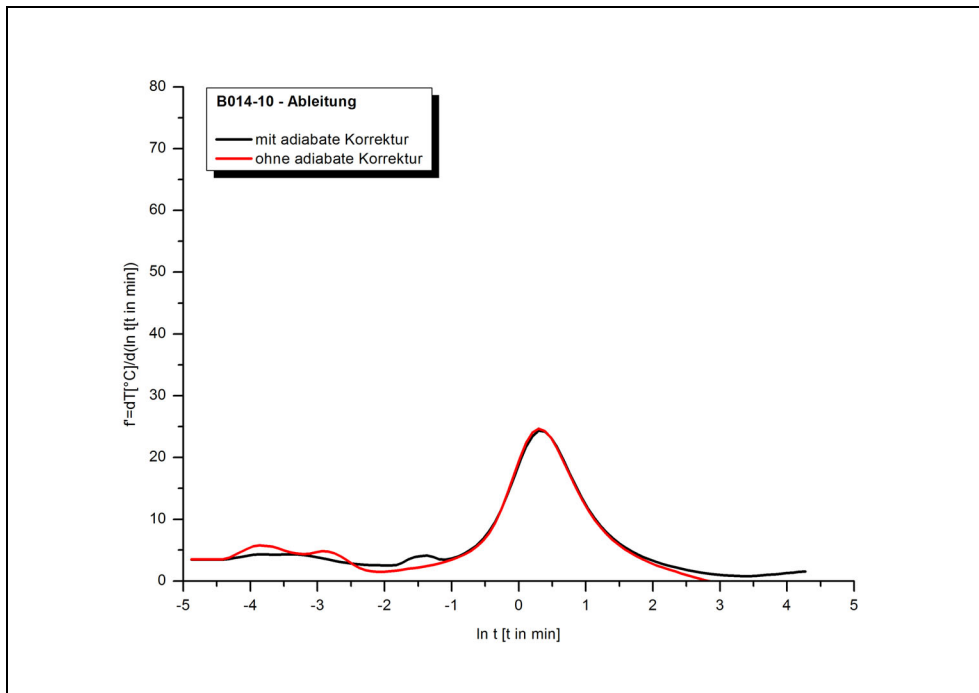


Abb. 5.14: Ableitungen mit und ohne adiabate Korrektur – B014/10

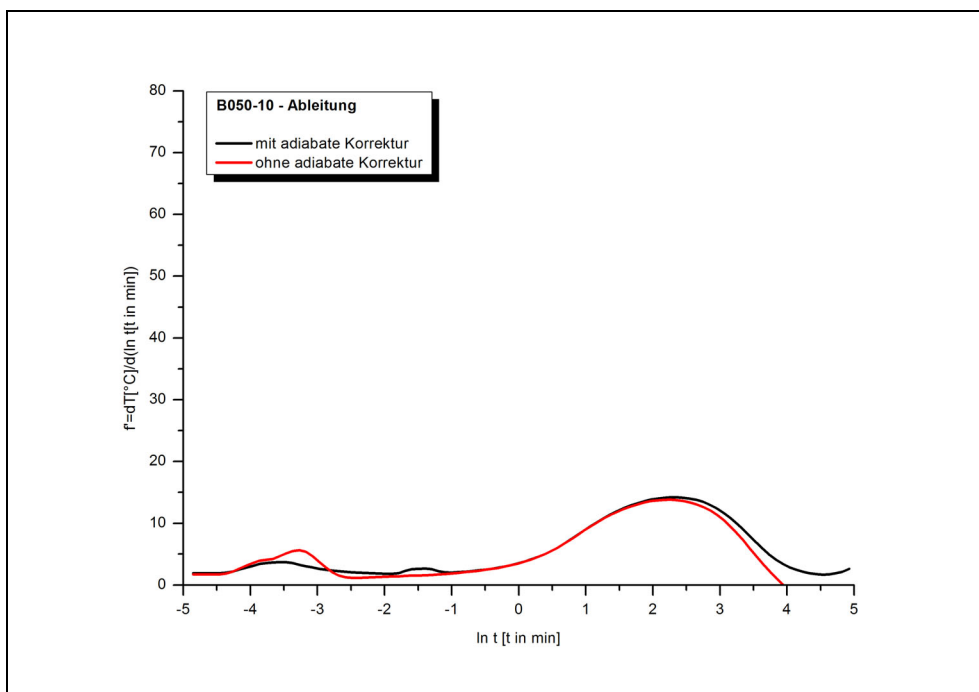


Abb. 5.15: Ableitungen mit und ohne adiabate Korrektur – B050/10

Bei der Auswertung der adiabate korrigierten Daten sind damit bisher nur die Normparameter (t_{u80} , T_{u80} , T_{max}), die t_x -Werte (t_{40} , t_{50} etc.) und die Werte, welche sich aus der Gausskurve des Hauptmaximums (UR-Max2, Integral2Gauss) generieren zulässig. Das Integral der abgeleiteten Nasslöschkurve ist nicht verwendbar, da die Grenze $y = 0$ als Kennzeichen des Reaktionsendes nicht erscheint und so der Integral numerisch bis zum Ende der Messdaten berechnet würde.

Die adiabat korrigierten Werte $T_{\max[\text{adiabat}]}$ liegen zwischen 3 und 4 °C über den gemessenen Temperaturen T_{\max} , wobei es sich um eine parallele Verschiebung unabhängig von der gemessenen Temperatur handelt (Abb. 5.16).

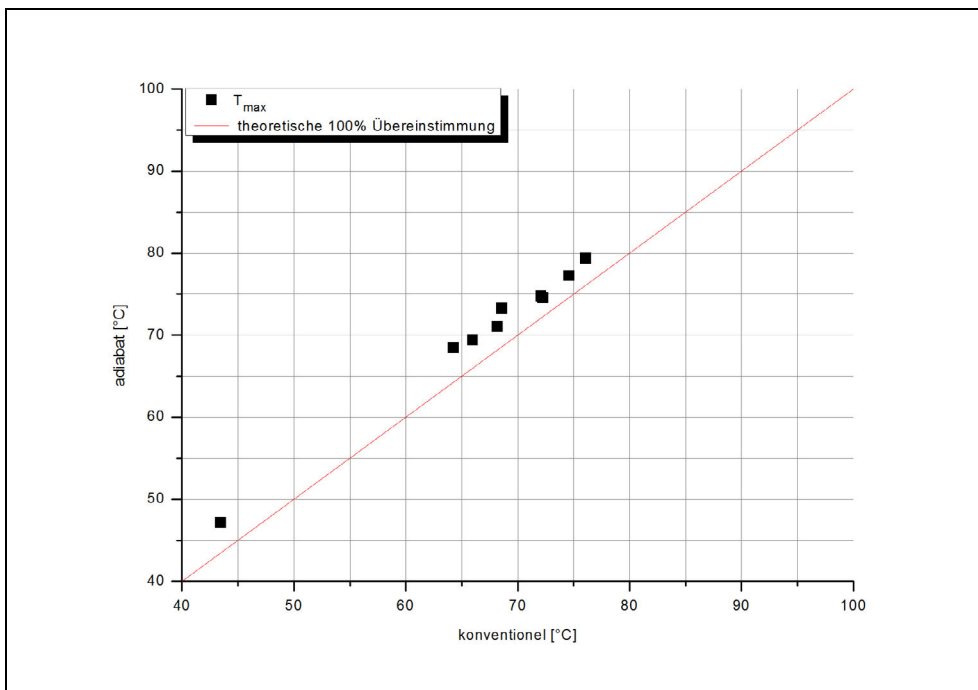


Abb. 5.16: T_{\max} mit und ohne adiabate Korrektur

Die Abb. 5.17 zeigt, dass sich für die Zeit-Kennwerte t_{60} und die Lage des Maximums der Hauptreaktion keine Verschiebung durch die adiabate Korrektur ergibt. Erwartungsgemäß ist $t_{u80[\text{adiabat}]}$ zu späteren Zeiten verschoben, was auf die Berechnung aus dem $T_{\max[\text{adiabat}]}$ -Wert zurückzuführen ist, der durch die Korrekturrechnung selbst höher liegt.

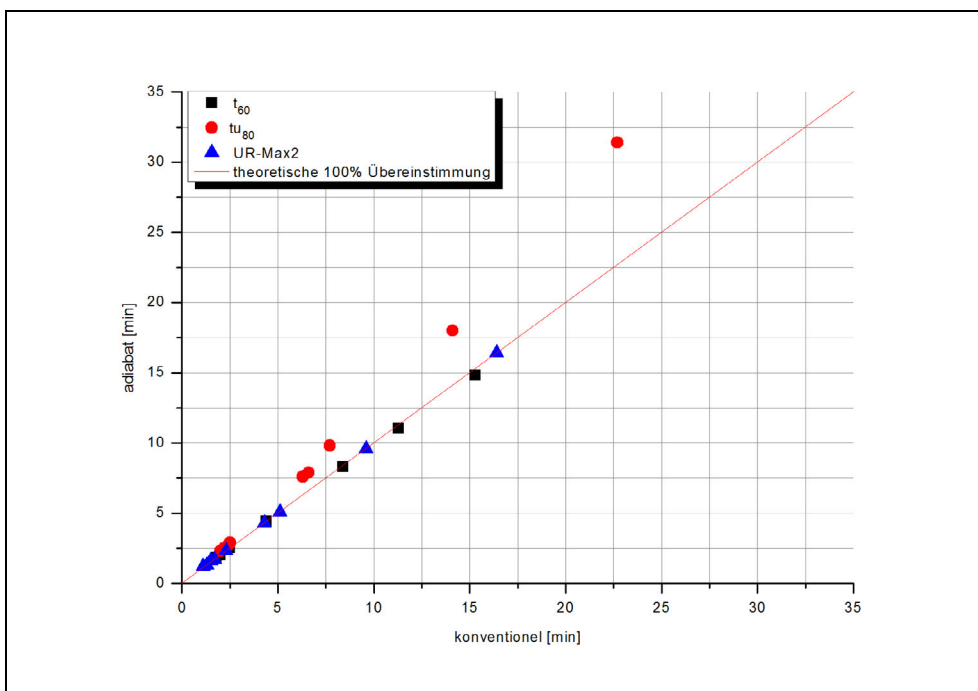


Abb. 5.17: Zeit-Kennwerte mit und ohne adiabate Korrektur

Der Zahlenwert des Integrals der Gausskurve des Hauptmaximums wird bei den meisten Proben durch die adiabate Korrektur nicht signifikant verändert (Abb. 5.18). Bei zwei untersuchten Proben (B049/10 und B050/10) führt die Korrektur allerdings zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreite (FWHM) und somit zu einem größeren Integral der Gausskurve. Der Grund für dieses abweichende Verhalten konnte in diesem Forschungsvorhaben nicht aufgeklärt werden.

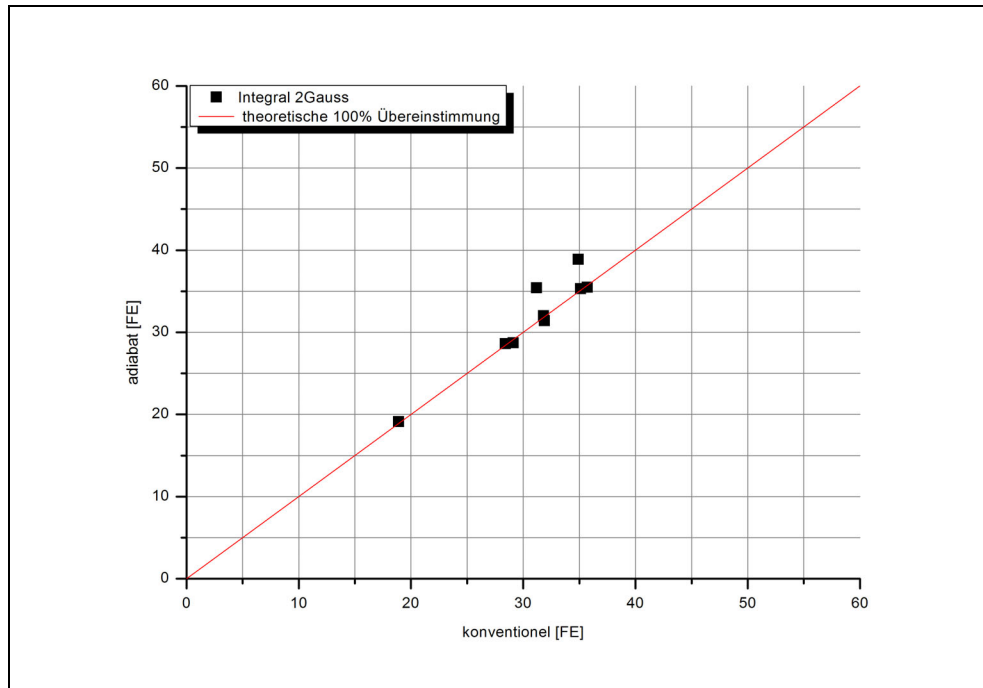


Abb. 5.18: Integral der Gausskurve des Hauptmaximums mit und ohne adiabate Korrektur

Um eine identische Datengrundlage für alle Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sicherzustellen beziehen sich im Folgenden die Auswertungen immer auf Rohdaten ohne adiabate Korrektur und es findet kein Wechsel zwischen adiabaten Daten der Norm- und Gausskurvenkennwerten und nicht-adiabaten Daten des Nasslöschkurven-Integrals statt. Um eine vollständige adiabate Auswertung aller Messdaten realisieren zu können ist weitere Forschungsarbeit notwendig.

5.1.5 Messunsicherheit und Reproduzierbarkeit

Die hier vorgenommene Fehlerrechnung basiert auf der Annahme eines Vertrauensbereiches von 95 %. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der der wahre Wert im Bereich des angegebenen Wertebereiches liegen wird (JUNG 2003).

Die Messunsicherheit u ergibt sich aus:

$$u = \frac{St}{\sqrt{n}} \cdot s \quad (36)$$

- mit St Unsicherheitsfaktor, basierend auf dem durch n vorgegebenen Freiheitsgrad f^5 (entspricht der STUDENTschen t -Verteilung, Tabellenübersicht in Anhang A1)
- n Anzahl der Messwerte
- s empirische Standardabweichung.

Die empirische Standardabweichung errechnet sich aus

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} \tag{37}$$

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

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurden an einer Probe fünf Wiederholungsmessungen der erweiterten Reaktivitätsbestimmung mit Normapparatur und der PDV-NLK Software zur Auswertung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 dargestellt.

Parameter	Ergebnis	Fehler absolut	Fehler relativ
t_{40} [min]	1,7	$\pm 0,1$ min	7,9 %
t_{60} [min]	4,5	$\pm 0,4$ min	10,0 %
T_{u80} [°C]	86,2	$\pm 1,2$ °C	1,9 %
t_{u80} [min]	5,2	$\pm 0,1$ min	2,6 %
t_{max} [min]	25,1	$\pm 1,1$, min	4,2 %
T'_{max} [°C]	72,8	$\pm 1,5$ °C	2,0 %
T_{max} [min]	75,1	$\pm 1,6$ min	2,0 %
Hauptmaximum [min]	2,3	$\pm 0,1$ min	6,3 %
A_{Gauss} [-] ¹	30,8	$\pm 2,4$	7,7 %
$A_{>HM}$ [-] ²	26,8	$\pm 1,3$	5,0 %

Tab. 5.1: Fehlerbestimmung der Reaktivitätsmessung (¹ Fläche der Gausskurve des Hauptmaximums, ² Fläche unter der Ableitung ab dem Hauptmaximum bis Reaktionsende)

5.1.6 Verifizierung

Die Kontrolle der korrekten Messwerterfassung und der Berechnung der Normparameter wurde durch Verifizierungsmessungen in verschiedenen Werkslaboren der Kalkindustrie durchgeführt. Dazu wurde die Reaktivität an vor Ort ausgesuchten Branntkalken mit der im Werkslabor vorhandenen Messapparatur inkl. Messdatenerfassung ermittelt. Anschließend erfolgte die Verifizierungsmessung mit dem im Anhang unter 8.1.1 und 8.1.2 beschriebenen Messdatenswandler und der entsprechenden Software (PDV-NLK). Die Ergebnisse beider Messungen zeigten im Vergleich eine gute Übereinstimmung und sind in Abb. 5.19 dargestellt.

⁵ „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)

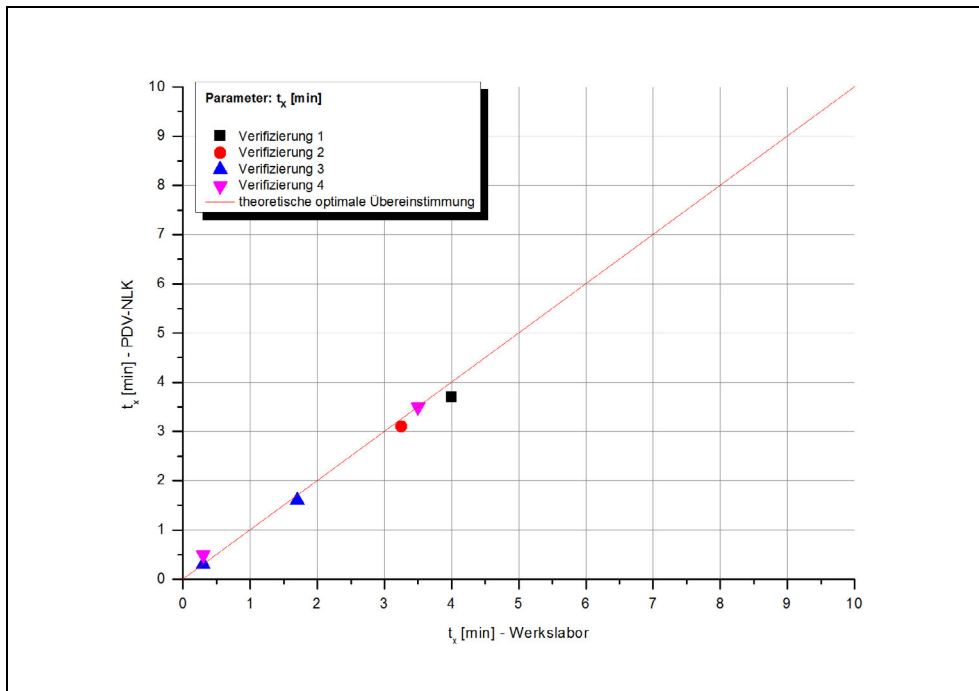


Abb. 5.19: Verifizierungsmessungen der Werkslabore

Zur weiteren Absicherung wurden an ausgewählten Proben des Vorhabens die mit der PDV-NLK Software und den entsprechenden Messdatenwandlern erzielten Ergebnisse durch normkonforme Kontrollmessungen abgeglichen. Die Messungen wurden durch das – für die Bestimmung der Reaktivität akkreditierte - Institut für Kalk- und Mörtelforschung e.V. (IKM) durchgeführt. Dazu wurden die Messungen nach Norm mit dem Standardequipment des IKM durchgeführt und zur Überprüfung der im Vorhaben verwendeten Messausstattung anschließend Messungen mit dem gleichen Equipment durchgeführt, bei dem ausschließlich die Software und die Messdatenwandler ausgetauscht wurden.

Die Ergebnisse der Messungen (Abb. 5.20 bis Abb. 5.23) zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den bisher verwendeten Systemen, so dass ein Vergleich mit Ergebnissen anderer Systeme zur Messdatenerfassung und -verarbeitung problemlos möglich ist

Eine tabellarische Darstellung aller Verifizierungsmessungen findet sich im Anhang unter Tab. 8.1 und Tab. 2.1.

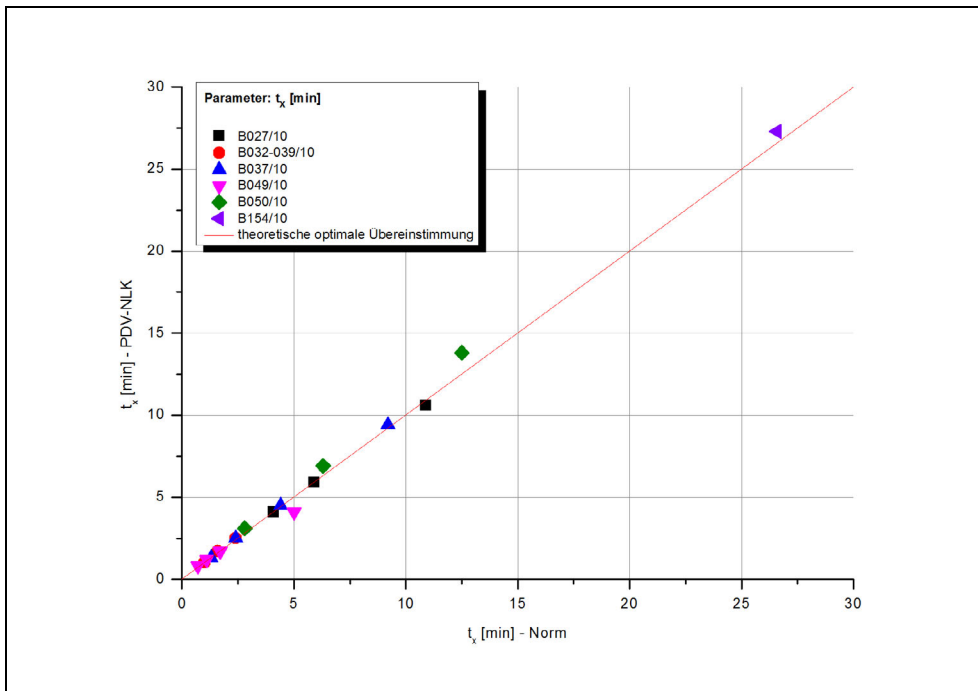


Abb. 5.20: Verifizierung PDV-NLK gegen akkreditiertes Labor mit bisheriger Normausstattung – t_x -Werte

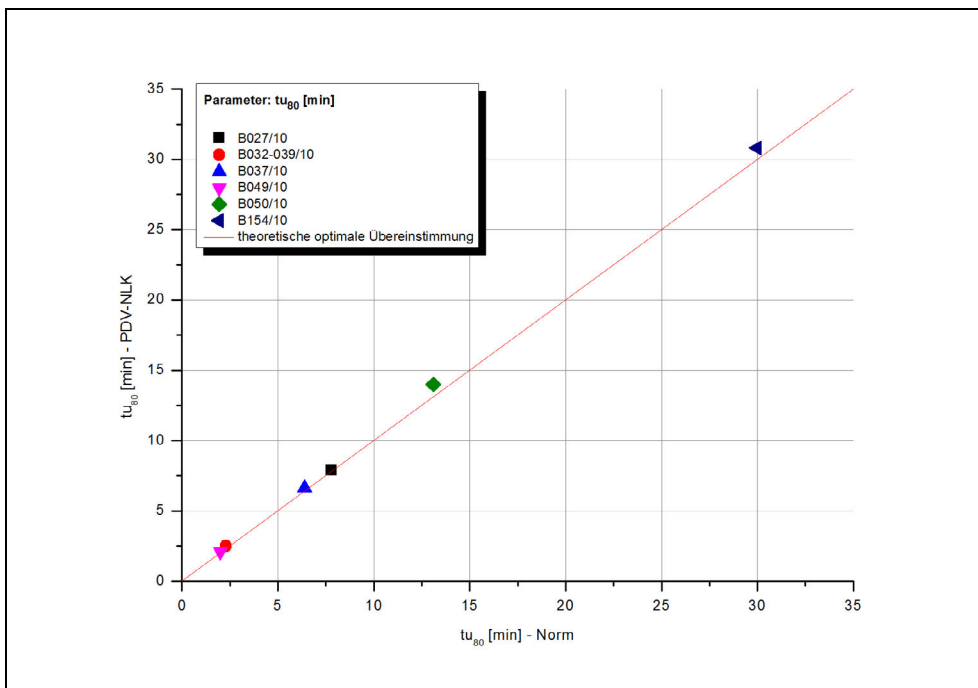


Abb. 5.21: Verifizierung PDV-NLK gegen akkreditiertes Labor mit bisheriger Normausstattung – t_{u80}

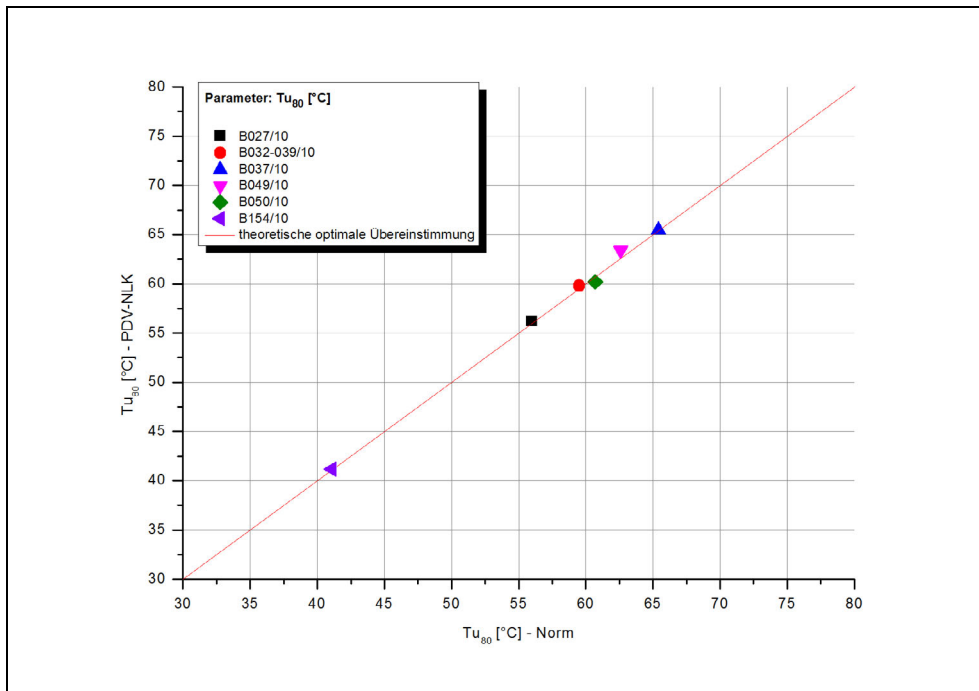


Abb. 5.22: Verifizierung PDV-NLK gegen akkreditiertes Labor mit bisheriger Normausstattung – Tu_{80}

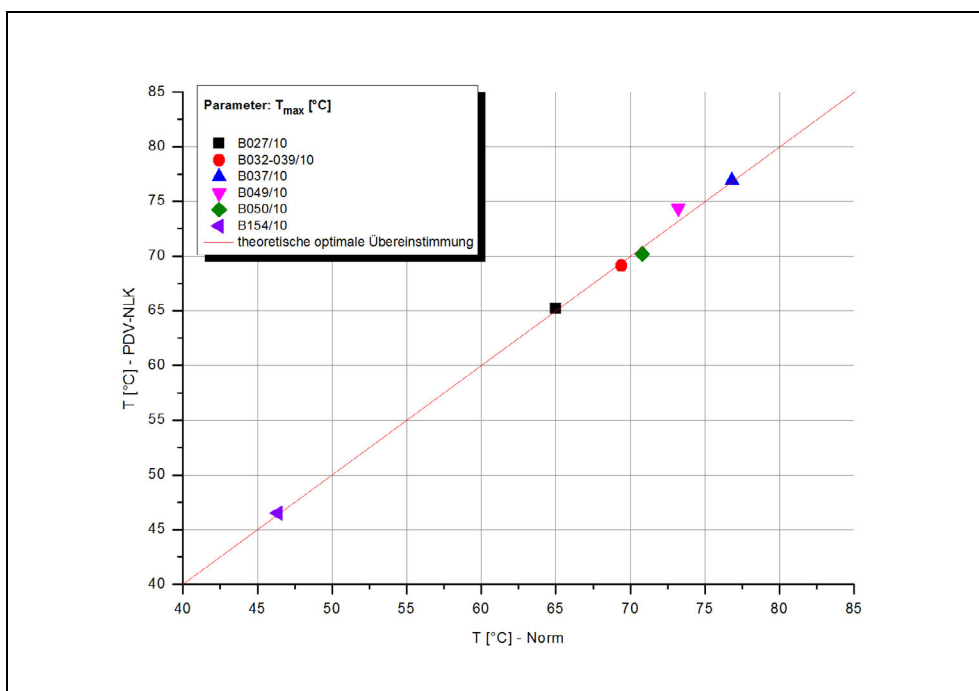


Abb. 5.23: Verifizierung PDV-NLK gegen akkreditiertes Labor mit bisheriger Normausstattung – T_{max}

Um den Einfluss der Messapparatur bei der Ermittlung des FR -Wertes zu untersuchen, wurde in beiden Forschungsstellen an ausgewählten Proben mit der jeweils vorhandenen Messapparatur die Reaktivität gemessen und der FR -Wert ermittelt. Der Vergleich der ermittelten Parameter in Abb. 5.24 zeigte dabei, dass sich für die absoluten und prozentualen FR -Werte Unterschiede in Abhängigkeit von der verwendeten Messapparatur ergeben können. Eine Gegenüberstellung der logarithmierten Ableitungen der Messdaten (Abb. 5.25 bis Abb. 5.27) weist dagegen keine besonders signifikanten Unterschiede der Kurvenverläufe auf, wie sich auch

durch die gut übereinstimmenden Werte für das vollständige Integral der abgeleiteten Kurve ('Integral FullRohdaten') zeigt. Schon kleine Unterschiede in der Halbwertsbreite der ermittelten Kurvenverläufe haben einen starken Einfluss auf die weitere Berechnung des *FR*-Wertes. Für direkte Vergleiche des *FR*-Wertes von Proben, die mit unterschiedlichen Apparaturen gemessen wurden ist es daher ratsam, vorher vergleichende Messungen durchzuführen.

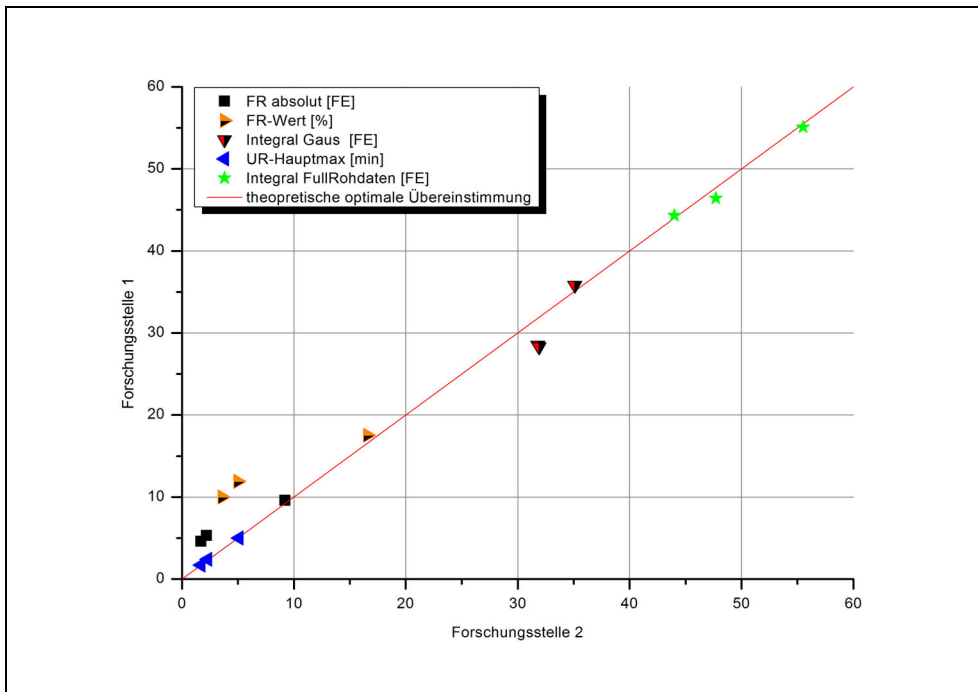


Abb. 5.24: Parameter der erweiterten Auswertung, Messungen beider Forschungsstellen

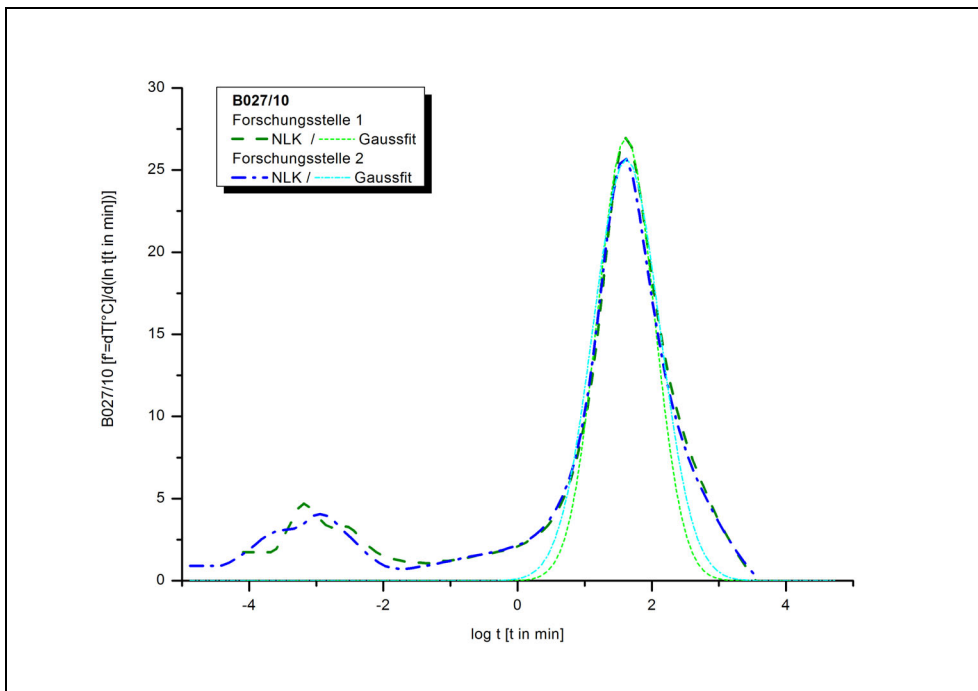


Abb. 5.25: NLK-Messungen und Gauss-Anpassung beider Forschungsstellen – B027/10

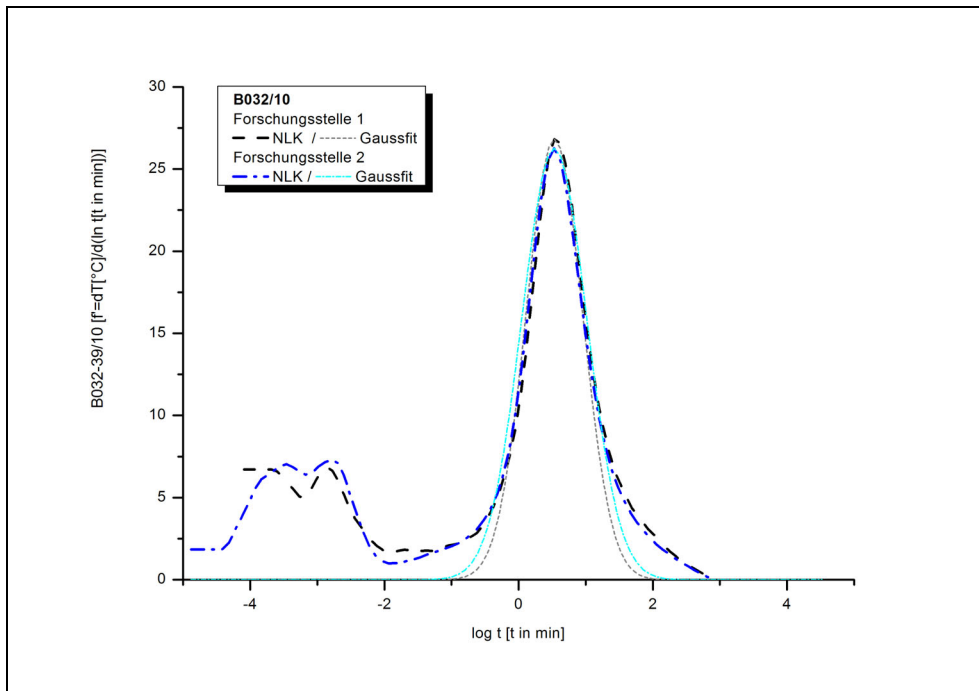


Abb. 5.26: NLK-Messungen und Gauss-Anpassung beider Forschungsstellen – B032/10

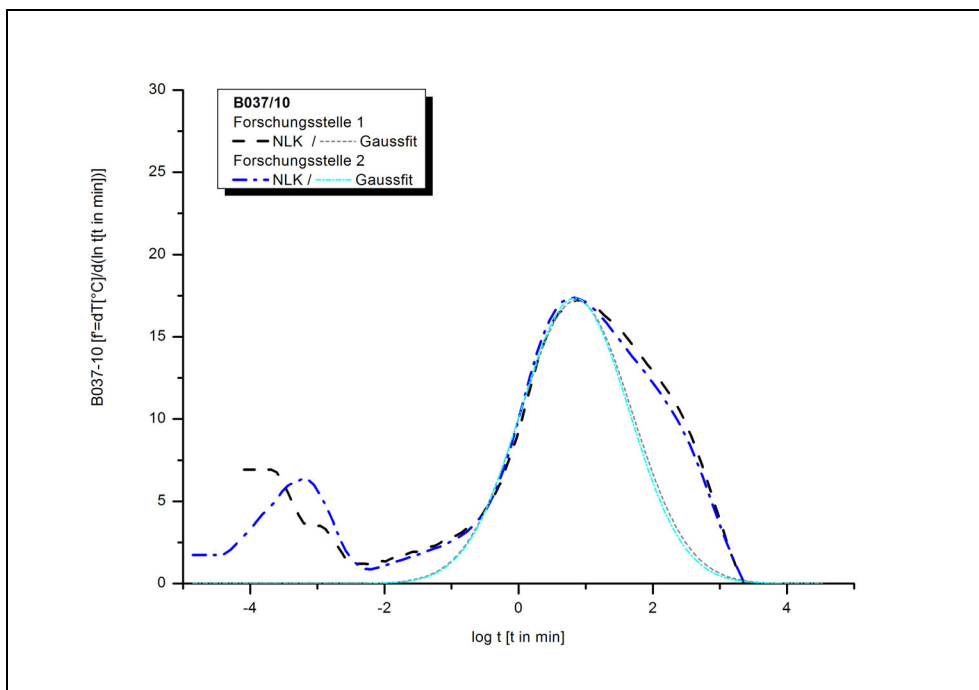


Abb. 5.27: NLK-Messungen und Gauss-Anpassung beider Forschungsstellen – B037/10

5.2 Interpretation von Messergebnissen

5.2.1 Endreaktionsanteil (FR-Wert)

Die Darstellung der Ableitungen der logarithmierten Nasslöschkurve erlaubt die Beschreibung der Branntkalkreaktivität über die Lage des Kurvenmaximums. Dieses gibt den Zeitpunkt der höchsten Umsatzrate an (Kap. 5.1.2). Die Gesamtfläche unter der Kurve liefert die freigesetzte

Wärmemenge der Reaktion. Die erweiterte Auswertung lässt damit Rückschlüsse auf die Reaktionskinetik des jeweiligen Prozesses zu.

Die Kurvenverläufe der logarithmierten Ableitung weisen für alle Proben ein initiales Maximum auf, an das sich bei stärkerem Brenngrad, d.h. bei langsameren Hydratationsverläufen ein zweites Maximum anschließen kann, welches in der Regel als höheres, sog. Hauptmaximum ausgeprägt ist (Abb. 5.2). Das Erscheinen dieses sekundären Maximums zeigt grundsätzlich eine Verlangsamung der Umsatzrate an.

Das Initialmaximum ist in mehr oder minder starker Ausprägung bei nahezu allen Proben zu beobachten und wurde auch bei Versuchen mit kalkgesättigtem Löschwasser anstelle von destilliertem Wasser beobachtet (HOGEWONING, 2008). BUTENUTH et al. (1988a)) welche die Nasslöschkurve ebenfalls durch Differenzierung auswerten, deuten es als eine erste Oberflächenreaktion des Calciumoxids. Das Auftreten des Initialmaximums lässt sich auch in Übereinstimmung mit dem Hydratationsmodell von WOLTER et al. (2004) bringen, das zu Beginn eine sehr schnelle Calciumhydroxidbildung beschreibt, bis alle Branntkalkpartikel mit der entstandenen Hydroxidschicht bedeckt sind (Abb. 5.28), so dass die weitere Reaktion durch diese diffusionshemmende Schicht verlangsamt wird (Abb. 5.29). Der Reaktionsfortschritt der Löschreaktion wird durch die Behinderung des Wasserzutritts zu tiefer liegenden Kristallitbereichen verlangsamt.

In diesem Hydratationsmodell liegt die logarithmische Gausseinsparung an die differenzierte Nasslöschkurve begründet, da sich auch bei fortgeschrittener Reaktion immer dickere /dichtere Diffusionsschichten ergeben.

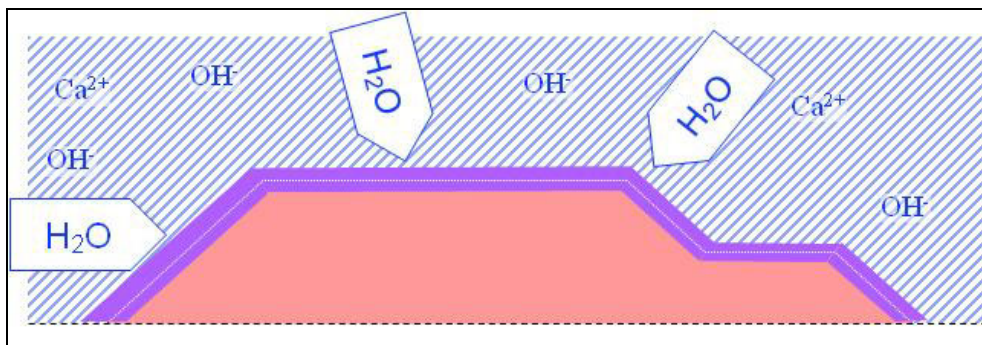


Abb. 5.28: Erste geschlossene Schichtbildung

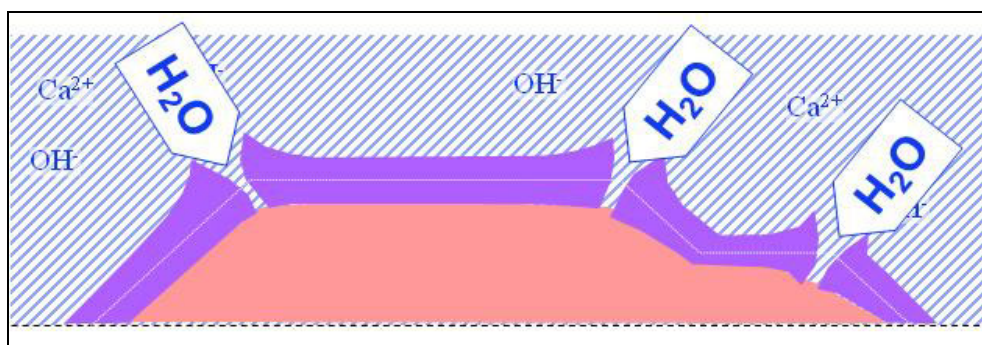


Abb. 5.29: Beschleunigtes Wachstum durch Aufreißen der Reaktionsschicht

Für ein besseres Verständnis der Löschreaktion erschien das Brennen von definierten Modellkalken unterschiedlicher Brenngrade notwendig. Diese synthetischen Kalke sollen einen Satz von Referenzkalken mit bekannter chemischer Zusammensetzung und definierten Eigenschaften darstellen, mit denen der Einfluss von hartgebrannten Anteilen in höherreaktiven Kalken auf das Löschverhalten beschrieben werden kann. In Kap. 4.2.5 ist das Brennprogramm für die Modellkalk aufgeführt.

Ausgehend von einer reinen Weich- und einer reinen Hartbranntprobe wurden durch Variation des Mischungsverhältnisses sieben unterschiedliche Mischungen hergestellt.

Abb. 5.30 verdeutlicht, dass sich der Umsatz der bei 1300 °C gebrannten Probe in zwei voneinander getrennte Maxima aufspaltet.

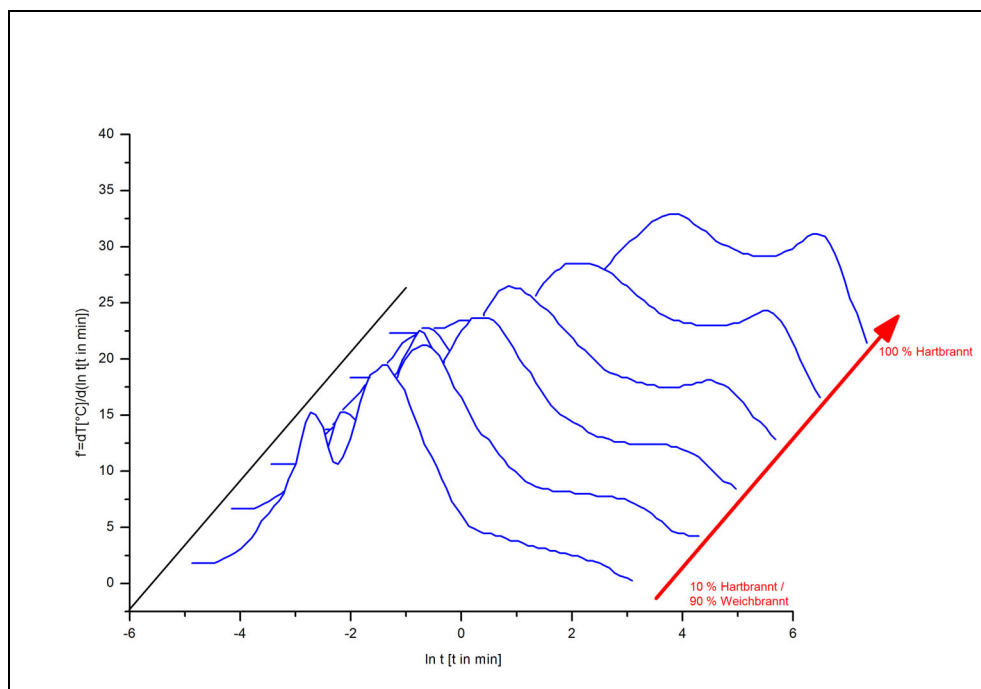


Abb. 5.30: Entwicklung der Reaktivität in Abhängigkeit vom Hartbranntanteil der Probe

Die anhand der Kalibrierreihe berechneten FR -Werte der Mischungen konnten in den Messungen nicht bestätigt werden. Vielmehr kam es durch die Zugabe von Weichbranntanteilen zu einer Verlagerung der Peakmaxima zu schnelleren Umsatzgeschwindigkeiten hin. Während sich das erste Peakmaximum durch die Zugabe von Weichbrannt stärker ausbildet, schwächt sich das zweite Maximum ab. Das entspricht der Erwartung. Die Messung der Probe „100 % Weichbrannt“ war nicht möglich, da aufgrund des extrem hohen Wasseranspruchs des Materials, die Wassermenge zur Reaktivitätsbestimmung nach DIN EN 459-2 nicht ausreichte, um den Kalk zu suspendieren. Es bildete sich vielmehr ein trocken gelöstes Kalkhydrat.

Darüber hinaus hat sich allerdings gezeigt, dass durch die Verschiebung der Peaks und der Peakverschmälerung keine werks- und lagerstättenunabhängige Berechnung des Überbranntanteils auf der Basis von Referenzkalken erfolgen kann. Die individuellen Wechselwirkungen sind zu stark ausgeprägt.

5.2.2 Kalorimetrische Untersuchungen

Das Ziel dieser Untersuchungen bestand darin, durch die Bestimmung der Hydratationswärme unter real-adiabaten Verhältnissen die adiabate Korrekturrechnung der Nasslöschkurve zu verifizieren.

Die Hydratationswärmen der untersuchten Weißfeinkalke wurden bis 3,5 Stunden bestimmt. Ihr Integral liegt zwischen annähernd 300 J/g und 1400 J/g (siehe Tab. 5.2). Die theoretische Hydratationswärme von Calciumoxid liegt bei 1160 J/g CaO. Dadurch, dass die gemessenen Enthalpien zum Teil höher liegen als die theoretische Wärmemenge, ist davon auszugehen, dass die Messungen fehlerbehaftet sind. Die mögliche Ursache ist wahrscheinlich ein permanenter Wärmeeintrag durch das externe Rührwerk. Geringere gemessene Wärmemengen als die theoretische Wärmemenge kommen dadurch zustande, dass die hier untersuchten Weißfeinkalke nicht zu 100 % aus löslichfähigem CaO bestehen, sondern entsprechend Tab. 8.4 im Anhang mehr oder weniger große Anteile an Nebenbestandteilen enthalten.

Probenbezeichnung	Reaktionsenthalpie [J/g]
B007/2010	1365
B014/2010	1026
B015/2010	896,4
B021/2010	484,6
B027/2010	1090
B032/2010	1057
B037/2010	1049
B041/2010	922,5
B049/2010	1406
B050/2010	952,9
B082/2010	294,4

Tab. 5.2 Reaktionsenthalpien der untersuchten Branntkalk

Das Löschen von Branntkalk ist eine exotherme Reaktion. Betrachtet man die adiabatisch korrigierten Nasslöschkurven, so kann die Fläche unter der differenzierten Kurve dem molaren Umsatz an gebildetem Calciumhydroxid $n_{\text{Ca(OH)}_2}$ proportional gesetzt werden. Das Ziel der kalorimetrischen Untersuchungen bestand darin, die gemessene Reaktionswärme mit dem zu Verfügung stehenden freien Calciumoxid und den Gesamtflächen unter den adiabatisch korrigierten differenzierten Nasslöschkurven zu korrelieren. Dies ist in Abb. 5.31 grafisch dargestellt.

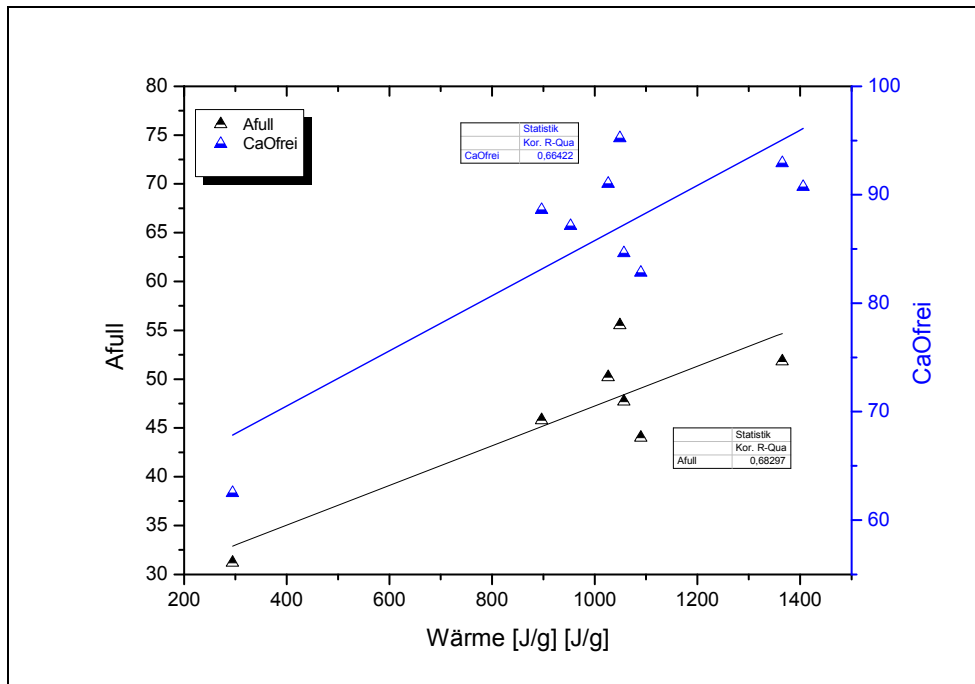


Abb. 5.31 Korrelation zwischen der Gesamtwärmemenge und den Parametern Gesamtfläche und CaOfrei

Erwartungsgemäß lässt sich erkennen, dass mit zunehmender Gesamtwärmemenge der molare Umsatz an gebildetem Calciumhydroxid $n_{\text{Ca(OH)}_2}$ und die Gesamtfläche ansteigen. Die linearen Korrelationen sind allerdings mit R^2 von 0,66 und 0,68 (Abb. 5.31) nicht zufrieden stellend. Da in Abb. 5.38 gezeigt wird, dass die Gesamtfläche und der Anteil an freiem Calciumoxid sehr gut korrelieren, ist davon auszugehen, dass das Bestimmtheitsmaß der Korrelationen in Abb. 5.31 durch die größere Messunsicherheit des Wärmeflusses reduziert wird.

Es hat sich gezeigt, dass für schnell exotherm reagierende Mischungen die Wärmeflusskalorimetrie mit einer hohen Unsicherheit behaftet und nicht ausreichend spezifisch ist. Dies liegt sicherlich an der sehr viel geringeren Einwaage im Vergleich zur Reaktivitätsbestimmung, so dass sich Inhomogenitäten innerhalb des Probenmaterials sehr viel stärker bemerkbar machen.

5.2.3 Partikelgrößen

Der Vergleich der Dichteverteilungskurven der Partikelgrößen mit den zugehörigen Nasslöschkurven und deren Ableitungen lassen bei den untersuchten Proben keine Gesetzmäßigkeiten erkennen. Dies kann aber dadurch bedingt sein, dass die Auflösung der vorhandenen Laseroptik keine Partikelgrößen kleiner als $0,45 \mu\text{m}$ erfassen konnte. Einige Beispiele sind in den Abb. 5.32 bis Abb. 5.36 aufgeführt. Die Übersicht über alle gemessenen Partikelgrößenverteilungen ist im Anhang unter 8.3.2 dargestellt.

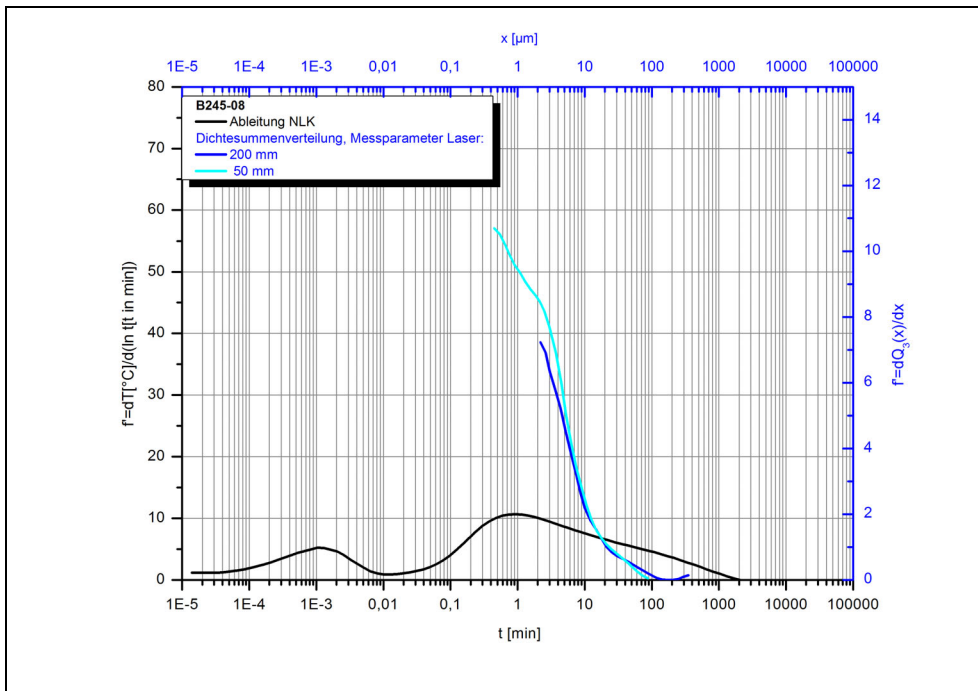


Abb. 5.32 Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 248/08

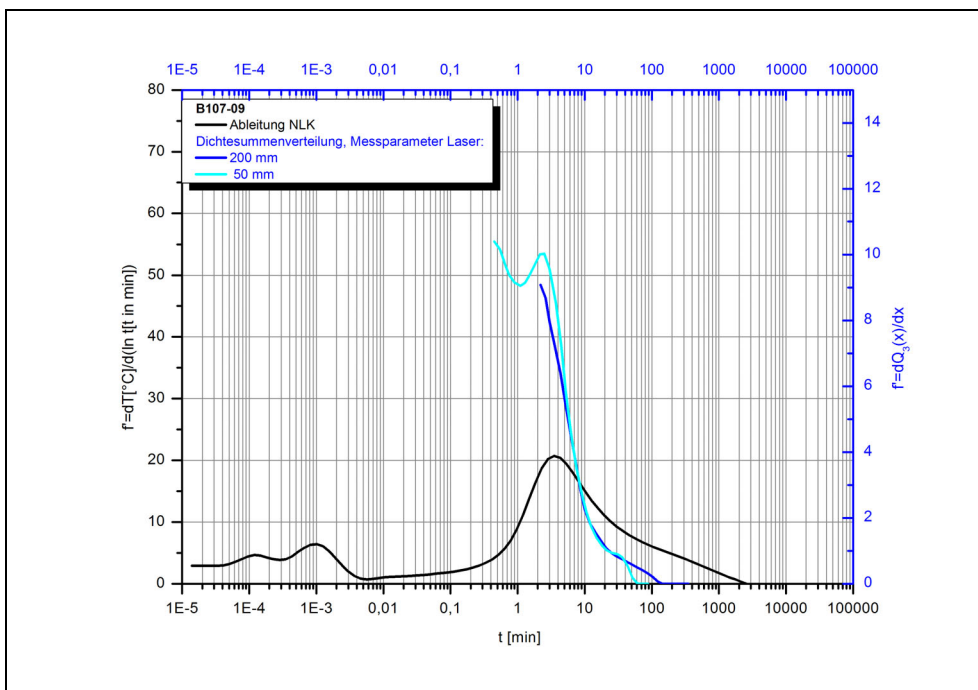


Abb. 5.33 Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 107/09

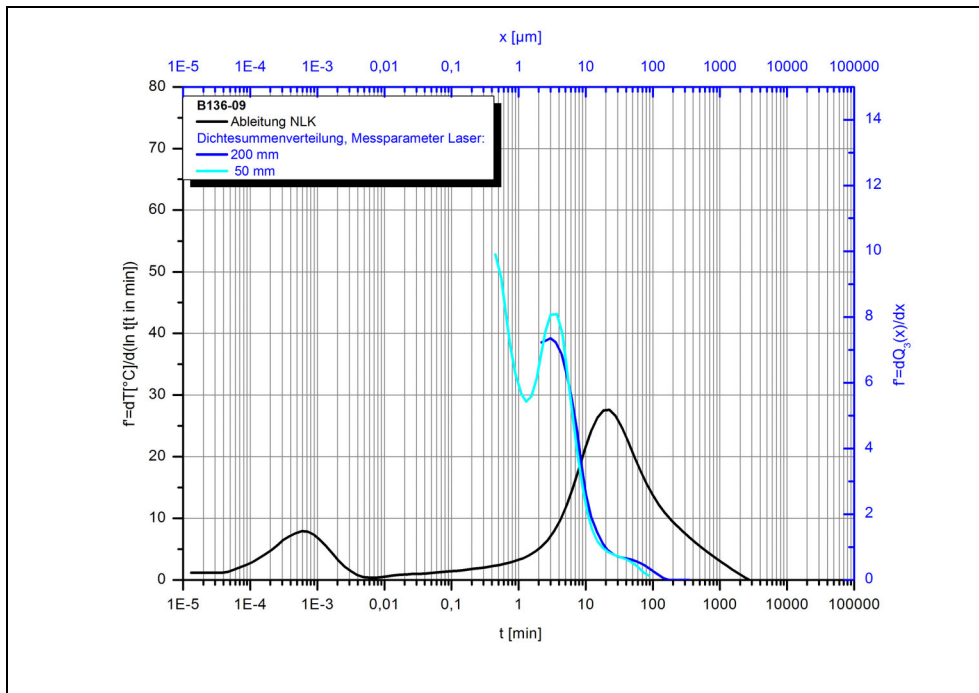


Abb. 5.34 Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 136/09

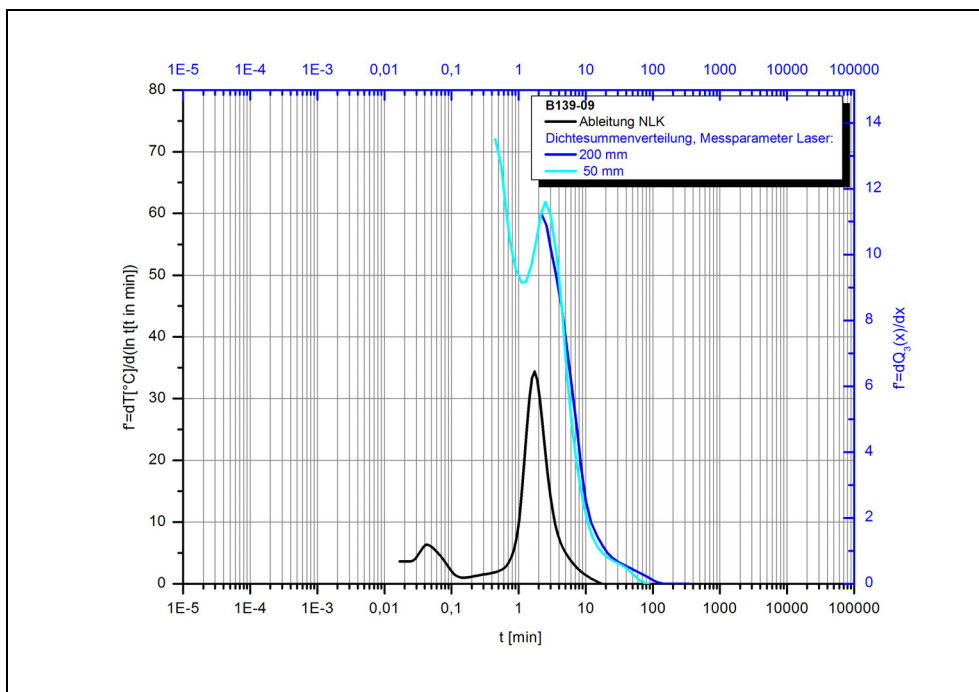


Abb. 5.35 Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 139/09

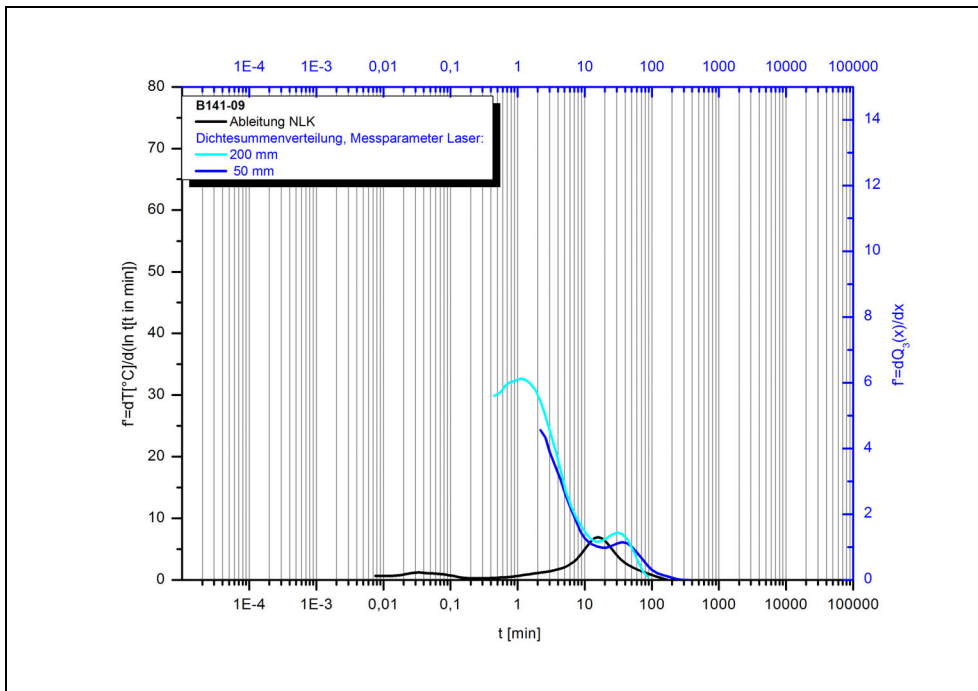


Abb. 5.36 Dichtesummenverteilungen und abgeleitete Nasslöschkurve der Probe B 141/09

Die Gesamtoberfläche des Kalkes und damit die Fläche, welche für die Löschreaktion bei erstem Wasserkontakt zur Verfügung steht, ist in hohem Masse abhängig vom Gehalt der Feinstpartikeln in der Probe. Daher ist davon auszugehen, dass diese einen direkten Einfluss auf die Reaktivität des Kalkes haben. Dies konnte aber mit der vorhandenen Apparatur in diesem Forschungsvorhaben nicht verifiziert werden, so dass hier von einem weiteren Forschungsbedarf auszugehen ist.

5.2.4 Mineralphasenbestand

Neben Calciumcarbonat enthalten „natürliche Kalksteine“ Beimengungen, die im daraus hergestellten Branntkalk in Form von Calciumsilikaten und Calciumaluminaten vorliegen die ebenfalls unter Wärmeentwicklung mit Wasser reagieren, aber nur vergleichsweise sehr langsam. Die Kalke wurden mittels Röntgendiffraktometrie auf entsprechende hydraulische Phasen untersucht. Das Ergebnis lässt allerdings keine Korrelation mit dem Endreaktionsanteil erkennen (Abb. 5.37). Eine Zuordnung einzelner Mineralphasen zu einem bestimmten *FR*-Wert ist nicht möglich.

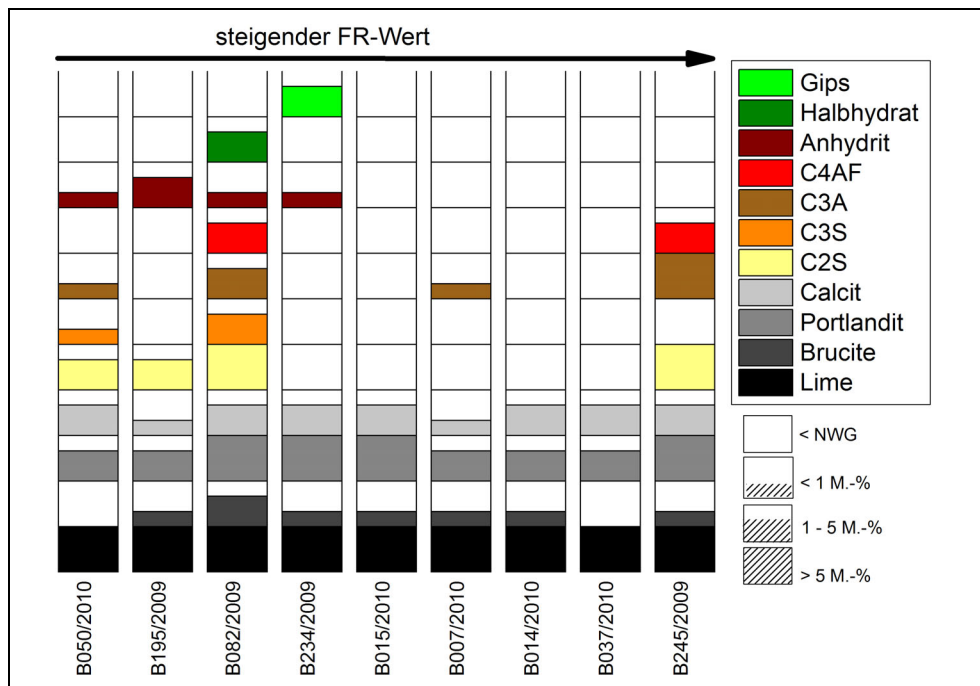


Abb. 5.37 Mineralphasenbestand

Trotz hoher Anteile an hydraulischen Phasen (> 5 Massenanteile in %), wie sie die Proben B082/2010 und B245/2008 aufweisen, kann kein direkter Zusammenhang mit dem Endreaktions-Anteil festgestellt werden. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass die hydraulischen Phasen erst wesentlich später hydratisieren und durch die Nasslöschkurve daher nicht erfasst werden, sowie dadurch, dass die während der Kalkhydratation freiwerdende Reaktionswärme die Hydratisierung der hydraulischen Phasen beschleunigt und die Reaktionsenthalpie durch die Hydratationswärme des Kalkes überlagert wird. Es besteht weiterer Forschungsbedarf, um den Einfluss der hydraulischen Phasen auf die Reaktionskinetik der Kalke zu klären.

5.3 Korrelationen

Die Gesamtfläche unter der logarithmierten und differenzierten Nasslöschkurve entspricht dem molaren Umsatz an gebildetem $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und ist daher erwartungsgemäß proportional zum Freikalkgehalt und der Maximaltemperatur T_{max} der Nasslöschkurve. Es zeigt sich eine sehr gute lineare Korrelation mit einem R^2 von 0,98 bzw. 0,97 (Abb. 5.38). Somit ist eine empirische Berechnung des Freikalkgehaltes aus dem Gesamtintegral der abgeleiteten logarithmierten Nasslöschkurve möglich:

$$\text{Freikalkgehalt [\%]} = 10,31 + 1,59 \cdot A_{\text{full}} \quad (38)$$

Ebenso lässt sich die Endtemperatur T_{max} mit einer empirischen Berechnung kontrollieren:

$$T_{\text{max}} [\text{°C}] = 20,38 + 1,11 \cdot A_{\text{full}} \quad (39)$$

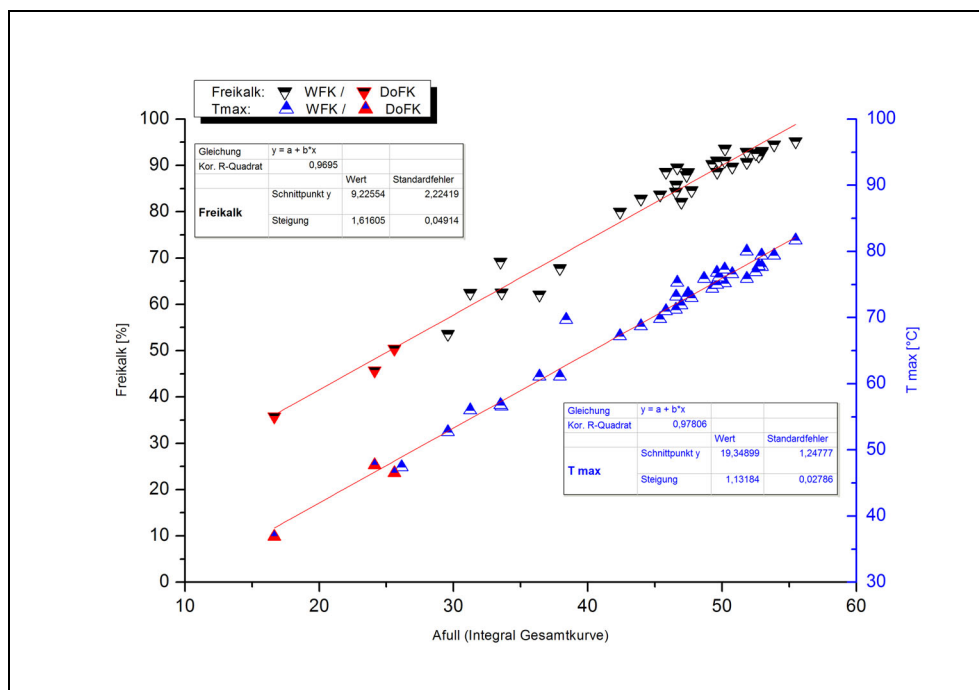


Abb. 5.38 Korrelation zwischen der Gesamtfläche der abgeleiteten NLK und den Parametern Freikalk bzw. Tmax

6 Zusammenfassung und Fazit

Die vorliegende Arbeit, die im Rahmen eines AiF-Forschungsvorhabens durchgeführt wurde, befasst sich mit der Modifizierung und Erweiterung der Messdatenauswertung der Analyse-methode zur Bestimmung der Reaktivität von Branntkalk mittels Nasslöschkurve (DIN EN 459-2).

Anlass gaben die Ergebnisse von zwei ebenfalls durch die AiF geförderte Forschungsvorhaben AiF 13997 und 14654 (Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk, Teil 1 + 2). Hier wurde mit dem Zeitpunkt der „höchsten Umsatzrate“ bereits ein Teil der modifizierten Auswertung realisiert.

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen, die Reaktivitätsbestimmung weiter zu präzisieren, so dass der gesamte Kurvenverlauf in der Auswertung berücksichtigt wird und zusätzliche Parameter generiert werden können. Die neue Auswertemethode erschließt so z. B. wichtige Informationen zur Gleichmäßigkeit der Reaktionskinetik und – erstmalig – zum Verlauf des Reaktionsendes. Der Anwender kann damit beurteilen, ob eine zusätzliche Verzögerung des Reaktionsendes durch langsamer reagierende Anteile auftritt. Dieser Bereich der Hydratation wird als Endreaktion („final reaction“ bzw. *FR*-Wert) bezeichnet. Der ermittelte *FR*-Wert ist ein standortspezifischer Kennwert für die Gleichmäßigkeit der Reaktionsrate über die Zeit.

Dazu werden die aufgenommenen Temperatur/Zeit-Kurven durch Logarithmierung, Interpolation, Differenzierung und Glättung aufbereitet und durch Anpassung geeigneter Verteilungskurven ausgewertet. Aufgrund des komplexen mathematischen Ansatzes der Methode konnte

durch ein softwaregestütztes Modul die Umsetzung und Anwendbarkeit in der täglichen Laborroutine der Kalkwerke stark vereinfacht werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen auch in der Literatur berichtete Hydratationsmodelle. Die Kurvenverläufe der logarithmierten Ableitung weisen für alle untersuchten Proben ein initiales Maximum auf, an das sich bei langsameren Hydratationsverläufen ein weiteres Maximum anschließt. Das erste Maximum ist auf eine schnelle Calciumhydroxidbildung an der Branntkalkoberfläche zurückzuführen, die einen weiteren Wasserzutritt durch diese diffusionshemmende Schicht behindert. Diese Beobachtung führte zu der Hypothese, dass die Hauptreaktion einer logarithmierten Gauss'schen Verteilungskurve entspricht.

Die im Rahmen dieses Forschungsvorhabens entwickelte erweiterte Auswertung liefert folgende zusätzliche Kennzahlen:

- Anzahl der Umsatzratenmaxima (d. h. mono-, bi- oder multimodale Verteilung)
- Zeitpunkt des Hauptumsatzratenmaximums
- Halbwertsbreite der approximierten logarithmischen Normalverteilungen
- Endreaktionsanteil (*FR*-Wert, Anteil „überbrannter Anteile“)

Darüber hinaus war die Konvertierung der Messwerte in einen theoretisch adiabatischen Kurvenverlauf Bestandteil dieser Arbeit. Die vorhandene Apparatur stellt ein teiladiabates System dar, das über den gesamten Messprozess einen kontinuierlichen Wärmestrom an die Umgebung abgibt, andererseits durch das Rühren kontinuierlich Energie aufnimmt. Diese Wärmeströme haben zur Folge, dass eine Bestimmung des Reaktionsendpunktes bislang nicht möglich war. Daher wurde der Wärmestrom bestimmt und durch Korrekturrechnung das teiladiabate System in ein theoretisch adiabates System umgerechnet. Es hat sich allerdings gezeigt, dass die adiabaten Nasslöschkurven zum Teil sehr spät noch ansteigen. Die Ursache hierfür könnte die unvermeidliche Zerkleinerung des Materials während des Rührens sein, die zu einer Oberflächenerhöhung und damit Zunahme der Viskosität führt, was den Eintrag mechanischer Energie erhöht. Somit lässt sich aus der bislang vorliegenden adiabaten Korrektur noch keine ausreichend genaue Bestimmung des Reaktionsendpunktes generieren. Dazu müsste das ansteigende Wärmeeintragsgleichgewicht in die adiabaten Korrekturrechnung integriert werden, was im Rahmen dieses Vorhabens nicht zu realisieren war. Hier besteht somit noch weiterer Forschungsbedarf.

Die neu generierten Daten wurden durch vergleichende Untersuchungen mit den Produktparametern verknüpft. Dazu wurden an 47 Branntkalkproben die chemischen und physikalischen Materialparameter bestimmt und ihre Reaktivitätskennwerte mit der erweiterten Auswertung der Nasslöschkurve ermittelt und gegenübergestellt. Dies erfolgte besonders im Hinblick auf den neuen Parameter „*FR*-Wert“. Die Messungen wurden an realen Weißfeinkalken durchgeführt. Hierdurch bedingte Unterschiede im Ofentyp, Brennstoffeinsatz und Verweilzeit haben dazu geführt, dass keine werks- bzw. lagerstättenunabhängige Vorhersage über den Endreaktionsanteil getroffen werden kann. Dies bestätigten auch entsprechende Untersuchungen an - im

Rahmen dieser Arbeit - erbrannten Modellkalken. Es verhält sich vielmehr so, dass jeder Hersteller seinen individuellen Grenzwert für das Vorhandensein bzw. die Bewertung „überbrannter Anteile“ selbst festlegen muss.

Im Rahmen der Untersuchungen wurde das gesetzte Ziel der Neuentwicklung einer Methode zur Beschreibung des Löschverhaltens von Branntkalken unter Einbezug der vorhandenen Messtechnik erreicht.

Erheblicher Forschungsbedarf besteht noch im genauen Verständnis der Hydratationskinetik, insbesondere in der Untersuchung der Wechselwirkung von Löschbedingungen, Materialparametern und Reaktionsfortschritt.

7 Literaturverzeichnis

- ALBERTI, K. & SCHWARZ, F. (1956): Über das Problem Hartbrand – Weichbrand. – Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalens, 43 S., Westdeutscher Verlag, Köln
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (2002): Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime, and Limestone. - Nr. C 110-00a: 89-108
- BUNDESVERBAND DER DEUTSCHEN KALKINDUSTRIE E. V. (1971): Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von Feinkalken mit der Naßlöschkurve. – Prüfverfahren Arbeitsblatt 1, Köln.
- BABATSCHEV, G. & KASSABOVA, M. (1969): Einfluß von Temperatur und Elektrolyten auf die Hydratation von ungelöschtem Kalk. - Zement-Kalk-Gips, 22: 312-316, Wiesbaden.
- BACKMANN, A. (1956): Physikalisch-chemische Probleme bei der industriellen Kalkhydratherstellung. - Zement-Kalk-Gips, 9: 262-275, Wiesbaden.
- BUTENUTH, G., BUTENUTH, E., FREY, M.L. (1988a): Methodische Grenzen und Möglichkeiten von Nasslöschkurven bei Branntkalken - Reaktionsgrößen als zeitliche Grenzwerte. Teil 1: Thermodynamische Größen. - TIZ int. 112: 50-56, Goslar.
- BUTENUTH, G., BUTENUTH, E. & FREY, M.-L. (1988b): Methodische Grenzen und Möglichkeiten von Nasslöschkurven bei Branntkalken – Bemerkungen zur formalkinetischen Auswertung von adiabatisch geführten, heterogenen Folge-Reaktionen, Teil 2. – TIZ int. 112: 586-595, Goslar.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (1971): DIN 1060 - Baukalk , Beuth-Verlag, Berlin.
- DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG (2001): DIN EN 459-2 - Baukalk – Teil 2: Prüfverfahren. – 39 S., Beuth-Verlag, Berlin.
- DETTMANN, P. (1991): Neues Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie von Branntkalken in einem nichtadiabatischen Dewar-Gefäß. - Zement-Kalk-Gips, 44: 271-274, Wiesbaden.
- FEHRING, J, KELLER, H. G. & MEHLMANN, M. (1989): Vergleichende Untersuchungen von Feinkalken mit der Nasslöschkurve, bei Einsatz unterschiedlicher Dewar-Gefäße. – Kurzberichte des Instituts für Kalk- und Mörtelforschung e.V., 1/89: 2 S., Köln.
- FRANK, G. (1972): Die Reaktionsfähigkeit von Kalk – Untersuchungen zu Prüfungsmethoden. - Tonind.-Ztg., 96: 332-342, Goslar.
- FRANK, G. (1974): Die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Kalken mittels der Naßlöschkurve. - Zement-Kalk-Gips, 4(27): 172-176, Wiesbaden.
- GILES, D. E., RITCHIE, I. M. & XU, B.-A. (1993): The kinetics of dissolution of slaked lime. – Hydrometallurgy, 32: 119-128, Amsterdam.

- HARTMANN, H. & WEGENER, W. (1954): Beitrag zum Löschverhalten von Weißkalk in Abhängigkeit von Brenntemperatur und chemischer Zusammensetzung. - Zement-Kalk-Gips, 7: 229-240, Wiesbaden.
- HOGEWONING, S., MARBUN, B. & WOLTER, A. (2006): Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk, Teil 1. - Forschungsberichte der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V., 1/05: 34 S., Köln.
- HOGEWONING, S. (2008): Zur Relation von Kalksteineigenschaften und Branntkalkreaktivität. – Dissertation – Technische Universität Clausthal.
- LEHMANN, H., WUHRER, J. & LAHL, W. (1958): Das Brennverhalten von Kalksteinen aus verschiedenen geologischen Formationen. – TIZ-Zbl., 82: 486 – 489, Goslar.
- LESCHONSKI, K. (1988): Überblick über die moderne Partikelmeßtechnik. - Fortschr. Miner., 66: 161-173, Stuttgart.
- MEHLMANN, M. (1981): Prüfverfahren zur DIN 1060 E, Teil 3: Prüfung auf Reaktionsfähigkeit beim Löschen. – Kurzberichte der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. 3/82, 2 S., Köln.
- NEY, P. (1958): Physikochemische Grundlagen der Bildsamkeit von Kalken unter Einbeziehung des Begriffs der aktiven Oberfläche. - Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalens: 96 S., Köln.
- NEY, P. (1962): Verfahren zur Beurteilung des Brenngrades. – 2. Tagung des Technischen Ausschusses (Interne Arbeitstagung), 20.11.1962, Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie e.V.; Köln.
- PFANNENSCHMIDT, U. (2008): Entsäuerungs- und Sinterverhalten eines reinen Kalksteins. – Diplomarbeit – Technische Universität Clausthal.
- RADERMACHER, G. (1959): Bestimmung der Reaktivität von Branntkalk. – Zement-Kalk-Gips, 12: 572-575, Wiesbaden.
- RAMACHANDRAN, V.S., SEREDA, P. J. & FELDMAN, R. F. (1964): Mechanism of hydration of calcium oxide. – Nature, 201: S.288-289.
- SCHIELE, E. & BERENS, L. W. (1972): Kalk – Herstellung – Eigenschaften – Verwendung: 601 S., Düsseldorf (Verlag Stahleisen).
- SCHLEGEL, E., WERNER, W. & HARTMANN, H-J. (1976): Zur Hydratationsgeschwindigkeit von CaO. – Silikattechnik, 27: 377-378.
- SHI, H., ZHAO, Y. & LI, W. (2002): Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime. – Cem. Concr. Res., 32: 789-793.
- SONG, H.S. & KIM, C.H. (1990): The effect of surface carbonation on the hydration of CaO. - Cem. Concr. Res., 20: 815-823.

WOLTER, A., LUGER, S. & SCHAEFER, G. (2004): Zur Kinetik der Hydratation von Branntkalk. – Zement-Kalk-Gips, 57: 60-68, Wiesbaden.

WOLTER, A., BAUM, CH. & LUGER, S. (2003): Zur Kinetik der Hydratation von Branntkalk. – 15. Int. Baustofftagung, Tagungsbericht – Band 1 – Weimar

WUHRER, J. (1953): Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Branntkalles und über die Vorgänge beim Brennen. – Zement-Kalk-Gips, 6: 354-368, Wiesbaden.

8 Anhang

8.1 Technische Ausstattung

8.1.1 Messdatenerfassung

Die Messungen erfolgten mit Apparaturen nach DIN EN 459-2 (Abb. 8.1 und Abb. 8.2).

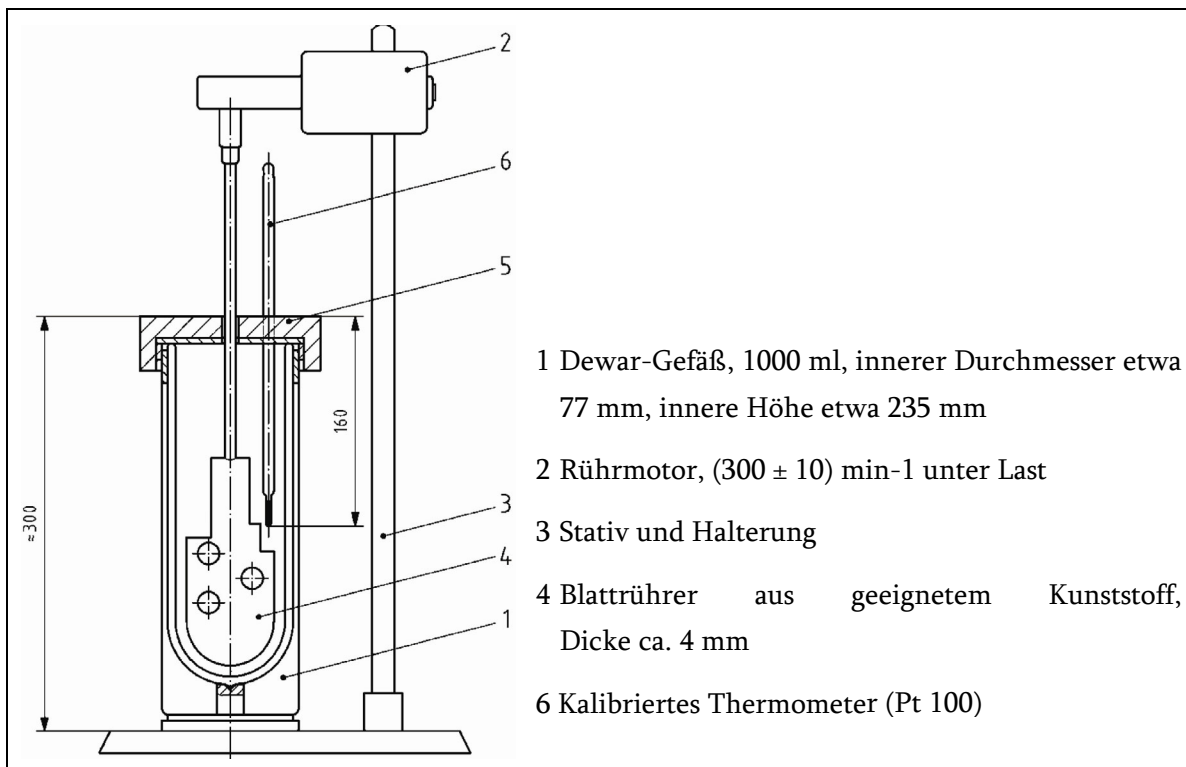


Abb. 8.1 Apparatur zur Prüfung auf Reaktionsfähigkeit (aus EN 459-2)

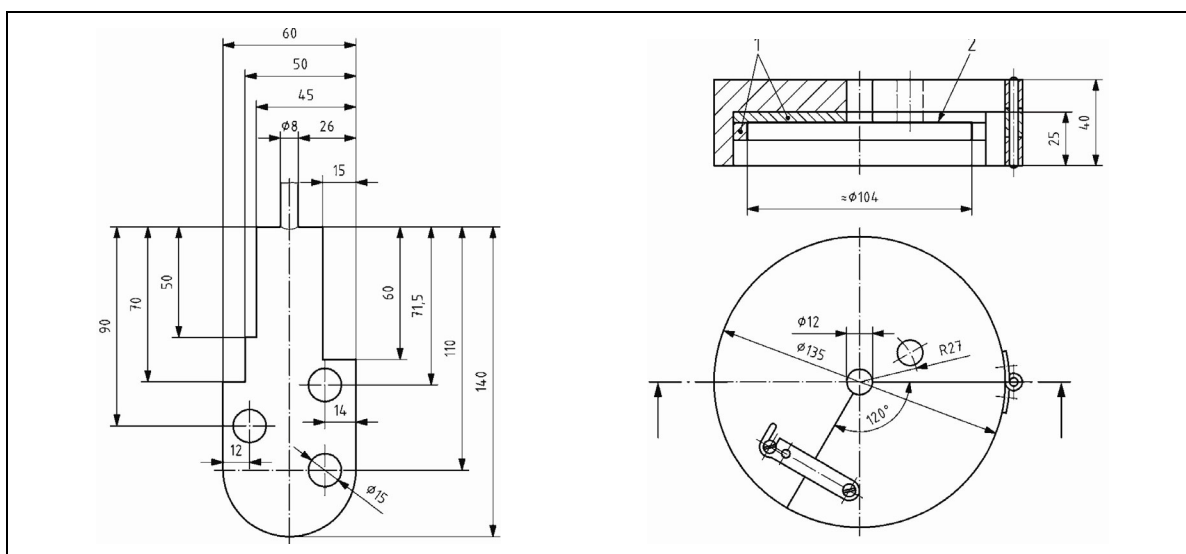


Abb. 8.2 links: Blattrührer, rechts: Deckel mit abklappbarem Segment und Bohrung für das Thermometer
 1 - Isolierschicht, 2 - Polyethylenfolie (aus EN 459-2)

Die mit dem Pt 100 aufgenommenen Daten wurden einen Analog/Digital-Datenwandler über einen USB nach RS-232/422/485 Wandler an die Software übergeben und aufgezeichnet. Die in diesem Vorhaben ermittelten Daten gelten streng für die hier beschriebene Hardwarekonfiguration. Die Auswirkung von Datenwandlern mit andern technischen Spezifikationen (Ansprechzeiten, Auflösung etc.) wurde nicht untersucht. Die technischen Spezifikationen der verwendeten Datenwandler sind im Folgenden aufgeführt:

Analog/Digital Datenwandler:

ADAM-4013-R der Firma Advantech

- Analogeingangsmodul
- 1 Kanal Analogeingang, 16 Bit Auflösung,
- für Pt 100 und Ni120
- Anschluss: 2-, 3- und 4-Draht
- Versorgungsspannung 10-30VDC
- Isolation zum Bus 3000 Vrms
- Leistungsaufnahme 0,7 Watt

USB nach RS-232/422/485 Wandler:

I-7561-CR der Firma ICP Electronics

- Eingang: USB 1.1 und USB 2.0 kompatibel
- Ausgang: 1 serieller Port nach RS-232/422/485, Zweidraht Lese-/
- Schreibbetrieb bei RS-485
- Übertragungsrate: max. 115,2 kbps
- Isolation: bis 3.000 VDC

8.1.2 Auswertung der Messdaten / Software

8.1.2.1 Programmbedienung

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der für dieses Vorhaben geschriebene Programm *PDV-NLK* der Firma pdv-software GmbH in Goslar (www.pdv-software.de) (Abb. 8.3 bis Abb. 8.9). Parallel wurden die Messdaten mit einem Skript in *OriginPro 8.1* ausgewertet (siehe 8.1.3), um die Ergebnisse der *PDV-NLK* auf ihre Validität zu überprüfen. Im Falle der Normparameter (t_x , t_{u80} , T_{u80} , T_{max}) wurden Stichproben parallel mit der bisher standardmäßig verwendeten Software zur Messung der Reaktivität *NLK98* der INAS Datentechnik gemessen und ausgewertet.

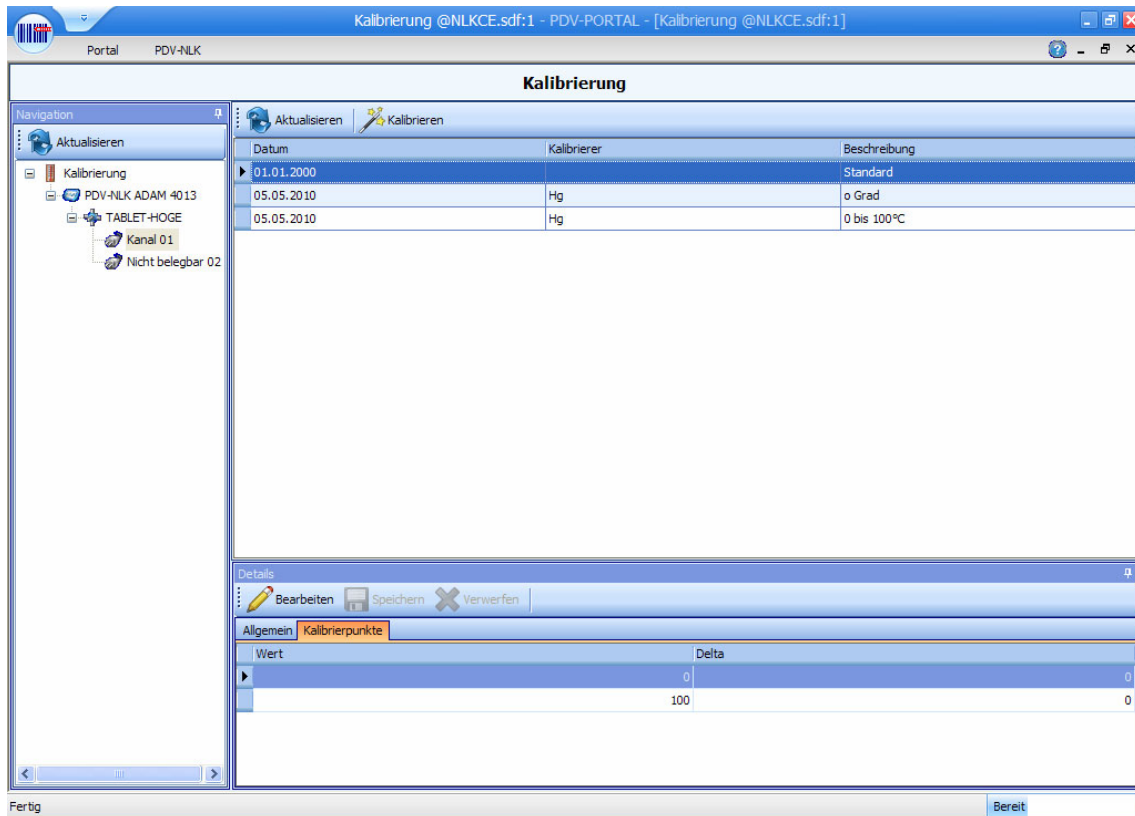


Abb. 8.3 Screenshot PDV-NLK - Kalibrierung

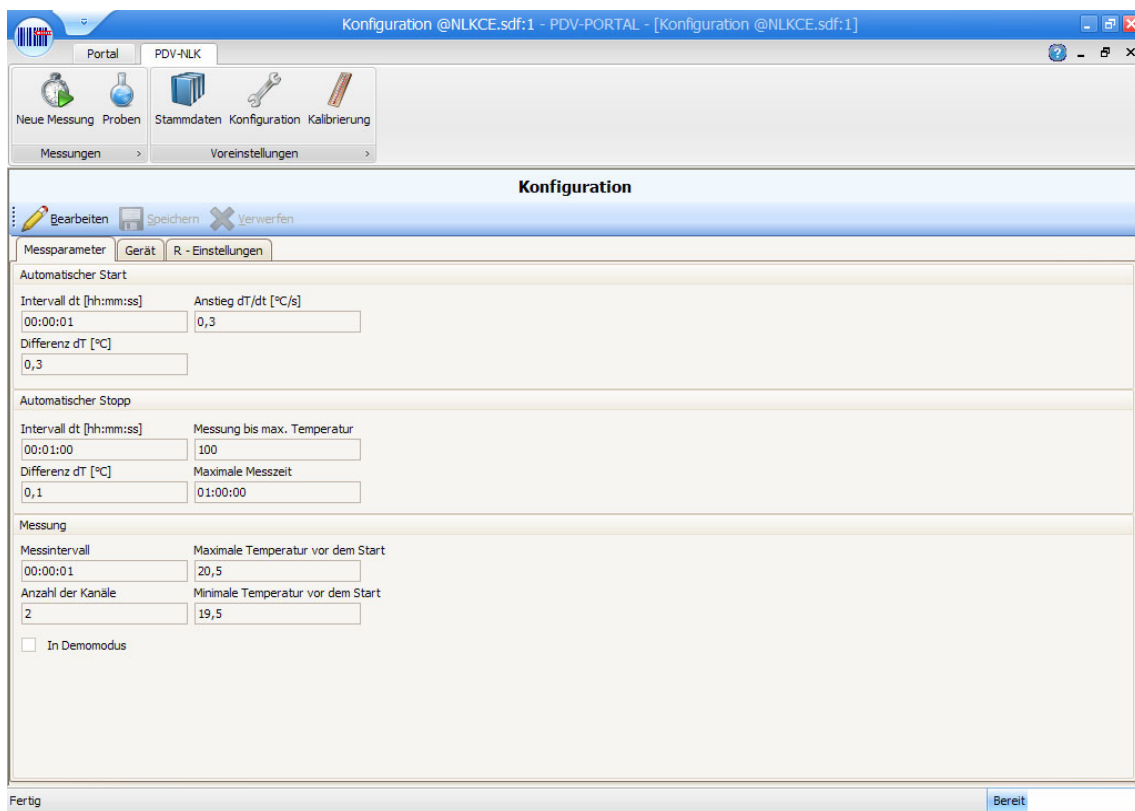


Abb. 8.4 Screenshot PDV-NLK – Konfiguration Messparameter

Stammdaten @NLKCE.sdf:1 - PDV-PORTAL - [Stammdaten @NLKCE.sdf:1]

Portal PDV-NLK

Stammdaten

Aktualisieren + Neu Kopieren Löschen

Name	Beschreibung	Symbol	Umrechnungsfaktor
Grad Celcius	Temperatur in Grad Celcius	°C	1
Minuten	Zeit in Minuten	min	60
Sekunden	Zeit in Sekunden	s	1
Stunden	Zeit in Stunden	h	3600

Navigation: Aktualisieren, Material, Einheit, Gerätetyp, Gerät, Probenahmeort, Probentyp, Kennwerte

Details: Bearbeiten Speichern Verwerfen

Einheit

Name: Grad Celcius Beschreibung: Temperatur in Grad Celcius

Symbol: °C Umrechnungsfaktor: 1

Fertig Bereit

Abb. 8.5 Screenshot PDV-NLK – Stammdaten/Einheiten

Stammdaten @NLKCE.sdf:1 - PDV-PORTAL - [Stammdaten @NLKCE.sdf:1]

Portal PDV-NLK

Stammdaten

Aktualisieren + Neu Kopieren Löschen

Name	Beschreibung
WFK	Weißfeinkalk
AIF 15651	Baukalk
BK	Branntkalk
Wasser	Testmessung

Navigation: Aktualisieren, Material, Einheit, Gerätetyp, Gerät, Probenahmeort, Probentyp, Kennwerte

Details: Bearbeiten Speichern Verwerfen

Material

Name: WFK Beschreibung: Weißfeinkalk

Fertig Bereit

Abb. 8.6 Screenshot PDV-NLK – Stammdaten/Material

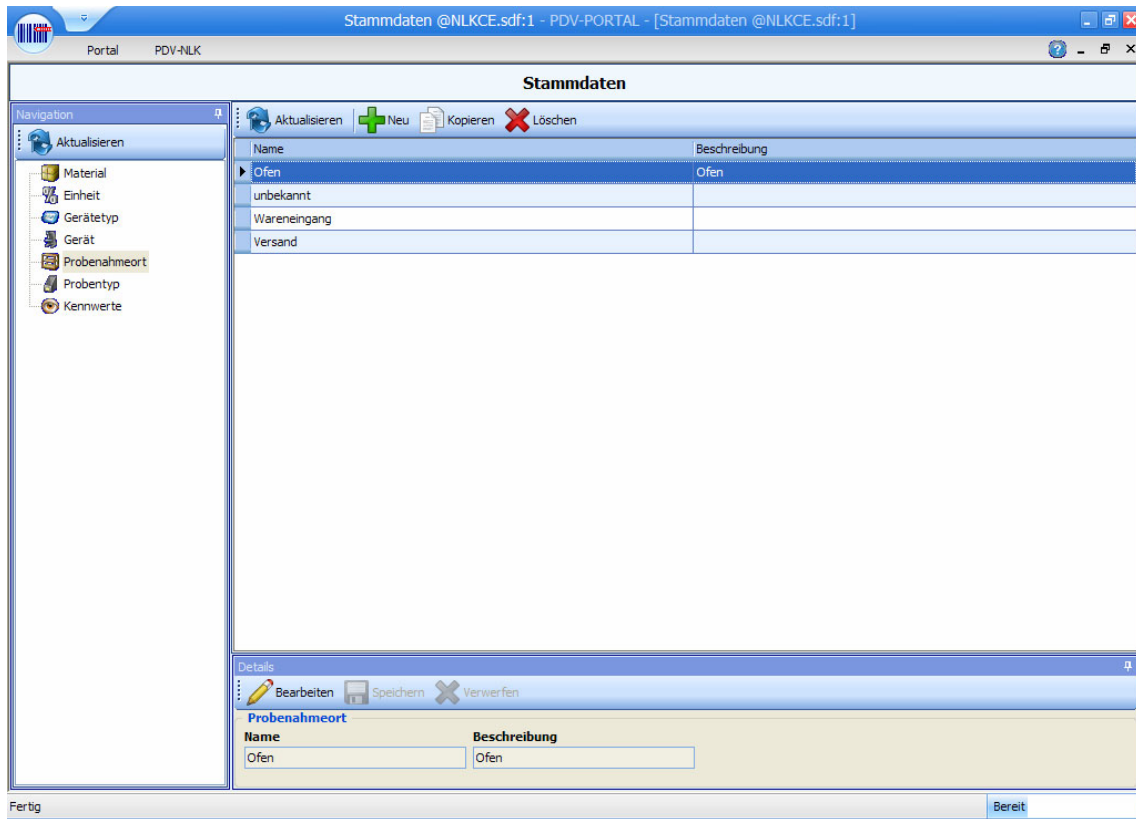


Abb. 8.7 Screenshot PDV-NLK – Stammdaten/Probennahme

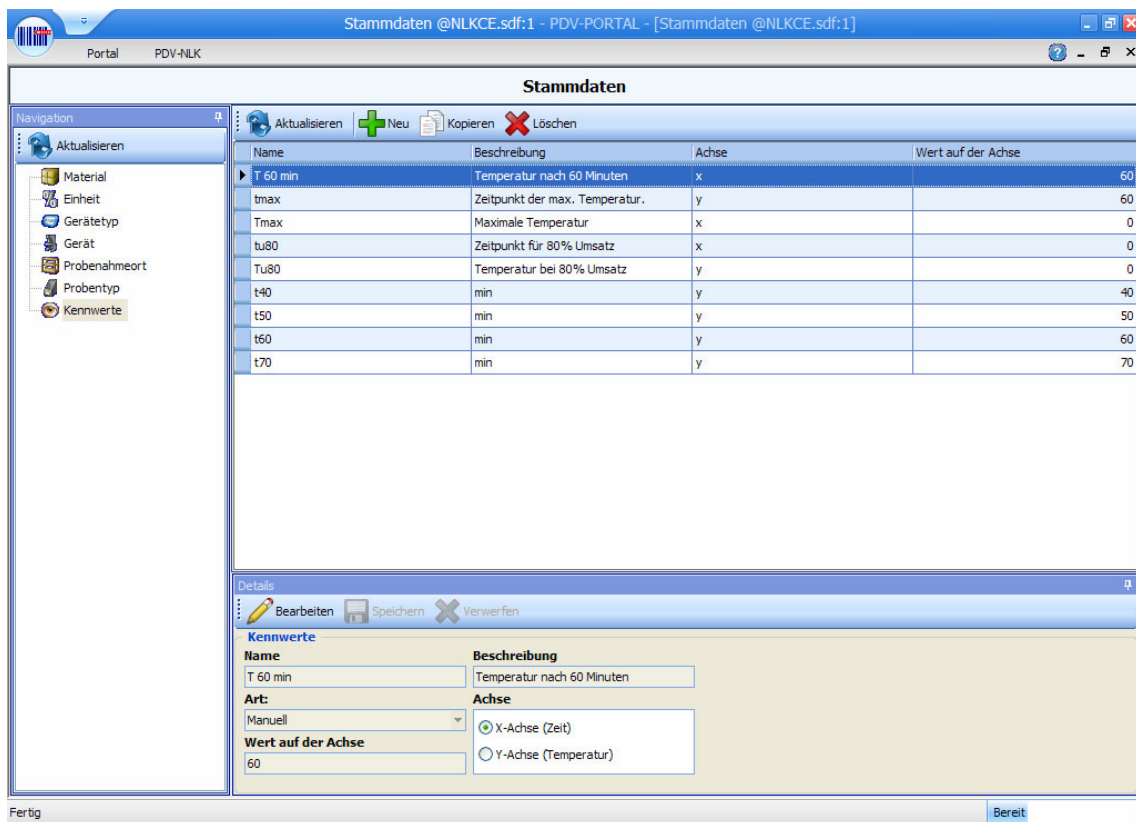


Abb. 8.8 Screenshot PDV-NLK – Stammdaten/Kennwerte

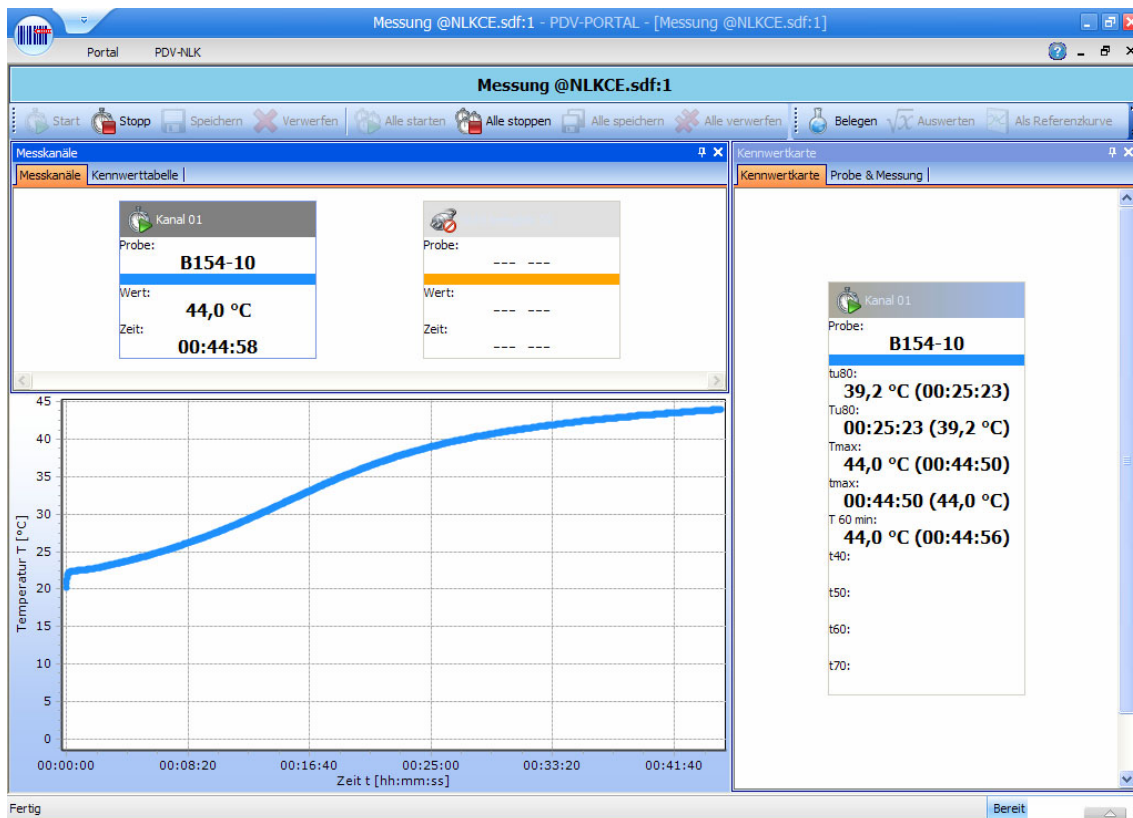


Abb. 8.9 Screenshot PDV-NLK – laufende Messung

8.1.2.2 Ermittlung von T'_{\max}

Ein signifikanter Kennwert ist der Zeitpunkt, an dem erstmalig das Maximum eines ermittelten Temperaturmesswertes erkannt wird. Dieser Zeitpunkt wird in der EN 459-2 mit T'_{\max} bezeichnet. Die richtige Bestimmung des Zeitpunktes bildet einen wesentlichen Kern der Datenauswertung. Das System ermittelt diesen grundlegenden Kennwert durch das nachfolgend beschriebene Verfahren.

Initial wird angenommen, dass es sich bei dem ersten Messwert (T_0) um ein Maximum handelt, welches im Laufe der Messung noch überprüft werden muss. Es sei T_n der n-te Wert der Messung. Ein jeweils zu prüfendes Maximum wird als *potentielles Maximum* bezeichnet (kurz $T'_{\max?}$), wenn folgende zwei Bedingungen erfüllt sind:

1. $T_{n+1} \leq T_n + \delta$ Der nachfolgende Wert ist kleiner oder gleich als der geprüfte Wert.
2. $T'_{\max?} < T_n - \delta$ Das bisherige $T'_{\max?}$ ist kleiner als der geprüfte Wert.

Dabei sei δ eine vorkonfigurierte Schrittweite. Zu beachten ist, dass ein Wert erst als größer betrachtet wird, wenn dieser den zu vergleichenden Wert um die Genauigkeit δ überschreitet. Als standardmäßige Genauigkeit von PDV-NLK wurde eine Auflösung von 0,05 °C voreingestellt. Dieser Wert liegt aufgrund des digitalen Messverfahrens deutlich über den Anforderungen der EN 459-2 von $\leq 0,5$ °C.

Sind beide Prämissen erfüllt wird T_n zu dem neuen $T'_{\max?}$.

Ein potentielles Maximum kann erst nach einem vergangenen Zeitraum der Messung überprüft werden. Gemäß EN 459-2 beträgt die Messrate 2 Minuten. Die reale Messrate der PDV-NLK erfolgt aber nicht im Normzyklus von 2 Minuten sondern liegt – je nach Messwandler – in einem üblichen Messintervall zwischen 1 und 10 Sekunden. Für eine definierte Aussage, dass keine weitere Reaktionsphase mit eigenem Wendepunkt bzw. Maximum stattfindet, erfolgt bei der PDV-NLK eine Betrachtung von zwei Norm-Messintervallen entsprechend 4 Minuten nach Erreichen von T'_{\max} vor einem endgültigen Abschluss der Messung. Diese Vorgehensweise dient der Verifizierung, dass das erkannte potentiellen Maximum T'_{\max} als gesichertes Maximum betrachtet werden kann.

Da die Messwerte, entgegen früherer Verfahren, nicht weiter gefiltert oder im Vorfeld der Betrachtung verdichtet werden, ergibt sich die Besonderheit, dass minimale Schwankungen aufgrund der höheren Auflösung der Messung (im Bereich von 10 % der EN-Normgrenze von 0,5 °C) zu falschen T'_{\max} Werten führen würden.

Bei der Betrachtung der Ermittlung des Temperaturmaximums wurde daher innerhalb der Messwerte die Definition der statistischen Konformitätskriterien der EN 459-2 in Ansatz gebracht, nach denen die Beurteilung der Konformität gegeben ist, wenn der Anteil der Messergebnisse innerhalb eines charakteristischen Messwertes der Grundgesamtheit liegt. Dieses Verfahren welches z. B. für die Betrachtung von mehreren Messreihen/Messwerten der Erstarungszeiten gesetzt ist, wird als statistisches Hilfsmittel analog innerhalb der PDV-NLK für T'_{\max} angesetzt

Innerhalb des betrachteten Zeitraums müssen standardmäßig mindestens 20 % der Werte größer, bzw. 80 % der Werte kleiner oder gleich dem potenziellen Maximum (größer bezieht sich hier auf die eingestellte Messauflösung) sein. Der Wert des 80 %-igen Perzentils wurde empirisch aus der Betrachtung historischer Messreihen und der dort ausgewiesenen T'_{\max} Werte ermittelt. Damit wurde das Ziel erreicht, dass die Ergebnisse von T'_{\max} sowohl der Norm entsprechen aber aufgrund der höheren Messrate (Betrachtung der Zeiträume zwischen 2 Minuten) genauer sind. Zugleich steht die höhere Anzahl von abgespeicherten Messwerten auch weiterhin für spätere Auswertungen zur Verfügung.

Formal betrachtet sieht die Bedingung für das gesuchte Maximum T'_{\max} folgendermaßen aus.

- $N_A = \{T_n \mid T_n \in \{T'_{\max}, \dots, T'_{\max+4\text{min}}\}\}$ Menge aller Werte 4 Min. nach T'_{\max} .
- $N_K = \{T_n \mid T_n \in \{T'_{\max}, \dots, T'_{\max+4\text{min}}\} \wedge T_n \leq T'_{\max}\}$ Menge aller Werte die $\leq T'_{\max}$ sind.
- $90 \leq (|N_K| / |N_A|) \cdot 100$ Anzahl der Elemente in N_K durch Anzahl der Elemente in N_A .

Dabei sei $T'_{\max+(2 \times 2 \text{ Minuten})}$ der dichteste Wert 4 Minuten nach T'_{\max} . Erfüllt T'_{\max} diese Bedingung, wird das potenzielle Maximum zum Maximum. Er wird kein weiteres Maximum gesucht.

8.1.3 Quellcode Origin-Skript zur Verifizierung

```

range AA = Sheet1!Col(1);
range AB = Sheet1!Col(2);

Col(1) [L] $="t"; //Spaltenname A = t
Col(1) [U] $="min"; //Einheit A = [min]
Col(2) [L] $="T"; //Spaltenname B = T
Col(2) [U] $="°C"; //Einheit B = [°C]

// Umbenennen und Werteübername WKS2
newsheet;

Col(A)=AA; //Übernahme der Werte aus Spalte A
Col(1) [L] $="t"; //Spaltenname A = t
Col(1) [U] $="min"; //Einheit A = [min]

Col(B)=AB; //Übernahme der Werte aus Spalte A
Col(2) [L] $="T"; //Spaltenname A = t
Col(2) [U] $="°C"; //Einheit A = [min]

newsheet;
wks.nrows = 26;

// Abfrage Probeninformationen und Bildung des Auswertesheets
getn
(Benutzer) Benutzer$
(Probenbezeichnung) Probenbezeichnung$
(Proben-Nr.) Probennummer$
(Bemerkung) Bemerkung$
(Bitte Proben-Informationen eingeben!);

Col(1) [1] $="Datum:";
Col(2) [1] $=@D, D10);

Col(1) [2] $="Benutzer:";
Col(2) [2] $=%(Benutzer$);

Col(1) [3] $="Probenbezeichnung:";
Col(2) [3] $=%(Probenbezeichnung$);

Col(1) [4] $="Probennummer:";
Col(2) [4] $=%(Probennummer$);

Col(1) [5] $="Bemerkung:";
Col(2) [5] $=%(Bemerkung$);

```

```
wks.col1.width=12;

page.active$ = 2;

Col(1)[C]$=%(Probenbezeichnung$);
Col(2)[C]$=%(Probenbezeichnung$);

//Logarithmierung
Col(C)=ln(Col(A)); //Logarithmierung von Spalte A
Col(C)[L]$= ln t; //Spaltenname C = log t
wks.col3.type = 4; //Setze Spalte C als X

Col(D)=Col(B); //Übernahme der Werte aus Spalte B
Col(D)[L]$= T; //Spaltenname D = T

//Interpolation der Spalten C und D
interplx iy:=Col(4) method:=linear npts:=100 oy:=(Col(5),Col(6));

Col(E)[L]$= linear_Interpol_of_T_X-Werte; //Spaltenname E = linear_Interpol_of_T_X-Werte
Col(F)[L]$= linear_Interpol_of_T_Y-Werte; //Spaltenname F: linear_Interpol_of_T_Y-Werte
Col(F)[C]$= ""; //Lösche Automatischen Kommentareintrag

//Ableitung
differentiate iy:=Col(F) order:=1 oy:=(7, 8); //Spalte H = Ableitung von Spalte F
Col(G)[L]$= Ableitung Interpol X-Werte; //Spaltenname G=Ableitung Interpolierte X
Col(H)[L]$= Ableitung Interpol Y-Werte; //Spaltenname H= Ableitung Interpolierte Y
Col(H)[C]$= ""; //Lösche Automatischen Kommentareintrag,

//Glätten
smooth (Col(H)) method:=aav npts:=5 oy:=(9, 10); //Glätten mit gleitendem Durchschnitt
Col(I)[L]$= aav geglättete X-Werte; //Spaltenname K = FFT geglättete Y-Werte
Col(I)[C]$= ""; //Lösche Automatischen Kommentareintrag
Col(J)[L]$=%(Probenbezeichnung$); //Spaltenname L = FFT geglättete Y-Werte
Col(J)[C]$= ""; //Lösche Automatischen Kommentareintrag
wks.col9.type = 4; //Setze Spalte M als X

//Aufruf der Funktion Peakfind
pkfind iy:=Col(J) method:=max filter:=num value:=1;
var1=Col(K)[1]; //entnehme x-Werte der Peakindizes aus Spalte I
var2=Col(K)[2]; //entnehme y-Werte der Peakindizes aus Spalte I

Col(L)[1]=Col(I)[var1]; //Schreibe x-Werte der Peaks in Spalte J
Col(L)[2]=Col(I)[var2]; //Schreibe x-Werte der Peaks in Spalte J
Col(L)[L]$= "x-Werte der Peaks"; //Spaltenname J: x-Werte der Peaks
wks.col12.type = 4; //Setze Spalte L als X
```

```
Col(M) [1]=Col(J) [var1]; //Schreibe y-Werte der Peaks in Spalte M
Col(M) [2]=Col(J) [var2]; //Schreibe y-Werte der Peaks in Spalte M
Col(M) [L]$= "y-Werte der Peaks"; //Spaltenname M: y-Werte der Peaks

Col(9) [C]$=%(Probenbezeichnung$); //Spalte K Kommentar = Probenbezeichnung
Col(9) [U]$="log t [t in min]"; //Spalte K Einheit = t [min]
Col(10) [C]$=%(Probenbezeichnung$); //Spalte L Kommentar = Probenbezeichnung
Col(10) [U]$="f'=dT[°C]/d(log t[t in min])"; //Spalte L Einheit = T [°C]

wks.col11.name$ = Q; //Spaltenname 11: Q
wks.col12.name$ = pcx; //Spaltenname 12: pcx
wks.col13.name$ = pcy; //Spaltenname 13: pcy
wks.col9.name$ = K; //Spaltenname 9: K
wks.col10.name$ = L; //Spaltenname 10: L

wks.addCol(M);
Col(M) [L]$= X-HWB; //Spaltenname M = X-HWB

wks.addCol(N);
Col(N) [L]$= Y-HWB; //Spaltenname N = Y-HWB

wks.addCol(O);
Col(O) [L]$= Value of Maximum; //Spaltenname M = Value of Maximum

wks.addCol(P);
Col(P) [L]$= Index of Minimum; //Spaltenname P = Index of Minimum

wks.addCol(R);
Col(R) [L]$= X-Teilkurve 1; //Spaltenname R = X-Teilkurve 1
wks.col18.type = 4; //Setze Spalte R als X

wks.addcol(S);
Col(S) [L]$= Y-Teilkurve 1; //Spaltenname S = Y-Teilkurve 1

wks.addcol(T);
Col(T) [L]$= X-Teilkurve 2; //Spaltenname T = X-Teilkurve 2
wks.col20.type = 4; //Setze Spalte T als X

wks.addcol(U);
Col(U) [L]$= Y-Teilkurve 2; //Spaltenname U = Y-Teilkurve 2

wks.addcol(V);
Col(V) [L]$= Fit-X Peak1; //Spaltenname V = Fit-X Peak1
wks.col22.type = 4; //Setze Spalte V als X

wks.addcol(W);
Col(W) [L]$= Fit-Y Peak1; //Spaltenname W = Fit-Y Peak1
```

```
wks.addcol(X);
Col(X)[L]$= Fit-X Peak2; //Spaltenname X = Fit-X Peak2
wks.col24.type = 4; //Setze Spalte X als X

wks.addcol(Y);
Col(Y)[L]$= Fit-Y Peak2; //Spaltenname Y = Fit-Y Peak2

wks.addcol(Z);
Col(Z)[L]$= X-Werte für halben zweiten Peak; //Spaltenname Z:X-Werte für halben 2. Peak
wks.col26.type = //Setze Spalte Z als X

wks.addcol(AA);
Col(AA)[L]$= Y-Werte für halben zweiten Peak; //Spaltenname: Y-Werte für halben 2. Peak

wks.addcol(AB);
Col(AB)[L]$= Y-Werte für halben Gauss-Peak; //Spaltenname: Y-Werte für halben 2. Peak

wks.addcol(AC);
Col(AC)[L]$= "Beschreibung" //Spaltenname AC = Beschreibung
Col(AC)[1]$= Integral Rohdaten; //Beschriftung Zeile 1
Col(AC)[2]$= Integral Gauss; //Beschriftung Zeile 2
Col(AC)[3]$= Überbrannt; //Beschriftung Zeile 3

wks.addcol(AD);
Col(AD)[L]$= Integralwerte; //Spaltenname AC = X-HWB

//Aufruf der Funktion fit_Gauss1
function double fit_gauss1(double xc, double yc, double w)
{
    s=w/2;
    peakflaeche = w*sqrt(2*PI)*yc;
    Col(V)=Col(R);
    Col(W) = peakflaeche/(w*sqrt(2*PI))*exp(-0.5*(Col(V)-xc)^2/w^2);

    return 0;
}

//Aufruf der Funktion fit_Gauss2
function double fit_gauss2(double xc, double yc, double w)
{
    s=w/2;
    peakflaeche = w*sqrt(2*PI)*yc;
    Col(X)=Col(T);
    Col(Y) = peakflaeche/(w*sqrt(2*PI))*exp(-0.5*(Col(X)-xc)^2/w^2);

    return 0;
}
```

```
}

//Suche index der Gausskurven-Maxima
pnr1=0;
pnr2=0;

for(ii=1; ii<=100; ii++)
    if(Col(L)[ii]==Col(pcy)[1])
    {
        pnr1=ii;
    }

for(kk=1; kk<=100; kk++)
    if(Col(L)[kk]==Col(pcy)[2])
    {
        pnr2=kk;
    };

Col(M)[1]=pnr1;
Col(M)[2]=pnr2;

//Varianz
//1. Peak

for(iii=pnr1; iii>=1; iii--)
    if(Col(L)[iii]<(Col(L)[pnr1]*0.5))
    {

        li1=iii;
        iii=0;
    };

for(kkk=pnr1; kkk<=100; kkk++)
    if(Col(L)[kkk]<(Col(L)[pnr1]*0.5))
    {
        ri1=kkk;
        kkk=101;
    };

//Welches ri ist kleiner?
if( abs(Col(K)[ri1]-Col(K)[pnr1])< abs(Col(K)[pnr1]-Col(K)[li1]))
    var1=abs(Col(K)[ri1]-Col(K)[pnr1]);
else
    var1=abs(Col(K)[pnr1]-Col(K)[li1]);
```

```
Col(M)[1]=abs(Col(K)[li1]-Col(K)[pnr1]);
Col(M)[2]=abs(Col(K)[ri1]-Col(K)[pnr1]);

//2. Peak
for(iii=pnr2; iii>=1; iii--)
    if(Col(L)[iii]<(Col(L)[pnr2]*0.5))
    {
        li2=iii;
        iii=0;
    };

for(kkk=pnr2; kkk<=100; kkk++)
    if(Col(L)[kkk]<(Col(L)[pnr2]*0.5))
    {
        ri2=kkk;
        kkk=101;
    };

//Welches ri ist kleiner?
if( abs(Col(K)[ri2]-Col(K)[pnr2])< abs(Col(K)[pnr2]-Col(K)[li2]))
    vari2=abs(Col(K)[ri2]-Col(K)[pnr2]);
else
    vari2=abs(Col(K)[pnr2]-Col(K)[li2]);

Col(M)[3]=abs(Col(K)[li2]-Col(K)[pnr2]);
Col(M)[4]=abs(Col(K)[ri2]-Col(K)[pnr2]);
Col(N)[1]=vari1;
Col(N)[2]=vari2;

//Schreibe Indices des Maximums
Col(Q)[1]=pnr1;
Col(Q)[2]=pnr2;

Trennpunkt = Col(K)[Col(Q)[1]]+(Col(K)[Col(Q)[2]]-Col(K)[Col(Q)[1]])/2;
Col(O)[1]=Trennpunkt;

//Finde Trennindex
for(uu=1; uu<=100; uu++)
    if(Col(K)[uu]>=Trennpunkt)
    {
        Trennindex=uu;
        break;
    };

Col(P)[1]=Trennindex;

//Separation der Kurve am Trennpunkt
```

```

for(kk=1; kk<=Trennindex; kk++) //Erste Kurve
{
    Col(R) [kk]=Col(K) [kk];
    Col(S) [kk]=Col(L) [kk];
}

for(jj=1; jj<=100; jj++)
{
    if((Trennindex+jj)>100)
        break;
    Col(T) [jj]=Col(K) [Trennindex+jj];
    Col(U) [jj]=Col(L) [Trennindex+jj];
}
w1=Col(N) [1]/(ln(4))^0.5;
w2=Col(N) [2]/(ln(4))^0.5;
dummy=fit_gauss1(Col(pcx) [1], Col(pcy) [1], w1);
dummy=fit_gauss2(Col(pcx) [2], Col(pcy) [2], w2);

//Separieren der halben Gausskurve für die Integration
for(aw=Col(Q) [2]-Trennindex; aw<=100-Trennindex; aw++)
{
    Col(Z) [aw-(Col(Q) [2]-Trennindex)]=Col(T) [aw];
    Col(AA) [aw-(Col(Q) [2]-Trennindex)]=Col(U) [aw];
    Col(AB) [aw-(Col(Q) [2]-Trennindex)]=Col(Y) [aw];
}

//Verwerfen des Teils der Daten, die unterhalb der x=Achse
for(i=wks.col26.nRows; Col(27) [i]<0; i--)
{
    Col(26) [i]=0;
    Col(27) [i]=0;
    Col(28) [i]=0;
    if(Col(U) [aw+1]<=0) //Entsorgung der Daten unterhalb der X-Achse
        break;
}

//Integral Messung
integ1 iy:=(Col(Z),Col(AA));
messintegral=integ1.area;

//Integral Fit
integ1 iy:=(Col(Z),Col(AB));
fitintegral=integ1.area;

//Übersicht
Col(AD) [2] $= " "; //Spaltenname AB = Beschreibung

```

```
Col(AD) [3]$= n. b.; //Beschriftung Spalte AB
Col(AD) [4]$= " ";
Col(AD) [5]=peakflaeche;
Col(AD) [6]=peakflaeche/2;
Col(AD) [7]=messintegral;
Col(AD) [8]$= " ";
Col(AD) [9]=Col(AD) [7]-Col(AD) [6];

//Finde T=60°C
Col(33) [L]$=t60°C; //Spaltenname G = Ableitung Interpol X-Werte
for(uu=1; uu<=10000; uu++)
    if(Col(2) [uu]>=60)
    {
        Temp=uu;
        break;
    };

Col(33) [1]=Col(1) [uu];
ul=Col(33) [1];

// Integration der gesamten Rohdatenkurve
Col(34) [L]$= X-Rohdaten bis Null;
wks.col24.type = 4;

Col(35) [L]$= Y-Rohdaten bis Null;

for(i=1; i<=100; i++)
{
    Col(34) [i]=Col(9) [i];
    Col(35) [i]=Col(10) [i];

    if(Col(10) [i+1]<0) //Entsorgung der Daten unterhalb der X-Achse
        break;
}

//Integral Rohdaten bis Null
integ1 iy:=(Col(34),Col(35));
Rohintegral=integ1.area;
Col(AD) [1]=Rohintegral;
Col(AD) [10]=Col(AD) [9]/Col(AD) [1]*100;

//Auswertung
page.active = 2;

//suche Umsatzratenmaximum 2 = ur2
ur2a=Col(30) [1];
```

```
ur2b="n. b.";
ur2c=Col(13)[3];

zz=Col(12)[2];
ur2d=(exp(zz));

ur2e=Col(30)[5];
ur2f=Col(30)[6];
ur2g=Col(30)[7];
ur2h=Col(30)[9];
ur2i=Col(30)[10];

//Übergabe Überbrannt = ueb
ueb=Col(30)[3];

//Finde Maximaltemperatur
maxtemp=max(Col(2));
Col(3)[1]=maxtemp;

//Finde Maximalumsatz
for(uu=1; uu<=10000; uu++)

    if(Col(2)[uu]==maxtemp)
    {
        break;
    };
Maximalumsatz=Col(1)[uu];

//Finde 80%-Umsatz
achzig=(maxtemp*0,8)+0,2*Col(2)[1];
for(uu=1; uu<=10000; uu++)

    if(Col(2)[uu]>=achzig)
    {
        break;
    };
t80=Col(1)[uu];

//Auswertungsblatt

page.active = 3;

Col(1)[L]$="NLK-Auswertung 2.0";
Col(4)[L]$="TU Clausthal";
Col(4)[U]$="Professur für Bindemittel und Baustoffe";
```

Col(4)[C]\$="Wolter, Hogewoning, Mehling, Bohne, Etzold";

Col(1)[6]\$=" ";

Col(2)[6]\$=" ";

Col(1)[7]\$="t60°C [min] =";

if (maxtemp<60,00) Col(2)[7]\$="nicht erreicht";

else Col(2)[7]=Round(ul, 1);

Col(1)[8]\$="Tmax [°C]=";

Col(2)[8]=Round(maxtemp, 1);

Col(1)[9]\$="tmax [min]=";

Col(2)[9]=Round(Maximalumsatz, 1);

Col(1)[10]\$="t80% [min]=";

Col(2)[10]=Round(t80, 1);

Col(1)[11]\$=" ";

Col(2)[11]\$=" ";

Col(1)[12]\$="Integral FullRohdaten [FE] =";

Col(2)[12]=Round(ur2a,1);

Col(1)[13]\$=" ";

Col(2)[13]\$=" ";

Col(1)[14]\$="UR-Max1 [sec.] =";

Col(2)[14]\$="n. b.";

Col(1)[15]\$="Integral 1Gauss [FE] =";

Col(2)[15]\$="n. b.";

Col(1)[16]\$=" ";

Col(2)[16]\$=" ";

Col(1)[17]\$="UR-Max2 [min] =";

Col(2)[17]=Round(ur2d,1);

Col(1)[18]\$="Integral 2Gauss [FE] =";

Col(2)[18]=Round(ur2e,1);

Col(1)[19]\$="Integral 2Gauss/2 [FE] = ";

Col(2)[19]=Round(ur2f,1);

Col(1)[20]\$="Integral Rohdaten [FE] = ";

Col(2)[20]=Round(ur2g,1);

Col(1)[21]\$=" ";

Col(2)[21]\$=" ";

Col(1)[22]\$="Überbrannt [FE] =";

Col(2)[22]=Round(ur2h,1);

```
Col(1) [23] $="Überbrannt [%] =";
Col(2) [23] =Round(ur2i,1);

Col(1) [24] $=" ";
Col(2) [24] $=" ";

Col(1) [25] $=" ";
Col(2) [25] $=" ";

wks.col1.format=2;
wks.col2.format=2;
wks.col1.justify=2;
wks.col2.justify=2;

wks.addcol(C);

// Verbundene Zellen in der Ergebnistabelle

// Zellen markieren
worksheet -s 1 6 2 6;
// Zellen verbinden
DoMenu 35045;

worksheet -s 1 11 2 11;
DoMenu 35045;

worksheet -s 1 13 2 13;
DoMenu 35045;

worksheet -s 1 16 2 16;
DoMenu 35045;

worksheet -s 1 21 2 21;
DoMenu 35045;

// Zellen für Graphen
worksheet -s 4 2 4 22;
DoMenu 35045;

worksheet -s 4 24 4 42;
DoMenu 35045;

//Zeichnung
page.active = 2;
```

```
string bkname$ = page.name$;
string shname$ = layer.name$;

plotxy iy:=[bkname$]shname$(1,2) plot:=200 c:=color(black) rescale:=0 legend:=0
ogl:=[NLK];

//Set the start value
layer.x.from = 0;

//Set the end value
layer.x.to = 60;

//Set the increment value
layer.x.inc = 5;

//Set the start value
layer.y.from = 0;

//Set the end value
layer.y.to = 90;

//Set the increment value
layer.y.inc = 10;

plotxy iy:=[bkname$]shname$(22,23) plot:=200 c:=color(blue) rescale:=0 legend:=0
ogl:=[NLK2];

layer.x.from = -5;
layer.x.to = 5;
layer.x.inc = 1;

layer.y.from = 0;
layer.y.to = 80;
layer.y.inc = 10;

plotxy iy:=[bkname$]shname$(24,25) plot:=200 c:=color(red) rescale:=0 legend:=0
ogl:=[NLK2];

layer.x.from = -5;
layer.x.to = 5;
layer.x.inc = 1;

layer.y.from = 0;
layer.y.to = 80;
layer.y.inc = 10;

plotxy iy:=[bkname$]shname$(9,10) plot:=200 c:=color(black) ogl:=[NLK2];
yl.text$ = %(3Y,@LU); // Make the workbook long name = T [°C]
```

```
xb.text$ = %(3X,@LU); // Make the units of the X dataset the X-label

layer.x.from = -5;
layer.x.to = 5;
layer.x.inc = 1;
layer.y.to = 80;
layer.y.inc = 10;

win -a book1;
page.active = 3;

wks.col3.width=5;
wks.col2.width=15;
wks.col4.width=50;

insertGraph gname:=NLK embed:=1 resizecell:=0 cell:=col(4)[2];

win -a NLK;
rnd1$ =m$(@D, D10);
win -r %H %(rnd1$);

win -a book1;
page.active = 3;
wks.col3.justify =2;

insertGraph gname:=NLK2 embed:=1 resizecell:=0 cell:=col(4)[24];

Col(4)[23]$=" ";

wks.name$=Auswertung;
page.active = 2;
wks.name$ = Berechnung;
page.active = 1;
wks.name$ = Rohdaten;

win -a NLK2;
rnd2$ =n$(@D, D10);
win -r %H %(rnd2$);

win -a book1;
page.active = 3;

page.longname$=%(Probenbezeichnung$);
```

```
win -r %H %(Probenbezeichnung$);
```

```
win -z;
```

```
type -b "Die Analyse der Nasslöschkurve wurde abgeschlossen!";
```

8.2 Verifizierungsmessungen

Probe	Parameter	Werkslabor	PDV-NLK	Abweichung absolut	Messdatenerfassung Werk	Anmerkung
1	t ₆₀ [min]	4	3,7	0,3	Schreiber, analog	abweichende Starttemperatur: 1,0 °C
2	t ₆₀ [min]	3,25	3,1	0,15	Schreiber, analog	
3	t ₄₀ [min]	0,3	0,3	-	Eigenbau, digital	
	t ₆₀ [min]	1,7	1,6	0,1		
4	t ₄₀ [min]	0,3	0,5	0,2	Eigenbau, digital	
	t ₆₀ [min]	3,5	3,5	-		

Tab. 8.1 Verifizierungsmessungen in den Werkslabors

Probe	B027/10			B032-039 /10			B037/10		
	Norm	PDV-NLK	Δ	Norm	PDV-NLK	Δ	Norm	PDV-NLK	Δ
t ₄₀ [min]	4,1	4,1	0,0	1,0	1,0	0,0	1,3	1,3	0,0
t ₅₀ [min]	5,9	5,9	0,0	1,6	1,7	0,1	2,4	2,5	0,1
t ₆₀ [min]	10,9	10,6	-0,4	2,4	2,5	0,1	4,4	4,5	0,1
t ₇₀ [min]	-	-	-	-	-	-	9,2	9,4	0,2
tu ₈₀ [min]	7,8	7,9	0,1	2,3	2,8	0,5	6,4	6,6	0,2
Tu ₈₀ [°C]	56,0	56,2	0,2	59,5	59,8	0,3	65,4	65,5	0,1
T _{max} [°C]	65,0	65,2	0,2	69,4	69,1	-0,3	76,8	76,9	0,1
Parameter	B049/10			B050/10			B154/10		
	Norm	PDV-NLK	Δ	Norm	PDV-NLK	Δ	Norm	PDV-NLK	Δ
t ₄₀ [min]	0,7	0,8	0,1	2,8	3,1	0,3	26,6	27,3	0,7
t ₅₀ [min]	1,1	1,2	0,1	6,3	6,9	0,6	-	-	-
t ₆₀ [min]	1,7	1,7	-	12,5	13,8	1,3	-	-	-
t ₇₀ [min]	5,0	4,1	-0,9	32,2	40,7	8,5	-	-	-
tu ₈₀ [min]	2,0	2,1	0,1	13,1	14,0	0,9	30,0	30,8	0,8
Tu ₈₀ [°C]	62,6	63,4	0,8	60,7	60,2	-0,5	41,1	41,2	0,1
T _{max} [°C]	73,2	74,4	1,2	70,8	70,2	-0,6	46,4	46,5	0,1

Tab. 8.2 Verifizierungsmessungen mit bisheriger Normmimik

Probe	B027/10			B032-039 /10			B037/10		
	FS 1	FS 2	Δ	FS 1	FS 2	Δ	FS 1	FS 2	Δ
UR Hauptmax.[min]	5,0	5,1	0,1	1,7	1,7	-	2,4	2,3	0,1
Integral Gauss [FE]	28,5	31,8	3,3	28,3	31,9	3,6	35,8	35,1	0,7
Integral Full-Rohdaten [FE]	44,3	44,0	0,3	47,4	46,7	1,3	55,1	55,5	0,4
FR-Wert [FE]	5,3	2,2	3,1	4,6	1,7	2,9	9,6	9,2	0,4
FR-Wert [%]	11,9	5,0	6,9	10,0	3,5	6,5	17,5	16,6	0,9

Tab. 8.3 FR-Parameter der Forschungsstellen

8.3 Charakterisierung der Branntkalk

8.3.1 Chemische Zusammensetzung

Probe	Typ	CaO	Frei-kalk	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂	KW	GV	Raumbstandigkeit	Wasserzusatz	Egiebigkeit
B245/ 08	WFK	83,5	62,1	1,0	8,44	0,93	2,34	0,41	1,7	0,3	2,0	ja	40	36,0
B062/ 09	WFK	95,2	n.b.	0,6	1,04	0,17	0,25	0,05	1,0	1,3	2,3	ja	59	49,0
B066/ 09	WFK	93,9	91,1	0,8	1,83	0,41	0,38	0,49	0,9	0,7	1,6	ja	55	46,0
B067/ 09	DoFK	53,7	n.b.	36,1	2,05	0,97	1,11	0,51	1,9	1,9	3,8	ja	-	-
B072/ 09	WFK	95,7	63,6	0,4	0,60	0,19	0,18	0,21	1,3	1,0	2,3	ja	43	32,0
B082/ 09	WFK	78,1	62,5	2,5	10,80	1,42	3,09	0,76	1,5	0,6	2,1	ja	45	37,0
B107/ 09	WFK	91,6	85,8	1,05	1,17	0,36	0,35	0,21	4,2	0,5	4,6	ja	46	37,5
B136/ 09	WFK	94,6	93,1	2,3	0,73	0,45	0,33	0,22	0,6	0,4	1,0	ja	58	45,0
B139/ 09	WFK	91,1	89,5	1,24	2,68	0,27	0,40	0,22	0,8	1,8	2,5	ja	56	49,0
B141/ 09	DoFK	50,9	35,8	29,9	3,64	2,91	1,47	0,30	6,9	0,8	7,7	ja	-	-
B185-182/ 09	WFK	95,6	92,8	0,54	0,60	0,23	0,34	0,13	1,7	0,6	2,3	ja	54	47,0
B194/ 09	WFK	93,2	90,3	0,95	1,32	0,37	0,58	0,11	1,8	1,3	3,1	ja	48	39,0
B195/ 09	WFK	94,1	88,5	2,34	0,49	0,22	0,21	0,16	2,0	0,8	2,8	ja	52	43,0
B198/ 09	WFK	92,3	87,9	1,12	3,18	0,42	0,66	0,34	0,9	0,9	1,8	ja	40	32,5
B202-200/ 09	WFK	94,1	92,1	2,34	0,74	0,42	0,38	0,14	1,0	0,8	1,8	ja	57	45,5
B204/ 09	DoFK	53,4	45,7	36,4	1,33	0,78	1,66	0,16	4,3	0,6	4,9	ja	-	-
B211-209/ 09	WFK	93,7	90,7	1,15	0,88	0,21	0,30	0,14	1,7	1,3	3,0	ja	57	49,5
B215-213/ 09	WFK	90,6	86,4	1,86	2,11	0,32	0,25	0,16	2,4	2,5	5,0	ja	45	36,5

Probe	Typ	CaO	Frei- kalk	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SO ₃	CO ₂	KW	GV	Raumb- ständigkeit	Wasserzusatz	Egiebigkeit
B221/ 09	WFK	78,2	62,5	2,46	9,10	1,70	2,70	0,21	2,3	1,5	3,8	ja	43	37,0
B224/ 09	WFK	82,9	67,8	0,62	6,61	0,96	2,41	0,34	4,0	1,0	5,0	ja	47	42,5
B225/ 09	WFK	83,5	69,2	1,24	8,00	1,09	2,45	0,30	2,3	0,4	2,7	ja	33	27,5
B232- 229/ 09	WFK	94,5	92,6	0,42	1,53	0,10	0,18	0,08	1,8	1,5	3,3	ja	40	32,0
B234/ 09	WFK	89,9	83,7	1,5	1,94	0,83	0,48	0,43	3,2	0,8	4,0	ja	43	37,5
B240/ 09	WFK	95,5	94,5	1,4	n.b.	n. b.	n. b.	0,20	0,5	0,5	1,0	ja	61	53,0
B242/ 09	WFK	88,0	80,0	1,1	3,44	0,62	1,10	0,75	3,0	0,8	3,8	ja	51	47,5
B243/ 09	WFK	90,7	82,1	1,1	3,80	0,65	1,20	0,56	1,3	0,7	2,0	ja	55	51,0
B247/ 09	WFK	90,2	84,3	0,8	3,58	0,53	0,59	0,24	1,8	1,4	3,2	ja	39	31,0
B249- 246/ 09	WFK	93,4	88,6	1,0	2,05	2,67	0,35	0,17	1,9	0,8	2,7	ja	51	42,5
B250/ 09	WFK	93,5	90,8	0,8	1,13	0,72	0,62	0,16	1,3	0,7	2,0	ja	49	42,5
B253/ 09	WFK	93,8	89,7	0,7	1,27	0,33	0,49	0,20	2,1	1,1	3,2	ja	52	44,0
B261/ 09	WFK	78,6	53,6	0,8	9,47	1,01	2,77	0,25	4,9	1,2	6,1	ja	35	30,5
B268	WFK	94,5	n.b.	0,4	0,90	0,29	0,23	0,13	2,1	0,9	3,0	ja	53	44,5
B007/ 10	WFK	94,8	92,9	0,9	0,56	0,21	0,23	0,11	1,1	1,3	2,4	ja	55,8	47,5
B014/ 10	WFK	94,1	91,0	1,1	0,77	0,19	0,27	0,12	1,7	1,5	3,2	ja	57	41,5
B015/ 10	WFK	91,6	88,6	0,9	0,85	0,18	0,17	0,03	2,0	3,7	5,7	ja	48	36,0
B021/ 10	DoFK	52,6	n.b.	37	2,73	0,97	1,26	0,39	1,6	2,5	4,1	ja	-	-
B027/ 10	WFK	88,9	82,8	1,1	2,52	0,34	0,72	0,17	3,1	2,2	5,3	ja	52	40,0
B032- 039/ 10	WFK	89,7	84,6	0,8	3,30	0,39	0,89	0,22	2,2	1,5	3,7	ja	56	42,5
B037/ 10	WFK	96,3	95,2	0,5	0,46	0,16	0,25	0,10	0,9	0,5	1,4	ja	56	45,0
B049/ 10	WFK	94,0	90,7	0,4	0,67	0,21	0,20	0,06	2,2	1,2	3,4	ja	53	41,0
B050/ 10	WFK	91,8	87,1	1,2	3,20	0,46	0,73	0,40	1,0	0,4	1,4	ja	40	31,5
B154/ 10	DoFK	53,8	50,4	37,3	1,55	1,05	0,89	0,34	3,2	1,5	4,7	ja	-	-

Tab. 8.4: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben

8.3.2 Partikelgrößenverteilung

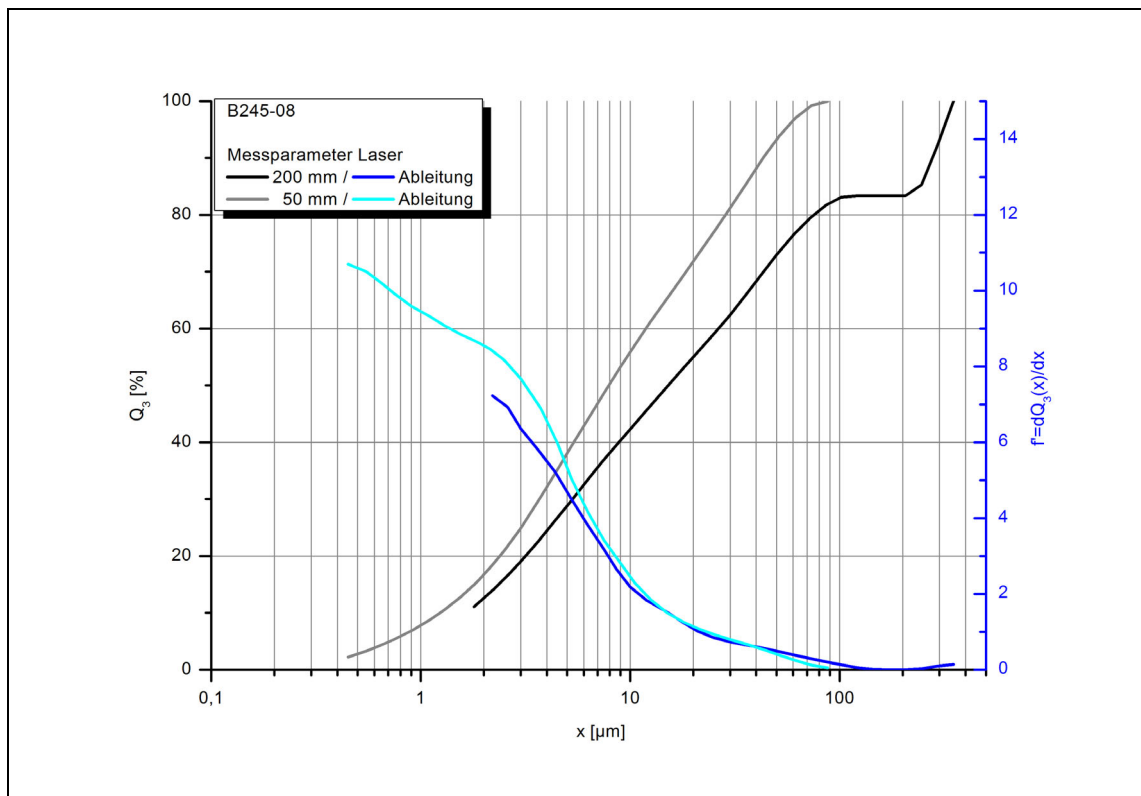


Abb. 8.10 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B245-08

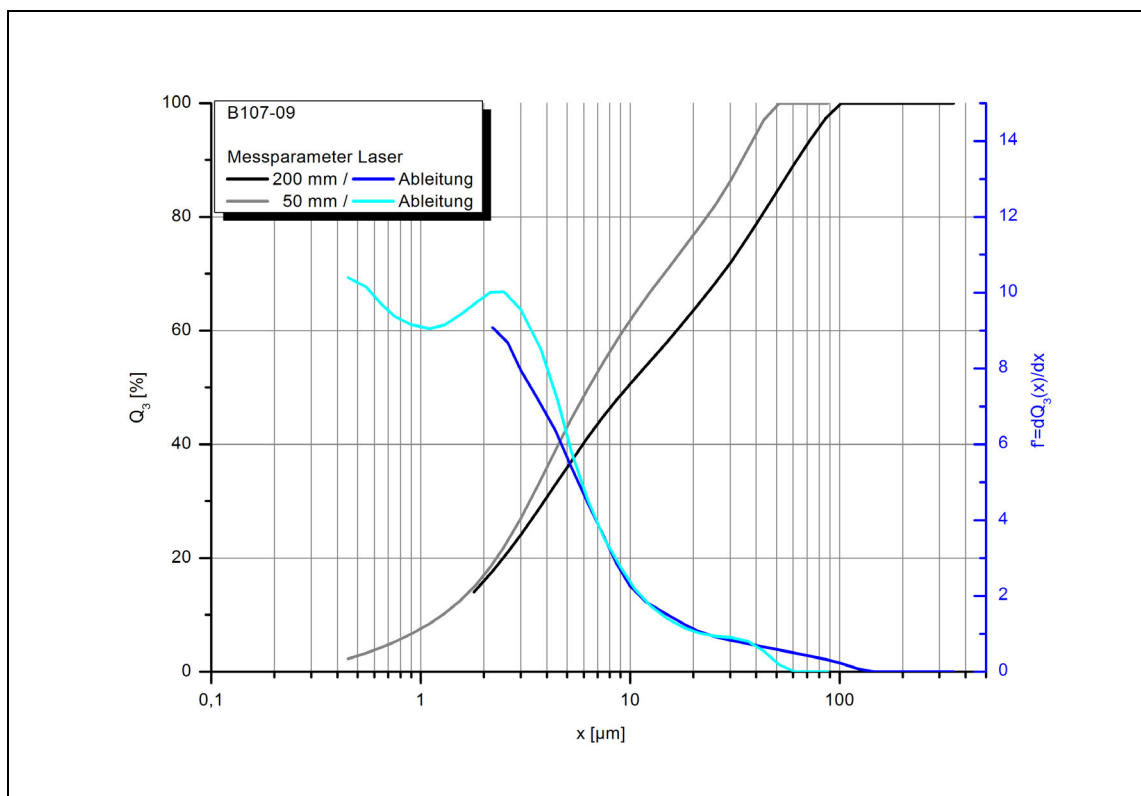


Abb. 8.11 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B107-09

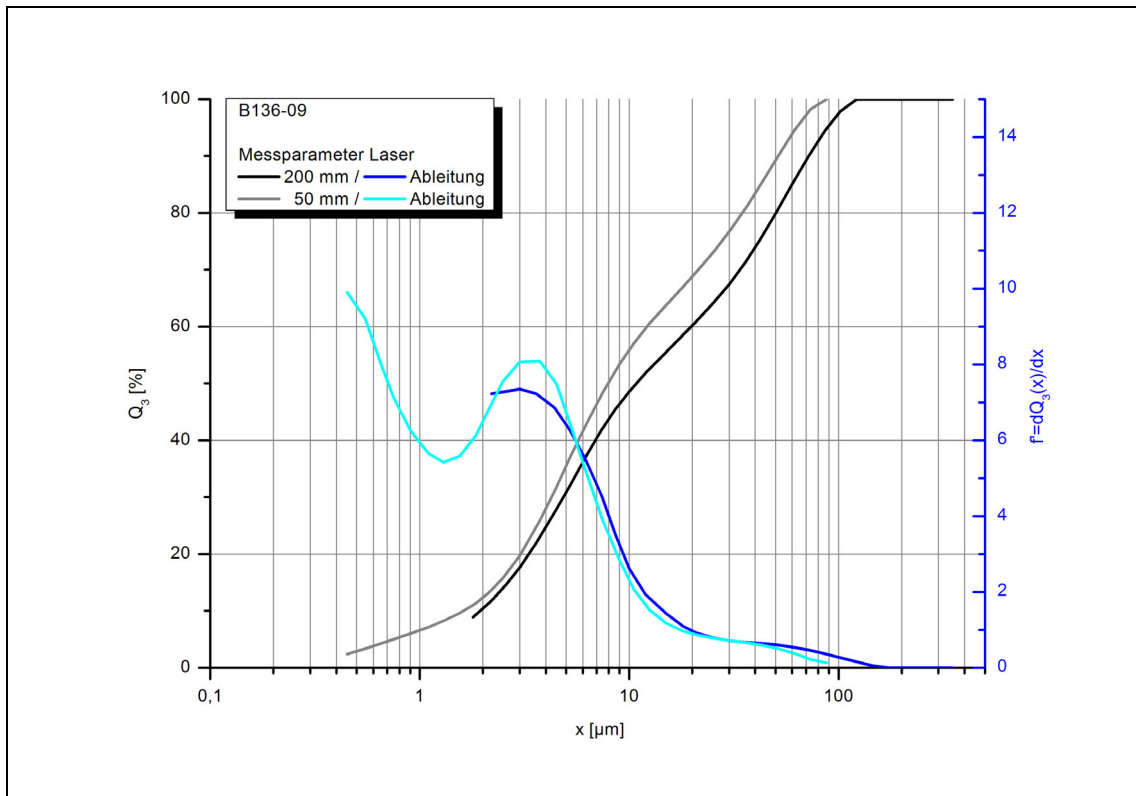


Abb. 8.12 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B136-09

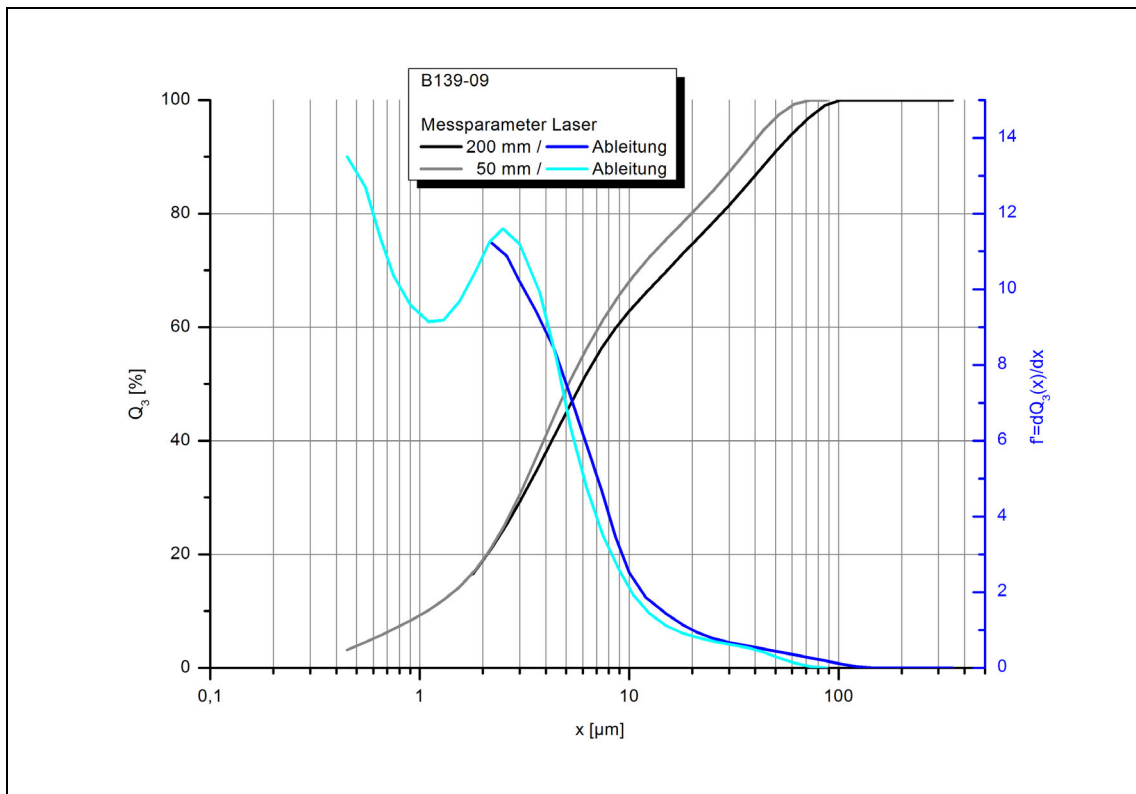


Abb. 8.13 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B139-09

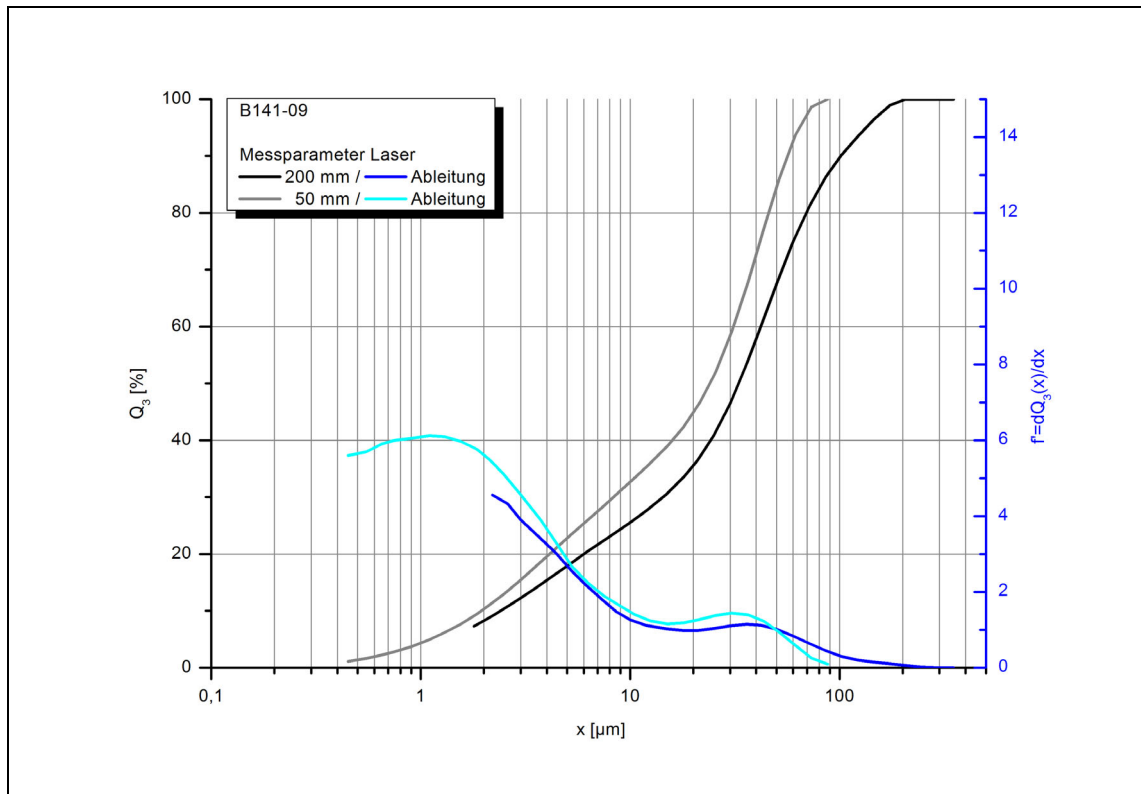


Abb. 8.14 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B141-09

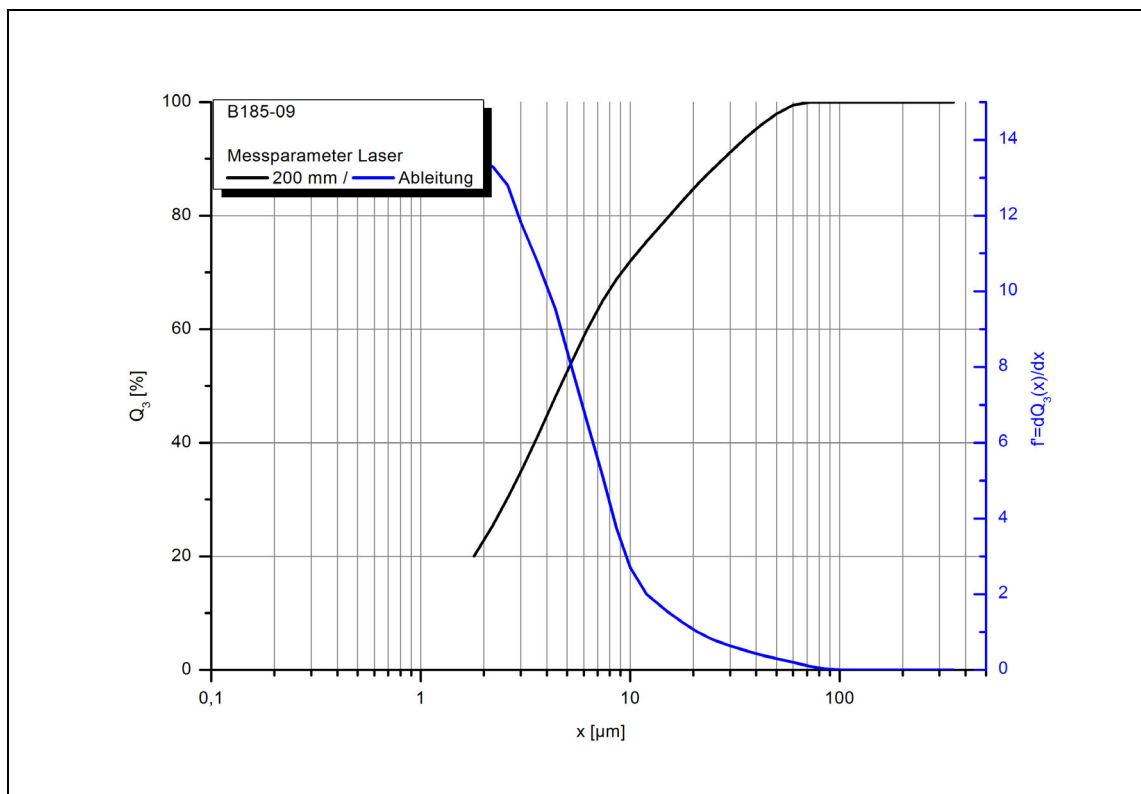


Abb. 8.15 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B185-09

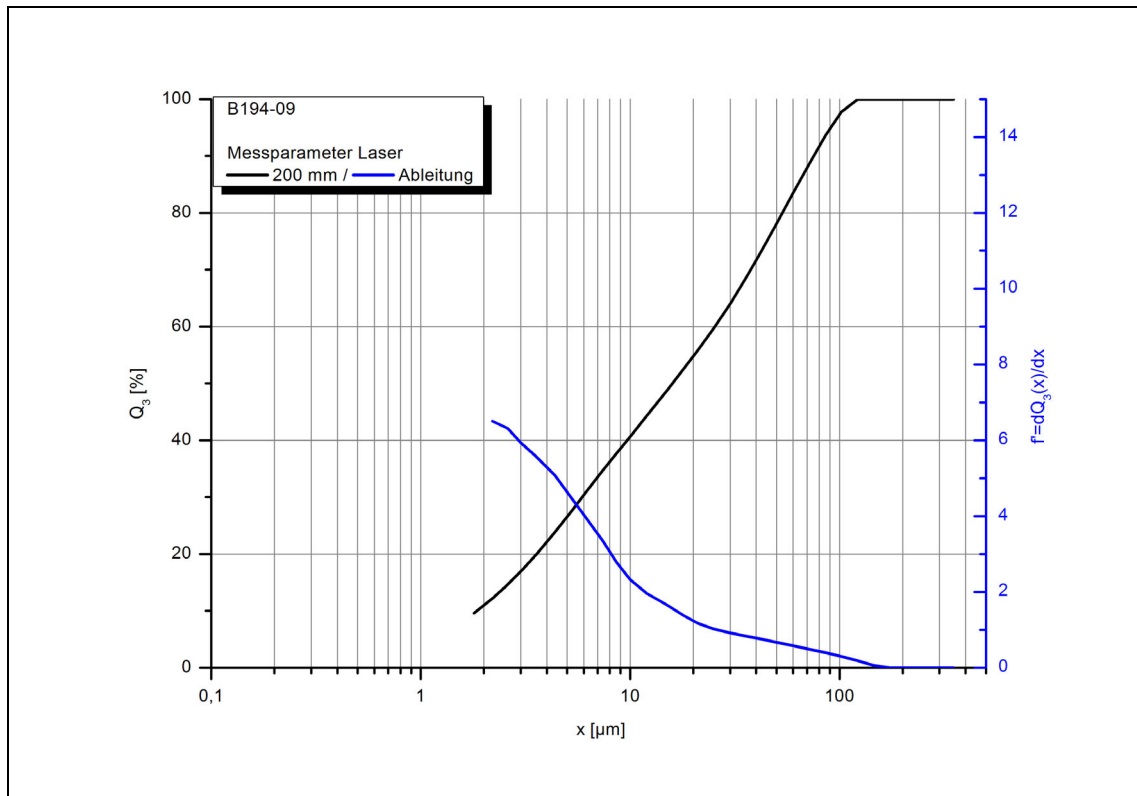


Abb. 8.16 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B194-09

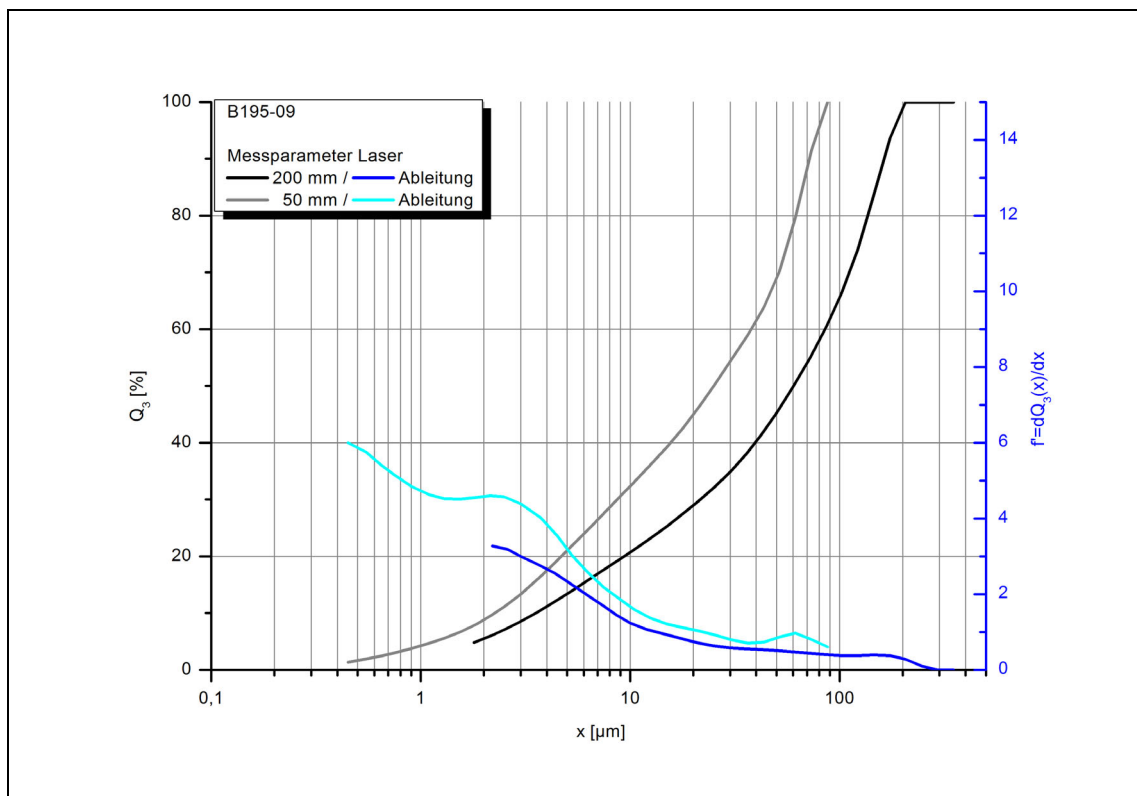


Abb. 8.17 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B195-09

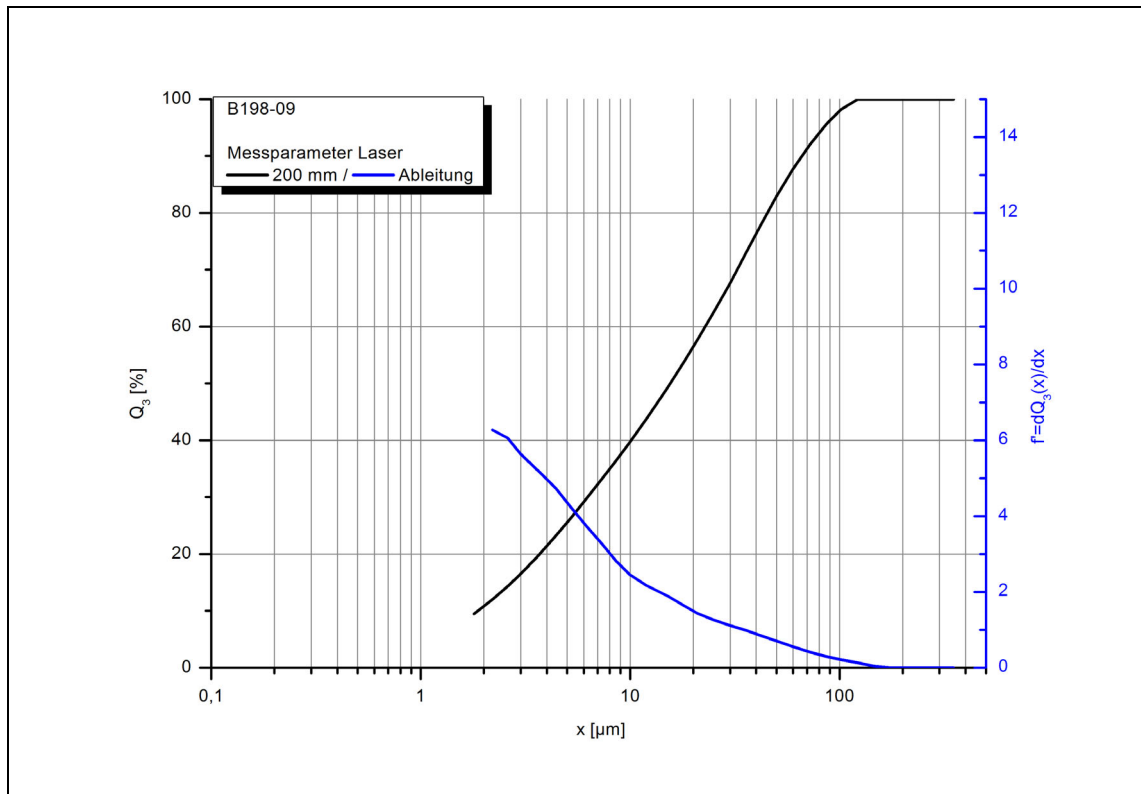


Abb. 8.18 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B198-09

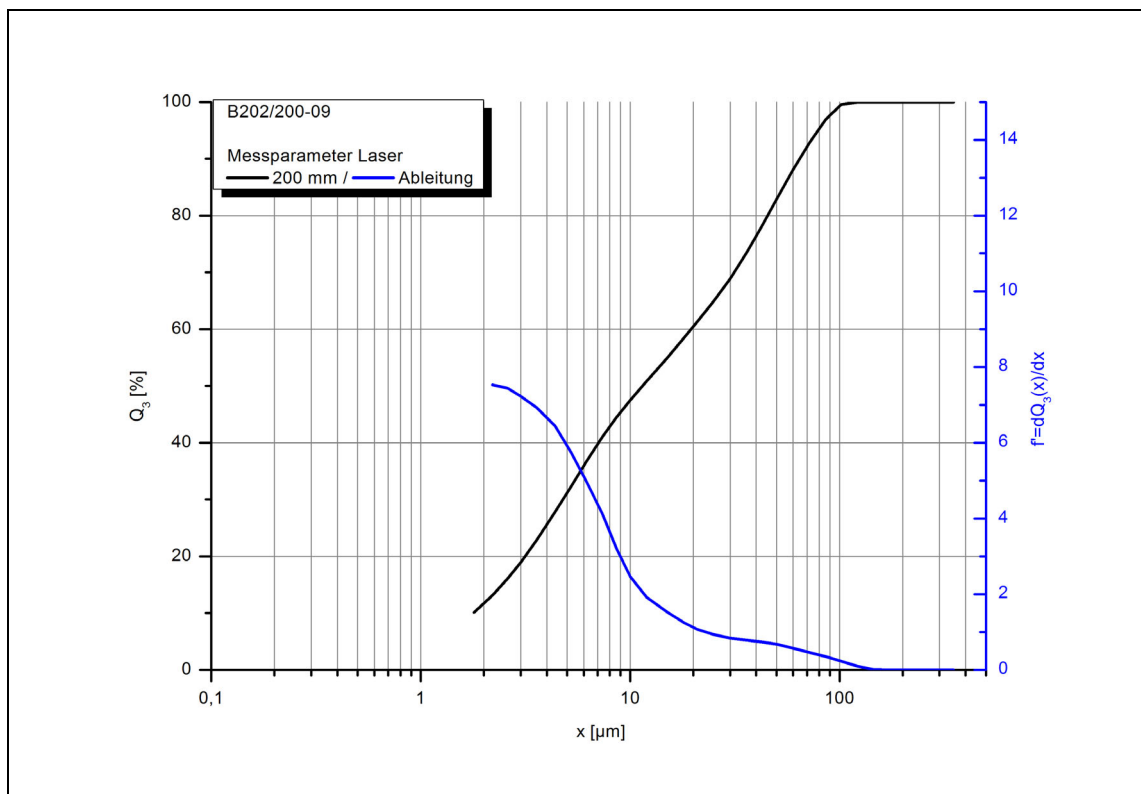


Abb. 8.19 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B202/200-09

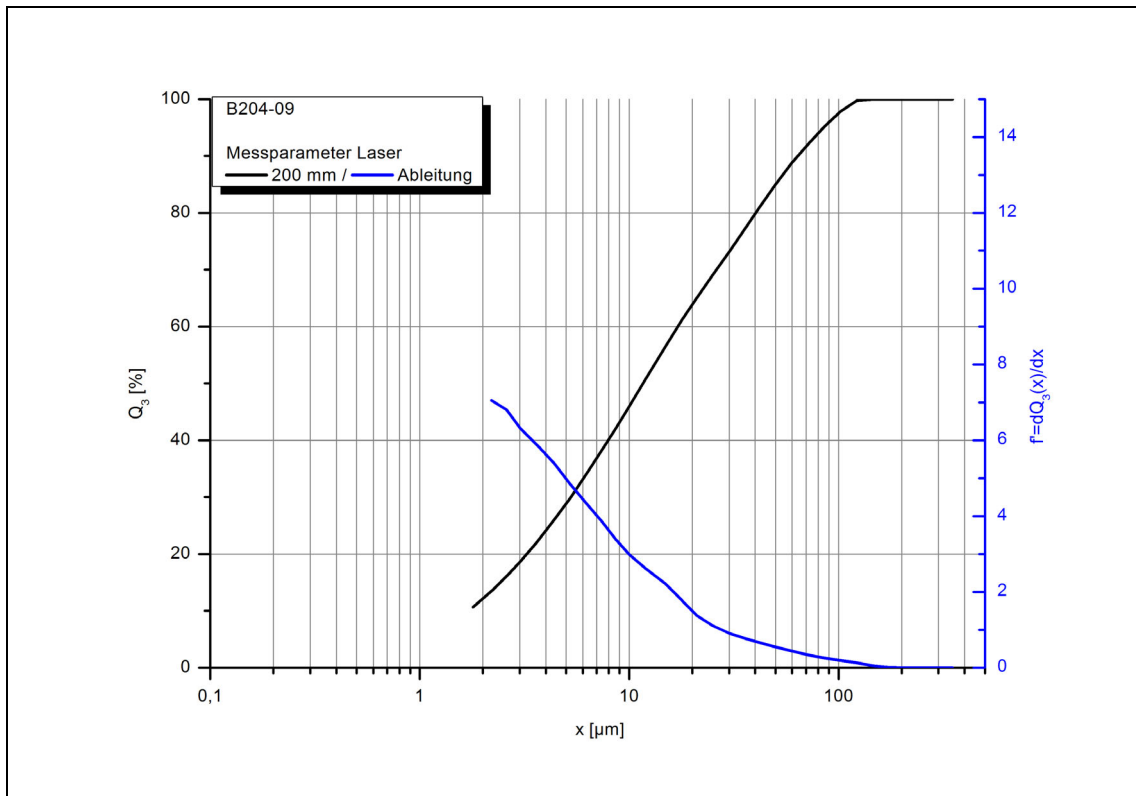


Abb. 8.20 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B204-09

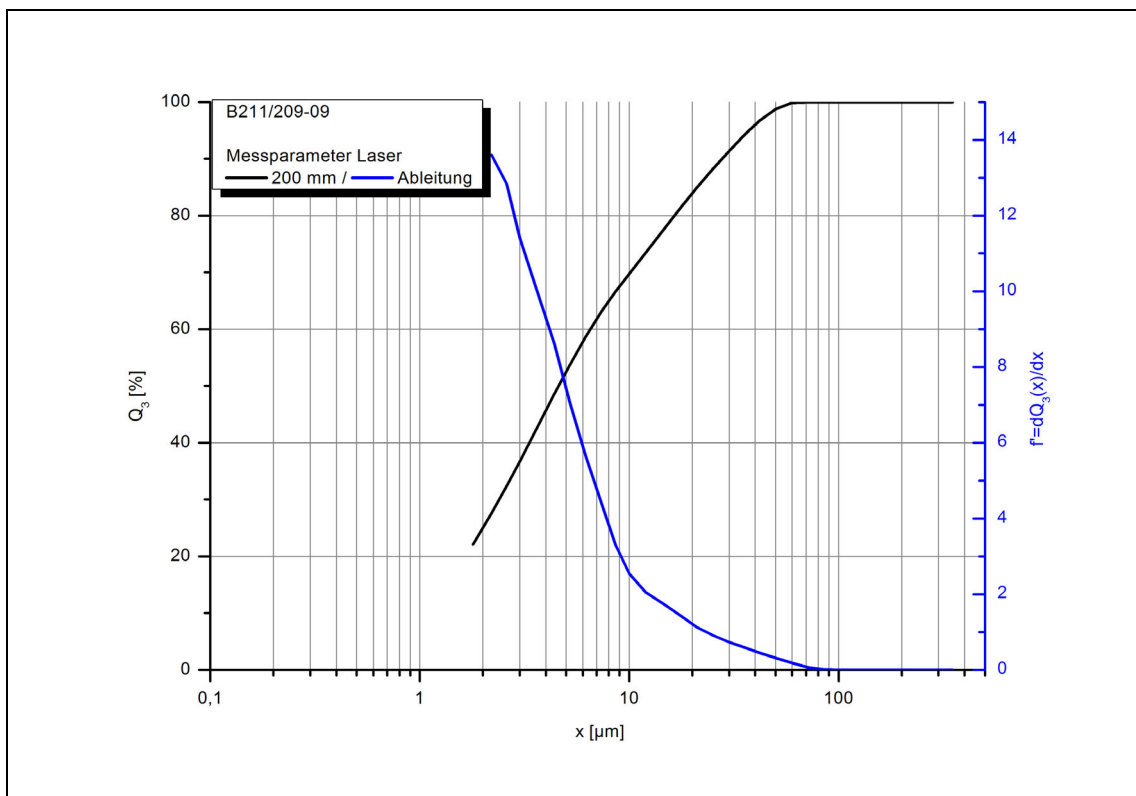


Abb. 8.21 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B211/209-09

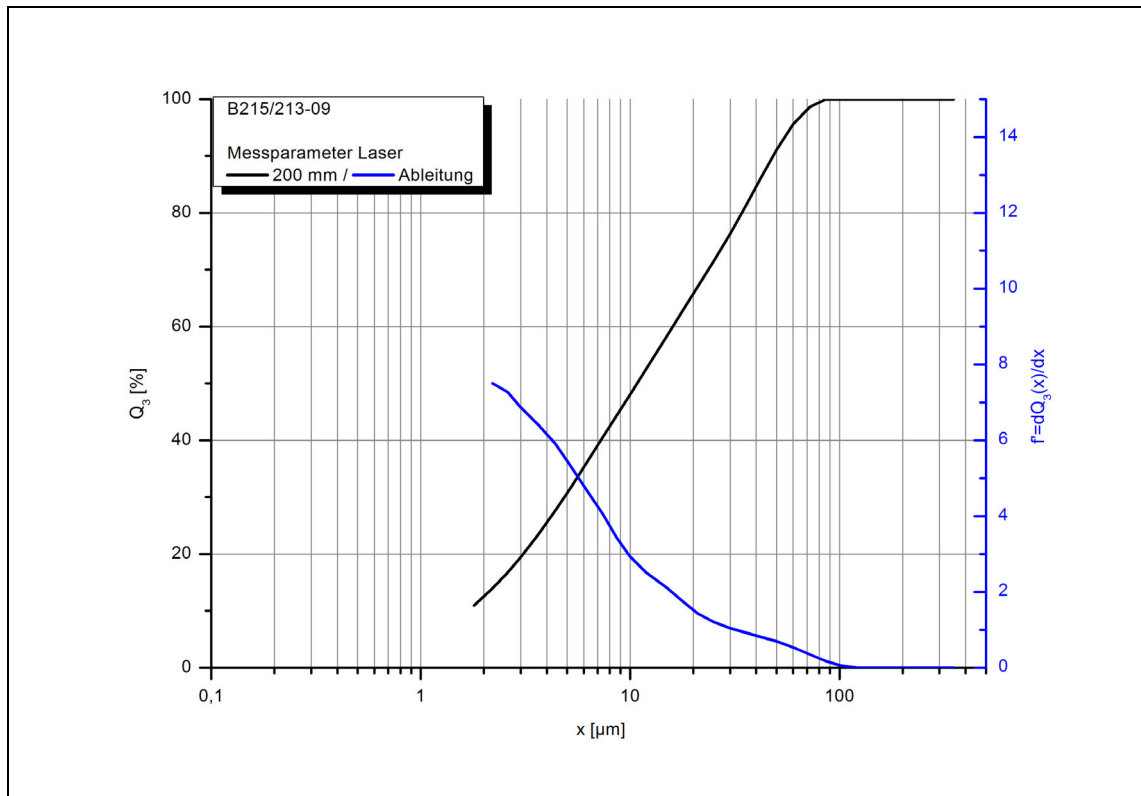


Abb. 8.22 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B215/213-09

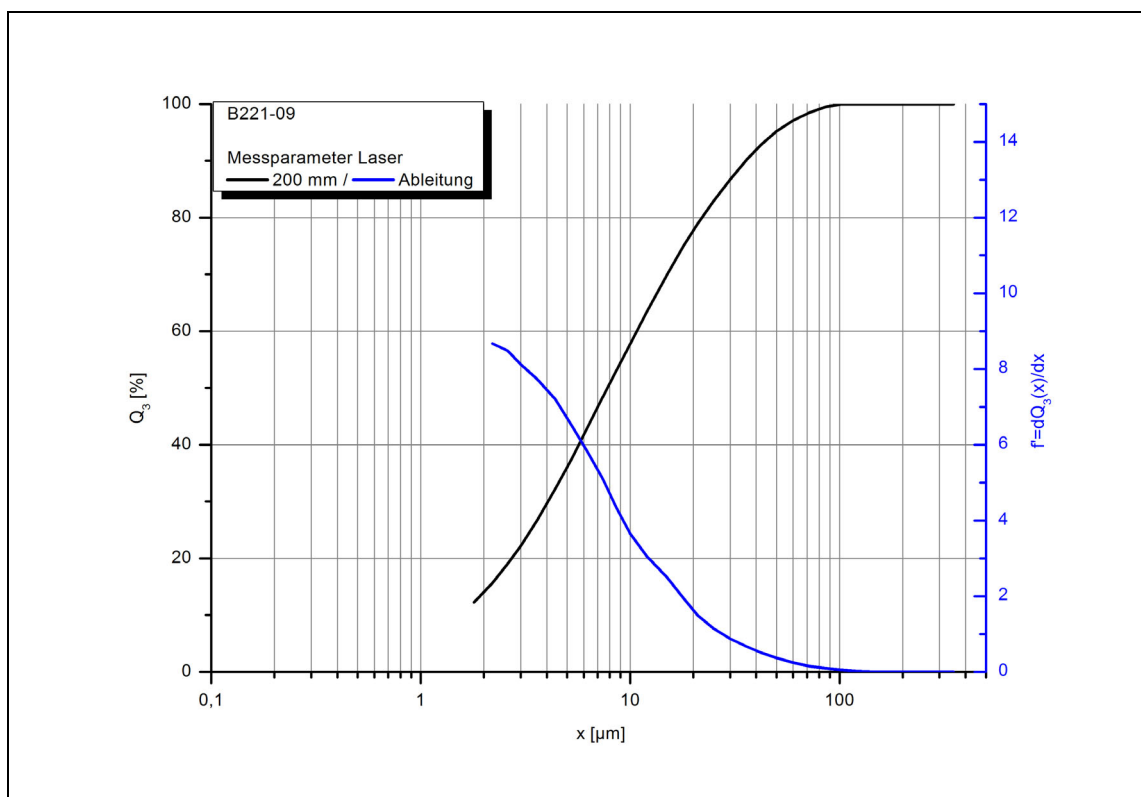


Abb. 8.23 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B221-09

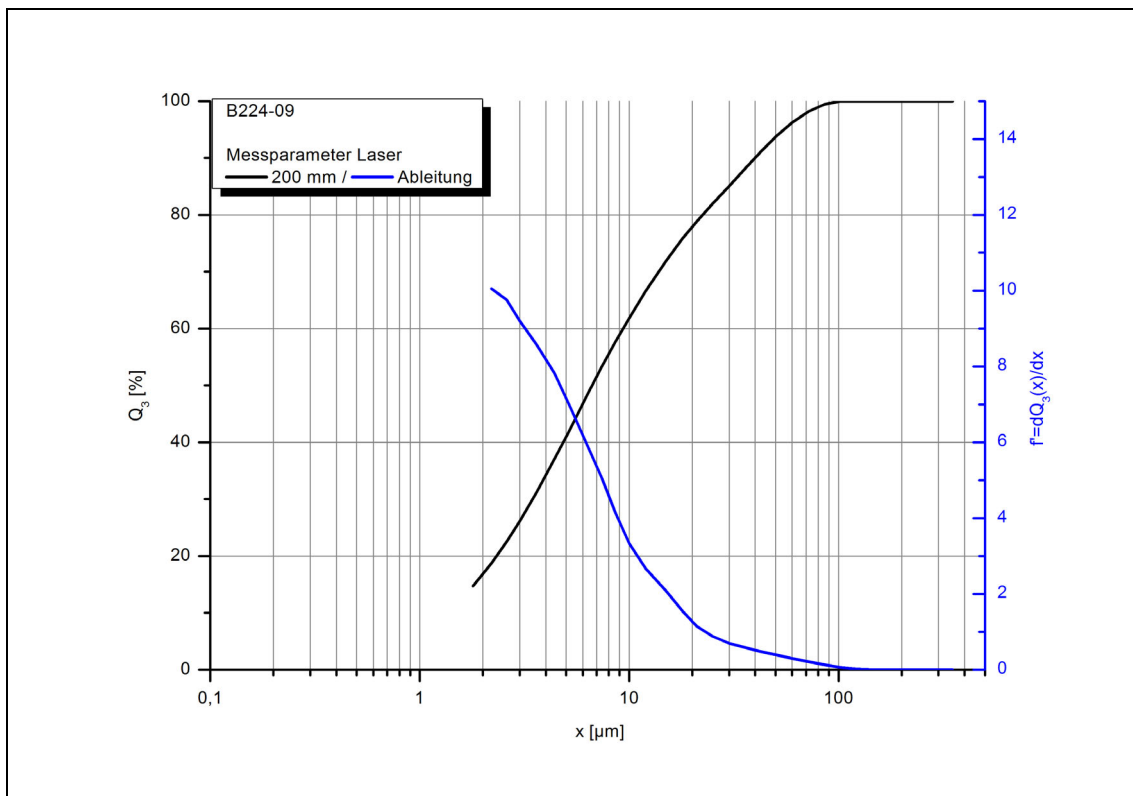


Abb. 8.24 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B224-09

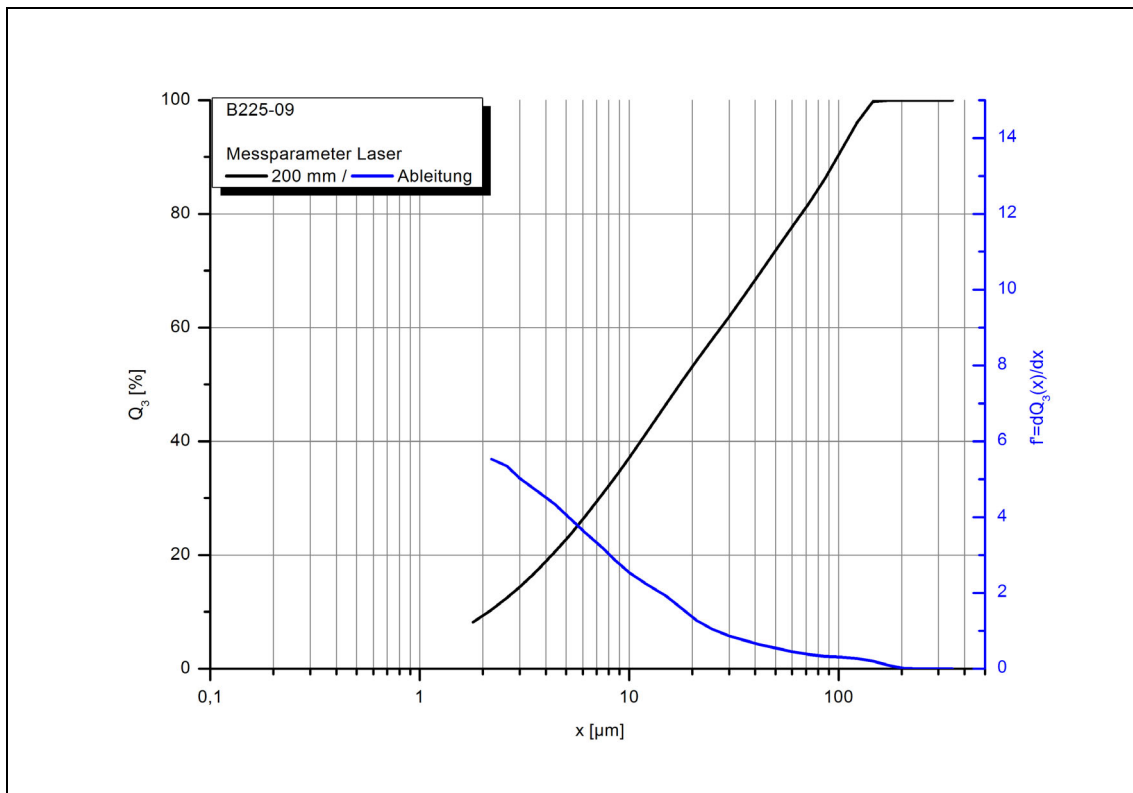


Abb. 8.25 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B225-09

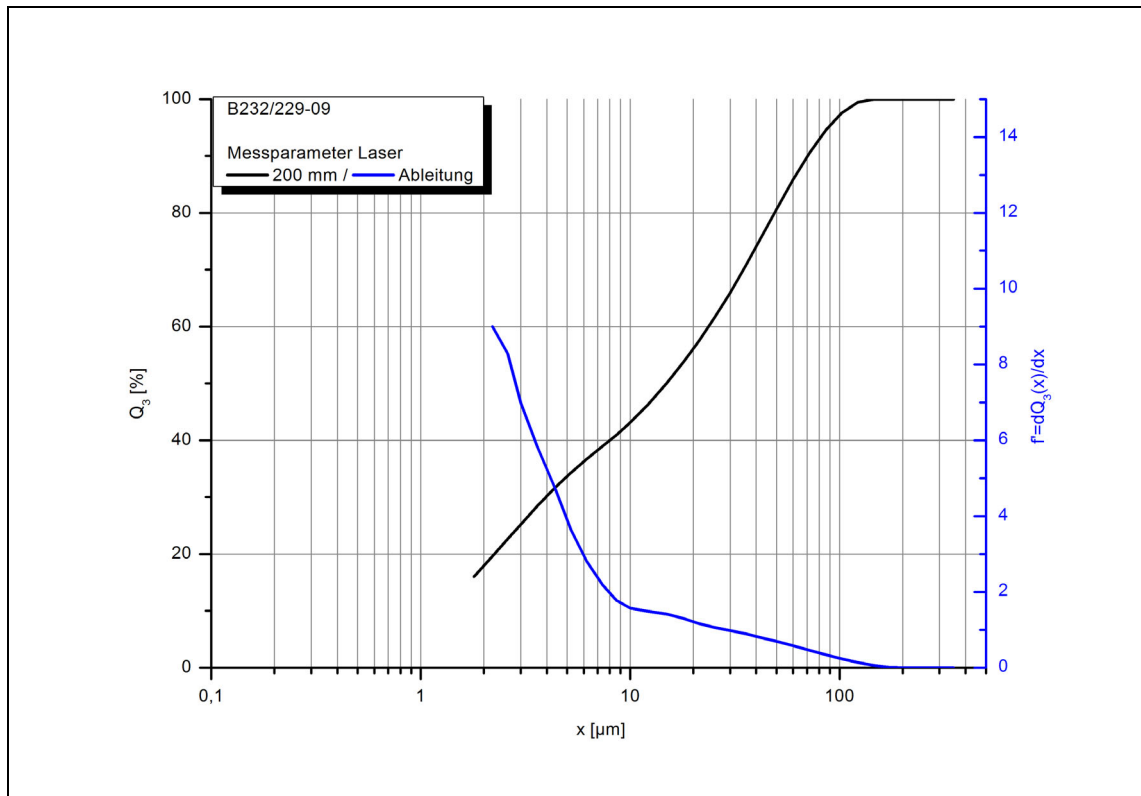


Abb. 8.26 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B232/229-09

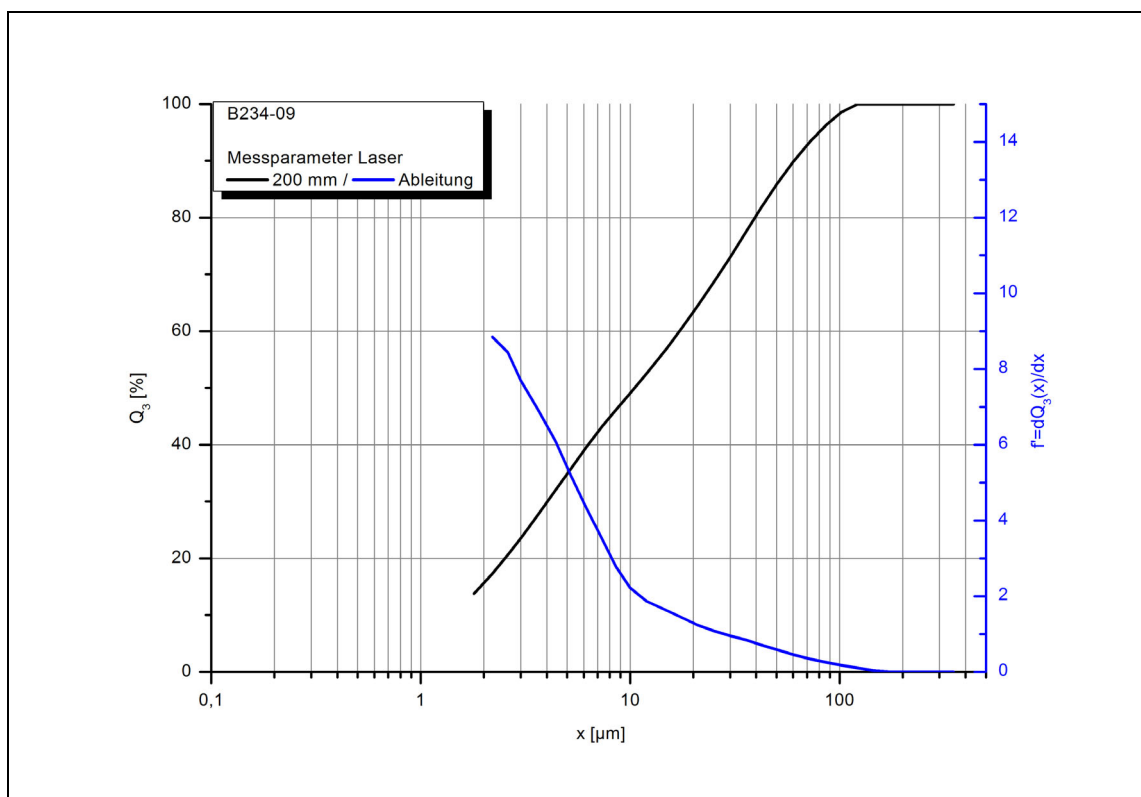


Abb. 8.27 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B234-09

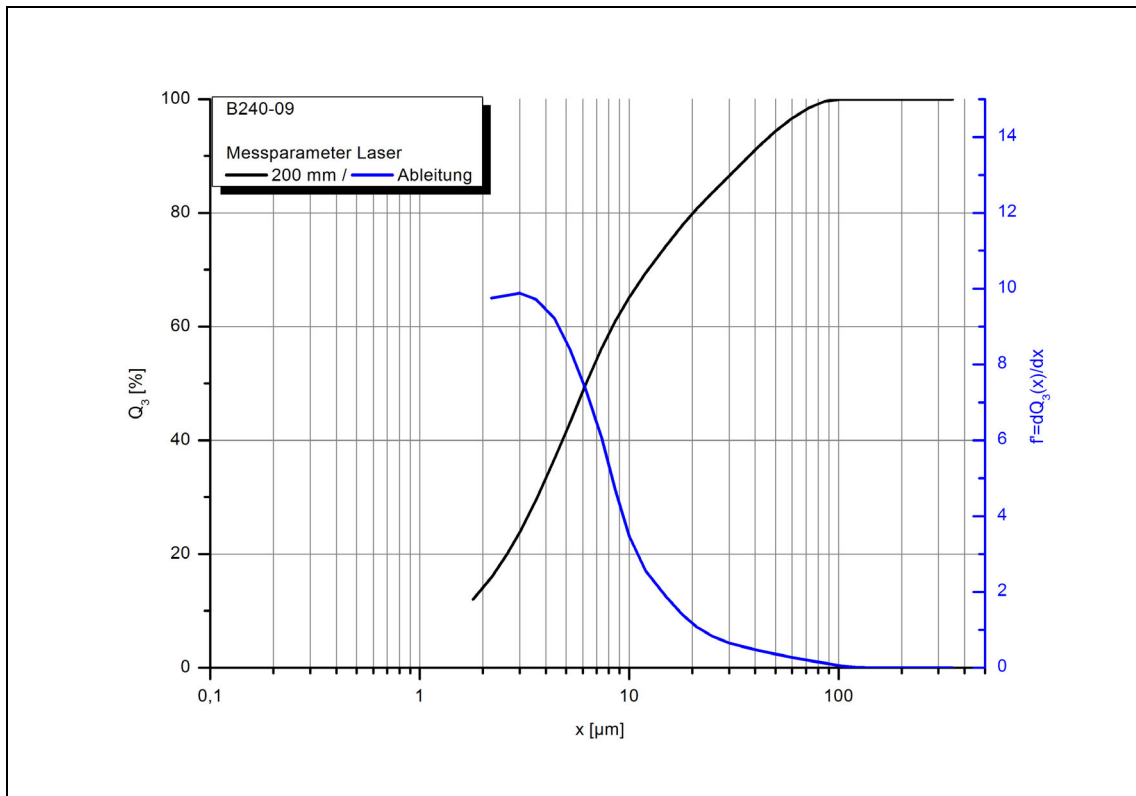


Abb. 8.28 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B240-09

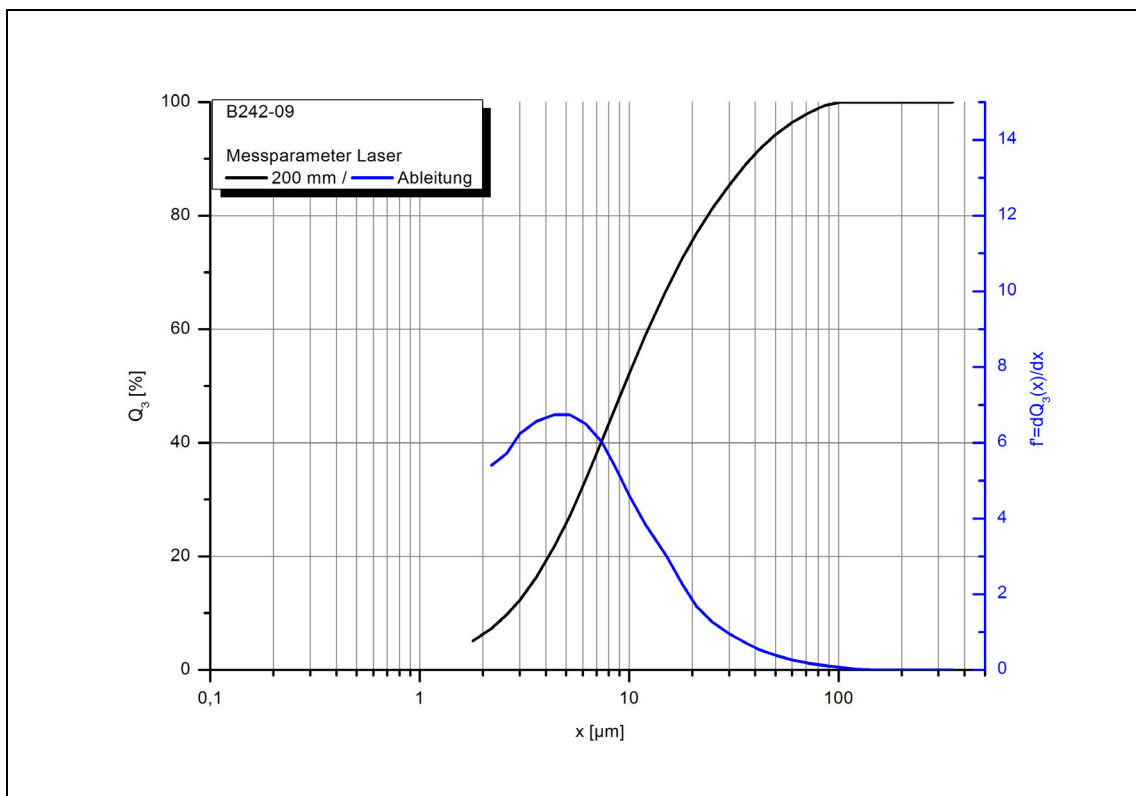


Abb. 8.29 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B204-09

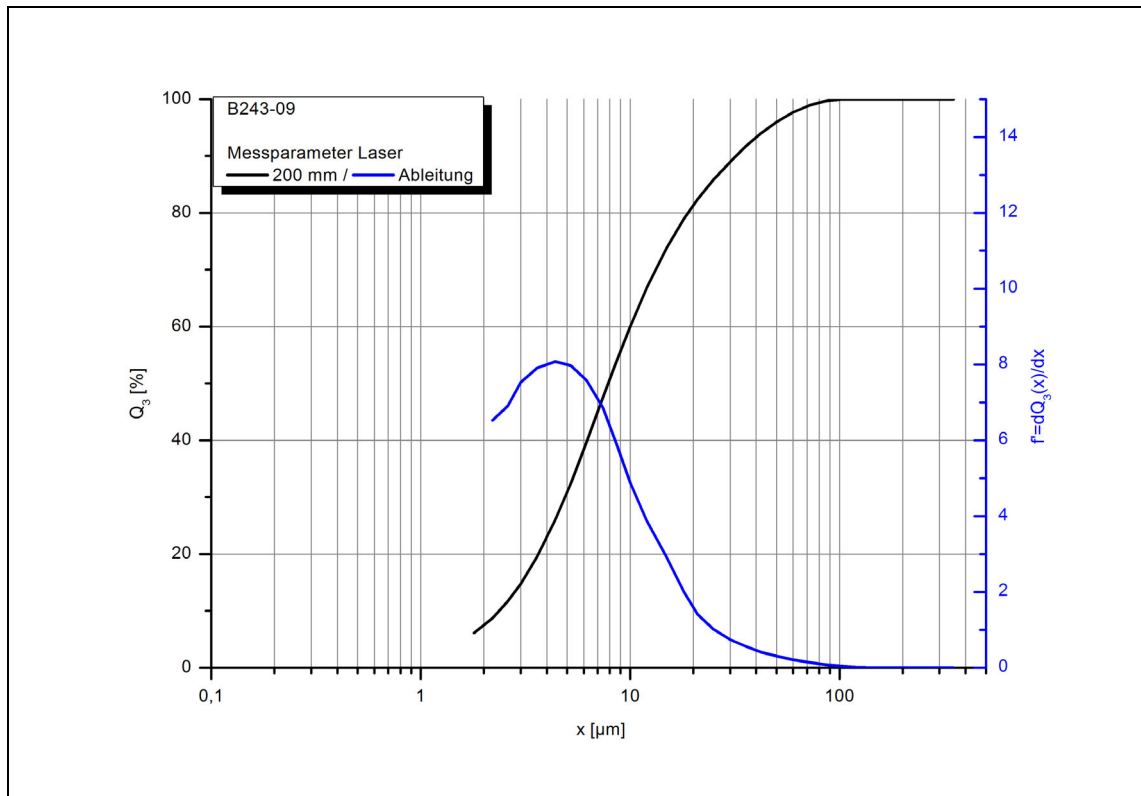


Abb. 8.30 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B243-09

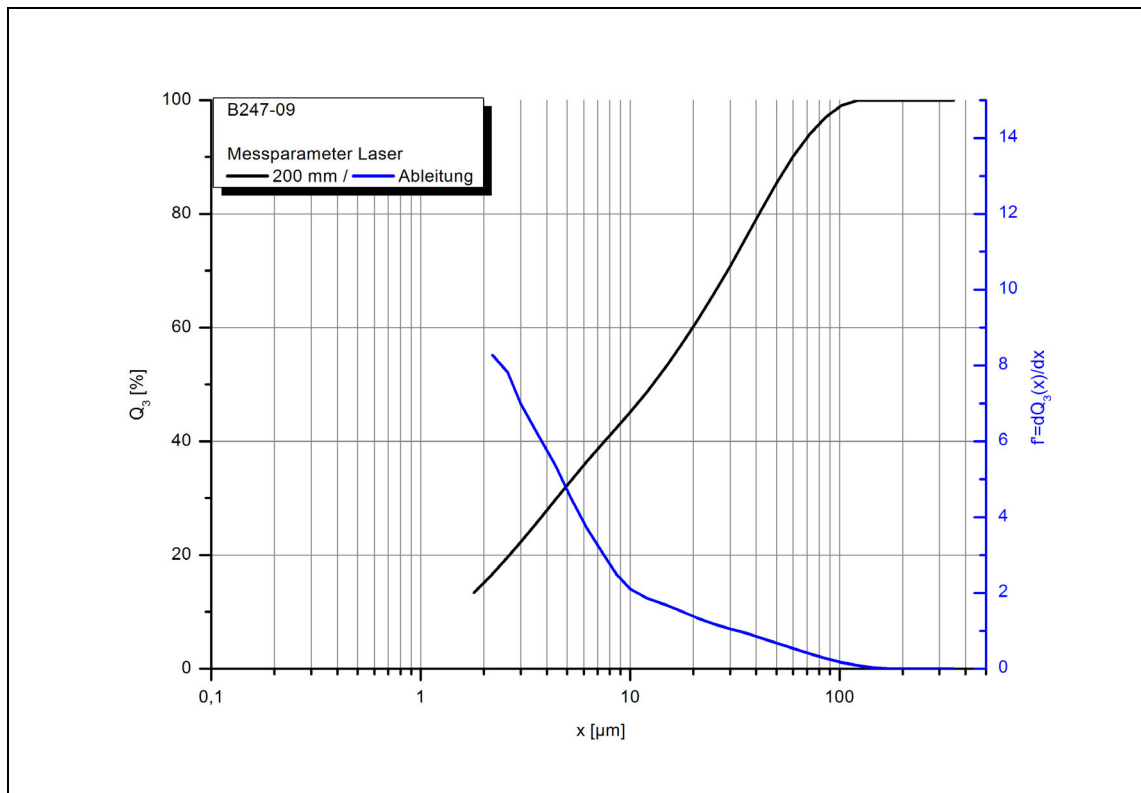


Abb. 8.31 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B247-09

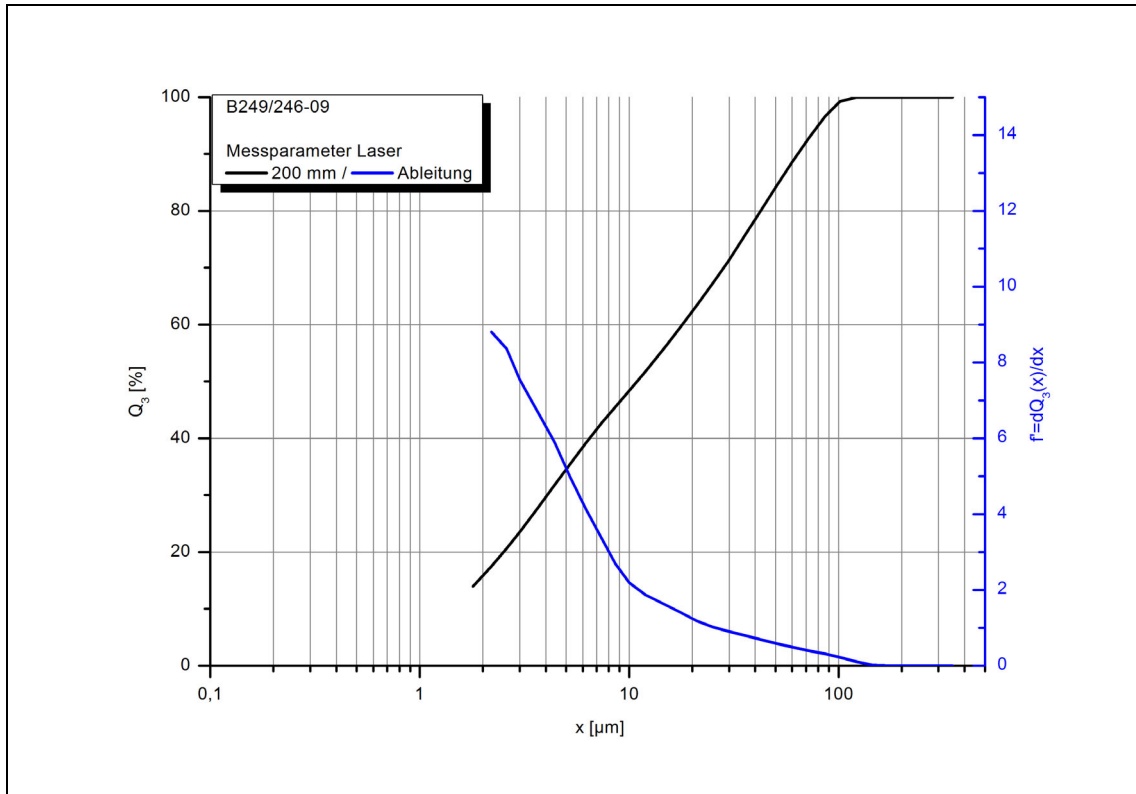


Abb. 8.32 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B249/246-09

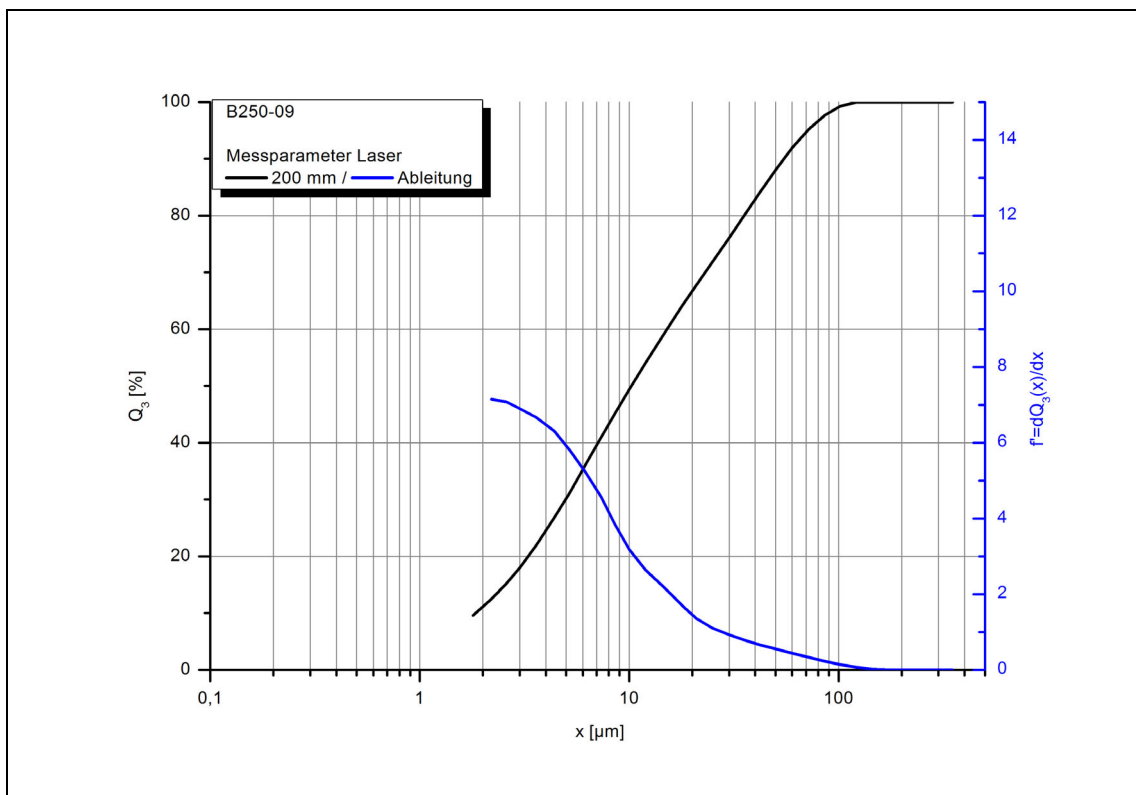


Abb. 8.33 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B250-09

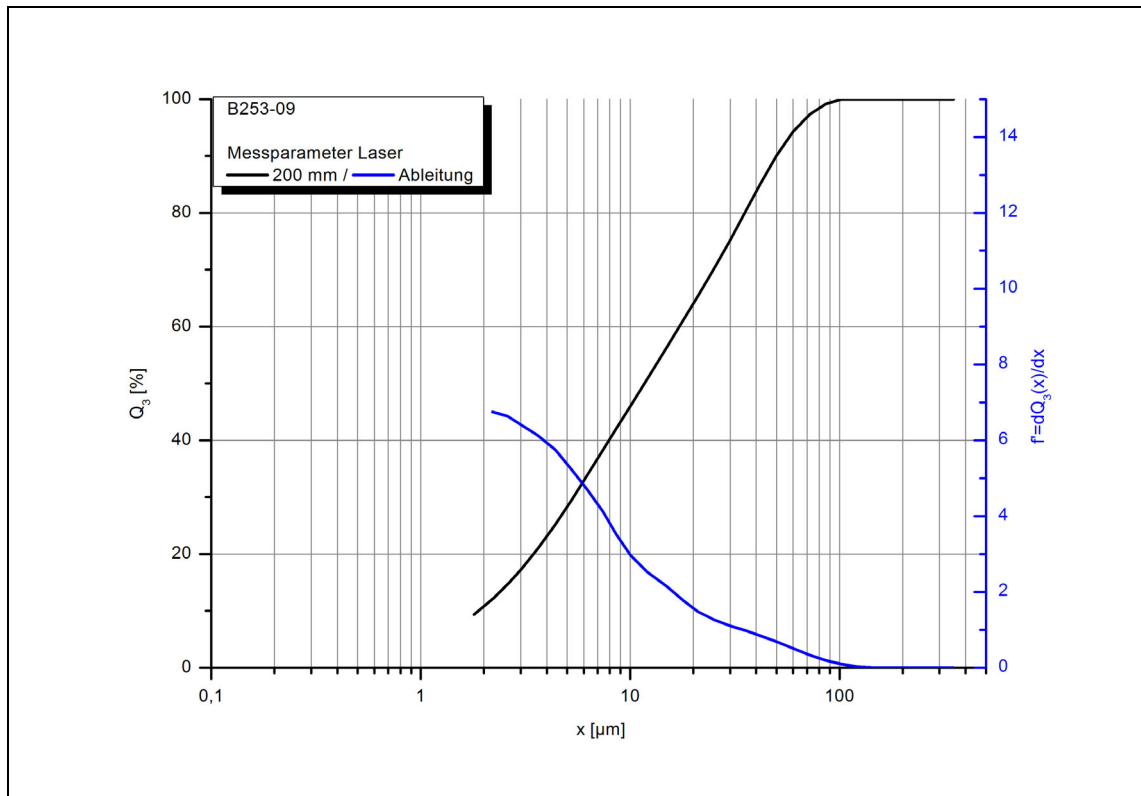


Abb. 8.34 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B253-09

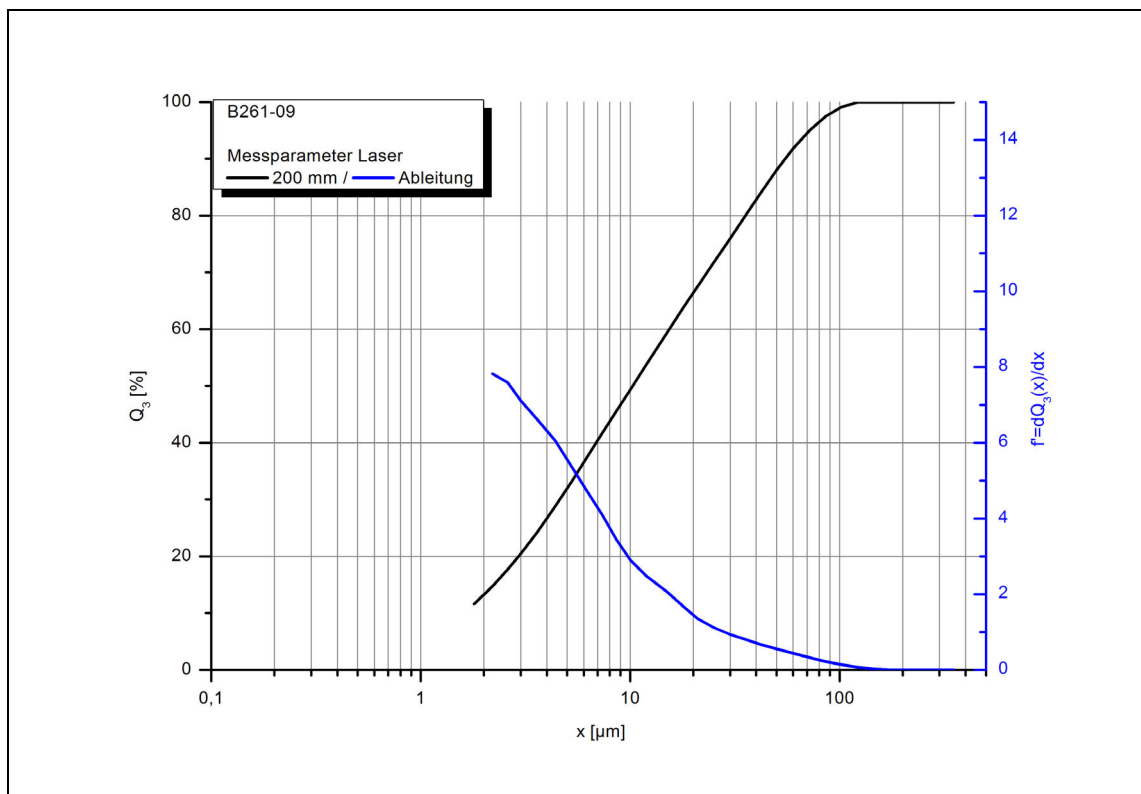


Abb. 8.35 Partikelsummenverteilung und Dichteverteilung (Ableitung der Summenverteilung), Probe B261-09

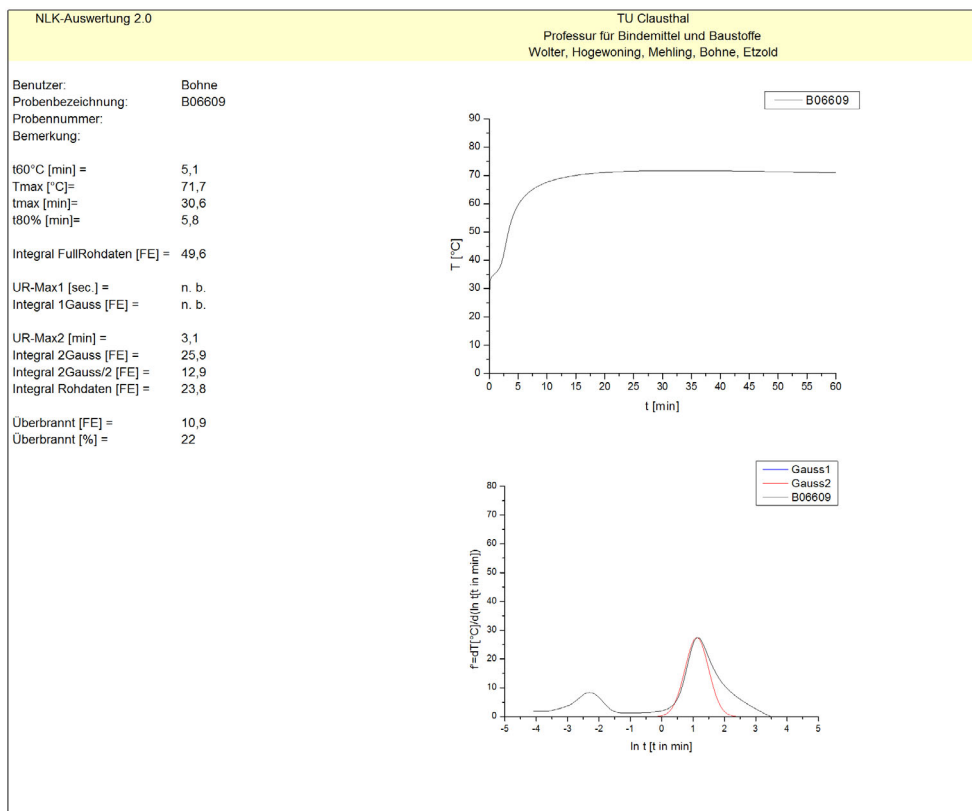
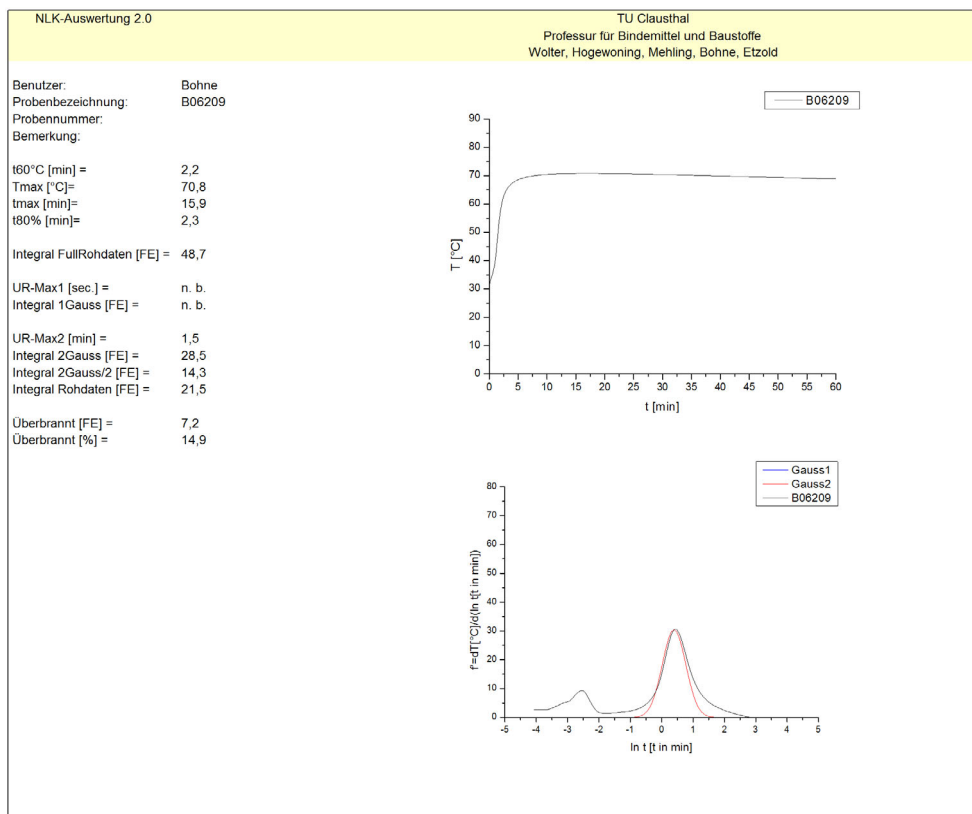
8.3.3 Reaktivität

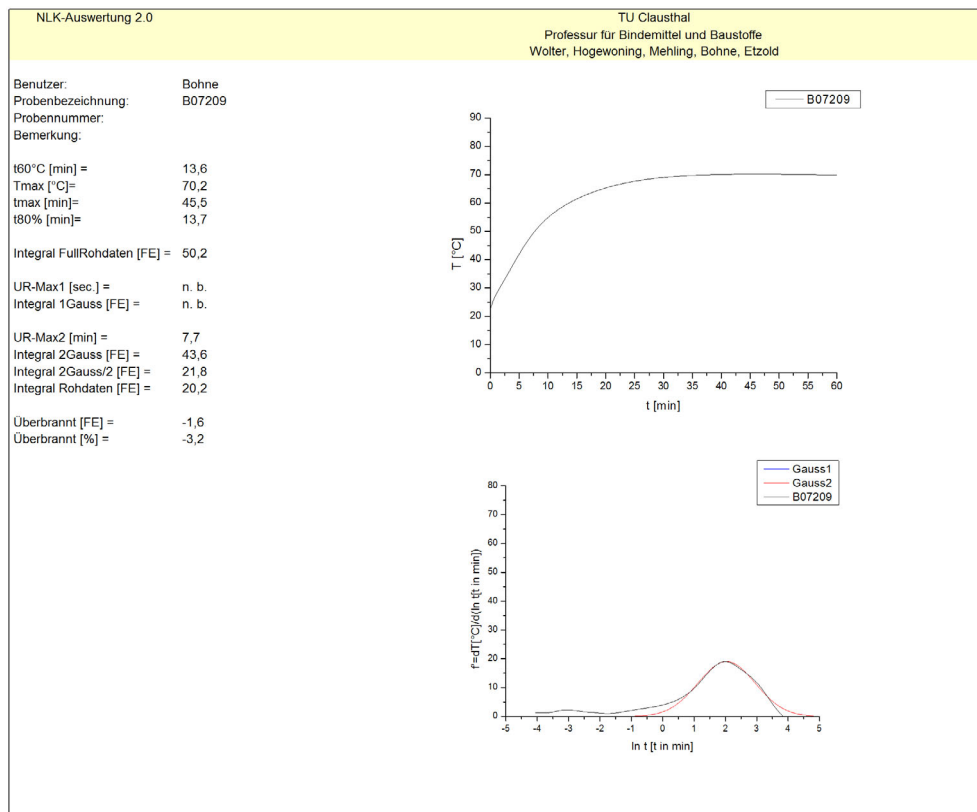
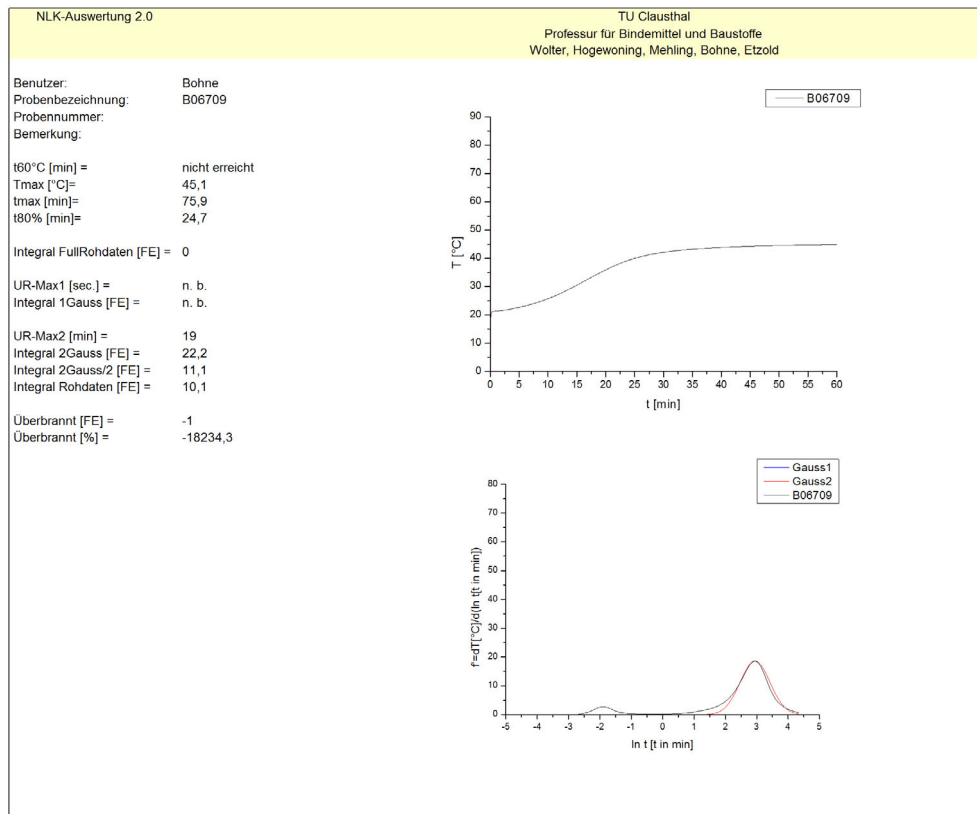
8.3.3.1 Zahlenwerte der adiabaten Korrektur

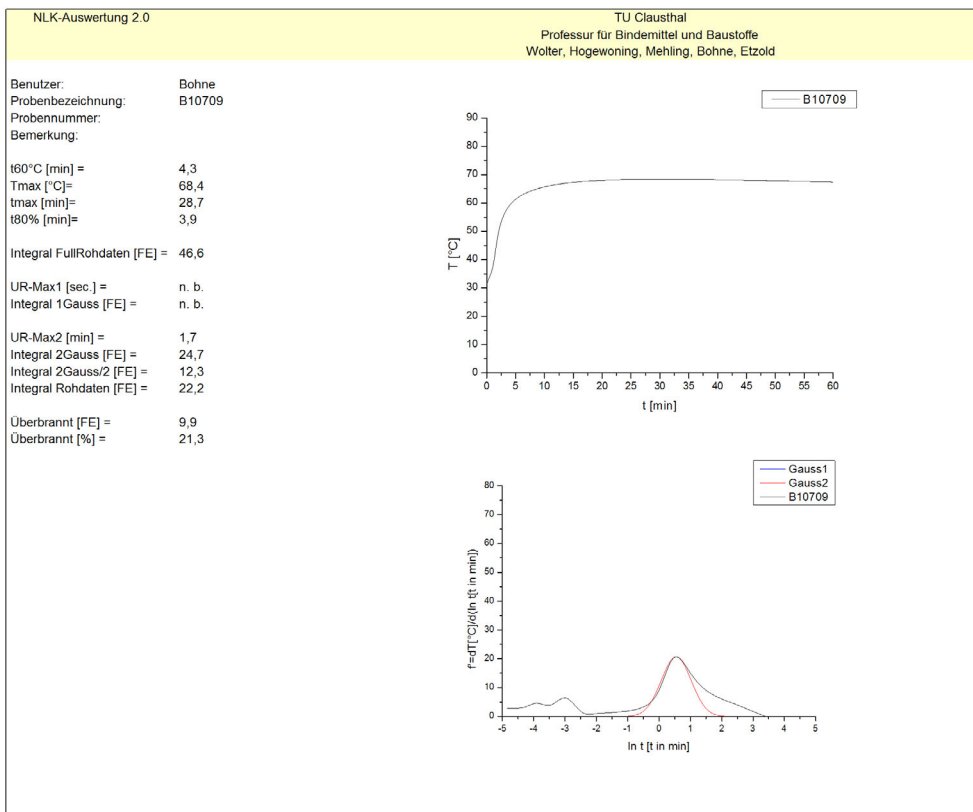
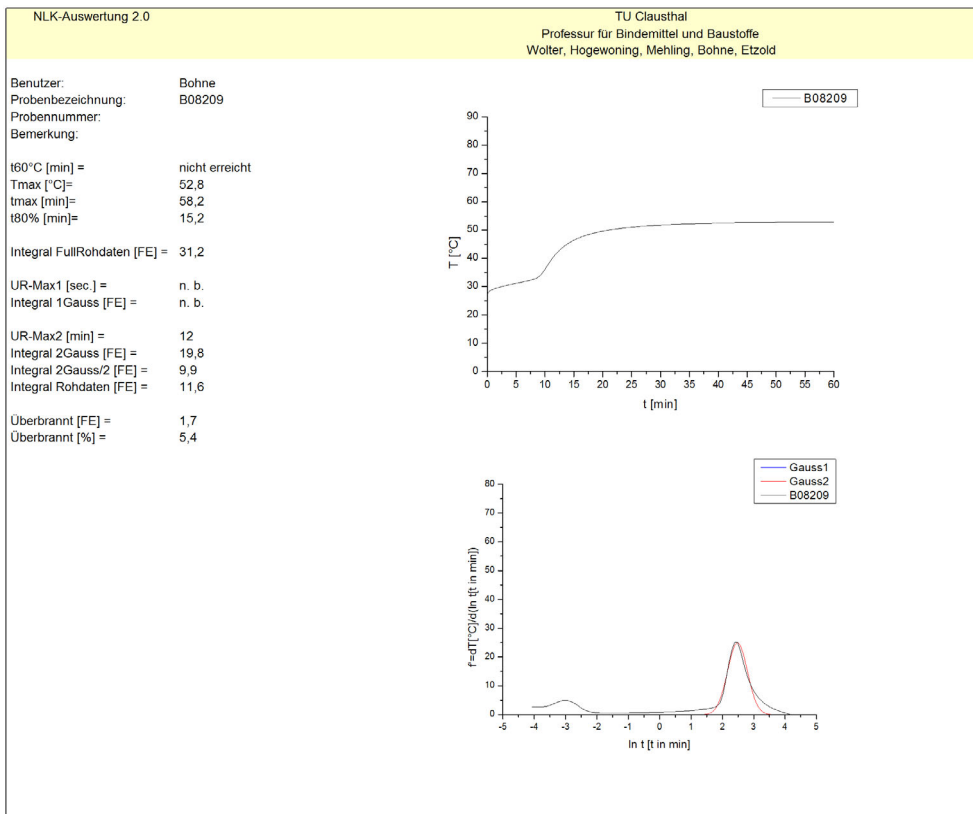
Probe		B07/10		B014/10		B015/10		B021/10	
Rohdaten/ Parameter	unkorrigiert	adiabat korrigiert	unkorrigiert	adiabat korrigiert	unkorrigiert	adiabat korrigiert	unkorrigiert	adiabat korrigiert	
t ₆₀ [min]	2,0	2,0	2,0	2,0	8,4	8,3	-	-	
T _{max} [°C]	74,6	77,2	72,1	74,7	66,0	69,4	43,5	47,1	
t _{max} [min]	16,1	71,5	14,9	71,5	31,2	84,5	80,6	84,2	
t _{u80} [min]	2,5	2,9	2,2	2,5	6,6	7,9	22,7	31,4	
UR-Max2 [min]	1,5	1,6	1,3	1,3	4,3	4,3	16,4	16,4	
Integral Gauss2 [FE]	35,7	35,5	29,1	28,7	28,4	28,6	18,9	19,1	
Probe		B027/10		B032/10		B037/10		B049/10	
Rohdaten/ Parameter	unkorrigiert	adiabat korrigiert	unkorrigiert	adiabat korrigiert	unkorrigiert	adiabat korrigiert	unkorrigiert	adiabat korrigiert	
t ₆₀ [min]	11,3	11,0	2,5	2,5	4,4	4,4	1,8	1,8	
T _{max} [°C]	64,3	68,4	68,2	71,0	76,1	79,3	72,3	74,5	
t _{max} [min]	35,6	84,5	16,4	84,5	27,1	84,5	16,2	68,6	
t _{u80} [min]	7,7	9,8	2,4	2,7	6,3	7,6	2,0	2,3	
UR-Max2 [min]	5,1	5,1	1,7	1,7	2,3	2,3	1,1	1,2	
Integral Gauss2 [FE]	31,8	32,0	31,9	31,4	35,1	35,3	31,2	35,4	
Probe		B050/10							
Rohdaten/ Parameter	unkorrigiert	adiabat korrigiert							
t ₆₀ [min]	15,3	14,8							
T _{max} [°C]	68,6	73,2							
t _{max} [min]	50,1	84,2							
t _{u80} [min]	14,1	18,0							
UR-Max2 [min]	9,6	9,6							
Integral Gauss2 [FE]	34,9	38,9							

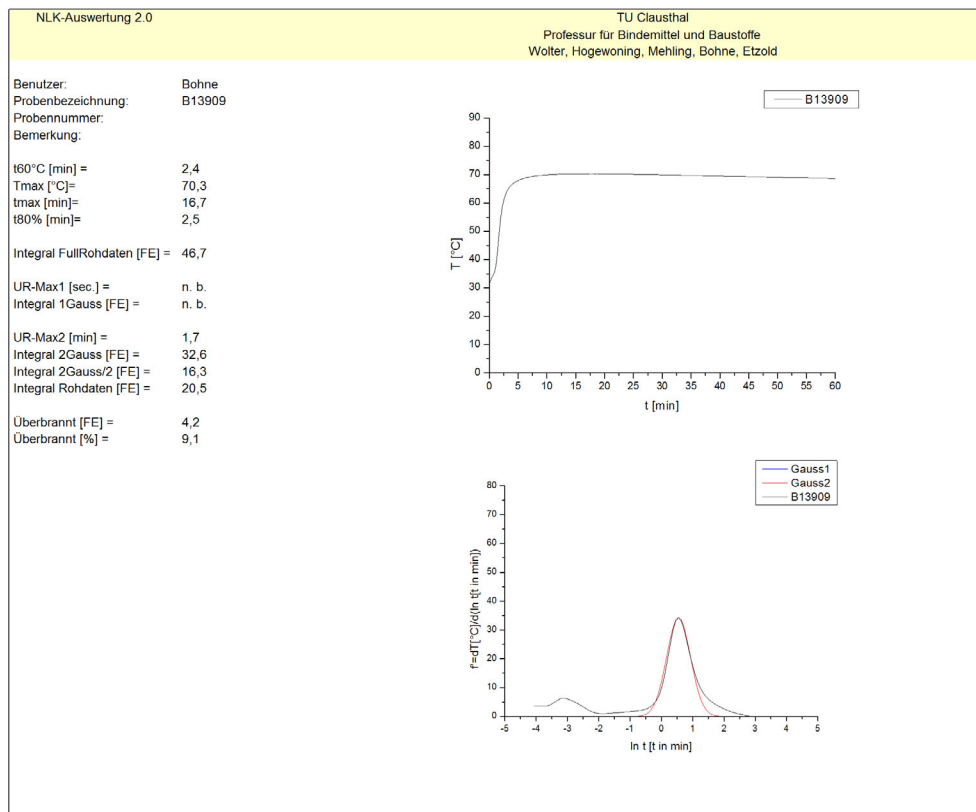
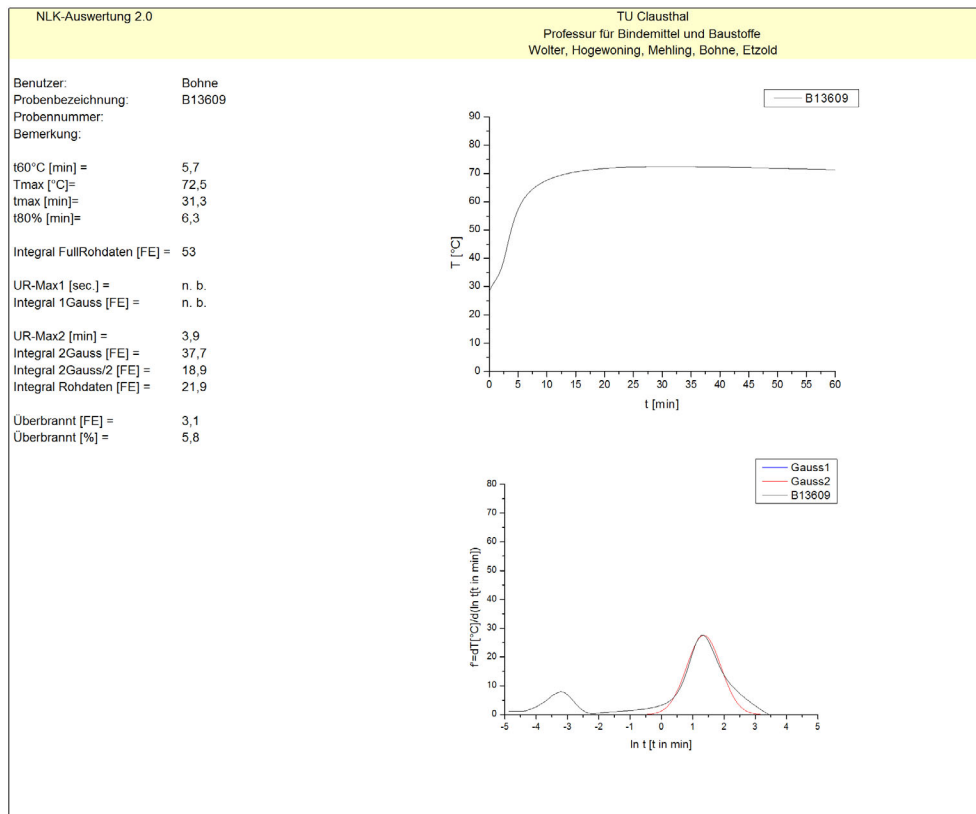
Tab. 8.5 Parameter adiabatisch korrigiert und unkorrigiert

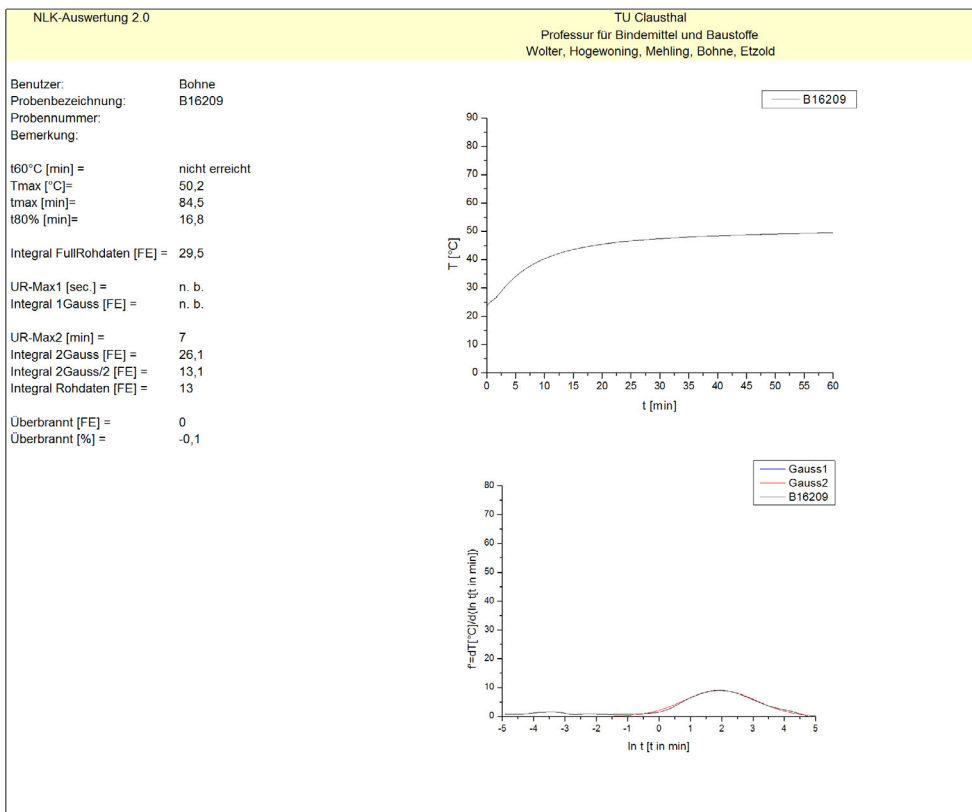
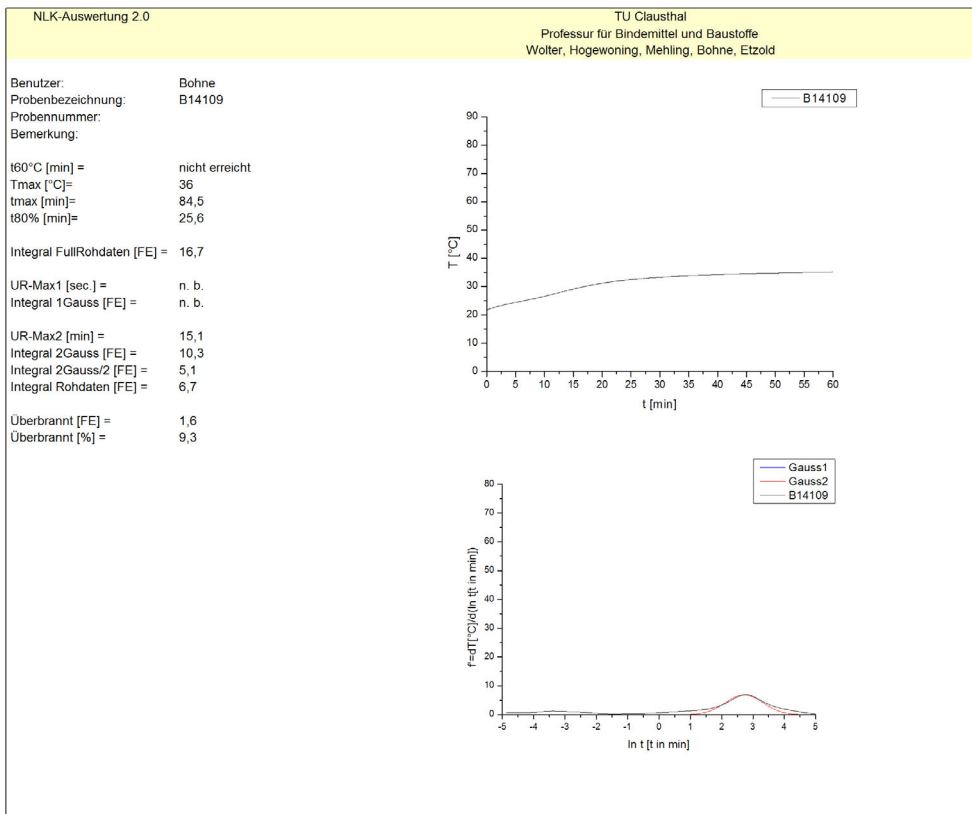
8.3.3.2 Ergebnisblätter Auswertung der Reaktivitätsbestimmung – FS 2

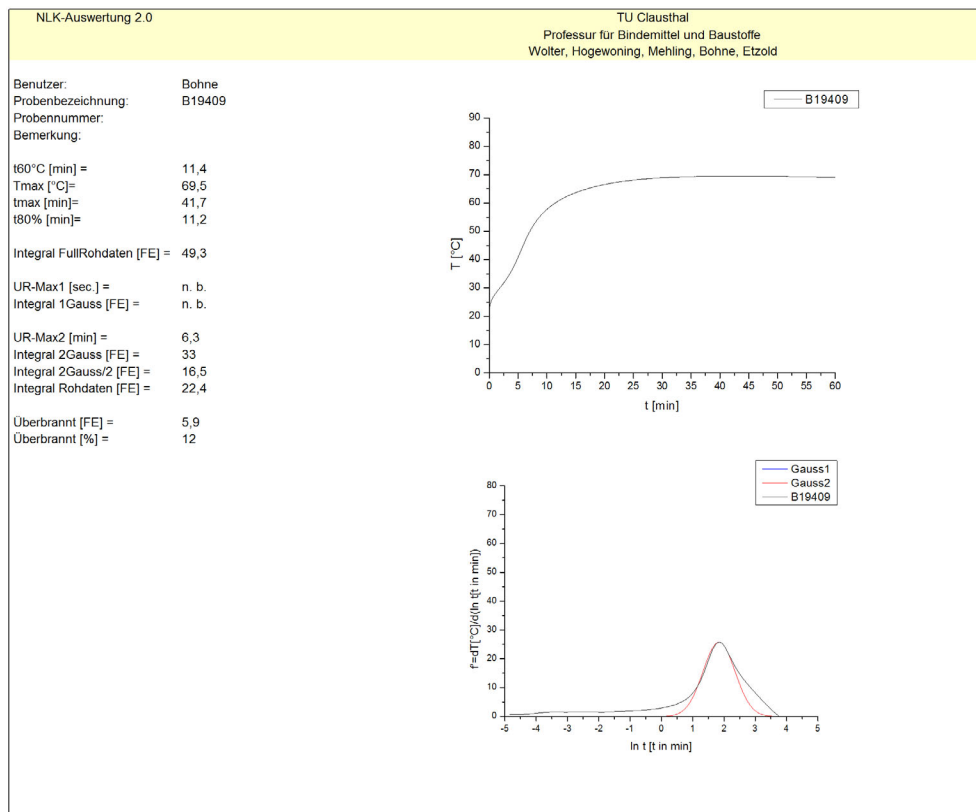
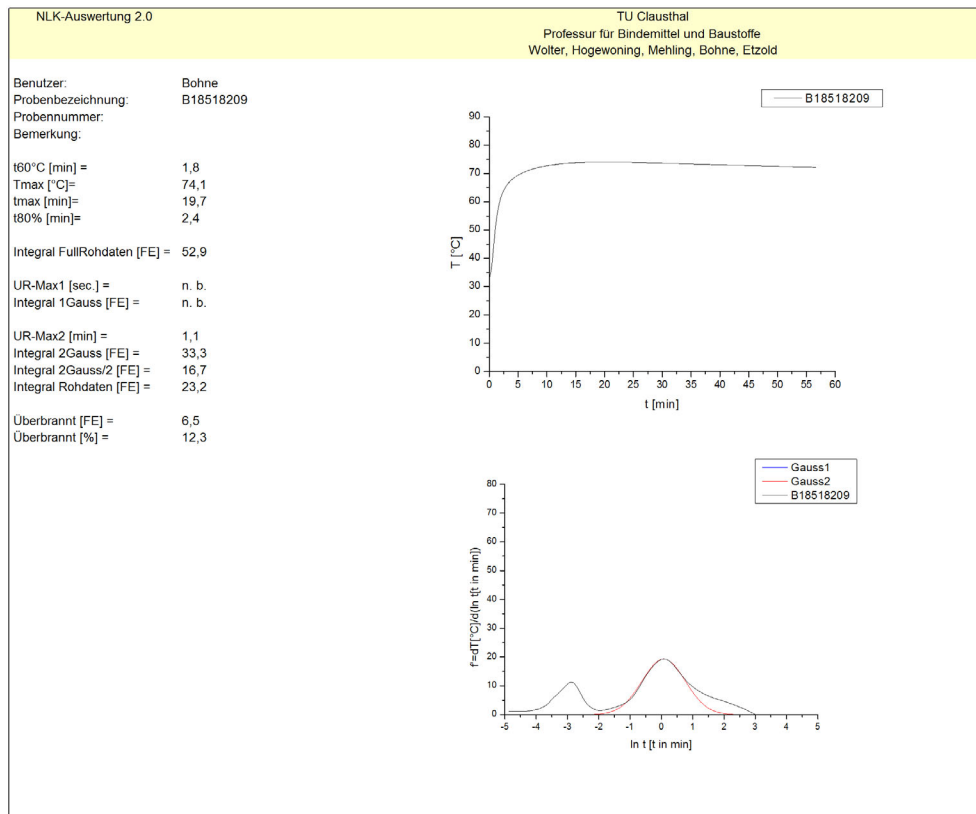


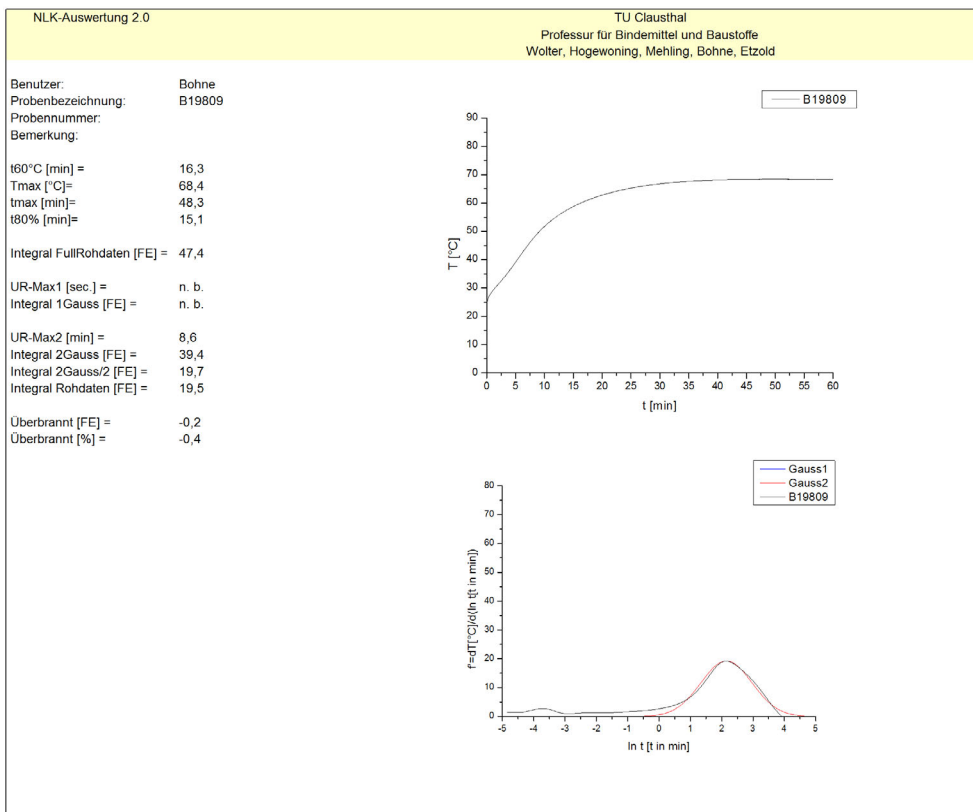
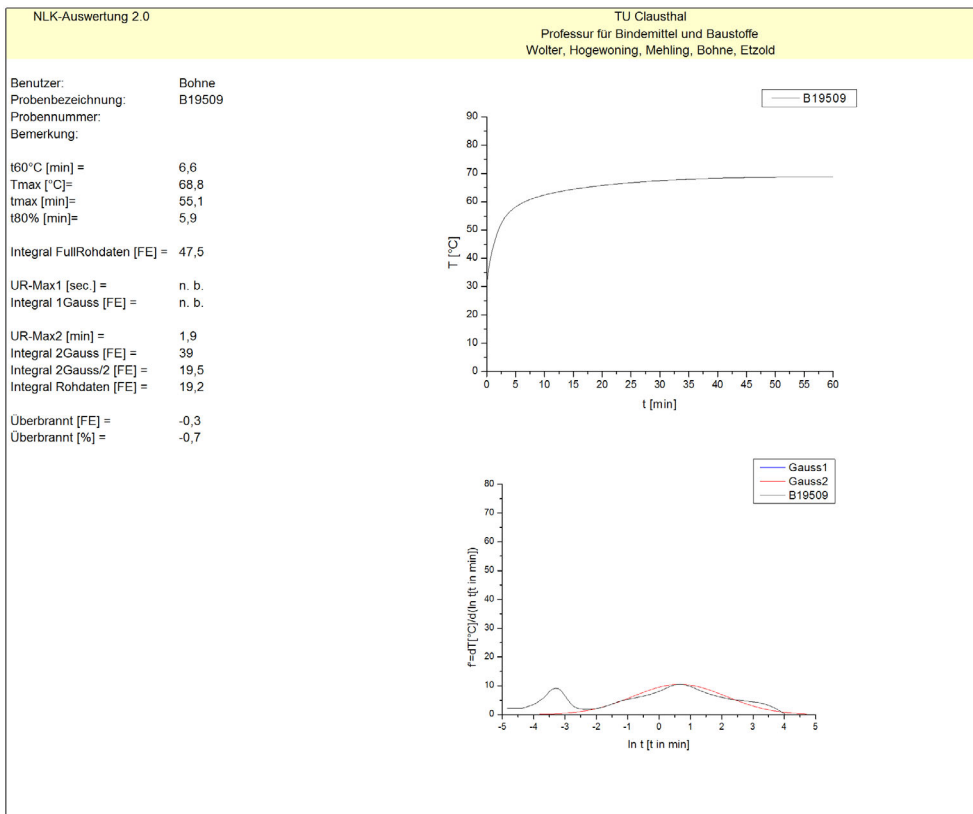


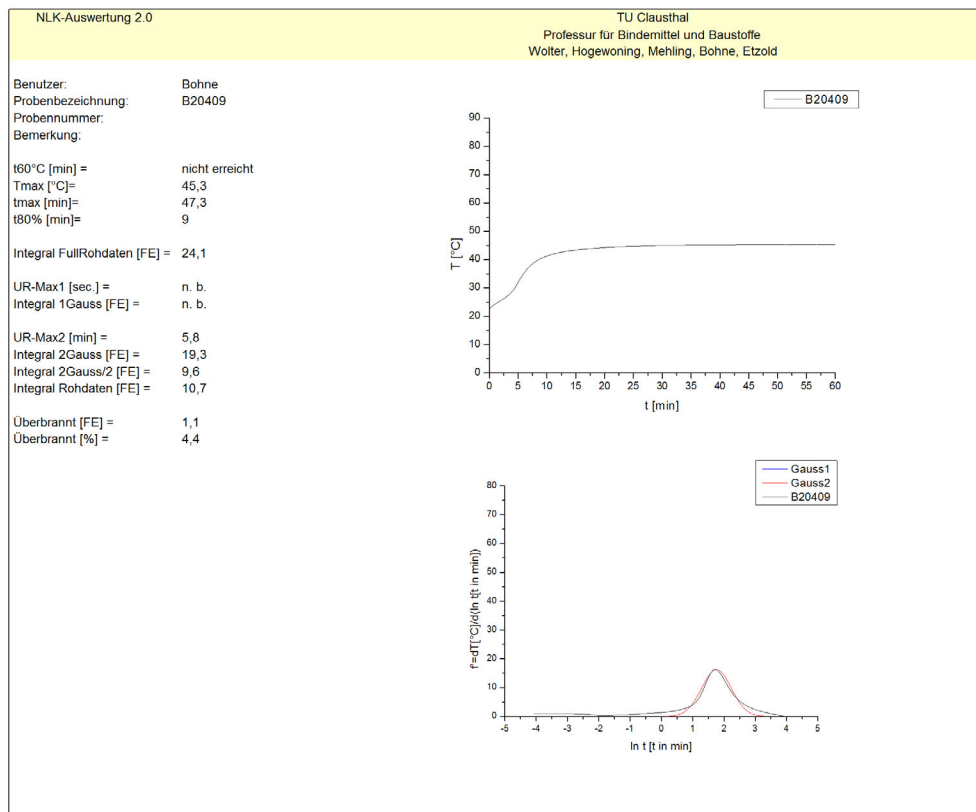
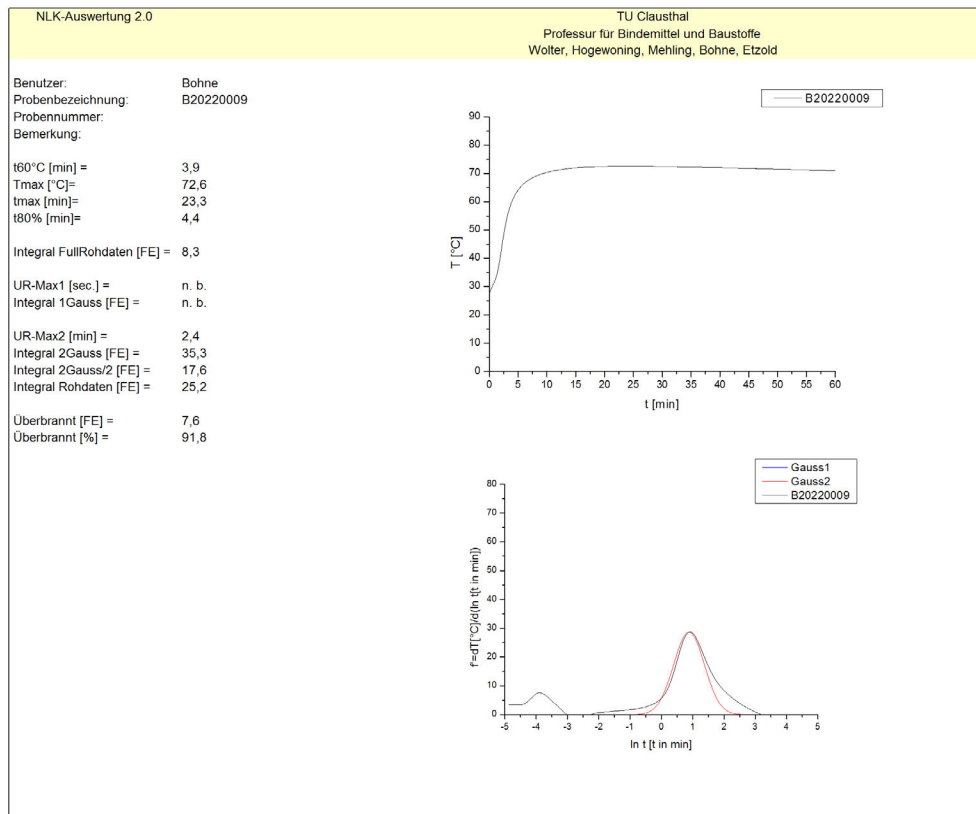


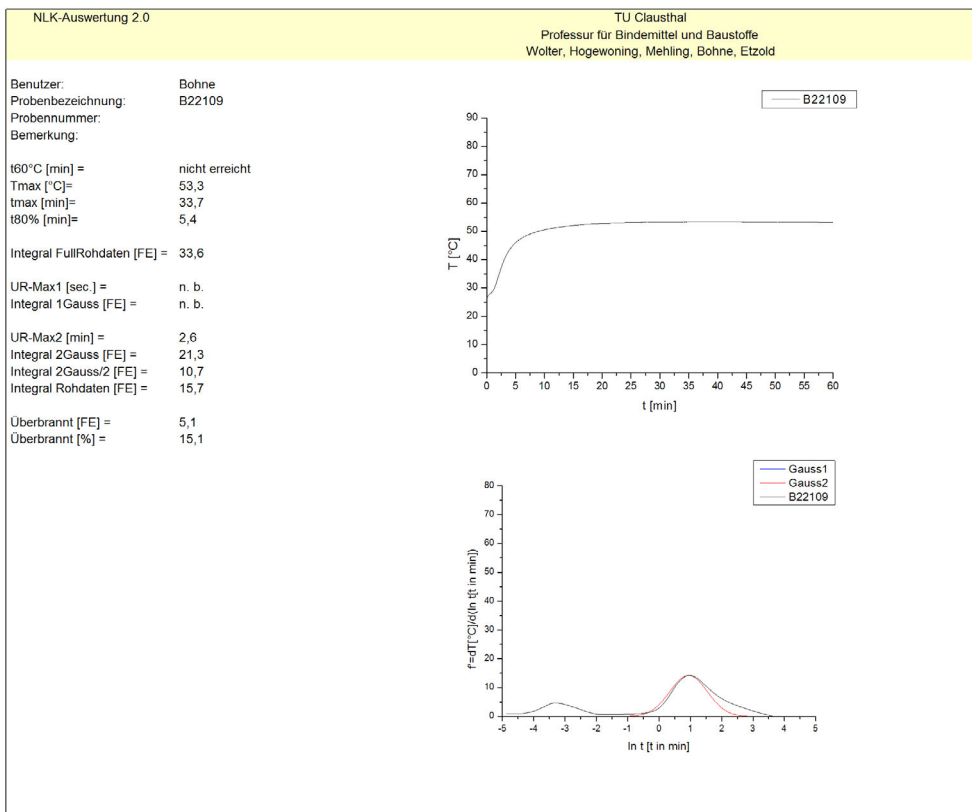
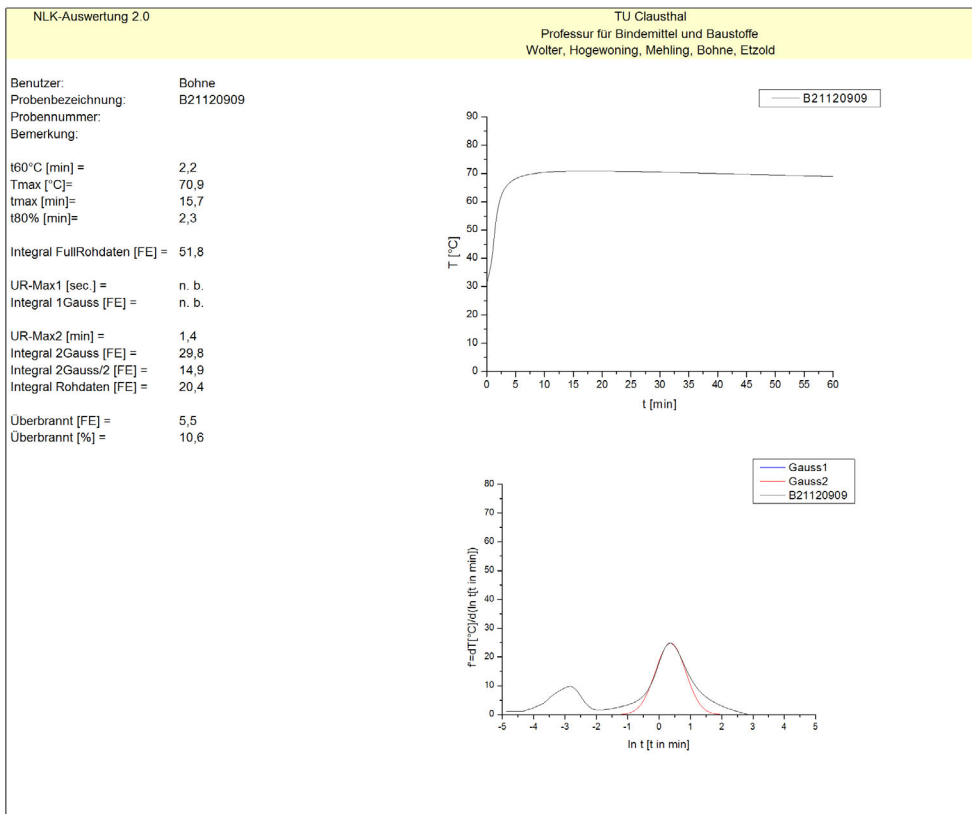


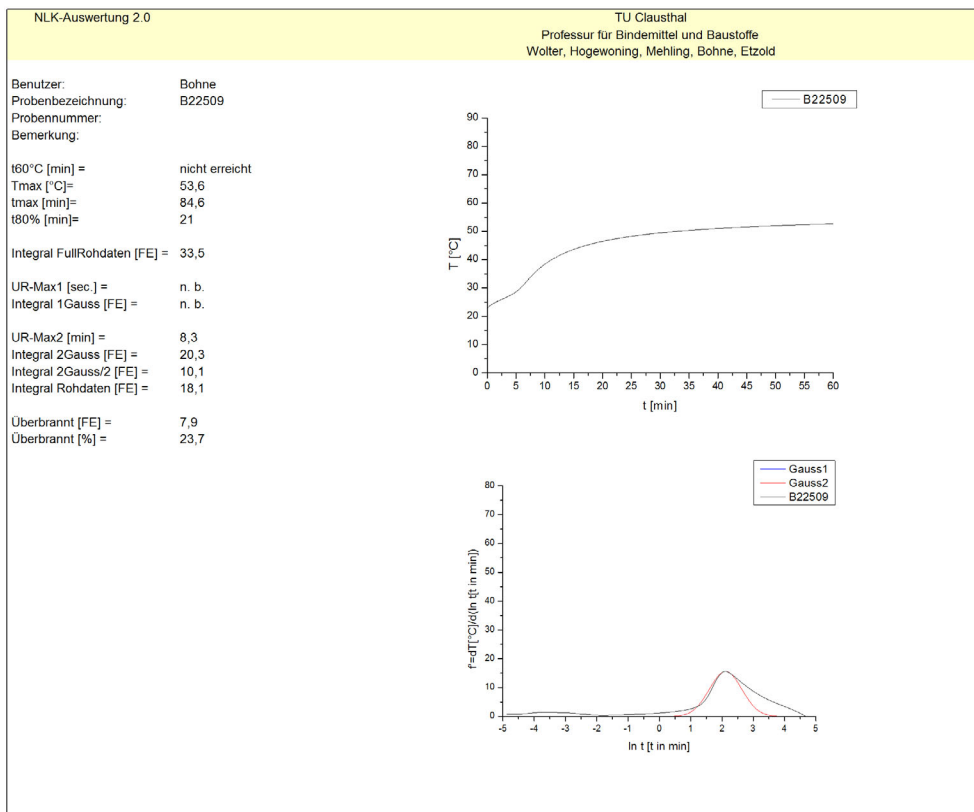
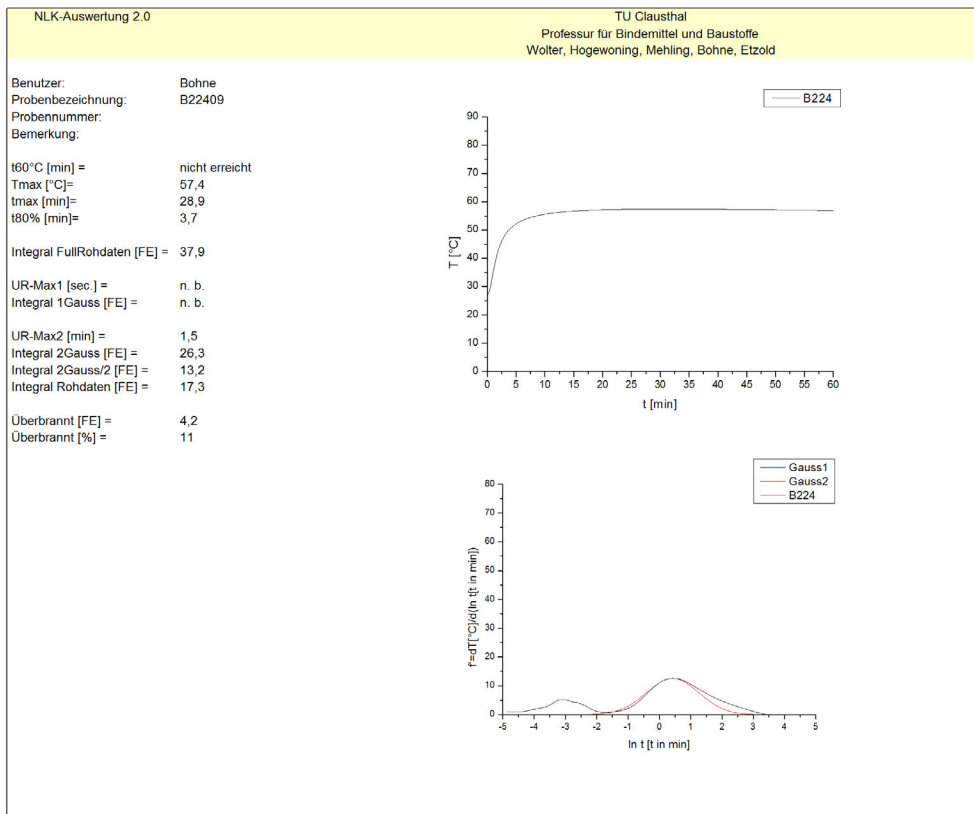


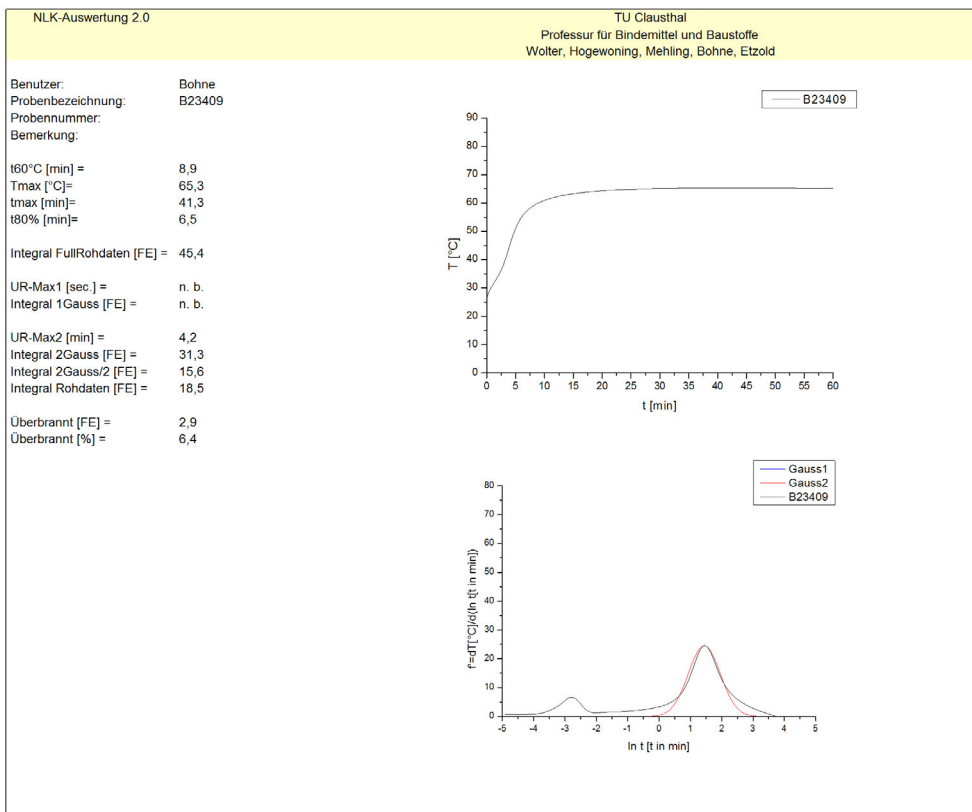
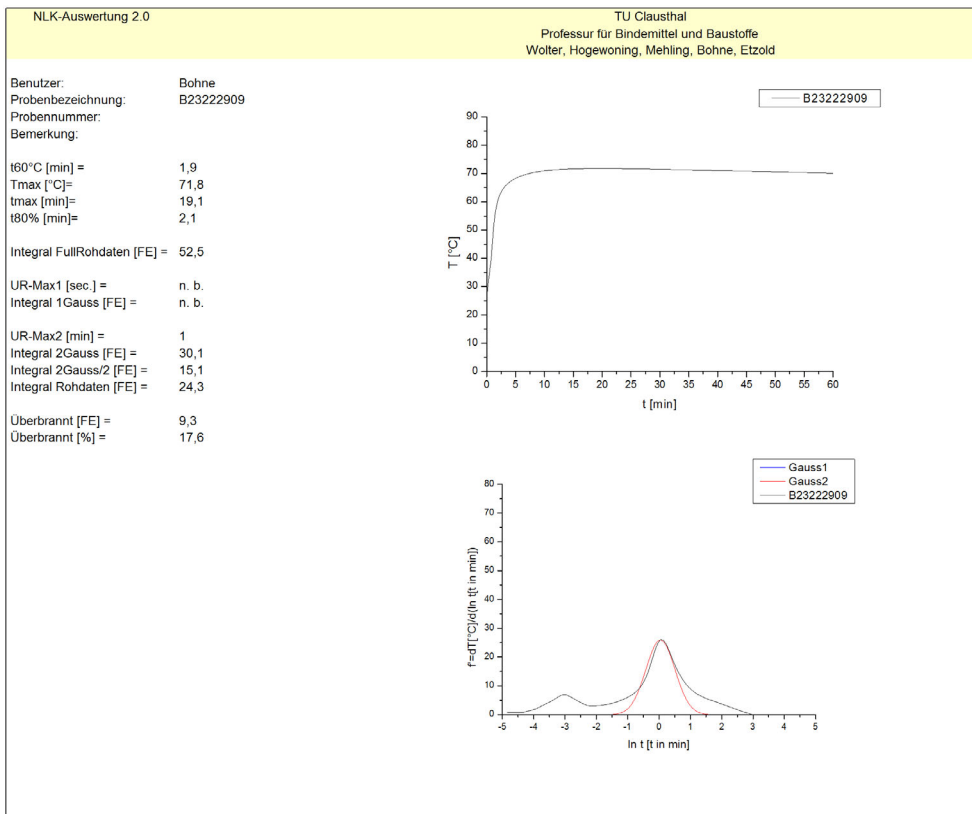


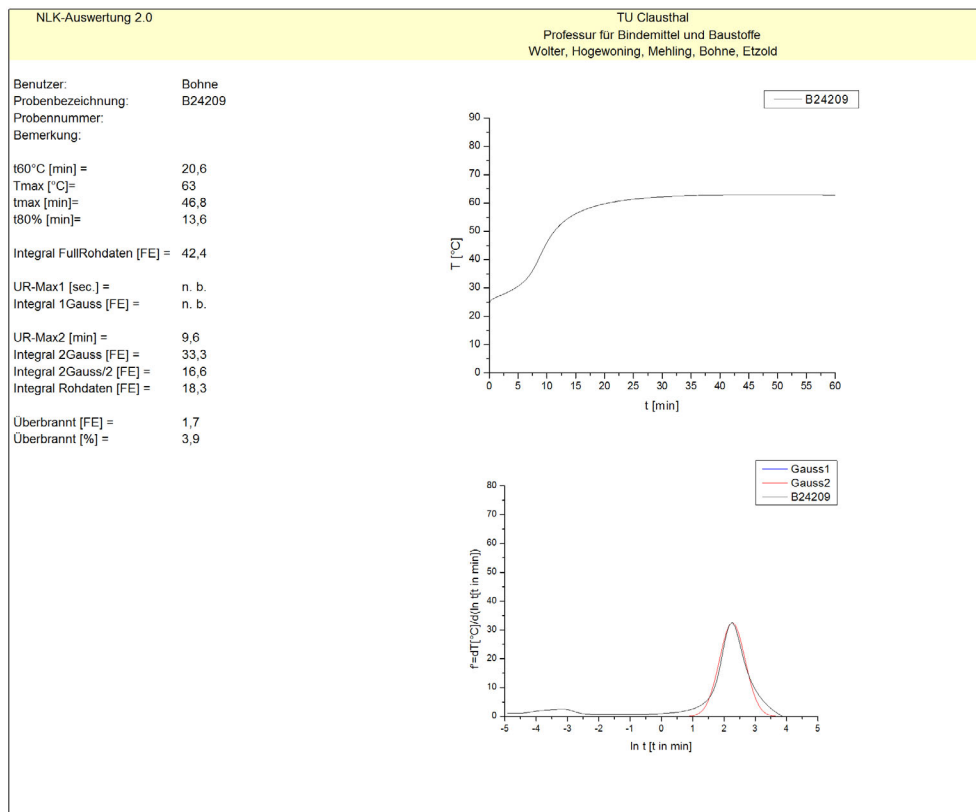
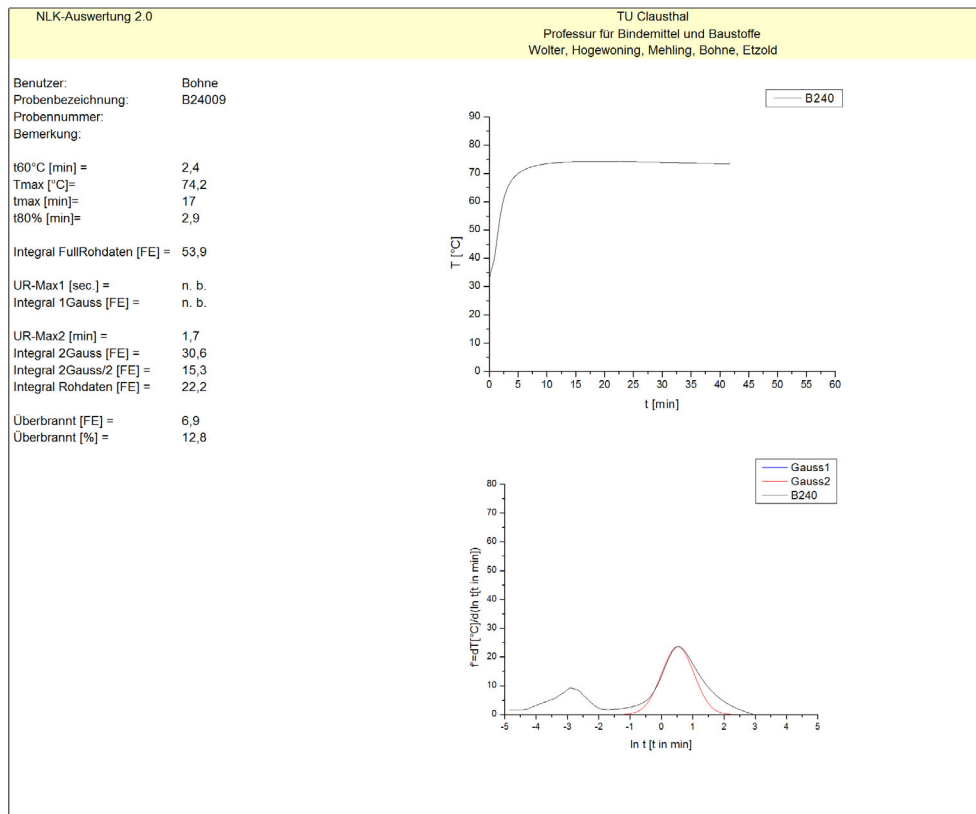


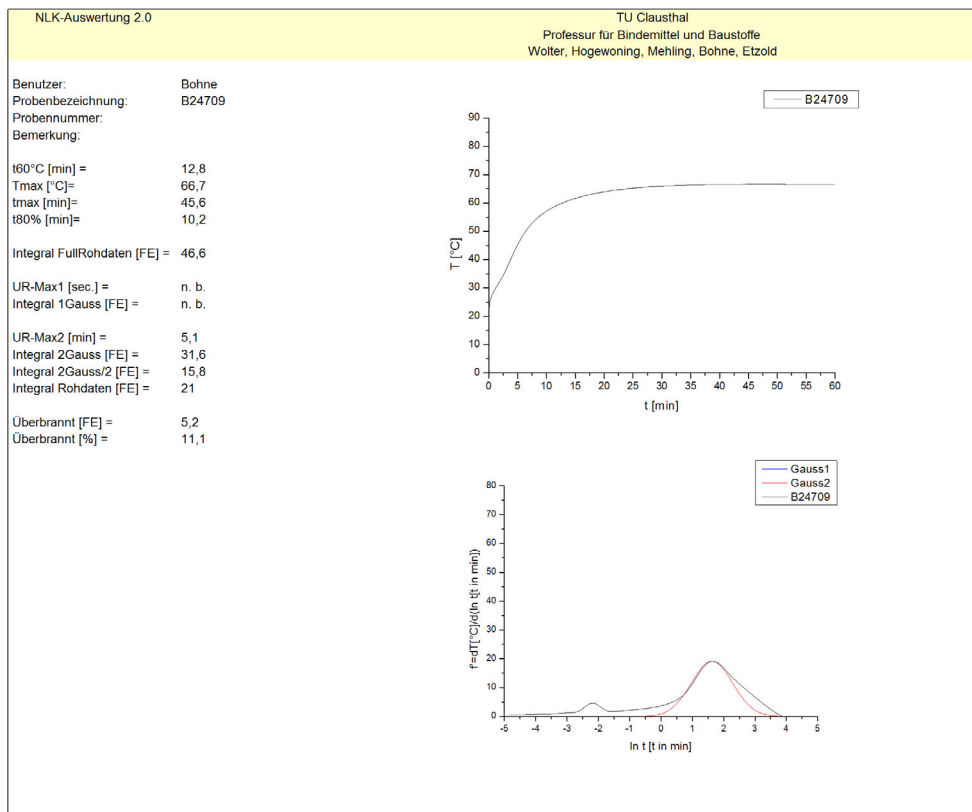
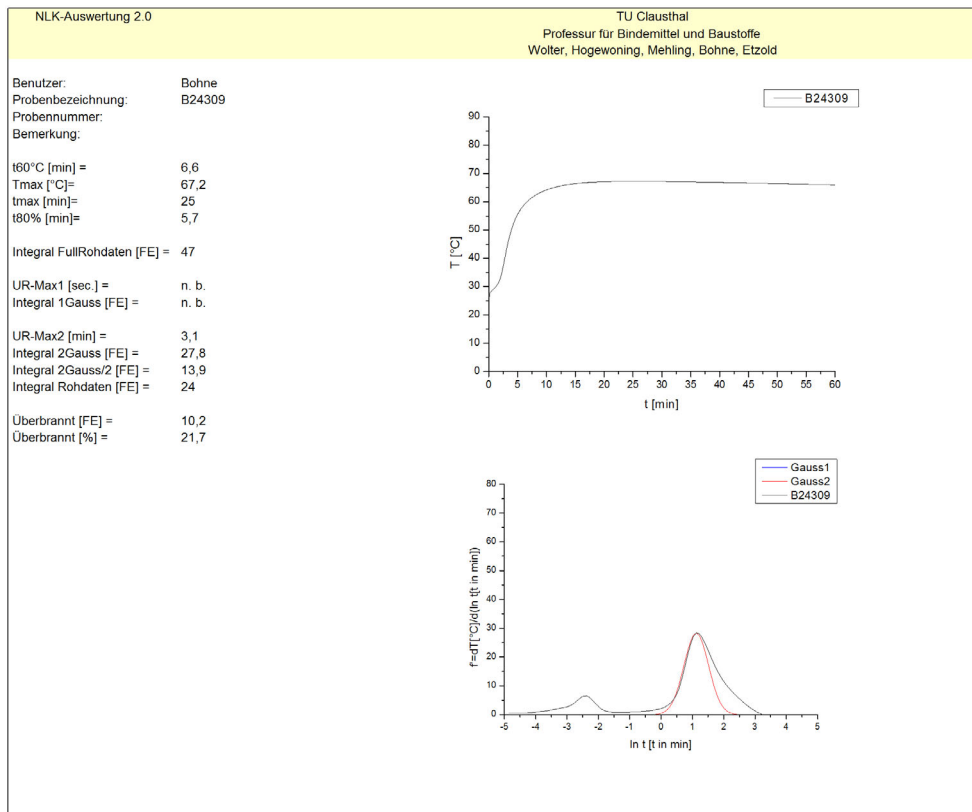


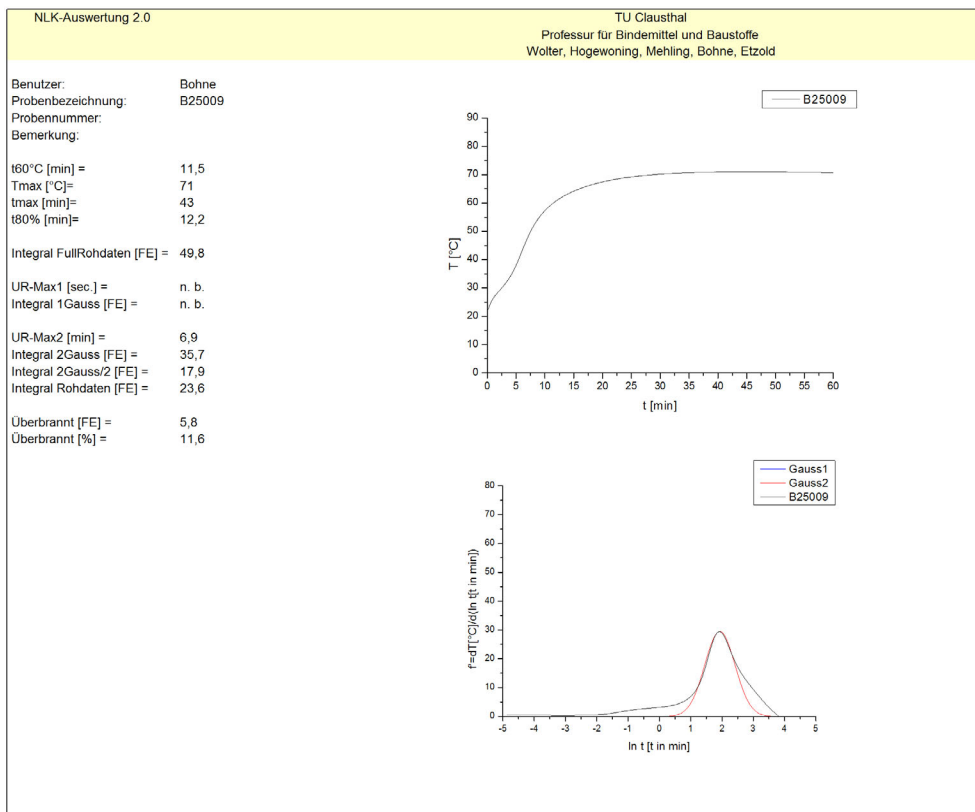
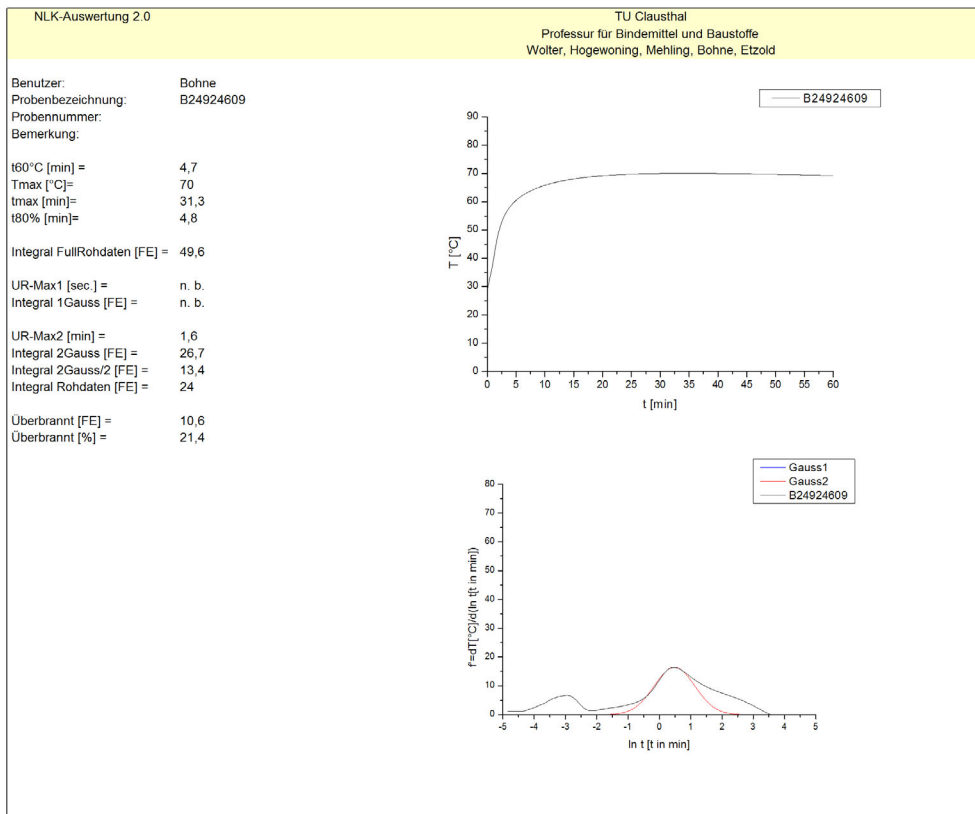


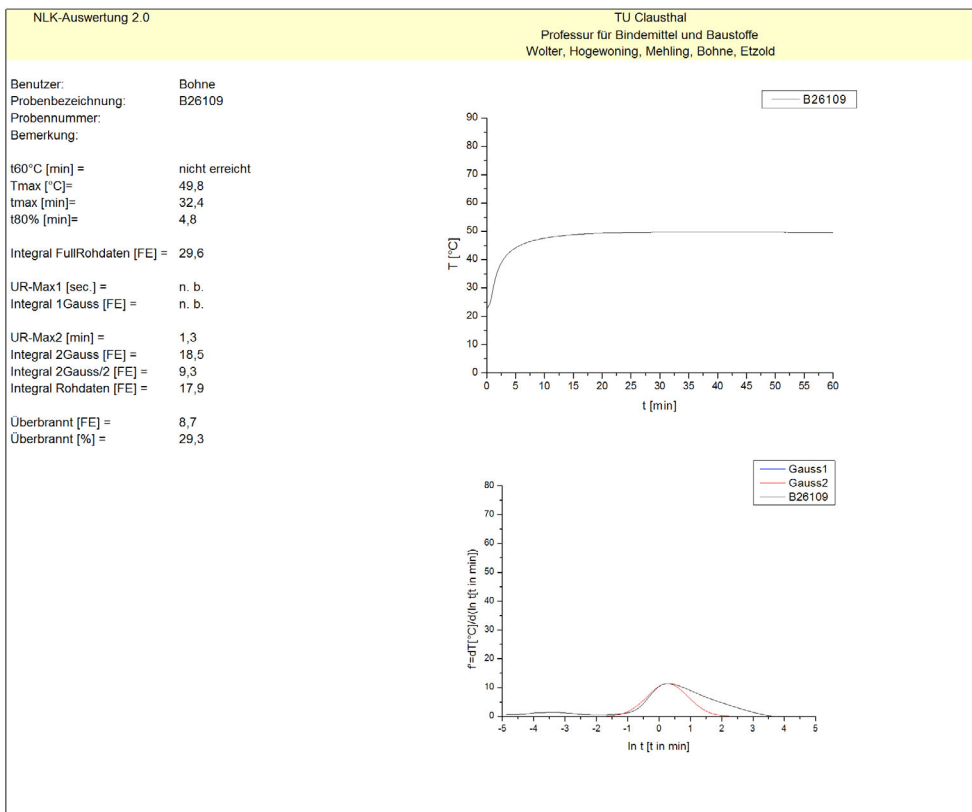
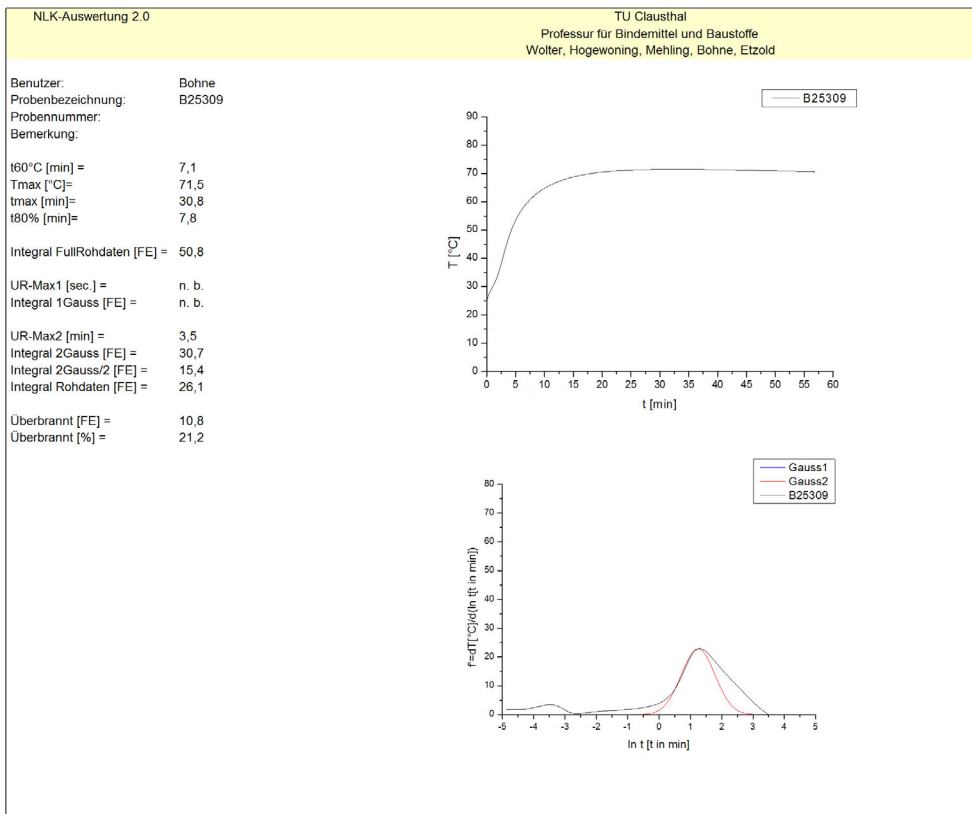


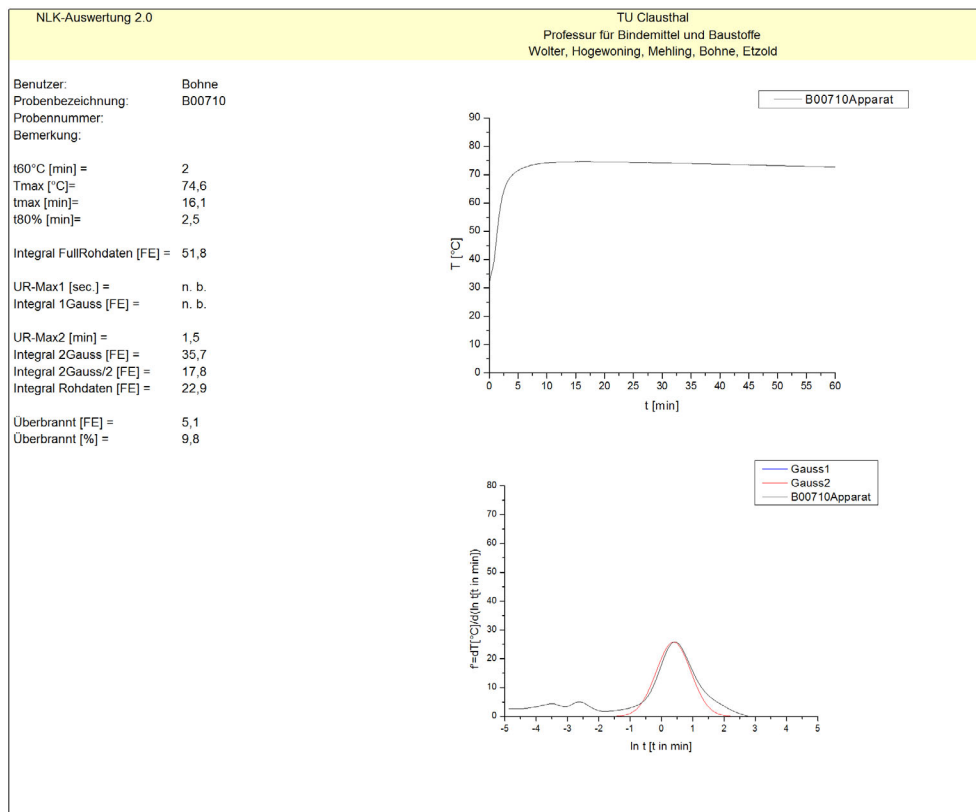
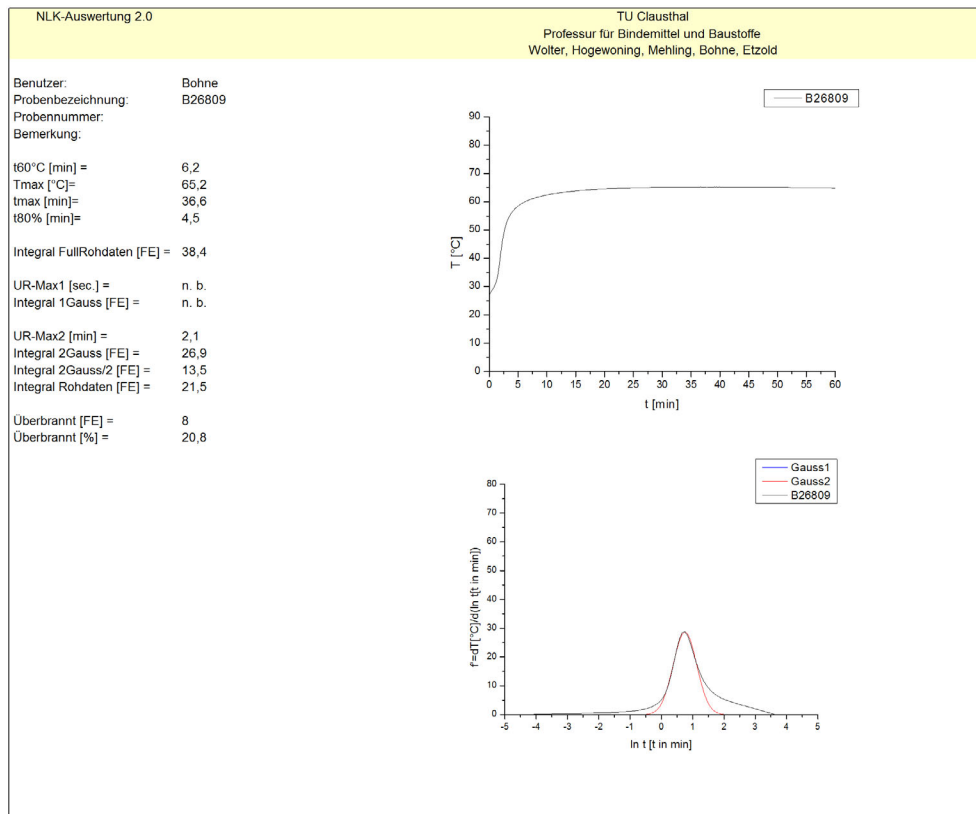


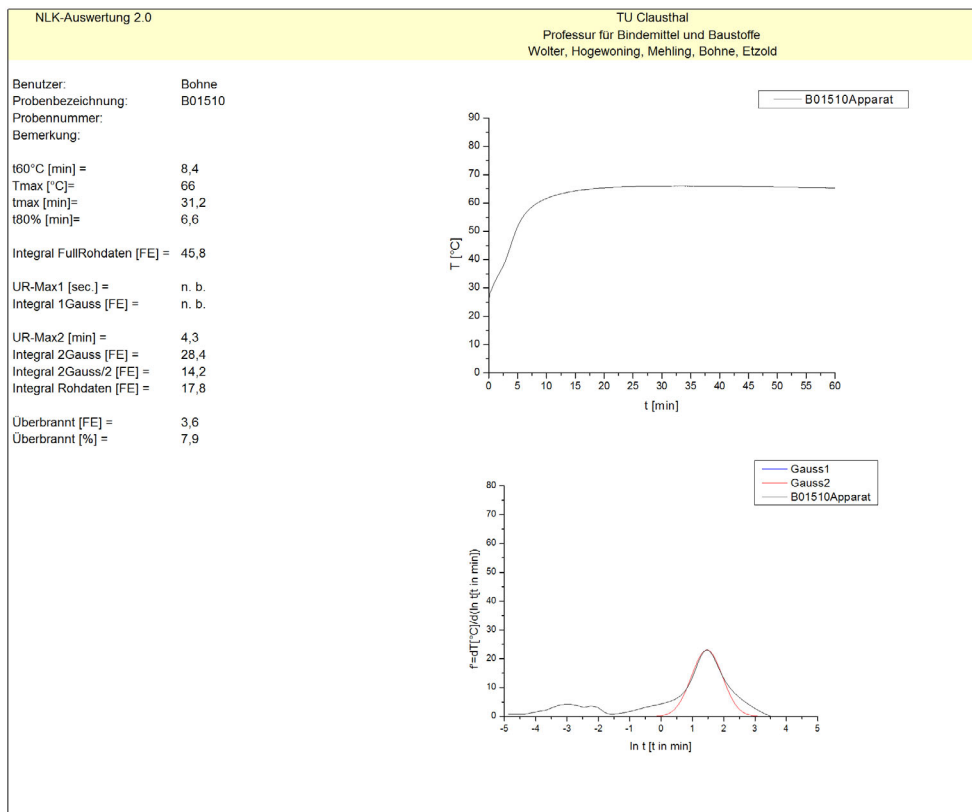
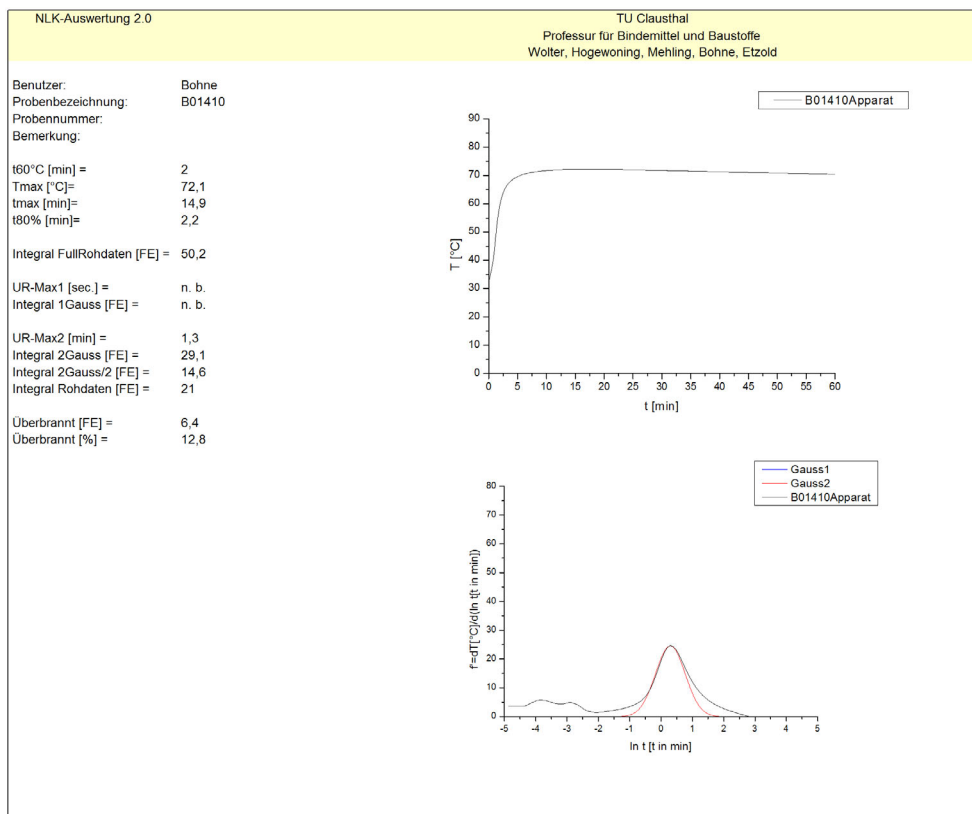


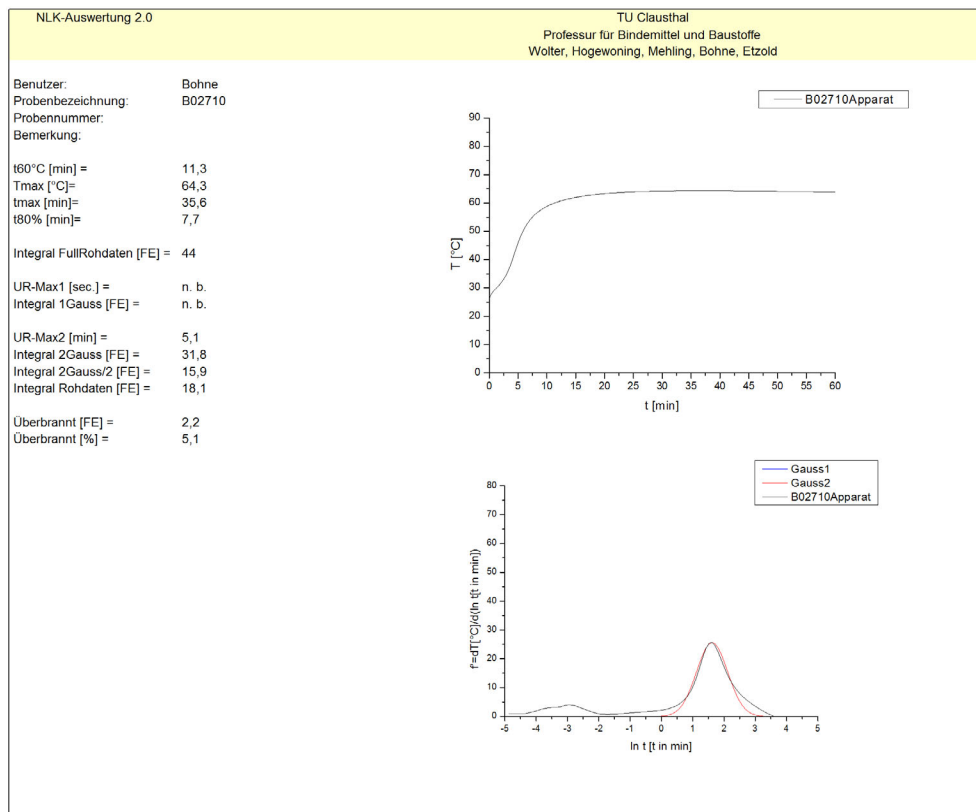
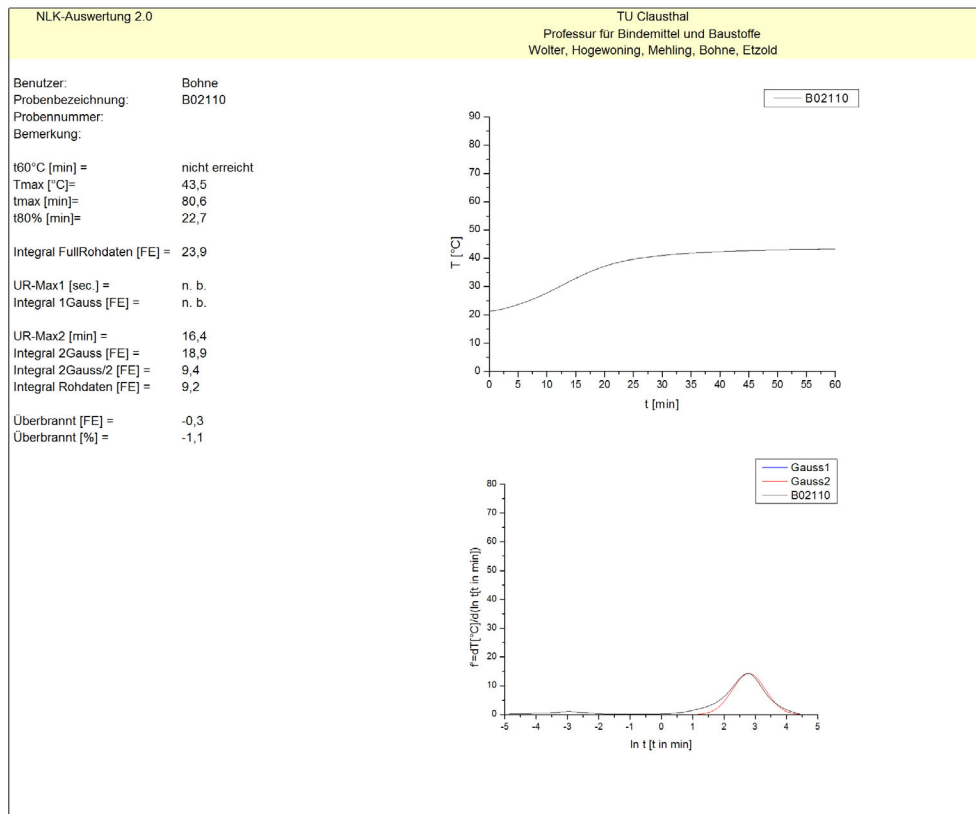


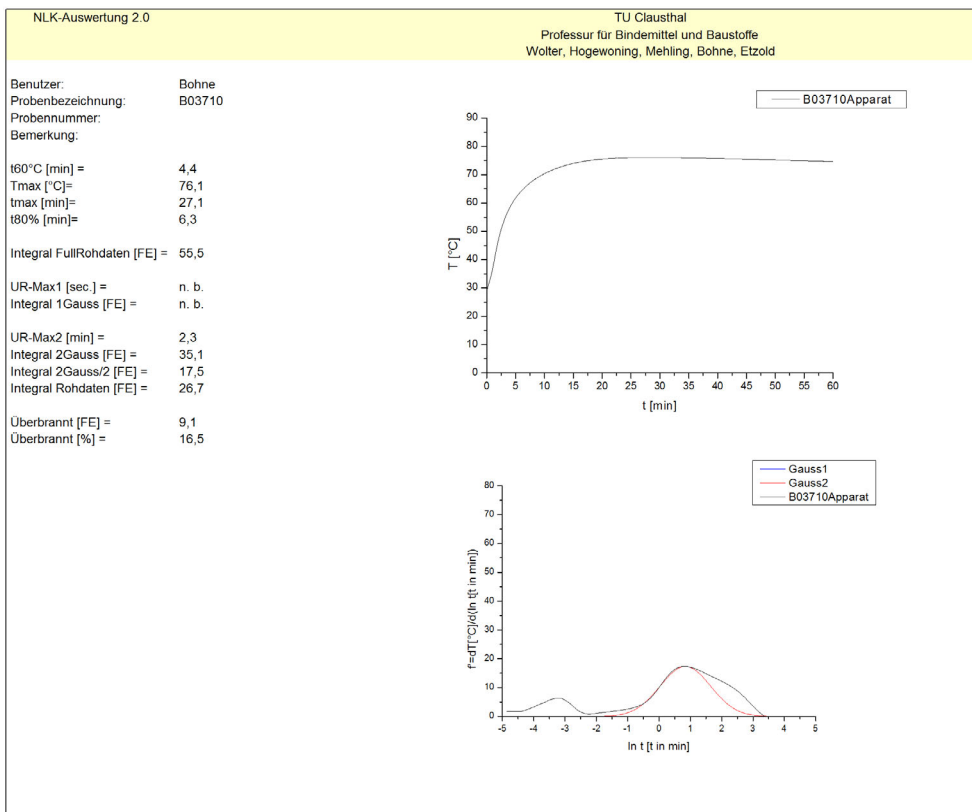
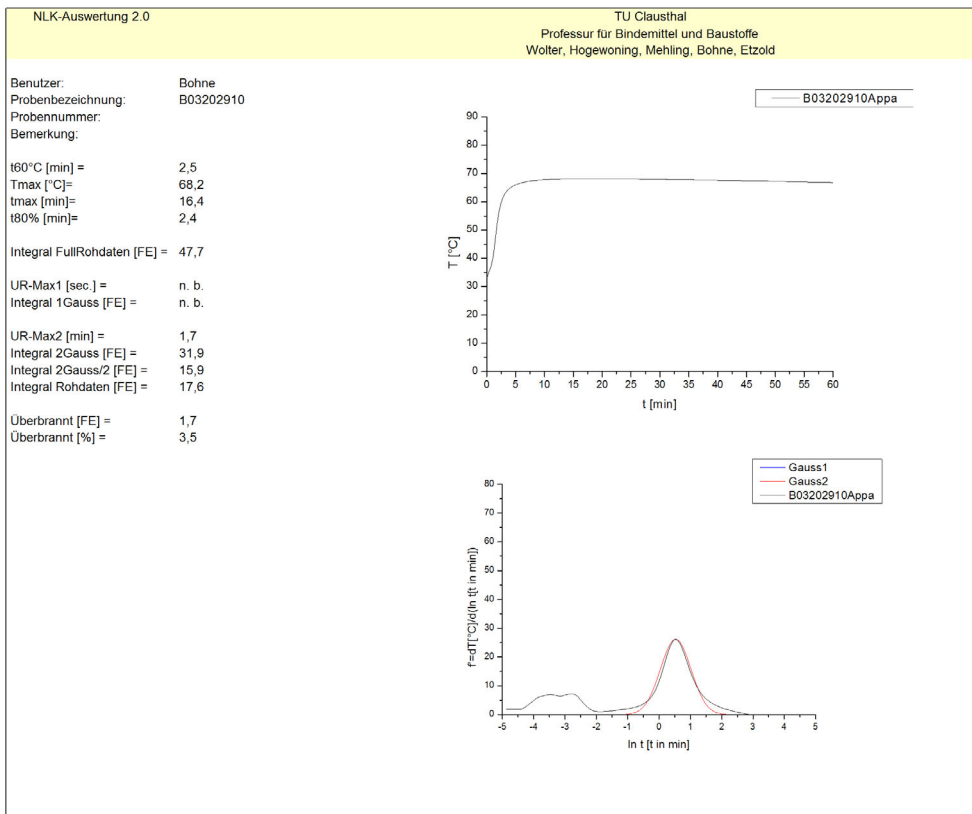


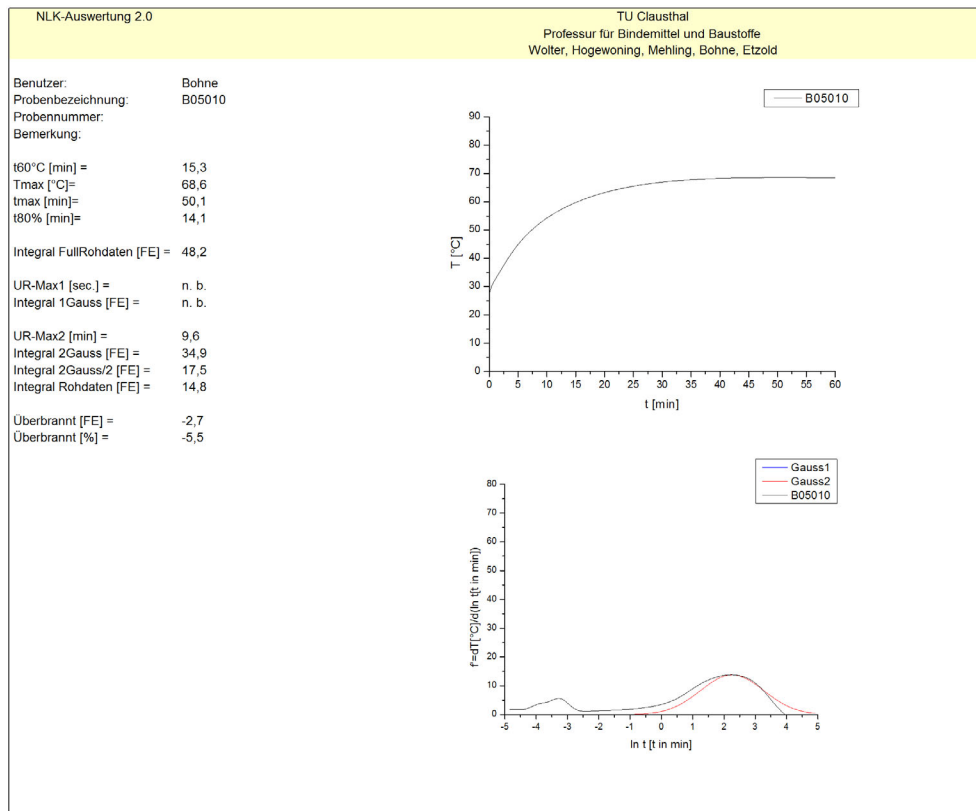
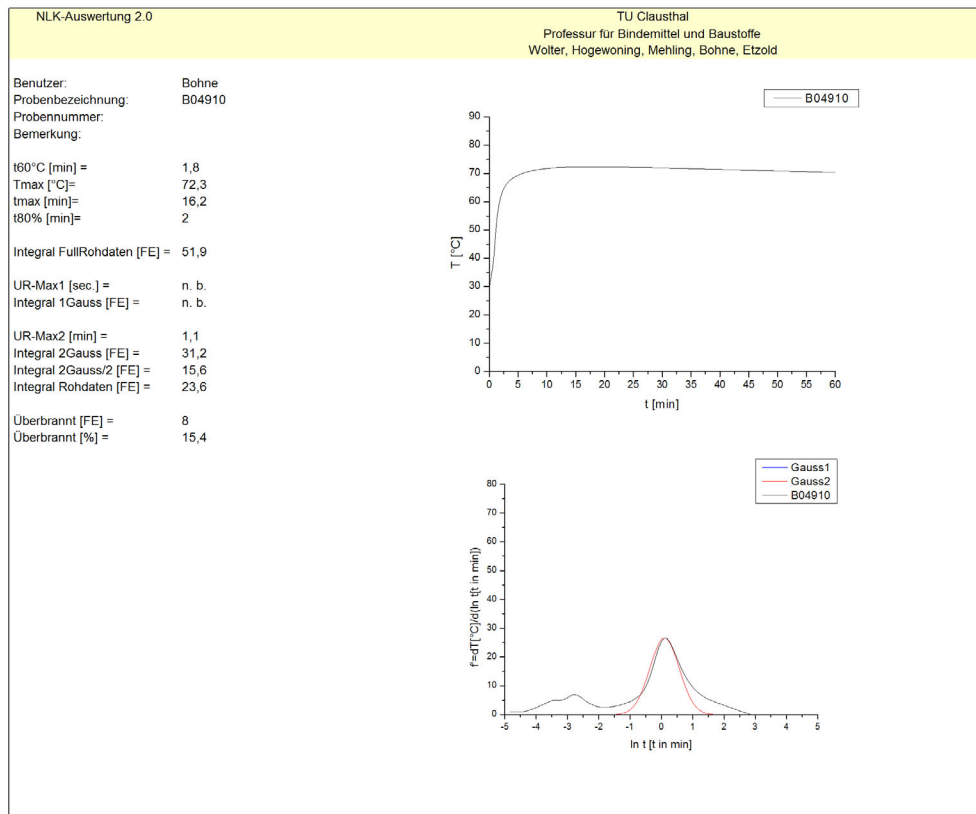




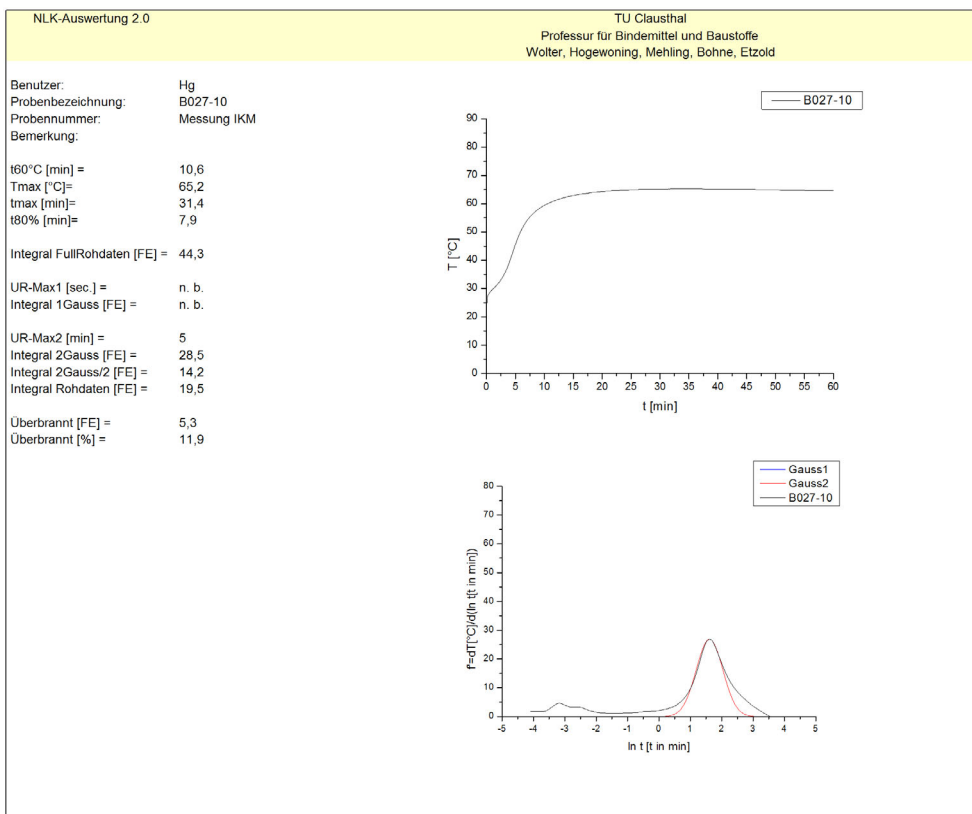
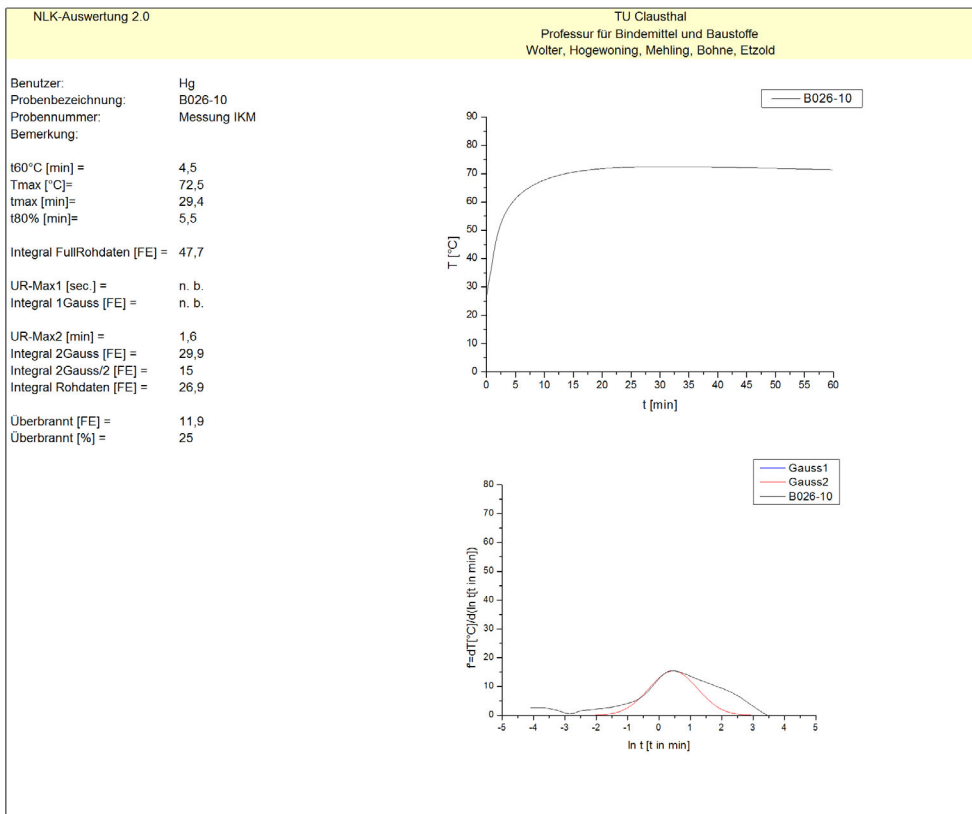


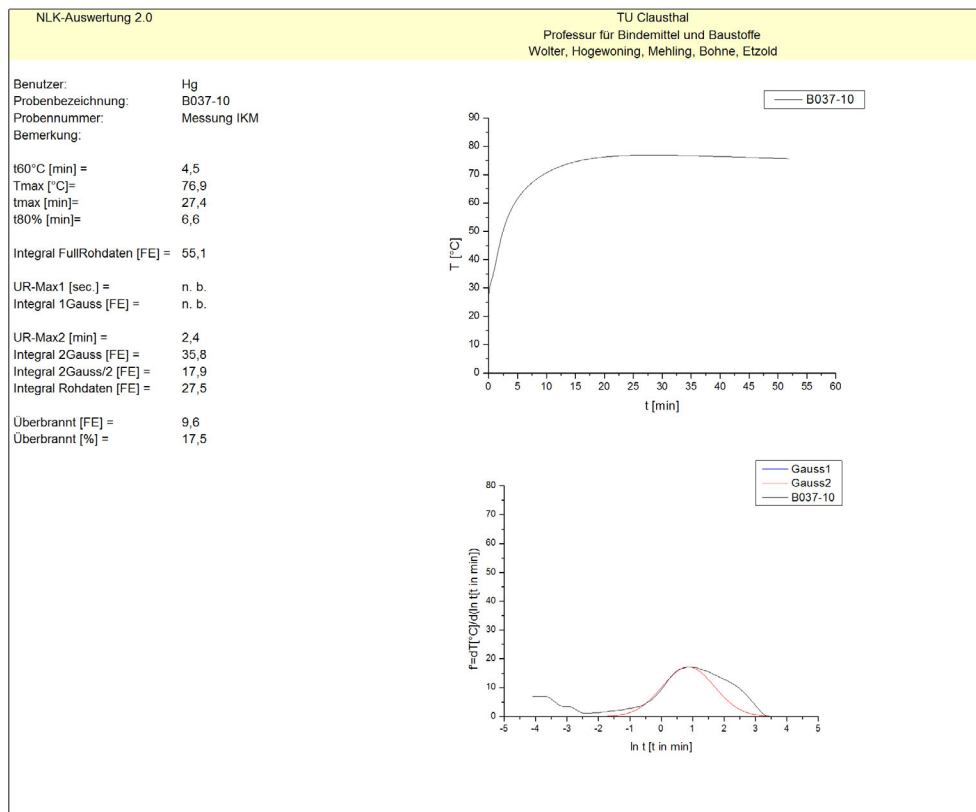
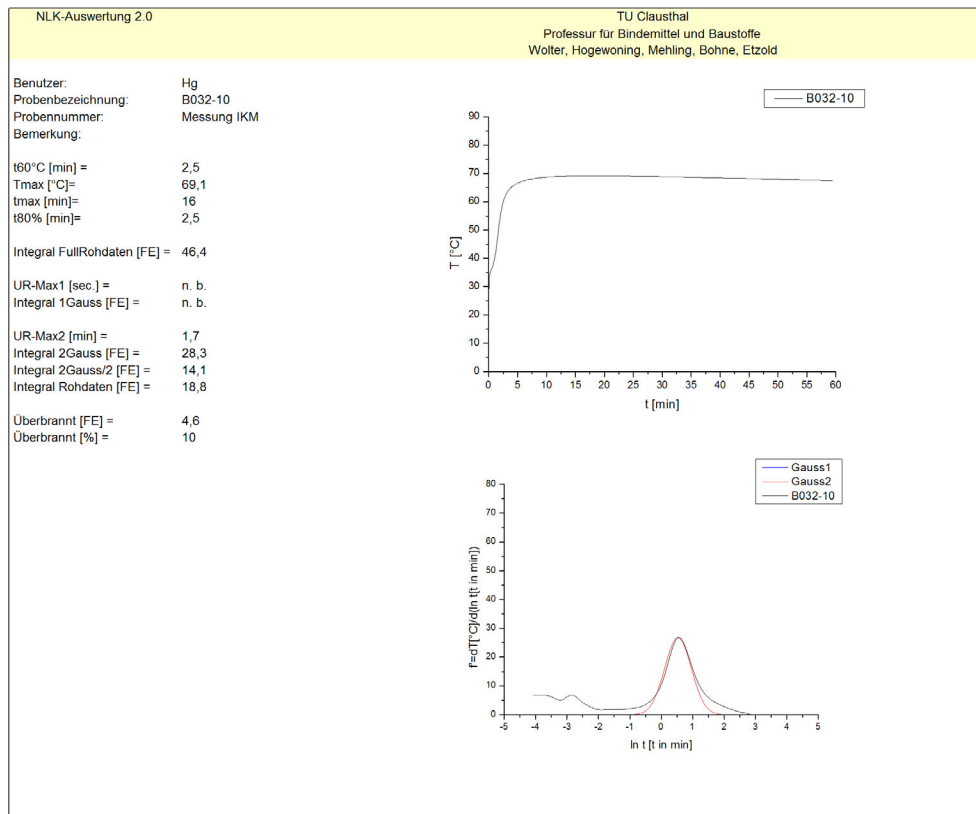


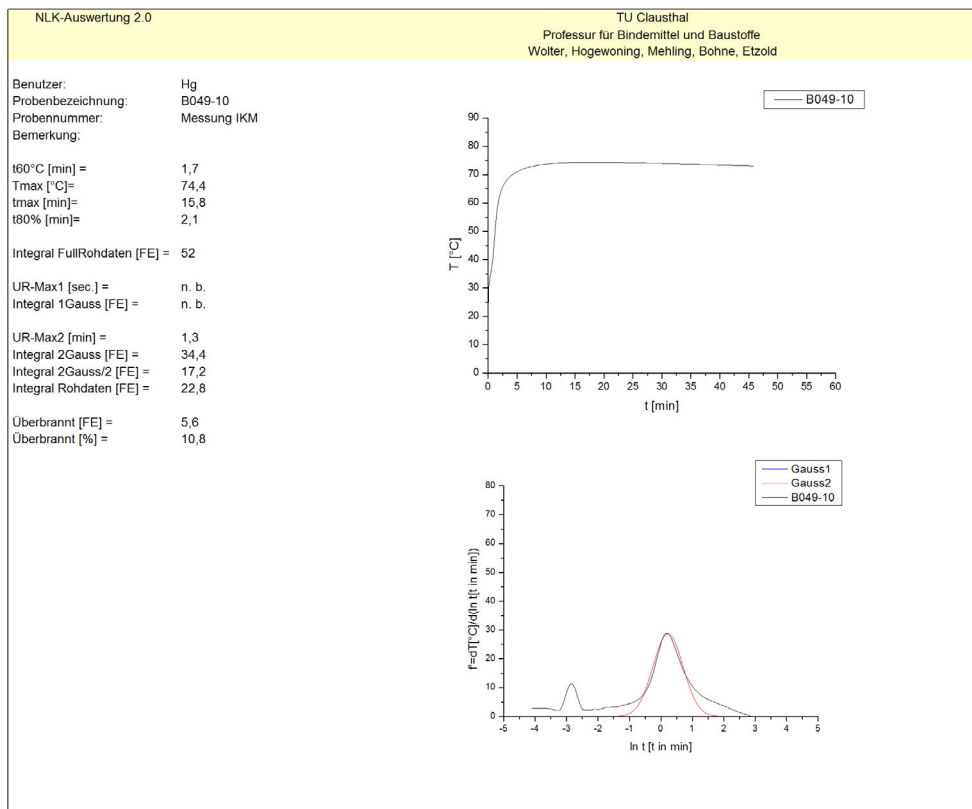
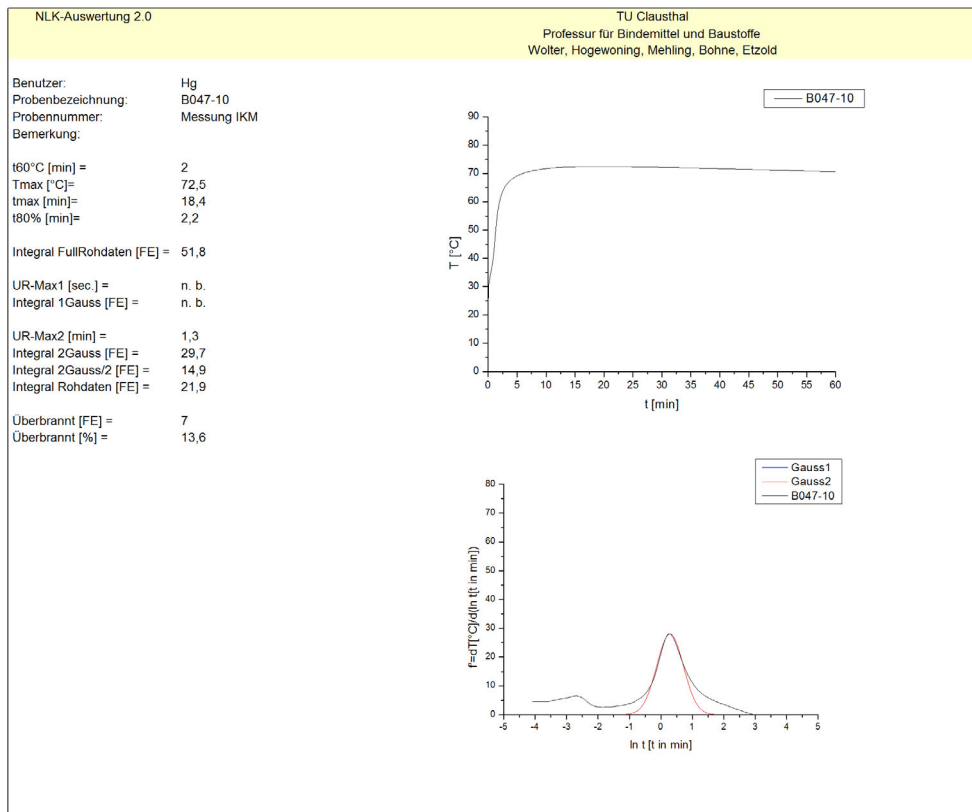


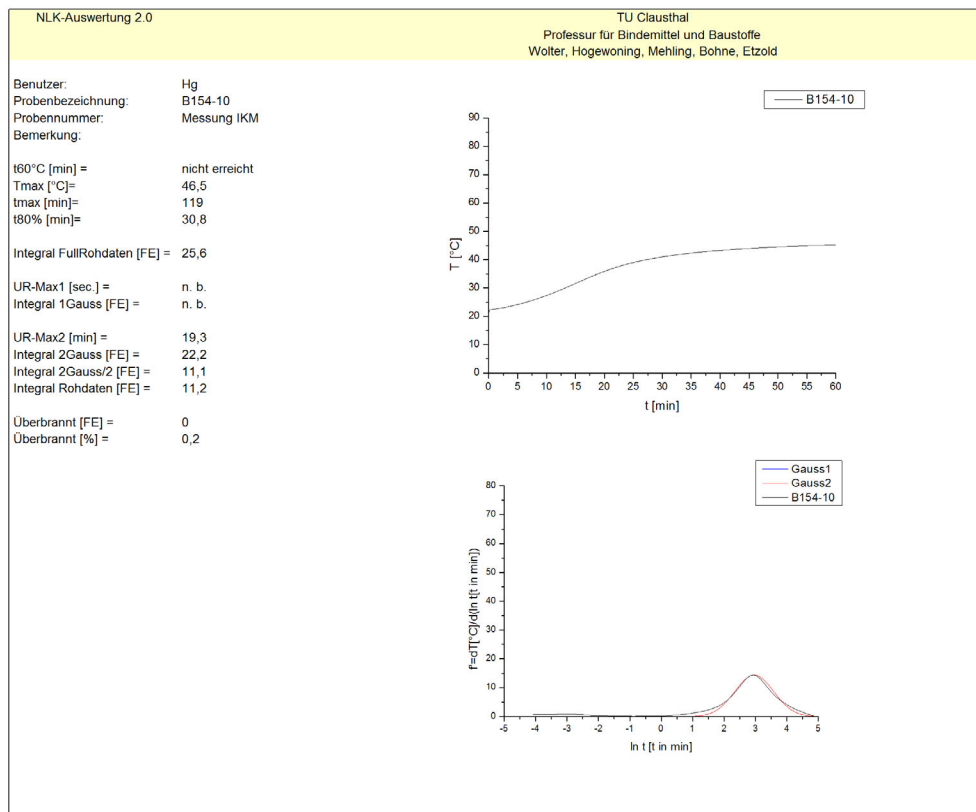
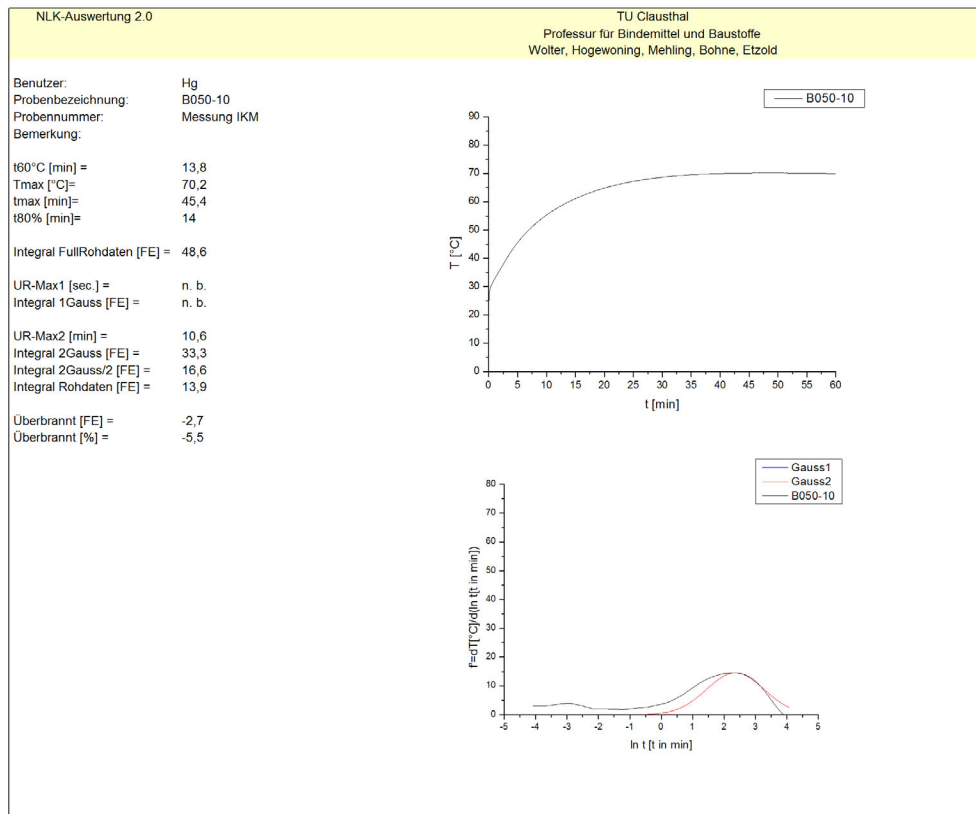


8.3.3.3 Ergebnisblätter Auswertung der Reaktivitätsbestimmung – FS 1

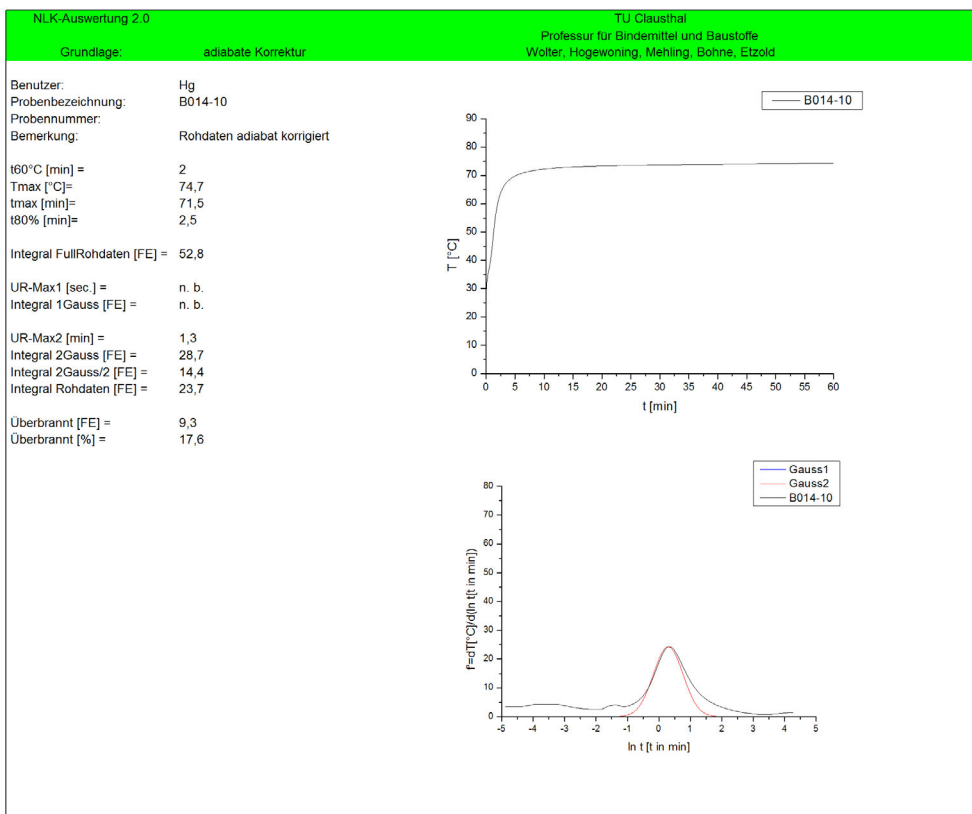
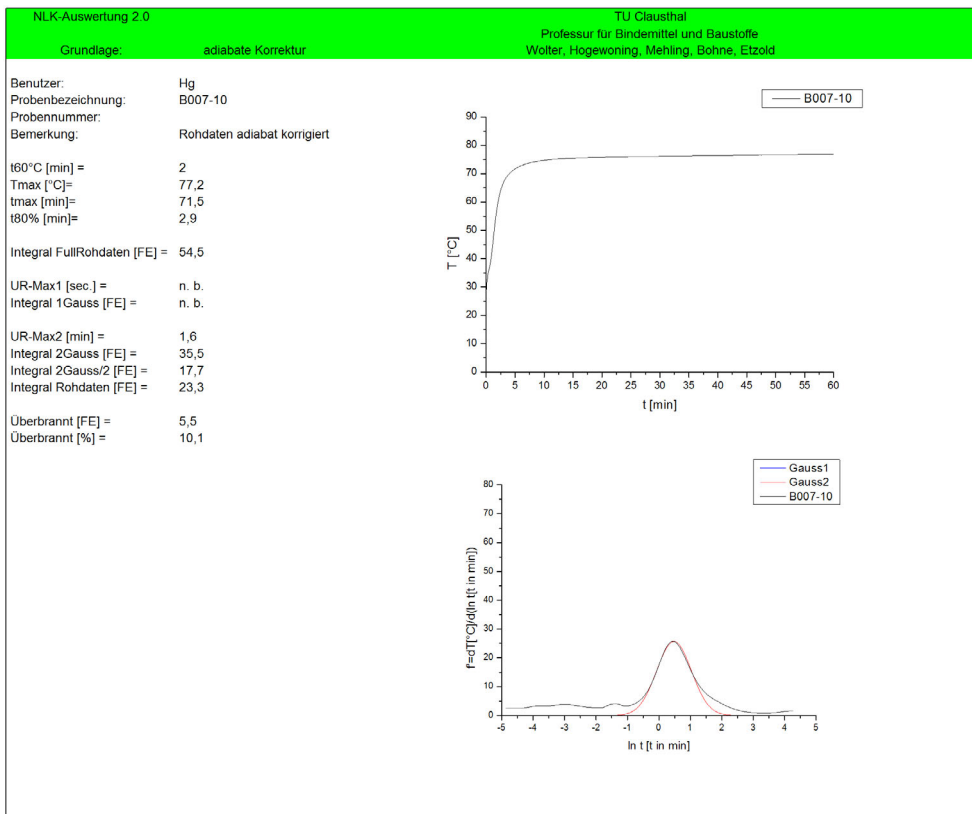


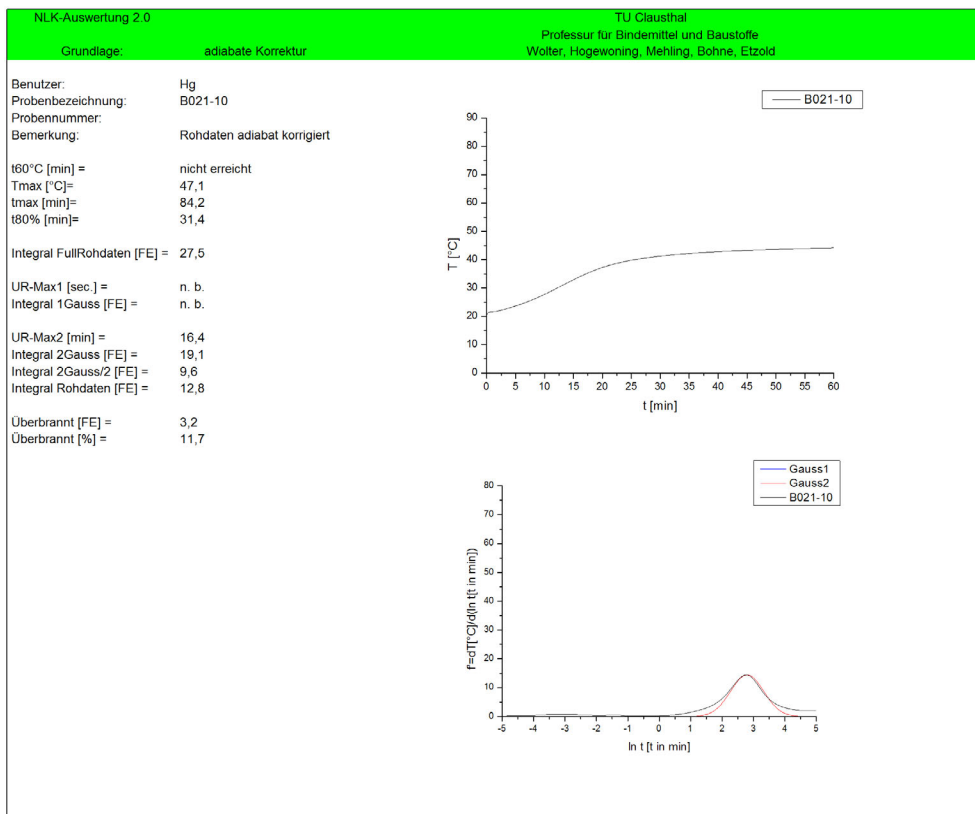
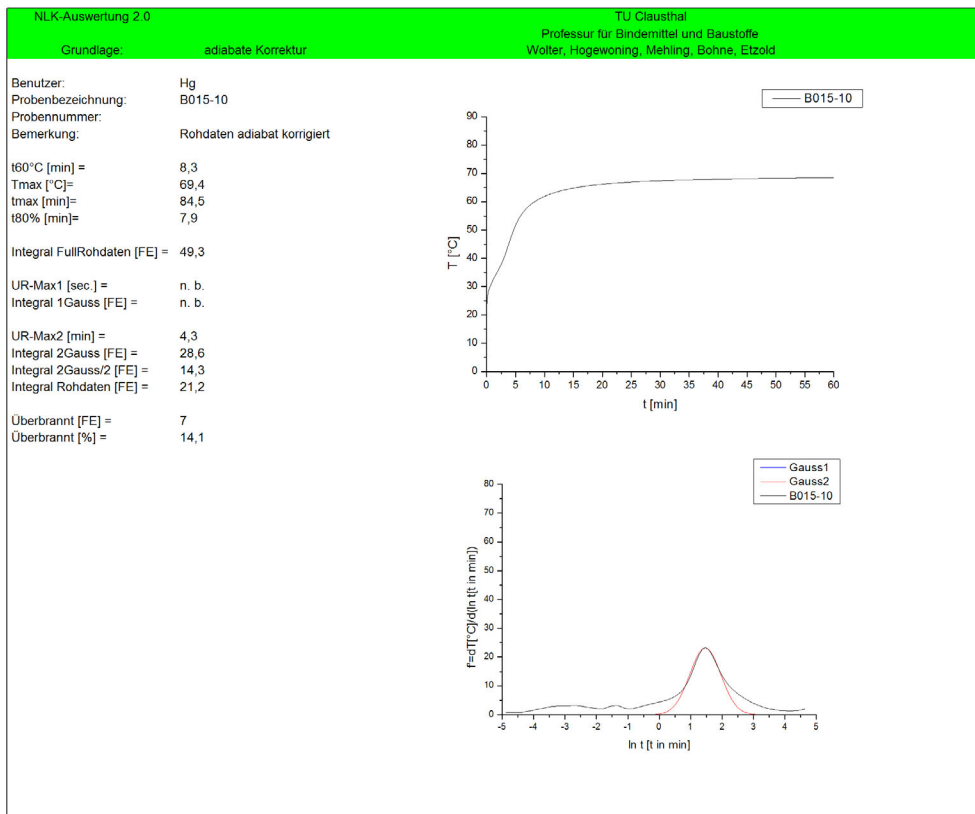


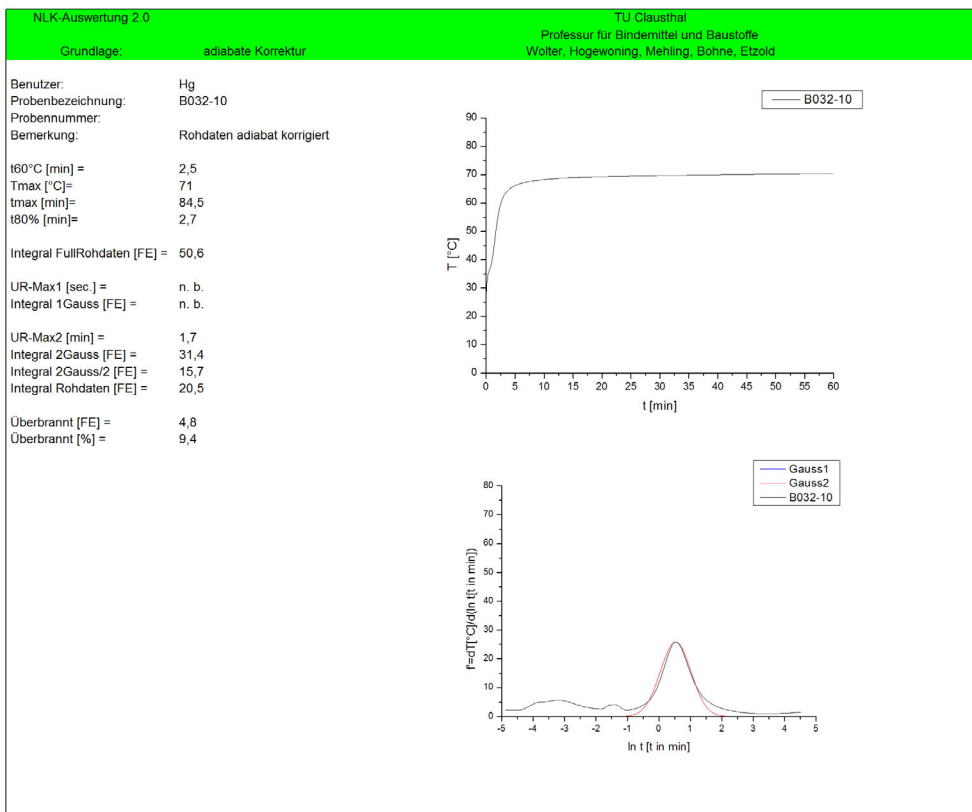
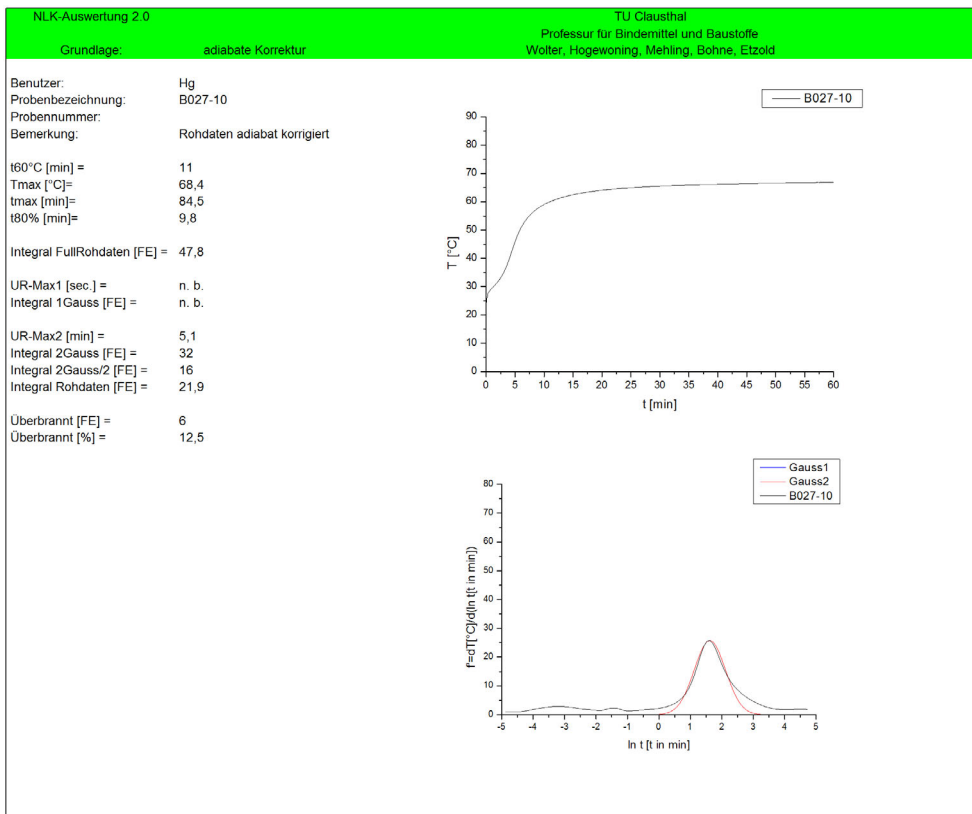


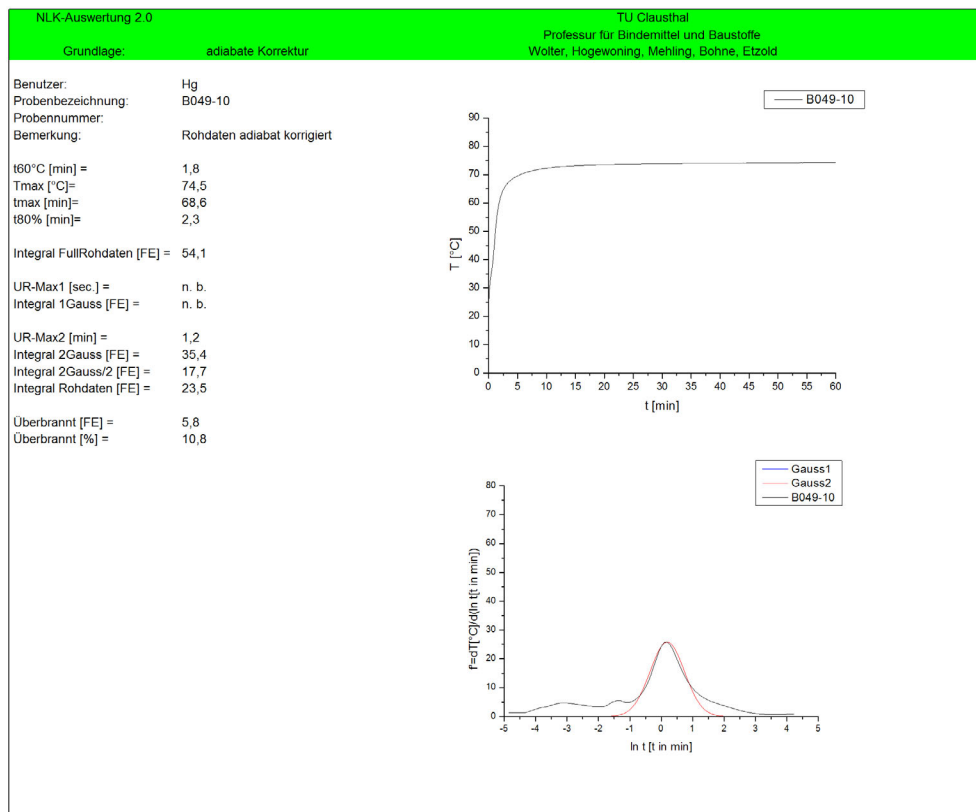
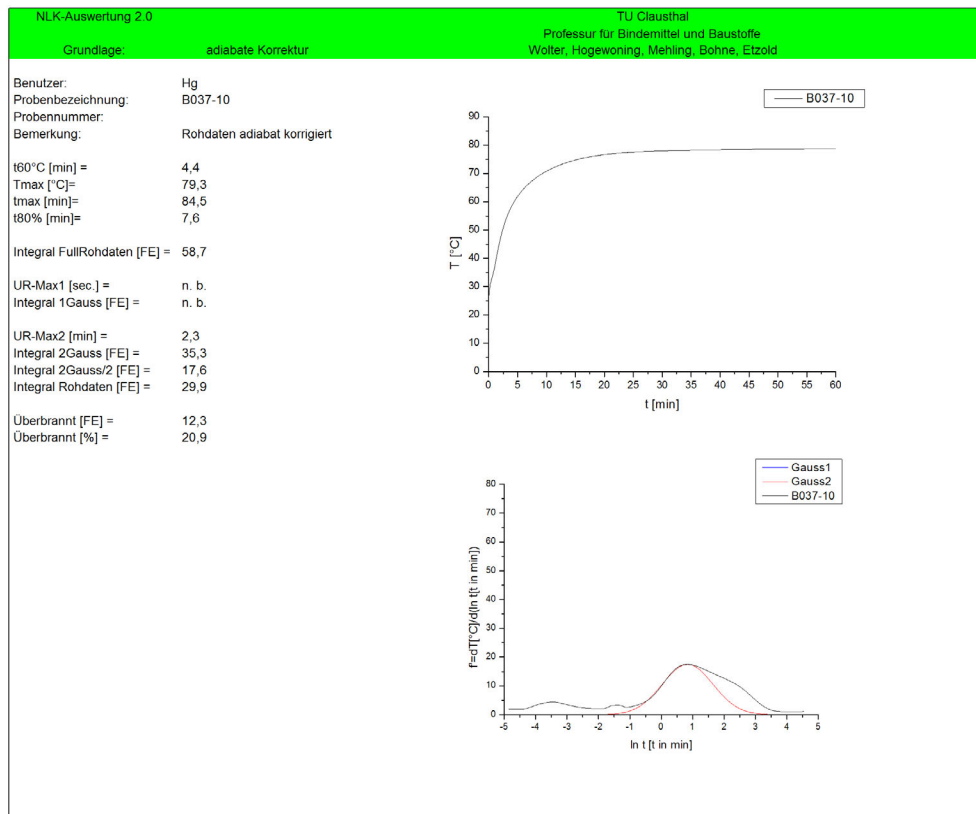


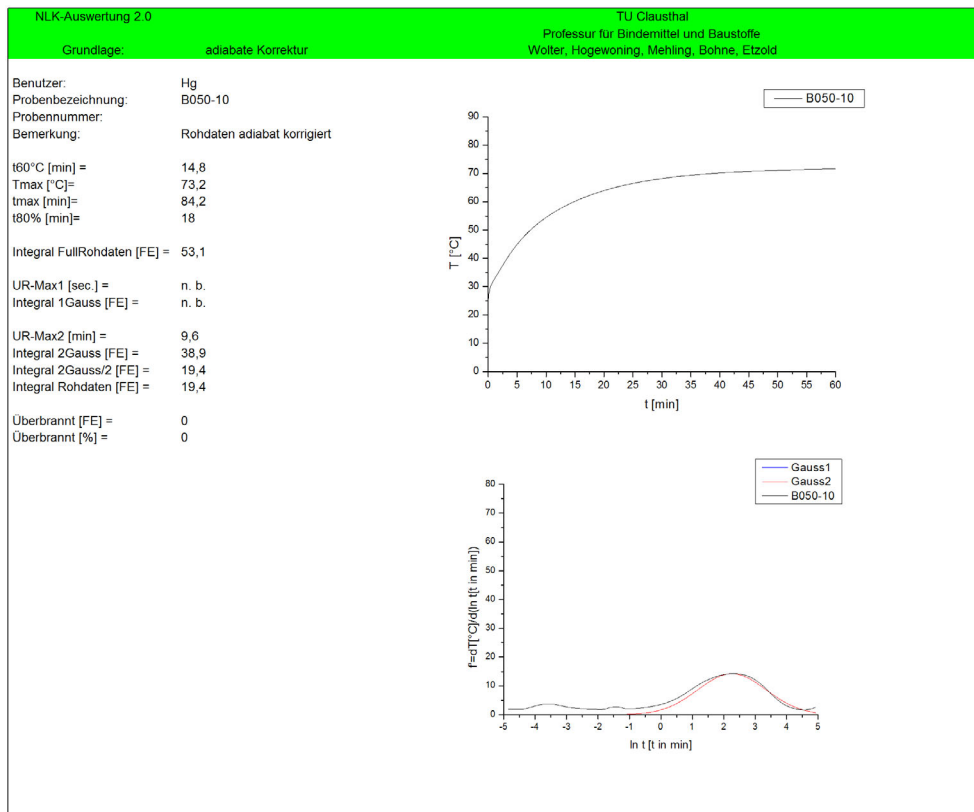
8.3.3.4 Ergebnisblätter Auswertung der Reaktivitätsbestimmung – adiabate Korrektur











8.3.3.5 Ergebnisblätter Auswertung der Reaktivitätsbestimmung – Verifizierung Werklabors

