

**Ein neues Konzept zur
online-Spektroskopie-basierten Optimierung
der Produktqualität des
Hochleistungszementes Celitement**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M.Sc. Carolin Lutz

geboren am 10. März 1988 in Speyer

Tag der mündlichen Prüfung:

16. Dezember 2016

Hauptreferent: o. Prof. Prof. E.h. Dr.-Ing. habil. Dr. E.h. Georg Bretthauer

Korreferentin: o. Prof. Dr. Dr.-Ing. Dr. h.c. Jivka Ovtcharova



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung –
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 3.0 Deutschland Lizenz
(CC BY-SA 3.0 DE): <http://creativecommons.org/licenses/by-sa/3.0/de/>

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 2013 bis Oktober 2016 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Angewandte Informatik des Karlsruher Instituts für Technologie in Zusammenarbeit mit der Celitement GmbH. An dieser Stelle bedanke ich mich ganz herzlich bei allen, die mich während meiner Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Professor Georg Bretthauer, für die hervorragende Betreuung, die wertvollen Ratschläge und kritischen Hinweise. Frau Professor Jivka Ovtcharova danke ich für die Übernahme des Korreferats meiner Arbeit.

Herrn Dr. Hubert B. Keller, der mir als Leiter der Projektgruppe Prozessoptimierung, intelligente Sensorsysteme und sichere Software die Arbeit ermöglichte, möchte ich außerordentlich und herzlich für die begleitende fachliche Unterstützung danken. Ein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. Jörg Matthes, der mich bei der Planung und Durchführung der Arbeit unterstützte. Die wertvollen Diskussionen, die produktive wissenschaftliche Zusammenarbeit und die zahlreichen Korrekturen haben maßgeblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen. Herrn Dr. Patrick Waibel danke ich für die kritischen Anregungen, wertvollen Gespräche und stete Hilfsbereitschaft. Meinem Zimmerkollegen Herrn Oliver Schneider danke ich für die freundliche Arbeitsatmosphäre und die zahlreichen Programmier-Tipps. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Lutz Gröll für die fachlichen Diskussionen und Ratschläge.

Den Kollegen der Celitement GmbH danke ich für die zahlreichen Untersuchungen und wertvollen Diskussionen. Besonders bedanken möchte ich mich für die gute und freundliche Zusammenarbeit bei Herrn Dr. Peter Stemmermann und Herrn Ulrich Precht. Die Projektbesprechungen, die zahlreichen Messungen diverser Celitement-Proben, die wertvollen Anregungen und Diskussionen haben maßgeblich zum Erfolg der Arbeit beigetragen. Mein Dank gilt außerdem Herrn Dr. Günter Beuchle, Herrn Dr. Krassimir Garbev und Herrn Uwe Schweike für die produktiven Besprechungen und stete Unterstützung.

Weiterhin gilt mein Dank all den anderen Arbeitskolleginnen und -kollegen für die gute Stimmung und das angenehme Arbeitsklima.

Von ganzem Herzen danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die liebevolle Unterstützung, die Geduld und den Glauben an mich. Außerdem danke ich ihnen und besonders meiner Oma für das fleißige Korrekturlesen. Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinem Freund Clemens Bruder, der mir immer geduldig und ausdauernd zur Seite stand und mir sehr mit seinen Aufmunterungen und immer mal wieder mit kritischem Hinterfragen geholfen hat, ganz herzlich bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Bedeutung neuer hydraulischer Bindemittel	1
1.2	Darstellung des Entwicklungsstandes	4
1.2.1	Konventionelle Zementherstellung	4
1.2.2	Hydratationsprozess	6
1.2.3	Messtechnik und Prüfverfahren im Zementbereich	8
1.2.4	Celitement: ein neuartiger, umweltschonender Zement	10
1.2.5	Mechanische Aktivierung mittels Reaktionsmahlprozess	13
1.2.6	Grundlagen der Nahinfrarot-Spektroskopie	14
1.3	Offene Probleme	20
1.4	Ziele und Aufgaben	21
2	Neues Konzept zur NIR-basierten Online-Überwachung von Reaktionsmahlprozessen	25
2.1	Übersicht	25
2.1.1	Aufbau des Messsystems am Beispiel der Celitement-Pilotanlage	25
2.1.2	Aufbau der Datenverarbeitung	27
2.2	Neuartiges Verfahren zur Bestimmung des optimalen Kalibriermodells	29
2.2.1	Spektroskopische Chemometrie - Multivariate Datenanalyse mit Partial-Least-Squares-Regression	30
2.2.2	Datenvorverarbeitung	35
2.2.3	Umsatz, Ausbeute und Zerkleinerungsgrad	39
2.2.4	Einteilung und Auswahl spektraler Bereiche	40
2.2.5	Validierung	43
2.2.6	Gütemaße	43
2.2.7	Auswahl des Kalibriermodells	45
2.3	Transformationsmodelle zur Anwendung des Kalibriermodells aus Labor-NIR-Spektren auf Online-NIR-Spektren	48
2.3.1	Spektren-Transformation	50
2.3.2	Zielgrößen-Transformation	54
2.3.3	Auswahl der Transformationsmethode	58
3	Anwendung des neuen Konzeptes auf die Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess zur Optimierung der Produktqualität	61
3.1	Identifikation von Qualitätsmerkmalen durch Betrachtung möglicher Hilfsgrößen	62
3.1.1	Bisherige Messverfahren	62

3.1.2	Untersuchung von Messreihen zur Ableitung einer qualitativen Produktbeschreibung	68
3.1.3	Kriterien zur Auswahl des Kalibrierdatensatzes	86
3.2	Auswahl des Nahinfrarot-Spektrometers	88
3.3	Integration des NIR-Spektrometers an der Pilotanlage	88
3.4	Softwaretechnische Realisierung	90
3.4.1	Bestimmung des Kalibriermodells	91
3.4.2	Bestimmung des Kalibrier- und Transformationsmodells	98
3.4.3	Anwendung	101
4	Experimentelle Untersuchungen	105
4.1	Machbarkeitsstudie	105
4.1.1	Berechnung von Kalibriermodellen	106
4.1.2	Spektren- und Zielgrößen-Transformation	114
4.1.3	Zusammenfassung der Machbarkeitsstudie	125
4.2	Produktqualität bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen und Mahlgraden	126
4.2.1	Versuchsplanung und -durchführung	126
4.2.2	Ergebnisse	130
4.2.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Trocknungsversuche	143
5	Neues Regelungskonzept für die Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess mit integrierter Online-NIR-Messung	149
6	Zusammenfassung	155
A	Anhang	159
A.1	Diagramme des Transformations- und Kalibriermodells für die 28-Tage-Druckfestigkeit einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle	159
A.2	Trocknungsversuche: Diagramme der mit den Thermoelementen aufgezeichneten Temperaturverläufe	160
A.3	Weitere Ergebnisse der Trocknungsversuche	164
A.4	Kombinationen der optionalen Datenvorverarbeitungsmethoden	166
	Abkürzungsverzeichnis	170
	Symbolverzeichnis	173
	Literaturverzeichnis	177

1 Einleitung

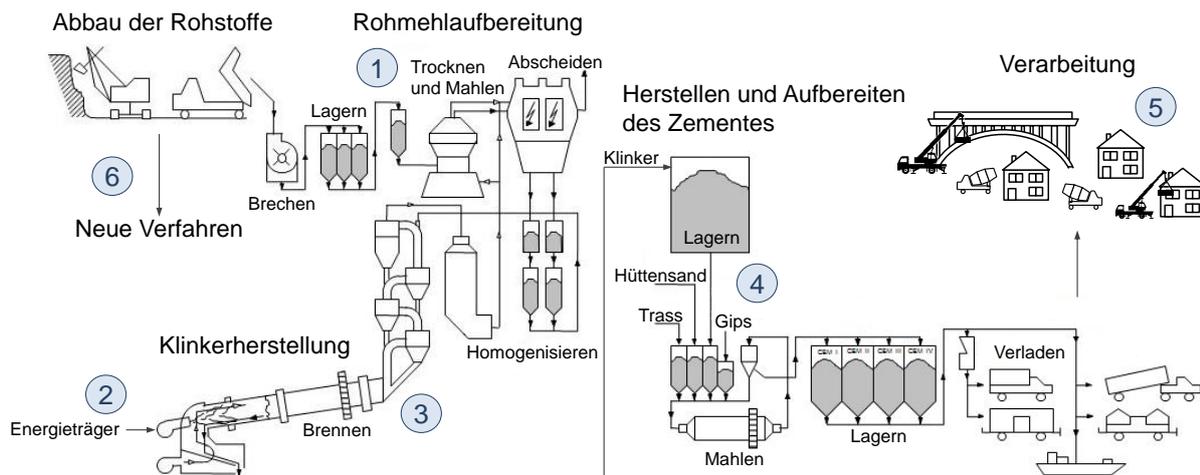
1.1 Bedeutung neuer hydraulischer Bindemittel

Mit zunehmendem Bewusstsein für das Ausmaß anthropogener CO₂-Emissionen wird seit etwa den 1990er Jahren auch Zement als klimaschädlicher Massenbaustoff kritisiert [25]. Gleichzeitig zählt die Bau- und Baustoffindustrie aber zu den größten Wirtschaftszweigen mit einer weltweiten Zementproduktion im Jahr 2014 von ca. 4,18 Milliarden Tonnen [5, 113]. Beton zählt zu den am häufigsten verwendeten Stoffen, und Sand gehört nach Wasser zu den meist verbrauchten Rohstoffen der Welt [5, 23]. Die Zementindustrie ist in Deutschland in den letzten Jahren rückläufig. Global betrachtet hat sie einen großen Zuwachs, in erster Linie im asiatischen Raum. Dabei wird in der Gesamtbetrachtung je Tonne hergestellten Zements durchschnittlich eine Tonne CO₂ in die Atmosphäre emittiert [5].

Die CO₂-Emissionen bei der Zementproduktion entstehen dabei einerseits durch die Verbrennung fossiler und sekundärer Brennstoffe und andererseits durch die Reaktionen der Rohstoffe bei der Entsäuerung von Calciumcarbonat. Etwa 40% der CO₂-Emissionen der Zementproduktion haben ihren Ursprung in der Verbrennung fossiler Brennstoffe durch den Abbau der Rohstoffe, den Transportmitteln, dem Strombedarf und der Prozesswärme im Herstellungsprozess. Die restlichen 60% werden während der Calcinierung emittiert. Beim Erhitzen von Calciumcarbonat reagiert der Rohstoff zu Kohlenstoffdioxid und Calciumoxid, das für die Klinkerherstellung benötigt wird. Insgesamt entsprechen die CO₂-Emissionen des Zementsektors pro Jahr gegenwärtig etwa 9,5% der weltweiten CO₂-Emissionen [78].

Aufgrund steigender Produktion und dem Wunsch nach Erhöhung der Materialeffizienz hat die Zementindustrie zahlreiche Maßnahmen angestoßen. Auch beim Bauen von Gebäuden und Infrastruktur können durch sorgfältige Planung und Recycling Materialien und Rohstoffe eingespart werden [18]. Abb. 1.1 zeigt einen Überblick über die aktuellen Optimierungspotenziale des Zementsektors.

Beispiele für Optimierungspotenziale in der konventionellen Zementherstellung sind die Nutzung von Restwärme, die Einbindung von Kamerasystemen zur Prozessüberwachung und Optimierung der Regelung [116, 117] oder auch die weitere Digitalisierung und Vernetzung der Produktion mit Hinblick auf Industrie 4.0 [83]. Neben der Modernisierung und Optimierung des Produktionsprozesses besteht ein großes Potenzial zur Schonung der Ressourcen im Ersatz und der Zumischung von Sekundärrohstoffen. Als Rohmehlersatz werden dazu bei der Klinkerherstellung Sekundärrohstoffe wie Schlacken, Flugasche, Gießereialtsande, Kiesabbrand und Hüttensand zugegeben und dadurch ein Teil der Rohstoffe substituiert. Zur Reduktion des Primärbrennstoffeinsatzes bei der Klinkerherstellung kann im Brennprozess ein Teil der fossilen Energieträger für die Feuerung des Drehrohrofens durch



- ① **Effizienter Einsatz von Rohstoffen**
Rohmehlersatz durch Sekundärrohstoffe (z.B. Schlacken, Flugasche, Hüttensand, u.a.)
- ② **Effizienter Einsatz von Energieträgern**
Ersatz von Primärenergieträgern durch Sekundärbrennstoffe (z.B. Altreifen, Industrieabfälle, Kunststoffe, Altholz, u.a.)
Verbesserung der Effizienz im Transport
- ③ **Optimierungspotentiale im Produktionsprozess**
Vorcalcinator, Restwärmenutzung, Kamerasysteme zur Regelung
Modernisierung von Anlagenteilen (elektrische Antriebe, Druckluftherzeugung, Druckluftnutzung, Mahlprozess)
- ④ **Materialeffizienz**
Substitution von Klinker durch Puzzolane, Kalkstein, Schlacke, Flugasche, u.a. (z.B. Hochofenzement)
Reduktion des Zementanteils im Beton
- ⑤ **Downstream – Optimierter Einsatz bei der Verarbeitung**
Nachhaltiges Bauen von Gebäuden und Infrastruktur
Recycling
- ⑥ **Low-CO₂-Zemente**
Celitement, Calera, Novacem

Abb. 1.1: Optimierungspotenziale im Zementsektor zur Reduktion der CO₂-Emissionen, Bilder teilweise aus [70] entnommen

Sekundärbrennstoffe wie zum Beispiel Altreifen, Industrieabfälle, Kunststoffe, Tiermehl oder Altholz ersetzt werden. Auf der anderen Seite werden dem Klinker vor dem Mahlen Zumahlstoffe als Klinkerersatz zugegeben. Die mit beispielsweise Hüttensand gestreckten Zemente werden allgemein als Hochofenzemente bezeichnet und besitzen oftmals gute Eigenschaften, sind jedoch durch den Hüttensand auch in der Herstellung begrenzt. Dabei können bis zu 30% des Klinkers substituiert werden. Eine solche Substitution kann die Eigenschaften des Zementes positiv beeinflussen. Für geringere Klinkeranteile im Zement sind komplexer gestaltete Kompositionen notwendig, um die geforderten Eigenschaften zu erreichen [88, 102]. Es gibt aber auch Untersuchungen zur Substitution von über 50% des Zementes durch beispielsweise Kalkstein. Bisher werden für die Herstellung solcher CO₂-armen Zemente jedoch anspruchsvolle verfahrenstechnische Maßnahmen benötigt und

auch für die spätere Betonherstellung müssen verschiedene Maßnahmen, wie beispielsweise die vermehrte Zugabe von Fließmitteln, beachtet werden [75, 84, 102].

Neben den konventionellen Maßnahmen zur Reduktion der Treibhausgase im Zementherstellungsprozess, wird auch nach „Low-CO₂-Zementen“ geforscht, die den herkömmlichen Portlandzement ersetzen sollen. Erwähnt werden im Zusammenhang der Low-CO₂-Zementen Novacem aus England, Calera aus den USA und Celitement aus Deutschland [15, 25, 26, 30, 106, 107].

Novacem, eine Entwicklung des Imperial College in London, ist ein zementäres, hydraulisches Bindemittel, bei dessen Herstellung kein rohstoffliches CO₂ freigesetzt wird. Die Herstellung basiert auf der mineralischen Sequenzierung mit der Methode der direkten wässrigen Karbonisierung. Dabei werden Magnesiumsilikate in einem Autoklaven zu Magnesiumcarbonat karbonisiert. Anschließend reagiert das Magnesiumcarbonat in einem Ofen zu Magnesiumoxid, und das freiwerdende CO₂ wird abgeschieden und zurückgeführt. Im nachfolgenden Reaktor entstehen aus einem Teil des Magnesiumoxids (Hydro-)Magnesiten, die in der abschließenden Produktformulierung mit Magnesiumoxid, Natriumchlorid und gegebenenfalls anderen mineralischen Additiven vermischt werden. Je nach Zusammensetzung wird in „Standard-Novacem“ und „High Carbonate Novacem“ unterschieden [3, 108].

Die Idee von Calera basiert auf dem Prinzip der Biomineralisierung, ähnlich der Bildung von Korallen und Muscheln. Im ersten Schritt wird anthropogenes CO₂, beispielsweise aus den Abgasen eines Kohlekraftwerks, abgeschieden. Die carbonathaltige Lösung wird anschließend mit Calciumhydroxid zur Bildung von Calciumcarbonat gemischt. Das Calciumcarbonat ist schwer löslich und es entsteht eine Suspension, deren Feststoffe durch trocknen gewonnen werden können. Das gewonnene kalkhaltige Material hat zementartige Eigenschaften und kann zu bestimmten Teilen dem Portlandzement zugemischt werden. Damit soll ein Teil des Portlandzementes ersetzt werden [2, 21, 121].

Das Verfahren zur Herstellung von Celitement wurde am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelt [15, 106, 107]. Untersucht wurde die Struktur von Calciumsilikathydraten und den verschiedenen Hydratphasen des Zementes, die vordergründig als Klebstoffe in Beton dienen und für den Zusammenhalt der Bestandteile sorgen.

Celitement basiert zunächst auf den gleichen Rohstoffen wie konventioneller Zement. Die Reaktion erfolgt im Herstellungsprozess unter Einsatz von Wasser und mit maximal 300°C bei deutlich niedrigeren Temperaturen als den rund 1400°C, die bei der Portlandzementherstellung benötigt werden. Beim Hydrothermalprozess im Autoklaven reagieren Calciumoxid und Siliciumoxid bei einer Prozesstemperatur zwischen 140 und 300°C in einem deutlich ressourcenschonenderen Mischungsverhältnis als bei der konventionellen Zementherstellung. Die anschließende hydraulische Aktivierung erfolgt durch Reaktionsmahlung in einer Kugelschwingmühle. Seit der Patentierung 2009 und der Inbetriebnahme einer Pilotanlage werden verschiedene Zusammensetzungen untersucht und das Verfahren zu einem industriellen Produktionsprozess weiterentwickelt, um letztendlich die Marktreife zu erreichen [4, 29]. Zur Realisierung einer industriellen Produktion ist es notwendig, eine gleichbleibende Produktqualität gewährleisten zu können. Hierfür wird eine konstante Zusammensetzung der Bestandteile benötigt. Die Analyse der Zusammensetzung ist auf Grund der amorphen

Struktur vieler Bestandteile aufwändig. In der vorliegenden Arbeit wird ein neues Konzept für ein Online-Spektroskopie-basiertes Messsystems zur Optimierung der Produktqualität von Celitement entwickelt.

1.2 Darstellung des Entwicklungsstandes

Im Folgenden wird der Prozess der konventionellen Zementherstellung, die chemischen Reaktionen der Hydratation, das Verfahren der Celitement-Herstellung sowie die chemische Entwicklung erläutert.

1.2.1 Konventionelle Zementherstellung

Die Hauptbestandteile von Zement sind Calciumcarbonat (CaCO_3) bzw. entsäuertes Calciumoxid (CaO), Siliciumoxid (SiO_2), Aluminiumoxid (Al_2O_3) und Eisenoxid (Fe_2O_3) und sind in den natürlichen Rohstoffen Kalkstein, Kreide und Ton beziehungsweise in Mergel, einem Gemisch aus Ton und Kalk, enthalten. Die natürlichen Rohstoffe können teilweise auch durch Reststoffe industrieller Prozesse als Sekundärrohstoffe, wie beispielsweise Flugasche, mit gleichen oder ähnlichen Inhaltsstoffen substituiert werden [115].

Der erste Schritt im Herstellungsprozess von konventionellem Zement ist der Abbau der Rohstoffe meist durch Sprengung in Steinbrüchen und die Zerkleinerung in Brecheranlagen zu Schotter. Ausschlaggebend für die Qualität des Zementes ist eine möglichst gleichbleibende Zusammensetzung der Rohstoffe. Zur Gewährleistung der Zusammensetzung, wird der Rohschotter oftmals vorhomogenisiert, indem er auf sogenannten Mischbetten gleichmäßig Schicht für Schicht aufgetragen und quer zur Schicht wieder abgetragen wird. Regelmäßige Laboranalysen kontrollieren die Zusammensetzung. Anschließend werden die Rohstoffe in einem genau festgelegten Verhältnis, häufig ebenfalls über Mischbetten, miteinander vermischt, bevor die Mischung weiter zur Mahltrocknungsanlage geleitet wird. Dort werden die Rohstoffe zunächst, meist mit der Abwärme des Brennofens, getrocknet. Nach der Trocknung erfolgt die Zerkleinerung in Rohr- oder Walzmühlen. Die Rohmühlen rotieren um ihre Längsachse, und das Gut wird durch die Füllung mit Stahlkugeln zermahlen. In Walzmühlen überrollen umlaufende oder feststehende Stahlwalzen das Gut auf einem rotierenden Mahlteller oder in einer rotierenden Walzschüssel. Um Schwankungen in der Zusammensetzung auszugleichen, wird das fein gemahlene Material durch systematisches Befüllen und Abziehen hintereinandergeschalteter Silos durchmischt. Weist das Rohmaterial einen hohen Feuchtegehalt auf, kann auch eine Nassaufbereitung mit Aufschlämmen in Schlämmtrommeln, anschließender Entwässerung in Kammerfiltern und Trocknung durchgeführt werden. Der nächste Schritt ist das Brennen des Rohmehls zu Klinker. Dazu wird das Rohmehl zunächst durch Zyklonvorwärmer bis auf 800°C am Ofeneingang vorgewärmt. Die Zyklonvorwärmer bestehen meist aus vier bis sechs Zyklon- oder Wirbelkammerstufen, die das Rohmehl im Gegenstrom mit den Abgasen des Ofens zunehmend aufheizen. Zunächst entweicht bis etwa 200°C das noch als Feuchte enthaltene flüssige Wasser. Zwischen 100

und 400°C wird dem Rohmehl auch das adsorptiv gebundene Wasser und schließlich von etwa 400 bis 750°C das chemisch gebundene Wasser entzogen [1, 17, 115].

Zwischen 400 und 750°C beginnt außerdem die Tonzersetzung unter Bildung von Metakao-
linit



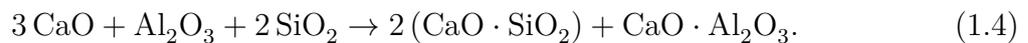
das bei Temperaturen über 600°C unter der Bildung reaktiver Oxidmischungen wieder zersetzt wird



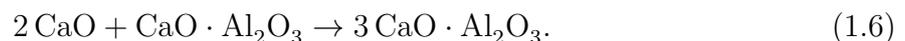
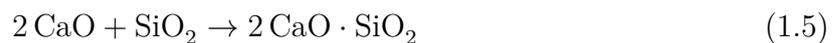
Das Calciumcarbonat reagiert ab etwa 550°C zu Calciumoxid und Kohlenstoffdioxid, die sogenannte Entsäuerung, bei der die enthaltene Kohlensäure entzogen wird



Im Drehrohrofen erfolgt die Klinkerbildung. Die Drehrohröfen in der Zementindustrie sind um etwa 1-4° geneigte, liegende, feuerfest ausgemauerte Stahlrohre mit einem Durchmesser bis etwa 6 m und einer Länge bis zu 200 m. Sie drehen sich mit 1,3 bis 3,5 Umdrehungen pro Minute und fördern dabei das Gut in Richtung der installierten Brenner am Ofenauslauf. Am Ofeneingang bildet sich bei Temperaturen über 800°C zunächst Calciumsilikat und Calciumaluminat



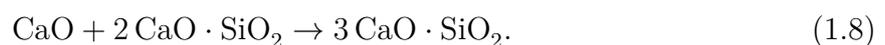
Das Rohmehl heizt sich zum Ofenausgang hin immer weiter auf und erreicht schließlich bei etwa 1450°C und Gastemperaturen bis zu 2000°C die Sinterzone. Sinterung bedeutet ein teilweises Schmelzen der Stoffe. Es entstehen neue chemische Verbindungen (Calciumsilikate, Calciumaluminat und Calciumaluminatferrite), die die hydraulische Erhärtung des Zementes zulassen. Beim Schmelzen des Rohmehls bilden sich Dicalciumsilikat und Tricalciumaluminat



Bei der Weiterreaktion mit Eisenoxid und Aluminiumoxid kann es außerdem zur Bildung von Tetracalciumaluminatferrit kommen



Werden schließlich Temperaturen über 1200°C erreicht, erfolgt die Bildung von Tricalciumsilikat unter weiterer Kalkaufnahme



Die Schmelze beträgt etwa 20 bis 30 Gew.-% des gesamten Materials im Drehrohrofen, in der das Calciumoxid mit dem Dicalciumsilikat zu Tricalciumsilikat reagiert. Es bilden sich runde Partikel unterschiedlicher Größe mit einem Durchmesser von bis zu 3 cm, der Klinker. Wichtig ist eine anschließende schnelle Kühlung. Die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst die

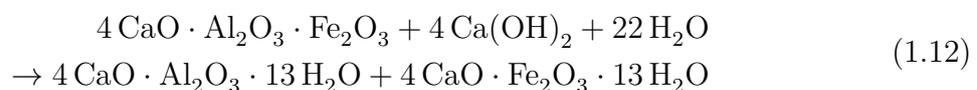
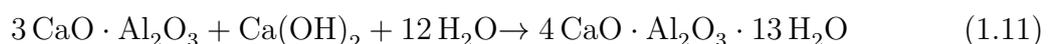
Kristallbildung und damit maßgeblich die Qualität des Klinkers. Dem Ofen ist eine Kühlung bis auf Temperaturen von etwa 100 bis 300°C nachgeschaltet. Nach dem Brennen und Kühlen wird der Klinker vor der Mahlung oftmals gelagert und über mischen homogenisiert. Abhängig von der Zusammensetzung und späteren Anwendung wird der Klinker allein oder mit weiteren Hauptbestandteilen, wie beispielsweise Gipsstein oder Gips-Anhydrit-Gemisch zur Regelung des Erstarrens, feingemahlen. Je nach Feuchte, Korngrößenverteilung und Mahlbarkeit kann aber auch eine getrennte Mahlung und anschließende Mischung der unterschiedlichen Stoffe von Vorteil sein. Die Feinmahlung mit einer Mahlfeinheit von mindestens $85\% < 70 \mu\text{m}$ erfolgt meist in Kugel- oder Walzmühlen. Zur Einstellung der Feinheit können Windsichter eingesetzt werden, die nur das Gut weitertransportieren, das eine bestimmte Feinheit erreicht hat. Ausgehend von den Anfangsbestandteilen sollte sich am Ende des Zementherstellungsprozesses für Portlandzement eine ungefähre Zusammensetzung nach Tab. 1.1 ergeben [1, 17, 56, 111, 115].

Tab. 1.1: Hauptklinkerphasen von Portlandzement, ihre chemische Formel und Kurzbezeichnung [111]

Bezeichnung	Formel	Kurzbez.	Anteil
Tricalciumsilikat	$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S	40-80 %
Dicalciumsilikat	$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S	2-30 %
Tricalciumaluminat	$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	3-15 %
Calciumaluminatferrit	$4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_2(\text{A},\text{F})$	4-15 %

1.2.2 Hydratationsprozess

Wird dem feingemahlenden Zement Anmachwasser zugegeben, beginnt die Hydratation. In der Suspension (Zementleim) entstehen wasserhaltige Verbindungen aus der Reaktion des Zementes mit dem Wasser, die zum Erhärten führen. Die Hydratationsreaktionen, in chemischen Formeln dargestellt,



setzen unmittelbar nach der Wasserzugabe ein [56]. Es bilden sich Calciumsilikathydrate (CSH), Calciumaluminathydrate und Calciumferrithydrate. Dabei besitzen die unterschiedlichen Klinkerphasen (C_3S , C_2S , C_3A , $C_2(A,F)$) unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten und unterschiedliche Festigkeitsentwicklung. C_3S und C_3A reagieren am schnellsten, während C_2S und $C_2(A,F)$ mehr zur späteren Festigkeit beitragen. Der gesamte Hydratationsablauf ist ein exothermer Prozess und kann in vier Phasen eingeteilt werden [115]. Es erfolgt zunächst die Anfangshydrolyse (Ansteifen), bei der Calciumsulfate und Alkalisulfate in Lösung gehen und schnelle, chemisch kontrollierte Reaktionen ablaufen. Es bildet sich eine dünne Lage von Hydratationsprodukten auf den Klinkerpartikeln und die nächste Phase setzt ein, die Ruhephase mit kernkontrollierten, langsamen Reaktionen in der fast keine Hydratation mehr und erste heterogene Keimbildung stattfindet. Nach etwa drei bis vier Stunden beginnt mit der Beschleunigungsphase das Erstarren des Leims. Es bilden sich große, dünnplattige Portlanditkristalle (CH) und kurze, stumpfnadelige CSH-Faserbündel. Die Poren zwischen den Zementpartikeln werden zunehmend über die Kristalle ausgefüllt. Nach etwa 12 Stunden wird die Verzögerungsphase erreicht, in der eine kontinuierliche Bildung von Hydratationsprodukten stattfindet und somit ein Zusammenlagern der Fasern und stärkere Verzahnung der Partikel erfolgt. Die fortschreitende Verfestigung wird als Erhärten bezeichnet. In der letzten Phase ab der 26. Stunde werden nur noch langsam Hydratationsprodukte gebildet. Die Verfestigung nimmt stetig zu und es kommt zu einer zunehmenden Verdichtung des Gefüges mit weiterem Längenwachstum der CSH-Fasern und Verzahnung [111, 115].

Der übliche Wasserzement-Wert (w/z -Wert) für Portlandzement liegt bei etwa 35 bis 40 Gew.-% und gibt das Mischungsverhältnis (Gewichtsverhältnis) von Wasser und Zement an. Der w/z -Wert ist die Summe aus chemisch gebundenem Wasser und Gelwasser, das bei der Hydratation mit dem Zement reagiert. Das chemisch gebundene Wasser wird in das Kristallgitter fest eingebaut und etwa 10 bis 15 Gew.-% werden durch Adsorption abgebunden. Der durch die Adsorption gebundene Anteil des zugegebenen Wassers nimmt nicht an den Hydratationsreaktionen teil. Je nach Anwendung können unterschiedliche w/z -Werte vorteilhaft sein. Abb. 1.2 zeigt den Verlauf der Zusammensetzung des Zementsteinvolumens abhängig vom w/z -Wert. Zunächst reagiert bei der vermehrten Zugabe von Wasser der unhydratisierte Zement mit dem Wasser zu Zementgel. Bei der Hydratisierung entstehen außerdem verschiedene Poren. Bei einem Wasserzementwert von kleiner 0,4 entstehen zunehmend Gelporen und Luftporen und der Anteil an unhydratisiertem Zement sinkt. Mit zunehmendem Wasserzementwert, also steigendem Anteil an Wasser, verringern sich die Luftporen und Gelporen. Es entstehen zunehmend Kapillarporen, die neben den Gelporen mit Wassermolekülen besetzt werden. Eine scharfe Unterscheidung des Wassers für die Hydratation und des in den Gelporen oder Kapillarporen eingelagerten Wassers ist jedoch nicht möglich. Das in den jeweiligen Poren eingelagerte Wasser ist bei etwa 105°C im Trockenschrank verdampfbar und wird als „freies“ Wasser bezeichnet, während das durch die Hydratation chemisch gebundene Wasser mit einem Anteil von rund 25 Gew.-% erst bei Temperaturen von etwa 1000°C bestimmt werden kann [56, 111, 115].

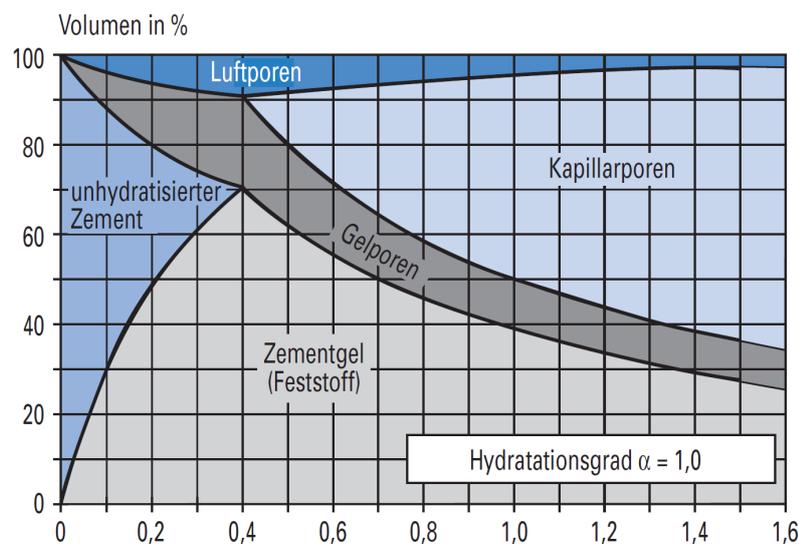


Abb. 1.2: Zusammensetzung des Zementsteinvolumens in Abhängigkeit vom w/z-Wert [115]

1.2.3 Messtechnik und Prüfverfahren im Zementbereich

In der Zementherstellung ist es wichtig, die Rohstoffe, Zwischenprodukte und den fertigen Zement immer wieder verschiedenen Qualitätskontrollen zu unterziehen. Während bei den Rohstoffen und Zwischenprodukten überwiegend die Zusammensetzung entscheidend ist, werden bei dem fertigen Zement neben der Mahlfeinheit, der Erstarrungszeit, der Schütt- und Reindichte auch die Druck- und die Biegezugfestigkeit von Mörtel, angemischt mit dem Zement nach einem standardisierten Verfahren, geprüft.

Mahlfeinheit

Zur Bestimmung der Mahlfeinheit können verschiedene Verfahren, wie beispielsweise das Siebverfahren, bei dem das Produkt durch Siebe unterschiedlicher Maschenweite getrennt und gewogen wird, oder das Luftstrahlsiebverfahren, das zusätzlich die Berechnung der spezifischen Oberfläche (nach dem Blaine- [14] oder Blaine-Dyckerhoff-Verfahren [122]) erlaubt, angewandt werden. Je größer die spezifische Oberfläche ist, desto schneller sind die Reaktionen mit dem Anmachwasser und kann sich wiederum positiv auf die Festigkeitsentwicklung auswirken. Zu große Partikel können zu einer unvollständigen Hydratation führen, bei der die Kerne der Zementkörper nicht hydratisiert sind. Sehr fein gemahlene Zementkörner hingegen können nahezu vollständig hydratisieren, benötigen jedoch eine größere Menge Anmachwasser, was wiederum zu einer Verringerung der Festigkeit führen kann [42, 56, 111, 122].

Erstarrungszeit

Die Erstarrungszeit kann nach DIN EN 196-3 mit Hilfe eines Nadelgerätes (Vicat-Nadel)

bestimmt werden. Durch das Eindringverhalten der Nadel in eine unter definierten Bedingungen hergestellte Zementleimprobe werden der Anfang und das Ende des Erstarrungsvorgangs ermittelt. Die Information zum Anfang und Ende des Erstarrungsvorgangs ist zur Einteilung des Zementes in die verschiedenen Festigkeitsklassen nach DIN EN 197-1 notwendig. Je nach Anwendung ist ein schnelles Erstarren oder eine lange Verarbeitbarkeit des Zementes von Bedeutung [111, 122].

Raumbeständigkeit

Die Prüfung der Raumbeständigkeit ist notwendig, um eine Volumenänderung bei Wassereinwirkung und damit Rissen im Zementstein vorbeugen zu können. Der Treibvorgang kann durch enthaltenen freien Kalk, freies Magnesit oder freie Sulfate verursacht und durch Temperaturerhöhung noch beschleunigt werden. Zur Gewährleistung der Raumbeständigkeit wird der Anteil des Freikalks auf möglichst <2% begrenzt [105]. Um die Raumbeständigkeit zu prüfen, wird der Zementleim nach dem Erhärten beispielsweise mit einem Schnellprüfverfahren im Le-Chatlier-Ring [104] gekocht. Die Änderung des Abstandes zwischen den beiden am Ring angebrachten Nadelspitzen stellt die Volumenänderung und damit die Raumbeständigkeit des Zementes dar. Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung der Raumbeständigkeit ist die Autoklavenprüfung nach ASTM C 151 [105, 111, 122].

Phasenanalyse

Die Zusammensetzung der Rohstoffe, Zwischenprodukte und des Zementes kann über Phasenanalyse mikroskopisch, mittels selektiver Verfahren oder röntgendiffraktometrisch ermittelt werden. Bei der mikroskopischen Bestimmung werden die Kristalle anhand der unterschiedlichen Farbe unterschieden und vermessen. Dabei kann es jedoch passieren, dass durch sehr kleine Kristalle das Auszählen aufwändig und ungenau wird. Mit einer Mikroanalyse (REM/Mikrosonde) kann das Auszählen verbessert werden. Beim selektiven Verfahren werden Calciumsilikate mittels 15%-iger Salicylsäure-Methanol-Lösung unter der Bildung von Calciumsalicylate abgetrennt. Es bildet sich ein Rückstand aus $C_3A + C_2(A,F) + MgO$, Alkalien und Sulfat. Die röntgendiffraktometrische Analyse (XRD) nach Rietveld [6, 103] erlaubt eine quantitative Phasenbestimmung. Eine Bestimmung der Zusammensetzung des Klinkers nach der Rietveld-Methode ist möglich, sofern der Klinker nicht zu schnell nach dem Klinkerprozess gekühlt wurde. Eine zu schnelle Kühlung kann zu höheren Anteilen an röntgenamorphen Bestandteilen führen. Die Quantifizierung von Einzelphasen erfolgt hier über den Vergleich der gemessenen Einzelphasen mit den Einzelphasen aus den Strukturdaten des berechneten Röntgenpulverdiagramms. Die Rietveld-Methode gewinnt in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung und steht mittlerweile in den meisten Werken als Untersuchungsmethode zur Verfügung. Dabei beschränkt sich die Analyse nicht nur auf die überwachungsspezifischen Parameter, sondern ermöglicht eine vollständige Phasenanalyse. Teilweise ist es mittlerweile möglich, mit den röntgenographischen Phasenuntersuchungen Prozesskontrollen und interne Güteüberwachungen durchzuführen und in die Prozessüberwachung zu integrieren. Jedoch werden auch bei vollautomatischer Probenahme und Röntgenbeugungsdiffraktometrie über Robotersysteme Analysezeiten von Probenahme bis zum Erhalt des Ergebnis im Prozessleitsystem mindestens etwa zwei Stunden benötigt.

Bisher ist es jedoch meist nur bedingt möglich, die Untersuchungen automatisiert durchzuführen. Besonders bei der Probenpräparation ist es wichtig, auf eine sehr sorgfältige und genaue Arbeitsweise zu achten. Außerdem sind häufig manuelle Nachbearbeitungen erforderlich [32, 105, 111, 114].

Festigkeit

Neben der Kontrollen zur Zusammensetzung des hergestellten Zementes, ist vor allem die Entwicklung der Festigkeit von Bedeutung. Die Festigkeit ist der Widerstand des erhärteten Zementes gegenüber verformender oder trennender mechanischer Beanspruchung. Sie ist das wichtigste Qualitätsmerkmal und wird in Kraft- und Verformungsversuchen ermittelt. Dazu werden Zementmörtelprismen mit bestimmten Abmessungen und unter festgelegten Bedingungen (Mischungsverhältnis von Zement, Sand und Wasser, Umgebungstemperatur, Durchmischungsvorgang, etc.) hergestellt und gelagert. Der Zement wird dabei mit feingemahlenem Sand, Wasser und gegebenenfalls Flussmitteln nach Vorgabe vermischt, in die Prismenform eingefüllt und leicht verdichtet. Nach dem Erhärten werden die Druck- und die Biegezugfestigkeit für unterschiedlich lange Hydratationszeiten, in der Regel für Hydratationszeiten von einem, zwei, sieben und 28 Tagen, gemessen. Die Anfangsfestigkeit nach einem Tag Hydratationszeit gibt Aufschluss darüber, wie schnell der Zement bzw. Mörtel aushärtet und wie stark er nach kurzer Zeit schon belastet werden kann. Die Endfestigkeit nach 28 Tagen hingegen ist wichtig zur Einteilung des Zementes in die Normklassen. Die Proben werden bei der Druckfestigkeitsprüfung bis zum Zerbrechen in der Druckfestigkeitsprüfmaschine belastet. Aus der Höchstlast F beim Bruch und der Fläche der Probenseite A_c , auf die die Druckbeanspruchung gewirkt hat, kann dann mit

$$f_c = \frac{F}{A_c} \quad (1.13)$$

die Druckfestigkeit f_c berechnet werden [112, 115, 122].

Die Biegezugfestigkeit von Beton ist verglichen mit der Druckfestigkeit deutlich geringer. Sie wird durch eine Zweipunkt-Lasteinleitung oder mit mittigem Lasteintrag auf einen Balken mit quadratischem Querschnitt, der Länge l und Breite b , geprüft. Auch hier erfolgt die Belastung bis zum Bruch mit der Höchstlast F . Die Biegezugfestigkeit $f_{ct,fl}$ lässt sich daraus über

$$f_{ct,fl} = \frac{2F}{\pi \cdot b \cdot l} \quad (1.14)$$

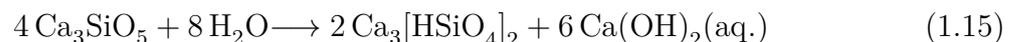
berechnen [112, 115].

1.2.4 Celitement: ein neuartiger, umweltschonender Zement

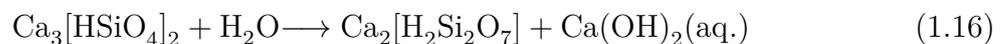
Einführung

Celitement basiert zunächst auf den gleichen Rohstoffen wie konventioneller Zement. Im Rahmen von Strukturuntersuchungen an Calciumsilikathydraten und den verschiedenen Hydratphasen des Zementes, die vordergründig als Klebstoffe in Beton dienen und für den

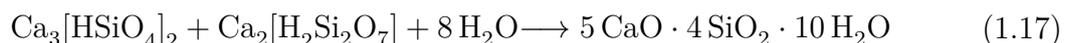
Zusammenhalt der Bestandteile sorgen, hat sich herausgestellt, dass bei einem höheren Anteil an Calciumsilikathydraten bei der Hydratation auch die Leistungsfähigkeit des Zementes höher ausfällt. Sie sind der entscheidende Faktor in Bezug auf die Festigkeit und Widerstandsfähigkeit von Mörtel und Beton. Je höher der Anteil an Hydratphasen bei der Hydratation, desto größer ist die Leistungsfähigkeit des Zementes. Ausgehend von einem CaO/SiO_2 -Verhältnis von 3,5, bilden herkömmliche Portlandzemente bei der Hydratation nur etwa zur Hälfte Calciumsilikathydrate. Die meisten der restlichen Bestandteile reagieren zu Nebenprodukten, wie beispielsweise Calciumaluminathydrat und Calciumhydroxid. Die Nebenprodukte können die mechanischen Eigenschaften und die chemische Widerstandsfähigkeit des Betons gegenüber Umwelteinflüssen negativ beeinflussen. Um eine höhere Ausbeute der CSH-Phase bei der konventionellen Zementherstellung zu erreichen, ist ein höherer Calciumgehalt und damit mehr Calciumoxid im Klinkerprozess notwendig. Folglich wird der Ausstoß an CO_2 -Emissionen durch die Entsäuerung des Calciumcarbonats erhöht [22, 107]. Anfangs wurde nach einem hydraulischen Bindemittel gesucht, das möglichst wenig Nebenprodukte bei der Hydratation ausbildet und vorzugsweise vollständig zu Calciumsilikathydrat umgesetzt wird. Dazu wurde speziell die Hydratation von Portlandzement bei einer geringen Wasserzugabe untersucht. Es wurde schließlich ein calciumarmes Zwischenprodukt entdeckt, das bei der Verfestigung des konventionellen Zementes entsteht. Bei der Reaktion von Zement mit Wasser beginnt zunächst die Hydrolyse des Calciumsilikats



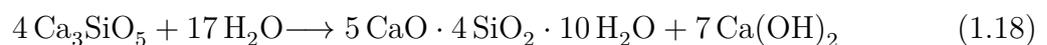
mit anschließender Kondensation von Monohydrosilikateinheiten



(teilweise auch Dihydrosilikateinheiten). Sind die beiden Vorgänge abgeschlossen, steht molekulares Wasser zur Verfügung, das in die Kristallstruktur



eingebaut wird. Die einzelnen Reaktionsgleichungen lassen sich in

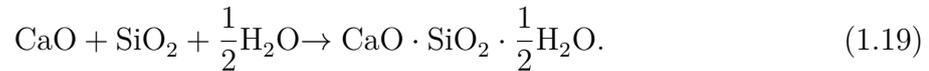


als Gesamtreaktion zusammenfassen. Daraus wurde der Herstellungsprozess von Celitement entwickelt; ein Prozess mit einem deutlich geringeren Calciumeinsatz im Vergleich zur Portlandzementherstellung [16, 107]. Ein weiterer Vorteil des Celitement-Prozesses ist seine Anpassungsfähigkeit [35] beispielsweise gegenüber der Kapazität durch den batchweisen Aufbau des Prozesses, die einen flexiblen Einsatz in Bezug auf Menge und Produkt ermöglicht.

Der Celitement-Prozess

Abb. 1.3 zeigt das Konzept der Celitement-Herstellung. Es werden, wie bei konventionellem Portlandzement (OPC), Calciumoxid (von entsäuertem Calciumcarbonat z.B. Kalkstein,

Gleichung 1.3) und Siliciumoxid (beispielsweise aus Quarz, Feldspäne, Tone, Gläser) benötigt, wobei das Verhältnis von Calcium zu Silicium bei Celitement mit einem Verhältnis von $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 2$ niedriger ist als bei Portlandzement. Die Reaktion erfolgt mittels Hydrothermalsynthese im Autoklaven mit den Rohstoffen und unter der Zugabe von Wasser bei Temperaturen zwischen 140 und 300°C und gesättigtem Wasserdampfpartialdruck



Hydrothermalsynthesen sind heterogene Reaktionen in wässrigem Medium oberhalb 100°C

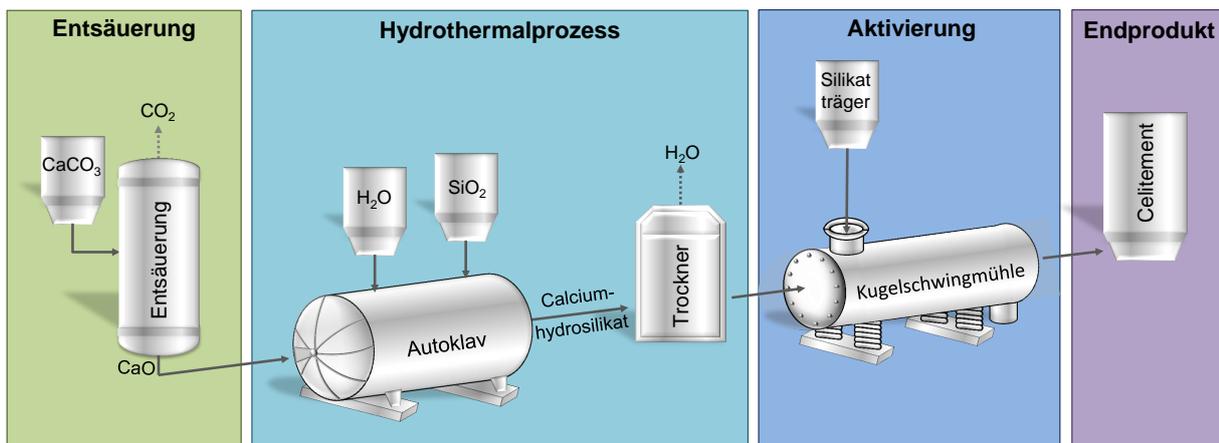
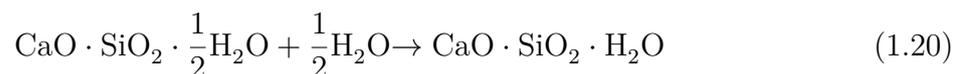


Abb. 1.3: Der Celitement-Prozess basierend auf [22]

und 1 bar und dienen zur Gewinnung kristalliner Verbindungen. Die wässrige Phase fördert die Hydrolyse des Silikatoxids und hat damit eine ähnliche Funktionalität wie die Schmelze beim Brennen von Portlandzementklinker. Es entstehen Calciumhydro-silikate wie beispielsweise $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen der Silanolgruppen nicht hydraulisch aktiv sind. Die Aktivierung des Produktes aus dem Hydrothermalprozess erfolgt nach der Trocknung unter weiterem Zumischen von Silikat-trägern (z.B. Quarzsand, Glas, Feldspat) in einer speziellen Reaktionsmahlung. Um die gewünschte Reaktivität und bestimmte Produkteigenschaften einzustellen, können außerdem weitere Zusatzstoffe zugegeben werden. Die Wasserstoffbrückenbindungen werden durch die Mahlung getrennt und es entsteht mit dem Silikat-träger neues hydraulisch aktives Calciumhydro-silikat. Bei der Zugabe von Wasser entsteht, anders als bei den herkömmlichen Zementen, über



ausschließlich Calciumsilikathydrat. Aus den Reaktionsgleichungen lässt sich erkennen, dass für die Reaktion nur ein Drittel Calciumoxid im Vergleich zur Reaktion für Portlandzement benötigt wird. Damit lassen bei der Entsäuerung etwa zwei Drittel der CO_2 -Emissionen einsparen, die durch das Kalzinieren des Calciumcarbonats emittiert werden. Wegen des niedrigeren Treibhausgasausstoßes innerhalb des Prozesses ist auch der aufzubringende Energieaufwand für Celitement deutlich geringer. Die niedrigeren Temperaturen, bei denen

der Prozess im Autoklaven abläuft, führen zu einem geringeren Einsatz an Brennstoffen. Insgesamt betrachtet, können mit dem neuen Herstellungsprozess zwischen einem Drittel und der Hälfte an Energie und etwa die Hälfte an CO₂-Emissionen eingespart werden [15, 22, 30, 107].

1.2.5 Mechanische Aktivierung mittels Reaktionsmahlprozess

Idealkristalle befinden sich in einem stabilen Zustand mit einem Minimum an freier Energie und einer geringen Reaktionsfähigkeit. Eine Methode zur Aktivierung eines Festkörpers ist die mechanische Beanspruchung. Dabei wird der Feststoff in einen aktiven, instabilen Zustand überführt und damit möglichst die chemische Reaktionsfähigkeit erhöht. Durch die mechanische Beanspruchung kann sich der Unordnungszustand des Gitters erhöhen und als Übergang von einem kristallinen in einen röntgenamorphen Zustand detektiert werden. In [97] hat sich gezeigt, dass das Maß des Unordnungszustandes auch für die Aktivität ausschlaggebend ist. Die mechanische Aktivierung kann als mehrstufiger Prozess mit einer Unterteilung in vier Prozessschritte:

- der Akkumulation von Strukturfehlern,
- die Amorphisierung,
- die Bildung metastabiler polymorpher Formen und
- der chemischen Reaktion

zusammengefasst werden. Die Prozessschritte können wiederum in primäre Prozesse, welche die Reaktivität erhöhen, und in sekundäre Prozesse, die im aktivierten System während oder auch nach der Reaktionsmahlung spontan auftreten können, eingeteilt werden [12, 96, 97].

In vielen unterschiedlichen Industriesektoren müssen Feststoffe wie beispielsweise pflanzliche, mineralische oder tierische Rohstoffe bei ihrer Verarbeitung zerkleinert werden. Die Zerkleinerung dient dabei nicht immer nur zum Erreichen einer bestimmten Partikelgrößenverteilung. Bei einigen Prozessen können auch die spezifische Oberfläche, der Aufschlussgrad oder die Partikelform im Vordergrund stehen. Mit manchen Mühlen, wie zum Beispiel der Kugelschwingmühle, kann eine mechanische Aktivierung mancher Feststoffe erreicht werden. Die Schwingmühle lässt sich durch ihre hohen Intensitäten bei der Beanspruchung von feinstdispersen Materialien zur mechanischen Aktivierung einsetzen. Durch die hohe Beanspruchung kommt es zu Strukturfehlern und damit zu einer Erhöhung der freien Enthalpie der Festkörper. Der Effekt lässt sich beispielsweise mit einer Kalorimetermühle beobachten und messen, die die zugeführte mechanische Energie mit der entstehenden thermischen Energie vergleicht. In der Mechano- und Tribometrie werden die Phänomene der mechanischen Aktivierung eingeordnet. Die Phänomene der mechanischen Aktivierung sind die polymorphe Transformation, das Erzeugen von röntgenamorphen Bereichen, die Änderung des Ad- und Absorptionsverhaltens, die Erhöhung der Löslichkeit, der Zerfall von Molekülen, chemischen Reaktionen mit dem Medium, Festkörperreaktionen

(z.B. Agglomeration), das Umhüllen von Partikeln und die mechanische Legierung [46, 96, 97].

Bei der Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess sind vor allem die Phasenumwandlungen Hauptbestandteil der mechanischen Aktivierung. Die verschiedenen Phasen lassen sich bisher jedoch nur sehr schwer und mit größeren Ungenauigkeiten bestimmen. Daher ist auch keine direkte Messung der Phasenumwandlung möglich. Ziel ist es, auf Basis verschiedener anderer Gütekriterien den Fortschritt der mechanischen Aktivierung des Reaktionsmahlprozesses zu detektieren und darüber die Produktqualität zu überwachen und gegebenenfalls korrigierende Eingriffe in den Prozess durchführen zu können.

1.2.6 Grundlagen der Nahinfrarot-Spektroskopie

Das im Rahmen der Arbeit vorgestellte Konzept zur online-Spektroskopie-basierten Optimierung der Produktqualität des ressourcenschonenden Zementes Celitement basiert auf dem Messverfahren der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR-Spektroskopie). Daher werden im folgenden Abschnitt die wichtigsten Grundlagen der NIR-Spektroskopie und der Aufbau eines NIR-Spektrometers vorgestellt.

Die Spektroskopie beruht auf dem Effekt der Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie. Eine elektromagnetische Welle wird durch die Änderung elektromagnetischer Felder hervorgerufen. Sie besteht aus oszillierenden elektrischen und magnetischen Feldern mit senkrecht aufeinander stehenden Feldvektoren und breitet sich in Lichtgeschwindigkeit aus. Es gibt unterschiedliche Strahlungsarten, die sich in ihrer Wellenlänge bzw. Frequenz unterscheiden, deren physikalische Eigenschaften jedoch gleich sind. Abb. 1.4 zeigt das elektromagnetische Spektrum und die Einordnung der Infrarotstrahlung in die Reihe der elektromagnetischen Strahlung [8, 37, 43].

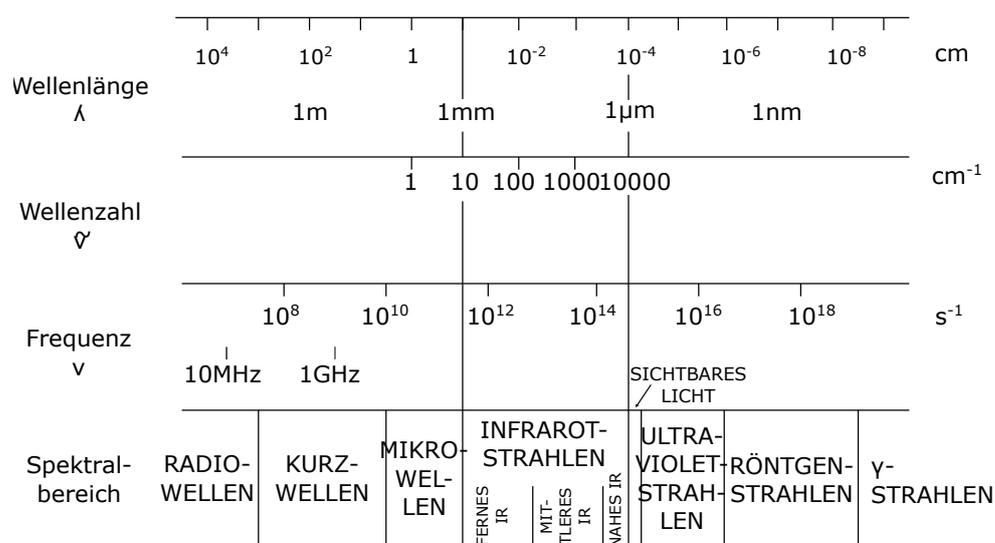


Abb. 1.4: Das elektromagnetische Spektrum [43]

Die Infrarotstrahlung ist längerwellig als das sichtbare Licht und ein für das menschliche Auge nicht wahrnehmbarer Teil der von der Sonne ausgesandten Strahlung. Zur Unterscheidung wird sie in drei Bereiche gegliedert. Der Nahinfrarot-Bereich (NIR) liegt im Bereich von 12 500 bis 4 000 cm^{-1} (800 bis 2 500 nm), der Mittelinfrarot-Bereich (MIR) im Bereich von 4 000 bis 200 cm^{-1} (2 500 bis 25 000 nm) und der Ferninfrarot-Bereich (FIR) im Bereich von 200 bis 20 cm^{-1} (25 000 nm bis 1 mm). Allgemein kann elektromagnetische Strahlung mit der Wellenlänge λ , der Frequenz ν und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ beschrieben werden. Die Wellenlänge ist der kleinste Abstand zwischen zwei Punkten einer Welle, die die gleiche Phase haben, und die Frequenz beschreibt die Anzahl an Schwingungen in einer bestimmten Zeiteinheit. Die Frequenz und die Wellenlänge sind über die Lichtgeschwindigkeit c gemäß

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (1.21)$$

miteinander verknüpft. Zusätzlich kann über die Frequenz und das Plancksche Wirkungsquantum ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js) auch der Energiegehalt der elektromagnetischen Wellen mit

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.22)$$

berechnet werden. Die Wellenzahl ist der reziproke Wert der Wellenlänge

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (1.23)$$

und gibt damit an, wie viele Wellen der elektromagnetischen Strahlung längs der Strecke von einem Zentimeter gezählt werden können. Das bedeutet, dass sich bei einer Wellenzahl von beispielsweise 1000 cm^{-1} auf einem Zentimeter 1000 Einzelschwingungen mit je einem Wellental und Wellenberg befinden [9, 31, 52, 57, 58, 110].

Anders als bei der elektromagnetischen Strahlung im ultravioletten und sichtbaren Bereich, bei der die Anregung der Elektronen in den Molekülen erfolgt, werden bei der Infrarotstrahlung die Moleküle direkt beim Auftreffen des infraroten Lichts zur Rotation und Schwingungen angeregt. Die Infrarotaktivität eines Moleküls setzt dabei eine periodische Änderung des Dipolmoments durch die periodische Ladungsänderung bei der auftretenden Schwingung voraus. Die Rotationsbewegung und die Kombination aus Rotation und Schwingungen treten allerdings nur bei Gasen und Flüssigkeiten auf. Die Ferninfrarot-Spektroskopie, die vor allem die Anregung der Rotationsbewegung verursacht, wird daher überwiegend bei der Analyse von Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt. In Feststoffen treten ausschließlich Schwingbewegungen der Moleküle auf. Unterschieden wird bei den Schwingungen, wie in Abb. 1.5 dargestellt, in Valenzschwingung, bei der die Bindungslänge zwischen den Molekülen beeinflusst wird und der Deformationsschwingung, die eine Änderung des Bindungswinkels nach sich zieht. Dabei ist für die Anregung zur Valenzschwingung, verglichen mit der Deformationsschwingung, mehr Energie notwendig. Analog zur Energie der Elektronen bei den einzelnen Atomen, sind die Rotations- und Schwingungsenergie bei Molekülen gequantelt und können daher nur die durch die Quantenzahlen beschreibbaren Werte annehmen. Das bedeutet, es existieren, wie bei der Quantentheorie die diskreten Energiezustände, nur diskrete Schwingungszustände. Der Übergang des Moleküls vom

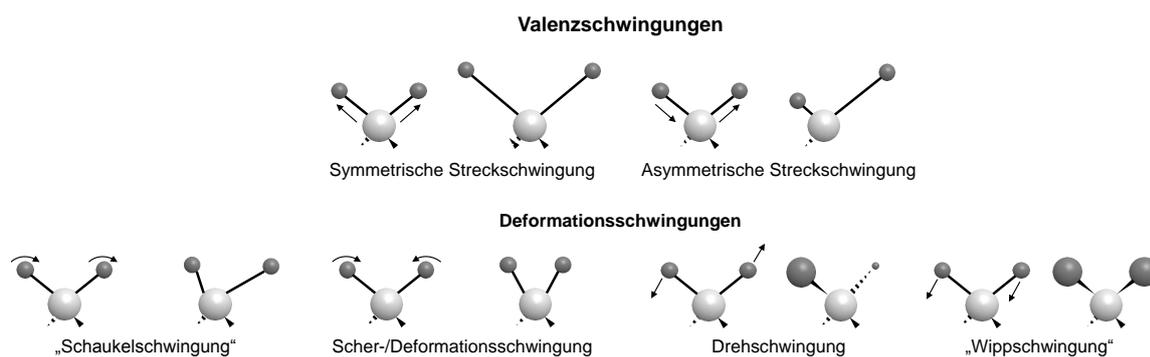


Abb. 1.5: Schwingungsformen am Beispiel der Methylgruppe, basierend auf [54, 91, 101]

Grundzustand zum ersten Schwingungsniveau ist die Grundschiwingung. Aber auch der Übergang über mehrere Schwingungsniveaus ist möglich. Die Übergänge über mehrere Energieniveaus hinweg werden als Oberschwingungen und Obertöne bezeichnet, wobei die Frequenz der Oberschwingung ein Vielfaches der Frequenz der Grundschiwingung ist. Zusätzlich existieren auch Kombinationsschwingungen, die sich aus mehreren Einzelschwingungen zusammensetzen, jedoch meist schwächer ausgeprägte Absorptionsbanden aufweisen als die Oberschwingungen. Im NIR-Bereich treten hauptsächlich Obertöne und Kombinationen der Grundschiwingungen im mittleren Infrarot-Bereich auf. Häufig kommt es bei der Messung von Stoffgemischen zu Überlappungen von Banden, sodass eine eindeutige Zuordnung der Lage und Struktur komplexer mehratomiger Moleküle schwierig ist. Der Einsatz von Chemometrie erleichtert die Auswertung der Spektren und macht es gleichzeitig möglich, den Spektren unterschiedliche Informationen zu entnehmen, ohne die Banden den Molekülen direkt zuzuordnen [8, 9, 31, 37, 43, 52, 58, 91, 110].

Aufbau des Nahinfrarot-Spektrometers

Mit dem NIR-Spektrometer soll die Transmission oder Reflexion elektromagnetischer Strahlung einer Probe (Abb. 1.6), also die Wechselwirkung zwischen der IR-Strahlung und der Materie, in Abhängigkeit der Wellenlänge gemessen werden. Die Transmission ist die Durchlässigkeit der Probe für die Strahlung und ist als Verhältnis von durchgelassener zu eindringender Strahlungsleistung definiert. Die Transmissionsmesstechnik ist vor allem zur Messung von Flüssigkeiten geeignet. Zur Messung von Feststoffen hingegen wird überwiegend die Methode der Reflexion eingesetzt. Die auf die Probe auftreffende NIR-Strahlung dringt in die Probe ein, ein Teil der Strahlung wird absorbiert und wieder regulär oder diffus reflektiert. Der Detektor misst dann die reflektierte Strahlung. Zusätzlich kann auch eine Kombination der beiden Methoden, die Transflexion, eingesetzt werden. Dabei durchdringt die Infrarotstrahlung die lichtdurchlässige Probe und wird dann an einer verspiegelten Fläche (meist bestehend aus Keramik oder einer Goldbeschichtung) reflektiert.

Es gibt unterschiedliche Typen an NIR-Spektrometern zur Messung einer Probe, deren grundsätzlicher Aufbau aus einer Strahlungsquelle, einem Wellenlängenselektor (mit Optik und Spektralapparat) und dem Detektor bestehen. Hauptsächlich unterscheiden sich die

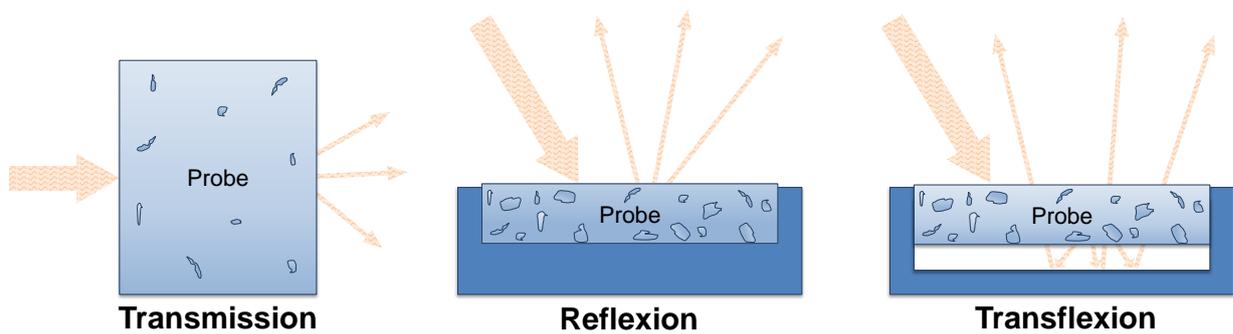


Abb. 1.6: Messmethoden in der NIR-Spektroskopie, basierend auf [101]

verschiedenen Formen der Spektrometer dabei in der Optik und dem Spektralapparat. Früher wurden insbesondere nicht-dispersive-IR-Photometer verwendet, bei denen keine variable Wellenlängenselektion möglich ist. Heute werden dispersive-IR-Spektrometer verwendet, die beispielsweise über einen Prismen- oder Gittermonochromator die polychromatische Mischstrahlung in einzelne Wellenlängen oder kleine Wellenlängenbereiche zerlegt. Die zur Zeit wohl am weitesten verbreitete Technik in der IR-Spektroskopie ist das Fourier-Transformations-IR-Spektrometer (FTIR-Spektrometer), das mit der spektralen Zerlegung über einen Interferometer eine wellenlängenabhängige Strahlungsmodulation ermöglicht [37, 43, 50, 57, 92].

Strahlungsquellen

Jedes Spektrometer benötigt eine Strahlungsquelle, wie beispielsweise einen thermischen Strahler, der kontinuierliche, elektromagnetische Strahlung im interessierenden Wellenlängenbereich mit möglichst hoher Intensität aussendet. Als Strahlungsquelle dient ein Planck'scher Strahler, ein schwarzer Körper, der die auftreffende elektromagnetische Strahlung jeder Wellenlänge absorbiert und die aufgenommene Energie als temperaturabhängiges Spektrum elektromagnetischer Strahlung wieder aussendet. Die so erzeugte Strahlung ist polychromatisch und setzt sich damit aus mehreren Wellenlängen zusammen. In neueren Geräten werden häufig um Keramikstäbchen gewickelte Heizwendel eingesetzt, die beispielsweise mit Aluminiumoxid oder Zinksilikat umgeben sind. Sie sind mechanisch sehr stabil und können fast wartungsfrei betrieben werden. Für NIR-Spektrometer werden Wolfram-Halogen-Lampen eingesetzt, die eine höhere Betriebstemperatur vertragen und damit eine höhere Strahlungsausbeute ermöglichen [37, 43, 50, 57].

Optik und Spektralapparat

Das optische System soll die ausgesandte Strahlung möglichst verlustfrei von der Strahlungsquelle zum Empfänger übertragen. Bei IR-Spektrometern wird hier eine Spiegeloptik angewandt, die in der Regel aus Glas mit einer aufgedampften Schicht aus Aluminium oder Gold besteht. Im Probenraum soll die zu untersuchende Probe je nach Probenart in einer Küvette oder einem anderen für die Probenart entsprechenden Behältnis im Strahlengang untergebracht sein. Bei dispersiven IR-Spektrometern ist der Probenraum vor dem

Monochromator platziert, um das von der Probe produzierte Streulicht über den nachgeschalteten Spektralapparat zu eliminieren. Beim FTIR-Spektrometer ist der Probenraum dem Interferometer angeschlossen und die emittierte Probenstrahlung gelangt unverändert zum Detektor.

Die Beurteilungskriterien für einen Spektralapparat sind sein Auflösungsvermögen, sein nutzbarer Spektralbereich und sein optischer Leitwert. Das Auflösungsvermögen ist der Abstand zwischen zwei benachbarten Absorptionsmaxima mit etwa gleicher Höhe, die durch ein Absorptionsminimum voneinander getrennt sind und dessen Transmission etwa 20% höher ist als die Bandenmaxima. Es gibt damit an, wie nahe nebeneinander zwei benachbarte Banden liegen dürfen, um sie noch als getrennte Signale darstellen zu können.

Mit der Abbildungsoptik wird die Strahlung von der Quelle über Teilungen, mehrmaliges Fokussieren, Umlenken, parallel-richten und erneutes Fokussieren zur Probe und schließlich zum Detektor geleitet. Die Ausführung und der Aufbau kann dabei sehr unterschiedlich sein. Manche dispersive Geräte und vor allem FTIR-Spektrometer sind als Einstrahlssysteme ausgeführt. Das bedeutet, die Proben- und die Referenzmessung werden zeitlich nacheinander durchgeführt. Anschließend wird aus den beiden Messungen der Quotient der Transmission

$$T = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (1.24)$$

von ausfallendem Strahlungsfluss (ϕ) zu einfallendem Strahlungsfluss (ϕ_0) gebildet. Die Transmission wird meist als Prozentwert angegeben und kann nach dem Lambert-beerschen Gesetz

$$A = -\lg T = -\lg \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \quad (1.25)$$

in die Extinktion A umgerechnet werden. Bei der Messung der Reflexion verwenden nahezu alle Instrumentenhersteller

$$A = -\lg \left(\frac{R}{R_0} \right) \quad (1.26)$$

mit R als Strahlungsintensität der reflektierten Strahlung und R_0 als Strahlungsintensität der Strahlungsquelle zur Berechnung der Extinktion. Durch die sequenziellen Einzelmessungen ist eine solche Vorgehensweise jedoch meist ziemlich zeitaufwändig. Eine Alternative zum Einstrahlssystem ist das Zweistrahlssystem, bei dem die IR-Strahlung der Strahlungsquelle in zwei Strahlenbündel geteilt wird, den Messstrahl oder Probenstrahl und den Referenzstrahl [37, 43, 50, 57, 67].

Mit der Entwicklung des Fourier-Transformations-IR-Spektrometers konnte die Messzeit erheblich reduziert werden. Die Grundidee des FTIR-Spektrometers ist die gleichzeitige Erfassung der Strahlung aller Wellenlängen. Es wird anstelle des Monochromators zur Auswahl der Wellenlänge ein Interferometer eingesetzt. Das Michelson-Interferometer setzt sich beispielsweise aus einem Strahlteiler, einem feststehenden und einem beweglichen Spiegel zusammen (Abb. 1.7). Zunächst wird die Strahlung über den Strahlteiler in zwei Strahlenbündel gleicher Intensität geteilt und jeweils auf den feststehenden und den beweglichen Spiegel geleitet. An den Spiegeln werden die Strahlenteile zurück zum Strahlteiler

geleitet, von wo sie über die Probe weiter zum Detektor geleitet werden. Der Weg vom Strahlenteiler zum Spiegel und wieder zurück zum Strahlenteiler wird auch als Interferometerarm bezeichnet, der für ein Strahlenbündel über den beweglichen Spiegel variiert werden kann. Auf dem Weg vom Strahlenteiler zur Probe und anschließend zum Detektor findet eine Überlagerung (Interferenz) der beiden Strahlenbündel statt. Je nach Stellung des beweglichen Spiegels kommt es daher zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz. Wird nun polychromatische Strahlung eingesetzt, ergibt sich ein komplexes Bild der Überlagerung aller Wellenlängen, das in einem Interferogramm mit der resultierenden Signalstärke in Abhängigkeit der Spiegelposition dokumentiert werden kann. Bei den Messungen wird der Spiegel nun mit konstanter Geschwindigkeit gleichförmig verstellt und der zeitabhängige Strahlungsfluss zum Detektor geleitet. Jeder Punkt im Interferogramm enthält damit verschlüsselte Informationen über alle Wellenlängen und die zugehörigen Intensitäten, die über die Fourier-Transformation decodiert werden können. Wie bei dem Einstrahlssystem wird eine Messung mit Probe und eine Referenzmessung ohne Probe durchgeführt [11, 37, 43, 50, 57, 92].

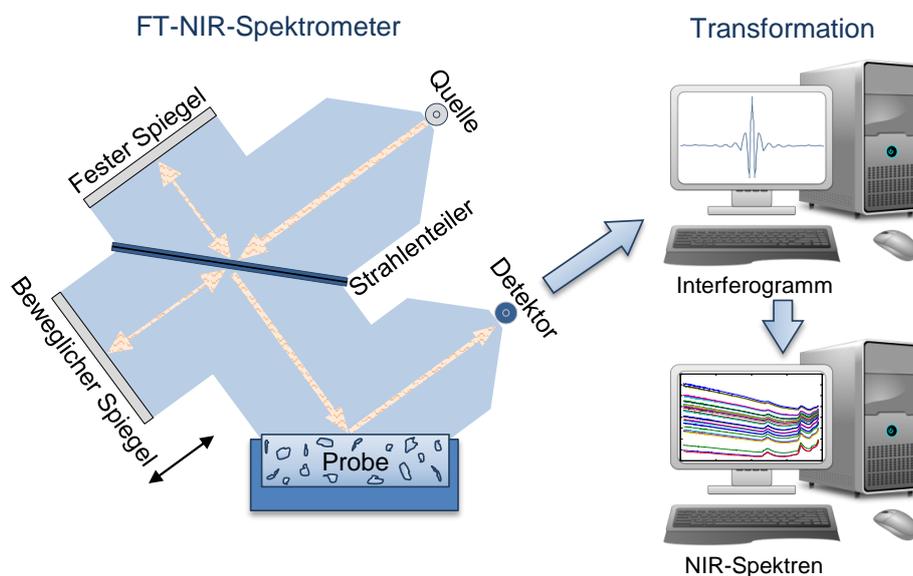


Abb. 1.7: Aufbau eines Michelson-Interferometers, basierend auf [11, 92, 98]

Detektoren

Der Detektor (Empfänger) wandelt das eintreffende optische Signal in ein messbares elektrisches Signal. Anschließend wird das elektrische Signal verstärkt und digitalisiert. Heute werden die Spektren auf dem Spektrometerrechner gespeichert und falls notwendig verarbeitet. Detektoren sollten möglichst eine hohe und konstante Empfindlichkeit über einen sehr großen Spektralbereich haben. Die Empfindlichkeit ist die Stärke der Änderung des elektrischen Signals bei Veränderung des optischen Signals. Außerdem sollte ein Detektor ein großes Signal-Rausch-Verhältnis mit möglichst direkter Proportionalität zwischen elektrischem und optischem Signal haben. Weiterhin sind auch die Ansprechzeit sowie die Zuverlässigkeit und Haltbarkeit von Bedeutung. Neben Bolometern, thermischen und

pneumatischen Detektoren werden mittlerweile zunehmend pyroelektrische Detektoren eingesetzt, die auf der Messung des elektrischen Signals einer spontanen elektrischen Polarisation beruhen. Werden ferroelektrische Kristalle oder Keramiken erwärmt, verändern sich die Abstände in den Kristallgittern und dadurch die Dipolmomente und die Polarisation. Es kann ein elektrisches Signal durch Ladungen auf der Oberfläche gemessen werden, das proportional zur Änderung der Temperatur und damit zur Änderung der Strahlungsleistung ist. Mit ihrer schnellen Ansprechzeit werden sie hauptsächlich in FTIR-Spektrometern angewandt [37, 43, 50, 57].

1.3 Offene Probleme

Die Überwachung und Regelung des Herstellungsprozesses von konventionellem Portlandzement erfolgt derzeit über Erfahrungswerte und die Betrachtung verschiedener Prozessparameter, wie beispielsweise der Klinkertemperatur. Eine Optimierung der Produktqualität über eine frühzeitige Online-Messung der Zusammensetzung ist im Produktionsprozess der konventionellen Zementherstellung meist nicht vorgesehen. Erst nach der Produktion werden für das Endprodukt Qualitätsanalysen und Festigkeitsbestimmungen durchgeführt. Mit nachträglichen Laboranalysen kann das Produkt vor der Vermarktung in die unterschiedlichen Güteklassen eingeteilt werden. Für das neu entwickelte Verfahren zur Herstellung des ressourcenschonenden Zementes Celitement sind jedoch kaum Erfahrungswerte vorhanden. Daher ist es notwendig, die Qualität der Produkte online während des Produktionsprozesses zu kontrollieren, um damit gegebenenfalls frühzeitig in den Prozess eingreifen zu können.

Für beide Prozesse, die konventionelle Zementherstellung und auch für den neu entwickelten Celitement-Prozess, sind bisher keine online-fähigen Messsysteme zur Überwachung der Produktqualität verfügbar. Eine schnellere, jedoch bisher nicht online-fähige, Messung der Zusammensetzung ist für die konventionelle Zementherstellung mittlerweile z. B. über die vollautomatisierte Röntgenbeugungsdiffraktometrie möglich. Allerdings werden auch hier Analysezeiten von mindestens 2 Stunden benötigt. Die Messergebnisse der Zusammensetzung können damit nicht direkt in die Regelung der Prozesse integriert werden. Die Anwendung der Röntgenbeugungsdiffraktometrie ist, durch den hohen Anteil amorpher Phasen sowie stärker schwankender Zusammensetzung und der damit verbundenen aufwändigeren Probenpräparation, im Celitement-Prozess nur teilweise und nicht automatisiert anwendbar. Ausschließlich die kristallinen Bestandteile und der Gesamtanteil des amorphen Materials im Produkt lassen sich über die Röntgenbeugungsdiffraktometrie quantifizieren. Die weitere Zusammensetzung lässt sich nur über noch aufwändigere Analyseverfahren, wie beispielsweise die thermogravimetrische Analyse, bestimmen. Dadurch wird eine rechtzeitige Veränderung der Prozesseinstellung zur Optimierung der Produktqualität oder Steigerung der Energieeffizienz technisch kaum realisierbar. Zur Beherrschung des Celitement-Prozesses wird daher ein Verfahren benötigt, das eine Online-Bestimmung der Produktqualität und dessen Integration in die Prozessüberwachung ermöglicht.

1.4 Ziele und Aufgaben

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein neues Konzept für ein online-fähiges Verfahren zur Bestimmung der Produktqualität für die kontinuierliche Qualitätskontrolle zu entwickeln und darauf aufbauend, Optimierungsstrategien zur Verbesserung des Verfahrensablaufs und der Produktqualität im Celitement-Prozess zu erarbeiten. Die Basis für das neue online-fähige Messsystem soll dabei die Nahinfrarot-Spektroskopie bilden. Das neu entwickelte Verfahren soll in der Celitement-Pilotanlage integriert und validiert werden.

Weiter sollen zum einen die neuen Messinformationen für ein besseres Prozessverständnis und die Optimierung der verfahrenstechnischen Teilprozesse und der dazu eingesetzten Anlagen genutzt werden. Zum anderen soll das neue online-fähige Verfahren zur Bestimmung der Produktqualität für die direkte Überwachung und Regelung der Teilprozesse, wie z. B. die Trocknung und das Reaktionsmahlen, im laufenden Betrieb genutzt werden, um die Produktqualität und die Energieeffizienz im Celitement-Prozess zu erhöhen.

Daraus ergeben sich für die Arbeit folgende Teilziele:

- Die Identifikation von Qualitätsmerkmalen für Celitement, die sich über verschiedene zurzeit verfügbare Messverfahren im Labor und den daraus resultierenden Messgrößen ableiten lassen.
- Die Auswahl der Kenngrößen und ihrer Bereiche zur Beschreibung der Produktqualität des Celitements und dessen Zwischenprodukte über ausgewählte Qualitätsmerkmale.
- Die Entwicklung eines neuen Verfahrens für die Berechnung von Kalibriermodellen, die eine direkte Bestimmung der entwickelten Kenngrößen aus gemessenen Nahinfrarot-Spektren ermöglichen.
- Die Berechnung und Validierung verschiedener Kalibriermodelle für ausgewählte Kenngrößen verschiedener Zwischenprodukte und Varianten des Celitements.
- Die Entwicklung eines Algorithmus zur Berechnung von Transformationsmodellen, mit deren Hilfe die Kalibriermodelle eines Labormessgerätes auf ein online-fähiges in der Pilotanlage integriertes Messgerät übertragen werden können.
- Die softwaretechnische Realisierung der Algorithmen und die Implementierung der Kalibriermodelle für das online-fähige in der Pilotanlage integrierte Nahinfrarot-Spektrometer.
- Die experimentelle Betrachtung unterschiedlicher Prozesszustände des Trocknungs- und Mahlvorgangs mit Hilfe des neu entwickelten Messverfahrens.
- Die Entwicklung eines Regelungskonzeptes auf der Basis der neuen online-verfügbaren Messinformationen für den Reaktionsmahlprozess.
- Die Ableitung von Aussagen zur Leistungsfähigkeit des neuen Konzeptes.

Für die Realisierung der genannten Ziele wird in Kapitel 2 das neue Konzept zur Online-Messung von Qualitätsmerkmalen im Celitement-Prozess auf Basis der Nahinfrarot-Spektroskopie vorgestellt. Dazu wird ein neuer Algorithmus zur Berechnung optimaler Kalibriermodelle für verschiedene Qualitätsmerkmale entwickelt und softwaretechnisch für ein online-fähiges Nahinfrarot-Spektrometer umgesetzt. Zusätzlich wird für eine kontinuierliche Aktualisierung der Kalibriermodelle, über beständige Überprüfungen mit Labormessungen, ein Verfahren zur Transformation der Kalibriermodelle von Labor-Nahinfrarot-Spektren (gemessen mit einer Labor-Messsonde) in Online-Nahinfrarot-Spektren (gemessen mit einem online-fähigen Nahinfrarot-Spektrometer) entwickelt und integriert.

Kapitel 3 beschäftigt sich mit der Anwendung des entwickelten Konzeptes auf die Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess. Es umfasst die Identifikation von Qualitätsmerkmalen und Entwicklung neuer Kenngrößen zur Beschreibung der Produktqualität von Celitement sowie die Implementierung der entwickelten Algorithmen und die Integration der Kalibriermodelle im online-fähigen Messsystem.

Mit Hilfe der in Kapitel 4 dargestellten experimentellen Betrachtung unterschiedlicher Prozesszustände werden einerseits die ausgewählten Qualitätskenngrößen und andererseits die Algorithmen zur Berechnung der Kalibriermodelle und Transformationsmodelle validiert und Erfahrungswerte zu den Teilprozessen gewonnen.

Darauf aufbauend wird in Kapitel 5 beispielhaft ein Regelungskonzept für den Teilprozess der Reaktionsmahlung unter Verwendung der neuen online-bestimmbaren Kenngrößen dargestellt. Abb. 1.8 zeigt schematisch den Aufbau der Arbeit mit den entsprechenden Teilzielen.

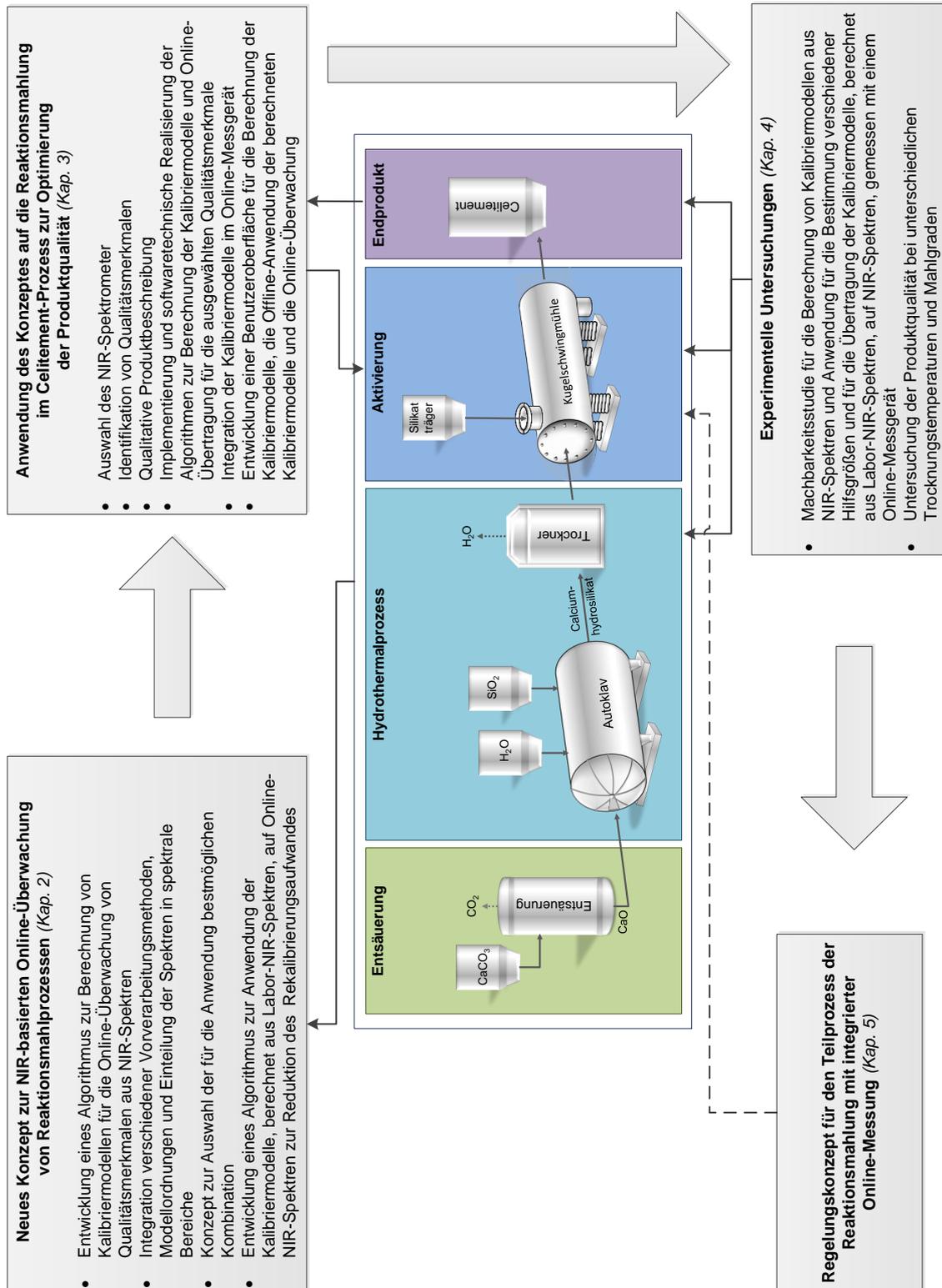


Abb. 1.8: Übersicht des Gesamtkonzeptes zur Optimierung der Produktqualität von Celiment

2 Neues Konzept zur NIR-basierten Online-Überwachung von Reaktionsmahlprozessen

Zur Verbesserung der Prozessüberwachung von Reaktionsmahlprozessen wie beispielsweise im neu entwickelten Celitement-Prozess und zur Optimierung der Produktqualität wird ein Verfahren benötigt, das eine Online-Bestimmung der Produktqualität im Prozess erlaubt. Anders als bei der konventionellen Zementherstellung ist es hier nicht möglich, die Prozessüberwachung und -regelung auf Erfahrungswerten aufzubauen. Gleichzeitig sind die Qualitätsanalysen im Labor sehr zeit- und arbeitsaufwändig, sodass sie nicht zur Überwachung des Prozesszustandes, sondern nur zur nachgeschalteten Kontrolle der Produkte dienen können. Es soll daher später möglich sein, Qualitätsmerkmale online während des Produktionsprozesses messen zu können, um darauf basierend den Prozesszustand besser bewerten und gegebenenfalls die Prozesseinstellungen korrigieren zu können.

2.1 Übersicht

2.1.1 Aufbau des Messsystems am Beispiel der Celitement-Pilotanlage

Die Grundidee zur Realisierung der Online-Bestimmung der Produktqualität basiert auf der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIR-Spektroskopie). Dabei sollen aus den im Gesamtprozess an unterschiedlichen Stellen gemessenen NIR-Spektren verschiedene Qualitätsmerkmale schnell und einfach bestimmt und daraus Entscheidungen zur Prozesseinstellung getroffen werden können (Abb. 2.1). In Abb. 2.1 ist zunächst exemplarisch ein Teilprozess dargestellt. Für den Teilprozess werden mit Hilfe eines Online-NIR-Spektrometers NIR-Spektren aufgenommen, aus denen anschließend mit Hilfe einer geeigneten Verarbeitung verschiedene Qualitätsmerkmale bestimmt werden. Die Qualitätsmerkmale können dann in die Prozessregelung zur optimierten Einstellung der Stellgrößen integriert werden. Das gezeigte Beispiel kann nun, wie in Abb. 2.1 unten dargestellt, auf den gesamten Prozess ausgeweitet werden. Mit mehreren NIR-Spektrometer-Sonden werden für die verschiedenen Teilprozesse, also zwischen Entsäuerung und Hydrothermalprozess, nach dem Autoklaven, nach der Trocknung sowie nach der Reaktionsmahlung, Messungen der Qualitätsmerkmale mittels NIR-Spektroskopie durchgeführt. Hieraus lassen sich über verschiedene Kalibriermodelle wiederum Qualitätsmerkmale bestimmen, die eine Aussage über die Produktqualität erlauben und mit der Integration in die Prozessregelung die Optimierung der Produktqualität ermöglichen. Teilweise können dazu auch Informationen aus dem jeweils vorhergegangenen Prozessschritt nützlich sein, um den Prozessfortschritt der Teilprozesse bewerten und vergleichen zu können.

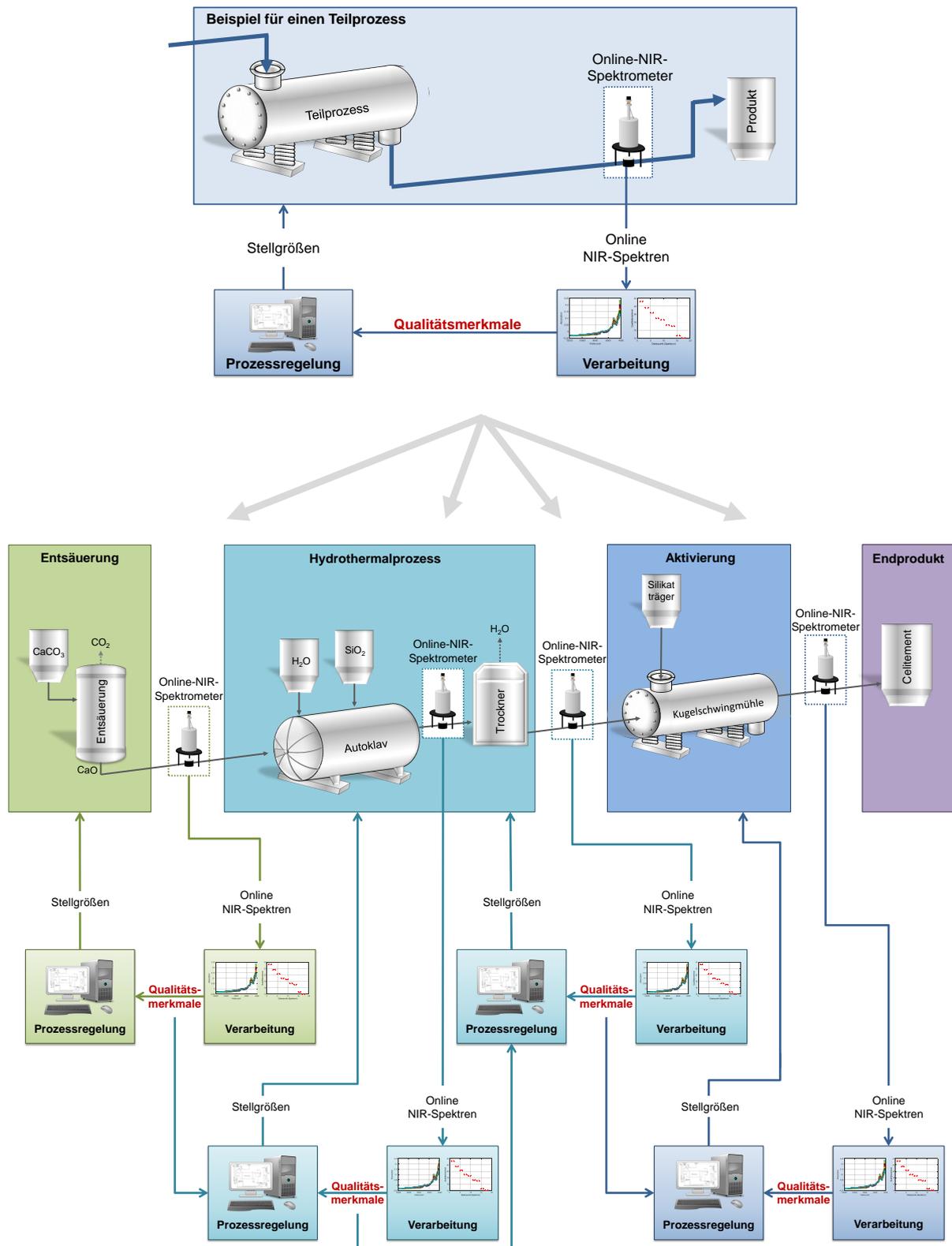


Abb. 2.1: Aufbau zur Online-Bestimmung der Produktqualität mit NIR-Spektroskopie und der Integration in den Celiment-Prozess (rot: aus NIR-Spektren berechnete Qualitätsmerkmale)

Die NIR-Spektroskopie ist ein, überwiegend in der Pharmazie und Lebensmittelindustrie, zunehmend eingesetztes Messverfahren für die schnelle Bestimmung chemischer und physikalischer Messgrößen. Der Vorteil besteht in der Möglichkeit zur sehr schnellen und teilweise auch kontaktlosen Messung verschiedener Qualitätsmerkmale. Dabei wird die Transmission (überwiegend bei Flüssigkeiten) oder Reflexion (überwiegend bei Feststoffen) einer Probe von NIR-Strahlung für verschiedene Wellenlängen gemessen. Mittels chemometrischer Verfahren können aus den gemessenen NIR-Spektren direkt Informationen zu den chemischen oder physikalischen Merkmalen bestimmt werden.

2.1.2 Aufbau der Datenverarbeitung

Die Berechnung der Qualitätsmerkmale aus den NIR-Spektren erfolgt über ein Kalibriermodell, das aus einem Kalibrierdatensatz mit Hilfe chemometrischer Methoden entwickelt wird. Abb. 2.2 präsentiert die Übersicht des gesamten Konzeptes zur Online-Bestimmung der Produktqualität mit NIR-Spektroskopie über Kalibriermodelle und die Integration in die Reaktionsmahlung. Zunächst werden für verschiedene Proben die NIR-Spektren mit einer Labor-Messsonde und einer Online-Messsonde bestimmt und zugehörig die Qualitätsmerkmale mittels Thermogravimetrieanalyse, Röntgenbeugungsdiffraktometrie und Festigkeitsanalyse gemessen. Aufbauend auf den ermittelten Messgrößen wird für jedes Qualitätsmerkmal zugehörig ein Kalibriermodell und ein Transformationsmodell berechnet. Mit Hilfe der berechneten Modelle können anschließend direkt aus den Labor-NIR-Spektren oder aus den Online-NIR-Spektren die Qualitätsmerkmale für neue Proben berechnet und zur Optimierung der Produktqualität in die Prozessregelung integriert werden. In regelmäßigen Abständen müssen die Kalibriermodelle und Transformationsmodelle für die jeweiligen Qualitätsparameter überprüft werden. Für die Validierung werden neue Proben aus dem Prozess entnommen und die Qualitätsparameter im Labor gemessen. Anschließend werden die gemessenen Werte der Qualitätsparameter mit den über die NIR-Spektren unter Anwendung der Kalibrier- und Transformationsmodelle berechneten Werte verglichen. Treten dabei signifikante Abweichungen zwischen den gemessenen und berechneten Werten auf, ist es notwendig, die Kalibriermodelle und Transformationsmodelle neu zu berechnen.

Um ein solches Kalibriermodell zu bestimmen, das es erlaubt Qualitätsmerkmale aus gemessenen NIR-Spektren zu berechnen, werden Kalibrierdatensätze benötigt. Die Kalibrierdatensätze müssen aus möglichst vielen Proben mit einerseits den verschiedenen chemischen oder physikalischen Qualitätsmerkmalen und andererseits mit den NIR-Spektren aufgebaut sein. Zusätzlich wird ein Datensatz mit NIR-Spektren einer Labor-Messsonde und NIR-Spektren eines kontaktlosen Messkopfs, der sich einfacher im Prozessablauf integrieren lässt, aufgenommen. Mit den unterschiedlich aufgenommenen NIR-Spektren soll später die Anwendung des gleichen Kalibriermodells für NIR-Messungen im Labor und an der Anlage sowie die kontinuierliche Erweiterung des Kalibrierdatensatzes auch im laufenden Prozess ermöglicht werden.

Auf Grund der unterschiedlichen Ergebnisse der NIR-Spektren bei der Verwendung unterschiedlicher Messsonden kann hier keine direkte Übertragung des Kalibriermodells

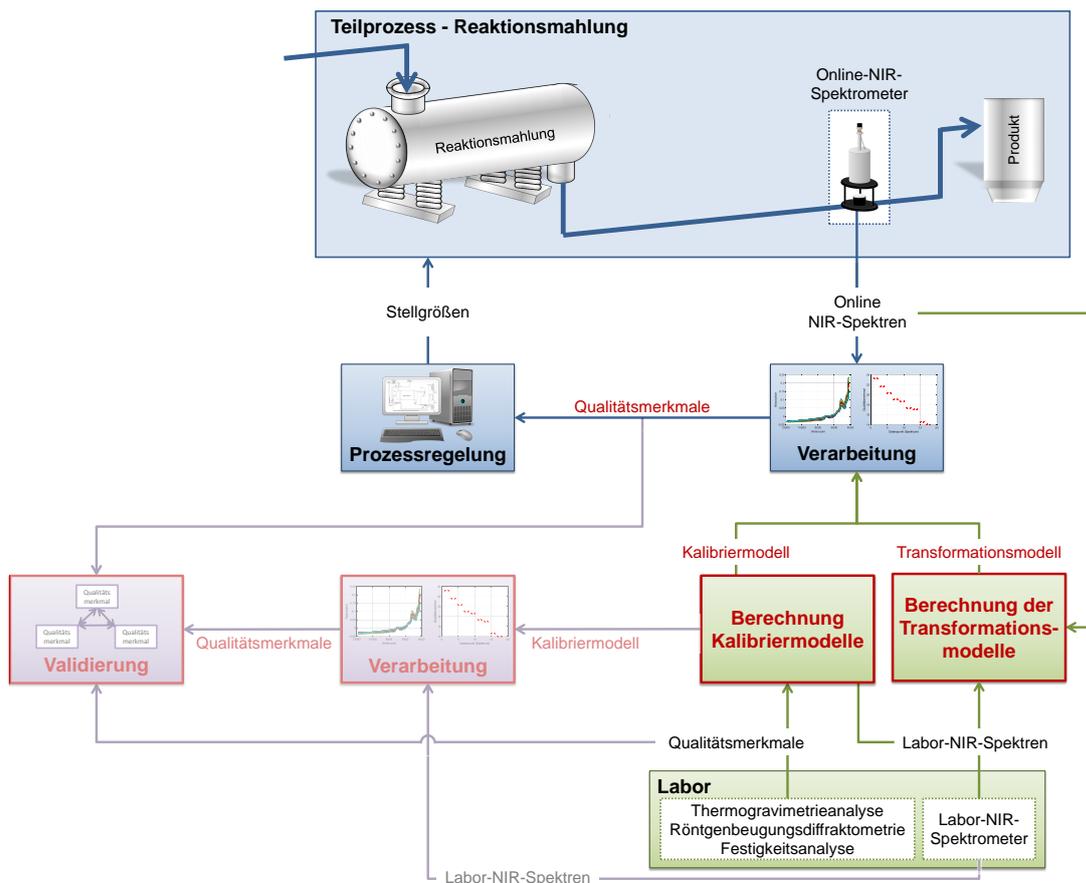


Abb. 2.2: Aufbau zur Online-Überwachung der Produktqualität mit NIR-Spektroskopie im Reaktionsmahlprozess über Kalibrier- und Transformationsmodelle (rot: neues Konzept zur Bestimmung der Qualitätsmerkmale aus NIR-Spektren)

erfolgen. Eine Übertragung der Kalibriermodelle soll mit Hilfe von Transformationsmodellen ermöglicht werden. Vorteil dabei ist die Möglichkeit zur Neuberechnung der Kalibriermodelle auch für die Online-Spektren ohne dafür den Prozess zur Aufnahme neuer Kalibrierdaten unterbrechen zu müssen. Sind für die Aktualisierung des Kalibriermodells im Labor weitere Proben auf ihre Qualitätsmerkmale und NIR-Spektren analysiert worden, können die zusätzlichen Daten im Kalibrierdatensatz und damit in das Kalibriermodell integriert werden, ohne den Prozess zur Messung der NIR-Spektren mit der Online-Messsonde zu unterbrechen. Das Transformationsmodell wird aus einem Datensatz mit den Qualitätsmerkmalen, den NIR-Spektren des Labormessgerätes und des Online-Messgerätes berechnet. Anschließend kann unter zusätzlicher Anwendung des Transformationsmodells aus den Online-NIR-Spektren und dem Kalibriermodell der Labor-NIR-Spektren die Qualitätsmerkmale berechnet werden. Für die Vorgehensweise gibt es zwei Ansätze, aus denen im Anschluss individuell für jedes Qualitätsmerkmal die jeweils bessere Variante ausgewählt wird. Die Berechnung des Transformationsmodells kann dabei entweder

- für die NIR-Spektren oder

- für das berechnete Qualitätsmerkmal

erfolgen. Beim Spektren-Transformationsmodell werden die Online-NIR-Spektren in virtuelle Labor-NIR-Spektren transformiert und anschließend das Kalibriermodell zur Berechnung der Qualitätsmerkmale angewandt. Bei der anderen Variante wird das Kalibriermodell der Labor-NIR-Spektren direkt auf die Online-NIR-Spektren angewandt und ein virtuelles Qualitätsmerkmal berechnet, das anschließend mit Hilfe des Zielgrößen-Transformationsmodells angepasst wird. Die angewandten Kalibriermodelle und Transformationsmodelle lassen sich anhand von Stichproben, für die die konventionellen Laboruntersuchungen durchgeführt werden, über den Vergleich der unterschiedlich gemessenen Qualitätsmerkmale kontinuierlich überprüfen und validieren.

In den folgenden Abschnitten werden die chemometrischen Verfahren des neuen Algorithmus zur Berechnung und Auswahl des optimalen Kalibriermodells für die Berechnung von Qualitätsmerkmalen aus NIR-Spektren sowie der neu entwickelte Algorithmus zur Berechnung und Anwendung des Transformationsmodells für die Spektren bzw. die Zielgröße vorgestellt.

2.2 Neuartiges Verfahren zur Bestimmung des optimalen Kalibriermodells

Über Kalibriermodelle sollen später die Qualitätsmerkmale im laufenden Prozess direkt über die gemessenen NIR-Spektren berechnet werden. Das Verfahren zur Berechnung der Kalibriermodelle wird basierend auf der Partial-Least-Squares-Regressionen (PLSR) aufgebaut, einer in der chemometrischen Auswertung spektroskopischer Daten häufig angewandten Methode (Abschnitt 2.2.1). Für eine Optimierung der Berechnung und der Auswahl des Kalibriermodells werden zusätzlich verschiedene Vorverarbeitungsmethoden eingeführt und in verschiedenen Kombinationen angewandt und bewertet.

In Abb. 2.3 ist eine Übersicht des Algorithmus zur Bestimmung des für das jeweilige Qualitätsmerkmal zweckmäßigen Kalibriermodells vereinfacht dargestellt. Zunächst werden die verschiedenen möglichen Kombinationen von Vorverarbeitungsschritten der spektralen Daten durchgeführt. Die dabei verwendeten Methoden der Datenvorverarbeitung werden in Abschnitt 2.2.2 beschrieben. Neben der direkten Datenvorverarbeitung der NIR-Spektren werden die Spektren in spektrale Bereiche eingeteilt und alle möglichen Kombinationen der spektralen Bereiche durch Ein- und Ausblenden getestet (Abschnitt 2.2.4). Dabei werden für jede im Algorithmus integrierte Kombination der Datenvorverarbeitungsschritte die Kalibriermodelle für alle möglichen Kombinationen der spektralen Bereiche berechnet. Darüber hinaus wird für jede Kombination der Datenvorverarbeitung und Kombination der spektralen Bereiche, das Kalibriermodell für alle Modellordnungen bis zur ausgewählten maximalen Modellordnung bestimmt. Daraus resultiert natürlich bei einer Einteilung der Spektren in viele kleine spektrale Bereiche, der Auswahl einer hohen maximalen Modellordnung oder der Integration vieler unterschiedlicher Kombinationen der Datenvorverarbeitung eine lange Rechenzeit für die Bestimmung aller Kalibriermodelle. Bei der späteren Anwendung des

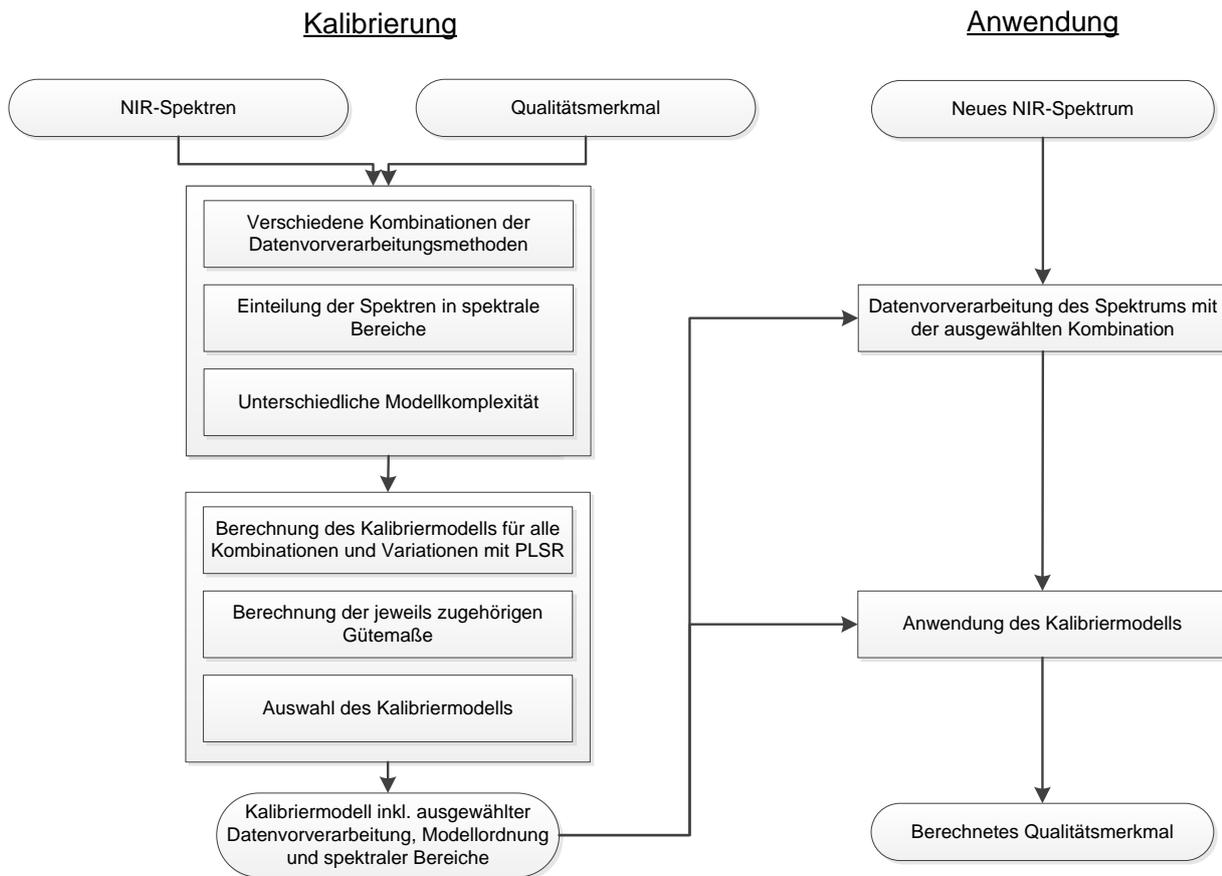


Abb. 2.3: Übersicht des Algorithmus zur Bestimmung und Anwendung des Kalibriermodells für die Berechnung von Qualitätsmerkmalen aus NIR-Spektren

ausgewählten Kalibriermodells ist der Einfluss allerdings nicht mehr relevant. Alle Kalibriermodelle werden über die Kreuz-Validierung (Abschnitt 2.2.5) und die Berechnung der in Abschnitt 2.2.6 beschriebenen Gütekriterien bewertet. Unter allen Modellen wird schließlich auf Basis des ausgewählten Gütekriteriums die Kombinationen für das Kalibriermodell nach der in Abschnitt 2.2.7 ausgeführten Methode ausgewählt.

Anschließend kann das ausgewählte Kalibriermodell auf ein neues Spektrum angewandt werden. Dazu wird das NIR-Spektrum zunächst entsprechend der ausgewählten zweckmäßigen Datenvorverarbeitung angepasst, bevor das Kalibriermodell, das auch die Information der Modellkomplexität und der ausgewählten spektralen Bereiche enthält, auf das NIR-Spektrum angewandt und so das gesuchte Qualitätsmerkmal berechnet werden kann.

2.2.1 Spektroskopische Chemometrie - Multivariate Datenanalyse mit Partial-Least-Squares-Regression

Die multivariate Datenanalyse zur Auswertung großer Datenmengen ist ein wichtiges Gebiet der Chemometrie. Bei Messungen mit großen Datensätzen, wie bei der NIR-Spektroskopie,

kann die Datenanalyse mit einem hohen Aufwand verbunden sein. Ziel ist es, mit Hilfe mathematischer Algorithmen, die interessanten Informationen zu extrahieren und für die Interpretation in einem erklärbaren wissenschaftlichen Modell darzustellen. Für die multivariate Datenanalyse gibt es verschiedene Methoden [59, 69] wie beispielsweise die Hauptkomponentenanalyse (PCA) [59, 65, 68, 100] oder die Partial-Least-Squares-Regression (PLSR) [36, 59, 68, 120]. Im Rahmen der Arbeit wird sich zur Analyse der NIR-Spektren von Celitement-Proben aus der Reaktionsmahlung auf das Verfahren der Partial-Least-Squares-Regression als Methode der multivariaten Datenanalyse konzentriert. Anschließend wird auf das ausgewählte Validierungsverfahren und geeignete Gütemaße zur Bewertung der Kalibriermodelle sowie auf mögliche Datenvorverarbeitungsverfahren eingegangen.

Grundsätzliches Ziel ist es, auf der Basis eines Kalibrierdatensatzes mit N Spektren der Länge M : $\mathbf{X}_K \in \mathbb{R}^{N \times M}$ und einem Zielgrößenvektor $\mathbf{y}_K \in \mathbb{R}^N$, ein Kalibriermodell zu ermitteln, das es erlaubt, anhand eines später gemessenen Spektrums $\mathbf{x}_m \in \mathbb{R}^M$, eine Schätzung \hat{y} zu berechnen. Hierzu wird ein linearer Modellansatz der Form [59, 68, 89]

$$\mathbf{y}_K = \mathbf{X}_K \mathbf{b}_1 + \mathbf{1}_N b_0 + \mathbf{e} \quad \mathbf{e} \sim \mathcal{N}(\mathbf{0}_N; \sigma^2 \mathbf{I}_N) \quad (2.1)$$

gewählt. Dabei repräsentieren \mathbf{b}_1 und b_0 das Kalibriermodell, das durch die Least-Squares-Minimierung

$$\left\| \begin{bmatrix} \mathbf{1}_N & \mathbf{X}_K \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ \mathbf{b}_1 \end{bmatrix} - \mathbf{y}_K \right\|_2^2 \rightarrow \min_{b_0, \mathbf{b}_1} \quad (2.2)$$

ermittelt werden soll. Es lässt sich zeigen, dass sich das Problem in

$$\|\mathbf{X}\mathbf{b} - \mathbf{y}\|_2^2 \rightarrow \min_{\mathbf{b}} \quad (2.3)$$

überführen lässt, wobei $\mathbf{X} = \mathbf{X}_K - \mathbf{1}_N \bar{\mathbf{x}}_K$ die spaltenzentrierten Kalibrierdaten mit dem Vektor der Spaltenmittelwerte $\bar{\mathbf{x}}_K$ und $\mathbf{y} = \mathbf{y}_K - \mathbf{1}_N \bar{y}_K$ den spaltenzentrierten Zielgrößenvektor mit dem Zielgrößenmittelwert \bar{y}_K bezeichnet. Die Spaltenzentrierung der Spektren ist eine obligatorische Datenvorverarbeitungsmethode und muss demnach immer erfolgen. Es können aber noch weitere optionale Datenvorverarbeitungsmethoden integriert werden, die ebenfalls vor der Berechnung des Kalibriermodells durchgeführt werden. Das Kalibriermodell besteht demnach aus dem Kalibriervektor \mathbf{b} , dem Mittelwertspektrum $\bar{\mathbf{x}}_K$, dem Mittelwert der Zielgröße \bar{y}_K und den Parametern der zusätzlichen optionalen Datenvorverarbeitungsmethoden (wvv).

Nach der Bestimmung und Validierung des Kalibriermodells kann es zur Vorhersage der Zielgröße von neuen Daten mit

$$\hat{y} = \mathbf{x}_z \mathbf{b} + \bar{y}_K \quad (2.4)$$

bzw.

$$\hat{y} = \mathbf{x}_{z+wvv} \mathbf{b} + \bar{y}_K \quad (2.5)$$

für das zentrierte NIR-Spektrum

$$\mathbf{x}_z = \mathbf{x}_m - \bar{\mathbf{x}}_K \quad (2.6)$$

und gegebenenfalls für das zusätzlich mit weiteren optionalen Datenvorverarbeitungsmethoden vorverarbeitete NIR-Spektrum

$$\mathbf{x}_{z,wvv} = f_{wvv}(\mathbf{x}_z) \quad (2.7)$$

angewandt werden. Dabei müssen alle Datenvorverarbeitungsschritte, die für den Kalibrierdatensatz vorgenommen wurden, bei dem neuen Datensatz vor der Anwendung des Modells analog durchgeführt werden. Gleiches gilt für die Zielgröße im Anschluss an die Anwendung des Modells.

Least-Squares-Regression

Nach dem Least-Squares-Verfahren soll Gleichung (2.3) nun so nach dem Vektor \mathbf{b} aufgelöst werden, dass die Fehlerquadratsumme minimal wird. Das Least-Squares-Ergebnis [59, 68]

$$\mathbf{b}_{LS} = (\mathbf{X}^T \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (2.8)$$

zeigt, dass die Lösung der Gleichung nur dann möglich ist, wenn der Datensatz \mathbf{X} vollen Spaltenrang besitzt. Da in den hier vorliegenden Kalibrierdatensätzen die Spektren deutlich mehr Merkmale M besitzen, als Proben N durchgeführt werden können, scheidet das direkte Least-Squares-Verfahren als Lösungsmöglichkeit aus. Eine Möglichkeit, dennoch eine Lösung zu erhalten, ist die Reduktion der Dimension von \mathbf{X} auf eine Ordnung $a \leq N$ mittels einer geeigneten Wichtungsmatrix $\mathbf{W} \in \mathbb{R}^{M \times a}$ gemäß $\mathbf{T} = \mathbf{X}\mathbf{W}$, wobei \mathbf{T} vollen Spaltenrang besitzt. Mit den reduzierten Daten lässt sich dann ein neues Least-Squares-Problem

$$\|\mathbf{X}\mathbf{W}\tilde{\mathbf{b}} - \mathbf{y}\|_2^2 \rightarrow \min_{\tilde{\mathbf{b}}} \quad (2.9)$$

formulieren, das die Lösung

$$\tilde{\mathbf{b}} = (\mathbf{W}^T \mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{W})^{-1} \mathbf{W}^T \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (2.10)$$

besitzt. Aus den Gleichungen (2.3) und (2.9) ist ersichtlich, dass

$$\mathbf{b} = \mathbf{W}\tilde{\mathbf{b}} \quad (2.11)$$

gilt. Damit ergibt sich die Gesamtlösung

$$\mathbf{b} = \mathbf{W} (\mathbf{W}^T \mathbf{X}^T \mathbf{X} \mathbf{W})^{-1} \mathbf{W}^T \mathbf{X}^T \mathbf{y} \quad (2.12)$$

für das Kalibriermodell.

Es existieren verschiedene Ansätze zur Ermittlung der Wichtungsmatrix \mathbf{W} [39, 58–60, 68, 89]. Das bekannteste Verfahren ist die iterative Partial-Least-Squares-Regression.

Partial-Least-Squares-Regression

Die Partial-Least-Squares-Regression ist in der Chemometrie ein häufig angewandtes Verfahren. Grundsätzlich muss zwischen zwei verschiedenen Ansätzen, bezeichnet als PLS1 und PLS2, unterschieden werden. PLS1 basiert auf einer univariaten Zielgröße und PLS2 auf der Berechnung eines Modells für gleichzeitig mehrere Zielgrößen. Die Ergebnisse sind für die Einzelberechnungen der Zielgrößen in den meisten Fällen jedoch genauer als mit einem gemeinsamen Modell. In der Literatur wird überwiegend ein iterativer Algorithmus der PLSR angewandt, aber auch eine nicht-iterative Berechnung über die Krylov-Matrix ist theoretisch möglich [89].

Bei der Bestimmung des Kalibriermodells wird hier die PLS1 mit einem iterativen Algorithmus angewandt. Es wird von den vorverarbeiteten Daten ausgegangen, die nach dem Modell in Gleichung (2.1) in einem linearen Verhältnis zueinander stehen sollen. Über die PLSR soll eine geeignete Wichtungsmatrix \mathbf{W} und gemäß Gleichung (2.12) der Vektor \mathbf{b} bestimmt werden, mit dem der Zusammenhang beschrieben und auf neue Daten übertragen werden kann.

Wie bereits erwähnt, erfolgt bei der PLSR eine Dimensionsreduktion der Kalibrierdaten durch $\mathbf{T} = \mathbf{X}\mathbf{W}$. Dabei wird die Information in der Matrix \mathbf{X} mit der Dimension M auf die so genannte Scores-Matrix \mathbf{T} mit der Dimension a reduziert. Grundidee der PLSR ist es, dabei in \mathbf{T} möglichst viel Information sowohl über die Datenmatrix \mathbf{X} als auch über die Zielgröße \mathbf{y} zu bewahren. Mit $\hat{\mathbf{X}} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T$ lässt sich der in der Scores-Matrix \mathbf{T} bewahrte Anteil $\hat{\mathbf{X}}$ von \mathbf{X} und mit $\hat{\mathbf{y}} = \mathbf{T}\mathbf{q}$ der in \mathbf{T} bewahrte Anteil $\hat{\mathbf{y}}$ von \mathbf{y} rekonstruieren (vgl. Abb. 2.4). \mathbf{P} und \mathbf{q} werden dabei als Loadings-Matrix bzw. Loadings-Vektor bezeichnet. Sie stellen die bestmögliche Rekonstruktion von \mathbf{X} und \mathbf{y} auf der Basis von \mathbf{T} , entsprechend der Minimierung der Residuen \mathbf{X}_R und \mathbf{y}_R im Least-Squares-Sinne, dar.

Beim PLS-Algorithmus wird in jeder Iteration i eine Spalte \mathbf{t}_i (latent vector) der Scores-Matrix \mathbf{T} berechnet. Danach wird geprüft, welche Anteile von \mathbf{X} und \mathbf{y} durch \mathbf{t}_i mittels $\mathbf{t}_i\mathbf{p}_i^T$ und $\mathbf{t}_i\mathbf{q}_i$ rekonstruiert werden können. In der nächsten Iteration $i + 1$ werden nun anstelle von \mathbf{X} und \mathbf{y} nur noch die nicht durch \mathbf{t}_1 bis \mathbf{t}_i rekonstruierbaren Anteile betrachtet. Im Algorithmus werden daher in jedem Schritt jeweils nur die Residuen $\mathbf{X}_{R,i}$ und $\mathbf{y}_{R,i}$ aus dem voran gegangenen Schritt betrachtet, die für den ersten Schritt mit $\mathbf{X}_{R,1} = \mathbf{X}$ und $\mathbf{y}_{R,1} = \mathbf{y}$ initialisiert werden. Für die Berechnung des Regressionskoeffizienten werden die folgenden fünf Schritte iterativ a -mal durchgeführt (Index $i = 1 \dots a$), wobei a die gewünschte Anzahl an PLS-Komponenten (Modellordnung) bezeichnet [59].

1. Gesucht ist der Wichtungsvektor \mathbf{w}_i , für den die empirische Kovarianz zwischen $\mathbf{y}_{R,i}$ und $\mathbf{t}_i = \mathbf{X}_{R,i}\mathbf{w}_i$ unter der Voraussetzung $\mathbf{w}_i^T\mathbf{w}_i = 1$ maximal wird. Er lässt sich über

$$\mathbf{w}_i = \frac{\mathbf{X}_{R,i}^T\mathbf{y}_{R,i}}{\sqrt{(\mathbf{X}_{R,i}^T\mathbf{y}_{R,i})(\mathbf{X}_{R,i}^T\mathbf{y}_{R,i})^T}} \quad (2.13)$$

berechnen.

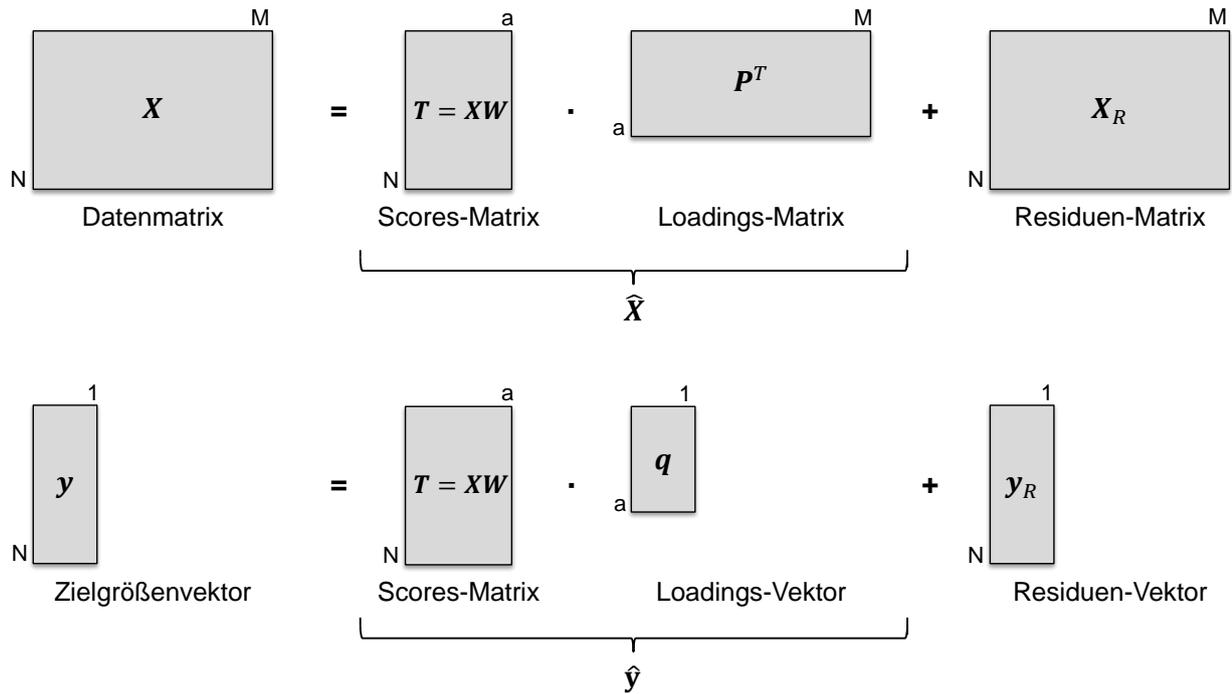


Abb. 2.4: Matrizenaufteilung bei der PLSR, basierend auf [59, 81]

2. Die Scores-Vektoren \mathbf{t}_i bilden sich gemäß

$$\mathbf{t}_i = \mathbf{X}_{R,i} \mathbf{w}_i \quad (2.14)$$

aus den effektiven Wichtungsvektoren \mathbf{w}_i und der Datenmatrix beziehungsweise den jeweiligen Residuen der Datenmatrixschätzung des vorhergehenden Iterationsschrittes.

3. Wie in Abb. 2.4 dargestellt, soll $\mathbf{X}_{R,i}$ über den Scores-Vektor \mathbf{t}_i und den Loadings-Vektor \mathbf{p}_i (spektrale Loadings) beschrieben werden. Der gesuchte Loading-Vektor \mathbf{p}_i , der die Fehlerquadratsumme

$$\|\mathbf{t}_i \mathbf{p}_i^T - \mathbf{X}_{R,i}\|_2^2 \rightarrow \min_{\mathbf{p}_i} \quad (2.15)$$

minimiert, lässt sich mit

$$\mathbf{p}_i = \frac{\mathbf{X}_{R,i}^T \mathbf{t}_i}{(\mathbf{t}_i^T \mathbf{t}_i)} \quad (2.16)$$

berechnen. Damit kann der durch \mathbf{t}_i rekonstruierbare Teil von $\mathbf{X}_{R,i}$ mit

$$\hat{\mathbf{X}}_{R,i} = \mathbf{t}_i \mathbf{p}_i^T \quad (2.17)$$

bestimmt werden.

4. Mit Hilfe des i -ten Elements des Loadings-Vektors q_i soll $\mathbf{y}_{R,i}$ durch $\mathbf{t}_i q_i$ dargestellt werden. Das gesuchte i -te Element des Loadings-Vektor q_i , das die Fehlerquadratsumme

$$\|\mathbf{y}_{R,i} - \mathbf{t}_i q_i\|_2^2 \rightarrow \min_{q_i} \quad (2.18)$$

minimiert, lässt sich mit

$$q_i = \frac{\mathbf{t}_i^T \mathbf{y}_{R,i}}{(\mathbf{t}_i^T \mathbf{t}_i)} \quad (2.19)$$

berechnen. Damit kann der durch \mathbf{t}_i rekonstruierbare Teil von $\mathbf{y}_{R,i}$ mit

$$\hat{\mathbf{y}}_{R,i} = \mathbf{t}_i q_i \quad (2.20)$$

bestimmt werden.

5. Abschließend erfolgt ein Update der Residuen:

$$\mathbf{X}_{R,i+1} = \mathbf{X}_{R,i} - \hat{\mathbf{X}}_{R,i} \quad (2.21)$$

$$\mathbf{y}_{R,i+1} = \mathbf{y}_{R,i} - \hat{\mathbf{y}}_{R,i}. \quad (2.22)$$

Mit den neuen Residuen werden nun die Schritte 1 bis 5 wiederholt, bis die gewünschte Anzahl an PLS-Komponenten a erreicht ist.

Die Wichtungsmatrix \mathbf{W} setzt sich aus den \mathbf{w}_i -Loadings zusammen, die in den verschiedenen Iterationen berechnet wurden. Mit der kompletten Matrix \mathbf{W} kann dann nach Gleichung (2.12) der PLS-Regression-Koeffizient \mathbf{b} , der zusammen mit den angewandten Datenvorverarbeitungsmethoden $(\bar{\mathbf{x}}_K, \bar{y}_K, f_{wvv})$ das Kalibriermodell darstellt, berechnet werden [20, 39, 58–60, 68, 89].

2.2.2 Datenvorverarbeitung

Mit der Vorbehandlung der aufgenommenen Spektren wird versucht, über die Anwendung mathematischer Verfahren, störende Einflüsse wie beispielsweise Rauschen zu verringern und die gewünschten Informationen hervorzuheben. Wird eine passende Vorverarbeitung der Spektren durchgeführt, ist es möglich, bei der Ermittlung des Kalibriermodells über die PLSR bessere Ergebnisse zu erzielen, aber auch eine Verschlechterung der Ergebnisse ist möglich. Es ist daher wichtig, die verschiedenen Methoden der Datenvorverarbeitung (DVV) genau zu betrachten und die Ergebnisse untereinander zu vergleichen. Die Vorverarbeitungsschritte, die mit den Spektren für den Lerndatensatz durchgeführt werden, können dabei unterschiedlich miteinander kombiniert werden und müssen später auch bei der Abschätzung der Zielgröße über eine Online-NIR-Messung durchgeführt werden. Abb. 2.5 zeigt schematisch alle möglichen Kombinationen der betrachteten Datenvorverarbeitungsmethoden. Manche Kombinationen, wie beispielsweise die Zentrierung der Spektren auf ihren Mittelwert und anschließenden Spaltenzentrierung, zeigen durch die Zentrierung auf den Mittelwert sowohl mit als auch ohne zusätzliche multiplikative Streukorrektur (MSC) sehr ähnliche Ergebnisse nach der Vorverarbeitung und Berechnung der Kalibriermodelle, sodass die Kombinationen zur Optimierung der Rechenzeit nur ohne MSC betrachtet werden. Es ist jedoch auch nachträglich noch möglich, neue Kombinationen in die Berechnung zu integrieren oder zu entfernen.

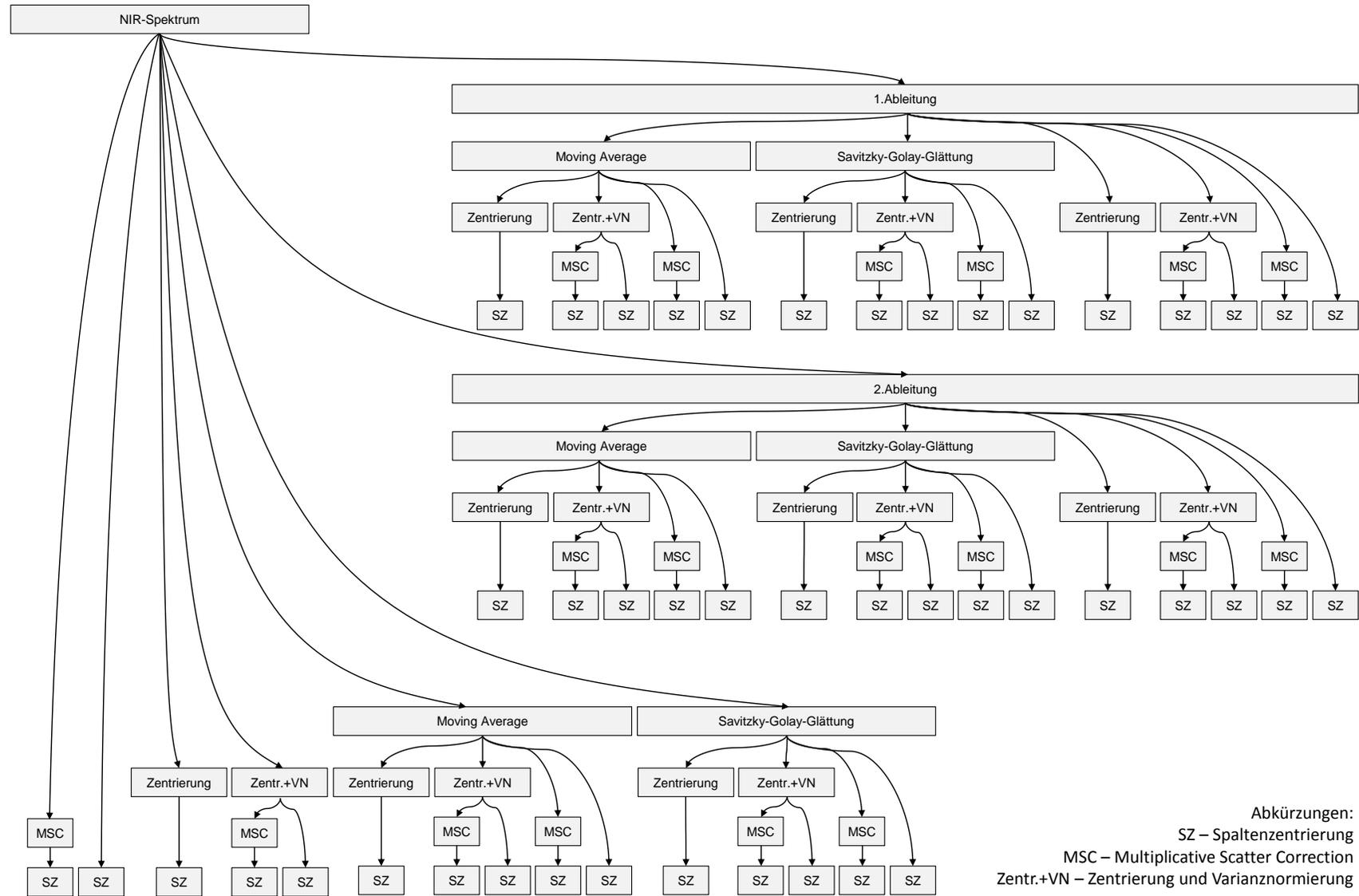


Abb. 2.5: Übersicht der untersuchten Kombinationsmöglichkeiten der unterschiedlichen angewandten Datenvorverarbeitungsmethoden

Grundsätzlich muss zwischen obligatorischer und optionaler Datenvorverarbeitung unterschieden werden. Die obligatorische Datenvorbehandlung ist die Spaltenzentrierung. Sie wird für die Durchführung der Partial-Least-Squares-Regression benötigt. Für die optionale Datenvorbehandlung können die verschiedenen Methoden (Moving Average, Ableitung, Zentrierung, multiplikative Streukorrektur, u.a.) variabel kombiniert werden. Im Folgenden werden die verwendeten Methoden zur Datenvorverarbeitung kurz dargestellt. Anhang A.4 enthält eine Tabelle mit allen Kombinationen der optionalen Datenvorverarbeitung inklusive der Intervallbreite und Polynomgrade, die im Algorithmus zur Berechnung und Auswahl des optimalen Kalibriermodells integriert sind.

Spaltenzentrierung

Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, ist es notwendig, vor der Berechnung des Kalibriermodells die verschiedenen Spektren für jede Wellenzahl mittelwertfrei zu machen, also über die Spalten zu zentrieren [59, 89]. Dazu wird für den Kalibrierdatensatz der jeweilige Mittelwert über alle Spektren für jede Wellenzahl berechnet und als Mittelwertspektrum \bar{x}_K für den Kalibrierdatensatz im Kalibriermodell gespeichert. Das Mittelwertspektrum kann dann von den Spektren subtrahiert werden, was sich besonders auf die Lage der Spektren auswirkt. Das bei der Berechnung des Kalibriermodells bestimmte Mittelwertspektrum wird später auch bei der Anwendung des Kalibriermodells auf ein neu gemessenes NIR-Spektrum subtrahiert.

Derivativspektrum 1. und 2. Ordnung

Die Ableitung dient zur Entfernung möglicher Basislinieneffekte (Parallelverschiebungen der Basislinie) aus Spektren und zur Erhöhung der spektralen Auflösung. Es werden über die Anwendung des Derivativspektrums beispielsweise über unterschiedlich stark ausgeprägte Maxima und Minima verschiedene Konzentrationen besser erkennbar. Angewandt wird die Ableitung nach der Differenzenquotient-Methode. Mit der Ableitung verstärkt sich allerdings auch das Rauschen in den Daten. Es ist daher häufig notwendig, vor der Ableitung eine Datenglättung vorzunehmen [59].

Moving Average

Um den Trend eines Spektrums besser zu identifizieren, müssen Schwankungen, die den Trend überlagern, verringert werden. Der gleitende Mittelwert (auch bekannt als gleitender Durchschnitt oder Moving Average) ist eine einfache Methode zur Glättung von Daten und Zeitreihen. Dabei wird für die Daten jeweils der arithmetische Mittelwert von einer bestimmten ungeraden Anzahl n aufeinanderfolgenden Datenpunkten x_j (Wellenzahlen) nach

$$\bar{x}_{i,MA} = \frac{1}{n} \sum_{j=i-\frac{n-1}{2}}^{i+\frac{n-1}{2}} x_j \quad (2.23)$$

gebildet [95]. Die Auswahl der Datenpunkte erfolgt dabei fortlaufend und überlappend. Die Trendlinie wird gebildet, indem jeder Durchschnittswert symmetrisch dem Mittelpunkt der Wellenzahlen zugeordnet wird, aus denen er berechnet wurde. Dabei bestimmt die Wahl

der Intervallgröße n (Smoothing Span) die Stärke der Glättung. Je größer der Smoothing Span gewählt wird, desto geringer ist das Rauschen. Es muss allerdings darauf geachtet werden, dass die Änderungen, die kein Rauschen darstellen nicht mitgeglättet werden, um nicht versehentlich wichtige spektrale Informationen zu eliminieren [53, 59].

Savitzky-Golay-Filter

Bei der Anwendung des Savitzky-Golay-Filters wird das Spektrum ähnlich zum Moving Average Filter über eine bestimmte Anzahl an Wellenzahlen geglättet. Allerdings werden die Spektrenwerte dabei nicht auf das arithmetische Mittel geglättet, sondern für das angegebene Intervall auf ein Polynom geglättet. Das Savitzky-Golay-Filter wird daher auch als Polynomglättung bezeichnet. Im Vergleich zum Moving Average werden mit der Polynomglättung scharfe Peaks durch die polynomiale Anpassung deutlich weniger stark abgeflacht [59, 94, 101].

Multiplikative Streukorrektur

Die multiplikative Streukorrektur oder auch Multiplicative Scatter Correction (MSC) kann zur Verringerung streuungsbedingter Verzerrungen angewandt werden, die beispielsweise bei der Messung von Pulvern oder Granulaten sowie von Emulsionen oder Dispersionen auftreten können. Mit der multiplikativen Streukorrektur können sowohl additive Effekte wie eine Basislinienverschiebung als auch multiplikative Effekte (Verstärkungsanteile in den Spektren) korrigiert werden. Die Streuung ist dabei abhängig von der jeweiligen Wellenlänge und kann sich damit über das gesamte Spektrum hinweg verändern. Es wird bei der MSC eine Variation der Umgebungseinflüsse wie beispielsweise Lichtstreuung oder Temperaturschwankungen angenommen, die sich als multiplikative und additive Effekte im Spektrum durch Verschiebung und Streckung mit [55, 59]

$$\mathbf{x}_{i,MSC} = \frac{(\mathbf{x}_i - a_i)}{b_i} \quad (2.24)$$

verringern lassen. Das MSC-korrigierte Spektrum $\mathbf{x}_{i,MSC}$ wird dabei mit den Koeffizienten a_i und b_i so gut wie möglich über den linearen Ansatz

$$\|\mathbf{x}_{i,MSC} - \bar{\mathbf{x}}\|_2^2 \rightarrow \min_{a_i, b_i} \quad (2.25)$$

auf das Mittelwertsspektrum $\bar{\mathbf{x}}$ des Kalibrierdatensatzes angepasst. Die Koeffizienten a_i und b_i können über

$$\left\| \begin{bmatrix} \mathbf{1}_N & \bar{\mathbf{x}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_i \\ b_i \end{bmatrix} - \mathbf{x}_i \right\|_2^2 \rightarrow \min_{a_i, b_i} \quad (2.26)$$

mit Hilfe der Lösung nach dem Least-Squares-Verfahren

$$\begin{bmatrix} a_i \\ b_i \end{bmatrix} = \left[\begin{bmatrix} \mathbf{1}_N^T \\ \bar{\mathbf{x}}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{1}_N & \bar{\mathbf{x}} \end{bmatrix} \right]^{-1} \begin{bmatrix} \mathbf{1}_N^T \\ \bar{\mathbf{x}}^T \end{bmatrix} \mathbf{x}_i \quad (2.27)$$

für jedes Spektrum \mathbf{x}_i einzeln bestimmt und anschließend nach Gleichung (2.24) auf das Spektrum angewandt werden [24, 55, 59].

Zentrierung und Varianznormierung¹ des Einzelspektrums

Bei der Zentrierung wird jedes Einzelspektrum auf den Gesamtmittelwert des Spektrums zentriert. Die Varianznormierung der Einzelspektren, auch bekannt als Standard Normal Variate (SNV) Transformation, wird zur zusätzlichen Korrektur von Streueffekten angewandt, die innerhalb des Einzelspektrums beispielsweise verursacht durch die Korngrößenverteilung oder enthaltenes Wasser auftreten können. So werden sowohl multiplikative als auch additive Effekte entfernt. Wird zusätzlich eine Varianznormierung durchgeführt, wird jedes Einzelspektrum zunächst auf den Gesamtmittelwert des Spektrums zentriert und darüber hinaus auf eine Varianz von Eins normiert [13, 59, 69].

Anpassung der Daten auf einen sinnvollen Wellenzahlbereich

Oft zeigen NIR-Spektren bei niedrigen und hohen Wellenzahlen verstärktes Rauschen. Da solches Rauschen meist keine spektralen Informationen enthält und die Berechnung des Kalibriermodells erschwert, werden die zugehörigen Wellenzahlen in die Berechnung nicht einbezogen. In [79] wird auf einen sehr hohen Rauschanteil in den Bereichen unterhalb von 4400 cm^{-1} und oberhalb von 9000 cm^{-1} hingewiesen, die praktisch kaum spektrale Informationen enthalten. Teilweise sollte auch der Peak bei 4800 cm^{-1} auf Grund sehr starker Absorption nicht in die Berechnung des Kalibriermodells einbezogen werden.

2.2.3 Umsatz, Ausbeute und Zerkleinerungsgrad

Bei einer Reaktionsmahlung werden meist verschiedene Stoffe produziert beziehungsweise abgebaut. Je nach Rohstoff- und Anfangszusammensetzung kann es vorkommen, dass während der einzelnen Prozessschritte sehr unterschiedliche Produktzusammensetzungen entstehen. Teilweise sollen die Stoffe dann beispielsweise im Mahlvorgang aus den gegebenen Stoffen produziert oder wieder reduziert werden. Interessant ist daher in manchen Fällen nicht die Betrachtung der Absolutwerte, sondern wie sich die Zusammensetzung oder die Kristallitgröße in Bezug auf den Anfangswert zu Beginn des Teilprozesses verändert [64]. Normalerweise werden bei chemischen Reaktionen der *Umsatz* X_i als Verhältnis der Stoffmenge des umgesetzten zur Stoffmenge des eingesetzten Ausgangsstoff $n_{i,0}$ über

$$X_i = \frac{\text{umgesetzte Stoffmenge}}{\text{eingesetzte Stoffmenge}} = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (2.28)$$

mit n_i als aktueller Messwert der Stoffmenge und die *Ausbeute* Y_{ki} als Verhältnis der real erhaltenen Menge zur theoretische maximal möglichen Menge über

$$Y_{ki} = \frac{\text{zum Produkt umgesetzte Menge eines Eduktes}}{\text{eingesetzte Menge des Eduktes}} = \frac{n_k - n_{k,0}}{n_{i,0}} \quad (2.29)$$

mit der Stoffmenge der Komponente k n_k und der eingesetzten Stoffmenge der Komponente k $n_{k,0}$ berechnet [71, 73]. Für die Betrachtungen der Reaktionsmahlung im Rahmen der Celitement-Messungen werden die Definitionen des Umsatz und der Ausbeute modifiziert, da hier vor allem Massenanteile mit teilweise unbekannter molarer Masse und keine Stoffmengen

¹teilweise auch als Vektornormierung bezeichnet

bestimmt werden. Die *Ausbeute* Y_i wird damit als Verhältnis der Massenänderung in Bezug auf die Anfangsmenge über

$$Y_i = \frac{m_i - m_{i,0}}{m_{i,0}} \quad (2.30)$$

mit dem gemessenen Massenanteil der Komponente i m_i und dem Anfangswert des Massenanteils der Komponente i $m_{i,0}$ berechnet. Für Stoffe, deren Massenanteil während des Prozesses reduziert wird, ist im Folgenden der *Umsatz* X_i mit

$$X_i = \frac{m_{i,0} - m_i}{m_{i,0}} \quad (2.31)$$

als Verhältnis des reduzierten Anteils zum Anfangswert definiert und die Verringerung der Kristallitgröße kann als *Zerkleinerungsgrad* Z_i über

$$Z_i = \frac{s_{i,0} - s_i}{s_{i,0}} \quad (2.32)$$

mit der Anfangskristallitgröße $s_{i,0}$ und der gemessenen Kristallitgröße s_i berechnet werden. Durch Betrachten von Ausbeute, Umsatz und Zerkleinerungsgrad kann für bestimmte Qualitätsmerkmale mit stark schwankender Anfangszusammensetzung, wie zum Beispiel einem Anfangsmassenanteil von 80 Gew.-% statt 60 Gew.-%, eine Verbesserung bei der Berechnung des Qualitätsmerkmals über die gemessenen NIR-Spektren erreicht werden [62].

2.2.4 Einteilung und Auswahl spektraler Bereiche

Die aufgenommenen Spektren umfassen eine große Spanne an Wellenzahlen. Bei der Bestimmung des Kalibriermodells über die PLSR fließen alle vorhandenen Daten mehr oder weniger gewichtet in das Modell mit ein. Bei der Berechnung des Kalibriermodells aus dem gesamten Spektrum werden damit auch die Messwerte aller Wellenzahlen berücksichtigt. Es ist allerdings möglich, dass nicht alle Wellenzahlen signifikant für die Berechnung der Zielgröße sind. Es soll daher die Möglichkeit zur Einteilung der Wellenzahlen in verschiedene Bereiche und das Einbeziehen beziehungsweise Weglassen der Bereiche für die Berechnung des Kalibriermodells in unterschiedlichen Kombinationen sowie die Auswirkungen auf das Kalibriermodell betrachtet werden. Die Auswahl der Bereiche kann einerseits chemisch motiviert, durch charakteristische Absorptionsbanden, oder datenbasiert sein, durch beispielsweise verrauschte Bereiche. Möglicherweise sind auch bestimmte Bereiche ausreichend für die Berechnung eines robusten Kalibriermodells. Um möglichst nur die aussagekräftigen Bereiche der Spektren in die Berechnung des Kalibriermodells zu integrieren, werden die Spektren in q Segmente geteilt. Es wird für jede mögliche Kombination der Bereiche die Berechnung des Kalibriermodells durchgeführt. Die verschiedenen Modelle werden über ein ausgewähltes Gütemaß (siehe Abschnitt 2.2.5) bewertet und die Kombination mit dem besten Ergebnis für die Generierung des Kalibriermodells verwendet.

Für das Ein- bzw. Ausblenden bestimmter Spektralbereiche wird eine Binärmatrix \mathbf{B} erstellt, in der für das Einblenden eines Bereiches eine Eins und für das Ausblenden eines Bereiches eine Null steht. Die Binärmatrix [49]

$$\mathbf{B} = V_{q,2}(mW) = \{(x_1, \dots, x_q) | x_i \in \{0, 1\}\} \setminus \{0, \dots, 0\} \quad (2.33)$$

wie beispielsweise für $q = 3$

$$\mathbf{B}_{q=3} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.34)$$

enthält alle möglichen Variationen der Wellenzahlbereiche mit $2^q - 1$ Variationsmöglichkeiten, wobei die Kombination, bei der kein Wellenzahlbereich ausgewählt wird (wie beispielsweise für $q = 3$ $[0 \ 0 \ 0]$), nicht sinnvoll ist und daher bei den Betrachtungen direkt ausgeschlossen wird [49]. Die Sequenzen werden in der Binärmatrix mit q Spalten (Anzahl der Wellenzahlbereiche) und $2^q - 1$ Zeilen (Anzahl aller möglichen Kombinationen der Wellenzahlbereiche) dargestellt. Zusätzlich wird ein Hilfsvektor erstellt, der die Indizes 1 bis M enthält. Dabei gibt M die Anzahl der Zeilen des Wellenzahlvektors $\boldsymbol{\omega}$ wieder. Der Hilfsvektor wird in eine Hilfsmatrix

$$\mathbf{H}_\omega = \begin{bmatrix} 1 & \frac{M}{q} + 1 & \frac{2M}{q} + 1 & \dots & \frac{(q-1)M}{q} + 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \frac{M}{q} & \frac{2M}{q} & \frac{iM}{q} & \dots & M \end{bmatrix} \quad (2.35)$$

mit q Spalten und $\frac{M}{q}$ Zeilen (bei einer Einteilung des Spektrums in q gleich große Segmente) umgestellt. Bei einer Einteilung des Spektrums in beliebige spektrale Bereiche, werden in der Hilfsmatrix nur die ausgewählten Bereiche dargestellt. Beispielsweise wird für einen Wellenzahlvektor mit 2073 Wellenzahlen und einer Einteilung in drei gleichgroße Bereiche die Hilfsmatrix als

$$\mathbf{H}_{\omega, q=3} = \begin{bmatrix} 1 & 692 & 1383 \\ 2 & 693 & 1384 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 691 & 1382 & 2073 \end{bmatrix} \quad (2.36)$$

aufgebaut. Ist die Anzahl der Wellenzahlen nicht durch die Anzahl der spektralen Bereiche teilbar, werden die letzten Wellenzahlen bis zu der nächstkleineren, teilbaren Anzahl gelöscht. Im Falle der Auswahl ungleich großer spektraler Bereiche werden die überschüssigen

Zeilen der kleineren Segmente mit Nullen aufgefüllt. Mit der Binärmatrix, die die Variationsmöglichkeiten enthält, und der Hilfsmatrix mit den in die Bereiche eingeteilten Indizes, ist es möglich, die Wellenzahl- und die Spektralbereiche für die Kalkulation des Kalibriermodells für die jeweilige Variation auszuwählen. Dazu wird mit der gewünschten Kombination i aus der Binärmatrix und der Hilfsmatrix \mathbf{H}_ω eine neue Hilfsmatrix \mathbf{H}_i über das Hadamard-Produkt [44]

$$\mathbf{H}_i = \left(\mathbf{1}_{\frac{M}{q},1} \cdot \mathbf{B}_i \right) \circ \mathbf{H}_\omega \quad (2.37)$$

berechnet. Für die erste Zeile der Binärmatrix im gezeigten Beispiel und der Hilfsmatrix $\mathbf{H}_{\omega,q=3}$ für $q = 3$ wird die Hilfsmatrix für die erste Kombination der spektralen Bereiche als

$$\mathbf{H}_{1,q=3} = \left(\mathbf{1}_{\frac{2073}{3},1} \cdot \mathbf{B}_1 \right) \circ \mathbf{H}_{\omega,q=3} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 691 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.38)$$

aus dem Hadamard-Produkt berechnet. Die ausgelassenen spektralen Bereiche, die zu Null gesetzt werden, werden anschließend gelöscht und die übrigen Spalten als Hilfsvektor \mathbf{h}_i aneinandergereiht, der nur noch die Indizes der Wellenzahlen des Wellenzahlvektors enthält, die durch die Auswahl der spektralen Bereiche in die Berechnung des Kalibriermodells integriert werden sollen. Anschließend kann mit der Hilfe des Vektors \mathbf{h}_i der Wellenzahlvektor und der Vektor mit dem Spektrum beziehungsweise die Matrix mit den Spektren über

$$\boldsymbol{\omega}_{\text{spektrale Bereiche}} = \boldsymbol{\omega}(\mathbf{h}_i) \quad (2.39)$$

$$\mathbf{x}_{\text{spektrale Bereiche}} = \mathbf{x}(\mathbf{h}_i) \quad (2.40)$$

direkt auf die ausgewählten Bereiche angepasst, das Kalibriermodell berechnet und anschließend über das Gütemaß bewertet werden. Im gezeigten Beispiel werden damit die ersten 691 Wellenzahlen und für das Spektrum die zugehörigen Absorptionswerte beinhaltet sein und die anschließenden Werte an den Stellen 692 bis 2073 auf Null gesetzt werden.

Neben der automatischen Einteilung der NIR-Spektren in eine bestimmte Anzahl gleich großer spektraler Bereiche, können optional auch bestimmte Grenzen für die spektralen Bereiche angegeben werden. Das NIR-Spektrum wird dann genau an den angegebenen Grenzen unterteilt und die Kalibriermodelle für die unterschiedlichen möglichen Kombinationen berechnet. Zusätzlich ist aber auch die Angabe expliziter Bereiche möglich. In einigen Fällen, wenn beispielsweise die besonders einflussreichen Bereich bekannt sind, kann es von Vorteil sein, nur kleine Bereiche in die Berechnung des Kalibriermodells einzubeziehen und andere Teile des Spektrums gar nicht erst in die Betrachtung zu integrieren. Bei der Angabe mehrerer Bereiche wird auch hier für alle möglichen Kombinationen der Bereiche das Kalibriermodell berechnet, über die Kreuzvalidierung getestet und die beste Kombination ausgewählt.

2.2.5 Validierung

Das Kalibriermodell wird für die Kombination verschiedener Datenvorverarbeitungsschritte, für alle Modellordnungen bis zur ausgewählten maximalen Ordnung und jeweils für alle möglichen Kombinationen der Wellenzahlbereiche berechnet. Am Ende soll das Modell mit dem besten Ergebnis für die Kombination der Vorverarbeitungsschritte, der besten Ordnung und der optimalen Kombination der Wellenzahlbereiche ausgewählt werden. Dazu wird ein internes Validierungsverfahren angewandt, die Kreuzvalidierung. Allgemein wird bei der Kreuzvalidierung eine bestimmte Anzahl an Proben nicht für die Kalibrierung sondern für die Validierung herangezogen. Mit dem Kalibrierdatensatz wird, wie gewohnt, das Kalibriermodell über die PLSR berechnet. Anschließend wird für die Testdaten zur Vorhersage der Zielgröße das Kalibriermodell angewandt und mit den Zielgrößen aus dem Datensatz verglichen. Der Lern-Algorithmus wird so lange wiederholt, bis jede Probe genau einmal ausgelassen und für die Validierung verwendet wurde. Der Vorteil der Kreuzvalidierung ist die Überprüfung des Modells anhand unabhängiger Testdaten, ohne dass ein zusätzlicher Validierdatensatz benötigt wird. Das Leave-One-Out-Verfahren ist eine besondere Anwendung der Kreuzvalidierung. Hier wird der Kalibrierdatensatz jeweils um genau ein Objekt (eine Probe) reduziert, das Kalibriermodell erstellt und das ausgelassene Objekt zur Validierung verwendet. Wurden für eine Probe mehrere Spektren gemessen, werden für die Validierung alle Spektren, die für eine Probe gemessen wurden, ausgelassen. Das bedeutet, wurden beispielsweise für eine Messreihe jeweils zwei NIR-Spektren je Probe gemessen, werden bei der Validierung auch jeweils beide Spektren ausgelassen. Allerdings muss die Anzahl der Spektren je Probe für den gesamten Kalibrierdatensatz konstant sein. Aus dem gesamten Datensatz an Schätzungen und gemessenen Zielgrößen kann dann mittels der im nächsten Abschnitt vorgestellten verschiedenen Gütemaße das Modell bewertet werden [59, 68].

2.2.6 Gütemaße

Die Bewertung der Kreuzvalidierung kann über die Berechnung von verschiedenen Gütemaßen erfolgen. Dazu wird jeweils die Zielgröße \hat{y}_i für den ausgelassenen Testdatensatz mit dem Kalibriermodell des restlichen Kalibrierdatensatzes nach Gleichung (2.5) berechnet und mit dem Messwert y_i verglichen, wobei $i = 1 \dots N$ den Index für die Probe angibt, die als Testdatensatz angewandt wird. Für die Validierung der Kalibriermodelle werden drei unterschiedliche Gütemaße berechnet, die zur Bewertung herangezogen werden können.

Der **Root Mean Square Error of Cross Validation** (RMSECV), auch bekannt als Root Mean Squared Error of Prediction (RMSEP) oder als mittlerer Fehler, wird mit [59, 61]

$$RMSECV = \sqrt{\frac{PRESS}{N}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad (2.41)$$

berechnet und stellt die Wurzel aus dem mittleren quadratischen Fehler dar. Dazu wird die Predictive Error Sum of Squares (PRESS) auch bekannt als Mean Squared Error (MSE, Summe der Fehlerquadrate) aus der Differenz der geschätzten und den real gemessenen

Werten berechnet. Je größer der RMSECV, desto schlechter ist die Vorhersage. Im Idealfall gibt es zwischen den Schätzwerten und Messwerten keine Abweichung und die PRESS und damit der RMSECV sind Null. Allerdings ist zu beachten, dass größere Vorhersagefehler durch das Quadrieren stärker gewichtet werden als kleine Vorhersagefehler.

Das **Ratio of standard error of prediction to standard deviation** (RPD), manchmal auch als Residual Prediction Deviation bezeichnet, berechnet sich nach [119]

$$RPD = \frac{SD}{SEP} \quad (2.42)$$

als Verhältnis der Standardabweichung (SD) zum Standard Error of Prediction (SEP). Er ist damit unabhängig von der Maßeinheit und kann nach der Beschreibung von [72], wie in Tab. 2.1 dargestellt, bewertet werden. Für die Berechnung des RPD lässt sich die Standardabweichung mit [72, 79, 119]

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N - 1}} \quad (2.43)$$

und der SEP mit [72, 79, 119]

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i - BIAS)^2}{N - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \left(y_i - \hat{y}_i - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)}{N} \right)^2}{N - 1}} \quad (2.44)$$

berechnen. Der SEP stellt den Standardfehler der Kalibrierung beziehungsweise die Standardabweichung der Residuen dar. Für die Berechnung wird ein möglicherweise vorhandener systematischer Fehler (BIAS), der den Mittelwert aller Residuen darstellt, von den Residuen abgezogen. Auch hier gilt, je kleiner der SEP, desto größer wird das RPD und desto besser ist das Kalibriermodell.

Tab. 2.1: Charakterisierung der Ratio of standard error of prediction to standard deviation [72]

RPD	Vorhersageleistung
0,0 - 2,3	ungenügend
2,4 - 3,0	schlecht
3,1 - 4,9	zufrieden stellend
5,0 - 6,4	gut
6,5 - 8,0	sehr gut
>8,1	exzellent

Das **Bestimmtheitsmaß** (R^2) drückt aus, wie gut sich die Modellgleichung an die Daten anpasst. Bei einem Bestimmtheitsmaß von Eins sind die Residuen gleich Null, und die abgeschätzten Werte sind gleich den Referenzwerten. Es wird mit [59, 61]

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (2.45)$$

als Verhältnis der durch das Modell beschriebenen Streuung zur Gesamtstreuung oder als Eins minus dem Verhältnis aus durch das Modell nicht beschriebener Streuung (Residuen) zur Gesamtstreuung berechnet, wobei die Angabe meist in [%] erfolgt. Je kleiner also das Verhältnis aus nicht erklärter Streuung zur Gesamtstreuung ist, desto größer ist das Bestimmtheitsmaß und desto besser wird die zu kalibrierende Zielgröße durch das berechnete Modell wiedergegeben [59, 61, 68, 72, 79].

Bei der Auswahl der Datenvorverarbeitung für das Kalibriermodell wird hauptsächlich das Bestimmtheitsmaß betrachtet und in den Algorithmen integriert. In den Ergebnissen werden jedoch zusätzlich immer der RMSECV und das RPD angezeigt, um so dem Benutzer weitere Größen zur Bewertung des ausgewählten Kalibriermodells anzuzeigen. So hat der Benutzer die Möglichkeit das Ergebnis und das ausgewählte Kalibriermodell zu überprüfen und gegebenenfalls neue Randbedingungen einzustellen.

2.2.7 Auswahl des Kalibriermodells

Grundsätzlich soll aus den drei miteinander kombinierbaren Einflussfaktoren

- Kombinationen der spektralen Bereiche,
- Modellordnung und
- Kombinationen der unterschiedlichen Datenvorverarbeitungsmethoden

das Kalibriermodell mit dem besten Ergebnis, in Bezug auf das berechnete Bestimmtheitsmaß der Kreuzvalidierung, gemäß der im folgenden beschriebenen Auswahlkriterien ausgewählt werden. Als Gütemaß zur Bewertung des Modells wird vorzugsweise das Bestimmtheitsmaß gewählt. Dessen allgemeiner charakteristischer theoretischer Verlauf ist in Abb. 2.6 dargestellt. Es lässt sich zunächst mit zunehmender Modellkomplexität (Modellordnung a , die die Anzahl der PLS-Komponenten darstellt, vgl. Abschnitt 2.2.1) die Zunahme des Bestimmtheitsmaßes erkennen. Nach Erreichen eines Maximums nimmt das Bestimmtheitsmaß anschließend jedoch wieder mit weiter steigender Modellkomplexität ab. Hinsichtlich der Modellkomplexität ist es daher wichtig, die Auswahl des Kalibriermodells und der verschiedenen Methoden über eine strukturierte Herangehensweise durchzuführen.

Bei der reinen Betrachtung der Modellkomplexität, kann die Modellordnung den Vorhersagefehler und die Robustheit des Kalibriermodells stark beeinflussen. Einerseits soll das Kalibriermodell zur Beschreibung der Zielgröße so genau wie möglich sein. Andererseits soll der Anteil redundanter Informationen möglichst klein und damit die Komplexität des Modells sowie die Verwendung der latenten Variablen möglichst gering gehalten werden.

Mit zunehmender Modellkomplexität werden die vorhandenen spektralen Informationen modelliert. Im Gegenzug steigt allerdings auch die statistische Unsicherheit, beispielsweise durch Rauschen in den Messdaten. Bei einer Auswahl von zu wenigen Faktoren für das Modell wird von „underfitting“ und bei einer Auswahl von zu vielen Faktoren für das Kalibriermodell wird von „overfitting“ gesprochen. Es gilt nun, einen Kompromiss zwischen der Genauigkeit und der Robustheit des Modells zu finden. Als zusätzliche Schwierigkeit können, abhängig von den Kalibrierdaten, bei niedrigen und hohen Modellordnungen nicht monotone Verläufe des Bestimmtheitsmaßes über der Modellordnung auftreten [39, 59].

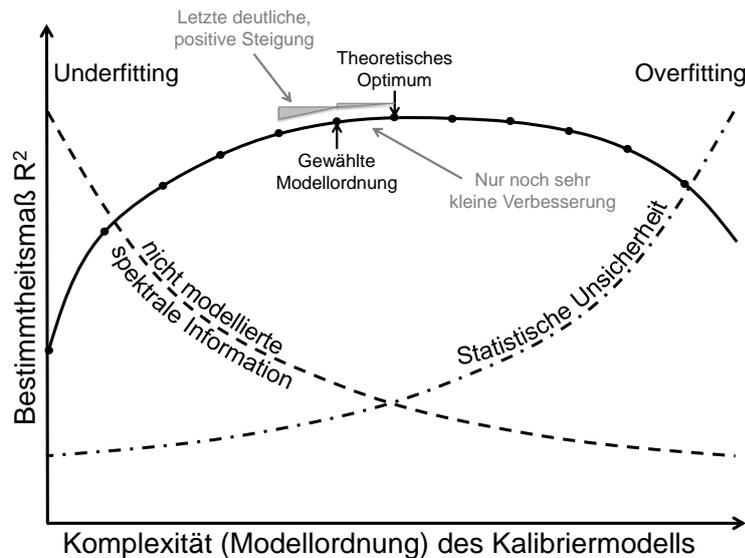


Abb. 2.6: Zusammenhang zwischen dem Bestimmtheitsmaß und der Komplexität des Kalibriermodells, basierend auf [33, 68]

Der erste Schritt ist die Auswahl der besten Kombination der spektralen Bereiche für die jeweilige Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden und die jeweilige Modellordnung (Abb. 2.7 A). Es wird für jede Modellordnung jeweils die Kombination der spektralen Bereiche ausgewählt, die das höchste Bestimmtheitsmaß erreicht. So wird in dem gezeigten Beispiel für die in Abb. 2.7 A dargestellte Kombination der Datenvorverarbeitung für eine Modellordnung von zwei die dritte Kombination der spektralen Bereiche, für eine Modellordnung von drei die zweite Kombination der spektralen Bereiche und für eine Modellordnung von vier die zweite Kombination der spektralen Bereiche ausgewählt. Die Vorgehensweise wird für alle Modellordnungen, die bei der Berechnung des Kalibriermodells betrachtet werden sollen, fortgeführt. Anschließend soll im zweiten Schritt die Modellordnung so gewählt werden, dass das Bestimmtheitsmaß möglichst nahe bei dem maximal erreichten Bestimmtheitsmaß liegt und gleichzeitig kein Overfitting des Modells auftritt (Abb. 2.6 und 2.7 B). Im gezeigten Beispiel wird für die betrachtete Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden eine Modellordnung von vier ausgewählt, da hier das Bestimmtheitsmaß maximal ist. Im weiteren Verlauf bei zunehmender Modellkomplexität sollen aber keine weiteren großen Anstiege erfolgen, ohne dabei eine zu hohe Modellkomplexität zu erreichen. Gleichzeitig soll vermieden werden, dass nicht nur das erste lokal auftretende Maximum des Bestimmtheitsmaßes

gefunden und ausgewählt wird und parallel die Schwankungen, die nach Erreichen des Maximums auftreten können, vernachlässigt werden.

Dazu werden für jede Kombination der Datenvorverarbeitung zunächst die Differenzen des Bestimmtheitsmaßes zwischen den einzelnen Modellordnungen mit der jeweils besten ausgewählten Kombination der spektralen Bereiche gebildet und anschließend die Ordnung gesucht, bei der vor Erreichen des Maximums der letzte signifikante Anstieg erfolgt. Die Ordnung, die nach dem letzten signifikanten Anstieg liegt, wird als Modellordnung gewählt (vergl. Abb. 2.6).

Anschließend kann aus der Liste aller Kombinationen an Datenvorverarbeitungsmethoden (Abb. 2.7 C) mit der jeweils zugeordneten ausgewählten Modellordnung und besten Kombination der spektralen Bereiche, die Kombination der Datenvorverarbeitung bestimmt werden. Beginnend bei den Kombinationen mit den niedrigsten ausgewählten Modellordnungen wird betrachtet, inwieweit das Bestimmtheitsmaß, bei der Auswahl einer DVV-Kombination mit einer höheren Modellordnung, zunimmt. Gewählt wird die Kombination an Datenvorverarbeitungsmethoden, bei der die Zunahme des Bestimmtheitsmaßes für die nächsthöhere Modellordnung weniger als 2% beträgt. Im Beispiel in Abb. 2.7 C wird die Kombination der Datenvorverarbeitung mit einer Modellordnung von vier ausgewählt, da verglichen zu den niedrigeren Modellordnungen die Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes je Modellordnung mehr als 2% beträgt, die Zunahme zur nächsthöheren Modellordnung jedoch kleiner als 2% ist.

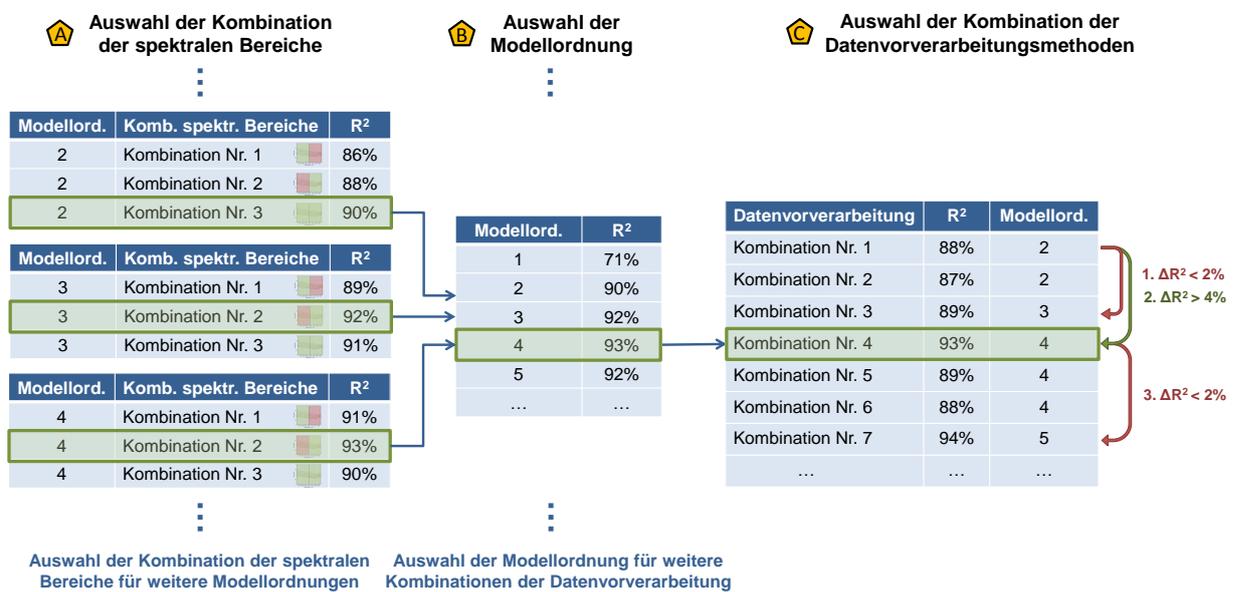


Abb. 2.7: Beispiel zur Auswahl der spektralen Bereiche, der Modellordnung und der Kombination der Datenvorverarbeitung, aufgeteilt in drei Schritte

Mit der ausgewählten Ordnung und der für die Ordnung ausgewählten Kombination der spektralen Bereiche und Datenvorverarbeitungsschritte wird im Anschluss der PLSR-Algorithmus noch einmal mit dem gesamten Datensatz durchgeführt und das finale Kalibriermodell **b** berechnet. Es kann anschließend direkt zur Vorhersage des Qualitätsmerkmals

neuer Messungen nach Gleichung (2.5) angewandt werden. Allerdings ist zu beachten, dass die Spektren entsprechend der gewählten Datenvorverarbeitung vor der Anwendung des Kalibriermodells aufbereitet werden müssen, und gegebenenfalls auch die Zielgrößen nach der Anwendung entsprechend der Verarbeitung des Hilfsgrößenvektors des Kalibrierdatensatzes anzupassen sind.

2.3 Transformationsmodelle zur Anwendung des Kalibriermodells aus Labor-NIR-Spektren auf Online-NIR-Spektren

Die Berechnung der Kalibriermodelle aus einem Kalibrierdatensatz mit NIR-Spektren und zugehörigen Qualitätsmerkmalen ist jeweils spezifisch für das verwendete NIR-Spektrometer. Eine direkte Anwendung der Kalibriermodelle auf NIR-Spektren, die mit einem anderen NIR-Spektrometer aufgenommen wurden, ist demnach nicht möglich. Abb. 2.8 zeigt exemplarisch die NIR-Spektren einer Celitement-Probe, gemessen mit einerseits einer Labor-Messsonde und andererseits mit einem Online-fähigen Messkopf. In beiden Messungen sind die in den Spektren häufig erkennbaren Wasserbanden zu sehen. Die Banden der IR-aktiven OH-Schwingungen des Wassers zeigen bei der NIR-Spektroskopie relativ breite Banden und haben ihre Absorptionsmaxima bei etwa 1 450 nm ($6\,896\text{ cm}^{-1}$) und 1 930 nm ($5\,181\text{ cm}^{-1}$) [10]. Allerdings kann auf Grund der Überlagerung unterschiedlicher Banden und anderer Einflüsse, die zum Messzeitpunkt auf die Proben einwirken können, nicht direkt von einem NIR-Spektrum auf die Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Die Unterschiede zwischen den NIR-Spektren der unterschiedlichen Messsonden in Abb. 2.8 sind deutlich erkennbar und verdeutlichen, weshalb eine direkte Übertragung der Kalibriermodelle auf unterschiedliche NIR-Spektrometer nicht möglich ist. Jedes Spektrometer hat sein eigenes instrumentelles Ansprechverhalten, die vor allem bei unterschiedlichen Geräten aber auch bei Geräten der gleichen Ausführung auftreten können [20, 43]. Die Online-NIR-Spektren weisen dabei einen sehr viel flacheren Verlauf auf und haben allgemein niedrigere Absorptionswerte als die NIR-Spektren der Labor-Messsonde. Die unterschiedliche Lage wird überwiegend durch die unterschiedliche Messausführung verursacht. Beim Online-Messgerät besteht ein Abstand zwischen Probe und Sonde, während die Labor-NIR-Spektren durch Eintauchen in die Probe aufgenommen werden. Später wird in Kapitel 4 ein Vergleich der Labor-Spektren mit unterschiedlicher Aufnahme der Spektren (Eintauchen, Aufsetzen und Abstand) dargestellt. Auch hier lassen sich dann für die Labor-Messsonde bei einer Messung mit Abstand zur Probe deutlich kleinere Absorptionswerte messen, die dann im Bereich der hier gezeigten Online-Messungen liegen. Das bedeutet, mit dem bisherigen Verfahren ist es unbedingt notwendig, die NIR-Spektren des Kalibrierdatensatzes mit dem Messgerät aufzunehmen, das später auch bei der Online-Messung verwendet wird. Ein direkter Transfer des Kalibriermodells kann nicht durchgeführt werden. Um über die bisherige Vorgehensweise den Kalibrierdatensatz ergänzen und aktualisieren zu können, müssen daher neue Kalibrierproben theoretisch auch immer mit dem Online-NIR-Messgerät aufgenommen werden. Das bedeutet, bei größeren Änderungen der Zusammensetzung der Rohstoffe oder Zwischenprodukte müssen neue Kalibrierdaten mit dem Online-Messgerät und den Referenzmessungen im Labor (Thermogravimetrieanalyse, Röntgenbeugungsdiffraktometrie

oder Festigkeitsanalyse) aufgenommen werden. In einer großen industriellen Anlage ist der Aufbau eines Kalibrierdatensatzes mit einem hohen Aufwand verbunden. Im laufenden Betrieb ist eine Aktualisierung der Kalibriermodelle damit nicht möglich, da für die Aufnahme neuer Kalibrierdaten die Online-Messung gestoppt und aus dem Anlagenbetrieb herausgenommen werden muss, um die Messung der neuen, zusätzlichen Kalibrierproben durchführen zu können. Außerdem müssen verschiedene Variationen des Zwischenproduktes oder Produktes bestimmt werden, um so mit den Kalibrierdaten einen möglichst großen Kalibrierbereich abdecken zu können und eine Schwankungsbreite bei den Messungen gewährleisten zu können.

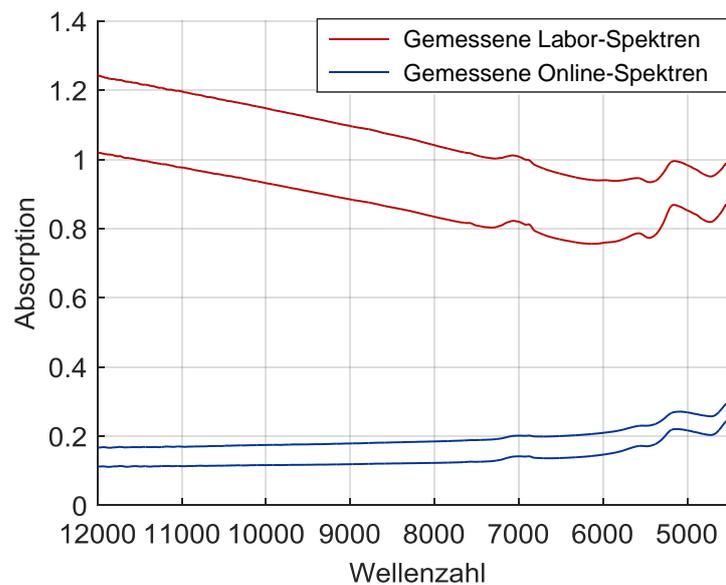


Abb. 2.8: Vergleich der NIR-Spektren des Labor- und des Online-Messgerätes

Zur Reduktion des Aktualisierungsaufwandes und Vereinfachung der Rekalibrierung wird daher ein neuer Ansatz gewählt, mit dem es möglich ist, das Kalibriermodell, berechnet aus den Labor-NIR-Spektren, auf die Online-NIR-Spektren anzuwenden. Dadurch wird eine Aktualisierung des Kalibriermodells ohne Unterbrechung des laufenden Betriebs der Anlage ermöglicht. Die neuen Proben, die den Kalibrierdatensatz neu darstellen oder ergänzen sollen, können dabei mit dem Labor-NIR-Spektrometer gemessen und anschließend das neue Kalibriermodell berechnet werden. Für die Umsetzung gibt es dabei zwei unterschiedliche Herangehensweisen. Einerseits können die NIR-Spektren des Online-Messgerätes in virtuelle Labor-NIR-Spektren transformiert werden, auf die anschließend das Kalibriermodell der Labor-NIR-Spektren angewandt werden kann. Andererseits besteht die Möglichkeit das Kalibriermodell direkt auf die gemessenen Online-NIR-Spektren anzuwenden und anschließend die Zielgröße mit Hilfe einer Zielgrößentransformation auf das Ergebnis des Qualitätsmerkmals der Labor-NIR-Spektren anzupassen.

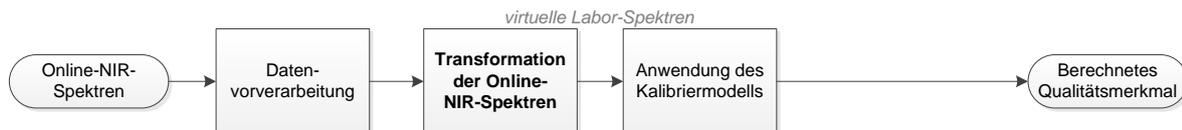
In Abb. 2.9 sind die beiden Varianten im Vergleich zur herkömmlichen Vorgehensweise, bei der Anwendung des Kalibriermodells auf Labor-NIR-Spektren, schematisch dargestellt. Bei der Spektren-Transformation werden zunächst die Spektren nach der Vorverarbeitung in

Anwendung des Kalibriermodells auf Labor-Spektren



Anwendung des Kalibriermodells auf Online-Spektren

Variante 1: **Spektren-Transformation** in virtuelle Labor-Spektren vor der Anwendung des Kalibriermodells



Variante 2: Direkte Anwendung des Kalibriermodells zur Berechnung virtueller Zielgrößen mit anschließender **Zielgrößen-Transformation**

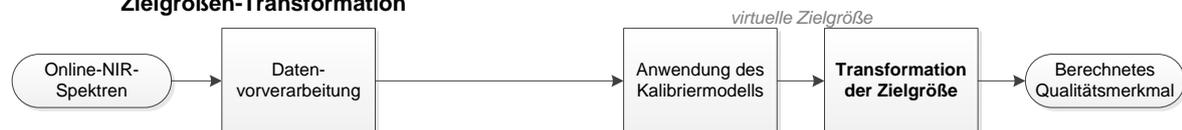


Abb. 2.9: Übersicht des Ablaufs der beiden untersuchten Varianten zur Berechnung der Qualitätsmerkmale aus Online-NIR-Spektren unter Anwendung des Kalibriermodells der Labor-NIR-Spektren

virtuelle Labor-NIR-Spektren transformiert, bevor das Kalibriermodell, das aus dem Labor-NIR-Kalibrierdatensatz berechnet wurde, auf sie angewandt wird. Die zweite Variante erlaubt eine direkte Anwendung des Kalibriermodells auf die vorverarbeiteten Online-NIR-Spektren. Es wird dabei sozusagen das virtuelle Qualitätsmerkmal berechnet, das anschließend über die Zielgrößen-Transformation angepasst wird. Die Berechnung des Kalibriermodells erfolgt in beiden Fällen analog zu dem in Abschnitt 2.2 beschriebenen Algorithmus. Allerdings werden zusätzlich neue Auswahlmöglichkeiten für das jeweilige optimale Transformationsmodell und Kalibriermodell entwickelt. Je nach Transformations-Variante kann es vorteilhaft sein, eine andere Kombination der Datenvorverarbeitung bzw. Kombination der spektralen Bereiche sowie der Modellkomplexität für das Transformationsmodell und entsprechend auch für das Kalibriermodell auszuwählen. Die jeweilige, zu der Transformations-Variante zugehörige, alternative Auswahl wird nach der Vorstellung des jeweiligen Algorithmus in Abschnitt 2.3.1 für die Spektren-Transformation bzw. in Abschnitt 2.3.2 für die Zielgrößen-Transformation dargestellt.

2.3.1 Spektren-Transformation

Wie beispielhaft in Abb. 2.8 dargestellt, sind die Lage und der Verlauf der NIR-Spektren, aufgenommen mit einer Labor-Messsonde, sehr unterschiedlich zu denen des Online-Messkopfes.

Zur Anwendung des Kalibriermodells der Labor-Spektren sollen die Online-Spektren daher so angepasst werden, dass sie den Labor-Spektren möglichst gut entsprechen.

In Abb. 2.10 ist der Ablauf zur kombinierten Berechnung des Spektren-Transformationsmodells und des Kalibriermodells vereinfacht dargestellt. Allgemein ist die Berechnung sehr ähnlich zu der Vorgehensweise der reinen Berechnung des Kalibriermodells für die Labor-Spektren. Berechnet, getestet und verglichen werden auch hier alle möglichen Kombinationen der Datenvorverarbeitungsmethoden, der spektralen Bereiche und unterschiedliche Modellordnungen. Nach der Datenvorverarbeitung erfolgt die Berechnung des Transformationsmodells aus den vorverarbeiteten Online- und Labor-Spektren. Das Transformationsmodell setzte sich dabei für jede Wellenzahl aus zwei Parametern zusammen, die eine Anpassung des Online-Spektrums durch Verschieben und Skalieren an das Labor-Spektrum realisiert.

Für jede Kombination wird gleichzeitig weiterhin aus den vorverarbeiteten Labor-Spektren das jeweilige Kalibriermodell und mittels Kreuzvalidierung die zugehörigen Gütemaße berechnet. Es werden wieder für jede Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden die jeweils beste Modellordnung und der zugehörigen besten Kombination der spektralen Bereiche ausgewählt und gespeichert. Die Kreuzvalidierung wird hier jedoch zusätzlich für die transformierten Online-Spektren durchgeführt, sodass nun für jedes Kalibriermodell jeweils zwei unterschiedliche Gütemaße (die Gütemaße aus der Anwendung des Kalibriermodells auf die originalen Labor-NIR-Spektren und die Gütemaße aus der Anwendung des Kalibriermodells auf die virtuellen Labor-NIR-Spektren) berechnet werden. Da teilweise für die vorverarbeiteten Spektren ein besseres Ergebnis der Spektren-Transformation und anschließenden Anwendung des Kalibriermodells erreicht wird, wird das Transformationsmodell für jede mögliche Kombination der Datenvorverarbeitungsschritte berechnet. Wird das Spektren-Transformationsmodell vor der Datenvorverarbeitung berechnet und angewandt, können durch die anschließende Datenvorverarbeitung kleine Schwankungen und Abweichungen, die bei der Anwendung des Transformationsmodells auftreten können, verstärkt werden. Daher wird auch für jedes Qualitätsmerkmal ein zum Kalibriermodell zugehöriges Transformationsmodell mit schon passender Datenvorverarbeitung berechnet. Für die anschließende Auswahl der besten Kombination der Datenvorverarbeitung gibt es daher zwei Möglichkeiten. Einerseits kann die beste Kombination der Datenvorverarbeitung nach der in Abschnitt 2.2.7 beschriebenen Methode für das Ergebnis des Bestimmtheitsmaßes aus der Anwendung des Kalibriermodells für die Labor-Spektren ausgewählt werden. Andererseits besteht nun auch die Möglichkeit, das Kalibriermodell so auszuwählen, dass die Berechnung der Qualitätsmerkmale möglichst optimal für die Anwendung des Kalibriermodells auf die virtuellen Labor-Spektren ist. Die beschriebene Vorgehensweise kann analog für das Ergebnis des Bestimmtheitsmaßes aus der Anwendung auf die transformierten Online-Spektren durchgeführt werden. Anschließend ist es wichtig, die beiden Ergebnisse zu vergleichen und die bessere Variante auszuwählen (Abschnitt 2.3.3).

Die Berechnung der Spektren-Transformationsmodelle erfolgt nach dem Least-Squares-Verfahren. In Abschnitt 2.2.1 sind die allgemeinen Grundlagen der Least-Squares-Methode dargestellt und werden im Folgenden auf die Berechnung des Spektren-Transformationsmodells angewandt. Dabei werden zwei Vektoren $\theta_0 \in \mathbb{R}^M$ und $\theta_1 \in \mathbb{R}^M$ bestimmt, mit

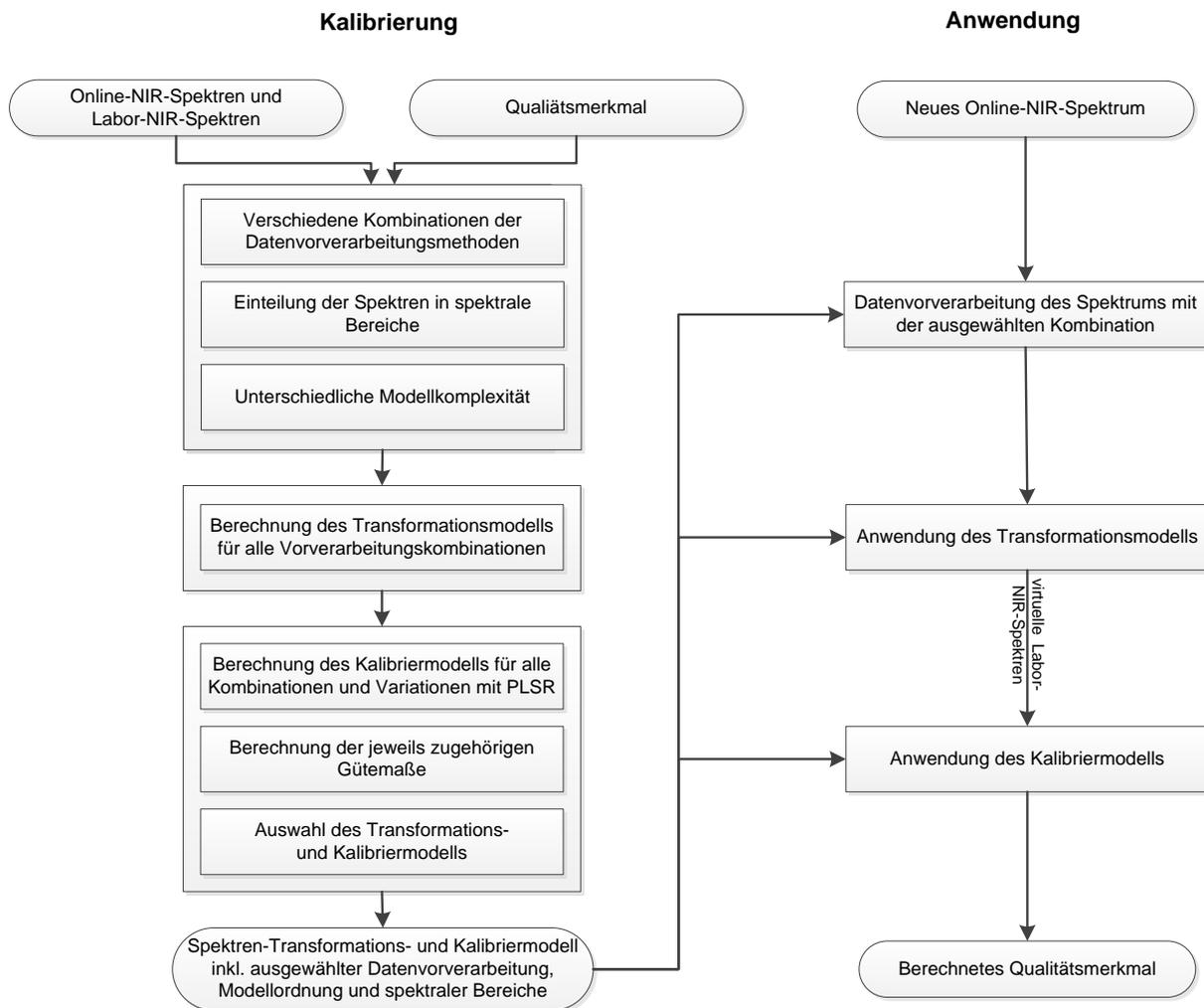


Abb. 2.10: Übersicht des Algorithmus zur Bestimmung und Anwendung des Spektren-Transformationsmodells und des Kalibriermodells für die Berechnung von Qualitätsmerkmalen aus Online-NIR-Spektren

denen später die Online-NIR-Spektren vor der Anwendung des Kalibriermodells in virtuelle Labor-NIR-Spektren überführt werden. Ein Kalibrierdatensatz für mehrere Proben mit unterschiedlichem Mahlgrad aus der Reaktionsmahlung und unterschiedlicher Zusammensetzung, bestehend aus NIR-Spektren des Labormessgerätes $\mathbf{X}_{Labor,cal}$ und den NIR-Spektren des Online-Messgerätes $\mathbf{X}_{online,cal}$, bildet die Basis. Das heißt, für jede Probe existiert einerseits das NIR-Spektrum, aufgenommen mit dem Online-Messgerät und ein Spektrum, aufgenommen mit der Labor-Messsonde. Mit dem linearen Modellansatz

$$\mathbf{X}_{Labor,virtuell}(k) = \mathbf{X}_{online,cal}(k) \cdot \theta_1(k) + \theta_0(k) \quad (2.46)$$

wird für jede einzelne Wellenzahl k ein eigenes Transformationsmodell mit jeweils einem Offset $\theta_0(k)$ und einer Verstärkung $\theta_1(k)$ berechnet. Es wird demnach versucht, die Online-NIR-Spektren für jede Wellenzahl durch Strecken und Verschieben der Punkte in die Form

der NIR-Spektren des Labor-Messgerätes zu überführen. Der Modellansatz lässt sich zur Berechnung des Spektren-Transformationsmodells in

$$\|\mathbf{X}_{\text{online,cal}}(k) \cdot \theta_1(k) + \theta_0(k) - \mathbf{X}_{\text{Labor,cal}}(k)\|_2^2 \longrightarrow \min_{\theta_0(k), \theta_1(k)} \quad (2.47)$$

und weiter in

$$\left\| \begin{bmatrix} \mathbf{1}_N & \mathbf{X}_{\text{online,cal}}(k) \end{bmatrix} \cdot \underbrace{\begin{bmatrix} \theta_0(k) \\ \theta_1(k) \end{bmatrix}}_{\boldsymbol{\theta}(k)} - \mathbf{X}_{\text{Labor,cal}}(k) \right\|_2^2 \longrightarrow \min_{\theta_0(k), \theta_1(k)} \quad (2.48)$$

überführen. Gleichung 2.48 lässt sich anschließend über die Minimierung nach dem Least-Squares-Verfahren auflösen. Damit lassen sich $\theta_0(k)$ und $\theta_1(k)$ für jede Wellenzahl k einzeln über

$$\boldsymbol{\theta}(k) = \left(\begin{bmatrix} \mathbf{1}_N^T \\ \mathbf{X}_{\text{online,cal}}(k)^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{1}_N & \mathbf{X}_{\text{online,cal}}(k) \end{bmatrix} \right)^{-1} \begin{bmatrix} \mathbf{1}_N^T \\ \mathbf{X}_{\text{online,cal}}(k)^T \end{bmatrix} \mathbf{X}_{\text{Labor,cal}}(k) \quad (2.49)$$

berechnen und das Transformationsmodell anschließend aus den für alle Wellenzahlen berechneten Transformationsvektoren $\boldsymbol{\theta}(k)$ zusammensetzen.

Das aus den Transformationsvektoren zusammengesetzte Spektren-Transformationsmodell kann direkt auf die Online-NIR-Spektren angewandt werden. Dazu werden konstante Werte für die Verstärkung und den Offset bei den jeweiligen Wellenzahlen, unabhängig von der Probe, vorausgesetzt. Zur Gewährleistung konstanter Werte, ist es erforderlich, die Messungen immer mit den gleichen Messgeräten und den gleichen Messparametern, wie beispielsweise immer dem gleichen Abstand zwischen Messgerät und Probe, durchzuführen. Bei einem Austausch oder Umbau des Messgerätes, müssen entsprechend das Transformationsmodell und gegebenenfalls das Kalibriermodell mit neuen Kalibrierdatensätzen von neuem berechnet werden. Zur Berechnung eines virtuellen Labor-NIR-Spektrums $\mathbf{x}_{\text{Labor,virtuell}}$ wird das Transformationsmodell entsprechend

$$\mathbf{x}_{\text{Labor,virtuell}}(k) = \mathbf{x}_{\text{online}}(k) \cdot \theta_1(k) + \theta_0(k) \quad (2.50)$$

auf den Vektor $\mathbf{x}_{\text{online}}$ mit dem gemessenen Online-NIR-Spektrum angewandt. Abb. 2.11 zeigt exemplarisch den Vergleich der gemessenen und der virtuellen Labor-NIR-Spektren für die beiden in Abb. 2.8 dargestellten Celitement-Proben mit einem Kalibrierdatensatz für das Spektren-Transformationsmodell bestehend aus 18 Proben. Dabei wurde das aus den 18 Proben berechnete Kalibriermodell auf die Online-NIR-Spektren angewandt, um sie so auf die Lage und der Verlauf der Labor-NIR-Spektren anzupassen. Die hier betrachteten Spektren sind zur besseren Veranschaulichung ohne Datenvorverarbeitung dargestellt. Nach der Transformation der Online-NIR-Spektren kann zur Bestimmung der Qualitätsmerkmale das Kalibriermodell des Labor-NIR-Spektrometers auf die virtuellen Labor-NIR-Spektren direkt angewandt werden.

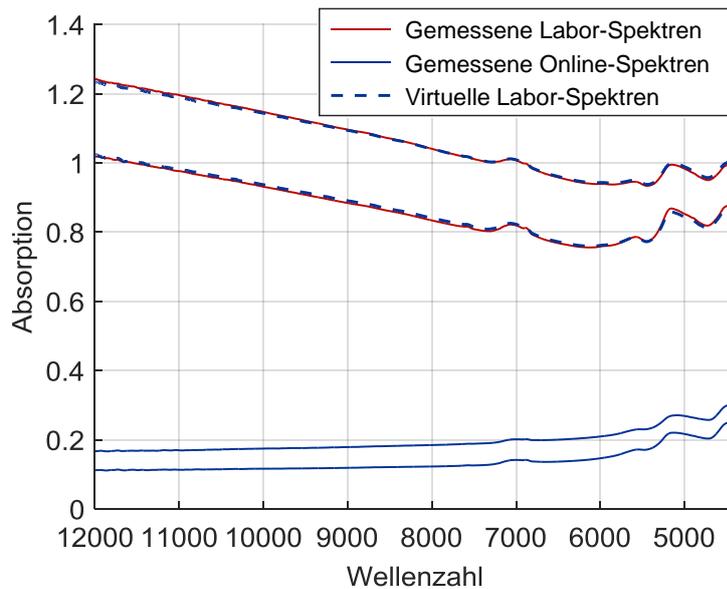


Abb. 2.11: Vergleich der gemessenen Online-NIR-Spektren aus Abb. 2.8 und den aus Online-NIR-Spektren berechneten virtuellen Labor-NIR-Spektren mit den gemessenen Labor-NIR-Spektren

2.3.2 Zielgrößen-Transformation

Die Transformation der Zielgröße wird häufig auch als „first standardisation approach“ oder als „bias and slope-correction“ also Korrektur des systematischen Fehlers und der Steigung bezeichnet [38, 80, 90]. Das Kalibriermodell, berechnet aus den Labor-NIR-Spektren, wird zunächst direkt auf die Spektren des Online-Messgerätes angewandt. Dabei treten in der Berechnung des Qualitätsmerkmals mehr oder weniger große Abweichungen auf. Mit Hilfe der Zielgrößen-Transformation sollen die auftretenden Abweichungen reduziert werden. Die Berechnung des Zielgrößen-Transformationsmodells erfolgt damit erst nach der Berechnung des Kalibriermodells. Abb. 2.12 zeigt einen Überblick zum Ablauf der kombinierten Berechnung des Kalibrier- und Transformationsmodells. Zunächst werden für die Labor-Spektren alle Kalibriermodelle für die unterschiedlichen Kombinationen der Datenvorverarbeitungsmethoden, die verschiedenen Modellordnungen und für die Kombinationen der spektralen Bereiche berechnet. Zugehörig werden die Kalibriermodelle auch auf die Online-NIR-Spektren des Kalibrierdatensatzes angewandt und aus den vorhergesagten Labor- und Online-Qualitätsmerkmalen die Transformationsmodelle sowie deren zugehörigen Qualitätsmerkmale berechnet. Daraus kann anschließend nach der in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten Methode die optimale Kombination von Kalibrier- und Transformationsmodell ausgewählt werden.

Für die Berechnung des Zielgrößen-Transformationsmodells werden zunächst über die Anwendung des berechneten Labor-Kalibriermodells die Zielgrößen-Qualitätsmerkmale \hat{y}_L für die NIR-Spektren, aufgenommen mit Labor-Messgerät und die Qualitätsmerkmale \hat{y}_O

für die NIR-Spektren, aufgenommen mit dem Online-Messgerät aus dem Kalibrierdatensatz berechnet. Mit Hilfe des Transformationsmodells soll es später möglich sein, über

$$\hat{y}_L = \alpha_1 \cdot \hat{y}_O + \alpha_0 \quad (2.51)$$

die Qualitätsmerkmale, die theoretisch über das Kalibriermodell aus den Labor-Spektren berechnet werden, aus den berechneten Online-Qualitätsmerkmalen zu bestimmen. Für die Berechnung der Parameter des Zielgrößen-Transformationsmodells kann der Modellansatz nach Gleichung (2.51) mit den über die Anwendung des Kalibriermodells auf die Labor- und Online-Spektren des Kalibrierdatensatzes berechneten Qualitätsmerkmalen zu

$$\left\| \begin{bmatrix} 1 & \hat{y}_O \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \end{bmatrix} - \hat{y}_L \right\|_2^2 \rightarrow \min_{\alpha_0, \alpha_1} \quad (2.52)$$

$$\left\| \underbrace{\hat{Y}_O}_{\alpha} \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \end{bmatrix} - \hat{y}_L \right\|_2^2 \rightarrow \min_{\alpha_0, \alpha_1} \quad (2.53)$$

umgestellt und mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate aufgelöst werden. Das Zielgrößen-Transformationsmodell α , bestehend aus α_0 und α_1 , lässt sich dann über

$$\alpha = \left(\hat{Y}_O^T \hat{Y}_O \right)^{-1} \hat{Y}_O^T \hat{y}_L \quad (2.54)$$

berechnen. Bei der Anwendung auf ein neues unbekanntes Online-Qualitätsmerkmal, berechnet aus den Online-Spektren und dem Labor-Kalibriermodell, kann das Labor-Qualitätsmerkmal dann mit dem Zielgrößen-Transformationsmodell über Gleichung (2.51) berechnet werden.

Abb. 2.13 zeigt ein Beispiel zur Zielgrößen-Transformation, bei dem die Anwendung des Labor-Kalibriermodells direkt auf die Labor- und die Online-Spektren und zusätzlich die zu den Online-Spektren zugehörigen transformierten Werte dargestellt werden. Es ist gut erkennbar, dass durch die Transformation der Zielgröße eine Verbesserung erreicht werden kann. Allerdings treten teilweise noch kleine Abweichungen verglichen mit der Berechnung bei Anwendung des Kalibriermodells direkt auf die Labor-Spektren auf. Das Verhältnis zwischen den durch die Transformation auftretenden Abweichungen und dem Nutzen der Möglichkeit zur Rekalibrierung sollte daher für die Realisierung abgewogen werden.

Weiterhin besteht die Möglichkeit, das Modell um weitere Ordnungen wie beispielsweise

$$\hat{y}_L = \alpha_2 \cdot \hat{y}_O^2 + \alpha_1 \cdot \hat{y}_O + \alpha_0 \quad (2.55)$$

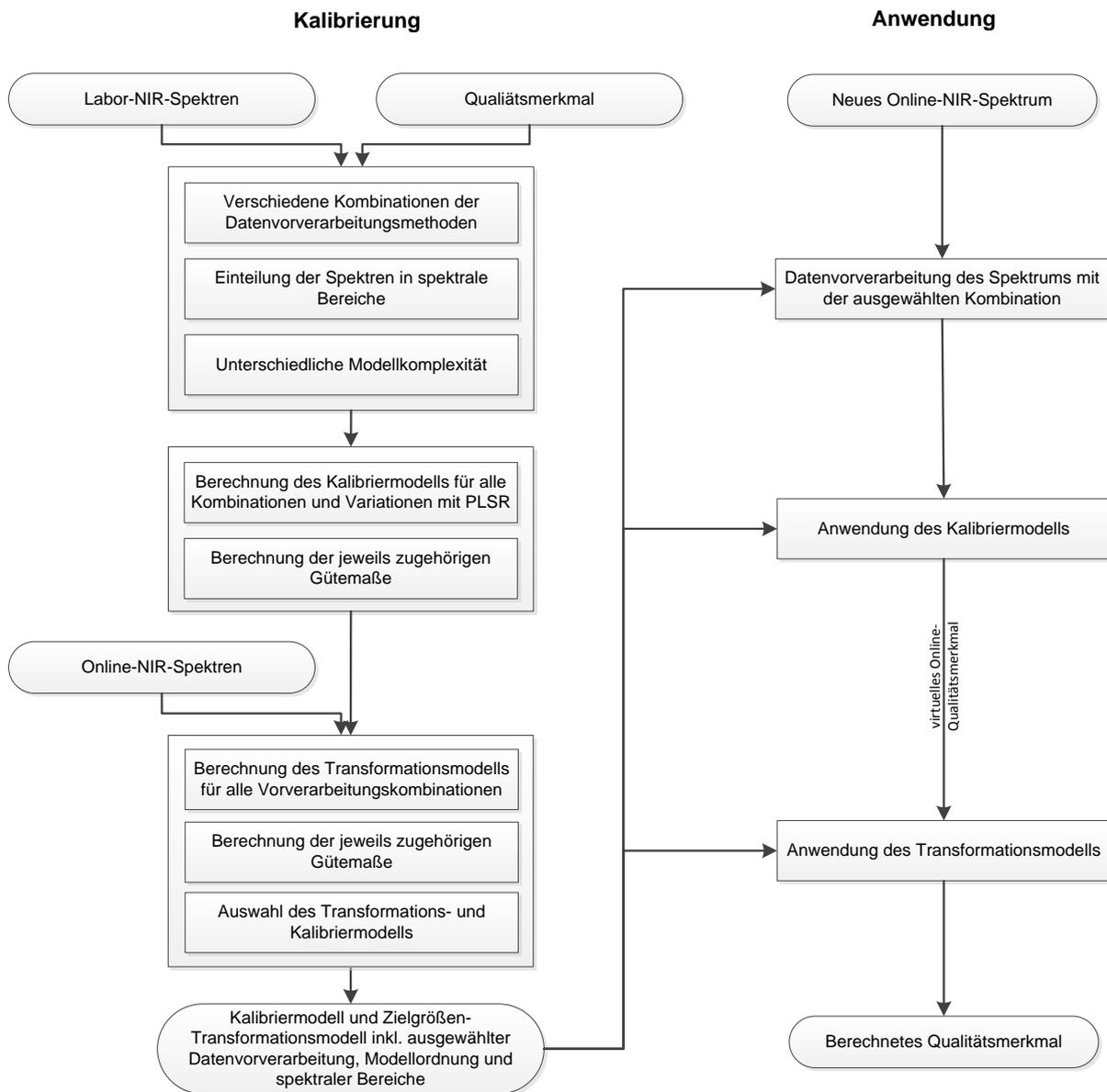


Abb. 2.12: Übersicht des Algorithmus zur Bestimmung und Anwendung des Zielgrößen-Transformationsmodells und des Kalibriermodells für die Berechnung von Qualitätsmerkmalen aus Online-NIR-Spektren

zu erweitern. Damit besteht das Zielgrößen-Transformationsmodell α aus den drei Parametern α_0 , α_1 und α_2 und kann wieder durch umstellen des Modellansatzes in

$$\left\| \begin{bmatrix} 1 & \hat{y}_O & \hat{y}_O^2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha_0 \\ \alpha_1 \\ \alpha_2 \end{bmatrix} - \hat{y}_L \right\|_2^2 \rightarrow \min_{\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2} \quad (2.56)$$

$$\left\| \hat{Y}_O \alpha - \hat{y}_L \right\|_2^2 \rightarrow \min_{\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2} \quad (2.57)$$

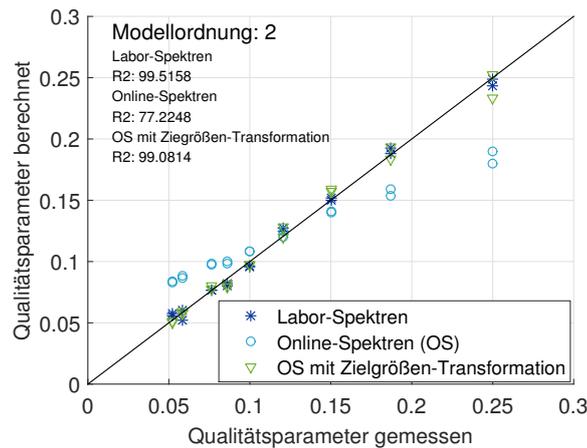


Abb. 2.13: Beispiel zur Zielgrößen-Transformation bei Anwendung des Labor-Kalibriermodells auf die Online-Spektren

beziehungsweise

$$\alpha = \left(\hat{\mathbf{Y}}_O^T \hat{\mathbf{Y}}_O \right)^{-1} \hat{\mathbf{Y}}_O^T \hat{\mathbf{Y}}_L \quad (2.58)$$

überführt und nach der gleichen Vorgehensweise berechnet werden. Die Berechnung des Online-Qualitätsmerkmals wird dann entsprechend Gleichung (2.55) auf das zugehörige Labor-Qualitätsmerkmal angepasst. Abb. 2.14 zeigt das Beispiel von Abb. 2.13 mit einer zusätzlichen Ordnung des Zielgrößen-Transformationsmodells. Die Verbesserungen, die

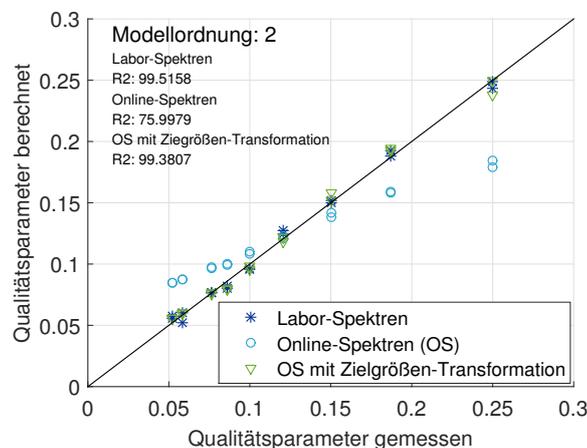


Abb. 2.14: Beispiel zur Zielgrößen-Transformation mit einem zusätzlichen Parameter bei Anwendung des Labor-Kalibriermodells auf die Online-Spektren

hier durch die Integration eines zusätzlichen Parameters erreicht werden, sind jedoch mit weniger als 0,3% des Bestimmtheitsmaß sehr klein. Inwiefern durch eine solche Erweiterung eine Verbesserung der Ergebnisse bei der Transformation des Zielgrößen-Qualitätsmerkmals im Rahmen der Reaktionsmahlung erreicht werden kann, wird mit Hilfe einer Machbarkeitsstudie getestet und entsprechend im finalen Algorithmus integriert oder vernachlässigt.

2.3.3 Auswahl der Transformationsmethode

Zum Abschluss der kombinierten Berechnung von Transformationsmodell und Kalibriermodell soll nun die, für den Kalibrierdatensatz und die ausgewählte Zielgröße, bessere Transformationsmethode und die beste Kombination der Datenvorverarbeitung ausgewählt werden. Dabei wird das Ergebnis für die Online-Spektren mit den beiden Transformationsmethoden in Kombination mit dem Ergebnis der Kreuzvalidierung für die Labor-Spektren betrachtet und, nach der Auswahl der besseren Transformationsmethode, ein aus dem Ergebnis der Online-Spektren und dem Ergebnis der Labor-Spektren kombiniertes Bestimmtheitsmaß berechnet, mit dessen Hilfe die beste Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden ausgewählt werden kann.

Für jeden kombinierten Datensatz, bestehend aus den Labor-NIR-Spektren und den Online-NIR-Spektren sowie der Zielgröße, wird nach beiden Transformationsmethoden die jeweils zu den Kalibriermodellen gehörigen Transformationsmodelle (Spektren- und Zielgrößen-Transformationsmodell) berechnet. Mit Hilfe der Kreuzvalidierung lassen sich für jede mögliche Kombination der Datenvorverarbeitung, der spektralen Bereiche und für die unterschiedlichen Modellkomplexitäten die Gütemaße für die direkte Anwendung des jeweiligen Kalibriermodells auf die Labor-Spektren und für die Anwendung auf die Online-Spektren mit den beiden Transformationsmethoden bestimmen. Es wird nun zunächst nach der in Abschnitt 2.2.7 und Abb. 2.7 (A und B) beschriebenen Methode für alle Kombinationen an Datenvorverarbeitungsmethoden die jeweils zugehörige beste Modellordnung mit der besten Kombination der spektralen Bereiche und anschließend die beste Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden für die direkte Anwendung des Kalibriermodells auf die Labor-Spektren ausgewählt.

Abb. 2.15 stellt exemplarisch die Vorgehensweise der nächsten Schritte zur Auswahl der Transformationsmethode und der Kombination der Datenvorverarbeitung auf Basis des aus der Kreuzvalidierung berechneten Bestimmtheitsmaßes für die verschiedenen Transformationsmethoden und dem Kalibriermodell für die Labor-Spektren dar. Zunächst wird aus den beiden unterschiedlichen Transformationsmethoden für jede Kombination der Datenvorverarbeitungsschritte die zugehörige bessere Transformationsmethode ausgewählt (Abb. 2.15 A). Dabei wird jeweils die Methode mit dem höheren Bestimmtheitsmaß ausgewählt und in einer kombinierten Tabelle gespeichert (Abb. 2.15 mittlere Tabelle). Anschließend wird ein kombiniertes Bestimmtheitsmaß als Durchschnitt aus dem für die Labor-NIR-Spektren erreichten Bestimmtheitsmaß und dem Bestimmtheitsmaß der ausgewählten Transformationsmethoden berechnet (Abb. 2.15 B). Alternativ kann, statt des Durchschnittes, zur Bevorzugung der Anwendung des Kalibriermodells auf die Labor- oder die Online-NIR-Spektren über

$$R_{\emptyset}^2 = w \cdot R_O^2 + (1 - w) \cdot R_L^2 \quad (2.59)$$

mit $0 \leq w \leq 1$ eine Gewichtung für das kombinierte Bestimmtheitsmaß eingeführt werden. Je nachdem wie stark das Ergebnis für die Online-Spektren mit der jeweilig besten Transformationsmethode gewichtet werden soll, kann w erhöht werden. Für eine gleiche Gewichtung, wie es auch in Abb. 2.15 dargestellt wird, kann $w = 0,5$ gewählt werden. Anschließend kann aus dem kombinierten Bestimmtheitsmaß der Labor- und

Datenvorverarbeitung	R ² Labor-Spektren	R ² Spektren-Transformation	R ² Zielgrößen-Transformation	Modellord.
Kombination Nr. 1	92%	75%	< 88%	2
Kombination Nr. 2	87%	77%	< 89%	2
Kombination Nr. 3	93%	89%	< 95%	3
Kombination Nr. 4	94%	93%	> 92%	4
Kombination Nr. 5	89%	89%	< 96%	4
Kombination Nr. 6	88%	90%	> 88%	4
Kombination Nr. 7	95%	91%	< 95%	5
...

A Auswahl des Maximums für jede Kombination

Datenvorverarbeitung	R ² Labor-Spektren	R ² der jeweils besseren Transformationsmethode	Modellord.
Kombination Nr. 1	92%	88% - Zielgrößen-Transformation	2
Kombination Nr. 2	87%	89% - Zielgrößen-Transformation	2
Kombination Nr. 3	93%	95% - Zielgrößen-Transformation	3
Kombination Nr. 4	94%	93% - Spektren-Transformation	4
Kombination Nr. 5	89%	96% - Zielgrößen-Transformation	4
Kombination Nr. 6	88%	90% - Spektren-Transformation	4
Kombination Nr. 7	95%	91% - Spektren-Transformation	5
...

B Kombiniertes Bestimmtheitsmaß (kann ggf. zusätzlich gewichtet werden)

Datenvorverarbeitung	Kombiniertes R ² aus Labor-Spektren und ausgewählte Transformationsmethode	Modellord.
Kombination Nr. 1	90%	2
Kombination Nr. 2	88%	2
Kombination Nr. 3	94% – Zielgrößen-Transformation	3
Kombination Nr. 4	93,5%	4
Kombination Nr. 5	92,5%	4
Kombination Nr. 6	89%	4
Kombination Nr. 7	93%	5
...

C R² > 2%

Abb. 2.15: Beispiel zur Darstellung der Vorgehensweise bei der Auswahl der Kombination der Datenvorverarbeitung und Transformationsmethode über das Bestimmtheitsmaß aus der jeweiligen Kreuzvalidierung und der zugehörigen Modellordnung

Online-Spektren die beste Kombination der Datenvorverarbeitung ausgewählt werden (Abb. 2.15 C). Die Vorgehensweise ist analog zu dem in Abschnitt 2.2.7 beschriebenen Verfahren. Dabei werden die höchsten erreichten Bestimmtheitsmaße für die unterschiedlichen Modellordnungen betrachtet. Nur im Falle einer Verbesserung von mindestens 2% wird die Kombination mit der nächsthöheren Modellordnung ausgewählt. Im gezeigten Beispiel wird eine Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes von 4% bei der Auswahl einer Modellordnung von drei statt zwei erreicht. Mit einer weiteren Steigerung der Modellordnung wird jedoch keine Verbesserung in dem kombinierten Bestimmtheitsmaß mehr erreicht. Daher wird hier die dritte Kombination der Datenvorverarbeitung ausgewählt.

In Abschnitt 2.1 wurde das Gesamtkonzept zur Optimierung der Produktqualität auf Basis der NIR-Spektroskopie vorgestellt. Darauf aufbauend wurde zunächst die Methode zur Berechnung des Kalibriermodells vorgestellt (Abschnitt 2.2). Außerdem wurde die Auswahl verschiedener Datenvorverarbeitungsmethoden, die Einteilung der Spektren in spektrale Bereiche und die Auswahl einer Kombination der spektralen Bereiche sowie die Auswahl der Modellordnung erläutert. Das berechnete Kalibriermodell ist für das jeweilige NIR-Spektrometer spezifisch, sodass eine direkte Übertragung des Kalibriermodells von einem Labor-Messgerät auf ein Online-NIR-Spektrometer nicht möglich ist. In einer industriellen Anlage ist die Aufnahme eines Kalibrierdatensatzes jedoch mit einem hohen Aufwand verbunden. Um die Berechnung eines neuen Kalibriermodells bei Änderungen in der Zusammensetzung auch während des Betriebes durchführen zu können, werden in Abschnitt 2.3 zwei Transformationsmethoden vorgestellt, die eine Anwendung des Labor-Kalibriermodells auf Online-NIR-Spektren erlauben. Im folgenden Kapitel wird nun das vorgestellte Konzept auf die Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess zur Optimierung der Produktqualität angewandt sowie die softwaretechnische Realisierung dargestellt.

3 Anwendung des neuen Konzeptes auf die Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess zur Optimierung der Produktqualität

Für die Celitement-Herstellung ist eine Online-Bestimmung der Produktqualität im Celitement-Prozess für unterschiedliche Teilprozesse geplant. Im Rahmen der Arbeit wird vordergründig die Reaktionsmahlung als Teilprozess betrachtet, für den zunächst verschiedene Qualitätsmerkmale identifiziert werden müssen. Die Auswahl signifikanter Qualitätsmerkmale ist jedoch für Zement und noch verstärkt für Celitement sehr schwierig. Letztlich entscheidet die spätere Festigkeit des mit dem Zement oder Celitement hergestellten Mörtels oder Betons sowie die Reaktionsgeschwindigkeit des Materials über die Qualität des hergestellten Produktes. Die Festigkeit ist jedoch gleichzeitig auch abhängig von der Vorgehensweise und zusätzlich untergemischter Materialien bei der Mörtel- oder Betonherstellung. Beim Vergleich der Festigkeiten unterschiedlicher Materialien und Proben sollte darauf stets geachtet werden. Die amorphe Struktur von Celitement erschwert außerdem die Analyse des Materials über Röntgenbeugungsdiffraktometrie. Die Anwendung beziehungsweise Interpretation der Ergebnisse thermogravimetrischer Analysen müssen für Celitement entwickelt werden. Ein Bestandteil der Arbeit ist es daher, zusammen mit den Entwicklern des neuen ressourcenschonenden Zementes, eine Strategie zur Beurteilung der Produktqualität anhand ausgewählter Hilfsgrößen zu entwickeln. Die Qualitätsmerkmale, die bisher nur über aufwändige Analysemethoden bestimmt werden können, sollen dann mit Hilfe der NIR-Spektroskopie online in der Produktion gemessen werden können. In den nachfolgenden Ausführungen werden zunächst verschiedene Qualitätsmerkmale, die als mögliche Hilfsgrößen zur Bewertung des Mahlprozesses dienen können, identifiziert und die zugehörigen Messverfahren vorgestellt. Anschließend erfolgt die qualitative Produktbeschreibung zur Bewertung des Mahlprozesses und der Produktqualität über ausgewählte Qualitätsmerkmale. Bei der Auswahl der Qualitätsmerkmale für die qualitative Produktbeschreibung spielt, neben des Einflusses auf die Produktqualität, auch die Berechenbarkeit der Qualitätsmerkmale über die Anwendung der Kalibriermodelle auf NIR-Spektren eine Rolle. Nach der Auswahl des NIR-Spektrometers und Aufnahme und Analyse eines Kalibrierdatensatzes werden die Kalibriermodelle für die ausgewählten Qualitätsmerkmale berechnet und im Online-NIR-Spektrometer für eine direkte Berechnung der Qualitätsmerkmale aus den gemessenen Spektren implementiert und in den Prozess integriert. Eine speziell für die vereinfachte Anwendung entwickelte Benutzeroberfläche, ermöglicht die Berechnung und Anwendung der Kalibriermodelle und gegebenenfalls Transformationsmodelle ohne direkte Anpassungen im Programmcode vornehmen zu müssen.

3.1 Identifikation von Qualitätsmerkmalen durch Betrachtung möglicher Hilfsgrößen

In der konventionellen Zementherstellung erfolgt die Beurteilung der Produktqualität nachträglich, nach der Herstellung des Zementes. Nach der Fertigung werden verschiedene Messungen und Analysen, wie beispielsweise die Bestimmung der Festigkeit von angemischtem Beton, durchgeführt und, je nach Ergebnis, der Zement in verschiedene Güteklassen eingeteilt. Außerdem lässt sich aus der chemischen Klinkeranalyse der Gehalt der Mineralbestandteile nach den von R. H. BOGUE entwickelten Formeln berechnen [109]. Damit lassen sich Anhaltswerte relativ zuverlässig für die technische Klinkerherstellung bestimmen. Teilweise können anschließend durch die Einstellung der Partikelgrößenverteilung die Eigenschaften des Zementes noch beeinflusst werden [41].

Durch die neue Verfahrensart zur Herstellung von Celitement, lassen sich die Formeln von R. H. BOGUE zur Überprüfung der Zusammensetzung nicht anwenden. Auch die Einteilung in verschiedene Güteklassen muss für Celitement auf Grund der fehlenden Erfahrungswerte und der neuen Zusammensetzung noch entwickelt werden. Darüber hinaus werden die Eigenschaften von Celitement bei der Reaktionsmahlung in zweifachem Sinne beeinflusst. Auf der einen Seite erfolgt hier die Aktivierung des hydraulisch inaktiven Autoklavenproduktes. Auf der anderen Seite wird aber auch die Partikelgrößenverteilung durch die Mahlung verändert. Nichtsdestotrotz lassen sich auf Basis der Partikelgrößenverteilung keine Rückschlüsse auf den Fortschritt der Aktivierung oder die Produktqualität ziehen. Es ist daher notwendig, zusätzlich auf andere Methoden zurückzugreifen.

Ziel ist es, das Produkt möglichst mit konstanter Qualität herzustellen und eine Vorhersage der Verarbeitbarkeit des hergestellten Celitements zu ermöglichen. Neben der nachträglichen Qualitätskontrolle ist dazu eine optimale Online-Prozessüberwachung erforderlich. Zur Realisierung, ist es zunächst notwendig, Qualitätsmerkmale des neuen hydraulischen Bindemittels zu identifizieren. Im Folgenden werden daher unterschiedliche Messverfahren und Hilfsgrößen betrachtet, die Aufschluss über den Zustand der Produktqualität geben können. Im Rahmen unterschiedlicher experimenteller Untersuchungen (teilweise in Kapitel 4 dargestellt), werden die verschiedenen identifizierten Hilfsgrößen bewertet und anschließend einige der Hilfsgrößen sowie zugehörige Bereiche für die qualitative Produktbeschreibung ausgewählt. Dabei werden die Hilfsgrößen für die Darstellung in der ganzen Arbeit jeweils auf unterschiedliche Bereiche normiert, um die Vertraulichkeit der Daten zu gewährleisten.

3.1.1 Bisherige Messverfahren

Zur Identifikation unterschiedlicher Qualitätsmerkmale von Celitement werden bisher verschiedene Messverfahren angewandt, die auch im Herstellungsprozess von konventionellem Portlandzement zur Qualitätskontrolle genutzt werden. Neben der Röntgenbeugungsdiffraktometrie, die sich jedoch nur zur Identifikation und Quantifizierung der kristallinen Anteile nutzen lässt, werden für die erweiterte Betrachtung zusätzlich thermogravimetrische und kalorimetrische Analysen durchgeführt.

Röntgenbeugungsdiffraktometrie zur quantitativen Phasenanalyse

Die Röntgenbeugungsdiffraktometrie (XRD) mit dem Rietveld-Verfahren zur quantitativen Phasenanalyse [6, 103] basiert auf der Interferenz (Beugung) von Röntgenstrahlen an dreidimensional periodisch aufgebauten Kristallgittern. Beim Auftreffen der Röntgenstrahlen auf Materie, werden die enthaltenen Elektronen zu Schwingungsbewegung angeregt. Dabei wird die Röntgenstrahlung mit der gleichen Frequenz der einfallenden Strahlung gestreut. Durch den gitterartigen Aufbau der Kristalle entstehen bei der Streuung Interferenzen, sodass die Streustrahlung nur in bestimmten Richtungen auftritt, andere Richtungen werden bei der Überlagerung ausgelöscht. Damit wird die elektromagnetische Strahlung nur in diskrete Raumrichtungen gebeugt. Die Beugung ist dabei spezifisch für das Kristallgitter, das heißt die Richtung der Beugung ist abhängig von der Orientierung des Gitters zum Primärstrahl γ („Glanzwinkel“), von der Beugungsordnungszahl n , von der Gitterdimension d und von der Wellenlänge der Strahlung λ (Abb. 3.1) und der Intensität der Verteilung der Atome. Die Zusammenhänge lassen sich mit Hilfe der Braggschen Gleichung [6, 103]

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin(\gamma) \quad (3.1)$$

beschreiben und in der Pulverdiffraktometrie zu

$$\lambda = 2d \cdot \sin(\gamma) \quad (3.2)$$

vereinfachen. Bei bekannter Strahlung und gemessenem Beugungswinkel können so die unbekanntenen Netzebenenabstände berechnet werden und bilden zusammen mit den Intensitäten die Grundlage für die qualitative und quantitative Phasenanalyse [51, 82, 98, 103].

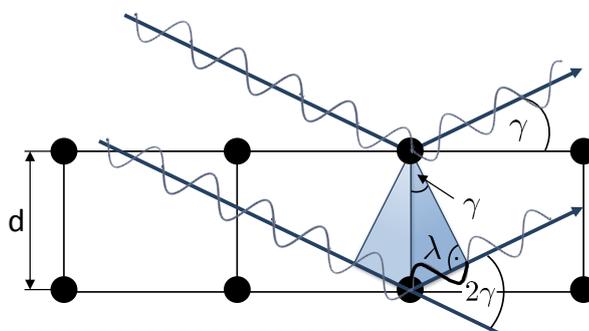


Abb. 3.1: Reflexion von Röntgenstrahlen an den Netzebenen der Kristalle, basierend auf [51]

Der Aufbau eines Röntgenbeugungsdiffraktometers kann je nach Anwendung sehr unterschiedlich ausfallen, besteht aber im Allgemeinen aus Strahlerzeuger, Strahloptiken und Strahlformer, Strahldetektoren, Goniometer, Probenhalter und Komponenten zur Nachbildung von Umwelteinflüssen. Zur vollständigen Analyse der Struktur eines Stoffgemisches sollte es idealerweise von allen Seiten durchleuchtet werden. Für die Celitement-Analysen wurde das Röntgenbeugungsdiffraktometer X'Pert³ MRD von PANalytical B.V. verwendet. Der schematische Aufbau eines Bragg-Brentano-Diffraktometers ist in Abb. 3.2 dargestellt. Die Röntgenstrahlung wird unter unterschiedlichen Einfallswinkeln auf die Probe geleitet

und der Glanzwinkel sowie die Intensität der gebeugten Strahlung, die abhängig von der Elektronendichte des Kristalls ist, gemessen und im Beugungsdiagramm dokumentiert. Für die spätere Auswertung ist eine sorgfältige Probenpräparation entscheidend. Damit möglichst viele Kristall-Netzebenen zur Reflexion angeboten werden, muss die Probe für die Messung auf eine bestimmte Korngröße aufgemahlen werden, möglichst ohne dabei eine Veränderung der Zusammensetzung zu erfahren. Daraus resultiert eine zufällige räumliche Ausrichtung einer Vielzahl von kleinen Kristallen in einem Pulver mit einer ebenen Oberfläche. Die Analyse eines Viertelkreises senkrecht zur Oberfläche ist mit dem beschriebenen Aufbau der Probenpräparation ausreichend. Bei Proben mit röntgenamorphen Bestandteilen, wie es auch bei Celitement der Fall ist, können die amorphen Anteile mit Hilfe der Röntgenbeugungsdiffraktometrie, genauso wie kleinste Kristalle, nicht identifiziert und nicht quantifiziert werden. Um die spätere Quantifizierung der identifizierten Bestandteile mit Hilfe der Rietveld-Methode durchführen zu können, wird zusätzlich zum Aufmahlen der Probe ein genau definierter Anteil eines Referenzstoffes, wie beispielsweise Korund [103], zugemischt.

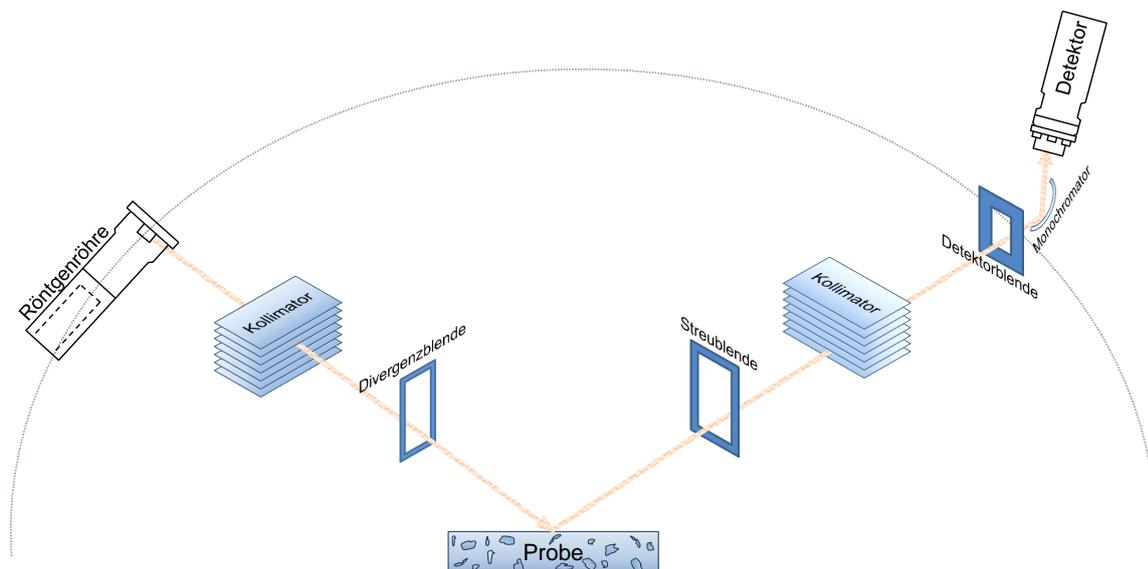


Abb. 3.2: Strahlengang Pulver-Diffraktometer, basierend auf [27, 103, 118]

Die Auswertung des mit dem Röntgenbeugungsdiffraktometer gemessenen Beugungsdiagramms basiert auf der Anzahl, der Lage, der Intensität und der Form der gemessenen Beugungspeaks. Bei einzelnen und sehr scharfen Beugungspeaks handelt es sich meist um einen Einkristall, während viele Beugungspeaks auf eine niedersymmetrische Kristallstruktur oder ein Kristallgemisch aus vielen Phasen hinweist. Liegen keine beugenden Netzebenen vor, wie bei röntgenamorphen Proben, treten keine Beugungspeaks auf. Bei der qualitativen Phasenanalyse, heute auch als Fingerprint-Methode bekannt, wird das Beugungsdiagramm mit charakteristischen Beugungsdiagrammen der unterschiedlichen Kristallstrukturen von Elementen und Verbindungen verglichen. Nach der Identifikation der kristallinen Phasen können in der quantitativen Phasenanalyse ihre Volumen- und Massenanteile, beispielsweise mit Hilfe der Rietveld-Methode, bestimmt werden. Die Rietveld-Methode diente ursprünglich

zur Kristallstrukturanalyse und ist ein Profilanpassungsverfahren zur Kristallstrukturverfeinerung aus Pulverdaten, bei der alle Messpunkte eines Beugungsdiagramms mit analytischen Funktionen beschrieben und im Verfeinerungsprozess mit Hilfe der Least-Squares-Methode simultan angepasst werden. Zusätzlich kann darüber auch die Kristallitgröße bestimmt werden. Um die quantitative Phasenanalyse nach der Rietveld-Methode durchführen zu können, ist es unbedingt notwendig, den Phasenbestand der Probe genau zu kennen. Dabei werden unter Berücksichtigung aller Beugungsreflexe die Strukturdaten optimiert und gleichzeitig die Intensitätszuteilung auf teilweise oder ganz überlappende Reflexe aufgeteilt. Notwendige Kalibrierungskonstanten können aus der Literatur entnommen werden. Mittlerweile wird die Auswertung der Beugungsdiagramme mit Hilfe speziell entwickelter Auswert-Software durchgeführt, die eine Identifikation und Quantifizierung erleichtert. Trotzdem gehört auch heute die quantitative röntgenografische Phasenanalyse komplexer Mineralgemenge aufgrund der aufwändigen präparativen, messtechnischen und vor allem mineralogisch- kristallografischen Einflüsse noch zu den schwierigsten mineralogischen und mineraltechnischen Bestimmungen [6, 48, 51, 103, 118].

Für die Celitement-Proben werden mit Hilfe der Röntgenbeugungsdiffraktometrie verschiedene Bestandteile bestimmt. Als potentielle Qualitätsmerkmale zur Bewertung der Reaktionsmahlung und der Produktqualität werden hier

- der Massenanteil amorpher Bestandteile in der Probe (*Amorph*),
- der Massenanteil an α -Ca₂[HSiO₄]OH (*Alpha*),
- die Kristallitgröße der α -Ca₂[HSiO₄]OH-Kristalle (*SizeAlpha*),
- der Massenanteil an Quarz (*Quarz*),
- die Kristallitgröße der Quarzkristalle (*SizeQuarz*) und
- der Massenanteil an CaCO₃ (*Calcite*)

betrachtet.

Thermogravimetrische Analysen

Bei der thermogravimetrischen Analyse wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Die Temperatur wird dabei nach einem vorgegebenen Temperatur-Zeit-Programm in einer definierten Atmosphäre schrittweise erhöht und die Änderung der Masse in einem sogenannten Thermogramm dokumentiert. Die dabei auftretenden flüchtigen Produkte können zusätzlich mit radiometrischen, chromatografischen oder spektroskopischen Analysemethoden bestimmt werden. Über das Thermogramm und gegebenenfalls die Analyse der flüchtigen Produkte werden dann Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials gezogen.

Aufgebaut ist ein thermogravimetrisches Analysegerät aus einem Probenhalter, der in einem Ofen mit Temperaturregler platziert und mit einer Waage zur Massenbestimmung (z.B. über eine elektromagnetisch oder elektromechanisch kompensierende Waage, die mit Hilfe einer lichtschrankengesteuerten Regelung die Nulllage einstellt und darüber die Massenänderung

bestimmt) verbunden ist, einem Thermoelement zur Feststellung und Dokumentation der Temperaturänderung, der Einrichtung zur Aufzeichnung und Verarbeitung der Messwerte sowie einer Einrichtung zur Herstellung der gewünschten Atmosphäre. Abb. 3.3 zeigt links den Ofen mit Gaseinlass, Gasauslass, Heizwendel und Thermoelement in dem die Probe platziert wird. Der Probenhalter ist mit einer Messeinrichtung zur Bestimmung der Massenänderung verbunden. Wird nun eine Probe platziert und die Messung gestartet, wird die Massenänderung in Abhängigkeit zu der am Thermoelement gemessenen Temperatur aufgezeichnet. Zusätzlich kann über den Gaseinlass und den Gasauslass bestimmt werden, welche Stoffe das System verlassen. Die Massenänderung kann dabei durch unterschiedliche Prozesse, wie Trocknung, Oberflächenreaktionen, Zersetzung oder Oxidation ausgelöst werden. Darüber hinaus wird der Verlauf des Thermogramms von der Menge und Packung der Probe, der Partikelgröße, den Reaktionsgeschwindigkeiten, der Löslichkeit von in der Probe eingeschlossenen Gasen und der thermischen Leitfähigkeit der Probe beeinflusst. Für eine gute Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der thermogravimetrischen Analyse muss daher auf eine sorgfältige und einheitliche Probenpräparation geachtet werden. Für die Auswertung der Thermogramme kann die Darstellung des Massenverlustes auch als Änderung der Masse, also die differenzierte Kurve betrachtet werden. Von Bedeutung sind vor allem die Temperaturen, bei denen eine große Änderung der Masse auftritt. Je nach Stoffzusammensetzung der Probe können hier mehrere signifikante Massenänderungen auftreten [28, 74, 98].

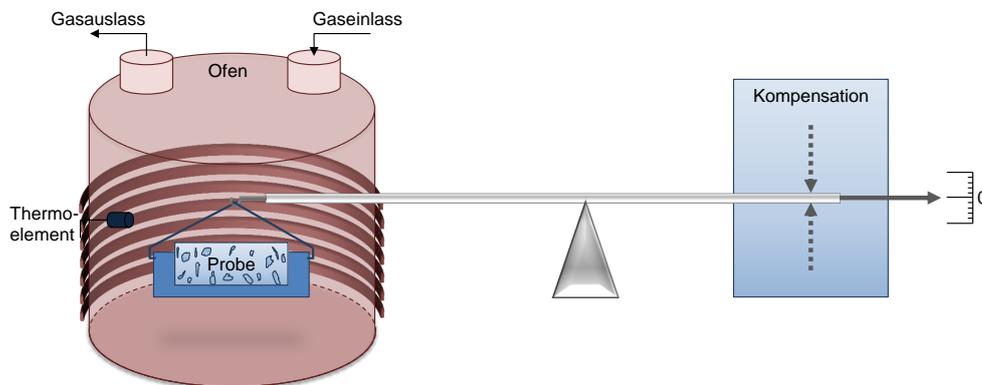


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau einer thermogravimetrischen Analyse, basierend auf [28, 74, 98]

Zur Analyse der Celitement-Proben ist es zunächst notwendig, eine einheitliche Auswertesystematik der Thermogramme zu entwickeln. Daraus werden dann

- der Gesamtwassergehalt als Massenanteil in der Probe (*Gesamtwassergehalt*),
- die Summe des Wassergehaltes der CSH- und CHS-Phase als Massenanteil (*Wassergehalt-CSH-CHS*), der als Hilfsgröße zur Abschätzung des summierten CSH- und CHS-Phasenanteils dienen kann,
- der Wassergehalt als Massenanteil und der daraus berechnete Phasenanteil der CSH-Phase (*Wassergehalt CSH* und *Phasenanteil CSH*) und

- der Wassergehalt als Massenanteil und der daraus berechnete Phasenanteil der CHS-Phase (*Wassergehalt CHS* und *Phasenanteil CHS*)

als potentielle thermogravimetrische Qualitätsmerkmale und teilweise auch ein paar der mit XRD gemessenen Qualitätsmerkmale bestimmt. Zur Validierung der Ergebnisse sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig.

Kalorimetrische Analyse

Die Kalorimetrie gehört, wie die Thermogravimetrie-Analyse, zur Gruppe der thermischen Analysen, bei denen die physikalischen oder chemischen Eigenschaften eines Stoffes oder Stoffgemisches in Bezug auf Temperaturzusammenhänge untersucht werden. Meist wird als kalorimetrische Analyse die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK), auch bekannt als Differential Scanning Calorimetry (DSC), die Wärmestrom-Differenz-Kalorimetrie als adiabates oder isothermes Verfahren oder auch die Lösungskalorimetrie angewandt. Die DDK und Lösungskalorimetrie dienen allgemein zur Identifikation von Stoffen und deren Reinheit, zur Untersuchung von Phasenübergängen beim Schmelzen/Kristallisieren, der Reaktionskinetik oder der Betrachtung der thermischen Beständigkeit [40, 41, 47, 98].

Die Bestimmung der Hydratationswärme des Zementes wird zur Beurteilung der Verarbeitbarkeit bei unterschiedlichen Temperaturen oder zur Herstellung dicker Bauteile durchgeführt. Hierbei können Eigenspannungen auftreten, verursacht durch die starke Erwärmung, die bis zu 50 K betragen kann, und des erschwerten Abtransports der Wärme [40]. In der Norm sind daher verschiedene Grenzwerte zur Unterscheidung von Zementen mit niedriger und hoher Hydratationswärmeentwicklung aufgeführt. Zur Analyse der Hydratationswärmeentwicklung von konventionellem Zement wird dabei meist das Lösungskalorimeter eingesetzt [41]. Dabei wird die Lösungswärme mit einer Mischung aus Salpeter- und Flusssäure des nicht hydratisierten Zements sowie des hydratisierten Zementsteins mit Wasserzementwert $w/z = 0,40$ gemessen. Aus der Differenz der Lösungswärme ergibt sich dann die Hydratationswärme [99].

Nachteil des Lösungskalorimeters ist die reine Bestimmung der gesamten frei werdenden Hydratationswärme. Das bedeutet, eine zeitliche Betrachtung der frei werdenden Hydratationswärme ist mit Analyseverfahren der Lösungskalorimetrie nicht möglich. Daher wird zur Bestimmung der Hydratationswärmeentwicklung von Celitement das adiabate Wärmestrom-Kalorimeter eingesetzt. Dazu wird 1 g des nicht hydratisierten Celitements eingewogen und im Kalorimeter äquilibriert. Anschließend werden zu dem Celitement 1 g Wasser eingespritzt, was einem Wasserzementwert w/z von 1 entspricht und die Wärmeentwicklung, die durch die exothermen Hydratationsreaktionen entsteht, über der Zeit gemessen. Der Probenbehälter befindet sich dabei in einem weiteren Behälter, dessen Temperatur mittels mess- und regelungstechnischer Einrichtungen stets so eingestellt wird, dass sie dem zeitlichen Verlauf der Proben temperatur entspricht. Das Integral der zeitlichen Wärmeentwicklung entspricht dann der Gesamthydratationswärme mit kleinen Abweichungen durch anfängliche Benetzungseffekte, die zu Beginn nach der Einspritzung auftreten können [40].

Die Information der frei werdenden Wärmemenge sowie der zeitliche Verlauf der frei werdenden Wärme, die während der exothermen Hydratationsreaktionen auftritt, kann

Aufschluss über den Anteil der Phasen, die bei der Zugabe von Wasser hydratisieren und damit über den Aktivierungsgrad geben. Da auch die kalorimetrischen Messungen sehr aufwändig und zeitintensiv sind, soll auch die frei werdende Wärmemenge, falls möglich, mit Hilfe eines Kalibriermodells aus den NIR-Spektren berechnet werden. Im Hinblick auf die Betrachtung der Produktqualität und auf den Fortschritt der Reaktionsmahlung sind solche Informationen von Bedeutung.

3.1.2 Untersuchung von Messreihen zur Ableitung einer qualitativen Produktbeschreibung

Über experimentelle Untersuchungen im Labormaßstab und an der Pilotanlage, die im Folgenden und teilweise in Kapitel 4 dargestellt sind, werden die beschriebenen Qualitätsmerkmale genau analysiert und daraus die aussagekräftigen Qualitätsparameter zur Beurteilung der Produktqualität nach der Reaktionsmahlung bestimmt. Dabei wird zum einen auf die Auswirkung des Mahlprozesses auf die jeweils gemessene Größe und zum anderen auf deren Bestimmbarkeit mit Hilfe der NIR-Spektroskopie geachtet. Die im Folgenden gezeigten Diagramme basieren alle auf fünf Messreihen mit ähnlichem Ausgangsmaterial:

- Eine systematische Messreihe für unterschiedliche Mahldauern, gemahlen in der kleinen Labor-Kugelschwingmühle (Fassungsvermögen 1145 g) inklusive der Analyse von Festigkeitskennwerten der Zwischenprodukte.
- Zwei systematische Messreihen für unterschiedliche Mahldauern, gemahlen in der kleinen Labor-Planetenkugelmühle (Fassungsvermögen 26 g).
- Zwei systematische Messreihen für unterschiedliche Mahldauern, gemahlen in der großen Kugelmühle der Celitement-Pilotanlage (im halbkontinuierlichen Betrieb mindestens 80 kg bis maximal 250 kg).

Nicht für alle Messreihen konnten die Analysen, auf Grund des damit teilweise verbundenen Aufwandes oder weil die Messungen keine sinnvollen Ergebnisse lieferten, vollständig durchgeführt werden. Die betrachteten Werte aller Qualitätsmerkmale sind dabei auf den jeweiligen Bereich normiert, der über alle bisher bekannten Messungen hinweg auftrat. Die Normierungsbereiche der Qualitätsmerkmale sind für jedes Merkmal individuell gewählt, aber für das jeweilige Merkmal in der gesamten Arbeit konstant.

Abb. 3.4 zeigt die normierten Werte der Festigkeit der unterschiedlichen Hydratationszeiten über der Mahldauer. Dabei konnte auf Grund des sehr geringen Aktivierungsgrades für die ersten drei Mahldauern, also im Diagramm jeweils bei einer Mahldauer von 5, 10 und 15 Minuten, noch keine Festigkeit bestimmt werden, da keine oder kaum Hydratationsreaktionen ablaufen und damit keine Verfestigung des angemischten Mörtels erfolgt. Ab der vierten Mahldauer können jedoch die Festigkeitswerte gemessen werden. Allerdings sind für die am Anfang gemessenen Werte häufiger Schwankungen vorhanden. Je kleiner der Aktivierungsgrad, desto häufiger müssen Zusätze wie beispielsweise Fließmittel zugegeben werden, die ein Anmischen des Mörtels und gute Verteilung des Wassers erlauben und damit zu Schwankungen führen können. Dennoch ist zunächst für die 1Tages-Festigkeit (gelb) und

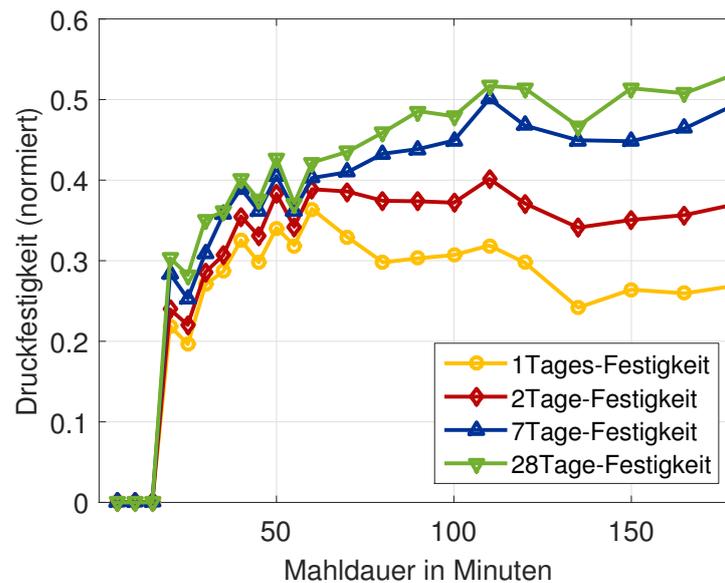


Abb. 3.4: Druckfestigkeit über der Mahldauer für eine Messreihe mit variierender Mahldauer einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle

die 2Tage-Festigkeit (rot) ein Anstieg bis zu einer Mahldauer von 60 Minuten erkennbar. Anschließend nimmt sie wieder etwas ab. Daran kann erkannt werden, dass in der Mühle zunächst neben der Zerkleinerung die Aktivierung des Materials erfolgt. Ist die Aktivierung jedoch zum größten Teil abgeschlossen, wird das Produkt nur noch zunehmend zerkleinert. Je kleiner die Produktpartikel des Celitements, desto größer ist die spezifische Oberfläche, welche die Hydratationsreaktionen eingehen kann und desto langsamer starten die Hydratationsreaktionen. Gleichzeitig steigt aber mit zunehmendem Zerkleinerungsgrad weiterhin die Endfestigkeit, wenn auch die Anfangsfestigkeit sinkt. So steigen die 7Tage-Festigkeit (blau) und die 28Tage-Festigkeit (grün) genauso wie die anderen beiden Festigkeiten bis zu einer Mahldauer von etwa 60 Minuten und steigen auch anschließend weiterhin mit zunehmender Mahldauer an. Kleine Schwankungen können dabei wieder durch den Anmischprozess des Mörtels entstehen. Hier hat sich gezeigt, dass teilweise schon durch unterschiedliche Vorgehensweisen in der Rührtechnik Unterschiede in den Messungen entstehen können. Daher ist ein direkter Vergleich der Festigkeitsmessungen unterschiedlicher Proben nur bedingt möglich. Die direkte Berechnung eines Kalibrier- und Transformationsmodells ist zwar scheinbar möglich (Abb. A.1 in Anhang A.1), jedoch sollen, um die Auswirkungen der Anmischtechnik auszuschließen, zur Beurteilung der Produktqualität des Celitements verschiedene Qualitätsmerkmale betrachtet werden.

In verschiedenen Messreihen mit Analysen der Röntgenbeugungsdiffraktometrie (XRD) hat sich gezeigt, dass die gemessenen Qualitätsparameter *Amorph* und *Alpha* in Kombination mit *SizeAlpha* und *Calcite* die aussagekräftigsten röntgenografischen Qualitätsparameter sind und sich auch gut mit Hilfe der NIR-Spektroskopie bestimmen lassen. Zusätzlich wurde in den Untersuchungen der Röntgenbeugungsdiffraktometrie der Anteil an *Quartz* und die Kristallitgröße der Quartz-Kristalle *SizeQuartz* bestimmt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass beide Größen keinen signifikanten Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung des mit dem

Celitement angemischten Betons oder Mörtels haben. Auch konnte keine Abhängigkeit mit der Mahldauer, wie beispielsweise in Abb. 4.21 sichtbar wird, festgestellt werden. Daher werden die für das enthaltene *Quartz* bestimmten Messgrößen nicht in die qualitative Produktbeschreibung integriert.

In der Machbarkeitsstudie (Abschnitt 4.1) konnte eine deutliche Zunahme des amorphen Anteils von 0,03 auf 0,45 *Amorph* (normiert) über der Zeit der Beanspruchung in der Mühle festgestellt werden. Durch veränderte Rohstoffzusammensetzungen und Veränderung der Parameter des Hydrothermalprozesses hat sich im Laufe verschiedener Untersuchungen der Celitement-Herstellung der Zusammenhang etwas verändert. So ist der amorphe Anteil mittlerweile häufig schon vor der Mahlung vergleichsweise hoch. Abb. 3.5 und 3.6 zeigen die neuen Wertebereiche für *Amorph*. Dabei sind in dem Diagramm der Labor-Kugelmühle die maximale Mahldauer der kleinen Labor-Planetenkugelmühle (33 Minuten) und in dem Diagramm der großen Kugelmühle der Pilotanlage jeweils die maximale Mahldauer der kleinen Labor-Planetenkugelmühle (33 Minuten) und die maximale Mahldauer der Labor-Kugelmühle (180 Minuten) eingezeichnet. Die Markierungen der maximalen Mahldauern der verschiedenen Kugelmühlen sind außerdem in allen folgenden Diagrammen für die anderen Qualitätsmerkmale in gleicher Art und Weise eingefügt. Hier werden schon

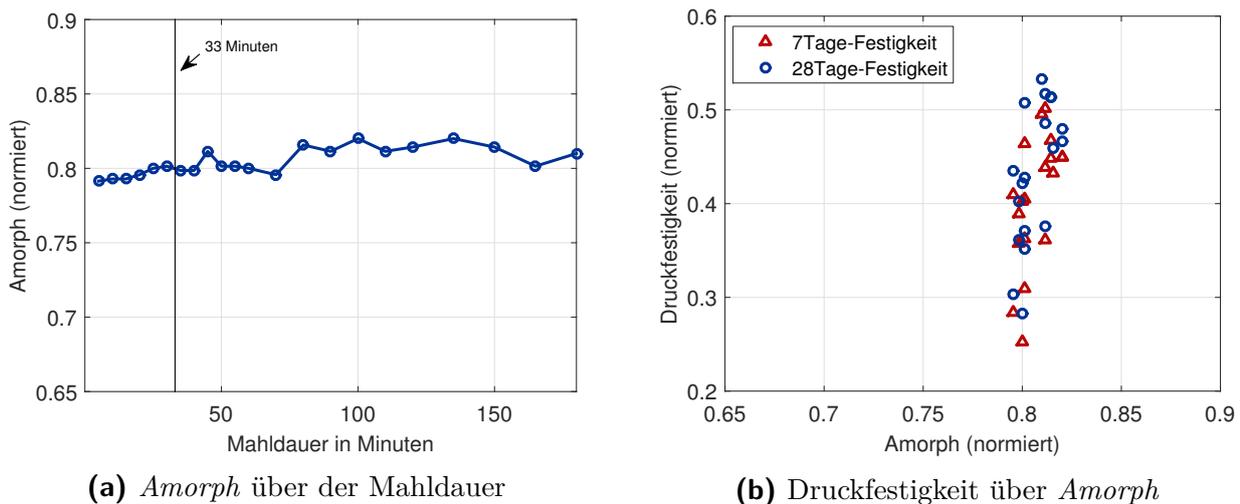
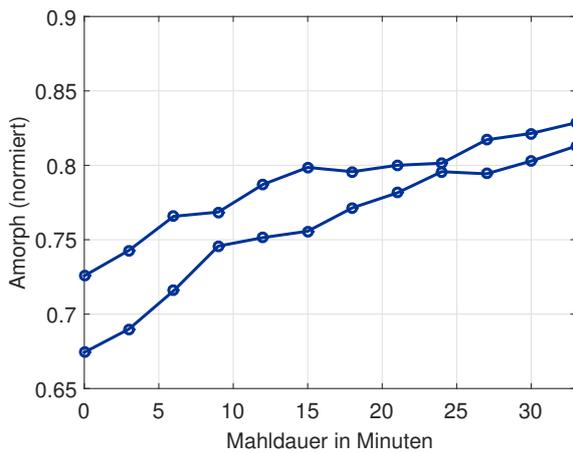
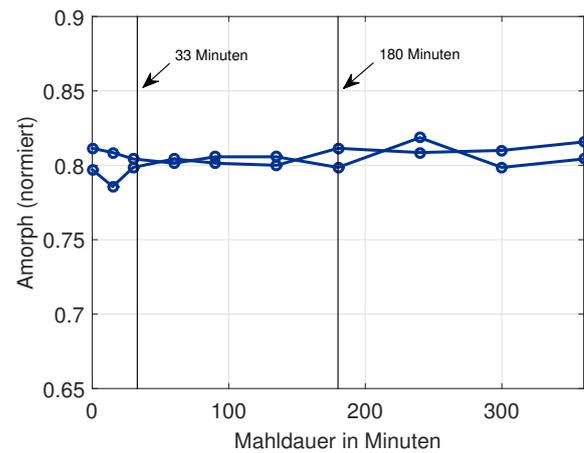


Abb. 3.5: Amorpher Anteil über der Mahldauer und Druckfestigkeit über dem amorphen Anteil in der Probe einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle

vor der Beanspruchung in den unterschiedlichen Mühlen Werte zwischen 0,67 und 0,79 *Amorph* (normiert) festgestellt. Während in der kleinen Labor-Planetenkugelmühle für beide Messreihen noch eine deutliche Zunahme über die gesamte Variation der Mahldauer erkennbar ist (Abb. 3.6a Anteil *Amorph* (normiert) über der Mahldauer), kann für die Labor-Kugelschwingmühle und für die Kugelmühle der Pilotanlage keine solche Zunahme festgestellt werden. In der Labor-Kugelschwingmühle wird schon nach kurzer Mahldauer ein höherer Wert erreicht, und erst nach 80 Minuten kann eine erneute Zunahme festgestellt werden (Abb. 3.5a Anteil *Amorph* (normiert) über der Mahldauer). In Abb. 3.6b ist der Anteil *Amorph* (normiert) über der Mahldauer für die große Kugelmühle der Pilotanlage aufgetragen. Hier liegt der Messwert schon am Anfang nahe dem Endwert. Die hohen



(a) kleine Labor-Planetenkugelmühle



(b) große Kugelmühle der Pilotanlage

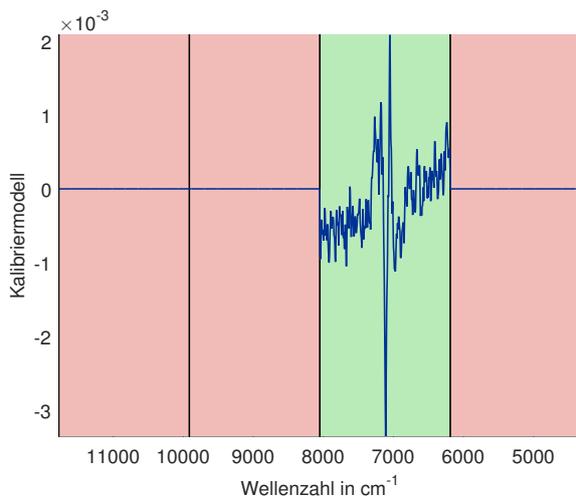
Abb. 3.6: Amorpher Anteil über der Mahldauer für zwei Messreihen, gemahlen in der kleinen Labor-Planetenkugelmühle und zwei exemplarische Messreihen, gemahlen in der großen Kugelmühle der Pilotanlage

Anfangswerte werden durch die Art und Weise der Probennahme verursacht. Bei der Mühle der Pilotanlage muss das Material zunächst einmal durch die Mühle laufen. Kommt das erste Material hinten aus der Mühle, ist der Zeitpunkt Null, ab dem die Messung gestartet werden kann, erreicht. Dadurch wurde das erste Material schon beansprucht. Nach einer Anfangsphase in der sich die Werte noch etwas ändern, bleiben sie anschließend ab etwa einer Mahldauer von 30 Minuten relativ konstant. Kleine Ausreißer (z.B. bei 240 Minuten) können durch Veränderungen in der Mühle oder teilweise auch durch Unregelmäßigkeit der Messung oder der Messauswertung auftreten. Die unterschiedliche Beanspruchung in den Mühlen ist hier also beispielsweise durch die unterschiedliche Zunahme von *Amorph* über der Mahldauer für die verschiedenen Mühlen erkennbar. An der Pilotanlage ist der Effekt deutlich kleiner als beispielsweise in der kleinen Labor-Planetenkugelmühle, jedoch ist auch hier eine Zunahme des amorphen Anteils erkennbar. Gleichzeitig lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem amorphen Anteil in der Probe und der Festigkeit erkennen, zumindest mit der 7Tage- und der 28Tage-Druckfestigkeit, des mit der Probe hergestellten Mörtels (z.B. Abschnitt 4.2.2, Abb. 4.19 Darstellung der Festigkeit über dem amorphen Anteil). Dabei nimmt deutlich die Festigkeit mit Zunahme des amorphen Anteils in der Probe zu. Der in Abb. 3.5b gezeigte Zusammenhang zwischen der Druckfestigkeit und *Amorph* ist deutlich kleiner, jedoch ist hier auch die Variationsbreite von *Amorph* deutlich geringer, sodass der Zusammenhang mit den Messwerten nur schwer darstellbar ist. Zusätzlich ist für die Messungen die Zunahme der Druckfestigkeit mit längerer Hydratationszeit (rote Dreiecke 7Tage-Festigkeit, blaue Kreise 28Tage-Festigkeit) im Diagramm in Abb. 3.5b sowie in den Diagrammen in den Abb. 3.9b, 3.11b, 3.14b, 3.17b und 3.20b erkennbar.

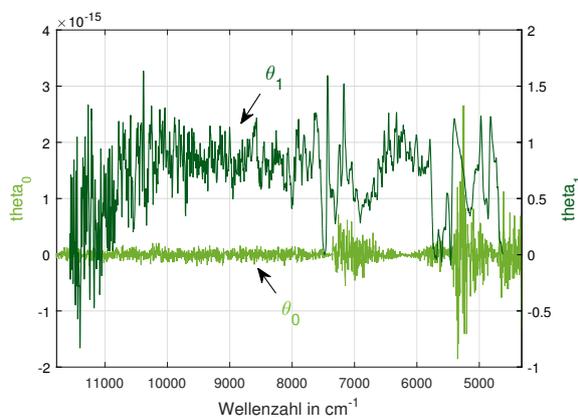
Neben der Betrachtung von *Amorph* über der Mahldauer und des Zusammenhangs mit der Druckfestigkeit wurde die Möglichkeit zur Berechnung von Kalibrier- und Transformationsmodellen für die Messreihe der Labor-Kugelmühle und die beiden Messreihen der Kugelmühle der Pilotanlage, die den Kalibrierdatensatz bilden, untersucht. In Abb. 3.7a

ist das für das Qualitätsmerkmal *Amorph* ausgewählte Kalibriermodell über den Wellenzahlen dargestellt. Bei einer Berechnung von bis zu fünf Modellordnungen wird das Kalibriermodell mit einer Modellordnung von fünf und der Auswahl des dritten Wellenzahlbereiches bei einer Einteilung der Spektren in vier gleich große Bereiche ausgewählt. Als Datenvorverarbeitungsmethoden werden hier die erste Ableitung, eine Glättung mit dem Moving-Average-Filter, die Zeilenzentrierung und Varianznormierung sowie die multiplikative Streukorrektur durchgeführt. Abb. 3.7b zeigt die Anwendung des Kalibriermodells auf die Kalibrierdaten, wobei die berechneten Werte über den gemessenen Werten für *Amorph* (normiert) aufgetragen sind. Da die Kalibrierdaten für diese Messreihen in einem sehr kleinen Bereich liegen, ist es schwierig, ein geeignetes Kalibriermodell zu berechnen. Insgesamt wird für die Labor-NIR-Spektren ein Bestimmtheitsmaß von 67,0% erreicht. In Abb. 3.7d ist das Ergebnis der berechneten Werte über den gemessenen Werten von *Amorph* für die Online-Spektren dargestellt. Mit einem Bestimmtheitsmaß von 45,8% ist auch hier das Ergebnis nicht zufriedenstellend. Für die Berechnung der Werte aus den Online-Spektren wurde das in Abb. 3.7c dargestellte Spektren-Transformationsmodell angewandt. Aufgetragen sind die beiden Parameter θ_0 und θ_1 über den Wellenzahlen, wobei die Werte für θ_0 sehr klein sind und hauptsächlich θ_1 ins Gewicht fällt. Ist im Kalibrierdatensatz allerdings eine größere Variation von *Amorph* vorhanden, kann das Kalibriermodell mit einem deutlich besseren Ergebnis berechnet werden. Abb. 4.2 und 4.26 verdeutlichen die Möglichkeit zur Berechnung der Kalibriermodelle für *Amorph* mit einem zufriedenstellenden Ergebnis. Der hier gezeigte Datensatz eignet sich daher nicht für die Auswahl als Kalibrierdatensatz, aber insgesamt eignet sich *Amorph* als Qualitätsmerkmal zur Beurteilung der Produktqualität über NIR-Spektren. Für *Amorph* als Qualitätskriterium kann zunächst ein Ziel von mindestens 0,71 *Amorph* (normiert) als Richtlinie veranschlagt werden. Zusätzlich ist es möglich, neben den Absolutwerten auch die Ausbeute des amorphen Anteils zu betrachten. Die Ausbeute stellt dabei den Gewinn an amorphem Material in der Probe, verglichen zum Anfangswert des amorphen Anteils in der Probe, dar. In Abb. 4.7 ist die Anwendung eines Kalibriermodells, berechnet für die Ausbeute an *Amorph*, auf einen neuen Datensatz dargestellt (hellblaue Kreise). Damit kann bei zusätzlicher Messung des Anfangswertes von *Amorph* außerdem eine Ausbeute von etwa 3% angesetzt werden. Die beschriebenen Werte müssen jedoch für die Pilotanlage und auch bei Inbetriebnahme einer neuen Anlage noch in weiteren Messreihen überprüft werden.

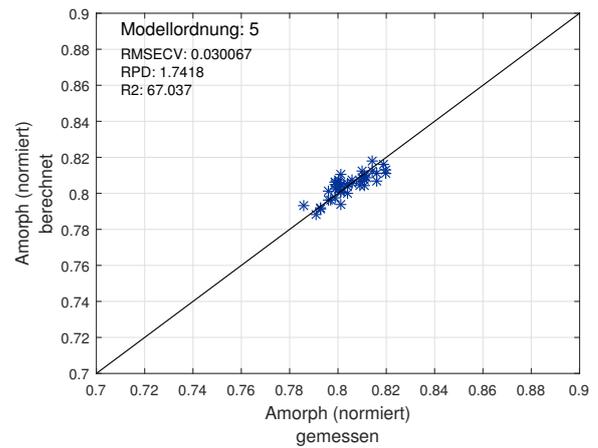
Alpha kann im Hydrothermalprozess entstehen und ist ein unerwünschtes Nebenprodukt. Ziel ist es daher, *Alpha* möglichst erst gar nicht zu produzieren. Es kann aber auch im Rahmen der Reaktionsmahlung reduziert werden [34]. In den fünf untersuchten Messreihen ist jeweils der gemessene Wert für *Alpha* mit Werten kleiner 0,1 *Alpha* (normiert) relativ gering (Abb. 3.9a und 3.8, Darstellung von *Alpha* über der Mahldauer). Für *Alpha* ist auch hier wieder eine deutliche Veränderung der Messwerte für die kleine Labor-Planetenkugelmühle erkennbar. Fast durchgehend nehmen die Werte mit zunehmender Mahldauer ab (Abb. 3.8a), während sie für die große Kugelmühle an der Pilotanlage (Abb. 3.8b) und für die Labor-Kugelschwingmühle relativ konstant bleiben (Abb. 3.9a). Teilweise werden noch geringfügig die Werte verringert. Es wird jedoch kein Ergebnis wie bei der kleinen Planetenkugelmühle erreicht.



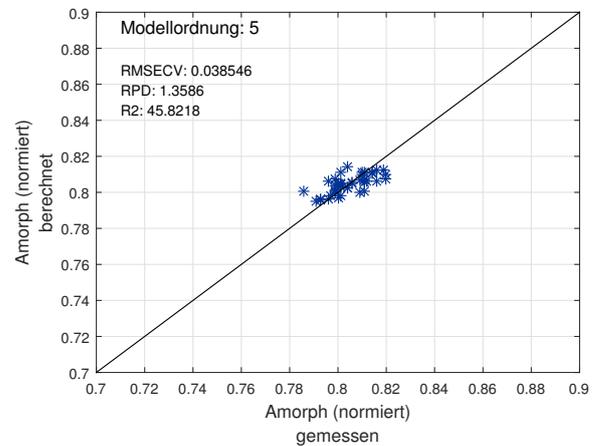
(a) Ausgewähltes Kalibriermodeill



(c) Spektralen-Transformationsmodeill



(b) Anwendung auf Labor-Spektren



(d) Anwendung auf Online-Spektren

Abb. 3.7: Kalibriermodeill und zugehöriges Transformationsmodeill für *Amorph* und Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz für die Labor-Spektren und Online-Spektren für die Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle zusammen mit den beiden Messreihen der Pilotanlage

In der Messreihe der Machbarkeitsstudie (Abb. 4.1b) und den Trocknungsversuchen (Abb. 4.20a) sind die Anfangswerte höher und mit zunehmender Mahldauer wird der Anteil an *Alpha* deutlich reduziert. In den Trocknungsversuchen hat sich gezeigt, dass mit abnehmendem Anteil an *Alpha* die Druckfestigkeit des angemischten Mörtels deutlich zunimmt. *Alpha* ist nicht hydraulisch aktiv und kann durch die Beanspruchung in der Mühle aktiviert werden (Tab. 4.8). In Abb. 3.9b ist ein solcher Zusammenhang bei der Auftragung der Druckfestigkeit über dem Anteil an *Alpha* nicht so deutlich erkennbar. Der Messbereich für *Alpha* ist sehr klein und damit kann speziell in dem Fall nur wenig über die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von *Alpha* ausgesagt werden.

Die Berechnung des Kalibriermodeills hat bei reiner Betrachtung des Kalibriermodeilldatensatzes der Messreihe der Labor-Kugelmühle und der Kugelmühle der Pilotanlage für *Alpha* ein

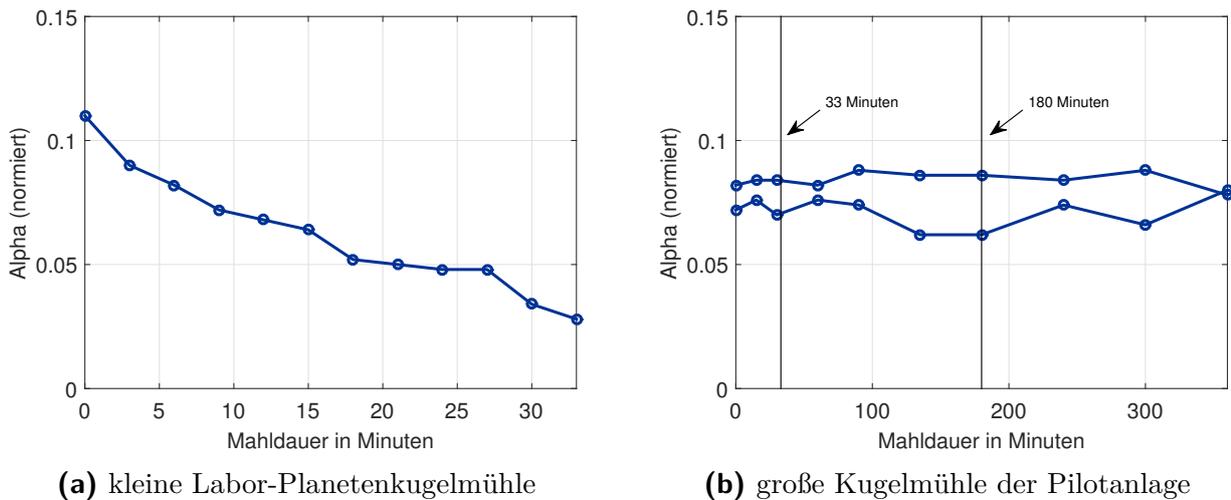


Abb. 3.8: *Alpha* über der Mahldauer für eine Messreihe, gemahlen in der kleinen Labor-Planetenkugelmühle und zwei Messreihen, gemahlen in der großen Kugelmühle der Pilotanlage

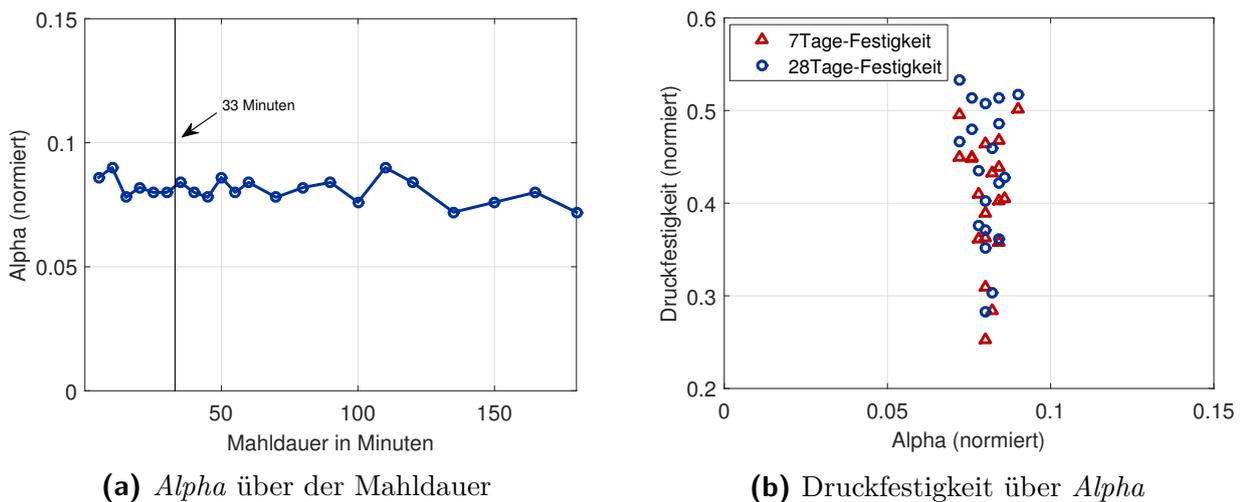


Abb. 3.9: *Alpha* über der Mahldauer und Druckfestigkeit über dem Anteil an *Alpha* in der Probe einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle

besseres Ergebnis als *Amorph* erreicht. Abb. 3.10a zeigt das ausgewählte Kalibriermodell, aufgetragen über den Wellenzahlen. Auch für *Alpha* wird nur der dritte spektrale Bereich bei einer Einteilung in vier gleich große Bereiche ausgewählt. Die verwendete Datenvorverarbeitung ist die zweite Ableitung mit einer Savitzky-Golay-Glättung und der Zeilenzentrierung bei der Auswahl einer Modellordnung von vier, also die Reduktion auf vier PLS-Komponenten. In Abb. 3.10b wird zugehörig das Ergebnis der Anwendung des Kalibriermodells auf die Labor-Spektren über den gemessenen Werten für *Alpha* dargestellt. Erreicht wird damit ein Bestimmtheitsmaß von 81,9% und analog für die Anwendung des Kalibriermodells bei zusätzlicher Anwendung des berechneten und ausgewählten Zielgrößen-Transformationsmodells (Abb. 3.10c) auf die Online-Spektren ein Bestimmtheitsmaß von

46,4% (Abb. 3.10d) erreicht. Die Abweichungen für die Online-Spektren sind demnach noch deutlich größer und sollten noch verbessert werden. Gleichzeitig ist der Datensatz auch für *Alpha* nicht unbedingt als Kalibrierdatensatz geeignet, da die Variation der gemessenen Werte viel zu gering ist und für andere Proben schon Werte außerhalb des dargestellten Bereiches erreicht wurden. Die Berechnung der Kalibriermodelle für andere Datensätze

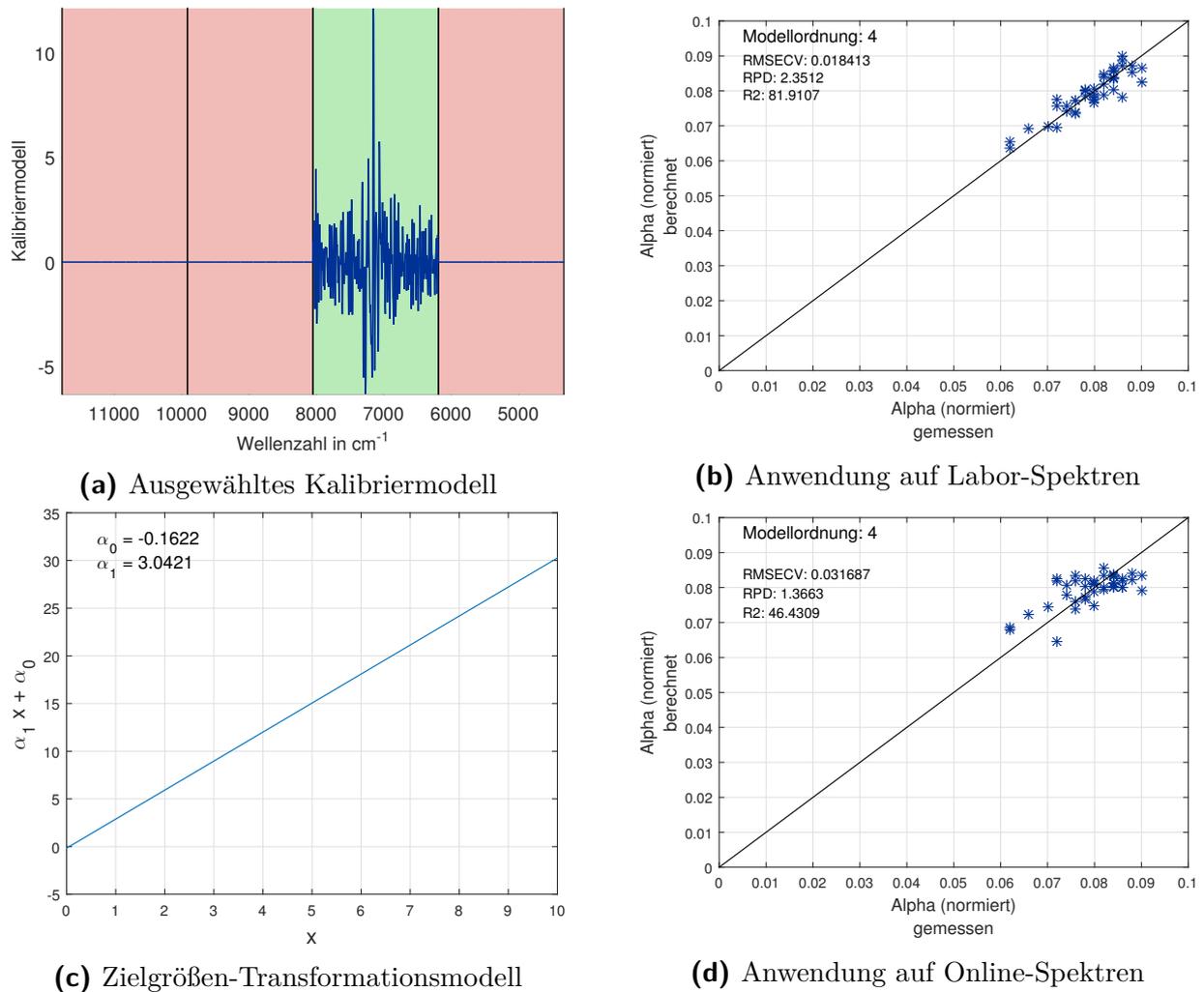


Abb. 3.10: Kalibriermodell und zugehöriges Transformationsmodell für *Alpha* und Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz für die Labor-Spektren und Online-Spektren der Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle zusammen mit den beiden Messreihen der Pilotanlage

hat jedoch gezeigt, dass grundsätzlich bei ausreichender Variation des Messbereiches eine Berechnung von *Alpha* über die Anwendung eines ausgewählten Kalibriermodells auf NIR-Spektren möglich ist (Abb. 4.3, Abb. 4.9 und Abb. 4.27). Bei der Betrachtung der verschiedenen Messreihen wird daher für die Optimierung der Produktqualität ein Wert unter 0,1 *Alpha* (normiert) angestrebt. Anhaltspunkt kann für die unterschiedlichen Startwerte auch der Umsatz von *Alpha* sein. Bei der Betrachtung der verschiedenen Mühlen

im Vergleich hat sich für den Umsatz von *Alpha* etwa ein Wert von mindestens 20% als erreichbar und sinnvoll erwiesen.

Ähnlich ist es auch mit der Kristallitgröße der *Alpha*-Kristalle. *SizeAlpha* wurde für die Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle und die Messreihen der großen Kugelmühle an der Pilotanlage bestimmt. Die Zerkleinerung der *Alpha*-Kristalle ist für alle drei Messreihen in den Abb. 3.11a und 3.12 erkennbar, in denen jeweils die gemessene normierte Kristallitgröße der *Alpha*-Kristalle über der Mahldauer aufgetragen ist. Teilweise treten hier Schwankungen vor allem bei den Messungen für die Labor-Kugelmühle über der Mahldauer auf (Abb. 3.11a), sodass hier die Zerkleinerung der Kristalle mit zunehmender Mahldauer sehr unterschiedlich ist. Die Schwankungen können aber auch durch den sehr kleinen Messbereich mit Messfehlern der Röntgenbeugungsdiffraktometrie behaftet sein. Über die gesamte Mahldauer hinweg betrachtet, ist die Reduktion von *SizeAlpha* mit zunehmender Mahldauer jedoch erkennbar. Auch für die große Kugelmühle der Pilotanlage (Abb. 3.12) werden die Kristalle mit zunehmender Mahldauer zerkleinert, wobei die Werte, außer einem Ausreißer bei der letzten Messung, relativ konstant verlaufen. Hier ist außerdem ein leichter Zusammenhang mit der Druckfestigkeit erkennbar (Abb. 3.11b Darstellung der Druckfestigkeit über *SizeAlpha*). Mit zunehmendem *SizeAlpha* sinkt die Druckfestigkeit, wobei dieser Zusammenhang für die 28Tage-Festigkeitswerte (blaue Kreise) noch deutlicher als für die 7Tage-Festigkeitswerte (rote Dreiecke) festgestellt werden kann. Auch für die Messungen bei den Trocknungsversuchen konnte mit der Mahlung eine deutliche Reduktion der *Alpha*-Kristalle *SizeAlpha* erreicht (Abb. 4.20b) und der beschriebene Zusammenhang mit der Druckfestigkeit durch die größere Variationsbreite von *SizeAlpha* noch sehr viel deutlicher festgestellt werden (Tab. 4.8). Bei der Berechnung des Kalibrier-

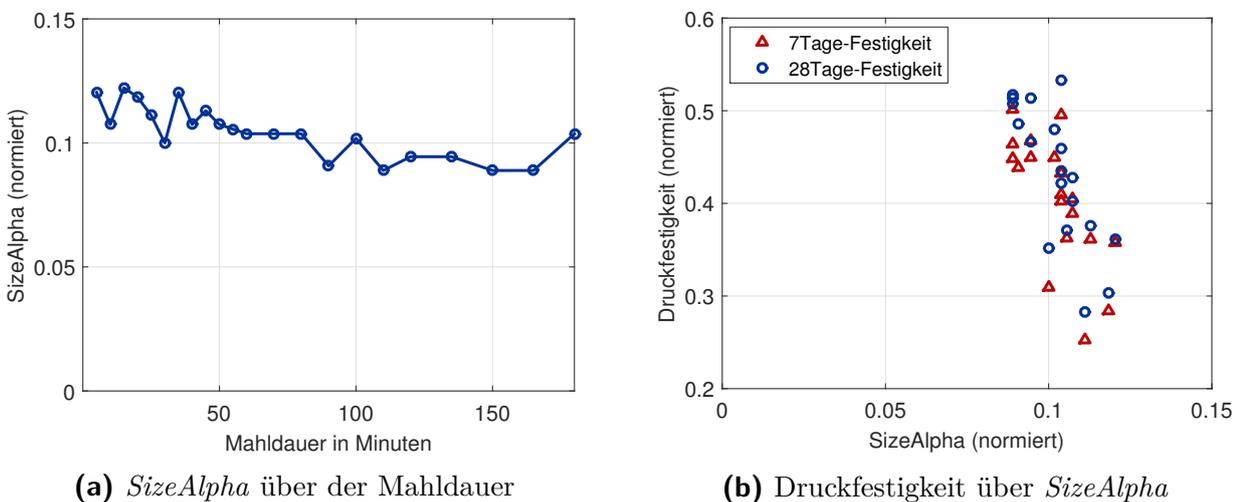


Abb. 3.11: *SizeAlpha* über der Mahldauer und Druckfestigkeit über der Kristallitgröße von *Alpha* in der Probe einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle

modells (aufgetragen über den Wellenzahlen in Abb. 3.13a) werden bei einer Einteilung der Spektren in vier gleich große spektrale Bereiche der erste, dritte und vierte Bereich im Kalibriermodell integriert. Die gewählte Datenvorverarbeitung ist die erste Ableitung mit einer Moving-Average-Glättung bei einer Wahl von einer Modellordnung von zwei. Bei der

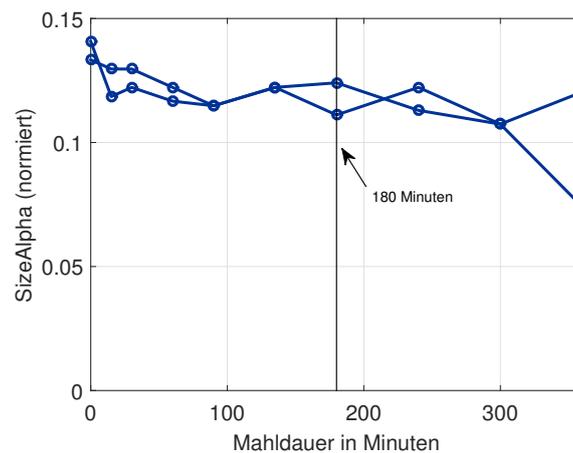


Abb. 3.12: *SizeAlpha* über der Mahldauer für zwei exemplarische Messreihen der großen Kugelmühle

Anwendung wird damit für die Labor-Spektren ein Bestimmtheitsmaß von 66,9% erreicht (Abb. 3.13b mit den berechneten Werten für *SizeAlpha* aufgetragen über den gemessenen Werten). Wird das Kalibriermodell auf Online-NIR-Spektren angewandt mit anschließender Anwendung des Zielgrößen-Transformationsmodells, dargestellt in Abb. 3.13c, wird sogar ein Bestimmtheitsmaß von 69,0% erreicht (Abb. 3.13d mit den berechneten Werten für *SizeAlpha* aufgetragen über den gemessenen Werten). Dennoch ist auch hier die Variation des Wertebereichs deutlich zu klein und damit das Ergebnis nicht zufriedenstellend. Auch für dieses Qualitätsmerkmal kann für die Berechnung des Kalibriermodells und Transformationsmodells bei einem größeren Wertebereich wie beispielsweise in Abb. 4.11 oder Abb. 4.28 ein sehr viel besseres Ergebnis erreicht werden, sodass dieses Qualitätsmerkmal auch in die qualitative Produktbeschreibung integriert wird. *SizeAlpha* sollte daher zusammenfassend im Laufe der Reaktionsmahlung verringert werden und mit einem Zerkleinerungsgrad von wenigstens etwa 10% einen Wert von 0,13 *SizeAlpha* (normiert) unterschreiten.

Calcite tritt bisher immer nur in sehr geringen Mengen auf. Abb. 3.14b zeigt den Zusammenhang der Druckfestigkeit aufgetragen über dem Anteil an *Calcite*. Je niedriger der Massenanteil an *Calcite* in der Probe, desto größer ist die Druckfestigkeit. *Calcite* ist meist nur in geringen Mengen enthalten, trägt aber nicht zur Festigkeit bei und sollte daher mit der Mahlung möglichst noch weiter reduziert werden. Die Reduktion wird mit der Labor-Kugelmühle mit zunehmender Mahldauer erreicht (Abb. 3.14a Darstellung des Anteils an *Calcite* über der Mahldauer). Kleine Schwankungen können dabei durch Messfehler entstehen, da die in der Röntgenbeugungsdiffraktometrie gemessenen Werte sehr gering sind und damit Messfehler eine größere Auswirkung haben. Auch in der Kugelmühle der Pilotanlage kann der Anteil an *Calcite* reduziert werden, jedoch ist die Verringerung hier deutlich kleiner (Abb. 3.15 Darstellung des Anteils an *Calcite* über der Mahldauer).

Die Berechnung des Kalibriermodells zeigt für *Calcite* ein sehr gutes Ergebnis. Abb. 3.16a zeigt das Kalibriermodell über den Wellenzahlen mit einer Verwendung des gesamten Spektrums, der Auswahl einer Modellordnung von zwei und der ersten Ableitung mit einer Savitzky-Golay-Glättung sowie der multiplikativen Streukorrektur als Kombination der

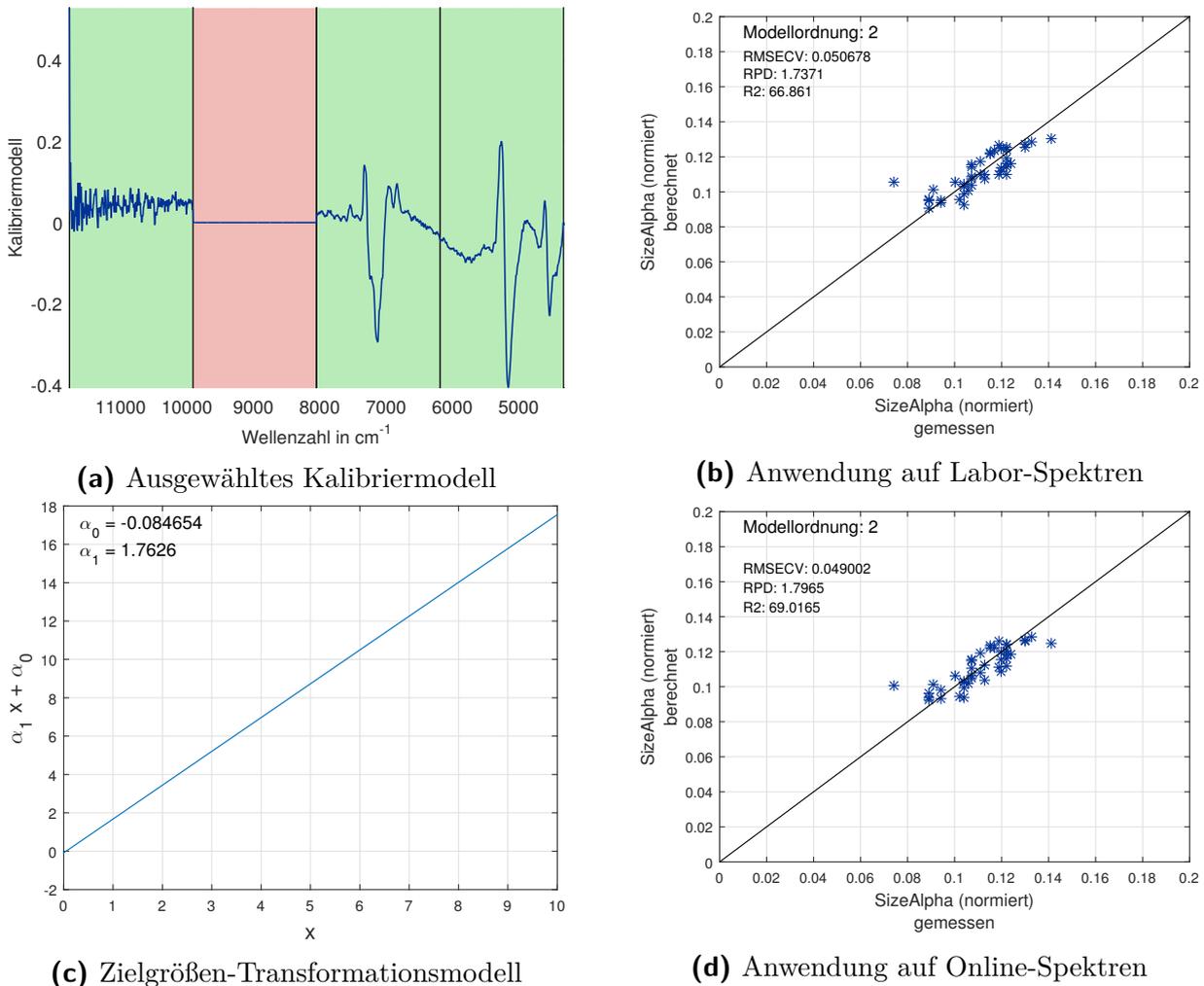


Abb. 3.13: Kalibriermodell und zugehöriges Transformationsmodell für *SizeAlpha* und Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz für die Labor-Spektren und Online-Spektren der Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle zusammen mit den beiden Messreihen der Pilotanlage

Datenvorverarbeitungsmethoden. Bei der Anwendung des Kalibriermodells auf Labor-NIR-Spektren wird, dargestellt in Abb. 3.16b mit den berechneten Werten über den gemessenen Werten, ein Bestimmtheitsmaß von 96,1% erreicht. Auch für die Online-Spektren wird mit einem Bestimmtheitsmaß von 85,3% ein gutes Ergebnis erreicht, wobei die Abweichungen etwas größer sind als bei den Labor-Spektren (Abb. 3.16d berechnete Werte von *Calcite* über den gemessenen Werten). Dazu wird nach der Anwendung des Kalibriermodells auf die Online-Spektren das Zielgrößen-Transformationsmodell, dessen Parameter in Abb. 3.16c beispielhaft aufgetragen sind, auf die virtuelle Zielgröße zur Berechnung der Endwerte des Qualitätsmerkmals angewandt. Ähnlich gut sind die Ergebnisse bei der Berechnung der Kalibriermodelle für *Calcite* für andere Messreihen. Beispielsweise konnte so bei der Berechnung und Anwendung des Kalibriermodells für die Messreihe der Trocknungsversuche (Abb. 4.29) ein ähnlich hohes Bestimmtheitsmaß erreicht werden. Auch der Wertebereich ist

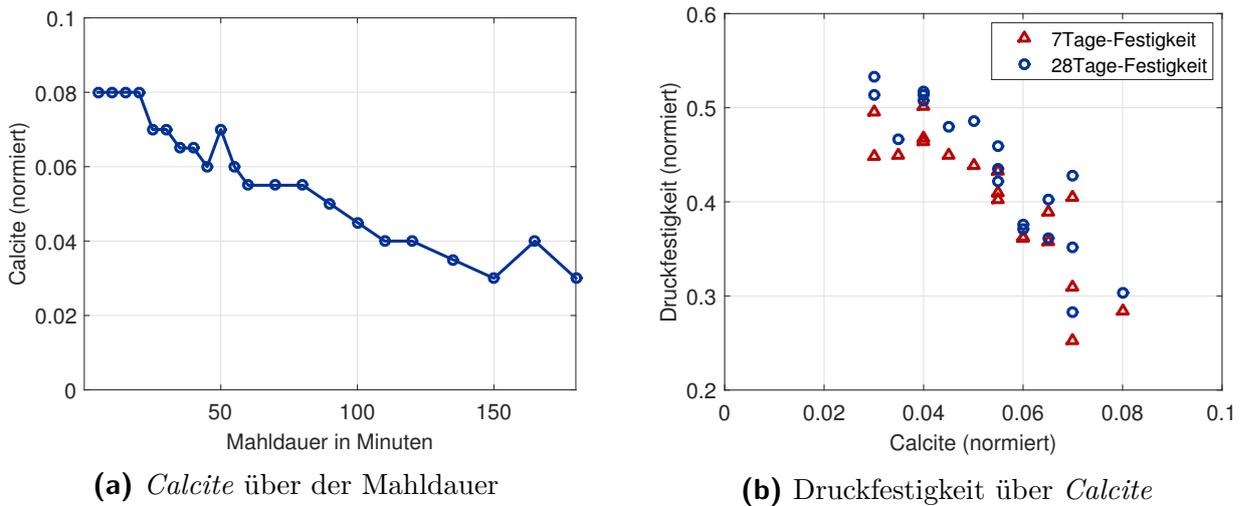


Abb. 3.14: *Calcite* über der Mahldauer und Druckfestigkeit über dem Anteil an *Calcite* in der Probe einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle

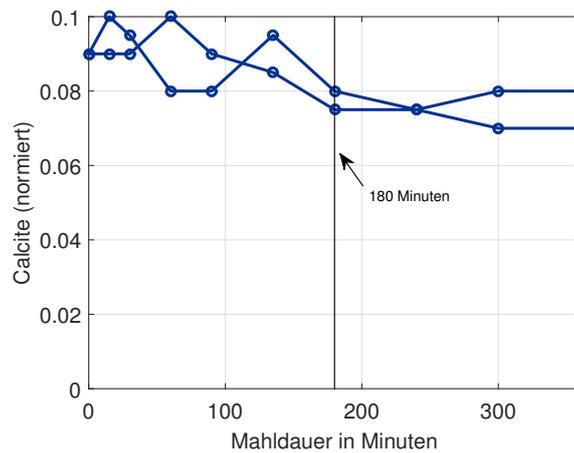
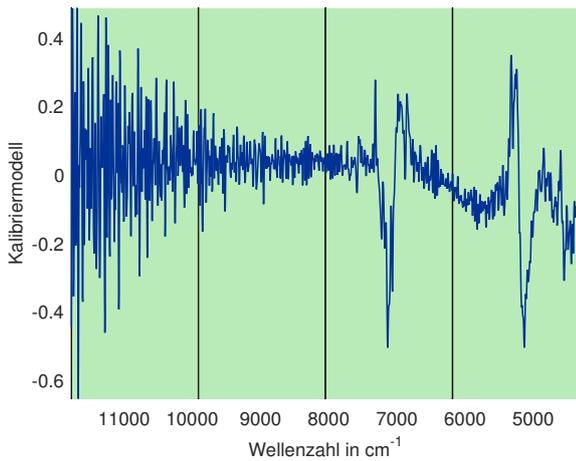


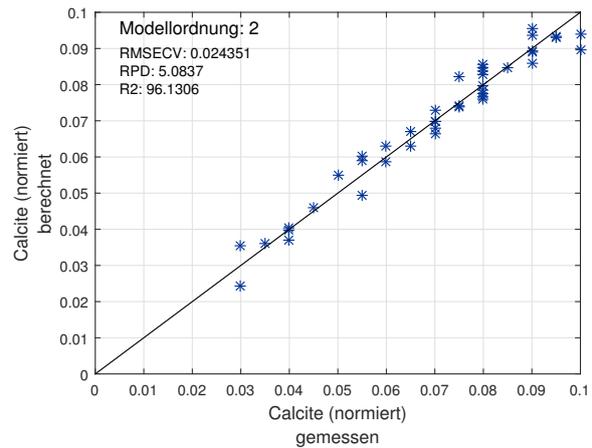
Abb. 3.15: *Calcite* über der Mahldauer für zwei exemplarische Messreihen der großen Kugelmühle der Pilotanlage

hier sehr ähnlich zu den oben betrachteten Messreihen. Damit können als Anhaltswerte für *Calcite* ein Umsatz von mindestens 20% und eine Unterschreitung von 0,1 *Calcite* (normiert) für die qualitative Produktbeschreibung gewählt werden.

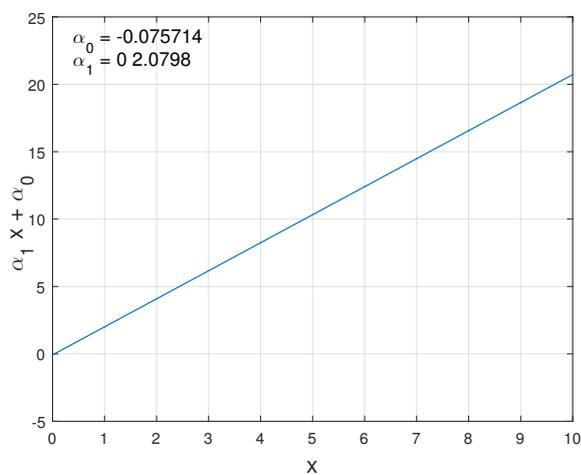
Neben den XRD-Qualitätsparametern wurden die Proben teilweise auch mit Thermogravimetrie analysiert. In Abschnitt 4.2 werden einige Ergebnisse einer Versuchsreihe mit Variation der Trocknungstemperatur und Mahldauer vorgestellt. Es hat sich gezeigt, dass die Messgrößen aus den Thermogravimetrieanalysen nur mit deutlich größeren Abweichungen bestimmt werden können. Als ein zusätzlicher thermogravimetrischer Qualitätsparameter wird auf Basis der Messreihe der summierte Wassergehalt der CSH- und CHS-Phase (*Wassergehalt-CSH-CHS*) ausgewählt, der mit zunehmender Mahldauer zunimmt (Tab. 4.9). Mit steigendem Anteil des *Wassergehaltes-CSH-CHS* steigt auch die Druckfestigkeit und sollte etwa 0,64 *Wassergehalt-CSH-CHS* (normiert) übersteigen. Inwiefern der Grenzwert



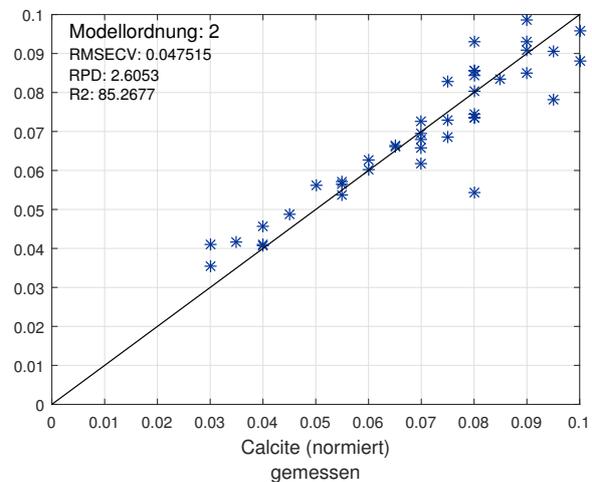
(a) Ausgewähltes Kalibriermodell



(b) Anwendung auf Labor-Spektren



(c) Zielgrößen-Transformationsmodell



(d) Anwendung auf Online-Spektren

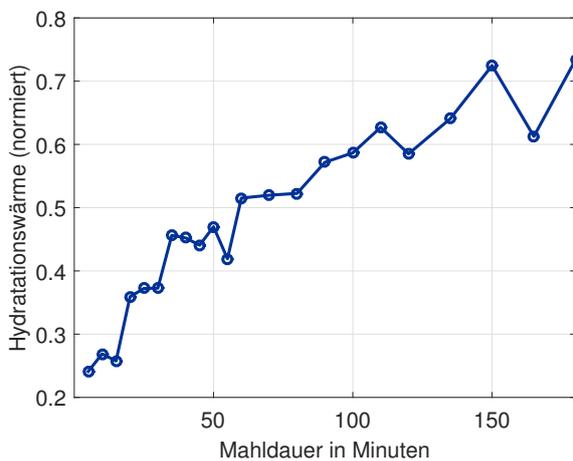
Abb. 3.16: Kalibriermodell und zugehöriges Transformationsmodell für *Calcite* und Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz für die Labor-Spektren und Online-Spektren für die Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle zusammen mit den beiden Messreihen der Pilotanlage

auch für andere Messreihen sinnvoll ist, konnte im Rahmen der Arbeit nicht validiert werden und ist mit Hilfe weiterer Proben für die Pilotanlage und bei der Inbetriebnahme einer neuen Anlage zu überprüfen.

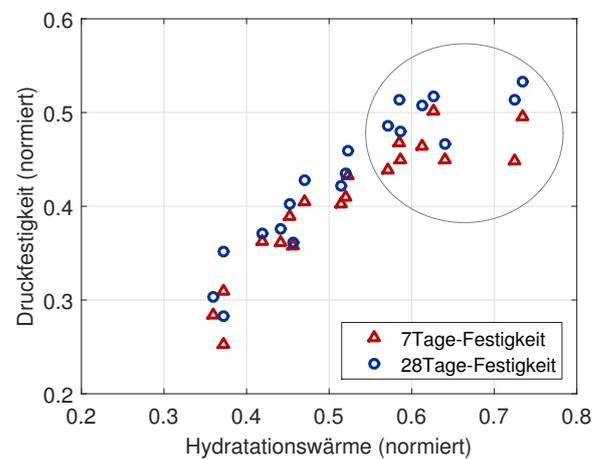
Die wohl aussagekräftigsten Qualitätsparameter sind die bei der Hydratation frei werdende Reaktionswärme und die Zeit bis etwa 50% der insgesamt frei werdenden Hydratationswärme freigesetzt wird, da sie einen direkten Rückschluss auf die Hydratationsreaktionen erlauben. Die beiden Größen werden üblicherweise über ein Kalorimeter bestimmt. Sie lassen sich jedoch auch aus den NIR-Spektren mit Hilfe geeigneter Kalibriermodelle bestimmen.

In Abb. 3.17a ist für die Labor-Kugelschwingmühle und in Abb. 3.18 für die beiden Messreihen der Kugelmühle der Pilotanlage die Hydratationswärme über der Mahldauer aufgetragen.

Trotz kleiner Schwankungen ist für die Labor-Kugelmühle eindeutig eine Zunahme der bei der Hydratation frei werdenden Wärme mit steigender Mahldauer erkennbar. Die auftretenden Schwankungen können dabei durch verschiedene Reaktionen in der Mühle und kleinere Schwankungen durch Messunsicherheiten erklärt werden. Die Mahlung des Materials kann teilweise durch unterschiedliche Faktoren, wie beispielsweise die Mahlkörper oder die während der Mahlung auftretenden Temperaturen, beeinflusst werden. Für die beiden Messreihen der Pilotanlage kann zunächst ein sehr gleichmäßiger Anstieg festgestellt werden. Die eine Messreihe hat dabei auch weiterhin einen gleichmäßigen Anstieg, erreicht bei etwa 120 Minuten ihr Maximum und sinkt wieder mit weiter zunehmender Mahldauer leicht ab. Die Werte bleiben anschließend relativ konstant. Die andere Messreihe weist deutlich mehr Schwankungen auf. Für diese Messreihe wurden Stäbe statt Kugeln als Mahlkörper untersucht. Es zeigt sich ein deutlicher Abfall der frei werdenden Hydratationswärme ab einer Mahldauer von ca. 90 Minuten und ein erneuter Anstieg nach 180 Minuten Mahldauer, der nach einem Maximum bei 240 Minuten konstant bleibt. Verschiedene Prozesszustände können gerade in der großen Mühle zu unterschiedlichen Schwankungen führen. Die Betrachtung des Zusammenhangs der frei werdenden Hydratationswärme und der Druckfestigkeit zeigt Abb. 3.17b, in der die Druckfestigkeit über der Hydratationswärme aufgetragen ist, weshalb sich die Hydratationswärme besonders als Qualitätsmerkmal eignet. Es besteht für die Druckfestigkeit nach 7 Tagen Hydratationszeit (rote Dreiecke) und nach 28 Tagen Hydratationszeit (blaue Kreise) eine eindeutige Abhängigkeit mit der Hydratationswärme. Dabei ist der Anstieg für die 28Tage-Festigkeit noch stärker und auch für die höheren Werte der Hydratationswärme ist noch ein weiterer Anstieg der Druckfestigkeit erkennbar, während für die 7Tage-Festigkeit alle Werte größer 0,6 Hydratationswärme (normiert) eine ähnliche Druckfestigkeit zeigen. Die bei der Hydratation frei werdende Wärme eignet



(a) Hydratationswärme über der Mahldauer



(b) Druckfestigkeit über der Hydratationswärme

Abb. 3.17: Hydratationswärme über der Mahldauer und Druckfestigkeit über der frei werdenden Hydratationswärme einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle

sich also demnach sehr gut als ein Gütekriterium für die Produktqualität. Für eine Bestimmung über die NIR-Spektren wurde auch aus diesen Messreihen ein Kalibrier- und

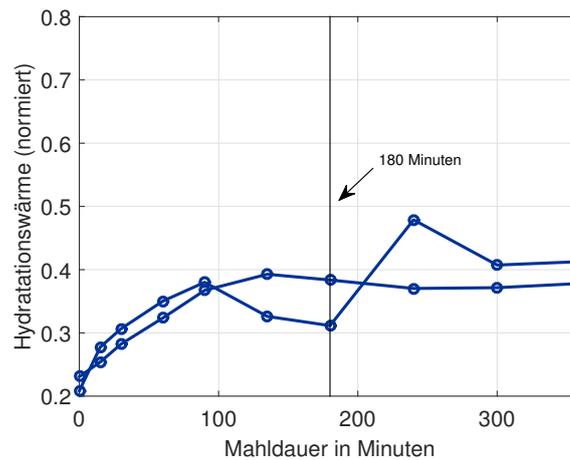
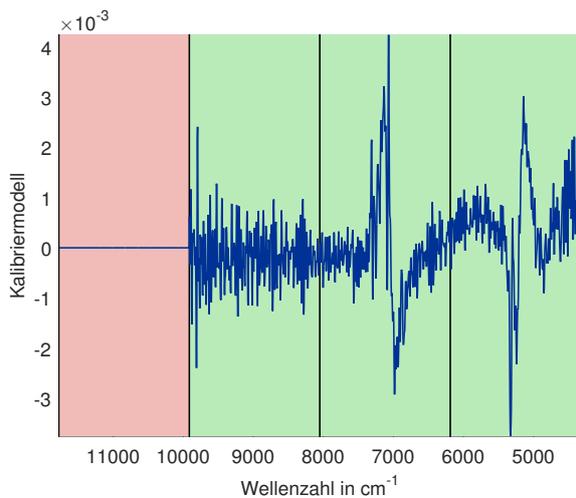


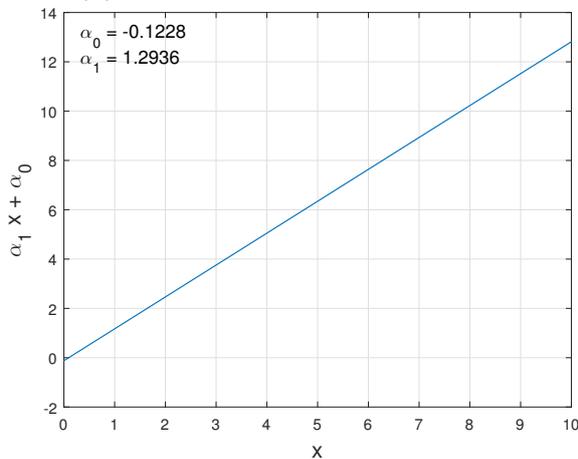
Abb. 3.18: Hydratationswärme über der Mahldauer für zwei exemplarische Messreihen der großen Kugelmühle der Pilotanlage

Transformationsmodell berechnet. In Abb. 3.19a ist das ausgewählte Kalibriermodell über den Wellenzahlen aufgetragen. Ausgewählt wurden eine Modellordnung von drei und der zweite, dritte und vierte Bereich bei einer Einteilung der Spektren in vier gleich große spektrale Bereiche. Die verwendete Datenvorverarbeitung ist die erste Ableitung mit einer Savitzky-Golay-Glättung, der Zeilenzentrierung und Varianznormierung sowie der multiplikativen Streukorrektur. Abb. 3.19b zeigt die Anwendung des Kalibriermodells auf die Labor-Spektren über den gemessenen Werten. Für das Kalibriermodell wurde ein Bestimmtheitsmaß von 96,6% erreicht. Bei Anwendung auf die gemessenen Online-Spektren und einer zusätzlichen Transformation der Zielgröße mit dem in Abb. 3.19c dargestellten Parametern des Zielgrößen-Transformationsmodells wird ebenfalls ein gutes Ergebnis mit einem Bestimmtheitsmaß von 90,5% erzielt. Die Abweichungen, die dabei in Abb. 3.19d, die die Auftragung der mit den Modellen berechneten über den gemessenen Werten darstellt, sind verglichen mit der Anwendung auf die Labor-Spektren etwas größer. Zusammenfassend betrachtet, kann für die gezeigten Messreihen das Ziel der Hydratationswärme zunächst auf etwa 0,6 *Hydratationswärme* (normiert) (in Abb. 3.17b eingekreister Bereich) festgelegt werden. Der Wert muss jedoch mit Hilfe weiterer Messreihen überprüft und validiert werden.

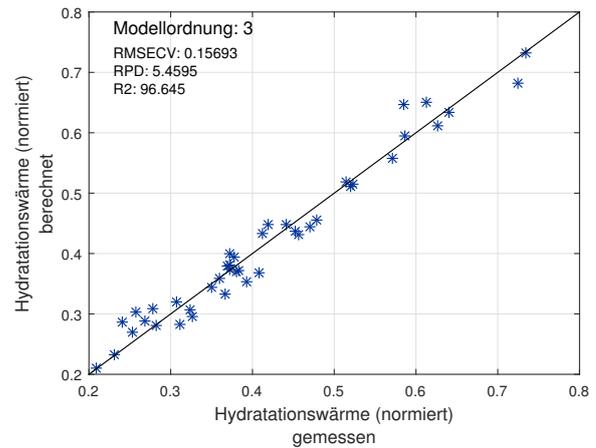
Neben der gesamten frei werdenden Hydratationswärme ist es auch interessant zu betrachten, wie schnell die Energie freigesetzt wird. Ein zusätzliches Qualitätsmerkmal ist daher die Zeit bis 50% der gesamten frei werdenden Hydratationswärme freigesetzt wurden, im folgenden auch als $t_{Q50\%}$ bezeichnet. In Abb. 3.20a und Abb. 3.21 ist $t_{Q50\%}$ über der Mahldauer für die Labor-Kugelmühle und für zwei Messreihen der Kugelmühle der Pilotanlage dargestellt. Für alle drei Messreihen ist eine kontinuierliche Zunahme von $t_{Q50\%}$ mit steigender Mahldauer erkennbar. Bei der Messreihe der Labor-Kugelmühle treten dabei vereinzelt kleine Schwankungen auf. Auffällig ist ein großer Sprung nach einer Mahldauer von 120 Minuten. Es zeigt sich hier also deutlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydratation mit der Mahlung stetig zunimmt. Dies ist auf die Vergrößerung der Oberfläche durch die Mahlung zurückzuführen. Bei einer fortschreitenden Zerkleinerung der Partikel



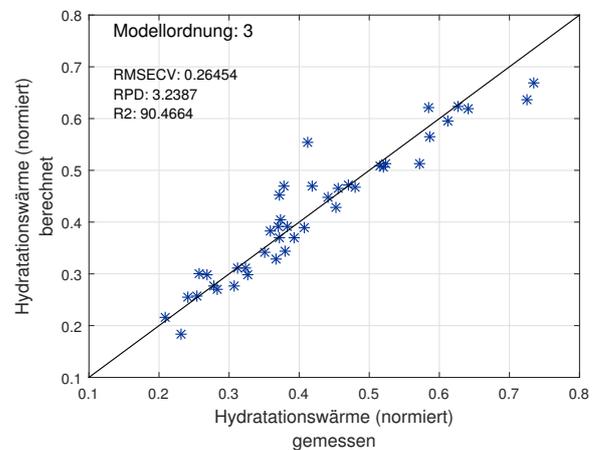
(a) Ausgewähltes Kalibriermodell



(c) Zielgrößen-Transformationsmodell



(b) Anwendung auf Labor-Spektren

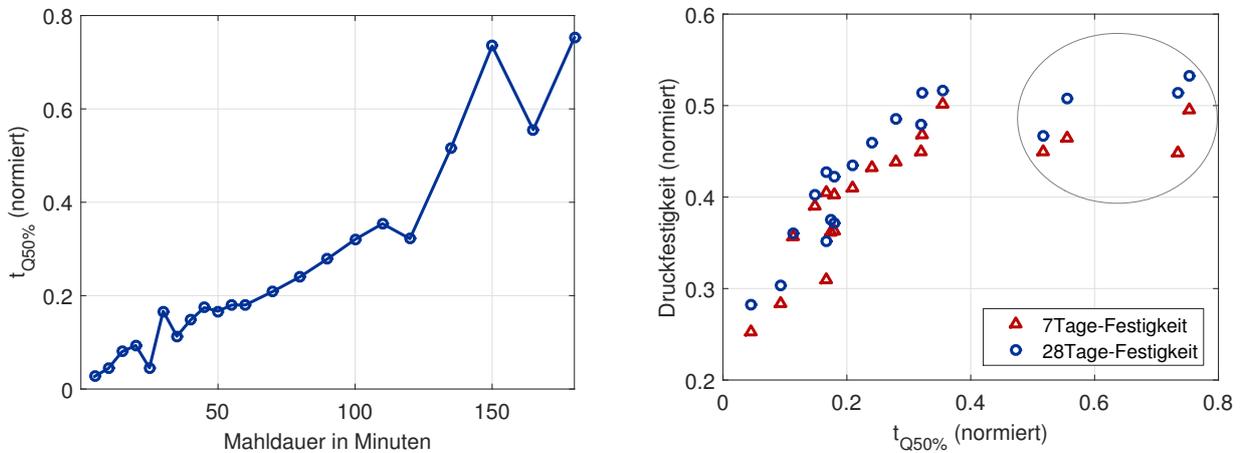


(d) Anwendung auf Online-Spektren

Abb. 3.19: Kalibriermodell und zugehöriges Transformationsmodell für die Hydrationswärme und Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz für die Labor-Spektren und Online-Spektren für die Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle zusammen mit den beiden Messreihen der Pilotanlage

und vor allem gleichzeitig zunehmender Aktivierung nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratation zu. Nach längerer Mahldauer kann für die Labor-Kugelmühle und auch für die Messreihen, gemahlen in der Mühle der Pilotanlage, der plötzlich noch stärkere Anstieg mit dem Erreichen eines höheren Zerkleinerungsgrades erklärt werden. Ist das Produkt sehr fein gemahlen, kann es zu sehr schnellen Reaktionen kommen. Eine zu schnelle Reaktion sollte möglichst vermieden werden, um die Verarbeitbarkeit des Produktes gewährleisten zu können. Verfestigt sich der Mörtel oder Beton nach dem Anmischen zu schnell, kann es vorkommen, dass das Material nicht mehr rechtzeitig verarbeitet werden kann. Nur für spezielle Anwendungen wie beispielsweise beim Tunnelbau, wo der im Bau befindliche Tunnel teilweise mit Beton ausgespritzt wird, ist eine sehr schnelle Reaktion gewünscht [85]. Bei der Betrachtung beider Diagramme in Abb. 3.20 kann die zunehmende Zerkleinerung

ohne weitere Aktivierung verdeutlicht werden. Abb. 3.20b zeigt die Druckfestigkeit über $t_{Q50\%}$ für die Labor-Kugelmühle. Der eingekreiste Bereich stellt die in Abb. 3.20a hohen



(a) Zeit bis zur Freisetzung von 50% der Hydratationswärme über der Mahldauer

(b) Druckfestigkeit über der Zeit bis zur Freisetzung von 50% der Hydratationswärme

Abb. 3.20: Zeit bis zur Freisetzung von 50% der Hydratationswärme über der Mahldauer und Druckfestigkeit über der Zeit bis zur Freisetzung von 50% der Hydratationswärme einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle

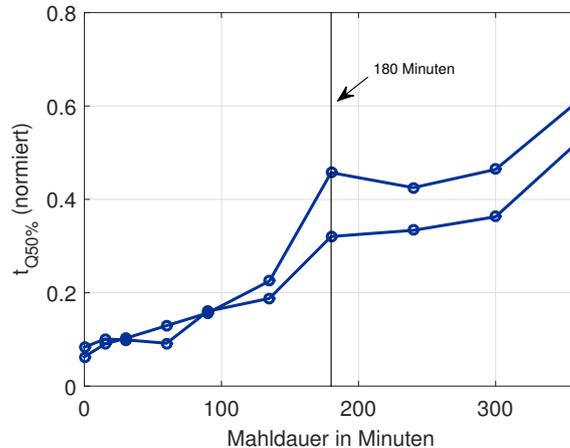
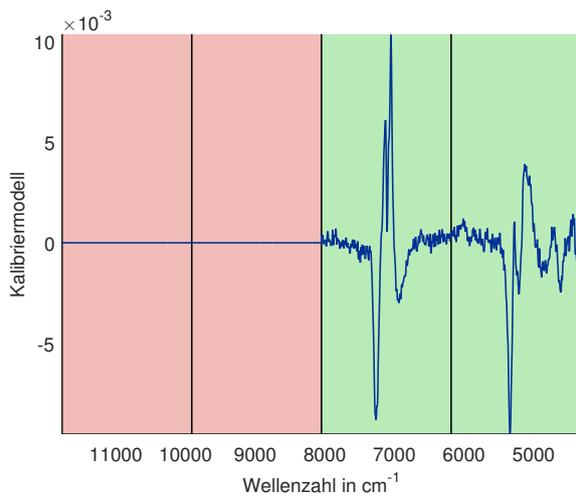
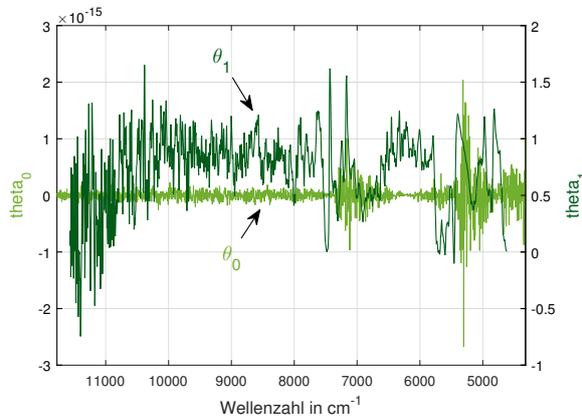


Abb. 3.21: Zeit bis zur Freisetzung von 50% der Hydratationswärme über der Mahldauer für zwei exemplarische Messreihen der großen Kugelmühle der Pilotanlage

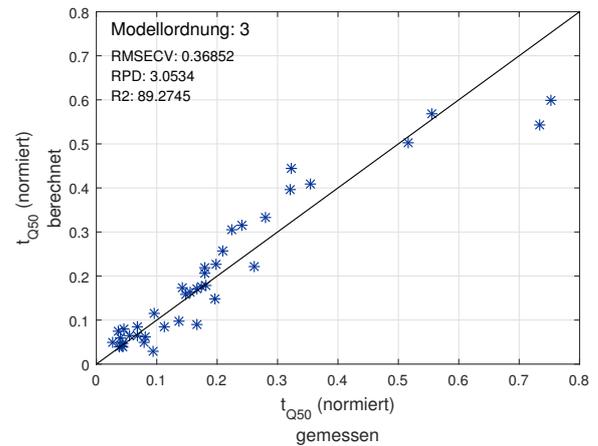
gemessenen Werte dar, die bei langen Mahldauern (>120 Minuten) auftreten. Dadurch kann deutlich erkannt werden, dass durch das weitere Mahlen das Material nur noch zerkleinert wird, aber keine weitere Aktivierung der Bestandteile mehr erfolgt. Neben der Aussagekraft bezüglich der Produktqualität ist auch wieder die Möglichkeit zur Berechnung von $t_{Q50\%}$ aus gemessenen NIR-Spektren über die Anwendung von Kalibriermodellen erforderlich. In Abb. 3.22a ist das Kalibriermodell über den Wellenzahlen, berechnet aus den Daten der drei zuvor beschriebenen Messreihen (Abb. 3.20 und Abb. 3.21), dargestellt. Ausgewählt



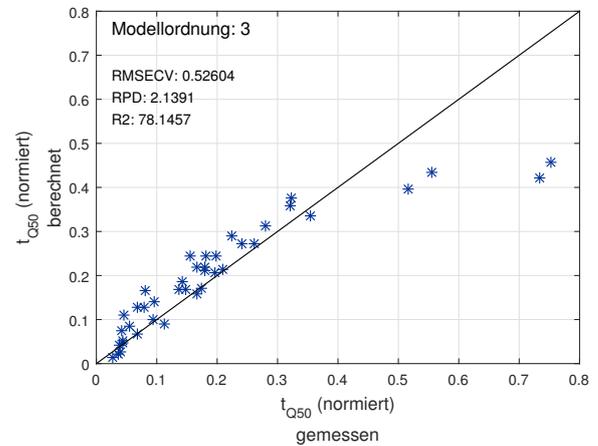
(a) Ausgewähltes Kalibriermodeill



(c) Spektren-Transformationsmodell



(b) Anwendung auf Labor-Spektren



(d) Anwendung auf Online-Spektren

Abb. 3.22: Kalibriermodeill und zugehöriges Transformationsmodell für die Zeit bis etwa 50% der Hydratationswärme freigesetzt ist und Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz für die Labor-Spektren und Online-Spektren für die Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle zusammen mit den beiden Messreihen der Pilotanlage

werden dabei der dritte und vierte spektrale Bereich bei einer Einteilung in vier gleich große Bereiche, eine Modellordnung von drei und die erste Ableitung mit Moving-Average-Glättung sowie der Zeilenzentrierung und Varianznormierung als Datenvorverarbeitung. Damit wird bei der Anwendung, wie in Abb. 3.22b mit den berechneten über den gemessenen Werten für $t_{Q50\%}$ (normiert) gezeigt, ein Bestimmtheitsmaß von 89,3% erreicht. Auch für die Anwendung des Kalibriermodeills auf die mit dem in Abb. 3.22c dargestellten Spektren-Transformationsmodell transformierten Online-Spektren wird ein gutes Ergebnis erreicht. Abb. 3.22d zeigt wieder die berechneten Wert für $t_{Q50\%}$ (normiert) über den gemessenen Werten. Insgesamt wird hier ein Bestimmtheitsmaß von 78,1% erreicht. Es kann also die Zeit bis etwa 50% der Hydratationswärme frei werden als Qualitätsmerkmal in die Liste aufgenommen werden. Für die Zeit bis etwa 50% der Hydratationswärme freigesetzt ist,

wird daher derzeit versucht, einen Bereich zwischen 0,29 *Zeit* (normiert) und maximal 0,72 *Zeit* (normiert) zu erreichen.

Alle hier angegebenen Grenzwerte der unterschiedlichen Qualitätsparameter (s. Tab. 3.1) sind jedoch lediglich Richtwerte, die auf Basis der im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachteten Messreihen begründet sind. Es ist daher unbedingt notwendig, alle Werte kontinuierlich zu überprüfen und gegebenenfalls anzupassen. Vor allem bei großen Veränderungen der Rohstoffzusammensetzung oder der Inbetriebnahme einer neuen Anlage ist die Überprüfung besonders wichtig. Teilweise müssen entsprechend neue Kalibrierdatensätze sorgfältig aufgebaut werden.

Tab. 3.1: Überblick der ausgewählten Grenzwerte für die unterschiedlichen Qualitätsmerkmale

Qualitätsmerkmal	Grenzwert	X/Y/Z
<i>Amorph</i>	> 0,71 <i>Amorph</i> (normiert)	Ausbeute >3%
<i>Alpha</i>	< 0,1 <i>Alpha</i> (normiert)	Umsatz >20%
<i>SizeAlpha</i>	< 0,13 <i>SizeAlpha</i> (normiert)	Zerkleinerungsgrad >10%
<i>Calcite</i>	<0,1 <i>Calcite</i> (normiert)	Umsatz >20%
<i>Wassergehalt-CSH-CHS</i>	>0,64 <i>Wassergehalt-CSH-CHS</i> (normiert)	-
<i>Hydratationswärme</i>	>0,6 <i>Hydratationswärme</i> (normiert)	-
$t_{Q50\%}$	0,29– 0,72 <i>Zeit</i> (normiert)	-

3.1.3 Kriterien zur Auswahl des Kalibrierdatensatzes

In Kapitel 2 wurden die Methoden zur Berechnung von Kalibriermodellen sowie der Ablauf des Algorithmus zur Berechnung der Kalibriermodelle und Transformationsmodelle vorgestellt. Die Umsetzung und Integration der Methoden und Algorithmen für die Bestimmung der Zielgröße basiert zunächst auf der Auswahl eines geeigneten Kalibrierdatensatzes. Für den Kalibrierdatensatz ist es besonders wichtig, dass alle Messgrößen, die in die Betrachtung der Produktqualität einfließen sollen, genau bestimmt sind. Außerdem müssen die ausgewählten Qualitätsmerkmale im Kalibrierdatensatz möglichst den gesamten Bereich abdecken, der im Herstellungsprozess auftreten kann und Proben aus unterschiedlichen Chargen enthalten sein. Das bedeutet, es sollten im Kalibrierdatensatz Proben für den kompletten Messbereich enthalten sein. Gleichzeitig sollte die Verteilung dabei konstant über den Messbereich sein und keine dichten Ballungsräume bilden oder einzelne Ausreißer auftreten. In Abb. 3.23 ist die ideale Verteilung veranschaulicht. Der auftretende Messbereich des Qualitätsmerkmals liegt hier zwischen 0,2 und 0,8. Die linke Verteilung stellt mit den grünen Messpunkten eine ideale Verteilung dar, während die rechte Verteilung der roten Messpunkte eine ungenügende Verteilung der Messwerte für einen Kalibrierdatensatz

darstellt. Vorzugsweise sollten natürlich für den Kalibrierdatensatz alle enthaltenen Komponenten des Zwischenproduktes beziehungsweise des fertigen Celitements im gesamten Bereich variieren [76]. Eine Variation über den gesamten Bereich ist jedoch auf Grund des Herstellungsprozesses von Celitement und vor allem wegen der nur sehr schwierigen Analyse der enthaltenen Stoffe nicht möglich. Mit den vorhandenen Methoden kann die Zusammensetzung von Celitement bisher nicht vollständig bestimmt werden. Nur teilweise und mit einem hohen Mess- und Auswerteaufwand kann eine Aussage über die enthaltenen Komponenten getroffen werden. Eine sorgsame Auswahl der Qualitätsmerkmale, der Proben für den Kalibrierdatensatz und deren Berechnung über NIR-Spektren ist daher für die Beurteilung der Produktqualität entscheidend.

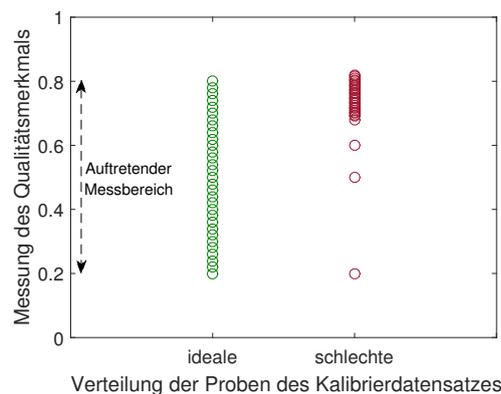


Abb. 3.23: Veranschaulichung einer idealen und einer schlechten Verteilung der Proben für den Kalibrierdatensatz

Anhand des Kalibrierdatensatzes wird einerseits das Kalibriermodell berechnet und andererseits zusätzlich das Transformationsmodell bestimmt. Mit Hilfe des Transformationsmodells sollen später die Online-NIR-Spektren automatisch in virtuelle Labor-NIR-Spektren umgerechnet werden, bevor die Hilfsgrößen über die Anwendung des Kalibriermodells bestimmt werden. Eine weitere Möglichkeit ist die Berechnung eines Transformationsmodells für die Zielgröße. Dabei wird das Kalibriermodell der Labor-Spektren direkt auf die Online-Spektren angewandt, anschließend die berechneten Qualitätsmerkmale mit der Zielgrößen-Transformation angepasst. Der Kalibrierdatensatz besteht demnach aus den Referenzmessungen, den Online-NIR-Spektren und den Labor-NIR-Spektren.

Für die Zusammenstellung des Kalibrierdatensatzes und später auch für den Datensatz zur Validierung ist es besonders wichtig, die Referenzmessung der Zielgrößen (Qualitätsmerkmale) immer nach genau der gleichen Methode durchzuführen. Andernfalls können durch unterschiedliche Messmethoden größere unterschiedliche Messfehler oder Ausreißer verursacht werden, die auch die Berechnung oder die Validierung des Kalibriermodells beeinflussen können. Für die Referenzmessungen wird in der ASTM-Norm E1655-05 [76] eine dreifache Durchführung empfohlen, um die Wiederholbarkeit und Reproduzierbarkeit gewährleisten zu können. Durch den teilweise sehr großen Aufwand, der zur Messung der unterschiedlichen Qualitätsmerkmale betrieben werden muss, werden die Analysen der Celitement-Proben in zunächst einfacher Ausgabe durchgeführt und vor der Integration in die Berechnung des Kalibriermodells hinsichtlich ihrer Plausibilität geprüft. Neben der

einheitlichen Zielgrößen-Messung spielt auch das System zur Aufnahme der NIR-Spektren eine große Rolle. Wichtig ist hierbei für alle Messungen genau das gleiche NIR-Spektrometer mit identischen Einstellungen zu verwenden. Besonders zu beachten sind dabei auch die Temperatur der Probe und die Einstellung des Abstandes zwischen Messkopf und Probe im Falle des Online-NIR-Spektrometers. Im Falle des Labor-NIR-Spektrometers muss auf die gleiche Vorgehensweise wie beispielsweise Eintauchen der Messsonde in die Probe und gleicher Druck auf die Probe bei der Aufnahme der NIR-Spektren geachtet werden. Wichtig ist zudem, die Vorgehensweise so aufzubauen, wie sie später eingesetzt werden soll, da sonst große Unterschiede bei der Anwendung des Kalibriermodells zur Berechnung der Qualitätsmerkmale auftreten können. Die Online-NIR-Spektren werden daher immer an dem an der Pilotanlage installierten NIR-Spektrometer und die Labor-NIR-Spektren immer in der exakt gleichen Art und Weise gemessen.

3.2 Auswahl des Nahinfrarot-Spektrometers

Im Rahmen des Konzeptes zur Optimierung der Produktqualität für den Celitement-Prozess wird das FT-NIR-Spektrometer MATRIX-F von Bruker Optics (Ettlingen, Deutschland) [19, 86, 87] eingesetzt. Der Spektralbereich des FT-NIR-Spektrometers liegt bei 4000 bis 12800 cm^{-1} mit einer Messgeschwindigkeit von 5 Scans/s und einer Auflösung von 8 cm^{-1} bei einer Wellenzahl-Genauigkeit von kleiner 0,1 cm^{-1} . Hier ist es außerdem möglich, über faseroptische Sonden das Spektrometer abseits des Messortes zu platzieren. Ebenfalls ist die berührungslose Messung mit speziellen Messköpfen möglich. Dabei wird die Probe mit einer Wolframquelle beleuchtet und das gestreute Licht über ein faseroptisches Kabel, das auch für große Distanzen geeignet ist, zum Spektrometer geführt. Da im Celitement-Prozess die Probenahmestelle unmittelbar neben der Mühle platziert ist, können hier im laufenden Betrieb höhere Temperaturen, starke Vibrationen und eine vermehrte Staubbelastung auftreten. Bei einem Aufstellort der Analyseeinheit etwas entfernt von der Kugelschwingmühle, können die Temperatur- und Vibrations-Einflüsse reduziert werden. Außerdem können an das MATRIX-F Spektrometer bis zu sechs Messköpfe angeschlossen werden. Dadurch kann der Anschluss einer Labor-Messsonde und gleichzeitig auch eines berührungslosen Messkopfs für die Pilotanlage realisiert werden. Mit den beiden angeschlossenen Messsonden ist es ohne zusätzliche Investition in ein zweites Spektrometer möglich, Messungen im Labor und online an der Anlage durchzuführen. Zusätzlich ist das Gerät echtzeitfähig und es ist möglich, das Messgerät nach der Methodenentwicklung im Labor direkt in der Prozessanwendung zu verwenden.

3.3 Integration des NIR-Spektrometers an der Pilotanlage

Abb.3.24 zeigt zwei Fotografien des installierten Online-NIR-Spektrometers am Mühlenausstritt der Celitement-Pilotanlage. Links ist eine Nahaufnahme des Onlinemesskopfes mit einer darunter platzierten, aus der Mühle entnommenen Probe. Rechts sind der Online-Messkopf und die Probe aus einer etwas weiteren Entfernung aufgenommen.

Zu sehen ist hier außerdem das Ende der Mühle. Unter der Mühle und dem linken Rohr mit der Lagerung zur Vibrationsminderung befindet sich der Mühlenausgang, wo auch die Probe mit Hilfe einer speziellen Entnahmeverrichtung entnommen werden kann.

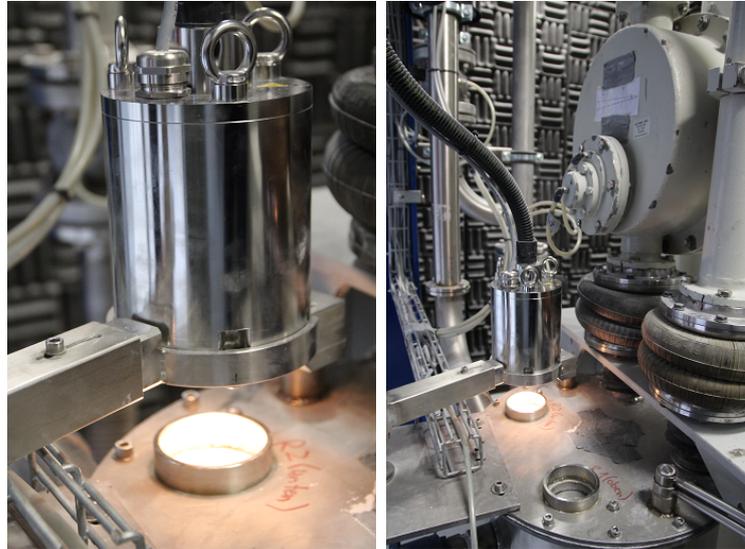


Abb. 3.24: Online-NIR-Spektrometer an der Mühle der Pilotanlage

In Abb. 3.25 wird der Funktionsaufbau der Probenahmevorrichtung für die Aufnahme der NIR-Spektren schematisch gezeigt. Links ist die Mühle mit dem Mühlenauslass und dem installierten NIR-Spektrometer und rechts sind die drei unterschiedlichen Stufen der Probenahme, Messung und Entleerung der Probenahmevorrichtung dargestellt. Zur Durchführung einer NIR-Messung wird der bewegliche Probesteller gemeinsam mit dem Rand, der sich unabhängig vom Probesteller bewegen lässt, unter den Auslauf der Mühle geführt (Abb. 3.25 A). Nachdem Material aus der Mühle mit dem Probesteller aufgefangen wurde, wird die Probe auf dem Probesteller gemeinsam mit dem Rand, ohne Probesteller und Rand voneinander zu trennen, zu der Öffnung unter dem Messkopf des NIR-Spektrometers geführt (Abb. 3.25 B). Ist die Probe unter dem Messkopf positioniert, kann die Aufnahme der NIR-Spektren beginnen. Bei der Aufnahme der NIR-Spektren wird für jede Messung jeweils das Mittelwertspektrum aus 32 Scans verwendet. Nach der Messung mit dem NIR-Spektrometer kann der Probesteller wieder entleert werden. Dazu werden Probesteller und Rand voneinander gelöst, und die Probe wird so mit dem Rand vom Probesteller herunter geschoben (Abb. 3.25 C). Nach der Entleerung des Probestellers kann der Rand wieder auf den Probesteller aufgesetzt werden und ist damit bereit für die nächste Probenahme, zu der Probesteller und Rand wieder am Mühlenauslauf positioniert werden. Der Aufbau der Probenahme beziehungsweise der Anlagenkomponenten macht eine Automatisierung der Probenahme und damit der NIR-Messung technisch sehr schwer realisierbar. Bei der Planung einer neuen Anlage soll das NIR-Messgerät später so in das Anlagenkonzept eingefügt sein, dass die Bestimmung der Produktqualität automatisiert und das Ergebnis in die Regelung der Anlage integriert werden kann.

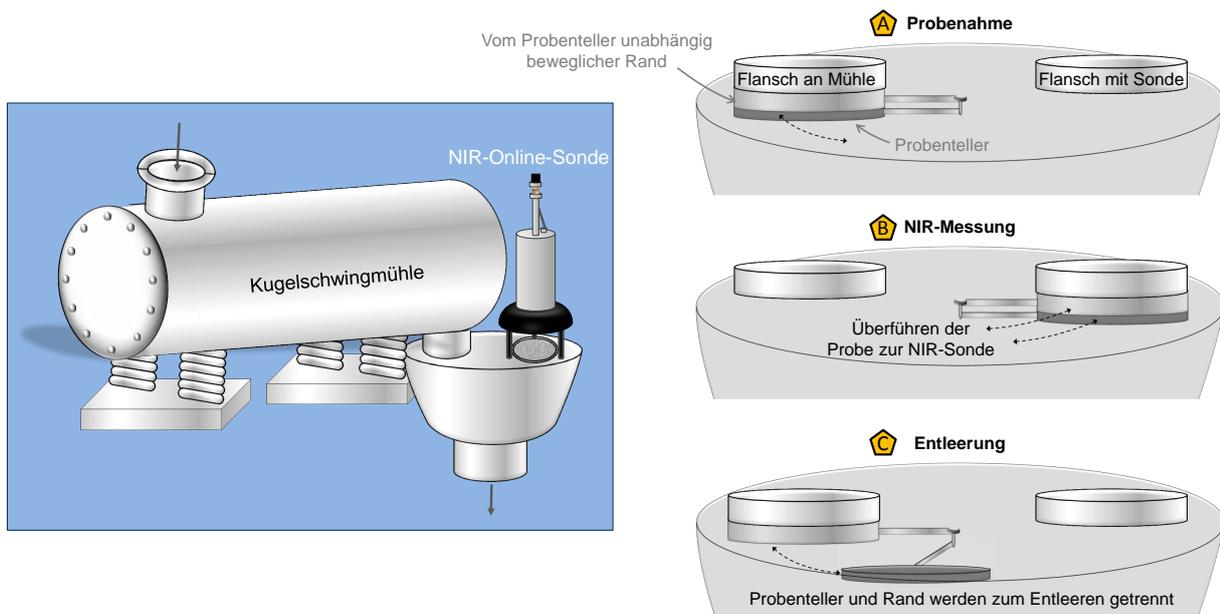


Abb. 3.25: Schematischer Aufbau der Vorrichtung zur Probenahme für die Aufnahme der NIR-Spektren an der Pilotanlage

3.4 Softwaretechnische Realisierung

Die Umsetzung des Algorithmus zur Berechnung der Kalibriermodelle und der Transformationsmodelle für die unterschiedlichen Hilfsgrößen erfolgt in MATLAB R2015a nach dem in Kapitel 2 vorgestellten Konzept. Die softwaretechnische Realisierung des Algorithmus ist dabei in mehrere Unterprogramme gegliedert, die eine Berechnung der Kalibrier- und Transformationsmodelle nach den unterschiedlichen, vorgestellten Verfahren ermöglicht und einen anschließenden Vergleich untereinander erlauben. Im Anschluss an die Berechnungen nach den unterschiedlichen Verfahren wird ausgewählt, nach welchem Verfahren die Qualitätsmerkmale später berechnet werden sollen. Das berechnete und ausgewählte Kalibrier- und Transformationsmodell wird für die spätere Anwendung als Verbund (Struct) gespeichert. Dabei sind alle zur Anwendung notwendigen Informationen wie beispielsweise die Datenvorverarbeitung, die ausgewählten spektralen Bereiche oder die Kalibrier- und Transformationsmodelle nach dem ausgewählten Verfahren im Struct enthalten. Zur Anwendung auf ein neues NIR-Spektrum wird das Struct geladen und das NIR-Spektrum zur Berechnung des Qualitätsmerkmals verarbeitet. Im Folgenden wird nun zunächst die softwaretechnische Realisierung zur Berechnung des Kalibriermodells beschrieben. Nachfolgend wird auch die Erweiterung mit einer kombinierten Berechnung von Kalibriermodell und Spektren-Transformationsmodell bzw. mit einer kombinierten Berechnung von Kalibriermodell und Zielgrößen-Transformationsmodell und der anschließenden Auswahl der Transformationsmethode dargestellt. Im letzten Abschnitt wird auf die Anwendung des Kalibrier- und des Transformationsmodells für die verschiedenen Verfahren eingegangen und die zur vereinfachten Bedienung des Programms entwickelten Benutzeroberflächen vorgestellt.

3.4.1 Bestimmung des Kalibriermodells

Die Berechnung der Kalibriermodelle für die unterschiedlichen Qualitätsparameter erfolgt offline, ohne Anbindung an das NIR-Spektrometer auf Basis eines ausgewählten Kalibrierdatensatzes. Der Kalibrierdatensatz sollte einerseits aus den mit dem NIR-Spektrometer aufgenommenen NIR-Spektren bestehen, die in einer einfachen Textdatei als Spaltenvektoren (jede Spalte entspricht einem Spektrum und jede Zeile einer Wellenzahl; unter Umständen gehören auch mehrere Spektren zu einer Probe) gespeichert sind, und andererseits sollte er die zu den Spektren zugehörigen Qualitätsparameter enthalten, die später mit Hilfe des Kalibriermodells aus den NIR-Spektren berechnet werden sollen. Die zu den Proben der Spektren zugehörigen Qualitätsparameter werden in einer weiteren Textdatei ebenfalls als Spaltenvektoren (jede Zeile entspricht einer Probe und jede Spalte einem Qualitätsparameter; bei mehreren Spektren je Probe werden die Zeilen später, durch Übertragen der Werte je Probe auf alle zugehörigen, gemessenen Spektren, entsprechend angepasst) gespeichert. Nach der Auswahl des Kalibrierdatensatzes kann die Berechnung des Kalibriermodells für den ausgewählten Qualitätsparameter in mehreren Schritten ausgeführt werden.

Vor Ablauf des Algorithmus müssen noch verschiedene Randbedingungen für die Berechnung vorgegeben werden. Die erste notwendige Vorgabe ist die Pfadangabe des Kalibrierdatensatzes. Optional kann hier auch zusätzlich der Pfad für Online-Kalibrierdaten angegeben werden. Der Ablauf zur kombinierten Berechnung von Transformationsmodell und Kalibriermodell ist in Abschnitt 3.4.2 ausgeführt. In Fall einer Berechnung ohne Bestimmung eines Transformationsmodells, wird die Pfadangabe für Online-Spektren „inaktiv“ gesetzt. Zusätzlich werden noch der Pfad und die Textdatei des Qualitätsparameters und die Spaltenangabe des auszuwählenden Qualitätsparameters in der Textdatei sowie die Angabe der maximalen Modellordnung, für die das jeweilige Kalibriermodell berechnet und verglichen werden soll, benötigt.

Eine zusätzliche Option ist die Möglichkeit zur Einteilung der NIR-Spektren in spektrale Bereiche. In den meisten im Rahmen der Arbeit betrachteten Fälle wurden die Spektren jeweils in vier gleich große spektrale Bereiche eingeteilt. Aber auch eine Einteilung in ungleich große Bereiche über eine explizite Angabe der Bereichsgrenzen ist möglich. Das bedeutet, das Spektrum wird genau an den angegebenen Grenzen unterteilt und kann dadurch flexibel in unterschiedlich große Bereiche geteilt werden. Bei der dritten Möglichkeit können ebenfalls konkrete Bereichsgrenzen angegeben werden. Hier bildet eine Angabe jedoch nicht den Anfang und das Ende eines Bereichs, sondern es muss für jeden Bereich explizit der Anfang und das Ende angegeben werden. Dadurch werden von vornherein eine explizite Auswahl der Bereiche und gleichzeitig ein direkter Ausschluss bestimmter Bereiche bei der Berechnung des Kalibriermodells ermöglicht. Bei der Angabe der Bereichsgrenzen sollte jedoch beachtet werden, dass keine Überlappungen der Bereiche auftreten. In der weiteren Berechnung werden dann auch nur die in den Grenzen liegenden Bereiche der Spektren berücksichtigt. Teile der Spektren, die außerhalb der ausgewählten spektralen Bereiche liegen, werden nicht berücksichtigt. Auch für die speziell ausgewählten Unterteilungen werden unterschiedliche

Kombinationen der angegebenen spektralen Bereiche in die Berechnung integriert, über den Vergleich der Gütemaße bewertet und die beste Kombination ausgewählt.

Zur Vereinfachung der Angaben und Auswahl der verschiedenen Parameter sowie der Anwendung des umgesetzten Algorithmus, wurde im Rahmen des Projektes eine MATLAB-basierte Benutzeroberfläche als Softwaretool entwickelt. Abb. 3.26 zeigt exemplarisch zwei Screenshots der Benutzeroberfläche während und nach der Berechnung eines Transformations- und Kalibriermodells. Die Benutzeroberfläche ist dabei in zwei Bereiche unterteilt. Links können die verschiedenen Angaben zum Kalibrierdatensatz eingegeben werden. Mit einer zusätzlichen optionalen Auswahl kann gleichzeitig die Berechnung des zugehörigen Transformationsmodells gestartet werden. Bei Deaktivierung der Funktion kann aber auch die reine Berechnung des Kalibriermodells durchgeführt werden. Außerdem lässt sich hier der Pfad zur Speicherung des berechneten Kalibriermodells angeben sowie das Verfahren zur Einteilung der NIR-Spektren in spektrale Bereiche auswählen und die zugehörigen Parameter angeben. Nach dem Start der Berechnung über den „Start“-Button erscheint ein Fenster, in dem der Fortschritt der Berechnung über eine Balkenanzeige angezeigt wird. Bei fehlenden Angaben wird der Benutzer über einen Hinweis aufgefordert, die fehlenden Angaben zu ergänzen und die Berechnung neu zu starten. Auf der rechten Seite der Benutzeroberfläche werden nach erfolgreicher Berechnung des Kalibriermodells bzw. Transformations- und Kalibriermodells die Ergebnisse der Berechnung in einigen Diagrammen dargestellt. Oben links im Ergebnisfeld sind die NIR-Spektren sowohl als Rohdaten, als auch mit der ausgewählten Datenvorverarbeitung abgebildet. In der Mitte der Benutzeroberfläche zeigt das linke Diagramm das Ergebnis der Kreuzvalidierung aus der Berechnung des Kalibriermodells aus den Labor-NIR-Spektren. Darunter ist das zugehörige Kalibriermodell mit farbiger Markierung der verwendeten spektralen Bereiche dargestellt. Das rechte Diagramm wird nur bei der zusätzlichen Berechnung des Transformationsmodells angezeigt. Dort wird das Ergebnis der Kreuzvalidierung für die Online-Spektren aufgeführt. Darunter wird die zugehörige ausgewählte Transformationsmethode und das zugehörige Transformationsmodell dargestellt. Nach der Berechnung hat der Benutzer die Möglichkeit, die in der Benutzeroberfläche dargestellten Bilder zu exportieren. Sie werden als MATLAB-Figures geöffnet und zusätzlich unter dem für das Kalibriermodell angegebenen Pfad gespeichert.

Darüber hinaus ist es möglich, die Kombinationen der Datenvorverarbeitung zu variieren. Im Rahmen der Arbeit wurden die in Anhang A.4 dargestellten Kombinationen in die Berechnung der Kalibrier- und Transformationsmodelle integriert. Alle Kombinationen der Datenvorverarbeitung und deren notwendige Parameter, die für die Berechnung der Kalibriermodelle betrachtet werden sollen, sind dabei in einer Textdatei gespeichert und werden für den Kalibrier-Algorithmus geladen. In Abb. 3.27 ist beispielhaft ein Auszug der Textdatei mit der zugehörigen Kombinationsnummer der in Anhang A.4 aufgelisteten Kombinationen dargestellt. Mit Angabe einer „1“ oder „2“ wird bei der Ableitung jeweils die erste oder zweite Ableitung und bei der Angabe einer „0“ keine Ableitung gebildet. Beim Moving Average oder dem Savitzky-Golay-Filter bedeutet die „1“, dass die Methode angewandt wird. Die zweite Spalte des Moving Average gibt den Smoothing Span an, und beim Savitzky-Golay-Filter gibt die zweite Spalte den Polynomgrad und die dritte Spalte die Intervallgröße an. Beim standard normal variate (SNV) gibt die „1“ die Zeilenzentrierung der Spektren, die „2“ die Zeilenzentrierung und zusätzliche Varianznormierung und die „0“,

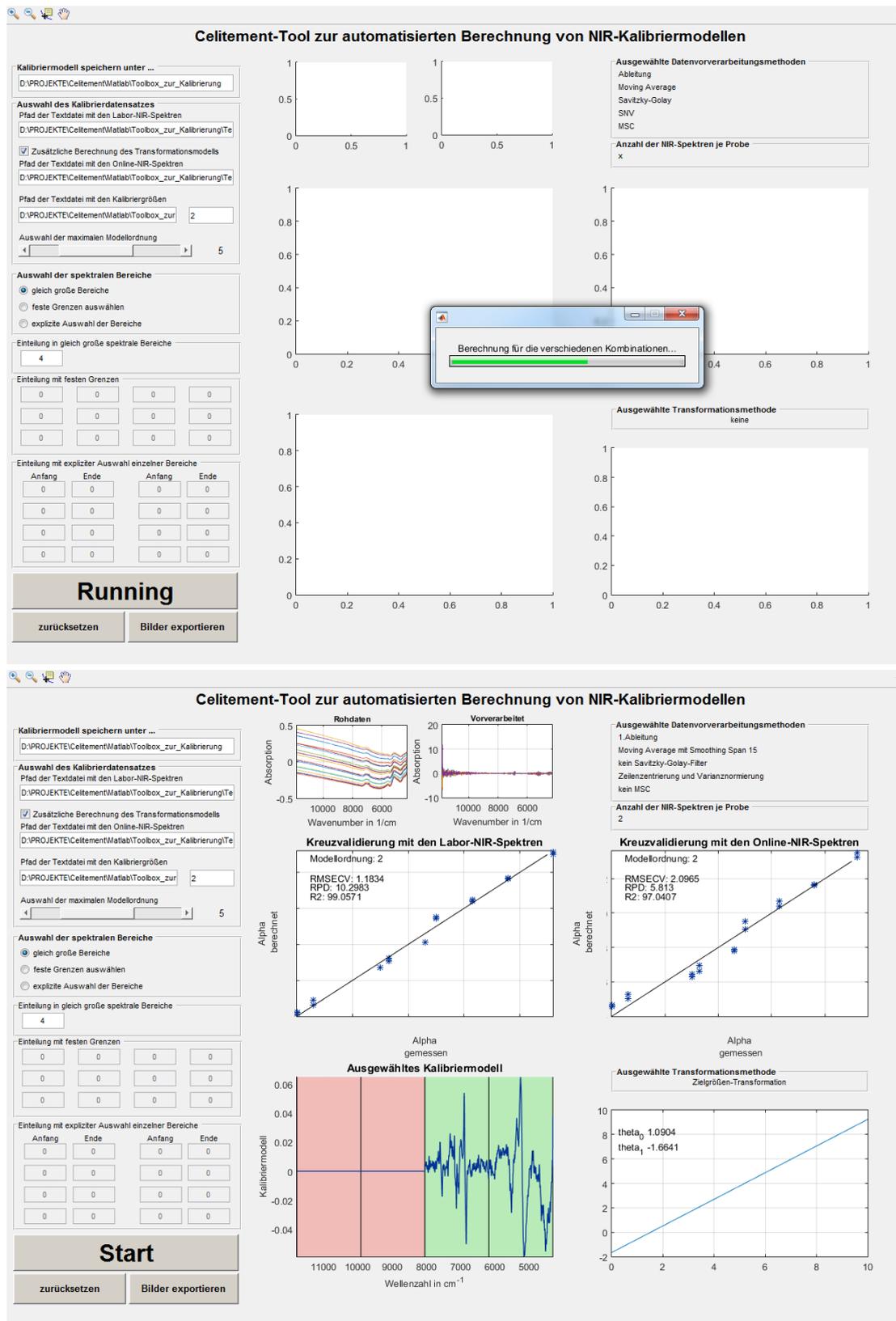


Abb. 3.26: Screenshots während und nach der Durchführung des Kalibrier-Algorithmus der graphischen Benutzeroberfläche des Celitement-Software-Tools zur automatisierten Berechnung von NIR-Kalibriermodellen

dass keine SNV angewandt wird, an. Für die multiplikative Streukorrektur kann mit „0“ und „1“ ausgewählt werden, ob MSC angewandt werden soll oder nicht. Damit ist es einfach,

Komb.-Nr.	Ableitung	Moving Average		Savitzky-Golay			SNV	MSC
10	0	0	15	0	3	11	2	0
18	1	1	15	0	3	11	0	0
30	2	1	15	0	3	11	2	1
37	0	0	15	1	3	11	1	0

Abb. 3.27: Auszug der Textdatei mit den gespeicherten Kombinationen der Datenvorverarbeitung

Kombinationen zu entfernen, auszutauschen oder weitere Kombinationen der Datenvorverarbeitungsmethoden in die Berechnung zu integrieren. Weitere Kombinationen, gerade in der Auswahl der Intervallgröße bei der Moving-Average- oder Savitzky-Golay-Glättung oder auch in der Auswahl des Polynoms beim Savitzky-Golay-Filter, sind selbstverständlich möglich. Es hat sich jedoch im Rahmen verschiedener Berechnungen gezeigt, dass die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Einstellungen nicht sehr gravierend sind. Nur sehr viel größere Intervalle haben Veränderungen bei der Betrachtung der Gütemaße aus der Kreuzvalidierung verursacht. Es wurde daher für die Einstellungen, auch in Bezug auf die Betrachtung der Spektren-Transformation, eine möglichst gute Einstellung der Intervallgröße und des Polynomgrads ausgewählt, um so den Berechnungsaufwand und den Zeitraum der Berechnung zu reduzieren.

Nach dem Starten der Berechnung über die Benutzeroberfläche, ist das Einlesen des Kalibrierdatensatzes der erste Schritt im Ablauf des Algorithmus zur Bestimmung des Kalibriermodells aus dem angegebenen Kalibrierdatensatz und den vorgegebenen Randbedingungen. Die NIR-Spektren und die Qualitätsparameter werden dabei in zwei separaten Verbund-Variablen gespeichert. Sie enthalten zunächst jeweils die Rohdaten und die zugehörigen Beschreibungen. Später werden hier auch die Zwischenschritte der Datenvorverarbeitungsmethoden als einzelne Matrizen und die final bearbeiteten Spektren bzw. Qualitätsparameter gespeichert. Häufig werden für eine Probe im Kalibrierdatensatz mehrere NIR-Spektren aufgenommen, sodass der Qualitätsparameter entsprechend an die Anzahl der Spektren je Probe angepasst wird. Die Anzahl der aufgenommenen Spektren je Probe wird mittels Division der Anzahl der Spektren durch die Anzahl der Proben bestimmt und in der Benutzeroberfläche als Kontrolle angezeigt. Sollte sich bei der Berechnung keine ganze Zahl ergeben, wird dem Benutzer eine Warnung angezeigt und die Berechnung abgebrochen. Die zu den unterschiedlichen Spektren einer Probe zugehörigen Qualitätsmerkmale haben dann entsprechend immer den gleichen Wert. Auch die verschiedenen Kombinationen der Datenvorverarbeitungsmethoden werden über die Angabe des Pfades aus der Textdatei als Verbund-Variable eingelesen.

Abb. 3.28 stellt den Ablauf zur Berechnung und die Auswahl des Kalibriermodells für die Berechnung eines Qualitätsparameters aus NIR-Spektren dar. Nach dem Einlesen beginnt die Verarbeitung der Daten. Zunächst wird die erste Kombination der Datenvorverarbeitung

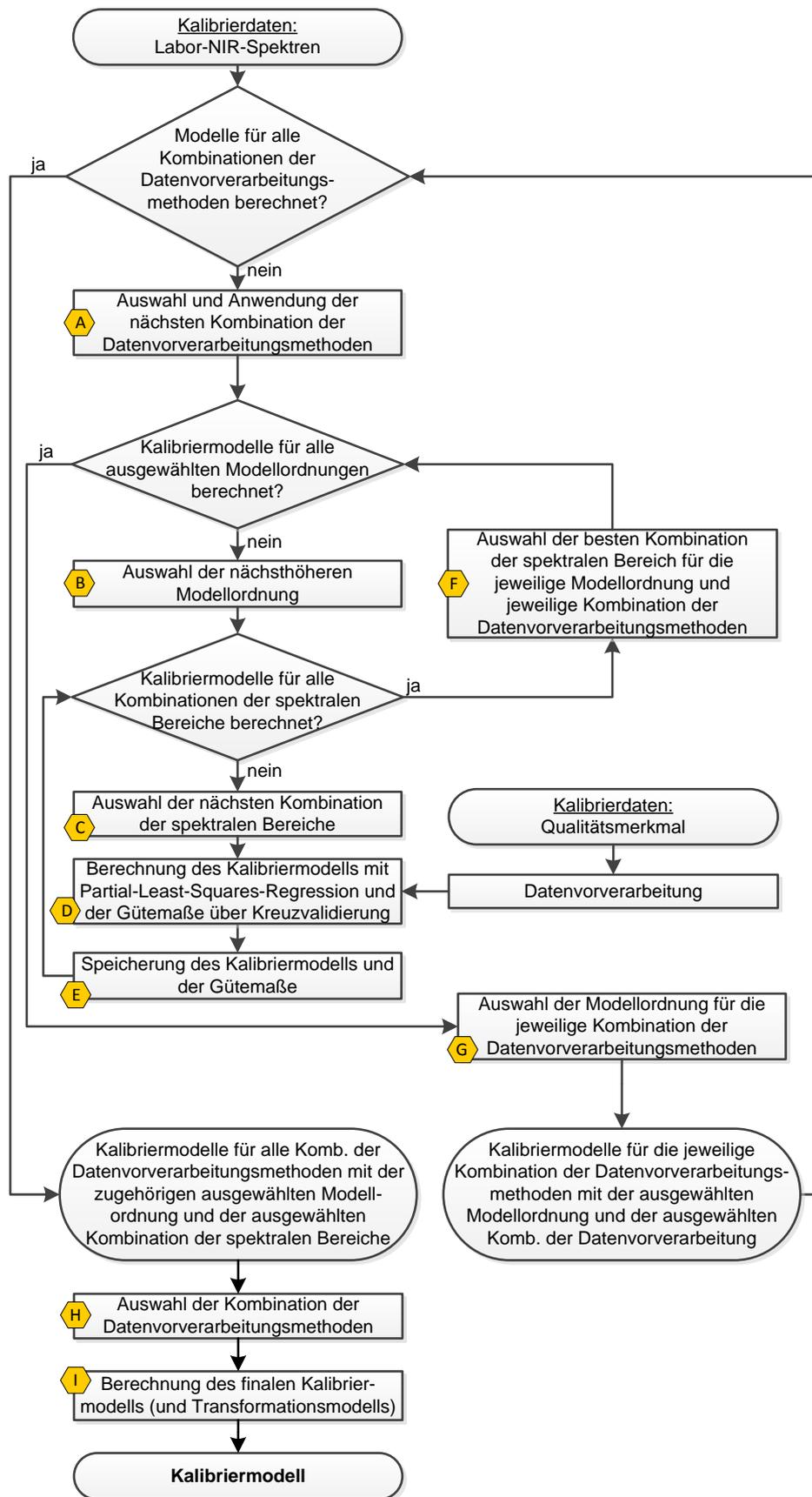


Abb. 3.28: Vereinfachter Ablaufplan des Algorithmus zur Bestimmung des Kalibriermodells für die Berechnung von Qualitätsmerkmalen aus NIR-Spektren

ausgewählt und als Variable gespeichert, über die die einzelnen Datenvorverarbeitungsmethoden und ihre zugehörigen Variablen definiert sind (Abb. 3.28 A). Mit ihrer Hilfe werden die NIR-Spektren in einem Unterprogramm vorverarbeitet. Entsprechend der ausgewählten Kombination werden die einzelnen Schritte ausgeführt und nach jedem Datenvorverarbeitungsschritt in Matrizen innerhalb der Verbund-Variablen gespeichert. Die Vorverarbeitung des Qualitätsparameters, also die Umrechnung in die mittelwertfreie Zielgröße, erfolgt anschließend. Für die Qualitätsparameter sind keine weiteren Vorverarbeitungsmethoden vorgesehen. Eine Umrechnung der Zielgröße in Umsatz, Ausbeute oder Zerkleinerungsgrad erfolgt vor der Berechnung der Kalibriermodelle und muss schon als Umsatz, Ausbeute oder Zerkleinerungsgrad des jeweiligen Qualitätsparameters in der Kalibrierdatensatz-Textdatei der Zielgröße gespeichert werden.

Anschließend wird die Modellordnung für die vorverarbeiteten Spektren und die Zielgröße ausgewählt (Abb. 3.28 B). Das Kalibriermodell wird für alle Modellordnungen bis zur angegebenen maximalen Modellordnung berechnet. Bei der Angabe der maximalen Modellordnung muss beachtet werden, dass eine zu hohe Modellordnung wie in Abb. 2.6 dargestellt zu Overfitting und dadurch die Anwendung des Kalibriermodells mit einer hohen Modellordnung auf einen neuen Datensatz zu schlechteren Ergebnissen führen kann. Anhand der in den Abschnitten 2.2.5 und 2.2.7 beschriebenen Kreuzvalidierung und Auswahl der Modellordnung soll eigentlich die Auswahl einer zu hohen Modellordnung, bei der es zum Auswendiglernen kommen kann, verhindert werden. Je nach Datensatz, kann es dennoch dazu kommen, dass minimale Verbesserungen auftreten. Solche Verbesserungen treten beispielsweise auf, wenn der Datensatz nur aus einer Messreihe aufgebaut ist und wenige Variationen vorhanden sind. Hier kann es von Vorteil sein, die Auswahl der Modellordnung im Vorhinein auf eine niedrigere Modellordnung zu begrenzen.

Für jede Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden und jede Modellordnung werden die NIR-Spektren nach der zuvor ausgewählten Art und Weise in unterschiedliche spektrale Bereiche geteilt. Mit der ausgewählten Modellordnung werden dann die Kalibriermodelle für alle möglichen Kombinationen der spektralen Bereiche berechnet (Abb. 3.28 C). Dazu wird zunächst ein Hilfsvektor mit den Indizes des Wellenzahlvektors 1 bis M erstellt. Der Hilfsvektor wird anschließend in eine Indizesmatrix aufgeteilt und zwar nach der vorgegebenen Vorgehensweise zur Einteilung in die spektralen Bereiche. Dabei gibt es, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, drei unterschiedliche Verfahren,

- die Einteilung in eine vorgegebene Anzahl gleich großer Bereiche (Beispiel Abb. 3.29a),
- die Einteilung des gesamten Spektrums in Bereiche mit angegebenen Wellenzahlen für die Unterteilungen (Beispiel Abb. 3.29b) und
- die Einteilung und explizite Auswahl bestimmter Bereiche über die Angabe der Anfangs- und Endwerten für die gewünschten Bereiche (Beispiel Abb. 3.29c).

Die Anzahl der Spalten der erzeugten Indizesmatrix entspricht dabei der gewünschten Anzahl spektraler Bereiche. Bei ungleich großen Bereichen werden die Zeilen der Spalten mit kleineren Bereichen mit Nullen bis zur Anzahl der Zeilen des größten Bereiches aufgefüllt. Gleichzeitig wird über die Anzahl der spektralen Bereiche eine Binärmatrix mit allen möglichen Kombinationen der spektralen Bereiche erstellt. Die Auswahl und das Weglassen

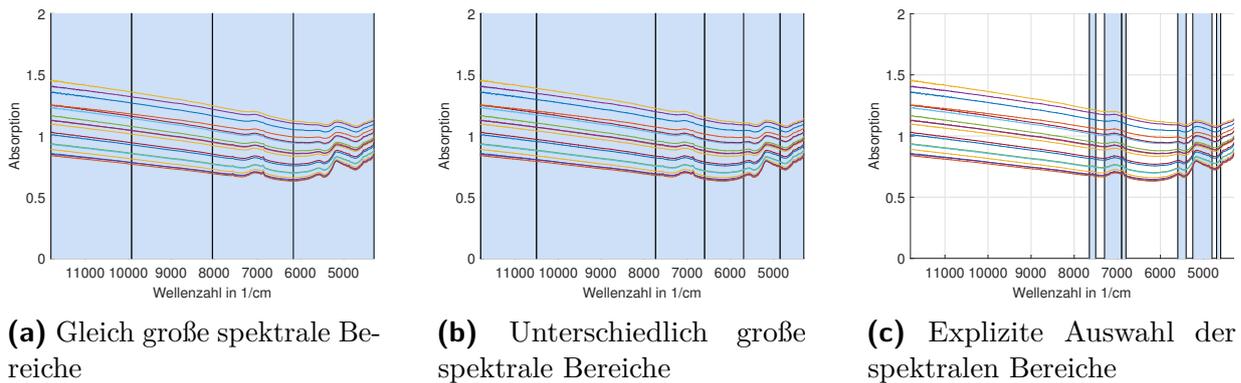


Abb. 3.29: Beispiele der verschiedenen Varianten zur Einteilung der spektralen Bereiche

der Bereiche für die unterschiedlichen Kombinationen erfolgt über die enthaltenen Nullen und Einsen. Für die Berechnung wird aus der Kombinationsmatrix eine Kombination ausgewählt. Mit der ausgewählten Kombination und der Indizesmatrix werden die für die Kombination verwendeten Indizes selektiert. Sie erlauben nun die Anpassung der Spektren und des Wellenzahlvektors für die ausgewählte Kombination der spektralen Bereiche.

Mit den nach der ausgewählten Datenvorverarbeitungskombination vorverarbeiteten NIR-Spektren, der vorverarbeiteten Zielgröße, der ausgewählten Modellordnung und der ausgewählten Kombination der spektralen Bereiche, kann nun das Kalibriermodell über die Partial-Least-Squares-Regression für die entsprechende Kombination berechnet und mit Hilfe der Kreuzvalidierung bewertet werden (Abb. 3.28 D). Dabei wird jede Probe einmal ausgelassen, das Kalibriermodell berechnet und auf die ausgelassene Probe zur Berechnung des Zielgrößenparameters angewandt. Anschließend können daraus die Differenz zwischen den Messwerten und den berechneten Werten der Zielgröße sowie die verschiedenen, in Abschnitt 2.2.6 vorgestellten Gütemaße (RMSECV, RPD und Bestimmtheitsmaß) berechnet werden.

Die berechneten Gütemaße werden in einer Variablen gespeichert, und die nächste Berechnung kann durchgeführt werden. Dazu bleibt die Datenvorverarbeitung und die Modellordnung zunächst gleich, und die nächste Kombination der spektralen Bereiche wird ausgewählt (Abb. 3.28 C). Mit der neu ausgewählten Kombination wird erneut jede Probe einmal ausgelassen, das Kalibriermodell berechnet, auf die NIR-Spektren der ausgelassenen Probe angewandt und die Gütemaße aus dem Vergleich der berechneten und der gemessenen Zielgröße ermittelt. Sind für alle Kombinationen der spektralen Bereiche die Gütemaße berechnet, kann die nächsthöhere Modellordnung ausgewählt werden (Abb. 3.28 B). Die Berechnung mit der neuen Modellordnung wird analog zur vorherigen ausgeführt, bis für alle gewünschten Modellordnungen und alle Kombinationen der spektralen Bereiche die Gütemaße festgestellt sind. Aus den verschiedenen Kombinationen wird dann die Kombination, nach der in Abschnitt 2.2.7 beschriebenen Vorgehensweise, mit dem besten Ergebnis des berechneten Bestimmtheitsmaßes ausgewählt (Abb. 3.28 F und G).

Nun kann die nächste Kombination der Datenvorverarbeitung bestimmt werden. Dazu werden die Rohdaten der NIR-Spektren wieder gemäß der neuen, ausgewählten Kombination

der Datenvorverarbeitung verarbeitet und das Verfahren erneut für die verschiedenen Kombinationen der spektralen Bereiche sowie zugehörig für die verschiedenen Modellordnungen durchgeführt (Abb. 3.28 A-G). Daraus wird erneut das Bestimmtheitsmaß mit der optimalen Modellordnung und Kombination der spektralen Bereiche für die gewählte Kombination der Datenvorverarbeitung ausgewählt und in der Variablen hinterlegt.

Am Ende sind in der Gütemaße-Variablen alle Gütemaße für alle möglichen Kombinationen der Datenvorverarbeitung mit der jeweiligen Auswahl der besten Modellordnung und zugehörigen besten Kombination der spektralen Bereiche gespeichert. Auf Basis des für die verschiedenen Kombinationen berechneten Bestimmtheitsmaße, kann nun die für die ausgewählte Zielgröße zweckmäßige Kombination ausgesucht werden. Die Grundlage zur Entscheidung für eine Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden ist, wie in Abschnitt 2.2.7 beschrieben, die Modellordnung, die möglichst niedrig und das Bestimmtheitsmaß, das möglichst hoch sein sollte. Dazu wird die Differenz zwischen den Bestimmtheitsmaßen der einzelnen Kombinationen gebildet und jeweils die höchsten Bestimmtheitsmaße der unterschiedlichen, gewählten, besten Modellordnungen miteinander verglichen. Es wird die Kombination an Datenvorverarbeitung ausgesucht, für die bei der niedrigsten Modellordnung das höchste Bestimmtheitsmaß erreicht wird. Kann durch die Wahl einer Kombination an Datenvorverarbeitungsmethoden mit einer höheren Modellordnung eine Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes von mehr als 2% erreicht werden, wird die nächsthöhere Modellordnung gewählt (Abb. 3.28 H).

Nach der Auswahl der Datenvorverarbeitungsmethode, der Modellordnung und der Kombination der spektralen Bereiche kann anschließend das finale Kalibriermodell berechnet werden (Abb. 3.28 I). Dazu wird für den gesamten Kalibrierdatensatz mit Hilfe der Partial-Least-Squares-Regression für die ausgewählten Rahmenbedingungen das Kalibriermodell berechnet und anschließend in einem Struct, mit allen für die Anwendung des Kalibriermodells notwendigen Randparametern, gespeichert und exportiert.

3.4.2 Bestimmung des Kalibrier- und Transformationsmodells

Abb. 3.30 zeigt eine Übersicht des Ablaufes zur kombinierten Berechnung von Transformationsmodell und Kalibriermodell. Die Berechnung des Kalibriermodells verläuft bei der kombinierten Berechnung des Transformations- und Kalibriermodells analog zur Berechnung ohne Transformationsmodell. Das Kalibriermodell wird dabei nach der gleichen Vorgehensweise mit der Auswahl der unterschiedlichen Kombinationen an Datenvorverarbeitungsmethoden, für die verschiedenen Modellordnungen und die Kombinationen der spektralen Bereiche berechnet und über die Kreuzvalidierung mit dem zugehörigen berechneten Bestimmtheitsmaß bewertet. Somit können im Anschluss wie zuvor alle Möglichkeiten verglichen und die beste Variante ausgewählt werden. Im Verlauf der Berechnung des Kalibriermodells für die Labor-NIR-Spektren wird hier, wie bereits bei der reinen Berechnung des Kalibriermodells, für jede Kombination der Datenvorverarbeitung die optimale Modellordnung und die optimale Kombination der spektralen Bereiche ausgewählt. Gleichzeitig erfolgt für jede Kombination der Datenvorverarbeitung die Berechnung der Transformationsmodelle nach den beiden in Abschnitt 2.3 vorgestellten, unterschiedlichen Verfahren.

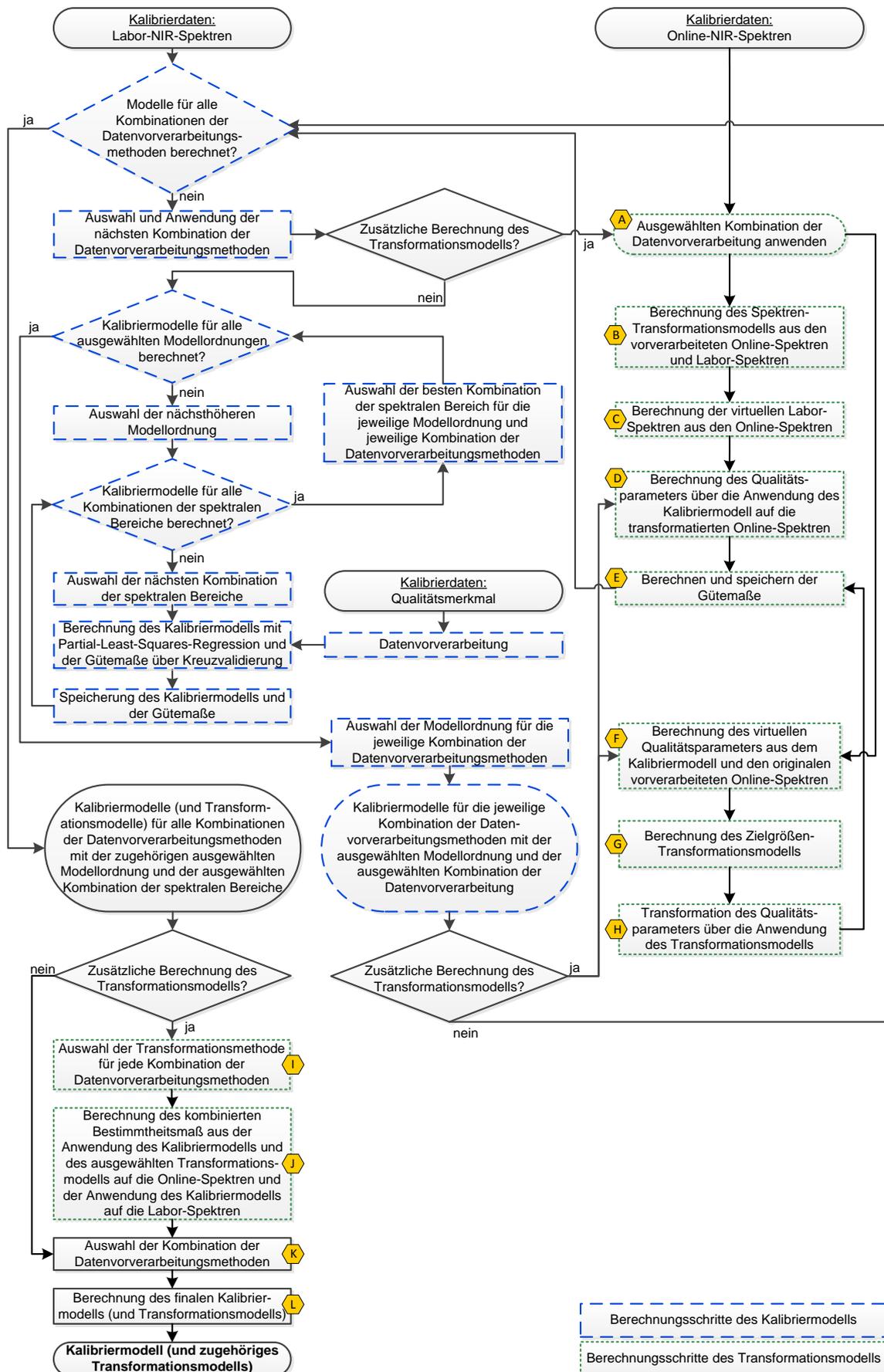


Abb. 3.30: Vereinfachter Ablaufplan des Algorithmus zur kombinierten Bestimmung des Transformationsmodells und Kalibriermodells

Für die Berechnung des zu der Kombination der Datenvorverarbeitung zugehörigen Spektren-Transformationsmodells werden zunächst die Online-NIR-Spektren entsprechend der ausgewählten Datenvorverarbeitungsmethoden vorverarbeitet (Abb. 3.30 A). Aus den vorverarbeiteten Online- und Labor-NIR-Spektren kann im Anschluss über den in Abschnitt 2.3.1 dargestellten Algorithmus das Spektren-Transformationsmodell berechnet werden (Abb. 3.30 B), das im Anschluss direkt auf die Online-Spektren angewandt wird (Abb. 3.30 C). Die vorverarbeiteten und transformierten Online-Spektren oder virtuellen Labor-Spektren können danach zur Berechnung der Zielgröße verwendet werden (Abb. 3.30 D). Dazu kann direkt das für die Labor-NIR-Spektren berechnete Kalibriermodell auf die virtuellen Labor-NIR-Spektren angewandt und daraus die Zielgröße berechnet werden. Aus der Differenz der berechneten und gemessenen Zielgröße können die Gütemaße zur Bewertung des Transformations- und Kalibriermodells für die Online-Spektren ermittelt werden. Die Gütemaße werden in einer Variablen für jede Kombination der Datenvorverarbeitung gespeichert (Abb. 3.30 E).

Neben dem Spektren-Transformationsmodell wird für jede Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden auch das Zielgrößen-Transformationsmodell berechnet. Dazu wird zunächst das ermittelte Kalibriermodell der Labor-Spektren direkt auf die nach der zugehörigen Methode vorverarbeiteten Online-Spektren angewandt (Abb. 3.30 F). Da die Online-Spektren einen anderen Verlauf als die Labor-Spektren haben, werden für die berechnete Zielgröße teilweise große Unterschiede auftreten. Aus der berechneten Zielgröße der Online-Spektren (virtuelle Zielgröße) und aus der berechneten Zielgröße über die Labor-Spektren kann anschließend das Zielgrößen-Transformationsmodell, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, berechnet werden (Abb. 3.30 G). Das Zielgrößen-Transformationsmodell wird anschließend auf die virtuelle Zielgröße angewandt und so in Richtung der Zielgröße, wie sie für die Labor-Spektren berechnet worden wäre, angepasst (Abb. 3.30 H). Über die Differenz der aus den Online-Spektren und dem Zielgrößen-Transformationsmodell berechneten Zielgröße und der gemessenen Zielgröße werden ebenfalls die Gütemaße bestimmt und in einer Variablen gespeichert (Abb. 3.30 E).

Nach der Berechnung der Zielgröße aus den Online-Spektren für jede Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden über die beiden Transformationsverfahren und dem zugehörigen Kalibriermodell wird nachfolgend für jede Kombination das Transformationsmodell ausgewählt, mit dem das bessere Ergebnis erreicht wird. Dazu wird jeweils das Transformationsmodell ausgewählt, das bei der Anwendung das höhere Bestimmtheitsmaß erreicht (Abb. 3.30 I). Mit der Variablen, die jeweils das Ergebnis der Anwendung der Online-Spektren mit der besseren Transformationsmethode enthält und der Variablen mit dem Ergebnis der Anwendung auf die Labor-Spektren für jede Datenvorverarbeitungskombination, kann die Kombination mit dem besten Ergebnis ausgewählt werden. Dabei soll ein möglichst guter Kompromiss für einerseits das Kalibriermodell und die Anwendung auf die Labor-Spektren und gleichzeitig andererseits für die Anwendung auf die Online-Spektren mit Hilfe des Transformationsmodells erreicht werden. Dazu werden die beiden Bestimmtheitsmaße jeder Datenvorverarbeitungskombination miteinander gewichtet addiert, wobei im Standardfall beide Versionen jeweils zur Hälfte einbezogen werden (Abb. 3.30 J). Grundsätzlich ist aber auch eine andere Gewichtung möglich und kann durch Anpassung des Parameters in Gleichung (2.59) im Programmcode realisiert werden. Aus

dem zusammengesetzten Bestimmtheitsmaß wird hierauf die Kombination der Vorverarbeitungsmethoden ausgewählt (Abb. 3.30 K) und aus den ausgewählten Rahmenbedingungen für den gesamten Kalibrierdatensatz das finale Transformationsmodell und das finale Kalibriermodell berechnet (Abb. 3.30 L). Das Kalibriermodell, die ausgewählte Kombination an Datenvorverarbeitungsmethoden, die ausgewählte Transformationsmethode und das Transformationsmodell werden, wie auch bei der reinen Berechnung des Kalibriermodells, in einem Struct gespeichert und exportiert.

Für die vereinfachte Anwendung des Algorithmus zur Berechnung der Transformations- und Kalibriermodelle kann die gleiche Benutzeroberfläche wie für die reine Berechnung des Kalibriermodells verwendet werden (Abb. 3.26). Bei der Aktivierung der Auswahl „zusätzliche Berechnung des Transformationsmodells“ und der Angabe des Pfades für die Textdatei mit den Online-Spektren, wird automatisch die kombinierte Berechnung von Transformations- und Kalibriermodell durchgeführt.

3.4.3 Anwendung

Die Anwendung der berechneten Kalibriermodelle beziehungsweise Transformations- und Kalibriermodelle kann in unterschiedlicher Art und Weise erfolgen. Die erste Möglichkeit ist die Offline-Anwendung der berechneten Kalibrier- und Transformationsmodelle, wozu ein weiteres Softwaretool zur Offline-Anwendung auf bereits aufgenommenen NIR-Spektren entwickelt wurde (Abb. 3.31). Bei der Offline Anwendung besteht zum einen die Möglichkeit, die Zielgröße aus Labor- und Online-Spektren zu berechnen ohne die Messwerte der ausgewählten Zielgröße zu kennen (Abb. 3.31 links). Hier wird das Kalibriermodell bzw. für Online-Spektren das Transformationsmodell und Kalibriermodell auf die Spektren angewandt und die Zielgröße berechnet. Dazu werden der Pfad und die Datei mit den enthaltenen NIR-Spektren angegeben und ausgewählt, um welche Art NIR-Spektren es sich handelt, gemessen mit der Labor-NIR-Messsonde oder mit dem Online-NIR-Messkopf. Vor der Anwendung erfolgt die Überprüfung der Lage der neuen, vorverarbeiteten Spektren gegenüber den vorverarbeiteten Spektren, die für die Kalibrierung verwendet wurden. Es wird für jede Wellenzahl der Kalibrierbereich, also der jeweils kleinste und größte Wert, ermittelt. Jedes neue Spektrum wird nach der Vorverarbeitung auf die Unterschreitung bzw. Überschreitung des Kalibrierbereiches für die Wellenzahlen (spektralen Bereiche), die auch im Kalibriermodell enthalten sind, überprüft. Liegen mehr als 10% der Werte außerhalb der Grenzen des Kalibrierbereiches, wird eine Warnung ausgegeben, wie beispielsweise in Abb. 3.32 dargestellt. Die Zielgröße wird jedoch weiterhin auch für die NIR-Spektren berechnet, die mehr als 10% außerhalb des Kalibrierbereichs liegen. Die Warnung dient demnach nur als Hinweis für den Nutzer, die Diagramme bzw. Werte nochmals genauer zu betrachten. Das Ergebnis der Zielgrößen wird in einem Balkendiagramm für alle NIR-Spektren angezeigt, die in der geladenen Textdatei enthalten sind. Falls Vergleichsmessungen der Zielgröße vorhanden sind, kann auch direkt der Vergleich zwischen der gemessenen und der berechneten Zielgröße angezeigt werden (Abb. 3.31 rechts). Mit dem angegebenen Pfad und der Spaltennummer zur Auswahl werden neben dem Vergleichsdiagramm auch die zugehörigen Gütemaße berechnet und im Diagramm dargestellt.

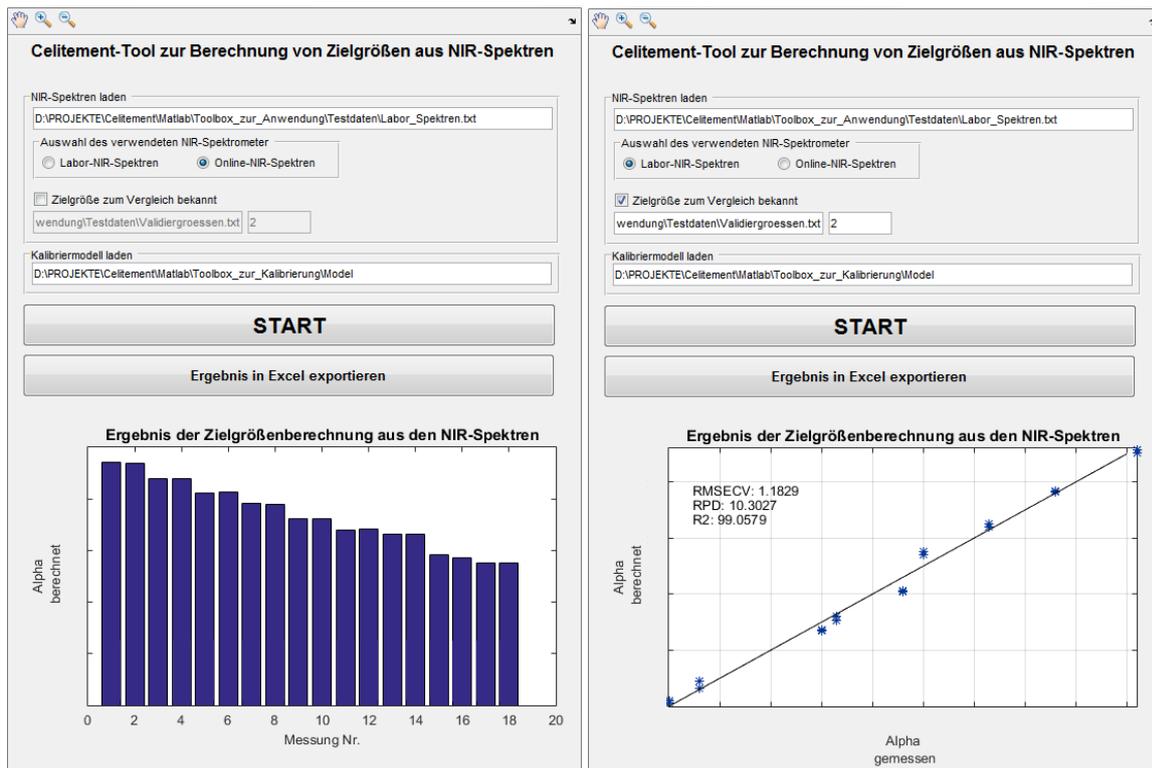


Abb. 3.31: Screenshots der graphischen Oberfläche des Celitement-Software-Tools zur offline-Anwendung der Kalibriermodelle auf neue Labor- oder Online-Spektren mit (rechts) und ohne (links) zusätzliche Messwerte der Zielgröße

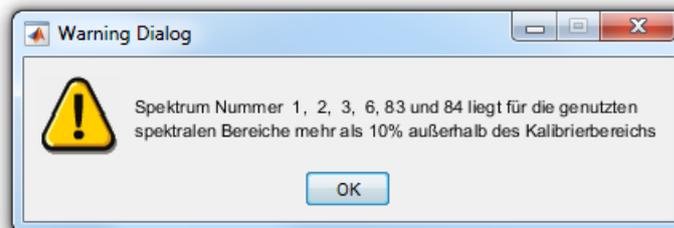


Abb. 3.32: Screenshot eines Warnhinweis, dass die genannten Spektren mehr als 10% für die ausgewählten spektralen Bereiche außerhalb des Kalibrierbereiches liegen

Nach der Berechnung der Zielgröße hat der Benutzer die Möglichkeit, die berechneten Werte zu exportieren. Dabei wird einerseits das gezeigte Diagramm neu als MATLAB-Figure generiert und kann so gegebenenfalls abgespeichert werden; andererseits wird eine Excel-Datei geöffnet und die berechneten Zahlenwerte der Zielgröße eingetragen. Die Excel-Datei kann anschließend an einem beliebigen Ort abgespeichert werden.

Neben der Benutzeroberfläche für die Validierung und Offline-Anwendung von Kalibrier- und Transformationsmodellen wurde für die Anwendung an der Pilotanlage auch eine Oberfläche entwickelt, welche die Berechnung und Darstellung als Online-Anwendung

erlaubt (Abb. 3.33). Für die Anwendung des Online-Tools werden für alle Hilfsgrößen, die zur Beurteilung der Produktqualität erforderlich sind, die zugehörigen Kalibriermodelle benötigt und müssen auf dem am Messgerät angeschlossenen Rechner gespeichert sein. Für den Aufruf in der Online-Anwendung wird der Pfad zum Speicherort der Kalibriermodelle im Online-Tool angegeben.

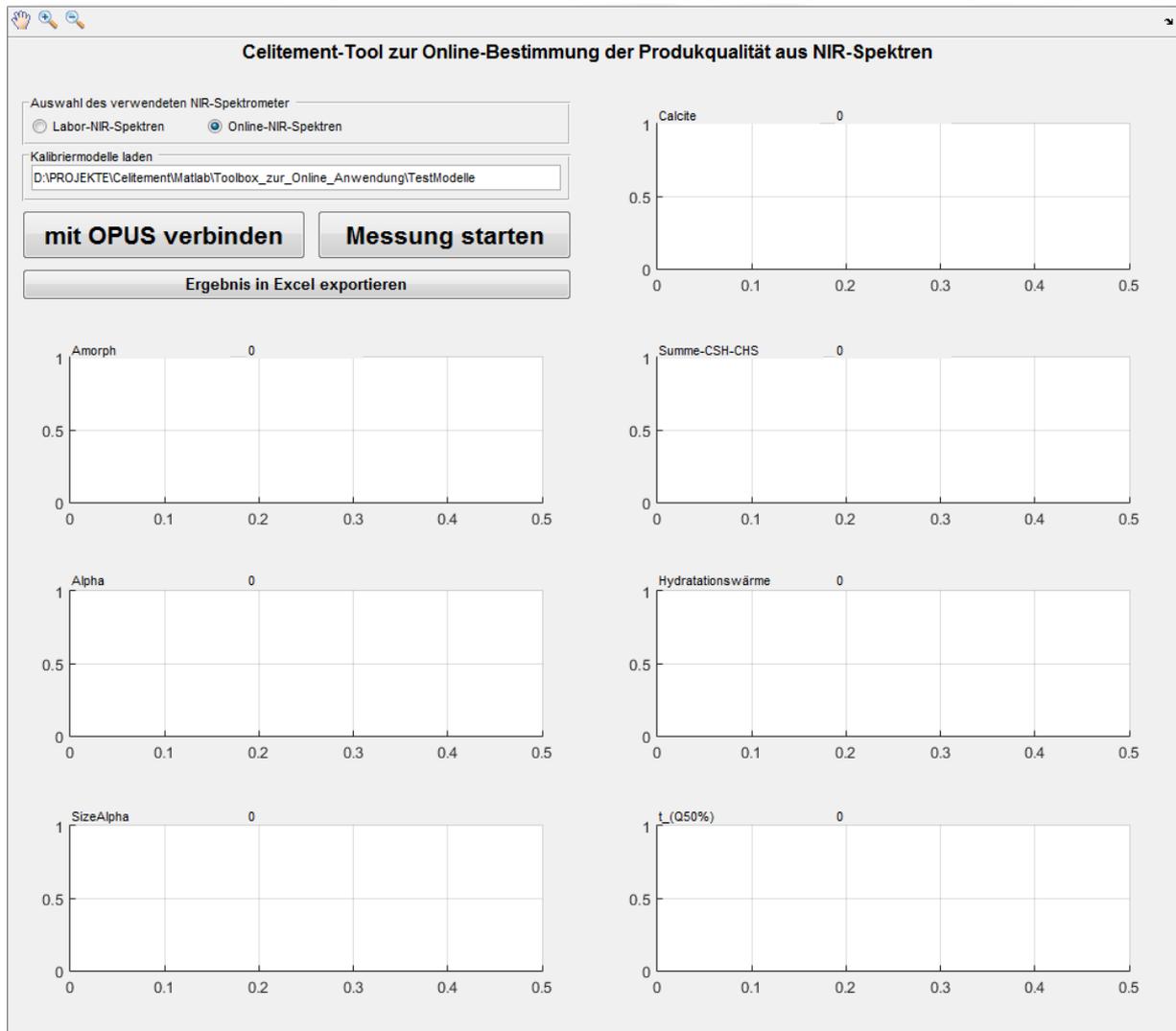


Abb. 3.33: Screenshot der graphischen Oberfläche des Celitement-Software-Tools zur Online-Anwendung der Kalibriermodelle auf neue Labor- oder Online-Spektren

Zunächst ist es notwendig, eine Verbindung zwischen dem NIR-Spektrometer der Firma Bruker Optics, das über die zugehörige Software OPUS läuft, und dem MATLAB-Online-Tool herzustellen. Der vorgesehene Button „mit OPUS verbinden“ in der Benutzeroberfläche aktiviert die Verbindungsherstellung, die derzeit mit Hilfe einer Windows Pipe realisiert ist. Nach erfolgreichem Herstellen einer Verbindung zwischen Messgerät und Softwaretool kann die Messung gestartet werden. Durch den manuellen Aufbau ist es notwendig, zunächst an der Anlage eine Probe im Probensteller zu platzieren. Dazu wird der

Probenteller, wie zuvor dargestellt, entleert, neu unter dem Ausgang der Mühle befüllt und anschließend unter dem NIR-Messkopf platziert. Nun kann die Messung der NIR-Spektren durchgeführt werden. Bei der Messung werden von dem Messgerät 32 Scans durchgeführt und daraus das Mittelwertspektrum berechnet und ausgegeben. Das NIR-Spektrum wird anschließend von OPUS an MATLAB für die weitere Verarbeitung übergeben. Die Verarbeitung erfolgt ähnlich der Offline-Berechnung der Zielgröße. Hier werden jedoch nicht für eine ausgewählte Zielgröße, sondern für alle Hilfsgrößen, die zur Beurteilung der Produktqualität benötigt werden, die Werte aus dem gemessenen NIR-Spektrum berechnet. Dazu werden die Kalibriermodelle aller ausgewählten Hilfsgrößen mit den zugehörigen Randbedingungen geladen. Auf das NIR-Spektrum werden für jede Hilfsgröße die entsprechenden Datenvorverarbeitungsmethoden und anschließend nach der Überprüfung der Spektren auf den Kalibrierbereich das zugehörige Transformations- und Kalibriermodell angewandt. Die berechneten Werte werden in den dafür vorgesehenen Feldern auf der Benutzeroberfläche angezeigt und in die zugehörigen Diagramme, zusammen mit dem Zeitpunkt der Durchführung der Messung, eingetragen. Es ist bei der Betrachtung der Diagramme wichtig zu beachten, dass durch die Totzeit, die zwangsläufig zwischen der Probenahme und der Durchführung der Messung entsteht, die Zeitangabe, der Zeitpunkt der Messung und nicht der Zeitpunkt der Probenahme ist. In einer späteren, größeren Anlage wird die aktuelle Messvorrichtung durch eine automatisierte Probenahme ersetzt, sodass ohne großen Aufwand und zu regelmäßigen, nah beieinander liegenden Zeitpunkten, Messungen zur Kontrolle des Prozessfortschritts und der Produktqualität durchgeführt werden können. Des Weiteren wird dadurch die Integration der Messwerte in die Regelung der Reaktionsmahlung erlaubt.

In Kapitel 3 wurde die Anwendung des in Kapitel 2 vorgestellten Konzeptes auf die Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess dargestellt. Ziel ist dabei, die bestmögliche Zusammensetzung des Produktes zu erreichen. Dazu wurden zunächst die unterschiedlichen Messeinrichtungen vorgestellt, mit denen verschiedene Qualitätsmerkmale bestimmt werden können. Die Messungen sind jedoch sehr aufwändig. Daher wurden aus den Qualitätsmerkmalen die Qualitätsmerkmale ausgewählt, die eine Aussage über die Produktqualität erlauben und gleichzeitig über die Anwendung von Kalibriermodellen und Transformationsmodellen aus gemessenen NIR-Spektren berechnet werden können. Abschnitt 3.1.2 zeigt die Ergebnisse zur Auswahl der Qualitätsmerkmale für die qualitative Produktbeschreibung und in Abschnitt 3.2 wird auf die Auswahl des NIR-Spektrometers und die Integration des Spektrometers an der Celitement-Pilotanlage eingegangen. Anschließend wurde die softwaretechnische Realisierung der Algorithmen zur automatisierten Berechnung der Kalibriermodelle bzw. Kalibrier- und Transformationsmodelle, mit denen die Qualitätsmerkmale aus den NIR-Spektren offline und online berechnet werden können, vorgestellt. Im folgenden Kapitel wird nun auf verschiedene experimentelle Untersuchungen eingegangen, in denen das in Kapitel 3 beschriebene MATLAB-Programm angewandt wird. Dabei werden zum einen die Kalibriermodelle der Messreihen der Machbarkeitsstudie mit dem Programm neu berechnet und ausgewertet und zum anderen werden die Durchführung und die Ergebnisse einer systematischen Messreihe zur Analyse der Trocknungstemperaturen und der Mahldauer im Celitement-Prozess vorgestellt.

4 Experimentelle Untersuchungen

Für die Entwicklung der Kalibriermodelle, der Transformationsmodelle und der qualitativen Produktbeschreibung wurden im Rahmen der Arbeit verschiedene Versuchskampagnen durchgeführt. In den folgenden Ausführungen wird zunächst die Machbarkeitsstudie dargestellt, die exemplarisch an verschiedenen Messreihen des Celitement mit unterschiedlichen Mahldauern der Reaktionsmahlung erfolgte. Anhand der Messreihen wurden erste Versionen des Algorithmus entwickelt und getestet. Versuchsweise wurden Kalibriermodelle für einzelne Hilfsgrößen berechnet und betrachtet, inwieweit sich die Kalibriermodelle aus den NIR-Spektren und den gemessenen Hilfsgrößen berechnen lassen. Darüber hinaus wurde auch die Möglichkeit der Anwendung der Kalibriermodelle auf NIR-Spektren, gemessen mit einem anderen Online-NIR-Messkopf, mittels Spektren- oder Zielgrößen-Transformation untersucht. Gütekriterium war bei beiden vorgestellten Messreihen zunächst das aus der Kreuzvalidierung berechnete Bestimmtheitsmaß. Zusätzlich wurden im Anschluss daran die berechneten Kalibriermodelle mit einer weiteren Messreihe validiert. Es hat sich gezeigt, dass die Berechnung der Hilfsgrößen über die Anwendung der Kalibriermodelle auf die NIR-Spektren grundsätzlich möglich ist, sodass auf darauf basierend der Algorithmus weiter aufgebaut und optimiert werden konnte. Im zweiten Teil der experimentellen Untersuchungen wird eine Versuchskampagne dargestellt, die zur systematischen Analyse unterschiedlicher Trocknungstemperaturen und verschiedener Mahlgrade der Reaktionsmahlung durchgeführt wurde. Mit Hilfe der Messreihe sollte einerseits der Zusammenhang zwischen der Trocknungstemperatur und der Mahldauer der Reaktionsmahlung und andererseits das Potenzial der thermogravimetrischen Hilfsgrößen zur Berechnung über die NIR-Spektren und Beschreibung der Produktqualität geprüft werden. In den folgenden Ausführungen werden für die beiden Versuchskampagnen ausgewählte Ergebnisse vorgestellt. Das jeweils berechnete Bestimmtheitsmaß wird dabei für die Auswahl der spektralen Bereiche, der Modellordnung und der Kombination der Datenvorverarbeitung über die Kreuzvalidierung bestimmt. Nach der Auswahl erfolgt die Berechnung des Kalibriermodells aus dem gesamten Kalibrierdatensatz. Daher wird in den dargestellten Diagrammen mit dem Ergebnis immer das berechnete Bestimmtheitsmaß bei Berechnung und Anwendung des Gesamtdatensatzes gezeigt. Die Hilfsgrößen sind dabei jeweils auf unterschiedliche Bereiche normiert, um die Vertraulichkeit der Daten zu gewährleisten.

4.1 Machbarkeitsstudie

Um die Möglichkeit der Berechnung von verschiedenen Qualitätsparametern zur Abschätzung der Produktqualität von Celitement aus NIR-Spektren zu überprüfen, werden verschiedene Versuchsreihen genauer analysiert. Betrachtet werden im Rahmen der Machbarkeitsstudie sowohl die Berechnung von Kalibriermodellen und deren Anwendung zur

Bestimmung der verschiedenen Qualitätsparameter, als auch die Möglichkeit, die Kalibriermodelle der Labor-NIR-Spektren auf Online-NIR-Spektren mit Hilfe eines geeigneten Transformationsmodells anzuwenden. Da jedes NIR-Spektrometer andere Spektren misst und auch die Spektren verschiedener Geräte gleichen Typs unterschiedlich sein können, ist es nicht möglich, die Kalibriermodelle, berechnet aus den Labor-NIR-Spektren, direkt auf die Online-NIR-Spektren zur Berechnung der Qualitätsparameter anzuwenden. Um die Erweiterung und Aktualisierung der Kalibriermodelle später im laufenden Prozess zu vereinfachen, soll überprüft werden, inwieweit sich einerseits die Online-Spektren in virtuelle Labor-NIR-Spektren umrechnen lassen und andererseits, inwieweit sich die Zielgröße bei direkter Anwendung des Kalibriermodells anpassen lässt, um so das Kalibriermodell einfacher mit neuen Proben erweitern zu können.

Die Messreihen der Versuchskampagne der Machbarkeitsstudie sind im Rahmen der Arbeit zunächst konzeptionell betrachtet und verschiedene Varianten der Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden und Modellkomplexität der Kalibriermodelle berechnet worden. Die folgenden Ausführungen zeigen eine Neuauswertung der Messreihen der Machbarkeitsstudie mit dem voll aufgebauten Algorithmus, sodass hier alle möglichen Varianten, wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, eingeflossen sind und nochmals die Ergebnisse mit dem neuen Algorithmus analysiert wurden.

4.1.1 Berechnung von Kalibriermodellen

Im ersten Teil der Machbarkeitsstudie wird eine Messreihe betrachtet, bei der die Mahldauer in einer Labor-Planetenkugelmühle in kleinen Schritten variiert wird. Das Mahlgut wird anschließend mit Röntgenbeugungsdiffraktometrie (XRD) analysiert und ausgewählte Qualitätsmerkmale bestimmt. Die Abb. 4.1a und 4.1b zeigen den Verlauf zweier betrachteter Qualitätsmerkmale mit steigender Mahldauer. Es ist deutlich erkennbar, dass der amorphe Anteil in der Probe (Abb. 4.1a) zunächst mit steigender Mahldauer stark zunimmt, schließlich die Steigung der Zunahme jedoch abflacht. Der Anteil an *Alpha* in der Probe zeigt, verglichen mit *Amorph*, einen umgekehrten Verlauf (Abb. 4.1b). Zunächst nimmt *Alpha* mit zunehmender Mahldauer stark ab. Nach etwa 15 bis 20 Minuten Mahldauer wird der Umsatz an *Alpha* jedoch mit weiter zunehmender Mahldauer geringer, sodass der Anteil an *Alpha* bei den noch höheren Mahldauern fast konstant bleibt. Die Verläufe der beiden Parameter mit zunehmender Mahldauer deuten darauf hin, dass beide Parameter zur Beurteilung des Mahlfortschrittes genutzt werden können. Da die CHS-Phase, die den Großteil der hydraulisch aktiven Phase im Celitement darstellt, röntgenamorph ist, kann der *Amorphe* Anteil für die Betrachtung der Produktqualität nach der Aktivierungsmahlung ein Qualitätsmerkmal darstellen. *Alpha* hingegen entsteht als Nebenprodukt im Autoklavenprozess. Der relativ harte Bestandteil *Alpha* des Celitements trägt nicht zur hydraulischen Aktivität bei und sollte demnach nur in möglichst geringen Anteilen im Endprodukt enthalten sein. Es hat sich gezeigt, dass *Alpha* während der Mahlung reduziert wird und somit auch einen Fortschritt der Mahlung darstellen kann. Durch sehr unterschiedliche Anfangskonzentrationen, wie beispielsweise auch durch Betrachtung des Kalibrierbereichs in Abb. 3.5, 3.6, 4.6a, 4.7a oder 4.18a deutlich wird, können bei beiden Messgrößen jedoch

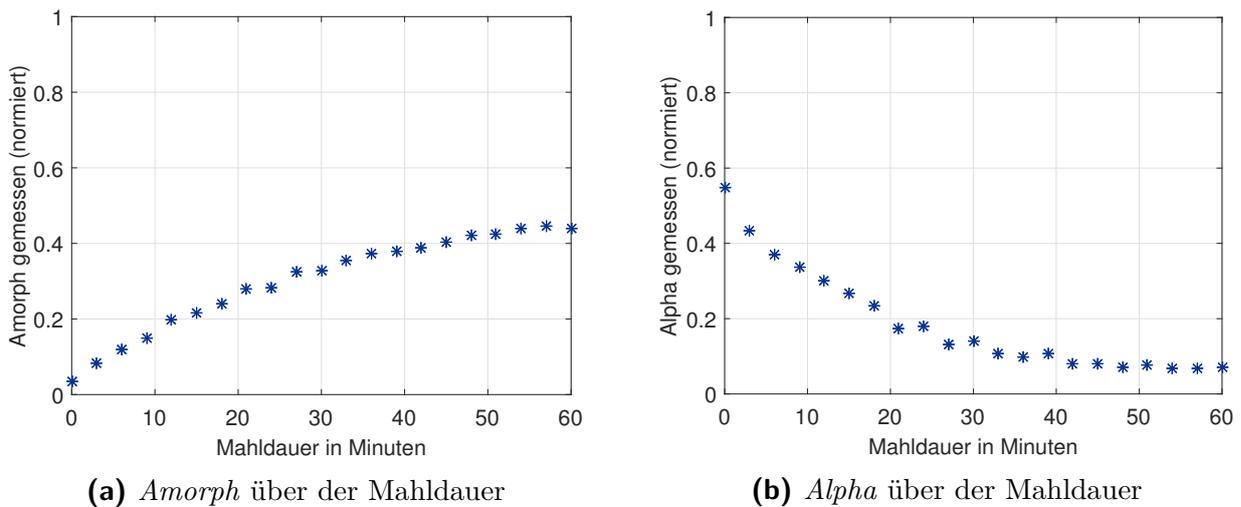


Abb. 4.1: Der Verlauf der betrachteten Qualitätsparameter der Machbarkeitsstudie für eine Probenreihe mit variierender Mahldauer

größere Unterschiede entstehen. Es sollte daher gegebenenfalls auch der Umsatz des Anteils an *Alpha* oder die Ausbeute an *Amorph* über den Mahlprozess betrachtet werden, um so eine bessere Aussage zum Mahlprozess machen zu können.

Neben der Analyse der Proben mit Hilfe der XRD werden für die Proben die NIR-Spektren mit dem Labor-NIR-Spektrometer bestimmt. Aus den gemessenen Qualitätsparametern und den NIR-Spektren wird dann nach dem Konzept des vorgestellten Algorithmus das Kalibriermodell berechnet. Zur ersten Bewertung werden über die Kreuzvalidierung die verschiedenen Gütemaße bestimmt und das für die Messreihe und der beschriebenen Rahmenbedingungen optimale Kalibriermodell ausgewählt. Anschließend wird das berechnete Kalibriermodell zur weiteren Validierung auf einen neuen, ähnlich aufgebauten Datensatz angewandt.

Tab. 4.1 zeigt die fünf ersten und die 26. der insgesamt 90 getesteten unterschiedlichen Kombinationen an Datenvorverarbeitungsmethoden, sortiert nach abnehmendem Bestimmtheitsmaß und aufsteigender Modellordnung. Dabei werden alle Spektren jeweils mittelfrei gerechnet und die aufgelisteten Methoden als zusätzliche Datenvorverarbeitungen angewandt. Für die Messreihe und den Parameter fallen die Ergebnisse des Bestimmtheitsmaßes der Kreuzvalidierung mit einer Modellordnung von 2 für verschiedene Kombinationen an Datenvorverarbeitungsmethoden mit Unterschieden im Bestimmtheitsmaß unter 0,1% ähnlich gut aus. Das beste Ergebnis wird dabei mit der ersten Ableitung und dem Moving Average als zusätzliche Datenvorverarbeitung erreicht. Fast genauso gut ist das Ergebnis, das bei Anwendung der ersten Ableitung und einer Glättung mit dem Savitzky-Golay-Filter mit einem Polynom 3.Grades und einer Intervallgröße von 13 statt dem Moving-Average-Filter erzielt wird. Daraus lässt sich schließen, dass die beiden Glättungsmethoden ähnlich gut sind. Zur Optimierung der Rechenzeit können daher die Kombinationen der Datenvorverarbeitungsmethoden reduziert werden, indem bei Einsatz einer Glättung nur noch eine der beiden Methoden integriert wird. Mit der besten Kombination der nächsthöheren

Tab. 4.1: Ausgewählte Ergebnisse der Datenvorverarbeitungsmethoden mit der markierten ausgewählten Kombination für *Amorph*, sortiert nach abnehmendem Bestimmtheitsmaß (berechnet über die Kreuzvalidierung) und aufsteigender Modellordnung

Datenvorverarbeitungsmethoden	R ²	Ordn.
1. Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15	97,766%	2
1. Ableitung und Savitzky-Golay-Filter (Polynom 3.Grades, Intervall von 13)	97,758%	2
1. Ableitung, Savitzky-Golay-Filter (Polynom 3.Grades, Intervall von 13) und Zeilenzentrierung	97,713%	2
1. Ableitung, Savitzky-Golay-Filter (Polynom 4.Grades, Intervall von 13) und Zeilenzentrierung	97,710%	2
1. Ableitung und Savitzky-Golay-Filter (Polynom 3.Grades, Intervall von 11)	97,648%	2
...
Savitzky-Golay-Filter (Polynom 4.Grades, Intervall von 13)	99,150%	3

Modellordnung kann ein Bestimmtheitsmaß von über 99,1% erreicht werden. Da der Unterschied zur kleineren Modellordnung mit einer Verbesserung von 1,4% jedoch kleiner 2% ist, wird in dem Fall die Kombination der Datenvorverarbeitung mit der kleineren Modellordnung gewählt. Eine Anpassung an diese Einstellung ist jedoch im Programmcode jederzeit möglich, sodass beispielsweise eine höher Modellordnung schon bei der Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes um beispielsweise 1% gewählt wird.

In Abb. 4.2a ist das zugehörige Kalibriermodell, berechnet aus dem Gesamtdatensatz, mit der für die Versuchsreihe ausgewählten Datenvorverarbeitung, der zugehörigen ausgewählten Modellordnung und den ausgewählten spektralen Bereichen dargestellt. Für eine Modellordnung von zwei und der beschriebenen Datenvorverarbeitung, wird bei einer Einteilung des Spektrums in vier gleich große spektrale Bereiche nur der vierte Bereich als die Kombination mit dem besten Bestimmtheitsmaß, berechnet aus der Kreuzvalidierung, ausgewählt. Bei der Berechnung des Kalibriermodells aus dem gesamten Kalibrierdatensatz und der Anwendung auf den gesamten Kalibrierdatensatz wird hier für die Gütemaße ein Bestimmtheitsmaß von 98,9% und ein RPD von 9,5 erreicht (Abb. 4.2b). Die maximale Abweichung, also die Differenz zwischen den gemessenen und den berechneten Werten, beträgt dabei 0,034 *Amorph* (normiert) bei Messwerten für *Amorph* (normiert) zwischen 0,034 und 0,44. Es ist jedoch erkennbar, dass die Abweichungen vor allem bei den höheren Messwerten auftreten.

Bei der Berechnung des Kalibriermodells für *Alpha* wird bei einer Einteilung des Spektrums in vier gleich große spektrale Bereiche der dritte und vierte Bereich in die Berechnung als optimale Kombination, in Bezug auf den Vergleich der Bestimmtheitsmaße aller Kombinationen, einbezogen (Abb. 4.3a). Hier wird ebenfalls mit einer Modellordnung von zwei das beste Ergebnis bezogen auf das Bestimmtheitsmaß der Kreuzvalidierung und die beschriebene Methode zur Auswahl erreicht. Die bei der Anwendung des Kalibriermodells, bezogen auf den gesamten Datensatz, auftretende maximale Abweichung ist 0,032 *Alpha* (normiert) und es wird ein Bestimmtheitsmaß von 98,7% und ein RPD von 8,7 erreicht (Abb. 4.3b). Dabei wird als zusätzliche Datenvorverarbeitung die erste Ableitung der Spektren gebildet und über den Moving Average Filter mit einem Smoothing Span von 15 geglättet. Das

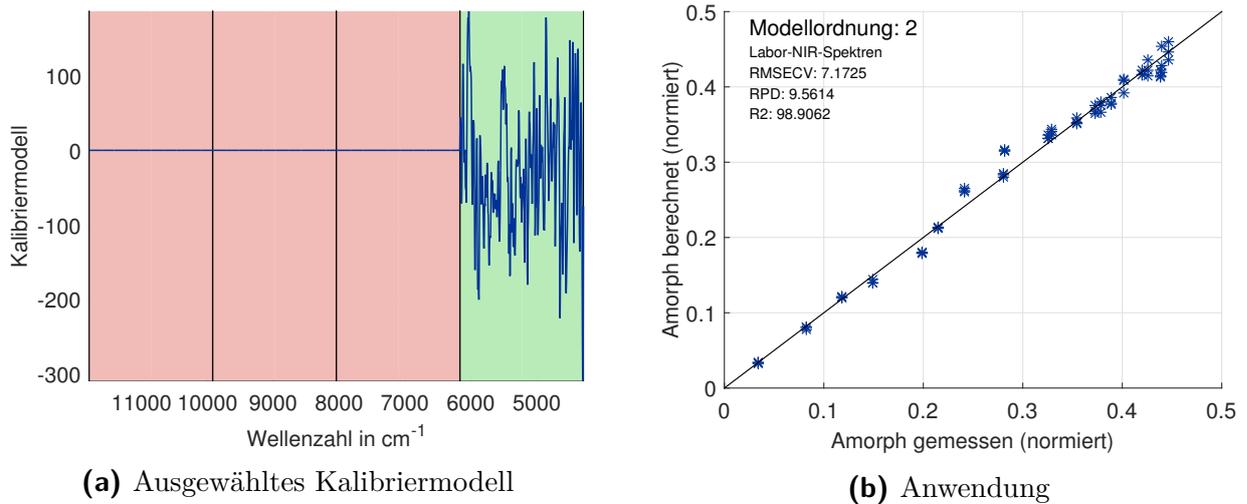


Abb. 4.2: Ausgewähltes Kalibriermodell und Ergebnis der Anwendung des Kalibriermodells für den Parameter *Amorph* im Rahmen der Machbarkeitsstudie

nächst-bessere Ergebnis wird mit einer Modellordnung von 3, den gleichen Vorverarbeitungsmethoden und mit zusätzlicher Zeilenzentrierung und Varianznormierung erreicht. Dabei verbessert sich das Ergebnis des Bestimmtheitsmaßes, berechnet über die Kreuzvalidierung, allerdings nur von 98,4% auf 99,4%, sodass das Kalibriermodell vorzugsweise in Richtung kleinerer Modellkomplexität ausgewählt wird.

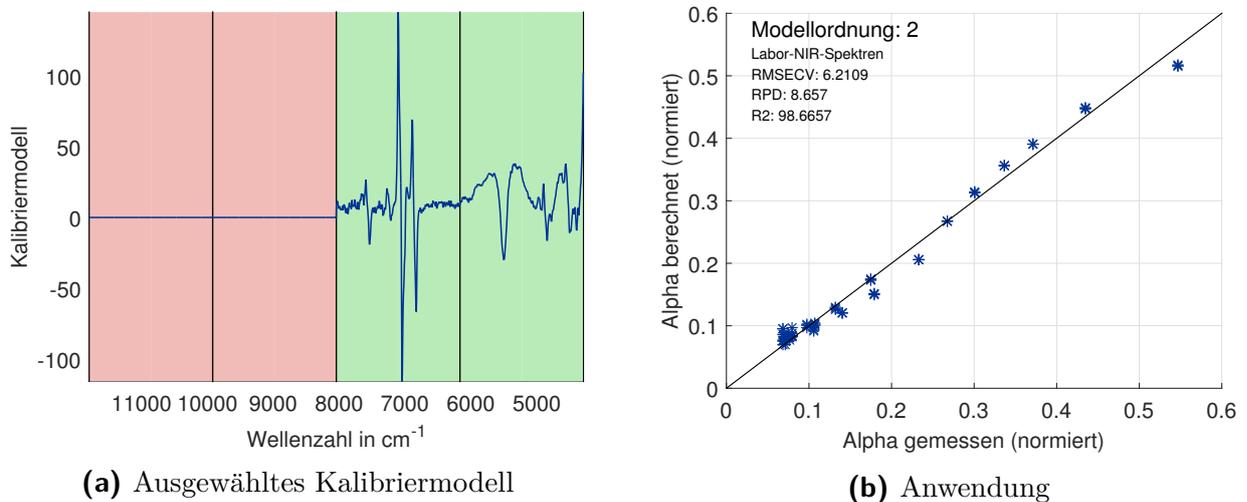


Abb. 4.3: Ausgewähltes Kalibriermodell und Ergebnis der Anwendung des Kalibriermodells für den Parameter *Alpha* im Rahmen der Machbarkeitsstudie

Neben den beiden Parametern *Amorph* und *Alpha* wurde außerdem das Kalibriermodell für *SizeAlpha* also die Kristallitgröße der *Alpha*-Kristalle berechnet (Abb. 4.4a). Das beste Ergebnis wird für den Datensatz bei einer Modellordnung von drei, der Verwendung des zweiten und vierten spektralen Bereichs und der Zeilenzentrierung und Varianznormierung als Datenvorverarbeitung erreicht. Als Ergebnis der Kreuzvalidierung wird ein

Bestimmtheitsmaß von 97,7% und insgesamt bei Anwendung des Kalibriermodells auf den Datensatz ein Bestimmtheitsmaß von 98,2% (Abb. 4.4b) erzielt. Damit tritt eine maximale Abweichung von 0,018 *SizeAlpha* (normiert) auf. Das Ergebnis ist zugleich auch das beste Ergebnis, verglichen mit den nächsthöheren Modellordnungen, wie beispielsweise ein über die Kreuzvalidierung erreichtes Bestimmtheitsmaß von 96,4% bei einer Modellordnung von vier.

Es hat sich mit den ausgewählten Kalibriermodellen im Rahmen der Machbarkeitsstudie gezeigt, dass für die drei betrachteten Hilfsgrößen sehr gute Kalibriermodelle berechnet werden können. Das Bestimmtheitsmaß, berechnet aus dem Gesamtdatensatz, lag für die drei Parameter (*Amorph*, *Alpha* und *SizeAlpha*) jeweils bei über 98%, und auch das Ratio of standard error of prediction to standard deviation (RPD), also das Verhältnis der Standardabweichung zum Standardfehler der Vorhersage, lag für alle Parameter mit $>8,1$ im nach [72] definierten 'exzellenten' Bereich. Allerdings sind die Datensätze nur auf einer Messdatenreihe aufgebaut, und die Proben haben somit alle die gleiche Grundzusammensetzung vor der Reaktionsmahlung. Im Anschluss an die Berechnung werden die Kalibriermodelle zur weiteren Validierung auf neue, unbekannte Datensätze angewandt. Der Validierungsdatensatz umfasst dabei jeweils eine neue Datenreihe mit anderer Rohstoffzusammensetzung, die auch wiederum aus einer Autoklavencharge für unterschiedliche Mahldauern gemahlen und davon jeweils Proben gemessen wurden.

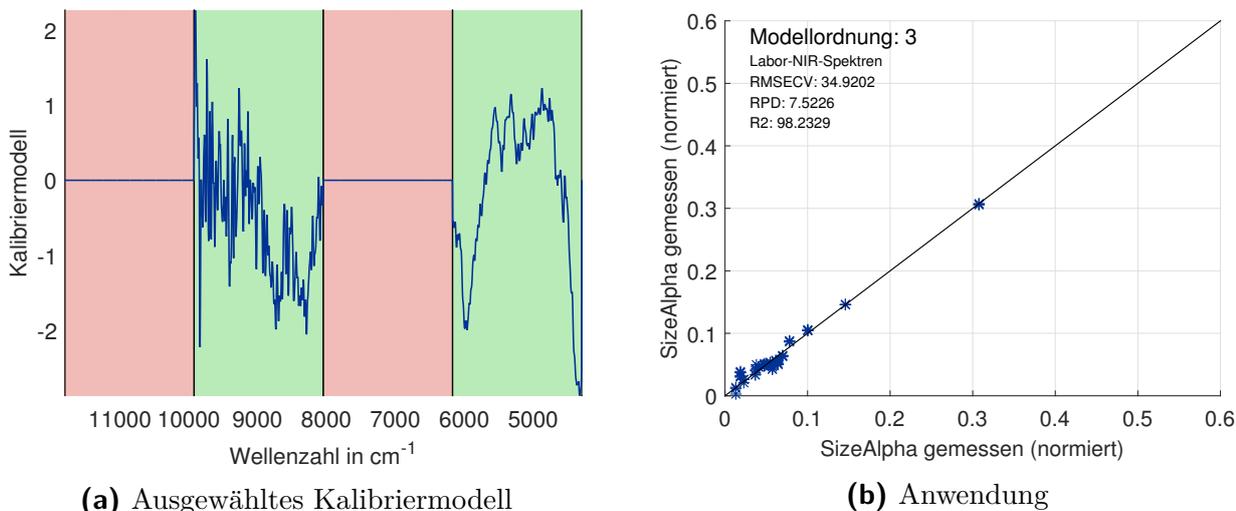


Abb. 4.4: Ausgewähltes Kalibriermodell und Ergebnis der Anwendung des Kalibriermodells für den Parameter *SizeAlpha* im Rahmen der Machbarkeitsstudie

Die Übertragung der berechneten Kalibriermodelle veranschaulicht die Notwendigkeit, dass das untersuchte Material ähnlicher Herkunft sein muss. Im Folgenden ist das Ergebnis der Berechnung der Qualitätsmerkmale *Amorph* und *Alpha* aus den vorgestellten Kalibriermodellen für zwei neue Messreihen mit jeweils neuer Rohstoffzusammensetzung und Einstellung unterschiedlicher Prozessparameter im Hydrothermalprozess aufgeführt. In allen Diagrammen sind jeweils die berechneten Werte über den gemessenen Werten aufgetragen.

Außerdem werden die direkte Berechnung der Absolutwerte mit der Berechnung der Ausbeute bzw. des Umsatzes und den aus der Ausbeute bzw. dem Umsatz zurückgerechneten neuen Absolutwerte verglichen. Abb. 4.5 stellt schematisch die Berechnung und Anwendung der Kalibriermodelle über den Umsatz und die Ausbeute dar. Zunächst werden die Absolutwerte

Direkte Berechnung und Anwendung des Kalibriermodells für die Absolutwerte des Qualitätsmerkmals



Berechnung und Anwendung des Kalibriermodells für den Umsatz oder die Ausbeute des Qualitätsmerkmals

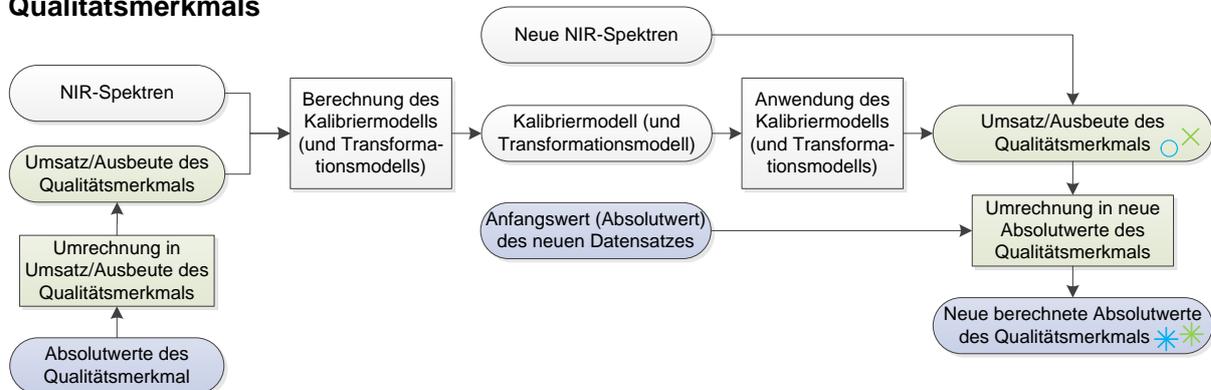


Abb. 4.5: Schema zur Berechnung und Anwendung der Kalibrier- und Transformationsmodelle mit dem Umsatz oder der Ausbeute verglichen mit den Absolutwerten

des Qualitätsmerkmals aus dem Kalibrierdatensatz in den Umsatz bzw. die Ausbeute mit Hilfe von Gleichung (2.30) und (2.31) aus Kapitel 2 umgerechnet. Der Umsatz bzw. die Ausbeute werden nun als Kalibrierdaten zusammen mit den NIR-Spektren verwendet und daraus das Kalibriermodell bzw. gegebenenfalls auch das zugehörige Transformationsmodell berechnet. Anschließend kann das Kalibriermodell auf neue NIR-Spektren angewandt werden. Nun wird jedoch über die Anwendung des Kalibriermodells (und gegebenenfalls Transformationsmodells) der Umsatz bzw. die Ausbeute berechnet. Mit Hilfe des Anfangswertes als Absolutwert des Qualitätsmerkmals des neuen Datensatzes kann der Umsatz bzw. die Ausbeute nach der Berechnung aus den NIR-Spektren wieder in die neuen, zu den neuen NIR-Spektren zugehörigen Absolutwerte umgerechnet werden. Zusätzlich sind die in Abb. 4.6 und 4.7 verwendeten Symbole und oben in Abb. 4.5 ist vergleichsweise die direkte Berechnung der neuen Absolutwerte aus dem Absolutwerten-Kalibriermodell dargestellt.

In Abb. 4.6 dargestellt ist hier für *Amorph* zum einen die direkte Berechnung der Absolutwerte (dunkelblaue Sterne), wie in Abb. 4.5 oben, über die Anwendung des berechneten Kalibriermodells aus Abb. 4.2a. Die Abweichungen sind jedoch für beide Messreihen erheblich,

sodass eindeutig für diese Messreihen keine direkte Berechnung über die Anwendung der Kalibriermodelle auf die NIR-Spektren möglich ist.

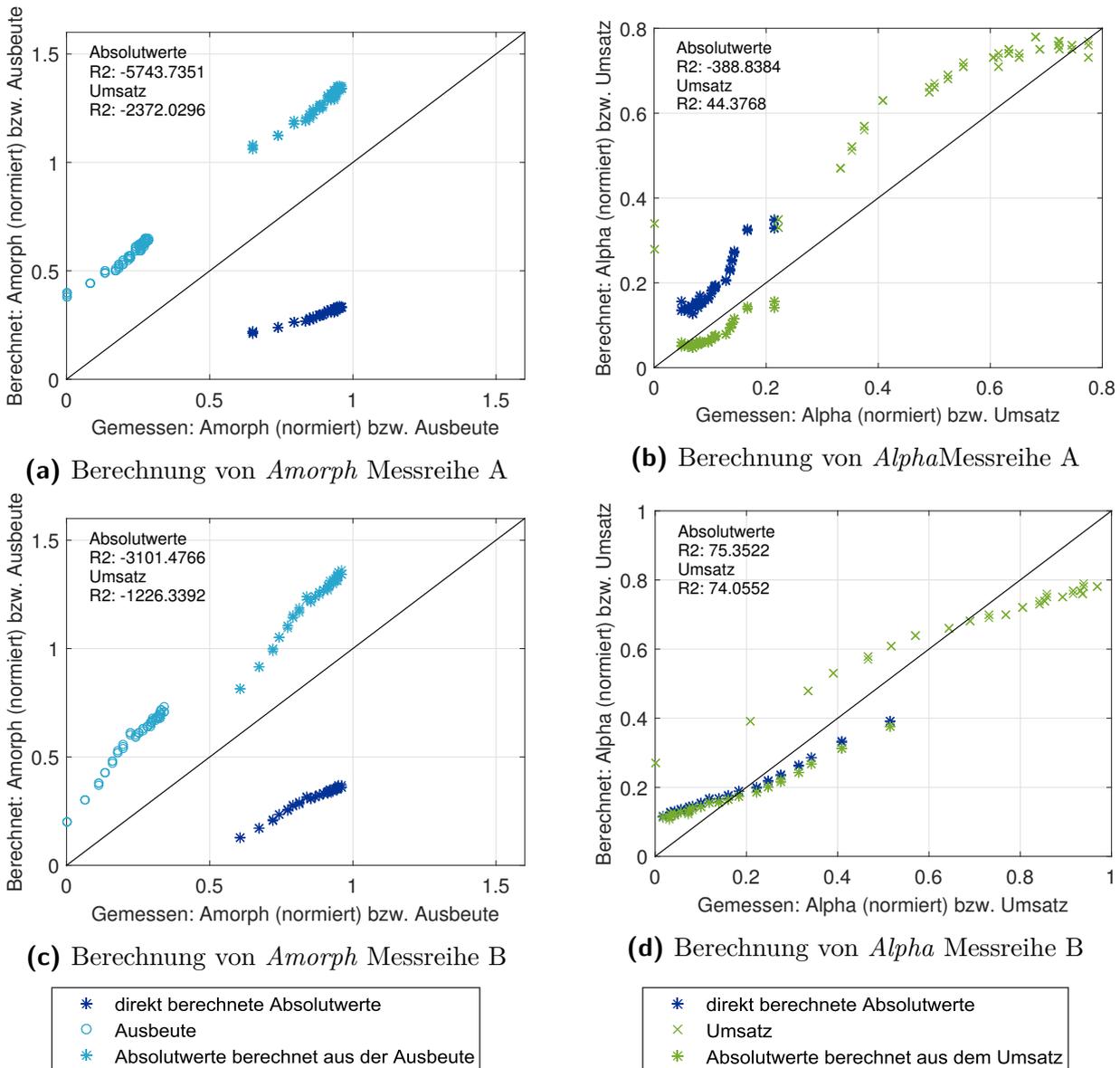


Abb. 4.6: Anwendung des oben berechneten Kalibriermodells auf zwei neue Messreihen mit jeweils anderer Rohstoffzusammensetzung

Eine Möglichkeit zur Verbesserung der Ergebnisse ist es manchmal die Ausbeute, statt direkt der Absolutwerte zu berechnen (hellblaue Kreise). Dazu werden zunächst die Absolutwerte des Kalibrierdatensatzes von *Amorph*, wie in Abb. 4.5 unten, über die Anwendung von Gleichung (2.30) in die Ausbeute von *Amorph* umgerechnet. Anschließend wird das neue Kalibriermodell für den Kalibrierdatensatz bestehend aus den NIR-Spektren und der Ausbeute berechnet. Das Ausbeuten-Kalibriermodell kann danach auf die beiden neuen Messreihen angewandt werden und so die Ausbeute (hellblaue Kreise) für die jeweilige

Messreihe bestimmt werden. Durch den bekannten Startwert ist es außerdem möglich, im Anschluss die berechneten neuen Werte der Ausbeute wieder in Absolutwert für *Amorph* umzurechnen (hellblaue Sterne).

Für *Alpha* sind die Ergebnisse etwas besser jedoch ebenfalls nicht ausreichend gut. Bei der direkten Berechnung der Absolutwerte (dunkelblaue Sterne), berechnet nach der Vorgehensweise in Abb. 4.5 oben, treten ebenfalls große Abweichungen auf. Nun wird für die Absolutwerte von *Alpha* des Kalibrierdatensatzes jeweils der Umsatz berechnet und daraus das neue Umsatz-Kalibriermodell bestimmt. Das Umsatz-Kalibriermodell wird anschließend auf die NIR-Spektren der beiden neuen Messreihen angewandt und der zugehörige Umsatz (hellgrüne Kreuze) berechnet. Mit Hilfe des Anfangswertes der jeweiligen Messreihe kann der Umsatz in die neuen Absolutwerte (hellgrüne Sterne) umgerechnet werden. Es zeigt sich, dass über die Berechnung des Umsatzes und die daraus bestimmten neuen Absolutwerte das Ergebnis in Abb. 4.6b deutlich verbessert werden kann. In Abb. 4.6d ist jedoch über die Berechnung des Umsatzes (hellgrüne Kreuze bzw. Sterne) keine Verbesserung zu erreichen.

Leider treten trotz des Umweges über die Ausbeute bei *Amorph* und des Umsatzes bei *Alpha* für alle Werte sehr große Abweichungen auf. Die großen Abweichungen werden dabei vor allem durch unterschiedliche Rohstoffzusammensetzung und unterschiedliche Verfahrensabläufe im Hydrothermalprozess verursacht und unterstreichen damit, weshalb eine Extrapolation des Kalibriermodells auf Bereiche, die außerhalb des Kalibrierbereiches liegen, in der Chemometrie nicht erlaubt ist [59]. Zwar lassen sich aus dem Kalibriermodell Zielgrößen berechnen, jedoch kann keine zuverlässige Aussage zu den berechneten Werten getroffen werden. Für beide Messreihen treten für *Amorph* sehr große Abweichungen auf. Hauptsächlich werden die Abweichungen durch den großen Unterschied des Wertebereiches für *Amorph* zwischen Kalibrierdaten und den später angewandten Daten verursacht. Bei der Betrachtung der mit dem Kalibriermodell berechneten Werte für *Alpha* wird deutlich, dass hier die Vorhersage eindeutig besser passt, wobei auch hier durch die Berechnung des Umsatzes an *Alpha* teilweise noch bessere Ergebnisse erreicht werden können. Durch die Anwendung der Ausbeute für *Amorph* werden keine signifikanten Verbesserungen erzielt. Hier ist der Unterschied zwischen dem Kalibrierbereich und dem Bereich der Anwendung einfach zu groß.

Werden die Qualitätsparameter hingegen mit Hilfe von Kalibriermodellen berechnet, die auf einem ähnlichen Material basieren, werden sehr gute Ergebnisse für die Vorhersage von *Amorph* und *Alpha* aus den NIR-Spektren erreicht. Die Abb. 4.7a und 4.7b zeigen den Vergleich der gemessenen und der berechneten Werte für *Amorph* und *Alpha*, basierend auf den Kalibriermodellen einer Messreihe mit ähnlicher Rohstoffzusammensetzung und ähnlichem Verfahrensablauf im Hydrothermalprozess. Dargestellt sind jeweils die berechneten über den gemessenen Werten. Außerdem werden wieder jeweils die Berechnung der Absolutwerte mit der Berechnung des Umsatzes bzw. der Ausbeute und den daraus jeweils berechneten Absolutwerten verglichen. Es wird deutlich, dass für *Amorph* die Abweichungen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten bei der direkten Berechnung der Absolutwerte aus den NIR-Spektren (dunkelblaue Sterne) größer sind als bei der Berechnung der Absolutwerte aus der zuvor über die Kalibriermodelle berechneten Ausbeute (hellblaue Sterne). Auch für

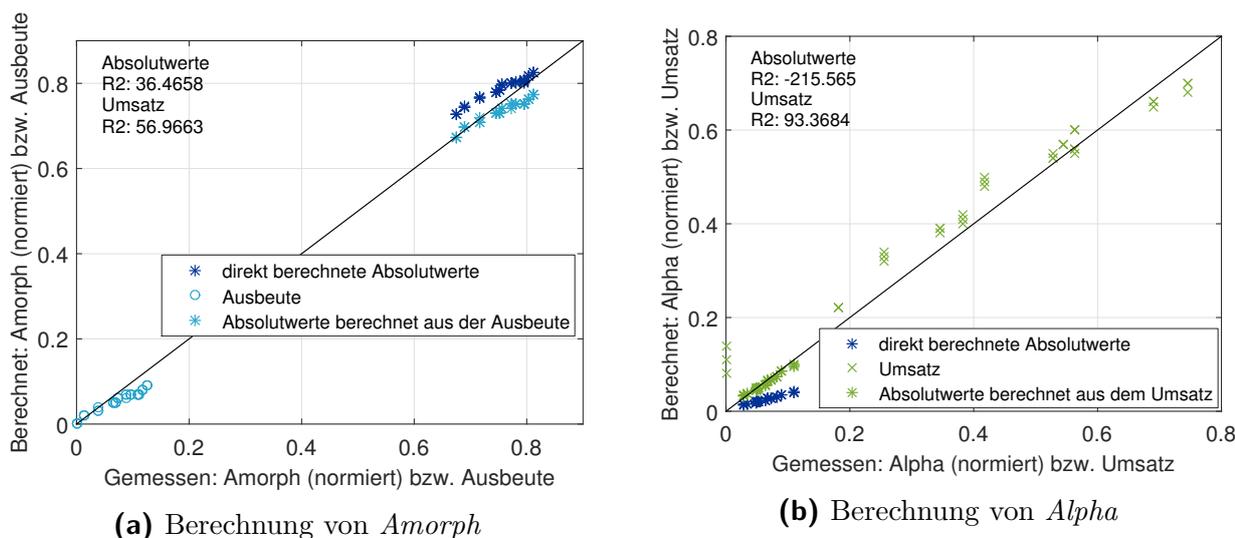


Abb. 4.7: Anwendung eines berechneten Kalibriermodells auf eine ähnliche Messreihe mit gleicher Rohstoffzusammensetzung

Alpha sind die Abweichungen bei der direkten Berechnung der Absolutwerte (dunkelblaue Sterne) etwas größer und können über die Berechnung des Umsatzes an *Alpha* (hellgrüne Kreuze) und der daraus bestimmten Absolutwerte (hellgrüne Sterne) deutlich verringert werden. Die Messreihen veranschaulichen ganz deutlich, wie wichtig es ist, die Messbereiche und Rohstoffzusammensetzungen, die im Herstellungsprozess auftreten können, mit dem Kalibrierdatensatz abzudecken. Bei größeren Änderungen sind teilweise große Abweichungen möglich, die eine zuverlässige Berechnung der Qualitätsparameter aus den NIR-Spektren auf Basis der Kalibriermodelle erschwert. Der Datensatz der Machbarkeitsstudie eignet sich beispielsweise durch den unterschiedlichen Wertebereich für *Amorph* nicht als Kalibrierdatensatz für die später aufgenommenen Messreihen, was auch die Materialanalysen neuerer, weiterentwickelter Rohstoffzusammensetzungen zeigen.

4.1.2 Spektren- und Zielgrößen-Transformation

Neben der reinen Berechnung und Anwendung von Kalibriermodellen, wurde auch die Möglichkeit zur Transformation der Online-NIR-Spektren in virtuelle Labor-NIR-Spektren zur anschließenden Anwendung des Labor-Kalibriermodells im Rahmen der Machbarkeitsstudie und die direkte Anwendung des Labor-Kalibriermodells auf Online-NIR-Spektren mit einer anschließenden Zielgrößen-Transformation untersucht. Die beiden Verfahren werden jeweils miteinander verglichen und die bessere Variante in Bezug auf das erreichte Bestimmtheitsmaß ausgewählt. In dem Zusammenhang wurden zwei unterschiedliche Online-Messköpfe und verschiedene Einstellungen der Labor-Messsonde betrachtet. Der Unterschied der beiden eingesetzten Online-Messköpfe Q410 und Q412 der Bruker Optik GmbH besteht beispielsweise in der Lichtquelle. Bei einem der Messköpfe (Q410) sind vier, im anderen (Q412) sind zwei Lichtquellen im Messkopf integriert. Außerdem unterscheiden sie sich in ihren Maßen und auch in den Umgebungsbedingungen, für die sie geeignet sind [86,

87]. Abb. 4.8 zeigt die unterschiedlichen, untersuchten Einstellungen für den Laborsensor, die zugehörigen aufgenommenen NIR-Spektren und die NIR-Spektren der beiden Online-Messköpfe, jeweils in ihrer Rohversion ohne Datenvorverarbeitung (für die Proben jeweils in unterschiedlichen Farben dargestellt). Die Messungen der NIR-Spektren wurden dabei für jede Einstellung der Labor-Messsonde und für jeden Online-Messkopf von den selben neun Proben durchgeführt.

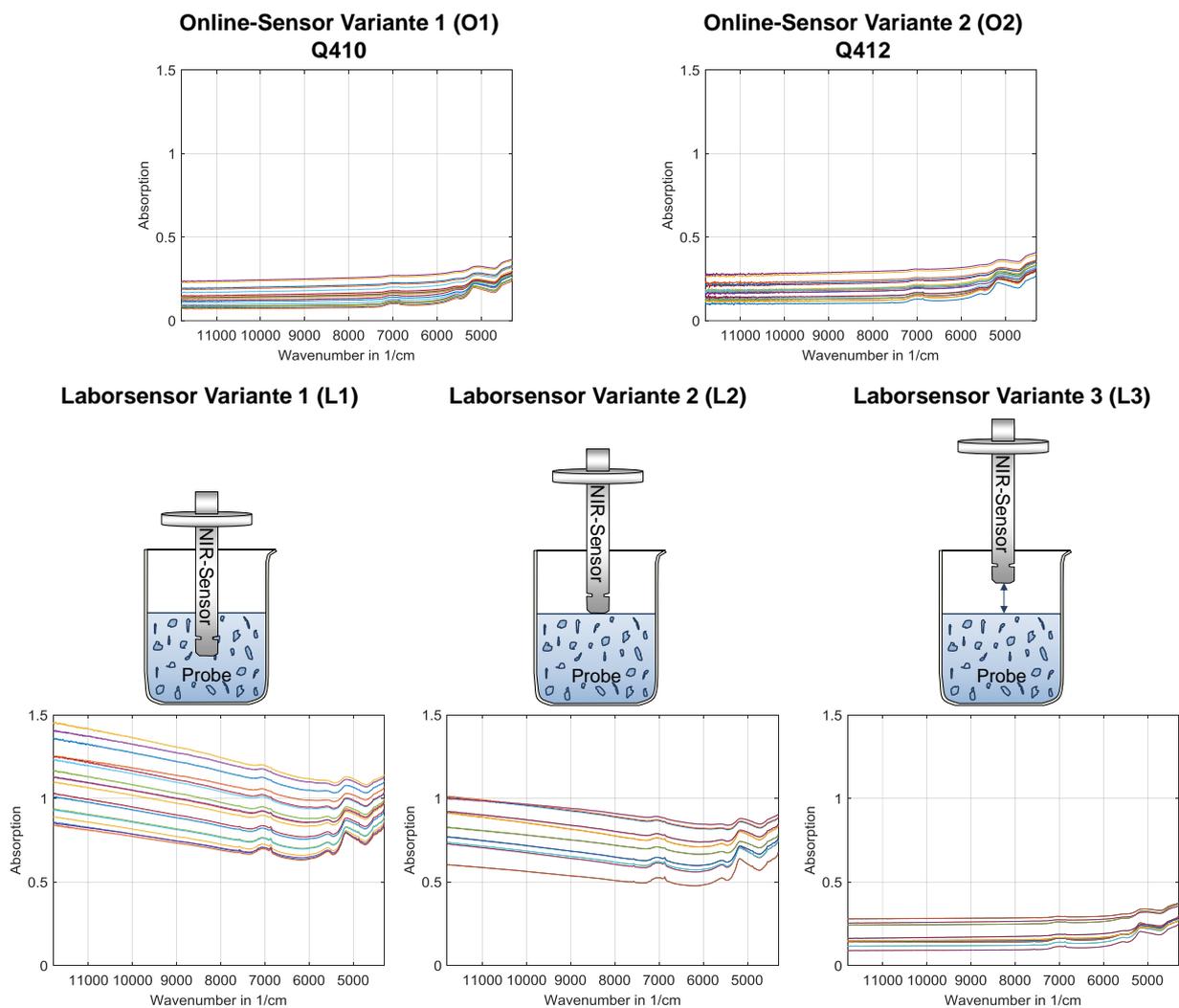


Abb. 4.8: Darstellung der NIR-Spektren der verschiedenen Online-Sensoren und den unterschiedlichen Einstellungen des Laborsensors

Für die unterschiedlichen Betrachtungen der Labor-Messsonde wurden die NIR-Spektren mit

- eingetauchter Messsonde (Laborsensor Variante 1),
- mit nur leicht auf die Probe aufgesetzter Messsonde (Laborsensor Variante 2) und
- mit einem Abstand zwischen Messsonde und Probe (Laborsensor Variante 3)

aufgenommen. In allen Spektren der Messungen mit dem Online-Messkopf und der Labor-Messsonde lassen sich die etwas stärker ausgeprägten Wasserbanden mit ihren Absorptionsmaxima bei etwa 5151 cm^{-1} und 6896 cm^{-1} erkennen, wobei sie bei den Messungen mit Abstand zur Probe deutlich schwächer ausfallen als bei den Messungen mit Berührung der Probe. Für die verschiedenen Einstellungen des Laborsensors lässt sich in den NIR-Spektren direkt ein Unterschied erkennen. Mit eingetauchter Messsonde wird die höchste Absorption gemessen. Bei nur leichtem Aufsetzen ist die gemessene Absorption etwas geringer, und bei der Messung mit Abstand zwischen Messsonde und Probe ist die gemessene Absorption nochmals deutlich geringer. Auch verglichen mit den NIR-Spektren der Online-Messköpfe treten größere Unterschiede zwischen den Messungen der Online- und der Labor-Messsonden auf. Die Unterschiede zwischen den beiden Online-Messköpfen sind, verglichen mit den verschiedenen Einstellungen des Laborsensors, geringer.

Ziel der Spektren-Transformation ist es, die Online-NIR-Spektren möglichst gut in virtuelle Labor-NIR-Spektren umzuwandeln, auf die dann anschließend das Kalibriermodell der Labor-NIR-Spektren angewandt werden soll. Bei der Zielgrößen-Transformation wird hingegen das Kalibriermodell, berechnet aus den Labor-NIR-Spektren, direkt auf die Online-NIR-Spektren angewandt. Anschließend wird aus den beiden Versionen der Zielgrößenberechnung ein Zielgrößen-Transformationsmodell berechnet, das später die Zielgröße aus den Online-Spektren auf die theoretische Berechnung der Labor-Spektren anpassen soll.

Dazu werden die Transformationsmodelle und Kalibriermodelle für die unterschiedlichen Einstellungen des Laborsensors und auch für die beiden Online-Messköpfe berechnet und untereinander verglichen. Darauf basierend soll der Online-Messkopf und die Methode zur Aufnahme der Labor-NIR-Spektren ausgewählt werden. Wichtig ist dabei außerdem, dass die Transformationsmodelle ebenfalls für alle Kombinationen der Datenvorverarbeitung berechnet werden, um so die optimale Datenvorverarbeitung für die Kombination von Kalibriermodell und Transformationsmodell auszuwählen. Für den Vergleich der Messsonden und Messmethode wird als erstes das beste Ergebnis bei reiner Betrachtung des Kalibriermodells für die Labor-NIR-Spektren, als zweites die Anwendung der Kalibriermodelle auf die transformierten Online-NIR-Spektren und als drittes die direkte Anwendung der Kalibriermodelle der Labor-NIR-Spektren auf die Online-NIR-Spektren mit der anschließenden Zielgrößen-Transformation herangezogen. Über den Vergleich der beiden Transformationsmethoden kann zudem im Rahmen der Machbarkeitsstudie überprüft werden, ob eine eindeutige Tendenz zu einer Transformationsmethode mit großem Abstand des Bestimmtheitsmaßes zur anderen Methode auftritt. Gegebenenfalls kann so eine Transformationsmethode von vornherein ausgeschlossen und im Folgenden nur noch die relevante Transformationsmethode in die Berechnungen und den Algorithmus integriert werden. Hauptsächlich soll über die Berechnung der Kalibriermodelle und Transformationsmodelle für alle Varianten die Messsonde und Messmethode mit dem besseren Ergebnis ausgewählt werden. Tab. 4.2 zeigt die Ergebnisse für den Parameter *Alpha* und Tab. 4.3 für *SizeAlpha* mit

- „Labor-Spektren“: Auswahl der Datenvorverarbeitung, der spektralen Bereiche und der Modellordnung auf Basis der Ergebnisse für das Kalibriermodell der Labor-NIR-Spektren.

- „Spektren-Transformation“: Auswahl der spektralen Bereiche und der Modellordnung auf Basis der Ergebnisse für das Kalibriermodell der Labor-NIR-Spektren und Auswahl der Datenvorverarbeitungsmethoden auf Basis der transformierten Online-NIR-Spektren.
- „Zielgrößen-Transformation“: Auswahl der spektralen Bereiche und der Modellordnung auf Basis der Ergebnisse für das Kalibriermodell der Labor-NIR-Spektren und Auswahl der Datenvorverarbeitungsmethoden auf Basis der transformierten Zielgröße bei direkter Anwendung des Labor-Kalibriermodells auf die Online-NIR-Spektren.
- „ R_L^2 “: Das Ergebnis des Bestimmtheitsmaßes aus der Kreuzvalidierung der Anwendung des ausgewählten Kalibriermodells auf die Labor-NIR-Spektren.
- „ $R_{O,ST}^2$ “: Das Ergebnis des Bestimmtheitsmaßes aus der Kreuzvalidierung der Anwendung des ausgewählten Kalibriermodells auf die transformierten Online-NIR-Spektren (virtuellen Labor-NIR-Spektren).
- „ $R_{O,ZT}^2$ “: Das Ergebnis des Bestimmtheitsmaßes aus der Kreuzvalidierung der Anwendung des ausgewählten Kalibriermodells auf die Online-NIR-Spektren mit anschließender Transformation der Zielgröße.
- „ a “: Die jeweils ausgewählte zugehörige Modellordnung.
- „O1, O2“: Online-Sensor Variante 1 mit Q410 und Online-Sensor Variante 2 mit Q412.
- „L1, L2, L3“: Ausgewählte Messmethode mit Eintauchen in die Probe, leichtem Aufsetzen auf die Probe und mit Abstand zur Probe.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse für *Alpha* (Tab. 4.2) fällt auf, dass die Bestimmtheitsmaße für fast alle Parameterberechnungen bei Anwendung der Modelle sehr gute Ergebnisse erzielen und auch nur sehr kleine Unterschiede zwischen den verschiedenen Verfahren auftreten. Für die reine Berechnung mit den Labor-Spektren stimmen die Ergebnisse für die unterschiedlichen Online-Sensoren mit der jeweils gleichen Einstellung des Labor-Sensors überein, da die Berechnung an der Stelle auf den gleichen Labor-Spektren und zugehörigen Qualitätsmerkmalen besteht. Beim Vergleich der Bestimmtheitsmaße der beiden unterschiedlichen Transformationsmethoden hat die Zielgrößen-Transformation für alle Kombinationen ein höheres Bestimmtheitsmaß erreicht. Bis auf eine Ausnahme für O2/L1, wird dabei für die unterschiedlichen Transformationsmethoden die gleiche Modellordnung ausgewählt. Werden die Ergebnisse der beiden Online-Varianten jeweils miteinander verglichen, wird deutlich, dass in allen Fällen mit dem Online-Sensor O1 für die Online-Spektren ein höheres Bestimmtheitsmaß erreicht wird. Auch für die Labor-Spektren wird mit den ausgewählten Methoden zur Vorverarbeitung mit dem Online-Sensor O1 - bis auf zwei Ausnahmen - ein höheres Bestimmtheitsmaß erreicht.

Für *SizeAlpha* (Tab. 4.3) sind die Ergebnisse ähnlich wie für *Alpha*, jedoch sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Kombinationen hier noch kleiner. Auch hier sind für die Labor-Spektren jeweils die Ergebnisse der unterschiedlichen Online-Sensoren und gleicher

Tab. 4.2: Vergleich der Ergebnisse des Bestimmtheitsmaßes aus der Kreuzvalidierung für *Alpha* mit dem jeweils ausgewählten besten Kalibriermodell bzw. Transformationsmodell und Kalibriermodell

<i>Alpha</i>								
	Labor-Spektren		Spektren-Transformation			Zielgrößen-Transformation		
	Modellordn.	R_L^2	Modellordn.	R_L^2	$R_{O,ST}^2$	Modellordn.	R_L^2	$R_{O,ZT}^2$
O1/L1	2	99,01%	3	99,17%	97,70%	3	99,17%	98,53%
O1/L2	2	98,77%	2	98,44%	97,99%	2	98,75%	98,30%
O1/L3	2	99,28%	2	98,89%	98,17%	2	99,09%	98,57%
O2/L1	2	99,01%	3	99,17%	94,88%	3	97,18%	97,85%
O2/L2	2	98,77%	3	98,89%	94,75%	2	98,45%	96,47%
O2/L3	2	99,28%	2	98,71%	93,02%	2	98,87%	96,21%

Tab. 4.3: Vergleich der Ergebnisse des Bestimmtheitsmaßes aus der Kreuzvalidierung für *SizeAlpha* mit dem jeweils ausgewählten besten Kalibriermodell bzw. Transformationsmodell und Kalibriermodell

<i>SizeAlpha</i>								
	Labor-Spektren		Spektren-Transformation			Zielgrößen-Transformation		
	Modellordn.	R_L^2	Modellordn.	R_L^2	$R_{O,ST}^2$	Modellordn.	R_L^2	$R_{O,ZT}^2$
O1/L1	2	99,31%	2	99,31%	98,69%	2	98,81%	99,13%
O1/L2	2	99,60%	3	99,11%	98,31%	2	99,58%	98,22%
O1/L3	2	99,21%	2	98,88%	98,63%	2	98,88%	98,88%
O2/L1	2	99,31%	2	99,31%	98,58%	2	98,81%	99,10%
O2/L2	2	99,60%	3	99,11%	97,58%	2	99,58%	97,97%
O2/L3	2	99,21%	2	98,88%	98,53%	2	98,88%	98,92%

Einstellung des Labor-Sensors identisch, da hier jeweils die gleichen Spektren zur Berechnung des Kalibriermodells verwendet werden. Beim Vergleich der Ergebnisse der beiden Transformationsmethoden fällt auf, dass auch hier, außer für eine Ausnahme, jeweils mit der Zielgrößen-Transformation das bessere Ergebnis für das Bestimmtheitsmaß erreicht wird. Gleichzeitig wird bei der Zielgrößen-Transformation für alle Kombinationen eine Modellordnung von zwei ausgewählt. Verglichen dazu wird bei der Spektren-Transformation auch teilweise eine Modellordnung von drei gewählt. Auch beim Vergleich der beiden Online-Sensoren sowie der unterschiedlichen Einstellungen des Labor-Sensors sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Kombinationen kleiner als bei *Alpha*. Aber auch hier wird in den meisten Fällen für den Online-Sensor O1 ein etwas bessere Ergebnis erreicht. Würden also nur diese Ergebnisse betrachtet, müsste der Online-Sensor O1 in Kombination mit der

Eintauchmethode für den Labor-Sensor als Variante mit dem besten Ergebnis gewählt werden.

Durch die Vielzahl an Variationsparametern wie die unterschiedlichen Kombinationen der Datenvorverarbeitung, die diversen Variationen der spektralen Bereiche und die verschiedenen Modellordnungen, ist ein Vergleich der Ergebnisse und das Erkennen einer Systematik hinter den Bestimmtheitsmaßen jedoch schwierig. Daher werden die Berechnungen noch einmal nur für die Variation der Modellordnung erstellt. Das bedeutet, es wird keine Datenvorverarbeitung durchgeführt und auch nur ein bestimmter Bereich des Spektrums ausgewählt. Es wird ein spektraler Bereich von 4 800 bis 7 500 cm^{-1} und eine maximale Modellordnung von drei für alle Berechnungen gewählt. In Tab. 4.4 und 4.5 sind die Ergebnisse dargestellt. Werden zunächst die Ergebnisse für die Labor-Spektren (R_L^2)

Tab. 4.4: Vergleich der Ergebnisse des Bestimmtheitsmaßes aus der Kreuzvalidierung für *Alpha* dem Kalibriermodell bzw. Transformationsmodell und Kalibriermodell ohne Datenvorverarbeitung und mit einem ausgewählten spektralen Bereich von 4 800 bis 7 500 cm^{-1}

		<i>Alpha</i>		
	Modellordn.	R_L^2	$R_{O,ST}^2$	$R_{O,ZT}^2$
O1/L1	2	96,620%	82,996%	93,682%
O1/L2	2	95,753%	94,450%	92,439%
O1/L3	3	91,534%	95,254%	97,790%
O2/L1	2	96,620%	70,401%	93,028%
O2/L2	2	95,753%	86,262%	90,011%
O2/L3	3	91,534%	86,249%	97,249%

Tab. 4.5: Vergleich der Ergebnisse des Bestimmtheitsmaßes aus der Kreuzvalidierung für *SizeAlpha* dem Kalibriermodell bzw. Transformationsmodell und Kalibriermodell ohne Datenvorverarbeitung und mit einem ausgewählten spektralen Bereich von 4 800 bis 7 500 cm^{-1}

		<i>SizeAlpha</i>		
	Modellordn.	R_L^2	$R_{O,ST}^2$	$R_{O,ZT}^2$
O1/L1	3	95,341%	78,783%	95,083%
O1/L2	3	91,927%	88,082%	76,692%
O1/L3	3	95,234%	96,542%	97,850%
O2/L1	3	95,341%	74,726%	96,699%
O2/L2	3	91,927%	79,422%	72,247%
O2/L3	3	95,234%	88,717%	98,515%

betrachtet, wird deutlich, dass die Methode mit Eintauchen der Labor-Messsonde für beide Qualitätsmerkmale die besten Ergebnisse in Bezug auf das erreichte Bestimmtheitsmaß erzielt. Für *Alpha* ist besonders eine Distanz zwischen der Eintauch-Methode L1 und der Methode L3, mit Abstand zur Probe, bei der ein deutlich schlechteres Bestimmtheitsmaß erreicht und gleichzeitig eine noch höhere Modellordnung gewählt wird, zu erkennen. Auch für diese Berechnung ohne Variation der Datenvorverarbeitung und der spektralen Bereiche, wird für fast alle Kombinationen mit der Zielgrößen-Transformation ein höheres Bestimmtheitsmaß erreicht. Ausnahmen sind hier für *Alpha* die Kombination O1/L2 und für *SizeAlpha* die Kombinationen O1/L2 und O2/L2, für die mit der Spektren-Transformation das höhere Bestimmtheitsmaß erzielt wird. Dabei sind insgesamt die Unterschiede zwischen den Kombinationen deutlich größer als bei den beiden Tabellen zuvor, bei denen jeweils für jede Kombination die Datenvorverarbeitung und Einteilung der spektralen Bereiche ausgewählt wurde. Beim Vergleich der unterschiedlichen Online-Messköpfe wird deutlich, dass die Ergebnisse für fast alle Kombinationen der Labor-Messsonde des Messkopf Q410 für beide betrachtete Transformationsmethoden besser sind, mit einer Ausnahme bei O2/L1 für *SizeAlpha*. Im Durchschnitt liegen die Unterschiede der Ergebnisse der Online-Spektren zwischen den beiden Online-Messköpfen für die Spektren-Transformation bei 8% und für die Zielgrößen-Transformation bei etwa 1%. Werden die verschiedenen Datenvorverarbeitungen und auch die Einteilung der Spektren in spektrale Bereiche berücksichtigt, ist die Differenz zwischen den beiden Online-Messköpfen deutlich kleiner, verursacht durch die Auswahl der für die jeweiligen Spektren zweckmäßigsten Kombination der unterschiedlichen Vorverarbeitungen. Insgesamt werden für beide Online-Messköpfe zufriedenstellende Ergebnisse erreicht.

Obwohl in den meisten Fällen mit dem Online-Messkopf Q410 ein höheres Bestimmtheitsmaß bei der Berechnung der Kalibriermodelle und Transformationsmodelle erreicht wurde, wird aber für die weiteren Analysen und zur Installation an der Pilotanlage der Online-Messkopf Q412 ausgewählt. Der Online-Messkopf Q412 verträgt eine höhere Umgebungstemperatur als der Messkopf Q410, der auch im Datenblatt eher für die Verwendung unter Laborbedingungen ausgezeichnet ist [86, 87]. An der Pilotanlage können jedoch Temperaturen bis etwa 50°C auftreten, und auch die Umgebungsbedingungen entsprechen nicht Labor-Bedingungen, sodass der Online-Messkopf Q412 für die Anwendung an der Pilotanlage geeigneter ist. Bei den Methoden zur Aufnahme der NIR-Spektren mit der Labor-Messsonde in Kombination mit dem Online-Messkopf Q412 hat sich gezeigt, dass unter Einbeziehung der Modellordnung mit der Eintauchmethode L1 sehr gute Ergebnisse erreicht werden. Außerdem kann mit der Eintauchmethode verhindert werden, dass größere Unterschiede zwischen den Messungen durch unterschiedliche Abstände oder bei Aufnahme der Spektren durch verschiedene Personen entstehen. In den Tabellen 4.2 bis 4.5 ist die ausgewählte Kombination des Online-Messkopfes und der Labor-Messsonden markiert. Da die Abstände zwischen der Spektren-Transformation und der Zielgrößen-Transformation unter Einbezug der unterschiedlichen Kombinationen der Datenvorverarbeitung und der Einteilung der spektralen Bereiche teilweise nur sehr gering sind, kann jedoch keine bestimmte Methode eindeutig präferiert werden. Es soll daher für jeden Parameter individuell die Transformationsmethode ausgewählt und das zugehörige Transformationsmodell berechnet werden.

Abb. 4.9 zeigt das ausgewählte Kalibriermodell und das Ergebnis bei der Anwendung der beiden Modelle auf die jeweiligen NIR-Spektren für *Alpha* mit dem Online-Messkopf Q412 und der ausgesuchten Labor-Messmethode L1. Für *Alpha* wurde das beste Ergebnis in

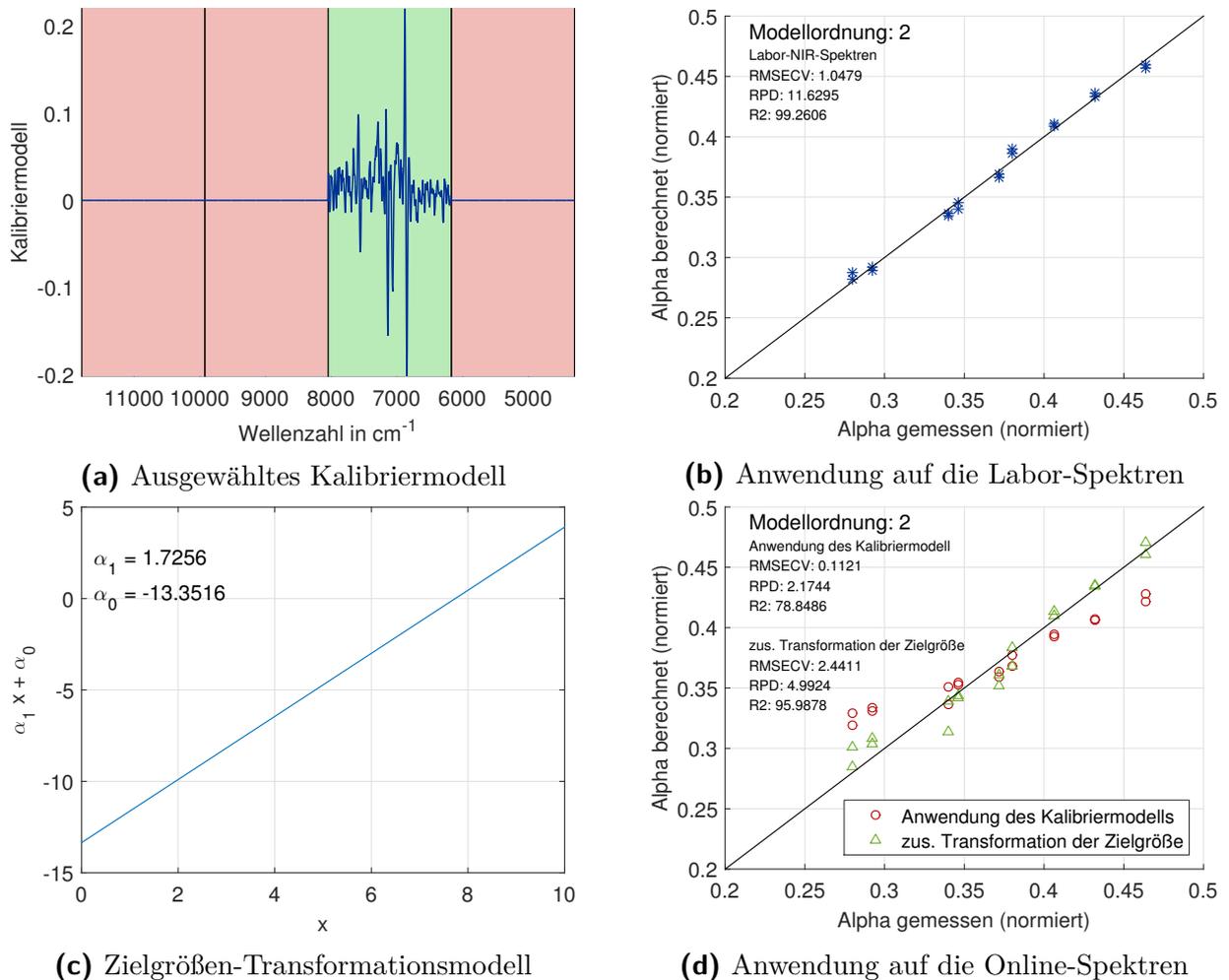
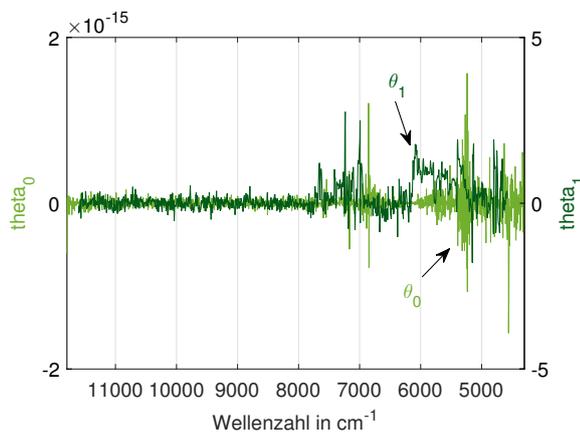


Abb. 4.9: Darstellung des Kalibriermodells, des Zielgrößen-Transformationsmodell und des Vergleichs der Anwendung des Kalibriermodells für den Parameter *Alpha* auf die Labor-NIR-Spektren nach Methode L1 und die Online-NIR-Spektren des Online-Messkopfes Q412

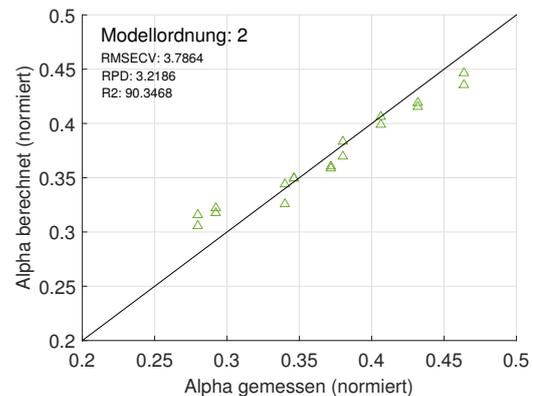
Bezug auf die beschriebene Auswahl anhand des Bestimmtheitsmaßes, berechnet aus der Kreuzvalidierung, mit einer Modellordnung von 2 erreicht. Das ausgewählte Kalibriermodell ist in Abb. 4.9a über den Wellenzahlen dargestellt, wobei bei einer Einteilung der Spektren in vier gleich große spektrale Bereiche nur der dritte Bereich für die Berechnung des Kalibriermodells für ein optimales Ergebnis in Bezug auf das Bestimmtheitsmaß verwendet wird. Die eingesetzte Datenvorverarbeitung ist die erste Ableitung mit dem Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13 als Glättungsmethode und der Zeilenzentrierung mit Varianznormierung. Bei der Anwendung auf die Labor-NIR-Spektren (in Abb. 4.9b mit den berechneten über den gemessenen Werten) wird ein Bestimmtheitsmaß bei der

Anwendung auf den Gesamtdatensatz von 99,26% und einer maximal auftretenden Abweichung von 0,01 *Alpha* (normiert) erreicht. Das zugehörige Zielgrößen-Transformationsmodell (Abb. 4.9c) für die Anpassung der Zielgröße sowie der Vergleich der direkten Anwendung des Kalibriermodells auf die Online-Spektren und die nachträgliche, zusätzliche Anwendung des Transformationsmodells ist in Abb. 4.9d dargestellt. Für die Online-Spektren mit der Zielgrößen-Transformation als optimale Transformationsmethode wird bei der Anwendung des Kalibriermodells auf den Gesamtdatensatz ein Bestimmtheitsmaß von fast 96% mit einer maximalen Abweichung von 0,027 *Alpha* (normiert) erreicht (Abb. 4.9d grüne Dreiecke). Ohne die Zielgrößen-Transformation (rote Kreise) werden nur 78,8% für das Bestimmtheitsmaß erreicht, was einer Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes von mehr als 17% entspricht.

In Abb. 4.10 ist zusätzlich das Spektren-Transformationsmodell zum Vergleich dargestellt. Dabei wurden die Online- und die Labor-Spektren zunächst mit der gleichen Datenvorverarbeitung vorverarbeitet, wie sie für das in Abb. 4.9 dargestellte Kalibriermodell benötigt wird. Nach der Datenvorverarbeitung der Spektren, wird aus den Online- und den Labor-NIR-Spektren das Spektren-Transformationsmodell (Abb. 4.10a) berechnet. Das Spektren-Transformationsmodell wird im Anschluss auf die Online-Spektren angewandt und die Online-Spektren damit in virtuelle Labor-Spektren transformiert, bevor das Kalibriermodell (Abb. 4.9a) auf die virtuellen Labor-Spektren angewandt und so die Zielgröße (Abb. 4.10b) berechnet wird. Ein besseres Ergebnis für die Spektren-Transformation kann über die Anpassung der Datenvorverarbeitung erreicht werden. Insgesamt ist jedoch die Zielgrößen-Transformation die Methode, mit der die besseren Ergebnisse erzielt werden. Das dargestellte Beispiel dient daher nur exemplarisch als direkter Vergleich zwischen Spektren- und Zielgrößen-Transformation.



(a) Spektren-Transformationsmodell



(b) Anwendung auf die Online-Spektren

Abb. 4.10: Exemplarische Berechnung und Anwendung des Spektren-Transformationsmodells auf die Online-Spektren und anschließende Anwendung des im vorherigen Beispiel ausgewählten Kalibriermodells für den Parameter *Alpha*

In Abb. 4.11 werden die Ergebnisse der Berechnung des Kalibrier- und Transformationsmodells des Parameters *SizeAlpha* für die Labor- und Online-Spektren und die ausgewählten

Varianten (O2 und L1) gezeigt. Die optimale Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden ist für *SizeAlpha* die Anwendung der ersten Ableitung, geglättet mit einem Moving-Average-Filter mit einer Intervallbreite von 15 und die Zeilenzentrierung mit einer Auswahl des vierten Bereiches, bei Einteilung der Spektren in vier gleich große spektrale Bereiche (Abb. 4.11a). Für die Anwendung des Kalibriermodells auf die Labor-Spektren

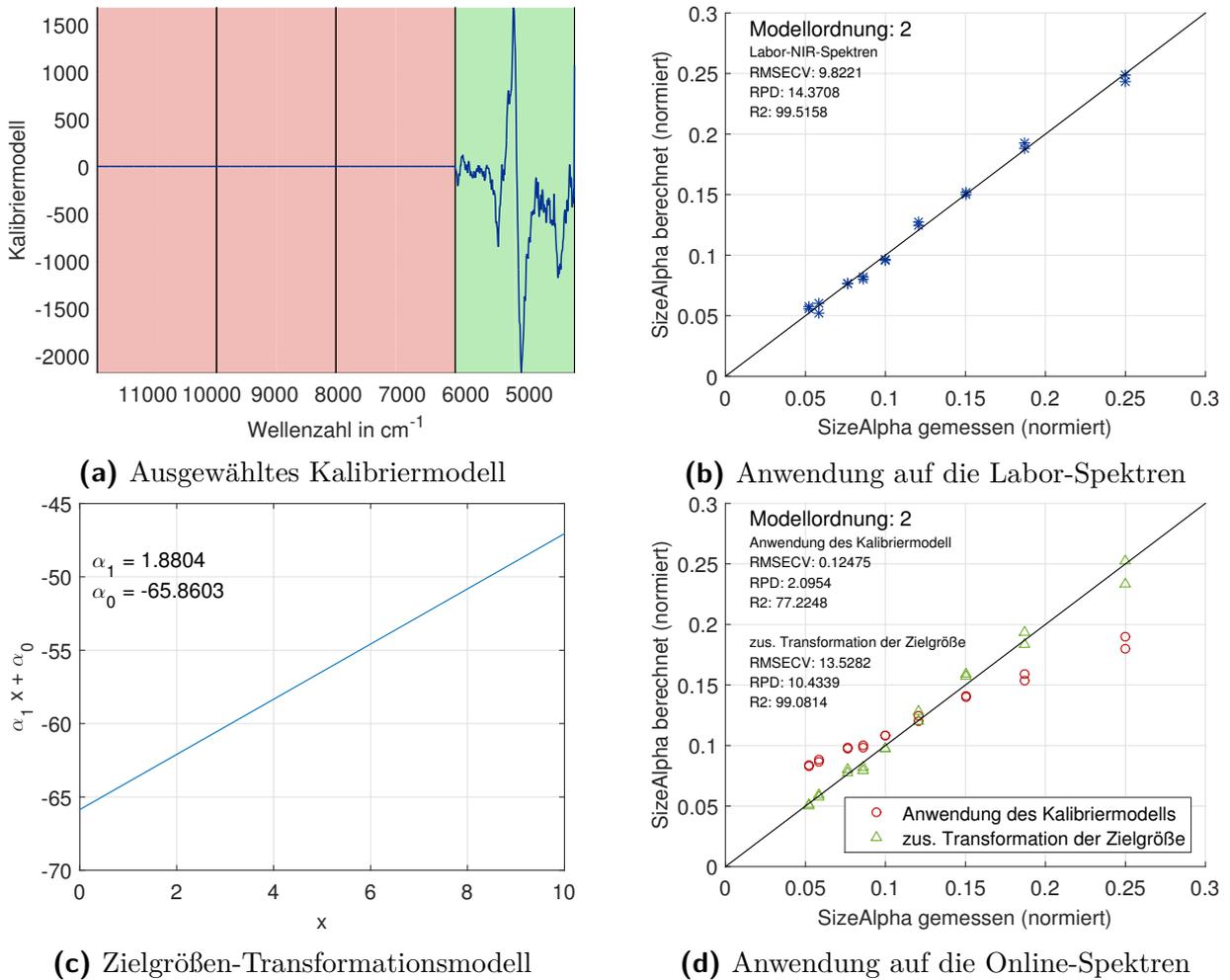


Abb. 4.11: Darstellung des Kalibriermodells, des Zielgrößen-Transformationsmodells und des Vergleichs der Anwendung des Kalibriermodells für den Parameter *SizeAlpha* auf die Labor-NIR-Spektren nach Methode L1 und die Online-NIR-Spektren des Online-Messkopfes Q412

wird dabei mit einer Modellordnung von 2 ein Bestimmtheitsmaß von 99,5% und eine maximale Abweichung von 0,007 *SizeAlpha* (normiert) erreicht (Abb. 4.11c). Die optimale Transformationsmethode ist auch für diesen Parameter die Zielgrößen-Transformation (Abb. 4.11c). Damit wird ein Bestimmtheitsmaß von über 99% und eine maximale Abweichung von 0,017 *SizeAlpha* (normiert) bei der Anwendung des Kalibriermodells und des Zielgrößen-Transformationsmodells auf die Online-NIR-Spektren erreicht (Abb. 4.11d).

Insgesamt kann der Datensatz jedoch nicht für die Kalibrierung verwendet werden. Für einen geeigneten Kalibrierdatensatz ist es unbedingt notwendig, deutlich mehr Messpunkte und Spektren zu integrieren und auch den Kalibrierbereich möglichst breit und gleichmäßig abzudecken.

Wird nun noch zusätzlich für das ausgewählte Kalibriermodell und das ausgewählte Zielgrößen-Transformationsmodell, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben, ein weiterer Parameter im Zielgrößen-Transformationsmodell eingeführt, lässt sich eine weitere Verbesserung erreichen. Abb. 4.12a zeigt das Zielgrößen-Transformationsmodell mit drei Parametern für *Alpha* und Abb. 4.13a für *SizeAlpha*. Zugehörig ist in Abb. 4.12b und in Abb. 4.13b das Ergebnis für die Anwendung des Kalibriermodells und des jeweiligen Transformationsmodells mit den berechneten Werten über den gemessenen Werten dargestellt. Dabei kann verglichen mit Abb. 4.9d für das Bestimmtheitsmaß eine Verbesserung von etwa 0,6% auf 96,6% und der maximalen Abweichung auf 0,01 *Alpha* (normiert) bei der Anwendung der Modelle auf den Gesamtdatensatz für *Alpha* erreicht werden (Abb. 4.12). Für *SizeAlpha* ist hier verglichen mit Abb. 4.11d eine Verbesserung des Bestimmtheitsmaßes um etwa 0,8% auf 99,9% und der maximalen Abweichung auf 0,015 *SizeAlpha* (normiert) möglich (Abb. 4.13). Da bisher für die Zielgrößen-Transformation mit zwei Parametern sehr gute Ergebnisse erzielt werden, die Verbesserung in den gezeigten Beispielen minimal ist und auch um die Modellkomplexität einzuschränken, werden die Berechnungen des Zielgrößen-Transformationsmodells auf zwei Parameter (α_0 und α_1), wie in Gleichung (2.51) dargestellt, beschränkt.

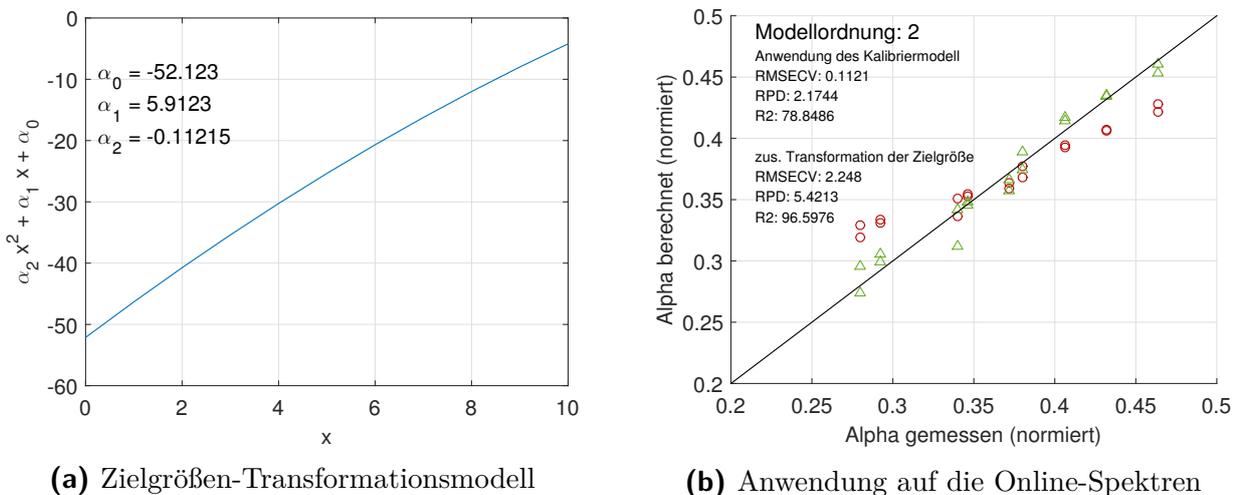


Abb. 4.12: Darstellung des Zielgrößen-Transformationsmodell mit 3 Parametern und des Vergleichs der Anwendung des Kalibriermodells für *Alpha* auf die Labor-NIR-Spektren nach Methode L1 und die Online-NIR-Spektren des Online-Messkopfes Q412

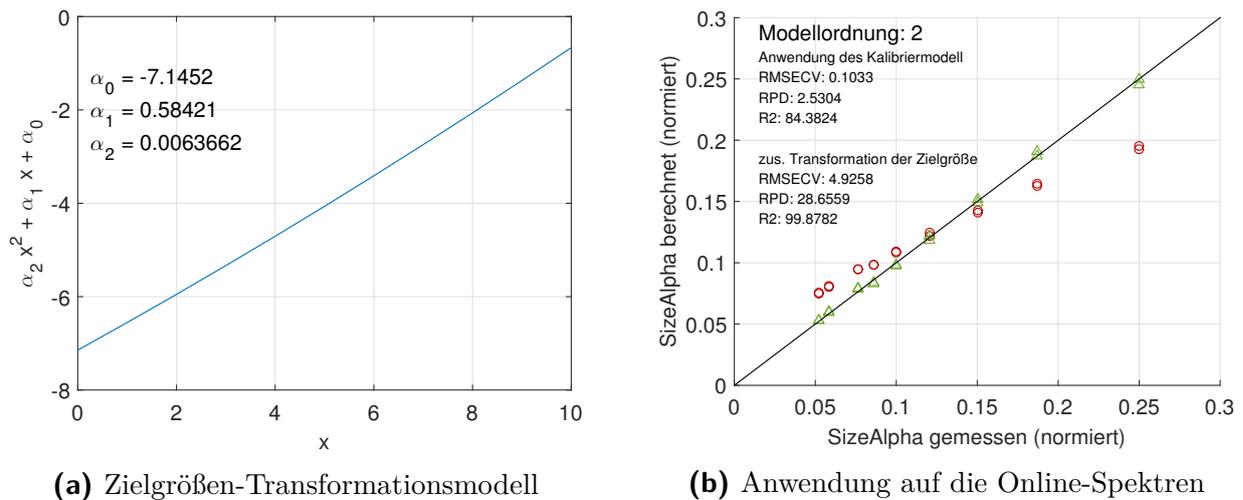


Abb. 4.13: Darstellung des Zielgrößen-Transformationsmodell mit 3 Parametern und des Vergleichs der Anwendung des Kalibriermodells für *SizeAlpha* auf die Labor-NIR-Spektren nach Methode L1 und die Online-NIR-Spektren des Online-Messkopfes Q412

4.1.3 Zusammenfassung der Machbarkeitsstudie

Im Rahmen der Machbarkeitsstudie wurde untersucht, inwieweit verschiedene Qualitätsparameter zur Beurteilung der Produktqualität von Celitement mit dem entwickelten Algorithmus aus NIR-Spektren berechnet werden können. Dabei wurde sowohl die reine Berechnung von Kalibriermodellen mit Auswahl der optimalen Modellkomplexität, der spektralen Bereiche und der Datenvorverarbeitungsmethoden, als auch deren Ergebnisse bei der Anwendung auf neue Daten betrachtet und mittels verschiedener Gütemaße bewertet. Mit eindeutigen Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass die Parameter sehr gut mit Hilfe der nach dem entwickelten Verfahren berechneten Kalibriermodelle bestimmt werden können. Allerdings wurde dabei auch festgestellt, dass unbedingt mehrere unterschiedliche Messreihen in die Berechnung der Kalibriermodelle integriert werden müssen. Bei der Anwendung der Kalibriermodelle auf einen neuen, unbekanntem Validierungsdatensatz sind teilweise größere Abweichungen aufgetreten. Das verdeutlicht, dass die Extrapolation bei der Chemometrie vermieden werden sollte. Bei der Anwendung berechneter Kalibriermodelle auf die NIR-Spektren von Proben mit ähnlicher Rohstoffzusammensetzung lassen sich die betrachteten Qualitätsparameter hingegen gut berechnen. Mit Hilfe der Anwendung des Umsatzes, der Ausbeute oder des Zerkleinerungsgrades konnten hier teilweise deutliche Verbesserungen, vor allem für den Parameter *Amorph*, erreicht werden (Abb. 4.7).

Neben der reinen Berechnung von Kalibriermodellen wurde im Zuge der Machbarkeitsstudie die Möglichkeit der Transformation von NIR-Spektren, aufgenommen mit dem Online-Messkopf, in virtuelle Labor-NIR-Spektren beziehungsweise die Transformation der Zielgröße bei direkter Anwendung des Labor-Kalibriermodells auf die Online-Spektren, betrachtet. Im Rahmen der Untersuchung wurden zusätzlich verschiedene Online-Messköpfe und unterschiedliche Einstellungen der Messung der NIR-Spektren mit der Labor-Messsonde verglichen. Dabei hat sich gezeigt, dass die verschiedenen Varianten ähnlich gute Ergebnisse

erreichen. Die Variante mit Eintauchen der Labor-Messsonde (L1) wurde als zukünftig zu nutzende Methode ausgewählt. Sie ist einfacher in der Handhabung und Anwendung und hat sich als robusteste Methode bei der Durchführung der Messung durch verschiedene Personen herausgestellt. Der Vergleich der beiden Online-Messköpfe ergab, dass mit beiden Varianten ähnlich gute Ergebnisse erreicht werden. Somit wurde für die Umgebungsbedingungen an der Celitement-Pilotanlage der Messkopf „Q412“ (Bruker Optik GmbH) als geeignetere Messkopf bestimmt. Betrachtet wurden dabei einerseits die Berechnung der Qualitätsparameter aus den transformierten und vorverarbeiteten Online-Spektren verglichen mit den originalen, vorverarbeiteten Labor-Spektren. Andererseits wurden auch die mit dem Kalibriermodell berechneten Qualitätsparameter über die direkte Anwendung des Kalibriermodells auf die Online-Spektren und anschließende Zielgrößen-Transformation beurteilt. Die erreichten Ergebnisse sind für die betrachteten Messreihen sehr gut.

4.2 Produktqualität bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen und Mahlgraden

Zur Erweiterung der Erkenntnisse und des Verständnisses der Zusammenhänge einzelner Teilprozesse im Gesamtprozess, in der vorliegenden Arbeit speziell der Reaktionsmahlung, werden einzelne Teilprozess genauer analysiert. Gerade für die Entwicklung der qualitativen Produktbeschreibung eines Zwischenproduktes von Celitement beziehungsweise des Endproduktes nach der Reaktionsmahlung, müssen die in den jeweiligen Teilprozessen auftretenden Veränderungen genau beachtet werden.

Im Rahmen der Arbeit werden die Trocknung und die Reaktionsmahlung als zwei für die Produktqualität signifikante Teilprozesse untersucht. Dazu werden verschiedene Qualitätsparameter in Bezug auf die Trocknung nach dem Hydrothermalprozess und der anschließenden Reaktionsmahlung einzeln und in Kombination für das gleiche Ausgangsmaterial einer Autoklaven-Charge für unterschiedliche Prozesszustände analysiert. Dabei werden zum einen die Trocknungstemperaturen und zum anderen die Mahldauer variiert und deren Auswirkung auf die verschiedenen Qualitätsmerkmale und NIR-Spektren betrachtet [63]. Im Folgenden werden zunächst der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung beschrieben und anschließend die Ergebnisse exemplarisch und zusammenfassend dargestellt. Für die Ergebnisse werden dabei die Qualitätsmerkmale der Röntgenbeugungsdiffraktometrie und Thermogravimetrie-Analyse und zusätzlich die Bestimmung der Festigkeitswerte des mit dem Celitement angesetzten Mörtel der verschiedenen Versuche betrachtet.

4.2.1 Versuchsplanung und -durchführung

Zunächst soll mit Hilfe von Vorversuchen bei unterschiedlichen Trocknungstemperaturen sowohl die Temperaturverteilung in der Probe als auch die Temperatur in den Proben, bei gleichzeitiger Trocknung mehrerer Proben mit unterschiedlicher Anordnung im Trockenschrank, betrachtet werden. Dazu werden in einem Versuch neun Thermoelemente an unterschiedlichen Stellen und mit unterschiedlichen Eintauchtiefen in der Probe angeordnet.

Während des Trocknungsvorgangs wird der Temperaturverlauf an neun Messstellen in der Probe aufgezeichnet. Somit kann der Temperaturverlauf an mehreren Punkten in der Probe verglichen und eine gute Positionierung des Thermoelements für die Durchführung der späteren Versuche ermittelt werden. In einem weiteren Vorversuch wird auf drei unterschiedlichen Höhen im Trockenschrank jeweils eine Probe platziert. In jeder Probe sind jeweils drei Thermoelemente an vergleichbaren Stellen und mit möglichst gleicher Eintauchtiefe positioniert. Damit soll ermittelt werden, inwieweit die Positionierung der Probe im Trockenschrank in unterschiedlichen Höhen den Temperaturverlauf während des Trocknungsvorgangs in der Probe beeinflusst.

Die Vorversuche zeigten, dass sich bei gleichzeitiger Trocknung mehrerer Proben auf unterschiedlichen Ebenen im Trockenschrank, sehr unterschiedliche Temperaturverläufe und -verteilungen ergaben. Für die experimentelle Betrachtung der Trocknungsversuche, in Kombination mit dem Mahlprozess, wird daher immer nur jeweils eine Probe in der Mitte des Trockenschrankes platziert und der Temperaturverlauf an mehreren Stellen der Probe für den jeweiligen Versuch dokumentiert. Abb. 4.14 zeigt links eine Fotografie des Versuchsaufbaus mit der Verteilung der Thermoelemente und rechts den Abstand des Thermoelementes zur Probe, das die Ofentemperatur aufzeichnet. In Abb. 4.15 ist zudem



Abb. 4.14: Exemplarische Darstellung des Versuchsaufbaus mit den angeordneten Thermoelementen

die Festlegung der Verteilung der Thermoelemente schematisch dargestellt. Dabei wurde die Temperatur in der Mitte für drei unterschiedliche Eintauchtiefen sowie zwei mal in der Mitte am Rand der Probe und zwei mal in den Ecken gemessen. Zusätzlich wurde mit einem Thermoelement die Ofentemperatur aufgezeichnet. Mit dieser Verteilung soll die unterschiedliche Trocknung der Probe dokumentiert werden und es soll der Zeitpunkt bestimmt werden, zu dem der Großteil der in der Probe enthaltenen freien Feuchte entwichen ist.

Des Weiteren sind auch die Temperaturverläufe innerhalb einer Probe sehr unterschiedlich (Abb. 4.16). Das Thermoelement Nr. 5 zeigt kleine Schwankungen, die durch die kleine Öffnung hinten am Ofen und daraus resultierende Luftzirkulationen resultieren können.

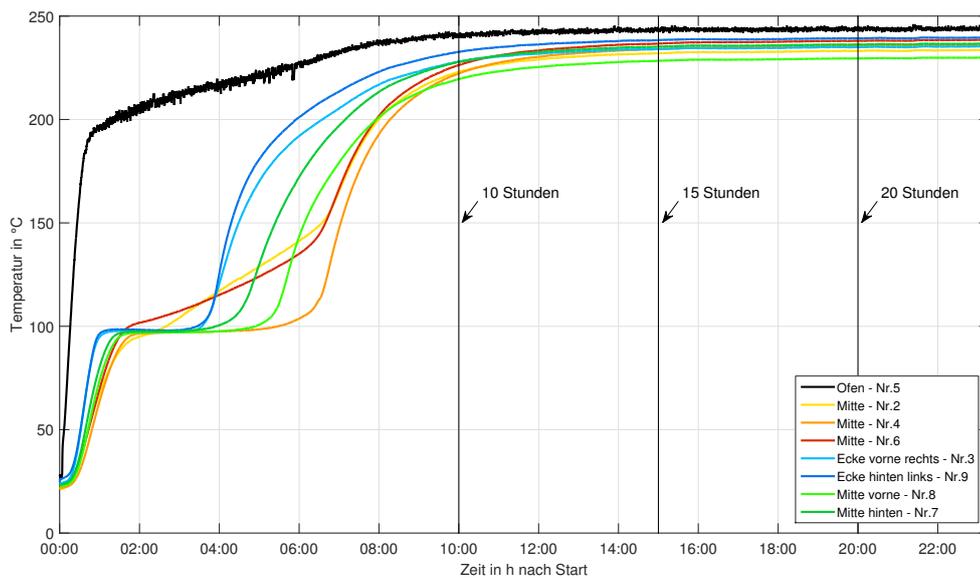


Abb. 4.16: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe bei einer eingestellten Ofentemperatur von 250°C (Beispiel hier im Versuch Nr.02)

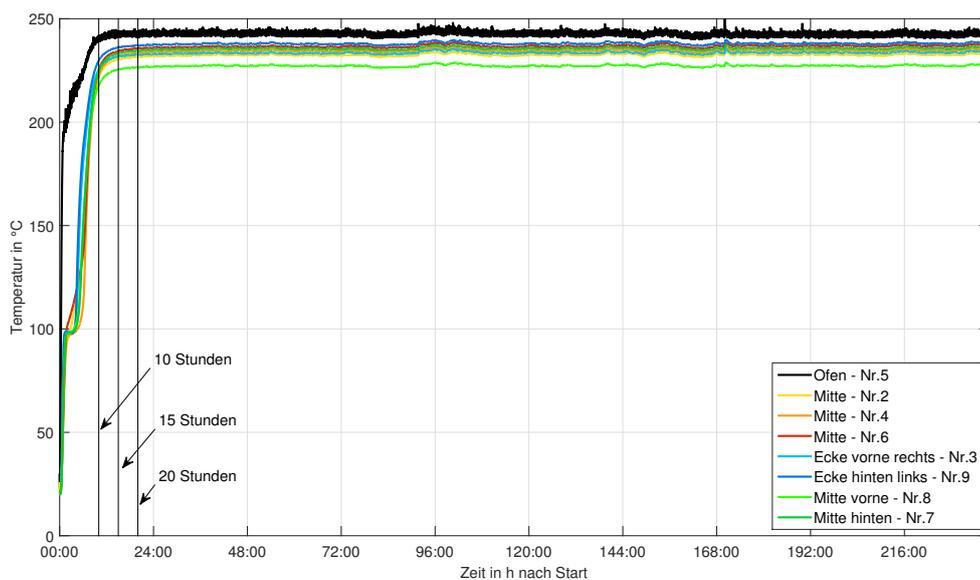


Abb. 4.17: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe für den Langzeitversuch bei einer eingestellten Ofentemperatur von 250°C (Beispiel hier im Versuch Nr.06)

den anderen Versuchen bei einer eingestellten Ofentemperatur von 250°C. Nach der Trocknung erreichen die Thermoelemente nach und nach ein relativ konstantes Temperaturniveau, das auch bei dem Langzeitversuch über die gesamte Zeit gehalten wird. Neben den gesonderten Versuchen bei 250°C werden die Proben bei unterschiedlichen Ofentemperaturen getrocknet. Die Proben werden jeweils bei einer eingestellten Ofentemperatur von 150°C, 170°C, 190°C, 210°C, 230°C, 250°C und 290°C bis zum Erreichen einer Probertemperatur

nahe der eingestellten Ofentemperatur getrocknet. Um einen Trend, der beispielsweise durch die Lagerung der Proben verursacht werden kann, auszuschließen, werden die Versuche in zufälliger Reihenfolge, wie in Tab. 4.6 dargestellt, durchgeführt. Tab. 4.6 zeigt außerdem die maximal gemessenen Temperaturen in der Probe, die jeweilige Trocknungszeit sowie die Zeit bis zum Erreichen der Endtemperatur. Die zu den jeweiligen Versuchen zugehörigen Temperaturdiagramme sind in Anhang A.2 und Abb. 4.16 dargestellt.

Tab. 4.6: Übersicht der Trocknungsversuche

Versuch	Ofentemp.	Zeit im Ofen	Max. Temperaturbereich	Zeit bis Endtemp.
01	250°C	22:36 h	229-239°C	ca. 15 h
02	250°C	23:13 h	230-240°C	ca. 16 h
03	170°C	71:56 h	146-168°C	ca. 30 h
04	210°C	26:09 h	191-201°C	ca. 21 h
05	190°C	51:54 h	176-182°C	ca. 26 h
06	250°C	237:41 h	229-240°C	ca. 15 h
07	150°C	49:01 h	145-151°C	ca. 34 h
08	230°C	45:06 h	213-221°C	ca. 19 h
09	250°C	29:04 h	229-239°C	ca. 16 h
10	290°C	21:17 h	281-284°C	ca. 11 h

Nach der Trocknung werden die 10 Proben mit NIR-Spektroskopie, Röntgenbeugung und Thermogravimetrie analysiert. Jede Probe wird nachfolgend in drei Teile zerlegt, sodass insgesamt 30 getrocknete Proben vorhanden sind. Es wird immer eine Probe mit gleicher Trocknungstemperatur für 1h, 3h beziehungsweise 6h in der Labor-Schwingmühle gemahlen und anschließend ebenfalls mit NIR-Spektroskopie, Röntgenbeugung und Thermogravimetrie analysiert. Mit Hilfe der Röntgenbeugungsdiffraktometrie anhand der Rietveld-Methode werden die Hilfsgrößen *Amorph*, *Alpha*, *SizeAlpha*, *Quartz*, *SizeQuartz* und *Calcite* ermittelt, und über die Thermogravimetrie-Analyse werden zusätzlich die Hilfsgrößen *Wassergehalt-CSH-CHS*, *Phasenanteil CSH*, *Phasenanteil CHS* sowie *Gesamtwassergehalt* bestimmt (vgl. Abschnitt 3.1). Darüber hinaus werden aus den unterschiedlichen, gemahlten Proben Mörtelprismen nach standardisiertem Verfahren hergestellt und auf ihre Festigkeit untersucht. Die Standard-Prismen, hergestellt nach der Norm DIN EN 12390-2 [77], werden dabei auf ihre *Druckfestigkeit* und ihre *Biegezugfestigkeit* für unterschiedlichen Hydratationsfortschritt nach einem Tag, nach zwei Tagen, nach sieben Tagen und nach 28 Tagen Hydratationszeit gemessen.

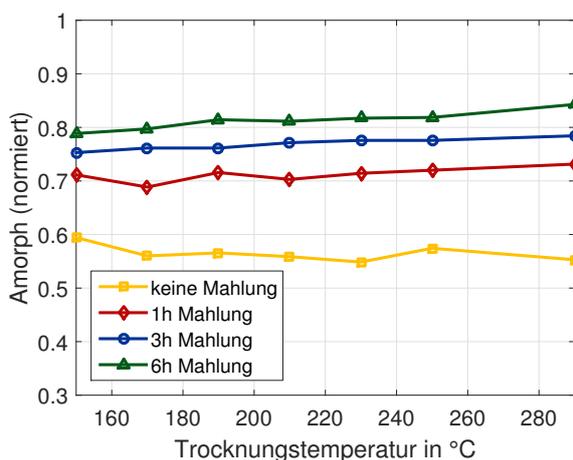
4.2.2 Ergebnisse

Die Trocknungsversuche haben gezeigt, dass die Trocknung des Autoklavenproduktes in einem Trockenschrank eine wirtschaftlich ungünstige Variante der Trocknung für Celitement

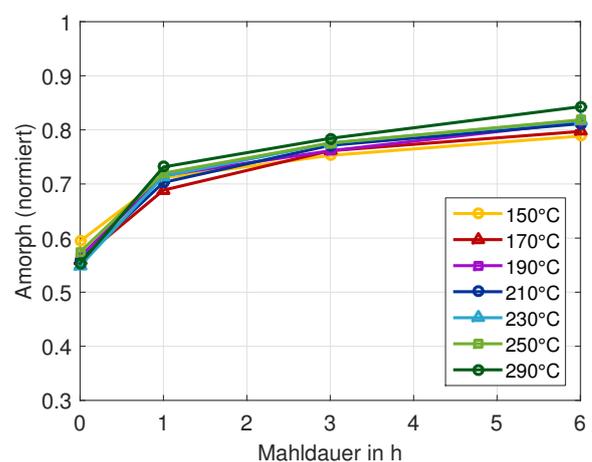
ist. Im Trockenschrank erfolgt keine Durchmischung des Materials und es kann immer nur Chargenweise getrocknet werden. Außerdem erfolgt die Trocknung von außen nach innen (Abb. 4.16), sodass für eine möglichst vollständige und homogene Trocknung sehr lange Trocknungszeiten benötigt werden. Für die Betrachtung der Produktqualität werden die unterschiedlichen, gemessenen Größen der verschiedenen Messverfahren bezüglich der Trocknungstemperaturen und Mahldauer und in Bezug auf die erreichten Druck- und Biegezugfestigkeiten untersucht. Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse der Trocknungsversuche und anschließend die Gesamtübersicht aller Ergebnisse dargestellt.

Amorph

Die hydraulisch aktiven Bestandteile von Celitement sind überwiegend amorpher Natur. Daher ist auch der amorphe Anteil in der Probe ein Indikator für den Anteil des hydraulischen Materials in der Probe. Es ist allerdings zu beachten, dass im amorphen Anteil auch andere Bestandteile enthalten sind, sodass nicht direkt vom amorphen Anteil in der Probe auf die hydraulische Aktivität der Probe geschlossen werden kann. In den Proben der Trocknungsversuche hat sich gezeigt, dass der amorphe Anteil deutlich mit zunehmender Mahldauer zunimmt, wohingegen die Trocknungstemperaturen einen deutlich kleineren Einfluss haben (Abb. 4.18a *Amorph* über der Trocknungstemperatur für unterschiedliche Mahldauern). Dabei steigt *Amorph* bei der Mahlung zunächst stark an. Mit zunehmender Mahldauer wird die Steigung des Anstiegs geringer, sodass sich *Amorph* über der Mahldauer allmählich einem Maximum asymptotisch annähert (Abb. 4.18b *Amorph* über der Mahldauer für die verschiedenen Trocknungstemperaturen). Für die gemahlene Proben kann ebenfalls ein kleiner Anstieg des amorphen Anteils in der Probe mit zunehmender Trocknungstemperatur festgestellt werden. Für die ungemahlene Proben ist jedoch kein Zusammenhang mit der Trocknungstemperatur erkennbar. Die Erhöhung der hydraulisch aktiven Bestandteile mit



(a) *Amorph* über der Trocknungstemperatur



(b) *Amorph* über der Mahldauer

Abb. 4.18: Änderung von *Amorph* mit der Mahldauer und Trocknungstemperatur

Zunahme von *Amorph* kann mit der Betrachtung der Druckfestigkeit über dem amorphen Anteil bestätigt werden. In Abb. 4.19 ist die Druckfestigkeit über *Amorph* für einen Tag und

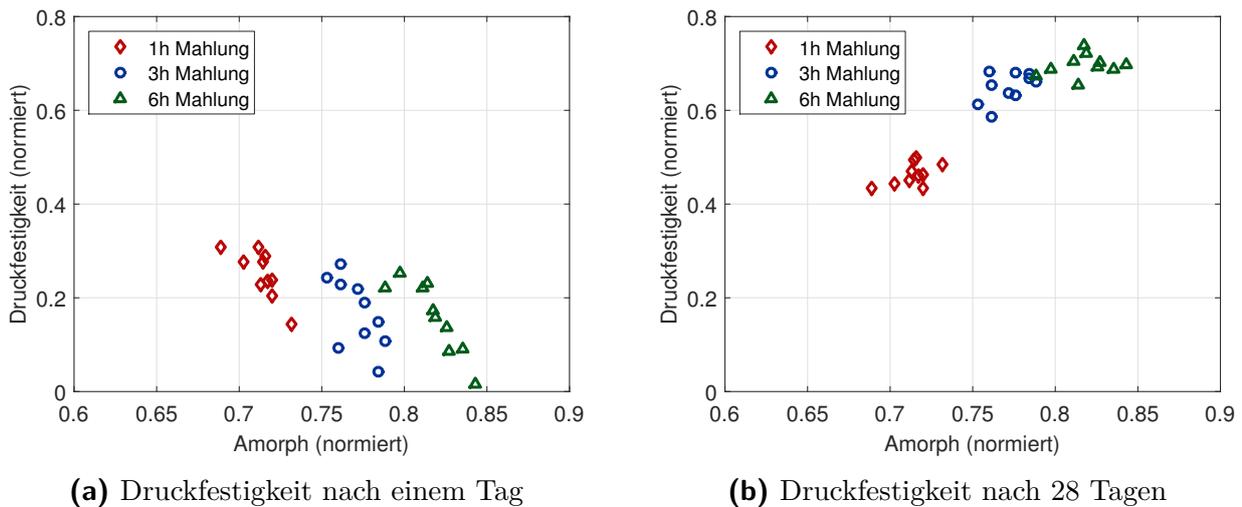


Abb. 4.19: Druckfestigkeit über dem amorphen Anteil in der Probe

für 28 Tage Hydratationszeit dargestellt. Während nach einem Tag Hydratationszeit noch kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar ist, ist bei der Druckfestigkeit nach 28 Tagen Hydratationszeit ein deutlicher Zusammenhang für die Druckfestigkeit und den amorphen Anteil erkennbar. Mit zunehmendem amorphen Anteil steigt die erreichte Druckfestigkeit in den unterschiedlichen Proben. In beiden Diagrammen ist ebenfalls die Gruppierung der Mahldauer mit dem amorphen Anteil und damit die Zunahme von *Amorph* über der Mahldauer erkennbar.

Bei der Betrachtung der unterschiedlichen 250°C-Versuche sind für die unterschiedlichen Versuche kaum Unterschiede zu erkennen (Abb. A.10 *Amorph* über der Mahldauer für die verschiedenen Versuche). Nur vor der Mahlung lassen sich dabei kleine Abweichungen erkennen, wobei die größte Änderung beim Versuch mit der Lagerung des getrockneten Materials vor der Mahlung auftritt.

Alpha und SizeAlpha

Unterschiede für verschiedene Trocknungstemperaturen lassen sich bei der Betrachtung von *Alpha* und *SizeAlpha* erkennen. In Abb. 4.20 sind *Alpha* und *SizeAlpha* jeweils über der Trocknungstemperatur für die verschiedenen Mahldauern dargestellt. Dabei nehmen beide Größen, mit Ausnahme von *Alpha* für die Proben ohne Mahlung, mit zunehmender Trocknungstemperatur ab. Aber auch hier ist der Unterschied zwischen den verschiedenen Mahldauern, verglichen mit dem Unterschied zwischen den Trocknungstemperaturen, deutlich größer. Die Reduktion von *Alpha* und der Größe der *Alpha*-Kristalle sinkt dabei zunächst stark. Mit zunehmender Mahldauer ist der Anstieg jedoch geringer als zu Beginn der Mahlung. Da das enthaltene $\alpha - Ca_2[HSiO_4]OH$ nicht hydraulisch aktiv ist und die Produktqualität verringert, ist es Ziel, *Alpha* zunächst möglichst im Autoklavenprozess gar nicht erst entstehen zu lassen und das im Hydrothermalprozess gebildete *Alpha* in der Mahlung zu zerkleinern und abzubauen. Die Trocknungsversuche haben gezeigt, dass durch die

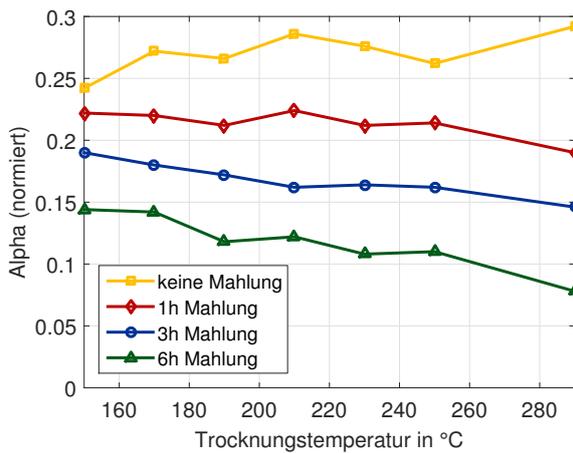
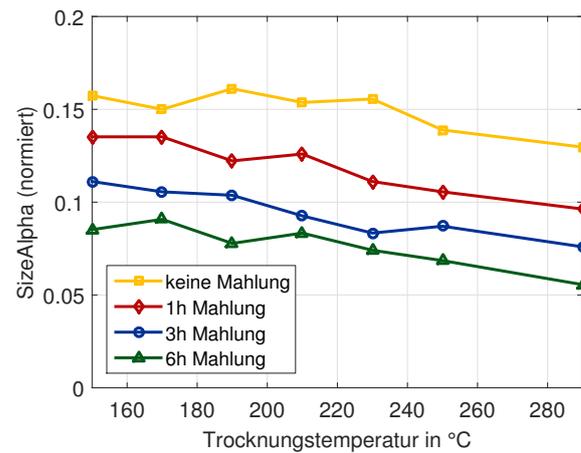
(a) Änderung von *Alpha*(b) Änderung von *SizeAlpha*

Abb. 4.20: Änderung von *Alpha* und *SizeAlpha* mit der Mahldauer und der Trocknungstemperatur

Trocknung, eine bessere Zerstörung und Zerkleinerung des enthaltenen $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$ in der Mahlung erreicht werden kann.

Für die Betrachtung der unterschiedlichen 250°C-Versuche (Abb. A.11 *Alpha* und *SizeAlpha* über der Mahldauer für die verschiedenen Versuche) wird keine signifikante Systematik deutlich. Einzig der Langzeitversuch lässt darauf schließen, dass durch die längere Trocknung sich die *Alpha*-Kristalle einfach zerstören lassen, da hier der Anteil an *Alpha* und ebenfalls *SizeAlpha* mit zunehmender Mahldauer deutlicher sinken. Die anderen Messungen sind nicht konstant in ihrer Änderung.

Quartz und SizeQuartz

Für die Qualitätsparameter *Quartz* und *SizeQuartz* konnte kein Zusammenhang mit den Trocknungstemperaturen festgestellt werden. Abb. 4.21a zeigt den Anteil an *Quartz* und Abb. 4.21b die Kristallitgröße der *Quartz*-Kristalle über der Trocknungstemperatur für die verschiedenen Mahldauern. Für die Variation der Trocknungstemperaturen und der Mahldauer treten kleine Unterschiede für *Quartz* auf. Es lässt sich jedoch kein systematischer Zusammenhang erkennen und auch die Variationen befinden sich mit $\pm 0,02$ *Quartz* (normiert) in einem sehr kleinen Bereich. Die Variation von *SizeQuartz* mit der Trocknungstemperatur und der Mahldauer ist ähnlich, wobei hier die Schwankungen deutlich stärker ausfallen. Dennoch lässt sich kein direkter Zusammenhang mit der Trocknungstemperatur oder der Mahldauer feststellen. Ebenfalls für die unterschiedlichen 250°C-Versuche kann kein systematischer Zusammenhang erkannt werden (Abb. A.12 *Quartz* und *SizeQuartz* über der Mahldauer für die verschiedenen Versuche). Daher werden *Quartz* und *SizeQuartz* nicht in die qualitative Produktbeschreibung integriert.

Phasenanteil CSH und Phasenanteil CHS

Die meisten Messgrößen aus der Thermogravimetrie basieren auf dem Wasser, das in den

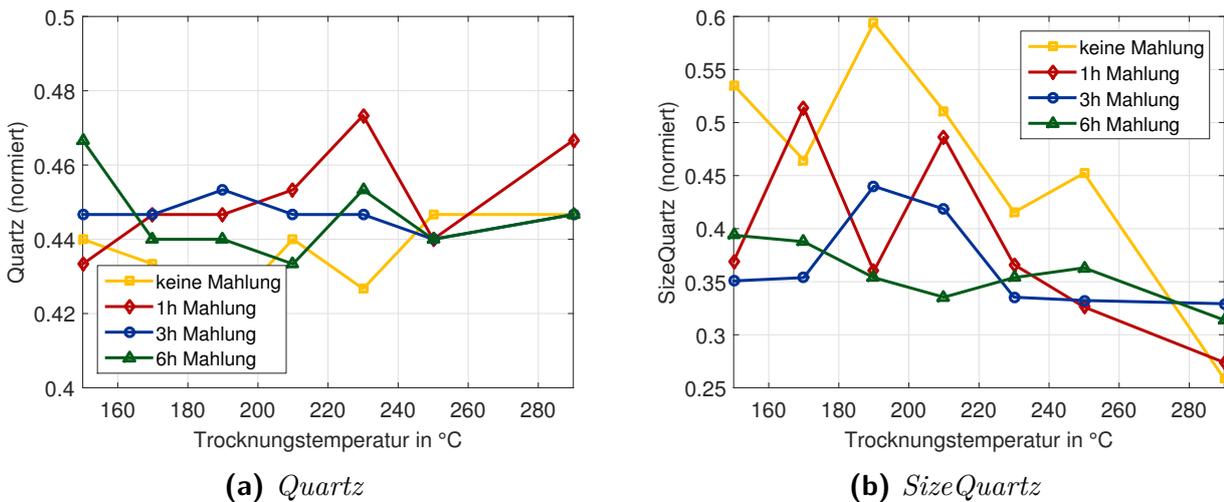


Abb. 4.21: Änderung des Massenanteils und der Kristallitgröße von *Quartz* mit der Mahldauer und der Trocknungstemperatur

Proben enthalten ist und über den Messzeitraum hinweg verdampft wird. Daher haben auch die verschiedenen Trocknungstemperaturen auf die thermogravimetrischen Größen etwas mehr Einfluss als bei den Größen der Röntgenbeugungsdiffraktometrie. Der *Phasenanteil CSH* (Abb. 4.22a) und der *Phasenanteil CHS* (Abb. 4.22b) werden beide über die Thermogravimetrie-Messung bestimmt. Dazu werden die Anteile über den gemesse-

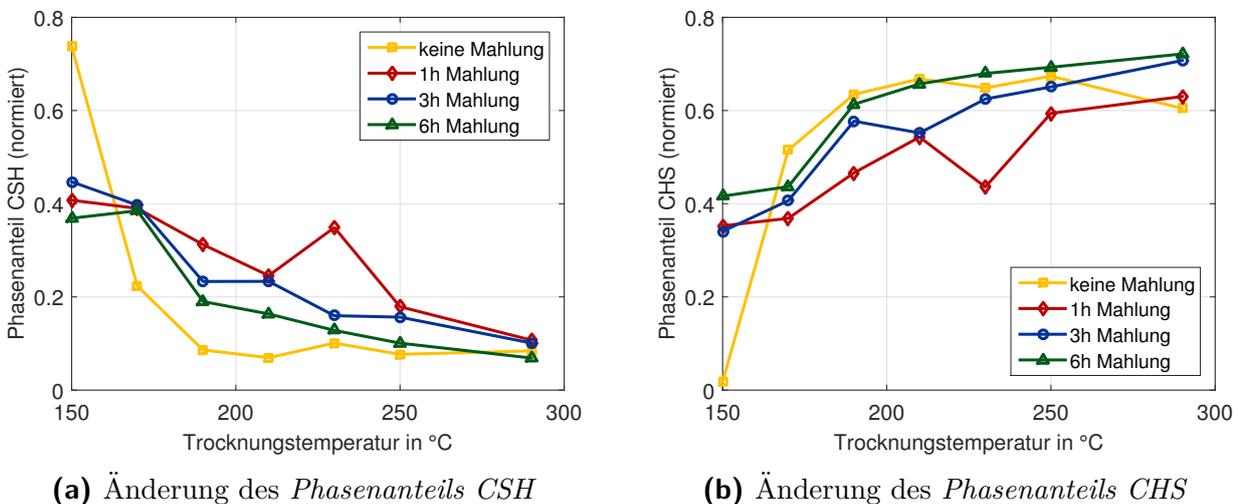


Abb. 4.22: Änderung des *Phasenanteils CSH* und *Phasenanteils CHS* mit der Mahldauer und der Trocknungstemperatur

nen Wassergehalt der CHS- und CSH-Phasen berechnet. Der gegenläufige Verlauf der beiden Phasen ist in den beiden Diagrammen deutlich erkennbar. Dabei nimmt der *Phasenanteil CSH* mit zunehmender Trocknungstemperatur ab und der *Phasenanteil CHS* mit zunehmender Trocknungstemperatur zu. Für die ungemahlene Proben ist die Zu- bzw.- Abnahme zunächst sehr stark, flacht dann aber schnell mit der weiter ansteigende

Trocknungstemperatur ab. Die gemahlene Proben hingegen sind schon für 150°C auf einem niedrigeren bzw. höheren Niveau und die Werte nehmen deutlich weniger stark, dafür über den Verlauf der Trocknungstemperaturen konstanter ab bzw. zu. Der Unterschied zwischen den unterschiedlichen Mahldauern ist für die beiden Größen weniger ausgeprägt, verglichen mit den Größen der Röntgenbeugungsdiffraktometrie. Werden die Proben mit der Trocknungstemperatur von 150°C nicht berücksichtigt, nimmt der *Phasenanteil CSH* vom ungemahlene Zustand gegenüber den Werten mit einer Stunde Mahldauer zu und sinkt dann aber für die weitere Mahldauer wieder etwas ab. Der *Phasenanteil CHS* verhält sich wieder umgekehrt, sodass er zunächst vom ungemahlene Zustand bis zu einer Stunde Mahldauer abnimmt und anschließend für die weitere Mahlung wieder etwas steigt.

Da in den Hydratationsreaktionen aus der CHS-Phase CSH-Phasen gebildet werden, die den maßgeblichen Anteil zur Festigkeit des Mörtels oder Beton beitragen, sind die Größen von besonderem Interesse. Die Trocknungsversuche zeigen, dass durch die Trocknung des Autoklavenproduktes bei höherer Temperatur mehr CSH-Phasen in CHS-Phasen umgewandelt werden. Die Reaktionsmahlung hat zwar den maßgeblichen Anteil an der Aktivierung, jedoch kann über einen geeigneten Trocknungsprozess die Umwandlung und damit die Reaktionsmahlung optimiert werden.

Wassergehalt-CSH-CHS

In Bezug auf die Druckfestigkeit des mit den Proben angesetzten Mörtels lassen sich für fast alle Messgrößen der Thermogravimetrie-Analyse kaum Zusammenhänge feststellen. Das beste Ergebnis zeigt hier der summierte Wassergehalt der CSH- und CHS-Phasen (*Wassergehalt-CSH-CHS*), der im Zusammenhang mit den summierten Phasenanteilen der beiden Phasen steht. Abb. 4.23a zeigt den Zusammenhang zwischen dem *Wassergehalt-CSH-CHS* und der Druckfestigkeit nach einem Tag Hydratation, bei dem noch kein Trend erkennbar ist. Nach 28 Tagen Hydratationszeit (Abb. 4.23b) ist jedoch eine Zunahme der Druckfestigkeit mit zunehmendem *Wassergehalt-CSH-CHS* sichtbar, wobei sich auch hier die unterschiedlichen Mahldauern als Gruppen erkennen lassen. Durch die geringen Unterschiede für den *Wassergehalt-CSH-CHS* zwischen den Proben einer Mahldauer, verglichen mit den anderen Mahldauern, kann bei der Darstellung auf einen Zusammenhang zwischen der Mahldauer und der Festigkeit, nicht jedoch zwangsläufig auf einen Zusammenhang zwischen dem *Wassergehalt-CSH-CHS* und der Festigkeit geschlossen werden.

Druckfestigkeit

Bei der direkten Betrachtung der Druckfestigkeit in Bezug auf die Mahldauer und die Trocknungstemperatur ist der Zusammenhang sehr gut erkennbar (Abb. 4.24). Zunächst lassen sich für die Ein-Tages-Druckfestigkeit bei einer Mahldauer von einer Stunde deutlich höhere Werte, verglichen mit den längeren Mahldauern, erkennen. Außerdem nimmt hier die Druckfestigkeit eindeutig mit zunehmender Trocknungstemperatur ab. Mit der höheren Trocknungstemperatur werden vermutlich mehr Wassermoleküle, die in die Kristallstruktur integriert sind, herausgelöst und verdampft. Dadurch erfolgt die Aktivierung der Hydratationsreaktionen bei der Zugabe von Wasser wahrscheinlich langsamer als bei den Proben mit niedrigeren Trocknungstemperaturen. Ein noch größerer Unterschied tritt zwischen

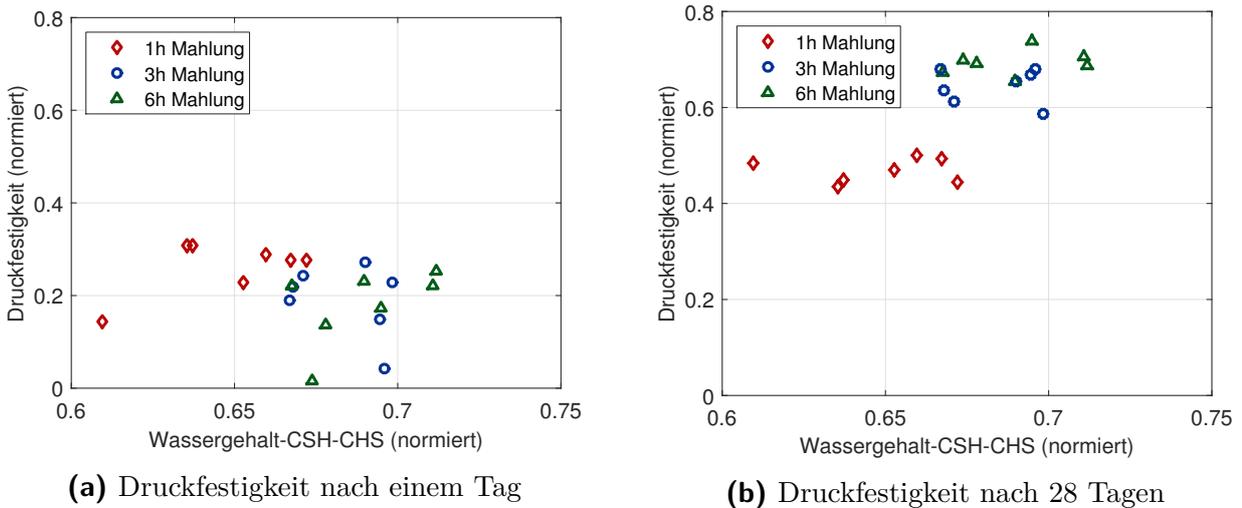


Abb. 4.23: Druckfestigkeit über dem Anteil an *Wassergehalt-CSH-CHS* in der Probe für die unterschiedlichen Hydratationszeiten

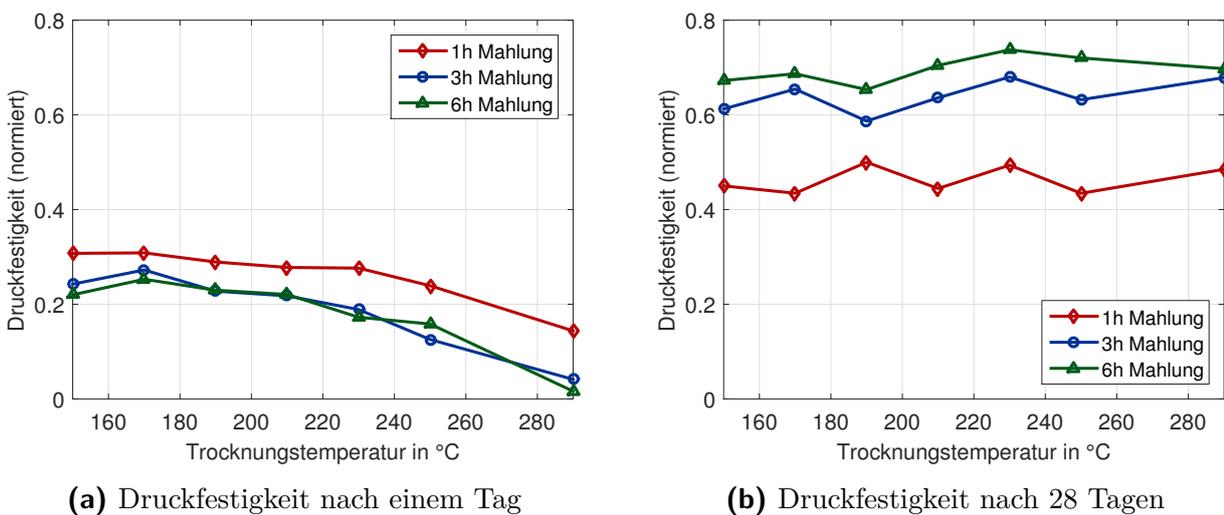


Abb. 4.24: Änderung der *Druckfestigkeit* mit der Mahldauer und der Trocknungstemperatur für unterschiedliche Hydratationszeiten

den unterschiedlichen Mahldauern auf. Im Gegensatz zu einer Zerkleinerungsmahlung kann bei der Reaktionsmahlung auch der Effekt der Agglomeration auftreten, sodass die Partikel während der Mahlung sogar an Größe zu- statt abnehmen können. Bei der Mahlung des Autoklavenproduktes erfolgt zunächst die hydraulische Aktivierung, bei der die CSH-Phasen zu hydraulisch aktiven CHS-Phasen umgewandelt werden (Abb. 4.22). Die Reaktion erfolgt verhältnismäßig schnell. Durch die bereits sehr kleinen Partikel hat das gebildete Celitement zunächst eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit für die Hydratation bei der Zugabe von Wasser. Um die Reaktionsgeschwindigkeit nun auf eine verwertbare Reaktionsgeschwindigkeit zu reduzieren, wird das aktivierte Material weiter gemahlen. Dabei agglomerieren sich die sehr kleinen Partikel zu größeren Verbindungen, die dann eine

kleinere Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratationsreaktionen besitzen. Der Vorgang des Mahlprozesses ist im Celitement-Prozess daher eher umgekehrt zum erwarteten Verlauf. In Abb. 4.24b wird der umgekehrten Ablauf verdeutlicht. Mit zunehmender Hydratationszeit dreht sich der Verlauf, sodass nach 28 Tagen Hydratationszeit die Druckfestigkeit deutlich mit zunehmender Mahldauer zunimmt. Zunächst nimmt die Druckfestigkeit bei steigender Mahldauer stark zu und nähert sich dann mit weiterer Erhöhung der Mahldauer asymptotisch einer Enddruckfestigkeit an. Erklären lässt sich das mit den weiteren Reaktionen. Die Aktivierung des Autoklavenproduktes erfolgt zunächst sehr schnell, ist aber nicht abgeschlossen. Bei der weiteren Mahlung entstehen fortlaufend hydraulisch aktive Phasen, bei gleichzeitiger Bildung von größeren Partikeln über die Agglomeration. Dadurch wird eine Senkung der anfänglichen Reaktionsgeschwindigkeit bei gleichzeitiger Erhöhung der erreichbaren Endfestigkeit erreicht. Die unterschiedlichen Trocknungstemperaturen spielen dabei für die Endfestigkeit jedoch keine erkennbare Rolle mehr.

NIR-Spektren und Kalibriermodelle

Abb. 4.25 zeigt die Spektren aller Proben der Trocknungsversuche mit unterschiedlicher Farbgebung für die verschiedenen Mahldauern.

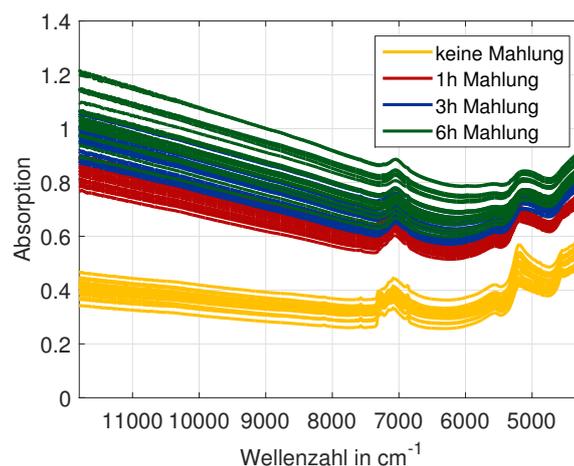


Abb. 4.25: NIR-Spektren aller Proben der Trocknungsversuche

Deutlich erkennbar ist der Unterschied zwischen den Spektren der ungemahlten und der gemahlten Proben. Mit zunehmender Mahlung werden die beiden signifikanten Peaks bei etwa 5000 cm^{-1} und 7000 cm^{-1} abgeschwächt, und der Verlauf der Spektren wird mit zunehmender Mahldauer flacher. Für die verschiedenen Parameter wird mit Hilfe des in Kapitel 2 und 3 beschriebenen Algorithmus zur Berechnung der Kalibriermodelle und den gemessenen NIR-Spektren untersucht, für welche Parameter mit dem Datensatz der Trocknungsversuche ein geeignetes Kalibriermodell berechnet werden kann.

In Abb. 4.26 sind das Kalibriermodell und die Ergebnisse der Anwendung des Kalibriermodells auf den Gesamtdatensatz für den amorphen Anteil in der Probe dargestellt. Hierzu werden die Spektren jeweils in vier gleich große Teile geteilt und die unterschiedlichen Kombinationen der spektralen Bereiche, die unterschiedlichen Datenvorverarbeitungen und

die unterschiedlichen Modellordnungen berechnet. Anschließend erfolgt die Auswahl der optimalen Kombination aus den verschiedenen Variationen.

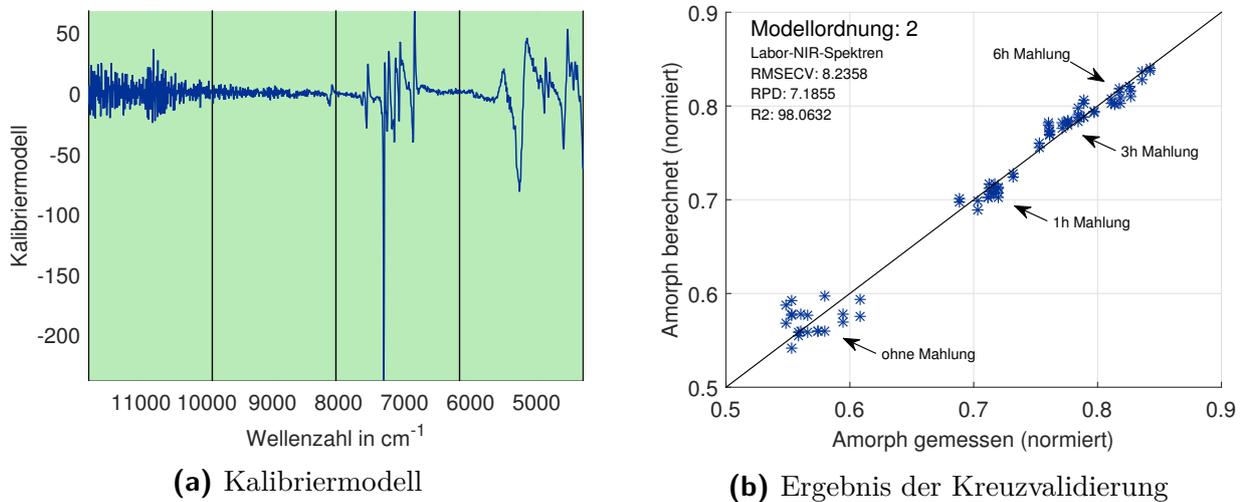


Abb. 4.26: Ergebnis der Auswahl des optimalen Kalibriermodells über die Kreuzvalidierung für den amorphen Anteil in der Probe

Für die Größe *Amorph* wird ein sehr gutes Ergebnis für die Berechnung und Anwendung des Kalibriermodells auf den Gesamtdatensatz erreicht (Abb. 4.26b). Das beste Kalibriermodell wird über die Auswahl des gesamten Spektrums (Abb. 4.26a) und der zweiten Ableitung mit Glättung über den Savitzky-Golay-Filter mit einem Polynom dritten Grades und einer Intervallbreite von 13 sowie der Zeilenzentrierung als optionale Datenvorverarbeitungsmethoden erreicht. Dabei wird mit einer Modellordnung von zwei ein Bestimmtheitsmaß von 97,4% für die Kreuzvalidierung und ein Bestimmtheitsmaß von über 98% für die Betrachtung des gesamten Datensatzes erreicht. Allerdings sind die Messwerte gleichzeitig auch ein gutes Beispiel für einen unausgebalancierten Kalibrierbereich. Die unterschiedlichen Mahlstadien lassen sich in Abb. 4.26b sehr gut unterscheiden, denn zwischen den Mahlstadien liegen teilweise große Bereiche ohne Kalibrierdaten. Außerdem zeigt Abb. 4.26a, dass es immer wichtig ist, das mit dem Programm berechnete Kalibriermodell zu betrachten und auf seine Plausibilität zu überprüfen. Ausgewählt werden alle vier Bereiche, wohingegen der erste und zweite Bereich des Kalibriermodells vermutlich nur Rauschen, verstärkt durch die Auswahl der zweiten Ableitung, abbildet und somit mehr zum Auswendiglernen des Kalibrierdatensatzes führt. Besser ist es, wenn solche verrauschten Bereiche nicht im Kalibriermodell integriert sind. Um dem Nutzer der Benutzeroberfläche die Möglichkeit zu geben, bei einer solchen Auswahl die Einteilung der spektralen Bereiche gegebenenfalls anpassen zu können, wird immer das ausgewählte Kalibriermodell mit den dazu verwendeten Bereichen als Diagramm nach der Berechnung angezeigt. So kann der Benutzer im Anschluss entscheiden, ob er das berechnete Modell in der ausgewählten Art und Weise anwenden möchte oder ob eventuell das Kalibriermodell erneut mit Angabe neuer Randbedingungen berechnet werden soll. Das ausgewählte Kalibriermodell muss später in der praktischen Anwendung natürlich immer vor dem Einsatz mit unbekanntem Daten validiert werden.

Abb. 4.27a zeigt das ausgewählte Kalibriermodell für die Berechnung von *Alpha* aus den NIR-Spektren mit den Proben der Trocknungsversuche als Kalibrierdaten. Ausgewählt wurde der vierte spektrale Bereich bei einer Einteilung in vier gleich große spektrale Bereiche, eine Modellordnung von drei und die zweite Ableitung mit einer Savitzky-Golay-Glättung 3.Grades und Intervall von 13 sowie die Zentrierung der Einzelspektren und die Anwendung der multiplikativen Streukorrektur als Datenvorverarbeitung. Beim Vergleich der berechneten Werte mit den gemessenen Werten (Abb. 4.27b) und der Berechnung der Gütemaße wird damit ein Bestimmtheitsmaß von 95,2% erreicht. Ähnlich ist das Ergebnis

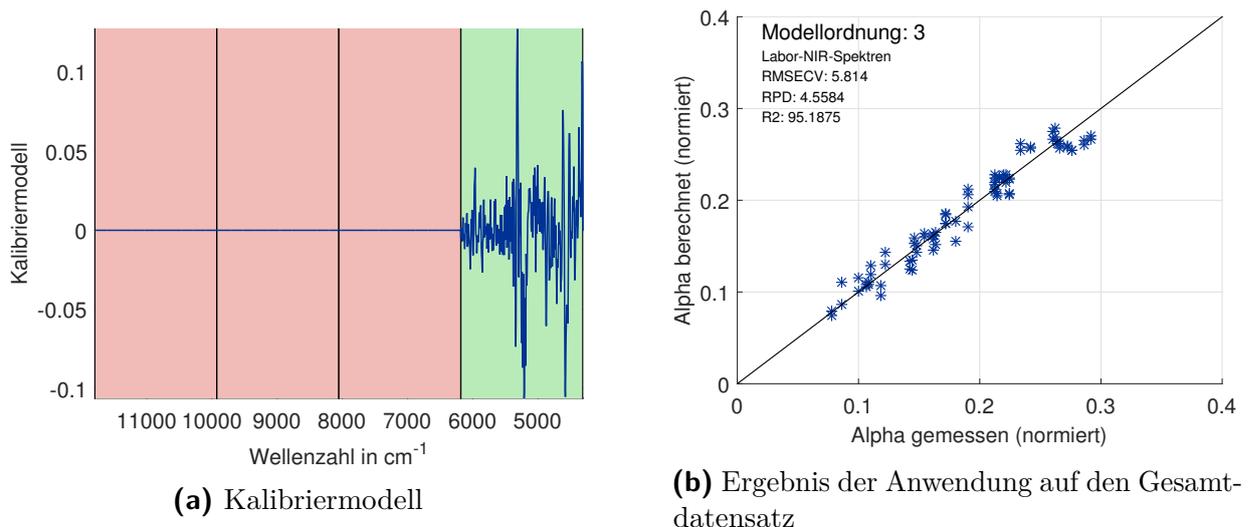
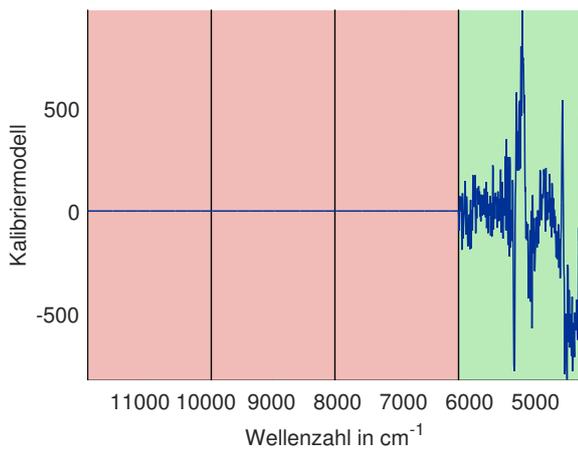


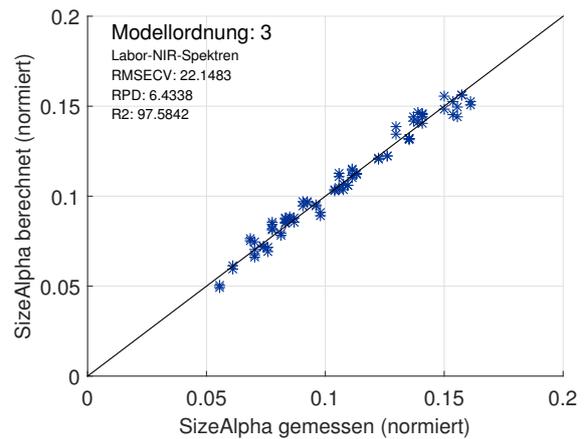
Abb. 4.27: Ergebnis der Auswahl des optimalen Kalibriermodells über die Kreuzvalidierung für den Anteil an *Alpha* in der Probe

für *SizeAlpha*. Auch hier werden nur der vierte spektrale Bereich und eine Modellordnung von drei ausgewählt (Abb. 4.28a). Die verwendete optionale Datenvorverarbeitung ist dabei die erste Ableitung und die multiplikative Streukorrektur. Abb. 4.28b zeigt das Ergebnis der Anwendung des Kalibriermodells auf die NIR-Spektren. Dargestellt sind die berechneten Werte für *SizeAlpha* über den gemessenen Werten, wobei hierbei ein Bestimmtheitsmaß von 97,6% erreicht wird.

Obwohl in den Trocknungsversuchen die Variation der Messwerte für *Calcite* nur in einem sehr kleinen Bereich gemessen werden konnten, kann bei der Berechnung und Anwendung des Kalibriermodells ein gutes Ergebnis erreicht werden. In Abb. 4.29a ist das Kalibriermodell über den Wellenzahlen dargestellt. Ausgewählt wird bei einer Einteilung der Spektren in vier gleich große Bereiche der zweite und dritte spektrale Bereich. Außerdem wird eine Modellordnung von drei und die erste Ableitung mit zusätzlicher Glättung mit dem Moving-Average-Filter und die multiplikativen Streukorrektur als Datenvorverarbeitung verwendet. Beim Vergleich der berechneten über den gemessenen Werten von *Calcite* (Abb. 4.29b) wird ein Bestimmtheitsmaß von 97,6% erreicht. Dabei sind außerdem wieder teilweise, wie bei *Amorph*, die unterschiedlichen Mahlgrade erkennbar. Die ungemahlten Proben und die Proben mit nur einer Stunde Mahldauer lassen sich nicht unterscheiden. Die Proben mit drei Stunden und sechs Stunden Mahldauer könne hier jedoch durch den anderen

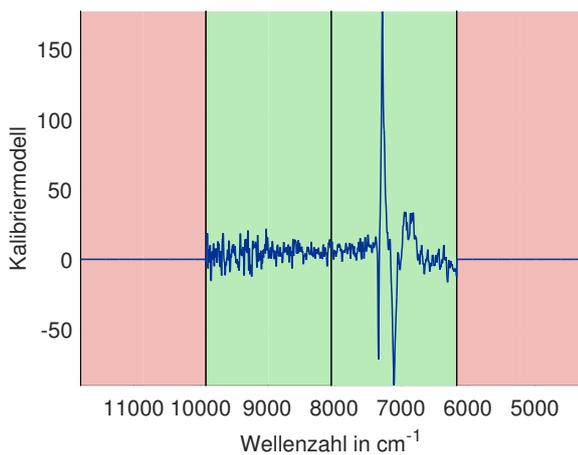


(a) Kalibriermodell

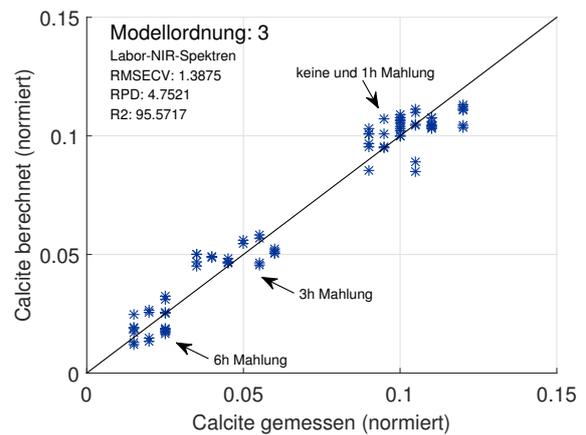


(b) Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz

Abb. 4.28: Ergebnis der Auswahl des optimalen Kalibriermodells über die Kreuzvalidierung für den Anteil an *SizeAlpha* in der Probe



(a) Kalibriermodell



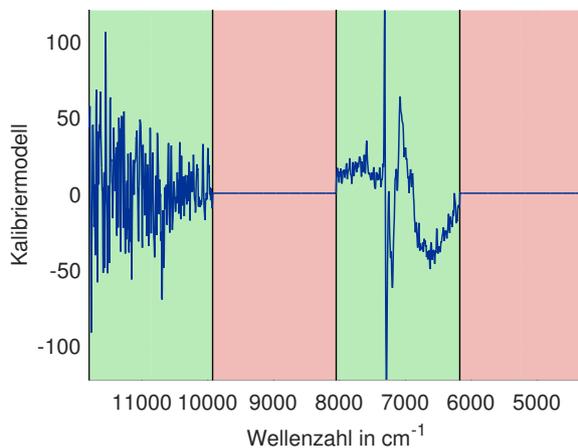
(b) Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz

Abb. 4.29: Ergebnis der Auswahl des optimalen Kalibriermodells über die Kreuzvalidierung für den Anteil an *Calcite* in der Probe

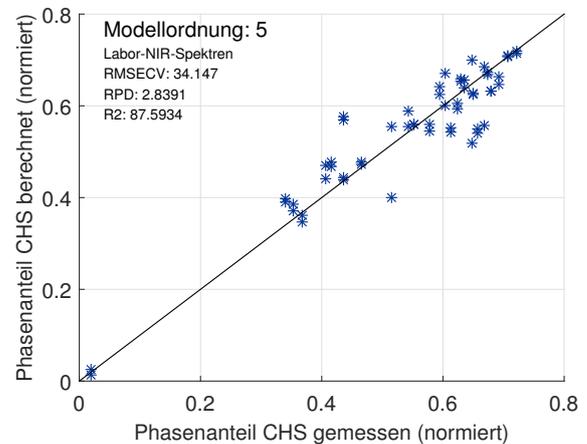
Wertebereich als kleine Gruppierungen unterschieden werden. Hier sind die Gruppierungen jedoch umgekehrt zu *Amorph*. Bei hohem Anteil an *Calcite* liegen die ungemahlene und wenig gemahlene Proben und bei einem niedrigen Anteil an *Calcite* liegen die lange gemahlene Proben. Das liegt daran, dass *Amorph* mit zunehmender Mahldauer zunimmt und *Calcite* hingegen während der Reaktionsmahlung reduziert wird.

Neben den Messgrößen der Röntgenbeugungsdiffraktometrie wurden die Kalibriermodelle auch für die Messgrößen aus den Thermogravimetrieanalysen berechnet. In Abb. 4.30a ist das Kalibriermodell für den *Phasenanteil CHS* über den Wellenzahlen dargestellt. Ausgewählt werden der erste und dritte Wellenzahlbereich bei einer Einteilung in vier gleich große

Bereiche und die maximal eingestellte Modellordnung von fünf. Die verwendete optionale Datenvorverarbeitung ist dabei nur die multiplikative Streukorrektur. Abb. 4.30b zeigt das Ergebnis der Anwendung des Kalibriermodells zur Berechnung des *Phasenanteil CHS* aus den NIR-Spektren über den gemessenen Werten. Es wird mit 87,6%, verglichen mit den



(a) Kalibriermodell

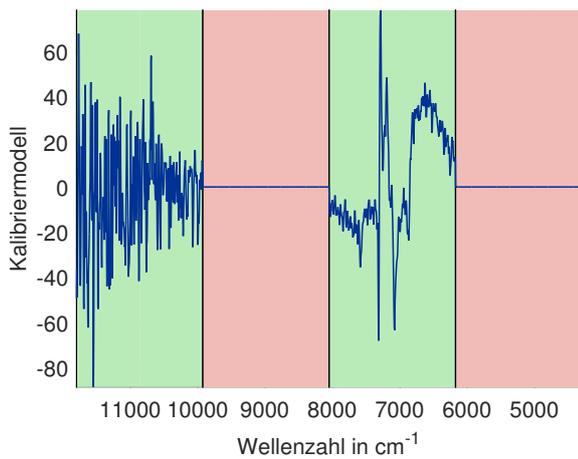


(b) Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz

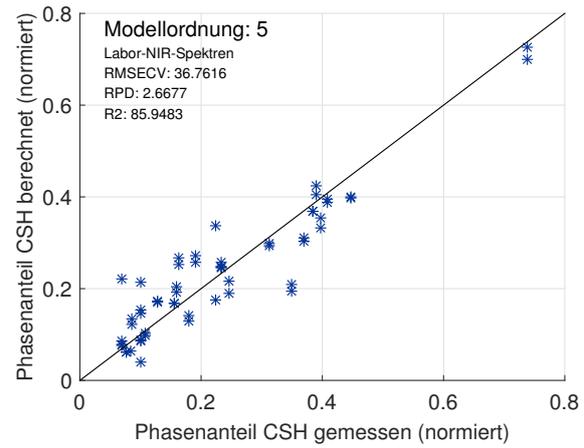
Abb. 4.30: Ergebnis der Auswahl des optimalen Kalibriermodells über die Kreuzvalidierung für den Anteil an *Phasenanteil CHS* in der Probe

Berechnungen der Qualitätsmerkmale der Röntgenbeugungsdiffraktometrie, ein deutlich schlechteres Ergebnis erreicht. Gleichzeitig wurde eine deutlich höhere Modellordnung gewählt. Ähnlich fällt das Ergebnis für den *Phasenanteil CSH* aus. Abb. 4.31a zeigt das ausgewählte Kalibriermodell über den Wellenzahlen. Auch hier werden der erste und der dritte Wellenzahlbereich sowie eine Modellordnung von fünf und die multiplikative Streukorrektur als Datenvorverarbeitung ausgewählt. In Abb. 4.31b ist das Ergebnis der Anwendung des Kalibriermodells auf den Gesamtdatensatz über den gemessenen Werten dargestellt. Auch hier treten deutliche Abweichungen auf und es wird trotz der hohen ausgewählten Modellordnung nur ein Bestimmtheitsmaß von 85,9% erreicht.

Neben den aus dem gemessenen Wassergehalt berechneten Phasenanteilen der CHS- und CSH-Phasen wurde auch der summierte Wassergehalt dieser beiden Phasen betrachtet. In Abb. 4.32a ist das Kalibriermodell für den *Gesamtwassergehalt-CSH-CHS* über den Wellenzahlen dargestellt. Verwendet wurden dabei der vierte spektrale Bereich sowie eine Modellordnung von vier und die zweite Ableitung mit zusätzlicher Zeilenzentrierung als Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden. Abb. 4.32b zeigt das Ergebnis der Anwendung mit den aus den NIR-Spektren und dem Kalibriermodell berechneten über den in der Thermogravimetrieanalyse gemessenen Werten. Für den *Gesamtwassergehalt-CSH-CHS* wird ein deutlich besseres Ergebnis als für die berechneten Phasenanteile erreicht. Insgesamt wird bei der Auswahl einer kleineren Modellordnung, verglichen mit den einzelnen aus dem jeweiligen Wassergehalt berechneten Phasenanteilen, ein Bestimmtheitsmaß von 97,5% erreicht.

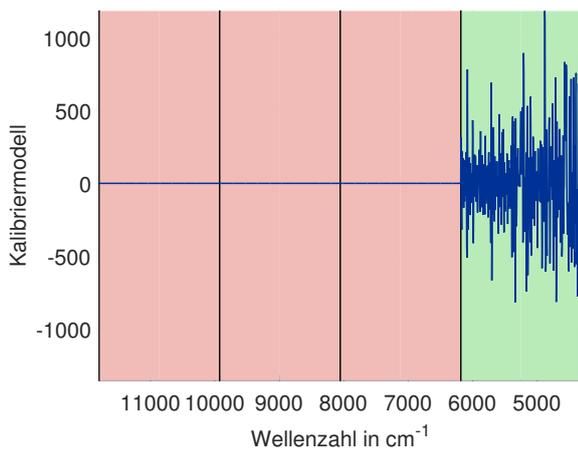


(a) Kalibriermodell

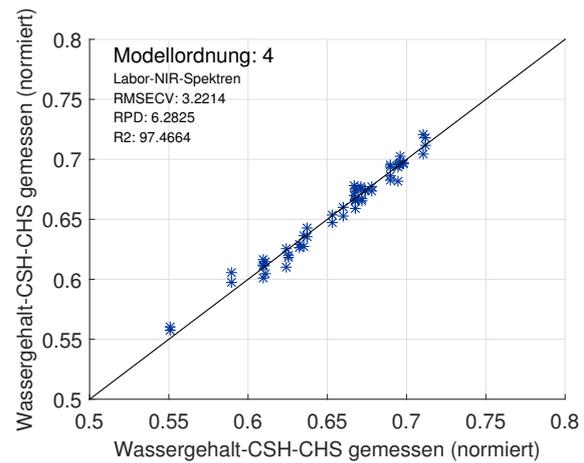


(b) Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz

Abb. 4.31: Ergebnis der Auswahl des optimalen Kalibriermodells über die Kreuzvalidierung für den Anteil an *Phasenanteil CSH* in der Probe



(a) Kalibriermodell



(b) Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz

Abb. 4.32: Ergebnis der Auswahl des optimalen Kalibriermodells über die Kreuzvalidierung für den Anteil an *Wassergehalt-CSH-CHS* in der Probe

In Abb. 4.33a ist das Kalibriermodell für den *Gesamtwassergehalt* dargestellt. Für den *Gesamtwassergehalt* in der Probe wird mit einem Bestimmtheitsmaß von 95,1% für die Kreuzvalidierung bzw. von etwas über 97% für die Betrachtung des gesamten Datensatzes ein ähnlich gutes Ergebnis erreicht (Abb. 4.33b), allerdings mit einer niedrigeren Modellordnung von drei. Ausgewählt wird dabei der letzte spektrale Bereich mit den kleinen Wellenzahlen und die erste Ableitung, eine Glättung mit dem Savitzky-Golay-Filter mit einem Polynom 4. Grades und Intervall von 13 und die multiplikative Streukorrektur als Datenvorverarbeitung.

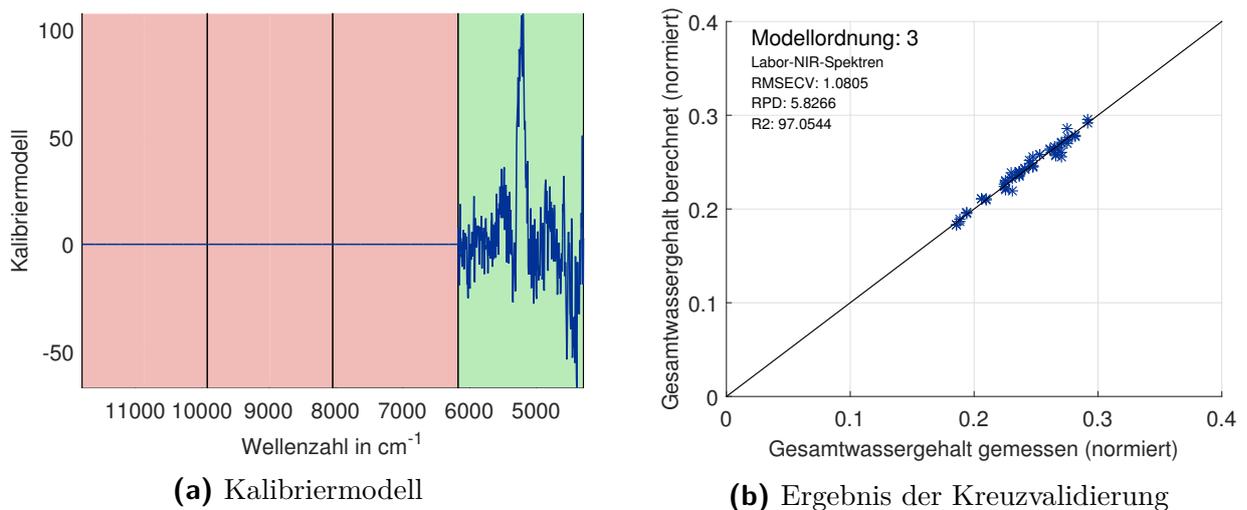


Abb. 4.33: Ergebnis der Auswahl des optimalen Kalibriermodells über die Kreuzvalidierung für den *Gesamtwassergehalt* in der Probe

4.2.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Trocknungsversuche

Der inhomogene Verlauf der Trocknung des Zwischenproduktes aus dem Autoklaven im Trockenschrank, ist in den Temperaturverläufen, die während des Trocknungsvorganges aufgezeichnet wurden, deutlich hervorgegangen. Die Trocknung erfolgt dabei von außen nach innen, sodass teilweise sehr lange Trocknungszeiten benötigt werden, um eine möglichst vollständige und homogene Trocknung zu erreichen. Für niedrige Trocknungstemperaturen war die Trocknungsdauer zudem noch deutlich höher. In einer industriellen Anlage zur Herstellung von Celitement muss daher unbedingt für eine gute Durchmischung des Materials während des Trocknungsvorganges gesorgt werden. Dadurch kann die Temperaturbelastung in dem schon getrockneten Teil des Materials reduziert und damit auch die Zerstörung des Materials durch eine zu intensive Trocknung, die bei sehr hoher Temperaturbeanspruchung ($>290^{\circ}\text{C}$) auftreten kann, verhindert werden. Im 250°C -Langzeitversuch haben sich keine großen Veränderungen am Material gezeigt. Auch für die unterschiedlichen Versuche bei 250°C mit Lagerung der unterschiedlichen Zwischenprodukte an der Luft, sind keine großen Unterschiede zu den verschlossenen Proben aufgetreten.

Insgesamt zeigten in den Trocknungsversuchen überwiegend Proben mit niedrigeren Trocknungstemperaturen einen zeitlich schnelleren Anstieg der Druckfestigkeit bei der Hydratation, als die bei höheren Temperaturen getrockneten Proben. Für die Enddruckfestigkeit war jedoch vor allem die Mahldauer ausschlaggebend. Mit zunehmender Mahldauer wurde eine höhere Endfestigkeit erreicht, reduzierte allerdings gleichzeitig auch die Anfangsdruckfestigkeit nach einem Tag Hydratationszeit, verursacht durch den umgekehrten Verlauf des Mahlprozesses in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung.

Für die meisten Parameter der Röntgenbeugungsanalyse konnte ein deutlicher Zusammenhang zur Mahldauer beobachtet werden. Ein signifikanter Zusammenhang zur Trocknungstemperatur konnte für die Parameter der Röntgenbeugungsanalyse nicht

festgestellt werden. In Tab. 4.7 sind die Ergebnisse für die Qualitätsmerkmale der Röntgenbeugungsdiffraktometrie zusammenfassend dargestellt. Für die gemahlene Pro-

Tab. 4.7: Übersicht der Zusammenhänge zwischen der Trocknungstemperatur, der Mahldauer und den Parametern aus der Röntgenbeugungsanalyse

Hilfsgröße (Röntgenbeugung)	Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur	Abhängigkeit von der Mahldauer
<i>Amorph</i>	Mahlung ↗	↑
<i>Alpha</i>	keine Mahlung ↗ Mahlung ↘	↓
<i>SizeAlpha</i>	↘	↓
<i>Quartz</i>	-	-
<i>SizeQuartz</i>	-	-
<i>Calcite</i>	-	0-1h Mahlung ↗ 3-6h Mahlung ↓

↗ = leicht steigend, ↘ = leicht fallend, ↑ = steigend, ↓ = fallend

ben konnte für *Amorph* ein leichter Anstieg mit der Trocknungstemperatur und ein sehr deutlicher Anstieg mit der Mahldauer beobachtet werden. *Alpha* und *SizeAlpha* sinken mit zunehmender Mahlung, während sie mit der steigender Trocknungstemperatur wenig abnehmen bzw. ohne Mahlung *Alpha* sogar etwas zunahm. Für *Quartz* und *SizeQuartz* konnten keine Zusammenhänge festgestellt werden, und für *Calcite* steigt zunächst der Anteil leicht und sinkt schließlich stark mit zunehmender Mahldauer ab. Der leichte Anstieg ist nicht unbedingt erklärbar und könnte, da es nur sehr kleine Unterschiede sind, auch durch Messfehler verursacht worden sein.

Bei der Betrachtung des Zusammenhangs zwischen den Festigkeiten und den Parametern der Röntgenbeugungsanalyse, konnten Korrelationen für *Amorph*, *Alpha*, *SizeAlpha* und *Calcite* festgestellt werden (Tab. 4.8). Dabei ist für alle Qualitätsmerkmale zunächst nach einem bzw. zwei Tagen Hydratationszeit jeweils noch kein eindeutiger Zusammenhang erkennbar. Nach 7 bzw. 28 Tagen kann jedoch für steigenden Anteil *Amorph* eine eindeutige Zunahme und für steigenden Anteil an *Alpha* (bzw. der Kristallitgröße *SizeAlpha*) und *Calcite* eine Abnahme der Festigkeiten festgestellt werden. Für den Anteil an *Quartz* in der Probe und die durchschnittliche Kristallgröße der *Quartz*-Kristalle (*SizeQuartz*) konnte ebenfalls kein Zusammenhang mit den Festigkeitswerten beobachtet werden.

Die Zusammenhänge zwischen der Trocknungstemperatur, der Mahldauer und den Parametern aus der Thermogravimetrie-Analyse (Tab. 4.9) sind schwächer, als die der Parameter aus der Röntgenbeugungsanalyse. Deutlicher kann hier außerdem ein Zusammenhang mit der Trocknungstemperatur für den *Phasenanteil CSH* mit sinkendem Anteil bei zunehmenden Trocknungstemperaturen und gegenläufig für den *Phasenanteil CHS* mit steigendem Anteil bei zunehmender Trocknungstemperatur beobachtet werden. Insgesamt ist für den

Tab. 4.8: Übersicht der Zusammenhänge zwischen den Festigkeiten und den Parametern aus der Röntgenbeugungsanalyse

Hilfsgröße (Röntgenbeugung)	Korrelation mit der Druckfestigkeit	Korrelation mit der Biegezugfestigkeit
<i>Amorph</i>	1- 2 Tage -	1- 2 Tage -
	7-28 Tage ↑	7-28 Tage ↑
<i>Alpha</i>	1- 2 Tage -	1- 2 Tage -
	7-28 Tage ↓	7-28 Tage ↓
<i>SizeAlpha</i>	1- 2 Tage -	1- 2 Tage -
	7-28 Tage ↘	7-28 Tage ↘
<i>Quartz</i>	-	-
<i>SizeQuartz</i>	-	-
<i>Calcite</i>	1- 2 Tage -	1- 2 Tage -
	7-28 Tage ↘	7-28 Tage ↘

↗ = leicht steigend, ↘ = leicht fallend, ↑ = steigend, ↓ = fallend

Tab. 4.9: Übersicht der Zusammenhänge zwischen der Trocknungstemperatur, der Mahldauer und den Parametern aus der Thermogravimetrie-Analyse

Hilfsgröße (Röntgenbeugung)	Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur	Abhängigkeit von der Mahldauer
<i>Wassergehalt-CSH-CHS</i>	-	↑
<i>Phasenanteil CSH</i>	↓	Tendenz ↗
<i>Phasenanteil CHS</i>	↑	Tendenz ↗
<i>Gesamtwassergehalt</i>	↓	Tendenz ↘

↗ = leicht steigend, ↘ = leicht fallend, ↑ = steigend, ↓ = fallend

summierten *Wassergehalt-CSH-CHS* kein Zusammenhang mit der Trocknungstemperatur, aber mit steigendem Anteil bei zunehmender Mahldauer erkennbar. Der Gesamtwassergehalt der Probe sinkt mit zunehmender Trocknungstemperatur, da bei der Trocknung den Proben bei höheren Temperaturen auch mehr Feuchte entnommen werden kann.

Auch bei der Betrachtung der Zusammenhänge der Parameter aus der Thermogravimetrie-Analyse mit der Druck- und der Biegezugfestigkeit (Tab. 4.10) sind die auftretenden Abhängigkeiten gegenüber den Hilfsgrößen aus der Röntgenbeugungsanalyse deutlich schwächer. Oft kann hier nur gezeigt werden, dass die entsprechenden Größen mit der Trocknungstemperatur oder der Mahldauer tendenziell sinken oder steigen, häufig lässt sich jedoch kein direkter Zusammenhang erkennen. Außerdem ist bei der Druckfestigkeit

Tab. 4.10: Übersicht der Zusammenhänge zwischen den Festigkeiten und den Parametern aus der Thermogravimetrie-Analyse

Hilfsgröße (Thermogravimetrie)	Korrelation mit der Druckfestigkeit	Korrelation mit der Biegezugfestigkeit
<i>Wassergehalt-CSH-CHS</i>	1- 2 Tage - 7-28 Tage ↑	-
<i>Phasenanteil CSH</i>	1- 2 Tage ↗ 7-28 Tage -	-
<i>Phasenanteil CHS</i>	1- 2 Tage ↘ 7-28 Tage ↗	1- 2 Tage ↘ 7-28 Tage ↗
<i>Gesamtwassergehalt</i>	1- 2 Tage ↑ 7-28 Tage -	1- 2 Tage ↗ 7-28 Tage ↘

↗ = leicht steigend, ↘ = leicht fallend, ↑ = steigend, ↓ = fallend

unbedingt zu beachten, dass hier auch Abweichungen durch Unterschiede beim Anmischen des Mörtels entstehen können (lässt sich beispielsweise auch in Abb. 3.4 erkennen).

Die Berechnung der Kalibriermodelle aus den NIR-Spektren der Proben der Trocknungsversuche für die verschiedenen Parameter hat gezeigt, dass für alle Parameter aus der Röntgenbeugungsanalyse, außer für *Quartz* und *SizeQuarz*, Kalibriermodelle mit einem Bestimmtheitsmaß von mindestens 95%, bezogen auf den Gesamtdatensatz, berechnet werden konnten. In Tab. 4.11 sind die Ergebnisse noch einmal zusammenfassend dargestellt. Neben

Tab. 4.11: Übersicht der Ergebnisse für den Gesamtdatensatz der berechneten und ausgewählten Kalibriermodelle für die Parameter aus der Röntgenbeugungsanalyse

Hilfsgröße (Röntgenbeugung)	Ord.	Bestimmtheitsmaß	Bereich	Maximale Abweichung	
<i>Amorph</i>	2	98,1%	0,55 - 0,84	$\approx \pm 0,04$	<i>Amorph</i> (normiert)
<i>Alpha</i>	3	95,2%	0,08 - 0,29	$\approx \pm 0,03$	<i>Alpha</i> (normiert)
<i>SizeAlpha</i>	3	97,6%	0,06 - 0,16	$\approx \pm 0,01$	<i>SizeAlpha</i> (normiert)
<i>Calcite</i>	3	95,6%	0,02 - 0,12	$\approx \pm 0,02$	<i>Calcite</i> (normiert)
<i>Quartz</i>	5	80,2%	0,42 - 0,49	$\approx \pm 0,02$	<i>Quartz</i> (normiert)
<i>SizeQuartz</i>	4	86,3%	0,26 - 0,59	$\approx \pm 0,07$	<i>SizeQuartz</i> (normiert)

den jeweils erreichten Bestimmtheitsmaßen sind hier auch die ausgewählte Modellordnung, der Bereich in denen das jeweilige Qualitätsmerkmal gemessen wurde sowie die auftretende maximale Abweichung bei der Anwendung des Kalibriermodells dargestellt. Das beste Ergebnis wurde für *Amorph* mit kleiner Modellordnung, einer sehr kleinen Abweichung bei

einem großen Messbereich und einem Bestimmtheitsmaß von 98,1% erreicht. Aber auch für *Alpha*, *SizeAlpha* und *Calcite* konnten gute Ergebnisse erreicht werden, wobei hier teilweise durch die etwas kleineren Messbereiche, die Abweichungen stärker ins Gewicht fallen.

Tab. 4.12 zeigt im Überblick die Ergebnisse für die Berechnung ausgewählter Kalibriermodelle für die Parameter aus der Thermogravimetrie-Analyse. Für die Parameter der

Tab. 4.12: Übersicht der Ergebnisse für den Gesamtdatensatz der berechneten und ausgewählten Kalibriermodelle für die Parameter aus der Thermogravimetrie-Analyse

Hilfsgröße (TG)	Ord.	Bestimmt- heitsmaß	Bereich	Max. Abw.	
<i>Wassergeh.-CSH-CHS</i>	4	97,5%	0,55 - 0,71	$\approx \pm 0,02$	<i>Wassergeh.-CSH-CHS</i> (norm.)
<i>Phasenanteil CSH</i>	5	85,9%	0,07 - 0,74	$\approx \pm 0,15$	<i>Phasenanteil CSH</i> (norm.)
<i>Phasenanteil CHS</i>	5	87,6%	0,02 - 0,72	$\approx \pm 0,14$	<i>Phasenanteil CHS</i> (norm.)
<i>Gesamtwassergehalt</i>	3	97,1%	0,19 - 0,29	$\approx \pm 0,02$	<i>Gesamtwassergehalt</i> (norm.)

Thermogravimetrie-Analyse ist die Berechnung der Kalibriermodelle insgesamt schlechter ausgefallen. Das Ergebnis ist bei der Anwendung des Kalibriermodells auf den Gesamtdatensatz für den *Gesamtwassergehalt* mit einem Bestimmtheitsmaß von über 97% und einer Modellordnung von drei, das beste Ergebnis. Für die Phasenanteile der CHS- und CSH-Phasen wurde in der Berechnung des Kalibriermodells und der Kreuzvalidierung immerhin ein Bestimmtheitsmaß von mehr als 85% erreicht, jedoch mit einer höheren Modellordnung. Ob die berechneten Kalibriermodelle auch auf neue Datensätze übertragbar sind, ist noch zu überprüfen.

Die Betrachtung der Parameter der Röntgenbeugungsanalyse und der Festigkeiten der 250°C-Versuche mit unterschiedlicher Lagerung und Langzeittrocknung zeigen kaum beziehungsweise keine Veränderungen (Anhang A.3). Teilweise treten bei den Proben, die nach der Trocknung offen an der Luft gelagert wurden und bei den Proben der Langzeittrocknung kleine Abweichungen auf. Gegebenenfalls haben die Proben, die der Luft ausgesetzt waren, wieder ein wenig Feuchtigkeit gezogen, was die Veränderung hervorgerufen hat. Durch die Langzeittrocknung hingegen könnten mehr Wassermoleküle aus dem Kristallgitter herausgelöst worden sein und damit zu Abweichungen zu den anderen Versuchen führen. Insgesamt sind die Unterschiede bei den hier durchgeführten Untersuchungen jedoch sehr gering, sodass im Grunde davon ausgegangen werden kann, dass die Lagerung vor der Trocknung und auch ein längerer Trocknungsprozess, außer hinsichtlich der Energieeffizienz, keinen Einfluss auf die Produktqualität nimmt.

In Kapitel 4 wurden verschiedene experimentelle Untersuchungen, in denen die in Kapitel 2 beschriebenen Methoden mit der in Kapitel 3 entwickelten Software, durchgeführt und die Ergebnisse dargestellt. Dabei wurden für den Datensatz einer Machbarkeitsstudie mit den Algorithmen und der Benutzeroberfläche die Kalibriermodelle berechnet. Zusätzlich

wurde die Auswahl des Online-Messkopfes und die Vorgehensweise zur Auswahl der Labor-NIR-Messung anhand der berechneten Kalibrier- und Transformationsmodelle dargestellt. Zum anderen wurde eine systematische Messreihe zur Untersuchung des Zusammenhangs der Trocknungstemperaturen und der Mahldauer für verschiedene potentielle Qualitätsmerkmale durchgeführt. Die Proben der unterschiedlichen Trocknungstemperaturen und Mahldauern wurden auf verschiedene Qualitätsmerkmale und NIR-Spektren analysiert. Die Ergebnisse der Messungen der Qualitätsmerkmale wurden in Bezug auf ihre Abhängigkeit mit der jeweiligen Trocknungstemperatur und Mahldauer untersucht. Anschließend wurden die gemessenen Qualitätsmerkmale zusammen mit den NIR-Spektren, mit den in Kapitel 2 und 3 vorgestellten Methoden, ausgewertet und die Ergebnisse für die einzelnen Qualitätsmerkmale dargestellt. Im folgenden Kapitel wird nun ein Regelungskonzept, basierend auf der Online-NIR-Messung, für die Reaktionsmahlung des Celitement-Prozesses vorgestellt.

5 Neues Regelungskonzept für die Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess mit integrierter Online-NIR-Messung

In der konventionellen Zementindustrie ist im Anschluss an die Klinkerherstellung das Ziel des Mahlprozesses, den Zementklinker zu zerkleinern und die Partikelgröße zu reduzieren. Für einen optimalen Betrieb soll die Mühle möglichst auf den optimalen Mühlenfüllstand eingeregelt werden. Damit lässt sich ein optimierter Durchsatz, eine optimale Beanspruchung des Mahlgutes sowie eine Minimierung des Verschleißes der Mahlkörper erreichen [66, 93]. Je nach gewünschter Zusammensetzung wird der Zementklinker mit Hüttensand, Flugasche, Kalkstein und Gips zusammen gemahlen bis die geforderte Mahlfeinheit erreicht ist. Online gemessene Qualitätskenngrößen werden bei der konventionellen Zementherstellung bisher nicht integriert. Hier erfolgt die Einteilung des Zementes in unterschiedliche Güteklassen nach dem Mahlen, auf Basis verschiedener Qualitätsmessungen. Der hergestellte Zement wird entsprechend der europäischen Norm EN 197 klassifiziert, wobei für die Einteilung sowohl die Festigkeit des Zementes als auch seine Zusammensetzung berücksichtigt werden [41].

Da es sich beim Mahlprozess der Celitement-Herstellung um eine Reaktions- und nicht um eine reine Zerkleinerungsmahlung handelt, ist es hier jedoch notwendig, den Prozessverlauf und den Zustand der Produktqualität zu kennen. Darauf aufbauend ist es möglich, verschiedene Prozessparameter zu korrigieren, um so gegebenenfalls eine Verbesserung der Produktqualität zu erreichen, oder um im Anschluss eine Vorauswahl treffen zu können, ob es sich um ein gutes oder schlechtes Produkt handelt. In vielen verfahrenstechnischen Prozessen ist es mittlerweile Routine, nicht nur die Anlagenparameter wie Temperaturen und Drücke, sondern auch viele verschiedene Messgrößen des Produktes in die Regelung der Prozesse zu integrieren. Somit wird ein frühzeitiger Eingriff in den Prozess erlaubt, um Schwankungen in der Rohstoffzusammensetzung oder an der Anlage auszugleichen. Ein immer gleicher Ablauf, ohne Veränderung verschiedener Parameter ist meist nicht möglich. Mit Hilfe innovativer Prozessführungsstrategien lassen sich so vor allem der Durchsatz, die Produktqualität, die Ausbeute und die Energieeffizienz optimieren [45]. Für die Reaktionsmahlung bei der Celitement-Herstellung sollen daher die NIR-Messung und die daraus berechneten Qualitätskenngrößen in die Regelung der Reaktionsmahlung einbezogen werden. An der derzeit betriebenen Pilotanlage, die zur weiteren Untersuchung verschiedener Einstellungen und Rohstoffzusammensetzungen der Celitement-Herstellung dient, ist eine automatisierte Regelung, bedingt durch die Anlagenkomponenten, leider nicht realisierbar. Die Einstellung und gegebenenfalls Korrekturen der Parameter für die Reaktionsmahlung erfolgt stets manuell. Die Online-NIR-Messung wurde im Rahmen der Arbeit zunächst an der Pilotanlage integriert und soll zur Überwachung des Mahlprozesses

dienen. Sie soll dem Anlagen-Betreiber erlauben, den Verlauf der Mahlung zu beobachten und darauf aufbauend, etwaige Handeingriffe zur Optimierung der Produktqualität im laufenden Betrieb abzuleiten.

In Planung ist aktuell auch ein Scale-up der Anlage für eine industrielle Herstellung des neuen Zementes. In Abb. 5.1 ist ein Konzept für eine mögliche Regelstrategie zur Umsetzung an der nächsten Anlage dargestellt. Zunächst werden direkt nach der Trocknung NIR-Spektren des getrockneten Autoklavenproduktes aufgenommen. Üblicherweise wird das Zwischenprodukt anschließend gelagert. Um den Zustand des Zwischenproduktes zu dokumentieren und zu kontrollieren, ob während der Lagerung Veränderungen am Zwischenprodukt aufgetreten sind, werden vor dem Eintritt in die Mühle erneut NIR-Spektren des Frischguts aufgenommen und die ausgewählten Qualitätsparameter berechnet (Abb. 5.1 A). Eine solche Veränderung ist beispielsweise, dass sich der Wassergehalt in der Probe durch die Lagerung bis zur Durchführung der Mahlung wieder erhöht hat. Daher soll für die Kontrollmessung vor der Mühle, neben der bisher betrachteten Qualitätsparametern, auch der Gesamtwassergehalt aus den NIR-Spektren bestimmt werden. Außerdem geben die Spektren Aufschluss über den Zustand des Autoklavenproduktes und können eventuell in einer Vorsteuerung des Mahlprozesses genutzt werden. Hier soll außerdem die Möglichkeit zur Probenahme vorhanden sein, um bei der Inbetriebnahme der Anlage den Kalibrierdatensatz aufbauen zu können und später im Betrieb kontinuierlich Kontrollmessungen durchführen zu können.

Ein sorgfältiger Aufbau eines Kalibrierdatensatzes bei der Inbetriebnahme für die Berechnung der zu den jeweiligen NIR-Messgeräten zugehörigen Kalibriermodelle, vor und nach der Mahlung, ist entscheidend. Zum Teil werden verschiedene Proben aus den Voruntersuchungen auf die verschiedenen Qualitätsparameter analysiert und die zugehörigen NIR-Spektren aufgenommen. Trotzdem ist es notwendig, über einen längeren Zeitraum kontinuierlich die NIR-Spektren vor und nach dem Reaktionsmahlprozess an der großen Anlage aufzunehmen und gleichzeitig über die Probenahmestellen die zugehörigen Proben zu entnehmen. Die entnommenen Proben werden auf die erforderlichen Qualitätsmerkmale mit Hilfe der Röntgenbeugungsdiffraktometrie, der Thermogravimetrie, der Kalorimetrie und der Festigkeitsbestimmung analysiert. Verschiedene Variationen des Prozesses, wie beispielsweise die Mühle für unterschiedliche Füllgrade zu betreiben, erlauben eine Variation der Parameter und eine Erweiterung der Kalibrierbereiche. In den großen Anlagen ist es zudem teilweise möglich, die Mühle zu stoppen und in die Mühle hineinzugehen. Dabei kann der aktuelle Zustand betrachtet, an unterschiedlichen Stellen in der Mühle Proben entnommen und anschließend analysiert werden. Erst wenn genügend Daten gesammelt wurden, können die Kalibriermodelle für die ausgewählte Rohstoffzusammensetzung berechnet werden. Für größere Änderungen am vorhergehenden Prozess, also der Rohstoffzusammensetzung oder der Autoklavenparameter, kann es eventuell notwendig sein, einen neuen eigenen Kalibrierdatensatz aufzunehmen. Die Aufnahme eines Kalibrierdatensatzes ist natürlich anfangs bei der Inbetriebnahme ein großer Aufwand, erleichtert allerdings später die Qualitätsüberwachung des Produktes enorm, und es erlaubt die Integration der bestimmten Qualitätsparameter in die Regelung des Mahlprozesses und damit die weitere Optimierung der Produktqualität.

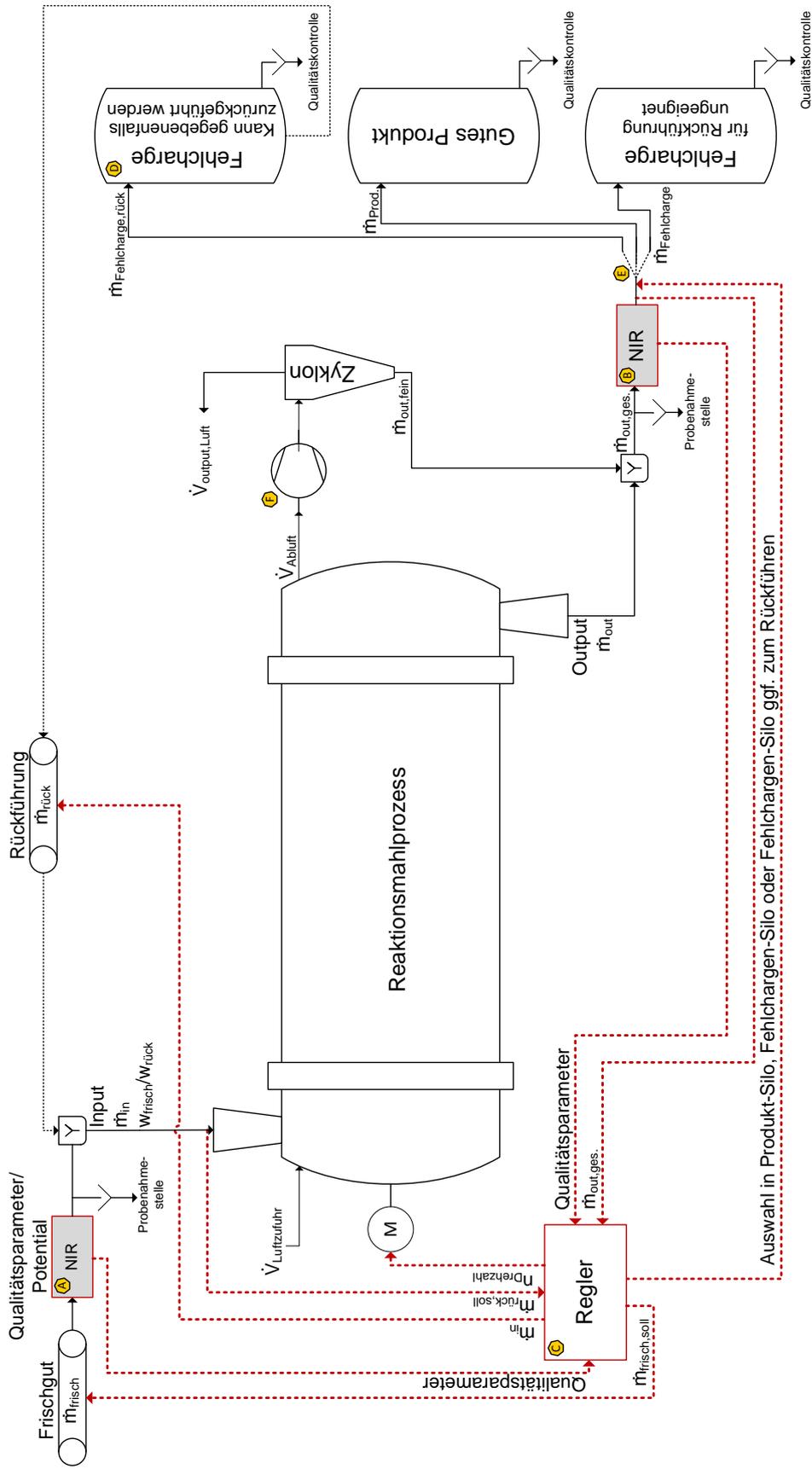


Abb. 5.1: Vorschlag für ein Konzept zur Regelung der Reaktionsmahlung im Cellitement-Prozess mit integrierter NIR-Spektroskopie-basierter Online-Bestimmung der Produktqualität (rot: Regelungskonzept)

Nach der Aufnahme des Kalibrierdatensatzes und der Berechnung der Kalibriermodelle können die NIR-Spektren zur Bestimmung der ausgewählten Qualitätsparameter genutzt werden (Abb. 5.1 A und B). Sie sind die Regelgrößen der Produktqualität. Zur Regelung (Abb. 5.1 C) der Qualitätsparameter kann der Mühlenfüllstand, der sich aus der Differenz des Massenstromes in die Mühle \dot{m}_{in} und des Massenstroms aus der Mühle \dot{m}_{out} bilanzieren lässt, eingesetzt werden. Die zugehörigen Stellgrößen zur Einstellung des Mühlenfüllstandes sind die Aufgabegeschwindigkeit des Frischgutes $\dot{m}_{frisch,soll}$ und die Drehzahl der Mühle $n_{Drehzahl}$. Neben der Produktqualität soll über den Füllstand der Mühle auch eine möglichst hohe Kapazität erreicht werden. Eine zusätzliche Stellgröße bildet der Massenstrom der Rückführung $\dot{m}_{rück,soll}$. Das rückführbare Material wurde nach der Reaktionsmahlung als Fehlcharge klassifiziert (Abb. 5.1 D), die jedoch eventuell durch weitere Mahlbeanspruchung verbessert und dem Frischgut in einem bestimmten Anteil vor der Mahlung zugemischt werden kann.

Neben der NIR-Kontrollmessung vor der Mühle (Abb. 5.1 A), erfolgt die Bestimmung der Qualitätsparameter nach der Mischung der Massenströme des Mühlenauslass und des im Zyklon abgeschiedenen Feinproduktes über die NIR-Spektren (Abb. 5.1 B). Auch hier kann zugehörig eine Probe an der Probenahmestelle direkt beim NIR-Messgerät entnommen und mit Hilfe der anderen Analysemethoden die berechneten Qualitätsparameter nachträglich kontrolliert werden. Die Qualitätsparameter sind beispielsweise die in Abschnitt 3.1.2 vorgestellten Qualitätsparameter, die Röntgenbeugungsmessgrößen (*Amorph*, *Alpha*, *Size-Alpha* oder *Calcit*), die vorgestellten kalorimetrischen Messgrößen, wie die frei werdende Hydratationswärme oder die Zeit bis zur Freisetzung von 50% der Hydratationswärme, eventuell ergänzend thermogravimetrische Messgrößen und die Festigkeitswerte, die sich mit Hilfe der NIR-Spektren abschätzen lassen. Die Festigkeitswerte müssen allerdings mit Vorsicht betrachtet werden, da hier auch die nachträglichen Parameter beim Anmischen des Betons oder Mörtels Einfluss nehmen können. Auf der Grundlage kann mit dem dargestellten Regelungskonzept eine Regelungsstrategie für die Optimierung der Produktqualität während der Reaktionsmahlung entwickelt werden. Aufgebaut ist das Regelungskonzept in zwei Regelkreisen, der Einstellung der Mühlenparameter, wie die Aufgabegeschwindigkeit des Frischgutes $\dot{m}_{frisch,soll}$ oder der Drehzahl der Mühle $n_{Drehzahl}$, zur Optimierung der Produktqualität und der nachträglichen Einteilung des Produktes in „gutes Produkt“ oder „Fehlcharge“ (Abb. 5.1 E).

Die über die NIR-Spektren berechneten Qualitätsparameter sollen mit Hilfe der Einstellungen der Reaktionsmahlung die Zielvorgaben der Produktqualität erreichen. Der Anteil des amorphen Materials in der Probe soll dabei möglichst hoch und der Anteil an *Alpha* und dessen Kristallitgröße *SizeAlpha* möglichst gering sein. Außerdem soll die bei der Hydratation frei werdende Wärmemenge möglichst hoch sein. Abhängig davon, wie schnell später der Beton oder Mörtel aushärten soll, soll die Zeit bis zur Freisetzung von 50% der gesamten Hydratationswärme höher oder niedriger gehalten werden. Die Festigkeit soll möglichst hohe Werte erreichen, wobei die Festigkeit höhere Abweichungen in Bezug auf die Messwerte und dementsprechend auch auf die über die NIR-Spektren berechneten Werte aufweist. Die genauen Wertebereiche für die verschiedenen Qualitätsparameter sind jedoch teilweise von den vorhergehenden Prozessparametern, den verwendeten Anlagenkomponenten und dem Aufbau der Mühle abhängig. Sie können daher erst bei der Inbetriebnahme der neuen Anlage

festgelegt werden. Mit Hilfe verschiedener Versuche an den kleineren Anlagen, können jedoch für die gewünschte Rohstoffzusammensetzung Voruntersuchungen durchgeführt und so die Bereiche vorab eingeschätzt werden. Mit den Messungen des Mühleneintrages und des Mühlenausstrages kann der Füllstand der Mühle kalkuliert werden. Je nach Zustand kann bei abweichender Produktqualität der Massenstrom in die Mühle und die Drehzahl der Mühle erhöht oder verringert werden. Der Variationsbereich ist jedoch bei Mühlen häufig sehr begrenzt, da sie meist die höchste Effizienz nahe der Verstopfungsgefahr besitzen [66]. Die Einregelung in einen optimalen Zustand ist demnach keine ganz einfache Aufgabe, zumal für Änderungen teilweise hohe Totzeiten bedacht werden müssen.

Nach der Reaktionsmahlung kann auf Basis der gemessenen NIR-Spektren und daraus berechneter Qualitätsparameter anschließend das Material aus der Reaktionsmahlung eingeordnet werden. Im Normalfall wird das Produkt nach der Mahlung in den Silo mit dem für gut befundenen Produkt geleitet. Falls es jedoch im Laufe des Prozesses zu Schwierigkeiten gekommen ist, kann es sein, dass das Produkt als Fehlcharge deklariert werden muss. Dabei ist zwischen zwei Fällen zu unterscheiden. Im ersten Fall war die Dauer der Mahlung nicht ausreichend, sodass die Möglichkeit besteht, das Produkt zurückzuführen und in einem bestimmten Anteil dem Frischgut unterzumischen. Es kann jedoch auch auftreten, dass für das Produkt auch durch weitere Beanspruchung mit einem erneuten Mühlendurchlauf keine Verbesserung der Produktqualität zu erzielen ist. Dann wird das Material in einen dafür vorgesehenen Fehlchargen-Silo geleitet, und es kann unter Umständen später dem Endprodukt ein kleiner Anteil der Fehlcharge zugemischt werden. Die in Abb. 5.1 dargestellten Silos repräsentieren daher Zwischensilos und nicht die Endlager- bzw. Verlade-Silos. Nach der End-Qualitätskontrolle und gegebenenfalls dem Mischen mit Fehlchargen-Material, kann das Produkt in die entsprechenden Verlade-Silos weitergeleitet werden. Liegen die NIR-Spektren außerhalb des Kalibrierbereiches werden die Qualitätsparameter zwar berechnet, jedoch auch zusätzlich eine Warnung ausgegeben, damit über einen Handeingriff eine Korrektur der Regelung durchgeführt werden kann.

Zusätzliche Schwierigkeiten können durch Änderung verschiedener Mühlenparameter wie dem Mühleninnenleben auftreten. Beispielsweise kann die Effektivität der Mühle durch den Abrieb der Mahlkörper reduziert beziehungsweise durch Austausch der Mahlkörper verändert werden. Ist das der Fall, muss überprüft werden, ob die Kalibriermodelle der NIR-Messgeräte und die Regelung noch mit den Analysen der Qualitätsparameter übereinstimmen. Aber auch bei der Verwendung neuer Rohstoffzusammensetzungen oder einer ausschlaggebenden Veränderung im Autoklavenprozess muss die Gültigkeit der Kalibriermodelle überprüft werden. Die NIR-Spektren werden kontinuierlich auf Plausibilität überprüft. Fallen sie aus dem Kalibrierbereich heraus, wird eine Warnung ausgegeben, dass die Spektren außerhalb des Kalibrierbereiches liegen, und vermutlich hohe Abweichungen für die berechneten Qualitätsparameter auftreten. Zusätzlich müssen in regelmäßigen Abständen Kontrollproben zu den NIR-Spektren an den Probenahmestellen entnommen und auf die verschiedenen Qualitätsparameter analysiert werden, um so die NIR-Messung konstant periodisch zu überprüfen und eine optimale Regelung zu gewährleisten.

Eine Erweiterung des Regelungskonzeptes ist mittels einiger zusätzlicher Messungen oder Anlagenkomponenten möglich. So lässt sich beispielsweise die äußere Manteltemperatur

der Mühle messen, um so einen Rückschluss auf den Zustand des aktuellen Mahlprozesses ziehen zu können. Darüber hinaus ist es denkbar zu überprüfen, ob sich über eine Farbmessung am Mühlenausgang der Abrieb der Mahlkörper abschätzen und überwachen lässt. Darüber können Informationen zum Zustand der Mühle gewonnen werden. Eventuell lässt sich auch der Luftstrom (Abb. 5.1 F) als eine zusätzliche Stellgröße nutzen. Je nachdem, wie stark der Luftstrom eingestellt wird, kann mehr oder weniger Feinmaterial über den Luftstrom ausgetragen, mit Hilfe eines Zyklons abgeschieden und dem Endprodukt wieder zugeführt werden. Inwieweit sich die Produktqualität mit dem Luftstrom als Stellgröße beeinflussen lässt, muss jedoch bei der Inbetriebnahme überprüft werden. In einem reinen Zerkleinerungsprozess kann mit Hilfe des Luftstroms das schon sehr feine Material schneller ausgetragen werden. Im Falle der Reaktionsmahlung ist jedoch das zugeführte Autoklavenprodukt aus der Trocknung teilweise schon sehr fein. Es muss daher mit dem Luftstrom verhindert werden, dass nicht zu viel unreaktiertes Material direkt wieder aus der Mühle geführt wird, bevor es eine Beanspruchung durch die Mahlkörper erfahren hat. Eine weitere Möglichkeit ist die Integration eines Sichters nach dem Produktaustrag. Mit Hilfe des Sichters lässt sich das Produkt zusätzlich in Fein- und Grobgut aufteilen. Gegebenenfalls kann dann der grobe Anteil zur erneuten Beanspruchung zurückgeführt oder ein bestimmtes Mischungsverhältnis von Grob- und Feingut eingestellt werden. Für die Verbesserung der Mahlung kann außerdem bei sehr schlechter Mahlung eine Mahlhilfe der Reaktionsmahlung zugegeben werden. Die Mahlhilfe soll die Eigenschaften des zu mahlenden Materials verbessern und der Re-Agglomeration entgegenwirken [7]. Allerdings bleiben auch hier die Auswirkungen auf die Produktqualität vor der Integration zu überprüfen, und unter Umständen ist es notwendig, einen neuen Kalibrierdatensatz für die Zugabe der Mahlhilfe aufzunehmen.

Nach der erfolgreichen Integration der NIR-Messgeräte in die Überwachung und Regelung der Produktqualität, lässt sich auch die Erweiterung der NIR-Messungen auf mehrere Prozesszustände überprüfen. Beispielsweise können verschiedene Qualitätsparameter für die Rohstoffe oder das Autoklavenprodukt aufgenommen werden. Der Vorteil weiterer NIR-Messungen ist, dass keine zusätzlichen NIR-Spektrometer, sondern lediglich die Sonden benötigt werden. Die Sonden werden an den jeweiligen Anlagenstellen installiert und am gleichen Spektrometer angeschlossen. Nun können nacheinander an unterschiedlichen Anlagenteilen die NIR-Spektren gemessen und in die Prozessüberwachung und eventuell auch automatisierte Regelung integriert werden. Auch als zusätzliche finale Produktkontrolle kann die NIR-Messung eingesetzt werden. Durch die einfache Handhabung lassen sich dabei mehrere Messungen des Materials oder eine kontinuierliche Überwachung während der Verladung durchführen. Die finale Qualitätskontrolle von ausgewählten Proben mit den bisher verwendeten Analysemethoden wird die NIR-Spektroskopie jedoch nicht ganz ablösen können. Sie soll hier eher als unterstützendes Messverfahren oder als Plausibilitätsprüfung eingesetzt werden.

6 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung eines Konzeptes zur Online-Bestimmung der Produktqualität des neuen hydraulischen Bindemittels Celitement als kontinuierliche Qualitätskontrolle auf Basis der NIR-Spektroskopie. Das neue Konzept soll zudem die Grundlage für eine Regelung von Prozessparameter der Reaktionsmahlung bilden. In der konventionellen Zementherstellung erfolgt die Kontrolle der Produktqualität erst nach dem Herstellungsprozess mit einer anschließenden Einteilung des hergestellten Zementes in unterschiedliche Güteklassen. Im Falle des hydraulischen Bindemittels Celitement soll es jedoch später schon im Herstellungsprozess die Möglichkeit geben, verschiedene Qualitätsmerkmale online zu messen und auf deren Basis Prozessparameter und Veränderungen des Prozesszustandes für eine optimale Produktqualität ableiten zu können. Die bisher eingesetzten Messverfahren, wie beispielsweise die Röntgenbeugungsdiffraktometrie oder Thermogravimetrie, sind sehr aufwändig und lassen sich daher nur für nachträgliche Kontrollanalysen, nicht jedoch für die Online-Messung einsetzen. Daher sollen verschiedene Qualitätsparameter, die sich in der Regel nur über die aufwändigeren Messverfahren bestimmen lassen, aus gemessenen NIR-Spektren berechnet werden. Dazu wurde im Rahmen der Arbeit ein neues Gesamtverfahren entwickelt, validiert und experimentell erprobt, mit dessen Hilfe sich Kalibriermodelle für verschiedene Qualitätsparameter berechnen lassen, und auf denen aufbauend die Qualitätsparameter aus den NIR-Spektren bestimmt werden können.

Im Kapitel 2 wird das neue Gesamtverfahren zur Berechnung von NIR-Kalibriermodellen vorgestellt. Dabei werden zunächst verschiedene Kombinationen der Datenvorverarbeitung und verschiedene Modellordnungen in die Berechnung der Kalibriermodelle integriert. Zusätzlich können die NIR-Spektren beliebig unterteilt werden. Es werden für alle möglichen Kombinationen der spektralen Bereiche, den unterschiedlichen Datenvorverarbeitungsmethoden und für die verschiedenen Modellordnungen die Kalibriermodelle über Partial-Least-Squares-Regression berechnet und mit Hilfe der Kreuzvalidierung die jeweils zugehörigen Gütemaße bestimmt. Aus den Gütemaßen kann anschließend die beste Kombination mit der entwickelten Vorgehensweise zur Auswahl der besten Kombination in Bezug auf das ermittelte Bestimmtheitsmaß ausgewählt und das finale Kalibriermodell berechnet werden.

Zusätzlich wurde ein Verfahren entwickelt, das es erlaubt, das Kalibriermodell des Labor-Messgerätes auch auf andere Messgeräte, wie beispielsweise das Online-Messgerät, zu übertragen. Üblicherweise lassen sich die berechneten Kalibriermodelle nur jeweils auf NIR-Spektren anwenden, die mit dem gleichen Messgerät aufgenommen wurden, das auch zur Aufnahme des Kalibrierdatensatzes verwendet wurde. Dadurch wird jedoch die Aktualisierung der Kalibriermodelle im laufenden Prozess erschwert. Es galt daher ein Verfahren zu entwickeln, mit dessen Hilfe die Kalibriermodelle ohne Unterbrechung des Prozesses mit beispielsweise dem Labor-NIR-Spektrometer, aktualisiert werden können. Im Rahmen der

Arbeit wurden dazu zwei unterschiedliche Verfahren zur Transformation der Spektren oder der berechneten Zielgröße betrachtet und in Algorithmen umgesetzt. Im Kalibrierdatensatz zur kombinierten Berechnung des Kalibriermodells und des Transformationsmodells müssen zunächst neben dem ausgewählten Qualitätsmerkmal die NIR-Spektren beider Messgeräte vorhanden sein. Im Algorithmus wird dann zu jedem Kalibriermodell einerseits das zugehörige Spektren-Transformationsmodell (zur Transformation der aufgenommenen NIR-Spektren des Online-Messgerätes in virtuelle Labor-NIR-Spektren) und andererseits das Zielgrößen-Transformationsmodell (zur direkten Anwendung des Kalibriermodells auf die Online-NIR-Spektren und anschließenden Transformation der Zielgröße) berechnet. Über die Kreuzvalidierung wird jede Kombination der Datenvorverarbeitungsmethoden, der spektralen Bereiche und jede Modellordnung bewertet. Aus der Matrix der Bestimmtheitsmaße für die unterschiedlichen Kombinationen der berechneten Kalibrier- und Transformationsmodelle kann über das entwickelte Verfahren zur Auswahl der Kombination das Kalibriermodell und die Transformationsmethode mit dem zugehörigen Transformationsmodell ausgewählt werden.

Das entwickelte Konzept wurde anschließend in Kapitel 3 auf die Reaktionsmahlung des Celitement-Prozesses angewandt. Zunächst wurden verschiedene Qualitätsmerkmale der unterschiedlichen konventionellen Analysemethoden identifiziert und mit Hilfe unterschiedlicher Messreihen betrachtet. Über die Untersuchung verschiedener Messreihen wurde anschließend aus allen identifizierten Qualitätsparametern die aussagekräftigsten Qualitätsparameter in Bezug auf die Beschreibung der Produktqualität und das Ergebnis der berechneten Kalibriermodelle ausgewählt. In der qualitativen Produktbeschreibung werden die ermittelten Qualitätsparameter und die zugehörigen Bereiche dargestellt. Anschließend erfolgt die Darstellung des für die Pilotanlage ausgewählten NIR-Spektrometers sowie dessen Integration an der Anlage und die Beschreibung der softwaretechnischen Realisierung. Der neue Algorithmus zur Berechnung der Kalibrier- und Transformationsmodelle wurde in MATLAB umgesetzt und eine zugehörige Benutzeroberfläche zur vereinfachten Anwendung des Algorithmus und Auswahl der Parameter aufgebaut. Die Berechnung der Kalibriermodelle und gegebenenfalls Transformationsmodelle erfolgt dabei offline anhand eines über die Benutzeroberfläche ausgewählten Kalibrierdatensatzes. Neben der Offline-Berechnung wurde außerdem ein Algorithmus und zugehörige Benutzeroberflächen zur Offline-Anwendung und zur Online-Anwendung der Modelle auf neue NIR-Spektren entwickelt.

Kapitel 4 enthält die Darstellung experimenteller Untersuchungen von zwei systematischen Versuchskampagnen. Die erste Kampagne stellt die Machbarkeitsstudie für die Berechnung von Kalibriermodellen und für die kombinierte Berechnung von Kalibrier- und Transformationsmodellen dar. Mit dem neuen Gesamtverfahrens wurden die Datensätze ausgewertet und die Ergebnisse hier vorgestellt. Außerdem wurde in einer weiteren Messreihe eine genaue Untersuchung des Trocknungsprozesses und der Reaktionsmahlung anhand eines Experimentes mit systematischer Variation der Trocknungstemperatur und der Mahldauer der Reaktionsmahlung durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Einfluss der Trocknungstemperatur im Vergleich zur Mahldauer, solange eine zu lange und zu hohe Temperaturbeanspruchung vermieden wird, gering ist. Außerdem konnten verschiedene neue Qualitätsparameter aus der Thermogravimetrie-Analyse betrachtet und für die qualitative Produktbeschreibung bewertet werden.

Abschließend wurde in Kapitel 5 die Anwendung der Online-NIR-Messung in der Regelung der Reaktionsmahlung des Celitement-Prozesses konzeptionell vorgestellt. Das neue Regelungskonzept ist dabei so aufgebaut, dass vor und nach dem Mahlprozess eine NIR-Messung in die Regelung der Mühle integriert wird. Mit Hilfe der Kalibriermodelle lassen sich Qualitätsparameter berechnen, die anschließend einerseits zur Abschätzung der Prozessparameter wie beispielsweise zur Einstellung der Massenströme und andererseits als Vorklassifizierung des produzierten Produktes eingesetzt werden können.

Die wesentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind:

1. Entwicklung eines Konzeptes zur Online-Überwachung von Reaktionsmahlprozessen mittels NIR-Spektroskopie
2. Entwicklung eines Algorithmus zur Berechnung von Kalibriermodellen, auf deren Basis Qualitätsparameter aus NIR-Spektren bestimmt werden können
3. Integration und Bewertung unterschiedlicher Datenvorverarbeitungsmethoden, Modellordnungen und Kombinationen spektraler Bereiche, bei beliebiger Einteilung der NIR-Spektren über die mittels Kreuzvalidierung berechneten Gütemaße und Entwicklung eines Verfahrens zur Auswahl der Methoden
4. Entwicklung eines Verfahrens zur Anwendung der Kalibriermodelle auf neue NIR-Messgeräte auf Basis der Spektren-Transformation und der Zielgrößen-Transformation mit anschließender spezifischer Auswahl der besseren Transformationsmethode für jedes Qualitätsmerkmal
5. Anwendung des entwickelten Verfahrens auf die Reaktionsmahlung im Celitement-Prozess im Labor-Maßstab und an der Pilotanlage
6. Identifikation, Bewertung und Auswahl verschiedener Qualitätsparameter und zugehöriger Bereiche für die qualitative Produktbeschreibung des Celitement nach der Reaktionsmahlung
7. Softwaretechnische Realisierung des entwickelten Verfahrens zur kombinierten Berechnung von Kalibriermodellen und Transformationsmodellen und Aufbau einer Benutzeroberfläche zur vereinfachten Bedienung des Software-Tools
8. Implementierung der Methoden im Anwendungs-Algorithmus zur Berechnung der Qualitätsparameter
9. Aufbau von Benutzeroberflächen jeweils für die Offline- und die Online-Anwendung der Kalibriermodelle und gegebenenfalls Transformationsmodelle zur Berechnung der Qualitätsparameter aus Labor- oder Online-NIR-Spektren
10. Entwicklung eines neuen Regelungskonzeptes mit integrierter Online-NIR-Messung für die Reaktionsmahlung des Celitement-Prozesses
11. Ableitung von Aussagen zur Leistungsfähigkeit des neuen Konzeptes

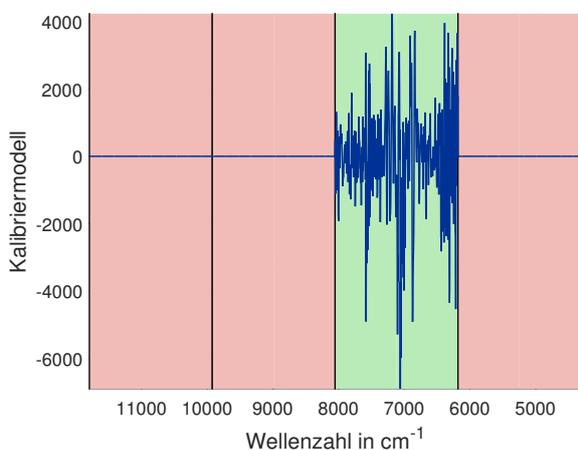
Im Rahmen der Arbeit wurden für verschiedene Datensätze die Kalibriermodelle und teilweise auch zugehöriger Transformationsmodelle zur Berechnung ausgewählter Qualitätsparameter berechnet. Allerdings hat sich herausgestellt, dass bei Änderung der Rohstoffzusammensetzung des hergestellten Celitements oder bei größeren Änderungen der Anlagenparameter im Herstellungsprozess bei der Anwendung der Kalibriermodelle größere Abweichungen auftreten können. Es ist daher unbedingt notwendig, einen Kalibrierdatensatz spezifisch für das Rezept des herzustellenden Materials aufzubauen und für die Qualitätsparameter die entsprechenden Kalibrier- und gegebenenfalls Transformationsmodelle zu bestimmen.

Das entwickelte Konzept zur Online-NIR-Messung der Qualitätsparameter wurde für Labor-Messungen und für die Pilotanlage umgesetzt. Beim Bau einer größeren Anlage sollte das NIR-Spektrometer mit einer Online-NIR-Messsonde vor und nach der Reaktionsmahlung mit einer automatisierten Messung integriert werden. Wichtig für eine zuverlässige Berechnung der Qualitätsparameter aus den NIR-Spektren ist dabei eine sorgfältige Aufnahme von Kalibrierdatensätzen bei der Inbetriebnahme der Anlage. Die aus den gemessenen NIR-Spektren berechneten Qualitätsparameter können dann in die Regelung des Prozesses, wie beispielsweise in Kapitel 5 beschrieben, integriert werden. Zusätzlich kann überprüft werden, ob sich das entwickelte Konzept auf die Rohstoffe und Zwischenprodukte des Celitement erweitern lässt. Dabei kann das NIR-Spektrometer um weitere Messsonden an der Anlage erweitert werden, die nacheinander Messungen durchführen können.

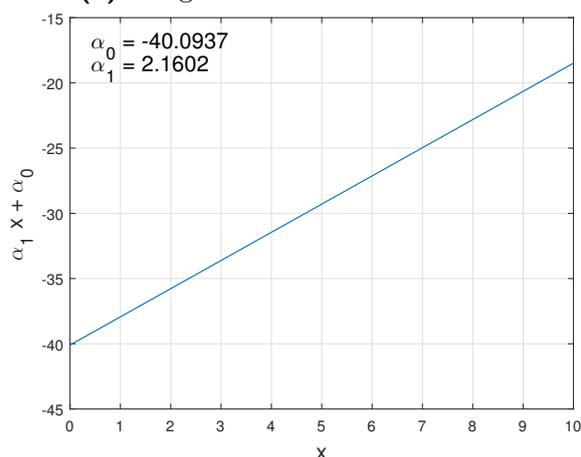
In der globalen Betrachtung hat die Zementindustrie derzeit jährlich einen großen Zuwachs. Gleichzeitig ist der Produktionsprozess von Zement sehr energieintensiv und trägt mit einerseits rohstofflichen CO₂-Emissionen und andererseits durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe signifikant zu den globalen anthropogenen CO₂-Emissionen bei. Die Optimierung der Prozesse und Produkte hinsichtlich Energieeffizienz und CO₂-Emissionen, der effiziente Einsatz von Zement sowie die Erforschung neuer hydraulischer Bindemittel sind aktuell von großem Interesse. Celitement - ein neuer, am Karlsruher Institut für Technologie entwickelter Hochleistungszement - basiert auf den gleichen Rohstoffen wie konventioneller Zement, birgt aber in der Herstellung große Vorteile. Durch das neue Verfahren kann mit deutlich niedrigeren Prozesstemperaturen Energie eingespart werden und gleichzeitig können die rohstofflichen CO₂-Emissionen durch die neue Zusammensetzung um bis zu zwei Drittel reduziert werden. Im Rahmen der Arbeit wurde ein Konzept entwickelt, mit dessen Hilfe die Produktqualität von Celitement auf Basis der NIR-Spektroskopie online bestimmt und darauf aufbauend optimiert werden kann. Die vorliegende Arbeit stellt damit einen Schritt bei der technischen Realisierung des neuen umweltschonenden Zements Celitement dar.

A Anhang

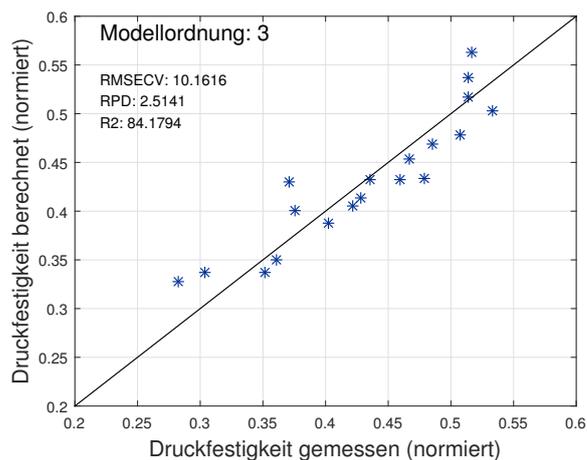
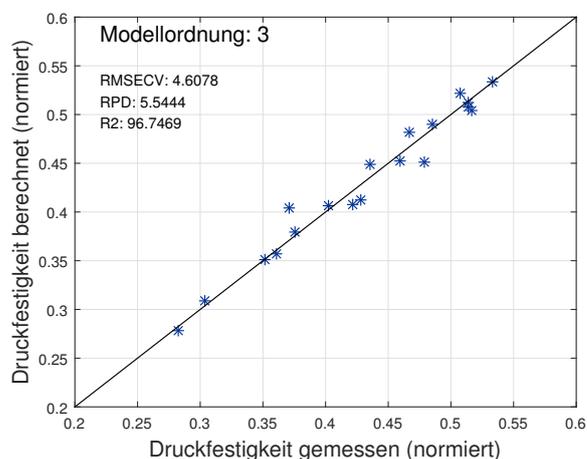
A.1 Diagramme des Transformations- und Kalibriermodells für die 28-Tage-Druckfestigkeit einer exemplarischen Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle



(a) Ausgewähltes Kalibriermodell



(b) Zielgrößen-Transformationsmodell



(c) Anwendung auf Online-Spektren

Abb. A.1: Kalibriermodell und zugehöriges Transformationsmodell für die 28-Tage-Druckfestigkeit und Ergebnis der Anwendung auf den Gesamtdatensatz für die Labor-Spektren und Online-Spektren einer Messreihe der Labor-Kugelschwingmühle

A.2 Trocknungsversuche: Diagramme der mit den Thermoelementen aufgezeichneten Temperaturverläufe

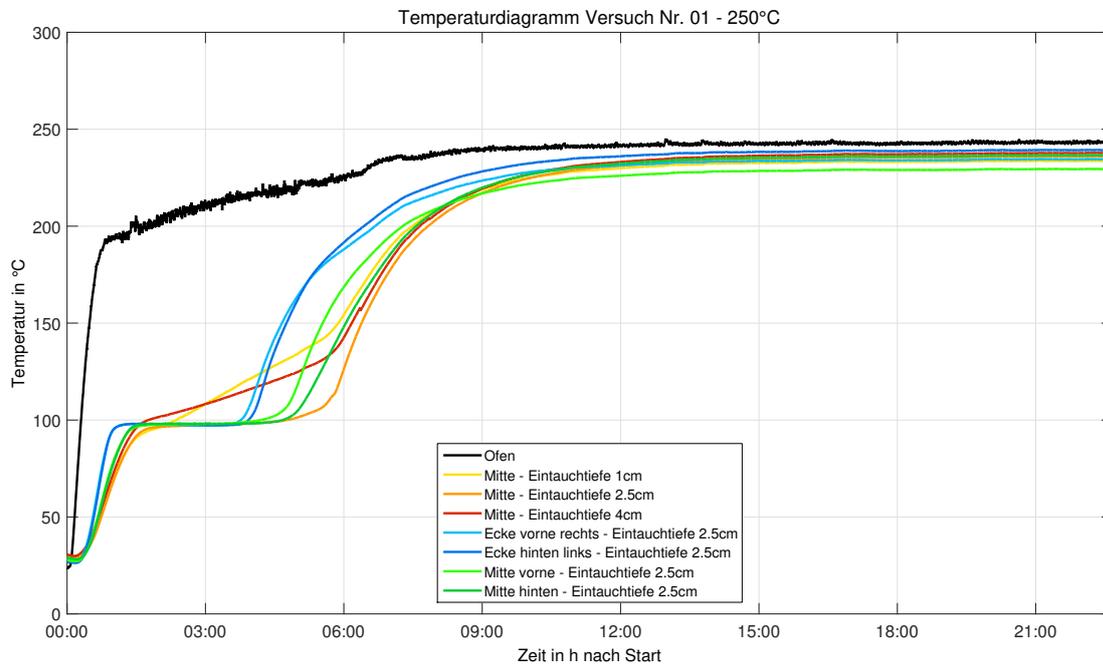


Abb. A.2: Versuch 01: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe

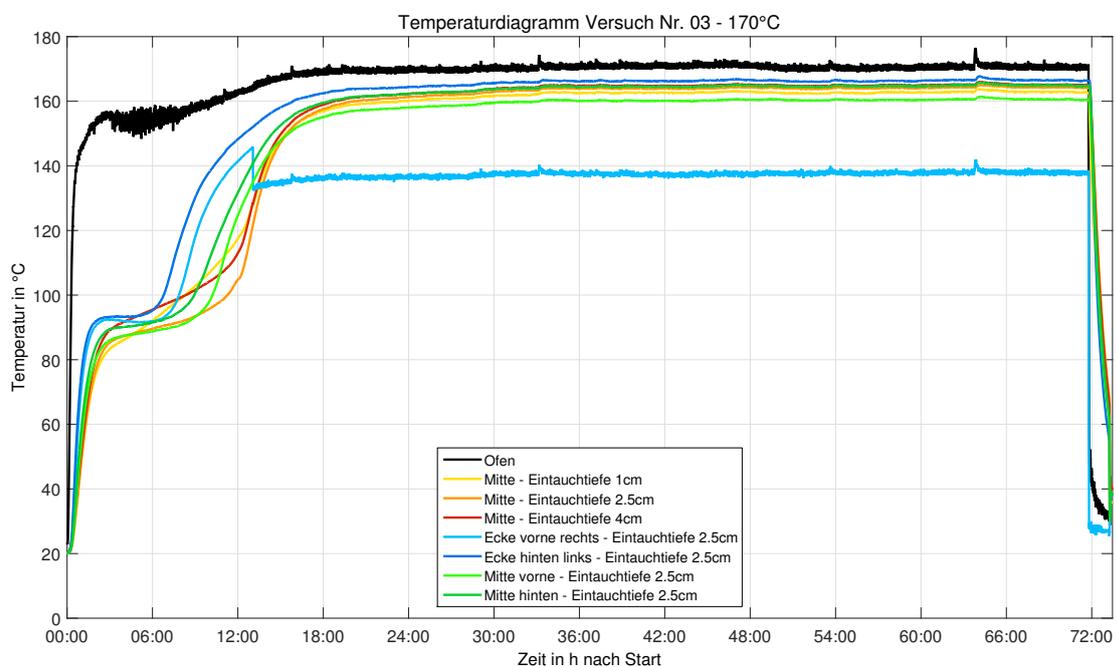


Abb. A.3: Versuch 03: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe

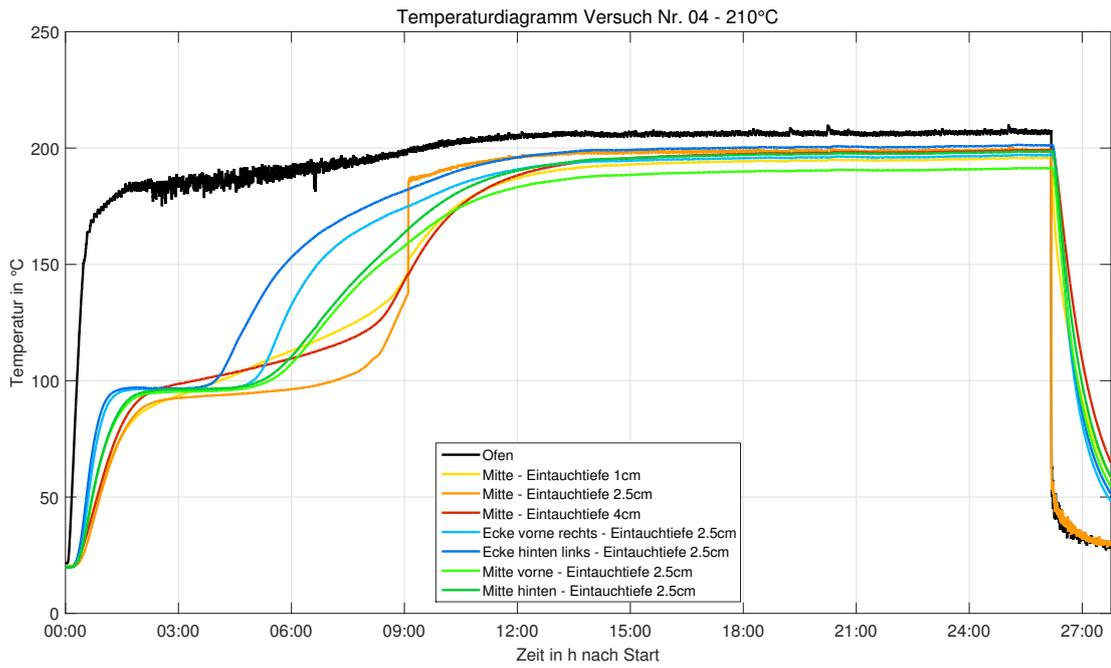


Abb. A.4: Versuch 04: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe

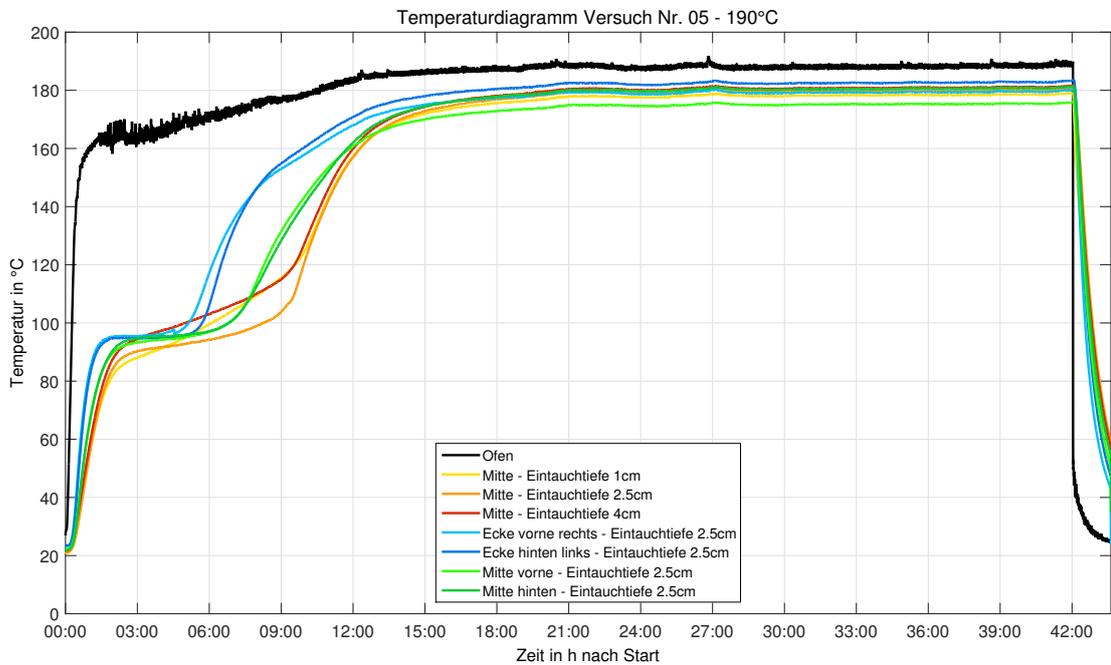


Abb. A.5: Versuch 05: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe

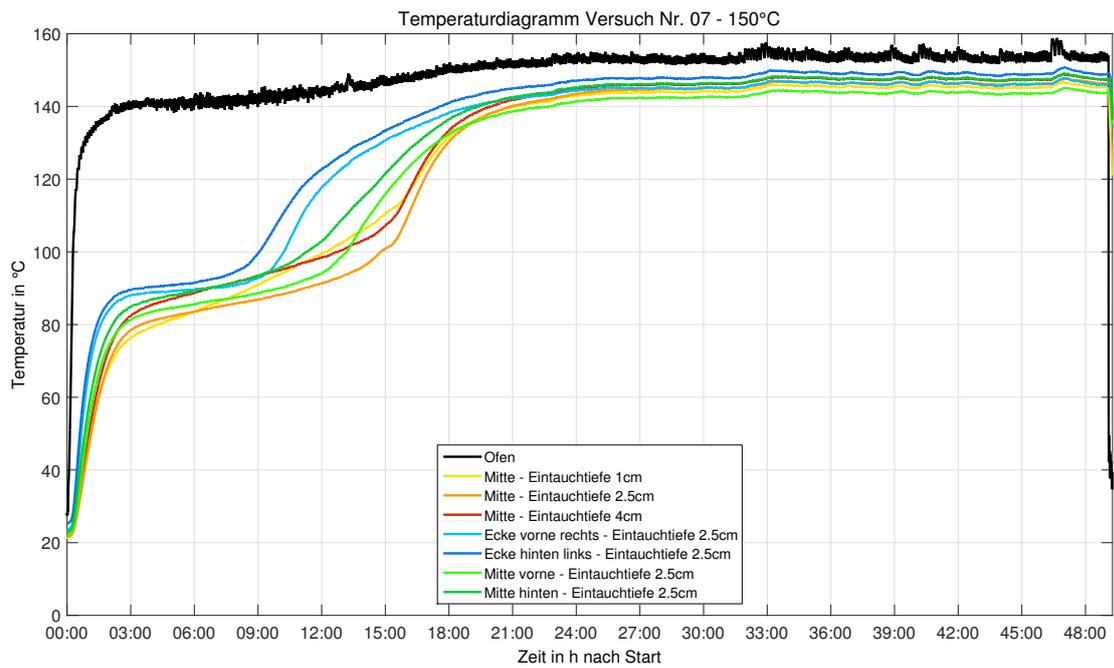


Abb. A.6: Versuch 07: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe

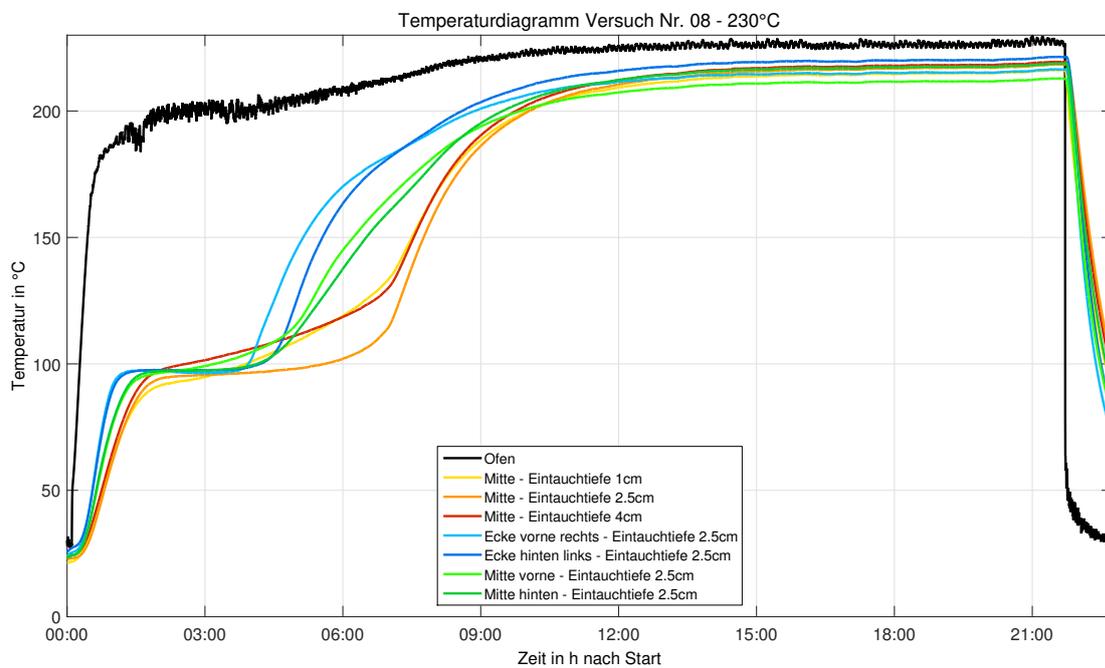


Abb. A.7: Versuch 08: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe

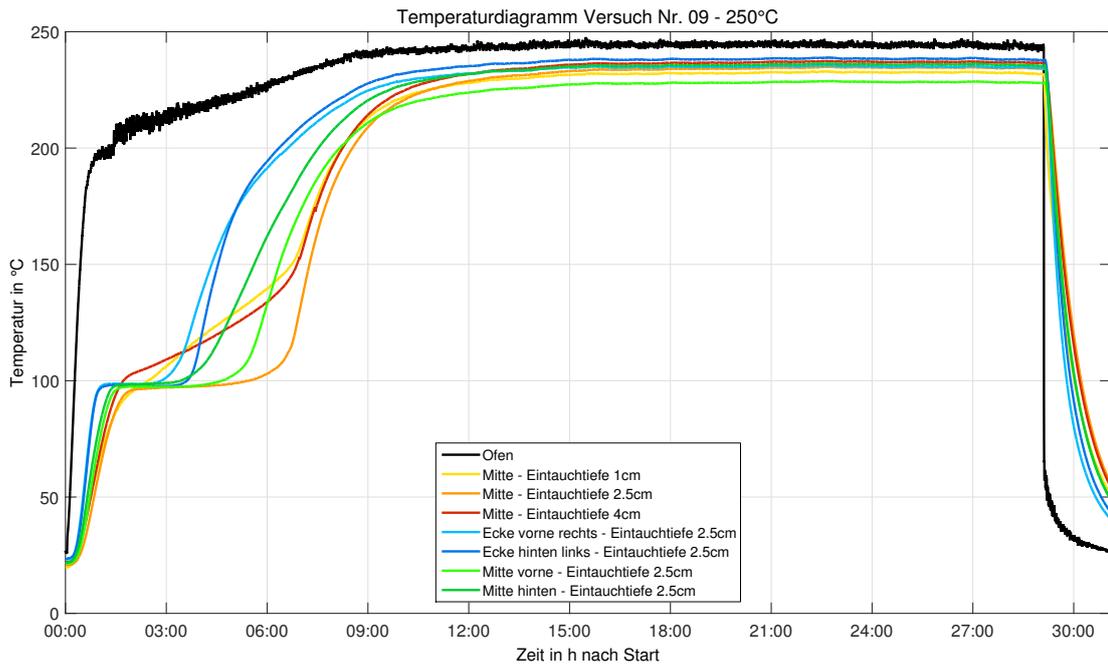


Abb. A.8: Versuch 09: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe

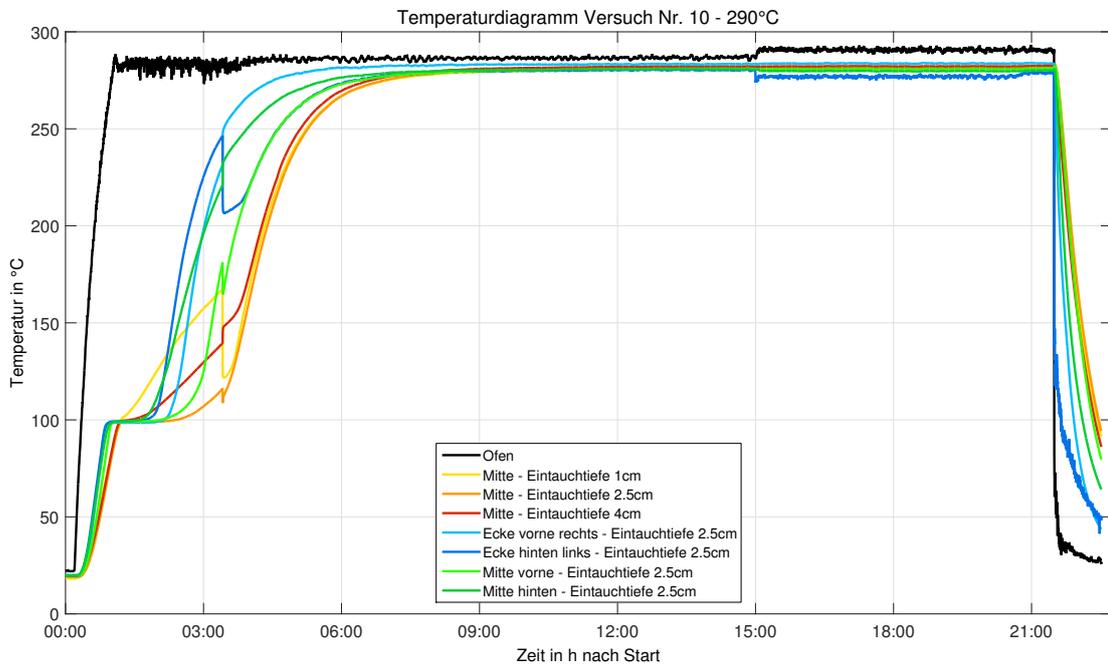


Abb. A.9: Versuch 10: Mit den Thermoelementen aufgezeichnete Temperaturverläufe

A.3 Ergebnisse der unterschiedlichen 250°C-Versuche für die Hilfsgrößen

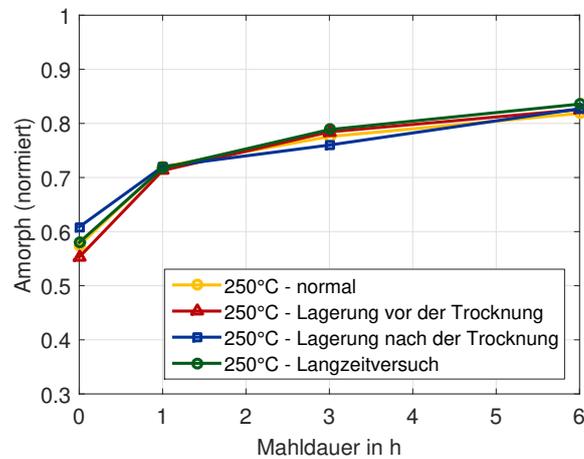


Abb. A.10: Änderung des Massenanteils von *Amorph* mit der Mahldauer für die verschiedenen 250°C-Versuche

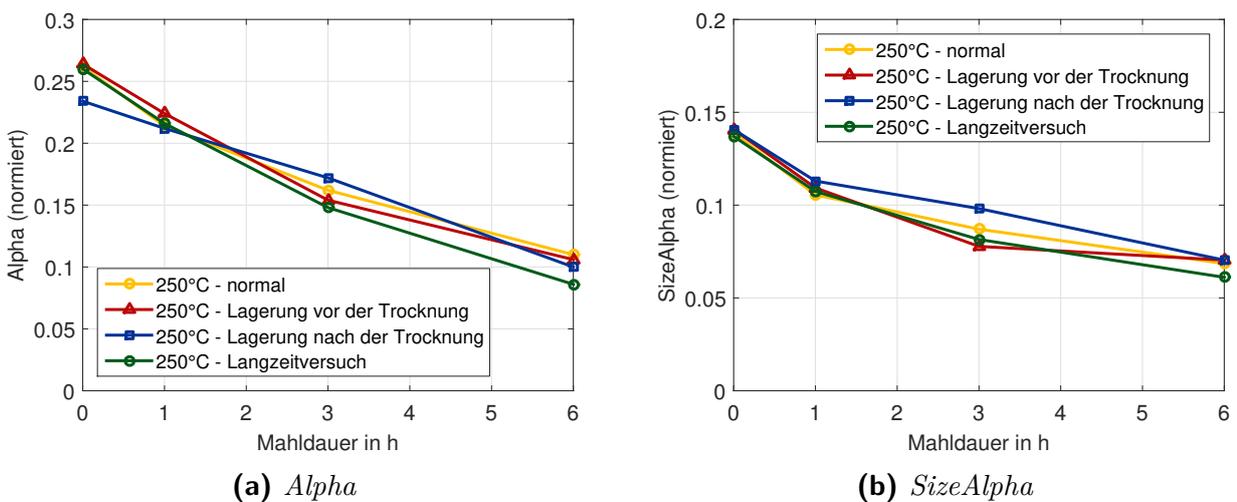
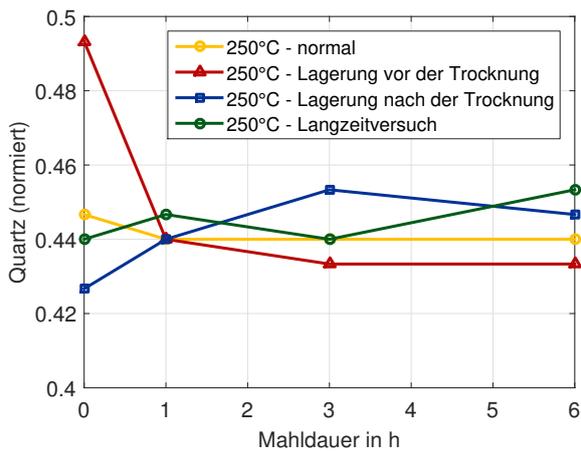
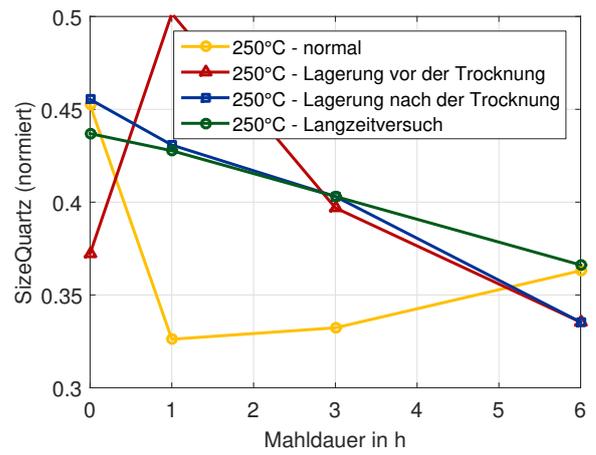


Abb. A.11: Änderung des Massenanteils und der Kristallitgröße von *Alpha* mit der Mahldauer für die verschiedenen 250°C-Versuche



(a) Quartz



(b) SizeQuartz

Abb. A.12: Änderung des Massenanteils von *Quartz* und *SizeQuartz* mit der Mahldauer für die verschiedenen 250°C-Versuche

A.4 Tabelle mit allen betrachteten Kombinationen der optionalen Datenvorverarbeitungsmethoden

Nr.	Kombinationen an Datenvorverarbeitung
1	keine Vorverarbeitung
2	MSC
3	1.Ableitung
4	1.Ableitung, MSC
5	2.Ableitung
6	2.Ableitung, MSC
7	nur Zeilenzentrierung
8	1.Ableitung, Zeilenzentrierung
9	2.Ableitung, Zeilenzentrierung
10	Zeilenzentrierung und Varianznormierung
11	Zeilenzentrierung und Varianznormierung, MSC
12	1.Ableitung, SNV
13	1.Ableitung, SNV, MSC
14	2.Ableitung, SNV
15	2.Ableitung, SNV, MSC
16	Moving Average mit Smoothing Span 15
17	Moving Average mit Smoothing Span 15, MSC
18	1.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15
19	1.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15, MSC
20	2.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15
21	2.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15, MSC
22	Moving Average mit Smoothing Span 15, Zeilenzentrierung

- 23 1.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15, Zeilenzentrierung
- 24 2.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15, Zeilenzentrierung
- 25 Moving Average mit Smoothing Span 15, SNV
- 26 Moving Average mit Smoothing Span 15, SNV, MSC
- 27 1.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15, SNV
- 28 1.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15, SNV, MSC
- 29 2.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15, SNV
- 30 2.Ableitung, Moving Average mit Smoothing Span 15, SNV, MSC
- 31 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11
- 32 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, MSC
- 33 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11
- 34 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, MSC
- 35 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11
- 36 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, MSC
- 37 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, Zeilenzentrierung
- 38 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, Zeilenzentrierung
- 39 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, Zeilenzentrierung
- 40 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, SNV
- 41 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, SNV, MSC
- 42 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, SNV
- 43 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, SNV, MSC
- 44 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, SNV
- 45 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 11, SNV, MSC
- 46 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11
- 47 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, MSC

- 48 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11
- 49 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, MSC
- 50 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11
- 51 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, MSC
- 52 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, Zeilenzentrierung
- 53 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, Zeilenzentrierung
- 54 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, Zeilenzentrierung
- 55 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, SNV
- 56 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, SNV, MSC
- 57 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, SNV
- 58 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, SNV, MSC
- 59 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, SNV
- 60 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 11, SNV, MSC
- 61 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13
- 62 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, MSC
- 63 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13
- 64 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, MSC
- 65 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13
- 66 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, MSC
- 67 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, Zeilenzentrierung
- 68 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, Zeilenzentrierung
- 69 2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, Zeilenzentrierung
- 70 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, SNV
- 71 Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, SNV, MSC
- 72 1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, SNV

73	1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, SNV, MSC
74	2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, SNV
75	2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 3.Grades und einem Intervall von 13, SNV, MSC
76	Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13
77	Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, MSC
78	1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13
79	1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, MSC
80	2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13
81	2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, MSC
82	Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, Zeilenzentrierung
83	1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, Zeilenzentrierung
84	2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, Zeilenzentrierung
85	Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, SNV
86	Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, SNV, MSC
87	1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, SNV
88	1.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, SNV, MSC
89	2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, SNV
90	2.Ableitung, Savitzky-Golay-Filter mit Polynom 4.Grades und einem Intervall von 13, SNV, MSC

Abkürzungsverzeichnis

Alpha	Anteil an $\alpha\text{-Ca}_2[\text{HSiO}_4]\text{OH}$
Amorph	Anteil amorpher Bestandteile in der Probe
BIAS	systematischer Fehler
$\text{C}_2(\text{A,F})$	Calciumaluminatferrit
C_2S	Dicalciumsilikat
C_3A	Tricalciumaluminat
C_3S	Tricalciumsilikat
Calcite	Anteil an CaCO_3
CH	Portlanditkristalle
CSH	Calciumsilikathydrate
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVV	Datenvorverarbeitung
FIR	Ferninfrarot
FTIR-Spektrometer	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektrometer
Gesamtwassergehalt	Gesamtwassergehalt in der Probe
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
L1	Ausgewählte Messmethode mit Eintauchen in die Probe
L2	Ausgewählte Messmethode mit leichtem Aufsetzen auf die Probe
L3	Ausgewählte Messmethode mit Abstand zur Probe
MIR	Mittelinfrarot
MSC	Multiplicative Scatter Correction
MSE	Mean Squared Error
NIR	Nahinfrarot
O1	Onlinesensor Variante 1 mit dem Messkopf Q410

O2	Onlinesensor Variante 2 mit dem Messkopf Q412
OPC	Konventioneller Portlandzement
OS	Online-Spektren
PCA	Hauptkomponentenanalyse
Phasenanteil CHS	Phasenanteil an Calciumhydroxysilikat
Phasenanteil CSH	Phasenanteil an Calciumsilikathydrat
PLSR	Partial-Least-Squares-Regression
PRESS	Predicted Residual Sum of Square
Quartz	Massenanteil an Quarz
R ²	Bestimmtheitsmaß
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMSECV	Root Mean Square Error of Cross Validation
RPD	Ratio of standard error of prediction to standard deviation, häufig auch als Residual Prediction Deviation bezeichnet
SD	Standardabweichung
SEP	Standard Error of Prediction
SizeAlpha	Kristallitgröße der α -Ca ₂ [HSiO ₄]OH-Kristalle
SizeQuartz	Kristallitgröße der Quarzkristalle
SNV	Standard Normal Variate Transformation
Summe-CSH-CHS	Summe des Wassergehalts der Calciumsilikathydrat- und Calciumhydroxysilikat-Phase
SZ	Spaltenzentrierung
TG	Thermogravimetrieanalyse
Wassergehalt CHS	Wassergehalt der Calciumhydroxysilikat-Phase
Wassergehalt CSH	Wassergehalt der Calciumsilikathydrat-Phase
wv	Weitere (optionale) Datenvorverarbeitungsmethoden
w/z-Wert	Wasserzement-Wert
XRD	Röntgenbeugungsdiffraktometrie
Zentr.+VN	Zentrierung und Varianznormierung

Symbolverzeichnis

α_0	Offset-Anteil des Zielgrößen-Transformationsmodells
α_1	Verstärkungsanteil des Zielgrößen-Transformationsmodells
α_2	Optionaler quadratischer Anteil des Zielgrößen-Transformationsmodells
$\bar{x}_{i,MA}$	i -ter mit dem Moving-Average-Filter geglätteter Wert des Spektrums
\bar{y}	Mittelwert des Zielgrößenvektors
\bar{y}_K	Zielgrößenmittelwert des Kalibrierdatensatzes
α	Zielgrößen-Transformationsmodell
ω	Wellenzahlvektor
$\omega_{\text{spektrale Bereiche}}$	Wellenzahlvektor, der nur die für die Betrachtung der spektralen Bereiche eingblendeten Wellenzahlen enthält
θ	Spektren-Transformationsmodell
γ	Winkel zur Netzebene, unter dem die Strahlung auftrifft, auch als ‘Glanzwinkel’ bezeichnet
\hat{y}	Aus dem NIR-Spektrum und dem Kalibriermodell berechnete Zielgröße
\hat{y}_L	Aus den Labor-NIR-Spektren berechnete Zielgröße
\hat{y}_O	Aus den Online-NIR-Spektren berechnete Zielgröße
\hat{y}_i	i -ter Wert des berechneten Zielgrößenvektors
λ	Wellenlänge
\bar{x}	Mittelwertspektrum
\bar{x}_K	Mittelwertspektrum des Kalibrierdatensatzes mit den Spaltenmittelwerten
$\hat{\mathbf{X}}$	Der mit der Scores-Matrix \mathbf{T} abgebildete Anteil von \mathbf{X}
$\hat{\mathbf{X}}_{R,i}$	Der durch \mathbf{t}_i rekonstruierbare Teil von $\mathbf{X}_{R,i}$
$\hat{\mathbf{y}}$	Der mit der Scores-Matrix \mathbf{T} abgebildete Anteil von \mathbf{y}
$\hat{\mathbf{y}}_L$	Zielgrößenvektor mit aus den Labor-Spektren berechneten Zielgrößenwerten
$\hat{\mathbf{y}}_O$	Zielgrößenvektor mit aus den Online-Spektren berechneten Zielgrößenwerten
$\hat{\mathbf{Y}}_O$	Kombinierte Matrix aus Einheitsvektor und berechneter Zielgröße der Online-Spektren zur Berechnung des Zielgrößen-Transformationsmodells
$\hat{\mathbf{y}}_{R,i}$	Der durch \mathbf{t}_i rekonstruierbare Teil von $\mathbf{y}_{R,i}$
$\tilde{\mathbf{b}}$	Least-Squares Ergebnis für das die Fehlerquadratsumme minimal wird mit auf a reduzierte Dimensionen
\mathbf{B}	Binärmatrix zum Ein- bzw. Ausblenden bestimmter spektraler Bereiche
\mathbf{b}	Kalibriermodell

\mathbf{b}_1	Zweiter Teil des Kalibriermodells, Slope-Anteil für die jeweilige Wellenzahl
\mathbf{b}_{LS}	Least-Squares Ergebnis für das die Fehlerquadratsumme bei vollem Spaltenrang von \mathbf{X} minimal wird
\mathbf{e}	Normalverteilter Fehler
\mathbf{H}_w	Hilfsmatrix mit den spektralen Bereichen als Spalten und allen in die spektralen Bereiche aufgeteilten Indizes der Wellenzahlen als Zeilen
\mathbf{H}_i	Hilfsmatrix mit den spektralen Bereichen als Spalten und Indizes der eingeblendeten Wellenzahlen
\mathbf{h}_i	Hilfsvektor mit den Indizes der über die spektralen Bereiche ausgewählten Wellenzahlen
\mathbf{I}_N	Einheitsmatrix der Dimension $N \times N$
\mathbf{P}	Loadings-Matrix
\mathbf{p}_i	Loadings-Vektor, häufig auch als spektrale Loadings bezeichnet
\mathbf{q}	Loadings-Vektor
\mathbf{T}	Scores-Matrix
\mathbf{t}_i	Latent vector, i -te Spalte der Scores-Matrix \mathbf{T}
\mathbf{W}	Wichtungsmatrix
\mathbf{w}_i	Wichtungs-Vektor
\mathbf{X}	Spaltenzentrierte und vorverarbeitete NIR-Kalibrierdaten
$\mathbf{x}_{\text{spektrale Bereiche}}$	NIR-Spektrum, das nur die für die Betrachtung der spektralen Bereiche eingeblendeten Teile enthält
$\mathbf{x}_{i,MSC}$	Mit multiplikativer Streukorrektur korrigiertes NIR-Spektrum
\mathbf{x}_i	i -tes NIR-Spektrum
\mathbf{X}_K	Datenmatrix des Kalibrierdatensatzes mit N NIR-Spektren und jeweils M Absorptionmesswerten
$\mathbf{X}_{Labor,cal}$	Kalibrierdatensatz mit NIR-Spektren, gemessen mit der Labor-Messsonde
$\mathbf{X}_{Labor,virtuell}$..	Matrix mit den aus Online-NIR-Spektren berechneten virtuellen Labor-NIR-Spektren
$\mathbf{x}_{Labor,virtuell}$...	Vektor mit einem aus einem Online-NIR-Spektrum berechneten virtuellen Labor-NIR-Spektrum
\mathbf{x}_m	Einzelnes, gemessenes NIR-Spektrum
$\mathbf{X}_{online,cal}$	Kalibrierdatensatz mit NIR-Spektren, gemessen mit dem Online-Messkopf
\mathbf{x}_{online}	NIR-Spektrum, gemessen mit dem Online-Messkopf
$\mathbf{X}_{R,1}$	Initialisierung der Residuen von \mathbf{X} beim ersten Iterationsschritt
$\mathbf{X}_{R,i+1}$	Residuen von \mathbf{X} des $i + 1$ -ten Iterationsschritts
$\mathbf{X}_{R,i}$	Residuen von \mathbf{X} des i -ten Iterationsschritts
\mathbf{X}_R	Residuen von \mathbf{X}
\mathbf{x}_{z+vvv}	Einzelnes, zentriertes und mit weiteren optionalen Datenvorverarbeitungsmethoden vorverarbeitetes NIR-Spektrum
\mathbf{x}_z	Einzelnes, zentriertes NIR-Spektrum

\mathbf{y}_K	Zielgrößenvektor des Kalibrierdatensatzes
$\mathbf{y}_{R,1}$	Initialisierung der Residuen von \mathbf{y} beim ersten Iterationsschritt
$\mathbf{y}_{R,i+1}$	Residuen von \mathbf{y} des $i + 1$ -ten Iterationsschritts
$\mathbf{y}_{R,i}$	Residuen von \mathbf{y} des i -ten Iterationsschritts
\mathbf{y}_R	Residuen von \mathbf{y}
ν	Frequenz einer elektromagnetischen Welle
ϕ	Strahlungsintensität der austretenden Strahlung
ϕ_0	Strahlungsintensität der Strahlungsquelle, also der einfallenden Strahlung
θ_0	Offset-Anteil des Spektren-Transformationsmodells
θ_1	Verstärkungsanteil des Spektren-Transformationsmodells
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl, reziproke Wert der Wellenlänge
A	Extinktion
a	Modellordnung
A_c	Fläche der Probenseite bei der Druckfestigkeitsprüfung
a_i	Erster MSC-Koeffizient
b	Breite des Balkens bei der Biegezugfestigkeitsprüfung
b_0	Erster Teil des Kalibriermodells, Offset-Anteil für die jeweilige Wellenzahl
b_i	Zweiter MSC-Koeffizient
c	Lichtgeschwindigkeit
d	Abstand der Netzebenen
E	Energiegehalt einer elektromagnetischen Welle
F	Höchstlast bei der Druck- und Biegezugfestigkeitsprüfung
$f_{ct,fl}$	Biegezugfestigkeit
f_c	Druckfestigkeit
h	Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js)
i	Index
j	Index
k	Index über die Wellenzahlen
l	Breite des Balkens bei der Biegezugfestigkeitsprüfung
M	Anzahl der Variablen (Absorptionswerte bei bestimmten Wellenzahlen)
m_i	Massenanteil der Komponente i
$m_{i,0}$	Eingesetzter Massenanteil der Komponente i
N	Anzahl der Spektren im Kalibrierdatensatz
n	Beugungsordnung (ganze Zahl)
n	Intervallgröße bei der Anwendung des Moving-Average-Filters
$n_{i,0}$	Eingesetzte Stoffmenge Komponente i
n_i	Stoffmenge Komponente i
$n_{k,0}$	Eingesetzte Stoffmenge Komponente k
n_k	Stoffmenge Komponente k

q	Anzahl der spektralen Bereiche
R	Strahlungsintensität der reflektierten Strahlung
R_L^2	Bestimmtheitsmaß aus der Kreuzvalidierung für die Labor-Spektren oder der Anwendung des ausgewählten Kalibriermodells auf die Labor-NIR-Spektren
$R_{O,ST}^2$	Bestimmtheitsmaß aus der Anwendung des ausgewählten Kalibriermodells auf die transformierten Online-NIR-Spektren
$R_{O,ZT}^2$	Bestimmtheitsmaß aus der Anwendung des ausgewählten Kalibriermodells auf die Online-NIR-Spektren mit anschließender Transformation der Zielgröße
R_O^2	Bestimmtheitsmaß aus der Kreuzvalidierung für die Online-Spektren
R_{\varnothing}^2	Bestimmtheitsmaß kombiniert aus dem Ergebnis des Bestimmtheitsmaßes für die Labor-Spektren und des Bestimmtheitsmaßes für die Online-Spektren mit der ausgewählten besseren Transformationsmethode
R_0	Strahlungsintensität der Strahlungsquelle, also der einfallenden Strahlung
s_i	Kristallitgröße der Komponente i
$s_{i,0}$	Anfangskristallitgröße der Komponente i
T	Transmission
$V_{q,2}(mW)$	Menge aller Variationen von 0 und 1 mit Wiederholungen bei einer Einteilung in q spektrale Bereiche
w	Koeffizient zur Wichtung des kombinierten Bestimmtheitsmaßes
x_1	Erster spektraler Bereich
X_i	Umsatz
x_i	i -ter spektraler Bereich
x_j	j -ter Wert des NIR-Spektrums
x_q	q -ter spektraler Bereich
Y_i	Ausbeute
y_i	i -ter Wert des Zielgrößenvektors
Z_i	Zerkleinerungsgrad

Literaturverzeichnis

- [1] ACHTERNBOSCH, M. und BRÄUTIGAM, K.-R.: *Herstellung von Zementklinker - Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen*. Bd. 6508. FZKA, 2000.
- [2] ACHTERNBOSCH, M.; DEWALD, U.; NIEKE, E. und SARDEMANN, G.: „Is Coal Fly Ash a Suitable Alkaline Resource for Manufacturing New Calcium Carbonate-based Cements? A Systems Analytical Evaluation“. In: *Journal of Industrial Ecology* (2014).
- [3] ACHTERNBOSCH, M.; KUPSCH, C.; NIEKE, E. und SARDEMANN, G.: *Sind "Green Cements" die Zukunft? Erste systemanalytische Abschätzungen zu innovativen Bindemitteln. Teil1: Novacem*. Bd. 7589. KIT Scientific Publishing, 2011.
- [4] ACHTERNBOSCH, M.; KUPSCH, C.; NIEKE, E. und SARDEMANN, G.: „Klimaschonender Zement. Systemanalyse zu zementären Bindemitteln“. In: *TATuP - Zeitschrift des ITAS zur Technikfolgenabschätzung*, Bd. 2 (2009), S. 73–77.
- [5] ACHTERNBOSCH, M.; KUPSCH, C.; NIEKE, E. und SARDEMANN, G.: „Klimaschonende Produktion von Zement: eine Utopie?/Climate-Friendly Production of Cement: A Utopian Vision?“ In: *Gaia*, Bd. 20, Nr. 1 (2011), S. 31.
- [6] ALLMANN, R. und KERN, A.: *Röntgen-Pulverdiffraktometrie: Rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung*. Bd. 29. Springer-Verlag, 2003.
- [7] ANNA, B.; TIZIANO, C.; MARIAGRAZIA, G. und MATTEO, M.: „Grinding aids: a study on their mechanism of action“. In: *Mapei*, Bd. 22 (2001), S. 1–10.
- [8] ASCHENBROICH, G.: „Identitätskontrolle pharmazeutischer Hilfsstoffe mit Hilfe der NIR-Spektroskopie und Aufbau einer entsprechenden Datenbank“. Diss. Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie, 2005.
- [9] BÄCHLE, H. W.: „Entwicklung einer Methodik zur Qualitätssicherung und Prozesskontrolle von thermisch modifiziertem Holz mit Nah-Infrarotspektroskopie“. Diss. Technische Universität München, 2010.
- [10] BAKEEV, K. A.: „Near-infrared spectroscopy as a process analytical tool“. In: *Spectroscopy*, Bd. 18 (2003), S. 11.
- [11] BAKEEV, K. A.: *Process analytical technology: spectroscopic tools and implementation strategies for the chemical and pharmaceutical industries*. John Wiley & Sons, 2010.
- [12] BALAZ, P.: *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering*. Springer Science & Business Media, 2008.
- [13] BARNES, R.; DHANOA, M. und LISTER, S. J.: „Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra“. In: *Applied spectroscopy*, Bd. 43, Nr. 5 (1989), S. 772–777.

- [14] BATEL, W.: *Einführung in die Korngrößenmeßtechnik: Korngrößenanalyse Kennzeichnung von Korngrößenverteilungen Oberflächenbestimmung, Probenahme Staubmeßtechnik*. 3. Aufl. Springer-Verlag, 1971.
- [15] BEUCHLE, G.; STEMMERMANN, P.; SCHWEIKE, U. und GARBEV, K.: „Single-phase hydraulic binder, methods for the production thereof and building material produced therewith“. US Patent 8,382,892. Feb. 2013.
- [16] BLACK, L.; STUMM, A.; GARBEV, K.; STEMMERMANN, P.; HALLAM, K. R. und ALLEN, G. C.: „X-ray photoelectron spectroscopy of the cement clinker phases tricalcium silicate and β -dicalcium silicate“. In: *Cement and concrete research*, Bd. 33, Nr. 10 (2003), S. 1561–1565.
- [17] BOSOLD Diethelm und Pickhardt, R.: *Beton: Zemente und ihre Herstellung, Zement-Merkblatt Betontechnik B1*. Techn. Ber. Verein Deutscher Zementwerke e.V., 2006.
- [18] BRETTHAUER, G.; DIETZE, S.; HÄFELE, K.; ISELE, J. und JÄKEL, J.: *Nachhaltiges Planen, Bauen und Wohnen im Informationszeitalter*. FZKA, 2001.
- [19] BRUKER CORPORATION: *FT-NIR-Spektrometer MATRIX-F*. [Stand 24 September 2016]. URL: <https://www.bruker.com/de/products/infrared-near-infrared-and-raman-spectroscopy/ft-nir/matrix-f/overview.html>.
- [20] BURNS, D. A. und CIURCZAK, E. W.: *Handbook of near-infrared analysis*. CRC press, 2007.
- [21] CALERA-CORPORATION: *Calera*. [Stand 20. August 2014]. Calera. 2014. URL: <http://www.calera.com/>.
- [22] CELITEMENT GMBH: *Advanced Processing*. [Stand 04. März 2014]. URL: <http://www.celitement.de/>.
- [23] CHATON, C.: *Sand wird knapp - Der Sandverbrauch führt zum Raubbau an der Natur*. [Stand 29.03.2016]. VDI Verlag GmbH. URL: <http://www.ingenieur.de/Themen/Klima-Umwelt/Der-Sandverbrauch-fuehrt-Raubbau-an-Natur>.
- [24] DAHLBERG, D. B.; LEE, S. M.; WENGER, S. J. und VARGO, J. A.: „Classification of Vegetable Oils by FT-IR“. In: *Appl. Spectrosc.* Bd. 51, Nr. 8 (Aug. 1997), S. 1118–1124.
- [25] DECKER, M.; GRUNWALD, A. und KNAPP, M.: *Der Systemblick auf Innovation: Technikfolgenabschätzung in der Technikgestaltung*. Bd. 16. edition sigma, 2012.
- [26] DEWALD, U. und ACHTERNBOSCH, M.: „Why did more sustainable cements failed so far? Disruptive innovations and their barriers in a basic industry“. In: *Environmental Innovation and Societal Transitions* (2015).
- [27] DÖBELIN, N.: *PROFEX - Open Source XRD and Rietveld Refinement - Lecture Handouts*. [Stand 08.10.2015]. März 2015. URL: http://profex.doebelin.org/?page_id=68.
- [28] EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G. und TRAWIEL, P.: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser Verlag, 2003.

- [29] ELBL, D.: *KIT-Umwelttechnik-Sonderpreis für Celitement*. [Stand 11. Juni 2015]. 2011. URL: <https://www.kit.edu/kit/english/7571.php>.
- [30] ESSMÜLLER, I. und STEMMERMANN, P., Hrsg.: *Celitement: Beitrag im RTL Nachtjournal vom 18.01.2012*. Nachrichtensendung. [Karlsruhe], 2011.
- [31] FINK, M.: „Einsatz der Nah-Infrarot (NIR)-Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung ausgewählter pflanzlicher Inhaltsstoffe“. Diss. Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, 2002.
- [32] FORSCHUNGSVEREINIGUNG VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE E.V.: *AiF Forschungsvorhaben Nr.:1 7397N - Anwendung der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse in der Qualitätskontrolle von Zementen*. Techn. Ber. Februar 2012 - Oktober 2014.
- [33] FROST, V. J.: „Kalibrationsoptimierung mittels genetischer Algorithmen“. Diss. Universität Duisburg-Essen, Fakultät für Chemie, 2000.
- [34] GARBEV, K.; BEUCHLE, G.; SCHWEIKE, U.; MERZ, D.; DREGERT, O. und STEMMERMANN, P.: „Preparation of a Novel Cementitious Material from Hydrothermally Synthesized C–S–H Phases“. In: *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 97, Nr. 7 (2014), S. 2298–2307.
- [35] GEORGOULIAS, K.; PAKAKOSTAS, N.; CHRYSOLOURIS, G.; OVTCHAROVA, J.; KRAPPE, H. und STANEV, S.: „Flexibility assessment platform for the factory of the future“. In: *Proceedings of the 13th International Conference on Concurrent Enterprising (ICE 2007)*. Sophia Antipolis, France. 2007, S. 479.
- [36] GERLACH, R. W.; KOWALSKI, B. R. und WOLD, H. O.: *Partial least squares path modelling with latent variables*. Techn. Ber. DTIC Document, 1979.
- [37] GOTTWALD, W. und WACHTER, G.: *IR-Spektroskopie für Anwender (Die Praxis der instrumentellen Analytik)*. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- [38] GREENSILL, C. V.: „Non-invasive assessment of fruit quality by near-infrared spectroscopy for fruit grading in an in-line setting“. Diss. James Goldston Faculty of Engineering und Physical Systems, Central Queensland University, 2000.
- [39] GROSS, S.: „Multivariate Korrektur des Temperatureinflusses in der NIR-spektroskopischen Materialfeuchtebestimmung“. Diss. Fakultät für Physik, Georg-August-Universität zu Göttingen, 2009.
- [40] GRUBE, H. und HINTZEN, W.: „Prüfverfahren zur Voraussage der Temperaturerhöhung im Beton infolge Hydratationswärme des Zements“. In: *Beton*, Bd. 43, Nr. 5&6 (1993).
- [41] GRÜBL, P.; WEIGLER, H. und KARL, S.: *Beton: Arten, Herstellung, Eigenschaften*. 2. Aufl. Handbuch für Beton-, Stahlbeton- und Spannbetonbau. Berlin: Ernst, 2001.
- [42] GRÜN, R.: *Der Zement : Herstellung, Eigenschaften und Verwendung*. Berlin: Springer, 1927.
- [43] GÜNZLER, H. und GREMLICH, H.-U.: *IR-Spektroskopie : eine Einführung*. 4. vollst. überarb. und aktualisierte Auflage. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

- [44] HACKBUSCH, W.: *Hierarchische Matrizen: Algorithmen und Analysis*. Springer Science & Business Media, 2009.
- [45] HAGENMEYER, V. und PIECHOTTKA, U.: „Innovative Prozessführung-Erfahrungen und Perspektiven“. In: *atp edition-Automatisierungstechnische Praxis*, Bd. 51, Nr. 01-02 (2009), S. 48–64.
- [46] HEEGN, H.: „Mechanische Aktivierung von Festkörpern“. In: *Chemie Ingenieur Technik*, Bd. 62, Nr. 6 (1990), S. 458–464.
- [47] HEMMINGER, W. und CAMMENGA, H. K.: *Methoden der thermischen Analyse (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis)*. Berlin: Springer, 1989.
- [48] HENDERSON, G. S.; NEUVILLE, D. R.; DOWNS, R. T. u. a.: *Spectroscopic methods in mineralogy and materials sciences*. Mineralogical Society of America, 2014.
- [49] HENZE, N. und KADELKA, D.: *Wahrscheinlichkeitstheorie und Statistik für Studierende der Informatik und des Ingenieurwesens (Skript zur Vorlesung an der Universität Karlsruhe)*. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, Oktober 2010.
- [50] HESSE, M.; MEIER, H. und ZEEH, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 6. überarb. Auflage. Stuttgart: Thieme, 2002.
- [51] HILTMANN, W. und STRIBRNY, B.: *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten - Band 5: Tonmineralogie und Bodenphysik*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- [52] HOHENESTER, S.: „Überprüfung von ausgewählten Schnellmethoden zur Bestimmung von Fleischqualitätsparametern“. Diss. Ludwig-Maximilians-Universität München, Institut für Hygiene und Technologie der Lebensmittel tierischen Ursprungs der Tierärztlichen Fakultät, 2006.
- [53] HOLLAND, H. und SCHARNBACHER, K.: *Grundlagen der Statistik : Datenerfassung und -darstellung, Maßzahlen, Indexzahlen, Zeitreihenanalyse*. 8. aktualisierte Auflage. Wiesbaden: Gabler Verlag, 2010.
- [54] HOLLAS, J. M.: *Modern spectroscopy*. 4th Edition. John Wiley & Sons, 2004.
- [55] ISAKSSON, T. und NÆS, T.: „The Effect of Multiplicative Scatter Correction (MSC) and Linearity Improvement in NIR Spectroscopy“. In: *Appl. Spectrosc.* Bd. 42, Nr. 7 (Sep. 1988), S. 1273–1284.
- [56] KEIL, F.: *Zement, Herstellung und Eigenschaften*. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1971.
- [57] KEMMNER, G.: *Infrarot-Spektroskopie : Grundlagen, Anwendung, Methoden*. Chemie-Monographien ; 5. Stuttgart: Franckh, 1969.
- [58] KESSLER, R. W.: *Prozessanalytik: Strategien und Fallbeispiele aus der industriellen Praxis*. Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [59] KESSLER, W.: *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio-und Prozessanalytik*. Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

- [60] KRÄMER, N. und SUGIYAMA, M.: „The degrees of freedom of partial least squares regression“. In: *Journal of the American Statistical Association*, Bd. 106, Nr. 494 (2011).
- [61] LOHNINGER, H.: *Grundlagen der Statistik*. [Stand 5. Dezember 2013]. Oktober 2012.
- [62] LUTZ, C.; MATTHES, J.; WAIBEL, P.; PRECHT, U.; SCHWEIKE, U.; BEUCHLE, G.; GARBEV, K.; STEMMERMANN, P. und KELLER, H.: „Near-infrared spectroscopy for prediction of auxiliary quantities to characterize the product quality of a novel cementitious material“. In: *Materials Characterisation VII*, Bd. 90 (2015), S. 183–194.
- [63] LUTZ, C.; MATTHES, J.; WAIBEL, P.; PRECHT, U.; GARBEV, K.; BEUCHLE, G.; SCHWEIKE, U.; STEMMERMANN, P. und KELLER, H. B.: „Monitoring the Drying and Grinding Process during Production of Celitement through a NIR-Spectroscopy Based Approach“. In: *International Journal of Civil, Environmental, Structural, Construction and Architectural Engineering*, Bd. 10, Nr. 1 (2016), S. 1–10.
- [64] LUTZ, C.; MATTHES, J.; WAIBEL, P.; PRECHT, U.; GARBEV, K.; BEUCHLE, G.; SCHWEIKE, U.; STEMMERMANN, P. und KELLER, H. B.: „Characterisation of the product quality of a novel environmental friendly cementitious material by estimation of auxiliary quantities with near-infrared-spectroscopy“. In: *EST 2015 - Energy, Science and Technology*. Karlsruhe, May 20-22, 2015.
- [65] MALINOWSKI, E. R.: *Factor analysis in chemistry*. 3rd Edition. New York: Wiley, 2002.
- [66] MARINOV, D. und PENZOV, T.: „Neue Sensoren und Mikroprozessormodule für einen optimalen Füllstand von Sichterkgelmöhlen“. In: *ZKG international*, Bd. 59, Nr. 6-2006 (2006).
- [67] MARK, H.: *Principles and practice of spectroscopic calibration (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications)*. Bd. 118. Wiley-Interscience, Aug. 1991.
- [68] MARTENS, H. und NÆS, T.: *Multivariate calibration*. Chichester: John Wiley & Sons, 1989.
- [69] MIKUT, R.: *Data Mining in der Medizin und Medizintechnik*. Bd. 22. Schriftenreihe des Instituts für Angewandte Informatik - Automatisierungstechnik. Universitätsverlag Karlsruhe, 2008.
- [70] MONUMENTALS: *Zement*. [Stand 29. Juni 2016]. Oktober 2013. URL: <http://monumentals.com/zement>.
- [71] MORTIMER, C. E. und MÜLLER, U.: *Chemie : das Basiswissen der Chemie*. 9. überarb. Auflage. Stuttgart: Thieme, 2007.
- [72] MOSCHNER, C. R.: „Methodische Untersuchungen zum Einsatz der Nahinfrarot-Spektroskopie (NIRS) zur Qualitätsbeurteilung von High-Oleic-Sonnenblumen“. Diss. Universität Göttingen, Fakultät für Agrarwissenschaften, Juli 2007.
- [73] MÜLLER-ERLWEIN, E.: *Chemische Reaktionstechnik*. Wiesbaden, 2015.

- [74] NÄTHER, C.: *Versuch Nr. 6 - Auswertung einer DTA-TG-Kurve*. [Stand 13. Oktober 2015]. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. URL: http://www.uni-kiel.de/anorg/bensch/lehre/Dokumente/Versuch_6_auswertung_einer_dta_tg_kurve.pdf.
- [75] NEUFERT, W.; REUKEN, I.; WEBER, G.; MÜLLER, C.; PALM, S.; SEVERINS, K.; GRAUBNER, C.-A.; PROSKE, T.; HAINER, S. und REZVANI, M.: *Reduzierung der Umweltwirkung der Betonbauweise durch neuartige Zemente und daraus hergestellter Betone unter Verwendung hinreichend verfügbarer Ausgangsstoffe*. Deutsche Bundesstiftung Umwelt, 2014.
- [76] *Norm ASTM E1655: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis*. ASTM International West Conshohocken, PA, 2005.
- [77] *Norm DIN EN 12390-2: Prüfung von Festbeton–Teil 2: Herstellung und Lagerung von Probekörpern für Festigkeitsprüfungen*. Aug. 2009.
- [78] OLIVIER, J. G.; JANSSENS-MAENHOUT, G.; MARILENA, M. und PETERS, J. A.: *Trends in global CO2 emissions: 2014 Report*. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency The Hague, The Netherlands, 2014.
- [79] *OPUS Spectroscopy Software, Benutzerhandbuch Quant.* Version 7. BRUKER OPTIK GmbH. Ettlingen, 2011.
- [80] OSBORNE, B. und FEARN, T.: „Collaborative evaluation of universal calibrations for the measurement of protein and moisture in flour by near infrared reflectance“. In: *International Journal of Food Science & Technology*, Bd. 18, Nr. 4 (1983), S. 453–460.
- [81] OTTO, M.: *Chemometrie : Statistik und Computereinsatz in der Analytik*. Weinheim: Wiley-VCH, 1997.
- [82] OTTO, M.: *Analytische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
- [83] OVTCHAROVA, J.: „Virtuelles Abbild - neue Ingenieurmethoden für Industrie 4.0“. In: *Tagungsband der 3. Fachkonferenz zu VR/AR-Technologien in Anwendung und Forschung an der Professur für Werkzeugmaschinen und Umformtechnik*. Technische Universität Chemnitz. 2015.
- [84] PALM, S.; PROSKE, T.; REZVANI, M.; HAINER, S.; MÜLLER, C. und GRAUBNER, C.-A.: „Cements with a high limestone content–Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete“. In: *Construction and Building Materials*, Bd. 119 (2016), S. 308–318.
- [85] PITTINO, G.; GHAREHKHANI, G.; KRENN, F.; STELZER, G. und GOLSER, J.: „Spritzbeton - der etwas andere Beton“. In: *Beton- und Stahlbetonbau*, Bd. 99, Nr. 2 (2004), S. 97–102.
- [86] *Q410/A NIR Illumination and detection head*. Product Note N37-08/08. Bruker Optics BOPT. 2011.
- [87] *Q412/A NIR sensor head for non-contact analysis*. Product Note N39-02/10. Bruker Optics BOPT. 2011.

- [88] RÖSEMEIER, J.: *Grüne Innovation aus Deutschland macht Zement umweltfreundlicher*. [Stand 22. September 2016]. sharemen media GmbH. Nov. 2015. URL: <http://www.ecowoman.de/25-haus-garten/2342-heidelbergcement-weniger-energie-und-co2-ausstoss-in-zementherstellung>.
- [89] RUSCIO, D. D.: „A weighted view on the partial least-squares algorithm“. In: *Automatica*, Bd. 36, Nr. 6 (2000), S. 831–850.
- [90] SALGUERO-CHAPARRO, L.; PALAGOS, B.; PEÑA-RODRÍGUEZ, F. und ROGER, J.: „Calibration transfer of intact olive NIR spectra between a pre-dispersive instrument and a portable spectrometer“. In: *Computers and electronics in agriculture*, Bd. 96 (2013), S. 202–208.
- [91] SALZER, R.; THIELE, S. und SUEMMCHEN, L.: *Methoden zur Beobachtung von Molekülschwingungen*. [Stand 30.09.2015]. 2014. URL: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/methoden.vlu.html.
- [92] SALZER, R.; THIELE, S.; SUEMMCHEN, L. und BEZUGLA, E.: *IR-Gerätetechnik*. [Stand 29.09.2015]. 2014. URL: http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/3/anc/ir_spek/ir_geraete.vlu.html.
- [93] SANKAR, K.; P, K.; SOMANI, R. und SOMANI, R.: „Online-Steuerung und Optimierung des Mahlvorgangs in Kugelmöhlen“. In: *ZKG international*, Bd. 55, Nr. 11 (2002), S. 92–99.
- [94] SAVITZKY, A. und GOLAY, M. J. E.: „Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures.“ In: *Analytical Chemistry*, Bd. 36, Nr. 8 (1964), S. 1627–1639. eprint: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ac60214a047>.
- [95] SCHLITGEN, R. und STREITBERG, B.: *Zeitreihenanalyse*. Lehr- und Handbücher der Statistik. De Gruyter, 2001.
- [96] SCHRADER, R. und DUSDORF, W.: „Die mechanische Aktivierung von Quarz“. In: *Kristall und Technik*, Bd. 1, Nr. 1 (1966), S. 59–75.
- [97] SCHRADER, R. und HOFFMANN, B.: „Über die Mechanische Aktivierung von Calciumcarbonat“. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Bd. 369, Nr. 1-2 (1969), S. 41–47.
- [98] SCHWEDT, G.: *Analytische Chemie: Grundlagen, Methoden und Praxis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [99] SCHWIETE, H.-E. und ROTH, W.: „Ergänzende lösungskalorimetrische und zement-technologische Untersuchungen“. In: *Beitrag zur Hydrationswärme von Portlandzementen und deren Bestimmungsmethoden*. VS Verlag für Sozialwissenschaften, 1973, S. 38–45.
- [100] SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L. und KOWALSKI, B. R.: *Chemometrics*. Chemical analysis. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [101] SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.; KAWATA, S. und HEISE, H. M.: *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.

- [102] SPENNER ZEMENT GMBH & CO. KG: *Unser Beitrag zum Umweltschutz*. Erwitte, Mai 2014.
- [103] SPIESS, L.; TEICHERT, G.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H. und GENZEL, C.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2009.
- [104] STARK, J. und WICHT, B.: *Dauerhaftigkeit von Beton*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [105] STARK, J. und WICHT, B.: *Zement und Kalk : der Baustoff als Werkstoff*. Baupraxis. Basel: Birkhäuser, 2000.
- [106] STEMMERMANN, P.; GARBEV, K.; SCHWEIKE, U. und BEUCHLE, G.: „Belite-Based Binder Production Method“. In: *Patent No. WO2007017142* (2007).
- [107] STEMMERMANN, P.; SCHWEIKE, U.; GARBEV, K. und BEUCHLE, G.: „Celitement – a sustainable prospect for the cement industry (Celitement – einenachhaltige Perspektive für die Zementindustrie)“. In: *CEMENT INTERNATIONAL*, Bd. 8 (5/2010), S. 52–66.
- [108] STUART EVANS, N. V.: *Novacem: Carbon Negative Cement and the Green Cement Bond*. [Stand 19. August 2014]. Warsaw, CSI Forum 2010. URL: <http://www.wbcscement.org/pdf/CSIForum2010/05%20Novacem%20at%20CSI%20Forum.14%20Sept%202010.for%20distribution.pdf>.
- [109] TAYLOR, H. F. W.: *Cement chemistry*. London: Academic Press, 1990.
- [110] TECHNISCHE UNIVERSITÄT KAISERSLAUTERN: *OC 3 - IR-Spektroskopie*. [Stand 11. März 2014]. 2013. URL: <http://www.chemie.uni-kl.de/forschung/oc/kubik/index.php?lan=en&sca=la&lev1=0tea&lev2=oc3&lev3=irs&lev4=gru>.
- [111] THIENEL, K.-C.: *Chemie und Eigenschaften mineralischer Baustoffe und Bindemittel*. Universität der Bundeswehr München, Institut für Werkstoffe des Bauwesens. 2010.
- [112] THIENEL, K.-C.: *Praktikumsskript Werkstoffe des Bauwesens*. Universität der Bundeswehr München, Institut für Werkstoffe des Bauwesens. 2013.
- [113] US GEOLOGICAL SURVEY: *Produktion von Zement nach den wichtigsten Ländern weltweit in den Jahren 2011 bis 2014 (in Millionen Tonnen)*. [Stand 10. Juni 2015]. URL: <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/153695/umfrage/produktion-von-zement-nach-laendern/>.
- [114] VDZ GMBH: *VDZ-Tätigkeitsbericht 2009–2012*. Verlag Bau + Technik GmbH. Düsseldorf. 2012.
- [115] VEREIN DEUTSCHER ZEMENTWERKE: *Zement-Taschenbuch 2002*. Bau Verlag u. Technik, 2002.
- [116] WAIBEL, P.: *Konzeption von Verfahren zur kamerabasierten Analyse und Optimierung von Drehrohrofenprozessen*. Bd. 49. Karlsruhe: KIT Scientific Publishing, 2014.

- [117] WAIBEL, P.; MATTHES, J. und KELLER, H. B.: „Kamerabasierte Messverfahren zur Bestimmung neuartiger Prozesskenngrößen bei thermischen Prozessen“. In: *Chancen der Energiewende: wissenschaftliche Beiträge des KIT zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, 19.06.2012*. Hrsg. von BREH, W. und SCHÄTZLER, K. Institut für Thermische Strömungsmaschinen (ITS). KIT Scientific Publishing, 2012, S. 29–34.
- [118] WESTPHAL, T.: „Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien am Beispiel von Hochofenschlacken und Flugaschen“. Diss. Naturwissenschaftlichen Fakultät III der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2007.
- [119] WILLIAMS, P. und NORRIS, K.: *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. St. Paul, Minn.: American Association of Cereal Chemists Inc., 1987.
- [120] WOLD, H.: „Causal flows with latent variables: partings of the ways in the light of NIPALS modelling“. In: *European Economic Review*, Bd. 5, Nr. 1 (1974), S. 67–86.
- [121] ZAELKE, D.; YOUNG, O. und ANDERSEN, S. O.: „Scientific Synthesis of Calera Carbon Sequestration and Carbonaceous By-Product Applications“. In: *Consensus Findings of the Scientific Synthesis Team, Donald Bren School of Environmental Science and Management, University of California, Santa Barbara, 64pp* (2011).
- [122] ZIMMER, U. P.; WÖHNL, U. und BREIT, W.: *Handbuch der Betonprüfung : Anleitungen und Beispiele*. 6. überarb. und erweiterte Auflage. Düsseldorf: Verl. Bau + Technik, 2012.

Bildquellennachweise

Computer aus Abb. 1.7, 2.1 und 2.2:

Mrallowski: *Computer*. [Stand 23. September 2016]. März 2012. URL: <https://openclipart.org/detail/169006/computer>.

Computermaus aus Abb. 1.7, 2.1 und 2.2:

HeyYO: *Mouse*. [Stand 23. September 2016]. November 2012. URL: <https://openclipart.org/detail/173097/mouse>.