

BEEINFLUSSUNG DER GIPSMORPHOLOGIE DURCH
BETRIEBLICHE ZUSÄTZE DER
RAUCHGASENTSCHWEFELUNG BEI DER KRISTALLISATION
IM GEL UND IN CALCIT-SUSPENSIONEN

Dipolmarbeit von

Christiane Zamponi

Mineralogisch-Petrologisches
Institut der Universität Bonn
1997

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	1
2	TECHNISCHE GRUNDLAGEN.....	3
	2.1 Funktion eines Kohlekraftwerks	3
	2.1.1 Prozeß der „Energieerzeugung“	3
	2.1.2 Kühlwasser-Kreislauf.....	4
	2.2 Verfahren der Rauchgasreinigung	6
	2.2.1 Rauchgasentstaubung	6
	2.2.2 Entschwefelung des Rauchgases (Kalk-Naßwaschverfahren)	7
3	KEIMBILDUNG UND KRISTALLWACHSTUM.....	10
	3.1 Thermodynamische Aspekte	10
	3.1.1 Kristallisation als Phasenübergang	10
	3.1.2 Keimbildung.....	11
	3.2 Kinetische Aspekte	13
	3.2.1 Kristallwachstum.....	13
	3.2.2 Kossel-Stranski-Kristall	13
	3.3 Morphologie.....	15
	3.3.1 Tracht und Habitus/ Wachstumsform	15
	3.3.2 Gleichgewichtsform	17
	3.3.3 Theorie von Hartmann und Perdock	18
	3.3.4 Zwillingsbildung	19
4	GIPS: STRUKTUR UND MORPHOLOGIE	21
	4.1 Kristalline Phasen im System $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	21
	4.2 Gipsstruktur	21
	4.3 Gipsmorphologie	23
	4.3.1 Zwillingsbildung bei Gips.....	24
5	BISHERIGE UNTERSUCHUNGEN ZUR GIPSKRISTALLISATIONSBEEINFLUSSUNG	26
	5.1 Gipskristallisation im Labor	26
	5.2 Beeinflussung der Gipskristallisation in Rauchgasentschwefelungsanlagen.....	27
	5.3 Beeinflussung durch organische Additive.....	28
	5.4 Beobachtungen des Gipswachstums im Gel	30
6	DURCHGEFÜHRTE GIPS-KRISTALLZÜCHTUNGEN	31
	6.1 Gipskristallisation im Kristallisator	31
	6.1.1 Züchtungsapparatur und Versuchsdurchführung	32
	6.1.2 Probenaufbereitung und Auswertung.....	34
	6.2 Kristallzüchtung im Gel	36
	6.2.1 Mechanismus der Gelbildung von „Silika-Gel“	37
	6.2.2 Aufbau der Züchtungsversuche aus dem Gel.....	38
	6.2.3 „Ernten“ der Gipskristalle	40
7	MORPHOLOGIEBEEINFLUSSUNG VON GIPS IM KRISTALLISATOR	41
	7.1 Untersuchung der Kristallisation im reinen System ohne Additive.....	41

7.2 Beeinflussung der Gipsmorphologie durch Zugabe von Ameisensäure	44
7.2.1 Struktur und Eigenschaften der Ameisensäure	44
7.2.2 Hintergrund und Aufgabenstellung	46
7.2.3 Durchgeführte Versuchsreihen	46
7.2.4 Ergebnisse bei Zugabe von Ameisensäure	47
7.3 Untersuchungen zum Einfluß betrieblicher Zusätze auf die Gipskristallisation	49
7.3.1 Struktur und Funktion der Kühlwasserkonditionierungsmittel	49
7.4 Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8441	52
7.4.1 Aufgabe und Eigenschaften von P3-ferrofos 8441	52
7.4.2 Hintergrund und Aufgabenstellung	52
7.4.3 Durchgeführte Versuchsreihen	53
7.4.4 Ergebnisse bei Zugabe von P3-ferrofos 8441	53
7.5 Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8446	56
7.5.1 Aufgabe und Eigenschaften von P3-ferrofos 8446	56
7.5.2 Hintergrund und Aufgabenstellung	57
7.5.3 Durchgeführte Versuchsreihen	57
7.5.4 Ergebnisse bei Zugabe von P3-ferrofos 8446	58
7.6 Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8448	60
7.6.1 Aufgabe und Eigenschaften von P3-ferrofos 8448	60
7.6.2 Hintergrund und Aufgabenstellung	60
7.6.3 Durchgeführte Versuchsreihen	61
7.6.4 Ergebnisse bei Zugabe von P3-ferrofos 8448	61
7.7 Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8538	63
7.7.1 Aufgabe und Eigenschaft von P3-ferrofos 8538	64
7.7.2 Hintergrund und Aufgabenstellung	64
7.7.3 Durchgeführte Versuchsreihen	65
7.7.4 Ergebnisse bei Zugabe von P3-ferrofos 8538	65
8 MORPHOLOGIEBEEINFLUSSUNG VON GIPS IM GEL	68
8.1 Kristallisation von Gips im Gel ohne Additive	68
8.1.1 Versuche im Reagenzglas	68
8.1.2 Versuche im U-Rohr	70
8.2 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von verschiedenen Additiven	71
8.2.1 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von Ameisensäure	71
8.2.2 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von P3-ferrofos 8441	73
8.2.3 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von P3-ferrofos 8446	75
8.2.4 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von P3-ferrofos 8448	76
8.2.5 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von P3-ferrofos 8538	78
8.2.6 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von Citronensäure	78
9 ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNGEN DER KRISTALLISIERTEN GIPSKRISTALLE	81
9.1 Analytische Methoden	81
9.1.1 Lichtoptische Untersuchungen mittels der Polarisationsmikroskopie	81
9.1.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	82
9.1.3 Infrarot-Spektroskopie	83
9.1.4 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop REM	85
9.2 Röntgentopographische Untersuchungen	86
9.2.1 Prinzip	86
9.2.2 Aufbau der Topographie	87

9.2.3 Durchgeführte Aufnahmen.....	88
9.2.4 Gipskristall G1	91
9.2.5 Gipskristall G2	92
9.2.6 Gipskristall G3	93
10 DISKUSSION.....	94
11 ZUSAMMENFASSUNG	97
11.1 Ergebnisse der Versuche mittels Kristallisator	97
11.2 Ergebnisse der Gelzüchtungs-Versuche.....	99
11.3 Vergleich der Ergebnisse aus dem Kristallisator und aus dem Gel.....	102
12 LITERATURVERZEICHNIS	104

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

In Deutschland werden zum heutigen Zeitpunkt ungefähr 4,9 Mio. t/a Gips als Produkt von Rauchgasentschwefelungsanlagen (REA) erzeugt [1]. Die Tendenz ist steigend, da immer mehr Kraftwerke, besonders in den neuen Bundesländern, aus umwelttechnischen Gründen mit REAs ausgestattet werden. Die Abb. 1.1 zeigt die Entwicklung des REA-Gips Aufkommen.

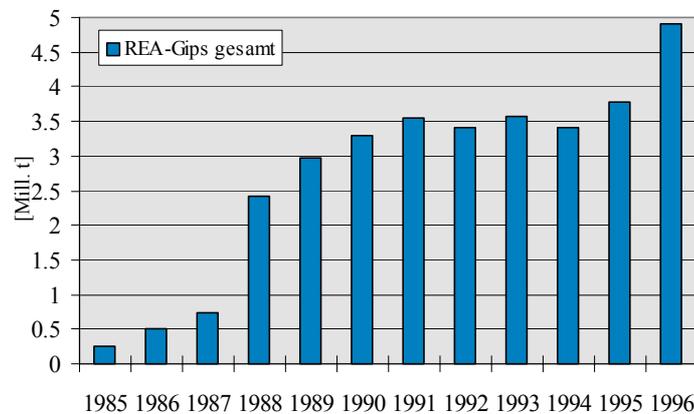


Abb. 1.1: Aufkommen an REA-Gips aus kohlebefeuerten Kraftwerken in den Jahren 1985 bis 1996 [1]

§5 Abs. 1 des Bundes-Immissionsschutz-Gesetz (BImSchG) verpflichtet die Betreiber genehmigungsbedürftiger Anlagen zu folgendem:

„Genehmigungsbedürftige Anlagen sind so zu errichten und zu betreiben, daß

- ... 3. Reststoffe vermieden werden, es sei denn, sie werden ordnungsgemäß und schadlos verwertet oder, soweit Vermeidung und Verwertung technisch nicht möglich oder unzumutbar sind, als Abfälle ohne Beeinträchtigung des Wohls der Allgemeinheit beseitigt.“ [2]

Aus diesem Grund sowie aus wirtschaftlichen Gründen besteht großes Interesse, die erzeugten Mengen an REA-Gips zu verwerten. In früheren Jahren wurde der Braunkohle-REA-Gips ausschließlich zur Verfüllung und Rekultivierung ausgekohlter Braunkohlelagerstätten verwendet. Inzwischen wurden von der Gipsindustrie gemeinsam mit den Kraftwerksbetreibern Konzepte entwickelt, die eine hochwertige Verwertung des anfallenden Gipses ermöglichen. Heute wird

bereits der gesamte Steinkohle-REA-Gips und ein großer Teil des Braunkohle-REA-Gipses industriell verwertet [3].

Die Qualität des REA-Gipses ist von entscheidender Bedeutung für die Weiterverwertbarkeit in der Gipsindustrie [3]. Zu diesem Zweck wird angestrebt, Gips mit einer möglichst konstanten, hoher Qualität zu erzeugen. Um dies zu gewährleisten, ist die Kenntnis REA-betrieblicher Parameter auf die Kristallisationsvorgänge unabdingbar.

So enthalten die Wasserkreisläufe eines Kohlekraftwerks beispielsweise verschiedene betriebliche Zusätze, wie z.B. Kühlwasserkonditionierungsmittel, welche z.T. auch in die REA eingetragen werden. Diese Zusätze können einen Einfluß auf die Gipskristallisation in der REA und somit auf die Qualität des REA-Gipses haben.

In einem FuE-Projekt der RWE Energie AG wird die Beeinflussung der Gipsmorphologie durch REA-betrieblicher Randbedingungen untersucht. Im Rahmen dieses Projektes wurden bislang u.a. von Baetzner der Einfluß unlöslicher Feststoffe [4], von Klumpp der Einfluß anorganischer Salze [5] und von Rennert der Einfluß organischer Stoffe [6] auf die Gipskristallisation untersucht.

In dieser Arbeit stehen *betriebliche Zusätze*, insbesondere die Kühlwasserkonditionierungsmittel, im Vordergrund. Zum einen wird ihre Funktionsweise im Prozeßwasserkreislauf erläutert, zum anderen werden Untersuchungen bezüglich ihrer Auswirkungen auf die Gipskristallisation in REAs durchgeführt. In den Untersuchungen finden verschiedene Methoden Anwendung:

Es werden Versuche in einer Kristallisationsapparatur, die die gipsbildenden Vorgänge in einer REA simulieren, und Versuche über einen längeren Zeitraum durchgeführt. Bei den „Langzeitversuchen“ handelt es sich um Kristallzüchtungen in Gelen.

2 TECHNISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Funktion eines Kohlekraftwerks

Das Städtedreieck Aachen-Bonn-Düsseldorf bildet die Grenze des Rheinischen Braunkohlereviers. Nach Schätzungen liegen dort ca. 55 Mrd. Tonnen Braunkohle. Von diesen können mit den heutigen technischen Mitteln 35 Mrd. Tonnen wirtschaftlich abgebaut werden [7].

2.1.1 Prozeß der „Energieerzeugung“

Kohlekraftwerke erzeugen keine Energie, sie wandeln verschiedene Energieformen ineinander um. Bei Kohlekraftwerken handelt es sich also um Energiewandler, in denen die folgenden Energieumwandlungen stattfinden [8]:

chemische Energie \leftrightarrow thermische Energie \leftrightarrow Bewegungsenergie \leftrightarrow elektrische Energie

Die Kohle (chemische Energie) wird im Feuerraum (Kessel) des Dampferzeugers verfeuert, es wird thermische Energie frei. Mit dieser Wärme wird speziell aufbereitetes Wasser (Kesselspeisewasser), welches durch ein dichtgepacktes Rohrsystem (innerhalb des Dampferzeugers) strömt, und dort zu überhitztem Hochdruckdampf umgewandelt wird [8].

Der erzeugte Hochdruckdampf strömt über Düsen auf die Schaufelräder -einem System von Leit- und Laufrädern- und versetzt die Turbinenwelle in Drehbewegung.

Die Wärmeenergie des Dampfes wird so in Bewegungsenergie der Turbinenwelle umgewandelt.

Strömt der Hochdruckdampf in die Turbine ein, nehmen Druck und Temperatur ab, der Dampf entspannt sich und sein Volumen vergrößert sich. Aus diesem Grund nehmen die Schaufelabmessungen der Lauf- und Leiträder stufenweise zu [8].

Die Bewegungsenergie der Turbinenwelle dient als Antriebsenergie für den Generator, in dem die Umwandlung in elektrische Energie erfolgt.

Der drehbare Teil des Generators (Induktor), welcher sich mit 3000 U/min dreht, erzeugt das Magnetfeld. Die magnetischen Feldlinien (drehendes Magnetfeld) induzieren in den feststehenden dicken Spulen (Stator) eine hohe Wechselspannung [9].

Zum Schluß wird die umgewandelte elektrische Energie in das Versorgungsnetz eingespeist.

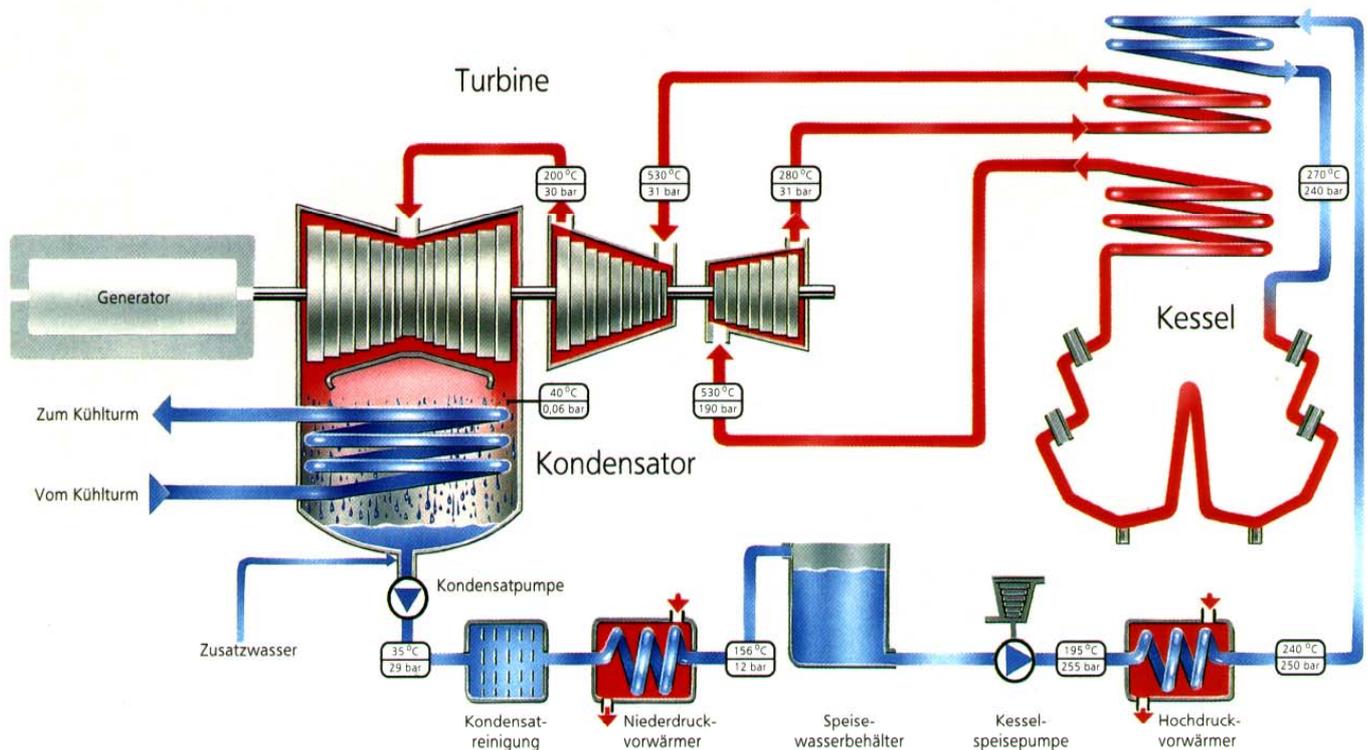


Abb. 2.1: Schema des Kraftwerksprozesses: Wasser-Dampf-Kreislauf [9]

2.1.2 Kühlwasser-Kreislauf

Mit einer Temperatur von ca. 35 °C verläßt der Dampf die Turbine und gelangt in den Kondensator. Dort findet eine Wiederverflüssigung des Dampfes (Kondensation) statt.

Der Kondensator ist eine große Kammer, in der sich ein mit Kühlwasser durchströmtes Rohrleitungssystem befindet. An den Außenflächen der Rohre kondensiert der Dampf und gibt seine restliche Wärme (Kondensationswärme) durch die Rohrwände an das Kühlwasser ab.

Das Kühlwasser wird mit ca. 25 °C in den Kondensator gepumpt. Durch Aufnahme der Kondensationsenergie erwärmt es sich auf ca. 37 °C.

Das Kondensat wird mit einer Kondensatpumpe abgepumpt und gereinigt und gelangt dann in einen Speisewasserbehälter, aus dem dann erneut Wasser in das Rohrleitungssystem des Dampferzeugers gepumpt wird. Damit ist der Kreislauf geschlossen [9].

Das warme Kühlwasser verrieselt im Kühlturm aus einer Höhe von ca. 12 m gleichmäßig und wird durch die eintretende Luft mittels Verdunsten wieder auf 25 °C gebracht.

Um Anwachsungen von Härtebildnern (z.B. CaCO_3) an Rohrwandungen des Kühlwassersystems zu vermeiden, werden dem Kühlwasser Konditionierungsmittel beigelegt. Diese verhindern das Anwachsen von Härtebildner und, je nach Zusatz, die Korrosion der Rohre.

In den Rauchgasentschwefelungsanlagen wird Zusatzwasser zur Berieselung der Tropfenabscheider eingesprüht. Im Zusatzwasser befinden sich zusätzlich die Konditionierungsmittel, die somit ebenfalls in die REA eingetragen werden (Abb. 2.2).

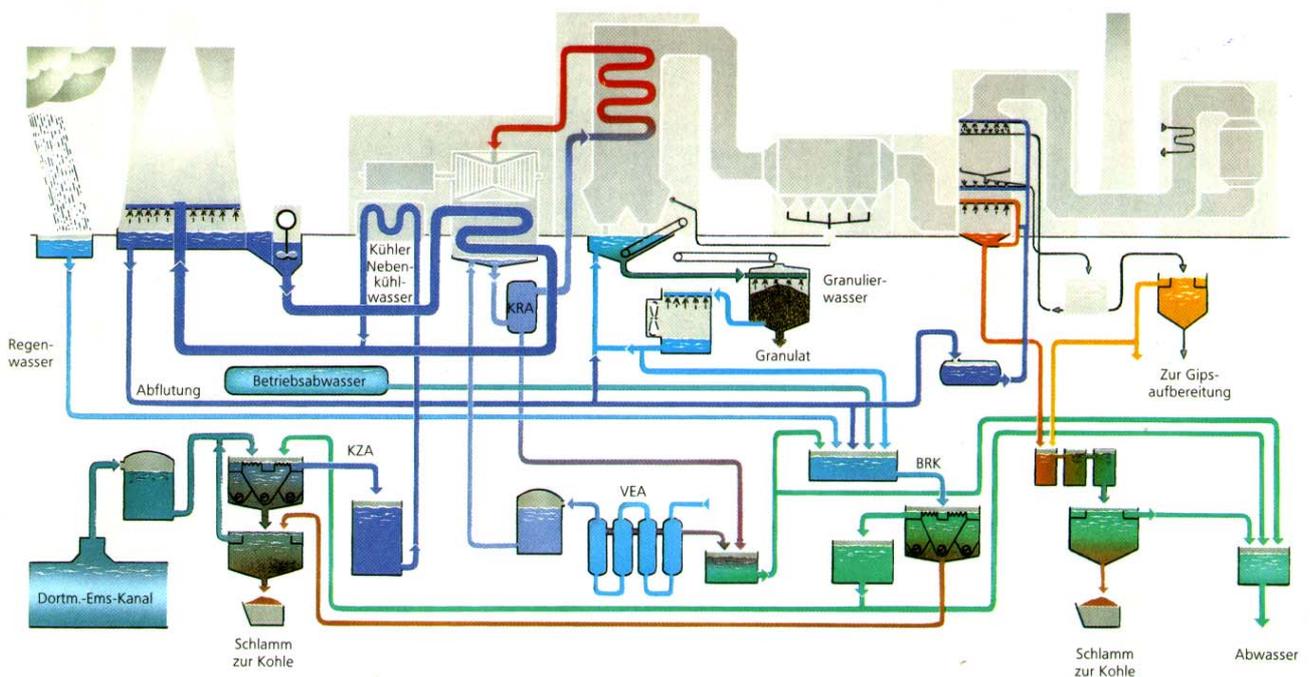


Abb. 2.2: Gesamtes Kraftwerk mit REA [9]

2.2 Verfahren der Rauchgasreinigung

In dem Braunkohlekraftwerk Niederaußem mit einer elektrischen Leistung von 2700 MW werden etwa 77000 Tonnen Braunkohle pro Tag verbrannt [7].

Die gelieferte Kohle besitzt eine Körnung bis 30 mm. Sie enthält im allgemeinen Wasser, unverbrennbare Aschebestandteile sowie 0,1-1,4 % Schwefel. Außerdem enthält die Kohle geringe Mengen an Chlor, Fluor und verschiedenen metallischen Spurenelemente [10].

Pro Tag fallen etwa 4200 t Gesamtasche als feste Rückstände an. Davon sind über 90 % Flugaschen, die mit dem Rauchgas aus dem Kessel-/Feuerungsraum entweichen. Die restlichen festen Rückstände sammeln sich als sog. Kessel- oder Grobasche am Boden des Feuerraums [7].

Bevor das Rauchgas in die Atmosphäre gelangt, durchläuft es verschiedene Reinigungsstufen. Während dieser Prozesse wird die Flugasche zu mehr als 99 % abgeschieden, dadurch entweicht nur noch ein geringer Rest an Feinstaub über den Kamin in die Atmosphäre.

2.2.1 Rauchgasentstaubung

Im ersten Reinigungsprozeß werden mit Hilfe von Elektrofiltern Aschepartikel aus den Rauchgasen abgeschieden. Der so gefilterte Staub wird mit REA-Abwasser, welches Calciumsulfat-gesättigt ist, vermischt und im Ta-gebau als sogenanntes „Stabilisat“ eingesetzt.

Die nebenstehende Abb. 2.3 zeigt den Aufbau eines Elektrofilters.

Das eintretende Rauchgas strömt durch eine Vielzahl von „Gassen“ aus abwechselnden Sprühelektroden und Abscheideplatten. Mit einer

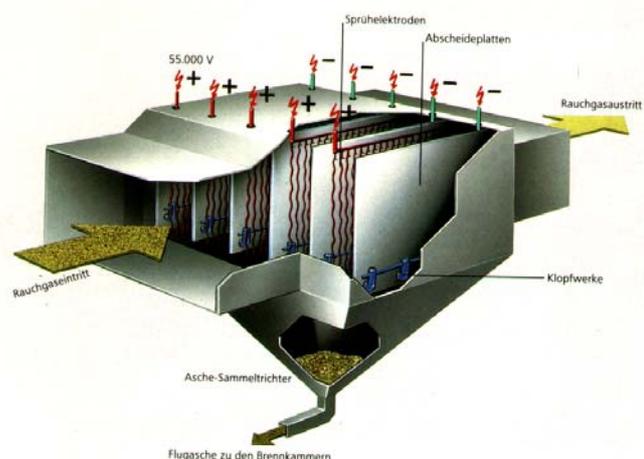


Abb. 2.3: Elektrofilter [9]

Gleichspannung von 55000 V bauen die Sprühelektroden ein starkes elektrisches Feld auf. Durchströmt das Rauchgas die „Gassen“, werden die Aschepartikel durch die Sprühelektroden aufgeladen und durch das elektrische Feld zu den Abscheideplatten transportiert. Die an den Abscheideplatten montierten Klopferwerke lösen die Asche, so daß sie in einem Sammeltrichter fällt.

2.2.2 Entschwefelung des Rauchgases (Kalk-Naßwaschverfahren)

Reaktionen im Absorber

Das Kalk-Naßwaschverfahren hat sich aus kosten- sowie umwelttechnischen Gründen unter den verschiedenen Verfahrensmöglichkeiten für die Rauchgas-Entschwefelung in großen Kohlekraftwerken durchgesetzt.

Der in der Kohle enthaltene Schwefel bildet bei der Verbrennung Schwefeldioxid (SO_2). In der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA), die dem Elektrofilter nachgeschaltet ist, wird das Schwefeldioxid (SO_2) in einer Berieselungsanlage mit einer Kalkmilch-Waschsuspension aus dem Rauchgas entfernt. Das gasförmige Schwefeldioxid wird zunächst von der Kalksuspension absorbiert, d.h. es geht in Lösung. Dort erfolgt dann die chemische Reaktion zu Gips. Das gereinigte Rauchgas geht dann über Tropfenabscheider und Kühltürme oder Schornsteine in die Atmosphäre.

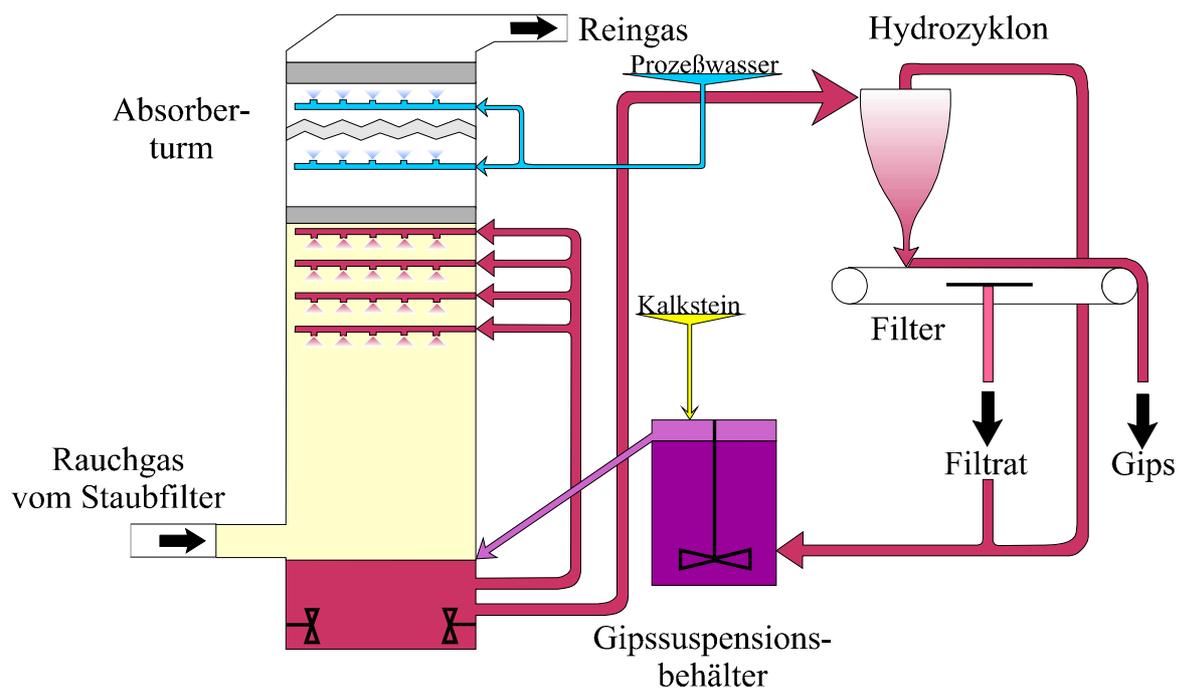
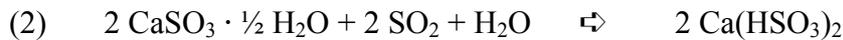


Abb. 2.4: Verfahren der Rauchgasentschwefelung

Die Bildung des Gipses im Absorber ist bis heute nicht endgültig geklärt, d.h. es steht nicht fest, ob Gips direkt oder über Zwischenschritte entsteht. Es existieren mehrere Theorien:

(a) Nach Strauß und Zwigart [11] bildet sich der REA-Gips aus Schwefeldioxid, Calciumcarbonat und Sauerstoff über verschiedene Zwischenprodukte.

Zunächst reagiert Kalkstein mit Schwefeldioxid und Wasser zu Calciumsulfat-Hemihydrat. Im zweiten Schritt reagiert das Calciumsulfat-Hemihydrat mit Schwefeldioxid und Wasser weiter zu Calciumhydrogensulfit. Aus diesem bildet sich dann im dritten Schritt mit Sauerstoff und Wasser Calciumsulfat-Dihydrat (Gips).



(b) Einen anderen Reaktionsablauf beschreiben Rosenberg und Oxley [12]. In diesem entsteht als Zwischenprodukt kein Calciumhydrogensulfit, sondern das Calciumsulfit-Hemihydrat reagiert direkt mit Wasser und Sauerstoff zu Calciumsulfat-Dihydrat.

Hydrozyklon

Ein Teil der Gips suspension wird kontinuierlich mittels Pumpen aus dem unteren Teil des Absorbers abgezogen und in einen Hydrozyklon (griech. kyklos: Kreis, Kreislauf) gepumpt. Der Hydrozyklon dient in der Aufbereitungstechnik zum Wasserklären und zum Eindicken von Suspensionen. Durch ihn erfolgt eine erste Trennung des Gipses von der REA-Suspension. Der abgetrennte Gips wird anschließend über Bandfilter weiter entwässert.

Er besteht aus einem zylindrischen und einem nach unten konisch auslaufenden Teil.

Das Prinzip der Fliehkraftabscheidung eignet sich besonders für die Trennung größerer Partikel aus einer wässrigen Lösung. Die Abb. 2.5 zeigt den Strömungsverlauf in

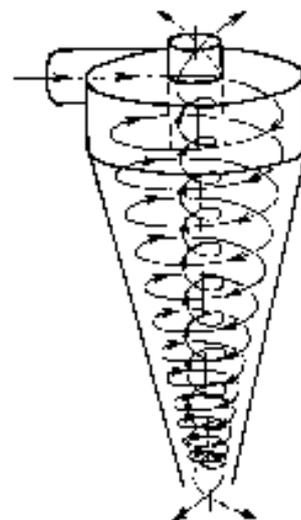


Abb. 2.5: Strömungsverlauf in einem Hydrozyklon

einem Hydrozyklon [13]. Wird die Gipssuspension über den Zulauf in den Hydrozyklon eingedüst, bildet sich an der Innenwand ein Primärwirbel, der sich spiralförmig auf den Unterlauf zubewegt. Durch die am unteren Ende des Hydrozyklons befindliche Verengung kann nur ein geringer Teil der Suspension austreten. In diesem befinden sich hauptsächlich die Grobpartikel. Der Großteil der Flüssigkeit und die Feinpartikel werden in einem zentralen Sekundärwirbel wieder nach oben geführt. Wieder mitgenommene schwerere Partikel werden erneut durch die Rotation im zentralen Wirbel nach außen in den Primärwirbel gebracht. Durch den Oberlauf verläßt nur Flüssigkeit mit feinsten Partikeln den Hydrozyklon.

Der Hydrozyklonoberlauf (ca. 5 % Feststoffanteil) und das Filtrat des Bandfilters werden als „Umlaufwasser“ zum Gipssuspensionsbehälter zurückgeleitet (Abb. 2.4).

3 KEIMBILDUNG UND KRISTALLWACHSTUM

3.1 Thermodynamische Aspekte

3.1.1 Kristallisation als Phasenübergang

Kristallisation bedeutet thermodynamisch den Übergang eines Stoffes aus gasförmigem, flüssigem bzw. amorphem Zustand in den kristallisierten Zustand. Dies bedeutet, daß eine Substanz nur dann kristallisiert, wenn die Gleichgewichtskurve (Koexistenzlinie) im Phasendiagramm aus einem Stabilitätsbereich in einen anderen durch Variation der Zustandsparameter (z.B. Temperatur T , Druck p , Konzentration c) überschritten wird. Die Bildung und das Wachstum einer kristallinen Phase ist somit nur in ihrem jeweiligen Stabilitätsbereich möglich.

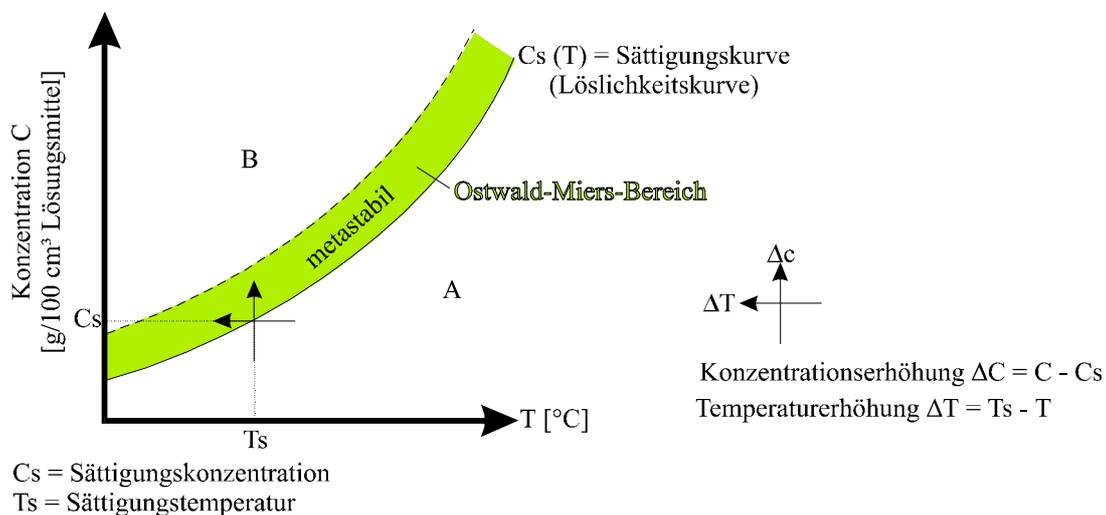


Abb. 3.1: Phasendiagramm einer wässrigen Lösung mit metastabilem Bereich

Die Abb. 3.1 zeigt ein Phasendiagramm für eine wässrige Lösung. Im Bereich A ist die Lösung untersättigt, es erfolgt Auflösung von Kristallen. B bezeichnet den Bereich, in dem die Lösung übersättigt ist und sich die kristalline Phase abscheidet. Der Übergang aus der untersättigten Phase in die übersättigte kann hier über die Zustandsvariablen Konzentration

($\Delta c = c - c_s$) und Temperatur ($\Delta T = T_s - T$) erfolgen und wird als „Überschreitung“ bezeichnet.

Entlang der Gleichgewichtslinie $c_s(T)$ koexistieren die übersättigte Phase (B) und die unter-sättigte Phase (A).

Bei der Abkühlung (Verdunstung) einer keimfreien Lösung erfolgt die Keimbildung nicht direkt unterhalb der Sättigungstemperatur T_s bzw. oberhalb der Sättigungskonzentration c_s , sondern erst bei tieferen Temperaturen (höheren Konzentrationen). Die gestrichelte Kurve in Abb. 3.1 stellt den Beginn der spontanen Keimbildung (Kurve der kritischen Übersättigung) dar. Sie verläuft nahezu parallel zur Sättigungskurve. Zwischen den beiden Kurven liegt der metastabile Bereich (grün), der nach Ostwald und Miers benannt ist. In diesem Gebiet findet in der Regel keine spontane Keimbildung statt [14]. Unter Umständen können die Übersättigungen oder Unterkühlungen (z.B. bei reinen Lösungen, bei organischen Schmelzen und bei silikatischen Schmelzen) beträchtliche Werte annehmen, bevor es zu einer Kristallisation kommt.

3.1.2 Keimbildung

Bilden sich spontan Keime durch eine überkritische Übersättigung (links von gestrichelter Linie Abb. 3.1), werden diese als „Nuclei“ (= spontan gebildete Keime) bezeichnet. Diese Art der Keimbildung wird homogen genannt. Bei der heterogenen Keimbildung entstehen Keime an Verunreinigungen oder Fremdpartikeln. Während für die homogene Keimbildung eine überkritische Übersättigung erreicht werden muß, kann heterogene Keimbildung schon im metastabilen Ostwald-Miers-Bereich stattfinden.

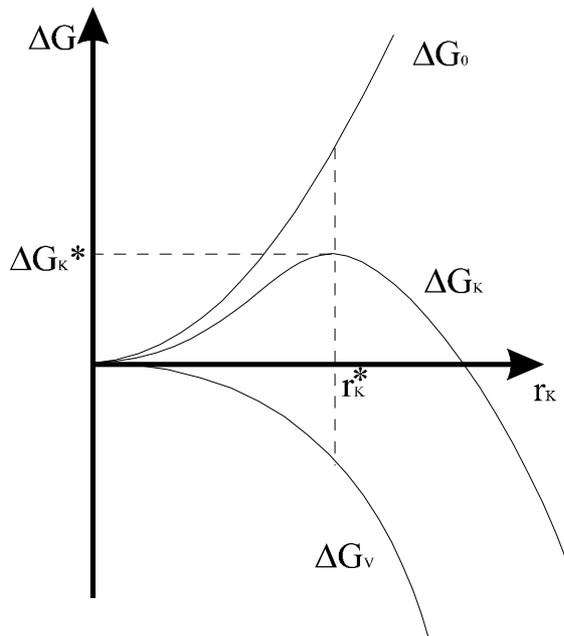
Dieses Verhalten kann durch thermodynamische Betrachtungen erklärt werden:

Bei gegebener Temperatur und Konzentration läuft in einem Stoffsystem ein Vorgang dann spontan ab, wenn dadurch die freie Enthalpie G des Systems abnimmt ($\Delta G < 0$). Mit ΔG_K bezeichnet man die freie Enthalpie, die zur Bildung eines Keimes (Übergang von Phase A/Mutterphase zu Phase B/Tochterphase) aufgewendet werden muß. Diese Keimbildungsenergie setzt sich aus verschiedenen freien Enthalpien zusammen. Einen Term liefert die Änderung der freien Enthalpie ΔG_V (negativ), die dem Volumen des Keimes proportional ist. Bei der Bildung des Keimes entsteht eine neue Oberfläche mit entsprechender Grenzflächenenergie. Diese ist proportional zur Oberfläche und fließt mit einem positiven Betrag in die Keim-

bildungsenergie mit ein. Für einen kugelförmigen Keim mit dem Radius r ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\Delta G_K = \Delta G_V + \Delta G_0 \quad \Rightarrow \quad \Delta G_K = \frac{3}{4} \pi r^3 \cdot \frac{\Delta \mu}{v_B} + 4\pi r^2 \sigma$$

Eine Auftragung dieser Terme als Funktion des Radius ergibt die folgende Abb. 3.2.



Mit: ΔG_K : Keimbildungsenergie
 ΔG_V : Volumenanteil der Keimbildungsarbeit (< 0)
 ΔG_0 : Oberflächenanteil der Keimbildungsarbeit (> 0)
 $\Delta \mu$: Differenz der chemischen Potentiale der Phasen A und B
 v_B : Molvolumen der Phase B
 σ : spezifische Oberflächenenergie pro cm^2
 ΔG_K^* : kritische Keimbildungsenergie
 r_K : Keimradius
 r_K^* : kritischer Keimradius

Abb. 3.2: Änderung der freien Enthalpie ΔG_K bei der Bildung eines Keims als Funktion des Keimradius r_K

Abb. 3.2 beschreibt thermodynamisch das Verhalten eines sich bildenden Keimes. Bei r_K^* (kritischer Keimradius) weist die Funktion ΔG_K ein Maximum ($\frac{\partial(\Delta G)}{\partial(r_K)} = 0$) auf, welches der kritischen Keimbildungsarbeit ΔG_K^* entspricht. Keime, deren Radien kleiner als r_K^* sind, bezeichnet man als unterkritische Keime oder Subkeime. Sie sind nicht stabil und gewinnen mehr Energie ($\frac{\partial(\Delta G)}{\partial(r_K)} \leq 0$) beim Auflösen. Überkritische Keime besitzen einen größeren Radius als r_K^* und gewinnen somit an Energie, wenn sie weiter wachsen [16].

3.2 Kinetische Aspekte

3.2.1 Kristallwachstum

Hat ein Keim eine gewisse Größe erreicht ($r_K > r_K^*$), so wächst er von sich aus stabil weiter. Die Kristalle wachsen, indem sich atomare oder molekulare Wachstumseinheiten oder Bausteine an die Kristalloberfläche anlagern. Befindet sich ein überkritischer Keim in einer übersättigten Nährphase, dann wächst der Keim, indem er der Nährphase in seiner Umgebung Substanz entzieht. Die Übersättigung in der Umgebung des Keimes wird dadurch reduziert. Es resultiert ein Konzentrationsgradient (Abnahme der Übersättigung zum Keim hin). Dieser bewirkt eine Diffusion des zur Kristallisation nötigen Materials zum Keim hin. Die Wachstumsgeschwindigkeit, hier definiert als Massen- oder Volumenzunahme pro Zeiteinheit, wird durch die Diffusionsrate bestimmt und ist abhängig von der Temperatur. Daher wächst ein überkritischer Keim zunächst relativ schnell, bis die Übersättigung in unmittelbarer Umgebung abgebaut ist. Das Weiterwachsen erfolgt dann langsamer und wird von der Diffusion (Massentransport) des kristallisierenden Materials zum Kristall hin bestimmt.

3.2.2 Kossel-Stranski-Kristall

Für das Wachstum eines Kristalls auf atomarer Basis entwickelten Kossel (1927) und Stranski (1928) die folgende Theorie:

Es werden einfache kubische Kristalle mit einem Baustein (Molekül, Atom) betrachtet. Die Bindungskräfte zwischen den Bausteinen sind homöopolar, ungerichtet und fallen mit zunehmenden Abstand stark ab. Die Bindungsenergien der Bausteine sind auf verschiedenen Plätzen der Oberfläche unterschiedlich groß. Die Anlagerung eines Bausteins erfolgt bevorzugt dort, wo der Energiegewinn am größten ist. Aus den anhand eines einfachen Modells berechneten Energiewerten ergibt sich eine Rangfolge bei der Anlagerung der Adatome (Bausteine).

Abb. 3.3 zeigt sechs Anlagerungsmöglichkeiten von Bausteinen. Die unterschiedlichen Positionen besitzen aufgrund unterschiedlich vieler nächster und übernächster Nachbarn, verschiedene Energien. Je größer die Anzahl nächster Nachbarn ist, desto größer ist die Energie, die bei der Anlagerung frei wird oder beim Ablösen aufgewendet werden muß. Ein Baustein auf Position 1 besitzt die größte Anlagerungsenergie (Bindung über 3 Flächen und 9 Kanten). Diese wird „Halbkristallage“ genannt und ist energetisch die günstigste Anlagerungsposition.

Bausteine, die auf die Oberfläche treffen, werden entweder direkt oder - dies ist die Regel - nach Diffusion über die Oberfläche in die Halbkristallage eingebaut. Ist die Reihe durch wiederholtes Anlagern in die Halbkristallage vollständig ausgefüllt, so wird eine neue Kette begonnen. Der hierfür energetisch günstigste Anlagerungspunkt ist die Position 2. Dieser Schritt ist zunächst aufgrund der geringeren Energie „verzögert“ und findet erst nach einer entsprechenden Energiefluktuation statt. Ist die Oberflächenschicht vollständig ausgewachsen, so erfolgt über die Anlagerung an die Position 3 die Bildung eines zweidimensionalen Flächenkeimes. Hierfür wird wiederum eine höhere Energie benötigt. Das Wachstum erfolgt reihen- und schichtenweise und führt theoretisch zur Ausbildung atomar vollkommen glatter Flächen. In einem nicht-idealen Kristall befinden sich Gitterbaufehler (z.B. Punktdefekte, Versetzungen). Diese Defekte können unterschiedliche Oberflächenrauigkeiten erzeugen. Enthält der Kristall Schraubenversetzungen, so spielt der Schritt der zweidimensionalen Keimbildung bei kleinen Übersättigungen eine untergeordnete Rolle, weil die Stufe - erzeugt durch aus der Oberfläche austretende Schraubenversetzungen - durch die Anlagerung von Bausteinen nicht verschwinden kann. Die so erhaltene Oberfläche wird als atomar „unvollkommen glatt“ bezeichnet. Ist die Versetzungsdichte groß, so kann der Kristall eine atomar „rauhe“ Fläche bekommen.

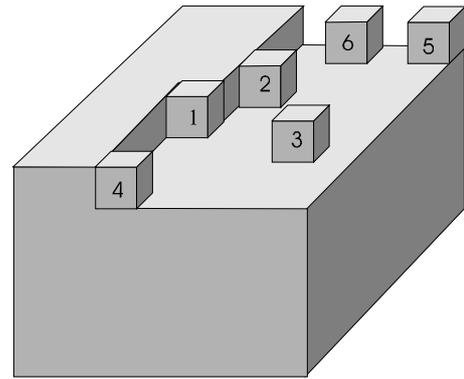


Abb. 3.3: sechs mögliche Anlagerungspositionen von Bausteinen auf eine Kristalloberfläche (homöopolares Gitter)

3.3 Morphologie

3.3.1 Tracht und Habitus/ Wachstumsform

Entscheidend für den Habitus und die Tracht eines Kristalls sind seine relativen Flächenverschiebungsgeschwindigkeiten. Wenn ein polyedrischer Kristallkörper mit ebenen Flächen wächst, verschieben sich seine Flächen parallel nach außen (Abb. 3.4). Das Wachstum wird durch die Verschiebungsgeschwindigkeiten v_{hkl} der einzelnen Flächen in Richtung ihrer Flächennormalen beschrieben. Verschiedene Wachstumsflächen besitzen im allgemeinen verschiedene Verschiebungsgeschwindigkeiten. Bei einem „idealen“ Kristall (ohne Kristallstörungen) mit gleichen äußeren Wachstumsbedingungen haben symmetrieäquivalente Flächen $\{hkl\}$ einer Flächenform die gleiche Verschiebungsgeschwindigkeit v_{hkl} . Flächen mit geringen Verschiebungsgeschwindigkeiten dehnen sich, relativ gesehen, im Laufe des Wachstums aus, während Flächen mit größeren Verschiebungsgeschwindigkeiten kleiner werden und sogar ganz verschwinden können. Die Wachstumsform eines Kristalls wird also durch Flächen geringer Verschiebungsgeschwindigkeit begrenzt.

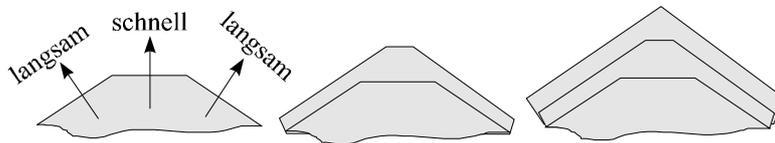


Abb. 3.4: Auswachsen einer Fläche aufgrund unterschiedlicher Verschiebungsgeschwindigkeiten

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten sind abhängig von den physikalisch-chemischen Parametern bei der Kristallisation. Besonders wichtig ist die Überschreitung. Je größer sie ist, desto größer die Verschiebungsgeschwindigkeit. Das Verhältnis verschiedener Geschwindigkeiten (relative Verschiebungsgeschwindigkeiten) und damit deren Bedeutung beim Wachstum kann sich mit zunehmender Überschreitung verändern. Eine weitere drastische Veränderung (absolute Werte, Rangfolge) der Verschiebungsgeschwindigkeiten kann durch geeignete Fremdstoffzusätze, die an den Kristallflächen adsorbiert werden, erfolgen.

Von Niggli [15] wurde eine andere Betrachtungsweise der Korrespondenz zwischen Struktur und Habitus eingeführt. Laut seiner Aussage liegen die stabilen, morphologisch wichtigsten Wachstumsflächen parallel zu Netzebenen mit den größten Abständen d_{hkl} . Mit abnehmendem d_{hkl} nimmt die morphologische Bedeutung ab. Je dichter die Gitterpunkte in einer Ebene, des-

to dichter auch die Atome in den Schichten parallel zu dieser Ebene; d.h. desto stärker die Bindung in diesen Schichten und desto schwächer die Bindungen zwischen den Schichten (\Rightarrow kleines σ).

Besondere Wachstumsformen bilden sich aus, wenn die Wachstumsbedingungen sehr stark von denen im Gleichgewicht abweichen, z.B. bei sehr hohen Übersättigungen, starken Übersättigungsunterschieden oder Anwesenheit von Fremdstoffen (Verunreinigungen).

Diese Formen, wie z.B. Whiskers, Skelettkristalle und Dendriten werden bestimmt durch die Bedingungen, unter denen die Kristalle sich bilden und wachsen [14].

Als Beispiel wird hier die Bildung von Dendriten erläutert.

Hierbei handelt es sich um verzweigte Kristalle, die ihrem Erscheinungsbild entsprechend auch „Baumkristalle“ oder „Federkristalle“ genannt werden.

Diese Kristalle wachsen bei sehr hohen Übersättigungen/Unterkühlungen oder starken örtlichen Schwankungen der Übersättigung/Unterkühlung.

Die Äste der Dendriten wachsen in den Richtungen, in denen die schnellste Kristallisation möglich ist, d.h. nach der PBC-Theorie von Hartmann und Perdock (3.3.3) in Richtung der stärksten Bindung (bei Gips: [001]). Sie wachsen sehr schnell mit Geschwindigkeiten, die Größenordnungen von einigen cm pro sec erreichen können. Aus diesem Grund wird das Wachstum in Lösungen durch die Diffusion des anzulagernden Materials zum Kristall dominiert.

Desweiteren entstehen in der Mutterphase um den wachsenden Kristall hohe Übersättigungsunterschiede.

Die Dendriten-Äste wachsen in den Bereich der hohen Übersättigung und bauen diese lokal ab, wodurch an anderen Stellen neue Bereiche höherer Übersättigung entstehen. In diese Bereiche wachsen neue Zweige hinein. Diese Vorgänge wiederholen sich, so daß ein verzweigter Kristall entsteht. Die Verzweigungen werden in „primäre“ (Äste) und „sekundäre“ (Zweige) unterschieden. Äste bilden sich zuerst und wachsen sehr schnell, während die Zweige sich später an den Ästen bilden und langsamer wachsen.

Ein weiteres Phänomen ist das Wachstum dünner Blättchen, bei denen eine bestimmten Ebene bevorzugt ist. Dies kann durch ein zweidimensionales Versetzungsnetzwerk oder durch eine Zwillingsgrenze bewirkt werden [16].

3.3.2 Gleichgewichtsform

Wachstumsformen bilden sich immer abseits vom Gleichgewicht zwischen kristalliner Phase und Nährphase (Mutterphase). Damit ein Kristall wächst, ist es nötig, daß sich das System im Überschreitungszustand befindet. Der Wachstumsform gegenüber steht die Gleichgewichtsform. Sie ist definiert als die Form, die sich ausbildet, wenn Kristallphase und Nährphase sich im Gleichgewicht befinden, d.h. weder Wachstum noch Auflösung des Kristalls erfolgt. Die Gleichgewichtsform stellt bei gegebenem konstantem Volumen den Körper mit der kleinsten Oberflächenenergie dar. Gleichgewichtsformen lassen sich im Gegensatz zu Wachstumsformen nicht immer experimentell beobachten. Näherungsweise entsprechen die stationären Wachstumsformen bei sehr geringer Überschreitung denen im Gleichgewicht.

Die Gleichgewichtsformen können sehr einfach nach der Methode von Wulff [16] konstruiert werden.

Mit konstantem Volumen des Kristalls und der Nährlösung muß die freie Grenzflächenenthalpie der Grenze Kristall-Nährphase ein Minimum annehmen:

$$\sum_i \sigma_i O_i = \text{Minimum} \quad (V = \text{const.})$$

Mit: σ_i : spezifische freie Oberflächenenergie der i-ten Fläche

O_i : Flächeninhalt der i-ten Fläche

Als Lösung dieser mathematischen Aufgabe ergibt sich der Wulffsche Satz:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = \lambda = \text{const.}$$

Hier entspricht h_i der Zentralsdistanz der i-ten Fläche. Die Konstante λ hängt vom Volumen des Kristalls ab.

Die Gleichgewichtsform läßt sich zeichnerisch folgendermaßen konstruieren: Von einem Punkt im Kristallinneren werden die Flächennormalen der möglichen Kristallflächen gezeichnet. Auf diesen Normalen werden dann Distanzen proportional zu σ_i abgetragen. Durch die erhaltenen Punkte legt man die betreffenden Flächen und erhält das Gleichgewichtspolyeder (Abb. 3.5). Aus der Abbildung wird ersichtlich, daß Flächen mit großer spezifischer Oberflächenenergie (σ_2) nicht auftreten können. Die punktierten Linien zeigen den Verlauf der freien Oberflächenenergie in Abhängigkeit von der Orientierung.

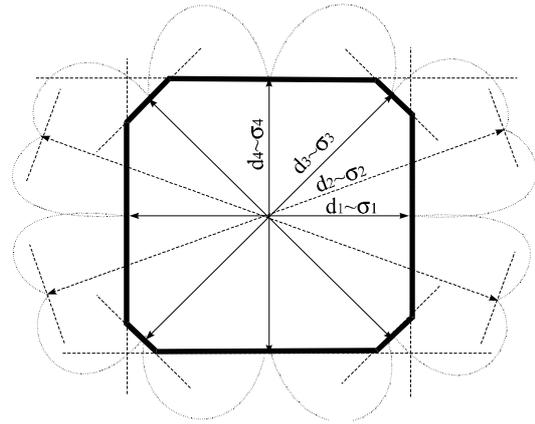


Abb. 3.5: Wulffsche Konstruktion des Gleichgewichtspolyeders, zweidimensional

3.3.3 Theorie von Hartmann und Perdock

Die Theorien von Kossel, Niggli und anderen sind entscheidend für das Verständnis der Morphologie sowie den Anlagerungs- und Ablösevorgängen. Sie sind allerdings nur auf sehr einfache Strukturen anwendbar.

Für kompliziertere Strukturen entwickelten Hartmann und Perdock die PBC-Theorie (PBC = „periodic bond chain = periodische Bindungskette“) [17].

Sie basiert auf Ketten starker Bindung und deren Richtungen in der Kristallstruktur. Die Richtungen dieser starken Ketten werden mit den PBC-Vektoren beschrieben.

Richtungen starker Bindungsketten entsprechen Richtungen schnellen Wachstums, die entsprechenden Flächen sind morphologisch gesehen nicht dominant. Der Habitus wird durch die Anzahl nicht-paralleler PBC-Vektoren, die in einer Ebene liegen, bestimmt. Kristallflächen, auf denen eine oder mehrere Bindungsketten enden, wachsen schnell und können unter Umständen verschwinden. Auf ihnen ist die Anlagerungsenergie („attachment energy“) einer Baueinheit des Kristalls besonders groß. Die Anlagerungsenergie und somit die freiwerdende Energie hängt von der Zahl und der Stärke der Bindungen ab. Enden keine PBC-Vektoren auf einer Kristallfläche, so besitzt diese eine geringe spez. Oberflächenenergie σ , sie wächst lang-

sam und dominiert die Morphologie. Diese Flächen sind zu zwei oder mehreren starken Bindungsketten parallel. Zwei oder mehr PBC-Vektoren liegen in dieser Fläche.

Die Abb. 3.6 zeigt einen hypothetischen Kristall mit drei PBC-Vektoren und die ausgebildeten Flächen, die von Hartmann und Perdock in der folgende Weise klassifiziert wurden:

- 1) F-Flächen (flat faces): Auf ihnen enden nur wenige, evtl. auch keine PBC-Ketten. Dadurch wird bei einer Anlagerung nur wenig Energie frei (kleines σ), sie wachsen langsam und sind morphologisch dominant. Zwei PBC-Vektoren liegen in der F-Fläche.
- 2) S-Flächen (stepped faces): Aus diesen stoßen mehr PBC-Vektoren als aus der F-Fläche desselben Kristalls heraus. Damit besitzen S-Flächen eine höhere Anlagerungsenergie, folglich eine höhere Verschiebungsgeschwindigkeit und sind aus diesen Gründen den F-Flächen morphologisch untergeordnet. Nur ein PBC-Vektor liegt in der S-Fläche.
- 3) K-Flächen (kinked faces): Auf diesen enden mehr PBC-Vektoren als auf den S-Flächen. Daraus folgt wieder eine höhere Anlagerungsenergie und damit eine höhere Verschiebungsgeschwindigkeit. Diese Flächen wachsen am schnellsten und bilden sich oft zu Ecken aus. Zu K-Flächen liegen keine PBC-Vektoren parallel.

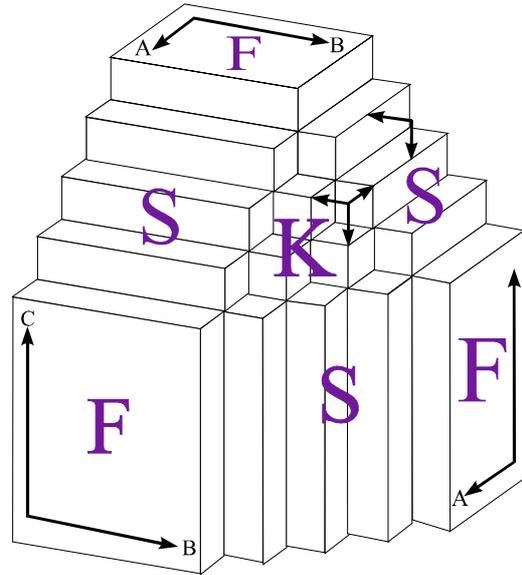


Abb. 3.6: hypothetischer Kristall mit drei PBC-Vektoren: A[100], B[010] und C[001]

Daraus ergibt sich die folgende Reihenfolge der morphologischen Bedeutung:

F-Flächen > S-Flächen > K-Flächen

3.3.4 Zwillingsbildung

Bei Symmetrieuntersuchungen von Kristallen werden oft verwachsene Kristalle gefunden. Sind die Kristalle nach einer bestimmten Gesetzmäßigkeit verwachsen, so handelt es sich entweder um Parallelverwachsungen oder um Zwillinge. Im ersten Fall weisen die Kristallindividuen eine parallele Orientierung auf. Bei Zwillingen sind die Kristallindividuen mit einer unterschiedlichen, aber festgelegten Orientierung verwachsen. Diese wird durch Zwillingsge-

setze, bei denen die Zwillingspartner durch kristallographische Symmetrieelemente aufeinander bezogen werden, beschrieben. Verschiedene Zwillingsbildungen können eine höhere Symmetrie, als die betreffende Kristallklasse enthält, vortäuschen. Die Symmetrieoperation, welche die Individuen ineinander überführt, ist grundsätzlich kein Element der Kristallklasse bzw. Raumgruppe des unverzwilligten Einkristalls, sondern tritt zusätzlich auf. Ein mögliches Charakteristikum für Zwillingsbildungen sind einspringende Winkel.

Eine Unterscheidung der Zwillinge erfolgt über die Art der Verzwilligung. *Kontakt-/Berührungszwillinge* entstehen, wenn Zwillings- und Verwachsungsebene identisch sind. Ist dies nicht der Fall, und die Verwachsungsebene verläuft unregelmäßig, dann durchdringen sich die Individuen und man spricht von *Durchwachungs-/Penetrationszwillingen*. Bei einer mehrfachen Wiederholung der Verzwilligung entsteht ein Kristall mit einer *polysynthetischen Verzwilligung*. Werden Zwillingsindividuen nicht mit einer Spiegelung, sondern durch Drehung um eine Zwillingsachse aufeinander bezogen, dann handelt es sich um *Rotationszwillinge*. Bei *Inversionszwillingen* kommen die einzelnen Individuen durch eine Inversion an einem Symmetriezentrum zur Deckung.

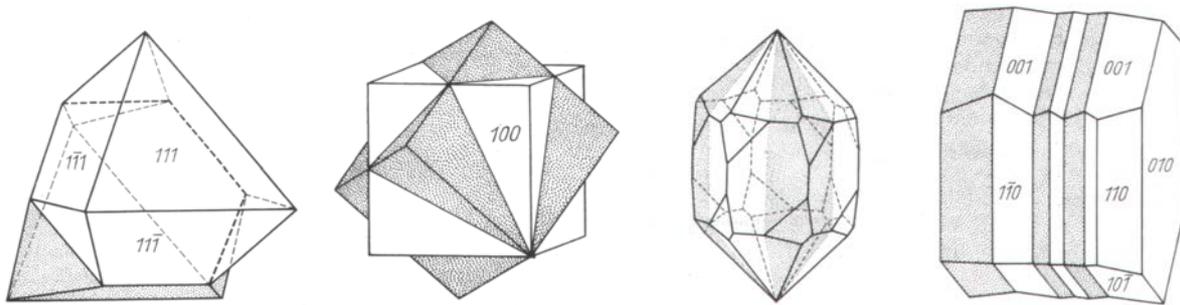


Abb. 3.7: Beispiele der Zwillingsbildung : Kontakt- (Spinellgesetz), Durchdringungs- (Spinellgesetz), Rotations- (Dauphiné-Gesetz), polysynthetischer Zwilling (Albitgesetz)

Neben der Verwachsungsart ist eine weitere Unterteilung möglich:

- ◆ *Wachstumswillinge*, die während der Keimbildung oder als Folge von Wachstumsstörungen entstehen
- ◆ *Transformationszwillinge*, die durch Phasenumwandlungen gebildet werden
- ◆ *Mechanische Zwillinge (Druckzwillinge)*, welche durch die Einwirkung mechanischer Kräfte entstehen.

4 GIPS: STRUKTUR UND MORPHOLOGIE

4.1 Kristalline Phasen im System $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Im System $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ treten fünf verschiedene kristalline Phasen auf. Unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen sind vier dieser fünf Phasen existent. Bei diesen handelt es sich um die folgenden Hydrat-Verbindungen:

Calciumsulfat-Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Calciumsulfat-Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$,

sowie zwei wasserfreie Verbindungen:

Anhydrit II und Anhydrit III CaSO_4

Die fünfte kristalline Phase Anhydrit I ist nur oberhalb $1180\text{ }^\circ\text{C}$ stabil und wird aus diesem Grund hier nicht von weiter betrachtet.

Halbhydrat und Anhydrit III werden nochmals in zwei weitere Formen α und β unterteilt, welche nach Ullmanns Enzyklopädie [18] keine strukturell verschiedenen Phasen sind, sondern sich in ihren Oberflächeneigenschaften unterscheiden.

Das Calciumsulfat-Dihydrat und das Calcium-Halbhydrat sind aus bautechnischer Sicht von Bedeutung. Beide werden umgangssprachlich oft als Gips benannt. In dieser Arbeit wird ausschließlich das Calciumsulfat-Dihydrat als Gips bezeichnet.

4.2 Gipsstruktur

Calciumsulfat-Dihydrat (Gips) kristallisiert in der monoklin-prismatischen Symmetrie $2/m$ mit der Raumgruppe $C_{2h}^6 - C2/c$. Die Struktur von Gips wurde bereits 1936 von Wooster [19] bestimmt. Später wurde sie z.B. von Cole und Lancucki [20] 1974 verfeinert. Durch Pederson und Semmingsen [21] erfolgte 1982 eine weitere Strukturverfeinerung mittels Neutronenbeugung.

Die nachfolgende Tabelle 4.1 stellt die Strukturdaten von verschiedenen Autoren dar. Die möglichen Abweichungen in der Metrik beruhen auf unterschiedliche Aufstellungen der Elementarzelle sowie leichten Unterschieden der Meßergebnisse.

Tabelle 4.1: Raumgruppen und Gitterparameter von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ nach verschiedenen Autoren

Raumgruppe	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	β [°]	Z	Autoren
C2/c	10,47	15,15	6,51	151,6	4	Wooster [19] 1936
A2/n	5,63	15,15	6,23	113,5	4	de Jong, Bouman [22],[23] 1939
A2/n	5,68	15,18	6,29	113,5	4	Strunz [24] 1966
I2/a	5,67	15,2	6,53	118,6	4	Cole, Lancucki [20] 1974
A2/a	6,52	15,18	6,29	127,2	4	Ramdohr, Strunz [28] 1978
C2/c	6,285	15,2	5,678	114,1	4	JCPDS Nr. 33-310 [25] 1980
I2/a	5,68	15,2	6,52	118,4	4	Pedersen, Semmingsen [21] 1982

In dieser Arbeit wird die Aufstellung 2 (siehe auch Abb. 9.5) von Ramdohr und Strunz [28] verwendet.

Die folgende Abb. 4.1 zeigt die Struktur des Calciumsulfat-Dihydrats nach der Aufstellung von de Jong, Bouman. Sie besitzt einen schichtartigen Aufbau. Die Ca^{2+} -Ionen bilden mit den Sulfat-Molekülen Schichtpakete. Diese werden durch H_2O -Schichten voneinander getrennt. Innerhalb der Schichten herrschen relativ starke Bindungskräfte, während zwischen den einzelnen Schichten nur schwache Van der Waals-Bindungen und Wasserstoffbrücken-Bindungen vorhanden sind. Dadurch hat Gips eine sehr vollkommene Spaltbarkeit nach (010).

Jeweils acht Sauerstoffionen umgeben die Ca^{2+} -Ionen. Zwei dieser O^{2-} -Ionen gehören zu Wassermolekülen. Der Schwefel in den SO_4^{2-} -Gruppen ist von vier Sauerstoffen tetraedrisch koordiniert. Die Wassermoleküle werden von einem Ca^{2+} -Ion sowie von zwei Sauerstoffatomen, die jeweils zu einem Sulfat-Molekül gehören, umgeben.

In Richtung der c-Achse -nach Aufstellung von Ramdohr und Strunz- liegen Ketten mit alternierenden Calcium- und Sulfationen, zwischen denen starke Bindungskräfte herrschen. Nach der PBC-Theorie kristallisiert Gips somit bevorzugt nach [001] gestreckt.

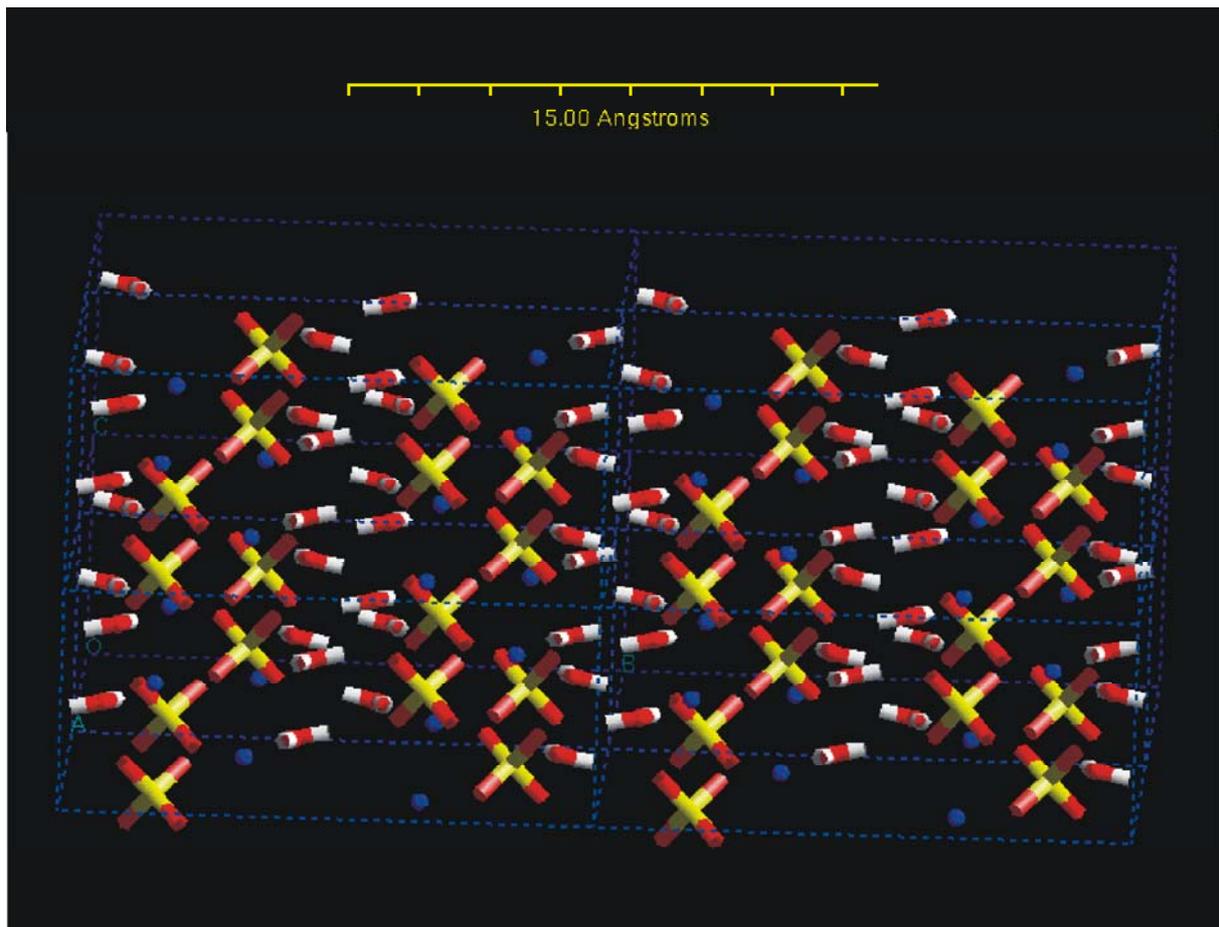


Abb. 4.1: Acht Elementarzellen von Gips [26] in der Aufstellung 1 nach de Jong, Bouman [24] (siehe auch Abb. 9.5); violett : Calcium; gelb : Schwefel; rot : Sauerstoff; weiß : Wasserstoff

4.3 Gipsmorphologie

Natürlich gewachsener Gips (Selenit) weist meist einen nach (010) tafeligen und seltener einen nach [001] gestreckten, nadeligen Habitus auf. Die Tracht der Gipskristalle wird durch das Pinakoid b $\{010\}$ sowie die Prismen m $\{120\}$, n $\{\bar{1}11\}$ und seltener durch l $\{011\}$ geprägt. Weiter sind noch die Flächenformen $\{140\}$ und $\{\bar{2}03\}$ möglich (Aufstellung nach Ramdohr und Strunz).

Die Abb. 4.2 zeigt einen Einkristall mit den Flächen m (120), l (011), b (010), n ($\bar{1}11$), h (140). Der monokline Winkel β beträgt 127° . Abb. 4.3 zeigt einen gewachsenen Gipskristall mit den Flächenformen $\{010\}$, $\{120\}$.

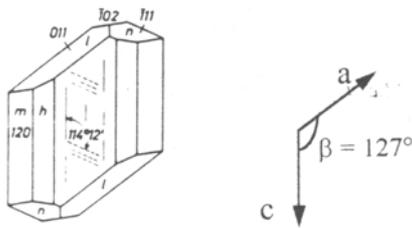


Abb. 4.2: Gips-Einkristall Skizze

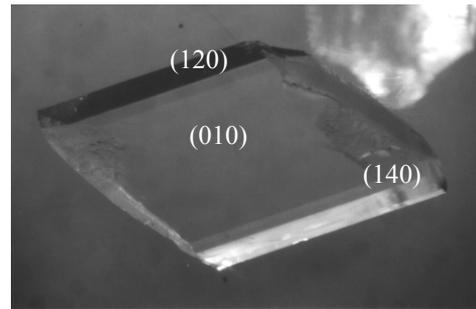


Abb. 4.3: Gips-Tafel mit dominierenden Flächen {010} und untergeordneten {120}- und {140}-Flächen

4.3.1 Zwillingsbildung bei Gips

Gipskristalle treten häufig verzwillingt auf, nach Niggli [27] sowohl in Form von Kontakt- als auch von Penetrationszwillingen. Mögliche Zwillingsbildungen sind in Abb. 4.4 dargestellt. Es können sich Zwillinge nach (100) und nach (001) ausbilden. Die (100)- und (001)-Flächen sind gleichzeitig Reflexions- und Verwachsungsebene [28].

Eine Verzwillingung nach (100) (= Zwillingsspiegelebene und Verwachsungsebene) bezeichnet man ihrem Aussehen nach auch als Schwalbenschwanz-Zwilling. Der einspringende Winkel beträgt hierbei $105^{\circ}12'$ oder $131^{\circ}38'$ je nach auftretenden Flächen. Zwillinge nach (001) werden, nach ihrem Vorkommen in Paris, Montmartre-Zwillinge genannt. Diese Zwillinge besitzen einen einspringenden Winkel von $123^{\circ}10'$ oder $95^{\circ}08'$ je nach Flächenausbildung. Anhand dieser Winkel ist eine Unterscheidung möglich. Die Abb. 4.4 zeigt verschiedene Zwillingsbildungen.

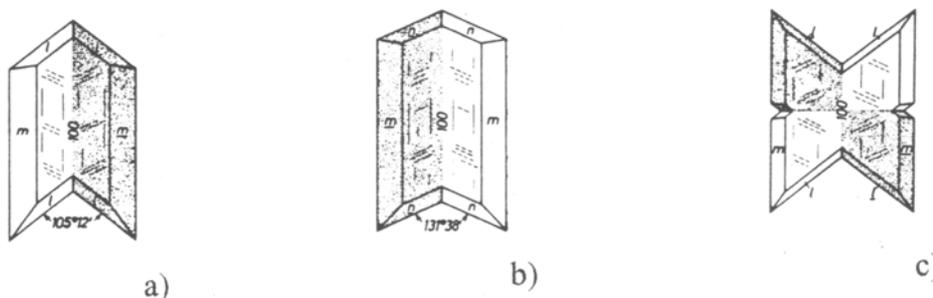


Abb. 4.4: Zwillingsbildungen von Gips [28,27]; a) und b) Zwillingsspiegelebene und Verwachsungsebene = (100) *Schwalbenschwanzzwilling*, c) Zwillingsspiegelebene und Verwachsungsebene = (100) mit einer zusätzlichen irrationalen Verwachsungsebene senkrecht zur c-Achse

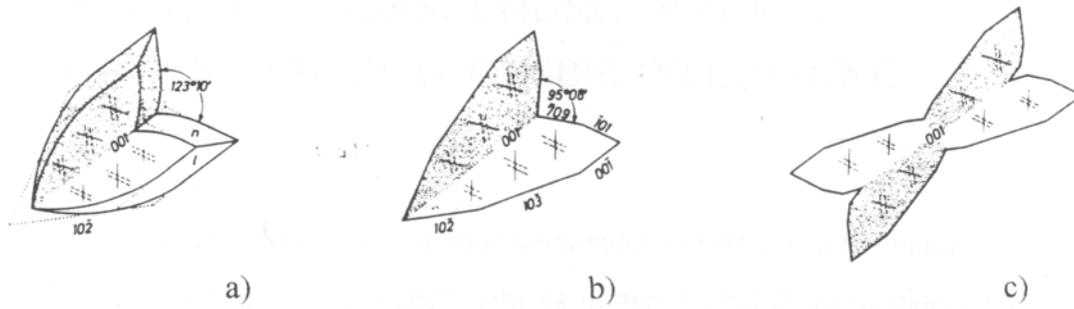


Abb. 4.5: Zwillingsbildungen von Gips [28,27]; a) und b) Zwillingspiegelebene und Verwachsungsebene = (001) *Montmartre-Zwilling*, c) Zwillingspiegelebene und Verwachsungsebene = (001) mit einer zusätzlichen irrationalen Verwachsungsebene senkrecht zur c-Achse



Abb. 4.6: Beispiele komplizierterer Gips-Zwillinge; hier entspricht die Zwillingspiegelebene nicht mehr der Verwachsungsebene

5 BISHERIGE UNTERSUCHUNGEN ZUR GIPSKRISTALLISATIONSBEEINFLUSSUNG

Als Baustoff wird Gips schon über Jahrtausende verwendet. Deshalb wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Trotzdem gibt es immer noch offene/unbekannte Fragestellungen im Zusammenhang mit Gips und insbesondere über den REA-Gips, der sich erst in den letzten Jahren auf dem Gipsmarkt behaupten muß. Mittlerweile hat sich REA-Gips in der Baustoffindustrie durchgesetzt. Die Qualität ist für die weiterverarbeitende Industrie immer noch ein entscheidendes Kriterium, welches der REA-Gips erfüllen muß. Es wurden deshalb viele Untersuchungen bezüglich der Einflußnahme auf die Gipskristallisation und somit auf die Morphologie durchgeführt.

Eine gezielte Beeinflussung von Kristallisationsvorgängen verschiedener Substanzen wurde mittels maßgeschneiderter Additive erreicht [29]. Dabei handelt es sich um Zusätze, die sich während der Kristallisation auf den Oberflächen von Kristallen anlagern (Adsorption) und dadurch das Kristallwachstum bzw. die Kristallform beeinflussen.

5.1 Gipskristallisation im Labor

Es wurden verschiedene Aspekte der Gipskristallisation im Labor untersucht.

Parameter wie z.B. Übersättigungsverhältnisse, Temperatur, pH-Wert, Anwesenheit von Fremdionen sowie anderer Additive (Moleküle) während der Kristallisation wurden variiert, um Einflüsse festzustellen. Weiter wurden Gipskristalle auf unterschiedliche Arten, wie durch Fällung aus Lösungen, kontrolliertes und langsames Fällen in Gelen sowie Züchtung aus übersättigten Calciumsulfat-Dihydrat-Lösungen, hergestellt.

Von Hüniger und Henning [30] wurde der Einfluß der Übersättigungsverhältnisse behandelt. Über die spezifische Leitfähigkeit wurde die Änderung der Calcium- und der Sulfationenkonzentration (Übersättigung) während der Kristallisation verfolgt. Es wurden bei allen untersuchten Übersättigungsverhältnissen faserige Kristalle beobachtet. Bei einem mittleren Über-

sättigungsverhältnis bildeten sich zusätzlich tafelige und bei hohen Übersättigungen dendritische Kristalle aus.

Eine weitere Studie über den Einfluß der Übersättigung auf die Gipskristallisation fertigte Bertoldi [31] an. Zusätzlich wurden Temperatur- und Additiveinflüsse untersucht. Bei niedrigen Übersättigungen bildeten sich große, lange Kristalle, deren Länge-zu-Breite-Verhältnis sich über die Fällungstemperatur beeinflussen läßt.

Rinaudo und Franchini-Angela [32] behandelten den Einfluß anorganischer zwei- und einwertiger Ionen, wie Mg^{2+} , Na^+ und Cd^{2+} , auf die Gipskristallisation. Die in Mg^{2+} - sowie Cd^{2+} -haltigen Lösungen gezüchteten Kristalle weisen eine gebogene, stengelige Form auf, welche durch innere Spannungen aufgrund von Ioneneinbau in die Kristallstruktur entstehen. Zusätze von Natrium zeigten keinen Einfluß auf die Morphologie des Gipses.

Untersuchungen von Baetzner und Klumpp [46,5] ergaben jedoch, daß mit steigender Na^+ -Konzentration die durchschnittliche Kristallgröße zunimmt. Zusätze von Adipinsäure und $CaCl_2$ zeigten keinen Einfluß, während sich bei Zugabe von $MgSO_4$ eine größere Anzahl kleinerer Kristalle ausbildete.

Von Bosbach, Jordan und Rammensee [33,34] wurden mit der Rasterkraftmikroskopie (SFM, scanning force microscopy) die kinetischen Vorgänge des Kristallwachstums einer (010)-Fläche von Gips in situ beobachtet. Es zeigte sich, daß die (010)-Fläche in wässriger Lösung schichtweise kristallisieren. Die Stufen der Monolagen parallel zu [001], [100] und [101] bewegen sich mit charakteristischen anisotropen Geschwindigkeiten.

5.2 Beeinflussung der Gipskristallisation in Rauchgasentschwefelungsanlagen

In eine Rauchgasentschwefelungsanlage werden verschiedene Zusatzstoffe eingetragen, die auf unterschiedlichste Weise Einfluß auf die Gipskristallisation nehmen können.

Eine Abhängigkeit vom Eindickungsgrad bzw. Feststoffgehalt der Suspension beschrieben z.B. Gebhard und Franke [10]. Mit Zunahme des Eindickungsgrades bilden sich anstelle von scharfkantigen „pastillenförmigen“ Formen undeutlich begrenzte, tafelige Individuen.

Von Baetzner [4] wurde ein Einfluß durch den Tonmineralgehalt in der Absorbersuspension auf die Größe des REA-Gipses nachgewiesen.

5.3 Beeinflussung durch organische Additive

In der Baustoff-Industrie werden organische Säuren z.B. Citronensäure, Weinsäure oder Äpfelsäure zur Verzögerung von Abbindevorgängen verwendet. Durch die Regulierung der Abbindezeiten ist eine Beeinflussung des erstarrenden Gipses möglich..

Koslowski [35] untersuchte die Auswirkungen der Citronensäure als Verzögerer der Gipskristallisation. Einflüsse treten nur dann auf, wenn Calciumionen im Überschuß in der Lösung vorhanden sind. Die Calciumionen reagieren mit der Citronensäure zu Calciumcitrat-Tetrahydrat. Dieses wird auf der Halbhydrat-Oberfläche in Form eines Niederschlages adsorbiert. Dadurch wird die Umwandlung des Halbhydrates in Dihydrat erschwert. Zusätzlich adsorbiert Calciumcitrat-Tetrahydrat an Flächen des wachsenden Dihydrates und wirkt dort kristallisationshemmend. Eine Adsorption ist durch ungefähr gleiche Abstände zwischen den COO⁻-Gruppen des Calciumcitrat-Tetrahydrat-Moleküls (ca. 6 Å) und den Ca²⁺-Ionen im Gips (6,28 Å in [001]) möglich.

Van der Leeden, van Rosmalen, de Vreugd und Witkamp [36] untersuchten Kristallisationsprozesse in Gegenwart von organischen Additiven (Polyphosphonate, Polycarboxylate) auf Morphologieeinfluß, Keimbildung, Wachstumskinetik sowie Einbindung fremder Ionen ins Kristallgitter. Sie unterschieden zwischen maßgeschneiderten und multifunktionellen Additiven. Grundgedanke bei den maßgeschneiderten Additiven ist eine gewisse Ähnlichkeit ihrer Struktur mit der des Kristalls bzw. der Kristallbausteine. Durch Adsorption der Additive auf bestimmten Kristallflächen wird das Wachstum beeinflusst. Multifunktionelle Additive (Polyphosphonate, Polycarboxylate) sind in der Lage, viele Bindungen mit der Kristalloberfläche einzugehen.

Amathieu und Boistelle [37,38] untersuchten die Auswirkungen organischer Säuren wie Carboxyl- oder Phosphorsäure auf Gipskristallisation. Bei Zugabe von NTMP (Nitrilo-trimethylenphosphonsäure) und DTPAA (Di-ethylen-triamin-pentaacetat-Säure) entstanden

langprismatische Kristalle mit pseudohexagonalem Grundriß. Über röntgenographische Methoden (Präzessions-Aufnahmen) gelang ihnen eine Indizierung der Flächen dieser Kristalle.

Die Tafelfläche erhielt die Indizes ($\bar{1}01$) (Aufstellung nach Ramdohr und Strunz). Bei den untergeordneten Flächen handelt es sich um (010) und (120). Normalerweise sind neben (010)-, (120)- auch die (011)- und ($\bar{1}11$)-Flächen ausgebildet.

Sie erklärten diese Ergebnisse in der folgenden Weise:

Die Flächen (010) und (120) sind mit Wassermolekülen belegt, so daß Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Sauerstoff des PO_3H^- bzw. des PO_3^{2-} und dem Kristallwasser eingegangen werden können. Auf der ($\bar{1}01$)-Oberfläche befinden sich alternierend Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen.

Auf dieser Oberfläche kann das NTMP-Molekül gleichzeitig an fünf Positionen Bindungen ausbilden. Das DTPAA-Molekül ist in der Lage, an vier Stellen Bindungen einzugehen. In der Abb. 5.1 ist die ($\bar{1}01$)-Oberflächen-Struktur abgebildet. Die Sterne symbolisieren die Adsorptionsplätze von NTMP und die Punkte die von DTPAA.

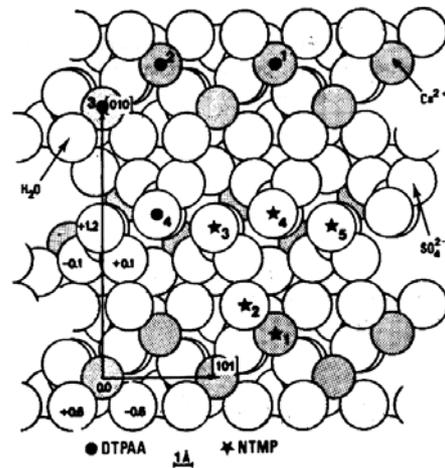


Abb. 5.1: ($\bar{1}01$)-Fläche mit Adsorptionspositionen von NTMP und DTPAA [37,38]

Die gleiche Beobachtung machten Trados und Mayers [39] als sie Gips in Gegenwart von Carboxylsäuren kristallisierten. Bei Zusatz dieser Säuren bildeten sich bevorzugt (010)-Flächen. Dies deutet auf eine Inhibierung des Wachstums der (010)-Fläche hin. Die Ca^{2+} -Ionen auf dieser Fläche besitzen einen Abstand von $3,7 \text{ \AA}$, und der Abstand der Kohlenstoffatome im Molekül beträgt $3,5 \text{ \AA}$. Eine Adsorption der Carboxylsäuren auf der Kristalloberfläche ist damit sehr wahrscheinlich.

Die Adsorption von organischen Phosphonaten (Salzen der Phosphonsäure) auf Gips-Kristallen wurde von Gill und Nancollas [40] untersucht. Mittels ^{14}C -dotierter Methylphosphon-Säuren wurde die Adsorption auf Calciumsulfat-Dihydrat radiometrisch unter verschiedenen Bedingungen beobachtet. Zusätzlich wurde die Kinetik der Gipskristallisation untersucht. Sie fanden, daß bei Anwesenheit von organischen Phosphonaten die Zeitspanne bis zum Kristallisationsbeginn länger und die Kristallisationsrate reduziert wird.

5.4 Beobachtungen des Gipswachstums im Gel

Schon 1912 wurden von Hatschek [41] Fällungs-Reaktionen von Gips im Kieselsäure-Gel untersucht. Er beschreibt u.a. die Kristallisation von Gips im Gel. Eine massive Ausfällung erfolgte schon an der Oberfläche des Gels. Es bildeten sich über einen Zeitraum von ca. 3 Monaten Gipsaggregate mit maximaler Größe von 6 mm, die den in der Natur vorkommenden ähnlich sind. Andere Formen von Gips (Büschel von 4 mm langen Nadeln) kristallisierten in dichten Gelen.

Von Barta, Žemlička und René [42] wurden Calcit- und Gips-Einkristalle in Silika-Gel gezüchtet. Ziel war einerseits die Optimierung der Gelstruktur bzgl. Dichte und pH-Wert, andererseits die Untersuchung des Einflusses von Verunreinigungen und Konzentrationsänderungen auf die Qualität der Kristalle. Gipskristalle wachsen am besten bei einem pH-Wert des Gels von 7-8. Es ist möglich, zugunsten weniger und großer Kristalle, die Bildung zu vieler Keime durch Zugabe von Komplexbildnern wie z.B. 0,01-0,1 mol% Pb^{2+} zu unterdrücken.

Cody und Shanks [43] ließen 1974 Gipskristalle in zwei verschiedenen Gelen (Bentonit- und Natrium-Silikat-Gel) wachsen. Bei allen Kristalle haben sich die Flächenformen $\{010\}$, $\{120\}$ und $\{111\}$ ausgebildet.

In Na-Silika-Gel wuchsen nach $[001]$ gestreckte, oft verzwilligte Kristalle, während sich im Bentonit-Gel mehr in $[001]$ und $[100]$ isometrische, nie verzwilligte Formen bildeten. Weitere Untersuchungen mit Bentonit-Gel wurden 1988 von Cody und Cody [44] durchgeführt. Sie erhielten gut ausgebildete Durchdringungszwillinge, die große Ähnlichkeit mit natürlichen Gipskristallen aus alkalischen Wüstenböden hatten.

Ähnliche Versuche wurden von van Rosmalen, Marcheé und Bennema [45] mit Agar- und Silika-Gel mit verschiedenen Additiven ($NaCl$, H_2PO_4 , HCl) durchgeführt. Die Gipskristalle wuchsen im Silika-Gel perfekter als in Agar.

6 DURCHGEFÜHRTE GIPS-KRISTALLZÜCHTUNGEN

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Gipskristalle auf verschiedene Weise synthetisiert. Um statistische Aussagen über Einflüsse von Zusätzen auf die Morphologie der Kristalle zu machen, wurden Massenkristallisationen von Gips in einem kleinen Kristallisator (Versuchsdauer = 1h) durchgeführt. Zusätzlich wurden „Langzeitversuche“ (Versuchsdauer über 3-5 Monate) durchgeführt. In dieser zweiten Versuchsreihe wurde Gips in Gel gezüchtet. Diese Züchtungsvariante beschreibt eine Art „Zeitlupe“ der Fällungsversuche im Massenkristallisator. Durch die längere Zeitspanne können einflußnehmende Substanzen deutlicher ihre Wirkung zeigen.

6.1 Gipskristallisation im Kristallisator

Bei der Gipskristallisation in der Rauchgasentschwefelungsanlage (REA) handelt es sich um einen Vorgang, der von vielen Faktoren abhängt. Ein Einfluß auf die Morphologie des REA-Gipses kann somit durch viele verschiedene Parameter verursacht werden. Als Beispiel seien die Übersättigungsverhältnisse in der Absorbiersuspension, die Temperaturgradienten, das Strömungsverhalten und in die REA eingetragene Fremdstoffe erwähnt.

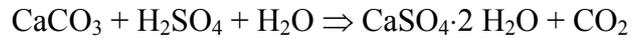
Für eine Simulation der in der REA stattfindenden Vorgänge im Labor besteht die Notwendigkeit, die für die Gipskristallisation wesentlichen Betriebsbedingungen der REA weitestgehend einzustellen. Nur so sind verwertbare Aussagen über eine etwaige Beeinflussung der Gipsmorphologie in der REA möglich.

Die folgenden Betriebsbedingungen werden in den Laborversuchen berücksichtigt:

- ◆ Die in der REA-Suspension vorherrschende Temperatur liegt verfahrenstechnisch bedingt meist bei ungefähr 68 °C. Diese Temperatur wird über einen Wasserthermostaten im Kristallisator eingestellt.
- ◆ In vielen REAs dient eine wässrige Suspension aus aufgeschwemmtem Naturkalkstein als Calcium-Lieferant. Im Laborversuch kommt ebenfalls eine wässrige Suspension zum Einsatz. Um mögliche Einflüsse der Verunreinigungen im natürlich vorkommenden Kalkstein auszuschließen, wird hier Calcit p.A. (Merck) verwendet.

- ◆ Die Zugabe des Schwefels erfolgt in der Simulation durch Schwefelsäure. Um lokale Übersättigungseffekte zu minimieren, wird diese verdünnt (0,5 mol/l) in die Suspension titriert.

Die im Kristallisator unter diesen Bedingungen stattfindende Reaktion läßt sich auf folgende Weise beschreiben:



Unter Berücksichtigung der o.a. Parameter besitzt die so ablaufende Gipskristallisation eine gute Reproduzierbarkeit und erlaubt den Vergleich mit den in der REA vorliegenden Verhältnissen.

6.1.1 Züchtungsapparat und Versuchsdurchführung

Zur Gipskristallzüchtung wird die bereits von Baetzner, Klumpp und Rennert [46,5,6] verwendete Kristallisationsapparatur übernommen.

Die Züchtungsapparatur besteht aus den folgenden Komponenten:

Die Kristallisation findet im Kristallisator statt, der aus einem doppelwandigen Glasgefäß besteht. Dieser wird mittels eines Vierhalsaufsatzes verschlossen, durch dessen Öffnungen werden Rührer, Titrierschlauch, pH-Elektrode und Temperaturmeßgerät in das Reaktionsgefäß eingebracht.

Die Temperatur im Kristallisator wird mit Hilfe eines Wasserthermostaten auf 68 °C gehalten.

Die Abweichungen von diesem Wert betragen maximal $\pm 0,2$ °C.

Die verdünnte Schwefelsäure (0,5 mol/l) wird über eine zeitgesteuerte Peristaltik-Pumpe mit konstanter Geschwindigkeit (Abweichung der Pumpgeschwindigkeit < 0,5 %) in den Kristallisator eingeleitet. Die Titriermenge wird über einen Meßzylinder kontrolliert.

Ein Präzisionsrührer (KPG-Rührwerk) vermischt mit gleichmäßiger Rührgeschwindigkeit von 250 U/min die Calcit-Suspension mit der zutitrierten Schwefelsäure.

Die in der Suspension herrschende Temperatur und der pH-Wert werden durch einen NiCr/Ni-Temperaturfühler bzw. eine Einstabmeßelektrode kontrolliert.

Die Abb. 6.1 zeigt den Aufbau der Züchtungsapparatur.

Die Dauer der einzelnen Versuche beträgt jeweils 60 min., unterteilt in drei Phasen mit je 20 min. Bei diesen Phasen handelt es sich um die Aufheizzeit, die Titrationszeit und die Nachreifezeit.

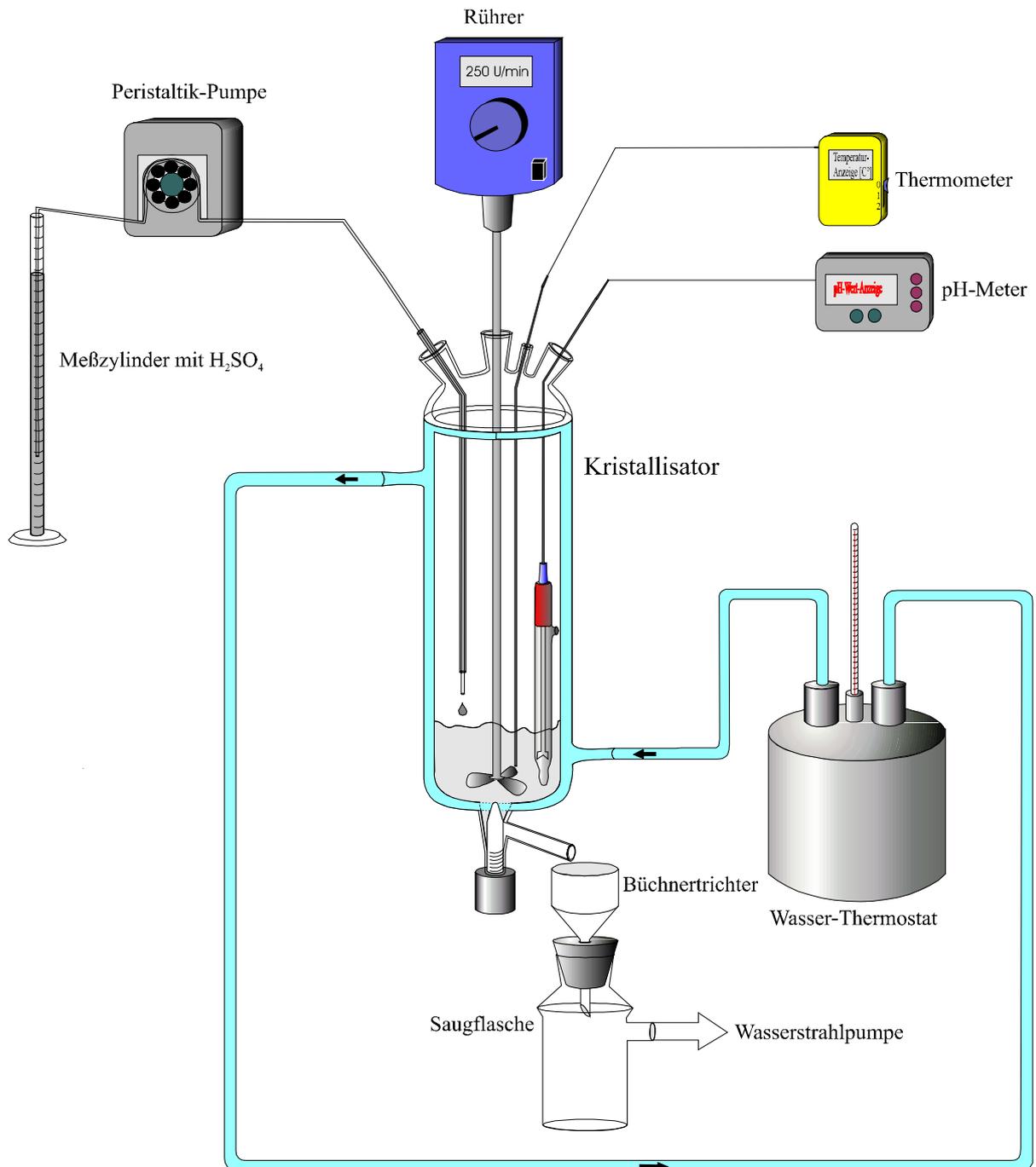


Abb. 6.1: Aufbau der Züchtungsapparatur

Der Ansatz besteht aus einer Suspension von 1 g (0,01 mol) Calcit in 100 ml bidestilliertem Wasser (reines System) mit den jeweiligen Additiven in unterschiedlichen Konzentrationen.

In der Aufheizphase wird die Suspension in dem doppelwandigen Reaktionsgefäß auf 68 °C gebracht. Diese Temperatur wird in den folgenden Phasen konstant gehalten.

Innerhalb der nächsten 20 Minuten wird mit einer konstanten Titriergeschwindigkeit eine äquimolare Menge an 1 N H₂SO₄, also 19,6 ml (0,01 mol H₂SO₄), in den Kristallisator einge-

bracht. Vor der Titration liegt der pH-Wert zwischen 10 und 7. Während der Titration stellt sich sehr schnell ein pH-Wert zwischen 4,5 und 5,5 ein. In den letzten Minuten der Titration sinkt der pH auf Werte zwischen 4 und 2.

Im Laufe der letzten 20 Minuten reift der Gips in der Suspension nach, d.h. die Übersättigung kann abgebaut werden. Anschließend wird die Suspension über einen Büchner-Trichter mit Hilfe einer Vakuumwasserstrahl-Pumpe abgefiltert. Eine Nachspülung mit Isopropanol soll eine weitere Kristallisation des Gipses verhindern.

6.1.2 Probenaufbereitung und Auswertung

Trocknen und Einbetten des Gipses

Der kristallisierte Gips wird anschließend in einem Trockenschrank bei 40 °C von seiner oberflächlichen Restfeuchte befreit. Der Gesamtumsatz, d.h. die resultierende Menge, an Gips wird bestimmt.

Es werden insgesamt vier verschiedene Präparate, auf denen sich der getrocknete Gips einer Probe befindet, angefertigt. Auf einem Heiztisch werden die Objektträger aufgewärmt und mit dem Einbettungsmittel „Melt Mount“ versehen. Die Gipskristalle werden dann in das Einbettungsmittel eingerührt. Durch gleichmäßiges Rühren wird erreicht, daß agglomerierte Gipskristalle getrennt werden und ein Vermessen einzelner Kristalle möglich wird. Das Einbettungsmittel dient zum einen zur Trennung agglomerierter Kristalle und zum anderen zur Fixierung der einzelnen Kristalle.

Die Auswahl des Einbettungsmittels ist abhängig von seinem Brechungsindex. Damit die Gipskristalle unter dem Mikroskop gut zu erkennen sind, d.h. einen guten Kontrast haben, ist eine möglichst große Brechungsindexdifferenz zwischen Kristall und Einbettungsmedium nötig. Die Brechungsindices von Gips liegen bei $n_x = 1,5205$, $n_y = 1,5226$ und $n_z = 1,5296$ [62], deshalb bietet sich als umgebendes Medium die Substanz „Melt Mount“ mit einem Brechungsindex von $n = 1,704$ an. Bei dieser Substanz der Firma „Cargille Laboratoires“ handelt es sich um ein Thermoplast, der bei Raumtemperatur erhärtet.

Um Fehler durch eine mögliche ungleichmäßige Verteilung der Gipskristalle im Probenbehälter zu verringern, werden je Probe vier Präparate angefertigt und ausgemessen.

Die Schritte a) und b) in der Abb. 6.2 zeigen das Trocknen und Einbetten des Gipses.

Die Symbole unter Abb. 6.2c) und d) demonstrieren den weiteren Verlauf, der im folgenden Abschnitt erläutert wird.

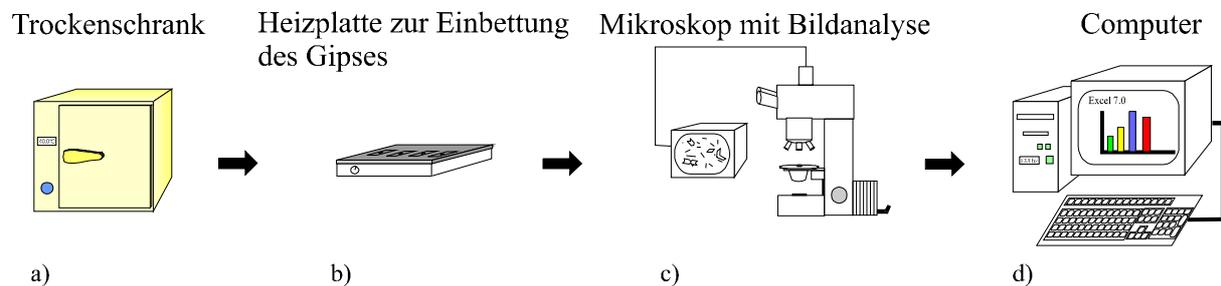


Abb. 6.2: Verlaufsschema zur Präparation und optischen Untersuchung der Gipsproben

Mikroskopische und statistische Auswertung

Von jedem Objektträger werden mindestens 250 Kristalle charakterisiert und vermessen, pro Probe also 1000 Kristalle.

Die Gipskristalle auf dem Objektträger werden mittels eines Mikroskops (Typ Axiophot der Firma Zeiss) lichtmikroskopisch erfasst. Eine am Mikroskop angebrachte Videokamera übermittelt das mikroskopische Bild einem Computer. Dort besteht die Möglichkeit, das Bild mit voll- oder halbautomatischem Bildanalyse-System weiter zu verarbeiten.

Mit der vollautomatischen Bildanalyse wird bei der Untersuchung von REA-Gips-Proben aus den Kraftwerken gearbeitet. Für die vollautomatische Bildanalyse werden zur Bilddigitalisierung starke Kontraste zwischen dem Hintergrund und den Gipskristallen benötigt. Der REA-Gips ist durch mechanische Vorgänge in der REA stark abgerundet, so daß die REA-Gips-Körner nicht durch ein Einbettungsmittel voneinander getrennt werden müssen. Darüberhinaus sind die Körner dicker (längere Verweilzeiten in der REA) als die Kristalle aus dem Kristallisator.

Mit dem halbautomatischen Bildanalyse-System Kontron Videoplan V.2.21 werden die im Labor kristallisierten Proben vermessen. Da trotz der relativ großen Differenz zwischen den Brechungsindizes von Gips und „Melt Mount“ dieser Kontrast bei den eingebetteten Kristallen meist nicht für die Anwendung der vollautomatischen Bildanalyse ausreicht.

Bei der halbautomatischen Bildanalyse wird das lichtmikroskopische Bild auf dem Computermonitor angezeigt. Mit dem Cursor werden die Gipskristalle umfahren und nach vorgegebenen morphologischen Aspekten sortiert.

Im Bildanalyseprogramm können Meßroutinen mit verschiedenen morphologischen Differenzierungen gespeichert werden. Verwendet wurden Meßroutinen mit:

- a) vier Differenzierungen: Nadeln, Tafeln, Kontaktzwillinge und Penetrationszwillinge
- b) zwei Differenzierungen: nadelförmige Kristalle und „Nicht-Nadeln“

Die erhaltenden Daten werden dann statistisch mittels Excel 7.0 ausgewertet.

Weitere am Mikroskop integrierte Kameras ermöglichen fotografische Aufnahmen der Proben.

Mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma Cam Scan Typ Serie II lassen sich REM-Aufnahmen anfertigen. Hierfür werden die Kristalle auf einem mit elektrisch leitenden Graphitkleber beschichteten Aluminiumträger aufgebracht. Dieser Probenträger wird anschließend mit Gold bedampft, die Kristalle werden dann mit dem Rasterelektronenmikroskop abgebildet.

6.2 Kristallzuchtung im Gel

Die Gelzuchtung dient der Herstellung von Einkristallen mittel- bis schwerlöslicher Substanzen aus wässrigen Lösungen. Beim Versuch einer „normalen“ Lösungszuchtung wären aufgrund der Schwerlöslichkeit sehr große Gefäße erforderlich. Calciumsulfat-Dihydrat besitzt eine Löslichkeit von 0,21 g/100 ml H₂O [47]. Bei der Gipszuchtung kommt erschwerend hinzu, daß die Löslichkeit von Gips nur eine geringfügige Abhängigkeit von der Temperatur aufweist.

Zur Gelzuchtung werden Gelbildner (Agar, Gelantine, Silika-Gel etc.) sowie die Lösungen zweier leichtlöslicher Salze, aus denen beim Vermischen die gewünschte schwerlösliche Verbindung ausfallen würde, benötigt.

Das Gel wirkt als eine chemisch inerte, hochviskose Lösung, in der die Reaktionskomponenten ineinander diffundieren, während Strömungen in der Lösung, die bei den üblichen Diffusionsmethoden auftreten können, ausgeschlossen werden. Die Keimbildungshäufigkeit wird

vermindert, da das Gel den Diffusionsprozeß wesentlich verlangsamt [48]. Das Gel fungiert gleichzeitig als Träger der Kristalle, die dadurch idiomorph nach allen Seiten wachsen können.

Als geeignetes Medium für das Kristallwachstum haben sich bisher vorwiegend Natrium-Silikat-Gele erwiesen. Diese entstehen durch Umsetzen einer Natriumsilikat-Lösung mit einer Säure (z.B. HCl, H₂SO₄, Ameisensäure etc.). Der Säureüberschuß bedingt den pH-Wert des erstarrten Gels.

Als Reaktionsgefäße können gerade, am Boden verschlossene Rohre (Abb. 6.3) oder U-Rohre dienen.

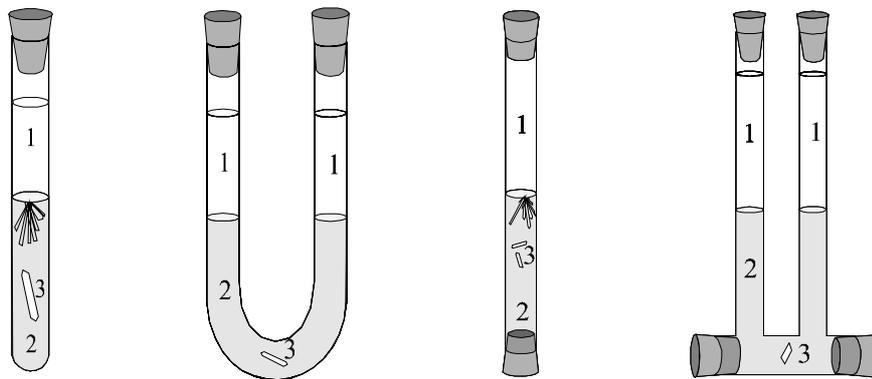


Abb. 6.3: Zuchtungsgefäße für das Wachstum in Gelen; 1 Lösungen; 2 Gel; 3 Kristalle im Gel

Werden als Zuchtungsgefäße am Boden verschlossene Rohre verwendet, so wird das Gel mit einer der beiden Reaktionskomponenten gemischt, die andere Komponente befindet sich in der darüberstehenden Lösung. Die Konzentration der Lösung liegt i.a. zwischen 0,1 und 2 n. Bei der Verwendung von U-Rohren befinden sich die gelösten Reaktionskomponenten in den durch das Gel getrennten Schenkeln der Rohre.

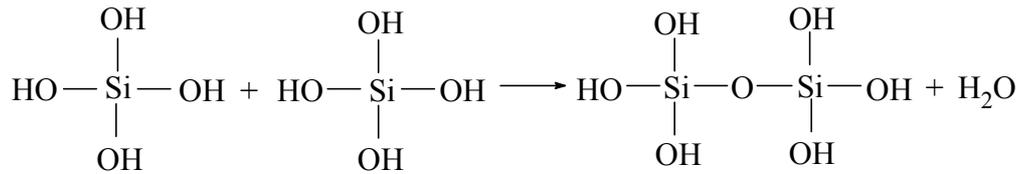
Mit steigender Dichte des Gels werden die Kristalle im allgemeinen kleiner und weisen zunehmend Störungen auf. Habitus und Vollkommenheit der Kristalle werden außerdem durch die Ausgangskomponenten beeinflusst [48].

6.2.1 Mechanismus der Gelbildung von „Silika-Gel“

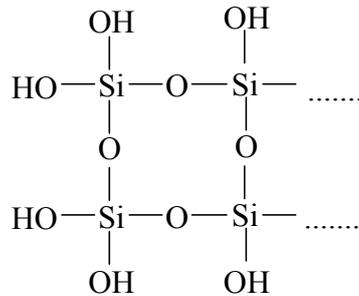
Geht Natriummetasilikat in Lösung, bildet sich zunächst Kieselsäure.



Im folgenden Schritt polymerisiert die Kieselsäure, wobei Wasser frei wird.



Dieser Vorgang wiederholt sich, bis ein dreidimensionales Netzwerk aus Si-O-Bindungen entstanden ist.



Das bei der Polymerisation freigewordene Wasser befindet sich in den Zwischenräumen des Si-O-Netzes. Dort finden auch die Keimbildung des zu züchtenden Kristalls statt [49].

Die Dauer der Vernetzung ist abhängig vom pH-Wert.

Da das Gelieren der alkalischen Natriumsilikatlösung weder zu schnell noch zu langsam erfolgen soll, empfiehlt es sich, einen pH-Wert zwischen 4 und 5 einzustellen.

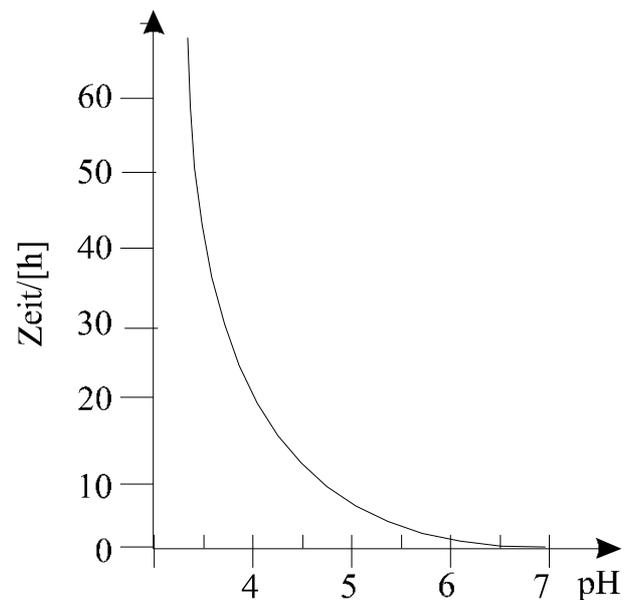


Abb. 6.4: Erhärtungszeit eines Silika-Gels in Abhängigkeit vom pH-Wert

6.2.2 Aufbau der Züchtungsversuche aus dem Gel

Die Gipskristallzüchtung im Gel wird in drei Versuchsaufbauten durchgeführt:

- (1) In der ersten Versuchsreihe wird Natriummetasilikat-Lösung mit reiner Schwefelsäure (5N H₂SO₄) auf einen pH-Wert von 4,5 (optimale Gelierungszeit von ca. 10 std.) ge-

bracht. Die über dem Gel befindliche 1M CaCl₂-Lösung wurde mit Additiven unterschiedlicher Konzentration versetzt (Tabelle 6.1). Es wurde untersucht, ob die Additive mit ins Gel diffundieren.

Tabelle 6.1: Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8441, P3-ferrofos 8446, P3-ferrofos 8448, P3-ferrofos 8538

Additiv	Konzentration in der CaCl ₂ -Lösung		
	----	----	----
ohne			
Ameisensäure	0,05 mol/l	0,1 mol/l	0,5 mol/l
P3-ferrofos 8441	10 mg/l	50 mg/l	100 mg/l
P3-ferrofos 8446	10 mg/l	50 mg/l	100 mg/l
P3-ferrofos 8448	10 mg/l	50 mg/l	100 mg/l
P3-ferrofos 8538	10 mg/l	50 mg/l	100 mg/l

Die Reagenzgläser wurden in ein auf 25 °C temperiertes Wasserbad gestellt. Über einen Zeitraum von 5 Monaten kristallisierte Gips aus.

- (2) In dieser Versuchsreihe wird die Natriummetasilikat-Lösung mit H₂SO₄ und jeweils einem Additiv angesäuert. Bei den Additiven P3-ferrofos 8441, P3-ferrofos 8446, P3-ferrofos 8448, P3-ferrofos 8538 wurde jeweils die gleichen Konzentration von 5ml/l verwendet. Weiterhin diente 1-molare Citronensäure als Zusatz (Tabelle 6.2). Das Additiv befindet sich in diesen Versuchen im Gel, d.h. es ist im Wasser, welches sich in den Zwischenräumen des dreidimensionalen Si-O-Netzwerkes befindet, gelöst.

Tabelle 6.2: Zusätze im Gel

Additiv	5N H ₂ SO ₄	Zugabemenge	pH-Wert
P3-ferrofos 8441	30 ml	5 ml/l	5-6
P3-ferrofos 8446	30 ml	5 ml/l	5-6
P3-ferrofos 8448	30 ml	5 ml/l	5-6
P3-ferrofos 8538	30 ml	5 ml/l	5-6
1-molare Citronensäure	30 ml	20 ml	5-6

Die Ansätze wurden bei einer Temperatur von 17 °C aufbewahrt.

- (3) In der dritten Versuchsanordnung wurden U-Rohre verwendet. Die Natriummetasilikat-Lösung wurde zum Teil durch Salzsäure (HCl) ohne (Standardprobe) und mit Additiv und teilweise durch Citronen- bzw. Ameisensäure angesäuert (Tabelle 6.3). Als Lösungen in den Schenkeln dienten in einem Schenkel 1-molare Calciumchlorid-Lösung (CaCl₂-Lsg.) und in dem anderen Schenkel 1-molare Natriumsulfat-Lösung

(Na_2SO_4 -Lsg.). Die Ca^{2+} -Ionen bzw. SO_4^{2-} -Ionen diffundieren aus der jeweiligen Lösung ins Gel und reagieren dort zu Calciumsulfat-Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), welches wegen seiner geringen Löslichkeit ausfällt.

Tabelle 6.3: Zum Ansäuern verwendete Substanzen in U-Rohren

Additiv	Säure	pH-Wert
Ohne	HCl	4-5
P3-ferrofos 8441	HCl	4-5
P3-ferrofos 8446	HCl	4-5
P3-ferrofos 8448	HCl	4-5
----	Ameisensäure	4-5
----	Citronensäure	4-5

Die U-Rohre wurden auf 17 °C oder 25 °C temperiert.

Bei allen Versuchen wurden Fotografien verschiedener Wachstumsstadien angefertigt.

6.2.3 „Ernten“ der Gipskristalle

Das Gel mit den darin enthaltenen Gipskristallen wurde in eine Petrischale gegeben. Um eine Anlösung der Kristalle zu vermeiden, wurde zum Abspülen des Gels von den Kristallen Isopropanol verwendet. Die einzelnen Gipskristalle lassen sich dann mit einer Pinzette aus dem „Alkohol-Gel-Gips-Gemisch“ separieren. Damit Spuren des Gels auf der Kristalloberfläche nicht antrocknen, erfolgte eine mehrmalige Spülung der Kristalle mit Isopropanol.

Im Anschluß wurden die Kristallproben bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet.

7 MORPHOLOGIEBEEINFLUSSUNG VON GIPS IM KRISTALLISATOR

In dieser Arbeit wird in allen Versuchen bidestilliertes Wasser (reines System) verwendet. Weitere Versuche mit original REA-Suspensions-Filtrat werden ergänzend im Rahmen des Forschungs-Projektes am Mineralogisch-Petrologischen Institut in Bonn durchgeführt [50].

7.1 Untersuchung der Kristallisation im reinen System ohne Additive

Um eventuelle Einflüsse auf die Gipsmorphologie zu beurteilen, bedarf es eines Standards, in dem Gips ohne Zugabe von Additiven kristallisiert. Damit die Ergebnisse vergleichbar sind, werden alle Kristallisationsversuche nach der in Kapitel 6 erläuterten Anordnung durchgeführt. Die im Standard auftretenden Kristallformen von Gips werden im Foto der folgenden Abb.7.1 dargestellt.



Abb.7.1: Gipskristalle, kristallisiert bei 68°C ohne Zugabe eines Additives

Die Gipskristalle des Standards werden morphologisch nach Nadeln (a), Tafeln (b), Kontakt- (c) und Penetrationszwillingen (d) geordnet. Mit der halbautomatischen Bildanalyse wurden insgesamt 1075 Kristalle vermessen. Die Morphologie entspricht nicht der von REA-Gips, da Labor-Gips in kürzeren Zeiträumen als REA-Gips auskristallisiert und nicht den mechanischen Belastungen einer REA wie z.B. durch Umwälzpumpen und Sprühdüsen ausgesetzt ist. Trotzdem lassen sich mit Hilfe von Laborversuchen auf REA-Gips übertragbare Aussagen beispielsweise zu Änderungen der Gipskorngröße durch Variation der Kristallisationsbedingungen machen.

Die prozentuale Verteilung der morphologisch unterschiedlichen Kristalltypen wird in Abb. 7.2 dargestellt. Im Durchschnitt entstanden ca. 1,2 g Gips in den einzelnen Versuchen.

Der prozentuale Anteil der Nadeln liegt bei 73,1 %, der Tafelanteil bei 18,8 %, der Anteil der Kontaktzwillinge entspricht 5,5 % und die restlichen 2,6 % geben den Anteil der Penetrationszwillinge wieder.

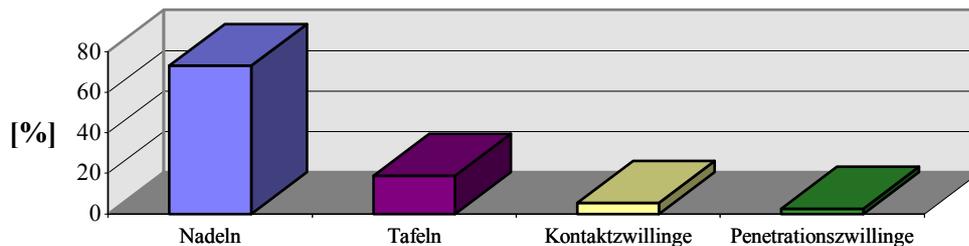


Abb. 7.2: Prozentuale Verteilung von Nadeln, Tafeln, Kontakt- und Penetrationszwillingen nach Kristallisation bei 68°C ohne Zugabe eines Additivs; 1075 vermessene Kristalle

Die folgenden Diagramme in Abb. 7.3 zeigen die Korngrößenverteilung der Nadeln, Tafeln, Kontakt- und Penetrationszwillinge.

Bei der Korngrößenverteilung der Nadeln liegt das Maximum bei Nadellängen von. Die Prozentanteile steigen zunächst bis zu einem Max. von 30-40 μm an und fallen anschließend langsam wieder ab (Abb. 7.3a).

Die prozentuale Korngrößenverteilung der Tafelflächen ähnelt in ihrem Verlauf der der Nadellängen, wobei das Maximum bei einer Fläche von 200-400 μm^2 liegt (Abb. 7.3b).

Die Säulendiagramme der Korngrößenverteilung von Kontakt- und Penetrationszwillingen zeigen ihre Maxima bei kleinen Flächengrößen von 0-2000 μm^2 und fallen dann langsam ab. Die

Abnahme der Säulenhöhe mit zunehmender Korngröße erfolgt nicht kontinuierlich, sie erklärt sich durch die kleine Anzahl vermessener Kristalle und ist statistisch somit nicht aussagekräftig (Abb. 7.3c).

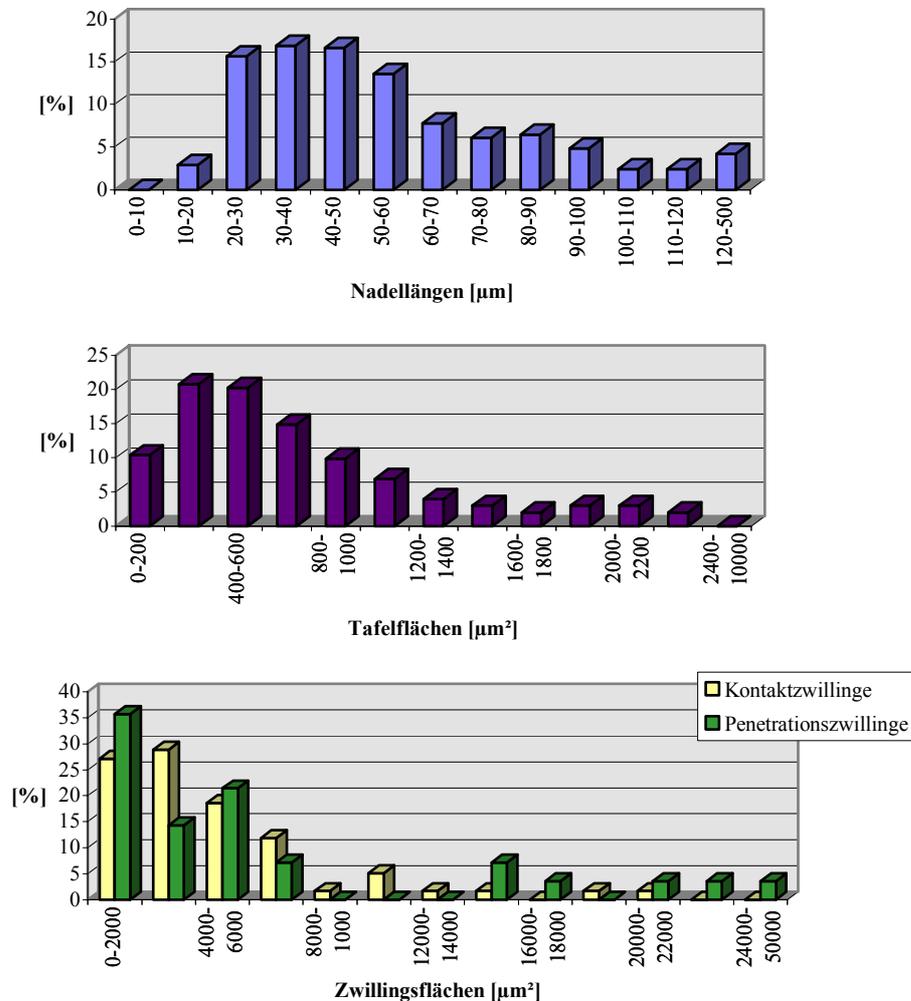


Abb. 7.3: prozentuale Korngrößenverteilung (Gips kristallisiert bei 68 °C ohne Zugabe von Additiven):

- | | | |
|----|---|--------------------------|
| a) | der Nadeln; | 786 vermessene Kristalle |
| b) | der Tafeln; | 202 vermessene Kristalle |
| c) | der Kontakt- und Penetrationszwillinge; | 87 vermessene Kristalle |

Die Korngrößenverteilung wird primär durch die Keimbildungshäufigkeit, welche von der Übersättigung der Lösung abhängt, beeinflusst. Aus diesem Grund wird der Kurvenverlauf durch die Keimbildungshäufigkeit bzw. Übersättigung bestimmt.

Bei der folgenden Betrachtung (Diskussion) muß man bedenken, daß sich die (wenigen) großen Kristalle in der ersten Phasen des Versuches gebildet haben. Die kleineren Kristalle am Häufig-

keitsmaximum haben sich später gebildet. Aus dem Kurvenverlauf (von rechts nach links) läßt sich daher ablesen, daß sich das System bei einer kontinuierlichen Zugabe von Schwefelsäure langsam der Sättigungskonzentration des Gipses nähert. Wird diese erreicht und überschritten, bilden sich wachstumsfähige Keime. Die am Versuchsende größten Kristalle sind aus diesen Keimen entstanden, da sie die längste Zeit zum Kristallisieren hatten.

Mit steigender Übersättigung bilden sich vermehrt wachstumsfähige Keime, was durch den langsamen Anstieg der Kurve verdeutlicht wird. Im weiteren Verlauf der Kristallisation wachsen die Keime und verbrauchen dabei Calcium- und Sulfationen, wodurch die Übersättigung abgebaut wird. Mit abnehmender Übersättigung geht auch die Keimbildungsrate gegen Null. Dieser Effekt wird durch den starken Abfall der Kurve bestätigt. Die Keime für die kleinsten Kristalle entstehen erst gegen Ende der Züchtung und haben nur wenig Zeit zum Wachsen.

7.2 Beeinflussung der Gipsmorphologie durch Zugabe von Ameisensäure

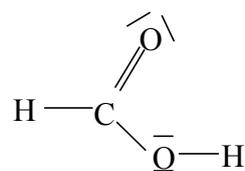
In der folgenden Meßreihe wurde der Einfluß von Ameisensäure auf die Morphologie des Gipses untersucht. Ameisensäure dient in einigen Rauchgasentschwefelungsanlagen der Erhöhung des Abscheidegrades.

7.2.1 Struktur und Eigenschaften der Ameisensäure

Bei Ameisensäure handelt es sich um eine Alkansäure [51]. Die Eigenschaften der Alkansäuren werden durch die polare Carboxylgruppe und den unpolaren Alkylrest bestimmt. Bei der Ameisensäure handelt es sich um die kleinste Säure dieser Gruppe, und anstelle des Alkylrests befindet sich ein Proton.

Summenformel: HCOOH

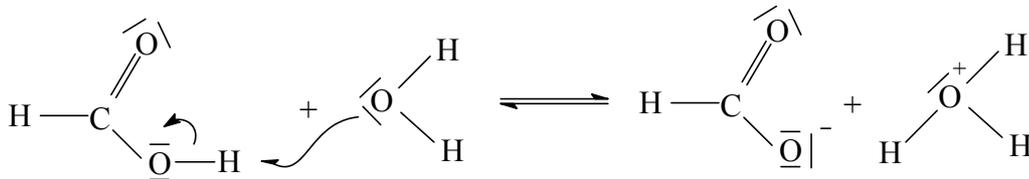
Strukturformel:



Die Ameisensäure besitzt ein molares Gewicht von $M = 46,03 \text{ g/mol}$ und hat die Dichte $\rho = 1,22 \text{ g/cm}^3$.

Ameisensäure wird nach IUPAC auch als Methansäure bezeichnet.

Bei der Protolyse entsteht unter Abgabe des Protons der Carboxylgruppe als korrespondierende Base das Carboxylat-Ion H-CO_2^- .



Gl. 7.1: Protolyse der Ameisensäure

$$K_s = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{HCO}_2^-)}{c(\text{HCOOH})}; \quad \text{p}K_s (\text{Ameisensäure}) = 3,77$$

Aufgrund ihrer Struktur kann die Ameisensäure als Carbonsäure und als Aldehyd reagieren. Sie unterscheidet sich somit auffällig von den anderen Alkansäuren.

Ameisensäure ist die stärkste Alkansäure. Trotzdem handelt es sich bei der Ameisensäure um eine schwache Säure, die im reinen Wasser nicht vollständig dissoziiert und somit ein geeigneter Puffer ist. Stark konzentrierte Ameisensäure (99%) zersetzt sich schon bei Raumtemperatur in CO und H_2O . Die Zersetzung ist temperatur- und konzentrationsabhängig.

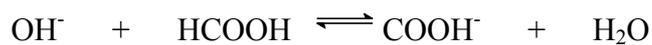
Löst sich SO_2 in einem Tropfen der REA-Suspension (Gl. 7.2), so bildet sich schwefelige Säure (HSO_3), und der pH-Wert wird erniedrigt. Bei einem niedrigeren pH-Wert verringert sich die Löslichkeit von SO_2 in der Suspension. Um den Abscheidegrad zu optimieren, wird die Pufferwirkung einer schwachen Säure, der Ameisensäure, ausgenutzt (optimal $\text{pH} \approx 5$). Die Säure puffert den pH-Wert ab, d.h. entstehende H^+ -Ionen reagieren mit der Ameisensäure und der pH-Wert wird stabilisiert.



Gl. 7.2: (a) SO_2 -Lösung in Wasser; (b) Ameisensäurepuffer

Desweiteren ist die Pufferung notwendig, um eine optimale Calcit-Löslichkeit zu erhalten. Die CaCO_3 -Löslichkeit ist vom pH-Wert abhängig, sie nimmt mit steigendem pH-Wert ab. Durch Anwesenheit des Puffers wird die Löslichkeit beschleunigt. Das Gleichgewicht der Ameisensäureprotolyse (Gl. 7.1) verschiebt sich dann auf die rechte Seite.

Die Gl. 7.3 verdeutlicht die Pufferwirkung bezüglich der Calcit-Löslichkeit.



(b)

Gl. 7.3: (a) Vorgang des Lösens von Calcit in Wasser; (b) Pufferreaktion der Ameisensäure [51]

7.2.2 Hintergrund und Aufgabenstellung

Ameisensäure wird zwecks Pufferung (s.o.) in einigen REAs der Kraftwerke eingesetzt. Im Rahmen des FuE-Projektes stellte sich die Frage, ob ein Einfluß auf die Gipsmorphologie durch die Ameisensäure besteht.

7.2.3 Durchgeführte Versuchsreihen

In der REA wird in der Regel eine Ameisensäurekonzentration von ca. 300 mg/l eingestellt.

Die Meßreihe bestand aus neun Versuchen mit den folgenden Ameisensäurekonzentrationen:

Tabelle 7.1: Konzentrationsangaben für die durchgeführten Versuche (Ameisensäure)

Konzentration [mol/l]	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	2
Konzentration [mg/l]	4,6	23,0	46,0	230,2	460,3	2301,5	4603	23015	92060

7.2.4 Ergebnisse bei Zugabe von Ameisensäure

Bei Zugabe von Ameisensäure verändert sich die äußere Gestalt der Kristalle im Vergleich zum Standard (ohne Additiv) nicht. Eine Bildung neuer Kristallformen ist nicht zu erkennen.

Überwiegend kristallisieren Nadeln und nur in geringen Anteilen Tafeln, Zwillinge und Durchkreuzungszwillinge. Ab Konzentrationen von 0,5 mol/l löst sich das gesamte Calciumcarbonat bereits vor Titrationsbeginn vollständig, so daß die SO_4^{2-} -Ionen direkt mit den freien Ca^{2+} -Ionen reagieren können. (Dies schafft eine völlig neue Keimbildungssituation für die Gipskristallisation.)

Bei Betrachtung der prozentualen Verteilung der Nadeln, Tafeln, Zwillinge und Durchkreuzungszwillinge in Abb. 7.4 zeigt sich, daß bei Zugabe von Ameisensäure im Rahmen der statistischen Genauigkeit keine signifikanten Effekte zu beobachten sind. Die relativ hohen Konzentrationen ab 0,1 bis zu 2 mol/l kommen in der REA aufgrund des hohen Dampfdrucks der Ameisensäure nicht vor. Sie wurden durchgeführt, um Vergleiche mit der Kristallisation im Gel (hohe Konzentrationen) ziehen zu können.

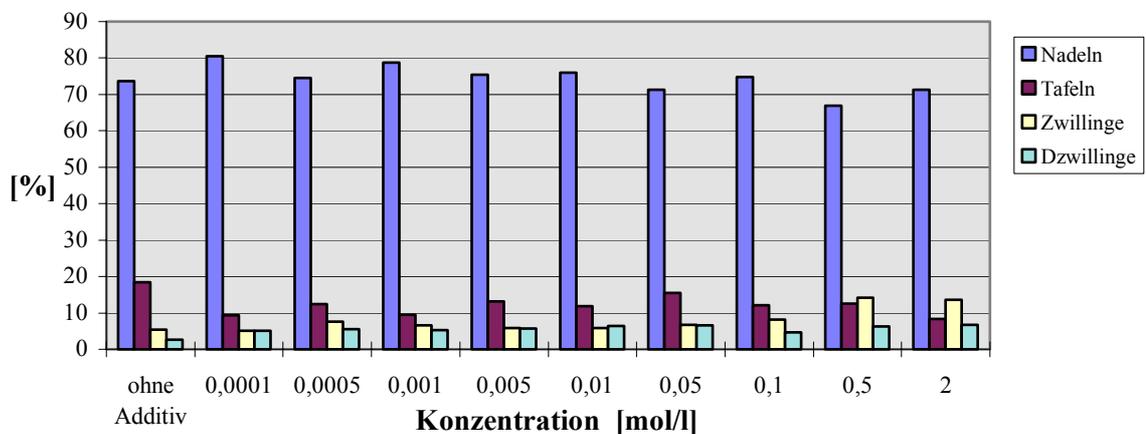


Abb. 7.4: Prozentuale Verteilung der Kristalltypen bei Zugabe von Ameisensäure in verschiedenen Konzentrationen; 10854 vermessene Kristalle

Aus dem Diagramm in Abb. 7.5 läßt sich ersehen, daß es keine nachweisbare Beeinflussung der Nadellänge durch Zugabe von Ameisensäure gibt. Die eventuellen Unterschiede liegen im Bereich der statistisch möglichen Schwankungen. Ab einer Konzentration von 0,1 mol/l

besteht ein geringer Anstieg des Maximums verbunden mit einer Verschiebung zu kleineren Nadellängen hin. Diese vermehrte Bildung kürzerer Nadeln entspricht einem prozentualen Unterschied von ca. 10 %.

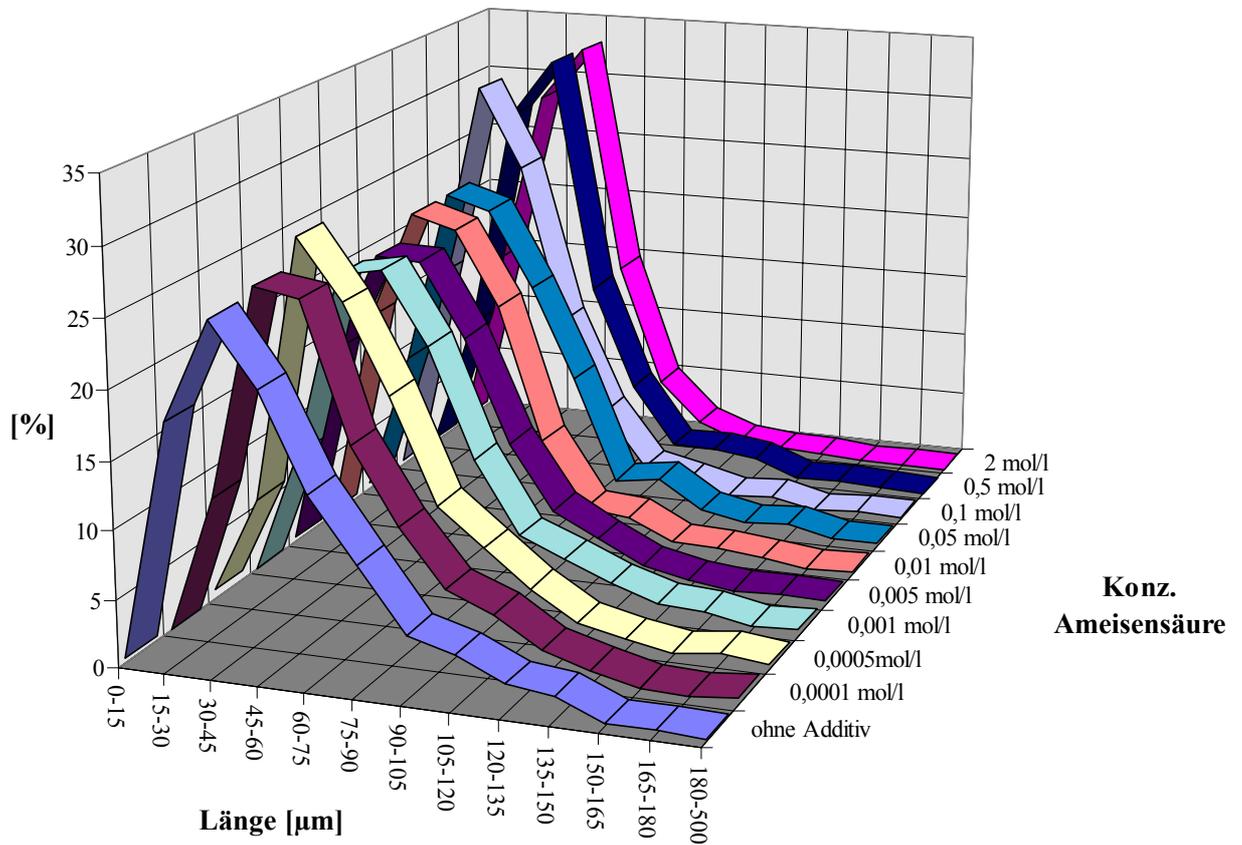


Abb. 7.5: Prozentuale Verteilung der Nadellängen unter Zugabe von Ameisensäure in verschiedenen Konzentrationen; 8064 vermessene Kristalle

7.3 Untersuchungen zum Einfluß betrieblicher Zusätze auf die Gipskristallisation

7.3.1 Struktur und Funktion der Kühlwasserkonditionierungsmittel

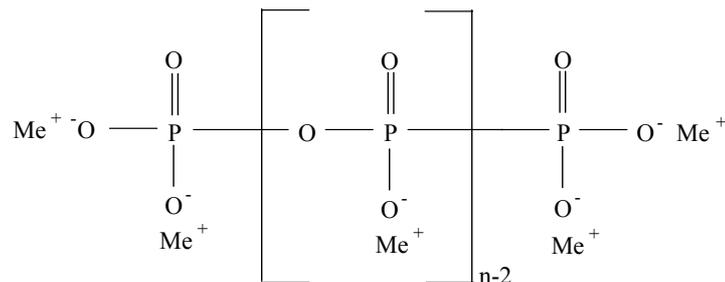
Das in Kraftwerken eingesetzte Kühlwasser muß zur Stabilisation der Härtebildner und zum Korrosionsschutz konditioniert werden. Manche Kühlwasserkonditionierungsmittel verhindern die kristalline Abscheidung von Kalkstein an den Rohrwandungen, andere verhindern eine Calciumsulfat-Anwachsung. Zur Verhinderung von CaCO_3 -Ausscheidungen, besonders an thermisch hochbelasteten Stellen eines Kühlsystems, finden verschiedene Härtestabilisatoren ihre Anwendung [52].

- ◆ anorganische kondensierte Phosphate (Polyphosphate)
- ◆ organische Phosphate auf Basis von Phosphonsäuren, Phosphoncarbonsäuren und Phosphorsäureestern mehrwertiger Alkohole
- ◆ phosphorfreie Härtestabilisatoren: organische Polymere mittleren Molekulargewichtes mit polaren Gruppen
- ◆ phosphor- und stickstofffreie Härtestabilisatoren (Polycarbonsäuren) [52]

Bei den in dieser Studie untersuchten Substanzen handelt es sich ausschließlich um Kombinationsprodukte basierend auf organischen und anorganischen Phosphor-Verbindungen sowie Polycarbonsäuren.

Anorganische Polyphosphate

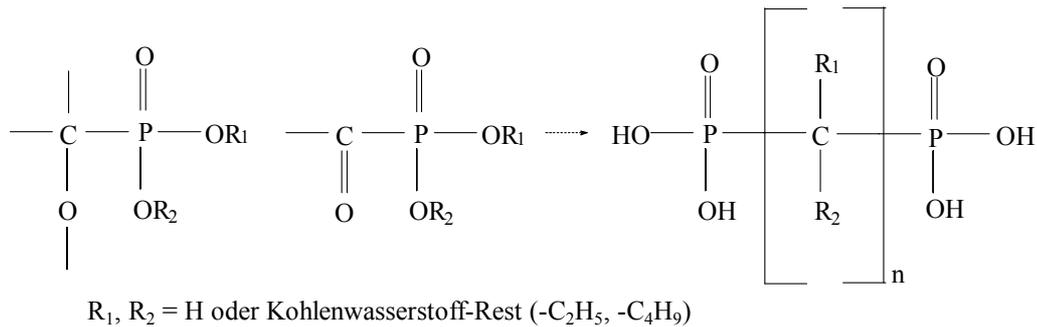
Anorganische Polyphosphate haben die folgende Struktur:



Sie entstehen durch intermolekulare Dehydratisierung von Metaphosphorsäure. Je nach Kondensationsgrad erhält man Polyphosphate mit 3 bis 18 Phosphoratomen.

Phosphororganische Verbindungen

Darunter fallen u.a. die Phosphonsäuren, bei denen es sich um Acylierungsprodukte der H_3PO_3 mit charakteristischen Resten (R_1 , R_2) handelt.



Außerdem werden Aminomethylenphosphonsäuren, Phosphorsäureester sowie Phosphonocarbonsäuren als Härtestabilisatoren eingesetzt.

Mechanismus der Härtestabilisierung, Threshold-Effekt und Dispergierwirkung

Alle oben aufgeführten Verbindungen und Verbindungsklassen, die als Härtestabilisatoren verwendet werden, zeigen den sogenannten „Threshold-Effekt“ (Schwelleneffekt) [52].

Zum Mechanismus der Härtestabilisierung durch den Threshold-Effekt gibt Raistrick [53, 54] eine Deutung für die komponentenspezifische Wechselwirkung zwischen CaCO_3 und Phosphaten:

Im Calcit-Kristall liegen die Ca^{2+} -Ionen in Ebenen senkrecht zur dreizähligen Symmetrieachse an den Ecken gleichseitiger Dreiecke (Abstände $\text{Ca-Ca} = 4,96 \text{ \AA} \equiv 0,496 \text{ nm}$).

Das kettenförmige Molekül des Threshold-Inhibitors (z.B. Metaphosphat mit O-O-Atomabstand von $4,99 \text{ \AA} \equiv 0,499 \text{ nm}$) kann sich an den Gitterebenen des Calcits anlagern und so den Aufbau eines regulären Calcitgitters stören (Abb. 7.6).

Als Threshold-Inhibitoren bezeichnet man also Verbindungen, die in unterstöchiometrischen Mengen die Ausfällung von Härtebildnern aus übersättigten Lösungen verhindern. So kann z.B. die Ausfällung von Calciumcarbonat:



durch geringe Mengen (Schwellenkonzentration) von anorganischen Polyphosphaten oder phosphororganischen Verbindungen verhindert werden. Eine konstante funktionelle Abhängigkeit der Schwellenkonzentration von der (HCO_3^-) -Aktivität liegt nicht vor.

Rosmalen et al. [45] bezeichnen Stoffe mit solchen Eigenschaften als multifunktionelle Additive.

Lagern sich Metaphosphate mit den Sauerstoffan an eine Gitterebene des kristallinen Calcits an, so ist dieses durch die gegenüberliegenden, negativ geladenen Sauerstoffatome der Metaphosphate mit einer nach außen zeigenden negativen Ladung versehen und eine Abstoßung zwischen den einzelnen Kristallen findet statt. Durch die Abstoßung der einzelnen Subkristallite wird eine Anlagerung an den Rohrwandungen des Kühlsystems verhindert und kleinste Kristallite können mit dem durchströmten Kühlwasser herausgespült werden.

Ausfällungen von Calcit (CaCO_3) werden von Threshold-Inhibitoren zeitlich (möglicherweise unendlich lange) verzögert. Da keine chemische Verbindung zwischen dem Inhibitor und den Härtebildnern stattfindet, wird im Sinne der Thermodynamik nur die Kinetik der Reaktion beeinflusst.

Weitere Deutungen des Threshold-Effekts geben Williams [56] bzw. Glasner [57], die eine Wirkung der Threshold-Inhibitoren durch Einflüsse auf das Kristallwachstum bzw. den Keimbildungsprozeß erklären.

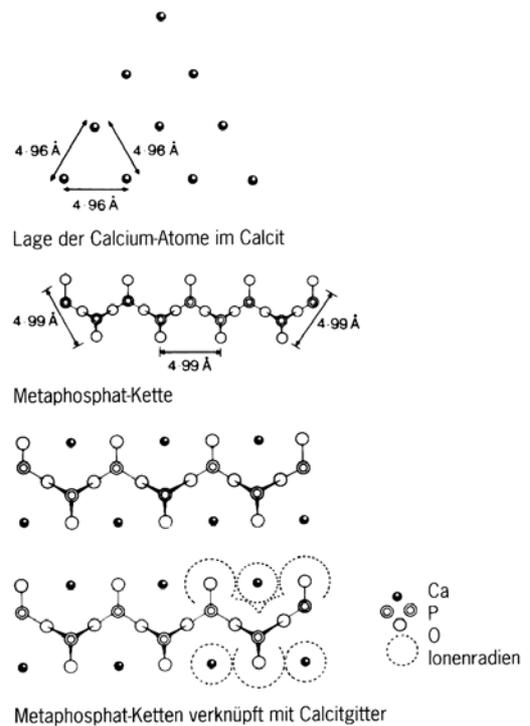


Abb. 7.6: Schematische Darstellung des THRESHOLD-Effektes der Metaphosphate [55]

Da es sich bei Kühlwasserkonditionierungsmitteln um oberflächenaktive Substanzen handelt, ist ein Einfluß auf das Kristallwachstum und somit auf die Morphologie des Gipses möglich.

7.4 Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8441

Zur Kühlwasserkonditionierung wird das Betriebsmittel P3-ferrofos 8441 der Firma Henkel [58] eingesetzt.

7.4.1 Aufgabe und Eigenschaften von P3-ferrofos 8441

Bei dem Betriebsmittel P3-ferrofos 8441 handelt es sich um einen Härtestabilisator mit einem hohem Dispergiervermögen für Kühl- und Prozeßwassersysteme. Es soll die Bildung von wärmedurchgangshemmenden Ablagerungen in den Leitungsrohren verhindern. P3-ferrofos 8441 ist eine leicht trübe, farblose Flüssigkeit auf Basis von Phosphonsäuren und Polycarbonsäuren. Der pH-Wert einer 1%-igen Lösung liegt bei $2,4 \pm 0,3$. Die Dichte bei 20°C beträgt $1,11 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ [58].

Die härtestabilisierenden Eigenschaften von P3-ferrofos 8441 werden durch den Threshold-Effekt der Phosphonsäure-Kombination und der Polycarbonsäure-Komponente bestimmt. Durch sein hohes Dispergiervermögen hält es darüber hinaus Werkstoffoberflächen belagsfrei. In das System eingetragene mineralische Trübstoffe werden in der Schwebelage gehalten und über Teilstromfiltration und Abflutung aus dem System entfernt. Schlammablagerungen werden in die disperse Phase überführt, so daß sie vom Wasserstrom ausgetragen werden können. Der P3-ferrofos 8441-Gehalt kann über den PO_4^{3-} -Gehalt unter Berücksichtigung der entsprechenden Rohwasserwerte ermittelt werden.

7.4.2 Hintergrund und Aufgabenstellung

Das Betriebsmittel gelangt über das REA-Zusatzwasser und den Dickschlamm in die REA. Der Eintrag des Konditionierungsmittels beträgt ca. 50 g/d in das REA-Zusatzwasser bzw. ca. 150 g/d in den Dickschlamm. Insgesamt werden pro Tag 200 g P3-ferrofos 8441 eingebracht.

Bei einem Tagesumlauf von ca. 16000 m³ Suspension durch die REA ergibt sich also eine Konzentration von ca. 0,0125 mg/l. Eine Konzentrationserhöhung durch Anreicherung in der Absorbersuspension kann nicht ausgeschlossen werden.

Da es sich bei dieser Substanz um ein oberflächenaktives Betriebsmittel handelt, ist ein möglicher Einfluß auf die Kristallisation von Gips in REA nicht auszuschließen, so daß zur Klärung des Einflusses von P3-ferrofos 8441 Versuchsreihen im reinen Laborsystem durchgeführt werden.

7.4.3 Durchgeführte Versuchsreihen

Die Versuchsreihe besteht aus neun Versuchen mit den folgenden Konzentrationen:

Tabelle 7.2: Konzentrationsangaben für die durchgeführten Versuche (P3-ferrofos 8441)

Konzentration [ml/l]	0,000001	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1	1	5	10
Konzentration [mg/l]	0,00111	0,0111	0,111	1,11	11,1	111	1110	5550	11100

Die Versuche mit den hohen Konzentrationen sollen zum einen die mögliche Eindickung des Kühlwasserkonditionierungsmittels simulieren, zum anderen werden höher konzentrierte Ansätze benötigt, um die Züchtungen aus dem Kristallisator mit den im Gel gewachsenen (hohe Konzentration) zu vergleichen.

7.4.4 Ergebnisse bei Zugabe von P3-ferrofos 8441

Mit zunehmender Konzentration (ab 0,1 ml/l) verkleinert sich das Probenvolumen des erzeugten Gipskristallitates bei gleichbleibender „Gipsausbeute“ (durchschnittlich 1,2 g) durch Erhöhung der Schüttdichte. Eine höhere Schüttdichte bedeutet eine bessere bzw. dichtere „Packung“ der Kristalle, welche evtl. durch eine mehr isometrische Morphologie oder breitere Kornverteilungen zu erklären ist. Somit läßt diese Beobachtung auf eine Veränderung der Kornform schließen. Ab einer Zugabe von 0,1 ml/l besitzt P3-ferrofos 8441 eine verzögernde Wirkung bezüglich der Keimbildung. Diese Erkenntnis basiert auf der Tatsache, daß am Ende der Titrationszeit die Lösung klar ist und erst im Verlauf der Nachreifezeit der Gips entsteht. Im Normalfall (Standard) wird die Sättigungskonzentration schon im Laufe der Titrationsphase erreicht.

Ein Einfluß auf das äußere Erscheinungsbild der Gipskristalle bzw. die Morphologie ist bis zu einer Konzentration von 0,1 ml/l P3-ferrofos 8441 nicht zu erkennen. Die entstandenen Formen unterscheiden sich nicht von denen des Standardkristallisats.

Bei höheren Konzentrationen von P3-ferrofos 8441 ab 1 ml/l bis zu 10 ml/l läßt sich eine starke Änderung in der Morphologie erkennen:

Bei Zugabe von 1 ml/l P3-ferrofos 8441 geht die Anzahl der Nadeln extrem zurück. Die Tafeln erscheinen dicker (Prismen) und es lassen sich vermehrt Zwillinge, die z.T. ebenfalls sehr dick sind, beobachten (Abb. 7.7).

Die Zugabe von 5 ml/l sowie 10 ml/l P3-ferrofos 8441 bewirkt eine vermehrte Bildung dickerer, großer Tafeln bzw. Prismen (Abb. 7.8).

Die Zwillinge sind isometrisch und extrem abgerundet. Desweiteren treten bei hohen Konzentrationen vermehrt garbenartige Aggregate auf.

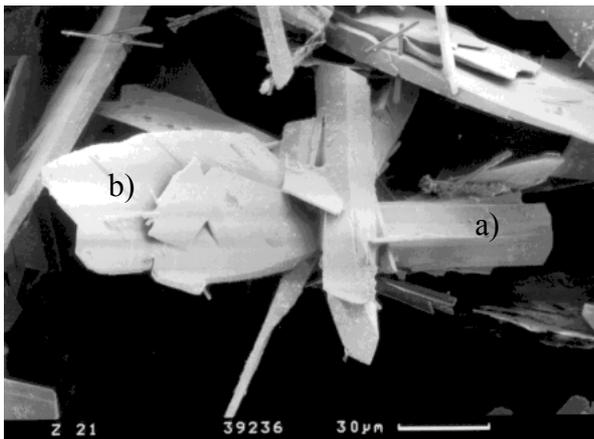


Abb. 7.7: REM-Aufnahme: Gips kristallisiert mit 1 ml/l P3-ferrofos 8441
a) dickere Prismen
b) Zwillinge

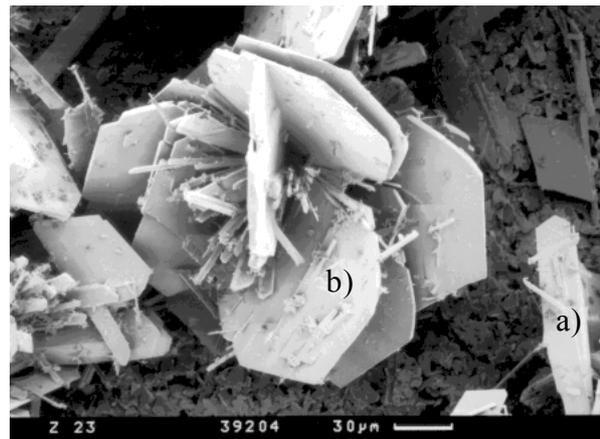


Abb. 7.8: REM-Aufnahme: Gips kristallisiert mit 5 ml/l P3-ferrofos 8441
a) dickere Prismen
b) stark abgerundete Zwillinge

Das Diagramm in Abb. 7.9 verdeutlicht den starken Einfluß des Kühlwasserconditionierungsmittels P3-ferrofos 8441 auf die äußere Form und die Statistik des Gipses ab Konzentrationen von 0,1 ml/l:

Zunächst geht die Anzahl der Nadeln stark zurück, während die verzwilligten Kristalle zunehmen. Bei einer Zugabe von 1 ml/l des Additives erfolgt eine starke Änderung der Morphologie (s.o.). Dieser Einfluß wird durch die statistische Auswertung, in der sich ein Maximum beim prozentualen Anteil der verzwilligten Kristalle erkennen läßt, nochmals bestätigt. Bei weiterer Erhöhung der Additiv-Konzentration entstehen wieder vermehrt nadelige Kristalle, wobei die Bildung von verzwilligten Kristallen eine abnehmende Tendenz aufweist.

Bei den hohen Konzentrationen ab 5 ml/l haben sich überwiegend dickere Tafeln und Nadeln gebildet, letztere lagern sich häufig zu garbenartigen Aggregaten zusammen.

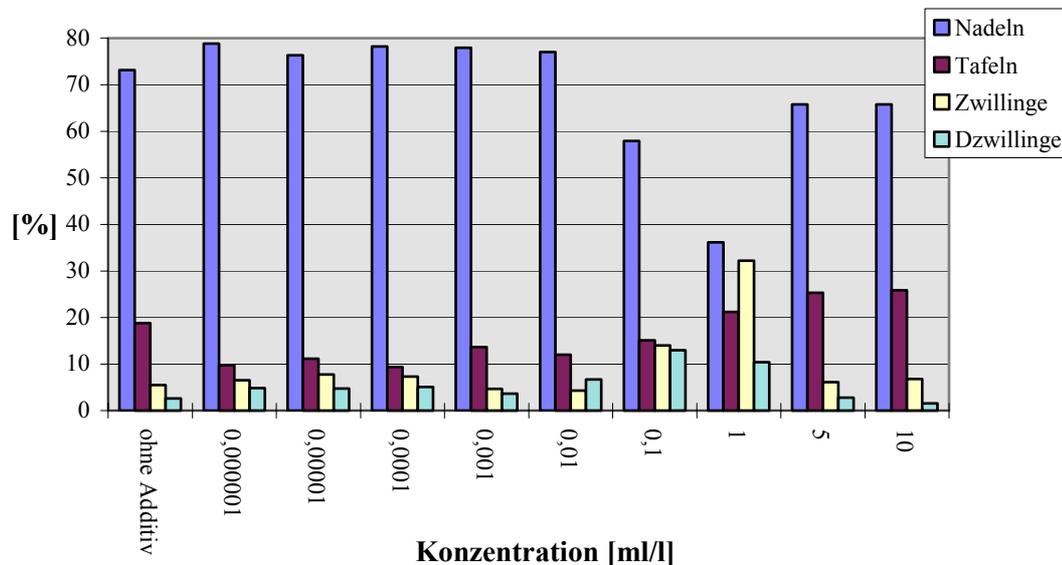


Abb. 7.9: Prozentuale Verteilung der Kristallformen mit P3-ferrofos 8441 in verschiedenen Konzentrationen; 10842 vermessene Kristalle

Bei tafeligen Kristallen ist eine statistische Aussage aufgrund der geringen Anzahl (150-200 Tafeln pro Probe im Vergleich zu ca. 800 Nadeln) der Individuen nicht sinnvoll. Deshalb wird im folgenden nur die Nadellängenverteilung statistisch ausgewertet.

Das Diagramm (Abb. 7.10) stellt die prozentuale Nadellängenverteilung dar. Es zeigt, daß sich bei Zugabe von P3-ferrofos 8441 die Nadellängen zu kürzeren Werten hin verschieben. Die Maxima aller Kurven liegen bei einer Länge von 20-40 µm. Die Werte der Maxima steigen mit Erhöhung der Konzentration kontinuierlich von ca. 15 % auf über 30 % an und fallen bei weiterer

Erhöhung (5 bis 10 ml/l) erneut auf einen Wert von 25 %. Der höchste prozentuale Wert (d.h. großer Anteil kleiner Nadeln) wird bei Zugabe von 1 ml/l P3-ferrofos 8441 erreicht.

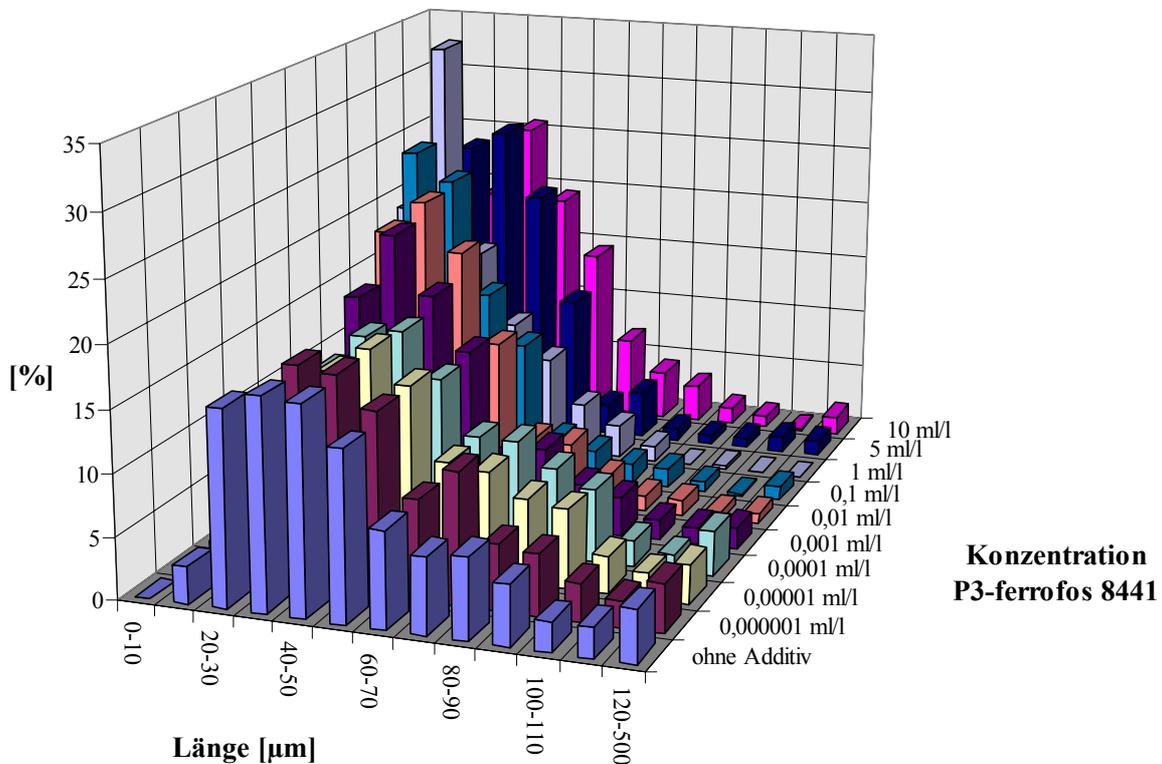


Abb. 7.10: Prozentuale Längenverteilung der Nadeln mit P3-ferrofos 8441 in verschiedenen Konzentrationen; 6664 vermessene Kristalle

7.5 Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8446

In dieser Versuchsreihe wurde der Einfluß des Kühlwasserkonditionierungsmittels P3-ferrofos 8446 der Firma Henkel [59] auf die Morphologie des Gipses untersucht.

7.5.1 Aufgabe und Eigenschaften von P3-ferrofos 8446

Beim Betriebsmittel P3-ferrofos 8446 handelt es sich um einen Härtestabilisator, Dispergator und Korrosionsinhibitor für Kupfer und kupferhaltige Werkstoffe in offenen Kraftwerkskühlkreisläufen. P3-ferrofos 8446 ist eine gelbliche, leicht opaleszierende Flüssigkeit auf Basis von

Polycarbonsäure, Phosphonsäuren und einem Buntmetallinhibitor. Der pH-Wert einer 1 %-igen Lösung liegt bei $2,2 \pm 0,3$. Die Dichte bei 20°C beträgt $1,20 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ [59].

P3-ferrofos 8446 verhindert durch Blockierung der Keimbildung die kristalline Abscheidung von CaCO_3 (Threshold-Effekt). Bei Überschreitung der Stabilisierungsschwelle entsteht eine amorphe Fällung, die dispergiert wird und nicht belagsbildend ist. Die korrosionsinhibierende Wirkung basiert zum einen auf einer Schutzfilmbildung auf Kupfer und kupferhaltigen Werkstoffen durch Buntmetallkorrosionsinhibitor, und zum anderen auf einer sekundären Korrosionsinhibierung durch das Dispergiervermögen der Polycarbonsäurekomponente (Vermeidung korrosionsfördernder Beläge sowie Gewährleistung einer optimalen Ausbildung der inhibierenden Schutzfilme).

Der P3-ferrofos 8446-Gehalt kann über den PO_4^{3-} -Gehalt unter Berücksichtigung der entsprechenden Rohwasserwerte ermittelt werden.

7.5.2 Hintergrund und Aufgabenstellung

Der Eintrag der Substanz in die REA erfolgt über das REA-Zusatzwasser (vgl. Abb. 2.2). In der REA wird nach Angaben der REA-Betreiber eine Konzentration von 0,1-4 mg/l angenommen.

Untersucht werden sollte der Einfluß des Kühlwasserkonditionierungsmittels P3-ferrofos 8446 auf die Gipskristallisation in der REA. Unter anderem stellt sich die Frage, ob eine Gipskristallisation in Rohren bei einer Zugabe höherer Konzentrationen begünstigt wird.

7.5.3 Durchgeführte Versuchsreihen

Die Untersuchung bestand aus neun Versuchen mit den folgenden Konzentrationen:

Tabelle 7.3: Konzentrationsangaben für die durchgeführten Versuche (P3-ferrofos 8446)

Konzentration [mg/l]	0,1	0,5	1	2,5	5	7,5	10	50	100	150
Konzentration [ml/l]	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$

7.5.4 Ergebnisse bei Zugabe von P3-ferrofos 8446

Das äußere Erscheinungsbild der Gipskristalle verändert sich bei Zugabe in der vom REA-Betreiber angegebenen Konzentrationen nicht. Ein Einfluß auf die Kristallform macht sich ab 50 mg/l bemerkbar. Es entstehen dann vermehrt tafelige, verzwilligte Kristalle. Die Anzahl der Nadeln geht stark zurück.

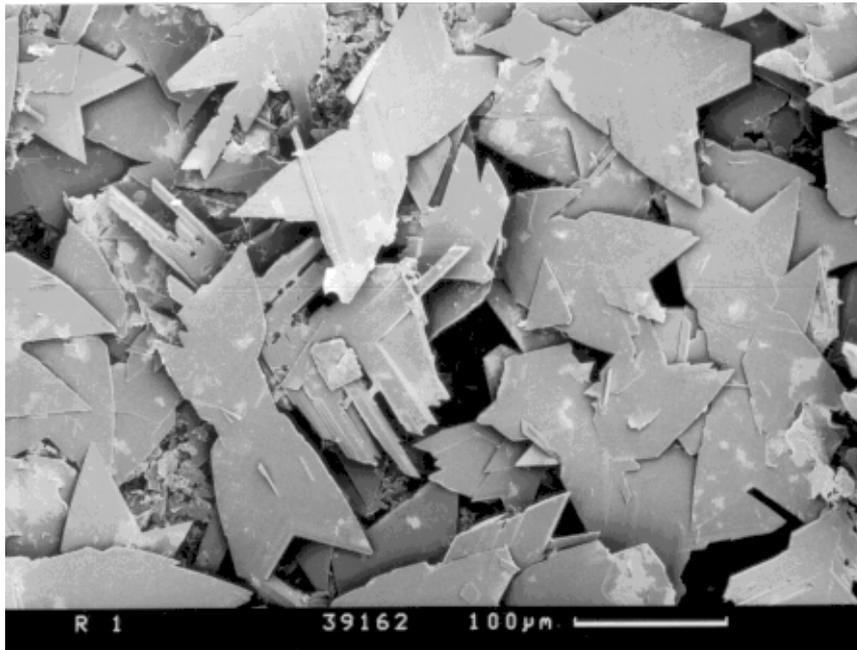


Abb. 7.11: Verzwilligte Gipskristalle nach Zugabe von 50 mg/l P3-ferrofos 8446

Im Diagramm in Abb. 7.12 wird die prozentuale Aufteilung der Nadeln, Tafeln, Zwillinge und Durchkreuzungszwillinge im reinen System bei Zugabe unterschiedlicher Konzentrationen von P3-ferrofos 8446 dargestellt.

Es zeigt sich, daß der Anteil der Nadeln bis zu 10 mg/l P3-ferrofos 8446 nur leichten Schwankungen unterliegt, wobei der maximale Anstieg bei 1 mg/l nur etwa 10 % beträgt. Eine eindeutige Tendenz ist nicht zu erkennen.

Ab 50 mg/l verringert sich der Anteil nadeliger Kristalle drastisch von ca. 78 % auf ca. 40 %. Dafür kristallisierten vermehrt verzwilligte Kristalle. Diese Tendenz setzt sich mit Erhöhung der Additivkonzentration weiter fort. Bei einer Zugabe von 150 mg/l steigt der Anteil der Zwillinge auf ca. 50 %.

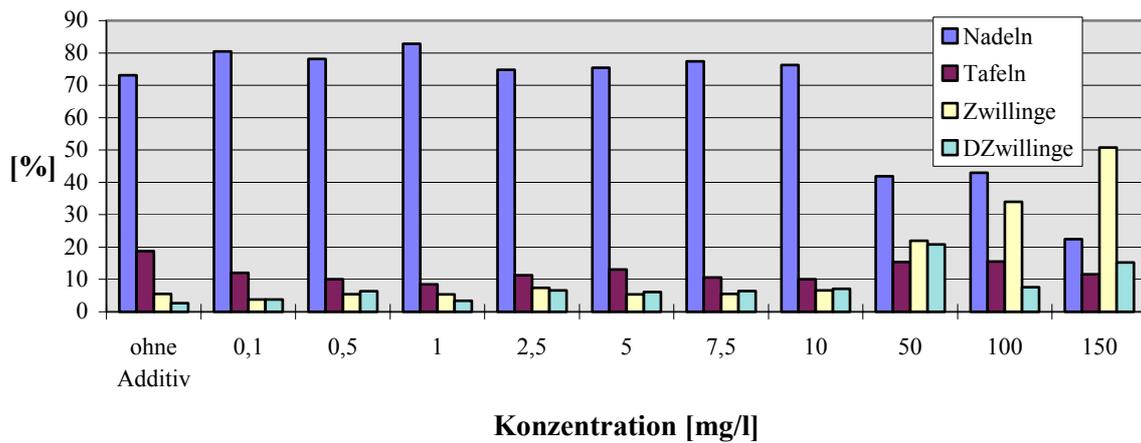


Abb. 7.12: Prozentuale Verteilung der Kristallformen mit P3-ferrofos 8446 in verschiedenen Konzentrationen; 11429 vermessene Kristalle

Aus dem Diagramm in Abb. 7.13 läßt sich mit zunehmender Konzentration eine Verlagerung der Korngrößen zu kleineren Nadellängen hin erkennen. Bei höheren Konzentrationen (10 mg/l) nimmt die Tendenz zur Bildung kleinerer Nadellängen wieder ab.

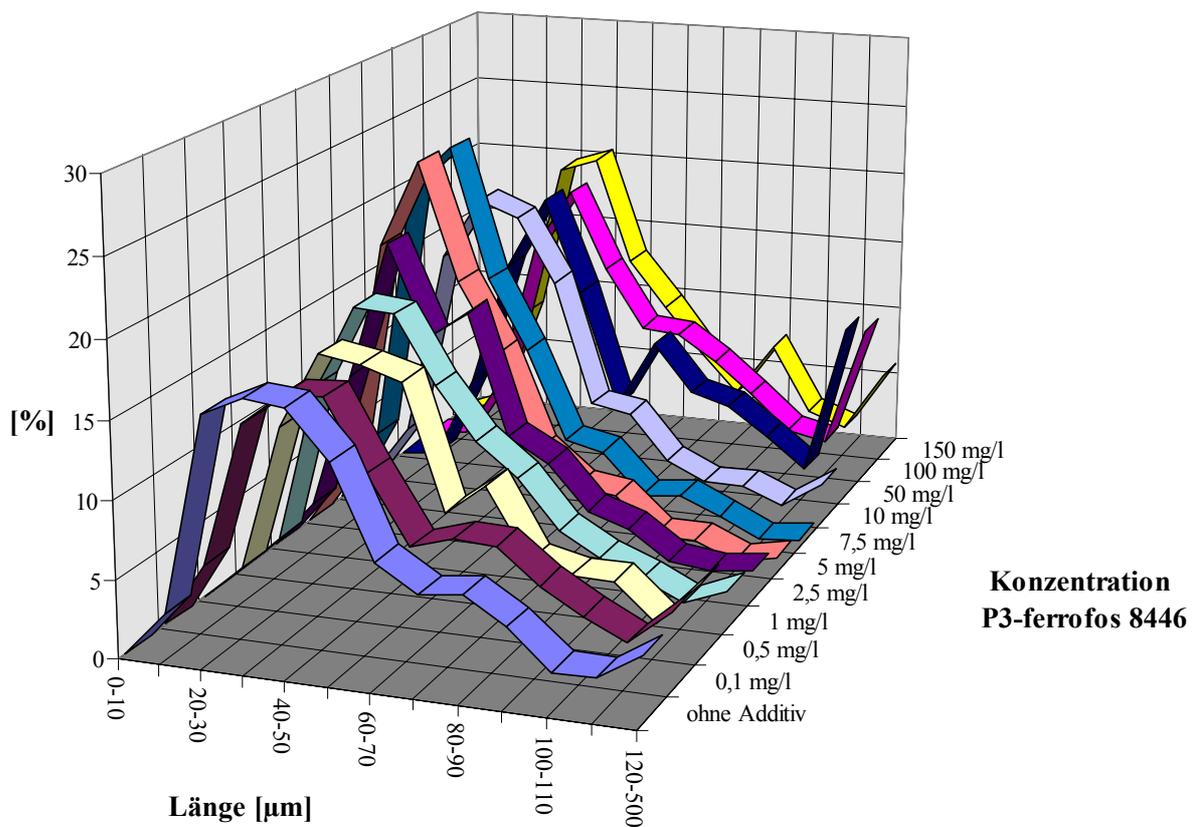


Abb. 7.13: prozentuale Korngrößenverteilung der nadeligen Kristalle mit P3-ferrofos 8446 in verschiedenen Konzentrationen; 7637 vermessene Kristalle

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei den in der REA vorkommenden Konzentrationen des Kühlwasserkonditionierungsmittels P3-ferrofos 8446 nur ein geringfügiger Effekt auf die Gipsmorphologie im reinen System besteht und erst ab Konzentrationen von 50 mg/l ein Einfluß stattfindet.

7.6 Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8448

Innerhalb dieser Versuchsreihe wurde der Einfluß des Kühlwasserkonditionierungsmittels P3-ferrofos 8448 der Firma Henkel [60] auf die Gips-Kristallisation im reinen System untersucht.

7.6.1 Aufgabe und Eigenschaften von P3-ferrofos 8448

Es handelt sich bei diesem Zusatz um einen Härtestabilisator mit hohem Dispergiervermögen für Kühl- und Prozeßwassersysteme, bei denen, bedingt durch hohe Wasserhärte und/oder Trübstoffgehalte, mit der Bildung von wärmedurchgangshemmenden Schichten zu rechnen ist. Dieses Betriebsmittel basiert auf einem Kombinationsprodukt verschiedener Polycarbonsäuren. P3-ferrofos 8448 ist eine bräunliche, klare bis leicht opalisierende Flüssigkeit mit einem pH-Wert einer 1%-igen Lösung von $2,8 \pm 0,3$ und einer Dichte bei 20 °C von $1,09 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ [60].

7.6.2 Hintergrund und Aufgabenstellung

Der Eintrag des Betriebsmittels P3-ferrofos 8448 in die REA erfolgt über das Kühlturmzusatzwasser.

Die Konzentration im Zusatzwasser beträgt 2 mg/l. Im Kühlwasserkreislauf wird das Betriebsmittel auf das 4-5fache eingedickt. Einige Absorber des Kraftwerks, in dem P3-ferrofos 8448 zum Einsatz kommt, werden ausschließlich mit dem Kühlwasser gespeist, in denen dann mindestens eine Konzentration von 8-10 mg/l vorherrscht, wobei eine nochmalige Anreicherung in der REA wahrscheinlich ist. In anderen Absorbern wird zusätzlich zum Kühlwasser noch Wasser aus dem Aschewasserkreislauf in einem Verhältnis von 3:2 (Kühlwasser : Aschewasser) einge-

leitet. Die Konzentration von P3-ferrofos 8448 wird dann rechnerisch auf einen Wert von 4,8-6 mg/l erniedrigt. In der REA erfolgt möglicherweise wiederum eine Eindickung.

7.6.3 Durchgeführte Versuchsreihen

Die Versuchsreihe besteht aus fünf Versuchen mit den folgenden Konzentrationen:

Tabelle 7.4: Konzentrationsangaben für die durchgeführten Versuche (P3-ferrofos 8448)

Konzentration [mg/l]	5	10	50	100	150
Konzentration [ml/l]	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-1}$

7.6.4 Ergebnisse bei Zugabe von P3-ferrofos 8448

Das äußere Erscheinungsbild der Gipskristalle ändert sich zunächst bei Additiv-Konzentrationen von 5 mg/l und 10 mg/l nicht. Wie in der Standardprobe sind Nadeln, Tafeln, Kontakt- und Penetrationszwillinge kristallisiert. Bei einer rein optischen Betrachtung erscheinen die verzwilligten Gipskristalle größer als im Standard.

Ab einer Zugabe von 50 mg/l P3-ferrofos 8448 in die Calcit-Suspension erfolgt ein starker Einfluß auf die Gipsmorphologie. Es entstehen fast ausschließlich Kontakt- und Penetrationszwillinge. Der Anteil der entstandenen Nadeln und Tafeln ist nur noch gering. Die verzwilligten Kristalle sind relativ großflächig.

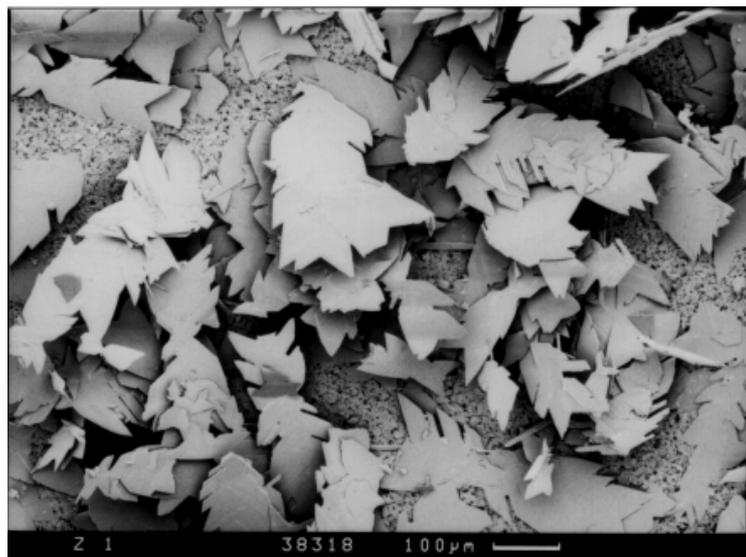


Abb.7.14: REM-Foto von Gips, kristallisiert bei einer Konzentration von 50 mg/l P3-ferrofos 8448

Bei einer Zugabe von 100 mg/l (Abb. 7.15) kristallisieren ebenfalls fast nur verzwilligte Kristalle, die allerdings schmaler sind mit einer Tendenz zu einem nadeligen Habitus. Eine weitere Erhöhung (Abb. 7.16) bewirkt eine Verstärkung dieses Effektes, die Kontakt- und Penetrationszwillinge nehmen eine immer nadeligere Gestalt an.

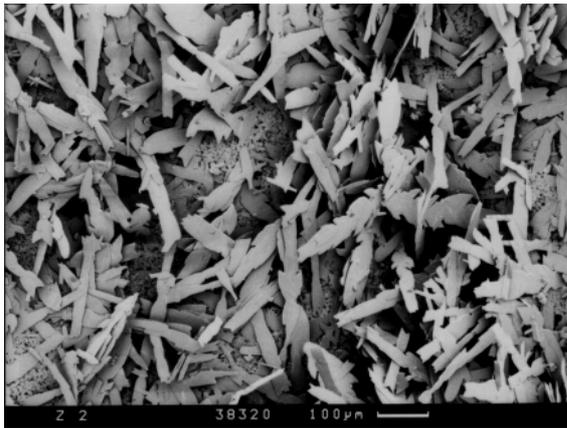


Abb. 7.15: REM-Foto von Kontakt- und Penetrationszwillingen, kristallisiert mit 100 mg/l P3-ferrofos 8448

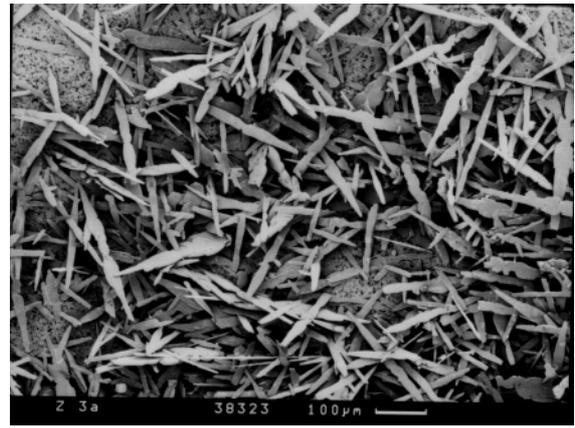


Abb. 7.16: REM-Foto von Kontakt- und Penetrationszwillingen, kristallisiert mit 150 mg/l P3-ferrofos 8448

Die folgende Abb. 7.17 zeigt die prozentuale Aufteilung der Kristalltypen. Der oben beschriebene Effekt wird nochmals verdeutlicht.

Während beim Standard und Konzentrationen von 5 mg/l sowie 10 mg/l der Nadelanteil ca. 70 % beträgt, nimmt er ab einer Additivzugabe von 50 mg/l drastisch ab. Der prozentuale Wert geht von 70 % auf ca. 28 % zurück. Bei einer Erhöhung der Konzentration auf 100 mg/l fällt der prozentuale Anteil zunächst auf ca. 13 % und bei 150 mg/l auf ca. 8 % ab.

Die Auswirkung auf die Tafelbildung ist weniger ausgeprägt. Der prozentuale Anteil nimmt zunächst bis zu einer Zugabe von 10 mg/l leicht ab, steigt bei einer Konzentration von 50 mg/l an und fällt bei einer weiteren Erhöhung der Konzentration dann wieder stetig ab.

Bei den kleineren Tafeln im Kristallisat handelt es sich ebenfalls um Zwillinge, die aufgrund der durch das lichtoptische Mikroskop beschränkten Vergrößerung nicht mehr als solche zu identifizieren waren.

Ferner ist ein starker Einfluß auf die Zwillingsbildung zu erkennen. Bei der Standard-Probe liegt der Wert bei ca. 5 % (Kontaktzw.) bzw. 3 % (Penetrationszw.). Schon bei einer Konzentration von 5 mg/l steigt der Anteil der Kontakt- und Penetrationszwillinge auf das Doppelte an. Die

Zugabe von 50 mg/l P3-ferrofos 8448 bewirkt einen weiteren Anstieg auf einen Wert von ca. 28 %. Dieser steigt bei einer erneuten Erhöhung der Konzentration auf ca. 48 % und bei Zugabe von 150 mg/l auf 50 %.

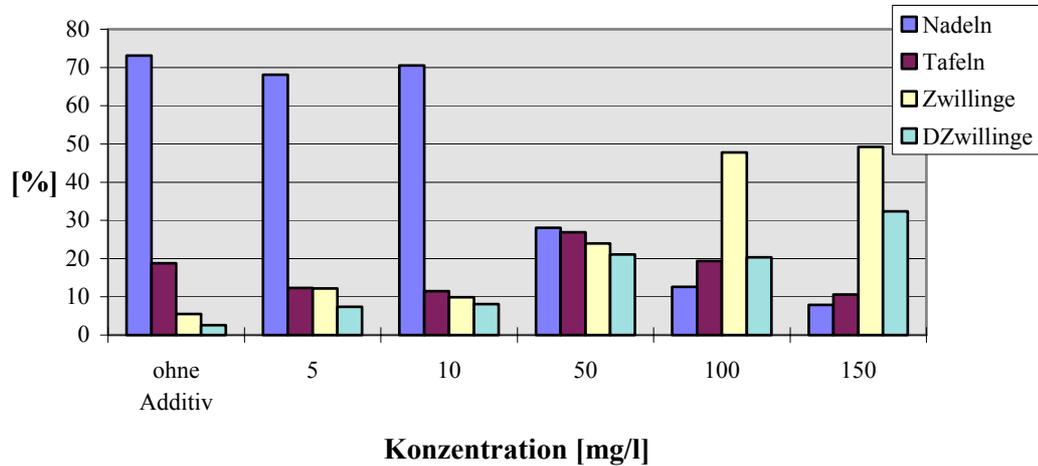


Abb. 7.17: Prozentuale Verteilung der Kristalltypen mit P3-ferrofos 8448 in verschiedenen Konzentrationen; 6246 vermessene Kristalle

Eine statistische Aussage über die Korngröße ist hier nicht sinnvoll, da sich nur die Proben mit Konzentrationen bis 10 mg/l mit der Standard-Probe vergleichen lassen. Bei höheren Konzentrationen nimmt der Nadelanteil drastisch ab, so daß die Statistik aufgrund der geringen Nadelanzahl verfälscht werden würde. Ebenso ist ein Vergleich der tafeligen und verzwilligten Kristalle (ab 50 mg/l) mit der Standard-Probe nicht sinnvoll.

7.7 Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8538

Das Betriebsmittel P3-ferrofos 8538 der Firma Henkel [61] wird dient zur Kühlwasserkonditionierung. In diesen Versuchsreihen wird der Einfluß dieses Konditionierungsmittels auf die Gipsmorphologie im reinen System untersucht.

7.7.1 Aufgabe und Eigenschaft von P3-ferrofos 8538

Bei der Substanz P3-ferrofos 8538 handelt es sich um einen Härtestabilisator und Korrosionsinhibitor mit Dispergierwirkung für Kraftwerkskühlkreisläufe. Das Betriebsmittel basiert auf einer Kombination organischer und anorganischer Phosphor-Verbindungen und Polycarbonsäuren. Es handelt sich um eine leicht trübe, gelbliche Flüssigkeit. Der pH-Wert einer 1%-igen Lösung liegt bei $3,0 \pm 0,3$. Die Dichte bei 20°C beträgt $1,13 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ [61].

P3-ferrofos 8538 verhindert durch Blockierung der Keimbildung die kristalline Abscheidung von Calciumcarbonat (Threshold-Effekt). Bei der Überschreitung der Stabilisierungsschwelle entsteht eine amorphe Fällung, die dispergiert wird und somit nicht belagsbildend ist. Die korrosionsinhibierende Wirkung kommt durch verschiedene Effekte zustande:

- ◆ durch die schutzschichtbildenden Eigenschaften der Phosphonsäure-Polycarbonsäure-Kombination
- ◆ durch die Hemmung der anodischen Teilreaktion der elektrochemischen Korrosion durch die anorganische Phosphorverbindung
- ◆ durch das hohe Dispergiervermögen der im Produkt enthaltenen Polycarbonsäuren, die die Rohrwandungen und Metalloberflächen belagsfrei halten, wodurch die optimale Ausbildung der Schutzschicht gewährleistet ist.

Der P3-ferrofos 8538-Gehalt kann über den PO_4^{3-} -Gehalt unter Berücksichtigung der entsprechenden Rohwasserwerte ermittelt werden.

7.7.2 Hintergrund und Aufgabenstellung

Über das Zusatzwasser, in dem 10 mg/l P3-ferrofos 8538 enthalten sind, gelangt das Betriebsmittel in die REA. In der Entschwefelungsanlage wird dieses Wasser ungefähr um den Faktor 35 eingedickt. Somit kann sich in der Wäschersuspension eine Konzentration von ca. 350 mg/l P3-ferrofos 8538 aufbauen.

7.7.3 Durchgeführte Versuchsreihen

Die Versuchsreihe besteht aus fünf Untersuchungen mit den folgenden Konzentrationen:

Tabelle 7.5: Konzentrationsangaben für die durchgeführten Versuche (P3-ferrofos 8538)

Konzentration [mg/l]	100	200	300	400	500
Konzentration [ml/l]	0,09	0,18	0,27	0,35	0,44

7.7.4 Ergebnisse bei Zugabe von P3-ferrofos 8538

Ab einer Konzentration von 100 mg/l P3-ferrofos 8538 ist ein starker Einfluß auf die Gipsmorphologie zu erkennen:

Es kristallisieren kaum noch die sonst üblichen Nadeln, sondern überwiegend verzwilligte Kristalle, die in c-Richtung (Aufstellung von Ramdohr und Strunz [28]) gestreckt sind. Diese Streckung führt zu einem nadeligen Äußeren der Zwillingkristalle. Mit zunehmender Konzentration nimmt dieser Effekt zu, die Kristalle werden immer gestreckter, wobei die Größe insgesamt abnimmt. Ab einer Konzentration von 300 mg/l bilden sich „echte“ Nadeln aus, die garbenartig miteinander verwachsen sind (Abb. 7.18).

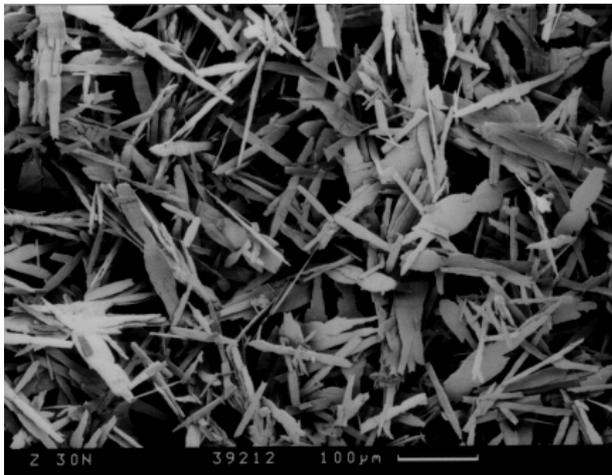


Abb. 7.18: Gips kristallisiert mit 400 mg/l P3-ferrofos 8538; verzwilligte Kristalle mit nadeligem Habitus

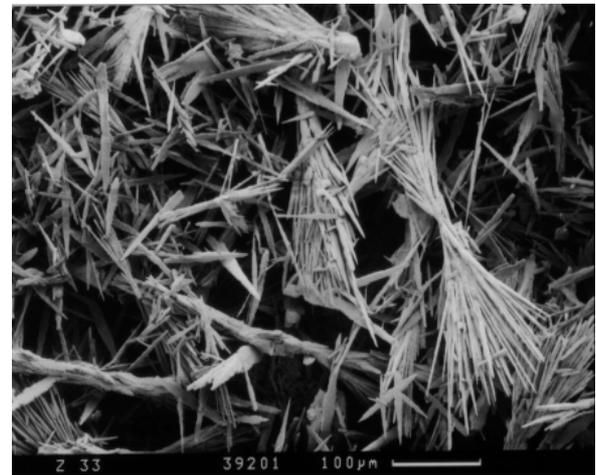


Abb. 7.19: Gips kristallisiert mit 500 mg/l P3-ferrofos 8538; garbenartig verwachsene nadelige Kristalle

Diese garbenartigen Verwachsungen von Nadeln treten bei den höheren Konzentrationen vermehrt auf.

In der folgenden statistischen Auswertung werden diese Verwachsungen nicht berücksichtigt.

In der Auswertung werden nur noch zwei Kristalltypen, Nadeln und „Nicht-Nadeln“, vermessen.

Es handelt sich zum einen um die „echten“, separat auftretenden Nadeln, zum anderen um alle Kristalle, die eine ausmeßbare Fläche besitzen, wie Tafeln, Zwillinge und Durchkreuzungszwillinge. Diese Zusammenfassung der drei Kristalltypen erfolgt hier deshalb, da bei Zugabe von P3-ferrofos 8538 in höheren Konzentrationen eine exakte Charakterisierung kaum möglich ist.

Die Abb. 7.20 zeigt die prozentuale Verteilung dieser zwei Kristalltypen. Im Vergleich zum Standard nimmt der prozentuale Anteil der Nadeln bei Zugabe von 100 mg/l P3-ferrofos 8538 von über 70 % auf unter 10 % ab. Bei einer Erhöhung der Konzentration steigt der Nadelanteil wieder etwas an.

Der Anteil der „Nicht-Nadeln“ liegt im Standard bei einem Wert von ca. 27 %, er steigt er bei Zugabe des Additivs auf ca. 80-90 % an.

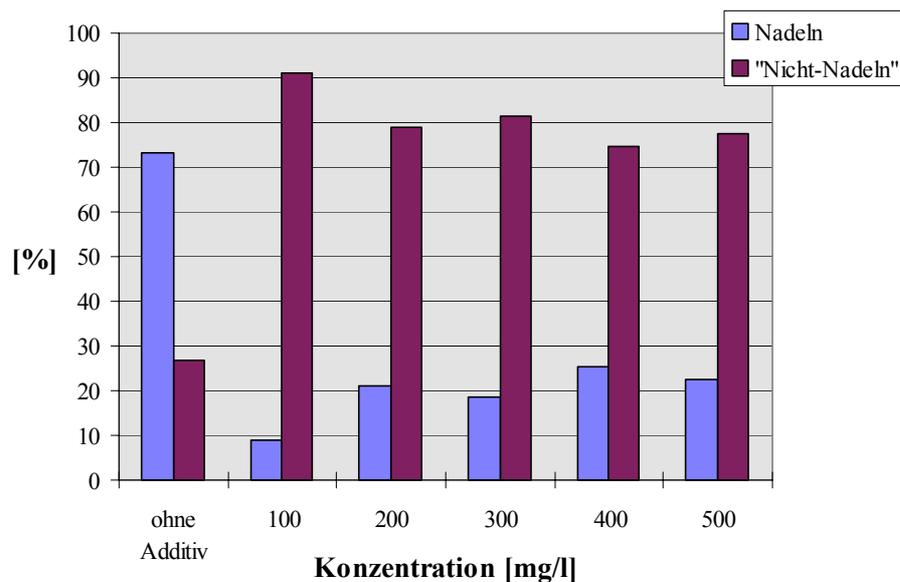


Abb. 7.20: Prozentuale Verteilung der Kristalltypen mit P3-ferrofos 8538 in verschiedenen Konzentrationen; 5166 vermessene Kristalle

Im nachfolgenden Diagramm (Abb. 7.21) wird die prozentuale Korngrößenverteilung der „Nicht-Nadeln“ dargestellt. Die Tendenz zu immer kleineren Kristallen bei Erhöhung der Additivkonzentration wird eindeutig sichtbar.

Bei einer Konzentration von 100 mg/l besteht eine relativ gleichmäßige Verteilung, d.h. der größte prozentuale Anteil einer Korngrößenklasse liegt unter 20 % und es fehlt ein ausgezeichnetes Maximum. Eine Zugabe höherer Konzentrationen bewirkt die Ausbildung eines solchen, welches bei weiterer Erhöhung ansteigt und sich zu kleineren Korngrößen hin verlagert. Von einem Vergleich mit der Standardprobe wird hier abgesehen, da die Gips-Morphologien nicht zu vergleichen sind.

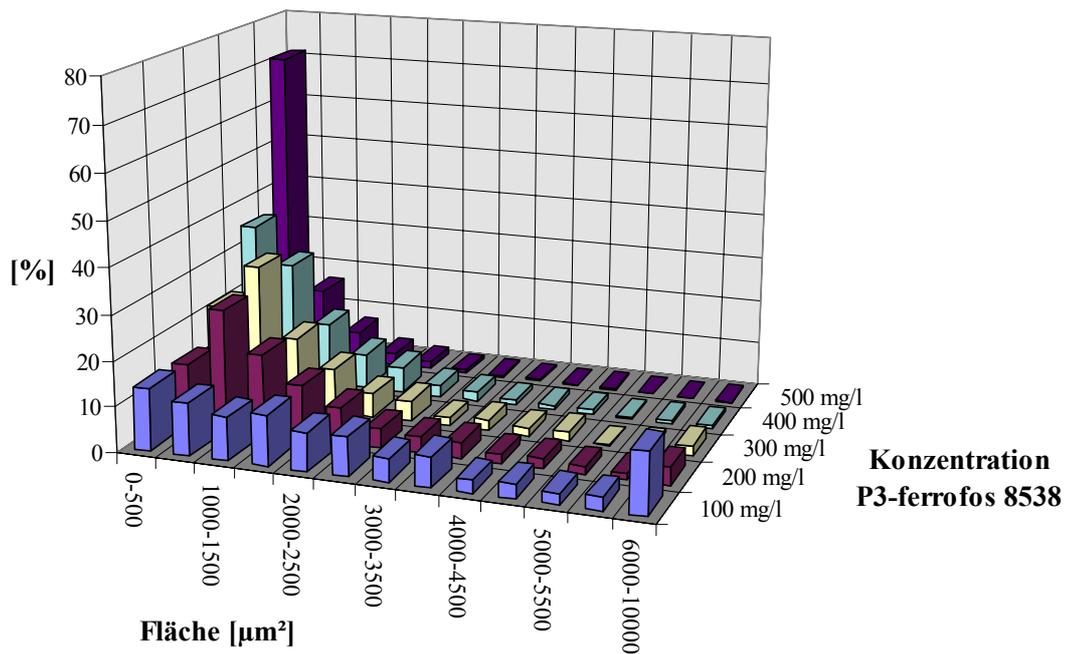


Abb. 7.21: Prozentuale Korngrößenverteilung der „Nicht-Nadeln“ mit P3-ferrofos 8538 verschiedenen Konzentrationen; 3583 vermessene Kristalle

8 MORPHOLOGIEBEEINFLUSSUNG VON GIPS IM GEL

8.1 Kristallisation von Gips im Gel ohne Additive

Um Einflüsse von Additiven feststellen zu können, besteht die Notwendigkeit, Vergleichsversuche ohne Zusätze durchzuführen. Mit diesen Versuchen wird ein Standard festgelegt.

Es werden Gelzüchtungen im Reagenzglas und im U-Rohr (Abb. 6.3) durchgeführt.

8.1.1 Versuche im Reagenzglas

Wie im Kapitel 6.2 beschrieben, wird die Na-Silikat-Lösung mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von 4,5 gebracht und nach der Bildung des Gels mit 1-molarer Calciumchlorid-Lösung überschichtet. Die Ca^{2+} -Ionen der Überschichtungslösung diffundieren in das SO_4^{2-} -haltige Gel und bilden die Gipskristalle. Insgesamt befinden sich im Gel Ca^{2+} -, SO_4^{2-} -, Na^+ - und Cl^- -Ionen. Diese Ionen sind in allen weiteren Versuchen in nahezu gleichen Konzentrationen vorhanden.

Ergebnisse der Reagenzglasversuche

Kurz nachdem das SO_4^{2-} -haltige Gel mit der 1-molaren CaCl_2 -Lösung überschichtet wurde, bildete sich im Kontaktbereich der Lösung mit dem Gel ein sehr feines, dendritisches Kristallinat. Innerhalb der ersten Woche entstanden dicht unterhalb des Erstkristallinates radialstrahlig verwachsene Kristalle, die sich aus einzelnen Nadeln zusammensetzen. Bei diesen nadeligen Kristallen handelt es sich um Gips, der nach [001] gestreckt ist. Im Anhang befinden sich Fotos, auf denen ein komplettes Reagenzglas mit Kristallinat, der Kontaktbereich und die radialstrahlig verwachsenen nadeligen Kristalle abgebildet sind.

Die Kristalle besitzen glatte Oberflächen und scharfe Kanten. In Abb. 8.1 ist ein „Gips-Stern“ im Gel abgebildet. Bei der Trennung der Kristalle vom Gel zerfielen die „Sterne“ in einzelne nadel-förmige Kristalle. Die dominanten Fläche werden von den Pinakoiden $\{010\}$ und den Prismen $\{120\}$ gebildet.

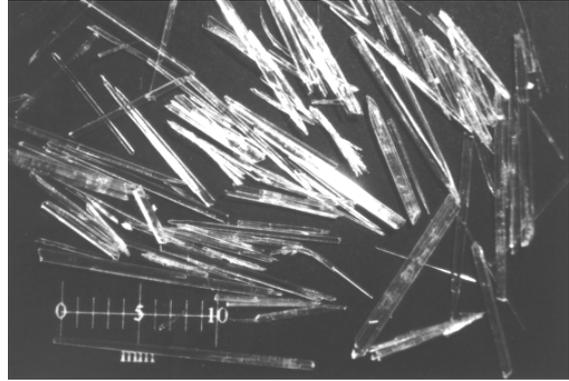
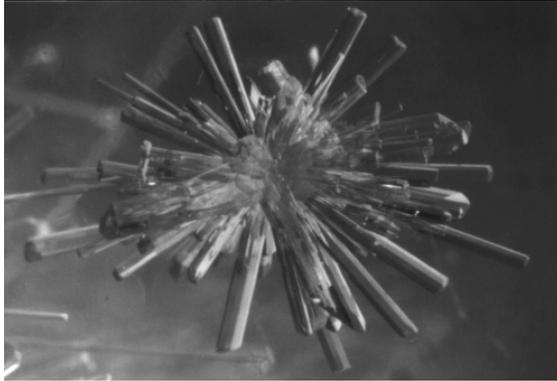


Abb. 8.1: „Gipsstern“ im Gel ohne Additiv-Zugabe

Abb. 8.2: Nadelige Gipskristalle im Gel ohne Additiv-zugabe gewachsen

Die nadeligen Gipskristalle erlangen nach der Dauer von 5 Monaten eine Länge zwischen 0,5 cm und 1,5 cm (Abb. 8.2).

Im unteren Bereich des Reagenzglases (langer Diffusionsweg) bildeten sich einzelne Kristalle. Auch hier handelt es sich um nach $[001]$ gestreckte Gips-Tafeln, die sich etwas mehr in a -Richtung ausdehnen (Länge-zu-Breite-Verhältnis ca. 2,5).

Die Gips-Nadeln sind oft nach (100) (= Verwachsungsebene und Zwillingspiegelebene) verzwillingt. Der einspringende Winkel beträgt ca. 130° (vgl. Abb. 4.4). Die Zwillinge lassen sich lichtoptisch besonders gut mit gekreuzten Polarisatoren erkennen. Unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) werden die Zwillingsgrenzen gut sichtbar. Auf den Fotos in Abb. 8.3 sind zwei verzwilligte Kristalle abgebildet.

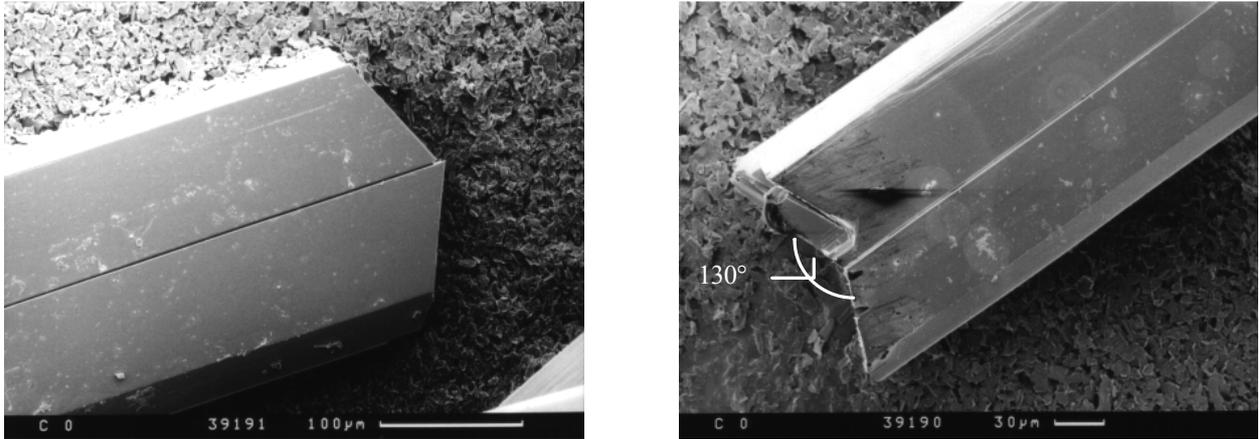


Abb. 8.3: Zwillinge im REM betrachtet

8.1.2 Versuche im U-Rohr

Die Natriummetasilikat-Lösung (pH-Wert ≈ 13) wird durch Zugabe von Salzsäure HCl (vgl. Kap 6.2.2) auf einen pH-Wert von 4-5 gebracht. Nachdem das Gel fest geworden ist, werden die Schenkel des U-Rohres mit Lösungen der leichtlöslichen Salzen, welche die Einzelkomponenten (Ca^{2+} , SO_4^{2-}) beinhalten, überschichtet. Als Lösungen wurde 1-molare CaCl_2 -Lösung und 1-molare Na_2SO_4 -Lösung verwendet. Im Gel befinden sich neben Wasser somit Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- und SO_4^{2-} -Ionen. In allen weiteren Versuchen mit Additiven oder Verwendung anderer Säuren im U-Rohr sind diese Ionen vorhanden. Das U-Rohr wurde in einem Wasserbad auf 25 °C temperiert.

Ergebnisse im U-Rohr

Nach einer Woche bilden sich viele einzelne nadelige Kristalle. Die Kristalle sind im Gel und in die Lösungen von CaCl_2 sowie Na_2SO_4 hineingewachsen. Die nadeligen Gipskristalle sind radialstrahlig miteinander verwachsen. Die „Gipsnadelchen“ sind sehr dünn mit einem Durchmesser von ca. 0,2 mm. Sie besitzen Längen bis zu 1 cm.

Die Kristalle erhalten ihren nadeligen Habitus durch ein bevorzugtes Wachstum in Richtung der c-Achse. Die Kristalle sind oft nach (100) (= Zwillingsspiegelebene und Verwachsungsebene) verzwillingt.

8.2 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von verschiedenen Additiven

Die Versuche mit verschiedenen Additiven werden durchgeführt, um eventuelle Einflüsse der Zusätze auf die Kristallisation des Gipses über einen längeren Zeitraum zu beobachten. Diese Gel-Versuche sollen, wie oben schon erwähnt, die Reaktionen im Absorber in einer Art „Zeitlupe“ widerspiegeln. Deshalb werden dieselben Additive wie in den Versuchen mit dem Kristallisationsator verwendet. Zusätzlich zu diesen dient die Citronensäure aufgrund ihrer verzögernden Wirkung [35] als Additiv. Die Beschreibungen der Additive sind dem Kapitel 7 zu entnehmen.

8.2.1 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von Ameisensäure

In drei Versuchen wird die CaCl_2 -Lösung mit Ameisensäure unterschiedlicher Konzentration versetzt. Es werden die folgenden Konzentrationen eingestellt: 0,05 mol/l, 0,1 mol/l und 0,5 mol/l. Die Natriummetasilikat-Lösung wird mit Schwefelsäure angesäuert.

Weitere Züchtungsversuche mit Zusatz von Ameisensäure werden im U-Rohr durchgeführt. Hierzu wird Natriummetasilikat-Lösung mit Ameisensäure angesäuert. Nach der Gelverfestigung wird der eine Schenkel mit 1-molarer Calciumchlorid-Lösung und der andere mit 1-molarer Natriumsulfat-Lösung überschichtet.

Es werden zwei U-Rohre präpariert, von denen eines auf 25 °C, das andere auf 17 °C temperiert wird.

Ergebnisse im Reagenzglas

Kurz nachdem die CaCl_2 -Lösung in Kontakt mit dem Gel gebracht wurde, fällt an der Gelgrenze Gips in Form eines Erstkristallisates aus. Nach einer Woche bilden sich ca.1-2 cm unter der Grenze Gel/Lösung radialstrahlige Kristallagglomerate, die aus einzelnen nadeligen Gipskristal-

len bestehen. Die morphologische Beschreibung der Kristalle unterscheidet sich nicht von der des Standardversuchs. In dieser Versuchsreihe sind keine Unterschiede zum Standardversuch und auch keine Abhängigkeiten von der Ameisensäure-Konzentration in der Lösung nachweisbar.

Ergebnisse im U-Rohr

In dem auf 25 °C temperierten U-Rohr bildeten sich erst nach einem Monat im mittleren Bereich Keime. Die Anzahl der Keime ist gering, dafür wachsen diese dann auf eine Größe von bis zu 1,5 cm Länge, 0,5 cm Breite und einer Dicke von 0,2 cm.

Im zweiten U-Rohr (17 °C) bildeten sich nach einer Woche viele Keime, die nach dem Auswachsen Größen von ca. 0,6 cm Länge, 0,2 cm Breite und 0,1 cm Dicke aufweisen.

Im Gegensatz zur Standardprobe entstehen hier kaum nadelige Kristalle. Es bilden sich nur wenige Einkristalle, d.h. zum größten Teil sind die Gipskristalle verzwillingt. Dabei handelt es sich um Penetrationszwillinge verschiedener Gestalt. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um durchkreuzte Schwalbenschwanz-Zwillinge. Die Gipskristalle sind leicht nach [001] gestreckt (Abb. 8.3, Abb. 8.4).

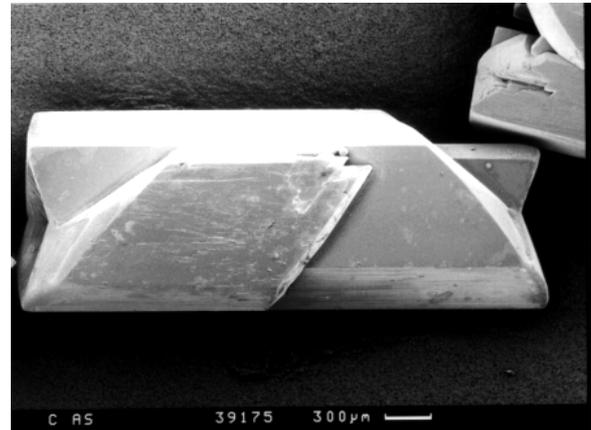
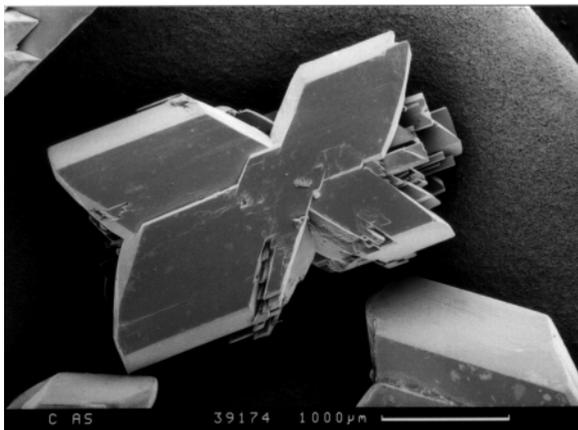


Abb. 8.4: Zwillinge aus U-Rohren mit einspringenden Winkeln von ca. 130° (Schwalbenschwanz)

Bei diesen zwei verschiedenen Methoden werden unterschiedliche Morphologien erhalten. Im ersten Fall befindet sich die Ameisensäure in der Übersättigungslösung und muß mit den Ca^{2+} -Ionen in das Gel diffundieren. Da das Ameisensäuremolekül größer als das Ca^{2+} -Ion ist, ist

seine Diffusionsgeschwindigkeit geringer als die der Ca^{2+} -Ionen. Die Gipskeimbildung findet deshalb in Abwesenheit von Ameisensäure statt, so daß kein Unterschied zum Versuch ohne Additiv besteht. Bei der Gipskristallisation in U-Rohren dagegen befindet sich die Ameisensäure im Gel, so daß sie Keimbildung und Kristallwachstum des Gipses beeinflussen kann.

8.2.2 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von P3-ferrofos 8441

Es werden drei Versuche mit unterschiedlichen Zugabemenge von P3-ferrofos 8441 in der CaCl_2 -Lösung durchgeführt. Die Konzentrationen sind 10 mg/l, 50 mg/l und 100 mg/l.

Bei der zweiten Züchtung in einem Reagenz-Rohr (Abb. 6.3c) wird der Schwefelsäure, die zur Ansäuerung dient, 0,1 ml P3-ferrofos 8441 beigegeben.

Für das U-Rohr wird die Natriummetasilikat-Stammlösung mit HCl (12,5 %) zuzüglich 0,1 ml P3-ferrofos 8441 angesäuert. In den beiden letzten Versuchsmethoden befindet sich das Additiv von Anfang an im Gel.

Ergebnisse im Reagenzglas

Die drei Experimente mit unterschiedlichen Konzentrationen an P3-ferrofos 8441 in der übersichteten Lösung zeigen keinen Unterschied zur Standardprobe. Es kristallisierten überwiegend nadelige, oft auch verzwilligte Gipskristalle.

Im Reagenzglas, bei dem sich das Additiv im Gel befindet, kristallisierten im Kontaktbereich kleinere Kristalle (dendritisch). Im Abstand von 4 cm zur Grenze Lösung/Gel bildeten sich radial verwachsene „Gipsrosetten“, die im Gegensatz zur Standardprobe nicht aus nadeligen, sondern aus tafeligen Kristallen bestehen. Es kristallisieren keine nadeligen Kristalle. Die Tafeln besitzen durchschnittlich eine Länge von 4-6 mm, eine Breite von 2-3 mm und eine Dicke von 2-3 mm. Die Kristalle sind selten nach (100) verzwilligt. Im unteren Bereich der Gelsäule kristallisierten einzelne Kristalle. Sie besitzen einen tafeligen Habitus. Die dominierende Flächenform ist {010}. Die (011)-Flächen sind nur noch schwach ausgebildet. Gleiches gilt für die (120)-Flächen, während die ($\bar{1}1$)-Flächen nicht mehr beobachtet werden können.

8.2.3 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von P3-ferrofos 8446

Im Rahmen dieser Versuchsreihe werden ebenfalls drei Reagenzgläser mit unterschiedlichen Konzentrationen P3-ferrofos 8446 in der CaCl_2 -Lösung (10 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l), ein Reagenzglas mit 0,1 ml des Zusatzes direkt im Gel und ein U-Rohr mit 0,1 ml des Kühlwasserkonditionierungsmittels im Gel angesetzt.

Ergebnisse im Reagenzglas

Das Kristallisat aus den Gelen mit den unterschiedlich überschichteten Lösungen zeigt keine Abweichungen von der Standardprobe, weder in Größe noch in Morphologie, d.h. Flächenentwicklung.

Ein Einfluß des Additivs ist im Gel, welches direkt mit P3-ferrofos 8446 versetzt wurde, zu beobachten. Im Kontaktbereich kristallisierte Gips schon nach wenige Minuten. Diese Gipskristalle weisen ein dendritisches Wachstum auf. Die Morphologie ist stark gestört.

Im Bereich unterhalb der Kontaktzone bildeten sich ebenfalls keine Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen. Es entstehen „Gipsschuppen“ (Abb 8.6), die sich zu „Schuppenpaketen“ zusammenlagern. Im Gel sind diese fächerartig miteinander verwachsen. Mittels eines Polarisationsmikroskopes wurden die „Gipsblättchen“ bzgl. ihrer Orientierung untersucht. Zusätzlich wurden die Gipsblättchen mittels Röntgendiffraktometrie ungemahlen untersucht (Textureffekte). Es zeigte sich, daß es sich bei der dominanten Ebene („Schuppenfläche“) um die $(\bar{1}02)$ -Fläche handelt.

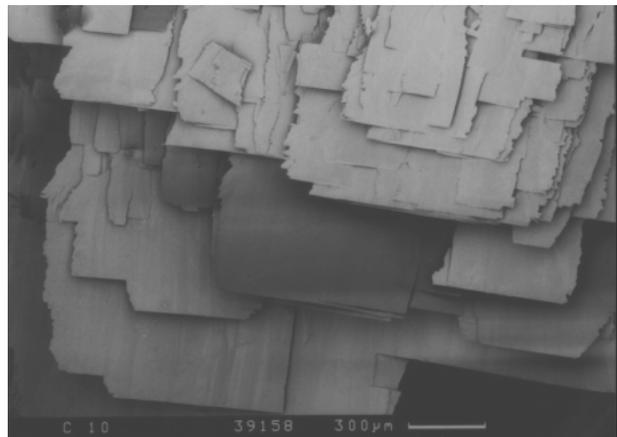


Abb 8.6: „Gipsschuppen“; mit z.T. scharfen Kanten

Ergebnisse im U-Rohr

Im U-Rohr kristallisierten im Gegensatz zum Standard keine nadeligen, sondern überwiegend tafelige, z.T. auch verzwilligte Gipskristalle mit typischer Morphologie. Die Oberfläche ist stark gestört. Zusätzlich zu vereinzelt Kristallen im mittleren Bereich des U-Rohres entstanden „Gipskristallrasen“ an den Rohrwandungen.

Bei den einzelnen Kristallen ist das $\{010\}$ -Pinakoid dominierend. Außerdem treten noch die Flächen $\{120\}$ und $\{011\}$ auf.

8.2.4 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von P3-ferrofos 8448

Es wurden wie in der vorhergehenden Versuchsreihe drei Reagenzgläser mit unterschiedlichen Konzentrationen von P3-ferrofos 8448 (10 mg/l, 50 mg/l, 100 mg/l) in der CaCl_2 -Lösung, ein Reagenz-Rohr mit 0,1 ml des Zusatzes direkt im Gel und ein U-Rohr mit 0,1 ml Zusatz im Gel durchgeführt. Das U-Rohr wurde in ein auf 25 °C temperiertes Wasserbad gehängt.

Ergebnisse in Reagenzgläsern

Es zeigte sich kein Einfluß auf die Gipskristallisation bei den drei Versuchen mit unterschiedlichen CaCl_2 -Lösungen. Eine starke Beeinflussung auf die Gipskristallisation zeigt sich jedoch im Gel mit direkter Additiv-Zugabe.

In Abhängigkeit vom Abstand zur Grenze Gel/Lösung lassen sich drei verschiedene „Gipsformen“ beobachten.

Im Kontaktbereich kristallisierte, wie bei fast allen Versuchen im Reagenzglas, Gips dendritisch aus (Abb. 8.7a).

Ungefähr 5 cm unterhalb des Kontaktbereiches bildeten sich stark gestörte Gipskristalle, bei denen die a-b-Ebene dominant ist. Das Wachstum erfolgte vom Zentrum ausgehend „radialstrahlig“, und bevorzugt in Richtung [100] und [010] (Abb. 8.7b). es lassen sich auch hier pseudohexagonale Umrisse erahnen.

Im unteren Bereich des Gels bildeten sich noch stärker gestörte Gipskristalle. Bei diesen sind keine kristallographischen Flächen zu erkennen (Abb. 8.7c). Die „Gips-Plättchen“ besitzen einen Perlmutt-Glanz und sind nicht transparent.

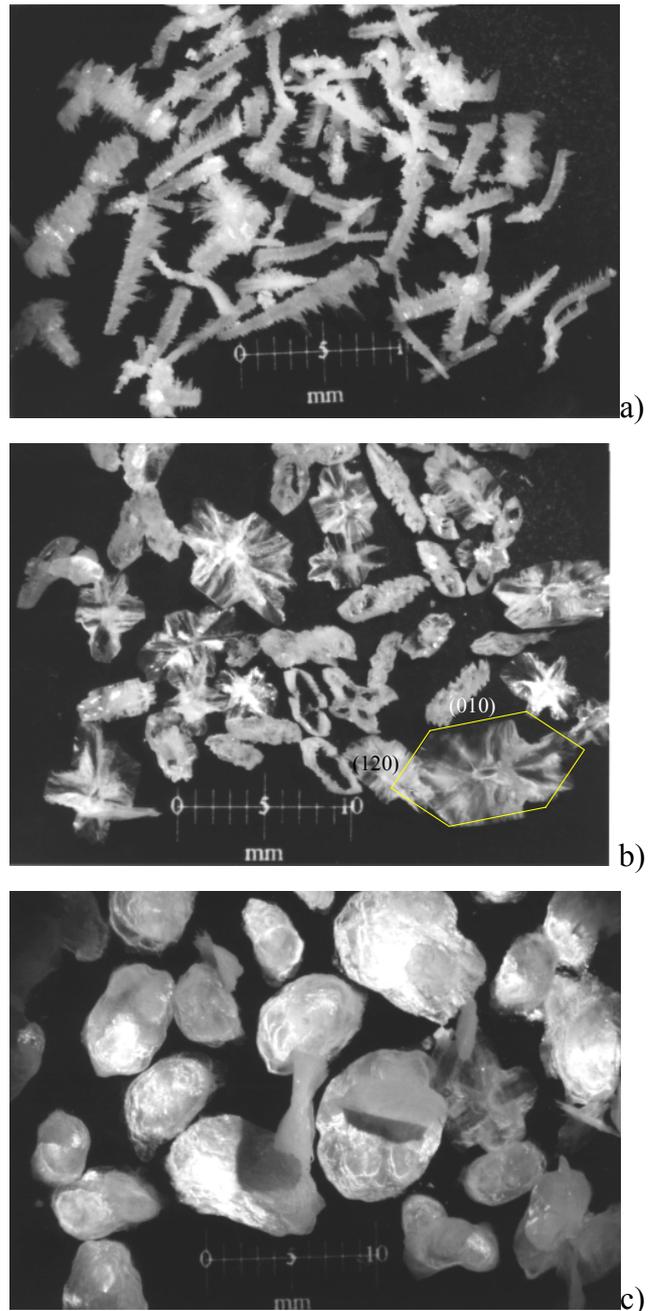


Abb. 8.7: a) Dendritische Kristalle; b) Kristalle aus dem mittleren Bereich; c) Kristalle mit Perlmutt-Glanz

Ergebnisse im U-Rohr

Die im U-Rohr entstandenen Gipskristalle unterscheiden sich vom Standard darin, daß zusätzlich zu den nadeligen auch tafelige Kristalle auskristallisierten. Bei letzteren sind die Flächen {010} sowie {120} und {011} ausgebildet. Manche Kristalle sind nach (100) verzwillingt.

8.2.5 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von P3-ferrofos 8538

Innerhalb dieser Versuchsreihe werden drei Versuche mit unterschiedlichen CaCl_2 -Lösungen durchgeführt. Weiter wird ein Reagenzglas, bei dem das Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8538 im Gel enthalten ist, angesetzt.

Ergebnisse im Reagenzglas

Bei den drei Experimenten mit unterschiedlichen Additiv-Konzentration in den CaCl_2 -Lösungen zeigte sich kein Einfluß auf die Gipskristallisation. Der gewachsene Gips weist einen nadeligen, nach [001] gestreckten Habitus auf. Es ist kein Unterschied zum Gips, der in der Standardprobe kristallisierte, zu erkennen.

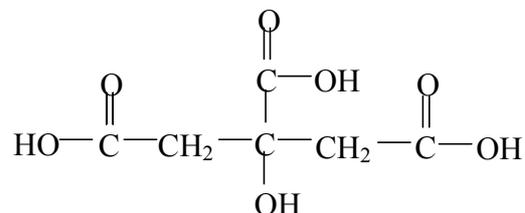
Ein Einfluß auf die Gipsmorphologie wurde im Experiment mit dem im Gel befindlichen Additiv beobachtet. Die Kristalle besitzen einen tafeligen Habitus, der durch das Pinakoid {010} geprägt wird. Die Gipstafeln sind häufig miteinander verwachsen und treten nur selten vereinzelt auf. Sie durchwachsen sich gegenseitig ohne erkennbare gesetzmäßige Orientierung.

Nur wenige Gipskristalle sind verzwillingt. Bei diesen handelt es sich um nach [001] gestreckte, nadelige Aggregate, bei denen der einspringende Winkel nicht sehr deutlich ausgebildet ist. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um Schwalbenschanz-Zwillinge nach (100).

8.2.6 Kristallisation von Gips im Gel mit Zusatz von Citronensäure

Bei Citronensäure handelt es sich um eine Hydroxysäure mit drei funktionellen Säuregruppen.

Die Citronensäure $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ besitzt die folgende Strukturformel:



In dieser Versuchreihe wird die Citronensäure immer direkt ins Gel gegeben. Experimente mit Zugabe direkt in die CaCl_2 -Lösung sind nicht sinnvoll, da dann schon in der Lösung Calcium-Citrat-Tetrahydrat ausfallen kann.

Aus diesem Grund werden Gel-Züchtungen im Reagenzglas und im U-Rohr mit Citronensäure im Gel durchgeführt.

Ergebnisse im Reagenzglas

Es zeigte sich ein sehr starker Einfluß auf die Gipsmorphologie. Neben den Gipskristallen fällt auch Ca-Citrat-Tetrahydrat in Form weißer Flocken aus.

An der Grenze zwischen Gel und Lösung bildet sich nicht wie bei den anderen Reagenzglas-Versuchen, dendritisch gewachsener Gips. Schon im Kontaktbereich bildeten sich kleinste, makroskopisch nicht zu erkennende „Gipsrosen“.

Im oberen Bereich (1 cm unterhalb der Grenze Gel/Lösung) kristallisiert der Gips weiterhin in „Rosen“-Form aus (Abb. 8.8). Die „Rosen“ sind klein und es läßt sich keine Morphologie erkennen. Weiter unten (5 cm unterhalb der Grenze) bilden sich bei Beginn des Kristallwachstums dünne, tafelige Gipskristalle, die durch die $(\bar{1}02)$ -Pinakoide dominiert werden (pseudo-hexagonaler Umriß). Die Kristallisation erfolgt langsamer und kontrollierter als im oberen Bereich. Anschließend wachsen „fächerartig“ weitere der Gipstafeln auf den $(\bar{1}02)$ -Flächen auf (Abb. 8.9).

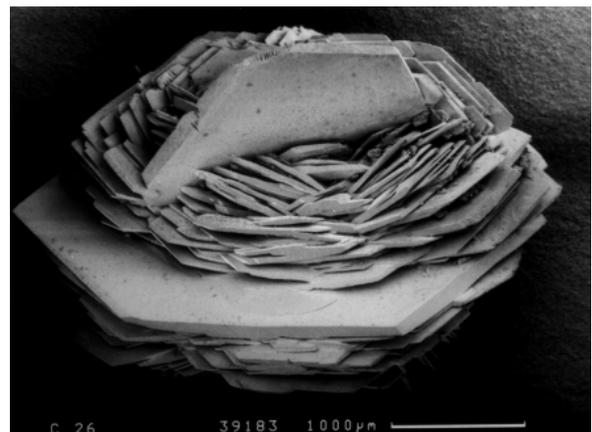
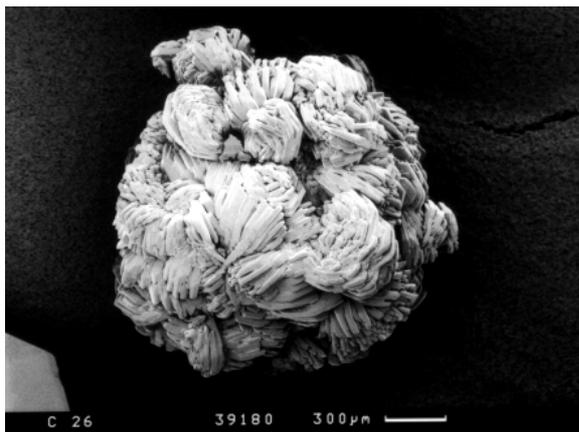


Abb. 8.8: „Gipsrosen“, kristallisiert mit Citronensäure im oberen Bereich der Gelsäule

Abb. 8.9: „Gipsrose“, kristallisiert mit Citronensäure im unteren Bereich der Gelsäule

Ergebnisse im U-Rohr

In diesen Züchtungsversuchen fallen schon nach einem Tag weiße Flocken aus (Abb. 8.10). Diese Flocken bilden sich auf der Seite des Schenkel aus, die mit Calciumchlorid-Lösung übersättigt wurde.

Es handelt sich bei den weißen Ausfällungen um Calciumcitrat-Tetrahydrat. Diese sind nur schlecht kristallisiert und das erhaltene Röntgenspektrum enthält viele intensitätsschwache, verbreiterte Peaks, die sich nicht indizieren lassen. Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie wurde ermittelt, daß es sich bei diesen weißen Flocken um ein Salz der Citronensäure handelt.

Erst nach mehreren Wochen kristallisiert neben den Ca-Citrat-Tetrahydrat-Flocken Gips aus. Die Gipskristalle sind stark miteinander verwachsen (Abb. 8.11), d.h. es kristallisieren keine idiomorphen Einkristalle.

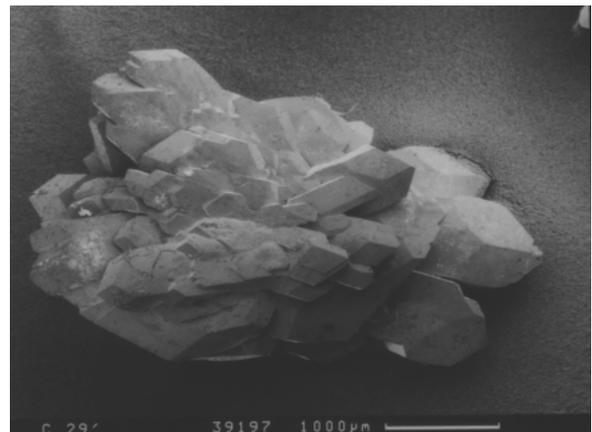
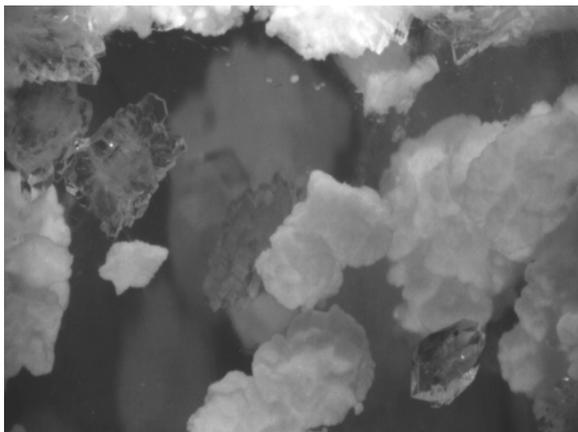


Abb. 8.10: Weiße Flocken und Gips, kristallisiert im U-Rohr unter Zugabe von Citronensäure

Abb. 8.11: REM-Foto eines polykristallinen Gipsaggregates, kristallisiert im U-Rohr unter Zugabe von Citronensäure

Die im U-Rohr vor der Gipskristallisation stattfindende Bildung von Ca-Citrat-Tetrahydrat ist durch die unterschiedlichen Diffusionswege der verschiedenen Ionen erklärbar. Die Ca^{2+} -Ionen diffundieren in das Gel, treffen auf die dissoziierte Citronensäure und fallen als schlecht kristallisierte Ca-Citrat-Tetrahydrat-Flocken aus. Erst später reagieren sie mit den Sulfat-Ionen zu Gips, dessen Tracht dann vergleichsweise weniger stark beeinflusst wird als bei den Versuchen im Reagenzglas. Hier erfolgt eine stärkere Beeinflussung der Gipsmorphologie, da deutlich weniger Ca-Citrat-Tetrahydrat ausfällt. Die Konzentration der Citronensäure am Ort der Gipskeimbildung im Gel ist entsprechend höher und der resultierende Einfluß größer als bei den Versuchen im U-Rohr.

9 ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNGEN DER KRISTALLISIERTEN GIPSKRISTALLE

Die bei den Versuchen mit Citronensäure, P3-ferrofos 8441 (U-Rohr) und P3-ferrofos 8446 (Reagenzglas) im Gel entstandenen Kristalle wurden mit verschiedenen analytischen Methoden untersucht.

9.1 Analytische Methoden

9.1.1 Lichtoptische Untersuchungen mittels der Polarisationsmikroskopie

Die meisten gebildeten Kristalle können anhand der ausgebildeten Flächen als Gips identifiziert werden.

Ist das Wachstum stark gestört, so daß diese Vorgehensweise nicht mehr möglich ist. Dann können die Kristalle mittels Röntgenstrahlung oder auch über ihre spezifischen optischen Eigenschaften bestimmt werden.

Während der Züchtungsversuche im Gel entstanden unter anderem „schuppenartige“, hauchdünne Kristalle, die ein stark gestörtes Wachstum aufweisen (Abb 8.6). Diese Kristalle können über orthoskopische und konoskopische Methoden identifiziert werden.

Die Kristalle sind farblos. Es handelt sich nicht um Einkristalle, sondern vermutlich um Spaltstücke. Die dünnen Blättchen wurden mit großer Wahrscheinlichkeit beim Herauspräparieren aus dem Gel mechanisch gespalten. Gips besitzt eine vollkommene Spaltbarkeit parallel (010) und eine gute (faserige) Spaltbarkeit parallel (100) [62].

Bei den dominierenden Flächen der hier vorliegenden Kristalle handelt es sich - im Gegensatz zu sonst häufig beobachteten Gipsmorphologien - nicht um (010)-Flächen. Die Skizze in Abb. 9.1 beschreibt das Erscheinungsbild und die Lage der optischen Achsenebene (OAE) der betrachteten Objekte. Sie sind optisch zweiachsig und besit-

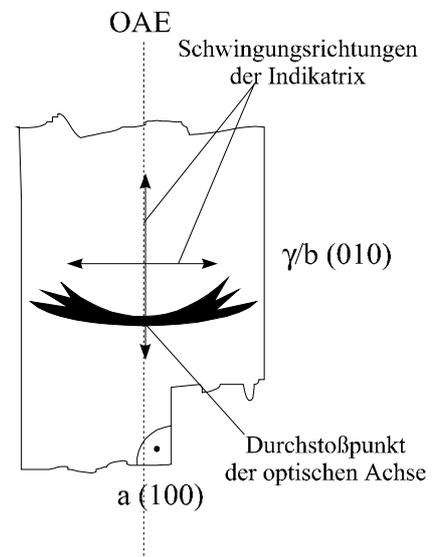


Abb. 9.1: 2-dim. Skizze eines Gipsplättchens

zen einen positiven Charakter der Indikatrix. Die Auslöschung unter gekreuzten Polarisatoren ist hier gerade, während eine Spaltfläche-(010) eine Auslöschungsschiefe mit einem Winkel von 38° besitzt (vgl. Anhang: optische Methoden). Die optische Achsenebene, die laut Träger [62] parallel zur (010)-Fläche verläuft, liegt parallel zu den geraden, „scharfen“ Kanten.

Der abgeschätzte optische Achsenwinkel beträgt $2V_z \approx 55^\circ$ - 65° . Unter dem Mikroskop sind die Spaltbarkeiten gut zu erkennen. Dadurch ist eine Orientierung der „Schuppen“ möglich. Die gerade, „scharfe“ Kante liegt parallel zu der (010)-Fläche. Die senkrecht dazu auftretenden, weniger scharfen Kanten können durch die gute Spaltbarkeit parallel zu (100) erklärt werden.

9.1.2 Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Mit Hilfe von röntgenographischen Pulveraufnahmen lassen sich kristalline Substanzen oder auch Gemische verschiedener Substanzen einfach identifizieren. Die verwendete Röntgenstrahlung besitzt eine bestimmte Wellenlänge λ und wird bei der Messung von der zu untersuchenden Substanz je nach Netzebene gebeugt. Der Beugungswinkel ϑ steht mit der Wellenlänge im folgenden Zusammenhang:

$$\text{Gl. 9.1} \quad 2d_{hkl} \cdot \sin\vartheta = \lambda \quad \text{Bragg'sche Gleichung}$$

Wie man aus der Gleichung ersehen kann, errechnet sich der Netzebenenabstand d_{hkl} aus dem Beugungswinkel ϑ und der Wellenlänge λ . Die Netzebenenabstände sind für jede Substanz verschieden und bieten somit eine Möglichkeit zur Identifizierung der Substanz durch einen Vergleich der gemessenen d_{hkl} -Werte mit denen in der JCPDS-Kartei.

Gemessen wurde mit einem Siemens D5000 Diffraktometer. Es wurde charakteristische Röntgenstrahlung einer Kupfer-Röntgenröhre mit der Wellenlänge $K\alpha_1 : \lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ und $K\alpha_2 : \lambda = 1,5443 \text{ \AA}$ verwendet.

Im Rahmen der Gelzüchtung bildeten sich auch Kristalle, bei denen eine morphologische Identifizierung nicht möglich ist. Diese wurden dann mit röntgenographischen Methoden bestimmt. Es wurden acht Proben untersucht:

- ◆ Kristalle aus dem U-Rohr mit P3-ferrofos 8441; Probe A
- ◆ Kristalle aus dem Reagenzglas mit P3-ferrofos 8446; Probe B
- ◆ Kristalle aus dem Reagenzglas mit P3-ferrofos 8448 aus dem mittleren und dem unteren Bereich; Proben C und D

- ◆ Kristalle aus dem Reagenzglas mit Citronensäure („Sandrosen“); Probe E
- ◆ Weiße Flocken sowohl aus dem Reagenzglas als auch aus dem U-Rohr mit Citronensäure; Proben F, G und H

Die erhaltenen Diffraktogramme sowie die JCPDS-Karte von Gips sind im Anhang aufgeführt.

Bei den Proben A, B, C, D und E handelte es sich um reinen Gips. In den Diffraktogrammen der Proben A und B lassen sich Textureffekte erkennen. Die „schuppenartigen“ Kristalle wurden nicht gemörsert, sondern als Texturpräparat untersucht. Die erhöhte Intensität des Peaks bei $2\theta = 59,5^\circ$ mit einem d-Wert von $1,552 \text{ \AA}$ spiegelt die Netzebene ($\bar{2}04$) (Aufstellung von Ramdohr und Strunz) wider. Dies läßt den Schluß zu, daß die dominierenden Flächen dieser Kristalle die Indizes ($\bar{1}02$) haben.

In den Proben F, G und H befand sich zusätzlich zum Gips noch eine weitere Substanz. Die Diffraktogramme deuten auf eine große Elementarzelle hin, da die ersten Peaks schon bei 2θ -Werten von $5,75^\circ$, $5,39^\circ$ und $6,7^\circ$ auftreten. Organische Substanzen oder Stoffe mit viel Kristallwasser besitzen häufig große Zellen. Die zusätzlich auftretenden Peaks in den Proben F und G wurden durch Calciumcitrat-Tetrahydrat erzeugt. Der Hauptanteil dieser Proben besteht aus Gips und nur ein geringer Teil aus Calciumcitrat-Tetrahydrat. Im Gegensatz dazu enthält die Probe H nur geringe Mengen Gips. Die Peaks haben große Halbwertsbreiten. Daraus läßt sich schließen, daß es sich um eine schlecht kristallisierte Substanz handelt. Im Diffraktogramm (Anhang Pulverdiffraktometrie) der Probe sind Peaks verschiedener möglicher Citrat-Phasen (Ca- und Na-Citrat) eingezeichnet. Aufgrund der schlecht kristallisierten Substanz ist eine genaue Zuordnung nicht möglich.

9.1.3 Infrarot-Spektroskopie

Die Proben F, G und H wurden zusätzlich mittels Infrarot-Spektroskopie untersucht, um genauere Aussagen über die organische Substanz machen zu können.

Da diese Proben (weiße Flocken) im Gel bei Zusatz von Citronensäure ausgefallen sind, handelt es sich hierbei sehr wahrscheinlich um Gips und Calciumcitrat-Tetrahydrat.

Die erhaltenen Spektren sind zusammen mit den Spektren von Gips und Ca-Citrat-Tetrahydrat im Anhang beigelegt.

In Tabelle 9.1 sind die Absorptionsbanden der Proben F, G und H und in Tabelle 9.2 [63] die Hauptbanden von Gips und Ca-Citrat-Tetrahydrat aufgelistet. Ein Vergleich der Wellenzahlen

ergibt, daß in den Proben F, G und H mit großer Wahrscheinlichkeit um Ca-Citrat-Tetrahydrat vorhanden ist. Eine Schwierigkeit dieser Methode besteht darin, daß viele Sulfat-Banden des Gipses von Banden des Ca-Citrat-Tetrahydrats überlagert werden.

Tabelle 9.1: Wellenzahlen ν [cm^{-1}] der Proben F,G,H

Probe F	Probe G	Probe H
3527	3408	3451
2937	2900	3219
2238	2241	2942,6
1543	1543	1548
1467	1466	1469
1438	1438 u. 1386	1436
1315	1314 u. 1304	1309
1277	1277 u. 1147	1281 u. 1151
1077	1077 u. 970	1081 u. 972
918	918	
887	887	887
836	836	841 u. 825
744	744	725
670	669	659
606	603	602
		535

Tabelle 9.2: Wellenzahlen ν [cm^{-1}] von Gips, Citronensäure und Ca-Citrat-Tetrahydrat [63]

Gips	Ca-Citrat-Tetrahydrat
3580 u. 3420 u. 3260	3450
2240 u. 2100	2900
1680 u. 1620	1620 u. 1590
	1560 u. 1530
	1460 u. 1440
	1380
	1310 u. 1300
	1280
1150	1190
1110	1150
	1080
	1050
	920
	890
	840
	740
665	660
605	610

9.1.4 Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop REM

Um zu prüfen, in wieweit die Gipsoberflächen von dem Gel befreit werden konnten, wurden die Kristalle mittels REM untersucht. Verschiedene Beispiele sind in den Abbildungen im Kapitel 8 dargestellt.

Abb. 9.2 zeigt die Oberfläche eines im mit Ameisensäure versetzten Gel gewachsenen Zwillingkristalls, der schon mit gleicher Orientierung in Abb. 8.3 abgebildet ist.

Die Oberfläche (010) weist eine gewisse Unebenheit auf. Es sind nicht vollständig ausgewachsene Wachstumsschichten über mehrere Stufen zu erkennen. Anhand der auftretenden Winkel zwischen den Kanten von ca. 127° läßt sich erkennen, daß es sich um Stufen in a- und c-Richtung handelt. Gel-Rückstände befinden sich nicht mehr oder nur in sehr geringen Mengen auf der (010)-Oberfläche.

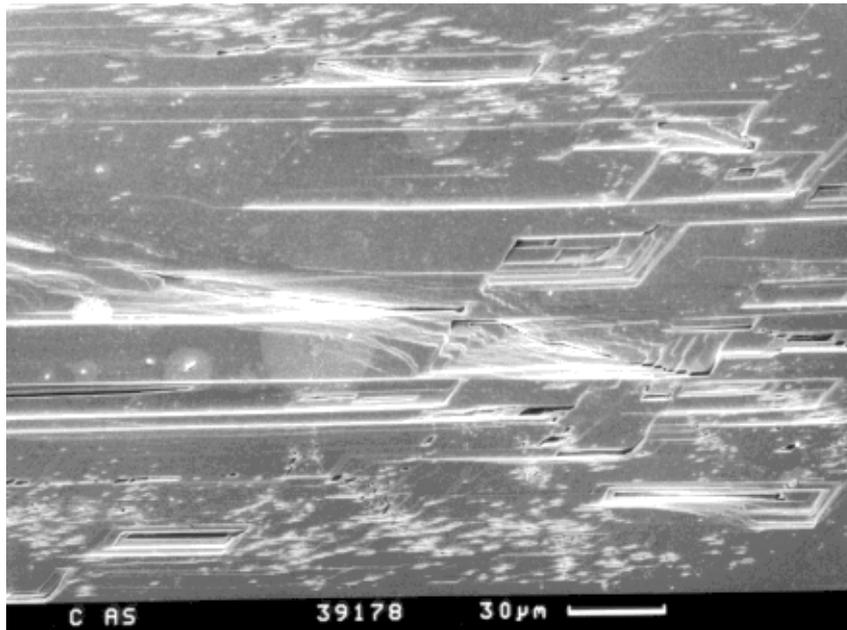


Abb. 9.2: Oberfläche eines Gipskristalls, kristallisiert unter Zugabe von Ameisensäure im Gel

9.2 Röntgentopographische Untersuchungen

9.2.1 Prinzip

Alle röntgentopographischen Methoden basieren auf der Beugung von Röntgenstrahlung an einer Reihe von Gitterebenen (hkl) eines Kristalls. Es ist möglich auf diese Weise Defekte im Kristallgitter sichtbar abzubilden [64].

Es werden zwei geometrische Reflexionsanordnungen unterschieden.

Im sog. Bragg-Fall (Bragg case), der bei kompakten Kristallen seine Anwendung findet, werden Defekte in einer begrenzten Tiefe unterhalb der Oberfläche betrachtet. Die Tiefe wird durch die Absorption des gebeugten Röntgenstrahls bestimmt (Abb. 9.3a).

Im sog. Laue-Fall (Laue case) (Abb. 9.3b), werden alle Defekte innerhalb des Kristalls aufgezeichnet. Voraussetzung ist eine möglichst geringe Absorption, so daß eine ausreichende Transmission durch den Kristall erhalten wird.

Die Bezeichnungen ergeben sich folgendermaßen:

I_0 : Primärintensität; I_R : Reflexionsintensität; I_{TR} : Transmissionsintensität

Die Intensität I_R des reflektierten Strahls wird hauptsächlich bestimmt durch den Strukturfaktor $F(hkl)$ der verwendeten Netzebenenschar (hkl). Die stärksten Reflexe werden für die Topographie ausgewählt. Dadurch werden kurze Aufnahmezeiten sowie eine hohe räumliche Auflösung der Defekte auf dem Topogramm erzielt.

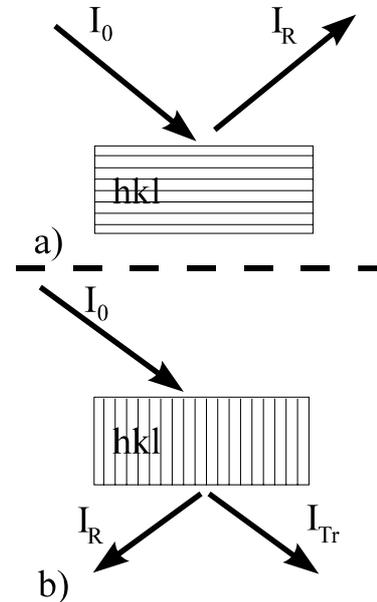


Abb. 9.3: a) Bragg- od. Reflexions-Fall; b) Laue- od. Transmissions-Fall

9.2.2 Aufbau der Topographie

Es gibt eine Vielzahl verschiedener röntgenographischer Aufnahmetechniken. Die meist verwendete Anordnung ist die von Lang [65], da hierbei die beste räumliche Auflösung mit konventioneller Röntgenstrahlung erreicht wird.

Das Prinzip wird aus der nebenstehenden Abb. 9.4 deutlich. Die Röntgenstrahlung eines möglichst kleinen Brennflecks wird mit Hilfe eines Kollimators zu einem schmalen „bandähnlichen“ Primärstrahl ausgeblendet. Dieser trifft dann auf die Kristallplatte. Der Kristall (in der Regel in der Form einer Scheibe) wird so justiert, daß die charakteristische $K\alpha_1$ -Linie an einer ausgesuchten Netzebenenschar (hkl) reflektiert wird. Der reflektierte Strahl fällt dann auf den Film, der so nah wie

möglich an dem Kristall montiert sein sollte. Zwischen dem Kristall und dem Film wird ein Schirm (screen) justiert, der dafür sorgt, daß nur der gebeugte Strahl durchgelassen wird. Durch eine gleichzeitige, gekoppelte Translation von Kristall und Film, wobei die restliche Apparatur fixiert ist, wird der ganze Kristall durch die Röntgenstrahlung abgerastert und auf den Film projiziert. Die Kristallgitterfehler zeigen sich durch örtliche Änderungen der gebeugten Intensität. Eine lokal erhöhte Intensität (lokal erhöhte Schwärzung auf dem Film) deutet auf eine lokale, inhomogene Deformation des Kristalls hin.

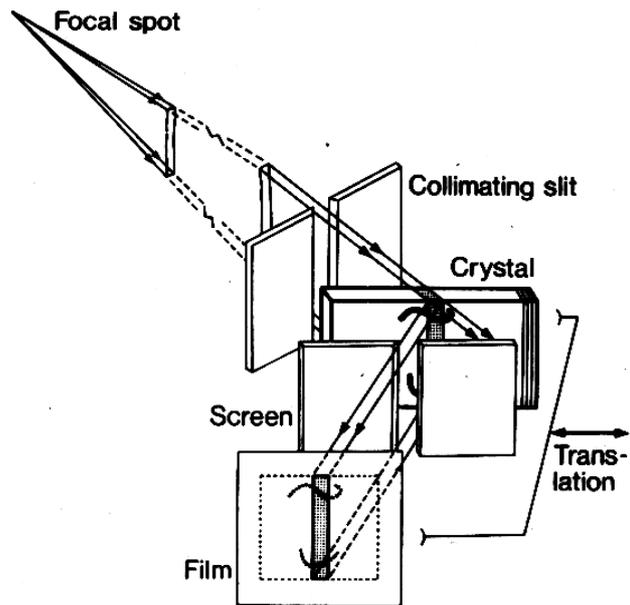


Abb. 9.4: Schema der Projektions-Topographie von Lang

9.2.3 Durchgeführte Aufnahmen

Es wurden topographische Aufnahmen von drei Gipskristallen, hier G1, G2 und G3 genannt, angefertigt. Diese sind mit der Gelmethode gezüchtet worden. Als Zusatz im Gel befand sich das Kühlwasserkonditionierungsmittel P3-ferrofos 8441. Die Kristalle sind in einem Zeitraum von 6 Monaten gewachsen.

Die Kristalle G1 und G2 sind sich makroskopisch sehr ähnlich. Der Kristall G1 besitzt die folgenden Abmessungen: ca. 4,2 mm lange Längskante, seine Breite beträgt ca. 3,8 mm und seine Dicke ca. 1,6 mm.

Der Kristall G2 besitzt eine ca. 4,3 mm lange Längskante, seine Breite beträgt ca. 4 mm und seine Dicke ca. 1,4 mm.

Der Kristall G3 ist größer und besitzt eine Zwillingsanwachsung. Seine Längskante besitzt eine Länge von ca. 8 mm, eine Breite von ca. 5,2 mm und eine Dicke von ca. 3,5 mm (ohne Anwachsung). Die Anwachsung hat eine Kantenlänge von ca. 4,7 mm, eine abgeschätzte Breite von ca. 3,8 mm und eine Dicke von ca. 3,1 mm.

Der Absorptionskoeffizient von Gips ergibt sich durch die folgende Gleichung:

$$\text{Gl. 9.2} \quad \mu = \frac{1}{V} \sum_i n_i (\mu_a)_i$$

μ_a : atomare Absorptionskoeffizienten einer Atomsorte; V : Volumen der Elementarzelle;
 n_i : Zahl der Atome einer Sorte in der Elementarzelle

Bei Verwendung von $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung ($\lambda = 0,701 \text{ \AA}$) gelten die folgenden atomaren Absorptionskoeffizienten [66]:

$$\text{Ca} : 122 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$$

$$\text{S} : 50,8 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$$

$$\text{O} : 3,49 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$$

$$\text{H} : 0,064 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$$

Mit einem Zellvolumen $V = 495,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$ und $Z = 4$ ergibt sich ein Absorptionskoeffizient von $\mu_0 = 1,6 \text{ mm}^{-1}$.

Die Transmission errechnet sich mit der Gl. 9.3 (wobei d die Kristalldicke angibt):

$$\text{Gl. 9.3} \quad \text{Tr} = I/I_0 = e^{-\mu^0 \cdot d}$$

für Kristall G1 $I/I_0 = \text{Tr} = 0,778 \quad \Rightarrow \quad 8 \%$

für Kristall G2 $I/I_0 = \text{Tr} = 0,803 \quad \Rightarrow \quad 10 \%$

für Kristall G3 $I/I_0 = \text{Tr} = 0,578 \quad \Rightarrow \quad 0,7 \%$

Die Kristalle werden in der folgenden Weise aufgestellt (Abb. 9.5).

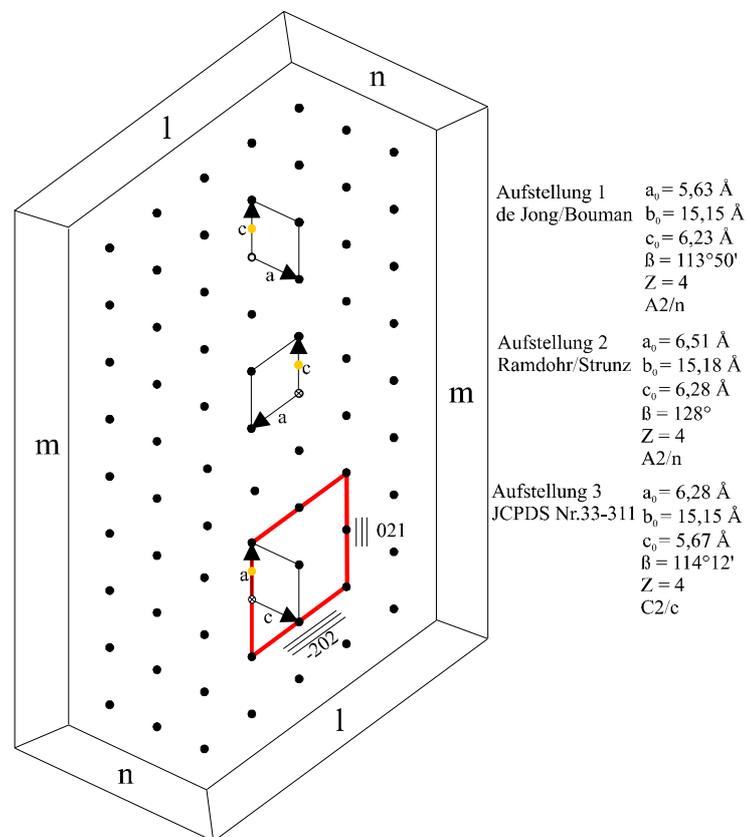


Abb. 9.5: Kristallgitter mit der Aufstellung der JCPDS-Karte [im Anhang] von Gips

Aus der JCPDS-Karte Nr. 33-311 geht die folgende Aufstellung hervor: $a_0 = 6,28 \text{ \AA}$, $b_0 = 15,21 \text{ \AA}$, $c_0 = 5,68 \text{ \AA}$, $\beta = 114^\circ 09'$, $Z = 4$ in der Raumgruppe $C2/c$.

Die starken Reflexe sind morphologisch leicht zu justieren. Bei diesen handelt es sich um $hkl = 021$ mit einem d_{021} -Wert von $4,283 \text{ \AA}$, welcher bei Verwendung von $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung

einem 2ϑ -Wert von $9^{\circ}8'$ entspricht. Weiter wurde der $\bar{2}02$ -Reflex untersucht mit einem d_{202} -Wert von $2,495 \text{ \AA}$, welcher einem 2ϑ -Wert von $16^{\circ}36'$ entspricht.

Die beiden Reflexe erzeugen von denselben Defekten unterschiedliche Kontraste. Über diese Variationen ist es möglich, Informationen über die Burgersvektoren der Versetzungen zu erhalten.

9.2.4 Gipskristall G1

Von dem im Zentrum befindlichen spontan entstandenen Keimkristall laufen Streifungen nach außen. Sie sind Abbilder eingewachsener Versetzungen.

Die Wachstumssektorengrenze, welche von Spitze zu Spitze verläuft, ist gut zu erkennen. Weiter sind einzelne Wachstumsstreifen („striations“) s_1 , und s_2 entlang einer Kante sowie s_3 , und s_4 entlang der anderen Kante zu beobachten. Offenbar sind sie durch eine größere Fluktuation in den Wachstumsbedingungen entstanden. Die „Striations“ bestehen z.T. aus kleinen Einschlüssen von Mutterlösung oder Gel versehen. Sie sind der Ursprung neuer Versetzungen.

Bei den stark geschwärzten Stellen im Randbereich handelt es sich um mechanische Störungen, die durch das „Handling“ des Kristalls beim Entfernen des Gels entstanden sein können. Diese Störungen sind visuell auch erkennbar (a).

An den beiden „Spitzecken“ haben sich Zerklüftungen und Einschlüsse auf der Oberfläche gebildet, diese haben sich beim Wachstum vergrößert. Die Wachstumssektorengrenze entwickelt sich in eine Störungszone hinein, die durch Zerklüftungen der Wachstumsoberfläche mit anschließender Einschlußbildung gebildet wurde.

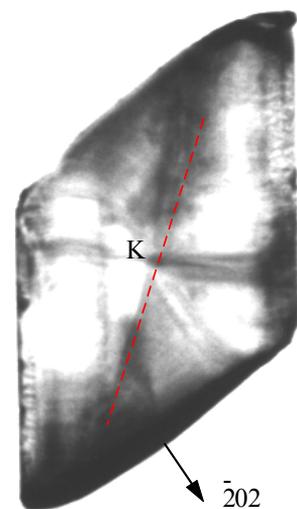
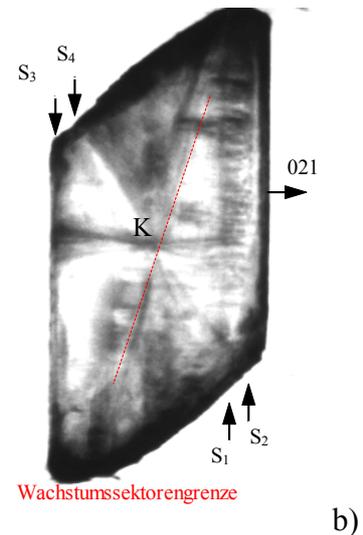


Abb. 9.6: a) Optisches Bild des Kristall G1
 b) Topogramm des Kristalls G1 Reflex 021 (asymmetrisch)
 c) Topogramm des Kristalls G1 Reflex $\bar{2}02$ (symmetrisch)

c)

9.2.5 Gipskristall G2

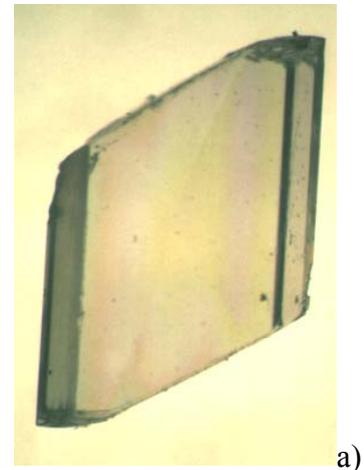
Auch hier ist der Keimkristall, der sich spontan gebildet hat auf den Topogrammen in der Mitte des gewachsenen Kristalls deutlich zu erkennen. Vom Keimkristall gehen, strahlig angeordnet, Wachstumsversetzungen aus. Die von Spitze zu Spitze verlaufende Wachstumssektorengrenze endet auch hier in Störungszonen, die jedoch im Vergleich zum Kristall G1 weniger stark ausgeprägt sind.

Die Wachstumsstriations s_1' und s_2' sowie s_3' und s_4' verlaufen wieder entlang den Längskanten. An der Oberfläche sind starke mechanische Deformationen feststellbar. Die an den Rändern der Topogramme faserig auslaufende Kontraste sind Hinweise auf stark deformierte Bereiche an den Kristallrändern.

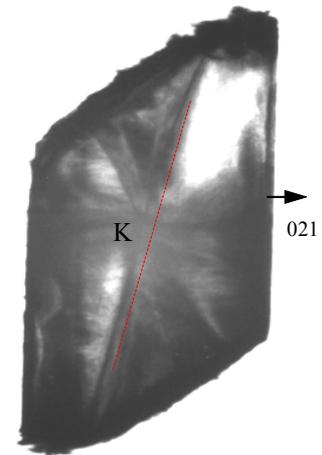
In der Aufnahme Abb. 9.7c sind nicht aufgelöste Versetzungsbündel mit neu gebildeten Versetzungen zuerkennen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß die Kristalle verhältnismäßig perfekt sind, wenn man von den mechanischen Oberflächenstörungen absieht. Große Bereiche sind versetzungsarm. Beide Kristalle haben eine ähnliche Anordnung der Defektstrukturen, da sie unter gleichen Wachstumsbedingungen gewachsen sind.

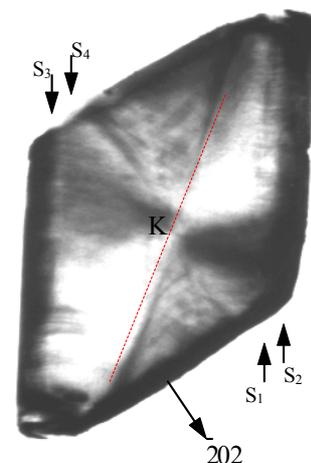
Abb. 9.7: a) Optisches Bild des Kristalls G2
 b) Topogramm des Kristalls G2, Reflex 021 (asymmetrisch)
 c) Topogramm des Kristalls G2, Reflex-202 (symmetrisch)



a)



b)

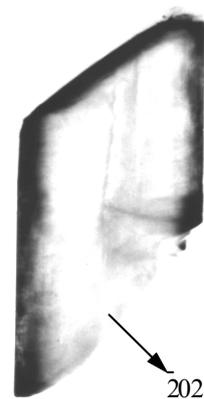
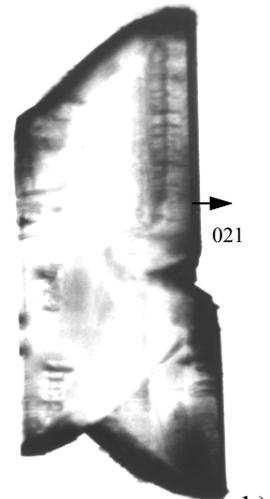
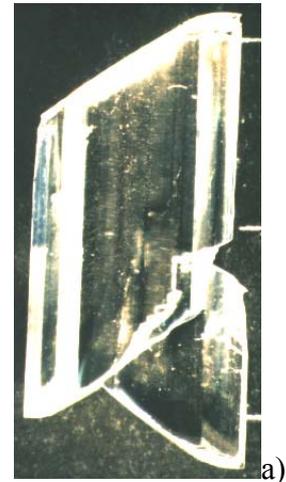


c)

9.2.6 Gipskristall G3

Dieser Kristall hat eine Dicke von ca. 3,5 mm. Die Absorption ist demnach recht hoch, die beobachtete Transmission beträgt nur 0,7 %. Dadurch sind in den Röntgentopogrammen die in der Mitte des Kristalls befindlichen Defekte kaum zu erkennen. Nur in den keilförmig dünner werdenden Randbereichen ist die Transmission noch ausreichend. In Abb. 9.8b ist die Zwillingsartige Anwachsung ebenfalls in Reflexionsstellung, in Reflex 021 jedoch nicht. In den Randbereichen sind noch 2 Striations s_1 und s_2 mit Einschlüssen durch lokal erhöhte Intensität zu erkennen. Die Einschlüsse sind Ausgangspunkte neuer Wachstumsversetzungen

Abb. 9.8: a) Optisches Bild des Kristall G3
 b) Topogramm des Kristalls G3, Reflex 021 (asymmetrisch)
 c) Topogramm des Kristalls G3, Reflex -202 (symmetrisch)



c)

10 DISKUSSION

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuchen zeigten, daß alle untersuchten Kühlwasserkonditionierungsmittel bei hohen Konzentrationen die Gipskristallisation beeinflussen.

Bei den im Kristallisator hergestellten Gipskristallen kam es zu einer starken Zunahme des Anteils verzwillingter Kristalle, die bei sehr hohen Konzentrationen stark gestört waren. Der Anteil der Nadeln ging entsprechend zurück. Auch bei den im Gel in Anwesenheit von Kühlwasserkonditionierungsmitteln gezüchteten Kristallen ergaben sich teilweise starke Störungen. Es bildete sich Gips mit völlig untypischer Morphologie, der erst durch ergänzende Untersuchungen identifiziert werden konnte.

Die Konditionierungsmittel sollen in den Kühlsystemen der Kraftwerke eine Kristallisation von Calciumcarbonat verhindern. Ihre Funktionsweise basiert auf dem sog. Threshold-Effekt. Die Polyphosphon- und Polycarbonsäuren bilden adsorptive Bindungen zu den kristallographischen Flächen von CaCO_3 - ohne Einbau ins Gitter - aus und behindern so das weitere Wachstum von Calcitkeimen.

Ein ähnlicher Mechanismus ist auch bei der Wechselwirkung der Konditionierungsmittel mit Gipskristallen denkbar. Offensichtlich lagern sich die Metaphosphat-Ketten mit ihren Sauerstoffatomen an die Ca^{2+} -Ionen auf Gipsflächen an. Durch diese Anlagerung wird die Verschiebungsgeschwindigkeit der betroffenen Flächen reduziert, was eine Behinderung des Wachstums bewirkt. Vermutlich kommt es hierdurch zu den starken Trachtbeeinflussungen und Störungen.

Bei einigen Versuchen im Gel bildete sich in Anwesenheit von Kühlwasserkonditionierungsmitteln Gips in Form von sehr dünnen Plättchen. Mittels optischer Methoden und anhand der auftretenden Spaltbarkeiten wurde gezeigt, daß die ausgebildete Fläche mit den Indizes (h0l) zu versehen ist. Mit Hilfe von Röntgenaufnahmen (Textureffekten) konnte die Fläche mit $(\bar{1}02)$ indiziert werden. Eine Anlagerung der Polyphosphat-/Polycarbonsäure-Ketten auf dieser Fläche ist somit denkbar.

Bei einigen Versuchen haben sich im Gel durch Zusatz von Kühlwasserkonditionierungsmitteln Gipskristalle mit pseudo-hexagonalen Formen gebildet. Bei Betrachtung der in Abb. 10.1 dargestellten Gipsstruktur in Blickrichtung c läßt sich ein pseudo-hexagonaler Umriß, begrenzt durch die Flächen (010) und (120) , erkennen. Der Winkel zwischen den (120) -Flächen beträgt ungefähr 110° und der zwischen einer (120) - und einer (010) -Fläche ungefähr 125° . Diese Winkel entsprechen denen Winkeln auf der Kopffläche der im Gel (U-Rohr) unter Zusatz von P3-ferrofos 8441 gezüchteten Kristalle mit pseudo-hexagonalen Umriß.

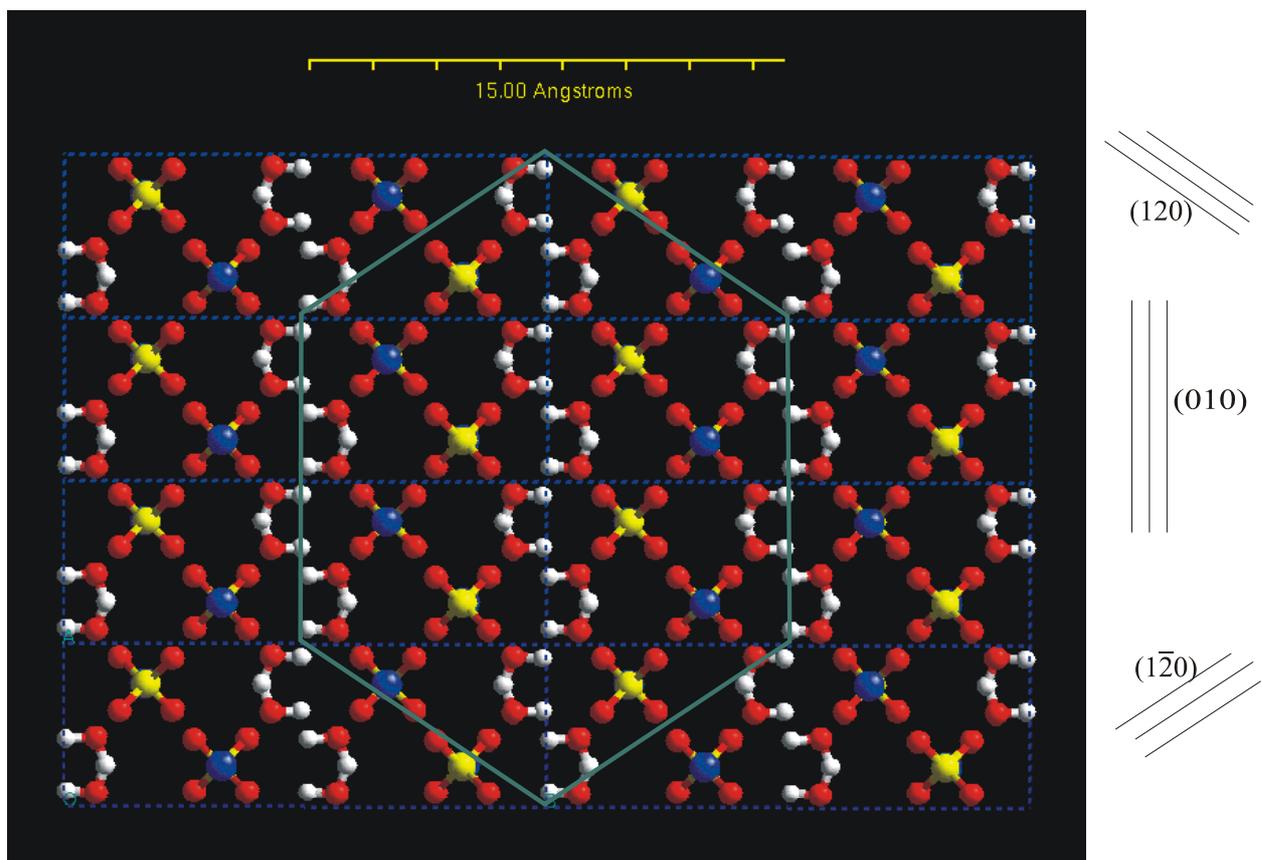


Abb. 10.1: Struktur von Gips, Blickrichtung c (Aufstellung 1, vgl. Seite 89) [26]

Mittels röntgenographischen Diffraktometeraufnahmen konnte über die Textureffekte die Tafelfläche mit den Indizes $(\bar{1}02)$ versehen werden. Von Amathieu und Boistelle [37,38] wurden Gipskristalle mit ähnlichen pseudohexagonalen Formen bei Zugabe organischer Additive gezüchtet. Hierbei war durch selektive Anlagerung der organischen Zusätze die $(\bar{1}01)$ -Fläche der Gipskristalle dominierend. Ein ähnlicher Wirkmechanismus dürfte auch bei den im Rahmen dieser Arbeit gezüchteten Gipskristallen vorliegen. Offensichtlich wurde die Verschiebungsgeschwindigkeit der Fläche mit pseudohexagonalem Umriß durch Anlagerung der organischen Moleküle verlangsamt.

Bei den im Gel mit Citronensäure entstandenen, rosettenartig verwachsenen pseudohexagonalen Tafeln ist eine ähnliche Einwirkung der Citronensäure auf die Tafelfläche wahrscheinlich. Die ausgeprägte Fläche mit pseudohexagonalem Umriß läßt sich durch Adsorption von Ca-Citrat-Tetrahydrat erklären. Auch Koslowski [35] hatte die inhibierende Wirkung von Citronensäure durch Adsorption von Calcium-Citrat-Tetrahydrat an Flächen des wachsenden Gipskristalls erklärt. Bei den in der hier vorliegenden Arbeit durchgeführten Gel-Versuchen ist neben der Gipsbildung auch Calcium-Citrat-Tetrahydrat ausgefallen, was röntgenographisch und mittels Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden konnte.

11 ZUSAMMENFASSUNG

11.1 Ergebnisse der Versuche mittels Kristallisator

Diese Arbeit umfaßt die Untersuchungen von fünf organischen betrieblichen Zusätzen bezüglich einer Beeinflussung der Gipsmorphologie.

Es wurden insgesamt 42 Versuche im reinen System, d.h. mit CaCO_3 in bidestilliertem Wasser, durchgeführt. Die Versuche im Kristallisator wurden mit denselben Konzentrationen im Filtrat der jeweiligen Kraftwerke durchgeführt. Bei den Versuchen mit Filtrat treten noch zusätzliche Wechselwirkung auf, so daß unterschiedliche Ergebnisse auftreten können [50].

Die lichtmikroskopische und statistische Auswertung ergab die folgenden signifikanten Beeinflussungen der Gipsmorphologie.

Ameisensäure

- ◆ Konzentration in REA: ca. 300 mg/l
- ◆ im Labor untersuchte Konzentrationen:

[mg/l]	4,603	23,015	46,03	230,15	460,3	2301,5	4603	23015	92060
[ml/l]	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	2

- ◆ kein Einfluß auf die Gipsmorphologie bis zu einer Konzentration von 0,05 mol/l
- ◆ kein wesentlicher Einfluß auf die Korngrößenverteilung sowie auf die mittlere Nadellänge bis zu Konzentrationen von 0,1 mol/l
- ◆ ab einer Zugabe von 0,1 mol/l Verkürzung der mittleren Nadellänge
- ◆ ab einer Zugabe von 0,1 mol/l vermehrte Bildung von verzwilligten Gipskristallen
- ◆ bei REA-typischen Konzentrationen kein Einfluß der Ameisensäure auf die Gipskristallisation nachweisbar

P3-ferrofos 8441

- ◆ Konzentration in der REA: ca. 0,012 mg/l (ohne Eindickung)
- ◆ im Labor untersuchte Konzentrationen:

[mg/l]	0,00111	0,0111	0,111	1,11	11,1	111	1110	5550	11100
[ml/l]	0,000001	0,00001	0,0001	0,001	0,01	0,1	1	5	10

- ◆ P3-ferrofos 8441 verzögert die Keimbildung ab 0,1 ml/l
- ◆ bis zu einer Konzentration von 0,0001 ml/l kein Einfluß auf die Gipsmorphologie
- ◆ ab 0,001 ml/l Abnahme der mittleren Nadellänge
- ◆ ab einer Anreicherung von P3-ferrofos 8441 in der REA um den Faktor 100 ist mit einer Beeinflussung der Gips-Kristallisation zu rechnen

P3-ferrofos 8446

- ◆ Konzentration in der REA: 0,1-4 mg/l
- ◆ im Labor untersuchte Konzentrationen:

[mg/l]	0,1	0,5	1	2,5	5	7,5	10	50	100	150
[ml/l]	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$

- ◆ mit zunehmender Konzentration bis 7,5 mg/l Bildung kürzerer Nadeln
- ◆ ab 10 mg/l wieder Wachstum längerer nadeliger Kristalle
- ◆ ab 50 mg/l kaum noch nadelige Kristalle, dafür überwiegend verzwilligter Gips
- ◆ ab einer Anreicherung von P3-ferrofos 8446 in der REA um den Faktor 30 ist mit einer Beeinflussung der Gips-Kristallisation zu rechnen

P3-ferrofos 8448

- ◆ Konzentration in der REA: mindestens 5 mg/l
- ◆ im Labor untersuchte Konzentrationen:

[mg/l]	5	10	50	100	150
[ml/l]	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$

- ◆ ab 50 mg/l kristallisieren kaum Nadeln und Tafeln, es entstehen überwiegend Kontakt- und Penetrationszwillinge
- ◆ mit Zunahme der Konzentration über 50 mg/l erhalten diese Zwillinge eine immer nadeligere Gestalt

- ◆ ab einer Anreicherung von P3-ferrofos 8448 in der REA um den Faktor 10 ist mit einer Beeinflussung der Gips-Kristallisation zu rechnen

P3-ferrofos 8538

- ◆ Konzentration in der REA: ca. 350 mg/l
- ◆ im Labor untersuchte Konzentrationen:

[mg/l]	100	200	300	400	500
[ml/l]	0,09	0,18	0,27	0,35	0,44

- ◆ ab 100 mg/l kristallisieren kaum Nadeln, es bilden sich überwiegend Tafeln, Kontakt- und Penetrationszwillinge aus
- ◆ mit Zunahme der Konzentration nimmt das Kristallinat eine immer nadeligere Gestalt an, die auskristallisierten Kristalle werden mit Konzentrationszunahme immer kleiner
- ◆ ab 400 mg/l kristallisieren wieder Nadeln, die allerdings zu garbenartigen Aggregaten verwachsen sind
- ◆ bei den in der REA vorherrschenden Konzentrationen ist mit einer Beeinflussung der Gips-Kristallisation zu rechnen

11.2 Ergebnisse der Gelzüchtungs-Versuche

In allen Gel-Versuchen, bei denen das SO₄-haltige Gel mit Additiv versetzten CaCl₂-Lösungen überschichtet wurde, zeigte sich kein Einfluß, weder auf Korngröße noch auf Morphologie der Gipskristalle im Vergleich zu den Versuchen mit reiner CaCl₂-Lösung (Standardprobe). Ein signifikanter Unterschied zu der Standardprobe der Gelversuche, bei der fast ausschließlich Gipsnadeln auskristallisierten, war nicht zu beobachten.

Die Additive können aufgrund ihrer Größe (Poly-Molekül-Verbindungen) nicht mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Ca²⁺-Ionen in das Gel diffundieren und sind somit bei der Keimbildung und dem Wachstum nicht anwesend. Ein Einfluß macht sich erst bei Anwesenheit der Zusätze während der Keimbildung bemerkbar.

Ameisensäure

- ◆ Züchtung erfolgte in U-Rohren
- ◆ es bildeten sich überwiegend tafelige Kristalle
- ◆ die gewachsenen Gipse sind überwiegend nach (100) (= Zwillingebene und Verwachsungsebene) verzwillingt
- ◆ Größen bis zu ca. 2 cm werden erreicht

P3-ferrofos 8441

- ◆ Züchtung erfolgte im Reagenzglas (RG) und im U-Rohr (U-RG)
- ◆ in beiden bildeten sich keine nadeligen, sondern ausschließlich tafelige Kristalle
- ◆ im U-RG starker Einfluß auf Kristallisation, es entstanden stark gestörte „Gips-Schuppen“ sowie stark gestörte kompakte Kristalle, deren dominierende Fläche die Indizes ($\bar{1}02$) hat
- ◆ im RG kristallisierten im oberen Bereich der Gelsäule radialstrahlig verwachsene tafelige Kristalle; weiter unten bildeten sich einzelne, größere tafelige Kristalle; Tafelfläche (010)

P3-ferrofos 8446

- ◆ Züchtungen erfolgten im RG und im U-RG
- ◆ in beiden bildeten sich keine nadeligen Kristalle
- ◆ im U-RG kristallisierte der Gips in Form von tafeligen, z.T. nach (100) verzwillingten Kristallen
- ◆ die Kristalle weisen starke Störungen der Oberfläche auf (Kristalle erscheinen nicht transparent)
- ◆ es bildete sich eine Art Kristallrasen an den Wand des U-Rohres, d.h. die Kristalle sind aus Platzmangel miteinander verwachsen
- ◆ im RG kristallisierte der Gips „schuppenartig“ mit einer geraden Kante, die der (010)-Fläche entspricht; eine der optischen Achsen sticht aus der dominanten Fläche heraus, bei dieser handelt es sich um die ($\bar{1}02$)-Fläche
- ◆ die „Gipsschuppen“ sind im Gel „fächerartig“ miteinander verwachsen

P3-ferrofos 8448

- ◆ Züchtungen erfolgten im RG und im U-RG
- ◆ in beiden Versuchen bildeten sich im Gegensatz zum Standard keine Gipsnadeln
- ◆ im U-RG bildeten sich krustenähnlich verwachsene Gipskristalle aus dem einzelne Kristallindividuen heraus wachsen
- ◆ im RG bildeten sich drei unterschiedliche Gipskristallisate
- ◆ an der Grenze zwischen Gel und Lösung wuchsen dendritische Kristalle
- ◆ im mittleren Bereich bildeten sich stark in [001]-Richtung gestörte Kristalle; weiter erfolgte eine starke Störung der Flächen (120) und ($\bar{1}11$)
- ◆ im unteren Bereich entstanden Kristalle, die keine kristallographische Form aufweisen. Sie besitzen einen Perlmutt-Glanz. Unter dem REM wurden dendritische Aufwachsungen und ein „schichtartiger“ Aufbau der Gipskristalle beobachtet

P3-ferrofos 8538

- ◆ Züchtungen erfolgten im RG
- ◆ auch hier kristallisierte Gips nicht nadelig aus
- ◆ im RG bildeten sich neben dem dendritischen Erstkristallisat radialstrahlig verwachsene, tafelige Kristalle
- ◆ im unteren Bereich der Gelsäule wuchsen vereinzelt Einkristalle

Citronensäure

- ◆ Züchtungen erfolgten im RG und im U-RG
- ◆ in beiden durchgeführten Versuchen bildeten sich keine nadeligen Gipskristalle
- ◆ im U-RG fiel zunächst Calciumcitrat-Tetrahydrat in Form von weißen Flocken aus; später kristallisierte stark verwachsener Gips
- ◆ im RG kristallisierten „Gips-Rosen“ in zwei verschiedenen Formen aus
- ◆ es bildete sich kein dendritischer Gips, aufgrund der verzögernde Wirkung auf die Kristallisation, stattdessen kristallisierten kleinste „Gips-Rosen“ aus, bestehend aus „fächerartig“ angeordneten pseudohexagonalen Gipstafeln
- ◆ neben Gips fiel in sehr geringen Mengen Calciumcitrat-Tetrahydrat aus

- ◆ im oberen Bereich entstanden „Gips-Rosen“, die sich aus kleineren tafeligen gipskristallen zusammensetzten
- ◆ weiter unten im Gel setzten sich die „Gips-Rosen“ auf größeren Gipstafeln zusammen, bei denen eine Fläche des Typs (h0l) dominant ist

11.3 Vergleich der Ergebnisse aus dem Kristallisator und aus dem Gel

Ab bestimmten Konzentrationen haben alle Kühlwasserconditionierungsmittel einen Einfluß auf die Kristallisation von Gips.

Im Gel sind die Konzentrationen der Additive im Vergleich zu den von den REA-Betreibern genannten Angaben sehr hoch. Diese hohen Konzentrationen wurden eingestellt, damit die Zusätze auf jeden Fall ihre Wirkung zeigen. Nähert sich die im Kristallisator eingesetzte Additivkonzentration der im Gel, sind Vergleiche der Kristallisate möglich.

Bei einem Vergleich der Kristalle aus dem Kristallisator mit denen aus dem Gel lassen sich z.T. ähnliche Tendenzen bzgl. der Gipsmorphologie nachweisen.

Ameisensäure

- ◆ bei hohen Konzentrationen (2 mol/l) entstehen vergleichbare Kristallformen, es bilden sich nur wenige nadelige Kristalle und vermehrt nach (100) verzwillingte tafelige Gipskristalle
- ◆ die Kristallisationsbedingungen im Kristallisator sind denen im Gel bei hohen Konzentrationen ähnlich (vollständige Auflösung des Calcites)
- ◆ die Kristalle nehmen im Gel und in der Lösung einen tafeligen Habitus an

P3-ferrofos 8441

- ◆ bei hohen Konzentrationen (ca. 1g/l) entstehen z.T. vergleichbare Kristalle
- ◆ in beiden Versuchen bilden sich isometrische Gips-Prismen
- ◆ die Kristalle nehmen im Gel und in der Lösung einen tafeligen Habitus an

P3-ferrofos 8446

- ◆ es kristallisieren im Gel und in der Lösung keine vergleichbaren Gipsformen
- ◆ während im Kristallisator vermehrt verzwilligte Kristalle entstehen, bilden sich im Gel stark gestörte Gipskristalle

P3-ferrofos 8448

- ◆ bei diesem Additiv sind bei den Versuchen im Gel und in der Lösung keine vergleichbaren Effekte zu erkennen
- ◆ während im Kristallisator vermehrt verzwilligte, gestreckte Kristalle entstehen, bilden sich im Gel stark gestörte, nicht gestreckte Gipskristalle

P3-ferrofos 8538

- ◆ die Einflüsse dieses Additivs im Gel und in der Lösung sind nicht zu vergleichen
- ◆ die im Kristallisator kristallisierten, verzwilligten nadeligen Kristalle lassen sich allenfalls mit dem im Gel dendritisch gewachsen Gips (1-2 cm unterhalb der Grenze zw. Gel und Lösung) vergleichen

Da es sich bei diesen betrieblichen Mitteln um Kombinationsprodukte von unterschiedlichen Polyphosphaten und Polycarbonsäuren handelt, ist eine genauere Zuordnung der Zusätze bzgl. des Effektes auf die Morphologie nicht möglich. Wahrscheinlich hingegen ist, daß die Kühlwasserkonditionierungsmittel nach einem dem Threshold-Effekt ähnlichen Wirkmechanismus auch das Wachstum verschiedener Gipskristallflächen behindern und so die teilweise deutlichen Morphologieänderungen hervorrufen.

12 LITERATURVERZEICHNIS

-
- [1] K.-H. Puch, W. vom Berg
Nebenprodukte aus kohlebefeueten Kraftwerken
VGB Kraftwerkstechnik 77, Heft 7, 1997
- [2] Bundes-Immissionsschutzgesetz 1974
13. Verordnung zur Durchfuehrung des Bundes-Immissionsschutzes GFAVO
- [3] H. Hamm
Die Bewaeltigung des REA-Gipsproblems
ZKG International August 1994
- [4] S. Baetzner
Einfluß von unlöslichen Feststoffen auf die Kristallisation von Gips in Absorbersuspensionen von Rauchgas-
entschwefelungsanlagen
Diplomarbeit, Bonn, 1994
- [5] St. Klumpp
Beeinflussung der Morphologie von Gipskristallen in Rauchgasentschwefelungsanlagen - Modifizierung der
Struktur von Gips durch Einbau von Chromat
Diplomarbeit, Bonn, 1996
- [6] B. Rennert
Beeinflussung der Gipsmorphologie durch Zugabe von organischen Stoffen im Hinblick auf die Gipsqualität
aus Rauchgasentschwefelungsanlagen
Diplomarbeit, Bonn, 1996
- [7] RWE Energie AG
Betriebsverwaltung Fortuna, KW Niederaußem
Broschüre, RWE Energie AG, 1991
- [8] J. Seidel
Strom aus Kohle
IZE-Informationszentrale der Elektrizitätswirtschaft e.V.
Frankfurt 1992
- [9] RWE Energie, Preussag
KW Ibbenbüren Betriebsgesellschaft
Broschüre, RWE Energie
- [10] G. Gebhard, U. Franke
Geeignet - Das verfahrenstechnische Konzepte zur Entschwefelung von Braunkohlekraftwerken
Energiewirtschaft und Technik Verlagsgesellschaft, R2-R32, Juli 1988
- [11] J. Strauß, T. Zwigart
Die Rauchgasentschwefelung bei Block 5, KW Altbach/Deizisau
der Neckarwerke Elektrizitätsversorgungs-AG, Esslingen
VDF, 5-6, 1993

-
- [12] H.S. Rosenberg, J.H. Oxley
Stand der Rauchgasentschwefelung in den Elektrizitätswerken der USA
VGB Kraftwerkstechnik 72, Heft 3, 237-246, 1992
- [13] H. Heuschkel, G. Heuschkel, K. Muche
ABC Keramik
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1990
- [14] H. Klapper
Vorlesung Kristallwachstum und Kristallzüchtung
Mineralogisch-Petrologisches Institut
Universität Bonn
- [15] P. Niggli
Beziehungen zwischen Wachstumsform und Struktur der Kristalle
Z. anorg. allg. Chemie 110 (1920), 55-80
- [16] W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Böhm, I. Kleber
Einführung in die Kristallographie
Verlag Technik GmbH Berlin, 17. Auflage, 1990
- [17] P. Hartmann, W.G. Perdock
On the Relation between Structure and Morphology of Crystals I
Acta Cryst. 8S. 49-52, 1955
- [18] Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie
Band 8, 97-132, München, 1957
- [19] W.A. Wooster
On the Crystal Structure of Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Z. Krist. 94, 375-396, 1936
- [20] W.F. Cole, C.J. Lancucki
A Refinement of the Crystal Structure of Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Acta Cryst. B30, 921-929, 1974
- [21] B.F. Pederson, D. Semmingsen
Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Acta Cryst. B28, 1074-1077, 1982
- [22] W. F. de Jong, J. Bouman
Das reziproke und bravaische Gitter von Gips
Z. Krist. 100, 275-276, 1939
- [23] W. F. de Jong, J. Bouman
Kristallographische Berechnungen und Konstruktionen mittels des reziproken Gitters
Z. Krist. 101, 317-336, 1939
- [24] H. Strunz
Mineralogische Tabellen
259, Leipzig, 1966
- [25] Nat. Bur. Stand (U.S.)
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Calcium Sulfat Hydrate, Gypsum syn.
JCPDS 33-0311
Monogr. 25, 1716, 1980

-
- [26] S. Baetzner
CERIUS-Bilder, noch unveröffentlicht
1996
- [27] P. Niggli
Tabellen zur Allgemeinen und Speziellen Mineralogie
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 16. Auflage, 1978
- [28] F. Klockmann
Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 16. Auflage, 1978
- [29] J. Ullrich
Entwicklung bei der Lösungskristallisation in den letzten Jahren
Chem.-Ing. Tech. 66, 10, 1341-1345, 1994
- [30] K.J. Hüniger, O. Henning
Zur Bildung von Gipsfaserkristallen aus wässrigen Lösungen
Silikattechnik 39/1, 1988; Zement-Kalk-Gips, 41. Jahrgang 4/1988
- [31] G.A. Bertoldi
Die Beeinflussung der Form- und Kristallgröße von gefällttem Calciumsulfatdihydrat
sowie die Bedingungen der Dehydratation
Zement-Kalk-Gips, Nr.12, 626-629, 1978
- [32] C. Rinaudo, M. Franchini-Angela
Curvature of Gypsum Crystals Induced by Growth in the Presence of Impurities
Mineralogical Magazine, Vol. 53, 479-482, 1989
- [33] D. Bosbach, W. Rammensee
In Situ Investigation of Growth and Dissolution on the (010) Surface of Gypsum by SFM
Geochimica et Cosmochimica Acta
Vol.58, No.2, 843-849, 1994
- [34] D. Bosbach, G. Jordan, W. Rammensee
Crystal Growth and Dissolution Kinetics of Gypsum and Fluorite: an In Situ SFM Study
Europ. J. Mineral. 7, 267-276, 1995
- [35] T. Koslowski
Zitronensäure - ein Verzögerer für Gips
Dissertation, TH Aachen, 1983
- [36] M. van der Leeden, G. van Rosmalen, K. de Vreugd, G. Witkamp
Einfluß von Additiven und Verunreinigungen auf Kristallisationsprozesse
Chem.-Ing.-Tech. 61 Nr. 5, 385-395, 1989
- [37] L. Amathieu, R. Boistelle
Zur Fremdstoffbeeinflussung des Wachstums von Gips: Auswirkungen auf die Kinetik der Hydratation, auf
die Kristalltextur und die mechanischen Eigenschaften
Chem.-Ing.-Tech. 59, 11, 858-860, 1987
- [38] L. Amathieu, R. Boistelle
Improvement of Mechanical Properties of Set Plasters by Means of Four Organic Additives Including
(101)-Faces
Journal of Crystal Growth 19, 169-177, 1986

-
- [39] M.E. Trados, I. Mayers
Linear Growth Rates of Calcium Sulfate Dihydrate Crystals in the Presence of Additives
Journal of Colloid and Interface Science 1, 161-172, 1980
- [40] J.S. Gill, G.H. Nancollas
Adsorption of Organic Phosphonates on Calcium Sulfate Dihydrate Crystals
National Association of Corrosion Engineers
Vol. 37, No.2, February, 120-122, 1981
- [41] E. Hatschek
Reaktionen im Kieselsäure-Gel
Zeitschrift f. Chem. und Ind. der Kolloide
1906-1913
- [42] Č. Barta, J. Žemlička, V. René
Growth of CaCO_3 and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Crystals in Gels
Journal of Crystal Growth 10, 158-162, 1971
- [43] R.D. Cody, H.R. Shanks
A Comparison of Calcium Sulfate Dihydrate Grown in Clay Gels and in Sodium Silicate Gels
Journal of Crystal Growth 23, 275-281, 1974
- [44] R.D. Cody, A.M. Cody
Tannic Acid Induced Penetration Twinning in Gel-Grown Calcium Sulfate Dihydrate
Cryst. Res. Technol. 23, 1437-1441, 12, 1988
- [45] G.M. van Rosmalen, W.G.J. Marchée, P. Bennema
A Comparison of Gypsum Crystals Grown in Silica Gel and Agar in the Presence of Additives
Journal of Crystal Growth 35, 169-176, 1976
- [46] S. Baetzner, St. Klumpp, M. Neuroth
Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte 1995
RWE Energie AG, ZB KF, Essen, Juni 1996
- [47] G.H. Ayward, T.J.V. Findlay
Datensammlung Chemie in SI-Einheiten
Verlag Chemie Taschentext, 2. Auflage, 1981
- [48] K.-T. Wilke, J. Bohm
Kristallzüchtung
Verlag Harri Deutsch Frankfurt, 2. Auflage, 1981
- [49] H.K. Henisch
Crystal Growth in Gels
The Pennsylvania State University Press, 1970
- [50] C. Zamponi, B. Rennert
Einfluß von in die REA eingetragenen Kühlwasserkonditionierungsmitteln sowie Ameisensäure auf die Gipskristallisation
Studie, RWE Energie AG, 1997
- [51] K. Risch, H. Seitz
Organische Chemie
Schroedel, 1981

-
- [52] Technische Information KO-1
Threshold-Effekt
Henkel Metallchemie
- [53] B. Raistrick
Discuss. Faraday Soc. 5 (1949) 234
- [54] B. Raistrick
Chem. and Ind. 10 (1952) 408
- [55] M.N. Elliot
Scale Control by Threshold Treatment
Desalination; 8, 221-236, 1970
- [56] V. Williams, R.A. Ruchwein
Effect of Polyelectrolyten on Precipitation of Calcium Carbonate
J. Am. Chem. Soc. 78, 4898, 1957
- [57] A. Glasner
Private communication 1968
- [58] Gebrauchsanleitung P3-ferrofos 8441
Surface Technologies
Henkel, 10.06.1996
- [59] Gebrauchsanleitung P3-ferrofos 8446
Surface Technologies
Henkel, 10.06.1996
- [60] Gebrauchsanleitung P3-ferrofos 8448
Surface Technologies
Henkel, 10.06.1996
- [61] Gebrauchsanleitung P3-ferrofos 8538
Surface Technologies
Henkel, 10.06.1996
- [62] W.E. Tröger
Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 1
4. Auflage; Schwarzbart'sche Verlagsbuchhandlung, 44-47, 1971
- [63] IR-Spektren:
Calciumsulfat-Dihydrat: 33651K
Citronensäure: 15286K
Ca-Citrat-Tetrahydrat: 10009K
Katalog Sadtler Research Laboratories
1968, 1969, 1974
- [64] H. Klapper
X-Ray Topography of Organic Crystals
Crystals 13; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1991
- [65] A.R. Lang
J. Appl Phys. 30: 1748, 1959
Acta Cryst. 12:249, 1959

-
- [66] International Tables, Band 3
The Kynoch Press, Birmingham England, 157/166, 1968