

Kinetik der Hydratation von CaO und MgO

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktor-Ingenieurs

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Bonar Marbun
aus Jakarta, Indonesien

Bei der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
17. Februar 2006

Dipl.-Ing. Bonar Tua Halomoan Marbun
Institut für Nichtmetallische Werkstoffe
Technische Universität Clausthal
Zehntnerstr. 2a
38678 Clausthal-Zellerfeld

Dekan Prof. Dr. rer. nat. W. Schade

Referent Prof. Dr. rer. nat. A. Wolter
Korreferent Prof. em. Dr.-Ing. C. Marx

Diese Arbeit ist meinen Eltern,
Turma Marbun (geb. Purba) und Onggung Marbun, gewidmet.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Professor Dr. A. Wolter, TU Clausthal, Institut für Nichtmetallische Werkstoffe, Abt. Bindemittel und Baustoffe, für die fachliche Betreuung dieser Arbeit, seine wertvollen Anregungen sowie die engagierte Betreuung, auch seitens seiner Frau,

Herrn Professor Dr. C. Marx, TU Clausthal, Institut für Erdöl - und Erdgastechnik, für die bereitwillige Übernahme des Korreferates,

Herrn Dr. Schmidt und Frau Hogewoning von der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V.,

Herrn Professor Dr. P.E. Blöchl für die PAW – Unterstützung,

Herrn Professor Dr. F. Faupel & Frau, Frau Dr. K. Günther-Schade, Herrn Dr. J. Kanzow vom Lehrstuhl für Materialverbunde der Technischen Fakultät Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, für die PALS – Untersuchungen.

Des weiteren danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für Nichtmetallische Werkstoffe, insbesondere Herrn Schaaf, Herrn Professor Dr. G. Heide für die Diskussionen über die Kristallographie von CaO und MgO, Herrn Dr. J. Günster für die ESCA-Untersuchungen, Herrn Dr. Follner für harte Röntgenuntersuchung, Herrn Dr. Dörr für die DTA-Messungen, Frau Lür für die Durchführung sämtlicher chemischer Analysen, Herrn Zellmann für die XRD-Messungen, Herrn Görke für die Aufnahmen am REM und meinen Arbeitskollegen Herrn Lechner, Frau Ott und Frau Eguia für Ihre stete Hilfsbereitschaft.

Der AiF für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis		Seite
1	Einleitung und Problemstellung von CaO und MgO	1
2	Stand des Wissens	4
2.1	Stand des Wissens zur Reaktivität von CaO	4
2.2	Stand des Wissens zur Reaktivität von MgO	9
3	Probematerialien	19
3.1	Beschreibung der Kalksteinproben	19
3.2	Beschreibung der Magnesitproben	20
4	Brennversuche	21
4.1	Brennversuche für Kalksteinproben	21
4.2	Brennversuch für Magnesitproben	27
5	Untersuchungen an Branntkalkproben	28
5.1	Bestimmung der Reaktivität von CaO und MgO	28
5.1.1	Nasslöschkurven (NLK)	28
5.1.1.1.	Das Prüfgerät	28
5.1.1.2	Auswertung der NLK nach EN 459-2	31
5.1.1.3	Das Dewar-Gefäß für die Bestimmung der Branntkalkreaktivität	33
5.1.1.4	Rechnerische Bestimmung vom Wasserwert des Systems	34
5.1.1.5	Ergebnisse der NLK Vorversuche	36
5.1.1.6	Bestimmung des Wärmestromes, der in die Umgebung abgegeben wird.	39
5.1.1.7	Korrektur der NLK von Miniatur Apparatur	41
5.1.1.8	Bestimmung der NLK in der adiabaten Kondition	42

5.1.1.9	Auswertung der entwickelten NLK-Methode	53
5.1.2	Bestimmung der MgO-Reaktivität	59
5.1.2.1	Das Verfahren	59
5.1.2.2	Die Auswertung der Löschreaktion von MgO	67
5.2	Bestimmung der Rohdichte mittels Feststoffpyknometer	74
5.3	Berechnung der Porosität	74
5.4	Rasterelektronenmikroskop	75
5.4.1	Gefügeanalyse der Branntkalke mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)	75
5.4.2	Gefügeanalyse des MgO mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)	81
5.5	Bestimmung der Reindichte mittels He-Pyknometer	84
5.6	Positronenannihilationsspektroskopie (PALS)	87
5.6.1	Prinzip Positronenannihilationsspektroskopie	87
5.6.2	Die PALS-Untersuchung an Branntkalkproben	89
5.7	Harte Röntgenstrahlung	90
5.8	Elektronenspektroskopie für Chemische Analysen (ESCA)	91
5.9	Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET	93
5.10	Differenz-Thermo-Analyse / Thermogravimetrie (DTA-TG) Untersuchung für MgO-Proben	94
6	Zusammenfassung	96
7	Literatur	98
8	Anhänge	109

1 Einleitung und Problemstellung von CaO und MgO

„Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen geförderten Forschungsvorhabens „Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk“, AiF-Nr. N 13997, in Zusammenarbeit mit Forschungsinstitut der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. wurden verschiedene direkte und indirekte Analysenverfahren auf ihre Eignung zur differenzierten quantitativen und qualitativen Beschreibung der Branntkalkreaktivität untersucht.

Ziel war es, Branntkalke, die aus Kalksteinproben verschiedener Lokalitäten unter variierenden Bedingungen erbrannt wurden, so differenziert beschreiben zu können, dass eine Vorhersage der zu erwartenden Branntkalkreaktivität aufgrund von Kalksteinart und Brennbedingungen ermöglicht wurde. Durch Kombination mehrerer Verfahren konnten erste Vorhersagen für die ausgewählten Lagerstätten getroffen werden (*Hogewoning 2005*).

Im Gegensatz zum Verlauf der Calcination bei der Branntkalkherstellung, der hinreichend erforscht ist, gibt es noch keine Möglichkeit anhand eines vorliegenden Kalksteines eine zuverlässige Aussage über die Reaktivität des daraus hergestellten Branntkalkes zu machen. Mit der Erstellung einer umfangreichen Materialdatenbank und der Entwicklung eines geeigneten und einfachen Untersuchungsverfahrens könnten sichere Vorhersagen über die zu erwartende Reaktivität des Produktes gemacht werden. Wird dann das Brennverfahren diesen Eigenschaften und dem gewünschten Produkt angepasst, ist es möglich flexibel und kostengünstig verschiedene Produkte herzustellen. Durch Verbesserung bisheriger Brennverfahren soll es dann auch möglich sein, mit einem Ofensystem verschiedene Brenngrade und somit Reaktivitäten zu erreichen.

„Das Brennen von Kalkstein zu Branntkalk gehört seit der Antike zu den elementaren industriellen Prozessen. Kalkstein (CaCO_3) und Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) sind gesteinsbildend und in nahezu allen Ländern der Erde anzutreffen. Mit Wasser in Kontakt gebracht reagiert Branntkalk (CaO) in einem exothermen Prozess zu Kalkhydrat (Calciumhydroxid, $\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Wurde Kalk ursprünglich ganz überwiegend als Baustoff eingesetzt, so sind mit der industriellen Entwicklung kontinuierlich neue und immer vielfältigere Einsatzgebiete in der chemischen Industrie, der Stahlindustrie, der Landwirtschaft und neuerdings dem Umweltschutz hinzugekommen. In Deutschland werden z. Zt. etwa 7 Millionen Tonnen Branntkalk pro Jahr erzeugt und weiterverarbeitet.

Korrespondierend zur großen Zahl der Einsatzgebiete gibt es eine Vielfalt der Produktanforderungen. Bei allen Prozessen gibt es spezifische Anforderungen z. B. an die Reinheit oder

die Homogenität. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Reaktivität des erzeugten Branntkalkes, um die Folgeprozesse sicher und qualitätsgerecht steuern zu können.

„Reaktivität“ bezeichnet hier und im Folgenden nicht die Reaktionsgeschwindigkeit im chemischen Sinne, sondern die Umsatzrate bei den entsprechenden technischen Anwendungen, also die "Reaktionsfähigkeit" im weiteren Sinne.

Folglich war die Optimierung der Produkteigenschaften schon in der Vergangenheit eine ganz entscheidende Antriebskraft für die technologische Entwicklung. Daneben spielten aber auch der spezifische Wärmeverbrauch, die Durchsatzleistung von Brennanlagen im Verhältnis zu den Investitionskosten und die Art der einsetzbaren Brennstoffe eine bestimmende Rolle.

Bis auf den Branntkalk Einsatz in der Stahlindustrie und einigen chemischen Prozessen ist seine Verwendung fast immer mit einer vorgeschalteten „Löschung“ verbunden. Beispielsweise müssen bei der Produktion von Kalksandstein und Porenbeton die eingebrachten Mengen Feinkalk und Wasser präzise berechnet und die Reaktionszeit genau vorausbestimmt werden, damit die Rohlinge eine ausreichende Standfestigkeit ("Grünfestigkeit") besitzen, und optimale Produkteigenschaften gewährleisten. Für andere Baustoffe, wie z.B. den witterungsbeständigen Außenputz wird der Kalk industriell gelöscht und dem Trockenmörtel zugemischt.

Prinzipiell nimmt die Branntkalkreaktivität mit steigender Temperatur und steigender Behandlungsdauer ab. Als Arbeitshypothese kann gelten, dass dieser Vorgang den bekannten Gesetzen der Sinterung von nichtmetallisch-anorganischen Werkstoffen folgt, also eine \sqrt{t} -Abhängigkeit von der Behandlungsdauer und eine exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur zeigt.

Dieses Verhalten ist maßgeblich bestimmt durch die bereits beschriebenen Stoffeigenschaften:

- Gitterfehlstellenkonzentration,
- Primärkristallgröße,
- Porosität/Porenverteilung, und
- Verunreinigungen“ (*Hogewoning 2005*)

Die Art und Gewichtung der Beziehungen zwischen den Stoffeigenschaften und der Kalkreaktivität ist nicht vorhersagbar, sondern nur experimentell zu überprüfen.

Wäre dann ein allgemeingültiger Modellansatz gefunden, könnte man die Charakteristik des Verlauf der Hydratationsreaktion mit den stofflichen und den Behandlungsparametern in Beziehung bringen. Hierbei wird zusätzlich die Schwankungsbreite der Gefügeparameter innerhalb einer Brenncharge einbezogen.

Mit ausgewählten Proben sollte zunächst ein vergleichendes Brennen zwischen 1 – 2 mm und 4 – 8 mm Gut durchgeführt werden. Dabei sollten zugleich verschiedene Aufheizgradienten, Temperaturen und Haltedauern eingestellt werden. Bei der Bestimmung der Branntkalkreaktivität sollten dann verschiedene Analysemethoden, wie die Lösungskalorimetrie, die Ermittlung von Porosität und Porenverteilung und die Bestimmung der Primärkristallgröße angewandt werden. Weiterhin sollten die innere Oberfläche und der Fehlorderungsgrad und ihre Wirkung auf den Branntkalkqualität betrachtet werden.

In dem Kinetikvergleich zwischen den Proben schließlich sollte bei Kenntnis der vorgenannten Parameter der Versuch unternommen werden, den Wasserzutritt in das offenporige Branntkalkgefüge nachzuvollziehen und die entstehenden neuen Gefügeparameter des Kalkhydrates zu prognostizieren. Diese Fragestellung konnte leider in dieser Arbeit nicht umfassend behandelt werden.

Auch das Magnesiumoxyd (MgO , „Magnesia“) wird mit unterschiedlicher Reaktivität in verschiedenen technischen Prozessen eingesetzt. Wird Magnesia bei Temperaturen unter $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus natürlichem Magnesit (MgCO_3) gebrannt, so entsteht eine sehr reaktive, „kaustische Magnesia“, in welcher Verunreinigungen durch Calciumcarbonat noch unzersetzt erhalten sind. Diese Magnesia wird vorzugsweise zur Herstellung von Zementen verwendet. Das bekannteste MgO -basierte Zementssystem ist der sogenannte Sorel-Zement auf der Basis von Magnesiumoxichlorid-Hydraten.

Eine andere Handelsform der Magnesia ist die sogenannte „totgebrannte Magnesia“. Hierbei wird das MgO auf Temperaturen über $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhitzt, so dass ein sehr stark verdichtetes MgO mit großen Primärkristallen und sehr geringer Aktivität entsteht. Diese Magnesia wird vorzugsweise für feuerfeste Produkte eingesetzt. Zur vollständigen Deaktivierung kann MgO auch im Lichtbogenofen aufgeschmolzen werden („Schmelzmagnesia“).

Anders als beim gebrannten Kalk werden die Zwischenstufen mit Brenntemperaturen von z.B. $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, bisher industriell nicht hergestellt. Insbesondere die Weiterentwicklung von Magnesia-Betonen lässt es aber angeraten erscheinen, auch die mittleren Reaktivitäts-Stufen zu charakterisieren und herzustellen.

Mehr noch als beim CaO ist daher beim MgO eine Untersuchungsmethode erforderlich, mit der die Reaktivität des MgO vom kaustischen über die mittelgebrannte bis zur totgebrannten Magnesia differenziert und eindeutig bestimmt werden kann. Eine solche Methode hätte den weiteren Nutzen, dass Eigenschaftsschwankungen der jeweiligen Magnesia besser als bisher erkannt und in der Rezeptur entsprechend gegengesteuert werden kann.

Es galt daher, auch für Magnesia mit Laborbränden das Spektrum der Reaktivität abzudecken und zu charakterisieren.

2 Stand des Wissens

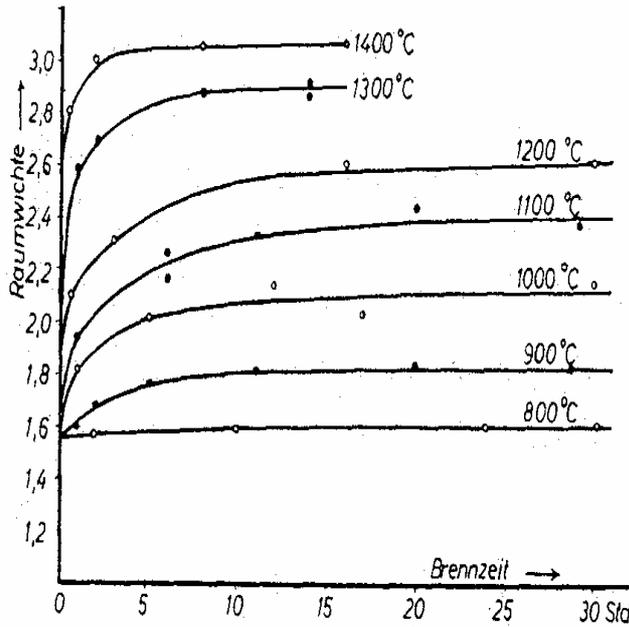
2.1 Stand des Wissens zur Reaktivität von CaO

„Kalkhydrat in suspensierter Form, wie es z.B. für die Trinkwasseraufbereitung oder die Rauchgasentschwefelung genutzt wird, muss äußerst feinkörnig und oberflächenaktiv sein, damit eine schnelle chemische Umsetzung erreicht wird. Bei der Stahlherstellung wiederum, wo feingemahlener Branntkalk z.B. in den Konverter eingeblasen wird, um das Stahlbad zu entschwefeln und Schlacke zu bilden, ist eine sehr hohe Reaktivität des Branntkalks in Form einer hohen benetzbaren inneren Oberfläche unabdingbar.

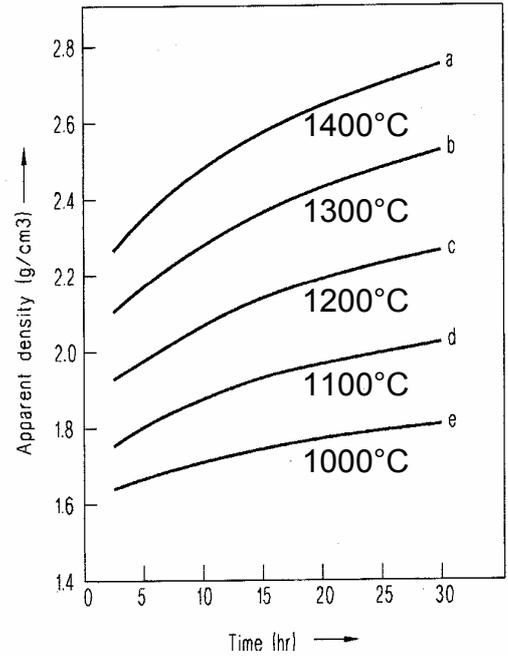
Alle diese industriellen Prozesse erfordern mithin über die chemische Zusammensetzung und die Konfektionierung des Produktes hinaus eine genaue Einstellung der jeweils geforderten Branntkalk- bzw. Kalkhydrat-Reaktivität.

Die Reaktivität von Branntkalk als wesentlicher Produktparameter ist seit langem bekannt und auch Gegenstand der Forschung gewesen. Aus der älteren Literatur sind besonders umfangreiche Untersuchungen von *Wuhrer 1953/1958* und *Lehmann 1958* hervorzuheben. Dabei wurde die Branntkalkreaktivität vor allem mit der inneren Oberfläche des Produktes bzw. seiner Porosität in Beziehung gesetzt. Ebenso wurden Primärkristallgröße, Versinterungsgrad und die chemische Zusammensetzung als Einflussgrößen betrachtet. Nur unzureichend wurde hingegen die Mineralogie des Kalksteines in Beziehung zum Brennverhalten gesetzt. Zwar gibt es eine sehr umfangreiche und differenzierte Aufarbeitung der Carbonatgesteine aus petrographischer Sicht (vgl. *Bild 2.1. – 2*). Bezüge zum Brennverhalten sind darin aber nicht enthalten.

Auch die Einflüsse der Brennverfahren wurden nicht eingehend untersucht. Immerhin zeigte sich aber sehr deutlich, dass der Brenntemperatur eine stärkere Gewichtung zukommt, als der Brenndauer (*Bild 2.1 – 4*), wenngleich die unübersehbare Streubreite der Ergebnisse auf weitere Einflussparameter verweist“ (*Hogewoning 2005*).



WUHRER 1953



ANDERSON 1973

Bild 2.1 – 1: Abhängigkeit der Kornrohddichte von Brenntemperatur und Haltedauer (Wuhrer 1953 & Oates 1998)

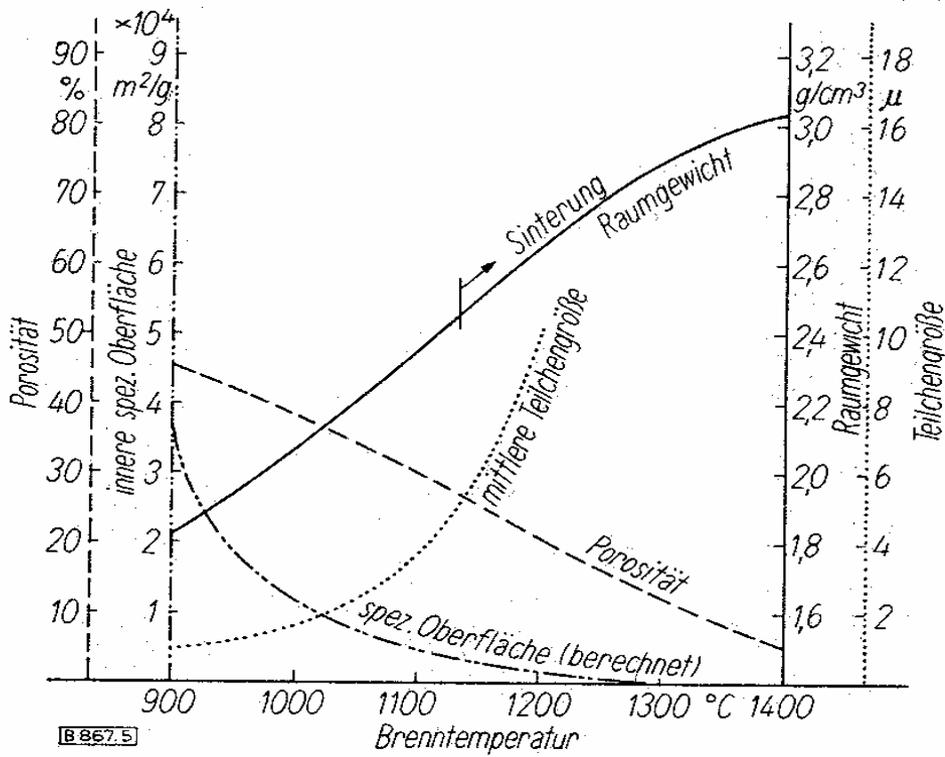


Bild 2.1 – 2: Raumgewicht, Porosität, Teilchengröße Wuhrer, 1958

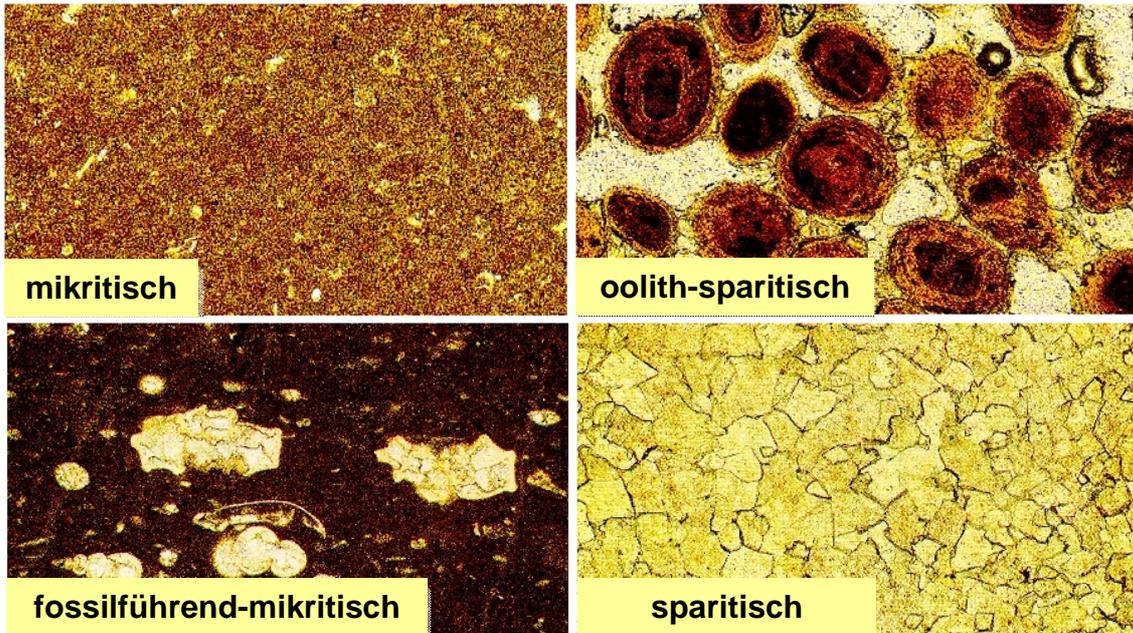


Bild 2.1 – 3: Texturbeispiele von Kalkstein und Dolomit [Adams 1998]

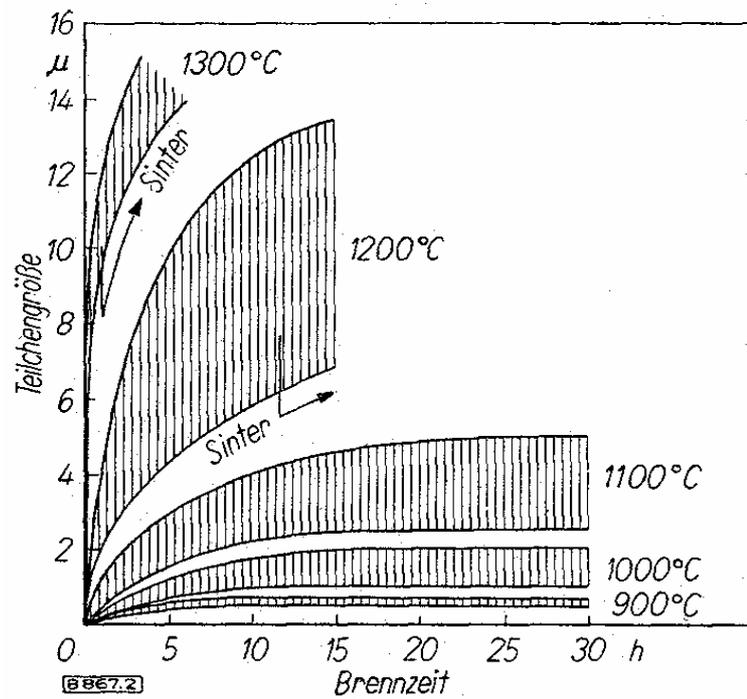


Bild 2.1. – 4: Einfluß von Temperatur und Zeit auf die Teilchengröße der CaO-Kristallite [Wuhrer 1958]

„Prinzipiell fand *Anderson 1973* ein ähnliches Brennverhalten des Kalksteines, jedoch bestehen im einzelnen sehr große Unterschiede zu den Ergebnissen von *Wuhrer 1953*. Auch dies ist ein deutlicher Hinweis auf weitere Einflussparameter, die nicht näher untersucht wurden.

Viele Branntkalken werden vor der eigentlichen Verwendung gelöscht, wobei unter Zugabe von Wasser die Umwandlung vom Calciumoxid zum Calciumhydroxid erfolgt:



Für das Kalklöschen und die Eigenschaften des Produktes Kalkhydrat ist die Art und Beschaffenheit des Branntkalkes von großer Bedeutung. Kalkbrennen und Kalklöschen sind somit technologisch immer im Zusammenhang zu betrachten.

Eine Arbeit von *Wolter 2004*, welche in Zusammenarbeit des Institutes für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal und der Kalkindustrie entstanden ist, zeigt erstmalig den Ablauf der Bildung von Calciumhydroxid-Schichten an der Oberfläche von Branntkalkkörnern im Rasterelektronenmikroskop nach Zutritt von Wasserdampf bzw. flüssiger Phase“ (*Hogewoning 2005*).

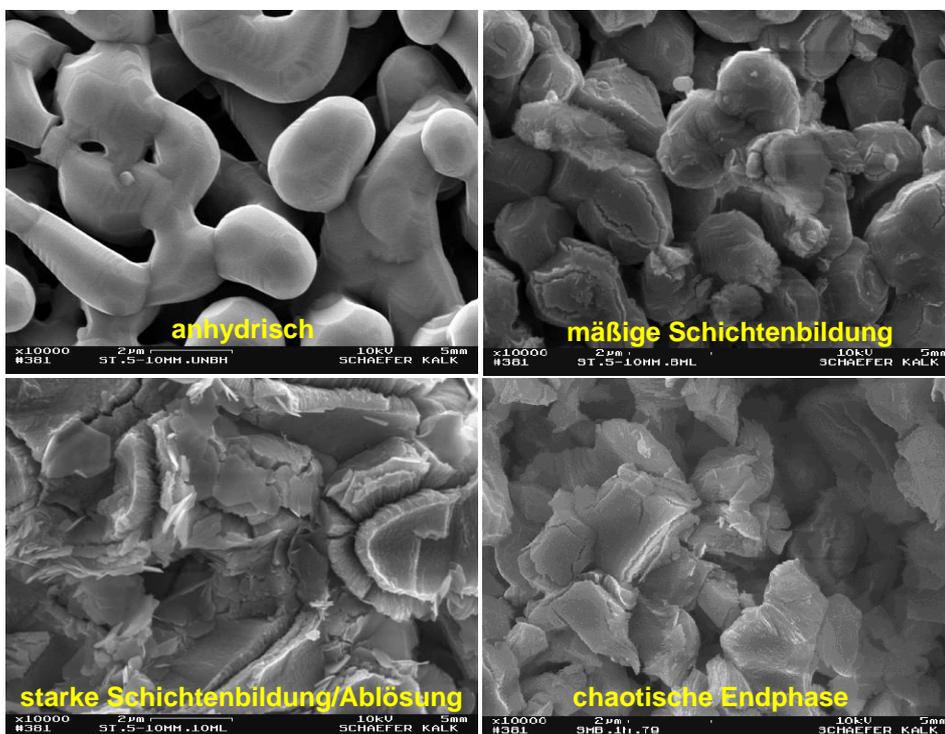


Bild 2 1– 5: Fortschreitende Bildung von Kalkhydratschichten und deren Ablösung von Mittelbrand durch Wasserzutritt (REM-Aufnahme) [Wolter 2004]

Bild 2.1 – 5 lässt deutlich erkennen, wie es zur Schichtenbildung und ihrer Ablösung kommt. Bisher beschränken sich diese Untersuchungen jedoch nur auf Tastversuche mit unterschiedlichen industriellen Branntkalkqualitäten, ohne systematische Berücksichtigung der Zusammensetzung und auch der verschiedenen Brennparameter.

„Die chemische Reaktion $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ fällt abhängig vom eingesetzten Branntkalk trotz der konstanten Reaktionsenthalpie von $-887 \text{ kJ/kg Ca(OH)}_2$ (Oates, 1998) sehr unterschiedlich aus. Sie kann innerhalb von wenigen Sekunden beendet sein, aber auch 15 Minuten und mehr andauern. Wichtige Faktoren, die bisher bekannt waren, welche diese Varianzen beeinflussen, sind die innere Oberfläche bzw. die Porosität des Branntkalkes, die Primärkristallitgröße, der Versinterungsgrad und die chemische Zusammensetzung des Branntkalkes.

Die grundlegenden Annahmen, dass die jeweiligen Öfen auf bestimmte Branntkalkseigenschaften festgelegt sind, sind bis heute nicht detailliert belegt. Es ist somit davon auszugehen, dass die Bandbreite der technologischen Möglichkeiten nicht voll genutzt wird, da Zusammenhänge zwischen Kalksteineigenschaften, Brennbedingungen und Branntkalkreaktivität nur partiell bekannt sind und nur an einzelnen Vorkommen untersucht und isoliert betrachtet wurden“ (Hogewoning 2005).

Die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit mittels Nasslöschkurve nach dem in der EN 459-2 beschriebenen Verfahren sollte so weiterentwickelt werden, dass eine quantitative Beschreibung der einzelnen Teilprozesse der Ablöschreaktion ermöglicht wird.

2.2 Stand des Wissens zur Reaktivität von MgO

Unter „kaustisch gebrannter Magnesit“ (KM) versteht man in der Technologie ein Produkt, das im wesentlichen aus Magnesiumoxyd bestehen (*Eubank 1951*). Dieses härtet zementartig aus, sobald es mit Magnesiumchlorid oder –Sulfatlösungen angeteigt wird. Diese Magnesia-zemente (Sorelzemente) zeichnen sich durch ein großes Bindevermögen für organische Substanzen (Holz, Kork, Leder und andere mehr) aus und konservieren diese ausgezeichnet, so dass sie sich einen festen Platz in der großen Reihe der verschiedenartigsten Zemente gesichert haben (*Hall 1998*).

Zur Gewinnung von KM dient als Rohstoff entweder der natürliche Magnesit MgCO_3 , das Magnesiumsulfat oder das aus dem Meerwasser gefällte Magnesiumhydroxyd. Der KM wird wie jeder andere Zement stets nur in feinstgemahlenem Zustand verwendet.

Selbst unter extremen Laborbedingungen war in einer vorangegangenen Arbeit (*Lechner 2003*) nie ein vollständiger Umsatz des eingebrachten MgO zu beobachten. Daher schien die Ausarbeitung der Methode angezeigt, die rasch quantitative Aussagen über den Gehalt an reaktionsfähigem MgO im KM ermöglicht. Dabei wird mit Absicht der Ausdruck „reaktionsfähig“ an Stelle von „aktiv“ benützt. Hier stellt sich die Frage, warum das MgO aktiv oder nicht aktiv sein kann, beziehungsweise warum eine Differenzierung zwischen „reaktionsfähig“ und „aktiv“ zweckmäßig scheint.

Zunächst einmal ist von einem Realkristall des MgCO_3 bekannt, dass dieser, selbst wenn er äußerlich-optisch vollkommen einheitlich aussieht, aus sehr vielen kleinen Kristallen mosaikartig aufgebaut ist. Unregelmäßig zwischen diesen Mosaikkristallen, zum Teil auch mikroskopisch fein verteilt, werden die Verunreinigungen angetroffen, soweit sie nicht als feste Lösung im MgCO_3 -Gitter vorliegen, wie zum Beispiel das $\text{F}^{\text{II}}\text{CO}_3$. Innerhalb der sonst sehr reinen Mosaikkristalle sind daher auch Gitterstörstellen durch das eingebaute Eisen vorhanden, sofern es in den Zustand Fe^{3+} übergeht.

Der Zerfall des Mg.-Karbonates findet bei Temperaturen über $525\text{ }^\circ\text{C}$ statt, wenn man mit tragbaren Geschwindigkeiten arbeiten will. Dies bedeutet angesichts des sehr hoch liegenden Schmelzpunktes des entstehenden MgO (2915 K), dass man das MgO bei einer sehr niedrigen relativen Temperatur (bezogen auf den Schmelzpunkt = rund 0,27) erhält, das heißt bei Temperaturen, bei welchen das Gitter des MgO außerordentlich stabil ist, so dass keine sehr schnellen oder sehr bedeutenden Sammelkristallisations-Erscheinungen eintreten können (*Bachmann 1957*).

Tabelle 2.2 - 1: Zusammenstellung von Untersuchungen versch. Autoren über die thermische Zersetzung von MgO (Cremer 1949)

Bezeichnung des untersuchten Präparates	Beginn der Zersetzung	Ende	Dissoziationstemperatur (P _{CO₂} = 1 atm)	Bemerkung	Autor, Literatur
Magnesiumkarbonat		heftiges Glühen		unvollständige Zersetzung	Marchand und Scheerer , Journ. f. prakt. Ch. 50 (1850), 385
Magnesiumkarbonat	200–300°C	schwaches Glühen			H. Rose , Pogg. Ann. 83 (1868), 423
gefälltes Magnesiumkarbonat			680°C		Le Chatelier , Bull. Soc. Chim. (2) 47 (1887)
natürliches Magnesit	448°C	500°C			Vesterberg , Bull. of the Geol. Inst. o Upsala 5. S. 97–131 (1900) Wülfing , Jahresber. d. Vereins f. vaterl. Naturkunde Württ. 56 , 1, (1900)
a) Magnesit b) künstliches MgCO ₃ c) „schweres“ MgCO ₃	350°C	750°C über 810°C			W.C. Anderson , Proceeding Chem. Soc. 21 (1905), 11
a) wasserfreies MgCO ₃ b) MgCO ₃ · 3 H ₂ O	< 300°C	> 300°C			Michaelis , Lehrb. der Anorg. Chem. 5. Aufl. Bd. III, S. 784
kristallis. H ₂ O-freies MgCO ₃ (durch Trocknen des MgCO ₃ · 3 H ₂ O)	235°C	520°C	445°C	Stufenweise Zersetzung über: 10 MgO 9 CO ₂ 9 MgO 8 CO ₂ 7 MgO 6 CO ₂ 6 MgO 5 CO ₂ 5 MgO 4 CO ₂ 7 MgO 1 CO ₂	O. Brill , Zschr. F. Anorg. Chemie 45 (1905), 275
natürliches Magnesit	350°C	900°C			Hempel und Schubert , Zschr. f. Elektroch. 18 (1912), 729
Kaiserberger Magnesit	570°C				K. Friedrich u. G. Smith , Metallurgie 9 (1912), 409
amorpher Magnesit	500°C	625°C			Kallauner , Chemikerzeitung 37 (1913), 182
natürliches Magnesit	360°C		500°C	Einfluss der Korngröße geringer, Beschleunigung d. Zersetzung durch Feuchtigkeit. Keine stufenweise Zersetzung	K. Grünberg , Zschr. f. Anorg. Chemie 80 (1913), 337–396
künstlicher wasserfreier Magnesit			420°C	in einer Schmelze von KNO ₃ bei T=°K p=atm 300 0,15 800 1,8 900 20,8 Ber. Wärmetönung 23,2 kcal	R. Marc und A. Simek , Zschr. f. Anorg. Chemie 80 (1913)
gefälltes Magnesium-karbonat			532°C bis 556°C	Stufenweise Zersetzung	J.A. Hedvall , Zschr.f. Anorg. Chemie 98 (1916), 55
Magnesiumkarbonat			756°C		Mitchel , Journ. of the Chem. Soc. 123 (1933), 1055
künstliches, absolut H ₂ O-freies Magnesium-karbonat			540°C	Keine stufenweise Zersetzung	W. Manchot u. L. Lorenz , Zschr. f. Anorg. Chemie 134 (1924), 304
a) künstliches wasser freies MgCO ₃ b) natürlicher Magnesit	< 373°C < 402°C	< 469°C > 480°C		Stufenweise Zersetzung 373°C . über : MgCO ₃ 442°C . MgO . MgCO ₃ u. 469°C . 3 MgO . MgCO ₃ 402°C . MgCO ₃ 437°C . MgO . 3 MgCO ₃ 480°C . MgO . MgCO ₃	M. Centnerszwer u. B. Bruzs , Zschr. f. Physikal. Chemie 114 (1925), 237 ; 111 (1924), 97 u. 115 (1926), 365
natürlicher Magnesit	< 481°C				Bäckström , Zschr. f. Physik. Chemie 121 (1926), 189
a) „dichter“ Magnesit Typus Krauparth b) kristalliner Magnesit Typus Veitel	< 380°C	> 450°C		Bei 420°C p-Anstieg bis 200 mm Bei Vorlage v. 80 mm aber Keine CO ₂ Abgabe !	G. Hüttig u. Frankenstein , Zschr. f. Anorg. Chemie 125 (1930), 413
a) Zillertaler Magnesit b) kryptokristalliner Magnesit aus Frankenstein	490°C	520–530°C 530°C		Stufenweise Zersetzung Zwischenprodukte : 4 MgCO ₃ 3 MgO 2 MgCO ₃ 3 MgO 1 MgCO ₃ 3 MgO	G. Hüttig, Nestler und Hnevkovsky , Berl. Ber. 67 II (1934), 1378

Es ist daher zu erwarten, dass man im KM MgO-Kristalle vorfindet, welche etwa den Mosaik-Kristallen des MgCO_3 entsprechen.

Nach mehreren Versuchen konnte eindeutig bestätigt werden, dass äußerlich, also im mikroskopischen bis elektronenmikroskopischen Bild nach der Zersetzung noch immer das Bild des Mutterkristalls angetroffen wird (*Schrader 1967*). Dagegen wurden jedoch kaum die charakteristischen Würfelformen von MgO festgestellt. Röntgenoptisch ergab sich wiederum ein sprunghafter Übergang vom Karbonatgitter in das Periklasgitter.

Man hat sich demnach vorzustellen, dass im KM lauter kleine MgO-Mosaikkristalle vorliegen in einer Größe, die etwa den Bezirken der Karbonat-Mutter-Kristalle – unter Berücksichtigung der Dichtenänderung – entsprechen, deren Lage aber kaum verändert ist, so dass eine Pseudomorphose bis zur elektronenmikroskopischen Vergrößerung hinauf vorliegt, wie dies etwa durch die Skizze bei *Eubank 1951* wiedergegeben ist.

Da sich das MgO nicht etwa in einer energiereicheren Beta-Form befindet, lässt sich der höhere Energieinhalt derartiger Produkte theoretisch durch die Erhöhung der Gitterenergie infolge der Kleinheit der Kristalle deuten.

Es kann daher behauptet werden, dass die Reaktionsfähigkeit des MgO im KM bedingt ist:

- a) durch die große Oberfläche des MgO,
- b) durch eine beträchtliche Erhöhung der Gitterenergie, wobei natürlich beide in ursächlichem Zusammenhange stehen und in derselben Richtung hin wirken.

Dabei ist also nicht allein die große Oberfläche, welche die sehr kleinen MgO-Kristalle bieten, sondern zusätzlich ihre erhöhte Gitterenergie Ursache einer sehr großen Reaktionsbereitschaft. Mit abnehmender Größe des Kristalles steigt die Erhöhung der Gitterenergie sehr stark an, und hat somit eine größere Bedeutung, als der Vergrößerung der Oberfläche allein zukäme.

Dieses bedeutet, dass man je nach der Größe der Mosaikkristalle im Karbonat verschiedene Aktivitätsstufen des MgO erhält, auch wenn man die übrigen Bedingungen der Zersetzung (Zeit, Temperatur, Gasphase, Druck usw.) konstant hält, einfach weil die primäre Mosaik-Korndimension die Kristallkorngröße des entstehenden Periklas diktiert. Selbst bei sehr kleinen Korngrößen kann nur der (geringe) Anteil der Oberflächenvergrößerung durch Freilegung größerer Agglomerationen freigemacht werden. Schließlich ist zu erwarten, dass jeder Vorgang, der die gegebenen kleinen Periklas-Mosaik durch Sammelkristallisation wachsen lässt, zu einer Minderung des aktiven Zustandes führt.

Unter „Sinterung“ versteht man die Verdichtung eines kompakten Pulvers bei seiner thermischen Behandlung, verbunden mit einer Festigkeitszunahme und Schwindung (*Schlegel, 1970*). Verschiedentlich wird in den Begriff Sinterung außer den genannten Effekten die Rekristallisation einbezogen. Obwohl der Prozess der Rekristallisation kristalliner Pulver ebenso wie der Vorgang der Sinterung auf der Grundlage der größeren Beweglichkeit der Kristallgitterbausteine bei der Erwärmung beruht und gewöhnlich während der Sinterung auch stattfindet, sollte er nach Ansicht von *Schlegel 1971* mit dem Begriff der Sinterung nicht gleichgesetzt werden, da wesentliche Unterschiede zwischen beiden Vorgängen bestehen. Die Sinterung eines Pulvers wird vor allem durch folgende Faktoren beeinflusst:

- chemische Zusammensetzung
- Brennregime
- Atmosphäre
- Mahlfeinheit
- Gitterstruktur

Der aktive Zustand eines Festkörpers ist durch einen Energieinhalt gegenüber dem bei den entsprechenden Bedingungen stabilen Zustand gekennzeichnet. Damit ist in einem Festkörper stets die Tendenz vorhanden, durch Veränderungen verschiedenster Art einem weniger aktiven Zustand zuzustreben und seinen Energieinhalt zu vermindern.

Nach *Hüttig 1943* äußert sich der aktive Zustand eines Festkörpers thermochemisch durch einen höheren Energieinhalt, thermisch durch eine erhöhte spezifische Wärmekapazität, thermodynamisch durch eine veränderte Lage des Gleichgewichtes bei einer chemischen Reaktion, reaktionskinetisch durch eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit, katalytisch durch eine höhere Wirksamkeit, und teilweise physikalisch durch veränderte Eigenschaften.

Als Erscheinungsformen des aktiven Zustandes nennt Hüttig instabile Modifikationen, disperser und diffomer Zustand, instabile Gitterfehler, amorpher und glasiger Zustand, Einbau geringer Mengen an Fremdbestandteilen in das Kristallgitter, Oberflächendefekte, physikalische Inhomogenitäten. Die Vielfalt der Erscheinungsformen erklärt die oft unterschiedliche Anwendung des Begriffs „aktiver Zustand“.

Allgemein wird angenommen, dass die freie Energie eines Pulvers die treibende Kraft des Sintervorganges ist. Sie wird bestimmt durch die Teilchengröße bzw. die spezifische Oberfläche (Oberflächenaktivität) und durch den Ordnungszustand des Kristallgitters (Gitteraktivität). Sie strebt mit zunehmender Sinterung einem Minimum zu. Je größer die Aktivität eines Pulvers und damit die treibende Kraft der Sinterung ist, desto stärker sollte dessen Sinterung gefördert werden. Die Oberflächenaktivität δ eines Pulvers wird durch seine Oberflächen-

energie pro Masseneinheit bestimmt, die sich wiederum multiplikativ aus der spezifischen Oberfläche A und der Oberflächenspannung γ ergibt (*Schlegel 1970*):

$$\delta = A \cdot \gamma [\text{Joule} / \text{g}] \quad (2)$$

Somit fördert eine geringe Korngröße des Pulvers die Sinterung, da einerseits durch die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und andererseits durch eine Oberflächenspannung infolge der geringeren Krümmungsgraden der Teilchen die Oberflächenenergie erhöht wird.

Außerdem beschleunigt eine kleine Teilchengröße die Sinterung aus folgenden Gründen: Kleinere Teilchen besitzen pro Volumeneinheit mehr Kontaktpunkte zwischen den Körnern, was besonders die Brückenbildung im Anfangsstadium der Sinterung fördert. Die Verringerung der Teilchengröße (Sekundärteilchengröße) eines Pulvers ist gewöhnlich mit einer Verringerung der Kristallitgröße (Primärteilchengröße) verbunden. Dadurch verringert sich bei einem oberflächenaktiven Pulver der Gitterdiffusionsweg, und die Anzahl der Kristallitgrenzen, die als Leerstellensenken oder Diffusionsrinnen wirken, wird erhöht (*Oel 1962,1966*). Zu bemerken ist, dass die tatsächlich vorhandene innere Oberfläche eines Pulvers nicht ermittelt werden kann, da sie um den Betrag der Oberfläche der geschlossenen Poren über der durch Adsorptionsmessung bestimmten Oberfläche liegt (*Krauth 1966*).

Im Zusammenhang mit der Sinterung interessiert die Oberflächenenergie eines Pulvers in Abhängigkeit von der Temperatur. Für kugelförmige Teilchen ergibt sich der Zusammenhang zwischen spezifischer Oberfläche A und Teilchendurchmesser D zu:

$$A = \frac{G}{D \cdot \rho} \quad \rho = \text{Dichte} \quad (3)$$

Für das Kristallwachstum bei der Sinterung gilt die Beziehung (*Burke, 1958*):

$$(D^2 - D_0^2) = k_0 \cdot t^n \cdot \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

D = Kristalldurchmesser nach der Sinterung

D_0 = Kristalldurchmesser vor der Sinterung

k_0 = Konstante

t = Zeit

n = Konstante

Q = Aktivierungsenergie

R = Gaskonstante

T = absolute Temperatur

Somit ergibt sich aus (3) und (4) bei konstanter Zeit und unter Vernachlässigung von D_0 der allgemeine Zusammenhang zwischen spez. Oberfläche und Temperatur zu:

$$A = \frac{1}{\rho} \cdot k \cdot \exp\left(\frac{Q}{2RT}\right) \quad (5)$$

Mit steigender Temperatur nimmt die spezifische Oberfläche nach einem Ausgleichsvorgang ab. Diese Verringerung wird bei einsetzender Verdichtung durch das Verschweißen der Teilchen zusätzlich beschleunigt. Da außerdem die Oberflächenspannung bei Temperaturerhöhung kleiner wird – sie verringert sich z.B. bei CaO von 820 Joule/cm² am absoluten Nullpunkt auf 600 Joule/cm² bei 1570 °C - wird die Oberflächenenergie als treibende Kraft der Sinterung mit fortschreitender Sinterung bei höherer Temperatur kleiner.

Die Gitteraktivität eines Festkörpers wird durch null-, ein-, zwei- und dreidimensionale Gitterfehler verursacht. Da bei der Sinterung gewöhnlich Diffusionsvorgänge den Material- und Porentransport bestimmen, die in Kristallen mit überwiegender Ionenbildung, wie CaO und MgO, über Ionen- bzw. Leerstellendiffusion ablaufen, sind nach den modernen Sintertheorien von den Gitterfehlen neben den Korngrenzen vor allem die Gitterfehlstellen von großer Bedeutung. Die Theorie des Löcherwanderungsprozesses (Defektstellen-Diffusionsmechanismus) besagt folgendes:

Zu Beginn des Sinterns sind die Krümmungsradien der Kornoberflächen klein, und die Oberflächen der Kontakte unterliegen hohen Spannungen. Damit existiert eine große freie Energie an den Kornoberflächen. Unter dem Einfluss des Leerstellengradienten diffundieren Atome zu diesen Oberflächen und verschweißen sie. Die Leerstellen diffundieren in entgegengesetzter Richtung in das Innere der Körner. Dort häufen sich örtlich in Kugelform an. Bei höherer Temperatur werden die Leerstellen beweglicher und diffundieren durch das Gitter an die Korngrenzen, wo sie durch Korngrenzen- und Oberflächendiffusion eliminiert werden. Eine Leerstelle wandert, indem ein Atom in eine Gitterlücke springt und dadurch wieder eine neue Leerstelle entsteht. Dieser elementare Vorgang kann nur ablaufen, wenn die hierzu nötige Aktivierungsenergie E_w aufgebracht wird. Wird diese Energie durch thermische Schwankungen erzeugt, kann man die Leerstellenwanderung als Diffusion von Leerstellen auffassen mit:

$$D_L = D_{OL} \cdot \exp\left(-\frac{E_w}{RT}\right) \quad (6)$$

D_L = Diffusionskonstante der Leerstellenwanderung

D_{OL} = Konstante

E_w = Wanderungsenergie

Betrachtet man eine beliebigen Reaktion des MgO, z. B. mit Wasser, die in heterogener Phase stattfindet, wird sich nicht die wahre Oberfläche, das heißt die Gesamtoberfläche aller Mosaikkristalle, sondern nur die „zugängliche“ Oberfläche wirksam zeigen. Daher wird der Ausdruck „aktives MgO“ bei den Untersuchungen vermieden. Für die Beschreibung derartiger Reaktionen ist es besser man ersetzt es durch „reaktionsfähiges MgO“. Es ist ja ohne weiteres möglich, dass eine Reaktion, die an der Außenkante eines größeren Mosaiks rasch einsetzt, durch ihre Reaktionsprodukte ihre Fortsetzung bis in den Kern hinein, z. B. durch Diffusionshemmung bremst, so dass die im Inneren des Mosaiks gelegenen, primär ebenso „aktiv“ gewesenen Kristalle dadurch nicht mehr zum gleichen Umsatz kommen können. Es wäre hier absolut falsch, den Kern als minder aktiv anzusprechen.

Nach der o.g. Feststellungen kann auf das eigentliche Thema eingegangen werden, wobei so gut wie keine Voraussetzungen über die sich bei der Zementbildung abspielenden Reaktionen gemacht werden.

Man handelt auf jeden Fall richtig, wenn man zur Bestimmung der reaktionsfähigen Anteile von MgO im KM eine Reaktion der Probe mit Wasser heranzieht. Hierbei ist, wenn man mit einer großen Überschussmenge an Wasser arbeitet, folgendes zu erwarten:

Zunächst setzt die Reaktion



ein, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit und der -umfang, abgesehen von den rein experimentellen Randbedingungen, im wesentlichen von dem Gehalt an reaktionsfähigem MgO abhängen werden.

Das gebildete $\text{Mg}(\text{OH})_2$ kann abschließend bis zur Erreichung einer gesättigten Lösung (unter Umständen darüber, in Lösung gehen, wobei es entsprechend seinem Ionenprodukt dissoziiert.

Hierbei ist zweifellos der Brennvorgang der langsamste und damit der Geschwindigkeitsdiktierende.

Die älteste Aussage über die Reaktionsbereitschaft des MgO beruht auf Messungen der pH-Änderungen als Funktion der Reaktionsdauer. Folgende Einflussfaktoren, von denen eine Auswirkung auf die Qualität des MgO anzunehmen ist, sind in die Versuche einbezogen worden:

1. MgO-Qualität (chemische Analyse, Brennregime und Korngröße)
2. Wasserqualität
3. MgO/Wasser-Verhältnis
4. Rührgeschwindigkeit
5. Anwesenheit von Inertstoffen
6. Starttemperatur

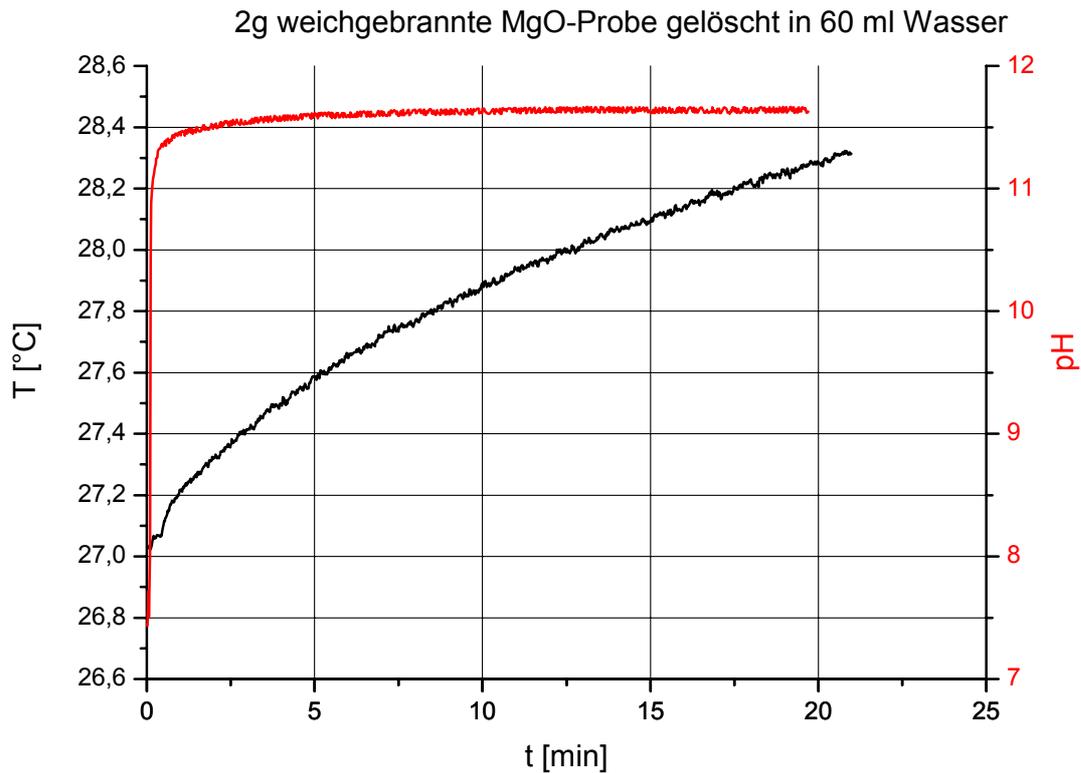


Bild 2.2 – 1: Temperatur und pH-Wert vs. Dauer der MgO-Hydratation

MgO reagiert mit Wasser nach folgendem Ablauf:



Die MgO-Oberfläche bindet pro Mol zunächst ein Mol H_2O und danach weitere 2 Mol. Durch die Löschreaktion steigt der pH-Wert an.

Bei Erhöhung der Brenntemperatur tritt eine Desaktivierung infolge Sammelkristallisation ein und dementsprechend nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Es erscheint daher richtiger, mit relativ kleinen Wassermengen zu arbeiten, so dass die Grenzkonzentration an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ohne weiteres schnell erreicht werden kann.

Hält sich die Nachlieferung von Hydroxyl-Ion mit ihrer Neutralisation zeitlich die Waage, so bleibt der pH-Wert innerhalb einer kleinen Schwankung konstant.

Dieses Verfahren ist aber aus zwei Gründen unbefriedigend:

1. Die Löslichkeit des $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in Wasser ist sehr klein, etwa 0,84 mg/100 g Wasser bei 18 °C. Um mit einigermaßen vertretbaren Probenmengen arbeiten zu können, muss man sehr große Flüssigkeitsvolumina benutzen. Hierbei wäre die Entfernung und Abhaltung des Luft- CO_2 , die gleichmäßigere Rührung usw. mit gewissen Schwierigkeiten verbunden und der Zeitaufwand erheblich, wenn man den Vorgang zu Ende verfolgen wollte.
2. Die Anwesenheit dritter Stoffe, wie zum Beispiel von freiem CaO , Quarz und anderen mehr, würde den Kurvenverlauf maßgebend beeinflussen und keine differenzierten Aussagen zulassen, bzw. zu falschen Rückschlüssen auf das MgO Anlass geben.

Zur Charakterisierung der Reaktivität von MgO ist ein besseres Verfahren von *Spangle1988* vorhanden. Einer ursprünglich stark sauren Mischung (pH-Wert: ca. 2) aus 60 ml destilliertem Wasser und 20 ml 1 mol CH_3COOH (Essigsäure) wird 1 g MgO zugesetzt. Die unter ständigem Rühren mit einer Frequenz von 150 min^{-1} einsetzende allmähliche Veränderung des pH-Wertes wird zeitlich erfasst. Als Maß für die Reaktivität des MgO wird bei stets gleichen Umgebungstemperaturen von ca. 20 °C die Zeitdauer bis zur Neutralisierung der Lösung (pH-Wert: 7) festgehalten.

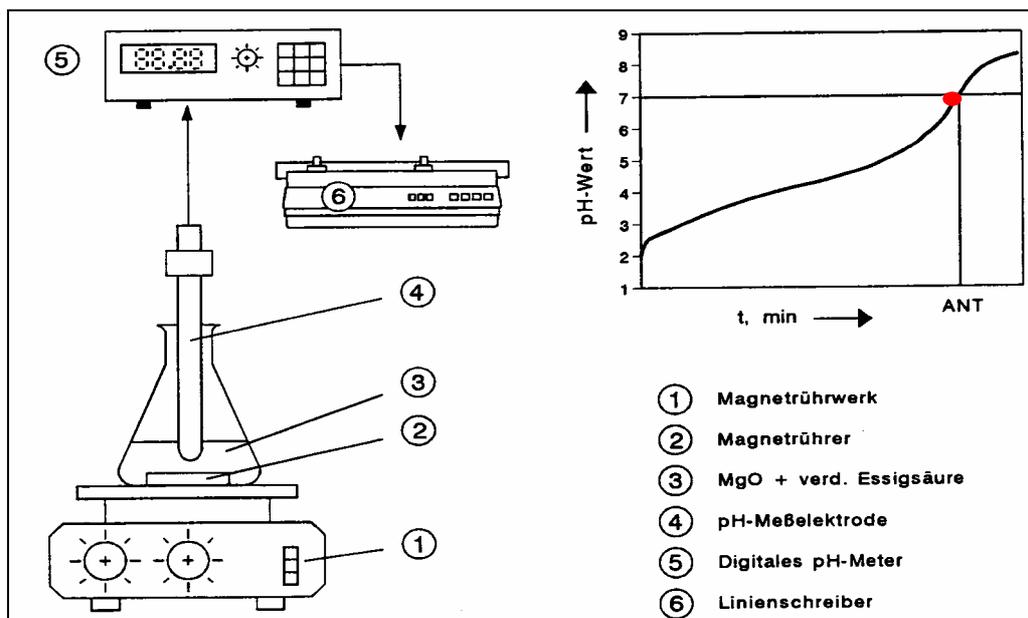


Bild 2.2 – 2: Bestimmung der Acid Neutralisation Time (ANT) von MgO Versuchsaufbau und Beispiel

Die bekannten wichtigen Faktoren der Löschreaktion von MgO, die sehr beeinflussend sind, wie z.B. die innere Oberfläche bzw. die Porosität des Branntkalkes, die Primärkristallitgröße, der Versinterungsgrad und die chemische Zusammensetzung des MgO, können hierbei aber nicht analysiert werden. Deshalb müsste dieses Verfahren weiterentwickelt werden, so dass eine quantitative Beschreibung der einzelnen Teilprozesse der Ablöschreaktion ermöglicht wird.

3 Probematerialien

3.1 Beschreibung der Kalksteinproben

„Aus fünf Lagerstätten wurden Kalksteinproben entnommen, die nach einer chemisch-petrographischen und physikalischen Untersuchung unter variierenden Bedingungen im Laborofen gebrannt wurden“ (Hogewoning 2005).

Tabelle 3.1 – 1: Kalksteinkörnung 1-2 mm

Probe Parameter	A	B	C	D	E	Dimension
CaCO ₃	92,0	99,4	98,8	99,4	99,4	Ma. %
MgO	0,35	0,40	0,54	0,46	0,17	Ma. %
SiO ₂	4,57	0,1	0,94	0,3	0,4	Ma. %
Fe ₂ O ₃	0,60	0,09	0,10	0,08	0,07	Ma. %
Al ₂ O ₃	1,53	0,0	0,10	0,2	0,1	Ma. %
Mn ₂ O ₃	0,11	0,02	0,03	0,03	0,01	Ma. %
Na ₂ O	0,03	<0,01	0,01	0,01	0,01	Ma. %
K ₂ O	0,27	0,01	0,03	0,06	0,01	Ma. %
SO ₃	0,03	0,02	0,04	0,01	0,01	Ma. %
Summe	99,49	100,0	100,0	100,0	100,0	Ma. %

Tabelle 3.1 – 2: Kalksteinkörnung 4-8 mm

Probe Parameter	A	B	C	D	E	Dimension
CaCO ₃	91,6	100,0	98,9	99,6	99,6	Ma. %
MgO	0,35	0,40	0,48	0,44	0,18	Ma. %
SiO ₂	4,59	0,09	0,51	0,14	0,20	Ma. %
Fe ₂ O ₃	0,60	0,08	0,09	0,04	0,05	Ma. %
Al ₂ O ₃	1,50	0,04	0,10	0,07	0,03	Ma. %
Mn ₂ O ₃	0,11	0,02	0,03	0,01	0,01	Ma. %
Na ₂ O	0,03	<0,01	0,01	0,01	0,01	Ma. %
K ₂ O	0,26	0,01	0,04	0,03	0,01	Ma. %
SO ₃	0,04	0,01	0,05	<0,01	0,01	Ma. %
Summe	99,08	100,0	100,0	100,0	100,0	Ma. %

Tabelle 3.1 – 3: Glühverlust

Probe Körnung	A	B	C	D	E	Dimension
1 – 2 mm	41,3	43,8	43,5	43,7	43,8	Ma. %
4 – 8 mm	41,3	43,8	43,7	43,8	43,9	Ma. %

Die chemische Durchschnittszusammensetzung verschiedener Körnungen derselben Kalksteinvorkommen sind in den Tabellen 3.3.-2 und 3.3.-3 wiedergeben.

3.2 Beschreibung der Magnesitproben

Als Ausgangsmaterial wurde Magnesit aus Österreich, Kanada und der Türkei verwendet. Die Magnesit-Proben sind von unterschiedlicher Reinheit. Der $MgCO_3$ -Gehalt liegt zwischen 77,7 Ma. % und 96 Ma. %.

Tabelle 3.2 – 1: (Röntgenbeugungsanalyse RBA) – Analyse mittels Rietveld-Verfeinerung

	Österreich [%]	Kanada [%]	Türkei [%]
Magnesite	77,7	96	96
Dolomite	11,2	2,1	1,9
Quartz	1,2		<1 (0,7)
Calcite		1,1	
Chlorite	7,4		
Huntite		<1	
Talc	1,5		
Amorpher Anteil			1,5

Tabelle 3.2 – 2: Röntgenbeugungsanalyse (RBA) – Analysen mittels Rietveld-Verfeinerung

	Styromag [%]	Nedmag [%]	Schmelzmagnesia [%]
Magnesite	1,4		
Dolomite	6,6		
Quartz	0,4		
Calcite (hex)	5,2		
Chabazite (rhomb)	1,6		
Periclase	83,2	99	99
Talc (mono)	1,7		
C2F			0,6
metall. Ti (?)		0,3	

Tabelle 3.2.-3. Röntgenfluoreszenanalyse (XFA)-Ergebnisse

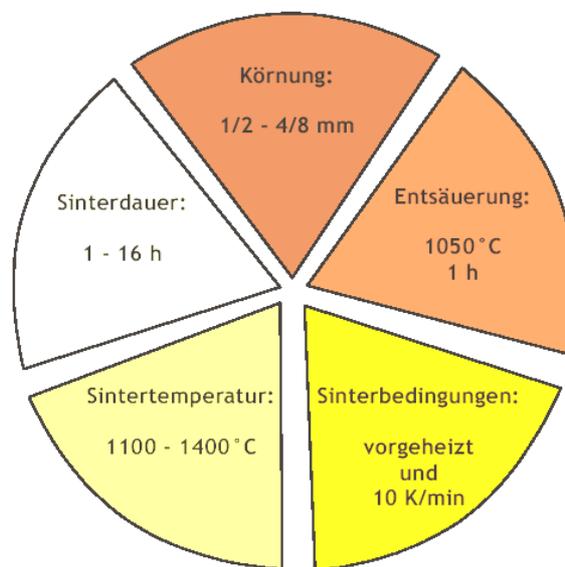
	Österreich	Kanada	Türkei	Styromag	Nedmag	Schmelz- magnesit.
MgO	80,5	93,6	85,4	74,3	94,9	91,8
Al ₂ O ₃	0,45	0,06	0,22	0,32	0,68	0,83
SiO ₂	2,20	0,22	3,02	4,11	0,47	1,91
P ₂ O ₅	0,065	-	-	0,067	0,095	0,175
SO ₃	0,238	0,333	-	0,244	-	0,035
CaO	10,1	2,35	2,55	8,72	2,22	3,27
MnO	0,13	-	0,19	0,13	0,26	0,12
Fe ₂ O ₃	1,73	0,65	0,32	1,81	1,13	1,43
Na ₂ O	-	0,219	-	-	-	-
CuO	0,024	0,030	0,024	0,022	0,04	0,044
SrO	0,03	-	-	0,04	-	-
NiO		-	0,021			-
LOI	4,27	2,08	8,25	10,0	0,03	0,18

4 Brennversuche

4.1 Brennversuche für Kalksteinproben

„Die Brennversuche erfolgten an Proben der Körnung 1 – 2 mm und 4 - 8 mm in einem umgebauten Drehrohrofen mit zwei getrennten Heizzonen, in dem die Proben in unterschiedlichen Zeiten durch die gewünschten Temperaturbereiche geschoben werden können. Der Ofen wurde so umgerüstet, dass er ohne Neigung, mit stationärem Keramikinnenrohr betrieben werden kann und die Heizelemente an getrennte Regelkreise angeschlossen sind Die Entsäuerung wurde nach einigen Vorversuchen bei allen Brennversuchen bei 1050 °C innerhalb einer Stunde durchgeführt (Rest-CO₂-Gehalt aller Proben < 1%). Nach dem einstündigen Verbleib in der Entsäuerungszone wurden die Proben zur Sinterung bei variierenden Zeit- und Temperaturbedingungen in die Sinterzone durchgeschoben. Als Hauptfelder der Untersuchungen wurden die Sintertemperaturen 1200 °C und 1400 °C gewählt. Zur Abdeckung des Gesamtfeldes wurden einige Serien außerdem bei 1100 °C und 1300 °C gebrannt“ (Hogewoning 2005). Eine Übersicht über die Variationen der Sinterbedingungen ist in Tabelle 4.1-1 gegeben.

Tabelle 4.1 – 1: Parameter der Brennversuche



Die Probe wurde auf einem Korundtiegel in den Solltemperaturbereich eingesetzt. Die Prüfkörpertemperatur wurde mit einem Pt-Thermoelement kontrolliert. Als Temperaturmessung und -anzeige diente die Software i-Tools 2704.

In der Mitte des Stopfens befand sich ein Loch, durch das das Thermoelement verschoben werden konnte, um die Temperatur in jeder Position zu messen.

Die Aufheizgeschwindigkeit beider Zonen konnte genau eingestellt werden. Der Unterschied zwischen Solltemperatur und der Ofenraumtemperatur ist sehr gering. Mit Vorversuchen bei gleicher und unterschiedlicher Temperatur in 2 Zonen wurde festgestellt, dass in jeder Zone etwa ein 25 cm –Bereich existiert, in dem Temperatur konstant ist. Bei einem Brennversuch konnten 4 Probeschale (5 x 10 cm) pro Zone gleichzeitig gebrannt werden. In einer Probeschale kann man 80 g Kalksteinprobe brennen.

Die Isolierung besteht ausschließlich aus energiesparendem Fasermaterial. In der Hauptsache wird ein Keramikfasermaterial mit entsprechender Heizwicklung und entsprechenden Endscheiben verwendet. Die dünnenschichtigen, speicherarmen Materialien ermöglichen extrem kurze Aufheiz- und Abkühlzeiten. Durch eine umlaufende Luftschicht zwischen der Isolierung und dem Blechgehäuse werden niedrige Außenwandtemperaturen erreicht.

Ein gasdichtes Einsatzrohr aus Al_2O_3 (Alsint 99,7) beidseitig offen, für eine max. Einsatztemperatur von 1700 °C geeignet. Die maximale Aufheizrate mit Einsatzrohr beträgt 200°C/h.

Innendurchmesser:	ca. 130 mm
Außendurchmesser:	ca. 150 mm
Länge:	ca. 1400 mm

8 Stück SiC-Heizelemente wurden pro Zone eingebaut. Zur Regelung der Ofenheizung diente eine digitalisierte Thyristorsteuerung

Die Brenndauer wurde \sqrt{t} gestaffelt und ist abhängig von T_{Sint} . T_{Sint} [°C] wurde exponentiell gestaffelt.

In einem Schiffchen können bis zu 80 g Kalkstein eingefüllt werden, so dass max. ca. 40-45g Branntkalk pro Schiffchen erbrannt werden. Für die Brennversuche kann je Material und Temperatur ein Tag angesetzt werden. Es können mehrere Kästen (bis zu 4 Stück) gleichzeitig durch den Ofen geschleust werden und dann zu unterschiedlichen Zeiten entnommen werden. Die Entsäuerungs- und Sinterzone im Ofen sind durch Stopfen voneinander getrennt, so dass die Temperaturen in den beiden Zonen unabhängig von einander konstant gehalten werden können (s. *Bild 4-3*).

Die Vorversuche haben ergeben, dass v.a. bei feinem Material ($< 1 \text{ mm}$) die Brenndauer im Laborofen im Vergleich zu einem Werksofen erheblich länger ist. Ursache ist die CO_2 -Atmosphäre, die sich durch die Entsäuerung über der unbewegten Probe aufbaut.

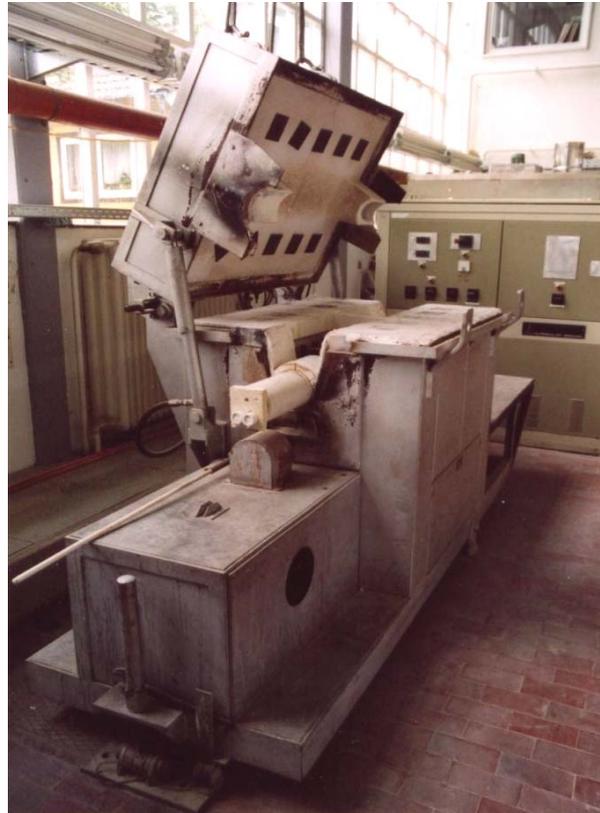


Bild 4.1 – 1: Zweizoneofen

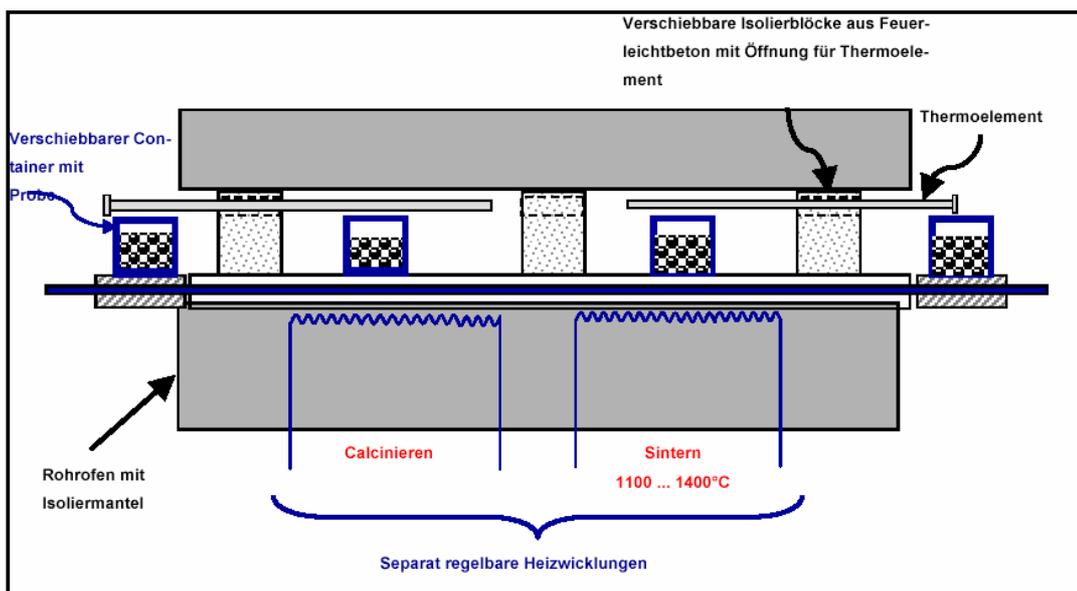


Bild 4 1– 2: Schematische Darstellung des umgebauten Drehrohrrofens



Bild 4.1.-3: Probeschale vor dem Brennversuch

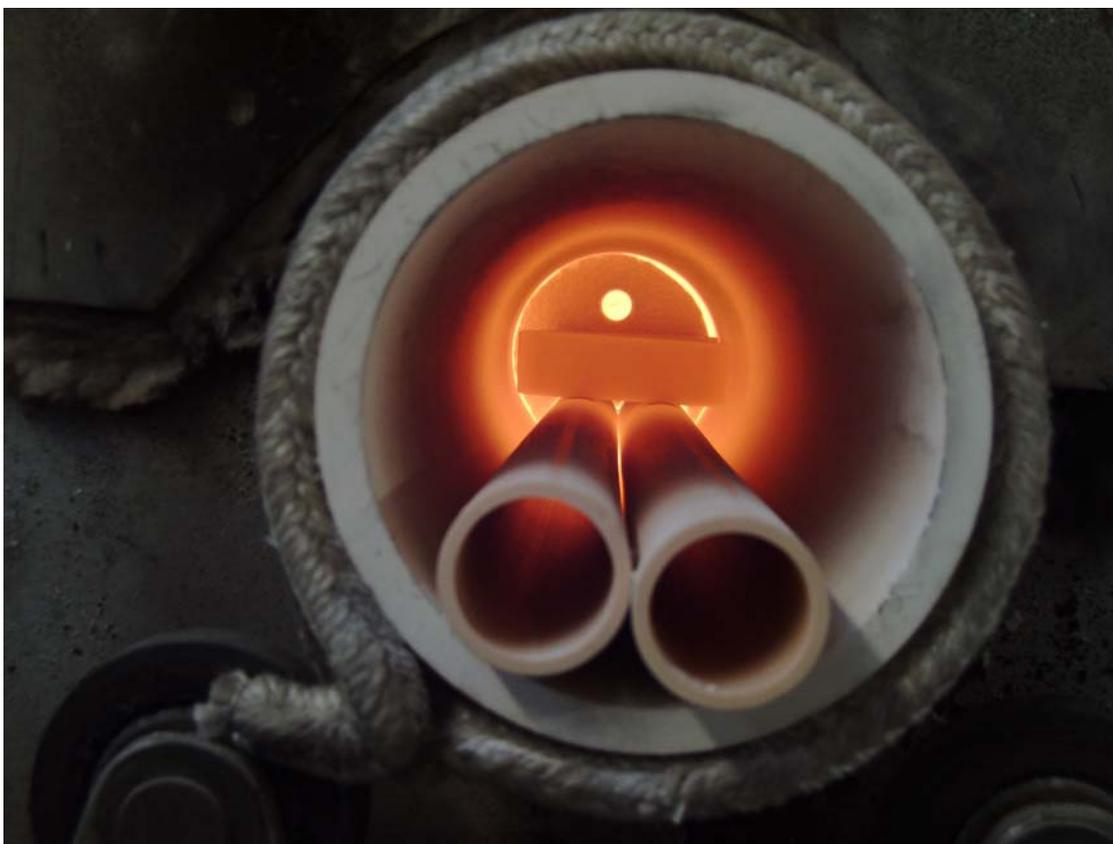


Bild 4.1.-4: Probeschale während des Brennversuch



Bild 4.1.5.: Digitalisierte Regelung



Bild 4.1.6.: Anzeigen und Regler der Software Eurotherm i-Tools 2704

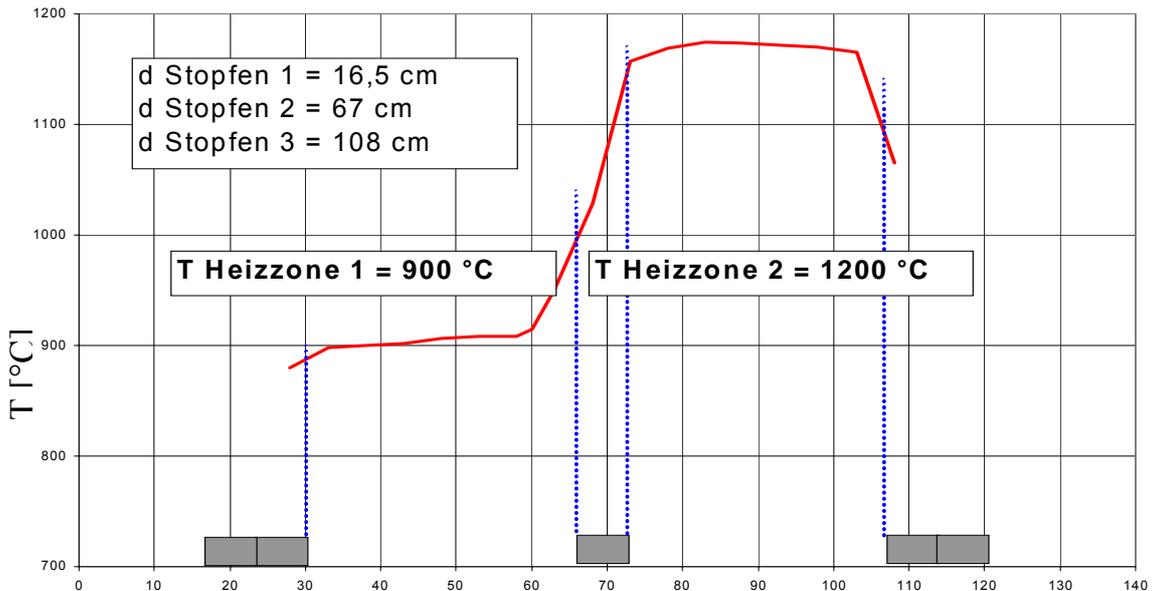


Bild 4.1 – 7: Temperaturverteilung im Ofenrohr bei unterschiedlicher Temperatur gemessen mit Pt-thermoelement in 2 cm-Schritten

d [cm]

Tabelle 4.1 – 2: Glühverlust der entsäuerten Proben

$T_{\text{Ent}} = 1050\text{ °C}, 1\text{ h}$

	580°C [%]	1050°C [%]
A	0,25	0,12
B	0,69	0,17
C	0,46	0,15
D	0,97	0,12
E	0,69	0,19

Tabelle 4.1 – 3: Glühverlust der Probe B, unterschiedliche Brennregime

B	580°C [%]	1050°C [%]
900°C – 8 h	0,35	0,23
950°C – 4 h	0,25	0,15
1000°C – 2 h	0,31	0,22
1050°C – 1 h	0,25	0,12

Zur Definition geeigneter Brennbedingungen für die Entsäuerung wurde Probe B zwischen 900°C und 1050°C unterschiedlich lange behandelt. Dabei zeigte sich, dass bei 900°C 8h Dauer erforderlich sind, um den etwa gleichen Entsäuerungsgrad zu erreichen wie bei 1050°C in nur 1h (Tabelle 4.1 – 3). Weiter wurde überprüft, dass auch alle anderen Kalksteine unter diesen Bedingungen vollständig entsäuerten (Tabelle 4.1 – 2). Der Glühverlust wurde zwei-stufig bestimmt:

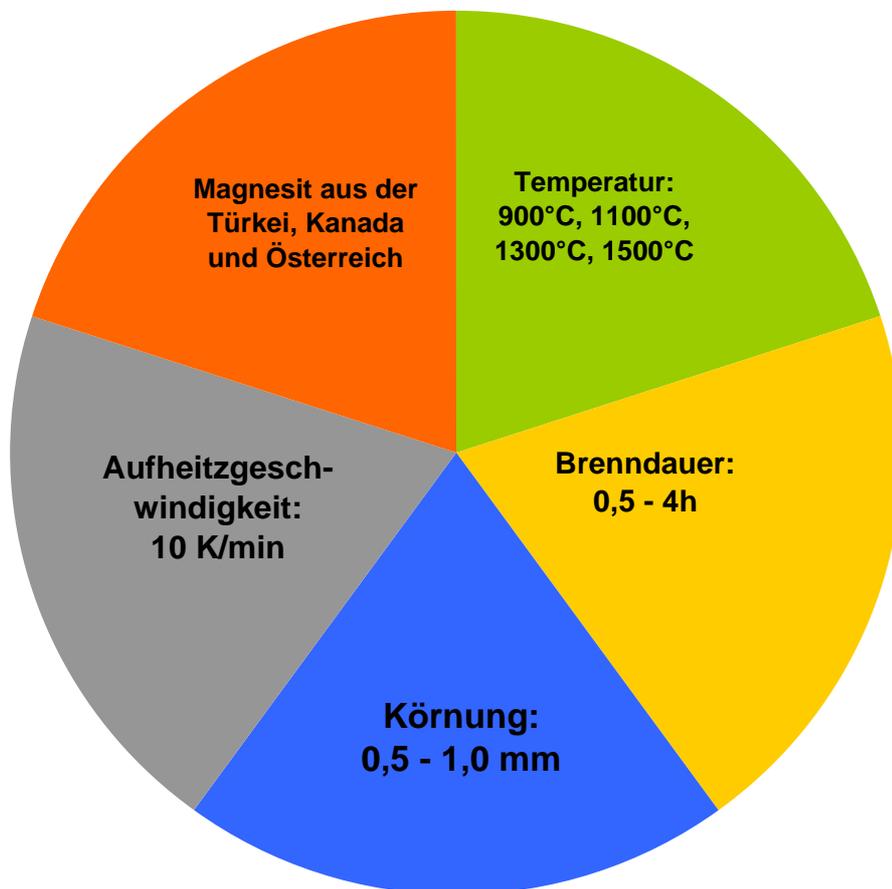
- a) bei 580°C: entspricht im wesentlichen Kristallwasser
- b) bei 1050°C: entspricht im wesentlichen CO₂

4.2 Brennversuche für Magnesitproben

Als Brennaggregat für die Brennversuche diente ein Laborofen für Temperaturen bis 1500 °C. Die Proben mit Korngröße 0,5 – 1 mm wurden bei Brenntemperaturen zwischen 900 – 1500 °C und variierender Brenndauer im Laborofen gebrannt.

Zu Vergleichszwecken wurde eine kommerzielle kaustische MgO-Probe unter gleichen Bedingungen nachgebrannt.

Tabelle 4.2 – 1: Parameter der Brennversuche



5 Untersuchungen an Branntkalkproben

5.1 Bestimmung der Reaktivität von CaO und MgO

5.1.1 Nasslöschkurven (NLK)

Eine der wichtigsten Methoden zur Bestimmung der Branntkalkreaktivität ist die Aufnahme der Naßlöschkurve nach EN 459-2.

5.1.1.1. Das Prüfgerät

Das Prüfgerät zur Bestimmung der NLK besteht aus:

1. Dewar-Gefäß,
2. Rührmotor, $(300 \pm 10) \text{ min}^{-1}$ unter Last
3. Stativ und Halterung
4. Blattrührer aus geeignetem Kunststoff
5. Deckel aus Kunststoff mit abklappbarem Segment, Einfüllöffnung und Bohrung für das Thermometer, passend zum Dewar-Gefäß
6. Kalibriertes Thermometer



Bild 5.1.1.1. – 1: Apparatur zur Bestimmung der Kalkreaktivität nach EN 459-2 und die Miniatur [Wolter 2002]

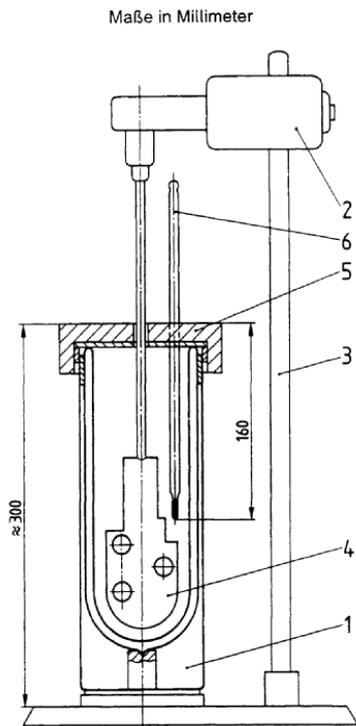


Bild 5.1.1.1. – 2:
Apparatur zur Prüfung der Reaktionsfähigkeit
nach EN 459-2

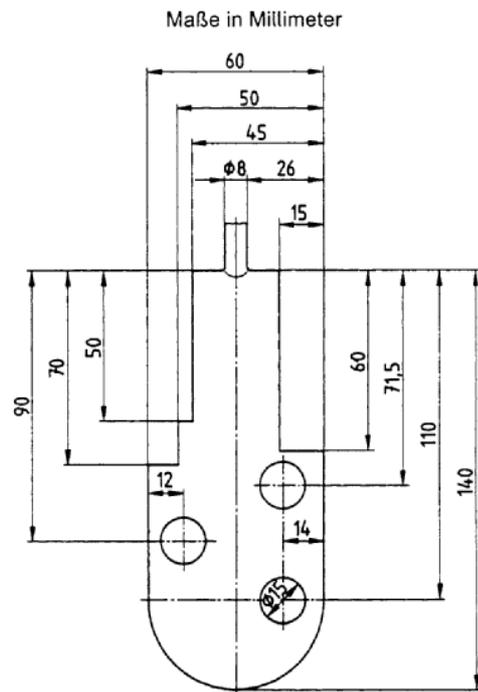


Bild 5.1.1.1. – 3:
Blattrührer nach EN 459-2

Physikalische Eigenschaften von Glas:

Dichte: $2,23 \text{ g/cm}^3$

spez. Wärmekapazität: 910 J/kg K

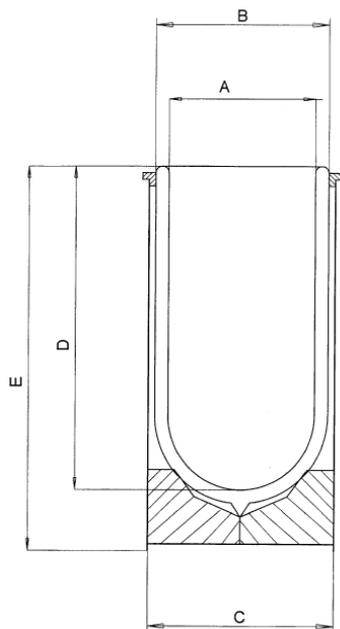


Bild 5.1.1.1. – 4: Dewar-Gefäß

Tabelle 5.1.1.1. – 1: Technische Angaben der verwendeten Dewar-Gefäße

max. Inhalt [ml]	A [mm]	B [mm]	C [mm]	D [mm]	E [mm]	A _{Wand} (m ²)	Gewicht [kg]	Isolationsdauer [h]
1000	77	95	105	235	280	0,0568	0,7	60
100	40	56	63	90	135	0,0113	0,2	7

Zur Bestimmung der Nasslöschkurve gem. EN 459-2 wird in einem Dewar-Gefäß 1000 ml Inhalt 600 g dest. Wasser mit 20°C vorgelegt und 150 g Branntkalk zugegeben. Über die Erfassung der Temperaturzunahme über die Zeit wird die Geschwindigkeit und Temperaturentwicklung der Umsetzung des Kalkes zu Kalkhydrat erfasst. Angegeben wird der 80%ige Umsatz des Kalkes, auf Zeit (t_{u80} [min]) und Temperatur (T_{u80} [°C]) bezogen, sowie die maximal erreichte Temperatur T_{max} [°C].

Wie Bild 5.1.1.1. – 6 deutlich zeigt, kann die Geschwindigkeit der Löschreaktion mit Wasser sehr unterschiedlich sein. Während sogenannter "Weichbrand" nach Bruchteilen einer Minute ausreagiert ist, wird dieselbe Rate bei "Hartbrand" erst nach 8 bis 15 Minuten oder noch später erreicht. Dazwischen sind alle Übergänge möglich.

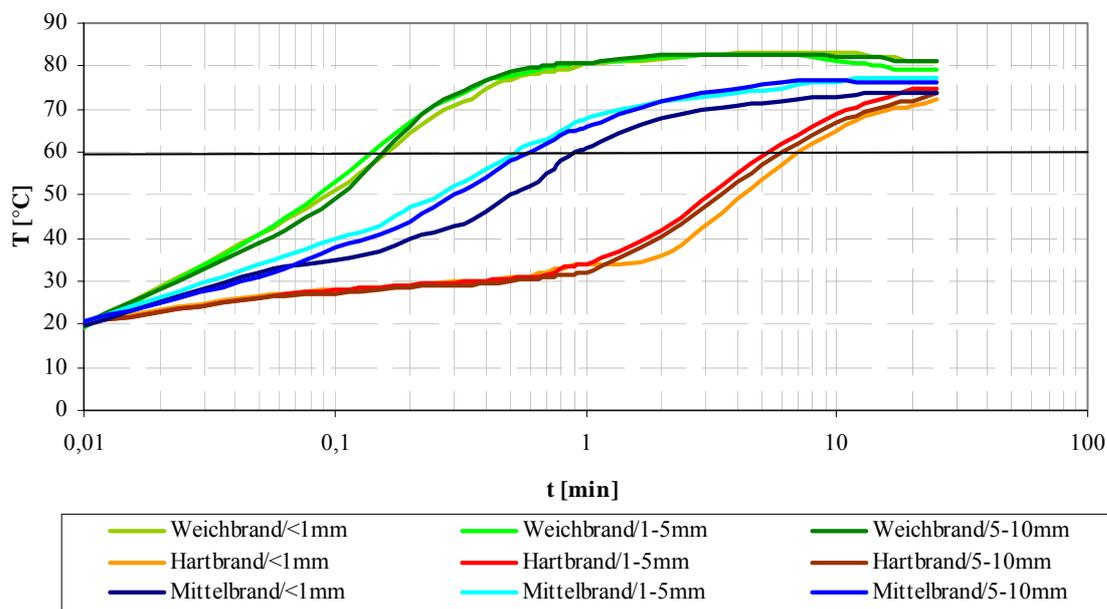


Bild 5.1.1.1 – 5: Vergleich Weich-/ Mittel-/ Hartbrand (<500 mm nachvermahlen; 150 g Branntkalk mit 600 ml Wasser) [Wolter 2004]

Die chemische Reaktion $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ und die damit verbundene Wärmetönung von - 887 kJ/kg Calciumhydroxid sind konstant, aber für den Löschprozeß ist es ein großer Unterschied, ob die entstehende Wärme im Bruchteil einer Minute anfällt oder über einen sehr viel längeren Zeitraum, abgeführt werden kann.

5.1.1.2 Auswertung der NLK nach EN 459-2

Der gesamte Kurvenverlauf enthält weit mehr Information als nach EN 459-2 erfasst wird (Bild 5.1.1.2 – 1). Es ist nicht ausreichend, sich auf nur einen Messpunkt zu beschränken. In Kalkunternehmen wurde als Meßgröße die Zeit bis zum Erreichen einer Temperatur von 60 °C (t_{60}) als charakteristische Größe festgelegt. Für die Kalkproben, die erst nach sehr langer Zeit eine Temperatur von 60 °C erreichten, wurden für deren Reaktivität R-, U- und T_U -Werte als zusätzliche Kennzeichen definiert. und festgestellt:

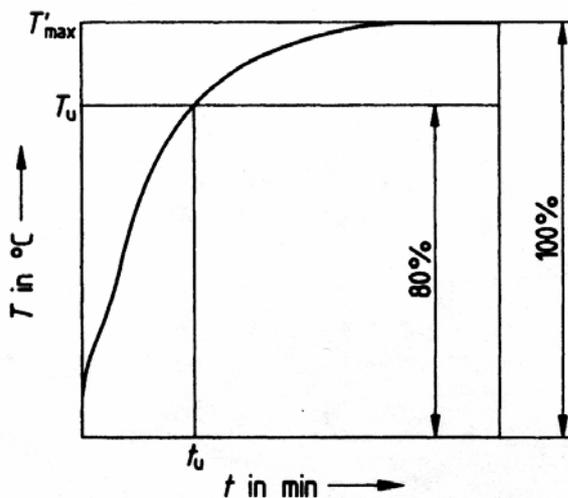


Bild 5.1.1.2 – 1: Nasslöschkurve nach EN 459-2

Für Kalke, die innerhalb von 10 min 60 °C erreichen:

$$R = \frac{60 - 20}{t_{60}} \text{ (}^\circ\text{C/min)} \quad (12)$$

$$U = \frac{80}{t_{60}} \text{ (%-Umsatz/min).} \quad (13)$$

Diese Gleichung wird vereinfacht:

$$U = \frac{80}{t_U} \text{ (%-Umsatz/min)} \quad (14)$$

Für Kalke, die innerhalb von 10 min 60 °C nicht erreichen:

$$R = \frac{T_{10} - 20}{10} \text{ (}^\circ\text{C/min)} \quad (15)$$

$$U = 0,2 (T_{10} - 20) \text{ (%-Umsatz/min).} \quad (16)$$

Diese Gleichung wird vereinfacht:

$$U = 8 \frac{T_{10} - 20}{T_U - 20} \text{ (%-Umsatz/min)} \quad (17)$$

U = Umsatz/min

t_U = Zeit bis zum Erreichen des 80%igen Umsatzes, entspricht etwa auch der Zeit bis zum Erreichen von 80% der Maximaltemperatur

T_{10} = Temperatur nach 10 min Versuchsdauer

T_U = Temperatur für 80%igen Umsatz

In der US-Norm von 2002 (ASTM C110) (ASTM 2002) werden folgende Kennwerte empfohlen:

1. Temperaturanstieg nach 30 sec. in °C
2. Temperaturanstieg bis zum Maximum (Tmax) in °C
3. Die aktive Löszeit, d.h., vom Beginn des Löschvorgangs bis zu dem Zeitpunkt, da der Temperaturanstieg innerhalb eines Ablesintervalls (z.B. 1 min) unterhalb von 0,5 °C liegt. Diese Erscheinung muss bei 3 hintereinander folgenden Ablesungen beobachtet werden, der erste Punkt gilt dann für die Festlegung der Zeitdauer der aktiven Löszeit.

Die Erfüllung der Normanforderungen ist indes heute keinesfalls hinreichend für die Kundenanforderungen der verschiedenen Branchen, wo in der Regel weit über die Norm hinausgehende Anforderungen u.a. an die Gleichmäßigkeit, den zeitlichen Verlauf der Löschreaktion und die entstehende spez. Oberfläche gestellt werden.

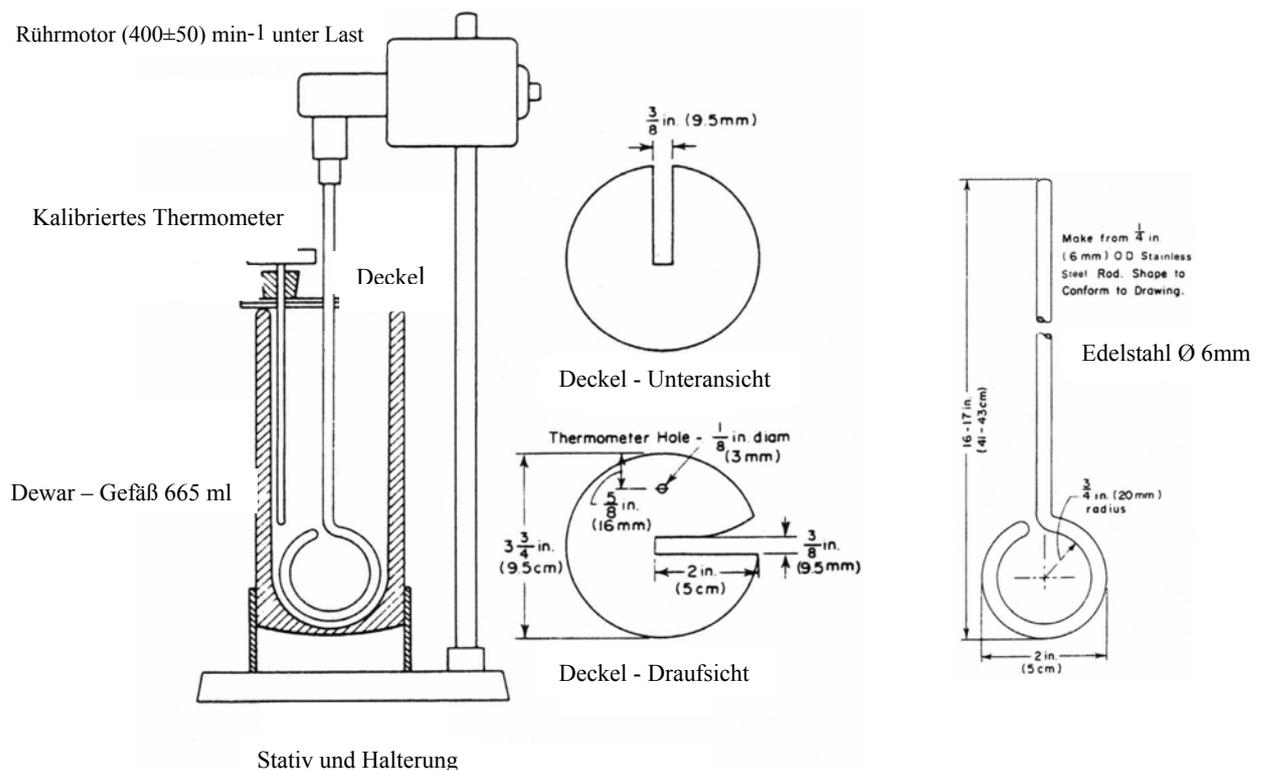


Bild 5.1.1.2 – 2: Apparatur zur Prüfung auf Reaktionsfähigkeit nach ASTM C110

Bild 5.1.1. – 3: Der Rührer

Die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit mittels Nasslöschkurve nach dem in der EN 459-2 beschriebenen Verfahren wurde so weiterentwickelt, dass eine quantitative Beschreibung der einzelnen Teilprozesse der Ablöschreaktion ermöglicht wird.

5.1.1.3 Das Dewar-Gefäß für die Bestimmung der Branntkalkreaktivität

„Das Dewargefäß ist ein doppelwandig vakuumisoliertes Gefäß aus Glas, welches die Aufgabe hat, ein hierin gelagertes Material thermisch gegen die Umgebungstemperatur zu isolieren. Das Dewargefäß besteht aus einem Innenkolben und einem Außenkolben, welche oben an der Öffnung miteinander verbunden sind. Der Raum zwischen den Kolben ist vakuumisoliert, damit der Wärmekontakt zwischen dem Material im Dewargefäß und der Umgebungstemperatur blockiert wird. Im Vakuumraum befindet sich eine Verspiegelung, um die Wärmestrahlung zu minimieren.

Die Wärmeleitung des Glases spielt auch eine große Rolle für die Güte der Isolation. Je höher die Wärmeleitung des Materials, desto größer ist der Wärmeeintrag im Dewargefäß und desto schneller verliert das Material im Gefäß seine Wärme. Neben der Isolierung, ist auch die Wärmeleitung des Materials (Glas oder Metall) aus dem ein Dewargefäß aufgebaut ist, ausschlaggebend für die eigentliche Isolierleistung. Je höher die Wärmeleitung des Materials, umso größer ist der Wärmeeintrag in das Dewargefäß.

Ein ebenfalls wichtiger Punkt ist die nicht vakuumisolierte Oberfläche eines Dewargefäßes. Damit ist die Öffnung des Dewargefäßes gemeint. Über diese Öffnung erfolgt der größte Wärmeeintrag in das Dewargefäß. Je besser das Dewargefäß im Öffnungsbereich mittels eines Deckes oder Stopfens isoliert wird“ (KGW-Isotherm 1995).

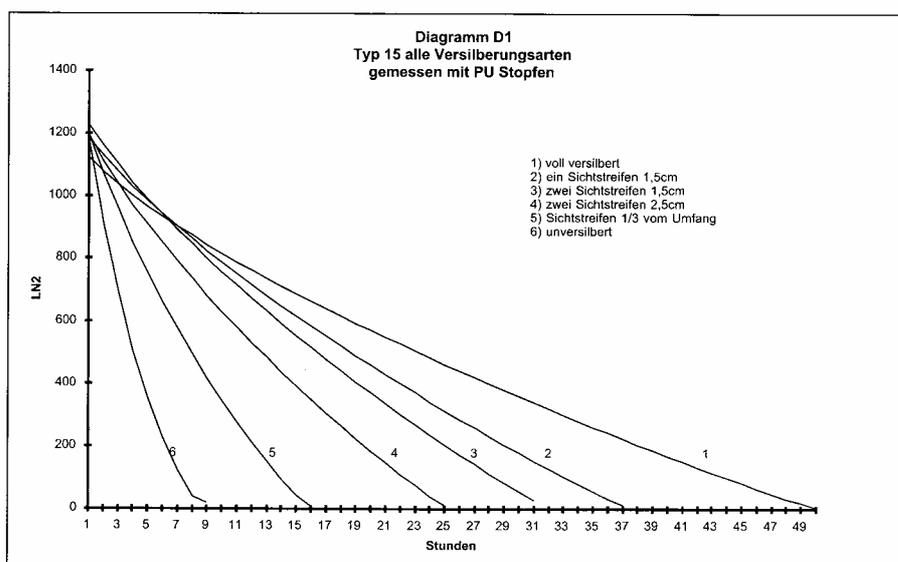


Bild 5.1.1.3 – 1: Isolationsdauer von verschiedenen Dewar-Gefäße [Karlsruher Glastechnisches Werk Schieder GmbH, 2003]

Allgemein ist der „Wasserwert“ des Systems die Wärmekapazität der die Flüssigkeit umgebenden Behälter, des Rührers und ggf. auch der Messapparatur. Die gesamte Wärmekapazität des Systems (Dewar-Gefäß + Inhalt) setzt sich somit aus der Wärmekapazität der zu untersuchenden Flüssigkeit und dem Wasserwert zusammen.

Zur Bestimmung des Wasserwertes wird das Dewar-Gefäß mit einer bestimmten Menge Wasser gefüllt, eine bestimmte Wärmemenge zugeführt und die Erwärmung gemessen. Die Wärmekapazität $c_k m_k$ wird folgendermaßen bestimmt: Man füllt in das Dewar-Gefäß die Wassermenge m_x bei einer Temperatur T_x von 20 °C. Dann gießt man die Wassermenge m_y mit der Temperatur $T_y = 50$ °C und misst die sich einstellende Mischungstemperatur T_m . Die vom heißen Wasser abgegebene Wärmemenge ist gleich der vom kalten Wasser und von den Wänden des Dewar-Gefäß aufgenommene Wärmemenge, also

$$(c_w m_x + c_k m_k) (T_m - T_x) = c_w m_y (T_y - T_m) \quad (18)$$

$$c_k m_k = \frac{c_w m_y (T_y - T_m) - c_w m_x (T_m - T_x)}{T_m - T_x} \quad (19)$$

5.1.1.4 Rechnerische Bestimmung vom Wasserwert des Systems

Die spezifische Wärme C des Gefäßes ergibt sich aus der spezifischen Wärmekapazität c des Glases und seiner Masse nach

$$C = c_{\text{Glas}} m_{\text{Glas}} \quad (20)$$

Angenommen, die Wandstärke sei überall dieselbe, dann erhält man:

$$m_{\text{Glas}} = \rho_{\text{Glas}} V_{\text{Glas}} \quad (21)$$

aus

$$V_{\text{Glas}} = d_{\text{Glas}} O_{\text{Wand}} \quad O = \text{Oberfläche, } d = \text{Wandstärke} \quad (22)$$

Sei bis Höhe D Flüssigkeit eingefüllt, so lässt sich O_{Wand} aufteilen in:

$$O_{\text{Wand}} = O_{\text{Zyl.}} + O_{\text{Halbkugel}} \quad (23)$$

$$= 2\pi r h + 2\pi r^2 \quad (24)$$

$$= 2\pi r (h + r) \quad (25)$$

Da die Gesamthöhe des Gefäßes $H = h + r$ und $2r = D$ ist, folgt:

$$O_{\text{Wand}} = \pi D H \quad (26)$$

Man erhält:

$$C = c_{\text{Glas}} \rho_{\text{Glas}} d_{\text{Wand}} \pi D H \quad (27)$$

Rechnerischer Wasserwert vom Dewargefäß mit Inhalt 1000 ml ist damit:

$$\begin{aligned} &= (0,91 \text{ J/gK}) (2,33 \text{ g/cm}^3) (0,2 \text{ cm}) \pi (7,7 \text{ cm}) (23,5 \text{ cm}) \\ &= 240,9 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Rechnerischer Wasserwert vom Dewargefäß mit Inhalt 100 ml ist:

$$\begin{aligned} &= (910 \text{ J/kgK}) (2,33 \text{ g/cm}^3) (0,2 \text{ cm}) \pi (4,0 \text{ cm}) (9,0 \text{ cm}) \\ &= 47,9 \text{ J/K} \end{aligned}$$

Der experimentell bestimmte Wasserwert der Miniatur-Apparatur (60 kJ/kg K) ist deutlich größer als der rechnerische Wasserwert, weil der Blattrührer für die Miniatur-Apparatur aus einem anderen Kunststoff-Material gebaut wurde, das eine höhere Wärmekapazität hat als das Material nach Norm. Das Normgefäß hingegen hatte rechnerisch und in Experiment den gleichen Wasserwert.

Tabelle 5.1.1.4 – 1: Das Verhältnis zwischen der Anlage nach Norm und Miniatur-Apparatur

	Nach EN 459-2	Miniatur
Materialmenge:		
– Dest. Wasser [ml]	600	60
– Kalkprobe [g]	150	7,5
Blattrührer:		
– Dimension	—	½ von EN 459-2
– RPM	300	300
Wasserwert des Systems {[J/K]}	240	48

Tabelle 5.1.1.4 – 2: Auswertung der Vergleichsmessungen DIN-Dewar vs. Miniatur-Dewar

Probe		RPM	t_{60} [min]	T_{max} [°C]	$T_{max, WW\&WA}$ [°C]	ΔT [°C]	t_{max} [min]	$t_{max, WW\&WA}$ [min]	Δt [min]	T_u [°C]	$T_{u, WW\&WA}$ [°C]	t_u [min]
WFK 1	EN 459-2	300	0,8	76,3			9			65,04	65,04	1,00
	Miniatur	60	0,9	74,6	80,72	-4,42	2,2	2,46	6,54	63,68	68,57	0,90
		120	1,2	72,3	78,16	-1,86	8,2	9,18	-0,18	61,84	66,53	1,20
		300	0,7	72,2	78,05	-1,75	4,3	4,82	4,18	61,76	66,44	1,01
		600	0,6	71,4	77,16	-0,86	3,5	3,92	5,08	61,12	65,73	0,68
WFK 6	EN-459-2	300	7,3	74,3			35,5			63,44	63,44	8,85
	Miniatur	60	2,2	74,5	80,76	-6,46	6,9	7,69	27,81	63,60	68,61	2,15
		120	5,8	70,2	75,97	-1,67	19,7	21,96	13,54	60,16	64,77	5,79
		300	7,9	68,3	73,85	0,45	23,6	26,31	9,19	58,64	63,08	7,25
		600	9,4	65,3	70,50	3,80	22	24,53	10,97	56,24	60,40	7,26
WFK 11	EN 459-2	300	13,5	73,8			46			63,04	63,04	15,12
	Miniatur	60	8,5	69,3	74,90	-1,10	19,2	21,38	24,62	59,44	63,92	8,35
		120	12,8	68	73,45	0,35	28,3	31,51	14,49	58,40	62,76	11,99
		300	13,5	66,9	72,23	1,57	29,9	33,30	12,70	57,52	61,78	11,75
		600	13,3	65,7	70,89	2,91	27,9	31,07	14,93	56,56	60,71	10,72
WFK 19	EN 459-2	300	23,4	70,4			60			60,32	60,32	23,70
	Miniatur	60	18,3	66,7	71,60	-1,20	33	36,46	23,54	57,36	61,28	17,02
		120	30	63	67,51	2,89	42,3	46,74	13,26	54,40	58,01	54,45
		300	28,5	63,8	68,40	2,00	44,5	49,17	10,83	55,04	58,72	22,72
		600	33,2	61,6	65,97	4,43	43,9	48,51	11,49	53,28	56,77	22,46

5.1.1.5. Ergebnisse der NLK Vorversuche

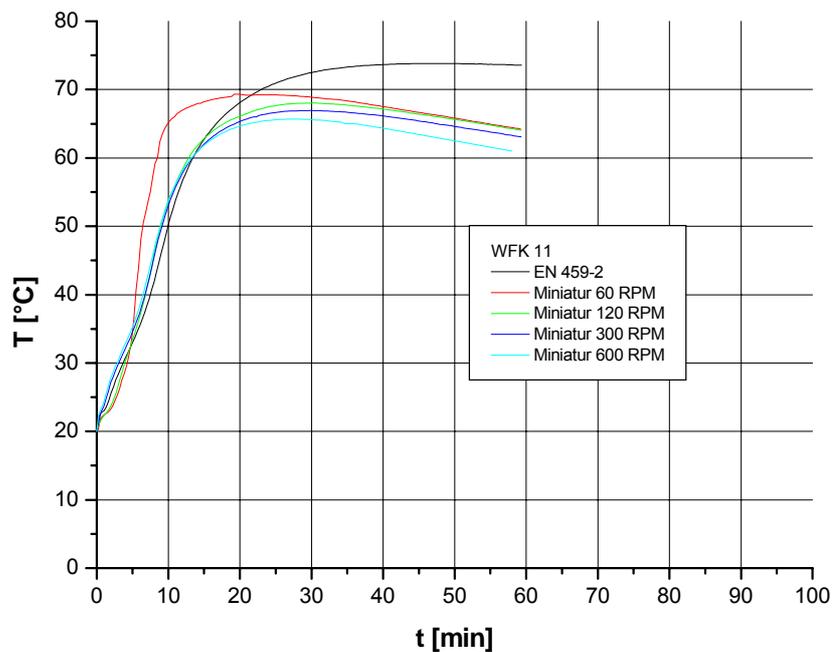


Bild 5.1.1.5 – 1: NLK von WFK-11 nach Norm und mit Miniatur-Apparatur bei verschiedenen Motor-Umdrehung

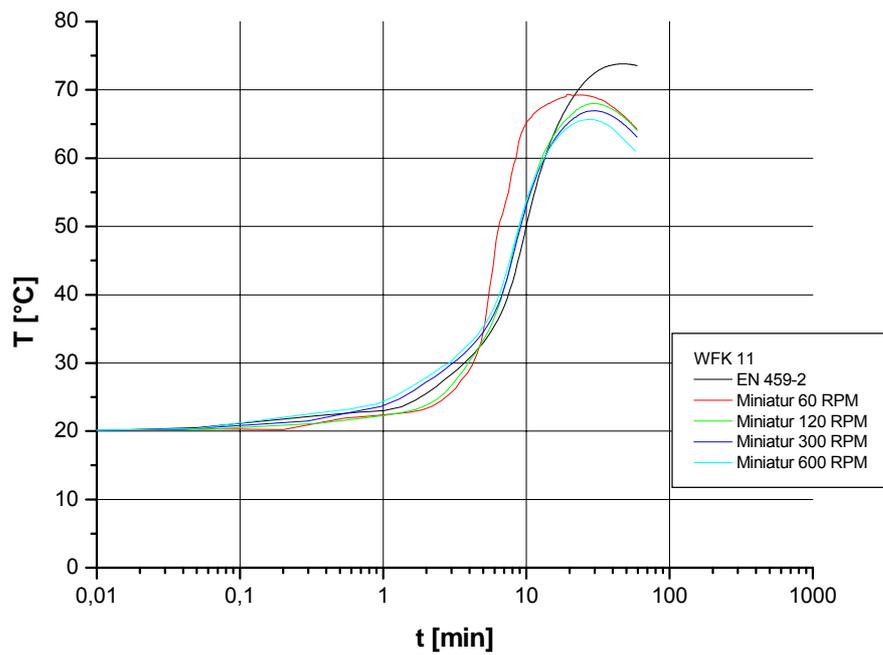


Bild 5.1.1.5 – 2: NLK von WFK-11 nach Norm und mit Miniatur-Apparatur bei verschiedenen Umdrehung (im. Log. Maßstab)

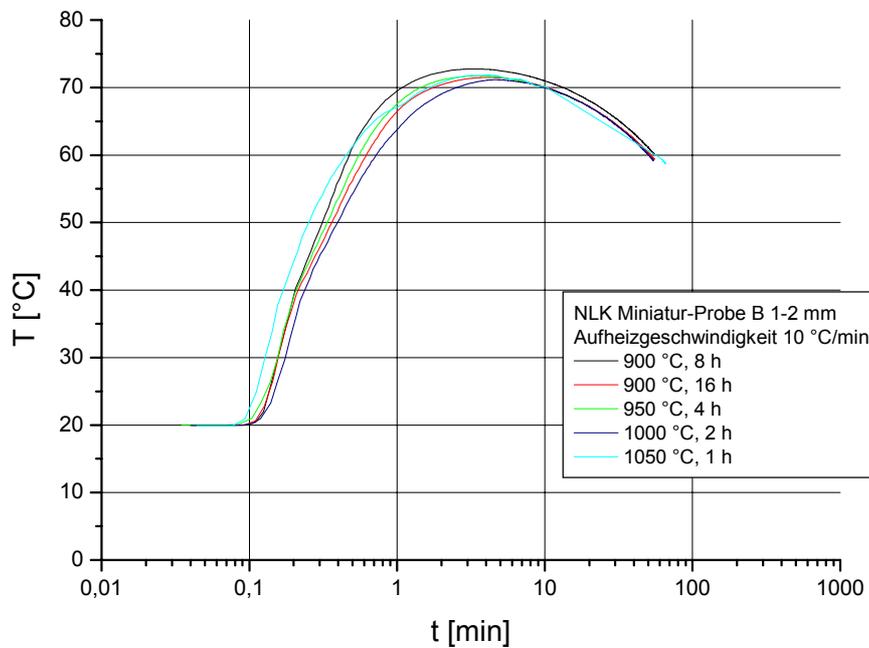


Bild 5.1.1.5 – 3: NLK-Miniatur-Apparatur von Probe B, entsäuert bei verschiedenen Brennregimen (im log. Maßstab)

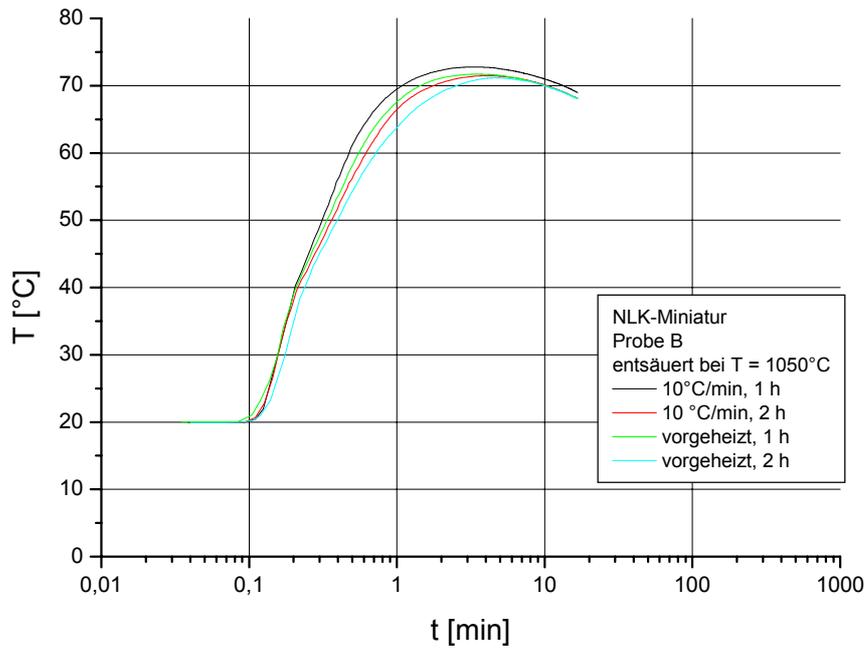


Bild 5.1.1.5 – 4: NLK-Miniatur-Apparatur von Probe B, entsäuert bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeit (im log. Maßstab)

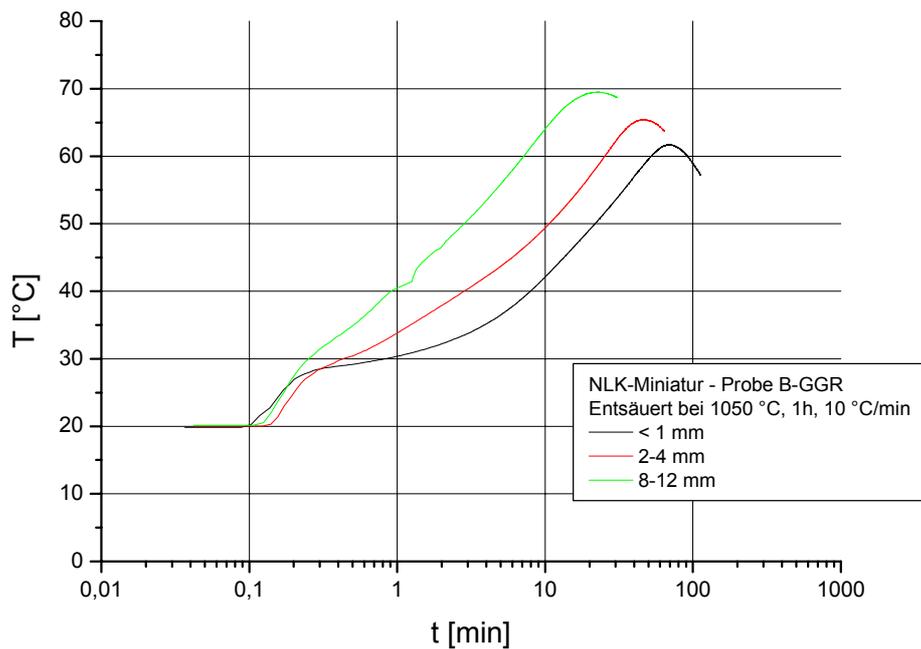


Bild 5.1.1.5 – 5: NLK-Miniatur von Probe B-GGR, entsäuert bei verschiedenen Korngrößen (im log. Maßstab)

Bild 5.1.1.5 – 5 verdeutlicht, dass auch die Aufgabekorngröße beim Brennen einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität hat. Die kleine Kornfraktion entsäuert schneller und hat daher bei den Brennbedingungen 1050°C / 1h schon eine gewisse Deaktivierung erlitten. Das grobe Material hingegen hat zu diesem Zeitpunkt erst die vollständige Entsäuerung erreicht und ist dem zufolge noch sehr aktiv. Die maximale Temperatur ist hier nicht zu bewerten, da sowohl Wärmeverluste des Systems, als auch der Entsäuerungsgrad eingehen.

5.1.1.6 Bestimmung des Wärmestromes, der in die Umgebung abgegeben wird

Da ein Dewar-Gefäß nicht vollständig adiabatisch ist, findet ständig ein kleiner Wärmeaustausch mit der Umgebung statt. Die Temperatur im Innern des Gefäßes hat die Tendenz, sich an die Aussentemperatur anzugleichen, wobei der Wärmefluss proportional zur Differenz der Innentemperatur und Aussentemperatur ist.

Die Bestimmung der Wärmeabgabe für die Dewar-Gefäße mit 1000 ml und 100 ml Inhalt kann nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz ermittelt werden. Die Geschwindigkeit der kontinuierlichen Abnahme von der Temperatur über die Zeit folgt $-\frac{dT}{dt}$.

Die Geschwindigkeit der Abkühlung (Temperaturverlust $-dT$ geteilt durch Zeitdifferenz dt) ist abhängig von Differenz ΔT zwischen der aktuellen Temperatur des Gefäßinhaltes T_a und der Umgebungstemperatur T_U .

$$-\frac{dT}{dt} = k(T_a - T_U) \quad (28)$$

der Faktor k ist von dem Material und der Geometrie des Systems abhängig.

Durch Umformen erhält man:

$$dt = -\frac{1}{k} \frac{dT}{T_a - T_U} \quad (29)$$

$$t = -\frac{1}{k} \int \frac{dT}{T_a - T_U} \quad (30)$$

$$t = -\frac{1}{k} (\ln T_a - T_U) + Const. \quad (31)$$

bei $t_o = 0$ und $T_a = T_A$:

$$Const. = \frac{1}{k} \ln(T_A - T_U) \quad (32)$$

$$t = -\frac{1}{k} \ln(T_a - T_U) + \frac{1}{k} \ln(T_A - T_U) \quad (33)$$

$$t = \frac{1}{k} \left[\ln(T_A - T_U) - \frac{1}{k} \ln(T_a - T_U) \right] \quad (34)$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \left[\frac{(T_A - T_U)}{(T_a - T_U)} \right] \quad (35)$$

$$e^{kt} = \frac{T_A - T_U}{T_a - T_U} \quad (36)$$

$$T_a = T_U + (T_A - T_U)e^{-kt} \quad (37)$$

Die Gleichung (37) ist unabhängig von der chemischen Reaktion, die im Dewar-Gefäß stattfindet, aber abhängig von dem treibendem Temperaturgefälle, von dem Wärmedurchgangskoeffizienten und von der Geometrie des Systems.

Die Eichkurven für den Wärmeverlust der Dewar-Gefäße werden folgendermaßen ermittelt: Heißes Wasser vorbereiten (80 °C) und einwiegen (700 ml für Dewar-Gefäß 1000 ml und 70 ml für Dewar-Gefäß 100 ml). Dewar-Gefäß mit heißem Wasser in die Apparatur einsetzen, Blattrührer eintauchen, Deckel schließen, Messfühler einstecken und Rührwerk einschalten (300 RPM). Aufzeichnen der aktuellen Temperatur T_a im Gefäß über 4 Stunden.

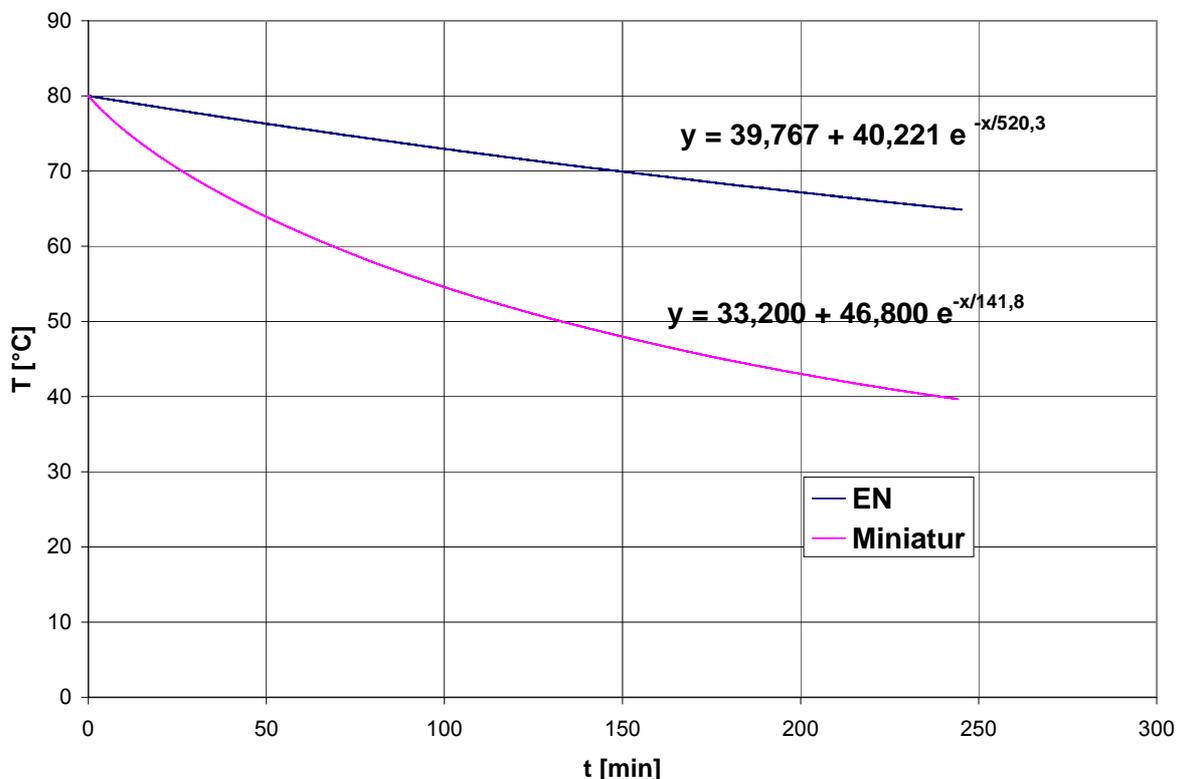


Bild 5.1.1.6 – 1: Wärmeverlust der Dewar-Gefäße 1000 ml und 100 ml

Diese Bestimmung des Wärmeverlustes wurde auch mit einer Suspension von Branntkalk + Wasser im gleichen Verhältnis durchgeführt. Es ergab sich kein merklicher Unterschied zu reinem Wasser. Für die Bestimmung des Wärmeverlusts nach bestimmter Temperatur und Zeit können die Kurven extra- und interpoliert werden.

5.1.1.7 Korrektur der NLK aus der Miniatur Apparatur

Damit kann die aktuelle Temperatur zu jedem Zeitpunkt von der Miniatur-Apparatur auf die EN 459-2-Apparatur umgerechnet werden:

$$T_{EN} = T_{Miniatur} + \Delta T_{Verlust} \quad (38)$$

$$= T_{Miniatur} + (T_{Verlust1000ml} - T_{Verlust100ml})$$

$$= T_{Miniatur} + \left[\left(\frac{q_v}{c} \right)_{1000ml} - \left(\frac{q_v}{c} \right)_{100ml} \right]$$

q_v = spez. Wärmeverlust (kJ/kg)

$$= \frac{\text{Wärmeverlust}}{\text{Masse des System}}$$

$$= \frac{Q_v}{m_s} \frac{kJ}{kg}$$

$$m_s = m_{Gemisch} + m_{Gefäß}$$

$$\dot{Q} = c \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) m_s \quad (kJ/s) \quad (39)$$

$$T_{EN} = T_{Miniatur} + \left[\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{1000ml} - \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{100ml} \right]$$

$$T_{Miniatur} = T_{EN} - \left[\left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{1000ml} - \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{100ml} \right]$$

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$$\Delta t = t_2 - t_1$$

5.1.1.8 Bestimmung der NLK in der adiabaten Kondition

Ebenso kann eine adiabatisch korrigierte Nasslöschkurve auf prinzipiell gleichem Weg errechnet werden:

$$Q = c(T_{\max \text{ adiabats}} - T_U) \quad (40)$$

$$Q = \text{Reaktionsenthalpie von Branntkalk} \\ = 1160 \text{ kJ/kg CaO}$$

$$Q = c(T_{\max 1000 \text{ ml}} - T_U) + q_v \quad q_v = \text{spez. Wärmeverlust (kJ/kg)} \quad (41) \\ = c(T_{\max 1000 \text{ ml}} - T_U) + \frac{Q_V}{m_s}$$

$$Q_v = \text{Wärmeverlust (kJ)} \quad m_s = m_{\text{Gefäß}} + m_{\text{Suspension}} \quad (42) \\ = c(T_{\max 1000 \text{ ml}} - T_U) + c \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad \Delta T = T_2 - T_1 \quad \Delta t = t_2 - t_1 \\ = c \left(T_{\max 1000 \text{ ml}} - T_U + \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)$$

$$T_{\max \text{-adiabat}} = T_{\max 1000 \text{ ml}} + \frac{q_v}{c} \quad (43) \\ = T_{\max 1000 \text{ ml}} + \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)_{1000 \text{ ml}}$$

Beim Verfahren der NLK wird als Indikator die Wärmetönung, die bei der Reaktion mit Wasser entsteht, für den zeitlichen Reaktionsfortschritt verwendet. Die Starttemperatur soll 20,0 °C sein. Der maximal erreichte Temperaturanstieg ist abhängig von dem Verhältnis Kalk zu Wasser. Dieses ist möglichst hoch zu wählen, weil sie dadurch die Differenzierung verbessert. Andererseits sollte die Maximaltemperatur nicht zu nahe am Siedepunkt des Wassers liegen, weil dadurch Verdampfungen und stärkere Wärmeabstrahlung die Messungen erheblich verfälschen können. Zu dem sollte die Einfüllmenge so hoch wie möglich sein, um Einflüsse vom Dewar-Gefäß so niedrig wie möglich zu halten. Es ist daher ein Mischungsverhältnis von 1:8 gewählt worden. Dabei wird die Maximaltemperatur über 60 °C im allgemeinen nicht überschritten.

Die Rührerform, die gewählte Drehzahl von 300 RPM sowie der Abstand des Rührers (5 mm) vom Boden sind der EN 459-2 für die Korngröße 1 – 2 mm angeglichen. Natürlich ist der Abstand des Rührers vom Boden für die Probe mit Korngröße 4 – 8 mm auf 10 mm vergrößert worden.

Als Rührermaterial wurde Edelstahl gewählt, da dieses Material sich in diesem Verfahren wegen der hohen Temperatur und der Berührung zwischen Kalkprobe und Glaswand nicht verformte. Der Nachteil des Rührers in Metallausführung liegt in der Wärmeleitfähigkeit, d.h. wenn der Motor kalt ist, wird Wärme aus der Suspension zum Motor abgeführt. Dagegen wird bei längerem Betrieb des Motors Wärme in die Suspension eingeleitet. Dieses hat eine besondere Auswirkung auf die NLK bei der Durchführung von Langzeitversuche.

Der Ablauf und die Geschwindigkeit der Kalkhydratation wurde hauptsächlich beeinflusst durch:

1. Reaktionsfläche des CaO (Rohdichte, Porosität, Mahlfineinheit und Porengrößenverteilung)
2. Struktur des CaO (Kristallgröße, Kristallzustand)
3. Schutzschichten auf dem CaO (Verunreinigungen, Schmelzhäutchen, Ca(OH)₂- und CaCO₃-Schichten)
4. Annahme, dass die Korngröße ist einheitlich und die spez. Wärme für das System während des Reaktionsablaufes ist konstant (c Wasser = 1 cal/g, c kalk = 0,2 cal/g)

Um die Versuchsparameter ‚Starttemperatur‘ und ‚Kalk-Wasser-Verhältnis‘ zu untersuchen, wurden die Lösversuche zunächst in Dewar-Gefäßen mit destilliertem Wasser unter den Bedingungen nach Norm durchgeführt. Lediglich die Mischungsverhältnisse wurden variiert, wobei die Wassermenge mit 60 ml immer konstant blieb, während die Einwaagen 15 g und 7,5 g betragen.

Die Ergebnisse von Vorversuche zeigten, dass das Kalk-Wasser Mischungsverhältnis 1:4 relativ viel Sedimentvolumina hatte. Hierbei war die Suspension nicht kontinuierlich homogen gerührt und die Temperatur-Aufnahme nicht mehr repräsentativ.

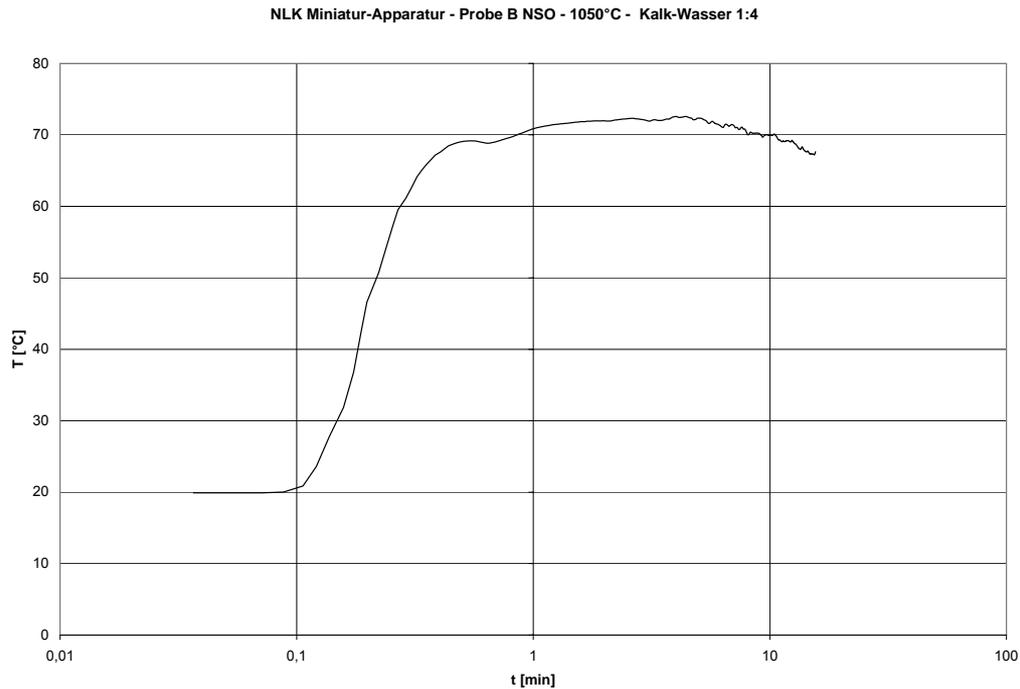


Bild 5.1.1.8 – 1: NLK Miniatur-Apparatur – Probe B 1050°C – Kalk-Wasser 1:4

Anwendungsbeispiel:

Im Folgenden sind Weißfeinkalke mit unterschiedlicher Reaktivität sowohl nach EN 459-2 (schwarz), als auch in der Miniatur-Apparatur (rot) gemessen worden. Die jeweils von Miniatur auf Normverfahren korrigierte NLK ist grün eingetragen. Zusätzlich enthält jedes Diagramm die errechnete adiabatische NLK als gelbe Kurve. Alle NLK sind sowohl logarithmisch als auch linear aufgetragen.

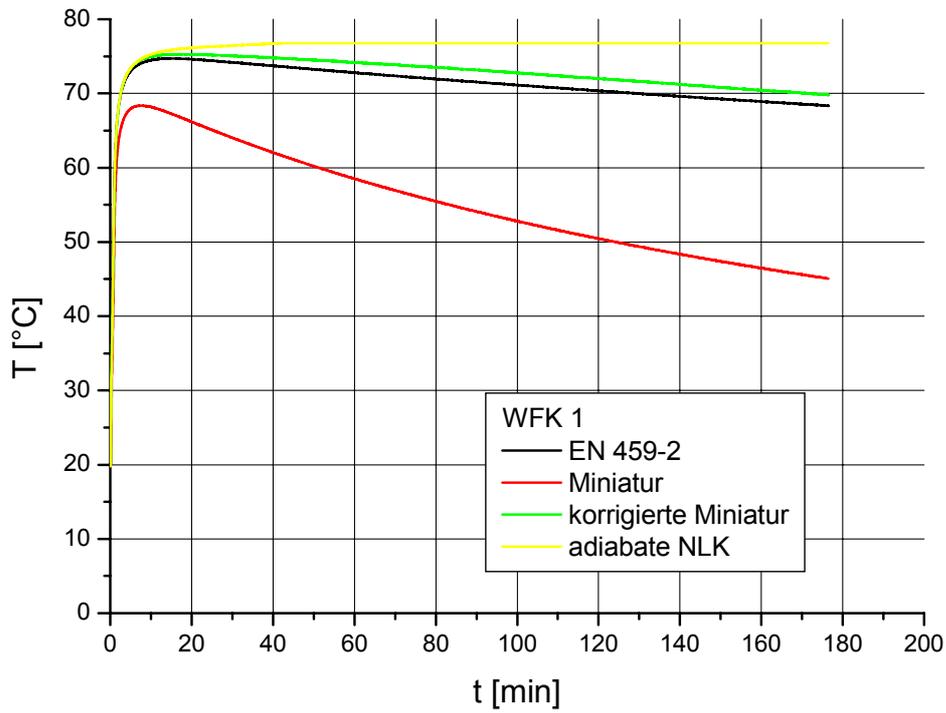


Bild 5.1.1.8 – 2: Vergleiche der NLK von WFK 1 (norm. Maßstab)

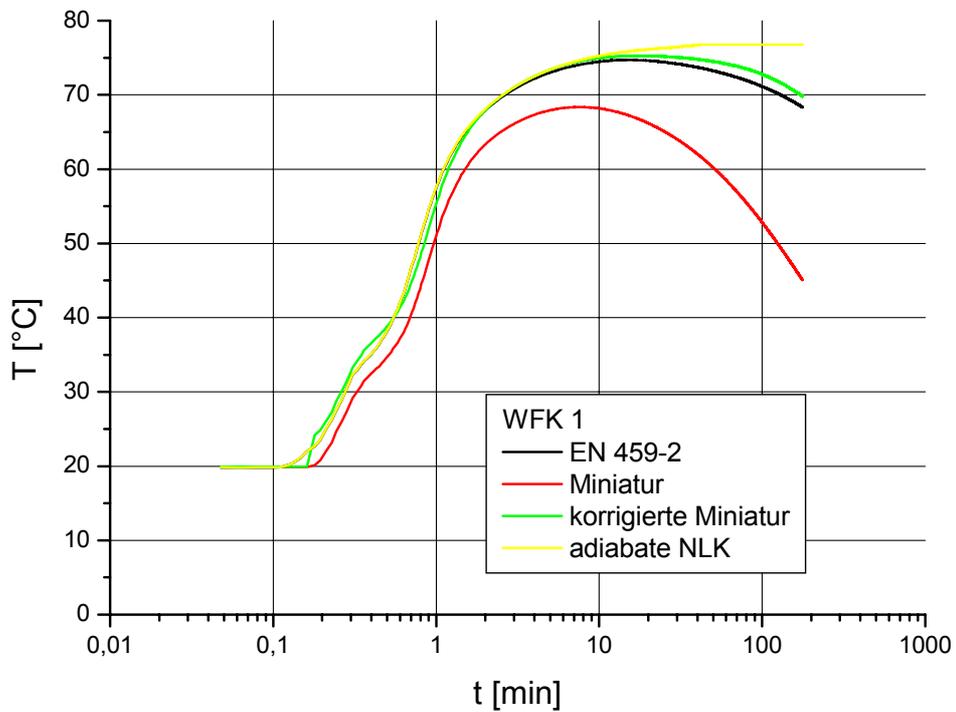


Bild 5.1.1.8 – 3: Vergleiche der NLK von WFK 1 (log. Maßstab)

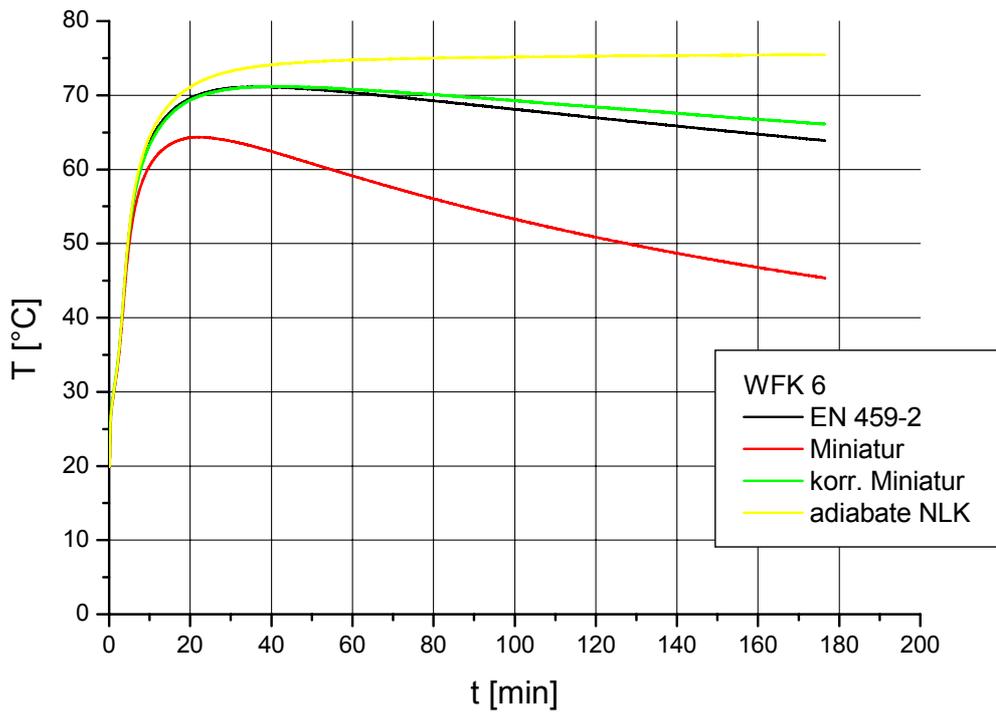


Bild 5.1.1.8 – 4: Vergleiche der NLK von WFK 6 (norm. Maßstab)

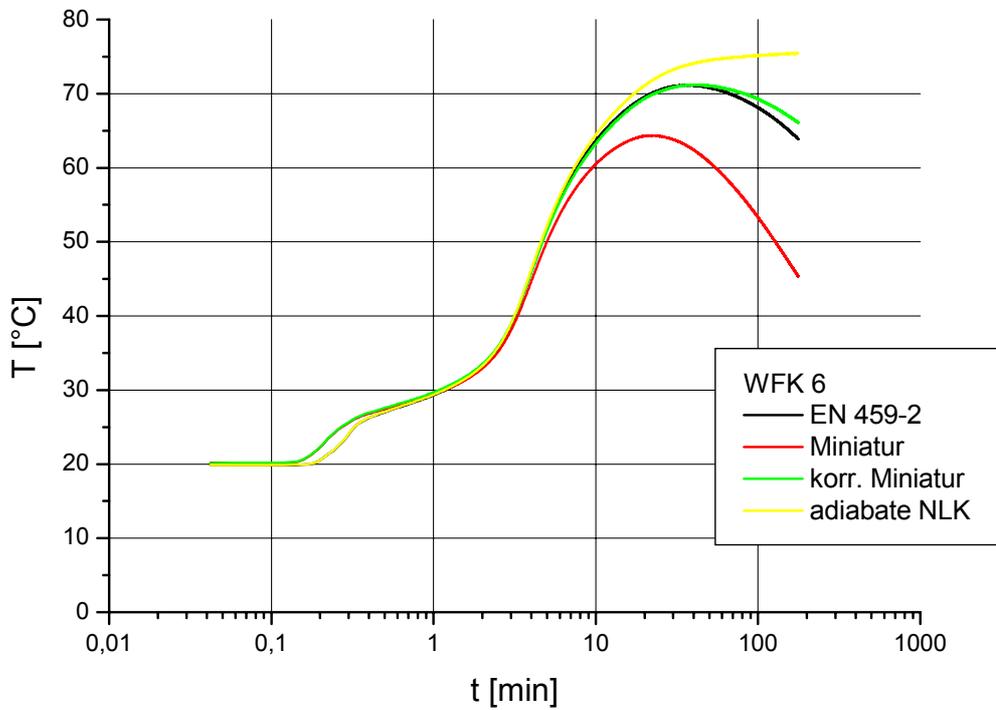


Bild 5.1.1.8 – 5: Vergleiche der NLK von WFK 6 (log. Maßstab)

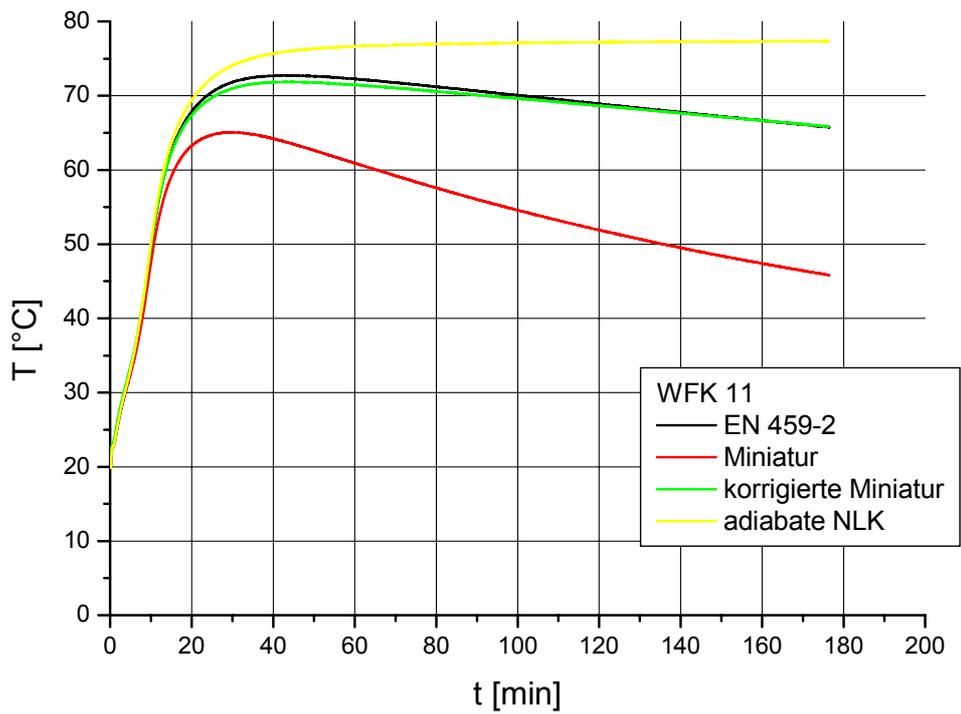


Bild 5.1.1.8 – 6: Vergleiche der NLK von WFK 11 (norm. Maßstab)

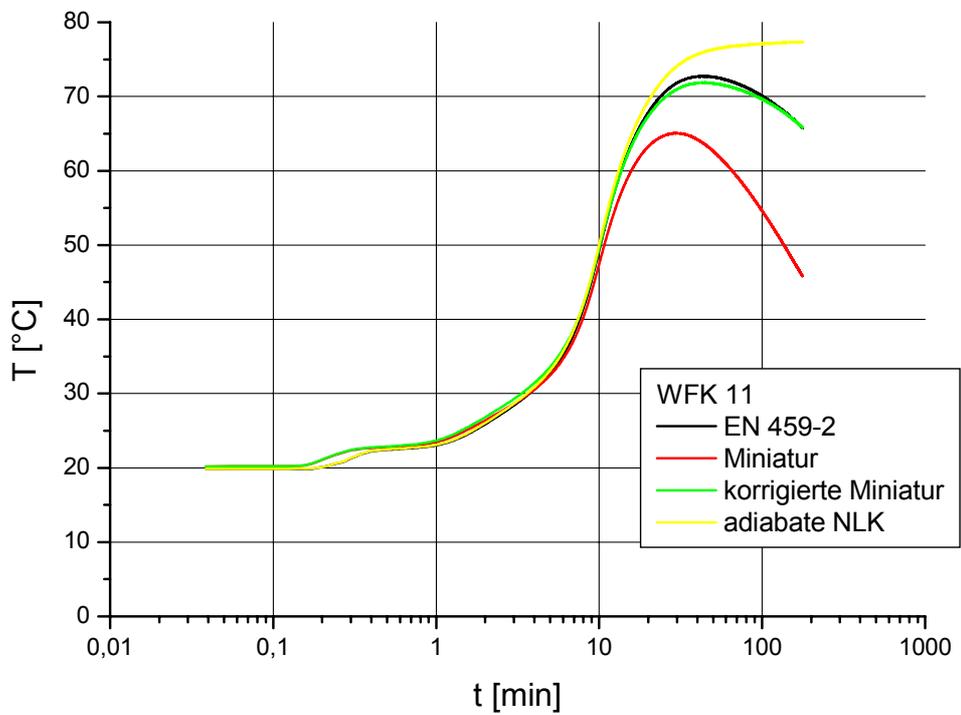


Bild 5.1.1.8 – 7: Vergleiche der NLK von WFK 11 (log. Maßstab)

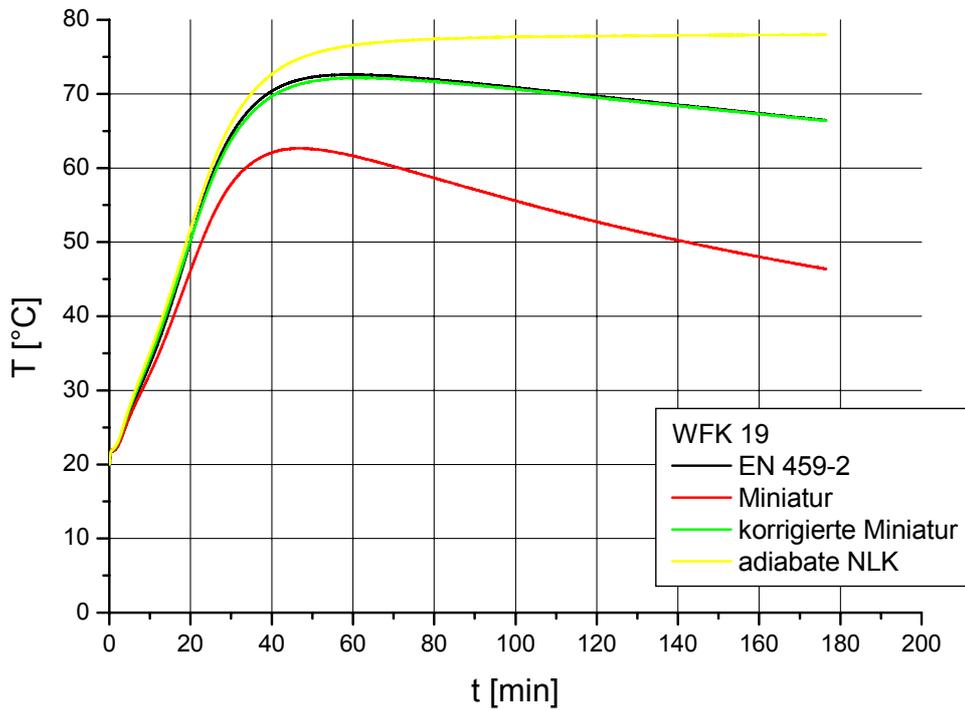


Bild 5.1.1.8 – 8: Vergleiche der NLK von WFK 19 (norm. Maßstab)

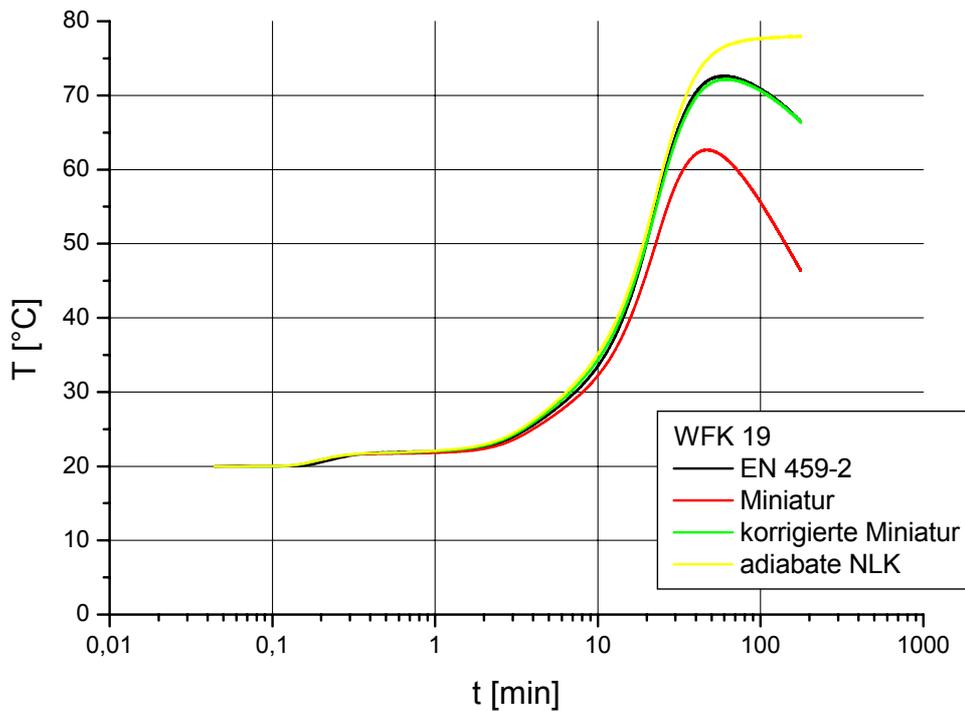


Bild 5.1.1.8 – 9: Vergleiche der NLK von WFK 19 (log. Maßstab)

Das Korrekturverfahren erlaubt mit sehr guter Genauigkeit die Umrechnung von Nasslöschkurven, welche mit einem 1:10-Miniaturgefäß gemessen wurden, auf normgemäße Nasslöschkurven. Dadurch wird es möglich, mit sehr kleinen Probenmengen eine normgerechte Nasslöschkurve aufzunehmen.

Zusätzlich erfolgte die Ableitung der adiabatischen Nasslöschkurve nach der Zeit (*Bild 5.1.8 – 3*), so dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit exakt beschrieben werden kann. Hierbei zeigte sich, dass nach einer kurzen Anfangsreaktion und der darauffolgenden Induktionsperiode der logarithmierte Verlauf des Kalkumsatzes weitgehend einer Gaußverteilung folgt (*Bild 5.1.1.8 – 10 bis 12*).

$$y = y_0 + \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-\frac{2(x-x_0)^2}{w^2}} \quad (44)$$

y_0 = Verschiebung der Grundlinie

A = gesamte Fläche zwischen Kurve und Grundlinie

x_0 = Peakzentrum

w = 2 "sigma", näherungsweise 0.849 der Peakbreite bei halber Höhe.

Dieses Modell beschreibt eine glockenförmige Kurve wie die (Gauss'sche) Normalverteilungsfunktion. Die Mitte x_0 repräsentiert den geometrischen „Mittelwert“, während $\frac{w}{2}$ der Verteilungsfunktion = $\log X_0 - \log X_{15,9}$ allgemein als Streufaktor bezeichnet wird.

Diese Verteilung lässt sich vielseitiger und genauer auswerten, als die bisher übliche lineare Nasslöschkurve. Neben dem Zeitpunkt und der Höhe des erreichten maximalen Umsatzes lässt sich über die Halbwertsbreite auch die Homogenität der Branntkalkprobe ermitteln, sowie der definitiven Endpunkt der Löschreaktion bei Wiedererreichen der Abszisse.

Mit dieser neuentwickelten Auswertung der Nasslöschkurve wurde ein für diese Arbeit zentrales Instrument zur Beurteilung der Probensinterung geschaffen.

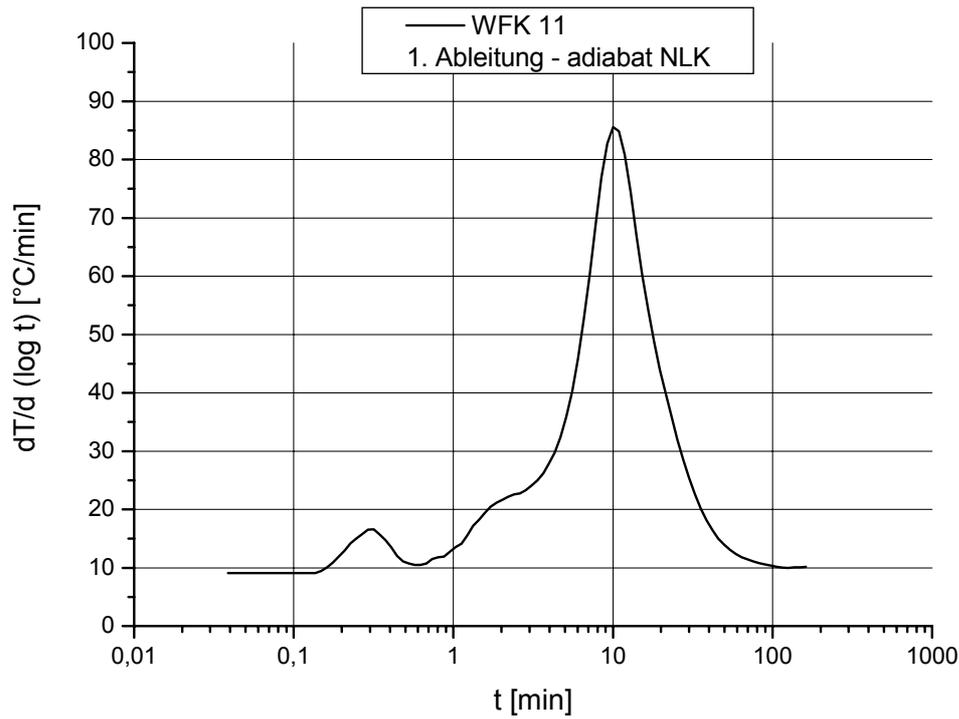


Bild 5.1.1.8 – 10: Erste Ableitung der adiabaten Nasslöschkurve

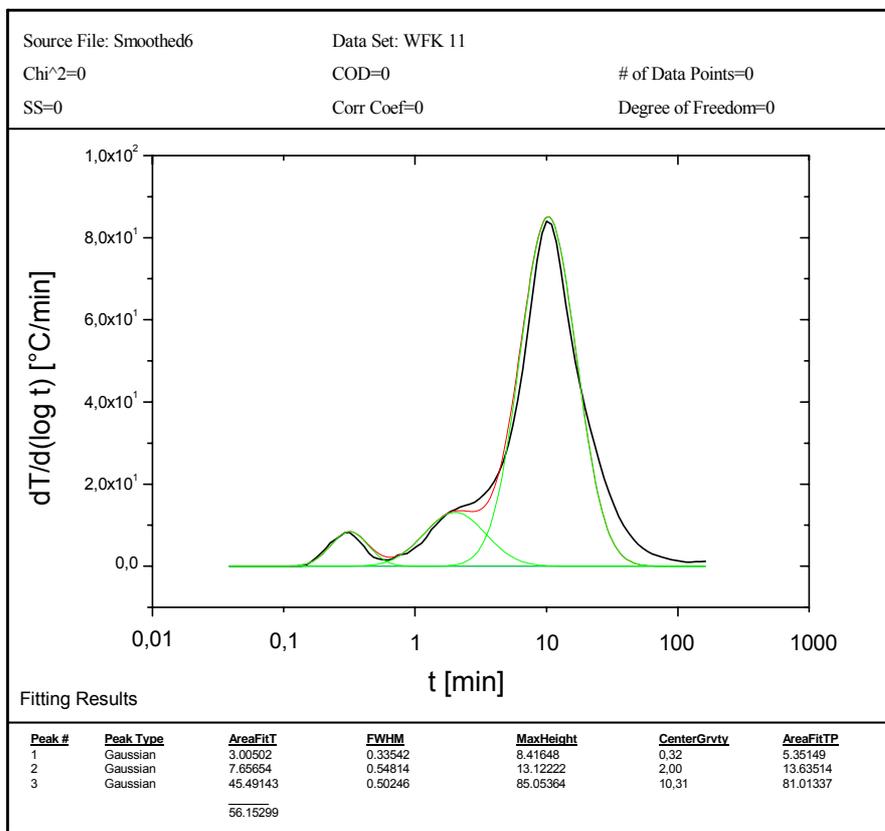


Bild 5.1.1.8 – 11: Erste Ableitung der adiabaten Nasslöschkurve mit Gaußkurven

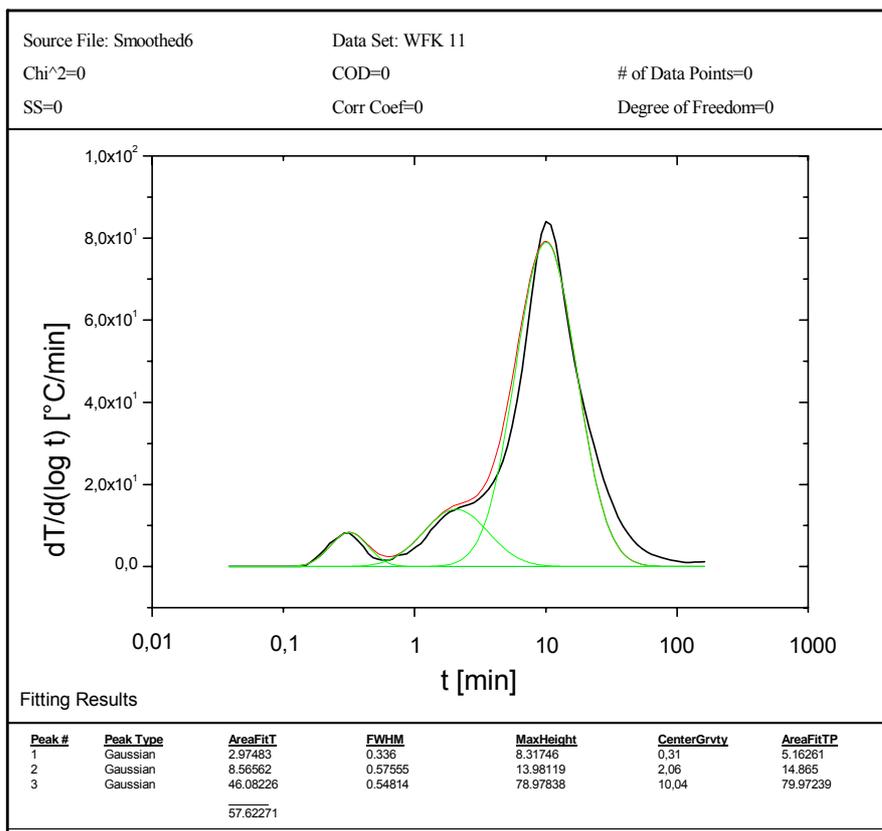


Bild 5.1.1.8 – 12: Erste Ableitung der adiabaten Nasslöschkurve mit Gaußkurven

Zum Vergleich wurde auch die NLK dargestellt, wobei die Zeit t im Wurzelmaßstab umgesetzt ist. Die Erste Ableitung davon ist schwierig auszuwerten (Bilder 5.1.1.8 – 13 u. – 14).

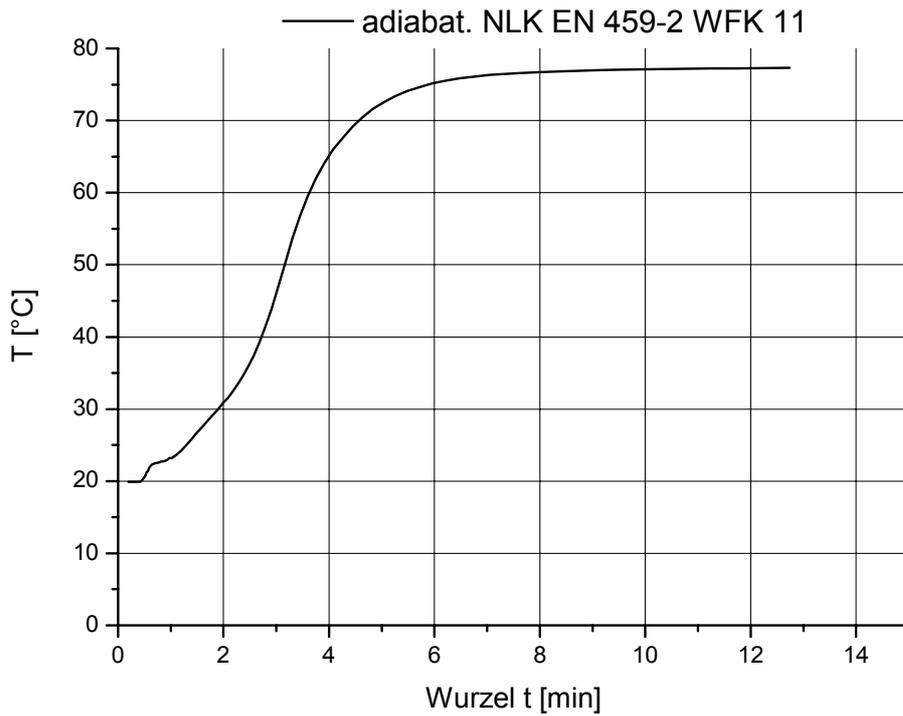


Bild 5.1.1.8 – 13: Die adiabatische NLK von WFK 11 im Wurzel t

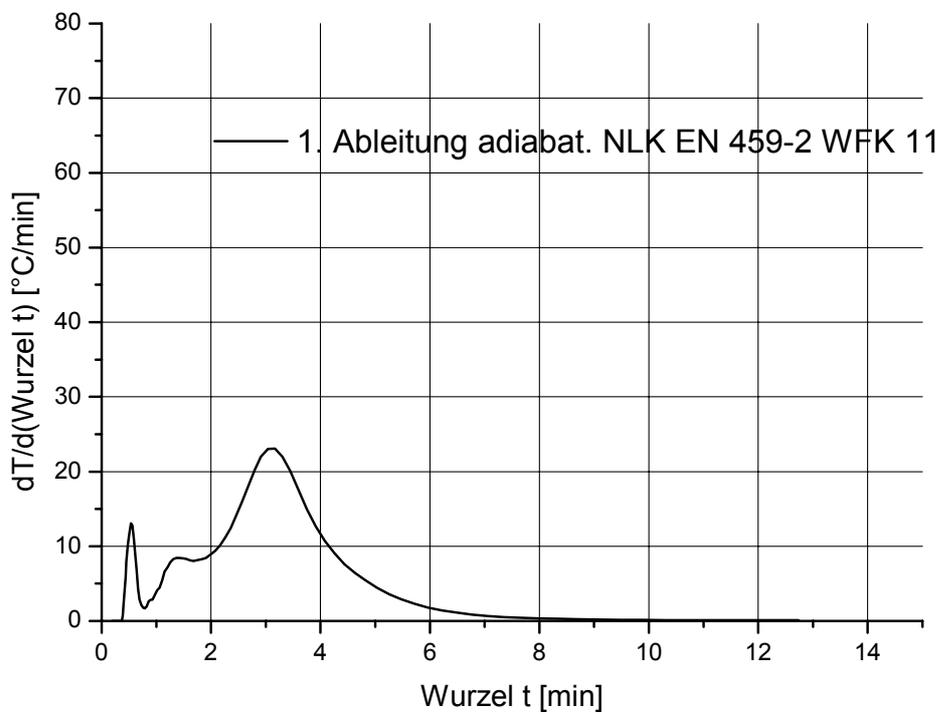


Bild 5.1.1.8 – 14: Die erste Ableitung der adiabatischen NLK von WFK 11 im Wurzel t

5.1.1.9 Auswertung der entwickelten NLK-Methode

Mit der Methode der miniaturisierten Nasslöschkurve und der logarithmischen Auswertung wurden die Reaktivitäten der Branntkalke aus den Brennversuchen bei 1100 °C, 1200 °C und 1400 °C ermittelt und ausgewertet (Übersicht und Darstellung aller Nasslöschkurven im Anhang unter S. 111 – 118).

Beispielhaft sind hier die Ergebnisse für die 4-8 mm Körnung bei 1100 °C und 1200 °C für einen mergeligen Kalkstein (Probe A; *Bild 5.1.1.9.-1* und *-2*), sowie einen sehr reinen Kalkstein (Probe C; *Bild 5.1.1.9.-3* und *-4*) wiedergegeben.

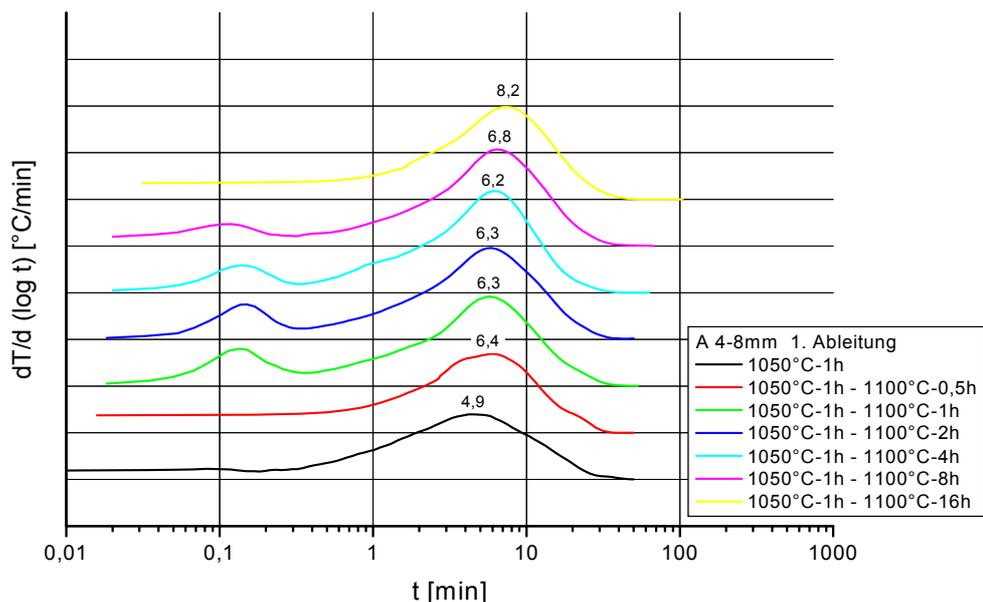


Bild 5.1.1. 9 – 1: Ableitung der NLK von Branntkalkproben A 4-8 mm, Brenntemperatur 1100 °C

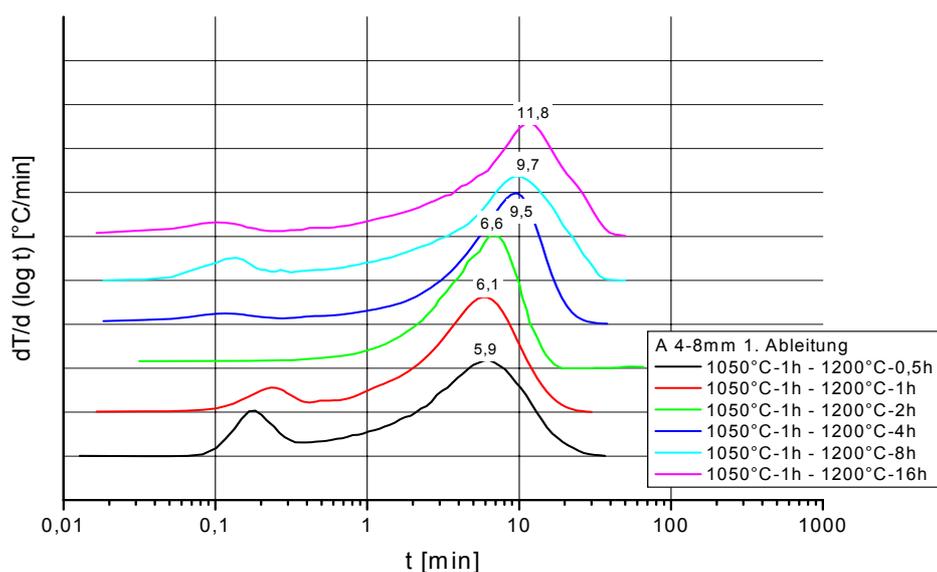


Bild 5.1.1. 9 – 2: Ableitung der NLK von Branntkalkproben A 4-8 mm, Brenntemperatur 1200 °C

„Der mergelige Kalkstein zeigte schon nach kurzer Zeit ein Maximum der Umsetzungsreaktion bei mehreren Minuten, entspricht also einem Mittelbrand. Entgegen dem bisherigen Wissensstand erhöht sich die Lage dieses Maximums auch nach langer Sinterdauer nur wenig. Auch eine Brenntemperaturerhöhung um 100 K verschiebt dieses Maximum kaum. Ganz anders hingegen der sehr reine Kalkstein C. Hier erhöht sich das Umsatzmaximum in etwa exponentiell mit der Brenndauer, was der gängigen Vorstellung von Sintervorgängen entspricht. Schon bei 1100 °C wird aber eine Aufspaltung des Hauptpeaks sichtbar, die sich beim Übergang zu 1200 °C Brenntemperatur deutlich verstärkt. Die Reaktivität setzt sich nun aus einem mittelgebrannten und einem hartgebrannten Anteil zusammen. Ähnliche Effekte waren auch schon an industriellen Branntkalken desselben Werkes beobachtet worden, jedoch auf die Inhomogenität der Wärmezufuhr innerhalb eines Ofens zurückgeführt worden. Diese Erklärung erweist sich nun als nicht stichhaltig, da in den hier durchgeführten Brennversuchen die völlig homogene Wärmezufuhr zum gesamten Probematerial garantiert war. Es muss also eine kristallchemische und/oder gefügebedingte Erklärung für dieses Phänomen geben“ (Hogewoning 2005).

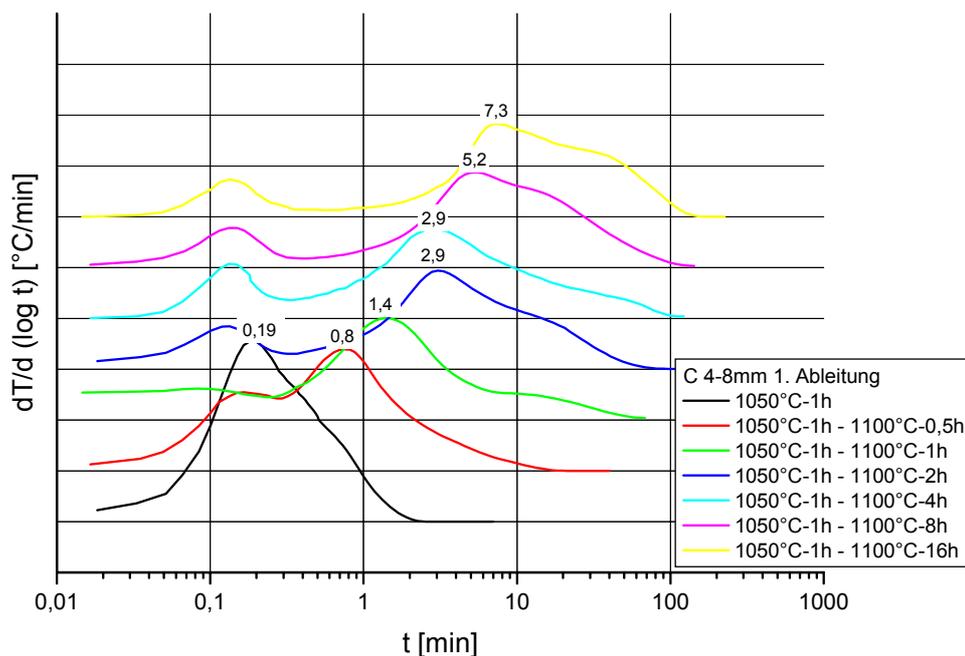


Bild 5.1.1. 9 – 3: Ableitung der NLK von Branntkalkproben C 4-8 mm, Brenntemperatur 1100 °C

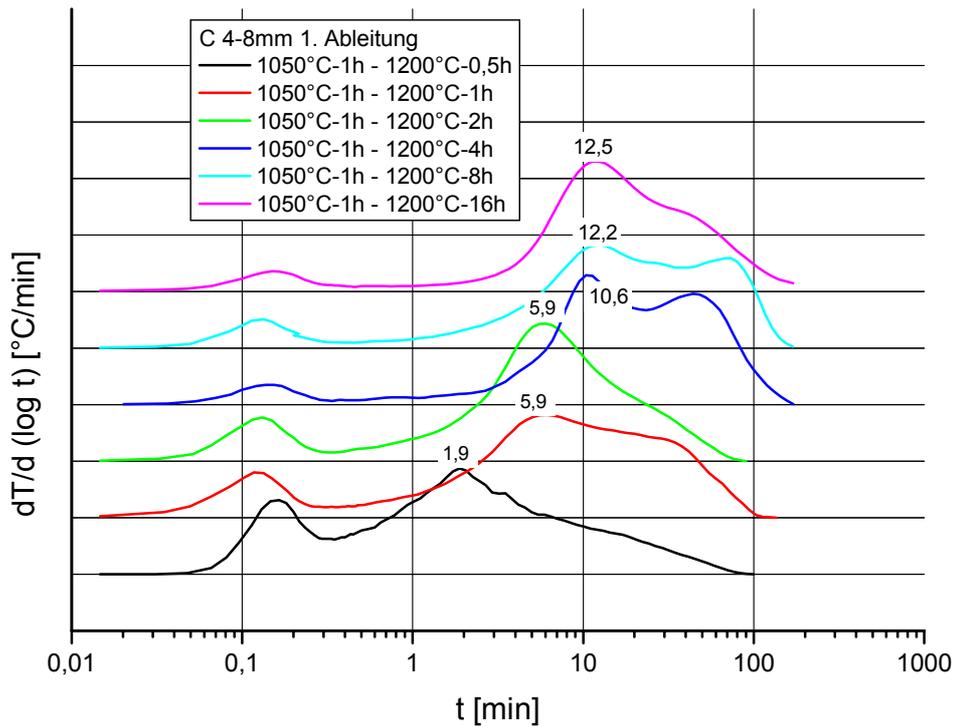


Bild 5.1.1.9 – 4: Ableitung der NLK von Branntkalkproben C 4-8 mm, Brenntemperatur 1200 °C

Schon bei 1100 °C Brenntemperatur und verstärkt bei 1200 °C tritt ein unerwartetes Phänomen auf: der Hauptweg des Umsatzes bekommt zunächst eine Flanke zu sehr langen Reaktionszeiten hin, die im Weiteren bei sehr langer Brenndauer zu einer Aufspaltung in zwei separate Peaks führt. Der eine verharrt dabei im gleichen Aktivitätsbereich, in welchem sich auch die Probe A befand, während ein anderer Teil so stark deaktiviert wird, dass er als extremer Hartbrand mit Löszeit bis zu 100 min. angesehen werden kann.

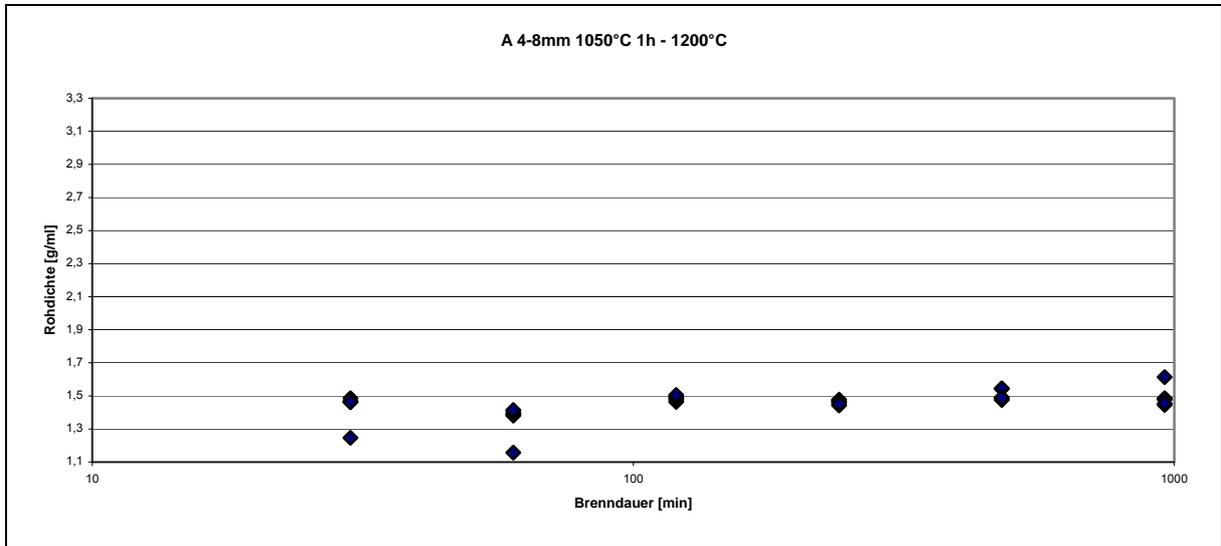


Bild 5.1.1.9 – 5: Rohdichten der Branntkalkproben A 4-8 mm, gesintert bei 1200 °C, unterschiedliche Brenndauer

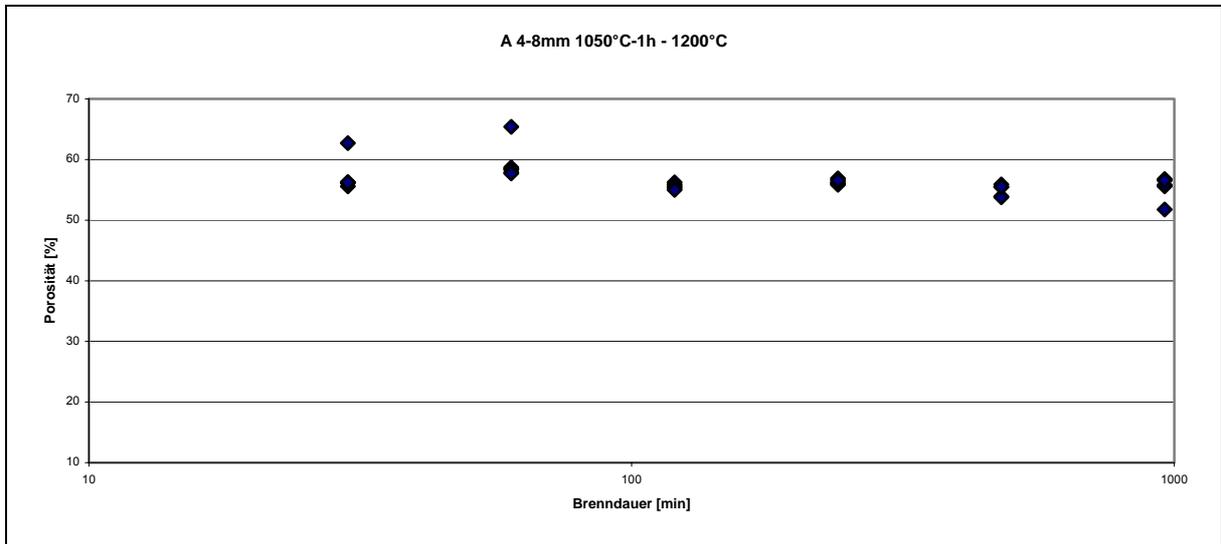


Bild 5.1.1.9 – 6: Porositäten der Branntkalkproben A 4-8 mm, gesintert bei 1200 °C, unterschiedlichen Brenndauer.

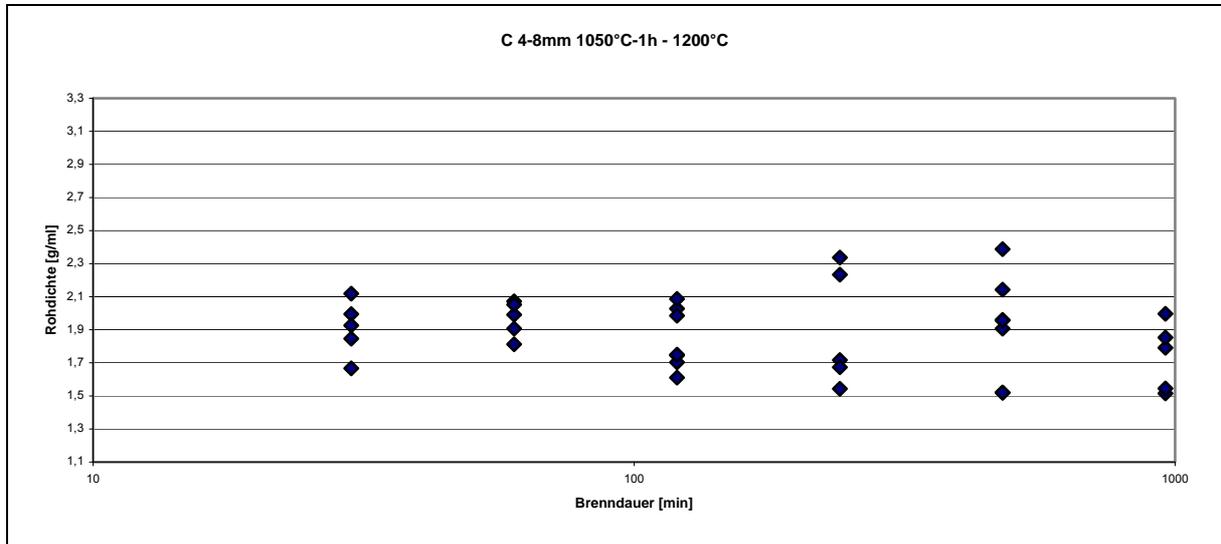


Bild 5.1.1.9 – 7: Rohdichten der Branntkalkproben C 4-8 mm, gesintert bei 1200 °C, unterschiedliche Brenndauer

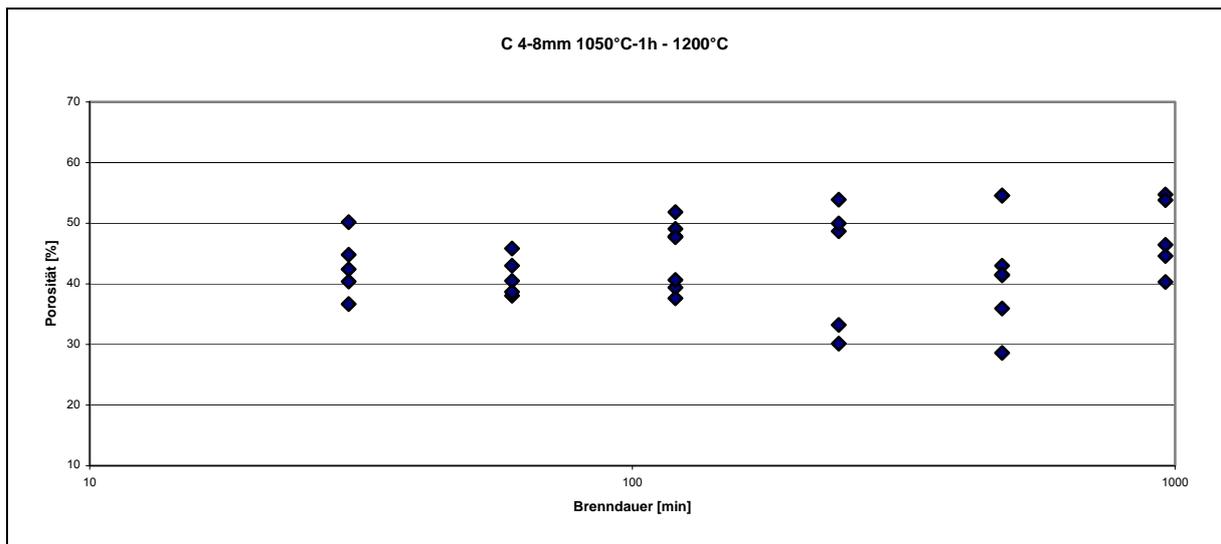


Bild 5.1.1.9 – 8: Porositäten der Branntkalkproben C 4-8 mm, gesintert bei 1200 °C, unterschiedlichen Brenndauer (Mittelwerte von Einzelkornmessungen)

„Die Rohdichte steigt bei dem mergeligen Kalk nur marginal an, entsprechend verharrt die Porosität auch bei etwa 40 – 50 Vol.-%. Der sehr reine Kalk C unterscheidet sich hier deutlich. Die Rohdichte ist schon bei 1200 °C deutlich höher als bei dem Kalk A und dementsprechend die Porosität im Mittel etwa 10% geringer. Die Streubreite der Messwerte lässt darauf schließen, dass es offenbar z.T. Körner gibt, die sehr schnell sintern, hingegen andere, die nicht so sinterfreudig sind. Dies ist als deutlicher Hinweis zu werten, dass selbst bei großer Reinheit die Gefügeunterschiede des Kalksteines einen mindestens eben so großen Einfluss auf die sich einstellende Branntkalkreaktivität haben können, wie die chemische Zusammensetzung.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Messergebnisse der bisherigen Vorstellung partiell widersprechen, wonach die Reaktivität in erster Linie durch die chemische Zusammensetzung bestimmt werden soll. Gemeinhin soll ein höherer Nebenmineralbestand den Sintervorgang beschleunigen. Die Ergebnisse deuten jedoch darauf hin, dass der Ausbildung der Mikrofazies und dabei vor allem die Größe der Einzelkristalle und deren eventuellen Verzwilligung eine weitaus größere Bedeutung zukommen, als bisher bekannt.

Die Porositäten der Branntkalke weisen einen durchgängigen Höchstwert bei der Probe A auf und deuten somit einen geringeren Sinterungsgrad an, obwohl es sich um die Probe mit den höchsten Gehalten an Nebenbestandteilen handelt (CaCO₃-Gehalt des Kalksteins: 91 %). Der bisherigen Theorie nach müsste diese Probe also die geringsten Porositäten aufweisen.

Als weiteres Extrem kommen die Werte der Probe B (sehr reiner Massenkalk, CaCO₃-Gehalt des Kalksteins: 99 %) hinzu. Hier sind auf Grund der chemischen Reinheit hohe Porositäten und geringe Sinterungsgrade zu erwarten, die von den Messergebnissen jedoch nicht wieder gegeben werden. Stattdessen sind die Porositäten verhältnismäßig gering und verzeichnen bei 1400 °C Sintertemperatur sogar durchgängig die niedrigsten Werte aller Proben. Dem entsprechend zeigen auch die REM-Aufnahmen Kapitel 5.9.1 einen Kalk mit hoher Kristallinität, großen Einzelkristallen und damit deutlichen Sintererscheinungen.

Nach dem Entsäuern (1050 °C, 1 Std.) ist die Reaktivität in allen untersuchten Proben sehr stark abgebaut, jedoch nicht identisch. Hier spielen offenbar Rohmaterialeigenschaften wie Dichte, Spätigkeit, Anteil und Verwachsungsgrad von Verunreinigungen und die Korngröße noch die beherrschende Rolle“ (Hogewoning 2005).

5.1.2 Bestimmung der MgO-Reaktivität

5.1.2.1. Das Verfahren

Das Prüfgerät zur Bestimmung der Reaktivität von MgO besteht aus:

- Dewar-Gefäß
- Rührmotor
- Stativ und Halterung
- Blattrührer aus Edelmetall
- Deckel aus Kunststoff
- Kalibriertes Thermometer und die Software Eurotherm
- Titroline Alphaplus und die Software Titrisoft 2.5

Die Titrationsen mit dem Gerät Titroline Alpha werden von der Software Titrisoft 2.5 gesteuert. Die Hardware wird in Reihe an eine serielle Schnittstelle des Computers angeschlossen. Die serielle Schnittstelle des Computers wird mit dem Titrator, pH-Meter und Thermoelement verbunden.

Das Hauptmenü der Software ist der Navigator. Er enthält die „Center“ der Software:

- Titrations Center
- Datenbank
- Methoden Center
- Hardware Center

Der erste Schritt ist die Erstellung der Hardwarekonfiguration im Hardware Center. In der Konfiguration werden die Titrationseinheiten definiert. Nachdem die Hardware der Konfiguration eingescannt worden ist, werden die Methoden erstellt. Dies erfolgt im Methoden Center. In ihm werden Methoden, Variablen, etc definiert. Die Arbeitsliste wird im Titrations Center erstellt und beinhaltet alle Informationen wie z.B. die Behandlung der Probe, die Dokumentation des Ergebnisses, etc. Nach einer Titration werden die Titration und die Ergebnisse in der Datenbank gespeichert. Der Zugriff zur Datenbank erfolgt durch die Datenbank. Die Datenselektion kann über Methodennamen, Probenamen oder Datum erfolgen.

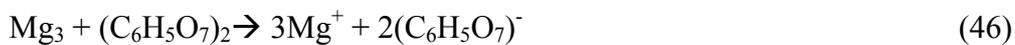
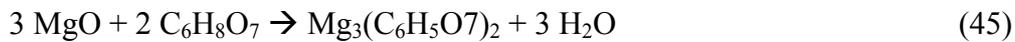


Bild 5.1.2.1-1: Software Titrisoft zur automatischen Titration bzw. pH-Konstanthaltung (Schott 2005)



Bild 5.1.2.1-2: Apparatur zur Bestimmung der MgO-Reaktivität

Die Bestimmung der Reaktivität von bei unterschiedlichen Brennregime gebrannten MgO wurde mit einem Titrisoft-Gerät mit angenäherter adiabatischer Arbeitsweise für die folgende Reaktion vorgenommen



Man verwendet 40 ml Leitungswasser, das im Dewar-Gefäß vorgelegt ist von 20°C, suspendiert darin unter Verwendung des Blattrührers 2 oder 3g der MgO-Probe und misst mittels des Geräts Titroline Alphaplus den pH-Wert und des Thermoelements die Temperatur. Der Versuch beginnt demnach bei pH 7. Man verwendet Leitungswasser statt dest. Wasser, denn es ist schwierig, den pH-Wert des dest. Wasser zu messen. Dest. Wasser zerfällt zu einem sehr kleinen Teil zu Ionen, nämlich einen Proton oder Wasserstoffion (H^+) und zu einem Hydroxydion (OH^-). Das Verhältnis der beiden Ionen ist bei destilliertem Wasser 1:1. Erst wenn chemische Stoffe in das Wasser gelangen, die zusätzlich Protonen oder Hydroxidionen abgeben, verändert sich das Gleichgewicht.

Von dem Verhältnis MgO zu Wasser hängt der maximal erreichte Temperaturanstieg ab, der möglichst hoch zu wählen ist, weil sich dadurch die Differenzierung verbessert. Andererseits sollte die Maximaltemperatur nicht zu nahe am Siedepunkt des Wassers liegen, da durch Verdampfungen und stärkere Wärmeabstrahlung spürbare Verfälschungen der Messung vorkommen können. Es ist daher ein Mischungsverhältnis von 1:20 gewählt worden, bei welchem die Temperatur über 50°C im allgemeinen nicht hinausgeht.

Nach kurzer Zeit, je nach dem, wie reaktiv die MgO-Probe ist, steigt der pH-Wert an. Das sagt aus, dass die Grenzkonzentration an $\text{Mg}(\text{OH})_2$ erreicht wurde. Mittels des Geräts Titroline Alphaplus wird eine Menge Citronensäure zugegeben, um den pH-Wert 3 konstant bleibend zu halten. Dadurch sinkt der pH-Wert ab und die Menge der zugeführten Citronensäure wird gemessen. Infolge der Störung des Ionengleichgewichts kann neues $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nachgebildet werden und in die Lösung gehen, so dass sich der Vorgang nunmehr solange periodisch fortführen lässt, als sich die Nachlieferungsgeschwindigkeit und Titrationsgeschwindigkeit die Waage halten. Die Titration wird immer periodisch wiederholt, bis die maximale Temperatur erreicht wird und wieder abzusinken beginnt.

Bei der pH-Messung hat die Temperatur zwei Effekte. Zum einen ändert die zu messende wässrige Lösung ihren pH-Wert in Abhängigkeit von der Temperatur. Zum anderen verändert sich die Messcharakteristik der Messkette temperaturabhängig. Die Kennlinie der Messkette wird durch Temperaturerhöhung steiler und verschiebt sich nach oben. Die Veränderung der

Steilheit und Asymmetriespannung folgt einer Gesetzmäßigkeit, die es ermöglicht durch Einstellung des Temperaturpotentiometers am Messgerät oder durch Verrechnung des Signals eines Temperatursensors auf den aktuellen pH-Wert der Probe zu schließen, obwohl die Kalibrierung des Geräts wohlmöglich bei einer ganz anderen Temperatur stattfand. Den Ausgleich der veränderten Steilheit der Kennlinie nennt man Temperaturkompensation. Messgeräte, die keine Vorrichtung zur Temperaturkompensation (manuell oder automatisch) besitzen, sind zu präzisen Messungen nicht fähig.

Die Zugabe von Citronensäure wird kontinuierlich mit dem Gerät Titroline Alphaplus gesteuert. Die Zugabe der Citronensäure erfolgt in konstanten Teilmengen und im pH-geregelten Zeitabstand. Der pH-Wert bleibt nahezu konstant, z.B. bei 3.

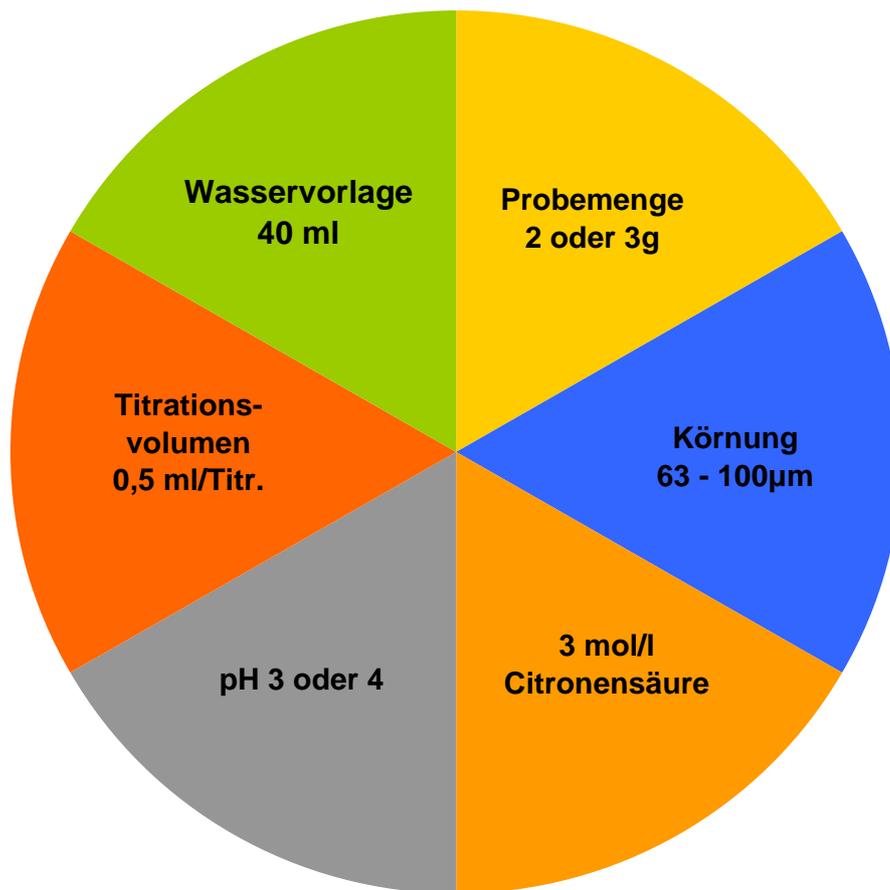
Am Ende der Hauptreaktion sieht man noch, dass noch aktives MgO vorhanden sein muss, denn der pH-Wert lässt sich nicht konstant halten. Man kann annehmen, dass man an einem bestimmten Zeitpunkt die Reaktion stoppt, nachdem die max. erreichte Temperatur erreicht worden ist. Es zeigt sich, dass der pH-Wert im alkalischen Gebiet sehr rapid, später langsamer wieder ansteigt, unter Umständen auch wieder den ursprünglichen Wert 3 erreicht. Er sinkt infolge sehr klein gewordenen Neubildung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bei Wiederaufnahme des Citronensäurezusatzes rasch ab.

Man kann von der Zuführung einer konstanten Säuremenge in konstanten Zeitabschnitten grundsätzlich abgehen und die Säurezugabe kontinuierlich steuern. Oder man kann den pH-Wert konstant halten. Nimmt man eine Säure mit niedrigerer Konzentration, lässt sich die relative Genauigkeit durch Beibehaltung der übrigen Bedingungen steigern.

Es ist auch wichtig, die Verunreinigungen der Probe zu kennen, um die Kurve später korrekt auswerten zu können.

Starke Säuren wie HCl sind zu aggressiv, so dass bei der Reaktion die Kinetik in der unmittelbaren Partikelumgebung die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt und nicht mehr die eigentliche „Reaktionsbereitschaft“ des MgO.

Tabelle 5.1.2.1.-3: Standardparameter der MgO-Reaktivität bei konstantem pH-Wert



Alle Parameter gemäß *Tabelle 5.2.1.-1* wurden in Vorversuchen getestet. Es zeigte sich, dass für alle Reaktivitätsgrade der MgO bei einer Analysenkörnung von 63 – 100 µm die Wasservorlage mit 40 ml und das Titrationsvolumen mit 0,5 ml pro Titrierschritt konstant gehalten werden kann, ebenso eine einheitliche Konzentration der Zitronensäure von 3 Mol/l. Jedoch hat es sich als zweckmäßig erwiesen, bei kaustischer Magnesia mit 2 g Probenmenge und pH 4 zu arbeiten, damit die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft. Totgebrannte Magnesia hingegen reagiert so langsam, dass 3 g Probenmenge und pH 3 erforderlich sind für eine gut auswertbare Messung. Die Vergleichbarkeit beider Einstellungen wird über mittelgebrannte Magnesia erreicht, welche mit beiden Einstellungsvarianten zufriedenstellend gemessen werden kann.

Ebenso wie beim CaO wurde die adiabatisch normalisierte Temperaturerhöhung abgeleitet und im logarithmischen Maßstab dargestellt. (*Bild 5.1.2.1-5*) Auffällig ist nicht nur, dass bei gleichen Reaktionsbedingungen das Maximum der Umsetzung von 1,3 bis 50 min. variiert, d.h. um 1,5 Größenordnungen, sondern auch, dass die erreichte Wärmetönung sehr unterschiedlich ist. Dies kann entweder durch inerte Probenbestandteile verursacht sein, oder Ausdruck der in Kapitel 6.1 ausführlich referierten unterschiedlichen Gitterenergie sein.

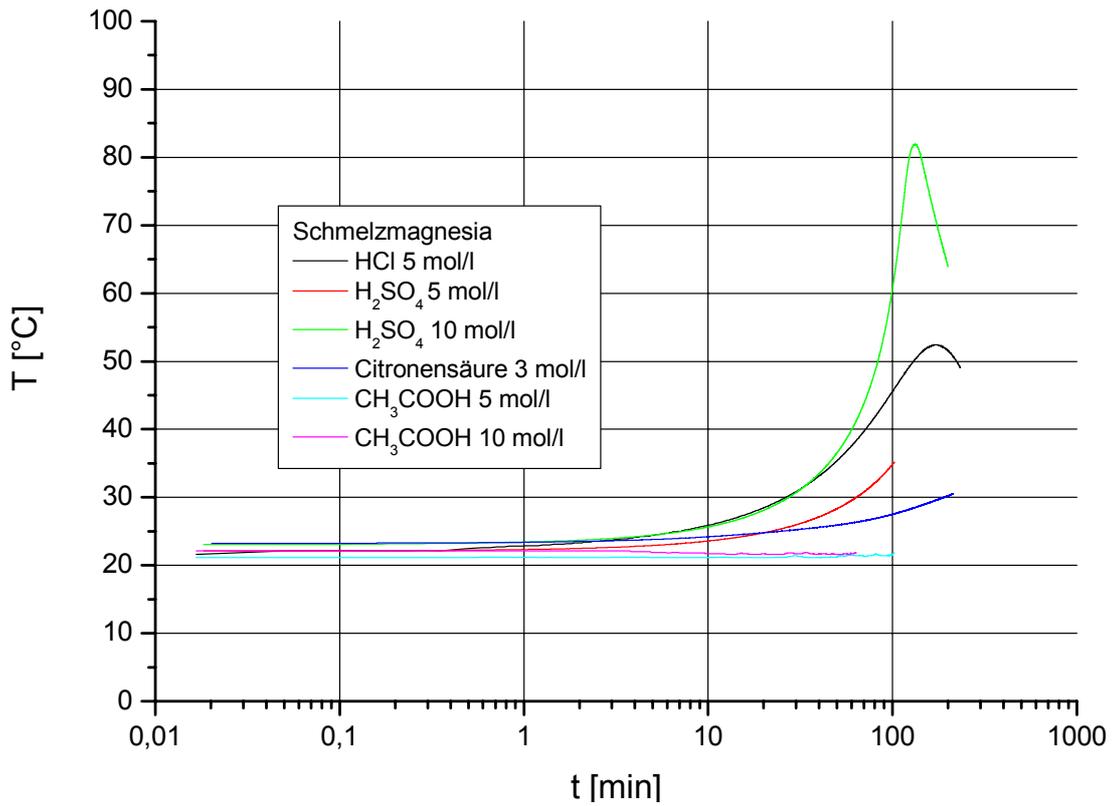


Bild 5.1.2.1-1: Löschreaktion von Schmelzmagnesia mit verschiedenen Säuren

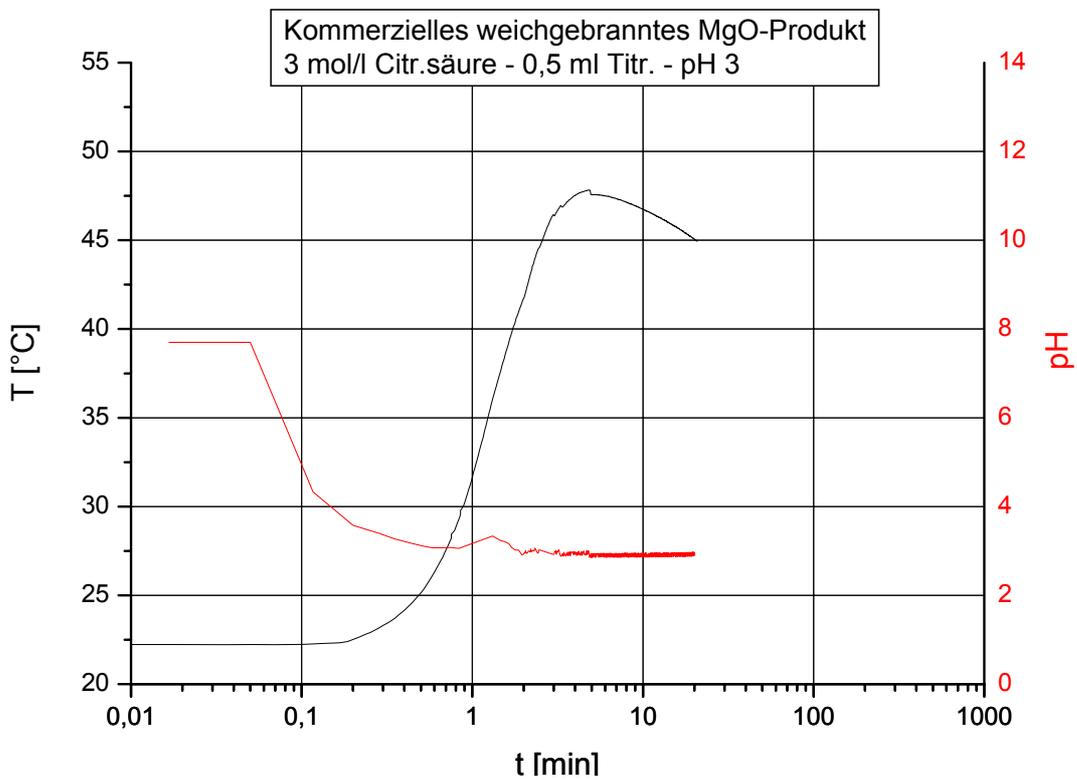


Bild 5.1.2.1-2: Kommerzielles weichgebranntes MgO-Produkt; 3 mol/l Citr.säure – 0,5 ml Titr.-pH 3

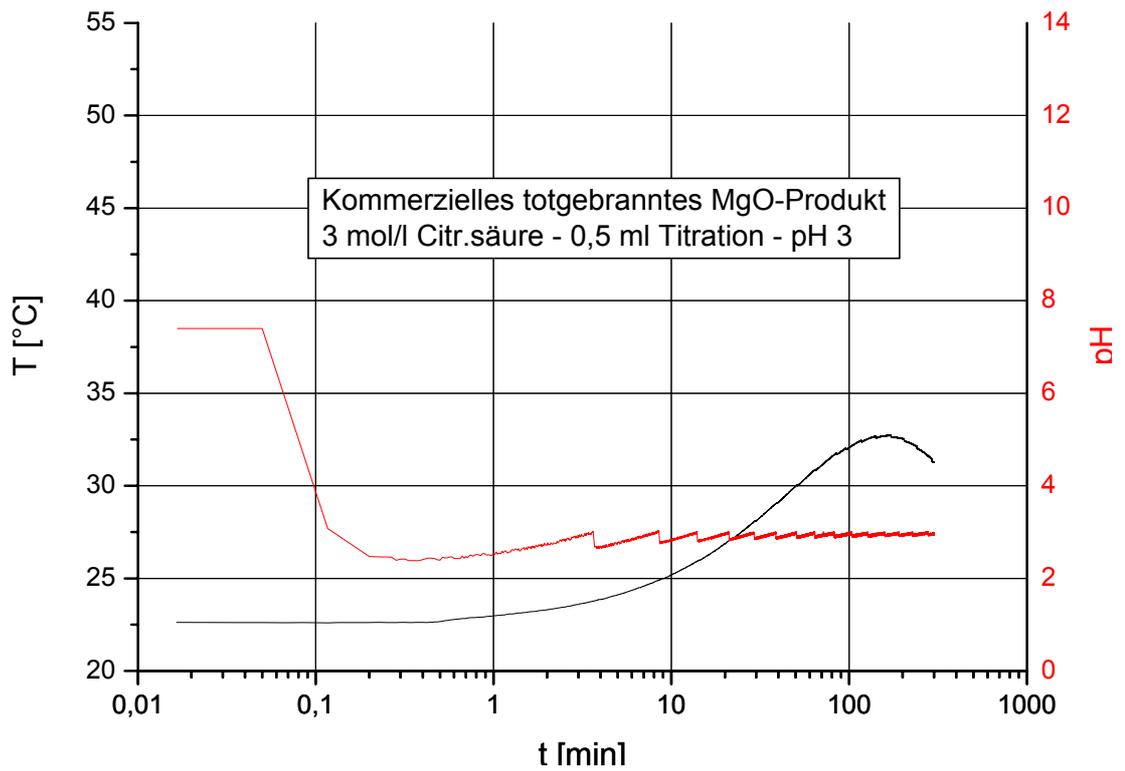


Bild 5.1.2.1-3: Kommerzielles totgebranntes MgO-Produkt; 3 mol/l Citr.säure – 0,5 ml Titr.-pH 3

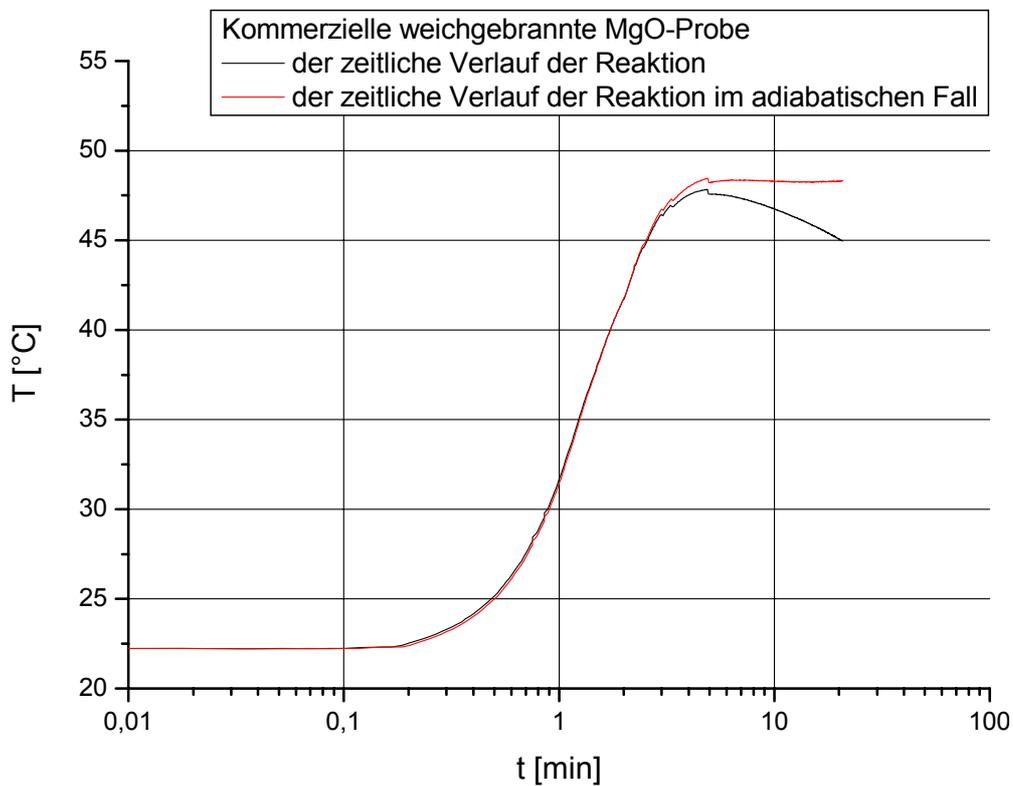


Bild 5.1.2.1-4: Kommerzielle weichgebrannte MgO-Probe

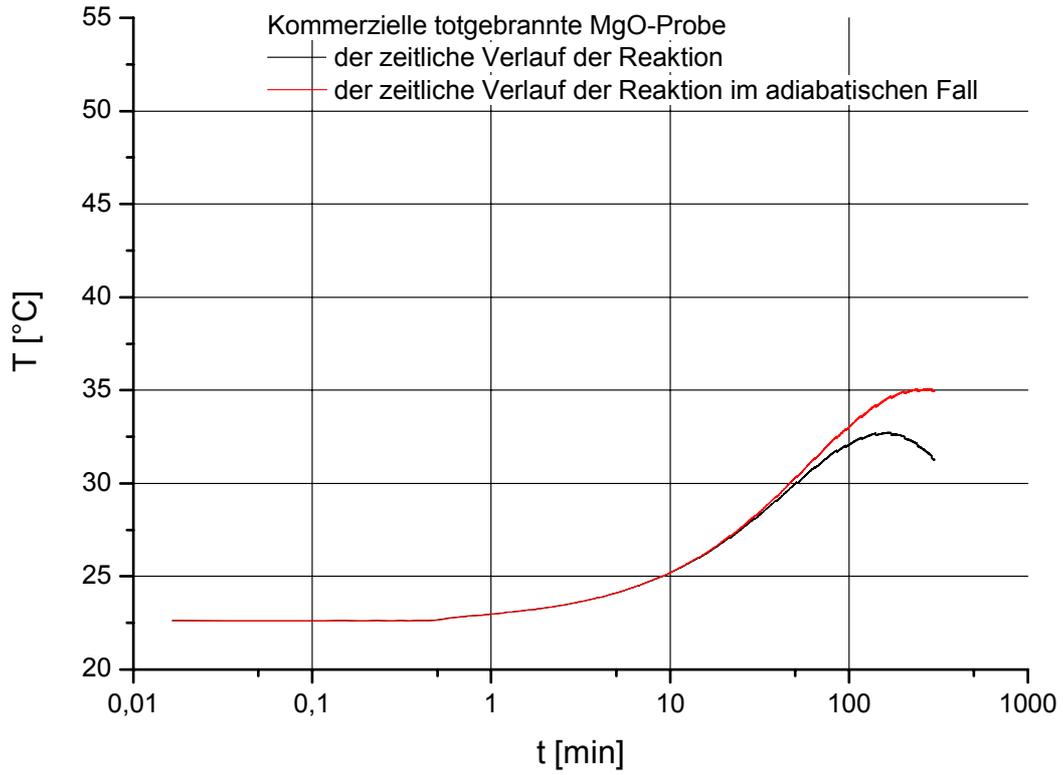


Bild 5.1.2.1-5: Kommerzielle totgebrannte MgO-Probe

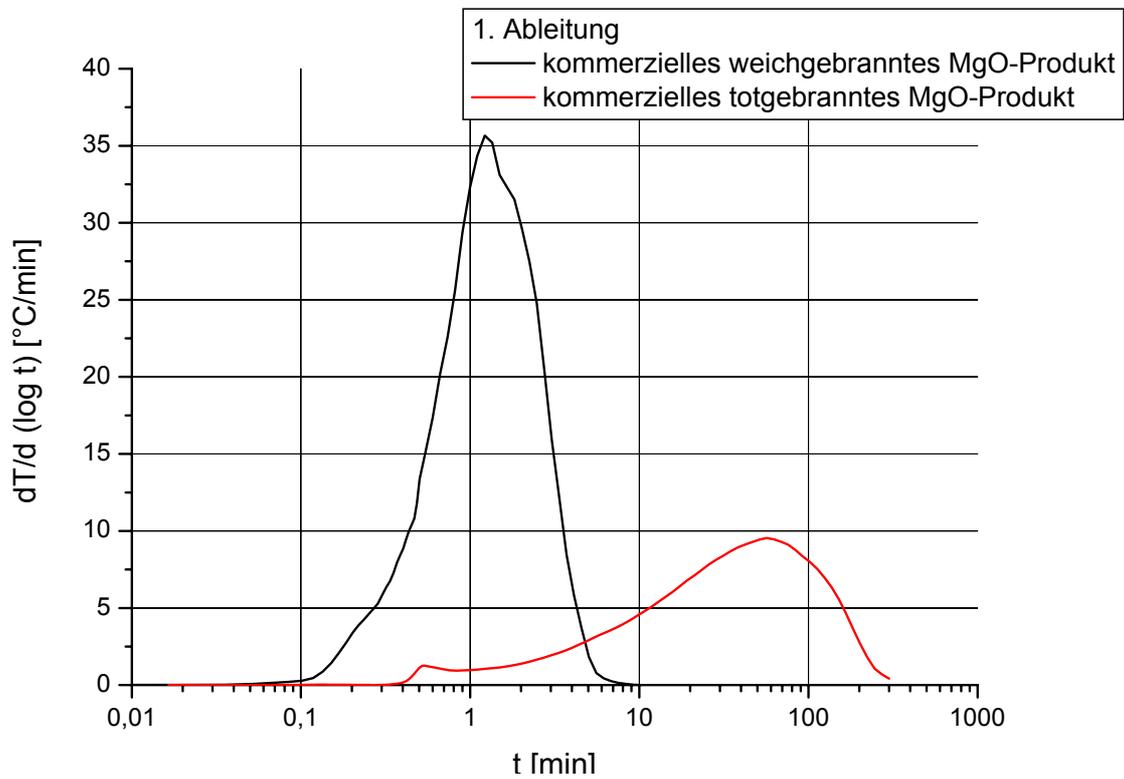


Bild 5.1.2.1-6. Ableitung von kommerziell weich- und totgebrannten MgO-Produkten

5.1.2.2 Die Auswertung der Löschreaktion von MgO

Sowohl bei der Brenntemperatur von 900 °C als auch bei 1100 °C sind die erhaltenen Wendepunkte der ersten Ableitung für die vier Magnesite signifikant verschieden. Die geringste Beeinflussung weist der türkische Magnesit auf. Hier ist die erhaltene Reaktivität bei 900 °C nahezu unabhängig von der Brenndauer mit Werten zwischen 3,8 und 5,2, was eine hohe Reaktivität anzeigt. Das gleiche Material bei 1100 °C gebrannt, zeigt kaum eine Reaktivitätserhöhung, mit Ausnahme vielleicht bei 4 Std. Brenndauer, wo sich die Umsatzrate zu teilen beginnt in einen unverändert aktiven Teil und einen auf 7,2 min. verlängerten Anteil.

Noch höhere MgO-Reaktivität erreicht die kanadische Probe bei 900 °C mit nur 1,3 bis 2,3 min. Wird dieses Material jedoch bei 1100 °C gebrannt, so vermindert sich die Reaktivität schon auf Werte von 5,2 min. bei einer halben Stunde Brenndauer und auf 19,9 min. bei 4 Stunden Brenndauer.

Eine ähnliche Abhängigkeit weist das Styromag-Material auf, jedoch mit sowohl bei 900 °C, als auch bei 1100 °C deutlich verringerter Reaktivität (5,6 bis 10,6 min. bzw. 22,8 bis 36,7 min.)

Am stärksten deaktiviert wird die österreichische Probe, welche schon bei 900 °C Werte von 5,5 bis 8,7 min. aufweist und bei 1100 °C gar bis fast 50 min.

Der Verdacht liegt nahe, dass hier, anders als beim CaO, hauptsächlich die Verunreinigungen durch Fremdbestandteile die entscheidende Rolle spielen. Schließlich ist der österreichische Magnesit erheblich stärker durch Fremdminerale verunreinigt als der kanadische und der türkische Magnesit. Andererseits haben die beiden letztgenannten Magnesite etwa gleiche Reinheit, so dass allein durch die chemische Zusammensetzung ähnlich wie beim CaO auch beim MgO die Unterschiede im Reaktivitätsabbau nicht vollständig erklärbar sind.

Im *Bild 5.1.2.2.-6* liegt keine Probenverwechslung vor. Die Wiederholung bestätigte im Gegenteil die sehr starke Variant der Ergebnisse.

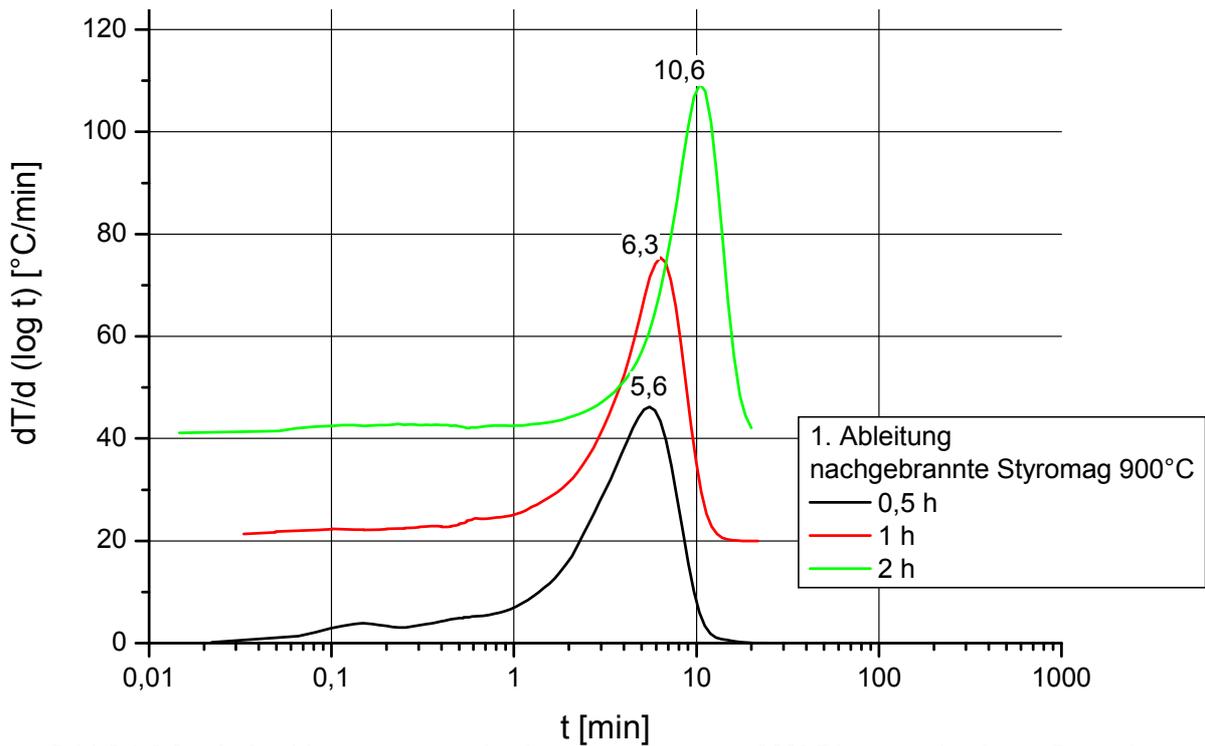


Bild 5.1.2.2 – 1: 1. Ableitung von nachgebrannten Styromag 900°C bei verschiedenen Brenndauern

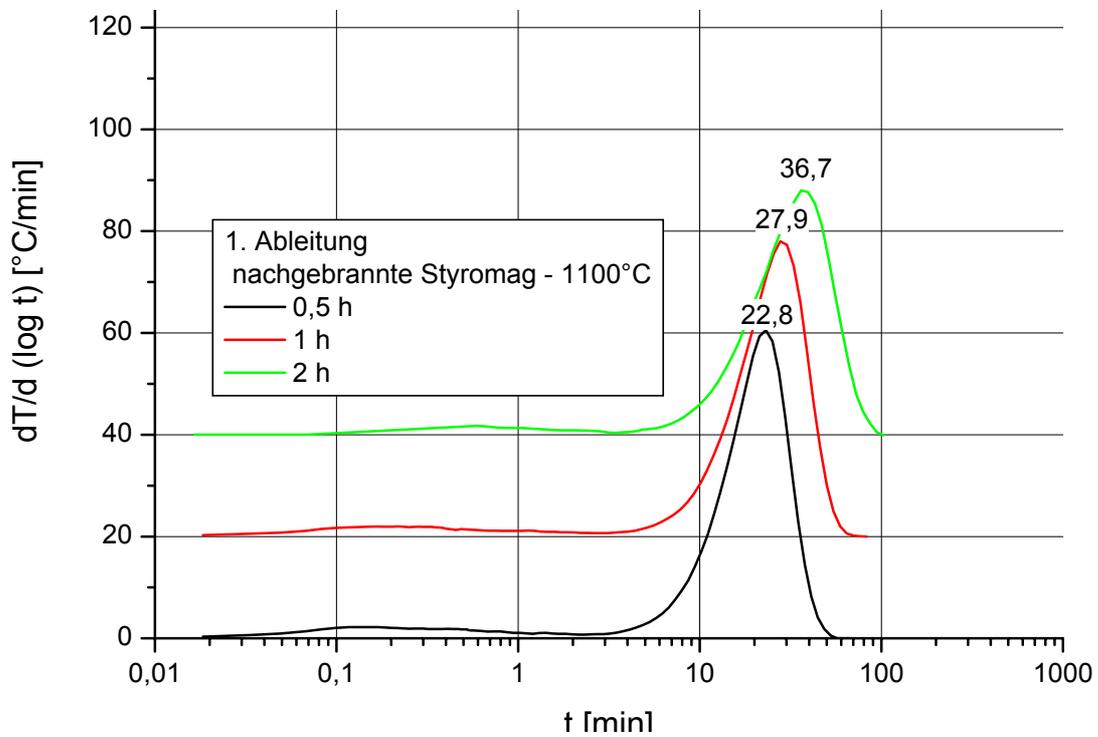


Bild 5.1.2.2 – 2: 1. Ableitung von nachgebrannten Styromag 1100°C bei verschiedenen Brenndauern

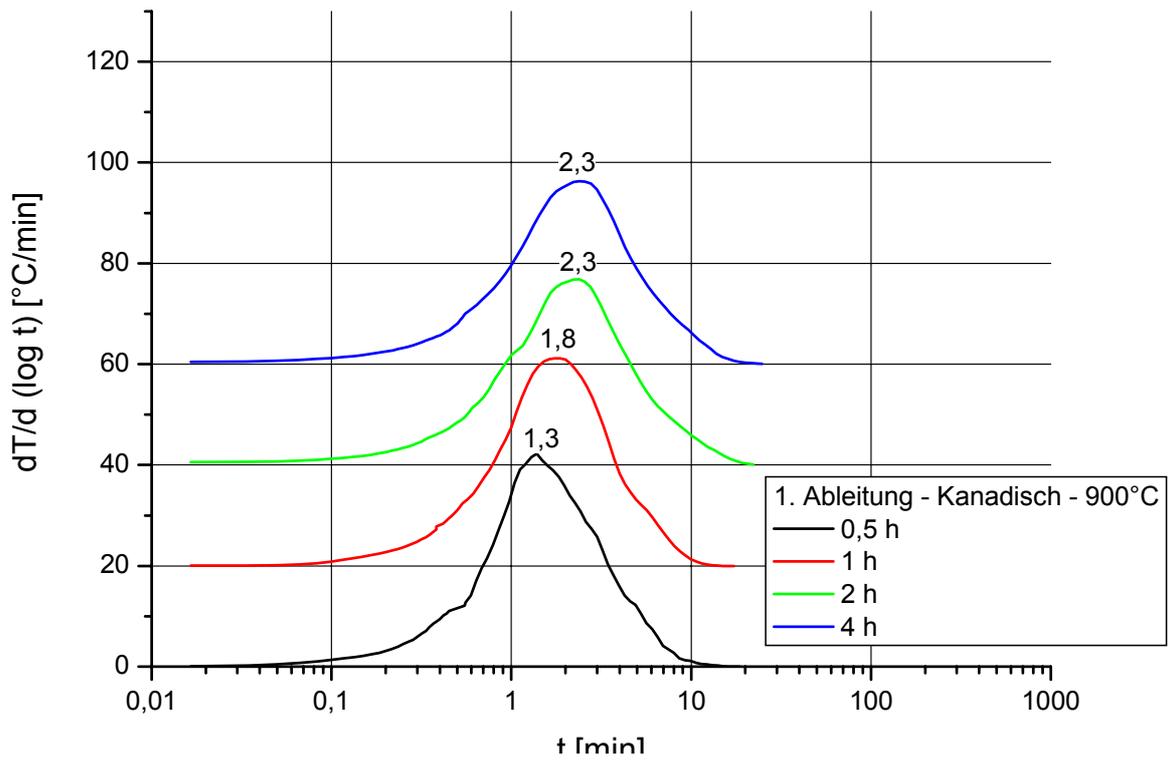


Bild 5.1.2.2-3: 1. Ableitung von Kanadischen Proben 900°C bei verschiedenen Brenndauern

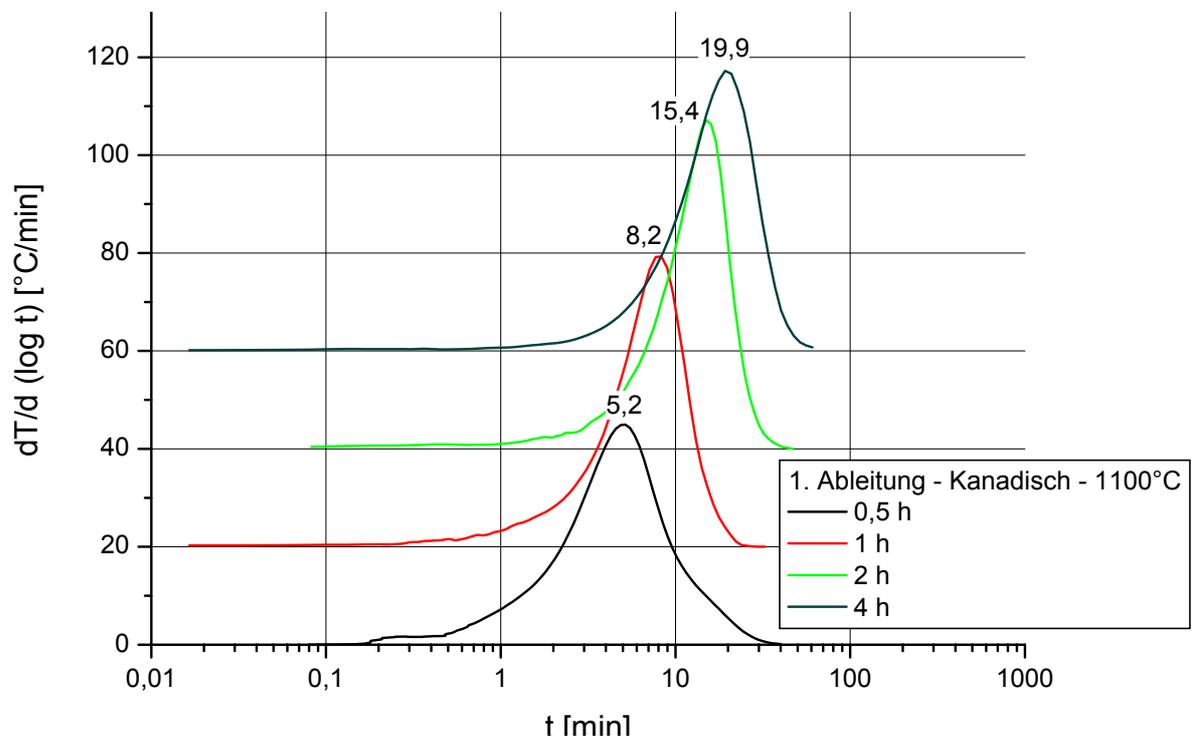


Bild 5.1.2.2-4: 1. Ableitung von Kanadischen Proben 1100°C bei verschiedenen Brenndauern

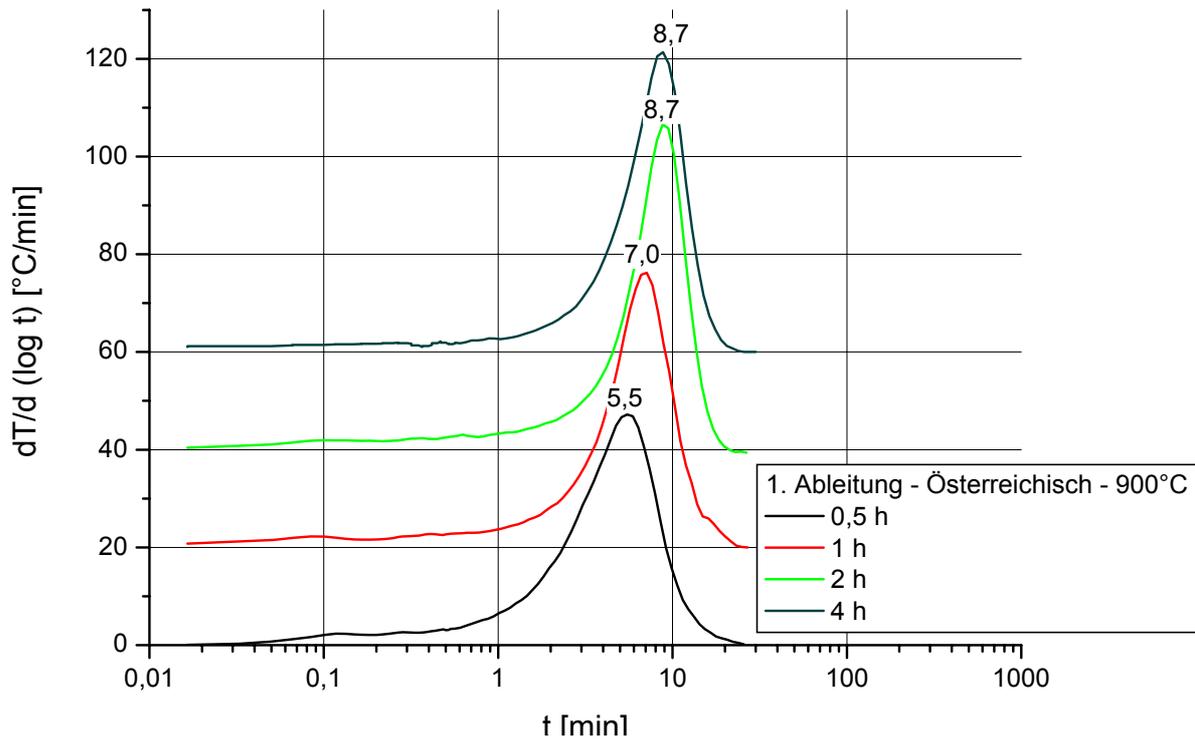


Bild 5.1.2.2-5: 1. Ableitung von Österreichischen Proben 900°C bei verschiedenen Brenndauern

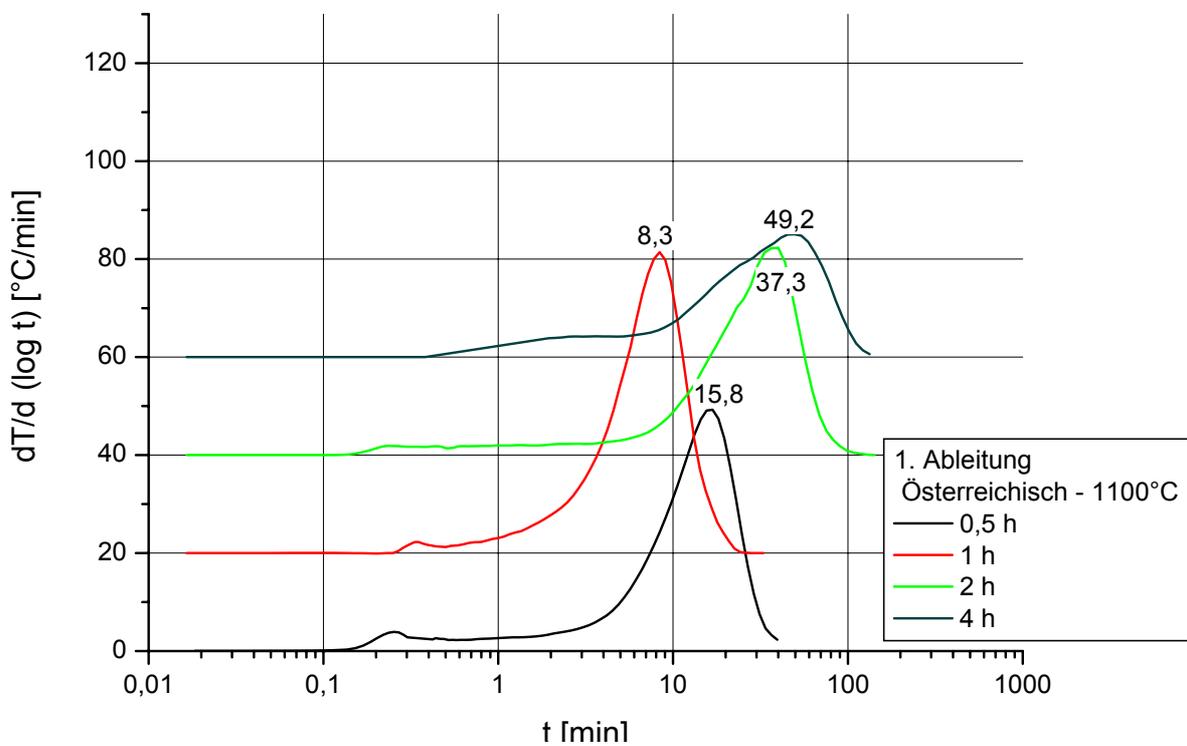


Bild 5.1.2.2-6: 1. Ableitung von Österreichischen Proben 1100°C bei verschiedenen Brenndauern

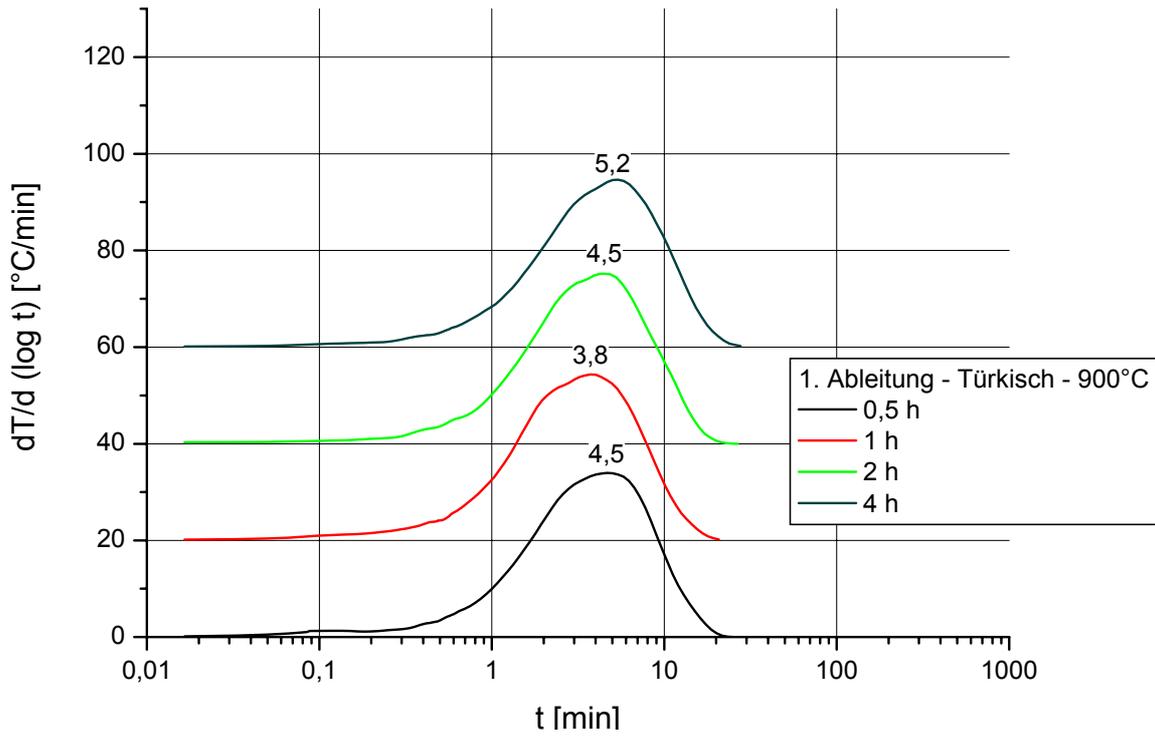


Bild 5.1.2.2-7: 1. Ableitung von Türkischen Proben 900°C bei verschiedenen Brenndauern

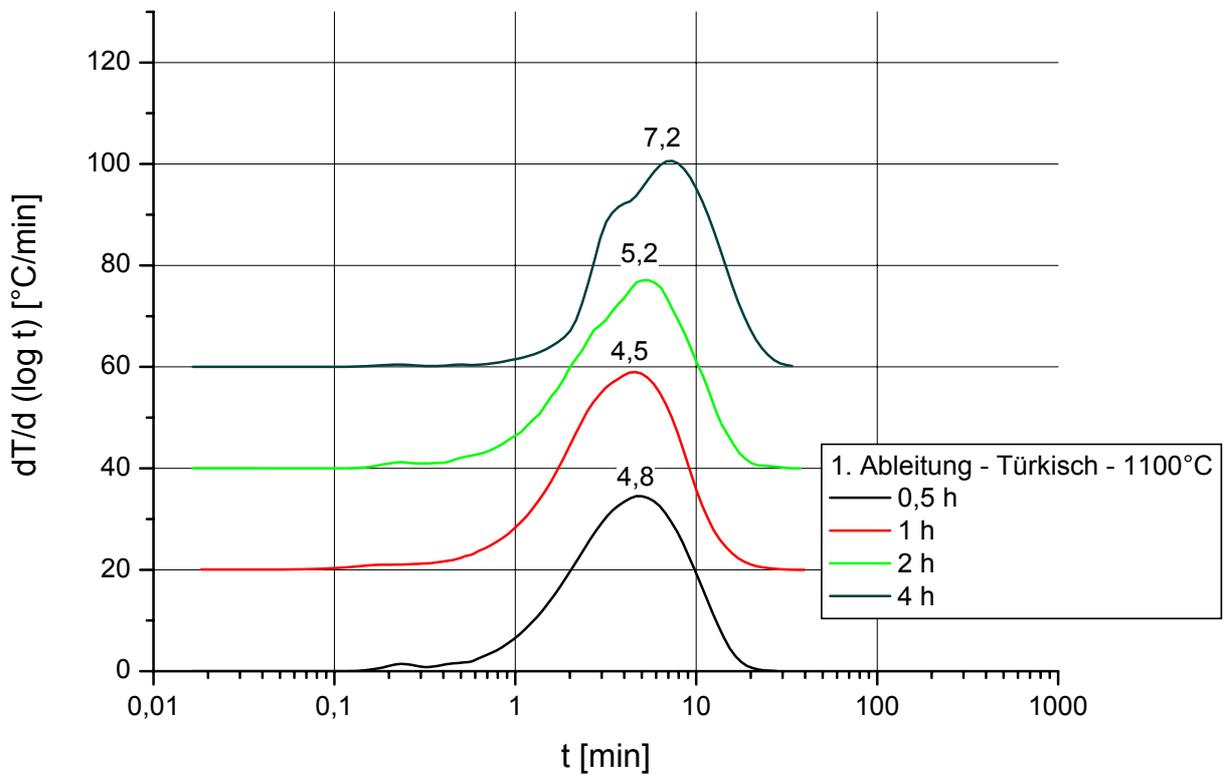


Bild 5.1.2.2-8: 1. Ableitung von Türkischen Proben 1100°C bei verschiedenen Brenndauern

Tabelle 5.1.2.2 – 1: Wendepunkt und Gradient von MgO-Löschkurven nach Tangenthyperbolik

Probe	t_M [min]	p	T_{max} [°C]	R²
Nedmag	43,34	1,35	35,02	0,99
Styromag	1,30	2,84	48,18	0,99
Styromag nachgebrannt 900°C – 0,5h	4,21	3,18	52,37	0,99
Styromag nachgebrannt 900°C – 1h	5,11	3,65	54,26	0,99
Styromag nachgebrannt 900°C – 2h	9,52	4,18	54,40	0,99
Styromag nachgebrannt 1100°C – 0,5h	20,10	4,19	52,77	0,99
Styromag nachgebrannt 1100°C – 1h	24,78	4,01	52,36	0,99
Styromag nachgebrannt 1100°C – 2h	32,60	3,36	50,65	0,99
Kanada 900°C – 0,5h	1,48	2,26	55,46	0,99
Kanada 900°C – 1h	1,71	2,37	55,68	0,99
Kanada 900°C – 2h	2,05	2,06	54,33	0,99
Kanada 900°C – 4h	2,15	2,10	55,55	0,99
Kanada 1100°C – 0,5h	4,58	2,44	57,44	0,99
Kanada 1100°C – 1h	6,91	3,48	56,62	0,99
Kanada 1100°C – 2h	13,14	4,05	53,61	0,99
Kanada 1100°C – 4h	17,19	3,50	56,62	0,99
Österreich 900°C – 0,5h	4,52	2,88	52,87	0,99
Österreich 900°C – 1h	6,14	3,47	53,79	0,99
Österreich 900°C – 2h	7,82	4,22	53,99	0,99
Österreich 900°C – 4h	8,77	3,92	54,53	0,99
Österreich 1100°C – 0,5h	13,79	3,17	54,92	0,99
Österreich 1100°C – 1h	7,15	3,58	56,40	0,99
Österreich 1100°C – 2h	29,44	3,16	49,95	0,99
Österreich 1100°C – 4h	36,70	1,61	46,70	0,99
Türkei 900°C – 0,5h	3,80	2,11	54,26	0,99
Türkei 900°C – 1h	3,19	2,08	53,40	0,99
Türkei 900°C – 2h	3,69	2,18	55,14	0,99
Türkei 900°C – 4h	4,38	2,10	54,13	0,99
Türkei 1100°C – 0,5h	4,29	2,39	49,86	0,99
Türkei 1100°C – 1h	3,87	2,57	54,47	0,99
Türkei 1100°C – 2h	4,44	2,46	51,66	0,99
Türkei 1100°C – 4h	6,39	2,58	52,90	0,99

Die adiabatische Löschkurve von MgO kann alternativ auch durch eine tangenhyperbolische Gleichung ausgewertet werden, solange sie nur einen Wendepunkt aufweist. Die Charakteristik der Kurve folgt dabei der Formel:

$$y = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p}$$

A_1 = initiale Temperatur [°C]

A_2 = Endtemperatur [°C]

x_0 = Zeitmittelwert vom Versuchsanfang bis zur Erreichung der Maximaltemperatur [min]

x = Zeit [min]

p = Gradient

Der erhaltene Wert für den Wendepunkt (t_m) und den Gradient (p) stimmen recht gut mit der 1. Ableitung (im log. Maßstab) überein. Die Resultate enthält Bild 8 – 47 bis 8 – 54 im Anhang.

5.2 Bestimmung der Rohdichte mittels Feststoffpyknometer

„Die Rohdichte wurde mit dem Feststoffpyknometer GeoPyc 1360 von Micromeritics bestimmt. Das Gerät ermittelt in einer Leermessung die Weite des Kolbenvorschubs in eine mit einem feinen Pulver gefüllte Messzelle bei definiertem Druck. Anschließend wird in die pulvergefüllte Messzelle die Probe zugegeben und erneut der Kolbenvorschub bei definiertem Druck gemessen. Das Pulver zeigt ein flüssigkeitsähnliches Verhalten und ermöglicht somit die Ermittlung der Rohdichte über das Probenvolumen bei bekannter Probenmasse.

Die einzelnen Probestücke sollen ein Größe von mindestens 2 mm aufweisen, so dass eine Messung der Rohdichte nur an der 4-8 mm Körnung möglich war“ (Hogewoning 2005). Jede Messung wurde an Körnern jeweils fach durchgeführt.

„Wie schon in früheren Arbeiten beschrieben (bildet die Rohdichte reziprok die Probenporosität ab, da die Reindichte der Phase CaO in allen Fällen nahezu konstant ist. Die Porosität wiederum korreliert im Allgemeinen sehr gut mit der (inneren) spezifischen Oberfläche. Porosität und spezifische Oberfläche bestimmen die Geschwindigkeit des Wasserzutritts und damit die Heftigkeit der Löschreaktion“ (Hogewoning 2005).

5.3 Berechnung der Porositäten

Aus den Ergebnissen der Roh- und Reindichtenbestimmungen wurden die Porositäten der Proben gemäß der Formel berechnet:

$$\varnothing = \left(1 - \frac{\rho_R}{\rho}\right) \cdot 100\% \quad (34)$$

\varnothing = Porosität

ρ_R = Rohdichte (g/cm^3)

ρ = Reindichte (g/cm^3)

5.4 Rasterelektronenmikroskop

5.4.1 Gefügeanalyse der Branntkalkes mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Untersuchungen wurden mit Hilfe des Geräts CamScan4 des Herstellers Cambridge Scanning Company Limited durchgeführt. Das Messprinzip beruht auf einem Elektronen-Beschuss einer leitfähig beschichteten Probe. Das Auflösungsvermögen lichtoptischer Mikroskope ist der Wellenlänge umgekehrt proportional und somit begrenzt. Um höhere Auflösungen zu erreichen, wird der Korpuskelcharakter von Elektronen ausgenutzt. Der Aufbau einer Rasterelektronenmikroskopie (REM) ähnelt dem eines lichtoptischen Mikroskops, nur dass die Linsen etc. durch magnetische Bauteile ersetzt werden und eine Elektronenquelle statt einer Lichtquelle benötigt wird.

Für die Aufnahmen wurden Bruchstücke der Proben verwendet. Die zu untersuchenden Proben wurden als Streupräparate gebildet, also zufällig auf den Probeträger aufgebracht. Auf die Proben aufgedampfter Kohlenstoff sorgt für die Leitfähigkeit des Probematerials. Anschließend wurden die Proben mit Gold besputtert, um den Bildkontrast zu erhöhen.

Alle Proben wurden bei 1000-, 5000- und 10000-facher Vergrößerung betrachtet. „Die Aufnahmen visualisieren über die Veränderung der Kristallitgröße und die Zunahme von Größe und Kristallinität der Partikel den Grad der Sinterung und geben zusätzliche Hinweise auf die ablaufenden Prozesse während der Sinterung.“

So zeigt der im Vergleich zum Kalk A wesentlich reinere Kalk B unter dem REM deutlich stärkere Sintererscheinungen, die sich auch in den geringeren Reaktivitäten widerspiegeln“ (*Hogewoning 2005*). Hierbei sind zwei Phänomene deutlich voneinander zu unterscheiden. Zum einen tritt mit zunehmender Temperatur und zunehmender Brenndauer immer eine Vergrößerung der Individuen auf. Obwohl auch die Porenradien dabei wachsen, nimmt die Porosität insgesamt ab.

Das zweite zu beobachtende Phänomen ist die Ausbildung von „Treppenstufen“ auf den zunächst rundlichen CaO-Kristalliten. Diese Erscheinung ist bei den sehr reinen Kalken B-E stärker ausgeprägt, als bei der Probe A, die sehr viele Nebengemengteile enthält. Insbesondere scheint es der niedrige SiO₂-Gehalt zu sein, der bei den Proben B und C mit den dort besonders ausgeprägten Treppenstufen korreliert.

Diese Einschätzungen beinhalten einige Subjektivität, da bei der Rasterelektronenmikroskopie ein einzelner, zudem stark vergrößerter Ausschnitt der Probe nicht repräsentativ sein muss. So zeigte schon die Porositätsbestimmung erhebliche Unterschiede im Sinterverhalten

einzelner Körner, was sich dann auch in der unterschiedlichen Gefügeausprägung selbst innerhalb einer Probe unter dem Rasterelektronenmikroskop widerspiegelt. Andererseits berechtigt die wiederholte Beobachtung gleicher Phänomene und Morphologie zu generalisierenden Aussagen.

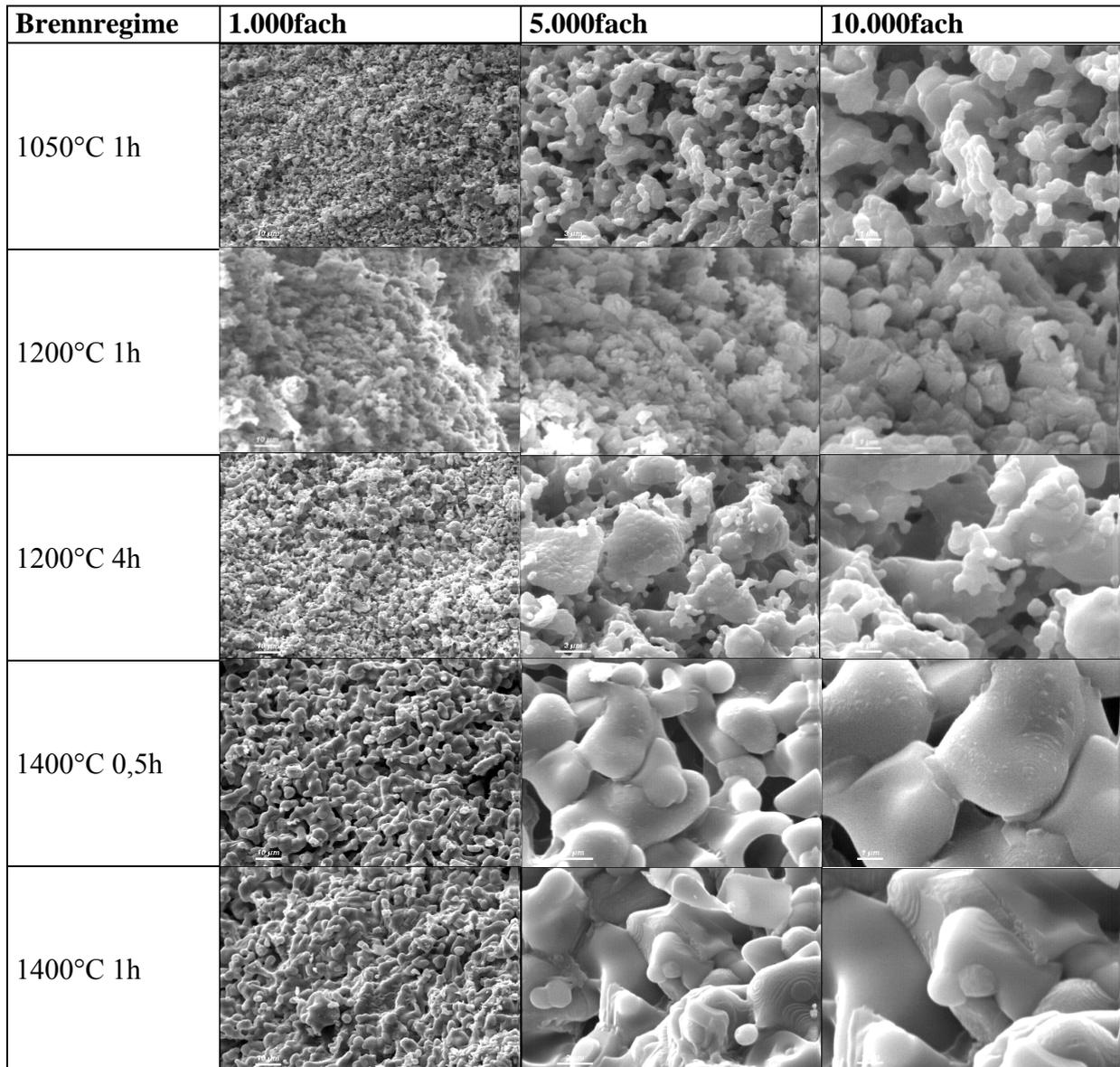


Bild 5.4 1 – 1: REM-Aufnahmen der Brantkalke Probe A

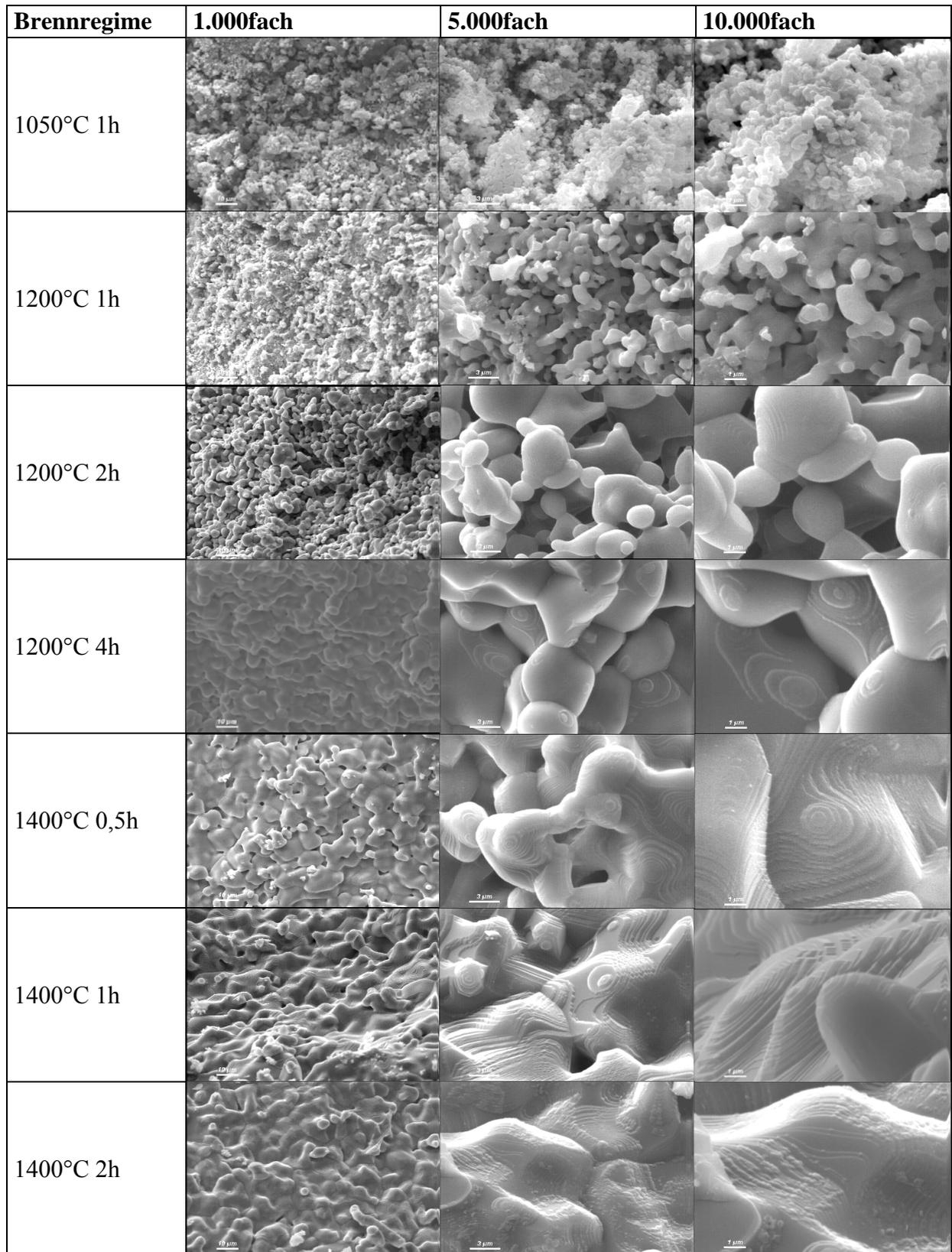


Bild 5.4.1 – 2: REM-Aufnahmen der Brannkalke Probe B

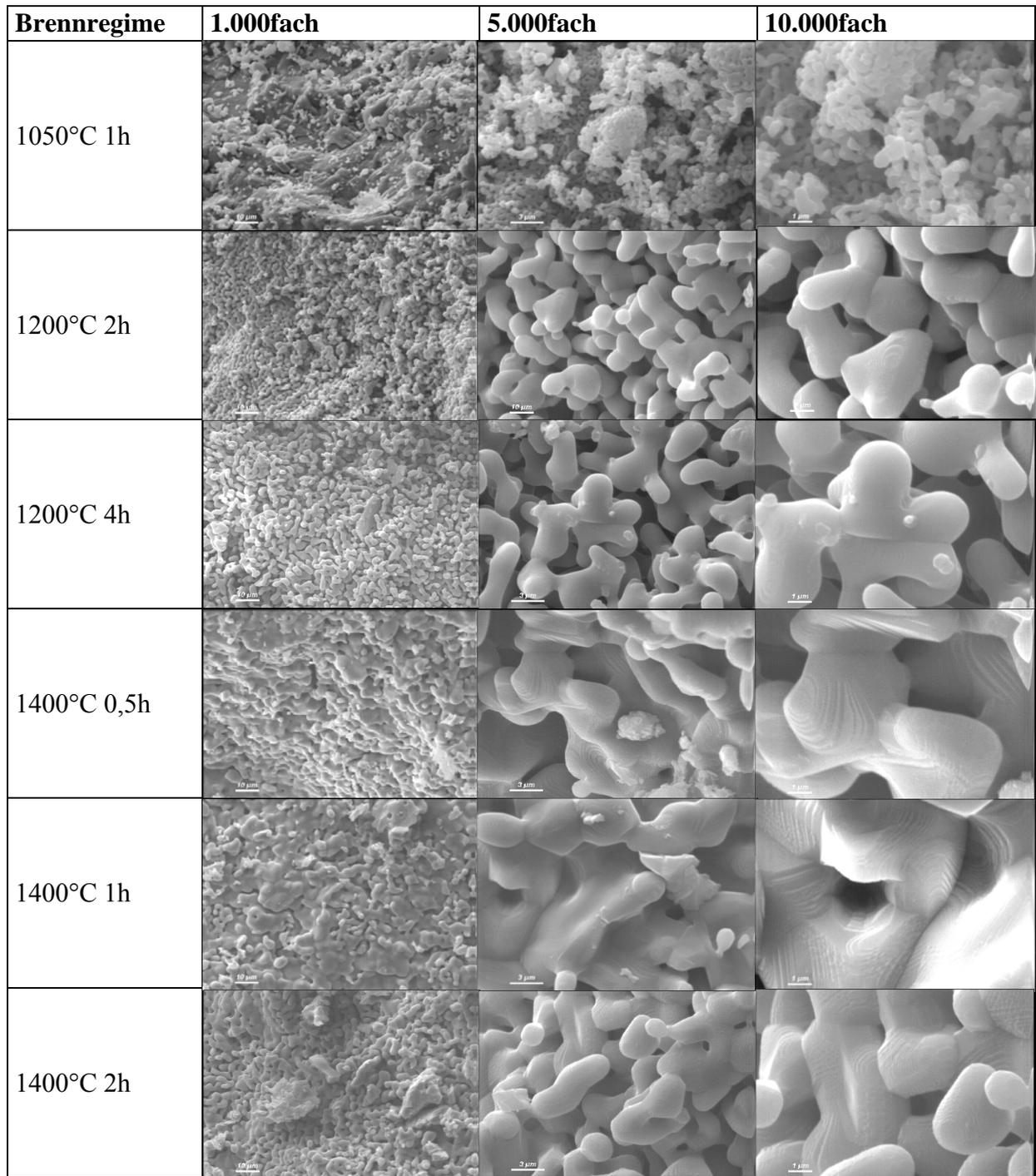


Bild 5.4.1 – 3: REM-Aufnahmen der Branntkalke Probe C

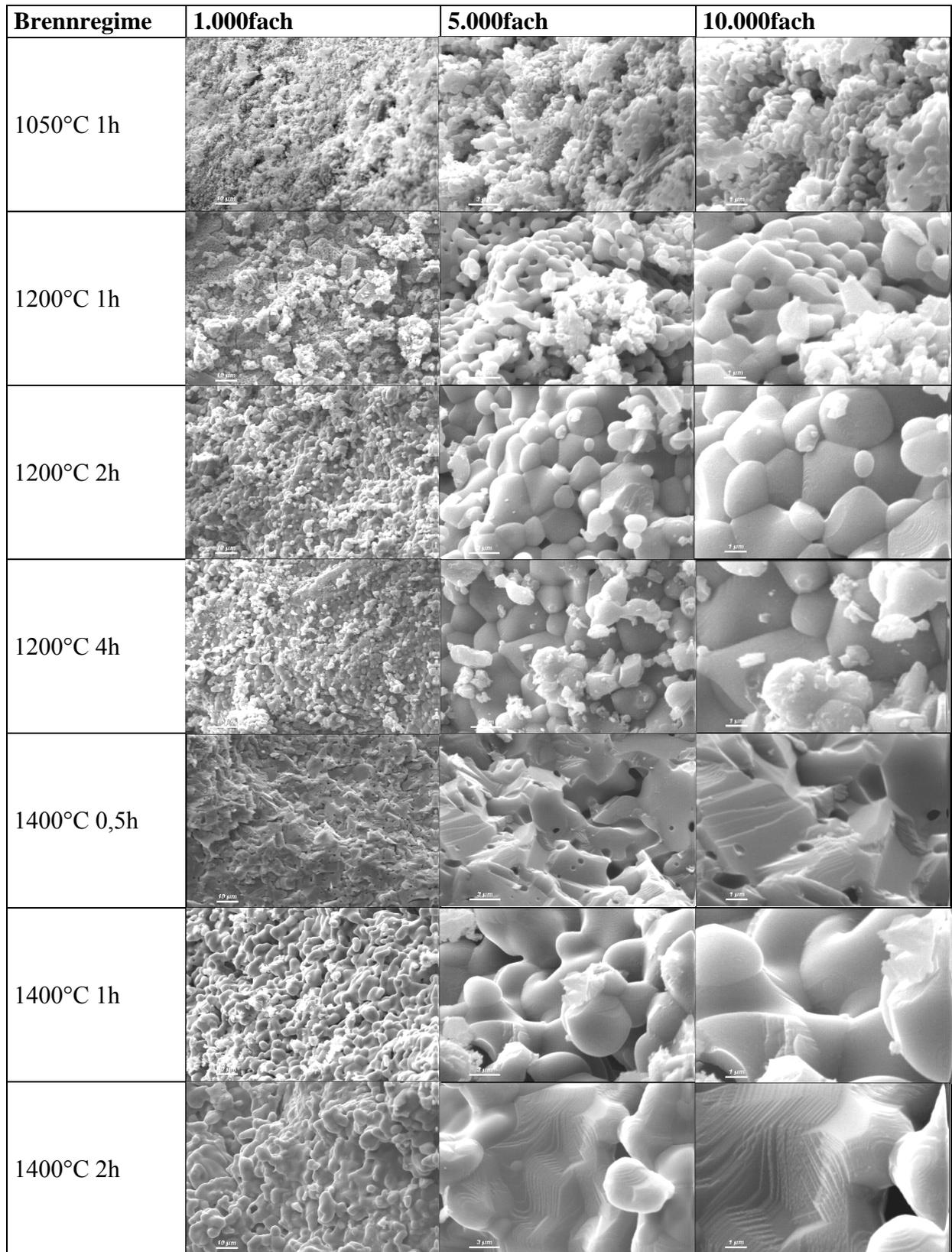


Bild 5.4 1– 4: REM-Aufnahmen der Branntkalke Probe D

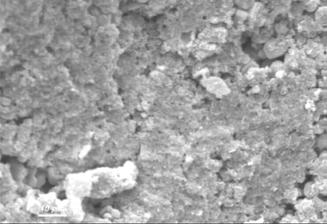
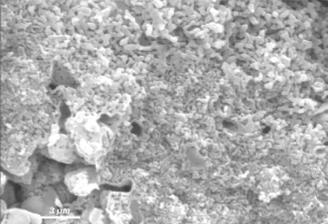
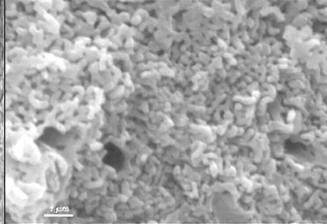
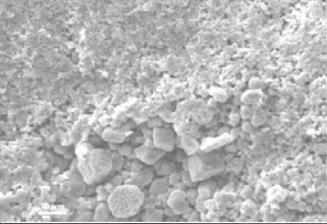
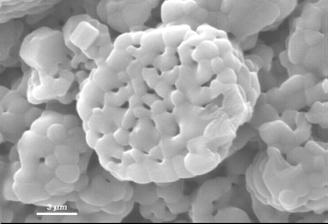
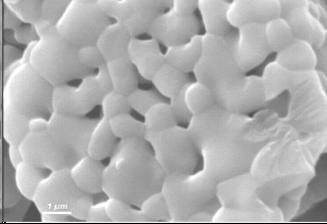
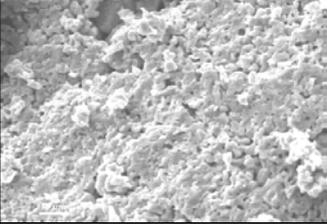
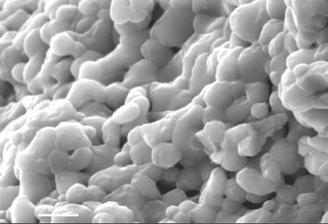
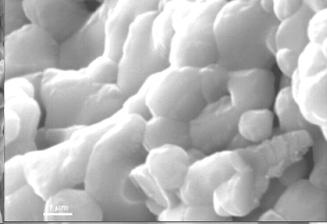
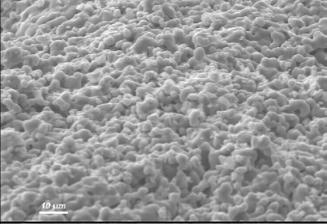
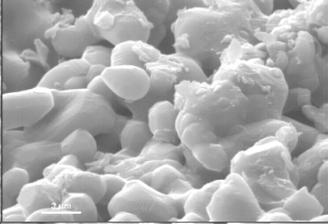
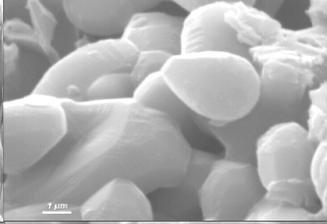
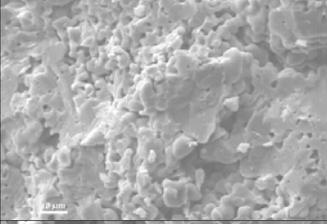
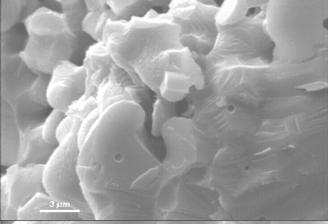
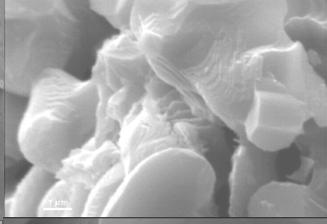
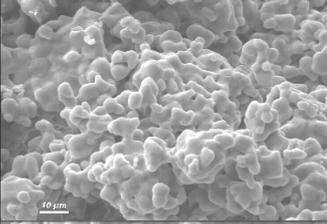
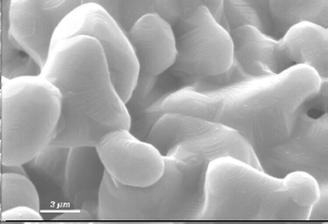
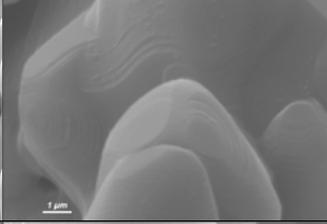
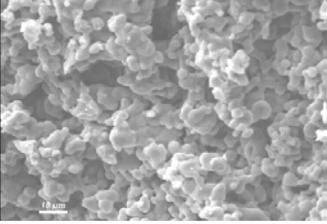
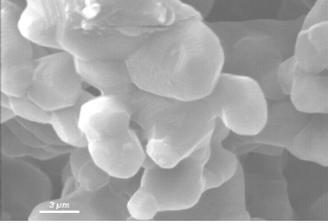
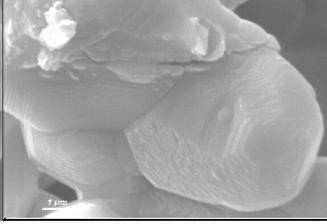
Brennregime	1.000fach	5.000fach	10.000fach
1050°C 1h			
1200°C 1h			
1200°C 4h			
1400°C 0,5h			
1400°C 1h			
1400°C 2h			
1400°C 4h			

Bild 5.4 1 – 5: REM-Aufnahmen der Brannkalke Probe E

5.4.2 Gefügeanalyse des MgO mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM-Bilder zeigten den starken Einfluss des Brennregimes auf die MgO-Proben. Die Phasengrenzen verlaufen infolge von Störungen im Kristallbau des Magnesits wie z.B. Rissen und Einschlüssen sehr unregelmäßig. Die entstandenen Poren sind zu erkennen.

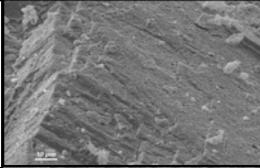
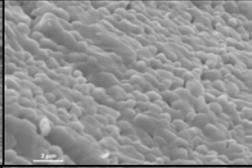
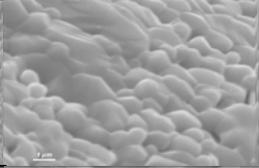
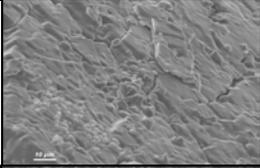
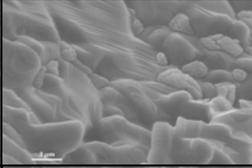
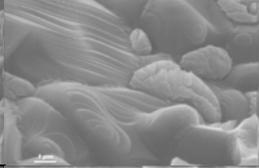
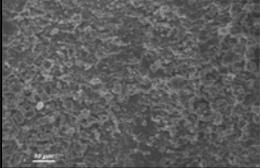
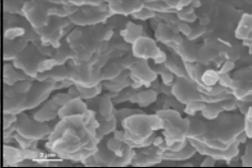
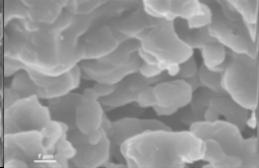
Bei Temperatur 900 °C bestehen die Teilchen scheinbar noch aus einem einzigen MgO-Kristallit. Die Kristallite sind regellos gelagert. Man kann die ursprüngliche Karbonatlage nachweisen. Leider kann man die Gitterstörungen nicht beobachten. Man kann das Verhältnis zwischen Kristallite und Poren nur qualitativ beurteilen.

Bei einer Temperatur von 1400 °C bilden sich zahlreiche rundgeschmolzene Teilchen, die sich zusammengesetzt haben. Man kann deutlich erkennen, dass die MgO-Kristalle mit dünnen Häutchen bedeckt sind. Das hat wohl eine Verminderung der Reaktivität zur Folge.

Es ist leicht, die Porositätsverhältnisse zwischen jeder Probe bei dem gleichen Brennregime zu unterscheiden. Die österreichische Probe hat immer weniger Porosität im Vergleich mit den anderen Proben. Das ist wohl der Einfluss der Verunreinigungen. Erst bei vergleichsweise hohen Brenntemperaturen kann man die MgO-Kristallite als Individuen ausmachen.

	1.000fach	5.000fach	10.000fach
Kanada 900°C-0,5h			
Österreich 900°C-0,5h			
Türkei 900°C-0,5h			
Kanada 1100°C-0,5h			
Österreich 1100°C-0,5h			
Türkei 1100°C-0,5h			
Kanada 1300°C-0,5h			
Österreich 1300°C-0,5h			
Türkei 1300°C-0,5h			

Bild 5.4.2-1: REM-Aufnahmen MgO selbstgebrannt

	1.000fach	5.000fach	10.000fach
Kanada 1500°C-0,5h			
Österreich 1500°C-0,5h			
Türkei 1500°C-0,5h			

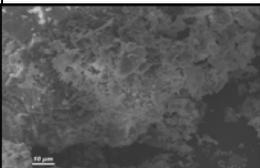
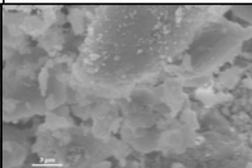
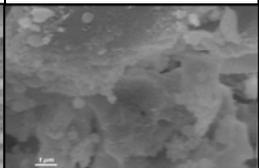
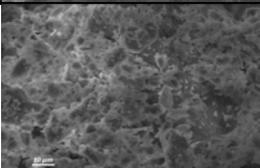
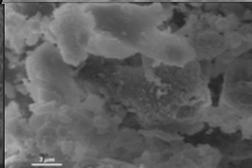
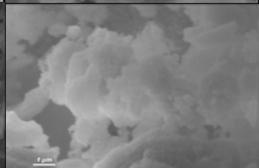
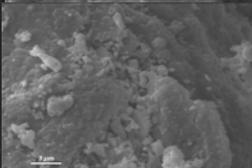
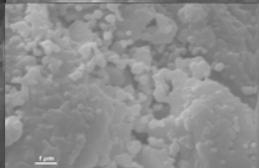
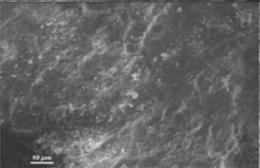
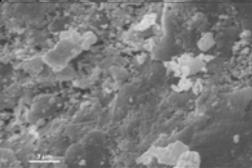
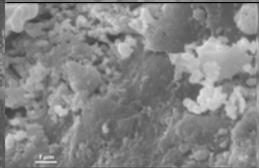
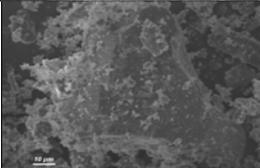
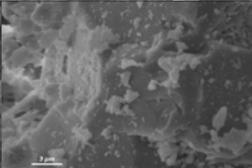
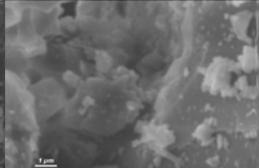
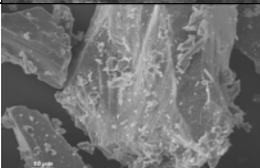
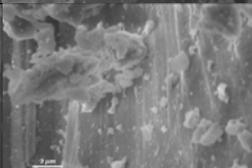
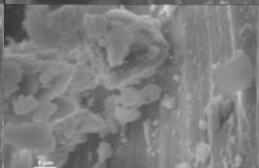
	1.000fach	5.000fach	10.000fach
Styromag			
Styromag 900°C-0,5h (nachgebrannt)			
Styromag 1100°C-0,5h (nachgebrannt)			
Styromag 1100°C-2h (nachgebrannt)			
Nedmag			
Schmelzmagnesia			

Bild 5.4.2-2: REM-Aufnahmen MgO kommerziell

5.5 Bestimmung der Reindichte mittels He-Pyknometer

Für die beobachtete Kornvergrößerung als Sinterreaktion im festen Zustand kommen nach *Schmalzried 1975* die Oberflächen- bzw. Grenzflächen- und Volumendiffusion in Betracht. Während die Oberflächendiffusion z.B. immer dann vorherrscht, wenn durch Fremdionenanteile Schmelzphasen entstehen (z.B. Probe A) kann die Volumendiffusion nur dann dominieren, wenn eine hohe Fehl- bzw. Leerstellenkonzentration in den Kristallen vorliegt. Da sich die Leerstellenkonzentration auf die Reindichte direkt auswirken müsste, wurde das He-Pyknometer als besonders empfindliche Methode zur Reindichtebestimmung herangezogen.

„Das He-Pyknometer von Fa. Porotec ist ein vollautomatisches Messgerät zur Bestimmung des Volumens und der Dichte von Pulvern, Granulaten, porösen Werkstoffen, Stoffgemischen, Pasten und Flüssigkeiten. Das He-Pyknometer ersetzt die klassische Methode der Flüssigkeitsverdrängung durch die Verwendung eines Prüfgases. Mit Helium werden auch die kleinsten Poren (Porenweite 10^{-10} m) gefüllt. Somit kann die Dichte von Pulvern und porösen Werkstoffen mit einer Messgenauigkeit von 0,01 % und einer Reproduzierbarkeit von 0,01 % bestimmt werden. Die Messung wurde vollautomatisch durchgeführt. Durch eine interne Thermostatisierung mittels Peltier-Elemente kann unabhängig von der Umgebungstemperatur gemessen werden. Der Prüfablauf und die Probenpräparationszeiten können programmiert werden. Der integrierte Mikroprozessor steuert die komplette Messung. Optional kann mit einer Windows™-Software der komplette Messvorgang aufgezeichnet und protokolliert werden. Über eine alphanumerische Tastatur und eine übersichtliche Anzeige ist eine komfortable Bedienung gewährleistet. Ein Bajonettverschluss sichert das reproduzierbare und einfache Verschließen der Probenkammer. Ein integrierter Mikroprozessor steuert die komplette Messung und führt die Berechnung der Ergebnisse durch. Zwei serielle Schnittstellen ermöglichen den Anschluss einer Waage, sowie die Datenübertragung zum PC. Die parallele Schnittstelle ist für den direkten Anschluss eines Druckers vorgesehen. Das PYCNOMATIC ATC ist mit einem Vakuumanschluss und optional mit einem Feuchtesensor ausgestattet“ (*Porotec 2003*).

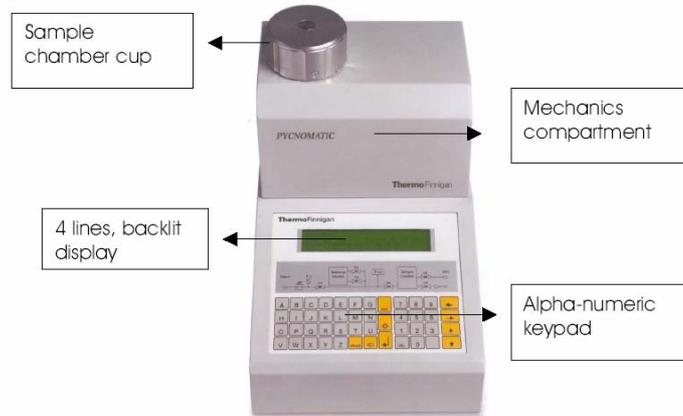


Bild 5.5-1 He-Pyknometer (Fa. Porotec)

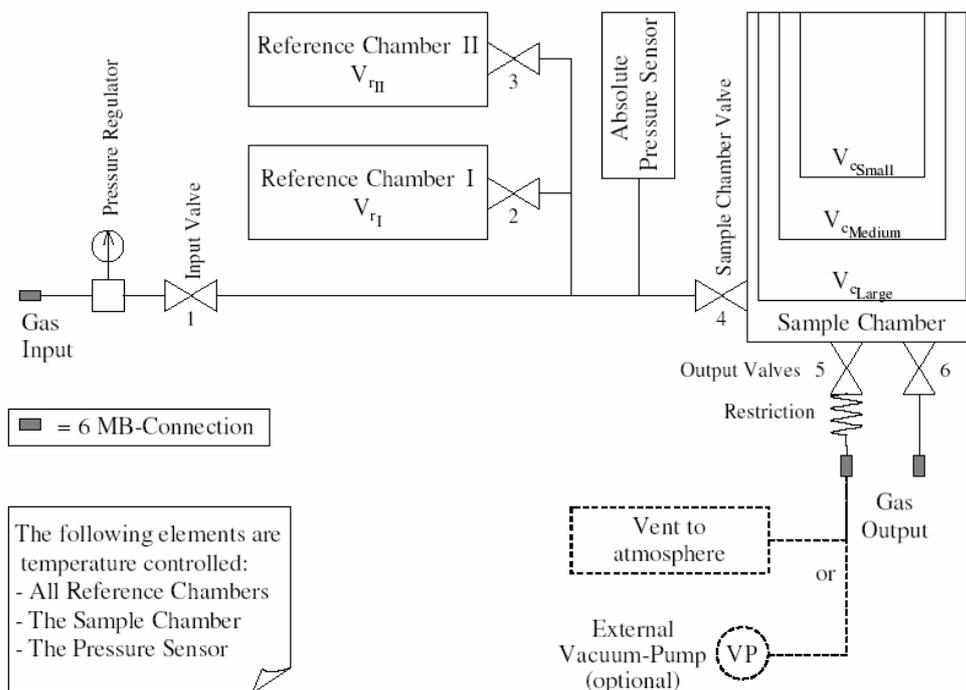


Bild 5.5-2 Das Prinzip des He-Pyknometers

Die erhaltenen Reindichtewerte bei Sinterungstemperatur 1100 °C zeigen keinen eindeutigen Trend. Vielmehr erreicht die Standardabweichung fast durchgängig die zweite Stelle hinter dem Komma, so dass eine Fehlstellenkonzentration unter 0,5 Vol.-%. gar nicht feststellbar wäre. Andererseits zeigen diese Daten aber recht deutlich, dass die Fehlstellenkonzentration keinesfalls hoch sein kann, da alle gemessenen Werte eher über als unter der kristallographisch definierten Reindichte des CaO von 3,35 g/cm³ liegen. (Oates, 1998).

Bei 1400 °C tritt zusätzlich eine Überlagerung durch geschlossene Porosität auf. Die Methode ist daher nicht durchgängig für die CaO-Proben geeignet, besonders bei den stark gesinterten Proben. Bei beginnender Sinterung der Probe sind nicht mehr alle Poren geöffnet, so dass diese mit dem Messverfahren nicht mehr erfasst werden können, besonders anfällig bei Probe B, 1400 °C, 4h Brenndauer.

Tabelle 5.5 – 1: Reindichte He-Pyknometer (Brenngut 4-8mm)

Brenngut	Entsäuerungstemperatur [°C]	Entsäuerungsdauer [h]	Sinterungstemperatur [°C]	Sinterungsdauer [h]	A		B NSO		C	
					Reindichte [g/ml]	Stand.-Abw	Reindichte [g/ml]	Stand.-Abw	Reindichte [g/ml]	Stand.-Abw
4-8 mm	1050°C (vorgeheizt auf 750°C und 10 K/min)	1	1100	0,5	3,454 3,485	0,022	3,403 3,417	0,010	3,508 3,562	0,038
				1	3,479 3,520	0,029	3,343 3,359	0,011	3,477 3,526	0,035
				2	3,415 3,432	0,012	3,353 3,335	0,013	3,474 3,486	0,008
				4	3,446 3,462	0,011	3,430 3,454	0,017	3,466 3,480	0,010
				8	3,477 3,461	0,011	3,391 3,403	0,008	3,418 3,425	0,005
				16	3,546 3,578	0,023	3,391 3,417	0,018	3,455 3,469	0,010
				4-8 mm	1050°C (vorgeheizt auf 750°C und 10 K/min)	1	1400	0,5	3,441 3,472	0,022
1	3,422 3,437	0,011	3,399 3,417	0,013	3,323 3,338	0,011				
2	Schmelze		3,327 3,339	0,008	3,371 3,389	0,013				
4	Schmelze		3,301 3,305	0,003	3,353 3,358	0,004				

5.6 Positronenannihilationsspektroskopie (PALS)

Eine weitere Analysenmethode für die Leerstellenkonzentration in Festkörpern ist die PALS-Methode. Sie ist konzipiert für dichte Proben mit definierter Geometrie. Grenzflächen zwischen Einzelkristalliten stören ebenso wie die Porosität eines Festkörpers. Dennoch wurde hier der Versuch unternommen, mit dieser Methode eine Vorstellung von der Fehlstellenkonzentration im CaO-Gitter zu bekommen.

5.6.1 Prinzip der Positronenannihilationsspektroskopie

„Bei der Positronenannihilationsspektroskopie werden Positronen, die aus einer Isotopenquelle stammen, durch geeignete geometrische Anordnung direkt in die Probe emittiert“ (*Seeger 1974*). Wichtig hierbei ist, dass sich die so genannten Start- und Stoppimpulse durch ihre Energie deutlich unterscheiden. „Bei der hier verwendeten ^{22}Na -Quelle ist die Entstehung eines Positrons von der Emmission eines 1,275 MeV γ -Quants begleitet“ (*Deckers 1995*). Dieses ist der Startimpuls für die Messung eines Einzelereignisses der Positronenlebensdauer.

Dringt das Positron in einen Festkörper ein, so wird es durch die Wechselwirkung mit dem Gitter (unelastische Streuung und bei geringeren Energien durch Phononenanregung) schon nach wenigen Pikosekunden auf die thermische Energie des Gitters abgebremst (Thermalisation). Die Thermalisationszeit ist gegenüber der Lebensdauer des Positrons vernachlässigbar.

„Das Positron annihiliert entweder im defektfreien Volumen (Bulk), oder es wird in einem Defekt eingefangen“ (*Seeger 1974*). Bei Annihilation im Defekt verändern sich die Annihilationsparameter.

Die Annihilationsstrahlung besteht aus zwei γ -Quanten mit einer Energie von 0,511 MeV, von denen einer als Stoppimpuls für das Einzelereignis der Positronenlebensdauer dient. Demnach unterscheiden sich Start- und Stoppimpulse durch ihre Energie, siehe auch *Djourelou 1996*.

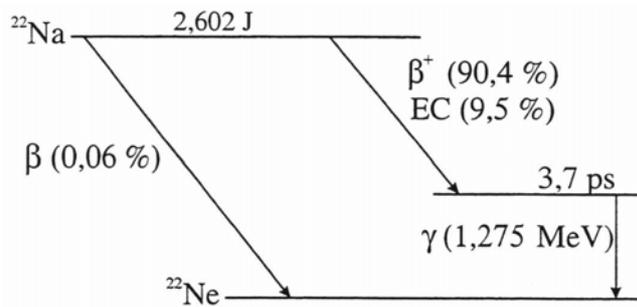


Bild 5.6.1 – 1: Zerfallschema von ^{22}Na : Unter Aussendung eines β^+ -Teilchens und eines Elektroneutrinos zerfällt das radioaktive Isotop zu 90,4 % in einen angeregten Zustand von ^{22}Ne . Dieser angeregte Zustand geht im Mittel nach 3,7 ps unter Aussendung eines 1,275 MeV γ -Quants in den Grundzustand über (Staab 1996).

Die Positronenlebensdauer unterliegt einer statistischen Verteilung. Deshalb werden für ein Positronenlebensdauerspektrum (Zerfallsspektrum) mindestens $1,5 \cdot 10^6$ Einzelereignisse registriert. Ein Spektrum beinhaltet Häufigkeiten über den betrachteten diskreten Zeitintervallen. Der exponentielle Verlauf des Spektrums entspricht (Hübner 1995):

$$N(t) = \sum_{i=1}^j I_i \exp(-\lambda_i t) \quad (36)$$

wobei

λ_i : Zerfallsraten, reziproker Wert entspricht der Positronenlebensdauer

I_i : relative Intensitäten, mit denen die λ_i auftreten

gilt.

Die Parameter λ_i und I_i werden aus dem Spektrum durch nichtlineare Regression und Überfalten mit einer gaußförmigen Gerätefunktion gewonnen. Diese Gaußfunktion wird mit Hilfe einer Referenzprobe (Al, Cu) bestimmt und wird bei der Anpassung der Lebensdauern beachtet.

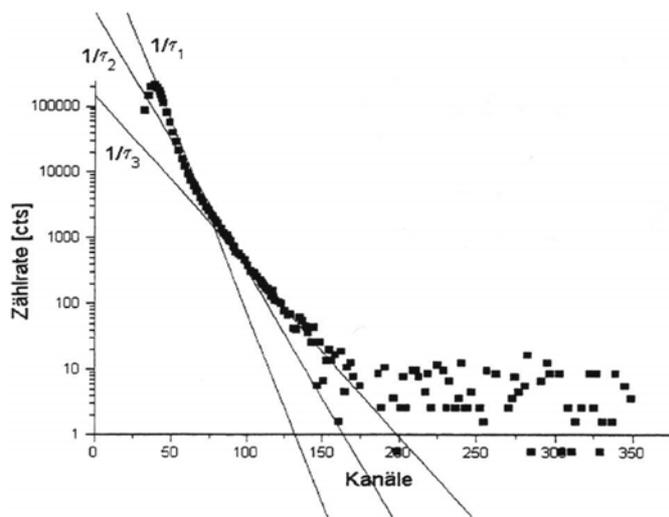


Bild 5.6.1 – 2: Dreikomponentiges Positronenlebensdauerspektrum. Die Abszisse ist die Kanalzahl und entspricht diskreten Zeitintervallen (Hübner 95a)

Die Annihilationsraten sind charakteristisch für das Material und die Defektart. Die Intensitäten beschreiben den Anteil der Positronen, in den Defekt bzw. in das ungestörte Volumen, eingefangen werden, und damit die Defektkonzentrationen.

5.6.2. Die PALS-Untersuchung an Branntkalkproben

Die CaO-Proben sollten eine Größe von 6 – 8 mm Durchmesser und eine Dicke von 0,8 – 1 mm haben. Die Proben sollten nach Möglichkeit planparallel sein. Man braucht zwei identische Proben in deren Mitte man die radioaktive Quelle (in diesem Fall wässrige Na²²-Chlorid-Lösung) direkt auf die Probe aufbringt, oder man verwendet einen Folienquelle, bei der die Quelle von einer dünnen Folie (Kapton oder Aluminium) umschlossen ist. Wenn man mit Kaptonquelle arbeitet, sind die Proben nicht kontaminiert. Bei direkt aufgetropften Proben sind sie hinterher radioaktiv und stehen für weitere Experimente nicht zur Verfügung.

Zwischen die beiden Proben wurde die Quelle gelegt, das Ganze wurde zur Fixierung mit einer Aluminiumfolie umschlossen und in die Vakuumapparatur eingebaut. Die Messzeit war abhängig von der Quellenintensität. 5 Spektren wurden zur Erfassung der Ergebnissteuerung aufgenommen.

„An ausgewählten Branntkalkproben wurden Versuchsmessungen durchgeführt. Die Methode muss nach Auswertung der Daten als für die spezielle Fragestellung des Vorhabens als nicht anwendbar bewertet werden, da zum einen die Ergebnisse keinen signifikanten Trend erkennen ließen“ (Hogewoning 2005) und zum andern die Probenkörper geometrisch nichtgenau definiert waren, was die Probenvorbereitung so aufwendig gestaltet. „Hinzu kommt die Möglichkeit einer Verfälschung der Messdaten durch beginnende Hydratation der Proben“ (Hogewoning 2005).

5.7 Harte Röntgenstrahlung

An einigen Verbindungen, z.B. hochreinem Tricalciumsilicat, löst hochenergetische Strahlung eine Färbung aus (*Wolter 1979*). Die Ursache ist die Bildung von sog. „Farbzentren“ ebenfalls an Gitterfehlstellen. Es sollte untersucht werden, ob und mit welcher Strahlung sich sichtbare Verfärbungen ergeben und mit der Fehlstellenkonzentration sensitiv genug korrelieren.

„Der Einsatz harter Röntgenstrahlung folgte dem Ansatz, Punktdefekte in den CaO Kristalliten sichtbar zu machen. Punktdefekte sind Veränderungen in der Kristallstruktur bei denen Gitterplätze nicht belegt sind, oder Atome auf Zwischengitterplätzen sitzen. Bei Punktdefekten sind freie Gitterplätze zur Wahrung der Elektronenneutralität durch einzelne Elektronen belegt und können damit zu Farbzentren werden. Bei einigen Verbindungen (z.B. hochreinem Tricalciumsilikat) führen diese unter hochenergetischer Bestrahlung zur Färbung des Kristalls“ (*Hogewoning 2005*).

Die Pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden mit dem ISO 3003 der Firma Röntgen Seiffert durchgeführt. Es standen Röntgenrohr mit Kupferanode Cu FK 61-04 40 kV / 30 mA zur Verfügung. Als Filter wurde dünne Bleche aus Nickel verwendet.

Die Versuche zur Bestrahlung 3 verschiedenen kommerziellen Branntkalkproben (WFK 1, WFK 6, WFK 19) mit harter Röntgenstrahlung haben jedoch keine detektierbare Verfärbung ausgelöst, so dass diese Methode als für diese Arbeit nicht zielführend anzusehen ist.

5.8 Elektronenspektroskopie für Chemische Analysen (ESCA)

„Eine wichtige physikalische Methode, um chemische Bindungen differenziert nachzuweisen, ist die Elektronenspektroskopie für Chemische Analysen „ESCA“ (Holm, 1974). ESCA beruht auf dem Photoeffekt an inneren Atomorbitalen. Die Probenoberfläche wird mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Aufgrund des Photoeffektes werden dann Elektronen von der Probe ermittelt. Die kinetische Energie der Elektronen ergibt sich aus der Energie der Röntgenstrahlen minus der Bindungsenergie der Elektronen der entsprechenden Probe. Analysiert man nun die Energie der Photoelektronen mit Hilfe des Elektronenanalysators, erhält man dadurch ein Spektrum von den Bindungsenergien der Elektronen der jeweiligen Probe. Da jedes Element durch seine Bindungsenergien eindeutig identifiziert werden kann und chemische Bindungen eine kleine Verschiebung der Energien verursachen, können diese auch fallweise mittels ESCA identifiziert werden (Grasserbauer 1986), (Mähl 1999).

Die Elektronen werden entsprechend ihrer Energie von einer Detektoreinheit gezählt. Die Darstellung der gezählten Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie ergibt das ESCA-Spektrum.

Das Verfahren kann folgende Informationen liefern:

1. Die Art der Atome, die an der Oberfläche liegen, aus der kinetischen Energie der Photo- und Augerelektronen. Der Elementnachweis ist eindeutig, da im Falle von Überlagerungen von Linien auf Grund des Photoeffekts (z.B. P-B, Cu-Pr) auf Augerlinien ausgewichen werden kann.
2. Der Oxidationszustand der Elemente aus der chemischen Verschiebung. Im allgemeinen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Wertigkeit eines Elements. Unregelmäßigkeiten sind höchstens dort zu erwarten, wo sich gleichzeitig mit dem Wertigkeitswechsel die Art der Bindung Metall-Sauerstoff (ionisch oder kovalent) ändert“ (Holm 1974).

Dem Einsatz der ESCA liegt die Hypothese zugrunde, dass neben der inneren Oberfläche der Branntkalkkörner die Fehlstellenkonzentration im CaO-Gitter einen Einfluss auf die Reaktivität des CaO haben sollte. Zur Fehlstellenkonzentration in CaO gibt es noch überhaupt keine Veröffentlichungen. (Schmalzried 1971) stellt die überragende Bedeutung der Fehlordnung für alle diffusionsgesteuerten Festkörperreaktionen fest.

Gitterfehlstellen, z.B. als Leerstellen, bewirken lokale Verzerrungen der chemischen Bindungen. Es soll der Versuch unternommen werden, die daraus resultierenden Abweichungen in der Bindungsenergie durch eine im INW aufgebaute empfindliche ESCA zu detektieren.

„Bei den untersuchten Proben war durchgängig keine Verschiebung des Energiespektrums festzustellen. Zwar kann damit allein das Vorhandensein von Gitterfehlstellen im CaO noch nicht ausgeschlossen werden, jedoch war ihre Konzentration - falls überhaupt vorhanden so gering, dass sie sich mit dieser Methode nicht detektieren ließ“ (*Hogewoning 2005*). Diese Methode gibt aufgrund ihrer äußerst hohen Oberflächensensibilität jedoch immer nur einen unvollständigen Einblick in die Zusammensetzung der Probe.

5.9 Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET

„Die spezifische Oberfläche der Branntkalke wurde mit dem Areameter II des Herstellers Ströhlein an einer Auswahl von Proben nach DIN ISO 9277 bestimmt. „Das Verfahren beruht auf der Bestimmung der Menge des verbrauchten Adsorptivgases, die erforderlich ist, um die äußere und zugängliche innere Porenoberfläche eines Feststoffes mit einer vollständigen Adsorbat-Monoschicht zu bedecken“ (*DIN ISO 9227: 2003-05*). Zwei gleichgroße Kolben, von denen einer die Probe enthält, sind über ein Manometer miteinander verbunden und werden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck mit Stickstoff gefüllt. Die Kolben werden in flüssigen Stickstoff eingetaucht und bis zum Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs abgekühlt. Die Proben adsorbieren dadurch Stickstoff, was zu einem Druckunterschied zwischen den beiden Kolben führt. Die Größe des Unterschiedes ist durch spezifische Oberfläche, Einfülldruck und Einwaage der Probe bedingt und gibt somit Aufschluss über die spezifische äußere und zugängliche innere Oberfläche. Die gemessenen Werte lagen im Bereich der Bestimmungsgrenze und ließen damit keine gesicherte Aussage zu. Die Erhöhung der eingesetzten Probenmengen zur Herabsetzung der Bestimmungsgrenze führte zu einer unzureichenden Kühlung der Probe“ (*Hogewoning 2005*).

Die Gaszugänglichkeit ist nicht volldeckungsgleich mit Wasserzugänglichkeit. Somit ist die Methode für die vorliegende Fragestellung nicht geeignet.

Unklar bleibt allerdings, wann selbst bei dem nachweislich hochreaktiven Proben keine wie von *Bild 5.4.1 – 1* bis *5.4.1 – 5* vorhergesagte spezifische Oberfläche detektiert wurde.

5.10 Differenz-Thermo-Analyse / Thermogravimetrie (DTA/TG) Untersuchung für MgO-Proben

Um den Zersetzungprozess der Magnesia zu beobachten, wurden die Proben durch DTA/TG thermoanalytisch untersucht. Die Untersuchungen wurden mit Luftatmosphäre im Temperaturbereich 20 bis 1530°C und bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min durchgeführt (Netzsch 429 EP DTA/TG).

Die drei Magnesiaprobe n fangen an, bei 500°C zu entsäuern. Im Vergleich der CO₂-Verluste und Zersetzungstemperaturen kann man feststellen, dass sich die kanadischen und türkischen Proben nahezu identisch verhalten. Bei einer Temperatur von 680°C haben die Proben etwa 50 Ma.-% CO₂ verloren.

Die letzten CO₂-Reste entweichen jedoch aus der österreichischen Probe erst später. Sie hat bis 680°C nur etwa 44% Gewichtsverlust. Danach wird in einer zweiten Phase die Zersetzung bis 840°C fortgesetzt und erreicht schließlich 5,8 M.-% Gewichtsverlust. Wahrscheinlich ist die Ursache die Anwesenheit des Dolomits mit 11,2 % in dieser Probe.

Der endotherme Ausschlag der DTA-Kurven aller drei Proben fängt bei ca. 540 bis 560°C an. Das endotherme Minimum befindet sich Temperaturen von 647 bis 652°C. Nur der österreichische Magnesit weist ein zweites Minimum bei 786°C auf. Die teilweise signifikant exotherme Reaktion bei mehr als 1000°C kann auf den Abbau der Gitterenergie und gegebenenfalls Phasenneubildungen zurückgeführt werden.

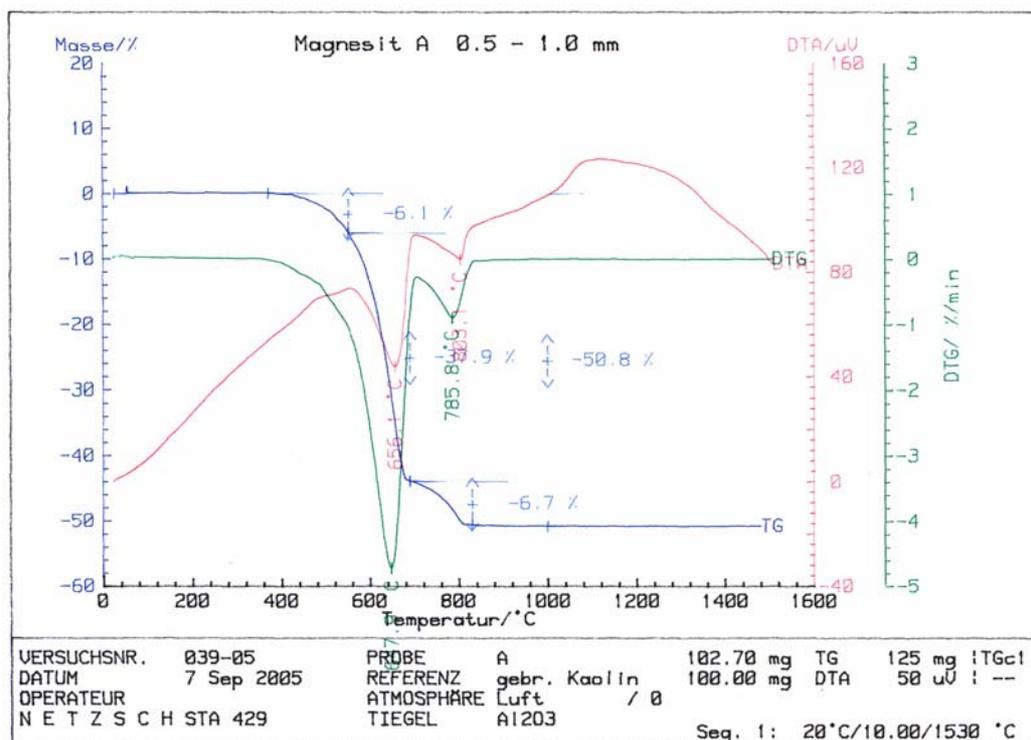


Bild 5.10-1: DTA-TG der Österreichischen Magnesit-Probe

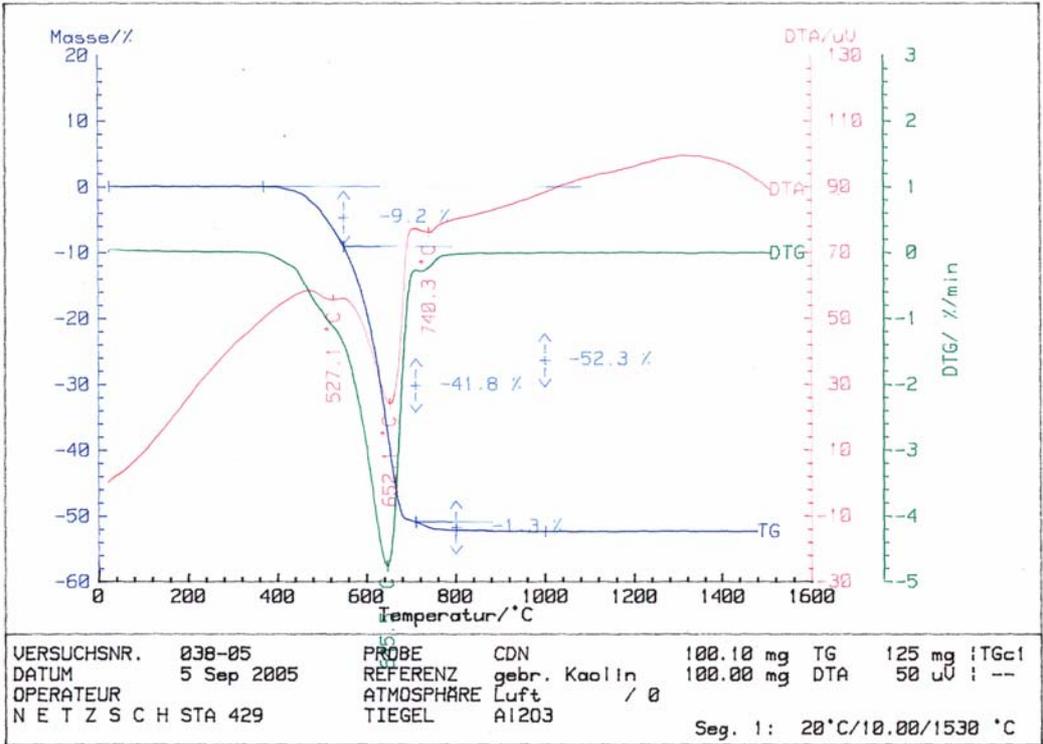


Bild 5.10-2: DTA-TG der Kanadischen Magnesit-Probe

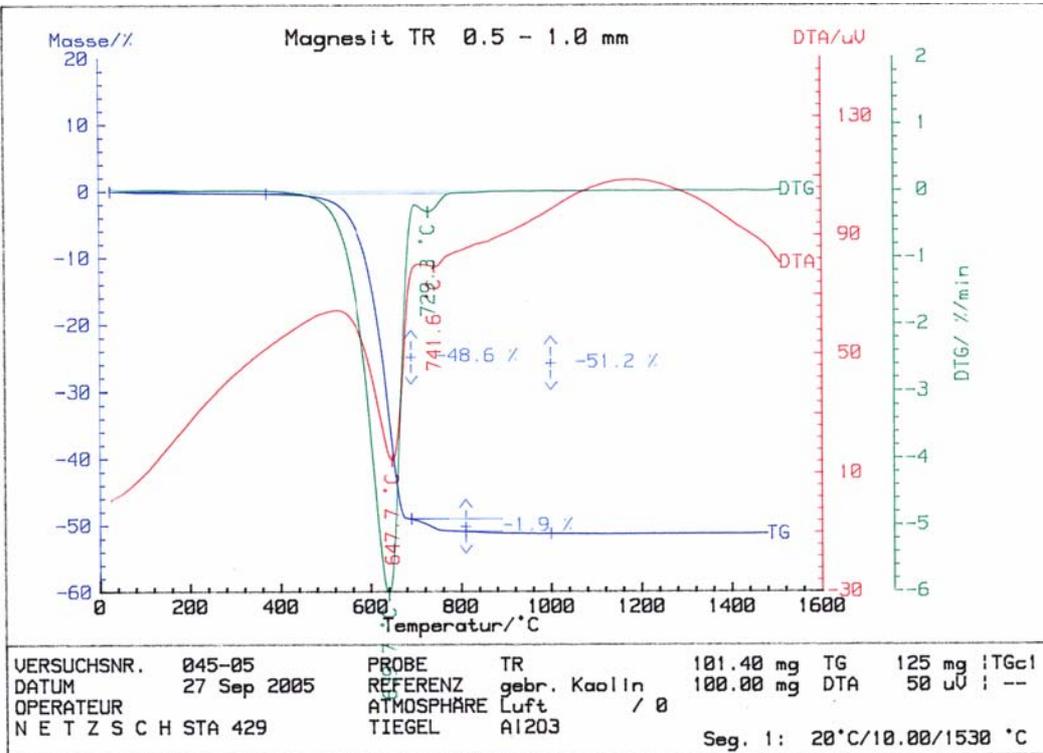


Bild 5.10-3: DTA-TG der Türkischen Magnesit-Probe

6 Zusammenfassung

„Im Rahmen eines vom Bundesministerium für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen geförderten Forschungsvorhabens „Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk“, AiF-Nr. N 13997, und in Zusammenarbeit mit der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel e.V. wurden verschiedene direkte und indirekte Analysenverfahren auf ihre Eignung zur differenzierten qualitativen und quantitativen Beschreibung der Branntkalkreaktivität untersucht. Aus fünf deutschen Lagerstätten wurden Kalksteinproben entnommen, die nach einer chemisch-petrographischen und physikalischen Untersuchung unter variierenden Bedingungen im Laborofen gebrannt wurden“ (*Hogewoning 2005*). Die Branntkalke wurden mit verschiedenen Methoden untersucht: modifizierte Nasslöschkurve (NLK), Bestimmung der Rohdichte mittels Feststoffpyknometer, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Bestimmung der Reindichte mittels He-Pyknometer, Positronenannihilationspektroskopie (PALS), harte Röntgenstrahlung, Elektronenspektroskopie für Chemische Analysen (ESCA) und Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach BET.

„Die Brennversuche erfolgten an Proben der Körnung 1-2 mm und 4-8 mm in einem horizontalen Rohrofen mit zwei getrennten Heizzonen, in dem die Proben in unterschiedlichen Zeiten durch die gewünschten Temperaturbereiche geschoben werden können. Der Ofen wurde so umgerüstet, dass er mit getrennten Regelkreisen betrieben werden kann. Die Entsäuerung wurde nach einigen Vorversuchen bei allen Brennversuchen bei 1050°C innerhalb einer Stunde durchgeführt (Rest-CO₂-Gehalt aller Proben < 1%). Nach dem einstündigen Verbleib in der Entsäuerungszone wurden die Proben zur Sinterung bei variierenden Zeit- und Temperaturbedingungen in die Sinterzone durchgeschoben. Als Hauptfelder der Untersuchungen wurden die Sintertemperaturen zwischen 1100°C und 1400°C gewählt“ (*Hogewoning 2005*).

Die Methode zur Bestimmung der Branntkalkreaktivität mittels Nasslöschkurve nach EN 459-2 musste an die geringe Probenmenge der erbrannten Kalke angepasst werden. Dazu wurde eine Miniatur entwickelt, an der experimentell die abweichenden Wärmeverluste und Wasserwerte des Systems bestimmt wurden. Das ebenfalls neu entwickelte Korrekturverfahren der NLK erlaubt mit sehr guter Genauigkeit die Umrechnung von Nasslöschkurven, welche mit einem 1:10-Miniaturgefäß gemessen wurden, auf normgemäße Nasslöschkurven. Zusätzlich erlaubt dasselbe Rechenverfahren die Ableitung der adiabatischen Nasslöschkurve.

Auffällig ist, dass die reinen Kalksteine beim Brennen zwar im Vergleich zu einer weniger reinen Probe (A) mehr Zeit benötigen, um eine anfänglich extrem hohe Reaktivität ($t_u < 1$ min) auf mittlere t_u – Werte abzusenken. Im weiteren Zeit- und Temperaturverlauf deaktivieren sie jedoch weitaus stärker, als es mit der mergeligen Probe A selbst nach längsten Behandlungsdauern erreichbar ist.

Versuche für die Bestimmung der Gitterfehlstellenkonzentration mit harter Röntgenstrahlung, ESCA, PALS, und He-Pyknometer, haben keine Korrelation mit der Reaktivität gezeigt. Vertiefende weitere Untersuchungen mit anderen Methoden sind erforderlich.

Als weiteres Thema wurde die Kinetik der Hydratation von MgO untersucht. Aus jeweils einer kanadischen, österreichischen und türkischen Lagerstätte wurden Magnesit-Proben entnommen. Die Proben mit Korngröße 0,5 – 1 mm wurden bei Brenntemperaturen zwischen 900 – 1500°C und variierender Brenndauer im Laborofen gebrannt. Zum Vergleich wurde eine kommerzielle weichgebrannte MgO-Probe unter gleichen Bedingungen nachgebrannt. Die vorhandene Methode zur Bestimmung der MgO-Reaktionsfähigkeit nach dem Prinzip „Acid Neutralisation Time“ ist wissenschaftlich nicht aussagefähig. Deshalb ist ein Verfahren zur Bestimmung der MgO-Reaktivität mittels pH-Konstanthaltung entwickelt worden.

Die Deaktivierung des MgO durch längere Sinterdauer und -temperatur entspricht stärker als beim CaO der Modellvorstellung. Ähnlich wie beim CaO zeigen sehr reine Magnesite weitergehende Reaktivitäts-Unterschiede, deren Aufklärung jedoch nicht Gegenstand dieser Arbeit war.

Wichtigstes Ergebnis der Arbeit ist neben der neuen Methodik zur Reaktivitätsbestimmung eine bessere Kenntnis der notwendigen Brennbedingungen zur gezielten Einstellung der Reaktivität von CaO und MgO bei gegebenen Rohmaterial.

7 Literatur

[Adams 1998]

A.E. Adams
A Coluot Atlas of Carbonat Sediments and Rocks Under The Microscope
Manson Publishing Ltd, London, 1998

[Alegret 1984]

S. Alegret, M. Blanco and R. Subirats
Potentiometric Study of the Reactivity of Calcined Magnesites for Use in Magnesium Oxychloride Cements
Journal of the American Ceramic Society, Volume 67, No. 9, 579-582, 1984

[Anderson 1973]

L.C. Anderson
Resume of ICI Work on Limestone Calcination, Lime Reactivity and Apparent Density
Internal Report, 1973

[ASTM 2002]

Standard Test Methods for Physical Testing of Quicklime, Hydrated Lime, and Limestone
American Society for Testing and Materials , Nr. C 110-00a, 89-108, 2002

[Bachmann 1957]

L. Bachmann
Über die submikroskopische Struktur von aktivem Magnesiumoxyd
Radex-Rundschau, Heft 3, 564-577, 1957

[BDDK 1973]

Vorläufige Arbeitsvorschrift zur Bestimmung des Sedimentvolumens von Feinkalken
Bundesverband der Deutschen Kalkindustrie E.V. 6/73, 1973

[Benkel 1967]

E. Benkel
Potentiometrische Studien an kaustisch gebranntem Magnesit und dessen Eigenschaften als Bindemittel in erhärteten Steinholzmassen
Zement-Kalk-Gips, Nr. 7, 294-301, 1967

[Beruto 1981]

D. Beruto, L. Barco, G. Belleri
Vapor-Phase Hydration of Submicrometer CaO Particles
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, No. 2, 74-80, 1981

[Birchal 2001]

V.S. Birchal, S.D.F. Rocha, M.B. Mansur and V.S.T. Ciminelli
A Simplified Mechanistic Analysis of the Hydration of Magnesia
The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 79, 507-511, 2001

[Britton 1951]

H.T.S. Britton, S.J. Gregg and G.W. Winsor
The kinetics of the thermal decomposition of calcite and of magnesite
The calcination of dolomite, 63-69, 1951

[Buerger 1958]

M.J. Buerger
X-ray crystallography
John Wiley & Sons, New York, 1958

[Buerger 1970]

M.J. Buerger
Contemporary crystallography
Mc Gräw – Hill Book Company, New York, 1970

[Burke 1958]

J.E. Burke
In Kingery; W.D.: Ceramic Fabrication Processes
Technological Press of MIT, New York, 1958

[Butenuth 1993]

G. Butenuth, M.-L. Frey, R. Gotthardt, W. Kasig
Branntkalkigenschaften und Kalksteingenesse – Porosität und räumliche Porenverteilung
Zement-Kalk-Gips, Nr. 7, 395-398, 1993

[Butenuth 1993]

G. Butenuth, M.-L. Frey, R. Gotthardt, W. Kasig
Zur Umsatzgeschwindigkeit technischer Kalkstein- und Branntkalk-Reaktion–Indirekter Einfluss der Molvolumina fester Phasen
Zement-Kalk-Gips, Nr. 6, 312-316, 1993

[Chiesa 2004]

M. Chiesa, P. Martino, E. Giamello, C. Di Valentin, A. del Vitto, G Pacchioni
*Local Environment of Electrons Trapped at the MgO Surface: Spin Density on the
Oxygen Ions from O Hyperfine Coupling Constants*
J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 31, 11529-11534, 2004

[Coble 1958]

R. L. Coble
Initial sintering of alumina and hematite
J. Amer. Ceram. Soc., 41, 55-62, 1958

[Copp 1990]

A.N. Copp
Magnesia / Magnesite
Ceramic Bulletin, Vol. 69, No. 5, 868-871, 1990

[Cremer 1949]

E. Cremer, F. Gatt
*Die Lage des Gleichgewichtes $MgCO_3 = MgO + CO_2$
bei verschiedenen Brenntemperaturen*
Radex-Rundschau, Heft 4, 144-149, 1949

[Dave 1970]

N.G. Dave, J. Masood
*Thermogravimetrische Bestimmung von nicht hydratisierter Magnesia in gelöschten
dolomitischen Kalken*
Zement-Kalk-Gips, Nr. 5, 219-223, 1970

[Deckers 1995]

D. Deckers, H. Greif, W. Knichel, K. Maier, M. Tongbhoyai, A. Single, J. Ehmman
Polarized positions as spin detectors: Lifetime measurement in coloured KCl
Phys. Let. A, 197, 179-182, 1995

[DIN EN 459-2 2002]

DIN EN 459-2, Baukalk, Teil 2: Prüfverfahren, Februar 2002

[Djourellov 1996]

N. Djourellov, M. Misheva
Source correction in Positron annihilation lifetime spectroscopy
J. Phys. Condens. Matter, 8, 2081-2087, 1996

[Eubank 1951]

W.R. Eubank
Calcination Studies of Magnesium Oxides
Journal of the American Ceramic Society, Volume 34, No. 8, 225-229, 1951

[Filippou 1999]

D. Filippou, N. Katiforis, N. Papassiopi and K. Adam
On the kinetics of magnesia hydration in magnesium acetate solutions
Journal of Chemical Technology and Biotechnology 74, 322-328, 1999

[Frank 1987]

G. Frank, G. Achenbach
Einfluss von Chlorid-Ionen auf das Löschen von Kalk
Zement-Kalk-Gips, Nr. 9, 479-482, 1987

[Frank 1972]

G. Frank
Die Reaktionsfähigkeit von Kalk – Untersuchungen zu Prüfungsmethoden
Tonind.-Ztg. 96/Nr. 11, 332-342, 1972

[Frank 1977]

G. Frank
Einfluss der Löschbedingungen auf die Qualität des gebildeten Calciumhydroxids beim Nasslöschen von Kalk
Zement-Kalk-Gips, Nr. 1, 34-39, 1977

[Gasserbauer 1986]

M. Gasserbauer, H.J. Dudek, M.F. Ebel
Angewandte Oberflächenanalyse mit SIMSD, AES und XPS
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986

[Ghosh 1996]

M.K. Ghosh, K.L. Mittal
Polyimides, Fundamentals and Applications
Marcel, Dekker, Inc., New York, Basel, Hong Kong, ISBN 0-8247-9466-4, 1996

[Gotthardt 1996]

Rudolf Gotthardt, Werner Kasig
Karbonatgesteine in Deutschland – Rohstoff, Nutzung, Umwelt –
Beton-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1996

[Haas 1958]

H. Haas, F. Kahler und K. Reischl
Die Bestimmung von reaktionsfähigem Magnesiumoxyd in kautisch gebranntem Magnesit
Radex-Rundschau, Heft 1, 47-59, 1958

[Hall 1998]

R. Holm, E.M. Horn
Effect of Water Content on the Structure and Mechanical Properties of Magnesia – Phosphate Cement Mortar
J. Am. Ceram. Soc., 81 [6], 1550-1556, 1998

[Hogewoning 2005]

S. Hogewoning, B. Marbun, A. Wolter
Vorhersage und Beeinflussung der Reaktivität von Branntkalk, Teil I
Forschungsbericht Nr. 1/05 der Forschungsgemeinschaft Kalk und Mörtel eV.

[Holm 1974]

R. Holm, E.M. Horn
Untersuchungen der Oxidschicht auf Metallen und Legierungen mit ESCA
Metalloberfläche Angw. Elektrochemie, 490-495,28, 1974

[Hübner 1995]

Ch. Hübner, T. Staab, R. Krause-Rehberg
Position deffusion in fine-gained materials – A Monte – Carlo simulation
Appl. Phys., A 61, 203-206, 1995

[Hübner 1995a]

Ch. Hübner, T. Staab, R. Krause-Rehberg
On the interpretation of positronannihilation data in powder and fine-grained materials. A Monte – Carlo simulation
Appl. Phys., A 61, 203-206, 1995

[Hüttig 19943]

G.F. Hüttig
Handbuch der Katalyse
Springer-Verlag, Wien, 194

[Jeschar 1964]

R. Jeschar
Analogie zwischen Wärme- und Stoffübergang
Archiv für das Eisenhüttenwesen, Nr. 10, 1-7, 1964

[Jeschar 1964]

R. Jeschar
Wärmeübergang in Mehrkornschüttungen aus Kugeln
Archiv für das Eisenhüttenwesen, Nr. 6, 1-10, 1964

[Jeschar 1971]

R. Jeschar
Verfahrenstechnische Probleme der Kalkschacht-Öfen
Zement-Kalk-Gips, Nr. 1, 1-10, 1971

[Kainer 1986]

H. Kainer, E. Specht, R. Jeschar
Die Porendiffusion-, Reaktion- und Wärmeleitkoeffizienten verschiedener Kalksteine und ihr Einfluss auf die Zersetzungszeit
Zement-Kalk-Gips, Nr. 5, 259-268, 1986

[Kasselouris 1985]

V. Kasselouris, Ch. Ftikos, G. Parissakis
On the hydration of MgO in cement pastes hydrated up to eight years
Cement and Concrete Research, Vol. 15, 758-764, 1985

[Kasselouris 1990]

V. Kasselouris, Ch. Ftikos, J. Economou
The effect of seawater on the hydration of high MgO cements
Cement and Concrete Research, Vol. 20, 1-6, 1990

[KGW-Isotherm 1995]

Information für Vertrieb, Technik und Anwender
Karlsruher Glastechnisches Werk Schieder GmbH, 2003

[Kleber 1977]

W. Kleber
Einführung in die Kristallographie
VEB-Verlag Technik, 1977

[Kneschke 1969]

G. Kneschke, R. Schrader
Feinstrukturelles Verhalten von polykristallinem Magnesiumoxid beim Sintern
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 46, H 1, 8-11, 1969

[Krauth 1966]

A. Krauth, H.J. Oel
Kennzeichnung der Eigenschaften von Oxidpulvern
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 43, H 4, 264-270, 1966

[Krauth 1967]

A. Krauth
Sinterkinetik und Pulvereigenschaften von MgO und UO₂
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44, H 11, 554-559, 1967

[Lechner 2001]

S. Lechner, W. Egger
Reliable production of hard-burned lime – I
GCL Global Lime, S. 62-63, 2001

[Lehmann 1958]

H. Lehmann, J. Wuhrer, W. Lahl
Das Brennverhalten von Kalkstein aus verschiedenen geologischen Formationen
TIZ-Zbl. 20/1958, S. 434-441; 21/1958, S. 486-489; 24/1958, S. 542-546

[Martins 2002]

M.A. Martins, L.S. Oliveira, A.S. Franca
Modellierung und Simulation der Kalksteincalcination im Drehofen
ZKG International, No. 4, (Volume 55), S. 76-87, 2002

[Mähl 1999]

S. Mähl
Vortragsmanuskript zum Sage-ESCA-Seminar, 1999

[Mekhemer 2004]

G.A.H. Mekhemer, S.A. Halawy, M.A. Mohamed, M.I. Zaki
Qualitative and Quantitative Assessment of Acid and Base Sites Exposed on Polycrystalline MgO Surfaces: Thermogravimetric, Calorimetric, and in-Situ FTIR Spectroscopic Study Combination
J. Phys. Chem. B, Vol. 108, No. 35, 13379-13386, 2004

[Moropoulou 2001]

A. Moropoulou, A. Bakolas, E. Aggelakopoulou
The effects of limestone characteristics and calcination temperature to the reactivity of the quicklime
Cement and Concrete Research 31, 633-639, 2001

[Oates 1998]

J.A.H. Oates
Lime and Limestone
Wiley-VCH, Weinheim, 1998

[Oel 1962]

H.J. Oel
Kristallwachstum beim Sintern von Hochtemperaturoxiden
Edition Metaux, Paris, 129-140, 1966

[Oel 1962]

H.J. Oel
Pulvereigenschaften und das Sintern von reinem Magnesiumoxyd und Magnesiumoxyd mit Nickel
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 39, H 2, 78-95, 1962

[Ohnemüller 1969]

W. Ohnemüller, B. Hupe
Die Hydratation des Branntkalkes in der Kalksandstein-Rohmasse und ihre Bedeutung für die Steifigkeit vor und nach dem Dampfhärten
Zement-Kalk-Gips, Nr. 3, 116-121, 1969

[Patzelt 2000]

H. Patzelt, T Schmitz
Calcination von Feinkalk
Zement-Kalk-Gips, Nr. 11, 607-612, 2000

[Pohl 1959]

G. Pohl
Neue Untersuchungen über die Güteeigenschaften von Kalken mit verschiedenen Brenngraden
Zement-Kalk-Gips, Nr. 12, 566-575, 1959

[Pokrovsky 1998]

O.S. Pokrovsky
Precipitation of calcium and magnesium carbonates from homogeneous supersaturated solutions
Journal of Crystal Growth 186, 233-239, 1998

[Ruckensteiner 1994]

G. Ruckensteiner, J. Burczeck, U. Ludwig
Einflüsse auf die Gefügestabilität beim Brennen von Kalkstein
Tagungsband zum 8. Internationalen Kalkkongress in Berlin, 1994

[Schlegel 1966]

E. Schlegel, T. Schwab
Schlickergießen von Magnesiumoxid mit Äthanol
Silikattechnik 17/ Heft 1, 10-11, 1966

[Schlegel 1970]

E. Schlegel, J. Morgner
Die Sinterung von CaO und MgO aus Pulvern mit unterschiedlichen Eigenschaften
Silikattechnik 21/ Heft 3, 81-83, 1970

[Schlegel 1971]

E. Schlegel, J. Morgner
Die Sinterung von CaO und MgO aus Pulvern mit unterschiedlichen Eigenschaften
Silikattechnik 22/Nr. 2, 48-53, 1971

[Schlegel 1976]

E. Schlegel
Zur Hydrationsgeschwindigkeit von CaO
Silikattechnik 27/Nr. 11, 377-378, 1976

[Schmalzried 1975]

H. Schmalzried
Festkörperreaktion – Chemie des festen Zustands
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße, 1975

[Seeger 1974]

A. Seeger
The Study of Defects in Crystals by Positron Annihilation
Appl. Phys.; 4, 183-199, 1974

[Sheila 1993]

D. Sheila

Thermal analysis studies on the decomposition of magnesite

International Journal of Mineral Processing, 37, 73-88, 1993

[Shi 2002]

H. Shi, Y. Zhao, W. Li

Effects of temperature on the hydration characteristics of free lime

Cement and Concrete Research 31, 633-639, 2002

[Silaban 1995]

A. Silaban, D.P. Harrison

High temperature capture of carbon dioxide: characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g)

Chemical Engineering Comm., Vol. 137, 177-190, 1995

[Silaban 1996]

A. Silaban, M. Narcida, D.P. Harrison

Characteristics of the reversible reaction between CO₂(g) and calcined dolomite

Chemical Engineering Comm., Vol. 146, 149-162, 1996

[Somieski 1996]

B. Somieski, T.E.M. Staab, R. Krause-Rehberg

The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy, Part I: On the interpretation of multi-component analysis studied by Monte Carlo simulated model spectra

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 128-140, 1996

[Soudée 2002]

E. Soudée, J. Péra

Influence of magnesia surface on the setting time of magnesia-phosphate cement

Cement and Concrete Research, Vol. 32, 153-157, 2002

[Spangle 1988]

L.B. Spangle

Expandable cement composition

Europapat-No.: EP 0,254,342, Offenlegungstag 27.01.1988,

Patentmelder: Dowell Schlumberger Inc., auch als US-Patent No. 4,797,159

[Staab 1996]

T. E. M. Staab, B. Somieski, R. Krause-Rehberg
The data treatment influence on the spectra decomposition in positron lifetime spectroscopy, Part 2: The effect of source corrections
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A 381, 141-151, 1996

[Vogel 1982]

H. Vogel
Physik, 14. Auflage, Berlin, 1982

[Vosteen 1970]

B. Vosteen
Die physikalische Kinetik der thermischen Zersetzung von Kalk
Dissertation TU-Braunschweig, 1970

[Wawra 1973]

H.H. Wawra
Freie Oberflächenenergie fester Verbindungen insbesondere von Oxiden, im unrelaxierten Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur
Radex-Rundschau, Heft 4, 602-621, 1973

[Wolter 1979]

A. Wolter
Die untere Bildungstemperatur und Stabilität von Tricalciumsilikat
Diss. RWTH Aachen, 1979

[Wolter 2000]

A. Wolter
Stand und Perspektiven beim Brennen von feinkörnigem Kalkstein
Zement-Kalk-Gips, Nr. 9, 518-524, 2000

[Wolter 2004]

A. Wolter, S. Luger, G. Schaefer
Zur Kinetik der Hydratation von Branntkalk
Zement-Kalk-Gips, Nr. 8, 60-68, 2004

[Wuhrer 1953]

J. Wuhrer
Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Zustand des Branntkalkes und über die Vorgänge und Einflüsse beim Brennen
Zement-Kalk-Gips, Nr. 10, 354-368, 1953

[Wuhrer 1958]

J. Wuhrer

Wissenschaftliche und verfahrenstechnische Probleme des Kalkbrennens

Chemie-Ing.-Techn., Nr. 1, 19-30, 1958

8 Anhänge

Abkürzungsverzeichnis

Kürzel	Einheit	Bezeichnung
A	m ²	Oberfläche
C	kJ/K	Wärmekapazität
c	kJ/kg K	Spezifische Wärmekapazität
H	kJ	Enthalpie
l	m	Gefäßlänge
m	kg	Masse
Q	kJ	Wärme
\dot{Q}	kJ/s	Wärmestrom
q	kJ/kg	spezifische Wärme
r	kJ/kg	Reaktionsenthalpie
t	min	Zeit
T	°C	Temperatur
WFK		Weißfeinkalk
a		aktuell
S		System
U		Umgebung
V		Verlust

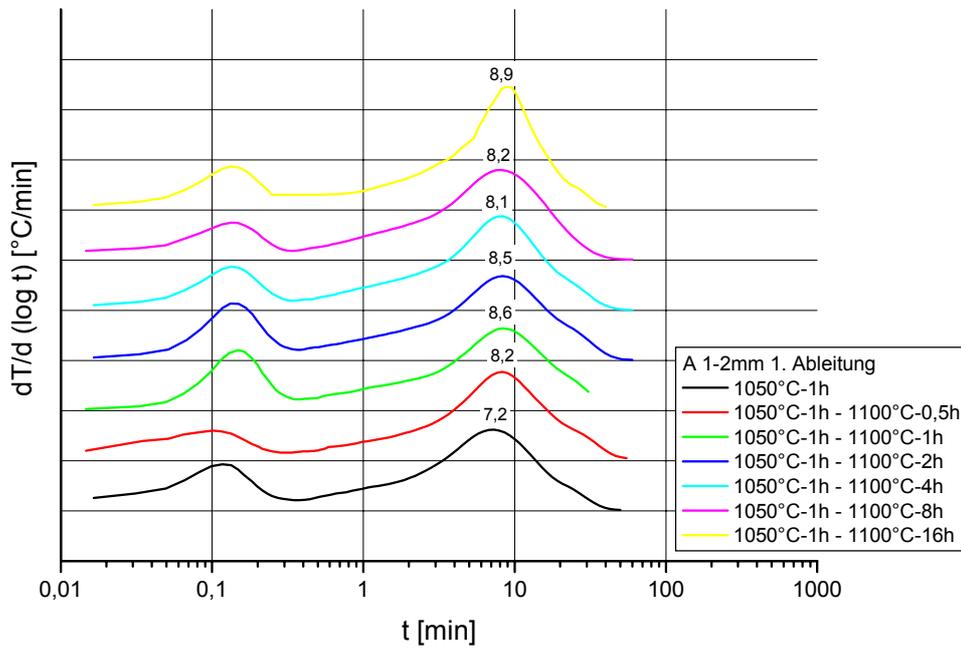


Bild 8 – 1: 1. Ableitung der NLK der Branntkalkproben A, Körnung 1-2 mm, Brenntemperatur 1100°C

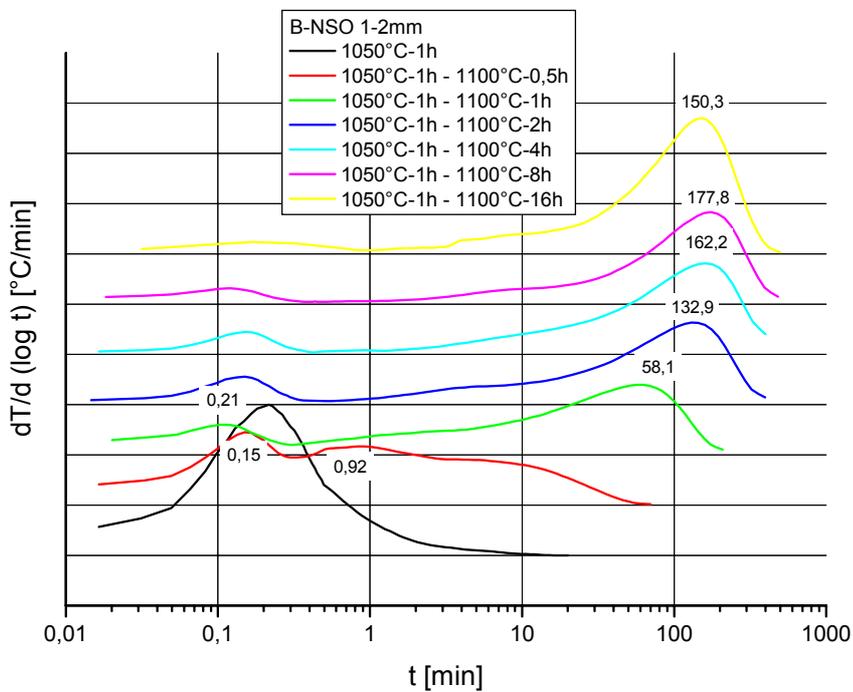


Bild 8 – 2: 1. Ableitung der NLK der Branntkalkproben B, Körnung 1-2 mm, Brenntemperatur 1100°C

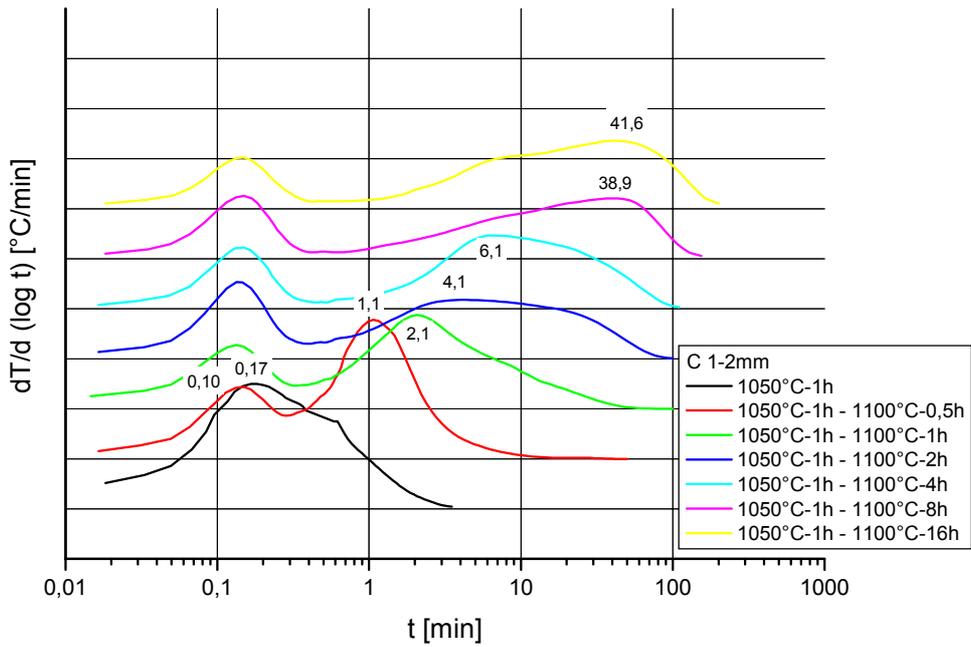


Bild 8 – 3: 1. Ableitung der NLK der Brannkalkproben C, Körnung 1-2 mm, Brenntemperatur 1100°C

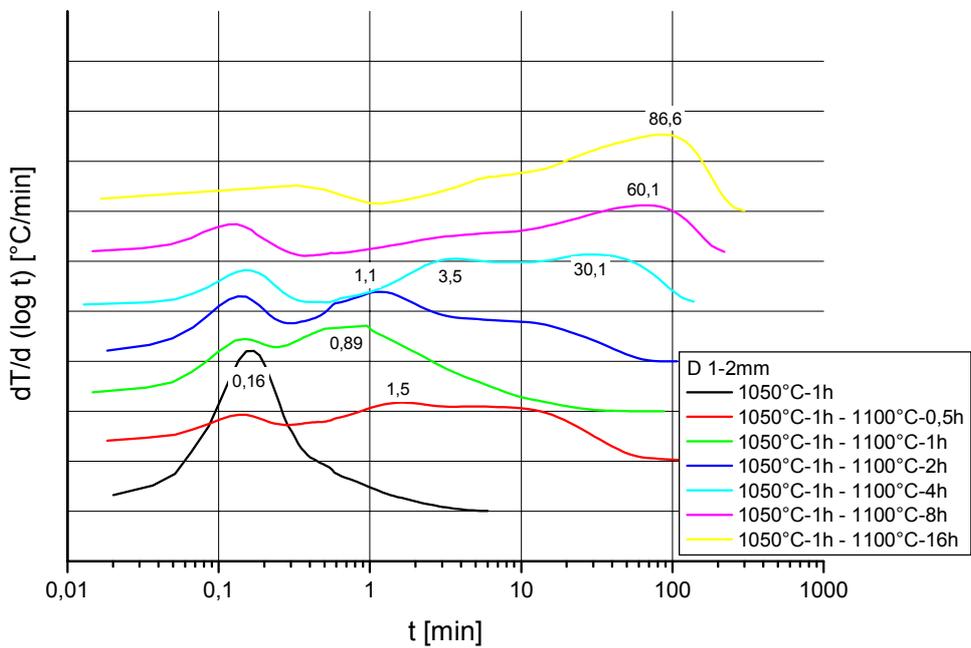


Bild 8 – 4: 1. Ableitung der NLK der Brannkalkproben D, Körnung 1-2 mm, Brenntemperatur 1100°C

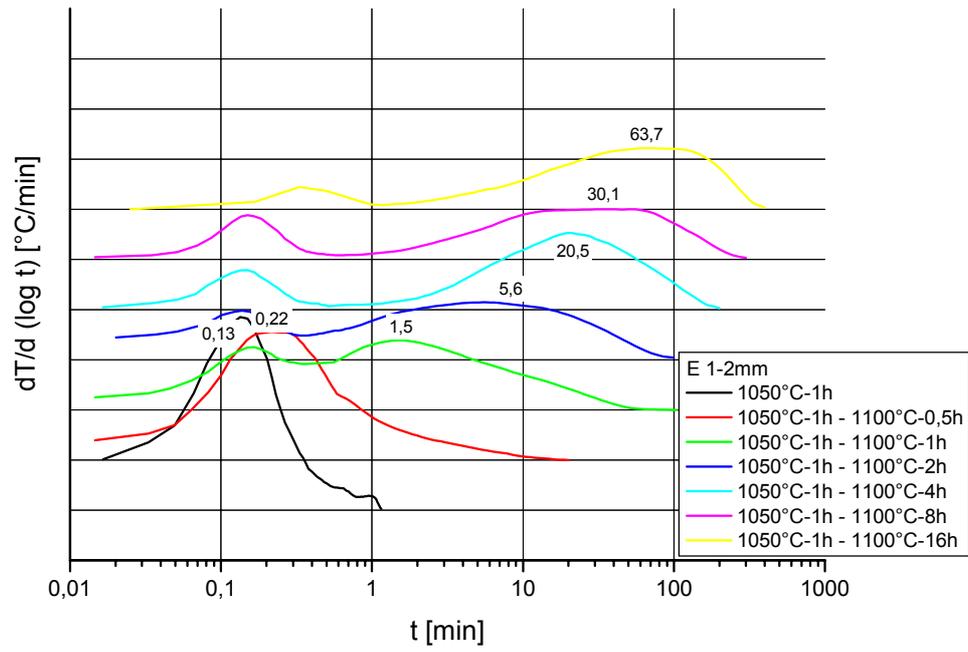


Bild 8 – 5: 1. Ableitung der NLK der Brannkalkproben E, Körnung 1-2 mm, Brenntemperatur 1100°C

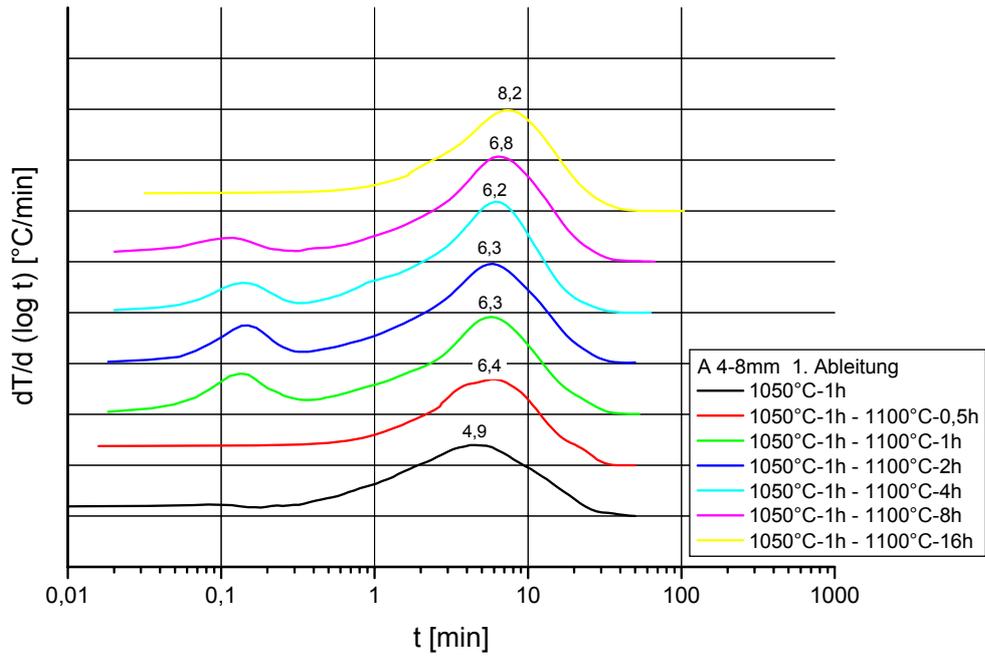


Bild 8 – 6: 1. Ableitung der NLK der Branntkalkproben A, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1100°C

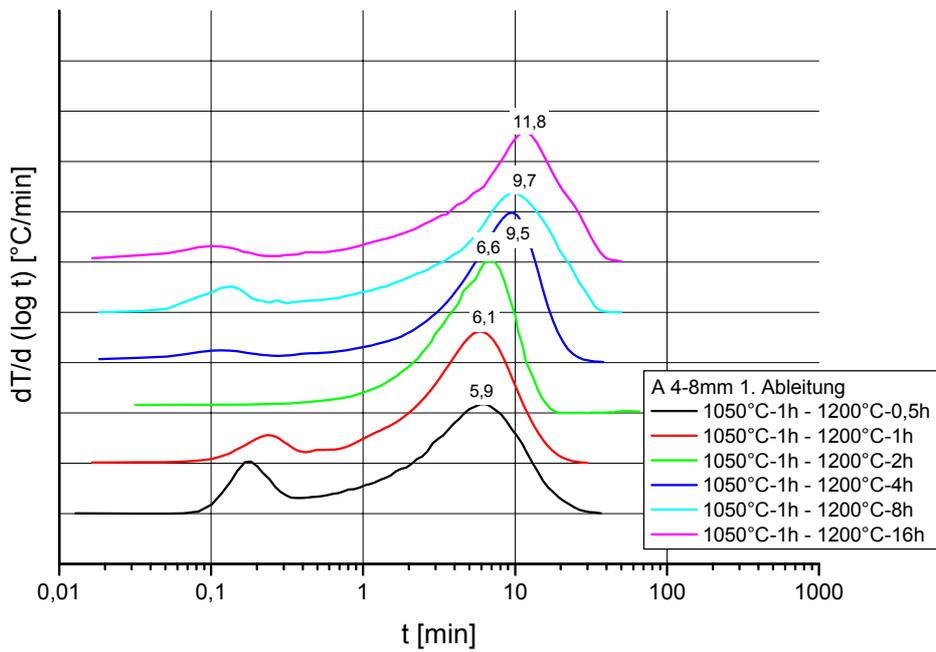


Bild 8 – 7: 1. Ableitung der NLK der Branntkalkproben A, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1200°C

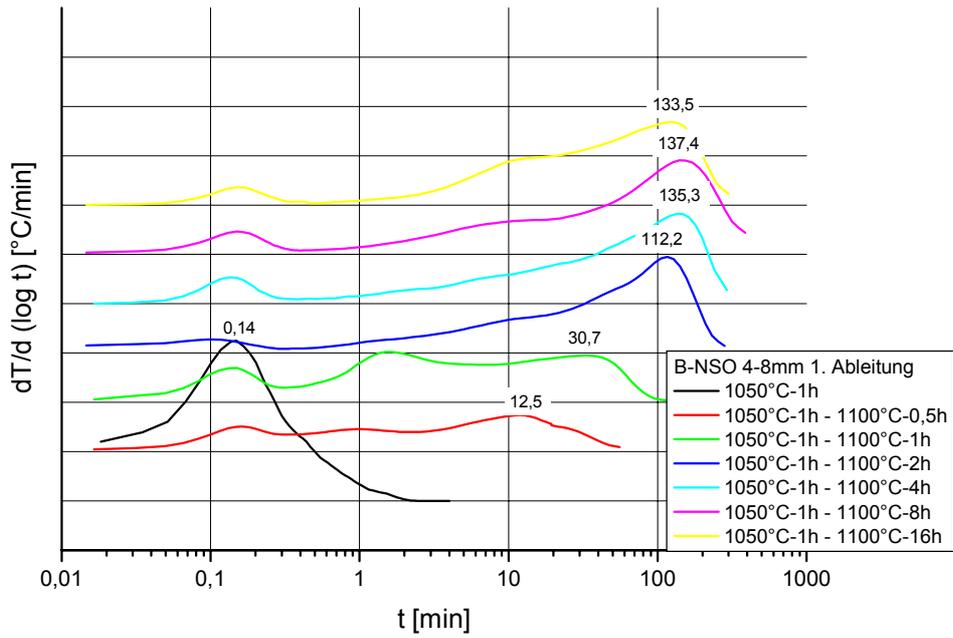


Bild 8 – 8: 1. Ableitung der NLK der Brantkalkproben B, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1100°C

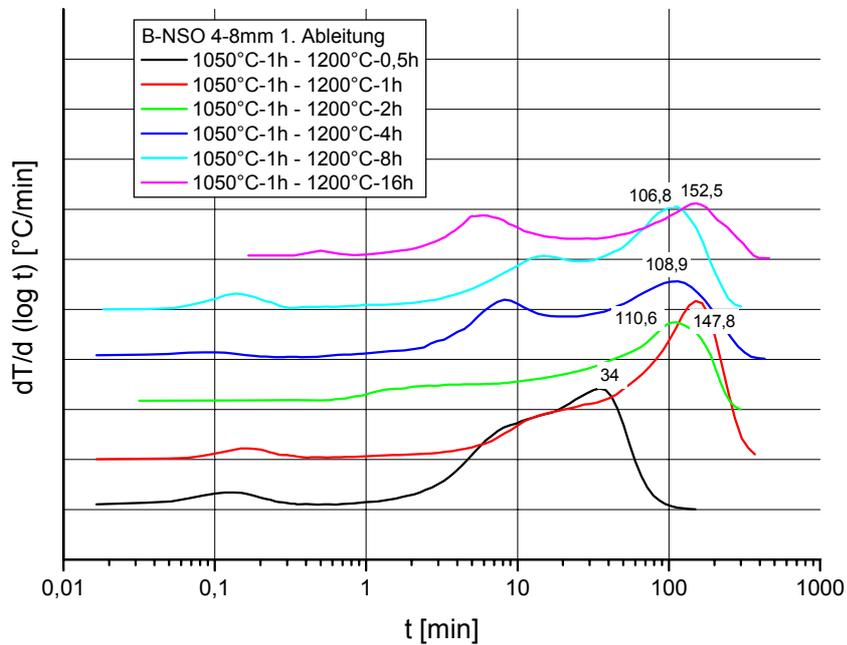


Bild 8 – 9: 1. Ableitung der NLK der Brantkalkproben B, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1200°C

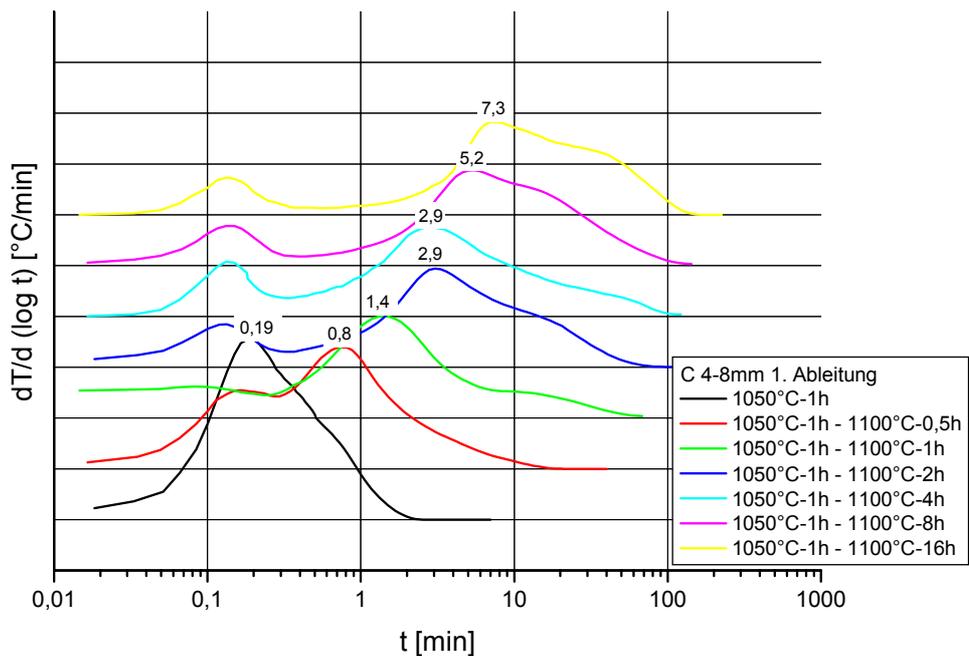


Bild 8 – 10: 1. Ableitung der NLK der Branntkalkproben C, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1100°C

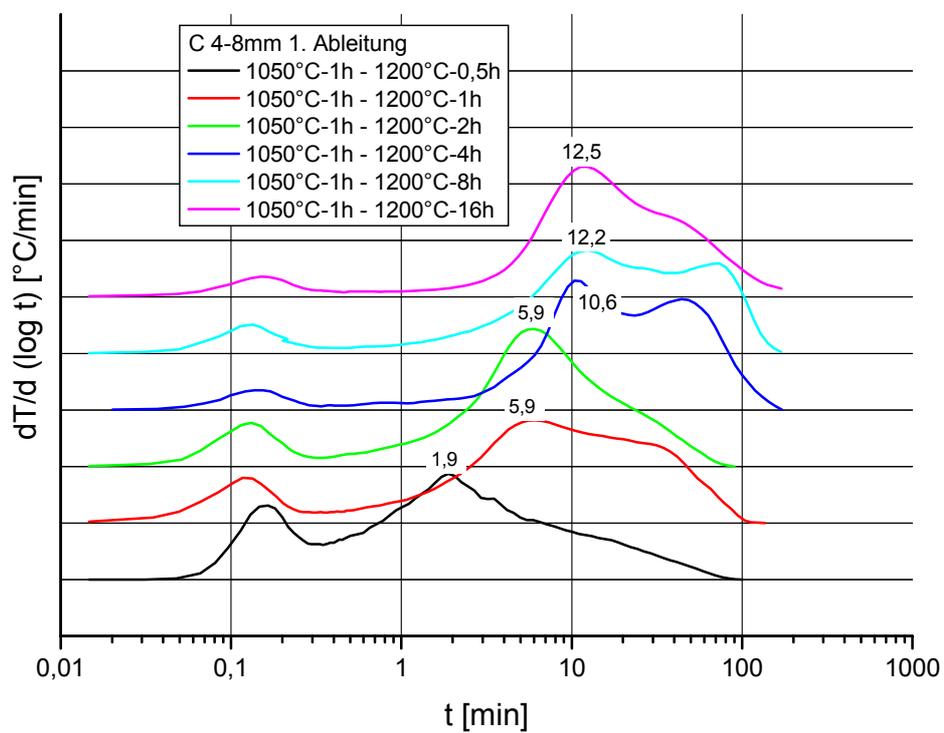


Bild 8 – 11: 1. Ableitung der NLK der Branntkalkproben C, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1200°C

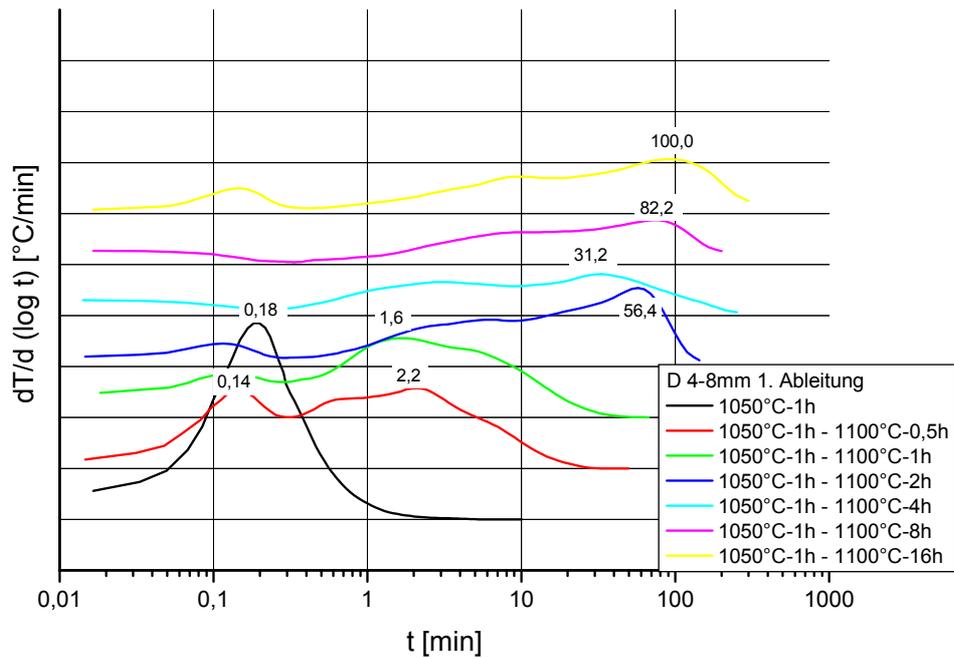


Bild 8 – 12: 1.Ableitung der NLK der Branntkalkproben D, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1100°C

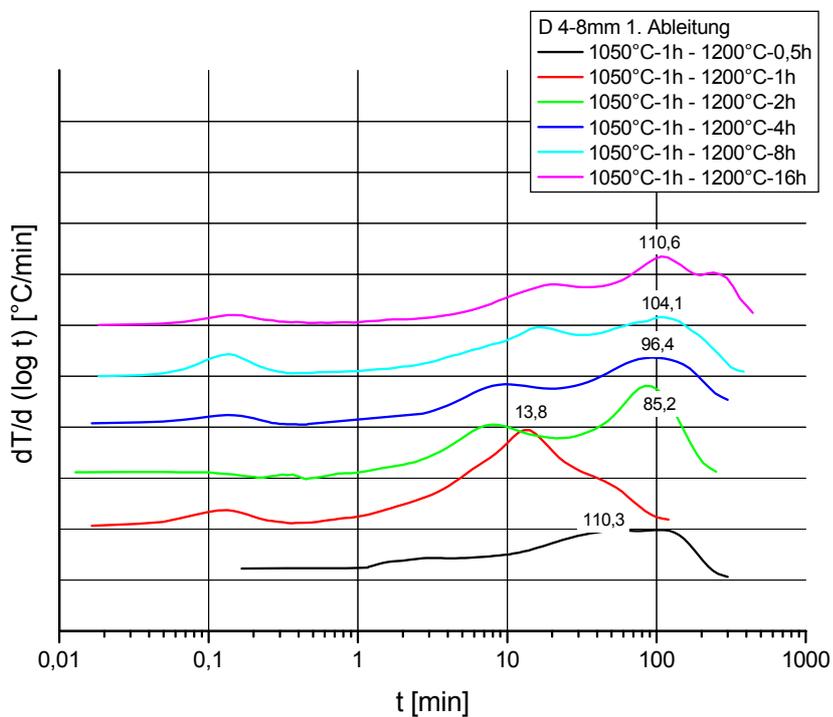


Bild 8 – 13: 1.Ableitung der NLK der Branntkalkproben D, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1200°C

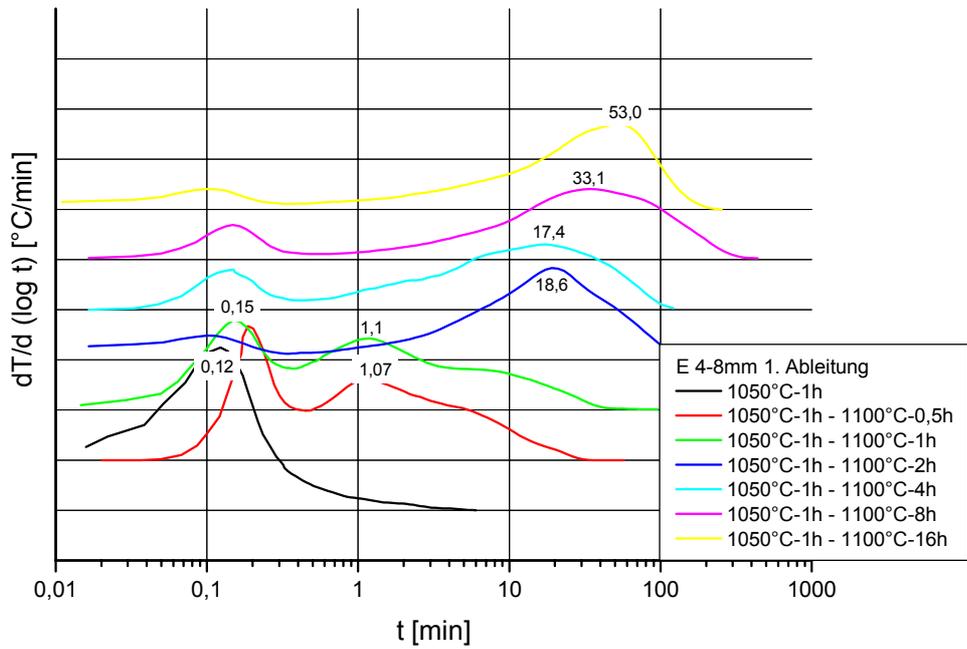


Bild 8 – 14: 1.Ableitung der NLK der Branntkalkproben E, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1100°C

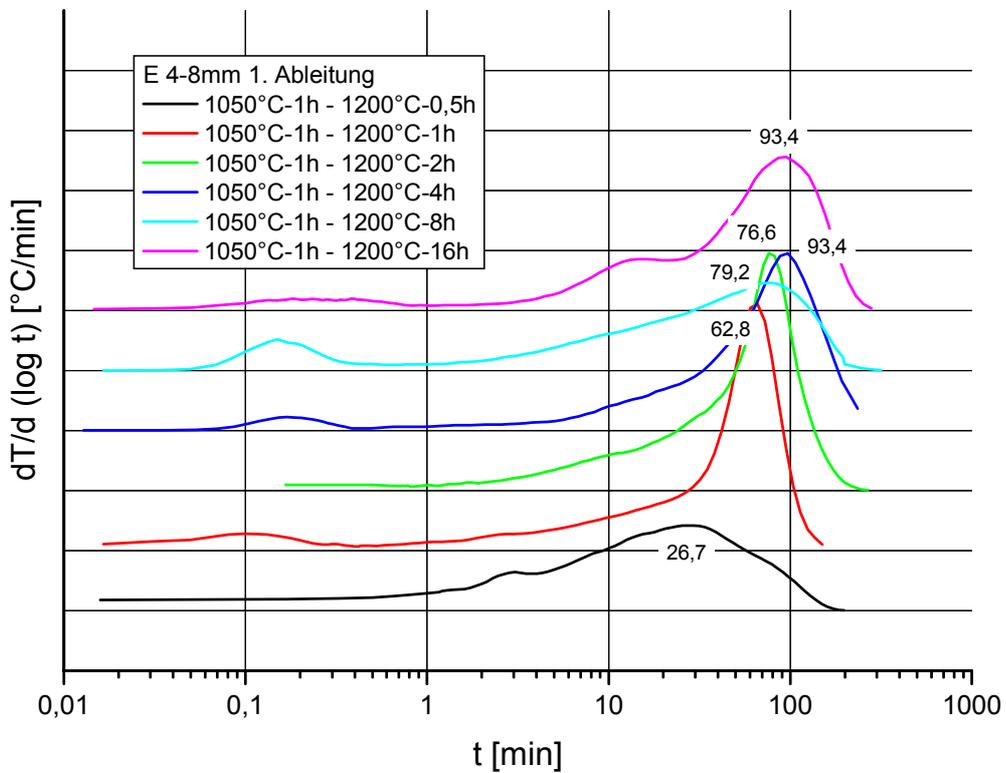


Bild 8 – 15: 1.Ableitung der NLK der Branntkalkproben E, Körnung 4-8 mm, Brenntemperatur 1200°C

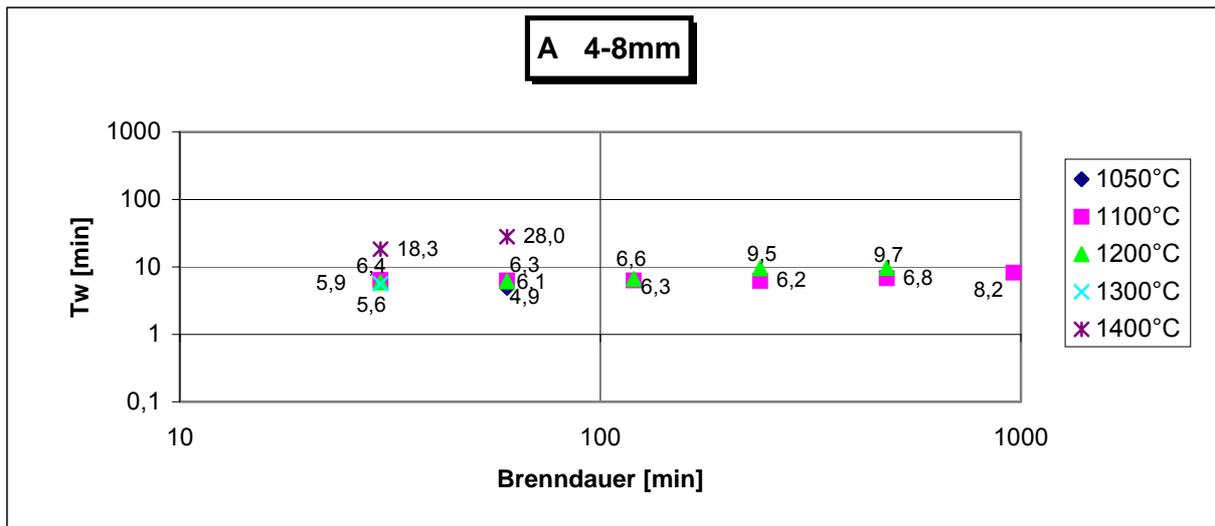


Bild 8-16: NLK-Wendepunkt von Branntkalkproben A 4-8 mm bei unterschiedlichen Brennbedingungen

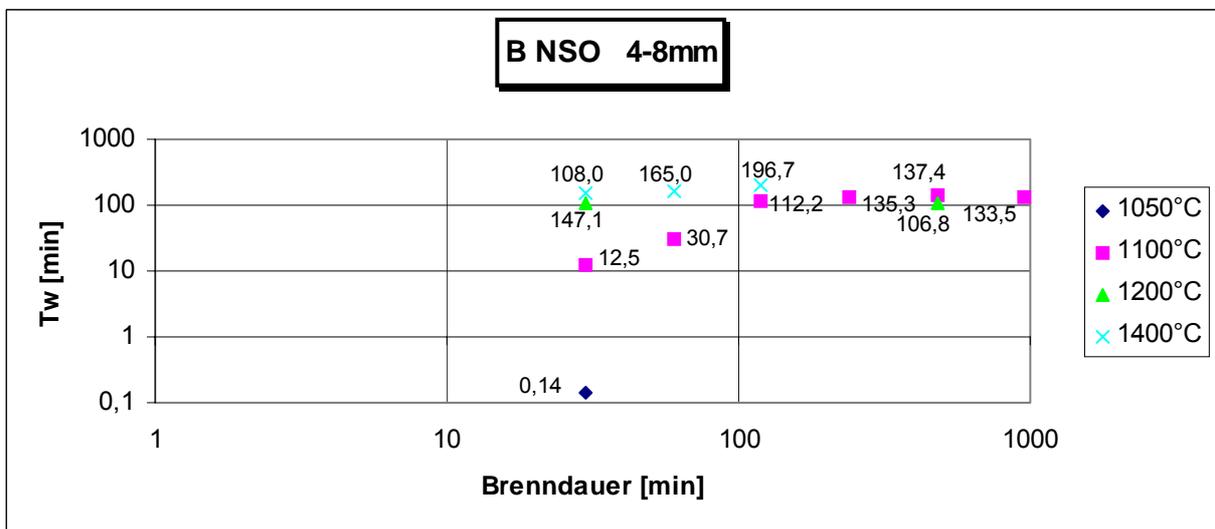


Bild 8-17: NLK-Wendepunkt von Branntkalkproben B-NSO 4-8 mm bei unterschiedlichen Brennbedingungen

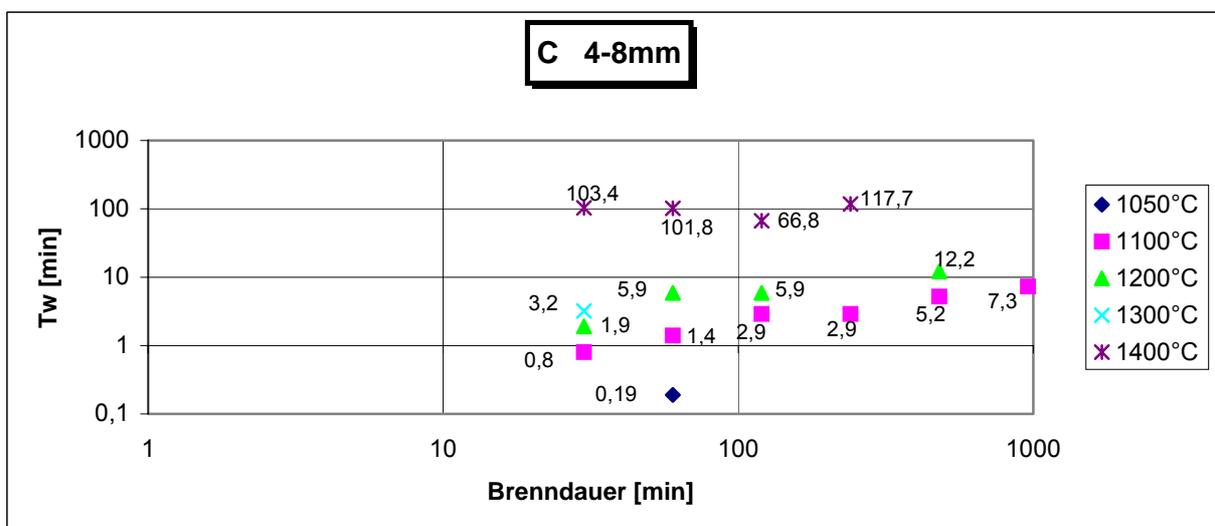


Bild 8-18: NLK-Wendepunkt von Branntkalkproben C 4-8 mm bei unterschiedlichen Brennbedingungen

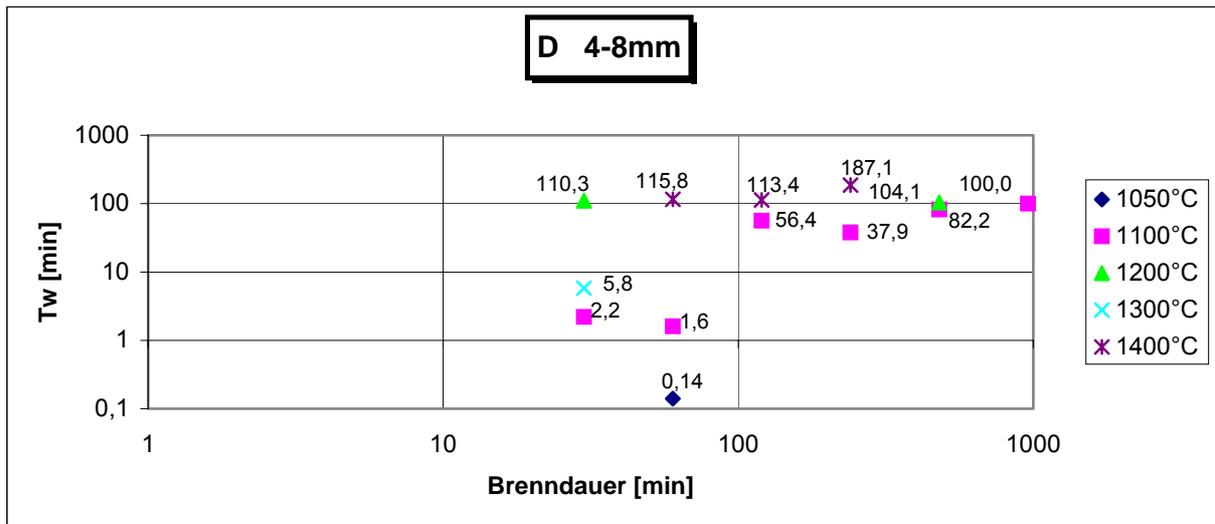


Bild – 19: NLK-Wendepunkt von Branntkalkproben D 4-8 mm bei unterschiedlichen Brennbedingungen

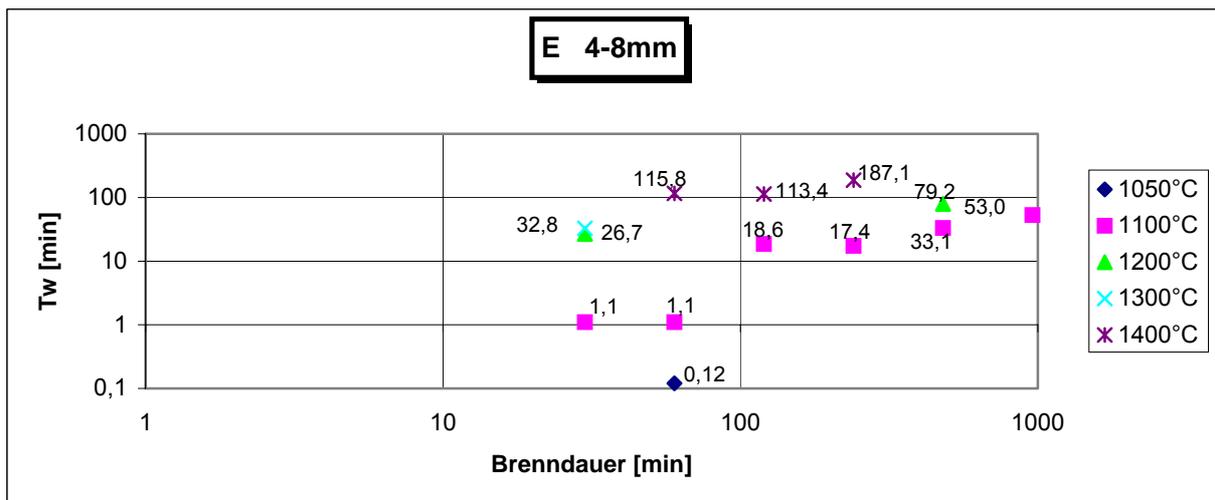


Bild 8 – 20: NLK-Wendepunkt von Branntkalkproben E 4-8 mm bei unterschiedlichen Brennbedingungen

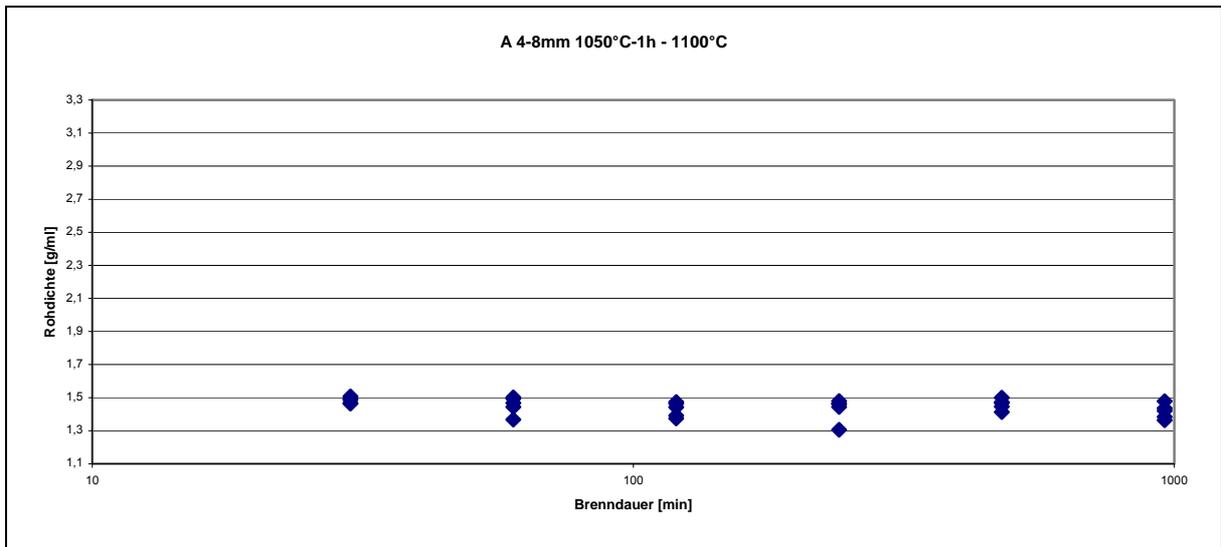


Bild 8 – 21: Rohdichte von Branntkalkproben A 4-8 mm, gesintert bei 1100°C bei unterschiedlichen Brenndauer

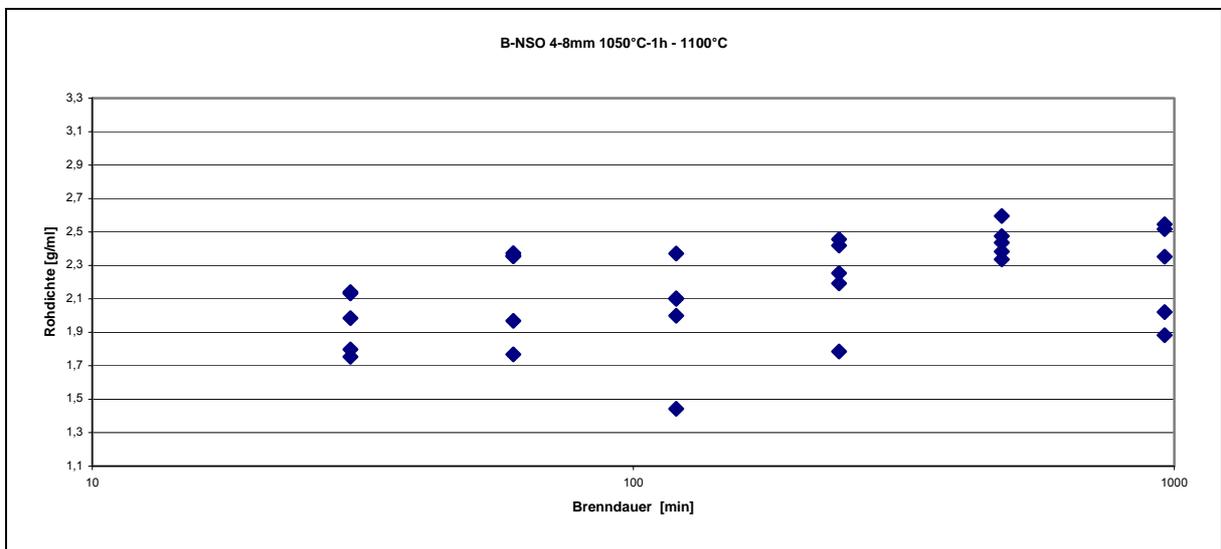


Bild 8 – 22: Rohdichte von Branntkalkproben B-NSO 4-8 mm, gesintert bei 1100°C bei unterschiedlichen Brenndauer

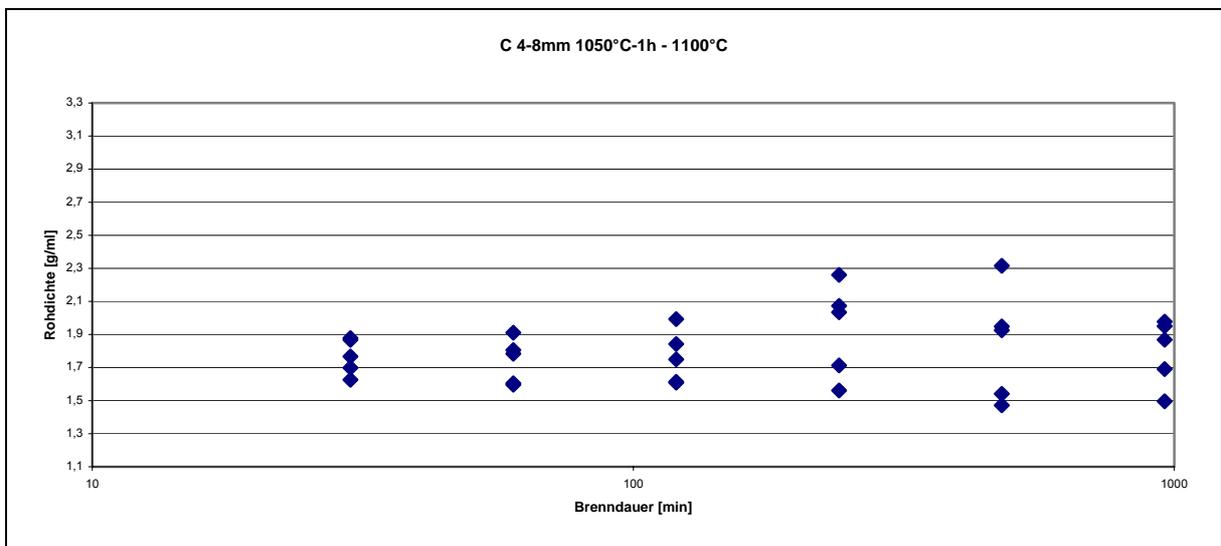


Bild 8 – 23: Rohdichte von Branntkalkproben C 4-8 mm, gesintert bei 1100°C bei unterschiedlichen Brenndauer

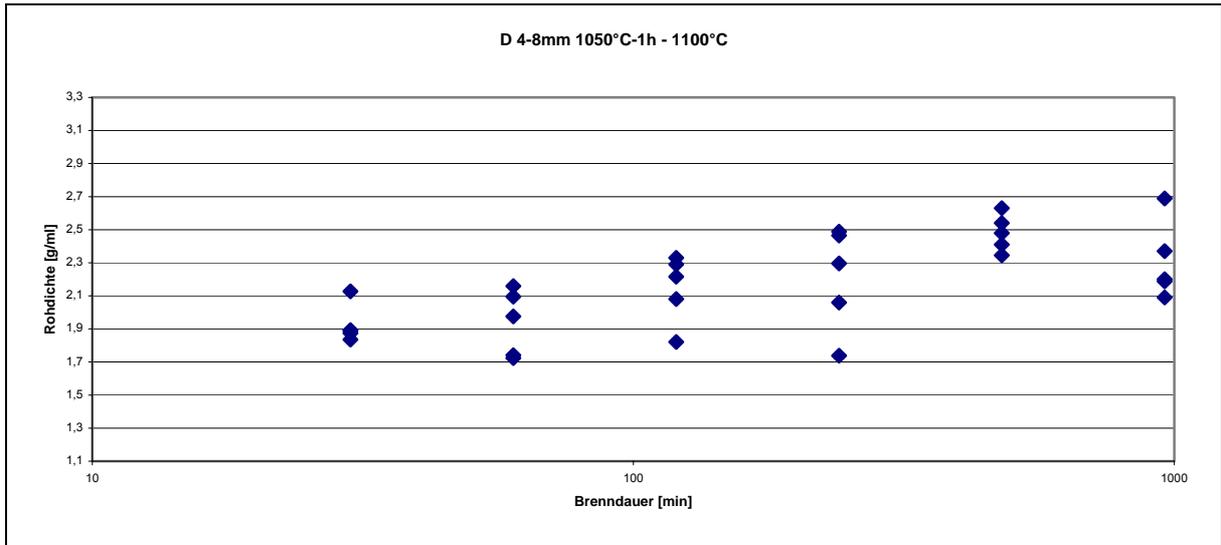


Bild 8 – 24: Rohdichte von Branntkalkproben D 4-8 mm, gesintert bei 1100°C bei unterschiedlichen Brenndauer

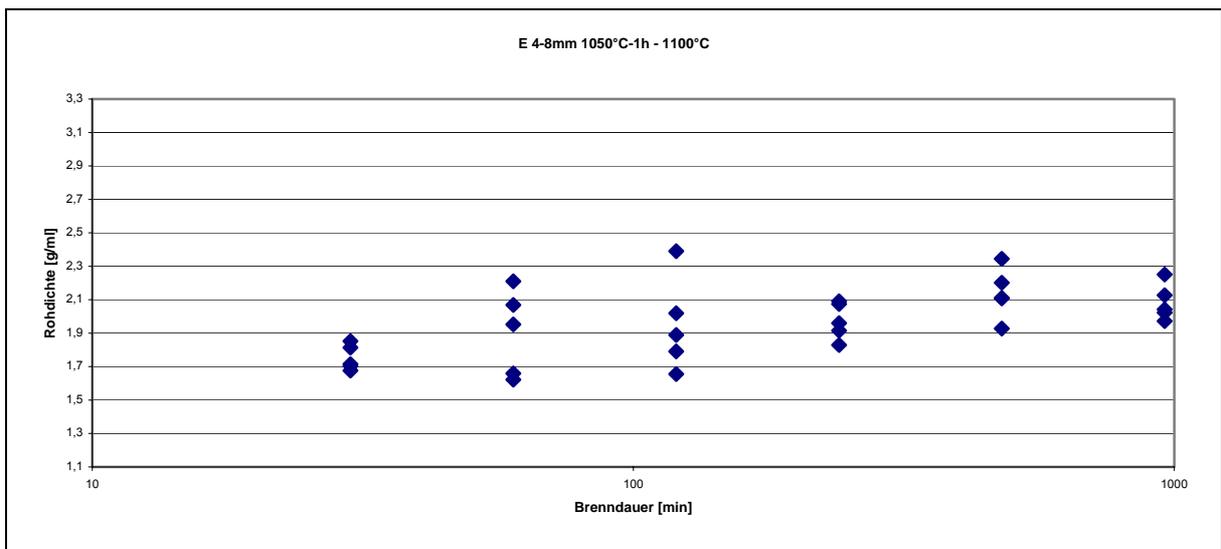


Bild 8 – 25: Rohdichte von Branntkalkproben E 4-8 mm, gesintert bei 1100°C bei unterschiedlichen Brenndauer

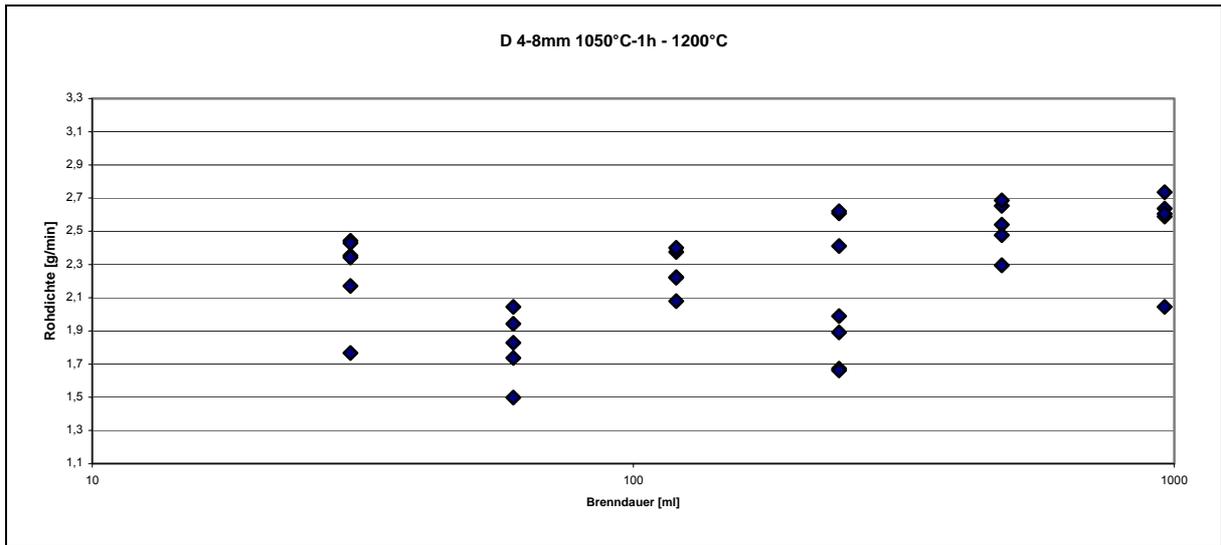


Bild 8 – 29: Rohdichte von Branntkalkproben D 4-8 mm, gesintert bei 1200°C bei unterschiedlichen Brenndauer

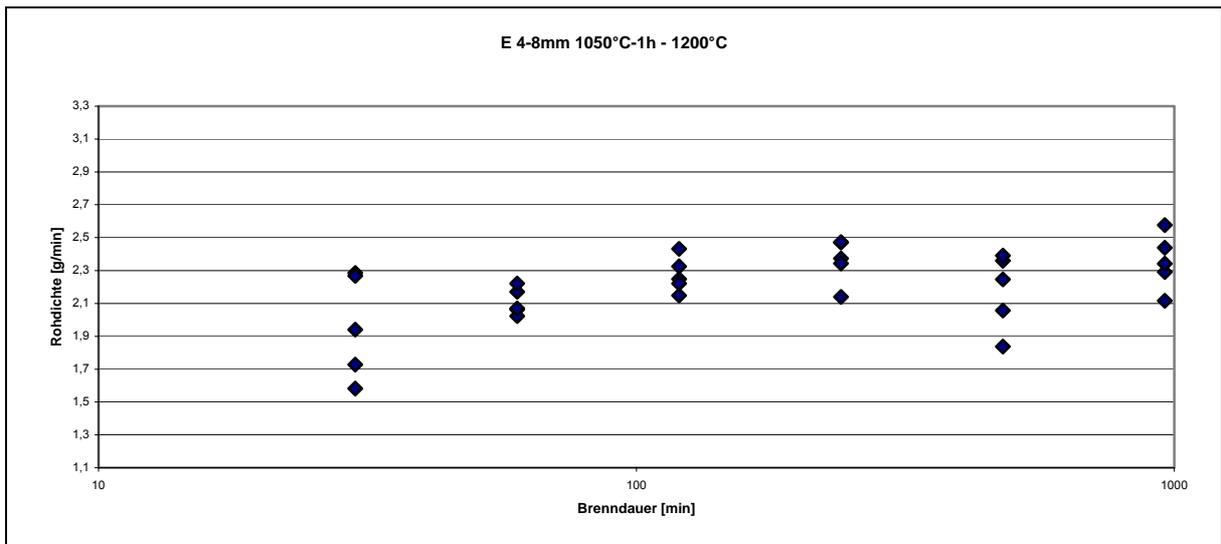
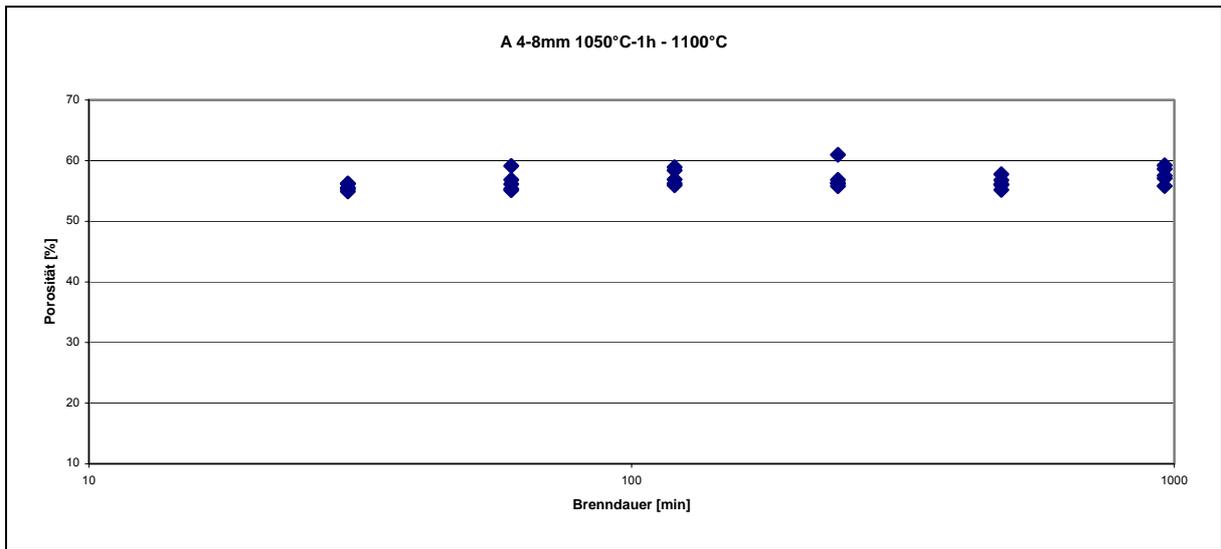


Bild 8 – 30: Rohdichte von Branntkalkproben E 4-8 mm, gesintert bei 1200°C bei unterschiedlichen Brenndauer



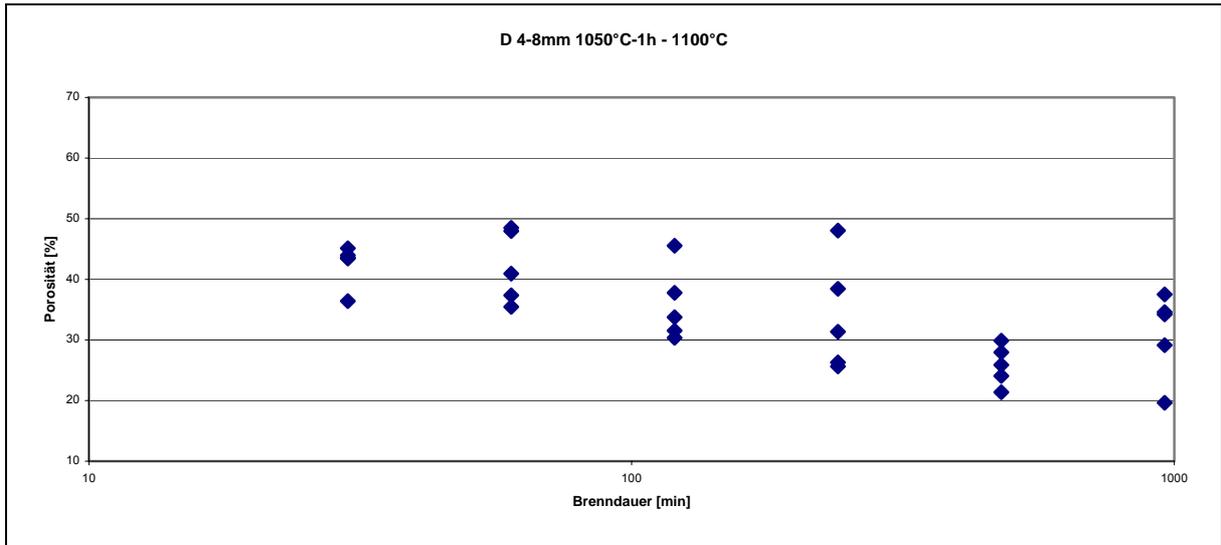


Bild 8 – 34: Porosität von Branntkalkproben D 4-8 mm, gesintert bei 1100°C bei unterschiedlichen Brenndauer

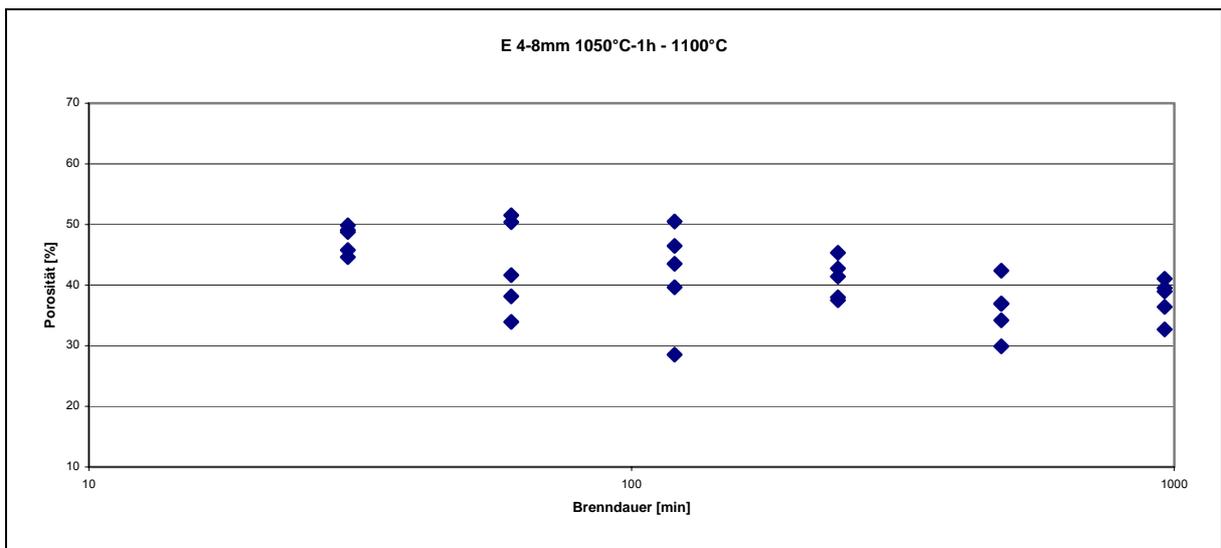


Bild 8 – 35: Porosität von Branntkalkproben E 4-8 mm, gesintert bei 1100°C bei unterschiedlichen Brenndauer

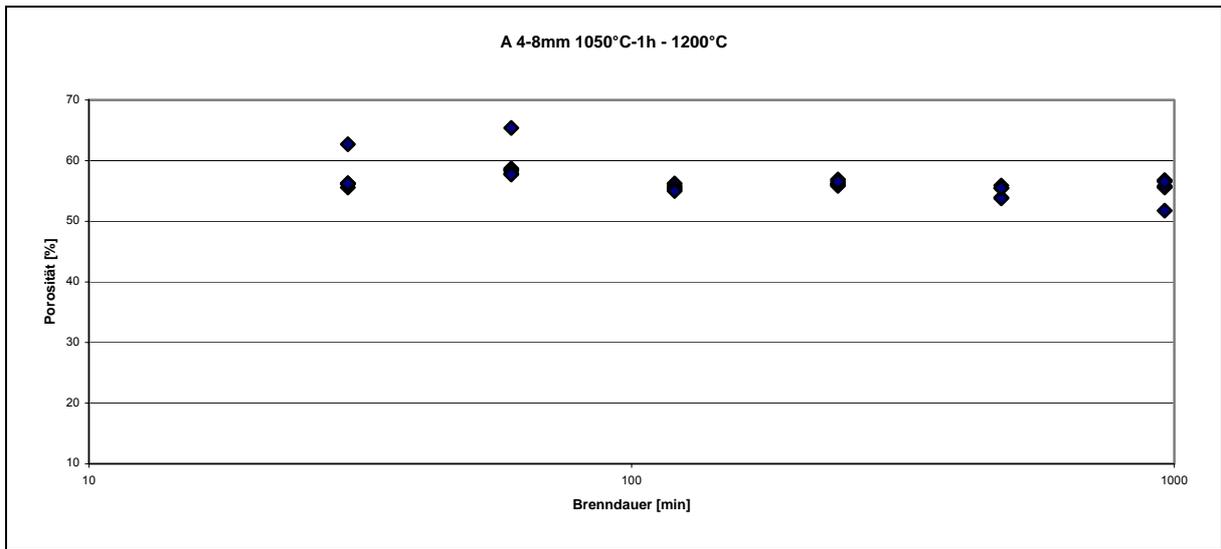


Bild 8 – 36: Porosität von Branntkalkproben A 4-8 mm, gesintert bei 1200°C bei unterschiedlichen Brenndauer

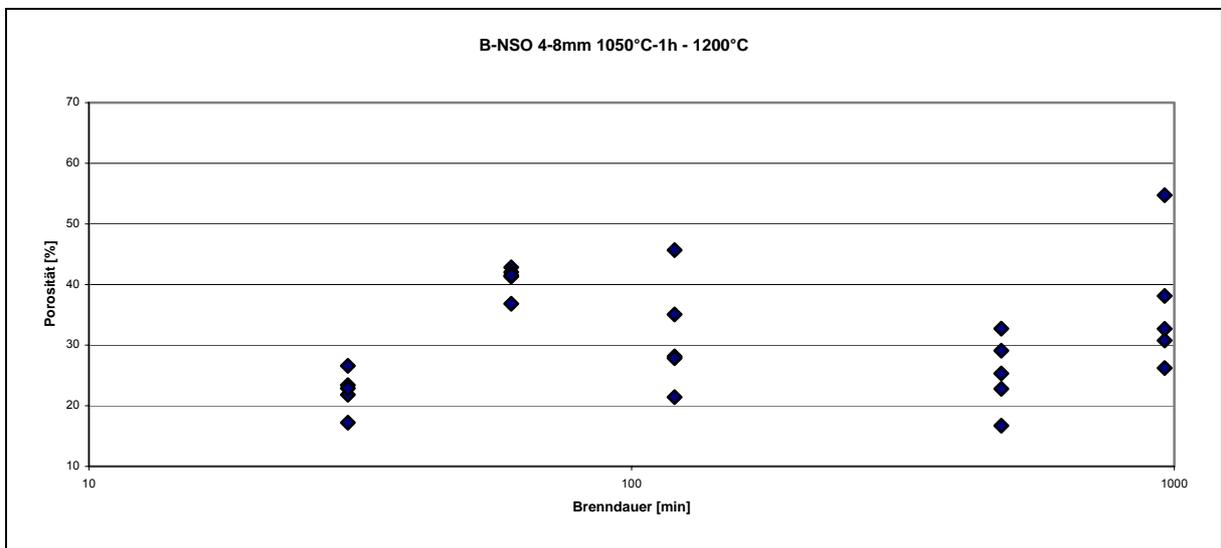


Bild 8 – 37: Porosität von Branntkalkproben B-NSO 4-8 mm, gesintert bei 1200°C bei unterschiedlichen Brenndauer

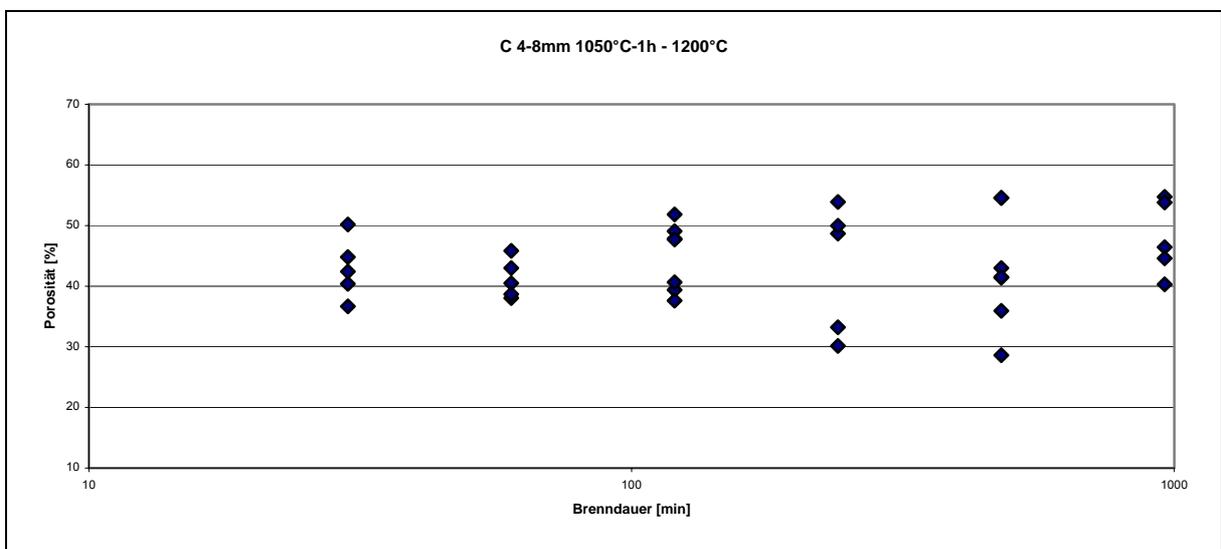


Bild 8 – 38: Porosität von Branntkalkproben C 4-8 mm, gesintert bei 1200°C bei unterschiedlichen Brenndauer

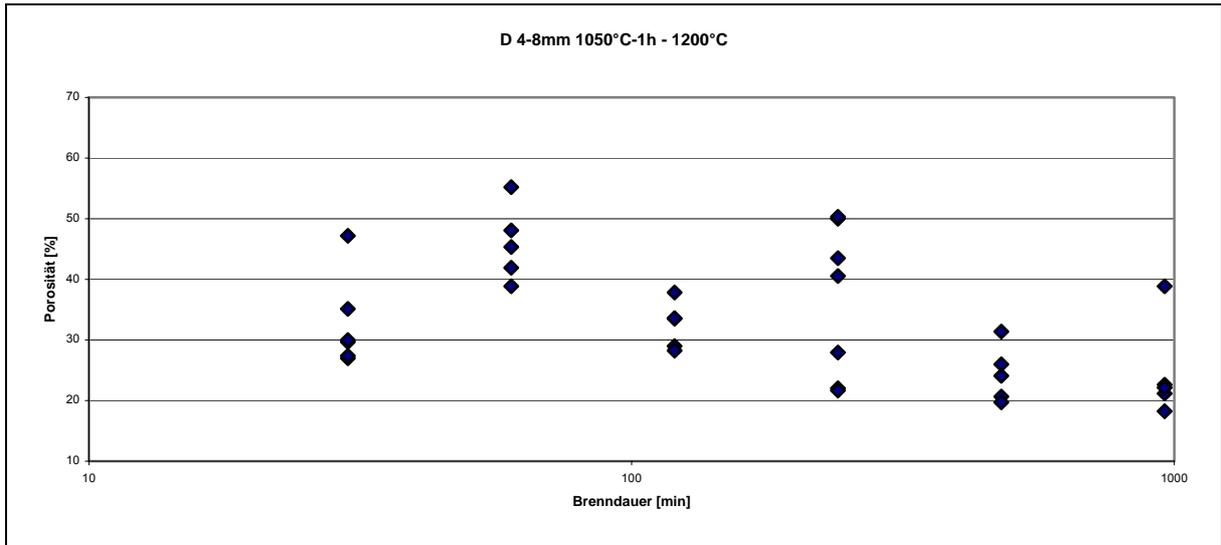


Bild 8 – 39: Porosität von Branntkalkproben D 4-8 mm, gesintert bei 1200°C bei unterschiedlichen Brenndauer

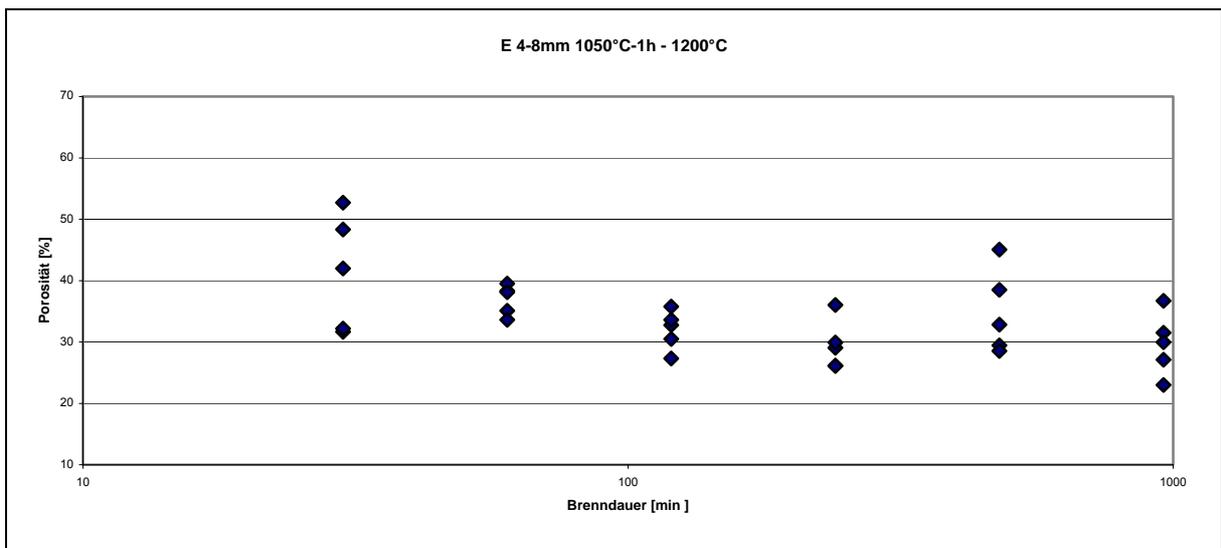


Bild 8 – 40: Porosität von Branntkalkproben E 4-8 mm, gesintert bei 1200°C bei unterschiedlichen Brenndauer

Tabelle 8 – 2: ICSD-Datei über CaO und Ca(OH)₂

ICSD Details (CaO)

COL ICSD Collection Code 60199 (DATE=R860415/U980626 REL= 22257/ 1)
 NAME Calcium oxide
 MINR Lime
 Halite group
 FORM Ca O
 = CA1 01
 TITL Die Gitterkonstanten von Ca O, Ca S, Ca Se, Ca Te.
 AUT Oftedal 1
 REF ZPCLA 128 (1927) P. 135-158
 JRNL Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)
 CELL A=4.812(5) B=4.812 C=4.812 ' =90.0 a=90.0 g=90.0
 D=3.35
 SGR F m 3 m (225)
 PARM At0mNrOx Wy----x---- ----y---- ----z---- SOF
 Ca 1 +2. 4a 0.0 0.0 0.0
 O 1 -2. 4b 0.5 0.5 0.5
 REM XDP
 M PDF 43-1001
 TEST NO R value given
 TEST At least one TF missing

ICSD Details [Ca (OH)₂]

1 entry selected. CC=Collection Code: ID=ID Number: [mC24]=Pearson Symbol:
 CC=61 185 CIF Pattern Structure
 ID =24422

Title Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide, Ni (O D)₂, by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area.
 Authors Greaves, C.; Thomas, M.
 Reference Journal of Chemical Physics (1957) **26**, 563-568 [XRef](#)
 Acta Crystallographica B (1986) **42**, 51-55
 Compound **Ca (O H)₂ – [Portlandite] Calcium hydroxide [hP5]**
 Cell 3.5918(3), 3.5918(3), 4.9063(7), 90., 90., 120.
P3-M1 (V=54.82)
 Remarks R=0.048000: PDF=44-1 481
 PDF 44-1481, cp. 34241

Atom (site) Oxid.	x, y, z, B, Occupancy			
Ca1 (1a) 2	0	0	0	0 1
O1 (2d) -2	0.3333	0.6667	0.2341(3)	0 1
H1 (2d) 1	0.3333	0.6667	0.4248(6)	0 1

Atom (site) Oxid.	U11, U22, U33, U12, U13, U23				
Ca1 (1a) 2	0.70(7)	0.70(7)	1.25(9)	0.35(7)	0 0
O1 (2d)-2	0.73(5)	0.73(5)	0.93(5)	0.365(50)	0 0
H1 (2d)	4.23(14)	4.23(14)	1.34(1 0)	2.12(1 4)	0 0

Tabelle 8 – 3: ICSD-Datei über MgO und Mg(OH)₂

MgO

COL ICSD Collection Code 60692 (DATE=R870316/U990119 REL= 22257/ 1)
 NAME Magnesium oxide
 MINR Periclase – synthetic
 Periclase group
 FORM Mg 0
 = MG1 01
 TITL Note on oxide systems pertaining to steel – making furnace
 slags: FeO-MnO, FeO-MgO, CaO-MnO, MgO-MnO
 AUT Jay A H, Andrews K W
 REF JISIA 152 (1946) P. 15-18
 JRNL Journal of the Iron and Steel Institute (London)
 CELL A=4.209 B=4.209 C=4.209 ' =90.0 `a=90.0 g=90.0
 SGR F m 3 m (225)
 PARM AtomNr Ox Wy ----x---- ----y---- ----z---- SGF
 Mg 1 +2. 4a 0.0 0.0 0.0
 O 1 -2. 4b 0.5 0.5 0.5
 REM M PDF 43-1022
 M Halite phase
 TEST Calc. density unusual but tolerable
 TEST NO R value given
 TEST At least one TF missing

Mg (OH)₂

1 entry selected. CC=Collection Code: ID=ID Number: [mC24]=Pearson Symbol:
 CC=61 186 CIF Pattern Structure
 ID =21185

Title Refinement of the structure of deuterated nickel hydroxide, Ni (O D)₂, by powder neutron diffraction and evidence for structural disorder in samples with high surface area.

Authors Greaves, C.; Thomas, M.

Reference Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte (1967) **1967**, 137-143 XRef
 Acta Crystallographica B (1986) **42**, 51-55

Compound **Mg (O H)₂** - Magnesium hydroxide [hP5]

Cell 3.142(1), 3.142(1), 4.766(2), 90., 90., 120.
 P3-M1 (V=40.75)

Remarks

Mg1 (1a) 2	0	0	0	0 1
O1 (2d) -2	0.3333	0.6667	0.22167(7)	0 1
H1 (2d) 1	0.3333	0.6667	0.4303(12)	0 1

Atom (site) Oxid.

U11, U22, U33, U12, U13, U23

Mg1 (1a) 2	0.0(3)	0.0(3)	0.27(18)	0.0(3)	0 0
O1 (2d)-2	0.2(2)	0.2(2)	0.9(2)	0.1(2)	0 0
H1 (2d)	2.9(4)	2.9(4)	0.9(2)	1.45(40)	0 0

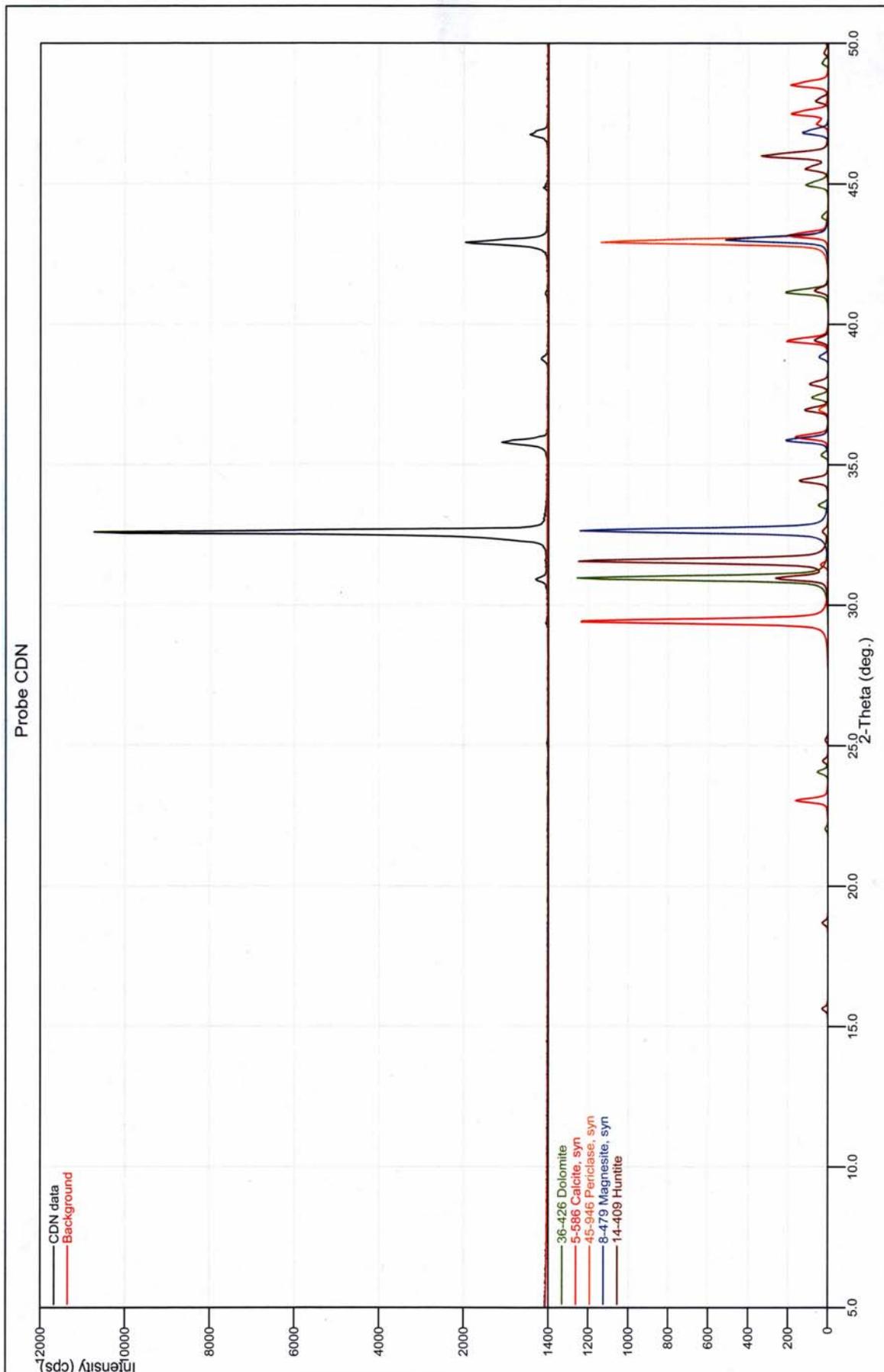


Bild 8 – 41: XRD-Untersuchung von Magnesit aus Kanada

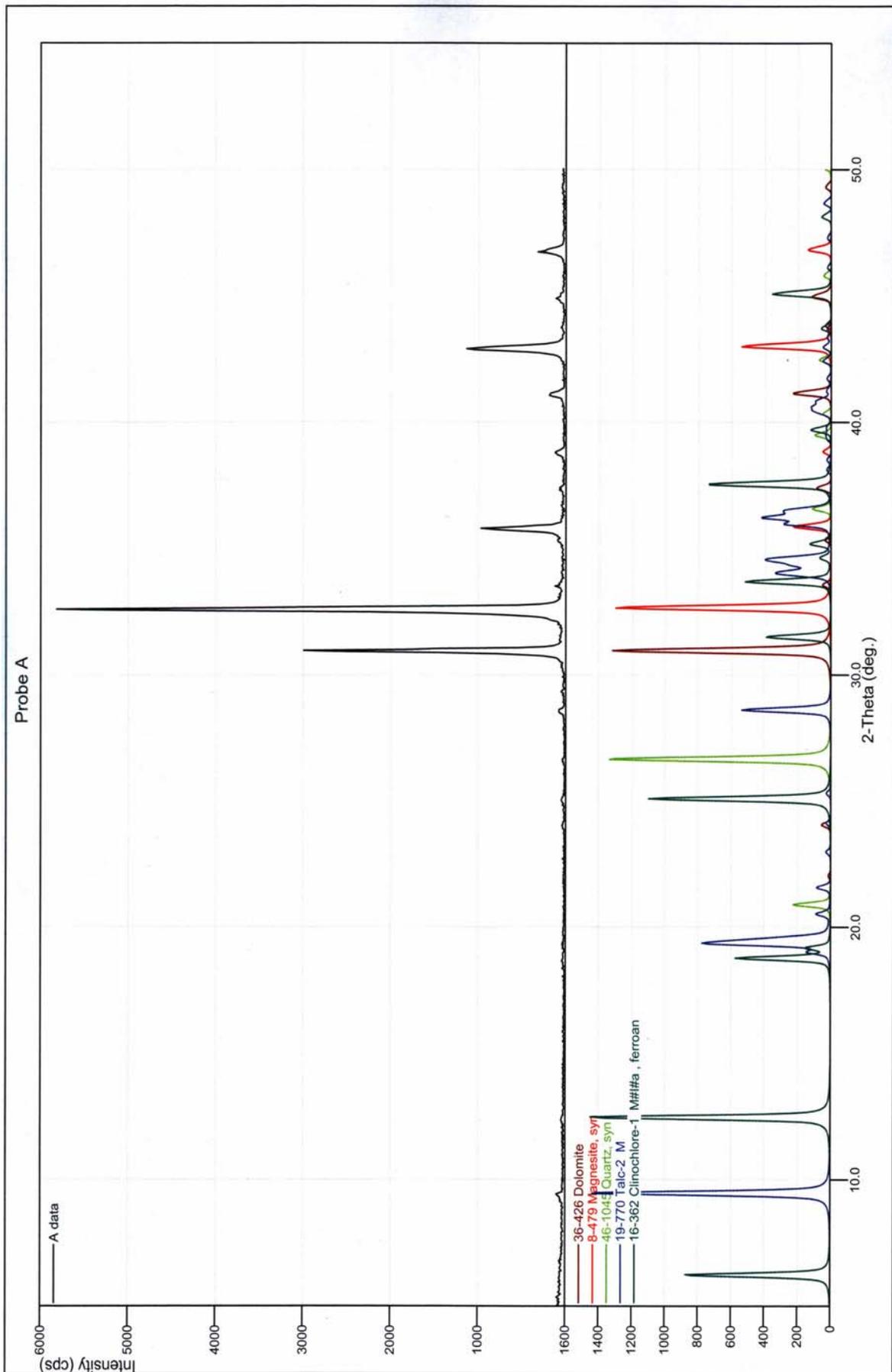


Bild 8 – 42: XRD-Untersuchung von Magnesit aus Öster-

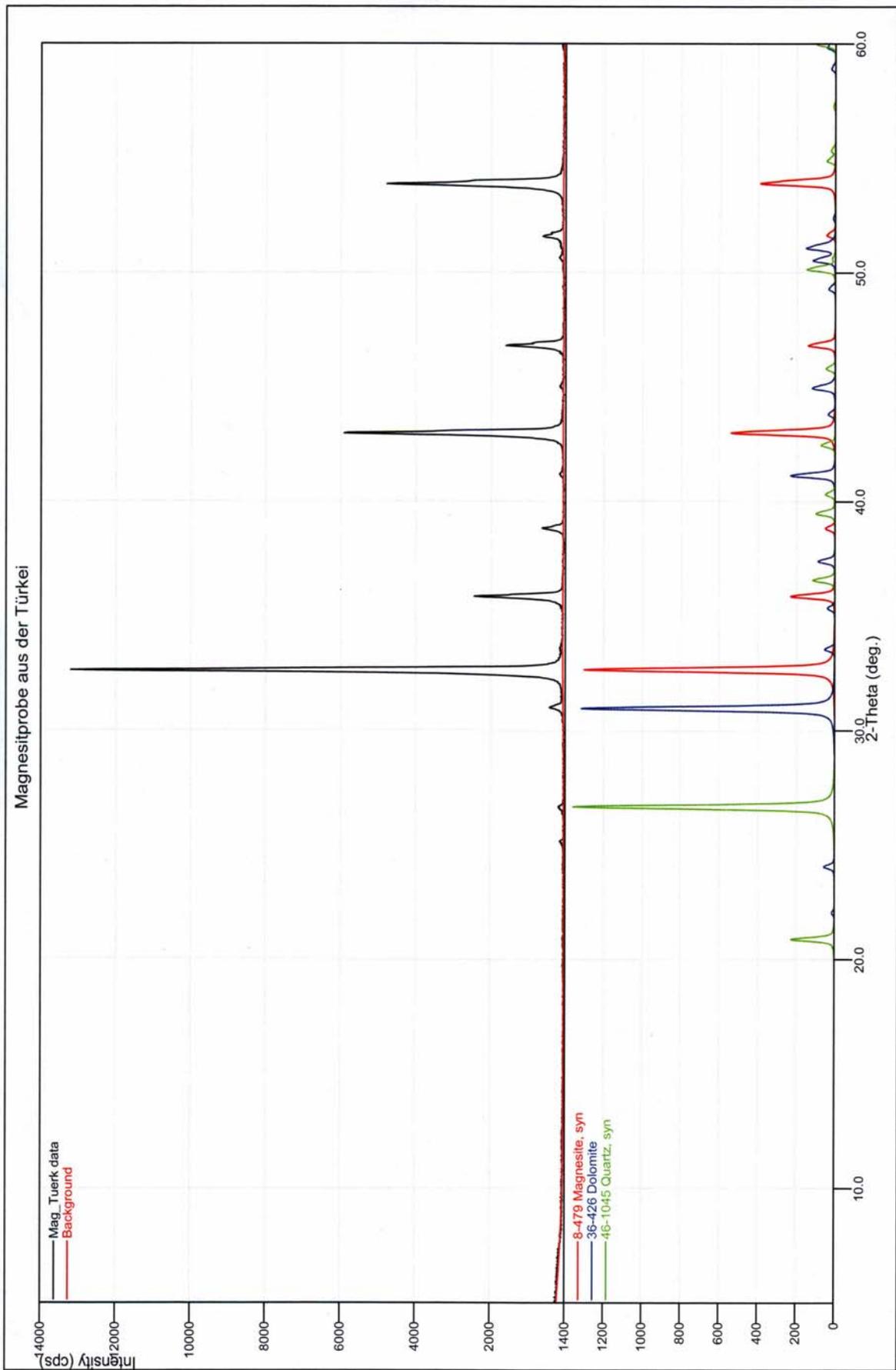


Bild 8 – 43: XRD-Untersuchung von Magnesit aus der Tür-

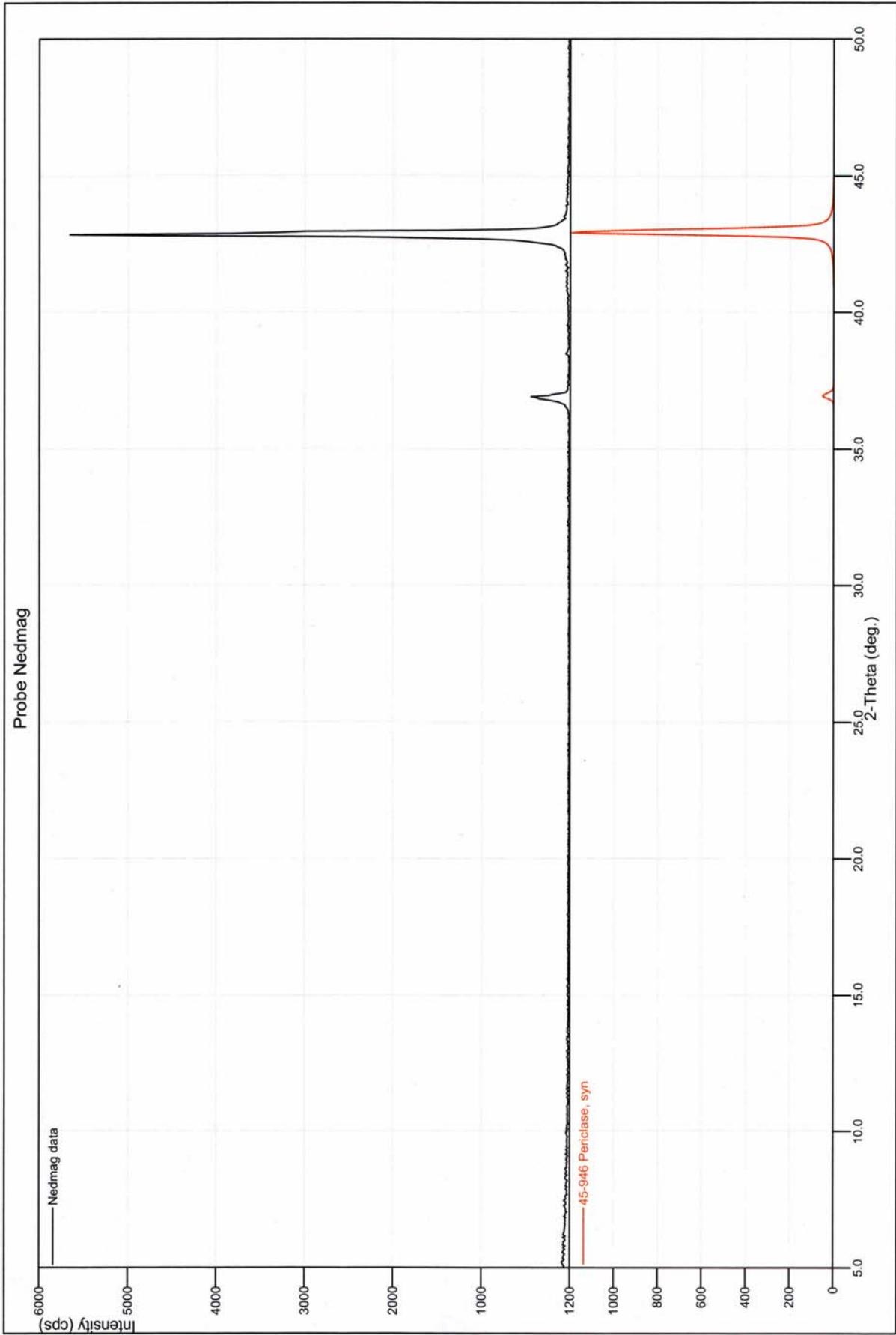


Bild 8 – 44: XRD-Untersuchung von Ned-

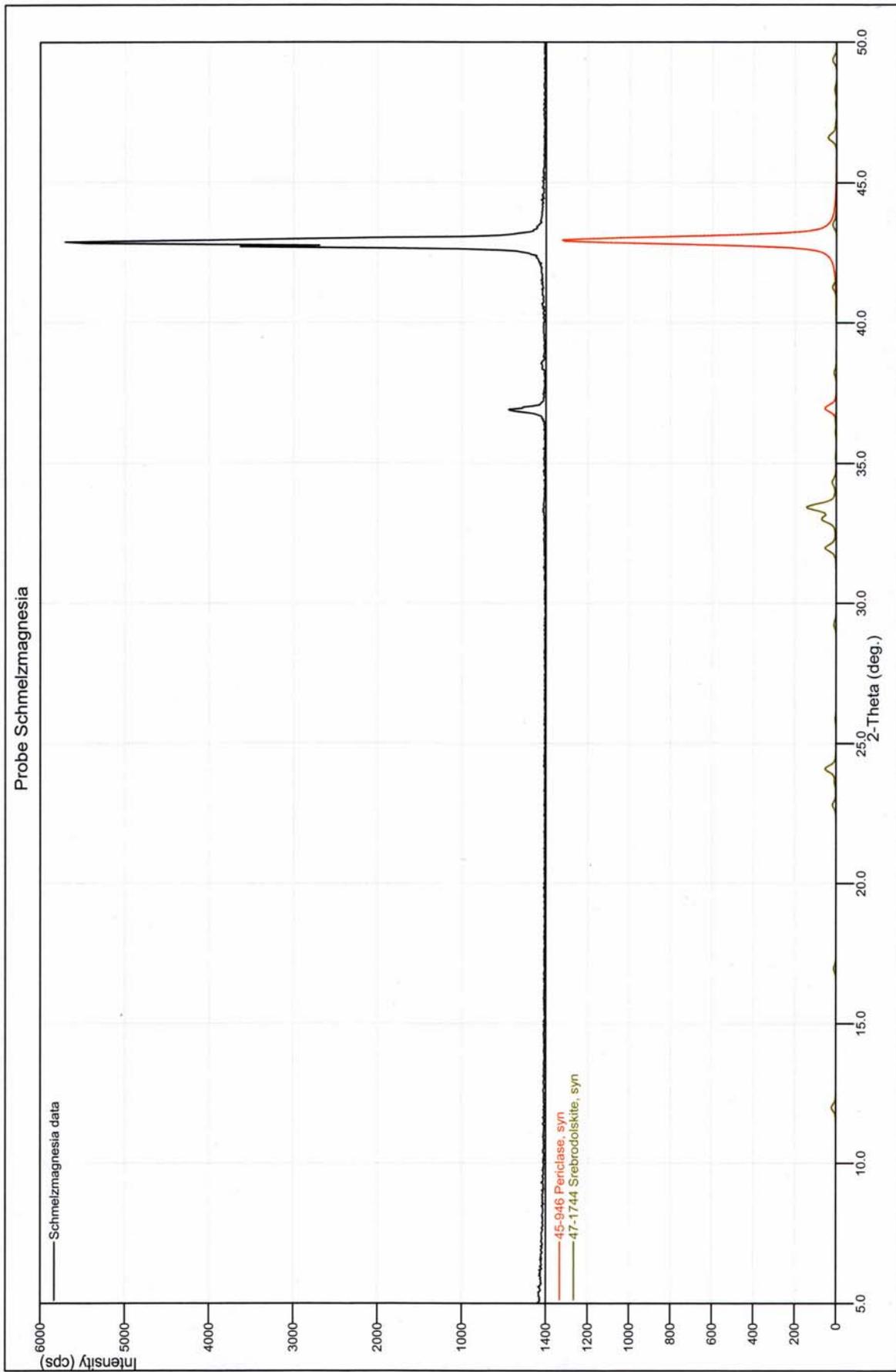


Bild 8 – 45: XRD-Untersuchung von Schmelzmagne-

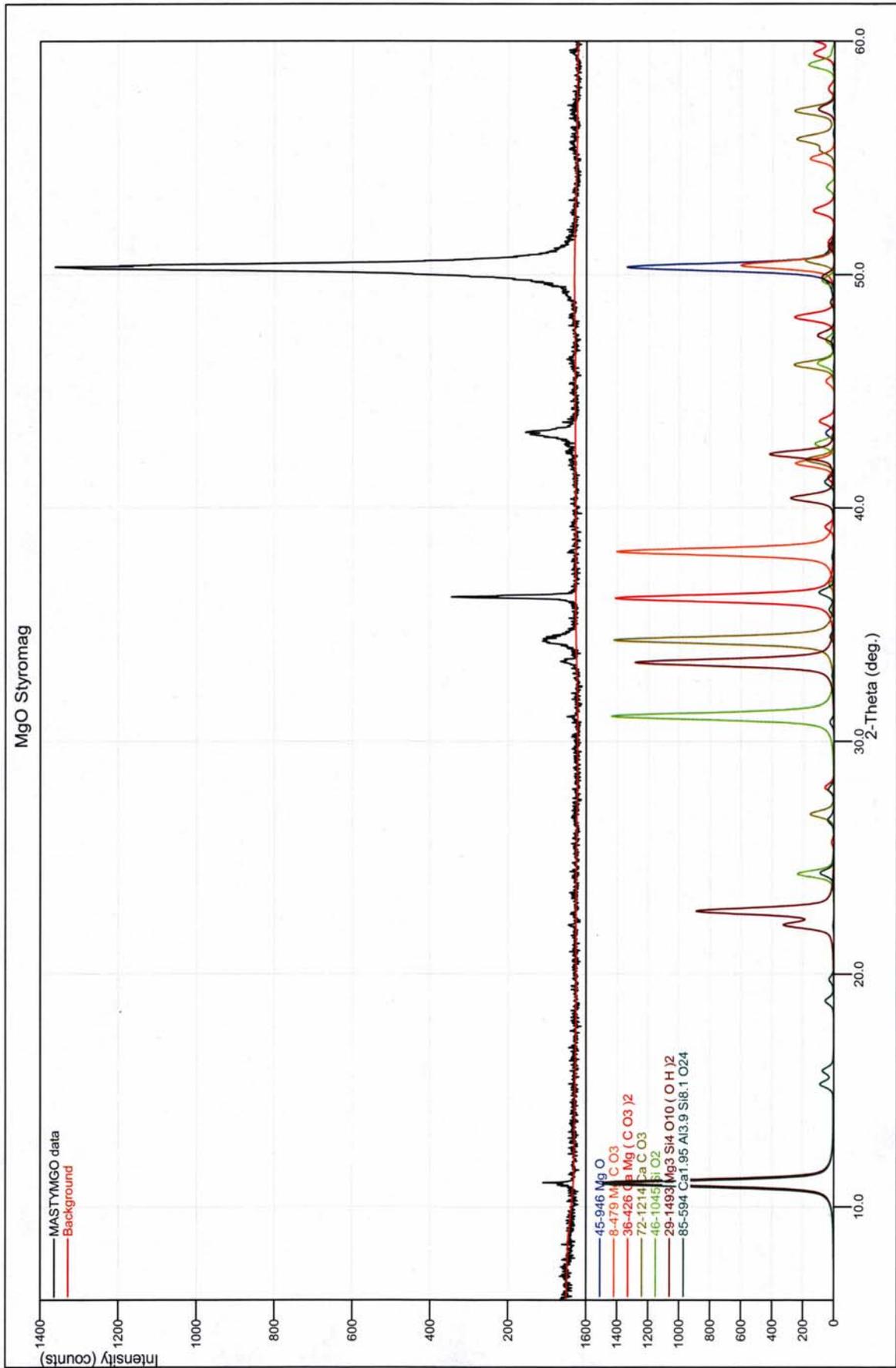


Bild 8 – 46: XRD-Untersuchung von Styromag

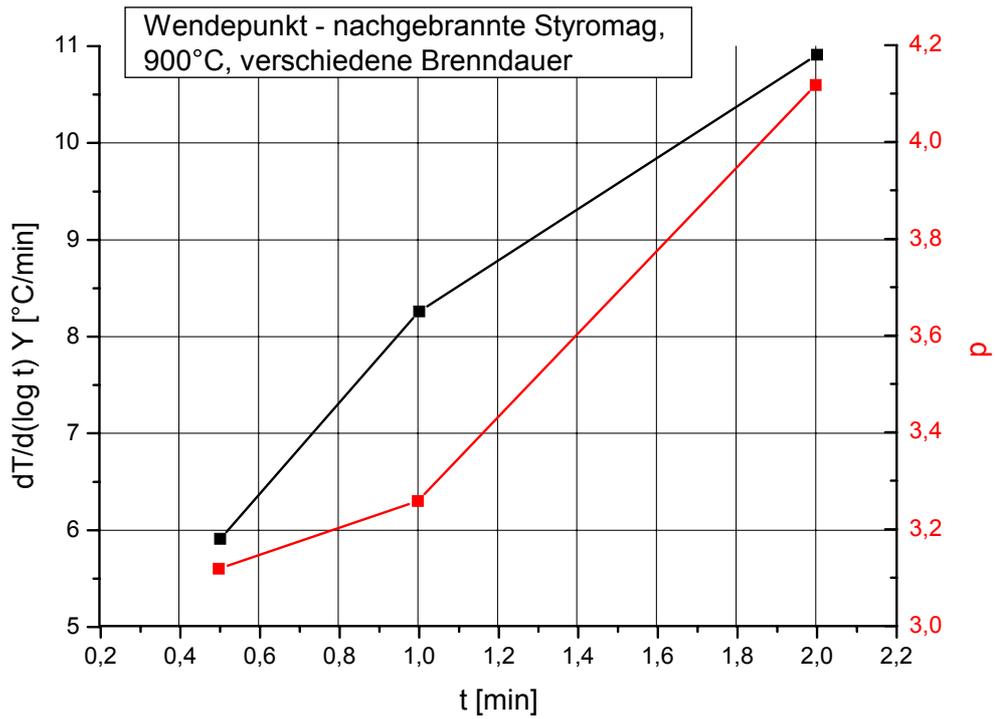


Bild 8 – 47: Wendepunkt von nachgebrannten Styromag-Proben, 900°C, verschiedene Brennregime

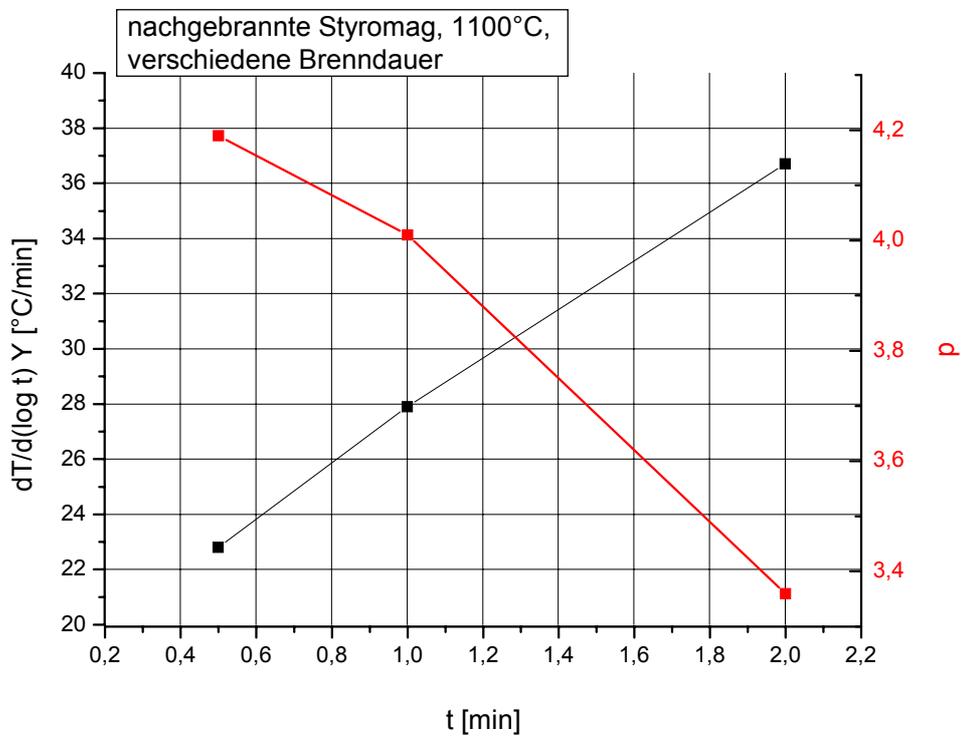


Bild 8 – 48: Wendepunkt von nachgebrannten Styromag-Proben, 1100°C, verschiedene Brennregime

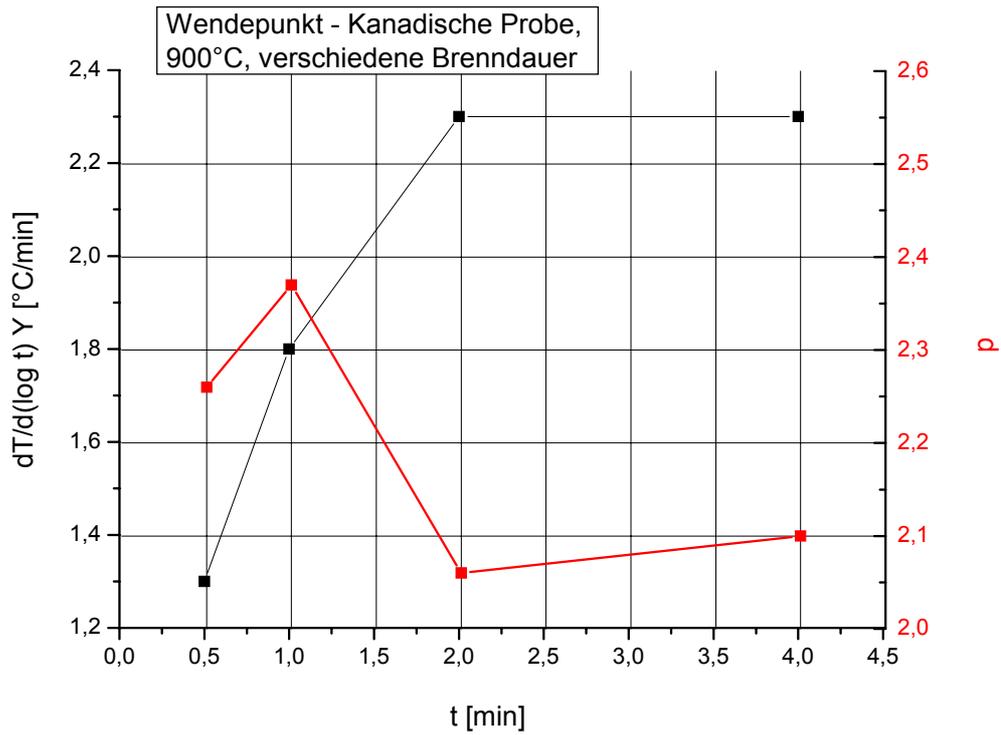


Bild – 49: Wendepunkt von kanadischen Proben, 900°C, verschiedene Brennregime

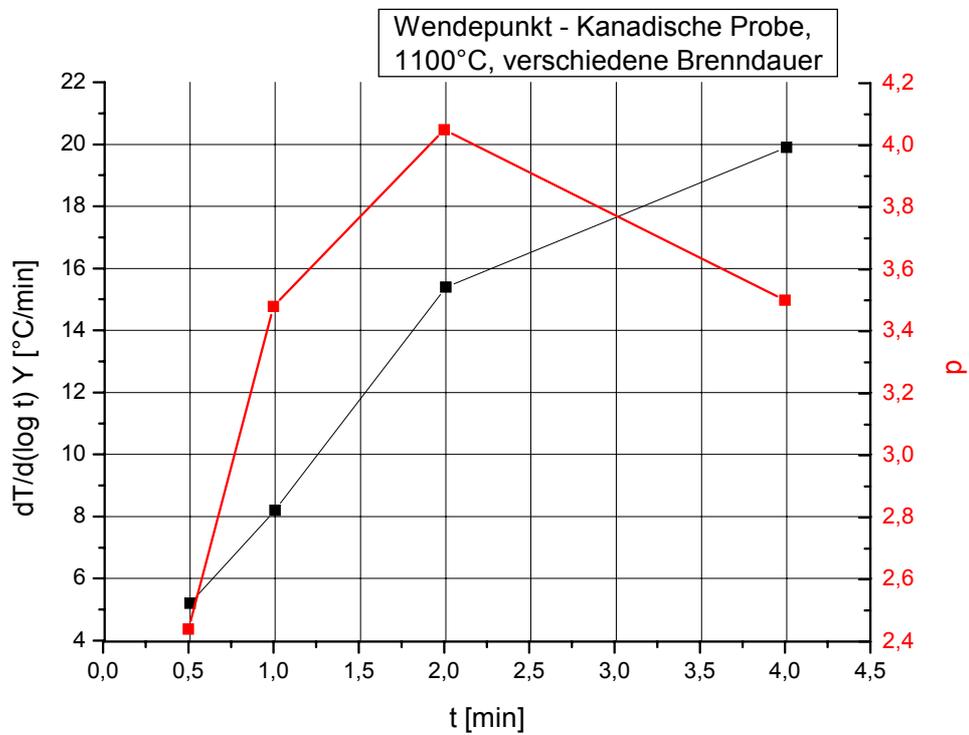


Bild 8 – 50: Wendepunkt von kanadischen Proben, 1100°C, verschiedene Brennregime

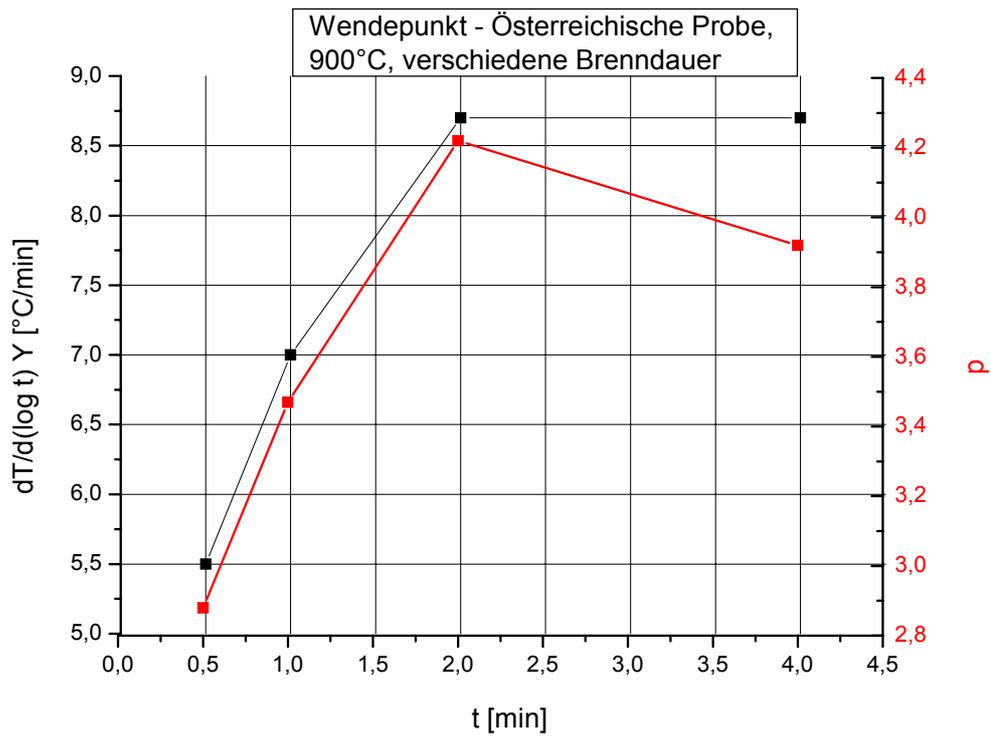


Bild 8 – 51: Wendepunkt von österreichischen Proben, 900°C, verschiedene Brennregime

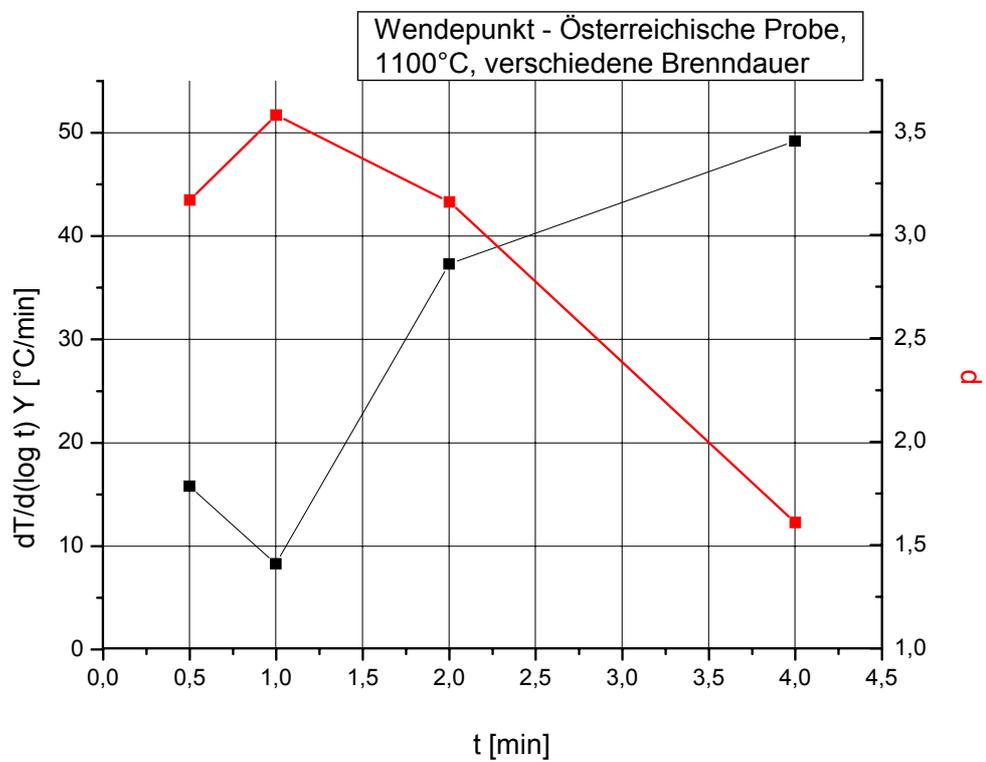


Bild 8 – 52: Wendepunkt von österreichischen Proben, 1100°C, verschiedene Brennregime

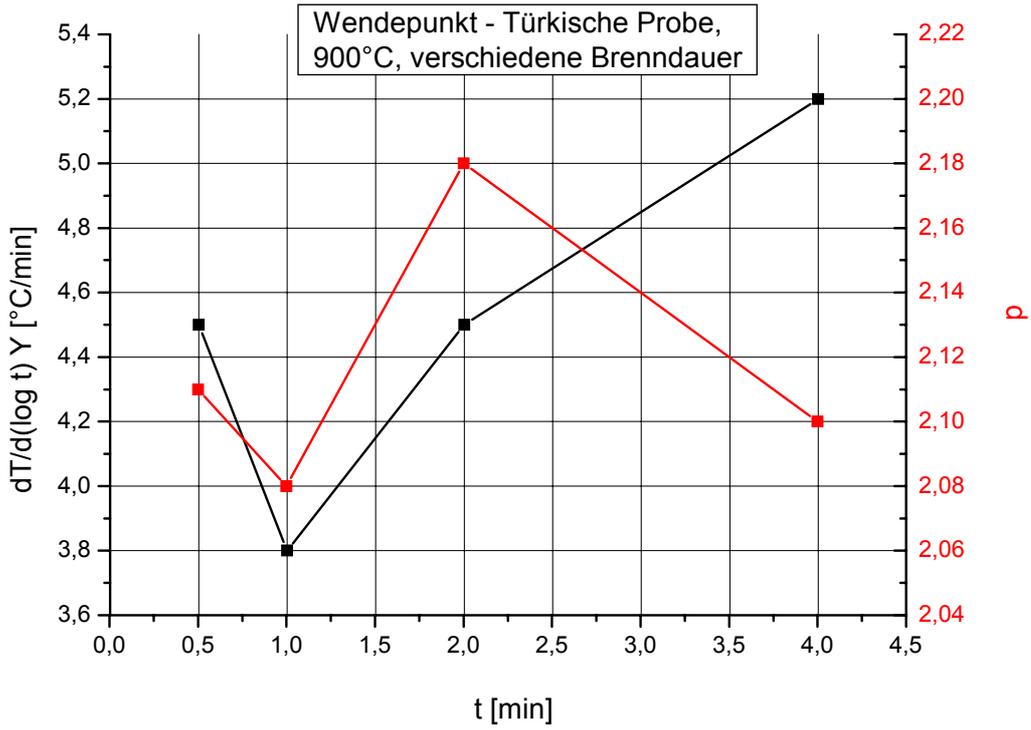


Bild 8 – 53: Wendepunkt von türkischen Proben, 900°C, verschiedene Brennregime

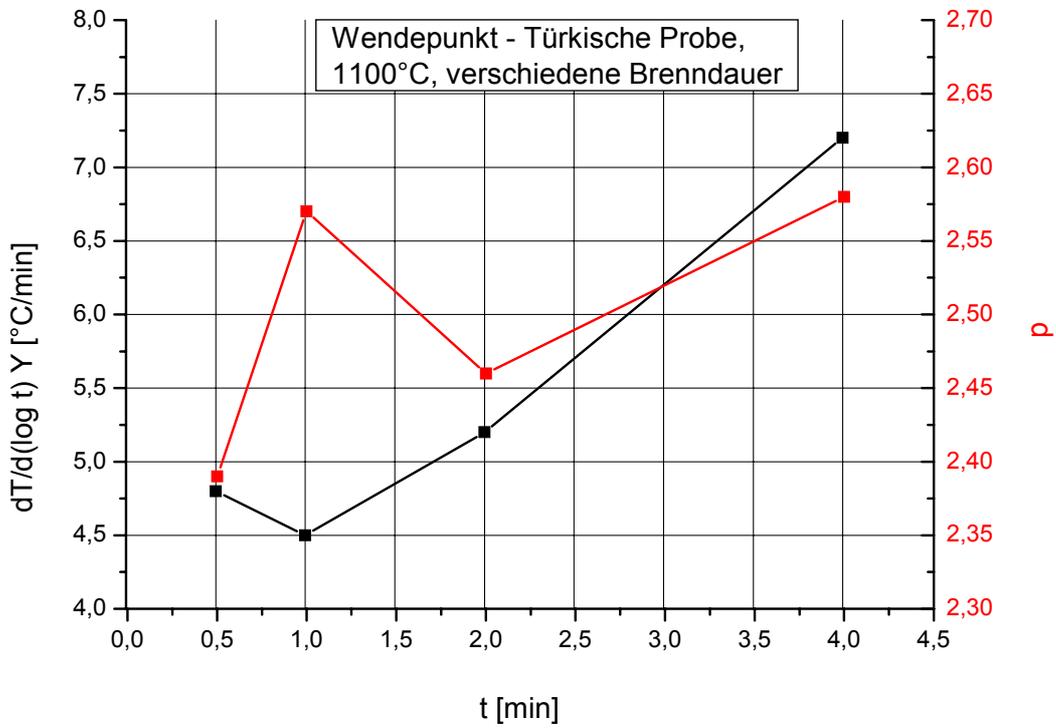


Bild 8 – 54: Wendepunkt von türkischen Proben, 1100°C, verschiedene Brennregime

Lebenslauf

Name	Bonar Tua Halomoan Marbun	
Geburtsort, -datum	Jakarta, 22.12.1975	
Familienstand	ledig	
Staatsangehörigkeit	indonesisch	
Schulbildung	1981 – 1987	Grundschule in Jakarta
	1987 – 1990	Mittelschule in Jakarta
	1990 – 1993	Gymnasium in Jakarta
Studium	1994 – 1999	Erdöl- und Erdgastechnik, Institut Teknologi Bandung (ITB), Bandung mit dem Abschluß als Diplomingenieur für Erdöl- und Erdgastechnik
Betriebspraktikum	1997 – 1998	Refrigeration System bei ARCO, Indonesien
	1998 – 1999	Underbalanced Drilling bei Mobil Oil, Indonesien
Beruf	2000 – 2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Erdöl- und Erdgastechnik der TU Clausthal
	2002 – 2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal