

Andrea Höfler, BSc

**Hydrochemische Aktivierung der Komponenten
im Stoffsystem MgO - Al₂O₃ - SiO₂ für
Mineralsynthesen bis 1000°C**

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Erdwissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer

Univ.-Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat., Martin Dietzel

Ao.Univ.-Prof. Dr.phil., Dietmar Klammer

Institut für Angewandte Geowissenschaften

Graz, Oktober 2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

Datum

Unterschrift

Danksagung

Zu aller erst möchte ich meinen besonderen Dank und meine Anerkennung meinen beiden Betreuern Prof. Dr. Martin Dietzel und Prof. Dr. Dietmar Klammer aussprechen, für die großartige Unterstützung, die fachlichen Diskussionen und die Korrekturen während der gesamten Arbeit. Mein herzlicher Dank gilt auch der RHI AG für die Möglichkeit das Thema zu bearbeiten, hier besonders Herrn DI Dr. mont. Roland Nilica und Herrn DI Stefan Heid. Für die Unterstützung bei der Arbeit mit dem Rasterelektronenmikroskop danke ich Herrn Dr. Christian Majcenovic sowie Herrn M.Sc. Harald Taferner.

Für den reibungslosen Ablauf und die Geduld im Labor danke ich besonders Frau Maria Hierz, die mir stets mit Rat und Tat beiseite stand. Mein weiterer Dank gilt Dr. M.Sc. Andre Baldermann für seine Hilfe bei der Auswertung der XRD Analysen und bei der ICP – OES Analyse. Weiteres möchte ich noch folgenden Personen des Institutes für Angewandte Geowissenschaften der Technischen Universität Graz für ihre Unterstützung dankend erwähnen: Ing. Judith Jernej, Andrea Wolf, Peter Schreiber, Sylvia Perchthold und M.Sc. Bettina Purgstaller. Einen ganz besonderen Dank möchte ich Herrn M. Sc. Walter Schön für seine Unterstützung und Zusammenarbeit aussprechen.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinen Professoren, Freunden und Studienkollegen, die mir ebenfalls immer wieder geholfen haben.

Abschließend danke ich meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern recht herzlich, die mich nicht nur während der Masterarbeit, sondern auch während meines gesamten Studiums auf jegliche Art und Weise unterstützt und gefördert haben.

Kurzfassung

Im System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ bilden sich bei verschiedenen Komponentenzusammensetzungen und Temperaturstufen unterschiedliche Minerale aus, die vor allem in der Feuerfestindustrie Anwendung finden. Im Fokus dieser Studie stehen Voruntersuchungen zur Entwicklung eines neuen Bindungssystems für kohlenstoffhaltige, basische Feuerfestprodukte. Zur Vereinfachung des Systems sind, in dieser Arbeit alle Versuche ohne Kohlenstoffträger durchgeführt worden. Mit dieser Arbeit sollen Grundlagen geliefert werden, um im Stoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ein Energie und Kosten effizientes Bindesystem zu entwickeln. Ziel der Studien war es mit Hilfe eines „Sol-Gel“ Ansatzes bei unterschiedlichen Bedingungen bestimmte Mineralbildungen zu stimulieren. Das übergeordnete Ziel beinhaltet die Bildung von Spinell (MgAl_2O_3) bei möglichst niederen Temperaturen.

Die experimentellen Ansätze umfassten unterschiedliche Vorgehensweisen bei der Verwendung der Ausgangsmaterialien Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Magnesiumoxid (MgO) und amorphe Kieselsäure (SiO_2). Der Schwerpunkt wurde dabei auf die Aktivierung des Aluminiums aus dem Gibbsit und die gekoppelte Wiederabscheidung von Aluminium-Phasen gelegt. Die durchgeführten Experimente zeigten, dass die Reaktionsabfolge, insbesondere bezüglich des Magnesiumoxids und Gibbsits, sowie die Zunahme der Temperatur die entscheidenden Faktoren für eine effiziente Aluminium Aktivierung darstellen. Ferner lieferten Experimente mit organischen Säuren einen erfolgversprechenden Ansatz für die Aktivierung von Aluminium und einen deutlich erhöhten Umsatz für die Gesamtreaktion bis zur Aluminium Refixierung in den Präzipitaten. Der Al^{3+} Gesamtumsatz nahm durch die Verwendung von organischen Säuren in der nachfolgenden Reihenfolge zu: Oxalsäure, Essigsäure, Weinsäure und Zitronensäure. Beste Bedingungen für den Al^{3+} Umsatz wurden somit unter Verwendung von Oxalsäure bei 80°C mit der Reaktionsabfolge (i) Oxalsäure + Gibbsit, (ii) + amorpher Kieselsäure und (iii) + MgO in wässriger Suspension erhalten. Die erfolgreiche Aktivierung des Mg^{2+} wäre in nachfolgenden experimentellen Studien in Bezug auf eine Refixierung des MgO in der Festphase zu prüfen.

Ein weiteres wesentliches Ergebnis dieser Studie war, die durchgeführten umfangreichen hydrochemischen Modellierungen der oben dargelegten Reaktionen und chemischen Umsätze in Bezug auf den zugrunde liegenden Mechanismen und den Quantitäten darzustellen. So ergab sich in den meisten Fällen eine sehr gute Korrelation der experimentell erhaltenen und modellierten Konzentrationen an Al^{3+} , Si^{4+} und Mg^{2+} in der Lösung sowie des pH Wertes: Parameter, die den Umsatz der Festphasen im Stoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ bestimmen. Die Reaktionsmechanismen, die für die Aktivierung insbesondere von Al^{3+} und Mg^{2+} erkannt wurden, beruhen auf der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Festphasen sowie der Bildung von spezifischen gelösten Komplexen von Al^{3+} und Mg^{2+} mit den organischen Säureresten, z.B. $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)]^0$ und $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ für das Oxalat. Dieser entwickelte Modellierungsansatz kann somit für erweiterte experimentelle Untersuchungen im obigen System zur Optimierung des Umsatzes bei der Gesamtreaktion in den

Suspensionen in weitergehenden Studien benutzt werden. Die zu optimierenden Parameter umfassen z.B. das Lösung-Feststoff Verhältnis, die Temperatur, sowie ein nachgeschalteter Zerfall der organischen Komponenten.

Den Abschluss dieser Arbeit bildete das Brennen der gewonnenen Festkörper bei Temperaturstufen bis 1000°C. Interessanterweise wurden trotz unterschiedlicher Mischungen der Ausgangskomponenten zumeist ähnliche Mineralassoziationen im Reaktionsprodukt in den untersuchten Temperaturbereichen detektiert. Kennzeichnend hingegen ist aber eine Verschiebung der Temperaturgrenzen bezüglich dem ersten Auftreten von neu gebildeten Mineralen und deren mengenmäßiger Anteil in den Reaktionsprodukten. So trat z.B. Periklas bei den Experimenten mit organischer Säure in Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen der Ausgangsstoffe oft erst bei einer Temperatur von 600°C auf (ohne organische Komponente bereits bei 400°C). Ähnliches gilt für den Forsterit, der teilweise erst bei 1000°C nachzuweisen ist (ohne organische Komponente bereits bei 800°C) gebildet hatte. Generell gilt, dass größere Gehalte an Forsterit bevorzugt in den Experimenten mit höherer Anmischtemperatur (80°C) zu beobachten waren.

Abstract

In the system SiO_2 - Al_2O_3 - MgO distinct minerals are formed at different component compositions and temperature levels, which are mainly used in the refractory industry. The overall aim of the present pre-study is to develop a new binding system for carbonaceous, alkaline refractory products. To simplify the system, all experiments without carbon carriers have been carried out in this work. This contribution provides fundamental aspects in the system SiO_2 - MgO - Al_2O_3 for the development of energy and cost - efficient binding systems. The specific aim of the conducted experimental study was to stimulate certain mineral formations under different physicochemical conditions by using a "sol-gel" approach. Focus was given on the formation of spinel (MgAl_2O_3) at temperatures as low as possible.

The experimental approach involved different reaction sequences and procedures using the stock materials gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), magnesium oxide (MgO) and amorphous silica (SiO_2). A crucial aspect was to activate aluminium from the gibbsite and the coupled re-precipitation of Aluminium phases. The experiments showed that the reaction sequence, especially with regard to magnesium oxide and gibbsite as well as the increase in temperature, are decisive factors for an efficient Aluminium activation. The experiments with organic acids provided a promising approach to strengthen the activation of aluminum and the overall reaction in its value throughout the Aluminium re-precipitation. The Al^{3+} concentration increased by using organic acids in the following order: oxalic acid, acetic acid, tartaric acid and citric acid. Accordingly, best condition for activating Al^{3+} was obtained using oxalic acid at 80 °C with the reaction sequence (i) oxalic acid + gibbsite, (ii) + amorphous silica and (iii) + MgO in aqueous suspension. The successful activation of the Mg^{2+} has to be investigated in forthcoming experimental studies with regard to a re-fixation of the aqueous MgO in the solid phase.

A further important result of the present study was that the developed hydrochemical modelling approach simulated the observed chemical reactions in relation to the underlying mechanisms and the quantities well. Most experiments showed a very good correlation between the measured and modelled concentrations of Al^{3+} , Si^{4+} and Mg^{2+} in the solution as well as for the pH values: parameters, which determined the transformation of the solid phases in the system SiO_2 - MgO - Al_2O_3 - H_2O . The reaction mechanisms causing the activation of Al^{3+} and Mg^{2+} are identified to be based on the temperature dependence of the solubility of the solid phases as well as on the formation of distinct aqueous complexes of Al^{3+} and Mg^{2+} with the applied organic component, e.g. $[\text{Mg}(\text{C}_2\text{O}_4)]^0$ and $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$ for oxalate. In further studies the developed modelling approach can be used for extended experimental investigations to optimize of the overall chemical conversion in the above system. Parameters to be optimized are e.g. the solution-solids ratio, the temperature and the subsequent decomposition of the organic components.

Finally, the recovered reaction products were heated at temperatures up to 1000 °C. Despite different mixtures of the starting components, similar mineral associations were detected in the reaction product at a given investigated temperature range. However, a shift in temperature limits with respect to the first occurrence of newly formed minerals and their quantitative proportion in the reaction products were indicative for the above-described pre-treatment of the used materials before heating the dry products. For instance the temperature limit for the formation of periclase and forsterite could be significantly altered by the pre-treatment using organic acid. Moreover, larger amounts of forsterite were formed by pre-treating the educts at elevated temperature (80 °C).

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Einleitung.....	1
2	Grundlagen	2
2.1	Feuerfest Werkstoffe	2
2.2	Mineral-Komponenten in der Feuerfestindustrie	3
2.3	Bindesysteme in Feuerfestmassen.....	4
2.4	Löslichkeit von SiO_2 , MgO , Mg(OH)_2 , Al_2O_3 und Al(OH)_3 im aquatischen System	6
3	Material und Methoden	12
3.1	Ausgangsmaterialien	13
3.2	Methodik	13
3.2.1	Lösungsanalytik	13
3.2.2	Hydrochemische Modellierung	14
3.2.3	Feststoffanalysen.....	14
4	Versuchsdurchführung	15
4.1	Pastöse Massen	15
4.2	Suspensionen.....	16
4.2.1	$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ bei 40°C	16
4.2.2	$\text{MgO} + \text{Al(OH)}_3 + \text{SiO}_2$ bei 80°C	16
4.3	Phasenentwicklung im wasserfreien System ($100 - 1000^\circ\text{C}$).....	18
5	Ergebnisse und Interpretation	18
5.1	Pastösen Massen.....	19
5.2	Suspensionen.....	20
5.2.1	$\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ bei 40°C	20
5.2.2	$\text{MgO} + \text{Al(OH)}_3 + \text{SiO}_2$ bei 80°C	21
5.3	Hydrochemische Modellierung	25
5.3.1	Temperatureffekt	25
5.3.2	Einfluss organischer Säuren.....	27
5.4	Entwicklung der Lösungszusammensetzungen und Festkörper im Experiment.....	33
5.5	Phasenentwicklung im wasserfreien System bei ausgewählten Temperaturstufen	35
5.5.1	Pastösen Massen.....	35
5.5.2	Suspension.....	36
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	43
7	Literaturverzeichnis.....	45
8	Anhang.....	47

1 Motivation und Einleitung

Die vorliegende Arbeit beinhaltet Vorstudien zur Entwicklung eines neuen Bindungssystems für kohlenstoffhaltige, basische Feuerfestprodukte. Mit dieser Arbeit sollen Grundlagen erarbeitet werden, um im Stoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ die Realisierbarkeit eines Bindesystem über einen „Sol-Gel“-Ansatz zu bewerten. Zur Vereinfachung des Systems sind alle Versuche ohne Kohlenstoffträger durchgeführt worden. Die Thematik dieser Studie basiert somit auf der Fragestellung, ob sich die Bildungstemperaturen bestimmter Minerale bis zu 1000°C aufgrund speziell definierter Bedingungen von Vorreaktionen bei Temperaturen unterhalb 100°C im aquatischen Milieu signifikant verändern. Diese Vorreaktionen können auf chemischen Reaktionen der Ausgangsmaterialien und/oder auf das Zerkleinern derselben im System $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ beruhen (z.B. Juhasz & Patkai-Horvath, 1988). Im wasserfreien System $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ wird grundsätzlich angestrebt Spinell (MgAl_2O_4) bei möglichst geringer Temperatur zu kristallisieren. Der Fokus in den durchgeführten Experimenten wurde daher auf die „Aktivierung“ der oben angeführten Komponenten, insbesondere das Aluminium gelegt.

Die vorliegende experimentelle Arbeit widmet sich dem Reaktionsverhalten der verwendeten Ausgangsmaterialien Gibbsit ($\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), Magnesiumoxid (MgO) und amorphe Kieselsäure (SiO_2) in wässrigen Medien. Die Herkunft des Magnesiums und Siliziums, also die mineralogisch-strukturelle Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, kann einen deutlichen Effekt auf die Reaktionsabläufe in Größe und Geschwindigkeit besitzen (Jin & Al-Tabbaa, 2013). So kann sich durch die Reaktion von MgO mit Wasser hydriertes $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (Brucit) bilden, das mit gelöster Kieselsäure reagiert, um so in weiterer Folge über die Kondensation an den Mg-O Oktaedern zur Bildung von Magnesiumsilikate beizutragen (z.B. Liao & Senna, 1992; Jin & Al-Tabbaa, 2013).

Hydrochemische Modellierungsansätze mit dem Computerprogramm PHREEQC wurden in dieser Arbeit als wichtiges Werkzeug für die thermodynamische Beurteilung der Reaktionen und des Prozessverlaufs eingesetzt. Besonderes Interesse galt der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit sowie dem Einfluss organischer Komponenten.

Im letzten Teil der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung der Produkte aus den Niedertemperatur-Experimenten beim Erhitzen auf bis zu 1000°C untersucht worden. Die Ergebnisse werden in Hinblick auf die Änderungen der Mineralbildungen durch die Vorreaktionen dargestellt. Ferner wird ein Ausblick über geeignete Parameter-Anpassungen für zukünftige experimentelle Ansätze gegeben.

2 Grundlagen

2.1 Feuerfest Werkstoffe

Im Hinblick auf immer anspruchsvollere Technologien steht die Entwicklung neuer feuerfester Werkstoffe vor großen Herausforderungen. Angesichts der sehr hohen Temperaturbeanspruchung von feuerfesten Materialien kommt es oft zu schnellen Verschleißerscheinungen der eingesetzten Feuerfestmaterialien. Ziel der Forschung ist daher, feuerfeste Werkstoffe mit höchster Qualität bei optimaler Zuverlässigkeit zu entwickeln, um Abnutzungserscheinung zu minimieren. Die unterschiedlichen feuerfesten Erzeugnisse (Steine und Massen) finden ihre Einsatzgebiete in verschiedensten Branchen, wie z.B. der Stahl-, Glas- und Zementindustrie sowie der Abfallverwertung. Bei der Produktion der verschiedenen feuerfesten Werkstoffe, durchlaufen die Ausgangsmaterialien komplexe Prozesse, im Verlauf derer es zu spezifischen chemischen und physikalischen Veränderungen kommt.

Feuerfeste Erzeugnisse sind laut internationaler Festlegung, nichtmetallische keramische Werkstoffe (einschließlich solcher, die Anteile an Metallen enthalten), die eine Feuerfestigkeit über 1500°C (ISO/R836, DIN 51 060) aufweisen (Routschka & Wuthnow, 2007). Es ist üblich, feuerfeste Werkstoffe durch ihr Erweichungspunkt zu definieren. Liegt dieser über 1500°C, spricht man von feuerfesten Erzeugnissen, bei Temperaturen über 1800°C von hochfeuerfesten Erzeugnissen (Salmang & Scholze, 2007). Im Allgemeinen Sprachgebrauch werden als feuerfeste Erzeugnisse solche bezeichnet, die bei erhöhten Temperaturen bereits ab 600°C bis 2000°C, vor allem in Anlagen der Grundstoffindustrie eingesetzt werden. Die feuerfesten Werkstoffe haben zumeist keinen eindeutigen Schmelzpunkt, sondern schmelzen bzw. erweichen innerhalb eines mehr oder weniger engen Temperaturbereiches (Routschka & Wuthnow, 2007).

Die wichtigsten Oxide, die bei der Erzeugung von Feuerfestprodukten zur Anwendung kommen, sind: MgO, CaO, Al₂O₃, ZrO₃, Cr₂O₃, SiO₂ bzw. deren festen Verbindungen und zum Teil in Kombination mit Kohlenstoff. Diese Grundstoffe und deren Verbindungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie erst bei sehr hohen Temperaturen schmelzen (Routschka & Wuthnow, 2007). Bei der Mischung der Ausgangsmaterialien ist vor allem auf die Reaktionen der einzelnen Materialien miteinander zu achten. So ist die Bildung von unterschiedlichen Mineralen mit variabler Zusammensetzung ein wichtiger Faktor bei der Erzeugung von Feuerfestprodukten, wobei dem Verunreinigungsgrad der Ausgangsmaterialien eine essentielle Rolle zukommt.

Ist ein Gefüge/Aggregat aus z.B. drei Komponenten zusammengesetzt, wird ihr Zustand durch drei Variablen festgelegt: Der Temperatur und zwei Gehaltsangaben, wodurch auch der Gehalt der dritten

Komponente festgelegt wird, der Druck wird hierbei als konstant mit 1atm angenommen. Dargestellt werden diese Systeme z.B. in einem gleichseitigen Dreieck, wobei jeder Eckpunkt eine reine Substanz kennzeichnet. Die Grundfläche der Abbildung 1 beschreibt die Relativgehalte im System $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ und nach oben in den Raum hinein wird die Temperatur aufgetragen, so entstehen dreidimensionale Körper. Diese ternären Körper stellen Stabilitätsfelder einzelner Minerale dar und setzen sich aus Ein- und Mehrphasenräume zusammen (Schulz & Freudenberger, 2004). Die Punkte an den Außenlinien des Dreieckes entsprechen Zweikomponentenmischungen, alle Dreikomponentenmischungen die möglich sind, sind in der Fläche des Dreieckes aufgetragen. Mithilfe eines solchen Phasendiagrammes kann neben den Mineralphasen, die bei bestimmten Mischungsverhältnissen gebildet werden, auch der thermodynamische Tripelpunkt bestimmt werden, in dem die drei Ausgangsmaterialien im Gleichgewicht sind (Okrusch & Matthes, 2005).

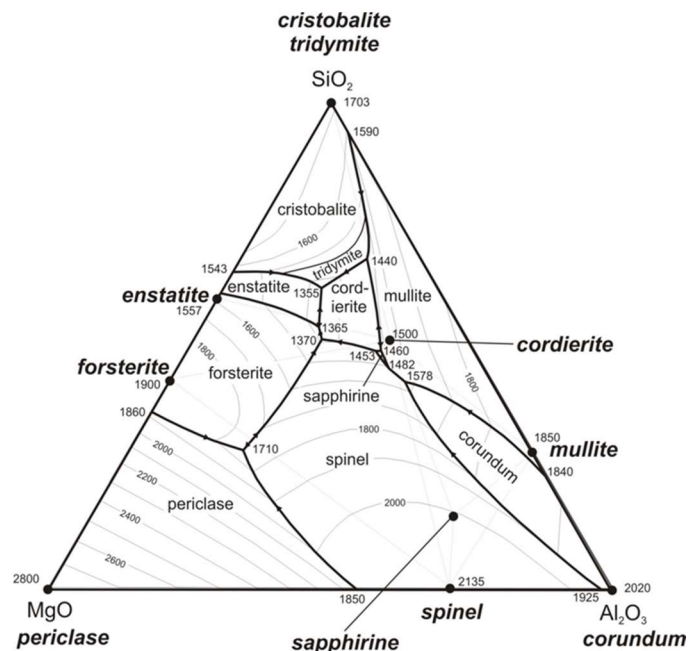


Abbildung 1. Phasendreieck im System $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Levin & MCMurdie, 1964)

2.2 Mineral-Komponenten in der Feuerfestindustrie

Zu den, in der Feuerfestindustrie zum Einsatz kommenden, wichtigen Stoffe im basischen Bereich gehört das Magnesiumoxid, der Periklas. Periklas kristallisiert im kubischen Kristallsystem, in der kubisch-hexakisoktaedrischen Kristallklasse ($m\bar{3}m$) (Okrusch & Matthes, 2005). Seine Gitterkonstante beträgt 4.21\AA und die Spaltbarkeit nach den Würfflächen ist an gut ausgebildeten Kristallen sehr deutlich (Harders & Kienow, 1960). Die Mohshärte liegt bei 6.5, seine durchschnittliche Dichte weist einen Wert von $3.55 - 3.57(\text{g}/\text{cm}^3)$ auf (Schorn, 2015). Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von

Periklas (2840°C) und seiner Korrosionsbeständigkeit gegenüber basischen Schlacken ist er ein wichtiger Bestandteil vieler feuerfester Werkstoffe (Salmang & Scholze, 2007).

Der Olivin, insbesondere das Endglied Forsterit (Mg_2SiO_4), ist in Verbindung mit Feuerfesten Stoffen ebenfalls von großer Bedeutung. Der Olivin gehört zu den Inselsilikaten, das Kristallsystem ist orthorhombisch, die Kristallklasse rhombisch- dipyramidalen ($2/m2/m2/m$) (Okrusch & Matthes, 2005). Er weist einen muscheligen Bruch auf, die Spaltbarkeit wird als unvollkommen bezeichnet und seine Mohshärte liegt zwischen 6.5 – 7, die Dichte bei $3,275(\text{g}/\text{cm}^3)$ (Schorn, 2015). Der Forsterit beeinflusst einige wesentliche feuerfeste Eigenschaften der Feuerfestmaterialien, wie die Brennschwindung, den Benetzungswinkel bzw. die Bindefestigkeit (Krönert, 1975). Er dehnt sich beim Erhitzen gleichmäßig (ohne sprunghafte Änderungen) aus, sein mittlerer Wärmeausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 1500°C liegt bei $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, hat also die gleiche Größenordnung wie der Periklas (Harders & Kienow, 1960). Forsterit kann ab einer Temperatur von 1000°C aus Magnesiummetasilikaten und Magnesiumoxid entstehen. Im Temperaturbereich von 1300 bis 1450°C verläuft diese Reaktion so schnell, dass sich Forsterit technisch herstellen lässt. In Gegenwart von Kieselsäure lässt sich Forsterit verhältnismäßig leicht in Enstatit überführen. (Harders & Kienow, 1960).

Eine weitere wichtige Komponente in Verbindung mit Feuerfesten Stoffen ist der Spinell, insbesondere der Magnesiumspinell (MgAl_2O_4). Spinelle sind im kubischen Kristallsystem kristallisierende Oxide der allgemeinen Formel AB_2O_4 , wobei A meist ein zweiwertiges Metall wie Mg, Mn, Fe^{2+} oder Zn und B meist ein dreiwertiges Metall wie Al^{3+} , Fe^{3+} oder Cr^{3+} ist (Markl, 2015). Er wird der kubisch-hexakisoktaedrischen Kristallklasse ($\bar{m}3m$) zugeordnet. Die Spinelle sind aufgrund ihrer chemischen Vielfalt in ihren spezifischen Eigenschaften sehr variabel. Dem Mg-Spinell (MgAl_2O_4) wird eine durchschnittliche Dichte von $3.6(\text{g}/\text{cm}^3)$ zugewiesen (Schorn, 2015). Die Mohs'sche Härte liegt bei einem Wert von 8. Kristalle sind meist oktaedrisch ausgebildet, zeigen eine deutliche Spaltbarkeit und haben einen muscheligen Bruch (Okrusch & Matthes, 2005). Spinell hat einen Schmelzpunkt von 2135°C (Kieser, 1937). Die Vorteile des Mg-Spinells sind neben einer hohen Härte und einem hohen Schmelzpunkt seine hohe chemische Stabilität. Im Verbund mit speziellen Mineralen, wie zum Beispiel dem Periklas, bilden sie die Basis wichtiger geformter und ungeformter Feuerfestprodukt.

2.3 Bindsysteme in Feuerfestmassen

Um den feuerfesten Produkten die geeignete Festigkeit und Form, während des gesamten Herstellungsprozesses und im Einsatz zu gewährleisten, werden in den meisten Fällen Bindemittel bzw.

Bindemittelkombinationen zugefügt. Eine große Auswahl an Zusatzstoffen steht zur Verfügung um die Eigenschaften, wie zum Beispiel die Verarbeitbarkeit, die Verformbarkeit und die Feuerfestigkeit, zu optimieren. Andererseits können bereits geringe Anteile an Bindemitteln einen Einfluss auf die Eigenschaften wie z.B. Heißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit feuerfester Werkstoffe haben, da sie in der Matrix angereichert werden (Routschka & Wuthnow, 2007). Für feuerfeste Massen übliche hydraulische und chemische Bindsysteme, wie z.B. Zuschlagsstoffe in Kombination mit Tonerdeschmelzzement, wurden im Laufe der Zeit immer weiter entwickelt und auf eine technisch hohe Qualität gebracht (Hagberg, 2013). Jedes dieser Bindemittelsysteme weist unterschiedliche Eigenschaften auf, die je nach Anforderung ausgewählt werden können (Plibrico Japan Company, 1999). Die am längsten verwendeten Systeme basieren auf Calcium-Aluminat-Zementen oder Monoaluminiumphosphaten, die in Reaktion mit Wasser Hydrate bilden und dadurch aushärten (Hagberg, 2013). In feuerfesten, Alumina-Silika Gießmassen werden vor allem Calcium-Aluminate als Bindemittelzusatz verwendet (Feldborg, Ødegård, & Myhre, 2001). Die am häufigsten verwendeten feuerfesten hydraulischen bzw. chemischen Bindemittelsysteme sind neben Calciumaluminatzement und Wasser, Phosphorsäure und reaktives Aluminiumoxid, sowie diverse pulverige Alkali-Phosphate und Wasser (Plibrico Japan Company, 1999).

Calciumaluminatzement weist hydraulische Eigenschaften auf. Vermengt man Calciumaluminatzement mit Wasser kommt es aufgrund der Bildung von Calcium-Aluminat-Hydraten zum Aushärten des Materials (Bützer, 2009). Calciumaluminatzement hat seine Wirksamkeit ab Raumtemperatur bis ca. 600°C, zu einer keramischen Bindung kommt es ab ca. 1000°C (Routschka & Wuthnow, 2007). Feuerfeste Materialien, die auf Basis wässriger Bindemittelsysteme bestehen, müssen vor der ersten Inbetriebnahme, aufgrund des Vorhandenseins von strukturell, in den Calcium-Aluminium-Hydratphasen gebundenem Wasser, sorgfältig und langsam aufgeheizt werden (Plibrico Japan Company, 1999). Ein weiteres Bindemittelsystem ist Phosphorsäure, Wasser und reaktives Aluminiumoxid. Nachteil an diesem Bindemittelsystem ist die geringe Reaktivität und dadurch erzielbare Festigkeit bei Raumtemperatur (Hagberg, 2013). Über 1500°C bildet AlPO_4 neben Al_2O_3 - Al_2O_3 -Bindebrücken die wesentliche Bindephase. Beispiele für weitere wesentliche Bindemittel wären kolloidale Silikate/Alkalisilikate verschiedene Alkaliphosphate oder Sulfatsalze wie z.B. Magnesiumsulfate oder auch Aluminiumsulfate (Routschka & Wuthnow, 2007).

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist der Reaktionsmechanismus zwischen Mikrosilica und Magnesiumoxid (Hundere & Myhre, 1997). Dieser Mechanismus wird üblicherweise durch die Bildung einer geligen, hydratisierten Magnesiumsilikatverbindung ($\text{MgHSiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) zwischen Magnesiumoxid und Mikrosilica oder kolloidalen Siliciumdioxidpartikeln beschrieben (Sunde & Myhre, 1995). Diese Reaktion verringert die Magnesiumhydratationsrate (Ahari et al., 2003). Untersuchungen haben

gezeigt, dass die Zugabe von Mikrosilica zu einer Mischung von MgO - Grob- und Feinkorn mit Wasser zu starker Verfestigung der Prüfkörper führt (Hundere & Myhre, 1997). Diese Reaktion ist bisher noch nicht vollständig im Detail verstanden, wird aber als Bildung von Magnesium-Silikat-Hydrat-Phasen bezeichnet (Nan, Yaowu, Hongpeng, Myhre, & Ødegård, 1999). Studien in MgO-haltigen Feuerfestmassen, aus dem Basisrohstoff Magnesit ($MgCO_3$), haben gezeigt, dass die Verwendung von Mikrosilica zur Bildung von stabilen Magnesium – Silikat – Hydratphasen führen kann, über einer Temperatur von $1000^\circ C$ kann es zur verbesserten Bildung von Forsteritphasen aus MgO und Mikrosilica kommen (Feldborg, Ødegård, & Myhre, 2001). Aufgrund der Abbindereaktion zwischen MgO und Mikrosilica wird kein Calciumaluminatzement benötigt (Ødegård & Myhre, 2004). Die Menge an SiO_2 , die als Mikrosilica zugesetzt wird, wirkte sich hauptsächlich auf die Fließfähigkeit (wichtig für den Gießvorgang), aber auch auf die Feuerfestigkeit aus (Golshan, Sarpoolaky, & Sour, 2011). Untersuchungen haben ergeben, dass die Art wie auch die Menge des Zusatzstoffes eine wichtige Rolle spielen (Feldborg, Ødegård, & Myhre, 2001). Eine verbesserte Fließfähigkeit wird durch Verwendung von mehr als 4 Gew.% Mikrosilica in diesen zementfreien, gießbaren Werkstoffen zusammen mit einem geeigneten Dispergier erzielt (Ødegård & Myhre, 2004). Durch die Zugabe von Aluminiumoxid in das System Magnesiumoxid-Siliciumdioxid kommt es zu einer Verringerung der Gasdurchlässigkeit unter der Annahme einer Teilchengrößenverteilungsüberlappung zwischen Mikrosilica und superfeinem Aluminiumoxid (Hundere & Myhre, 1997). Ferner kann eine gewisse Volumenexpansion aufgrund von Spinellbildung auftreten. Dies kann der Schrumpfung durch Forsteritbildung entgegenwirken. Jedoch ergibt die Kombination SiO_2 mit Al_2O_3 und MgO oft niedrigschmelzende Bindephasen (Ødegård & Myhre, 2004).

Ein wesentlicher Aspekt bei der Entwicklung dieser Systeme liegt in der Verwendung von geeigneten Bindemitteln und Zusatzstoffen, um zum Beispiel die Fließfähigkeit, die Korrosionsbeständigkeit und/oder die Festigkeit und Festigkeitsentwicklung bei Temperaturerhöhung zu kontrollieren bzw. zu optimieren.

2.4 Löslichkeit von SiO_2 , MgO, $Mg(OH)_2$, Al_2O_3 und $Al(OH)_3$ im aquatischen System

Anorganische Festkörper besitzen typischerweise eine definierte Löslichkeit in wässrigen Lösungen. Die Art und der Umfang der Löslichkeit werden mit dem sogenannten Löslichkeitsprodukt beschrieben. Die Änderung des pH Wertes beeinflusst die Löslichkeit der meisten Festkörper deutlich, insbesondere auch die von Aluminiumoxid, Gibbsit, Magnesiumoxid, Magnesiumhydroxid und amorpher Kieselsäure. Daneben ist auch die Temperatur ein wichtiger Parameter bei der Auflösung von Festkörpern.

Quarz und amorphe Kieselsäure

Im Gleichgewicht mit einer festen $\text{SiO}_{2(s)}$ -Phase ist die Konzentration der undissoziierten Kieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ in einer wässrigen Lösung durch die Reaktion



definiert (Dietzel, 1998). In wässriger Lösung unterliegt die Kieselsäure einem Dissoziationsgleichgewicht in der Form

$$\boxed{K_{diss} = \frac{[\text{H}^+][\text{SiO}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Si}(\text{OH})_4]}} \quad (2)$$

wobei auch noch höhere Dissoziationsstufen wie z.B.

$$\boxed{K_{diss} = \frac{[\text{H}^+][\text{SiO}_2(\text{OH})_2^-]}{[\text{SiO}(\text{OH})_3^-]}} \quad (3)$$

auftreten. Ferner treten vernetzte Kieselsäure-Spezies (Polymere) im alkalischen Milieu auf.

Die Löslichkeit der amorphen Kieselsäure in Wasser als Funktion des pH Wertes bei einer konstanten Temperatur von 25°C und als Funktion der Temperatur bei einem konstanten pH Wert von 7 ist in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt. Kieselsäure ist bei einer konstanten Temperatur von 25°C und einem pH Wert von 8 moderat löslich. So ergibt sich bei einem pH Wert kleiner als 8, in denen praktisch ausschließlich $\text{Si}(\text{OH})_4$ als gelöste Kieselsäurespezies existieren, eine Konzentration von etwa 120 mg SiO_2 pro Liter (Dietzel, 1998). Die Abbildung 2 zeigt, dass amorphe Kieselsäure im sauren bzw. im neutralen Bereich weitaus schlechter gelöst werden kann als im basischen. Erst zwischen einem pH Wert von 8 bis 9 kommt es zu einem markanten Anstieg der Löslichkeit. In Abbildung 3 ist deutlich zu sehen, dass auch die Temperatur einen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit von amorpher Kieselsäure besitzt. So steigt die Löslichkeit mit der Zunahme der Temperatur stetig an. Dies bedeutet, dass mit zunehmender Temperatur und der Zunahme des pH Wertes die Löslichkeit amorpher Kieselsäure signifikant ansteigt. Im Vergleich zur amorphen Kieselsäure besitzt Quarz bei 25°C und

einem neutralen pH Wert eine deutlich geringere Löslichkeit (etwa 12mg SiO₂ pro Liter (Dietzel, 1998)). Es sind bei der Auflösung von Quarz jedoch grundsätzlich die gleichen Temperatur- und pH-bezogenen Mechanismen wirksam wie bei der amorphen Kieselsäure. Der entscheidende Unterschied liegt in den unterschiedlichen Konzentrationen der gelösten Spezies.

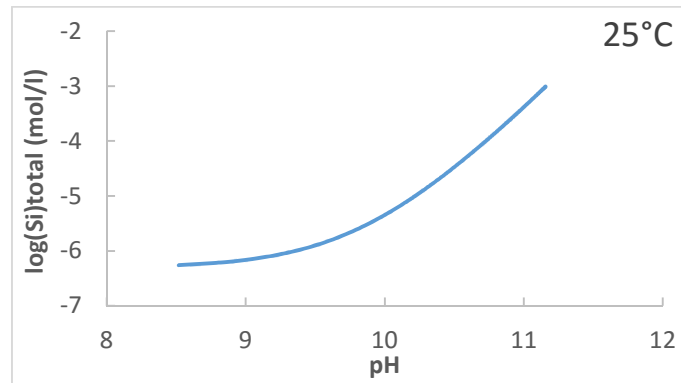


Abbildung 2. Löslichkeit von amorpher Kieselsäure als Funktion des pH Wertes bei einer Temperatur von 25°C (Modellierung mittels dem Programm PHREEQC).

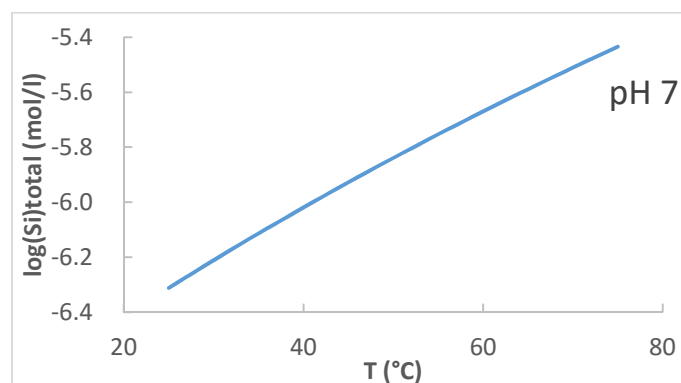


Abbildung 3. Löslichkeit von amorpher Kieselsäure als Funktion der Temperatur bei pH 7 (Modellierung mittels dem Programm PHREEQC).

Magnesiumoxid und Magnesiumhydroxid (Brcit)

Durch die Zugabe von Wasser kommt es zu einer spontanen Reaktion des Magnesiumoxids in dessen Folge es gemäß der Reaktion



zur Bildung von Brcit (Magnesiumhydroxid) kommen kann. Der Brcit ist in alkalischen Lösungen schwer löslich (Schwister, 2004). Die Abbildung 4 zeigt die Wirkung des pH Wertes auf die Löslichkeit

von Brucit. Durch eine Erhöhung des pH Wertes sinkt die Löslichkeit des Brucits deutlich. In Abbildung 5 ist der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Brucits dargestellt. Das Diagramm zeigt, dass eine Zunahme der Temperatur eine höhere Löslichkeit des Brucits bewirkt. Der Sättigungsgrad von Brucit ist gemäß der Beziehung

$$\Omega_{Mg(OH)_2} = \frac{a_{Mg^{2+}} * a_{OH^-}^2}{K_{sp}} \quad (5)$$

definiert (Pokrovsky et al., 2004). Wobei a die Aktivität der gelösten Ionen und K_{sp} die Gleichgewichtskonstante der Reaktion für die Auflösung von Brucit beschreibt:

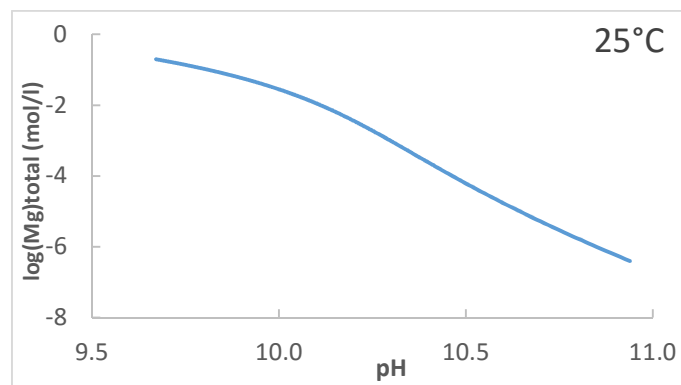
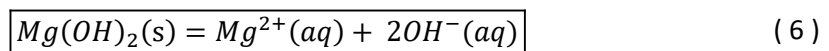


Abbildung 4. Löslichkeit von Brucit als Funktion des pH Wertes bei einer Temperatur von 25°C (Modellierung mittels dem Programm PHREEQC).

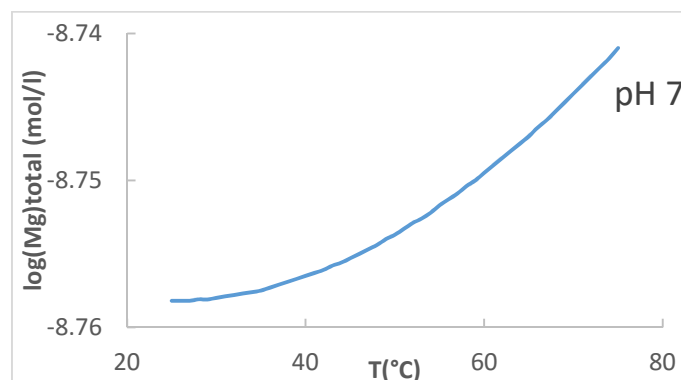
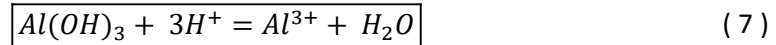


Abbildung 5. Löslichkeit von Brucit als Funktion der Temperatur bei pH 7 (Modellierung mittels dem Programm PHREEQC).

Aluminiumhydroxid

Die Löslichkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$, im Folgendem dargestellt für das Mineral Gibbsit, kann gemäß der Beziehung



beschrieben werden. Die Löslichkeitskonstante von Gibbsit ist demnach gemäß

$$\boxed{K_{\text{Gibbsite}} = \frac{(\text{Al}^{3+})}{(\text{H}^+)^3}} \quad (8)$$

definiert (Dietzel, 1998). Im neutralen pH Bereich ist die Löslichkeit von Gibbsit sehr gering. Die unterschiedlichen Spezies des gelösten Aluminiums umfassen Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Aus der Verteilung der gelösten Aluminiumspezies ergibt sich im sauren bzw. im basischen Bereich jeweils eine deutliche Zunahme der Gibbsit Löslichkeit (Driscoll & Postek, 1996). Die Konzentration des freien Al^{3+} nimmt mit abnehmendem pH Wert im Gleichgewicht mit Gibbsit zu und die anderen Spezieskonzentrationen verteilen sich je nach pH Wert (Abbildung 6) (Sigg & Stumm, 2011). Die Abbildung 7 zeigt die Löslichkeit von Gibbsit als Funktion des pH Wertes. Deutlich erkennbar ist das Löslichkeitsminimum für Gibbsit, wie bereits in Abbildung 6 dargestellt, in einem pH Bereich von 6 bis 7. In Abbildung 8 ist der Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit des Gibbsits dargestellt. Das Diagramm zeigt, dass eine Zunahme der Temperatur eine erhöhte Löslichkeit des Gibbsits bewirkt.

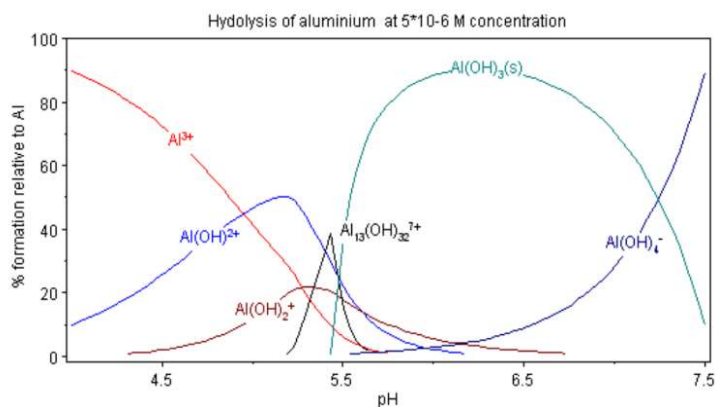


Abbildung 6. Aluminium Speziation für fünf aquatische Spezies von Al^{3+} und Gibbsit in einem pH-Bereich zwischen 4 und 7.5. Die Simulation wurde mit $4 \mu\text{M Al}_{\text{total}}$ bei 15°C durchgeführt. Der Lösung wurden 1mM Ca, Cl, Na und NO_3 Ionen zugegeben (aus: (Schecher & McAvoy, 1992))

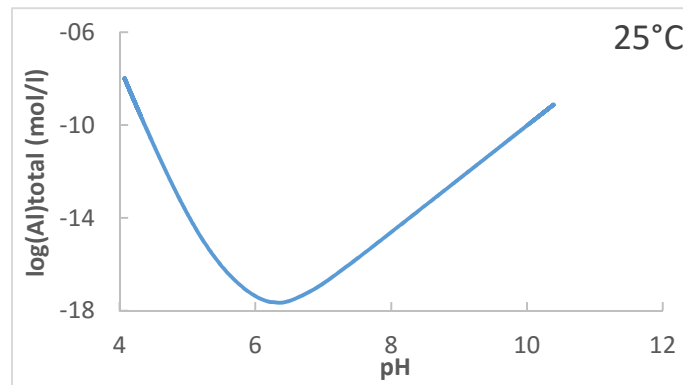


Abbildung 7. Löslichkeit von Gibbsit als Funktion des pH Wertes bei einer Temperatur von 25°C (Modellierung mittels dem Programm PHREEQC).

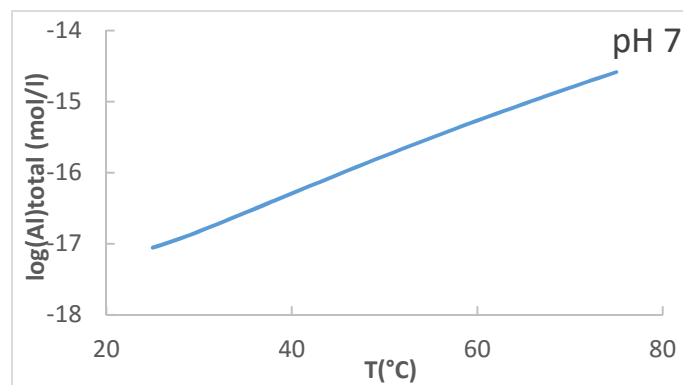


Abbildung 8. Löslichkeit von Gibbsit als Funktion der Temperatur bei pH 7 (Modellierung mittels dem Programm PHREEQC).

Niedermolekulare organische Säuren und Al³⁺ Komplexbildung

Die Anwesenheit von organischen Säuren bzw. deren Anionen kann dazu führen, dass es zu einer deutlichen Zunahme der Löslichkeit von Aluminiumhydroxiden kommt. Organische Säuren sind in der Lage, durch das Vorhandensein von Hydroxyl- und Carboxylgruppen in Verbindung mit Al³⁺ stabile Moleküle auszubilden (Drabek, et.al., 2015). Freie Al³⁺ Spezies können auf diese Weise mit den organischen Liganden komplexieren und zur Bildung von sogenannten Aquakomplexen führen. Ferner können in Analogie zur Kieselsäure gelöste Aluminiumionen polymerisieren und somit zu einer Zunahme der Löslichkeit von Aluminiumhydroxid Verbindungen beitragen (Poleo, 1995). Organische Säuren mit hoher Tendenz zur Bildung von Al³⁺ Komplexen sind z.B. Zitronensäure, Oxalsäure und Weinsäure (Abbildung 9) (Hue, et.at., 1986).

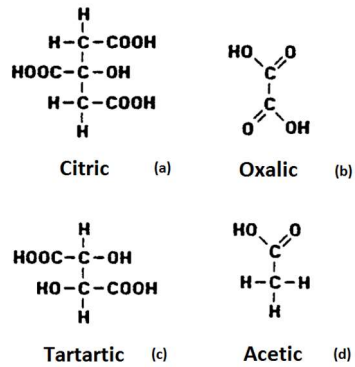


Abbildung 9. Strukturformel von Karbonsäuren. Abgebildet sind Zitronensäure (a), Oxalsäure (b), Weinsäure (c) und Essigsäure (d)

Die Reaktion der Komplexbildung zwischen Al^{3+} und organischen Liganden (L) wird allgemein ausgedrückt als



wobei $\text{Al}_z \text{L}_y$ den gelösten Komplex darstellt. Die Stabilitätskonstante für die Bildung dieses Komplexes ist gegeben durch

$$K = (\text{Al}_z \text{L}_y) / (\text{Al}^{3+})^z (\text{L})^y \quad (10)$$

In der Klammer sind die thermodynamischen Aktivitäten angegeben (Hue, et.al., 1996). Beispiele für einige Komplexe des Al^{3+} mit der Oxalsäure als Komplexbildner nach (Martell & Smith, 1989) sind: $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)]^+$, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Die Struktur des letzteren Al^{3+} Aquakomplexes mit der Oxalsäure als organischen Liganden zeigt Abbildung 10 (Matthias, 2001).

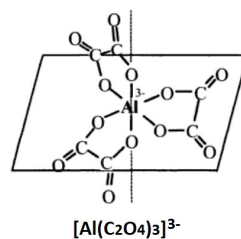


Abbildung 10. Struktur des Aluminiumoxalat – Komplexes $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ (Matthias, 2001)

3 Material und Methoden

3.1 Ausgangsmaterialien

Die bei den Experimenten verwendeten Materialien umfassen: Amorphe (pyrogene) Kieselsäure (SiO_2), Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Die Abkürzungen für die verwendeten Materialien sind in Tabelle A1 im Anhang angegeben. Die amorphe Kieselsäure (Art.Nr. 112945-52-5, Fa. Roth) wurde während der gesamten Experimente mit dem Kürzel (F) angegeben. Es handelt sich hierbei um ein synthetisches, amorphes Siliziumdioxid, welches frei von kristallinen Anteilen ist. Die Substanz liegt in feiner Pulverform vor und hat eine reinweiße Färbung. Mit der Kurzbezeichnung (G) wurde das durch die Entwässerung von Magnesiumhydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) (Art.Nr. 1309-42-8, Fa. Roth) gewonnene Magnesiumoxid benannt. Die Entwässerung erfolgte bei einer Temperatur von 900°C bis Gewichtskonstanz erreicht wurde (ca. 3 Stunden), bei dieser Temperatur würde es auch zur Zersetzung von Magnesiumcarbonat kommen. Es handelt sich um MgO (siehe XRD – Analyse in Abbildung A1 im Anhang), welches in gepulverter Form vorliegt und eine weiße Färbung aufweist. Der Gibbsit (Art.Nr. 1-08044.100, Fa. Roth) mit der Abkürzung (D), diente in den Mischungen als Aluminium -Quelle. Er liegt in feingepulverter Form vor und seine Färbung ist rein weiß. Das Material ist von hohem Reinheitsgrad. Die XRD-Analyse (Abbildung A2 im Anhang) zeigt ausschließlich das charakteristische Spektrum des Gibbsits.

Für die Versuche mit den organischen Säuren sind Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, der Fa. Roth Art.Nr.: 8879.1, Reinheitsgrad 99,5% p.a.), Weinsäure ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ der Fa. Roth Art.Nr.: K302.1, Reinheitsgrad 99% p.a.), Essigsäure ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, der Fa. Roth Art.Nr.: 3738.1, Reinheitsgrad 100 % p.a.) und Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, der Fa. Roth Art.Nr.: 7624.1, Reinheitsgrad 99,5% p.a.) verwendet worden. Die Einwaage beträgt 0.2 mol der jeweiligen organischen Säure pro 1 L Reinstwasser.

3.2 Methodik

3.2.1 Lösungsanalytik

Die Messung des pH Wertes wurde mit dem pH-Messgerät WTW pH/Cond 3320 und einer pH Glaselektrode (pH-Elektrode SenTix 21; pH 0-14/0-80°C/3mol/l KCl) von „Inolab“ sowie mit einer Dreipunktkalibrierung auf Basis der Puffer für pH 4.01, 7.00 und 10.01 bei einem analytischen Fehler von +/- 0.03 durchgeführt. Mit dem ICP-Optical Emission Spectrometer Optima 8300 DV der Firma Perkin Elmer wurden die gelösten Kationen, die Anionen mit Hilfe des Ionenchromatographs ICS 3000 der Firma DIONEX analysiert. Der analytische Fehler der Messung mittels ICP- Optical Emission Spectrometers liegt bei +/- 5%, der der Ionenchromatographie bei +/- 3%

3.2.2 Hydrochemische Modellierung

Das Computerprogramm PHREEQC (**PH** Wert, **RE**dox, **EQ**uilibria; Version **C**) (Version 3.1.79213, 27. Januar 2015; (Parkhurst & Appelo, 1999)) dient zur Ermittlung und Bewertung hydrochemischer Parameter, wie Sättigungsindices, Ionen -Aktivitäten und Aquakomplexbildungen. Als Eingangsgröße werden thermodynamische Datensätze und möglichst vollständige wasserchemische Analysen benötigt. Die Datenbank, die im Zuge der folgenden Experimente bzw. Modellierungen verwendet worden ist, basiert auf der Zusammenstellung der PHREEQC Datenbank mit dem Namen „minteq.v4.dat“, die um organische Komponenten bzw. deren Dissoziations- und Aquakomplexbildungskonstanten ergänzt wurde (Abbildung A9 im Anhang).

Die Sättigungsindices sind wie folgt zu verstehen: Ein negativer Sättigungsindex ($SI = \log(\Omega) = \log(IAP(\text{Ionenaktivitätsprodukt})/K_s(\text{Löslichkeitskonstante})) < 0$) beschreibt eine Untersättigung des jeweiligen Minerals, mit $SI = 0$ wird ein gesättigter Zustand dargestellt, und $SI > 0$ zeigt eine Übersättigung des Minerals an, was bedeutet, dass es zum Präzipitieren des jeweiligen Minerals/Feststoffs kommen kann. Eine tatsächliche Mineralneubildung tritt im letzteren Fall aber nicht zwangsläufig auf.

3.2.3 Feststoffanalysen

Für die chemische und mineralogische Charakterisierung der Feststoffe wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) und das Rasterelektronenmikroskop (REM) herangezogen. Die XRD – Untersuchungen wurden mit einem X-Pert Pro (PANalytical) Röntgenspektrometer und mit Hilfe einer XRD – Analyseapparatur (PW1729) mit eingebauter Heizkammer durchgeführt. Das Instrument X-Pert Pro (PANalytical) ist mit einer Co – Röntgenröhre ausgestattet. Gearbeitet wurde mit einer Leistung von 40kV bei 40mA. Das Gerät PW 1729 wurde mit 40kV und 30mA betrieben. Die Auswertung der Röntgenspektren erfolgte mit dem Programm X-Pert High Score Plus. Für die Herstellung der für die RFA-Analysen notwendigen Schmelztabletten wurde ein Hochfrequenz-Induktionsofen PANalytical Perl´X3 eingesetzt. Die RFA-Messungen wurden mit einem wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (PW 2404) durchgeführt. Die Auswertung der Messergebnisse für die Elementgehalte wurde mit Hilfe des Programmes „Super Q“ der Firma PANalytical vorgenommen (siehe Analysen in Tabelle A2 im Anhang).

4 Versuchsdurchführung

Die Versuche in den nachfolgenden Abschnitten 4.1 und 4.2 wurden in Hinblick auf das Reaktionsverhalten der eingesetzten Festphasen in pastösen Massen sowie in Suspensionen durchgeführt. Es wurden unterschiedliche Vorgehensweisen in Bezug auf die Reihenfolge der Zumischung der Ausgangsmaterialien, des Mischungsverhältnisses und der Rührdauer gewählt, um spezifische Reaktionsabfolgen zu induzieren. Die Reaktionsprodukte sind in einem Trockenschrank bei 40°C getrocknet, danach gepulvert und mineralogisch und chemisch analysiert worden.

In dem Abschnitt 4.3 sind die Versuchsbedingungen für das Brennen der Ausgangsmaterialien und insbesondere der Reaktionsprodukte aus den Versuchen in pastösen Massen und Suspensionen (Abschnitte 4.1 und 4.2) dargestellt. Grundsätzlich wird in diesem experimentellen Ansatz die Phasenentwicklung der Feststoffe als Funktion der Temperatur untersucht, um einen eventuellen Einfluss der Phasenzusammensetzung nach Aufheizen der Reaktionsprodukte über die Vorreaktionen mit den unterschiedlich zusammengesetzten wässrigen Medien abzuleiten.

4.1 Pastöse Massen

In einer ersten Versuchsserie wurden Versuche mit Mischungen von Magnesiumoxid und amorpher Kieselsäure, jedoch ohne die Zugabe von Gibbsit durchgeführt. Die genauen Einwaagen sind in der Tabelle A3 (Versuche I_FG bis V_FG) im Anhang angegeben. Die Ausgangsmaterialien wurden gepulvert und mit 17ml Reinstwasser zeitgleich angerührt, dieser Vorgang erfolgte bei 25°C. Das Feststoff zu Lösungsverhältnis lag in den Suspensionen bei 5g:17g. Neben dem pH Wert wurde auch die Temperatur im Verlauf des Versuches in-situ gemessen. Der gesamte Versuchsablauf erfolgte auf einer Heizplatte mit Magnetrührfunktion (IKA C-MAG H27). Die Reaktionen zwischen den eingesetzten Festphasen und den jeweiligen wässrigen Lösungen fanden in einem luftdicht abgeschlossenen Gefäß statt, um eine Reaktion mit dem CO₂ der Atmosphäre zu verhindern (Abbildung 11).

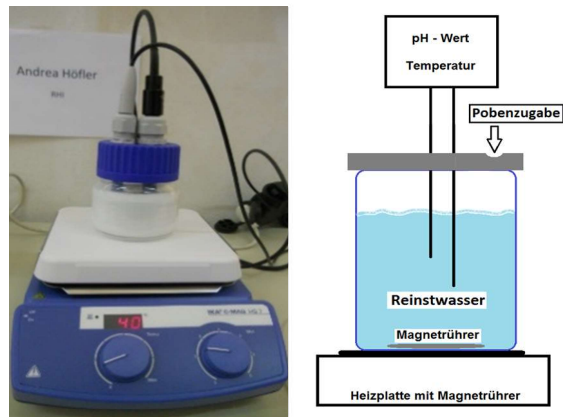


Abbildung 11. Beispiel für die Durchführung der Versuche mit Suspensionen. Luftdicht abgeschlossenes Glasgefäß mit pH Messung auf einer Heizplatte (bei Versuchen ab 80°C wurde auch die Leitfähigkeit gemessen).

4.2 Suspensionen

4.2.1 $MgO + Al_2O_3 + SiO_2$ bei 40°C

Die Versuche mit MgO , Al_2O_3 und SiO_2 in Suspensionen wurden bei einer Temperatur von 40°C und einem Reinstwasservolumen von 100 ml durchgeführt. So ergibt sich ein Feststoff zu Lösungsverhältnis von 6g:100g (Versuchsaufbau analog zu Abbildung 11). Bei diesen Mischungen wurde der Gibbsit vorab bei 900°C entwässert. Die jeweiligen Anteile der eingesetzten Materialien sind der Tabelle A3 im Anhang (Versuche I_FGD bis VI_FGD) zu entnehmen. Die Zugabe der Ausgangsmaterialien erfolgt in unterschiedlichen zeitlichen Abständen. So wurde zuerst das MgO in die Suspension, bei 40°C, gegeben. Anschließend sind nach einer und 3 Stunden das Al_2O_3 bzw. die amorphe Kieselsäure zugefügt worden. Nach einer zusätzlichen Rührdauer von 1,5 Stunden wurde der Festkörper von der Lösung über Membranfiltration (0.45µm Membranfilter) abgetrennt. Nachfolgend wurden diese Versuche mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen durchgeführt, um das jeweilige Auflösungsverhalten untersuchen zu können. So variierten die Al_2O_3 – Gehalte zwischen 0 und 40 Gew.% (Tabelle A4 im Anhang, Versuche 1 bis 30). Das Gesamtgewicht der Mischung war konstant 6g, das Reinstwasservolumen betrug 100ml. Das Feststoff zu Lösungsverhältnis ist daher in Analogie zu obigen Versuchen 6g:100g. Für die anschließende chemische Analyse mittels ICP-OES, wurden Lösungsproben aus den jeweiligen Versuchen entnommen.

4.2.2 $MgO + Al(OH)_3 + SiO_2$ bei 80°C

Entsprechend den Versuchen im vorherigen Abschnitt bei 40°C wurde das Reaktionsverhalten (pH Wert, Leitfähigkeit) der eingesetzten Materialien bei einer Temperatur von 80°C mit und ohne der Anwesenheit von organischen Säuren untersucht. Die detaillierten Bedingungen der unterschiedlichen

Versuche sind in Tabelle A4 (Versuch 31 bis 35) sowie Tabelle A5 (Versuche I_DFG bis 3_DG_Tartrat) im Anhang zusammengestellt. Ab den Versuchen bei 80°C wurde der Gibbsit nicht mehr entwässert.

Die Versuchsserie bei 80°C unterliegt dem gleichen Versuchsansatz und dem identen Feststoff zu Lösungsverhältnis, wie die Versuche bei 40°C in Abschnitt 4.2.1. Zusätzlich sind auch hier Versuchslösungen entnommen worden, um die Konzentrationen an gelösten Inhaltstoffen (Aluminium, Magnesium und Silizium) zu bestimmen. Die detaillierten Bedingungen der unterschiedlichen Versuche sind in Tabelle A4 im Anhang (Versuche 31 bis 35) zusammengestellt.

Es wurden ferner Versuche in Anwesenheit von organischen Säuren durchgeführt, wobei das in Abschnitt 4.2 beschriebene Setup mit Adaptierung in Bezug auf die Abfolge der Feststoffzugabe (Abbildung 13) (siehe Bedingungen in Tabelle A5 im Anhang; Versuche I_DFG bis III_DG mit und ohne organische Säuren) sowie das Feststoff zu Lösung Verhältnis (21g:100g) gewählt worden ist. In dem Phasendiagramm (Dreiecksdarstellung in Abbildung 12) sind die verwendeten Ausgangsmischungen für die Experimente als Punkte dargestellt.

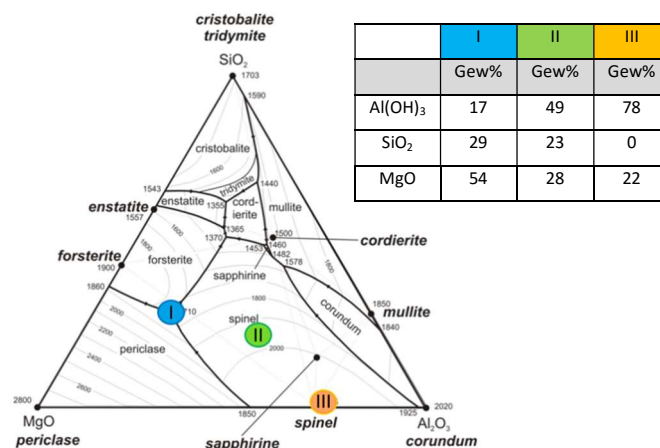


Abbildung 12. Phasendiagramm im System SiO₂ – MgO – Al₂O₃ mit den darstellenden Punkten der Mischung der Ausgangsmaterialien für die Versuche bei 80°C in Suspension.

Als organische Säuren kamen Essigsäure, Zitronensäure, Oxalsäure und Weinsäure in einer Konzentration von 0.2M zur Anwendung (siehe auch Kapitell 3.1). Den Versuchslösungen der entsprechenden organischen Säure wurde bei 80°C Gibbsit zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten, wurden, wie oben beschrieben, amorphe Kieselsäure und zuletzt nach weiteren 30 Minuten MgO zugegeben. In einem separaten experimentellen Ansatz (siehe Mischung III in Abbildung 13) sind der Gibbsit Suspension lediglich MgO zugegeben worden. Ferner wurden Lösungsproben nach jeder Zugabe für die chemische Analyse der gelösten Komponenten entnommen. Die detaillierten Bedingungen der unterschiedlichen Versuche sind in Tabelle A5 im Anhang (Versuche I_DFG bis III_DG mit und ohne organische Säuren) zusammengestellt.

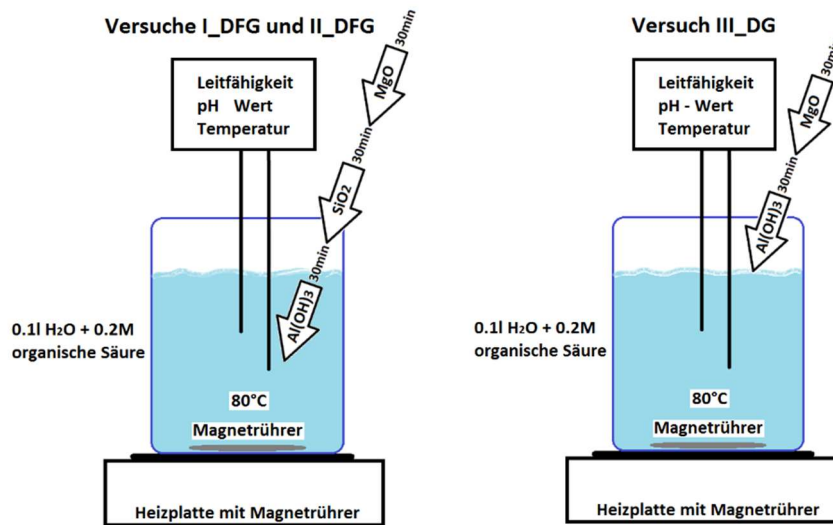


Abbildung 13. Schematische Darstellung für den Aufbau und zeitlichen Ablauf der Versuche im System $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (Versuche I_DFG und II_DFG sowie Versuch III_DG mit und ohne organische Liganden; Tabelle A5).

4.3 Phasenentwicklung im wasserfreien System ($100 - 1000^\circ\text{C}$)

Die aus den Versuchen in pastösen Massen und Suspensionen (siehe vorhergehende Abschnitte) erhaltenen Reaktionsprodukte sowie die Mischungen nicht vorbehandelter Materialien wurden nach dem Trocknen bei 40°C (Gewichtskonstanz) in einem Muffelofen oder mit Hilfe einer speziellen XRD-Heizkammer auf Temperaturen von 100 (ab Versuch 31), 200 , 400 , 600 , 800 und 1000°C erhitzt, wobei Einzelversuche für jede Temperaturstufe durchgeführt wurden. Der Zeitraum des Brennens lag zwischen 0.5 und 6 Stunden (siehe Tabelle A3 bis A5 für die entsprechenden Versuchangaben). Nach dem Brennen kamen die Proben zur Abkühlung in einen Exsikkator, um anschließend für die mineralogische Charakterisierung mittels XRD-Analyse vorbereitet zu werden.

In einem zweiten Versuchsansatz wurden nicht Einzelversuche bei jeder Temperaturstufe durchgeführt, sondern die Proben schrittweise von 100 auf 1000°C in der XRD Heizkammer erhitzt. Die Haltezeit betrug bei jeder Temperaturstufe eine Stunde. Die entsprechenden Temperaturstufen der Proben sind aus Tabelle A4 (Versuche 31 bis 35) und A5 im Anhang (I_DFG bis III_DG mit und ohne Säuren) zu entnehmen.

5 Ergebnisse und Interpretation

Die individuellen Ergebnisse der insgesamt 25 Experimente zur Messung des Reaktionsverhaltens der Ausgangsmaterialien sind im Anhang in den Abbildungen A3 bis A27 zusammengestellt. Im Folgenden

werden die Ergebnisse von ausgewählten charakteristischen Experimenten beispielhaft in Hinblick auf die Löslichkeit von Aluminium (Al), Magnesium (Mg) und Silizium (Si) in Lösung, sowie die hydrochemische Modellierung und die Phasenentwicklung im wasserfreien System, diskutiert.

5.1 Pastösen Massen

Die Abbildung 14 zeigt die Entwicklung des pH Wertes über die Reaktionszeit für einen typischen Versuch mit pastöser Masse bei 25°C über einen Zeitraum von 6 Tagen, bei dem die beiden Ausgangsmaterialien, Magnesiumoxid und amorphe Kieselsäure, am Beginn des Versuches gemahlen und zugegeben wurden (siehe Anhang Tabelle A3 für alle FG Versuche; $\text{MgO} + \text{SiO}_2$). Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass es am Beginn des Versuches zu einem deutlichen Anstieg des pH Wertes, begründet durch die Löslichkeit des MgO 's, gekommen ist. Die anschließende Abnahme des pH Wertes zeigt eine fortschreitende langsamer verlaufende komplexe Reaktion der amorphen Kieselsäure an bzw. deren Löslichkeitsverhalten und Interaktion mit Mg^{2+} Ionen. Die nachfolgende erneute aber langsamere Zunahme des pH Wertes durch das weitere lösen des MgO 's führt letztendlich zu einem nahezu konstanten pH Werte bei etwa 9.6.

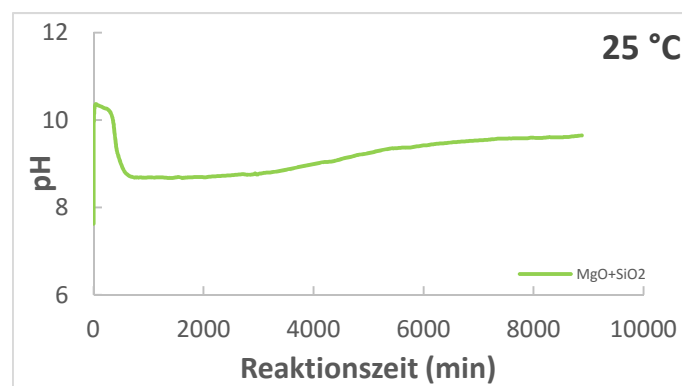


Abbildung 14. pH Werte als Funktion der Reaktionszeit von Magnesiumoxid und amorpher Kieselsäure bei 25°C in pastöser Masse (FG Versuche bzw. $\text{MgO} + \text{SiO}_2$, Tabelle A3).

Fazit

Die wichtigste Erkenntnis dieser ersten Versuchsserie war, dass für eine erfolgreiche Aktivierung der Komponenten aus den Ausgangsmaterialien für eventuelle Neu-Umbildungen der Festphasen deutlich zu geringe Lösungsraten erzielt wurden und zu lange Reaktionszeiten notwendig waren. In Folge wurden die Temperatur und das Festkörper zu Lösungsverhältnis in den nachfolgenden Versuchsserien erhöht.

5.2 Suspensionen

5.2.1 $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ bei 40°C

Die Abbildung 15 zeigt die Entwicklung des pH Wertes über die Reaktionszeit für drei Versuche mit einer wässrigen Suspension an $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ bei 40°C über einen Zeitraum von 720 Minuten. Bei allen drei Versuchen ist zuerst MgO zugegeben worden. Die schwarze Linie zeigt den Verlauf der Reaktion von MgO in Reinstwasser, bei welchem durch die partielle Auflösung von MgO erhöhte pH Werte gemessen wurden. Bei dem Experiment $\text{MgO} + \text{Al}(\text{OH})_3$ (roter Linienverlauf) erfolgte nach der Zugabe des MgO 's und einer Reaktionszeit von 320 Minuten die Zugabe von Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Bei dem Experiment $\text{MgO} + \text{SiO}_2$ (grüner Linienverlauf) wurde an Stelle des Gibbsits die amorphe Kieselsäure (SiO_2) zugegeben. Aus dem Diagramm ist zu erkennen, dass durch die Zugabe von SiO_2 in die alkalische Lösung - generiert aus der partiellen MgO Auflösung - der pH Wert sinkt. Ein Anzeichen für die komplexen Reaktionen der gelösten Komponenten aus der Auflösung von SiO_2 und MgO (siehe auch analogen pH Verlauf in Abbildung 15 jedoch mit deutlich langsameren Reaktionsverlauf). Durch die Zugabe von Gibbsit anstelle der amorphen Kieselsäure kommt es nur zu einer sehr geringen Zunahme des pH Wertes. Die Konzentrationen an Al^{3+} lagen unter der Nachweisgrenze (Tabelle A4), so dass der Gibbsit bei diesem Versuch nur zu einem sehr geringen Umfang in Lösung gegangen ist. Somit hat die Gibbsit Zugabe kaum Auswirkung auf die Entwicklung des pH Wertes.

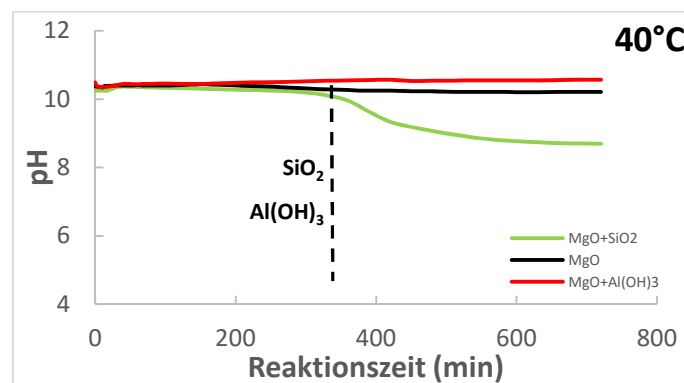


Abbildung 15. pH Werte als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsite in Suspension. Es handelt sich um drei unterschiedliche Versuche bei 40°C . Die schwarze Linie zeigt die Entwicklung des pH Wertes nach der Zugabe von Magnesiumoxid im Reinstwasser (MgO , Versuch G; Tabelle A3). Rote Linie: Zugabe von Magnesiumoxid und Gibbsit ($\text{MgO} + \text{Al}(\text{OH})_3$, Versuch GD; Tabelle A3). Grüne Linie Zugabe von Magnesiumoxid und amorpher Kieselsäure ($\text{MgO} + \text{SiO}_2$, Versuch GF; Tabelle A3). Die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt der Gibbsit bzw. Kieselsäurezugabe.

Fazit

Die Erhöhung der Anmischtemperatur (von 25 auf 40°C) führt zu deutlich höheren Lösungsraten (Vergleich Abbildungen 14 und 15) und damit zu einer potentiellen Aktivierung von Komponenten aus den Ausgangsmaterialien. Ferner kann die Reihenfolge der Zugabe der Einzelkomponenten für das Verhalten bei der Auflösung und Umbildung von großer Bedeutung sein. Eine zusätzliche Erhöhung der

Temperatur auf 80°C sowie spezifische Zugabeabfolgen sollen in den folgenden Versuchen einen erweiterten Reaktionsumsatz bewirken.

5.2.2 MgO + Al(OH)₃ + SiO₂ bei 80°C

5.2.2.1 Reinsystem

Die Abbildung 16 stellt typische Versuchsergebnisse für die Entwicklung des pH Wertes bei 80°C dar. Der Unterschied zwischen den dargestellten vier Versuchen lag im Mischungsverhältnis der Ausgangsmaterialien (siehe Tabelle A4; Versuche 32 bis 35). So hat der Versuchsansatz MgO + 10% Al(OH)₃ + SiO₂ (Versuch 32, grüne Linie) den niedrigsten Aluminium Gehalt (Al(OH)₃ = 10 Gew.%) und der Versuchsansatz MgO + 40% Al(OH)₃ + SiO₂ (Versuch 35, rote Linie) den höchsten Aluminium Wert (von 40 Gew.%). Die Komponenten wurden in zeitlicher Abfolge als MgO, Gibbsit und amorphe Kieselsäure der Versuchslösung zugegeben. Initial steigt aufgrund der Auflösung von MgO der pH Wert auf 9 an. Die nachfolgende Zugabe von Al(OH)₃ in die MgO Suspension bewirkt eine markante pH Abnahme. Der erneute pH Anstieg ist durch den Überschuss an suspendiertem MgO in der Lösung zu erklären (Pufferungseffekt). Die nachfolgende SiO₂ Zugabe führte ebenfalls zu einer markanten pH Wert Abnahme, so dass sich ein pH Wert zwischen 7 und 8 in der finalen Lösung einstellt. Dieses pH Wert Verhalten wird auf die Interaktion der gelösten Al³⁺ und Mg²⁺ Komponenten mit der zugegebenen Kieselsäure zurückgeführt. Sehr deutlich ist auch die Auswirkung der Temperaturerhöhung auf das Reaktionsverhalten zu beobachten (vergleiche Abbildungen 15 und 16). Die Zunahme der Temperatur von 40 auf 80°C hat einen positiven Einfluss auf die Aktivierung des Al³⁺ in der Lösung (pH Wertabnahme bei der Zugabe von Al(OH)₃). Die gemessenen Konzentrationen von Al³⁺, Mg²⁺ und Si(OH)₄ in der Lösung zeigen bei 80°C eine deutlich größere Auflösung der Ausgangsmaterialien (Tabelle A6) an. Ist die Konzentration von Al³⁺ in der Reaktionslösung bei 40°C unterhalb der Nachweisgrenze, so liegt diese bei 80°C bei 0.5 mg/l. Für Mg²⁺ wird bei 40°C eine Konzentration von max. 2.4 mg/l gemessen und bei 80°C ein Maximalwert von 15 mg/l. Ebenso steigt auch die Löslichkeit des Si(OH)₄ von max. 7 mg/l (40°C) auf max. 140 mg/l (80°C) an. Alle Ergebnisse der Konzentrationen in Lösung sind in Tabelle A4 im Anhang zu finden.

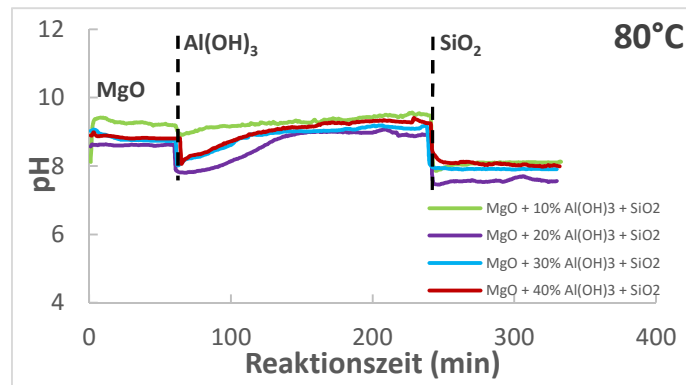


Abbildung 16. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsite in Suspension. Es handelt sich um vier unterschiedliche Versuche bei 80°C. Zu Beginn der Versuche wurde Magnesiumoxid zugegeben. Die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt der Gibbsite bzw. Kieselsäurezugabe. Der Unterschied der Versuchsansätze liegt in der Relativkonzentration des eingewogenen Al(OH)₃ gegenüber MgO und SiO₂. Die grüne Linie zeigt die Entwicklung des pH Wertes einer Mischung mit 10 Gew.% Al(OH)₃ (Versuche 32; Tabelle A4), die violette mit 20 Gew.% Al(OH)₃ (Versuche 33; Tabelle A4), die blaue mit 30 Gew.% Al(OH)₃ (Versuche 34; Tabelle A4) und die rote Linie mit 40 Gew.% Al(OH)₃ (Versuche 35; Tabelle A4)

In Abbildung 17 sind drei Versuchsreihen dargestellt, in welchen zuerst der Gibbsite zugegeben wurde, anschließend amorphe Kieselsäure und MgO (siehe auch Setup in Abbildung 13). Hierbei handelt es sich um Experimente mit drei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der Ausgangsmaterialien (siehe Tabelle A5 im Anhang; Versuche I_DFG bis III_DG). Die initiale Zugabe von Gibbsite in die Suspension lässt einen pH Wert Verlauf im neutralen bis schwach basischen Bereich, zwischen 7.1 bis 7.5 erkennen. Die Versuche I_DFG und II_DFG (blauer und grüner Linienverlauf; Tabelle A5) zeigen nach dem Zusatz der amorphen Kieselsäure ein Absinken des pH Wertes in den sauren Bereich bis zu einem Wert von 4.8. Durch die Auflösung des Magnesiumoxids kommt es zu einer Zunahme des pH Wertes auf 9.5. Der Versuch III_DG (Tabelle A5; oranger Linienverlauf) zeigt einen geringfügig höheren pH Wert, da diesem Versuch keine amorphe Kieselsäure zugegeben wurde; der pH Wert liegt bei 10. Dieses experimentelle Ergebnis zeigt, dass der pH Wert nach der Zugabe des MgO's, im Gegensatz zu den Versuchen bei denen die amorphe Kieselsäure zugegeben wurde, sich in einem weitaus höheren pH Bereich eingestellt hat (pH 10).

Die Versuche I und II (Tabelle A5; Versuche I_DFG und II_DFG), die einen deutlichen Unterschied im Verhältnis der Ausgangsmaterialien aufweisen (Al(OH)₃ Gehalt von 17 bis 49 Gew.%), vermitteln, dass dieses Verhältnis keinen großen Einfluss sowohl auf die Entwicklung des pH Wertes als auch auf die gelösten Komponenten hat (Aluminium, Kieselsäure und Magnesium Konzentrationen in Tabelle A5 im Anhang). Die Leitfähigkeit in Abbildung 18 zeigt den Zeitpunkt an, an dem OH⁻ durch die Auflösung von MgO in das System eingetragen wird. Es kommt nach der Zugabe von Al(OH)₃ zu einer Aluminium Konzentration von lediglich 0.1 mg/l in Lösung bei einem pH Wert von 7.5. Die Aluminium Konzentration in Lösung liegt nach der Zugabe von amorphe Kieselsäure und Magnesiumoxid unter

der Nachweisgrenze. Das MgO bzw. dessen Überschuss als Feststoff in Bezug zu seiner Auflösung kontrolliert den pH Wert (Abbildung 17).

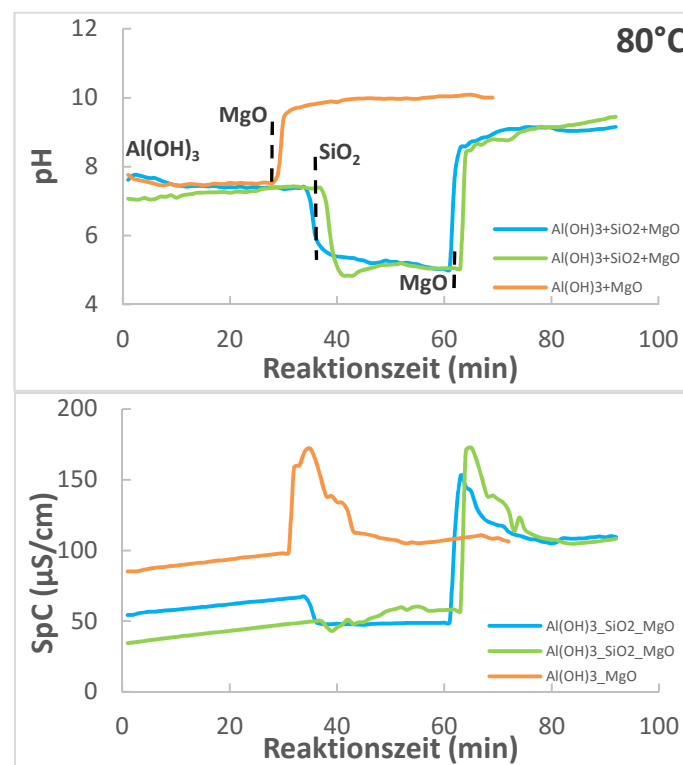


Abbildung 17/18. pH Werte bzw. Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsite in Suspension. Es handelt sich um drei unterschiedliche Versuche bei 80°C. Die orange Linie zeigt die Entwicklung des pH Wertes nach der Zugabe von Gibbstit und Magnesiumoxid im Reinstwasser (Versuch III_DG; Tabelle A5), blaue Linie: Zugabe von Gibbstit, amorphe Kieselsäure und Magnesiumoxid (I_DFG; Tabelle A5). Grüne Linie: Zugabe von Gibbstit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid (II_DFG; Tabelle A5). Zu Beginn der Versuche wurde Gibbstit zugegeben. Die gestrichelten Linien markieren den Zeitpunkt der Kieselsäurezugabe bzw. Magnesiumoxidzugabe.

Fazit

Die Erhöhung der Temperatur auf 80°C bewirkte einen deutlich positiven Effekt auf die Aktivierung der Komponenten aus den Ausgangsmaterialien. Der Einsatz von organischen Säuren in den nachfolgenden Versuchen soll eine zusätzliche Aktivierung bewirken, insbesondere in Hinblick auf die initiale Reaktion des Gibbstits mit den sauren Lösungen und der Anwesenheit von organischen Liganden zur Aquakomplex-Bildung mit den gelösten Al^{3+} Ionen (und auch Mg^{2+} Ionen).

5.2.2.2 Auswirkung organischer Säuren

In der Abbildung 19 wurde ein typisches Beispiel für eine Versuchsreihe ausgewählt, die Versuche mit Oxalsäure, um die Auswirkungen von organischen Säuren auf das Reaktionsverhalten der Ausgangsmaterialien zu zeigen. In diesem Diagramm sind die gemessenen pH Werte als Funktion der Reaktionszeit mit Angabe des Zugabezeitpunkts der jeweiligen Materialien dargestellt. Es sind drei

unterschiedliche Abfolgen der Zugabe (siehe dazu Tabelle A5 im Anhang; Versuche I_DFG_Oxalate bis III_DG_Oxalate) dargestellt; in Blau – I_DFG_Oxalate, in Grün – II_DFG_Oxalate und in Orange – III_DG_Oxalate. In den Abbildungen A13 bis A27 sind die Ergebnisse des Reaktionsverhaltens aller Versuche, I und II_DFG sowie III_DG mit und ohne organische Säuren dargestellt.

Die Entwicklung des pH Wertes bei der Reaktion der Ausgangsmaterialien in Anwesenheit von Oxalsäure (0,2 M) zeigt einen initialen pH Wert von 1.2. Es kommt zu keiner signifikanten Veränderung des pH Wertes durch die Zugabe des Gibbsits und der amorphen Kieselsäure. Nach der Zugabe von Gibbsit wird eine Al^{3+} Konzentration von 1805 mg/l in Lösung gemessen. Nachdem die amorphe Kieselsäure und anschließend das Magnesiumoxid in die Lösung eingebracht wurden, kommt es zur Abscheidung von wahrscheinlich amorphem $\text{Al}(\text{OH})_3$. Die Al^{3+} Konzentration in Lösung beträgt nach der Zugabe von amorpher Kieselsäure 673 mg/l und nachdem das Magnesiumoxid zugegeben wurde lediglich 88 mg/l Al^{3+} . Die Konzentrationen des Silizium (in der Lösung vorliegend als Kieselsäure: $\text{Si}(\text{OH})_4$ und dissoziierte Spezies) liegen nach der Zugabe der amorphen Kieselsäure bei 2350 mg/l und nach der Zugabe des Magnesiumoxids bei 776 mg/l Silizium in Lösung. Zum Vergleich: Die Konzentration an gelöstem Silizium bei Versuchen ohne organische Säure liegt in den finalen Lösungen bei max. 15 mg/l. Nach der Zugabe des Magnesiumoxids in die Suspension steigt der pH Wert auf 8.9 an. Grund hierfür ist die partielle Auflösung des Magnesiumoxids. Interessanterweise werden sehr hohe Magnesium Gehalte in Lösung von 4593 mg/l bis 7396 mg/l in der finalen Lösung gemessen (siehe Aquakomplexbildung von Mg^{2+} und organischer Säurerest; hier Oxalat in Abschnitt Modellierung). Ferner nimmt die Aluminium Konzentration in Folge der MgO Zugabe deutlich ab. In der finalen Suspension liegt die Al^{3+} Konzentration bei 89 mg/l, welches an die Zunahme des pH Wertes und damit an die veränderte Löslichkeit von amorphem $\text{Al}(\text{OH})_3$ (und Gibbsit, siehe Abbildung 19) gebunden ist. Die Abbildung 19 zeigt deutlich, dass der Unterschied im Verhältnis der Ausgangsmaterialien keinen großen Einfluss auf den Verlauf des pH Wertes bzw. auf das Reaktionsverhalten zeigt.

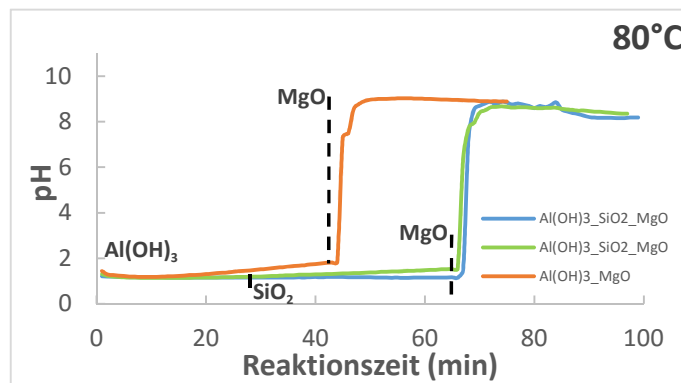


Abbildung 19. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsite in Suspension mit dem Zusatz der Oxalsäure. Es handelt sich um drei unterschiedliche Versuche bei 80°C. Die orange Linie zeigt die Entwicklung des pH Wertes nach der Zugabe von Gibbsit und Magnesiumoxid im Reinstwasser (Versuch III_DG_Oxalate; Tabelle A5), blaue Linie: Zugabe von Gibbsit, amorphe Kieselsäure und Magnesiumoxid (I_DFG_Oxalate; Tabelle A5). Grüne Linie: Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid (II_DFG_Oxalate; Tabelle A5). Zu Beginn der Versuche wurde Gibbsit zugegeben. Die gestrichelten Linien markieren den Zeitpunkt der Kieselsäurezugabe bzw. Magnesiumoxidzugabe.

Fazit

Die Ergebnisse aus den Versuchen mit organischen Säuren zeigen eindrücklich, dass neben der Erhöhung der Temperatur auf 80°C und der spezifischen Abfolge der Zugabe der Materialien im Stoffsystem $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ insbesondere auch der Einsatz organischer Säuren eine positive Wirkung auf die Aktivierung des Aluminiums hat. Die Ursache für die hohe Löslichkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$, in sauren Lösungen und in Anwesenheit von z.B. Oxalat, sind durch das pH abhängige Auflösungsverhalten beider Materialien und durch die Komplexierung von Mg^{2+} und Al^{3+} Ionen mit den organischen Liganden erklärbar. Im folgenden Abschnitt sollen diese Effekte über hydrochemische Modellierungsansätze verifiziert und quantifiziert werden.

5.3 Hydrochemische Modellierung

5.3.1 Temperatureffekt

Mit Hilfe hydrochemischer Modellierungen werden die, in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen, experimentellen Ergebnisse, simuliert. Die ersten Beispiele der hydrochemischen Modellierung mittels PHREEQC beziehen sich auf den Temperatureffekt. Zwei Temperaturstufen (40°C und 80°C) sowie unterschiedliche Suspensionsansätze wurden für die Modellierung festgelegt. Ein Experiment mit Gibbsit und Magnesiumoxid und ein zweites, bei dem noch zusätzlich amorphe

Kieselsäure zugegeben wurde. In Tabelle A7 im Anhang sind die Ergebnisse der hydrochemischen Modellierungen basierend auf den Temperatureffekt dargestellt.

5.3.1.1 $Al(OH)_3 + MgO$

Die Versuchslösung im Experiment $Al(OH)_3 + MgO$ in wässriger Suspension ist für die hydrochemische Modellierung in Bezug auf Gibbsit und Magnesiumhydroxid als gesättigt angenommen worden (siehe Sättigungsindex: $SI = 0$, Kapitel 3.2.2) (Ergebnisse in Tabelle A7; Modellierung $Al(OH)_3 + MgO$, im Anhang für die Experimente III_DG). Der pH Wert zeigt nur eine geringfügige Änderung als Funktion der untersuchten Temperatur (40°C pH 10.9 und bei 80°C pH 10.7). Der gemessene pH Wert für die Versuche bei 40°C liegt bei ca. 10.5 und für die Versuche bei 80°C bei ca. 10. Anzumerken ist jedoch, dass bei höheren Temperaturen sich der Neutralpunkt des Wassers in Bezug auf $[OH^-] = [H^+]$ zu kleineren pH Werten hin verschiebt. Deutliche Unterschiede zeigen sich in den SI-Werten für die angegebenen Minerale. Hervorzuheben ist der Sättigungsindex für den Spinell ($MgAl_2O_4$), der bei 40°C einen wesentlich geringere SI Wert ($SI = 0.18$) aufweist als bei einer Temperatur von 80°C ($SI = 3.91$). Dies spricht für eine deutlich höhere berechnete Übersättigung der Reaktionslösung an Spinell im Gleichgewicht mit Gibbsit und Magnesiumoxid bei höheren Temperaturen. Diese berechneten hohen Übersättigungen an Spinell sind jedoch nicht zwangsläufig mit einer Bildung dieses Minerals verbunden. Sie geben lediglich die thermodynamischen Größen wieder. Die tatsächliche Bildung eines Minerals ist oft von Nukleationsprozessen, eventuellen diesbezüglichen Energiebarrieren und der Kinetik der Abscheidung geprägt.

5.3.1.2 $Al(OH)_3 + SiO_2 + MgO$

Bei der hydrochemische Modellierung im $Al(OH)_3 - SiO_2 - MgO - H_2O$ System werden die Versuchsbedingungen für die Experimente I_DFG und II_DFG (Ergebnisse in Tabelle A7; Modellierung $Al(OH)_3 + SiO_2 + MgO$) simuliert. Gibbsit, amorphe Kieselsäure und Magnesiumhydroxid sind im Gleichgewicht mit der Lösung angenommen worden. Der ermittelte pH Wert zeigt im Vergleich zu dem pH Wert aus der Modellierung ohne amorphe Kieselsäure (siehe vorherigen Abschnitt) keine signifikante Veränderung (pH = 10.5; Tabelle A7). Der gemessene pH Wert für die Versuche bei 80°C liegt bei ca. 9.5. Der Spinell weist, wie in der vorhergehenden Modellierung ohne amorphe Kieselsäure bei 80°C eine höhere Übersättigung ($SI = 3.92$) auf als bei 40°C ($SI = 0.18$). Die Minerale Forsterit (Mg_2SiO_4) und Enstatit ($Mg_2Si_2O_6$) zeigen ebenfalls bei 80°C einen weitaus höheren Sättigungsindex als bei 40°C. Der Sättigungsindex liegt bei einer Temperatur von 40°C für den Forsterit bei 8.38 und für den Enstatit bei 5.54 und steigt bei 80°C auf 12.50 für den Forsterit bzw. auf 7.42 für den Enstatit an (Ergebnisse in Tabelle A7; Modellierung $Al(OH)_3 + SiO_2 + MgO$, im Anhang).

Fazit

Eine Zunahme der Temperatur führt zu einer deutlichen Erhöhung der ermittelten Sättigungsindices in Bezug auf die Minerale Spinell, Forsterit und Enstatit in den Reaktionslösungen (berechnet im Gleichgewicht zu den Ausgangsmaterialien). Die berechneten hohen Übersättigungen sind jedoch grundsätzlich nicht zwangsläufig mit einer Bildung der jeweiligen Minerale verbunden. Die gemessenen Konzentrationen an gelösten Al^{3+} , Mg^{2+} und $\text{Si}(\text{OH})_4$ liegen unter der Nachweisgrenze ($< 0.1\text{ppm}$), die Werte der modellierten Konzentrationen ergebenen für das gelöste Al^{3+} einen Wert von 0.14 mg/l , für das Mg^{2+} 0.55 mg/l und für die Kieselsäure 3.15 mg/l .

5.3.2 Einfluss organischer Säuren

Um das Reaktionsverhalten der Ausgangsmaterialien mit der wässrigen Phase weiter zu stimulieren, insbesondere in Bezug auf die Aluminium-Komponente, wurden den Versuchsansätzen organische Säuren beigegeben (Essigsäure, Zitronensäure, Oxalsäure und Weinsäure; siehe auch experimentelles Setup). Die Ergebnisse der hydrochemischen Modellierungen sind in Tabelle A5 ($T = 80^\circ\text{C}$) angegeben.

5.3.2.1 Sättigungsindices

Wie bereits die Erhöhung der Temperatur (von 40° auf 80°C) hat auch der Einsatz von organischen Liganden sowie die H^+ Abspaltung aus den entsprechenden Säuren eine positive Wirkung auf die Aktivierung des Al^{3+} aus dem Gibbsite (Auflösung von $\text{Al}(\text{OH})_3$). Die Versuche mit der Weinsäure (0.2M) zeigen beispielhaft, dass es im Vergleich zu den Versuchen ohne organische Säure zur geringfügigen Änderung des finalen pH Wertes (pH 10.4 ohne Säure auf 9.9 mit Weinsäure) kommt. Der Sättigungsindex einzelner Minerale weist ebenso Unterschiede auf. Der Spinell zeigt eine höhere Übersättigung an mit 0.2 M Weinsäure ($\text{SI} = 4.01$, Versuch $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$; Tabelle A5) im Vergleich zur Modellierung ohne organische Säure ($\text{SI} 3.89$). Der Sättigungsindex von z.B. Forsterit erhöht sich ebenfalls auf 12.55 mit Weinsäure (ohne Weinsäure: $\text{SI} = 12.49$) (Tabelle A5; 80°C). Analoge Beziehungen werden auch für die anderen eingesetzten organischen Säuren erhalten (Tabelle A5).

5.3.2.2 Totalkonzentration von Aluminium, Magnesium und Silizium

Die Totalkonzentration des Aluminium, Magnesium und Silizium in der Lösung wurden über selbigen hydrochemischen Ansatz (siehe oben) ermittelt. Modelliert wurden 4 unterschiedliche Zusammensetzungen der Ausgangsmaterialien gemäß der zeitlichen Abfolge der Zugabe der Substanzen in die Reaktionslösung: Beginnend mit $\text{Al}(\text{OH})_3$, anschließend mit $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3 +$

MgO und $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$ jeweils im Vergleich mit und ohne organische Säuren (Ergebnisse in Tabelle A5 (80°C) im Anhang).

Die folgende Modellierung stellt das Auflösungsverhalten des Gibbsits mit und ohne organische Säure dar (Tabelle A5; $\text{Al}(\text{OH})_3$), beispielhaft für die Mischungen I und II_DFG sowie III_DG mit und ohne Säuren (beginnend mit der Zugabe des Gibbsits in Lösung). Bei den Versuchen mit organischen Säuren liegt der pH Wert in einem Bereich zwischen 1.9 bis 4.3. Demgegenüber wird ohne organische Säuren ein pH Wert von 6 ermittelt. Die Totalkonzentrationen an Aluminium zeigen einen deutlich niedrigeren totalen Gehalt an Aluminium in Lösung ohne organischer Säure ($5.7 \cdot 10^{-7}$ M/l) im Vergleich zu dem Ansatz mit organischen Säuren (0.031 M/l bis 1.77 M/l; Abbildung 20A). Die Konzentration des freien Al^{3+} relativ zur Aluminium Totalkonzentration in der Reaktionslösung ist in Abbildung 20B angegeben. In Anwesenheit der jeweiligen organischen Säure ist das $\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(\text{total})}$ Verhältnis erhöht (im Wesentlichen pH Effekt) und ferner die Aluminium Totalkonzentration deutlich höher (Abbildung 20A) (Effekt der Aquakomplexbildung von Al^{3+} mit organischen Liganden) als ohne organische Säure.

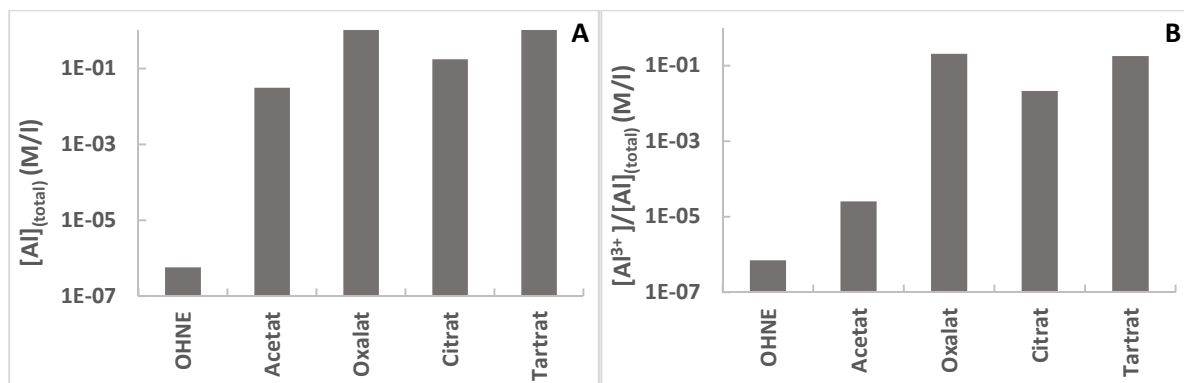


Abbildung 20. Modellierter Konzentration der Aluminium Totalkonzentration bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gibbsit und wässriger Lösung ohne und mit organischer Säure (0,2M) (A) und des freien Al^{3+} zur Aluminium Totalkonzentration (B) für die Versuche I und II_DFG sowie II_DG mit und ohne organische Säuren (Tabelle A5).

Die Zugabe von MgO zu dem Gibbsit (Tabelle A5; $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MgO}$) bewirkt einen deutlichen Anstieg des pH Wertes in den basischen Bereich, zwischen 9.9 und 10.4 (mit organischen Säuren) und 10.7 (ohne organische Säuren). Die Ergebnisse der Modellierung vermitteln zudem das Präzipitieren des vormalig gelösten Aluminiums durch die pH Wert Zunahme. Ergibt die Modellierung ohne organische Säure für die Aluminium Totalkonzentration einen Wert von 0.0034 M/l so beträgt diese bei der Modellierung mit organischen Säuren Werte zwischen $7.9 \cdot 10^{-3}$ M/l und 0.02 M/l. Magnesium hingegen geht in Anwesenheit von organischen Liganden aus dem MgO verstärkt in Lösung: ohne organische Liganden wird eine Magnesium Totalkonzentration von lediglich 0.049 M/l berechnet, mit organischen Liganden steigt die Konzentration auf einen Maximalwert von 0.38 M/l bis 2.76 M/l an (Tabelle A5) (Effekt der Aquakomplexbildung von Mg^{2+} mit organischen Liganden). In Abbildung 21B ist die Konzentration des

freien Al^{3+} relativ zur Aluminium Totalkonzentration in der Reaktionslösung beispielhaft für die Versuche III_DG mit und ohne organische Säuren angegeben. In Anwesenheit der jeweiligen organischen Säure ist das $\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(\text{total})}$ Verhältnis erhöht (im Wesentlichen pH Effekt) und ferner die Aluminium Totalkonzentration deutlich höher (Abbildung 21A) (Effekt der Auqakomplexbildung von Al^{3+} mit organischen Säuren) als ohne organische Säure.

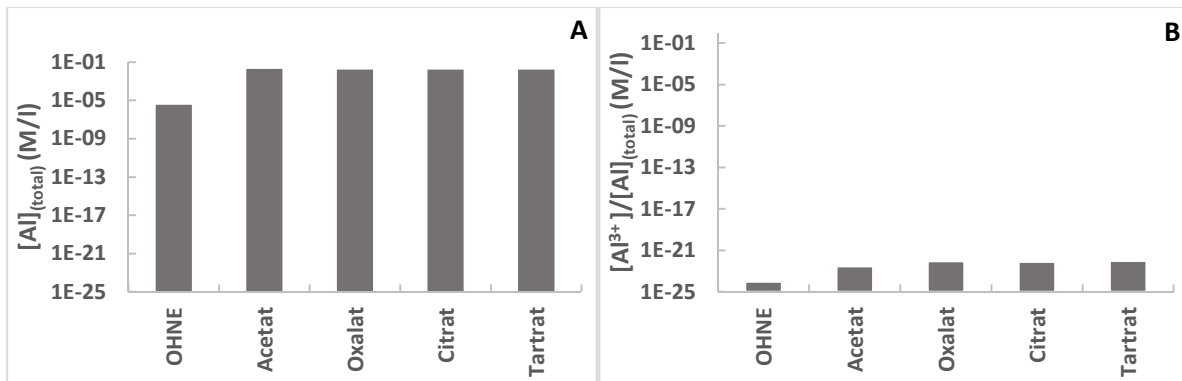


Abbildung 21. Modellerte Konzentration der Aluminium Totalkonzentration bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gibbsite, Magnesiumoxid und wässriger Lösung ohne und mit organischer Säure (0,2M) (A) und des freien Al^{3+} zur Aluminium Totalkonzentration (B) beispielhaft für die Versuche III_DG mit und ohne organische Säuren (Tabelle A5).

Wird anstelle von MgO die amorphe Kieselsäure im Gleichgewicht mit den experimentellen Lösungen und Gibbsite modelliert (Tabelle A5; $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2$), steigt der pH Wert mit den organischen Liganden nicht in den basischen Bereich - wie bei der Modellierung mit MgO - sondern der pH Wert bleibt im sauren Bereich (pH 1.9 bis 4.3; Tabelle A5). Bei der Modellierung ohne organische Säure liegt der pH Wert nach der Zugabe von SiO_2 zum $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei 5.7. Das Al^{3+} bleibt in Lösung und amorphe Kieselsäure wird nur zu einem geringen Anteil gelöst. Die Kieselsäure Totalkonzentrationen ändert sich nur gering durch die Zugabe organischer Säuren (mit organischer Säure auf max. $4.5 \cdot 10^{-3}$ M/l ohne organische Säure $4.7 \cdot 10^{-3}$ M/l). Des Weiteren befinden sich die Aluminium Totalkonzentrationen bei $2.9 \cdot 10^{-7}$ M/l ohne organische Säure und bei maximal 1.77 M/l mit organischer Säure (Tabelle A5). Die Konzentration des freien Al^{3+} relativ zur Aluminium Totalkonzentration in der Reaktionslösung ist in Abbildung 22B aufgetragen, beispielhaft für die Versuche I und II_DFG mit und ohne organische Säuren nach der Zugabe von Gibbsite und amorpher Kieselsäure. In Anwesenheit der jeweiligen organischen Säure ist das $\text{Al}^{3+}/\text{Al}_{(\text{total})}$ Verhältnis erhöht (im Wesentlichen pH Effekt) und ferner die Aluminium Totalkonzentration deutlich höher (Abbildung 22A) (Effekt der Auqakomplexbildung von Al^{3+} mit organischen Liganden) als ohne organische Säure.

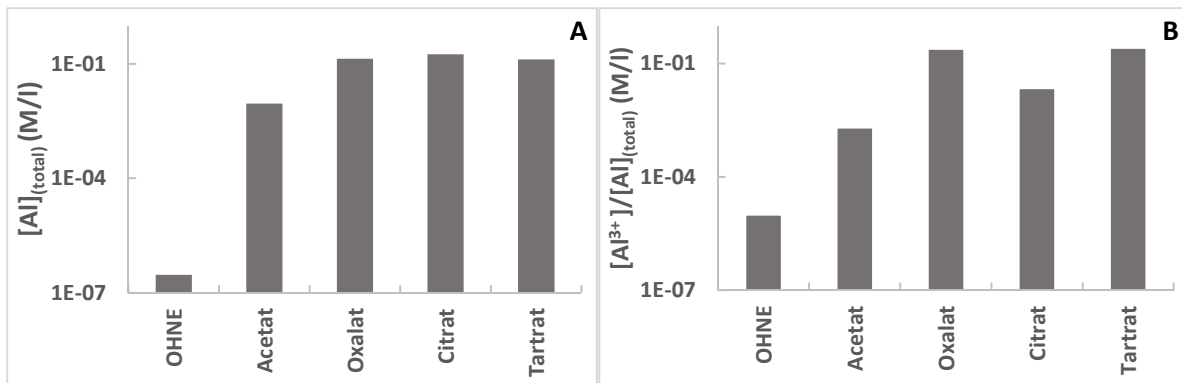


Abbildung 22. Modellerte Konzentration der Aluminium Totalkonzentration bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gibbsite, amorpher Kieselsäure und wässriger Lösung ohne und mit organischer Säure (0,2M) (A) und des freien Al³⁺ zur Aluminium Totalkonzentration (B) beispielhaft für die Versuche I und II_DFG mit und ohne organische Säuren (Tabelle A5).

Die Modellierung einer Mischung aus den drei Ausgangsmaterialien, Gibbsite, amorphe Kieselsäure und Magnesiumoxid (Tabelle A5; Al(OH)₃ + SiO₂ + MgO) zeigt, dass der finale pH Wert generell im basischen Bereich liegt. Ergibt sich für die Modellierung ohne Säure ein pH Wert von 10.5, so liegen die pH Werte in Anwesenheit von organischen Säuren zwischen 9.9 und 10.3 (Tabelle A5). Die organischen Säuren wirken sich positiv auf die Mobilisierung des Aluminiums aus der Festphase aus. Die Al³⁺ Konzentration in der Lösung beträgt bei der Modellierung ohne organische Säure 2.1 · 10⁻³ mg/l die Konzentrationen mit organischen Säuren liegen zwischen 7.9 · 10⁻³ M/l und 0.019 M/l. In Abbildung 23B ist die Konzentration des freien Al³⁺ relativ zur Aluminium Totalkonzentration in der Reaktionslösung angegeben, für die Versuche I und II_DFG mit und ohne organische Säuren, beispielhaft für die finale Lösung mit Gibbsite, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid. In Analogie zu den obigen Modellierungen sind die unterschiedlichen Al³⁺/Al_(total) Verhältnisse und die Aluminium Totalkonzentration (Abbildung 23A) im Wesentlichen auf den Effekt des pH Wertes und der Auqakomplexbildung von Al³⁺ mit organischen Säuren zurückzuführen.

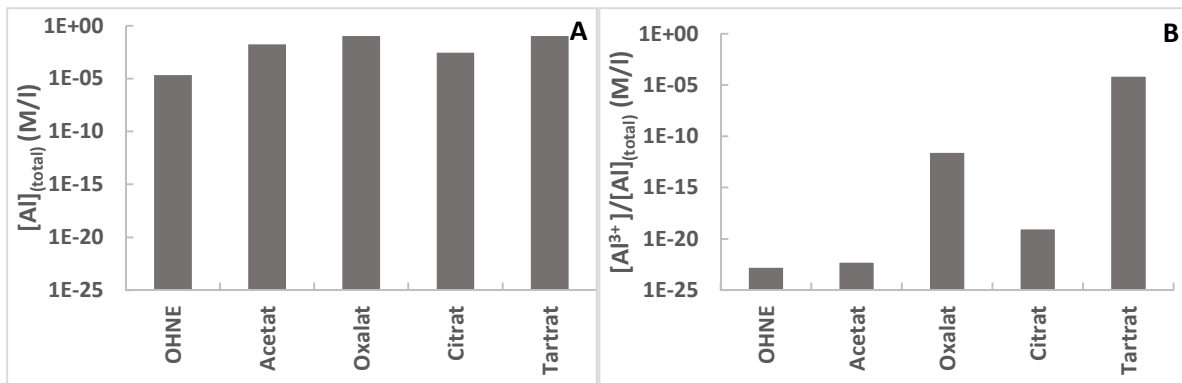


Abbildung 23. Modellierter Konzentration der Aluminium Totalkonzentration bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gibbsite, amorpher Kieselsäure, Magnesiumoxid und wässriger Lösung ohne und mit organischer Säure (0,2M) nach der Zugabe von $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$ (A) und des freien Al^{3+} zur Aluminium Totalkonzentration (B) beispielhaft für die Versuche I und II_DFG mit und ohne organische Säuren (Tabelle A5).

Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die Abweichung der in Lösung modellierten Aluminium, Silizium und Magnesium Totalkonzentrationen des Versuchs $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$ zu den gemessenen Werten (finale experimentelle Lösung). In den Diagrammen sind die Ergebnisse der unterschiedlichen ausgewählten Liganden dargestellt. Die Abbildung 24 stellt die Konzentrationen des gelösten $\text{Al}_{(\text{total})}$ der Versuche mit organischen Säuren dar. Die gemessenen sind zumeist höher als die modellierten Konzentrationen, was z.B. an noch erreichte Gleichgewichtsbedingungen in Bezug auf die sekundäre Abscheidung von Aluminiumhydroxid gebunden sein könnte. Dennoch stimmen beiden Konzentrationen an $\text{Al}_{(\text{total})}$ in Anbetracht des Fehlers der Messungen und der vereinfachten Annahmen aus der Modellierung (Gleichgewichtsbedingungen und Abweichung der thermodynamischen Konstanten) relativ gut überein und zeigen gut den generellen Trend an: Aluminium Konzentration nimmt zu in Anwesenheit der organischen Liganden in der Reihenfolge: Citrat, Tartrat, Oxalat, Acetat.

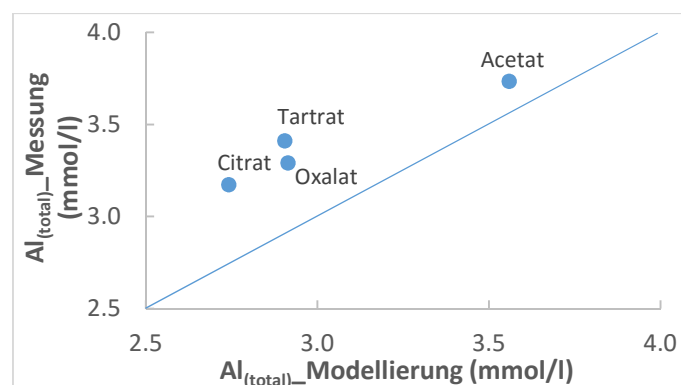


Abbildung 24. Konzentrationen an gelöstem $\text{Al}_{(\text{total})}$ erhalten über Messung und Modellierung (Versuch II_DFG und $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$ mit den ausgewählten organischen Säuren; Tabelle A5). Die blau Linie zeigt das Idealverhalten (Modell = Messung) mit einer Steigung von 1 an.

Die Abbildung 25 stellt in Analogie zu Abb. 24 die Konzentration des gelösten $\text{Si}_{(\text{total})}$ der Versuche mit organischen Säuren dar. Für die Versuche mit Citrat und Tartrat stimmen die Ergebnisse der Messung

und Modellierung recht gut überein. Große Abweichungen zwischen Messung und Modellierung gibt es bei der Kieselsäure Konzentrationen insbesondere für den Versuch mit Oxalsäure. Deutlich zu geringe Konzentrationen an Kieselsäure bei der Modellierung könnten auch in diesem Fall an noch nicht erreichten Gleichgewichtsbedingungen gebunden sein.

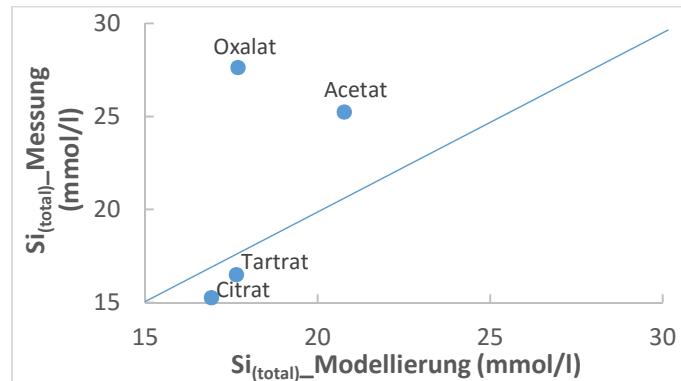


Abbildung 25. Konzentrationen an gelöstem $\text{Si}_{(\text{total})}$ erhalten über Messung und Modellierung (Versuch II_DFG und $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$ mit den ausgewählten organischen Säuren; Tabelle A5). Die blau Linie zeigt das Idealverhalten (Modell = Messung) mit einer Steigung von 1 an.

Die Abbildung 26 stellt die Konzentration an gelöstem $\text{Mg}_{(\text{total})}$ der Versuche mit organischen Säuren dar. Die gemessenen und modellierten Konzentrationen stimmen unter Berücksichtigung der vereinfachten Annahmen sehr gut überein.

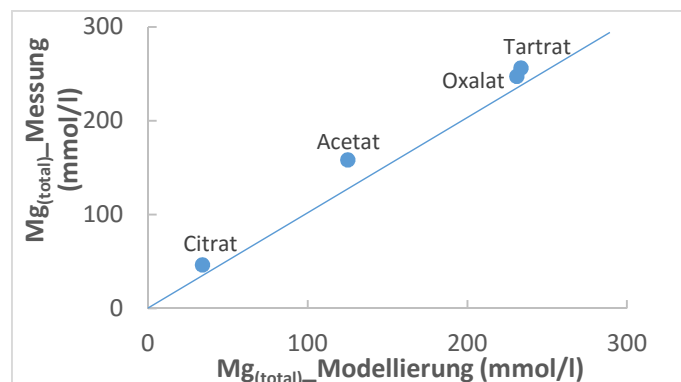


Abbildung 26. Konzentrationen an gelöstem $\text{Mg}_{(\text{total})}$ erhalten über Messung und Modellierung. (Versuch II_DFG und $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{SiO}_2 + \text{MgO}$ mit den ausgewählten organischen Säuren; Tabelle A5). Die blau Linie zeigt das Idealverhalten (Modell = Messung) mit einer Steigung von 1 an.

Fazit

Die Anwesenheit von organischen Säuren in den wässrigen Reaktionslösungen lässt eine starke Aktivierung des Al^{3+} aus dem Gibbsite modellieren (Auflösung von $\text{Al}(\text{OH})_3$). Dieser Effekt wird zum einen durch die Bereitstellung von H^+ Ionen und zum anderen durch die Aquakomplexbildung des Aluminium mit den gelösten organischen Liganden bewirkt (siehe auch (Drabek & et.al., 2015)). Ein weiterer wichtiger Einfluss auf den Gesamtumsatz der Komponenten während der Experimente lässt sich

anhand der temperaturbezogenen Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit ableiten. Ferner vermitteln die hydrochemischen Modellierungen für die finalen Lösungen, dass durch die Anwesenheit der organischen Liganden zwar nicht der pH Wert (Pufferung durch MgO Überschuss) aber die Magnesium Totalkonzentration deutlich ansteigt (Mg-organische Ligand: Aquakomplexbildung). Modellierung und Messungen der Konzentrationen der gelösten Komponenten und der pH Werte der finalen Lösungen in den Experimenten mit organischen Säuren stimmen in den meisten Fällen gut überein.

5.4 Entwicklung der Lösungszusammensetzungen und Festkörper im Experiment

Für jede Probe wurden unterschiedliche Methoden (siehe dazu Kapitel 3.2) angewendet, um die Entwicklung der Zusammensetzung der Lösung wie auch des Festkörpers während eines Versuches zu ermitteln. Die folgenden Bilanzierungen zeigen die Entwicklung der Konzentrationen von Al^{3+} , $\text{Si}(\text{OH})_4$ und Mg^{2+} in der Lösung sowie des $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO und SiO_2 im Festkörper.

In den folgenden Abbildungen sind die reliktschen Anteile von $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO und SiO_2 der einzelnen Versuche I_DFG bis III_DG mit und ohne Säure dargestellt. In der Abbildung 27 ist der reliktsche Anteil des Al_2O_3 angegeben. Mit Hilfe dieses Histogramms ist die schlechte Löslichkeit des Gibbsits ohne Zusatz organischer Säuren gut zu erkennen. In diesem Fall liegt der Wert des sich im Festkörper befindlichen reliktschen Al_2O_3 bei 99.99%. Die Versuche in Anwesenheit der organischen Säuren lassen unterschiedliche Löslichkeiten des Gibbsits erkennen. Der prozentuale Anteil liegt hier zwischen 93% und 99.8% für das reliktsche Al_2O_3 .

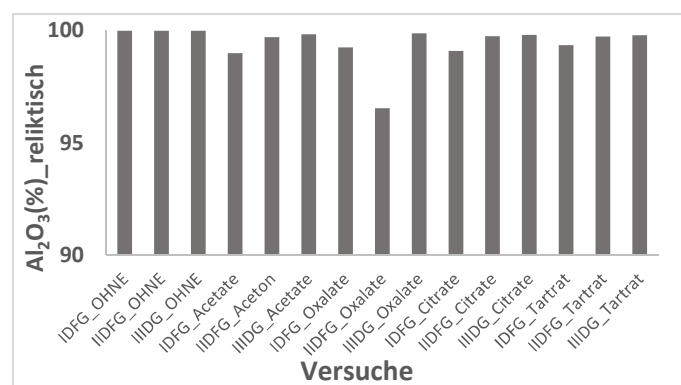


Abbildung 27. Reliktischer prozentualer Anteil an Al_2O_3 im Feststoff im finalen Stadium der Versuche mit und ohne organische Säuren, Versuchsreihe I_DFG bis III_DG (ermittelt über die Einwaage an Feststoff und die gemessenen Al_{total} Gehalte in der finalen Versuchslösung).

Der reliktsche prozentuale Anteil an MgO im Feststoff im finalen Stadium der Versuche ist in Abbildung 28 dargestellt. In Analogie zu dem Verhalten des Aluminiums ist das Magnesium ohne organische Säure nur sehr schlecht gelöst. Bei Anwesenheit von organischen Säuren liegt der Anteil des noch im Festkörper befindlichen MgO am Ende der Experimente zwischen 75% und 97%.

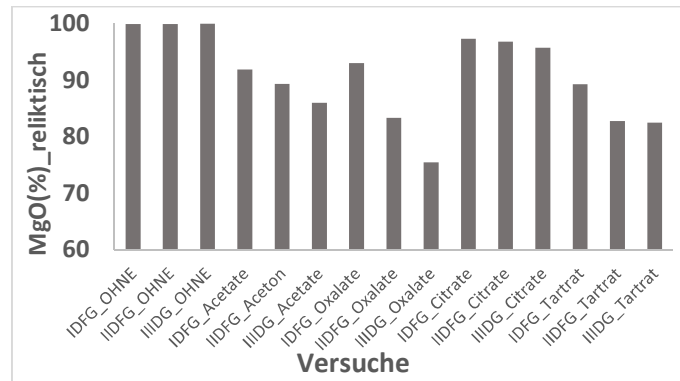


Abbildung 28. Reliktischer prozentualer Anteil an MgO im Feststoff im finalen Stadium der Versuche mit und ohne organische Säuren, Versuchsreihe I_DFG bis III_DG (ermittelt über die Einwaage an Feststoff und die gemessenen Mg_{total} Gehalte in der finalen Versuchslösung).

In Abbildung 29 ist der reliktsche prozentuale Anteil an SiO_2 im Feststoff im finalen Stadium der Versuche aufgetragen. Hier ist ebenfalls zu erkennen, dass Kieselsäure in den Versuchen ohne organische Säure nur sehr schwer gelöst werden kann; im Gegensatz zu den Versuchen mit organischen Säuren.

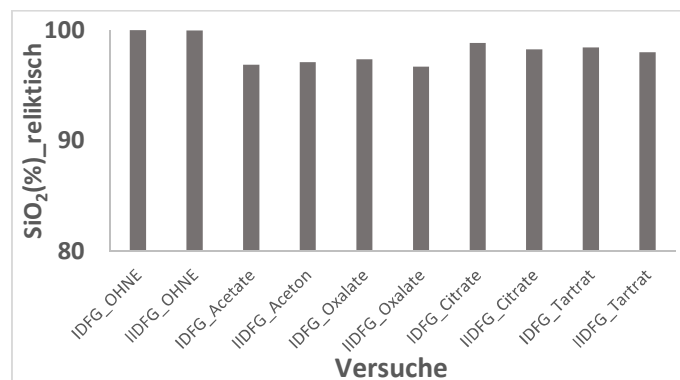


Abbildung 29 Reliktischer prozentualer Anteil an SiO_2 im Feststoff im finalen Stadium der Versuche mit und ohne organische Säuren, Versuchsreihe I_DFG bis III_DG (ermittelt über die Einwaage an Feststoff und die gemessenen Si_{total} Gehalte in der finalen Versuchslösung).

Fazit

Die Ergebnisse der Messungen und der hydrochemischen Modellierung zeigen in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung (siehe Diskussion oben). Im Phasendreieck $SiO_2 - MgO - Al_2O_3$ (Abbildung 30) sind die Relativkonzentrationen in den Ausgangsfeststoffen und finalen Feststoffen (Modell (rotes

Dreieck) und Messung; letzteres über chemische Bilanzierung (blaues Quadrat) und direkte chemische Messung (grünes Quadrat)) beispielhaft für drei Experimente mit Oxalsäure bei 80°C dargestellt. Grundsätzlich stimmen die Ergebnisse aus der Modellierung (rotes Dreieck) und den Messungen (blaues und grünes Quadrat) innerhalb der Fehlergrenzen (siehe oben) gut überein. Die Versatz der darstellenden Punkte der Festkörperzusammensetzung in Abbildung 30 nach der Reaktion mit der wässrigen Lösungen in den Experimenten zeigt, dass sich die Bulk-Zusammensetzung der reliktschen Festphasen mit einer Abreicherung insbesondere an Al_2O_3 darstellen lässt (siehe Pfeile in Abbildung 30). Dies ist im Wesentlichen auf die verstärkte Auflösung von Gibbsit durch organische Säuren zurückzuführen.

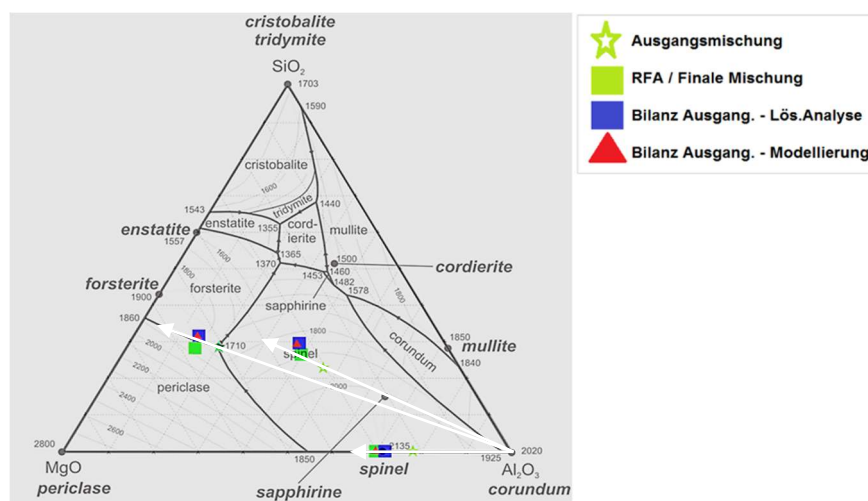


Abbildung 30. Im Phasendreieck $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sind die darstellenden Punkte für die Konzentrationen der Ausgangsmaterialien als grüne Kreuze angegeben. Die grünen Quadrate stehen für die chemische Analyse der Reststoffe nach der Reaktion in Lösung. Die blauen Quadrate zeigen die Zusammensetzung der finalen Festphase aus chemischer Bilanzierung und die roten Dreiecke zeigen die Zusammensetzung der finalen Festphase aus der hydrochemischen Modellierung (Experimente I_DFG bis III_DFG mit und ohne Säure in Tabelle A5).

5.5 Phasenentwicklung im wasserfreien System bei ausgewählten Temperaturstufen

5.5.1 Pastösen Massen

Die Auswertung der XRD-Analysen der Glühversuche ohne Aluminium (Versuchsordnung siehe Abschnitt 4.1, Versuche I_FG bis V_FG) zeigt bezogen auf die ausgewählten Temperaturstufen folgende Phasenentwicklung: Bei einer Temperatur von 200°C sind Brucit und Opal nachweisbar. Bei 400°C entwässert der Brucit und es bildet sich Periklas (MgO) der auch bei einer Temperatur von 600°C weiter stabil ist. Ab einer Glühtemperatur von 800°C sind die Mineralphasen Forsterit und Enstatit erstmals nachzuweisen (siehe auch (Rashid, et al., 2011)). Periklas hingegen wurde bei dieser

Temperatur nicht mehr detektiert. Die Phasenzusammensetzung bei der Temperatur 1000°C ist durch Forsterit und Enstatit geprägt. In Tabelle A8 (Versuche I_FGD_200 bis V_FGD_1000) im Anhang sind alle den entsprechenden Temperaturstufen zuzuordnenden Phasenzusammensetzungen zusammengefasst.

5.5.2 Suspension

5.5.2.1 $MgO + Al_2O_3 + SiO_2$ bei 40°C

Die Ergebnisse der XRD-Auswertung der Glühversuche mit Aluminium (Versuchsordnung siehe Abschnitt 4.2.1, Versuche I_FGD bis V_FGD) (Abbildung 31) zeigen, dass bei 200°C Brucit und Gibbsit (die für die Versuche eingesetzte Aluminium Quelle) noch vorhanden sind und Böhmit erstmals detektiert wird. Bei 400°C kommt es zur vollständigen Entwässerung des Brucits und es bildet sich an Stelle dessen der Periklas. Weiterhin ist Böhmit nachzuweisen, Gibbsit hingegen tritt bei dieser Temperaturstufe nicht mehr auf. Bei 600°C ist nur mehr Periklas vorhanden. Forsterit und Enstatit (möglicherweise auch noch Periklas) sind bei einer Temperatur von 800°C das erste Mal nachzuweisen. Die Phasenzusammensetzung der bei 1000°C gebrannten Probe zeigt neben Forsterit und Enstatit erstmals andeutungsweise die Bildung einer Spinell-Phase. Tabelle A8 im Anhang (Versuche I_FGD_200 bis V_FGD_1000 zeigt eine Zusammenstellung der erzielten Ergebnisse.

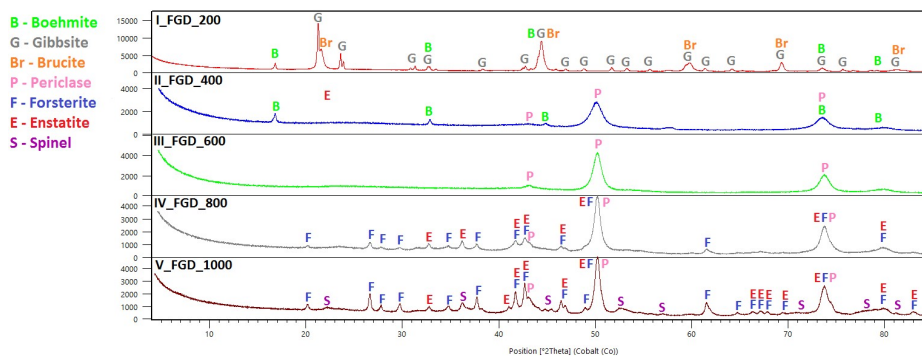


Abbildung 31. XRD – Auswertung (Mineralzusammensetzung) der Versuche I_FGD bis V_FGD bei Temperaturen von 200°C, 400°C, 600°C, 800°C und 1000°C (Tabelle A8)

Abbildung 32 zeigt einen Vergleich von 2 Mischungen (Versuch V_FGD und VI_FGD, Tabelle A8) die, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, angefertigt wurden. Die rote Linie in Abbildung 32 repräsentiert das Ergebnis der Mischung die mit Reinstwasser angerührt wurde, die blaue Linie das Spektrum der Mischung die ohne Reinstwasser, also trocken vermengt wurde. Wie ersichtlich liegt neben den deutlich unterschiedlichen Peak Intensitäten (die Mischung mit Reinstwasser zeigt eindeutig höhere Peak Intensitäten) der bedeutendste Unterschied im Auftreten des Enstatits. Enstatit konnte mit Hilfe der XRD Analyse nur in der Mischung die mit Reinstwasser angerührt wurde nachgewiesen werden,

bei der Mischung ohne H₂O hingegen nicht. Dieser konnte bei der Mischung ohne H₂O mit Hilfe der XRD Analyse nicht nachgewiesen werden.

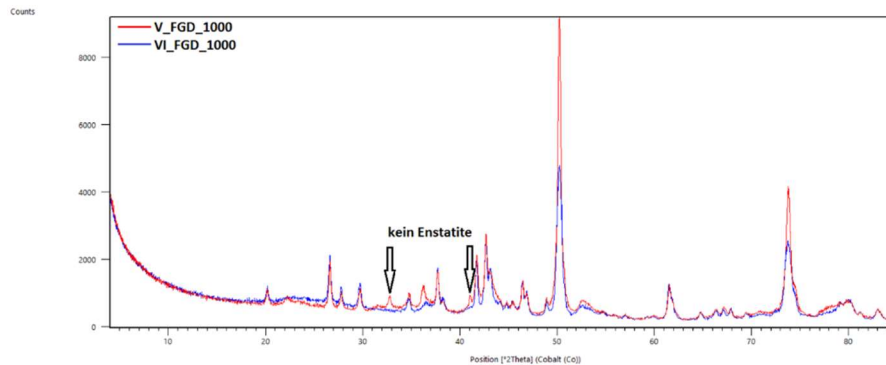


Abbildung 32. Vergleich XRD – Auswertung ; rot: mit Reinstwasser, blau: Mischung ohne Reinstwasser Versuche V_FGD_1000 und VI_FGD_1000 (Tabelle A8)

Die Versuche mit unterschiedlichen Al₂O₃-Gehalten (siehe Abschnitt 4.2.1, Versuche 1 bis 30) weisen in den XRD-Auswertungen keine großen Unterschiede bezüglich der mineralogischen Zusammensetzung auf. Beispielhaft sind in Abbildung 33 und 34 die XRD – Diagramme der Auswertungen bei 800 und 1000°C gegenübergestellt. Es handelt sich um die Proben mit 0% Al₂O₃ (Probe 21 und 26) und 40% Al₂O₃ (Probe 25 und 30). Der größte Unterschied liegt in den Peak Intensitäten der neu gebildeten Mineralphasen Periklas, Forsterit und Enstatit. Daraus lässt sich ableiten, dass die Bildung von Forsterit u. Enstatit ohne Al₂O₃ bevorzugt wird. 800°C ist auch die Temperaturmarke bei diesen Versuchen, bei der Forsterit und Enstatit erstmals nachgewiesen werden kann. Die vollständige Mineralzusammensetzung der verschiedenen Versuche bei den entsprechenden Temperaturstufen ist in Tabelle A8 im Anhang (Versuche 1_100 bis 30_1000) angegeben.

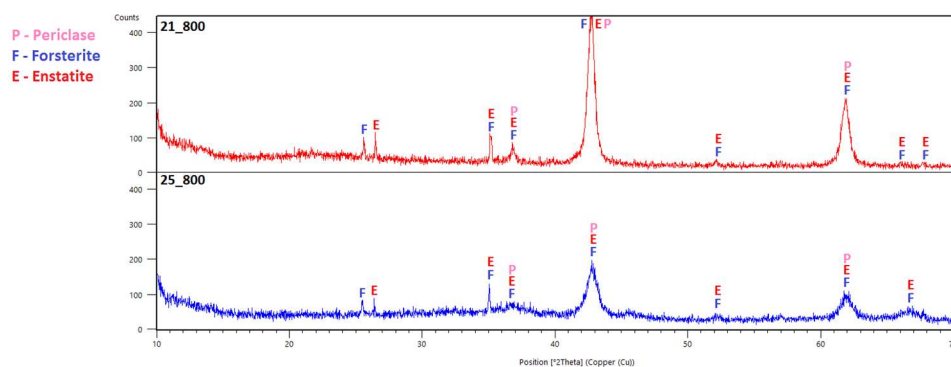


Abbildung 33. XRD – Auswertung der Versuche 21_800 (0% Al₂O₃) und 25_800 (40% Al₂O₃) bei einer Glüh Temperatur von 800°C (Tabelle A8)

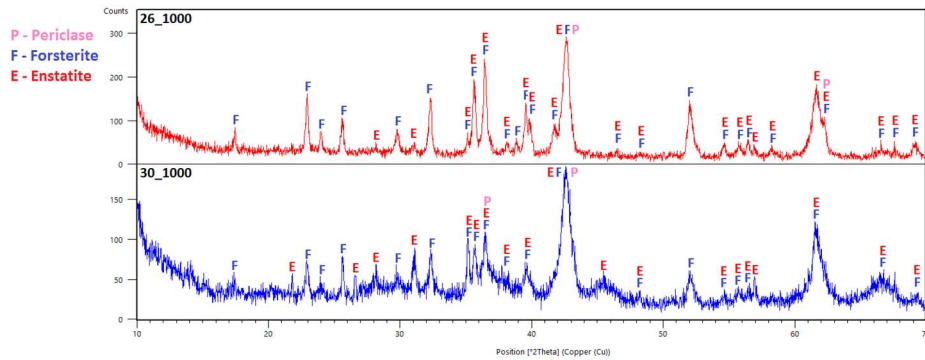


Abbildung 34. XRD – Auswertung der Versuche 26_1000 (0% Al₂O₃) und 30 (40% Al₂O₃) bei einer Glüh­temperatur von 1000°C (Tabelle A8)

5.5.2.2 MgO + Al₂O₃ + SiO₂ bei 80°C

5.5.2.2.1 Reinsystem

Durch die Erhöhung der Temperatur während des Anrührens der Mischungen sollte eine bessere Aktivierung der chemischen Einzelkomponenten der Ausgangsminerale und eine mögliche erste weitreichendere strukturell vororientierte Komplexbildung dieser Komponenten erreicht werden, (siehe auch Kapitel 4.2.2. Versuche 31 bis 35), die sich bei dem anschließenden Brennen in einer mengenmäßig deutlich erhöhten Mineralphasenbildung niederschlägt. In Abbildung 35 sind die Probe 30 (40°C Anrührtemperatur, blaue Linie) und 35 (80°C Anrührtemperatur, rote Linie) gegenübergestellt. Zu erkennen ist, dass die Erhöhung der Anrührtemperatur auf 80°C zu einer deutlichen Peak Intensitätserhöhung im XRD-Spektrum geführt hat. Ein Hinweis, dass sich unter diesen Ausgangsbedingungen mehr Forsterit und Enstatit bei 1000° C bildet.

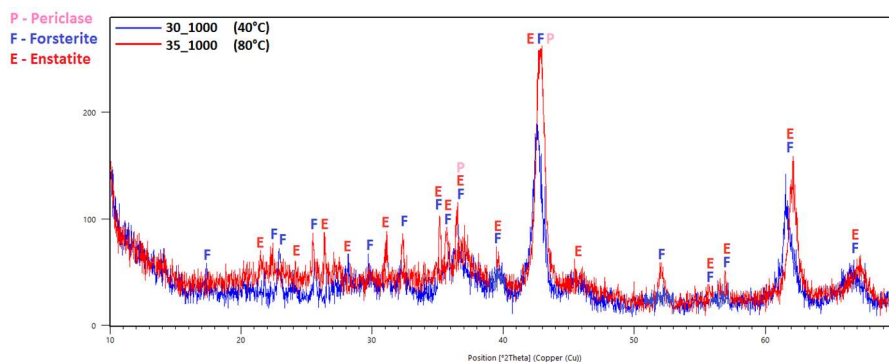


Abbildung 35. XRD – Auswertung der Proben 30_1000 (40°C) – blaue Linie und 35_1000 (80°C) – rote Linie, bei einer Glüh­temperatur von 1000°C (Tabelle A8)

5.5.2.2.2 In Anwesenheit organischer Säuren

Die folgenden Ergebnisse zeigen die Auswertungen der XRD – Analysen der Versuche I_DFG bis III_DG mit und ohne organische Säuren, siehe Kapitel 4.2.2.1. Die fünf unterschiedlichen Versuchsreihen mit

drei verschiedenen Mischungsverhältnissen ergaben 90 XRD – Spektren. Beispielhaft sind nachfolgend drei Mischungen ohne organische Säure und repräsentativ für alle organischen Säuren die Mischungen mit der Oxalsäure. Die abgebildeten Histogramme zeigen auf der y-Achse die Relativdarstellung der Peaks zum Hauptpeak. Die x-Achse beschreibt die unterschiedlichen Temperaturstufen die die jeweiligen Mischungen durchlaufen haben und auf der z-Achse sind die vorkommenden Minerale dargestellt.

Abbildung 36 zeigt die Ergebnisse der Mischung I_DFG ohne bzw. mit Oxalsäure bei unterschiedlichen Temperaturstufen. In beiden Fällen ist die Mineralzusammensetzung bezogen auf die einzelnen Temperaturstufen nahezu identisch, einzig der Böhmit tritt nur in der Mischung ohne organische Säure auf. Der Böhmit bildet sich vorzugsweise bei höheren pH Werten, die Mischung mit organischen Liganden hat hingegen einen zu niedrigen pH Wert (siehe Tabelle A5) sodass sich Böhmit nicht bilden kann. Periklas ist bei einer Temperatur von 400°C erstmals nachzuweisen und bleibt bei dem Versuch ohne organische Säure bis 800°C stabil, bei dem mit organischen Liganden bis 1000°C. Forsterit bildet sich in beiden Mischungen bereits ab 800°C. In Abbildung 37 sind die Versuche der Mischung II_DFG (ohne und mit organische Säure) dargestellt. Wieder tritt der Böhmit nur bei dem Experiment ohne organische Säure auf. Periklas ist bei der Mischung ohne organische Säure erst bei 600°C nachzuweisen, bei jener mit organischen Liganden jedoch schon bei 400°C. Der Forsterit hat sein erstes nachweisliches Vorkommen in beiden Mischungen erst bei 1000°C. Das Beispiel in Abbildung 38 zeigt die Mischung ohne amorphe Kieselsäure (III_DG). Die Mineralzusammensetzung ist hier ähnlich der vorhergehenden Beispiele, wobei es, aufgrund des Fehlens der amorphen Kieselsäure, verständlicherweise zu keiner Forsteritbildung gekommen ist.

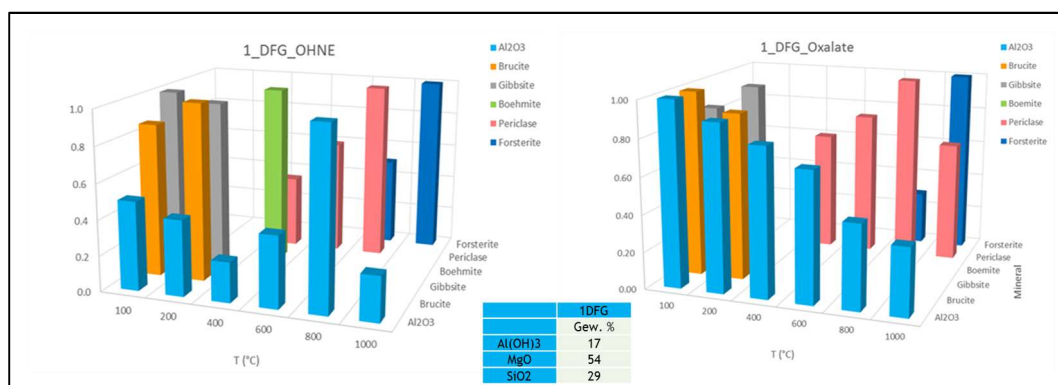


Abbildung 36. Histogramme zeigen die bei der XRD – Analyse gewonnen Ergebnisse der Mischung 1 ohne organische Säure (links; I_DFG) und mit der Oxalsäure (rechts; I_DFG_Oxalate). Auf der y-Achse aufgetragen eine Relativdarstellung der Peaks in Relation zum Hauptpeak. Die x-Achse beschreibt die unterschiedlichen Temperaturstufen die die jeweiligen Mischungen durchlaufen haben und auf der z-Achse sind die vorkommenden Minerale festgehalten (Tabelle A8)

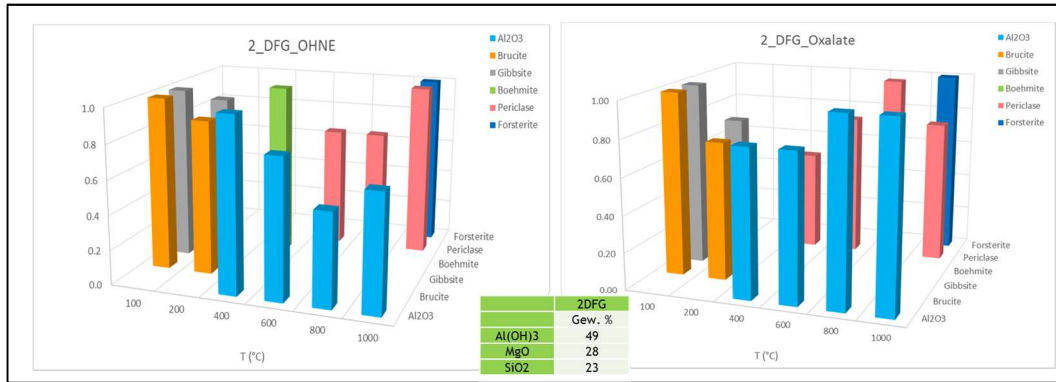


Abbildung 37. Histogramme zeigen die bei der XRD – Analyse gewonnen Ergebnisse der Mischung 2 ohne organische Säure (links; I_DFG) und mit der Oxalsäure (rechts; II_DFG_Oxalate). Auf der y-Achse aufgetragen eine Relativdarstellung der Peaks in Relation zum Hauptpeak. Die x-Achse beschreibt die unterschiedlichen Temperaturstufen die die jeweiligen Mischungen durchlaufen haben und auf der z-Achse sind die vorkommenden Minerale festgehalten (Tabelle A8)

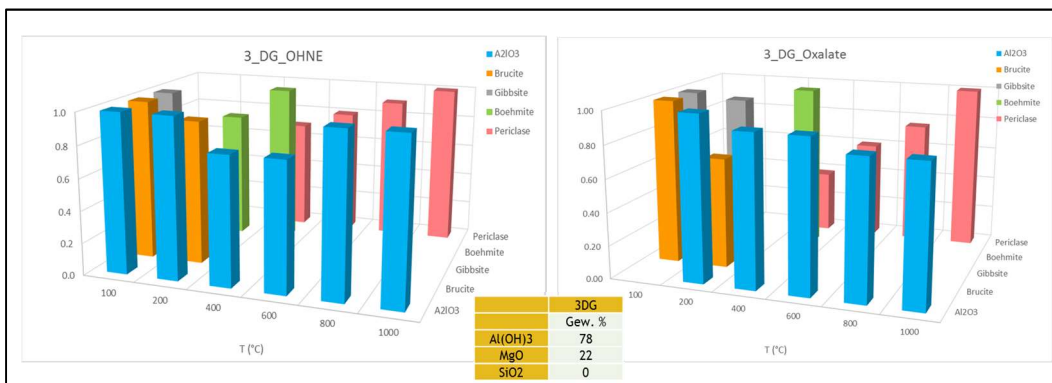


Abbildung 38. Histogramme zeigen die bei der XRD – Analyse gewonnen Ergebnisse der Mischung 3 ohne Säure (links; III_DG) und mit der Oxalsäure (rechts; III_DG_Oxalate). Auf der y-Achse aufgetragen eine Relativdarstellung der Peaks in Relation zum Hauptpeak. Die x-Achse beschreibt die unterschiedlichen Temperaturstufen die die jeweiligen Mischungen durchlaufen haben und auf der z-Achse sind die vorkommenden Minerale festgehalten (Tabelle A8)

In Tabelle A8 im Anhang (Versuche I_DFG bis III_DG mit und ohne organische Säuren) sind die vorkommenden Minerale/Mineralassoziationen der verschiedenen Temperaturstufen zusammengestellt.

Fazit

Die Abbildungen 36 – 38 sowie die Tabelle A8 zeigen, dass bezüglich der Mineralzusammensetzung bei den Mischungen mit bzw. ohne organische Säuren keine gravierenden Unterschiede festgestellt werden konnte. Die Röntgenspektren sind nahezu identisch. Unterschiede gibt es hingegen sowohl in der quantitativen Menge als auch im ersten Auftreten im Temperaturprofil der detektierbaren Minerale. Ein weiteres beachtenswertes Detail ist eine in allen Temperaturstufen nachweisbare eigenständige Al₂O₃ Phase. Ein eindeutiger Hinweis dafür, dass das Al³⁺ keine feste Verbindung mit den anderen im untersuchten System vorliegenden Komponenten (Si(OH)₄, Mg²⁺) eingegangen ist.

5.5.2.3 Ergebnisse Rasterelektronenmikroskop

Die Abbildungen 39 - 44 zeigen eine Auswahl der Aufnahmen, welche mit dem Rasterelektronenmikroskop durchgeführt wurden. Die Abbildungen 39 – 43 zeigen Mineralaufnahmen der Probe I_DFG_Oxalate mit einer leider geringen Qualität. Schöne, klare Kristallformen sind nicht zu erkennen. Die Abbildung 44 ist eine Aufnahme der Probe III_DG_Oxalate. Aufgrund der hohen Aufladung war es generell nicht möglich Aufnahmen mit einer höheren Auflösung zu erstellen.

Fazit

Die Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen haben keine gravierenden morphologischen Unterschiede aufgezeigt. Lediglich die Probe III_DG_Oxalat weist eine sehr feinkörnige Matrix aus Periklas auf.

Mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) wurden aber spezifische Elementgehalte (in Gew.%) gemessen, deren charakteristisches Mengenverhältnisse zueinander den in Tabelle 1 ausgewiesenen Festphasen zugeordnet werden konnte.

Tabelle 1 Ergebnisse der EDX Analyse am Rasterelektronenmikroskop (siehe Messpunkte in Abbildung 39).

	Forsterit	Periklas	Al₂O₃
	Gew. %	Gew. %	Gew. %
Mg	59.6	61.2	
Si	40.0		
Al			98.8
O		38.8	1.2

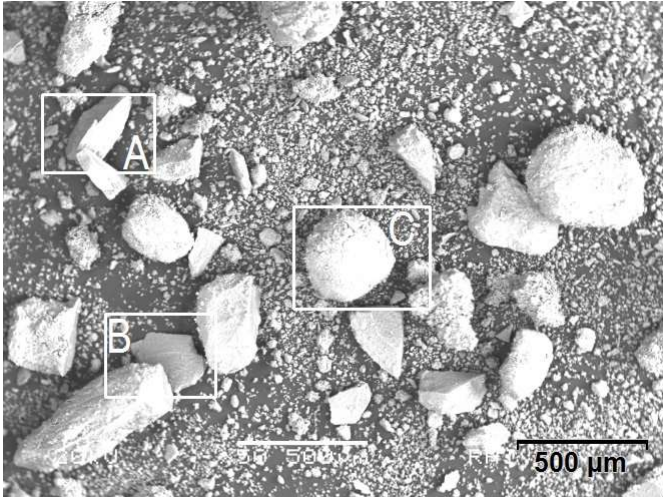


Abbildung 39. Zeigt eine Übersicht über Auflichtaufnahmen der Probe I_DFG_Oxalate. A – Forsterit, B – Periklas, C – MgO; Vergrößert auf 500μm

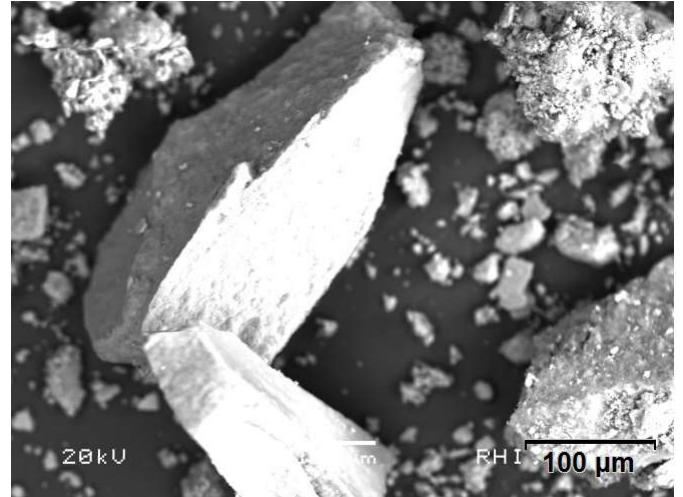


Abbildung 40. Zeigt den Forsterit aus der Übersicht der Probe I_DFG_Oxalate; Vergrößert auf 100μm

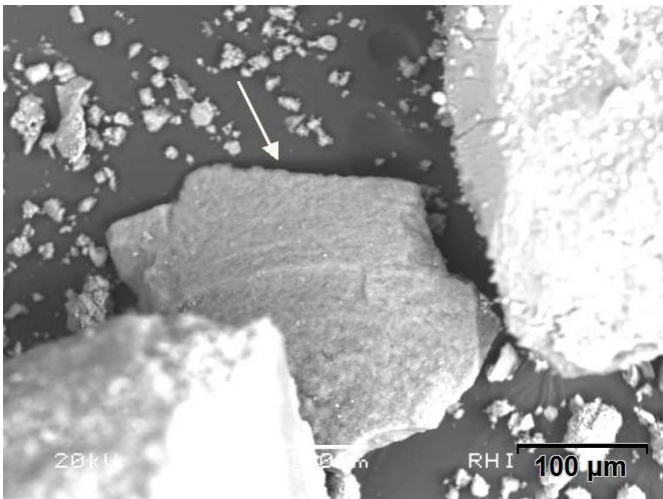


Abbildung 41. Zeigt den Periklas (Pfeil) aus der Übersicht der Probe I_DFG_Oxalate; Vergrößert auf 100μm

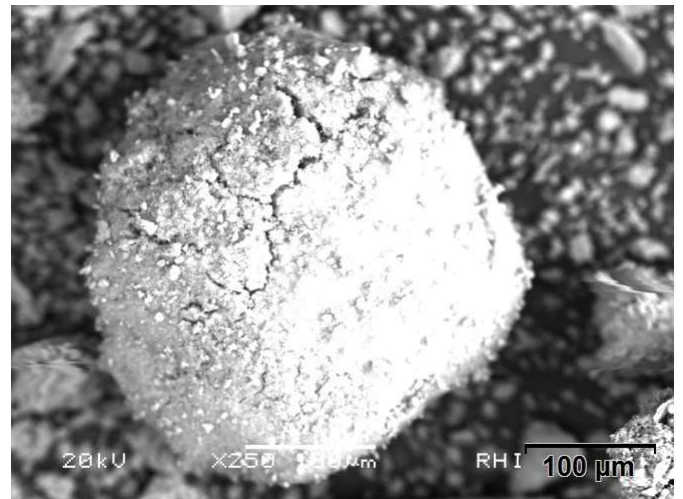


Abbildung 42. Zeigt ein MgO – Korn aus der Übersicht der Probe I_DFG_Oxalate; Vergrößert auf 100μm

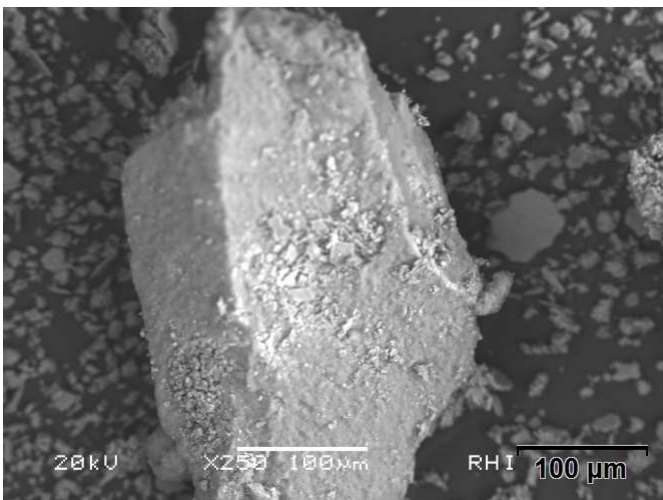


Abbildung 43. Zeigt Aluminiumoxid aus der Probe I_DFG_Oxalate; Vergrößert auf 100μm

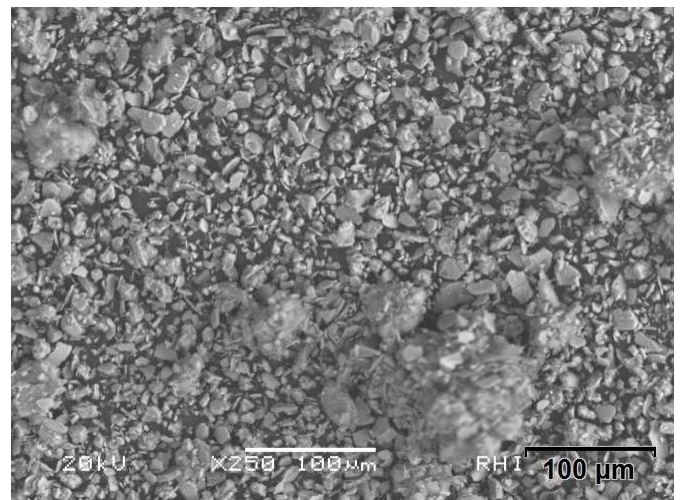


Abbildung 44. Zeigt eine Aufnahme der Probe III_DG_Oxalate; Vergrößert auf 100μm

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Feuerfestmaterialien müssen hohe Anforderungen bzgl. Temperatur und chemischer Resistenz erfüllen. Andererseits sind für die Herstellung von Feuerfestmaterialien oft hohe Temperaturen notwendig. In der vorliegenden Arbeiten wurden umfangreiche experimentelle Vorarbeiten im System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ durchgeführt, um durch Vorreaktionen der Komponenten in wässrigen Medien (Sol – Gel Prozess) eventuell die Bedingungen der Herstellung von Feuerfestmaterialien optimieren zu können (z.B. Fertigung bei niedrigen Prozesstemperaturen, zeitliche Reduktion des Brennens, kein Vorbrennen).

Die Versuchen zeigen, dass die Temperatur für die Reaktion der Ausgangsmaterialien, $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiO_2 und MgO , im Niedertemperaturbereich für aquatische Systeme einen großen Einfluss auf die Löslichkeit der Ausgangsmaterialien hat. Die Ergebnisse der Experimente in den *Kapiteln 5.1 und 5.2* vermitteln, dass die Zunahme der Temperatur von 40 auf 80°C eine deutlich schnellere und verstärkte Auflösung der Ausgangsmaterialien bewirkt. Die Ergebnisse aus den Versuchen zeigen eindrücklich, dass - neben der Erhöhung der Temperatur auf 80°C - die spezifischen Abfolge der Zugabe der Materialien insbesondere auch der Einsatz organischer Säuren eine positive Wirkung auf die Aktivierung des Aluminiums hat. Die Ursache für die hohe Löslichkeit von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Mg}(\text{OH})_2$ in sauren Lösungen und in Anwesenheit von z.B. Oxalat sind durch das pH abhängige Auflösungsverhalten beider Materialien und durch die Komplexierung von Mg^{2+} und Al^{3+} Ionen mit den organischen Liganden erklärbar.

Die Ergebnisse der Experimente in Bezug auf den Auflösungscharakter der verwendeten Materialien konnten über die hydrochemischen Modellierungen in *Kapitel 5.3* verifiziert werden. Der Einsatz von organischen Säuren führt zu einer starken Erhöhung der Aluminium Mobilisierung. Es erfolgt somit eine verstärkte Aluminium – Freisetzung aus dem Feststoff $\text{Al}(\text{OH})_3$ in die Lösung. Durch die finale Zugabe von Magnesiumoxid kommt es zur Neutralisation des vormalig sauren Milieus und zur $\text{Al}(\text{OH})_3$ – Fällung. Grundsätzlich gilt, dass durch die Zugabe von MgO die Bildung von Brucit induziert wird und es damit zu einer pH Wert Pufferung kommt. Einen geringeren Einfluss auf das Auflösungsverhalten nimmt das Mischungsverhältnis der Komponenten Gibbsit, Magnesiumoxid und amorpher Kieselsäure zueinander ein, da die Komponenten im Experiment nie vollständig gelöst werden.

Interessanterweise ergeben sich trotz unterschiedlicher Mischungen von Gibbsit, Magnesiumoxid und amorpher Kieselsäure zumeist ähnliche Mineralassoziationen im Reaktionsprodukt beim Brennen bis zu 1000°C. Kennzeichnend sind jedoch die Änderungen der Temperaturgrenzen bezüglich dem ersten Auftreten von neu gebildeten Mineralen, wie zum Beispiel die Produkte aus den Experimenten mit den

organischen Säuren anzeigen. Bei dem Brennen der Produkte aus dem Versuch I_DFG_Oxalate kommt es bereits bei einer Temperatur von 400 °C zur Bildung von Periklas. Bei dem Versuch II_DFG_Oxalate, der einen deutlich höheren Gehalt an $\text{Al}(\text{OH})_3$ aufweist (49 Gew.%) als der Versuch I_DFG_Oxalate (17 Gew.%), findet man hingegen den Periklas erst bei einer Temperatur von 600°C. Ähnliches gilt auch für den Forsterit, der bei dem Versuch I_DFG_Oxalate bereits bei 800°C auftritt. Im Versuch II_DFG_Oxalate hingegen ist der Forsterit erst bei 1000°C nachweisbar. In der vorliegenden Arbeit konnte zudem gezeigt werden, dass die Synthese von Spinell in jedem der bisherigen Ansätze an hohe Temperaturen gebunden ist. Erst ein Brennen bei 1300°C hat den eindeutigen Nachweis der Bildung von Mg-Spinell erbracht (persönliche Mitteilung Prof. Klammer).

Die Ergebnisse der Experimente und die hydrochemische Modellierung mittels PHREEQC zeigen, dass eine Temperaturerhöhung auf 80°C einen deutlichen Effekt auf die Sättigungsindices der Minerale, sowie auf deren Löslichkeit hat. Dasselbe gilt auch für den Einsatz von organischen Säuren, die die Mobilisierung des Al^{3+} aus dem Gibbsit stark positiv beeinflussen. Die durchgeführten Modellierungen, Messungen und geochemischen Bilanzierungen zeigen zumeist gut übereinstimmende Ergebnisse (*Kapitel 5.3 und 5.4*).

Die durchgeführten hydrochemischen Modellierungen können somit als geeignetes Prognosewerkzeug für weiterführende Versuchsansätze im System $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{H}_2\text{O}$ angewendet werden. Zu optimierende Parameter stellen z.B. das Lösung-Feststoff Verhältnis, die Temperatur, sowie insbesondere ein nachgeschalteter induzierter Zerfall der organischen Komponenten dar.

7 Literaturverzeichnis

- Ahari et al., K. (2003). "Hydratation of Refractory Oxides in Castable Bond Systems, Part II: Alumina-Silica and Magnesia-Silica Mixtures" *J. Eur. Ceram. Soc.* 23, 3071-77.
- Bützer, P. (2009). *Zementhärtung*.
- Dietzel, M. (1998). Gelöste polymere und monomere Kieselsäure und die Wechselwirkung mit Gibbsite und Fe-O-OH-Festphasen.
- Drabek, O., & et.al. (2015). Study of Interactions between Relevant Organic Acids and Aluminium in Model Solutions Using HPLC and IC. *Soil & Water Res.*, 10, S. 172 - 180.
- Driscoll, C., & Postek, K. (1996). *The chemistry of aluminium in surface waters*. New York: Lewis Publishers.
- Feldborg, H., Ødegård, C., & Myhre, B. (2001). Magnesia-Silica-Hydrate Bonded MgO Castables. *Elkem Materials*. Norway.
- Golshan, N. H., Sarpoolaky, H., & Souri, A. (2011). Microstructure and Properties of Colloidal Silica bonded Magnesite Castables Refractories. *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, 25 - 31.
- Hagberg, T. (2013). New Refractory Technology Provides Advantages in Monolithic Refractories. John Zink Company LLC.
- Harders, F., & Kienow, S. (1960). *Feuerfestkunde (Herstellung, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe)*. Berlin: Springer.
- Hundere, A., & Myhre, B. (1997). Substitution of Reactive Alumina with Microsilika in Low Cement and Ultra Low Cement Castables. Part II: The Effect of Temperature on Hot Properties. *UNITECR'97* (S. 91 - 100). New Orleans, USA: The American Ceramic Society.
- Jin, F., & Al-Tabbaa, A. (2013). Thermogravimetric study on the hydration of reactive magnesia and silica mixture at room temperature. *Elsevier*, 162 - 168.
- Juhasz, A., & Patkai-Horvath, M. (1988). *Hung. J. Ind. Chem.* 439.
- Kieser, A. (1937). *Handbuch der chemisch-technischen Apparate*. Berlin: Springer.
- Krönert, W. (1975). "Untersuchung der Phasengleichgewichte und Reaktionen im System $MgO \cdot Cr_2O_3 - 2MgO \cdot SiO_2 - 2CaO \cdot SiO_2$ ". Wiesbaden: Springer.
- Levin, E., & MCMurdie, H. (1964). *Phase Diagrams for Ceramists*. United States: American Ceramic Society, Inc. Columbus, OH.
- Liao, J., & Senna, M. (1992). Enhanced dehydration and amorphization of $Mg(OH)_2$ in the presence of ultrafine SiO_2 under mechanochemical conditions. *Elsevier Science Publishers*, 89 - 102.
- Markl, G. (2015). *Minerale und Gesteine 3. Auflage*. Tübingen: Springer.
- Martell, A. E., & Smith, R. M. (1989). *Critical Stability Constants*. Springer.
- Matthias, A. (2001). *Aluminiumspezifizierung in Bodenlösungen mit Hilfe der ^{27}Al - NMR - Spektroskopie, der Ionenpaarchromatographie und einer membrangestützten Größenfraktionierungstechnik*. München: Herbert Utz Verlag GmbH.

- Myhre, B., & Sunde, K. (kein Datum). Alumina Based Castables with Very Low Contents of Hydraulic Compound, Part II: Strength and High-Temperature Reactions of "No-Cement" Castables with Hydraulic Alumina and Microsilica in Proc. UNITECR'95, The Techn. Ass. of Refr., Japan.
- Nan, L., Yaowu, W., Hongpeng, W., Myhre, B., & Ødegård, C. (1999). Properties of MgO Castables and Effect of Reaction in Microsilica_MgO bond System. *UNITECR'99* (S. 97 - 102). Berlin, Germany: The German Refractory Association.
- Ødegård, C., & Myhre, B. (2004). Flow and Properties of MgO based Castables. Elkem Materials.
- Okrusch, M., & Matthes, S. (2005). *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, 8. Auflage*. Würzburg: Springer.
- Parkhurst, D., & Appelo, C. (1999). *User's guide to PHREEQC (version 2); a computer program for speciation, bath-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*. Amsterdam,.
- Plibrico Japan Company. (1999). *Technology of Monolithic Refractories*. Tokyo: Plibrico Japan Company Limited.
- Poleo, A. (1995). Aluminium polymerization - a mechanism of acute toxicity of aqueous Aluminium to fish. *Aquatic Toxicology*, 31, S. 347-356.
- Rashid, I., Daraghmeh, N., Omari, M. A., Chowdhry, B., Leharne, S., Hodali, H., & Badwan, A. (2011). *Profiles of Drug, Substances, Exipients, and related Methodology; Vol. 36*. Academic Press.
- Routschka, G., & Wuthnow, H. (2007). *Feuerfeste Werkstoffe*. Essen: Vulkan.
- Salmang, H., & Scholze, H. (2007). *Keramik*. Berlin: Springer.
- Schecher, W., & McAvoy, D. (1992). MINEQL+: a software environment for chemical equilibrium modeling . *Computers, Environment and Urban systems Re.23*, S. 525-534.
- Schorn, S. (2015). *Mineralatlas*.
- Schulz, L., & Freudenberger, J. (2004). *Physikalische Werkstoffeigenschaften*. Von ifw.dresden: <http://www.ifw-dresden.de/institutes/imw/events/lectures/lecture-notes/physikalische-werkstoffeigenschaften/> abgerufen
- Schwister, K. (2004). *Taschenbuch der Chemie, 3. Auflage*. Düsseldorf: Fachbuchverlag Leipzig.
- Sigg, L., & Stumm, W. (2011). *Aquatische Chemie: Einführung in die Chemie natürlicher Gewässer 5. Auflage*. Zürich: Hochschulverlag AG an der ETH Zürich.
- Sunde, K., & Myhre, B. (1995). Alumina Based Castables with Very Low Contents of Hydraulic Compound, Part II: Strength and High-Temperature Reactions of "No-Cement" Castables with Hydraulic Alumina and Microsilica. *UNITECR'95* (S. 317 - 324). Kyoto, Japan: The Techn. Ass. of Refr., Japan.
- Trojer, F., Obst, K., & Münchberg, W. (2012). *Mineralogie basischer feuerfester Produkte*. Wien : Springer verlag.
- Tsukamoto, n. (1994). Application of fibers to shaped refractories. S. 35 - 40.

8 Anhang

Tabelle A1. Erklärungen der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung	
F	Amorphe (pyrogene) Kieselsäure (SiO ₂)	
G	Magnesiumoxid (MgO)	
D	Gibbsit (Al(OH) ₃)	
I – V	Anzahl der Versuche pro Versuchsreihe (Anfangsversuche)	
1 – 35	Anzahl der Versuche pro Versuchsreihe (Fortgeschritten)	
OHNE	Versuch ohne Zusatz einer Säure in der Lösung	
Säure	Versuch mit Zusatz einer Säure (Salz der Säure) in der Lösung	
	Oxalsäure	Oxalat
	Zitronensäure	Citrat
	Essigsäure	Acetat
	Weinsäure	Tartrat

Tabelle A2 Anzahl der durchgeführten Messungen und Analysen

Messungen und Analysen	Anzahl
pH – Wert	25
SpC	25
XRD	360
ICP - OES	50
REM	15
XRF	15

Tabelle A3. Experimente und deren Parameter wie Mischungsverhältnisse, Reinstwassermenge, Anrührtemperatur und Temperstufen (Kapitel 4.1)

	Mischungen	Einwaage F (g)	Einwaage G (g)	Einwaage D (g)	H ₂ O (ml)	T (°C)	gebrannt bei °C
Feststoff zu Lösungsverhältnis von 5g Feststoff : 17g Lösung, Reaktionsversuche ohne Al ₂ O ₃	I_FG	2.4921	2.5079		17.0	25	200
	II_FG	2.4922	2.5079		17.5	25	400
	III_FG	2.4922	2.5078		17.0	25	600
	IV_FG	2.4926	2.5076		17.0	25	800
	V_FG	2.4925	2.5078		17.0	25	1000
Feststoff zu Lösungsverhältnis von 1g Feststoff : 50g Lösung Reaktionsversuche mit Al ₂ O ₃	F	1			50	40	
	G		1		50	40	
	GF	1	1		50	40	
	I_G		6		300	40	
	I_GD		3	3	300	40	
I_GF	3	3		300			
Feststoff zu Lösungsverhältnis von 6g Feststoff : 100g Lösung Reaktionsversuche mit Al ₂ O ₃	I_FGD	1.2612	2.3407	2.4032	100	40	200
	II_FGD	1.2620	2.3403	2.4038	100	40	400
	III_FGD	1.2657	2.3410	2.4099	100	40	600
	IV_FGD	1.2618	2.3409	2.4040	100	40	800
	V_FGD	1.2640	2.3410	2.4005	100	40	1000
	VI_FGD	1.2620	2.3437	2.4002	100	40	1000

Tabelle A4. Experimente 1 bis 35, angegeben sind deren Parameter, wie die Einwaage der Ausgangsmaterialien, Reinstwassermenge, Anrührtemperatur, Temperaturstufe; sowie die Ergebnisse zur Untersuchung der gelösten Elemente Al^{3+} , Mg^{2+} , Na^+ und $Si(OH)_4$ (siehe Abschnitt 3.2.1)

	Mischungen	Tatsächliche Einwaage			H ₂ O (ml)	T (°C)	gebrannt (°C)	Ergebnisse ICP - OES			
		Einwaage F (g)	Einwaage G (g)	Einwaage D (g)				Al mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	Si mg/L
Feststoff zu Lösungsverhältnis von 6g Feststoff : 100g Lösung an Reaktionsversuche mit unterschiedlichen Al ₂ O ₃ Gehalten bei 40°C	1	2.10	3.90	0.00	100	40	100	n.a.	0.75	0.53	0.81
	2	1.89	3.51	0.60	100	40	100	n.a.	1.61	1.17	6.79
	3	1.68	3.12	1.20	100	40	100	n.a.	0.59	1.79	4.05
	4	1.47	2.73	1.80	100	40	100	n.a.	0.42	2.34	3.50
	5	1.26	2.34	2.40	100	40	100	n.a.	0.20	2.92	2.58
	6	2.10	3.90	0.00	100	40	100 - 200	n.a.	0.86	0.45	0.71
	7	1.89	3.51	0.60	100	40	100 - 200	n.a.	0.77	1.15	4.08
	8	1.68	3.12	1.20	100	40	100 - 200	n.a.	0.64	1.77	5.18
	9	1.47	2.73	1.80	100	40	100 - 200	n.a.	0.50	2.49	5.62
	10	1.26	2.34	2.40	100	40	100 - 200	n.a.	0.36	3.11	4.71
	11	2.10	3.90	0.00	100	40	100 - 400	n.a.	0.85	0.45	0.40
	12	1.89	3.51	0.60	100	40	100 - 400	n.a.	0.88	1.06	7.71
	13	1.68	3.12	1.20	100	40	100 - 400	n.a.	0.82	1.90	6.98
	14	1.47	2.73	1.80	100	40	100 - 400	n.a.	0.34	2.32	3.08
	15	1.26	2.34	2.40	100	40	100 - 400	n.a.	0.33	3.04	4.76
	16	2.10	3.90	0.00	100	40	100 - 600	n.a.	0.89	0.45	1.01
	17	1.89	3.51	0.60	100	40	100 - 600	n.a.	0.91	1.12	6.19
	18	1.68	3.12	1.20	100	40	100 - 600	n.a.	0.69	1.78	6.36
	19	1.47	2.73	1.80	100	40	100 - 600	n.a.	0.49	2.41	5.42
	20	1.26	2.34	2.40	100	40	100 - 600	n.a.	0.23	2.59	3.83
	21	2.10	3.90	0.00	100	40	100 - 800	n.a.	2.46	0.47	9.85
	22	1.89	3.51	0.60	100	40	100 - 800	n.a.	0.96	1.12	7.60
	23	1.68	3.12	1.20	100	40	100 - 800	n.a.	0.68	1.78	6.27
	24	1.47	2.73	1.80	100	40	100 - 800	n.a.	0.47	2.32	5.26
	25	1.26	2.34	2.40	100	40	100 - 800	n.a.	0.33	2.94	4.61
	26	2.10	3.90	0.00	100	40	100 - 1000	n.a.	1.05	0.55	0.58
	27	1.89	3.51	0.60	100	40	100 - 1000	n.a.	0.87	1.06	3.88
	28	1.68	3.12	1.20	100	40	100 - 1000	n.a.	0.65	1.73	6.20
	29	1.47	2.73	1.80	100	40	100 - 1000	n.a.	1.00	0.92	7.16
	30	1.26	2.34	2.40	100	40	100 - 1000	n.a.	0.84	1.14	6.28
Feststoff zu Lösungsverhältnis von 6g Feststoff : 100g Lösung Reaktionsversuche mit unterschiedlichen Al ₂ O ₃ Gehalten bei 80°C	31	2.10	3.90	0.00	100	80	100 - 1000	n.a.	15.0	0.0	124.4
	32	1.89	3.51	0.60	100	80	100 - 1000	n.a.	9.9	9.9	139.2
	33	1.68	3.12	1.20	100	80	100 - 1000	0.1	10.0	19.9	129.4
	34	1.47	2.73	1.80	100	80	100 - 1000	n.a.	0.0	19.8	99.2
	35	1.26	2.34	2.40	100	80	100 - 1000	0.1	10.0	30.0	60.0

Tabelle A5. Festphasenzusammensetzung sowie vollständigen Ergebnisse der Experimente I_DFG bis III_DG mit und ohne organische Säuren. Angegeben sind deren Parameter, wie die Einwaage der Ausgangsmaterialien, Reinstwassermenge, Anrührtemperatur, Temperstufen. Die Ergebnisse zur Untersuchung der gelösten Elemente Al³⁺, Mg²⁺ und Si(OH)₄ (siehe Abschnitt 3.2.1) und die Ergebnisse der Feststoffanalyse (siehe Abschnitt 3.2.3) sind aufgeführt, sowie die gewonnenen Daten der hydrochemischen Modellierung (siehe Abschnitt 3.2.2)

			OHNE			Acetat			Oxalat			Citrat			Tartrat							
			I_DFG	II_DFG	III_DG	I_DFG	II_DFG	III_DG	I_DFG	II_DFG	III_DG	I_DFG	II_DFG	III_DG	I_DFG	II_DFG	III_DG					
Tatsächliche Einwaage	Al	g/100ml	1.19	3.58	5.97	1.19	3.58	5.97	1.19	3.58	5.97	1.20	3.58	5.97	1.19	3.58	5.97					
	Si	g/100ml	2.81	2.44	0.00	2.93	2.44	0.00	2.93	2.44	0.00	2.93	2.44	0.00	2.93	2.44	0.00					
	Mg	g/100ml	6.63	3.62	3.02	6.64	3.62	3.02	6.64	3.62	3.02	6.63	3.62	3.02	6.63	3.62	3.02					
	H ₂ O	(ml)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
	Anrühr - T	(°C)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80					
	gebrannt	(°C)	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000	100 - 1000					
ICP_OES Messung	Al	g/100ml	n.a.	n.a.	n.a.	0.012	0.010	0.01	0.009	0.124	0.007	0.011	0.009	0.01	0.008	0.009	0.013					
	Si	g/100ml	n.a.	0.001	n.a.	0.092	0.071	n.a.	0.078	0.081	n.a.	0.034	0.043	n.a.	0.046	0.049	n.a.					
	Mg	g/100ml	0.001	0.001	n.a.	0.538	0.385	0.421	0.459	0.601	0.740	0.176	0.113	0.127	0.710	0.623	0.528					
	pH		9.5	9.2	9.5	7.9	8.3	8.0	8.5	8.0	8.6	8.4	8.4	8.5	8.8	8.6	8.3					
RFA Messung	Al ₂ O ₃	Gew%	11.75	39.41	69.76	12.39	39.71	69.13	11.52	39.81	69.87	12.73	38.64	71.58	11.55	39.18	69.21					
	SiO ₂	Gew%	59.33	34.51	n.a.	58.45	33.80	n.a.	59.72	33.69	n.a.	60.38	34.49	n.a.	60.34	34.48	n.a.					
	MgO	Gew%	28.92	26.08	0.17	29.16	26.49	0.09	28.76	26.50	0.12	26.88	26.87	0.07	28.11	26.35	0.07					
Hydrochemische Modellierung bei 80°C	pH		6.0	5.7	10.5	10.7	4.3	4.3	10.3	10.44	2.0	2.0	9.9	9.9	3.1	3.1	10.3	10.3	1.9	1.9	9.9	9.9
	Al[total]	Mol/l	5.7*10 ⁻⁷	2.9*10 ⁻⁷	2.1*10 ⁻³	0.00341	0.031	0.31	0.019	0.02	1.52	1.53	8.2*10 ⁻³	8.5*10 ⁻³	0.176	0.177	0.014	0.0162	1.77	1.77	7.9*10 ⁻³	8.1*10 ⁻³
	Si[total]	Mol/l		4.7*10 ⁻³	0.11			3.5*10 ⁻³	0.098			2.7*10 ⁻³	0.041		4.5*10 ⁻³	0.072		0.0162		2.5*10 ⁻³	0.039	
	Mg[total]	Mol/l		0.11	0.0496			1.242	1.19			2.452	2.42		0.34	0.38		0.0162		2.82	2.76	
	Al ³⁺	Mol/l	4*10 ⁻¹³	2.9*10 ⁻¹²	3.9*10 ⁻²⁵	3.2*10 ⁻²⁶	7.9*10 ⁻⁷	7.8*10 ⁻⁷	2.7*10 ⁻²⁴	2.9*10 ⁻²⁵	0.312	0.313	4.9*10 ⁻²⁴	4.7*10 ⁻²⁴	3.8*10 ⁻³	3.9*10 ⁻³	2.8*10 ⁻²⁴	1.2*10 ⁻²⁴	0.32	0.321	5.0*10 ⁻²⁴	4.8*10 ⁻²⁴
	Si	Mol/l		4.7*10 ⁻³	0.095			3.5*10 ⁻³	0.088			2.7*10 ⁻³	0.037		4.5*10 ⁻⁹	0.065		0.0162		2.5*10 ⁻³	3.0*10 ⁻³	
	Mg ²⁺	Mol/l		0.03	6.3*10 ⁻⁶			0.029	0.030			0.187	0.182		0.082	0.059		0.0162		0.19	0.19	
	Si _{SiO2-am}			0				0				0			0			0			0	
	Si _{Gibbsite}			0	0			0				0			0			0			0	
	Si _{Mg(OH)2}			0	0			0				0			0			0			0	
	Si _{pericline}				1.34	1.34			1.35				1.36			1.38					1.36	
	Si _{brucite}				5.06	5.06			5.06				5.06			5.06					5.06	
	Si _{spinell}				3.92	3.91			3.99				3.99			4.07					4.01	
	Si _{pyrophyllite}				14.46				14.50				14.48			14.54					14.50	
	Si _{forsterite}				12.50				12.54				12.54			12.58					12.55	
	Si _{kaolinite}				3.33				3.35				3.39			3.37					3.35	
	Si _{sepiolite}				11.83				11.80				11.80			11.77					11.80	
	Si _{talc}				30.97				31.04				31.01			31.05					31.01	
	Si _{quarz}				1.06				1.06				1.06			1.06					1.06	
	Si _{göhrmit}				0.32				0.34				0.34			0.36					0.34	

Tabelle A6. Die Konzentration von Al³⁺, Mg²⁺, Si(OH)₄ und Na⁺ in den Versuchslösungen analysiert mittels der ICP-OES Messung der Versuche I_DFG bis III_DG mit und ohne organische Säuren

Proben	ICO-OES				
	Al ug/L	Al mg/l	Mg mg/L	Na mg/L	Si mg/L
ID_OHNE	39.9	0.0	n.a.	10.0	0.0
I_DF_OHNE	n.a.	n.a.	0.0	0.0	189.3
I_DFG_OHNE	n.a.	n.a.	9.9	n.a.	n.a.
II_D_OHNE	69.9	0.1	n.a.	10.0	0.0
II_DF_OHNE	n.a.	n.a.	n.a.	9.9	148.0
II_DFG_OHNE	n.a.	n.a.	9.8	9.8	9.8
III_D_OHNE	463.3	0.5	n.a.	19.7	n.a.
III_DG_OHNE	38.6	0.0	n.a.	48.3	n.a.
I_D_Acetate	614142.5	614.1	841.9	1110.0	1224.4
I_DF_Acetate	305799.4	305.8	942.0	948.9	2782.3
I_DFG_Acetate	118968.6	119.0	5377.3	1362.4	919.1
II_D_Acetate	1767123.3	1767.1	1630.0	2361.9	1030.4
II_DF_Acetate	488665.7	488.7	755.5	1738.2	4258.2
II_DFG_Aceton	100721.7	100.7	3847.7	2103.9	709.1
III_D_Acetate	109303.5	109.3	914.7	3705.2	n.a.
III_DG_Acetate	98804.7	98.8	4211.1	3880.0	n.a.
I_D_Oxalate	1805113.3	1805.1	459.8	549.8	77.6
I_DF_Oxalate	673181.3	673.2	450.4	796.6	2350.2
I_DFG_Oxalate	88767.7	88.8	4593.2	920.2	776.3
II_D_Oxalate	224452.2	224.5	759.9	1627.1	435.4
II_DF_Oxalate	165540.2	165.5	800.4	2320.7	1697.9
II_DFG_Oxalate	1239288.2	1239.3	6010.8	1472.3	809.5
III_D_Oxalate	285343.2	285.3	416.7	2338.7	n.a.
III_DG_Oxalate	67537.0	67.5	7395.5	2967.8	n.a.
I_D_Citrate	627329.5	627.3	512.8	354.5	100.8
I_DF_Citrate	920196.3	920.2	1116.1	626.8	7526.8
I_DFG_Citrate	107590.5	107.6	1760.1	1548.4	337.7
II_D_Citrate	960547.6	960.5	602.0	1291.9	144.2
II_DF_Citrate	124074.2	124.1	639.1	1536.6	7284.1
II_DFG_Citrate	85600.2	85.6	1133.4	1214.3	429.3
III_D_Citrate	613443.9	613.4	583.8	2185.7	n.a.
III_DG_Citrate	111019.8	111.0	1271.3	2900.1	n.a.
I_D_Tartrat	310137.8	310.1	661.9	363.0	145.4
I_DF_Tartrat	453792.4	453.8	418.2	388.8	12953.5
I_DFG_Tartrat	76921.6	76.9	7102.7	269.9	464.0
II_D_Tartrat	675957.2	676.0	450.6	1450.3	95.9
II_DF_Tartrat	131128.4	131.1	362.4	1424.5	1232.9
II_DFG_Tartrat	92014.1	92.0	6226.5	1369.4	4893.0
III_D_Tartrat	948640.0	948.6	568.0	2325.1	n.a.
III_DG_Tartrat	125151.2	125.2	5280.5	2043.6	n.a.

Tabelle A7. Die Ergebnisse der hydrochemischen Modellierung mit unterschiedlichen Mischungen der Ausgangsmaterialien. Hier die Ergebnisse der Modellierungen bei 25°C, 40°C und 80°C bezogen auf den SI der Minerale (die entsprechenden Messwerte für die Modellierung bei 80°C sind in Tabelle A5, hydrochemische Modellierung mit unterschiedlichen organischen Säuren dargestellt).

	bei 25°C	bei 40°C	bei 80°C	bei 40°C	bei 80°C
	Al(OH) ₃ + SiO ₂ + MgO	Al(OH) ₃ + MgO	Al(OH) ₃ + MgO	Al(OH) ₃ + SiO ₂ + MgO	Al(OH) ₃ + SiO ₂ + MgO
pH	10.61	10.9	10.7	10.4	10.5
SI _{SiO2_am}	0			0	0
SI _{gibbsite}	0	0	0	0	0
SI _{Mg(OH)2}	0	0	0	0	0
SI _{periclae}	-2.79	-1.52	1.34	-1.52	1.34
SI _{brucite}	1.95	2.91	5.06	2.91	5.06
SI _{spinel}	-1.47	0.18	3.91	0.18	3.92
SI _{pyrophyllite}	8.56			10.38	14.46
SI _{forsterite}	6.54			8.38	12.50
SI _{kaolinite}	3.67			3.56	3.33
SI _{sepiolite}	10.59			10.97	11.83
SI _{calc}	24.02			26.16	30.97
SI _{quarz}	1.26			1.20	1.06
SI _{böhm}	-0.29	-0.1	0.32	-0.1	0.32

Tabelle A8 Die mineralogische Zusammensetzung der Versuchen mittels XRD Analyse

	Mischungen	Böhmit	Gibbsit	Brucit	Periklas	Forsterit	Enstatit	Spinell	Opal	Al ₂ O ₃
Glühversuche ohne Al - Träger	I_FG_200			X					X	
	II_FG_400				X				X	
	III_FG_600				X				X	
	IV_FG_800					X	X			
	V_FG_1000					X	X			
		Böhmit	Gibbsit	Brucit	Periklas	Forsterit	Enstatit	Spinell	Opal	Al ₂ O ₃
Glühversuche mit Gibbsit als Al - Träger	I_FGD_200	X	X	X						
	II_FGD_400	X			X					
	III_FGD_600				X					
	IV_FGD_800				X	X				
	V_FGD_1000				X	X	X	X(?)		
	VI_FGD_1000				X	X	X	X(?)		
		Böhmit	Gibbsit	Brucit	Periklas	Forsterit	Enstatit	Spinell	Opal	Al ₂ O ₃
Glühversuche mit Gibbsit als Al – Träger und unterschiedlichen Al – Gehalten (zwischen 0% - 40%)	1_100			X						
	2_100		X	X						
	3_100	X	X	X						
	4_100	X	X	X						
	5_100									
	6_200			X						
	7_200		X	X						
	8_200		X	X						
	9_200		X	X						X
	10_200	X	X	X						X
	11_400					X				
	12_400		X			X				X
	13_400					X				X
	14_400					X				X
	15_400					X				X
	16_600					X	X	X		
	17_600					X	X	X		
	18_600					X	X	X		
	19_600					X	X	X		
	20_600					X	X	X		
	21_800					X	X	X		
	22_800					X	X	X		
	23_800					X	X	X		
	24_800					X	X	X		
	25_800					X	X	X		
	26_1000					X	X	X		
	27_1000					X	X	X		
	28_1000					X	X	X		
	29_1000					X	X	X		
	30_1000					X	X	X		
	31_100			X						
Glühversuche mit unterschiedlichen Al – Gehalten (zwischen 0% - 40%)	31_200		X	X						
	31_400				X					
	31_600				X					
	31_800				X	X	X			
	31_1000				X	X	X			
	32_100		X	X						
	32_200		X	X						
	32_400				X					X
	32_600				X					X
	32_800				X					X
	32_1000				X	X				X
	33_100		X	X						
	33_200	X	X	X						
	33_400				X					X
	33_600				X					X
33_800				X	X				X	
33_1000				X	X				X	

	34_100		X	X							
	34_200		X	X							
	34_400				X					X	
	34_600				X					X	
	34_800				X	X				X	
	34_1000				X	X				X	
	35_100		X	X							
	35_200		X	X							
	35_400				X					X	
	35_600				X					X	
	35_800				X	X				X	
	35_1000				X	X					
		Böhmit	Gibbsit	Brucit	Periklas	Forsterit	Enstatit	Spinell	Opal	Al ₂ O ₃	
Glühversuche mit unterschiedlichen Al – Gehalten und der Zugabe organischer Säuren	I_DFG_OHNE										
	100		X	X						X	
	200		X	X						X	
	400				X					X	
	600				X					X	
	800				X	X				X	
	1000					X				X	
	II_DFG_OHNE										
	100		X	X							
	200		X	X							
	400										X
	600					X					X
	800					X	X				X
	1000						X				X
	III_DG_OHNE										
	100		X	X							X
	200		X	X							X
	400		X			X					X
	600					X					X
	800					X					X
	1000					X					X
			Böhmit	Gibbsit	Brucit	Periklas	Forsterit	Enstatit	Spinell	Opal	Al ₂ O ₃
		I_DFG_Oxalate									
		100		X	X						X
		200		X	X	X					X
		400				X					X
		600				X					X
		800				X	X				X
		1000					X				X
		II_DFG_Oxalate									
		100		X	X						
		200		X	X						
		400				X					X
		600				X					X
		800				X					X
		1000				X	X				X
	III_DG_Oxalate										
	100		X	X							
	200		X	X	X					X	
	400		X		X					X	
	600				X					X	
	800				X					X	
	1000				X					X	
		Böhmit	Gibbsit	Brucit	Periklas	Forsterit	Enstatit	Spinell	Opal	Al ₂ O ₃	
	I_DFG_Citrate										
	100		X	X						X	
	200		X	X						X	
	400				X					X	
	600				X					X	

800				X					
1000				X	X				
II_DFG_Citrate									
100		X	X						
200		X	X						
400	X								X
600				X					X
800				X					
1000				X	X				X
III_DG_Citrate									
100		X	X						
200		X	X						X
400	X								X
600				X					X
800				X					X
1000				X					X
	Böhmit	Gibbsit	Brucit	Periklas	Forsterit	Enstatit	Spinell	Opal	Al ₂ O ₃
I_DFG_Acetate									
100		X	X						X
200			X						X
400				X					X
600				X					X
800				X					
1000				X	X				X
II_DFG_Acetate									
100		X	X						
200		X	X						
400	X								X
600				X					X
800				X					X
1000				X	X				X
III_DG_Acetate									
100		X	X						X
200		X	X						X
400	X								X
600				X					X
800				X					X
1000				X					X
	Böhmit	Gibbsit	Brucit	Periklas	Forsterit	Enstatit	Spinell	Opal	Al ₂ O ₃
I_DFG_Tartrat									
100		X	X						X
200		X	X						X
400				X					X
600				X					X
800				X	X				
1000				X	X				X
II_DFG_Tartrat									
100		X	X						
200		X	X						
400	X								X
600				X					X
800				X					X
1000				X	X				
III_DG_Tartrat									
100		X	X						X
200		X	X						X
400	X								X
600				X					X
800				X					X
1000				X					X

Tabelle A9 Auszug aus der Datenbank für die Al bezogenen organischen Komplexe für die hydrochemische Modellierung mittels PHREEQC

Citrate	Citrate-3	2.0	189.102	189.102
Acetate	Acetate-	1.0	59.045	59.045
Tartarate	Tartarate-2	0.0	148.072	148.072
Oxalate	Oxalate-2	1.0	88.019	88.019
Citrate-3 = Citrate-3				
log_k 0				
Acetate- = Acetate-				
log_k 0				
Tartarate-2 = Tartarate-2				
log_k 0				
Oxalate-2 = Oxalate-2				
log_k 0				
H+ + Citrate-3 = H(Citrate)-2			H+ + Tartarate-2 = H(Tartarate)-	
log_k	6.396		log_k	4.366
delta_h	3.3472	kJ	delta_h	-0.7531
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 3309671		#	Id: 3309931
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
2H+ + Citrate-3 = H2(Citrate)-			2H+ + Tartarate-2 = H2(Tartarate)	
log_k	11.157		log_k	7.402
delta_h	1.297	kJ	delta_h	-3.6819
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 3309672		#	Id: 3309932
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
3H+ + Citrate-3 = H3(Citrate)			Al+3 + 2Tartarate-2 = Al(Tartarate)2-	
log_k	14.285		log_k	9.37
delta_h	-2.7614	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 3309673		#	Id: 309931
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
Al+3 + 2Citrate-3 = Al(Citrate)2-3			Mg+2 + Tartarate-2 = Mg(Tartarate)	
log_k	14.8		log_k	2.3
delta_h	0	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 309672		#	Id: 4609931
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
Al+3 + Citrate-3 + H+ = AlH(Citrate)+			Mg+2 + Tartarate-2 + H+ = MgH(Tartarate)+	
log_k	12.85		log_k	5.75
delta_h	0	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 309673		#	Id: 4609932
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
Al+3 + Citrate-3 = Al(Citrate)			H+ + Oxalate-2 = H(Oxalate)-	
log_k	9.97		log_k	4.266
delta_h	0	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 309671		#	Id: 6009932
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
Mg+2 + Citrate-3 = Mg(Citrate)-			2H+ + Oxalate-2 = H2(Oxalate)	
log_k	4.89		log_k	5.516
delta_h	8.368	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 4609671		#	Id: 9009830
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
Mg+2 + Citrate-3 + H+ = MgH(Citrate)			2H+ + Oxalate-2 = H2(Oxalate)	
log_k	8.91		log_k	5.516
delta_h	3.3472	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 4609672		#	Id: 4609592
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
Mg+2 + Citrate-3 + 2H+ = MgH2(Citrate)+			Al+3 + Oxalate-2 = Al(Oxalate)-	
log_k	12.2		#log_k	13.41
delta_h	0	kJ	#delta_h	0
-gamma	0	0	#-gamma	0
#	Id: 4609673		#	Id: 1609692
#	log K source:	SCD2.62	#	log K source:
#	Delta H source:	SCD2.62	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
H+ + Acetate- = H(Acetate)			Al+3 + 2Oxalate-2 = Al(Oxalate)2-	
log_k	4.757		log_k	16.83
delta_h	0.41	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 3309921		#	Id: 9609512
#	log K source:	NIST46.4	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.4	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:	0.00 25.0	#	T and ionic strength:
Mg+2 + Acetate- = Mg(Acetate)+			Mg+2 + Oxalate-2 = Mg(Oxalate)-	
log_k	1.27		#log_k	3.620
delta_h	0	kJ	#delta_h	0
-gamma	0	0	#-gamma	0
#	Id: 4609920		#	Id: 9609941
#	log K source:	NIST46.4	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:	0.00 25.0	#	T and ionic strength:
Al+3 + 3Acetate- = Al(Acetate)3			Mg+2 + Oxalate-2 = Mg(Oxalate)	
log_k	4.6		log_k	2.3
delta_h	0	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 2819921		#	Id: 4609931
#	log K source:	NIST46.4	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:
Al+3 + Acetate- = Al(Acetate)+2			Mg+2 + Oxalate-2 + H+ = MgH(Oxalate)+	
log_k	4.81		log_k	5.75
delta_h	0.41	kJ	delta_h	0
-gamma	0	0	-gamma	0
#	Id: 6509843		#	Id: 4009940
#	log K source:	NIST46.2	#	log K source:
#	Delta H source:	NIST46.2	#	Delta H source:
#	T and ionic strength:		#	T and ionic strength:

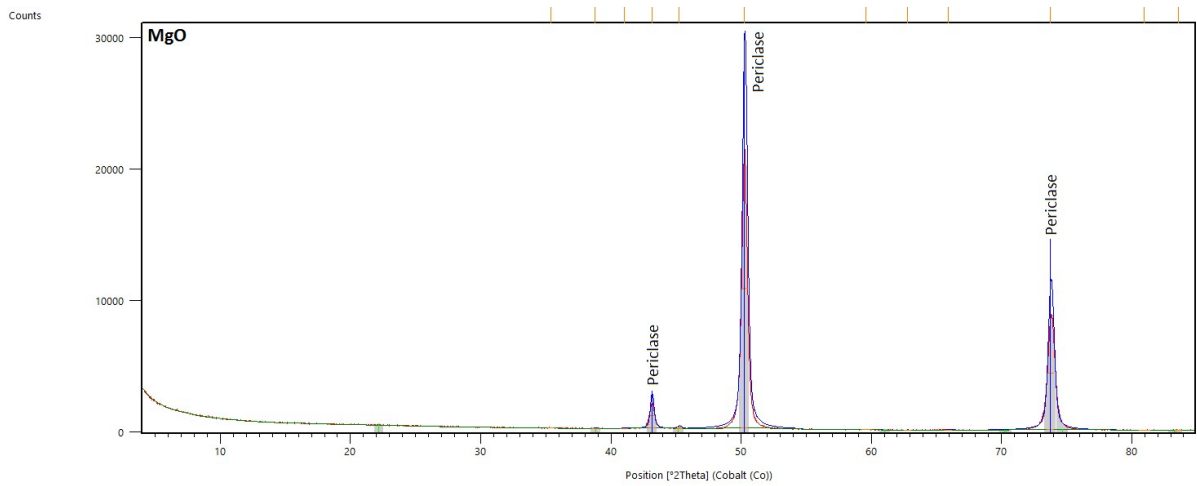


Abbildung A1. XRD – Analyse zeigt die charakteristischen Peaks für das Ausgangsmaterial Magnesiumoxid

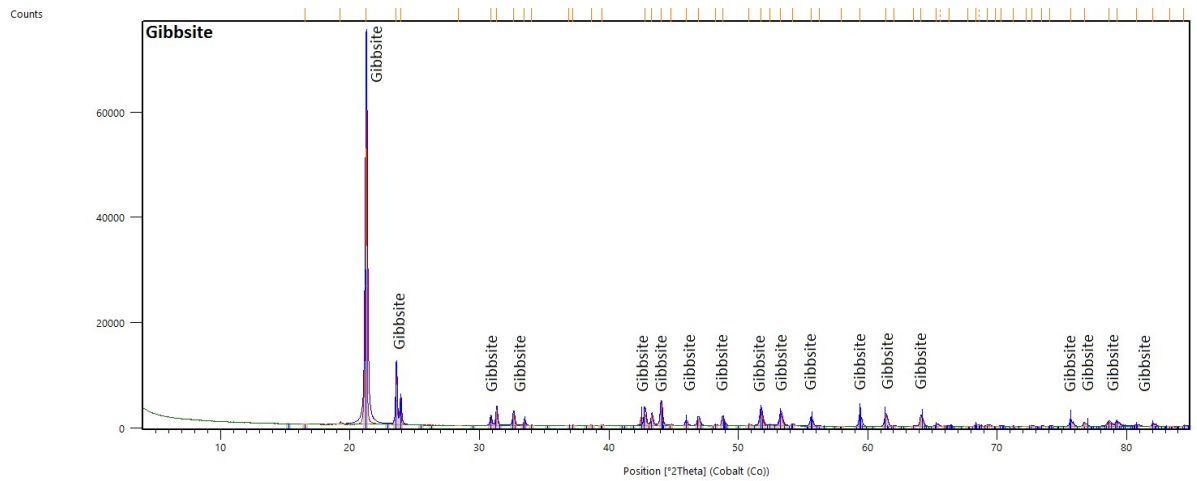


Abbildung A2. XRD – Analyse mit dem charakteristischen Spektrum für das Ausgangsmaterial Gibbsit

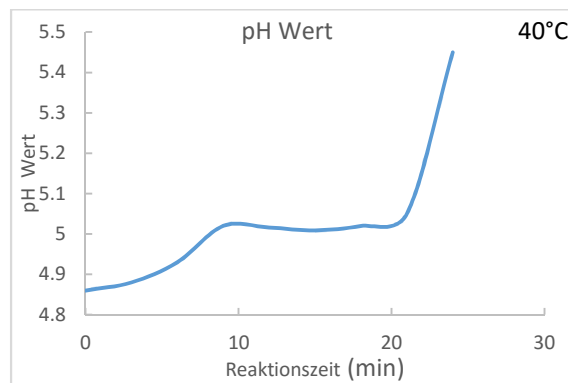


Abbildung A3. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von amorpher Kieselsäure bei 40°C in Suspension (Versuch F bzw. SiO₂; Tabelle A3)

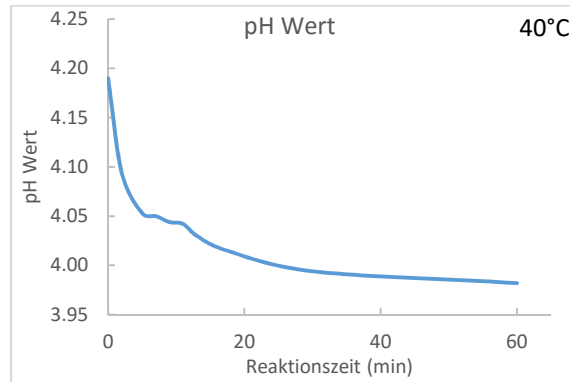


Abbildung A4. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von amorpher Kieselsäure bei 40°C in Suspension (Versuch F bzw. SiO₂; Tabelle A3)

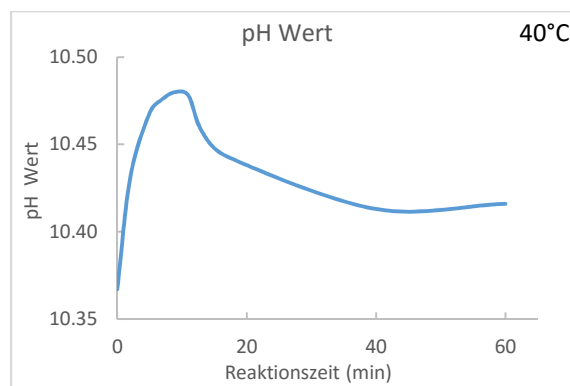


Abbildung A5. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von Magnesiumoxid bei 40°C in Suspension (Versuch G bzw. MgO; Tabelle A3)

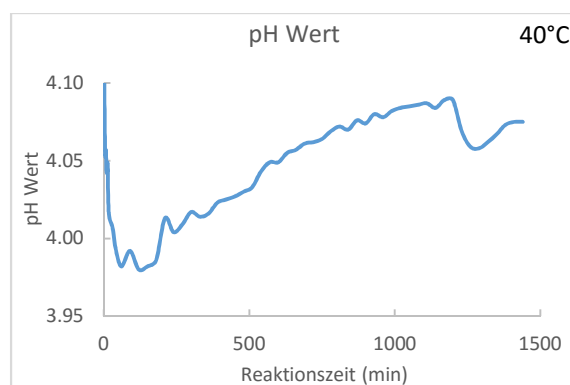


Abbildung A6. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von amorpher Kieselsäure bei 40°C in Suspension (Versuch F bzw. Si₁₂; Tabelle A3)

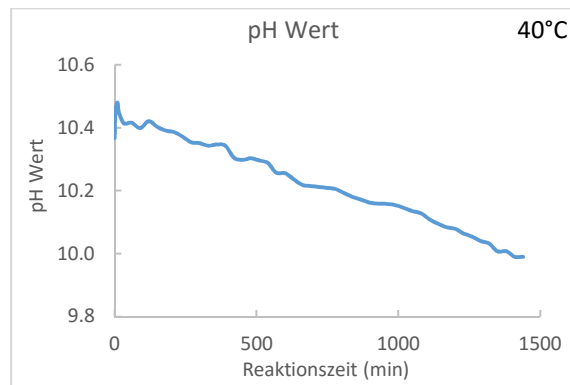


Abbildung A7. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von Magnesiumoxid bei 40°C in Suspension (Versuch G bzw. MgO; Tabelle A3)

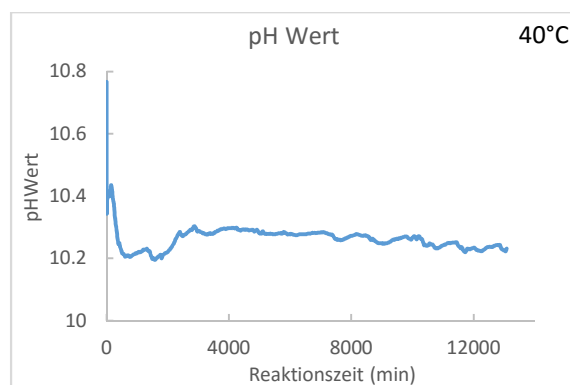


Abbildung A8. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von Magnesiumoxid bei 40°C in Suspension (Versuch I_G; Tabelle A3)

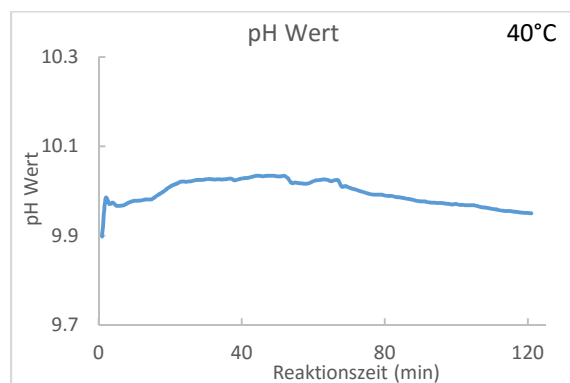


Abbildung A9. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von Magnesiumoxid und Aluminiumoxid bei 40°C in Suspension (Versuch GD; Tabelle A3)

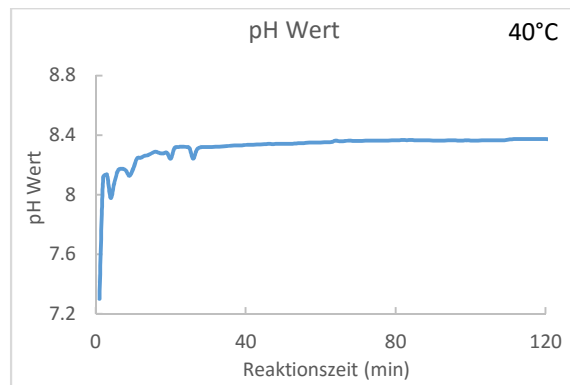


Abbildung A10. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von Magnesiumoxid und amorphe Kieselsäure bei 40°C in Suspension (Versuch GF; Tabelle A3)

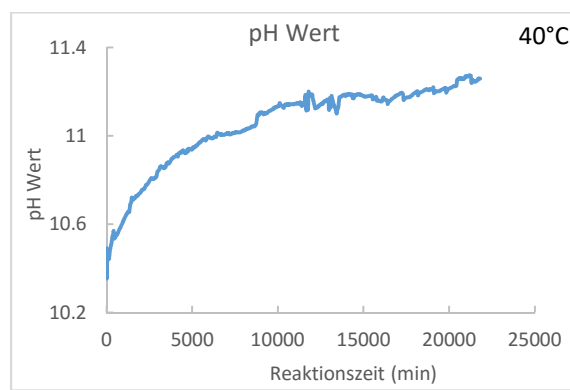


Abbildung A11. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von Magnesiumoxid und Gibbsite bei 40°C in Suspension (Versuch I_GD; Tabelle A3)

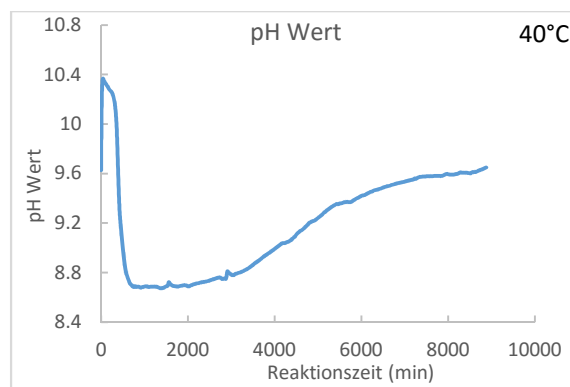


Abbildung A12. pH Wert als Funktion der Reaktionszeit von Magnesiumoxid und amorphe Kieselsäure bei 40°C in Suspension (Versuch I_GF; Tabelle A3)

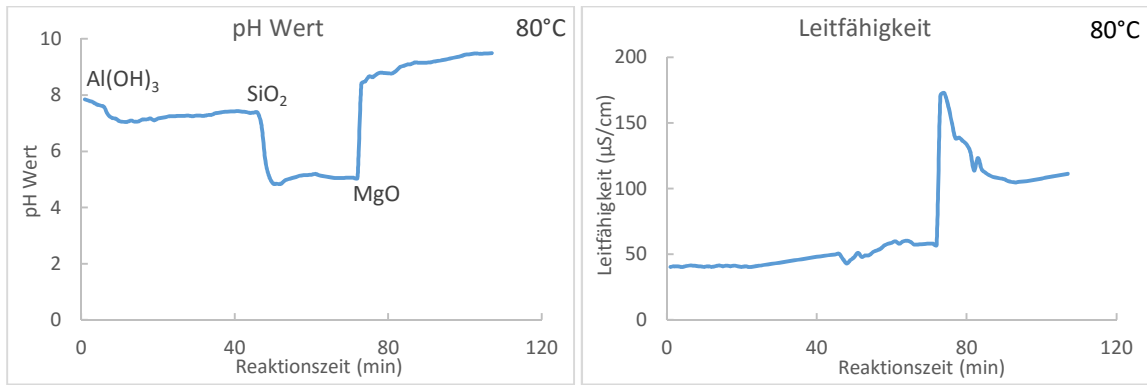


Abbildung A13. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch I_DFG ohne organische Säure (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

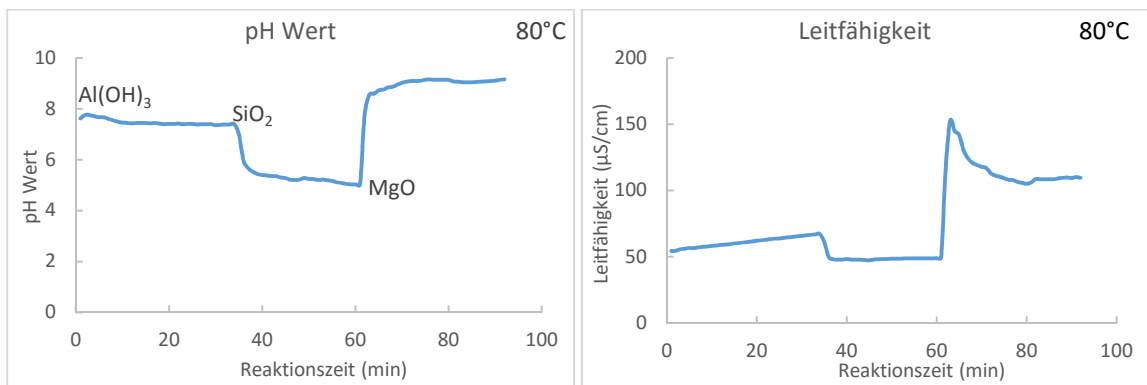


Abbildung A14. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch II_DFG ohne organische Säure (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

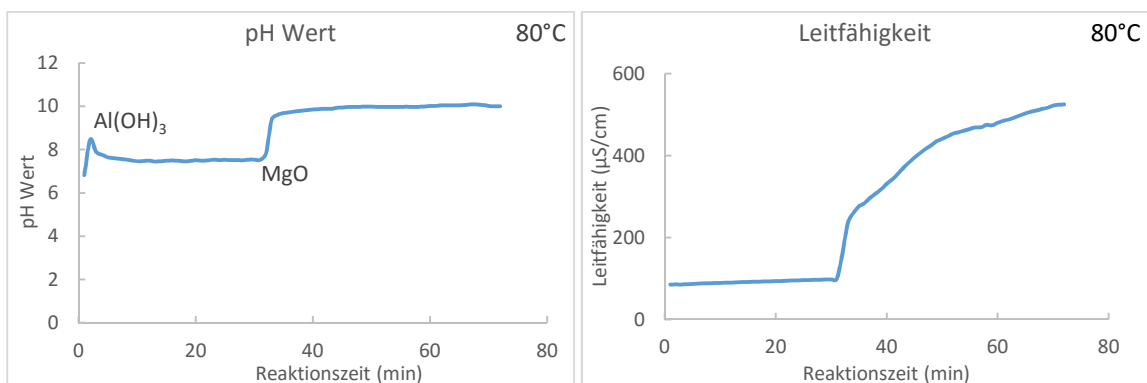


Abbildung A15. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch III_DG ohne organische Säure (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

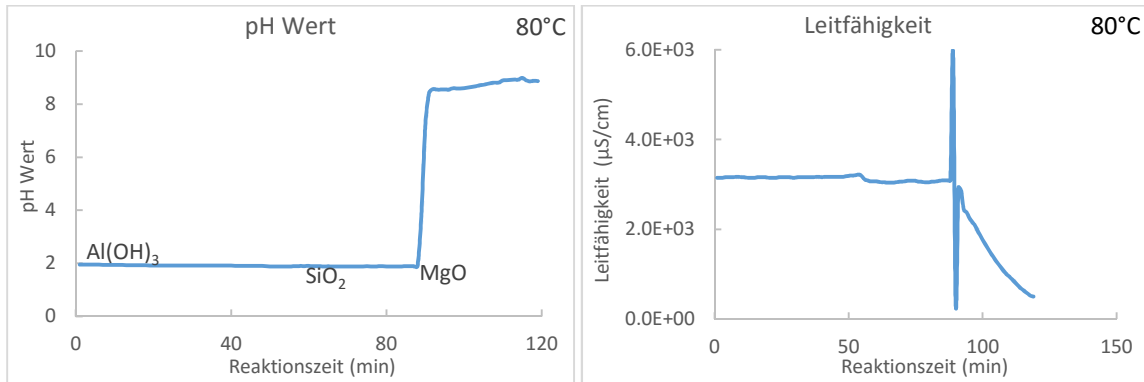


Abbildung A16. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch I_DFG_Citrate mit organischer Säure – Zitronensäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

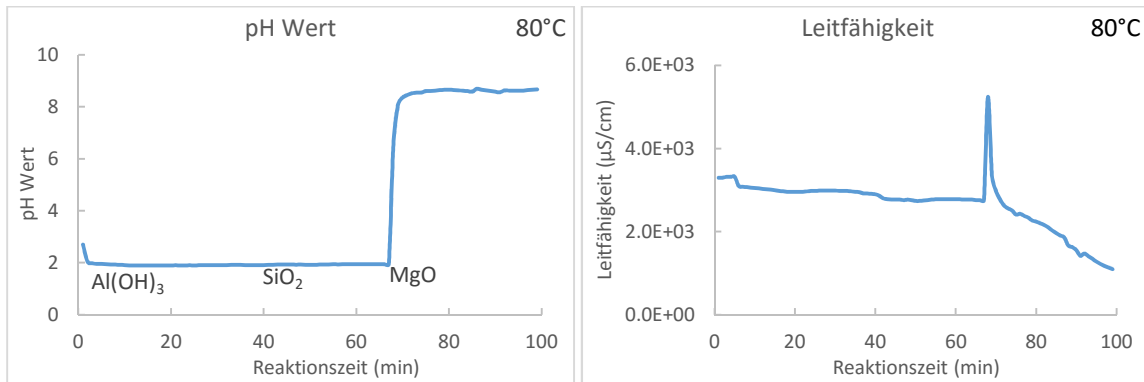


Abbildung A17. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch II_DFG_Citrate mit organischer Säure – Zitronensäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

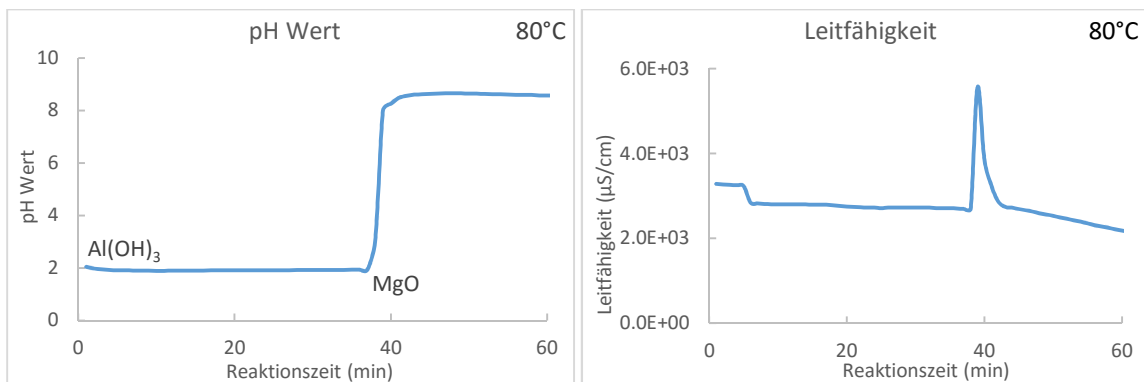


Abbildung A18. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch III_DG_Citrate mit organischer Säure – Zitronensäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

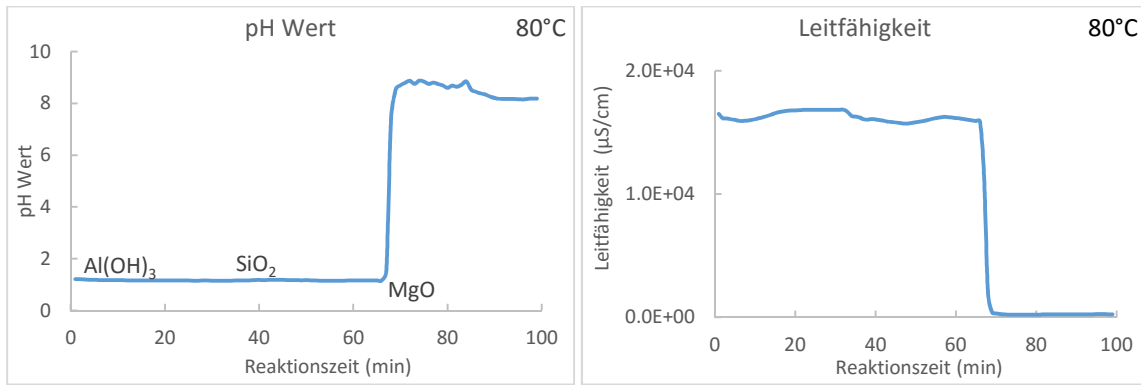


Abbildung A19. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch I_DFG_Oxalate mit organischer Säure – Oxalsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

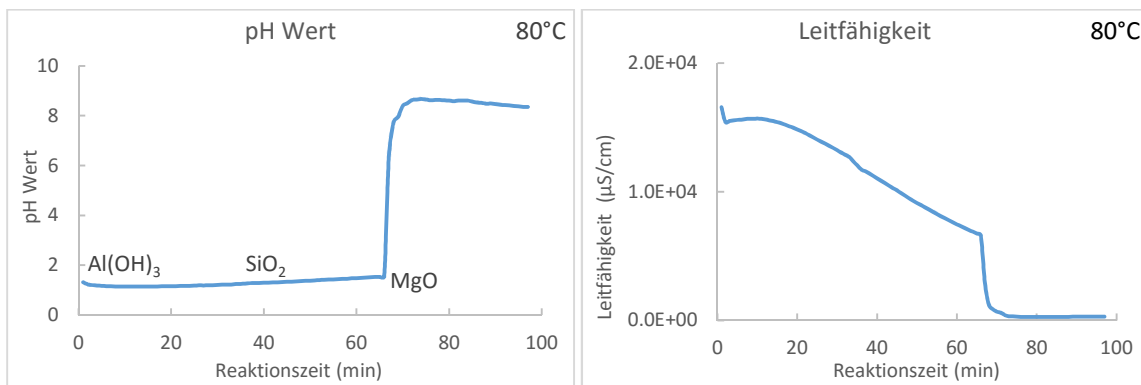


Abbildung A20. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch II_DFG_Oxalate mit organischer Säure – Oxalsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

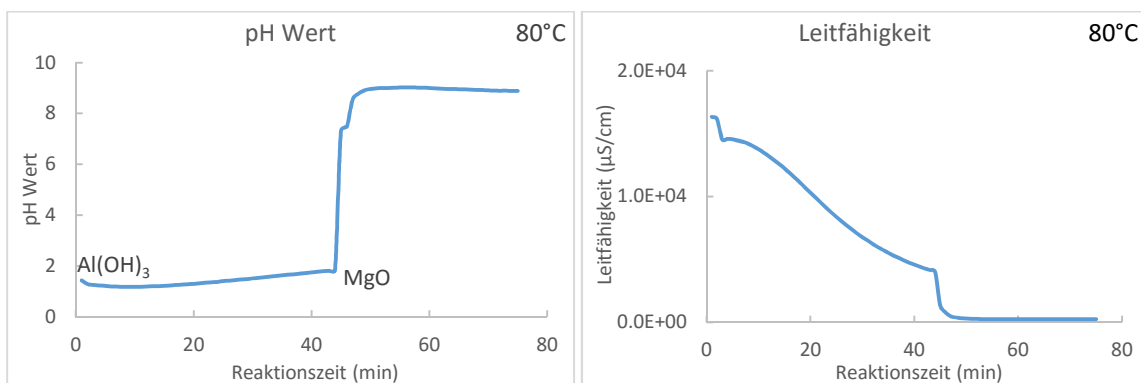


Abbildung A21. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch III_DG_Oxalate mit organischer Säure – Oxalsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

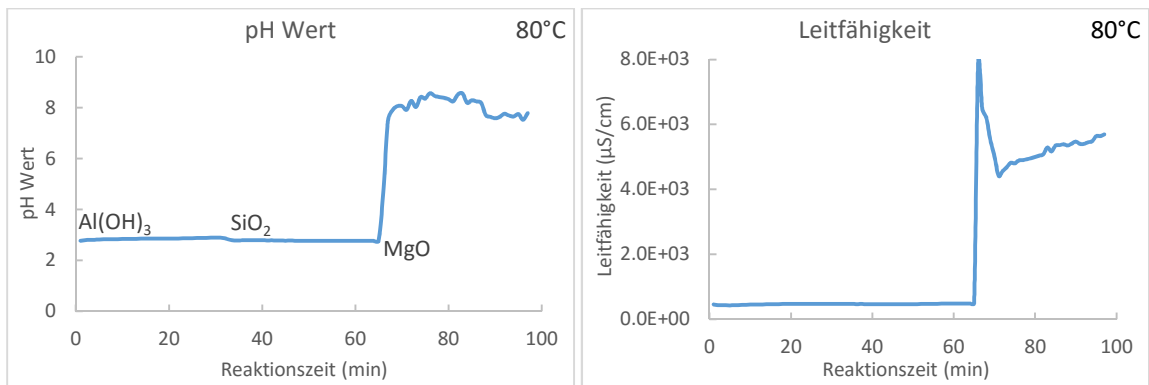


Abbildung A22. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch I_DFG_Acetate mit organischer Säure – Essigsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

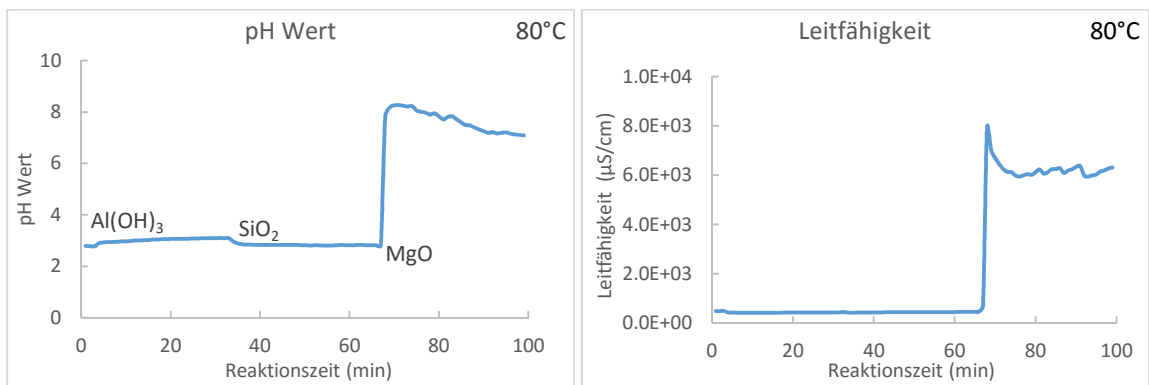


Abbildung A23. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch II_DFG_Acetate mit organischer Säure – Essigsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

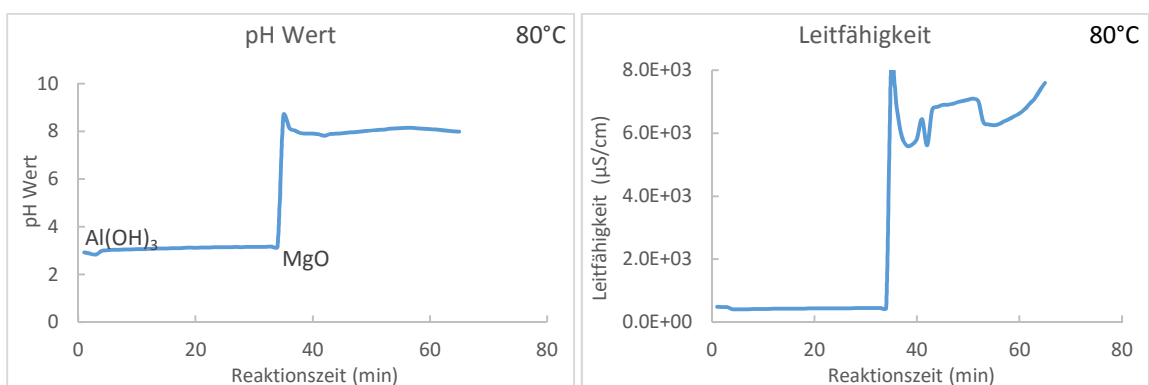


Abbildung A24. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch III_DG_Acetate mit organischer Säure – Essigsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

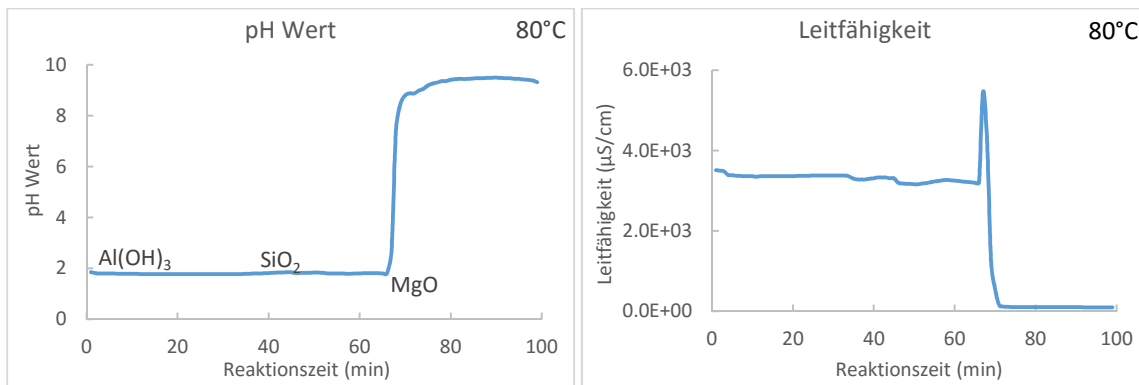


Abbildung A25. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch I_DFG_Tartrat mit organischer Säure – Weinsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

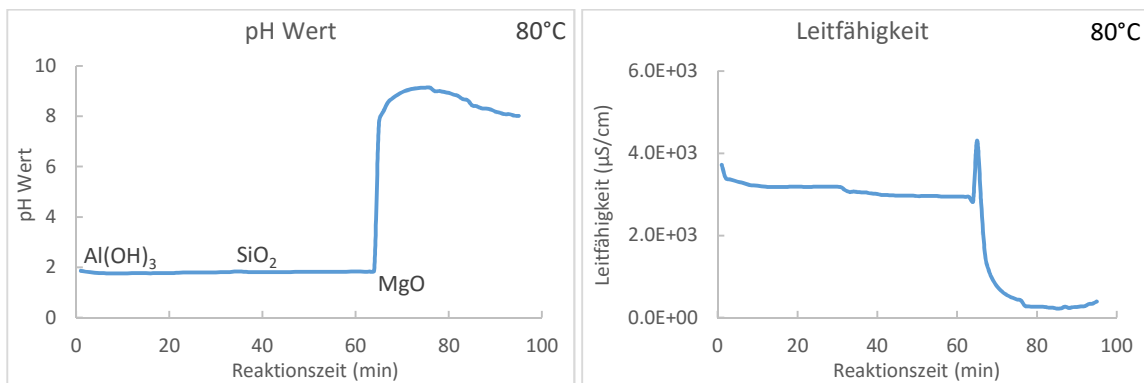


Abbildung A26. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid, amorpher Kieselsäure und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch II_DFG_Tartrat mit organischer Säure – Weinsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit, amorpher Kieselsäure und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

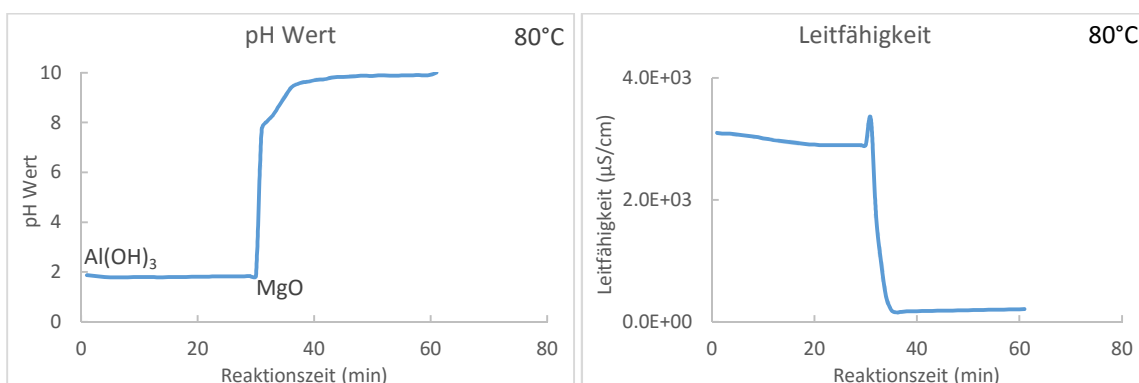


Abbildung A27. pH Wert und Leitfähigkeit als Funktion der Reaktionszeit mit Magnesiumoxid und Gibbsit in Suspension. Es handelt sich um den Versuch III_DG_Tartrat mit organischer Säure – Weinsäure (0.2M/l) (Tabelle A5) bei 80°C. Blaue Linie zeigt den pH Wert bzw. die Leitfähigkeit nach der Zugabe von Gibbsit und Magnesiumoxid in Reinstwasser.

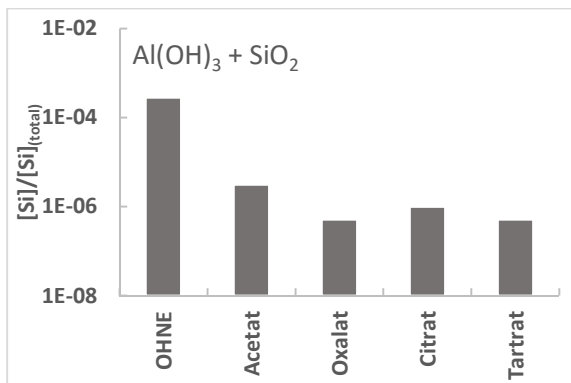


Abbildung A28. Modellierter Konzentration des freien $Si(OH)_4$ zur Silizium Totalkonzentration bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gibbsite, amorpher Kieselsäure und wässriger Lösung ohne und mit organischer Säure (0,2 M) (Tabelle A5, Versuch II_DFG mit und ohne organische Säure).

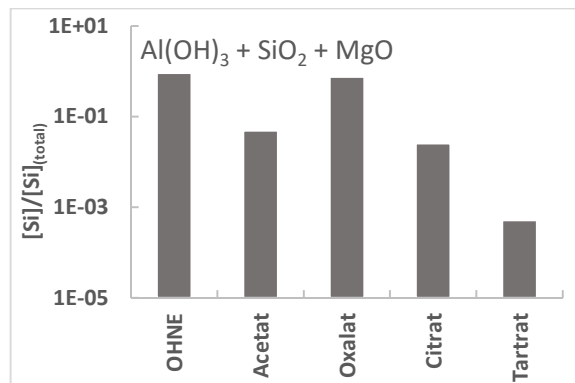


Abbildung A29. Modellierter Konzentration des freien $Si(OH)_4$ zur Silizium Totalkonzentration bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gibbsite, amorpher Kieselsäure, Magnesiumoxid und wässriger Lösung ohne und mit organischer Säure (0,2 M) (Tabelle A5, Versuch II_DFG mit und ohne organische Säure).

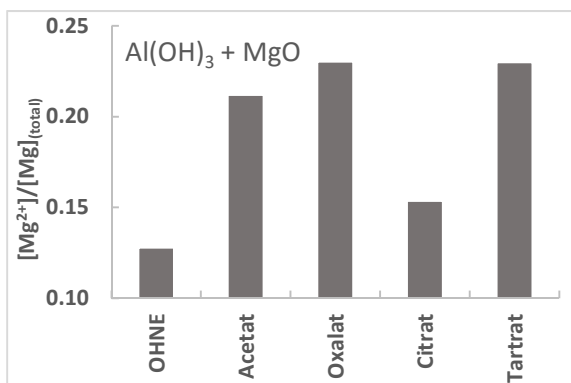


Abbildung A30. Modellierter Konzentration des freien Mg^{2+} zur Magnesium Totalkonzentration bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gibbsite, Magnesiumoxid und wässriger Lösung ohne und mit organischer Säure (0,2 M) (Tabelle A5, Versuch II_DFG mit und ohne organische Säure).

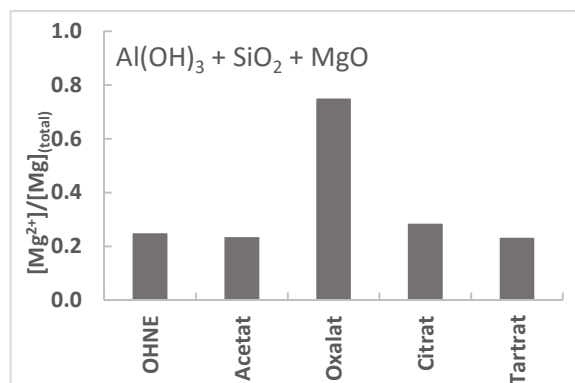


Abbildung A31. Modellierter Konzentration des freien Mg^{2+} zur Magnesium Totalkonzentration bei Annahme eines Gleichgewichts zwischen Gibbsite, amorpher Kieselsäure, Magnesiumoxid und wässriger Lösung ohne und mit organischer Säure (0,2 M) (Tabelle A5, Versuch II_DFG mit und ohne organische Säure).