

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie

Flusskalzination von Kieselgur – Einflüsse auf die Bildung und Inhibition von kristallinen  
SiO<sub>2</sub>-Modifikationen und technologische Eigenschaften der Kieselgur

Thomas Schleicher

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für  
Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung  
des akademischen Grade eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Th. Becker

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. M. Faulstich  
2. Priv.-Doz. Dr.-Ing. W. Ruß  
3. Priv.-Doz. Dr.-Ing. H. Evers  
(Technische Universität Berlin)

Die Dissertation wurde am 21.02.2011 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und  
Umwelt am 16.05.2011 angenommen.



## Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Wissenschaftszentrum Weihenstephan der TU München. In dieser Zeit wurde der Lehrstuhl, an dem ich diese Arbeit begonnen hatte, neu organisiert. Zum erfolgreichen Gelingen dieser Arbeit trugen eine Vielzahl an Personen bei, denen ich an dieser Stelle danken möchte:

Meinem Doktorvater, Herrn **Univ.-Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich**, für die Möglichkeit, meine Tätigkeiten am Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie fortzuführen sowie für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit.

Herrn **Priv.-Doz. Dr.-Ing. Winfried Ruß**, der an der Entwicklung der Idee zu dieser Arbeit beteiligt war, mir stets bei Problemen zur Seite stand und sich bereit erklärte, an der Prüfung mitzuwirken.

Herrn **Priv.-Doz. Dr.-Ing. Hartmut Evers** für die Mitwirkung an der Prüfung.

Herrn **Univ.-Prof. Dr.-Ing. Thomas Becker** für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn **Univ.-Prof. i. R. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff** für die Möglichkeit, meine Arbeit an seinem Lehrstuhl (Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie) zu beginnen.

Der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) und der Wissenschaftsförderung der deutschen Brauwirtschaft e.V. (Wifoe), insbesondere Frau Dr. Erika Hinzmann für die Förderung des Forschungsprojektes „Entwicklung eines Verfahrens zur industriellen Produktion flusskalzinierter Kieselguren ohne kristalline SiO<sub>2</sub>-Modifikationen mit hohem Applikationspotenzial (15011 BG)“.

Ferner gilt mein Dank den Herren Dr.-Ing. Quido Smejkal, Dr.-Ing. Thomas Schnick, Dipl.-Ing. Bernhard Baier und Dietmar Mönch für die konstruktive und unkomplizierte Zusammenarbeit im Rahmen des Forschungsprojekts. Den Herren Günther Hoops und Dr. Heinrich Mörtel möchte ich für Ihre rege Diskussionsbereitschaft danken. Mein Dank gilt ebenso den Herren Dipl.-Ing. Thomas Lauer und Dr.-Ing. Andreas Brandl für ihre Unterstützung bei den Filtrationsversuchen. Den Herren Dipl.-Ing. Cem Schwarz und PhD (UCC) Dipl.-Ing. (FH) Martin Zarnkow danke ich für Ihre Unterstützung bei der Bestimmung der chemisch-physikalischen Stabilität der filtrierte Biere.

Bei Frau Univ.-Prof. Dr. Ingrid Kögel-Knabner bedanke ich mich für die Erlaubnis Röntgenstrukturanalysen am Lehrstuhl für Bodenkunde durchführen zu dürfen. Für die tatkräftige Unterstützung und das angenehme Arbeitsklima bei der Röntgenstrukturanalyse möchte ich Herrn Dr. Werner Häusler und Frau Ulrike Maul danken. Ebenso gilt mein Dank den Herren Dr. Ömer Göknur und Stephan Eichner.

Des Weiteren danke ich den Herren Martin Selmannsberger, Ismayil Huseynov, Sebastian Max und Michael Schmitt, die mich als studentische Hilfskräfte unterstützten.

## Danksagung

---

Bei allen meinen ehemaligen Kollegen vom Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie sowie meinen Kollegen vom Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie möchte ich mich für das angenehme Arbeitsklima bedanken. Insbesondere gilt mein Dank Herrn Dr.-Ing. Dominik Antoni, der durch seine Ideengebung, seine Diskussionsbereitschaft und seine tatkräftige Unterstützung, besonders zu Beginn meiner Forschungstätigkeit, wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

Nicht zu letzt gilt mein besonderer Dank meiner Familie für ihre fortwährende Unterstützung und meiner Lebensgefährtin Lena.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>1</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>3</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Problemstellung</b> .....	<b>6</b>
<b>1.2 Wissenschaftliche Zielsetzung</b> .....	<b>7</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen der Filtrationstechnik</b> .....	<b>9</b>
<b>2.1 Filtrationstechnik</b> .....	<b>9</b>
2.1.1 Tiefenfiltration .....	9
2.1.2 Oberflächenfiltration.....	10
2.1.3 Anschwemmfiltration .....	11
<b>2.2 Anforderung an die Bierfiltration</b> .....	<b>19</b>
2.2.1 Abzutrennende Bierinhaltsstoffe .....	20
2.2.2 Beeinflussung der Filtrierbarkeit .....	20
2.2.3 Chemisch-physikalische Stabilität .....	22
2.2.4 Biologische Stabilität .....	24
2.2.5 Sensorische Stabilität .....	25
2.2.6 Kohlenstoffdioxidgehalt des Bieres .....	25
<b>2.3 Filterhilfsmittel in der Getränkeindustrie</b> .....	<b>26</b>
2.3.1 Kieselgur .....	26
2.3.2 Perlite .....	38
2.3.3 Cellulose .....	39
<b>3 Modifikationen des Siliziumdioxids – Stand des Wissens</b> .....	<b>40</b>
<b>3.1 Silikate und Siliziumdioxid</b> .....	<b>40</b>
3.1.1 Silikate .....	40
3.1.2 Kristallines Siliziumdioxid .....	42
3.1.3 Amorphes Siliziumdioxid .....	45
3.1.4 Parakristallines Siliziumdioxid .....	46
3.1.5 Thermodynamik der Phasenumwandlungen.....	48
3.1.6 Toxikologie von Siliziumdioxid .....	53

<b>3.2 Methoden zum Nachweis von kristallinem, parakristallinem und amorphem Siliziumdioxid.....</b>	<b>56</b>
3.2.1 Röntgenstrukturanalyse von Siliziumdioxid.....	56
3.2.2 Differenzierung über den Erhitzungs- und Säuretest.....	60
<b>3.3 Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten von Siliziumdioxid .....</b>	<b>60</b>
3.3.1 Einfluss von Fremdionen auf das Kristallisationsverhalten von Siliziumdioxid.....	60
3.3.2 Einfluss der Kalzination auf Kristallstrukturen, spezifische Oberfläche und mittlere Porengröße von Kieselgur .....	63
3.3.3 Ansätze zur Verhinderung der Bildung von kristallinen SiO <sub>2</sub> -Modifikationen bei der Flusskalzination von Kieselgur.....	64
<b>3.4 Fazit.....</b>	<b>65</b>
<b>4 Material und Methoden .....</b>	<b>68</b>
<b>4.1 Kieselgur .....</b>	<b>68</b>
4.1.1 Getrocknete Rohgur Celatom FN1 .....	68
4.1.2 Kommerziell flusskalzinierte Kieselgur .....	69
<b>4.2 Flussmittel .....</b>	<b>70</b>
<b>4.3 Cristobalitstandard.....</b>	<b>70</b>
<b>4.4 Flussmittelscreening im statischen System.....</b>	<b>71</b>
<b>4.5 Flusskalzination im dynamischen System .....</b>	<b>72</b>
<b>4.6 Filtration .....</b>	<b>73</b>
4.6.1 Filtration an einem Anschwemm-Kerzenfilter .....	73
4.6.2 Filtration an einem Anschwemm-Kerzenfilter mit erhöhtem Durchsatz.....	79
<b>4.7 Charakterisierung der flusskalzinierten Kieselguren .....</b>	<b>81</b>
4.7.1 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	81
4.7.2 Erhitzungs- und Säuretest .....	94
4.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) .....	95
4.7.4 Farbmessung .....	95
4.7.5 pH-Wert .....	98
4.7.6 Trockensubstanzgehalt und Glührückstand .....	98
4.7.7 Permeabilität und Nassdichte.....	99
4.7.8 Partikelgrößenbestimmung .....	100
4.7.9 Spezifische Oberfläche .....	100
4.7.10 Nicht anschwemmable Teilchen (Sinks) .....	101
4.7.11 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).....	102

<b>4.8</b>	<b>Charakterisierung der filtrierten Biere .....</b>	<b>106</b>
4.8.1	Gehalt an Eisen, Kalium und Natrium .....	106
4.8.2	Trübung .....	106
4.8.3	Chemisch-physikalische Stabilität des filtrierten Bieres .....	106
<b>4.9</b>	<b>Statistische Grundlagen .....</b>	<b>107</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>108</b>
<b>5.1</b>	<b>Flussmittelscreening im statischen System.....</b>	<b>108</b>
5.1.1	Einflüsse auf die Bildung von kristallinen SiO <sub>2</sub> -Modifikationen .....	108
5.1.2	TEM-Aufnahmen der Kieselguren .....	141
5.1.3	Einflüsse auf die technologischen Eigenschaften der Kieselguren.....	142
<b>5.2</b>	<b>Flusskalzination im dynamischen System .....</b>	<b>145</b>
5.2.1	Flussmittelfreie Kalzination .....	146
5.2.2	Einsatz von Natriumkarbonat .....	150
5.2.3	Einsatz von Kaliumkarbonat .....	158
5.2.4	Einsatz von Dikaliumhydrogenkarbonat.....	165
<b>5.3</b>	<b>Anschwemm-Filtration mit flusskalzinierten Kieselguren aus dem dynamischen System.....</b>	<b>171</b>
5.3.1	Filtration am Anschwemm-Kerzenfilter .....	171
5.3.2	Filtration am Anschwemm-Kerzenfilter mit erhöhtem Durchsatz .....	183
<b>6</b>	<b>Ergebnisdiskussion .....</b>	<b>188</b>
<b>6.1</b>	<b>Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur .....</b>	<b>188</b>
6.1.1	Flussmittelscreening im statischen System.....	188
6.1.2	Flusskalzination im dynamischen System .....	198
<b>6.2</b>	<b>Einflüsse auf die technologischen Eigenschaften der Kieselguren.....</b>	<b>202</b>
6.2.1	Flussmittelscreening im statischen System.....	202
6.2.2	Flusskalzination im dynamischen System .....	204
<b>6.3</b>	<b>Anschwemm-Filtration mit flusskalzinierten Kieselguren aus dem dynamischen System.....</b>	<b>208</b>
6.3.1	Überprüfung der grundsätzlichen Eignung der Kieselguren für die Anschwemm-Filtration .....	208
6.3.2	Überprüfung der Filtrationsleistung der Kieselguren .....	209
<b>7</b>	<b>Ausblick .....</b>	<b>212</b>

<b>8 Verzeichnisse .....</b>	<b>215</b>
<b>8.1 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>215</b>
<b>8.2 Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>229</b>
<b>8.3 Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>235</b>
 <b>Lebenslauf.....</b>	<b>239</b>
 <b>Publikationen .....</b>	<b>241</b>

**Griechische Symbole**

$\alpha$	spezifischer Filterkuchenwiderstand	[m <sup>-2</sup> ]
$\alpha_i$	Irrtumswahrscheinlichkeit	[-]
$\alpha_m$	spezifischer Filterkuchenwiderstand (bezogen auf die Kuchenmasse)	[m/kg]
$\alpha_v$	spezifischer Filterkuchenwiderstand (bezogen auf das Kuchenvolumen)	[m <sup>-2</sup> ]
$\beta$	Permeabilität	[Darcy]
$\beta_\lambda$	spektraler Remissionsgrad	[-]
$\beta(i)$	Massenkonzentration	[g/L]
$\gamma$	Konfidenzzahl	[-]
$\Delta$	Gangunterschied	[Å]
$\varepsilon$	Porosität	[-]
$\varepsilon'$	molarer Extinktionskoeffizient	[l·mol <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon''$	spezifischer Extinktionskoeffizient	[l·g <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
$\varepsilon'''$	spezifischer Extinktionskoeffizient	[l·g <sup>-1</sup> ·cm <sup>-1</sup> ]
$\eta$	dynamische Viskosität	[Pas]
$\theta$	Einfallswinkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene	[°]
$\kappa$	Kuchenvolumen/Filtratvolumen	[-]
$\kappa_W$	Wirkungsquerschnitt	[cm <sup>2</sup> ]
$\lambda$	Wellenlänge	[Å]
$\lambda_{\min}$	minimale Wellenlänge	[Å]
$\mu$	Mittelwert der Grundgesamtheit (Schätzwert)	[-]
$\nu$	Frequenz	[s <sup>-1</sup> ]
$\varphi_\lambda$	Farbreizfunktion der Probe	[-]

**Lateinische Symbole**

A	Extinktion	[-]
A <sub>F</sub>	Filterfläche	[m <sup>2</sup> ]
A <sub>T</sub>	Masse des vollen Tiegels nach dem Trocknen	[g]
a	Steigung	[-]
a*	CIELAB Farbraum a*-Wert (Rot-Grün-Farbwert)	[-]
a <sub>K</sub>	Vertrauensbereich	[-]
a <sub>m</sub>	Platzbedarf eines Adsorptivmoleküls	[0,202 nm <sup>2</sup> für Kr]
B <sub>T</sub>	Masse des vollen Tiegels vor dem Trocknen	[g]
b	Ordinatenabschnitt	[-]

## Abkürzungen

---

$b^*$	CIELAB Farbraum $b^*$ -Wert (Gelb-Blau-Farbwert) [-]	
C	BET-Koeffizient	[-]
$C^*$	Buntheit im CIELAB Farbraum	[-]
$C_T$	Masse des leeren Tiegels	[g]
$c(i)$	Stoffmengenkonzentration	[mol/l]
$c_F$	Standardfehler	[-]
$c_{FeProbe}$	Eisenkonzentration in der Probe	[mg/kg]
$c_{FeFiltrat}$	Eisenkonzentration im Filtrat	[mg/l]
$c_G$	Konzentration des Gases	[mol/l]
$c_{KProbe}$	Kaliumkonzentration in der Probe	[mg/kg]
$c_{KFiltrat}$	Kaliumkonzentration im Filtrat	[mg/l]
$c_L$	Lichtgeschwindigkeit	$[2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}]$
$c_N$	Wellenlängenunabhängiger Normierungsfaktor	[-]
$c_{NaProbe}$	Natriumkonzentration in der Probe	[mg/kg]
$c_{NaFiltrat}$	Natriumkonzentration im Filtrat	[mg/l]
$c_S$	Stoffmengenkonzentration	[mol/g]
$D_T$	Masse des vollen Tiegels nach dem Glühen	[g]
d	Gitter-, Netzebenenabstand	[Å]
$d_K$	Kapillardurchmesser	[m]
$d_S$	Schichtdicke	[m]
$E_T$	Masse des vollen Tiegels nach dem Trocknen	[g]
$\Delta E$	abgegebene Energie	[J]
e	Ladung des Elektrons	$[1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}]$
$F_G$	Freiheitsgrade	[-]
$F_T$	Masse des leeren Tiegels	[g]
f	Gleichwertigkeitsfaktor, 1 bei Gleichwertigkeit von Kation und Anion (z.B. NaCl); 0,5 bei doppelter Wertigkeit vom Anion im Vergleich zum Kation (z.B. $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	[-]
GR	Glührückstand der Kieselgur	[Mass.-%]
GV	Glühverlust der Kieselgur	[Mass.-%]
$\Delta G_{KB}$	Änderung der freien Keimbildungsenthalpie	[J]
$\Delta G_S$	Änderung der freien Reaktionsenthalpie (Schmelzenthalpie)	[J]
$\Delta G_T$	Änderung der freien Reaktionsenthalpie (Transformationsenthalpie)	[J]
$\Delta H_S$	Enthalpieänderung (Schmelze)	[J]
$\Delta H_T$	Enthalpieänderung (Transformation)	[J]
h	Buntonwinkel im CIELAB Farbraum	[°]
hkl	Millersche Indizes	[-]

## Abkürzungen

---

$h_K$	Höhe des Filterkuchens	[cm]
$h_P$	Plank'sches Wirkungsquantum	[ $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js]
I	Intensität des durchgelassenen Lichtes	[cd]
$I_0$	Intensität des eingestrahnten Lichtes	[cd]
K	Kozenywiderstand	[-]
k	Anzahl der Atome	[-]
$k_H$	Henry-Konstante	[bar·l/mol]
$L^*$	CIELAB Farbraum $L^*$ -Wert (Helligkeit)	[-]
l	Wegstrecke	[cm]
M	Molare Masse des Flussmittels	[g/mol]
m(i)	Masse	[g]
$m_{FM}$	Einwaage Flussmittel	[g]
$m_{KG}$	Einwaage Kieselgur	[g]
$m_R$	Masse des getrockneten Rückstandes	[g]
$m_S$	Gehalt an Sinks	[Mass.-%]
N	Anzahl der Atome	[-]
$N_A$	Avogadro-Konstante	[ $6,022 \cdot 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> ]
n	Beugungs- oder Reflexionsordnung	[-]
$n_a$	adsorbierte Gasmenge	[mol·g <sup>-1</sup> ]
$n_m$	Monoschichtkapazität	[mol·g <sup>-1</sup> ]
$n_G$	Anzahl der Bestandteile	[-]
$n_S$	Stichprobenumfang	[-]
O	spezifische Oberfläche	[m <sup>-1</sup> ]
P	Wahrscheinlichkeit	[-]
$P_G$	Anzahl der Phasen (Gibb)	[-]
p	Druck	[N/m <sup>2</sup> ]
$p/p_0$	Relativdruck	[-]
$\Delta p$	Druckdifferenz	[bar]
$p_G$	Partialdruck des Gases	[bar]
$p_N$	Nassdichte	[g/l]
r	Filtrationswiderstand	[m <sup>-1</sup> ]
$r_k$	Kuchenwiderstand	[m <sup>-1</sup> ]
$r_s$	Stüttschichtwiderstand	[m <sup>-1</sup> ]
$\Delta S_S$	Entropieänderung (Schmelze)	[J/K]
$\Delta S_T$	Entropieänderung (Transformation)	[J/K]
$S_W$	Schwärzung	[-]
$S_\lambda$	spektrale Strahlungsverteilung der beleuchtenden Lichtart	[-]
$S_m$	spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ]
s	Standardabweichung	[-]

## Abkürzungen

---

T	absolute Temperatur	[K]
T <sub>S</sub>	Schmelztemperatur	[K]
t	Zeit	[s]
t <sub>w</sub>	t-Wert	[-]
U	angelegte Hochspannung	[V]
V <sub>A</sub>	Absorptionsvolumen	[cm <sup>3</sup> ]
V <sub>E</sub>	Volumen der Extraktionslösung	[ml]
V <sub>F</sub>	Filtratvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$\dot{V}_F$	Filtratvolumenstrom	[m <sup>3</sup> /h]
v <sub>V</sub>	Volumen v	[cm <sup>3</sup> ]
X	CIE-Normfarbwert X	[-]
X <sub>n</sub>	CIE-Normfarbwert X für ideal weiße Probe bei Lichtart C und 2° Beobachter (= 98,07)	[-]
x	CIE-Normfarbwertanteil x	[-]
x(λ)	spektrale Bewertungsfunktion	[-]
$\bar{x}$	arithmetisches Mittel	[-]
x <sub>i</sub>	Messwert	[-]
Y	CIE-Normfarbwert Y	[-]
Y <sub>n</sub>	CIE-Normfarbwert Y für ideal weiße Probe bei Lichtart C und 2° Beobachter (= 100)	[-]
y	CIE-Normfarbwertanteil y	[-]
y(λ)	spektrale Bewertungsfunktion	[-]
Z	CIE-Normfarbwert Z	[-]
Z <sub>n</sub>	CIE-Normfarbwert Z für ideal weiße Probe bei Lichtart C und 2° Beobachter (= 118,23)	[-]
z	CIE-Normfarbwertanteil z	[-]
z(λ)	spektrale Bewertungsfunktion	[-]

## Abkürzungen

CIE	Commission internationale de l'éclairage
GR	Glührückstand
IARC	International Agency for Research on Cancer
Kat <sup>+</sup>	Kation
KG	Kieselgur
Konf.	Konfidenzintervall
MEBAK	Mitteuropäische Brautechnische Analysenkommission
MAS	Magic angle spinning

## Abkürzungen

---

NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
ND	Nassdichte
PMF	Progressive massive Fibrose
PVPP	Polyvinylpolypyrrolidon
Stabw.	Standardabweichung
TG	Trockensubstanzgehalt
VA	Voranschwemmung
XRD	X-ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)

## Nicht SI-Einheiten

Å	Länge in Ångström (gängig in der Kristallographie = $10^{-10}$ m)
bar	Druck in bar
°C	Temperatur in Grad Celsius
Darcy	Permeabilität in Darcy
EBC	Trübung in European Brewing Convention
€	Währung in Euro
hl	Volumen in Hektoliter
J	Energie in Joule
l	Volumen in Liter
Mass.-%	Massenanteil in Prozent
ml	Volumen in Milliliter
N	Kraft in Newton
Pa	Druck in Pascal
pH	pH-Wert
t	Masse in Tonne
V	elektrische Spannung in Volt

## Kurzfassung

Bei der Flusskalzination von Kieselgur als Hochtemperaturbehandlung entstehen im konventionellen Drehrohrofen aus den amorphen Formen des Siliziumdioxids, unter Zugabe bestimmter Flussmittel, bei hohen Temperaturen und langen Brenndauern die kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Phasen Cristobalit, Tridymit und Quarz. Cristobalit und Quarz haben nachweislich eine kanzerogene Wirkung auf den menschlichen Organismus, während bei amorphen und parakristallinen Formen, wie Opal-A, Opal-CT und Opal-C, eine krebserregende Wirkung auf den Menschen, trotz eingehender Untersuchungen, nicht bekannt ist.

In dieser Arbeit wurden das Kristallisationsverhalten und die Änderungen der technologischen Eigenschaften der Kieselgur im Rahmen des Flusskalzinationsprozesses untersucht. Im ersten Schritt wurde die Flusskalzination der Kieselgur unter Verwendung verschiedener Flussmittel in einem statischen Erhitzungsprozess untersucht. Neben der Flussmittelkonzentration, der Temperatur und der Dauer der thermischen Behandlung war die Bildung von kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Phasen insbesondere vom Flussmitteltyp abhängig. Die Kristallisationsvorgänge in der Kieselgur erfordern eine Stabilisierung der kristallinen Strukturen durch die Kationen des Flussmittels. Die Fähigkeit des Kations, kristalline Strukturen des Siliziumdioxids zu stabilisieren, ist wiederum von deren Ionengröße und dem Zellvolumen der kristallinen Strukturen abhängig.  $\text{Na}^+$ -Ionen können mit einem Ionenradius von  $0,99 \text{ \AA}$  das Zellvolumen von  $171 \text{ \AA}^3$  des Cristobalits stabilisieren, während größere  $\text{K}^+$ -Ionen mit einem Radius von  $1,37 \text{ \AA}$  sich nicht mehr in das Zellvolumen von Cristobalit einfügen können. Theoretisch ist auch beim Einsatz von calcium- und magnesiumhaltigen Flussmitteln, aufgrund der Ionenradien von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , die Bildung von Cristobalit zu erwarten. Die Schmelztemperaturen dieser Kieselgur-Flussmittelmischungen liegen allerdings meist derart hoch, dass ein Schmelzvorgang nicht stattfinden konnte. Es zeigte sich, dass bei Verwendung von natriumhaltigen Flussmitteln meist Opal-C als parakristalline Phase ausgebildet wurde, während kaliumhaltige Flussmittel bei hohen Temperaturen und Flussmittelkonzentrationen zur Bildung von Opal-CT in der Kieselgur führten. Die Kristallisationsneigung der Kieselgur bei Verwendung von kaliumhaltigen Flussmitteln war generell deutlich geringer. Zur Beurteilung der technologischen Eigenschaften wurden die Permeabilität, die Nassdichte und die Farbwerte der flusskalzinierten Kieselguren ermittelt. Im Anschluss erfolgte die Umsetzung der Ergebnisse in einem Hochtemperaturdrehrohrofen. Gleichmaßen hatten Kieselguren, die mit kaliumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden, eine drastisch geringere Neigung zur Kristallisation. Letzten Endes konnten Kieselguren hergestellt werden, deren Anteil an parakristallinem Opal-CT bei nur 2,8 Mass.-% lag. Kommerziell flusskalzinierte Kieselguren enthalten bis zu 70 Mass.-% parakristallines und kristallines Material, bei annähernd gleichen technologischen Eigenschaften. Zur Bewertung der Einflüsse von Temperatur, Kalzinationsdauer und Flussmitteltyp auf den Flusskalzinationsvorgang wurden die Kieselguren hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften, wie Anteil an bierlöslichem

Eisen, Natrium und Kalium, pH-Wert, Trockensubstanzgehalt, Glührückstand, Permeabilität, Nassdichte, spezifische Oberfläche, Partikelgröße und Farbwert, analysiert. Abschließend wurden einige der flusskalzinierten Kieselguren bezüglich ihrer Filtrationseigenschaften bewertet. Es zeigte sich, dass insbesondere Kieselguren, die mit  $K_2CO_3$  flusskalziniert wurden, mit kommerziellen Grobguren vergleichbare Filtrationsleistungen aufwiesen. Die Bildung von kristallinen  $SiO_2$ -Phasen blieb in diesen Kieselguren aus. Durch die Anwesenheit von  $K^+$ -Ionen bildete sich Opal-CT als parakristallines Material, das den amorphen  $SiO_2$ -Phasen ähnlicher ist, als den kristallinen. Eine Kanzerogenität des Opal-CT ist nicht bekannt. Damit fällt der Umgang mit derartigen Kieselguren nicht unter die in der TRGS 906 aufgeführten krebserregenden Tätigkeiten oder Verfahren.

## Abstract

Fluxcalcination of kieselguhr, as high temperature treatment, causes conversion of amorphous to crystalline silicon dioxide, like cristobalite, tridymite and quartz, in conventional rotary kilns, using high temperatures, long burning duration and certain fluxing agents. Cristobalite and quartz are verifiable carcinogenic to human, whereas amorphous and paracrystalline modifications, like opal-A, opal-CT and opal-C, lack, despite of detailed analyses, a carcinogenic effect on human.

This work deals with the crystallisation behaviour and the changes of technological characteristics of kieselguhr during the fluxcalcination process. At first, the fluxcalcination was examined in a static heating system, using different fluxing agents. The formation of crystalline SiO<sub>2</sub>-modifications was, besides concentration of the fluxing agent, temperature and duration of the heat treatment, especially dependent on the type of fluxing agent. The crystallisation process of kieselguhr requires a stabilisation of the formed crystalline phases by the fluxing agent's cations. The cation's ability to stabilise crystalline structures of silicon dioxide, is dependent on its ion size and on the cell volume of the crystalline modifications. Na<sup>+</sup>-ions, having an ion radius of 0,99 Å, are able to stabilise cristobalite's cell volume of 171 Å<sup>3</sup>, whereas bigger K<sup>+</sup>-ions, having an ion radius of 1,37 Å, cannot enter the cell volume of cristobalite any more. The formation of cristobalite, using fluxing agents containing calcium and magnesium, is at least theoretical possible, due to the ion radii of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>. However, these kieselguhr-fluxing-agent-mixtures have mostly such high melting points that the melting process did not occur. It appeared that the use of fluxing agents containing sodium led to the formation of opal-C, as paracrystalline structure, whereas the use of fluxing agents containing potassium led to formation of opal-CT, if the kieselguhr was treated at high temperatures and great fluxing agent admixture. The kieselguhr's tendency to crystallise was generally lower, if fluxing agents that contained potassium have been used. In order to evaluate the technological characteristics of the fluxcalcined kieselguhrs, permeability, wet density and colour values have been determined. Subsequent, the implementation of these findings occurred in a rotary kiln. Likewise, kieselguhrs fluxcalcined with agents that contained potassium showed a drastic lower tendency to form crystalline matter. Finally it was possible to produce fluxcalcined kieselguhr with an amount of paracrystalline matter of only 2.8 mass.-%. Commercial fluxcalcined kieselguhr contains up to 70 mass.-% paracrystalline, respectively crystalline matter, having compareable technological characteristics. To specify the influences of temperature, duration of heat treatment and type of fluxing agent on the fluxcalcination process, following technological characteristics of the fluxcalcined kieselguhrs have been determined: amount of iron, sodium and potassium soluble in beer, pH-value, dry matter, annealing residue, permeability, wet density, specific surface area, particle size and colour value. Afterwards, the filtration characteristics of some of these kieselguhrs have been evaluated. It appeared that especially kieselguhrs, which had been fluxcalcined using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as

fluxing agent, had filtration performances comparable to commercial coarse kieselguhrs. In these kieselguhrs the formation of crystalline  $\text{SiO}_2$ -matter did not occur during the fluxcalcination process. If  $\text{K}^+$ -ions are present opal-CT forms as paracrystalline matter in the kieselguhr, which is more similar to amorphous silicon dioxid than to crystalline matter. Opal-CT is not known to be carcinogenic. For this reason, the handling of such kieselguhrs is not affected by the TRGS 906, the index of carcinogenic operations and processes.

# 1 Einleitung

Unter Kieselgur (Diatomit, Diatomeenerde) werden feinporige Sedimente aus Fossilien von einzelligen Kieselalgen (Diatomeen) verstanden, die bergmännisch abgebaut werden. Getrocknete Kieselgur besteht zu 70 Mass.-% – 90 Mass.-% aus amorpher, opalartiger Kieselsäure ( $\text{SiO}_2$ ), zu 3 – 12 Mass.-% aus Wasser, außerdem aus organischen Beimengungen sowie unterschiedlichen Gehalten an Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Na, K, P und S [FALBE, REGITZ, 1996c; PASCHEN, 1982, 1996, TAYLOR, 1994]. Der jährliche Verbrauch an Kieselgur in der Bundesrepublik Deutschland beträgt mehr als 200.000 t. Weltweit werden jährlich ca. 1.900.000 t Kieselgur gefördert, aufbereitet und veredelt. Daraus entstehen etwa 1.600.000 t kalzinierte und flusskalzinierte Kieselgur, was einem monetären Wert von rund 476.000.000 € entspricht [FOUNIE, 2005].

Für die verschiedenen Kieselgursorten existiert eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten. Kieselgur wird als Füllstoff in der Chemie-, Papier-, Bau-, Lacke-, Farben- und Kunststoffindustrie sowie als Träger für Katalysatoren eingesetzt. Der größte Teil der Kieselgur wird als Filterhilfsmittel in der Lebensmittel- und Getränkeindustrie verwendet. Alternative Filterhilfsmittel haben gegenüber der Kieselgur technologische Nachteile und haben sich daher nicht durchgesetzt. Hinsichtlich der Aufbereitung der bergmännisch gewonnenen Rohgur lassen sich drei Verfahren unterscheiden: das Trocknen, das Kalzinieren und das Flusskalzinieren. Die **Trocknung** der Kieselgur bei Temperaturen von 300 °C – 400 °C dient zum Austreiben der Feuchte und zum Verglühen der organischen Bestandteile. Im Resultat erhält man eine Feingur, mit der im Filtrationsprozess besonders scharf filtriert werden kann. Bei der **Kalzination** wird die Kieselgur bei Temperaturen von 800 °C – 1000 °C behandelt. Dabei kommt es zum vollständigen Abbau der organischen Verbindungen und zu einer Oxidation des in der Kieselgur enthaltenen Eisens. Die Porenstruktur der Kieselgur wird teilweise verschlossen, die Kieselgurteilchen beginnen an ihrer Oberfläche anzuschmelzen und bilden kleinere Agglomerate. Es handelt sich im Ergebnis meist um mittelfeine bis grobe Kieselguren. Eine Erweiterung dieses Verfahrens stellt die **Flusskalzination** dar, bei der unter Zugabe von Alkaliflussmitteln die Schmelztemperatur der Kieselgur durch die Bildung von Alkalisilikaten gesenkt wird. Die Temperaturbehandlung erfolgt zwischen 800 °C und 1100 °C in Drehrohröfen. Durch verflüssigte Alkalisilikate werden die Oberflächenstrukturen der Kieselgur überdeckt, die Poren verschlossen und Kieselgurteilchen unter Einwirkung des Flussmittels zu größeren Agglomeraten versintert. Im Endeffekt erhält man durch dieses Verfahren grobe Kieselguren, die im Filtrationsprozess zur Bildung einer Stüttschicht verwendet werden [PASCHEN, 1982, 1996].

## 1.1 Problemstellung

Insbesondere bei der Flusskalzination entstehen bei hohen Temperaturen, langer Brennzeit und unter Zugabe bestimmter Flussmittel aus den ursprünglichen amorphen  $\text{SiO}_2$ -Phasen der Kieselgur kristalline  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen. Im konventionellen Drehrohrofen kann sich bis zu **70 Mass.-% Cristobalit, Tridymit und Quarz** bilden [ANTONI et al., 2005; CALACAL, WHITTEMORE, 1987; GOEBEL, MATTENKLOTT, 2001; PASCHEN, 1982, 1996; SCHLEICHER et al. 2009]. Epidemiologische Studien [CHECKOWAY et al., 1993, 1996, 1997] zeigen in Abhängigkeit von der kumulativen Exposition gegen kristallinem Siliziumdioxid in alveolengängiger Form ein deutlich höheres Lungenkrebsrisiko. **Cristobalit und Quarz** sind unter dem Begriff „Quarzstäube in alveolengängiger Form“ seit 2002 in Deutschland im Grundsatz als **krebserregend beim Menschen** (Kategorie K1) eingestuft, während bei Tridymit wegen des Fehlens epidemiologischer Studien die Datenlage für die Einstufung als krebserregend beim Menschen nicht ausreicht. Für amorphe Formen von Siliziumdioxid gibt es trotz eingehender Untersuchungen keine ausreichenden Hinweise auf krebserregende Eigenschaften [LAI, 2004]. Cristobalit und Quarz wurden jedoch noch nicht in die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (TRGS 905), dem Verzeichnis krebserregender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe, aufgenommen. Tätigkeiten mit kristallinem Siliziumdioxid sind aber in der TRGS 906, dem Verzeichnis krebserregender Tätigkeiten oder Verfahren nach § 3 Abs. 2 Nr. 3 GefStoffV aufgeführt [AGS, 2002; TRGS 905, 2005; TRGS 906, 2005].

Die sich aus den Einstufungen ergebenden strengeren Anforderungen an den Arbeitsschutz führen zu erheblichen materiellen und personellen Aufwendungen bei Lagerung und Handling. Zudem sind in der Vergangenheit übliche Verwertungswege seit einigen Jahren auf Grund strenger Vorgaben in der „Futtermittelverordnung (FuttMV)“ und des Abfallrechts nicht mehr möglich [AVV, 2001; FUTTMV, 2010; DEPV, 2009]. Die Ausbringung von Kieselgur aus der Getränkefiltration als Düngemittel auf landwirtschaftliche Flächen ist derzeit nur unter Beachtung strenger Vorschriften der „Bioabfallverordnung – BioAbfV“ und der „Düngemittelverordnung – DüMV“ zulässig. Der Cristobalitgehalt in den Kieselguren darf für einen Einsatz als Düngemittel 0,1 Mass.-% nicht überschreiten. Zudem bestehen Regelungen hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung solcher Guren [BIOABF, 2006; DÜMV, 2009]. Die meisten der eingesetzten Filtrationsguren können diese strengen Anforderungen nicht erfüllen, was eine Deponierung der Filtrationsschlämme unter Beachtung der „Deponieverordnung – DepV“ nach sich zieht [DEPV, 2009]. Verfahren zur Aufbereitung der verwendeten Kieselguren haben sich bisher nicht etablieren können.

## 1.2 Wissenschaftliche Zielsetzung

Die wissenschaftlichen Zielsetzungen der Arbeit sind zum einen die **Ermittlung der Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur** und zum anderen die **Beschreibung der Wirkungsweise des Flusskalzinationsprozesses auf die technologischen Eigenschaften** der Kieselgur. Zunächst gilt es zu klären, welche Prozessparameter zu einer Kristallisation der Kieselgur führen. Zudem gilt es zu prüfen, inwiefern der Einsatz verschiedener Flussmittel das Kristallisationsverhalten der Kieselgur im Zuge der Flusskalzination beeinflussen kann. Die Kristallisationsbedingungen von reinem Siliziumdioxid wurden zwar ausreichend untersucht und in der Literatur beschrieben, dennoch existieren hinsichtlich des Kristallisationsverhaltens von Kieselgur, insbesondere unter Anwesenheit verschiedener Flussmittel, keine wissenschaftlichen Untersuchungen. Kieselgur als Naturprodukt besteht zwar zum Großteil aus amorphem Siliziumdioxid, kann aber in Abhängigkeit von der Lagerstätte eine Vielzahl von weiteren Bestandteilen enthalten. Es ist auch nicht auszuschließen, dass die Morphologie der Kieselgur ein indifferentes Kristallisationsverhalten im Vergleich zu reinem Siliziumdioxid hervorruft. Ebenso ist der Einfluss der Prozessparameter, des Flussmitteltyps und der Flussmittelkonzentration unbekannt. Auch die Verfahrenstechnik der Flusskalzination der Kieselgur kann das Kristallisationsverhalten und die technologischen Eigenschaften der Guren beeinflussen. Um den Einfluss der Verfahrenstechnik gering zu halten, muss die Kieselgur zunächst in einem statischen System flusskalziniert werden, um anschließend bezüglich ihrer Kristallstrukturen und technologischen Eigenschaften beurteilt werden zu können. Aus diesen Ergebnissen können erste Rückschlüsse auf die Einflüsse der Prozessparameter Temperatur, Brenndauer, Flussmittelart und Flussmittelkonzentration gezogen werden. Grundvoraussetzung ist eine optimale Anbindung des Flussmittels an die Kieselgur. Erst im Anschluss ist es möglich, die Verfahrenstechnik der Flusskalzination zu ändern.

Im industriellen Maßstab erfolgt die Flusskalzination der Kieselgur in Drehrohröfen, in denen eine kontinuierliche Durchmischung von Flussmittel und Kieselgur gewährleistet wird. Es gilt zu überprüfen, ob sich die Erkenntnisse der Flusskalzination von Kieselgur im statischen System auf ein dynamisches System übertragen lassen. Insbesondere die kontinuierliche Durchmischung von Kieselgur und Flussmittel im Drehrohröfen sowie die Art der trockenen Flussmittelzugabe können das Kristallisationsverhalten und die technologischen Eigenschaften der Kieselgur beeinflussen. Neben der Identifizierung und Quantifizierung der  $\text{SiO}_2$ -Phasen muss auch ein besonderes Augenmerk auf die technologischen Eigenschaften, wie Permeabilität, Nassdichte, pH-Wert, Trockensubstanzgehalt, Glührückstand, Anteile an bierlöslichen Stoffen und Farbwerte, gelegt werden.

Neben der Beschreibung der Einflussgrößen, die das Verhalten der Kieselgur bei der Flusskalzination bestimmen, gilt es, die Filtrierbarkeit der flusskalzinierten Kieselguren zu überprüfen. Hierfür steht ein Anschwemm-Kerzenfilter zur Verfügung. Es ist bekannt, dass

Kieselguren, die sich hinsichtlich ihrer technologischen Eigenschaften gleichen, bei der Anschwemm-Filtration ein unterschiedliches Verhalten aufweisen können.

Letztendlich sollen in dieser Forschungsarbeit die Grundlagen für eine Produktion von flusskalzinierten Kieselguren geschaffen werden, die sich in ihren technologischen Eigenschaften und ihrer Filtrationsleistung nicht von kommerziellen groben Kieselguren unterscheiden, aber durch geeignete Wahl der Prozessparameter und des Flussmittels frei von kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Phasen sind. Derartige Kieselguren unterliegen streng genommen nicht mehr der TRGS 906, dem Verzeichnis krebserregender Tätigkeiten oder Verfahren. Ebenso wäre in diesem Fall eine Ausbringung der gebrauchten Filtergur auf landwirtschaftliche Flächen problemlos möglich, da die Vorgaben der „Bioabfallverordnung – BioAbfV“ und der „Düngemittelverordnung – DüMV“ eingehalten werden könnten.

## 2 Theoretische Grundlagen der Filtrationstechnik

### 2.1 Filtrationstechnik

Die Filtration als Teil der mechanischen Trennverfahren lässt sich in **Tiefen- und Oberflächenfiltration** unterteilen. Die Oberflächenfiltration wird weiter in **Kuchenfiltration, Querstromfiltration** und **Verstopfungsfiltration** differenziert. Im Folgenden werden die Filtrationsarten Tiefenfiltration, Kuchenfiltration, und Querstromfiltration kurz vorgestellt.

#### 2.1.1 Tiefenfiltration

Die Tiefenfiltration findet meist in einer dicken Filtermittelschicht aus Partikeln oder Fasern statt. Die Filtermittelschicht wird hierbei so gewählt, dass die aus der Flüssigkeit abzutrennenden Feststoffe sehr viel kleiner sind als die Poren des Filtermittels. Der Feststoff dringt in das Innere der Schicht ein, wird dort zur Oberfläche der Filtermittelkörner transportiert, bleibt dort haften und wird somit in der „Tiefe“ abgetrennt. Für den Transport der Partikel zur Oberfläche sind Interceptions-, Sedimentations- und Diffusionsvorgänge verantwortlich. Das Haften der Partikel an der Oberfläche des Filtermittels geschieht durch elektrostatische und van-der-Waals Wechselwirkungen. Die Tiefenfiltration wird auch als Innen- oder Raumfiltration bezeichnet. Zur Feinfiltration kommen feste, poröse Körper aus gesinterten Metall-, Kunststoff- oder Keramikpartikeln zum Einsatz, deren mittlere Porenweite weit unter 1 mm liegt. Damit lassen sich feinste Trübungen im  $\mu\text{m}$ -Bereich abtrennen. Eine Agglomeration der Partikel und damit eine Abtrennung selbiger an der Oberfläche der Filtermittelschicht ist bei der Tiefenfiltration unerwünscht, da dadurch der Zutritt weiterer Partikel in das Innere der Schicht erschwert wird und lokal ein hoher Druckverlust hervorgerufen wird. Das Prinzip der Tiefenfiltration ist in Abb. 2.1 dargestellt [STIEB, 1994].

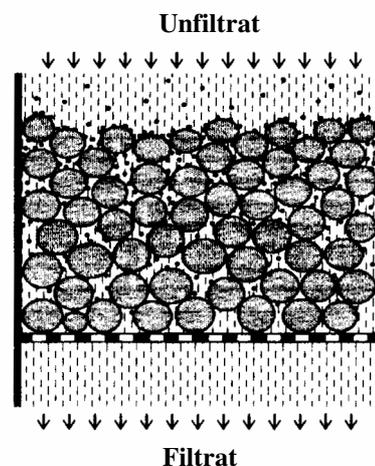


Abb. 2.1: Tiefenfiltration [STIEB, 1994]

Wegen des beschränkten Aufnahmevermögens der Filtermittelschicht findet die Tiefenfiltration vor allem dann Anwendung, wenn niedrigkonzentrierte Suspensionen (typischerweise ca. 0,05 % Feststoff) geklärt werden sollen. Der Abbruch der Filtration erfolgt, sobald ein Abbruchkriterium erreicht wird. Dies kann beispielsweise das Erreichen des maximalen Aufnahmevermögens der Filtermittelschicht, das Erreichen eines zulässigen Maximaldrucks oder das Durchbrechen von Feststoff in das Filtrat sein [SCHMID, 2002; STIEB, 1994].

### 2.1.2 Oberflächenfiltration

Bei der Oberflächenfiltration wird der Feststoffanteil an der Oberfläche der filtrierenden Schicht (Filtermittel oder Filterhilfsmittel) zurückgehalten, ohne in deren Inneres einzudringen. Kennzeichnend für die Oberflächenfiltration ist, dass die Porenweite der filtrierenden Schicht kleiner ist als die der abzutrennenden Feststoffpartikel. Die Kuchenfiltration und die Querstromfiltration sind Arten der Oberflächenfiltration [STIEB, 1994].

#### Kuchenfiltration

Bei der Kuchenfiltration oder kuchenbildenden Filtration wird der abzutrennende Feststoff an der Oberfläche der filtrierenden Schicht infolge eines treibenden Potentials abgetrennt und bildet dort ein anwachsendes Haufwerk, das als Kuchen bezeichnet wird. Durch das zeitliche Anwachsen des Filterkuchens auf dem Filtermittel wird die zu durchströmende Schicht kontinuierlich dicker, weshalb der Durchströmungswiderstand steigt und der durchgesetzte Volumenstrom sinkt. Zur Aufrechterhaltung eines kontinuierlichen Volumenstroms muss folglich das treibende Potential (beispielsweise die Druckdifferenz) kontinuierlich erhöht werden, um einen gleichbleibenden Volumenstrom aufrecht zu erhalten. Nach Erreichen eines Abbruchkriteriums (z. B. maximale Druckdifferenz) wird der Filtrationsvorgang beendet. Abb. 2.2 zeigt das Prinzip der Kuchenfiltration [STIEB, 1994].

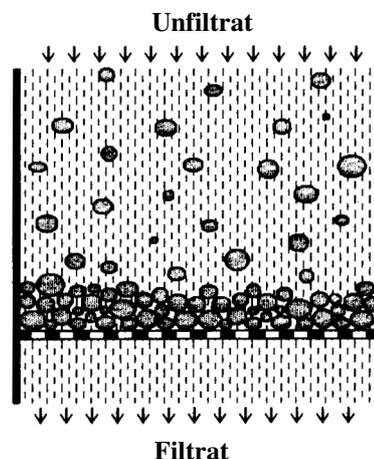


Abb. 2.2: Kuchenfiltration [STIEB, 1994]

In reiner Form tritt die Kuchenfiltration dann auf, wenn keine Feststoffpartikel in die innere Schicht des Filterkuchens eindringen. In der Praxis kann dies nicht immer gewährleistet werden, sodass bei der Kuchenfiltration in der Regel auch sehr oft zugleich eine Tiefenfiltration stattfindet, wenn kleine Partikel der zu klärenden Suspension in das Innere des Filterkuchens oder des Filtermittels gelangen. Die Kuchenfiltration eignet sich sowohl zur Gewinnung eines suspendierten Feststoffs, als auch zur Aufreinigung der Flüssigkeit. Die Tiefenfiltration ist hingegen zur Gewinnung von suspendierten Feststoffen ungeeignet [SCHMID, 2002; STIEB, 1994].

### Querstromfiltration

Bei der Querstromfiltration wird die feststoffbeladene Flüssigkeit parallel zum Filtermittel geführt. Die Flüssigkeit kann, aufgrund der transmembranen Druckdifferenz, das Filtermittel quer zur Strömung durchdringen. Der Feststoff wird größtenteils mit der Strömung fortgetragen. Durch die wirkenden Strömungs-Scherkräfte wird eine sich auf dem Filtermittel bildende Feststoffschicht dünn gehalten oder deren Ausbildung ganz verhindert. Dadurch wird vermieden, dass mit fortschreitender Filtrationsdauer der anfallende Filtratvolumenstrom sinkt. In Strömungsrichtung wird daher lediglich eine Aufkonzentrierung des Feststoffs in der Suspension erreicht, weshalb dieser auch als Konzentrat bezeichnet wird. Die filtermittel-durchdringende Flüssigkeit wird Permeat genannt. Der Ablauf der Querstromfiltration ist in Abb. 2.3 dargestellt [STIEB, 1994].

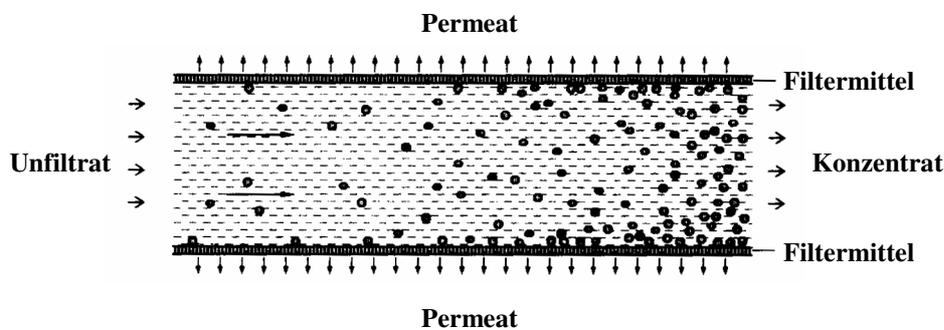


Abb. 2.3: Querstromfiltration [STIEB, 1994]

Die Querstromfiltration eignet sich zur Filtration von niedrig konzentrierten Suspensionen mit sehr kleinen Partikeln, bei denen die Tiefen- oder Kuchenfiltration versagt. Die Querstromfiltration wird meist in mikroporösen Membranmodulen durchgeführt. Sie wird auch als Cross-Flow-Filtration, Shear-Stress-Filtration, Delayed-Cake-Filtration oder dynamische Filtration bezeichnet [STIEB, 1994].

### 2.1.3 Anschwemmfiltration

#### Grundlagen der Anschwemmfiltration

Bei der Anschwemmfiltration erfolgt die Filtration über ein **Filterhilfsmittel**, meist Kieselgur oder Perlite, das auf das Filtermittel angeschwemmt wird. Die Anschwemmfiltration wird zu

den Kuchenfiltrationen gezählt und ist in der Getränkeindustrie weit verbreitet. Die Anschwemmung des Filterhilfsmittels ist erforderlich, da die zu entfernenden Feststoffteilchen zu klein sind, um von der Filtermittelschicht zurückgehalten werden zu können. Sie erfolgt auf Filterschichten aus feinmaschigem Tressengewebe oder feinspaltigen Filtermitteln. Die Maschen oder Spalte des Filtermittels sind hierbei größer als die Partikel des Filterhilfsmittels. Die Auftragung des Filterhilfsmittels erfolgt in drei Schichten. Unterschieden wird in: erste Voranschwemmung (1. VA), zweite Voranschwemmung (2. VA) und laufende Dosage. Das Prinzip der Anschwemmung ist in Abb. 2.4 dargestellt [KUNZE, 2007; NARZIB, 2005].

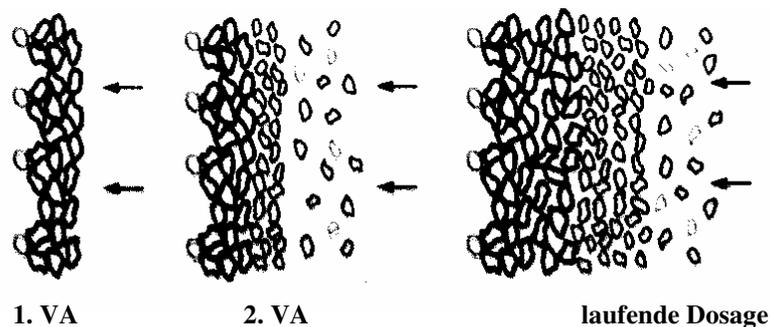


Abb. 2.4: Anschwemmung des Filterhilfsmittels [KUNZE, 2007]

Die **erste Voranschwemmung** (auch als Grund- oder Primärschwemmung bezeichnet) hat die Aufgabe, eine druckstabile Primärschicht auf dem Filtermittel aufzubauen, die verhindern soll, dass feinste Filterhilfsmittelpartikel in das Filtrat gelangen. Für die erste Voranschwemmung werden grobe Kieselguren und Perlite verwendet. Die Primärschicht bildet das wichtigste Element für den weiteren Kuchenaufbau. Die Teilchen der Primärschicht stützen sich gegenseitig und hindern sich so am Durchtritt durch das Filtermittel. Die erste Voranschwemmung wird in einer Schichtdicke von bis zu 1,5 mm aufgebracht [KUNZE, 2007].

Die **zweiten Voranschwemmung**, die meist mit einer Mischung aus grober bis mittelgrober Kieselgur und feiner Kieselgur durchgeführt wird, hat zwei wesentliche Aufgaben. Zum einen wird durch die grobe Kieselgur eventuell noch blank vorliegendes Filtermittel abgedeckt. Zum anderen wird durch Zugabe der feinen Kieselgur gewährleistet, dass das Filtrat zu Beginn der Filtration ausreichend geklärt wird, also feine Trübungsstoffe zurückgehalten werden. Zudem wird ein Verstopfen des Filters durch Eindringen der Trübungsstoffe in die Primärschicht verhindert. Die gesamte Grundanschwemmung erreicht eine Dicke von 2,5 mm bis 3 mm [KUNZE, 2007].

Die **laufende oder kontinuierliche Dosage** soll die Durchlässigkeit der Filterhilfsmittelschicht und somit einen konstanten Volumenstrom aufrechterhalten. Die kontinuierliche Dosage wird realisiert, indem meist eine Mischung aus mittelfeiner und feiner Kieselgur dem unfiltrierten Fluid zugegeben wird und so während des Filtrationsvorgangs auf den bereits bestehenden Filterkuchen aufgebracht wird. Auf diese Weise wird ein Filterkuchen gebildet,

der aus der laufend zudosierten Kieselgur und den abgetrennten Trubstoffen besteht. Ein konstanter Volumenstrom ist während des Filtrationsvorgangs von hoher Wichtigkeit, damit ein Aufbrechen der Brücken der Primärschicht durch Druckstöße oder unregelmäßigen Durchlauf verhindert wird. Ein gleichmäßiger Volumenstrom bedingt eine stetige Erhöhung der Druckdifferenz zwischen dem Einlaufdruck (Unfiltratdruck) und dem Auslaufdruck (Filtratdruck). Die Druckdifferenz sollte durchschnittlich zwischen 0,2 bar/h und 0,3 bar/h gesteigert werden. Der Abbruch der Filtration erfolgt nach Erreichen eines maximal zulässigen Überdrucks. Bei Anschwemm-Schichtenfiltern liegt dieser zwischen 2 bar und 5 bar und bei Anschwemm-Kerzenfiltern zwischen 6 bar und 8 bar [KUNZE, 2007].

### Filtrationsgleichungen

In folgendem Abschnitt werden die Grundlagen zur mathematischen Beschreibung von Kuchenfiltrationen dargestellt. Für ein intensives Studium der Filtrationstheorie wird an dieser Stelle auf die Lehrbücher von MÜLLER (1983) und STIEß (1994) sowie auf die Arbeiten von EVERS (1996), GANS (1994), HEBMÜLLER (2003) und LIU (1997) verwiesen.

Eine ideale Kuchenfiltration kann mit dem **Gesetz von Darcy** beschrieben werden. Die Darcy-Gleichung gilt allerdings nur für laminare Strömungen durch einen porösen inkompressiblen Filterkuchen. Sie beschreibt, dass der Volumenstrom proportional zur Druckdifferenz zwischen der Ober- und Unterseite des Filters und umgekehrt proportional zur dynamischen Viskosität der filtrierten Suspension ist. Je höher die Druckdifferenz und je niedriger die dynamische Viskosität der Flüssigkeit ist, desto höher wird der Filtratvolumenstrom bezogen auf die Filterfläche sein. Folglich ergibt sich die Darcy-Gleichung zu:

$$\frac{dV_F}{dt} = \frac{\Delta p \cdot A_F}{\eta \cdot r} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Je höher der Filtrationswiderstand ist, den der poröse Kuchen der durchströmenden Flüssigkeit entgegensetzt, desto weniger Filtrat fällt pro Flächen- und Zeiteinheit an. Der Filtrationswiderstand setzt sich zusammen aus dem Kuchenwiderstand und dem Widerstand der Stüttschicht:

$$r = r_s + r_k \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Wenn der Kuchenwiderstand bei laufender Filtration linear mit seiner Schichtdicke anwächst, kann der Kuchenwiderstand als Produkt aus Schichtdicke und dem spezifischen Kuchenwiderstand beschrieben werden:

$$r_k = \alpha \cdot d_s \quad (\text{Gl. 2.3})$$

Die Darcy-Gleichung ist zwar Grundlage aller Filtergleichungen, dennoch gilt sie strenggenommen nur für eine ideale Filtration. Ebenso ist das **Gesetz von Hagen-Poiseuille** (Gl. 2.4) eine idealisierte Filtergleichung für die Durchströmung von parallelen, zylindrischen Kapillaren.

$$\frac{dV_F}{dt} = \frac{\Delta p \cdot A_F \cdot \varepsilon \cdot d_K^2}{\eta \cdot 32 \cdot d_s} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Eine Variation der Filtergleichung (Gl. 2.4) von **Carman-Kozeny** berücksichtigt den funktionellen Zusammenhang von Kapillardurchmesser und spezifischer Oberfläche. Die Filtergleichung von Carman-Kozeny ist zur Beschreibung von Anschwemmfiltrationen besser geeignet als das Gesetz von Darcy (Gl. 2.1) und Hagen-Poiseuille (Gl. 2.4)

$$\frac{dV_F}{dt} = \frac{\Delta p \cdot A_F \cdot \varepsilon^3}{\eta \cdot d_s \cdot K \cdot O^2 \cdot (1 - \varepsilon)^2} \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Die Bestimmung der Porösität und der spezifischen Oberfläche ist in der Praxis mit einem hohen experimentellen Aufwand verbunden, weshalb man sich in der Regel der verbesserten Darcy-Gleichung bedient, welche dem Kuchenwiderstand und dem Stüttschichtwiderstand gleichermaßen Rechnung trägt. Diese Darcy-Gleichung besteht aus mehreren mess- oder ableitbaren Größen und stellt in ihrer Form eine Differentialgleichung für das Filtratvolumen, abhängig vom Druckunterschied, der Filterfläche, der Viskosität der Flüssigkeit, dem Stüttschichtwiderstand, dem spezifischen Kuchenwiderstand und dem Verhältnis von Kuchenvolumen zu Filtratvolumen dar.

$$\frac{dV_F}{dt} = \frac{\Delta p(t) \cdot A_F}{\eta \cdot \left( \frac{\alpha \cdot \kappa}{A_F} \cdot V_F(t) + r_s \right)} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Bei konstanter Druckdifferenz erhält man durch Trennung der Variablen die Filtergleichung (Gl. 2.6) in folgender Form:

$$dt = \frac{1}{\Delta p} \cdot \left( \frac{\eta \cdot \alpha \cdot \kappa}{A_F^2} \cdot V_F(t) + \frac{\eta \cdot r_s}{A_F} \right) \cdot dV_F \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Durch Integration der linken Seite der Gl. 2.7 von einer Zeit  $t=0$  bis zu einer Zeit  $t$  und der rechten Seite von einem Filtratvolumen  $V_F=0$  bis zu einem Filtrationsvolumen  $V$  ergibt sich:

$$t = \frac{\eta \cdot \alpha \cdot \kappa}{2 \cdot A_F^2 \cdot \Delta p} \cdot V_F^2(t) + \frac{\eta \cdot r_s}{A_F \cdot \Delta p} \cdot V_F(t) \quad (\text{Gl. 2.8})$$

Durch Division von Gl. 2.8 durch des Filtratvolumen  $V_F(t)$  ergibt sich ein linearer Zusammenhang von:

$$\frac{t}{V_F(t)} = \frac{\eta \cdot \alpha \cdot \kappa}{2 \cdot A_F^2 \cdot \Delta p} \cdot V_F(t) + \frac{\eta \cdot r_s}{A_F \cdot \Delta p} \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Gl. 2.9 ist nun durch eine Geradengleichung folgendermaßen darstellbar:

$$\frac{t}{V_F(t)} = a \cdot V_F(t) + b \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Für eine konstante Druckdifferenz kann in der Auftragung  $t/V_F$  über  $V_F$  aus dem Ordinatenabschnitt bei  $t=0$  der Stüttschichtwiderstand berechnet werden und aus der Steigung der Geraden die Kombination  $\alpha \cdot \kappa$ .

Da in der Praxis der Großteil der Filtrationsvorgänge nicht bei konstanter Druckdifferenz, sondern bei konstantem Volumenstrom abläuft, steigt die Druckdifferenz bis zu einem Maximalwert an, bei dem die Filtration abgebrochen wird. Unter der Annahme eines konstanten Volumenstroms ergeben sich Gl. 2.11 und Gl. 2.12:

$$\frac{dV_F}{dt} = \dot{V}_F \quad (\text{Gl. 2.11})$$

$$V_F(t) = \dot{V}_F \cdot t \quad (\text{Gl. 2.12})$$

Durch Einsetzen von Gl. 2.11 und Gl. 2.12 in die Filtergleichung (Gl. 2.6) ergibt sich für den zeitlichen Verlauf des Differenzdruckes folgender Zusammenhang:

$$\Delta p(t) = \eta \cdot \alpha \cdot \kappa \cdot \frac{\dot{V}_F^2}{A_F^2} \cdot t + \eta \cdot r_S \cdot \frac{\dot{V}_F}{A_F} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

Der lineare Zusammenhang aus Gl. 2.13 kann wiederum durch eine Geradengleichung ausgedrückt werden, diesmal für die Betriebsweise mit konstantem Volumenstrom:

$$\Delta p(t) = a \cdot t + b \quad (\text{Gl. 2.14})$$

Der Ordinatenabschnitt bei  $t=0$  gibt den Durchströmungsdruckverlust durch das Filterhilfsmittel wieder, über den mit Gl. 2.15 der Stüttschichtwiderstand berechnet werden kann:

$$r_S = b \cdot \frac{A_F}{\eta \cdot \dot{V}_F} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

Über die Steigung der Filtergeraden (Gl. 2.14) kann der Term  $\alpha \cdot \kappa$  berechnet werden:

$$\alpha \cdot \kappa = a \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \left( \frac{A_F}{\dot{V}_F} \right)^2 \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Der auf das Filterkuchenvolumen bezogene spezifische Filterkuchenwiderstand kann über Gl. 2.17 berechnet werden.

$$\alpha_V = \frac{\alpha \cdot \kappa}{\kappa_V} = \frac{V_F}{A_F \cdot h_K} \cdot \alpha \cdot \kappa \quad (\text{Gl. 2.17})$$

Da eine exakte Bestimmung der Filterkuchenhöhe in der Praxis nicht möglich ist, kann der spezifische Filterkuchenwiderstand auch auf die Masse des Filterkuchens bezogen werden.

$$\alpha_m = \frac{\alpha \cdot \kappa}{\kappa_m} = \frac{V_F}{m_K} \cdot \alpha \cdot \kappa \quad (\text{Gl. 2.18})$$

Durch Auftragen des Differenzdruckes [Pa] über die Filtrationsdauer [s] kann somit in der Praxis die Steigung von Gl. 2.14 ermittelt werden. Bei Kenntnis des konstanten Volumenstroms, der dynamischen Viskosität der Flüssigkeit, der Filterfläche, des Filtratvolumens und der eingesetzten Filterhilfsmittelmenge kann mit Hilfe von Gl. 2.16 und Gl. 2.18 der auf die Kuchenmasse bezogene, spezifische Filterkuchenwiderstand bestimmt werden.

STIEß (1994) gibt einen Überblick für eine grobe Qualifizierung der spezifischen Filterkuchenwiderstände (Tab. 2.1).

**Tab. 2.1: Bewertung der spezifischen Filterkuchenwiderstände [STIEß, 1994]**

spezifischer Filterkuchenwiderstand $\alpha_m$	Bewertung
$\alpha_m < 10^{10}$ [m/kg]	sehr gut filtrierbar
$10^{10}$ [m/kg] < $\alpha_m < 10^{11}$ [m/kg]	gut filtrierbar
$10^{11}$ [m/kg] < $\alpha_m < 10^{12}$ [m/kg]	mäßig filtrierbar
$\alpha_m > 10^{12}$ [m/kg]	schlecht filtrierbar

### **Filterbauarten**

Die **Anschwemmfiltration** von Getränken wird in unterschiedlichen Filtrationsanlagen realisiert, die sich vom Aufbau her in drei Gruppen unterteilen lassen: Anschwemm-Schichtenfilter, Anschwemm-Scheibenfilter und Anschwemm-Kerzenfilter. Das Filtermittel dieser Filtertypen besteht aus einer metallenen Sieb- oder siebähnlichen Fläche. Der Aufbau eines homogenen Filterkuchens, der an jeder Stelle annähernd gleiche Durchlässigkeit und Trübungsabtrennung aufweisen soll, ist bei allen Systemen für eine erfolgreiche Filtration von hoher Bedeutung [KUNZE, 2007; NARZIB, 2005].

**Anschwemm-Schichtenfilter** bestehen aus einem Gestell (1), in das im Wechsel eine beliebige Anzahl an Filterelementen (2) (Filterplatten) und Filterrahmen (3) eingehängt sind. Über die Filterplatten werden beidseitig Filterschichten gehängt, um die Platten und Rahmen gegeneinander abzudichten. Durch das Aufeinanderpressen von Platten und Rahmen entstehen in den Rahmen Hohlräume, die zur Aufnahme der Kieselgurschicht dienen. Von unten wird in die Rahmen die Kieselgursuspension eingepumpt, die sich auf den Filterplatten ablagert. Das Fluid kann hierbei in die Filterplatten eindringen und das System oben verlassen. Im Anschluss an die Kieselguranschwemmung wird das unfiltrierte Fluid (4) zusammen mit der kontinuierlichen Kieselgurdosage in die Rahmen gepumpt. Das Fluid durchströmt nun die aufgebraute Kieselgurschicht und fließt als filtriertes Fluid (5) durch die Filterplatten aus dem System heraus. In Abb. 2.5 sind die Strömungsverhältnisse in einem Anschwemm-Schichtenfilter dargestellt [KUNZE, 2007; NARZIB, 2005].

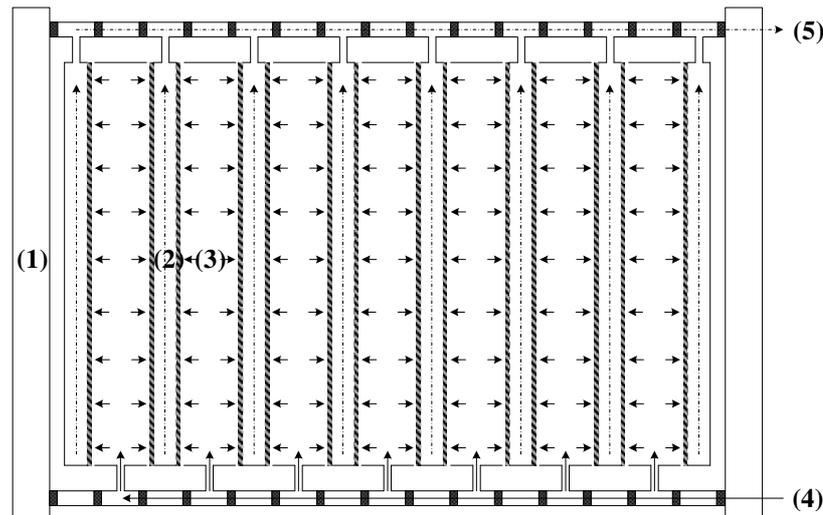


Abb. 2.5: Schematischer Aufbau eines Anschwemm-Schichtenfilters

Der schematische Aufbau eines **Anschwemm-Kerzenfilters** ist in Abb. 2.6 dargestellt. Anschwemm-Kerzenfilter bestehen aus einem zylindrischen, stehenden Druckbehälter mit konischem Boden (1), der oben durch einen Filterdeckel abgeschlossen ist (4). In die Lochplatte (3), die zugleich die obere Abgrenzung des Unfiltratraumes bildet, werden die Filterkerzen (2) eingeschraubt. Sie bestehen aus einem Stützprofil, entweder aus einer gelochten Platte oder aus Profildrähten, um das in einem definierten Abstand von 50 µm bis 80 µm ein Profildraht aufgeschweißt wird (Abb. 2.7). Die Filterkerzen haben einen Durchmesser von 20 – 35 mm und eine maximale Länge von 2,5 m. Durch Anordnung von bis zu 700 Filterkerzen in einem Filtersystem können Filterflächen von 180 m<sup>2</sup> erreicht werden. Über die Zuleitung (5) wird das Unfiltrat mit der kontinuierlichen Kieselgurdosage bzw. die Kieselgursuspension zur Voranschwemmung eingebracht. Das unfiltrierte Fluid durchströmt nun die auf den Filterkerzen aufgebrachte Filterhilfsmittelschicht und gelangt über die Spalte der Profildrahtwicklung in das Innere der Filterkerzen. Die Trubstoffe verbleiben im Filterkuchen. Durch die angelegte Druckdifferenz zwischen Unfiltratraum und Filtratraum wird die filtrierte Flüssigkeit in den Filtratraum gedrückt und über eine Rohrleitung (6) abgeführt. Um einen Sauerstoffeintrag in das System zu verhindern, wird der Filter vor Beginn der Filtration über die Entlüftungsleitung (8) entgast. Nach Beendigung der Filtration wird das Filterhilfsmittel über die Kieselguraustragsleitung (7) ausgebracht. Durch die vorherrschenden Strömungsverhältnisse sind Anschwemm-Kerzenfilter besonders störungsanfällig, wenn es um den Aufbau eines homogenen Filterkuchens geht [KUNZE, 2007; NARZIß, 2005].

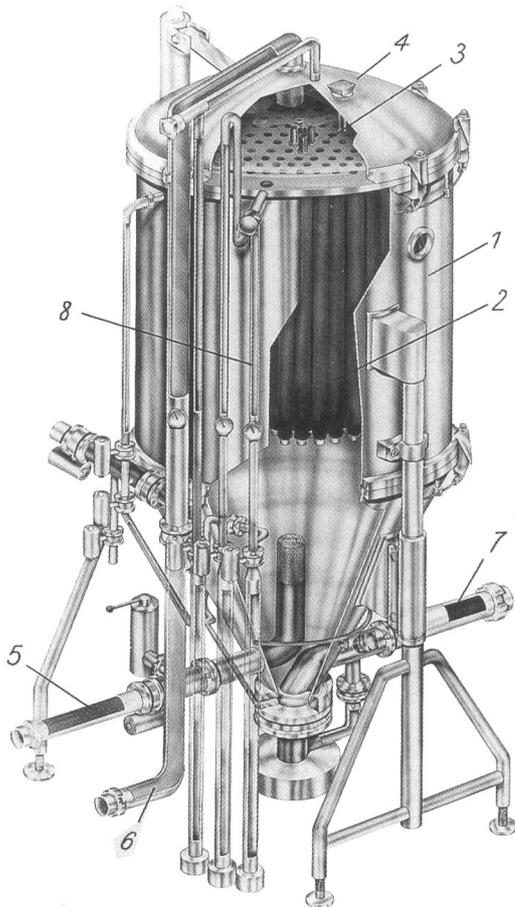


Abb. 2.6: Anschwemm-Kerzenfilter [KUNZE, 2007]

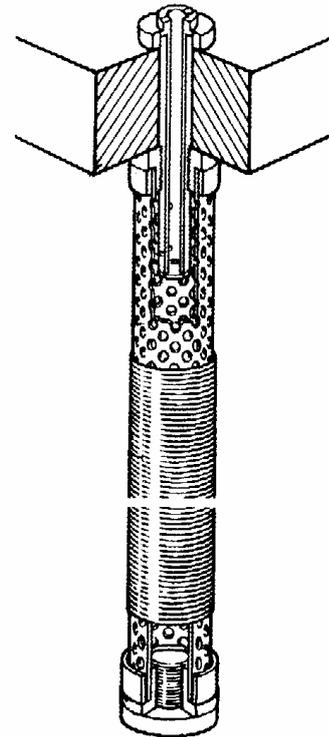


Abb. 2.7: Filterkerze [KUNZE, 2007]

**Anschwemm-Scheibenfilter** oder Horizontalfilter bestehen aus einem stehenden Zylinder, in dessen Zentrum sich eine perforierte, drehbare Hohlwelle befindet (Abb. 2.8). An dieser Hohlwelle sind kreisförmige Scheiben angebracht, die übereinander in dem Druckbehälter angeordnet sind. Die Scheiben bestehen aus einem Bodenblech, über dem ein Tressengewebe mit einer Maschenweite von 50  $\mu\text{m}$  bis 80  $\mu\text{m}$  angebracht ist. Auf diesem Gewebe erfolgt die Anschwemmung der Kieselgurschicht. Der Durchmesser der Scheiben kann bis zu 1,5 m betragen, wodurch Filterflächen bis zu 150  $\text{m}^2$  erreicht werden können. Der Ablauf der Filtration ist im Prinzip der gleiche wie bei Anschwemm-Kerzenfiltern. Nach Aufbringung der Filterhilfsmittelschicht wird das unfiltrierte Fluid mitsamt der kontinuierlichen Kieselgurdosage von oben in den Filter gedrückt. Die unfiltrierte Flüssigkeit durchströmt anschließend die auf dem Tressengewebe aufgebrachte Filterhilfsmittelschicht und wird als filtrierte Flüssigkeit von den unter dem Gewebe befindlichen Bodenplatten, die mit der Hohlwelle verbunden sind, in selbige geleitet. Durch die Hohlwelle fließt dann das Filtrat ab. Nach der Filtration wird die Hohlwelle in Rotation versetzt, wodurch der Kieselgurschlamm von den Scheiben an die Wandungen des Zylinders geschleudert wird und abfließt [KUNZE, 2007; NARZIB, 2005].

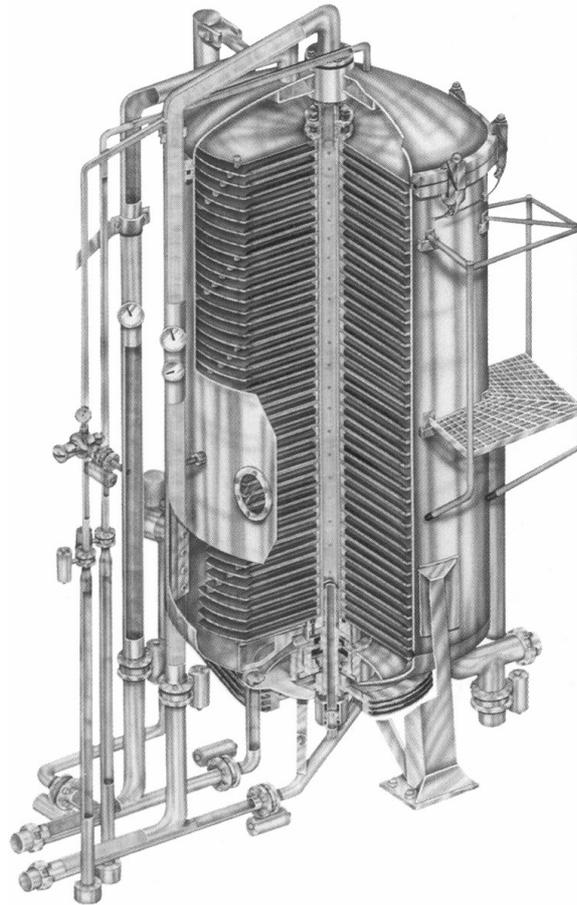


Abb. 2.8: Anschwemm-Scheibenfilter [KUNZE, 2007]

Neben den beschriebenen Anschwemmfiltern finden in der Brauerei noch andere Filtrationssysteme Anwendung, die der Vollständigkeit halber genannt werden müssen. Die **Massefiltration** arbeitet mit einer Filtermasse aus Baumwolle und Cellulose und beherrschte Jahrzehnte lang die Bierfiltration. Heute findet sie allerdings kaum noch Anwendung, da der Arbeitsaufwand und damit die Betriebskosten dieser Filtration zu hoch sind. **Schichtenfilter** bestehen im Gegensatz zu Anschwemm-Schichtenfilter nur aus Platten, zwischen denen Filterschichten aus Zellstoff und Kieselgur eingelegt werden. Häufig werden sie zur Feinfiltration nach der Anschwemmfiltration eingesetzt. Nicht zuletzt sind die **Membranfilter** zu erwähnen, die meist zur Sterilfiltration nach der Kieselgurfiltration als Modul- oder Kerzenfilter eingesetzt werden. Es existieren allerdings auch Crossflow-Membranfiltrationssysteme, mit denen eine kieselgurfreie Filtration realisiert werden kann. Grundvoraussetzung hierfür ist eine ausreichende Vorklärung des Bieres, um ein Verblocken der Membran zu verhindern [KUNZE, 2007; NARZIB, 2005].

## 2.2 Anforderung an die Bierfiltration

Nach Beendigung des Reifungsprozesses sind im Bier noch bis zu einer Million Hefezellen und andere Trübungsbildner pro Milliliter Bier als Schwebstoffe enthalten. Die Aufgabe der Filtration ist es, diese biologischen und nichtbiologischen Trübungsbildner zu entfernen, um

ein Endprodukt zu erhalten, das sich nicht nur durch seinen einwandfreien Geschmack, sondern auch durch seine Glanzfeinheit und Haltbarkeit auszeichnet [KUNZE, 2007; NARZIß, 2005].

### 2.2.1 Abzutrennende Bierinhaltsstoffe

Die abzutrennenden Bierinhaltsstoffe sind im Wesentlichen Hefezellen, bierverderbende Bakterien, Proteine, Eiweißgerbstoffverbindungen, Gerbstoffe und Hopfenharze. Diese unerwünschten Bierinhaltsstoffe lassen sich in drei unterschiedliche Größenklassen einteilen: **Grobe Dispersionen, Kolloide** und **molekulardisperse Stoffe**. Grobe Dispersionen sind mit einer Teilchengröße über  $0,1\ \mu\text{m}$  als Trübung makroskopisch erkennbar. Es handelt sich hierbei um Hefezellen, Bakterien und koagulierte Proteine. Kolloide mit einer Teilchengröße zwischen  $0,1\ \mu\text{m}$  und  $0,001\ \mu\text{m}$  bestehen im unfiltrierten Bier aus Eiweißgerbstoffverbindungen, Gummistoffen und Hopfenharzen. Durch ihre Verringerung wird zwar die chemisch-physikalische Haltbarkeit des Bieres verbessert und eine Aufhellung der Farbe erreicht, allerdings werden hierdurch das Schaumvermögen und die Vollmundigkeit des Bieres verringert. Zu den molekulardispersen Stoffen zählen mit einer Teilchengröße kleiner  $0,001\ \mu\text{m}$  gelöste Moleküle und Molekülverbände. Die abzutrennenden Bierinhaltsstoffe stammen hauptsächlich aus der Gruppe der groben Dispersionen [KUNZE, 2007; MEIER, 2000; NARZIß, 2005].

### 2.2.2 Beeinflussung der Filtrierbarkeit

Bei der Filtration von Bier lässt sich feststellen, dass unter identischen äußeren Bedingungen gleiche Biersorten nicht gleichmäßig gut filtriert werden können. Eingesetzte Rohstoffe und zahlreiche technologische Faktoren beeinflussen das Zusammenwirken des Fluids, der Feststoffteilchen und der Filterhilfsmittel und damit letztendlich die Filtrierbarkeit des Bieres. Nicht nur die eingesetzten Rohstoffe, sondern auch der Mälzprozess, die Sudhausarbeit, der Gärprozess und zuletzt der Filtrationsprozess beeinflussen die Zusammensetzung der Trubstoffe und der Filtrierbarkeit [HEYSE, 1995; KUNZE, 2007; LINDEMANN, 1992; NARZIß, 2005]. Trubstoffe, welche die Filtrierbarkeit des Bieres maßgeblich beeinflussen, lassen sich im Wesentlichen in drei Gruppen einteilen: **Organisches Material, Mikroorganismen** und **hochmolekulare Stoffe**.

Den größten Einfluss auf die Filtrierbarkeit von Bier nehmen die **organischen Stoffe**, die aus Proteinen, Kohlenhydraten, Polyphenolen und deren Verbindungen bestehen. Diese organischen Trübungen stammen aus den Rohstoffen. Sie entstehen bei den Prozessen im Sudhaus und gelangen über diese zum Teil ins Bier. Beim Vorgang des Würzekühlens werden sie durch Sedimentation, Flotation und Zentrifugation größtenteils abgetrennt und im Prozess der Gärung und Lagerung weiter reduziert. Die Trubstoffe, die dann noch im Bier verbleiben, müssen in der Filtration abgetrennt werden [HEYSE, 1995; KUNZE, 2007; LINDEMANN, 1992;

NARZIB, 2005]. Die organischen Trubstoffe lassen sich nach Art und Herkunft folgendermaßen unterteilen:

**Tab. 2.2: Filtrationsrelevante Trubstoffe organischer Herkunft [HEBMÜLLER, 2003]**

Bezeichnung	Bestandteil	Entstehung/Herkunft	Partikelgröße
Heißtrub	Kohlenhydrate	Malz, Sudhausprozess	0 – 5 µm
	Proteine und Polyphenole	Sudhausprozess	0 – 5 µm
Kühltrub	Kohlenhydrate	Malz, Sudhausprozess	0 – 3 µm
	Proteine und Polyphenole		
Potentielle Trübung	Proteine und Polyphenole	Malz, Sudhausprozess	0 – 3 µm (falls ausgebildet)

Der **Heißtrub** bildet sich während des Prozesses des Würzekochens. Da die Bestandteile des Heißtrubes die Filtration negativ beeinflussen, ist man bestrebt, diesen noch im Sudhaus im Whirlpool vollständig zu entfernen. Der **Kühltrub** bildet sich bei der Abkühlung der vom Heißtrub befreiten Anschlagwürze. Die Partikel des Kühltrubes werden von LINDEMANN (1992) als Ursache für eine Verringerung der Durchlässigkeit bei der Kieselguranschwemmfiltration gesehen, da sie die Poren der Kieselgur belegen [KUNZE, 2007; LINDEMANN, 1992; MEBAK, 2002]. **Potentielle Trübungsbildner** bestehen in erster Linie aus im Bier gelösten Proteinen und Polyphenolen. Diese können sich während der Lagerung zu Eiweißgerbstoffverbindungen zusammenlagern und als Trübung ausfallen (siehe Kapitel 2.2.3). Setzt diese Reaktion bereits vor der Filtration ein, werden diese Trübstoffe mit entfernt. Ebenfalls potentielle Trübungsbildner sind mittelmolekulare Proteine, die bei niedrigen Temperaturen ausfallen und als Partikel abgetrennt werden können. Aus diesem Grund findet die Bierfiltration bei niedrigen Temperaturen statt. Eine Verringerung der dynamischen Viskosität der Biere und damit der Filtrationsgeschwindigkeit wird hierfür in Kauf genommen. Da sich diese Partikel schnell zu größeren Agglomeraten zusammenfügen, stellen sie bei der Filtration kein Problem dar [HEYSE, 1995; MORRIS, 1986].

**Mikroorganismen**, die den Filtrationsprozess beeinflussen sind hauptsächlich Hefezellen, die aus dem Gärprozess stammen. Ihre Menge ist von der im Vorfeld zur Filtration angewendeten Art der Abtrennung abhängig. Neben Hefezellen können weitere unerwünschte Mikroorganismen im unfiltrierten Bier vorhanden sein. In Tab. 2.3 sind diese Mikroorganismen aufgelistet [KUNZE, 2007; NARZIB 2005]:

**Tab. 2.3: Filtrationsrelevante Mikroorganismen [HEBMÜLLER, 2003]**

Mikroorganismus	Größe [µm]
Brauereihefe (obergärig/untergärig)	5 – 10
Fremdhefen ( <i>Saccharomyces sp.</i> )	5 – 10
<i>Lactobacillus sp.</i>	0,5 – 1,0
<i>Pedicoccus sp.</i>	0,5 – 1,0
Sporen	< 0,5

**Hochmolekulare Inhaltsstoffe** (Kohlenhydrate und deren Verbindungen), die in kolloidal-gelöster Form vorliegen, können die Filtration ebenfalls negativ beeinflussen. Filtrationsbeeinflussende Kohlenhydratgruppen sind Stärke, Dextrine, Pentosane und  $\beta$ -Glucan. Probleme beim Filtrationsprozess verursacht vor allem das  $\beta$ -Glucan, da es gelbildende Fähigkeit besitzt. Während das  $\beta$ -Glucan in gelöster Form keine Probleme bei der Filtration bereitet, verlegen die  $\beta$ -Glucan-Gele die Filteroberfläche. Es kommt zum Verschließen der Filterporen und zur Verminderung des Durchflusses [LINDEMANN, 1992; LINEMANN, 1996; WAGNER et al., 1991; WAGNER, 1999].

Da es aufgrund der genannten Bierinhaltsstoffe immer wieder zu immensen Problemen bei der Filtration kommt, wurden in einer Vielzahl von Forschungsarbeiten Modelle entwickelt, um eine Vorhersage über die Filtrierbarkeit des Bieres treffen zu können. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang der Membranfiltertest nach ESSER [ESSER, 1972], der Kieselgurfiltertest nach RAIBLE [RAIBLE, BANTLEON, 1968], der Kieselguranschwemmfiltertest nach ZÜRICHER [ZÜRICHER, 1968] und der Kieselgurkerzenfiltertest nach REED [REED et al. 1983].

### 2.2.3 Chemisch-physikalische Stabilität

Bei der Lagerung von Bier können eine Reihe von Bierinhaltsstoffen Trübungen in zuvor klaren Bieren hervorrufen und dessen Glanzfeinheit beeinflussen. Unterschieden wird hier in Kältetrübung und Dauertrübung. Die **Kältetrübung** bildet sich bei Abkühlung des Bieres auf eine Temperatur von 0 °C und löst sich bei Temperaturen um 20 °C wieder auf. Ein mehrmaliges Erwärmen und Abkühlen des Bieres führt letztendlich zu einem Übergang der Kältetrübung in eine **Dauertrübung**, die sich als Bodensatz ausbildet. Diese Trübung wird hauptsächlich von Proteinen, Polyphenolen, Kohlenhydraten, Metallen und anderen anorganischen Substanzen hervorgerufen. Durch die immer länger werdenden Vertriebswege, mit teilweise ungünstigen Transport- und Lagerbedingungen ist es unerlässlich, die kolloidalen Trübungsbildner durch die Filtration und zusätzlich durch eine Stabilisierung zu entfernen, um eine ausreichende Haltbarkeit beim Endverbraucher gewährleisten zu können [NARZIß, 2005].

Die **Proteinfraktion** und die **Polyphenole** bilden mit 40 % – 75 % und 15 % – 75 % die Hauptbestandteile dieser Trübung. Die kolloidalen Trübungsbildner der Proteinfraktion sind höhermolekulare Proteine und Peptide und stammen vor allem aus der Gerste. Im Laufe der Bierherstellung werden sie mehr oder weniger gut abgebaut. Die Polyphenolfraktion setzt sich aus kondensierten oder polymerisierten Polyphenolen zusammen. Durch Oxidation und Polymerisation der benachbarten Hydroxylgruppen erhöht sich das Molekulargewicht der ursprünglich monomeren Polyphenole (Catechin- oder Anthocyanogenmoleküle) so weit, dass diese eine **gerbende Wirkung** auf Proteine ausbilden. Sie stammen sowohl aus der Gerste, als auch aus dem Hopfen. Die Bindungskräfte zwischen Polyphenolen und Proteinen sind im Wesentlichen auf Wasserstoffbrücken zurückzuführen, die sich zwischen den Hydroxylgruppen der Polyphenole und dem Sauerstoff der Proteine ausbilden. Neben der Ausbildung

der Wasserstoffbrücken kann es zur Agglomeration von Polyphenolen durch rein adsorptive Bindung mit Proteinen, welche die Aminosäure Prolin enthalten, kommen. Durch Fortschreiten dieser Kolloidbildung entstehen **unlösliche Trübungen**. Katalytische Wirkung auf die Bildung der Kolloide haben unter anderem Temperatur, Licht, Bewegung des Bieres und im Bier enthaltene Schwermetalle [NARZIB, 2005; GANS, 1994].

**Kohlenhydrate** haben einen Anteil von 2 % – 15 % an der Kältetrübung und an der Dauertrübungssubstanz. Es handelt sich hierbei um  $\alpha$ -Glucane und  $\beta$ -Glucane. Neben der chemischen Trübung durch Kohlenhydrate können **Metallionen** wie Calciumionen durch die Bildung von Calciumoxalaten Trübungen verursachen [NARZIB, 2005; SCHMID, 2002].

Um Haltbarkeiten der Biere von sechs Monaten und mehr gewährleisten zu können, ist ein **Stabilisierungsverfahren** unumgänglich. Zur Stabilisierung der Biere werden adsorptive und chemisch wirkende Mittel eingesetzt. Die Anwendung letzterer ist in Deutschland untersagt. Die adsorptive Stabilisierung wird unterschieden in die **protein- oder eiweißseitige Stabilisierung** und die **polyphenol- oder gerbstoffseitige Stabilisierung** [KUNZE, 2007; NARZIB, 2005].

Die **trübungsbildenden Proteine** können mit **Bentoniten** oder **Kieselsäurepräparaten** entfernt werden. Eine **gerbstoffseitige Stabilisierung**, durch Entfernen der Polyphenole kann über den Einsatz von **Polyvinylpyrrolidon (PVPP)** oder **Polyamiden** erfolgen. Beides sind hochpolymere synthetische Produkte, die mittels Polymerisation von niedermolekularen Verbindungen hergestellt werden. Bei der Herstellung des in wässrigen Lösungen unlöslichen PVPP kommt es durch die Polymerisation zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerkes, indem die entstehenden Polymerketten verknüpft werden. Durch mechanische Verschlaufung der Polymerketten untereinander wird die Struktur stabilisiert. Dies erklärt die Unlöslichkeit des Polymers in Wasser, Getränken und in fast allen üblichen Lösungsmitteln. In saurer Umgebung besitzt PVPP durch seine **strukturelle Ähnlichkeit mit Proteinen** die Fähigkeit, mit hochmolekularen Polyphenolen selektive Wechselwirkungen einzugehen. Das PVPP stellt eine Art **Proteinatrappe** für die Polyphenole dar, die zu PVPP eine höhere Affinität aufweisen, als zu den trübungsaktiven Proteinen. Bereits gebildete Eiweißgerbstoffverbindungen lösen sich zugunsten einer PVPP-Polyphenol-Verbindung auf. Die Bindung von PVPP und der Polyphenole erfolgt einerseits über Wasserstoffbrücken und andererseits über Wechselwirkungen zwischen den  $\pi$ -Elektronen der aromatischen Polyphenole und des Pyrrolidonringes. Durch die schnelle Wirkungsweise von PVPP ist eine Kontaktzeit zwischen Bier und PVPP von 2 min – 5 min ausreichend. Der derzeitige Stand der Technik ist eine PVPP Zugabe von 20 g/hl – 50 g/hl in einem zweiten Filter nach der Kieselgurfiltration. Nach der Stabilisierung kann das verwendete PVPP durch Natronlaugenwäsche wieder regeneriert werden. Dabei werden organische Stoffe wie Polyphenole und Anthocyanogene wieder ausgelöst. Nach dem PVPP-Stabilisierungsfilter ist die Anordnung eines Schichten- oder Baumwollfilters notwendig, um im Bier verbleibende PVPP-Teilchen zurückzuhalten. Zur Stabilisierung von kleinen Biermengen kann das PVPP zusammen mit Kieselsäurepräparaten

dem unfiltrierten Bier vor der Kieselgurfiltration zugegeben werden. Eine Regeneration dieses PVPPs ist allerdings nicht möglich. Durch den Einsatz von PVPP ist eine Reduzierung der Polyphenole um über 50 % und der Anthocyanogene um über 70 % möglich. Da bei der gerbstoffseitigen Stabilisierung nur Polyphenolkomponenten entfernt werden, kommt es zu keiner Veränderung der Farbe, des Schaumbildungsvermögens oder des Stickstoffgehaltes im Bier. Eine Beeinträchtigung des Geschmackes oder der Geschmacksstabilität durch die Entfernung der Tannoide ist nicht gegeben [ANGER, 1983; KUNZE, 2007; NARZIB, 2005].

**Polyamidschichten** kommen in ähnlicher Weise zum Einsatz. Nachteilig ist, dass die adsorptive Wirkung der Polyamide während der Filtration deutlich abnimmt, sodass die gesamte filtrierte Biercharge vor der Abfüllung gesammelt und homogenisiert werden muss, um ein gleichmäßig stabiles Produkt zu erhalten [NARZIB, 2005].

#### 2.2.4 Biologische Stabilität

Bei der biologischen Stabilität des Bieres unterscheidet man zwischen **mikrobieller Kontamination** und **mikrobieller Schädigung**. Die mikrobielle Kontamination wird weiter in **primäre** und **sekundäre Kontamination** unterteilt. Erstere betrifft die Bierherstellung von der Rohstoffseite bis zur Abfüllung des Bieres. Die primäre Kontamination kann deshalb ganze Bierchargen betreffen. Eine intensive mikrobielle Überwachung und Kontrolle muss deshalb entlang der Produktionswege gewährleistet sein, um diese auf ein Minimum zu reduzieren. Die sekundäre Kontamination findet erst nach der Filtration im Bereich der Abfüllung statt. Die Infektionen können über eine Vielzahl von Wegen in das Produkt gelangen. Ursachen sind unter anderem Verschmutzungen auf Füllorganen, Kronenkorken und Flaschen, aber auch eine Kontamination durch Luftkeime von noch nicht verschlossenen Flaschen. Die sekundäre Kontamination betrifft daher meist nur einen Teil und nicht die komplette Charge [MEIER, 2000; NARZIB, 2005].

Die primäre und sekundäre Kontamination kann bei der Lagerung des Bieres zu einer mikrobiellen Schädigung führen. Unterschieden werden hierbei folgende Schädigungsarten (Tab. 2.4):

Tab. 2.4: Mikrobielle Schädigungsarten von Bier [SCHMID, 2002]

Art der Schädigung	Auswirkung
visuell	Trübung, Verfärbung, Bodensatz
organoleptisch	Fehlgeruch, Fehlgeschmack
physikalisch	Gushing
biologisch	Toxine, mikrobielles Wachstum
chemisch	Stoffwechselprodukte

Für die **Abtrennung** und **Abtötung** von bierschädlichen Mikroorganismen werden sowohl **thermische Verfahren** wie die Tunnelpasteurisation und die Kurzzeiterhitzung, als auch **nicht thermische Verfahren** wie die Sterilfiltration angewendet. Die **Sterilfiltration** erfolgt durch

Abtrennung von Bakterien bis zu einem Durchmesser von 0,45 µm mit Membranen, die aus Polysulfon, Polyethersulfon, Polypropylen, Teflon oder Nylon mit definierter Porenweite und Porenverteilung bestehen. Die Membranfiltration gewährleistet eine bessere Bierqualität und Geschmacksstabilität aufgrund des nicht vorhandenen Temperatureinflusses gegenüber thermischen Verfahren. Durch die Anwendung der Kurzzeiterhitzung kann die thermische Schädigung allerdings auf ein Minimum reduziert werden [MEIER, 2000; NARZIB, 2005; SCHMID, 2002].

### 2.2.5 Sensorische Stabilität

Die sensorische Stabilität ist eng mit der chemisch-physikalischen und biologischen Stabilität verbunden. Darüber hinaus kann es bei der Lagerung des Bieres zu Alterungs- und Lichtgeschmack kommen. Insbesondere dann, wenn ein zu hoher Sauerstoffgehalt in den Bieren zu Oxidationsprozessen führt. Eine sauerstofffreie Filtration ist daher Grundvoraussetzung für die spätere sensorische Haltbarkeit des Bieres [NARZIB, 2005].

### 2.2.6 Kohlenstoffdioxidgehalt des Bieres

Der Kohlenstoffdioxidgehalt des Bieres hat einen wesentlichen Einfluss auf die **Rezens** des Bieres und die **Schaumbildung**. Der Kohlenstoffdioxidgehalt liegt für untergärige Biere bei 3,5 g/kg – 5,5 g/kg und für obergärige Biere bei 4 g/kg – 10 g/kg. Um den Kohlenstoffdioxidgehalt des Bieres im Filtrationsprozess zu erhalten, gilt es eine Entbindung des Kohlenstoffdioxides zu vermeiden. Nach dem Absorptionsgesetz von *Henry* ist die Konzentration eines in der Flüssigkeit aufgenommenen Gases im Gleichgewichtszustand direkt proportional zum Partialdruck des über der Flüssigkeit verbleibenden entsprechenden Gases. Diese Proportionalität wird durch die Henry-Konstante ausgedrückt:

$$p_G = c_G \cdot k_H \quad (\text{Gl. 2.19})$$

Dieser Proportionalitätsfaktor ist abhängig von der Temperatur und den Inhaltsstoffen der Flüssigkeit. Um ein Entbinden von Kohlenstoffdioxid während der Filtration zu verhindern, darf der Partialdruck des Kohlendioxids über den gesamten Filtrationsweg nicht unterschritten werden. Der einzustellende Kohlenstoffdioxidpartialdruck kann für unterschiedliche Kohlenstoffdioxidkonzentrationen und Temperaturen entweder mittels Näherungsformeln oder mit den jeweiligen Gleichgewichtskurven ermittelt werden [HEYSE, 1995; NARZIB, 2005; GANS, 1994].

## 2.3 Filterhilfsmittel in der Getränkeindustrie

### 2.3.1 Kieselgur

Unter Kieselgur (Diatomit, Diatomeenerde) werden **Sedimente von Kieselsäurepanzern** einzelliger Kieselalgen (Diatomeen) verstanden, die sich in Jahrtausenden ablagerten. Sie treten und als ein lockeres, feinkörniges, kreideähnliches Pulver von weißer, grünlicher, gräulicher bis bräunlicher Farbe als Vertreter der Kieselgesteine zu Tage. Diese Kieselalgen kommen in nahezu allen Gewässern der Welt, sowohl im Süß-, als auch im Meerwasser vor. Die Entstehung der heutigen Kieselgurlagerstätten ist auf die Lebenstätigkeit der einzelligen, blütenlosen Kieselalgen im Tertiär und im Quartär zurückzuführen [KAINER, 1951; PASCHEN, 1982].

#### Entstehung

Die aus dem Plasma und Zellkern bestehende Zelle dieser Kieselalgen ist von einem Kieselsäurepanzer umgeben. Diese dauerhafte silikathaltige Schale wird auch als Frustel bezeichnet. Sie besteht aus zwei unterschiedlich großen Schalenteilen, die wie Deckel und Bodenstück einer Schachtel ineinander greifen. Der größere Teil, der Deckel wird als Epitheka und der Boden, der kleinere untere Teil als Hypotheka bezeichnet. Die in der Aufsicht erkennbaren Flächen nennt man Valven. Das sogenannte Gürtelband ist in der Seitenansicht erkennbar. Die Schale lebender Diatomeen besteht in der Hauptsache aus pektinartigen Polysacchariden und Proteinen. Durch die äußere Plasmamembran wird im Wasser gelöste Kieselsäure mit Hilfe von speziellen membranumschlossenen Vesikeln aufgenommen und unterhalb der künftigen Zelloberfläche deponiert. Dort wird die gelöste Kieselsäure durch Polykondensation der Kieselsäure in opalartige, amorphe Kieselsäure (Opal-A) umgebaut, aus der das **amorphe Kieselsäureskelett** zur Umhüllung des Zellplasmas gebildet wird. Die Morphologie der Kieselsäureschalen ist artspezifisch. Durch regelmäßige Poren und Rillen sind die Schalen unterbrochen, sodass ein Kontakt zwischen Zellinhalt und Umgebung aufrechterhalten werden kann. Die **Kanäle und Poren** des Kieselsäurepanzers weisen Durchmesser von nur wenigen Nanometern auf. Die Durchmesser der Kieselalgen reichen von einigen Mikrometern bis hin zu mehreren Millimetern. [FALBE, REGITZ, 1995; FOWLER et al., 2007; KAINER, 1951; LENHART et al., 1982; SCHMID, 2002].

Die für ihre Lebenstätigkeit notwendigen Nährstoffe und die zum Aufbau der Schale erforderliche Kieselsäure entnehmen die Algen dem Wasser, in dem sie leben. Besonders zahlreich ist ihr Vorkommen daher in kieselsäurehaltigen, stehenden Gewässern. Im Laufe der Lebenstätigkeit der Kieselalgen wird der Kieselsäurepanzer laufend abgestoßen und neu gebildet. Der abgestoßene Kieselsäurepanzer sedimentiert am Boden des Gewässers. Ebenso sedimentieren abgestorbene Kieselalgen. Neben dem natürlichen Größenwachstum und dem Absterben der Kieselalgen spielen bei der Bildung von Ablagerungen die vorkommenden Wasserlebewesen eine entscheidende Rolle. Die Kieselalgen bilden als Bestandteil des

Planktons die Nahrungsgrundlage für zahlreiche Wassertiere. Die unverdaulichen Kieselsäurepanzer werden mit den Exkrementen der Tiere ausgeschieden und sinken in den Gewässern zu Boden. Die größten heutigen Kieselgurlagerstätten sind auf ein geologisches Phänomen im Tertiär und Quartär zurückzuführen. Damit Kieselalgen Biomasse in dem Ausmaß produzieren konnten, musste das Wasser über längere Zeiträume hinweg hohe Sättigungsgrade an Kieselsäure aufweisen und die ständige Zufuhr von Kieselsäure gesichert sein. Dies konnte vor allem durch Vulkanausbrüche gewährleistet werden. Diesem Massenwachstum der Kieselalgen im Tertiär und Quartär folgte ein Massensterben der Kieselalgen, das auf einer Änderung der Zusammensetzung und Temperatur des Lebensraumes der Algen zurückzuführen ist. Daraus resultierte eine Sedimentation der abgestorbenen Kieselalgen im enormen Ausmaß. Durch diese Prozesse entstanden im Laufe der Jahrtausende am Boden der Gewässer große Lager an Kieselsäurepanzern. Durch Umschichtungsvorgänge oder durch Austrocknung der Gewässer gelangten diese in vielen Fällen bis an die Oberfläche [KAINER, 1951; PASCHEN, 1982; LENHART et al., 1982; SCHMID, 2002]. In den heutigen Kieselgurlagerstätten erreichen die Kieselgurschichten Mächtigkeiten von bis zu 100 m. Ein Kubikzentimeter Kieselgur enthält bis zu 4.600.000 Kieselsäureschalen [SCHMID, 2002]. Diese Diatomeenschalen bewahren wegen ihrer hohen Widerstandsfähigkeit ihre Form in nahezu unbegrenzter Dauer. Unter hohem Druck und unter Anwesenheit von alkalischem Wasser können in der Kieselgur Veränderungen vor sich gehen, die in einer Verfestigung des Materials resultieren [KAINER, 1951].

Bis heute sind mehrere Tausend Arten von Kieselalgen bekannt, die sich in ihrer Morphologie, Oberflächenbeschaffenheit und Größe voneinander unterscheiden. Der Kieselsäurepanzer weist je nach Diatomeenart und Herkunft vielfältige Formen auf. Bis heute wurden mehr als 15.000 verschiedene Formen hinsichtlich der Ausbildung des hochporösen, komplex geformten Kieselsäurepanzers, wie röhren-, schiffchen-, walzen oder scheibenförmige Strukturen entdeckt. Die heute vorkommenden Diatomeen (*Bacillariophyceae*) umfassen 6.000 bis 10.000 Arten. Die Angaben über fossile Arten schwanken zwischen 40.000 und 100.000 Arten [FOWLER et al., 2007; PASCHEN, 1982; LENHART et al., 1982; SCHMID, 2002].

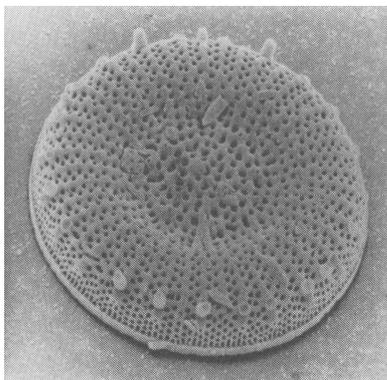


Abb. 2.9: REM von Diatomeen-Einzelform [PASCHEN, 1982]

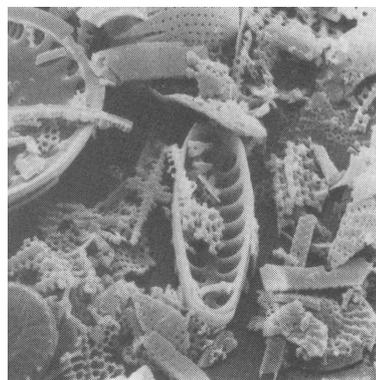


Abb. 2.10: REM von kalzinierter Kieselgur [PASCHEN, 1982]

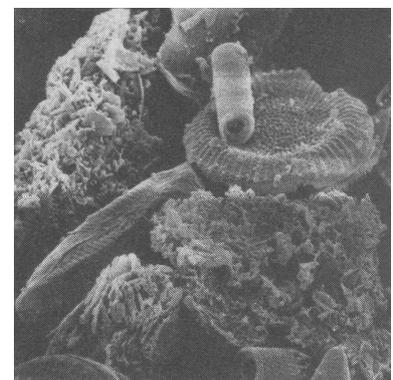


Abb. 2.11: REM von flusskalzinierter Kieselgur [PASCHEN, 1982]

Abb. 2.9, Abb. 2.10 und Abb. 2.11 zeigen verschieden Diatomeenformen. Diese unterscheiden sich neben ihrer Morphologie auch in dem Aufbereitungsverfahren, dem sie unterzogen wurden. In Abb. 2.9 handelt es sich um eine einzelne unbehandelte Diatomee. Deutlich zu erkennen sind die Porenstrukturen im Kieselsäurepanzer. Abb. 2.10 stellt eine kalzinierte Kieselgur dar. Eine flusskalzinierte Kieselgur ist in Abb. 2.11 dargestellt.

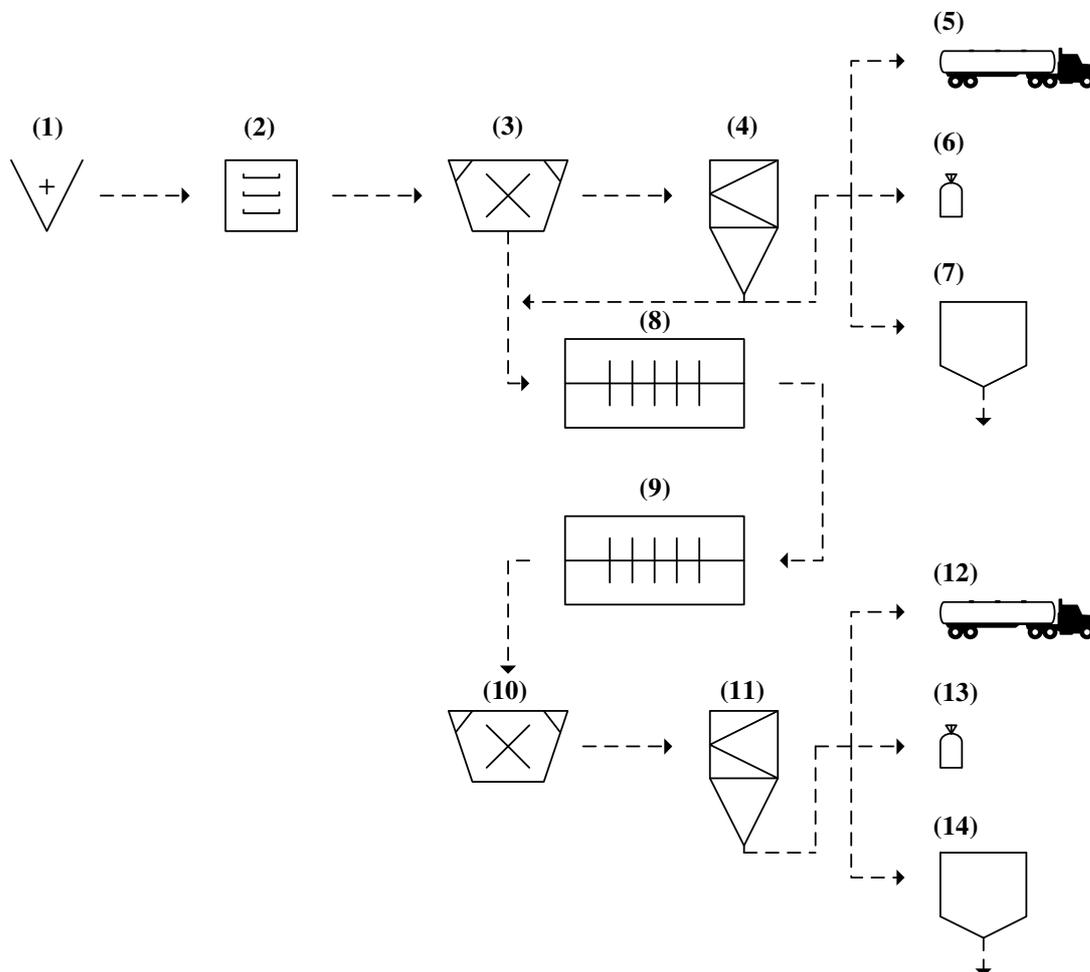
### Vorkommen und Abbau

Kleine Lagerstätten abgestorbener Kieselalgen lassen sich bereits zu früheren Erdperioden bis in die Jurazeit zuordnen. Größere Lagerstätten stammen aus der oberen Kreidezeit. In geschlossenen und mächtigen Ablagerungen kommen die Diatomeenreste allerdings erst im Tertiär und im Quartär vor. Fossile Diatomeenablagerungen sind weltweit verbreitet. Die Anzahl der abbauwürdigen Vorkommen ist jedoch verhältnismäßig klein. Gründe hierfür sind die Zugänglichkeit, die Verkehrslage, die Qualität der Kieselgur, die Größe des Vorkommens und die Wirtschaftlichkeit. Die **größten Vorkommen** der Welt befinden sich in den **USA (Kalifornien)** in Form von tertiärer Meerwassergur. Bedeutende und seit langer Zeit erschlossene Lagerstätten von tertiärer Süßwassergur befinden sich in anderen US-Bundesstaaten. In **Algerien, Kenia, Russland, Mexiko, Australien, China und Südkorea** finden sich weitere nennenswerte außereuropäische Kieselgurlagerstätten. In Europa ist **Dänemark** der bedeutendste Kieselgurproduzent. Die dänische Meerwasserkieselgur stammt aus dem Tertiär und enthält bis zu 30 Mass.-% Ton. Vorkommen von Süßwasserkieselgur existieren vor allem in **Frankreich**. Daneben gibt es nennenswerte Kieselgurlagerstätten in **Spanien, Island und Italien**. Die wichtigsten deutschen Kieselgurvorkommen befinden sich in der **Lüneburger Heide**. Hier wurde die industrielle Nutzung durch Errichtung des ersten Kieselgurtagebaus 1863 begonnen. Der Abbau der Kieselgur in Norddeutschland wurde 1994 wegen mangelnder Rentabilität wieder eingestellt. Ursache hierfür waren unter anderem die hohen Kosten für die Sickerwasserentsorgung. Dadurch wurden die Beschaffungskosten für aus den USA importierte Kieselgur geringer als die Produktionskosten der einheimischen Kieselgur [KAINER, 1957; PASCHEN, 1982; SCHMID, 2002]. Weltweit werden etwa 1.900.000 t Kieselgur gefördert, aufbereitet und veredelt. Daraus entstehen etwa 1.600.000 t kalzinierte und flusskalzinierte Kieselgur, was einem monetären Wert von rund **476.000.000 €** entspricht [FOUNIE, 2004]. Ein Drittel dieser Kieselgur stammt aus den USA. In den bisher bekannten Abbaugebieten lagern noch rund 900.000.000 t Kieselgur. Der Abbau der Kieselguren erfolgt fast ausschließlich im Tagebau [PASCHEN, 1982; SCHMID, 2002].

### Aufbereitungsverfahren

Unter der Bezeichnung Kieselgur wird sowohl das Naturprodukt als auch das durch Kalzination oder Flusskalzination, auch Fluxkalzination genannt, aufbereitete Endprodukt verstanden. Die Art der Aufbereitung hängt von der Beschaffenheit der Rohgur und vom späteren Verwendungszweck der Kieselgur ab. Ziele der Aufbereitung und Veredelung der Kieselgur sind das substanzschonende Entfernen der Feuchte und unerwünschter

Beimengungen, das restlose Verglühen organischer Beimengungen und das Umwandeln löslicher Eisenverbindungen in die unlösliche Varietät. Zur Aufbereitung der Rohgur sind folgende Arbeitsschritte notwendig (Abb. 2.12):



**Abb. 2.12: Fließbild der Kieselguraufbereitung**

Das bergmännisch gewonnene Rohmaterial wird zunächst in Vorbrechern (1) grob zerkleinert. Dadurch wird eine gute Wärmeübertragung in den anschließenden Erhitzungsprozessen gewährleistet. Der Zerkleinerungsschritt ist aufgrund der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Kieselgur unumgänglich. Anschließend erfolgt eine Vortrocknung (2) der Kieselgur. Meist werden hierzu Tellertrockner oder Drehtrommeltrockner verwendet. Nach dem Trocknungsschritt erfolgt eine Feinvermahlung (3) der Kieselgur, gefolgt von einer Sichtung (4). Einige Kieselgursorten werden lediglich getrocknet, gemahlen und im Anschluss an den Sichtungsvorgang in Silofahrzeuge (5) verladen oder abgesackt (6). Der Großteil der aufbereiteten Kieselgur wird nach der Sortierung im Sichter im Drehrohrföfen (8) weiterverarbeitet oder in Silos (7) zwischengelagert. In der anschließenden Temperaturbehandlung im Drehrohrföfen können drei Verfahren unterschieden werden: das Trocknen, das Kalzinieren und das Flusskalzinieren [KAINER, 1951; MATRINOVIC et al., 2006; PASCHEN, 1982; SCHMID, 2002].

**1. Trocknen:** Kieselgur wird im Drehrohrofen bei einer Temperatur des Wärmeüberträgers von 300 °C – 400 °C getrocknet. Diese Kieselguren enthalten hauptsächlich unveränderte Schalen oder Bruchstücke der Kieselalgen, die überwiegend aus amorpher Kieselsäure bestehen. Nach GALÁN et al. (1993) kann die Kieselgurstruktur bei hoch reinem Ausgangsmaterial bis Temperaturen von 800 °C intakt gehalten werden [GALÁN et al. 1993].

Der Glühverlust kann auf Grund der organischen Anteile bis zu 25 Mass.-% betragen. Eine so aufbereitete Kieselgur wird als getrocknete Feingur bezeichnet. Mit getrockneter Feingur kann besonders scharf filtriert werden, das heißt, auch feinste Trübungsbildner können der Flüssigkeit entzogen werden. Der unter Umständen noch hohe Anteil an organischer Substanz kann jedoch bei einzelnen Anwendungen problematisch sein. Als Ausgangsmaterial zur Produktion von Feinguren eignen sich daher nur besonders reine Kieselguren [PASCHEN, 1982, 1996; KUNZE, 2007].

**2. Kalzinieren:** Kalzinierte Kieselguren werden hergestellt, indem getrocknete Kieselgur auf 800 °C – 1000 °C erhitzt wird. Dabei kommt es zum vollständigen Abbau der organischen Bestandteile und zur Dehydroxilation. Das in der Kieselgur enthaltene Eisen wird oxidiert und in wasserunlösliches Eisen(III)oxid überführt. Daher haben alle kalzinierten Produkte einen Farbstich, der von hellrotbraun bis dunkelbraun reicht. Viele der Diatomeen sind in ihrer Struktur noch erhalten. Es bilden sich auch Sinterteile, da die Oberflächen der Kieselgurtelchen anschmelzen und versintern, wodurch größere Partikel entstehen. Die Durchlässigkeit des Haufwerkes wird infolge des Aufbaus eines Sekundärhaufwerkes mit entsprechend vergrößerter Porosität größer. Es handelt sich meist um mittelfeine bis grobe Kieselguren. Durch die Dehydroxilation der Kieselgur kommt es infolge des Abbaus der Silanolgruppen zu einer drastischen Reduktion des Adsorptionsvermögens. Der kristalline Anteil der kalzinierten Kieselgur kann nach vorliegendem Kenntnisstand zwischen 20 Mass.-% und 35 Mass.-% betragen [PASCHEN, 1982, 1996; SCHMID, 2002]. Durch diese thermische Behandlung können aus amorpher Kieselsäure nicht nur Cristobalit, sondern in Abhängigkeit von Druck und der Zeitdauer der Hochtemperaturbehandlung und den weiteren vorhandenen Stoffen, auch die kristallinen Phasen Quarz und Tridymit entstehen [CALACAL, WHITTEMORE, 1987; PASCHEN, 1982].

**3. Flusskalzinieren:** Eine Erweiterung des Verfahrens ist die Flusskalzination, auch Fluxkalzination oder Aktivierung genannt. Bei der Flusskalzination kommt es durch **Zugabe von Alkaliionen** als Flussmittel zur Vitrifizierung an den Oberflächen der Diatomeenschalen und zur Verkittung und Agglomeration. Flusskalzinierte Kieselgur, auch aktivierte Kieselgur genannt, wird unter dem Einsatz eines Flussmittels, in der industriellen Praxis überwiegend Natriumkarbonat, hergestellt. Die getrocknete, mit dem Flussmittel vermischte Kieselgur wird bei 800 °C – 1100 °C geglüht. Durch den Zusatz der Flussmittel bilden sich Alkalisilikate mit einem verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt. Durch flüssige Alkalisilikate werden Oberflächenstrukturen überdeckt und die Poren teilweise verschlossen. Die Schalen und deren Bruchstücke verkitten sich unter Einwirkung des Flussmittels zu Agglomeraten. Die

Durchlässigkeit des Haufwerkes wird dadurch weiter erhöht, da der Strömungswiderstand reduziert wird. Anorganische Bestandteile werden in schwer lösliche Mischsilikate überführt. Diese, meist rein weiße, grobe Kieselgur enthält bis zu 70 Mass.-% kristalline Kieselsäure. Einen ähnlichen Effekt erzielt man durch den Einsatz von Natriumchlorid. Zusätzlich zur Agglomeration der Diatomeen tritt hier als Nebeneffekt eine Umwandlung des in der Kieselgur enthaltenen Eisens in leichtflüchtiges Eisenchlorid auf, das mit den Heizgasen entweicht. Auf diese Weise kann ein effektives Enteisen erreicht werden. Die spezifische Oberfläche der Kieselgur wird bei der Flusskalzination stark reduziert. Sie beträgt nach dem Prozess nur noch  $2 \text{ m}^2/\text{g} - 3 \text{ m}^2/\text{g}$  gegenüber  $10 \text{ m}^2/\text{g} - 25 \text{ m}^2/\text{g}$  bei nicht flusskalzinierten Kieselguren [ANTONI et. al, 2005; KUNZE, 2007; PASCHEN, 1982, 1996; SCHMID, 2002]. Flusskalzinierte Kieselguren zeichnen sich zwar durch eine hohe Filtrationsgeschwindigkeit aus, bedingen aber aufgrund ihrer hohen Durchlässigkeit auch eine schlechte Klärung im Filtrationsprozess [KUNZE, 2007].

Im Anschluss an die Temperaturbehandlung im Drehrohrofen durchlaufen die Kieselguren einen Kühler (9) und werden daraufhin erneut vermahlen. Das Mahlen (10) nach der Temperaturbehandlung der Kieselgur im Drehrohrofen soll im Idealfall die Diatomeenschalen lediglich voneinander trennen. Nur in wenigen Fällen wird eine Zerkleinerung der Schalen angestrebt [PASCHEN, 1982]. Für die spätere Eignung der Kieselgur als Filterhilfsmittel nimmt beispielsweise auch der Zerstörungsgrad und die Menge an Bruchstücken der Diatomeen Einfluss [HEBMÜLLER, 2003]. In der Praxis wird allerdings immer ein mehr oder weniger großer Anteil an Diatomeenschalen zertrümmert. Die Mahlung der Kieselgur erfolgt in Schlagkreuzmühlen, Hammermühlen, Desintegratoren und Pendelschlägermühlen. Im darauffolgenden Sichtungsprozess (11) wird die gemahlene Kieselgur nach Korngrößen klassiert. Im einfachsten Fall erfolgt dieser Prozess in Windsichtern. Unerwünschte Sinterteile, grobe Verunreinigungen und eventuell vorhandener Sand werden abgetrennt und die gewünschte Korngrößenverteilung eingestellt. Abschließend wird die veredelte Kieselgur in Silofahrzeuge (12) verladen, abgesackt (13) oder in Silos (14) zwischengelagert [PASCHEN, 1982].

### **Eigenschaften und Verwendung**

Aufgrund seiner hervorragenden technologischen Eigenschaften, wie hohe Porosität, hoher Siliziumgehalt, hohe Saugfähigkeit, hohe Adsorptivität, hohe Temperaturbeständigkeit, hohe Festigkeit, niedrige Dichte, große spezifische Oberfläche, geringes Wärmeleitvermögen und großes Rückhaltevermögen von Trubstoffen werden Kieselgurprodukte in zahlreichen Industriebereichen eingesetzt. Der hohe Anteil an Kieselsäure in der Gur macht diese chemisch weitgehend inert. Sie wird nur von Flusssäure oder Alkalien angegriffen [ANTONI et. al., 2005; PASCHEN, 1982; SCHMID, 2002]. Besonders bewährt hat sich Kieselgur als **Filterhilfsmittel für die Getränkefiltration**. Etwa 80 % der weltweit produzierten Kieselguren werden für die Anschwemm- und Tiefenfiltration verwendet [SCHMID, 2002]. Daneben dient Kieselgur in der Gummi- und Kunststoffindustrie als Füllstoff. Besonders reine aktivierte Kieselgur wird

als Füllstoff in der Farben- und Lackindustrie eingesetzt. Ihrem Einsatz als Wärmeisolierung verdankt die Kieselgur ihrem niedrigen Wärmeleitvermögen. Sie wird vor allem als lose Schüttung zur Isolierung verschiedenster Öfen und bei der Herstellung von feuerfesten Isolierplatten verwendet. In großen Mengen findet Kieselgur Anwendung als katalytischer und biologischer Träger, zur Herstellung pyrotechnischer Erzeugnisse, als Adsorber, als Füllmittel für Acetylgasflaschen, als Trägermaterial für Gasreinigungsmittel, als Schleifmaterial und als Speichermaterial für feuergefährliche Flüssigkeiten. Die hohe Adsorptionsfähigkeit der Kieselgur ist durch das Vorhandensein von Silanolgruppen auf der Kieselguroberfläche gegeben. Diese Silanolgruppen reagieren vor allem mit polaren organischen Substanzen und funktionellen Gruppen. Sie können entweder als endständige freie Silanolgruppen oder als interne Silanolgruppen vorliegen. Durch Erhitzen der Kieselgur werden diese Silanolgruppen im Bereich von 200 °C – 1200 °C nach und nach reduziert und fehlen bei einer Temperatur von 1200 °C vollständig, sodass Filtergur praktisch kein Adsorptionsvermögen mehr besitzt. Kieselgur findet zudem Anwendung im Baugewerbe [FOWLER et al. 2007; GALÁN et al., 1993; KHRAISHEH, 2005; MATRINOVIC et al., 2006; PASCHEN, 1982; SCHMID, 2002; TSAI et al., 2006; YUAN et al., 2004].

Tab. 2.5 gibt eine Übersicht über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Kieselgur:

**Tab. 2.5: Anwendungsgebiete und Produkte der Kieselgur [SCHMID, 2002]**

Anwendungsart	Anwendungsgebiete	Produkte
Rohstoffe	Herstellung chemischer Produkte	Wasserglas, Glasuren, Keramik
	Baugewerbe	Zement, Beton, Leichtsteine, Silikatbeton, Asphaltbeton, Schleif
	Abrasivstoffe	Schleif-, Polier-, und Putzmittel
Hilfsstoffe	Filterhilfsstoffe Getränkeindustrie	Feine, mittelfeine und grobe Kieselgur
	Fällungsmittel	Zucker- und Mineralölindustrie, analytische Chemie, Schwefelreinigung
Träger und Speicher	Katalysatoren, feuergefährliche Stoffe, Zündstoffe	Dynamit, Acetyldruckgasflaschen, Ölbinder, Streichhölzer
Füllstoffe	Papierindustrie, chem. Industrie, Farb- und Lackindustrie	Siegel- und Flaschenlack, Gummi, Kautschuk, Kitte, Waschmittel
Isolierstoffe	Wärmeschutz	Lose und geformte Wärmeschutzmatten

Die gewünschten Eigenschaften der aufbereiteten Kieselguren richten sich in erster Linie nach ihrem späteren Verwendungszweck. Da der Großteil der aufbereiteten Kieselguren als Filterhilfsmittel Verwendung findet, sind in Tab. 2.6 typische Analysenwerte von handelsüblichen Filterguren nach PASCHEN (1982) aufgeführt:

**Tab. 2.6: Analysenwerte handelsüblicher Kieselguren [PASCHEN, 1982]**

	Kieselgur getr.	Kieselgur kalziniert		Kieselgur flusskalziniert		
	Amerikan. Filtergur	Französ. Filtergur	Deutsche Filtergur	Amerikan. Filtergur	Französ. Filtergur	Deutsche Filtergur
Farbe	weißgrau	gelbbraun	braun	weiß	weiß	weiß
SiO <sub>2</sub> [Mass.-%]	88,5	87,0	85,0	91,0	90,0	90,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Mass.-%]	3,65	5,0	3,0	3,0	4,0	2,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Mass.-%]	0,93	3,0	0,5	1,0	1,0	0,5
CaO [Mass.-%]	1,0	2,0	0,2	0,1	0,1	0,3
Glühverlust [Mass.-%]	3,29	0,7	0,2	0,1	0,1	0,3
Schüttgewicht [g]	-	88,0	90,0	196,0	175,0	150,0
pH-Wert (10 % in Wasser)	-	6,4	7,0	9,3	9,0	9,0
Wasseraufnahmevermögen [%]	250,0	200,0	200,0	150,0	150,0	150,0
Spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	25,0	13,0	20,0	3,5	2,7	2,9
Grobanteil (> 45 µm) [Mass.-%]	0,5	0,5	1,0	6,0	3,0	5,0
Feinteil (< 2 µm) [Mass.-%]	30,0	36,5	10,0	1,0	1,0	5,0
Nassdichte [g/l]	238,0	250,0	200,0	295,0	290,0	290,0
Filtration [ml/min] (VDK-Methode)	18,0	25,0	45,0	220,0	220,0	150,0

### Chemische Zusammensetzung von Kieselgur

Die Skelette der Kieselalgen sind hauptsächlich aus amorphen, opalartigem Siliziumdioxid zusammengesetzt und in Abhängigkeit von der Lagerstätte aus geringen Anteilen von mikrokristallinem Material. Rohguren können bis 65 Mass.-% Wasser enthalten. Das getrocknete Rohmaterial enthält zu 70 Mass.-% – 90 Mass.-% amorphe, opalartige Kieselsäure, zu 3 Mass.-% – 12 Mass.-% Wasser, organische Beimengungen sowie unterschiedliche Gehalte an Fe, Al, Ca, Mg, Mn, Ti, Na, K, P und S [ANTONI et al., 2005; FALBE, REGITZ, 1995; PASCHEN, 1996; TAYLOR, 1994; TSAI et al., 2006]. Daneben können Kieselguren noch weitere Kieselsäuren in Form von Sand oder tonhaltigen Beimengungen enthalten [KAINER, 1951]. Da Siliziumdioxid den Hauptbestandteil der Kieselgur bildet, werden die Silikate und ihre Klassen in Kapitel 3.1 intensiv behandelt. Die chemischen Eigenschaften der Kieselgur hängen von der Art und Menge der organischen und anorganischen Beimengungen ab und von der Art des Aufbereitungsverfahrens. SCHMID (2002) gibt folgende typische Zusammensetzung von aufbereiteten Kieselguren (Tab. 2.7) an:

Tab. 2.7: Chemische Zusammensetzung von aufbereiteter Kieselgur [SCHMID, 2002]

Element	Summenformel	Stoffgruppe	Oxidklasse	Anteil [Mass.-%]
Silizium	SiO <sub>2</sub>	Halbmetalloxid	amphotere Oxide	80,0 – 99,0
Aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metalloxiid	amphotere Oxide	0,1 – 6,0
Eisen	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metalloxiid	amphotere Oxide	< 3,0
Titan	TiO <sub>2</sub>	Metalloxiid	saure Oxide	0,5 – 3,0
Natrium	Na <sub>2</sub> O	Alkalimetalloxiid	basische Oxide	0,5 – 3,0
Kalium	K <sub>2</sub> O	Alkalimetalloxiid	basische Oxide	0,5 – 3,0
Calcium	CaO	Erdalkalimetalloxiid	basische Oxide	0,5 – 2,0
Magnesium	MgO	Erdalkalimetalloxiid	basische Oxide	0,5 – 3,0
Phosphat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nichtmetalloxiid	saure Oxide	0,1 – 1,0

Wie Tab. 2.7 darstellt, gehören die anorganischen Beimengungen der Kieselgur der Stoffgruppe der Oxide an. Unterschieden wird zwischen basischen, sauren und amphoteren Oxiden. Basische und saure Oxide haben entgegengesetzte Eigenschaften und sind bestrebt, sich zu neutralen Stoffklassen zu verbinden, wohingegen amphotere Oxide sowohl sauer als auch basisch wirken können. Die Mehrzahl der basischen Oxide können als Flussmittel wirken, sodass die Rohgur schon von sich aus einen geringen Anteil an Flussmittel in den Aufbereitungsprozess mitbringt. Die Erdalkalioxide Magnesiumoxid und Calciumoxid entfalten ihre Wirkung als **Flussmittel** erst oberhalb von 1100 °C. Die **Alkalioxide** Natriumdioxid und Kaliumdioxid wirken auch bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C und können dadurch im Aufbereitungsprozess SiO<sub>2</sub>-Verbindungen aufbrechen und als Flussmittel agieren. Dadurch kann die Bildung von verschiedenen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen unterhalb des Stabilitätsbereichs katalysiert werden (siehe Kap. 3.3.1). Mit steigender Konzentration des Flussmittels sinkt die Temperatur, bei der sich diese Reaktionen abspielen. Eisenoxide gelten als färbende Metalloxiide. Die Farbe der Kieselgur richtet sich hierbei nach der Konzentration der Eisenoxide, der Behandlungstemperatur und der Zeit. Unter anderem wird die Farbe der Gur auch vom Mischungsverhältnis der Eisenoxide mit anderen Oxiden beeinflusst. Phosphoroxid trägt beispielsweise zur Bildung einer gelb-bräunlichen Farbe bei [SCHMID, 2002].

### Morphologie

Die morphologische Eigenschaft, die für die Filtration von entscheidender Bedeutung ist, ist die hohe Porosität. Durch Aufeinanderlagern der Kieselgurteilchen bei der Anschwemmfiltration ergibt sich eine scheinbare Dichte des Materials von nur 0,1 kg/l – 0,3 kg/l. Die wirkliche Dichte der Kieselgur liegt bei 2 kg/l. Der immense Unterschied zwischen scheinbarer und wirklicher Dichte ergibt sich durch das vorhandene Porenvolumen. Infolge dieser Porosität und des vielfältigen Erscheinungsbildes der Kieselgurteilchen bildet ein aus Kieselgur ausgebildeter Filterkuchen eine äußerst feinporige Schicht, die selbst kleinste Trübungsbildner bis zu einer Größe von 0,1 µm mechanisch zurückhalten kann. Die Filtrationsschärfe reicht bis zur kolloidalen Teilchengröße. Die Einteilung der Kieselgurtypen

erfolgt hinsichtlich ihres Feinheit- und Rückhaltecharakters nach der Permeabilität in fein, mittel, grob bis sehr grob [PASCHEN, 1982; SCHMID, 2002]. Zu Charakterisierung von Kieselgurtypen für die Filtration werden folgende weitere Parameter herangezogen (Tab. 2.8):

**Tab. 2.8: Charakterisierende Parameter für Filtergur [PASCHEN, 1982; SCHMID, 2002]**

Parameter	Einheit	Feingur	Mittelgur	Grobgur
Permeabilität	mDarcy	40 – 100	180 – 400	1000 – 1500
Nassdichte	g/l	280 – 400	280 – 400	280 – 350
Schüttdichte	g/l	140 – 210	160 – 250	160 – 230
bierlösliches Eisen	mg/kg	max. 100	max. 100	max. 100
bierlösliches Calcium	mg/kg	max. 1200	max. 1200	max. 1200
bierlösliches Aluminium	mg/kg	max. 400	max. 400	max. 400
Feuchtigkeitsgehalt	Mass.-%	max. 1,0	max. 0,5	max. 0,5
Glühverlust	Mass.-%	max. 1,5	max. 1,5	max. 1,5
Schwermetallbestandteile	Einheit	Feingur	Mittelgur	Grobgur
Arsen	ppm	max. 0,4	max. 0,4	max. 0,4
Quecksilber	ppm	max. 0,01	max. 0,01	max. 0,01
Blei	ppm	max. 0,8	max. 0,8	max. 0,8
Cadmium	ppm	max. 0,8	max. 0,8	max. 0,8

### **Arbeitsschutz, Wiederaufbereitung, Verwertung und Entsorgung von gebrauchter Kieselgur**

Die Verwendung von Kieselgur als Filterhilfsmittel und die Entsorgung des Kieselgurschlammes nach der Filtration unterliegt in Deutschland einer Vielzahl von Verordnungen und Gesetzen. Diese betreffen vor allem die Bereiche **Arbeitsschutz, Verwertung und Entsorgung**.

Bei der Aufbereitung von Rohgur entstehen bei hohen Temperaturen, langer Brennzeit und der Zugabe bestimmter Flussmittel kristalline SiO<sub>2</sub>-Phasen. Im konventionellen Drehrohröfen bildet sich bis zu 70 Mass.-% Cristobalit, Tridymit und Quarz [ANTONI et. al, 2005; CALACAL, WHITTEMORE, 1987; KUNZE, 2007; PASCHEN, 1982; 1996, SCHMID, 2002]. Cristobalit und Quarz sind unter dem Begriff „**Quarzstäube in alveolengängiger Form**“ seit 2002 auch in Deutschland im Grundsatz als krebserregend beim Menschen (**Kategorie K1**) eingestuft (siehe Kap. 3.1.6). Daher sind geeignete Maßnahmen zum Arbeitsschutz zu treffen, um die Sicherheit und Gesundheit der Mitarbeiter zu gewährleisten. Tätigkeiten oder Verfahren, bei denen Beschäftigte alveolengängigen Stäuben aus kristallinem Siliziumdioxid in Form von Quarz und Cristobalit ausgesetzt sind, wurden in die **TRGS 906**, dem Verzeichnis krebserregender Tätigkeiten oder Verfahren nach § 3 Abs. 2 Nr. 3 GefStoffV aufgenommen. Cristobalit und Quarz wurden jedoch noch **nicht** in die Technischen Regeln für Gefahrstoffe (**TRGS 905**), dem Verzeichnis krebserregender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe aufgenommen. Für **amorphe Formen von Siliziumdioxid** gibt es trotz eingehender

Untersuchungen **keine ausreichenden Hinweise auf krebserregende Eigenschaften** [AGS, 2002; LAI, 2004; TRGS 905, 2005; TRGS 906, 2005].

Auf Grundlage der MAK-Werte der Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) wurde in Deutschland durch den Ausschuss für Gefahrstoffe über die **TRGS 900** im Jahr 2000 ein **Luftgrenzwert** für Quarz, Cristobalit und Tridymit von  $0,15 \text{ mg/m}^3$  (alveolengängige Fraktion) festgelegt [TRGS 900, 2000]. In der aktuellen Fassung der **TRGS 900** vom Januar 2006 gilt für **gebrannte Kieselguren** mit einem Anteil von bis zu 60 Mass.-% Quarz und Cristobalit ein **Arbeitsplatzgrenzwert (AGW)** der **alveolengängigen Fraktion von  $0,3 \text{ mg/m}^3$** . Der Arbeitsplatzgrenzwert stellt den Grenzwert für die zeitliche gewichtete durchschnittliche Konzentration eines Stoffes in der Luft am Arbeitsplatz, im Bezug auf einen gegebenen Referenzzeitraum dar. Für **ungebrannte Kieselguren** gilt ein Arbeitsplatzgrenzwert von  **$4 \text{ mg/m}^3$**  bezogen auf die **einatembare Fraktion** [TRGS 900, 2006].

**Filtrationsschlamm** ist ein pastöses Abfallprodukt, dessen organische Belastung in Abhängigkeit des filtrierten Getränketyps, der Dosage und des Filtrationsverfahrens variiert. Filtrationsschlämme bestehen im Wesentlichen aus Kieselgur, Perlite, Hefen, Mikroorganismen und Eiweiß-Gerbstoffkoagulationen. Falls bei der Getränkfiltration Stabilisierungsmittel eingesetzt werden, können sich im Filtrationsschlamm zudem Polyvinylpyrrolidon (PVPP) und Kieselsäurepräparate (Kieselgele) finden [SCHMID, 2002]. Stofflich gesehen setzen sich Filtrationsschlämme nach BIFA (1999) folgendermaßen zusammen: 7 – 12 % Proteine, 20 – 30 % Trockensubstanz und 8 – 14 % organischer Anteil [BIFA, 1999]. Der hohe Wassergehalt und der Anteil an leicht abbaubaren Substanzen führen bei der Lagerung zu Problemen durch Geruchsemissionen. Bei anfallenden Mengen an Filtrationsschlämmen von bis zu 70.000 t Abfallkieselgur müssen mehrere Entsorgungswege parallel genutzt werden. Unterschieden werden im Folgenden die Kieselgurwiederaufbereitung, mit dem Ziel Abfallkieselgur erneut im Betrieb nutzen zu können, die Verwertung von Filtrationsschlämmen und die Entsorgung von Filtrationsschlämmen.

Zur **Wiederaufbreitung** von Kieselgurschlämmen wurden bereits mehrere Verfahren entwickelt. Neben den thermischen Aufbereitungsverfahren sind die nasschemische Aufbreitung nach Sommer [SOMMER, 1988], das Komplexverfahren [FISCHER, 1996], das nassmechanische Verfahren [LEUBNER, GOCK, 2003] und das enzymatische Verfahren [SCHOPP et al., 2004] zu nennen. Thermische Verfahren zur Aufbreitung von Kieselgurschlämmen sind im Wesentlichen die thermische Regeneration nach Tremonis [FINIS, GALASKE, 1988], die thermische Aufbreitung nach FNE [DE 19911520 A1] und die thermische Wiederaufbereitung nach Schmid [SCHMID, 2002]. Diese Verfahren werden bisher lediglich in Pilot- und Demonstrationsanlagen eingesetzt. Ein eigens entwickeltes Verfahren zur Reduzierung der Kieselgurabfälle bei der Filtration [BIFA, 1999] hat sich in der industriellen Praxis ebenfalls nicht durchgesetzt. Von einer Reduzierung der problematischen Kieselgurabfälle in den nächsten Jahren kann daher nicht ausgegangen werden.

Neben dem Verfahren der Kieselguraufbereitung wurden weitere Verfahren zur **Verwertung** von Kieselgurschlamm entwickelt, insbesondere der Einsatz in der Baustoffindustrie (Ziegel, Zement, Beton, Kalksandsteinherstellung) [LECHNER et al., 1995; PENSCHKE et al., 1997; RUB et al., 1993]. Diese Verfahren fanden in der industriellen Praxis jedoch keine Verbreitung. Kieselgur aus der Herstellung von alkoholischen und nichtalkoholischen Getränken ist in der „Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (**Bioabfallverordnung - BioAbfV**)“ [BIOABF, 2006] unter der „Liste der für eine Verwertung auf Flächen grundsätzliche geeigneten Bioabfälle sowie grundsätzlich geeigneter mineralischer Zuschlagstoffe“ in Anhang 1 unter „Abfälle aus der Wäsche, Reinigung und mechanischen Zerkleinerung des Rohmaterials“ (020701) aufgeführt. Gebrauchte Kieselgur aus der Getränkeindustrie darf daher unter Beachtung der „Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen, Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (**Düngemittelverordnung - DüMV**)“ [DÜMV, 2009] als Düngemittel verwendet werden. Die Verwertung in der Landwirtschaft wird positiv bewertet, da durch die Kieselgur nach der Filtration von proteinreichen Substraten ein natürlicher Stickstofflieferant zur Verfügung steht und es insbesondere bei Sandböden zu einer Verbesserung des Wasserhaltevermögens kommt [SCHILDBACH, RITTER, 1995].

Zu beachten ist, dass die Kieselgur nach der BIOABF (2006) und der DÜMV (2009) nicht in getrocknetem Zustand aufgebracht werden darf und nach erfolgter Aufbringung unmittelbar in den Boden einzuarbeiten ist. Die oberflächige Anwendung im Gemüsebau, auf Grünland oder im Futterbau ist nach der DÜMV (2009) grundsätzlich untersagt. Zu beachten ist weiterhin, dass nur Kieselguren auf landwirtschaftliche Flächen ausgebracht werden dürfen, wenn deren **Cristobalitgehalt 0,1 % nicht überschreitet**. Der Siebrückstand dieser Kieselguren darf zudem für die Fraktionen kleiner 0,01 mm nicht größer als 0,005 % sein. Für die Fraktion kleiner 0,05 mm gilt ein Grenzwert von 0,05 % und für die Fraktion kleiner 0,1 mm ein Grenzwert von 0,2 %. Nach vorliegendem Kenntnisstand können diese Kriterien von Brauereiekieselguren nicht erfüllt werden. Die in der Vergangenheit übliche Zugabe von gebrauchter Kieselgur zu Futtermitteln ist seit einigen Jahren durch die „**Futtermittelverordnung (FuttMV)**“ [FUTTMV, 2010] nicht mehr gestattet.

Die Entsorgung von Abfällen und damit auch die Entsorgung von Filtrationsschlamm wird in Deutschland über das „Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (**Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG**)“ geregelt [KRW-/ABFG, 2009]. Abfälle im Sinne des KrW-/AbfG sind alle beweglichen Sachen, derer sich ihr Besitzer entledigen will oder entledigen muss und die unter die im Anhang I des Gesetzes aufgeführten Gruppen fallen. Mit der Änderung des KrW-/AbfG vom 15.7.2006 wurden die Begriffsbestimmungen im deutschen Abfallrecht an das EU-Recht angepasst. Die „besonders überwachungsbedürftigen Abfälle“ werden nun als „**gefährliche Abfälle**“ bezeichnet, alle übrigen Abfälle sind „**nicht gefährliche Abfälle**“.

Ferner wird unterschieden zwischen Abfälle zur Beseitigung und Abfälle zur Verwertung. Die potentielle Verwertbarkeit des Stoffes genügt hingegen nicht, um von einem Abfall zur Verwertung zu sprechen. Im Rahmen des KrW-/AbfG sind Abfälle in erste Linie zu vermeiden und in zweiter Linie zu verwerten und erst dann zu beseitigen. Die Verwertung der Abfälle kann sowohl stofflich als auch energetisch erfolgen. Vorrang hat die umweltverträglichere Verwertung. Die Einstufung eines Abfalles als „gefährlicher Abfall“ erfolgt über KrW-/AbfG in Verbindung mit der „deutschen Abfallverzeichnisverordnung (AVV)“. Der AVV liegt das Europäische Abfallverzeichnis (EAV) 2000/532/EC zugrunde. Das EAV dient als Grundlage für einen einheitlichen Vollzug der Abfallgesetzgebung in den Mitgliedstaaten, für die Berichterstattung in der Abfallwirtschaft und für die Umsetzung des Basler Übereinkommens zur grenzüberschreitenden Abfallverbringung. Im EAV sind 839 Abfallarten nach Herkunft und Entstehungsprozess in 20 Hauptgruppen unterteilt.

Nach der AVV ist ein Abfall als gefährlich einzustufen, wenn seine Gesamtkonzentration an einem oder mehreren als krebserregenden bekannten Stoffen größer gleich 0,1 % ist. Dennoch sind **Filtrationsschlämme**, die **kalzinierte und flusskalzinierte Kieselgur** enthalten, **nicht als gefährliche Abfälle** einstuftbar, da Kieselgur nicht in der **TRGS 905**, dem Verzeichnis krebserregender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe aufgeführt ist. Eine Entsorgung der Filtrationsschlämme muss im ungünstigsten Fall unter Beachtung der „Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV)“ [DEPV, 2009] erfolgen. Die Entsorgung von Kieselgurschlämmen auf Hausmülldeponien ist seit 2005 untersagt.

### 2.3.2 Perlite

Ein bewährtes Filterhilfsmittel, das meist in Kombination mit Kieselgur Anwendung findet, ist **Perlite** [NARZIB, 2005]. Bei Perliten handelt es sich um Material vulkanischen Ursprungs, das primär aus Aluminiumsilikat besteht und zu den Obsidiangesteinen gezählt wird. Im Rohzustand enthalten Perlite 2 Mass.-% – 3 Mass.-% molekular gebundenes Wasser. Das Rohmaterial wird bergmännisch abgebaut und vor Ort vermahlen und klassiert. Im Rahmen der Aufbreitung werden Perlite im Drehrohrofen bis zum plastischen Zustand auf Temperaturen von 800 °C – 1000 °C erhitzt. Das in den Perliten enthaltene Wasser expandiert und führt zu einer schaumartigen Blähung des Materials. Die Folge ist eine Volumenzunahme auf das 15 – 30 fache des Ausgangsvolumens. Anschließend wird das erhitzte Produkt gemahlen und sortiert. Durch diese Prozessschritte entsteht ein sehr leichtes und lockeres Pulver, dessen Dichte 20 % – 40 % geringer ist, als die von Kieselgur [FALBE, REGITZ 1996b; KUNZE, 2007; SCHMID, 2002]. Natürliche Vorkommen an Perlite finden sich hauptsächlich im westlichen Nordamerika, wie beispielsweise im Yellowstone National Park oder in New Mexico. Der Hauptbestandteil von Perlite ist, wie bei Kieselgur das Siliziumdioxid.

Tab. 2.9 gibt die typische Zusammensetzung von Perlite nach SCHMID (2002) wieder:

**Tab. 2.9: Chemische Zusammensetzung von Perlite [SCHMID, 2002]**

Element	Summenformel	Stoffgruppe	Oxidklasse	Anteil [Mass.-%]
Silizium	SiO <sub>2</sub>	Halbmetalloxid	amphotere Oxide	70,0 – 75,0
Aluminium	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metalloxid	amphotere Oxide	12,0 – 18,0
Eisen	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metalloxid	amphotere Oxide	0,5 – 1,0
Calcium	CaO	Erdalkalimetalloxid	basische Oxide	0,5 – 1,0
Natrium	Na <sub>2</sub> O	Alkalimetalloxid	basische Oxide	3,0 – 5,0
Kalium	K <sub>2</sub> O	Alkalimetalloxid	basische Oxide	4,0 – 7,0

Perlite sind wegen ihres hohen Gehaltes an Siliziumdioxid chemisch ebenso inert wie Kieselgur. Im Gegensatz zur Kieselgur besitzen sie keine innere Porosität. Den Perliten fehlt die poröse, skelettförmige Struktur der Diatomeen. Die Partikel der aufbereiteten Perlite entsprechen in ihrer Form und Art den unregelmäßigen Teilchen eines zerschlagenen Kugelkörpers. Die einzelnen Teilchen sind größer als die Kieselgurpartikel. Das Filtrationsvermögen von Perliten beruht einzig auf den Hohlräumen, die sie beim Aufbau eines Filterkuchens bilden. Hauptsächlich werden Perlite zur Filtration von Würze eingesetzt [KUNZE, 2007; SCHMID, 2002].

### 2.3.3 Cellulose

**Cellulose** wird bei der Kieselgurfiltration zur Verfestigung und Armierung des Filterkuchens zugegeben. Beim Aufbau eines Filterkuchens rein aus Perlite und Kieselgur kommt es aufgrund der Struktur der Filterhilfsmittel oftmals zu Rissen und Kratern, die Durchbrüche und überhöhte Strömungsgeschwindigkeiten zur Folge haben. Für den Einsatz in der Getränkefiltration eignen sich nur hochreine Cellulosefasern, da eine Geschmacksneutralität gewährleistet werden muss. Hochreine Cellulose wird auf chemischen Weg aus Laub- und Nadelholzern gewonnen, indem entrindete, vorzerkleinerte Holzschnitzel unter Druck (5 bar – 10 bar) über mehrere Stunden unter Zugabe von Ca(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> oder einem Gemisch aus NaOH/Na<sub>2</sub>S/Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei 140 °C – 180 °C temperiert werden. Anschließend werden die Cellulosefasern mit oxidierenden Chemikalien gebleicht. Im Rahmen der Aufbereitung gehen Lignin, Hemicellulosen und die Holzinhaltsstoffe in Lösung. Das Fertigprodukt zeichnet sich deshalb durch hohe Reinheit, Neutralität und chemische Beständigkeit aus [BRAUN et al., 2009; GERDES N.N.; LIU, 1997; NARZIB, 2005].

## 3 Modifikationen des Siliziumdioxids – Stand des Wissens

### 3.1 Silikate und Siliziumdioxid

#### 3.1.1 Silikate

Als Silikate werden die **Salze und Ester der Orthokieselsäure ( $\text{SiOH}_4$ )** sowie deren **Kondensationsprodukte** bezeichnet. Der Grundbaustein der meisten Silikate besteht aus einem  **$\text{SiO}_4$ -Tetraeder**. Das Siliziumatom befindet sich im Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders, an dessen Ecken die Sauerstoffatome liegen. Dabei überlappt jedes der vier  $\text{sp}^3$ -Orbitale des Siliziums mit einem  $2p$ -Orbital eines der anliegenden Sauerstoffatome. Der Si-O Abstand beträgt  $1,6 \text{ \AA}$  und die Kantenlänge der Tetraeder  $2,62 \text{ \AA}$ . Abb. 3.1 stellt einen solchen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder dar.

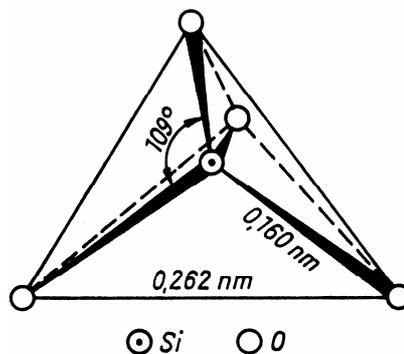


Abb. 3.1: Anordnung von Si und O im  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder [PETZOLD, 1991]

Bei der Bindung handelt es sich um eine Mischung aus Ionen-, Atom- und Doppelbindung. Nach FLÖRKE et. al (1991) beträgt der Anteil der Ionenbindung etwa 50 %, wodurch Restladungen im  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder hervorgerufen werden können. Die Absättigung der Sauerstoffatome des Tetraeders kann durch zwei zweiwertige oder durch vier einwertige Atome erfolgen, die die notwendigen Elektronen zur Oktetthüllenbildung liefern. Zudem können die Sauerstoffatome mit weiteren Siliziumatomen verknüpft werden, sodass ein Sauerstoffatom zu zwei  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern gehört. In der Regel tritt die **Verknüpfung der Tetraeder nur an den Ecken** auf. Ausnahme bildet das „fasrige“ Siliziumdioxid, bei dem die Verknüpfung der Tetraeder über die Kanten erfolgt [FALBE, REGNITZ 1996c; FLÖRKE, 1967; FLÖRKE et al., 1991; HINZ, 1963, 1970; LAGALY, 1982; PETZOLD, 1991]. Allerdings ist das fasrige  $\text{SiO}_2$  außerordentlich unbeständig [FLÖRKE, 1967]. Unverknüpfte Stellen der Tetraeder können durch Metallionen abgesättigt werden oder liegen durch Absättigung mit Wasserstoffatomen als Hydroxygruppen vor und werden als Silanolgruppen bezeichnet. Anhand des Polymerisationsgrads der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder werden die Silikate in folgende Silikat-Klassen unterteilt [FALBE, REGNITZ 1996c; HINZ, 1963, 1970; LAGALY, 1982; PETZOLD, 1991]:

- **Nesosilikate (Inselsilikate)** sind Orthosilikate, bei denen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder als isolierte Anionen ( $[\text{SiO}_4]^{2-}$ ) vorliegen. Vertreter sind beispielsweise Phenakit ( $\text{Be}_2[\text{SiO}_4]$ ) oder Zirkon ( $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ ).
- **Sorosilikate (Gruppensilikate)** sind Silikate, bei denen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu endlichen Gruppen verknüpft sind. Das Verhältnis von Silizium zu Sauerstoff beträgt hierbei 2:7. Vertreter dieser Gruppe sind die Disilikate mit dem Anion  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^-$ .
- **Cyclosilikate (Ringsilikate)** sind Silikate, bei denen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zu isolierten Dreier-, Vierer- und Sechseringen gruppiert sind. Dabei teilt sich jedes Siliziumatom je zwei Sauerstoffatome mit zwei benachbarten Tetraedern. Somit ergibt sich ein Verhältnis von Si:O von 1:3. Vertreter dieser Gruppe sind Benitoid ( $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ) als Dreiering oder Beryll ( $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ ) als Sechsering.
- **Inosilikate (Ketten- und Bandsilikate)** sind zu Ketten zusammengelagerte  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und bilden eindimensional unbegrenzte Gebilde. Unterschieden wird zwischen Einfachketten (Bandsilikate), bei denen das Verhältnis von Si:O 1:3 beträgt und Doppelketten (Kettensilikate), bei denen das Si:O Verhältnis 4:11 beträgt. Ein Vertreter der Bandsilikate ist Diopsid ( $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ). Tremolit ist ein Vertreter der Kettensilikate ( $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[(\text{OH})_2/(\text{Si}_4\text{O}_{11})_2]$ ), bei denen sich in die entstehenden Hohlräume OH-Ionen einlagern können.
- **Phyllosilikate (Blatt- und Schichtsilikate)** sind Silikate, bei denen die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder jeweils in einer Ebene miteinander verknüpft sind. Innerhalb einer Schicht teilt sich hierbei ein Siliziumatom drei seiner Sauerstoffatome mit seinen Nachbarn. Das Si:O Verhältnis beträgt 2:5. In die entstehenden Hohlräume können OH-Ionen oder Metallionen eingelagert sein. Vertreter ist beispielsweise Talk ( $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ ).
- **Tectosilikate (Gerüstsilikate)** sind Silikate, bei denen sich die Verkettung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in alle drei Raumrichtungen fortsetzt. Dabei gehört jedes Sauerstoffatom gleichzeitig zwei benachbarten Tetraedern an, d.h. jeder Tetraeder ist über seine Sauerstoffatome mit Nachbartetraedern verknüpft. Daraus ergibt sich die **Summenformel  $\text{SiO}_2$** . Die wichtigsten Vertreter dieser  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen sind **Quarz, Cristobalit und Tridymit**. Daneben gibt es weitere Gerüstsilikate, bei denen Silizium durch Aluminium ersetzt wird. Der Ladungsausgleich erfolgt hierbei durch Einlagerung von Kationen. Vertreter dieser Gruppe sind Feldspäte wie Albit ( $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) oder Zeolithe wie Natolith ( $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), bei denen Wasser eingelagert wird.
- **Amorphes Silikat** ist Siliziumdioxid in das Wasser eingelagert ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Vertreter sind Opale.

### 3.1.2 Kristallines Siliziumdioxid

In kristallinem Siliziumdioxid ist eine **Nahordnung und Fernordnung der Atome** im dreidimensionalen Raum gegeben. Neben der regelmäßigen Gruppierung der Teilchen in unmittelbarer Nähe eines bestimmten Teilchens (**Nahordnung**), weisen kristalline Strukturen eine regelmäßige, kontinuierliche Anordnung der Teilchen im dreidimensionalen Raum auf (**Fernordnung**). Kristalline  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen sind daher **hoch geordnete Strukturen** und zählen zur Gruppe der **Tectosilikate**. Die bekanntesten Vertreter sind **Quarz, Cristobalit und Tridymit**. In der Röntgenstrukturanalyse zeigt kristallines Siliziumdioxid scharfe, eindeutig einem definiertem Kristallgitter zuordenbare Peaks [SMITH, 1997].

#### Quarz

Quarz ist eine kristalline **trigonal trapezo-edrische** Struktur von Siliziumdioxid, die aus einem dreidimensionalen Netzwerk von über die Ecken verknüpften  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern besteht, die spiralförmig angeordnet sind [FALBE, REGITZ, 1996c; HINZ, 1963; HUANG, WANG, 2005; PETZOLD, 1991; SMITH, 1997]. Die Si-O Bindung ist nach SMITH (1997) zu 50 % kovalenter und zu 50 % ionischer Natur. Die obere Spitze des sechsten, der in Sechseringen angeordneten  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, teilt sich sein Sauerstoffatom mit der unteren Spitze des ersten  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders, wodurch eine Helix entsteht, die links- oder rechtsgängig sein kann [BROEKMANS, 2004]. Je nach Drehsinn der **Schraubenanordnung** lassen sich **Links- und Rechtsquarz** unterscheiden. Gewöhnlicher  **$\alpha$ -Quarz** mit einer Dichte von  $2,65 \text{ g/cm}^3$  und einem Zellvolumen von  $113 \text{ \AA}^3$  wird als **Tiefquarz** bezeichnet.

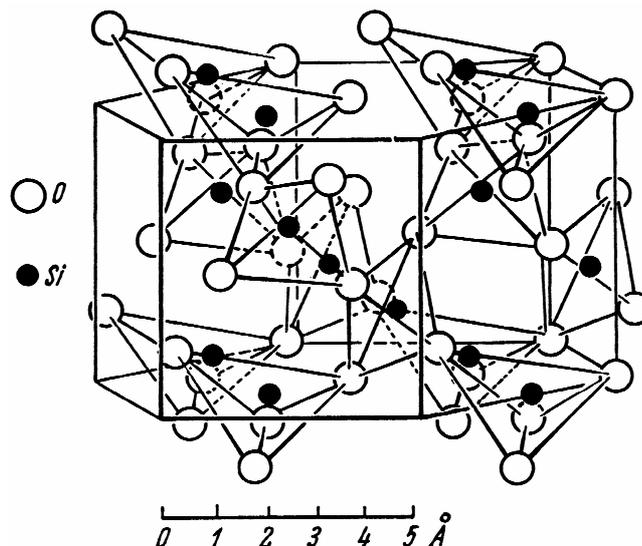


Abb. 3.2: Struktur von hexagonalem  $\beta$ -Quarz [HINZ, 1963]

Wird dieser bei Atmosphärendruck über  $573 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt, wandelt sich der trigonale Tiefquarz in **hexagonalen Hochquarz ( $\beta$ -Quarz)** um, indem die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Sechseringe durch komplexe Rotationsvorgänge symmetrischer angeordnet werden. In Abb. 3.2 ist die

Anordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder im hexagonalen Hochquarz dargestellt [BROEKMANS, 2004; FALBE, REGITZ, 1996c; HINZ, 1963; HUANG, WANG, 2005; PETZOLD, 1991; TRIBBLE et al., 1995; VENEZIA et al., 2001].

### Cristobalit

Cristobalit ist eine kristalline Struktur, die erstmals 1886 von *vom Rath* im Andesit von Cerro de San Cristobal entdeckt wurde und eine **Hochtemperaturmodifikation** von Siliziumdioxid darstellt. Cristobalit existiert in zwei Formen, der **kubischen**, in Dreischichtfolge gestapelten **Hochtemperaturform** ( $\beta$ -Cristobalit) und der **tetragonalen Tieftemperaturform** ( $\alpha$ -Cristobalit) mit einer Dichte von  $2,32 \text{ g/cm}^3$  und einem Zellvolumen von  $171 \text{ \AA}^3$  [FLÖRKE, 1967; HINZ, 1963; MILES, 1994; PETZOLD, 1991; SMITH, 1998; STEVENS et al., 1997; VENEZIA et al., 2001]. Abb. 3.3 und Abb. 3.4 stellen die kubische Hochtemperaturform und die tetragonale Tieftemperaturform des Cristobalits dar.

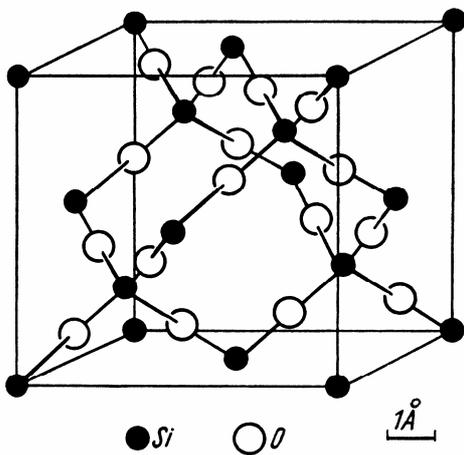


Abb. 3.3: Kubischer  $\beta$ -Cristobalit [HINZ, 1963]

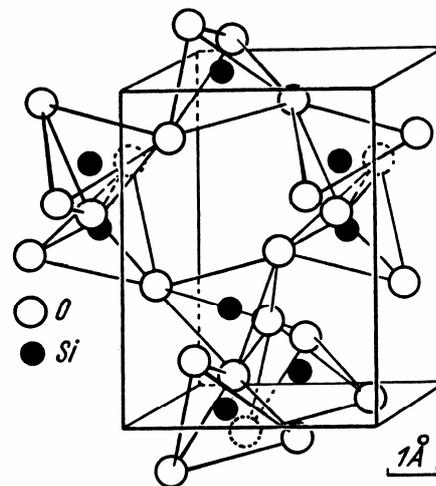


Abb. 3.4: Tetragonaler  $\alpha$ -Cristobalit [HINZ, 1963]

Die Struktur entsteht durch Aufstapelung von gleichartigen Tetraederschichten, die aus miteinander verbundenen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Sechseringen bestehen. Die Schichten sind in Zwei- oder Dreischichtfolge gestapelt [FLÖRKE et al., 1991]. Die **Bildungstemperatur** von Cristobalit liegt bei  $1470 \text{ }^\circ\text{C}$  [HINZ, 1963; MILES, 1994; PETZOLD, 1991; SMITH, 1998; STEVENS et al., 1997]. Die Hochtemperaturform ist stabil bis zum Schmelzpunkt von  $1713 \text{ }^\circ\text{C}$  und wandelt sich bei Temperaturen unter  $275 \text{ }^\circ\text{C}$  in  $\alpha$ -Cristobalit um [FALBE, REGITZ, 1996a; HINZ, 1963; ÖNAL et al., 2007; SMITH, 1998]. Im Vergleich zu Quarz ist die Cristobalitstruktur offener, sodass **Alkaliionen** in die Struktur **eingelagert** werden können und zudem Siliziumatome teilweise durch Aluminiumatome substituiert werden können [BROEKMANS, 2004; SMITH, 1997]. In den meisten industriellen Prozessen ist Cristobalit aufgrund der hohen Temperaturen die am häufigsten vorkommende kristalline  $\text{SiO}_2$ -Modifikation [SMITH, 1997]. Die meisten natürlichen Cristobalite und fast alle synthetisch hergestellten Cristobalite weisen Stapelfehler auf, die zu Regionen mit tridymitähnlichem Charakter führen [SMITH, 1998].

### Tridymit

Tridymit ist eine natürlich vorkommende kristalline Modifikation des Siliziumdioxids, die ebenfalls im Andesit von Cerro de San Cristobal entdeckt wurde. In der Struktur von Tridymit sind ovale und ditrigonale Sechseringe von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern in Auf- und Ab-Konfiguration zu Schichten verbunden, die jeweils um  $180^\circ$  gedreht in hexagonaler Zweischichtfolge übereinander gestapelt sind. Die **hexagonale Hochtemperaturform  $\beta$ -Tridymit** ist stabil bei Temperaturen von  **$870^\circ\text{C}$  bis  $1470^\circ\text{C}$** . In Abb. 3.5 ist die Struktur des hexagonalen  $\beta$ -Tridymits dargestellt.

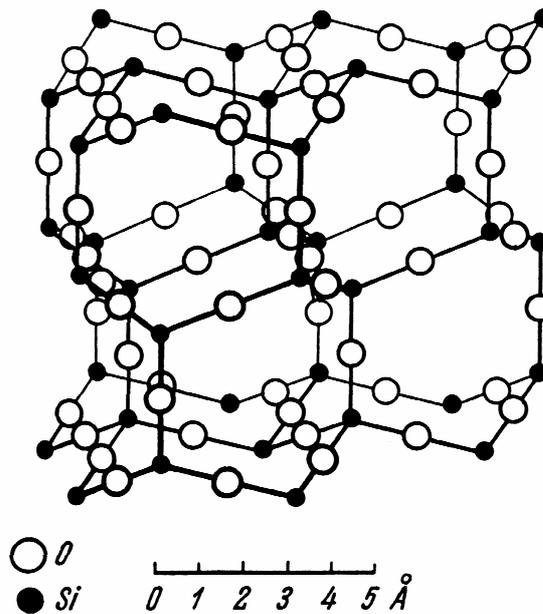


Abb. 3.5: Struktur von hexagonalem  $\beta$ -Tridymit [HINZ, 1963]

Daneben existieren im Temperaturbereich von etwa  $120^\circ\text{C}$  bis  $160^\circ\text{C}$  mit einer Dichte von  $2,27\text{ g/cm}^3$  und ein Zellvolumen von  $211\text{ \AA}^3$  mehrere **Tiefemperaturmodifikationen** von  **$\alpha$ -Tridymit** mit komplizierten Strukturen infolge von Stapelfehlern der Schichten. Zu nennen sind  $\gamma$ -Tridymit, MC-Tridymit und MX-Tridymit mit monokliner Struktur, PO-Tridymit mit pseudo-orthorhombischer Struktur, sowie triklines und rhombisches Tridymit [FALBE, REGITZ, 1996d; FLÖRKE, 1967; HAND et al., 1998; HINZ, 1963; NUKUI, FLÖRKE 1987; PETZOLD, 1991; SMITH, 1998; STEVENS et al., 1997; VENEZIA et al., 2001].

In der Natur sind Tridymite ohne **Stapelfehler** äußerst selten und meist vulkanischen Ursprungs. Chemische Analysen von Tridymiten zeigen eine Reihe von Verunreinigungen von bis zu 2,5 Mass.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,3 Mass.-%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,3 Mass.-%  $\text{K}_2\text{O}$  und 0,2 Mass.-%  $\text{TiO}_2$  [FALBE, REGITZ, 1996d; HAND et al., 1998]. Tridymit ist eine vergleichsweise **offene Struktur** und kann daher Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Aluminiumionen einlagern. Die **Einlagerungen** sind zur **Stabilisierung** der Tridymitstrukturen sogar notwendig. Tridymit ist folglich keine stabile Modifikation von Siliziumdioxid [HAND et al., 1998; STEVENS et al. 1997].

### 3.1.3 Amorphes Siliziumdioxid

Amorphes Siliziumdioxid ist das **Anhydrid der Kieselsäure**. Durch Kondensation der Kieselsäure über den Weg der Di- und Polykieselsäure laufen nebeneinander kettenverlängernde, kettenverzweigende und ringbildende Reaktionen ab. Polykieselsäuren sind daher **amorphe ungeordnete Strukturen**. Die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder sind unregelmäßig verknüpft und die Sauerstoffatome gehören in der Regel zwei Tetraedern an [FALBE, REGNITZ 1996c; HINZ, 1970, 1963; WEISS, 1982]. In amorphen Materialien **kann eine Nahordnung der Atome vorliegen**. Eine regelmäßige Gruppierung der Teilchen ist also nur in der unmittelbaren Nähe eines bestimmten Teilchens gegeben und nimmt mit der Entfernung zu anderen Teilchen ab. Bei amorphen Strukturen **fehlt die Fernordnung** im dreidimensionalen Raum, also die regelmäßige, kontinuierliche Anordnung der Teilchen. Dies führt bei Röntgenstrukturanalysen zu Peaks, die breite Maxima aufweisen [SMITH, 1997].

#### Kieselglas

Kieselglas ist eine amorphe  $\text{SiO}_2$ -Struktur, bei der die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ungeordnet verteilt sind. Die Verknüpfung der Tetraeder erfolgt an den Ecken über die Sauerstoffatome, wobei sie vorwiegend zu **Ring**en aus **fünf, sechs und sieben Tetraedern** zusammengeslossen sind. Abb. 3.6 zeigt den Aufbau von Kieselglas.

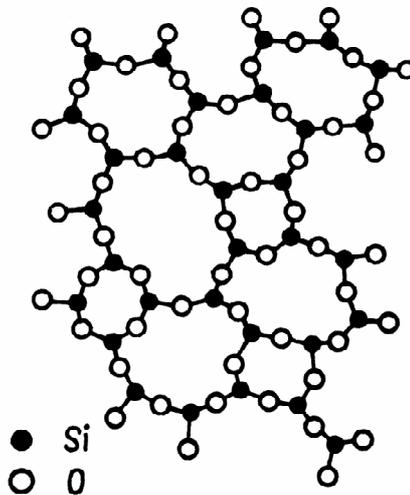


Abb. 3.6: Struktur von Kieselglas [PETZOLD, 1991]

Die Struktur beinhaltet **Vernetzungsfehler** und **Restvalenzen**, die mit verschiedenen Fremdstoffen, beispielsweise  $\text{OH}^-$  oder  $\text{Al}^{3+}$  abgesättigt werden. Wasser liegt im Kieselglas als  $\text{SiOH}$ -Gruppe vor und nicht als adsorptiv gebundenes Wasser. Im Vergleich zu den kristallinen Strukturen des Siliziumdioxids weist Kieselglas eine niedrigere Dichte auf. Dies impliziert, dass das Netzwerk aufgrund von Vernetzungsfehler sehr offen ist. Kieselglas bildet sich beim Abkühlen von geschmolzenem Siliziumdioxid [FLÖRKE, 1967; HINZ, 1963; PETZOLD, 1991; SMITH, 1998].

## Opal-A

Opal-A ist ein **hoch ungeordnetes amorphes Siliziumdioxid**, in das Wasser eingelagert ist, mit einer Dichte von 1,9 g/cm<sup>3</sup>. Chemisch werden Opale mit der Formel **SiO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O** dargestellt, wobei sich n zwischen 0,5 und 2 bewegt. Es entsteht durch Kondensation der Kieselsäure. Der Wassergehalt im Opal liegt in der Regel zwischen 3 Mass.-% und 10 Mass.-%, kann aber auch bei einigen Opalen bis zu 20 Mass.-% betragen [FALBE, REGITZ 1996b; ÖNAL et al., 2007; SMITH, 1997, 1998; TRIBBLE et al., 1995; YUAN et al., 2004].

In Abhängigkeit der Verknüpfung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder kann Opal-A weiter in Opal-A<sub>G</sub> und Opal-A<sub>N</sub> unterteilt werden [FLÖRKE et al., 1991; SMITH, 1998]. **Opal-A<sub>G</sub>** ist die bekannteste Opalform. Die SiO<sub>4</sub>-Gruppen sind **gelartig** miteinander verknüpft. Obwohl die Packung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder in einigen Domänen regulär sein kann, fehlt es dem Opal-A<sub>G</sub> an einer Fernordnung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder. Das im Opal enthaltene Wasser tritt entweder als **adsorptiv gebundenes Wasser** auf oder ist als **Silanolgruppe** gebunden. Zur Stabilisierung der Struktur ist die Anwesenheit von **Wasser essentiell** [GREATSCH et al., 1990; ÖNAL et al., 2007; SMITH, 1998]. Die Siliziumdioxid Vernetzung ist bei **Opal-A<sub>N</sub> netzwerkartig** und der Struktur von Kieselglas ähnlich. Opal-A<sub>N</sub> findet man vor allem in Material aus vulkanischer Umgebung, wenn sich mit Silizium gesättigter Dampf unter 300 °C ablagert. Im Vergleich zu Opal-A<sub>G</sub> finden sich nur **wenige Silanolgruppen**. Der Großteil des **Wassers ist in Hohlräumen** der Mikrostruktur gebunden [GREATSCH et al., 1990; SMITH, 1998]. Unbehandelte Diatomeen lassen sich eher zu den Opal-A<sub>N</sub> Strukturen zuordnen als zu den Opal-A<sub>G</sub> Strukturen [SMITH, 1998].

### 3.1.4 Parakristallines Siliziumdioxid

Obwohl die „International Mineralogical Association“ Opal als eine Mineralart von amorpher bis parakristalliner Natur behandelt, unterscheiden die meisten Mineralogen zwischen Opal-A, Opal-CT und Opal-C. Dabei nimmt die Kristallinität in der Reihenfolge Opal-A, Opal-CT, Opal-C kontinuierlich zu. **Opal-A** ist eine hoch ungeordnete Struktur und zählt zu den **amorphen** SiO<sub>2</sub>-Modifikationen, wohingegen **Opal-CT** und **Opal-C** zu den **parakristallinen**, von einigen Autoren auch als semikristalline Strukturen des Siliziumdioxids bezeichnet, gezählt werden [FALBE, REGITZ, 1996b; KAHRAMAN et al., 2005; SMITH 1997, 1998; MILES, 1994; ÖNAL et al., 2007; YUAN et al., 2004]. In ersten Strukturuntersuchungen von Opalen wurde unter anderem von FLÖRKE (1967) postuliert, dass parakristalline Opale aus ungeordneten Verwachsungen von Tridymit und Cristobalit bestehen. Opal-A wurde als „hoch ungeordnete fast amorphe“ Struktur, Opal-CT als „fehlgeordnetes α-Cristobalit und α-Tridymit“ und Opal-C als „geordnetes α-Cristobalit“ interpretiert [FLÖRKE, 1967; KASTNER, 1977]. In späteren Untersuchungen von GREATSCH et al. (1990) und (1994) wurden die parakristallinen Strukturen Opal-C und Opal-CT als fehlgestapeltes α-Cristobalit, das strukturelle Elemente von Tridymit enthält, beschrieben. Die Anordnung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder

erfolgt hierbei in **aus Sechseringen zusammengesetzten Schichten**, deren Spitzen alternierend nach oben und nach unten weisen, **ähnlich dem Cristobalit und Tridymit**. Anhand des Grades der Fehlstaplung wird weiter zwischen Opal-CT und Opal-C unterschieden.

### Opal-CT

HERDIANITA et al. (2000) und FLÖRKE et al. (1991) bezeichnen Opal-CT als partiell geordnete Struktur mit einer Dichte von  $2,3 \text{ g/cm}^3$ . **Opal-CT** zeigt einige **kleine geordnete Domänen**, die durch die Anordnung von siliziumzentrierten Sechseringen entstehen. In diesen wenigen geordneten Domänen sind die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder nach GREATSCH et al. (1990) und (1994) zu 50 % cristobalit- und zu 50 % tridymitähnlich gestapelt. In einigen Fällen kann die Tridymitstaplungssequenz überwiegen. FLÖRKE et al. (1991) unterscheiden weiterhin in **Opal-CT<sub>LS</sub>** und **Opal-CT<sub>M</sub>**, die in ihrer Mikrostruktur differieren. Die Mikrostruktur von Opal-CT<sub>LS</sub> setzt sich aus Bündeln von Fasern zusammen. Opal-CT<sub>M</sub> besteht aus kleinen dünnen Plättchen. Die **Anordnung der Kristallite erfolgt zufällig**, wodurch die Struktur ungeordnet ist. Aufgrund der **kleinen Kristallitregionen** und der **häufigen Staplungsfehler** zeigt Opal-CT in der Röntgenstrukturanalyse nur wenige, sehr breite Interferenzen. ELZEA und RICE (1996) propagieren, dass Opal-CT eine **cristobalitähnliche Anordnung** der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder aufweist, mit **veränderlichem Ordnungsgrad**, der dazu führt, dass im Röntgendiffraktogramm Tridymitreflexionen erscheinen können. Andere Strukturanalysen von WILSON et al. (1974) und JONES und SEGNI (1971) weisen darauf hin, dass Opal-CT hauptsächlich aus fehlgeordnetem Tridymit besteht und daher eher Tridymitcharakter als Cristobalitcharakter zeigt. Die vereinzelt, sehr kleinen Domänen treten in der **Matrix des amorphen Opal-A** auf. Ob diese Domänen noch Wasser enthalten, ein Hauptmerkmal der Opalstruktur oder bereits wasserfrei sind, ist noch nicht eindeutig geklärt [ELZEA, RICE, 1996; FLÖRKE et al., 1991; GREATSCH et al., 1990, 1994; HERDIANITA et al., 2000; JONES, SEGNI, 1971; ÖNAL et al., 2007; SMITH 1997, 1998; TRIBBLE et al., 1995; WILSON et al., 1974].

DE JONG et al. (1987) und ADAMS et al. (1991), bei denen die XRD-Analytik durch NMR unterstützt wurde, kommen zu dem Schluss, dass der **Ordnungsgrad im Opal-CT** aufgrund des fehlenden Zusammenhangs zwischen Nah- und Fernordnung **eher dem ungeordnetem amorphen Opal-A entspricht**, als den geordneten Cristobalit- oder Tridymitstrukturen. Eine Fernordnung der Sauerstoffatome war zwar weitestgehend ausgeprägt, allerdings konnte keine Fernordnung der Siliziumatome nachgewiesen werden, weshalb die Struktur nicht den kristallinen Materialien zugeordnet werden darf. Eine Unterscheidung von Opal-CT und Opal-A war in diesen Untersuchungen nicht möglich. Endgültige Strukturaufklärung von Opal-CT liegt im Moment nicht vor [ADAMS et al., 1991; DE JONG et al., 1987].

### Opal C

Opal-C ist ebenso wie Opal-CT eine Struktur, in der **partiell geordnete Domänen** auftreten, welche die **Cristobalitstruktur** nachahmen. HERDIANITA et al. (2000) bezeichnen Opal-C als

„cristobalitnah“. Der Anteil der **geordneten Domänen** im Opal-C ist **deutlich höher** als im Opal-CT, liegt aber vermutlich noch unter 50 %. Ein wichtiger Unterschied im Vergleich zum Cristobalit ist die Tatsache, dass Opal-C noch über 5 Mass.-% Wasser enthalten kann, was seine Zuordnung zu den Opalen rechtfertigt. Daher muss Opal-C, ebenso wie Opal-CT, zu den parakristallinen Strukturen gezählt werden, da sie weder vollständig kristallin, noch rein amorph sind. FLÖRKE et al. (1991) unterscheiden weiterhin zwischen **Opal-C<sub>LF</sub>**, dessen Kristallite als flache Mikrostruktur mit paralleler Textur auftreten, die sich nahtlos in eine zufällige Textur umlagern können, die der verwickelten Struktur von **Opal-C<sub>M</sub>** entspricht. Opal-C zeigt bei der Röntgenstrukturanalyse deutlich mehr Tiefcristobalitreflexionen als Opal-CT [ELZEA, 1994; FLÖRKE et al., 1991; HERDIANITA et al., 2000; SMITH, 1997, 1998].

### 3.1.5 Thermodynamik der Phasenumwandlungen

Phasenumwandlungen spielen in der Silikatchemie eine wichtige Rolle. Hierzu gehören **Umwandlungen im festen Zustand, Schmelzprozesse und Kristallisationsvorgänge**. Zu den Umwandlungen im festen Zustand zählen Modifikationsänderungen, wie  $\alpha$ - $\beta$ -Transformationen. Die reversible Umwandlung einer Modifikation in eine andere erfolgt dabei bei einer bestimmten Temperatur oder in einem bestimmten Temperaturintervall unter starkem Anstieg der Molwärme. Umwandlungen im festen Zustand lassen sich mit Hilfe der *Gibbs-Helmholtz-Gleichung* wie folgt darstellen:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen werden hierbei durch die Änderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G_T$  und der Änderung der Enthalpie  $\Delta H_T$  charakterisiert. Beträgt die Änderung der freien Reaktionsenthalpie Null, so liegt der Gleichgewichtszustand vor. **Reversible polymorphe Umwandlungen sind endothermer Natur** mit einer Änderung der Enthalpie  $\Delta H_T$  größer als Null. Monotrope, irreversible Umwandlungen kennzeichnen sich durch negative Änderungen der freien Reaktionsenthalpie und der Enthalpie [HINZ, 1963, 1970; PETZOLD, 1991].

Die Zufuhr von Wärmeenergie zu einem festen, kristallinen Körper führt zur Verstärkung der Schwingung der Gitteratome. Ab einer bestimmten Temperatur werden die Oszillationen derart groß, dass die Atome ihre Positionen im Kristallgitter verlassen können, wodurch der Fehl Ordnungsgrad im Kristall stark ansteigt, das Gitter instabil wird und dadurch zusammenbrechen kann. Bei kristallinen Substanzen mit weitgehend einheitlichen Bindefestigkeiten und Gitterenergien erfolgt dieser Zusammenbruch bei einer definierten **Schmelztemperatur**. Bei dieser Temperatur erfolgt der **Übergang** des Kristalls **in eine Schmelze**. Dieser Gleichgewichtsprozess wird mit Hilfe der *Gibb-Helmholtz-Gleichung* folgendermaßen formuliert:

$$\Delta G_S = \Delta H_S - T_S \cdot \Delta S_S = 0 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Beim Übergang der Kristallstruktur zur Schmelze wird die Entropie des Systems erhöht und es muss die zur Überwindung der Gitterenergie notwendige **Schmelzwärme** aufgebracht werden. Bei amorphen Strukturen und Mischkristallen spricht man von einem Schmelzintervall. Amorphe Strukturen haben aufgrund ihres ungeordneten Aufbaus und ihrem breiten Spektrum an verschiedensten Bindungen zwischen den einzelnen Atomen ein weit ausgedehntes Erweichungs- und Schmelzspektrum. Sie haben demzufolge keinen definierten Schmelzpunkt, sondern beginnen oberhalb einer bestimmten Temperatur langsam zu erweichen und gehen in eine schmelzflüssige Glasphase über. Faktoren wie Feldstärke, Bindekräfte, Bindungsart, Vernetzung und Gitterenergie beeinflussen den Schmelzpunkt bzw. das Schmelzintervall von Stoffen maßgeblich [HINZ, 1963, 1970; PETZOLD, 1991].

Bei der Abkühlung einer Schmelze erfolgt am Schmelzpunkt die **Kristallisation** unter Freisetzung der **Kristallisationswärme**. Bei kongruent schmelzenden Stoffen stehen Kristall und Schmelze gleicher Zusammensetzung im Gleichgewicht. Die Schmelze geht bei einer definierten Temperatur in den festen Zustand über. Inkongruent schmelzende Verbindungen verfügen, analog zum Schmelzen über ein Kristallisationsintervall, bei dem die Kristallisation bei der sogenannten Liquidustemperatur beginnt und bei der Solidustemperatur endet. Über die *Gibbsche Phasenregel* werden Gleichgewichtsbedingungen in heterogenen Systemen in Abhängigkeit von der Anzahl der Bestandteile, der Anzahl der Phasen und der Freiheitsgrade (Temperatur, Druck, Konzentration) definiert:

$$P_G + F_G = n_G + 2 \quad (\text{Gl. 3.3})$$

Der Kristallisationsprozess selbst wird maßgeblich durch zwei Vorgänge beeinflusst: der **Keimbildungsgeschwindigkeit** und der linearen **Keimwachstumsgeschwindigkeit**. Für das Entstehen eines Kristallisationskeims ist eine freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G_{KB}$  erforderlich, die sich aus dem Unterschied der freien Enthalpien von Kristall und Schmelze und der freien Grenzflächenenthalpie des entstehenden Keims ergibt. Ein Kristallwachstum setzt erst ab einer kritischen Keimgröße ein. Unterkritische Keime lösen sich wieder auf. Die zur Bildung von kritischen Keimen erforderliche freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G_{KB^*}$  ist proportional zu:

$$\Delta G_{KB^*} \sim \frac{1}{(T_S - T)^2} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Wenn die Temperatur T gleich der Schmelztemperatur ist, wird die freie Keimbildungsenthalpie unendlich groß, wodurch auch die kritische Keimgröße ins Unendliche geht. Bei **Unterschreiten der Schmelztemperatur nimmt die kritische Keimgröße rasch ab** und erreicht Werte, bei denen eine Kristallisation thermodynamisch ermöglicht wird. Praktisch liegen Keimgrößen in der Größenordnung von 10 nm bis 100 nm. Die **Keimbildungsgeschwindigkeit** ist ferner von Diffusionskonstanten der Teilchen abhängig, die zur Ausbildung von Keimen benötigt werden. Liegt die Temperatur T weit unter der Schmelztemperatur  $T_S$ , wird ein Herandiffundieren der Teilchen erschwert und die Keimbildungsgeschwindigkeit verringert sich. Die Temperatur, bei der die Keimbildungs-

geschwindigkeit ihr Maximum erreicht, liegt folglich zwischen der Schmelztemperatur  $T_S$  und einer bestimmten Unterkühlungstemperatur  $T$ . Eine Keimbildung dieser Art wird als **homogene Keimbildung** bezeichnet, da sie nur aufgrund der Abkühlung der Schmelze erfolgt. Bei der **heterogenen Keimbildung** geht die Keimbildung von bereits in der Schmelze vorhandenen Grenzflächen aus, die beispielsweise durch Verunreinigungen entstehen. Die **Kristallwachstumsgeschwindigkeit** wird vom Unterkühlungsgrad  $\Delta T$  und der von der Viskosität  $\eta$  abhängigen Diffusion der Teilchen zum Keim bestimmt. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit durchläuft, ebenso wie die Kristallbildungsgeschwindigkeit, ein temperaturabhängiges Maximum [HINZ, 1963, 1970; PETZOLD, 1991].

Durch **Fremdstoffe** wird die Keimbildung entscheidend verstärkt und die Kristallisation damit maßgeblich beeinflusst. Eine Temperaturverschiebung der Maxima der Keimbildungs- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit tritt nicht auf. Fremdstoffe in Schmelzen können andererseits die Kristallwachstumsgeschwindigkeit durch Adsorption an den Keim verlangsamen und die Kristallmorphologie entscheidend beeinflussen [PETZOLD, 1991].

Bei strukturellen Umlagerungen von Siliziumdioxid werden grundsätzlich zwei Umlagerungsarten unterschieden – die **displazive Umlagerung** und die **rekonstruktive Umlagerung**. Bei der **displaziven Umlagerung** werden keine Si-O-Si Bindungen aufgebrochen. Es ändern sich lediglich die **Bindungswinkel** der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Die benötigten Aktivierungsenergien für displazive Umwandlungen sind dementsprechend gering, weshalb sie bereits bei **niedrigen Temperaturen** rasch und reversibel ablaufen. Meist sind displazive Umlagerungen mit einer Volumenänderung verbunden. Bei **rekonstruktiven Umlagerungen** hingegen müssen die **Si-O-Si Bindung** aufgebrochen werden. Diese Umlagerungen laufen daher nur bei **hohen Temperaturen** ab. Abb. 3.7 gibt eine Übersicht über die Phasenänderungen des Siliziumdioxids mit den zugehörigen Temperaturen bei Atmosphärendruck wieder [BROEKMANN, 2004; PETZOLD, 1991]:

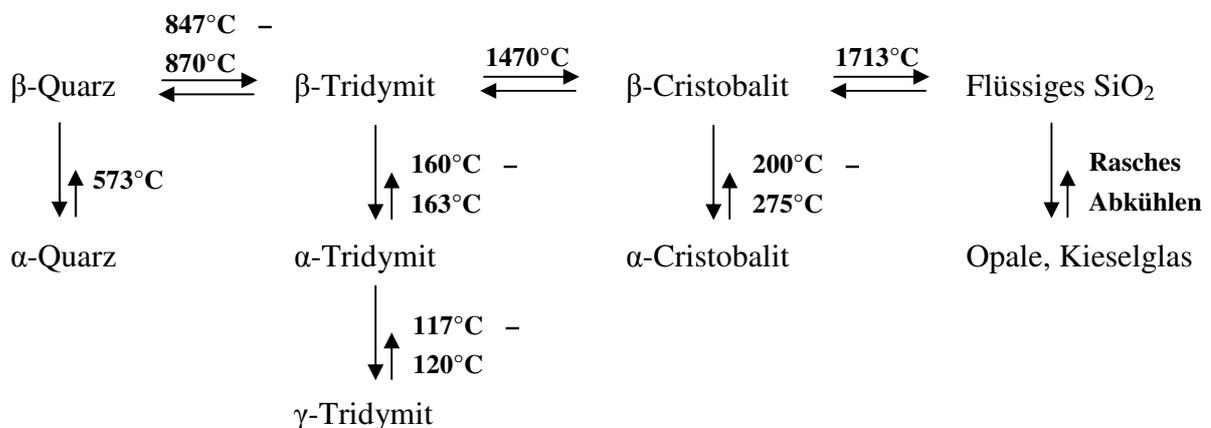


Abb. 3.7: Phasenänderungen des Siliziumdioxids [BROEKMANN, 2004; PETZOLD, 1991]

In obiger Abbildung stellen die  $\beta$ -Formen die Hochtemperaturmodifikationen und die  $\alpha$ -Formen die Tieftemperaturmodifikationen dar. Die Umlagerungen der Hochtemperatur-

modifikationen in die korrespondierenden Tieftemperaturmodifikationen laufen **displaziv** ab. Die Umlagerungen  $\beta$ -Quarz in  $\beta$ -Tridymit,  $\beta$ -Tridymit in  $\beta$ -Cristobalit und  $\beta$ -Cristobalit in flüssiges Siliziumdioxid sind **rekonstruktiver** Natur und erfolgen daher nur bei hohen Temperaturen. Im Temperaturbereich von 847 °C bis 870 °C bildet sich  $\beta$ -Tridymit aus  $\beta$ -Quarz. Zur Bildung von  $\beta$ -Tridymit aus reinem  $\beta$ -Quarz bedarf es allerdings der Anwesenheit von Fremdionen, die die Struktur stabilisieren. HAND et al. (1998) konnten zeigen, dass die Bildung von Tridymit aus hochreinem Quarz nicht möglich ist, wohl aber bei Zugabe von 1 Mass.-% bis zu 5 Mass.-% Natrium- oder Kaliumcarbonat. STEVENS et al. (1997) vermuten sogar, dass sich Tridymit meist nicht direkt aus reinem Quarz bilden kann, sondern zur Bildung eines **Cristobalitkeims** bedarf. In Studien von STEVENS et al. (1997) wurde ein enges Temperaturfenster im Bereich von 858 °C  $\pm$  5 K ermittelt, in dem sich unter Anwesenheit eines Alkalioxids als Flussmittel Tridymit direkt aus Quarz bildet. Oberhalb dieser Temperatur läuft die Bildung über eine Cristobalitzwischenphase ab [HAND et al., 1998; STEVENS et al. 1997]. Durch weiteres Erhitzen wandelt sich  $\beta$ -Tridymit bei 1470 °C in  $\beta$ -Cristobalit um, das sich letztendlich bei einer Temperatur von 1713 °C verflüssigt. Studien, die über eine Bildung von Cristobalit aus reinem Siliziumdioxid bei niedrigen Temperaturen berichten, sind auf Verwechslungen mit Opal-C zurückzuführen [SMITH, 1998]. Verunreinigungen können die benötigte Aktivierungsenergien und damit die Umwandlungstemperaturen herabsetzen, weshalb sich bei Anwesenheit von Natriumionen Cristobalit bereits bei Temperaturen von 1000 °C ausbilden kann [MILES, 1994; BROEKMANS, 2004; HERDIANITA et al., 2000; KAHRAMAN et al., 2005; ÖNAL et. al., 2007; PETZOLD, 1991; SMITH, 1998; STEVENS et al., 1997; VENEZIA et al., 2001].

Die **Tieftemperaturformen** zeichnen sich im Gegensatz zu den Hochtemperaturformen durch eine **höhere Dichte** und eine **geringe Symmetrie** aus. Die displazive Umwandlung von  $\beta$ -Cristobalit in dessen stabile Tieftemperaturmodifikation  $\alpha$ -Cristobalit erfolgt im Temperaturbereich von 200 °C bis 275 °C. Ebenso bildet sich aus  $\beta$ -Tridymit im Temperaturbereich von 160 °C bis 163 °C die Tieftemperaturmodifikation  $\alpha$ -Tridymit. Bei einer Temperatur von 117 °C bis 120 °C erfolgt eine displazive Umwandlung von  $\alpha$ -Tridymit in  $\gamma$ -Tridymit. Die displazive Umlagerung von  $\beta$ -Quarz in die Tieftemperaturmodifikation  $\alpha$ -Quarz läuft bei 573 °C ab. Displazive Umlagerungen sind einfach umkehrbar, da sie lediglich durch Neigung der Tetraederbindungswinkel zustande kommen. Durch kontrollierte Temperaturführung sind auch rekonstruktive Umlagerungen reversibel. Durch rasches Abkühlen von flüssigem Siliziumdioxid werden rekonstruktive Umlagerungen allerdings unterbunden. Daher entstehen bei Abschrecken von flüssigem Siliziumdioxid Kieselglas sowie amorphe oder parakristalline Opale. Amorphes Opal-A, das sich typischerweise bei **niedrigen Temperaturen**, meist sogar unter 100 °C bildet, lässt sich in parakristallines Opal-CT und Opal-C überführen. Dieser in der Natur äußerst langsam ablaufende Prozess wird durch Hitze beschleunigt. Nach SMITH (1998) und ÖNAL et. al. (2007) führt ein Erhitzen von amorphen Opal-A zunächst unter Abspaltung von Silanolgruppen zu einem Kollabieren der Struktur. Im

Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1250 °C ist die Ausbildung der parakristallinen Strukturen Opal-CT und Opal-C möglich. Durch Zugabe von Magnesiumhydroxid kann die Bildung von Opal-CT nach TRIBBLE et al. (1995) verstärkt werden. Ab einer Temperatur von 1250 °C erfolgt eine Cristobalitbildung aus amorphen Opal-A. Parakristallines Opal-CT und Opal-C bilden ebenfalls unter Abspaltung von Silanolgruppen Cristobalit aus. Zur Bildung von Cristobalit aus Opal-CT sind Temperaturen von mindestens 1450 °C nötig. Aus Opal-C erfolgt eine unvollständige Cristobalitbildung ab Temperaturen von 1350 °C [BROEKMANS, 2004; BRUNO, HOLM, 1998; FALBE, REGITZ, 1996c; FLÖRKE, 1967; HERDIANITA et al., 2000; HINZ, 1963; KAHRAMAN et al., 2005; ÖNAL et al., 2007; PETZOLD, 1991; RODGERS et al., 2004; SMITH, 1998; STEVENS et al., 1997; TRIBBLE et al., 1995; VENEZIA et al., 2001].

In zahlreichen industriellen Prozessen, gerade auch bei der Flusskalzination von Kieselgur sind Sintervorgänge von erheblicher Bedeutung. Als **Sintern** wird ein Prozess bezeichnet, bei dem Pulverkörner unter dem Einfluss von Temperatur und Druck aufgrund der Bildung von **neuen Bindungen** aneinanderhaften, ohne dass chemische Reaktionen ablaufen müssen. Das Sintern ist mit einem erheblichen **Schwinden des Ausgangsmaterials** verbunden, das unter Abnahme der inneren Oberfläche, der Porengröße und Porenmenge, in ein dichtes, mechanisch festes Gebilde übergeht. Die treibende Kraft zur Erhöhung der Kontaktstellen und zur Reduktion der inneren Oberfläche ist vor allem die Oberflächenenergie der Teilchen. Sinterprozesse werden entscheidend durch **Materialdiffusionsvorgänge** beeinflusst. Es handelt sich hierbei hauptsächlich um thermische Diffusionsvorgänge, bei denen Festkörperbestandteile oder Gitterleerstellen wandern. Die Triebkräfte von Diffusionsvorgängen sind in den meisten Fällen ein Konzentrationsgefälle und das Streben nach Konzentrationsausgleich. Hierbei muss zwischen **Selbstdiffusion** und **Fremddiffusion** unterschieden werden. Bei Selbstdiffusionsvorgängen sind nur die Eigenbestandteile der Substanz beteiligt. Es finden thermisch aktivierte Platzwechselforgänge von Gitterplatz zu Gitterplatz, von Gitterplatz zu Leerstelle und von Gitterplatz zu Zwischengitterplatz und umgekehrt statt. Bei der Fremddiffusion erfolgt eine Wanderung von überschüssig angebotenen oder substanzfremden Bausteinen infolge eines erzeugten Konzentrationsgefälles. Die möglichen Diffusionswege werden in Oberflächen-, Korngrenzen- und Gitterdiffusion unterschieden. Die Oberflächendiffusion läuft hierbei am leichtesten ab. Eine quantitative Beschreibung von Diffusionsvorgängen wird durch das *1. Ficksche Gesetz* und das *2. Ficksche Gesetz* wiedergegeben [HINZ, 1963, 1970; PETZOLD, 1991].

Bei Sinterprozessen werden das **Flüssigphasensintern** und das **Festphasensintern** unterschieden. Beim Flüssigphasensintern, dem vorherrschenden Verfestigungsprinzip, bildet mindestens eine Komponente einen geringen Schmelzanteil. Das Festphasensintern findet bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes, der am niedrigsten schmelzenden Komponente, also ohne flüssige Phase statt [HINZ, 1963, 1970; PETZOLD, 1991].

### 3.1.6 Toxikologie von Siliziumdioxid

Erfahrungen über die Wirkung von SiO<sub>2</sub>-haltigen Stäuben auf den Menschen sind seit langem bekannt und in der Literatur zahlreich beschrieben worden. **Gefährdung** tritt bei der **Inhalation** von SiO<sub>2</sub>-haltigen Stäuben auf. Hierbei ist die Wirkung der Stäube auf das Atmungssystem entscheidend. Das Atmungssystem reicht von den oberen Atemwegen über Luftröhre, Hauptbronchien bis hin zu den Alveolen, als Endpunkte, in denen der Austausch der Atemgase stattfindet. Die Wirkung der SiO<sub>2</sub>-haltigen Stäube im Atmungssystem ist abhängig von der verabreichten Konzentration, der täglichen und insgesamt bestehenden Aufnahmedauer und von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der aufgenommenen Stäube. Von besonderer Bedeutung sind hier die **Partikelgröße** des Staubes und die **Kristallmorphologie** der Partikel [GREENBERG et al., 2007; HABERSANG, 1982].

Bezüglich der Wirkung von einatembaren kristallinem Siliziumdioxid auf den Menschen sind zwei pathogene Mechanismen zu unterscheiden. Zum einen die nach Alveolarexposition von Fibroblasten ausgehende **fibrogene Wirkung**, die zur **Silikose** führen kann und zum anderen eine **kanzerogene Wirkung**, die primär die Epithelzellen der mittleren und tiefen Atemwege betrifft [COHEN, VELHO, 2002; GREENBERG et al., 2007; HABERSANG, 1982].

Die Einteilung der **Silikose** in die **allgemeine Form**, die **beschleunigte Form** und die **akute Form** beruht auf dem Zeitintervall zwischen der erstmaligen Exposition mit kristallinem SiO<sub>2</sub>-haltigem Staub und dem ersten Auftreten von im Röntgenbild der Lunge nachweisbaren Veränderungen im Sinne einer Silikose. Ein rascher Krankheitsverlauf wird vor allem durch langfristige Inhalation von kristallinem SiO<sub>2</sub>-haltigem Staub in hoher Konzentration verursacht. Die **allgemeine Form** der Silikose tritt nach 20 oder mehr Jahren der Exposition auf. Der Gehalt an kristallinem Material des Silikose hervorrufenden SiO<sub>2</sub>-haltigen Staubs ist häufig geringer als 30 Mass.-%. Die **beschleunigte Form** der Silikose tritt in der Regel nach 5 bis 15 Jahren Exposition mit kristallinem SiO<sub>2</sub>-haltigem Staub in höheren Konzentrationen auf. Die **akute Form** der Silikose, auch **Silikoproteinose** genannt, tritt nach 1 bis 3 jähriger Exposition auf. Hierbei kommt es zu einer rapiden Verschlechterung der Lungenfunktion mit stets tödlichem Ausgang. Besonders fatal ist das Fortschreiten dieser Silikose auch nach Beendigung der Exposition. Die akute Form der Silikose tritt vor allem dann auf, wenn die betroffenen Personen mit frisch gemahlenem kristallinem SiO<sub>2</sub>-haltigem Staub in Kontakt kommen [ADAMIS et al., 2000; COHEN, VELHO 2002; GREENBERG et al., 2007; HABERSANG, 1982].

Neben einer chronischen Entzündung der Alveolen tritt oftmals eine „**progressive massive Fibrose**“ (PMF) auf. Es wird vermutet, dass bei der Entwicklung der Fibrose alveolare Makrophagen eine Rolle spielen, welche die SiO<sub>2</sub>-Partikel phagozitieren, um diese aus der Lunge zu entfernen. Im Zuge dessen werden diese selbst geschädigt und setzen chemotaktische Faktoren frei. Der genaue Mechanismus ist allerdings noch nicht geklärt. Auch wird vermutet, dass die kristallinen SiO<sub>2</sub>-Partikel die Membranen der Erythrocyten schädigen und dadurch

eine Entzündungsreaktion hervorrufen. In einigen Fällen wurde neben einer Silikose das Auftreten einer Tuberkulose beobachtet. Pathogenetisch werden für die Neuinfektion oder Aktivierung einer Tuberkulose bei Silikose, auch als **Silicotuberkulose** bezeichnet, mechanische, biochemische und immunologische Faktoren verantwortlich gemacht, wobei den Alveolarmakrophagen eine zentrale Rolle zukommt. In Makrophagenkulturen wurde das Wachstum von *Mykobacterium tuberculosis* durch subtoxische Dosen von Quarz verstärkt. Eine wirksame Behandlung der Silikose gibt es bisher nicht [ADAMIS et al., 2000; COHEN, VELHO 2002; GREENBERG et al., 2007; HABERSANG, 1982].

**Cristobalit** und **Quarz** sind in lungengängiger Form (0,5 µm – 10 µm) seit langem als Auslöser von Silikose bekannt. Besonders gesundheitsgefährdend sind frisch gebrochene Einkristallfragmente, wie sie beispielsweise beim Mahlen von Quarz entstehen, da diese mehr freie Sauerstoffradikale auf ihrer Oberfläche besitzen und daher eine stärkere entzündungsfördernde Wirkung haben. Im Zuge der Alterung bilden sich auf der Kristalloberfläche Silanolgruppen aus. Sind diese im Überschuss auf der Oberfläche des Kristalls angesiedelt, so bilden diese eine amorphe Schicht [ELZEA et al., 1994; MILES, HAMILTON, 1994; SMITH, 1998]. Allerdings stehen die auf der Oberfläche angesiedelten Silanolgruppen in Verdacht, die Reaktivität der Kristallstrukturen mit biologischen Zellmembranen zu erhöhen. Silanolgruppen können, zumindest theoretisch, mit Sauerstoff- und Stickstoffgruppen der Zellmembranen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen, die letztendlich zu einem Verlust der Membranstruktur führen können. Eine weitere mögliche Ursache für die Pathogenität der kristallinen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen Quarz, Cristobalit und einigen Formen von Tridymit wird in deren Piezoelektrizität gesehen. Letztendlich ist der **pathogene Wirkungsmechanismus** der kristallinen Strukturen auf den Menschen noch **nicht hinreichend geklärt**. Möglich wäre auch, dass ein Zusammenspiel der beschriebenen Vorgänge Auslöser der Silikose ist [GREENBERG et al., 2007].

Bisherige Studien über die **Kanzerogenität** von lungengängigen kristallinen SiO<sub>2</sub>-haltigen Stäuben kamen zu dem Schluss, dass deren Aufnahme zu einem erhöhtem Risiko an Lungenkrebs zu erkranken, führt [BARBBL, 2001; COHEN, VELHO, 2002; GOLDSMITH, 1997; FALBE, REGITZ 1996c; SOUTAR et al., 2000]. Ein Zusammenhang zwischen Silikose und Lungenkrebs konnte allerdings nicht eindeutig hergestellt werden [GREENBERG et al., 2007]. Über die krebserregende Wirkung von kristallinem Siliziumdioxid existieren mehrere Theorien, die letztendlich noch nicht bestätigt werden konnten. Als eine mögliche Ursache wird die Genotoxizität angesehen. Auch das Auftreten von PMF wird als möglicher Auslöser einer Krebserkrankung angesehen. Ebenso ist ein synergetischer Effekt zwischen Silikose und dem Inhalieren von Tabakrauch bei der Ausbildung von Lungenkrebs nicht auszuschließen [COHEN, VELHO, 2002].

Im Gegensatz zu kristallinen SiO<sub>2</sub>-haltigen Stäuben konnten werksärztliche Untersuchungen, die sich über einen Zeitraum von bis zu 32 Jahren erstreckten, zeigen, dass bei langjährigem Umgang mit **amorphem Siliziumdioxid** bisher **kein Fall von Silikose** nachweisbar war. Aus

Tierversuchen mit Ratten ist allerdings bekannt, dass hohe Konzentrationen von amorphem Siliziumdioxid in inhalierbarer Form knötchenartige, fibrotische Veränderungen in den Lungen der Tiere während der Expositionsphase hervorrufen können. Im Gegensatz zu kristallinen SiO<sub>2</sub>-haltigen Stäuben bildete sich die Fibrose nach Beendigung der Exposition wieder zurück [HABERSANG, 1982]. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch ADAMIS et al. (2000) und ELIAS et al. (2000), die unter anderem die Pathogenität von Quarz, Cristobalit und amorpher Kieselgur an Ratten und Hamstern untersuchten. Neben der von ELIAS et al. (2000) nachgewiesenen kanzerogenen Wirkung von Cristobalit und Quarz, stellten beide fest, dass Quarz und Cristobalit neben der allgemeinen Form, der beschleunigten Form und der akuten Form der Silikose auch PMF begünstigen können. Kieselgur, mit einem amorphen Anteil von 90 Mass.-%, führte zur Bildung der beschleunigten und der akuten Form der Silikose, die sich allerdings nach Beendigung der Exposition wieder zurückbildete [ADAMIS et al., 2000; ELIAS et al., 2000]. Zu beachten ist allerdings, dass diese Kieselgur bereits 10 Mass.-% kristallines Material enthielt, das ausreichen kann, eine Silikose hervorzurufen. Auch HABERSANG (1982) gibt zu bedenken, dass amorphe natürliche Kieselguren bereits kristalline Anteile enthalten können und daher bei längerer Exposition eine Silikose hervorrufen können [HABERSANG, 1982].

**Epidemiologische Studien** aus der kieselgurverarbeitenden Industrie zeigen in Abhängigkeit von der kumulativen Exposition gegen **kristallines Siliziumdioxid** in alveolengängiger Form ein deutlich **höheres Silikose- und Lungenkrebsrisiko**. Für **amorphe Formen** von Siliziumdioxid gibt es trotz eingehender Untersuchungen **keine** ausreichenden Hinweise auf **krebserregende Eigenschaften** [CHECKOWAY et al., 1993, 1996, 1997; COLLINS et al., 2005; GIBBS, PAULEY, 2003; MAEDA et al., 1986; McDONALD, CHERRY, 1998; RANDO et al., 2001].

Die Klassifizierung von **kristallinem Siliziumdioxid** als „**wahrscheinlich kanzerogen beim Menschen**“ (**Gruppe 2A**) erfolgte erst 1987 durch die „International Agency for Research on Cancer“ (IARC) [IARC, 1987]. Zwar konnte zu diesem Zeitpunkt die krebserregende Wirkung von kristallinem Siliziumdioxid in Tierversuchen nachgewiesen werden, jedoch war die Beweislage für die krebserregende Wirkung am Menschen nicht ausreichend. Im Oktober 1997 wurde kristallines Siliziumdioxid in Form von **Quarz, Cristobalit und Tridymit** durch die IARC aufgrund ausreichender Beweislage als „**kanzerogen beim Menschen**“ (**Gruppe 1**) eingestuft. **Nicht kalzinierte Kieselgur** wurde im Zuge dessen als „**nicht als kanzerogen beim Menschen klassifizierbar**“ (**Gruppe 3**) eingestuft [IARC, 1997]. Generell gelten Stäube, die amorphe Formen von Siliziumdioxid enthalten, mit Ausnahme von Fiberglas, als nicht gesundheitsgefährdend für den Menschen [GREENBERG et al., 2007]. Die Toxizität von Tridymit wurde explizit noch nicht untersucht, allerdings vermutet man aufgrund der Ähnlichkeit zu Cristobalit eine ähnliche Toxizität. Produkte, die mehr als 0,1 Mass.-% lungengängigen Quarz, Cristobalit und Tridymit enthalten, müssen daher als potentiell gesundheitsgefährdend deklariert werden [COHEN, VELHO, 2002; ELZEA et al., 1994; KAHRAMAN et al., 2005; MILES, HAMILTON, 1994; ÖNAL et al., 2007; SMITH, 1997, 1998].

Allein in den USA sind über zwei Millionen Menschen berufsbedingt kristallinem Siliziumdioxid ausgesetzt. Allerdings sind nur etwa 100.000 Menschen in potentiell risikoreichen Bereichen beschäftigt. Hierzu zählen vor allem die Bau- und Bergbauindustrie [GREENBERG et al., 2007]. SEIXAS et al. (1997) untersuchten die durchschnittliche Belastung an einatembaren Staub in der kieselgurverarbeitenden Industrie in den Jahren von 1949 – 1988. Dabei stellten sie fest, dass die durchschnittliche Gesamtstaubbelastung durch Verbesserung des Arbeitsschutzes um 92 % von 3,55 ( $\pm 1,25$ ) mg/m<sup>3</sup> im Jahr 1949 auf 0,29 ( $\pm 0,10$ ) mg/m<sup>3</sup> im Jahr 1988 gesenkt werden konnte [SEIXAS et al., 1997]. Eine wissenschaftlich haltbare maximale Konzentration an einatembaren kristallinem SiO<sub>2</sub>-haltigen Staub, bei der mit Sicherheit keine Silikose auftritt, kann allerdings nicht festgelegt werden. Dies spiegelt sich auch in der Tatsache wieder, dass die von verschiedenen Organisationen festgesetzten maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen von einatembaren kristallinem Siliziumdioxid teilweise fast um den Faktor 10 variieren [BURGESS, 1998].

## 3.2 Methoden zum Nachweis von kristallinem, parakristallinem und amorphem Siliziumdioxid

### 3.2.1 Röntgenstrukturanalyse von Siliziumdioxid

Die Röntgenstrukturanalyse, auch Röntgendiffraktometrie oder X-Ray Diffraction (XRD) genannt (siehe Kap. 4.7.1), gilt als eine der Standardmethoden zum qualitativen und quantitativen Nachweis von kristallinen Strukturen. In Studien von ELZEA et al. (1994), ELZEA und RICE (1996), FLÖRKE et al. (1991), SMITH (1997) und SMITH (1998) wurden Röntgenstrukturanalysen von kristallinem, parakristallinem und amorphem Siliziumdioxid durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme von Opal-A,  $\alpha$ -Quarz,  $\alpha$ -Cristobalit und  $\alpha$ -Tridymit lassen sich, wie in den nachfolgenden Abbildungen sichtbar wird, deutlich voneinander unterscheiden, wohingegen sich die Unterscheidung der parakristallinen Strukturen von  $\alpha$ -Cristobalit schwieriger darstellt.

**$\alpha$ -Quarz** unterscheidet sich in der Röntgenstrukturanalyse von anderen kristallinen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen und liefert normalerweise, unabhängig von der Kristallgröße, ein sehr scharfes, eindeutig identifizierbares Peakmuster. Wie Abb. 3.8 belegt, kennzeichnet sich  $\alpha$ -Quarz durch einen Hauptpeak, der bei Verwendung von CuK $\alpha$ -Strahlung bei einem Winkel von 26,66 °2 $\theta$  auftritt (d-Wert: **3,34 Å**). Die relative Intensität des Hauptpeaks wird auf 100 festgelegt. Die Intensitäten aller weiteren auftretenden Peaks werden zur Intensität des Hauptpeaks in Relation gesetzt. Weitere ausgeprägte Peaks treten im Röntgendiffraktogramm bei einem Winkel von 20,88 °2 $\theta$  (d-Wert: **4,25 Å**), mit einer relativen Intensität von 16, sowie bei einem Winkel 50,37 °2 $\theta$  (d-Wert: **1,81 Å**), mit einer relativen Intensität von 13 auf. Da sich keiner dieser drei charakteristischen Peaks mit anderen kristallinen bzw. parakristallinen Strukturen des Siliziumdioxid überschneidet, ist eine eindeutige Identifizierung von  $\alpha$ -Quarz möglich [ICCD, 2001; SMITH, 1998, 1997].

**$\alpha$ -Cristobalit** zeigt in der Röntgenstrukturanalyse eindeutige scharfe Reflexe (Abb. 3.8, Abb. 3.9, Abb. 3.10). Es charakterisiert sich durch einen Hauptpeak bei einem Winkel von  $21,98^\circ 2\theta$  (d-Wert: **4,04 Å**) und einer relativen Intensität von 100. Drei weitere markante Peaks treten mit ansteigenden **relativen Intensitäten** bei  $31,47^\circ 2\theta$  (d-Wert: **2,84 Å**) mit einer relativen Intensität von 9 und bei  $36,19^\circ 2\theta$  (d-Wert: **2,48 Å**) mit einer relativen Intensität von 13 auf [FLÖRKE et al., 1991; ICCD, 2001; SMITH, 1997, 1998].

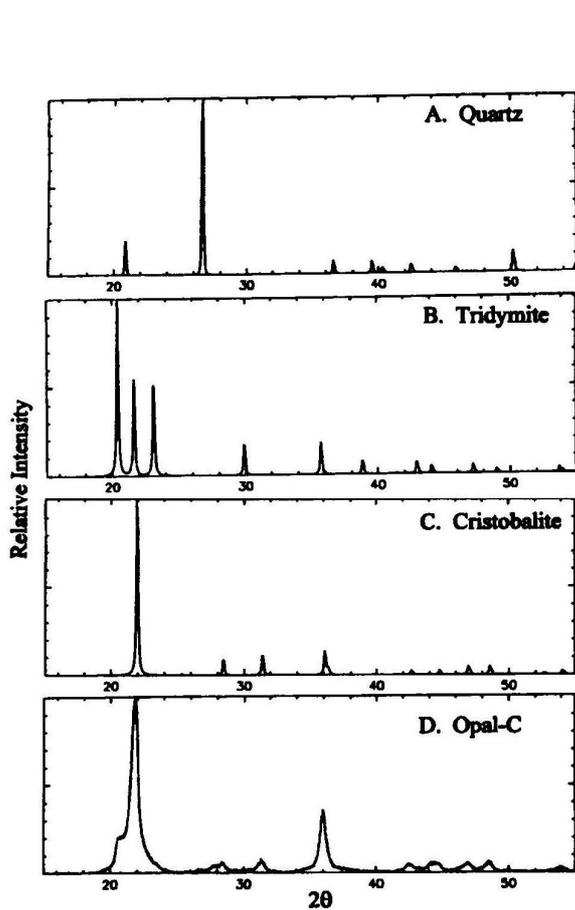


Abb. 3.8: Röntgendiffraktogramme von Quarz, Tridymit, Cristobalit und Opal-C [SMITH, 1997]

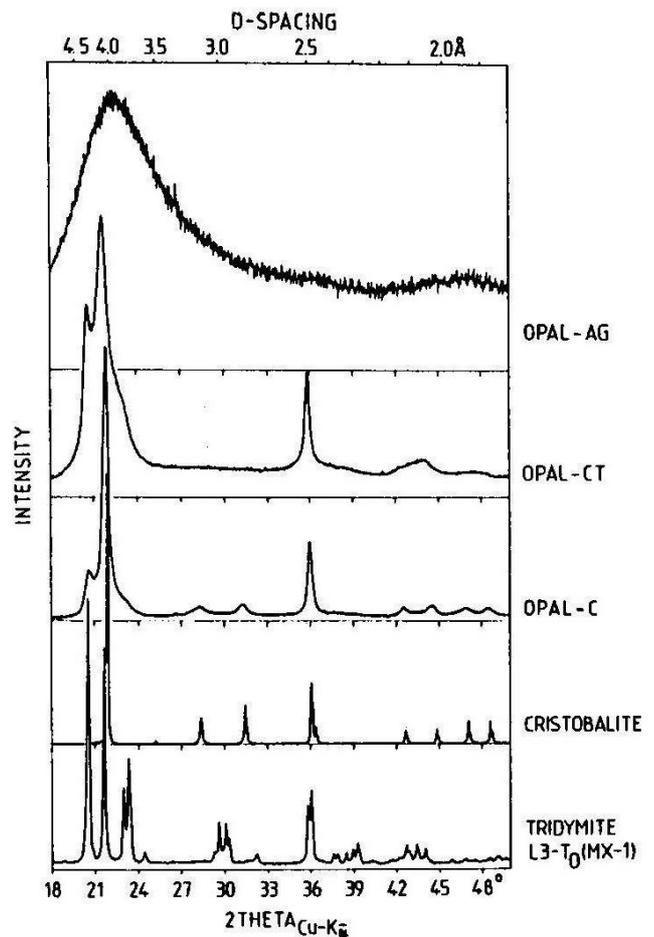


Abb. 3.9: Röntgendiffraktogramme von Opal A<sub>G</sub>, Opal-CT, Opal-C, Cristobalit und Tridymit [FLÖRKE et al., 1991]

**Tridymit** kennzeichnet sich in der Röntgenstrukturanalyse durch das Auftreten der charakteristischen „**Drillinge**“ (Abb. 3.8, Abb. 3.9, Abb. 3.10). Die für  $\alpha$ -Tridymit typischen Peaks treten in dichter Folge auf. Der erste Peak tritt im Bereich von  $20,63^\circ 2\theta$  (d-Wert: **4,3 Å**) meist mit einer relativen Intensität von 100 auf, gefolgt von einem zweiten Peak bei etwa  $21,62^\circ 2\theta$  (d-Wert: **4,1 Å**) mit einer relativen Intensität im Bereich von 90. Der dritte Peak tritt bei einem Winkel von  $29,75^\circ 2\theta$  (d-Wert: **3,8 Å**) mit einer relativen Intensität von 50 bis 70 auf. Aufgrund der zahlreichen Formen von  $\alpha$ -Tridymit sind die Peaks in ihrer Lage und Intensität veränderlich. Allen Tridymitmodifikationen ist allerdings das Auftreten der „**Drillingspeaks**“ gemein [FLÖRKE et al., 1991; ICCD, 2001; SMITH 1997, 1998].

Abb. 3.9, Abb. 3.11 und Abb. 3.12 zeigen Röntgendiffraktogramme von Opalen von FLÖRKE et al. (1991), SMITH (1998) und ELZEA und RICE (1996). **Opal-A** kennzeichnet sich bei der Röntgenstrukturanalyse durch einen sehr **breiten diffusen Peak** im Bereich von  $20,02^\circ 2\theta$  bis  $30,06^\circ 2\theta$  (d-Wert: **2,97 Å** bis **4,43 Å**) mit einer relativen Intensität von 100, dessen Zentrum etwa bei einem Winkel von  $21,76^\circ 2\theta$  (d-Wert: **4,08 Å**) liegt. Zudem können weitere, allerdings schwächere, diffuse Peaks im Bereich von  $40,03^\circ 2\theta$  bis  $50,07^\circ 2\theta$  (d-Wert: 1,82 Å bis 2,25 Å) auftreten [ELZEA, RICE, 1996; FLÖRKE et al., 1991; ÖNAL et al., 2007; ÖNAL, SARIKAYA, 2007; SMITH, 1998].

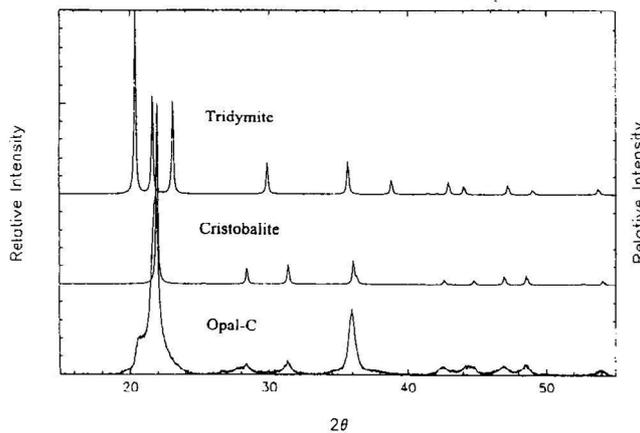


Abb. 3.10: Röntgendiffraktogramme von Tridymit, Cristobalit und Opal-C [SMITH, 1998]

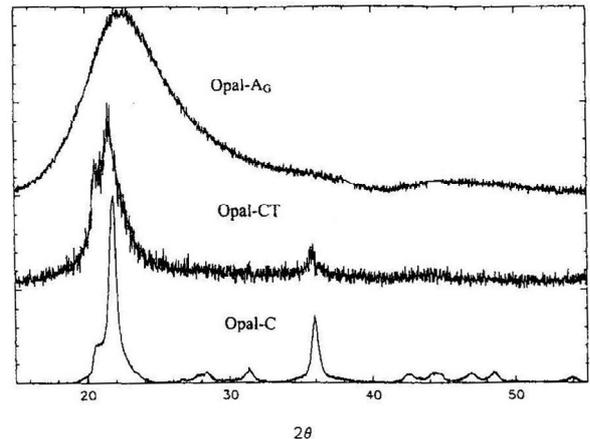


Abb. 3.11: Röntgendiffraktogramme von Opal A<sub>G</sub>, Opal-CT und Opal-C [SMITH, 1998]

FLÖRKE et al. (1991), SMITH (1998) und ELZEA und RICE (1996) beschreiben die Röntgendiffraktogramme von **Opal-CT** durch einen Hauptpeak, der bei einem Winkel im Bereich von  $21,60^\circ 2\theta$  bis  $21,81^\circ 2\theta$  (d-Wert: **4,07 Å** bis **4,11 Å**) auftritt, mit einem **Satellitenpeak** auf der niederwinkeligen Seite und einer möglichen **Schulter** auf der hochwinkeligen Seite. Je nach Ordnung des Materials **variiert** der Peak in seiner **Peakbreite** und **Peaklage**. Ein zweiter schwächerer Peak wird bei  $36,04^\circ 2\theta$  (d-Wert: **2,49 Å**) detektiert [ELZEA et al., 1994; ELZEA, RICE, 1996; FLÖRKE et al., 1991; SMITH, 1998]. Die Variation der Peaklage und Peakbreite ist Folge von zwei unaufgelösten Peaks des  $\alpha$ -Cristobalits und des  $\alpha$ -Tridymits und der Tatsache, dass es zu Streuungsphänomenen und diffusen Intensitätsmaxima durch Fehler im Aufbau der Struktur kommt [ELZEA, RICE, 1996; FLÖRKE et al., 1991].

Der Übergang von Opal-CT zu Opal-C charakterisiert sich durch ein Verschieben des Hauptpeaks von  $21,60^\circ 2\theta$  (d-Wert: 4,11 Å) für ungeordnetes Opal-CT hin zu  $21,98^\circ 2\theta$  (d-Wert: 4,04 Å) für  $\alpha$ -Cristobalit [GRÄTSCH et al., 1990, 1994]. Der Hauptpeak von **Opal-C** ist in den Röntgendiffraktogrammen ELZEA und RICE (1996) und SMITH (1998) deutlich **schmäler**. Zudem ist der niederwinkelseitige Satellitenpeak schwach bis gar nicht ausgeprägt und es können bis zu acht weitere schwach ausgeprägte Peaks im höherwinkeligen Bereich auftreten [ELZEA et al., 1994; ELZEA, RICE, 1996; SMITH, 1998, 1997]. FLÖRKE et al. (1991) geben für Opal-C in ihren Röntgendiffraktogrammen (Abb. 3.9) einen Variationsbereich des

Hauptpeaks von  $21,87^\circ 2\theta$  bis  $21,93^\circ 2\theta$  (d-Wert: **4,05 Å bis 4,06 Å**) an. Betreffend der Peak Positionen, der Peak Intensität und der Anzahl der Reflexionen zeigt Opal-C die Reflexionen von  $\alpha$ -Cristobalit. Opal-C grenzt sich im Röntgendiffraktogramm vom  $\alpha$ -Cristobalit lediglich durch größere Peakbreiten und diffuse reduzierte Intensitätsmaxima ab. ELZEA und RICE (1996) sehen als Grund hierfür eine tridymitähnliche **Fehlordnung** in der cristobalitähnlichen Struktur des Opal-C. Dies deutet darauf hin, dass eine Fernordnung im Opal-C im Gegensatz zum Cristobalit nicht ausreichend ausgebildet ist [ELZEA et al., 1994; FLÖRKE et al., 1991; SMITH, 1998]. Aufgrund der schärferen und intensiveren Peaks wird Opal-C oftmals als geordneteres Opal-CT bezeichnet [ELZEA, RICE 1996, FLÖRKE et al., 1991].

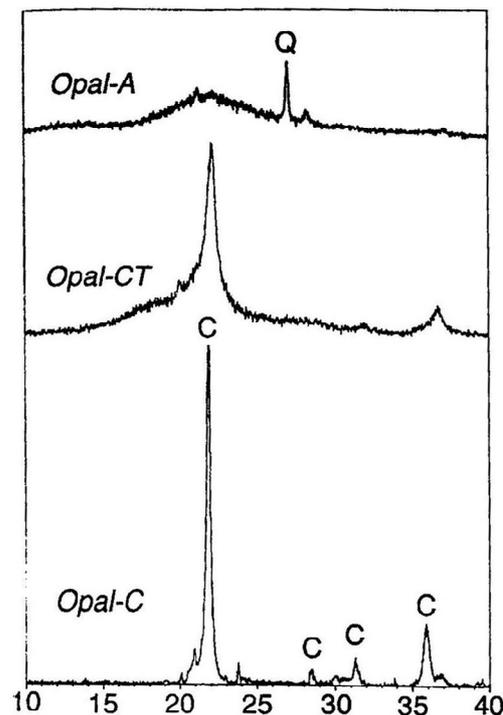


Abb. 3.12: Röntgendiffraktogramme von Opal-A, Opal-CT und Opal-C [ELZEA, RICE, 1996]

Da beide **parakristallinen Strukturen** des Siliziumdioxids dem  $\alpha$ -Cristobalit sehr **ähnlich** sind, werden diese oftmals fälschlicherweise bei der Röntgenstrukturanalyse als  $\alpha$ -Cristobalit interpretiert, da sich die Peaks der Strukturen Opal-C, Opal-CT und  $\alpha$ -Cristobalit überschneiden. Daher wurde in der Vergangenheit Opal-C als  $\alpha$ -Cristobalit und Opal-CT als eine Mischung aus  $\alpha$ -Cristobalit und  $\alpha$ -Tridymit ausgelegt. [ELZEA et al., 1994; KAHRAMAN et al., 2005; MILES, 1994; ÖNAL et al., 2007; ÖNAL, SARIKAYA, 2007]. Da lungengängiges Cristobalit im Gegensatz zu Opalen als krebserregend eingestuft ist (siehe Kap. 3.1.6), ist eine Unterscheidung der parakristallinen Opale von  $\alpha$ -Cristobalit äußerst wichtig. Eine eindeutige Differenzierung ist durch eine einfache Röntgenstrukturanalyse allerdings oftmals nicht möglich.

### 3.2.2 Differenzierung über den Erhitzungs- und Säuretest

Eine Methode, um Opal-CT und Opal-C zweifelsfrei von  $\alpha$ -Cristobalit zu unterscheiden, ist das **Ausheizen der Probe** im Bereich von **800 °C – 1300 °C**. Da Opale wasserhaltig sind, ob in Form von adsorptiv gebundenem Wasser oder in Form von Silanolgruppen, verschiebt und verschärft sich der Hauptpeak im Röntgendiffraktogramm in Folge des Wasserverlustes der Probe. Erhitzen von  $\alpha$ -Cristobalit führt zu keinem Verschieben der Peaks. Eine weitere Methode ist das **Lösen** von Opal-C und Opal-CT **in Orthophosphorsäure**. ELZEA et al. (1994), KAHRAMAN et al. (2005) und ÖNAL et al. (2007) konnten zeigen, dass sich in Bentoniten enthaltenes Opal-C und Opal-CT nach 15 min – 20 min in 85-%iger Orthophosphorsäure bei 240 °C löst. Nach Verdünnung der Phosphorsäure und anschließendem Waschen des Rückstandes fallen Opal-C und Opal-CT als Opal-A aus. Kristalline Modifikationen wie Quarz, Tridymit und Cristobalit sind inert und nahezu unlöslich. Im Röntgendiffraktogramm verschwinden die Peaks von Opal-C und Opal-CT und treten als Opal-A auf, wohingegen die Peaks der kristallinen Strukturen erhalten bleiben [ELZEA et al., 1994; KAHRAMAN et al., 2005; MILES, 1994; ÖNAL et al., 2007; ÖNAL, SARIKAYA, 2007].

### 3.3 Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten von Siliziumdioxid

#### 3.3.1 Einfluss von Fremdionen auf das Kristallisationsverhalten von Siliziumdioxid

**Fremdionen** im Siliziumdioxid können dessen **Kristallisationsverhalten** entscheidend beeinflussen. Die **Phasenumwandlungstemperaturen** für rekonstruktive Umlagerungen kann erheblich **gesenkt** und die Bildung bestimmter  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen begünstigt oder gehemmt werden. In der Literatur finden sich zahlreiche Studien, die das Kristallisationsverhalten von amorphen Siliziumdioxid und  $\alpha$ -Quarz unter Anwesenheit von Fremdionen beschreiben. Über das Kristallisationsverhalten des amorphen Siliziumdioxids der Kieselgur hingegen ist wenig bekannt.

Erste Untersuchungen von FLÖRKE (1953), in denen feingepulvertes Kieselgel, Kieselglas,  $\alpha$ -Cristobalit und  $\alpha$ -Quarz mit Lithium-, Natrium-, Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumionen in Form der Carbonate versetzt wurden, konnten zeigen, dass Alkaliionen während des Erhitzens einen erheblichen Einfluss auf die Bildung der  $\text{SiO}_2$ -Phasen haben. Die Anwesenheit von Lithiumionen führte zur Bildung von  $\beta$ -Quarz aus Kieselglas, Kieselgel und  $\alpha$ -Cristobalit bei 850 °C. Natriumionen begünstigten bei dieser Temperatur die Bildung von  $\beta$ -Cristobalit und  $\beta$ -Tridymit aus Kieselgel, Kieselglas und  $\alpha$ -Cristobalit. Die Zugabe von Kaliumionen führte zur Bildung von  $\beta$ -Tridymit. Aus Kieselglas und Kieselgel wurde unter Anwesenheit von Rubidium- und Cäsiumionen  $\beta$ -Cristobalit gebildet.  $\alpha$ -Quarz wurde bei dieser Temperatur als stabile Phase nicht umgewandelt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 950 °C führte dazu, dass

aus  $\alpha$ -Quarz bei Anwesenheit von Lithiumionen  $\beta$ -Cristobalit gebildet wurde, sich eine Mischung von  $\beta$ -Cristobalit und  $\beta$ -Tridymit durch Zugabe von Natriumionen ausbildete und  $\beta$ -Tridymit bei Anwesenheit von Kaliumionen gebildet wurde [FLÖRKE, 1953]. In weiterführenden Untersuchungen von FLÖRKE (1967), in denen reines, gepulvertes Kieselglas eingesetzt wurde, konnte eine Kristallisation des reinen Kieselglases erst oberhalb von Temperaturen von 1000 °C beobachtet werden. Als Kristallisationsprodukte entstanden  $\beta$ -Quarz und  $\beta$ -Cristobalit. Oberhalb von 1200 °C kristallisierte ausschließlich  $\beta$ -Cristobalit. **Verunreinigungen** von bereits 0,1 Mass.-% **beeinflussten** sowohl die **Kristallisationsprodukte** als auch die **Kristallisationsgeschwindigkeit**. Fremdstoffe fördern im Allgemeinen die Kristallisation von Kieselglas und verschieben den Kristallisationsbeginn zu niedrigeren Temperaturen, wobei der Einfluss von Alkaliionen stärker ist als der von Erdalkaliionen. In Fall des Kieselglases förderten die Fremdionen **Lithium, Magnesium, Calcium und Natrium** die **Bildung von  $\beta$ -Quarz** neben  **$\beta$ -Cristobalit**. **Kaliumionen** förderten die Bildung von  **$\beta$ -Tridymit**, wobei **Rubidium- und Cäsiumionen** zur Bildung von stark **fehlgeordnetem  $\beta$ -Cristobalit** bei Temperaturen um 800 °C bis 900 °C führten [FLÖRKE, 1967].

ARNOLD und PEERCY (1980), MCDANIEL et al. (1998) und VENEZIA et al. (2001) konnten die Ergebnisse von FLÖRKE (1953) und (1967) bestätigen. Erhitzungsversuche von VENEZIA et al. (2001), in denen amorphes Siliziumdioxid mit Lithium-, Natrium-, Kalium-, und Cäsiumionen in Form der Nitrate versetzt wurde, belegen, dass sich unter Anwesenheit von **Lithiumionen** bei einer Kalzinationstemperatur von **800 °C  $\beta$ -Quarz** und bei einer Temperatur von **1000 °C** eine Mischung aus  **$\beta$ -Quarz und  $\beta$ -Cristobalit** bildete. Unterhalb von 500 °C fand keine Phasenumwandlung statt. Bei Zugabe von **NaNO<sub>3</sub>** wurde nur  **$\beta$ -Cristobalit** aus dem amorphen Material gebildet. Die Zugabe von **Kaliumionen** führte zur Bildung von  **$\beta$ -Tridymit und  $\beta$ -Cristobalit** bei **800 °C**. Bei 1000 °C wandelte sich anfänglich gebildetes  $\beta$ -Cristobalit letztendlich in  $\beta$ -Tridymit um. CsNO<sub>3</sub> führte zu ähnlichen Effekten wie KNO<sub>3</sub>, die Kristallisation erforderte jedoch höhere Temperaturen. VENEZIA et al. (2001) schlussfolgerten, dass, abgesehen von der Natur des Alkaliions, steigende Alkaliionenkonzentrationen und steigende Temperaturen die Umwandlung von amorph zu kristallin begünstigen. Generell erfordern **größere Ionen höhere Kalzinationstemperaturen und Flussmittelkonzentrationen** zur Umwandlung des amorphen Siliziumdioxids. Damit es zu Strukturumlagerungen kommen kann, müssen die Si-O-Si Bindungen aufgebrochen werden. Für das Aufbrechen der Si-O-Si Bindungen werden unter anderem auch Wassermoleküle und gelöste OH-Ionen verantwortlich gemacht. Die Alkaliionen besetzen Zwischengitterplätze, wodurch die Si-O-Si Bindung unterbrochen, die Beweglichkeit des SiO<sub>4</sub>-Tetraeders erhöht und die Bildung von kristallinen Phasen begünstigt wird. Die **Art der Alkaliionen beeinflusst** die Natur der gebildeten **kristallinen Phase**. Sie stellen einen **Zusammenhang zwischen dem Zellvolumen** des gebildeten kristallinen Materials und dem **Ionenradius** der eingesetzten Alkaliionen dar. Die Grundlage dieses Zusammenhangs wurde bereits 1953 von FLÖRKE postuliert. Demnach führen kleinen Ionen, wie Lithiumionen mit einem Ionenradius von

0,59 Å, zur Bildung von  $\beta$ -Quarz aus Siliziumdioxid und bei höheren Temperaturen letztendlich zur Bildung von  $\beta$ -Cristobalit. Natriumionen mit einem Radius von 0,99 Å bewirken die Bildung von  $\beta$ -Cristobalit. Größere Ionen wie Kaliumionen mit einem Ionenradius von 1,37 Å und Cäsiumionen mit einem Radius von 1,67 Å führen zur Bildung von  $\beta$ -Tridymit und  $\beta$ -Cristobalit. Als mögliche Ursache dieses Kristallisationsverhaltens wird die **Fähigkeit der Ionen in die kristallinen Strukturen eintreten zu können** gesehen, um dort als Kristallisationskeim zu wirken. Diese ist von deren Ionenradius und dem Zellvolumen der kristallinen Strukturen abhängig. Kleine Ionen können demnach zwar die Bildung von  $\beta$ -Quarz stabilisieren, sind allerdings nicht fähig, das größere Zellvolumen von  $\beta$ -Tridymit zu stabilisieren. Größere Ionen hingegen können zwar die Bildung von  $\beta$ -Tridymit stabilisieren, wohl aber nicht die Bildung von  $\beta$ -Quarz, da sie nicht in dessen Kristallstruktur eindringen können. Natriumionen und Lithiumionen wirken sich am effektivsten auf die Destabilisierung der amorphen Struktur aus und führen im Gegensatz zu den anderen eingesetzten Ionen schon bei vergleichsweise niedriger Temperatur zur Bildung von Cristobalit. Nach ARNOLD und PEERCY (1980) beginnt die Kristallisation von Kieselglas bei Anwesenheit von Lithiumionen bereits bei Temperaturen zwischen 700 °C und 800 °C [ARNOLD, PEERCY, 1980; BROEKMANS, 2004; FLÖRKE, 1953, 1967; MCDANIEL et al., 1998; VENEZIA et al., 2001].

Erhitzungsversuche mit reinem  $\alpha$ -Quarz von STEVENS et al. (1997) konnten zeigen, dass sich aus reinem  $\alpha$ -Quarz, der auf Temperaturen von 1100 °C bis 1600 °C für eine Zeitdauer von 1 h bis 50 h gehalten wurde, nach Erreichen der  $\beta$ -Cristobalitstruktur durch anschließendes kontrolliertes Abkühlen letztendlich wieder  $\alpha$ -Quarz ausbildete und kaum Cristobalit in der Probe erhalten blieb. Die Aufheizrate betrug hierbei 5 K/min und die Abkühlrate 3 K/min. Durch unkontrolliertes rasches Abkühlen blieb der Großteil des gebildeten Cristobalits erhalten, da die Temperaturzonen in denen die rekonstruktiven Umlagerungen ablaufen, zu schnell durchlaufen wurden. Dabei führten höhere Temperaturen und längere Haltezeiten zu einem höheren Anteil an Cristobalit in den Proben. Tridymit konnte in keinen Proben nachgewiesen werden. In einer zweiten Versuchsreihe wurde  $\alpha$ -Quarz mit bis zu 1 Mass.-%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder 1 Mass.-%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel versetzt und in gleicher Weise erhitzt und abgekühlt. In allen Proben, die im Temperaturbereich von 1300 °C bis 1500 °C erhitzt wurden, konnten Tridymit und Cristobalit nachgewiesen werden, sofern die Proben rasch abgekühlt wurden. Hierbei konnte belegt werden, dass eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration die Ausbildung von Tridymit fördert. Bei niedrigen Flussmittelkonzentrationen war der Cristobalitanteil in den Proben höher.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  förderte im Vergleich zum  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die Ausbildung von Tridymit in stärkerem Maße. In Proben, die über 1600 °C erhitzt wurden, konnte kaum Tridymit nachgewiesen werden. Der Hauptbestandteil dieser Proben war Cristobalit. STEVENS et al. (1997) schlussfolgerten aus diesen Versuchsreihen, dass sich Tridymit aus reinem Quarz nicht bilden lässt, wohl aber Cristobalit. Um Tridymit aus Quarz bilden zu können, werden Alkaliionen benötigt, die die Tridymitstruktur stabilisieren [STEVENS et al., 1997].

### 3.3.2 Einfluss der Kalzination auf Kristallstrukturen, spezifische Oberfläche und mittlere Porengröße von Kieselgur

Bei Siliziumdioxid treten in Abhängigkeit der Reinheit nach dem Erhitzen zahlreiche Phasen auf. Da Kieselgur zum größten Teil aus Siliziumdioxid besteht, findet sich dieser Polymorphismus beim Kalzinieren wieder. Im folgenden Abschnitt werden Untersuchungen zusammengefasst, die mit dem Naturprodukt Kieselgur durchgeführt wurden.

ENDELL (1949) publizierte als einer der ersten Autoren Ansätze zur Beschreibung von Kristallisationsvorgängen beim Erhitzen von Kieselgur. ENDELL stellte fest, dass beim Erhitzen von amorpher Kieselgur auf 1100 °C Cristobalit entsteht, das mit Röntgenfilmen nachgewiesen werden konnte. Bei einer Temperatur von 900 °C konnte im Röntgenfilm kein Unterschied zur unbehandelten Kieselgurprobe ausgemacht werden. Im Temperaturfenster von 900 °C bis 1100 °C wurde das Auftreten von Zwischenstufen festgestellt, die im Röntgenbild zwischen einer amorpher Kieselsäure und dem Cristobalit liegen. Die parakristallinen Formen des Siliziumdioxids Opal-CT und Opal-C waren zu dieser Zeit noch nicht bekannt, weshalb ENDELL die gefundenen Strukturen als „**kristalline Zwischenstufen**“ bezeichnete [ENDELL, 1949].

ANTONI et al. (2005) stellten bei der Flusskalzination von amorpher Kieselgur fest, dass auch hier die Natur des Flussmittels einen erheblichen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur hat. Im Labormaßstab wurden  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel einer amorphen Kieselgur zugegeben und die Mischung anschließend im Temperaturbereich von 800 °C bis 1000 °C in einem Muffelofen erhitzt. Die Ergebnisse zeigten, dass bei Kieselguren, die mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  flusskalziniert wurden, selbst bei niedrigen Temperaturen (900 °C) Cristobalit in den flusskalzinierten Kieselguren nachgewiesen werden konnte. Kieselguren, die mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel kalziniert wurden, haben eine **geringere Neigung kristalline Strukturen** auszubilden. Bei niedrigen Temperaturen (900 °C) konnte die Bildung von kristallinem Material unterbunden werden. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C führte auch hier zur Bildung von Cristobalit und Tridymit, wenn auch in geringerem Maße im Vergleich zur Verwendung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die **technologischen Eigenschaften** der mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  flusskalzinierten Kieselguren waren allerdings **nicht zufriedenstellend**. Als Ursache für das unterschiedliche Kristallisationsverhalten der Kieselguren machen die Autoren, ebenso wie VENEZIA et al. (2001), die unterschiedliche Ionengröße von Natrium- und Kaliumionen verantwortlich [ANTONI et al., 2005].

Die Auswirkungen einer Vorbehandlung mit heißer 6N-HCl für 108 h und Flussmittelzugabe auf den Kalzinierungsprozess bei Kieselguren wird ebenfalls in der Literatur diskutiert. Rohkieselguren mit 95 %  $\text{SiO}_2$  waren nach dem Erhitzen bis 900 °C amorph. Säurebehandelte Guren zeigten erst nach 8 h Brennen bei 1100 °C Cristobalitphasen und nach 16 h schließlich Tridymitphasen. Bei Zugabe von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel entstanden bereits bei 900 °C Cristobalit. Mit steigenden Brenntemperaturen verkleinerte sich zunächst die spezifische

Oberfläche unabhängig von der Zugabe von Flussmittel. Ab 1000 °C blieb sie konstant. Die mittlere Porengröße stieg bei Zugabe von Flussmittel und Temperaturerhöhung. Ohne Flussmittelzugabe sank die mittlere Porengröße leicht. Es fand also keine Sinterung statt, bei der es zur Agglomeration der Partikel kam [CALACAL, WHITTEMORE, 1987]. Bei der Partikelmorphologie ist zwischen der spezifischen Oberfläche und dem mittleren Porendurchmesser zu unterscheiden. Die verflüssigten Silikate bestehen aus Verunreinigungen der Rohkieselguren, dem Flussmittel und den Gasen der Ofenatmosphäre. Sie verschließen die Poren der Diatomeen, wodurch die spezifische Oberfläche mit steigender Brenntemperatur und Dauer und dem Nicht-Silikat-Gehalt sinkt. Der mittlere Porendurchmesser steigt, da die Schalen und deren Bruchstücke sich zu größeren Agglomeraten zusammenlagern und auch innerhalb der Schalen größere Hohlräume entstehen [GOREN et al., 2002].

Zur erwähnen sind noch Arbeiten über Auswirkungen von Prozessschritten vor der Kalzinierung. Kieselgur wurde mit Kalk, Säure und Base aufbereitet und die chemische Zusammensetzung bestimmt sowie eine Sorptions-Charakteristik durch Gasadsorption und Strukturanalysen erstellt. Bei einer vorgelagerten Kalkbehandlung vergrößerten sich sowohl die spezifische Oberfläche als auch das Gesamtporenvolumen. Eine Reinigung der natürlichen Guren mit einer Säure oder Base führte zu einer erhöhten Adsorptionsfähigkeit. Die Mikroporen der Diatomeenschalen wurden dabei von Verunreinigungen befreit [MANUKYAN, 1999; MARTISOSYAN, 2003].

### 3.3.3 Ansätze zur Verhinderung der Bildung von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen bei der Flusskalzination von Kieselgur

Zur Produktion von Kieselguren ohne kristalline SiO<sub>2</sub>-Phasen, insbesondere zur Verwendung als Filterhilfsmittel, wurden mehrere Ansätze verfolgt. Dazu gehören sowohl das Mischen von Kieselgur mit Perliten und Cellulosen [EP 1 239 976 A1, 2002] als auch das Verkitten von Kieselgurteilchen mit verschiedenen Matrixkomponenten (z. B. Glas oder Siloxane) [EP 0 790 070 A1, 1997]. Diese Verfahren setzten sich jedoch nicht durch.

Im Folgenden werden zwei alternative Ansätze der Flusskalzinierung, bei denen keine kristallinen Phasen entstehen, dargestellt. Ein Ansatz zur Vermeidung der Kristallisation bei der Flusskalzination von Kieselgur ist der **Einsatz alternativer Flussmittel**. Der alleinige Einsatz von Tonmineralen (z. B. Kaolin, Attapulgit oder Bentonit) führte nicht zu industriell nutzbaren Kieselguren, der Einsatz von Natriumsilikatlösung oder Kieselsäurelösung führte zwar zu verwendbaren Kieselguren, eine hohe Permeabilität konnte jedoch immer auch nur auf Kosten eines hohen Cristobalit-Gehaltes gewonnen werden [FR 2712508 A1, 1995]. Durch die Anwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Flussmittel konnte belegt werden, dass eine Flusskalzination von Kieselgur ohne kristalline SiO<sub>2</sub>-Anteile grundsätzlich möglich ist [ANTONI et al., 2005; DE 102 35 866 B4, 2005]. Eine industrielle Nutzung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und anderen alternativen

Flussmitteln bei der Flusskalzination von Kieselgur ist auf Grund der vielen ungeklärten Fragestellungen derzeit nicht möglich.

Der zweite Ansatz zur Verhinderung der Cristobalitbildung bei der Flusskalzination ist der Einsatz von innovativen **Wirbelschichtkalzinatoren** und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel, anstatt dem klassischen Drehrohrofen. Vorteile dieses Verfahrens gegenüber dem kommerziell verwendeten Drehrohrofen sind eine Qualitätsverbesserung des Produktes durch gleichmäßige Kalzinationstemperatur, einfacherer Betrieb beim An- und Abfahren der Anlage, geringere Anfälligkeit gegenüber Verschleiß und die einfache Möglichkeit zur Variation der mittleren Verweilzeit der Feststoffpartikel [HEINLEIN, 2003]. Der Einsatz der Wirbelschichttechnik zur Kalzination von Kieselgur [DD 282 859 A5, 1990] wurde ebenso wie der Einsatz einer Heißgasspirale [DD 266 034 A1, 1989], auch in Kombination mit einem Feststoffbett [US 5.179.062, 1993], in verschiedenen Patenten dargestellt. Beim Einsatz des Verfahrens mit einer Heißgasspirale bei der Kalzination von Kieselgur soll ein geringerer Gehalt an Cristobalit realisiert werden, indem die Feststoff-Verweilzeit sehr klein gehalten wird. Es konnte gezeigt werden, dass grundsätzlich eine Produktion von kalzinierter Kieselgur (ohne Flussmittelzugabe) bei einem Gehalt an kristallinem Siliziumdioxid unter 1 Mass.-% möglich ist [FISCHER et al., 2003]. Ein industrieller Einsatz dieser Verfahren zur Flusskalzination von Kieselgur ist aufgrund ungeklärter Fragestellungen bisher nicht möglich. Bei der Anwendung des Wirbelschichtverfahrens zur Flusskalzination kommt es aufgrund der unterschiedlichen Schüttdichten von Flussmittel und Kieselgur zu unkontrollierten Entmischungserscheinungen während des Flusskalzinationsprozesses. Im Ergebnis dessen erhält man eine qualitativ problematische Kieselgur mit schwankenden Filtrationseigenschaften und unbefriedigenden Weißgraden [SCHNICK, 2005].

### 3.4 Fazit

Die Literaturstudie offenbart, dass die Kristallisation von Siliziumdioxid durch die Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung, aber auch durch die Anwesenheit von Fremdionen wesentlich beeinflusst wird. Die vorliegenden Untersuchungen mit reinem Siliziumdioxid waren grundlagenorientiert ausgerichtet, um mineralogische und thermodynamische Fragestellungen über die möglichen Phasenbildungen von Siliziumdioxid und der Lage ihrer Gleichgewichte zu beantworten. Die Aktivierungstemperaturen für displazive und rekonstruktive Umlagerungen in reinem Siliziumdioxid sind hinreichend bekannt und von zahlreichen Autoren experimentell bestätigt worden. Ebenso wurde beschrieben, dass eine Temperierung von Siliziumdioxid über einen längeren Zeitraum hinweg eine vollständige Kristallisation des Materials begünstigt. Eine kontrollierte Abkühlung des erhitzten Materials führt zu rekonstruktiven Umlagerungsvorgängen im Siliziumdioxid. Das bedeutet, dass beispielsweise während der thermischen Behandlung gebildetes  $\beta$ -Cristobalit letztendlich, bei entsprechender Abkühlrate, durch rekonstruktive Umlagerung in  $\beta$ -Quarz überführt wird. Höhere Abkühlraten unterbinden rekonstruktive Umlagerungen und führen zu displaziven

Umwandlungen. Da für displazive Umlagerungen keine Si-O-Si-Bindungen aufgebrochen werden müssen, sondern sich lediglich die Bindungswinkel im Kristall ändern, läuft die Art von Umlagerung deutlich schneller ab. Beispielsweise wird  $\beta$ -Tridymit auf diese Weise in  $\alpha$ -Tridymit und letztendlich  $\gamma$ -Tridymit überführt. Die Phasenänderungsvorgänge mit ihren korrespondierenden thermodynamischen Gleichgewichten von reinem Siliziumdioxid sind in Abb. 3.7 veranschaulicht. Wird die Abkühlungsrate derart hoch gewählt, dass selbst displazive Umlagerungen nicht mehr ablaufen können, so bleiben die gebildeten Hochtemperaturmodifikationen erhalten. Während ein kontrolliertes Abkühlen von flüssigem Siliziumdioxid letztendlich in der Bildung von Quarz resultiert, führt ein Abschrecken von flüssigem Siliziumdioxid zu amorphen Strukturen wie Kieselglas oder Opalen.

Die Anwesenheit von Fremdionen kann das Kristallisationsverhalten von Siliziumdioxid entscheidend verändern. Verunreinigungen senken die Phasenumwandlungstemperatur, beeinflussen die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Kristallisationsprodukte. Die Art der gebildeten SiO<sub>2</sub>-Modifikation wird hierbei von der Natur des Fremdions bedingt. Ein Zusammenhang zwischen Ionengröße und Zellvolumen der kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen wurde bereits 1953 von FLÖRKE postuliert und von zahlreichen Autoren bestätigt. Demnach fördern Alkaliionen mit einem geringen Ionenradius die Bildung von kristallinen Strukturen mit einem geringen Zellvolumen. Größere Ionen können deshalb Strukturen mit einem größeren Zellvolumen stabilisieren, aber nicht in SiO<sub>2</sub>-Modifikationen mit einem kleinen Zellvolumen eindringen. Kleine Alkaliionen, wie die des Lithiums, können deshalb die Bildung von  $\beta$ -Quarz fördern, sind aber nicht fähig, das größere Zellvolumen von  $\beta$ -Tridymit zu stabilisieren. Demgegenüber können die größeren Cäsiumionen, die nicht in das Quarzgitter eindringen, wohl aber die Bildung von  $\beta$ -Tridymit stabilisieren. Zudem benötigen größere Ionen höhere Temperaturen und Konzentrationen, um das Kristallisationsverhalten von Siliziumdioxid beeinflussen zu können. Über die Lage der thermodynamischen Gleichgewichte der kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen unter Anwesenheit von Fremdionen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration und Art ist bis zum heutigen Stand wenig bekannt. Grundsätzlich ist an dieser Stelle festzuhalten, dass die Untersuchungen über das Kristallisationsverhalten von Siliziumdioxid allesamt mit reinem Siliziumdioxid als Ausgangsmaterial durchgeführt wurden. Da die Zusammensetzung von Kieselgur in Abhängigkeit der Lagerstätte stark variiert und die Kieselgur von sich aus eine Reihe an Verunreinigungen in den Kalzinationsprozess bringt, ist eine Übertragung dieser Ergebnisse nicht möglich.

Über das Kristallisationsverhalten von Kieselgur bei einer thermischen Behandlung und insbesondere unter Anwesenheit von Fremdionen ist in der Literatur kaum etwas zu finden. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang einzig die Arbeit von ANTONI et al. (2005). Hier wurde in Ansätzen das Verhalten der Kieselgur bei der Flusskalzination in Abhängigkeit des eingesetzten Flussmittels (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) und der Kalzinationsbedingungen untersucht. Dennoch hinterlässt diese Studie eine Vielzahl von offenen Fragen. So sind bisher die

Einflüsse von Art und Konzentration des Flussmittels sowie der Prozessparameter wie Kalzinationstemperatur und Dauer auf das Kristallisationsverhalten von Kieselgur unzureichend bzw. großteils nicht untersucht worden. Die Versuche von ANTONI et al. (2005) wurden zudem in einem statischen System durchgeführt. Es ist folglich fraglich, ob sich diese Versuchsergebnisse ohne weiteres auf ein dynamisches System übertragen lassen. Die Zielsetzung der meisten Studien, die sich mit Kieselgur beschäftigten, war anwendungsorientiert und galt der Aufbereitung von Kieselguren minderer Qualität. Hinsichtlich der verfahrenstechnischen Möglichkeiten, das Kristallisationsverhalten von Kieselgur zu beeinflussen, gibt es eine Reihe von Ansätzen, die sich in der Praxis allerdings nicht etablieren konnten.

Tiefgreifende **grundlagenorientierte Studien** über den Einfluss verschiedener Flussmittel und Prozessparameter auf das Kristallisationsverhalten von Kieselgur **liegen in der Literatur nicht vor.**

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Kieselgur

Im Rahmen dieser Arbeit kamen drei Kieselgurtypen zum Einsatz: die getrocknete Rohgur Celatom FN1, die kommerziell flusskalzinierte Kieselgur Becogur 3500 und die Kieselgur Becogur 200, die als Feingur für die Filtrationsversuche verwendet wurde.

#### 4.1.1 Getrocknete Rohgur Celatom FN1

Für die Durchführung der Flusskalzinationsexperimente, sowohl beim Flussmittelscreening im statischen System, als auch bei der Flusskalzination im dynamischen System, wurde getrocknete Rohgur des Typs Celatom FN1 (Eagle-Pitcher Minerals Inc., Reno, USA) als Ausgangsmaterial verwendet. Der Hersteller gibt für die Kieselgur folgende chemisch-physikalischen Eigenschaften an [EAGLE-PITCHER MINERALS, 2000]:

**Tab. 4.1: Produkteigenschaften Kieselgur Celatom FN1 [EAGLE-PITCHER MINERALS, 2000]**

	<b>Merkmal</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>	
Physikalische Eigenschaften	Struktur	-	Natural	
	Helligkeit (G.E. Brightness)	-	80	
	Farbe	-	Gelbbraun	
	Siebrückstand 105 µm	Mass.-%	0,2	
	Siebrückstand 44 µm	Mass.-%	7,7	
	Partikeldurchmesser (Medianwert)	µm	13,0	
	pH-Wert (10 % Suspension)	pH	7,0	
	Wassergehalt	Mass.-%	5	
	Glühverlust	Mass.-%	4,0	
	Schüttdichte	g/l	190	
	Nassdichte	g/l	380	
	Spezifische Dichte	-	2,0	
	Brechungsindex	-	1,43	
	Permeabilität	mDarcy	35,0	
	Chemische Analyse	SiO <sub>2</sub>	Mass.-%	89,2
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mass.-%	4,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Mass.-%	1,5	
CaO		Mass.-%	0,5	
MgO		Mass.-%	0,3	
Andere Oxide		Mass.-%	0,5	
Glühverlust		Mass.-%	4,0	

Tab. 4.2 zeigt weitere Produkteigenschaften der Kieselgur Celatom FN1, die in eigenen Analysen ermittelt wurden.

**Tab. 4.2: Produkteigenschaften Kieselgur Celatom FN1**

	<b>Merkmal</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>	<b>Stabw.</b>
Physikalische Eigenschaften	Anteil an kristallinem SiO <sub>2</sub>	Mass.-%	< 1,0	-
	Spezifische Oberfläche	m <sup>2</sup> /g	26,905	-
	Nassdichte	g/l	364	3,0
	Permeabilität	mDarcy	48	5,0

#### 4.1.2 Kommerziell flusskalzinierte Kieselgur

Becogur 3500 (E. Begerow GmbH & Co., Langenlonsheim), als kommerziell flusskalzinierte Kieselgur, diente zum einen als Vergleichsmuster bezüglich der Produkteigenschaften für die hergestellten flusskalzinierten Kieselguren und zum anderen als Grobgur für die nachfolgenden Filtrationsversuche. E. BEGEROW GMBH Co. KG (2009a) gibt für die flusskalzinierte Kieselgur Becogur 3500 folgende chemisch-physikalische Eigenschaften an:

**Tab. 4.3: Produkteigenschaften Becogur 3500 [E. BEGEROW GMBH Co. KG, 2009a]**

	<b>Merkmal</b>	<b>Einheit</b>	<b>Wert</b>
Physikalische Eigenschaften	Sensorik	-	kein atypischer Geruch
	Farbe	-	rosa-weiß
	Permeabilität	mDarcy	900 < x < 1800
	Nassdichte	g/l	< 400
	Trockensubstanzgehalt	%	99,0
	Glührückstand	%	99,0
	Eisen, bierlöslich	ppm	< 120,0
	Calcium, bierlöslich	ppm	< 350,0
	Aluminium, bierlöslich	ppm	< 100,0
	Arsen, bierlöslich	ppm	< 10,0
	pH-Wert	pH	8,5 < x < 10,5

Eigene Analysen haben folgende weitere Produkteigenschaften ergeben (Tab. 4.4):

**Tab. 4.4: Produkteigenschaften Becogur 3500**

	<b>Merkmal</b>	<b>Einheit</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>Stabw.</b>
Physikalische Eigenschaften	Anteil an kristallinem SiO <sub>2</sub>	Mass.-%	61,5	2,5
	Farbe (L*-Wert)	-	94,74	0,66
	Farbe (a*-Wert)	-	0,26	0,01
	Farbe (b*-Wert)	-	2,41	0,02
	Spezifische Oberfläche	m <sup>2</sup> /g	1,056	-
	Nassdichte	g/l	376	3,0
	Permeabilität	mDarcy	1370	100,0
	pH-Wert	pH	9,99	0,13
	Trockensubstanzgehalt	Mass.-%	99,94	0,07
	Glührückstand	Mass.-%	99,76	0,01
	Eisen, bierlöslich	mg/kg	28,0	0,2
	Natrium, bierlöslich	mg/kg	1268,0	8,5

## 4.2 Flussmittel

Tab. 4.5 zeigt die zum Flussmittelscreening im statischen System verwendeten Flussmittel.

**Tab. 4.5: Flussmittel für das Flussmittelscreening im statischen System**

Flussmittel	Summenformel	Reinheit	CAS-Nummer	Hersteller
Natriumkarbonat	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	> 99,0 %	497-19-8	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA
Natriumchlorid	$\text{NaCl}$	> 99,5 %	7647-14-5	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA
Dinatriumhydrogenphosphat	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	> 99,5 %	7558-79-4	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA
Kaliumkarbonat	$\text{K}_2\text{CO}_3$	> 99,0 %	584-08-7	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA
Kaliumchlorid	$\text{KCl}$	> 99,0 %	7447-40-7	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA
Dikaliumhydrogenphosphat	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	> 99,0 %	7758-11-4	Sigma-Aldrich Co., St. Louis USA
Magnesiumchlorid Hexahydrat	$\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$	> 99,0 %	7791-18-6	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA
Magnesiumoxid	$\text{MgO}$	> 97,0 %	1309-48-4	Sigma-Aldrich Co., St. Louis USA
Calciumkarbonat	$\text{CaCO}_3$	> 99,0 %	471-34-1	Sigma-Aldrich Co., St. Louis USA
Calciumchlorid Dihydrat	$\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	> 99,0 %	10035-04-8	Sigma-Aldrich Co., St. Louis USA
Calciumoxid	$\text{CaO}$	> 96,0 %	1305-78-8	Riedel-de-Haën, Seelze, Deutschland

Für die Flusskalzination der Kieselguren im dynamischen System wurden folgende Flussmittel verwendet (Tab. 4.6):

**Tab. 4.6: Flussmittel zur Flusskalzination der Kieselgur im dynamischen System**

Flussmittel	Summenformel	Reinheit	CAS-Nummer	Hersteller
Natriumkarbonat	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\geq 98,0 \%$	497-19-8	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA
Kaliumkarbonat	$\text{K}_2\text{CO}_3$	> 99,0 %	584-08-7	Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA
Dikaliumhydrogenphosphat	$\text{K}_2\text{HPO}_4$	$\geq 98,0 \%$	7758-11-4	Sigma-Aldrich Co., St. Louis USA

## 4.3 Cristobalitstandard

Als Cristobalitstandard zur quantitativen Bestimmung der kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen mittels XRD wurde der Standard „Respirable Cristobalite Standard Reference Material 1879a“ (National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, USA) verwendet. Das

Material hat laut Bezugsquelle eine Reinheit von  $88,2 \pm 0,4$  Mass.-% kristallinem Cristobalit [NIST, 2005].

#### 4.4 Flussmittelscreening im statischen System

Das Flussmittelscreening im statischen System diente zur Ermittlung des Einflusses verschiedener Flussmittel auf die Flusskalzination der Kieselgur. Hierzu wurden die Flussmittel in verschiedenen Konzentrationen der Kieselgur Celatom FN1 zugesetzt. Das Probenmaterial wurde in Keramikschnmelztiegeln (VWR International GmbH, Darmstadt) in einem Kammerofen KK 80 (Linn High Therm GmbH, Eschenfelden) flusskalziniert. Um Einwirkungen der Zusammensetzung der Ofenatmosphäre auszuschließen (z.B. durch Flussmitteldämpfe in der Atmosphäre), wurden die Schmelztiegel mit zugehörigen Tiegeldeckeln (VWR International GmbH, Darmstadt) verschlossen. Die Proben wurden für 1 h, 2 h und 4 h temperaturbehandelt. Als Kalzinierungstemperaturen wurden 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C gewählt. Die Kieselgurproben wurden von Raumtemperatur durch Einbringen in den auf Betriebstemperatur vorgeheizten Ofen sofort auf Kalzinierungstemperatur gebracht.

Da sich die Kationen der eingesetzten Flussmittel in ihren molaren Massen unterscheiden, ist es notwendig, die gleiche Teilchenanzahl an Kationen, die bei der Flusskalzination wirksamen sind und nicht die gleiche Masse an Flussmittel der Kieselgur Celatom FN1 zuzumischen, um eine Vergleichbarkeit der Flussmittel gewährleisten zu können. Wird diese Tatsache nicht beachtet, stehen beispielsweise bei gleicher Einwaage von Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) im Vergleich zum Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) aufgrund der unterschiedlichen Molmassen von Natrium und Kalium mehr Natriumionen bei der Flusskalzination zur Verfügung. Zudem setzen Flussmittel, bei denen das Kation einwertig und das Anion zweiwertig ist (z.B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), bei der Dissoziation doppelt so viele Kationen frei wie Flussmittel, bei denen Kation und Anion gleichwertig sind (z.B.  $\text{NaCl}$ ). In der industriellen Praxis wird die Zumischung an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf die Kieselgurmenge bezogen. 1 Mass.-% Natriumcarbonat entspricht damit einer Stoffmenge von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  mol  $\text{Kat}^+/\text{g KG}$ . Die Einwaage der unterschiedlichen Flussmittel, bezogen auf die Kieselgurmenge, kann mit Hilfe von Gl. 4.1 berechnet werden:

$$m_{FM} = \left[ m_{KG} - \left( \frac{m_{KG} \cdot GV}{100} \right) \right] \cdot c_s \cdot M \cdot f \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Um eine homogene Anbindung der Flussmittel an die Kieselgur gewährleisten zu können, wurden für das Flussmittelscreening im statischen System die Flussmittel in wässriger Form eingesetzt. Die Flussmittel wurden hierzu in 300 ml dest. Wasser gelöst und anschließend 100 g Kieselgur eingerührt. Das Flussmittel-Kieselgurgemisch wurde 72 h bei 75 °C getrocknet. Um eine optimale Anbindung der Flussmittel zu gewährleisten, wurde das Gemisch während der Trocknung alle 24 h aufgerührt. Abschließend wurde das getrocknete Ausgangsmaterial auf Partikelgrößen kleiner 500  $\mu\text{m}$  vermahlen. Flusskalziniert wurden Fluss-

mittel-Kieselgur-Mischungen in den folgenden Stoffmengenkonzentrationen [mol Kat<sup>+</sup>/g KG]:  $1,887 \cdot 10^{-4}$ ,  $3,774 \cdot 10^{-4}$ ,  $5,661 \cdot 10^{-4}$ ,  $7,548 \cdot 10^{-4}$ ,  $9,435 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,132 \cdot 10^{-3}$ . Abschließend wurde der Farbwert, die Permeabilität und Nassdichte bestimmt und eine qualitative XRD zur Bewertung der Proben durchgeführt.

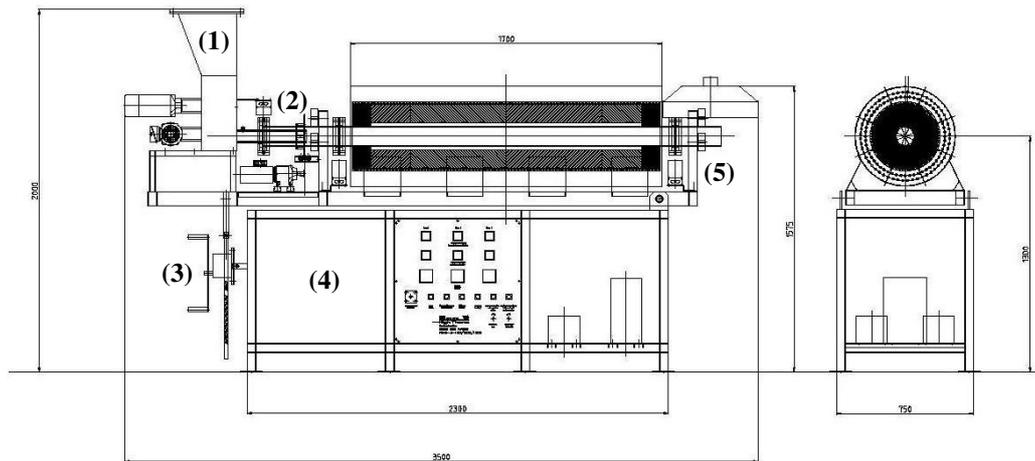
#### 4.5 Flusskalzination im dynamischen System

Die Flusskalzination im dynamischen System erfolgte in einem Hochtemperaturdrehrohrofen des Typs FDHK-3-150/1500/1200 (Linn-High-Therm GmbH, Eschenfelden). Für die Flusskalzination im Drehrohrofen wurden die Flussmittel eingesetzt, die sich im Rahmen des Flussmittelscreenings für die Flusskalzination von Kieselgur, bei gleichzeitiger Verminderung der Bildung von kristallinem Material, als geeignet erwiesen hatten. Die Flussmittel wurden im Gegensatz zum Flussmittelscreening in trockener Form als Pulver zugesetzt. Durch den Einsatz des Flussmittels als Pulver kann der Arbeitsschritt der Trocknung umgangen werden.

Zur Gewährleistung eines homogenen Mischungsverhältnisses von Kieselgur und Flussmittel wurde das Flussmittel zunächst in einer Hochleistungs-Schneidmühle des Typs SM 2000 (Retsch GmbH, Haan) auf Partikelgrößen kleiner 100 µm vermahlen und anschließend in einem Trommelmischer des Typs 125LP (Limex d.o.o., Donji Miholjac, Kroatien) 30 Minuten mit der Kieselgur vermischt. Um eine uniforme Flusskalzination der Kieselgur im Drehrohrofen gewährleisten zu können, wurde das Flussmittel je nach Typ bis zu einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol Kat<sup>+</sup>/g KG] zugegeben. Im Anschluss an den Schritt der Flusskalzination wurde die versinterte Kieselgur in der Hochleistungs-Schneidmühle auf Partikelgrößen kleiner 100 µm vermahlen und nochmals (ohne erneute Flussmittelzugabe) im Drehrohrofen temperaturbehandelt. Dieser Schritt wurde bis zu vier Mal durchgeführt.

In Abb. 4.1 ist der Hochtemperaturdrehrohrofen FDHK-3-150/1500/1200 schematisch dargestellt. Der Ablauf der Flusskalzination der Kieselgur gestaltet sich folgendermaßen:

Über die Dosiervorrichtung mit Sammelbehälter und Rüttler (1) tritt das Aufgabegut in das sich drehende Rohr des Ofens (2) ein. Durch einen Druckluftstrom wird ein Festsetzen der Kieselgur im Rohreintritt verhindert. Über eine Kurbel (3) kann hierbei der Neigungswinkel der Rohrs verändert werden. Das Rohr wird im 1,7 m langen, auf maximal 1200 °C temperierbaren Bereich des Ofens erhitzt. Dieser Bereich ist in drei Zonen eingeteilt, die über die Steuereinheit (4) geregelt werden können. Nach Durchlaufen des Drehrohres (5) fällt das Produkt am Ende des Ofens aus dem Rohr und wird in einem Edelstahlbehälter aufgefangen. Über die Steuereinheit kann neben der Temperatur des Ofens zudem die Drehgeschwindigkeit des Rohres und die Dosiergeschwindigkeit des Aufgabegutes geregelt werden.



**Abb. 4.1:** Schematische Darstellung des Hochtemperaturdrehrohrofens FDHK-3-150/1500/1200 [LINN-HIGH-THERM GMBH, 2007]

Für die Flusskalzination der Kieselgur im Hochtemperaturdrehrohrofen wurden folgende Einstellungen gewählt (Tab. 4.7):

**Tab. 4.7:** Einstellung des Hochtemperaturdrehrohrofens FDHK-3-150/1500/1200

Parameter	Einheit	Wert
Dosage Aufgabegut	kg/h	2,1
Rohrgeschwindigkeit	rpm	2,75
Rohrneigungswinkel	°	6
Druckluftstrom	l/h	80
Temperatur	° C	700 - 1050

Die Kieselgurproben wurden folgenden Analysen unterzogen: quantitative XRD, Permeabilität und Nassdichte, Farbe, pH-Wert, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand, Partikelgrößenverteilung, Gehalt an biertlöslichem Eisen, Natrium und Kalium, spezifische Oberfläche und Anteil an nicht-anschwemmbareren Teilchen.

## 4.6 Filtration

Kieselgurproben aus dem Hochtemperaturdrehrohrofen wurden zur Bewertung der Filtrationseigenschaften Filtrationsversuchen an Anschwemm-Kerzenfiltern unterzogen.

### 4.6.1 Filtration an einem Anschwemm-Kerzenfilter

Um die grundlegende Eignung der ausgewählten Kieselgurproben als Grobgueren für die Bierfiltration zu überprüfen, wurden zunächst 50 l Bier filtriert. Als Unfiltrat für die Filtrationsversuche wurde unfiltriertes Weihenstephaner Pils verwendet (Bayerische Staatsbrauerei Weihenstephan, Freising). Proben, die sich als geeignet zeigten, wurden einer weiteren Filtration unterzogen, bei der 150 l Bier geklärt wurde.

### Bestimmung des spezifischen Kuchenwiderstands

Die Bestimmung des spezifischen Kuchenwiderstandes erfolgte analog zu der in Kap. 2.3.1 beschriebenen Methode. Durch Auftragen des Differenzdruckes [Pa] über die Filtrationsdauer [s] wurde zunächst die Steigung von Gl. 2.14 ermittelt. Anschließend wurde mit Hilfe von Gl. 2.16 und Gl. 2.18 der auf die Kuchenmasse bezogene, spezifische Filterkuchenwiderstand berechnet.

### Komponenten der Filteranlage

Der Aufbau der Filteranlage stellt sich folgendermaßen dar (Abb. 4.2):

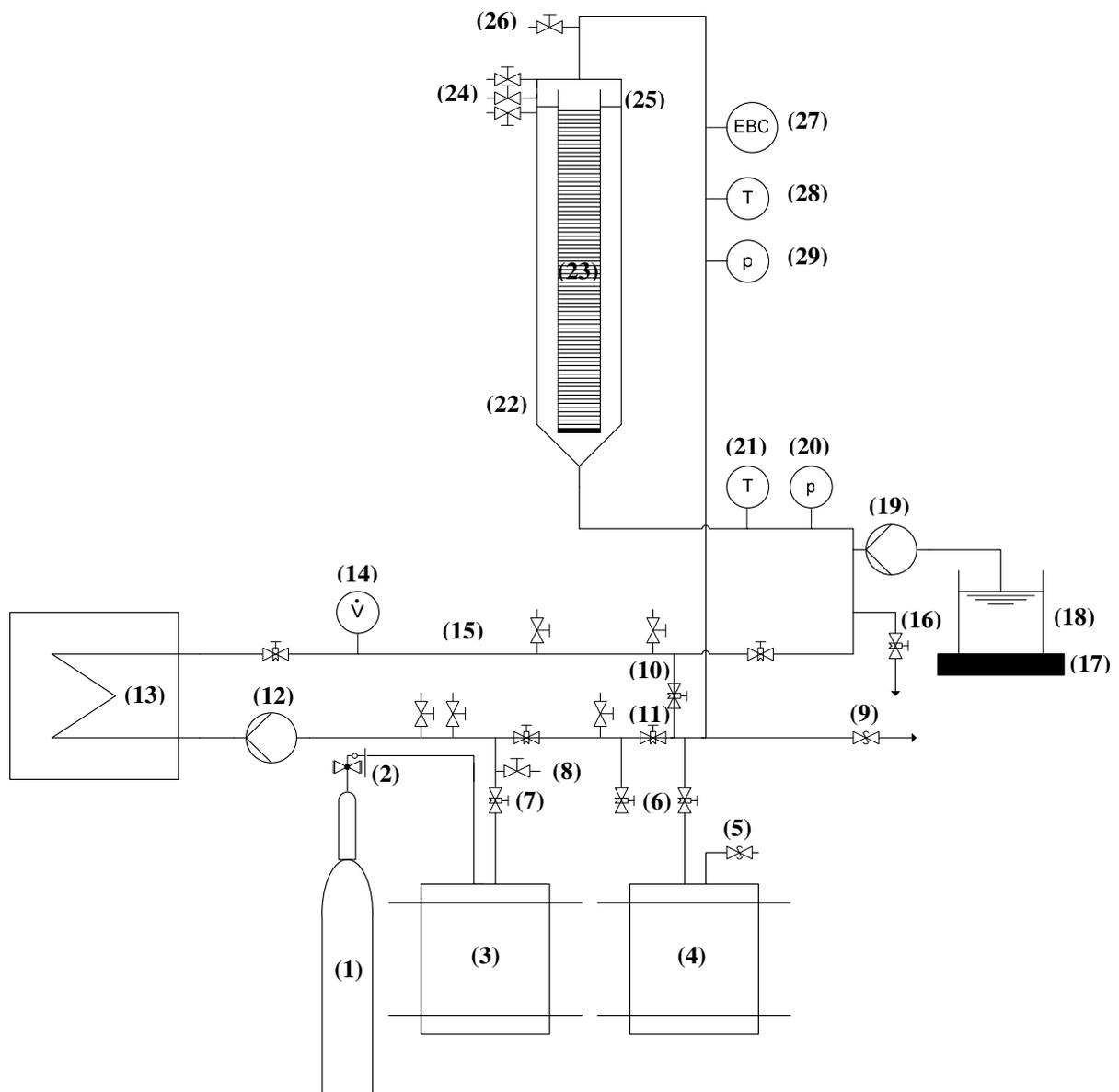


Abb. 4.2: Aufbau der Filteranlage

Die Beschreibung der Hauptkomponenten der Filteranlage findet sich in Tab. 4.8.

**Tab. 4.8: Komponenten der Filteranlage**

Bauteil-Nr.	Bezeichnung	Material/Typ	Hersteller	Typenbezeichnung
1	CO <sub>2</sub> -Druckgasflasche	Biogon® C E290	Linde AG	-
2	Druckminderer	-	DSI	Typ 1220
3	Puffertank Unfiltrat	KEG-Fass	-	50 l
4	Puffertank Filtrat	KEG-Fass	-	50 l
5	Spundapparat	Kellerfee	Barby + Kühner GmbH	Typ 1070
6	2-Wege-Absperrventil	Kugelventil	-	-
7	2-Wege-Absperrventil	Kugelventil	-	-
8	2-Wege-Entlüftungsventil	Abblasventil	-	-
9	Überdruckventil	Überdruckventil	-	-
10	2-Wege-Absperrventil	Kugelventil	-	-
11	2-Wege-Absperrventil	Kugelventil	-	-
12	Bierpumpe	Zahnradpumpe	Heidolph GmbH & Co. KG	Pump Drive PD 5230
13	Durchlaufkühler	-	Cornelius GmbH	Eurotex 100
14	Volumenstrommessung	Magnetisch-induktiv	Krohne GmbH & Co. KG	IFM 6080 K
15	Rohrleitung	Edelstahl	-	DN 25 bzw. DN 10
16	Austrag Kieselgurschlamm	Kugelventil	-	-
17	Magnetrührer	-	Janke & Künkel GmbH & Co. KG	Typ RET
18	Kieselgursuspensionsbehälter	Kunststoffbehälter	VWR GmbH	1 l
19	Kieselgurdosagepumpe	Membranpumpe	ProMinent GmbH	Gamma/4
20	Druckmessung Unfiltrat	piezoresistive Keramikmesszelle	AFRISO GmbH	DMU01
21	Temperaturmessung Unfiltrat	Thermospannung	Ahlborn GmbH	NiCr-Ni
22	Unfiltratraum	Plexiglasgehäuse	-	DN 100
23	Filterkerze	Edelstahl	KHS AG	GETRA ECO
24	2-Wege-Entlüftungsventile	Abblasventil	-	-
25	Filtratraum	Plexiglasgehäuse	-	DN 100
26	Probenahmeahn Filtrat	Kugelventil	-	-
27	In-Line-Trübungsmessung Filtrat	Streulichtmessung (25 ° und 90 °)	Sigris-Photometer AG	Dual Scat Sirel 2
28	Temperaturmessung Filtrat	Thermospannung	Ahlborn GmbH	NiCr-Ni
29	Druckmessung Filtrat	piezoresistive Keramikmesszelle	AFRISO GmbH	DMU01

### Messwertaufnahme

Zur Messwertaufnahme wurde das Almemo Messsystem (Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen) verwendet. Die Einzelkomponentenmessgeräte wurden hierzu über ihren analogen Stromausgang mit einem Datenlogger des Typs Almemo 8990-8 (Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen) verbunden, der die Daten über eine serielle Schnittstelle an einen PC weitergibt. Zum Anschluss der Messgeräte an den

Datenlogger wurden Almemo-Stecker verwendet, die programmierbare Datenträger (EPROM) enthalten. Dadurch werden die einzelnen Messgeräte automatisch erkannt und Messbereich, Messwertkorrekturen, Skalierungen, Dimensionen und die Messgerätebezeichnung an den Datenlogger übertragen. Die kontinuierliche Aufzeichnung der Messwerte erfolgte über einen Laptop des Typs Compax NX 9010 (Hewlett-Packart GmbH, Böblingen) unter Verwendung der Software AMR Data Controll Version 4.0 (Ahlborn Mess- und Regelungstechnik GmbH, Holzkirchen). Folgende Messgrößen wurden während der Filtrationsversuche kontinuierlich aufgezeichnet (Tab. 4.9):

**Tab. 4.9: Messgrößen der Filteranlage**

Bauteil-Nr.	Messgröße	Einheit	Messprinzip	Übertragungssignal	Messbereich	Messgenauigkeit
20	Druckmessung Unfiltrat	bar	Keramikmesszelle	analog 4 – 20 mA	0 – 16	0,5 % des Messwertes
29	Druckmessung Filtrat	bar	Keramikmesszelle	analog 4 – 20 mA	0 – 16	0,5 % des Messwertes
21	Temperaturmessung Unfiltrat	° C	Thermospannung	analog 4 – 20 mA	- 40 – 1000	± 1,5 K
28	Temperaturmessung Filtrat	° C	Thermospannung	analog 4 – 20 mA	- 40 – 1000	± 1,5 K
14	Volumenstrommessung	l/h	Magnetisch-induktiv	analog 4 – 20 mA	0 – 40	± 0,3 % des Messwertes
27	Trübungsmessung Filtrat	EBC	Streulichtmessung 25 °	analog 4 – 20 mA	0 – 500	± 0,3 % des Messwertes
27	Trübungsmessung Filtrat	EBC	Streulichtmessung 90 °	analog 4 – 20 mA	0 – 500	± 0,2 % des Messwertes
-	Zeit	s	-	-	-	-

Das Messprinzip der Thermoelemente beruht auf dem Seebeck-Effekt. In einem Thermoelement, das an zwei unterschiedlichen Punkten unterschiedliche Temperaturen aufweist, entsteht eine elektrische Spannung. Die elektrische Spannung entsteht durch Thermodiffusionsströme. Durch die zugeführte thermische Energie besitzen die Elektronen am Ende des Thermoelements mit höherer Temperatur eine höhere Bewegungsenergie. Dadurch kommt es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Elektronen in diesem Bereich. Im Bereich des Thermoelements mit niedriger Temperatur entsteht somit eine höhere Elektronendichte, wodurch ein Elektronenverteilungsungleichgewicht entsteht. Durch die dadurch hervorgerufene elektrische Spannung fließen letztendlich Elektronen aus dem Bereich niedriger Temperatur in den Bereich höherer Temperatur. Über die entstehende Spannung kann über den Seebeck-Koeffizienten der Temperaturunterschied der beiden Bereiche ermittelt werden [AHLBORN MESS- UND REGELUNGSTECHNIK GMBH, 2008].

Die Messung der Drücke erfolgt durch piezoresistive Keramikmesszellen. Diese enthalten eine Membran, auf der elektrische Widerstände aufgebracht sind. Unter Druckeinwirkung kommt es durch Verformung der Membran zur einer Änderung des elektrischen Widerstandes und zur

Ausbildung einer Spannung. Durch Messung dieser elektrischen Spannung kann der wirkende Druck ermittelt werden [AFRISO GMBH, 2006].

Das magnetisch-induktive Messprinzip der Durchflussmessung macht sich die Trennung bewegter Ladung in einem Magnetfeld zu nutze. Beim Durchströmen des zu messenden leitfähigen Fluids durch das nicht magnetische Messrohr werden die in der Flüssigkeit vorhandenen Ladungsträger durch ein von außen aufgebrachtes, senkrecht wirkendes Magnetfeld abgelenkt und getrennt. Durch die Ladungstrennung entsteht an den senkrecht zum Magnetfeld angebrachten Messelektroden eine elektrische Spannung, die vom Messgerät erfasst wird. Über die gemessene elektrische Spannung kann die Fließgeschwindigkeit des Fluids berechnet werden [KROHNE MESSTECHNIK GMBH & Co. KG, 1997].

Das In-Line-Trübungsmessgerät erfasst gleichzeitig über einen Sensorkopf das 90°-Streulicht und das 25°-Vorwärts-Streulicht. Die Trübungsmessung 90° erfasst den Anteil an kleineren Partikeln, wie Eiweißmoleküle und erlaubt somit eine Beurteilung der Glanzfeinheit und Bierqualität. Das 25°-Vorwärts-Streulicht wird durch größere Partikel, wie Hefezellen oder Kieselgurpartikel verursacht. Durch die Trübungsmessung 25° ist es möglich, eine Filtrationskontrolle durchzuführen. Mit ihr können beispielsweise Kieselgurdurchbrüche erfasst werden. Der Messbereich des Photometers liegt zwischen 0 und 500 EBC bei einer Wellenlänge des Lichts von 650 nm. Das Messprinzip der Trübungsmessung beruht auf der Streuung von Lichtstrahlen durch Feststoffteilchen. Die Messung der Streulichtintensität und die Bestimmung der Trübungswerte erlauben daher eine Aussage über die Feststoffkonzentration in der Flüssigkeit zu treffen. Durch die räumlich unterschiedliche Streulichtverteilung für Teilchen unterschiedlicher Größe muss daher sowohl das Streulicht 90° als auch das 25°-Vorwärtsstreulicht erfasst werden [SIGRIST-PHOTOMETER AG, 1999].

### **Ablauf der Filtration**

Zur Vorbereitung des Filtrationsversuches wird das System über das Absperrventil (7) mit entgastem Wasser gefüllt und über die Entlüftungsventile an der Rohrleitung und am Filterkörper (24) entlüftet. Die Absperrventile (6) und (16) sind hierbei geschlossen. Sobald das System gasfrei ist, wird Wasser von der Bierpumpe (12) im „Kreislauf“ gefahren. Hierfür wird das Absperrventil (10) geschlossen. Das Wasser durchströmt den Filterstand hierbei in folgender Richtung: Bierpumpe (12) – Durchlaufkühler (13) – Volumenstrommessung (14), Kieselgurdosage (19) – Druck- (20) und Temperaturmessung (21) Unfiltrat – Unfiltratraum (22) – Filterkerze (23) – Filtratraum (25) – Trübungsmessung Filtrat (27) – Temperatur- (28) und Druckmessung (29) Filtrat – Bierpumpe. Durch die Spalte in der Filterkerze (23) kann das Wasser vom Unfiltratraum in den Filterraum eintreten. Anschließend wird in der 1. Voranschwemmung eine Art Trägerschicht auf die Filterkerze (23) aufgetragen, auf der später der Filterkuchen aufgebracht wird. Hierzu wurden grobe Kieselguren und Perlite verwendet. Die Einbringung der Filterhilfsmittel erfolgt durch die Kieselgurdosagepumpe (19), die eine Filterhilfsmittel-Wasser-Suspension (18) in das System pumpt. Die Suspension wird

durch den Magnetrührer (17) homogen gehalten. Anschließend wird die Flüssigkeit im System so lange im Kreis gefahren, bis sich eine gleichmäßige Trägerschicht auf der Filterkerze (23) ausgebildet hat. In der 2. Voranschwemmung wird nun in gleicher Weise eine Mischung aus grober Kieselgur und feiner Kieselgur auf die Filterkerze (23) aufgebracht. Für die beiden Voranschwemmungen wird der Durchfluss im System auf 30 l/h eingestellt. Im Anschluss erfolgt die eigentliche Filtration. Hierzu wird das unfiltrierte Bier aus dem Puffertank Unfiltrat (3) mit Kohlendioxid aus der CO<sub>2</sub>-Druckgasflasche (1) mit Druckminderer (2) in das System gepresst. Vorab wird die Bierleitung über das Entlüftungsventil (8) entgast. Der Zustand „Kreislauf“ wird nun unterbrochen, indem das Absperrventil (11) geschlossen und das Absperrventil (6) geöffnet wird. Das System ist nun auf Betriebsart „Durchlauf“ gestellt. Das Bier durchströmt den Filterstand nun in folgender Richtung: Puffertank Unfiltrat (3) – Bierpumpe (12) – Durchlaufkühler (13) – Volumenstrommessung (14) – Kieselgurdosage (19) – Druck- (20) und Temperaturmessung (21) Unfiltrat – Unfiltratraum (22) – Filterkerze (23) – Filtratraum (25) – Trübungsmessung Filtrat (27) – Temperatur- (28) und Druckmessung (29) Filtrat – Puffertank Filtrat (4) mit Spundapparat (5). Zunächst verdrängt das eingebrachte Bier das im System vorhandene Wasser (ca. 8 l). Das Wasser fließt hierbei in einen leeren Puffertank (4). Über den Spundapparat (5) wird der Druck im mit CO<sub>2</sub> vorgespannten Puffertank konstant gehalten. Sobald das System wasserfrei ist, wird der mit Wasser gefüllte Puffertank (4) entleert und erneut vorgespannt. Hierzu muss das System kurzzeitig auf „Kreislauf“ geschaltet werden. Anschließend wird das System wieder auf „Durchlauf“ gestellt. Das filtrierte Bier fließt nach Durchlaufen des Systems in den Puffertank Filtrat (4). Indem das Bier die auf der Filterkerze (23) aufgebrachte Filterhilfsmittelschicht durchströmt, bevor es durch die Spalte der Filterkerze in den Filtratraum eindringen kann, werden die unerwünschten Inhaltstoffe entfernt. Während des Filtrationsprozesses wird über die Kieselgurdosagepumpe (19) eine kontinuierliche Kieselgurdosage zugeführt, die aus einer Mischung von grober Kieselgur und feiner Kieselgur besteht. Bei den Filtrationen von 150 l Pils wurde zusätzlich Divergan F als Stabilisierungsmittel über die kontinuierliche Dosage zugeführt. Der Durchfluss im System wird während der Filtration auf 20 l/h reduziert. Das Überdruckventil (9) schützt das System vor unzulässig hohem Druck. Zum Ende der Filtration wird das im System verbleibende Bier (ca. 8 l) durch Einbringen von Wasser verdrängt und gelangt in den Filtratpuffertank (4). Anschließend wird die Filtration durch Austragen des Kieselgurschlammes, durch Öffnen des Absperrventils (16) beendet. Bei den Filtrationsversuchen mit 150 l Bier war es aufgrund der Größe der Puffertanks notwendig, diese mehrmals in oben beschriebener Weise zu wechseln. Im Anschluss an die Filtration wurden die für die Analysen benötigten Filtratproben über einen Flaschenfüller der Beckmann KG (Altmannstein) sauerstofffrei in 0,5 l NRW-Flaschen abgefüllt.

Für die Filtrationsversuche im Technikumsmaßstab wurden folgende Filterhilfsmittelarten und -mengen eingesetzt (Tab. 4.10). Die Einwaage der Filterhilfsmittel erfolgte mit einer Laborwaage des Typs GM-300P (Lutron Electronic Enterprise Co. Ltd., Taipeh, Taiwan)

**Tab. 4.10: Eingesetzte Filterhilfsmittelarten und –mengen für die Filtrationen**

Filtrationsphase	Filterhilfsmittel	Filterhilfsmitteltyp	Menge
1. Voranschwemmung	Becogur 3500 bzw. Kieselgurprobe	Grobgur	500 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
	Becolite 3000	Perlit	50 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
2. Voranschwemmung	Becogur 3500 bzw. Kieselgurprobe	Grobgur	233 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
	Becogur 200	Feingur	467 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
Kontinuierliche Dosage	Becogur 3500 bzw. Kieselgurprobe	Grobgur	40 g/hl Bier
	Becogur 200	Feingur	80 g/hl Bier
	Divergan F (nur bei 150 l Filtrationen)	PVPP	20 g/hl Bier

Außergewöhnlich sind die Betriebsweise mit nur einer Filterkerze und die Plexiglas konstruktion des Unfiltrat- und Filtratraumes, sodass der komplette Filtrationsablauf visuell beobachtet werden kann. Die Filterkerze ist speziell für Technikumsfiltrationen konzipiert worden und beruht auf der GETRA ECO Kerzenfiltertechnologie der KHS AG (Dortmund). Die technischen Daten der Filteranlage sind in Tab 4.11 aufgeführt.

**Tab. 4.11: Technische Daten der Filteranlage**

Parameter	Einheit	Wert
Anzahl der Filterkerzen	-	1
Kerzendurchmesser	mm	34
Kerzenlänge	mm	340
Spaltrohr mit Spaltweite	µm	30
Metallische Filterfläche	m <sup>2</sup>	0,033
Kieselguraufnahmevermögen	kg/m <sup>2</sup>	9
Nennleistung (Filtration)	l/h	20
Nennleistung (Anschwemmung)	l/h	30
Maximaldruck	bar	3

#### 4.6.2 Filtration an einem Anschwemm-Kerzenfilter mit erhöhtem Durchsatz

Die Filtration an einem Anschwemm-Kerzenfilter mit erhöhtem Durchsatz wurde in der Versuchsbrauerei der Bitburger Braugruppe GmbH durchgeführt. Eingesetzt wurde ein Anschwemm-Kerzenfilter des Typs FOJ 300/80 der Filtrix AG (St. Gallen, Schweiz). Die technischen Daten der Filteranlage sind in Tab 4.12 aufgeführt.

**Tab. 4.12: Technische Daten der Filteranlage der Versuchsbrauerei**

Parameter	Einheit	Wert
Anzahl der Filterkerzen	-	7
Kerzendurchmesser	mm	33
Kerzenlänge	mm	932
Metallische Filterfläche	m <sup>2</sup>	0,7
Nennleistung (Filtration)	l/h	500
Gesamtvolumen	l	80
Unfiltratraum	l	63

Zu Vergleichszwecken wurde einmal eine flusskalzinierte Kieselgurprobe aus dem Hochtemperaturdrehrohrföfen als Grobgur und einmal eine kommerziell erhältliche flusskalzinierte Kieselgur in den Filtrationsversuchen verwendet. Als Substrate für die Filtrationsversuche wurden unsepariertes Bier und separiertes Bier der Brauerei eingesetzt. Für die Filtrationsversuche mit unsepariertem Bier wurden folgende Filterhilfsmitteldosagen gewählt (Tab. 4.13):

**Tab. 4.13: Eingesetzte Filterhilfsmittelarten und –mengen für die Filtrationen mit unsepariertem Bier**

Filtrationsphase	Filterhilfsmittel	Filterhilfsmitteltyp	Menge
1. Voranschwemmung	Begerow Super bzw. Kieselgurprobe	Grobgur	1000 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
2. Voranschwemmung	Begerow Super bzw. Kieselgurprobe	Grobgur	350 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
	Begerow Extra	Feingur	2500 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
Kontinuierliche Dosage	Begerow Super bzw. Kieselgurprobe	Grobgur	40 g/hl Bier
	Begerow Extra	Feingur	160 g/hl Bier
	Kieselgel	-	20 g/hl Bier

Für die Filtrationsversuche mit separiertem Bier wurden folgende Filterhilfsmitteldosagen gewählt (Tab. 4.14):

**Tab. 4.14: Eingesetzte Filterhilfsmittelarten und –mengen für die Filtrationen mit separiertem Bier**

Filtrationsphase	Filterhilfsmittel	Filterhilfsmitteltyp	Menge
1. Voranschwemmung	Begerow Super bzw. Kieselgurprobe	Grobgur	1000 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
2. Voranschwemmung	Begerow Extra	Feingur	1600 g/m <sup>2</sup> Filterfläche
Kontinuierliche Dosage	Begerow Extra	Feingur	200 g/hl
	Kieselgel	-	20 g/hl Bier

Die Nennleistung des Filters betrug 500 l/h. Zur Bewertung der Filtrationen wurden kontinuierlich die Drücke am Filtereinlauf und Filterauslauf und die Trübung 25° und 90° des Filtrates aufgezeichnet. Zur abschließenden Beurteilung des filtrierte Bieres wurden bei jeder

Filtration eine Bierprobe 15 min nach Filtrationsbeginn gezogen sowie jeweils eine Probe zu Filtrationsende. Diese Proben wurden nach MEBAK (1996) und (2002) hinsichtlich folgender Parameter analysiert: Extrakt scheinbar, Extrakt wirklich, Vergärungsgrad scheinbar, Vergärungsgrad wirklich, Alkoholgehalt, Stammwürze, pH-Wert, Farbe, Dichte, Schaum, kolloidale Stabilität, Gehalt an Eisen, Natrium, Kalium, Ammonium, Magnesium und Calcium.

## 4.7 Charakterisierung der flusskalzinierten Kieselguren

### 4.7.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Röntgendiffraktometrie ist ein Analyseverfahren für kristalline Materialien. Das Prinzip der Röntgendiffraktometrie oder Röntgenbeugung macht sich das Phänomen der **Interferenzerscheinung** zunutze, wenn Kristalle einer Strahlung ausgesetzt werden, deren Wellenlänge in der Größenordnung der Gitterabstände des Kristalls liegt [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

Röntgenstrahlung wurde 1895 von *Wilhelm Conrad Röntgen* entdeckt und bildet einen Teil des elektromagnetischen Spektrums. Sie umfasst die Wellenlängen von ca.  $10^{-8}$  bis  $10^{-12}$  m ( $100 \text{ \AA}$  -  $0,01 \text{ \AA}$ ). Röntgenstrahlen können beim Abbremsen von hochbeschleunigten Elektronen beim Durchgang durch das starke elektrische Feld in der Nähe eines Atomkerns entstehen. Dabei wird die kinetische Energie der Elektronen, entsprechend der *Einsteinschen Beziehung* teilweise in Röntgenstrahlung der Frequenz  $\nu$  umgewandelt [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994]:

$$\Delta E = h\nu \quad (\text{Gl. 4.2})$$

Laut der *Einsteinschen Beziehung* kann die maximale Energie der entstehenden Röntgenstrahlung nicht größer sein als die Energie der beschleunigten Elektronen, die durch die angelegte Hochspannung bestimmt ist. Die kürzeste erreichbare Wellenlänge bei einer definierten Hochspannung kann mit Hilfe von Gl. 4.3, unter der Voraussetzung, dass die gesamte kinetische Energie der Elektronen umgewandelt wird, berechnet werden [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

$$\lambda_{\min} = \frac{h_p c_L}{eU} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Allerdings ist sehr unwahrscheinlich, dass ein Elektron seine gesamte Energie in einem Schritt abgibt. Vielmehr wird die Energie in Teilschritten abgegeben, weshalb Röntgenstrahlen mit großer Anzahl an verschiedenen Wellenlängen entstehen.

Das sogenannte **kontinuierliche Röntgenspektrum** ist folglich nur von der angelegten Hochspannung abhängig. Das kontinuierliche Spektrum wird durch das für die Röntgenbeugung wichtigere **charakteristische Spektrum** überlagert. Es entsteht, wenn ein

Elektron derart beschleunigt wird, dass die Energie des Elektrons ausreicht, um ein kernnahes Elektron anzuregen. Dabei wird ein Elektron, z.B. aus der K-Schale (Hauptquantenzahl  $n=1$ ), unter Ionisierung des Atoms herausgeschlagen. Hat ein Atom ein K-Elektron verloren, so befindet es sich in einem K-Quantenzustand. Dieser instabile Zustand wird relaxiert, indem ein Elektron aus einer höheren Schale (z.B. L-Schale) in die entstandene „Elektronenlücke“ der K-Schale springt. Das Atom gelangt dabei in einen energetisch niedrigeren Zustand (L-Quantenzustand). Dabei wird Röntgenstrahlung bestimmter Wellenlänge emittiert, die sich aus den Energiedifferenzen der beiden Schalen ergibt. Beim Übergang von der L-Schale in die K-Schale wird ein Dublett mit eng benachbarten Wellenlängen emittiert ( $K_{\alpha 1}$ -Strahlung und  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung). Fällt ein Elektron aus der M-Schale in die K-Schale zurück, wird analog  $K_{\beta 1}$ - und  $K_{\beta 2}$ -Strahlung emittiert. Der Vorgang des Elektronenübergangs zwischen verschiedenen Energieniveaus schreitet weiter fort, wobei Strahlungen verschiedener Wellenlängen abgegeben werden. Das **charakteristische Röntgenspektrum ist für jedes Element verschieden**, weshalb man durch geeignete Wahl des Anodenmaterials Röntgenstrahlung verschiedener Wellenlänge erhalten kann [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

### **Erzeugung von Röntgenstrahlung**

Bei Röntgenbeugungsuntersuchungen finden für die Erzeugung von Röntgenstrahlung vor allem Hochvakuumröhren mit Glühkathoden Anwendung. Als Elektronenquelle dient eine Wolframwendel, die elektrisch auf Temperaturen von 1500 °C bis 2300 °C erhitzt wird. Die austretenden thermischen Elektronen werden durch Anlegen einer Hochspannung von ca. 30 kV – 60 kV beschleunigt und als fein fokussierter Elektronenstrahl auf die Anode, eine ebene Platte eines hochreinen Metalls (meist Mo, Cu oder Co) auch „Antikathode“ genannt, gelenkt. Beim Bremsen der hoch beschleunigten Elektronen am Metall der Anode entsteht eine Röntgenstrahlung, deren Wellenlänge zum einen von der angelegten Hochspannung abhängig ist (kontinuierliches Röntgenspektrum) und zum anderen von der Natur des verwendeten Anodenmaterials (charakteristisches Röntgenspektrum). Da nur etwa 0,2 % der aufgewendeten Energie als verwertbare Röntgenstrahlung und etwa 99 % der Energie als Wärme abgegeben wird, ist eine intensive Kühlung der Anode Grundvoraussetzung, um das Anodenmaterial nicht zu beschädigen [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

### **Monochromatisierung der Röntgenstrahlung**

Für fast alle Beugungsexperimente benötigt man monochromatische, beziehungsweise annähernd monochromatische Röntgenstrahlung. Eine einfache Methode zur Monochromatisierung von Röntgenstrahlung ist der Einsatz von **Filtern**. Zweck ist es, störende Strahlung anderer Wellenlängen, vor allem die  $K_{\beta}$ -Strahlung sowie die Bremsstrahlung, zu eliminieren. Bei der Filtertechnik nutzt man aus, dass Röntgenstrahlen an Metallen besonders stark absorbiert werden, wenn ihre Energie gerade zur Freisetzung innerer Elektronen ausreicht (sog. Röntgenabsortionskanten). Als Filter werden dünne Metallfolien verwendet, deren

Absorptionskante zwischen der Wellenlänge der  $K_{\alpha}$ -Linie und  $K_{\beta}$ -Linie der Röntgenstrahlung liegt. In diesem Fall wird die  $K_{\beta}$ -Linie stärker geschwächt als die  $K_{\alpha}$ -Linie. Derart monochromatisierte Röntgenstrahlung ist für die meisten Beugungsexperimente ausreichend, zumal auch die störende Bremsstrahlung weitgehend absorbiert wird [ALLMANN, 2003; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

### Nachweis von Röntgenstrahlung

Der Nachweis von Röntgenstrahlung kann prinzipiell auf drei unterschiedliche Arten erfolgen. Das älteste Hilfsmittel zum Nachweis von Röntgenstrahlung sind **Röntgenfilme**, die vor allem in der Medizin heutzutage noch Anwendung finden. Röntgenstrahlen haben die Fähigkeit, photographische Emulsionen zu schwärzen. Hierbei gilt das *Reziprozitätsgesetz (Bunsen Gesetz)*, das die Proportionalität innerhalb gewisser Grenzen von der Schwärzung des Films zum Produkt aus Strahlungsintensität und Belichtungszeit beschreibt. Die Schwärzung des entwickelten Films kann nach dem *Briggschen Logarithmus* als Quotient von auffallender und durchgelassener Lichtmenge definiert werden [ALLMANN, 2003; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994]:

$$S_w = \lg \frac{I_0}{I} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

**Bildspeicherplatten** sind etwa 100-fach empfindlicher als Filme und haben einen etwa 100-fach größeren linearen Messbereich. Sie bestehen aus einer runden Metallplatte, die mit einer Pulverschicht aus BaFBr überzogen ist, das mit  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen dotiert ist. Bei der Belichtung werden, durch die Ionisation von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen zu  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen Elektronen freigesetzt, die wiederum von Farbzentren eingefangen werden können. Dieser metastabile Zustand hat etwa eine Halbwertszeit von 10 Stunden [ALLMANN, 2003].

**Elektro-optische** Detektoren wandeln Röntgenphotonen in elektrisch messbare Signale um, welche gezählt und integriert werden können. Alle Detektoren nutzen die Fähigkeit von Röntgenstrahlen, Atome zu ionisieren. Drei wichtige Größen beurteilen die Eigenschaften von Detektoren: die **Quantenausbeute**, die **Linearität** und die **Proportionalität** [ALLMANN, 2003; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994].

Beim Meßprinzip der Röntgenbeugung finden vor allem **Gas-Proportionalzähler**, **Ortempfindliche-** und **Flächendetektoren**, **Si(Li)-Festkörperdetektoren** sowie **Szintillationszähler** Anwendung.

Ein **Gas-Proportionalzähler** besteht aus einem Metallrohr, das mit einem Edelgas unter vermindertem Druck gefüllt ist, in dem ein isolierter Draht ausgespannt ist. Die Wand des Rohres ist gegenüber dem geerdeten Draht auf eine negative Spannung von 300 V bis 2000 V geladen. Wenn ein über das Eintrittsfenster des Zählrohres eintretendes Röntgenphoton mit einem inerten Gasatom in Wechselwirkung tritt, kommt es zur Ionisation. Das durch die Ionisation freigesetzte Elektron wandert unter ständiger weiterer Ionisation auf den Draht zu

und löst dort einen Spannungsstoß aus, der auf einen geeigneten Verstärker übertragen und registriert wird. Mit einem Verstärkungsfaktor von  $10^3$  bis  $10^5$  arbeitet das Zählrohr im Proportionalitätsbereich [ALLMANN, 2003; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994].

**Ortempfindliche Detektoren** sind Weiterentwicklungen des Gas-Proportionalzählers. Durch einen seitlichen Eintritt der Röntgenstrahlen in das Zählrohr kann zusätzlich zur Anzahl und Energie der Röntgenquanten auch deren Auftreffpunkt bestimmt werden [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994].

Durch eine Anreihung von ortsempfindlichen Detektoren erhält man sogenannte **Flächendetektoren**, die vor allem in der Proteinkristallographie Anwendung finden [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994].

Ein **Si(Li)-Festkörperdetektor** besteht aus einer mit Li dotierten „p-Typ“-Silizium-Einkristallscheibe. Auf der Rückseite der Scheibe befindet sich ein Bereich mit erhöhter Li-Konzentration, sodass dort ein „n-Typ“-Bereich vorliegt, der mit einer Goldschicht abgedeckt ist. An diese Scheibe wird eine Spannung von 300 V – 1000 V angelegt. Ein auf die Detektorfläche auftreffendes Röntgenphoton erzeugt eine Anzahl von Elektronen/Loch Paaren. Wegen des angelegten Feldes wandern die Elektronen durch die Detektorscheibe, wobei sie durch einen Vorverstärker soweit verstärkt werden, dass der Impuls durch einen Draht zum Hauptverstärker weitergeleitet werden kann. Nachteil von Si(Li)-Festkörperdetektoren ist die Notwendigkeit der Kühlung von Detektor und Vorverstärker mit flüssigem Stickstoff [ALLMANN, 2003; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994].

Beim **Szintillationszähler** erfolgt die Umwandlung der Energie von Röntgenphotonen in elektrische Impulse in zwei Stufen. Im ersten Schritt treffen die Röntgenphotonen auf den Szintillationskristall aus mit Thallium dotiertem Natriumjodid und werden in schwache blaue Blitze mit einer Wellenlänge von ca.  $4100 \text{ \AA}$  umgewandelt, die dann auf die Photokatode gelenkt werden und in einem zweiten Schritt Prozesselektronen erzeugen. Diese werden dann in einem Sekundärelektronenvervielfacher (Photomultiplier) in einen messbaren Spannungsstoß umgesetzt, der dann wie beim Proportionalzähler weiterverstärkt und registriert wird [ALLMANN, 2003; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994].

### **Beugung von Röntgenstrahlung**

Da die Wellenlängen von Röntgenstrahlung und die Gitterabstände von Kristallen in der gleichen Größenordnung liegen, können Röntgenstrahlen an Kristallgittern gebeugt werden. Dieser Effekt wurde erstmals 1912 von *Max von Laue* beschrieben [BORCHARDT-OTT, 1997].

Bestrahlt man die regelmäßig angeordneten Atome innerhalb eines Kristalls mit Röntgenstrahlung der Wellenlänge  $\lambda$ , so werden die **Elektronen** der Atome in **periodische Schwingung** versetzt und **emittieren ihrerseits Strahlung** derselben Frequenz und Wellenlänge der einfallenden Röntgenstrahlung [BORCHARDT-OTT, 1997, KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

Wird im eindimensionalen Modellfall (Abb. 4.3) ein Gitter mit dem Strichabstand  $d$  mit monochromatischer Strahlung ähnlicher Wellenlänge  $\lambda$  bestrahlt, so können **Interferenzerscheinungen** beobachtet werden.

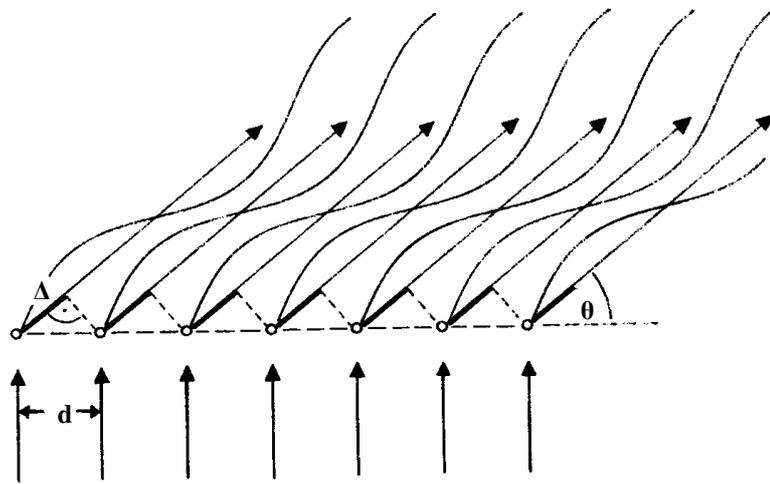


Abb. 4.3: Interferenz am eindimensionalen Gitter [MASSA, 2005]

Von jedem schwingenden Elektron breiten sich **kugelförmige Wellen** der gleichen Wellenlänge aus. In Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\theta$  und dem Punktabstand  $d$  entsteht ein Gangunterschied  $\Delta$  zwischen den benachbarten Wellen. Ist der Einfallswinkel  $\theta$  so gewählt, dass der Gangunterschied  $n\lambda$  ein ganzzahliges Vielfaches von  $\lambda$  beträgt, so überlagern sich die Wellen und es kommt zum Auftreten von **Interferenzerscheinungen** [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

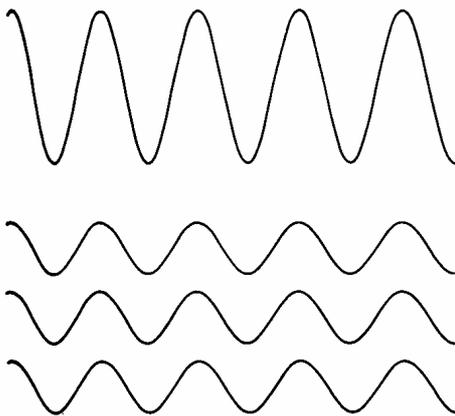


Abb. 4.4: Konstruktive Interferenzerscheinung [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994]

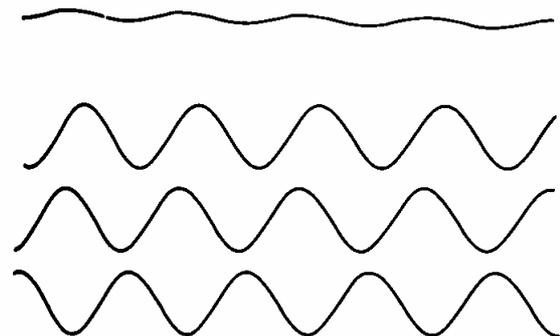


Abb. 4.5: Destruktive Interferenzerscheinung [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994]

Man spricht von „**positiver**“ oder „**konstruktiver**“ **Interferenz**. Ebenso kann es zum Auftreten von „**destruktiver**“ **Interferenz** kommen, wenn das Produkt aus Beugungsordnung  $n$  und Wellenlänge  $\lambda$  keinem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. In diesem

Fall überlagern sich die Wellen derart, dass sie sich gegenseitig auslöschen (Abb. 4.4 und Abb. 4.5) [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

### Kristallstruktur, Netzebenen und hkl-Indizes

Als Kristall wird ein Körper bezeichnet, der eine **dreidimensionale periodische Anordnung** besitzt. Ein Idealkristall kann vollständig durch eine **einzige Elementarzelle** beschrieben werden, aus der der Kristall durch unendliche dreidimensionale periodische Wiederholung entsteht. Die regelmäßige Verteilung der Atomkerne und Elektronen wird als **Kristallstruktur** bezeichnet. Aufgrund seiner Symmetrieeigenschaft besitzt ein Idealkristall Translations-symmetrie. Bei Realkristallen kommt es zu „Baufehlern“, die zu Abweichungen in der regelmäßigen Anordnung führen [ALLMANN, 2003; SPIEB et al., 2005].

Durch das **Bravais-Gitter** kann die Anordnung der Atome eines Kristalls und somit die Kristallstruktur systematisch beschrieben werden. Nach Bravais sind alle denkbaren Strukturen durch eines von 14 verschiedenen Gittern (Bravais-Gittern) darstellbar. Zur mathematischen Beschreibung der Gitter werden drei nicht komplanare Vektoren verwendet, die nach Betrag und Richtung die Translation von einem Gitterpunkt zum nächsten darstellen. Somit beschreiben die Vektoren

$$\vec{r} = u \vec{a}_1 + v \vec{a}_2 + w \vec{a}_3 \quad (\text{Gl. 4.5})$$

eindeutig die Lage eines Gitterpunktes [BORCHARDT-OTT, 1997; MASSA, 2005; SPIEB et al., 2005]. Die Beträge der Vektoren sind die Gitterkonstanten, wodurch nur noch die ganzzahligen Koordinaten  $u$ ,  $v$ ,  $w$  zur Beschreibung des Gitterpunktes eine Rolle spielen. Sie werden zu einem Tripel  $uvw$  zusammengefasst. Abb. 4.6 stellt die Bezeichnung der Gitterpunkte durch die Koordinatentripel  $uvw$  räumlich dar [BORCHARDT-OTT, 1997].

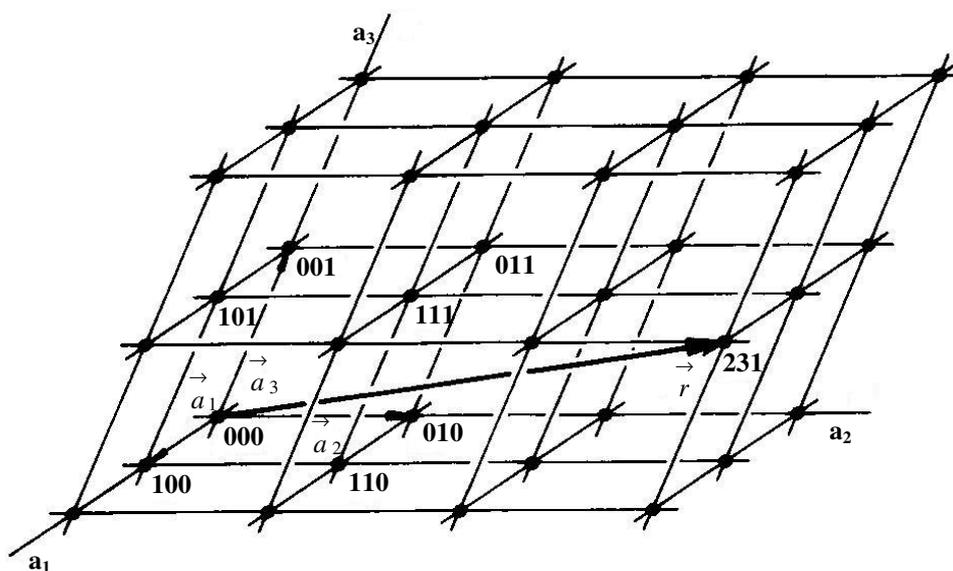


Abb. 4.6: Bezeichnung von Gitterpunkten durch die Koordinaten  $uvw$  [BORCHARDT-OTT, 1997]

Eine **Netzebene** im Kristall ist durch drei Gitterpunkte definiert, die die Achsen  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  des kristallographischen Koordinatensystems in den Punkten schneiden:

$$a_1\text{-Achse: } m00 \quad a_2\text{-Achse: } 0n0 \quad a_3\text{-Achse: } 00p$$

Zur Beschreibung der Netzebene werden allerdings nicht die direkten Koordinaten (Achsenabschnitte) verwendet, sondern die **reziproken Achsenabschnitte**. Dadurch ergibt sich:

$$a_1\text{-Achse: } H \sim 1/m \quad a_2\text{-Achse: } K \sim 1/n \quad a_3\text{-Achse: } L \sim 1/p$$

Für die reziproken Achsenabschnitte wird nun deren kleinstes ganzzahliges Vielfaches bestimmt und als **Zahlentriplett  $hkl$**  zusammengefasst. Diese einfachen ganzen Zahlen werden als **Millersche Indizes** bezeichnet. Sie dienen in der Kristallographie zur eindeutigen Bezeichnung von Netzebenen und Richtungen in Kristallsystemen. Dabei steht das Triplett  $hkl$  nicht nur für eine Netzebene, sondern repräsentiert eine unendliche **Schar gleichwertiger Netzebenen**. Negative Indizes werden mit einem Balken über der Zahl gekennzeichnet. In Abb. 4.7 ist die Ableitung der Millerschen Indizes graphisch durch die Netzebenenschar 362 dargestellt. Dabei beschreibt die gestrichelte Netzebene die nächste zum Koordinatenursprung gelegene Netzebene aus der Netzebenenschar 362, die zweite Netzebene stellt eine beliebige Netzebene aus der Schar 362 dar [BORCHARDT-OTT, 1997; MASSA, 2005; SPIEB et al., 2005].

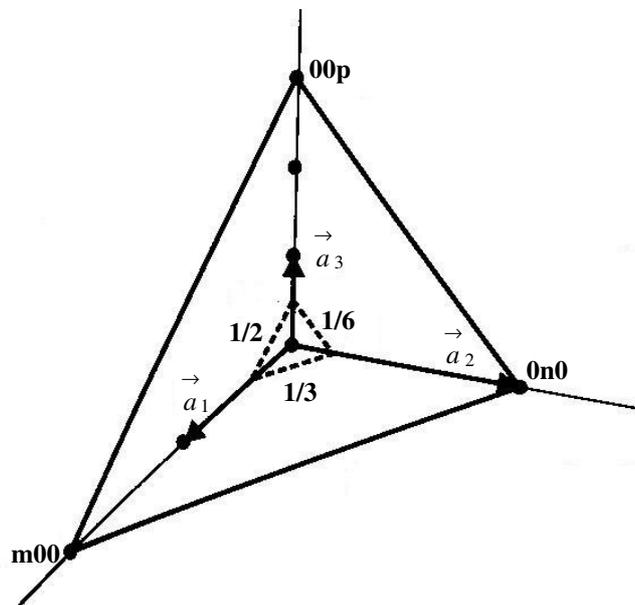


Abb. 4.7: Netzebenen aus der Netzebenenschar 362 [SPIEB et al., 2005]

### Braggsche Reflexionsbedingung

W. L. Bragg ging von der Voraussetzung aus, dass Kristalle aus Ebenen aufgebaut sind, die mehr oder weniger dicht mit Atomen besetzt sind und stets im gleichen Netzebenenabstand  $d$  in paralleler Lage aufeinander folgen. Die Beugung eines Röntgenstrahls an einer Netzebene kann formal als **Reflexion** aufgefasst werden. Allerdings unterscheidet sich diese Art der

Reflexion deutlich von der des sichtbaren Lichts. Ein Röntgenstrahl durchdringt in der Regel mehrere Millionen Netzebenen, bis er vollständig absorbiert wird. An jeder Ebene wird der Strahl dabei reflektiert. Dadurch tritt, festgelegt durch die geometrischen Bedingungen, durch Überlagerung von Wellen entweder eine Verstärkung oder eine Auslöschung der reflektierten Strahlung auf. Trifft ein monochromatischer Röntgenstrahl unter dem Winkel  $\theta$  auf eine Netzebenenschar, so tritt nur dann ein **Interferenzmaximum** auf, wenn der Gangunterschied  $2d\sin\theta$  ein **ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge** ist [ALLMANN, 2003; BORCHARDT-OTT, 1997; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005]. In Abb. 4.8 ist die Beugung eines Röntgenstrahlbündels an einer Netzebenenschar dargestellt. Die Interferenz der reflektierten Röntgenstrahlung zeigt Abb. 4.9.

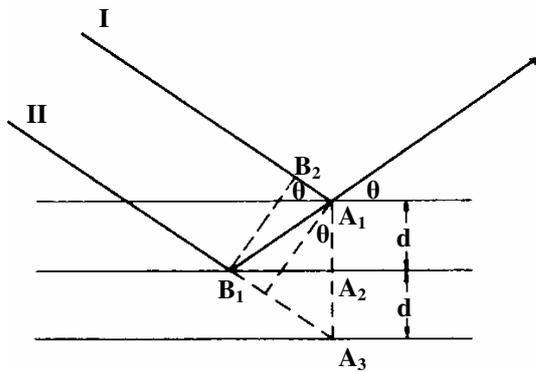


Abb. 4.8: Reflexion eines Röntgenbündels an einer Netzebenenschar [BORCHARDT-OTT, 1997]

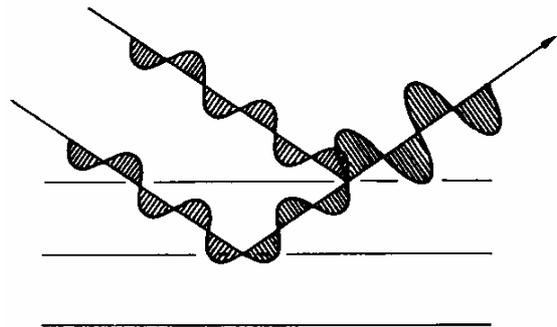


Abb. 4.9: Interferenz der reflektierten Röntgenstrahlung [BORCHARDT-OTT, 1997]

Die Strahlen I und II treffen unter dem Winkel  $\theta$  auf den Kristall und werden in den Punkten  $A_1$  der ersten Netzebene und  $B_1$  der zweiten Netzebene reflektiert. Da jenseits von  $A_1$  der Gangunterschied:

$$\Delta = n\lambda = B_1A_1 - A_1B_2 = B_1A_3 - B_2C \quad (\text{Gl. 4.6})$$

mit  $B_1A_1 = B_1A_3$  und  $B_2A_1 = B_2C$

ist, lässt sich die **Braggsche Reflexionsbedingung** wie folgt formulieren:

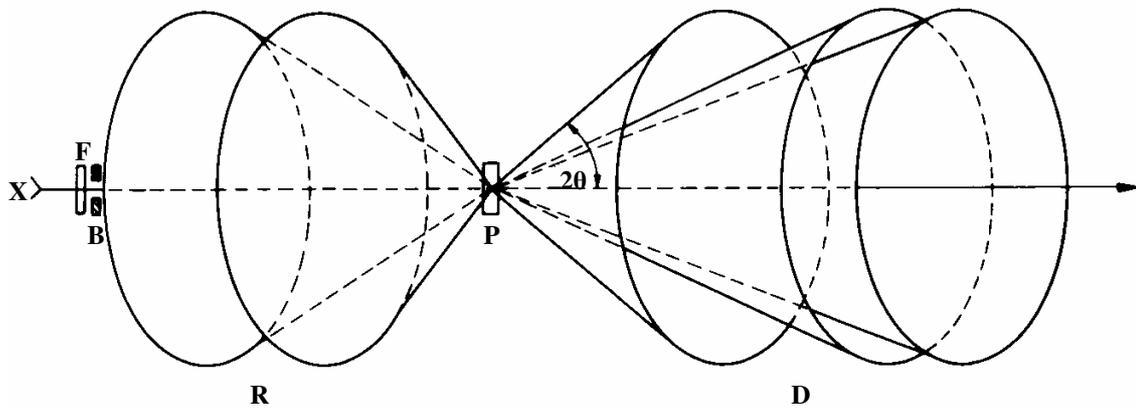
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Für jede ganze Zahl von  $n$  tritt dann eine Verstärkung der reflektierten Strahlung auf, wenn Gl. 4.7 erfüllt ist. Der Winkel  $\theta$  ist bei konstanter Wellenlänge des Röntgenstrahls somit **nur vom Netzebenenabstand  $d$  abhängig**, der den Aufbau eines Gitters charakterisiert [BORCHARDT-OTT, 1997; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; MASSA, 2005].

### Röntgenaufnahmen von Pulvern mit dem Bragg-Brentano-Verfahren

Wird feines kristallines Pulver von monochromatischer Röntgenstrahlung getroffen, so wird die Röntgenstrahlung nach der Braggschen Reflexionsbedingung von einer Netzebenenschar unter einem bestimmten Winkel  $\theta$  reflektiert. In einem feinen Kristallgitter sind die Kristallite

statistisch verteilt, sodass eine große Zahl an Kristallinen so liegen, dass eine bestimmte Netzebenenschar ( $hkl$ ) mit dem Röntgenstrahl den Winkel  $\theta$  bildet und reflektiert werden kann. Die gebeugten Strahlen bilden einen **Kegel** mit dem **Öffnungswinkel  $2\theta$** . In Abb. 4.10 ist das Reflexionsprinzip dargestellt [ALLMANN, 2003; BORCHARDT-OTT, 1997; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994].

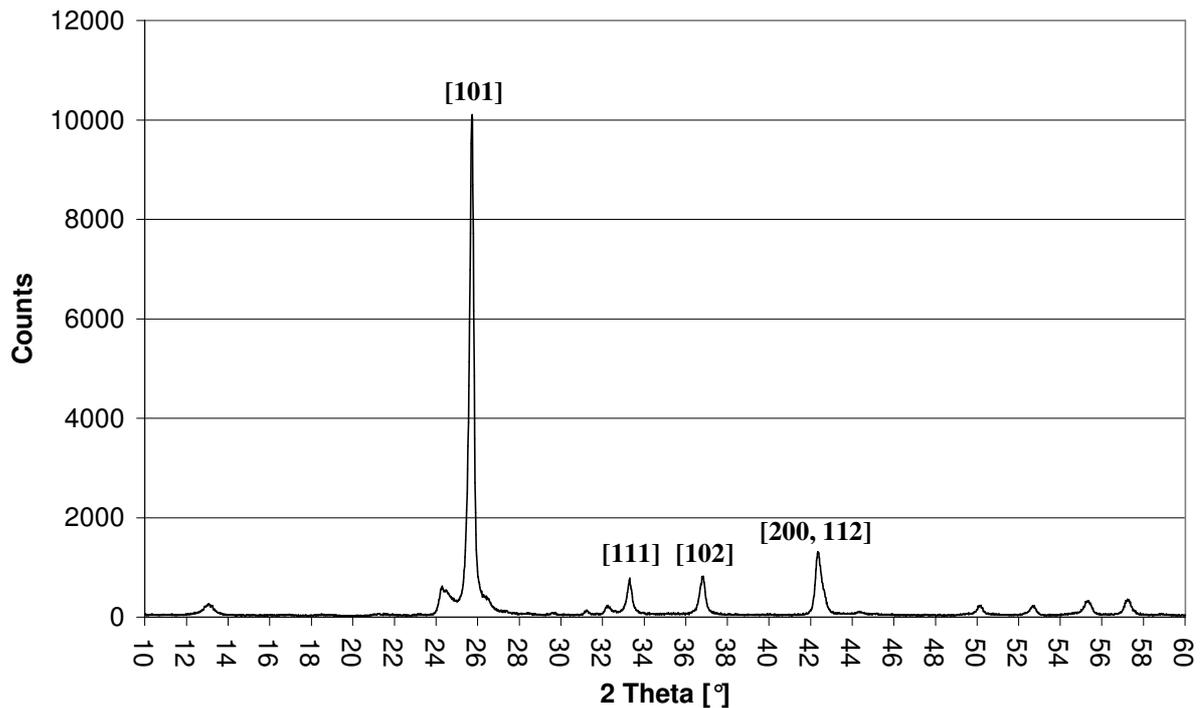


**Abb. 4.10: Beugung eines monochromatischen Röntgenstrahls am Kristallpulver [KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994]**

Nach dem Durchtritt durch einen Filter (F) sowie eines Blendensystems (B) trifft die monochromatische Röntgenstrahlung (X) auf die pulverförmige Probe (P). Dabei entstehen Beugungskegel im Durchstrahlbereich (D) sowie im Rückstrahlbereich (R), die mittels Filmen oder Zählrohren detektiert werden [KIRSCHNER & KOPPELHUBER-BITSCHNAU 1994].

Beim **Bragg-Brentano-Verfahren** befindet sich das pulverförmige Präparat im Mittelpunkt des Messkreises. Bei der  $\theta/2\theta$ -Geometrie umfährt das Zählrohr das Präparat mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit entlang des Messkreises, wobei sich das Präparat mit halber Winkelgeschwindigkeit mitbewegt. Die Röntgenröhre selbst bleibt unbewegt. Die auftretenden Interferenzen werden dabei vom Zählrohr registriert [BORCHARDT-OTT, 1997; KIRSCHNER, KOPPELHUBER-BITSCHNAU, 1994; ZEVIN, KIMMEL, 1995].

Durch Auftragen der vom Zählrohr erfassten Röntgenstrahlen gegenüber dem Messwinkel  $2\theta$  ergibt sich das Röntgendiffraktogramm. Bei bekannter Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung kann – mit Hilfe der Braggschen Reflexionsbedingung und dem Winkel  $2\theta$  der auftretenden Peaks – der zugehörige Netzebenenabstand der Reflex auslösenden Netzebenenschar berechnet werden. Mittels kristallographischer Tabellen und Datenbanken können nun die ermittelten  $d$ -Werte konkreten  $hkl$ -Netzebenenscharen zugeordnet und die Substanz eindeutig identifiziert werden. In Abb. 4.11 ist eine Röntgenaufnahme des Cristobalitstandards zur Verdeutlichung dargestellt. Den auftretenden Peaks wurden nach ICDD (2001) die jeweiligen  $hkl$ -Netzebenen zugeordnet, die die Reflexion des Röntgenstrahls verursachen.



**Abb. 4.11: Röntgendiffraktogramm des Cristobalitstandards**

Bei Verwendung von  $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung wird der Hauptpeak, mit 10047 Counts, von der  $hk/$ -Netzebenenchar [101] bei einem Winkel von  $25,58^\circ 2\theta$  reflektiert. Die relative Intensität des Hauptpeaks wird auf 100 festgesetzt. Weitere Peaks, die zur eindeutigen Identifizierung des Probenmaterials notwendig sind, treten bei  $33,15^\circ 2\theta$  mit einer relativen Intensität von 8 auf, reflektiert durch die Netzebenenchar [111], bei  $36,70^\circ 2\theta$  mit einer relativen Intensität von 9, reflektiert durch die Netzebenenchar [102] und bei  $42,16^\circ 2\theta$  bzw.  $42,51^\circ 2\theta$  mit einer relativen Intensität von 13 bzw. 4, reflektiert durch die Netzebenencharen [200] und [112].

### **Qualitative Bestimmung der kristallinen $\text{SiO}_2$ -Modifikationen mittels XRD**

Die qualitative Bestimmung der kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen der Kieselguren wurde mit einem nach dem Bragg-Brentano-Verfahren arbeitenden Röntgendiffraktometer des Typs PW 1050/70 (Philips, Niederlande) am Lehrstuhl für Bodenkunde der Technischen Universität München durchgeführt. Dabei wurden folgende Betriebsparameter gewählt (Tab. 4.15):

**Tab. 4.15: Betriebsparameter und Bauteile des Röntgendiffraktometer PW 1050/70**

Parameter	Wert
CoK <sub>α1</sub> -Strahlung	$\lambda = 1,788965 \text{ \AA}$ (Strahlenquelle: PW 2236/20 PANalytical B.V.)
Röhrenspannung	40 kV
Röhrenstrom	30 mA
Detektor	Szintillationszähler Typ
Divergenzblende	$1^\circ$
Monochromator	Graphit Monochromator
Schrittweite	$0,02^\circ$
Messzeit	2 sec

Das zu prüfende Material wurde auf Partikelgrößen kleiner 40 µm vermahlen und auf einem Topfill Messingträger aufgebracht. Für die Analysen der Proben aus dem Flussmittelscreening im statischen System wurde ein Messbereich von 23 °2θ bis 27 °2θ gewählt, da in diesem Bereich die Hauptpeaks der SiO<sub>2</sub>-Phasen erfasst werden können. Zur qualitativen Auswertung wurde über die Bragg'sche Reflexionsbedingung, zur Identifizierung der SiO<sub>2</sub>-Modifikation, der d-Wert des Hauptpeaks berechnet. Die Menge des identifizierten Materials wurde über die Höhe des Hauptpeaks bewertet. Eine Methode zur Verifizierung der SiO<sub>2</sub>-Modifikationen, die oftmals zusätzlich zur Bestimmung der d-Werte angewendet wird, ist die Bestimmung der Peakbreite auf halber Peakhöhe des Hauptpeaks (FWHM-Wert).

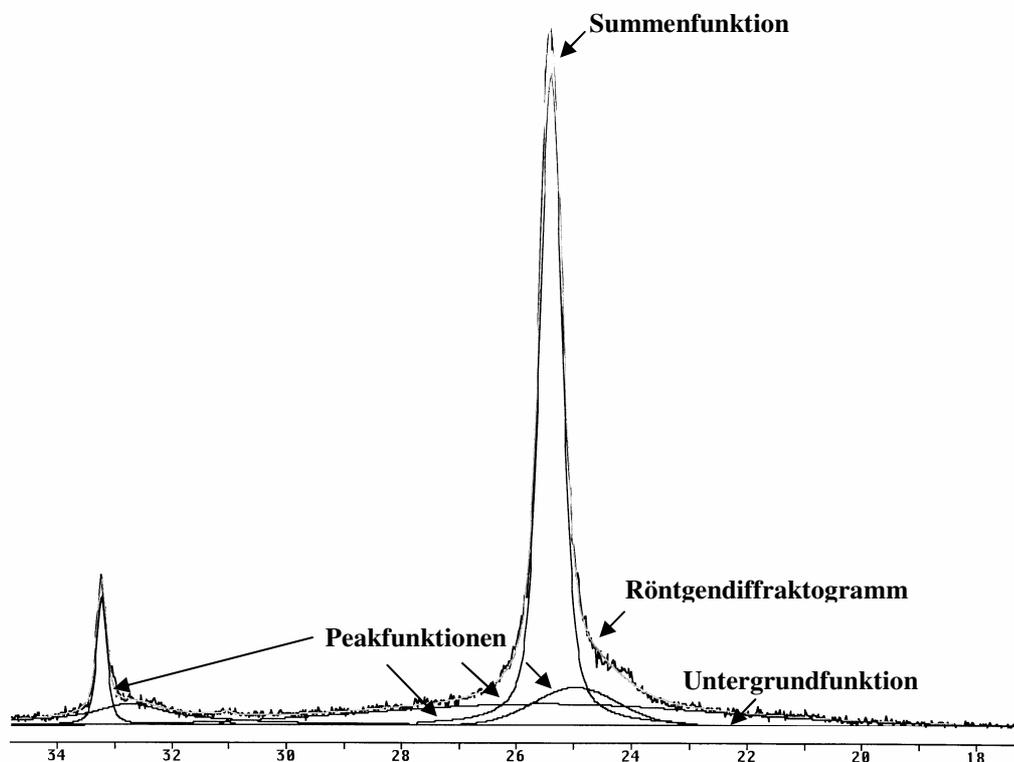
**Tab. 4.16: Reflexionswinkel, Intensitäten, d-Werte, FWHM-Werte und hkl-Reflexe von SiO<sub>2</sub>-Modifikationen und von Silizium bei den gewählten Einstellungen des Röntgendiffraktometers PW 1050/70**

SiO <sub>2</sub> -Modifikation	Winkel [°2θ]	Intensität	d-Wert [Å]	FWHM [°2θ]	hkl	Quelle
<b>Cristobalit</b>	25,58	100	4,040	0,126 – 0,16	101	ICDD (2001) ; ELZEA et al. (1994)
	36,70	9	2,841	-	102	ICDD (2001)
	42,16	13	2,487	-	200	ICDD (2001)
<b>Quarz</b>	25,84	16	4,255	-	100	ICDD (2001)
	34,69	100	3,343	-	101	ICDD (2001)
	58,95	13	1,818	-	112	ICDD (2001)
<b>Tridymit-M</b>	23,85	100	4,328	-	112	ICDD (2001)
	25,16	90	4,107	-	404	ICDD (2001)
	27,09	50	3,818	-	402	ICDD (2001)
<b>Tridymit-O</b>	24,13	100	4,28	-	220	ICDD (2001)
	25,33	93	4,08	-	004	ICDD (2001)
	27,23	68	3,80	-	222	ICDD (2001)
<b>Opal-A</b>	25,33	100	4,08	-	-	ICDD (2001)
	41,75	30	2,51	-	-	ICDD (2001)
	36,45	10	2,86	-	-	ICDD (2001)
<b>Opal-CT</b>	23,73 - 24,29	-	4,25 - 4,35	-	-	ELZEA et al. (1994)
	25,39	100	4,07	-	101	SMITH (1998)
	25,20 - 25,39	100	4,07 - 4,1	0,587 – 1,025	101	ELZEA et al. (1994)
	25,14 - 25,39	100	4,07 - 4,11	-	101	FLÖRKE et al. (1991)
	25,20 - 25,51	100	4,05 - 4,1	-	101	ÖNAL, SARIKAYA (2007)
	41,92	-	2,49	-	-	ELZEA et al. (1994)
<b>Opal-C</b>	25,51 - 25,45	100	4,05 - 4,06	-	101	FLÖRKE et al. (1991)
	25,58	100	4,04	0,257 – 0,526	101	ELZEA et al. (1994)
	25,84	100	4,0	-	-	SMITH (1998)
	33,21	-	3,13	-	-	ELZEA et al. (1994)
	36,71	-	2,84	-	-	ELZEA et al. (1994)
	42,46	-	2,47	-	-	ELZEA et al. (1994)
<b>Silizium</b>	33,15	100	3,135	-	111	ICDD (2001)
	55,53	55	1,920	-	220	ICDD (2001)
	66,22	30	1,637	-	311	ICDD (2001)

Tab. 4.16 gibt eine Übersicht über die in der Literatur angegebenen Intensitäten, d-Werte, FWHM-Werte und  $hkl$ -Reflexe der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen Cristobalit, Quarz, Tridymit, Opal-A, Opal-CT und Opal-C. Zusätzlich sind selbige von Silizium aufgeführt, da Silizium als interner Standard bei den XRD-Analysen der Proben aus dem dynamischen System verwendet wurde. Über die Braggsche-Reflexionsbedingung wurden die Reflexionswinkel der  $\text{SiO}_2$ -Phasen bei den gewählten Einstellungen des Röntgendiffraktometers berechnet. Diese sind ebenfalls in Tab. 4.16 aufgeführt.

### **Quantitative Bestimmung der kristallinen $\text{SiO}_2$ -Modifikationen mittels XRD**

Für die flusskalzinierten Kieselgurproben aus dem dynamischen System wurde ein Messbereich von  $10^\circ 2\theta$  bis  $80^\circ 2\theta$  gewählt, um alle  $hkl$ -Reflexe der  $\text{SiO}_2$ -Phasen erfassen zu können. Als interner Standard wurde 5 Mass.-% Silizium (Korngröße  $< 10 \mu\text{m}$ , Reinheit  $> 99,999\%$ , Sigma-Aldrich Co., St. Louis USA) der zu analysierenden Probe zugemischt. Die  $hkl$ -Reflexe von Silizium treten bei  $33,15^\circ 2\theta$ ,  $55,53^\circ 2\theta$ , und  $66,22^\circ 2\theta$  auf, sodass es zu keiner Überlagerung mit eventuell in der Probe vorhandenen Phasen kommt. Durch den Einsatz von Silizium als internen Standard ist es einerseits möglich, gerätseitig auftretende „Winkelverschiebungen“ zu korrigieren und andererseits die auftretenden Phasen exakt zu definieren.



**Abb. 4.12:** Auswertung eines XRD-Scans mit der Software XFit4Mac

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme erfolgte quantitativ über die Software XFit4Mac (Version 1.01). Nach Abziehen des Untergrundes im Röntgendiffraktogramm wurde der

Kurvenverlauf über ein Profile Fitting angepasst. Hierbei wurde mathematische Näherungsfunktionen dem Profil des Röntgendiffraktogrammes soweit angeglichen, dass diese dem Verlauf der XRD-Kurve folgten. Verwendet wurde die, zur Ausgleichsrechnung von Röntgendiffraktogrammen übliche Pseudo-Voigt-Funktion. Anschließend wurde mit Hilfe der Pseudo-Voigt-Funktion der Hauptpeak des Röntgendiffraktogrammes integriert. Abb. 4.12 zeigt die Auswertung eines XRD-Scans mit Hilfe der Software XFit4Mac. Zu Erkennen sind das original Röntgendiffraktogramm (gezackte Linie), die Untergrundfunktion und vier Peakfunktionen. Durch Addition der Einzelpeakfunktionen ergibt sich die Summenfunktion, die dem Verlauf des Röntgendiffraktionogramms folgt.

Die ermittelte Fläche des Hauptpeaks stellt ein Maß für den Gehalt an röntgenkristallinem Material in der Probe dar. Anhand dieser Methode ist es möglich, bei Kenntnis der Cristobalitikalibrationskurve, den Gehalt an röntgenkristallinem Material zu errechnen. Durch Bestimmung des d-Wertes und des FWHM-Wertes der Pseudo-Voigt-Funktion, kann die Kristallstruktur der Probe beurteilt werden. Die Erstellung der Cristobalitikalibration erfolgte durch röntgendiffraktometrische Untersuchung von Proben mit definierten Cristobalitnessgehalten. Die Cristobalitnessgehalten wurden durch Zumischen des Cristobalitnessstandards „Respirable Cristobalite Standard Reference Material 1879a“ zur amorphen Kieselgur Celatom FN 1 eingestellt. Im Anschluss an die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Proben, die 0,5 Mass.-%, 1 Mass.-%, 2 Mass.-%, 3 Mass.-%, 4 Mass.-%, 5 Mass.-%, 7,5 Mass.-%, 10 Mass.-%, 12,5 Mass.-%, 25 Mass.-%, 50 Mass.-%, 75 Mass.-%, 90 Mass.-% und 100 Mass.-% des Cristobalitnessstandards enthielten, erfolgte die, wie oben beschriebene Integration des Cristobalitnesshauptpeaks.

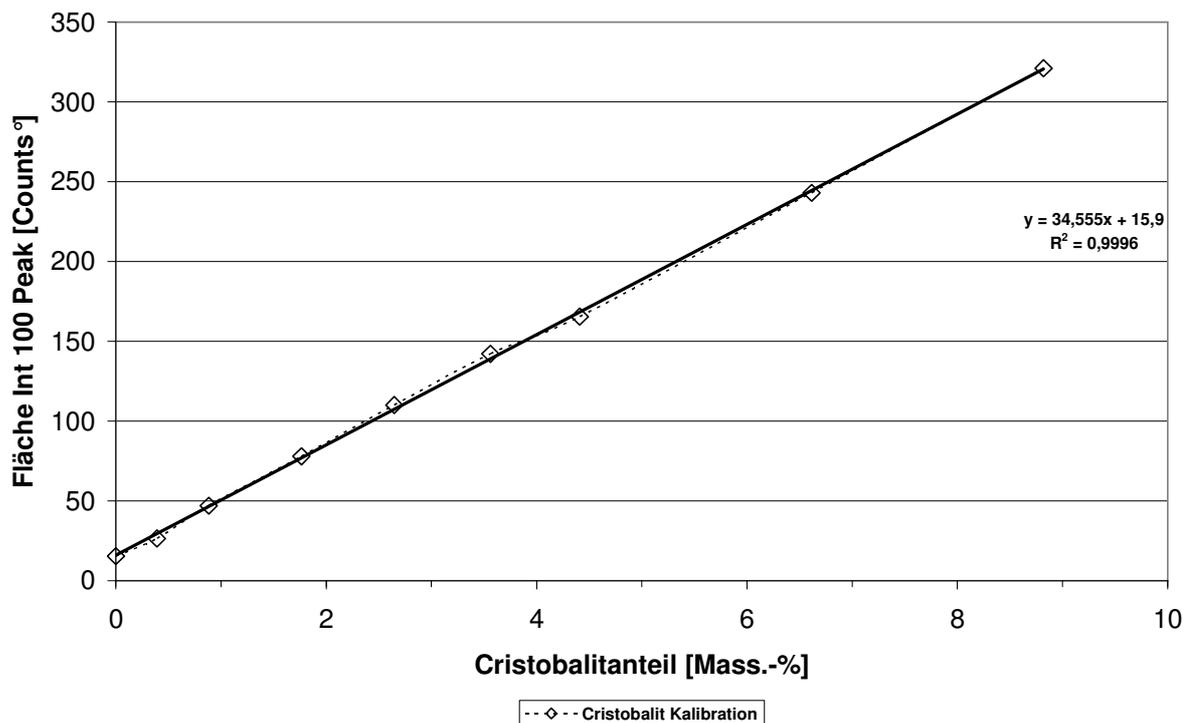


Abb. 4.13: Cristobalitnesskalibration für Konzentrationen unter 10 Mass.-%

Durch Auftragung der ermittelten Peakflächen gegenüber den bekannten Cristobalitzkonzentrationen wurde die Cristobalitzkalibrationsgerade ermittelt. Dies ermöglicht es, bei Kenntnis der Peakfläche des Hauptpeaks einer beliebigen Probe, den Gehalt an kristallinem Material zu ermitteln. Abb. 4.13 zeigt die Cristobalitzkalibrationsgerade, die für Gehalte an röntgenkristallinem Material unter 10 Mass.-% verwendet wurde und Abb. 4.14 die Kalibrationsgerade für Anteile an röntgenkristallinem Material über 10 Mass.-%.

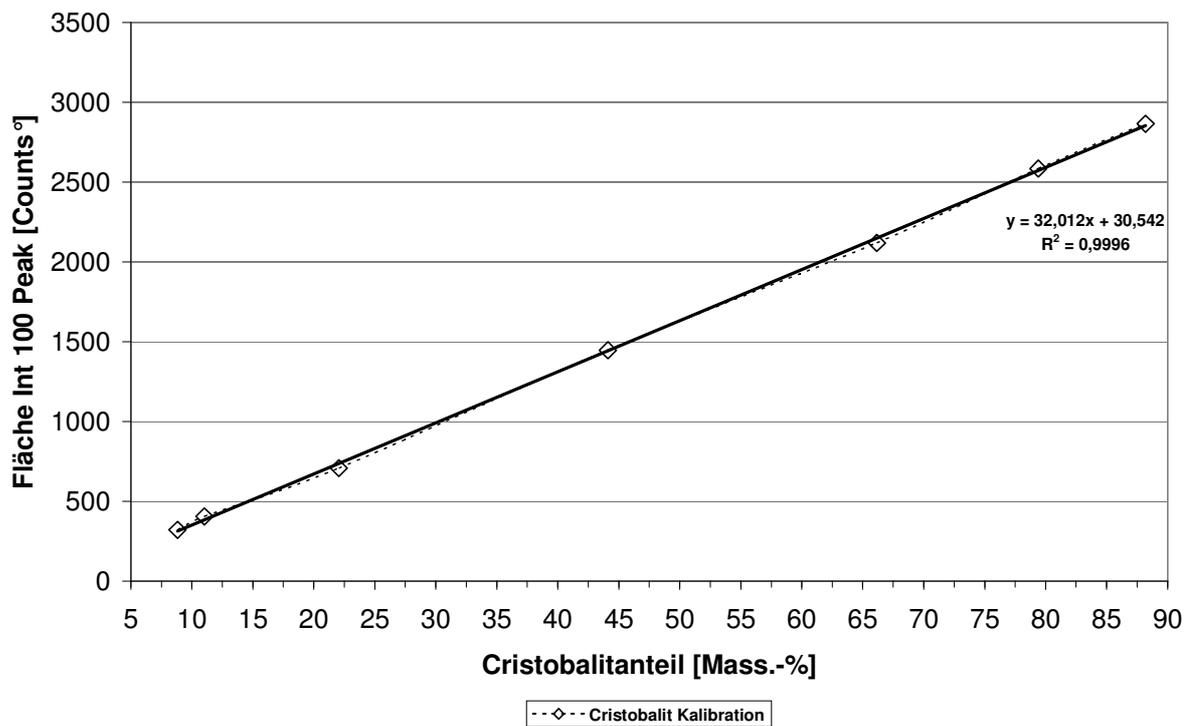


Abb. 4.14: Cristobalitzkalibration für Konzentrationen über 10 Mass.-%

Die Ergebnisse der mit dem PW 1050/70 durchgeführten Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Diffraktometer des Typs MRD X'Pert System PW 3040/00 DY784 (PANalytical B.V., Almelo, Niederlande) mit monochromatisierter  $\text{CuK}_\alpha$  und einem flächenempfindlichen Detektor verifiziert. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme erfolgte hierbei mit der Software X'Pert High Source (PANalytical B.V., Almelo, Niederlande).

#### 4.7.2 Erhitzungs- und Säuretest

Zur eindeutigen Differenzierung der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen wurden von einigen Proben sowohl der Erhitzungstest als auch der Phosphorsäuretest durchgeführt. Zur Durchführung des Erhitzungstests wurden 4 g Kieselgur im Schmelztiigel bei 1050 °C im Kammerofen KK 80 für 24 h temperiert. Die erhitzten Proben wurden anschließend röntgendiffraktometrisch untersucht. Zur Durchführung des Phosphorsäuretest wurden 4 g Kieselgur mit 200 ml 85-%iger Orthophosphorsäure versetzt und auf dem Bunsenbrenner für 20 min bei 240 °C temperiert. Anschließend wurde die Lösung auf 60 °C abgekühlt und mit dest. Wasser auf ein Volumen von 1000 ml verdünnt. Daraufhin wurde die Lösung über einen Faltenfilter des Typs Whatman 595  $\frac{1}{2}$   $\varnothing$  185 mm (Whatman International Inc., Maidstone, United Kingdom) filtriert

und der Rückstand im Filter bis zur Säurefreiheit mit dest. Wasser gewaschen. Im Anschluss wurde der Rückstand getrocknet und röntgendiffraktometrisch untersucht.

### 4.7.3 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ermöglicht eine direkte Abbildung von Objekten im Nanometerbereich mit Hilfe von Elektronenstrahlen. Das zu untersuchende Objekt wird hierbei von Elektronen durchstrahlt. Von der Elektronenkanone werden durch Glühemission Elektronen an die Umgebung emittiert, die im Wehnelt-Zylinder fokussiert und durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung von 80 kV bis 400 kV beschleunigt werden. Nach Gleichrichtung der Elektronen im Kondensator wird die Probe mit gleichmäßiger Elektronendichte geradlinig durchstrahlt. Beim Durchtritt durch die Probe können die Elektronen elastisch (große Winkelablenkung, durch Anziehung der Elektronen durch die positive Kernladung der Atome), inelastisch (kleine Winkelablenkung, durch Abstoßung mit den Hüllelektronen der Atome) oder gar nicht gestreut werden. Eine unterhalb der Probe befindliche Lochblende lässt nur inelastisch und nicht gestreute Elektronen passieren. Im nachfolgenden Objektiv-Linsensystem wird ein reales Abbild der Probe (Beugungsbild) erzeugt, das im nachfolgenden Projektiv-Linsensystem nochmals vergrößert auf einen Detektor geworfen wird (meist fluoreszierender Leuchtschirm). Das Bild kann nun mit fotografischen Platten oder CCD-Kameras aufgezeichnet werden [LANGE, BLÖDORN, 1981].

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen erfolgten durch das Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Berlin mit einem Transmissionselektronenmikroskop CM 20 (FEY, Niederlande) mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer Punktauflösung von 2,7 Å.

### 4.7.4 Farbmessung

Die Farbmessung der flusskalzinierten Kieselgurproben wurde nach dem Dreibereichsverfahren (Tristimulusverfahren), das zur Colorimetrie gezählt wird, durchgeführt. Hierzu wurde ein Kolorimeter des Typs Chromameter Cr-300 (Konica Minolta Sensing Europe B.V., Nieuwegein, Niederlande) verwendet. Durch eine Impulslicht Xenon Lampe wird eine konstante und gleichmäßige Ausleuchtung der kreisrunden Messfläche, mit einem Durchmesser von 8 mm, gewährleistet. Über drei Photodioden wird das von der Xenon Lampe abgegebene Licht registriert und in ein elektrisches Signal umgewandelt. Vor jeder Photodiode befindet sich ein optischer Filter, sodass die spektrale Sensitivität einer Photodiode einer der von der *Commission internationale de l'éclairage* (CIE) festgelegten spektralen Bewertungsfunktion  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  oder  $z(\lambda)$  entspricht. Das von der Probe remittierte Licht wird im Messkopf von drei weiteren Photodioden mit vorgeschalteten optischen Filtern registriert und ein analoges elektrisches Signal ausgegeben. Die elektrischen Signale der Photodioden werden anschließend verstärkt und digitalisiert. Daraufhin werden die CIE-Normfarbwerte X, Y, und Z errechnet [KONICA MINOLTA SENSING EUROPE B.V.].

Die CIE-Normfarbwerte ergeben sich aus den zur eindeutigen Bestimmung von Farbmaßzahlen festgelegten drei spektralen Bewertungsfunktionen  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  und  $z(\lambda)$ , die aus den über Spektralwertbestimmungen ermittelten Augenempfindlichkeitskurven im  $2^\circ$  Gesichtsfeld von normalsichtigen Menschen abgeleitet wurden [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993; MACADAM, 1981;].

Zur Bestimmung der CIE-Normfarbwerte  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  des CIEXYZ Farbraumes muss die Farbreizfunktion  $\varphi_\lambda$  der Probe, die sich aus dem Produkt der spektralen Strahlungsverteilung der beleuchtenden Lichtart  $S_\lambda$  und dem spektralen Remissionsgrad  $\beta_\lambda$  ergibt, mit den spektralen Strahlungsverteilungen kombiniert werden. Damit sind die Normfarbwerte  $X$ ,  $Y$  und  $Z$  wie folgt definiert [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993; GEUTLER, 1974; RICHTER, 1981]:

$$X = c_N \int \varphi_\lambda \cdot x(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl. 4.8})$$

$$Y = c_N \int \varphi_\lambda \cdot y(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl. 4.9})$$

$$Z = c_N \int \varphi_\lambda \cdot z(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl. 4.10})$$

Dabei stellt  $c_N$  einen wellenlängenunabhängigen Normierungsfaktor dar, der so gewählt wird, dass sich für einen vollkommen mattweißen Körper ( $\beta(\lambda) = 1$ ) der Normfarbwert  $Y = 100$  ergibt [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993; GEUTLER, 1974]:

$$c_N = \frac{100}{\int S_\lambda \cdot y(\lambda) d\lambda} \quad (\text{Gl. 4.11})$$

Dividiert man einen Normfarbwert  $X$ ,  $Y$  oder  $Z$  durch die Summe der drei Normfarbwerte, ergeben sich die Normfarbwertanteile  $x$ ,  $y$  und  $z$ , die von der Strahlungsleistung der Lichtquelle unabhängig sind [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993; GEUTLER, 1974]:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (\text{Gl. 4.12})$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (\text{Gl. 4.13})$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (\text{Gl. 4.14})$$

Unter Verwendung der Normlichtart C, die eine Farbtemperatur von etwa 6500 K aufweist und das mittlere Tageslicht approximiert, ergeben sich für eine ideal weiße Probe die Normfarbwerte  $X = 98$ ,  $Y = 100$  und  $Z = 118$  [BILLMEYER, SALTZMAN; 1993; GEUTLER, 1974]. Da im CIEXYZ Farbraum keine Proportionalität zwischen Normfarbwert und empfundener Farbe gegeben ist, wurde als nichtlineare Transformation des CIEXYZ Farbraumes, basierend auf der Gegenfarbentheorie, der CIELAB Farbraum eingeführt, um das menschliche Farbempfinden besser darstellen zu können. Der standardisierte CIELAB Farbraum ist

gleichabständig und geräteunabhängig. Die Transformation der CIEXYZ Normfarbwerte in den CIELAB Farbraum ist folgendermaßen definiert [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993; SCHANDA, 2007]:

$$L^* = 116\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}} - 16 \quad (\text{Gl. 4.15})$$

$$a^* = 500\left[\left(\frac{X}{X_n}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \quad (\text{Gl. 4.16})$$

$$b^* = 200\left[\left(\frac{Y}{Y_n}\right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{Z}{Z_n}\right)^{\frac{1}{3}}\right] \quad (\text{Gl. 4.17})$$

Dabei sind  $X_n$ ,  $Y_n$  und  $Z_n$  die Normfarbwerte des idealen Bezugsweiß und nur von der gewählten Lichtart und dem gewählten Beobachter abhängig. Für die Normlichtart C und den 2° Beobachter ergibt sich  $X_n=98,07$ ,  $Y_n=100$  und  $Z_n=118,23$  [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993]. Somit stellt im CIELAB Farbraum der  $L^*$ -Wert die Helligkeit dar und reicht von 0 (= schwarz) bis 100 (= weiß). Die Farben Rot und Grün werden durch den  $a^*$ -Wert beschrieben, dessen Zahlenwerte von -150 bis +150 reichen. Rottöne werden durch positive  $a^*$ -Werte und Grün durch negative  $a^*$ -Werte dargestellt. Der  $b^*$ -Wert gibt Gelb und Blau wieder und reicht von -100 bis +100. Hierbei werden Gelb durch positive  $b^*$ -Werte und Blau durch negative  $b^*$ -Werte wiedergegeben. Je höher hierbei der absolute Zahlenwert ist desto intensiver ist die Sättigung des jeweiligen Farbtons. In Abb. 4.15 ist der CIELAB-Farbraum schematisch dargestellt. Die  $a^*$ -Achse beschreibt hierbei Rot und Grün, die  $b^*$ -Achse Gelb und Blau und die  $L^*$ -Achse Weiß und Schwarz [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993; SCHANDA, 2007].

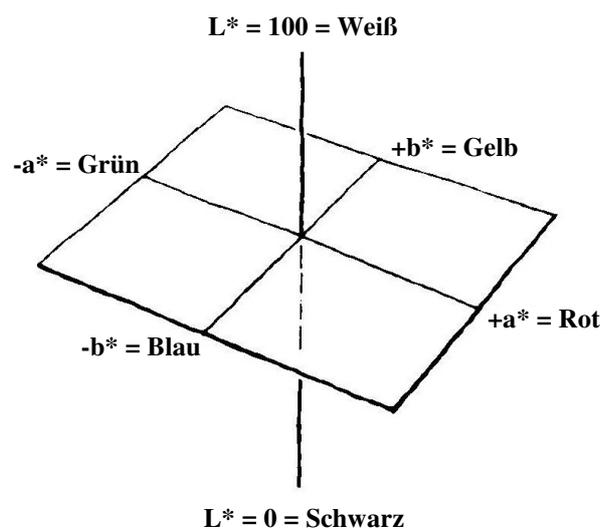


Abb. 4.15: CIELAB-Farbraum [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993]

Zudem kann bei Kenntnis des  $a^*$ -Wertes und des  $b^*$ -Wertes der Bunttonwinkel  $h$ , sowie die Buntheit  $C^*$  im CIELAB Farbraum dargestellt werden [BILLMEYER, SALTZMAN, 1993; SCHANDA, 2007]:

$$h = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (\text{Gl. 4.18})$$

$$C^* = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad (\text{Gl. 4.19})$$

Zur Durchführung der Farbmessungen wurde das Kolorimeter über die Software ChromaMagic (Konica Minolta Sensing Europe B.V., Nieuwegein, Niederlande) gesteuert. Die ermittelten X-, Y- und Z-Werte des CIEXYZ Farbraumes können in den CIELAB Farbraum umgerechnet werden. Zudem können die ermittelten Messwerte in Datenbanken abgespeichert werden. Sämtliche Farbwerte der flusskalzinierten Kieselgurproben werden im Weiteren nur im CIELAB Farbraum dargestellt. Vor jeder Messreihe wurde das Kolorimeter mit einem Idealweißreflektor kalibriert und anschließend je Probe dreimal eine Dreifachmessung durchgeführt. Aus den Messdaten wurden dann über die Software ChromaMagic das arithmetische Mittel und das Konfidenzintervall der Messwerte errechnet.

#### 4.7.5 pH-Wert

Die Bestimmung des pH-Wertes der flusskalzinierten Kieselgurproben erfolgte nach MEBAK (1998). Der pH-Wert gibt Aufschluss über den Grad der Anbindung des Flussmittels an die Kieselgur. Hierzu wurden  $10,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$  Kieselgur in 90 ml entmineralisiertes Wasser bei einer Temperatur von  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  suspendiert und 5 min mit einem Magnetrührer des Typs Heidolph MR2002 (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach) gerührt. Im Anschluss an das Absetzen der suspendierten Kieselgur wurde nach 25 min der Überstand über einen Faltenfilter des Typs Whatman 595  $\frac{1}{2}$   $\varnothing$  185 mm (Whatman International Inc., Maidstone, United Kingdom) filtriert. Von 50 ml Filtrat wurde der pH-Wert mit einem pH-Meter des Typs WTW pH 320 (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH, Weilheim) bestimmt. Vor jeder Messreihe wurde eine Zweipunktkalibrierung mit den Pufferlösungen pH 7 AVS Titrimorm (VWR International GmbH, Darmstadt) und pH 10 AVS Titrimorm (VWR International GmbH, Darmstadt) des pH-Meters durchgeführt. Die Bestimmung des pH-Wertes erfolgte als Dreifachmessung.

#### 4.7.6 Trockensubstanzgehalt und Glührückstand

Trockensubstanzgehalt und Glührückstand der Kieselguren geben Aufschluss über den Wassergehalt, die Hygroskopizität und den Kalzinierungsgrad von geglähten Kieselguren. Der Glührückstand wird im Wesentlichen vom Gehalt an organischen Substanzen und Karbonaten beeinflusst. Je höher hierbei der Glührückstand ist, desto höher ist der Kalzinierungsgrad. Die Bestimmung von Trockensubstanzgehalt und Glührückstand erfolgt über gravimetrische

Differenzwägung vor und nach dem Trocknen bzw. vor und nach dem Glühen [MEBAK, 1998].

Zur Ermittlung von Trockensubstanzgehalt und Glührückstand wurde die Analysenvorschrift nach MEBAK (1998) angewendet. Vor der Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes und des Glührückstandes wurden die verwendeten Schmelztiegel (VWR International GmbH, Darmstadt) für 12 h bei 900 °C im Kammerofen KK 80 (Linn High Therm GmbH, Eschenfelden) gegläht. Im Anschluss wurden je Bestimmung 2 g Kieselgur in einen vorab ausgewogenen und bis zur Gewichtskonstanz geglähten Tiegel eingewogen. Die Ein- und Auswägen der Kieselgurproben und Schmelztiegel erfolgten mit einer Analysenwaage des Typs Sartorius 2009 (Sartorius AG, Göttingen). Die Kieselgurproben wurden hierauf im Kammerofen KK 80 bei 105 °C ± 2 K bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator der Rückstand samt Tiegel ausgewogen. Der Trockensubstanzgehalt der Probe berechnet sich dann wie folgt:

$$TG(\%) = \frac{(A_T - C_T) \cdot 100}{(B_T - C_T)} \quad (\text{Gl. 4.20})$$

Im Anschluss an die Bestimmung des Trockensubstanzgehaltes wurde der Glührückstand der getrockneten Kieselgurproben durch Differenzwägung vor und nach dem Glühen bei 900 °C bestimmt. Die Kieselgurproben wurden hierbei im Kammerofen bei 900 °C ± 2 K bis zur Gewichtskonstanz gegläht und nach dem Abkühlen im Exsikkator der Rückstand inklusive Schmelztiegel ausgewogen. Der Glührückstand errechnet sich dann folgendermaßen:

$$GR(\%) = \frac{(D_T - F_T) \cdot 100}{(E_T - C_T)} \quad (\text{Gl. 4.21})$$

Die Ermittlung des Trockensubstanzgehaltes und des Glührückstandes erfolgte über eine Dreifachbestimmung.

#### 4.7.7 Permeabilität und Nassdichte

Die Permeabilität von Filterhilfsmitteln gibt einen Hinweis auf deren Filtrationseigenschaften und dient unter anderem zur Klassifizierung der Kieselguren in feine, mittelfeine und grobe Kieselguren. Die Nassdichte liefert einen Anhaltspunkt über den Einsatz des Filterhilfsmittels im Filtrationsprozess [MEBAK, 1998]. Die Bestimmung der Permeabilität und Nassdichte erfolgte durch die Gercid GmbH in Berlin, mittels einer eigens entwickelten Analysenvorschrift. Hierzu wurde eine wässrige Suspension mit 4 g Kieselgur angerührt, die anschließend über eine Vakuumpumpe durch ein Baumwolltuch (National Filter Media Style 112 065 03) gezogen wurde. Die Kieselgur bildet dabei auf dem Baumwolltuch einen Filterkuchen aus. Sobald sich ein gleichmäßiger Filterkuchen und ein konstanter Unterdruck durch die Vakuumpumpe ausgebildet hatten, wurde die Zeit gemessen, die 20 ml Wasser benötigen um Filterkuchen und Baumwolltuch zu passieren. Anschließend wurde die Höhe des

Filterkuchens bestimmt. Die Untersuchung wurde als Dreifachbestimmung durchgeführt. Permeabilität und Nassdichte berechnen sich dann wie folgt:

$$\beta = \frac{V_F \cdot \eta \cdot h_K}{t \cdot A_F \cdot \Delta p} \quad (\text{Gl. 4.22})$$

$$p_N = \frac{m_{KG}}{A_F \cdot h_K \cdot 0,001} \quad (\text{Gl. 4.23})$$

#### 4.7.8 Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgrößenbestimmung der Kieselguren erfolgte mittels Laserbeugung. Das Messprinzip beruht auf der Tatsache, dass von einer Lichtquelle angestrahlte Partikel nicht nur Lichtschatten erzeugen, sondern das Licht auch an den Kanten von Partikeln gebeugt wird, wodurch es zu Interferenzerscheinungen der gebeugten Lichtstrahlung kommt. Dies führt zur Verstärkung oder Schwächung einzelner Wellen des Lichts. Aufgrund der entstehenden charakteristischen Beugungsmuster kann auf die Partikelgröße geschlossen werden. In der Regel erzeugen kleine Partikel enge Ringsysteme, während bei größeren Partikeln die Beugungsringe weiter auseinander liegen. Bei nicht zu kleinen Partikeln ( $>1\mu\text{m}$ ) lässt sich dieser Effekt mit dem Fraunhofer Modell, das unabhängig von optischen Eigenschaften des Untersuchungsmaterials ist, beschreiben. Laserbeugungsgeräte arbeiten grundsätzlich nach dem gleichen Prinzip: ein Laserstrahl wird durch ein Blenden- und Linsensystem aufgeweitet und parallel gerichtet. Im Anschluss passiert der Strahl das Prüfgut, das in der Regel in Flüssigkeit suspendiert ist, um Agglomerisationseffekte zu minimieren. Die Partikel beugen das Licht entsprechend ihrer Größe, das nach Durchlaufen eines Linsensystems im Detektor erfasst wird. Aus der gemessenen Intensitätsverteilung wird anschließend die Anzahldichteverteilung ( $q_0$ ) errechnet und in die Volumensummenverteilung ( $Q_3$ ) umgerechnet [JILLAVENKATESA et al., 2001; SCHMID, 2002].

Zur Partikelgrößenbestimmung wurde ein Laser Partikel Size Analysette 22 (FRITSCH GmbH, Idar-Oberstein) verwendet. Die Bestimmung der Partikelgrößen der Kieselguren wurde vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Berlin durchgeführt.

#### 4.7.9 Spezifische Oberfläche

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche der Kieselguren erfolgte nach dem in der DIN ISO 9277 beschriebenen Gasadsorptionsverfahren von Feststoffen nach Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren). Das Messverfahren beruht auf der Bestimmung der Menge des verbrauchten Adsorptivgases (in der Regel Stickstoff oder Krypton), die erforderlich ist, um die äußere Oberfläche und die zugängliche innere Porenoberfläche vollständig mit einer Adsorbat-Monoschicht zu bedecken. Die Monoschichtkapazität kann dann aus der Adsorptionsisotherme, die durch Auftragen der adsorbierten Gasmenge  $n_a$  als

Ordinate gegen den jeweiligen Relativdruck  $p/p_0$  gewonnen wird, mit Hilfe der BET-Gleichung berechnet werden [DIN ISO 9277:2003-05]:

$$\frac{p/p_0}{n_a[1-(p/p_0)]} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (\text{Gl. 4.24})$$

Dabei wird im BET-Diagramm  $(p/p_0)/n_a(1-p/p_0)$  als Ordinate gegen den jeweiligen Relativdruck  $p/p_0$  als Abszisse aufgetragen. Unter Annahme eines linearen Zusammenhanges von  $y = ax + b$  werden über ein lineares Regressionsverfahren der Ordinatenabschnitt  $b$  und die Steigung  $a$  bestimmt, aus denen sich die Monoschichtkapazität berechnen lässt:

$$n_m = \frac{1}{(a+b)} \quad (\text{Gl. 4.25})$$

Die spezifische Oberfläche der Probe ergibt sich unter Einbeziehung des Platzbedarfs für ein Adsorptivmolekül in der Monoschicht nach:

$$S_m = n_m \cdot a_m \cdot N_A \quad (\text{Gl. 4.26})$$

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgte durch das Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Berlin mit einem ASAP 2000 (Micromeritics GmbH, Mönchengladbach) unter Verwendung von Krypton als Adsorptivgas.

#### 4.7.10 Nicht anschwemmbar Teilchen (Sinks)

Unter dem Gehalt an Sinks eines Filterhilfsmittels wird der Gehalt an schwer bzw. nicht anschwemmbar Teilchen verstanden. Dieser Anteil besteht meist aus Sand oder speziell bei flusskalzinierten groben Kieselguren aus großen Kieselguragglomeraten die durch starke Versinterungseffekte entstanden sind. Da ein hoher Anteil an Sinks im Filterhilfsmittel die, zur Filtration benötigte Gesamtmenge an Filterhilfsmittel erhöht und zudem einen erheblichen Verschleiß an Dosiereinrichtungen verursacht, sollte der Gehalt an Sinks möglichst niedrig liegen. Für die Beurteilung des Gehaltes an Sinks gilt [GERCID GMBH, 2009]:

**Tab. 4.17: Beurteilung des Gehaltes an Sinks in der Kieselgur [GERCID GMBH, 2009]**

Gehalt an Sinks [Mass.-%]	Beurteilung
< 5	gut
5 – 10	befriedigend
10 – 15	mangelhaft
> 15	ungenügend

Der Gehalt an nicht anschwemmbar Teilchen wurde über eine wiederholte Sedimentation des Filterhilfsmittels bei definierten Bedingungen und Abscheiden der leichten Teilchen ermittelt. Zur Bestimmung der Sinks wurden 5 g Filterhilfsmittel in einem Standzylinder in 450 ml Wasser suspendiert. Die Suspension wurde anschließend aufgerührt und der Überstand nach 2 min Sedimentationszeit bis auf ein Volumen von 50 ml abgesaugt. Anschließend wurde

das Volumen wieder auf 450 ml aufgefüllt, aufgerührt, 2 min sedimentiert und der Überstand auf 50 ml reduziert. Dieser Vorgang wurde viermal durchgeführt, wodurch alle leichten Teilchen entfernt wurden und nur noch die nicht anschwemmbar Teilchen im Sediment verblieben. Nach der Filtration des Sedimentes über eine Glasfritte wurde diese bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend ausgewogen. Die Untersuchung wurde als Doppelbestimmung bei der Gercid GmbH in Berlin durchgeführt. Der Gehalt an Sinks berechnet sich wie folgt [GERCID GMBH, 2009]:

$$m_S = \frac{m_R}{m_{KG}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 4.27})$$

Die Messgenauigkeit der Sinks-Bestimmung liegt bei  $\pm 0,5$  Mass.-%.

#### 4.7.11 Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Die Verfahren der Atomspektroskopie eignen sich besonders zur **quantitativen Bestimmung von Metallen** und einer Reihe von Nichtmetallen in Flüssigkeiten. Zur Bestimmung der bierlöslichen Inhaltsstoffe der flusskalzinierten Kieselguren und der Metallgehalte im filtrierten Bier wurde die Atomabsorptionsspektroskopie nach MEBAK (1998) und MEBAK (1996) angewendet.

Beim Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie wird die zu untersuchende flüssige Probe in einer Flamme verbrannt und atomisiert. Für die meisten Elemente wird hierzu eine Acetylen/Luft Flamme, die eine Temperatur von 2250 °C erreicht, verwendet. Für schwer atomisierbare Elemente kommt eine Acetylen/Lachgas Flamme, die Temperaturen um 2700 °C erreicht, zum Einsatz [WELZ, SPERLING, 1997].

Das Messprinzip der Atomabsorptionsspektroskopie beruht auf dem **Lambert-Beer'schen Gesetz**. In die Flamme, die die atomisierten Elemente des Analyts enthält, wird Licht einer definierten Wellenlänge eingestrahlt. Durch geeignete Wahl des eingestrahlt Lichtes lassen sich in der Flamme einzelne Elemente kompliziert zusammengesetzter Probenlösungen quantifizieren. Auf dem Weg durch eine Wolke von freien, im Gaszustand befindlichen Atomen des zu analysierenden Elements, wird die Strahlung definierter Wellenlänge absorbiert und abgeschwächt. Die Absorption durch die einzelnen Atome wird von WELZ (1997) durch ein Partikelmodell beschrieben. Hierbei wird den Absorbern ein Wirkungsquerschnitt  $\kappa_W$  als Kreisfläche zu Grunde gelegt. Ein Photon  $h\nu$  kann die Wegstrecke  $l$  durch die Atomwolke nur dann ungehindert durchqueren, wenn sich kein Atom mit seinem Wirkungsquerschnitt auf der Strecke  $l$  befindet [WELZ, SPERLING, 1997].

Damit ist die Wahrscheinlichkeit für ein Photon, den Zylinder mit der Wegstrecke  $l$  und dem Wirkungsquerschnitt  $\kappa_W$  ungehindert zu durchqueren, gleich der Wahrscheinlichkeit, dass sich kein Atom auf dieser Wegstrecke befindet. Bei gleicher Verteilung der Atome  $N$  über das

Volumen  $v_V$  ist die Wahrscheinlichkeit, im Zylinder  $k$  Atome zu finden, gleich [WELZ, SPERLING, 1997]:

$$P(k) = \frac{N!}{(N-k)!k!} \left(\frac{v_V}{V_A}\right)^k \left(1 - \frac{v_V}{V_A}\right)^{N-k} \quad (\text{Gl. 4.28})$$

Die Wahrscheinlichkeit, gerade kein Atom im Volumen  $v_V$  zu finden, ist nun:

$$P(0) = \left(1 - \frac{v_V}{V_A}\right)^N \quad (\text{Gl. 4.29})$$

Unter der Voraussetzung, dass  $v_V/V_A$  sehr klein ist, ergibt sich:

$$P(0) = e^{-\frac{Nv_V}{V_A}} \quad (\text{Gl. 4.30})$$

Damit lässt sich die Wahrscheinlichkeit  $P(0)$  durch die Strahlungsleistung, die in der Absorption übliche Messgröße, ausdrücken:

$$P(0) = \frac{I}{I_0} \quad (\text{Gl. 4.31})$$

Mit  $v = l\kappa$  ergibt sich aus Gl. 4.30 und Gl. 4.31 das **Lambert-Beer'sche Gesetz** als:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-Nl\kappa_w} \quad (\text{Gl. 4.32})$$

Durch Logarithmieren von Gl. 4.32 erhält man die Extinktion  $A$  als:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = 0,43Nl\kappa_w \quad (\text{Gl. 4.33})$$

Mit dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon'$ , beziehungsweise den spezifischen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon''$  und  $\varepsilon'''$  als Proportionalitätsfaktoren, die in der Praxis durch mehrere Faktoren wie Dissoziation im Atomisator und physikalische Eigenschaften des Analyten beeinflusst werden, ergibt sich das **Lambert-Beer'sche Gesetz** als:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon' \cdot c(i) \cdot l \quad (\text{Gl. 4.34})$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon'' \cdot \beta(i) \cdot l \quad (\text{Gl. 4.35})$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon''' \cdot m(i) \cdot l \quad (\text{Gl. 4.36})$$

Damit können bei Kenntnis der Wegstrecke  $l$ , der Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$  oder  $\varepsilon'''$  und der gemessenen Extinktion  $A$  über das Lambert-Beer'sche Gesetz die Stoffmengenkonzentration  $c(i)$ , die Massenkonzentration  $\beta(i)$  oder die Masse  $m(i)$  des untersuchten Elements im Analyten errechnet werden [WELZ, SPERLING, 1997].

### **Bestimmung der Anteile der bierlöslichen Inhaltsstoffe der Kieselguren**

Zur Bestimmung der Anteile an bierlöslichen Stoffen wurde nach MEBAK (1998) 3,0 g der zu untersuchenden Kieselgurprobe zu 150 ml kohlendioxidfreien Bier (Weihenstephaner Pilsner, Bayerische Staatsbrauerei Weihenstephan, Freising) zugesetzt und bei 20 °C für 5 min mit einem Magnetrührer des Typs Heidolph MR2002 (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach) bei 200 U/min gerührt. Im Anschluss wurde die Kieselgursuspension über einen Faltenfilter des Typs Whatman 595 ½ ø 185 mm (Whatman International Inc., Maidstone, United Kingdom) filtriert. Die ersten 50 ml Filtrat wurden verworfen, das restliche Filtrat wurde anschließend für die Bestimmung des löslichen Eisens, Natriums und Kaliums herangezogen. Für die Analysen wurde ein Flammen-Atomabsorptionsspektrometer des Typs AAS 1100B (Perkin Elmer Inc., Waltham, USA), das mit einer Actelyen/Druckluftflamme betrieben wurde, verwendet.

### **Bestimmung von bierlöslichem Eisen**

Mineralstoffe und Spurenelemente spielen bei der Bierbereitung sowie bei der Produktqualität eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Im Bier gelöstes **Eisen** wirkt sich nachteilig auf die **chemisch-physikalische Stabilität**, den **Geschmack** und die **Gushingneigung** des Bieres aus. Eisen gelangt vor allem durch die Rohstoffe und Filterhilfsmittel ins Bier, wird aber auch durch Apparate, Leitungen oder Dosen aufgenommen [MEBAK, 1996]. Im Fall der Filterhilfsmittel wird der Eisengehalt durch die Qualität des Filterhilfsmittels, die Dosiermenge und das verwendete Filtrationssystem beeinflusst [MEBAK, 1998]. Zur Bestimmung des Gehalts an bierlöslichem Eisen in den flusskalzinierten Kieselguren wurde die von der MEBAK (1998) beschriebene Methode verwendet. Hierzu wurde das Atomabsorptionsspektrometer mit einer eisenspezifischen Hohlkathodenlampe des Typs 3QNY/Fe (LOT-Oriel Gruppe Europa, Darmstadt) bestückt. Vorab wurde eine Kalibrierung des Gerätes mit zehn Standardlösungen mit einer Eisenkonzentration von 0 mg/l, 0,25 mg/l, 0,5 mg/l, 0,75 mg/l, 1,0 mg/l, 2,0 mg/l, 4,0 mg/l, 6,0 mg/l, 8,0 mg/l und 10,0 mg/l durchgeführt. Zur Herstellung der Standardlösung wurde eine Eisenstammlösung (Fixanal Fe AAS, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA) mit einer Konzentration von 1000 mg/l verwendet. Als Verdünnungsmittel zur Herstellung der Eisenstandardlösungen wurde eine 1%ige Salpetersäure benutzt, die über Verdünnung einer 65%igen Salpetersäure (Merck KGaA, Darmstadt) gewonnen wurde. Nach Erstellen der Eisen Kalibrationskurve, durch Messung der Extinktionen der Standardlösungen wurde der Eisengehalt der Proben ermittelt. Die Proben wurden hierbei unverdünnt in die Flamme eingebracht, da die Eisengehalte der Proben im linearen Messbereich des Gerätes lagen. Die Messungen wurden als doppelte Dreifachbestimmungen durchgeführt. Der Gehalt an löslichem Eisen der Kieselgurproben berechnet sich nach MEBAK (1998) wie folgt:

$$c_{Fe\ Probe} = \frac{c_{Fe\ Filtrat} \cdot V_E}{m_{KG}} \quad (\text{Gl. 4.37})$$

### **Bestimmung von bierlöslichem Natrium**

Der Gehalt an bierlöslichem Natrium der flusskalzinierten Kieselguren wird im Wesentlichen durch die Flussmittelart, die Menge an zugesetztem Flussmittel, die Temperierungsdauer und die Kalzinationstemperatur beeinflusst. Daher ist es unerlässlich, den Gehalt an bierlöslichem Natrium in den Kieselguren zu ermitteln. Die Bestimmung des Gehalts an löslichem Natrium, ebenso wie die des Gehalts an bierlöslichem Kalium in den flusskalzinierten Kieselguren erfolgte in Anlehnung an MEBAK (1998) und MEBAK (1996), da hierfür keine eigene Analysenvorschrift von der MEBAK entwickelt wurde.

Hierzu wurde das Atomabsorptionsspektrometer mit einer natriumspezifischen Hohlkathodenlampe des Typs Lumina Hohlkathodenlampe Na (Perkin Elmer LAS GmbH, Rodgau-Jügesheim) bestückt. Vorab wurde eine Kalibrierung des Gerätes mit sechs Standardlösungen durchgeführt, die Natriumkonzentrationen von 0 mg/l, 0,1 mg/l, 0,3 mg/l, 0,5 mg/l, 0,7 mg/l und 0,9 mg/l aufwiesen. Zur Herstellung der Standardlösung wurde eine Natriumstammlösung (Na AAS, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA) mit einer Konzentration von 1000 mg/l benutzt. Als Verdünnungsmittel zur Herstellung der Standardlösungen wurde eine 1%ige Salpetersäure verwendet. Den Standardlösungen als auch der Blindlösung (1%ige Salpetersäure) wurden 0,01 g Cäsium (aus Cäsiumchlorid, Reinheit > 99,5 %, CAS-Nr.: 7647-17-8, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA) zur Verminderung von Interferenzen durch Ionisation zugesetzt. Nach Erstellen der Natrium Kalibrationskurve durch Messung der Extinktionen der Standardlösungen wurde der Natriumgehalt der Proben ermittelt. Die aus der Extraktion mit Bier gewonnenen Proben wurden mit 1%iger Salpetersäure 100-fach verdünnt. Ihnen wurde ebenfalls 0,01 g Cäsium zugesetzt. Die Messungen wurden als doppelte Dreifachbestimmungen durchgeführt. Der Gehalt an löslichem Natrium der Kieselgurproben berechnet sich dann in Anlehnung an MEBAK (1998) wie folgt:

$$c_{Na\text{ Probe}} = \frac{c_{Na\text{ Filtrat}} \cdot V_E}{m_{KG}} \quad (\text{Gl. 4.38})$$

### **Bestimmung von bierlöslichem Kalium**

Die Analyse wurde mit einer kaliumspezifischen Hohlkathodenlampe des Typs Lumina Hohlkathodenlampe K (Perkin Elmer LAS GmbH, Rodgau-Jügesheim) durchgeführt. Zur Kalibrierung wurden sechs Standardlösungen mit einer Kaliumkonzentration von 0 mg/l, 1 mg/l, 2 mg/l, 3 mg/l, 4 mg/l und 5 mg/l verwendet. Zur Herstellung der Standardlösung wurde auf eine Kaliumstammlösung (Fixanal K AAS, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA) mit einer Konzentration von 1000 mg/l zurück gegriffen. Als Verdünnungsmittel zur Herstellung der Standardlösungen wurde eine 1%ige Salpetersäure benutzt. Den Standardlösungen als auch der Blindlösung (1%ige Salpetersäure) wurden 0,01 g Cäsium (aus Cäsiumchlorid, Reinheit > 99,5 %, CAS-Nr.: 7647-17-8, Sigma-Aldrich Co., St. Louis, USA) zur Verminderung von Interferenzen durch Ionisation zugesetzt. Die aus der Extraktion mit Bier gewonnenen Proben

wurden mit 1%iger Salpetersäure 100-fach verdünnt. Ihnen wurde ebenfalls 0,01 g Cäsium zugesetzt. Die Messungen wurden als doppelte Dreifachbestimmungen durchgeführt. Der Gehalt an löslichem Kalium der Kieselgurproben berechnet sich dann in Anlehnung an MEBAK (1998) wie folgt:

$$C_{K\text{ Probe}} = \frac{C_{K\text{ Filtrat}} \cdot V_E}{m_{KG}} \quad (\text{Gl. 4.39})$$

## 4.8 Charakterisierung der filtrierten Biere

Zur Beurteilung der Qualität der Kieselgurfiltration und insbesondere der Eignung der flusskalzinierten Kieselguren als Grobguren für die Getränkefiltration wurden die filtrierten Biere bezüglich ihrer Gehalte an Eisen, Kalium und Natrium, ihrer Trübung und ihrer chemisch-physikalischen Stabilität untersucht.

### 4.8.1 Gehalt an Eisen, Kalium und Natrium

Die Bestimmung des Eisengehalts erfolgte analog nach MEBAK (1996) mittels AAS. Als Richtwert wird hier ein Mittelwert von 0,2 mg/l mit einer Variationsbreite von 0,02 mg/l – 0,9 mg/l für Flaschenbiere angegeben. Ebenso erfolgte die Bestimmung der Gehalte an Natrium und Kalium nach MEBAK (1996). Als Richtwert für den Natriumgehalt gibt die MEBAK (1996) einen Mittelwert von 33 mg/l mit einer Variationsbreite von 20 mg/l – 60 mg/l an. Der Richtwert für den Kaliumgehalt liegt bei einem Mittelwert von 600 mg/l mit einer Variationsbreite von 450 – 900 mg/l [MEBAK, 1996]. Die Beschreibung der Bestimmung der Gehalte an Eisen, Natrium und Kalium ist in Kapitel 4.7.11 dargestellt.

### 4.8.2 Trübung

Die Trübungsmessung der filtrierten Biere erfolgte online während des Filtrationsprozesses mit einem In-Line-Trübungsmessgerät des Typs Dual Scat Sirel 2 (Sigrist-Photometer AG, Ennetbürgen, Schweiz). Das Messprinzip der Trübungsmessung wurde in Kapitel 4.6.1 erläutert.

### 4.8.3 Chemisch-physikalische Stabilität des filtrierten Bieres

Die Bestimmung der chemisch-physikalischen Stabilität erfolgte über die Forciermethode nach MEBAK (2002). Durch die Anwendung der Forciermethode ist es möglich, die voraussichtliche trübungsfreie Lebensdauer des Bieres beim Konsumenten festzustellen. Dazu wird eine entsprechende Anzahl an Bierflaschen so lange Temperaturen von 40 °C und 0 °C im Wechsel ausgesetzt, bis eine Trübungszunahme nach der Kältebehandlung von 2 EBC-Formazineinheiten zu beobachten ist. Durch Multiplikation der ermittelten Haltbarkeit in Warmtagen mit einem spezifischen Faktor ergibt sich die ungefähre trübungsfreie

Haltbarkeit des Bieres beim Konsumenten. Die Durchführung der Forciermethode erfolgte am Lehrstuhl für Brau- und Getränketechnologie der Technischen Universität München. Die Analyse wurde als Doppelbestimmung durchgeführt.

## 4.9 Statistische Grundlagen

Zur Bestimmung der Konfidenzintervalle der arithmetischen Mittel der Messwerte bei unbekannter Varianz der Grundgesamtheit, wurde im ersten Schritt das arithmetische Mittel der Mehrfachmessung, das die durchschnittliche Größe der einzelnen Messungen kennzeichnet, nach KREYSZIG (1998) wie folgt berechnet:

$$\bar{x} = \frac{1}{n_s} \sum_{i=1}^{n_s} x_i \quad (\text{Gl. 4.40})$$

Anschließend wurden Varianz und Standardabweichung der Messwerte nach KREYSZIG (1998) und PAPULA (1999) folgendermaßen berechnet:

$$s^2 = \frac{1}{n_s - 1} \sum_{i=1}^{n_s} (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{Gl. 4.41})$$

Als Standardabweichung  $s$  wird die Quadratwurzel der Varianz  $s^2$  bezeichnet. Beide sind Kennzahlen für die Streuung der Messwerte um das arithmetische Mittel der Grundgesamtheit.

Durch Kenntnis des Stichprobenumfangs  $n_s$ , des arithmetischen Mittels der Messungen und der zugehörigen Standardabweichung wurde im nächsten Schritt der Standardfehler  $c_F$  des arithmetischen Mittels folgendermaßen geschätzt [KREYSZIG, 1998; PAPULA, 1999]:

$$c_F = \frac{s}{\sqrt{n_s}} \quad (\text{Gl. 4.42})$$

Im Anschluss wurde die Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha_i = 0,05$ , bzw. die Konfidenzzahl  $\gamma$  oder der Sicherheitsgrad der Schätzung auf 0,95 festgelegt. Entsprechend des Sicherheitsgrades der Schätzung  $\gamma$  und des Stichprobenumfangs  $n_s$  wurde der t-Wert aus einschlägigen Tabellen der T-Verteilung entnommen. Mit Hilfe des t-Wertes wurde abschließend der Vertrauensbereich berechnet [KREYSZIG, 1998; PAPULA, 1999]:

$$a_K = t_w \cdot c_F \quad (\text{Gl. 4.43})$$

Das Konfidenzintervall um den Mittelwert  $\mu$  der Grundgesamtheit stellt sich nun folgendermaßen dar [KREYSZIG, 1998; PAPULA, 1999]:

$$\text{Konf. (95\%)} = \{ \bar{x} - a_K \leq \mu \leq \bar{x} + a_K \} \quad (\text{Gl. 4.44})$$

## 5 Ergebnisse

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in drei Abschnitte unterteilt: das **Flussmittelscreening im statischen System**, die **Flusskalzination im dynamischen System** und die **Filtration mit flusskalzinierten Kieselgurproben aus dem dynamischen System**. Zunächst werden die Ergebnisse aus dem Flussmittelscreening im statischen System dargestellt.

### 5.1 Flussmittelscreening im statischen System

Ziel des Flussmittelscreenings im statischen System war die Ermittlung des **Einflusses verschiedener Flussmittel** auf die Bildung bzw. Inhibition von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen der Kieselguren sowie deren technologischen Eigenschaften. Untersucht wurde, neben dem grundsätzlichen Einfluss des Flussmitteltyps, die **Einwirkung der Flussmittelkonzentration**, der **Einfluss der Temperatur** und der **Einfluss der Behandlungsdauer**. Hinsichtlich des Einflusses auf die **technologischen Eigenschaften** wurden die Permeabilität, die Nassdichte (Kap. 4.7.7) und die Farbwerte (Kap. 4.7.4) der Proben bestimmt. Mit den Flussmitteln Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und KCl wurden Versuchsreihen bei Temperaturen von 900 °C bis 1050 °C über einen Zeitraum von 1 h bis 4 h gefahren. Um den Versuchsaufwand zu reduzieren, wurden im Anschluss mit den Flussmitteln Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, MgO, CaCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O und CaO Versuche bei 1000 °C über einen Zeitraum von 1 h bis 4 h gefahren, da bei dieser Behandlungstemperatur die prägnantesten Ergebnisse zu erwarten waren.

#### 5.1.1 Einflüsse auf die Bildung von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen

Zur Beurteilung des Gehaltes an kristallinen Phasen in den flusskalzinierten Kieselguren wurde die Peakhöhe in den Röntgendiffraktogrammen (Kap 4.7.1) ermittelt. Durch diese Methode ist es möglich, die Einflüsse auf die Bildung von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen in den Kieselguren einfach und zielsicher zu beschreiben. Zur Identifizierung der kristallinen Phasen wurden zudem die d-Werte des röntgenkristallinen Materials ermittelt.

##### Kalzination ohne Flussmittel

Vor dem Einsatz von Flussmitteln wurde die Kieselgur Celatom FN 1 ohne Flussmittelzugabe im statischen System bei 1000 °C kalziniert, um das grundsätzliche Kristallisationsverhalten der Kieselgur zu ermitteln. In Abb. 5.1 sind die Peakhöhen (Counts) der Hauptpeaks (Int 100 Peak) der Proben im Röntgendiffraktogramm, als Maß für den Gehalt an röntgenkristallinem Material dargestellt. Die Kieselgur wurde für 1 h, 2 h und 4 h temperiert.

Abb. 5.1 zeigt, dass in Proben, die ohne Flussmittelzusatz temperiert wurden, röntgenkristallines Material nachgewiesen werden konnte. In der Probe die für 1 h bei 1000 °C temperiert wurde, konnte noch kein röntgenkristallines Material identifiziert werden. Die

gemessenen 202 Counts wurden durch das Grundrauschen des Gerätes verursacht. Durch Verlängerung der Brenndauer auf 2 h konnte eine beginnende Kristallisation beobachtet werden. Eine weitere Erhöhung der Brenndauer auf 4 h verstärkte diesen Effekt und führte zu einer Peakhöhe von 1576 Counts. Dennoch war die Konzentration an röntgenkristallinem Material vergleichsweise niedrig.

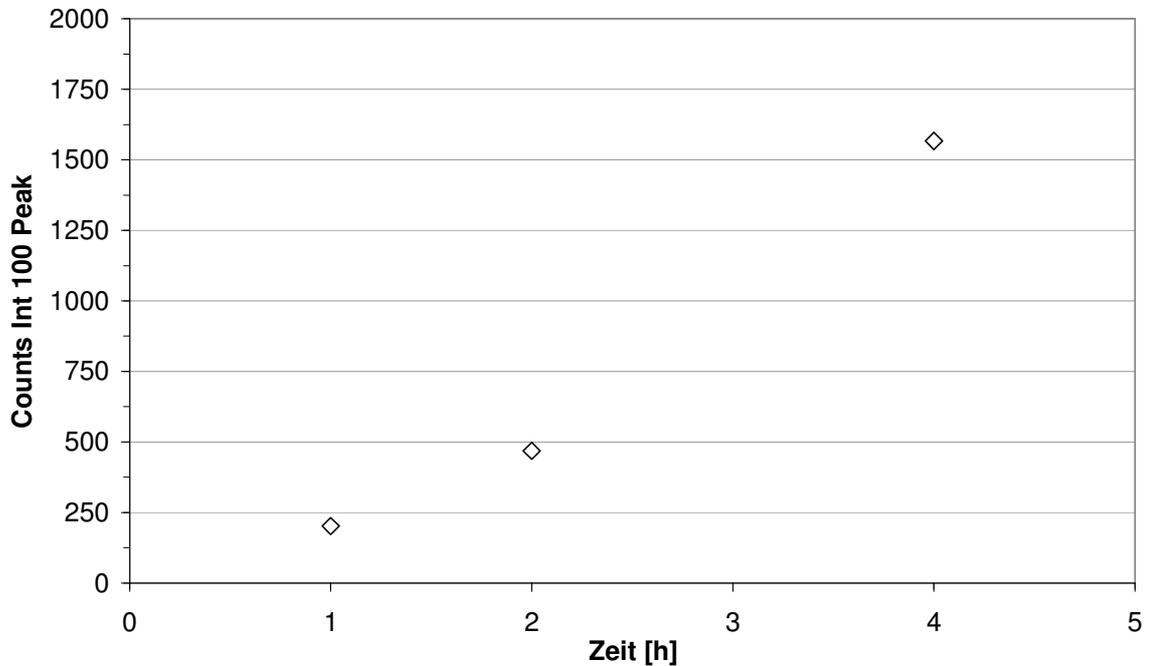


Abb. 5.1: Höhe des Int 100 Peaks bei Kalzination von Celatom FN 1 ohne Flussmittel bei 1000 °C im statischen System

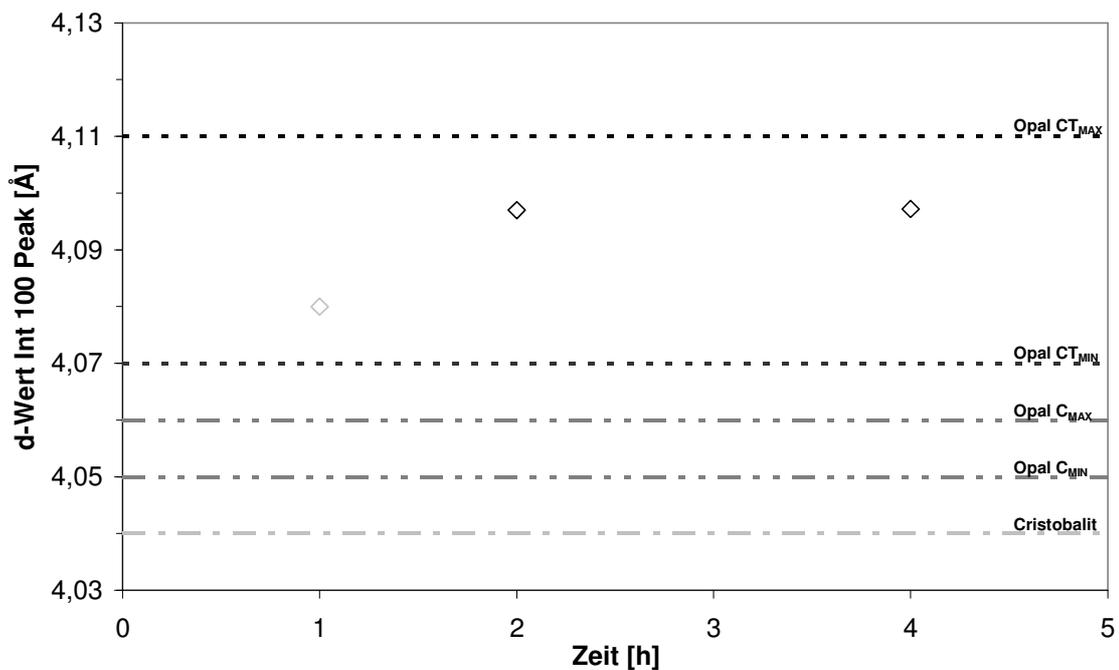


Abb. 5.2: d-Wert des Int 100 Peaks bei Kalzination von Celatom FN 1 ohne Flussmittel bei 1000 °C im statischen System

Abb. 5.2 zeigt die d-Werte der kalzinierten Proben sowie die in der Literatur angegebenen minimalen und maximalen d-Werte von Opal-CT, Opal-C und Cristobalit als gestrichelte Linien. Bei genauer Betrachtung wird deutlich, dass sich die d-Werte nach einer Behandlungsdauer von 2 h und 4 h im Bereich des Opal-CT ansiedelten. Bei der gebildeten röntgenkristallinen Struktur handelt es sich somit nicht um Cristobalit. Der grau hinterlegte Messpunkt bei einer Kalzinationsdauer von 1 h war nicht eindeutig bestimmbar, da sich im Röntgendiffraktogramm ein für Opal-A typischer, äußerst diffuser, breiter Peak zeigte. Daher wurde die Struktur dem Opal-A zugeordnet.

### Einsatz von $\text{Na}_2\text{CO}_3$ als Flussmittel

Abb. 5.3 zeigt den Einfluss der  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentration und der Temperatur auf die Bildung von röntgenkristallinem Material in der Kieselgur bei einer Kalzinationsdauer von 1 h.

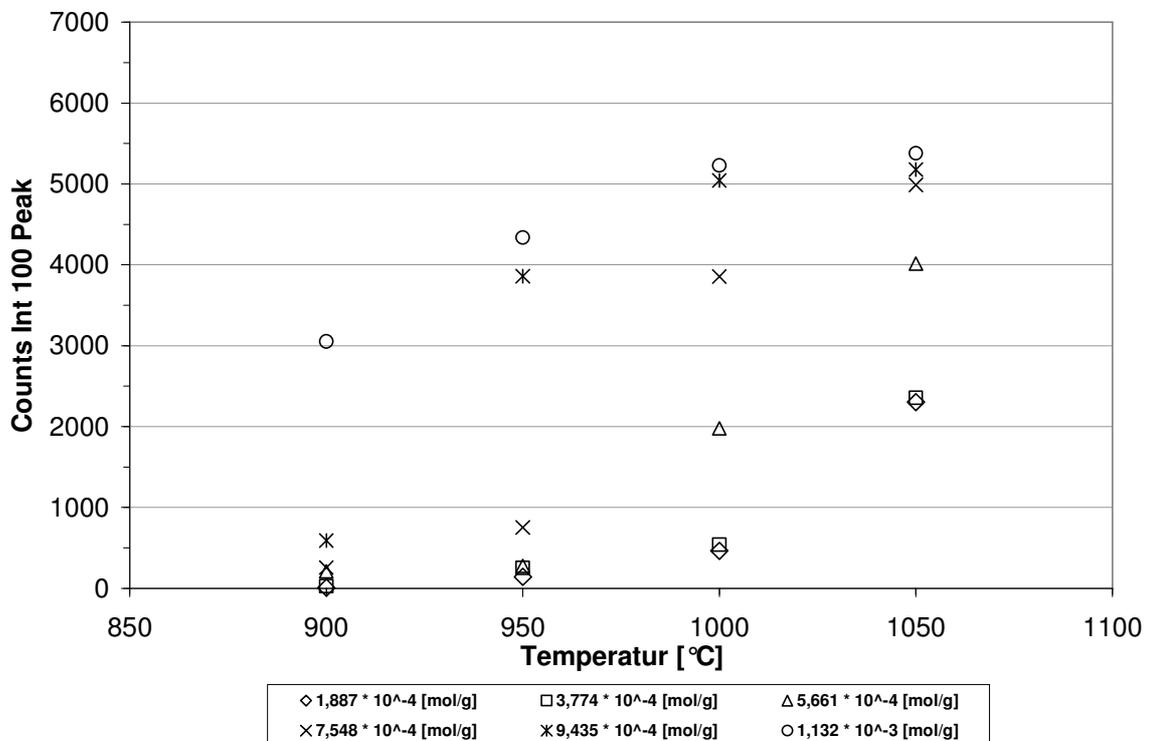
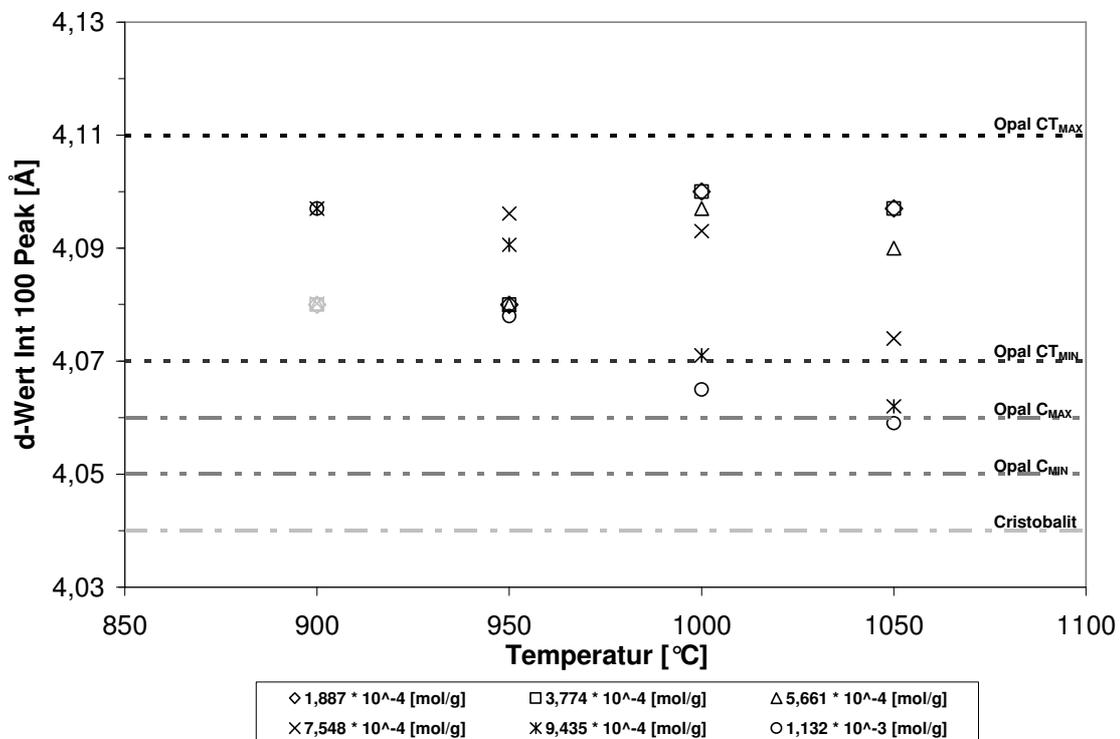


Abb. 5.3: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für 1 h im statischen System

Bei einer Konzentration an Natriumionen von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] war bei Kalzinationstemperaturen von 900 °C und 950 °C kein röntgenkristallines Material nachweisbar. Durch eine Erhöhung der Temperatur konnte ab 1000 °C ein Anstieg der Peakhöhe verzeichnet werden. Ein ähnliches Verhalten wurde bei einem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zusatz von  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] beobachtet, allerdings war ein Anstieg der Peakhöhe schon bei 950 °C zu verzeichnen. Bei letzterer Flussmittelkonzentration sank die Zunahme an röntgenkristallinem Material ab einer Temperatur von 1000 °C. Dieses Verhalten konnte auch bei höheren Flussmittelkonzentrationen ( $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]) beobachtet werden. Die Kurven kennzeichneten sich zunächst durch einen

starken Anstieg, flachten im Bereich zwischen 950 °C und 1000 °C ab und blieben dann nahezu konstant, wobei die Peakhöhen der Versuchsreihen mit  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] gegen Ende fast identisch waren. Insgesamt führte eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration zum einen zu einer Verschiebung der Kurven zu größeren Peakhöhen und zum anderen zur Verschiebung des Kristallisationsbeginns zu niedrigeren Temperaturen. Eine Temperaturerhöhung führte zunächst zu einem starken Anstieg der Peakhöhen. Nach Erreichen eines flussmittelkonzentrationsabhängigen Maximums flachten die Kurven ab. Im Anschluss hatte eine weitere Temperaturerhöhung nahezu keinen Einfluss auf die Peakhöhe.

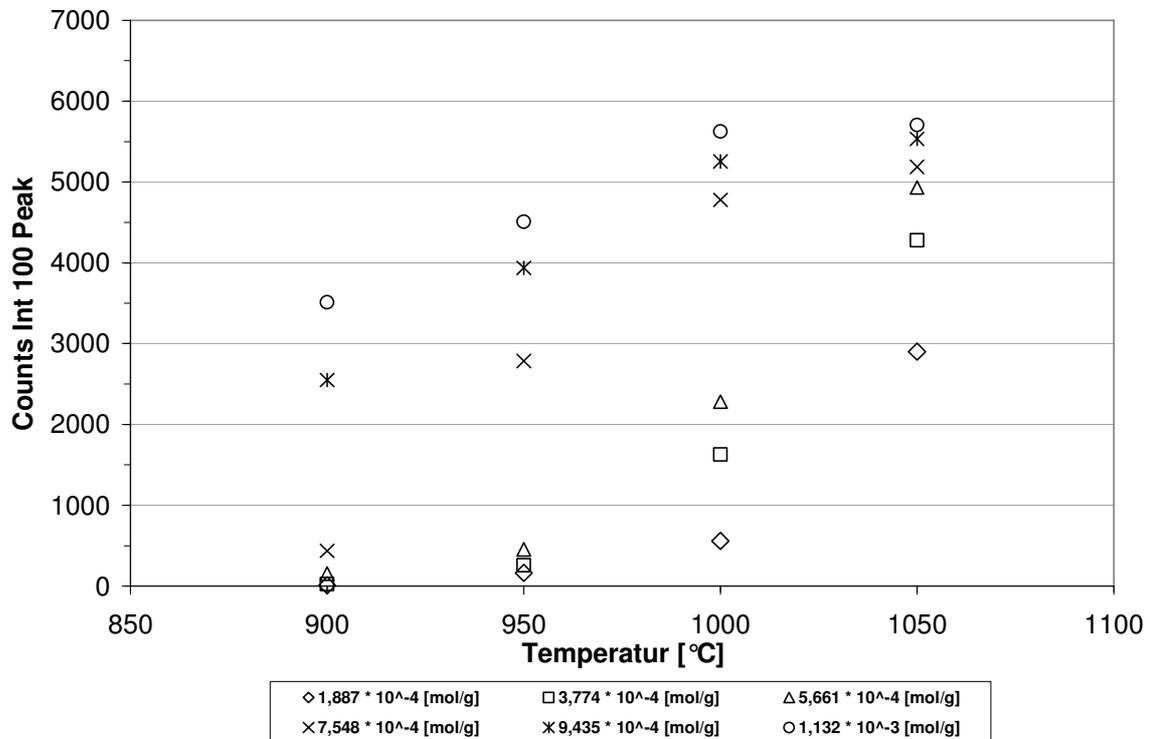
Abb. 5.4 zeigt die d-Werte der Versuchsreihen. Auch hier war die Lage der grau hinterlegten Punkte nicht eindeutig bestimmbar. Die diffusen, breiten Peaks in den Röntgendiffraktogrammen weisen auf Opal-A hin.



**Abb. 5.4:** d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für 1 h im statischen System

Es ist zu erkennen, dass die d-Werte der Kieselguren der Versuchsreihen mit  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] Flussmittel übereinstimmen. Die d-Werte lagen bei einer Temperatur von 900 °C und 950 °C mit 4,08 Å im Bereich des Opal-A, stiegen anschließend auf Werte um 4,1 Å an und lagen in der oberen Hälfte des Opal-CT Bereichs. Bei einer Flussmittelkonzentration von  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] konnte dieses Verhalten bereits bei einer Temperatur von 950 °C beobachtet werden. Höhere Flussmittelkonzentrationen ( $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]) begünstigten die Bildung von Opal-CT bei 900 °C. Im Anschluss verringerten sich die d-Werte der beiden Versuchsreihen kontinuierlich und siedelten sich am Ende im Bereich des Opal-C an. Abb. 5.5 zeigt die Höhen

der Int 100 Peaks der Versuchsreihen nach einer Verdoppelung der Behandlungsdauer. Bei intensiver Betrachtung des Diagramms wird deutlich, dass die Versuchsreihen Ähnlichkeit zu Abb. 5.3 aufweisen.



**Abb. 5.5:** Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für 2 h im statischen System

Unterschied in den Verläufen ist eine Verschiebung um eine Konzentrationsstufe. Die Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] aus Abb. 5.5 verhielt sich analog zur Versuchsreihe  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] aus Abb. 5.3. Ebenso ist der Verlauf der Peakhöhen der Versuchsreihe mit  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] in Abb. 5.5 mit der Versuchsreihe  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] aus Abb. 5.3 vergleichbar. Gleiches gilt für die Versuchsreihen mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]. Ausnahme stellt der Verlauf der Versuchsreihe  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] in Abb. 5.5 dar. Die Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] verdeutlicht, dass nach Erreichen eines Peakmaximums (hier bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wie in Abb. 5.3 kein weiterer Anstieg des Peaks mehr erfolgte.

Abb. 5.6 zeigt die d-Werte der Versuchsreihen. Es ist zu erkennen, dass sich die Verläufe der Versuchsreihen analog zu den Peakhöhen verschoben. Während die d-Werte der Versuchsreihen mit  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fast identisch waren, wies die Versuchsreihe mit  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] Flussmittel deutlich davon ab und wies eine Analogie zur Versuchsreihe mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aus Abb. 5.4 auf. Die d-Werte der Versuchsreihen lagen bei Temperaturen von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  im Bereich des Opal-CT. Eine Temperaturerhöhung auf  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  bzw.  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  führte bei höherer Flussmittelkonzentration zur Verringerung der d-Werte und damit zu kleineren Gitterabständen. Die Endpunkte dieser

Versuchsreihen lagen im Bereich des Opal-C. Bei niedrigeren Flussmittelkonzentrationen ( $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]) erfolgte keine Ausbildung von Opal-C.

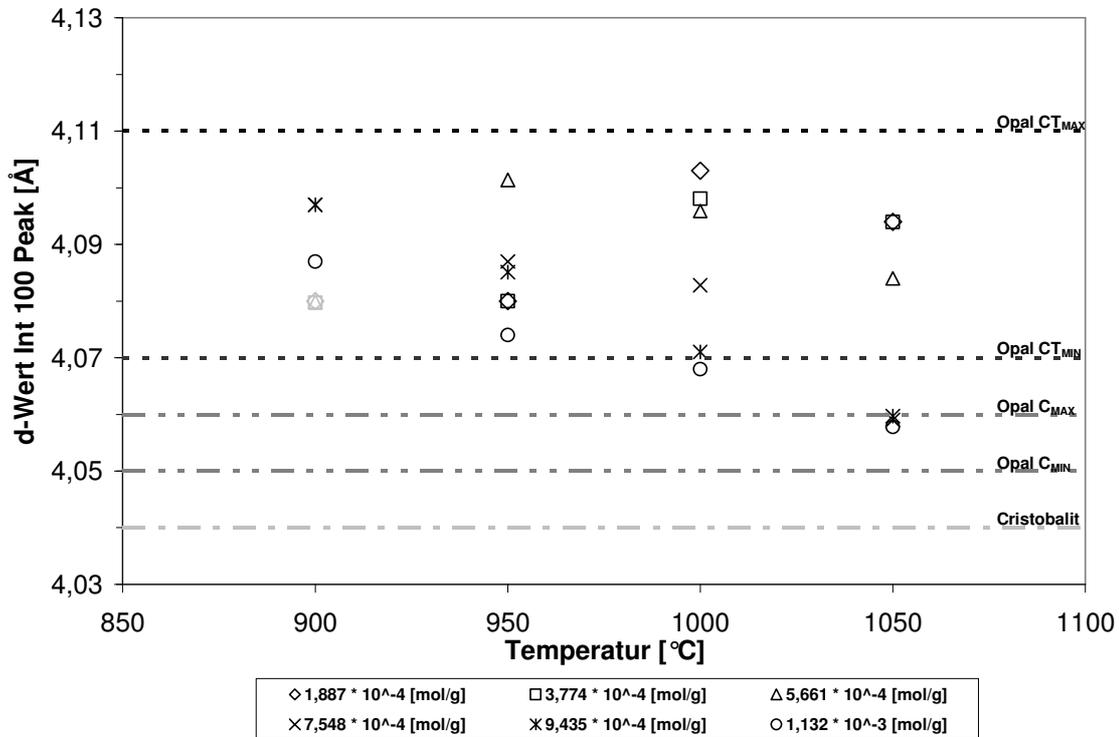


Abb. 5.6: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für 2 h im statischen System

Die Höhen der Hauptpeaks der Versuchreihen mit einer Behandlungsdauer von 4 h sind in Abb. 5.7 dargestellt. Bei den Versuchreihen mit  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Zusatz war ein deutlicher Anstieg der Peakhöhen, insbesondere im Bereich zwischen 950 °C und 1050 °C, zu verzeichnen. Am Ende erreichten beide Versuchreihen Peakhöhen um 4600 Counts. Die Versuchreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] hatte bis zu einer Temperatur von 950 °C ein ähnliches Verhalten. Anschließend stieg die Peakhöhe im Bereich von 950 °C bis 1000 °C stark an und blieb zwischen 1000 °C und 1050 °C nahezu konstant. Letztendlich war die Peakhöhe bei 1050 °C identisch mit den Peakhöhen der Versuchreihen mit niedrigeren Flussmittelkonzentrationen. Die Verläufe der Peakhöhen der Versuchreihen mit einer Flussmittelkonzentrationen von  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] waren fast äquivalent, mit dem Unterschied, dass sich die Kurven mit steigender Konzentration um etwa 700 Counts nach oben verschoben hatten.

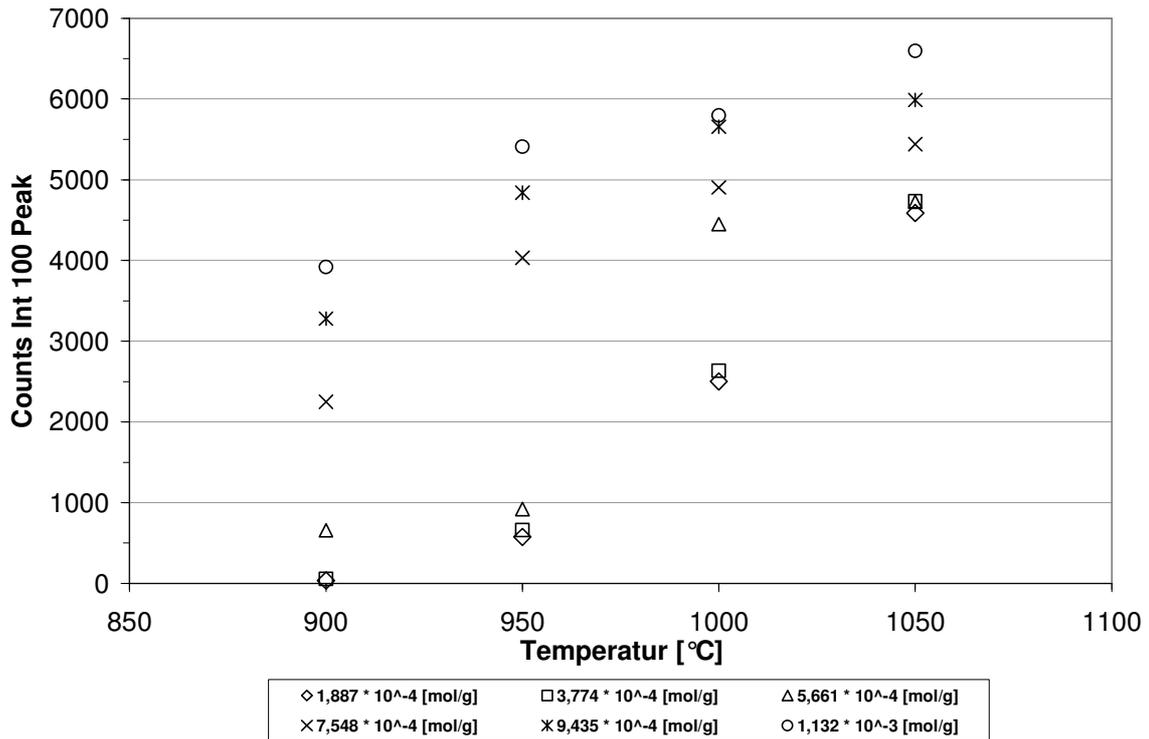


Abb. 5.7: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für 4 h im statischen System

Abb. 5.8 zeigt die d-Werte der Proben. Die Verläufe sind mit einigen Ausnahmen deckungsgleich mit den d-Werten aus Abb. 5.6.

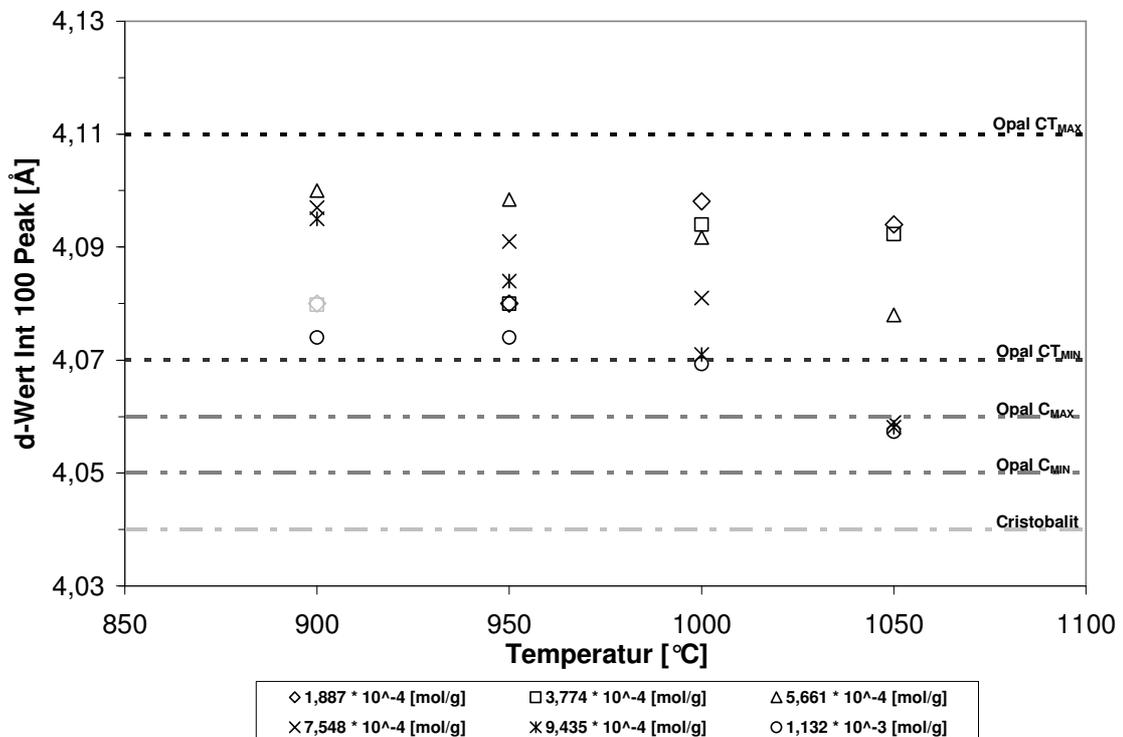
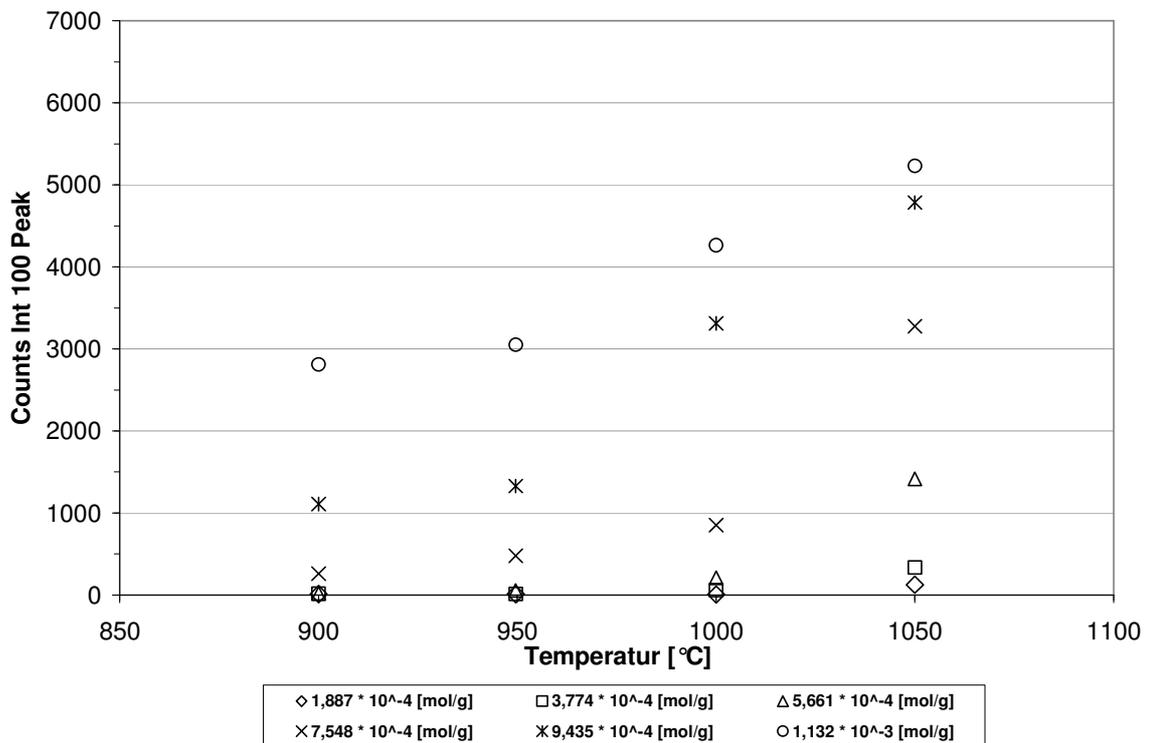


Abb. 5.8: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  für 4 h im statischen System

Bei einer Flussmittelkonzentration von  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] konnte, im Unterschied zu einer Behandlungsdauer von 2 h, bereits bei einer Temperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  Opal-CT als parakristalline Struktur identifiziert werden. Eine weitere Auffälligkeit stellt die Versuchsreihe mit  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dar. Die d-Werte der Proben siedelten sich schon bei einer Behandlungstemperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  im unteren Drittel des Opal-CT Bereichs an und fanden sich bei höheren Temperaturen im Bereich des Opal-C wieder.

### Einsatz von NaCl als Flussmittel

Identische Versuchsreihen wurden mit Natriumchlorid als Flussmittel durchgeführt. Die Peakhöhen der Proben bei einer Behandlungsdauer von 1 h sind in Abb. 5.9 dargestellt.



**Abb. 5.9:** Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 1 h im statischen System

Eine Flussmittelzugabe bis zu  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] resultierte bis zu einer Temperatur von  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  in einer gleichbleibenden Höhe des Int 100 Peaks. Die ermittelten Counts waren auf das Grundrauschen des Gerätes zurückzuführen. Eine weitere Temperaturerhöhung führte bei der Versuchsreihe mit  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] zu einem minimalen Anstieg der Peakhöhe bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  und zu einer deutlichen Erhöhung bei  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei den Versuchsreihen mit niedrigerer Flussmittelkonzentration war ein minimaler Anstieg der Peakhöhe erst bei  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  zu verzeichnen bzw. blieb vollkommen aus. Eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration auf  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] verursachte einen gleichmäßigen Anstieg der Peakhöhe bis  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , gefolgt von einer sprunghaften Erhöhung der Peakhöhe auf 3804 Counts bei  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bei Flussmittelkonzentrationen von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $\text{NaCl}$  lagen die Peakhöhen bereits bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  mit 1107 Counts und 2811 Counts deutlich höher. Im Bereich

von 900 °C bis 950 °C konnte ein minimales Wachstum des Peaks ermittelt werden. Anschließend stiegen die Peakhöhen beider Versuchsreihen gleichmäßig bis zu einem Endwert von 4783 Counts und 5232 Counts an.

Die d-Werte der flusskalzinierten Kieselgurproben sind in Abb. 5.10 dargestellt. Es wird deutlich, dass eine Ermittlung der d-Werte bei den Versuchsreihen mit  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] NaCl erst ab einer Temperatur von 1050 °C möglich war. Bei niedrigeren Temperaturen konnte nur ein amorpher, diffuser Peak identifiziert werden. Bei der Versuchsreihe mit einer Flussmittelzugabe von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] konnte in keiner Probe ein exakter d-Wert bestimmt werden. Kristallisationsvorgänge fanden in diesen Kieselgurproben nicht statt.

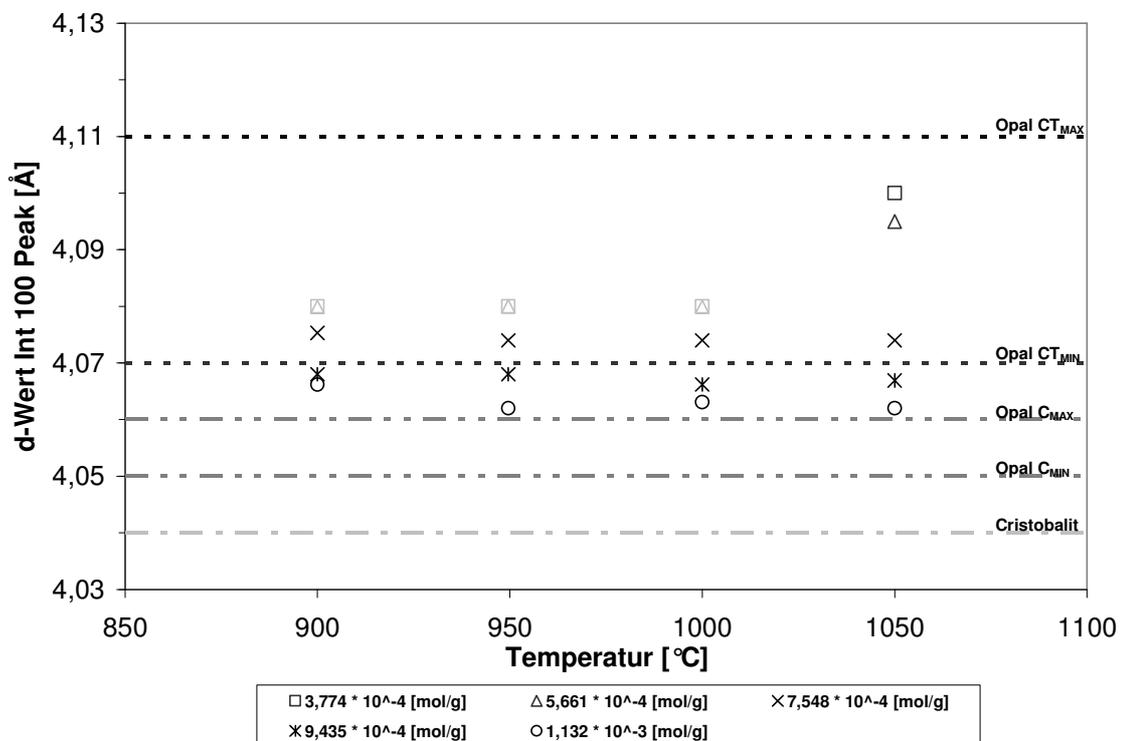
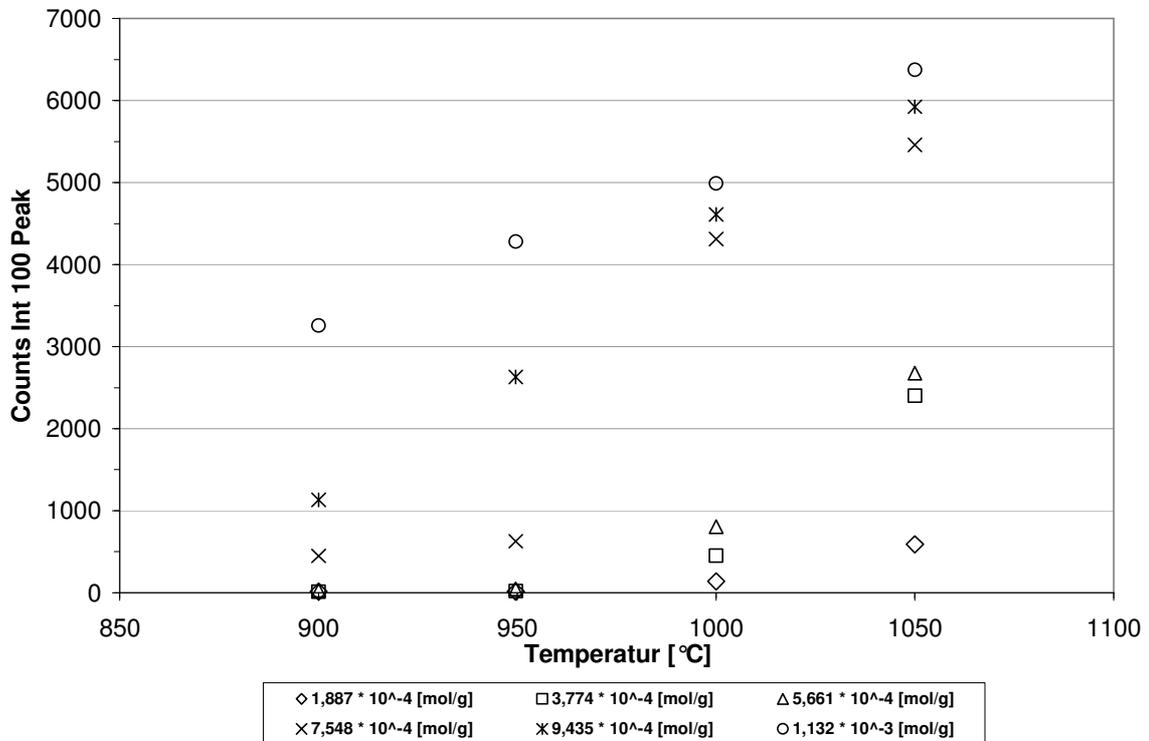


Abb. 5.10: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 1 h im statischen System

Die Netzebenenabstände der Kieselgurproben mit erhöhter Flussmittelkonzentration waren annähernd temperaturunabhängig. Die d-Werte der Proben der Versuchsreihe mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] NaCl lagen durchwegs bei etwa 4,07 Å und somit im Bereich des Opal-CT. Eine weitere Erhöhung der Flussmittelkonzentration führte zur Verschiebung der Netzebenenabstände in dem Zwischenbereich von Opal-CT und Opal-C. Dennoch waren auch hier die d-Werte weitgehend konstant.

Die Peakhöhen der Versuchsreihen mit doppelter Behandlungsdauer sind in Abb. 5.11 dargestellt. Eine Erhöhung der Behandlungsdauer hatte einen Kristallisationsbeginn im Temperaturbereich von 950 °C bis 1000 °C der Versuchsreihen mit einer Flussmittelkonzentration bis  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] zur Folge. Im Anschluss wies die Versuchs-

reihe mit  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] NaCl nur ein geringes Peakwachstum auf, während bei den Versuchsreihen mit  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] Flussmittel ein steileres Peakwachstum beobachtet werden konnte.



**Abb. 5.11: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 2 h im statischen System**

Eine Behandlung bei 1050 °C resultierte bei diesen beiden Versuchsreihen letztendlich in einer Höhe des Int 100 Peaks von 2401 Counts und 2776 Counts. Eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration führte, mit Ausnahme der Versuchsreihe mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g], von Beginn an zu einem steilen Anstieg der Peakhöhe. In Abhängigkeit von der Menge an eingesetztem Flussmittel waren die Peakhöhen bereits bei 900 °C unterschiedlich hoch. Schlussendlich siedelten sich die Peakhöhen der drei Versuchsreihen bei 1050 °C im Bereich von 5500 Counts bis 6500 Counts an.

Abb. 5.12 zeigt die d-Werte der Versuchsreihen. Analog zu den Peakhöhen konnte eine beginnende Ausbildung von Opal-CT anhand der Netzebenenabstände bei Flussmittelkonzentrationen bis  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] im Bereich von 950 °C bis 1000 °C nachgewiesen werden. Die Netzebenenabstände der Kieselguren, die mit höheren Flussmittelkonzentrationen behandelt wurden, finden sich im unteren Ende des Opal-CT Bereichs bzw. im Zwischenbereich von Opal-CT und Opal-C wieder.

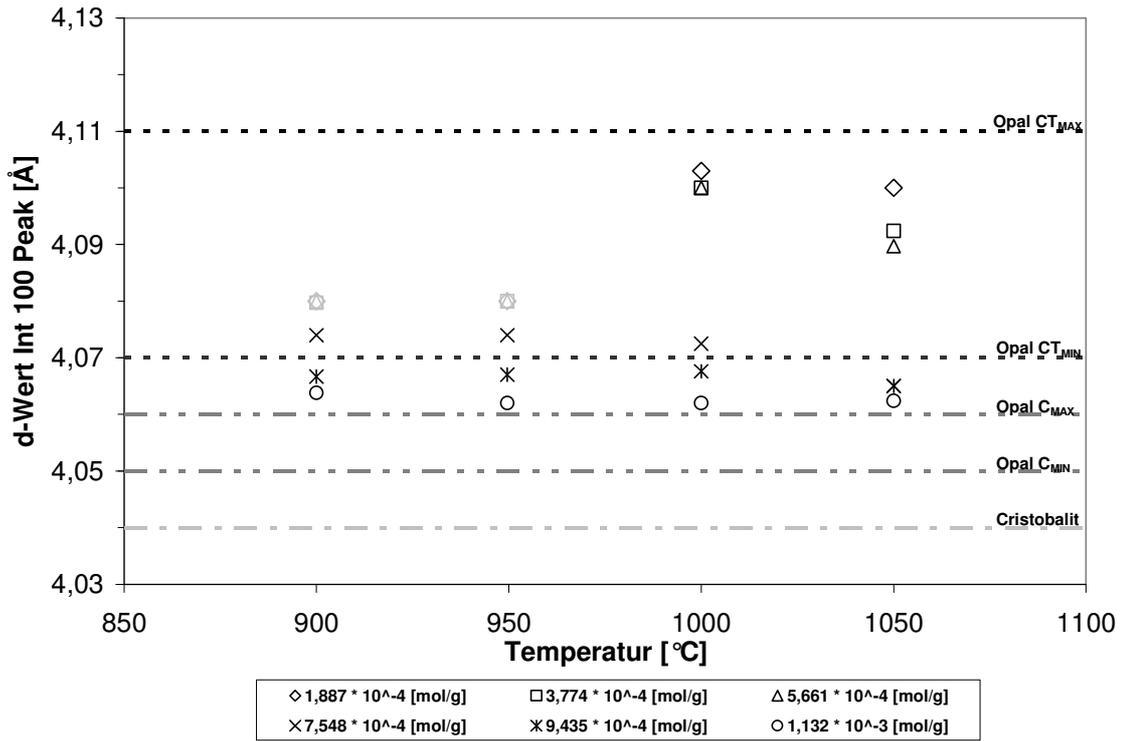


Abb. 5.12: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 2 h im statischen System

Abb. 5.13 zeigt die Höhen der Int 100 Peaks der Versuchsreihen bei einer Behandlungsdauer von 4 h.

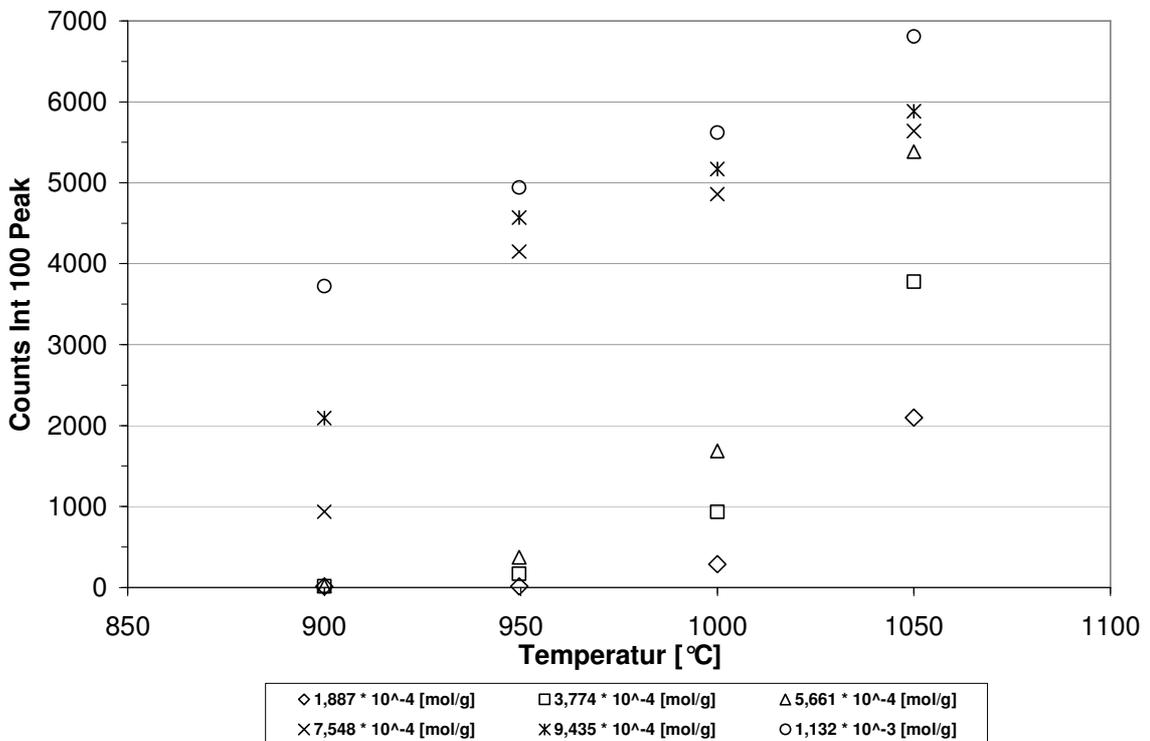


Abb. 5.13: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 4 h im statischen System

Die Kristallbildung in den Proben der Versuchsreihen mit bis zu  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] NaCl setzte im Bereich zwischen  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  ein, während bei höheren NaCl-Konzentrationen bereits bei  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  röntgenkristallines Material in den Kieselguren nachgewiesen werden konnte. In Abhängigkeit von der Flussmittelkonzentration stiegen die Peakhöhen der Versuchsreihen bis  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] NaCl unterschiedlich stark an und erreichten am Ende Peakhöhen von 2099 Counts, 3777 Counts und 5385 Counts. Im Gegensatz hierzu zeigten die Kieselgurproben mit höheren Flussmittelkonzentrationen vor allem im Temperaturfenster von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  ein steiles Peakwachstum, das im Temperaturbereich von  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  drastisch abnahm. Bei einer Temperatur von  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  lagen die Peakhöhen dieser drei Versuchsreihen zwischen 5638 Counts und 6809 Counts.

Die d-Werte der Int 100 Peaks der Kieselgurproben, die über einen Zeitraum von 4 h temperiert wurden, sind in Abb. 5.14 dargestellt. Die Analogie zu Abb. 5.12, den d-Werten der über 2 h temperierten Versuchsreihen, ist nicht zu übersehen.

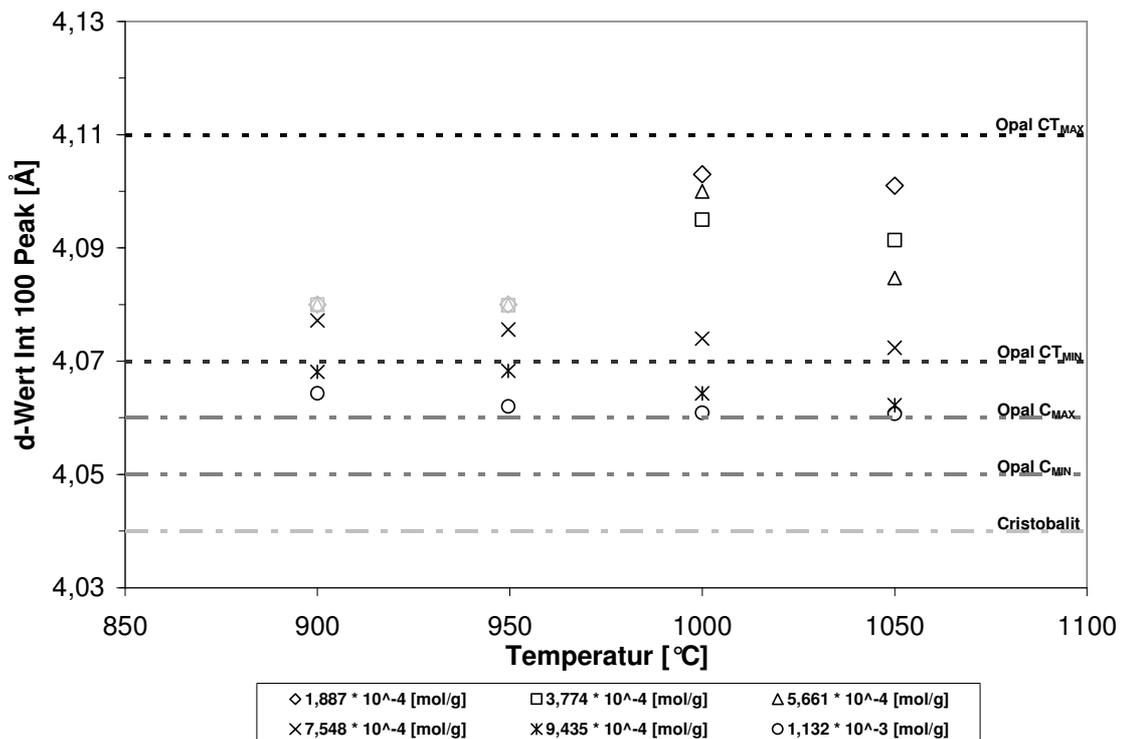


Abb. 5.14: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 4 h im statischen System

Bei niedrigen Flussmittelkonzentrationen setzte die Bildung von Opal-CT auch hier im Bereich zwischen  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  ein. Anschließend blieben die d-Werte annähernd konstant. Lediglich bei der Versuchsreihe mit  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] NaCl erfolgte im Bereich von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  eine Verringerung des Netzebenenabstandes. Dennoch lag der d-Wert des Int 100 Peaks dieser Kieselgurprobe noch deutlich im Bereich des Opal-CT. Durch eine Erhöhung der Flussmittelzugabe verschoben sich die Netzebenenabstände in den

Kieselgurproben in Richtung Opal-C. Während die d-Werte der Versuchsreihe mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] noch im unteren Bereich des Opal-CT lagen, siedelten sich die Netzebenenabstände der Kieselgurproben mit höheren Flussmittelkonzentrationen im Zwischenbereich von Opal-CT und Opal-C an.

### Einsatz von $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ als Flussmittel

Der Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur durch Zugabe von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in verschiedenen Konzentrationen wurde im statischen System bei  $1000^\circ\text{C}$  über einen Behandlungszeitraum von 1 h bis 4 h untersucht. Abb. 5.15 zeigt die Höhen der Int 100 Peaks der Kieselgurproben der Versuchsreihen.

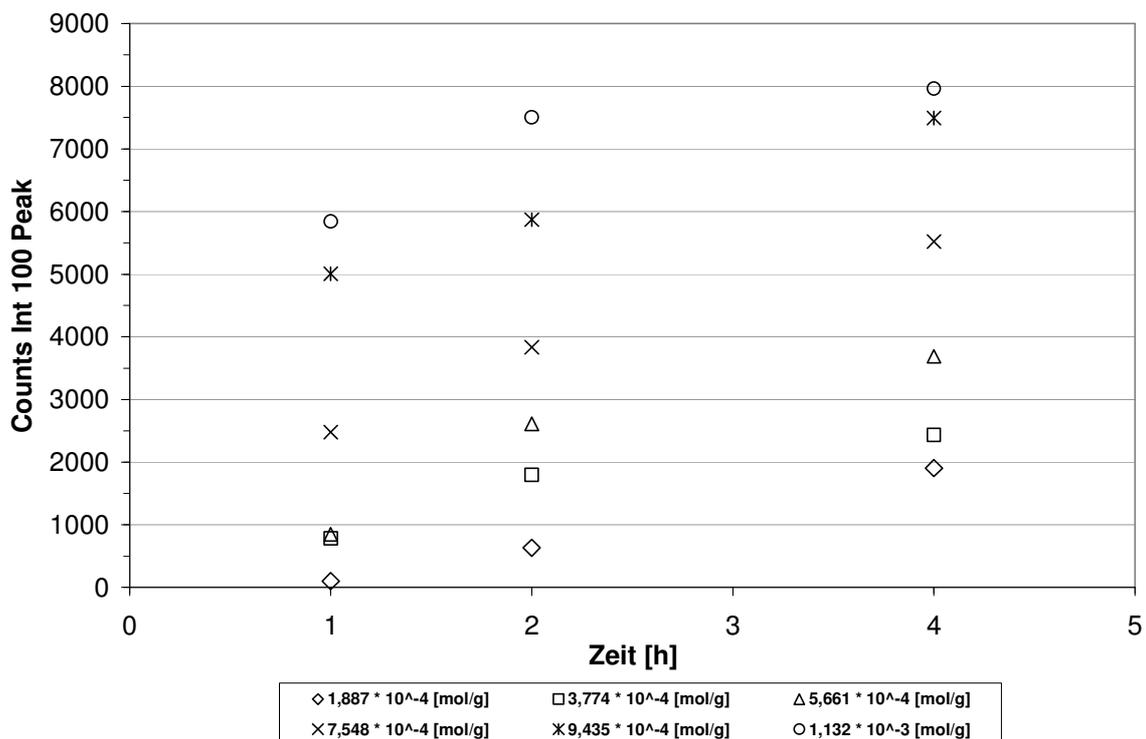


Abb. 5.15: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei  $1000^\circ\text{C}$  im statischen System

Einzig bei einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] blieben Kristallisationsvorgänge bei einer Behandlungsdauer von 1 h aus. Durch Erhöhung der Erhitzungsdauer konnte in dieser Versuchsreihe ein lineares Peakwachstum beobachtet werden. Ein ähnlich lineares Peakwachstum wurde bei den anderen fünf Versuchsreihen registriert. Durch Erhöhung der Flussmittelkonzentration schienen sich die Peakhöhen der einzelnen Versuchsreihen annähernd parallel, hin zu größeren Werten zu verschieben. Letztendlich konnten bei einer Flussmittelkonzentration von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] 8534 Counts registriert werden. Insgesamt lagen die Peakhöhen der Int 100 Peaks höher als bei den Versuchsreihen, in denen  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaCl}$  eingesetzt wurde.

Abb. 5.16 zeigt die d-Werte der Versuchsreihen. Während die Netzebenenabstände der Strukturen in den Proben der Versuchsreihen mit  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und

$5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] in der oberen Hälfte des Opal-CT Bereichs lagen, führte eine weitere Erhöhung der Flussmittelkonzentration zu einer Verringerung der Netzebenenabstände der Strukturen. Die d-Werte der Versuchreihe mit einer Zumischung von  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zur Kieselgur lagen an der unteren Grenze des Opal-CT Gebiets. In höheren Konzentrationen führte das Flussmittel zu Netzebenenabständen der  $\text{SiO}_2$ -Strukturen, die im Zwischenbereich von Opal-CT und Opal-C lagen. In der Versuchreihe mit  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  konnte nach einer Behandlungsdauer von 2 h Opal-C als parakristalline Struktur identifiziert werden. Nach einer vierstündigen Behandlung wurde Cristobalit in der Kieselgur nachgewiesen.

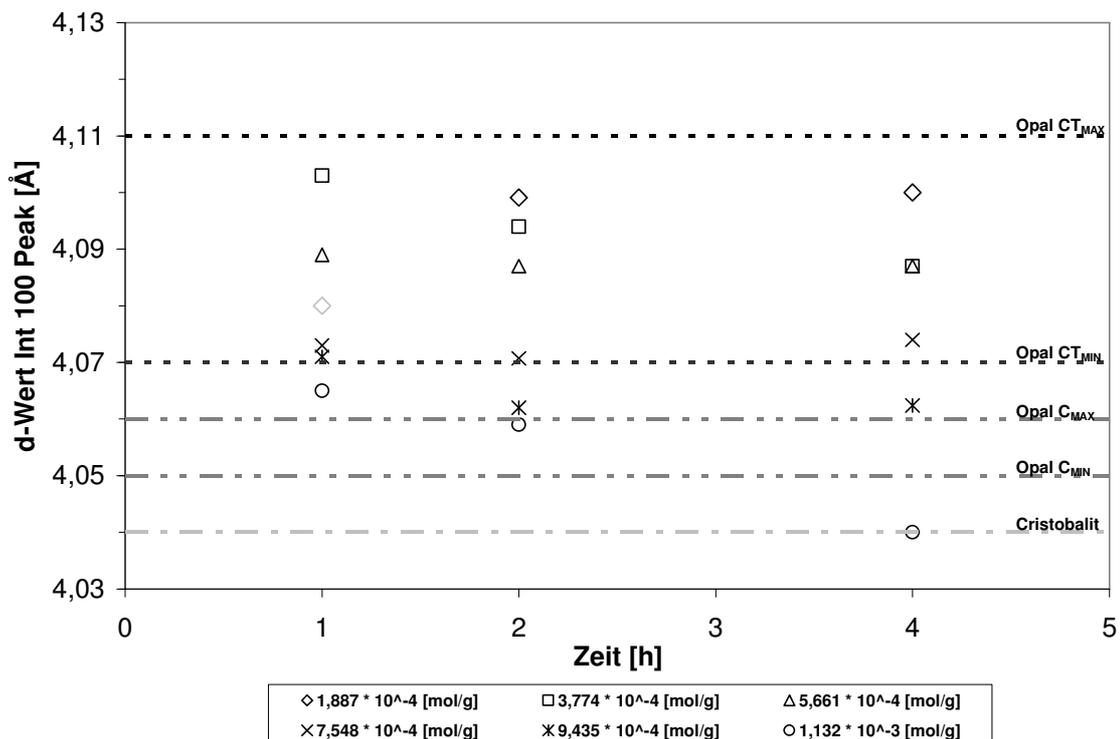


Abb. 5.16: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  bei  $1000^\circ\text{C}$  im statischen System

### Einsatz von $\text{K}_2\text{CO}_3$ als Flussmittel

In gleicher Weise wurde der Einfluss von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  auf die Bildung von röntgenkristallinen Strukturen in den Kieselguren untersucht. Abb. 5.17 zeigt die Peakhöhen der Int 100 Peaks der Versuchsserien mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei einer einstündigen Behandlungsdauer. Bei niedrigen Flussmittelkonzentrationen ( $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]) konnte ein Peakwachstum im Temperaturbereich zwischen  $1000^\circ\text{C}$  und  $1050^\circ\text{C}$  beobachtet werden. Bei niedrigeren Temperaturen blieben die Strukturen in der Kieselgur amorph. Unabhängig von der Flussmittelkonzentration erfolgte bei einer einstündigen Behandlung der Kieselgurproben bei  $900^\circ\text{C}$  keine Kristallisation. Ein minimales Peakwachstum konnte in Kieselguren mit einer Zumischung von  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei  $950^\circ\text{C}$  beobachtet werden, während sich die Versuchsserie mit  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $\text{K}_2\text{CO}_3$  bei

dieser Temperatur absetzte. Eine weitere Temperaturerhöhung um 50 K führte auch bei einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] zu einem deutlichen Anwachsen des Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm. Eine abermalige Temperaturerhöhung um 50 K führte bei einer Flussmittelkonzentration von  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] zu einem ähnlichen Effekt. Schlussendlich wurden in den Kieselguren mit höherer Flussmittelzugabe Peakhöhen der Int 100 Peaks von 2554 Counts bis 4340 Counts erreicht. Im Vergleich zum Einsatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel lagen die Peakhöhen der Versuchsreihen, vor allem bei geringeren Flussmittelkonzentrationen, deutlich niedriger.

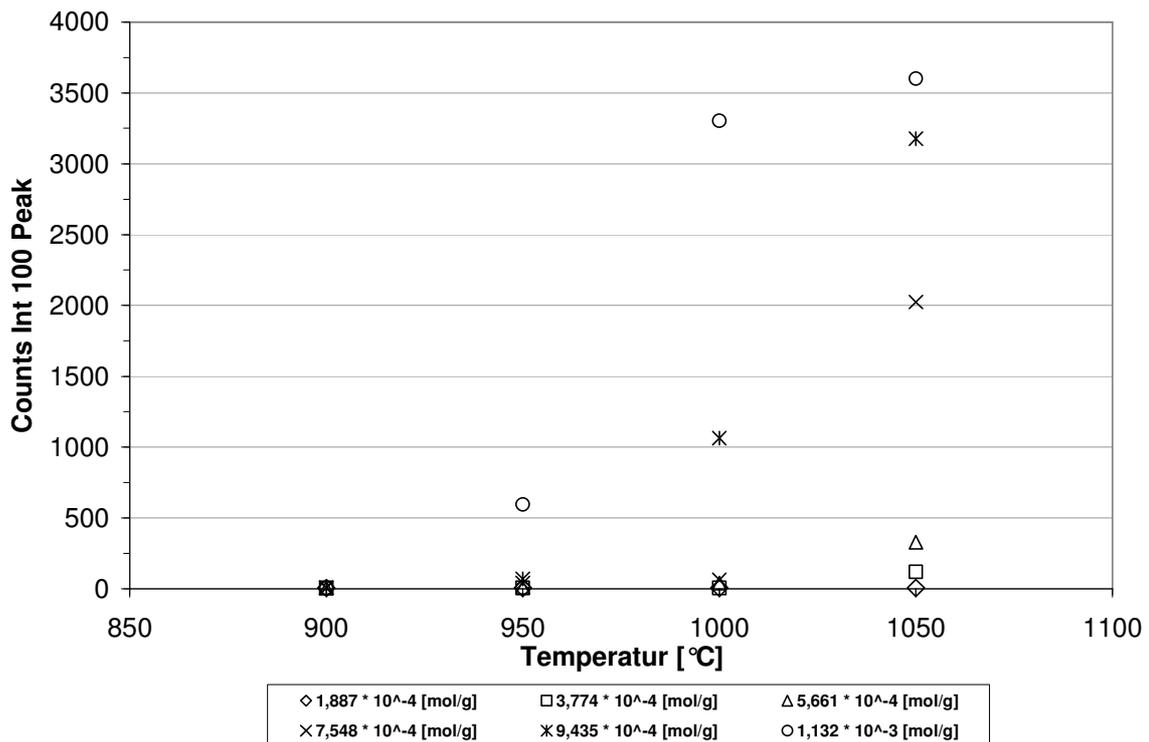


Abb. 5.17: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  für 1 h im statischen System

Abb. 5.18 zeigt die Netzebenenabstände der Kieselgurproben der Versuchsreihen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel nach einer einstündigen Behandlung. Die d-Werte der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen der Versuchsreihen mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] waren über das gesamte Temperaturspektrum nicht eindeutig identifizierbar. In den Kieselgurproben blieben die Strukturen nach einstündiger Temperaturbehandlung amorph (Opal-A). Generell waren Netzebenenabstände bei einer Temperatur von 900 °C von allen Proben nicht exakt definierbar, da sich in den Röntgendiffraktogrammen ein für Opal-A typischer, äußerst breiter, diffuser Peak darstellte. Durch Erhöhung der Temperatur um 50 K begann bei der Versuchsreihe mit  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $\text{K}_2\text{CO}_3$  die Ausbildung einer stark fehlerhaften Opal-CT Struktur, die im weiteren Verlauf ihren Ordnungsgrad erhöhte. Die Endwerte der Versuchsreihe siedelten sich im unteren Opal-CT Bereich an. Bei den Versuchsreihen mit  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{K}_2\text{CO}_3$

konnte dieser Effekt erst im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1050 °C beobachtet werden.

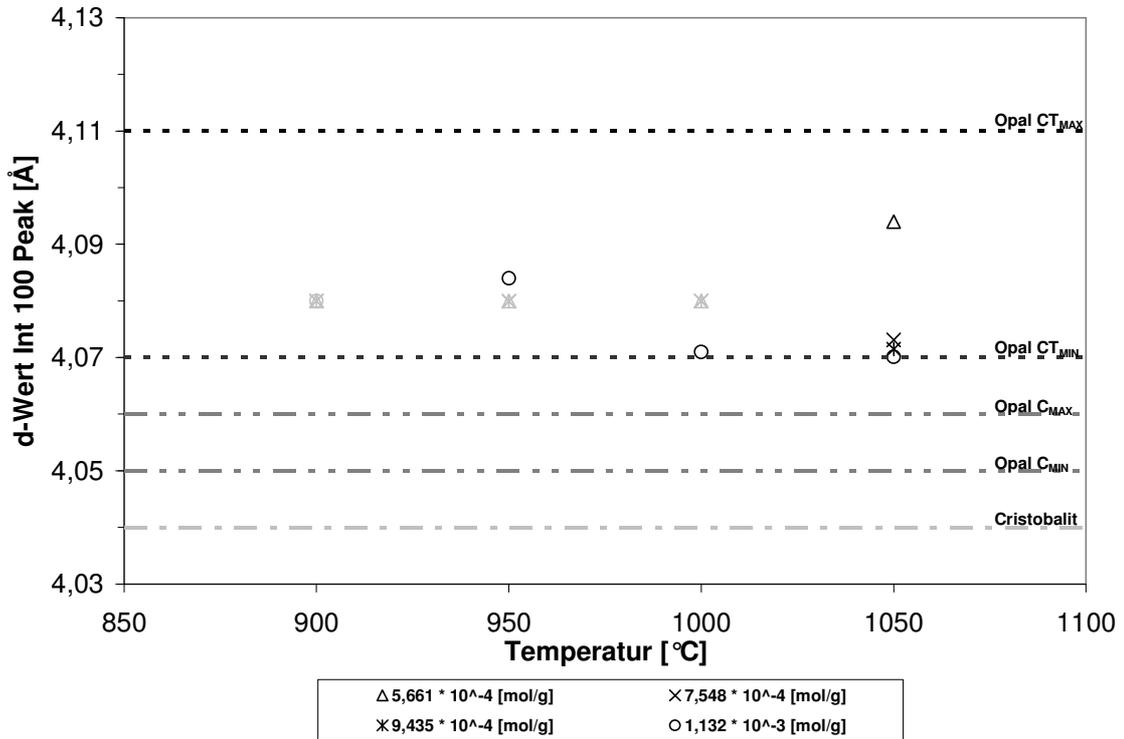


Abb. 5.18: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $K_2CO_3$  für 1 h im statischen System

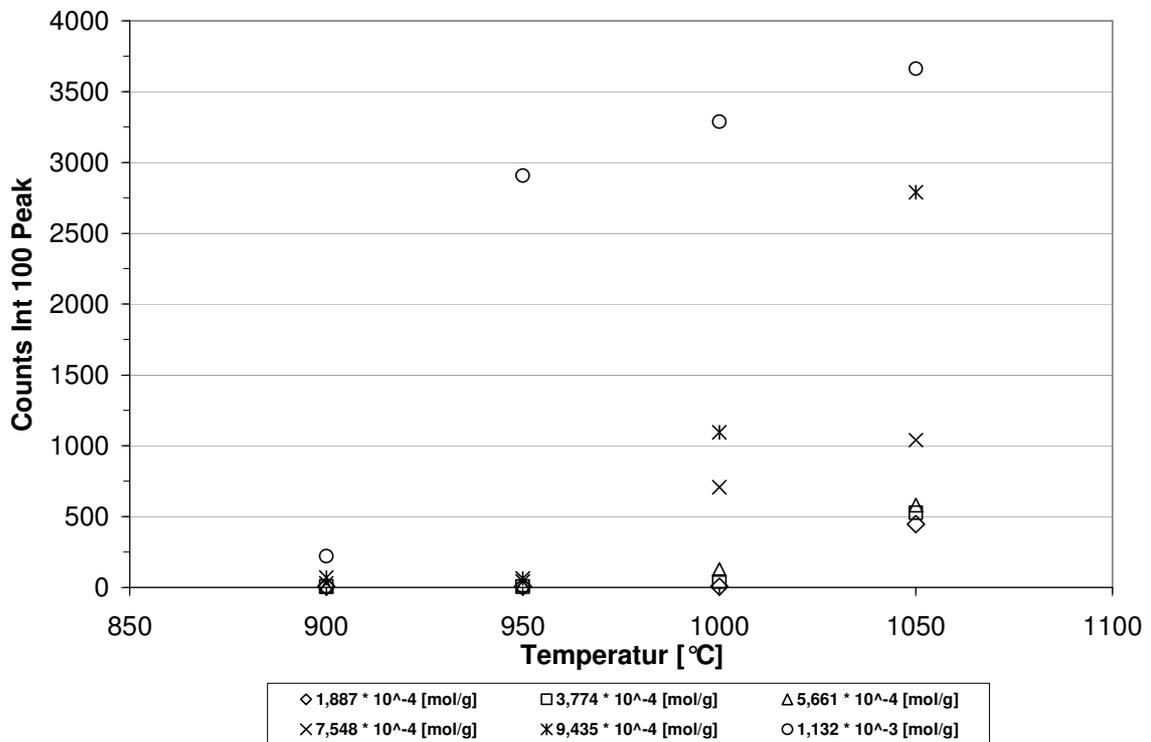


Abb. 5.19: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $K_2CO_3$  für 2 h im statischen System

In Abb. 5.19 sind Intensitäten der Hauptpeaks der Versuchsreihen nach einer zweistündigen Temperaturbehandlung dargestellt. Auffällig ist, dass eine Bildung von röntgenkristallinem Material bei der Versuchsreihe mit einer  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Konzentration von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] nun bereits bei 900 °C begann und sich die Peakintensität bei 950 °C in etwa vervierfacht hatte. Die Peakhöhen bei 1000 °C und 1050 °C veränderten sich im Vergleich zu einer einstündigen Behandlung hingegen kaum. Bei den Kieselgurproben der Versuchsreihen mit einer Flussmittelzugabe von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] konnte eine marginale Bildung von röntgenkristallinen Strukturen bei 1000 °C beobachtet werden. Letztendlich waren die Intensitäten der Peaks bei 1050 °C geringfügig höher als bei den Versuchsreihen der einstündigen Behandlung.

Trotz einer Erhöhung der Kalzinationsdauer konnten die d-Werte der Proben (Abb. 5.20) bei einer Behandlungstemperatur von 900 °C nicht eindeutig definiert werden. Die Röntgendiffraktogramme deuten auf amorphes Opal-A hin.

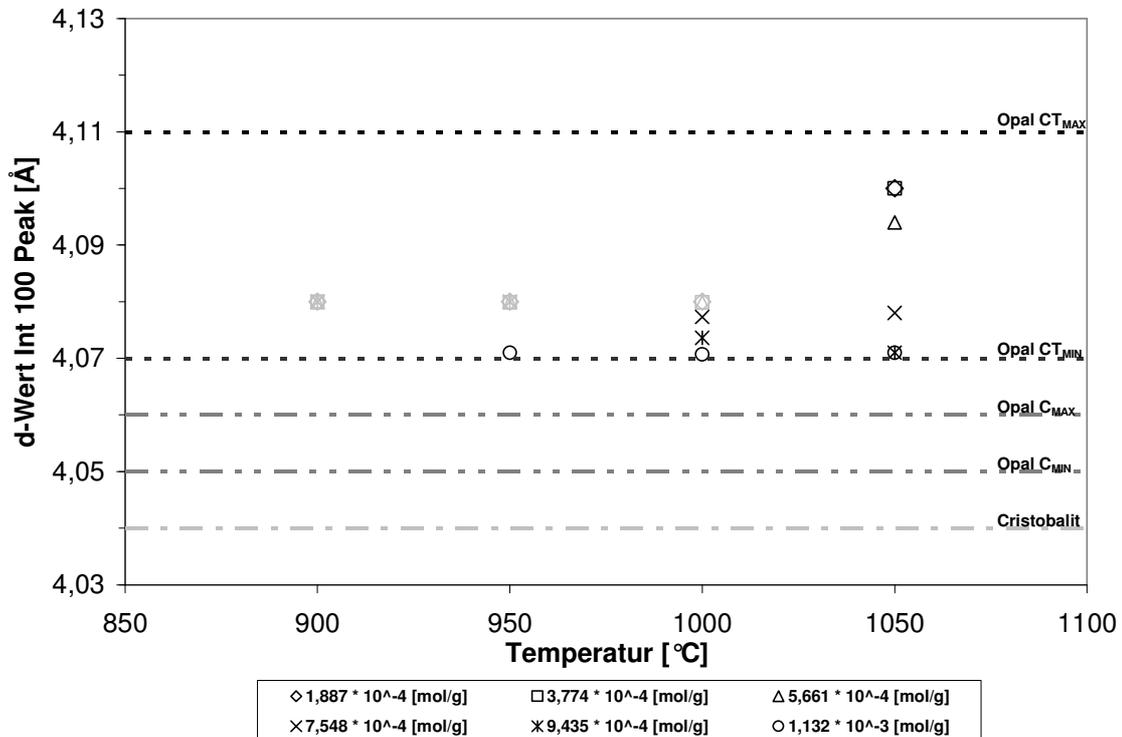
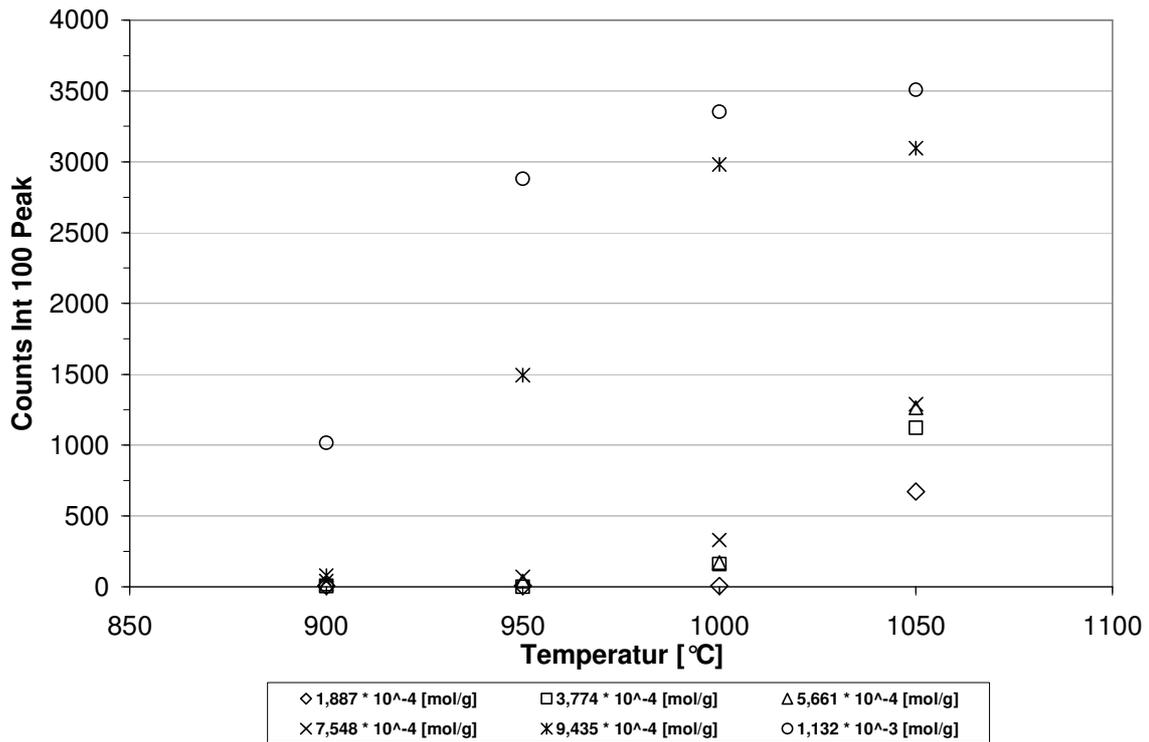


Abb. 5.20: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  für 2 h im statischen System

Im Unterschied zur einstündigen Behandlung bildete sich in den Kieselguren, auch bei niedrigen Flussmittelkonzentrationen, bei einer Temperatur von 1050 °C Opal-CT als parakristalline Struktur aus. Bei höher konzentrierter Flussmittelzugabe begann die Bildung von Opal-CT bereits bei 950 °C bzw. 1000 °C. Die d-Werte dieser Versuchsreihen lagen deutlich im unteren Bereich des Opal-CT-Netzebenenabstandes.

Durch eine weitere Verdopplung der Behandlungsdauer begann eine verstärkte Ausbildung von röntgenkristallinem Material bei der Versuchsreihe mit einer  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Konzentration von

$1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] schon bei 900 °C (Abb. 5.21). Letztendlich blieb der weitere Verlauf der Peakhöhen der Versuchsreihe mit dem der zweistündigen Temperierung vergleichbar. Die Peakintensitäten der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] lagen im Vergleich zu Abb. 5.19 deutlich höher. Auffällig ist auch, dass eine beginnende Kristallisation bei 900 °C nachgewiesen werden konnte. Die Versuchsreihen mit niedrigen Flussmittelkonzentrationen hatten zwar deutliche Ähnlichkeiten mit den Versuchsreihen der zweistündigen Behandlung, dennoch war die Bildung von röntgenkristallinem Material ab 1000 °C, insbesondere bei 1050 °C, stärker ausgeprägt als in Abb. 5.19.



**Abb. 5.21: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $K_2CO_3$  für 4 h im statischen System**

Die d-Werte der Kieselgurproben in Abb. 5.22 der Versuchsreihen mit  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g], und  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $K_2CO_3$  wiesen nur marginale Unterschiede zu den Netzebenenabständen der zweistündigen Behandlung auf. Unterschied ist, dass die Bildung von Opal-CT bereits bei 900 °C respektive 950 °C begann. Selbst durch eine vierstündige Behandlungsdauer konnten bei den Versuchsreihen mit  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $K_2CO_3$  bis zu einer Temperatur von 1000 °C keine exakten d-Werte ermittelt werden, da die Peaks in den Diffraktogrammen noch zu diffus waren. Im weiteren Verlauf siedelten sich die Netzebenenabstände im mittleren und unteren Bereich des Opal-CT an.

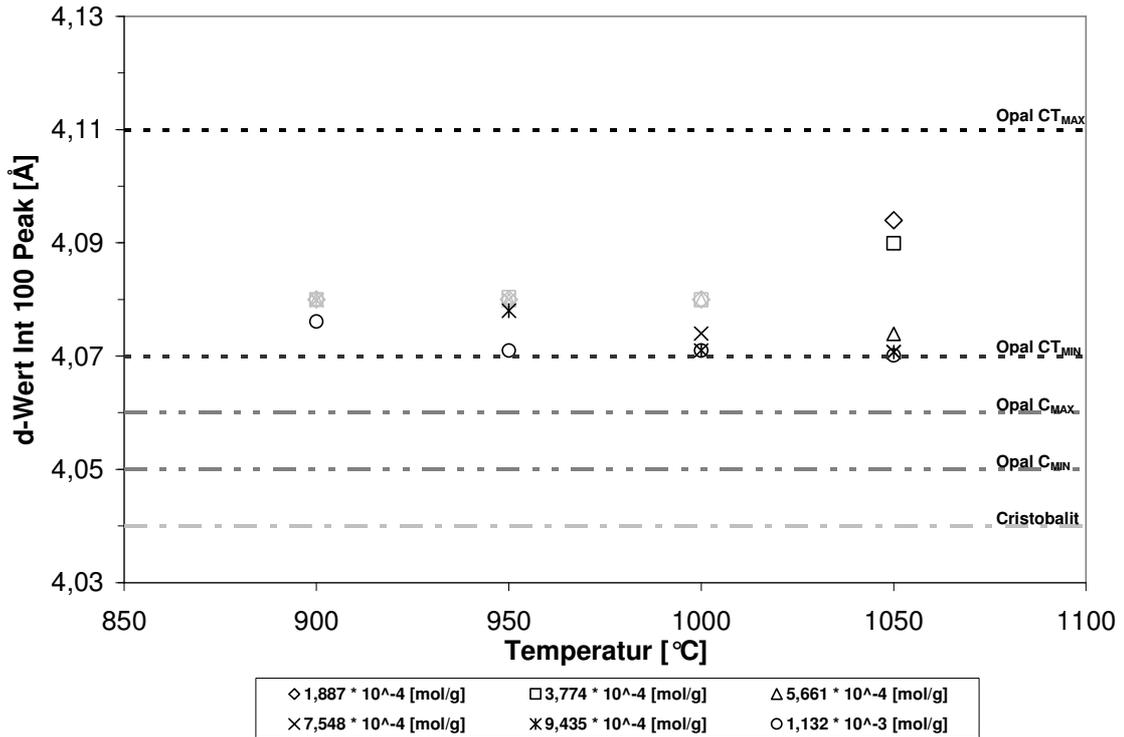


Abb. 5.22: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> für 4 h im statischen System

**Einsatz von KCl als Flussmittel**

Einen ähnlichen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur hatte der Einsatz von KCl. Abb. 5.23 zeigt die Versuchsreihen bei einer einstündigen Behandlungsdauer.

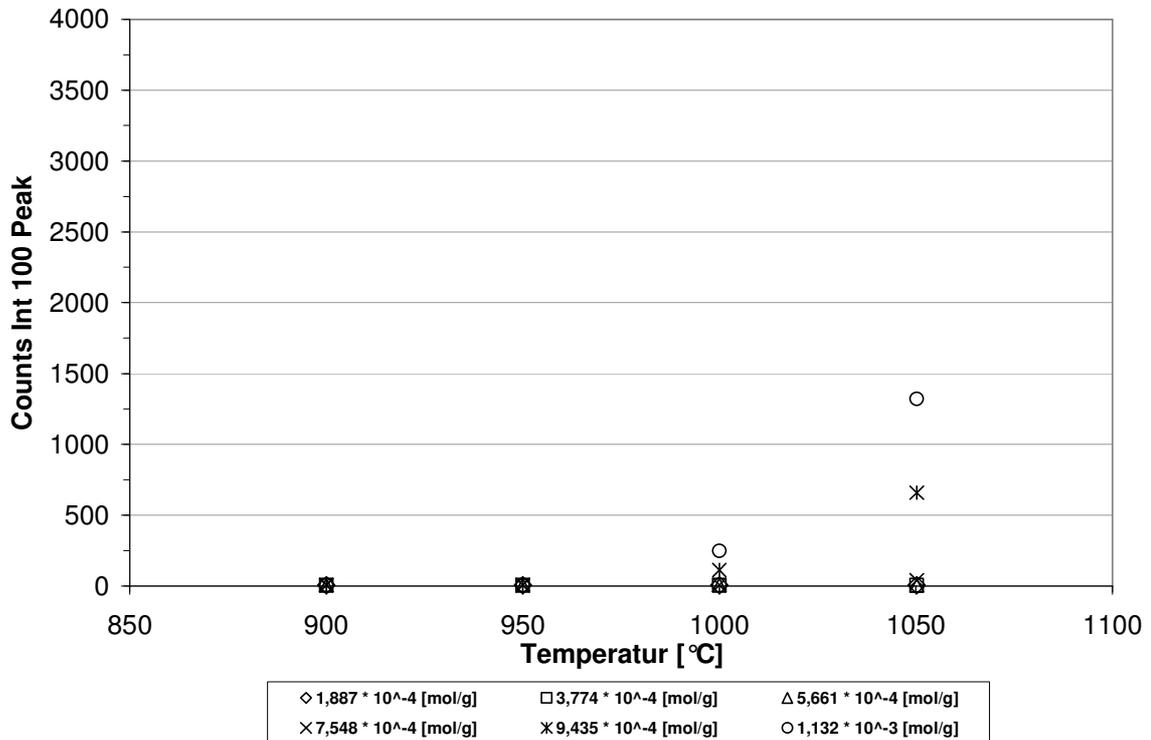
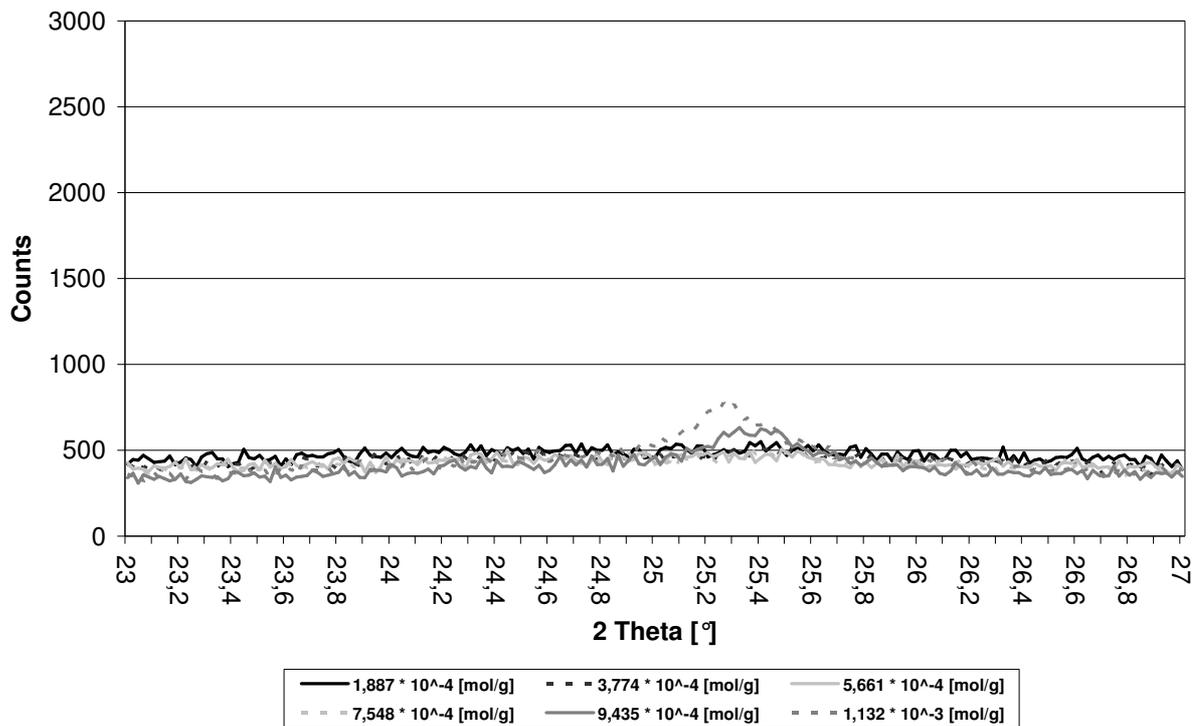


Abb. 5.23: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 1 h im statischen System

Bis zu einer Temperatur von 950 °C konnte in keiner der Kieselgurproben röntgenkristallines Material nachgewiesen werden. Durch eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur um 50 K, setzte die Bildung von röntgenkristallinem Material in den Kieselgurproben mit den beiden höchsten Zumischungen an KCl ein. Ein Anheben der Temperatur auf 1050 °C verstärkte den beobachteten Effekt. In den anderen vier Versuchsreihen bildeten sich in den Kieselguren zu keinem Zeitpunkt röntgenkristalline Strukturen aus.



**Abb. 5.24:** Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert mit KCl für 1 h im statischen System bei 1000 °C

Aufgrund der Tatsache, dass sich in den Versuchsreihen kein, bzw. nur minimal röntgenkristallines Material in den Kieselguren bildete, war eine exakte Auswertung und Bestimmung der Netzebenenabstände in den Diffraktogrammen nicht möglich. Nach einstündiger Behandlung fand sich amorphes Opal-A in den Kieselguren wieder. Zur Verdeutlichung dieser Problematik sind in Abb. 5.24 die Röntgendiffraktogramme der Proben der Versuchsreihe 1000 °C bei einer Behandlungsdauer von 1 h dargestellt.

Eine Verdoppelung der Behandlungsdauer (Abb. 5.25) führte bei einer Flussmittelkonzentration von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] bei einer Temperatur von 950 °C zur Ausbildung von parakristallinem Material in den Kieselguren. Im weiteren Verlauf stiegen die Peakhöhen der Versuchsreihe deutlich an und endeten bei 2461 Counts. Ab einer Temperatur von 1000 °C konnte in der Versuchsreihe mit einer Kaliumkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] ein Anwachsen der Peaks beobachtet werden. Bei einer Flussmittelkonzentration von  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] setzte dieser Effekt erst bei einer Temperatur von 1050 °C ein.

Kieselguren mit niedrigerem Flussmittelzusatz bildeten zu keinem Zeitpunkt röntgenkristallines Material aus.

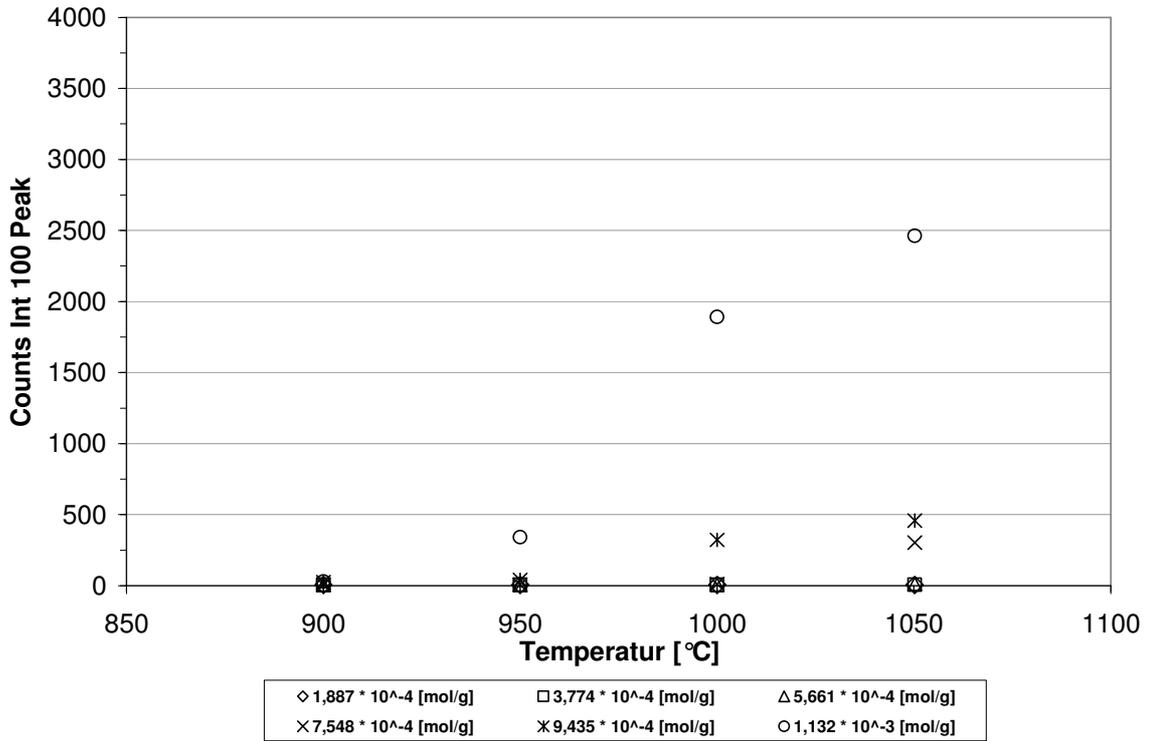


Abb. 5.25: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 2 h im statischen System

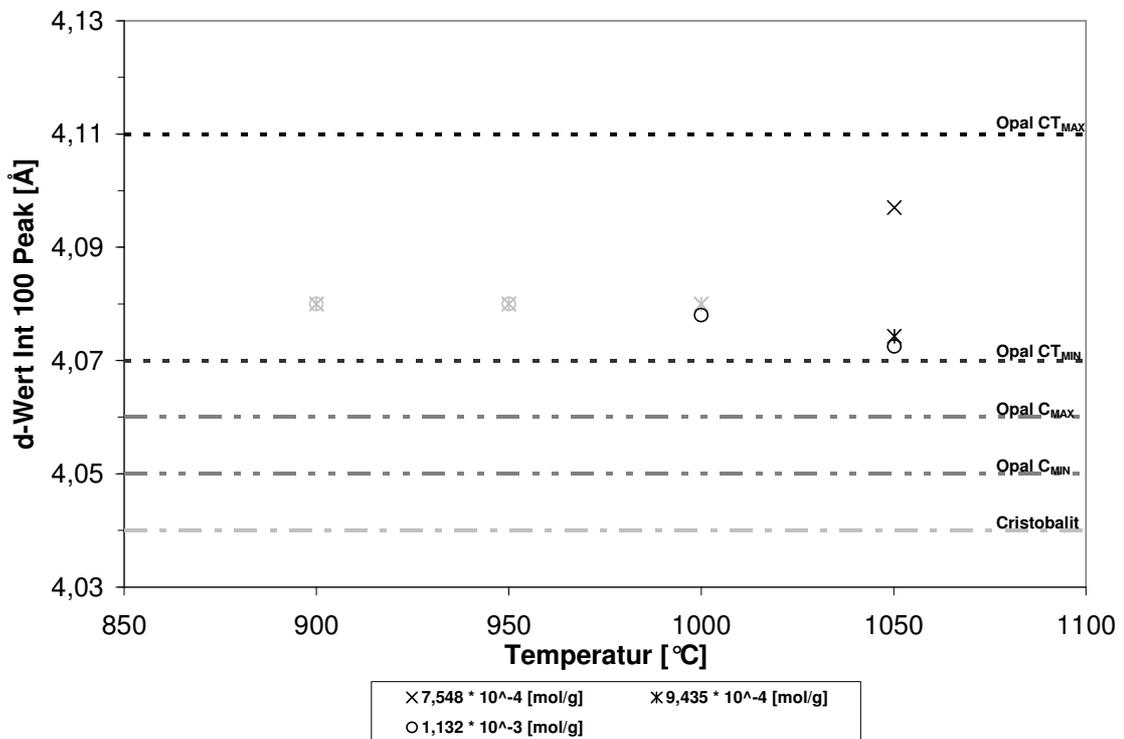


Abb. 5.26: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 2 h im statischen System

Die einsetzende Kristallisation in den Kieselguren der Versuchsreihen mit Flussmittelkonzentrationen von  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g],  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g], oberhalb von 950 °C bzw. 1000 °C, verursachte in der Röntgenstrukturanalyse definierte Peaks, die eine Ermittlung der Netzebenenabstände ermöglichten (Abb. 5.26). Während sich die d-Werte der Versuchsreihen bei einer KCl-Konzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] im unteren Bereich des Opal-CT ansiedelten, lag der Netzebenenabstand der Probe der Versuchsreihe mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] KCl in der oberen Hälfte des Opal-CT Gebiets. Bei niedrigeren Flussmittelkonzentrationen konnten wiederum keine exakten d-Werte der Strukturen ermittelt werden.

Eine abermalige Verdopplung der Behandlungsdauer hatte eine verstärkte Kristallisation in den Versuchsreihen mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] und  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] zur Folge (Abb. 5.27). Insbesondere war ein Anstieg der Peakhöhe im Temperaturbereich zwischen 950 °C und 1050 °C zu verzeichnen. Die Peakhöhen lagen bei einer Temperatur von 1050 °C bei einer KCl-Konzentration von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] bei 3956 Counts und bei einer Konzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] bei 3386 Counts. Kieselguren mit niedrigeren Flussmittelkonzentrationen bildeten bis zu einer Temperatur von 1000 °C kein röntgenkristallines Material aus. Temperaturen oberhalb von 1000 °C verursachten eine Kristallisation in den Kieselguren der Versuchsreihen mit Flussmittelkonzentrationen von  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g].

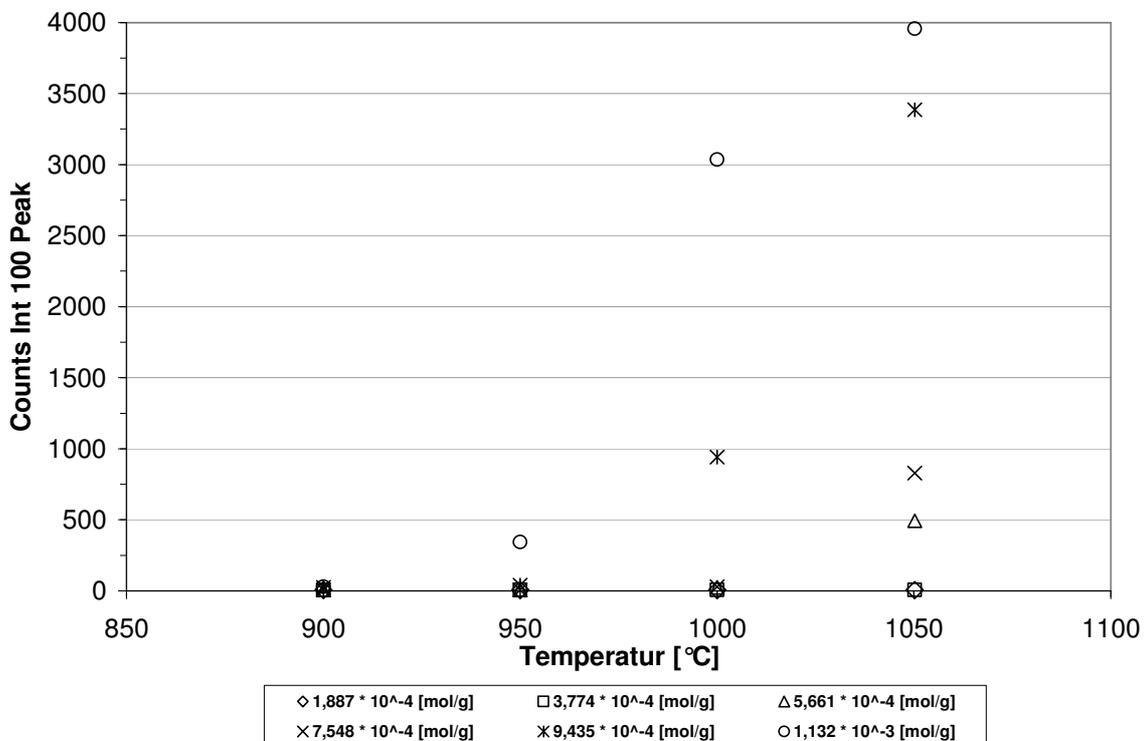


Abb. 5.27: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 4 h im statischen System

Eine vierstündige Erhitzung der Kieselguren führte bei einer Temperatur von 1050 °C bei der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] zur Bildung von Opal-CT (Abb. 5.28).

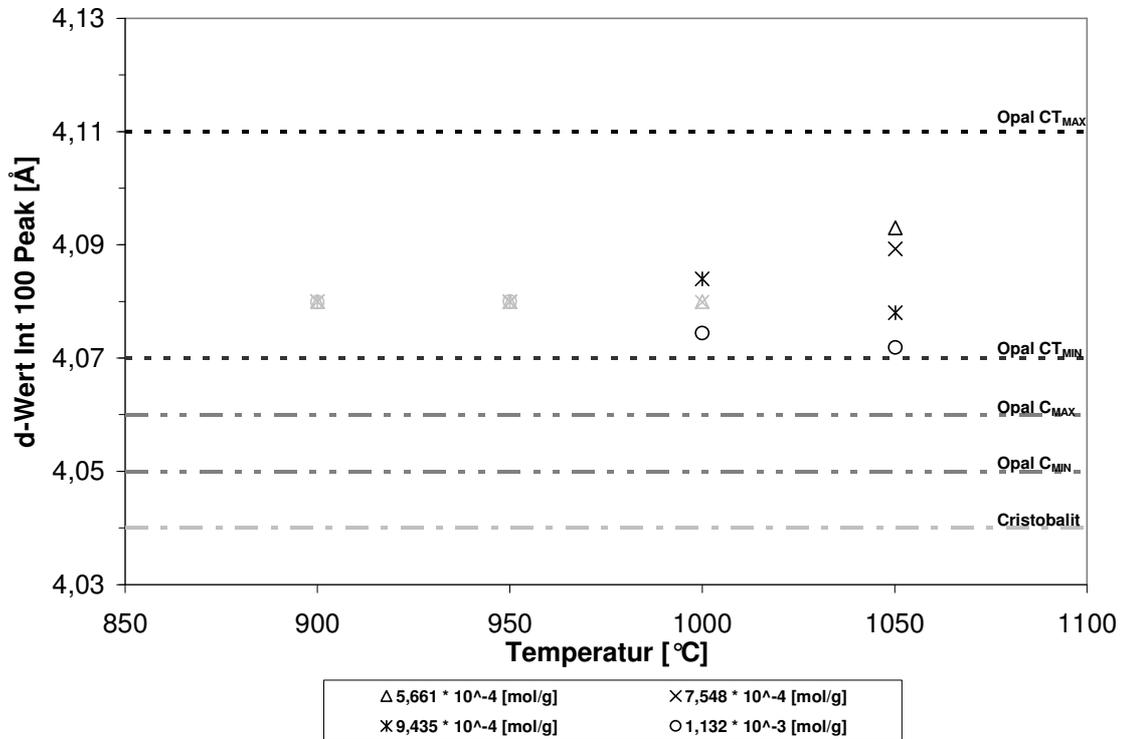


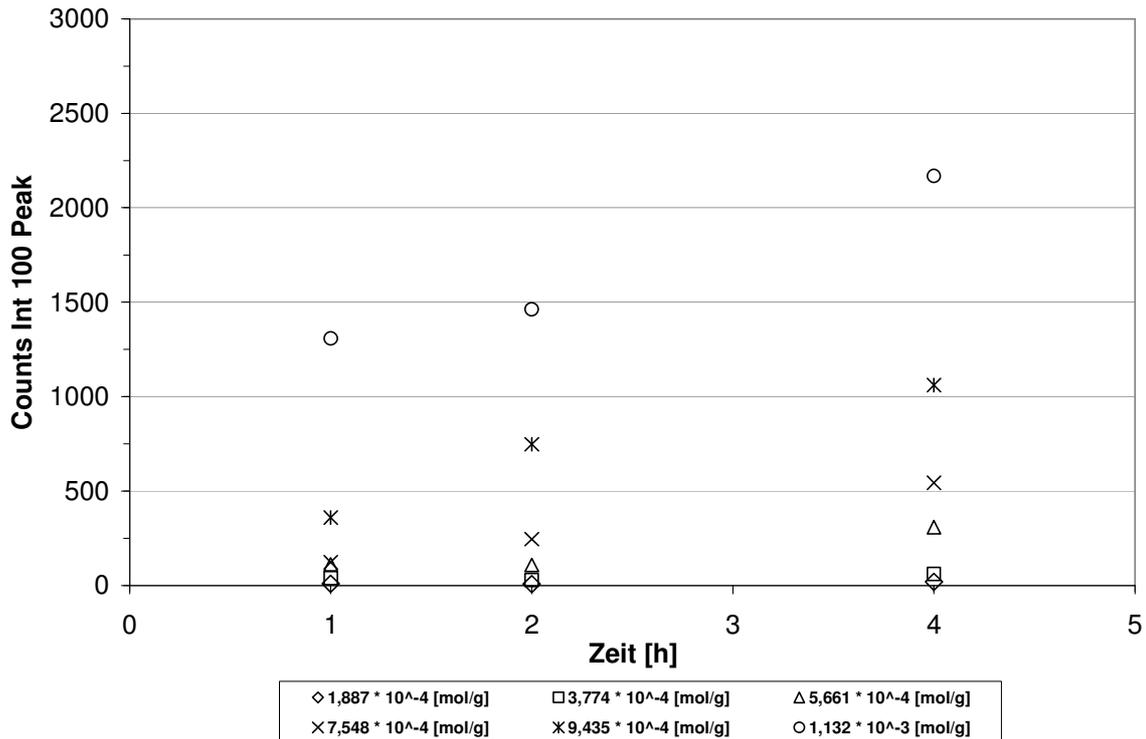
Abb. 5.28: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 4 h im statischen System

Kieselguren mit niedrigerer Flussmittelkonzentration blieben selbst nach einer vierstündigen Behandlung bei 1050 °C amorph. Durch die Erhöhung der Behandlungsdauer setzte die Bildung von Opal-CT bei der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] nunmehr bei 1000 °C ein. Bei einer Temperatur von 1050 °C fanden sich die Netzebenenabstände der Opal-CT Struktur in den Kieselguren mit einer Flussmittelkonzentration von  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] in der oberen Hälfte des Opal-CT Bereichs wieder, während die d-Werte in Kieselguren mit höheren Flussmittelkonzentrationen im unteren Opal-CT Bereich lagen.

### Einsatz von $K_2HPO_4$ als Flussmittel

Zur Untersuchung des Einflusses von  $K_2HPO_4$  auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur wurde diese mit verschiedenen Flussmittelkonzentrationen im statischen System über einen vierstündigen Zeitraum auf 1000 °C erhitzt. Abb. 5.29 zeigt die Höhen der Int 100 Peaks der Kieselgurproben der Versuchsreihen mit  $K_2HPO_4$  als Flussmittel.

Bei Flussmittelkonzentrationen bis zu  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] erfolgte keine Bildung von röntgenkristallinem Material in den Kieselguren. Durch eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration auf  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] konnte ein flacher Anstieg des röntgenkristallinen Materials beobachtet werden.



**Abb. 5.29:** Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $K_2HPO_4$  bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  im statischen System

Dieser Trend setzte sich in der Versuchsreihe mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$  fort. Ab einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] war ein deutlicher Anstieg der Int 100 Peaks in den Röntgendiffraktogrammen zu verzeichnen. Dies wurde besonders bei der Versuchsreihe mit  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$  deutlich. Dennoch wurden bei diesen beiden Versuchsreihen nach einer vierstündigen Behandlung nur Peakhöhen von 1062 Counts und 2168 Counts erreicht. Die Bildung von röntgenkristallinem Material war damit vergleichsweise gering.

Abb. 5.30 zeigt die d-Werte der Versuchsreihen. Bei niedrigen Flussmittelkonzentrationen ( $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]) blieben die Strukturen in den Kieselgurproben über die gesamte Behandlungsdauer amorph. Die Bestimmung der d-Werte dieser Versuchsreihen war nicht möglich. Bei einer Flussmittelkonzentration von  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] konnte die Bildung von Opal-CT nach einer Behandlungsdauer von 4 h nachgewiesen werden. Der d-Wert der Kieselgurprobe siedelte sich im oberen Opal-CT Bereich an. Dies verdeutlicht, dass die Struktur noch einen hohen Fehl Ordnungsgrad aufwies. Selbiges gilt für die Versuchsreihe mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$ . Hier konnte die Bildung von Opal-CT, mit entsprechenden Fehl Ordnungsgrad bereits nach 2 h registriert werden. Im weiteren Verlauf verringerte sich der Netzebenenabstand. Die Kieselgurproben der Versuchsreihe mit  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$  zeigten nach zweistündiger Behandlung für Opal-CT typische Netzebenenabstände. Im weiteren Verlauf erhöhte sich der

Ordnungsgrad der Strukturen, deren d-Werte sich nach einer vierstündigen Behandlung zwischen Opal-CT und Opal-C ansiedelten.

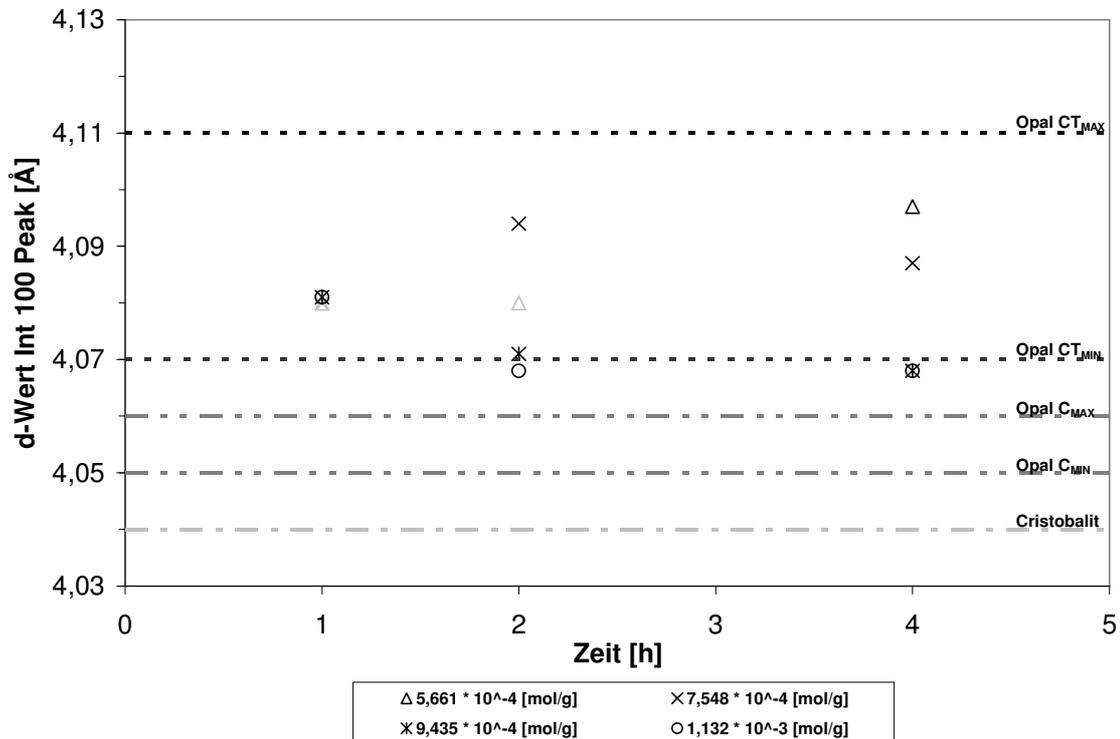
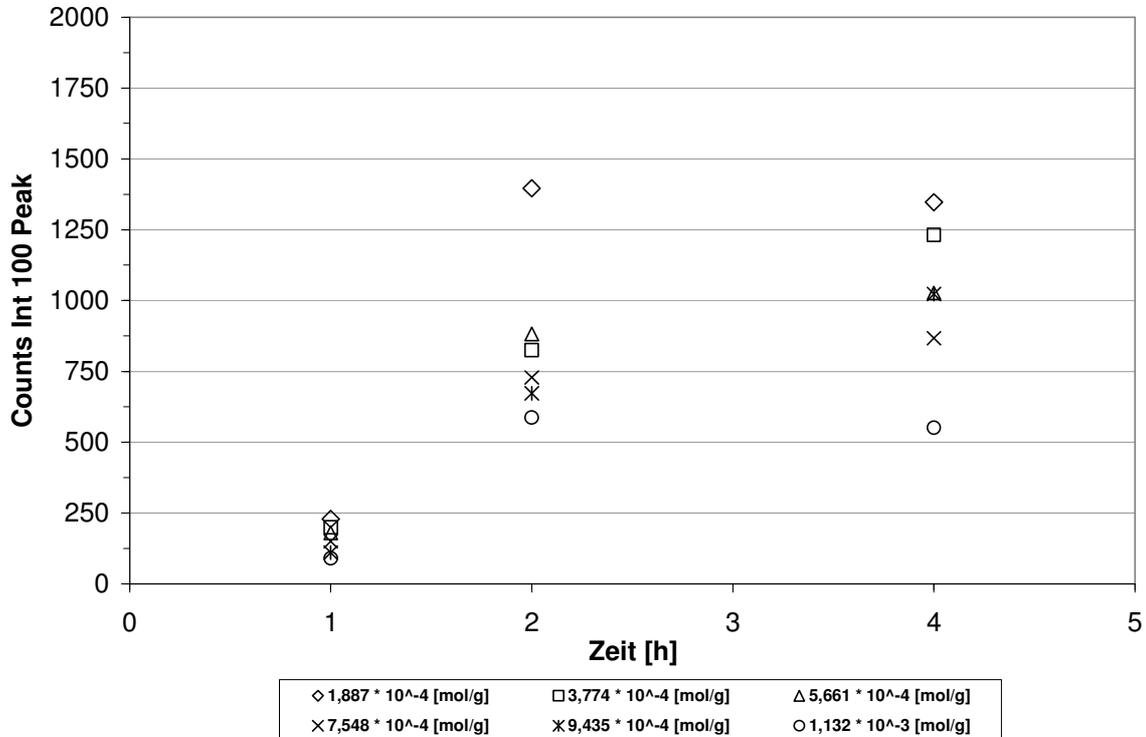


Abb. 5.30: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $K_2HPO_4$  bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  im statischen System

### Einsatz von $MgCl_2 \times 6H_2O$ als Flussmittel

In den Abb. 5.31 und Abb. 5.32 sind die Einflüsse von  $MgCl_2 \times 6 H_2O$  als Flussmittel auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur dargestellt. Abb. 5.31 zeigt, dass bei allen Flussmittelkonzentrationen nach einer zweistündigen Behandlungsdauer bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  die Bildung von röntgenkristallinem Material nachgewiesen werden konnte. Die Höhen der Int 100 Peaks in den Diffraktogrammen der Proben lagen im Bereich von 587 Counts bis 1396 Counts. Der Einfluss von  $MgCl_2 \times 6 H_2O$  auf die Kristallisationsneigung der Kieselgur scheint konträr zu allen bisher untersuchten Flussmitteln zu sein. Kieselguren mit niedrigen Konzentration an  $MgCl_2 \times 6 H_2O$  zeigten, im Gegensatz zu Kieselguren mit höheren Flussmittelkonzentrationen, eher die Neigung, röntgenkristalline Strukturen auszubilden. Die intensivsten Peaks konnten in den Röntgendiffraktogrammen der Kieselguren mit einer Konzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $MgCl_2 \times 6 H_2O$  nachgewiesen werden, während Kieselguren mit  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $MgCl_2 \times 6 H_2O$  die schwächsten Peaks bildeten. Die Intensität des Peaks bei einer Flussmittelzugabe von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $MgCl_2 \times 6 H_2O$ , also der höchsten Flussmittelkonzentration, war in etwa einer zweistündigen Kalzination ohne Flussmittel bei  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  vergleichbar. Die Intensitäten der Peaks der anderen Proben lagen deutlich darüber. Im weiteren Verlauf zeigte sich bei den meisten Versuchsreihen eine Stagnation der Peakhöhe in den Diffraktogrammen. Dies weist darauf hin, dass die Bildung

des röntgenkristallinen Materials nach einer zweistündigen Temperierung abgeschlossen war. Ausnahmen bildeten die Flussmittelkonzentrationen  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]. Hier war bei einer Erhöhung der Behandlungsdauer eine leichte Zunahme des röntgenkristallinen Materials in den Proben zu verzeichnen.



**Abb. 5.31: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $MgCl_2 \cdot x \cdot 6H_2O$  bei  $1000^\circ C$  im statischen System**

Aus Abb. 5.32 wird ersichtlich, dass die Netzebenenabstände nach einer einstündigen Behandlung der Proben, aufgrund von diffusen Peaks in den Diffraktogrammen, nicht exakt definierbar waren. Dies wird wiederum durch die grau hinterlegten Punkte angedeutet. Das Erscheinungsbild der Peaks ließ auch hier wieder auf das Auftreten von amorphen Opal-A in den Kieselguren schließen. Im weiteren Verlauf zeichnete sich bei allen Versuchsreihen nach einer zweistündigen Behandlung die Bildung von Opal-CT ab. Die Netzebenenabstände der Proben lagen uniform im mittleren Opal-CT Bereich und veränderten sich nach einer vierstündigen Erhitzung nur unwesentlich.

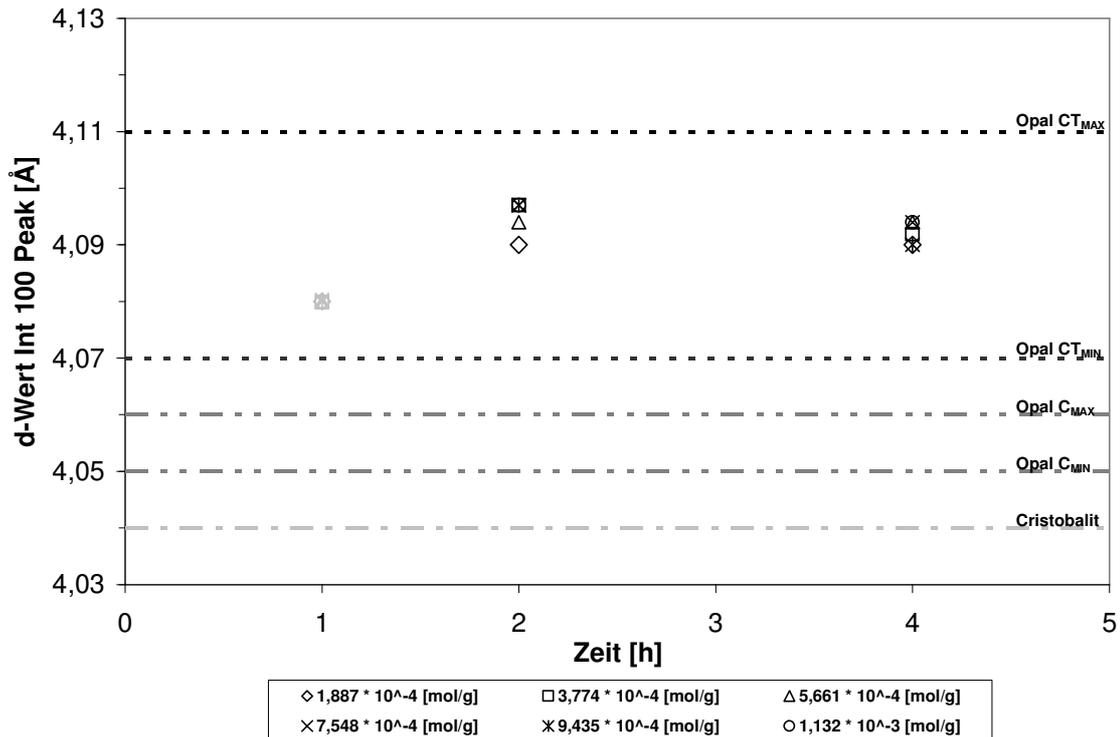


Abb. 5.32: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  bei  $1000^\circ\text{C}$  im statischen System

### Einsatz von MgO als Flussmittel

Die Einflüsse von MgO als Flussmittel auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur sind in den Abb. 5.33 und Abb. 5.34 dargestellt. Hinsichtlich der Bildung von röntgenkristallinem Material (Abb. 5.33) hatte MgO eine ähnliche Wirkung auf die Kieselgur wie  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ . Auch hier war die Neigung zur Kristallisation umso größer, je niedriger die Flussmittelkonzentration war. Respektive war die Bildung von röntgenkristallinem Material umso geringer, je höher die Zumischung an MgO zur Kieselgur war. Die Versuchsreihe mit der niedrigsten Flussmittelkonzentration zeigte bereits nach einstündiger Behandlungsdauer eine Tendenz, röntgenkristalline Strukturen auszubilden. Im weiteren Verlauf stieg die Intensität des Hauptpeaks in den Diffraktogrammen zunächst leicht an, um anschließend deutlich zuzunehmen.

Bei den Versuchsreihen mit einer Zumischung von  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] MgO zeigte sich ein linearer Anstieg der Peakhöhen. Diese lagen nach einstündiger Behandlungsdauer bei 483 Counts und 425 Counts und nach einer vierstündigen Behandlung bei 1376 Counts und 1251 Counts. Ein ähnlicher Verlauf zeichnete sich bei der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] ab. Eine weitere Erhöhung der Flussmittelkonzentration auf  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] resultierte in deutlich niedrigeren Peakhöhen. Die Versuchsreihe mit der höchsten Konzentration an MgO zeigte zwar nach einer zweistündigen Behandlung ein marginales Wachstum des Int 100 Peaks, der

aber im weiteren Verlauf konstant blieb. Die gemessenen 53 Counts nach einer einstündigen Behandlung sind auf das Grundrauschen des Gerätes zurückzuführen.

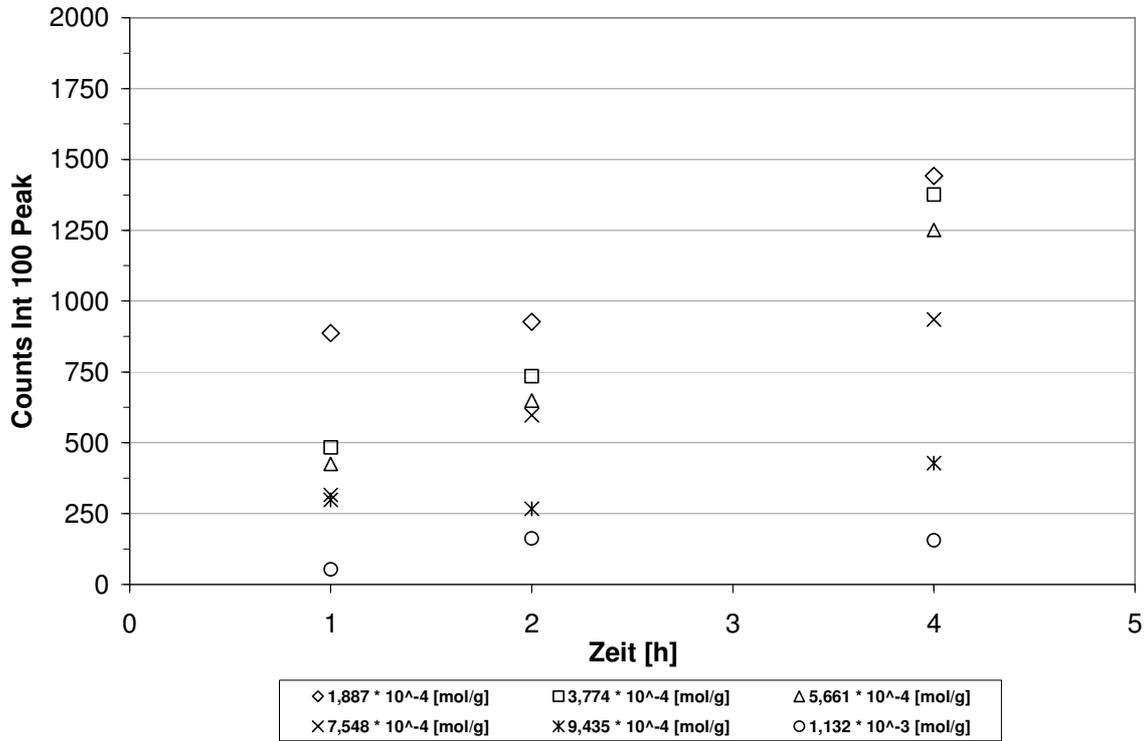


Abb. 5.33: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit MgO bei 1000 °C im statischen System

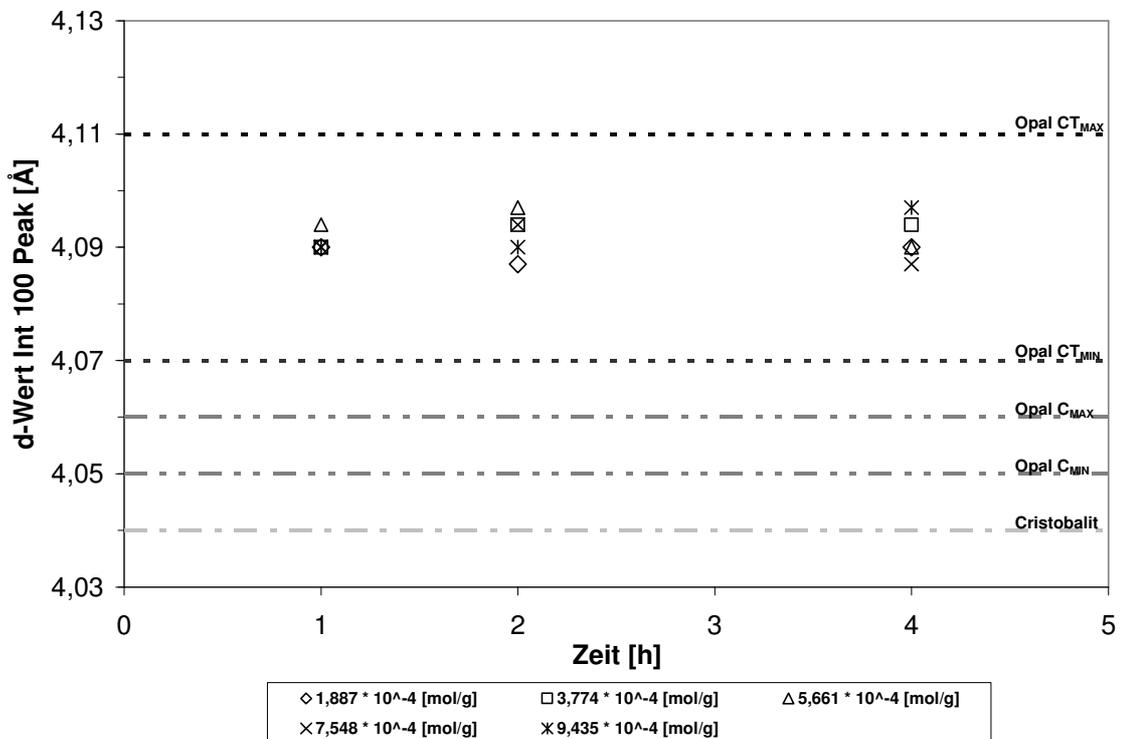
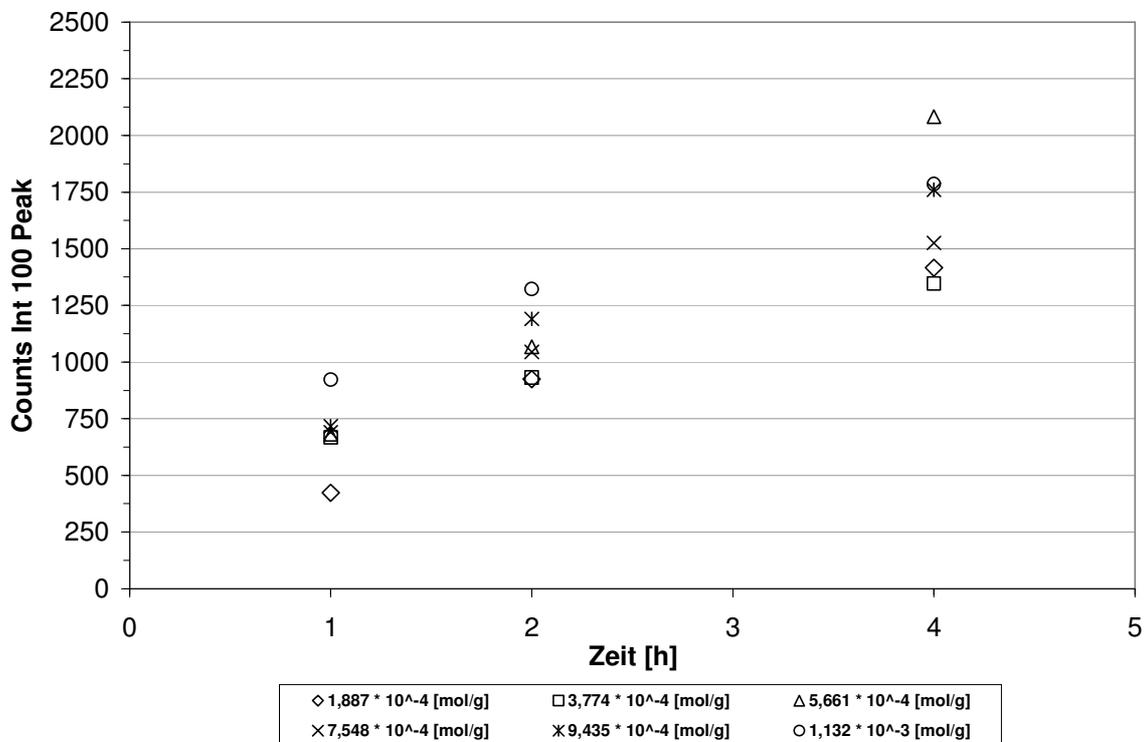


Abb. 5.34: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit MgO bei 1000 °C im statischen System

Die Netzebenenabstände der röntgenkristallinen Strukturen der Kieselgurproben sind in Abb. 5.34 dargestellt. Aufgrund der nicht vorhandenen bzw. diffusen Peaks in den Röntgendiffraktogrammen bei einer Zumischung von  $1,132 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] MgO zur Kieselgur konnten die d-Werte dieser Strukturen nicht bestimmt werden. Es handelt sich um amorphes Material. Die Netzebenenabstände der Strukturen in den Kieselguren der anderen Versuchsreihen schwankten um einen d-Wert von  $4,09 \text{ \AA}$ , der im Zentrum des Opal-CT Bereichs liegt. Eine Verlängerung der Behandlungsdauer führte zu keiner Erhöhung der Ordnungsgrade in den parakristallinen Strukturen.

### Einsatz von $\text{CaCO}_3$ als Flussmittel

Die Ergebnisse des Einsatzes von  $\text{CaCO}_3$  als Flussmittel sind in den Abb. 5.35 und Abb. 5.36 dargestellt.



**Abb. 5.35: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $\text{CaCO}_3$  bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  im statischen System**

Eine thermische Behandlung der Kieselgur im statischen System unter Anwesenheit von Calciumionen führte bei allen Proben zu einer Ausbildung von röntgenkristallinem Material (Abb. 5.35). In der Kieselgur konnten bereits bei einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] nach einer einstündigen Erhitzung röntgenkristalline Strukturen nachgewiesen werden. Die Höhe des Int 100 Peaks lag bei 423 Counts. Eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration hatte ein Anwachsen der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm auf bis zu 932 Counts bei einer Flussmittelkonzentration von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] zur Folge. Im weiteren Verlauf wurde ein nahezu lineares Ansteigen der Peakhöhe in den Diffraktogrammen beobachtet. Die Zunahme des röntgenkristallinen Materials, in Abhängigkeit von der Zeit

verhielt sich bei allen Flussmittelkonzentrationen ähnlich. Nach einer vierstündigen thermischen Behandlung lagen die Peakhöhen zwischen 1416 Counts und 2083 Counts. Auffällig war eine Verdoppelung der Peakhöhe des Int 100 Peaks der Versuchsreihe mit  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{CaCO}_3$  nach einer Verlängerung der Behandlungsdauer von 2 h auf 4 h. Somit konnten bei dieser Flussmittelkonzentration die höchsten Anteile an röntgenkristallinem Material ermittelt werden. Erwartungsgemäß hätte sich die Peakhöhe des Int 100 Peaks zwischen den Versuchsreihen mit  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{CaCO}_3$  einpendeln müssen. Dennoch waren die Gehalte an röntgenkristallinen Strukturen in den Kieselguren im Vergleich zu anderen Flussmitteln gering.

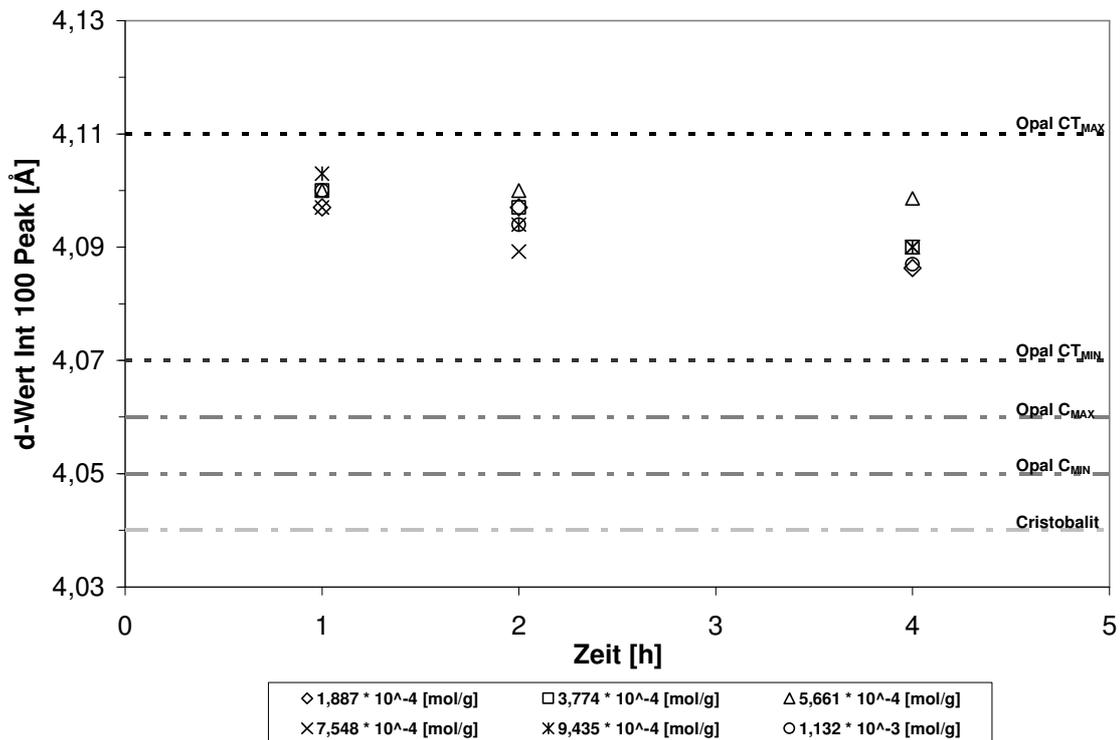
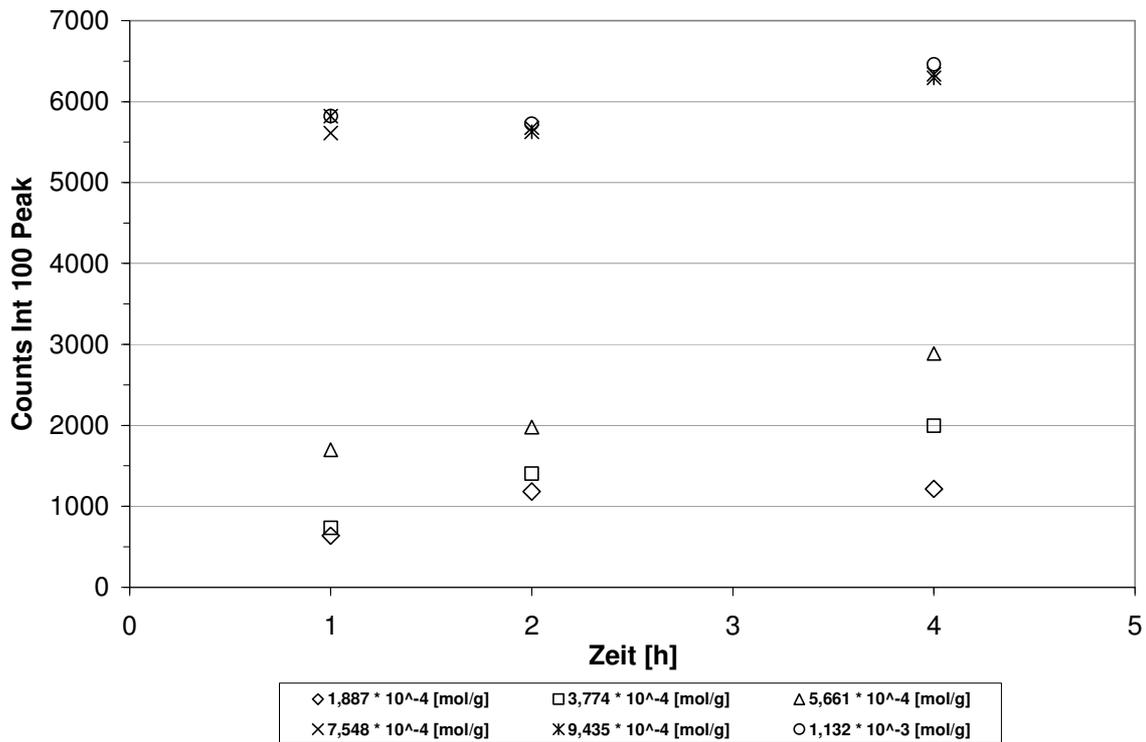


Abb. 5.36: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $\text{CaCO}_3$  bei  $1000^\circ\text{C}$  im statischen System

Die Lage der Hauptpeaks in den Röntgendiffraktogrammen belegt, dass es sich bei den gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen in den Kieselguren um Opal-CT handelte. Die Netzebenenabstände, der  $hkl$ -Ebene [101] der Strukturen in den Proben lagen nach einstündiger Behandlung bei rund  $4,1 \text{ \AA}$  und damit im oberen Bereich des Opal-CT. Im weiteren Verlauf verringerten sich die d-Werte der  $\text{SiO}_2$ -Phasen in den Proben geringfügig und lagen nach einer vierstündigen Behandlung bei etwa  $4,09 \text{ \AA}$ . Ausnahme bildeten die Kieselguren der Versuchsreihe mit  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{CaCO}_3$ . Eine Verlängerung der thermischen Behandlung hatte keinen Einfluss auf den Netzebenenabstand des Int 100 Peaks im Röntgendiffraktogramm. Dieser hielt sich uniform bei einem d-Wert von  $4,1 \text{ \AA}$ . Abschließend muss festgehalten werden, dass bei allen Kieselproben der Versuchsreihen mit dem Flussmittel  $\text{CaCO}_3$  Opal-CT als parakristalline  $\text{SiO}_2$ -Modifikation nachgewiesen werden konnte.

### Einsatz von $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ als Flussmittel

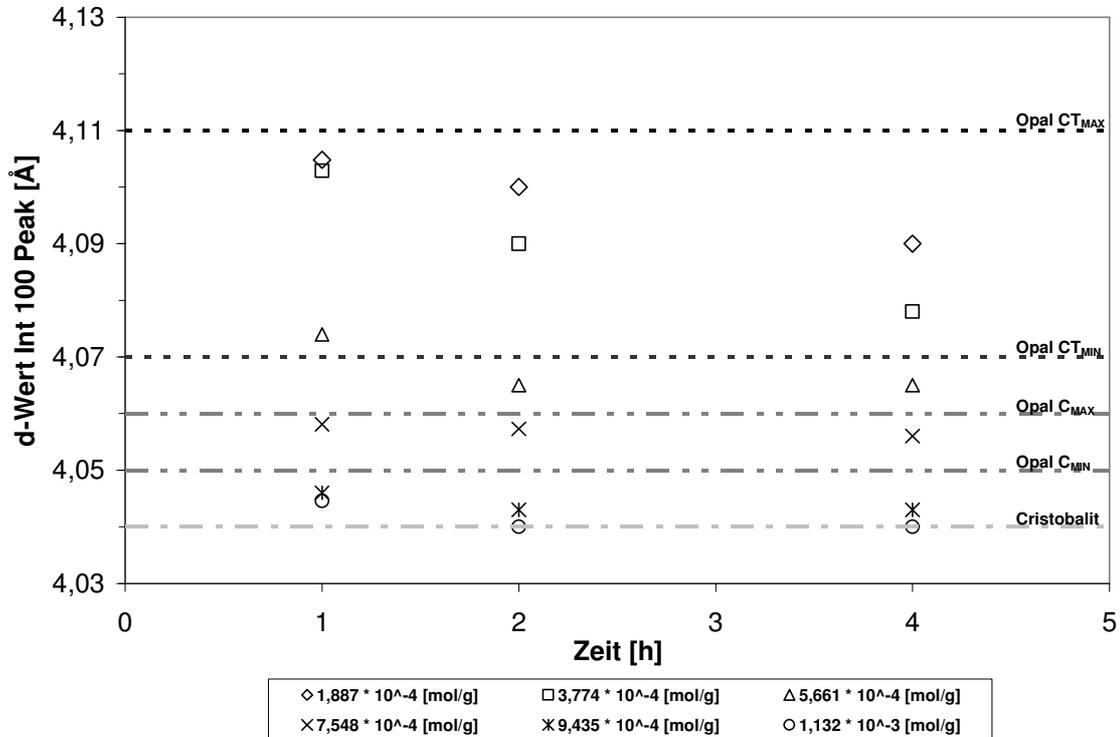
Der Zusatz von  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  als Flussmittel führte in den Kieselgurproben zu einer starken Kristallisationsneigung (Abb. 5.37). Selbst in Kieselguren mit einer niedrigen Flussmittelkonzentration konnte bereits nach einer einstündigen thermischen Behandlung bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  die Bildung von röntgenkristallinen Strukturen nachgewiesen werden. Während die Peakhöhen der Int 100 Peaks in den Röntgendiffraktogrammen der Versuchsreihen mit  $1,887 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/g]}$  und  $3,774 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/g]}$   $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  bei rund 700 Counts lagen, konnte in der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $5,661 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/g]}$  eine Peakhöhe des Int 100 Peaks von 1700 Counts ermittelt werden.



**Abb. 5.37: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  im statischen System**

Im weiteren Verlauf wiesen die Peakintensitäten der Versuchsreihen mit  $3,774 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/g]}$  und  $5,661 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/g]}$   $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  ein annähernd lineares Wachstum auf und lagen nach einer vierstündigen Behandlungsdauer bei 1997 Counts und 2887 Counts. Bei der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/g]}$  erfolgte nach einer zweistündigen Behandlung keine erneute Zunahme an röntgenkristallinem Material in der Kieselgur. Durch eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration auf  $7,548 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/g]}$  und mehr erfolgte ein sprunghafter Anstieg der Peakhöhen in den Röntgendiffraktogrammen auf Werte um 5600 Counts und 5800 Counts nach einer einstündigen thermischen Behandlung. Eine Ausweitung der Behandlungszeit auf 2 h hatte praktisch keinen Einfluss auf das Peakwachstum des Int 100 Peaks. Durch eine weitere Verlängerung der Behandlungsdauer auf 4 h konnte ein abermaliges Ansteigen des Hauptpeaks in den Röntgendiffraktogrammen

verzeichnet werden. Nach einer vierstündigen Temperaturbehandlung siedelten sich die Peakhöhen der röntgenkristallinen Strukturen im Bereich um 6300 Counts an. Auffällig ist, dass eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration ab  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] keinen Einfluss auf die Menge des gebildeten röntgenkristallinen Materials in den Kieselguren hatte.



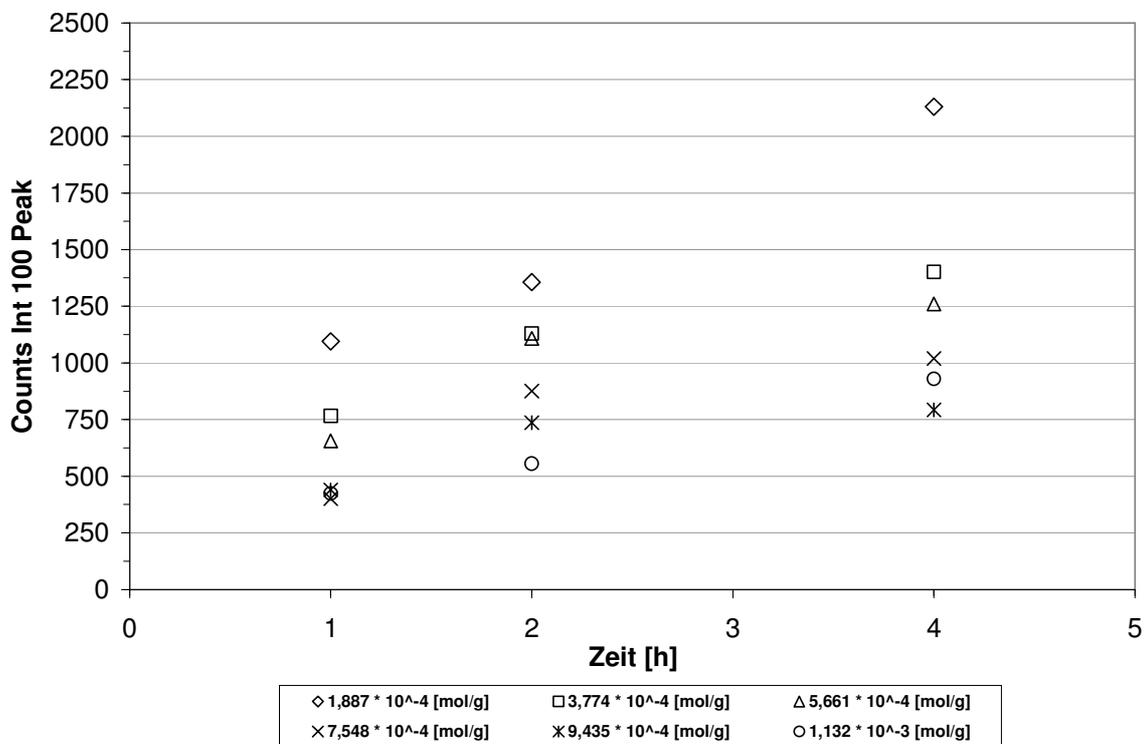
**Abb. 5.38:** d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalkzination von Celatom FN 1 mit  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  bei  $1000^\circ\text{C}$  im statischen System

In Abb. 5.38 sind die d-Werte der [101] hkl Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen der Proben dargestellt. Eine Flussmittelkonzentration bis zu  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] führte nach einer einstündigen thermischen Behandlung zur Bildung von Opal-CT. Im weiteren Verlauf nahmen die Netzebenenabstände der Strukturen deutlich ab. Nach zwei Stunden lag der d-Wert der Versuchsreihe mit  $5,661 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] mit einem Wert von  $4,065 \text{ \AA}$  im Zwischenbereich von Opal-CT und Opal-C. Eine weitere Verlängerung der Behandlungsdauer hatte keinen Einfluss auf die Erhöhung des Ordnungsgrades in dem parakristallinen Material. Bei den Strukturen in den Kieselguren mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und  $3,774 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] zeigte sich eine lineare Abnahme der d-Werte und damit eine Zunahme des Ordnungsgrades im Opal-CT. Durch eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration auf  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] und mehr zeichnete sich die Bildung von hochgeordneten  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen ab. Die Netzebenenabstände der Strukturen in den Kieselguren der Versuchsreihen mit  $7,548 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{CaCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$  lagen durchwegs, mit einem d-Wert um  $4,05 \text{ \AA}$ , im Bereich des Opal-C. Wie Abb. 5.37 zeigt, hatte eine weitere Erhöhung der Flussmittelkonzentration zwar keinen Einfluss auf die Menge an gebildetem röntgenkristallinem Material, wohl aber auf den Ordnungsgrad der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen der Kieselguren. Eine Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] verursachte die Bildung

einer Struktur in den Kieselguren, deren d-Wert zwischen Opal-C und Cristobalit lag. Durch eine Verlängerung der Behandlungsdauer von 1 h auf 2 h konnte eine Abnahme des Netzebenenabstandes der  $hk_l$  [101] Ebene um  $0,003 \text{ \AA}$  auf einen Wert von  $4,043 \text{ \AA}$  registriert werden. Im weiteren Verlauf blieb dieser Wert konstant. In der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration mit  $1,132 \cdot 10^{-3} \text{ [mol/g]}$  konnte nach einer einstündigen Behandlungsdauer ein Netzebenenabstand, der zwischen Opal-C und Cristobalit lag, ermittelt werden. Im Anschluss verringerte sich dieser auf einen d-Wert von  $4,04 \text{ \AA}$ . Dieser Netzebenenabstand kann zweifelsfrei Cristobalit zugeordnet werden.

### Einsatz von CaO als Flussmittel

Hinsichtlich der Anteile an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren (Abb. 5.39) wurden beim Einsatz von CaO ähnliche Werte wie bei der Verwendung von  $\text{CaCO}_3$  als Flussmittel erreicht.

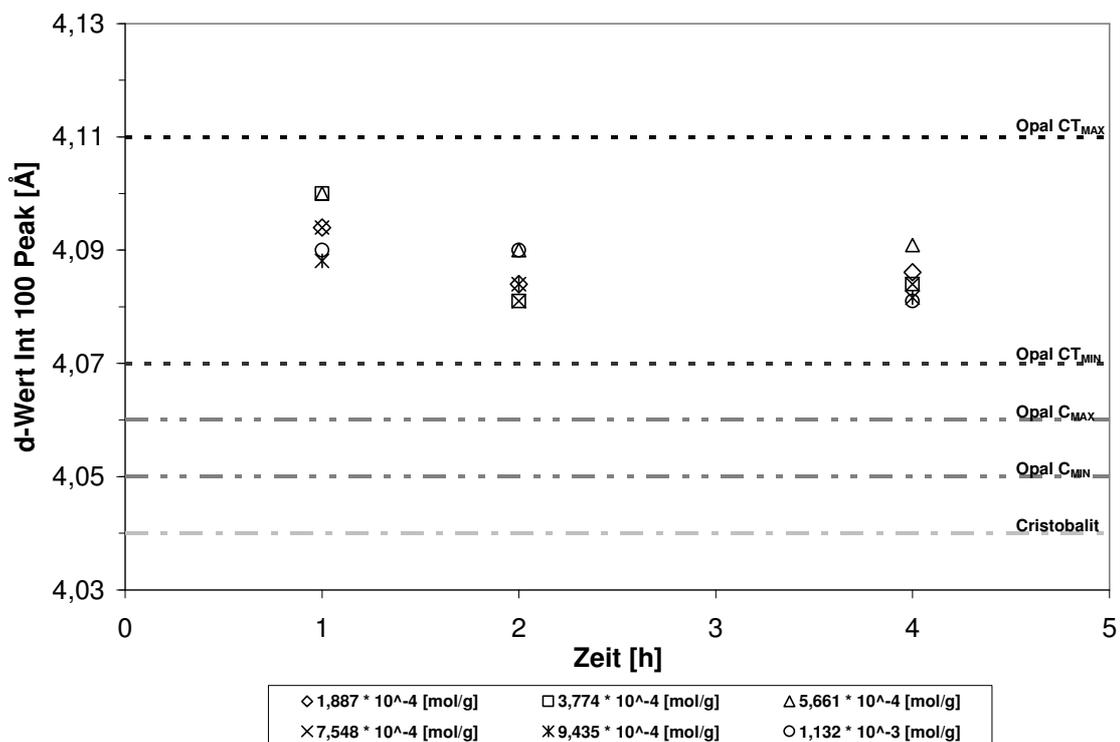


**Abb. 5.39:** Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit CaO bei  $1000 \text{ °C}$  im statischen System

Bezüglich des Einflusses der Flussmittelkonzentration besteht eine Analogie zu magnesiumhaltigen Flussmitteln. Eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration verminderte die Ausbildung von röntgenkristallinem Material. Nach einer einstündigen thermischen Behandlung konnte in der Versuchsreihe mit der niedrigsten Flussmittelkonzentration bereits eine Peakhöhe des Int 100 Peaks von 1095 Counts registriert werden. Die Peakhöhen der anderen Versuchsreihen lagen deutlich darunter, insbesondere bei Flussmittelkonzentrationen ab  $7,548 \cdot 10^{-4} \text{ [mol/g]}$ . Im weiteren Verlauf war bei allen Kieselguren eine Zunahme der Intensität des Hauptpeaks in den Diffraktogrammen zu verzeichnen. Die höchsten Werte traten

nach einer vierstündigen Erhitzung bei 1000 °C in der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] auf. Die Peakhöhen in den Diffraktogrammen der Kieselguren aus den anderen Versuchsreihen lagen im Bereich von 793 Counts bis 1402 Counts deutlich darunter.

Die Lage der Hauptpeaks in den Röntgendiffraktogrammen zeigt, dass es sich bei den gebildeten SiO<sub>2</sub>-Modifikationen in den Kieselgurproben um Opal-CT handelte (Abb. 5.40).



**Abb. 5.40:** d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit CaO bei 1000 °C im statischen System

Nach einer einstündigen thermischen Behandlung lagen die Netzebenenabstände der *hk<sub>l</sub>*-Ebene [101] der Strukturen zwischen 4,1 Å und 4,088 Å. Im weiteren Verlauf verringerten sich die d-Werte der SiO<sub>2</sub>-Phasen in den Proben geringfügig und lagen nach einer vierstündigen Behandlung zwischen 4,09 Å und 4,08 Å. Eine Verlängerung der thermischen Behandlung von 2 h auf 4 h hatte nur marginalen Einfluss auf den Netzebenenabstand des Int 100 Peaks in den Röntgendiffraktogrammen.

### 5.1.2 TEM-Aufnahmen der Kieselguren

Transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Aufnahmen der Kieselguren erlauben es, Rückschluss auf den Ort des Kristallisationsbeginns und die Versinterung der Kieselgurproben zu ziehen. Die TEM-Aufnahmen einer mit  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einer mit  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> flusskalzinierten Kieselgur belegen, dass die Kristallisation des Materials in und um die Porenmündungen beginnt. Während sich beim Einsatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Abb. 5.41) nur wenige, kleine, vereinzelt Regionen mit einer beginnenden Kristallisation

zeigten (angedeutet durch die Pfeile), konnten bei den mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  flusskalzinierte Kieselguren (Abb. 5.42) deutlich mehr Gebiete, in denen eine Kristallisation stattgefunden hatte, identifiziert werden. Sobald sich eine ausreichend große Region an kristallinem oder parakristallinem Material in und um die Poren der Kieselgur gebildet hatte, setzte sich dieser Prozess auf der Oberfläche der Kieselgur fort. Dieses Kristallitwachstum kann soweit fortschreiten, bis die gesamte Kieselguroberfläche mit einer Schicht aus kristallinen bzw. parakristallinen Strukturen überzogen ist. Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen wurden ausführlich in einer Veröffentlichung zusammen mit Herrn Dr.-Ing. Quido Smejkal vom Leibniz-Institut für Katalyse e.V. dargestellt. Von daher wird an dieser Stelle auf die Veröffentlichung von SMEJKAL et al. (2010) verwiesen.

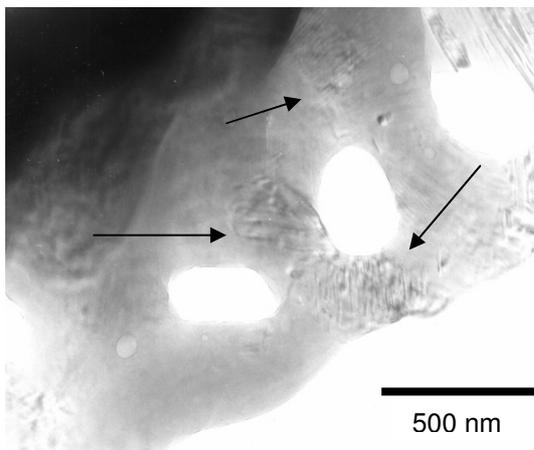


Abb. 5.41: TEM-Aufnahme einer mit  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{K}_2\text{CO}_3$  flusskalzinierten Kieselgur

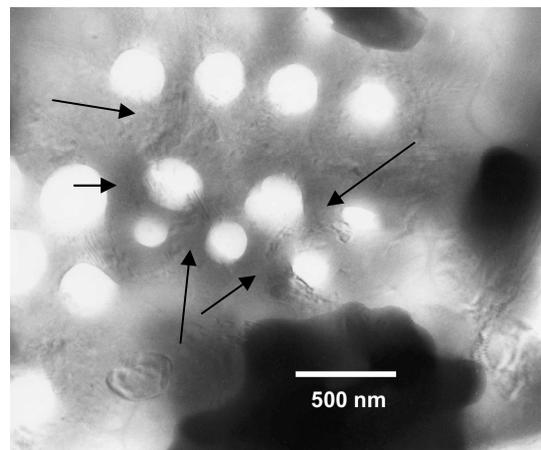


Abb. 5.42: TEM-Aufnahme einer mit  $9,435 \cdot 10^{-4}$  [mol/g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  flusskalzinierten Kieselgur

### 5.1.3 Einflüsse auf die technologischen Eigenschaften der Kieselguren

Hinsichtlich des Einflusses auf die **technologischen Eigenschaften der Kieselguren** wurden die Permeabilität, die Nassdichte (Kap. 4.7.7) und die Farbwerte (Kap. 4.7.4) der Proben bestimmt. Die Permeabilität, als Maß für die Durchlässigkeit der Kieselgur, gibt Aufschluss über den Versinterungsgrad der Kieselguren nach der Flusskalzination im statischen System. In folgender Tabelle sind Permeabilitäten und Nassdichten der Kieselguren aufgeführt, die einer thermischen Behandlung bei  $1000\text{ °C}$  mit einer Flussmittelkonzentration von  $9,345 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] unterzogen wurden.

Die Ergebnisse der Permeabilitätsmessung zeigen, dass Kieselguren die mit natriumhaltigen und kaliumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden, erhöhte Durchlässigkeiten aufwiesen. Beim Einsatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel konnte die Permeabilität von 622 mDarcy nach einer einstündigen thermischen Behandlung auf 915 mDarcy gesteigert werden. Kieselguren aus der Versuchsreihe mit  $\text{NaCl}$  wiesen nach einer zweistündigen Erhitzung geringere Permeabilitäten auf. Bei der Flusskalzination der Kieselguren mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  konnte eine erhöhte Neigung zur Versinterung nachgewiesen werden. Nach einer zweistündigen thermischen Behandlung konnte bereits eine Permeabilität von 1440 mDarcy erreicht werden. Die Nassdichten der

flussskalzinierten Kieselguren lagen zwischen 345 g/l und 373 g/l. Eine ähnliche Wirkung auf die Versinterung der Kieselguren zeigten kaliumhaltige Flussmittel. Nach einer vierstündigen thermischen Behandlung mit  $K_2CO_3$  als Flussmittel konnte immerhin eine Permeabilität von 767 mDarcy erreicht werden. Die Permeabilitäten der mit KCl flussskalzinierten Kieselguren waren mit 534 mDarcy nach 1 h und 599 mDarcy nach einer zweistündigen thermischen Behandlung annähernd vergleichbar. Eine Flussskalzination der Kieselgur mit  $K_2HPO_4$  führte nach 2 h zu einer Permeabilität von 1535 mDarcy. Die Kieselguren der Versuchsreihen mit  $K_2HPO_4$  zeigten eine extreme Neigung zur Versinterung. Die Nassdichten der Kieselguren beim Einsatz von kaliumhaltigen Flussmitteln waren, im Vergleich zu den Nassdichten der Versuchsreihen mit natriumhaltigen Flussmitteln, leicht erhöht. Sie lagen im Bereich von 373 g/l bis 438 g/l. Die höchsten Nassdichten wurden bei Kieselguren gemessen, die mit  $K_2CO_3$  flussskalziniert wurden. Eine wichtige Erkenntnis aus den Versuchsreihen mit kaliumhaltigen Flussmitteln ist die Tatsache, dass diese die Versinterungsneigung der Kieselgur erhöhen und zugleich deren Bestreben, kristalline  $SiO_2$ -Strukturen auszubilden, hemmen.

**Tab. 5.1:** Permeabilitäten und Nassdichten ausgewählter Proben flussskalziniert mit einer Flussmittelkonzentration von  $9,345 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] im statischen System bei 1000 °C

Flussmittel	t [h]	Permeabilität [mDarcy]	Konf. (95%) [mDarcy]	Nassdichte [g/l]	Konf. (95%) [g/l]
$Na_2CO_3$	1	622	± 49,7	364	± 8,4
$Na_2CO_3$	2	849	± 58,9	349	± 13,2
$Na_2CO_3$	4	915	± 69,1	354	± 10,2
NaCl	1	528	± 38,4	351	± 7,9
NaCl	2	666	± 51,3	345	± 7,1
$Na_2HPO_4$	2	1440	± 142,8	373	± 9,3
$K_2CO_3$	1	402	± 24,7	438	± 11,4
$K_2CO_3$	2	518	± 34,8	431	± 13,2
$K_2CO_3$	4	767	± 48,8	419	± 9,4
KCl	1	534	± 37,3	377	± 8,7
KCl	2	599	± 54,7	400	± 9,1
$K_2HPO_4$	2	1535	± 168,7	373	± 9,9
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	1	291	± 21,3	315	± 7,8
$MgCl_2 \cdot 6 H_2O$	2	260	± 18,7	447	± 9,7
MgO	1	224	± 24,8	342	± 8,2
MgO	2	191	± 14,5	343	± 7,1
$CaCO_3$	1	298	± 24,4	336	± 7,9
$CaCO_3$	2	371	± 27,3	331	± 7,5
$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$	1	461	± 41,1	399	± 8,1
$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$	2	576	± 39,8	380	± 8,9
CaO	1	451	± 36,4	314	± 7,1
CaO	2	450	± 38,1	318	± 8,7

Bei Betrachtung der erzielten Permeabilitäten der Kieselguren die mit magnesiumhaltigen Flussmitteln flusskalziniert wurden, wird deutlich, dass diese Flussmittel zu einer mangelnden Versinterung der Kieselguren führten. Die Permeabilitäten der Kieselguren lagen lediglich zwischen 191 mDarcy und 291 mDarcy. Die Nassdichten der Proben bewegten sich, mit Ausnahme der zweistündigen Flusskalzination mit  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ , zwischen 315 g/l und 343 g/l. Ein ähnliches Verhalten hatten Kieselguren, die mit calciumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden. Die Permeabilitäten der Kieselguren, die mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$  flusskalziniert wurden, lagen zwar geringfügig höher, als der Kieselguren, die mit magnesiumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden, waren aber mit 298 mDarcy bis 451 mDarcy deutlich niedriger, als bei Kieselguren die mit natrium- oder kaliumhaltigen Flussmitteln temperiert wurden. Die Nassdichten der Proben lagen zwischen 314 g/l und 336 g/l. Einzig die Verwendung von  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  führte zu flusskalzinierten Kieselguren mit Permeabilitäten bis zu 576 mDarcy, wengleich die Nassdichten der Proben mit 399 g/l und 380 g/l leicht erhöht waren.

In Tab. 5.2 sind die Farbwerte der Kieselguren der Versuchsreihen zusammengefasst. Der  $L^*$ -Wert stellt hierbei den Weiß-Schwarz-Anteil, der  $a^*$ -Wert den Rot-Grün-Anteil und der  $b^*$ -Wert den Gelb-Blau-Anteil dar. Es wird deutlich, dass hohe Weißgrade der Kieselguren, insbesondere mit natriumhaltigen Flussmitteln, erreicht werden konnten. Aber auch der Einsatz von  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  führte zu  $L^*$ -Werten über 90. Alle anderen eingesetzten Flussmittel sowie eine flussmittelfreie Kalzination führten zu  $L^*$ -Werten, die unterhalb von 90 lagen.

Hinsichtlich der Rot-Grün-Anteile zeigte sich, dass Kieselguren, die mit magnesium- und calciumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden, erhöhte  $a^*$ -Werte aufwiesen. Ausnahme bildete hierbei  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ . Gleiches gilt für Kieselguren, die ohne Flussmittel und unter Anwesenheit von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  temperiert wurden. Die erhöhten  $a^*$ -Werte dieser Kieselguren spiegelte sich auch in ihrem rötlichen Erscheinungsbild wieder. Kieselguren, die mit  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  behandelt wurden, wiesen minimale Grün-Anteile auf, ausgedrückt durch negative  $a^*$ -Werte.

Mit Ausnahme von Kieselguren, die mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  flusskalziniert wurden, hatten alle Proben erhöhte  $b^*$ -Werte. Dieser erhöhte Gelbanteil spiegelte sich extrem in Kieselguren wieder, die ohne Flussmittel und mit magnesium- oder calciumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden. Die  $b^*$ -Werte dieser Proben erreichten beim Einsatz von  $\text{CaCO}_3$  Werte bis zu 19,03.

**Tab. 5.2:** Farbwerte ausgewählter Proben flusskalziniert mit einer Flussmittelkonzentration von  $9,345 \cdot 10^{-4}$  [mol/g] im statischen System bei 1000 °C

Flussmittel	t [h]	L*	Konf. (95%)	a*	Konf. (95%)	b*	Konf. (95%)
ohne	1	84,92	± 1,81	6,87	± 0,21	21,22	± 0,22
ohne	2	85,93	± 1,91	6,48	± 0,23	20,58	± 0,31
ohne	4	86,91	± 2,11	6,54	± 0,12	20,43	± 0,41
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	92,92	± 2,21	2,21	± 0,17	3,81	± 0,31
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	92,69	± 1,91	2,28	± 0,29	3,99	± 0,29
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	94,85	± 1,98	1,32	± 0,14	3,32	± 0,44
NaCl	1	92,06	± 1,89	3,36	± 0,31	6,84	± 0,49
NaCl	2	92,71	± 1,93	2,65	± 0,29	5,20	± 0,38
NaCl	4	95,08	± 2,09	1,70	± 0,37	3,30	± 0,39
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1	93,48	± 2,01	1,14	± 0,31	6,65	± 0,41
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2	93,75	± 1,98	0,46	± 0,21	7,60	± 0,52
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4	94,77	± 1,91	- 0,11	± 0,12	7,97	± 0,49
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1	88,19	± 1,97	4,97	± 0,41	8,45	± 0,34
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2	88,16	± 1,94	5,11	± 0,31	8,30	± 0,44
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4	90,36	± 2,08	3,50	± 0,29	6,00	± 0,31
KCl	1	93,58	± 1,89	2,98	± 0,31	6,45	± 0,21
KCl	2	93,11	± 1,92	2,81	± 0,27	5,64	± 0,17
KCl	4	93,39	± 1,94	2,44	± 0,39	5,33	± 0,21
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1	94,35	± 2,11	1,55	± 0,11	5,00	± 0,28
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2	94,96	± 1,99	1,12	± 0,21	4,18	± 0,44
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	4	94,94	± 2,02	1,19	± 0,41	4,42	± 0,41
MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	1	87,86	± 2,03	2,83	± 0,32	8,37	± 0,21
MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	2	87,02	± 2,07	3,46	± 0,34	7,77	± 0,41
MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O	4	87,06	± 1,98	4,27	± 0,37	9,29	± 0,49
MgO	1	87,61	± 1,81	5,35	± 0,37	16,40	± 1,84
MgO	2	87,89	± 1,92	5,39	± 0,39	16,14	± 1,89
MgO	4	88,34	± 1,88	4,68	± 0,31	15,90	± 1,54
CaCO <sub>3</sub>	1	85,67	± 2,12	6,40	± 0,41	18,32	± 1,67
CaCO <sub>3</sub>	2	85,60	± 1,89	6,49	± 0,32	19,03	± 1,98
CaCO <sub>3</sub>	4	85,87	± 1,81	5,97	± 0,44	17,12	± 1,55
CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O	1	94,86	± 1,87	- 1,47	± 0,21	12,95	± 1,01
CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O	2	94,73	± 2,21	- 1,47	± 0,22	13,02	± 1,51
CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O	4	94,61	± 1,99	- 1,56	± 0,27	13,76	± 1,98
CaO	1	84,64	± 2,11	7,16	± 0,37	15,82	± 1,87
CaO	2	86,39	± 1,58	6,18	± 0,31	15,15	± 1,23
CaO	4	85,64	± 1,97	7,16	± 0,29	15,82	± 1,54

## 5.2 Flusskalzination im dynamischen System

Ziel der Flusskalzination im dynamischen System war die Ermittlung des **Einflusses der Verfahrenstechnik** und der **Art der Flussmittelzugabe** auf die Bildung von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen in den Kieselguren sowie deren technologischen Eigenschaften. Im Unterschied zum Flussmittelscreening im statischen System erfolgte in diesen Versuchsreihen

eine **kontinuierliche Durchmischung von Kieselgur und Flussmittel** während der thermischen Behandlung in einem Hochtemperaturdrehtrockenofen. Zudem wurden die Flussmittel nicht in wässriger Form aufgebracht, sondern der industriellen Praxis entsprechend in trockener Form zugegeben. Der Ablauf der Flussmittelkalzination im dynamischen System ist in Kap. 4.5 dargestellt. Die Ermittlung der Anteile an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren erfolgte quantitativ unter Zuhilfenahme der Software XFit4Mac (Kap. 4.7.1). Neben der Bestimmung der Netzebenenabstände der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen wurde zu deren Charakterisierung zusätzlich die Peakbreite auf halber Peakhöhe (FWHM-Wert) berechnet. Hinsichtlich der Beurteilung der Einflüsse auf die technologischen Eigenschaften der Kieselguren wurden neben der Bestimmung der Permeabilität, der Nassdichte (Kap. 4.7.7) und der Farbe (Kap. 4.7.4) folgende Parameter analysiert: pH-Wert (Kap. 4.7.5), Trockensubstanzgehalt und Glührückstand (Kap. 4.7.6) sowie die Löslichkeit von Eisen, Natrium und Kalium in Bier (Kap. 4.7.11). Einige Proben wurden zudem einem Erhitzungs- und Säuretest unterzogen (Kap. 4.7.2).

### 5.2.1 Flussmittelfreie Kalzination

Vor Einsatz von Flussmitteln wurde zunächst der Einfluss der geänderten Verfahrenstechnik auf das Kristallisationsverhalten und die technologischen Eigenschaften der reinen Kieselgur untersucht. Die Kieselgur Celatom FN 1 wurde hierzu bei einer Temperatur von  $1000\text{ °C}$  über einen Zeitraum von bis zu 80 min kalziniert.

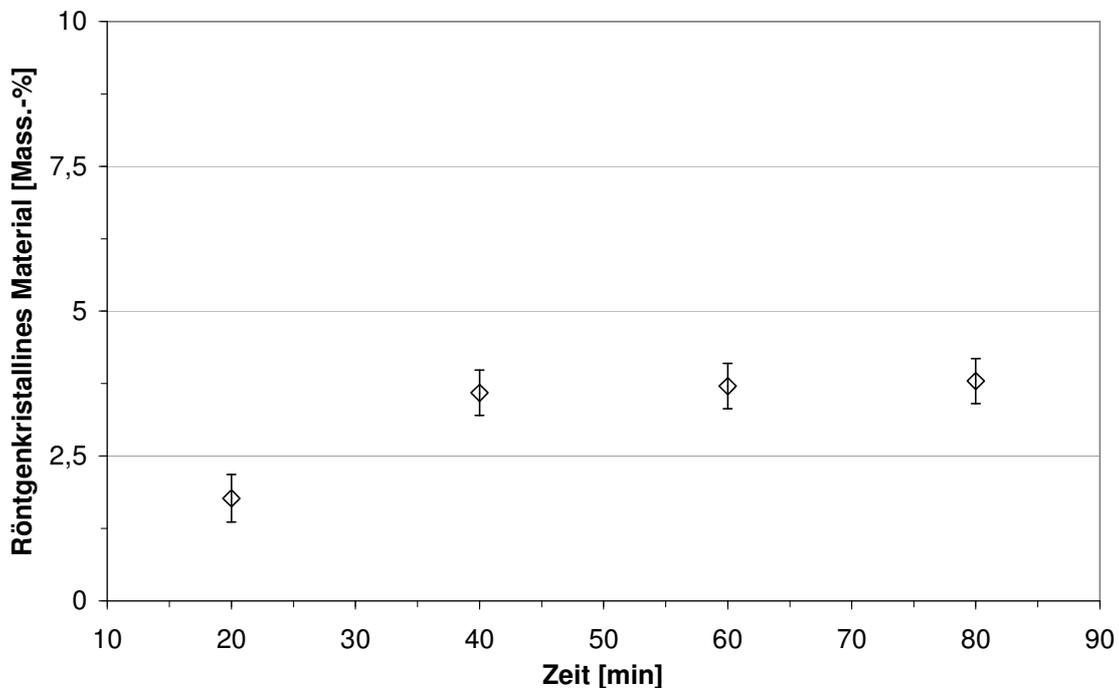
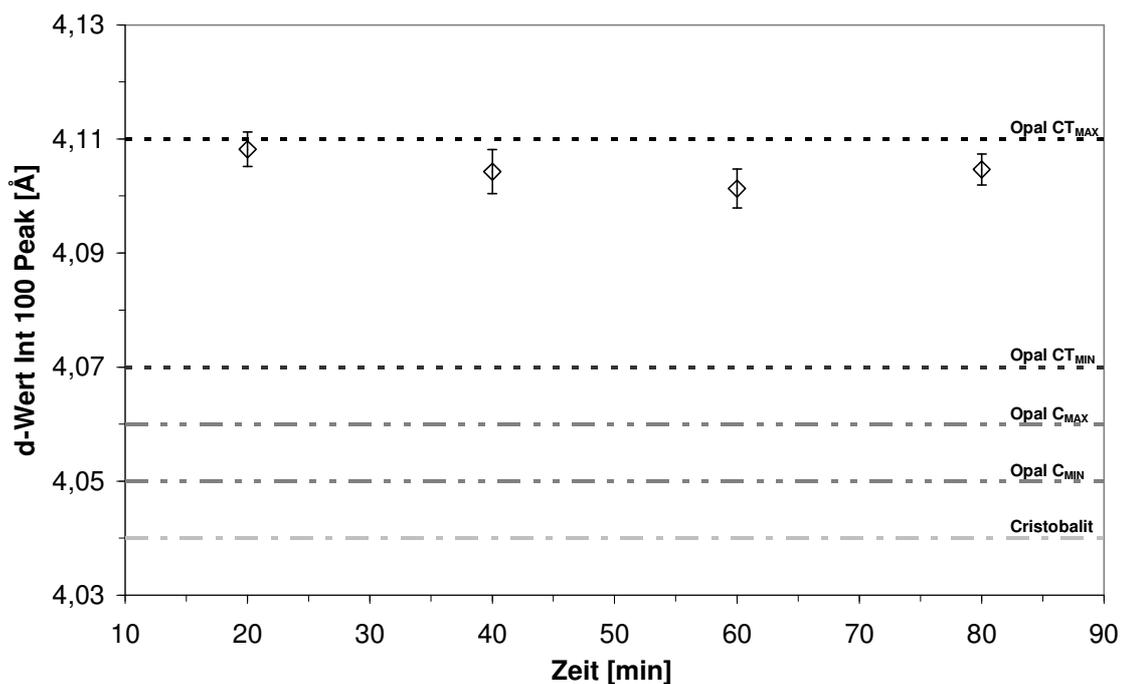


Abb. 5.43: Anteil an röntgenkristallinem Material in Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei  $1000\text{ °C}$  ohne Flussmittel

In Abb. 5.43 sind die Anteile an röntgenkristallinem Material in der Kieselgur in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer dargestellt. Nach einer thermischen Behandlung der Kieselgur bei

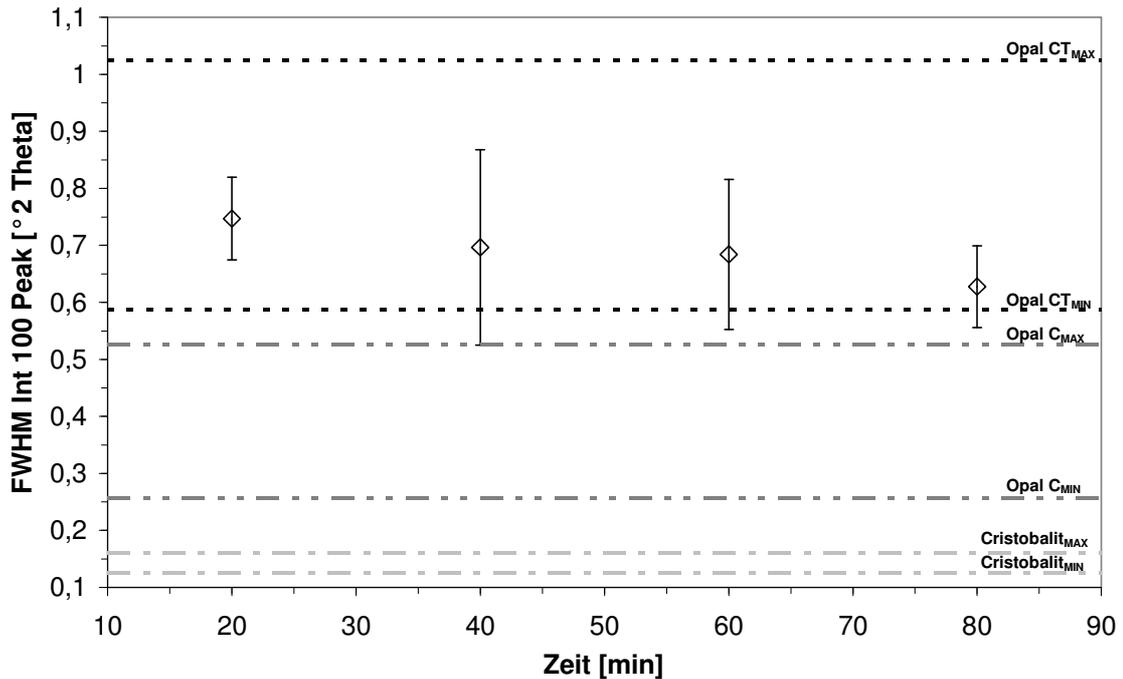
1000 °C, über einen Zeitraum von 20 min im dynamischen System, konnte in der Kieselgur ein Anteil an röntgenkristallinem Material von 1,7 Mass.-% nachgewiesen werden. Im weiteren Verlauf stieg dieser nach 40 min auf einen Wert von 3,6 Mass.-% an. Ab diesem Zeitpunkt war die Bildung von röntgenkristallinem Material nahezu abgeschlossen. Eine Erhöhung der Behandlungsdauer auf 60 min und 80 min führte zu keinem gravierenden Fortschreiten der Kristallisation. Die Anteile an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren lagen bei 3,7 Mass.-% und 3,8 Mass.-%.

Die d-Werte der Hauptpeaks in den Diffraktogrammen der Versuchsreihe sind in Abb. 5.44 graphisch dargestellt. Nach einer 20-minütigen thermischen Behandlung der Kieselgur ohne Flussmittelzugabe lag der Netzebenenabstand des  $hk_l$  [101]-Reflexes bei 4,108 Å. Im weiteren Verlauf verringerte sich dieser durch eine Erhöhung der Behandlungszeit und erreichte nach einer 60-minütigen Erhitzung ein Minimum von 4,101 Å. Im Anschluss erhöhte sich der d-Wert geringfügig auf 4,104 Å. Letztendlich wird bei Betrachtung der Versuchsreihe deutlich, dass sich d-Werte an der oberen Grenze des Opal-CT bewegten. Folglich handelt es sich bei der gebildeten röntgenkristallinen Struktur um hoch fehlgeordnetes Opal-CT.



**Abb. 5.44:** d-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel

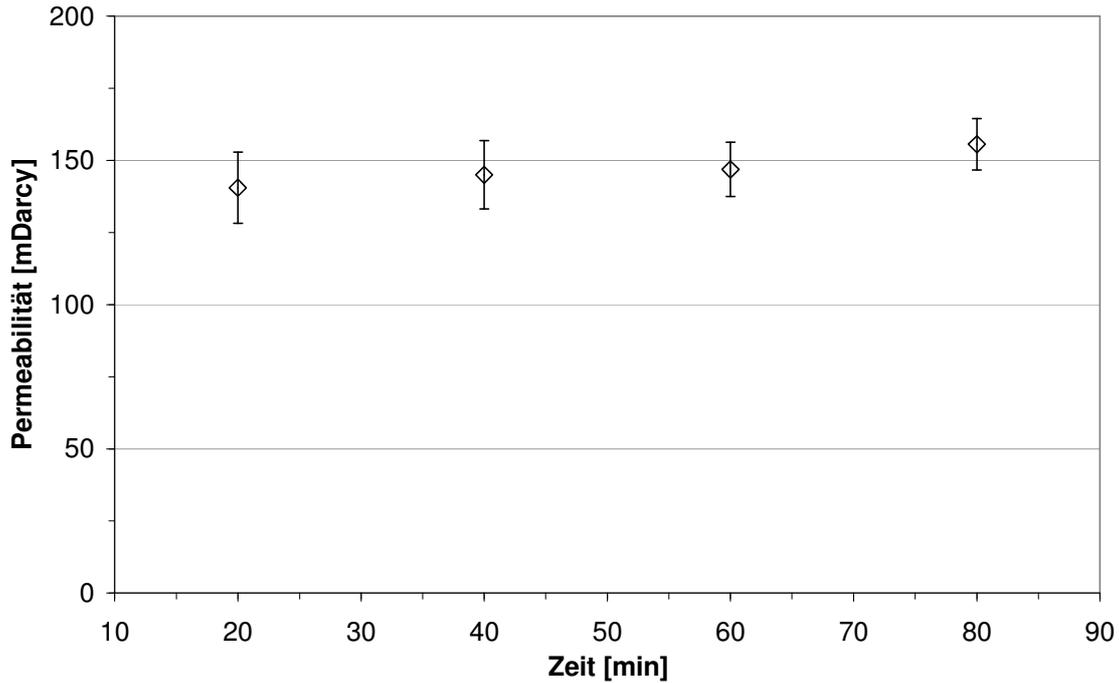
Eine Methode zur Verifizierung der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen, die oftmals zusätzlich zur Bestimmung der d-Werte angewendet wird, ist die Bestimmung der Peakbreite auf halber Peakhöhe des Hauptpeaks (FWHM-Wert). Abb. 5.45 zeigt die FWHM-Werte der untersuchten Proben der Versuchsreihe, sowie die von ELZEA et al. (1994) in der Literatur angegebenen minimalen und maximalen FWHM-Werte von Opal-CT, Opal-C und Cristobalit als gestrichelte Linien.



**Abb. 5.45: FWHM-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel**

Die FWHM-Werte der Versuchsreihe bestätigen die Ergebnisse der Netzebenenabstandsermittlung. Der FWHM-Wert der thermisch behandelten Kieselgur lag nach einer Erhitzungsdauer von 20 min bei 0,747 °2 $\theta$  und verringerte sich im weiteren Verlauf nach 80 min auf einen Wert von 0,627 °2 $\theta$ . Dennoch lagen die FWHM-Werte der Versuchsreihe uniform im Bereich des Opal-CT. Die teilweise hohen Fehlerbalken sind auf die diffusen Peaks in den Röntgendiffraktogrammen zurückzuführen, die eine exakte Bestimmung der FWHM-Werte erschwerten.

Hinsichtlich der technologischen Eigenschaften der Kieselgurproben zeigte sich, dass eine Erhöhung der Behandlungsdauer nahezu keine Auswirkung auf die Permeabilitäten der Proben hatte (Abb. 5.46). Nach einer 20-minütigen thermischen Behandlung der reinen Kieselgur lag die Permeabilität bei 140 mDarcy. Die Kieselgur erreichte nach einer 80-minütigen Behandlung eine Permeabilität von 155 mDarcy. Der Permeabilitätsverlauf deutet an, dass es trotz der hohen Kalzinationstemperatur, aufgrund des Fehlens eines Flussmittels zu keiner ausreichenden Versinterung der Kieselgurpartikel kam.



**Abb. 5.46:** Permeabilität von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel

Tab. 5.3 zeigt die Nassdichten, Trockensubstanzgehalte und Glührückstände der Proben. Bei Betrachtung der Nassdichten wird deutlich, dass sich diese, ebenso wie die Permeabilitäten der Proben durch eine Verlängerung der Kalzinationsdauer kaum änderten. Die Trockensubstanzgehalte der Kieselgurproben lagen uniform im Bereich zwischen 99,70 Mass.-% und 99,77 Mass.-%. Ebenso verhielt es sich mit den Glührückständen der Proben, die sich zwischen 99,79 Mass.-% und 99,91 Mass.-% ansiedelten.

**Tab. 5.3:** Nassdichte, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel

Flussmittel	t [min]	ND [g/l]	Konf. (95 %)	TG [Mass.-%]	Konf. (95 %)	GR [Mass.-%]	Konf. (95 %)
ohne Flussmittel	20	335	± 8,9	99,73	± 1,03	99,79	± 0,94
	40	333	± 10,4	99,76	± 0,78	99,80	± 1,02
	60	332	± 7,9	99,77	± 0,98	99,82	± 0,87
	80	331	± 9,4	99,70	± 0,71	99,91	± 0,91

Die Bestimmung der bierlöslichen Anteile an Eisen und Natrium der kalzinierten Kieselgurproben (Tab. 5.4) zeigte, dass eine Erhöhung der Heißhaltezeit keinen Einfluss auf die Löslichkeit von Eisen der Kieselguren hatte. Die Anteile an bierlöslichem Eisen lagen nach 20 min bei 21,8 mg/kg und nach 80 min bei 20,0 mg/kg. Die Löslichkeit von Natrium schien sich allerdings durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung deutlich zu reduzieren. Während der Anteil an bierlöslichem Natrium nach einer 20-minütigen Behandlung noch bei 82,0 mg/kg lag, konnte dieser nach 80 min um mehr als die Hälfte auf 38,3 mg/kg reduziert werden.

**Tab. 5.4:** Anteil an bierlöslichem Eisen und bierlöslichem Natrium von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel

Flussmittel	t [min]	bierl. Fe [mg/kg]	Konf. (95%) [mg/kg]	bierl. Na [mg/kg]	Konf. (95%) [mg/kg]
ohne Flussmittel	20	21,8	± 0,3	82,0	± 4,3
	40	20,5	± 0,4	72,8	± 3,8
	60	19,2	± 0,3	63,0	± 3,1
	80	20,0	± 0,4	38,3	± 1,8

Die pH-Werte der Kieselgurproben lagen im Bereich von pH 7,51 bis maximal pH 7,93. Tab. 5.5 zeigt, dass eine Verlängerung der thermischen Behandlung der Kieselgur keinen Einfluss auf die pH-Werte der Proben nahm. Da die Kalzination der Kieselgur ohne basisch wirkende Flussmittel erfolgte, war eine Ansiedlung der pH-Werte im neutralen Bereich zu erwarten.

**Tab. 5.5:** pH-Wert und Farbwerte von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel

Flussmittel	t [min]	pH-Wert	Konf. (95 %)	L*	Konf. (95 %)	a*	Konf. (95 %)	b*	Konf. (95 %)
ohne Flussmittel	20	7,59	± 0,19	85,93	± 2,03	6,27	± 0,32	20,25	± 0,87
	40	7,93	± 0,47	85,83	± 1,98	5,95	± 0,31	19,71	± 0,35
	60	7,57	± 0,97	85,47	± 1,75	6,01	± 0,29	19,17	± 0,57
	80	7,51	± 0,91	85,50	± 2,11	5,93	± 0,40	20,24	± 0,89

Die Farbwerte der Kieselguren waren mit denen der flussmittelfrei kalzinierten Kieselguren aus dem statischen System vergleichbar. Die L\*-Werte der Proben lagen zwischen 85,47 und 85,93. Die a\*-Werte der Proben bewegten sich zwischen 5,93 und 6,27, der b\*-Wert zwischen 19,17 und 20,25. Die Ergebnisse veranschaulichen, dass eine Verlängerung der flussmittelfreien Kalzination der Kieselgur, auch im dynamischen System, zu keiner Verbesserung der Farbwerte führte.

## 5.2.2 Einsatz von Natriumkarbonat

Im Folgenden werden die Einflüsse von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Flussmittel auf die technologischen Eigenschaften und das Kristallisationsverhalten der Kieselgur dargestellt. Die Flusskalzination im dynamischen System erfolgte bei einer konstanten Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]. Die Kieselguren wurden bei Temperaturen von 900 °C bis 1050 °C über einen Zeitraum von 20 min bis 80 min bei kontinuierlicher Durchmischung von Flussmittel und Kieselgur im Drehrohrföfen flusskalziniert. In gleicher Weise wurden Versuchsreihen mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,321 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] durchgeführt. Diese Ergebnisse werden im Folgenden nicht dargestellt, da sie zu keinen neuen Erkenntnissen führten.

Abb. 5.47 zeigt die Anteile an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren der Versuchsreihen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Flussmittel. Bei einer thermischen Behandlung der Kiesel-

guren bei 900 °C konnten bereits nach 20 min röntgenkristalline Anteile von 23,8 Mass.-% nachgewiesen werden. Durch eine Verdopplung der Behandlungsdauer stiegen diese auf 47,7 Mass.-% an. Eine weitere Verlängerung der thermischen Behandlung resultierte in einem flacheren Anstieg des röntgenkristallinen Materials in den Kieselguren. Nach einer 60-minütigen Behandlung wurde ein Wert von 56,4 Mass.-% erreicht, nach 80 min ein Wert von 64,5 % der Gesamtmasse. Ein ähnlicher Verlauf ergab sich bei einer Flusskalzination bei 950 °C. Zwar lagen die Anteile an röntgenkristallinem Material deutlich höher, dennoch war der Anstieg der röntgenkristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen in den Kieselgurproben bis zu einer Behandlungsdauer von 60 min nahezu linear und flachte anschließend deutlich ab. Zu Beginn der Versuchsreihe konnte ein Anteil an röntgenkristallinem Material von 44,9 Mass.-% nachgewiesen werden, der nach 40 min auf 58,7 Mass.-% und nach 60 min auf 75,3 Mass.-% ansteigt. Eine Erhöhung der Temperatur auf 1000 °C und 1050 °C verstärkte die beobachteten Effekte. Eine thermische Behandlung bis zu 40 min hatte in den beiden Versuchsreihen eine deutliche Zunahme an röntgenkristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen zur Folge, wobei der Anstieg bei der Versuchsreihe mit 1050 °C deutlich flacher war. Nach 20-minütiger Behandlung wurden Werte von 66,9 Mass.-% bei 1000 °C und 79,2 Mass.-% bei 1050 °C erreicht, die sich nach 40 min auf 83,3 Mass.-% und 84,2 Mass.-% erhöhten. Im Anschluss hatte eine Verlängerung der thermischen Behandlung keinen Einfluss auf die Menge an röntgenkristallinem Material. Die Kristallisationsvorgänge schienen nach einer 40-minütigen Behandlung abgeschlossen zu sein.

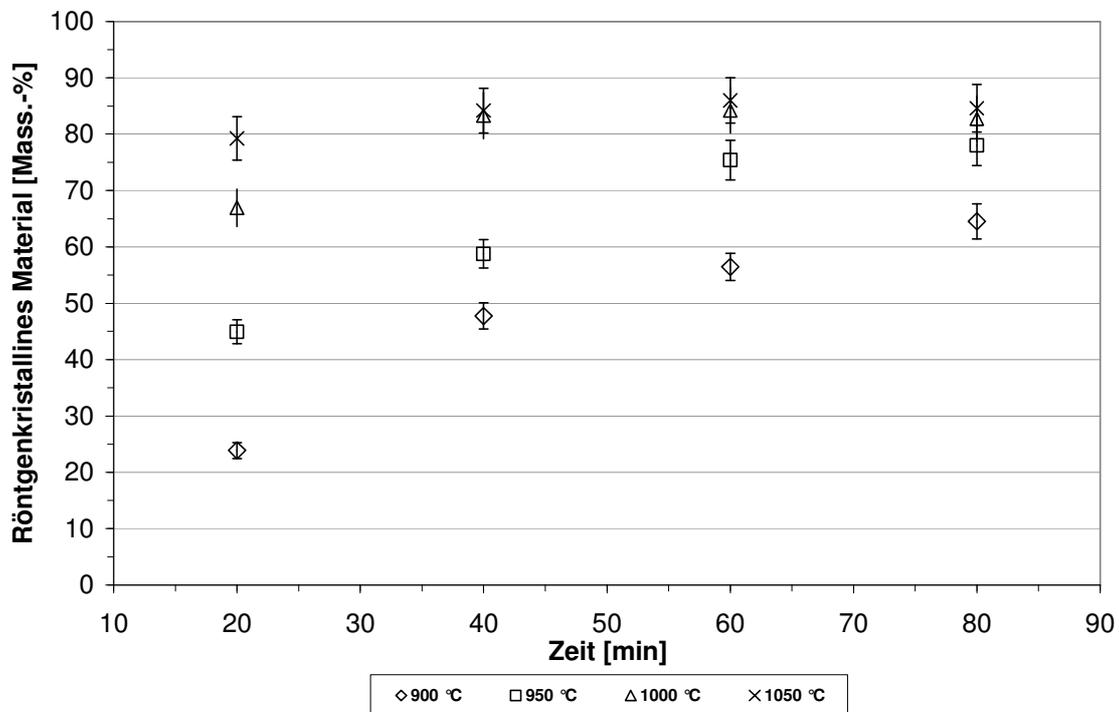


Abb. 5.47: Anteil an röntgenkristallinem Material in Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C

Zur Identifizierung der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen des röntgenkristallinen Materials sind in Abb. 5.48 die d-Werte der Int 100 Peaks in den Diffraktogrammen der Versuchsreihen dargestellt.

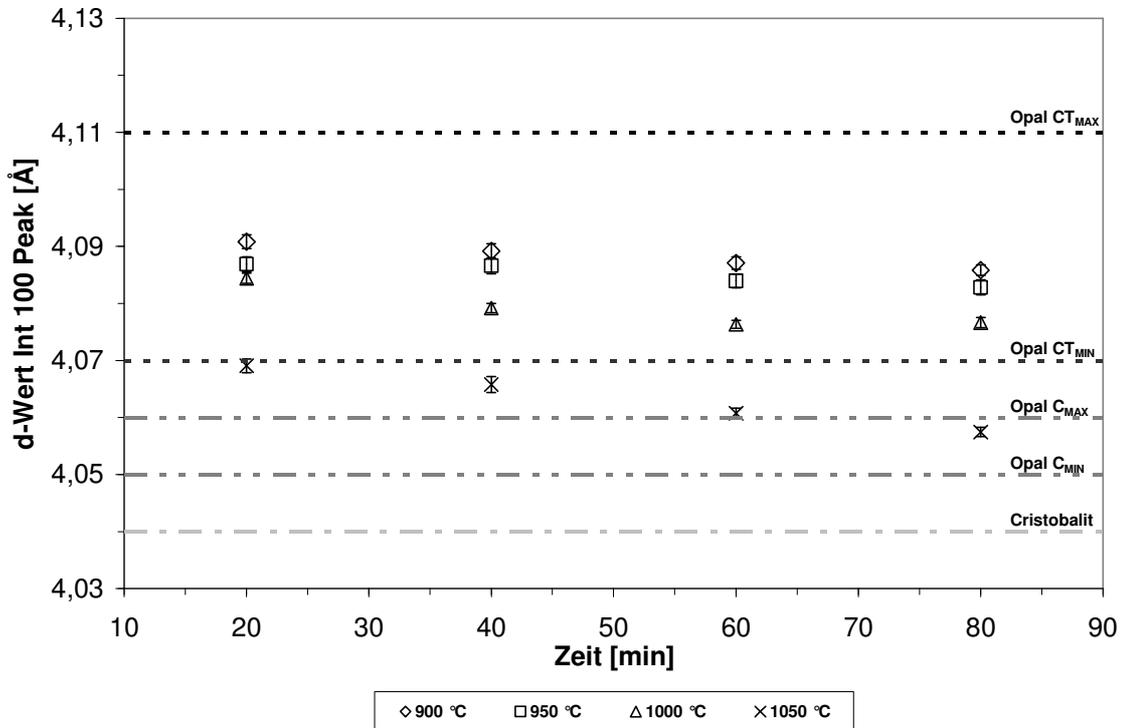
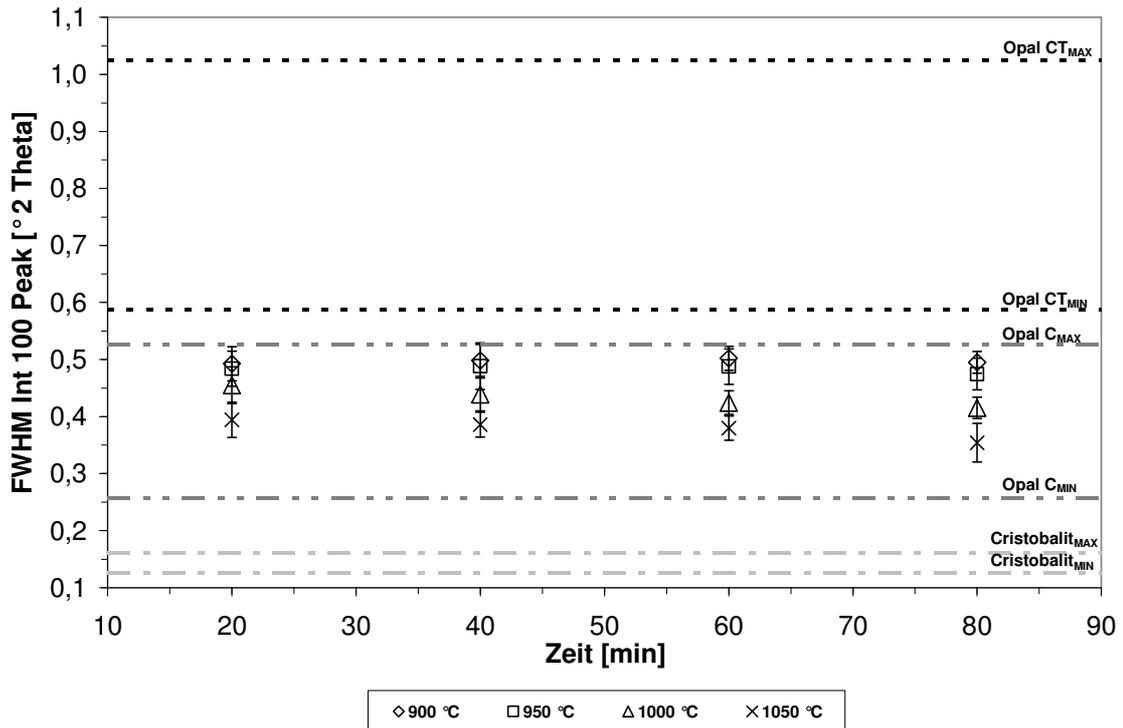


Abb. 5.48: d-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol /g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C

Die Netzebenenabstände der  $hkl$  [101]-Reflexe der Proben bei Behandlungstemperaturen bis 1000 °C lagen im Bereich des Opal-CT. Durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung zeigte sich bei allen Versuchsreihen eine Abnahme der Netzebenenabstände und damit eine Zunahme der Ordnungsgrade der parakristallinen Strukturen. Stärkeren Einfluss auf die Anordnung in den Strukturen hatte die Temperatur. Während eine Erhöhung der Temperatur 1000 °C auf 1050 °C nur marginalen Einfluss auf die Anteile an röntgenkristallinem Material hatte (Abb. 5.47), konnte anhand der d-Werte der Proben eine Erhöhung des Ordnungsgrades der Strukturen festgestellt werden. Die Netzebenenabstände der Versuchsreihe 1050 °C lagen nach einer Behandlungsdauer von 20 min mit 4,069 Å im Zwischenbereich von Opal-CT und Opal-C. Durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung reduzierten sich die Netzebenenabstände der  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen kontinuierlich und erreichten nach 80 min einen Wert von 4,057 Å, der eindeutig Opal-C zugeordnet werden konnte.

Die FWHM-Werte der Proben (Abb. 5.49) lagen bei allen Versuchsreihen im Bereich des Opal-C. Eine Verlängerung der thermischen Behandlung hatte keinen Einfluss auf die Breite der Int 100 Peaks in den Röntgendiffraktogrammen der Proben.



**Abb. 5.49:** FWHM-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol /g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C

Einzig die Temperatur, bei der die thermische Behandlung der Kieselguren erfolgte, nahm Einfluss auf die FWHM-Werte der Proben. Durch Erhöhung der Temperatur in Schritten von 50 K wurde eine kontinuierliche Abnahme der FWHM-Werte beobachtet. Bei kombinierter Betrachtung von Abb. 5.48 und Abb. 5.49 wird deutlich, dass sich die Ergebnisse der Bestimmung des d-Wertes und des FWHM-Wertes teilweise widersprechen. Dieses Problem ist bereits aus der Literatur bekannt [ANTONI et al., 2005; ELZEA et al., 1994; ELZEA, RICE, 1996; ÖNAL, SARIKAYA, 2007]. Eine exakte Bestimmung der FWHM-Werte ist besonders bei diffusen Peaks, wie sie die parakristallinen Strukturen Opal-CT und Opal-C bei der Röntgenstrukturanalyse liefern, oftmals nicht möglich. Es kann jedoch sowohl anhand der d-Werte als auch durch die FWHM-Werte eindeutig ausgeschlossen werden, dass es sich bei den Strukturen um Cristobalit handelt.

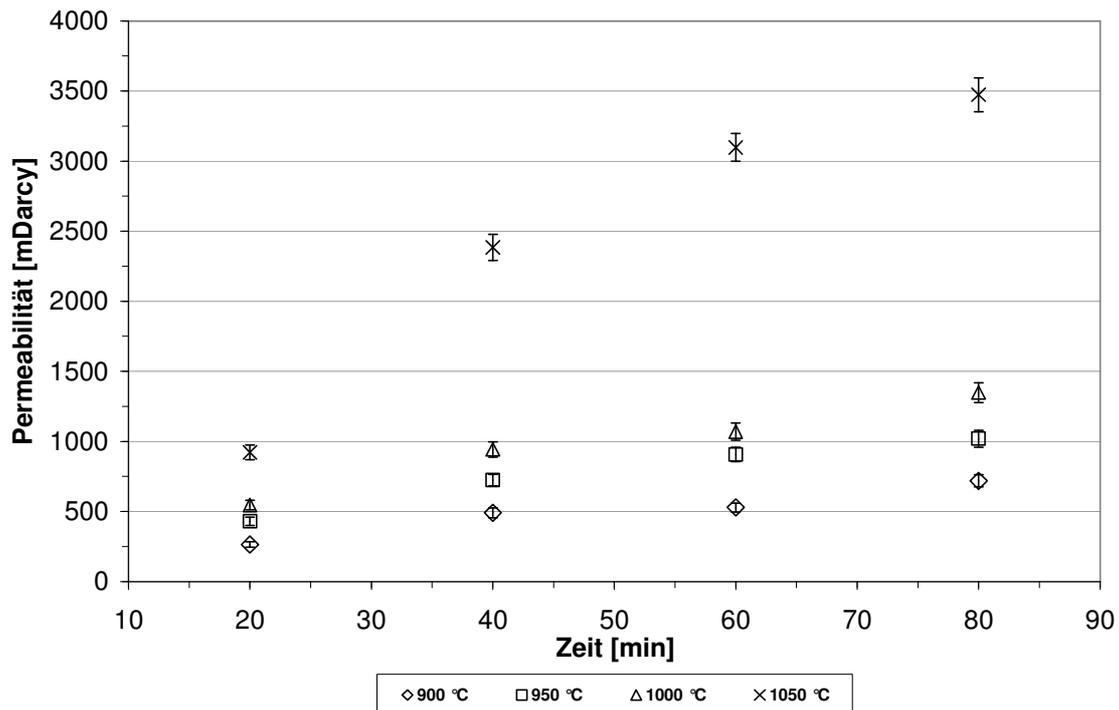
Zusätzliche Methoden zur Differenzierung der parakristallinen  $\text{SiO}_2$ -Strukturen Opal-CT und Opal-C der kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen sind der Erhitzungs- und der Säuretest. Die Proben der Versuchsreihe 1000 °C wurden dem in Kap. 4.7.2 beschriebenen Erhitzungs- und Säuretest unterzogen. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.6 aufgeführt.

**Tab. 5.6:** Ergebnisse des Erhitzungs- und Säuretests von Proben aus dem dynamischen System, flusskalziniert mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol /g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 

Flussmittel	t [min]	Konzentration [mol/g]	Erhitzungstest		Säuretest
			Ergebnis	SiO <sub>2</sub> -Phase	Ergebnis
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Opal-C	negativ
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Opal-C	n. d.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	60	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Opal-C	n. d.
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	80	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Opal-C	negativ

Die Ergebnisse belegen, dass der Erhitzungstest bei allen Proben der Versuchsreihe positiv ausfiel. Das bedeutet, dass sich die Struktur der Proben nach dem Erhitzungstest im Vergleich zu vorher änderte. Die Röntgendiffraktogramme der erhitzten Proben zeigten eindeutig eine Verschiebung und Verschärfung des Hauptpeaks. Nach dem Erhitzungstest konnte Opal-C als röntgenkristalline Phase im Material identifiziert werden. Zudem erhöhte sich der Gehalt an röntgenkristallinem Material im Vergleich zum Ausgangsmaterial deutlich. Dies ist ein eindeutiger Nachweis, dass es sich bei dem Material in den Ausgangsproben nicht um Cristobalit handelt. Ein Erhitzungstest mit Cristobalit führt zu einem negativen Ergebnis, da Cristobalit als stabile SiO<sub>2</sub>-Phase bei diesen Temperaturen nicht reagiert. Die Durchführung des Erhitzungstests mit dem Cristobalitstandard konnte dies bestätigen.

Im Gegensatz zum Erhitzungstest fielen die Ergebnisse der Säuretests negativ aus. Nach ELZEA et al. (1994), KAHRAMAN et al. (2005) und ÖNAL et al. (2007) sollte sich in der Probe befindliches Opal-C und Opal-CT nach der Behandlung mit Phosphorsäure auflösen, wohingegen die kristallinen Modifikationen des Siliziumdioxids (Quarz, Tridymit und Cristobalit) inert sind und nach dem Säuretest unverändert vorliegen. Dies konnte allerdings in den Kieselgurproben nicht bestätigt werden. Die Durchführung des Säuretests führte zu keiner Veränderung in dem Material. Eine mögliche Erklärung dieser Ergebnisse ist die Tatsache, dass der Säuretest ursprünglich zum Nachweis von Opal-C und Opal-CT in Bentoniten entwickelt wurde. Bentonit zählt zu den Schichtsilikaten, wohingegen die Strukturen der Kieselgur zu den amorphen Silikaten bzw. zu den Gerüstsilikaten gezählt werden. Eine mögliche Ursache für das Versagen des Säuretest könnte daher die unterschiedliche Matrix sein. Ein weiterer Grund kann die Tatsache sein, dass die Bildung der parakristallinen Phasen in den Poren der Kieselgur beginnt. Es ist daher denkbar, dass die Phosphorsäure nicht in ausreichendem Maße in die Poren der Kieselgur eindringen kann, um die opalartigen Strukturen aufzulösen.



**Abb. 5.50: Permeabilität von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C**

Abb. 5.50 zeigt den Verlauf der Permeabilitäten der Versuchsreihen. Bei Betrachtung der Versuchsreihen bei 900 °C, 950 °C und 1000 °C wird deutlich, dass die Permeabilitäten mit vergleichbarer Steigung fast linear zunahmten. Die Permeabilitäten der Proben lagen nach 20 min, in Abhängigkeit von der Behandlungstemperatur, zwischen 264 mDarcy und 546 mDarcy. Nach einer Verlängerung der thermischen Behandlung auf 80 min konnten Permeabilitäten zwischen 719 mDarcy und 1348 mDarcy ermittelt werden. Der Verlauf der Permeabilitäten der Kieselguren aus der Versuchsreihe bei 1050 °C deutet einen logarithmischen Anstieg der Permeabilitäten der Kieselguren, in Abhängigkeit von der Dauer der thermischen Behandlung, an. Letztendlich konnte die Permeabilität von 920 mDarcy auf 3473 mDarcy gesteigert werden. Interessant ist der Vergleich zwischen Abb. 5.47 und Abb. 5.50. Eine Verlängerung der Behandlungsdauer hatte nur marginalen Einfluss auf die Anteile an parakristallinem Material in den Kieselguren, wohingegen die Permeabilität durch eine Erhöhung der Behandlungsdauer deutlich gesteigert werden konnte.

In Tab. 5.7 sind die Nassdichten, die Trockensubstanzgehalte und die Glührückstände der Proben aufgeführt. Bei einer Temperatur von 1000 °C konnten Nassdichten der Kieselguren ermittelt werden, die mit den Nassdichten der Kieselguren aus dem statischen System annähernd übereinstimmten. Es wird deutlich, dass sowohl eine Verlängerung des Flusskalzinationsprozesses als auch eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur zu einer Verringerung der Nassdichten führte. Die Nassdichten der Proben bewegten sich zwischen 403 g/l bei 900 °C nach 20-minütiger Behandlung und 338 g/l bei einer Temperatur von 1050 °C und einer Behandlungsdauer von 80 min.

**Tab. 5.7:** Nassdichte, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol /g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C

T [°C]	t [min]	ND [g/l]	Konf. (95 %)	TG [Mass.-%]	Konf. (95 %)	GR [Mass.-%]	Konf. (95 %)
900	20	403	± 8,8	99,52	± 1,04	99,72	± 1,08
	40	390	± 9,2	99,60	± 0,98	99,86	± 1,03
	60	378	± 7,5	99,63	± 0,78	99,86	± 0,91
	80	362	± 6,7	99,59	± 0,96	99,88	± 0,78
950	20	392	± 10,1	99,59	± 0,87	99,84	± 0,93
	40	350	± 5,7	99,99	± 0,91	99,73	± 1,01
	60	349	± 7,8	99,99	± 0,93	99,77	± 0,91
	80	344	± 7,9	99,98	± 1,07	99,79	± 0,93
1000	20	388	± 6,5	99,99	± 0,79	99,71	± 0,89
	40	339	± 9,4	99,99	± 0,89	99,82	± 0,97
	60	342	± 8,4	99,97	± 0,71	99,82	± 1,21
	80	339	± 10,0	99,97	± 1,01	99,94	± 0,83
1050	20	389	± 11,1	99,99	± 0,98	99,81	± 1,01
	40	367	± 7,5	99,98	± 0,91	99,82	± 1,03
	60	365	± 9,1	99,99	± 0,72	99,84	± 0,91
	80	338	± 6,9	99,97	± 1,07	99,90	± 0,97

Hinsichtlich der Trockensubstanzgehalte der Kieselguren wies die Versuchsreihe 900 °C einen minimalen Unterschied zu den anderen Versuchsreihen auf. Dennoch lagen auch hier die Trockensubstanzgehalte deutlich über 99 Mass.-%. Eine Verlängerung der thermischen Behandlung hatte, im Gegensatz zu einer Temperaturerhöhung, keine Erhöhung der Trockensubstanzgehalte zur Folge. Ähnliches konnte bei der Ermittlung der Glührückstände beobachtet werden.

In Tab. 5.8 sind die Gehalte an bierlöslichem Eisen und Natrium der Kieselguren angegeben. Bis zu einer Temperatur von 1000 °C lagen die Anteile an bierlöslichem Eisen in den Proben in einem Bereich von 61,7 mg/kg bis 73,4 mg/kg. Durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung konnten die Gehalte an bierlöslichem Eisen reduziert werden. Eine Erhöhung der Temperatur hatte bis 1000 °C keine Wirkung. Erst ab einer Temperatur von 1050 °C hoben sich die Anteile an löslichem Eisen deutlich von den anderen Versuchsreihen ab. Die Werte lagen zwischen 49,7 mg/kg nach 20 min und 32,9 mg/kg nach 80 min. Die höhere Behandlungstemperatur förderte die Oxidation der löslichen Eisenverbindungen in die unlösliche Varietät.

**Tab. 5.8:** Anteil an bierlöslichem Eisen und bierlöslichem Natrium von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol / g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C

T [°C]	t [min]	bierl. Fe [mg/kg]	Konf. (95%) [mg/kg]	bierl. Na [mg/kg]	Konf. (95%) [mg/kg]
900	20	73,4	± 3,4	1463,8	± 12,5
	40	69,5	± 2,5	1219,4	± 14,5
	60	63,2	± 1,9	1205,7	± 16,8
	80	63,5	± 2,2	965,9	± 12,5
950	20	72,6	± 2,4	1090,7	± 14,5
	40	67,8	± 1,2	861,9	± 9,8
	60	67,5	± 1,9	573,9	± 5,8
	80	66,4	± 1,2	521,0	± 4,5
1000	20	73,3	± 2,6	820,3	± 7,7
	40	71,7	± 2,4	553,1	± 4,1
	60	68,7	± 2,1	477,1	± 5,3
	80	61,7	± 1,4	453,0	± 4,8
1050	20	49,7	± 0,8	671,4	± 10,2
	40	37,2	± 1,0	494,0	± 8,0
	60	33,5	± 0,4	467,0	± 7,2
	80	32,9	± 0,9	426,0	± 4,4

Hinsichtlich der Löslichkeit von Natriumionen ist festzuhalten, dass sowohl Behandlungsdauer als auch Temperatur einen erheblichen Einfluss nahmen. Bei der Versuchsreihe 900 °C lag der Gehalt an bierlöslichem Natrium nach 20 min noch bei 1463,8 mg/kg und sank nach 80 min auf 965,9 mg/kg ab. Bei der Versuchsreihe 1050 °C konnte dieser Wert nach 80 min auf 426,0 mg/kg Kieselgur reduziert werden. Dies ist mit der fortschreitenden Versinterung der Kieselgur bei höheren Temperaturen und Behandlungsdauern erklärbar. Die Natriumionen werden hier verstärkt in das Material eingebunden und verlieren dadurch ihre Löslichkeit.

Die pH-Werte und Farbwerte der Proben sind in Tab. 5.9 dargestellt. Die pH-Werte der Proben lagen im alkalischen Bereich zwischen pH 9,72 und pH 10,08. Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung hatten keinen erkennbaren Einfluss auf die pH-Werte der Kieselguren. Die Ermittlung der Farbwerte zeigte, dass bei den Versuchsreihen 900 °C, 950 °C und 1000 °C der L\*-Wert durch eine Verlängerung der Flusskalzination erhöht werden konnte, während die L\*-Werte der Proben bei 1050 °C uniform bei rund 95 lagen. Die a\*-Werte der Kieselguren konnten sowohl durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung als auch durch eine Temperaturerhöhung reduziert werden. Ähnliches konnte hinsichtlich des Gelb-Blau-Anteils beobachtet werden. Eine deutliche Abnahme des b\*-Wertes war ab Temperaturen von 1000 °C zu erkennen. Ein Vergleich der Farbwerte der Proben aus dem statischen System mit den Proben der Versuchsreihe 1000 °C zeigte, dass die Verfahrenstechnik der Flusskalzination keinen Einfluss auf die Farbwerte der Kieselguren nahm.

**Tab. 5.9:** pH-Wert und Farbwerte von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/ g]  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C

T [°C]	t [min]	pH-Wert	Konf. (95 %)	L*	Konf. (95 %)	a*	Konf. (95 %)	b*	Konf. (95 %)
900	20	10,08	± 0,91	88,83	± 1,89	4,56	± 0,31	9,01	± 0,58
	40	9,99	± 0,57	90,72	± 2,03	3,59	± 0,28	6,84	± 0,51
	60	9,99	± 0,50	91,20	± 1,98	3,10	± 0,33	6,17	± 0,54
	80	10,04	± 0,31	91,78	± 2,41	2,81	± 0,31	6,08	± 0,49
950	20	10,04	± 0,42	89,36	± 1,99	4,13	± 0,29	7,45	± 0,61
	40	9,99	± 0,92	91,74	± 2,03	2,92	± 0,21	5,88	± 0,53
	60	10,02	± 0,92	92,31	± 2,14	2,54	± 0,41	7,45	± 0,64
	80	10,07	± 0,21	92,78	± 1,79	2,25	± 0,34	5,88	± 0,67
1000	20	9,80	± 0,57	89,76	± 2,10	3,17	± 0,32	5,44	± 0,68
	40	9,72	± 0,87	92,79	± 1,71	2,29	± 0,28	5,19	± 0,51
	60	9,88	± 0,43	93,61	± 1,51	1,79	± 0,36	5,82	± 0,54
	80	9,80	± 0,41	93,70	± 2,01	1,59	± 0,31	4,48	± 0,58
1050	20	10,05	± 0,38	95,37	± 1,67	0,58	± 0,27	4,33	± 0,51
	40	9,97	± 0,54	95,05	± 1,23	0,26	± 0,27	4,24	± 0,41
	60	9,94	± 0,67	95,44	± 1,44	0,14	± 0,33	3,42	± 0,39
	80	9,86	± 0,72	95,50	± 1,59	0,11	± 0,29	2,84	± 0,52

### 5.2.3 Einsatz von Kaliumkarbonat

Die Flusskalzination der Kieselgur mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  erfolgte abermals bei einer konstanten Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]. Im Gegensatz zur Flusskalzination mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  wurden die Kieselguren bei Temperaturen von 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C über einen Zeitraum von 60 min bzw. 80 min bei kontinuierlicher Durchmischung von Flussmittel und Kieselgur im Drehrohrofen flusskalziniert. Eine Flusskalzination bei höheren Temperaturen war aufgrund der starken Versinterungseffekte beim Einsatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  aus verfahrenstechnischen Gründen (Zusetzen des Drehrohres) nicht möglich. Die Ergebnisse der Flusskalzination mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,321 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] werden nicht dargestellt.

Abb. 5.51 zeigt die Verläufe der Gehalte an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren der Versuchsreihen 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C über einen Zeitraum von 60 min bzw. 80 min. Bei einer Flusskalzination der Kieselgur bei einer Temperatur von 700 °C konnten Anteile an röntgenkristallinem Material von 1,1 Mass.-% nach 20 min bis 2,8 Mass.-% nach 80 min nachgewiesen werden. Eine Verlängerung der thermischen Behandlung hatte bei dieser Versuchsreihe nur minimalen Einfluss auf die Bildung von röntgenkristallinem Material. Ein Anheben der Flusskalzinationstemperatur um 50 K auf eine Temperatur von 750 °C hatte eine lineare Zunahme an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren zur Folge. Nach einer 20-minütigen Behandlung wurde ein Anteil an röntgenkristallinem Material von 3,2 Mass.-% nachgewiesen, der nach einer 60-minütigen Temperierung der Kieselgur auf 9,8 Mass.-%

anstieg. Eine Behandlung der Kieselguren über einen Zeitraum von 80 min war ab Temperaturen von 750 °C aufgrund der eintretenden Versetzungseffekte des Drehrohres nicht möglich.

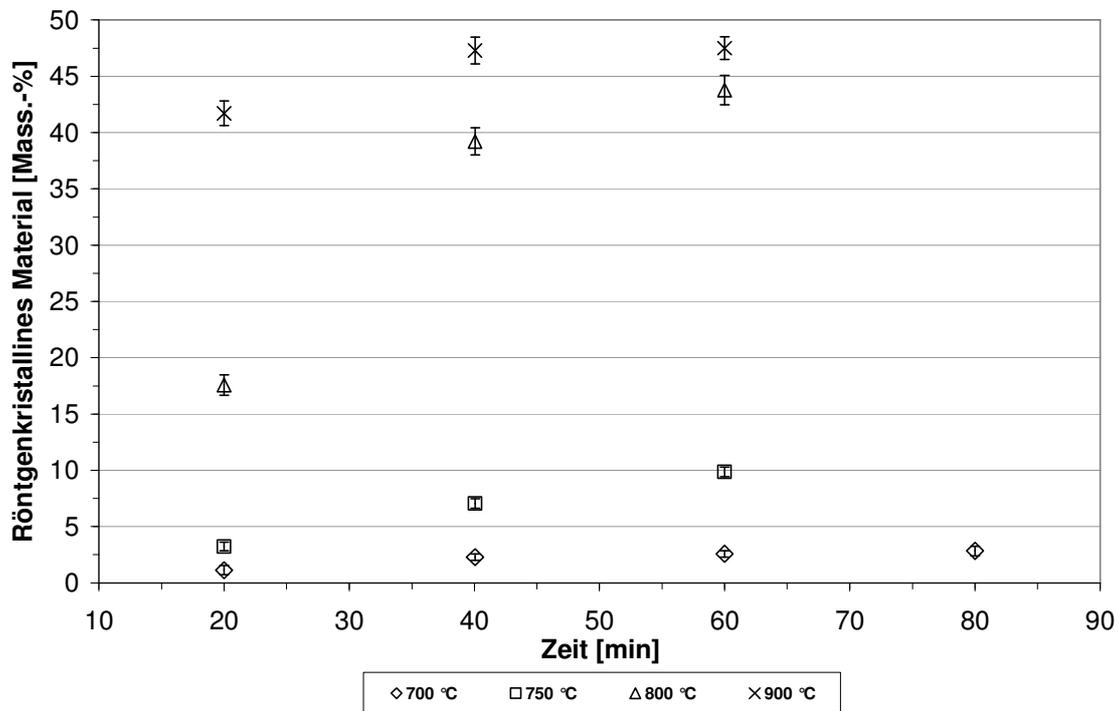


Abb. 5.51: Anteil an röntgenkristallinem Material in Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2CO_3$  bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C

Eine abermalige Temperaturerhöhung um 50 K hatte einen sprunghaften Anstieg des röntgenkristallinen Materials auf 17,5 Mass.-% nach einer Behandlungsdauer von 20 min zur Folge. Im weiteren Verlauf war eine steile Zunahme auf 39,2 Mass.-% nach 40-minütiger Behandlung zu verzeichnen. Im Anschluss reduzierte sich der Anstieg des röntgenkristallinen Materials. Nach einer thermischen Behandlung von 60 min wurde ein Wert von 43,7 Mass.-% registriert. Eine Flusskalzination bei 900 °C resultierte in einer Kieselgur mit einem Anteil an röntgenkristallinem Material von 41,7 Mass.-% nach einer Behandlungsdauer von nur 20 min. Durch eine Verlängerung der Flusskalzination um weitere 20 min stieg dieser Wert auf 47,2 Mass.-% an und blieb im weiteren Verlauf mit 47,5 Mass.-% geradezu konstant. Die Kristallisation war bei dieser Temperatur bereits nach 40 min vollständig abgeschlossen.

Die d-Werte der Int 100 Peaks der Proben der Versuchsreihen sind in Abb. 5.52 dargestellt. Es zeigt sich, dass die d-Werte der Kieselguren durchwegs im Bereich von Opal-CT lagen. Eine Verlängerung der thermischen Behandlung hatte nur minimalen Einfluss auf die Verringerung der Netzebenenabstände der Strukturen und damit auf den Ordnungsgrad. Eine Temperaturerhöhung hingegen führte zu einer Verschiebung der d-Werte hin zu geringeren Netzebenenabständen und damit zu einem höheren Ordnungsgrad im parakristallinen Material. Dennoch muss festgehalten werden, dass die d-Werte zweifelsfrei dem Opal-CT zugeordnet werden können, das eine in höchstem Maße ungeordnete Struktur des Siliziumdioxids darstellt.

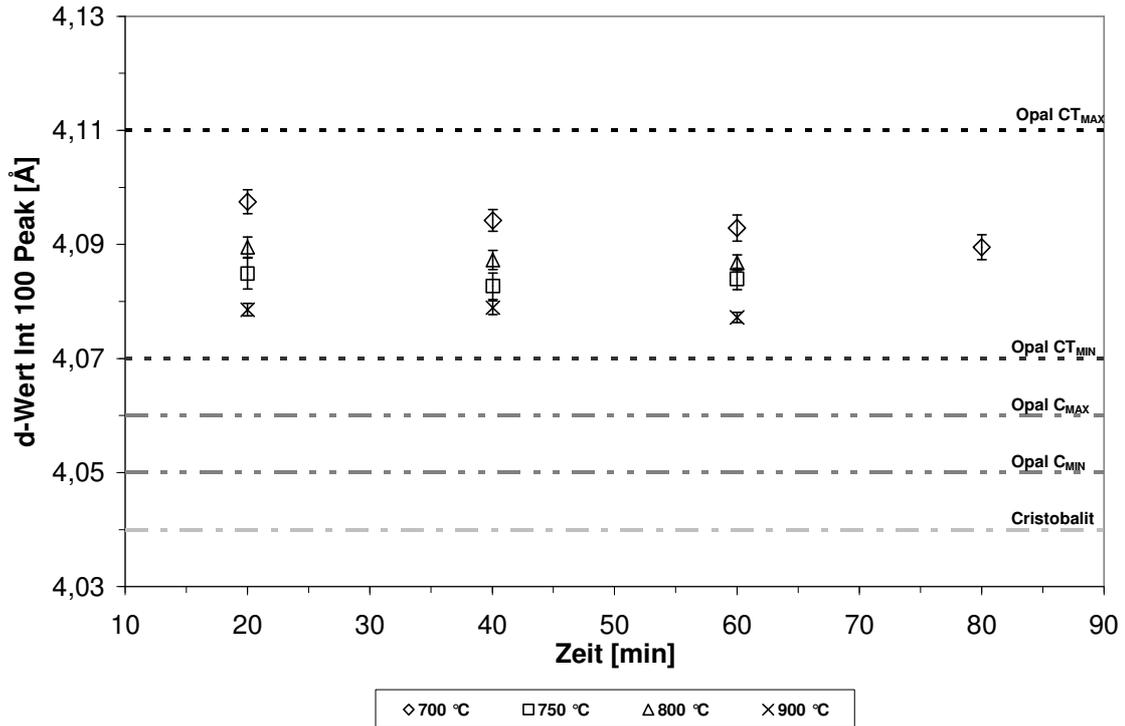


Abb. 5.52: d-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2CO_3$  bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C

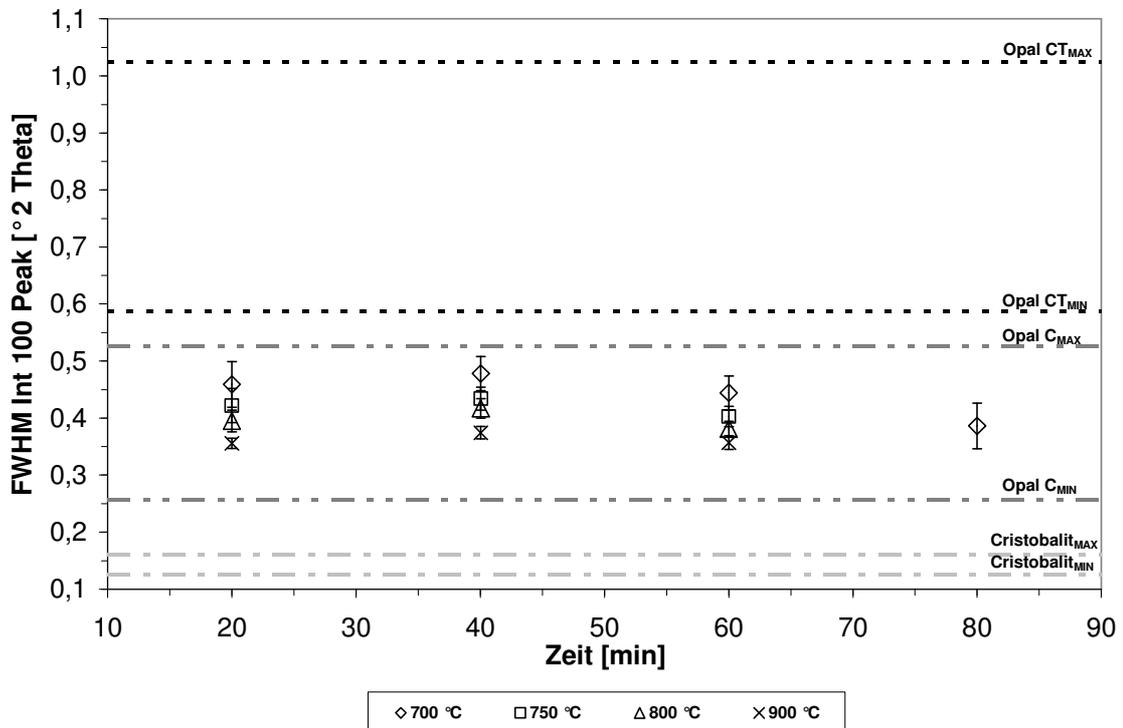


Abb. 5.53: FWHM-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2CO_3$  bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C

Die FWHM-Werte der Kieselguren der Versuchsreihen sind in Abb. 5.53 dargestellt. Ebenso wie bei den Versuchen mit  $Na_2CO_3$  als Flussmittel zeigte sich auch hier, dass die FWHM-Werte der Kieselguren im Widerspruch zu den d-Werten stehen.

Die Berechnung der FWHM-Werte der Int 100 Peaks ergab Werte zwischen  $0,459^\circ 2\theta$  und  $0,357^\circ 2\theta$ . Diese deuten auf die Anwesenheit von Opal-C in den Kieselguren hin. Aus den bereits genannten Gründen gilt es allerdings, die Ergebnisse der FWHM-Wert Berechnung als kritisch zu betrachten.

Die Ergebnisse des Erhitzungs- und des Säuretests (Tab. 5.10) belegen, dass bei allen Proben der Erhitzungstest positiv ausfiel. Die Röntgendiffraktogramme der erhitzten Proben zeigten eindeutig eine Verschiebung und Verschärfung des Hauptpeaks. Nach dem Erhitzungstest konnte in den Kieselguren Tridymit als kristalline  $\text{SiO}_2$ -Phase identifiziert werden. Die Bildung von Tridymit aus amorphen Siliziumdioxid bei hohen Temperaturen und Verwendung von kaliumhaltigen Flussmitteln steht in Einklang mit den in der Literatur beschriebenen Erhitzungsversuchen von reinem Siliziumdioxidpulver. Durch die Bildung von Tridymit während des Erhitzungstests konnte der Nachweis erbracht werden, dass es sich bei den Strukturen in den Ausgangsproben um fehlgeordnetes Opal-CT handelte.

**Tab. 5.10:** Ergebnisse des Erhitzungs- und Säuretests von Proben aus dem dynamischen System, flusskalziniert mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $\text{K}_2\text{CO}_3$

Flussmittel	T [°C]	t [min]	Konzentration [mol/g]	Erhitzungstest		Säuretest
				Ergebnis	$\text{SiO}_2$ -Phase	Ergebnis
$\text{K}_2\text{CO}_3$	900	20	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	negativ
$\text{K}_2\text{CO}_3$	900	40	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	n. d.
$\text{K}_2\text{CO}_3$	900	60	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	n. d.
$\text{K}_2\text{CO}_3$	800	20	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	negativ
$\text{K}_2\text{CO}_3$	800	40	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	n. d.
$\text{K}_2\text{CO}_3$	800	60	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	negativ
$\text{K}_2\text{CO}_3$	750	20	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	negativ
$\text{K}_2\text{CO}_3$	750	40	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	n. d.
$\text{K}_2\text{CO}_3$	750	60	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	negativ
$\text{K}_2\text{CO}_3$	700	20	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	negativ
$\text{K}_2\text{CO}_3$	700	40	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	n. d.
$\text{K}_2\text{CO}_3$	700	60	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	n. d.
$\text{K}_2\text{CO}_3$	700	80	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Tridymit	negativ

Die Ergebnisse des Säuretests fielen negativ aus. Dennoch kann, trotz des Versagens des Säuretests, die Anwesenheit von kristallinem Siliziumdioxid in den Kieselguren ausgeschlossen werden.

Die Durchlässigkeiten der flusskalzinierten Kieselguren, ausgedrückt durch die Permeabilität, wird in Abb. 5.54 wiedergegeben. Interessant ist, dass trotz der niedrigen Kalzinationstemperaturen extrem hohe Permeabilitäten erreicht werden konnten. Dies konnte im Besonderen bei der Versuchsreihe  $900^\circ\text{C}$  nachgewiesen werden. Eine Verlängerung des Flusskalzinationsprozesses führte zu einem steilen Anstieg der Durchlässigkeit der Kieselgur. Es wurden Permeabilitäten von bis zu 5224 mDarcy nach 60 min Behandlungsdauer erreicht.

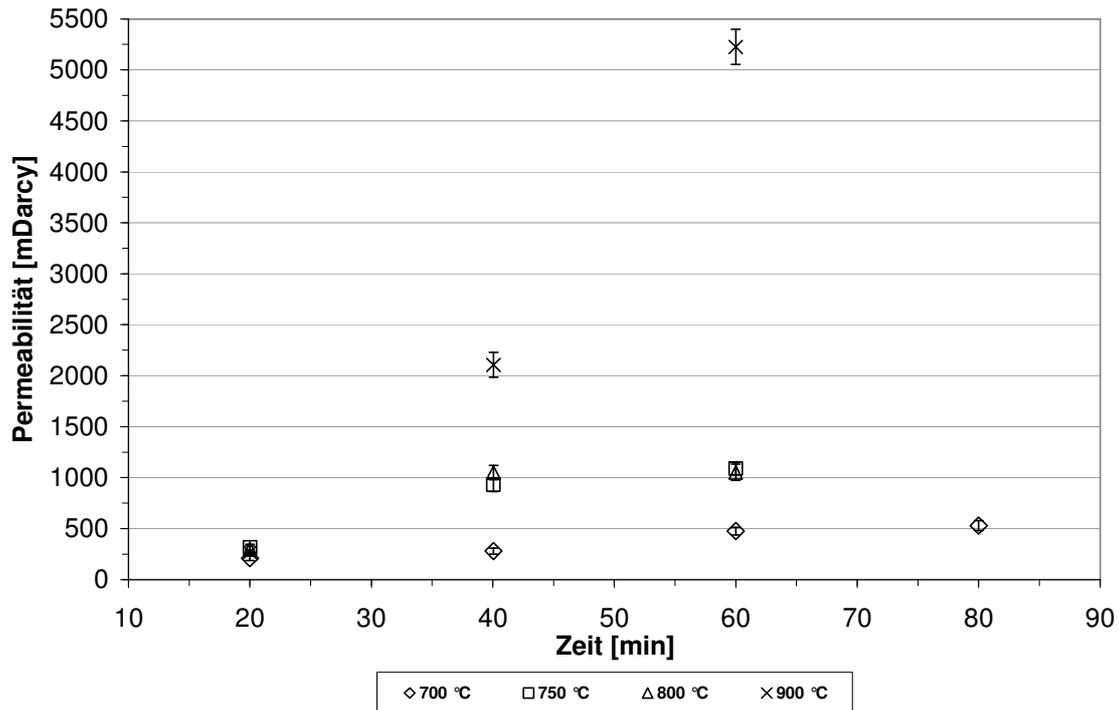


Abb. 5.54: Permeabilität von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2CO_3$  bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C

Die Permeabilitäten der Versuchsreihen 750 °C und 800 °C waren durchweg vergleichbar. Ein extremer Anstieg der Permeabilitäten, wie bei der Versuchsreihe 900 °C, blieb aus. Dennoch lagen die erzielten Permeabilitäten nach 60 min Behandlungsdauer mit 1089 mDarcy bzw. 1052 mDarcy im Bereich von kommerziellen Grobguren. Durch die Versuchsreihe 700 °C konnte nachgewiesen werden, dass bei dieser Temperatur der Versinterungseffekt deutlich nachlässt. Die Permeabilitäten dieser Proben stiegen nur noch sehr langsam an. Letztendlich konnte nach 80 min Behandlungsdauer eine Permeabilität von 530 mDarcy erreicht werden. Beim Vergleich von Abb. 5.51 und Abb. 5.54 wird deutlich, dass insbesondere bei den Versuchsreihen 750 °C und 900 °C eine Verlängerung der thermischen Behandlung nur minimalen Einfluss auf die Kristallisationseffekte in den Kieselguren hatte, wohl aber deutlichen Einfluss auf Versinterungseffekte aufwies, ausgedrückt durch die höheren Permeabilitäten. Die Durchlässigkeiten der Kieselguren konnten sowohl durch eine Temperaturerhöhung als auch durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung gesteigert werden. Den Synergieeffekt einer simultanen Erhöhung von Temperatur und Kalzinationsdauer zeigt die Versuchsreihe 900 °C.

Die Nassdichten der Kieselguren, ebenso wie deren Trockensubstanzgehalte und Glührückstände, sind in Tab. 5.11 aufgeführt. Hinsichtlich der Nassdichten der Proben ist anzumerken, dass ein Anheben der Temperatur zu einer Erhöhung der Nassdichten führte und eine Verlängerung der Behandlungsdauer zu einer Verringerung selbiger. Generell lagen die Nassdichten mit 393 g/l bis 730 g/l höher als in den Versuchsreihen mit  $Na_2CO_3$  als

Flussmittel. Trotz der vergleichsweise niedrigen Kalzinationstemperaturen bewegen sich die Trockensubstanzgehalte und Glührückstände der Kieselguren oberhalb von 99 Mass.-%.

**Tab. 5.11:** Nassdichte, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand von Celatom FN 1 flussskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2CO_3$  bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C

T [°C]	t [min]	ND [g/l]	Konf. (95 %)	TG [Mass.-%]	Konf. (95 %)	GR [Mass.-%]	Konf. (95 %)
700	20	395	± 8,4	99,37	± 0,98	99,37	± 1,02
	40	402	± 7,2	99,60	± 0,88	99,60	± 1,04
	60	393	± 9,4	99,57	± 0,81	99,57	± 0,99
	80	393	± 6,4	99,48	± 0,76	99,48	± 1,07
750	20	439	± 7,4	99,54	± 1,01	98,90	± 0,98
	40	438	± 6,9	99,71	± 0,71	99,09	± 0,91
	60	447	± 10,1	99,63	± 0,89	99,38	± 0,89
800	20	504	± 11,2	99,68	± 0,99	99,08	± 0,88
	40	485	± 9,7	99,86	± 0,81	99,42	± 0,79
	60	483	± 8,2	99,78	± 0,79	99,60	± 0,91
900	20	730	± 16,5	99,87	± 1,01	99,44	± 1,01
	40	549	± 11,2	99,96	± 0,89	99,65	± 0,97
	60	494	± 9,1	99,88	± 0,92	99,77	± 0,94

Die Anteile an bierlöslichem Eisen, Natrium und Kalium der flussskalzinierten Kieselguren sind in Tab. 5.12 dargestellt. Es konnte eine geringere Löslichkeit an Eisen im Vergleich zu den Versuchsreihen mit  $Na_2CO_3$  ermittelt werden.

**Tab. 5.12:** Anteil an bierlöslichem Eisen, bierlöslichem Natrium und bierlöslichem Kalium von Celatom FN 1 flussskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2CO_3$  bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C

T [°C]	t [min]	bierl. Fe [mg/kg]	Konf. (95 %) [mg/kg]	bierl. Na [mg/kg]	Konf. (95 %) [mg/kg]	bierl. K [mg/kg]	Konf. (95 %) [mg/kg]
700	20	63,9	± 1,5	43,5	± 0,7	9880,3	± 300,1
	40	63,7	± 1,7	38,9	± 1,2	4747,0	± 450,1
	60	59,5	± 2,4	44,4	± 3,5	4500,0	± 201,0
	80	50,2	± 1,9	33,3	± 1,5	4262,2	± 150,1
750	20	35,2	± 0,7	55,1	± 0,9	6267,0	± 240,1
	40	26,7	± 0,8	39,6	± 1,1	3173,9	± 268,7
	60	18,7	± 0,9	32,5	± 0,8	2608,3	± 298,1
800	20	15,2	± 0,7	46,2	± 0,7	4358,1	± 321,7
	40	14,5	± 1,0	41,5	± 0,8	2140,0	± 198,1
	60	9,7	± 0,7	73,7	± 1,0	1920,0	± 210,7
900	20	9,7	± 0,6	73,7	± 1,8	2898,7	± 280,1
	40	8,4	± 0,7	70,7	± 1,3	2138,6	± 189,3
	60	7,5	± 0,5	65,6	± 0,8	1416,5	± 178,4

Der Anteil an bierlöslichem Eisen lag bei einer Kalzinationstemperatur von 700 °C zwischen 63,9 mg/kg und 50,2 mg/kg und konnte durch eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur auf

7,5 mg/kg gesenkt werden. Die Löslichkeit von Natrium stieg konträr mit steigender Kalzinationstemperatur an, nahm aber dennoch aufgrund der natriumfreien Flusskalzination niedrige Werte an. Die Bestimmung der Anteile an bierlöslichem Kalium führte zu Werten von 1416,5 mg/kg bis 9880,3 mg/kg. Die Löslichkeit konnte durch eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur und eine Verlängerung der thermischen Behandlung verringert werden. Dies ist mit der fortschreitenden Versinterung der Kieselgur bei höheren Temperaturen und Behandlungsdauern erklärbar. Die Kaliumionen werden hier verstärkt in das Material eingebunden und verlieren dadurch ihre Löslichkeit. Die erhöhten Anteile an bierlöslichem Kalium liegen in der Tatsache begründet, dass in den Versuchsreihen ein kaliumhaltiges Flussmittel verwendet wurde.

Die pH-Werte und die Farbwerte der flusskalzinierten Kieselguren sind in Tab. 5.13 aufgeführt. Bei Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass die pH-Werte der Kieselguren bei einem Wert um pH 10 lagen. Eine Erhöhung von Temperatur und Behandlungsdauer hatte nahezu keinen Einfluss auf die pH-Werte der Proben.

**Tab. 5.13:** pH-Wert und Farbwerte von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/ g]  $K_2CO_3$  bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C

T [°C]	t [min]	pH-Wert	Konf. (95 %)	L*	Konf. (95 %)	a*	Konf. (95 %)	b*	Konf. (95 %)
700	20	10,22	± 1,02	86,68	± 1,79	3,22	± 0,33	11,79	± 0,59
	40	10,16	± 0,87	87,53	± 1,68	3,34	± 0,38	12,03	± 0,51
	60	10,22	± 0,53	87,76	± 1,89	3,49	± 0,29	12,00	± 0,44
	80	10,19	± 1,03	87,85	± 1,74	3,62	± 0,37	11,96	± 0,63
750	20	10,29	± 1,04	87,50	± 1,56	3,73	± 0,41	9,88	± 0,71
	40	10,13	± 1,01	87,62	± 1,91	4,33	± 0,42	10,37	± 0,49
	60	10,11	± 0,98	87,57	± 1,49	4,60	± 0,35	10,63	± 0,56
800	20	10,25	± 0,87	88,00	± 1,98	4,21	± 0,37	9,22	± 0,61
	40	9,92	± 0,52	88,17	± 1,40	4,97	± 0,29	9,78	± 0,64
	60	9,96	± 0,78	88,07	± 2,01	5,14	± 0,32	10,07	± 0,59
900	20	10,25	± 0,51	87,55	± 1,87	3,91	± 0,27	7,18	± 0,51
	40	9,86	± 1,03	87,73	± 2,03	4,18	± 0,41	7,75	± 0,47
	60	9,83	± 0,49	88,07	± 1,88	4,14	± 0,23	7,93	± 0,69

Die Ermittlung der Farbwerte belegt, dass die flusskalzinierten Kieselguren, entsprechend den Versuchsreihen mit  $K_2CO_3$  im statischen System, im Vergleich zu Kieselguren aus den Versuchsreihen mit  $Na_2CO_3$  Defizite in der Helligkeit, ausgedrückt durch den L\*-Wert aufwiesen. Die L\*-Werte der Kieselguren lagen durchweg unterhalb von 90 und konnten weder durch eine Verlängerung des Flusskalzinationsprozesses, noch durch eine Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Ein ähnliches Verhalten konnte hinsichtlich der Rot-(a\*-Wert) und Gelbanteile (b\*-Wert) beobachtet werden. Lediglich bei der Versuchsreihe 900 °C war eine leichte Verringerung des b\*-Wertes zu verzeichnen.

### 5.2.4 Einsatz von Dikaliumhydrogenkarbonat

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Flusskalzination von Kieselgur mit  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  im dynamischen System dargestellt. Die thermische Behandlung der Kieselguren erfolgte bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C, mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]. Die Einflüsse von Temperatur und Behandlungsdauer auf die Bildung von röntgenkristallinem Material in den Kieselguren sind in Abb. 5.55 dargestellt. Die Ergebnisse der Versuchsreihen mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,321 \cdot 10^{-3}$  [mol/g] werden nicht aufgeführt.

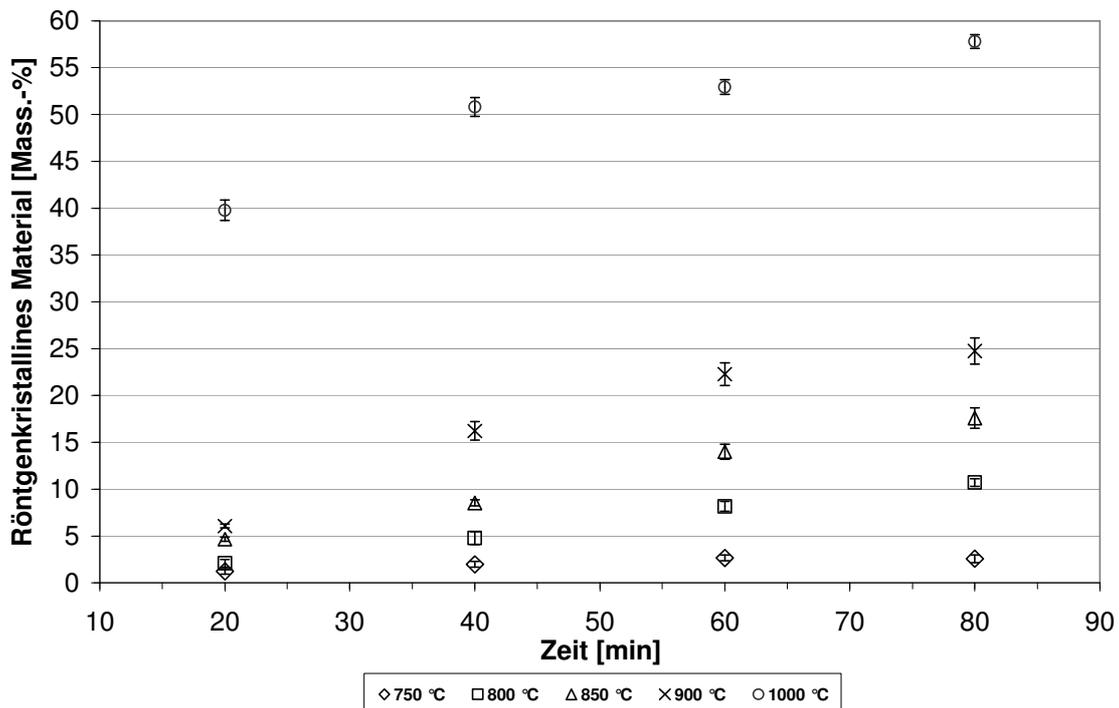
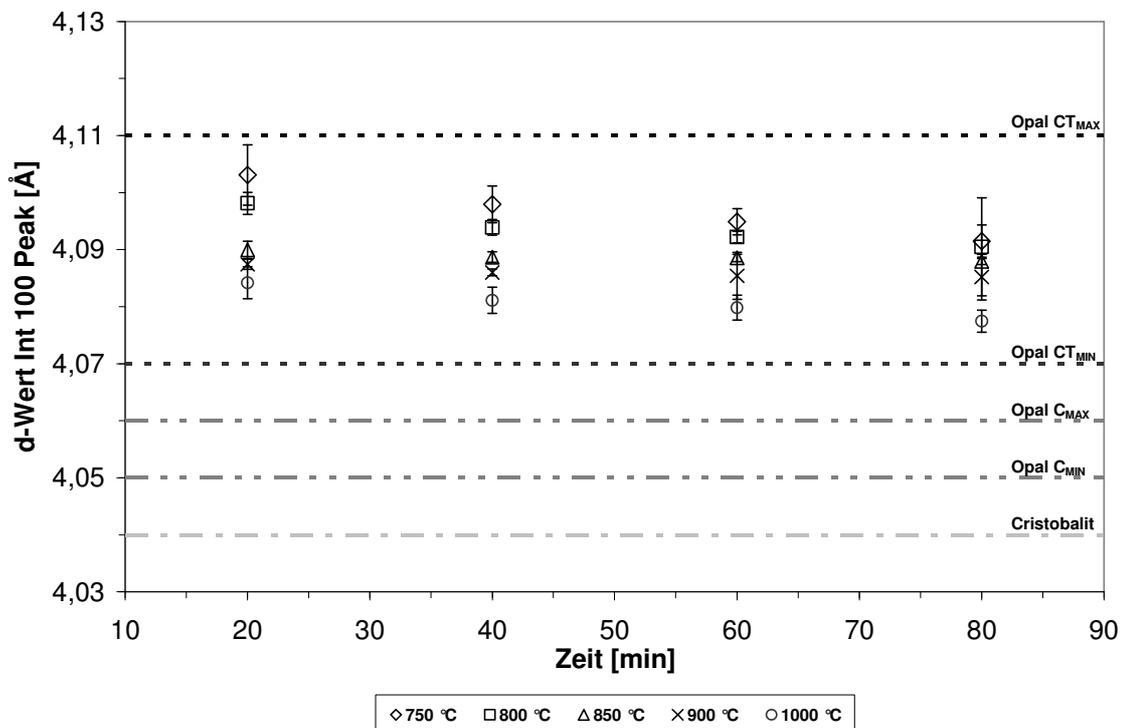


Abb. 5.55: Anteil an röntgenkristallinem Material in Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C

Eine Flusskalzination der Kieselgur bei einer Temperatur von 750 °C führte nach einer 20-minütigen Behandlung zu einem Anteil an röntgenkristallinem Material in der Gur von 1,2 Mass.-%, der im weiteren Verlauf nur langsam zunahm und letztendlich nach einer 80-minütigen Behandlung bei einem Wert von 2,5 Mass.-% stagnierte. Ein Anheben der Temperatur um 50 K hatte einen fast linearen Anstieg des röntgenkristallinen Materials in den Kieselguren zur Folge. Nach 20 min lag der Anteil bei 2,0 Mass.-% und erreichte zum Ende einen Wert von 10,7 Mass.-%. Ein analoger Verlauf ergab sich bei der Flusskalzination der Kieselgur bei einer Temperatur von 850 °C. Die Anteile an röntgenkristallinem Material steigen von 4,6 Mass.-% nach 20 min auf 17,6 Mass.-% nach 80 min. Bei einer Kalzinationstemperatur von 900 °C zeigte sich ein Abflachen des Kristallwachstums in Abhängigkeit von der Zeit. Von einer Stagnation kann hier jedoch nicht gesprochen werden. Die Anteile an röntgenkristallinem Material lagen nach einer 20-minütigen Behandlung bei 6,0 Mass.-% und bei 24,7 Mass.-% nach 80 min. Die Versuchsreihe bei einer Temperatur von 1000 °C hob

sich deutlich von den Versuchsreihen bei niedrigeren Temperaturen ab. Generell lagen die Anteile an röntgenkristallinem Material um ein Vielfaches höher.

Abb. 5.56 zeigt die d-Werte der Int 100 Peaks der Röntgendiffraktogramme der flusskalzinierten Kieselguren. Die Netzebenenabstände sämtlicher Proben lagen mit 4,103 Å bis 4,077 Å im Bereich von Opal-CT. Eine Verlängerung der thermischen Behandlung hatte bei Kieselguren aus den Versuchsreihen 850 °C und 900 °C keinen Einfluss auf den Ordnungsgrad des Opal-CT. Bei den anderen Versuchsreihen konnte eine Verringerung der d-Werte in Abhängigkeit von der Zeit beobachtet werden, was auf eine Abnahme der Fehlordnung der parakristallinen Strukturen in den Kieselguren hindeutet. Ein Anheben der Kalzinationstemperatur hatte eine schrittweise Verminderung der Netzebenenabstände zur Folge und wirkte sich demnach positiv auf Ordnungsgrad im Opal-CT aus. Dennoch handelte es sich in den Kieselguren, selbst bei hohen Kalzinationstemperaturen und langer Brenndauer, um eine stark fehlgeordnete parakristalline Struktur des Siliziumdioxids.



**Abb. 5.56:** d-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$  bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C

Die FWHM-Werte der Int 100 Peaks in den Röntgendiffraktogrammen der Kieselguren sind durch Abb. 5.57 veranschaulicht. Es zeigte sich abermals, dass die FWHM-Werte der Hauptpeaks, mit Ausnahme der Versuchsreihe 750 °C und 800 °C, im Widerspruch zu den ermittelten d-Werten in Abb. 5.56 stehen. Die Berechnung der Peakbreiten auf halber Peakhöhe bei den Versuchsreihen 750 °C und 800 °C ergab Werte von  $0,584 \cdot 2\theta$  bis  $0,531 \cdot 2\theta$ , die sich somit im Übergangsbereich von Opal-CT zu Opal-C ansiedelten. Die FWHM-Werte der Int 100 Peaks der Kieselguren bei höherer Kalzinationstemperatur lagen

zwischen  $0,516 \text{ } ^\circ 2\theta$  und  $0,376 \text{ } ^\circ 2\theta$  und damit im Bereich von Opal-C. Hinsichtlich der Einflüsse von Temperatur und Behandlungsdauer muss festgehalten werden, dass eine Verlängerung der thermischen Behandlung kaum Einfluss auf die Peakbreite der Int 100 Peaks hatte. Durch eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur konnte eine Verschmälerung des Hauptpeaks beobachtet werden.

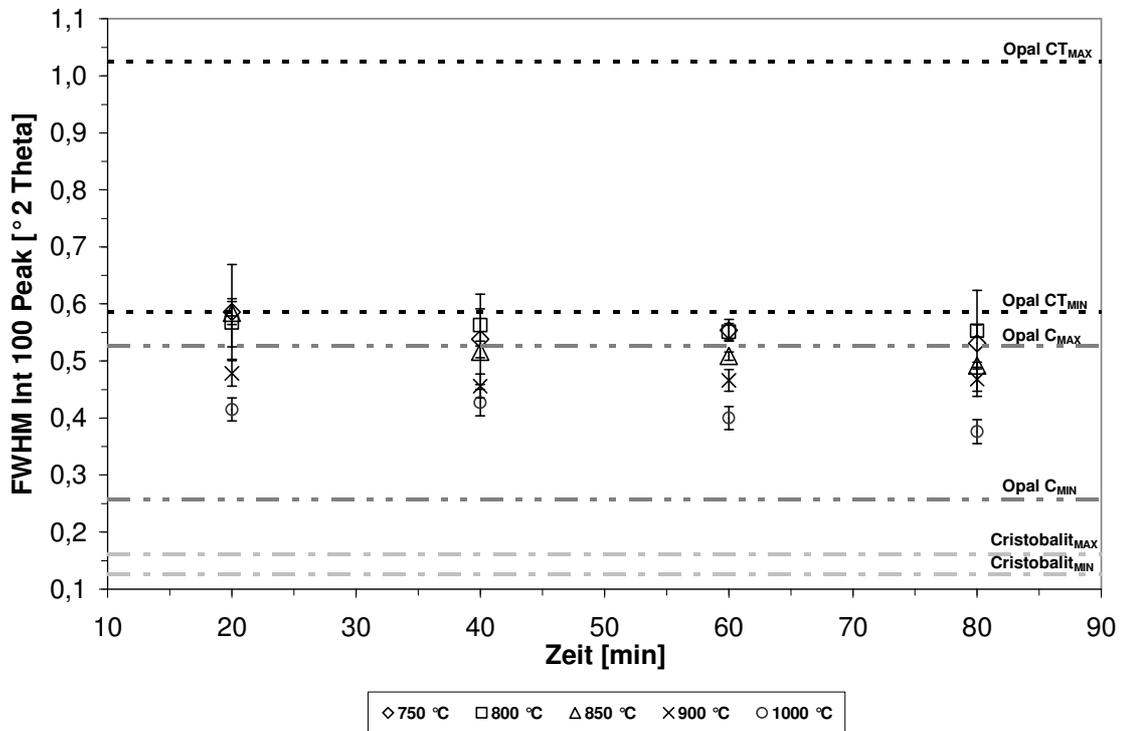


Abb. 5.57: FWHM-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$  bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C

Die Ergebnisse des Erhitzungs- und Säuretests zweier Kieselgurproben aus der Versuchsreihe 900 °C sind in Tab. 5.14 aufgeführt. Nach dem Erhitzungstest konnte in den Proben Opal-C nachgewiesen werden. Theoretisch wäre eine Bildung von Tridymit zu erwarten gewesen. Dennoch konnte eine Veränderung des Ausgangsmaterials nachgewiesen werden.

Tab. 5.14: Ergebnisse des Erhitzungstest von Proben aus dem dynamischen System, flusskalziniert mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$  bei 900 °C

Flussmittel	t [min]	Konzentration [mol/g]	Erhitzungstest		Säuretest
			Ergebnis	SiO <sub>2</sub> -Phase	Ergebnis
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	20	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Opal-C	n. d.
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	80	$1,887 \cdot 10^{-3}$	positiv	Opal-C	n. d.

In Abb. 5.58 sind die Permeabilitäten der Versuchsreihen mit  $K_2HPO_4$  als Flussmittel dargestellt. In den Versuchsreihen 750 °C und 800 °C war eine lineare Zunahme mit geringer Steigerung der Permeabilitäten zu verzeichnen. Die erreichten Permeabilitäten lagen nach einer 20-minütigen Behandlung bei 160 mDarcy und 230 mDarcy. Nach einer Behandlung von 80 min wurden Permeabilitäten von 412 mDarcy und 447 mDarcy erzielt. Durch Anheben der

Kalzinationstemperatur auf 850 °C und 900 °C konnte eine Steigerung der Durchlässigkeit der Kieselguren im ersten Drittel der Behandlungsdauer beobachtet werden. Im Anschluss sank die Permeabilitätszunahme über die Zeit. Bei diesen Behandlungstemperaturen konnten letztendlich Permeabilitäten von 665 mDarcy und 907 mDarcy ermittelt werden. Durch eine Erhöhung der Temperatur um weitere 100 K wurde eine Permeabilitätszunahme von 505 mDarcy im ersten Drittel der Behandlungsdauer beobachtet. In Anschluss verringerte sich auch hier die Permeabilitätszunahme über die Zeit. Schlussendlich lag die Permeabilität der Kieselgur der Versuchsreihe 1000 °C bei 1360 mDarcy. Ein Vergleich von Abb. 5.58 mit Abb. 5.54 zeigt, dass der Einsatz von  $K_2HPO_4$  als Flussmittel im dynamischen System nicht zu der Permeabilitätserhöhung führte, die aufgrund der Ergebnisse aus dem statischen System zu erwarten gewesen wäre. Generell wurden im Vergleich zum Einsatz von  $K_2CO_3$  als Flussmittel deutlich niedrigere Permeabilitäten, trotz höherer Kalzinationstemperaturen, erreicht.

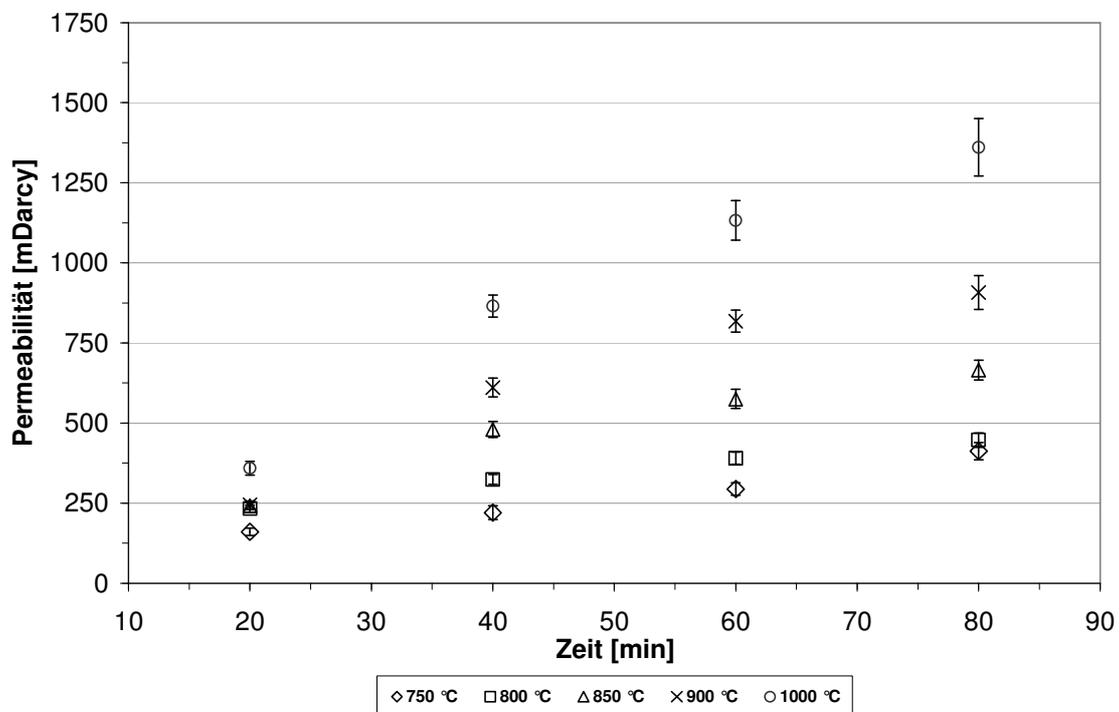


Abb. 5.58: Permeabilität von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$  bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C

In Tab. 5.15 findet sich eine Auflistung der Nassdichten, Trockensubstanzgehalte und Glührückstände der Kieselguren. Bezüglich der Nassdichte trat ein ähnlicher Effekt wie bei der Verwendung von  $K_2CO_3$  als Flussmittel auf. Eine Verlängerung der Kalzinationsdauer führte zu einer Abnahme der Nassdichten. Aus einer Temperaturerhöhung resultierte eine Zunahme der Nassdichten. Bei Betrachtung der Trockensubstanzgehalte und Glührückstände fällt auf, dass in den Versuchsreihen mit  $K_2HPO_4$ , im Vergleich zu anderen Flussmitteln niedrigere Werte erreicht wurden. Die Trockensubstanzgehalte der Kieselguren lagen scheinbar unabhängig von der Kalzinationstemperatur und der Dauer der thermischen Behandlung teilweise unterhalb von 99 Mass.-%. Ursache hierfür kann eine Erhöhung der Hygroskopizität

der Kieselguren durch das verwendete Flussmittel sein. Ein ähnliches Bild ergibt sich bei Betrachtung der Glührückstände. Bis zu einer Kalzinationstemperatur von 900 °C lagen diese unterhalb von 99 Mass.-%. Dies deutet auf einen unvollständigen Kalzinationsprozess hin, was sich auch in den vergleichsweise niedrigen Permeabilitäten der Proben widerspiegelt.

**Tab. 5.15:** Nassdichte, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol /g]  $K_2HPO_4$  bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C

T [°C]	t [min]	ND [g/l]	Konf. (95 %)	TG [Mass.-%]	Konf. (95%)	GR [Mass.-%]	Konf. (95%)
750	20	340	± 6,3	98,20	± 0,78	98,32	± 0,98
	40	320	± 7,5	98,52	± 0,81	98,34	± 0,88
	60	310	± 8,7	98,78	± 0,91	98,50	± 0,76
	80	307	± 7,3	98,82	± 0,92	98,50	± 0,81
800	20	351	± 8,2	98,50	± 1,01	98,55	± 0,71
	40	333	± 6,5	99,09	± 1,03	98,58	± 0,85
	60	330	± 7,7	99,12	± 0,93	98,57	± 0,89
	80	326	± 6,2	99,09	± 0,99	98,59	± 0,84
850	20	384	± 6,6	98,67	± 0,81	98,65	± 0,95
	40	369	± 7,2	98,91	± 0,92	98,66	± 0,94
	60	370	± 7,1	99,08	± 0,89	98,69	± 0,93
	80	365	± 9,1	99,05	± 0,97	98,78	± 0,91
900	20	432	± 6,2	98,72	± 1,05	99,11	± 0,83
	40	401	± 7,4	99,07	± 0,87	99,15	± 1,05
	60	391	± 9,3	99,20	± 1,01	99,17	± 1,02
	80	382	± 9,4	99,19	± 0,91	99,21	± 0,98
1000	20	481	± 9,1	99,61	± 0,94	99,36	± 0,87
	40	445	± 8,3	98,68	± 1,03	99,48	± 1,06
	60	446	± 7,2	99,69	± 0,95	99,51	± 0,92
	80	441	± 6,9	98,67	± 0,91	99,69	± 0,89

Die Anteile an bierlöslichem Eisen, Natrium und Kalium sind in Tab. 5.16 aufgeführt. Bei der Bestimmung der bierlöslichen Stoffe konnten extrem hohe Gehalte an bierlöslichem Eisen, Natrium und Kalium nachgewiesen werden. Die Löslichkeit von Eisen lag zwischen 524,5 mg/kg und 638,5 mg/kg und damit dem Faktor 10 bis 100, höher als in Kieselguren der Versuchsreihen mit  $Na_2CO_3$  oder  $K_2CO_3$ . Die Werte in Tab. 5.16 zeigen, dass die Löslichkeit an Eisen selbst durch eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur oder durch Verlängerung der thermischen Behandlung nicht beeinflusst werden konnte. Die Gehalte an Natrium und Kalium lagen im Schnitt bei etwa 1000 mg/kg für Natrium und bei 7532,0 mg/kg bis 31923,5 mg/kg für Kalium. Während sich die Löslichkeit von Kalium durch eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur und Behandlungsdauer senken ließ, änderte sich die Löslichkeit von Natrium durch diese Maßnahmen nicht. Die hohen Gehalte an bierlöslichen Stoffen scheinen den Einsatz dieser Kieselguren zu Filtrationszwecken unmöglich zu machen.

**Tab. 5.16:** Anteil an bierlöslichem Eisen, bierlöslichem Natrium und bierlöslichem Kalium von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/g]  $K_2HPO_4$  bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C

T [°C]	t [min]	bierl. Fe [mg/kg]	Konf. (95%) [mg/kg]	bierl. Na [mg/kg]	Konf. (95%) [mg/kg]	bierl. K [mg/kg]	Konf. (95%) [mg/kg]
750	20	629,5	± 22,2	1145,0	± 45,2	30825,2	± 5821,5
	40	602,2	± 10,1	1130,3	± 78,2	31923,5	± 5733,2
	60	577,0	± 13,4	1142,7	± 69,2	26819,7	± 4945,5
	80	609,5	± 14,5	1090,1	± 58,5	22939,1	± 4342,8
800	20	582,2	± 21,5	1125,8	± 89,9	29739,8	± 4457,0
	40	570,2	± 17,5	1142,8	± 57,3	26908,9	± 4412,0
	60	571,0	± 19,5	1164,0	± 39,4	25129,7	± 3921,8
	80	524,5	± 18,1	1148,0	± 42,5	25109,8	± 5241,6
850	20	638,5	± 12,5	1160,4	± 72,5	33074,9	± 4931,5
	40	597,7	± 14,5	1197,0	± 81,2	28825,4	± 4805,4
	60	600,2	± 19,8	1183,2	± 89,5	28869,7	± 4207,8
	80	550,2	± 21,6	1147,2	± 92,5	27499,7	± 4608,4
900	20	556,5	± 15,5	1183,1	± 47,8	30159,7	± 5201,4
	40	597,5	± 18,7	1147,2	± 72,5	23318,3	± 4605,1
	60	601,0	± 19,3	1180,2	± 94,5	23477,4	± 4703,3
	80	584,0	± 11,0	1137,0	± 102,5	23447,1	± 4851,3
1000	20	600,3	± 17,8	1008,8	± 45,8	11378,7	± 1502,2
	40	609,2	± 14,3	944,4	± 58,1	7585,1	± 751,8
	60	595,1	± 18,3	907,4	± 64,1	7532,0	± 659,5
	80	559,5	± 19,2	852,1	± 71,5	7948,7	± 821,1

Die Auflistung der pH-Werte der Kieselguren in Tab. 5.17 zeigt, dass die pH-Werte der Proben im Bereich von pH 8,64 und pH 9,45 lagen. Ein Zusammenhang zwischen Kalzinationstemperatur, Behandlungsdauer und pH-Wert ist nicht ersichtlich. Generell waren die pH-Werte der Proben etwas geringer als die der Kieselguren aus den Versuchsreihen mit  $Na_2CO_3$  und  $K_2CO_3$ . Die Ermittlung der Farbwerte belegen, dass die Kieselguren hohe Weißgrade aufwiesen. Dieses Verhalten wurde bereits durch die Ergebnisse des Flussmittel-screenings im statischen System angedeutet. Selbst bei niedrigen Temperaturen und kurzen Heißhaltezeiten bewegten sich die  $L^*$ -Werte oberhalb von 93,73 und konnten schlussendlich auf 96,26 gesteigert werden. Eine Erhöhung der Temperatur und Kalzinationsdauer ging insbesondere mit einer Verringerung der Rot- und Gelbanteile der Kieselguren einher. Es wurden  $a^*$ -Werte von minimal 0,07 und  $b^*$ -Werte von minimal 3,33 erreicht.

**Tab. 5.17: pH-Wert und Farbwerte von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  [mol/ g]  $K_2HPO_4$  bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C**

T [°C]	t [min]	pH-Wert	Konf. (95 %)	L*	Konf. (95 %)	a*	Konf. (95 %)	b*	Konf. (95 %)
750	20	9,08	± 0,98	93,73	± 1,55	2,57	± 0,29	8,13	± 0,56
	40	8,70	± 0,78	94,33	± 1,49	1,53	± 0,22	5,54	± 0,75
	60	9,21	± 0,88	94,70	± 1,68	1,42	± 0,24	5,04	± 0,57
	80	9,01	± 0,82	94,84	± 1,71	1,34	± 0,31	5,09	± 0,59
800	20	8,85	± 0,93	95,15	± 2,01	1,06	± 0,19	4,28	± 0,63
	40	8,84	± 0,81	94,88	± 1,76	0,73	± 0,17	4,85	± 0,61
	60	8,89	± 0,83	96,02	± 1,88	0,92	± 0,29	3,33	± 0,54
	80	8,86	± 0,84	95,81	± 1,92	0,96	± 0,24	3,62	± 0,69
850	20	9,30	± 1,02	95,27	± 1,65	1,33	± 0,31	4,47	± 0,70
	40	9,45	± 0,98	95,86	± 1,74	1,11	± 0,26	4,12	± 0,59
	60	9,06	± 0,87	96,13	± 1,59	1,05	± 0,18	3,84	± 0,63
	80	9,20	± 0,79	96,26	± 1,88	0,99	± 0,34	3,75	± 0,69
900	20	9,25	± 0,82	94,87	± 1,94	1,21	± 0,29	5,11	± 0,64
	40	9,31	± 0,84	95,64	± 1,85	1,06	± 0,14	4,17	± 0,67
	60	9,05	± 0,93	95,98	± 1,87	1,06	± 0,26	3,95	± 0,60
	80	8,83	± 0,98	95,81	± 1,53	1,03	± 0,27	4,20	± 0,59
1000	20	8,64	± 0,92	94,23	± 1,69	0,96	± 0,19	3,89	± 0,71
	40	9,12	± 0,94	95,22	± 1,75	0,62	± 0,23	3,91	± 0,58
	60	8,81	± 0,89	95,44	± 1,99	0,31	± 0,14	3,70	± 0,68
	80	8,87	± 0,87	95,19	± 1,73	0,07	± 0,11	3,77	± 0,54

### 5.3 Anschwemm-Filtration mit flusskalzinierten Kieselguren aus dem dynamischen System

Zur Beurteilung der Filtrationseigenschaften wurde eine Reihe von flusskalzinierten Kieselguren aus dem dynamischen System durch eine Filtration an einem Anschwemm-Kerzenfilter überprüft. Zunächst wurden sieben verschiedene grobe Kieselguren (Becogur 3500, Probe A – F) einer Filtration mit 50 l Bier unterzogen, um deren grundsätzliche Eignung als grobe Filtergur zu überprüfen. Anschließend wurden mit vier dieser Kieselguren Filtrationen mit 150 l Bier durchgeführt, um deren Filtrationsleistung zu beurteilen. Von diesen Kieselguren wurde abschließend eine Kieselgur einer Filtration mit einem Durchsatz von 500 l/h unterzogen. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Filtrationen dargestellt.

#### 5.3.1 Filtration am Anschwemm-Kerzenfilter

Tab. 5.18 gibt einen Überblick über die im dynamischen System flusskalzinierten Kieselguren, die für eine Anschwemmfiltration eingesetzt wurden. Zusätzlich wurden die Filtrationseigenschaften von Becogur 3500 zu Vergleichszwecken überprüft.

**Tab. 5.18:** Probenübersicht über die im dynamischen System flusskalzinierten Kieselguren für die Filtrationen am Anschwemm-Kerzenfilter

Probenbezeichnung	Flussmittel	FM-Konzentration [mol/g]	T [°C]	t [min]
Probe A	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,887 · 10 <sup>-3</sup>	1000	80
Probe B	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,887 · 10 <sup>-3</sup>	800	60
Probe C	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,321 · 10 <sup>-3</sup>	800	80
Probe D	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,887 · 10 <sup>-3</sup>	700	80
Probe E	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1,321 · 10 <sup>-3</sup>	750	80
Probe F	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	1,887 · 10 <sup>-3</sup>	900	80

In Tab. 5.19 sind zur Übersicht nochmals die Gehalte an bierlöslichem Eisen, Natrium und Kalium, die pH-Werte, die Trockensubstanzgehalte, die Glührückstände und die Anteile an nicht anschwemmbareren Teilchen der Kieselgurproben dargestellt.

**Tab. 5.19:** Bierlösliches Eisen, Natrium, und Kalium, pH-Wert, Trockensubstanzgehalt, Glührückstand und Anteil an Sinks der Kieselgurproben

Probe	bierl. Fe [mg/kg]	bierl. Na [mg/kg]	bierl. K [mg/kg]	pH-Wert	TG [Mass.-%]	GR [Mass.-%]	Sinks [Mass.-%]
Becogur 3500	28,0	1268,0	-	9,99	99,94	99,76	10,6
Probe A	61,7	453,0	-	9,80	99,97	99,94	2,9
Probe B	9,7	73,7	1920,0	9,96	99,78	99,60	7,7
Probe C	19,2	43,0	1360,3	9,89	99,70	99,50	3,1
Probe D	50,2	33,3	4262,2	10,19	99,48	99,48	5,9
Probe E	45,2	47,6	2219,4	10,05	99,58	99,19	3,6
Probe F	584,0	1137,0	23447,1	8,83	99,19	99,21	1,6

In Tab. 5.20 sind die Anteile an röntgenkristallinem Material, die ermittelten SiO<sub>2</sub>-Phasen in den Kieselgurproben, die Permeabilitäten, die Nassdichten, die spezifischen Oberflächen und die mittleren Partikelgrößen der Kieselguren aufgelistet.

**Tab. 5.20:** Anteil an röntgenkristallinem Material, SiO<sub>2</sub>-Phase, Permeabilität, Nassdichte, spezifische Oberfläche und mittlere Partikelgröße der Kieselgurproben

Probe	Röntgenkrist. Material [Mass.-%]	SiO <sub>2</sub> -Phase	Permeabilität [mDarcy]	Nassdichte [g/l]	spez. Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	mittlere Partikelgröße [µm]
Becogur 3500	61,5	Opal-C	1370	376	1,056	37,47
Probe A	82,7	Opal-CT /Opal-C	1348	339	1,146	31,45
Probe B	43,7	Opal-CT	1052	483	0,800	30,27
Probe C	3,2	Opal-CT	884	312	2,034	22,29
Probe D	2,8	Opal-CT	530	393	2,920	24,93
Probe E	3,2	Opal-CT	692	327	2,649	22,48
Probe F	24,7	Opal-CT	907	382	2,942	20,38

### Anschwemm-Filtration mit 50 l Pils

Abb. 5.59 zeigt den Filtrationsverlauf der Anschwemm-Filtration von 50 l Bier bei Verwendung von Becogur 3500 als Grobgur. Hinsichtlich der Anschwemmbarkeit der Grobgur war ein zufriedenstellendes Anschwemmverhalten festzuhalten.

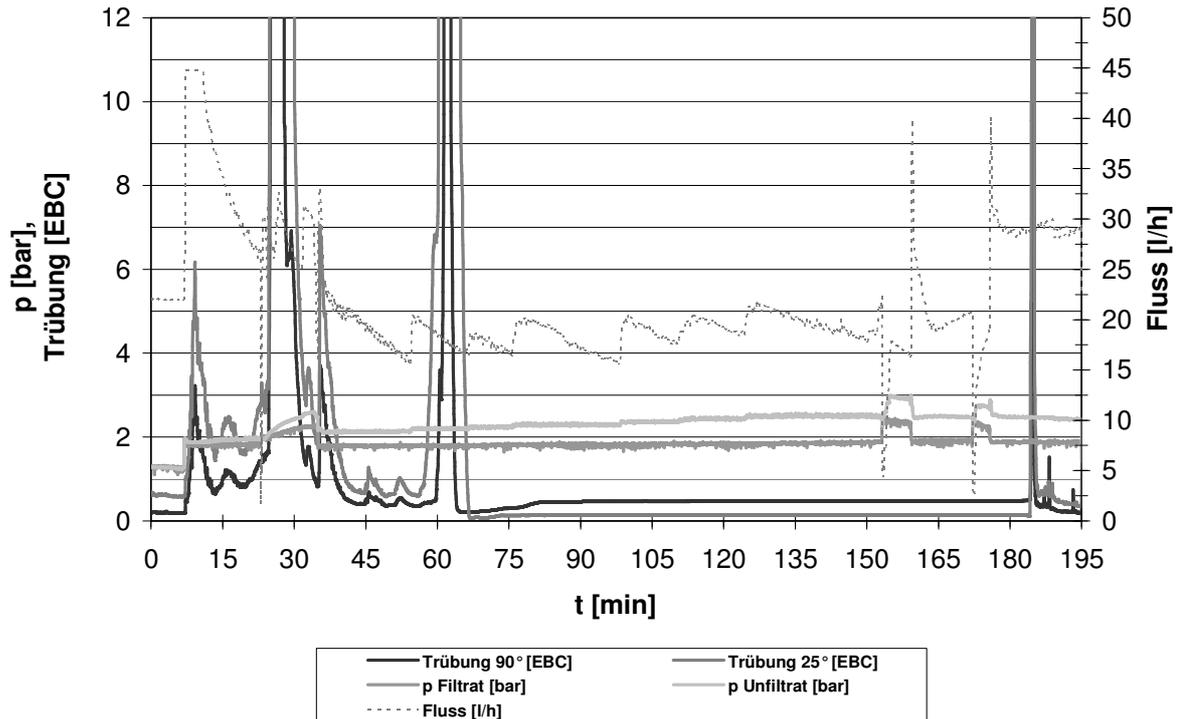
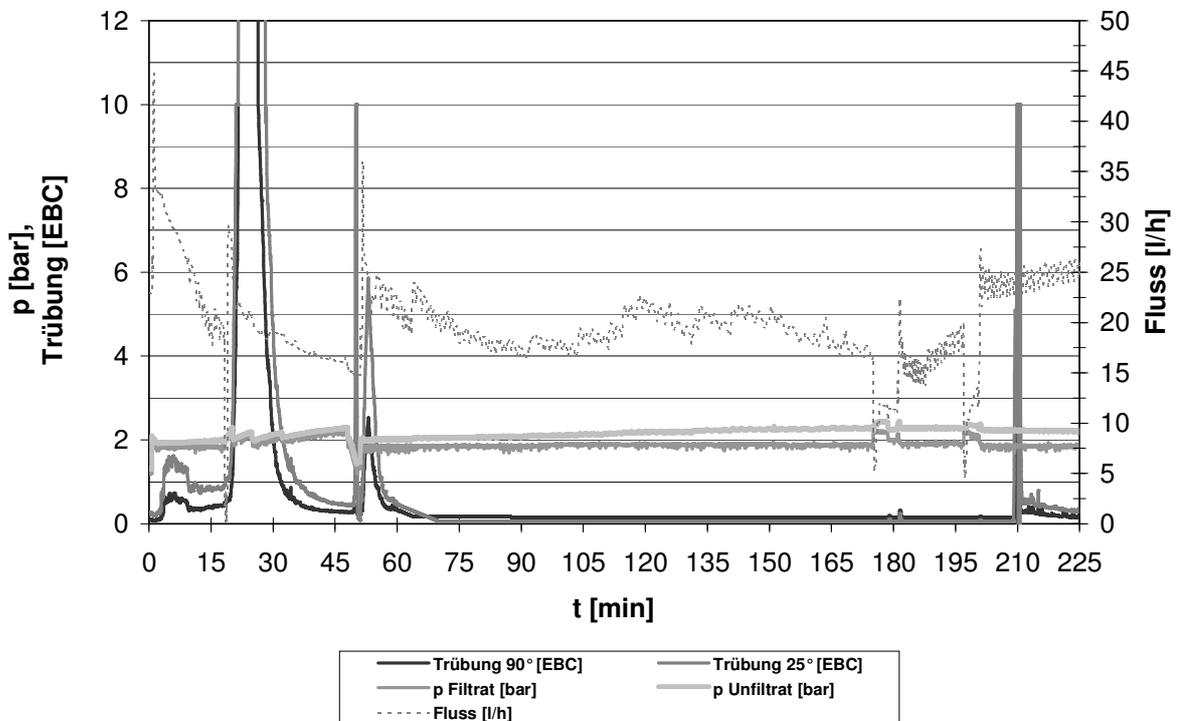


Abb. 5.59: Filtration von 50 l Pils mit Becogur 3500 als Grobgur

Die Druckdifferenz zwischen Filtrat und Unfiltrat betrug nach einer 2-stündigen Filtration 0,64 bar, was einem Differenzdruckanstieg von 0,32 bar/h entspricht. Die Berechnung des spezifischen Filterkuchenwiderstands ergab einen Wert von  $3,90 \cdot 10^{10}$  m/kg. Im Mittel konnte eine Trübung des filtrierten Bieres von 0,14 EBC bei 25° und 0,47 EBC bei 90° erreicht werden. Gerade zu Filtrationsbeginn und Filtrationsende war eine Reihe von Kieselgurdurchbrüchen zu verzeichnen, ausgedrückt durch die hohen Trübungswerte. Nach einer Filtrationsdauer von 70 min konnte ein stabiler Verlauf der Filtration realisiert werden. Der Filterkuchen wies sich gegenüber Druckstößen, insbesondere beim Wechseln der Puffertanks zu Beginn und zum Ende der Filtration, als empfindlich auf. Die Zeitpunkte der Puffertankwechsel sind durch sprunghafte Anstiege von Unfiltrat- und Filtratdruck und durch ein kurzzeitiges Abfallen des Durchflusses erkennbar. Das Ende eines Puffertankwechsels macht sich durch ein Abfallen der Drücke und ein Ansteigen des Durchflusses bemerkbar.

In Abb. 5.60 ist der Filtrationsverlauf mit Probe A als Grobgur veranschaulicht. Aufgrund der niedrigen Nassdichte der Probe von 339 g/l und dem geringen Anteil an Sinks von 2,9 Mass.-% zeigte die Kieselgur ein ausgezeichnetes Anschwemmverhalten. Mit einem spezifischen Filterkuchenwiderstand von  $2,12 \cdot 10^{10}$  m/kg betrug die Druckdifferenz zwischen Filtrat und Unfiltrat nach einer zweistündigen Filtration 0,32 bar und entsprach damit etwa der Hälfte, im Vergleich zur Filtration mit Becogur 3500 als Grobgur. Im Mittel konnten nach einer Filtrationsdauer von 75 min Trübungen des Filtrates von 0,06 EBC bei 25° und 0,15 EBC bei 90° erreicht werden. Im Wesentlichen waren bei dieser Filtration zwei Kieselgurdurchbrüche zu verzeichnen. Der Erste, nach etwa 20 min Laufzeit, war auf einen Wechsel der Puffertanks zurückzuführen. Ursache für den zweiten Kieselgurdurchbruch nach

circa 50 min war ein Bedienungsfehler der Anlage. Im Anschluss war eine rasche Stabilisierung der Filtration zu beobachten. Nach einer Filtrationsdauer von 175 min war der Filterkuchen nahezu unempfindlich gegenüber Druckstößen, die durch Wechsel der Puffertanks ausgelöst wurden.



**Abb. 5.60: Filtration von 50 l Pils mit Probe A als Grobgr**

Abb. 5.61 zeigt den Filtrationsverlauf bei Verwendung von Probe B als Grobgr. Trotz der hohen Nassdichte von 483 g/l und einem Anteil an nicht anschwemmenden Teilchen von 7,7 Mass.-%, zeigte die Kieselgur ein ausgezeichnetes Anschwemmverhalten. Die Ermittlung des spezifischen Filterkuchenwiderstands ergab einen Wert von  $3,56 \cdot 10^{10}$  m/kg. Der Differenzdruck zwischen Filtrat und Unfiltrat lag nach einer zweistündigen Filtration bei 0,48 bar und war somit auch hier niedriger als bei der Filtration mit Becogur 3500. Im Filtrationsverlauf waren leichte Schwankungen in den Trübungen des filtrierte Bieres zu verzeichnen. Nach einer Filtrationsdauer von circa 45 min konnte im Mittel eine Trübung des Filtrates von 0,12 EBC bei 25° und 0,17 EBC bei 90° erzielt werden. Kieselgurdurchbrüche traten nach den Puffertankwechseln nach 20 min und 140 min im Filtrationsverlauf auf. Im Vergleich zu den beiden anderen Filtrationen waren diese allerdings nur schwach ausgeprägt und von kurzer Dauer.

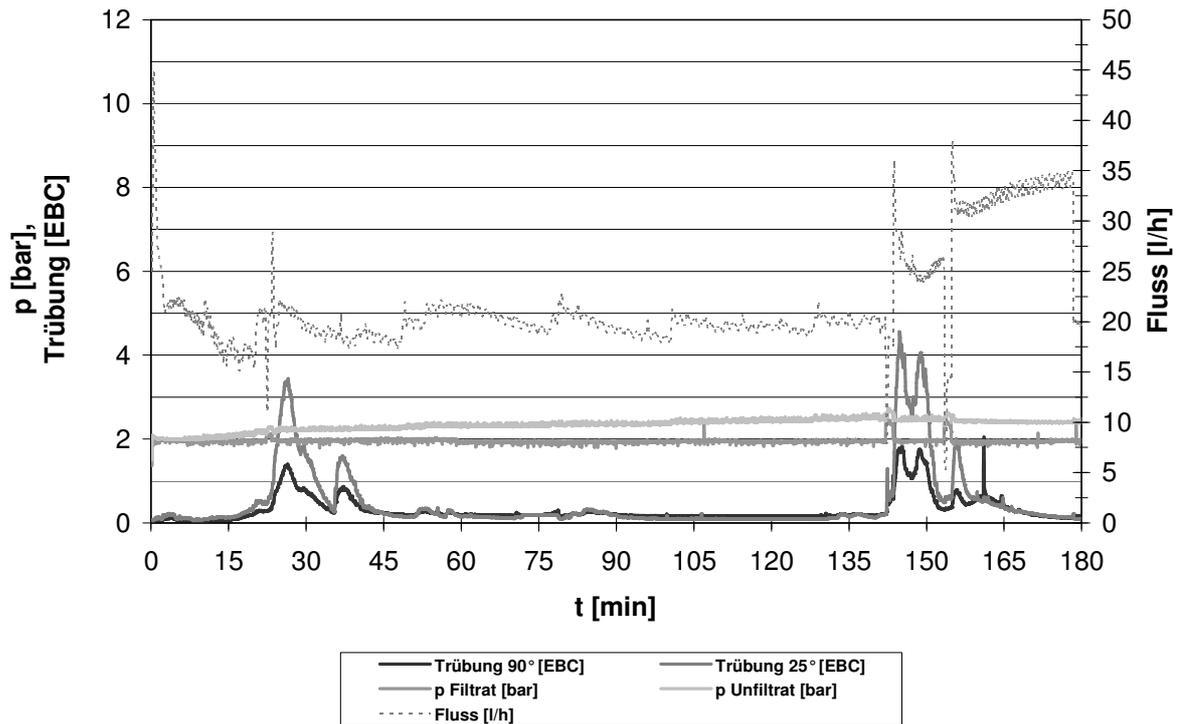


Abb. 5.61: Filtration von 50 l Pils mit Probe B als Grobgur

Der Filtrationsverlauf mit Probe C als Grobgur ist in Abb. 5.62 dargestellt. Im Vergleich zu Probe A und Probe B zeigte die Kieselgur trotz der geringeren Nassdichte von 312 g/l und dem niedrigeren Anteil an Sinks von 3,1 Mass.-% ein geringfügig schlechteres Anschwemmverhalten.

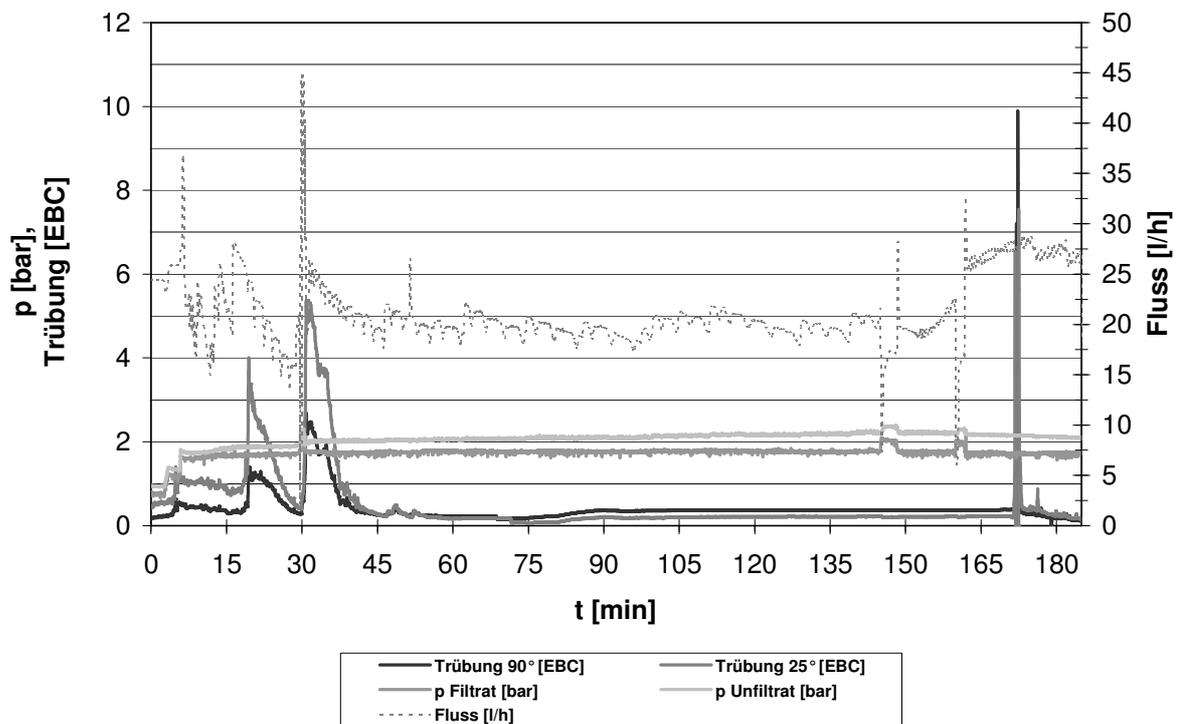


Abb. 5.62: Filtration von 50 l Pils mit Probe C als Grobgur

Der Differenzdruck zwischen Filtrat- und Unfiltratseite erreichte nach einer zweistündigen Filtration einen Wert von 0,42 bar bei einem spezifischen Filterkuchenwiderstand von  $2,77 \cdot 10^{10}$  m/kg. Nach 45 min lagen die Trübungswerte des Filtrates im Durchschnitt bei 0,21 EBC bei 25° und 0,37 EBC bei 90° und damit höher als in den Anschwemmfiltrationen mit den Kieselgurproben A und B. Ein anhaltender Kieselgurdurchbruch war nach dem Wechsel der Puffertanks bei 30 min zu verzeichnen. Nach einer Stabilisierungsphase von 20 min war der Filterkuchen unempfindlich gegenüber Druckstößen.

Abb. 5.63 veranschaulicht den Filtrationsverlauf bei Einsatz von Probe D als grobe Kieselgur. Ungeachtet einer erhöhten Nassdichte von 393 g/l und einem Anteil an nicht anschwemmbar Teilchen von 5,9 Mass.-% zeigte die Kieselgur eine ausgezeichnete Anschwemmbarkeit auf der Filterkerze. Die Druckdifferenz zwischen Filtrat- und Unfiltratraum lag nach einer zweistündigen Filtration bei 0,44 bar und war damit mit den Differenzdrücken der Filtrationen mit den Proben B und C vergleichbar. Der zeitliche Druckanstieg betrug somit 0,22 bar/h. Der spezifische Filterkuchenwiderstand lag bei  $2,37 \cdot 10^{10}$  m/kg. Im Mittel wurde nach einer Filtrationsdauer von 70 min eine Trübung im Filtrat von 0,18 EBC bei 25° und 0,27 EBC bei 90° erreicht. Aufgrund eines Puffertankwechsels zu Beginn der Filtration wurde ein Kieselgurdurchbruch verzeichnet, gefolgt von einem abermaligen Durchbruch bei 40 min. Nach einer Stabilisierungsphase zeigte sich der Filterkuchen unempfindlich gegenüber Druckstößen. Der Filtrationsverlauf blieb bis zum Ende hin konstant.

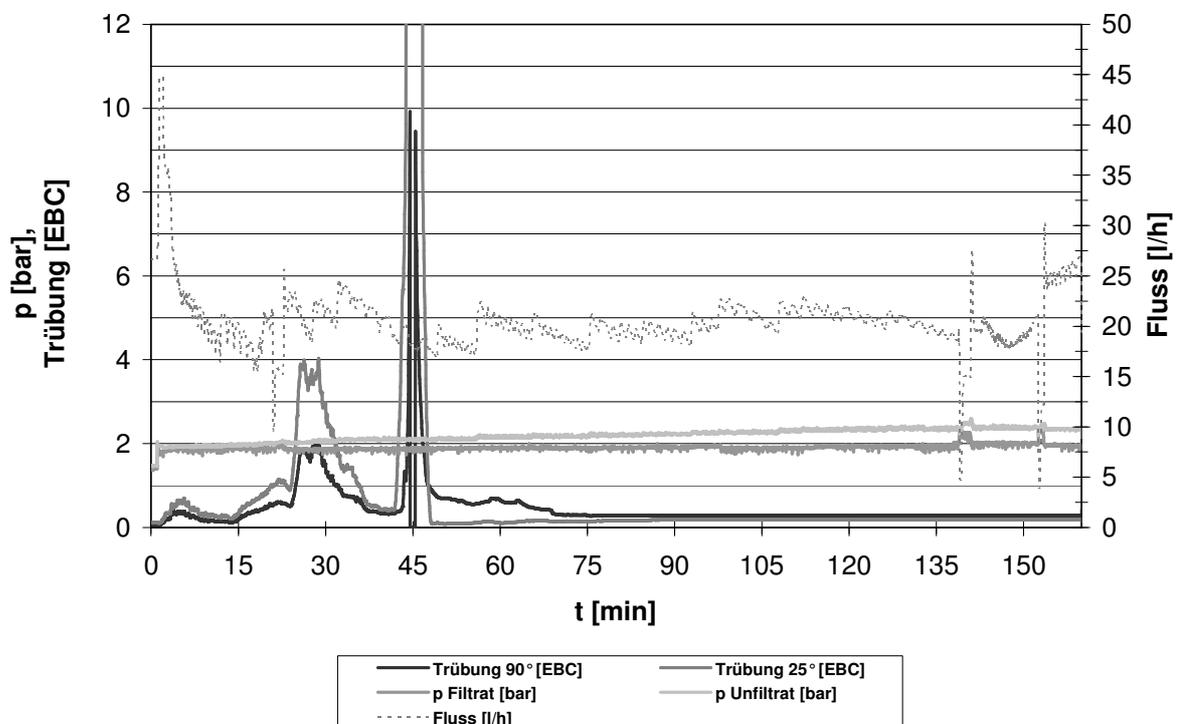
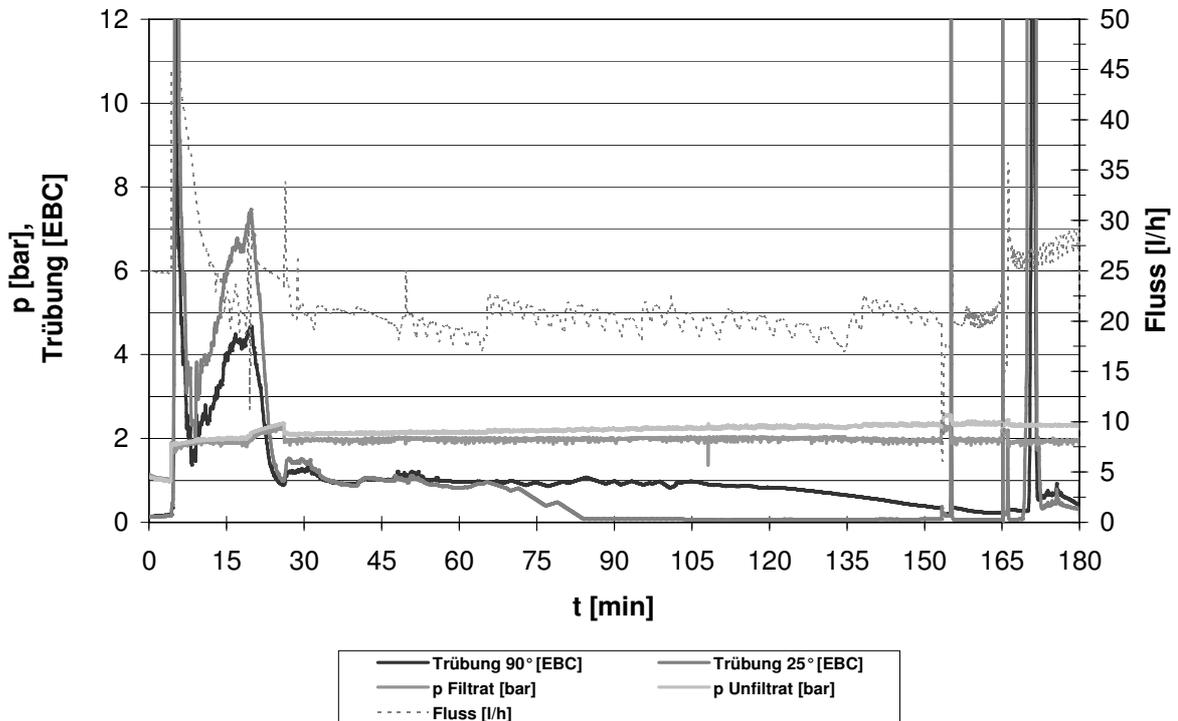


Abb. 5.63: Filtration von 50 l Pils mit Probe D als Grobgur

In Abb. 5.64 ist der Filtrationsversuch mit Probe E als Grobgur dargestellt. Trotz einer Nassdichte von nur 327 g/l und einem Anteil an Sinks von 3,6 Mass.-% zeigte die Kieselgur

eine geringfügig schlechtere Anschwemmbarkeit als die Proben A, B und D. Dennoch war das Anschwemmverhalten besser als bei Becogur 3500.



**Abb. 5.64: Filtration von 50 l Pils mit Probe E als Grobgur**

Der Differenzdruck von Filtrat und Unfiltrat erreichte bei einem spezifischen Filterkuchenwiderstand von  $2,55 \cdot 10^{10}$  m/kg nach einer zweistündigen Filtration einen Wert von 0,34 bar und war, ungeachtet der geringeren Permeabilität der Kieselgur, gleichwertig mit dem Differenzdruck bei Verwendung von Probe A als Grobgur. Bei Betrachtung der Trübungsverläufe wird deutlich, dass die Trübungen über die annähernd gesamte Versuchsdauer nicht zufriedenstellend waren. Bis zu einer Filtrationsdauer von 75 min lagen die Trübungen bei Werten um 1 EBC. Im Anschluss konnte die Trübung 25 ° auf einen Wert von 0,06 EBC reduziert werden, während die Trübung 90° im weiteren Verlauf im Bereich von 0,96 EBC bis 0,39 EBC lag. Die hohen 90° Trübungen deuten auf eine unzureichende Klärung von kleinen Partikeln wie Proteine hin. Die Wechsel der Puffertanks erfolgten bei 20 min, 155 min und 165 min. Bei jedem Wechsel waren Kieselgurdurchbrüche zu verzeichnen.

Abb. 5.65 zeigt den Filtrationsversuch mit Probe F als Grobgur. Die Kieselgur hatte ein extrem schlechtes Anschwemmverhalten, das aufgrund der Nassdichte von 382 g/l und dem Sinksanteil von nur 1,6 Mass.-% nicht zu erwarten gewesen wäre. Eine Aufbringung der Kieselgur konnte erst nach mehreren Versuchen und mit hohen Volumenströmen (60 l/h) im System realisiert werden. Im Ergebnis zeigte sich ein inhomogen aufgebauter Filterkuchen. Eine gleichmäßige Beladung der Filterkerze mit Kieselgur konnte nicht erreicht werden.

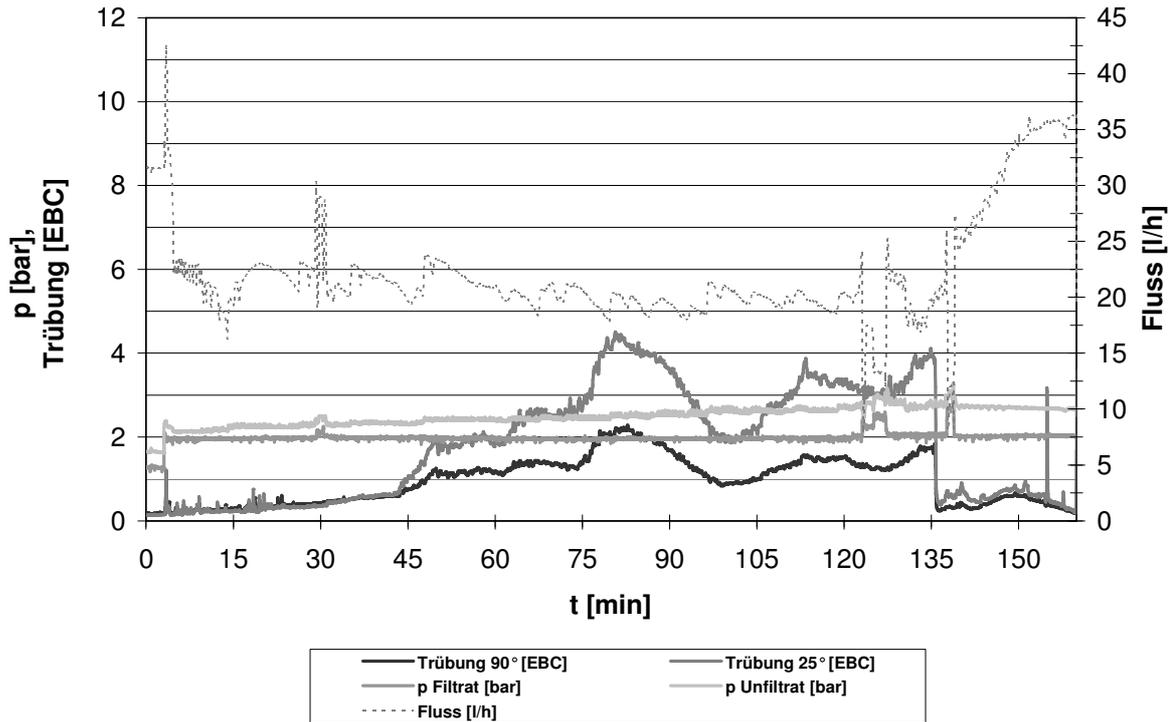


Abb. 5.65: Filtration von 50 l Pils mit Probe F als Grobgur

Bei einem spezifischen Filterwiderstand von  $4,65 \cdot 10^{10}$  m/kg erreichte der Differenzdruck zwischen Filtrat- und Unfiltratraum nach einer zweistündigen Filtration 0,7 bar. Eine ausreichende Klärung des Filtrates konnte angesichts laufender Kieselgurdurchbrüche zu keinem Zeitpunkt der Filtration erreicht werden. Die Trübung  $90^\circ$  im Filtrat bewegte sich während der Filtration zwischen 1,1 EBC und 2,2 EBC und die Trübung  $25^\circ$  zwischen 1,0 EBC und 4,4 EBC. Aufgrund der extrem hohen Trübungen und des hohen Druckanstieges wurde die Filtration vorzeitig abgebrochen.

Tab. 5.21 gibt einen Überblick über die wichtigsten Kennzahlen der Filtrationsversuche

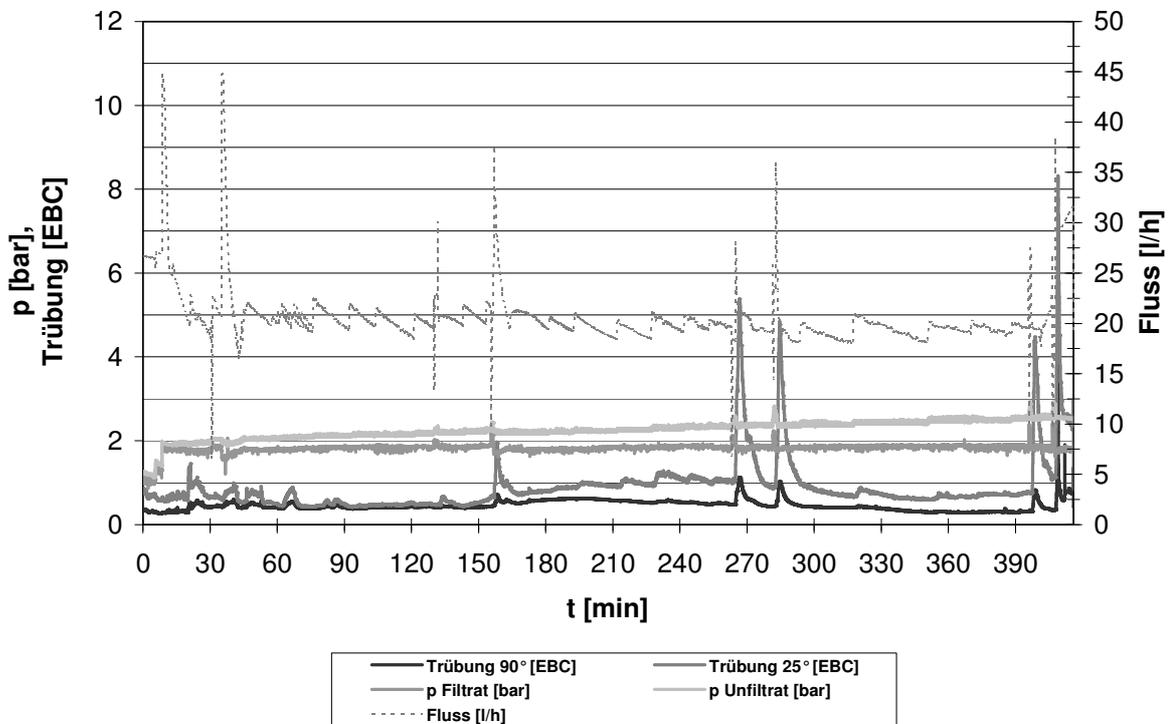
Tab. 5.21: Kennzahlen der Filtrationsversuche von 50 l Pils

Grobgur	Anschwemmverhalten	$\Delta p(t)$ [bar/h]	$\alpha_m$ [m/kg]	Trübung $25^\circ$ [EBC]	Trübung $90^\circ$ [EBC]
Becogur 3500	0	0,32	$3,90 \cdot 10^{10}$	0,14	0,47
Probe A	++	0,16	$2,12 \cdot 10^{10}$	0,06	0,15
Probe B	++	0,24	$3,56 \cdot 10^{10}$	0,12	0,17
Probe C	+	0,21	$2,77 \cdot 10^{10}$	0,21	0,37
Probe D	++	0,22	$2,37 \cdot 10^{10}$	0,18	0,27
Probe E	+	0,17	$2,55 \cdot 10^{10}$	0,06	0,39 – 0,96
Probe F	--	0,35	$4,65 \cdot 10^{10}$	1,1 – 2,2	1,0 – 4,4

### Anschwemm-Filtration mit 150 l Pils

Im Folgenden werden vier Filtrationen vorgestellt, bei denen zur Überprüfung der Filterlaufzeit das Volumen an zu filtrierendem Substrat von 50 l auf 150 l erhöht wurde. Die Filtrationsversuche liefen über einen Zeitraum von 6 h. Als grobe Kieselguren wurden Becogur 3500, Probe C, Probe D und Probe E eingesetzt. Eine weitere Erhöhung der Filterlaufzeit war aus bautechnischen Gründen des Filterstandes nicht möglich.

In Abb. 5.66 ist der Filtrationsverlauf von Filtration I bei Verwendung von Becogur 3500 als Grobgur dargestellt. Nach einer sechsständigen Filtration betrug der Differenzdruck von Filtrat und Unfiltrat 0,68 bar, was einem zeitlichen Druckanstieg von 0,11 bar/h gleich kommt. Der Druckanstieg war daher deutlich geringer als bei der Filtration von 50 l Bier. Der spezifische Filterkuchenwiderstand betrug  $1,28 \cdot 10^{10}$  m/kg.



**Abb. 5.66: Filtration I von 150 l Pils mit Becogur 3500 als Grobgur**

Die Trübung im Filtrat hatte über den gesamten Filtrationsverlauf Schwankungen. Im Mittel konnte, abgesehen von den Kieselgurdurchbrüchen, eine Trübung des filtrierten Bieres von 0,5 EBC bei 25° und 0,5 EBC bei 90° erreicht werden. Begründet durch das Substratvolumen von 150 l waren zur Durchführung des Versuches insgesamt acht Puffertankwechsel nötig. Während die ersten vier Puffertankwechsel bei 10 min, 30 min, 130 min und 155 min nur zu minimalen Kieselgurdurchbrüchen führten, verursachten die letzten vier Wechsel, bei 260 min, 280 min, 395 min und 405 min erhöhte Trübungswerte im Filtrat. Nach Filtrationsende zeigte sich ein homogen ausgebildeter Filterkuchen.

Abb. 5.67 zeigt den Verlauf der Filtration II mit Probe C als grobe Kieselgur. Mit einem spezifischen Filterkuchenwiderstand von  $1,49 \cdot 10^{10}$  m/kg zeigte sich hinsichtlich der Druck-

differenz zwischen Filtrat und Unfiltrat nach einer sechsstündigen Filtration ein Differenzdruck von 0,78 bar, was einem zeitlichem Druckanstieg von 0,13 bar/h entspricht.

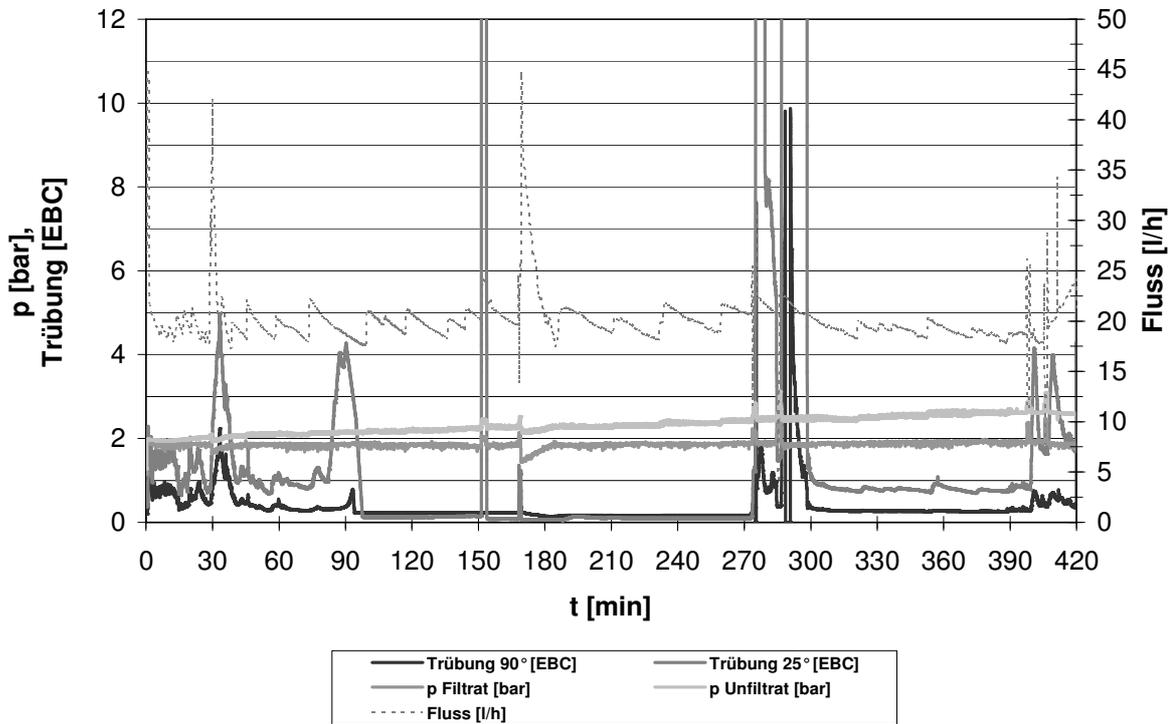


Abb. 5.67: Filtration II von 150 l Pils mit Probe C als Grobgur

Im Vergleich zu Filtration I war die Druckdifferenz um 0,1 bar höher. Die Trübung des Filtrates lag, mit Ausnahme der Kieselgurdurchbrüche, zwischen 0,1 EBC und 0,8 EBC bei der 25°-Streulichtmessung und zwischen 0,15 EBC und 0,23 EBC bei 90°. Stellenweise konnte eine gute Klärung des Bieres erreicht werden. Die Trübungen zeigten besonders zu Anfang der Filtration und nach den Puffertankwechseln Schwankungen mit teilweise langen Stabilisierungsphasen. Nach Filtrationsende hatte sich auch hier ein homogener Filterkuchen ausgebildet.

Der Verlauf von Filtration III unter Verwendung von Probe D als Grobgur ist in Abb. 5.68 dargestellt. Der spezifische Filterkuchenwiderstand betrug  $1,04 \cdot 10^{10}$  m/kg. Der Differenzdruck zwischen Filtrat- und Unfiltratraum war nach einer sechsstündigen Filtration mit 0,74 bar (Druckanstieg von 0,12 bar/h) geringfügig niedriger als bei Filtration II. Hinsichtlich der Klärung des Bieres zeigte sich nach einer 50-minütigen Anlaufphase im Mittel eine Trübung des Filtrates von 0,1 EBC bei 25° und 0,18 EBC bei 90°, die über den gesamten Filtrationsverlauf konstant blieb. Abgesehen von den Puffertankwechseln zum Ende der Filtration wurden keine Kieselgurdurchbrüche registriert. Nach Filtrationsende hatte sich wiederum ein homogener Filterkuchen ausgebildet.

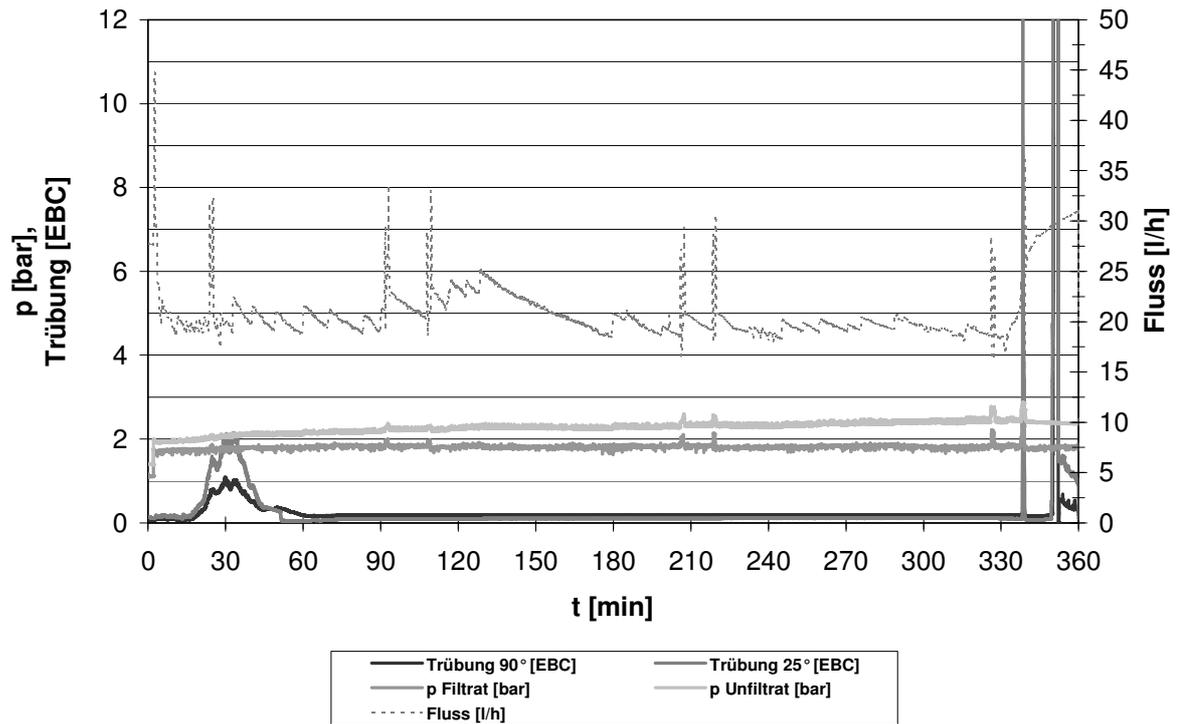


Abb. 5.68: Filtration III von 150 l Pils mit Probe D als Grobgrur

Abb. 5.69 zeigt den Verlauf von Filtration IV mit Probe E als grobe Kieselgur.

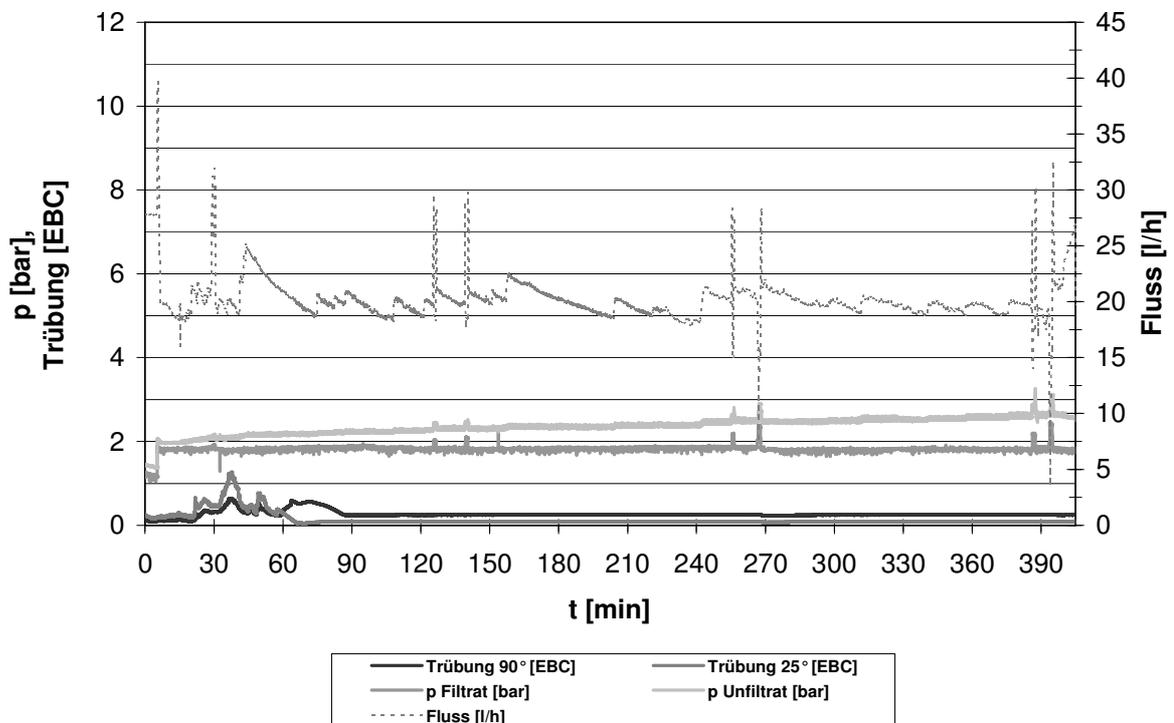


Abb. 5.69: Filtration IV von 150 l Pils mit Probe E als Grobgrur

Der Filtrationsverlauf war ähnlich dem Verlauf von Filtration III. Nach einer sechsständigen Filtration wurde eine Druckdifferenz zwischen Filtrat und Unfiltrat von 0,71 bar (Druckanstieg 0,12 bar/h) registriert bei einem spezifischen Filterkuchenwiderstand von  $1,52 \cdot 10^{10}$  m/kg.

Abgesehen von der kurzen Stabilisierungsphase zu Beginn des Versuches, lag die Trübung des Filtrates im Mittel bei 0,09 EBC bei 25° und bei 0,25 EBC bei 90°. Ähnlich wie bei Filtration III zeigten die Trübungswerte kaum Schwankungen. Im Vergleich zur Filtration III war die Trübung 90° minimal höher. Dies impliziert, dass die Klärung des Bieres geringfügig schlechter war. Auch hier wurde ein homogen ausgebildeter Filterkuchen nach Ende der Filtration vorgefunden.

Tab. 5.22 gibt einen Überblick über die wichtigsten Kennzahlen der Filtrationsversuche.

**Tab. 5.22: Kennzahlen der Filtrationsversuche von 150 l Pils**

Filtration	$\Delta p(t)$ [bar/h]	$\alpha_m$ [m/kg]	Trübung 25° [EBC]	Trübung 90° [EBC]
I	0,11	$1,28 \cdot 10^{10}$	0,5	0,5
II	0,13	$1,49 \cdot 10^{10}$	0,1 – 0,8	0,15 – 0,23
III	0,12	$1,04 \cdot 10^{10}$	0,1	0,18
IV	0,12	$1,52 \cdot 10^{10}$	0,09	0,25

In Tab. 5.23 sind die Ergebnisse der Analysen der Eisen-, Natrium- und Kaliumgehalte der filtrierten Biere und des Unfiltrats dargestellt. Zudem wurde jede Bierprobe und das unfiltrierte Bier einem Forciertest bei 40 °C unterzogen, in dem die Haltbarkeit des Bieres, ausgedrückt durch Warmtage, ermittelt wurde.

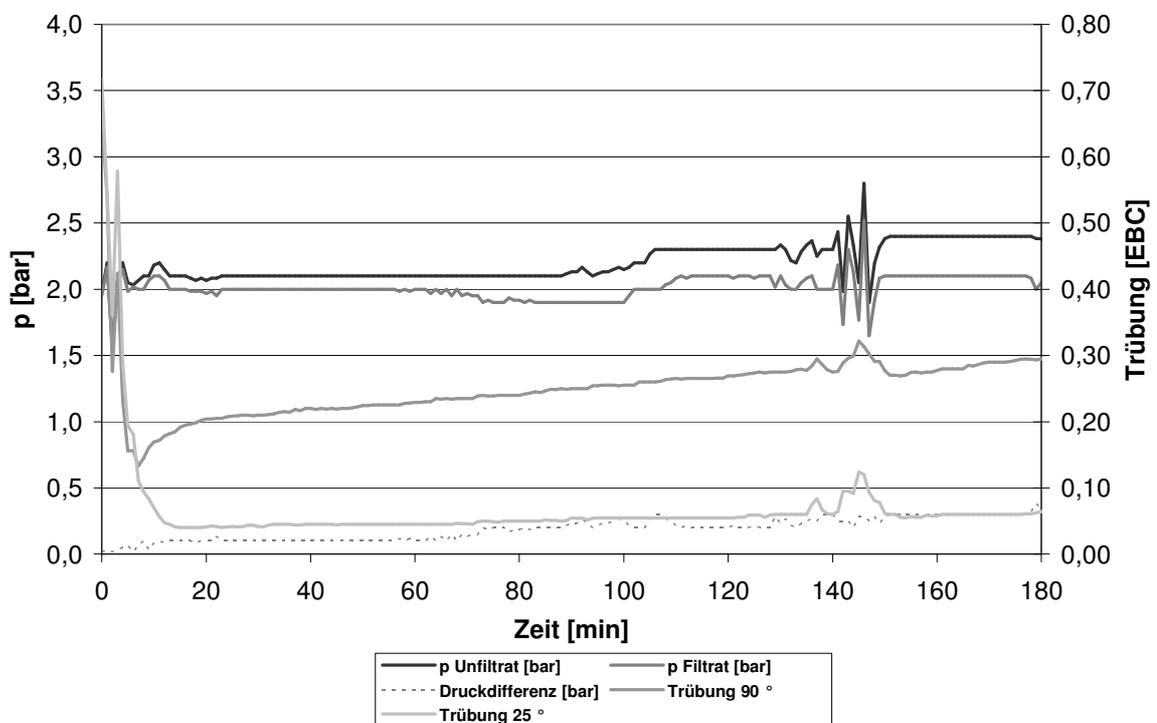
**Tab. 5.23: Analyseergebnisse der filtrierten Biere aus den Filtrationen I, II, III und IV**

Bierprobe	gelöstes Eisen [µg/l]	gelöstes Natrium [mg/l]	gelöstes Kalium [mg/l]	Forciertest 40 °C [Warmtage]
unfiltriertes Bier	9	9,3	471	0,21
Filtrat I	23	10,1	475	1,74
Filtrat II	25	11,2	472	1,69
Filtrat III	23	9,7	477	4,60
Filtrat IV	27	16,5	519	3,63

Tab. 5.23 verdeutlicht, dass keines der Filtrate Auffälligkeiten bezüglich der Gehalte an Eisen, Natrium und Kalium aufwies. Bei Filtrat IV konnten minimal höhere Gehalte an Natrium und Kalium im Vergleich zu den anderen Proben ermittelt werden. Jedoch lagen auch diese noch deutlich in den von der MEBAK (1996) angegebenen Variationsbreiten. Diese liegen für Eisen im Bereich von 0,02 – 0,9 mg/l, für Natrium im Bereich von 20 – 60 mg/l und für Kalium bei 450 – 900 mg/l. Bei der Haltbarkeit der filtrierten Biere zeigten sich deutliche Unterschiede. Proben, bei denen eine gute bis sehr gute Klärung des Bieres durch die Filtration erreicht werden konnte (Filtrat III und Filtrat IV), hatten höhere Haltbarkeiten. Die beiden anderen Proben lagen mit 1,69 Warmtagen und 1,74 Warmtagen deutlich niedriger. Das unfiltrierte Bier lag erwartungsgemäß mit 0,21 Warmtagen am niedrigsten.

### 5.3.2 Filtration am Anschwemm-Kerzenfilter mit erhöhtem Durchsatz

Die Filtrationen mit erhöhtem Durchsatz wurden an einem Anschwemm-Kerzenfiltersystem in der Versuchsbrauerei der Bitburger Braugruppe GmbH mit einer Nennleistung von 500 l/h durchgeführt. Die Filtrationsdauer betrug 180 min pro Versuch. Für die Filtrationsversuche wurde Probe D als Grobgur ausgewählt, da mit dieser Kieselgur die besten Resultate aus den vorhergehenden Versuchen erzielt worden waren. Mit dieser Kieselgurprobe wurde einmal unsepariertes Bier und einmal separiertes Bier filtriert. Die gleichen Versuchreihen wurden mit Begerow Super als Grobgur zu Vergleichszwecken durchgeführt. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Filtrationsversuche dargestellt. Die Abbildungen zeigen den Verlauf des Druckes am Filtereinlauf, des Druckes am Filterauslauf, der Druckdifferenz und den Verlauf der Trübungen 25° und 90°.

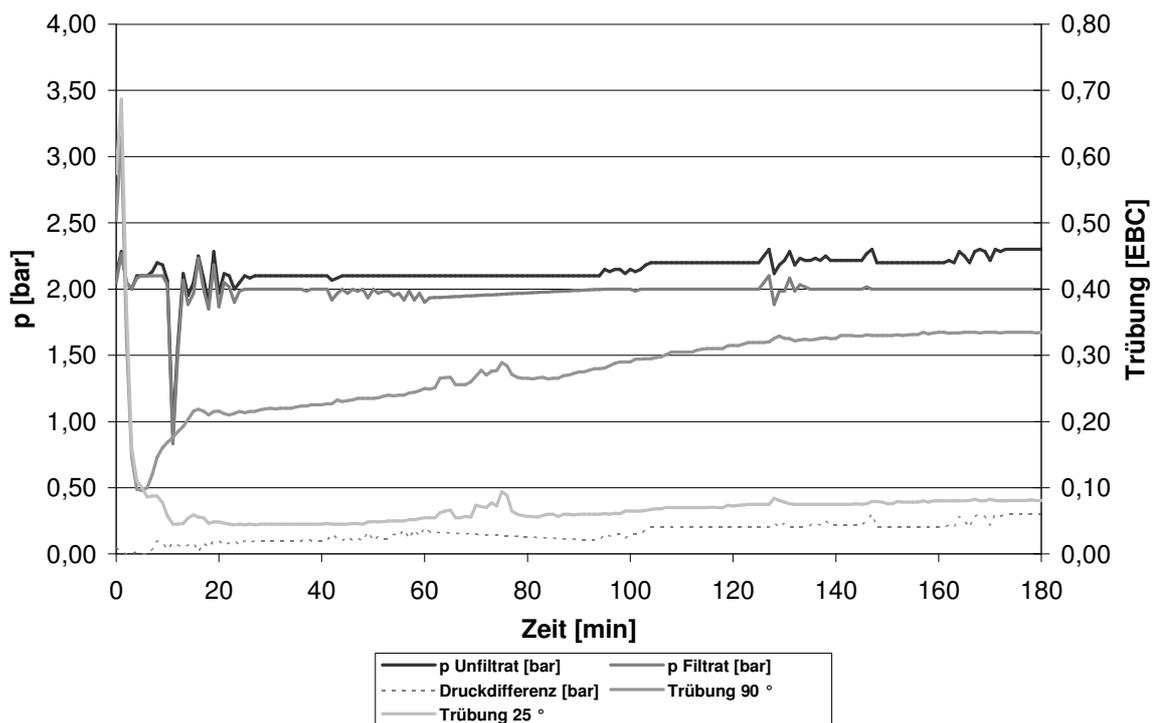


**Abb. 5.70: Filtration 1 mit erhöhtem Durchsatz von unsepariertem Bier mit Probe D als Grobgur**

Abb. 5.70 zeigt den Filtrationsverlauf mit unsepariertem Bier bei Verwendung von Probe D als Grobgur. Der Differenzdruck von Filtrat und Unfiltrat zeigte über den Filtrationsverlauf eine konstante Zunahme. Nach einer Filtrationsdauer von 180 min konnte eine Druckdifferenz von 0,4 bar registriert werden (Druckanstieg 0,13 bar/h). Hinsichtlich der Klärung des Bieres war eine konstante Zunahme der Trübung 90°, verursacht durch Eiweißpartikel, zu verzeichnen. Die Trübung lag am Anfang der Filtration bei 0,2 EBC und erreichte zum Ende der Filtration Werte von fast 0,3 EBC. Ungeachtet dessen zeigte die Trübung 25°, die durch größere Partikel wie Kieselgur oder Hefezellen verursacht wurde, einen annähernd konstanten Verlauf und bewegte sich im Bereich von 0,04 EBC bis 0,06 EBC. Nach einer Filtrationsdauer von etwa 140 min war ein leichter Kieselgurdurchbruch zu verzeichnen, was sich in den plötzlichen

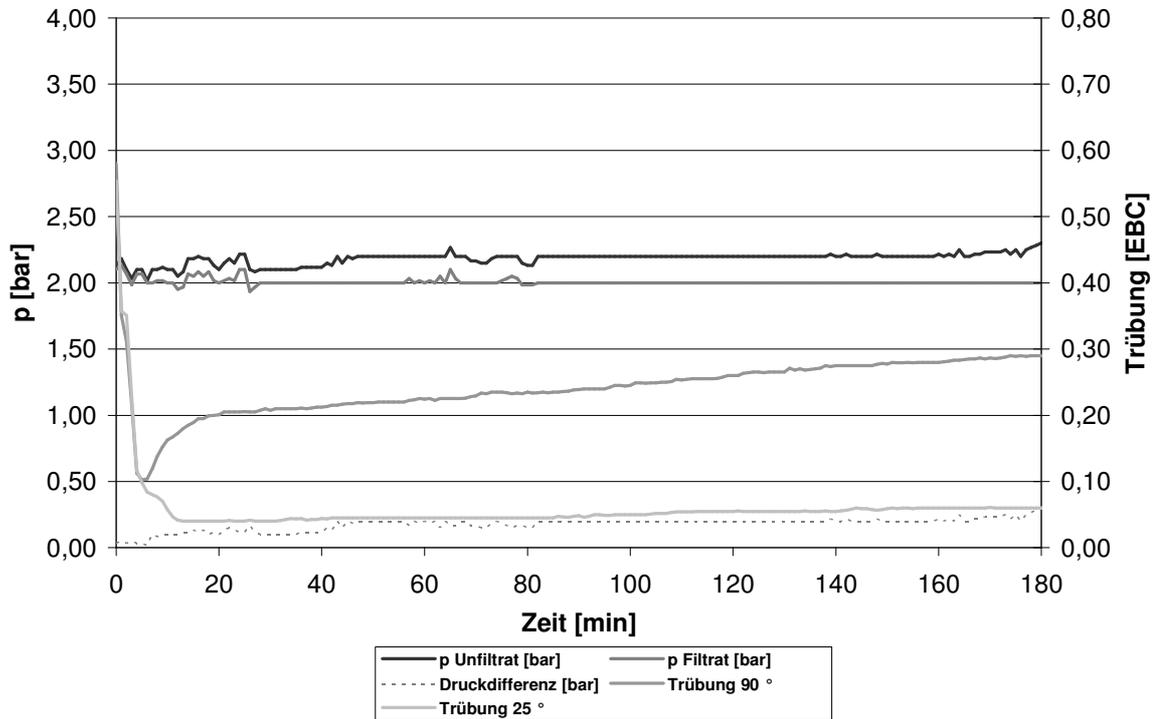
Anstiegen der Trübungen widerspiegelte. Zeitgleich konnten allerdings Druckschwankungen am Filtereinlauf und Filterauslauf beobachten werden, weshalb davon auszugehen ist, dass der Druckstoß den Kieselgurdurchbruch hervorrief.

Der Filtrationsverlauf mit unsepariertem Bier bei Verwendung von Begerow Super als Grobgrur ist in Abb. 5.71 dargestellt. Bezüglich des Anstiegs der Differenzdrücke war auch hier eine konstante Zunahme zu beobachten. Nach einer Filtrationsdauer von 180 min wurde eine Druckdifferenz von 0,32 bar erreicht (Druckanstieg 0,11 bar/h). Der Differenzdruck war folglich etwas geringer als bei Filtration 1. Ähnlich wie bei Filtration 1 zeigte die Trübung 90° einen konstanten Anstieg. Zu Beginn der Filtration erreichte die Trübung im Filtrat Werte von 0,2 EBC. Zum Ende der Filtration wurden Werte von 0,34 EBC registriert. Bei der 25°-Streulichtmessung war ebenfalls eine konstante Zunahme der Trübung im Filtrat zu verzeichnen. Die Trübung lag zu Beginn bei 0,04 EBC und gegen Filtrationsende bei 0,85 EBC. Generell verliefen beide Filtrationsversuche fast identisch. Filtration 2 wies im Vergleich zu Filtration 1 zwar eine geringere Differenzdruckzunahme auf, allerdings war hier die Klärung des unseparierten Bieres schlechter.



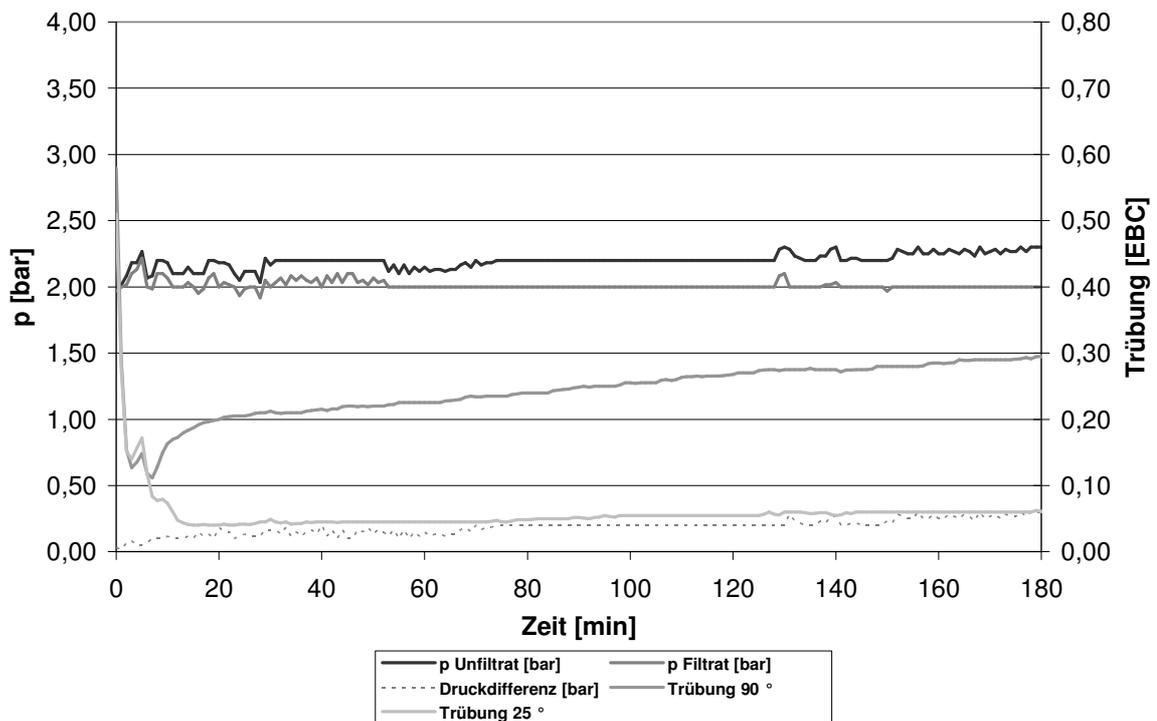
**Abb. 5.71: Filtration 2 mit erhöhtem Durchsatz von unsepariertem Bier mit Begerow Super als Grobgrur**  
 Abb. 5.72 zeigt den Filtrationsverlauf von separiertem Bier mit Probe D als Grobgrur. Im Vergleich zu den Filtrationsversuchen mit unsepariertem Bier blieb die Druckdifferenz zwischen Filtereinlauf und Filterauslauf konstant bei 0,2 bar. Hinsichtlich der Trübung 90° im Filtrat konnte wiederum ein konstanter Anstieg verzeichnet werden. Die Trübung lag zu Beginn um 0,2 EBC und erreichte gegen Ende der Filtration Werte um 0,29 EBC. Die

25°-Streulichtmessung ergab Werte von 0,04 EBC zu Beginn des Filtrationsversuches und 0,06 EBC zum Filtrationsende.



**Abb. 5.72: Filtration 3 mit erhöhtem Durchsatz von separiertem Bier mit Probe D als Grobgur**

Ein Vergleich von Filtration 3 mit Filtration 1 zeigt, dass bezüglich der Trübung des Filtrates ähnliche Klärungsgrade bei der Filtration von unsepariertem Bier erreicht werden konnten.



**Abb. 5.73: Filtration 4 mit erhöhtem Durchsatz von separiertem Bier mit Begerow Super als Grobgur**

Der Filtrationsverlauf von separiertem Bier bei Verwendung von Begerow Super als Grobgur ist in Abb. 5.73 veranschaulicht. Der Verlauf von Filtration 4 ist mit dem von Filtration 3 geradezu identisch. Hier konnte ebenfalls eine annähernd konstante Druckdifferenz zwischen Filtereinlauf und Filterauslauf von 0,20 bar bis 0,25 bar aufgezeichnet werden. Ebenso zeigte die Trübung 90° einen konstanten Anstieg von 0,2 EBC auf 0,29 EBC. Analog zu Filtration 3 verhielt sich die 25°-Streulichtmessung des Filtrats mit Trübungswerten von 0,04 EBC bis 0,06 EBC. Bei der Filtration von separiertem Bier hatten Begerow Super und Probe D als grobe Kieselguren identische Filtrationseigenschaften.

Abschließend wurden von den Filtraten, die 15 min nach Filtrationsbeginn und zum Ende der Filtrationen 1, 2, 3 und 4 gezogen wurden, folgende Parameter bestimmt: scheinbarer Extrakt, wirklicher Extrakt, wirklicher Vergärungsgrad, scheinbarer Vergärungsgrad, Alkoholgehalt, Stammwürze, pH-Wert, Farbe, Dichte, Schaum, Trübung 90°, Trübung 25°, Forciertest 60 °C, Natriumgehalt, Ammoniumgehalt, Kaliumgehalt, Calciumgehalt, Magnesiumgehalt und Eisengehalt. Die Analysen wurden nach MEBAK (1996) und (2002) durchgeführt und sind in Tab. 5.24 aufgeführt.

**Tab. 5.24: Analysergebnisse der filtrierte Biere, 15 min nach Filtrationsbeginn und am Ende der Filtration von den Filtrationen 1, 2, 3 und 4**

Parameter	Filtration 1		Filtration 2		Filtration 3		Filtration 4	
	15 min	Ende						
Zeit								
Extrakt scheinbar [%]	2,11	2,18	2,15	2,19	2,16	2,18	2,16	2,21
Extrakt wirklich [%]	3,83	3,95	3,90	3,96	3,92	3,95	3,92	3,98
Vergärungsgrad scheinbar [%]	80,9	80,8	80,8	80,8	80,9	80,8	80,9	80,6
Vergärungsgrad wirklich [%]	65,2	65,3	65,2	65,2	65,3	65,2	65,3	65,1
Alkohol [Mass.-%]	3,69	3,82	3,76	3,82	3,79	3,81	3,79	3,82
Alkohol [Vol.-%]	4,70	4,87	4,79	4,87	4,83	4,86	4,83	4,87
Stammwürze [%]	11,02	11,38	11,22	11,39	11,30	11,36	11,3	11,41
pH-Wert	4,49	4,47	4,47	4,48	4,47	4,46	4,47	4,46
Farbe [EBC]	6,0	6,6	6,1	6,8	6,1	6,5	6,2	6,5
Dichte [kg/l]	1,0064	1,0067	1,0065	1,0067	1,0066	1,0067	1,0066	1,0068
Schaum [Nibem] [s]	291	311	296	303	289	301	293	299
Trübung 90° [EBC]	0,18	0,20	0,17	0,22	0,16	0,20	0,18	0,22
Trübung 25° [EBC]	0,03	0,04	0,02	0,05	0,02	0,03	0,03	0,04
Forciertest 60°C [WT]	1,02	0,93	-	0,47	-	0,67	-	0,65
Natrium [mg/l]	22	25	29	16	22	23	25	21
Ammonium [mg/l]	11	12	13	8	11	12	12	11
Kalium [mg/l]	529	518	533	501	513	533	528	531
Calcium [mg/l]	23	51	23	26	33	29	24	29
Magnesium [mg/l]	75	97	65	65	85	90	77	86
Eisen [µg/l]	146	68	79	56	120	54	72	56

Bei Betrachtung der Werte gilt es, Filtration 1 mit Filtration 2 und Filtration 3 mit Filtration 4 zu vergleichen. Es ist zu erkennen, dass die Analysergebnisse der Biere zwischen den einzelnen Filtrationen kaum Unterschiede zeigen. Einzige Auffälligkeit sind die Eisengehalte der Proben (nach 15 min) der Filtrationsversuche 1 und 3, die mit 146 µg/l und 120 µg/l deutlich höher lagen als bei den Filtrationen 2 und 4, mit 79 µg/l und 72 µg/l. Zu

Filtrationsende hatten sich die Eisengehalte der Proben aus den Filtrationen 1 und 3 wieder normalisiert und waren mit denen der Proben von Filtration 2 und 4 vergleichbar. Auf die Berechnung der spezifischen Filterwiderstände wurde an dieser Stelle bewusst verzichtet, da die Volumenströme während der Filtrationsversuche nicht aufgezeichnet wurden und die spezifischen Filterwiderstände von daher nur abgeschätzt werden könnten.

## 6 Ergebnisdiskussion

Die Einteilung der Ergebnisdiskussion erfolgt hinsichtlich der wissenschaftlichen Zielsetzung in Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten und Einflüsse auf die technologischen Eigenschaften der Kieselgur. Abschließend werden die Filtrationseigenschaften der flusskalzinierten Kieselguren bewertet.

### 6.1 Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur

Zur Ermittlung der Einflüsse auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur, im Zuge der Flusskalzination, wurden Versuchsreihen im statischen System in einem Kammerofen und im dynamischen System in einem Drehrohrofen, durchgeführt.

#### 6.1.1 Flussmittelscreening im statischen System

Das Ziel des ersten Versuchsabschnittes, dem Flussmittelscreening im statischen System war die Ermittlung des Einflusses von Flussmittelart und -konzentration, der Temperatur und der Dauer der thermischen Behandlung auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur. Es galt grundlegende Erkenntnisse über den Prozess der Flusskalzination zu erlangen, die anschließend im dynamischen System zur Anwendung gebracht wurden.

##### Einfluss der Flussmittelart

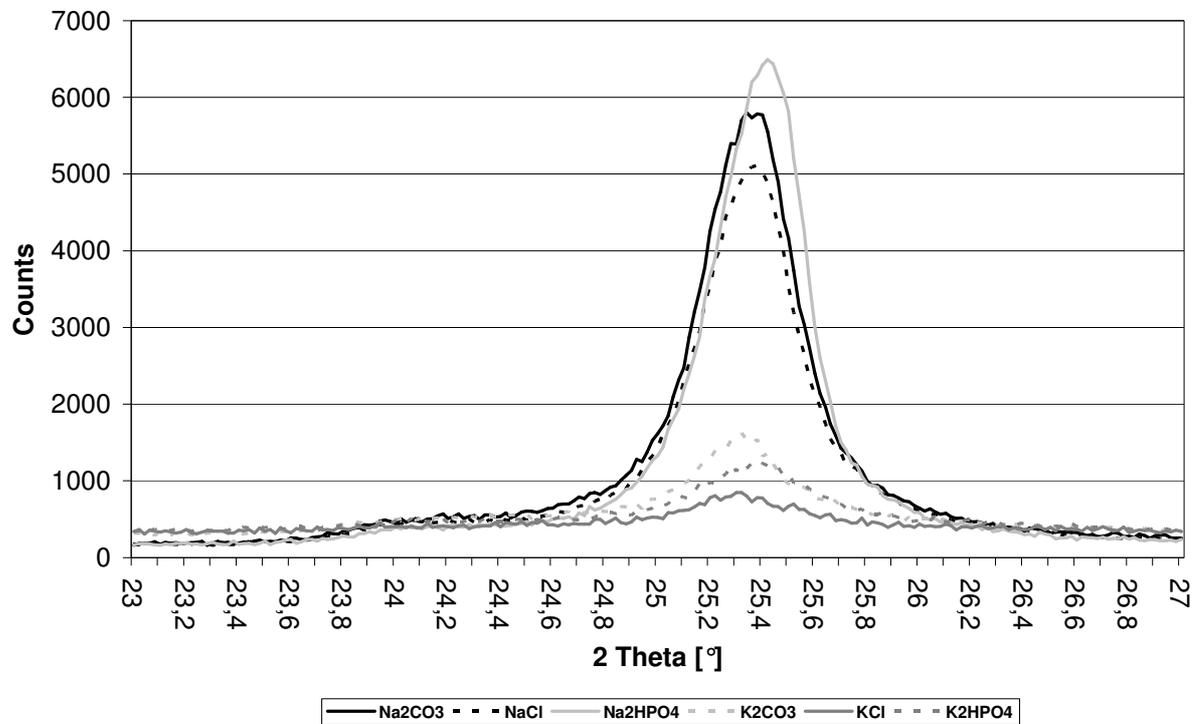
Die Ergebnisse des Flussmittelscreenings im statischen System (Kap. 5.1.1) belegen, dass insbesondere der Einsatz von natriumhaltigen Flussmitteln die Kristallisationsneigung der Kieselgur erhöht. Bei Betrachtung der Peakhöhen der Int 100 Peaks der Kieselguren der Versuchsreihen mit natriumhaltigen Flussmitteln (Abb. 5.3 bis Abb. 5.15) wird deutlich, dass diese im Vergleich zu Kieselguren, die mit kaliumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden, höhere Anteile an röntgenkristallinem Material enthalten. Für die Bildung von kristallinen, respektive parakristallinen Strukturen aus den amorphen  $\text{SiO}_2$ -Phasen der Kieselgur müssen, wie in Kap. 3.1.5 beschrieben wurde, rekonstruktive Umlagerungen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder erfolgen. Eine Änderung der Bindungswinkel, die bei displaziven Umlagerungen, also der Überführung der Hochtemperaturmodifikationen in die Tieftemperaturmodifikation abläuft, ist nicht ausreichend. Damit eine rekonstruktive Umlagerung ablaufen kann, müssen Si-O-Si-Bindungen aufgebrochen und neu geknüpft werden. Dieser Prozess erfordert hohe Aktivierungsenergien. Durch die thermische Behandlung der Kieselgur geraten die Si-O-Si-Bindungen in Schwingung, brechen letztendlich auf und können im Anschluss neu geknüpft werden. Für das Aufbrechen der Si-O-Si-Bindungen ist neben der thermisch bedingten Schwingung die Einlagerung von Fremdionen verantwortlich. Zum einen werden im Kalzinationsprozess  $\text{Si}^{4+}$ -Ionen teilweise durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ersetzt, die sich in nahezu jeder Kieselgur als Begleitsubstanz finden [ANTONI et al., 2005; SMITH 1997, 1998]. Zur Wahrung

der Elektronenneutralität wird zusätzlich ein einwertiges Kation in die Struktur eingebaut. Im Fall des  $\text{Na}^+$ -Ions wirkt dieses mit einem Ionenradius von  $0,99 \text{ \AA}$  als Kristallisationskeim für die Cristobalitbildung, respektive für die Bildung von Opal-CT und Opal-C, da es sich aufgrund seiner Ionengröße in die Gitterstrukturen dieser  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen einfügen kann. Zum anderen stehen im amorphen Siliziumdioxid endständige Sauerstoffatome der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder zur Verfügung, die durch Kationen abgesättigt werden. Unter Anwesenheit von Fremdkationen brechen die Si-O-Si-Bindungen leichter auf. Im Fall des Natriumions werden Siliziumionen durch Natriumionen ersetzt. Die endständigen Natriumionen der entstehenden Si-O-Na-Bindung können im Anschluss wiederum als Kristallisationskeime wirken. Damit die Flussmittelkationen in der oben beschriebenen Weise wirken können, ist ein Schmelzen des Flussmittels im Zuge der Flusskalzination notwendig, damit Kationen zur Einlagerung in die Si-O-Si-Bindungen zur Verfügung stehen. Das Kristallisationsverhalten der Kieselgur wird folglich auch von der Schmelztemperatur des Flussmittels beeinflusst. Die Schmelztemperaturen der eingesetzten, natriumhaltigen Verbindungen liegen mit  $851 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),  $801 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{NaCl}$ ) und  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) unterhalb der Kalzinationstemperaturen. Hinsichtlich der Art der gebildeten  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen ist festzuhalten, dass beim Einsatz von **natriumhaltigen Flussmitteln** in Abhängigkeit von Temperatur, Flussmittelkonzentration und Behandlungsdauer die Bildung von Opal-CT und Opal-C beobachtet werden konnte. Ein Vergleich der drei Flussmittel zeigt, dass Kieselguren, die mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  flusskalziniert wurden, eher die Tendenz hatten, Opal-CT auszubilden. Erst hohe Flussmittelkonzentrationen (über  $7,548 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$ ) und Kalzinationstemperaturen oberhalb von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  führten zur Bildung von Opal-C (Abb. 5.4, Abb. 5.6 und Abb. 5.8). Die Bildung von Opal-CT konnte bei der Flusskalzination der Kieselgur mit  $\text{NaCl}$  ebenfalls beobachtet werden (Abb. 5.10, Abb. 5.12 und Abb. 5.14). Dennoch deutet sich, im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , die Tendenz an, Opal-C bereits bei niedrigen Kalzinationstemperaturen auszubilden. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist in dem niedrigeren Schmelzpunkt von  $\text{NaCl}$  zu sehen. Noch deutlicher wird dies bei der Betrachtung der Versuchsreihen mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als Flussmittel (Abb. 5.15 und Abb. 5.16). Bei der Flusskalzination mit  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  konnten die höchsten Anteile an röntgenkristallinem Material gemessen werden. Eine Betrachtung der d-Werte in Abb. 5.16 zeigt, dass in den flusskalzinierten Kieselguren ab einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$  und Behandlungstemperatur von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  die Bildung von Opal-C erfolgte. In der Versuchsreihe mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,132 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$  konnte nach einer vierstündigen thermischen Behandlung bei  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  Cristobalit als kristalline Phase in der Kieselgur nachgewiesen werden.

Der Einsatz von **kaliumhaltigen Flussmitteln** führte im Ergebnis zu einer flusskalzinierten Kieselgur, die deutlich geringere Anteile an röntgenkristallinem Material aufwies. Die Versuchsreihen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Abb. 5.17 bis 5.22) zeigen, dass Kristallisationsvorgänge in den Kieselguren höhere Flussmittelkonzentrationen und höhere Kalzinationstemperaturen erfordern. Die Bildung von röntgenkristallinem Material konnte teilweise komplett

unterbunden werden. Bei Betrachtung der Netzebenenabstände wird zudem deutlich, dass die Kieselguren bei hohen Kalzinationstemperaturen, langen Behandlungsdauern und hohen Flussmittelkonzentrationen Opal-CT als parakristallines Material ausbildeten. Die Bildung von Opal-C oder Cristobalit konnte in keiner Probe beobachtet werden. Es erwies sich zudem, dass bei einer Vielzahl der Kieselguren die Netzebenenabstände der Strukturen nicht eindeutig bestimmt werden konnten. Grund hierfür war das Auftreten von breiten, amorphen Peaks in den Röntgendiffraktogrammen. Ein ähnlicher Effekt konnte beim Einsatz von KCl als Flussmittel beobachtet werden. Die amorphen Phasen der Kieselgur konnten hier, im Vergleich zu  $K_2CO_3$  als Flussmittel, selbst bei höheren Temperaturen und Brenndauern aufrechterhalten werden. Dies wird bei Betrachtung der d-Werte deutlich. Die Bestimmung der Netzebenenabstände gestaltete sich aufgrund der diffusen Peaks in den Röntgendiffraktogrammen extrem schwierig. Erst bei Kalzinationstemperaturen über 1000 °C und Behandlungsdauern von über 2 h wurden Netzebenenabstände ermittelt, die dem Opal-CT zugeordnet werden konnten. Analoge Erkenntnisse konnten bei der Flusskalzination der Kieselgur mit  $K_2HPO_4$  gewonnen werden. Eine Flusskalzination der Kieselgur führte auch hier erst bei hohen Temperaturen, Flussmittelkonzentrationen und Brenndauern zur Bildung von Opal-CT. Der Einsatz von kaliumhaltigen Flussmitteln bei der Flusskalzination von Kieselgur hemmt die Bildung von röntgenkristallinem Material und führt allenfalls zur Ausbildung von stark fehlgeordnetem Material. Nach zahlreichen Autoren (FLÖRKE, 1967; FLÖRKE et al., 1991; ELZEA et al., 1994; ELZEA, RICE, 1996; KAHRAMAN et al., 2005; SMITH 1997, 1998; MILES, 1994; ÖNAL et al., 2007; YUAN et al., 2004) wird Opal-CT nicht zu den kristallinen  $SiO_2$ -Modifikationen gezählt, da es sich um eine im höchstem Maße fehlgeordnete Struktur handelt, die dem amorphen Opal-A ähnlicher ist als den kristallinen Modifikationen Cristobalit und Tridymit. Der Grund für die Ausbildung von Opal-CT bei hohen Temperaturen und Flussmittelkonzentrationen ist in der Natur des Kaliumions zu sehen. Aufgrund der Kalzinationstemperaturen von 900 °C und mehr ist davon auszugehen, dass ein Schmelzen der Flussmittel und damit ein Aufbrechen der Si-O-Si-Bindungen in ausreichendem Maß erfolgte. Die Schmelzpunkte der eingesetzten Flussmittel liegen bei 891 °C für  $K_2CO_3$ , 773 °C für KCl und bei 340 °C für  $K_2HPO_4$ . Dennoch unterscheiden sich die in den Kieselguren gebildeten Phasen deutlich von denen aus den Versuchsreihen mit natriumhaltigen Flussmitteln. Das Kaliumion kann ebenso wie das Natriumion Si-O-Si-Bindungen destabilisieren, ist aber, bedingt durch seinen Ionenradius von 1,37 Å, deutlich größer als das Natriumion und nicht mehr in der Lage, das Cristobalitgitter mit einem Zellvolumen von 171 Å<sup>3</sup> zu stabilisieren. Ebenso wird die Ausbildung von geordneten, opalartigen Strukturen durch die Einlagerung der verhältnismäßig großen Kaliumionen behindert. Aus der Literatur ist bekannt, dass Kaliumionen die Bildung von Tridymit mit einem Zellvolumen von 211 Å<sup>3</sup> in reinem Siliziumdioxid stabilisieren können. Die Bildung von Tridymit konnte allerdings in keiner Probe nachgewiesen werden.

Zur Verdeutlichung dieser Erkenntnisse sind in Abb. 6.1 die Röntgendiffraktogramme von Kieselguren dargestellt, die mit den Flussmitteln  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  flusskalziniert wurden. Die Flussmittelkonzentration betrug  $9,435 \cdot 10^{-4}$  mol/g, die Behandlungstemperatur  $1000$  °C und die Behandlungsdauer 2 h.



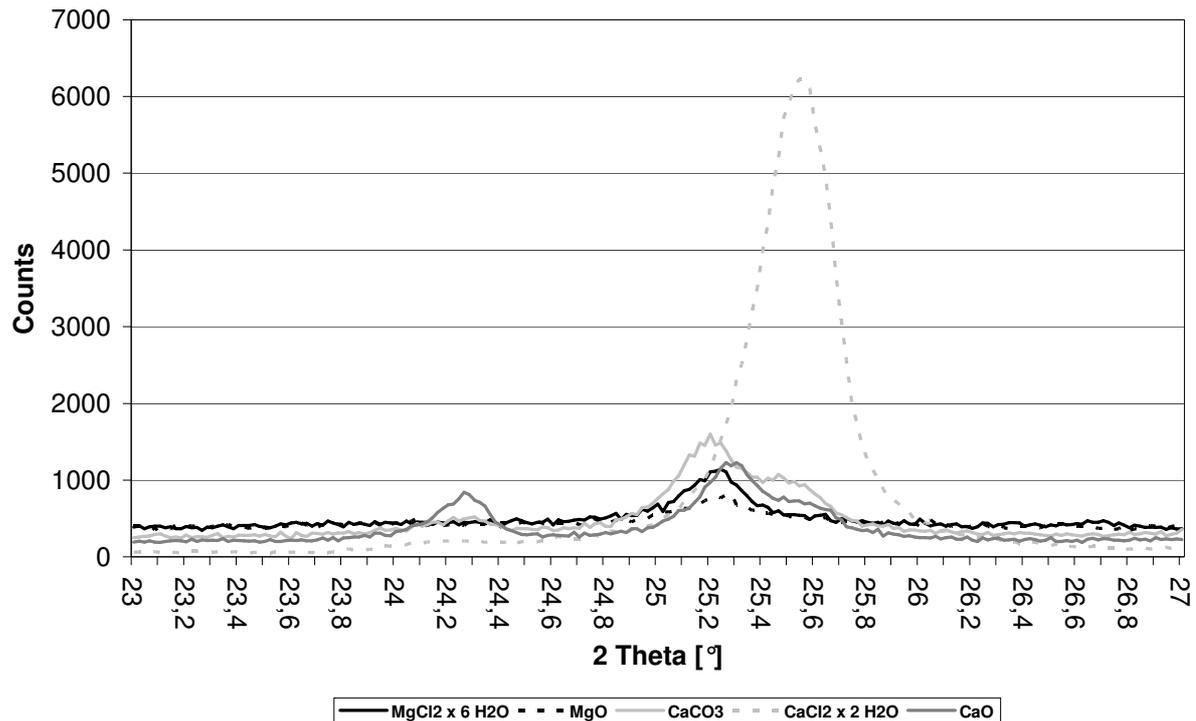
**Abb. 6.1:** Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$  und  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  bei einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  mol/g und einer Temperatur von  $1000$  °C über einen Zeitraum von 2 h

Die Abbildung zeigt, dass der Flussmitteltyp nicht nur die Peakhöhe als Maß für den Anteil an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren beeinflusst, sondern ebenso zu einer Verschiebung der Peaklage führt, die auf eine Änderung der  $\text{SiO}_2$ -Modifikation hinweist. Bei der Verwendung von natriumhaltigen Flussmitteln siedeln sich die Peakmaxima im höherwinkligen Bereich an, was auf die Bildung von Opal-CT bzw. Opal-C hindeutet. Im Vergleich dazu sind die Peaks der Kieselguren, die mit kaliumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden, deutlich schwächer ausgeprägt und siedeln sich im niederwinkligen Bereich an.

Bei der Flusskalzination der Kieselgur mit **magnesiumhaltigen Flussmitteln** zeigte sich, dass die Bildung von röntgenkristallinem Material mit steigender Flussmittelkonzentration abnahm (Abb. 5.31 und Abb. 5.33). Generell waren die Anteile an röntgenkristallinem Material in etwa mit einer flussmittelfreien Kalzination der Kieselgur vergleichbar. Die Ermittlung der Netzebenenabstände in den Proben (Abb. 5.32 und Abb. 5.34) konnte ab einer Kalzinationsdauer von 2 h, bei einer Temperatur von  $1000$  °C, die Bildung von Opal-CT bestätigen. Theoretisch wäre bei einem Einsatz von magnesiumhaltigen Flussmitteln die Bildung von Cristobalit oder Opal-C zu erwarten gewesen. Das Magnesiumion kann sich mit einem Ionenradius von  $0,78$  Å ideal in das Zellvolumen des Cristobalits einpassen. Dennoch konnte in

keiner der Kieselguren die Bildung von Opal-C oder Cristobalit nachgewiesen werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert die Betrachtung der Schmelzpunkte der magnesiumhaltigen Flussmittel, die mit einer Schmelztemperatur von bis zu 2570 °C deutlich oberhalb der Kalzinationstemperaturen liegen. Die thermische Behandlung der Kieselguren mit magnesiumhaltigen Flussmitteln war schlichtweg nicht ausreichend, um die Flussmittel in eine Schmelze zu überführen. Folglich kam es zu keiner Destabilisierung der Si-O-Si-Bindung durch Magnesiumionen. Das für rekonstruktive Umlagerungen notwendige Aufbrechen der Si-O-Si Bindungen blieb somit aus. Ein ähnliches Kristallisationsverhalten der Kieselgur zeigte sich beim Einsatz von CaCO<sub>3</sub> und CaO als Flussmittel (Abb. 5.35, Abb. 5.36, Abb. 5.39 und Abb. 5.40). Die Resultate der Versuchsreihen waren auch hier mit einer flussmittelfreien Kalzination vergleichbar. Theoretisch wäre auch bei der Verwendung von **calciumhaltigen Flussmitteln** eine Förderung der Kristallisationsneigung der Kieselgur zu erwarten gewesen. Das Calciumion ist mit einem Ionenradius von 1,06 Å noch in der Lage, das Cristobalitgitter zu stabilisieren. Die Erklärung für dieses Verhalten liefert wiederum eine Betrachtung der Schmelzpunkte. Diese liegen bei 2580 °C für CaO und 899 °C für CaCO<sub>3</sub>. Ein Aufschmelzen von CaCO<sub>3</sub> wäre zwar aufgrund der Kalzinationstemperatur von 1000 °C zu erwarten gewesen, dennoch blieb eine Destabilisierung der Si-O-Si-Bindung aus. CaCO<sub>3</sub> wird in der industriellen Praxis, ebenso wie Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Flussmittel, für die Herstellung von flusskalzinierten Kieselguren eingesetzt. Eine Flusskalzination mit CaCO<sub>3</sub> erfordert nach PASCHEN (1982) allerdings Temperaturen um 1300 °C, um eine ausreichende Versinterung der Kieselgur zu erzielen. Die Versuchsreihe mit CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O (Abb. 5.37 und Abb. 5.38) konnte bestätigen, dass Calciumionen nicht nur theoretisch in der Lage sind, die Kristallisation des Siliziumdioxids zu fördern. Die Schmelztemperatur des CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O liegt mit 176 °C deutlich niedriger als bei CaCO<sub>3</sub> und CaO. Ein Aufschmelzen des Flussmittels hatte auch hier eine Destabilisierung der Si-O-Si-Bindung zur Folge. Es zeigte sich zudem, dass ab Flussmittelkonzentrationen von  $5,661 \cdot 10^{-4}$  mol/g die Bildung von Opal-C bei einer Temperatur von 1000 °C erfolgte. Eine weitere Steigerung der Flussmittelkonzentration resultierte in der Bildung von Cristobalit.

Abbildung 6.2 verdeutlicht den Einfluss der Flussmittel MgCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, MgO, CaCO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O und CaCO<sub>3</sub> auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur. Die Flussmittelkonzentration betrug  $9,435 \cdot 10^{-4}$  mol/g, die Behandlungstemperatur 1000 °C und die Behandlungsdauer 2 h. Die hochschmelzenden Flussmittel MgCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, MgO, CaCO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> führen zur Ausbildung von schwach ausgeprägten Peaks im niederwinkligen Bereich. Bei der Verwendung von CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O zeigt sich im Röntgendiffraktogramm ein deutlich ausgeprägter Peak im höherwinkligen Bereich. Das Peakmaximum liegt bei einem Winkel von 25,58 °2θ. Ein Vergleich mit Tab. 4.16 zeigt, dass es sich bei der gefundenen Struktur um Cristobalit handelt.



**Abb. 6.2:** Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit  $\text{MgCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  bei einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$  und einer Temperatur von  $1000^\circ \text{C}$  über einen Zeitraum von 2 h

**Schlussfolgerung:** Hinsichtlich des Kristallisationsverhaltens der Kieselgur unter Anwesenheit verschiedener Flussmittel gilt es Folgendes festzuhalten. Damit die Flussmittelkationen die Si-O-Si-Bindung in der Kieselgur ausreichend destabilisieren können, die **Grundvoraussetzung** für Kristallisationsvorgänge, muss die Kalzinationstemperatur ausreichend hoch gewählt werden, sodass ein **Aufschmelzen des Flussmittels** erfolgen kann. Der Schmelzpunkt des Flussmittels wird sowohl vom Flussmittelkation als auch vom Flussmittelanion beeinflusst. Die Schmelzpunkte der Alkalimetallverbindungen (Na, K) liegen generell niedriger als die der Erdalkalimetallverbindungen (Ca, Mg). Die höchsten Schmelzpunkte weisen die Oxide auf, gefolgt von den Carbonaten, Chloriden und Phosphaten. Neben dem Schmelzpunkt des Flussmittels beeinflusst das Anion des Flussmittels in erster Linie die Farbe der flusskalzinierten Kieselgur, da es für die Überführung des in der Kieselgur enthaltenen Eisens in leichtflüchtige Eisenverbindungen verantwortlich ist (Kap. 6.2.1). Die **Art der  $\text{SiO}_2$ -Phase**, die sich im Anschluss ausbildet, ist **abhängig vom Ionenradius des Flussmittelkations**. Natrium- und Calciumionen fördern die Bildung von geordneten Strukturen des Siliziumdioxids. Explizit konnten in den Versuchsreihen die Bildung von Opal-C und Cristobalit nachgewiesen werden. Größere Ionen, wie die des Kaliums, hemmen eine Kristallisation des Siliziumdioxids. Sie stören, bedingt durch ihre Größe, die Ausbildung einer geordneten Kristallstruktur. Experimentell konnte die Bildung von fehlgeordnetem Opal-CT beobachtet werden, nicht aber die Bildung von Opal-C oder Cristobalit.

### Einfluss der Flussmittelkonzentration

Insbesondere die Versuchsreihen mit natriumhaltigen und kaliumhaltigen Flussmitteln (Abb. 5.3 bis Abb. 5.30) belegen, dass eine Erhöhung der Flussmittelkonzentration zu einem Herabsetzen der Aktivierungsenergien für rekonstruktive Umlagerungen des Siliziumdioxids führte. Wie bereits diskutiert wurde, brechen die Flussmittelkationen die Si-O-Si-Bindungen in der Kieselgur auf. Dadurch werden die rekonstruktiven Umlagerungen, die für eine Kristallisation notwendig sind ermöglicht. Je mehr Flussmittelkationen für diesen Vorgang zur Verfügung stehen, desto stärker werden die Si-O-Si-Bindungen destabilisiert und desto niedriger sind die Temperaturen, bei denen eine Kristallisation erfolgen kann. In der Literatur wird eine Temperatur von 1470 °C für die Bildung von Cristobalit aus reinem Siliziumdioxid angegeben. Bei einer Natriumionenkonzentration von  $1,132 \cdot 10^{-3}$  mol/g erfolgte die Bildung von Cristobalit, beim Einsatz von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  als Flussmittel, bereits bei einer Temperatur von 1000 °C. Ähnliches konnte bei Verwendung von  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$  als Flussmittel (Abb. 5.37 und Abb. 5.38) beobachtet werden. Zwar ist die Art der gebildeten Strukturen abhängig vom Ionenradius des Flussmittelkations, dennoch beeinflusst die Menge an eingesetztem Flussmittel nicht nur die gebildete Menge an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren, sondern auch die Netzebenenabstände der Strukturen. Zur Verdeutlichung sind in Abb. 6.3 die Röntgendiffraktogramme der mit verschiedenen Konzentrationen an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  flusskalzinierten Kieselguren dargestellt. Die Flusskalzination erfolgte bei 1000 °C über einen Zeitraum von 2 h.

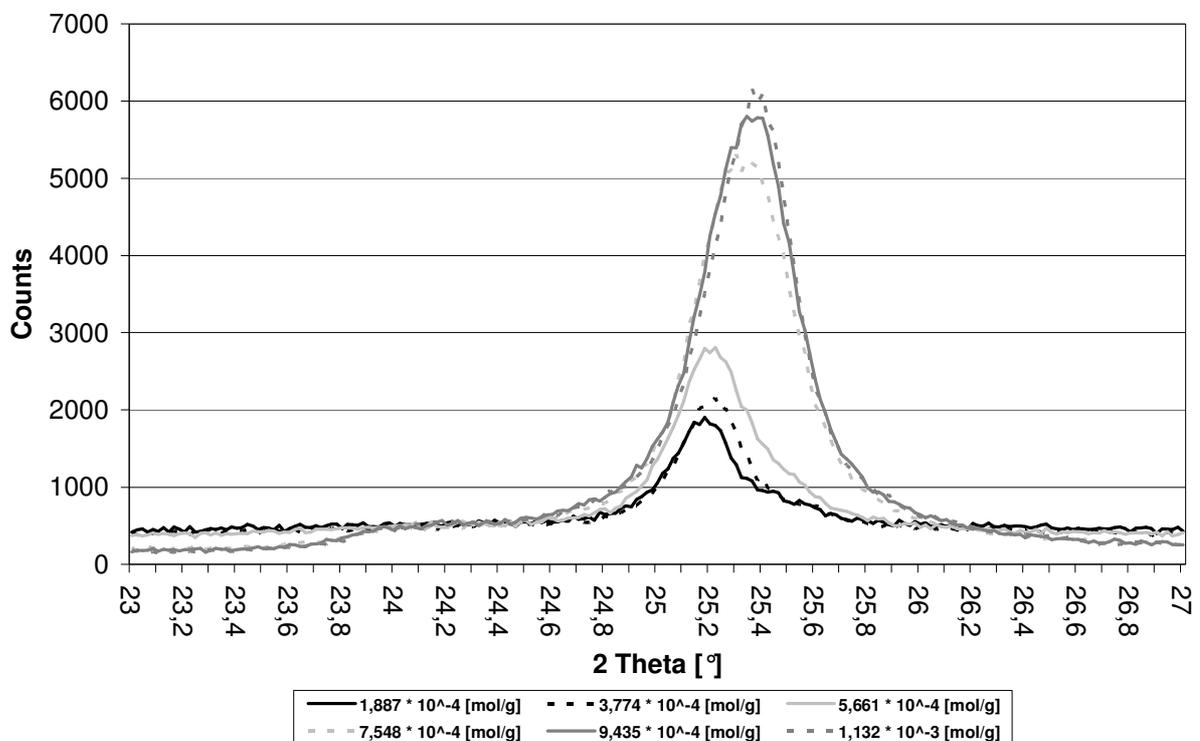


Abb. 6.3: Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in verschiedenen Flussmittelkonzentrationen bei einer Temperatur von 1000 °C über einen Zeitraum von 2 h

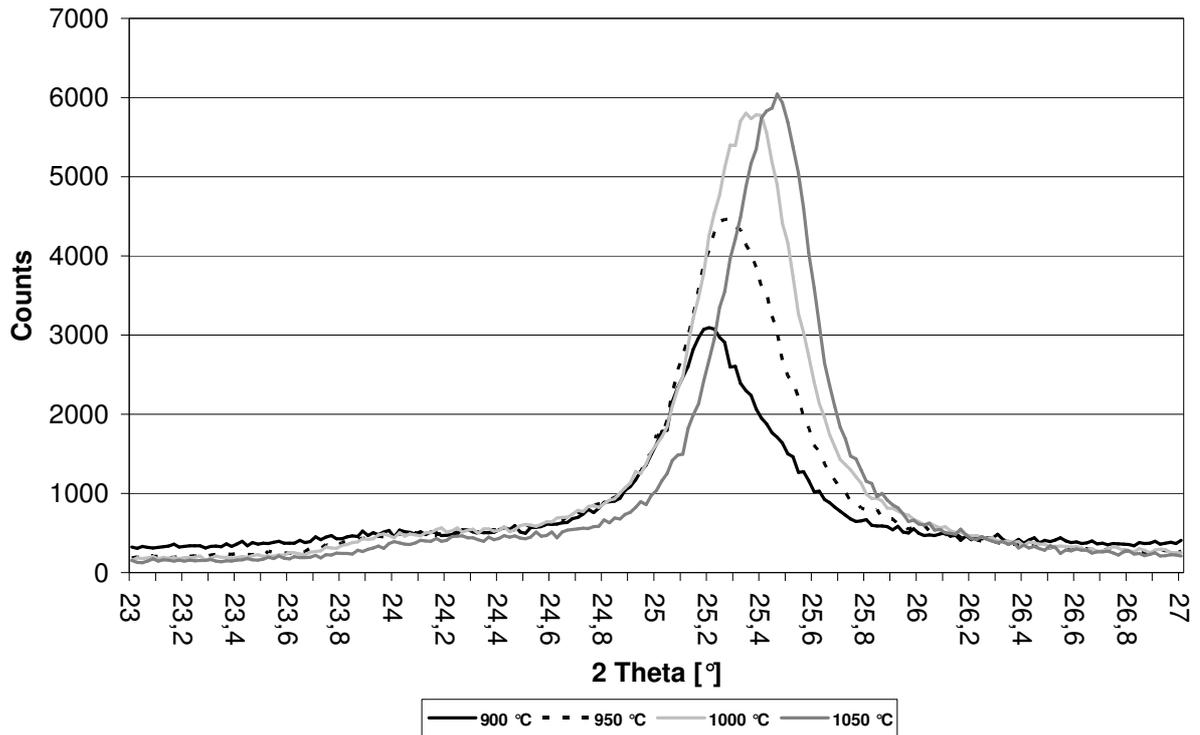
Zur erkennen ist, dass steigende Flussmittelkonzentrationen nicht nur zu höheren Anteilen an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren führten, ausgedrückt durch die Peakhöhe, sondern ebenso Verschiebungen der Peaks in den höherwinkligen Bereich bewirkten. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verringerung der Netzebenenabstände der röntgenkristallinen Strukturen. Grund hierfür ist der regelmäßiger Aufbau des Kristallgitters. Da bei höheren Flussmittelkonzentrationen eine größere Anzahl an Flussmittelkationen als Kristallisationskeime wirken können, kann ein regelmäßiger Aufbau des Kristallgitters erfolgen, vorausgesetzt, die Kationen hemmen die Kristallbildung aufgrund ihrer Ionengröße nicht.

**Schlussfolgerung:** Eine **Erhöhung der Flussmittelkonzentration** setzt die Aktivierungsenergien für rekonstruktive  $\text{SiO}_2$ -Umlagerungen herab und **verringert die Kristallisationstemperatur** der Kieselgur. Zudem fördert eine höhere Flussmittelkonzentration die Bildung von röntgenkristallinem Material und führt zu einer **Erhöhung des Ordnungsgrades** der gebildeten parakristallinen Strukturen.

### Einfluss der Temperatur

Einen ähnlichen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur hatte die Kalzinationstemperatur. Insbesondere bei natriumhaltigen Flussmitteln (Abb. 5.3 bis 5.14) ist zu erkennen, dass eine Temperaturerhöhung bei der Flusskalzination im statischen System zu größeren Int 100 Peaks der Kieselguren in den Röntgendiffraktogrammen führte. Der Effekt einer Temperaturerhöhung um 50 K kam in etwa einer Erhöhung der Flussmittelkonzentration um  $1,887 \cdot 10^{-4}$  mol/g gleich. Ein Anheben der Kalzinationstemperatur führt zu verstärkten Schwingungen der Si-O-Si-Bindungen und damit zur Destabilisierung. Somit fördern hohe Kalzinationstemperaturen das Aufbrechen der Si-O-Si-Bindungen und begünstigen rekonstruktive Umlagerungsvorgänge. Eine Temperaturerhöhung führte zudem zu erhöhten Ordnungsgraden der  $\text{SiO}_2$ -Strukturen. Bei Betrachtung der Abb. 5.4 bis Abb. 5.8 zeigt sich, dass die d-Werte der  $\text{SiO}_2$ -Phasen der Kieselguren in Abhängigkeit von der Kalzinationstemperatur kontinuierlich sanken. Da bei höheren Kalzinationstemperaturen mehr Si-O-Si-Bindungen aufgebrochen werden, kann eine uniforme Kristallisation der  $\text{SiO}_2$ -Phasen ablaufen. Dadurch werden Fehler in der Struktur reduziert.

Abb. 6.4. zeigt die Aufnahmen der Röntgenbeugungsanalysen der Kieselgur Celatom FN 1, die mit einer  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Konzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  g/mol für eine Dauer von 2 h bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C flusskalziniert wurde.



**Abb. 6.4:** Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  mol/g bei einer Temperatur von 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C über einen Zeitraum von 2 h

Zweifelsfrei ist zu erkennen, dass eine Temperaturerhöhung zum einen zu einem Anwachsen der Peakhöhen führte und somit zu einer Zunahme des röntgenkristallinen Materials. Zum anderen wird deutlich, dass eine Temperaturerhöhung ebenso eine Peakverschiebung in den höherwinkligen Bereich bewirkte. Diese Peakverschiebung kommt durch eine Abnahme der Netzebenenabstände der  $\text{SiO}_2$ -Phasen in den Kieselguren zustande und deutet auf eine Verringerung der Fehlordnung in den Strukturen hin.

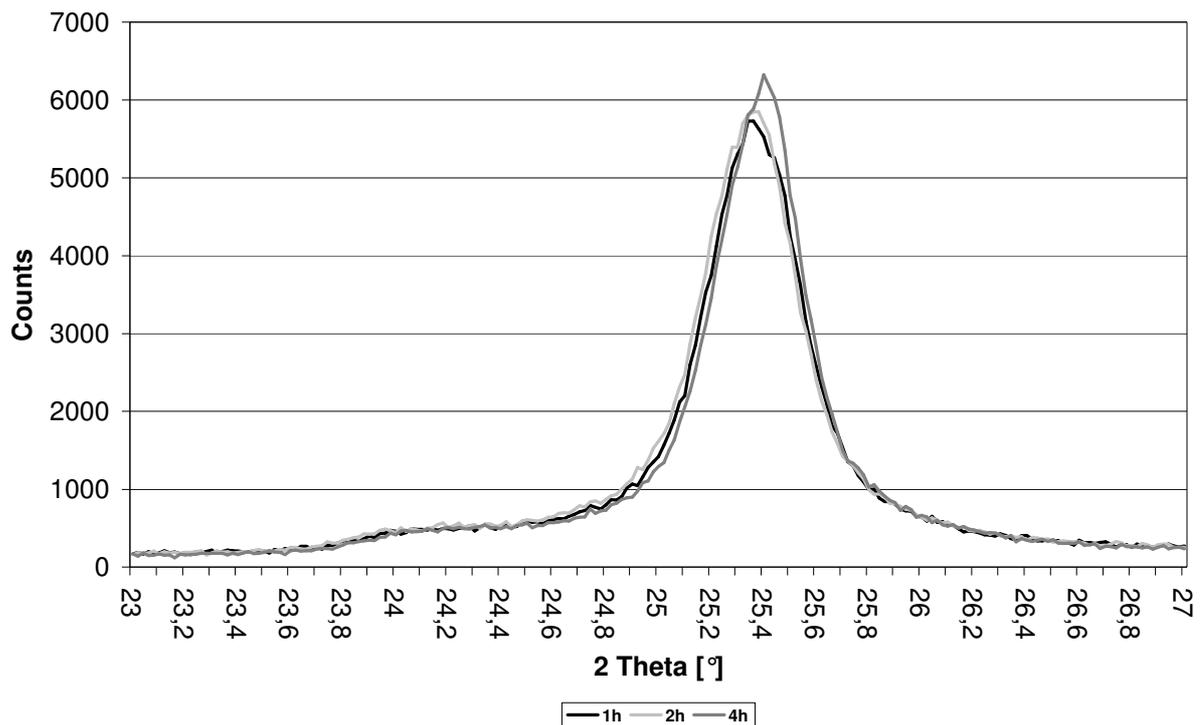
Ein ähnliches Verhalten zeigte sich beim Einsatz von kaliumhaltigen Flussmitteln (Abb. 5.17 bis Abb. 5.30). Die Neigung, röntgenkristalline Phasen auszubilden, war allerdings deutlich geringer. Eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur hatte erst bei hohen Flussmittelkonzentrationen Wirkung (ab  $7,548 \cdot 10^{-4}$  g/mol). Zwar ist davon auszugehen, dass die Kaliumionen die Si-O-Si-Bindungen bei gleicher Temperatur in gleicher Weise destabilisieren, dennoch stören sie im Anschluss die Kristallisation der  $\text{SiO}_2$ -Phasen durch ihre Ionengröße. Aus selbigem Grund war, im Vergleich zu natriumhaltigen Flussmitteln, eine Verringerung der Netzebenenabstände der  $\text{SiO}_2$ -Phasen in den Kieselguren erst bei deutlich höheren Temperaturen (ab 1000 °C) zu beobachten.

**Schlussfolgerung:** Eine Temperaturerhöhung fördert die Kristallisation des Siliziumdioxids und erhöht den Ordnungsgrad der  $\text{SiO}_2$ -Phasen. Bei Flussmitteln, die eine Kristallisation der  $\text{SiO}_2$ -Phasen der Kieselgur begünstigen, hatte eine Temperaturerhöhung einen stärkeren Einfluss auf die Anteile an röntgenkristallinem Material und deren Ordnungsgrade. In den Versuchsreihen mit kaliumhaltigen Flussmitteln konnte nachgewiesen

werden, dass sich eine Temperaturerhöhung erst bei hohen Flussmittelkonzentrationen und hohen Kalzinationstemperaturen auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur auswirkt.

### **Einfluss der Dauer der thermischen Behandlung**

Bei Betrachtung des Einflusses der Dauer der thermischen Behandlung wird deutlich, dass eine Verlängerung der Kalzinationszeit einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Bildung von röntgenkristallinem Material in den Kieselguren hatte, als eine Erhöhung der Kalzinationstemperatur oder der Flussmittelkonzentration. Die Peakhöhen der Int 100 Peaks in den Röntgendiffraktogrammen der Versuchsreihen mit natriumhaltigen Flussmitteln belegen, dass eine Verlängerung der thermischen Behandlung nur zu minimalen Änderungen der Peakhöhen der Hauptpeaks und damit den Anteilen an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren führte. Allerdings ist eine leichte Verschiebung der Peaks in den höherwinkligen Bereich und damit eine Erhöhung des Ordnungsgrades der SiO<sub>2</sub>-Phasen zu erkennen. Zur Veranschaulichung zeigt Abb. 6.5 die Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 nach einer Flusskalzination mit  $9,435 \cdot 10^{-4}$  g/mol Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei einer Temperatur von 1000 °C über einen Zeitraum von 1 h, 2 h und 4 h.



**Abb. 6.5:** Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei einer Flussmittelkonzentration von  $9,435 \cdot 10^{-4}$  mol/g bei einer Temperatur von 1000 °C über einen Zeitraum von 1 h, 2 h und 4 h

Ein analoges Verhalten konnte in den Versuchsreihen mit kaliumhaltigen Flussmitteln beobachtet werden. Bei Verwendung von KCl als Flussmittel konnte durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung, insbesondere bei höheren Flussmittelkonzentrationen, eine Verringerung der Netzebenenabstände der SiO<sub>2</sub>-Phasen der Kieselgur nachgewiesen werden (Abb. 5.23 bis Abb. 5.28). Hinsichtlich des zeitlichen Einflusses auf die Anteile an

röntgenkristallinem Material in Kieselguren, die mit magnesiumhaltigen Flussmitteln kalziniert wurden (Abb. 5.31 und Abb. 5.33), ist festzuhalten, dass insbesondere beim Einsatz von  $\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  als Flussmittel ein Anstieg der Peakhöhe bei einer Verlängerung der Kalzinationsdauer auf 2 h zu verzeichnen war. Im Anschluss blieb die Peakhöhe allerdings konstant. Bei der Verwendung von  $\text{MgO}$  als Flussmittel zeigte sich nahezu keine zeitliche Abhängigkeit des Kristallisationsverhaltens. Ebenso beeinflusste eine Verlängerung der Behandlungsdauer die Netzebenenabstände der Strukturen der Kieselguren nicht (Abb. 5.32 und Abb. 5.34). Analog verhielt sich die Kieselgur bei einer Flusskalzination mit  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{CaO}$ . Ausnahme bildete hier wiederum  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ . Bei dessen Einsatz konnte generell eine höhere Kristallisationsneigung der Kieselgur beobachtet werden. Eine Verlängerung der Behandlungsdauer führte hier, analog zu natrium- und kaliumhaltigen Flussmitteln, zwar zu keiner Zunahme des röntgenkristallinen Materials (Abb. 5.37), dennoch wird bei Betrachtung der Netzebenenabstände (Abb. 5.38) deutlich, dass eine Erhöhung der Behandlungszeit eine Abnahme der d-Werte der  $\text{SiO}_2$ -Phasen der Kieselgur bewirkte.

**Schlussfolgerung:** Das Aufbrechen der Si-O-Si-Bindungen durch die Flussmittelkationen und damit die **Bildung von röntgenkristallinem Material** in den Kieselguren erfolgt, insbesondere beim Einsatz von natrium-, kalium- und mit Abstrichen von calciumhaltigen Flussmitteln, **rasch und ist in erster Linie von der Flussmittelkonzentration und der Kalzinationstemperatur abhängig**. Mengenmäßig ändert sich der Anteil an röntgenkristallinem Material durch eine Verlängerung der Kalzinationsdauer kaum. Demgegenüber steht eine Verringerung der Netzebenenabstände der  $\text{SiO}_2$ -Phasen der Kieselguren durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung. Während das Aufbrechen der Si-O-Si-Bindungen durch die Flussmittelkationen nach einer einstündigen Behandlung abgeschlossen ist, nimmt der Kristallisationsvorgang, also die regelmäßige Neuordnung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, einige Zeit in Anspruch. Eine **Verlängerung der Behandlungsdauer** führt somit zu einer Reduktion der Fehlanordnungen der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und **erhöht den Ordnungsgrad** der  $\text{SiO}_2$ -Phasen. Aus den fehlerhaften parakristallinen Strukturen des Siliziumdioxids konnte die Bildung von Opal-C, respektive die Bildung von Cristobalit, beobachtet werden.

### 6.1.2 Flusskalzination im dynamischen System

Der zweite Versuchsabschnitt befasste sich mit der Flusskalzination der Kieselgur im dynamischen System. Die Versuche wurden in einem Hochtemperaturdrehrohrföfen durchgeführt, in dem eine kontinuierliche Durchmischung von Kieselgur und Flussmittel gewährleistet wurde. Durch die Maßstabsvergrößerung konnten, im Gegensatz zum Flussmittelscreening im statischen System größere, Probenmengen gewonnen werden, die nach Überprüfung der technologischen Eigenschaften zu Filtrationszwecken im dritten Versuchsabschnitt eingesetzt wurden.

Die Flusskalzinationsexperimente im dynamischen System zeigten, dass die Zugabe des Flussmittels als Pulver höhere Flussmittelkonzentrationen erfordert. Eine Flussmittelkonzentration unter  $1,321 \cdot 10^{-3}$  mol/g führte bei einer trockenen Flussmittelzugabe weder zu einer Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens der Kieselgur, noch zu einer Einflussnahme auf die technologischen Eigenschaften. Die Ergebnisse der Flusskalzination der Kieselgur bei einer Flussmittelkonzentration von  $1,321 \cdot 10^{-3}$  mol/g sind in dieser Arbeit nicht dargestellt, da die Flusskalzination der Kieselgur mit einer Flussmittelkonzentration von  $1,887 \cdot 10^{-3}$  mol/g zu deutlicheren Resultaten führte. Um seine Wirkung bei der Flusskalzination der Kieselgur entfalten zu können, muss das Flussmittel mit den Kieselgurteilchen in intensiven Kontakt treten. Bei einem wässrigen Einsatz im statischen System reichten hierzu geringere Flussmittelkonzentrationen aus. Durch Zugabe des Flussmittels in gelöster Form kann dieses bereits im Vorfeld zur thermischen Behandlung in intensiven Kontakt mit den Kieselgurpartikeln treten und bis in die Porenstrukturen der Kieselgur vordringen. Die Abb. 5.41 und Abb. 5.42 zeigen, dass eine Kristallisation der Kieselgur in den Porenmündungen beginnt, was auf die Anwesenheit von Flussmitteln in den Poren zurückzuführen ist. Hingegen ist bei der trockenen Flussmittelzugabe im dynamischen System eine homogene Vermischung von Kieselgur und Flussmittel Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Flusskalzination. Da das Flussmittel als Pulver eingesetzt wurde, wird der Kontakt zwischen den Flussmittelpartikeln und den Kieselgurpartikeln erheblich erschwert. Zwar sorgt der Hochtemperaturdrehtofen für eine kontinuierliche Durchmischung von Kieselgur und Flussmittel, dennoch können Entmischungsvorgänge (vor allem im Sammelbehälter) nicht ausgeschlossen werden. Zudem muss das Flussmittel im Drehrohr zunächst anschmelzen, um in Kontakt mit der Kieselguroberfläche treten zu können.

Ähnlich der Flusskalzination der Kieselgur im statischen System, zeigte sich bei der Flusskalzination im dynamischen System ein Zusammenhang zwischen dem Kristallisationsverhalten der Kieselgur und dem eingesetzten Flussmittel. Bei einer flussmittelfreien Kalzination der Kieselgur bei einer Temperatur von 1000 °C (Abb. 5.43), wurden Anteile an röntgenkristallinem Material von bis zu 3,7 Mass.-% erreicht. Durch die Zugabe von  $1,887 \cdot 10^{-3}$  mol/g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel stieg dieser Wert nach einer zweistündigen thermischen Behandlung bei 1050 °C auf 84,2 Mass.-% an. Abb. 5.47 zeigt einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Kalzinationstemperatur, der Dauer der thermischen Behandlung und dem Anteil an röntgenkristallinem Material. Anzumerken ist, dass der zeitliche Einfluss mit der Höhe der Kalzinationstemperatur abnahm. Durch den Einsatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  konnte eine merkliche Abnahme der Kristallisationsneigung der Kieselgur beobachtet werden (Abb. 5.51). Eine Flusskalzination der Kieselgur mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  führte bei einer Temperatur von 700 °C zu einem Anteil an röntgenkristallinem Material von nur maximal 2,8 Mass.-%. Bei dieser Temperatur hatte die Dauer der thermischen Behandlung nahezu keinen Einfluss. Durch eine Erhöhung der Behandlungstemperatur war zwar auch in diesen Versuchsreihen ein quantitativer Anstieg des röntgenkristallinen Materials zu beobachten, dennoch waren die

mengenmäßigen Anteile, im Vergleich zu den Versuchsreihen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , wesentlich geringer. Bei einer Temperatur von  $750\text{ °C}$  lag der Anteil bei maximal  $9,8\text{ Mass.-%}$  und bei Temperaturen von  $800\text{ °C}$  und  $900\text{ °C}$  bei  $43,7\text{ Mass.-%}$  und  $47,2\text{ Mass.-%}$ . Interessanterweise zeigte sich, im Zuge einer Temperatursteigerung, eine Zunahme des zeitlichen Einflusses auf die Bildung von röntgenkristallinem Material. Aufgrund der extremen Versinterungsneigung der Kieselgur beim Einsatz von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Kap. 6.2.2) musste die Flusskalzinationstemperatur aus verfahrenstechnischen Gründen niedriger gewählt werden als bei den Versuchsreihen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Ein ähnliches Kristallisationsverhalten hatte die Kieselgur bei der Flusskalzination mit  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (Abb. 5.55). Bei einer Flusskalzination der Kieselgur bei  $750\text{ °C}$  lagen die Anteile an röntgenkristallinem Material bei maximal  $2,5\text{ Mass.-%}$ . Durch eine Temperaturerhöhung zeichnete sich eine Abhängigkeit des mengenmäßigen Anteils an röntgenkristallinem Material von der Behandlungsdauer ab. Mit maximalen Anteilen an röntgenkristallinem Material in den Kieselguren von  $10,7\text{ Mass.-%}$  bei  $800\text{ °C}$ ,  $17,6\text{ Mass.-%}$  bei  $850\text{ °C}$ ,  $24,7\text{ Mass.-%}$  bei  $900\text{ °C}$  und  $57,8\text{ Mass.-%}$  bei  $1000\text{ °C}$  lagen die Anteile, im Vergleich zu den Versuchsreihen mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Abb. 5.47), niedriger. Dies wird vor allem bei einem direkten Vergleich der Versuchsreihen  $900\text{ °C}$  und  $1000\text{ °C}$  deutlich. Ein Vergleich zu den Versuchsreihen mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (Abb. 5.51) zeigt, dass die Kieselgur bei Verwendung von  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  eine geringere Kristallisationsneigung aufwies.

Hinsichtlich der Bestimmung der Anteile an röntgenkristallinem Material gilt es zu bedenken, dass die ermittelten Werte trotz der Mehrfachmessung an den beiden Röntgendiffraktometern fehlerbehaftet sein können. Theoretisch ist nicht auszuschließen, dass die realen Anteile an röntgenkristallinem Material außerhalb der angegebenen Vertrauensbereiche liegen. Der Grund hierfür ist nicht in der Genauigkeit des Messverfahrens zu suchen, sondern liegt in der Problematik der Beschaffung eines geeigneten Kalibrationsstandards begründet. Als Kalibrationsstandard zur quantitativen Ermittlung des röntgenkristallinen Materials wurde der Cristobalitstandard „Respirable Cristobalite Standard Reference Material 1879a“ verwendet. Bei diesem Material handelt es sich um eine hoch geordnete, kristalline Struktur des Siliziumdioxids. In keiner der Kieselgurproben konnte eine derart hoch geordnete Struktur identifiziert werden. Die Untersuchung der Kieselguren zeigte, dass es sich bei dem röntgenkristallinen Material meist um fehlgeordnetes Opal-CT handelte. Nach FLÖRKE et al. (1991) kann der Fehler bei einer quantitativen Bestimmung von parakristallinem Material, unter Verwendung einer Kalibration mit einem kristallinen Standard, bis zu  $30\text{ %}$  des Messwertes betragen. Ein parakristalliner Standard könnte diesen Messfehler deutlich reduzieren. Allerdings sind fehlgeordnete Standards, wie Opal-CT oder Opal-C, allein schon aufgrund ihrer variierenden Ordnungsgrade nicht erhältlich. Von daher muss bei der quantitativen Bestimmung der röntgenkristallinen Phasen ein möglicher Messfehler von bis zu  $30\text{ %}$  in Kauf genommen werden.

Bei Betrachtung der Netzebenenabstände der  $\text{SiO}_2$ -Phasen wird klar, dass in **keiner** der flusskalzinierten Kieselguren die Bildung von Cristobalit nachgewiesen werden konnte. Es

zeigt sich auch hier eine Abhängigkeit der gebildeten SiO<sub>2</sub>-Modifikation vom Radius des eingesetzten Flussmittelkations. Während die Netzebenenabstände der SiO<sub>2</sub>-Phasen bei einer flussmittelfreien Kalzination (Abb. 5.44) mit 4,108 Å bis 4,101 Å im oberen Opal-CT Bereich lagen, zeigt die Kieselgur beim Einsatz von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> die Tendenz parakristallines Opal-CT mit einem niedrigeren Fehl Ordnungsgrad auszubilden (Abb. 5.48). Die d-Werte der SiO<sub>2</sub>-Modifikationen der Kieselguren wiesen bis zu einer Behandlungstemperatur von 1000 °C nur eine geringe Abhängigkeit von der Behandlungsdauer auf und lagen im Bereich von 4,090 Å bis 4,076 Å. Eine weitere Temperaturerhöhung um 50 K resultierte nach 80 min in einer Ausbildung von Opal-C mit einem Netzebenenabstand von 4,057 Å. In dieser Versuchsreihe konnte eine zeitliche Abhängigkeit der Netzebenenabstände der Kieselguren beobachtet werden. Dennoch handelt es sich bei den gebildeten Phasen um parakristallines Opal-CT, respektive Opal-C und nicht um kristalline SiO<sub>2</sub>-Strukturen. Eine Betrachtung der Netzebenenabstände der SiO<sub>2</sub>-Strukturen der Kieselguren aus den Versuchsreihen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Flussmittel (Abb. 5.52) verdeutlicht die Tendenz der Kieselguren, fehlerhaftes Opal-CT auszubilden. Die d-Werte der SiO<sub>2</sub>-Phasen lagen bei 4,097 Å bis 4,077 Å. Auffällig ist, dass die d-Werte keine zeitliche Abhängigkeit von der thermischen Behandlung zeigten. Durch eine Temperaturerhöhung konnte eine Verschiebung der Netzebenenabstände hin zu geordneteren Strukturen beobachtet werden. Allerdings konnte weder die Bildung von Opal-C, noch die Bildung von kristallinem Material nachgewiesen werden. Ein analoges Verhalten ist bei der Verwendung von K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> erkennbar (Abb. 5.56). Auch hier konnte eine nahezu zeitunabhängige Bildung von Opal-CT in den Kieselguren beobachtet werden. Im Zuge einer Erhöhung der Kalzinationstemperatur verringerten sich in dieser Versuchsreihe die d-Werte der Proben. Dennoch erfolgte keine Bildung von Opal-C. Da beide Flussmittel Kalium enthalten, war ein ähnliches Verhalten der Kieselgur bei der Flusskalzination zu erwarten.

Die FWHM-Werte der Hauptpeaks der Röntgendiffraktogramme der flusskalzinierten Kieselguren zeigten, dass diese, mit Ausnahme der flussmittelfreien Kalzination (Abb. 5.45), im Bereich des Opal-C lagen, der von 0,526 °2θ bis 0,257 °2θ reicht. Die FWHM-Werte der Peaks der mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> flusskalzinierten Kieselguren (Abb. 5.49) lagen zwischen 0,492 °2θ und 0,354 °2θ. Bei Verwendung von kaliumhaltigen Flussmitteln (Abb. 5.53 und Abb. 5.57) variierten die FWHM-Werte von 0,584 °2θ bis 0,357 °2θ und lagen damit ebenso im Bereich von Opal-C, respektive im Übergangsbereich von Opal-CT zu Opal-C. Die ermittelten FWHM-Werte stehen somit im Widerspruch zu den Netzebenenabständen, die auf die Anwesenheit von Opal-CT hindeuten. Diese Problematik wurde bereits in Kap. 5.2.2 angesprochen und ist auch in der Literatur (ANTONI et al., 2005; ELZEA et al., 1994; ELZEA, RICE, 1996; ÖNAL, SARIKAYA, 2007) beschrieben worden. Eine Bestimmung der FWHM-Werte kann, gerade bei diffusen Peaks, wie sie die parakristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen verursachen, fehlerbehaftet sein. Zudem gilt es zu bedenken, dass auch der FWHM-Wert des Int 100 Peaks des Cristobalitstandards an der unteren Grenze des Cristobalitbereichs lag. Von daher ist den Netzebenenabständen der SiO<sub>2</sub>-Phasen eine größere Gewichtung zu geben. Unabhängig davon,

kann sowohl durch die ermittelten d-Werte als auch durch die FWHM-Werte die Anwesenheit von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen in den Kieselguren ausgeschlossen werden. Zudem führte eine Überprüfung der Kieselguren durch den Erhitzungstest (Kap. 4.7.2) zu einem positiven Ergebnis. Kristalline Phasen führen zu einem negativen Ergebnis des Erhitzungstests, da sie ihre Struktur im Rahmen der Erhitzung beibehalten. Bei den parakristallinen Strukturen konnte eine Verschiebung und Verschärfung der Int 100 Peaks in den Röntgendiffraktogrammen beobachtet werden.

**Schlussfolgerung:** Ähnlich der Flusskalzination im statischen System **beeinflusst das Flussmittelkation das Kristallisationsverhalten der Kieselgur**, hinsichtlich Art und Menge, der im Zuge der thermischen Behandlung gebildeten SiO<sub>2</sub>-Phase maßgeblich. Durch eine geeignete Wahl des Flussmittels und der Prozessparameter kann auf das Kristallisationsverhalten der Kieselgur Einfluss genommen werden. Während eine Flusskalzination mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu einem mengenmäßigen Anteil an röntgenkristallinem Material von bis zu 84,2 Mass.-% führte, konnte dieser durch den Einsatz von **kaliumhaltigen Flussmitteln auf 2,5 Mass.-%** reduziert werden. Hinsichtlich der Art der gebildeten SiO<sub>2</sub>-Phasen ist festzuhalten, dass **in keiner Kieselgur die Bildung von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen** nachgewiesen werden konnte. Die Versuchsreihen aus dem statischen System belegen allerdings, dass bei natriumhaltigen Flussmitteln grundsätzlich die Möglichkeit der Kieselgur besteht, Cristobalit auszubilden. Bei Verwendung der beiden kaliumhaltigen Flussmitteln konnte Opal-CT als parakristalline Struktur in den Kieselguren nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den kristallinen Phasen des Siliziumdioxids (Quarz, Cristobalit und Tridymit) sind die parakristallinen Strukturen (Opal-CT und Opal-C) nicht als krebserregend einzustufen. Eine silikoseförende Wirkung von Opal-CT und Opal-C ist ebenfalls nicht bekannt (siehe Kap. 3.1.6). Theoretisch ist bei der Flusskalzination von Kieselgur mit kaliumhaltigen Flussmitteln die Bildung von Tridymit nicht auszuschließen. In den Erhitzungstests konnte in diesen Kieselguren auch teilweise die Bildung von Tridymit beobachtet werden. Hierzu sind allerdings hohe Kalzinationstemperaturen (ab 1050 °C) und lange Behandlungsdauern notwendig (bis zu 24 h), damit sich ein geordnetes Tridymitgitter ausbilden kann.

## 6.2 Einflüsse auf die technologischen Eigenschaften der Kieselguren

Ziel des ersten Versuchsabschnitts, dem Flussmittelscreening im statischen System, war es, die grundlegenden Einflüsse der verschiedenen Flussmittel auf die Versinterungsneigung und die Farbe der Kieselgur zu ermitteln.

### 6.2.1 Flussmittelscreening im statischen System

Bei Betrachtung der **Permeabilitäten** der flusskalzinierten Kieselguren in Tab. 5.1 fällt auf, dass insbesondere Kieselguren, die mit natrium- oder kaliumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden, erhöhte Permeabilitäten aufweisen. Im Allgemeinen gehen ein Verschließen der

Porenstruktur und ein Versintern der Kieselgurpartikel mit einer Erhöhung der Durchlässigkeit der Kieselgureinher. Kieselguren, die mit magnesium- oder calciumhaltigen Flussmitteln, mit Ausnahme von  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , flusskalziniert wurden, haben deutlich niedrigere Permeabilitäten. Der Grund für die unterschiedlichen Permeabilitäten der Kieselguren ist wiederum im Schmelzpunkt des Flussmittels zu suchen. Wird der Schmelzpunkt des Flussmittels im Zuge des Flusskalzinationsprozesses nicht überschritten, so bilden sich auch keine niedrigschmelzenden Alkalisilikate aus. Calcium- und magnesiumhaltige Flussmittel, deren Schmelztemperaturen, mit Ausnahme von  $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ , im Bereich von 899 °C bis 2850 °C liegen, schmelzen während einer Flusskalzination nicht ausreichend bis gar nicht auf. Hingegen bildet sich beim Einsatz von natrium- und kaliumhaltigen Flussmitteln auf der Kieselguroberfläche eine niedrigschmelzende Alkalisilikatschicht, die im Zuge der thermischen Behandlung die Kieselguroberfläche mit einer Glasur überzieht. Durch diesen Prozess kommt es zur Verkittung der Porenstruktur und zur Agglomeration der Kieselgurpartikel. Folge ist die Bildung eines sekundären Haufwerkes mit einer erhöhten Durchlässigkeit, ausgedrückt durch die höheren Permeabilitäten.

Bei Betrachtung der **Farbwerte** der flusskalzinierten Kieselguren (Tab. 5.2) stellt sich heraus, dass insbesondere Kieselguren, die mit natriumhaltigen Flussmitteln oder mit Chloriden und Phosphaten flusskalziniert wurden, hohe Weißgrade und niedrige Farbanteile aufwiesen. Wie die Versuchsreihen mit natriumhaltigen Flussmitteln zeigen, führte deren Einsatz zu einem erhöhten Ordnungsgrad in den Strukturen des Siliziumdioxids. Die Ermittlung der d-Werte der Proben (Abb. 5.4, Abb. 5.6 und Abb. 5.8) zeigte zwar, dass es sich in den Kieselguren nicht um kristalline Strukturen des Siliziumdioxids handelte, dennoch deuten die d-Werte im Vergleich zu anderen Versuchsreihen auf eine geringere Fehlordnung der parakristallinen Strukturen hin. Nach MÖRTEL (2009) begünstigt eine Kristallinität des Materials die Reflexion des eingestrahltten Lichtes, was sich in einem weißen Erscheinungsbild widerspiegelt. Durch Fehler in der regelmäßigen Kristallstruktur können einzelne Wellenlängen des Lichtspektrums absorbiert werden, was zu einem farbigen Erscheinungsbild des Materials führt. Ähnlich hohe Weißgrade, ausgedrückt durch den  $L^*$ -Wert, und niedrige Farbanteile wiesen Kieselguren auf, die mit Chloriden und Phosphaten flusskalziniert wurden. Die Erhitzungsversuche mit reiner Kieselgur belegten, dass sich im Resultat eine Kieselgur mit einem niedrigen Weißgrad und einer rötlichen Färbung präsentierte. Dem rötlichen Erscheinungsbild dieser Kieselguren liegt die Oxidation des in der Kieselgur enthaltenen Eisens zu wasserunlöslichem Eisen(III)oxid zugrunde. Unter Anwesenheit von Chloriden oder Phosphaten bilden sich im Zuge der Flusskalzination leichtflüchtige Eisenverbindungen. Im Fall des Chlorids bildet sich ein Eisenchlorid, das bei Temperaturen oberhalb von 120 °C sublimiert. Phosphate bilden mit dem in der Kieselgur enthaltenen Eisen während der thermischen Behandlung Eisenphosphate, die sich bei Temperaturen oberhalb von etwa 500 °C verflüchtigen. Durch die Abwesenheit von Eisen zeigen diese flusskalzinierten Kieselguren bei der Farbanalyse, im Vergleich zu den anderen Proben, hohe  $L^*$ -Werte und niedrige  $a^*$ - und  $b^*$ -Werte.

**Schlussfolgerung:** Durch ihre hohen Schmelztemperaturen führen magnesium- und calciumhaltige Flussmittel bei einer thermischen Behandlung bei 1000 °C keine Erhöhung der Versinterungseffekte der Kieselgurpartikel herbei. **Natrium- und kaliumhaltige Flussmittel**, deren Schmelztemperaturen im Bereich von 250 °C bis 891 °C liegen, fördern die Bildung von niedrigschmelzenden Alkalisilikaten und damit eine **Verkittung und Agglomeration der Kieselgurteilchen**. Dadurch kann die Durchlässigkeit dieser Kieselguren deutlich erhöht werden. Bezüglich der Farbwerte der Kieselguren muss festgehalten werden, dass insbesondere flusskalzinierte Kieselguren mit **erhöhten Ordnungsgraden hohe Weißgrade** und niedrige Farbanteile aufweisen. Ebenso kann der Weißgrad der Kieselguren durch den **Einsatz von Phosphaten oder Chloriden** wesentlich **verbessert** werden. Grund hierfür ist die Bildung von flüchtigen Eisenverbindungen. Vorteil des Einsatzes von Phosphaten ist die Tatsache, dass es zu keiner Bildung von Chlorwasserstoffgas während der thermischen Behandlung kommt.

### 6.2.2 Flusskalzination im dynamischen System

Bezüglich der technologischen Eigenschaften der flusskalzinierten Kieselguren zeigte sich, in Abhängigkeit vom eingesetzten Flussmitteltyp, eine deutliche Spreizung. Ohne Flussmittelzugabe bewegten sich die Permeabilitäten der kalzinierten Kieselguren im Bereich von 140 mDarcy bis 155 mDarcy (Abb. 5.46). Beim Einsatz von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Abb. 5.50) zeigten die flusskalzinierten Kieselguren, in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit, Permeabilitäten im Bereich von 264 mDarcy (bei 900 °C und 20 min) bis 3473 mDarcy (bei 1050 °C und 80 min). Insbesondere bei höheren Temperaturen konnte durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung die Permeabilität der Kieselgur immens gesteigert werden. Gleichzeitig hatte die Dauer der thermischen Behandlung, bei Temperaturen über 950 °C, praktisch keinen Einfluss mehr auf die sich bildende Menge an parakristallinem Material. Durch Variation der Prozessparameter Temperatur und Zeit ist somit eine nahezu stufenlose Einstellung der Permeabilität der Kieselgur möglich.

Die Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Flussmittel führte extreme **Versinterungseffekte** herbei. Eine Flusskalzination der Kieselgur oberhalb von Temperaturen von 900 °C war im dynamischen System nicht mehr möglich, da Kieselguragglomerate innerhalb kürzester Zeit ein Versetzen des Drehrohres bewirkten. Dieses visuell beobachtete Verhalten konnte durch die Bestimmung der **Permeabilitäten** der Kieselguren bestätigt werden (Abb. 5.54). Während diese bei einer Temperatur von 700 °C, in Abhängigkeit von der thermischen Behandlungsdauer, nur langsam zunahmen, konnte bei Temperaturen von 750 °C und 800 °C eine klare Zunahme der Permeabilität innerhalb der ersten 40 min beobachtet werden. Die Permeabilitäten dieser drei Versuchsreihen lagen zwischen 209 mDarcy (bei 700 °C und 20 min) und 1089 mDarcy (bei 750 °C und 60 min). Zu bemerken ist, dass sich die Permeabilitäten der Kieselguren bei 750 °C und 800 °C nahezu gleich verhielten. Hinsichtlich der Anteile an röntgenkristallinem Material konnten deutliche Unterschiede beobachtet werden. Diese lagen bei 9,8 Mass.-% (bei

750 °C und 60 min) und 43,7 Mass.-% (800 °C und 60 min). Oberhalb von 750 °C schien die Bildung von röntgenkristallinem Material in den Kieselguren verstärkt einzusetzen. Durch Erhöhung der Kalzinationstemperatur auf 900 °C konnte eine drastische Zunahme der Permeabilität nach einer Behandlungsdauer von 40 min registriert werden. Durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung auf 60 min konnte diese von 2105 mDarcy auf 5224 mDarcy gesteigert werden. Die mengenmäßigen Anteile an parakristallinen Strukturen blieben bei 47 Mass.-% nahezu konstant. Letztendlich konnten durch die Verwendung von  $K_2CO_3$  als Flussmittel deutlich höhere Permeabilitäten der Kieselguren, bei niedrigeren Kalzinationstemperaturen und beträchtlich geringeren Anteilen an parakristallinen Strukturen, im Vergleich zur Flusskalzination mit  $Na_2CO_3$ , erreicht werden.

Die Flusskalzination der Kieselgur mit  $1,887 \cdot 10^{-3}$  mol/g  $K_2HPO_4$  führte zu geringeren Permeabilitätssteigerungen (Abb. 5.58). Bis zu einer Behandlungstemperatur von 800 °C wiesen die Permeabilitäten, in Abhängigkeit von der Behandlungsdauer, nur geringes Wachstum auf und erreichten maximale Werte unter 500 mDarcy. Eine weitere Temperaturerhöhung zeigte eine zeitliche Abhängigkeit der Permeabilität. Insbesondere wurde dies in den Versuchsreihen 900 °C und 1000 °C sichtbar. Durch eine Verlängerung der Behandlungsdauer war eine Permeabilitätssteigerung auf bis zu 1360 mDarcy möglich.

Hinsichtlich der **Trockensubstanzgehalte** und der **Glührückstände** der Kieselguren war kein Unterschied zwischen einer flussmittelfreien Kalzination und einer Flusskalzination mit natrium- oder kaliumhaltigen Flussmitteln zu erkennen (Tab. 5.3, Tab. 5.7, Tab. 5.11 und Tab. 5.15). Diese lagen durchweg über 99 Mass.-%. Lediglich die Trockensubstanzgehalte und Glührückstände der Kieselguren bei der Flusskalzination mit  $K_2HPO_4$  waren bis zu einer Temperatur von 800 °C knapp unterhalb von 99 Mass.-%. Folglich schien der Kalzinationsprozess bei allen Versuchsreihen abgeschlossen zu sein. Bei Betrachtung der Nassdichten der Kieselguren ist erkennbar, dass insbesondere die Kieselguren, die mit  $K_2CO_3$  und teilweise jene, die mit  $K_2HPO_4$  flusskalziniert wurden, erhöhte Nassdichten bis zu maximal 730 g/l aufwiesen, während sich die Nassdichten der Kieselguren der anderen Versuchsreihen im Bereich von 331 g/l und 403 g/l bewegten. Speziell bei höheren Temperaturen hatten mit kaliumhaltigen Flussmitteln gebrannte Kieselguren höhere Nassdichten. Bei  $K_2CO_3$  konnte eine Steigerung der Nassdichten ab 800 °C und bei  $K_2HPO_4$  ab 900 °C beobachtet werden. Temperaturen unterhalb führten zu Nassdichten, die mit denen der Kieselguren aus den Versuchsreihen ohne Flussmittel und mit  $Na_2CO_3$  als Flussmittel vergleichbar waren.

Die **bierlöslichen Anteile** der Kieselguren der Versuchsreihen zeigten deutliche Unterschiede (Tab. 5.4, Tab. 5.8, Tab. 5.12, Tab. 5.16). Die niedrigsten Anteile an bierlöslichem Eisen konnten in Kieselguren nachgewiesen werden, die mit  $K_2CO_3$  flusskalziniert wurden. Mit fortschreitender Behandlungsdauer und Temperatur konnten die Anteile an löslichem Eisen augenscheinlich reduziert werden. Der Grund hierfür ist im Fortschreiten der Oxidation des

Eisens in unlösliche Eisen(III)oxide, respektive die Verflüchtigung des Eisens im Zuge der Flusskalzination, zu sehen. Bei einer flussmittelfreien Kalzination konnten bei 1000 °C minimale Gehalte an bierlöslichem Eisen von 20,0 mg/kg erreicht werden. Der Anteil an bierlöslichem Eisen in der Kieselgur lag bei der Flusskalzination, mit 1050 °C und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Flussmittel bei minimal 32,9 mg/kg und bei Verwendung von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und einer Temperatur von 900 °C bei einem Minimum von 7,5 mg/kg. Hinsichtlich der löslichen Eisenanteile wichen Kieselguren die mit K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> flusskalziniert wurden, beträchtlich von den anderen Proben ab. Die Gehalte an bierlöslichem Eisen lagen durchweg im Bereich von 524,5 mg/kg und 638,5 mg/kg und waren damit um den Faktor 10 bis 100 höher. Eine Erklärung für die erhöhte Löslichkeit an Eisen konnte nicht gefunden werden. Theoretisch wäre beim Einsatz von K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> die Bildung von schwerlöslichen Eisen(III)phosphaten zu erwarten gewesen, die sich im Zuge der Flusskalzination verflüchtigen. Ein ähnliches Verhalten zeigte sich hinsichtlich der Anteile an bierlöslichem Natrium und Kalium, die bei Verwendung von K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> als Flussmittel im Bereich von 852,1 mg/kg bis 1197,0 mg/kg für Natrium und bei 7532,0 mg/kg bis 33074,9 mg/kg für Kalium lagen. Während die Anteile an löslichem Kalium in den Kieselguren noch eine gewisse Temperatur- und Zeitabhängigkeit aufwiesen, konnten die Gehalte an bierlöslichem Natrium nicht beeinflusst werden. In Kieselguren der Versuchsreihen mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lagen die Gehalte an bierlöslichem Natrium mit 32,5 mg/kg bis 73,7 mg/kg erwartungsgemäß niedrig, da durch das Flussmittel kein Natrium in den Prozess eingebracht wurde. Die Anteile an bierlöslichem Kalium lagen im Bereich von 1416,5 mg/kg und 9880,3 mg/kg und zeigten eine starke Abhängigkeit von den Flusskalzinationsbedingungen. Je höher Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung waren, desto niedriger lagen die Anteile an bierlöslichem Kalium. Entsprechend höher waren die Anteile an bierlöslichem Natrium in den flusskalzinierten Kieselguren der Versuchsreihen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Die Werte bewegten sich im Bereich von 426,0 mg/kg und 1463,8 mg/kg. Auch hier zeigte sich eine Abhängigkeit von der Behandlungsdauer und der Brenntemperatur. Höhere Temperaturen und längere Erhitzungszeiten führten zu geringeren Anteilen an bierlöslichem Natrium. Aufgrund der niedrigen Anteile an bierlöslichem Kalium konnten diese nicht mit ausreichender Sicherheit bestimmt werden.

Im Vergleich zu einer flussmittelfreien Kalzination der Kieselgur (pH 7,51 bis pH 7,93) lagen die **pH-Werte** der flusskalzinierten Kieselguren merklich höher (Tab. 5.5, Tab. 5.9, Tab. 5.13 und Tab. 5.17). Der Einsatz von alkalischen Flussmitteln äußerte sich durch höhere pH-Werte der Kieselguren. Die pH-Werte waren bei Kieselguren aus den Versuchsreihen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> miteinander vergleichbar und lagen im Bereich von pH 9,72 bis pH 10,29. Die pH-Werte der Kieselguren, die mit K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> flusskalziniert wurden, waren mit Werten von pH 8,70 bis pH 9,45 geringfügig niedriger.

Ähnlich dem Flussmittelscreening im statischen System, hatten Kieselguren, die mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> flusskalziniert wurden, fast identische **Farbwerte**. Die flussmittelfreie Kalzination der Kieselgur bei 1000 °C führte im Resultat zu einer Kieselgur mit niedrigem

Weißgrad und hohen Farbanteilen. Der maximale L\*-Werte dieser Kieselguren lag bei 85,93 und die niedrigsten a\*- und b\*-Werte bei 5,93 und 19,17. Wie Tab. 5.5 zeigt, führte eine Verlängerung der Kalzinationsdauer zu keiner Verbesserung der Farbanteile. Die Oxidation der farbverursachenden Eisenanteile war nach 20 min bereits abgeschlossen. Hingegen zeigten Kieselguren, die mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> flusskalziniert wurden (Tab. 5.9 und Tab. 5.17), L\*-Werte von bis zu 96,26. Zudem wiesen diese Kieselguren geringe Farbanteile mit minimalen a\*- und b\*-Werten von 0,07 und 2,84 auf. Deutlich wird, dass die Farbwerte der Kieselguren durch eine Verlängerung der thermischen Behandlung und durch eine Erhöhung der Brenntemperatur verbessert werden konnten. Die Flusskalzination der Kieselgur mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> hingegen führte zu Kieselguren, die geringere Weißgrade und höhere Rot- und Gelbanteile aufwiesen (Tab. 5.13). Durch eine Erhöhung der Temperatur und Behandlungsdauer konnte zwar der b\*-Wert reduziert werden, lag aber mit 7,18 dennoch deutlich höher als in den Versuchsreihen mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>. Die L\*-Werte (Maximum 88,17) und die a\*-Werte (Minimum 3,22) zeigten sich unabhängig von Brenntemperatur und Brenndauer.

Dennoch gilt es festzuhalten, dass eine mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 750 °C flusskalzinierte Kieselgur, mit Ausnahme der Farbwerte, näherungsweise die gleichen technologischen Eigenschaften aufwies, wie eine mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei 1000 °C flusskalzinierte Kieselgur. Die Anteile an röntgenkristallinem Material wichen allerdings mit rund 8 Mass.-% (bei K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) gegenüber 80 Mass.-% (bei Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) um das Zehnfache voneinander ab.

**Schlussfolgerung:** Durch den Einsatz von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> bei der Flusskalzination von Kieselgur konnte die **höchste Permeabilitätssteigerung**, mit gleichzeitig **minimalen Anteilen an röntgenkristallinem Material** erreicht werden. Trotz der kürzeren Behandlungszeiten und den teilweise sichtlich niedrigeren Kalzinationstemperaturen, hatten flusskalzinierte Kieselguren aus dem dynamischen System bedeutend höhere Permeabilitäten als Kieselguren aus dem Flussmittelscreening im statischen System. Die Durchlässigkeit der Kieselguren konnte mehr als verdreifacht werden. Als Grund für die beträchtliche Permeabilitätssteigerung der Kieselguren bei einer Flusskalzination im dynamischen System wird die **kontinuierliche Umwälzung** der Kieselgur während des Kalzinationsprozesses gesehen. Bei der statischen Flusskalzination kann es aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der Kieselgur zu Zonen mit niedrigerer Temperatur kommen. Durch den Durchmischungsvorgang im dynamischen System brechen größere Kieselguragglomerate auf, wodurch die Bildung von Zentren niedrigerer Temperatur vermieden wird. Zudem können die glühenden Kieselgurpartikel durch die kontinuierliche Durchmischung in intensiven Kontakt treten und miteinander verschmelzen. Diese Vorgänge führen letztendlich zu einer stärkeren Versinterung der Kieselgur und somit zu höheren Permeabilitäten.

Die Trockensubstanzgehalte und Glührückstände belegten, dass hinsichtlich der Hygroskopizität und des Kalzinierungsgrades der Kieselguren keine merklichen Unterschiede

bestehen. Kieselguren, die mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  flusskalziniert wurden, zeigten keine Auffälligkeit hinsichtlich der Anteile an bierlöslichem Eisen, Natrium oder Kalium. Kieselguren, die mit  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  flusskalziniert wurden, sind wegen ihrer hohen Anteile an bierlöslichen Inhaltsstoffen als Grobgur für die Getränkefiltration ungeeignet. Dennoch belegte die Farbanalyse, dass  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ein alternatives Flussmittel für die Produktion von flusskalzinierten Kieselguren für die Farben- und Lackindustrie sein kann.

### **6.3 Anschwemm-Filtration mit flusskalzinierten Kieselguren aus dem dynamischen System**

Die Anschwemm-Filtrationen mit flusskalzinierten Kieselguren aus dem dynamischen System lassen sich im Wesentlichen in drei Versuchsteile untergliedern. In den ersten Versuchsreihen galt es, die grundlegende Eignung der Kieselguren als Grobguren für die Anschwemm-Filtration zu überprüfen. Im Anschluss wurde zur Ermittlung der Filtrationsleistung, die zu filtrierende Substratmenge zunächst von 50 l auf 150 l gesteigert. Abschließend wurden in der Versuchsbrauerei der Bitburger Braugruppe GmbH Anschwemm-Filtrationen mit separiertem und unsepariertem Bier durchgeführt, um Aussagen über die Eignung der flusskalzinierten Kieselguren für die Praxis treffen zu können.

#### **6.3.1 Überprüfung der grundsätzlichen Eignung der Kieselguren für die Anschwemm-Filtration**

Die Filtrationsversuche mit flusskalzinierten Kieselguren aus dem dynamischen System (Abb. 5.60 bis Abb. 5.65) konnten bestätigen, dass grundsätzlich eine Anschwemm-Filtration von Bier mit groben Kieselguren, die mit kaliumhaltigen Flussmitteln behandelt wurden, möglich ist. Im Filtrationsversuch mit einer kommerziell erhältlichen Grobgur wurde nach einer zweistündigen Filtrationsdauer eine Druckdifferenz von 0,64 bar, bei einer durchschnittlichen Trübung im Filtrat von 0,14 EBC bei  $25^\circ$  und 0,47 EBC bei  $90^\circ$ , erreicht. Probe A, eine bei  $1000^\circ\text{C}$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  flusskalzinierte Kieselgur, zeigte im Filtrationsversuch einen geringeren Druckanstieg nach einer zweistündigen Filtration (0,32 bar) und niedrigere Trübungen im Filtrat (0,06 EBC bei  $25^\circ$  und 0,15 EBC bei  $90^\circ$ ). Ebenso konnte ein um knapp die Hälfte geringerer spezifischer Filterkuchenwiderstand von  $2,12 \cdot 10^{10}$  m/kg ermittelt werden. Kieselguren, die mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  flusskalziniert wurden, zeigten, trotz der teilweise niedrigeren Permeabilitäten (insbesondere Probe D und Probe E), ebenso hervorragende Filtrationseigenschaften. Die deutlich höheren Nassdichten dieser Kieselguren führten weder bei der Anschwemmung, noch während des Filtrationsvorganges zu Problemen. Im Resultat wurden mit diesen Kieselguren Druckdifferenzen zwischen Filtrat und Unfiltrat von 0,17 bar/h (Probe E) und 0,24 bar/h (Probe B) erreicht. Die Trübung im Filtrat bewegte sich zwischen 0,06 EBC und 0,21 EBC bei  $25^\circ$  und war meist niedriger als bei der Verwendung von kommerziellen groben Kieselguren. Die Trübung  $90^\circ$  reichte von minimal 0,17 EBC bis

0,96 EBC und lag, mit Ausnahme von Probe E, ebenfalls niedriger als bei der Verwendung von Becogur 3500 als Grobgur. Beim Einsatz von groben Kieselguren, die mit  $K_2CO_3$  flusskalziniert wurden, konnten geringere Trübungen durch kleinere Partikel im Filtrat realisiert werden. Eine mögliche Ursache hierfür ist in den vergleichsmäßig höheren spezifischen Oberflächen der Kieselguren zu sehen. Die spezifischen Oberflächen dieser Kieselguren waren mit Werten von  $2,034 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $2,920 \text{ m}^2/\text{g}$  (ausgenommen Probe B) rund doppelt so hoch wie die von Becogur 3500 und Probe A. Durch die größeren, spezifischen Oberflächen ist es nicht auszuschließen, dass die flusskalzinierten Kieselguren, zusätzlich zur Feingur, Eiweißpartikel verstärkt zurückhalten. Trotz der geringeren mittleren Partikelgrößen der Proben B-E erfolgte der Aufbau einer stabilen Stüttschicht im Rahmen der Voranschwemmungen. Im Filtrat waren keine Hinweise auf einen höheren Anteil an Kieselgurpartikeln zu erkennen. Die spezifischen Filterwiderstände der Anschwemmfiltrationen mit den Proben B-E lagen zwischen  $2,37 \cdot 10^{10} \text{ m/kg}$  und  $3,56 \cdot 10^{10} \text{ m/kg}$  und wiesen somit ebenfalls geringere Werte als bei der Verwendung von Becogur 3500 auf. Einzig Probe F (Abb. 5.65), eine mit  $K_2HPO_4$  flusskalzinierte Kieselgur, wies unzureichende Filtrationseigenschaften auf. Trotz vergleichbarer technologischer Eigenschaften, mit Ausnahme der bierlöslichen Inhaltsstoffe, konnte keine erfolgreiche Anschwemmfiltration mit dieser Kieselgur durchgeführt werden.

**Schlussfolgerung:** Grundsätzlich ist ein Einsatz von Kieselguren, die mit **kaliumhaltigen Flussmitteln** flusskalziniert wurden für die **Anschwemm-Filtration möglich**. Durch die Verwendung von  $K_2CO_3$  bei der Flusskalzination von Kieselgur können grobe Kieselguren für die Anschwemm-Filtration von Bier hergestellt werden, die hinsichtlich ihrer Filtrationseigenschaften mit kommerziell flusskalzinierten Kieselguren vergleichbar sind. Großer Vorteil dieser Kieselguren ist, dass sich im Rahmen der Flusskalzination wesentlich weniger röntgenkristallines Material in der Kieselgur bildet. Kieselguren, die mit  $K_2HPO_4$  flusskalziniert wurden, eignen sich nicht für die Anschwemm-Filtration von Bier.

### 6.3.2 Überprüfung der Filtrationsleistung der Kieselguren

Da die Filtrationsversuche mit 50 l Bier nur Aufschluss über die Filtrationseigenschaften der flusskalzinierten Kieselguren aus dynamischen System geben können und erste Rückschlüsse auf deren grundsätzliche Eignung für die Anschwemm-Filtration zulassen, wurde zur Beurteilung der Filtrationsleistung dieser groben Kieselguren das zu filtrierende Biervolumen von 50 l auf 150 l erhöht. In den Abb. 5.66 bis Abb. 5.69 sind die Filtrationsversuche mit Becogur 3500, Probe C, Probe D und Probe E dargestellt. Hinsichtlich des Differenzdruckanstieges von Filtratseite zu Unfiltratseite konnten in den vier Filtrationsversuchen keine gravierenden Unterschiede ermittelt werden. Der niedrigste Differenzdruckanstieg konnte, im Gegensatz zur Filtration von 50 l Bier, bei Verwendung von Becogur 3500 als Grobgur mit 0,11 bar/h beobachtet werden. Der maximale Differenzdruckanstieg von 0,13 bar/h in Filtration II, bei Verwendung von Probe C, lag nur minimal höher. Ebenso waren die

spezifischen Filterwiderstände der vier Filtrationen mit Werten von  $1,04 \cdot 10^{10}$  m/kg (Filtration III) bis  $1,52 \cdot 10^{10}$  (Filtration IV) fast identisch. Einzig bei der Betrachtung der Trübungen im Filtrat zeigten die vier Filtrationsversuche Unterschiede. Ein Einsatz von kommerzieller Grobgur führte zu Trübungen im Filtrat von 0,5 EBC, sowohl bei der Streulichtmessung  $25^\circ$  als auch bei  $90^\circ$ . In den Filtrationsversuchen, in denen mit  $K_2CO_3$  flusskalzinierte Kieselguren eingesetzt wurden, konnten niedrigere Trübungen in den Filtraten nachgewiesen werden. Die Trübungswerte lagen im Minimum bei 0,09 EBC bei  $25^\circ$  (Filtration IV) und 0,15 EBC bei  $90^\circ$  (Filtration II). Ebenso zeigten die Filtrate keine Auffälligkeiten hinsichtlich ihrer Konzentrationen an Eisen, Kalium und Natrium (Tab. 5.23). Trotz der höheren Kaliumlöslichkeiten der Proben C-E konnten in den Filtraten keine erhöhten Kaliumkonzentrationen nachgewiesen werden. Ein deutlicher Unterschied erwies sich bei der Betrachtung der Ergebnisse des Forciertests der mit PVPP stabilisierten Biere (Tab. 5.23). Insbesondere ist erkennbar, dass die Stabilitäten der Filtrate der Filtrationen III und IV mit 4,60 Warmtagen und 3,63 Warmtagen augenscheinlich größer waren als die der Filtrationen I und II mit 1,74 Warmtagen und 1,69 Warmtagen. Ein Vergleich der Ergebnisse des Forciertests mit den Trübungen  $90^\circ$  der Filtrate (Tab. 5.22) zeigt, dass die stabilsten Filtrate (Filtrat III und Filtrat IV) auch die geringsten Eiweißtrübungen aufwiesen. Durch den Einsatz von PVPP wird eine gerbstoffseitige Stabilisierung des Bieres erreicht. Dennoch kann sich, bei einem hohen Proteinanteil im Bier, mit den verbleibenden Gerbstoffen eine Kälte-trübung ausbilden. Durch den Einsatz von Probe D und Probe E als Grobgur konnten Filtrate mit sehr geringen Proteinanteilen erreicht werden. Dadurch stehen im Filtrat nicht nur weniger Polyphenole, sondern ebenso weniger Proteine zur Bildung von Eiweiß-Gerbstoff-Verbindungen zu Verfügung. Dies spiegelte sich in der deutlich höheren Stabilität der filtrierten Biere wieder.

Filtrationsversuche mit Probe D als Grobgur mit einer Nennleistung von 500 l/h in der Versuchsbrauerei der Bitburger Braugruppe GmbH belegten, dass die Ergebnisse aus den Vorversuchen bestätigt werden konnten. Sowohl bei der Filtration mit unsepariertem Bier (Abb. 5.70) als auch bei der Filtration mit separiertem Bier (Abb. 5.72) waren keine Unterschiede zu den Filtrationen mit Becogur Super als Grobgur (Abb. 5.71 und Abb. 5.73) erkennbar. Die Differenzdruckanstiege und die Trübungswerte der Filtrate waren identisch. Bei Betrachtung von Tab. 5.24 wird deutlich, dass die Analyseergebnisse der Filtrate keine Auffälligkeiten zeigen. Einzig die Eisenkonzentration der Filtrate lagen, beim Einsatz von Probe D, nach 15 min Filtrationsdauer höher als in den Vergleichsfiltrationen. Zu Filtrationsende konnten keine Unterschiede mehr in den Eisenkonzentrationen der Filtrate ausgemacht werden. Die erhöhte Eisenlöslichkeit der Probe D steht im Widerspruch zu den vorhergehenden Ergebnissen. Einzige Erklärung hierfür kann sein, dass bei einer Nennleistung von 500 l/h deutlich mehr Grobgur eingesetzt wurde und sich daher, vor allem zu Beginn, mehr Eisen in das Filtrat löste. Dennoch ist festzuhalten, dass Probe D, trotz leicht erhöhter

Eisengehalte im Filtrat zu Filtrationsbeginn, durchweg hervorragende Filtrationseigenschaften als Grobgur zeigte.

**Schlussfolgerung:** Durch den **Einsatz von  $K_2CO_3$**  bei Flusskalzination von Kieselgur können grobe Kieselguren hergestellt werden, die nicht nur drastisch reduzierte Anteile an röntgenkristallinem Material beinhalten, sondern **mit kommerziellen Grobguren vergleichbare Filtrationseigenschaften und Filtrationsleistungen** aufweisen. Zudem kann die Flusskalzination der Kieselgur bei niedrigeren Temperaturen erfolgen, wodurch die Wirtschaftlichkeit der Flusskalzination erhöht wird.

## 7 Ausblick

Die Forschungsergebnisse zeigen, dass durch Einsatz von kaliumhaltigen Flussmitteln, bei der Flusskalzination von Kieselgur, die **Bildung von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen unterbunden** werden kann. Der Umgang mit derart flusskalzinierten Kieselguren unterliegt, streng genommen, nicht der TRGS 906, dem Verzeichnis krebserregender Tätigkeiten und Verfahren, da in solchen Kieselguren weder Cristobalit, noch Quarz, noch Tridymit nachgewiesen werden konnten. Durch den Einsatz von kaliumhaltigen Flussmitteln wird die Kristallisation dieser Strukturen gehemmt. Es entsteht Opal-CT, in deutlich geringeren Konzentrationen als in kommerziell flusskalzinierten Kieselguren. Für Opal-CT als parakristalline Form des Siliziumdioxids gibt es, ebenso wie bei amorphen Formen von Siliziumdioxid, trotz eingehender Untersuchungen **keine ausreichenden Hinweise auf krebserregende Eigenschaften**. Ferner wird der durch die DÜMV (2009) vorgeschriebene Grenzwert von 0,1 % Cristobalit für eine Ausbringung von gebrauchter Kieselgur als Düngemittel auf landwirtschaftliche Flächen nicht mehr überschritten. Eine Ausbringung derart flusskalzinierten Kieselguren auf landwirtschaftliche Flächen, im Anschluss an den Filtrationsprozess, darf von daher nicht mehr untersagt werden. Die Filtrationsergebnisse belegen, dass mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> flusskalzinierte Kieselguren durchaus als **Ersatz für kommerzielle grobe Kieselguren in der Getränkefiltration** dienen können. Kieselguren, die mit K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> flusskalziniert wurden, zeichnen sich durch einen hohen Weißgrad aus und könnten von daher insbesondere im Sektor Lacke und Farben genutzt werden. Letztendlich wird eine industrielle Nutzung der Forschungsergebnisse dieser Arbeit in mehreren Bereichen möglich sein. Von größter Bedeutung sind die Ergebnisse für die Lebensmittel- und Getränkeindustrie, da hier die Hauptanwendung der flusskalzinierten Kieselguren anzusiedeln ist.

Wirtschaftlicher Erfolg wird zukünftig in besonderem Maße abhängig sein von hoch qualifizierten, motivierten und gesunden Arbeitnehmern. Bisher sind Aktivitäten zur betrieblichen Gesundheitsförderung vor allem auf große Betriebe ausgerichtet, da diese in der Regel über dafür geeignete Infrastrukturen verfügen. Die Zahl der Beschäftigten in klein- und mittelständischen Betrieben ist allerdings steigend. **Professioneller Gesundheitsschutz** durch Einsatz von flusskalzinierten Kieselgur, die frei von kristallinen SiO<sub>2</sub>-Phasen ist, bedeutet eine nachhaltige Investition in das betriebliche Sozial- und Humankapital. Zudem können **Investitionskosten für Präventionsmaßnahmen** an den Stellen im Prozess **entfallen**, an denen bisher ein Gefährdungspotenzial hinsichtlich des Umgangs mit cristobalithaltiger Kieselgur bestand bzw. noch besteht. Das betrifft zum Beispiel die Dosage der Kieselgur bei der Filtration oder die Herstellung von Lacken und Farben. Insbesondere für die vielen deutschen kleinen und mittleren Brauereien sind Anlagen zur staubfreien Förderung und Dosage oder gar die kieselgurfreie Filtration nicht finanzierbar. Zusätzlich könnten **Kosten für die Deponierung entfallen**, da Kieselgurschlämme dann ohne Gefahr als Dünger auf Felder ausgebracht werden könnten und so der Markt für Kieselgur als kostengünstiger, natürlicher

Stickstoff-Dünger, der zusätzlich positiv auf das Wasserhaltevermögen des Bodens wirkt, gesichert werden. Darüber hinaus wäre eine Erweiterung des Marktes von Kieselgur- und Kieselgurprodukten dadurch möglich, dass sich durch ein gesundheitlich unbedenkliches Produkt weitere innovative Geschäftsfelder erschließen könnten. Dadurch wäre es möglich, solche Kieselguren in Zukunft beispielsweise als natürliches und gesundheitlich unbedenkliches Produkt in den Bereichen Schädlingsbekämpfung und Vorratsschutz einzusetzen.

Eine **industrielle Umsetzung** des Verfahrens in bestehende Anlagen ist grundsätzlich möglich. Allerdings ist, neben dem Wechsel des Flussmittels, eine Anpassung der Prozessparameter notwendig. Da für die Flusskalzination der Kieselgur beim Einsatz von kaliumhaltigen Flussmitteln deutlich niedrigere Temperaturen ausreichen, kann an dieser Stelle **thermische Energie eingespart** werden. Dadurch könnten fossile und erneuerbare Energieträger geschont und die **Emission von Treibhausgasen reduziert** werden. **Der Sachverständigenrat für Umweltfragen** sieht die Notwendigkeit einer Verminderung der Emissionen von Treibhausgasen, um eine wirksame und nachhaltige Klimaschutzpolitik realisieren zu können. Die beiden wichtigsten Instrumente hierzu sind Energieeffizienz und der Ersatz fossiler Energieträger durch erneuerbare Energien [SRU, 2007; SRU, 2008]. Eine Flusskalzination von Kieselgur mit kaliumhaltigen Flussmitteln führt von daher nicht nur zu einer Verbesserung des betrieblichen Gesundheitsschutzes, sondern auch zu einer Einsparung an thermischer Energie in der Verarbeitung und trägt damit nebenbei zum Klimaschutz bei.

Dennoch führt eine kritische Betrachtung der Ergebnisse dieser Forschungsarbeit zu dem Schluss, dass trotz der gewonnenen Erkenntnisse noch **Forschungsbedarf in der Flusskalzination von Kieselgur** besteht. Beispielsweise ist nach momentanem Kenntnisstand das ungleiche Verhalten bei der Anschwemmfiltration von Kieselguren, die mit  $K_2HPO_4$  flusskalziniert wurden, nicht erklärbar, da die technologischen Eigenschaften dieser Kieselguren keine Auffälligkeiten zeigten. Auch die Frage nach den hohen Anteilen an bierlöslichen Inhaltsstoffen dieser Guren ist im Moment nicht zu beantworten. Eine sinnhafte Weiterführung dieser Arbeit könnte durch den **Einsatz von Flussmittelmischungen** erfolgen. Die Kombination von Flussmitteln, die eine Kristallisation der Kieselgur verhindern, mit Flussmitteln, die zu einer Verbesserung der technologischen Eigenschaften der Kieselgur führen, wäre ein interessanter Forschungsansatz.

In künftigen Forschungsarbeiten sollte auch die **Quantifizierung der  $SiO_2$ -Phasen mit weiteren Methoden** in Betracht gezogen werden. Wie die Ergebnisse der Arbeit darstellen, bilden sich in den Kieselguren parakristalline  $SiO_2$ -Phasen aus. Aufgrund der Ähnlichkeit dieser Phasen mit den kristallinen Vertretern des Siliziumdioxids ist eine eindeutige, fehlerfreie Quantifizierung mit einer einfachen XRD oftmals schwierig. Durch den Einsatz weiterer Methoden kann die Quantifizierung der parakristallinen  $SiO_2$ -Phasen verbessert und

die Nachweisgrenze gesenkt werden. Zu nennen sind hier die **Rietveld-Methode**, die **MAS-NMR-Spektroskopie** oder die **Raman-Spektroskopie**.

Ein Schwerpunkt weiterführender Forschung kann auch die **Nutzung von alternativen Kalzinationstechnologien** sein. Die Flusskalzination von Kieselgur in innovativen Wirbelschichtanlagen ist weitgehend unerforscht, da es bei der Flusskalzination bisher zu einer Entmischung von Kieselgur und Flussmittel kam. Diese Problematik könnte durch Einsatz von Bindemitteln oder durch das Einsprühen von geschmolzenem Flussmittel in den Kalzinationsprozess bewältigt werden. Ein weiterer notwendiger Arbeitsschritt stellt ein Scale-up des Verfahrens dar. Zwar konnte eine erfolgreiche Flusskalzination der Kieselgur mit alternativen Flussmitteln im Technikumsmaßstab durchgeführt werden, dennoch kann nach momentanem Kenntnisstand nicht ohne weiteres davon ausgegangen werden, dass sich dieses Verfahren problemlos in die industrielle Praxis umsetzen lässt.

## 8 Verzeichnisse

### 8.1 Literaturverzeichnis

ADAMIS, Z.; TÁTRAI, E.; HONMA, K.; SIX, É.; UNGVÁRY, G.; 2000: In Vitro and in Vivo Tests for Determination of the Pathogenicity of Quartz, Diatomaceous Earth, Mordenite and Clinoptilolite. *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. **44**, No. 1 (2000), pp. 67-74.

ADAMS, S.J.; HAWKES, G.E.; CURZON, E.H.; 1991: A solid state  $^{29}\text{Si}$  nuclear magnetic resonance study of opal and other hydrous silicas. *American Mineralogist*, **76** (1991), pp. 1863 – 1871.

AFRISO GMBH; 2006: Betriebsanleitung Druckmessumformer DMU 01, DMU 03, DMU 04, DMU 05, DMU 07, DMU 08, DMU 09, DMU 10, DMU 11. Güglingen, 12.2006.

AGS; 2002: Ausschuss für Gefahrstoffe TRGS 905, Begründung zur Bewertung von Stoffen als krebserzeugend, erbgutverändernd oder fortpflanzungsgefährdend. Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin 2002.

AHLBORN MESS- UND REGELUNGSTECHNIK GMBH; 2008: Almemo-Handbuch. 8. überarbeitete Auflage. Holzkirchen, 2008.

ALLMANN, R.; 2003: Röntgenpulverdiffraktometrie. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2003.

ANGER, H.M.; 1983: Über die Stabilisierung von Bier unter besonderer Berücksichtigung der Polyphenole. Univ.-Diss.; TU Berlin, 1983.

ANTONI, D.; RUSS, W.; MEYER-PITTRUFF, R.; MÖRTEL, H.; 2005: Effects of the Fluxing Agent on the Formation of Crystalline Silica Phases During Calcination of Kieselguhr. *MBAA TQ*, Vol. **42**, No. 4 (2005), pp. 290-296.

ARNOLD, G.W.; PEERCY, P.S.; 1980: Crystallization of ion-implanted  $\text{LiO}_2 \cdot 2 \text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. **41** (1980), pp. 359-379.

AVV; 2001: Abfallverzeichnis-Verordnung vom 10. Dezember 2001.

BARBBL.; 2001: Wissenschaftliche Begründung für die Berufkrankheit "Lungenkrebs durch die Einwirkung von kristallinem Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ) bei nachgewiesener Quarzstaublungenkrankung (Silicose oder Siliko-Tuberkulose)". *BARbBl.* 2001, Nr. 9.

BIFA; 1999: Abfallarme Klärfiltration in Brauereien. Bayerische Institut für Abfallforschung (BifA), BifA-Texte Nr. 12, 1999.

BILLMEYER, F. W.; SALTZMAN M.; 1993: Grundlagen der Farbtechnologie. Muster-Schmitt Verlag, Göttingen-Zürich, 1993.

BIOABFV; 2006: Verordnung über die Verwertung von Bioabfällen auf landwirtschaftlich, forstwirtschaftlich und gärtnerisch genutzten Böden (Bioabfallverordnung - BioAbfV) vom 21.09.1998. Zuletzt geändert am 20.10.2006.

BISH, D.L.; POST, J.E.; 1989: Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy Volume 20. Book Crafters Inc., Chelsea, Michigan, 1989.

BORCHARDT-OTT, W.; 1997: Kristallographie – Eine Einführung für Naturwissenschaftler. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1997.

BROEKMANS, M.; 2004: Structural properties of quartz and their potential role for ASR. Materials Characterization, **53** (2004), pp. 129-140.

BRAUN, F.; BACK, W.; KROTTENTHALER, M.; 2009: Beer Filtration using Cellulose Fibres – a Review. Brewing Science, Vol. **62** (2009), pp. 33-43.

BRUNO, M.; HOLM, L.; 1998: An investigation of microsilica by thermoanalytical methods. Thermochemica Acta, **318** (1998), pp. 125-129.

BURGESS, G.L.; 1998: Development of an Exposure Matrix for Respirable Crystalline Silica in the British Pottery Industry. Ann. Occup. Hyg., Vol. **42**, No. 3 (1998), pp. 209-217.

CALACAL, L. C.; WHITTEMORE, O. J.; 1987: The Sintering of Diatomite, American Ceramic Society Bulletin, **66** (1987), pp. 790-93.

CHECKOWAY, H.; HEYER, N.J.; DEMERS, P.A.; BRESLOW, N.E.; 1993: Morality among workers in the diatomaceous earth industry. British Journal of Industrial Medicine, **50** (1993), pp. 586 – 597.

CHECKOWAY, H.; HEYER, N.J.; DEMERS, P.A.; GIBBS, G.W.; 1996: Reanalysis of mortality from lung cancer among diatomaceous earth industry workers, with consideration of potential confounding by asbestos exposure. Occupational and Environmental Medicine, **53** (1996), pp. 645 – 647.

CHECKOWAY, H.; HEYER, N.J.; SEIXAS, N.S.; WELP, E.A.E.; DEMERS, P.A.; HUGHES J.M.; WEILL, H.; 1997: Dose-response Associations of Silica with Nonmalignant Respiratory Disease and Lung Cancer Mortality in the Diatomaceous Earth Industry. American Journal of Epidemiology, Vol. **145**, No. 8 (1997), pp. 680 – 688.

CHRISHOLM, J.E.; 1994: Determination of cristobalite in respirable airborne dust using x-ray diffraction. Analytica Chimica Acta, **286** (1994), pp. 87-95.

COHEN, R.; VELHO, V.; 2002: Update on respiratory disease from coal mine and silica dust. Clinics In Chest Medicine, **23** (2002), pp. 811-826.

COLLINS, J.F.; SALMON, A.G.; BROWN, J.P.; MARTY, M.A.; ALEXEEFF G.V.; 2005: Development of a chronic inhalation reference level for respirable crystalline silica. Regulatory Toxicology and Pharmacology, **43** (2005), pp. 292 – 300.

- DD 266 034 A1; 1989: Verfahren zum dispersen, strukturbewahrenden Korngrößensichernden Kalzinieren von Kieselgur, 22.03.1989.
- DD 282 859 A5; 1990: Verfahren zur Aufbereitung und Veredelung von Kieselgur zur rohstoff- und fertigungsproduktabhängigen Herstellung verschiedenartiger Endprodukte, 26.09.1990.
- DE 102 35 866 B4; 2005: Verfahren zur thermischen Behandlung von Kieselgur, thermisch behandelte Kieselgur und Verwendung einer derartigen Kieselgur, 24.02.2005.
- DE 19911520 A1: Schutzrecht DE 19911520 A1 FNE Forschungsinstitut für Nichteisen Metalle GmbH.
- DEJONG, B.H.W.S.; VANHOEK, J.; VEEMAN, W.S.; MANSON, D.V.; 1987: X-ray diffraction and <sup>29</sup>Si magic-angle-spinning NMR of opals: Incoherent long- and short-range order in opal-CT. *American Mineralogist*, Vol. **72** (1987), pp. 1195-1203.
- DEPV; 2009. Verordnung über Deponien und Langzeitlager (Deponieverordnung - DepV) vom 27.04.2009.
- DEVINE, R.A.B.; 1993: Ion implantation- and radiation-induced structural modifications in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **152** (1993), pp. 50-58.
- DIN ISO 9277:2003-05: Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren (ISO 9277:1995), Ersatz für DIN 66131:1993-07, DIN Deutsches Institut für Normung e.V., 2003.
- DÜMV; 2009: Verordnung über das Inverkehrbringen von Düngemitteln, Bodenhilfsstoffen,
- E. BEGEROW GMBH CO. KG; 2009a: Werksbescheinigung gemäß DIN EN 10204 – Becogur 3500, Langenlonsheim, 2009.
- E. BEGEROW GMBH CO. KG; 2009b: Werksbescheinigung gemäß DIN EN 10204 – Becogur 200, Langenlonsheim, 2009.
- EAGLE-PITCHER MINERALS; 2000: Technical Data Sheet – Celatom FN 1, Munster, 2000.
- ELIAS, Z.; POIROT, O.; DANIERE, M.C.; TERZETTI, F.; MARANDE, A.M.; DZWIGAJ, S.; PEZERAT, H.; FENOGLIO, I.; FUBINI, B.; 2000: Cytotoxic and transforming effects of silica particles with different surface properties in Syrian hamster embryo (SHE) cells. *Toxicology in Vitro*, **14** (2000), pp. 409-422.
- ELZEA, J.M.; ODOM, I.E.; MILES, W.J.; 1994: Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by x-ray diffraction, *Analytica Chimica Acta*, **286** (1994), pp. 107-116.
- ELZEA, J.M.; RICE, S.B.; 1996: Tem and X-ray diffraction evidence for cristobalite and trydimite stacking sequences in opal. *Clays and Clay Minerals*, Vol. **44**, No. 4 (1996), pp. 492-500.

- ENDELL, J.; 1949: Röntgenographischer Nachweis kristalliner Zwischenzustände bei der Bildung von Cristobalit aus Kieselgur beim Erhitzen. *Kolloid-Z.*, **111** (1949), pp. 19-23.
- EP 0 790 070 A1; 1997: Composite filtration media, 20.08.1997.
- EP 1 239 976 A1; 2002: Filterhilfsmittel, 14.08.2002.
- ESSER, K.D.; 1972: Zur Messung der Filtrierbarkeit. *Monatszeitschrift für Brauerei* **25** (1972), S. 145.
- EVERS, H.; 1996: Ersatz der Kieselgur bei der Bierfiltration durch ein regenerierbares Filterhilfsmittel. Univ.-Diss., TU Berlin, 1996.
- FALBE, J.; REGITZ, M.; 1995: *Römpp Chemie Lexikon*. Band 3 H-L, 9. Auflage. George Thieme Verlag, Stuttgart, 1995.
- FALBE, J.; REGITZ, M.; 1996a: *Römpp Chemie Lexikon*. Band 2 Cm-G, 10. Auflage. George Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
- FALBE, J.; REGITZ, M.; 1996b: *Römpp Chemie Lexikon*. Band 4 M-Pk, 10. Auflage. George Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
- FALBE, J.; REGITZ, M.; 1996c: *Römpp Chemie Lexikon*. Band 5 Pl-S, 10. Auflage. George Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
- FALBE, J.; REGITZ, M.; 1996d: *Römpp Chemie Lexikon*. Band 6 T-Z, 10. Auflage. George Thieme Verlag, Stuttgart, 1996.
- FILLAUDEAU, L.; BLANPAIN-AVET, P.; DAUFIN, G.; 2006: Water, wastewater and waste management in brewing industries. *Journal of Cleaner Production*, Vol. **14** (2006), pp. 463-471.
- FINIS, P.; GALASKE, H.; 1998: Recycling von Brauerei-Filterhilfsmittel – Tremonis-Verfahren bewährt sich in NRW, Düsseldorf/Dortmund, *Brauwelt* 1988, Nr. 49; S. 2332 – 2336.
- FISCHER, W.; 1996: Wiederaufbereitung von Abschlämmen. *Lebensmitteltechnik*, **6** (1996), S. 48-50.
- FISCHER, W.; HIPPE, L.; SCHNICK, T.; 2003: Kieselgur – kalziniert und trotzdem cristobalitifrei. *Brauwelt*, 2003 (**143**), S. 522-527.
- FLÖRKE, O.W.; 1953: Der Einfluss der Alkali-Ionen auf die Kristallisation des SiO<sub>2</sub>. *Fortschritte der Mineralogie*, Band **32** (1953), pp. 33-35.
- FLÖRKE, O.W.; 1967: Die Modifikationen von SiO<sub>2</sub>. *Fortschritte der Mineralogie*, Band **44**, Heft 2 (1967), pp. 181-230.
- FLÖRKE, O.W.; GRAETSCH, H.; MARTIN, B.; RÖLLER, K.; WIRTH, R.; 1991: Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch Mineral. Abh.*, **163** (1991), pp. 19-42.

- FOUNIE, A.; 2005: Diatomite, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, elektronische Ressource: <http://minerals.usgs.gov/>, 2005.
- FOWLER, C.E.; BUCHBER, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J.; DELACÔTE, C.; WALCARIUS, A.; 2007: An aqueous route to organically functionalized silica diatom skeletons. *Applied Surface Science* **253** (2007), pp. 5485-5493.
- FR 2712508 A1 ; 1995: Procédé pour l'obtention d'agents filtrants diatomitiques à très faible teneur en cristobalite par agglomération avec des liants silicatés ou siliciques et agents filtrants correspondants, 24.05.1995.
- FUTTMV; 2010: Futtermittelverordnung vom 08.04.1981. Zuletzt geändert am 28.02.2010.
- GALÁN, E.; GONZÁLEZ, I.; MAYORAL, E.; MIRAS, A.; 1993: Properties and applications of diatomitic materials from SW Spain. *Applied Clay Science*, **8** (1993), pp. 1-18.
- GANS, U.; 1994: Die wirtschaftliche Cross-Flow Mikrofiltration von Bier. Univ.-Diss., TU München, 1994.
- GERCID GMBH; 2009: Analysenvorschrift Filterhilfsmittel – Gehalt an Silica. Gercid GmbH, Berlin, 2009
- GERDES, E.; N.N.: Extraktfreie Cellulose (EFC) – Moderne Alternativen zu mineralischen Filterhilfsmitteln. Publikation für Verfahrenstechnik, Vereinigte Fachverlage GmbH, Mainz
- GEUTLER, G.; 1974: Zur Farbmessung nach dem Dreibereichsverfahren. Univ.-Diss., Berlin, 1974.
- GIBBS, G.W.; PAULEY, C.; 2003: Cristobalite Contents of Airborne Respirable Dust in the Diatomaceous Earth Industry in California. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, **18** (2003), pp. 805 – 807.
- GOEBEL, A.; MATTENKLOTT, M.; 2001: Untersuchung des Staubungsverhaltens und der stofflichen Zusammensetzung von Kieselguren, *Gefahrstoffe – Reinhaltung der Luft*, 2001, (**61**), Nr. 7/8, S. 313-317.
- GOLDSMITH, D.F.; 1997: Does occupational Silica exposure or silicosis cause lung cancer? *Ann. Occup. Hyg.* **41**, Supplement I (1997), pp. 475-479.
- GOREN, R.; BAYKARA, T.; MARSOGLU, M.; 2002: Effects of purification and heat treatment on pore structure and composition of diatomite; *Brit. Ceram. Transactions*, **101** (2002), pp.177-180.
- GRAETSCH, H.; GIES, H.; TOPALOVIC; 1994: NMR, XRD and IR study on microcrystalline opals. *Physics and Chemistry of Minerals*, Vol. **21** (1994), pp. 166-175.
- GRAETSCH, H.; MOSSET, A.; GIES, H.; 1990: XRD and <sup>29</sup>Si MAS-NMR Study on some non-crystalline silica minerals. *Journal on Non-Crystalline Solids*, Vol. **119** (1990), pp. 173-180.

- GREENBERG, M.I.; WAKSMAN, J.; CURTIS, J.; 2007: Silicosis: A Review. *Disease-a-month*, Vol. **53** (2007), Issue 8, pp. 394-416.
- GREIM, H.(Hrsg.); 1999: Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe – Toxikologische Begründung von MAK-Werten (Sonderdruck) 29. Lieferung, WILEY-VCH, München, 1999.
- HABERSANG, S.; 1982: Siliziumdioxid, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Band 21. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982.
- HAND, R.J.; STEVENS, S.J.; SHARP, J.H.: 1998: Characterisation of fired silicas. *Thermochimica Acta*, **318** (1998), pp. 115-123.
- HEBMÜLLER, F.; 2003: Einflussfaktoren auf die Kieselgurfiltration von Bier. Univ.-Diss., Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2003.
- HEINLEIN, M.; 2003: Strömungsmechanik und Wärmeübergang in einer kontinuierlich betriebenen Wirbelschicht zur thermischen Behandlung feinsten Partikel. Univ.-Diss., 2003.
- HERDIANITA N.R.; RODGERS, K.A.; BROWNE, R.L.; 2000: Routine instrumental procedures to characterise the mineralogy of modern and ancient silica sinters. *Geothermics* **29** (2000), pp. 65-81.
- HEYSE, K.-U.; 1995: Handbuch der Brauerei-Praxis. 3. Auflage, Carl Getränke Fachverlag, Nürnberg, 1995.
- HINMAN, N.W.; 1998: Sequences of silica phase transition effects of Na, Mg, K, Al, and Fe ions. *Marine Geology* **147** (1998), pp. 13-24.
- HINZ, W.; 1963: Silikate – Einführung in Theorie und Praxis. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1963
- HINZ, W.; 1970: Die Silikate und ihre Untersuchungsmethoden. Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970.
- HINZ, W.; 1970: Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik – Band 2. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970.
- HUANG, P.M.; WANG M.K.; 2005: Minerals, Primary. *Encyclopedia of Soils in the Environment*. 2005, pp. 500-510.
- IARC INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER; 1987: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans – Silica, Some Silicates, 1987, Vol. **42**, IARC, Lyon.
- IARC INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER; 1997: IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks of Chemicals to Humans – Silica, Some Silicates, Coal Dust and Paraaramid Fibrils, 1997, Vol. **68**, IARC, Lyon.

- INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA (ICDD); 2001: Mineral Powder Diffraction File Data Book, Sets 1-50. International Centre for Diffraction Data (Hrsg.), Pennsylvania USA, 2001.
- JILLAVENKATESA, A.; DAPKUNAS, S.; LUM, L.; 2001: Particle Size Characterisation, National Institute of Standards and Technology, Special Publication 960-I, 2001.
- JONES, J.B.; SEGNET, E.R.; 1971: The nature of opal I. Nomenclature and constituent phases. *Journal of Geological Society of Australia*, **18** (1971), pp. 57 – 68.
- KAHRAMAN, S.; ÖNAL, M.; SARIKAYA, Y.; BOZDOĞAN, I.; 2005: Characterization of silica polymorphs in kaolins by X-ray diffraction before and after phosphoric acid digestion and thermal treatment. *Analytica Chimica Acta* **552** (2005), pp. 201-206.
- KAINER, F.; 1951: Kieselgur – ihre Gewinnung, Veredelung und Anwendung. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1951.
- KASTNER, M.; KEENE, J.B.; GIESKES, J.M.; 1977: Diagenesis of siliceous ooze I. Chemical controls on the rate of opal-A to opal-CT transformation – an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41** (1977), pp. 1041-1059.
- KHRAISHEH, M.A.M.; AL-GHOUTI, M.A.; ALLEN, S.J.; AHMAD, M.N.; 2005: Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite, *Water Research*, **39** (2005), pp. 922-932.
- KIRSCHNER, H.; KOPPELHUBER-BITSCHNAU, B.; 1994: Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode – Eine Einführung. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Weisbaden, 5., neubearbeitete Auflage, 1994.
- KONICA MINOLTA SENSING EUROPE B.V.: Chroma Meter Cr-300/Cr-310/Cr321/Cr-331/Cr331C – Instruction Manual.
- KREYZIG, E.; 1998: Statistische Methoden und ihre Anwendung. 7. Auflage. Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1998.
- KROHNE MESSTECHNIK GMBH & CO. KG; 1997: Messumformer für magnetisch-induktive Durchflussmesser. Duisburg, 1997.
- KRW-/ABFG; 2009: Gesetz zur Förderung der Kreislaufwirtschaft und Sicherung der umweltverträglichen Beseitigung von Abfällen (Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz - KrW-/AbfG) vom 27.09.1994. Zuletzt geändert am 11.08.2009.
- Kultursubstraten und Pflanzenhilfsmitteln (Düngemittelverordnung - DüMV) vom 16.12.2008. Zuletzt geändert am 14.12.2009.
- KUNZE, W.; 2007: Technologie Brauer und Mälzer. VLB Verlag, Berlin, 9. Auflage, 2007.
- LAGALY, G.; 1982: Siliziumdioxid, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Band 21. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982.

- LAI; 2004: Länderausschuss für Immissionsschutz, Gesundheitliche Risiken durch Quarzstäube an Arbeitsplätzen und in der Außenluft. 2004, Niederschrift über die 108. Sitzung in Leipzig.
- LANGE, R.; BLÖDORN, J.; 1981: Das Elektronenmikroskop. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1981.
- LECHNER, R.; MÖRTEL, H.; RUB, W.; 1995: Kieselgurschlamm als Rohstoff bei der Kalksandstein-Herstellung. Brauwelt, (1995) **135**, Nr. 46, S. 2436-2440.
- LENHART, B.; STEINBERG, C.; SCHRIMPF, A.; MELZER, A.; KLEIN, M.; BUCKSTEEG, K.; 1982: Zur Limnologie des Starnberger Sees. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, 1982.
- LEUBNER, T.; GOCK, E.; 2003: Aufbereitung von Kieselgur in Filterschlämmen aus Brauereien mit Hilfe von Mini-Hydrozyklonen, 3. Kolloquium Sortieren, 09.-10.10.2003, Berlin.
- LINDEMANN, B.; 1992: Bewertung der Kieselgurfiltration von Bier. Univ.-Diss., TU Berlin, 1992.
- LINEMANN, A.; 1996: Struktureigenschaften von  $\beta$ -Glucan bei der Bierherstellung. Brauwelt, (1996) **136**, 46/47, S. 2504.
- LINN-HIGH-THERM GMBH; 2007: Technische Zeichnung Hochtemperaturdrehrohrofen FDHK FDHK-3-150/1500/1200. gez. Kleinwächter, Eschenfelden, 2007.
- LUI, Z.; 1997: Untersuchungen über das Verhalten von zellulosehaltiger Filterhilfsmittel für den Einsatz bei der Bierfiltration. Univ.-Diss., TU Berlin, 1997.
- MACADAM, D.L.; 1981: Color Measurement – Theme and Variations. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1981.
- MAEDA, H.; FORD, J.; WILLIAMS JR., M.G.; DODSON, R.F.; 1986: An untrastructural study of acute and long-term lung response to commercial diatomaceous earth. J. Comp. Path., Vol. **96** (1986), pp. 307-317.
- MANUKYAN, A. G.; MARTISOSYAN, G. G.; ANAKCHYAN, E. Kh.; KOSTANYAN K. A.; 1999: Synthesis and properties of diatomite-based sorbing and filtering materials. Russ. J. o. Applied Chemistry, Vol. **72**, No.11, (1999), pp. 1902-1906.
- MARTISOSYAN , G. G.; MANUKYAN, A. G.; OVESEPYAN, E. B.; KOSTANYAN, K. A.; 2003: A study of adsorption-structural properties of natural and processed diatomites. Russ. J. of Applied Chemistry, Vol. **76**, No.4, (2003), pp. 531-535.
- MASSA, W.; 2005: Kristallstrukturbestimmung. B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 4., überarbeitete Auflage, 2005.
- MATRINOVIC, S.; VLAHOVIC, M.; BOLJANAC, T.; PAVLOVIC, L.; 2006: Preparation of filter aids based on diatomites. International Journal of Mineral Processing, **80** (2006), pp. 255-260.

- MCDANIEL, M.P.; WITT, D.R.; BENHAM, E.A.; 1998: The Effect of Alkali Doping on the Performance of CR/Silica Catalysts in Ethylene Polymerisation. *Journal of Catalysts*, **176** (1998), pp. 344-351.
- MCDONALD, C.; CHERRY, N.; 1999: Crystalline Silica and Lung Cancer: The Problem of Conflicting Evidence. *Indoor Built Environment*, **8** (1999), pp. 121 – 126.
- MEBAK (Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission); 1998: Brautechnische Analysenmethoden – Band IV, 2. Auflage. Selbstverlag der MEBAK, Freising, 1998.
- MEBAK (Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission); 1997: Brautechnische Analysenmethoden – Band I, 3. Auflage. Selbstverlag der MEBAK, Freising, 1997.
- MEBAK (Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission); 2002: Brautechnische Analysenmethoden – Band II, 4. Auflage. Selbstverlag der MEBAK, Freising, 2002.
- MEBAK (Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission); 1996: Brautechnische Analysenmethoden – Band III, 2. Auflage. Selbstverlag der MEBAK, Freising, 1996.
- MEIER, J.; 2000: Filtration und Stabilisierung. Praxishandbuch der Brauerei. Behr's Verlag, Hamburg, 2000.
- MEWIS, I.; ULRICHS, C.; 2001: Action of amorphous diatomaceous earth against different stage of the stored product pests *Tribolium confusum*, *Tenebrio molitor*, *Sitophilus granarius* and *Plodia interpunctella*. *Journal of Stored Products Research* **37** (2001), pp. 153-164.
- MILES, W.J.; 1994: Crystalline silica analysis of Wyoming bentonite by x-ray diffraction after phosphoric acid digestion. *Analytica Chimica Acta*, **286** (1994), pp. 97-105.
- MILES, W.J.; HAMILTON R.D.; 1994: Chemical methods of analysis for crystalline silica. *Analytica Chimica Acta*, **286** (1994), pp. 3-7.
- MORRIS, T.M.; 1986: The Effect of Cold Break on the Finning of Beer. *Journal of the Institute of Brewing & Distilling* **92** (1986) 1, pp. 93 – 96.
- MÖRTEL, H.; 1999: Friedrich-Alexander-Universität Erlagen-Nürnberg. Persönliche Mitteilung vom 01.12.2009.
- MÜLLER, E.; 1983: Grundzüge der Verfahrenstechnik – Mechanische Trennverfahren Band 2. Otto Salle Verlag GmbH & Co., Frankfurt am Main, 1983.
- NARZIB, L.; 2005: Abriß der Bierbrauerei. Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 7. Auflage, 2005.

- NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS & TECHNOLOGIE (NIST); 2005: Certificate of Analysis – Standard Reference Material® 1879a – Respirable Cristobalite (Quantitative X-Ray Powder Diffraction Standard). Gaithersburg, USA, September 2005.
- NUKUI, A.; FLÖRKE, O.W.; 1987: Three tridymite structural modifications and cristobalite intergrown in one crystal. *American Mineralogist*, Vol. **72** (1987), pp. 167-169.
- ÖNAL, M.; KAHRAMAN, S.; SARIKAYA Y.; 2007: Differentiation of  $\alpha$ -cristobalite from opal in bentonites from Turkey. *Applied Clay Science*, **35** (2007), pp. 25-30.
- ÖNAL, M.; SARIKAYA Y.; 2007: The effect of heat treatment on the paracrystallinity of an opal-CT found in a bentonite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **353** (2007), pp. 4195-4198.
- PAPULA, L.; 1999: *Mathematisch für Ingenieure und Naturwissenschaftler – Band 3*. 3. Auflage. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig/Wiesbaden, 1999.
- PASCHEN, S.; 1982: Siliziumdioxid, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. Band 21. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982.
- PASCHEN, S.; 1996: Kieselgur – Gewinnung, Aufbereitung und Verwendung, *Erzmetall* **39** (1996), S. 158-161.
- PENSCHKE, A.; KNIRSCH, M.; MAYER, W. A.; MEYER-PITTROFF, R.; RUSS, W.; 1997: Die Verwertung von organischen Abfällen bei der Bausstoffherstellung. RHINO-Tagung, Köln, 1997, S. 202-232.
- PETZOLD, A.; 1991: *Physikalische Chemie der Silicate und nichtoxidischen Siliciumverbindungen*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie GmbH, Leipzig, 1991.
- PIMRAKSA, K.; CHINDAPRASIRT, P.: Lightweight bricks made of diatomaceous earth, lime and gypsum. *Ceramics International*, Vol. **35** (2009), pp. 471-478.
- RAIBLE, K.; BANTLEON, H.; 1968: Über die Filtrationseigenschaften von Bier. *Monatszeitschrift für Brauerei* **21** (1968) 10, S. 277 – 285.
- RANDO, R.J.; SHI, R.; HUGHES, J.M.; WEILL, H.; McDONALD, A.D.; MACDONALD, J.C.; 2001: Cohort Mortality Study on North American Industrial Sand Workers. III. Estimation of Past and Present Exposures to Respirable Crystalline Silica. *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. **45**, No. 3 (2001), pp. 209-216.
- REED, R.; GRIMMET, C.M.; LEEDER, G.I.; 1983: Beer Filterability – Evaluation and Alternative Approaches to Processings. *Proceedings EBC Congress* (1983), S. 225 – 232.
- REVESZ, A.G.; HUGHES, H.L.; 2003: The structural aspects of non-crystalline SiO<sub>2</sub> films on silicon: a review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **328** (2003), pp. 48-63.
- RICHTER, M.; 1981: *Einführung in die Farbmetrik*- 2.Auflage. Walter de Gruyter, Berlin-New York, 1981.

- RODGERS, K.A.; BROWNE, P.R.L.; BUDDLE, T.F.; COOK, K.L.; GREATREX, R.A.; HAMPTON, W.A.; HERDIANITA, N.R.; HOLLAND, G.R.; LYNNE, B.Y.; MARTIN, R.; NEWTON, Z.; PASTARS, D.; SANNAZZARRO, K.L.; TEECE, C.I.A.; 2004: Silica phase in sinters and residues from geothermal fields of New Zealand. *Earth-Science Reviews* **66** (2004), pp. 1-61.
- RUB, W.; MEYER-PITTROFF, R.; FELIX, R.; 1993: Die Verwertung von Brauereireststoffen in der Baustoffindustrie. *Brauwelt*, (1993) **133**, Nr. 30, S. 1328-1334.
- SAGEL, K.; 1958: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Springer-Verlag OHG, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1958.
- SCHANDA, J.; 2007: Colorimetry – Understanding the CIE System. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- SCHILDBACH, R.; RITTER, W.; 1995: Brauerei-Kieselgur. Verwertung auf landwirtschaftlichen Nutzflächen als Bodenhilfs-/Pflanzennährstoff. *Berichte aus der Wissenschaftsförderung*, 1995.
- SCHLEICHER, T.; SMEJKAL, Q.; MARTIN, A.; RUSS, W.; FAULSTICH, M.; 2009: Influences of the Type of Fluxing Agent during Fluxcalcination of Kieselguhr on Formation of Crystalline Phases, Permeability and Colour, *Brewing Science*, May/June 2009, (62), pp. 67- 82.
- SCHMID, N. A.; 2002: Verbesserung der filtrationstechnischen Eigenschaften von Filterhilfsmittel durch ein thermisches Verfahren. Univ.-Diss., TU München, 2002.
- SCHMIDT, D.; SCHOMBURG, J.; ULLRICH, B.; 1988: Untersuchungen zum Verhalten des Friedländer Tones beim Erhitzen bis 1600 °C. *Silikatechnik*, Band **39**, Heft 9 (1988), pp. 313-315.
- SCHMIDT, M.; BOTZ, R.; RICKERT, D.; BOHRMANN, G.; HALL, S.R.; MANN, S.; 2001: Oxygen isotopes of marine diatoms and relations to opal-A maturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 2, 2001, pp. 201-211.
- SCHNICK, T.; 2005: Gercid GmbH, persönliche Mitteilung, 2005
- SCHOPP, S.; GOTTKEHASKAMP, L.; SCHMID, N.; ZEILER, M.; LUTZ-WAHL, S.; FISCHER, L.; 2004: Multiple enzymatic regeneration of kieselgur after beer filtration, Tagungsband. 2nd International Conference Biocatalysis in the Food and Drinks Industries, Stuttgart, 19.-22.09.2004
- SEIXAS, N.S.; HEYER, N.J.; WELP, E.A.E.; CHECKOWAY, H.: Quantification of historical dust exposures in the diatomaceous earth industry. *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. **41**, No. 5 (1997), pp. 591-604.
- SIGRIST-PHOTOMETER AG; 1999: Betriebsanleitung Dual Scat In-Line Trübungsmessgerät. Ennetbürgen, 04.1999.

SMEJKAL, Q.; POHL, M-M.; BENTRUP, U.; MARTIN, A.; SCHLEICHER, T.; RUSS, W.; 2010: Relation between preparation art and chemical properties of modified Kieselguhrs – a nanoscale surface analysis, *Int. J. Nanomanufacturing*, Vol. 5, Nos. 1/2, (2010), pp. 69-78.

SMITH, D. K.; 1997: Evaluation of the detectability and quantification of respireable crystalline silica by x-ray diffraction methods. *Powder Diffraction* Vol. **12**, No. 4 (1997), pp. 200-227.

SMITH, D.K.; 1998: Opal, cristobalite, and tridymite: Noncrystallinity versus crystallinity, nomenclature of the silica minerals and bibliography. *Powder Diffraction*, Vol. **13** (1998), pp. 2-19.

SOMMER, G.; 1988: Die nasse Aufbereitung von gebrauchter Kieselgur in der Brauerei. *Brauwelt*, (1998), Nr. 17, S. 666 – 669.

SOUTAR, C.A.; ROBERTSON, A.; MILLER, B.G.; SEARL, A.; BIGNON, J.; 2000: Epidemiological Evidence on the Carcinogenicity of Silica: Factors in Scientific Judgement. *Ann. Occup. Hyg.*, Vol. **44**, No. 1 (2000), pp. 3-14.

SPIEB, L.; SCHWARZER, R.; BEHNKEN, H.; TEICHERT, G.; 2005: *Moderen Röntgenbeugung – Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. B.G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2005.

SRU – SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN; 2007: *Sondergutachten – Klimaschutz durch Biomasse*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2007.

SRU – SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN; 2008: *Umweltgutachten – Umweltschutz im Zeichen des Klimawandels*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 2008.

STEVENS, S.J.; HAND, R.J.; SHARP, J.H.; 1997: Polymorphism of silica. *Journal of Materials Science*, Vol. **32** (1997), pp. 2929-2935.

STIEB, M.; 1994: *Mechanische Verfahrenstechnik 2*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1994.

TAYLOR, H. A.; 1994: Diatomite, *American Ceramic Society Bulletin*, **71** (1994), p. 94-95.

TRGS 900; 2000: *Technische Regeln für Gefahrstoffe – Grenzwerte in der Luft am Arbeitsplatz, Luftgrenzwerte*. Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Oktober 2000.

TRGS 900; 2006: *Technische Regeln für Gefahrstoffe – Luftgrenzwerte*. Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Januar 2006.

TRGS 905; 2005: *Technische Regeln für Gefahrstoffe – Verzeichnis krebserregender erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe*, Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Juli 2005 (zuletzt geändert und ergänzt Mai 2008).

TRGS 906; 2005: *Technische Regeln für Gefahrstoffe – Verzeichnis krebserregender Tätigkeiten oder Verfahren nach § 3 Abs. 2 Nr. 3 GefStoffV*, Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Juli 2005 (zuletzt geändert und ergänzt März 2007).

- TRIBBLE, J.S.; ARVIDSON, R.S.; LANE III, M.; MACKENZIE, F.T.; 1995: Crystal chemistry, and thermodynamic and kinetic properties of calcite, dolomite, apatite, and biogenic silica: applications to petrologic problems. *Sedimentary Geology* **95** (1995), pp. 11-37.
- TSAI, W.-T.; LAI, C.-H.; HSIEN, K.-J.; 2006: Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching. *Journal of Colloid and Interface Science* **297** (2006), pp. 749-754.
- US 5.179.062; 1993: Process for the production of highly permeable calcined diatomites with low cristobalite content and resultant calcined diatomaceous filtration agents.
- VENEZIA, A. M.; LA PAROLA, V.; LONGO, A.; MARTORANA, A.; 2001: Effect of alkali-ions on the amorphous to crystalline phase transition of silica. *Solid State Chem.*, **161** (2001), pp. 373-378.
- WAGNER, N.; HE, G.; KRÜGER, E.; 1991: Bedeutung von  $\beta$ -Glucan für die Filtrierbarkeit von Bier. *Brauwelt*, (1991) **131**, 12.
- WAGNER, N.; 1999:  $\beta$ -Glucan-Differenz – eine neue Kennzahl zur Beurteilung der cytolytischen Lösung von Malz. *Brauwelt*, (1999) **139**, 5. S. 204
- WEISS, R.; 1982: Siliziumdioxid, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. Band 21. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1982.
- WELZ, B.; SPERLING, M.; 1997: *Atomabsorptionsspektrometrie*. 4. neubearbeitete Auflage. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997.
- WILL, G.; 2006: *Powder Diffraction – The Rietveld Method and the Two-Stage Method*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2006.
- WILSON, M.J.; RUSSEL, J.D.; TATE, J.M.; 1974: A new interpretation of the structure of disordered  $\alpha$ -cristobalite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **47** (1974), pp. 1 – 6.
- WU, J.; YANG, Y.S.; LIN, J.; 2005: Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials* **B127** (2005), pp. 196-203.
- YILMAZ, B.; EDIZ, N.; 2008: The use of raw and calcined diatomite in cement production. *Cement & Concrete Composites*, Vol. **30** (2008), pp. 202-211.
- YUAN, P.; HE, H.P.; WU, D.Q.; WANG, D.Q.; CHEN, L.J.; 2004: Characterization of diatomaceous silica by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A*, **60** (2004), pp. 2941-2945.
- YUAN, P.; YANG, D.; LIN, Z.; HE, H.; WEN, X.; WANG, L.; DENG, F.; 2006: Influences of pretreatment temperature on the surface silylation of diatomaceous amorphous silica with trimethylchlorosilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352** (2006), pp. 3762-3771.
- ZEVIN, L.S.; KIMMEL, G.; 1995: *Quantitative X-Ray Diffractometry*. Springer-Verlag, New York, 1995.

---

ZÜRICHER, C.; 1972: Vorhersage der Filtrierbarkeit von Bier. Monatszeitschrift für Brauerei **25** (1972), S. 179.

## 8.2 Abbildungsverzeichnis

### Kapitel 2

Abb. 2.1:	Tiefenfiltration .....	9
Abb. 2.2:	Kuchenfiltration .....	10
Abb. 2.3:	Querstromfiltration.....	11
Abb. 2.4:	Anschwemmung des Filterhilfsmittels.....	12
Abb. 2.5:	Schematischer Aufbau eines Anschwemm-Schichtenfilters.....	17
Abb. 2.6:	Anschwemm-Kerzenfilter .....	18
Abb. 2.7:	Filterkerze .....	18
Abb. 2.8:	Anschwemm-Scheibenfilter .....	19
Abb. 2.9:	REM von Diatomeen-Einzelform .....	27
Abb. 2.10:	REM von kalzinierter Kieselgur .....	27
Abb. 2.11:	REM von flusskalzinierter Kieselgur.....	27
Abb. 2.12:	Fließbild der Kieselguraufbereitung .....	29

### Kapitel 3

Abb. 3.1:	Anordnung von Si und O im $\text{SiO}_4$ -Tetraeder .....	40
Abb. 3.2:	Struktur von hexagonalem $\beta$ -Quarz .....	42
Abb. 3.3:	Kubischer $\beta$ -Cristobalit .....	43
Abb. 3.4:	Tetragonaler $\alpha$ -Cristobalit.....	43
Abb. 3.5:	Struktur von hexagonalem $\beta$ -Tridymit.....	44
Abb. 3.6:	Struktur von Kieselglas .....	45
Abb. 3.7:	Phasenänderungen des Siliziumdioxids.....	50
Abb. 3.8:	Röntgendiffraktogramme von Quarz, von Tridymit, Cristobalit und Opal-C .....	57
Abb. 3.9:	Röntgendiffraktogramme Opal $A_G$ , Opal-CT, Opal-C, Cristobalit und Tridymit .....	57
Abb. 3.10:	Röntgendiffraktogramme von Tridymit, Cristobalit und Opal-C .....	58
Abb. 3.11:	Röntgendiffraktogramme von Opal $A_G$ , Opal-CT und Opal-C.....	58
Abb. 3.12:	Röntgendiffraktogramme von Opal-A, Opal-CT und Opal-C .....	59

**Kapitel 4**

Abb. 4.1:	Schematische Darstellung des Hochtemperaturdrehrohrofens FDHK-3-150/1500/1200.....	73
Abb. 4.2:	Aufbau der Filteranlage.....	74
Abb. 4.3:	Interferenz am eindimensionalen Gitter.....	85
Abb. 4.4:	Konstruktive Interferenzerscheinung.....	85
Abb. 4.5:	Destruktive Interferenzerscheinung.....	85
Abb. 4.6:	Bezeichnung von Gitterpunkten durch die Koordinaten uvw.....	86
Abb. 4.7:	Netzebenen aus der Netzebenenschar 362.....	87
Abb. 4.8:	Reflexion eines Röntgenbündels an einer Netzebenenschar.....	88
Abb. 4.9:	Interferenz der reflektierten Röntgenstrahlung.....	88
Abb. 4.10:	Beugung eines monochromatischen Röntgenstrahls am Kristallpulver.....	89
Abb. 4.11:	Röntgendiffraktogramm des Cristobalitstandards.....	90
Abb. 4.12:	Auswertung eines XRD-Scans mit der Software XFit4Mac.....	92
Abb. 4.13:	Cristobalitkalibration für Konzentrationen unter 10 Mass.-%.....	93
Abb. 4.14:	Cristobalitkalibration für Konzentrationen über 10 Mass.-%.....	94
Abb. 4.15:	CIELAB-Farbraum.....	97

**Kapitel 5**

Abb. 5.1:	Höhe des Int 100 Peaks bei Kalzination von Celatom FN 1 ohne Flussmittel bei 1000 °C im statischen System.....	109
Abb. 5.2:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Kalzination von Celatom FN 1 ohne Flussmittel bei 1000 °C im statischen System.....	109
Abb. 5.3:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> für 1 h im statischen System.....	110
Abb. 5.4:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> für 1 h im statischen System.....	111
Abb. 5.5:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> für 2 h im statischen System.....	112
Abb. 5.6:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> für 2 h im statischen System.....	113

Abb. 5.7:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ für 4 h im statischen System .....	114
Abb. 5.8:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ für 4 h im statischen System .....	114
Abb. 5.9:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 1 h im statischen System .....	115
Abb. 5.10:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 1 h im statischen System .....	116
Abb. 5.11:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 2 h im statischen System .....	117
Abb. 5.12:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 2 h im statischen System .....	118
Abb. 5.13:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 4 h im statischen System .....	118
Abb. 5.14:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit NaCl für 4 h im statischen System .....	119
Abb. 5.15:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ bei 1000 °C im statischen System .....	120
Abb. 5.16:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ bei 1000 °C im statischen System .....	121
Abb. 5.17:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{K}_2\text{CO}_3$ für 1 h im statischen System .....	122
Abb. 5.18:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{K}_2\text{CO}_3$ für 1 h im statischen System .....	123
Abb. 5.19:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{K}_2\text{CO}_3$ für 2 h im statischen System .....	123
Abb. 5.20:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{K}_2\text{CO}_3$ für 2 h im statischen System .....	124
Abb. 5.21:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{K}_2\text{CO}_3$ für 4 h im statischen System .....	125
Abb. 5.22:	d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit $\text{K}_2\text{CO}_3$ für 4 h im statischen System .....	126
Abb. 5.23:	Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 1 h im statischen System .....	126

Abb. 5.24: Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert mit KCl für 1 h im statischen System bei 1000 °C.....	127
Abb. 5.25: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 2 h im statischen System.....	128
Abb. 5.26: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 2 h im statischen System.....	128
Abb. 5.27: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 4 h im statischen System.....	129
Abb. 5.28: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit KCl für 4 h im statischen System.....	130
Abb. 5.29: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> bei 1000 °C im statischen System.....	131
Abb. 5.30: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> bei 1000 °C im statischen System.....	132
Abb. 5.31: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit MgCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O bei 1000 °C im statischen System.....	133
Abb. 5.32: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit MgCl <sub>2</sub> x 6 H <sub>2</sub> O bei 1000 °C im statischen System.....	134
Abb. 5.33: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit MgO bei 1000 °C im statischen System.....	135
Abb. 5.34: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit MgO bei 1000 °C im statischen System.....	135
Abb. 5.35: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit CaCO <sub>3</sub> bei 1000 °C im statischen System.....	136
Abb. 5.36: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit CaCO <sub>3</sub> bei 1000 °C im statischen System.....	137
Abb. 5.37: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O bei 1000 °C im statischen System.....	138
Abb. 5.38: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit CaCl <sub>2</sub> x 2 H <sub>2</sub> O bei 1000 °C im statischen System.....	139
Abb. 5.39: Höhe des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit CaO bei 1000 °C im statischen System.....	140
Abb. 5.40: d-Wert des Int 100 Peaks bei Flusskalzination von Celatom FN 1 mit CaO bei 1000 °C im statischen System.....	141

Abb. 5.41: TEM-Aufnahme einer mit $9,435 \cdot 10^{-4}$ [mol/g] $K_2CO_3$ flusskalzinierten Kieselgur .....	142
Abb. 5.42: TEM-Aufnahme einer mit $9,435 \cdot 10^{-4}$ [mol/g] $Na_2CO_3$ flusskalzinierten Kieselgur .....	142
Abb. 5.43: Anteil an röntgenkristallinem Material in Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel .....	146
Abb. 5.44: d-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel.....	147
Abb. 5.45: FWHM-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel.....	148
Abb. 5.46: Permeabilität von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel .....	149
Abb. 5.47: Anteil an röntgenkristallinem Material in Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol /g] $Na_2CO_3$ bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C .....	151
Abb. 5.48: d-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol /g] $Na_2CO_3$ bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C.....	152
Abb. 5.49: FWHM-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol /g] $Na_2CO_3$ bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C .....	153
Abb. 5.50: Permeabilität von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $Na_2CO_3$ bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C.....	155
Abb. 5.51: Anteil an röntgenkristallinem Material in Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol /g] $K_2CO_3$ bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C .....	159
Abb. 5.52: d-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $K_2CO_3$ bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C.....	160
Abb. 5.53: FWHM-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $K_2CO_3$ bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C.....	160
Abb. 5.54: Permeabilität von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $K_2CO_3$ bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C .....	162

Abb. 5.55: Anteil an röntgenkristallinem Material in Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $K_2HPO_4$ bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C .....	165
Abb. 5.56: d-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $K_2HPO_4$ bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C .....	166
Abb. 5.57: FWHM-Werte der Hauptpeaks im Röntgendiffraktogramm von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $K_2HPO_4$ bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C .....	167
Abb. 5.58: Permeabilität von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $K_2HPO_4$ bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C .....	168
Abb. 5.59: Filtration von 50 l Pils mit Becogur 3500 als Grobgur .....	173
Abb. 5.60: Filtration von 50 l Pils mit Probe A als Grobgur .....	174
Abb. 5.61: Filtration von 50 l Pils mit Probe B als Grobgur .....	175
Abb. 5.62: Filtration von 50 l Pils mit Probe C als Grobgur .....	175
Abb. 5.63: Filtration von 50 l Pils mit Probe D als Grobgur .....	176
Abb. 5.64: Filtration von 50 l Pils mit Probe E als Grobgur.....	177
Abb. 5.65: Filtration von 50 l Pils mit Probe F als Grobgur.....	178
Abb. 5.66: Filtration I von 150 l Pils mit Becogur 3500 als Grobgur.....	179
Abb. 5.67: Filtration II von 150 l Pils mit Probe C als Grobgur.....	180
Abb. 5.68: Filtration III von 150 l Pils mit Probe D als Grobgur .....	181
Abb. 5.69: Filtration IV von 150 l Pils mit Probe E als Grobgur .....	181
Abb. 5.70: Filtration 1 mit erhöhtem Durchsatz von unsepariertem Bier mit Probe D als Grobgur .....	183
Abb. 5.71: Filtration 2 mit erhöhtem Durchsatz von unsepariertem Bier mit Begerow Super als Grobgur .....	184
Abb. 5.72: Filtration 3 mit erhöhtem Durchsatz von separiertem Bier mit Probe D als Grobgur .....	185
Abb. 5.73: Filtration 4 mit erhöhtem Durchsatz von separiertem Bier mit Begerow Super als Grobgur .....	185

## Kapitel 6

Abb. 6.1:	Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , $\text{NaCl}$ , $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , $\text{K}_2\text{CO}_3$ , $\text{KCl}$ und $\text{K}_2\text{HPO}_4$ bei einer Flussmittelkonzentration von $9,435 \cdot 10^{-4}$ mol/g und einer Temperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 2 h.....	191
Abb. 6.2:	Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , $\text{MgO}$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaO}$ bei einer Flussmittelkonzentration von $9,435 \cdot 10^{-4}$ mol/g und einer Temperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 2 h.....	193
Abb. 6.3:	Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ in verschiedenen Flussmittelkonzentrationen bei einer Temperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 2 h.....	194
Abb. 6.4:	Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ bei einer Flussmittelkonzentration von $9,435 \cdot 10^{-4}$ mol/g bei einer Temperatur von $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 2 h.....	196
Abb. 6.5:	Röntgendiffraktogramme von Celatom FN 1 flusskalziniert im statischen System mit $\text{Na}_2\text{CO}_3$ bei einer Flussmittelkonzentration von $9,435 \cdot 10^{-4}$ mol/g bei einer Temperatur von $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 1 h, 2 h und 4 h.....	197

## 8.3 Tabellenverzeichnis

### Kapitel 2

Tab. 2.1:	Bewertung der spezifischen Filterkuchenwiderstände.....	16
Tab. 2.2:	Filtrationsrelevante Trubstoffe organischer Herkunft.....	21
Tab. 2.3:	Filtrationsrelevante Mikroorganismen.....	21
Tab. 2.4:	Mikrobielle Schädigungsarten von Bier.....	24
Tab. 2.5:	Anwendungsgebiete und Produkte der Kieselgur.....	32
Tab. 2.6:	Analysenwerte handelsüblicher Kieselguren.....	33
Tab. 2.7:	Chemische Zusammensetzung von aufbereiteter Kieselgur.....	34
Tab. 2.8:	Charakterisierende Parameter für Filtergur.....	35
Tab. 2.9:	Chemische Zusammensetzung von Perlite.....	39

**Kapitel 4**

Tab. 4.1:	Produkteigenschaften Kieselgur Celatom FN1 (Herstellerangaben).....	68
Tab. 4.2:	Produkteigenschaften Kieselgur Celatom FN1 .....	69
Tab. 4.3:	Produkteigenschaften Becogur 3500 (Herstellerangaben).....	69
Tab. 4.4:	Produkteigenschaften Becogur 3500 .....	69
Tab. 4.5:	Flussmittel für das Flussmittelscreening im statischen System.....	70
Tab. 4.6:	Flussmittel zur Flusskalzination der Kieselgur im dynamischen System.....	70
Tab. 4.7:	Einstellung des Hochtemperaturdrehrohrofens FDHK-3-150/1500/1200.....	73
Tab. 4.8:	Komponenten der Filteranlage.....	75
Tab. 4.9:	Messgrößen der Filteranlage .....	76
Tab. 4.10:	Eingesetzte Filterhilfsmittelarten und –mengen für die Filtrationen .....	79
Tab. 4.11:	Technische Daten der Filteranlage.....	79
Tab. 4.12:	Technische Daten der Filteranlage der Versuchsbrauerei.....	80
Tab. 4.13:	Eingesetzte Filterhilfsmittelarten und –mengen für die Filtrationen mit un- separiertem Bier .....	80
Tab. 4.14:	Eingesetzte Filterhilfsmittelarten und –mengen für die Filtrationen mit separiertem Bier .....	80
Tab. 4.15:	Betriebsparamater und Bauteile des Röntgendiffraktometer PW 1050/70.....	90
Tab. 4.16:	Reflexionswinkel, Intensitäten, d-Werte, FWHM-Werte und hkl-Reflexe von SiO <sub>2</sub> -Modifikationen und von Silizium bei den gewählten Ein- stellungen des Röntgendiffraktometers PW 1050/70.....	91
Tab. 4.17:	Beurteilung des Gehaltes an Sinks in der Kieselgur .....	101

**Kapitel 5**

Tab. 5.1:	Permeabilitäten und Nassdichten ausgewählter Proben flusskalziniert mit eine Flussmittelkonzentration von $9,345 \cdot 10^{-4}$ [mol/g] im statischen System bei 1000 °C.....	143
Tab. 5.2:	Farbwerte ausgewählter Proben flusskalziniert mit einer Flussmittel- konzentration von $9,345 \cdot 10^{-4}$ [mol/g] im statischen System bei 1000 °C.....	145
Tab. 5.3:	Nassdichte, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel.....	149

Tab. 5.4:	Anteil an bierlöslichem Eisen und bierlöslichem Natrium von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel.....	150
Tab. 5.5:	pH-Wert und Farbwerte von Celatom FN 1 kalziniert im dynamischen System bei 1000 °C ohne Flussmittel .....	150
Tab. 5.6:	Ergebnisse des Erhitzungs- und Säuretests von Proben aus dem dynamischen System, flusskalziniert mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol /g] $\text{Na}_2\text{CO}_3$ bei 1000 °C .....	154
Tab. 5.7:	Nassdichte, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol /g] $\text{Na}_2\text{CO}_3$ bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C.....	156
Tab. 5.8:	Anteil an bierlöslichem Eisen und bierlöslichem Natrium von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol / g] $\text{Na}_2\text{CO}_3$ bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C.....	157
Tab. 5.9:	pH-Wert und Farbwerte von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/ g] $\text{Na}_2\text{CO}_3$ bei 900 °C, 950 °C, 1000 °C und 1050 °C .....	158
Tab. 5.10:	Ergebnisse des Erhitzungs- und Säuretests von Proben aus dem dynamischen System, flusskalziniert mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $\text{K}_2\text{CO}_3$ .....	161
Tab. 5.11:	Nassdichte, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol /g] $\text{K}_2\text{CO}_3$ bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C.....	163
Tab. 5.12:	Anteil an bierlöslichem Eisen, bierlöslichem Natrium und bierlöslichem Kalium von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol / g] $\text{K}_2\text{CO}_3$ bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C.....	163
Tab. 5.13:	pH-Wert und Farbwerte von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/ g] $\text{K}_2\text{CO}_3$ bei 700 °C, 750 °C, 800 °C und 900 °C .....	164
Tab. 5.14:	Ergebnisse des Erhitzungs- und Säuretests von Proben aus dem dynamischen System, flusskalziniert mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/g] $\text{K}_2\text{HPO}_4$ bei 900 °C .....	167
Tab. 5.15:	Nassdichte, Trockensubstanzgehalt und Glührückstand von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol /g] $\text{K}_2\text{HPO}_4$ bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C .....	169

Tab. 5.16: Anteil an bierlöslichem Eisen, bierlöslichem Natrium und bierlöslichem Kalium von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol / g] $K_2HPO_4$ bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C .....	170
Tab. 5.17: pH-Wert und Farbwerte von Celatom FN 1 flusskalziniert im dynamischen System mit $1,887 \cdot 10^{-3}$ [mol/ g] $K_2HPO_4$ bei 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C und 1000 °C .....	171
Tab. 5.18: Probenübersicht über die im dynamischen System flusskalzinierten Kieselguren für die Filtrationen am Anschwemm-Kerzenfilter.....	172
Tab. 5.19: Bierlösliches Eisen, Natrium, und Kalium, pH-Wert, Trockensubstanzgehalt, Glührückstand und Anteil an Sinks der Kieselgurproben .....	172
Tab. 5.20: Anteil an röntgenkristallinem Material, $SiO_2$ -Phase, Permeabilität, Nassdichte, spezifische Oberfläche und mittlere Partikelgröße der Kieselgurproben .....	172
Tab. 5.21: Kennzahlen der Filtrationsversuche von 50 l Pils.....	178
Tab. 5.22: Kennzahlen der Filtrationsversuche von 150 l Pils.....	182
Tab. 5.23: Analysenergebnisse der filtrierten Biere aus den Filtrationen I, II, III und IV .	182
Tab. 5.24: Analysenergebnisse der filtrierten Biere, 15 min nach Filtrationsbeginn und am Ende der Filtration von den Filtrationen 1, 2, 3 und 4 .....	186

## Lebenslauf

### Persönliche Angaben

---

Name: Thomas Schleicher  
Geburtsdatum: 01.03.1980  
Geburtsort: München  
Familienstand: ledig

### Berufspraxis

---

12/2005 – 06/2010 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand der Arbeitsgruppe Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie**, PD Dr.-Ing. Winfried Ruß, der Technischen Universität München  
  
(bis 12/2009 **Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie**, Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich, der Technischen Universität München)  
  
(bis 03/2007 **Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie**, Prof. Dr.-Ing. Roland Meyer-Pittroff, der Technischen Universität München)

### Ausbildung

---

10/2000 - 11/2005 **Studium „Technologie und Biotechnologie der Lebensmittel“** an der Technischen Universität München mit den folgenden Abschlüssen und Abschlussarbeiten:  
  
**Diplom-Ingenieur** (1,7), Diplomarbeit: „Ermittlung von Optimierungspotenzialen bei Kälteanlagen in Molkereibetrieben“  
  
**Bachelor of Science** (2,0), Bachelor's Thesis: „Theorie des Schaumes und Schaumbildung in der biologischen Abwasserreinigung“

11/1999 – 09/2000 Zivildienst im Behindertenwohnheim „Fendsbacher Hof“

09/1990 – 06/1999 Franz-Marc-Gymnasium Markt Schwaben  
  
**Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife** (2,2)

## Studentische Nebentätigkeiten

---

- 11/2005            **Wissenschaftliche Hilfskraft** am Lehrstuhl für Energie- und Umwelttechnik der Lebensmittelindustrie der Technischen Universität München
- 02/2004 – 04/2004    **Praktikum** bei der Develey Senf & Feinkost GmbH in Unterhaching in den Bereichen Qualitätssicherung und Produktion
- 03/2003 – 05/2003    **Praktikum** bei der Develey Senf & Feinkost GmbH in Unterhaching in den Bereichen Qualitätssicherung und Produktion
- 08/2000 – 09/2000    **Praktikum** bei der Franz Xaver Mayr Qualitätsmetzgerei und Fleischwarenfabrik GmbH in Erding im Bereich Produktion

## Publikationen

### Veröffentlichungen

---

SMEJKAL, Q.; POHL, M-M.; BENTRUP, U.; MARTIN, A.; **SCHLEICHER, T.**; RUSS, W.: Relation between preparation art and chemical properties of modified Kieselguhrs – a nanoscale surface analysis, Int. J. Nanomanufacturing, 2010, Vol. 5, Nos. 1/2, pp. 69-78.

**SCHLEICHER, T.**; SMEJKAL, Q.; MARTIN, A.; RUSS, W.; FAULSTICH, M.: Influences of the Type of Fluxing Agent during Fluxcalcination of Kieselguhr on Formation of Crystalline Phases, Permeability and Colour, Brewing Science, May/June 2009, (62), pp. 67- 82.

SMEJKAL, Q.; **SCHLEICHER, T.**; RUSS, W.; MARTIN, A.: Flussmittel-kalzinierte Kieselguren: Effekt der Flussmittel-Kationengröße auf die Phaseneigenschaften, Chemie Ingenieur Technik, 2009, (81), No.7.

SMEJKAL, Q.; **SCHLEICHER, T.**; RUSS, W.; MARTIN, A.: Novel flux-calcination process of kieselguhr avoiding formation of crystalline material, Chemical Engineering Transactions, 2009, (18), pp. 493-498.

**SCHLEICHER, T.**; WERKMEISTER, R.; RUSS, W.; MEYER-PITTOFF, R.: Microbiological stability of biodiesel-diesel-mixtures, Bioresource Technology, 2009, Vol. 100, Issue 2, pp. 724-730.

**SCHLEICHER, T.**; SMEJKAL, Q.; MARTIN, A.; RUSS, W.: Cristobalitfreie Kieselgur, Der Weihenstephaner, 2009, (3), S. 109f.

**SCHLEICHER, T.**; RUSS, W.: Einfluss auf die Cristobalitbildung bei der Herstellung flusskalzinierter Kieselguren, Brauindustrie, 2008 (93), Mindelheim, Sachon Verlag, pp. 30-33.

### Posterpräsentationen

---

**SCHLEICHER, T.**; RUSS, W.; SMEJKAL, Q.: Fluxcalcination of Kieselguhr - Influence of the Fluxing Agent on Formation of crystalline Phases, Permeability, Colour and Suitability as Filter Aid, European Brewing Congress (EBC), 2009, Hamburg.

SMEJKAL, Q.; **SCHLEICHER, T.**; RUSS, W.; MARTIN, A.: Relation between preparation art and chemical properties of modified Kieselguhrs, Conference of Advanced Nanoscience, 2008, Aveiro, Portugal.

**SCHLEICHER, T.**; RUSS, W.; SMEJKAL, Q.: Formation of Crystalline Silica Phases during Fluxcalcination of Kieselguhr - Effects on Permeability and Suitability as Filter Aid,

First International Symposium for Young Scientists and Technologists in Malting, Brewing and Distilling, 2008, Cork, Irland.

**SCHLEICHER, T.;** WERKMEISTER, R.; MEYER-PITTROFF, R.: Herstellung von Fettsäureethylestern im Batch-Verfahren, Energie Innovativ, Erneuerbare Energien – Politik, Technik, Märkte, Bayern Innovativ, 2006, Nürnberg.

**SCHLEICHER, T.;** HERFELLNER, T.; MEYER-PITTROFF, R.: Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) und Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung (KWKK) in der Lebensmittelindustrie. Kraft-Wärme-Kopplung – Innovative Konzepte für neue Anwendungen, Bayern Innovativ, 2006, Nürnberg.

HERFELLNER, T.; **SCHLEICHER, T.;** MEYER-PITTROFF, R.: Der Einsatz regenerativer Kraftstoffe in BHKW-Motoren, Kraft-Wärme-Kopplung – Innovative Konzepte für neue Anwendungen, Bayern Innovativ, 2006, Nürnberg.

## Vorträge

---

**SCHLEICHER, T.;** ANTONI, D.; RUSS, W.; SMEJKAL, Q.: Effects on the Formation of crystalline Silica Phases during Fluxcalcination of Kieselguhr, World Brewing Congress (WBC), 2008, Honolulu, Hawaii, USA.

**SCHLEICHER, T.;** RUSS, W.; ANTONI, D.: Verfahrensgestaltung zur Vermeidung der Bildung kristalliner SiO<sub>2</sub>-Modifikationen bei der Flusskalzination von Kieselgur, 41. Technologisches Seminar Weihenstephan, Fachverlag Hans Carl GmbH, 2008.