

Mechanismus und Beeinflussung von Trockenausblühungen aus Kalziumsulfat bei der Konvektionstrocknung von Ziegelrohlingen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. (FH) Dirk Deppe
geb. am 16.05.1975 in Nordhorn

genehmigt durch die Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Eckehard Specht
Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h. c. Lothar Mörl
Dr.-Ing. Karsten Junge

Promotionskolloquium am: 14.07.2005

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit im Institut für Ziegelforschung Essen e.V. (IZF).

Großer Dank gilt den Herren Prof. Dr.-Ing. habil. Eckehard Specht und Dr. Junge, Leiter des IZF, die mir den Weg zur Promotion ermöglicht haben. Somit danke ich Herrn Prof. Specht herzlich für die bereitwillige Übernahme des Gutachtens, seine stetige Unterstützung rund um die Arbeit, die lehrreichen Diskussionen und die wertvollen Anregungen bei der Durchsicht der Arbeit. Ganz besonders danken möchte ich Herrn Dr. Junge, der mich stets motiviert sowie großzügig gefördert und unterstützt hat und mir großen Freiraum zum eigenverantwortlichen Handeln eingeräumt hat. Ich danke Herrn Dr. Junge von Herzen für seine große Hilfsbereitschaft bei auftretenden Problemen, unsere zahlreichen anregenden Diskussionen und dafür, dass er jederzeit sein umfangreiches Fachwissen bereitwillig weitergegeben hat.

Ebenfalls herzlich danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Lothar Mörl für sein großes Interesse an der Arbeit sowie für seine wertvollen fachlichen und hilfreichen nichtfachlichen Ratschläge.

Ferner danke ich den Herren Prof. Specht und Prof. Mörl sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Jürgen Schmidt dafür, dass sie mich, als Fachhochschulabsolventen, zur Erlangung der Promotionsvoraussetzungen so selbstverständlich unterstützt haben. Mit viel Ausdauer brachte Prof. Specht mir die Wärme- und Stoffübertragung sowie die Verbrennungstechnik nahe. Prof. Mörl erweiterte meine Kenntnisse in der Trocknungstechnik, und Prof. Schmidt führte mich in das Fachgebiet der technischen Thermodynamik ein. Großer Dank gilt nochmals Dr. Junge, der mir bei der Vorbereitung auf die jeweiligen Prüfungen ein großartiger und geduldiger Lehrer war.

Für die humorvolle und beruhigende Art bei der Führung des Prüfungsvorsitzes danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Evangelos Tsotsas.

Als externer Doktorand an der Universität Magdeburg war es dank der freundlichen und offenen Art der genannten Professoren und vieler weiterer Mitarbeiter der Universität stets eine Freude die lange Reise nach Magdeburg auf sich zu nehmen.

Weiterhin danke ich meiner ehemaligen Arbeitskollegin und Bürogefährtin Frau Dr. Uta Telljohann, die mir in zahlreichen Gesprächen eine fachlich-kompetente Stütze war. Großer Dank gilt meinem ehemaligen Arbeitskollegen und Freund Herrn Dipl.-Ing. Michael Ruppik für seine hilfreichen Anregungen und seine moralische Unterstützung. Frau Daniela Enders danke ich für ihre umfangreiche Hilfe bei der Durchführung von Versuchen. Mein herzlicher Dank richtet sich an alle Angestellten des IZF, da jeder dazu beigetragen hat, dass diese Arbeit erfolgreich abgeschlossen werden konnte.

Abschließend möchte ich meinen Eltern danken, dass sie mir eine umfangreiche Ausbildung ermöglicht haben und mich immer unterstützend begleitet haben.

Kurzreferat

Viele Ziegelwerke, die Dachziegel, Vormauerziegel, Klinker und Pflasterziegel, keramische Fassadensteine, Blumentöpfe oder andere Produkte herstellen, deren Oberflächen im Gebrauchszustand sichtbar sind, leiden darunter, dass es bei der Trocknung ihrer Rohlinge zu Auskristallisationen von Kalziumsulfat kommt. Dieses ist nach dem Brand als nicht entfernbarer grau-weißlicher Belag deutlich erkennbar und führt dazu, dass solche Ziegel nicht verkauft werden können.

Bisher begegnet man diesem Problem wirksam mit der Zugabe von Bariumkarbonat. Dieses ist teuer und kann sich bei üblichen Zugabemengen erheblich auf die Herstellungskosten auswirken. Die Erfahrung zeigt, dass es trotz hoher Kostenaufwendungen zu gelegentlich auftretenden Trockenausblühungen kommt. Es besteht der Verdacht, dass unterschiedliche Trocknungsbedingungen von großem Einfluss auf die Entstehung von Trockenausblühungen sind. Eine Systematik kann hierbei jedoch bisher nicht festgestellt werden.

Es ist daher das Ziel der hier vorgestellten Forschungsmaßnahme, die Ursachen von Trockenausblühungen zu ergründen und das Zusammenspiel zwischen der Konvektion des Anmachwassers zur Rohlingsoberfläche - dem eigentlichen Trocknungsvorgang - und der diesem Konvektionsstrom entgegengerichteten Diffusion von Kalziumsulfationen zu analysieren, in ein mathematisches Modell zu fassen und ein Computerprogramm zur Simulation der Ausblühvorgänge zu erstellen.

Mit Hilfe des mathematischen Modells gelingt es, den Einfluss der Trocknungsbedingungen auf die Entstehung von Ausblühungen konkret zu erfassen und die zu erwartenden Ausblühmengen berechenbar zu machen. Zur Überprüfung des entwickelten mathematischen Modells wird auf betrieblich genutzte Ziegelrohstoffe zurückgegriffen, anhand derer sich eine gute Praxistauglichkeit nachweisen lässt.

Die Ergebnisse von Labormessungen und Computersimulation zeigen, dass sich nur ein vergleichsweise kleiner Anteil des im Rohling enthaltenen Kalziumsulfates als frei beweglich erweist und daher zur Trockenausblühung beitragen kann. Für diesen Anteil besteht eine scharf ausgeprägte Abhängigkeit der Ausblühneigung von den verfahrenstechnischen Trocknungsbedingungen, der man mit örtlich und zeitlich vergleichmäßigten und dem Rohstoff und der Rohlingsgeometrie angepassten Trocknungsbedingungen wirkungsvoll begegnen kann.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Problemstellung	5
2 Stand der Technik und der wissenschaftlichen Forschung	8
2.1 Trocknung als Teilprozess der Ziegelherstellung	8
2.2 Ton und Tonminerale	14
2.2.1 Ton als Hauptrohstoff für die Ziegelherstellung	14
2.2.2 Aufbau der Tonminerale	14
2.2.3 Pyritthaltige Tone	19
2.2.4 Verhalten von Tonmineralen gegenüber Wasser	19
2.3 Einfluss der Feuchteleitfähigkeit auf Schwindungsfortschritt und Trocknungsverlauf	23
2.3.1 Bedeutung des Feuchteleitkoeffizienten	23
2.3.2 Modell der Feuchteleitung	24
2.3.3 Berechnungsgleichungen des ersten und zweiten Trocknungsabschnittes	29
2.3.4 Mathematische Simulation der Trocknung von Ziegelrohlingen	34
3 Entstehung von Trockenausblühungen	37
3.1 Wasserlösliche Salze im Anmachwasser des Ziegelrohlings	37
3.2 Kalziumsulfat als Hauptverursacher von Trockenausblühungen	38
3.3 Mobilität von Ionen des Kalziumsulfates in Ziegelrohlingen	44
3.4 Vermeidung von Trockenausblühungen	49
4 Mathematisches Modell	51
4.1 Bewegung von gelöstem CaSO_4 in Ziegelrohlingen und Auskristallisation an der Rohlingsoberfläche	51
4.2 Rechenprogramm zur mathematischen Simulation	56
4.2.1 Prinzip und Stabilität	56
4.2.2 Rechenergebnisse	57
5 Versuchsergebnisse und Vergleich zwischen errechneten und gemessenen Daten	63
5.1 Beschreibung der Versuchsanlage	63
5.2 Untersuchte Betriebsmassen und Versuchsbedingungen	65
5.3 Ermittlung der Ausblühmenge	67
5.4 Versuchsergebnisse	72
5.4.1 Trocknungsversuche	72

5.4.2 Ermittlung des Feuchteleitkoeffizienten	73
5.4.3 Einfluss der Kalziumsulfatbeladung im Rohstoff	78
5.4.4 Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit	79
5.4.5 Einfluss der Rohlingstemperatur	87
5.4.6 Einfluss der Feuchteleitfähigkeit	88
6 Auswirkung von Parametervariationen auf die Ausblühmenge	91
6.1 Parameter	91
6.2 Ausblühung in Abhängigkeit von der Plattendicke bei Variation der weiteren Einflussgrößen	92
6.3 Ausblühung in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit bei Variation der weiteren Einflussgrößen	100
6.4 Einfluss der Feuchteleitfähigkeit	107
6.5 Beispiel für trockenungstechnische Maßnahmen zur Verminderung oder Vermeidung von Trockenausblühungen	109
6.6 Industrielle Nutzung von Vermeidungsstrategien in älteren Trocknungsanlagen der Ziegelindustrie	114
7 Zusammenfassung	118
8 Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	120
9 Literatur	122

1 Einleitung und Problemstellung

Befindet sich gelöstes Kalziumsulfat im Wasser von zu trocknenden Ziegelrohlingen, so kommt es in vielen Fällen zu sogenannten Trockenausblühungen, weil die im Wasser enthaltenen Ionen mit diesem zur Rohlingsoberfläche transportiert werden, dort - weil das Wasser verdunstet - die Löslichkeitsgrenze überschreiten und auskristallisieren. Hierdurch entsteht eine grau-weiße Ablagerung, die zwar an den trockenen Rohlingen kaum zu sehen ist, direkt nach dem Brand jedoch sehr deutlich als heller Grauschleier die eigentliche Ziegelfarbe überdeckt. Die so entstandene Trockenausblühung ist nicht zu verwechseln mit Scherben- bzw. Mauerwerksausblühungen, die erst entstehen, wenn ein nach dem Ziegelbrand nicht verfärbter, roter Ziegel Wasser aufnimmt, dieses verdunstet und damit lösliche Salze an die Oberfläche transportiert werden, welche sich dort ablagern. Scherbenausblühungen sind in den meisten Fällen entfernbar. Trockenausblühungen hingegen sind in die Ziegeloberfläche „eingebrennt“ und führen dazu, dass die davon betroffenen Ziegel nicht mehr verkaufsfähig sind. Hierdurch entsteht den Ziegeleien wirtschaftlicher Schaden.



Bild 1: Trockenausblühungen in unterschiedlicher Intensität im Vergleich zur ausblühungsfreien Oberfläche des oberen rechten Probeziegels

Bei Trockenausblühungen handelt es sich um eine optische Beeinträchtigung. In technischer Hinsicht sind die betroffenen Vormauer- und Dachziegel sowie ähnliche

Ziegeleiprodukte einwandfrei. Bild 1 zeigt die durch diesen Effekt entstehenden Oberflächenverfärbungen anhand von vier Versuchsziegeln. Die Entstehung dieses Effektes lässt sich eindeutig auf die Trocknung der Ziegelrohlinge eingrenzen. Deutlich sichtbar werden die Trockenausblühungen jedoch erst nach dem Ziegelbrand.

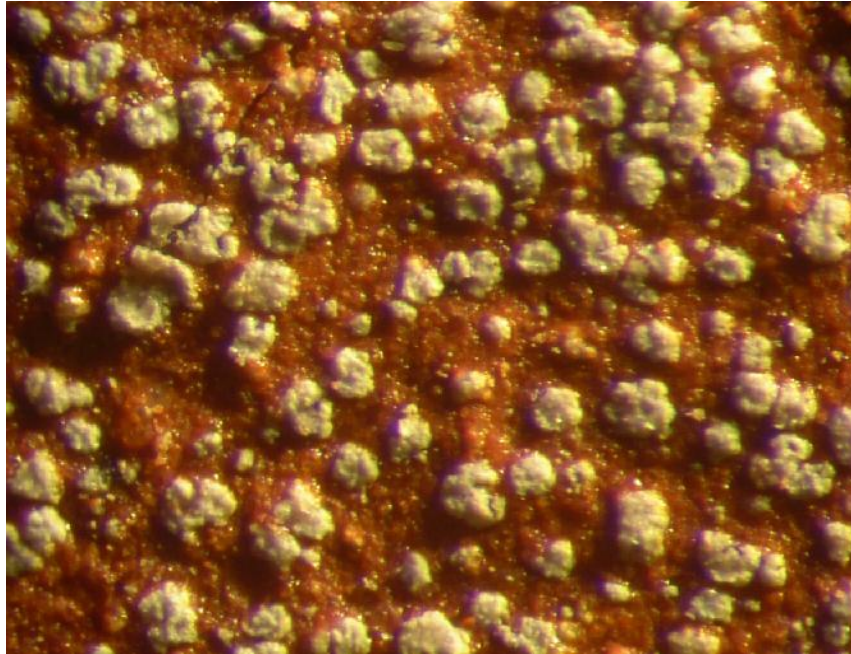


Bild 2: Detailansicht der Ziegeloberfläche mit Trockenausblühungen (Bildbreite etwa 1 mm)

Bisher begegnet man diesem Problem wirksam mit der Zugabe von Bariumkarbonat. Dieses ist teuer und kann sich bei üblichen Zugabemengen von 0,15 bis 0,5 Massenprozent erheblich auf die Herstellungskosten auswirken. Deshalb streben die Ziegeleien möglichst geringe Zugabemengen an. Die Erfahrung zeigt, dass es trotz hoher Kostenaufwendungen zu gelegentlich auftretenden Trockenausblühungen kommt. Als Grund dafür werden meist Schwankungen des Rohstoffs angenommen. Ferner besteht der Verdacht, dass unterschiedliche Trocknungsbedingungen von großem Einfluss auf die Entstehung von Trockenausblühungen sind. Außerdem zeigen Praxiserfahrungen, dass die Konzentration von Kalziumsulfat im Rohstoff nur einen sehr eingeschränkten Hinweis darauf liefert, in welchem Umfang und ob überhaupt mit der Ausbildung von Trockenausblühungen zu rechnen ist. Mikroskopische Aufnahmen der Ziegeloberfläche lassen erkennen, dass es sich bei Trockenausblühungen keinesfalls um eine gleichmäßige Belegung der Oberflächen mit einem hellen Mineralstoff handelt, sondern dass sie nach Bild 2 aus vulkanähnliche Hügel mit einem in der Mitte erkennbaren Loch bestehen. Dieses lässt dar-

auf schließen, dass die das Wasser bei der Rohlingstrocknung an die Oberfläche transportierenden Poren an ihren Austrittsöffnungen von auskristallisiertem Kalzi-
umsulfat umgeben sind.

Vor ca. 40 Jahren hat sich bereits Schmidt [1-6] mit dem Thema der Trockenausblühungen beschäftigt. Er fand heraus, dass Hauptverursacher Kalzi-
umsulfat ist, welches sich aus im Rohstoff vorhandenen Sulfiden und Kalk bildet. Des Weiteren
diskutierte er Vermeidungsstrategien, wie beispielsweise die Zugabe von Barium-
karbonat. Außerdem vermutete er einen Einfluss der Trocknung und stellte fest,
dass zur Verminderung von Trockenausblühungen eine schnellere Trocknung von
Vorteil sei, da dadurch eine größere Menge Wasser im Innern des Rohlings ver-
dunstete und weniger gelöste Salze an die Oberfläche transportiert würden. Dieses
steht im Widerspruch zu Erkenntnissen von Pauls und Telljohann [7], die heraus-
fanden, dass langsamere Trocknungsgeschwindigkeiten, aber auch höhere Roh-
lingstemperaturen zu schwächeren Ausblühererscheinungen führten, bzw. Ratzen-
berger [8], der davon ausgeht, dass Trockenausblühungen verstärkt dort auftreten,
wo die Trocknungsgeschwindigkeit am höchsten ist. Dieser weist zudem auf den
Kolloidcharakter der Tonminerale und deren Einfluss auf die gelösten Ionen hin.
Auch van Wijck [9] konnte in Versuchen eine Zunahme der Trockenausblühungen
mit der Trocknungsgeschwindigkeit feststellen und weist des Weiteren auf die
Schwierigkeit hin, die Salzkonzentration im Porenwasser von Ziegeltonen zu
bestimmen.

Aufgrund dieser Widersprüche und der Unklarheiten hinsichtlich der Entstehung
von Trockenausblühungen ist es unumgänglich, den Stand der Technik und Wis-
senschaft zu den Transportvorgängen des Wassers im trocknenden Rohling und
zur Wechselwirkung zwischen tonigen Rohstoffkomponenten und dem im feuchten
Rohling enthaltenen Anmachwasser sowie den darin gelösten Ionen des Kalzi-
umsulfates genau zu analysieren. Auf dieser Basis lassen sich dann Schlussfolgerun-
gen für die Entwicklung eines die Entstehung von Trockenausblühungen beschrei-
benden mathematischen Modells ziehen.

Erst in jüngster Zeit wurden in einer umfänglichen Forschungsarbeit [10, 11] die
Mechanismen herausgefunden, die den Wassertransport innerhalb des trocknen-
den Ziegelrohrlings hervorrufen und einer mathematischen Beschreibung zugänglich
machen. Aufbauend auf dem hierzu entwickelten mathematischen Modell gelingt es
nun, auch die Ursachen der Trockenausblühungen konkret zu erfassen und den
Entstehungsvorgang berechenbar zu machen.

2 Stand der Technik und der wissenschaftlichen Forschung

2.1 Trocknung als Teilprozess der Ziegelherstellung

Ziegel sind Massenprodukte, die aus tonigen Rohstoffen in unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt werden und als Rohlinge ihre Bildsamkeit den rheologischen Eigenschaften von Ton-Wassergemischen verdanken. Zur Ziegelherstellung benutzt man Rohstoffmischungen, in denen der Anteil sogenannter Tonminerale etwa zwischen 10 und 40 % liegt. Weniger plastische Rohstoffe werden meistens für die Herstellung von Vollziegeln und einfachen Lochziegeln verwendet, die plastischeren für Ziegeleiprodukte mit dünnwandigen Strukturen und für Dachziegel. Die Rohstoffe stammen überwiegend aus betriebseigenen und nahe gelegenen Lagerstätten; zum Teil setzt man auch Fremdtone ein. Der abgebaute grubenfeuchte Rohstoff wird häufig eine Zeit lang zur Bevorratung, Mischung verschiedener Tonsorten und gleichmäßiger Durchfeuchtung im Sumpfhaus oder Maukturm gelagert. Beim Mauken werden Agglomerate aufgeschlossen. Gleichzeitig können chemische und biologisch-bakterielle Prozesse ablaufen [12].

Die Aufbereitung der Rohstoffe beginnt meistens im sogenannten Kollergang, in dem eine grobe Vorzerkleinerung vorgenommen wird. Hieran schließt sich eine Feinzerkleinerung im Walzwerk an, bei der die maximale Korngröße auf beispielsweise 1 mm eingestellt wird. Zur weiteren Homogenisierung dienen in der Keramik übliche Aggregate, wie zum Beispiel Siebrundbeschicker und Doppelwellenmischer. Auch die zum Extruder - in der Ziegelindustrie im Allgemeinen als Schneckenpresse bezeichnet - gehörende Vortriebsschnecke sorgt für eine weitere Homogenisierung der Rohlingsmasse. Diese verlässt die Schneckenpresse durch ein Mundstück. Hierin erhält sie entweder ihre endgültige Form als beispielsweise Hochlochziegel und wird anschließend durch Abschneidedrähte auf die gewünschte Länge geschnitten, oder sie erhält eine Batzengeometrie. Diese Herstellungsvariante ist bei der Dachziegelproduktion üblich, bei der die so erzeugten Batzen durch Stempelpressen in die gewünschte Form gebracht werden. Zur Formgebung ist es erforderlich, die Masse mit so viel Wasser zu versetzen, dass sie eine Plastizität erreicht, mit der sie ohne Oberflächenfehler und möglichst texturfrei verpresst werden kann. Die hierfür erforderlichen Wassergehalte liegen je nach Rohstoff und gewünschtem Produkt meistens zwischen 17 und 30 Massenprozent bezogen auf die trockene Rohlingsmasse [12].

Bei sehr plastischen Tönen wird dem Rohstoff häufig Sand beigemischt, da sich dadurch die Trockenbruchanfälligkeit vermindern lässt [13, 14]. Diesen Vorgang nennt man Magerung, die es erlaubt, mit geringeren Anmachwassergehalten aus-

zukommen. Dieses hat den Vorteil, dass die während der Trocknung auszutreibende Wassermenge verringert werden kann, sodass sich ein niedriger Trocknungsenergiebedarf ergibt.

Die nassen Formlinge setzt man auf Latten oder sonstige Formlingsträger und fährt sie in den Trockner. Hier wird den Rohlingen die zum Formen notwendige Feuchtigkeit wieder entzogen, so dass sie für die folgenden Prozesse genügend Festigkeit besitzen und beim anschließenden Brennvorgang nicht zerstört werden. Als Trocknungsmittel wird Warmluft eingesetzt. Sie stellt die zur Verdampfung des Wassers erforderliche Energie zur Verfügung und nimmt das in den Rohlingen enthaltene Wasser in Form von Wasserdampf auf. Ziegelrohlinge trocknet man im Allgemeinen auf 0,5 bis 3,0 Massenprozent Feuchtegehalt bezogen auf die trockene Masse [15].

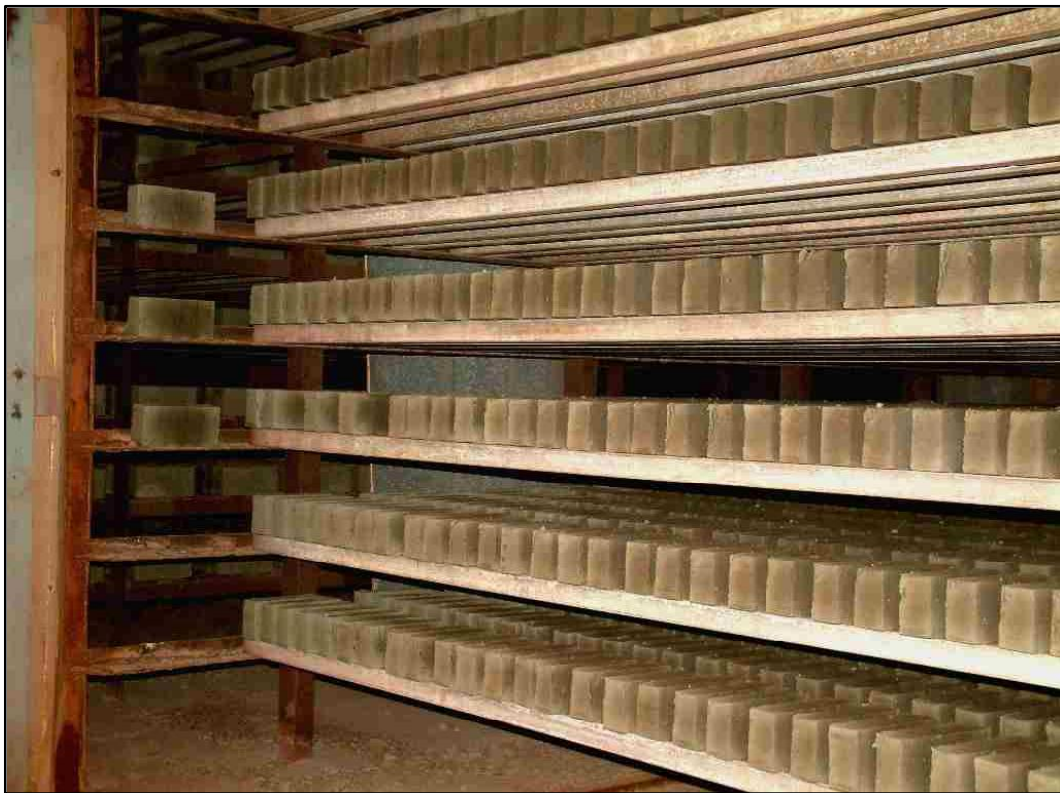


Bild 3: Kammertrockner mit auf Latten gesetzten Ziegelrohlingen

Zur Trocknung werden am häufigsten die in [Bild 3](#) gezeigten Kammertrockner eingesetzt. Die Trockner werden periodisch beschickt und entleert. Meistens sind so viele Trockenkammern vorhanden, dass sich näherungsweise ein kontinuierlicher Betrieb ergibt. Die Formlinge werden dem Trockner mit Absetzwagen oder Schiebebühne zugeführt. Die Belüftung geschieht durch ventilatorbewegte Umluft, die die

Kammern reversierend in wechselnder Richtung durchbläst. Außerdem sind Einrichtungen wie Schlitzdüsen oder Lüftersäulen vorhanden, die für eine sehr intensive Luftbewegung innerhalb der Kammern sorgen.

In der Regel wird im Energieverbund mit dem Brennofen der Ziegelei getrocknet. Falls die Verbundenergie nicht ausreicht, um die Trocknerluft aufzuheizen, sind Zusatzbrenner vorhanden. Des Weiteren gibt es Frischluftzuführungen und eventuell auch Dampfblasungen, um den gewünschten Luftzustand einstellen zu können. Aus energetischen Gründen wird in manchen Fällen feuchte Kammerabluft mit Frischluft gemischt und anderen Kammern als Umluft zur Verfügung gestellt. Da der Luftzustand bei Kammertrocknern nach vorgewähltem Programm und im Allgemeinen durch Computersteuerungen regelbar ist, werden diese Anlagen vorzugsweise bei der Herstellung trocknungsempfindlicher Ziegeleiprodukte eingesetzt. Sie kommen des Weiteren immer dann zum Einsatz, wenn viele verschiedene Formate mit unterschiedlichen Trocknungseigenschaften produziert werden.

Wenn ein über längere Zeiträume immer gleichbleibendes Produkt in gleichmäßiger Leistung hergestellt wird, benutzt man bevorzugt die in Bild 4 gezeigten Durchlauf-trockner. Diese werden kontinuierlich betrieben. In ihnen wird das Gut auf Trocknerwagen durch den Trockenraum geschoben. Die Trocknungsluft wird im Gegenstrom, also entgegen der Schubrichtung der Formlinge, durch den Trockner gesogen und im Bereich der Trocknerwageneinfahrt abgesaugt. Der Trockner ist in einzelne Zonen eingeteilt, die wie Kammern mit annähernd feststehenden Klimaverhältnissen wirken und getrennt voneinander regelbar sind. Die Trocknung beginnt in einer sehr feuchten Atmosphäre bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und endet in trockener, heißer Luft. Die Temperatur der am hinteren Ende eintretenden Zuluft liegt dabei meistens zwischen 100 und 200°C. Mitunter werden Teilströme an bestimmten Orten des Trockners abgesaugt und an anderen Stellen wieder zugegeben. Luftumwälzgeräte sorgen für eine intensive Luftumwälzung und -vermischung. Eine exakte Klimasteuerung ist im Durchlauf-trockner nicht möglich. Daher benutzt man sie vorwiegend zur Trocknung wenig empfindlicher Rohstoffe. Bei kontinuierlicher Betriebsweise ist der Energiebedarf eines Durchlauf-trockners niedriger als der eines vergleichbaren Kammertrockners [10, 11].

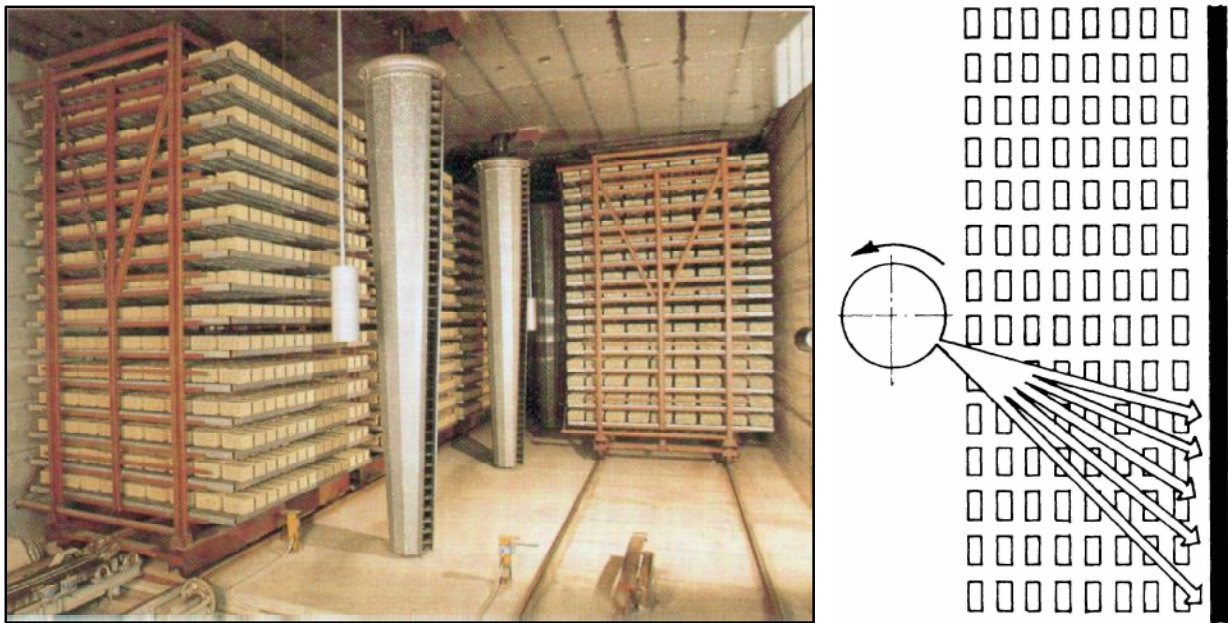


Bild 4: Durchlauftrockner mit rotierenden Lüftersäulen

Seit kurzer Zeit stehen Anlagen zur Verfügung, in denen verglichen mit den konventionellen Trocknern sehr schnell getrocknet werden kann. Bei der Schnelltrocknung ist es erforderlich, dass alle Rohlinge im Trockner gleich behandelt werden, das heißt, dass alle ihre äußeren und - bei Lochziegeln - auch inneren Oberflächen gleichmäßig und intensiv getrocknet werden. Auf diese Weise sind bei der Trocknung von Hochlochziegeln nur noch wenige Millimeter dicke Stege der überströmenden Luft ausgesetzt. Dadurch können die erforderlichen Trocknungszeiten auf eine Größenordnung von unter zwei Stunden vermindert werden. Auch bei der Dachziegeltrocknung lassen sich große Zeiteinsparungen gegenüber konventioneller Trocknung erreichen. Somit ist es gleichermaßen bei Hochlochziegeln wie bei Dachziegeln möglich, den bei konventionellen Verfahren mehrtägigen Zeitbedarf auf nur wenige Stunden zu vermindern. Vormauerziegel und Klinker sowie Pflasterziegel werden in vielen Fällen als Vollziegel produziert, bei denen allein aufgrund ihrer Abmessungen ein relativ großer Zeitbedarf für den Transport des im Innern enthaltenen Wassers an die Rohlingsoberfläche besteht. Trockenzeitvermindierungen um eine oder mehrere Größenordnungen sind bei dieser Art von Rohlingen durch die Einführung der Schnelltrocknung nicht zu erwarten. Aber auch in diesem Fall führt die Gleichmäßigkeit der Trocknungsbedingungen, also die Vermeidung von Trocknungsdifferenzen zwischen unterschiedlich gesetzten Rohlingen zu signifikanten Verminderungen der Trocknungsdauer.

Beispielhaft sei auf die Schnelltrocknung von Hochlochziegeln verwiesen. In einer hierzu eingesetzten Anlage werden die Formlinge ein- oder zweilagig auf der Schnittfläche liegend in Kassetten entsprechend Bild 5 gesetzt und vertikal mit Warmluft zwangsdurchströmt. Im Idealfall sind die Ziegel so angeordnet, dass die hydraulischen Durchmesser der durchströmten Löcher ungefähr so groß wie die Außenabstände zwischen den benachbarten Ziegeln sind. Durch die Art der Rohlingsdurchblasung wird für ein hohes Maß an Gleichmäßigkeit innerhalb der Einzelrohlinge während des Trocknungsablaufs gesorgt [10, 11]. Für den in Bild 5 gezeigten Beispielfall beträgt der Zeitbedarf nur noch 90 Minuten.



Bild 5: Kassette eines Schnelltrockners für vertikale Durchströmung von Hochlochziegeln

Nach dem Trocknen platziert eine Setzmaschine die Rohlinge auf Ofenwagen, die den Tunnelofen durchfahren. In modernen Tunnelöfen laufen im Allgemeinen zwei Teilprozesse ab. Diese sind in Bild 6 dargestellt. Im ersten Teil werden die Ziegelrohlinge bis zur Garbrandtemperatur aufgeheizt, bei der sie eine der Brennkurve entsprechende Zeit verweilen. In der Aufheizzone des Ofens finden Verdampfungsprozesse statt, wie das Entweichen von hygroskopisch gebundenem Restwasser und Kristallwasser der Tonminerale. Des Weiteren kommt es zum

Abschwelen und Verbrennen eventuell vorhandener organischer Substanzen sowie zur Karbonatzersetzung.

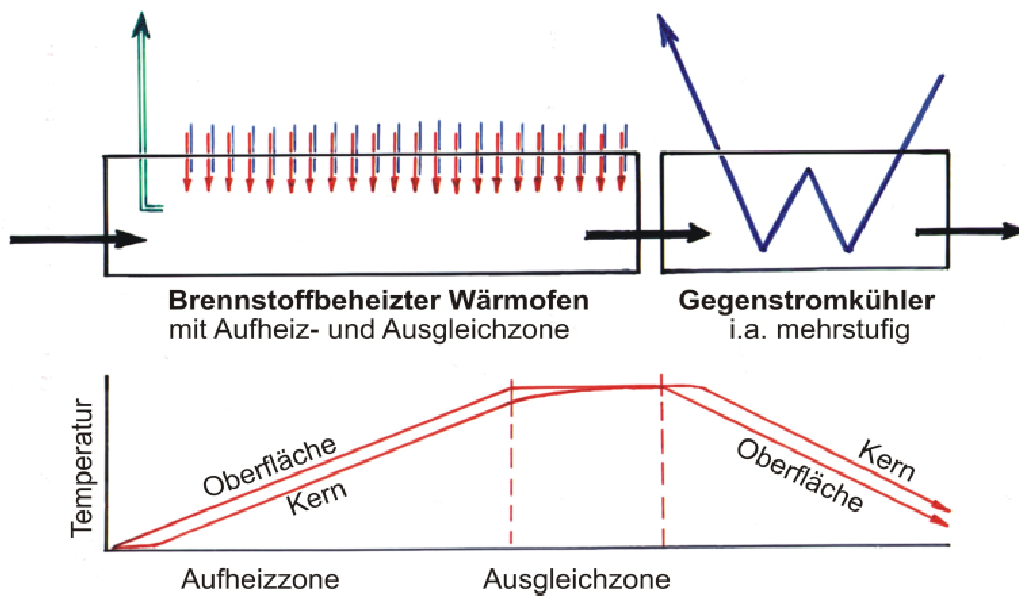


Bild 6: Tunnelofen als entkoppelte Serie aus Wärmofen, bestehend aus Aufheiz- und Ausgleichzone und nachgeschaltetem rekuperativen Kühler

In der Ausgleichzone (Brennzone) bei Temperaturen ab etwa 900°C entsteht der Ziegelscherben durch Festkörperreaktionen und Schmelzphasenbildungen. Für die Produkteigenschaften ist die Höhe der Garbrandtemperatur von großer Bedeutung. Da viele Reaktionen langsam ablaufen, muss die Brennkurve auch deren Zeitbedarf berücksichtigen [16,17,18].

Im Anschluss an die Aufheiz- und Brennphase werden die Ziegel im zweiten Teilprozess in einem ein- oder mehrstufigen Gegenstromkühler auf Ausfahrtemperatur gebracht. Die dabei entstehende erwärmte Kühlluft wird zur Rohlingstrocknung verwendet. Auf diese Weise erzeugt der Brennofen einen großen Teil der zur Rohlingstrocknung erforderlichen Energie. Nur geringe Mengen Zusatzenergie sind für die Trocknung nötig. Die fertig gebrannten Ziegel werden mittels Entlademaschine von den Ofenwagen abgehoben und der Palettier- beziehungsweise Verpackungsanlage zugeführt [12].

2.2 Ton und Tonminerale

2.2.1 Ton als Hauptrohstoff für die Ziegelherstellung

Hauptrohstoff für die Ziegelherstellung ist Ton. Dieser wird im Tagebau mit Baggern gewonnen. Viele Ziegeleien verfügen über ihre eigenen Tongruben, aus denen sie den größten Teil des zu verarbeitenden Rohstoffes entnehmen. Zur Qualitätsverbesserung oder um besondere Farben oder spezielle Eigenschaften zu erzielen, werden häufig Fremdtone zugesetzt.

Tone sind sedimentierte Verwitterungsprodukte feldspatreicher Gesteine. Sie unterscheiden sich voneinander durch ihre Entstehungsgeschichte, ihren Entstehungsort und ihren Verwitterungszustand stark im Mineral- und Korngrößenbestand sowie in ihrer Grundfeuchte und ihrer Festigkeit. Im allgemeinen sind Tone um so stärker verfestigt, je älter sie sind. Sie liegen in allen Verfestigungsgraden bis zum Schiefer vor. Die Verfestigung ist eine Folge der langen Einwirkung von Druck und erhöhten Temperaturen. Dieser Vorgang wird Diagenese genannt [17]. Lagaly [19] unterscheidet in Abhängigkeit vom Verfestigungsgrad noch zwischen einerseits Tonen als unverfestigten Sedimenten und andererseits Tonschiefer, Schiefer-ton und Tonstein als verfestigtem Tongestein. Im Weiteren wird der Begriff Ton für alle diese Tonarten verwendet.

Tone sind Mineralgemische, die mit organischen Bestandteilen verunreinigt sein können. Unter den Mineralpartikeln herrschen silikatische Tonminerale vor. Die in der Ziegelindustrie als Rohstoffbestandteil verwendeten Tone sind gekennzeichnet durch Tonmineralgehalte von 40-80 Massenprozent und Quarzgehalte von 15-40 Massenprozent. Weitere häufig in Tonen vorkommende Minerale sind Feldspäte, die Karbonate Calcit und Dolomit, die schwefelhaltigen Minerale Pyrit, Markasit und Gips, sowie die Eisenminerale Goethit und Hämatit [17, 18]. Je nach Lagerstätte ist die Mineralzusammensetzung vollkommen unterschiedlich, so dass sich die verschiedenen Tone stark in ihren Eigenschaften unterscheiden.

2.2.2 Aufbau der Tonminerale

Für die Plastizität, also die bleibende Verformbarkeit unter Krafteinwirkung, und für die Formbeständigkeit der Tone im feuchten Zustand sind allein die Tonminerale verantwortlich. Dieses hängt mit deren Aufbau und Struktur zusammen. Hierbei

handelt es sich um wasserhaltige Aluminiumschichtsilikate, deren Teilchengröße meistens kleiner als 2 µm ist. Die für die Ziegelherstellung wichtigen Tonminerale sind Zweischicht- und Dreischichtminerale.

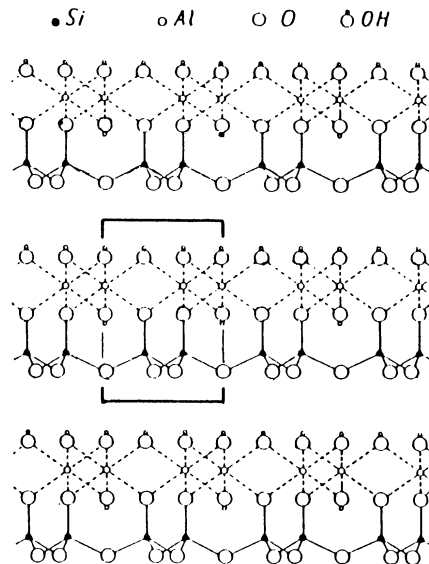


Bild 7: Aufbau der Zweischichtminerale [20]

Zweischichtminerale, deren wichtigster Vertreter der Kaolinit ist, bestehen aus einer [SiO₄]-Tetraeder- und einer [Me(O,OH)₆]-Oktaederschicht (Me steht für Metall). Verbunden sind die Schichten über gemeinsame Sauerstoffionen. Die Sauerstoffionen der Oktaederschicht, die nicht der Verbindung der Schichten dienen, haben ein Proton gebunden und liegen daher als Hydroxidionen vor. Diese aus einer Tetraeder- und Oktaederschicht bestehende ungeladene Schicht ist über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van-der-Waals-Kräfte mit weiteren solcher Schichten verbunden. Mehrere dieser Schichten bilden das Zweischichttonmineral.

Bei den Kaolinmineralen sind zwei von drei Oktaedern mit dreiwertigen Aluminiumionen besetzt, daher nennt man diese auch dioktaedrische Minerale. Trioktaedrische Minerale liegen vor, wenn anstelle der Aluminiumionen beispielsweise zweiwertige Magnesiumionen drei von drei Oktaedern belegen; dann handelt es sich um Serpentinminerale. Nach idealisierter Stöchiometrie lautet die chemische Formel für Kaolinminerale: Al₂[Si₂O₅(OH)₄] bzw. Al₂O₃ · 2SiO₂ · 2H₂O.

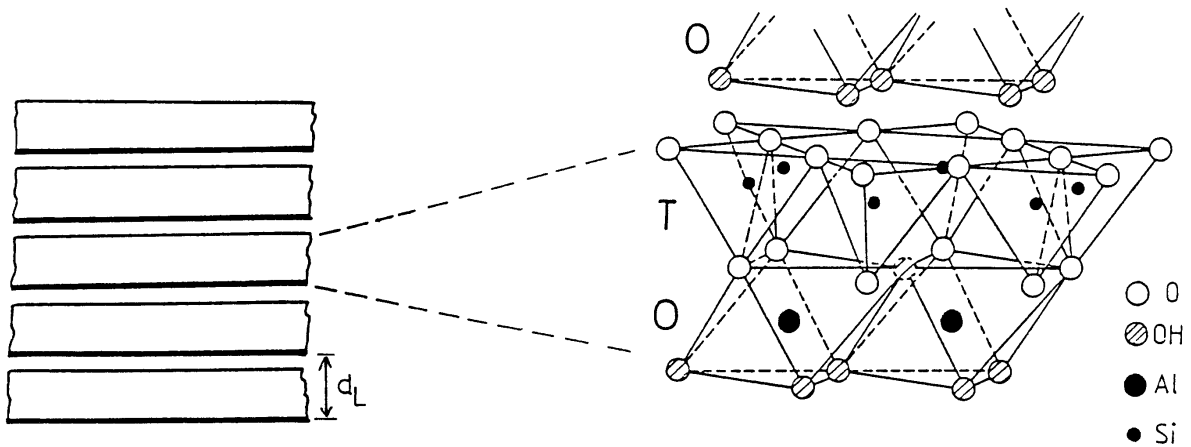


Bild 8: Aufbau der Zweischichtminerale [20]

Dreischichtminerale bestehen aus einer weiteren $[\text{SiO}_4]$ -Tetraederschicht, wobei sich die Oktaederschicht zwischen den beiden Tetraederschichten befindet, man nennt sie daher 2:1-Schichtsilikate. Die Oktaederschicht ist nach beiden Seiten über gemeinsame Sauerstoffionen mit der Tetraederschicht verbunden.

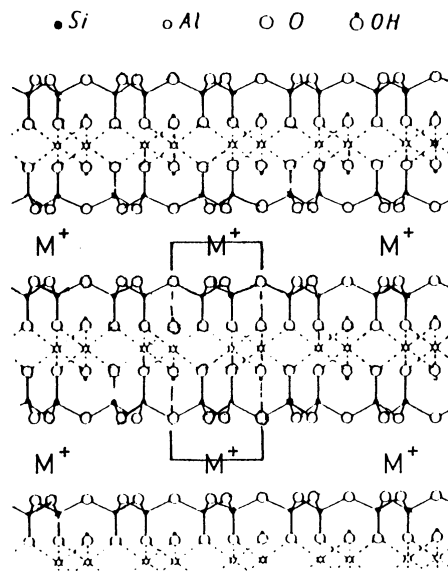


Bild 9: Aufbau der Dreischichtminerale [20]

Auch hier wird, je nach Belegung der Oktaeder zwischen dioctaedriscen und trioktaedriscen Mineralen unterschieden. Dreischichtminerale treten sehr vielfältig auf, im Idealfall des dioctaedriscen Pyrophyllit sind alle Schichten ungeladen. Seine

chemische Formel lautet: $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ bzw. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Die Schichten anderer Dreischichtminerale hingegen sind geladen. Sie haben ihre negative Ladung durch isomorphe Substitution der Metallionen während ihrer Entstehung erhalten. Bei dioctaedrischen Mineralen können dreiwertige durch zweiwertige, und bei den trioktaedrischen zweiwertige durch einwertige Ionen ersetzt sein. Des Weiteren ist eine Unterbesetzung der Oktaeder mit Metallionen möglich (Fehlstellen), und schließlich können vierwertige Siliziumionen durch dreiwertige Aluminiumionen in der Tetraederschicht ausgetauscht sein.

Durch die Unterbeladung des Mineralgerüsts mit positiven Ladungen wird die Gesamtladung einer Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-Schicht (TOT-Schicht) negativ, diese Ladung ist die Schichtladung ζ . Sie wird angegeben in Ladungen/Formeleinheit $\{(\text{Me}^{3+}, \text{Me}^{2+}, \text{Me}^+)_{2-3}[(\text{Si}, \text{M}^{3+})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]\}$ und liegt in Abhängigkeit vom Tonmineral zwischen 0 und 2. In Tabelle 1 sind die Schichtladungen der jeweiligen Tonminerale aufgeführt.

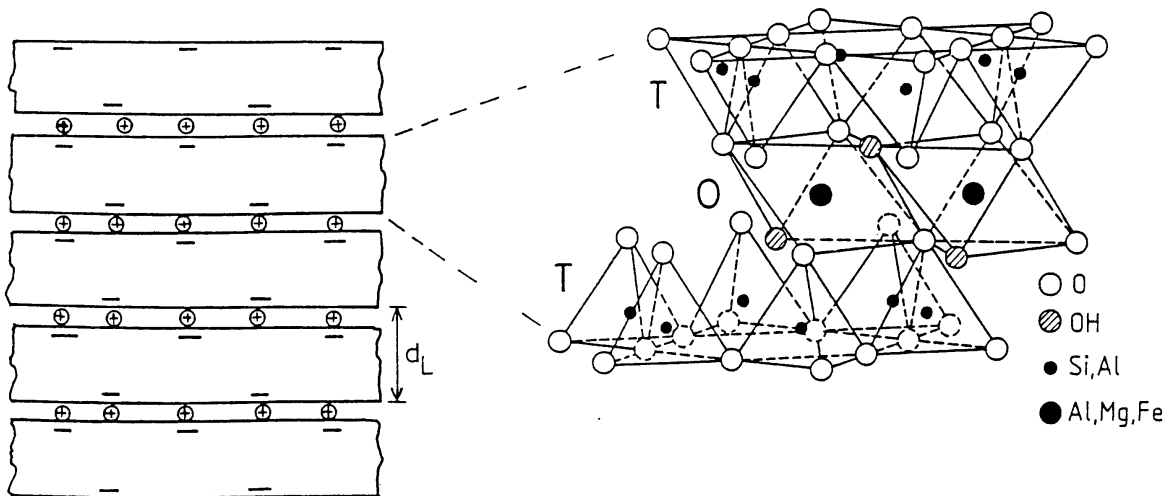


Bild 10: Aufbau der Dreischichtminerale [20]

Auch bei den Dreischichtmineralen bauen mehrere der TOT-Schichten das Tonmineral. Dabei können sich die einzelnen Schichten in ihrer Struktur unterscheiden. Es ist sogar möglich, dass 2:1- und 1:1-Silikatschichten innerhalb eines Kristalls vorliegen. Ist ein Mineral aus unterschiedlichen Schichtsilikaten aufgebaut, spricht man von Tonmineralen mit Wechsellagerungsstruktur. Aufgrund der Schichtladungen lagern sich zwischen den Schichten und an den Rändern der Minerale positive Gegenionen und Wassermoleküle an, um die Ladung auszugleichen. Dabei sind

die Kationen an den Rändern der Minerale immer, die Gegenionen der Zwischenschicht dagegen nur bedingt austauschbar.

Der schichtweise Aufbau führt zu einer plättchenförmigen Struktur der Tonminerale, was sie unter Berücksichtigung des angelagerten Wassers gut gegeneinander verschiebbar macht.

Schichttyp ¹	Gruppe	Untergruppe	Beispiele
1 : 1	Serpentin-Kaolin-Gruppe ($\xi \approx 0$) ²⁾	Serpentine (tr) ³⁾	Chrysotil Antigorit
		Kaoline (di)	Kaolinit Halloysit
2 : 1	Talk-Pyrophyllit-Gruppe ($\xi \approx 0$)	Talk (tr)	
		Pyrophyllit (di)	
	Smectite ($\xi \approx 0,2 - 0,6$)	Smectite (tr)	Saponit Hectorit
		Smectite (di)	Montmorillonit Beidellit Nontronit
	Vermiculite ($\xi \approx 0,6 - 0,9$)	Vermiculite (tr) Vermiculite (di)	
	Illite ($\xi \approx 0,6 - 0,9$)	Illite (tr)? Illite (di)	
	Glimmer ($\xi \approx 1$)	Glimmer (tr)	Biotit Phlogopit Lepidolith
Glimmer (di)		Muskovit Paragonit	
Sprödglimmer ($\xi \approx 2$)	Sprödglimmer (di)	Margarit	
2 : 1	Chlorite (ξ variabel)	alle Kombinationen (tr) und (di)	
(2 : 1)	Sepiolith-Palygorskit-Gruppe		Sepiolith Palygorskit

¹⁾ 1 : 1 = Zweischichtminerale, 2 : 1 = Dreischichtminerale
²⁾ ξ = Schichtladung (Ladungen/Formeleinheit $\{(M^{3+}, M^{2+}, M^+)_{2-3}[(Si, M^{3+})_4O_{10}(OH)_2]\}$)
³⁾ tr = trioktaedrisch, di = dioktaedrisch

Tabelle 1: Schichtladung/Einteilung der Tonminerale [20]

2.2.3 Pyrithaltige Tone

Tone können aufgrund ihrer Genese vielfältig verunreinigt sein. Häufig enthalten Tone Pyrit und Markasit. Bei diesen beiden Mineralen handelt es sich um Eisendisulfid FeS_2 , welches sich auf sekundärer Lagerstätte durch Lösungs- und Fällungsreaktionen hydrothermal neu gebildet hat [21, 22]. Das Eisensulfid liegt in Form von mehreren Zentimeter dicken Knollen, aber auch fein verteilt im Rohstoff vor. Eine Separierung ist kaum oder nur unter beträchtlichem Aufwand, etwa in Form einer Nasswäsche des Rohstoffs, möglich, und wird daher so gut wie nicht angewandt. Während des Brennprozesses oxidiert der Pyrit. Problematisch ist die spontane Pyritzerersetzung in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser, die schon während der Abbauphase in der Lagerstätte beginnt, wenn der Rohstoff mit Luft in Berührung kommt. Dabei bilden sich Sulfate, die zu den im Mittelpunkt dieses Berichtes stehenden Trockenausblühungen führen können. Schwefel in Tonen liegt zunächst also zum größten Teil sulfidisch vor, wobei der Anteil an sulfatischem Schwefel durch den Mechanismus der Zersetzung stets zunimmt [6].

2.2.4 Verhalten von Tonmineralen gegenüber Wasser

Wie oben beschrieben kommt es auf der Oberfläche der Tonminerale häufig zu einem negativen Ladungsüberschuss [23]. Bekanntermaßen besitzt Wasser einen Dipolcharakter, so dass es zu elektrostatischen Effekten zwischen Wasser und den Mineraloberflächen kommt. Dadurch bildet sich bis zu einer bestimmten Entfernung vom eigentlichen Tonteilchen eine diesem anhaftende Wasserhülle. Die ersten Moleküllagen dieses Wassers haften sehr fest an den negativ geladenen Tonmineralteilchen und sind somit unbeweglich. Weitere Wassermoleküle in Form von Wasserdipolen und hydratisierten Kationen werden wegen der zunehmenden Entfernung vom Tonmineralteilchen immer weniger fest angelagert. Den Aufbau der Hydrathülle aus einer festhaftenden und einer beweglichen Schicht bezeichnet man als Doppelschicht [22].

Die diffus angelagerten beweglichen Wassermoleküle bilden das Hüllenwasser der Feststoffpartikel und erleichtern die relative Gleitbewegung der Tonmineralteilchen zueinander. Somit tragen sie in erheblichem Maße zur Bildsamkeit bei, sind aber auch für das Auftreten einer Volumenschwindung während der Trocknung verantwortlich [22].

Anschaulich zeigt Bild 11 die sich aufbauenden Schichten anhand eines runden und damit von den Plättchenmineralen abweichenden Tonteilchens. Im Vorgriff auf die später näher zu erläuternden Wechselwirkungen mit hydratisierten Kationen sei erwähnt, dass diese sich ebenso oder in noch stärkerem Ausmaß durch die negative Ladung der Rohlingsoberfläche einfangen und - sofern sie sich innerhalb des Grenzbereichs befinden - an ihrem Ort festhalten lassen.

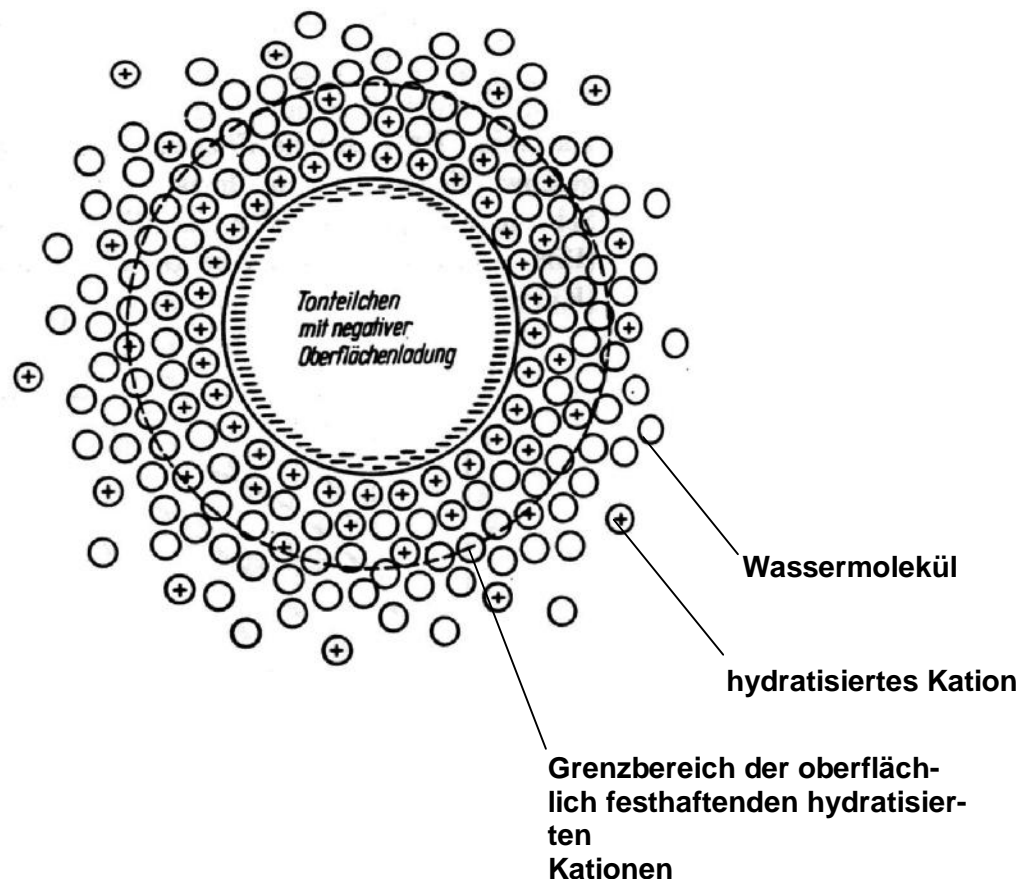


Bild 11: Darstellung der Doppelschicht [22]

Eines der wichtigsten Tonminerale ist Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), aus dem oberhalb von etwa 450°C das sich aus den OH^- - und O^- -Ionen des Gitters bildende Konstitutionswasser entweicht. Dieses ist chemisch gebunden, und seine Entfernung gehört nicht zu den Aufgaben der Trocknung [24]. Fireclay ist ein Kaolinit mit gestörter Gitterstruktur. Montmorillonit ist quellfähig. Er kann zwischen den Schichtgittern viele Wassermoleküle aufnehmen, wobei das Gitter auseinandergedrängt wird und die Teilchen das 16-fache Volumen der wasserfreien Kristalle annehmen können. Beim Trocknen entweicht dieses Wasser und führt zu einer sehr großen Tro-

ckenschwindung. Aus diesem Grund beschränkt sich die Anwendung montmorillonithaltiger Tone in der Ziegelindustrie auf nur sehr kleine Massenanteile. Tone mit hohen Montmorillonitgehalten nennt man auch Bentonite. Illit, der in vielen Tonen das Hauptmineral ist, verliert sein Konstitutionswasser erst oberhalb von 400°C [25].

Übliche Angaben über den Feuchtegehalt von Massen erfassen nur das Wasser, das bis etwa 105°C verdampft, so dass das stärker gebundene Konstitutionswasser als Bestandteil der festen Masse angesehen wird.

Man unterscheidet verschiedene Arten der Bindung zwischen Wasser und Trockengut. Die Haftflüssigkeit bildet einen zusammenhängenden Film auf der Rohlingsoberfläche. Über die Oberflächenkräfte hinausgehende Bindungen zwischen dem Haftwasser und dem Gut existieren nicht. Der Dampfdruck gleicht dem Sättigungsdampfdruck der Flüssigkeit bei der zugehörigen Temperatur. Als Kapillarflüssigkeit wird die in den Poren eines porösen Stoffes befindliche Flüssigkeit bezeichnet, die beim Trocknungsvorgang durch Kapillarkräfte an die Oberfläche transportiert wird. In grobporigen Stoffen behält die Kapillarflüssigkeit den zur Temperatur zugehörigen Sättigungsdampfdruck bei. Bei sehr feinkörnigen Gütern (Porendurchmesser < 10 nm) bewirken Kapillarkräfte eine Absenkung des Sättigungsdampfdruckes [26].

Wenn ein hygroskopisches Gut mit Wasserdampf in Berührung kommt, so nimmt es bis zu einem Gleichgewichtszustand Wasserdampf auf. Diese Art der Bindung bezeichnet man als Adsorption. Die hier vorherrschenden Kräfte zwischen den Molekülen des Wassers und denen des Gutes bewirken eine Dampfdruckabsenkung. Quellflüssigkeit führt zum Aufquellen des Gutes. Sie benetzt nicht die äußeren und inneren Oberflächen, wie die Haft- beziehungsweise Kapillarflüssigkeit, sondern ist Bestandteil der Gutphase [24].

Die Arten der Bindung, die eine Dampfdruckabsenkung bewirken, fasst man unter dem Begriff der Sorption zusammen. Güter, die diese Eigenschaft aufweisen, nennt man hygroskopisch. Je nach Zustand der ungesättigten, feuchten Luft kann nur bis zu einer Gleichgewichtsfeuchte größer als Null getrocknet werden, die sowohl vom Gesamtdruck und der Temperatur als auch von der relativen Luftfeuchte abhängt. Die Gleichgewichtszustände bilden die Sorptionsisothermen, deren Verlauf von der Art des Trockengutes abhängig ist [26]. Beispielhaft ist in Bild 12 der Verlauf von Sorptionsisothermen für drei verschiedene Tone aufgezeigt. Der dort mit „E“ bezeichnete Ton ist offensichtlich stark quellfähig und zur Ziegelherstellung nur wenig geeignet. Aber auch die Tone „D“ und „C“ bilden, wie oben beschrieben, nur den tonigen Bestandteil der Rohstoffmasse. So sind die Gleichgewichtswassergehalte

des Rohstoffs wesentlich niedriger, als es die Sorptionsisothermen der reinen Tone angeben. Da in der Ziegelindustrie nur auf einen Restwassergehalt von 0,5 bis 3,0 Massenprozent getrocknet wird, spielen die hygroskopischen Eigenschaften der Rohstoffe kaum eine Rolle und werden somit bei der mathematischen Erfassung von Trocknungsvorgängen in der Ziegelindustrie nicht berücksichtigt [10, 11].

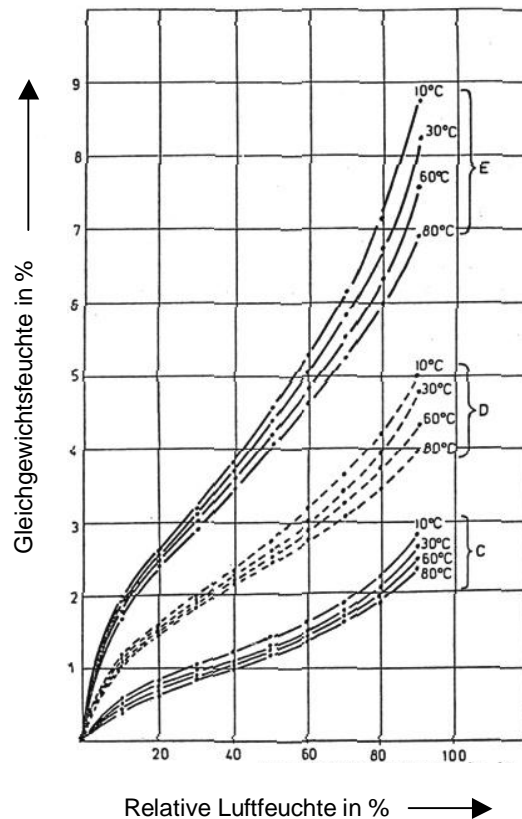


Bild 12: Sorptionsisothermen für drei verschiedene Tone [27]

Der Anmachwassergehalt, den die Massen zur Formgebung benötigen, hängt von Art und Teilchengröße der Rohstoffe und vom Formgebungsverfahren ab. Dabei liegen übliche Werte für plastische Massen, die durch Strangpressen geformt werden, bei Wassergehalten von 17 bis 30 Massenprozent bezogen auf die Trockenmasse [28]. Die Wasserzugabe wird so gering wie möglich gehalten, da die Trocknung eines Formlings um so energieintensiver ist, je höher sein Feuchtegehalt ist [29]. Der Anmachwasserbedarf kann durch Zugabe nicht bildsamer Stoffe, die kaum Wasser binden, wie zum Beispiel Sand, oder durch chemische Zusätze vermindert werden.

Der Ausdruck Ton wird – abweichend von der hier vorgetragenen Definition – häufig auch als Beschreibung der den Ziegelrohling bildenden Rohstoffmasse verwendet. Diese besteht im eigentlichen Sinne nur zu geringen Prozentsätzen aus den oben beschriebenen Tonen.

2.3 Einfluss der Feuchteleitfähigkeit auf Schwindungsfortschritt und Trocknungsverlauf

2.3.1 Bedeutung des Feuchteleitkoeffizienten

Bei der Trocknung von Ziegelrohlingen spielen sich sämtliche qualitätsgefährdende Vorgänge im ersten Trocknungsabschnitt ab. Dieser ist dadurch definiert, dass das Wasser ausschließlich an der Rohlingsoberfläche verdunstet. In ihm kommt es zu Schwindungsvorgängen, die zu Verkrümmungen und Trockenrissen führen können. Weitere qualitätsgefährdende Effekte, wie insbesondere die Entstehung von Trockenausblühungen finden ebenfalls nur im ersten Trocknungsabschnitt statt. Für ihn liegen umfassende Forschungsergebnisse vor [7, 30-37].

Eine Forschungsarbeit, die sich mit dem zweiten Trocknungsabschnitt und dessen technischer Beeinflussbarkeit befasst, wurde erst vor kurzem vorgelegt [10, 11]. Für energetische Fragen zur Trocknung von Ziegelrohlingen sowie zur Beurteilung des zur Trocknung erforderlichen Zeitaufwandes ist der zweite Trocknungsabschnitt nämlich von gleich großer, häufig sogar von dominierender Bedeutung. Da bislang für die Trocknung von Ziegelrohlingen Abwärme von den in den Ziegeleien betriebenen Öfen zur Verfügung stand, waren energetische Aspekte und daher auch der zweite Trocknungsabschnitt nur von geringerem Interesse. Heute existieren neue Konzepte für Tunnelöfen, bei denen nicht mehr so viel Abwärme für die Trocknung bereitsteht. Daher gewinnt der zweite Trocknungsabschnitt an Bedeutung. Um die orts- und zeitabhängige Feuchteverteilung und die Strömungsgeschwindigkeit in den Porenräumen des Rohlings berechnen zu können, benötigt man die Kenntnis des jeweiligen Feuchteleitkoeffizienten und seiner Abhängigkeit von Wassergehalt und Temperatur. Diese sind für Ziegeltone kaum bekannt; sie spielen jedoch auch für die mathematische Erfassung der zu Trockenausblühungen führenden Diffusionsvorgänge eine dominante Rolle.

Für andere Stoffe liegt hingegen eine große Anzahl an Untersuchungen zum Feuchteleitkoeffizienten vor. Grundsätzliche Arbeiten zur Wasserbewegung durch poröse Stoffe wurden von Kuzmak [38] durchgeführt. Mit dem Mechanismus der

Feuchtebewegung in Tonen beschäftigten sich Moore [39], Luikov [40] und Macey [41, 42]. Storm [43] und Herdt [44] bestimmten Feuchteleitkoeffizienten von unterschiedlichen keramischen Massen. Havrda [45] befasste sich mit dem Effekt des Temperaturgradienten auf den Wassertransport in Rohlingen. Englberger [46] bestimmte die innere Temperatur- und Feuchtigkeitsverteilung bei der Konvektions- und Kontakttrocknung eines kapillarporösen Körpers. Sommer [47] untersuchte die Feuchteleitung von Gasbeton und Kalksandstein. Cammerer [48] ermittelte Feuchteleitkoeffizienten für Glaskugel-Haufwerke. Krus [49] und Mahler [50] beschäftigten sich mit Feuchtetransportvorgängen und ermittelten Feuchteleitkoeffizienten für unterschiedliche Baustoffe.

Insgesamt geht aus den Untersuchungen hervor, dass die Feuchteleitfähigkeit im Bereich niedriger Wassergehalte in großem Ausmaß von der Gutfeuchte abhängig ist und sich mit dieser über mehrere Zehnerpotenzen verändert. Das gilt unterhalb der das Schwindungsende markierenden Grenzfeuchte. Oberhalb der Grenzfeuchte gibt es ebenfalls eine Abhängigkeit vom Feuchtegehalt. Sie ist jedoch deutlich weniger stark ausgeprägt. Bei Krischer [26] sind diese Abhängigkeiten dargestellt. Da keine für die Praxis ausreichend genauen Werte für den Feuchteleitkoeffizienten von Ziegeltonen existieren, wurde dieser ebenfalls von Junge und Telljohann [10, 11] untersucht.

2.3.2 Modell der Feuchteleitung

Die Feuchteleitfähigkeit ändert sich wie erwähnt erheblich mit dem Wassergehalt des Rohlings. Daher wurde ein Modell entwickelt, das die Abhängigkeit des Feuchteleitkoeffizienten vom Wassergehalt beschreibt. Analog zu entsprechenden Ansätzen zum Wärme- und Stofftransport lässt sich die Massenstromdichte des durch das Gut geleiteten Wassers folgendermaßen beschreiben:

$$\dot{m} = -\kappa \cdot \rho_w \cdot \frac{d\psi}{dz} \quad (1)$$

Hierin bedeuten ρ_w die Dichte von Wasser, ψ das Teilvolumen des Wassers im Gesamtvolumen, und $d\psi/dz$ ist der sich im Gut einstellende volumetrische Feuchtegradient. Der Proportionalitätsfaktor κ wird als Feuchteleitkoeffizient bezeichnet. Bei seiner Abhängigkeit vom Wassergehalt spielen die Schwindungsvorgänge eine wichtige Rolle, daher wird zunächst auf diese eingegangen.

Eine Ziegelmasse muss mit einem relativ hohen Wassergehalt versehen werden, um die zur Formgebung notwendige Plastizität zu erlangen. In der Regel enthält ein stranggepresster Formling so viel Feuchtigkeit, dass die Tonteilchen von allen Seiten mit Wasser umgeben sind. Beginnt er zu trocknen, so verdampft Wasser an seiner Oberfläche. Bis zu einem Grenzfeuchtegehalt ψ_{Gr} vollzieht sich die Wasserabgabe dadurch, dass die Feststoffpartikel unter Verlust des sie umhüllenden Wassers näher zusammenrücken, bis sie sich gegenseitig berühren und aufeinander abstützen. Dieser Grenzfeuchtegehalt ist im in Bild 13 dargestellten Bourry-Diagramm als Knickpunkt zu erkennen. An ihm ist die Schwindung abgeschlossen. Der weitere durch die Wasserverdunstung verursachte Volumenverlust wird durch in das Porensystem des Ziegelrohlings eindringende Luft kompensiert. Bei weiterer Wasserabgabe entstehen immer mehr Luftporen, so dass die für den Wassertransport an die Rohlingsoberfläche verfügbaren Wege immer weniger und die Strömungsgeschwindigkeiten des Wassers in den noch verbleibenden Poren immer größer werden. Reichen die Kapillarkräfte nicht mehr aus, um das Wasser gegen die zunehmenden Strömungswiderstände aus dem Inneren an die Oberfläche zu transportieren, dann wandert der Trocknungsspiegel ins Gutinnere. Die Wasserverdunstung findet nun nicht mehr an der Oberfläche statt, und es beginnt der zweite Trocknungsabschnitt [10, 11].

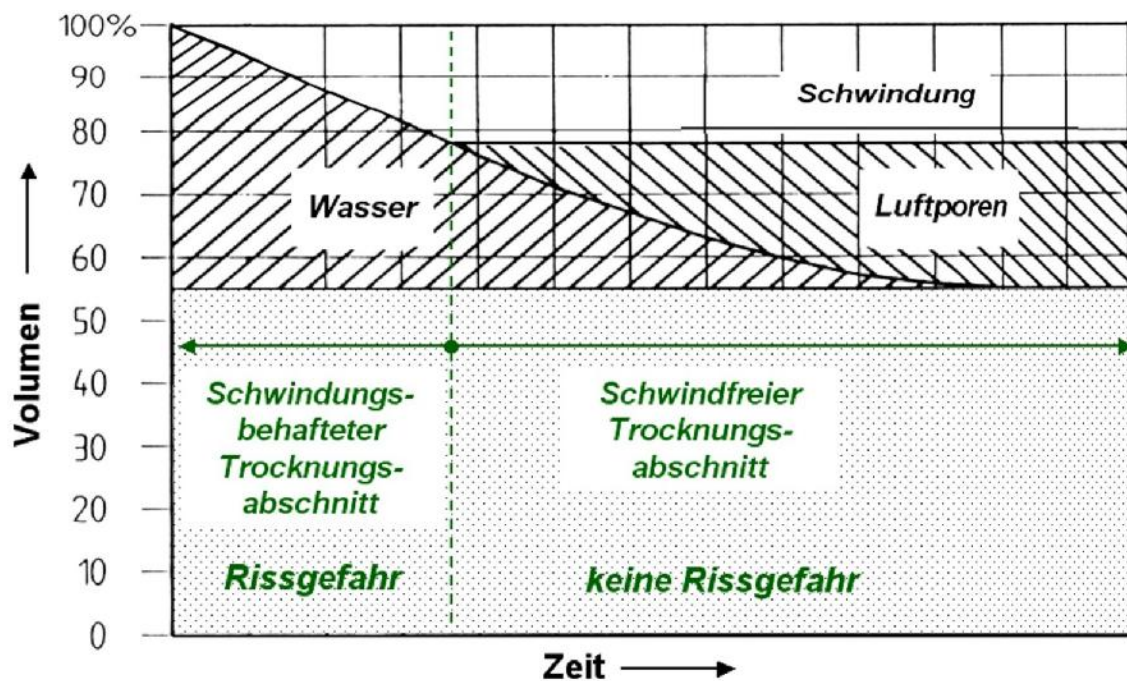


Bild 13: Bourry-Diagramm für eine Masse aus Ziegelton

Dem Bourry-Diagramm entsprechend steht dem durch die Rohlingsmasse zur Oberfläche strömenden Wasser zunächst das gesamte mit Wasser gefüllte Teilvolumen zur Verfügung. Der durchströmbare Querschnittsanteil gleicht dabei dem Volumenanteil ψ , den das Wasser am Gesamtvolumen des nassen Rohlings einnimmt [51]:

$$\psi = \frac{A_K}{A} \quad (2)$$

Hierin sind A_K der Querschnitt der Wasser transportierenden Kapillaren und A der Gesamtquerschnitt. Mit ρ_{tr} als Partialdichte des Feststoffs beim momentanen Feuchtegehalt und y als auf die Trockensubstanz bezogenem Wassermassenanteil gilt nach Krischer [26]:

$$\Psi \cdot \rho_W = y \cdot \rho_{tr} \quad (3)$$

Mit der Strömungsgeschwindigkeit w des durch die Kapillaren strömenden Wassers ergibt sich für die auf den Gesamtquerschnitt A bezogene Massenstromdichte \dot{m} :

$$\dot{m} = w \cdot \frac{A_K}{A} \cdot \rho_W \quad (4)$$

Da die Strömungsgeschwindigkeit w nach dem Hagen-Poiseuilleschen Gesetz ihrerseits unter sonst gleichen Bedingungen proportional zum durchströmbaren Querschnitt A_K und damit zum Wassergehalt ψ ist, folgt nach Gleichung (4), dass die Massenstromdichte zweimal proportional zum Volumenanteil ψ des im Rohling enthaltenen Wassers ist. Es gilt also:

$$\dot{m} \sim \psi^2 \quad \text{für } \psi \geq \psi_{Gr} \quad (5)$$

Der Feuchteleitkoeffizient ist so definiert, dass dieser für jeden frei gewählten Feuchtegradienten $d\psi/dz$ proportional zur Wassermassenstromdichte und damit nach Gleichung (5) zum Quadrat des Wassergehaltes ψ ist. Kennt man also den Feuchteleitkoeffizienten κ_R für einen frei gewählten Referenzwassergehalt ψ_R oberhalb des Grenzwassergehaltes, so lässt sich demnach folgende Formulierung herleiten:

$$\kappa = \kappa_R \cdot \left(\frac{\psi}{\psi_R} \right)^2 \quad \text{für } \psi \geq \psi_{Gr} \quad (6)$$

Aus Gleichung (1) ergibt sich daraus für die Wassermassenstromdichte:

$$n_{\text{W}} = -k_{\text{R}} \cdot \left(\frac{\psi}{\psi_{\text{R}}} \right)^2 \cdot \rho_{\text{W}} \cdot \frac{d\psi}{dz}. \quad (7)$$

Wenn die Trocknung unterhalb der Grenzfeuchte ψ_{Gr} weiter voranschreitet, so wird der Volumenverlust durch das Eindringen von Luft in den Rohling ausgeglichen. Das geschieht dadurch, dass dünnere Kapillaren zuerst das Wasser aus den dicksten Kapillaren saugen. Diese füllen sich dadurch von außen mit Luft und sind somit nicht mehr am Wassertransport beteiligt. Später fallen auch die Kapillaren mittleren Durchmessers trocken, bis schließlich nur noch sehr dünne Kapillaren für den Wassertransport an die Rohlingsoberfläche übrig bleiben. Durch das Austrocknen der Kapillaren kommt es zu einem stark zunehmenden Strömungswiderstand für das an die Gutoberfläche geleitete Wasser. Das führt zu einem starken Abfall der Feuchteleitfähigkeit mit abnehmender Feuchte. Wenn die wassergefüllten Kapillaren nur noch einen sehr geringen Anteil einnehmen, geht der Wassergehalt entsprechend gegen Null. Der Feuchteleitkoeffizient strebt dabei aufgrund der stark eingegengten Strömungsquerschnitte ebenfalls auf Null zu [10, 11].

In Bild 14 sind bei unterschiedlichen Wassergehalten gemessene Feuchteleitkoeffizienten für verschiedene, in der Keramik eingesetzte Tone von Krischer [26] als Punkte zusammengetragen. Die Kreuze zeigen im Institut für Ziegelforschung ermittelte Messergebnisse [10, 11], die an verschiedenen Ziegeltonen gewonnen wurden. Legt man eine Ausgleichskurve durch die Punkte, so ergibt sich oberhalb eines Grenzwassergehaltes von in diesem Fall 0,24 etwa die eingezeichnete rote Linie. Unterhalb der Grenzfeuchte fällt der Feuchteleitkoeffizient in der hier gewählten halblogarithmischen Darstellung nahezu linear mit dem Wassergehalt ab und kann durch die eingezeichnete Gerade angenähert werden. Berechnungen zeigen, dass der exakten Steigung dieser unterhalb der Grenzfeuchte eingezeichneten Geraden nur eine geringe praktische Bedeutung zukommt. Für das nachfolgend vorgestellte mathematische Modell wird die Feuchteabhängigkeit des Feuchteleitkoeffizienten mit folgender Gleichung berücksichtigt:

$$k = k_{\text{R}} \cdot \left(\frac{\psi_{\text{Gr}}}{\psi_{\text{R}}} \right)^2 \cdot 10^{6,7 \cdot (\psi - \psi_{\text{Gr}})} \quad \text{für } \psi \leq \psi_{\text{Gr}}. \quad (8)$$

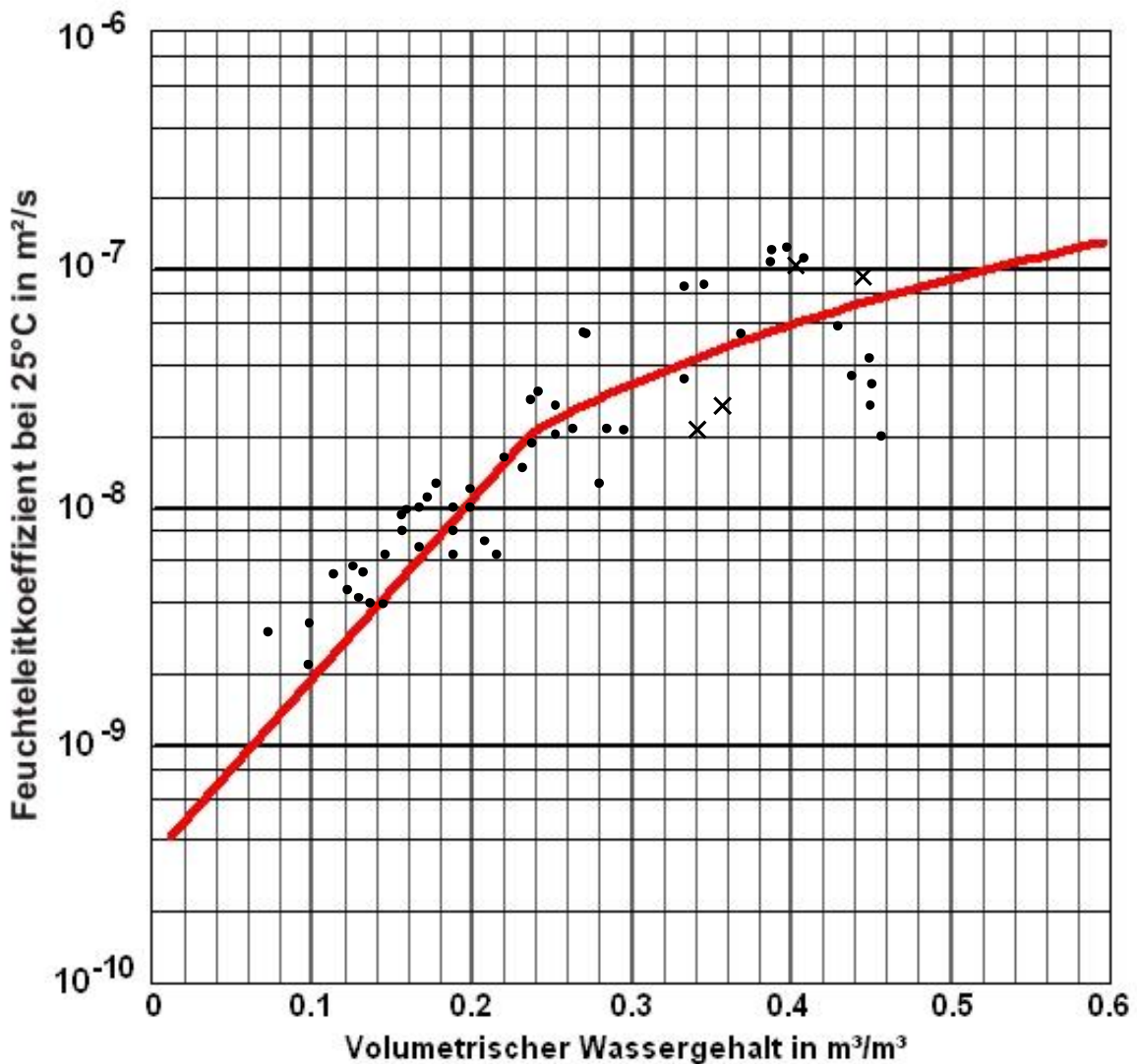


Bild 14: Vergleich gemessener Feuchteleitkoeffizienten von unterschiedlichen Tonen mit dem rechnerischen Ansatz

Bei Kenntnis des Grenzwassergehaltes ψ_{Gr} und eines Referenzwertes κ_R für den Feuchteleitkoeffizienten beim Wassergehalt ψ_R oberhalb des Grenzwassergehaltes ist also die Ermittlung der Feuchteleitfähigkeit κ für jeden Feuchtegehalt der Rohlingsmasse möglich. Der Grenzwassergehalt lässt sich bei bekanntem Endschwindmaß der linearen Trockenschwindung ξ , dem volumetrischen Anfangswassergehalt ψ_0 , der Dichte des trockenen Feststoffes ρ_{SE} und der Anfangsdichte des nassen Gutes ρ_0 berechnen [10, 11]:

$$\Psi_{Gr} = \left[\Psi_0 - (1 - (1 - \xi)^3) \right] \cdot \frac{\rho_{SE}}{\rho_0} \quad (9)$$

Die Feuchteleitfähigkeit hängt des Weiteren von der Temperatur ϑ ab. Kneule [52] hat aufgrund von Untersuchungen festgestellt, dass sich diese unter sonst gleichen Bedingungen proportional zum Quotienten aus der Oberflächenspannung und der dynamischen Viskosität verhält. Für den zur Ziegel Trocknung interessanten Temperaturbereich zwischen 20 und 100°C gilt dabei mit hinreichender Genauigkeit folgende Beziehung:

$$\frac{\kappa(\vartheta)}{\kappa(25^\circ\text{C})} = 1 + 0,0225 \cdot \left(\frac{\vartheta}{^\circ\text{C}} - 25 \right) \quad (10)$$

2.3.3 Berechnungsgleichungen des ersten und zweiten Trocknungsabschnittes

Mit dem in einem instationären Messverfahren [10, 11] ermittelten Feuchteleitkoeffizienten werden im Folgenden der erste und zweite Trocknungsabschnitt berechnet. Für die Feuchteleitung innerhalb des nassen Gutes gilt - bei stark vom Wassergehalt ψ abhängigem Feuchteleitkoeffizienten κ - in Analogie zur 2. Fourier'schen Differentialgleichung:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \cdot \left(\kappa(\Psi) \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) \quad (11)$$

Als Anfangsbedingung ist der über den Rohlingsquerschnitt übereinstimmende Anfangswassergehalt vorgegeben:

$$\Psi(t = 0) = \Psi_0. \quad (12)$$

Es wird vorausgesetzt, dass der zu trocknende Rohling symmetrisch ist und von beiden Seiten gleich schnell abtrocknet. So tritt in der Mitte keine Feuchteleitung auf. Damit gilt als Randbedingung in der Mitte:

$$\left. \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right|_{\text{Mitte}} = 0. \quad (13)$$

Als Randbedingung an der Oberfläche gilt:

$$\dot{m}_D = -\kappa \cdot \rho_W \cdot \left. \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right|_{\text{Oberfläche}} \quad (14)$$

Die Massenstromdichte des entstehenden Wasserdampfes \dot{m}_D wird vom konvektiven Stoffübergang in die Umgebung bestimmt. Im zweiten Trocknungsabschnitt gilt diese Randbedingung nicht mehr an der Oberfläche sondern am Trocknungsspiegel. Zunehmend kommt dann die Porendiffusion in der bereits trockenen Schicht als geschwindigkeitsbestimmender Einfluss hinzu.

Der vom Gut in die Umgebung übergehende Wasserdampfmassenstrom errechnet sich nach:

$$\dot{m}_D = -\frac{\beta}{R_D \cdot T} \cdot (p_{DO} - p_{DL}) \quad (15)$$

Hierin sind β der Stoffübergangskoeffizient, der analog zum Wärmeübergangskoeffizienten ebenfalls von den Anströmbedingungen abhängt, p_{DO} der Wasserdampfpartialdruck an der Rohlingsoberfläche und p_{DL} derjenige in der Umgebungsluft.

Für die Diffusionsmassenstromdichte durch die trockene Hülle gilt im zweiten, hier aus später zu erläuternden Gründen weniger bedeutsamen Trocknungsabschnitt für stationäre, einseitige Diffusion folgende Beziehung:

$$\dot{m}_D = -\frac{D}{\mu \cdot s_{tr}} \cdot \frac{p}{R_D \cdot T} \cdot \ln \frac{p - p_{DO}}{p - p_{DK}} \quad (16)$$

s_{tr} beschreibt die Dicke der trockenen Gutschicht. Die Diffusionswiderstandszahl μ berücksichtigt, dass die Diffusion durch den porösen Körper nicht wie durch einen freien Gasraum sondern nur in den Poren des Rohling - und dort durch Umwege und Einschnürungen behindert - stattfindet. Treibendes Partialdruckgefälle ist die (mittlere logarithmische) Differenz zwischen dem Wasserdampfpartialdruck am Trocknungsspiegel p_{DK} und dem an der Rohlingsoberfläche p_{DO} . Bei D handelt es sich um den Diffusionskoeffizienten von Wasserdampf in Luft. R_D ist die spezielle Gaskonstante von Wasserdampf, p der Gesamtdruck und T die mittlere absolute Temperatur entlang des Diffusionsweges. Am Trocknungsspiegel herrscht Sättigungsdampfdruck. Dieser ist entweder herleitbar nach Clausius-Clapeyron bzw. durch Näherungsgleichungen, mit denen eine höhere Genauigkeit erreichbar ist.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen wurde auf die nachfolgende Gleichung (17) [53] zurückgegriffen:

$$p_s(\vartheta) = 100000 \text{ Pa} \cdot \exp(11,7948 - 37,975 \cdot a - 22,3141 \cdot a^2), \quad (17)$$

wobei gilt: $a = 100 / (273 + \vartheta/^\circ\text{C})$.

Die zur Verdunstung des Wasserdampfes erforderliche Wärmestromdichte ergibt sich im ersten Trocknungsabschnitt aus dem Wärmeübergang aus der Umgebungsluft an die Rohlingsoberfläche, sofern die Energieeinkopplung ausschließlich konvektiv über die zu trocknenden Oberflächen stattfindet:

$$\dot{q} = \alpha \cdot (\vartheta_L - \vartheta_O) \quad (18)$$

Hierin sind ϑ_L die Lufttemperatur und ϑ_O die Rohlingstemperatur. Der Wärmeübergangskoeffizient α lässt sich aus den die speziellen Anströmbedingungen wiedergebenden Nusseltfunktionen berechnen. Für die Wärmeleitung von der Rohlingsoberfläche zum Trocknungsspiegel (mit der Temperatur ϑ_K) im zweiten Trocknungsabschnitt gilt mit dem Wärmeleitkoeffizienten λ :

$$\dot{q} = \frac{\lambda}{s_{tr}} \cdot (\vartheta_O - \vartheta_K). \quad (19)$$

Der in den Körper geleitete Wärmestrom \dot{q} wird zum größeren Teil zur Verdampfungsenthalpie $r \cdot \dot{m}$ umgewandelt, der übrig bleibende Teil erhöht die Enthalpie \dot{q}_e und somit die Temperatur des Körpers. Damit gilt:

$$\dot{q} = r \cdot \dot{m} + \dot{q}_e. \quad (20)$$

Im Wesentlichen lassen sich die maßgeblichen Stoff- und Wärmetransportgleichungen zu einem Netzwerk aus Widerständen zusammenfassen, aus dem man analog zu den Kirchhoffschen Gesetzen die Dominanz oder - als unteres Extrem - die Vernachlässigbarkeit von Einzelwiderständen herleiten kann.

Gegenüber vergleichbaren Prozessen mit wandernden Reaktionsfronten in porösen Einzelkörpern (wie z.B. bei der Entsäuerung von Kalkstein [54]) besteht bei Trocknungsprozessen ein wesentlicher Unterschied darin, dass der Reaktionsfront - hier also dem Trocknungsspiegel - das zu verdunstende Wasser aus der Tiefe des Rohlings durch Feuchteleitung entgegenströmt. Diese Strömung bildet einen zu-

sätzlichen Stofftransportwiderstand, der in Serie mit dem Diffusionswiderstand und dem Stoffübergangswiderstand an der Rohlingsoberfläche geschaltet ist.

Zwischen dem Feuchteleitwiderstand und dem Diffusionswiderstand befindet sich der Trocknungsspiegel, der im Ersatzschaltbild als Energiesenke und Potentialkopplung auftritt. Der dort zur Phasenumwandlung (flüssig → gasförmig) zuzuführende Wärmestrom ist gleich dem Enthalpiestrom (durchgelassener Stoffstrom multipliziert mit der Verdampfungsenthalpie), bei Vernachlässigung von \dot{Q}_e , welches zur langsamen Rohlingserwärmung dient. Die treibende Potentialdifferenz des Wärmestroms ist die Temperaturdifferenz zwischen Umgebungsluft und Trocknungsspiegel. Die dortige Temperatur ist gekoppelt an den hier herrschenden Sättigungsdampfdruck von Wasser. Die Differenz zwischen diesem Dampfdruck und demjenigen in der Umgebungsluft bildet das Potential des Stoff- bzw. Enthalpiestroms links des Trocknungsspiegels. Rechts des Trocknungsspiegels bildet der Feuchtegradient am Nullpunkt des Feuchtegehaltes die Triebkraft für den zum Spiegel fließenden Wasserstrom. Bild 15 zeigt ein der Elektrotechnik entliehenes Ersatzschaltbild der maßgeblichen Widerstände bei Vernachlässigung des zur langsamen Rohlingserwärmung dienenden \dot{Q}_e .

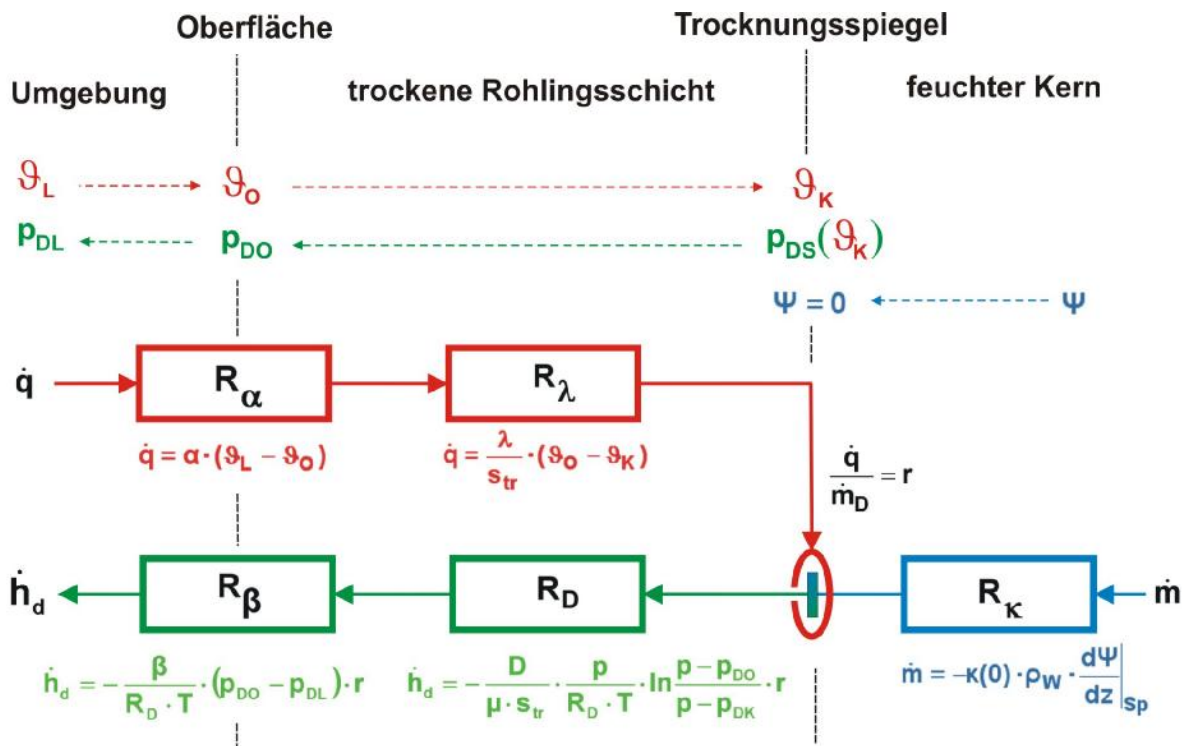


Bild 15: Transportwiderstände des Energiestromes im zweiten Trocknungsabschnitt (für den ersten Trocknungsabschnitt entfällt die trockene Schicht)

Aus den oben entwickelten Gleichungen ist es möglich, eine Berechnungsvorschrift für den Trocknungsablauf innerhalb des ersten und zweiten Trocknungsabschnittes herzuleiten. Die Berechnung der instationären Feuchteleitung im Rohling wird mit Hilfe des Differenzenverfahrens vorgenommen. Dieses dient als Basis für die Erstellung eines Rechenprogramm, mit dem die Vorgänge der Rohlingstrocknung mathematisch simuliert werden können. Da ein solches Programm auf den hier vorgestellten theoretischen Erörterungen zur Feuchteleitfähigkeit und deren Abhängigkeiten von den sich beim Trocknungsprozess ständig ändernden lokalen Feuchtegehalten beruht, ist es unumgänglich, die Validität bzw. Praxistauglichkeit durch den Vergleich mit Messergebnissen an realen Trocknungsanlagen abzusichern. Dieses geschieht sowohl durch Laborversuche als auch durch den Vergleich mit Messdaten, die an industriell genutzten Schnelltrocknern gewonnen wurden, und zeigt eine hervorragende Übereinstimmung [10, 11].

2.3.4 Mathematische Simulation der Trocknung von Ziegelrohlingen

Bild 16 zeigt die Simulation der Trocknung einer 20 mm dicken Platte, die beispielsweise einem Dachziegel entspricht. Die 60°C warme Trocknerluft ist so konditioniert, dass sich eine Kühlgrenztemperatur von 30°C einstellt. Der Wärmeübergangskoeffizient beträgt 30 W/(m²·K). Das Trocknungsgut hat bei seiner Anfangsfeuchte von 0,25 kg/kg und bei 25°C einen Feuchteleitkoeffizienten von 80·10⁻⁹ m²/s. Diese und weitere schwarz im linken Textfeld eingetragene Daten bestimmen das Verhalten des Rohlings während der Trocknung. Bei den blau eingefärbten Daten handelt es sich um die während der Simulationsrechnung erhaltenen Ergebnisse.

Rechts vom Datenfeld befinden sich zwei Teilbilder, die während des Berechnungsvorganges ausgegeben werden. Im oberen Teilbild sind für Zeitabstände von jeweils 10 Minuten Kurven des sich einstellenden Feuchtegehaltes eingezeichnet. Der linke Bildrand dieses Teilbildes markiert die Rohlingsoberfläche, der rechte die Symmetrieebene der Rohlingsplatte. Die untere Bildbegrenzung steht für einen Wassergehalt von Null, die obere für den Anfangswassergehalt. Die Randmarkierungen stehen, von oben beginnend, bis zur blauen horizontalen Linie für die lineare Trockenschwindung (die mit der horizontalen Linie beendet ist). Man erkennt, dass die Flächen zwischen jeweils zwei benachbarten Kurven bis zum Erreichen der roten Kurve (diese markiert das Ende des ersten Trocknungsabschnittes) jeweils gleich groß sind, weil sich die Trocknungsgeschwindigkeit im ersten Trocknungsabschnitt nicht ändert.

Eine Stunde und 25 Minuten (1:25 Stunden) nach Trocknungsbeginn ist die Oberfläche so weit getrocknet, dass ihr Wasserverlust nicht mehr durch Schwindung ausgeglichen werden kann. Der oberflächliche Wassergehalt hat jetzt die blaue Linie unterschritten. Von nun an besteht für die Trocknung keine Schwindungsrissegefahr mehr. Bei weiterer Trocknung füllen sich zunächst die dickeren, dann auch die dünneren Poren mit Luft. Die Feuchteleitfähigkeit sinkt immer weiter ab, so dass der Feuchtegradient in Oberflächennähe sehr groß wird. 1:45 Stunden nach Trocknungsbeginn hat auch der Rohlingskern das Schwindungsende erreicht. Nach 2:16 Stunden ist der erste Trocknungsabschnitt beendet. Die Feuchte ist an der Oberfläche auf Null abgesackt. Von nun an zieht sich der Trocknungsspiegel ins Innere des Rohlings zurück. Die Abstände zwischen den Kurvenzügen werden immer geringer. Die Trocknung wird also langsamer und ist nach 6:34 Stunden beendet. Die zeitlichen Verläufe können dem unteren Teilbild entnommen werden.

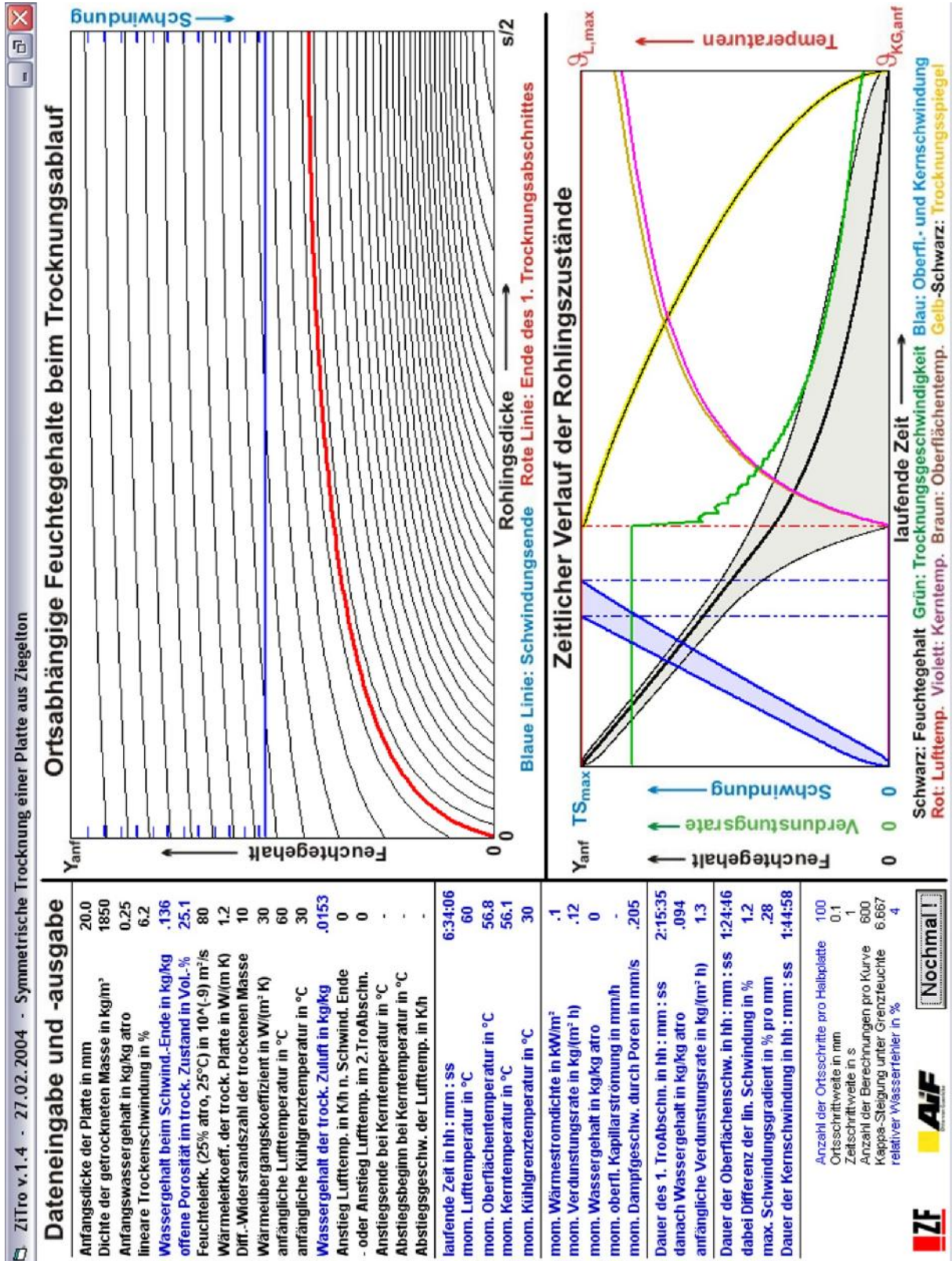


Bild 16: Trocknung einer 20 mm dicken Platte bei konstanten Umgebungsbedingungen

Im Hinblick auf die nachfolgend näher zu erörternden Trockenausblühungen sei insbesondere auf die Kurvenzüge im oberen rechten Teilbild von Bild 17 verwiesen. Ungefähr bis zu demjenigen Zeitpunkt, wenn die Oberflächenfeuchte so weit abgesunken ist, dass dort die Schwindung beendet und die Grenzfeuchte unterschritten wird, sind die Feuchtegradienten auch an der Oberfläche relativ gering. Die Strömung des aus dem Inneren des Rohlings kommenden Wassers trifft auf keine hohen Strömungswiderstände; ihre Geschwindigkeit ist recht niedrig. Danach, wenn sich zunächst die dickeren, dann auch die dünneren Poren mit Luft füllen und die Strömungsgeschwindigkeit in den verbleibenden, sich immer weiter einengenden Strömungswegen erheblich anwächst, nimmt der Feuchtegradient an der Oberfläche deutlich zu und erreicht am Ende des ersten Trocknungsabschnittes sein Maximum. Die Höhe des Feuchtegradienten ist also ein Hinweis auf die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des noch zum Wassertransport zur Verfügung stehenden Porenraumes. Diffusionsbewegungen, die der Strömung zum Konzentrationsausgleich entgegengerichtet sind, haben bei hohen Gradienten sicher keine Chance, der dann herrschenden großen Strömungsgeschwindigkeit wirksam zu widerstehen

3 Entstehung von Trockenausblühungen

3.1 Wasserlösliche Salze im Anmachwasser des Ziegelrohlings

Tonminerale können in Abhängigkeit von ihrer Entstehung unterschiedliche Eigenschaften und Begleitstoffe haben. Hierzu gehören auch wasserlösliche Salze. Bei der plastischen Formgebung herrschen Anmachwassergehalte von 17 bis 30 Massenprozent vor, was dazu führt, dass Teile der im Rohstoff vorhandenen Salze in Abhängigkeit von ihrer Löslichkeit mehr oder weniger stark im Anmachwasser dissoziieren. Die dadurch entstehenden Salzionen sind mit dem Kapillarwasserstrom beweglich. Das Kapillarwasser der Ziegelrohlinge verdunstet im ersten Trocknungsabschnitt an der Oberfläche. Erst danach tritt der Trocknungsspiegel hinter die Oberfläche zurück. Bei konstanten Umgebungsbedingungen (Lufttemperatur und -feuchte, Wärme- bzw. Stoffübergang) kommt es zu einer zeitlich gleichbleibenden Wassermassenstromdichte in Richtung zur Rohlingsoberfläche. Oberflächennah kommt es durch das dort verdunstende Kapillarwasser folglich zu einem Konzentrationsanstieg der im Anmachwasser gelösten Salze. Wird die Sättigungskonzentration erreicht, kristallisiert das entsprechende Salz als Feststoff aus.

Eine Beeinflussung der Konvektionsrichtung wird im Rahmen dieses Projektes nicht angestrebt. Darüber hinaus soll die zur Verdunstung benötigte Energie ausschließlich durch konvektiven Wärmeübergang aus der Umgebungsluft des Rohlings bereitgestellt werden. Ein in die Konvektionsrichtung eingreifendes Verfahren [55] ist demnach nicht Untersuchungsgegenstand. Des Weiteren beziehen sich die vorgenommenen Experimente und theoretischen Erörterungen praxistgerecht lediglich auf Wasser, das aus den Ziegelrohlingen herausgetrocknet werden soll. Zusätze anderer Flüssigkeiten, insbesondere solcher, die die Viskosität entscheidend verändern [56], werden nicht berücksichtigt.

Während das Salz im ersten Trocknungsabschnitt an der Rohlingsoberfläche in Form kleiner Hügel an den Austrittsöffnungen der Poren auskristallisiert (siehe Bild 2), geschieht dies im zweiten Trocknungsabschnitt innerhalb des Porenraums an der jeweiligen Lage des Trocknungsspiegels. Da die Mengen des auskristallisierenden Kalziumsulfates sehr gering sind, reicht die sich intern ablagernde Masse nicht dazu aus, wesentliche Effekte wie verstopfende Poren [57] oder Aufbau von nennenswerten Kristallisationsdrücken hervorzubringen. Trockenausblühungen sind somit auch kein Problem, das die technischen Eigenschaften von Ziegeln berührt. Aber sie beeinträchtigen das Aussehen der Ziegeloberflächen. Hierzu

reichen schon sehr geringe Mengen. Bei glatten Oberflächen sind bereits Kalziumsulfatmengen von weniger als 100 mg/m² deutlich zu erkennen.

3.2 Kalziumsulfat als Hauptverursacher von Trockenausblühungen

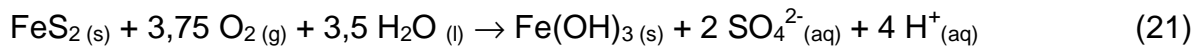
Bei Trockenausblühungen handelt es sich vorwiegend um an der Rohlingsoberfläche auskristallisiertes Kalziumsulfat in Form von Gips, das während der Trocknung mit dem Anmachwasser herantransportiert wird. Bis zu einer Temperatur von 65°C kristallisiert Kalziumsulfat als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) aus, darüber als Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) oder als Anhydrit. In den meisten Fällen sind Trockenausblühungen nach der Trocknung auf dem grauen bis braunen Ziegelrohling kaum zu erkennen, da es sich um einen nur sehr dünnen weißen Belag handelt. Deshalb werden sie häufig erst nach dem Brand wahrgenommen. Trockenausblühungen treten in Form kleiner Kristallanhäufungen auf, da sie (siehe Bild 2) nur dort entstehen, wo die Kapillaren eine gesättigte Kalziumsulfatlösung an die Oberfläche transportieren.

Während des Brennprozesses kommt es zu Umwandlungsreaktionen. Bereits ab einer Temperatur von 120°C verliert der Gips einen Großteil seines Hydratwassers und liegt bis zu einer Temperatur von 170°C als Halbhydrat mit nur noch 0,5 H₂O vor. Danach bildet sich Anhydrit, und ab 1000°C kommt es zum nicht mehr reaktionsfähigen „tot gebrannten“ Gips. Zum Zerfall von Kalziumsulfat kommt es erst bei Temperaturen über 1200°C [58], die in der Ziegelindustrie jedoch nur in wenigen Einzelfällen als Brenntemperatur vorkommen.

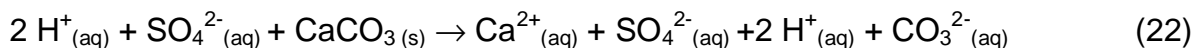
Durch die Anwesenheit der Tonminerale findet an den Grenzflächen zwischen Ziegelscherben und auskristalliertem Kalziumsulfat jedoch eine Zersetzung schon unterhalb 1000°C statt. Dabei reagiert das Kalzium mit dem SiO₂ der Tonminerale oder des Quarzes zu Kalziumsilikat, welches nach dem Brand ebenfalls weiß erscheint: $\text{CaSO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{SO}_3$ [7]. Je nach Zusammensetzung des Rohstoffes und Brenntemperatur verlaufen diese Reaktionen unterschiedlich schnell, so dass der Anteil an zersetztem bzw. umgewandeltem Kalziumsulfat variiert. In jedem Fall liegt eine nicht erwünschte weiße bis graue Oberflächenverfärbung vor, die nicht zu entfernen ist, da sie nun in den Ziegelscherben eingebrannt ist.

In der Natur kommt Kalziumsulfat als Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Anhydrit (CaSO_4) vor [58]. Allerdings enthalten nur wenige Ziegelrohstoffe Gips, so dass dieser nicht als direkte Ursache für die Sulfat- und Kalziumionen im Anmachwasser in Frage kommt. Tone der Ziegelindustrie sind hingegen oft mit Pyrit oder Markasit verunrei-

nigt. Hierbei handelt es sich um Minerale des Eisendisulfids (FeS_2), welches in Anwesenheit von Wasser und Sauerstoff bzw. feuchter Luft verwittert.



Das durch die Pyritoxidation entstehende schwefelsaure Milieu führt zu einer verstärkten Auflösung des oft in Ziegelrohstoffen vorliegenden, sehr schwer wasserlöslichen Kalks (CaCO_3). Das Kalziumkarbonat führt zu einer Neutralisation des sauren Anmachwassers.



Die entstehende Kohlensäure ist viel schwächer als Schwefelsäure und steht im Gleichgewicht mit dem Kohlendioxid der Luft, wobei das Gleichgewicht unter Normbedingungen fast zu 100% auf der rechten Seite folgender Reaktionsgleichung liegt.



Alle genannten chemischen Reaktionen stehen im Gleichgewicht zueinander und laufen gleichzeitig ab. Für alle pyrit- und markasithaltigen Tone gilt die hier beschriebene Eisendisulfidzersetzung und die damit einhergehende Bildung des Kalziumsulfats. Dieser Reaktionsmechanismus vollzieht sich in Abhängigkeit vom jeweiligen Ton unterschiedlich schnell. Untersuchungen an pyrithaltigen Ziegelmassen haben gezeigt, dass der Sulfatgehalt mit der Lagerzeit der feuchten Massen leicht ansteigt. Da diese Massen aber schon feucht angeliefert werden, ist es wahrscheinlich, dass ein großer Teil der Umwandlungsreaktion bereits abgeschlossen ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 14 Ziegelmassen umfangreichen Tests hinsichtlich ihres Trockenausblühverhaltens unterzogen. Am Anfang standen dabei Untersuchungen auf ihre Gehalte an wasserlöslichen Salzen. Hierzu werden die Rohstoffe in destilliertem Wasser suspendiert, über einen längeren Zeitraum gerührt und über einen Membranfilter abfiltriert. Aus der erhaltenen Salzlösung werden die Salzgehalte bestimmt. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt, so dass der größte Teil der Salzionen aus dem Rohstoff „gewaschen“ wird. Die Summe der ermittelten Salzgehalte wird auf die untersuchte Rohstoffmenge bezogen. In Bild 17 sind die nach diesem Verfahren festgestellten Mengen an Salzionen der untersuchten Massen dargestellt.

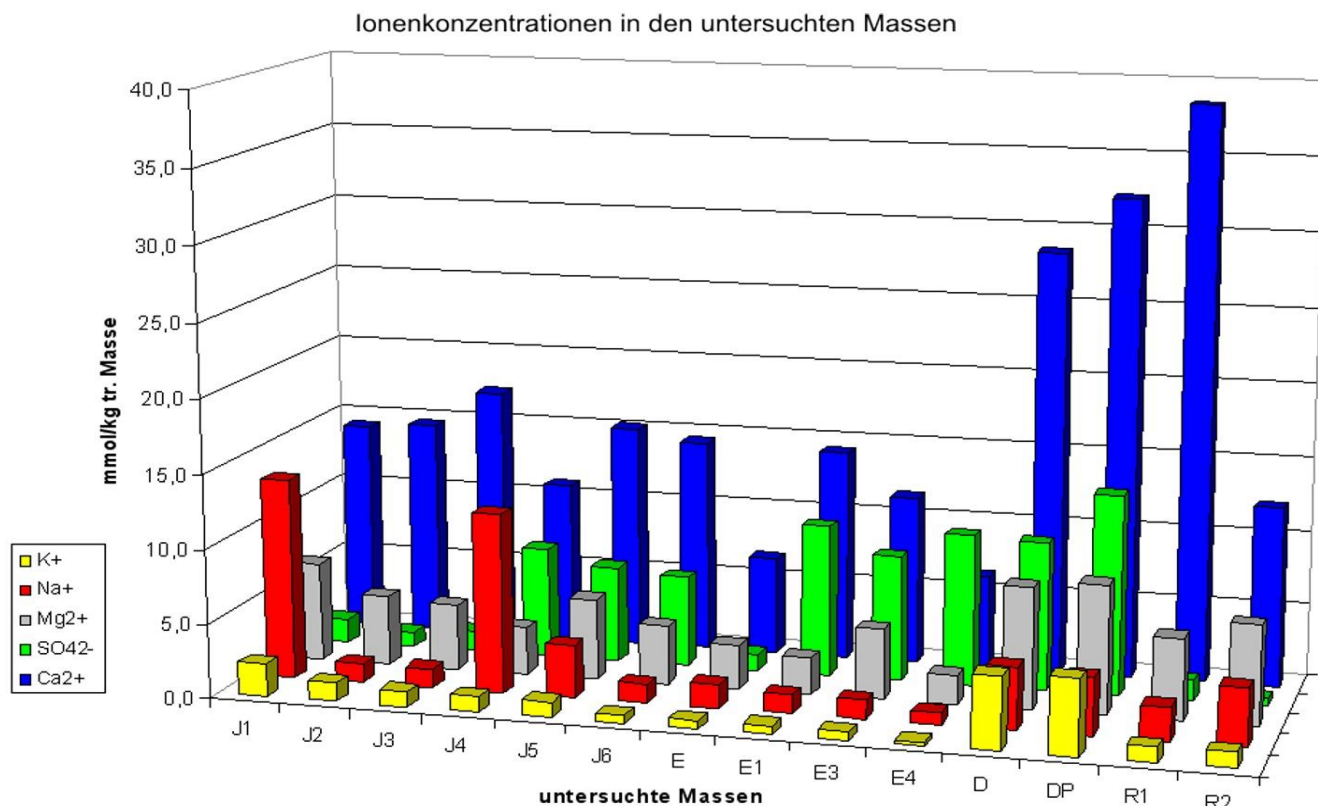


Bild 17: Konzentrationen unterschiedlicher Ionen in 14 Ziegelmassen

Man erkennt deutlich, dass der Anteil an Kalzium- und Sulfationen dominiert, gefolgt vom Anteil der Magnesiumionen. Die Alkali- und Erdalkali-Kationen sind in der Lage, mit den negativ geladenen Sulfationen Salze zu bilden. Ziegelmassen haben während der Formgebung einen Anmachwassergehalt von durchschnittlich ca. 20 Massenprozent, so dass die Salze gelöst im Anmachwasser vorliegen. Tabelle 2 zeigt die Löslichkeiten bzw. Sättigungskonzentrationen der möglichen Sulfatsalze bei 25°C in Wasser, wenn sie jeweils allein vorliegen:

CaSO ₄ * 2 H ₂ O (Gips)	ca. 2,0 g/l
MgSO ₄ * 7 H ₂ O (Bittersalz)	ca. 258 g/l
K ₂ SO ₄	ca. 100 g/l
Na ₂ SO ₄ * 10 H ₂ O (Glaubersalz)	ca. 162 g/l

Tabelle 2: Löslichkeiten von Sulfaten in Wasser [8]

Es ist bekannt, dass die Sättigungskonzentration eines Salzes, das sich allein in Lösung befindet, von derjenigen abweicht, die sich einstellt, wenn weitere Salze in

Lösung sind. Bild 18 zeigt die im Rahmen des hier vorgestellten Projektes gemessenen prozentualen Maximalmengen der möglichen Sulfatsalze bezogen auf ihre Sättigungskonzentrationen unter der Annahme eines Anmachwassergehaltes in der Rohlingsmasse von 0,2 kg/kg (atro).

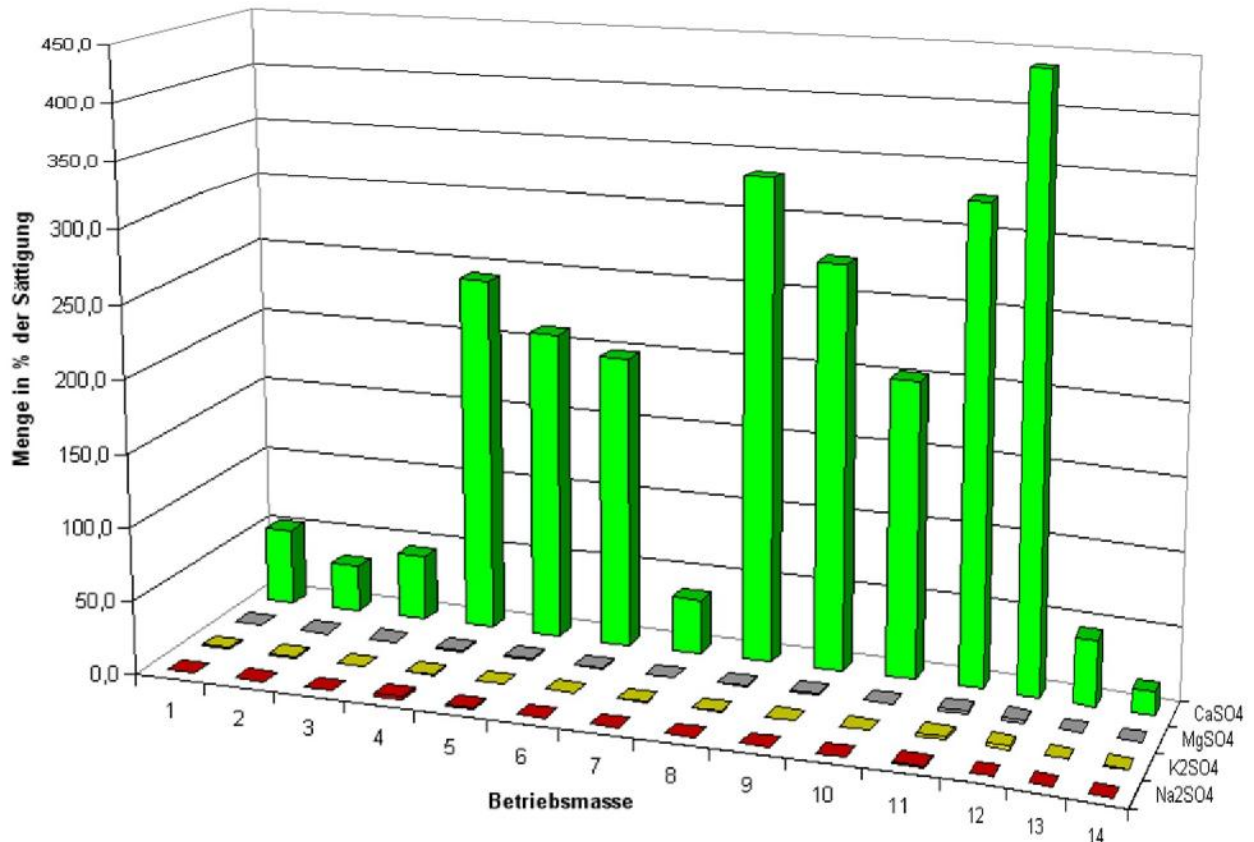


Bild 18: Sulfatsalze der Betriebsmassen bezogen auf ihre maximale Löslichkeit

Es zeigt sich deutlich die Dominanz des Kalziumsulfates in der Lösung. Aufgrund der geringen Lösungsanteile der anderen Salze kann deren Einfluss auf die Löslichkeit des Kalziumsulfates als vernachlässigbar angesehen werden.

Während die maximal möglichen Salzkonzentrationen des Magnesium-, Natrium- und Kaliumsulfates bei den hier betrachteten Massen nur 0 bis ca. 2 Prozent der Sättigungskonzentration erreichen, sind die Kalziumsulfatmengen im Rohstoff so groß, dass bei mehreren Massen Kalziumsulfat weit im Überschuss vorhanden ist.

Bei der Trocknung sinkt der Anmachwassergehalt im Rohling, und die Salzkonzentrationen steigen. Aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit, insbesondere im Vergleich zu den anderen Sulfatsalzen, wird Kalziumsulfat viel früher ausfallen. Es

deckt sich mit Erfahrungen aus der Praxis, dass es sich bei Trockenausblühungen nahezu ausschließlich um auskristallisiertes Kalziumsulfat handelt. Deshalb wird im Folgenden nur noch Kalziumsulfat als Verursacher von Trockenausblühungen betrachtet.

Bild 19 zeigt die sich aus den gemessenen Ionenkonzentrationen ergebenden maximal möglichen Mengen an Kalziumsulfat im Rohstoff.

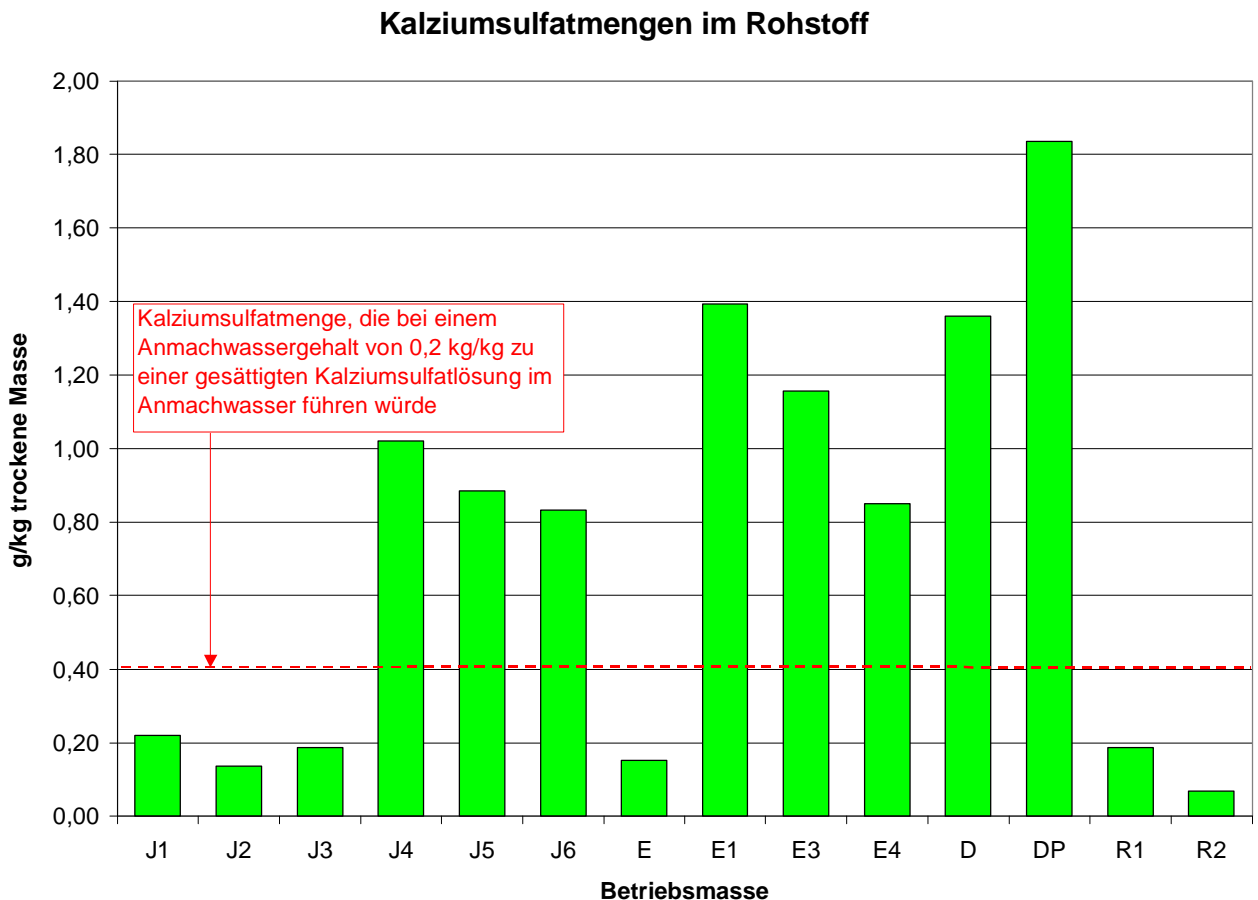


Bild 19: Kalziumsulfatmengen in den unterschiedlichen Ziegelrohstoffen

Die gestrichelte rote Linie gibt die Menge Kalziumsulfat im Rohstoff an, die bei einem Anmachwassergehalt von 20 Massenprozent ausreichen würde, um zu einer gesättigten Lösung im Anmachwasser zu führen, also ca. 0,4 g/kg.

Je höher der Anmachwassergehalt ist, desto mehr Kalziumsulfat kann gelöst werden. Die Menge ist durch die geringe Löslichkeit des Kalziumsulfates begrenzt. Bei einem Anmachwassergehalt von 0,2 kg/kg atro ergibt sich für die maximal gelöste

Menge Kalziumsulfat ein Wert von 0,4 g/kg trockene Masse (vgl. Bild 20), auch wenn die im Rohstoff vorhandene Menge größer ist. Ist der Kalziumsulfatgehalt im Rohstoff hingegen geringer, so kann die Sättigungsgrenze nicht ausgeschöpft werden. Dann handelt es sich um eine ungesättigte Lösung. Durch Kenntnis des Kalziumsulfatgehaltes und des Anmachwassergehaltes kann man nun jeder Masse ihre Kalziumsulfatkonzentration im Anmachwasser zuordnen.

Im Folgenden wird ein Anmachwassergehalt von 0,2 kg/kg angenommen. Eine gesättigte Lösung würde sofort zu Beginn der Trocknung zur Übersättigung und damit zur Ausfällung bzw. Auskristallisation von Kalziumsulfat (Gips) führen. Das heißt, von Beginn bis zum Ende des ersten Trocknungsabschnitts würde eine gesättigte Kalziumsulfatlösung an die Rohlingsoberfläche transportiert und dort auskristallisieren.

Bild 20 zeigt, dass die meisten untersuchten Massen den Wert von 0,4 g/kg deutlich überschreiten. Daher wäre zu erwarten, dass im Anmachwasser Sättigung herrscht und es demnach in allen diesen Fällen zu intensiven Trockenausblühungen kommen müsste. Dagegen haben jedoch Beobachtungen des Ausblühverhaltens gezeigt, dass in keinem der Fälle tatsächlich eine Sättigungskonzentration schon zu Beginn der Trocknung vorliegen kann.

Die Massen, deren Kalziumsulfatmengen unter der roten Sättigungslinie liegen, zeigen - auch bei unterschiedlichen Trocknungsgeschwindigkeiten - kaum oder gar keine Neigung zu Trockenausblühungen. Obwohl die Massen J5 und J6 Kalziumsulfatmengen oberhalb der roten Linie enthalten, zeigten sich bei Trocknungsversuchen kaum oder gar keine Trockenausblühungen an den Probekörpern.

Bei den anderen dieser Massen traten Trockenausblühungen unterschiedlicher Intensität in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit auf. Dabei konnten die Trockenausblühungen trotz der hohen Kalziumsulfatgehalte stark vermindert werden. Dieses macht deutlich, dass sich auch bei großen Überangeboten an CaSO_4 offensichtlich kein Lösungsgleichgewicht einstellt, welches im Bereich der Sättigungskonzentration liegt. Tatsächlich liegen die Konzentrationen weit unterhalb der Sättigung.

Die Beobachtungen wie auch betriebliche Erfahrungen zeigen somit, dass die sich beim Trocknen einstellende Anfangskonzentration nicht nur vom Kalziumsulfatgehalt des Rohstoffs, vom Anmachwassergehalt und von der Zeit abhängt. Eine wichtige Rolle spielt auch die Eigenschaft von Tonmineralen, Kationen zu binden und

dadurch den frei beweglichen Kationenanteil in der Anmachwasserlösung des Rohlings - wie bereits aus Bild 12 ersichtlich - zu senken.

3.3 Mobilität von Ionen des Kalziumsulfates in Ziegelrohlingen

Wie in Kapitel 2.3.3 bereits erläutert, haben Tonminerale in Abhängigkeit von der Mineralart unterschiedlich starke negative Oberflächenladungen. Dadurch sind sie in der Lage, Kationen elektrostatisch zu binden und auch gegen andere Kationen auszutauschen.

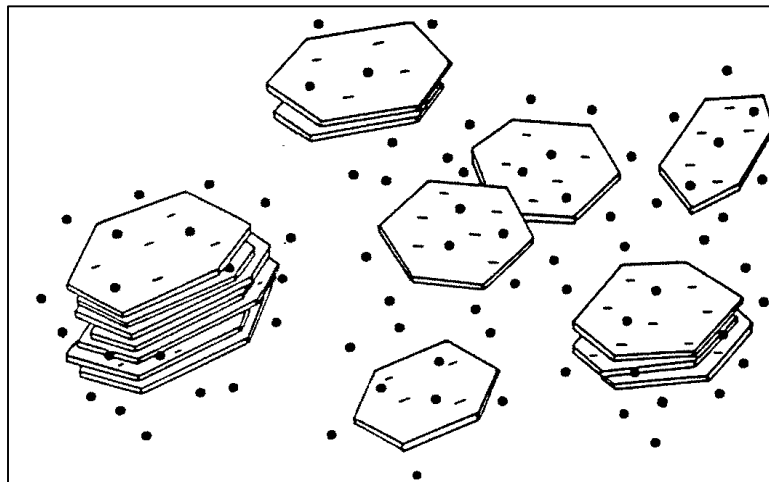


Bild 20: Schematische Darstellung der Kationenbelegung von Tonmineralen

Ein Modell dazu hat Stern [59] entwickelt. Demnach wird die negative Ladung der Kationentauscher (Tonminerale) durch eine äquivalente Menge hydratisierter Kationen ausgeglichen. Von der Oberfläche des Kationentauschers in den wasserhaltigen Porenraum hinein bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus. Sie besteht aus der sogenannten Sternschicht und der diffusen Ionenschicht (Gouy-Chapman-Schicht) [60-62].

Da der Platz auf der Austauscheroberfläche begrenzt ist, können sich nicht beliebig viele Kationen direkt anlagern. Die elektrostatischen Anziehungskräfte (Potential) sind direkt an der Tonmineraloberfläche am größten, so dass hier die meisten Kationen angelagert sind (sogenannte Gegenionen), wie in Bild 21 skizziert. Ihre Konzentration nimmt vom Austauscher weg hinein in die Lösung ab. Innerhalb der Sternschicht sind die Kationen aufgrund der großen elektrostatischen Anziehungskräfte weitgehend unbeweglich. In ihr befinden sich kaum Anionen, sog. Co-Ionen,

da sie von der negativen Oberflächenladung des Austauschers zur Lösung hin abgedrängt werden.

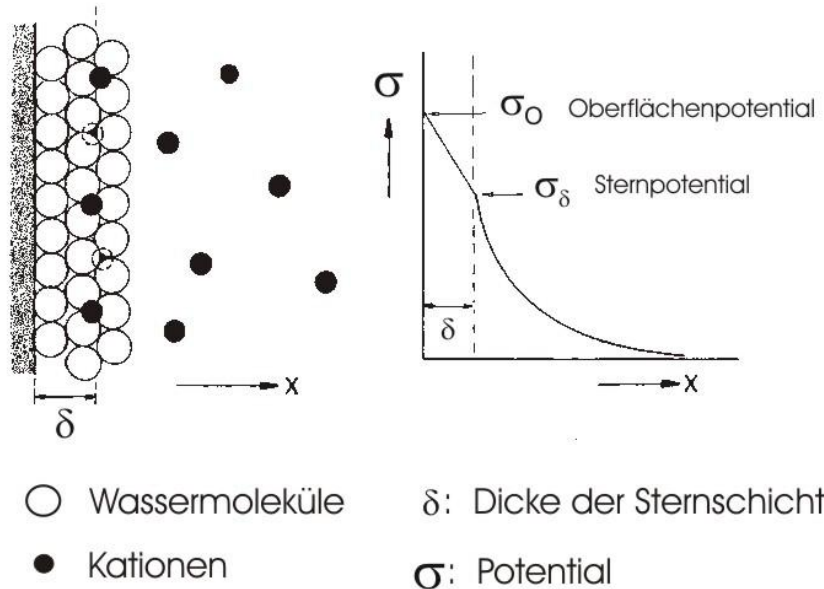


Bild 21: Konzentrationsgefälle der Ionenbelegung auf Oberflächen von Tonmineralen

An die Sternschicht schließt sich die diffuse Ionenschicht an. In ihr nimmt die Kationenkonzentration exponentiell in Richtung Porenraum ab (die Konzentration der ebenfalls gelösten Anionen verläuft selbstverständlich entgegengerichtet). Auch das Potential nimmt weiter ab, und damit die elektrostatische Bindung der Kationen, so dass diese beweglicher werden.

Ab einer bestimmten Entfernung der Ionen vom Austauscher sind diese nicht beeinflusst, und es stellt sich die Gleichgewichtslösung ein, in der die Kationen- gleich der Anionenkonzentration ist. Bild 22 stellt dar, dass die Ausbildung der Schichten und ihrer Dicken in großem Maße von der Elektrolytlösung des Porenwassers abhängt.

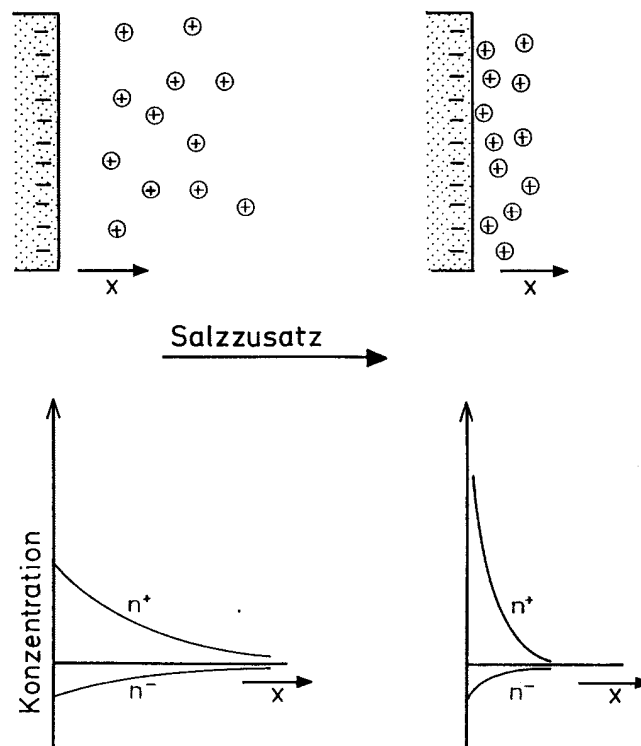


Bild 22: Konzentrationsverlauf von Kationen n^+ und Anionen n^- an der Austauscheroberfläche in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration [20]

Je stärker die Salzkonzentration in der Lösung ist, desto stärker werden die Kationen adsorbiert. Die Schichtdicke der diffusen Ionenschicht nimmt ab. Bei abnehmender Salzkonzentration dehnt sie sich aus. Jasmund und Lagaly [20] geben die Schichtdicke der diffusen Ionenschicht für unterschiedliche Salzkonzentrationen wie folgt an:

Konzentration in Mol/l	Schichtdicke in 10^{-10} m	
	einwertige Kationen	zweiwertige Kationen
10^{-5}	4500	2250
10^{-3}	450	225
10^{-1}	45	22,5

Tabelle 3: Dicke der diffusen Ionenschicht in Abhängigkeit von der Salzkonzentration

Eine stärkere Salzlösung führt des Weiteren dazu, dass das Verhältnis der Menge an Ionen in der Sternschicht zu derjenigen in der diffusen Schicht zunimmt.

Die in den tonigen Sedimenten enthaltenen Tonminerale sind je nach Herkunft mit unterschiedlichen Kationen belegt. Die Adsorption hängt von der Kationenkonzentration in der Lösung ab [63]. Da Ladung und Hydratationsenergie der Kationen ebenfalls für die Belegung relevant sind, ist sie nicht proportional zur Konzentration der Ionen [64].

Neben dem Einfluss der Hydratation der Kationen spielt die elektrostatische Wechselwirkung mit den Anionen sowie die Wechselwirkung der Wassermoleküle mit der Silikatschicht eine wesentliche Rolle. Diese Zusammenhänge sind in [20] näher beschrieben.

Experimentell wird die Eigenschaft der Tonminerale, Kationen zu adsorbieren und auszutauschen, durch die Ermittlung der Kationenaustauschkapazität (KAK) nachgewiesen. Die Einheit der KAK ist eine Mengenangabe der adsorbierten Valenzen bezogen auf die Feststoffmasse und wird in meq/100g angegeben. (Bei „meq“ handelt es sich um Tausendstel der Molmasse dividiert durch die Wertigkeit.) Tabelle 4 zeigt die KAK von in Tonsedimenten häufig vorkommenden Mineralen.

Mineral	KAK in meq/100g
Quarz	≈ 0
Feldspäte	≈ 0
Karbonate	≈ 0
Sulfate	≈ 0
<i>Glimmer</i>	0-5
<i>Kaolinite</i>	1-10
<i>Illite</i>	10-40
<i>Chlorite</i>	10-40
<i>Smektite</i>	50-120
<i>Vermiculite</i>	130-210

Tabelle 4: Kationenaustauschkapazität von in Tonen vorkommenden Mineralen (kursiv: Tonminerale) [65]

Die Kationenaustauschkapazität ist eine charakteristische Eigenschaft eines Tones und wird in der Tonmineralogie, der Geotechnik und der Bodenkunde genutzt. Einen Überblick über die Verwendungsmöglichkeiten der KAK von Tonen gibt Dohrmann [65]. In der Tonmineralogie spielt die KAK bei der Charakterisierung von

Tonmineralen, der Qualitätskontrolle von Tonrohstoffen und der Veränderbarkeit von Eigenschaften der Tonminerale eine Rolle. Die Geotechnik nutzt sie u.a. zur Beurteilung von Quell- und Plastizitätsverhalten sowie der Scherfestigkeit tonreicher Gesteine im Erd- und Grundbau und, um die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen zu steuern und Deponiebasisabdichtungen zu dimensionieren. Die Anwendung der KAK in der Bodenkunde bezieht sich auf die Charakterisierung von Bodenzuständen sowie darauf, Nährstoff- und Wasserhaushalt von Acker- und Waldböden zu beurteilen und Bodengefüge zu klassifizieren.

Dohrmann [65] beschreibt jedoch, dass eine korrekte Erfassung austauschbarer Kationen bei elektrolytreichen, natürlichen Tonen nicht möglich ist, da ein Teil der Kationen adsorbiert ist und der andere Teil in der Bodenlösung vorliegt. In welchem Verhältnis die Kationen vorliegen, ist nicht korrekt zu ermitteln.

Trotz der umfangreichen Erkenntnisse, die insbesondere zum Nutzen von Land- und Forstwirtschaft aus diesen Untersuchungen gewonnen werden konnten, gelingt es also nicht, hieraus Schlussfolgerungen auf die quantitative Bindung von Kationen an Tonmineraloberflächen in Ziegelrohlingen zu ziehen. Selbst wenn dieses für den Sonderfall eines bestimmten Rohstoffs möglich wäre, so bliebe unklar, ob und in welchem Umfang sich Änderungen bei (für die Rohlingstrocknung typischem) abnehmendem Wassergehalt ergeben. Unbekannt ist, wie sich die Grenze zwischen der aus fest haftender und beweglicher Anlagerung bestehenden Doppelschicht beim Trocknungsvorgang verändert, wie die mit zunehmenden Fließgeschwindigkeiten anwachsenden Reibungskräfte für ein Mitreißen von ansonsten gebundenen Ionen sorgen, ob die beim Trocknungsvorgang durch Wasserabgabe zunehmende Konzentration des in Lösung befindlichen CaSO_4 zu Veränderungen in der Mobilität führt oder ob man von einer näherungsweise Konstanz des mobilen Anteils an dem insgesamt im Anmachwasser gelösten Kalziumsulfat ausgehen kann. Ungeklärt bleibt außerdem, in welchem Ausmaß ein Temperatureinfluss auf die Mobilität besteht. Ein Hinweis in [20] macht Andeutungen hierzu. Quantitativ verwertbare Aussagen sind in der Literatur jedoch derzeit nicht enthalten. Die in Kapitel 5.4.5 beschriebene Versuchsauswertung bei Variation der Kühlgrenztemperatur deutet an, dass eine solche Temperaturabhängigkeit besteht, zeigt jedoch zugleich, dass diese von vergleichsweise geringem Einfluss ist.

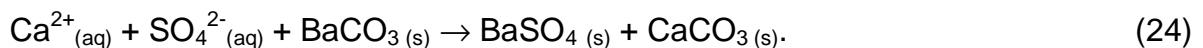
Für die im Rahmen dieses Forschungsberichtes entwickelte modellmäßige Erfassung der zu Trockenausblühungen führenden Vorgänge kann festgestellt werden, dass nachvollziehbare und technisch nutzbare Ergebnisse erzielt werden, wenn man jedem Ziegelrohstoff einen individuell zu ermittelnden Mobilitätsfaktor zuordnet. Dieser gibt an, welcher Anteil des in Lösung befindlichen CaSO_4 an diffusions-

und konvektionsbedingten Transportvorgängen im trocknenden Rohling teilnimmt. Typische Werte der Mobilität liegen im Bereich von 10 bis 30 %; der Rest - also der überwiegende Anteil - ist an Wanderungsbewegungen des Kalziumsulfates zur Rohlingsoberfläche nicht beteiligt und trägt daher auch nicht zur Entstehung von Trockenausblühungen bei. Die Konzentration an frei beweglichem CaSO_4 im Anmachwasser der Ziegelrohlinge liegt somit zwischen 0,2 und 0,6 g/l.

3.4 Vermeidung von Trockenausblühungen

Um Trockenausblühungen sicher zu verhindern, bedient man sich derzeit zweier unterschiedlicher Verfahren. Während die Zugabe von Bariumkarbonat dazu führt, dass das Kalziumsulfat bereits im Rohstoff chemisch umgewandelt wird, soll die Beileimung dafür sorgen, dass das Kalziumsulfat erst oberhalb der Leimschicht auskristallisiert und somit nicht an der Ziegeloberfläche haften kann [66]. Eine frühere Forschungsarbeit des Instituts für Ziegelforschung [7] zeigte ferner, dass unterschiedliche Trocknungsgeschwindigkeiten die Ausblühmenge beeinflussen.

Zur Vermeidung von Trockenausblühungen wird derzeit meistens Bariumkarbonat als Pulver oder Suspension der Rohlingsmasse zugegeben. Dadurch kommt es zu folgender chemischer Reaktion:



Die Wirkung von Bariumkarbonat beruht auf unterschiedlichen Löslichkeiten der beteiligten Salze, die folgende Tabelle 5 zeigt:

Verbindung	Löslichkeit in (g/l H_2O) bei 20°C
CaSO_4	2,0
BaCO_3	0,022
BaSO_4	0,0024
CaCO_3	0,015

Tabelle 5: Löslichkeiten der beim Einsatz von Bariumkarbonat beteiligten Salze

Kalziumsulfat hat von diesen Salzen die größte Löslichkeit, gefolgt von Bariumkarbonat, welches aber schon zwei Zehnerpotenzen darunter liegt. Kalziumkarbonat

liegt in derselben Größenordnung, Bariumsulfat ist nahezu unlöslich. Aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit liegt das Bariumkarbonat als Feststoff fein verteilt im Rohstoff vor. An der Oberfläche der Bariumkarbonatpartikel bildet sich trotz der geringen Löslichkeit eine dünne Grenzschicht aus, in welcher Sättigungskonzentration herrscht, mit weiterer Entfernung vom BaCO_3 -Partikel nimmt die Konzentration sehr rasch ab. Im Anmachwasser der Ziegelmasse ist Kalziumsulfat gelöst. Treffen Bariumkarbonat und Kalziumsulfat aufeinander, kommt es zu einem Kationenaustausch des Bariumions mit dem Kalziumion, und es entstehen die vergleichsweise nur gering löslichen Salze Bariumsulfat und Kalziumkarbonat.

Ein weiteres, aber nur selten angewandtes Verfahren zur Vermeidung von Trockenausblühungen ist die Beleimung der Formlinge direkt nach der Formgebung, bevor sie getrocknet werden. Die genauen Vorgänge bei diesem Verfahren sind ungeklärt. Bereits 1958 wird das sogenannte Perkiewicz-Verfahren in einer Veröffentlichung beschrieben [66], wurde aber bis heute nicht detailliert auf seine Wirkungsweise untersucht. Bei dem Verfahren wird auf den Strang oder den einzelnen Formling eine organische Leimlösung bzw. -suspension aufgebracht. Dieses kann durch Übergießen oder eine Sprüheinrichtung geschehen. Die Leimlösung hat eine höhere Viskosität als Wasser und haftet als dünner Film auf der Formlingsoberfläche. Während der Trocknung wandern die Salze mit dem Kapillarwasser an die Rohlingsoberfläche und kristallisieren jetzt nicht direkt auf der Rohlingsoberfläche sondern oberhalb der aufgetragenen Leimschicht aus. Die Leimschicht wirkt als Trennschicht zwischen der Salzablagerung und dem Rohling.

Der Leim ist eine organische Substanz und verbrennt, er entweicht als Abgas aus dem Ofen. Da die oberflächlich auskristallisierten Salze keine Verbindung zum Rohling haben, vermutet man, dass sie durch die turbulenten Strömungsverhältnisse als Staub mit dem Abgas aus dem Ofen befördert werden.

4 Mathematisches Modell

4.1 Bewegung von gelöstem CaSO_4 in Ziegelrohlingen und Auskristallisation an der Rohlingsoberfläche

Die im Anmachwasser der Rohlinge gelösten und nicht elektrostatisch an Schichtminerale gebundenen, also freien Ionen Ca^{2+} und SO_4^{2-} des Kalziumsulfates treten aufgrund ihrer Ladungen jeweils paarweise auf, so dass sie in massenbezogenen Darstellungen zusammengefasst werden können. Sie nehmen von Ort und Zeit abhängige Konzentrationen c_{KS} bis zur relativ temperaturunabhängigen Löslichkeitsgrenze $c_{\text{max}} = 2000 \text{ g/m}^3$ an. Kommt es an der Rohlingsoberfläche zu Überschreitungen von c_{max} , so fällt die überschüssige Kalziumsulfatmenge durch Kristallisation als Feststoff aus.

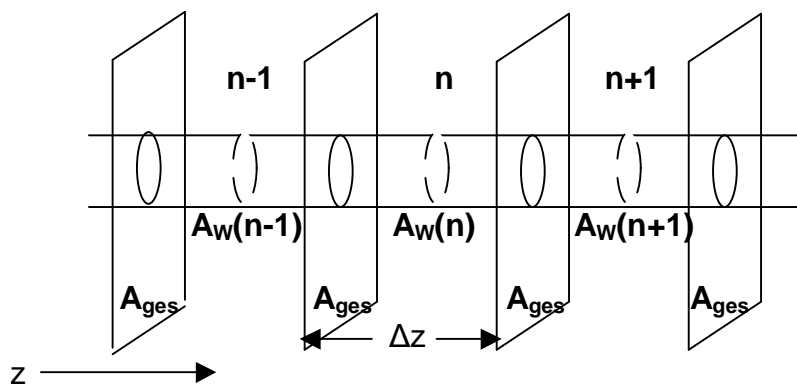


Bild 23: Modell einer durch die Rohlingsschichten zur Oberfläche führenden, wassergefüllten Pore

Die freien - nach Kapitel 3.3 also mobilen - CaSO_4 -Ionen bewegen sich in Richtung des Ausgleichs von Konzentrationsunterschieden und werden in ihrer Mengestromdichte durch den Fickschen Ansatz bestimmt:

$$\dot{n}_{\text{diff.}} = -D \cdot \frac{dc_{\text{KS}}}{dz} \quad (25)$$

Die Konzentration c_{KS} ist der Massenanteil von CaSO_4 innerhalb des im Rohling vorhandenen Volumens an freiem Wasser. Dem entsprechend handelt es sich bei \dot{n}_{D} um die Massenstromdichte innerhalb einer wassergefüllten Kapillaren mit einer geradlinigen Ausrichtung entlang der Koordinate z.

Ist $m_{KS}(n)$ die $CaSO_4$ -Masse im Schichtelement n und $m_{KS_n}(n)$ diejenige, die sich im selben Element aufgrund des Stoffaustausches mit den beiden Nachbarelementen nach dem Ablauf eines (infinitesimalen) Zeitschrittes Δt einstellt, so lässt sich für die zeitliche Veränderung der Massendichte $m_{KS}(n)/A_{ges}$ folgende Bilanz aufstellen:

$$\frac{m_{KS_n}(n)}{A_{ges}} = \frac{m_{KS}(n)}{A_{ges}} - \Delta t \cdot (n_{\dot{m}_L} + n_{\dot{m}_R}). \quad (26)$$

Hierin sind $n_{\dot{m}_L}$ und $n_{\dot{m}_R}$ die Massenstromdichten an $CaSO_4$, die durch Diffusion an die Nachbarelemente $n-1$ und $n+1$ abgegeben werden. Für diese gilt nach Fick:

$$n_{\dot{m}_L} = D \cdot \frac{c_{KS}(n) - c_{KS}(n-1)}{\Delta z}, \quad (27)$$

$$n_{\dot{m}_R} = D \cdot \frac{c_{KS}(n) - c_{KS}(n+1)}{\Delta z}. \quad (28)$$

Bei den Konzentrationen c_{KS} handelt es sich - wie oben beschrieben - um die auf das Wasservolumen bezogenen Massen an $CaSO_4$, so dass für n bzw. analog für $n-1$ und $n+1$ gilt:

$$c_{KS}(n) = \frac{m_{KS}(n)}{V_W(n)} = \frac{m_{KS}(n)}{A_W(n) \cdot \Delta z} = \frac{m_{KS}(n)}{A_{ges} \cdot \Delta z} \cdot \frac{A_{ges}}{A_W(n)} = \frac{m_{KS}(n)}{\Psi(n)} \cdot \frac{1}{A_{ges} \cdot \Delta z}. \quad (29)$$

Hierdurch folgt für die Bilanzgleichung nach Multiplikation beider Seiten mit A_{ges} :

$$m_{KS_n}(n) = m_{KS}(n) - D \cdot \frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} \cdot \left(2 \cdot \frac{m_{KS}(n)}{\Psi(n)} - \frac{m_{KS}(n-1)}{\Psi(n-1)} - \frac{m_{KS}(n+1)}{\Psi(n+1)} \right). \quad (30)$$

Durch diese Gleichung ist jeweils die $CaSO_4$ -Masse eines flächenspezifischen Volumenelementes n aus der Kenntnis der $CaSO_4$ -Masse des selben Elementes und seiner beiden Nachbarn beim vorigen Zeitschritt möglich. Zur mathematischen Umsetzung empfiehlt sich hierzu das „rückwärtige“ Differenzenverfahren, so wie es von Junge und Telljohann [10, 11] beschrieben ist und auch im später vorzustellenden Simulationsprogramm „TrAus“ angewandt wird.

Der Diffusionskoeffizient der freien Ionen Ca^{2+} und SO_4^{2-} des Kalziumsulfates wird nach Atkins [67] berechnet. Er lässt sich bei Bezug auf die Masse an $CaSO_4$ zusammenfassen zu:

$$D = 9,25 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \cdot \frac{273 + \vartheta}{273 \cdot \eta_{\text{rel}}} \quad (31)$$

Hierin gilt:

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{1}{10^{A/B}} \quad (32)$$

mit

$$A = 1,37023 \cdot (\vartheta/^\circ\text{C} - 20) + 0,000836 \cdot (\vartheta/^\circ\text{C} - 20)^2, \quad (33)$$

$$B = 109 + \vartheta/^\circ\text{C}. \quad (34)$$

Bild 24 zeigt den Einfluss der Temperatur auf den Diffusionskoeffizienten. Bei einer Temperaturerhöhung von 20 auf 60 °C nimmt der Diffusionskoeffizient demnach auf das 2,5-fache zu.

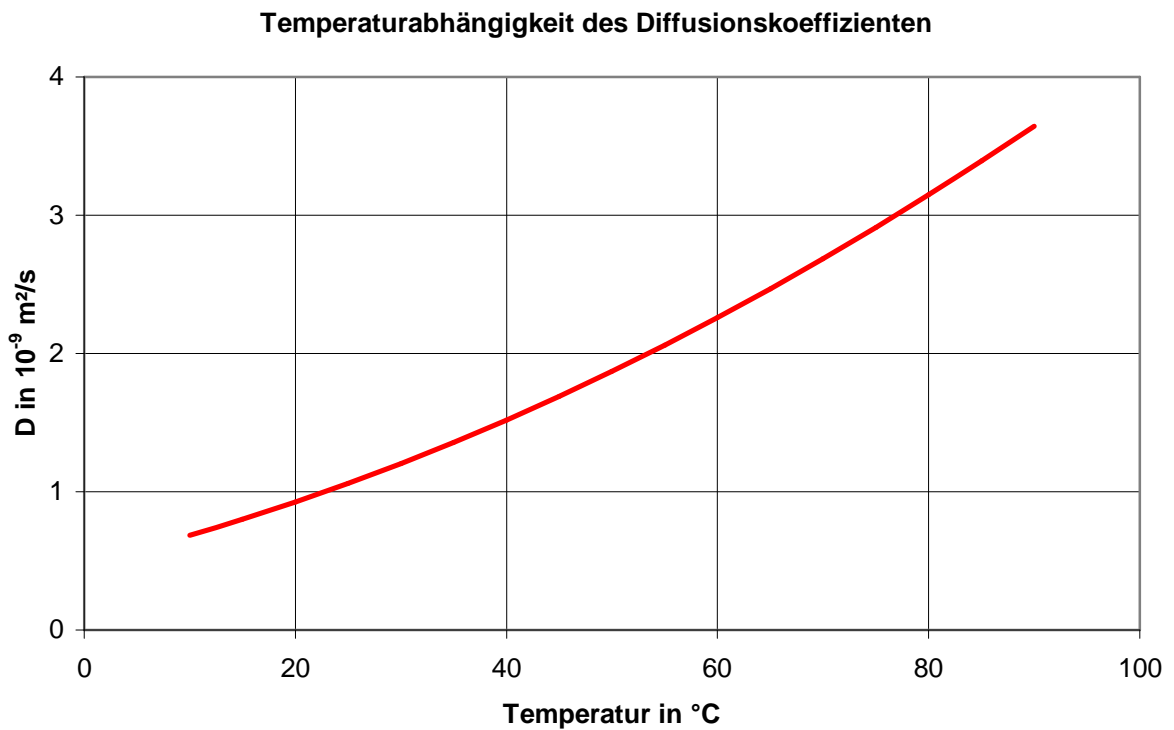


Bild 24: Temperatureinfluss auf den Diffusionskoeffizienten D

Eine Beeinflussung des Diffusionskoeffizienten durch die Kalziumsulfatkonzentration besteht nicht.

Die maximale Konzentration, also die Löslichkeitsgrenze von CaSO_4 in Wasser, beträgt 2,0 g/l bei 18°C, 2,1 g/l bei 30°C, 2,1 g/l bei 45°C, 2,0 g/l bei 60°C und 1,9 g/l bei 75°C [68]; es existiert also keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit innerhalb des trocknungstechnisch interessierenden Temperaturbereichs, so dass stets mit einer Löslichkeitsgrenze von

$$c_{\max} = 2 \text{ g/l} \quad (35)$$

gerechnet werden kann.

Anfangsbedingung ist die über den Plattenquerschnitt gleiche Anfangskonzentration c_0 , die auch gleiche Anfangsmassengehalte in allen Volumenelementen bewirkt.

Randbedingungen sind

- a) die Gleichheit der Masseninhalte von CaSO_4 an den beiden Grenzelementen der Symmetrieachse und
- b) die Begrenzung des CaSO_4 -Inhaltes an dem die Oberfläche bildenden Randelement, wo ein Überschreiten der Maximalkonzentration von 2g/l stets zur Auskristallisation des überschreitenden Anteils führt.

Als Nebenergebnis aus dieser numerischen Lösung erhält man auch die Diffusionsmassenstromdichten \dot{m}_D im Austausch nach links und rechts vom jeweils betrachteten Volumenelement. Diesem so berechenbaren Diffusionsstrom ist ein CaSO_4 -Transport durch die konvektive, zur Rohlingsoberfläche gerichtete Wasserbewegung \dot{m}_W überlagert, die derjenigen Strömung gleicht, die sich aufgrund der Feuchteleitung zum Nachtransport des an der Oberfläche verdunstenden Wassers einstellt:

$$\dot{m}_W = -K \cdot \rho_W \cdot \frac{d\Psi}{dz} \quad (36)$$

Die ortsabhängige Massenstromdichte $\dot{m}_W(n)$ errechnet sich aus der numerischen Lösung der instationären Feuchteleitung im ersten Trocknungsabschnitt und wird ausführlich in [10, 11] beschrieben.

Die zum Zeitpunkt i vom Element n an dessen linken Nachbarn $n-1$ konvektiv transportierte CaSO_4 -Massenstromdichte \dot{m}_K gleicht der Massenstromdichte \dot{m}_W des Wassers, multipliziert mit der massenbezogenen Konzentration an CaSO_4 . Hierfür gilt also:

$$\dot{m}_K(n) = \dot{m}_W(n) \cdot \frac{m_{KS}(n)}{\frac{A_W(n)}{A_{ges}} \cdot \rho_W \cdot \Delta z} = \dot{m}_W(n) \cdot \frac{m_{KS}(n)}{\Psi(n) \cdot \rho_W \cdot \Delta z} \quad (37)$$

Der vom Volumenelement n nach links abgegebene Konvektionsstrom $\dot{m}_K(n)$ gleicht demjenigen, der dem Volumenelement $n-1$ von rechts zuströmt.

Die numerische Berechnung der Ionenbewegung des CaSO_4 im Ziegelrohling besteht also für jeden Zeitschritt Δt aus vier nacheinander ablaufenden Teilen:

- Auf Basis der Ergebnisse des vorigen Zeitschrittes wird die Veränderung der CaSO_4 -Inhalte in den einzelnen flächenspezifischen Volumenelementen durch Diffusion berechnet. Dieses geschieht mit dem rückwärtigen Differenzenverfahren.
- Die sich zwischen den Volumenelementen einstellenden Wasserströme werden nach den in [10, 11] entwickelten Rechenalgorithmen ermittelt.
- Diese so errechneten Wasserstromdichten führen zu einem der Diffusion überlagerten konvektiven Transport von CaSO_4 in Richtung zur Rohlingsoberfläche.
- Die Anreicherung von CaSO_4 im äußeren Volumenelement (an der Rohlingsoberfläche) wird auf die Maximalkonzentration c_{\max} (Löslichkeitsgrenze) beschränkt. Darüber hinausgehende CaSO_4 -Anteile werden als Trockenausblü-
hung an der Oberfläche abgeschieden.

4.2 Rechenprogramm zur mathematischen Simulation

4.2.1 Prinzip und Stabilität

Die in Kapitel 4.1 beschriebenen Zusammenhänge erlauben die Aufstellung eines Rechenprogramms für den Einsatz auf üblichen PCs. Hierzu wird auf die in [10, 11] gemachten Erfahrungen bei der Entwicklung des entsprechenden Programms zur Simulation der Trocknungsvorgänge im ersten und zweiten Trocknungsabschnitt zurückgegriffen. Die dortigen Berechnungsalgorithmen werden - soweit sie den ersten Trocknungsabschnitt betreffen - vollständig adaptiert. Der zweite Trocknungsabschnitt ist für die Bildung von Trockenausblühungen uninteressant, da die dann eventuell stattfindenden Auskristallisationen von CaSO_4 unterhalb der Oberfläche geschehen und damit unsichtbar bleiben.

Den Wassertransportvorgängen des ersten Trocknungsabschnittes wird nun die Diffusion der Ionen des frei in Lösung befindlichen CaSO_4 überlagert, so dass die Ionenbewegung durch den trocknenden Rohling sich aus Konvektion und Diffusion zusammensetzt. Durch die Verdunstung des Wassers an der Rohlingsoberfläche wird Wasser durch Kapillarkräfte nach dort nachtransportiert, so dass es in Oberflächennähe zur Ionenanreicherung kommt. Das hierdurch entstehende Konzentrationsgefälle verursacht eine ins Rohlingsinnere gerichtete Rückdiffusion und behindert damit den Aufbau hoher Oberflächenkonzentrationen.

Für den weiteren Verlauf gibt es zwei Möglichkeiten:

- a) Die Rückdiffusion sorgt während des gesamten ersten Trocknungsabschnittes dafür, dass es nicht zur Überschreitung der maximalen Löslichkeit kommt. Damit werden Auskristallisationen von CaSO_4 an der Rohlingsoberfläche sicher unterbunden, und es gibt keine Trockenausblühungen.
- b) Die Rückdiffusion reicht nicht dazu aus, innerhalb des gesamten ersten Trocknungsabschnittes die Überschreitung der Löslichkeitsgrenze an der Oberfläche zu verhindern. Insbesondere gegen Ende des ersten Trocknungsabschnittes, wenn nur noch wenige und relativ dünne Kapillaren für den Nachtransport des immer noch mit gleicher Massenstromdichte verdunstenden Wassers zur Verfügung stehen, ist die Strömungsgeschwindigkeit in den verbleibenden Kapillaren derartig hoch [10, 11], dass eine Gegendiffusion unwirksam bleibt. In diesem Fall kommt es also zu einem bestimmten Zeitpunkt zum Beginn der Auskristallisation von CaSO_4 an den Austrittsöffnungen der Poren. Das Rechenprogramm protokolliert die dort entstehenden Salzmengen

und gibt sie beispielsweise als auf die Rohlingsoberfläche bezogene Masse an ausblühenden Salzen an.

In Anlehnung an die Berechnung von Wärmeleitproblemen bietet sich für die Berechnung der instationären Feuchteleitung und der überlagerten Diffusion das Differenzenverfahren an. Bei dem Ansatz mit dem vorderen Differenzenquotienten herrscht das bekannte Stabilitätskriterium, nach Crank-Nicolson. Einer halbierten Ortsschrittweite folgt demnach eine Vervierfachung der notwendigen Zeitschritte [69]. Um das hier entworfene Rechenprogramm auch für praktische Anwendungen nutzbar zu machen, ist es daher sinnvoll, das übliche Vorwärtsschrittverfahren durch das rückwärtige Differenzenverfahren zu ersetzen. Dessen Funktionsweise ist ausführlich in [10, 11] beschrieben. Bei diesem mathematisch viel anspruchsvolleren Verfahren entstehen auch bei länger gewählten Zeitschrittweiten keine Stabilitätsprobleme.

Durch die Nutzung des rückwärtigen Differenzenverfahrens entfällt jedoch die Möglichkeit, die bestehende Stabilität als ein Kriterium für eine ausreichende Rechengenauigkeit verwenden zu können. Notwendigerweise wurde die Rechengenauigkeit deshalb mit immer enger werdenden Zeitschrittweiten überprüft. Bei einer vorgegebenen Ortsschrittweite wird die Zeitschrittweite immer weiter verringert, bis keine signifikanten Änderungen im Rechenergebnis mehr auftreten. Zur weiteren Absicherung einer hinreichenden Rechengenauigkeit wird auch auf das in [10, 11] entwickelte Rechenprogramm zurückgegriffen, das einen Prüfalgorithmus als Ausgabe eines sogenannten „Wasserfehlers“ enthält. Dort wird die im Differenzenverfahren ermittelte und an der Rohlingsoberfläche bzw. am Trockenspiegel insgesamt verdunstende Wassermenge aufsummiert und mit dem Anfangswassergehalt verglichen. Weichen beide Werte um mehr als z. B. 3% voneinander ab, so ist der „Wasserfehler“ zu groß und die Rechnung wird mit verminderter Zeitschrittweite wiederholt. Die dabei als sinnvoll ermittelte Kombination aus Orts- und Zeitschrittweite wird dann für das Simulationsprogramm zur Ermittlung der Trockenausblühungen übernommen.

4.2.2 Rechenergebnisse

Das in Microsoft Visual Basic 6.0 erstellte Rechenprogramm erlaubt es, die Entwicklung der ortsabhängigen Feuchtegehalte und der innerhalb des Rohlingswassers vorhandenen Konzentrationen der Ionen von CaSO_4 im trocknenden Rohling bereits während der Berechnung visuell zu verfolgen. Der zeitliche Verlauf von wesentlichen, die Trocknung, die Salzkonzentrationen und den Ausblühzustand

beschreibenden Zustandsgrößen wird nach Abschluss der Trocknungssimulation ebenfalls graphisch am Bildschirm ausgegeben.

Als Eingaben zur Durchführung der Berechnung werden die in Bild 25 im linken oberen Bildteil in schwarzer Schrift angefragten Größen interaktiv beantwortet. Einzugeben ist ferner die in der obersten grünen Zeile angefragte freie Anfangskonzentration von CaSO_4 im Anmachwasser, also nur der mobile Teil des gelösten CaSO_4 , so wie in Kapitel 3.3 beschrieben. Die anderen grünen sowie alle blauen Textzeilen enthalten Rechenergebnisse. Dabei betreffen die blauen Zeilen die auf Feuchtegehalte, den Wassertransport und Sonstiges bezogenen Ausgaben, während die grünen Zeilen die für die Trockenausblühung direkt relevanten Ausgabedaten enthalten.

Hinsichtlich des oberen rechten Teilbildes in Bild 25 sei zunächst auf die Beschreibung zu Bild 16 in Kapitel 2.3.4 dieser Arbeit verwiesen. Es fällt auf, dass in Bild 25 im Gegensatz zu Bild 16 der zweite Trocknungsabschnitt nicht enthalten ist; denn er ist für Trockenausblühungen ohne Bedeutung. Statt dessen enthält Bild 25 eine grüne Kurvenschar, deren Einzelkurven das Profil der CaSO_4 -Konzentrationen (genauer: der Ionenkonzentrationen des CaSO_4) in hier jeweils 5-stündigem Abstand wiedergeben. Unten wird die grüne Kurvenschar von einer geraden Linie abgeschlossen, die die vom Ort unabhängige Anfangskonzentration c_0 aufzeigt. Im vorliegenden Fall beträgt diese 0,5 g/l; das sind 25 % der maximal löslichen Menge von $c_{\text{max}} = 2$ g/l. Im Laufe der Trocknung steigt die Konzentration c langsam an. Dieser Anstieg wird aufgrund der vorgegebenen Daten zur „Zeitschrittweite“ und zur „Anzahl der Berechnungen pro Kurve“ (siehe unterer linker Datenblock) im vorliegenden Beispiel alle fünf Stunden mit einer Kurve dokumentiert.

Man erkennt, dass der Anstieg in Oberflächennähe steiler als in der Rohlingsmitte verläuft. Dennoch sieht man hier sehr deutlich den Effekt der Gegendiffusion. Gäbe es diese nämlich nicht, so würde die an der Oberfläche stattfindende Verdunstung sofort zur Überschreitung der Löslichkeitsgrenze führen; aber im vorliegenden Berechnungsbeispiel kommt es erst nach 39:41 Stunden zum Überschreiten von c_{max} an der Oberfläche. In diesem Moment beginnt die Auskristallisation von CaSO_4 an den zu diesem Zeitpunkt noch wasserführenden Porenöffnungen. Mit dem Ende des ersten Trocknungsabschnittes ist die Ausscheidung an der Oberfläche beendet. Die ausblühende CaSO_4 -Belegungsdichte der Oberfläche beträgt dann - laut Rechenergebnis - 810 mg/m². Auch wenn dieses nur 8,5 % der anfangs im Rohling befindlichen, (im Sinne von Kapitel 3.3) mobilen CaSO_4 -Masse sind, so ist die Belegungsdichte dennoch so hoch, dass es zumindest auf glatten und eigentlich farb-reinen Ziegeloberflächen zu deutlich sichtbaren Trockenausblühungen kommt.

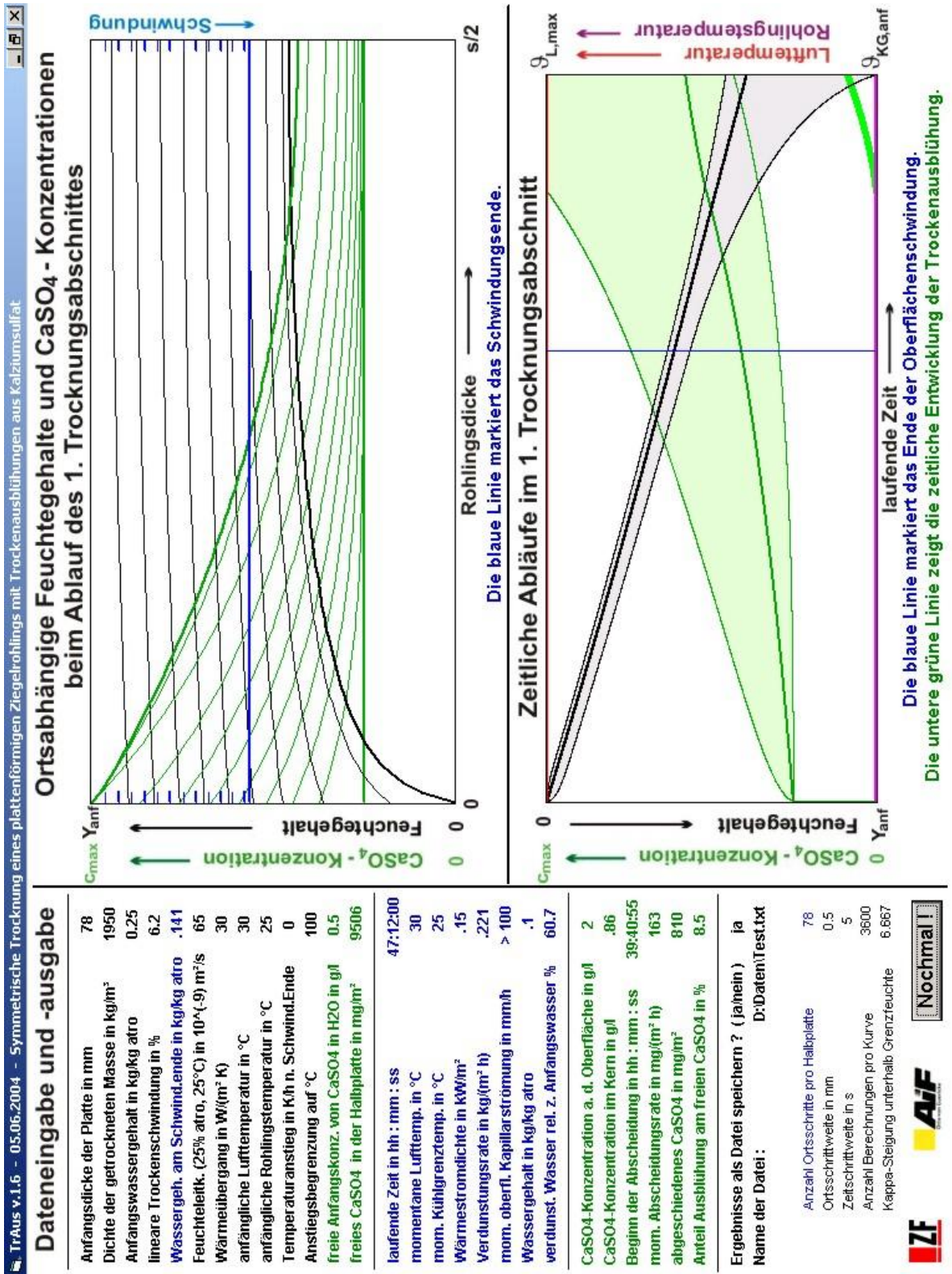


Bild 25: Hardcopy des Computerbildschirms nach Abschluss einer Beispielrechnung

Im unteren rechten Teilbild von Bild 25 sind die hier kaum sichtbaren zeitlichen Verläufe von Trocknerluft- und Rohlingstemperaturen eingezeichnet. Da die Lufttemperatur im gerechneten Fall konstant angenommen wird, ist auch die Rohlingstemperatur (Kühlgrenztemperatur) konstant. Die Temperaturen markieren den oberen und unteren Bildrand. Links oben in diesem Teilbild beginnend, ist der mit der Zeit abnehmende mittlere Wassergehalt des Rohlings als dicke schwarze Linie eingezeichnet. Sie wird begleitet von zwei dünnen schwarzen Linien, die ein hellgraues Feld ausspannen und die Wassergehalte an der Oberfläche und im Kern des Rohlings darstellen. Das Ende des ersten Trocknungsabschnitts, und damit der rechte Bildrand, ist erreicht, wenn der Wassergehalt an der Oberfläche - also die untere dünne schwarze Linie - auf Null abgesunken ist. Die am linken Bildrand beginnende dicke grüne Linie markiert den zeitlichen Verlauf der mittleren Konzentration an mobilem CaSO_4 innerhalb des im Rohling befindlichen Wassers. Sie wird begleitet von zwei dünneren grünen Linien, zwischen denen eine hellgrüne Fläche ausgespannt ist. Die obere grüne Linie ist die CaSO_4 -Konzentration an der Rohlingsoberfläche; die untere ist diejenige im Kern.

Es fällt auf, dass nach Überqueren der das oberflächliche Schwindungsende markierenden, vertikalen blauen Geraden die Oberflächenkonzentration an CaSO_4 deutlich zunehmend ansteigt. Die Ursache liegt darin, dass die Zahl der zum Wassertransport nutzbaren Poren nach Schwindungsende durch Lufteintritt in den Rohling abnimmt, so dass ein heftiger Anstieg der Strömungsgeschwindigkeit in den verbleibenden Poren beginnt. In diesen kann die Konzentrationszunahme jedoch immer weniger durch die Gegendiffusion ausgeglichen werden, und es kommt in diesem zeitlichen Bereich der Trocknung (zwischen Ende der Oberflächenschwindung und Beginn des zweiten Trocknungsabschnittes) in sehr vielen Fällen früher oder später zu einem Überschreiten der Löslichkeitsgrenze c_{\max} an der Rohlingsoberfläche.

In diesem Moment beginnt die Salzkristallisation. Die dabei abgeschiedene Masse an CaSO_4 wird in ihrem zeitlichen Verlauf von der sehr dicken grünen Linie erfasst, die dort beginnt, wo die dünne grüne Linie die obere Bildbegrenzung (c_{\max}) erreicht hat. Am Ende sind 8,5 % der anfangs im Rohling enthaltenen, mobilen Masse an CaSO_4 auf der Oberfläche auskristallisiert. Wären es 100 %, so würde die dicke grüne Linie am Ende die obere Bildbegrenzung erreicht haben; die Höhe der dicken grünen Linie gibt also den momentan abgeschiedenen Anteil an mobilem CaSO_4 wieder.

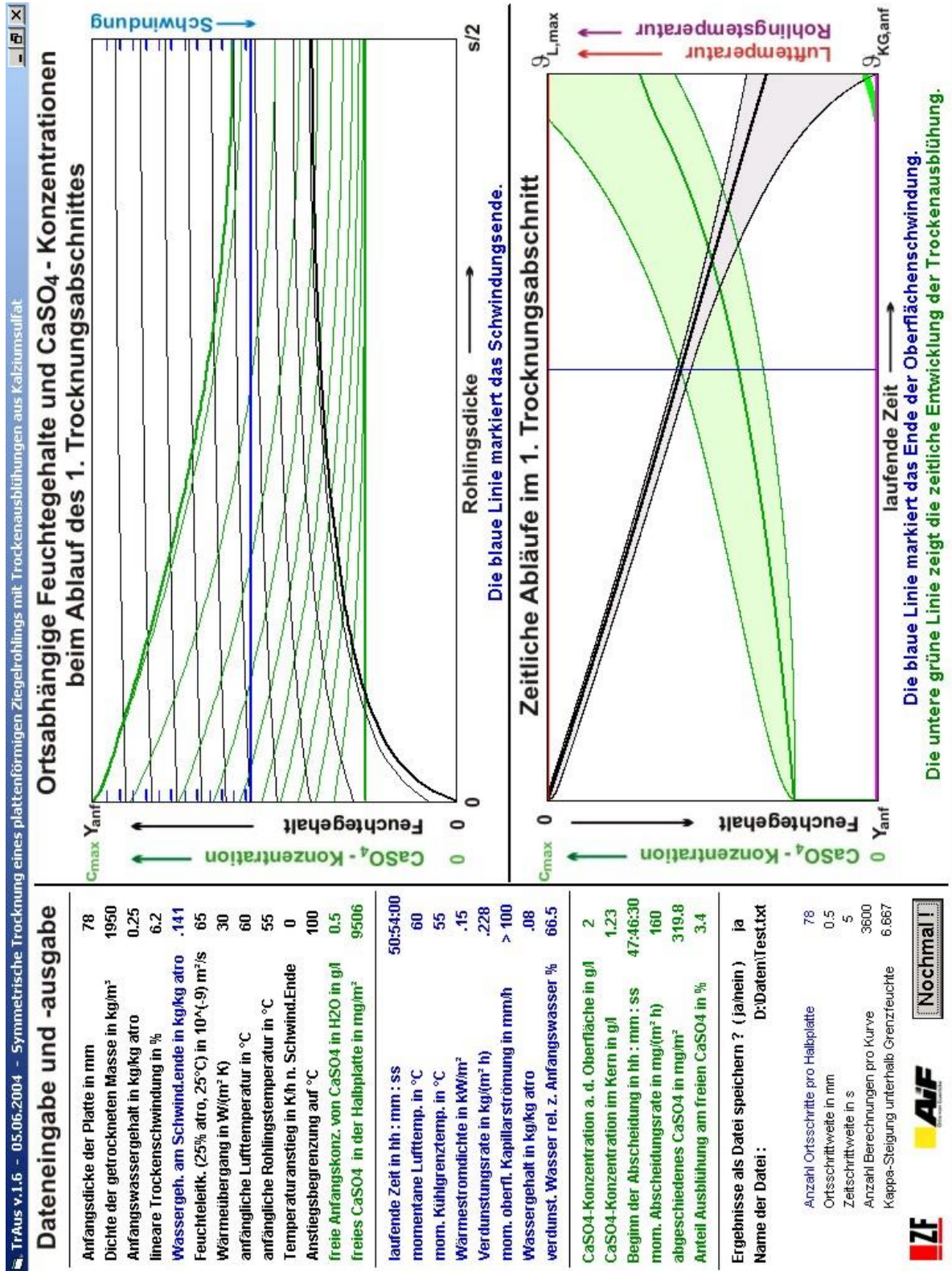


Bild 26 zeigt ein weiteres Berechnungsbeispiel. Dieses basiert in den Eingabedaten auf Bild 25 und unterscheidet sich von diesem lediglich dadurch, dass sowohl die Luft- als auch die Rohlingstemperatur um 30 K höher liegen. Während für Bild 25 von einer Lufttemperatur von 30°C mit einer relativen Feuchte von 67% (hierzu gehört eine Kühlgrenze von 25°C) ausgegangen wird, werden für Bild 26 also 60°C und 77,5 % rel. Feuchte vorausgesetzt (mit einer Kühlgrenztemperatur von 55°C). Alle anderen Daten sind gegenüber Bild 25 unverändert.

Da die Diffusion stark temperaturabhängig ist, lässt sich vermuten, dass eine intensivere Gegendiffusion für eine erst später einsetzende CaSO_4 -Abscheidung und damit für geringere Trockenausblühungen sorgt. Die in der Simulationsrechnung ersichtlichen Ergebnisse zeigen, dass die Ausblühmenge gegenüber den Verhältnissen von Bild 25 tatsächlich um mehr als 50% zurückgegangen ist. Die Temperaturerhöhung kann also ein wirksames Mittel zur Verminderung von Trockenausblühungen sein.

5 Versuchsergebnisse und Vergleich zwischen errechneten und gemessenen Daten

Zur Verifizierung des Rechenprogramms werden Messungen im Labor durchgeführt.

5.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Die experimentellen Untersuchungen werden in einem Kreislaufströmungstrockner vorgenommen.

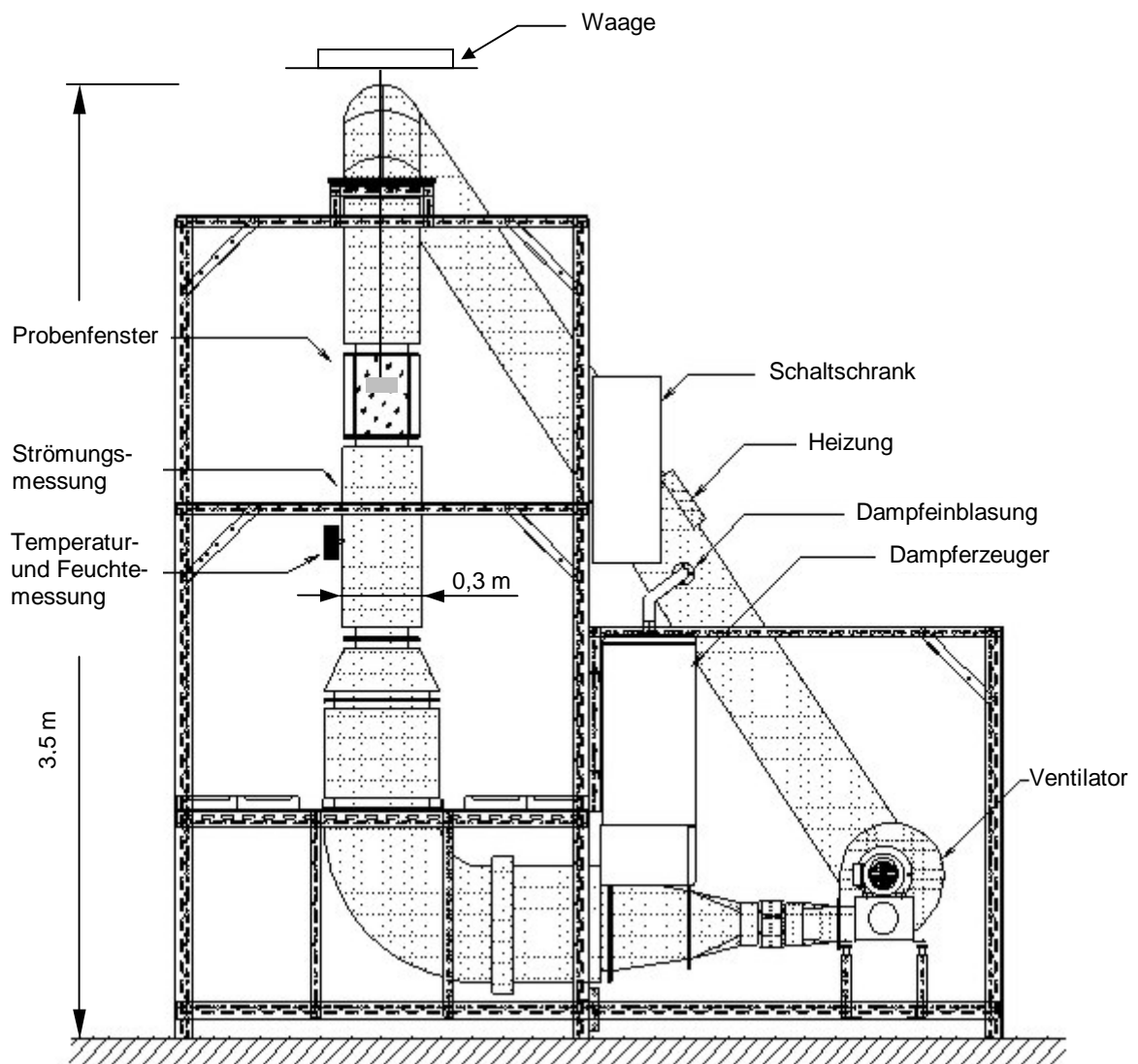


Bild 27: Versuchsanlage

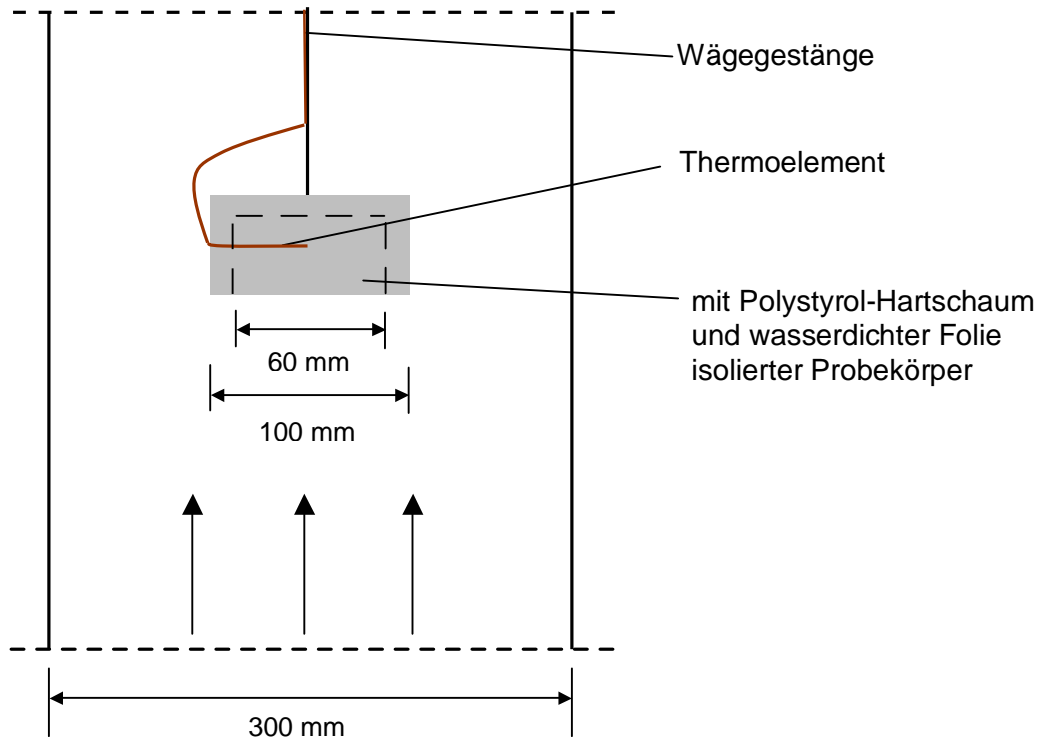


Bild 28: Schnitt durch die Probenkammer des Labor-Kreislaufströmungstrockners

Der in [Bild 27](#) gezeigte Trockner besteht aus einem geschlossenen Rohrsystem mit einem senkrecht angeordneten Versuchskanal. Im Bereich des Versuchsraums ist der Strömungskanal allseitig isolierverglast, so dass die Formlinge während des Versuchsablaufs beobachtet werden können. An der Vorderseite lässt sich die Verglasung zum Einlegen beziehungsweise Herausnehmen der Probekörper öffnen. Das Rohrsystem ist isoliert, um Wärmeverluste und Kondensationen zu vermeiden.

Zur Einstellung des Klimas sind folgende Aggregate installiert:

- ein geregelter Dampferzeuger, mit dem Dampf zur Befeuchtung der Luft in das Rohrsystem eingeblasen wird,
- eine manuell verstellbare Luftklappe, die das Zumischen von Frischluft ermöglicht,
- ein temperaturgeregeltes Heizregister, das die feuchte Luft erwärmt.

Mit einem frequenzgeregelten Ventilator kann die Luftströmung auf gewünschte Geschwindigkeiten eingestellt werden. Unmittelbar vor dem Versuchsraum werden

die Temperatur, die Feuchte (anhand einer Psychrometermessung) und die Strömungsgeschwindigkeit der Luft gemessen. Die Regelung des Versuchsklimas und der Strömungsgeschwindigkeit gibt man durch einen Programmgeber vor. Von oben sind ein Wägesystem sowie Thermolemente zur Messung der Proben temperatur in die Messkammer eingeführt.

Nachfolgende trocknungstechnisch relevante Parameter werden mit Hilfe der installierten Messtechnik erfasst und kontinuierlich aufgezeichnet:

- Lufttemperatur und -feuchte
- Strömungsgeschwindigkeit
- Probenmasse
- Proben temperatur
- Probenschwindigkeit.

Um im Trocknungskanal stationäre Zustände zu gewährleisten, fährt man die Anlage etwa zwei Stunden vor Versuchsbeginn an, und stellt die Versuchsparameter (Lufttemperatur, relative Feuchte und Strömungsgeschwindigkeit) ein. [10, 11]

5.2 Untersuchte Betriebsmassen und Versuchsbedingungen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Untersuchungen an 14 Ziegeltonen durchgeführt. Hierbei handelt es sich generell um diejenigen Betriebsmassen, die in den jeweiligen Ziegeleien verwendet werden. Von diesen unterscheiden sie sich ausschließlich dadurch, dass sie frei von Bariumkarbonat sind. Dieses wird in Ziegeleien den Tonen zugegeben, um Trockenausblühungen chemisch zu verhindern. Der Mechanismus ist in Kapitel 3.4 beschrieben.

Die Tone werden nach der in Kapitel 3.2 beschriebenen Methode auf ihre Gehalte an wasserlöslichen Salzen untersucht. Bei hohen Gehalten an Kalziumsulfat sind Trockenausblühungen zu erwarten. Dem Versuchsziel entsprechend werden einzelne Tone zusätzlich mit Kalziumsulfat versetzt, um höhere Konzentrationen im Anmachwasser einzustellen.

Um den Einfluss eines veränderten Porengefüges zu untersuchen, werden Tone mit Quarzsand versetzt. Der Sand lockert durch sein gröberes Korn das Porengefüge auf und erhöht dadurch die Feuchteleitfähigkeit des Tones [4].

Die Tone werden von den Ziegelwerken in unterschiedlichen Zuständen - teils grubenfeucht, teils als getrocknete Rohlinge - angeliefert. Eine Scheibenmühle zerkleinert sie im Labor in trockenem Zustand auf eine Korngröße < 1 mm. Der Anmachwassergehalt der einzelnen Tone wird so eingestellt, dass alle Tone dieselbe Plastizitätszahl nach Pfefferkorn [70] erhalten. Als Konsequenz stellen sich unterschiedliche Wassergehalte für unterschiedliche Tone ein.

Wasserzugabe und Homogenisierung erfolgen im Labormischer. Anschließend werden die Tone zwei Wochen in feuchtem Zustand gelagert, um Feuchte- und Konzentrationsausgleichsprozesse sowie den Tonpartikelaufschluss zu begünstigen und eine weitgehend homogene Versuchsmasse zu gewährleisten.

Aus den so aufbereiteten Originaltonen und ihren Variationen werden Probekörper auf einer Laborschneckenpresse hergestellt. Die Presse besitzt eine Vakuumkammer, um den Ton zu entlüften. Sie funktioniert genauso wie die Schneckenpresse einer Ziegelei, so dass sich das gleiche Porengefüge wie bei der betrieblichen Ziegelproduktion einstellt. Die Probekörper mit der Abmessung $60 \times 60 \times 25$ mm³ werden sofort, nachdem sie die Presse verlassen haben, luftdicht in Plastikfolie verpackt, um eine vorzeitige Trocknung sowie eine fortschreitende Pyritzerersetzung (Kap. 2.5.1) zu verhindern.

In regelmäßigen Abständen wird überprüft, ob die Lagerzeit Einfluss auf die Kalziumsulfatgehalte der Versuchsmassen hat. Lediglich bei einer sehr pyritreichen Masse konnte eine geringe Erhöhung des ohnehin schon hohen Kalziumsulfatgehaltes dieses Tons festgestellt werden.

Bevor der mit der Plastikfolie umhüllte Probekörper in den Versuchstrockner eingebracht wird, erwärmt man ihn in einem Thermostaten ohne Feuchteverlust auf die am Trockner eingestellte Kühlgrenztemperatur. Für die Vergleichsuntersuchungen werden die 25 mm dicken Probekörper in eine Haltevorrichtung eingebracht, so dass nur eine große Fläche des Probekörpers von der Trockneratmosphäre angeströmt werden kann (siehe Bild 28). Alle anderen Seiten sind hingegen durch einen mikroporösen Polystyrol-Hartschaum (*Jackodur*, WZ) von 20 mm Dicke nahezu adiabatisch umhüllt. Den Probekörper mit seiner Halterung verbindet man so mit der Aufhängevorrichtung, dass die offene Rohlingsfläche von unten dem Luftstrom ausgesetzt ist. Die Probe wird nicht längs angeströmt, da sich dann durch die Stirnfläche ein Fehler bei der Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten ergibt. Die Versuchseinrichtung unterscheidet sich somit dahingehend von den Voraussetzungen der Simulationsrechnung, dass in ihm eine nur einseitige Trocknung stattfindet.

Daher ist es notwendig, bei einer Nachrechnung mit dem Simulationsprogramm die doppelte Plattendicke einzusetzen [10, 11].

Im Rahmen der Vergleichsuntersuchungen werden die Trocknungsgeschwindigkeiten durch Variation der psychrometrischen Differenz (Differenz zwischen Luft- und Kühlgrenztemperatur) bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit von 3 m/s eingestellt. Des Weiteren wird bei unterschiedlichen Kühlgrenztemperaturen getrocknet. Die Trocknungsbedingungen werden über den gesamten Versuchszeitraum (bis zum Ende des ersten Trocknungsabschnittes) konstant gehalten.

5.3 Ermittlung der Ausblühmenge

Bisher ist völlig ungeklärt, welche Mengen Kalziumsulfat auf der Rohlingsoberfläche zu sichtbaren Verfärbungen führen. Pauls und Telljohann [7] haben einen Wert für die Verfärbung von mit Trockenausblühungen behafteten Ziegeln gefunden, der auf der mittleren Farbzusammensetzung der Ziegeloberfläche und subjektiv empfundener Ausblühstärke basierte. Der Wert wird mit Hilfe des RGB-Farbmodells (RGB: Rot-Grün-Blau) ermittelt. Pauls und Telljohann definieren den Summenwert G+B als proportional zur Verfärbung und normieren ihn auf den Bereich zwischen 0 = keine Ausblühungen und 10 = ideal weiße Fläche. Dabei werden Werte > 4 als kräftig weiße Trockenausblühungen wahrgenommen. Auf diese Weise lässt sich zwar eine qualitative Aussage über die Intensität einer Trockenausblühung machen. Der gefundene Wert eignet sich jedoch nicht als quantitative Angabe der auf der Oberfläche kristallisierten Salzmenge.

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Computersimulation berechnet die auf der Rohlingsoberfläche abgeschiedene, flächenspezifische Menge Kalziumsulfat in mg/m², deren Praxisrelevanz durch Vergleichsuntersuchungen zu überprüfen ist. Die Ermittlung von Messwerten gestaltet sich jedoch schwierig.

Eine direkte Bestimmung der abgeschiedenen Masse ist nicht möglich. Das auf den Probekörpern auskristallisierte Kalziumsulfat müsste dazu von der Rohlingsoberfläche abgetrennt werden. Das Salz chemisch von der Oberfläche zu entfernen, gelingt schon deshalb nicht, weil es auch Auskristallisationen unterhalb der Oberfläche gibt, die man chemisch ebenfalls erfasst, die aber insofern nicht interessieren, als sie unsichtbar sind. Eine Trennung durch Abschleifen der Oberfläche führt ebenfalls nicht zum Erfolg. Bei testweiser Ausführung ergeben sich große Fehler, weil es kaum möglich ist, bei jedem Probekörper eine exakt gleich dicke Schicht

abzutragen. Die im Vergleich zur Höhe der Ablagerungen sehr unebenen Oberflächen der Probekörper - verursacht durch minimale Schwindungsunterschiede während der Trocknung - erschweren einen exakten, reproduzierbaren Abrieb. Da aufgrund der Aufkonzentration des Kalziumsulfates während der Trocknung in der obersten Rohlingsschicht die dortige Sulfatmenge besonders groß ist, wird der Fehler bei zu starkem Abtrag der Oberfläche sehr groß. Schwierig gestaltet es sich zudem, die - ohnehin geringe - abgetragene Menge komplett aufzufangen, da ein erheblicher Teil am Schleifmittel haften bleibt. Schließlich ist der Nachweis der Kalziumsulfatmenge in dem gewonnenen Abrieb aufgrund der sehr geringen Menge ebenfalls stark fehlerbehaftet.

Im Rahmen dieser Arbeit werden die besten Ergebnisse (mit der vergleichsweise höchsten Wiederholgenauigkeit) bei visueller Auswertung erzielt. Mit Hilfe eines Binokulars ist bei mehrfacher Vergrößerung die räumliche Ausdehnung und Struktur der Trockenausblühung gut abzuschätzen. Bei dieser handelt es sich - wie aus Bild 2 ersichtlich - nicht um eine gleichmäßige Belegung der Oberfläche mit Kalziumsulfat, sondern um eine Vielzahl mehr oder weniger eng beieinander liegender einzelner Sulfathäufchen, die aussehen wie vulkanartige Hügel. Diese sind relativ gleichmäßig über die Oberfläche verteilt, was mit bloßem Auge betrachtet wie eine einheitliche Hellfärbung wirkt. Durch die regelmäßige Verteilung der Häufchen auf der Oberfläche kann ein kleiner Ausschnitt als repräsentativ für die verfärbte Fläche betrachtet werden.

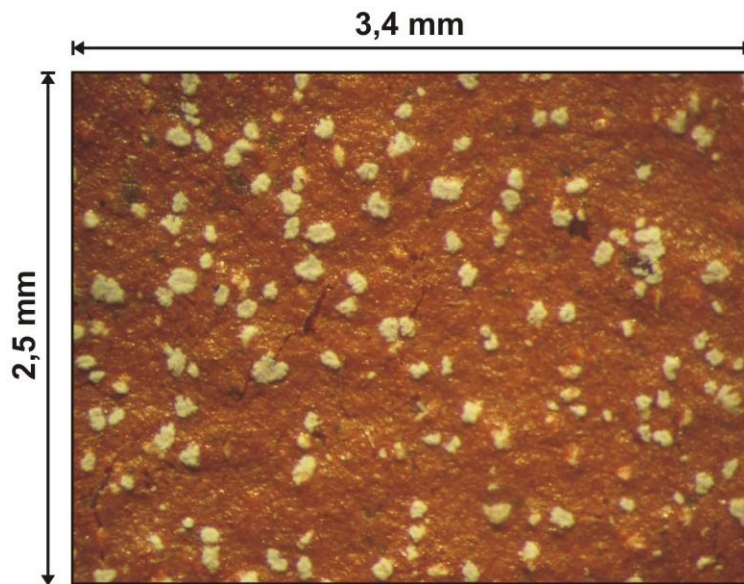


Bild 29: Abmessung der fotografierten Oberfläche

In den meisten Fällen sind Trockenausblühungen auf dem getrockneten Rohling allerdings auch bei starker Vergrößerung nicht oder nur schlecht zu erkennen. Erst nach dem Brand, wenn der Ziegel seine rote Farbe erhalten hat, werden sie deutlich sichtbar. Deshalb wird die Ausblühstärke visuell an Probekörpern ermittelt, die nach der Trocknung zur besseren Sichtbarkeit gebrannt werden.

Bei einer 40-fachen Vergrößerung wird ein Ausschnitt der Oberfläche eines gebrannten Probekörpers fotografiert. Eine solche Aufnahme zeigt Bild 29. In diesem Bild werden vier Felder definiert, deren Abmessungen bekannt sind. Innerhalb der Felder wird die Anzahl der Sulfathäufchen gezählt. Vorher werden deren Durchmesser vermessen und ein auf die Volumina bezogener repräsentativer Mittelwert bestimmt.

Als vereinfachte geometrische Form für die Kalziumsulfathäufchen wird ein Zylinder angenommen. Um deren räumliche Ausdehnung zu ermitteln, muss auch die Höhe bekannt sein.



Bild 30: Aufnahme bei einem Einfallswinkel von 30°

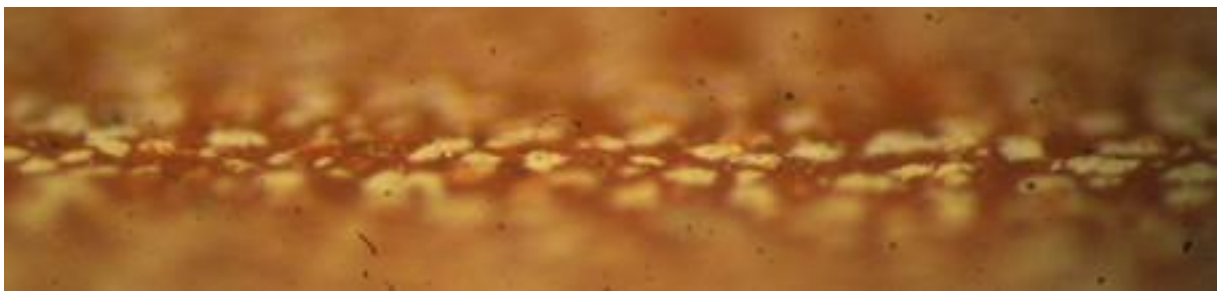


Bild 31: Aufnahme bei einem Einfallswinkel von 15°

Die Bilder 30 und 31 zeigen Aufnahmen, die durch ein Binokular bei einer 40-fachen Vergrößerung fotografiert wurden. Die Bilder wurden unter Winkeln von 15° und 30° aufgenommen. Deshalb ist auch nur ein schmaler Streifen scharf zu erkennen. Die Flächenausdehnung der Kristallablagerungen übertreffen deren Höhen

durchschnittlich um das Zwanzigfache. Für die Höhe des Zylinders wird deshalb der 0,05-fache Durchmesser angenommen.

Bei starken Trockenausblühungen ist eine Auszählung der Flecken besonders aufwändig, da diese sehr dicht beieinander liegen. Gute Ergebnisse liefert die Ermittlung der mit Kalziumsulfat belegten Flächen mit Hilfe einer Fotobearbeitungssoftware. Dazu wird die fotografierte und vergrößerte Oberfläche mit Hilfe der Grenzwertmethode in ein Schwarzweißbild umgewandelt (Bild 32). Alle Werte, die oberhalb des Grenzwertes liegen, werden als weiß angenommen, alle darunter als schwarz. Der so ermittelte Weißanteil schwankt in Abhängigkeit vom gewählten Grenzwert. Dieser wird subjektiv so gewählt, dass sich eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Original- und Schwarzweißbild ergibt. Bei wiederholten Umwandlungen an mehreren Bildern (auch durch unterschiedliche Personen) ergab sich eine Schwankungsbreite des Weißanteils von +/- 15%.

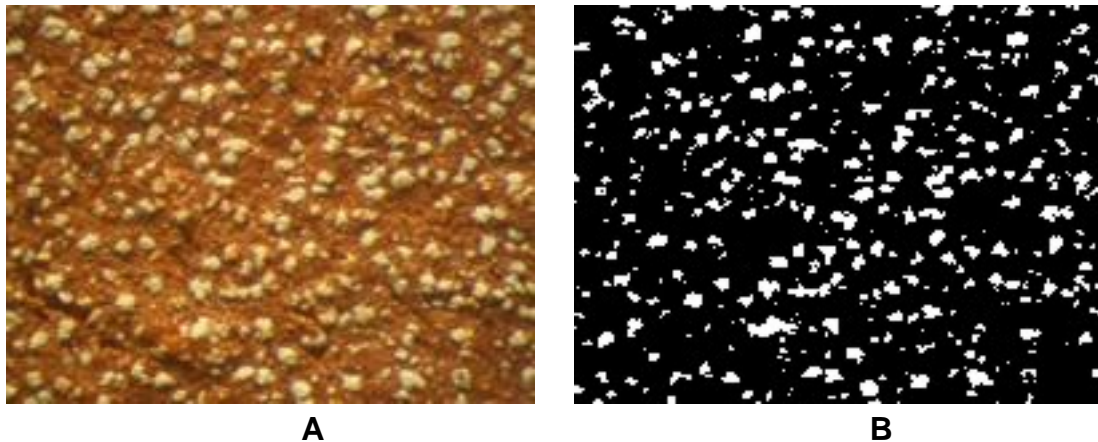


Bild 32: Probe E4 als Originalaufnahme (A) und als Schwarzweißbild (B)

Der Weißanteil in dem Schwarzweißbild entspricht der mit Kalziumsulfat belegten Fläche. Das abgeschiedene Kalziumsulfat ergibt sich als Summe der Haufenvolumina.

Das so ermittelte Ausblühvolumen ergibt - mit der Dichte der Kalziumsulfathäufchen multipliziert - die massenbezogene Ausblühmenge. Die Dichte von Gips-Anhydrit (dieses liegt nach dem Brand vor) beträgt 2950 kg/m^3 . Betrachtet man die auskristallisierten Gipshäufchen auf den Probekörpern unter dem Mikroskop und versucht diese zu zerstören bzw. abzukratzen, so stellt man fest, dass es sich um ein sehr lockeres poröses Gefüge handelt.

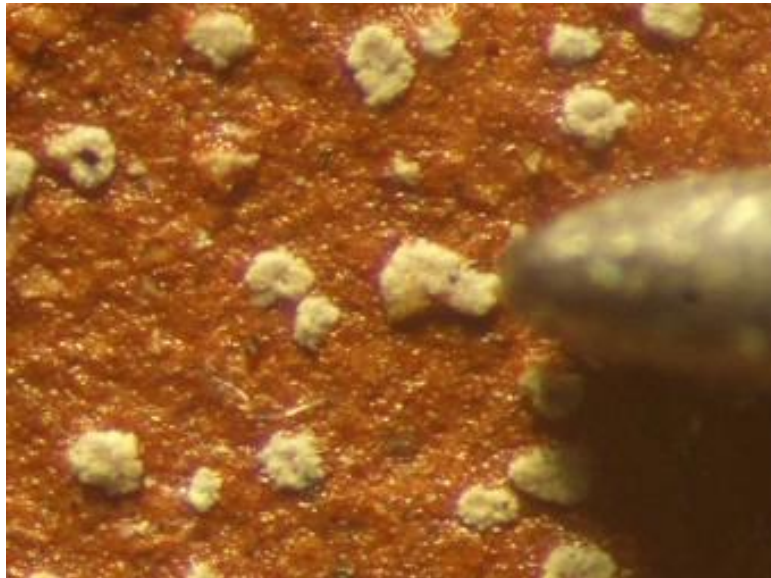


Bild 33: Kalziumsulfathäufchen im unzerstörten Zustand

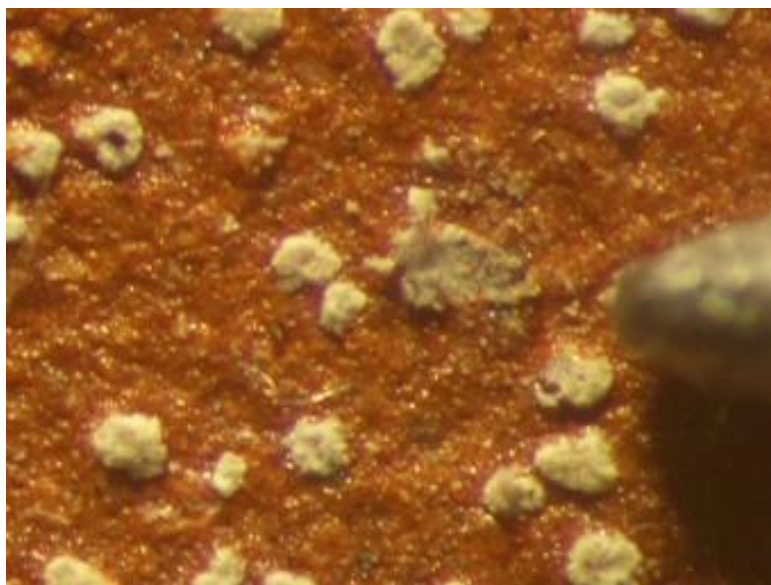


Bild 34: Kalziumsulfathäufchen (Bildmitte) nach Zerstörung mit einer Nadelspitze

In Bild 34 ist ein zerstörtes Kalziumsulfathäufchen zu sehen. Die Häufchen haben nur eine sehr geringe Festigkeit und zerkrümeln bei mechanischer Krafteinwirkung. Bei den Häufchen handelt es sich um eine Agglomeration feiner Gipskristalle, die während des Brandes bei 1050°C totgebrannt wurden. An den Grenzflächen zum Ziegelscherben hat sich das Kalziumsulfat mit dem Siliziumdioxid der Tonminerale zu Kalziumsilikat umgewandelt. Dieses ist chemisch resistent und hat eine weiße Farbe. Da der Volumenanteil der vorwiegend nadelförmigen Einzelkristalle nur etwa 20 % beträgt, wird eine Dichte der Häufchen von 600 kg/m³ angenommen.

Die Genauigkeit der so ermittelten Werte ist für geringe Ausblümmungen deshalb größer, weil die Auszählmethode unter diesen Bedingungen einen geringeren Fehler aufweist und weil die Kristallhäufchen dann ein eindeutigeres Erscheinungsbild zeigen und sich der durchschnittliche Durchmesser viel genauer bestimmen lässt.

5.4 Versuchsergebnisse

5.4.1 Trocknungsversuche

Wie oben dargestellt, bauen das hier vorgestellte mathematische Modell sowie die damit entwickelte Computersimulation auf den von Telljohann [10, 11] beschriebenen, die Trocknungsvorgänge in Ziegelrohlingen erfassenden Algorithmen auf, die ihrerseits die Basis zu einem Rechenprogramm zur Simulation des Trocknungsprozesses bilden. Dieses von Telljohann und Junge geschaffene Rechenprogramm dient zur Ermittlung der zeitlichen und örtlichen Feuchte- und Schwindungsermittlung und ist an einer Vielzahl von Laboruntersuchungen und Industriemessungen auf Praxistauglichkeit überprüft worden. Die im hier vorliegenden Bericht vorgenommene rechnerische Simulation der zu Trockenausblühungen führenden Vorgänge verwendet wesentliche Teile des auf den ersten Trocknungsabschnitt reduzierten Programmes „Telljohann“, mit dem es in allen die Wasserkonvektion im Rohling beschreibenden Rechenvorschriften übereinstimmt. Hinsichtlich der Übertragbarkeit der Simulationsergebnisse zum Trocknungsverlauf sei daher auf [10, 11] und die darin enthaltenen Erörterungen zur Genauigkeit verwiesen.

Dieses gilt insbesondere für die Übereinstimmung der im Rechenprogramm ermittelten Trocknungsgeschwindigkeiten und zeitlichen Abläufe wie der für die Entstehung von Trockenausblühungen außerordentlich wichtigen Angabe zur Dauer des ersten Trocknungsabschnittes. Die Trocknungsversuche werden ebenfalls auf dieselbe Weise wie in [10, 11] durchgeführt, so dass die hier vorgestellte Forschungsarbeit zur mathematischen Modellierung von Trockenausblühungen in ihrem die Wasserbewegung im Rohling betreffenden Kern in allen Aussagen mit dem Vorgängerprojekt übereinstimmt.

5.4.2 Ermittlung des Feuchteleitkoeffizienten

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Ermittlungen der Feuchteleitfähigkeit wird ein instationäres Messverfahren verwendet, wie es Krischer beschreibt [26]. Der Feuchteleitkoeffizient lässt sich durch Messung der zeitlichen und örtlichen Änderungen des Feuchtegehaltes an jeder Stelle bestimmen.

Telljohann [10, 11] hatte für mehrere Ziegeltoner erfolgreich die Feuchteleitfähigkeiten bestimmt. Deshalb wurden ähnliche Versuchsbedingungen gewählt. Demnach handelt es sich bei den Probekörpern um Rundstäbe mit einer Länge von 100 mm und einem Durchmesser von 35 mm. Die zu untersuchenden Massen werden wie in Kapitel 5.2 beschrieben aufbereitet. Sie werden auf einer Laborschneckenpresse im Unterdruck verpresst, um sicherzustellen, dass sich keine Lufteinschlüsse innerhalb der feuchten Rohlinge befinden. Im Anschluss werden die Probekörper in Plastikfolie luftdicht verpackt, um eine vorzeitige Trocknung zu verhindern.

Wie in Bild 35 a gezeigt, werden die Probekörper mit Ausnahme einer Stirnseite von allen anderen Seiten wasser- und luftdicht eingeschlossen und sind thermisch isoliert (nahezu adiabatisch). Man trocknet die Rundstäbe ca. 1 Stunde in konstantem Klima. Während dieser Zeit befinden sie sich noch eindeutig innerhalb des schwindungsbehafteten Teils der Trocknung. Danach zerteilt man die Proben entsprechend Bild 35 b. Die Dicke der einzelnen Scheiben wird gemessen und ihre Masse bestimmt. Zur Ermittlung der Feuchte werden sie im Trockenschrank bei 100°C bis zur Massenkonstanz nachgetrocknet und erneut gewogen. Auf diese Weise lässt sich die Feuchteverteilung des Probekörpers ermitteln.

Die Massenstromdichte bzw. die Trocknungsgeschwindigkeit des an der Stirnseite des Rundstabs verdunstenden und folglich durch das Rohlingsinnere nachgelieferten Anmachwassers erhält man durch Messung des am Probekörper stattfindenden Masseverlustes, der unter den hier gewählten Bedingungen des ersten Trocknungsabschnitts konstant ist.

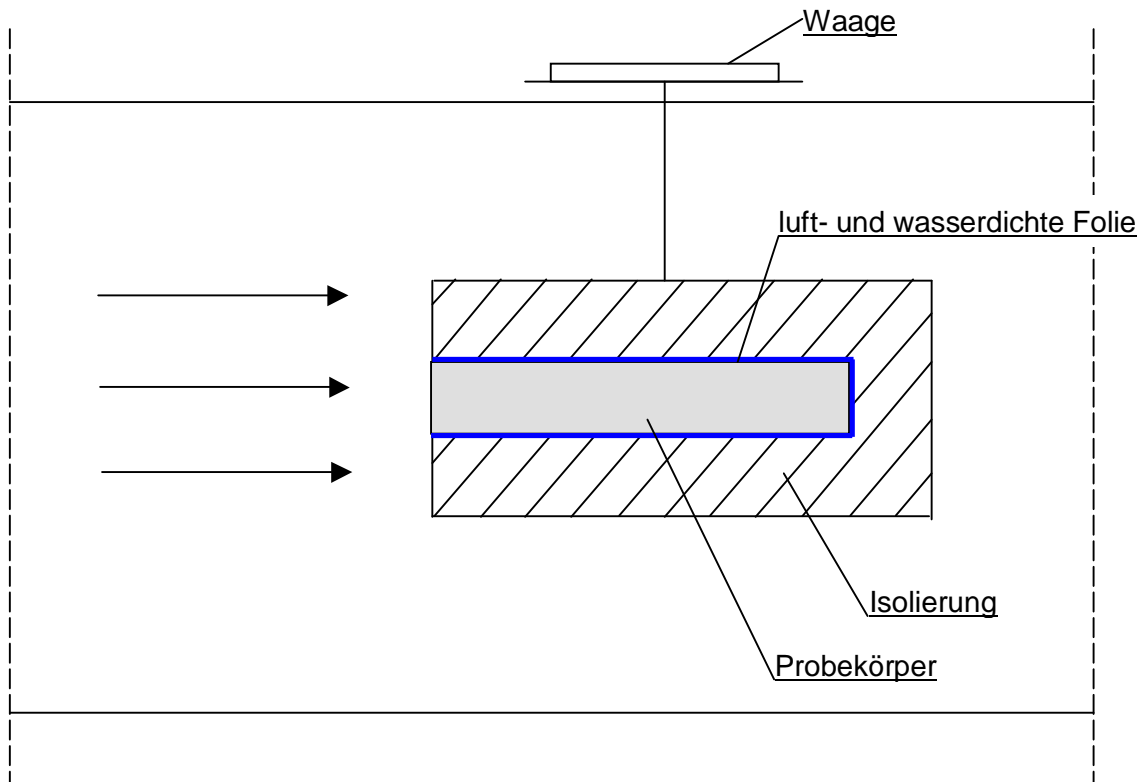


Bild 35 a: Versuchsaufbau, Anordnung des Probekörpers in der Kammer

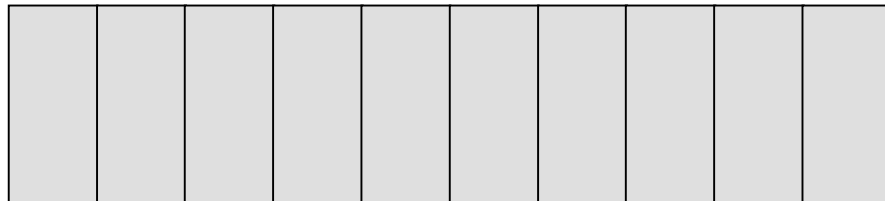


Bild 35 b: Zerteilung des Probekörpers in Scheiben

Die so ermittelte Wassermassenstromdichte ist proportional zum volumetrischen Feuchtegradienten an der Probenoberfläche. Der Proportionalitätsfaktor ist der Feuchteleitkoeffizient. Somit gilt:

$$\dot{m} = -\kappa_R \cdot \rho_W \cdot \frac{\Delta\Psi}{\Delta z} \quad (38)$$

κ_R ist der Feuchteleitkoeffizient für den an der Oberfläche herrschenden Referenzwassergehalt Ψ_R . Unter Berücksichtigung der Gleichungen (6) und (8) ist somit der

Zusammenhang zwischen dem Feuchteleitkoeffizienten κ und dem Wassergehalt Ψ für alle technisch in Frage kommenden Feuchtegehalte dieser Ziegelmasse bekannt (siehe Kapitel 2.3.2).

Konkret wird beispielsweise die Feuchteleitfähigkeit des betrieblichen Dachziegeltons E auf die oben geschilderte Weise ermittelt. Hierzu stellt man einen Rundstab von 100 mm Länge und 33 mm Durchmesser aus der homogenisierten und mit ca. 23% Anmachwassergehalt versetzten Probemasse her. Der luftdicht verpackte Probekörper wird in einem Thermostaten ohne Feuchteverlust auf die am Versuchstrockner eingestellte Kühlgrenztemperatur von 40°C erwärmt. Bei dieser Temperatur handelt es sich um die zum Luftzustand von 50°C und 55 % relativer Feuchte gehörende Kühlgrenztemperatur.

Wenn die Temperatur im Probekörper ausgeglichen ist, wird die Probe in die isolierende Probehalterung entsprechend Bild 43 a eingebracht, die Abdeckung an der Stirnseite entfernt und die Probehalterung mit der Probe in den Labortrockner gebracht. Dort herrscht der oben genannte Luftzustand, wobei die Luft die Rohlingsstirn mit einer Geschwindigkeit von ca. 2 m/s anströmt. Dieser Zustand wird der allgemeinen Beschreibung entsprechend über einen Zeitraum von einer Stunde aufrecht erhalten. Der gewogene Wassermassenverlust des Probekörpers innerhalb dieses Zeitraumes beträgt 1,04 g. Daraus errechnet sich eine Massenstromdichte des an der Probenstirn verdunsteten Wassers von 1,39 kg/(m²·h).

Für die hier vorliegende Staupunktströmung lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient, wie bei Telljohann [10, 11] beschrieben, bestimmen. Dort wurde eine Abweichung zwischen berechnetem und dem sich aus dem Masseverlust im Versuch ergebenden Wärmeübergangskoeffizienten von 5% festgestellt. Diese ist auf die nicht vollkommen adiabatische Probehalterung und Strahlungswärmeaustausch zurückzuführen. Die Abweichung spielt für die Ermittlung des Feuchteleitkoeffizienten keine Rolle.

Der Probekörper wird ausgehend von seiner Stirnfläche in mehrere Scheiben zerschnitten, diese werden einzeln ausgewogen und in ihrer Dicke ausgemessen. Die dabei in der Probe vorhandene Feuchteverteilung ist für das hier dargestellte Beispiel in Bild 36 aufgetragen. Die Differenz des Wassergehaltes Δy zwischen der ersten und zweiten Scheibe und der Abstand Δz der Scheibenmitten voneinander sind um den Quotienten aus Wasser- und Feststoffpartialdichte nach Gleichung (3) zu korrigieren. Damit bilden sie den Differenzenquotienten $\Delta\Psi/\Delta z$, der dem Feuchtegradienten zwischen erster und zweiter Scheibe annähernd gleich.

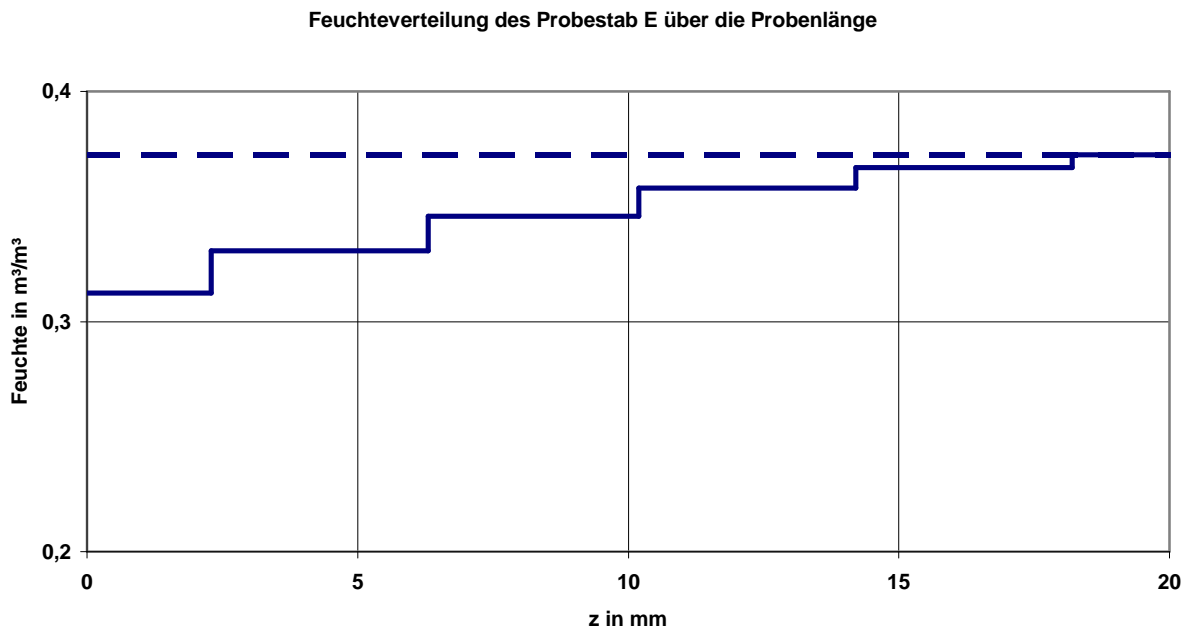


Bild 36: Feuchtegehalte der abgeschnittenen Scheiben

In dem beschriebenen Fall hat der Gradient $d\Psi/dz$ den Wert 5,85/m. Die den Probestab an der Stirnseite verlassende Massenstromdichte wird nach Gleichung (38) durch das Produkt aus diesem Gradienten und der Dichte von Wasser dividiert. Der Quotient gleicht in erster Näherung dem Feuchteleitkoeffizienten bei der Proben-temperatur und dem an der Probenstirn herrschenden Wassergehalt. Die rechnerische Genauigkeit wird um so höher, je dünner die Scheiben geschnitten werden. Andererseits muss berücksichtigt werden, dass die beschriebene Messmethode ein hohes Maß an Fehleranfälligkeit besitzt. Insbesondere ist das Zerschneiden der Probe mit den dabei anfallenden Schnittverlusten zu nennen. Die aufgrund des natürlichen Materials „Ziegelton“ keinesfalls vollständige Homogenität und die nur endlich große Arbeitsgeschwindigkeit bei den vorzunehmenden Messungen sind ebenfalls erhebliche Fehlerquellen. Aus diesem Grund erscheint die Annahme einer Messgenauigkeit, die Fehlertoleranzen von weniger als $\pm 10\%$ voraussetzt, als unrealistisch.

Im vorgestellten Beispielfall des Dachziegeltons E stellt sich zwischen der ersten und zweiten Scheibe ein Feuchteleitkoeffizient von $\kappa_R = 56 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ beim Referenzwassergehalt $y = 0,184 \text{ kg/kg}$ ein, wobei eine Genauigkeit von $\pm 10\%$ angenommen wird. Für die vom Wassergehalt abhängige Feuchteleitfähigkeit bedeutet dies (Kapitel 2.3.2):

$$K = K_R \cdot \left(\frac{\psi}{\psi_R} \right)^2 \quad \text{für } \psi \geq \psi_{Gr} \quad (6)$$

$$K = K_R \cdot \left(\frac{\psi_{Gr}}{\psi_R} \right)^2 \cdot 10^{6,7 \cdot (\psi - \psi_{Gr})} \quad \text{für } \psi \leq \psi_{Gr}. \quad (8)$$

Damit ist der Feuchteleitkoeffizient, wie er im Simulationsprogramm verwendet wird, ermittelt. Mit Hilfe eines im Institut für Ziegelforschung entwickelten Rechenprogramms lassen sich die Zusammenhänge zwischen Feuchteleitfähigkeit, Temperatur, Wassergehalt und Schwindung berechnen und darstellen, wie in Bild 37 für die Dachziegelmasse E gezeigt wird.

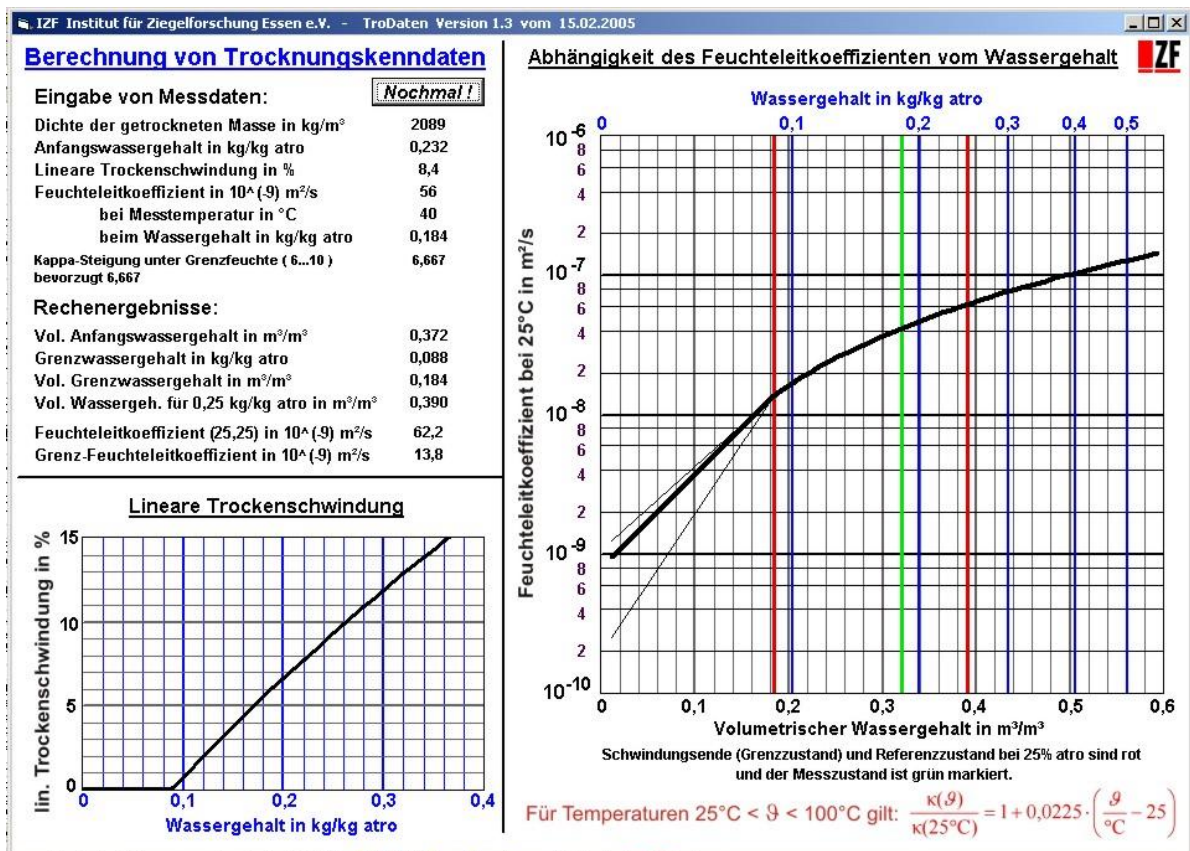


Bild 37: Verlauf des Feuchteleitkoeffizienten und der Schwindung in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Dachziegelmasse E

5.4.3 Einfluss der Kalziumsulfatbeladung im Rohstoff

E3 und E4 sind mit Gips versetzte Betriebsmassen zur Dachziegelherstellung, die ansonsten in hohem Maße mit der geologisch nahezu gleichen Masse E übereinstimmen und ein für Vergleichsuntersuchungen typisches und auf nahezu alle weiteren, untersuchten Rohstoffe übertragbares Verhalten zeigen. Tabelle 6 zeigt die sich einstellenden Kalziumsulfatkonzentrationen bei einem Anmachwassergehalt von 0,24 kg/kg.

Probenbezeichnung	E	E4	E3
Grundgehalt CaSO ₄ in g/kg	0,15	0,15	0,15
Zugabemenge Gips in g/kg	-	0,75	1
Gesamtkonzentration in g/l	0,63	2 (3,10)	2 (3,92)
freie Anfangskonzentration in g/l		0,34	0,39

Tabelle 6: Kalziumsulfatkonzentrationen der Versuchsmassen

Die eingeklammerten Zahlen geben die Konzentrationen an, die sich einstellen würden, wenn alles Kalziumsulfat der Versuchsmasse in Lösung vorliegen würde. Da die Löslichkeitsgrenze von Gips 2 g/l beträgt, sind höhere Werte nicht möglich. Die Differenzen zwischen den geklammerten Zahlen und der Löslichkeitsgrenze drücken das Überangebot an Gips aus. Trotz der großen Zugabemenge stellt sich eine verhältnismäßig geringe freie Anfangskonzentration ein. Dieses ist auf die Fähigkeit der Tonmineralplättchen zurückzuführen, Ionen an ihren Oberflächen anzulagern (siehe Kap. 3.3). Für die Masse E kann keine freie Anfangskonzentration ermittelt werden, da sie frei von Trockenausblühungen ist.

Der Vergleich der Bilder 38 A und B lässt erkennen, dass der Probekörper E3 eine deutlich stärkere Ausblühung als E4 zeigt. Da alle Versuchsparameter mit Ausnahme der freien Anfangskonzentrationen übereinstimmen, wird offensichtlich, dass dieser Größe ein sehr großer Einfluss auf die entstehende Ausblühmenge zukommt.

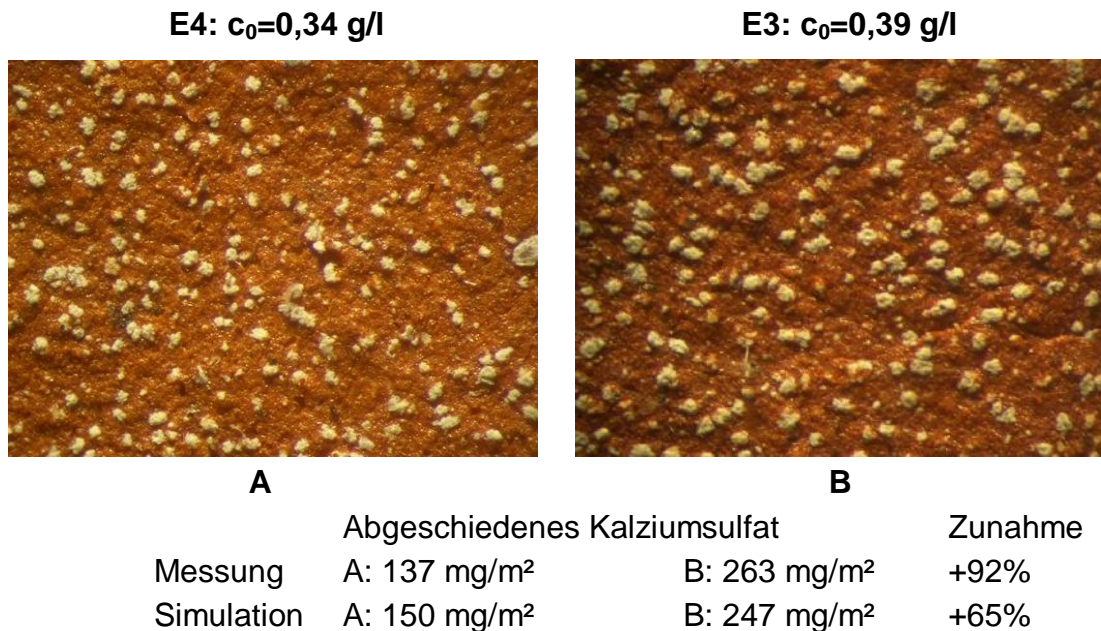


Bild 38: Ausblühung (vergrößert) der Versuchsmassen E4 (A) und E3 (B) bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von ca. 0,6 kg/(m²·h)

Da die Werte von Messergebnissen und Simulationen nur um maximal 11% voneinander abweichen, ist auch hier eine gute Übereinstimmung festzustellen. Einer um 15% höheren Anfangskonzentration steht eine weitaus größere Steigerung der Ausblühmengen gegenüber. Die Bilder zeigen, dass die Häufchendurchmesser mit der Konzentration zunehmen. Aufgrund der gleichen Trocknungsbedingungen ist die Verweilzeit von E3 und E4 im ersten Trocknungsabschnitt nahezu gleich. Bei höherer Anfangskonzentration wird an der Rohlingsoberfläche eher Sättigungskonzentration erreicht. Die Poren führen also über einen längeren Zeitraum eine gesättigte Kalziumsulfatlösung an die Oberfläche, so dass größere Häufchen wachsen können.

5.4.4 Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit

Die typischen Trocknungsgeschwindigkeiten von Vormauer- und Dachziegelformlingen in der Ziegelindustrie betragen im ersten Trocknungsabschnitt 0,15-0,5 kg/(m²·h). Aufgrund der örtlich unterschiedlich starken Anblasung der Rohlinge variieren die Trocknungsgeschwindigkeiten innerhalb eines Trockners. Dabei trocknen die einer heftigeren Luftströmung ausgesetzten Rohlinge besonders schnell.

Sie erreichen lokale Trocknungsgeschwindigkeiten von bis zu $1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Die Ziegelindustrie ist bestrebt, die Trocknungszeiten zu verleichmäßigen.

Die folgende Bilderreihe (Bild 39 A-I) zeigt Trockenausblühungen der oben vorgestellten Versuchsmasse E4 mit der freien Anfangskonzentration $c_0 = 0,34 \text{ g/l}$ in Abhängigkeit der Trocknungsgeschwindigkeit. Die unterschiedlichen Trocknungsgeschwindigkeiten werden über die psychrometrische Differenz variiert. Die Kühlgrenztemperatur beträgt 30 °C .

Die spezifische Menge an Kalziumsulfat auf der Rohlings- bzw. Ziegeloberfläche ergibt sich aus der Anzahl der Haufen und deren Volumen, welches mit der dritten Potenz vom Durchmesser abhängt. In Bild 39 ist deutlich zu erkennen, dass die Ausblühintensität mit der Trocknungsgeschwindigkeit zunächst abnimmt, dann stärker wird und schließlich wieder zurückgeht. Signifikante Unterschiede sind sowohl in der Anzahl der Haufen als auch in deren Durchmessern zu erkennen. Für die Anzahl der Haufen ist relevant, wie viele Poren am kapillaren Transport einer gesättigten Kalziumsulfatlösung an die Oberfläche beteiligt sind, und für den Haufendurchmesser, welche Menge an gesättigter Lösung die Poren transportieren. Die Menge hängt zum einen vom Massenstrom an gesättigter Lösung ab, und zum anderen davon, wie lange dieser andauert. Die Massenstromdichte des an der Oberfläche verdunstenden Wassers ist im ersten Trocknungsabschnitt konstant. Bezogen auf den tatsächlich durchströmten Querschnitt, der sich aus der Summe der bis an die Oberfläche reichenden wasserführenden Poren ergibt, nimmt die Massenstromdichte stetig zu. Weil immer weniger und engere Poren am Wassertransport an die Oberfläche teilnehmen verringert sich der an der Oberfläche durchströmte Querschnitt solange, bis mit dem Ende des ersten Trocknungsabschnitts keine Pore mehr Wasser an die Rohlingsoberfläche transportiert. Unter den Haufen mit den größten Durchmessern befinden sich die Poren, die die größte Menge Kalziumsulfat transportiert haben und vergleichsweise am längsten am Transport beteiligt waren. Dies sind gleichzeitig die Poren mit den vergleichsweise geringsten Durchmessern.

Bei niedrigen Trocknungsgeschwindigkeiten sind nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz [26] aufgrund der geringeren Reibungsdruckverluste Poren mit kleinen Durchmessern stärker am Wassertransport beteiligt als bei schnellerer Trocknung. Deshalb nimmt der Anteil an im ersten Trocknungsabschnitt verdunsteten Wasser bezogen auf den Anfangswassergehalt mit sinkender Trocknungsgeschwindigkeit zu, wie in Bild 40, anhand der schwarzen Kurve zu sehen ist.

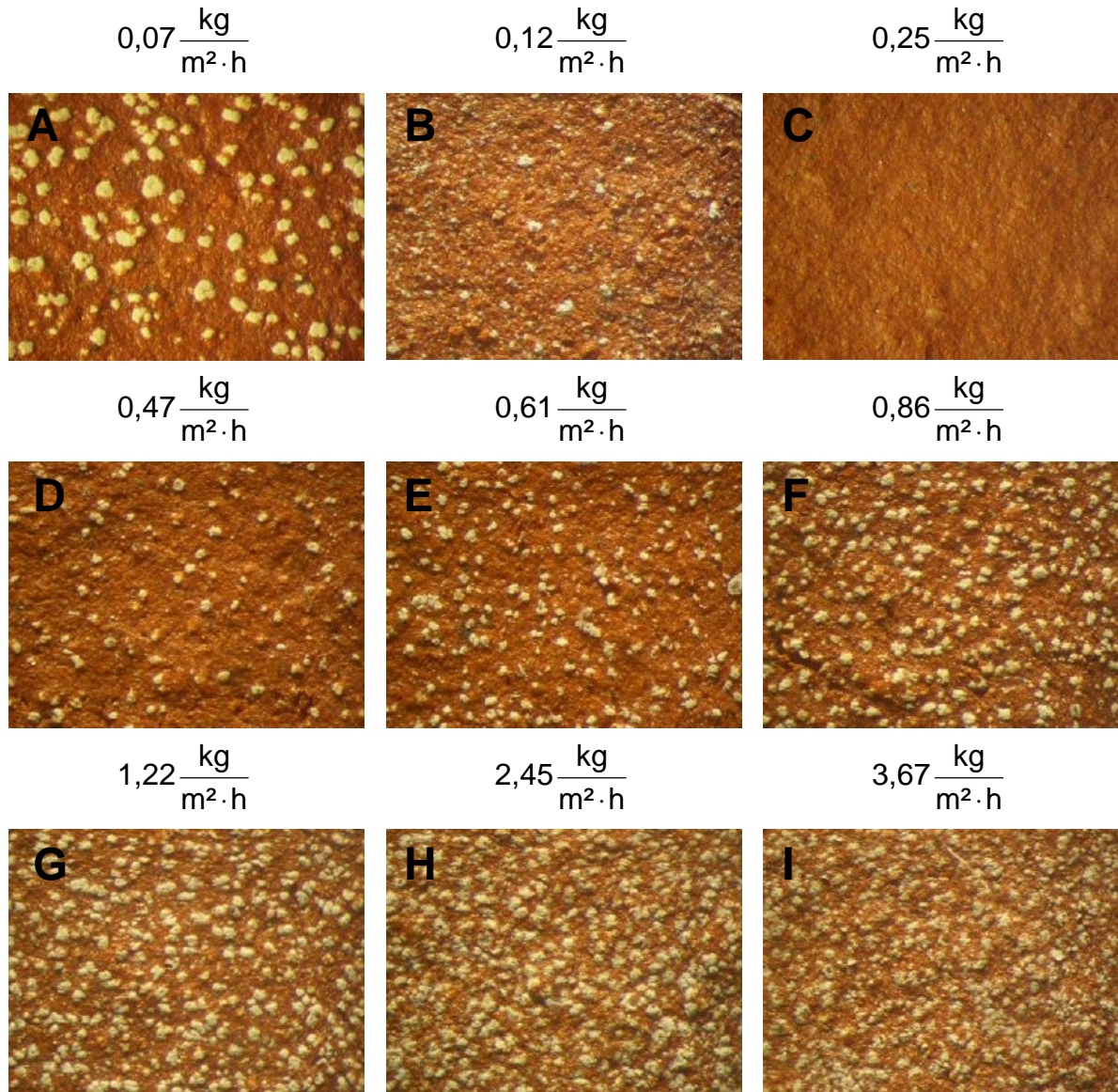


Bild 39: Ausblühungen (vergrößert) der Versuchsmasse E4 bei verschiedenen Trocknungsgeschwindigkeiten

Die Ausblühererscheinung in Bild 39 A zeigt Kalziumsulfathaufen mit deutlich dickeren Durchmessern als die Bilder 39 B-I. Das Bild 39 A zeigt einen Probeziegel, der extrem langsam getrocknet wurde, so dass nur wenige dünne Poren große Mengen gesättigter Kalziumsulfatlösung transportiert haben. So langsame Trocknungsgeschwindigkeiten sind in den modernen Trocknern der Ziegelindustrie jedoch untypisch, da sich im Vergleich zu früher der Wärme- und Stoffübergang durch verbesserte Anströmbedingungen der Ziegelrohlinge erhöht hat. Sie treten nur im Falle von Störungen auf, wenn Ventilatoren ausfallen, oder die Warmluftzufuhr zum Trockner für längere Zeit unterbrochen ist.

Bild 39 C zeigt die vergrößerte Oberfläche eines Probeziegels, der frei von Auskristallisationen ist. Hier war der erste Trocknungsabschnitt beendet, bevor die Sättigungskonzentration überschritten wurde. Dann kristallisiert alles gelöste Kalziumsulfat im Innern des Rohlings aus.

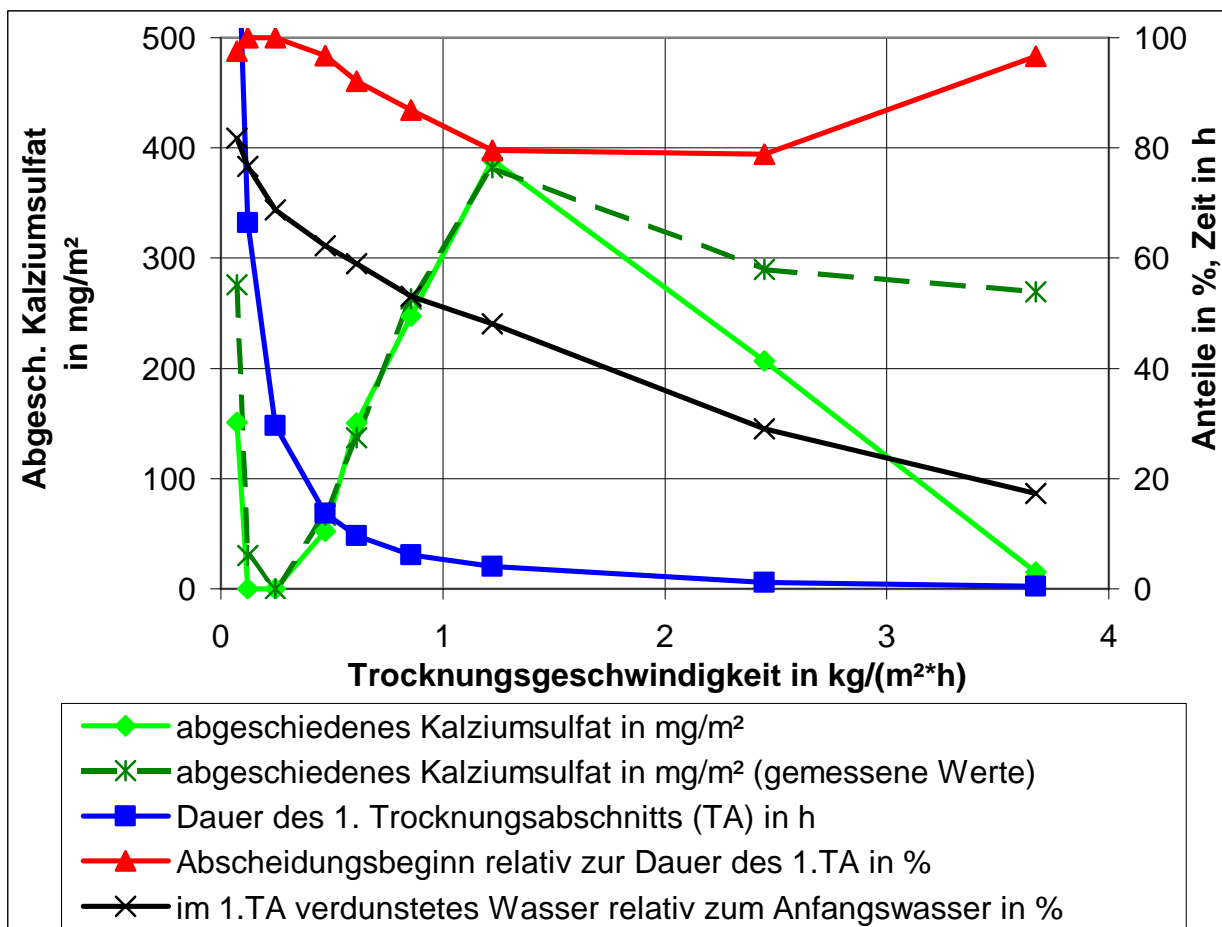


Bild 40: Ausblühkennwerte E4 in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit

In den Bildern 39 D-G zeigt sich eindrucksvoll, wie die Ausblühintensität mit der Trocknungsgeschwindigkeit zunächst zunimmt, während sie in den Bildern 39 H und I wieder abnimmt. An Bild 39 D ist gut zu erkennen, dass gegen Ende des ersten Trocknungsabschnitts nur noch sehr wenige Poren am Wassertransport an die Oberfläche beteiligt sind. Der durchströmte Querschnitt ist dann im Verhältnis zur Oberfläche sehr klein, aber offenbar noch ausreichend, um den Zustand des ersten Trocknungsabschnitts aufrecht zu erhalten.

Die den jeweiligen Versuchsbedingungen angepasste Simulation der in Bild 39 gezeigten Probekörper liefert relativ gut mit den Messungen übereinstimmende Werte (Bild 40, grüne und dunkelgrün gestrichelte Kurven). Lediglich bei den besonders hohen und sehr niedrigen Trocknungsraten kommt es zu größeren Abweichungen.

Während die Simulation bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von $3,67 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ eine abgeschiedene Kalziumsulfatmenge von nahezu Null errechnet, ergibt die Messung mit ca. $200 \text{ mg}/\text{m}^2$ eine deutliche Trockenausblühung. Die an der Rohlingsoberfläche verdunstende Wassermenge wird durch Kapillarkräfte aus dem Inneren nachgeliefert, so dass die hier betrachteten, extremen Trocknungsgeschwindigkeiten zu sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten in den wassergefüllten Poren führen. Die daraus resultierenden stärkeren Reibungskräfte beeinflussen die diffuse Ionenschicht an der Oberfläche der Tonmineralpartikel. In ihr haben sich Ionen aufgrund der Oberflächenladung der Partikel angelagert. Mit zunehmender Entfernung vom Partikel nehmen die Bindungskräfte ab. Ab einem bestimmten Abstand stellt sich ein Lösungsgleichgewicht ein, welches in diesem Bericht als freie Anfangskonzentration bzw. mobiler Anteil der Kalziumsulfatlösung bezeichnet wird (siehe Kapitel 3.1). Übersteigen die Reibungskräfte der Strömung die Bindungskräfte der Ionenschicht, werden die Ionen mit der Strömung fortgerissen, und die Kalziumsulfatkonzentration der Lösung, also der mobile Anteil, erhöht sich. Dieses führt zu einer Steigerung der Ausblühmenge. Die Erhöhung des mobilen Anteils durch die Strömungsverhältnisse ist in der Simulation nicht berücksichtigt. Hierzu liegen derzeit keine eigenen Erkenntnisse vor; auch auf Literatur kann nicht zurückgegriffen werden.

Diese Differenzen zwischen Messergebnissen und Rechenwerten treten jedoch nur bei sehr hohen Trocknungsgeschwindigkeiten auf, die zur Zeit bei der Herstellung von Vormauer- und Dachziegeln nicht üblich und auch für die nähere Zukunft kaum vorstellbar sind. Im Weiteren werden daher nur Trocknungsgeschwindigkeiten von maximal $1,5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ berücksichtigt. Bei diesen existieren die beschriebenen Abweichungen zwischen Mess- und Rechenergebnissen nicht.

Bei genauer Betrachtung fallen ferner Diskrepanzen zwischen Messung und Simulation bei sehr geringen Trocknungsgeschwindigkeiten auf. Hier stößt die Messapparatur an ihre Grenzen. Diese außergewöhnlichen Trocknungsgeschwindigkeiten sind nur in einem besonders feuchten Trockenklima erreichbar. Dies zeigt sich messtechnisch in geringen psychrometrischen Differenzen von weniger als $0,5 \text{ K}$. Dies führt zu Kondensationen an den Wänden im Messraum und auf der Probenhalterung, was die Messung des Masseverlustes verfälscht. Zudem ist der Einfluss

von Fehlern bei der Messung von Temperatur und Feuchte entsprechend höher als bei größeren psychrometrischen Differenzen.

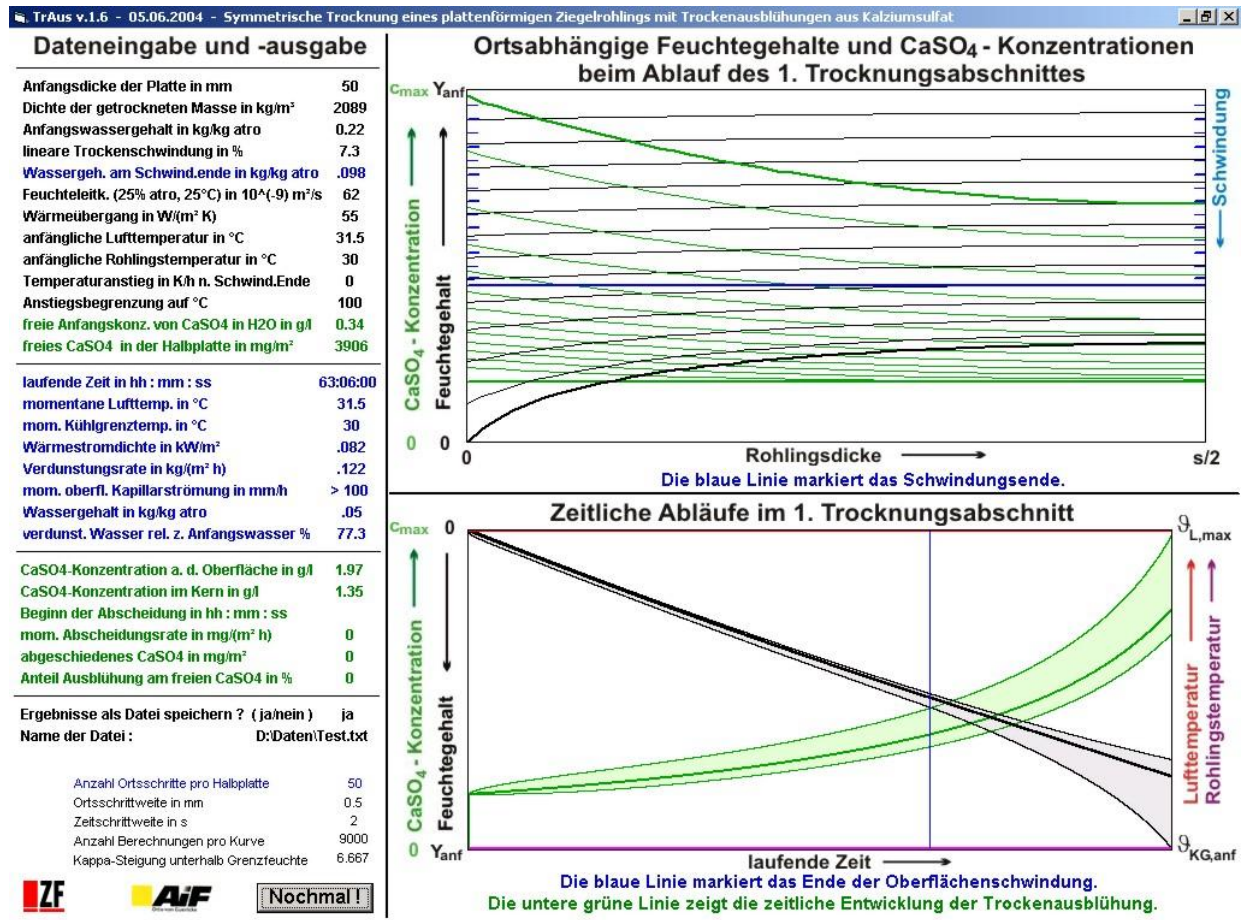


Bild 41: Ergebnis der Simulation zu Probekörper E4 (0,12 kg/(m²·h))

Bild 39 B zeigt bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von 0,12 kg/(m²·h) eine geringe Trockenausblüfung. In Bild 41 ist das von Ausblühungen freie Simulationsergebnis dargestellt. Der errechnete Wert für die Kalziumsulfatkonzentration an der Oberfläche beträgt am Ende der Simulation 1,97 g/l und liegt damit nur um 1,5% unterhalb der Sättigungskonzentration von 2 g/l, ab welcher es zur Auskristallisation kommt. Innerhalb kürzester Zeit nach dem rechnerischen Ende des ersten Trocknungsabschnittes wäre es daher auch in der Simulationsrechnung zur Entstehung von Ausblühungen gekommen. Hierzu ist anzumerken, dass das Rechenmodell ein gleichzeitiges Ende des ersten Trocknungsabschnittes an der gesamten Rohlingsoberfläche voraussetzt. Dieses stimmt mit der Wirklichkeit sicherlich nicht exakt überein, da das Ende des Kapillarwasserzuflusses zur Rohlingsoberfläche natürli-

chen, lokalen Abweichungen unterliegt. Daher besteht eine Anisotropie, aufgrund derer der erste Trocknungsabschnitt in einzelnen Mikrobereichen etwas länger als im rechnerischen Durchschnitt dauert, während andere Mikrobereiche kompensatorisch dem Durchschnitt voraneilen und früher den ersten Trocknungsabschnitt verlassen. Die vereinzelt Nachläufer transportieren mit CaSO_4 gesättigtes Wasser an die Oberfläche, so dass tatsächlich eine geringe Trockenausblühung - und zwar nach dem rechnerischen Ende des ersten Trocknungsabschnittes - entsteht.

Auch die Erscheinung der Ausblühung (Bild 39 B) bestätigt diese Annahme. Die Ausblühung stellt sich in Gestalt sehr fein verteilter, besonders kleiner Kalziumsulfathäufchen dar. Diese haben sich an den Öffnungen solcher Poren gebildet, die noch für einen kurzen Moment mit Kalziumsulfat gesättigtes Wasser an die Oberfläche transportiert haben, ehe sie ausgetrocknet sind. Vereinzelt dünnere Poren haben noch etwas länger am Transport teilgenommen, kurz bevor auch für sie der erste Trocknungsabschnitt beendet war. An ihrer Öffnung sind die etwas größeren Häufchen entstanden.

Mehrere Effekte spielen für Anzahl und Ausbildung der Kalziumsulfathäufchen eine Rolle. In Bild 40 sind neben der Ausblühmenge (Messwerte und Simulationsergebnisse) weitere Kurven dargestellt. Es handelt sich dabei um Simulationsergebnisse. Obwohl sich die Dauer des ersten Trocknungsabschnittes (blaue Kurve) mit wachsender Trocknungsgeschwindigkeit stark verkürzt und die in ihm verdunstete Wassermenge (schwarze Kurve) abnimmt, erhöht sich zunächst die Menge an abgeschiedenem Kalziumsulfat auf der Rohlingsoberfläche. Eine größere verdunstete Wassermenge müsste eigentlich eine größere Menge Kalziumsulfat auf der Rohlingsoberfläche hinterlassen. Zur Auskristallisation kommt es aber nur dann, wenn sich an der Oberfläche eine gesättigte Kalziumsulfatlösung einstellt. Die rote Kurve stellt dar, wann es relativ zur Länge des ersten Trocknungsabschnittes dazu kommt. Bis zur Trocknungsgeschwindigkeit von $1,22 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ wandert der Beginn der Kalziumsulfatabscheidung vom Ende des ersten Trocknungsabschnittes auf einen Wert von 80 % der Dauer des ersten Trocknungsabschnittes, so dass sich derjenige Zeitraum verlängert, in dem es zu Auskristallisationen von Kalziumsulfat kommt.

Dem Erreichen der Sättigungskonzentration an der Rohlingsoberfläche wirkt die Rückdiffusion entgegen. Der sich aus der durch die Trocknungsgeschwindigkeit bestimmten Porenströmung ergebende Konvektionsstrom der Kalzium- und Sulfationen sorgt für deren Transport zur Oberfläche. Dort verdunstet das Porenwasser, und die zurückbleibenden Ionen erhöhen die Konzentration oberflächennah, so dass sich ein Konzentrationsgefälle bildet, wie es in der Simulation dargestellt wird (siehe Bild 41, oberes Diagramm, grüne Kurven). Der durch das Konzentrationsgefälle hervorgerufene Diffusionsstrom ist dem Konvektionsstrom entgegengerichtet

und führt dadurch seinerseits zur Verminderung des Konzentrationsunterschiedes zwischen Oberfläche und Kern.

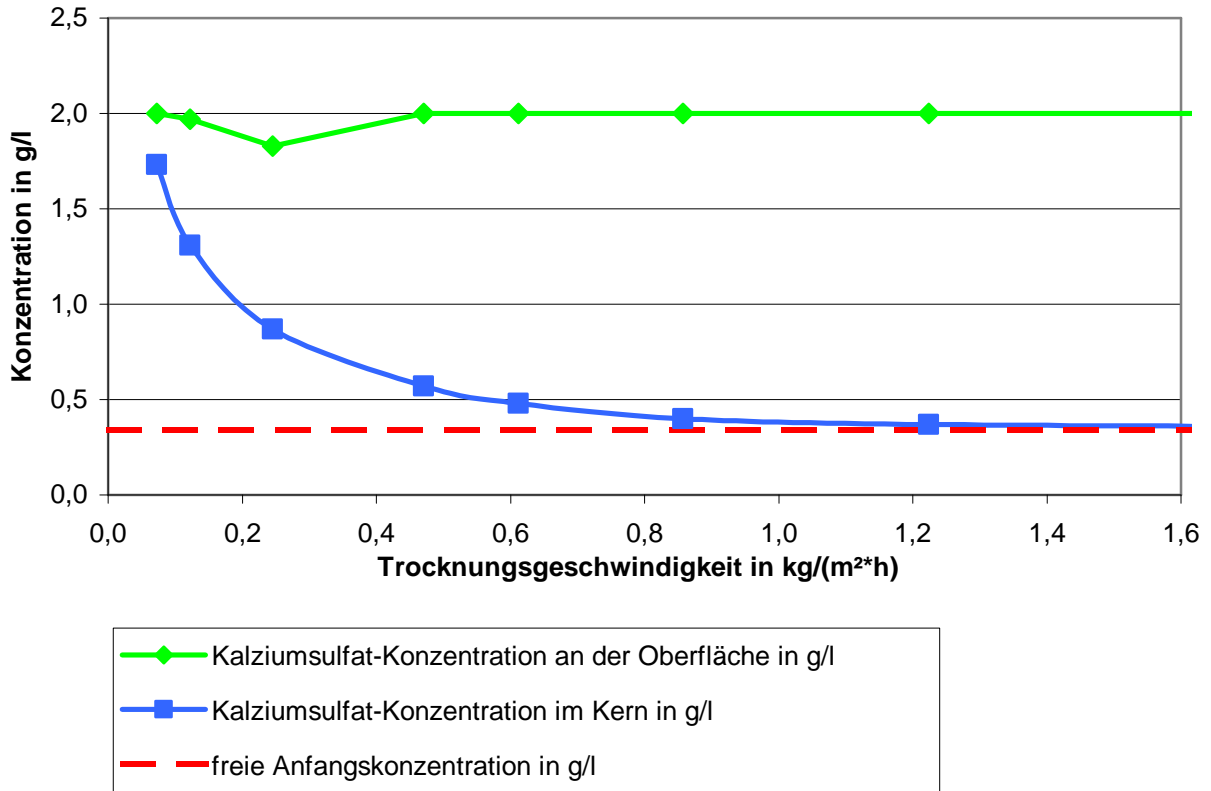


Bild 42: Kalziumsulfatkonzentrationen am Ende des ersten Trocknungsabschnitts (Simulationswerte) für o.g. Versuchsparameter der Masse E4

Bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten ist der Konzentrationsausgleich relativ wirkungsvoll, weil Diffusions- und Konvektionsstrom dieselbe Größenordnung haben. Mit steigender Strömungsgeschwindigkeit spielt die Rückdiffusion eine abnehmende Rolle. Im Verlauf der Trocknung bildet sich ein immer stärker ausgeprägtes Feuchtegefälle (siehe Bild 41, oberes Diagramm, schwarze Kurven). Der mit Wasser durchströmte Querschnitt nimmt zur Oberfläche hin beständig weiter ab. Das bedeutet, dass die Geschwindigkeit des Konvektionsstroms zunehmend anwächst und ihr örtliches Maximum an der Oberfläche hat. Ihr zeitliches Maximum erreicht sie am Ende des ersten Trocknungsabschnittes. Bei hohen Trocknungsgeschwindigkeiten ist die Strömung in den Poren von vornherein größer. Zusätzlich stellt sich ein steileres Feuchtegefälle ein. Deshalb beginnt die Abscheidung bei ansteigender Trocknungsgeschwindigkeit zu früheren Zeitpunkten des ersten Trocknungsabschnittes - sofern die oben genannte Grenze von $1,5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ nicht

überschritten wird. Für diesen Bereich verdeutlicht Bild 42 die Abnahme des Konzentrationsausgleichs zwischen Oberfläche und Kern bei zunehmender Trocknungsgeschwindigkeit.

Bei weiter steigenden Trocknungsraten - die jedoch keine Praxisrelevanz haben - überwiegt ein weiterer Einflussfaktor: die abnehmende Dauer des ersten Trocknungsabschnittes. Die in ihm anteilig verdunstete Wassermenge wird so gering, dass die gelöste Kalziumsulfatmenge unter Berücksichtigung der Rückdiffusion nicht ausreicht, um zur Sättigung an der Oberfläche zu führen.

5.4.5 Einfluss der Rohlingstemperatur

Der Rohling nimmt während der Trocknung im ersten Trocknungsabschnitt eine Beharrungstemperatur an, welche der Kühlgrenztemperatur der Luft annähernd gleicht. Eine Variation der Kühlgrenztemperatur führt deshalb dazu, dass sich die temperaturabhängigen Stoffgrößen, welche die Trocknung und die Diffusion beeinflussen, verändern. Insbesondere steigt der Feuchteleitkoeffizient erheblich mit der Temperatur an [52], so dass sich ortsabhängige Feuchteunterschiede bei höheren Temperaturen schneller ausgleichen. Eine Verlängerung des ersten Trocknungsabschnittes ist die Folge. Andererseits steigt aber auch der Diffusionskoeffizient mit der Temperatur an. Somit spielen zwei gegenläufige Effekte zusammen, nämlich die zur Ausblühverstärkung führende Verlängerung des ersten Trocknungsabschnittes und die zur Ausblühverminderung führende Verbesserung der Rückdiffusion.

Pauls und Telljohann [7] hatten bereits an einer Ziegelmasse den Einfluss der Kühlgrenztemperatur auf die Trockenausblühungen herausgefunden. Dabei nahm die Trockenausblühung bei steigender Kühlgrenztemperatur ab. Dieses Ergebnis konnte im Rahmen dieser Untersuchungen teilweise bestätigt werden. Bild 43 zeigt für eine Trocknungsgeschwindigkeit von $0,47 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ eine sehr deutliche Abnahme der Ausblühung. Bei der höheren Trocknungsgeschwindigkeit von $0,61 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ kann jedoch eine derartig deutliche Aussage nicht mehr getroffen werden.

Es scheint, dass die bei 30°C ermittelte freie Anfangskonzentration von $0,34 \text{ g/l}$ für eine Kühlgrenztemperatur von 50°C nicht gilt und zu niedrig ist. Die Ursache wird in der vermutlich temperaturabhängigen Dicke der diffusen Ionenschicht gesehen [20], für die derzeit jedoch noch keine quantifizierbaren Erkenntnisse vorliegen (siehe Kap. 3.1).

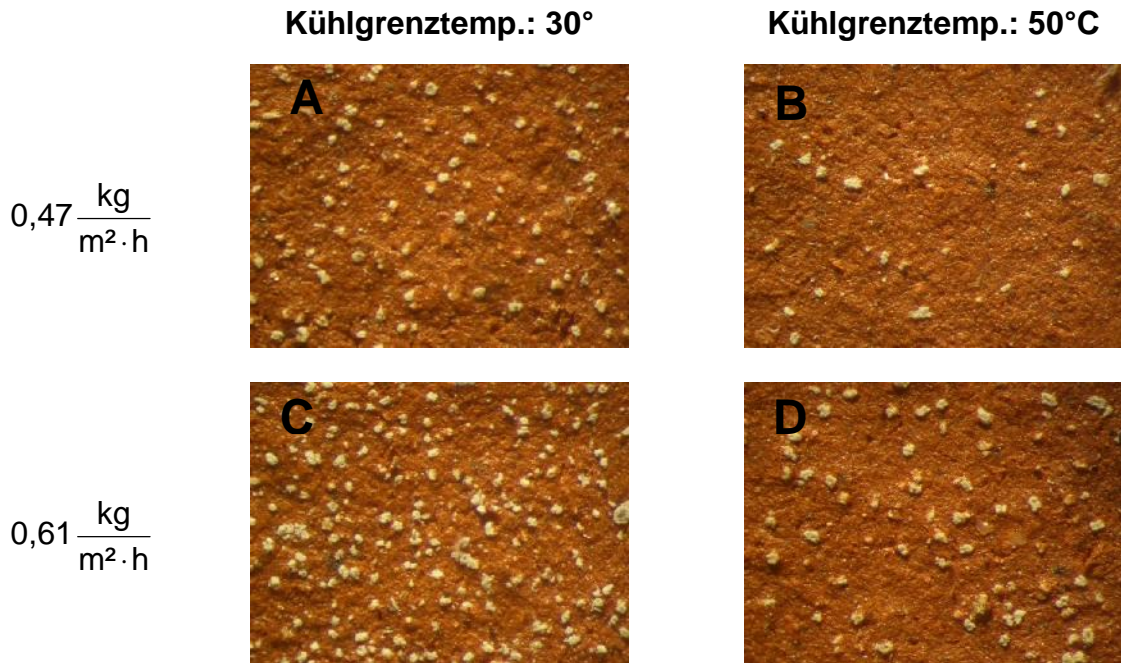


Bild 43: Ausblühungen (vergrößert) der Versuchsmasse E4 bei unterschiedlichen Trocknungsgeschwindigkeiten und Kühlgrenztemperaturen

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der im Versuch ermittelte Einfluss der Kühlgrenztemperatur im Vergleich zum Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit gering ist. Nur sehr große Erhöhungen der Kühlgrenztemperatur (beispielsweise um 20 K, s.o.) führen zu sichtbaren Verminderungen von Trockenausblühungen.

5.4.6 Einfluss der Feuchteleitfähigkeit

In Ziegeleien werden den Tonen häufig Magerungsstoffe zugegeben, um die Schwindung während der Trocknung herabzusetzen. Dazu werden grobkörnige Materialien, wie Quarzsand und Natursteinmehle, verwendet, die sich während der Trocknung inert verhalten, da sie nicht, wie der Ton, das Wasser binden. Da die Korngrößen der Magerungsstoffe um ein Vielfaches größer sind als die der Tonpartikel, verändern sie das Porengefüge stark. Dieses drückt sich in einer Erhöhung des Feuchteleitkoeffizienten aus [10, 11]. Ein weiterer positiver Effekt ist die Senkung des Anmachwassergehaltes bei gleicher Plastizitätszahl nach Pfefferkorn [70].

Um den Einfluss eines veränderten Porengefüges auf die Trockenausblühungen zu überprüfen, wird die Masse E4 mit 15% (E5) und 30% (E6) Quarzsand versetzt. Der Wassergehalt wird so eingestellt, dass sich die gleiche Plastizität wie im ungemagerten Zustand ergibt. Das sich dadurch verändernde Schwindmaß und die Auswirkung auf die Feuchteleitfähigkeit werden gemessen. Tabelle 7 zeigt die Änderung der Stoffgrößen.

Bezeichnung	E4	E5	E6
Zugabemenge Quarzsand in %	-	15	30
Anmachwassergehalt in kg/kg atro	0,24	0,2	0,175
lineare Trockenschwindung in %	7	6,2	5,5
Feuchteleitfähigkeit bei 25°C/0,25 kg/kg atro in $10^{-9}m^2/s$	60	90	130

Tabelle 7: Einfluss der Magerung auf die Stoffgrößen

In den Versuchen hat sich gezeigt, dass der Einfluss der Magerung auf die Trockenausblühung sehr gering ist. Bild 44 stellt die bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von $0,12 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ getrockneten Proben E4, E5 und E6 gegenüber. Die ohnehin schon geringen Ausblühungen der Proben E4 und E5 werden durch die besonders stark abgemagerte Probe E6 noch unterschritten. Wie aber bereits in Kapitel 5.4.4 besprochen, ist bei diesen niedrigen Trocknungsgeschwindigkeiten die Möglichkeit von Messfehlern und deren Einfluss besonders groß.

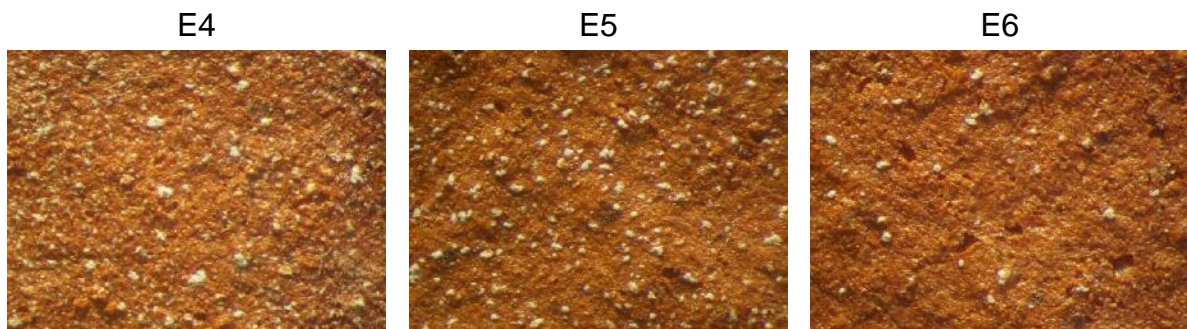


Bild 44: Ausblühungen (vergrößert) der Versuchsmassen E3, E4 und E5 bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von $0,12 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Auch bei höheren Trocknungsgeschwindigkeiten stellt sich der Einfluss der Magerung als nur gering dar, wie Bild 45 zeigt. Hier ist die Ausblühmenge der nicht abgemagerten Masse am geringsten.

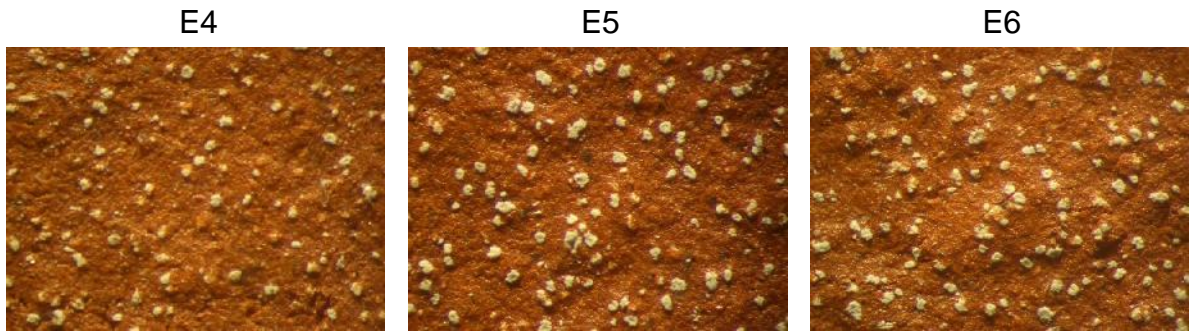


Bild 45: Ausblühungen (vergrößert) der Versuchsmassen E4, E5 und E6 bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von ca. $0,47 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$

Bild 46 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Laborergebnissen und den Ergebnissen der mathematischen Simulation.

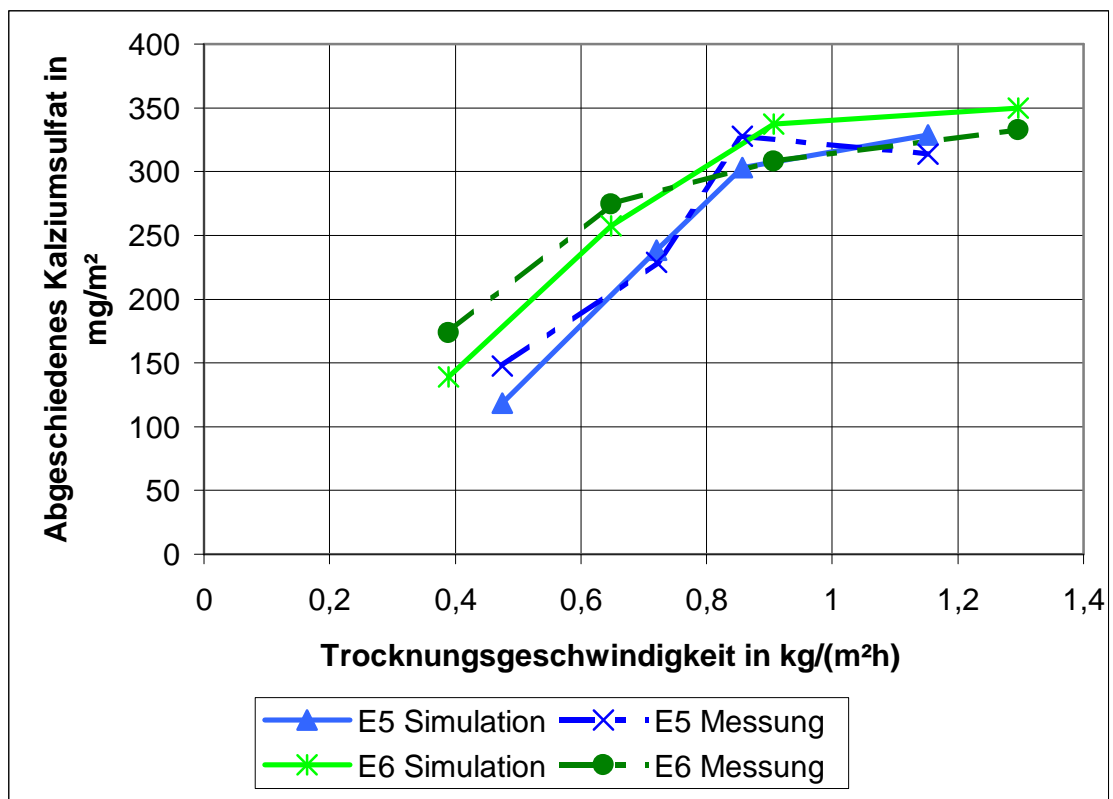


Bild 46: Vergleich zwischen Mess- und Simulationsergebnissen von E5 und E6 in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit

6 Auswirkung von Parametervariationen auf die Ausblühmenge

6.1 Parameter

Ausgehend von den Stoffwerten der in Tabelle 8 beschriebenen typischen Ziegelmasse werden einzelne Parameter mit der Computersimulation variiert. Als Ausgangszustand der Simulation werden Trocknungsverhältnisse vorgegeben, wie sie in vielen betrieblichen Trocknungsanlagen herrschen. Der Wert für den Wärmeübergangskoeffizienten von 30 W/(m²·K) gilt als Mittelwert über den Rohlingsbesatz, der in modernen Trocknern erreicht wird.

Anfangsdicke der Platte z in mm	20
Dichte ρ der getrockneten Masse in kg/m ³	1960
Anfangswassergehalt y in kg/kg atro	0,20
lineare Trockenschwindung x in %	4
Feuchteleitkoeffizient κ in 10 ⁻⁹ m ² /s ¹⁾	80
Wärmeübergangskoeffizient α in W/(m ² ·K)	30
Lufttemperatur J_L in °C	47
Rohlingstemperatur J_{KG} in °C	40
freie Anfangskonzentration c₀ in g/l	0,5

¹⁾ Feuchteleitfähigkeit bei 25°C und 0,25 kg/kg atro

Tabelle 8: Ausgangswerte für Parametervariation mit dem Rechenprogramm

Bei konstantem Wärmeübergangskoeffizienten wird die Trocknungsgeschwindigkeit durch die Temperaturdifferenz aus Luft- und Rohlingstemperatur variiert. Die Rohlingstemperatur gleicht im ersten Trocknungsabschnitt annähernd der Kühlgrenztemperatur.

6.2 Ausblühung in Abhängigkeit von der Plattendicke bei Variation der weiteren Einflussgrößen

Die Geometrien und damit die Plattendicken der zu trocknenden Formlinge können stark variieren. Dachziegel haben Dicken von 10 – 25 mm, Vollziegel bis zu 80 mm

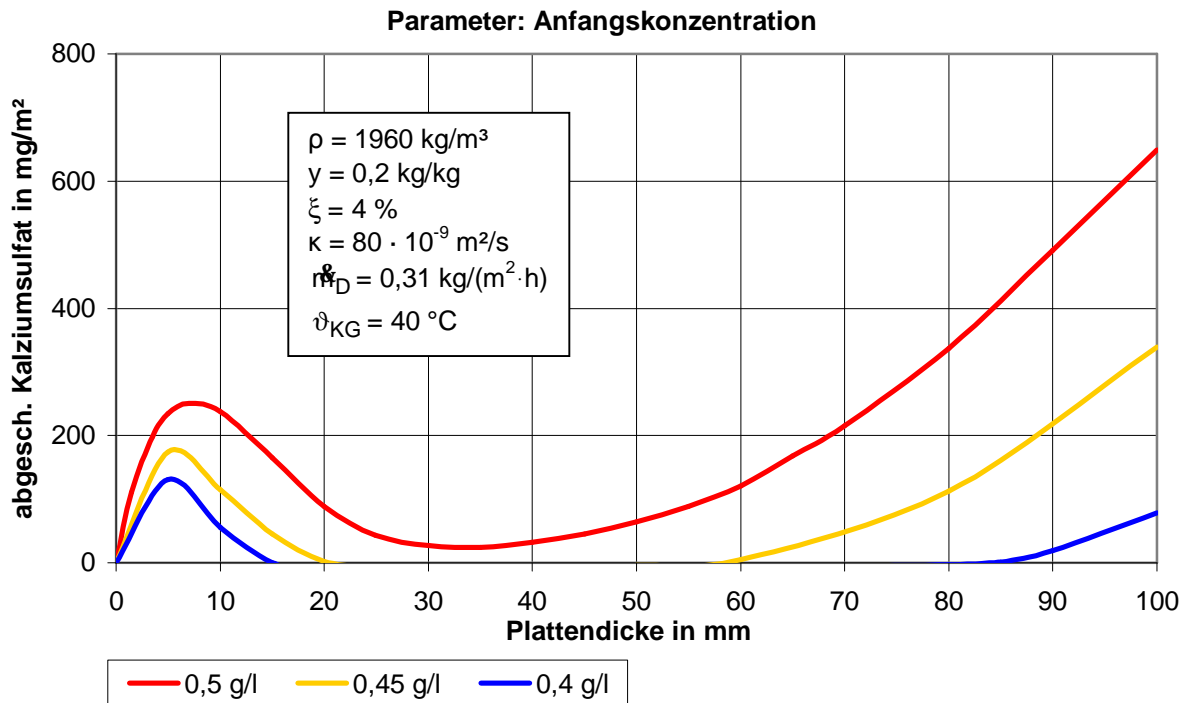


Bild 47: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Plattendicke mit der freien Anfangskonzentration als Parameter

In Bild 47 wird zunächst der Einfluss der Plattendicke bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen betrachtet. Bei den hier gewählten Parametern zeigt sich, dass eine Kalziumsulfatkonzentration von 0,5 g/l stets zu Trockenausblühungen führt. Dagegen kommt es bei einer Konzentration von 0,4 g/l, die nur geringfügig kleiner ist, über einen weiten Bereich zu keiner Abscheidung von Kalziumsulfat auf der Rohlingsoberfläche. Der Einfluss der Anfangskonzentration nimmt mit der Plattendicke zu.

Die Abhängigkeit der abgeschiedenen Kalziumsulfatmenge von der Rohlingsdicke zeigt sich bei Variation aller anderen Parameter in zueinander stets ähnlichen Kurvenverläufen, wie die später zu diskutierenden Bilder 52 bis 54 zeigen. Demnach

nimmt die Ausblühintensität zunächst mit der Rohlingsdicke bis zu einem Maximum zu, durchläuft dann ein Minimum und steigt schließlich bei größeren Plattendicken wieder an.

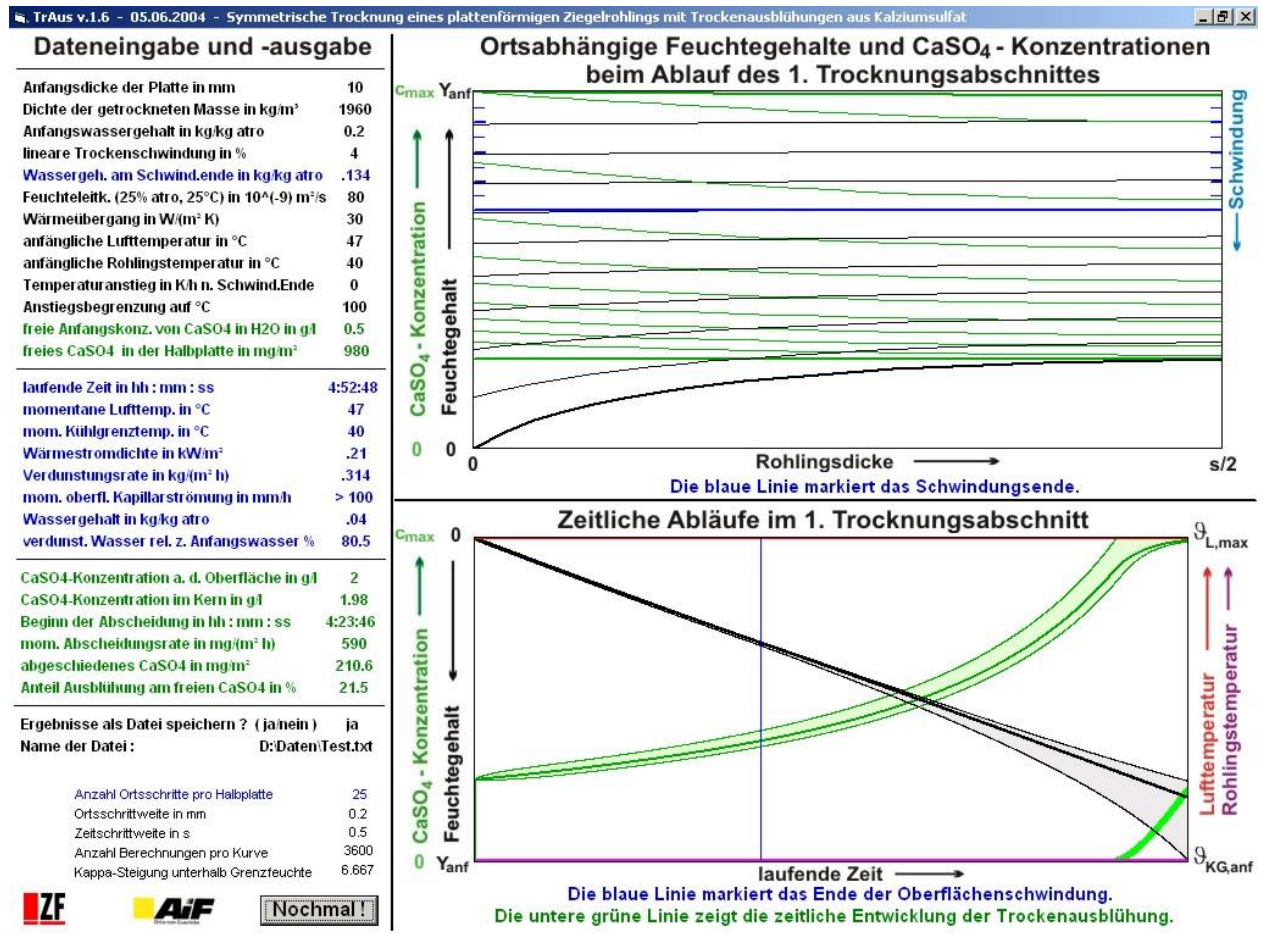


Bild 48: Simulationsergebnis bei sehr geringer Plattendicke (10 mm)

Bei sehr geringen Plattendicken ist das Innere des Rohlings stark von der Trocknung an der Oberfläche beeinflusst. Die Feuchte nimmt im Verlauf der Trocknung über den Querschnitt des Rohlings sehr gleichmäßig ab, es stellt sich erst gegen Ende des ersten Trocknungsabschnitts ein größerer Feuchteunterschied zwischen Oberfläche und Kern ein, wie es das Simulationsergebnis in Bild 48 darstellt. Dies führt zu einem anteilmäßig sehr langen ersten Trocknungsabschnitt, so dass in diesem der größte Teil des Anfangswassergehaltes verdunstet wird. Beispielsweise erkennt man in Bild 48, dass ca. 80% des anfangs im Rohling enthaltenen Wassers im ersten Trocknungsabschnitt verdunstet. Die blaue Kurve in Bild 51 zeigt die Abhängigkeit der anteilig verdunsteten Wassermenge in Abhängigkeit von der Plattendicke.

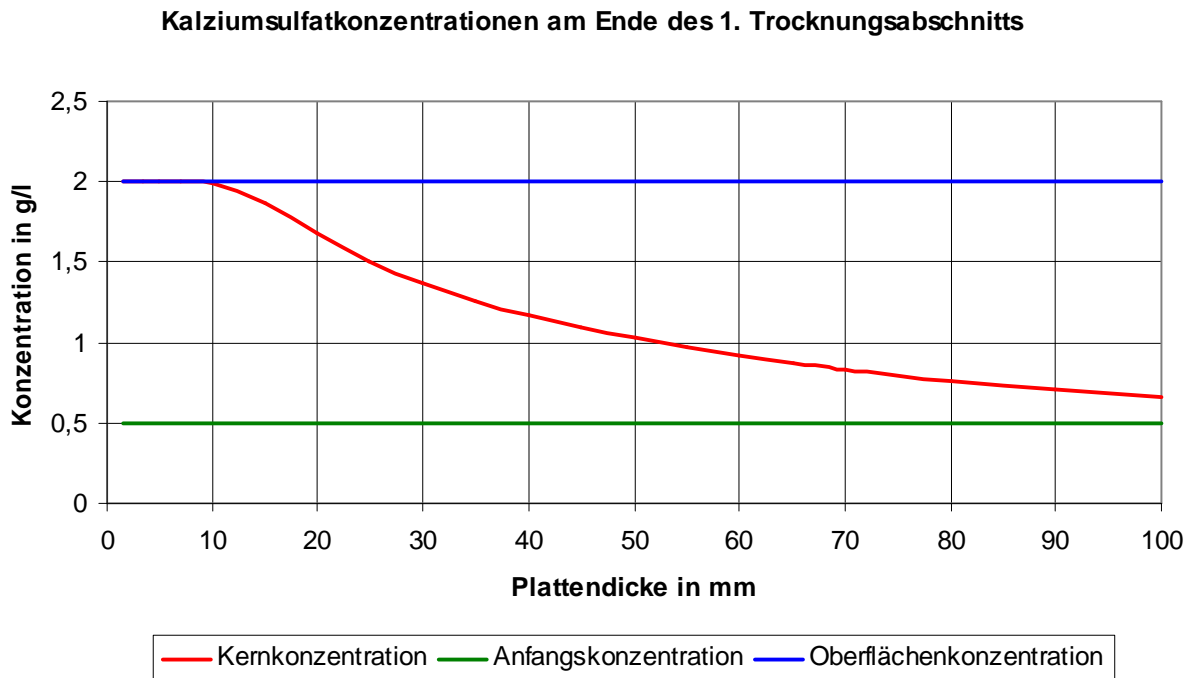


Bild 49: Abhängigkeit der Kalziumsulfatkonzentration im Rohlingskern am Ende des ersten Trocknungsabschnitts in Abhängigkeit von der Plattendicke (Parameter wie in Bild 47)

Wie der Feuchteunterschied ist auch der Konzentrationsunterschied des gelösten Kalziumsulfates zwischen Oberfläche und Kern bei kleinen Rohlingsquerschnitten sehr gering. Bild 49 veranschaulicht die wachsende Differenz mit zunehmender Plattendicke zum Ende des ersten Trocknungsabschnitts. Mit dem an der Oberfläche verdunsteten Wasser steigt die Konzentration bei sehr dünnen Platten über den Querschnitt nahezu gleichmäßig an. Mit Überschreitung der Sättigungskonzentration an der Oberfläche wird dann auch aus dem Innern nur noch nahezu gesättigte Kalziumsulfatlösung an die Oberfläche transportiert.

Der Anstieg der Abscheidung bei sehr geringen Plattendicken (hier bis 7 mm) ist hauptsächlich durch die mit der Dicke zunehmende Menge an Kalziumsulfat im Rohling begründet. Mit größeren Plattendicken (hier > 7mm) wird der Rohlingskern immer weniger stark von der Trocknung an der Oberfläche beeinflusst, so dass die anteilig im ersten Trocknungsabschnitt verdunstete Wassermenge abnimmt.

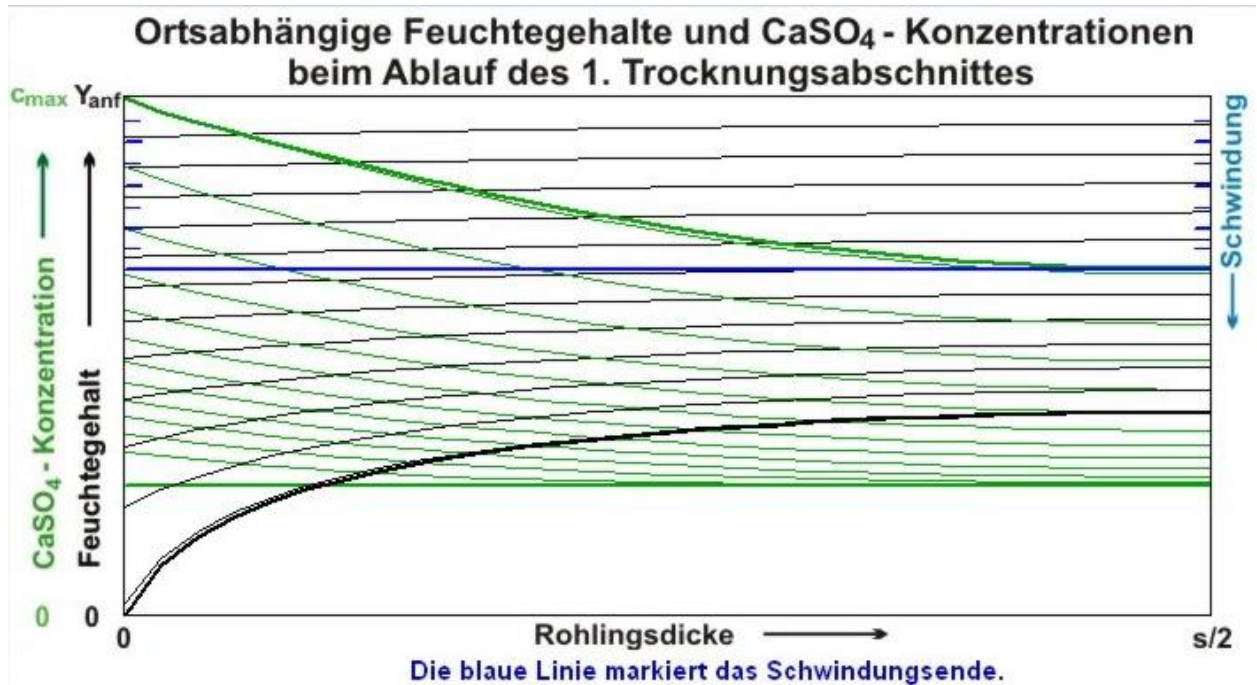


Bild 50: Verlauf der Feuchte- und Konzentrationsgradienten im ersten Trocknungsabschnitt bei einer Plattendicke von 30 mm (ansonsten gelten die gleichen Parameter wie in Bild 47)

In Bild 50 sind die sich einstellenden Feuchte- und Konzentrationsgradienten bei einer Plattendicke von 30 mm dargestellt. Sie ermöglichen eine Speicherung des Kalziumsulfates im Rohlingskern, dessen Wassergehalt bei 30 mm im Vergleich zu 10 mm Dicke zu einem größeren Teil erst im zweiten Trocknungsabschnitt verdunstet. Das Kalziumsulfat kristallisiert somit unterhalb der Oberfläche aus. In Bild 47 ist der zunehmende Einfluss des Speichereffektes für eine Anfangskonzentration von 0,5 g/l durch den Bereich von Plattendicken zwischen 7 und 35 mm gekennzeichnet.

Für Rohlingsquerschnitte oberhalb 35 mm des hier betrachteten Beispiels nimmt die Ausblühintensität mit der Plattendicke wieder zu. Der Speichereffekt spielt eine immer geringere Rolle. Linear mit der Plattendicke nimmt der absolute Kalziumsulfatgehalt der Platte zu. Je größer die Plattendicke, desto größer ist das im Innern des zu trocknenden Rohlings vorhandene Kalziumsulfatreservoir. Die rote Kurve in Bild 51 zeigt die Dauer des ersten Trocknungsabschnitts in Abhängigkeit von der Plattendicke. Der absolute Wert der im ersten Trocknungsabschnitt verdunsteten Wassermenge ist proportional zur Dauer des ersten Trocknungsabschnitts, da die Trocknungsgeschwindigkeit dort konstant ist. Für Plattendicken bis 100 mm nimmt die Wassermenge also stetig zu.

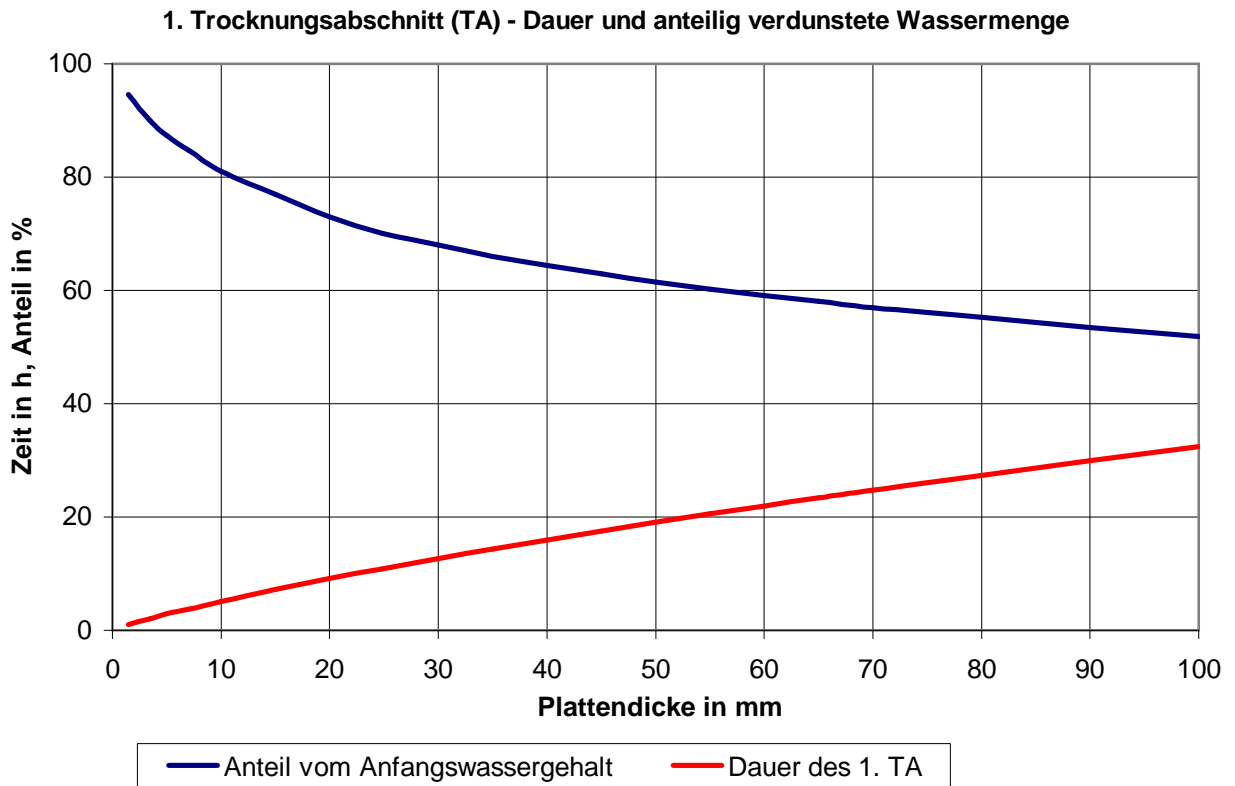


Bild 51: Simulationsergebnisse zur Dauer des ersten Trocknungsabschnitts und der anteilig in ihm verdunsteten Wassermenge in Abhängigkeit von der Plattendicke (Parameter wie in Bild 47)

Das zunehmende Kalziumsulfatreservoir und die größere an der Oberfläche verdunstende Wassermenge verdrängen den Speichereffekt, so dass die auf der Oberfläche abgeschiedene Kalziumsulfatmenge mit der Plattendicke wieder zunimmt.

In [Bild 52](#) ist der Einfluss der Plattendicke auf die Kalziumsulfatausblühung bei unterschiedlichen Anfangswassergehalten dargestellt. Ausgehend von den Standardparametern, wie in Tabelle 8 aufgeführt, wird der Wassergehalt nach oben und nach unten variiert. Dabei wird die Trockenschwindigkeit dem jeweiligen Wassergehalt angepasst. Es wird also bei jeder Kurve der gleiche Rohstoff zu Grunde gelegt. Auf diese Weise zeigen die Kurven das Potenzial einer Anmachwasserreduzierung auf.

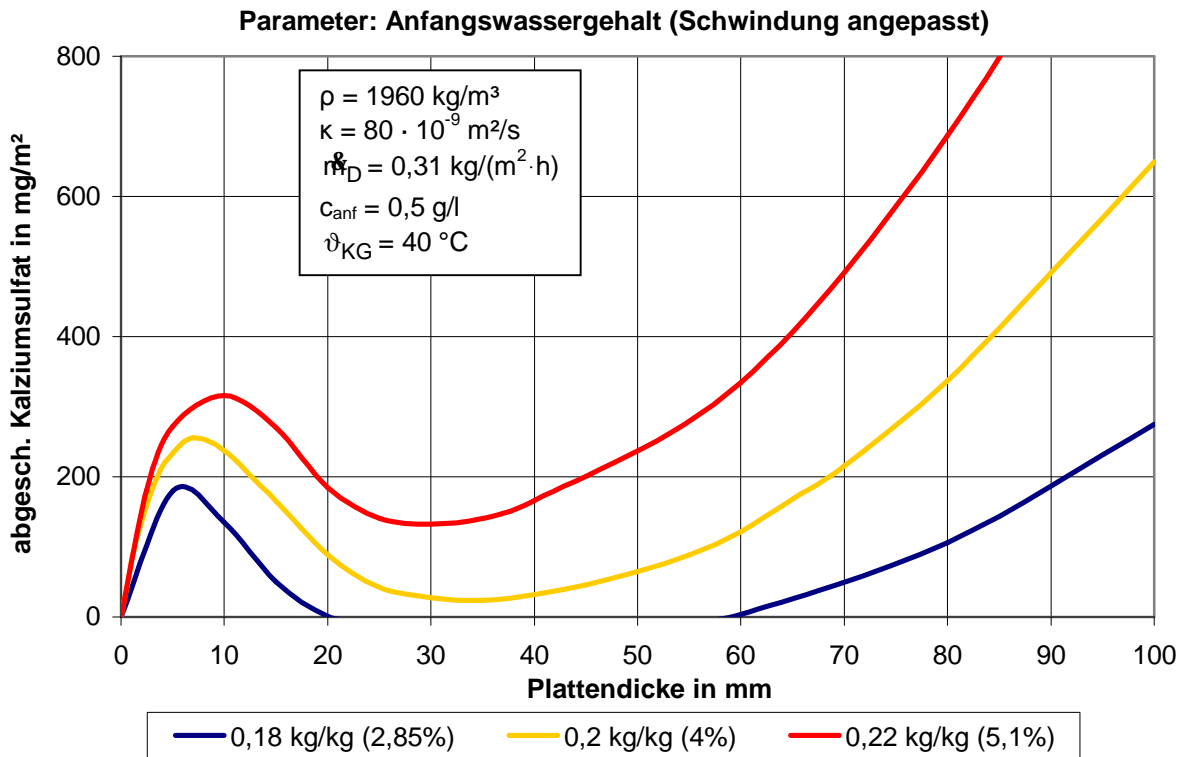


Bild 52: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Plattendicke mit dem Anfangswassergehalt als Parameter (in Klammern die dem Wassergehalt zugehörige lineare Trockenschwindung)

Die Kurven zeigen den oben beschriebenen charakteristischen Verlauf. Eine Erhöhung des Anfangswassergehaltes wirkt sich negativ hinsichtlich der Ausblühmenge aus – sie wird erhöht. Dieses gilt für den gesamten hier betrachteten Bereich bis zu Plattendicken von 100 mm. Ein höherer Anfangswassergehalt führt unter sonst gleichen Bedingungen zu einer Verlängerung des ersten Trocknungsabschnittes. Des Weiteren ist in einer größeren Menge Wasser bei gleicher Anfangskonzentration mehr Kalziumsulfat gelöst. Das oben erwähnte sogenannte Kalziumsulfatreservoir ist also größer. Dies sind die Ursachen für den Verlauf der Kurven des größeren Wassergehaltes auf höherem Niveau. Für die praktische Anwendung muss allerdings überprüft werden, ob sich ein veränderter Anfangswassergehalt des Rohstoffs tatsächlich nicht auf die sich einstellende Anfangskonzentration auswirkt. Ähnlich wie bei dem Einfluss der Anfangskonzentration ist der Einfluss des Anfangswassergehaltes bei größeren Plattendicken stärker als bei kleinen.

Der starke Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit wird in [Bild 53](#) erkennbar. Anders als bei den vorgenannten Einflüssen verschieben sich die Kurven unterschiedlicher Parameter nicht nur im Niveau, sondern überlagern sich. Dadurch, dass die

Kurven mit niedrigeren Trocknungsgeschwindigkeiten gegenüber größeren wie gedehnt erscheinen, kommt es zu Überschneidungen der Kurven. Im folgenden Kapitel 6.3 wird mit Hilfe weiterer Darstellungen der Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit detailliert erörtert.

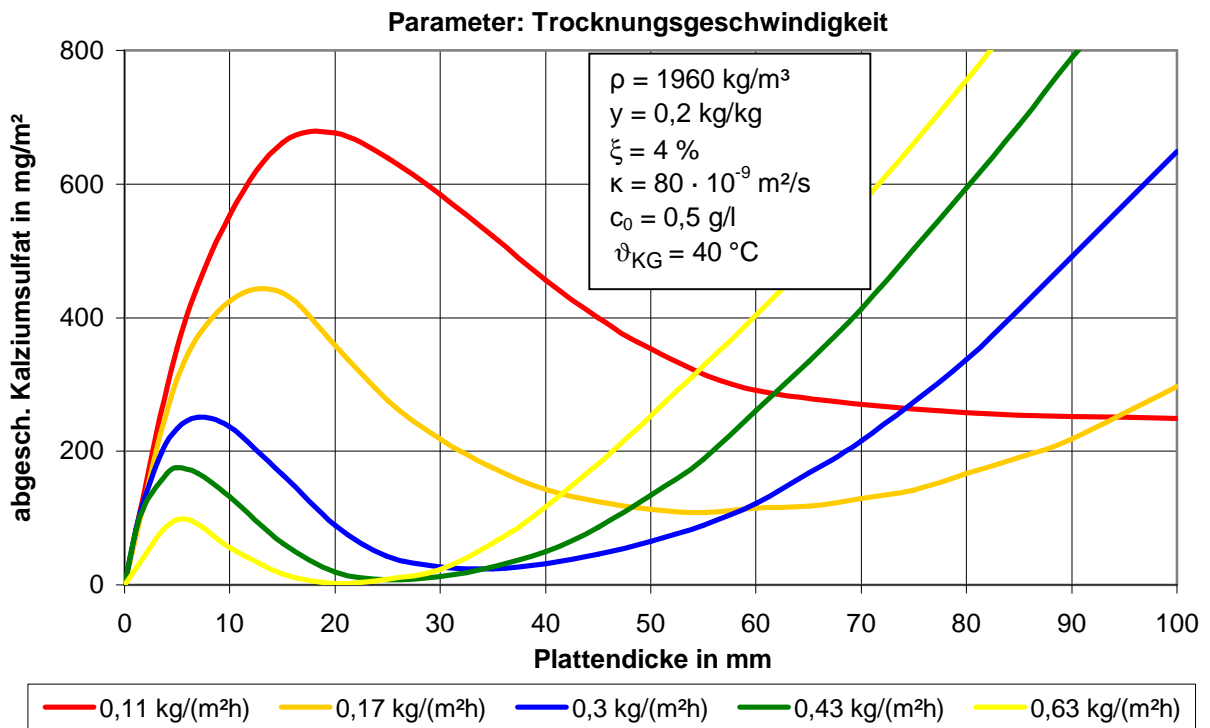


Bild 53: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Plattendicke mit der Trocknungsgeschwindigkeit als Parameter

In Bild 54 wird der Einfluss der Kühlgrenztemperatur veranschaulicht. Auch wenn im Rahmen der Versuche festgestellt wurde, dass eine veränderte Kühlgrenztemperatur sich offenbar auf die Anfangskonzentration auswirkt (Kapitel 5.4.5), scheint eine Betrachtung sinnvoll. Denn auch, wenn im Versuch die Auswirkung zwar nicht den Umfang erreicht, wie sie die Simulation erwarten lässt, geht die Tendenz deutlich in Richtung der Simulationsergebnisse. So sind die Einflüsse, die sich aus den hier simulierten Kurven ergeben, in der Praxis als geringer zu bewerten.

Bei Variation der Kühlgrenztemperatur zeigt sich ein verblüffender Verlauf der Kurven. Unter den hier gewählten Parametern kehrt sich der Einfluss bei größeren Plattendicken gegenüber kleineren um. Beispielsweise wirkt sich eine Erhöhung der Kühlgrenztemperatur bis zu einer Dicke von maximal 35 mm negativ auf die Ausblühintensität aus – sie nimmt zu. Bei größeren Plattendicken hat die Erhöhung der Kühlgrenztemperatur dagegen einen positiven Einfluss.

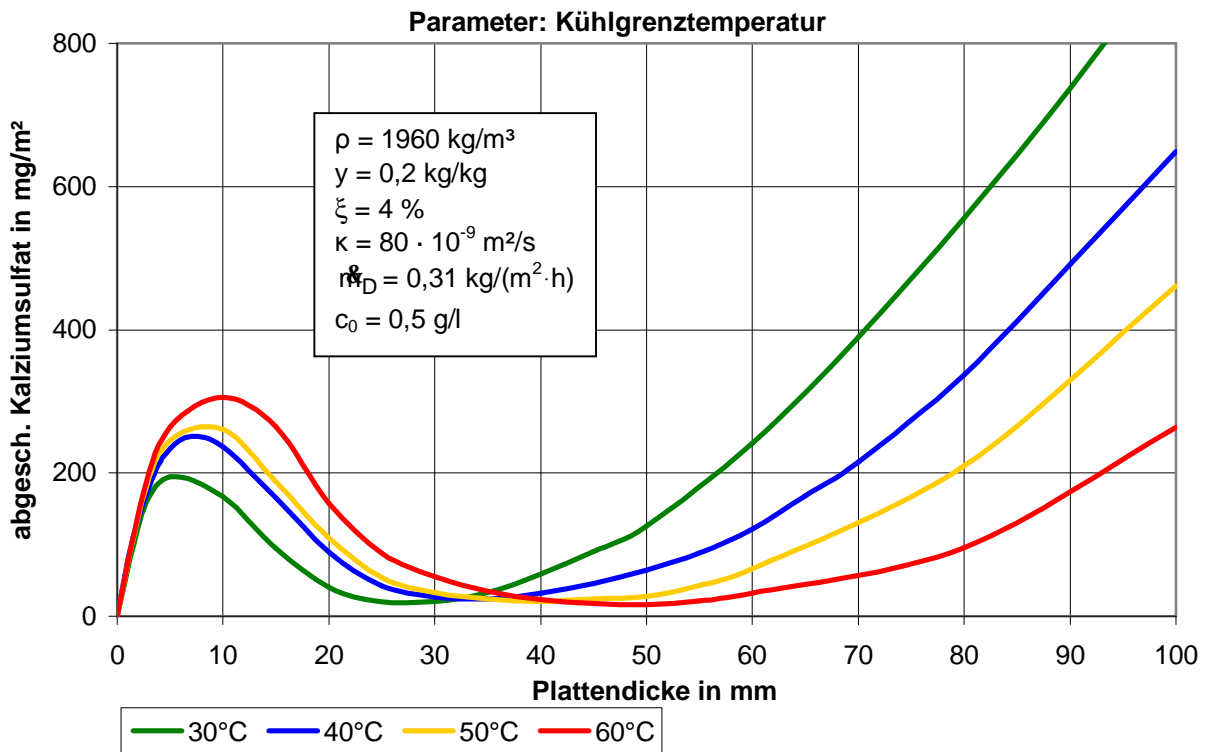


Bild 54: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Plattendicke mit der Kühlgrenztemperatur als Parameter

Die Kühlgrenztemperatur, und damit auch annähernd die Rohlingstemperatur, wirkt sich in zweierlei Hinsicht auf die Entstehung von Trockenausblühungen aus. Sie beeinflusst die Feuchteleitfähigkeit und die Diffusion der Kalzium- und Sulfationen. Je höher die Temperatur, desto größer sind Feuchteleit- und Diffusionskoeffizient. In Kapitel 6.4 ist der Einfluss einer größeren Feuchteleitfähigkeit beschrieben, sie führt unter sonst gleichen Bedingungen zu einer Erhöhung der auf der Rohlingsoberfläche abgeschiedenen Kalziumsulfatmenge. Ein größerer Diffusionskoeffizient hingegen führt zu einer stärkeren Rückdiffusion und vermindert die Ausblühmenge. Diese sich überlagernden Effekte führen schließlich zu den in Bild 54 dargestellten Kurvenverläufen.

6.3 Ausblühung in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit bei Variation der weiteren Einflussgrößen

Die Trocknungsgeschwindigkeit ist die wichtigste Größe zur Beeinflussung der Trockenausblühungen. Die Bilder 55 bis 57 zeigen die Menge an abgeschiedenem Kalziumsulfat in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit für unterschiedliche freie Anfangskonzentrationen. In Anlehnung an typische Ziegelformate steht dabei die Dicke von 20 mm für einen Dachziegel, 58 mm für einen Vormauer- oder Pflasterziegel im Dünnformat (DF nach DIN 105) und 78 mm für einen gleichartigen Ziegel im Normalformat (NF nach DIN 105), jeweils vor Trocken- und Brennschwindung.

Die Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit ist in Bild 55 für eine Plattendicke von 78 mm dargestellt. Man erkennt deutlich den steilen Anstieg der Ausblühmenge bei Trocknungsgeschwindigkeiten von 0,2 bis 0,8 kg/(m²·h). Danach werden die Kurven flacher und bei noch höheren Trocknungsgeschwindigkeiten nimmt die Ausblühmenge wieder ab. Der diesen Kurvenverlauf hervorrufende Mechanismus entspricht den in Kapitel 4.4.2 anhand von Bild 40 erläuterten Einflussgrößen.

Bei Trocknungsgeschwindigkeiten unterhalb von 0,2 kg/(m²·h) findet ein steiler Abfall der Trockenausblühung mit zunehmender Trocknungsgeschwindigkeit statt. Die Ursache lässt sich anhand folgender Grenzwertbetrachtung erläutern. Wenn die Trocknung unendlich langsam ist, so ist der Feuchtegradient gleich Null; innerhalb des Rohlings gibt es also keine Unterschiede im Feuchtegehalt, und die gesamte Trocknung spielt sich im ersten Trocknungsabschnitt ab. Es gibt auch keine Unterschiede in der Ionenkonzentration innerhalb des Rohlings, so dass die gesamte im Rohling enthaltene Wassermenge zum gleichen Zeitpunkt die Sättigungsgrenze erreicht. Von diesem Moment an wird nur noch gesättigtes Anmachwasser die Rohlingsoberfläche erreichen und sein gesamtes in Lösung befindliches CaSO₄ dort abscheiden. Dieser Effekt überlagert sich bei langsamen Trocknungsgeschwindigkeiten mit der im Vergleich zur Konvektionsströmung relativ schnellen Rückdiffusion, die der Entstehung von Ausblühungen entgegenwirkt. Die Ausblühmenge ist also bei sehr kleinen Trocknungsgeschwindigkeiten zunächst sehr hoch, fällt dann zu einem Minimum ab, nimmt von dort an wieder zu und wird schließlich - zumindest unter den Verhältnissen von Bild 55 wieder kleiner.

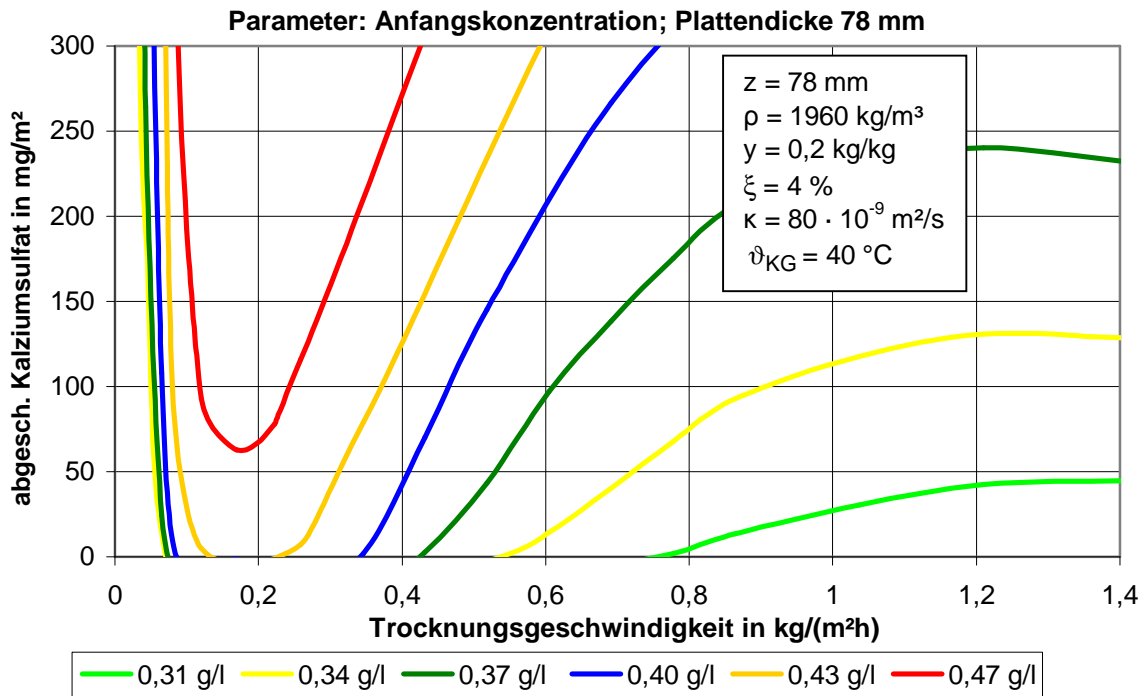


Bild 55: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit mit der freien Anfangskonzentration als Parameter für eine Plattendicke von 78 mm

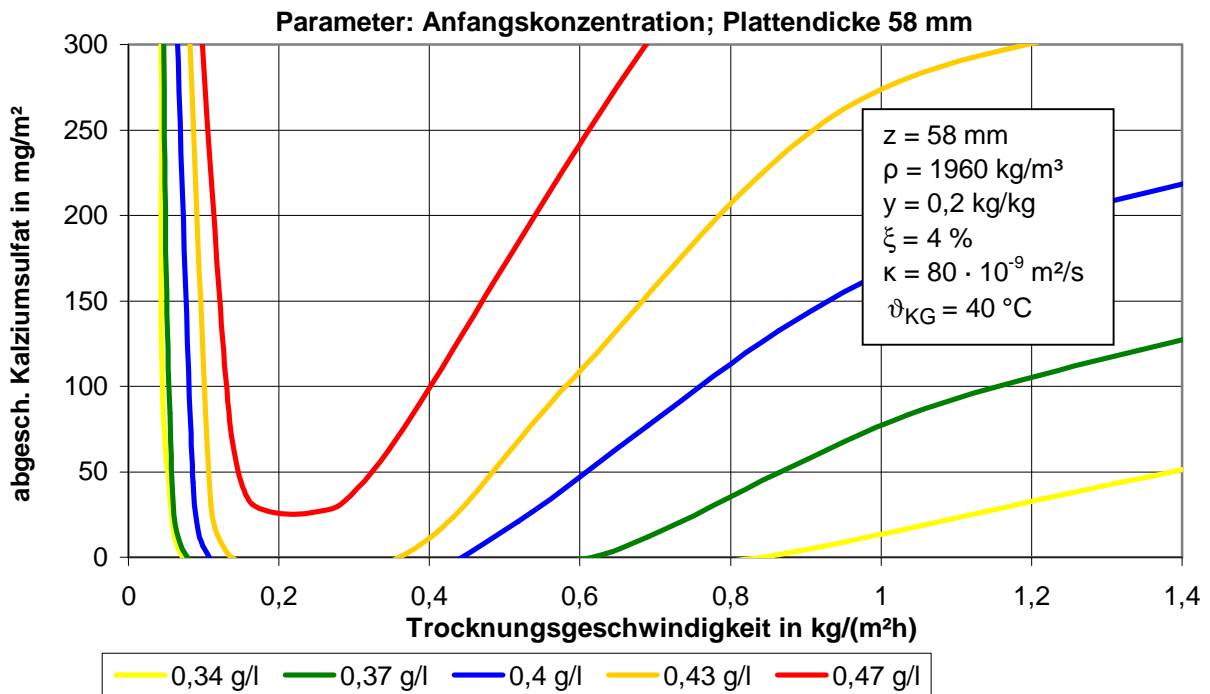


Bild 56: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit mit der freien Anfangskonzentration als Parameter für eine Plattendicke von 58 mm

Bild 56 zeigt den selben Zusammenhang für eine Plattendicke von 58 mm. Es zeigt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf wie in Bild 55, allerdings verlaufen die Kurven für den Bereich der Trocknung $> 0,2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ flacher. Vergleicht man beispielsweise die Kurven bei einer Konzentration von $0,37 \text{ g/l}$ in den Bildern 55 und 56, so stellt man fest, dass es zudem erst bei höheren Trocknungsgeschwindigkeiten zur Abscheidung von Kalziumsulfat kommt. Dieses geschieht bei der größeren Plattendicke von 78 mm bereits bei $0,43 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ und bei 58 mm erst bei $0,62 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Je dicker die zur trocknende Platte, desto größer ist die gelöste Kalziumsulfatmenge in ihr. Während des kapillaren Wassertransports aus dem Innern des Rohlings im ersten Trocknungsabschnitt stellt die dickere Platte ein größeres Reservoir an Kalziumsulfat dar, aus welchem dieses zur Oberfläche nachfließen kann (siehe Kapitel 6.2).

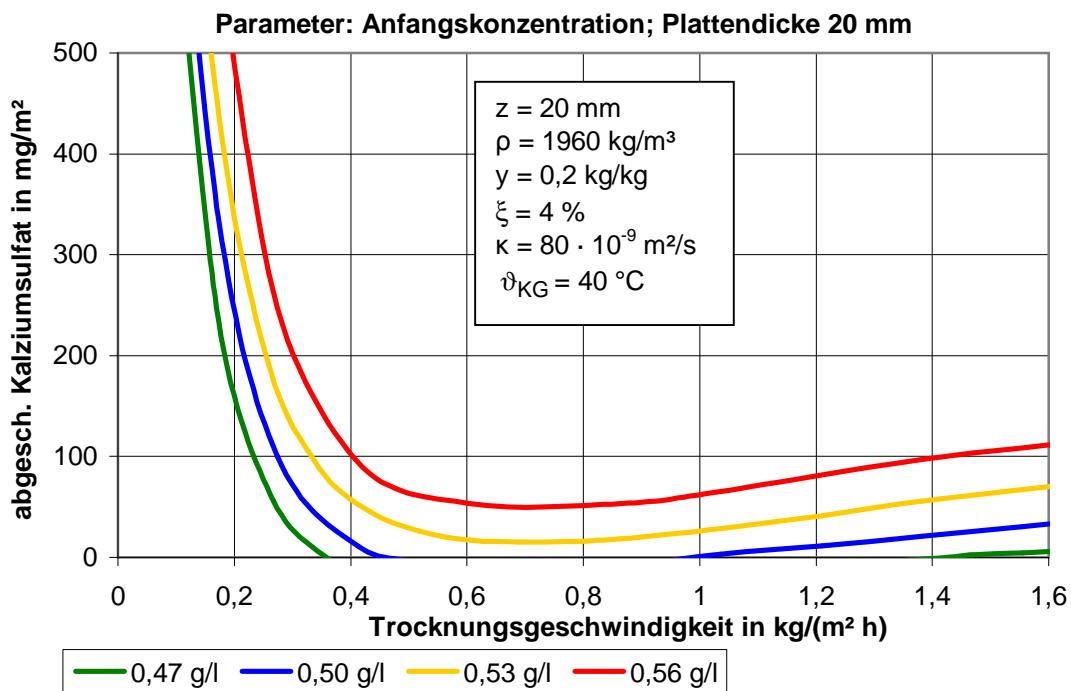


Bild 57: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit mit der freien Anfangskonzentration als Parameter für eine Plattendicke von 20 mm

Bei Betrachtung des Kurvenverlaufs der noch erheblich dünneren Platte von 20 mm in Bild 57 stellt man fest, dass sich der Kurvenverlauf noch viel flacher darstellt. Der Anstieg beginnt nicht wie bei den großen Schichtdicken bei ca. $0,2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, sondern erst bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von ca. $0,8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$. Die geringere

Schichtdicke und der damit kleinere Vorrat an Kalziumsulfat führen dazu, dass freie Anfangskonzentrationen von weniger als 0,47 g/l im Bereich einer Trocknungsgeschwindigkeit von 0,4 bis 1 kg/(m²·h) überhaupt keine Ausblühungen mehr verursachen. Eine Anfangskonzentration von 0,47 g/l führt bei den größeren Plattendicken von 58 und 78 mm hingegen immer zu einer deutlichen Kalziumsulfatabscheidung. Die Abstände zwischen den Kurven unterschiedlicher Anfangskonzentrationen machen deutlich, dass der Einfluss der Konzentration auf die abgeschiedene Kalziumsulfatmenge bei kleinen Schichtdicken geringer ist, wie es Bild 47 bereits zeigt.

Zusammenfassend stellt Bild 58 den Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Plattendicken dar. Deutlich zu erkennen ist, wie das Minimum mit größeren Dicken in Richtung niedriger Trocknungsgeschwindigkeiten wandert und im Niveau zu höheren Ausblühmengen. Der charakteristische Anstieg der Kurven rechts der Minima mit höherer Trocknungsgeschwindigkeit ist bei großen Plattendicken viel steiler und liegt im Bereich kleinerer Trocknungsgeschwindigkeiten.

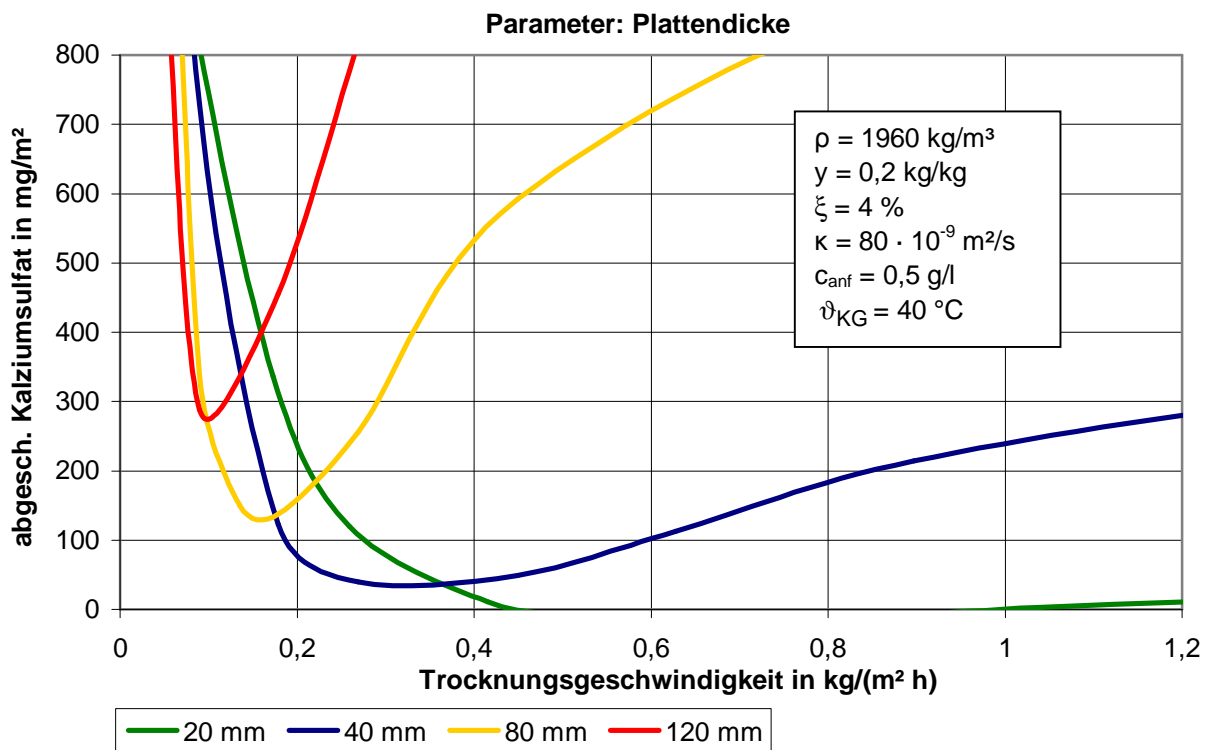


Bild 58: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit mit der Plattendicke als Parameter

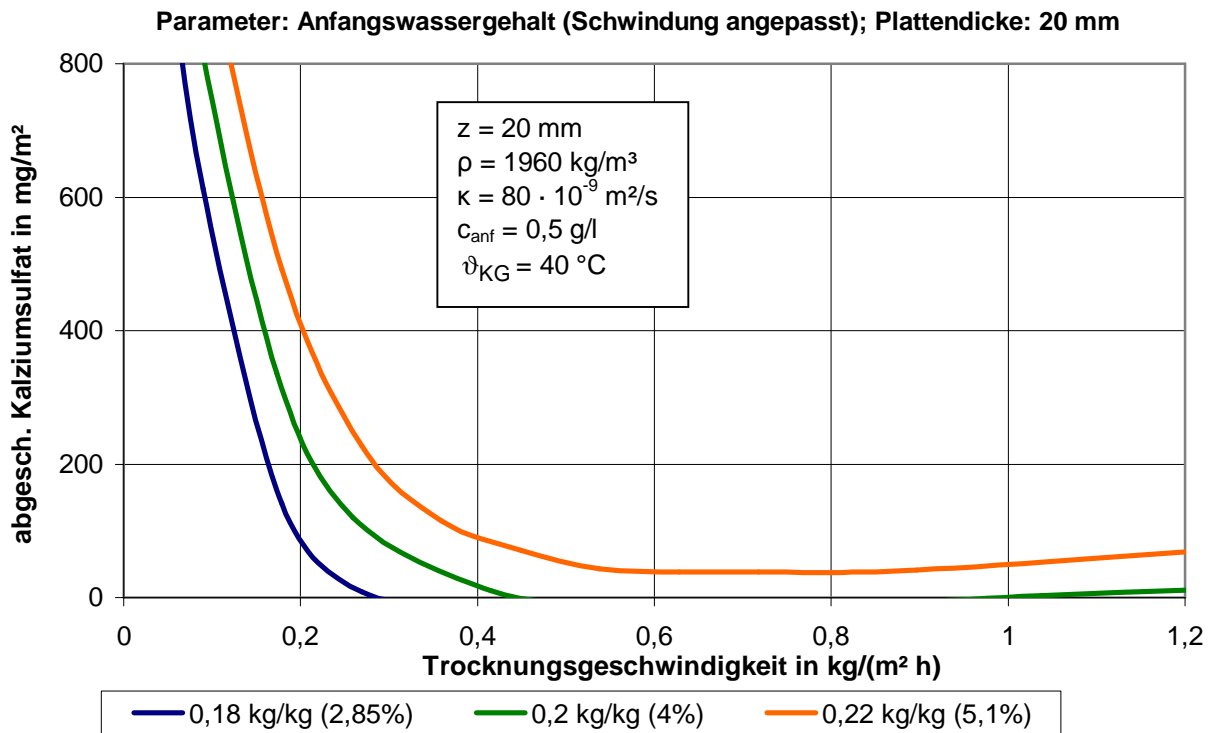


Bild 59: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit mit dem Anfangswassergehalt als Parameter für eine Plattendicke von 20 mm (in Klammern die dem Wassergehalt zugehörige Schwindung)

Der in [Bild 59](#) dargestellte Einfluss des Anfangswassergehaltes auf die Ausblühintensität ähnelt dem Einfluss der Anfangskonzentration, wie er in [Bild 57](#) dargestellt ist. Die Schwindung ist dem jeweiligen Wassergehalt angepasst. Es wird also derselbe Rohstoff zu Grunde gelegt. Wie bereits in 6.2 beschrieben (vgl. [Bild 52](#)) ist die Ursache für die Zunahme der auf der Oberfläche abgeschiedenen Kalziumsulfatmenge mit größeren Wassergehalten im länger andauernden ersten Trocknungsabschnitt und der in der größeren Wassermenge gelösten Kalziumsulfatmenge begründet. In dem in [Bild 59](#) gezeigten Fall wird beispielsweise bei einem Anfangswassergehalt von 0,18 kg/kg oberhalb einer Trocknungsgeschwindigkeit von 0,3 kg/(m²·h) die Auskristallisation von Kalziumsulfat auf der Rohlingsoberfläche verhindert.

Der Einfluss der Kühlgrenztemperatur stellt sich komplexer dar. Die [Bilder 60](#) und [61](#) zeigen jeweils Kurven unterschiedlicher Kühlgrenztemperaturen. In [Bild 60](#) beträgt die Plattendicke 80 mm. Für die in [Bild 61](#) angenommene Dicke von 20 mm wird eine Anfangskonzentration von 0,6 g/l vorausgesetzt, um den Einfluss darstellen zu können. Eine geringere Anfangskonzentration von 0,5 g/l, wie sie in [Bild 60](#)

herrscht, verursacht unter den hier gewählten Bedingungen oberhalb einer Trocknungsgeschwindigkeit von $0,4 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ keine bzw. nur sehr geringe Trockenausblühungen.

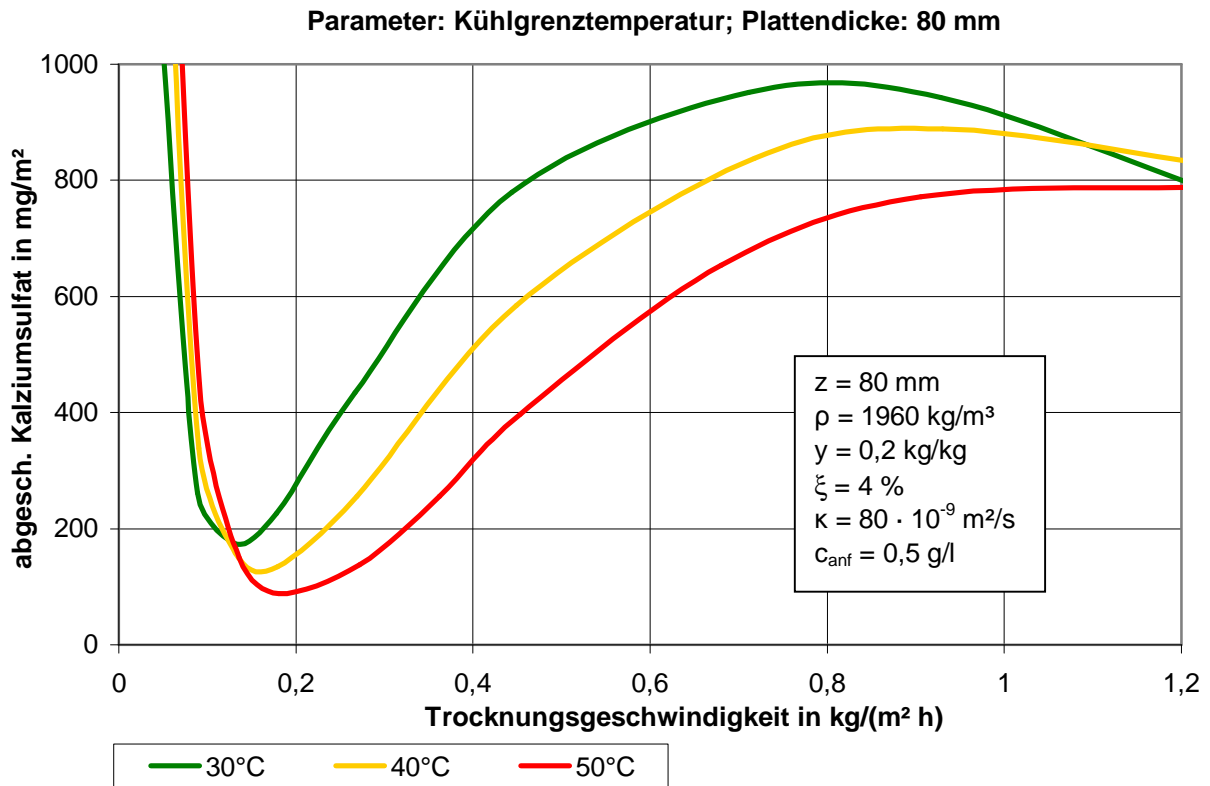


Bild 60: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit mit der Kühlgrenztemperatur als Parameter für eine Plattendicke von 80 mm

In Bild 60 fallen die Kurven ähnlich wie in Bild 55 im Bereich einer Trocknungsgeschwindigkeit von $0,1 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ sehr steil ab, der Einfluss der Trocknungsgeschwindigkeit ist enorm groß. Für die unterschiedlich gewählten Kühlgrenztemperaturen von 30, 40 und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen die Kurven dort sehr dicht beieinander. Hinsichtlich der Ausblühmenge wirken sich höhere Kühlgrenztemperaturen in diesem Bereich negativ aus. Das ändert sich für die hier gewählten Parameter deutlich, wenn Trocknungsgeschwindigkeiten von $0,18 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ überschritten werden. Bis zu einer Trocknungsgeschwindigkeit von $0,8 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ führt eine erhöhte Kühlgrenztemperatur zur Verminderung der abgeschiedenen Kalziumsulfatmenge. Bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von beispielsweise $0,4 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ beträgt die Ausblühmenge bei einer Temperatur von $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. $700 \text{ mg}/\text{m}^2$ und bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ nur $300 \text{ mg}/\text{m}^2$. Steigt die Trocknungsgeschwindigkeit über $0,8 \text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ an, scheint sich der Einfluss der Kühlgrenztemperatur wieder umzukehren.

Gemäß Bild 58 verlaufen die Kurven bei einer Plattendicke von 20 mm in Bild 61 flacher als bei der Plattendicke von 80 mm (Bild 60). Der Abfall bei niedrigen Trocknungsgeschwindigkeiten ist weniger steil und erstreckt sich bis zu Trocknungsgeschwindigkeiten von ca. 0,4 kg/(m²·h). Der Einfluss der Kühlgrenztemperatur kehrt sich bei ca. 0,6 kg/(m²·h) um und verhält sich wie in Bild 60. Die Minima der Kurven sind wenig ausgeprägt. Oberhalb von 0,6 kg/(m²·h) stellt man für eine Temperatur von 30 °C noch einen sehr leichten Anstieg der ausblühenden Menge fest. Bei den höheren Temperaturen wird die Auswirkung auf das abgeschiedene Kalziumsulfat nahezu vernachlässigbar. Während der Einfluss der Temperatur oberhalb der Trocknungsgeschwindigkeit von 0,4 kg/(m²·h) sehr gering ist, führt eine von 50 auf 30°C herabgesetzte Kühlgrenztemperatur unterhalb 0,4 kg/(m²·h) zu einer deutlichen Verminderung der Ausblühmenge. Bei einer Trocknungsgeschwindigkeit von beispielsweise 0,3 kg/(m²·h) lässt sich auf diese Weise die abgeschiedene Kalziumsulfatmenge von ca. 420 mg/m² auf ca. 240 mg/m² vermindern.

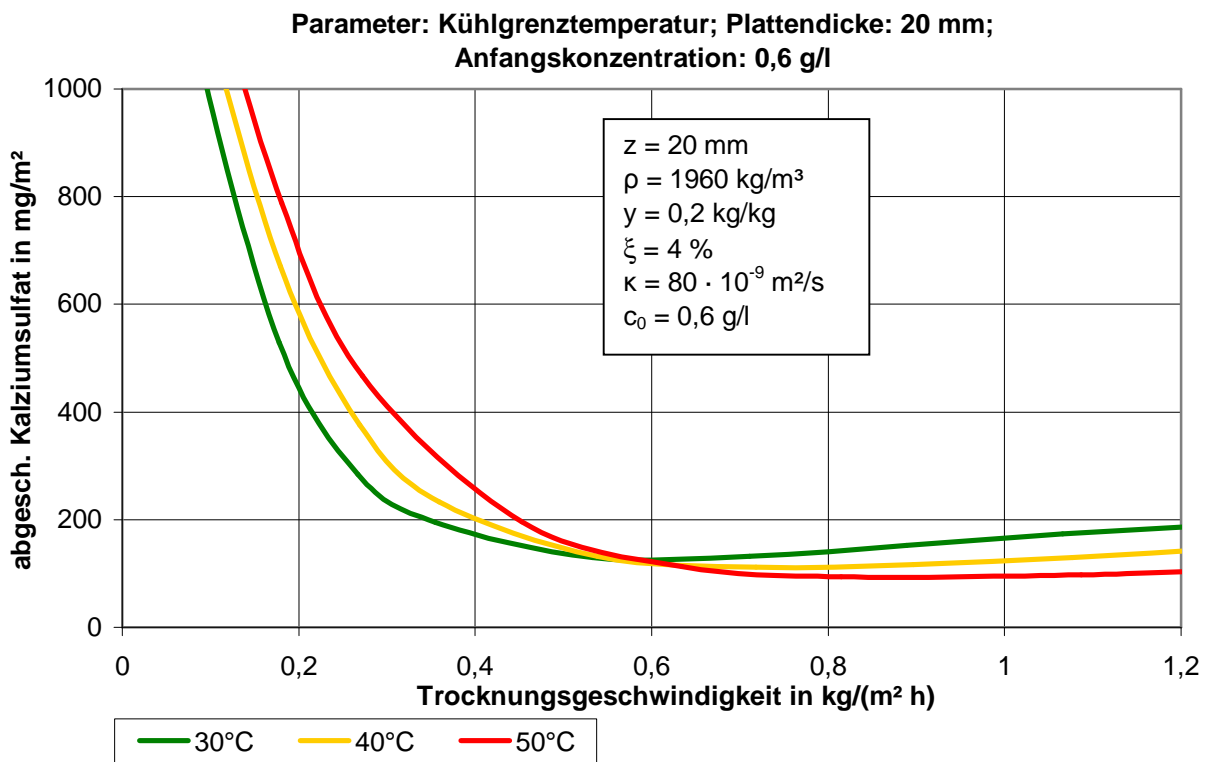


Bild 61: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Trocknungsgeschwindigkeit mit der Kühlgrenztemperatur als Parameter für eine Plattendicke von 20 mm und einer Anfangskonzentration von 0,6 g/l

Die Bilder 60 und 61 haben gezeigt, dass bei niedrigeren Trocknungsgeschwindigkeiten kleinere Kühlgrenztemperaturen vorteilhaft sind. Mit zunehmender Trocknungsgeschwindigkeit kehrt sich dieser Einfluss um. Die Kühlgrenztemperatur wirkt sich, wie bereits oben beschrieben, durch ihren Einfluss auf den Feuchteleit- und den Diffusionskoeffizienten auf die Ausblühmenge aus. Bei langsamer Trocknung überwiegt der Einfluss auf die Feuchteleitfähigkeit. Der bei höherer Kühlgrenztemperatur größere Feuchteleitkoeffizient verlängert den ersten Trocknungsabschnitt, was zu einer Erhöhung der Ausblühmenge führt. Der bei ansteigender Temperatur ebenfalls größere Diffusionskoeffizient verbessert die Rückdiffusion. Bei langsamer Trocknung ist die Kalziumsulfatkonzentration aufgrund der niedrigen Strömungsgeschwindigkeit des Wassers in den Poren allerdings relativ ausgeglichen. Der erhöhte Diffusionskoeffizient ist mangels eines ausgeprägten Konzentrationsgradienten weitestgehend wirkungslos. Mit steigenden Trocknungsgeschwindigkeiten und dadurch wachsendem Konzentrationsgradienten nimmt der Einfluss der Kühlgrenztemperatur auf die Rückdiffusion schließlich zu und der Effekt kehrt sich um. Die sich in Bild 60 andeutende erneute Umkehrung des Effektes ab einer Trocknungsgeschwindigkeit von ca. $1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ist auf die enormen Strömungsgeschwindigkeiten in den wasserführenden Poren zurückzuführen. Der Konvektionsstrom ist um ein vielfaches größer als der Diffusionsstrom, so dass die Rückdiffusion „chancenlos“ ist. Es überwiegt wieder der Einfluss der Kühlgrenztemperatur auf die Feuchteleitfähigkeit.

6.4 Einfluss der Feuchteleitfähigkeit

Im Hinblick auf die Computersimulation ist das trocknungstechnische Verhalten eines Ziegeltons durch seine Dichte, seine Feuchteleitfähigkeit und seine lineare Trockenschwindigkeit bei einem bestimmten Wassergehalt charakterisiert. In den Kapiteln 6.2 und 6.3 wird bei der Betrachtung der Einflüsse von Plattendicke und Trocknungsgeschwindigkeit immer derselbe Rohstoff, wie er in Tabelle 8 charakterisiert wird, zu Grunde gelegt. Deshalb muss bei der Variation des Anfangswassergehaltes in den Bildern 52 und 59 die Schwindung angepasst werden, da Wassergehalt und Schwindung eines Rohstoffs zusammenhängen.

Bild 62 zeigt den Einfluss des Feuchteleitkoeffizienten. Je größer dieser ist, desto stärker ist die Ausblühung. Die mit der Plattendicke wachsenden Abstände zwischen den Kurven verdeutlichen den mit der Dicke zunehmenden Einfluss der Feuchteleitfähigkeit. Die Maxima der Kurven im Bereich geringer Plattendicken verschieben sich geringfügig in Richtung größerer Dicken.

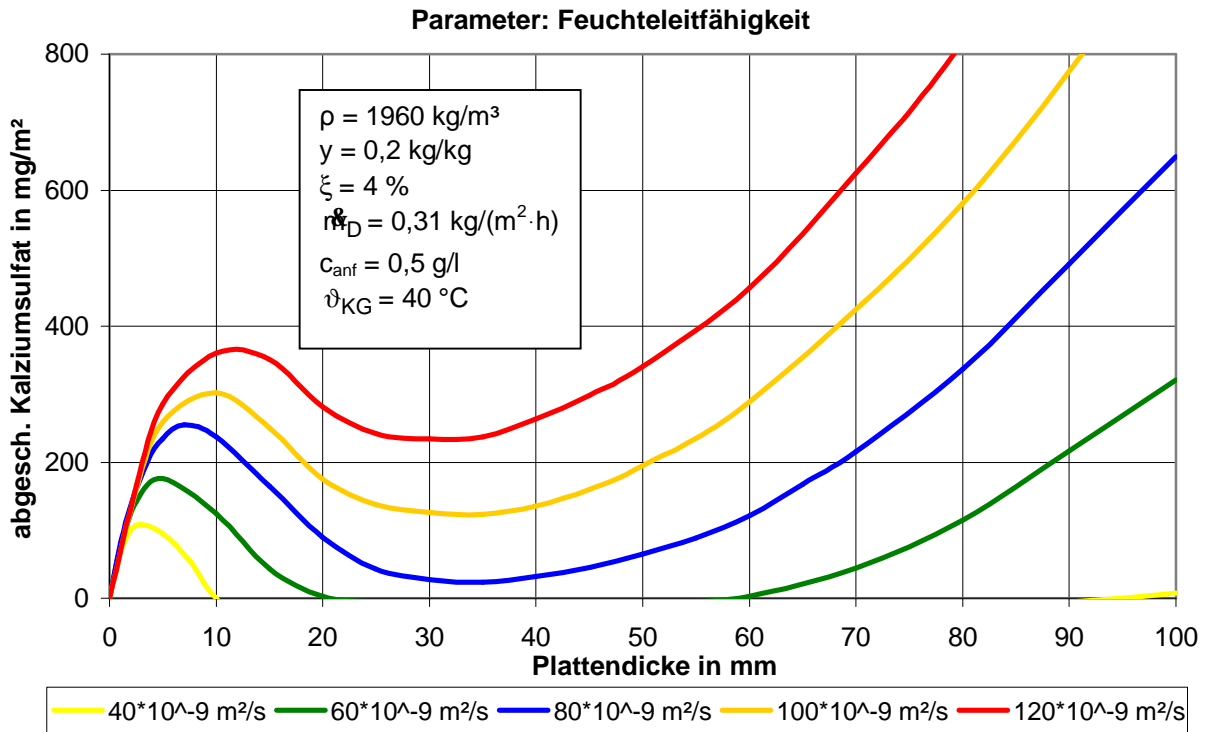


Bild 62: Menge des abgeschiedenen Kalziumsulfates in Abhängigkeit von der Plattendicke mit dem Feuchteleitkoeffizienten als Parameter

Ein größerer Feuchteleitkoeffizient begünstigt den Ausgleich der örtlichen Feuchteunterschiede im trocknenden Rohling. Die sich im Trocknungsverlauf einstellenden Feuchtegradienten verlaufen flacher, so dass sich der erste Trocknungsabschnitt verlängert. Mit der in ihm verdunsteten größeren Wassermenge wird mehr gelöstes Kalziumsulfat an die Oberfläche transportiert. Des Weiteren wird durch die kleineren Feuchtegradienten die stärkere Beeinflussung des Rohlingsinnern durch das an der Oberfläche verdunstende Wasser ausgedrückt. Die Weglänge der am kapillaren Wassertransport an die Oberfläche teilnehmenden Poren nimmt zu. Deshalb liegen die Maxima der Kurven mit besserer Feuchteleitfähigkeit bei größeren Plattendicken. Bei kleinen Plattendicken ist der Kern stark von der Trocknung an der Oberfläche beeinflusst, weshalb die sich einstellenden Feuchtegradienten flach verlaufen (siehe Bild 48). Die Wirkung eines erhöhten Feuchteleitkoeffizienten ist geringer als bei großen Plattendicken. Dies ist der Grund für den stärkeren Einfluss des Feuchteleitkoeffizienten bei größeren Plattendicken.

6.5 Beispiel für trocknungstechnische Maßnahmen zur Verminderung oder Vermeidung von Trockenausblühungen

Zweifellos besteht die wichtigste Aufgabe bei der Trocknung von Ziegelrohlingen darin, den Wasserentzug schnell und mit geringstmöglichem Energieaufwand vorzunehmen, wobei zugleich dafür gesorgt wird, dass die während der Trocknung unvermeidbaren Schwinddifferenzen keine Schäden in Gestalt von Rissen und Verkrümmungen verursachen. Gleichberechtigt neben der Vermeidung dieser schwindungsbedingten Schäden steht jedoch das Bestreben, die durch Auskristallisation von Kalziumsulfat an der Oberfläche von trocknenden Rohlingen verursachten Trockenausblühungen zu vermeiden; denn die hierdurch verursachten Verfärbungen sind den wirtschaftlichen Schäden durch Trockenrisse oder Verkrümmungen gleichzusetzen. Die mit diesen Fehlern produzierten Ziegel sind so oder so unverkäuflich.

Die im Rahmen dieses Berichtes vorgestellten Zusammenhänge sowie die am mathematischen Modell vorgenommenen Parametervariationen zeigen Wege auf, mit denen es ohne die Zugabe bedenklicher chemischer Zusätze oder die störungsanfällige Beleimung der Rohlingsoberflächen (siehe Kapitel 3.4) möglich ist, der Entstehung von Ausblühungen entgegen zu wirken. Anhand von Tabelle 9 sei dargestellt, wie sich das Ausmaß der Trockenausblühungen - ausgehend von einer „Standardtrocknung“ - durch Nutzung verschiedener verfahrenstechnischer Modifikationen verringern und - im gewählten Beispiel - schließlich sogar vermeiden lässt. Die erste Zahlenwertspalte von Tabelle 9 beschreibt die trocknungsrelevanten Parameter einer beispielhaft ausgewählten, praxisnahen Trocknung von Dachziegelrohlingen. Beim industriellen Einsatz einer solchen Trocknung ist die Zugabe von Bariumkarbonat unvermeidbar, um die Bildung von Trockenausblühungen zu unterdrücken. Würde man der Rohlingsmasse kein Bariumkarbonat zugeben, so käme es zu der als „abgeschiedenes Kalziumsulfat“ bezeichneten flächenspezifischen Ausblühung von 156 mg/m^2 , die nach dem Brand deutlich sichtbar wäre und die Ziegel unverkäuflich machen würde.

Anhand der Bilder 57 und 61 ist für diese „Standardtrocknung“ zu erkennen, dass die Verdunstungsgeschwindigkeit mit $0,3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ erheblich zu gering ist, um Ausblühungen vermeiden zu können. Wesentlich günstiger wäre eine starke Erhöhung der Trocknungsgeschwindigkeit auf beispielsweise das Doppelte. Man weiß allerdings aus den Ergebnissen von Telljohann [10, 11], dass eine solche Geschwindigkeitszunahme eine zu Rissen führende Erhöhung der Schwindgradienten im Rohling hervorrufen würde. Laut Telljohann [10, 11] führt eine Anhebung der Rohlings-

temperatur während des schwindungsbehafteten Teils des ersten Trocknungsabschnittes von 30 auf 50°C jedoch dazu, dass die Trockengeschwindigkeit um etwa 30 % erhöht werden kann, ohne dass die Schwindungsgradienten (und damit die schwindungsbedingte Rohlingsgefährdung) zunehmen. In einem ersten Schritt (Spalte 2) wird daher sowohl eine Anhebung der Kühlgrenztemperatur von 30 auf 50°C als auch eine Erhöhung der psychrometrischen Differenz von 6,6 auf 8,8 K und damit der Trocknungsgeschwindigkeit auf 0,4 kg/(m²·h) vorgenommen.

<u>Anfangsdicke 20 mm</u>		1	2	3	4
Anfangswassergehalt	M.-% atro	20	20	18	18
lin. Trockenschwindung	%	4	4	2,85	2,85
Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² ·K)	30	30	30	30
Kühlgrenztemperatur	°C	30	50	50	50
psychrometrische Differenz	K	6,6	8,8	8,8	11
Trocknungsgeschwindigkeit	kg/(m ² ·h)	0,3	0,4	0,4	0,5
abgeschiedenes Kalziumsulfat	mg/m ²	156	146	34	7
Anteil Ausblüfung an freiem CaSO ₄	%	7,1	6,7	1,7	0,3
Beginn der Abscheidung	hh:mm	08:13	06:10	05:38	04:22
Dauer des 1. Trocknungsabschnittes	hh:mm	08:57	06:39	05:49	04:26

Tabelle 9: Beispiel zur schrittweisen Verminderung der Trockenausblühungen bei kleinen Trocknungsgeschwindigkeiten anhand von Dachziegelrohlingen

Das in der 2. Spalte ausgewiesene Ergebnis ist hinsichtlich der Trockenausblühungen mit nunmehr 146 mg/m² jedoch keineswegs überzeugend, weil die Erhöhung der Kühlgrenztemperatur in diesem niedrigen Geschwindigkeitsbereich - wie aus Bild 61 ersichtlich - die Ausblühneigung im ungefähr gleichen Umfang steigen lässt, wie sie durch die Zunahme der Trocknungsgeschwindigkeit vermindert wird. Positiv wird der Effekt erst dann, wenn man die mit der Erhöhung der Kühlgrenztemperatur einhergehende Verminderung der Anmachwassermenge berücksichtigt. Die höhere Temperatur der Rohlinge vermindert die Viskosität des in ihnen enthaltenen Wassers, so dass die als Plastizität bekannten Gleiteigenschaften zwischen den durch Wasserhüllen voneinander getrennten Rohstoffpartikeln verbessert werden. Die für eine gleiche Plastizität des Rohstoffes erforderliche Anmachwassermenge vermin-

dert sich folglich bei höherer Rohlingstemperatur. Nach den im Institut für Ziegelforschung Essen e.V. vorliegenden Erfahrungen führt die vorgenommene Temperaturerhöhung um 20 K zu einer Verminderung des Anmachwasserbedarf in der Größenordnung von 10%. Der Anfangswassergehalt der Rohlinge vermindert sich somit von 20 auf 18% atro. Die Auswirkungen dieser Maßnahme sind in der dritten Spalte von Tabelle 9 eingetragen. Die Ausblühmenge vermindert sich auf 33,7 mg/m² und dürfte damit bereits im Grenzbereich der Sichtbarkeit liegen.

Da das Verringern des Anfangswassergehaltes zugleich die Trockenschwindigkeit der Rohlinge vermindert, ist auch dieser Schritt dazu nutzbar, problemlos eine zusätzliche Steigerung der Trocknungsgeschwindigkeit um weitere 25% vorzunehmen. Aus der vierten Spalte erkennt man, dass nunmehr die Ausblühungen auf nur noch 6,9 mg/m² abgesunken und damit hinsichtlich ihrer Sichtbarkeit vollkommen unterdrückt sind.

Moderne, für Dachziegelrohlinge in der Praxiseinführung befindliche Prallstromtrockner arbeiten mit vergleichsweise sehr hohen Trocknungsgeschwindigkeiten. Trotz entsprechend höherer Schwindgradienten ist eine solche Trocknung in vielen Fällen problemlos durchführbar, weil - im Gegensatz zur konventionellen Trocknung - nun für eine hohe Symmetrie, zeitliche Gleichmäßigkeit und Ortsunabhängigkeit der Trocknung gesorgt wird. Hinsichtlich der Ausblühneigung befindet man sich jetzt rechts des beispielsweise in Bild 57 ersichtlichen Minimums. Geht man vom selben Rohstoff und denselben Grunddaten der Trocknung wie in Tabelle 9 aus, verdoppelt jedoch den Wärmeübergangskoeffizienten (aufgrund der beidseitig wirksamen Prallströmung) sowie die psychrometrische Differenz, so ergibt sich die erste Spalte der Tabelle 10 als Standardfall für mit beidseitiger Prallströmung getrocknete Ziegelrohlinge.

Die Trocknung verläuft nun viermal so schnell wie im Standardfall der in Tabelle 9 gezeigten konventionellen Trocknung. Die Trockenausblühungen betragen jetzt 125 mg/m² und haben damit etwa das selbe Ausmaß wie bei der viel langsameren konventionellen Trocknung. Auch hier bietet es sich an, die Kühlgrenztemperatur zu erhöhen. Diese Maßnahme vermindert nach Bild 61 bei hohen Trocknungsgeschwindigkeiten die Ausblühneigung. Auf die ebenfalls vermindern wirkende Absenkung der Trockengeschwindigkeit wird man nicht zurückgreifen wollen, da dieses dem wirtschaftlichen Ziel einer durch Prallstromtrocknung gewünschten Leistungserhöhung entgegenwirkt. Spalte 2 zeigt die Auswirkung der Erhöhung der Kühlgrenztemperatur bei gegenüber Spalte 1 gleichbleibender psychrometrischer Differenz, also ohne Veränderung der Trocknungsgeschwindigkeit. Man erkennt, dass die Ausblühmenge auf 52,4 mg/m² abgesunken ist.

<u>Anfangsdicke 20 mm</u>		1	2	3
Anfangswassergehalt	M.-% atro	20	20	18
lin. Trockenschwindung	%	4	4	2,85
Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² ·K)	60	60	60
Kühlgrenztemperatur	°C	30	50	50
psychrometrische Differenz	K	13,5	13,5	13,5
Trocknungsgeschwindigkeit	kg/(m ² ·h)	1,2	1,2	1,2
abgeschiedenes Kalziumsulfat	mg/m ²	125	52	0,2
Anteil Ausblüfung an freiem CaSO ₄	%	5,7	2,4	0
Beginn der Abscheidung	hh:mm	01:19	01:34	01:24
Dauer des 1. Trocknungsabschnittes	hh:mm	01:33	01:41	01:24

Tabelle 10: Beispiel zur schrittweisen Verminderung der Trockenausblühungen bei hohen Trocknungsgeschwindigkeiten anhand von Dachziegelrohlingen

Selbstverständlich wird man auch bei dieser Art der Trocknung der höheren Kühlgrenz- bzw. Rohlingstemperatur mit einer höheren Formgebungstemperatur begegnen. Der durch niedrigere Viskosität des Wassers verursachten Plastizitätserhöhung der Rohlingsmasse wirkt man durch eine kompensatorisch wirkende Absenkung des Anmachwassergehaltes entgegen. Ebenso wie bei der in Tabelle 9 dokumentierten konventionellen Trocknung wird daher auch hier der Anfangswassergehalt auf 18% abgesenkt. Dadurch vermindert sich die Schwindung zugleich auf 2,85%. Spalte 3 der Tabelle 10 zeigt das hiermit erreichte Ergebnis. Die Ausblühmenge ist auf das sicher nicht mehr erkennbare Ausmaß von 0,2 mg/m² zurückgegangen. Durch eine weitere Erhöhung der Kühlgrenztemperatur auf z.B. 55°C könnte man die Sicherheit in der Vermeidung von Trockenausblühungen noch weiter erhöhen.

Bei der Produktion von Vollziegeln beträgt die Trockenzeit stets mehrere Tage. Auch der erste Trocknungsabschnitt erstreckt sich über 30 bis 40 Stunden, so dass die Annahme einer Verdunstungsgeschwindigkeit von 0,25 kg/(m²·h) den betriebsüblichen Bedingungen entspricht und hier zusammen mit einer Kühlgrenztempera-

tur von 30°C den Standardfall wiedergeben soll. Die trockenungsrelevanten Daten der Vollziegelrocknung sind in Tabelle 11 enthalten. Die Spalte 1 entspricht dem Standardfall.

<u>Anfangsdicke 80 mm</u>		1	2	3
Anfangswassergehalt	M.-% atro	20	20	18
lin. Trockenschwindung	%	4	4	2,85
Wärmeübergangskoeffizient	W/(m ² ·K)	30	30	30
Kühlgrenztemperatur	°C	30	50	50
psychrometrische Differenz	K	5,5	5,5	5,5
Trocknungsgeschwindigkeit	kg/(m ² ·h)	0,25	0,25	0,25
abgeschiedenes Kalziumsulfat	mg/m ²	397	159	0
Anteil Ausblüfung an freiem CaSO ₄	%	4,5	1,8	0
Beginn der Abscheidung	hh:mm	28:29	32:52	-
Dauer des 1. Trocknungsabschnittes	hh:mm	32:14	34:40	29:12

Tabelle 11: Beispiel zur schrittweisen Verminderung der Trockenausblühungen anhand von Vollziegelrohlingen

Man erkennt, dass die Trockenausblüfung sich auf eine abgeschiedene Menge von 397 mg/m² beläuft, also sehr deutlich sichtbar ist. Da man aus Bild 60 entnehmen kann, dass die Ausblüfmenge mit Zunahme der Kühlgrenztemperatur stark zurückgeht, wird in einem ersten Schritt eine Erhöhung der Kühlgrenztemperatur von 30 auf 50°C vorgenommen. Die psychrometrische Differenz wird dabei gleich gehalten; die Lufttemperatur also zugleich von 35,5 auf 55,5°C erhöht. Ansonsten werden zunächst keine Veränderungen gegenüber dem in Spalte 1 gezeigten Standardfall vorgenommen.

Die Ergebnisse dieser lediglich aus der Anhebung der Kühlgrenztemperatur bestehenden Modifikation sind in Spalte 2 aus Tabelle 11 zu entnehmen. Die Ausblüfmenge ist nun auf 159 mg/m² zurückgegangen. Das ist zwar eine Verminderung auf weniger als die Hälfte des vorigen Wertes. Aber dennoch bleibt auch in diesem Fall eine deutlich sichtbare Trockenausblüfung erhalten.

Wie weiter oben in diesem Kapitel beschrieben, bewirkt die Anhebung der Kühlgrenztemperatur eine Plastizitätserhöhung der Rohlingsmasse, der man durch Verminderung der Anmachwasserzugabe begegnet. Daher wird auch hier der Anfangswassergehalt von 20 auf 18 % abgesenkt, wodurch sich zugleich die lineare Trockenschwindung von 4 auf 2,85% verringert. Die sich nun einstellenden Bedingungen sind in Spalte 3 enthalten und zeigen, dass es mit den gewählten Schritten gelingt, die Ausblühmenge auf Null abzusenken.

Die drei hier präsentierten Beispiele zeigen, dass es mit sehr geringem Aufwand - ohne Eingriffe in die Zusammensetzung der Rohlingsmasse - gelingt, Trockenausblühungen durch Modifikation der verfahrenstechnischen Trocknungsbedingungen zu vermeiden oder zumindest in erheblichem Umfang zu vermindern. Voraussetzung ist hierzu lediglich die Kenntnis der zur Auskristallisation von Kalziumsulfat an den Rohlingsoberflächen führenden physikalischen Vorgänge und deren mathematische Beherrschung.

6.6 Industrielle Nutzung von Vermeidungsstrategien in älteren Trocknungsanlagen der Ziegelindustrie

Sowohl die mathematische Modellierung der zu Trockenausblühungen führenden Vorgänge als auch die durchgeführten Laboruntersuchungen setzen voraus, dass die Trocknung an plattenförmigen, homogenen Rohlingen stattfindet, die beidseitig einer jeweils gleichen Umgebungsluft ausgesetzt sind, mit der sie im gleichen Wärme- und Stoffaustausch stehen. Es handelt sich also um eine symmetrische Trocknung von plattenförmigen, kapillarporösen Körpern, deren durch die Verdunstung bedingter Volumenverlust an Wasser zunächst durch Schwindung und später durch das Eindringen von Luft in austrocknende Poren kompensiert wird. Dabei geschieht der Wärmeaustausch mit der Umgebung ausschließlich konvektiv mit der den Wasserdampf aufnehmenden Luft. Strahlungswärmeaustausch und Wärmeverlust oder Wärmezufuhr durch andere Medien (wie beispielsweise Trockengutträger) sind gleich Null oder vernachlässigbar gering.

Eine vollkommene Übertragbarkeit der hier vorgestellten Rechenergebnisse auf die Praxis industrieller Trocknungsanlagen besteht nur dann, wenn auch die Industrieanlage diese idealen Voraussetzungen erfüllt, was praktisch natürlich nicht vorkommt. Eine gute Annäherung besteht in der Ziegelindustrie bei der vor einigen Jahren eingeführten Durchströmungstrocknung von Hochlochziegeln [10, 11]. Da Hochlochziegel jedoch nahezu nie an fertigen Bauten sichtbar sind, sondern eine

Putzhaut tragen oder von einer Schale aus Vormauerziegeln umgeben sind, werden die auf ihnen auftretenden Trockenausblühungen von den Bauherren im allgemeinen uneingeschränkt toleriert. Hochlochziegel sind daher nicht Gegenstand von Untersuchungen zur Vermeidung von Trockenausblühungen und spielen auch in diesem Bericht keine Rolle.

In der industriellen Einführungsphase befinden sich derzeit die in Kap. 6.5 erwähnten Prallstromtrockner für Dachziegelrohlinge (insbes. Mobilsystem[®] der Fa. Robert Thomas, Neunkirchen; bei anderen Anlagenbauern der Ziegelindustrie im Experimentalstadium). Bei diesen kann für Dachziegel von einer hinreichenden Übereinstimmung von Modellvoraussetzungen und Industrieanlage ausgegangen werden. Auch das System Quickpoint[®] (Fa. Robert Thomas), das bereits in einigen Dachziegeleien betrieben wird, erfüllt relativ weitgehend diese Voraussetzungen. Quickpoint[®] modifiziert die Trockengutträger dergestalt, dass die Rohlinge nur auf Einzelpunkten aufliegen und damit oben und unten von der im Trockner zirkulierenden Luft überströmt werden. Daher erfolgt die Trocknung beider Rohlingsseiten ungefähr synchron, und es besteht Symmetrie für die in erster Näherung als plattenförmig zu bezeichnenden Dachziegelrohlinge.

Die meisten Dachziegelwerke betreiben jedoch Durchlauf- oder Kammertrockner, in denen die Rohlinge direkt auf gelochten Trockengutträgern aufliegen und von der Unterseite nur einer sehr eingeschränkten Konvektion ausgesetzt sind. In vielen Fällen ist die Qualität des Wärmeüberganges auch vom Setzort abhängig. Dieses gilt beispielsweise deshalb, weil die in Bild 4 gezeigten rotierenden Schlitzdüsen eingesetzt werden, deren Einwirkung auf die Rohlinge in unmittelbarer Nähe sehr viel anders als in größerem Abstand ist.

Für Vormauerziegel, Klinker und Pflasterziegel, die auch vielfach als ungelochte Vollziegel produziert werden, gibt es derzeit noch keine Trocknungsanlagen, die während der Trocknung eine direkte, symmetrische und für jeden Rohling gleichartige Anblasung der Oberflächen vornehmen. Hierzu existieren bislang lediglich theoretische und experimentelle Voruntersuchungen, die erfolgreich im Institut für Ziegelforschung Essen e.V. vorgenommen wurden. Mit großer Wahrscheinlichkeit wird es in absehbarer Zeit auch schnelle Prallstromtrockner für derartige Ziegel geben.

Zur Zeit sind solche Anlagen jedoch noch nicht verfügbar. Dennoch sind die hier vorgestellten Erkenntnisse zur verfahrenstechnischen Beeinflussbarkeit von Trockenausblühungen auch für konventionelle Trocknungsanlagen der Ziegelindustrie von großer Bedeutung. Die wichtigste Aussage dürfte dabei darin bestehen, dass

es ein vordringliches Ziel sein muss, den Trocknungsablauf - so weit es geht - zu synchronisieren. Auch wenn dieses Ziel für Vormauerziegel von besonderer Wichtigkeit ist, sei die Auswirkung auf die Entstehung von Trockenausblühungen anhand der Dachziegelproduktion erläutert.

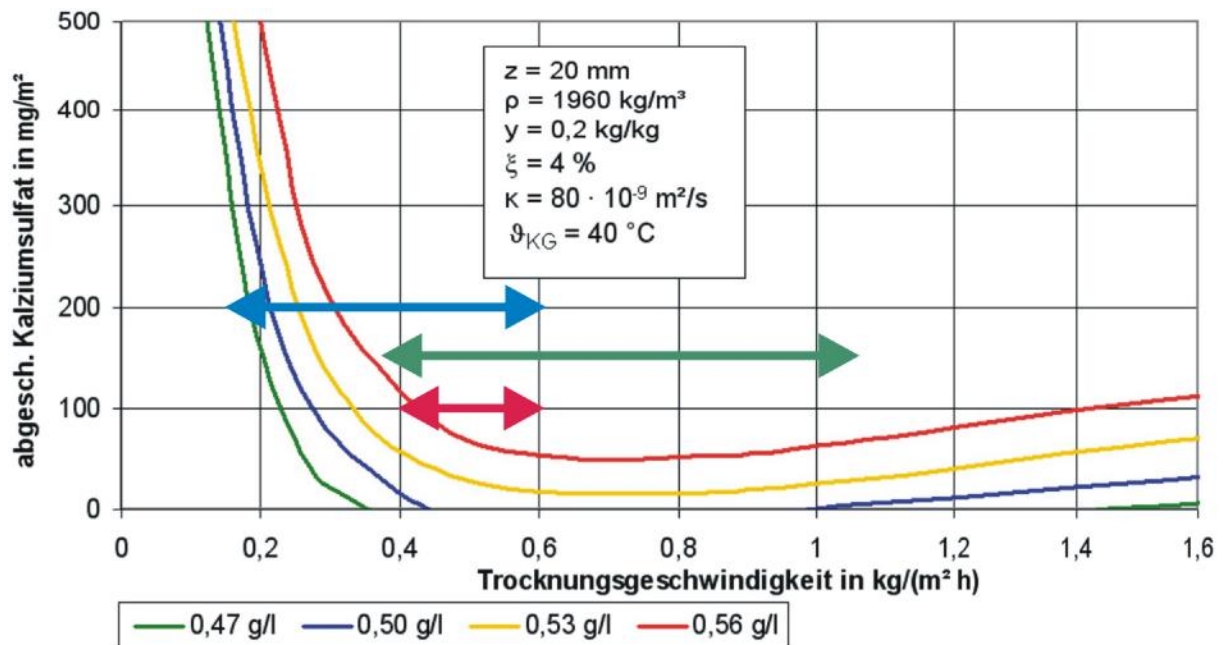


Bild 63: Geschwindigkeitsbereiche unterschiedlicher Trockner

Bild 63 gleicht dem in Kapitel 6.3 vorgestellten Bild 57. Eingezeichnet sind hierin jedoch zusätzlich drei unterschiedliche Geschwindigkeitsbereiche. Der blaue Bereich umfasst Trocknungsgeschwindigkeiten zwischen knapp 0,2 und 0,6 kg/(m²·h). Viele Dachziegeltrockner mit Lüftungssystemen nach Bild 4 enthalten innerhalb ihres Besatzes zugleich Rohlinge, die aufgrund strömungstechnisch ungünstiger Position nur mit 0,2 kg/(m²·h) getrocknet werden, während andere, besser positionierte Rohlinge eine dreifach höhere Verdunstungsgeschwindigkeit aufweisen. Im selben Trockner befinden sich also zeitgleich Rohlinge, die den gesamten blau markierte Geschwindigkeitsbereich abdecken. Bei einer Anfangskonzentration von mobilem CaSO_4 im Anmachwasser von z.B. 0,5 g/l kommt es somit - in guter Übereinstimmung mit Praxiserfahrungen - zu langsam trocknenden Rohlingen, deren Ausblühmenge oberhalb von 500 mg/m² liegt und - in der selben Charge - zu relativ schnell trocknenden Rohlingen, die überhaupt keine Trockenausblühungen aufweisen.

Nun könnte man die Leistung der Lüfter oder die Lüfteranzahl erhöhen, um bei ansonsten unverändertem Trockner zu einer schnelleren Trocknung zu gelangen, wodurch sich die Trockenausblühungen zweifellos auf niedrigem Niveau vergleichmäßigen würden. Aber dieses bringt Konflikte mit der Forderung nach der Vermeidung von schwindungsbedingten Rissen und Verkrümmungen. Man kann also davon ausgehen, dass höhere als die derzeit höchsten im Besitz vorkommenden Trocknungsgeschwindigkeiten zu schwindungsbedingten Schäden führen. Das grün markierte Geschwindigkeitsspektrum, das durch Leistungserhöhung der Lüfter entsteht, kann also zu keinem praktischen Erfolg führen. Es zeigt sich vielmehr, dass nur die Einengung des Geschwindigkeitsspektrums - z.B. auf das rot markierte Gebiet - eine generelle Verminderung der Trockenausblühungen erwarten lässt, ohne dass zugleich andere Schäden wie Risse und Verkrümmungen hervorgerufen werden. Innerhalb des rot markierten Gebietes gehen zwar die Trockenausblühungen noch nicht unbedingt auf Null zurück; aber für die in diesem Bereich verbleibenden Restausblühungen bieten sich selbstverständlich die in Kapitel 6.5 dargestellten Maßnahmen zur weiteren Absenkung der Trockenausblühungen an.

Die wirkungsvolle Vermeidung von Trockenausblühungen ist übrigens nur einer von vielen Gründen, die dafür sprechen, die nächste Generation von Trocknungsanlagen so zu gestalten, dass in ihnen eine höchstmögliche Synchronität des Trocknungsablaufes herrscht. Energiebedarf, Trocknerleistung und die Verminderung schwindungsbedingter Spannungen sind ebenso wie die Vermeidung von Trockenausblühungen äußerst wichtige Gründe, die für die überfällige Einführung der dazu geeigneten Technik sprechen.

7 Zusammenfassung

Viele Ziegelwerke, die Dachziegel, Vormauerziegel, Klinker und Pflasterziegel, keramische Fassadensteine, Blumentöpfe oder andere Produkte herstellen, deren Oberflächen im Gebrauchszustand sichtbar sind, leiden darunter, dass es bei der Trocknung ihrer Rohlinge zu Auskristallisationen von Kalziumsulfat kommt. Dieses ist nach dem Brand als nicht entfernbare grau-weißliche Belag deutlich erkennbar und führt dazu, dass solche Ziegel nicht verkauft werden können. Als Abhilfe dient meistens die Zugabe von Bariumkarbonat zum Ziegelton, wodurch sich die Herstellungskosten deutlich erhöhen. Dabei weiß man, dass die nötige Menge an zuzugebendem Bariumkarbonat offensichtlich in erheblichem Umfang von bislang nicht bekannten Einflüssen abhängig ist, die deshalb in kleinen Schwankungen verfahrenstechnischer Randbedingungen vermutet werden, weil es deutliche Auswirkungen betrieblicher Störungen auf die Entstehung von Trockenausblühungen gibt. Eine Systematik kann hierbei jedoch bisher nicht festgestellt werden.

Es ist daher das Ziel der hier vorgestellten Forschungsmaßnahme, die Ursachen von Trockenausblühungen zu ergründen und das Zusammenspiel zwischen der Konvektion des Anmachwassers zur Rohlingsoberfläche - dem eigentlichen Trocknungsvorgang - und der diesem Konvektionsstrom entgegengerichteten Diffusion von Kalziumsulfationen zu analysieren, in ein mathematisches Modell zu fassen und ein Computerprogramm zur Simulation der Ausblühvorgänge zu erstellen. Dieses ist dazu geeignet, den Einfluss der Trocknungsbedingungen auf die Entstehung von Ausblühungen und die zu erwartenden Ausblühmengen zu ermitteln. Zur Überprüfung des entwickelten mathematischen Modells wird auf 14 betrieblich genutzte Ziegelrohstoffe zurückgegriffen, anhand derer sich eine gute Praxistauglichkeit nachweisen lässt.

Die Ergebnisse von Labormessungen und Computersimulation zeigen, dass sich nur ein vergleichsweise kleiner Anteil des im Rohling enthaltenen Kalziumsulfates als frei beweglich erweist und daher zur Trockenausblühung beitragen kann und dass für diesen Anteil ein scheinbar sehr komplexer, aber logisch leicht begründbarer Zusammenhang zwischen der Ausblühstärke und der Trocknungsgeschwindigkeit besteht. So ist die Ausblühstärke bei sehr niedrigen Trocknungsgeschwindigkeiten sehr groß und fällt bei zunehmender Geschwindigkeit auf ein Minimum ab, dessen Lage von der freien Anfangskonzentration und der Ziegeldicke abhängt. Bei weiter zunehmender Trocknungsgeschwindigkeit steigt die ausblühende Kalziumsulfatmenge wieder an und erreicht schließlich ein Maximum, von dem aus die Ausblühung bei sehr (unrealistisch) hohen Geschwindigkeiten wieder langsam

zurückgeht. Es besteht also eine scharf ausgeprägte Abhängigkeit der Ausblühneigung von den verfahrenstechnischen Trocknungsbedingungen, der man mit örtlich und zeitlich gleichmäßigen und dem Rohstoff und der Rohlingsgeometrie angepassten Trocknungsbedingungen wirkungsvoll begegnen kann.

8 Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen

h	[kJ/kg]	spezifische Enthalpie
l	[m]	Länge
m	[kg/m ²]	Massendichte
\dot{m}	[kg/(m ² ·h)]	Massenstromdichte von Wasser
p	[Pa]	Druck
\dot{q}	[W/m ²]	Wärmestromdichte
r	[kJ/kg]	spezifische Verdampfungsenthalpie
s	[m]	Länge
t	[s]	Zeit
w	[m/s]	Geschwindigkeit
y	[kg/kg]	Masse des Wassers bezogen auf die Masse des trockenen Gutes
z	[m]	Länge
A	[m ²]	Fläche
D	[m ² /s]	Diffusionskoeffizient
R	[kJ/(kg K)]	spezielle Gaskonstante
T	[K]	Absolute Temperatur
V	[m ³]	Volumen
α	[W/(m ² ·K)]	Wärmeübergangskoeffizient
β	[m/s]	Stoffübergangskoeffizient
δ	[m]	Grenzschichtdicke
η	[kg/(m·s)]	dynamische Viskosität
κ	[m ² /s]	Feuchteleitkoeffizient
λ	[W/(m·K)]	Wärmeleitkoeffizient
μ	-	Diffusionswiderstandszahl
ν	[m ² /s]	kinematische Viskosität
ξ	-	lineare Trockenschwindung
ρ	[kg/m ³]	Dichte
ϕ	-	Relative Luftfeuchte
ϑ	[°C]	Temperatur
ψ	[m ³ /m ³]	Volumetrischer Wassergehalt

Indizes:

aq	in Wasser gelöst
diff.	Diffusion
e	Erwärmung
g	Aggregatzustand gasförmig
ges	gesamt
k	kapillar
l	Aggregatzustand flüssig
m	mittlerer
max	Löslichkeitsgrenze
p	Poren
s	Sättigung
s	Aggregatzustand fest
tr	trocken
v	volumetrisch
w	Wasser

D	Dampf
GR	Grenzfeuchte
K	Kern
KS	Kalziumsulfat
KG	Kühlgrenzzustand
Konv	konvektiv
Kn	Knickpunkt
L	Luft
L	links
O	Oberfläche
R	rechts
SE	Schwindungsende
0	Anfang

9 Literatur

- [1] Schmidt, Ernst: Untersuchung und Kontrolle schädlicher Beimengungen; Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1961, Bauverlag, Wiesbaden 1961, S. 172-197
- [2] Schmidt, Ernst: Trockenausblühungen – Ursache und Bekämpfung; Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1963, Bauverlag, Wiesbaden 1963, S. 328-354
- [3] Schmidt, Ernst: Ausblühungen und Verschmächungen beim Trocknen; Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1967, Bauverlag, Wiesbaden 1967, S. 281-305
- [4] Schmidt, Ernst: Abbau ausblühfähiger Bestandteile; Die Ziegelindustrie, Nr. 13, 1967, S. 451-459
- [5] Schmidt, Ernst: Bildung ausblühfähiger Salze beim Brennen; Die Ziegelindustrie, Nr. 10, 1968, S. 237-243
- [6] Schmidt, Ernst: Auswirkungen der Rohmaterialeigenschaften auf die Ausblühneigung von Ziegeleierzeugnissen; Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1973, Bauverlag, Wiesbaden 1967, S. 373-411
- [7] Pauls, N.; Telljohann, U.: Verminderung der Trockenausblühungen durch Beeinflussung der Trocknungsbedingungen; ZI-Jahrbuch 2000, S.86-109.
- [8] Ratzenberger, H.; Einfluss wasserlöslicher Salze auf Trocknungs- und Scherbenausblühungen bau- und grobkeramischer Materialien; Ziegelindustrie int. 12/87, S.636-644
- [9] Van Wijck, J.H.: Wateroplosbare Zouten in Klei, KGK nummer 2, Jaargang 23, Niederlande 2002, S. 17-20
- [10] Junge, K.; Telljohann, U.: Zeit- und Energieoptimierung der Trocknung von Ziegelrohlingen unter besonderer Berücksichtigung des zweiten Trocknungsabschnittes; Schlussbericht AiF 13015, zu beziehen über die Forschungsstelle der Deutschen Ziegelindustrie e.V., Berlin
- [11] Telljohann, U.; Theoretische und experimentelle Untersuchungen der Trocknung plastisch geformter Ziegelrohlinge; Dissertation Magdeburg 2004
- [12] Bender, W.; Händle F.: Handbuch für die Ziegelindustrie. Bauverlag Wiesbaden und Berlin 1982.

- [13] Hauck, D.; Ruppik, M.; Krützner-Brezynski, B.: Einsatzmöglichkeiten für Natursteinmehle und -sande zur Ziegelherstellung; ZI-Jahrbuch 1995, Bauverlag Wiesbaden und Berlin S.59-99.
- [14] Hauck, D.; Ruppik, M.; Telljohann, U.: Optimierung des Trocknungsprozesses zur Verminderung der Trockenrissgefährdung von Ziegelrohlingen; Ziegelindustrie int. 04/2002, S.52.
- [15] aus [25], Kapitel 10, Trocknen in der keramischen Industrie, S.536-560.
- [16] Fischer, P.: Die Bildung des grobkeramischen Scherbens beim Brennen; Teil I. Ziegeleitechn. Jahrbuch 1986, Bauverlag, S.328-353.
- [17] Fischer, P.: Die Bildung des grobkeramischen Scherbens beim Brennen; Teil II. ZI-Jahrbuch 1987/88, Bauverlag, S.96-108.
- [18] Junge, K.; Telljohann, U.: Entkopplung von Ofen und Trockner durch Verbrennungsluftvorwärmung und Zwischenspeicherung der Verbundwärme; Ziegelindustrie int. 08/2002, S.12-22.
- [19] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R.: Dispersionen und Emulsionen; Steinkopff, Darmstadt 1997
- [20] Jasmund, K.; Lagaly, G. (Hrsg.): Tonminerale und Tone; Steinkopff, Darmstadt 1993
- [21] Stark, U.: Granulometrische Charakterisierung feindisperser Schüttgüter des Bauwesens; 1996.
- [22] Hinz, W.: Silikate, Band 1; VEB Verlag für Bauwesen Berlin, 1970
- [23] Salmang, H.; Scholze H.: Keramik, Teil 1, Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften; Springer Verlag Berlin, 6. Auflage 1982.
- [24] Henning, O.; Knöfel, D.: Baustoffchemie; Bauverlag Wiesbaden und Berlin 1982.
- [25] Kröll, W.; Kast, W.: Trocknen und Trockner in der Produktion, Band 3; Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1989.

- [26] Krischer, O.; Kast, W.: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, Band 1; Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- [27] Balint, P.; Szoke, B.; Juhasz, J.; Skvorecz T.: Equilibrium moisture diagrams for the drying of clays; ceramics international 7 (1981) no. 1, p. 35-39
- [28] Rimpel, E.: Möglichkeiten und Grenzen der klimagesteuerten Konvektionstrocknung; ZI-Jahrbuch 1995, Bauverlag, S.23-35
- [29] Rimpel, E.: Untersuchungen von Möglichkeiten und Grenzen der Durchströmungstrocknung von Hochlochziegeln im Vergleich zur konventionellen Konvektionstrocknung in großen Räumen; ZI-Jahrbuch 2002, S.103-122
- [30] Junge, K.: Erhöhung der Rohlingstemperatur zur Verminderung der Trockenrissgefährdung; ZI-Jahrbuch 1993, S.11-23
- [31] Junge, K.: Trocknung von Ziegeleiprodukten -Probleme und deren Lösungen-; ZI-Jahrbuch 1991, Bauverlag, S.9-21
- [32] Hauck, D.; Ruppik, M.; Telljohann, U.: Optimierung des Trocknungsprozesses zur Verminderung der Trockenrissgefährdung von Ziegelrohlingen; Ziegelindustrie int. 04/2002, S.52
- [33] König, R.: Erhöhung der Rohlingstemperatur zur Verminderung der Trockenrissgefährdung; ZI-Jahrbuch 1996, S. 124-127
- [34] Varlamov, V.P.; Kroichuk, L., A.; Toporkova, A., A.: A new method for estimating the drying sensitivity of clays; Ceramurgia Int. 2 (1976), S. 98-101
- [35] Ratzenberger, H.: Möglichkeiten zur Verminderung der Trocknungsempfindlichkeit keramischer Rohmaterialien; Silikattechnik 37 (1986), S.191-194
- [36] Herdt, K., H.; Bergholz, A.: Temperatur- und Schwindungsverhalten trocknender keramischer Massen und Tone; Silikattechnik 16 (1965), S.375-379
- [37] Luther, E.: Einiges über die Trockenschwindung; Ziegelindustrie int. 6 (1953), S. 764-765

- [38] Kuzmak, J.; M., Sereda, P., J.: The mechanism by which water moves through a porous material subjected to a temperature gradient, 1. Introduction of a vapour gap into a saturated system; *Soil Science* 84 (1957), S.291-299
- [39] Moore, F.: The Mechanism of Moisture Movement in Clays with Particular Reference to Drying, A Concise Review; *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 60 (1961), 517-539
- [40] Luikov, A.: Moisture content gradients in the drying of clay; *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 35 (1936), S.123-137
- [41] Macey, H., H.: Clay-water relationship and the internal mechanism of drying; *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 41 (1942), S.73-121
- [42] Macey, H.H.: Moisture movement in plastic clay; *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* 62 (1963), S. 67-69
- [43] Storm, W.: Zum Stand und zur Bewertung der Trocknungsprozesse und Trocknungsanlagen in der Silikatindustrie, dargestellt am Beispiel der Trocknung feinkeramischer Formlinge; *Dissertation Weimar* 1987
- [44] Herdt, K.: Untersuchungen über das Trocknungsverhalten keramischer Massen und Tone; *Dissertation Weimar* 1967
- [45] Havrda, J.; Oujiri, F.; Machacek, J.: The effect of temperature gradient on water transfer in a saturated ceramic mix; *Silikaty* 26 (1982), S.299-303
- [46] Englberger, A.: Die innere Temperatur- und Feuchtigkeitsverteilung bei der Konvektions- und Kontakt-trocknung eines kapillarporösen Körpers; *Chem.-Ing. Techn.* 37 (1965), S.1235-1245
- [47] Sommer, E.: Beitrag zur Frage der kapillaren Flüssigkeitsbewegung in porigen Stoffen bei Be- und Entfeuchtungsvorgängen. *Dissertation Darmstadt* 1971.
- [48] Cammerer, F.: Die kapillare Flüssigkeitsbewegung in porösen Körpern; *VDI Forsch.-Heft* 500 (1963), S.1-27
- [49] Krus, M.: Feuchtetransport- und Speicherkoefizienten poröser mineralischer Baustoffe, theoretische Grundlagen und neue Messtechniken; *Dissertation Stuttgart* 1995

- [50] Mahler, K.: Über die Bestimmung des Diffusionswiderstandes und der kapillaren Flüssigkeitsleitfähigkeit aus stationären und instationären Vorgängen; Dissertation Darmstadt 1958
- [51] Manegold, E.: Kapillarsysteme Band 1; Strassenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft, Heidelberg, 1955
- [52] Kneule, F.: Das Trocknen; Verlag Sauerländer, Aarau, 1975
- [53] Junge, K.: Daten zur feuchten Luft-Trocknungstechnik; ZI-Jahrbuch 1996, Bauverlag, S.128-137
- [54] Kainer, H.; Specht, E.; Jeschar, R.: Die Porendiffusions-, Reaktions- und Wärmeleitkoeffizienten verschiedener Kalksteine und ihr Einfluss auf die Zersetzungzeit; Zement-Kalk-Gips 39 (1986) 5, S. 259-268
- [55] Junginger, K.: Wanderung gelöster bzw. dispergierter Stoffe bei der Trocknung; Verfahrenstechnik 4, Nr. 2; S. 66-73; Krausskopf-Verlag Mainz, 1970
- [56] Schulz, P.: Trocknung kapillarporöser Körper bei Anwesenheit auskristallisierender Stoffe in der Gutsfeuchte; Fortschrittberichte VDI, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Nr. 201; VDI Verlag, Düsseldorf, 1990
- [57] Vosteen, B.: Über die Trocknung verkrustender Trocknungsgüter am Beispiel der Trocknung von Gipswandbauplatten; Zement-Kalk-Gips, Nr. 5, 1976
- [58] Riedel, E.; Anorganische Chemie; 2. Aufl., Verlag de Gruyter 1990
- [59] Stern, O.; Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht; Z. Elektrochemie 30, 1924, S.508-516
- [60] Gouy, G.: Sur la constitution de la charge électrique la surface d'une électrolyte ; J. Phys, 4. Serie, 9, S. 457-467, 1910
- [61] Chapman, H.D.; Kelley, W.P.: Determination of the replaceable bases and the base-exchange capacity of soils; Soil Sci. 30, S. 391-406, 1930
- [62] Chapman, H.D.; Pratt, P.F.: Methods of analysis for soils, plants and waters; University of California, Division of agricultural sciences, 1961

- [63] Sawhney, B.L.: Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review; *Clays Clay Min.* 20, S. 93-100, 1972
- [64] McBride, M.B.: Hydrolysis and dehydration reactions of exchangeable Cu^{2+} hectorite; *Clays Clay Min.* 30, S. 200-206, 1982
- [65] Dohrmann, R.: Kationenaustauschkapazität von Tonen; Dissertation, AGB 26, Aachen, 1997
- [66] Hildebrand, R.: Verblendmauersteine aus verunreinigten Tonen; *Ziegeleitechnisches Jahrbuch 1958*, S. 137-141, Bauverlag, Wiesbaden, 1958
- [67] Atkins, P.W.; *Physikalische Chemie*; 2. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft 1996
- [68] Landolt - Börnstein, *Zahlenwerte und Fakten*, II. Band, 2. Teil; 6. Aufl., Springer Verlag, 1962
- [69] Köhne, H.: Numerische Verfahren zur Berechnung instationärer Temperaturfelder unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Stoffgrößen; *Wärme* Band 75, Heft 4, S. 130 –136
- [70] Pfefferkorn, K.: Ein Beitrag zur Bestimmung der Plastizität in Tonen und Kaolinen; *Sprechsaal* 57 (1924), S. 297-299

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Dirk Deppe
Geburtsdatum: 16.05.1975
Geburtsort: Nordhorn
Familienstand: ledig
Wohnsitz: Neuenhauser Straße 52
49843 Uelsen

Studium, Schulbildung

08.1987 - 07.1994 Gymnasium Neuenhaus, Abschluss Abitur
08.1995 - 07.1998 Studium an der Berufsakademie Emsland, Abschluss Technischer Betriebswirt (BA), vierteljährlich Praktika bei dem Feuerfest-Hersteller Burton-Werke GmbH & Co.KG, Buer
09.1998 - 05.2002 Studium der Glastechnik und Keramik an der Gerhard-Mercator-Universität-Gesamthochschule Duisburg, Abschluss als Diplom-Ingenieur (FH)

Berufserfahrung

08.1994 - 07.1995 Zivildienst in der Altenpflege, Nordhorn
Seit 09.1998 Kaufmännische und technische Beratungstätigkeit für die Ziegelei Deppe Backstein-Keramik GmbH, Uelsen
Seit 11.2001 Bearbeitung von Forschungsprojekten und Durchführung von Industrierberatung im Institut für Ziegelforschung Essen e.V.
Seit 06.2002 Forschungs- und Entwicklungstätigkeit für die Ziegelei Deppe Backstein-Keramik GmbH, Uelsen