

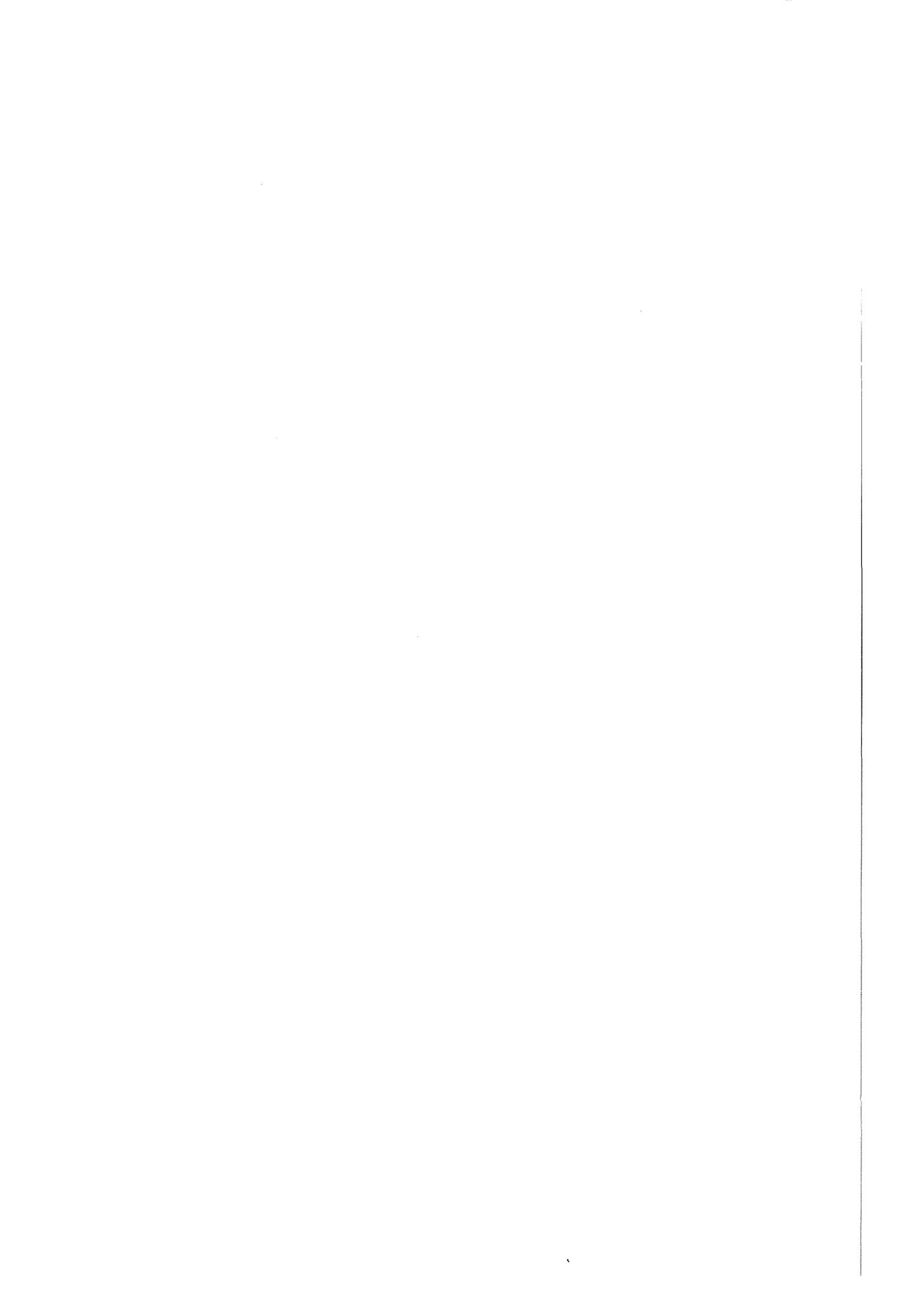
Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5794

**Untersuchungen zur Frage
der Wirksamkeit von
stationären Magnetfeldern
auf verschiedene Aspekte
der Calciumcarbonat-
abscheidung unter
besonderer Berücksichtigung
der Anwesenheit von
Eisen(III)-Ionen**

B. Matthias, E. Sebold
Institut für Technische Chemie

Juni 1996



Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5794

**Untersuchungen zur Frage der Wirksamkeit von stationären
Magnetfeldern auf verschiedene Aspekte der Calciumcarbonatabscheidung
unter besonderer Berücksichtigung der Anwesenheit von
Eisen(III)-Ionen**

B. Matthias E. Sebold

Institut für Technische Chemie

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1996

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die homogene Kristallisation von CaCO_3 bei 70-facher Übersättigung ($SI = 2.7$) unter dem Einfluß von stationären Magnetfeldern bis 7 T untersucht. Die Versuche wurden in einer Durchflußanlage durchgeführt, die eine simultane Beobachtung der Abscheidung von Kalk in zwei parallelen Teilen dieser Anlage ermöglichte. Ein Teilstrom der Reaktanden war hierbei für ungefähr 3 Sekunden dem Magnetfeld ausgesetzt, während der andere Teilstrom eine bis auf den fehlenden Magneten identische Anlage durchfloß.

Die Auswertung der Meßgrößen *pH-Wert*, *Calciumkonzentration*, *Partikelgrößenverteilung*, *Kristallmodifikation* und *Abscheidung von CaCO_3 an einer Matrix* ergab, daß bei Versuchen, die außer Na_2CO_3 und CaCl_2 keine anderen Stoffe enthielten, kein signifikanter Einfluß des Magnetfelds auf die Kalkabscheidung feststellbar ist.

Auch in Untersuchungen, die Fe^{3+} -Ionen bis zu einer Konzentration von $4.3 \mu\text{mol/L}$ enthielten, konnte keine Wirkung eines Magnetfelds von 7 T festgestellt werden. Dagegen zeigte sich, daß bereits Eisenionen in Spuren (ab ungefähr $0.02 \mu\text{mol/L}$) die homogene Kristallisation von CaCO_3 erheblich beeinflussen können.

Ein Vergleich der hier gefundenen Ergebnisse mit Berichten aus der Literatur legt den Schluß nahe, daß einige dort dem Einfluß von Magnetfeldern zugeschriebene Wirkungen auf einem nicht als solchen erkannten Eiseneinfluß beruhen. Dabei müssen die Eisenkontaminationen nicht zwangsläufig aus Prozessen stammen, die selbst auf den Einfluß von Magnetfeldern zurückgehen, sondern können durch die Korrosion von eisenhaltigen Einbauten oder Installationen verursacht sein.

Die Abschätzung der in einem Magnetfeld von 7 T auf diamagnetische Ionen wie Ca^{2+} und CO_3^{2-} einwirkenden Kräfte hat gezeigt, daß diese ungefähr 5 Größenordnungen unter den hydrodynamischen Kräften liegen. Einflüsse auf die Koagulation und die Ausrichtung im Magnetfeld erwiesen sich als ebenso vernachlässigbar.

Abstract

Investigations on the effectiveness of static magnetic fields on some aspects of the Calcium Carbonate precipitation particularly taking into account the presence of ferric iron

The homogeneous crystallization of CaCO_3 at a 70 fold supersaturation ($SI = 2.7$) was investigated under the influence of a static magnetic field of up to 7 T.

The experiments were carried out in a flow through device that facilitated the simultaneous observation of the precipitation of lime in two parallel parts of the plant. The solution wherein the reaction took part was divided in two identical streams, with only one of them being exposed to the magnetic field for 3 seconds. Analysis of the parameters *pH*, *Calcium concentration*, *particle size distribution*, *crystal modification* and *the precipitated CaCO_3* showed that there was no significant influence of the magnetic field on scaling as long as the aquatic solution did not contain any other substances than Na_2CO_3 and CaCl_2 .

Investigations including ferric iron up to concentrations of $4.3 \mu\text{mol/L}$ didn't show an effect of a 7 T magnetic field as well. On the other side it was found that even small concentrations of Fe^{3+} (about $0.02 \mu\text{mol/L}$) had a considerable influence on the crystallization of CaCO_3 .

Comparing these results with reports published elsewhere the conclusion can be drawn that some of those effects that have been related to the influence of magnetic fields might instead be caused by an unrealized influence of iron. The origin of the iron contaminations needs not be related to any magnetically induced process but could be simply caused by corrosion of installations containing iron.

Estimation of the forces that effect such diamagnetic ions as Ca^{2+} and CO_3^{2-} showed that these are five magnitudes less than hydrodynamic forces. Influences on coagulation and alignment due to magnetic fields turned out to be negligible as well.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Literaturübersicht sowie Grundlagen der Bildungskinetik und Thermodynamik von $CaCO_3$	3
2.1 Literaturberichte über den Einfluß von Magnetfeldern auf die Kalkabscheidung	3
2.1.1 Magnetfeldeinfluß auf die Modifikation gebildeter Niederschläge	4
2.1.2 Magnetfeldeinfluß auf die Kinetik des Kristallwachstums	5
2.1.3 Magnetfeldeinfluß auf die Partikelgröße	5
2.1.4 Magnetfeldeinfluß auf die Bildung von Wandablagerungen	6
2.1.5 Resümee der Literaturlauswertung	8
2.2 Die Modifikationen des $CaCO_3$	9
2.2.1 Calcit	10
2.2.2 Aragonit	10
2.2.3 Vaterit	11
2.2.4 Zur Polymorphie des $CaCO_3$	11
2.2.5 Methoden zur Identifizierung der Modifikationen von $CaCO_3$	11
2.3 Die Kinetik der $CaCO_3$ -Bildung	13
2.3.1 Kinetische Modelle	16
2.3.2 Resümee	21
3 Abschätzung der Wirkung von Magnetfeldern auf die Kristallisation von $CaCO_3$	23
3.1 Kräftebilanz	23
3.1.1 Bilanz der auf Ionen wirkenden Kräfte im Magnetfeld	23
3.1.2 Bilanz der auf Calciumcarbonatpartikeln wirkende Kräfte	29
3.1.3 Resümee der Kräftebilanz	30
3.2 Diamagnetische Substanzen im Magnetfeld	31
3.2.1 Der Einfluß von Magnetfeldern auf die Koagulation diamagnetischer Kolloide	32
3.2.2 Das Drehmoment eines nicht-sphärischen diamagnetischen Partikels im Magnetfeld	34
3.3 Resümee	37
4 Vorversuche zur Bestimmung des Wachstums von $CaCO_3$-Kristallen	39
4.1 Versuchsaufbau und -durchführung	39
4.1.1 Das Prinzip der Partikelgrößenmessung mit dem <i>Galai CIS 100</i>	40
4.1.2 Der Versuchsaufbau	41
4.1.3 Die Versuchsdurchführung	42
4.2 Ergebnisse der Vorversuche und deren Diskussion	43
4.2.1 Das Wachstum von $CaCO_3$ -Partikeln	43
4.2.2 Eine Abschätzung zur Abscheidung sowie des Kristallwachstums von $CaCO_3$ in Abhängigkeit von Temperatur und Anfangsübersättigung bei kurzen Reaktionszeiten	48
4.2.3 Der Einfluß von Eisen auf das Kristallwachstum von $CaCO_3$	52
4.3 Resümee	54

5 Versuche zur Stabilität der $CaCO_3$-Modifikationen in der Reaktionssuspension	55
5.1 Versuchsaufbau und Durchführung	55
5.2 Der Einfluß der Anfangsübersättigung auf die Modifikationen von $CaCO_3$	56
5.3 Die Umwandlung der $CaCO_3$ -Modifikationen beim Stehen unter der Mutterlauge bei Raumtemperatur	58
5.4 Resümee	59
6 Die Untersuchung der Abscheidung von $CaCO_3$ unter den Einfluß starker Magnetfelder	60
6.1 Der Magnet	60
6.2 Der Versuchsaufbau	62
6.2.1 Der Glasreaktor	65
6.2.2 Die Meßdatenerfassung	67
6.3 Die Versuchsdurchführung	67
6.3.1 Bestimmung des gelösten Calciums	68
6.4 Ergebnisse und Diskussion	69
6.4.1 Erste qualitative Beobachtungen während des Versuchs	69
6.4.1.1 Der Verlauf des pH-Werts in der Mischeinheit	70
6.4.1.2 Der Verlauf des pH-Werts im Ablauf der Reaktoren	71
6.4.2 Zur Auswertung verwendete statistische Methoden	73
6.4.3 Der Verlauf des pH-Werts und der Calciumionenkonzentration	75
6.4.4 Der Verlauf der Partikelgrößen der gebildeten Kristalle	80
6.4.5 Die Beladung und morphologische Aspekte	84
6.4.6 Die gebildete Kristallmodifikation	88
6.5 Ein erstes Resümee	90
6.6 Versuche zur Abscheidung von $CaCO_3$ auf verschiedenen Materialien	91
6.6.1 Versuchsaufbau und Durchführung	91
6.6.2 Ergebnisse und Diskussion	92
6.7 Auswertung eines siebenfach wiederholten Versuchs zur Kalkabscheidung in einem Magnetfeld von 7 T	97
6.8 Der Einfluß von Eisen auf die Kristallisation von $CaCO_3$ im Magnetfeld	100
6.8.1 Versuchsaufbau und Durchführung	101
6.8.2 Ergebnisse und Diskussion	101
6.8.2.1 Der Einfluß von Eisen und Magnetfeld auf Meßgrößen der Reaktionskinetik bei der Kristallisation von $CaCO_3$	102
6.8.2.2 Der Einfluß von Eisen auf die Abscheidung von $CaCO_3$ im Magnetfeld	107
6.8.3 Resümee	114
6.9 Versuch einer weitergehenden Interpretation der Ergebnisse aus den Magnetversuchen – Ausblick	116
7 Zusammenfassung	120
8 Literaturverzeichnis	122
9 Anhang	132
9.1 Peaktabellen der IR-Spektren und der Röntgendiffraktogramme	132
9.2 Das Datenerfassungsprogramm	133
9.3 Meßwerte der Vorversuche	136
9.3.1 Modifikationen der im <i>batch</i> -Reaktor in Vorversuchen gebildeten $CaCO_3$ -Kristalle	136

9.3.2 Die Meßwerte von pH-Wert, Calciumkonzentration und mittlerem Durchmesser bei 60-facher Anfangsübersättigung und 24.8 °C	136
9.4 Meßdaten der Magnetversuche	137
9.4.1 Versuche in Abhängigkeit von der Feldstärke	137
9.4.2 Versuche in Abhängigkeit der Eisen(III)-Konzentration	139

1 Einleitung und Zielsetzung

Diese Arbeit befaßt sich mit der Problematik, die sich aus der Abscheidung von Kalkinkrustationen in industriellen und privaten Rohrleitungssystemen ergibt¹. Hierbei wird das Hauptaugenmerk auf die Frage nach der Möglichkeit einer Wirkung handelsüblicher Geräte gerichtet, die durch den Einsatz von Magnetfeldern die Kalkabscheidung verhindern sollen. Von wissenschaftlichem Interesse ist dabei die Fragestellung, ob durch ein stationäres Magnetfeld die Bildung von $CaCO_3$ aus übersättigten wäßrigen Lösungen beeinflusst werden kann.

Mit ca. 120 Mio t ist die jährlich weltweit produzierte Menge an Kalk zwar beeindruckend groß², ebenso wie Kalk auch die am meisten verwendete Chemikalie bei der Aufbereitung von Trink- und Brauchwasser ist /12/. Dies darf jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß das Auftreten von Verkalkungen an Rohrwänden in Wärmeaustauschersystemen nicht erwünscht, teilweise sogar gefährlich ist und zu erheblichen Beeinträchtigungen der Wirksamkeit dieser Wärmeüberträger führen kann. Neben einer reduzierten Wärmeübertragung und einem damit einhergehenden Brennstoffmehrverbrauch um bis zu 30 % können Röhren, in denen sehr hartes Wasser erhitzt wird, nahezu vollständig zuwachsen³. Durch Risse in der Kalkschicht können unter bestimmten Umständen Ausbeulungen oder gar Kesselexplosionen – als Folge von Überhitzungen – auftreten.

Bei der Verwendung natürlicher mineralhaltiger Wässer in industriellen Dampfkesseln wird je nach Zusammensetzung der Abscheidungen von „Kesselstein“ gesprochen. Kesselstein kann abhängig von seinem Gehalt an Gips und vor allem Silicaten die Härte von Porzellan erreichen und so einer Entfernung erheblichen Widerstand entgegensetzen /139/.

Ursache für hartes, zu Kalkablagerungen neigendem Wasser in Privathaushalten ist die Vorgabe der Trinkwasserverordnung, wonach der pH-Wert des Wassers bei der Abgabe einen unteren Grenzwert nicht unterschreiten darf. Dieser ist durch die Calcitsättigung bestimmt /140/. Wasser, das zu sauer ist, kann erhebliche Probleme bei der Trinkwasserversorgung aufgrund korrosiver Prozesse in Blei- und Kupferleitungen nach sich ziehen.

Die eigentliche Problematik der Kalkausfällung wird dann verursacht, wenn das einmal seitens des Wasserversorgungsunternehmens bei einer bestimmten Temperatur eingestellte Wasser erwärmt wird. Durch die Erwärmung wird das Wasser an $CaCO_3$ übersättigt; $CaCO_3$ fällt aus. Eine solche Erwärmung erfolgt bereits im Rohrleitungssystem auf dem Weg zu den Endverbrauchern, so daß

¹ Unter Kalk wird üblicherweise sowohl $CaCO_3$ oder „Kalkstein“ als auch CaO , der sogenannte „gebrannte Kalk“ (aus der thermischen Zersetzung von $CaCO_3$ zu CaO und CO_2) verstanden. Daneben unterscheidet man noch den „gelöschten Kalk“ $Ca(OH)_2$, welcher aus der Reaktion von gebranntem Kalk mit Wasser entsteht.

In den nachfolgenden Kapiteln wird mit dem Wort „Kalk“ die Substanz „ $CaCO_3$ “ bezeichnet.

² Stand 1979 /11/

³ „Hartes Wasser“ enthält neben gelösten Gasen (O_2 , N_2 , CO_2) noch gelöste Salze und Verbindungen, die unter bestimmten Bedingungen ausfallen und somit zu Kalkablagerungen führen. Als sogenannte „Härtebildner“ bezeichnet man die Chlorid-, Sulfat- und Hydrogencarbonatsalze des Magnesiums und des Calciums.

schon in den Zulaufrohren Verkalkung auftritt. Vergleichbar stellt sich auch die Situation in privaten und industriellen Wärmeaustauschern oder in Heizkesseln dar. Durch erhöhten Druck und erhöhte Temperatur entfernt sich das System in erheblichem Maß vom ursprünglichen Gleichgewicht, woraus wieder die Fällung von CaCO_3 resultiert.

Seit Jahrzehnten werden nun Geräte entwickelt und zum Teil auch auf dem Markt angeboten, welche die Ausfällung von Kalk gerade in Rohrleitungen des privaten Bereichs verhindern sollen. Dies geschieht neben etablierten chemischen und physiko-chemischen Methoden (durch Vorfällung, Ansäuern, Einsatz von Ionenaustauscherharzen, Reversosmose u. a.) in zunehmendem Maß auch durch sogenannte „physikalische Wasserbehandlung“.

Das Wirkungsprinzip dieser Geräte beruht nach Angaben der Hersteller nicht mehr auf der Entfernung der kalkbildenden Stoffe, sondern auf Beeinflussung der Vorgänge, welche im Vorfeld einer Kristallisation stattfinden, so daß diese unterdrückt wird. Unter den weltweit vertriebenen physikalischen Wasserbehandlungsgeräten wird ein erheblicher Anteil von Anlagen gestellt, die durch ein Magnetfeld Einfluß auf das Wasser ausüben sollen. Allen diesen Geräten ist gemeinsam, daß unabhängig von Art und Stärke des Magnetfelds ein abschließender wissenschaftlicher Beweis für ihre Wirksamkeit fehlt. Namhafte Forschungs- und Untersuchungsanstalten haben bisher nur nachweisen können, daß zumindest unter den von ihnen untersuchten Bedingungen sämtliche Verfahren und Verfahrenskombinationen ohne Einfluß auf die Bildung von Kalkablagerungen waren /63/64/80/81/84/.

Gleichwohl existiert doch eine Vielzahl an wissenschaftlichen Veröffentlichungen sowie Berichten zufriedener Anwender, die eine positive – damit kalkverhindernde – Wirkung dieser Geräte beschreiben.

Aus diesem Mißverhältnis zwischen Anwendung und fehlender wissenschaftlicher Grundlage leitet sich nun die Aufgabenstellung dieser Arbeit ab:

Die Mehrzahl der Ergebnisse und deren Interpretationen der in der Literatur beschriebenen Bemühungen um eine grundsätzliche Klärung der Frage nach einem möglichen Einfluß von auf Grundlage von Magnetfeldern arbeitenden physikalischen Wasserbehandlungsgeräten müssen als widersprüchlich bezeichnet werden. Ebenso erschwert eine mitunter mangelhafte Beschreibung der experimentellen Bedingungen eine abschließende Bewertung der Befunde.

Es ist daher Ziel dieser Arbeit, in theoretischer und praktischer Weise eine grundsätzliche Klärung der Frage nach einer Wirkung von stationären Magnetfeldern auf die homogene Kristallisation von Calciumcarbonat zu versuchen.

Dabei sollten die im folgenden aufgeführten Aspekte bei der Untersuchung berücksichtigt werden:

Es sollten jederzeit nachvollziehbare Versuchsbedingungen geschaffen werden, so daß mögliche Wirkungen auf die Kristallisation eindeutig auf das Magnetfeld zurückgeführt werden können¹.

Aus den durchgeführten Untersuchungen sollten Rückschlüsse des Magnetfeldeinflusses auf die Parameter „Kristallisationskinetik“, „gebildete Partikelgröße“, „Modifikation und Morphologie“ und „Menge des an der Rohrwand abgeschiedenen Kalks“ ermöglicht werden.

¹ Angesichts jüngster Veröffentlichungen, in denen die Wirkung von Magnetfeldern auf chemische Vorgänge vorgetäuscht wurde, erscheint diese Forderung nicht trivial /2/3/.

2 Literaturübersicht sowie Grundlagen der Bildungs- kinetik und Thermodynamik von $CaCO_3$

In diesem Kapitel wird zunächst ein aktueller Forschungsüberblick über die Bemühungen gegeben, die Auswirkungen von Magnetfeldern auf die Kristallisation von $CaCO_3$ zu verstehen und vorhersagen zu können. Daran anschließend wird der Stand des Wissens bezüglich der Kalkbildung und der Phasen, welche durch Reaktion von Ca^{2+} -Ionen mit CO_3^{2-} -Ionen in wäßriger Lösung entstehen, dargestellt sowie einige wichtige physikalische Größen der drei bekannten wasserfreien Modifikationen des Calciumcarbonats mit der Summenformel $CaCO_3$ verglichen. Dies sind Calcit, Aragonit¹ und Vaterit^{2/3}. Im abschließenden Teil des Kapitels werden Modelle zur Beschreibung der Kinetik der Bildungsreaktion von Calciumcarbonat diskutiert.

2.1 Literaturberichte über den Einfluß von Magnetfeldern auf die Kalkabscheidung

Die Wirkung von Magnetfeldern auf solche chemische Reaktionen, an denen Radikale beteiligt sind, ist unbestritten, in ihrem mechanistischen Ablauf wohlverstanden und andernorts ausführlich beschrieben/55/56/. Einzig der Einfluß von Magnetfeldern auf Vorgänge in wäßriger Lösung, an denen Ionen beteiligt sind, kann noch nicht mit einem umfassenden Modell erklärt werden.

Es existiert jedoch eine nennenswerte Zahl von Veröffentlichungen, die die Kristallisation verschiedener Salze (darunter auch Härtebildner wie $CaSO_4$ /67/) unter unterschiedlichsten Bedingungen in stationären, alternierenden sowie Kombinationen aus beiden Feldern und sogar aus Kombinationen von Magnetfeldern und mechanischen oder elektrischen Impulsen beschreiben /68/69/70/71/87/.

Im Falle der Magnetbeeinflussung der Calciumcarbonatbildung ist es das Verdienst eines Belgiers, durch Einreichung und Umsetzung eines Patents über die magnetische Behandlung von Trinkwasser die Diskussion über die Diskrepanz zwischen der technischen Anwendung eines Produkts und dem Mangel an Wissen über die Grundlagen seiner Wirkung ausgelöst zu haben /57/137/138/. Auffälligerweise sind es in der Mehrzahl ehemals sowjetische und osteuropäische Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler, welche die diversen Wirkungen von magnetischen Feldern in den

¹ Benannt zu Ehren des französischen Physikers F. Arago.

² Benannt nach seinem Entdecker H. Vater.

³ Angemerkt werden muß jedoch, daß neben amorphem Calciumcarbonatgel noch Hydrate der Zusammensetzung $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ (sogenannter „Ikait“) und $CaCO_3 \cdot H_2O$ existieren und daß zudem in der Literatur andere Modifikationen beschrieben werden, deren Existenz nicht verifiziert werden konnte oder welche mittlerweile als eine der drei wasserfreien Modifikationen des $CaCO_3$ identifiziert wurden. Hier wäre die als „Vaterit A“ bezeichnete Modifikation, die sich als kugelige Form des Calcits herausstellte, zu nennen, des weiteren „Lublinit“, der auch Calcit zugeordnet wird, das sogenannte „ μ - $CaCO_3$ “, welches identisch mit Vaterit ist sowie „Conchit“ und „Ktypeit“, die beide Aragonit sind /4/.

letzten Jahrzehnten auf theoretischem und experimentellem Gebiet untersucht haben /66/. Mitunter läßt sich jedoch aus diesen Berichten nicht nachvollziehen, unter welchen exakten experimentellen Bedingungen eine Untersuchung durchgeführt wurde.

Ein erster Ansatz bei der Erklärung oder Vorhersage von Änderungen im Ablauf einer chemischen Reaktion in wäßriger Lösung durch Magnetfelder ist es, diesen Einfluß auf Änderungen in der Struktur des Wassers selbst zurückzuführen /73/. Solche physikochemischen Änderungen sollten sich dann in meßbaren Abweichungen verschiedener Eigenschaften des Wassers niederschlagen: Dichte, Viskosität, Brechungsindex, elektrischer Widerstand, (damit auch in der) Leitfähigkeit, pH-Wert, Lösevermögen für Salze und im IR-Spektrum (als Maß für die Bindungseigenschaften des Wassers). Über all die hier aufgeführten Parameter existieren Veröffentlichungen, wobei die Zahl derer, welche einen Einfluß von Magnetfeldern (durch experimentelle Befunde oder theoretische Überlegungen) ausschließen, der Zahl an „positiven“ Berichten nicht nachsteht /72/73/74/75/76/77/78/79/. Man kann gegenwärtig nur die Schlußfolgerung ziehen, daß allein unter der Annahme physikochemischer Änderungen des Wassers ein Einfluß von Magnetfeldern auf Prozesse in wäßrigem Medium nicht befriedigend erklärt werden kann.

Trotzdem werden immer wieder Versuche angestrengt, durch theoretische und praktische Untersuchungen die Auswirkungen von sogenannter „Magnetbehandlung“ auf wäßrige Lösungen, die gegenüber dem Löslichkeitsprodukt an $CaCO_3$ übersättigt sind, auf eine wissenschaftliche Basis zu stellen.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind im folgenden in einem Literaturüberblick dargestellt und ausgewertet.

2.1.1 Magnetfeldeinfluß auf die Modifikation gebildeter Niederschläge

Über einen Einfluß von Magnetfeldern auf die Bevorzugung einer bestimmten Kristallmodifikation von Calciumcarbonat läßt sich aus der Literatur keine eindeutige Aussage machen.

Dies liegt daran, daß in manchen Quellen zur Magnetchemie ein Einfluß von Magnetfeldern auf die Modifikationsbildung des $CaCO_3$ überhaupt nicht erwähnt wird, während er in anderen sehr wohl beschrieben wird, wobei sich aber die Aussagen bezüglich der hauptsächlich gebildeten Phase unterscheiden: STIMPSON, VOGL, DALAS et al., LOHMEYER, THEILER, WAGNER et al. und BUSCH et al. fanden in ihren jeweiligen Versuchsreihen keine Änderung der auftretenden Modifikation durch ein während der Fällung vorhandenes Magnetfeld /64/80/81/82/92/93/94/97/. CHYNOWETH, PANDOLFO et al., HIGASHITANI et al. und DONALDSON et al. finden eine Bevorzugung der Aragonitbildung, während BERUTO et al. eine höhere Calcitbildung beobachten /86/88/89/90/95/.

Die erheblichen Differenzen in den Aussagen lassen sich auf den ersten Blick nur schwer verstehen. Zieht man jedoch die Sensibilität der Calciumcarbonatbildung bezüglich äußerer Einflüsse in Betracht, so wird klar, daß eine kleine Differenz der Fällungsbedingungen bei den zu vergleichenden Untersuchungen eine grundlegende Änderung der Resultate bedeuten kann. Zudem sind die verwendeten Feldanordnungen in keinem der ausgewerteten Fälle identisch und in manchen gar nicht nachvollziehbar. In Tabelle 1 wird versucht, ein Überblick über die beschriebenen Effekte, Erklärungen und jeweiligen Bedingungen zu geben.

Als Erklärung für die Bevorzugung der Bildung einer Kristallmodifikation durch ein Magnetfeld wird von PANDOLFO et al. das Vorhandensein geeigneter Heteronuklei beim Kristallisationsbeginn angeführt /95/, von HERZOG et al. wird die Anwesenheit von Fe^{2+} , die das Calcitwachstum, aber

nicht das von Aragonit, behindert, verantwortlich gemacht /113/, und BERUTO et al. erklären den Einfluß über eine Änderung der Oberflächenenergie von Ionenclustern, welche sich zu $CaCO_3$ -Keimen zusammenschließen /90/. Eine quantitative Beschreibung, die eine Abhängigkeit des beschriebenen Effektes vom Magnetfeld darstellen würde, kann der Literatur nicht entnommen werden.

2.1.2 Magnetfeldeinfluß auf die Kinetik des Kristallwachstums

ELLINGSEN et al. haben 1979 bei der Untersuchung von natürlichen Wässern einen Einfluß von Magnetfeldern im Bereich von 0.6 bis 1.0 Tesla auf den Verlauf des pH-Wertes gefunden, nachdem die bereits magnetbehandelte Lösung durch Zugabe von $Ca(OH)_2$ übersättigt wurde, so daß $CaCO_3$ ausfiel. Die beobachtete Beschleunigung der pH-Absenkung, welche auf eine beschleunigte Ausfällung des $CaCO_3$ hindeutet, kann mit diesen Ergebnissen jedoch nicht erklärt werden. Versuche, die nicht mit natürlichem Wasser, sondern mit künstlichen $CaCO_3$ -Lösungen durchgeführt wurden, zeigten keinen Effekt /91/.

Die dem entgegengesetzte Beobachtung eines Rückgangs der Kristallisation machten DALAS et al. bei Feldstärken größer 10 Tesla /94/. Etwas differenzierter berichten HIGASHITANI et al. über eine Unterdrückung der Keimbildung bei gleichzeitig beschleunigtem Kristallwachstum, so daß letztlich weniger, aber größere Kristalle unter Magnetfeldeinfluß gebildet werden /89/. HIGASHITANI et al. arbeiteten mit $CaCO_3$ -Lösungen, die sie aus Na_2CO_3 - und $CaCl_2$ -Lösungen herstellten und auch einzeln magnetisch behandelten, wobei jedoch nur die Behandlung der Na_2CO_3 -Lösung Wirkung zeigte.

Erneut widersprechen sich die gefundenen Ergebnisse wie bei der anfänglich betrachteten Modifikationsfrage. Und wieder muß festgestellt werden, daß ein Vergleich der Ergebnisse nicht möglich ist. So haben DALAS et al. die Versuche in einem *Batch*-Reaktor bei Feldstärken bis 18.6 Tesla (wobei das Feld zu 83% als kontinuierlich und zu 17% als alternierend beschrieben wird) durchgeführt, während ELLINGSEN et al. und HIGASHITANI et al. im Durchfluß bei 1.0 und 0.6 Tesla arbeiteten. Auch in der Wahl des Temperaturbereichs unterschieden sich die Arbeiten. Es wurde bei 20, 25 und 30 °C gearbeitet, so daß nun nicht weiter überrascht, daß HIGASHITANI et al., die bei 30°C arbeiteten, auch Spuren von Aragonit fanden.

DUFFY erklärt die von ihm beobachtete Wachstumshemmung auf $CaCO_3$ indirekt über die aufgrund des Magnetfelds einsetzende Korrosion. Damit würden Eisenionen freigesetzt, welche letztlich für den beobachteten Effekt verantwortlich seien /96/.

Weitere Erklärungen für die angeführten Resultate werden nur von DALAS et al. gegeben, welche die Beeinflussung des Dehydratationsschritts durch ein angelegtes Magnetfeld für die erhaltenen Effekte verantwortlich machen.

2.1.3 Magnetfeldeinfluß auf die Partikelgröße

Ein Einfluß von Magnetfeldern auf die gebildete Teilchengröße wurde von HIGASHITANI et al. gefunden und wird darauf zurückgeführt, daß relativ wenige Keime gebildet werden, diese aber beschleunigt wachsen. Ebenso beschreiben DONALDSON sowie DONALDSON und GRIMES, daß die durch Magnetbehandlung gebildeten Kristalle größer sind /85/86/. CHYNOWETH berichtet allgemein über eine Änderung der Kristallgröße. Hierbei ist jedoch weder klar, ob diese Aussage auf eigenen

Ergebnissen beruht, noch in welcher Richtung die von ihr berichtete Größenveränderung verläuft /88/.

LOHMEYER fand eine Zunahme der Kristallgröße im Magnetfeld, ohne dies jedoch zu erklären, merkt aber an, daß noch weitere Untersuchungen zur Verifizierung notwendig seien /64/.

KRONENBERG fand in seinen Untersuchungen, daß sich nach einer Magnetbehandlung kleinere und „unverästelte“ Partikeln auf einem Glasobjektträger abscheiden als bei fehlender Magnetbehandlung. Er erklärt dies mit einer Änderung des Keimbildungsprozesses, welche durch eine Wechsel-feldanordnung, wie sie Verwendung fand, verursacht wird und eine erhöhte Freisetzung von ehemals hydratisierten Heteronuklei zur Folge hat. Die so freigesetzten Heteronuklei bilden nun den Ausgangspunkt für die Bildung „scheibenförmiger“ Kriställchen. KRONENBERG erklärt den Einfluß auf die Freisetzung von Heteronuklei durch den Resonanzeffekt, der auftritt, wenn ein hydratisierter Komplex einem magnetischen Wechselfeld mit 200 Hz ausgesetzt ist.¹ Er errechnet damit eine ausreichende Freisetzung von Kristallisationskeimen, wenn jeder 10¹³te „Wasserkäfig“ um ein Fremdteilchen, das zum Wachstumskeim werden kann, aufbricht /59/60/61/.

Zwei Dinge müssen dem entgegengehalten werden: Zum einen ist nicht einsichtig, daß eine Freisetzung von Heteronuklei zum Wachstum von scheiben- und nicht kugelförmigen (oder ähnlich dreidimensionalen) Kristallen führt, solange die Anlagerung (Adsorption, Aufwachsen oder Einbau) seitens einer der drei Raumrichtungen nicht behindert ist. Auch wenn die letztlich beobachteten makroskopischen „Scheiben“ natürlich eine dreidimensionale Ausdehnung besitzen, geht die Erklärung KRONENBERGs davon aus, daß diese auf molekularer Ebene auf der Bildung zweidimensionaler, „scheibenförmiger“ Mikrokristalle beruht /60/.

Zum zweiten widerlegt VOGL die Annahme, mittels der Versuchsanordnung von KRONENBERG könnten derart hochenergetische Schwingungen, wie sie für einen Bruch der Ion-Wasserdipol-Bindung in einem Aquokomplex notwendig wären, erzeugt werden. Das maximal mit solchen Magnetanordnungen zu erreichende Drehmoment auf ein Wassermolekül der äußeren Hydratschale eines als zweiwertig angenommenen Ions ist etwa 10⁸ mal kleiner als das Drehmoment, das durch das elektrische Feld des Ions verursacht wird /93/.

2.1.4 Magnetfeldeinfluß auf die Bildung von Wandablagerungen

Für die Praxis von herausragender Bedeutung ist die Beantwortung der Frage nach einer „magnetischen“ Beeinflussung der Bildung von Ablagerungen (Inkrustationen) an Wänden während der Ausfällung des Kalks. Dabei reduziert sich das Interesse jedoch nicht nur auf die Untersuchung einer bloßen Mengenänderung des Niederschlags, sondern ist auch auf die Hafteigenschaften desselben gerichtet.

So findet etwa STIMPSON in seinen Untersuchungen eine Änderung der Hafteigenschaften des abgeschiedenen Kalks, nachdem die Lösung, in welcher dieser entstand, durch eine magnetische Wasserbehandlungseinheit geflossen ist /97/. Er beschreibt die nach Magnetbehandlung erhaltenen Kristalle als individuell gewachsen – während die nicht magnetisch behandelten miteinander verwachsen waren – und vergleichbar einem weichen Pulver, leicht abzuwischen, aber immer noch als Calcit identifizierbar. Quantitative Angaben werden nicht gemacht.

KRONENBERG berichtet über eine Änderung der Kristallform durch die von ihm vorgenommene magnetische Behandlung des Wassers. Die von ihm beschriebenen Kristalle werden durch Verdampfen etwa eines Trinkwassertropfens auf einem Mikroskopobjektträger aus Glas erhalten,

¹ Diese Frequenz wird durch das Hintereinanderschalten von bis zu acht Ringmagneten und geeigneter Fließgeschwindigkeit der Lösung erhalten.

nachdem das Wasser zuvor eine von Ringmagneten umgebene Versuchsstrecke durchflossen hatte. Aus der Änderung der Form und der Verminderung der Kristallzahl leitet er eine Abnahme der Kristallisation um bis zu 67 % ab. Dies wurde jedoch nicht durch begleitende Untersuchungen der Ablagerungen an realen Rohrleitungssystemen erhärtet /57/60/61/.

BUSCH et al. erklären den Einfluß einer Magnetbehandlungseinheit auf die verringerte Abscheidung von Kalk an der Wand eher indirekt durch das Magnetfeld. Im Sinne der LORENTZ-Kraft, welche wirkt, sobald sich ein geladenes Teilchen in einem Winkel ungleich Null zu einem angelegten Magnetfeld bewegt, erzeugt eine leitende Flüssigkeit einen elektrischen Feldvektor, der zu einer Spannungsdifferenz und damit zur Ausbildung von Lokalelementen führt. Durch diese Lokalelementbildung kommt es zur Korrosion – etwa des Magneten oder des Gehäuses, in dem er sitzt – und dadurch wiederum zur Freisetzung von „Initiatoren“, welche eine Abscheidung des Kalks an der Wand verhindern und im Innern der Lösung begünstigen /82/.

Allgemein berichtet auch CHYNOWETH über die Verhinderung der Bildung von Kesselstein und die Beseitigung von alten Kalkablagerungen durch ein Magnetfeld. Dies wird weder näher ausgeführt noch durch die Angabe eigener Untersuchungen untermauert /88/.

STIMPSON findet zusätzlich zu dem oben beschriebenen Effekt auf die Haftfähigkeit magnetisch beeinflusster Kalkablagerungen auch eine Änderung der Abscheidungsgeschwindigkeit, nachdem die Reaktionslösung durch eine Magnetbehandlungseinheit floß. Wird nur die HCO_3^- -Lösung magnetisch behandelt, so erfolgt eine Erhöhung der Abscheidungsgeschwindigkeit, während nach Behandlung der Ca^{2+} -Lösung eine Verminderung eintrat. Einschränkend muß jedoch noch gesagt werden, daß diese Effekte auch nur dann auftraten, wenn die Versuche mit Kupferrohren und nicht mit Polypropylenrohren durchgeführt wurden. Einen Hinweis, der zum Verständnis des Einflusses von Kupfer führt, gibt STIMPSON in seiner Arbeit, wenn er schreibt, daß die Ergebnisse durch die Gegenwart von Kupferionen, die in den Calciumlösungen als Verunreinigungen in relativ hoher Konzentration vorliegen, beeinflusst werden /97/.

Als mögliche Deutung der „magnetischen Phänomene“ führt STIMPSON Änderungen im Diffusionsverhalten der Ionen in der Diffusionsschicht an der Kristalloberfläche und zusätzliche Stoßprozesse an. Die Ursache für diese Änderungen sieht er in der LORENTZ-Kraft, deren Einfluß auf gelöste Teilchen er gemäß einer von ihm zitierten – jedoch nicht nachvollziehbaren – Berechnung als ausreichend betrachtet.

Dem bisher beschriebenen Einfluß eines Magnetfelds auf die Ablagerung von Kalk an Wänden stehen Berichte von Materialprüfungs- und Wasserversorgungsanstalten gegenüber, in denen bislang nie eine positive Wirkung von Magnetfeldern auf die Bildung von Wandablagerungen als Kesselstein nachgewiesen werden konnte. WAGNER et al. und THEILER etwa konnten eine solche Wirkung durch handelsübliche Geräte unter praxisorientierten Bedingungen nicht bestätigen /80/81/.¹

¹ Die Bestimmung des Einflusses von Magnetfeldern auf die Bildung von Kalkablagerungen in der Praxis kann ganz erheblichen Ungenauigkeiten durch subjektive Beurteilung des Ergebnisses unterliegen, wie SAMERSKI zeigte /83/. Ebenso ist die magnetbehandlungsgeräteherstellende Industrie nicht an der Kritik über den „fehlenden fundierten Nachweis der Wirksamkeit von physikalischen Wasseraufbereitern“ interessiert, wie einer Mitteilung in *GWF Wasser Abwasser* von 1993 entnommen werden kann /84/.

2.1.5 Resümee der Literaturlauswertung

Die bisherigen Ergebnisse vermögen es nicht, auf die Frage nach der grundsätzlichen Möglichkeit einer Beeinflussung von Kristallisationsprozessen in wäßrigen Lösungen durch ein Magnetfeld eine befriedigende Antwort zu geben. Es bietet sich vielmehr ein eher verwirrendes Bild.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die in der Literatur veröffentlichten Untersuchungen der Wirkungen von Magnetfeldern auf die Kristallisation von $CaCO_3$.

Tabelle 1: Übersicht der Magnetfeldeinflüsse auf die Kristallisation von $CaCO_3$. Die Fragewörter symbolisieren den in der jeweiligen Spalte behandelten Aspekt: *Wer* hat veröffentlicht, *wann* wurde veröffentlicht, *was* wurde durch ein Magnetfeld beeinflusst, *wie* wurden die Untersuchungen durchgeführt, *warum* hat das Magnetfeld einen Einfluß und *wo* wurde veröffentlicht?

Wer?	Wann?	Was?	Wie?		Meßgröße	Warum?	Wo?	
			Feld	T /°C				
BERUTO et al.	1993	Calcit-Bevorzugung	0.2 T	80	Niederfrequenz Durchfluß	Röntgenbeugung	Einfluß auf Oberflächenenergie von Clustern, die Kristallisationskeime bilden	/90/
STIMPSON	1993	Einfluß auf Abscheidungs geschwindigkeit leichte Abwischbarkeit des Belages	-	90	Durchfluß, Hydromag DN15	Zeit bis Druckaufbau	LORENTZ-Kraft hat Einfluß auf Diffusionsverhalten und Stoßprozesse	/97/
HIGASHITANI et al.	1992	Unterdrückung der Keimbildung, Beschleunigung des Wachstums; Aragonit-Bevorzugung	0.6 T	30	Durchfluß	Röntgenbeugung	ohne Erklärung	/89/
LOHMEYER	1992	Zunahme der Kristallgröße	> 0.02 T	105	Durchfluß	Kristallform, -zahl	keine Erklärung	/64/
DALAS et al.	1989	Rückgang der Kristallisation	> 18 T	25	Batch	pH-Wert	Dehydratationsschritt wird beeinflusst	/94/
HERZOG et al.	1989	Aragonit-Bevorzugung	0	25	Batch	Röntgenbeugung	Calcitwachstum wird durch $Fe^{2+/3+}$ behindert	/113/
DONALDSON und GRIMES	1988	Modifikation, Kristallgröße	-	-	Durchfluß	-	-	/86/
PANDOLFO et al.	1987	Aragonit-Bevorzugung	0.36 T	80	Durchfluß mit Eisen	Röntgenbeugung	Bildung bestimmter Kristallisationskeime	/95/
CHYNOWETH	1987	Aragonit-Bevorzugung, keine Kalkablagerungen	-	-	-	-	allgemeine Diskussion von experimentellen Resultaten dritter	/88/
BUSCH et al.	1986	Verminderung der Abscheidung an der Wand	1.2-1.5 T	-	Durchfluß	pH-Wert	LORENTZ-Kraft verursacht Korrosion, Bulk-Fällung	/82/
DONALDSON	1986	Partikelgröße, Morphologie, Löslichkeit, Niederschlags geschwindigkeit	-	-	-	-	Es werden keine Experimente im einzelnen beschrieben, sondern nur allgemein diskutiert	/85/
KRONENBERG	1985	Zahl der Kristalle im B-Feld größer, Kristallform ändert, Abnahme der Kristallisation	0.05 T ca. 200Hz	-	Durchfluß bis zu 8 Ringmagnete	Kristallanzahl, Kristallform	Freisetzung von Heteronuklei aufgrund von Resonanzeffekten	/59/60/ /61/
ELLINGSEN et al.	1979	Beschleunigung des Wachstums	0.6-1.0 T	20	Durchfluß	pH-Wert	ohne Erklärung	/91/
DUFFY	1977	Hemmung des Wachstums	divers	-	diverse	Kalkmenge	Magnetfeld verursacht Korrosion	/96/

Aus Tabelle 1 wird deutlich, warum auf die Frage, ob ein Einfluß eines Magnetfelds auf die Kristallisation von CaCO_3 besteht oder nicht, auch nach Auswertung der in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse keine einfache Antwort zu geben ist: Zu heterogen sind die Bemühungen, mit denen in den letzten 20 Jahren der Wirkung von Magnetfeldern auf die Abscheidung von Calciumcarbonat nachgegangen wurde, als daß sich eine endgültige Bewertung treffen ließe.

Betrachtet man die verschiedenen Resultate ohne eigene Bewertung, so werden folgende verschiedenartige Effekte genannt: a) eine Änderung der Kristallmodifikation, b) der Einfluß auf die Kristallisationsgeschwindigkeit, c) eine Änderung der Partikelgröße, d. h. des Kristallwachstums und d) eine Verminderung der Abscheidung an den Wänden.

Leider ist es so, daß in vielen dieser Veröffentlichungen jeweils nur bestimmte Effekte beschrieben werden und Magnetfeldeinflüsse, die an anderer Stelle veröffentlicht wurden, nicht betrachtet und mit den eigenen Ergebnissen ins Verhältnis gesetzt werden. Im Prinzip ist somit keine der erwähnten Arbeiten überzeugend. Die Summe der Arbeiten führt jedoch zu dem Schluß, daß eine Wirkung des Magnetfelds vorhanden sein kann, jedoch nur in geringem Umfang, und daß die bisher angewandte experimentelle Genauigkeit und Reproduzierbarkeit nicht ausreicht, um eine eindeutige Entscheidung hinsichtlich des Einflusses zu treffen.

Auffällig ist darüber hinaus, daß von den meisten Autoren, die einen Magnetfeldeinfluß publizierten, trotz häufig geäußerter Forderung nach einer Verifizierung der eigenen Resultate nur eine einzige Veröffentlichung zum Thema gefunden werden konnte. Nur DONALDSON und KRONENBERG publizierten Ergebnisse wiederholt, wobei es sich im einen Fall mehrfach um die selben Versuche und im anderen hinsichtlich der experimentellen Durchführung um nicht nachvollziehbare Effekte handelte. Zudem erschienen diese Artikel in nicht referierten Zeitschriften.

2.2 Die Modifikationen des CaCO_3

Bei Fällung aus wäßriger Lösung wird Calciumcarbonat in der Regel als Gemisch verschiedener fester Phasen erhalten. Besonders bei hohen Konzentrationen der Ausgangsstoffe erhält man ein amorphes Gel, das mehr oder weniger schnell in kristalline Phasen übergeht /4/. Bei den als gesichert geltenden Phasen handelt es sich um Calcit, Aragonit, Vaterit, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nach abnehmender thermodynamischer Stabilität geordnet /17/¹.

Nach der Bildung einer kristallinen Phase kommt es unter geeigneten Bedingungen zur Umwandlung der weniger stabilen Phase in Calcit. Dieser Vorgang kann jedoch nach Abtrennen des Niederschlags von der Lösung und Trocknung so stark verlangsamt sein, daß er wie im Fall des Aragonits bei Raumtemperatur ganz ausbleibt.

¹ Dies gilt unter Normalbedingungen.

2.2.1 Calcit

Calcit, auch Kalkspat genannt, kristallisiert trigonal skalenoeidrisch in D_{3d} -Symmetrie in meistens gut ausgebildeten rhomboedrischen Kristallen /4/18/. Nach RAHMDOHR und STRUNZ gilt er als das formenreichste Mineral überhaupt /9/.

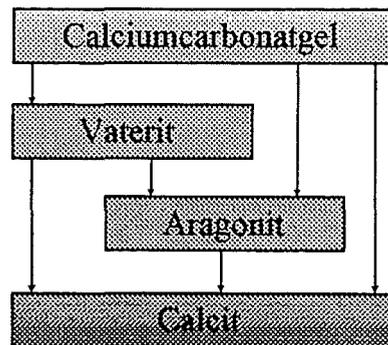


Abbildung 1: Schematisches Phasendiagramm von $CaCO_3$ unter Normalbedingungen /4/.

Im Calcitkristall (sog. Calcit-Typ) ist das Ca^{2+} -Ion oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben. Calcit ist unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabilste Modifikation, so daß alle anderen unter geeigneten thermischen Bedingungen in diese übergehen. In Abbildung 1 ist diese thermodynamische Situation für die aus wäßriger Lösung gefällten $CaCO_3$ -Modifikationen dargestellt, wobei die Energie von unten nach oben zunimmt. Man erkennt, daß unter „gewöhnlichen“ Bedingungen eine Umwandlung der Modifikationen immer in Richtung des thermodynamisch stabilsten Calcits verläuft.

Allerdings kann unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur (ca. 5000 at und 300 K /4/) auch eine Umwandlung von Calcit in Aragonit beobachtet werden. Bei noch höheren Drücken existieren wiederum Hochdruckmodifikationen des Calcits (Calcit II und Calcit III).

2.2.2 Aragonit

Aragonit wird auch λ - $CaCO_3$ genannt und kristallisiert rhombisch pseudohexagonal mit der Punktgruppe D_{2h} in strahligen und nadeligen Kristallen. In der Struktur des sogenannten Aragonit-Typs ist das Ca^{2+} -Ion von neun Sauerstoffatomen umgeben.

Aragonit ist thermodynamisch die nächstinstabile Modifikation des $CaCO_3$ nach dem Calcit und wandelt sich bei Kontakt mit der Fällungslösung in Calcit um. Aragonit fällt bei höheren Temperaturen ($> 30^\circ C$) aus wäßriger Lösung aus, wobei die Temperatur, bei welcher er gebildet wird, auch noch von vorhandenen Salzen abhängt.

Eine Unterscheidung zwischen Calcit und Aragonit ist neben physikalischen Methoden auch auf chemischem Wege möglich. Beim Kochen mit verdünnter $Co(NO_3)_2$ -Lösung erhält man mit Aragonit einen lilaroten Niederschlag von basischem Kobaltcarbonat (MEIGENSche Reaktion). Calcit bleibt dagegen weiß bis gelblich. Vaterit zeigt ebenfalls eine Verfärbung.

2.2.3 Vaterit

Vaterit wird auch als $\mu\text{-CaCO}_3$ bezeichnet und kristallisiert hexagonal mit D_{6h} -Symmetrie in sphärischen Aggregaten aus. Diese Sphärolithe sind oft aus radial angeordneten Plättchen aufgebaut, so daß nach außen eine Kugelform entsteht. Vaterit ist die unter Normalbedingungen instabilste Modifikation des CaCO_3 und wandelt sich in Lösungen unterhalb 60°C in Calcit und oberhalb in Aragonit um /4/. Reiner, trockener Vaterit ist thermisch jedoch sehr beständig.

2.2.4 Zur Polymorphie des CaCO_3

Eine Erklärung für die Polymorphie des CaCO_3 ist in der Größe des Ca^{2+} -Ions zu suchen, dessen Ionenradius nach PAULING 0.99 \AA beträgt. Zweiwertige Kationen kristallisieren mit einem Radius von 0.78 bis 1.00 \AA in der Calcit-Struktur und solche von 1.00 bis 1.43 \AA im Aragonit-Typ, wenn sie Carbonate bilden. Damit liegt der Wert für Ca^{2+} in der Mitte, und es kann von den Reaktionsbedingungen abhängen, welche Struktur gebildet wird.

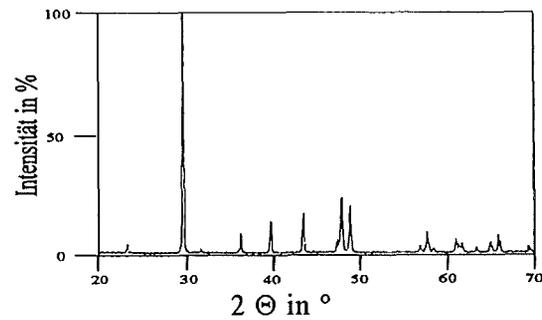
2.2.5 Methoden zur Identifikation der Modifikationen von CaCO_3

Durch einen Vergleich der physikalischen Eigenschaften der verschiedenen CaCO_3 -Modifikationen kann entschieden werden, welche Methoden zur Unterscheidung herangezogen werden können. Grundsätzlich wäre dies durch die Bestimmung aller aufgeführten physikalischen Größen und Eigenschaften möglich. Für eine routinemäßig durchgeführte Analytik sollten jedoch Verfahren mit möglichst charakteristischem Unterschied zwischen den einzelnen Modifikationen gewählt werden.

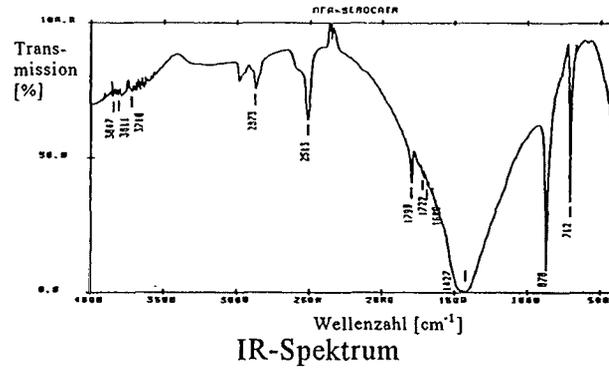
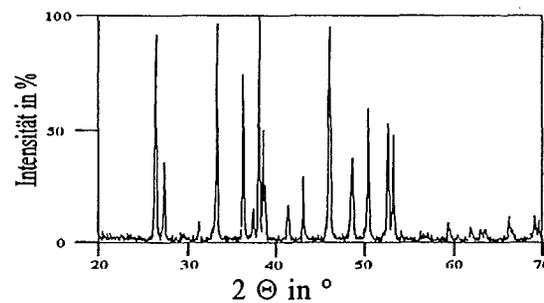
Tabelle 2: Verschiedene physikalische Größen der CaCO_3 -Modifikationen im direkten Vergleich. Die Zahlenwerte sind Tabellenwerken entnommen.

	<i>Calcit</i>	<i>Aragonit</i>	<i>Vaterit</i>	<i>Literatur</i>
<i>magnetische Suszeptibilität¹</i>	-35.5			
$\chi_m \cdot 10^6 [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$	-38.2 gepulvert: -37.8	gepulvert: -40.8	keine Angaben	/5/
<i>Dichte</i>			D=2.54	
$D^T [\text{g/cm}^3]$ bei der Temperatur T [$^\circ\text{C}$]	$D^{18}=2.71032 \pm 0.0001$	$D^{35}=2.929$	keine Angabe der Temperatur	/4/
<i>Wärmekapazität</i>				
$C_p [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	83.67 bei 300K	82.17 bei 300K	keine Angaben	/4/
<i>Standardentropie</i>				
$S^0_{298.1} [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$	92.72	89.08	keine Angaben	/4/
<i>Härte nach MOHS</i>	3	3.5-4	$\gg 3$	/4/139/

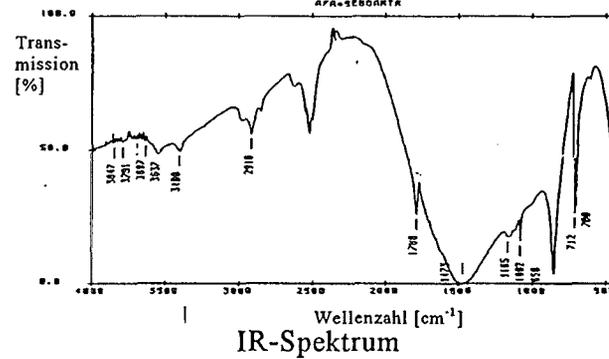
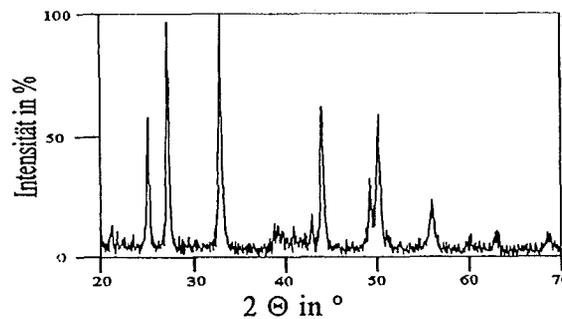
¹ Molsuszeptibilität

Calcit

Röntgendiffraktogramm

Aragonit

Röntgendiffraktogramm

Vaterit

Röntgendiffraktogramm

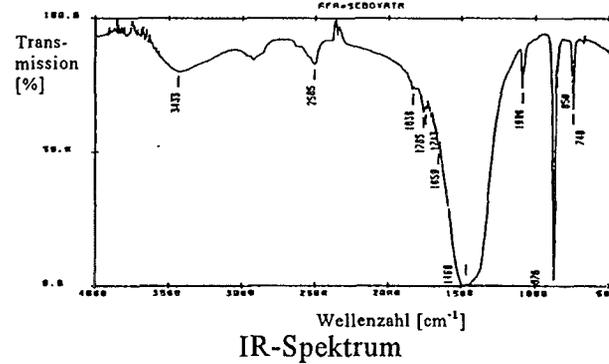


Abbildung 2: Röntgendiffraktogramme, Infrarotspektren und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (REM) der drei CaCO_3 -Modifikationen. Dargestellt sind eigene Messungen. Die zugehörigen Peaktabellen sind im Anhang (Abschnitt 8.1) zu finden.

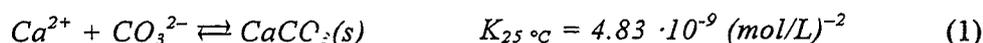
Tabelle 2 auf Seite 11 gibt einen Überblick über verschiedene physikalische Größen der drei Calciumcarbonatmodifikationen. Hierzu ist zu bemerken, daß für Vaterit häufig keine Angaben in der Literatur gefunden werden konnten.

In Abbildung 2 sind die Möglichkeiten der Charakterisierung der Modifikationen mittels Röntgendiffraktometrie, IR-Spektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie dargestellt. Hierbei schien eine Verwendung der IR-Spektroskopie für einen routinemäßigen Einsatz bei der Modifikationsbestimmung gebildeten Kalks nicht angezeigt, da eine Unterscheidung der drei Calciumcarbonatmodifikationen bei gemeinsamem Auftreten im Niederschlag nicht eindeutig möglich war, wie Vorversuche gezeigt haben.

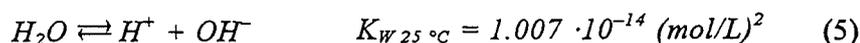
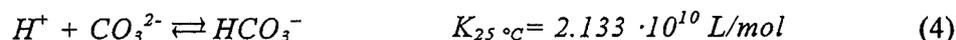
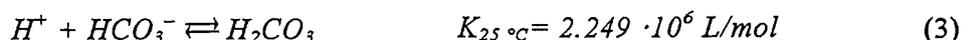
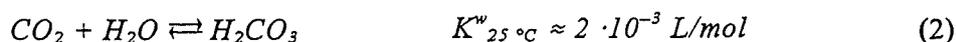
Deswegen wurden die gefällten Niederschläge durch Röntgendiffraktometrie und zum Teil durch Rasterelektronenmikroskopie identifiziert.

2.3 Die Kinetik der CaCO_3 -Bildung

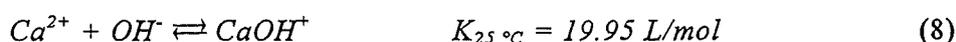
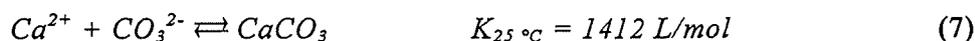
An der Bildung von CaCO_3 aus wäßriger Lösung sind vielfältige Reaktionen beteiligt. Man kann neben der eigentlichen Reaktionsgleichung (1)



noch weitere Gleichungen formulieren, die die Konzentration der beteiligten Spezies in der Lösung beschreiben. Hierzu zählen in erster Linie Gleichungen, die das Kohlensäure-Wasser-Gleichgewicht beschreiben:



Daneben werden die Gleichungen, welche die Reaktionen der verschiedenen Carbonatospezies mit dem Ca^{2+} -Ion beschreiben, als sogenannte Ionenpaargleichgewichte formuliert.



In den vorstehenden Gleichungen sind die „*K-Werte*“ die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen bei 25 °C, wobei K_W bedeutet, daß die Konzentration des Wassers (55.5 mol/L) mit in die Konstante K einbezogen wurde.

Die Werte entstammen Veröffentlichungen von SIGG, VERDOES, KOUTSOUKOS und SONTHEIMER /13/26/29/119/.

Von praktischem Interesse ist häufig eine Betrachtung der zeitlichen Änderung der Konzentration an Calciumcarbonat oder der Calciumionen. Im Normalfall müssen jedoch nicht alle aufgezählten Gleichungen berücksichtigt werden. So werden zur Beschreibung der Bildungskinetik von $CaCO_3$ Modelle entwickelt, die den experimentellen Befunden entsprechen. Nachfolgend werden einige dieser Modelle vorgestellt und diskutiert.

Allen Modellen ist gemein, daß zur Beschreibung der Abhängigkeiten des Reaktionsverlaufs von den Spezieskonzentrationen eine neue Größe eingeführt wurde, die ihren Ursprung nicht offensichtlich in den Reaktionsgleichungen hat: Die sogenannte relative Übersättigung Ω . Diese ist in Gleichung (9) definiert:

$$\Omega = \frac{a(Ca^{2+})_t \cdot a(CO_3^{2-})_t}{a(Ca^{2+})_\infty \cdot a(CO_3^{2-})_\infty} \quad (9)$$

Mit $a(i)$ sind die Aktivitäten der jeweiligen Ionen zum Zeitpunkt t oder im Gleichgewicht bezeichnet /24/.

Der Stellenwert der Übersättigung einer Lösung wird zum einen deutlich, wenn man sich vergegenwärtigt, daß nach KUNZ und STUMM $CaCO_3$ unterhalb einer 10-fachen Übersättigung nur bei Anwesenheit von Kristallisationskeimen, d.h. heterogen kristallisiert, obwohl gemäß dem Löslichkeitsprodukt längst eine Ausfällung hätte beginnen sollen. Oder anders ausgedrückt: Die homogene Calciumcarbonatkristallisation tritt erst ab 10-facher Übersättigung ein /34/¹.

Zum anderen ist die relative Übersättigung gemäß Gleichung (10) mit der Thermodynamik des Kristallisationsvorgangs verknüpft. Die treibende Kraft für die Kristallisation von $CaCO_3$ aus

¹ Die Bildung einer neuen Phase in einer wäßrigen Lösung ist immer mit der Bildung einer Phasengrenze verbunden. Schaffung einer Phasengrenze erfordert jedoch eine gewisse Energie, $\Delta G = + \sigma \cdot A$, wobei das positive Vorzeichen meint, daß diese Energie aufzuwenden ist. A ist die neu gebildete Oberfläche (des Kristalls) und σ ist die Oberflächenspannung. Diese Energie muß zu Gleichung (10) addiert werden, welche sich dann zu $\Delta G = -1/2 R \cdot T \ln \Omega + \sigma \cdot A$ ergibt. Ein $\Delta G < 0$ ergibt sich dann nur ab einer bestimmten Übersättigung Ω .

NIELSEN beschreibt zudem den Zusammenhang zwischen der Größe des für eine einsetzende Kristallisation notwendigen kritischen Nukleus und der relativen Übersättigung. Unter einem kritischen Nukleus versteht man die zufällige Anlagerung von Teilchen, die sich gerade nicht mehr auflösen, sondern zu einem Kristall wachsen. Kristallisationskeime haben abhängig von der Übersättigung eine Größe von 40 bis 120 Teilchen. Es gilt, je höher die relative Übersättigung ist, desto kleiner ist der kritische Nukleus.

Wird nun also die relative Übersättigung erhöht, so wird nicht nur Energie zur Überwindung der Hemmung durch die Oberflächenspannung eingetragen, es wird zudem die kritische Größe der Kristallisationskeime gesenkt und damit auch die Zahl an solchen Keimen erhöht, da die Wahrscheinlichkeit der Bildung kleiner Keime größer ist als die für große. Bei höherer Übersättigung kann also auch mit mehr gebildeten Kristallen gerechnet werden /9/19/.

wäßriger Lösung ist die Änderung der freien Energie G , welche gemäß Gleichung (10) direkt von der relativen Übersättigung Ω abhängt

$$\Delta G = -\frac{R \cdot T}{2} \ln \Omega \quad (10)$$

Hierin sind R die molare Gaskonstante, T die absolute Temperatur und Ω die relative Übersättigung.

Neben der relativen Übersättigung existieren noch weitere wasserchemische Kenngrößen, die einen Zusammenhang zwischen der vorhandenen Stoffmenge und der dem Gleichgewichtszustand entsprechenden liefern. Hierbei beziehen sich die Definitionen dieser Kenngrößen immer auf das Löslichkeitsprodukt einer bestimmten Modifikation des $CaCO_3$, im allgemeinen des Calcits /51/. Somit kann Gleichung (9) umgeschrieben werden zu:

$$\Omega = \frac{a(Ca^{2+})_t \cdot a(CO_3^{2-})_t}{K_c} \quad (11)$$

wobei K_c das Löslichkeitsprodukt des Calcits bei der Reaktionstemperatur ist.

SÖHNEL und MULLIN verwenden einen zu Gleichung (11) analogen Ausdruck für die Übersättigung unter Berücksichtigung der Molalitäten m_i der in Lösung vorhandenen Spezies:

$$\Omega = \frac{m \cdot \gamma_{\pm}}{m_{eq} \cdot \gamma_{eq \pm}} \quad (12)$$

Hierin sind γ_{\pm} der mittlere Aktivitätskoeffizient für $CaCO_3$ und m die Molalität von $CaCO_3$ in mol/kg.

VERDOES et al. und KRALJ et al. verwenden für ihre Berechnungen einen von ihnen als Sättigungsverhältnis S bezeichneten Quotienten, der in Gleichung (13) dargestellt ist und mit der relativen Übersättigung wie angegeben zusammenhängt /26/37/38/:

$$S = \sqrt{\frac{a(Ca^{2+}) \cdot a(CO_3^{2-})}{K_c}} = \sqrt{\Omega} \quad (13)$$

KHARIN hat bei seinen Versuchen, die Wachstumsgeschwindigkeitskonstanten von Calcit- und Vateritkristallen zu bestimmen, den Übersättigungsgrad $P(t)$ definiert als Differenz der Konzentration an $CaCO_3$ zu einem betrachteten Zeitpunkt t und der Konzentration, die im Gleichgewicht vorliegt /25/:

$$P(t) = c_{Ca^{2+}}(t) - c_{Ca^{2+}}(\infty) \quad (14)$$

In Anlehnung an diesen Übersättigungsgrad $P(t)$ von KHARIN wird in der vorliegenden Arbeit die relative Differenz der Calciumionenkonzentration als Maß für den gegenüber der Gleichgewichtskonzentration vorhandenen Überschuß an Calciumionen verwendet. Die in der weiteren Arbeit als Übersättigung bezeichnete dimensionslose Größe Ψ erhält man durch Division des Über-

sättigungsgrads aus Gleichung (15) mit der Calciumkonzentration im Gleichgewicht bei der jeweiligen Reaktionstemperatur:

$$\Psi = \frac{c_{Ca^{2+}}(t) - c_{Ca^{2+}}(\infty)}{c_{Ca^{2+}}(\infty)} \quad (15)$$

Somit läßt sich leicht verdeutlichen, welche Calciumkonzentration für eine bestimmte Anfangsübersättigung Ψ_0 bei den in dieser Arbeit durchgeführten und später beschriebenen *free drift*-Versuchen notwendig ist. Das in Gleichung (16) dargestellte Produkt $\Psi_0 \cdot c_{Ca}(\infty)$ ist der Überschuß, der zusätzlich zu der im Gleichgewicht vorhandenen Menge an Calciumionen eingesetzt wird.

$$c_{Ca^{2+}}(t_0) = \Psi_0 \cdot c_{Ca^{2+}}(\infty) + 1 \cdot c_{Ca^{2+}}(\infty) \quad (16)$$

Abschließend sei noch der Sättigungsindex SI definiert, der in vielen wasserchemischen Rechnungen eine wichtige Kenngröße darstellt und im Falle der Bildung von Calcit wie in Gleichung (17) definiert ist /51/.

$$SI_c = \log \left(\frac{a(Ca^{2+}) \cdot a(CO_3^{2-})}{K_c} \right) \quad (17)$$

2.3.1 Kinetische Modelle

Zur Beschreibung der Kristallisationskinetik werden in der Literatur mehrere Konzepte verfolgt. Die meisten Untersuchungen stützen sich bei der Beschreibung des Reaktionsfortschritts auf die zeitliche Änderung der Calciumcarbonatkonzentration. Mit fortschreitender Entwicklung und Verbesserung der analytischen Möglichkeiten werden aber auch direktere Methoden zur Bestimmung des Kristallwachstums verwendet und halten damit Einzug in die kinetische Beschreibung. So hat in jüngster Zeit etwa die Anwendung der Atomkraftspektroskopie (AFM) einen direkten Einblick in die molekularen Prozesse beim Kristallwachstum und der Beobachtung von Oberflächenvorgängen von $CaCO_3$ ermöglicht /43/44/.

Im folgenden werden nun einige kinetische Modelle zur Beschreibung der Calciumcarbonat-kristallisation diskutiert. Den gewählten kinetischen Modellen ist gemein, daß die zeitliche Änderung einer für die Kristallisation charakteristischen Größe betrachtet und beschrieben wird. Es kann unterschieden werden zwischen Ansätzen, die den Calciumkonzentrationsverlauf beschreiben oder solchen, welche die Massenzunahme oder das Anwachsen des Radius der gewachsenen Kristalle bestimmen. Betrachtet man die Zunahme der Calciumcarbonatmenge, so ergibt sich der einfache Zusammenhang mit der leicht meßbaren Calciumionenkonzentration nach Gleichung (18):

$$\frac{d[CaCO_3]_s}{dt} = - \frac{d[Ca^{2+}]}{dt} \quad (18)$$

Hier anschließend sei nun eine kurze Chronologie der in den letzten 25 Jahren entwickelten wichtigsten kinetischen Modelle gegeben.

REDDY und NANCOLLAS (1971)

REDDY und NANCOLLAS legten mit ihren Arbeiten den Grundstein zum Verständnis der Calciumcarbonatbildungskinetik /32/33/. Sie untersuchten die Kristallisation von $CaCO_3$ bei Anwesenheit von Calcitimpfkristallen bei einer Temperatur von 25 °C und fanden, daß die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung, die die Abnahme der Calciumkonzentration beschreibt, bezüglich der Konzentration zweiter Ordnung und unabhängig von der Rührgeschwindigkeit ist. Ebenso konnten sie für den Prozeß eine Aktivierungsenergie von 11.0 kcal/mol (siehe auch Tabelle 3) bestimmen. Aus diesen Resultaten und der Tatsache, daß sehr geringe Mengen an Polyphosphat das Wachstum behindern, schlossen sie auf einen oberflächenkontrollierten Prozeß¹. Das resultierende Geschwindigkeitsgesetz ist in Gleichung (19) dargestellt:

$$-\frac{d[Ca^{2+}]_{total}}{dt} = k_g \cdot s \cdot \left([Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] - \frac{K_{sp}}{\gamma_2} \right) \quad (19)$$

mit k_g = Wachstumskonstante in $[mg \cdot L \cdot m^{-2} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}]$

s = Oberfläche der Impfkristalle in $[m^2 \cdot mg^{-1}]$

K_{sp} = Löslichkeitsprodukt von $CaCO_3$ in $[mol^2 \cdot L^{-2}]$

γ_2 = Aktivitätskoeffizient von divalenten Ionen

KHARIN (1974)

Einen anderen Ansatz verfolgte KHARIN mit seinen Untersuchungen, in denen er die gemeinsame Kristallisation von Vaterit und Calcit untersuchte und mittels einer mikroskopischen Auswertung der Partikelgrößenverteilungen eine Aussage über die Massenzunahme gebildeter Kristalle dm_i/dt erhielt /25/.

$$\frac{dm_i}{dt} = k_i \cdot A_i(t) \cdot P(t) \quad (20)$$

In Gleichung (20) ist k_i = Wachstumskonstante in $[cm/s]$

A_i = Oberfläche des wachsenden Kristalls in $[cm^2]$

$P(t)$ = Übersättigungsgrad in $[g/cm^3]$, siehe Gleichung (14)

¹Allgemein spricht man von Oberflächenkontrolle dann, wenn der Einbau der Teilchen in das Kristallgitter der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Insgesamt kann man neun Teilschritte formulieren, die den Prozeß des Kristallwachstums bilden: 1) Diffusion der hydratisierten Kristallbausteine aus der Lösung an die Kristalloberfläche 2) Adsorption und teilweise Dehydratation dort 3) Oberflächendiffusion der hydratisierten Kristallbausteine zu einer Stufe 4) dortige Adsorption und teilweise Dehydratation 5) Diffusion der hydratisierten Bausteine entlang der Stufe zu einer Halbkristalllage 6) dortiger Einbau und vollständige Dehydratation 7) Diffusion der freigesetzten Hydrathülle in die Lösung 8) Freisetzung der latenten Wärme beim Einbau der Kristallbausteine 9) Desorption der hydratisierten Kristallbausteine von der Oberfläche zurück in die Lösung /21/.

Die Wachstumskonstanten für Calcit und Vaterit werden unter den herrschenden Reaktionsbedingungen zu $k_{\text{Calcit}} = 2.43 \cdot 10^{-2}$ cm/s und $k_{\text{Vaterit}} = 5.64 \cdot 10^{-2}$ cm/s angegeben.

KAZMIERCZAK et al. (1982)

KAZMIERCZAK et al. zeigen mit ihren Versuchen, daß die Kristallisation von CaCO_3 proportional dem Quadrat der in Gleichung (21) als Klammerausdruck beschriebenen Übersättigung ist /36/. Für die Aktivierungsenergie der Kristallisation wurde ein Wert von (39.2 ± 3.6) kJ/mol gefunden, was auf einen oberflächenkontrollierten Mechanismus hindeutet.

$$-\frac{d[\text{Ca}]_{\text{total}}}{dt} = k \cdot s \cdot \left(\sqrt{a(\text{Ca}^{2+})a(\text{CO}_3^{2-})} - \sqrt{K_{sp}} \right)^2 = k \cdot s \cdot \Delta^2 \quad (21)$$

mit k = Geschwindigkeitskonstante des Wachstums in $[\text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
 s = Oberfläche der Impfkristalle in $[\text{m}^2 \cdot \text{L}^{-1}]$
 $a(i)$ = Aktivität der Spezies i in $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
 K_{sp} = Löslichkeitsprodukt von CaCO_3 in $[\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}]$

SÖHNEL und MULLIN (1982)

SÖHNEL und MULLIN erweitern die von REDDY und NANCOLLAS gefundene Beziehung über die Abnahme der Calciumkonzentration als Maß des Reaktionsfortschritts bei der Kristallisation von CaCO_3 zu /35/:

$$-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = k_c \cdot \frac{k_a}{(\rho \cdot k_v)^{2/3}} M^{2/3} N^{1/3} \cdot \left([\text{Ca}^{2+}]_i - [\text{Ca}^{2+}] \right)^{2/3} \left([\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]_{eq} \right)^g \quad (22)$$

Hierin ist: k_c = Geschwindigkeitskonstante in $[\text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}]$
 k_a = Flächenfaktor
 k_v = Volumenfaktor
 ρ = Dichte der Flüssigkeit in $[\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}]$
 M = Molarität der Lösung in $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$
 N = Anzahl der Kristalle in $[\text{L}^{-1}]$
 g = Ordnung der Kristallisation
 i = Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ in $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$

Für das Wachstum der Kristalle geben SÖHNEL und MULLIN schließlich folgende Gleichung an:

$$\frac{dr}{dt} = k_g \cdot \left([\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]_{eq} \right)^g \quad (23)$$

mit: r = Radius des Kristalls in [cm]
 k_g = Wachstumskonstante in $[\text{cm} \cdot \text{L}^g \cdot \text{mol}^{-g} \cdot \text{s}^{-1}]$
 g = Reaktionsordnung des Wachstums [angegebene Werte von 1.84 bis 5.34]
 $[\text{Ca}^{2+}]$ = Calciumkonzentration in $[\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$

KUNZ und STUMM (1984)

KUNZ und STUMM fanden bei ihren Untersuchungen zur $CaCO_3$ -Bildung im pH-Bereich von 7.5 bis 8.5 den in Gleichung (24) dargestellten Zusammenhang zwischen der Abnahme der Calciumionenkonzentration und der beteiligten Ionen. Die Wachstumsgeschwindigkeit von Calcit ist ein oberflächenkontrollierter Prozeß.

$$-\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = k_1 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-] + k_2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad (24)$$

worin k_1 und k_2 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in $[L \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1}]$ für die Umsetzungen von Carbonat und Hydrogencarbonat mit Calciumionen zu Calciumcarbonat sind /34/.

NIELSEN und TOFT (1984), NIELSEN (1984)

In zwei parallelen Untersuchungen konnte für eine Reihe schwerlöslicher Salze die Kinetik des Kristallwachstums bestimmt werden. Im Falle der $CaCO_3$ -Kristallisation konnte gezeigt werden, daß das Wachstum dr/dt oberflächenkontrolliert ist und am besten durch ein parabolisches Geschwindigkeitsgesetz beschrieben wird, wie dies in Gleichung (25) gezeigt ist /22/23/:

$$\frac{dr}{dt} = k_2 \cdot (\Omega - 1)^2, \quad (25)$$

worin r der Radius einer Kugel mit dem mittleren Volumen der Kristalle ist, k_2 die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante in $[m \cdot s^{-1}]$ und Ω die relative Übersättigung.

Wachstumskinetiken, die einem parabolischen Verlauf folgen, deuten auf spiralartiges Wachstum hin¹.

Für Übersättigungen im Bereich von 1 bis 9 erhält man einen k_2 -Wert von $4.6 \cdot 10^{-11}$ m/s.

Die gleiche Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung finden 1990 auch KRALJ et al., welche aber einen Wert von $5.6 \cdot 10^{-10}$ m/s für k_2 ermittelten /37/.

OGINO et al. (1990)

OGINO et al. untersuchten die Kinetik der Umwandlung von Vaterit und Aragonit in die unter Normalbedingungen thermodynamisch stabilste Form des $CaCO_3$, den Calcit. Ihre Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Umwandlung der metastabilen Formen durch das oberflächenkontrollierte Wachstum des Calcits bestimmt wird. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 50 °C im pH-Bereich von 7.9 bis 10.9 durchgeführt. Die Resultate der zeitlichen Bildung von Calcit aus Aragonit und Vaterit lassen sich mit der in Gleichung (26) dargestellten Funktion beschreiben.

¹ Das Spiralwachstum beruht auf einer Schraubenversetzung, bei der der Treppenabsatz von einer Kristallwachstumsschicht zur vorherigen atomare Dimensionen hat und als Katalysator wirkt, da Anlagerungen an Stufen und Ecken energetisch bevorzugt sind. Jede Stelle dieses Absatzes wächst mit gleicher Geschwindigkeit, so daß eine Spirale entsteht /34/.

Der Vorteil für eine Kristallfläche, in dieser Weise zu wachsen, wurde schon von FRANK im Jahr 1949 erklärt. So muß, nachdem eine Schicht vollständig gewachsen ist, keine neue Bildung eines Wachstumskeims auf der Oberfläche erfolgen, wie dies bei Mechanismen der Fall wäre, die im Sinne mono- oder polymolekularen Wachstums Schicht um Schicht aufwachsen ließen. Ein erneuter Energieaufwand zur Bildung eines solchen Keims wird demnach vermieden /20/.

$$\frac{dA}{dt} = k_{tr} \cdot f_x \cdot A_o^{-2/3} \cdot s_o \cdot A^{2/3} \quad (26)$$

Hierin sind: A = Menge des gebildeten Calcits in [g]
 A_o = Menge des als Impfkristall vorhandenen Calcits in [g]
 k_{tr} = Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung in [$L^2 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-2}$]
 f_x = Ausdruck für die Übersättigung in [$\text{mol}^2 \cdot L^{-2}$]
 s_o = Oberfläche der zu Beginn vorhandenen Impfkristalle in [$\text{m}^2 \cdot \text{g}$]

Die für die Umwandlung bestimmte Aktivierungsenergie betrug unabhängig von der Ausgangsmodifikation 70 kJ/mol. Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten für die Umwandlung liegen im Bereich der auch für die Kristallisation von Calcit aus übersättigter Lösung gefundenen Werte /52/.

XYLA et al. (1991)

XYLA et al. untersuchten die spontane Kristallisation von CaCO_3 und beobachteten eine primäre Vateritbildung. Diese Kristallisation von Vaterit kann mit dem in Gleichung (27) dargestellten Geschwindigkeitsgesetz beschrieben werden. Die Aktivierungsenergie für die Vateritbildung wurde zu 46 kJ/mol bestimmt, wie sie für einen oberflächenkontrollierten Mechanismus typisch ist /30/.

$$-\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = k_g (\Omega^{1/2} - 1)^n \quad (27)$$

mit k_g = Wachstumskonstante in [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]
 Ω = relative Übersättigung
 n = Reaktionsordnung

ZUDDAS und MUCCI (1994)

ZUDDAS und MUCCI geben für die Kristallisation von CaCO_3 in einer NaCl -Lösung eine Geschwindigkeitsgleichung, bei der die Abhängigkeit des CO_2 -Partialdrucks und der HCO_3^- -Konzentration berücksichtigt wird. Sie beschreiben damit die aus geologischer Sicht wichtige Bindung von CO_2 in den Ozeanen. Die Versuche wurden bei 25 °C durchgeführt (was aber nicht der durchschnittlichen Temperatur der Weltmeere entspricht) und in einem Übersättigungsbereich von 1.1 bis 8.3 /42/.

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} &= K_{f1} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^3 - k_{b1} + K_{f2} \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 - k_{b2} \cdot (\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}) \cdot \alpha \cdot P_{\text{CO}_2} \\ &= 10^{6.24} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^3 - 10^{2.89} + 10^{1.53} \cdot [\text{HCO}_3^-]^2 - 10^{2.88} \cdot P_{\text{CO}_2} \end{aligned} \quad (28)$$

Mit K_{f1} = Gleichgewichtskonstante für die Fällung von CaCO_3 aus Ca^{2+} und CO_3^{2-} , K_{f2} = Gleichgewichtskonstante für die Reaktion von Ca^{2+} und HCO_3^- , k_{b1} = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von CaCO_3 zu Ca^{2+} und CO_3^{2-} , k_{b2} = Geschwindigkeitskonstante der Auflösung von CaCO_3 durch H_2CO_3 , $\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$ = Aktivitätskoeffizient von H_2CO_3 , α und P_{CO_2} = Löslichkeit und Partialdruck von CO_2 ; die untere Zeile der Gleichung gibt die in der Literatur beschriebenen Werte wieder.

2.3.2 Resümee

Zusammenfassend lassen die dargestellten Ergebnisse den Schluß zu, daß das Kristallwachstum von CaCO_3 ein oberflächenkontrollierter Prozeß ist und nicht etwa ein durch die Diffusion der Reaktionspartner bestimmter¹.

Hinweise auf die Oberflächenkontrolle geben zum einen die Aktivierungsenergien, die für das Wachstum ermittelt wurden und in Tabelle 3 zusammengefaßt sind, und zum anderen hohe Reaktionsordnungen, die auf einen Reaktionsverlauf unter Beteiligung mehrerer Reaktionspartner (den aktiven Zentren auf einer wachsenden Oberfläche) und damit auch auf eine erhöhte Molekularität hindeuten.

Tabelle 3: Aktivierungsenergie für das Kristallwachstum von CaCO_3 . Energien, die größer als etwa 30 kJ/mol betragen, deuten auf einen oberflächenkontrollierten Wachstumsmechanismus hin². Zum Vergleich ist die Aktivierungsenergie eines diffusionskontrollierten Vorgangs vorangestellt.

Aktivierungsenergie in kJ/mol	Experimentelle Bedingungen	Quelle
18.9	Dies ist eine für Diffusionskontrolle zu erwartende Aktivierungsenergie	/53/
39.2 ± 3.6	Konstante Übersättigung, pH 8.25 bis 10, T=15...35°C	/36/
36	Durchflußsystem, T=50...80°C, es wurde Vaterit erhalten	/39/40/
155	Batch-Versuch, homogene Kristallisation, pH 8.60, T=25...45 °C	/29/
46	Batch-Versuch, homogene Kristallisation, Vateritbildung, pH 8.00-9.00, T=25...80°C	/30/
43.2 ± 3.8	Calcitimpfkristalle, Batch-Versuch, pH ₀ 9.85, T=10...40°C	/27/
46.1 ± 4.2	Calcitimpfkristalle, Batch-Versuch, T=10...40°C	/33/
42 77	Wachstum von Impfkristallen, Werte für Calcit und Aragonit	/126/
45.8 ± 4.3	Calcitimpfkristalle, Batch-Versuch, $c(\text{Ca}^{2+})_0 = 2.58 \text{ mmol/L}$ T=5...30 °C	/28/
46.5 ± 4	Calcitimpfkristalle, free drift-Methode, Batch-Versuch, T=15...35 °C	/116/
57.1	Batch-Versuch, T=10...45°C	/37/
48.1	Calcitimpfkristalle, pH-stat-Methode, pH > 8	/54/
70	Dies ist die Aktivierungsenergie für die Umwandlung von Vaterit in Calcit, T=25...80°C	/52/

¹ KRALJ et al. zeigen in einer neuen Arbeit, daß die Auflösung von CaCO_3 , genauer Vaterit, nun nicht oberflächen-, sondern diffusionskontrolliert verläuft. So erhalten sie für die Aktivierungsenergie dieses Auflösenvorgangs einen Wert von 24.38 kJ/mol. Geschwindigkeitsbestimmend bei diesem Vorgang ist die Diffusion der hydratisierten Calcium- und Carbonationen weg von der Kristalloberfläche in die Lösung /38/.

² CHRISTOFFERSEN und CHRISTOFFERSEN etwa schließen aus der Aktivierungsenergie von 39 kJ/mol auf ein Spiralwachstum des Calcits /45/.

Man unterscheidet zwischen verschiedenen Mechanismen des oberflächenkontrollierten Wachstums: Monomolekulares, polymolekulares und Spiralwachstum. Die Beschreibung der Reaktionskinetik des oberflächenkontrollierten Wachstums erfolgt entsprechend den verschiedenen Wachstumsprozessen durch lineare, parabolische und exponentielle Wachstumsgesetze /22/¹.

$$^1 \text{ dr/dt} = k_1(S-1)$$

$$\text{ dr/dt} = k_2(S-1)^2$$

$$\text{ dr/dt} = k_e S^{7/6} (S-1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \exp[-K_e / (\ln S)]$$

für lineares Wachstum
für parabolisches Wachstum
für exponentielles Wachstum

3 Abschätzung der Wirkung von Magnetfeldern auf die Kristallisation von $CaCO_3$

In diesem Abschnitt wird eine Abschätzung möglicher Auswirkungen von stationären Magnetfeldern auf das Verhalten der diamagnetischen Verbindung $CaCO_3$ versucht. Hierbei wird in erster Linie darauf geachtet, eine möglichst gut zutreffende Beschreibung der herrschenden Kräfte und Potentiale bezogen auf die in der Durchflußanlage verwirklichte Geometrie zu geben, wie sie in den in Kapitel 6 beschriebenen Magnetversuchen Verwendung fand.

Neben der Wirkung von durch das Magnetfeld verursachten Kräften auf Ionen oder suspendierte Partikeln sowie der Tendenz zur Bildung größerer Aggregate im Magnetfeld wird auch die gängige Vorstellung, wonach sich Materie in einem Magnetfeld ausrichtet, untersucht. Somit gliedert sich dieses Kapitel in die drei Teile: „Kräftebilanz“, „Einfluß des Magnetfelds auf die Stabilität kolloidaler Lösungen“ und „Ausrichtung diamagnetischer Substanzen unter Magnetfeldeinfluß“.

3.1 Kräftebilanz

Bei der Beschreibung des Einflusses von Magnetfeldern auf die Kristallisation und das Wachstum von Calciumcarbonat aus wäßriger Lösung ist eine Abschätzung der wirksamen Kräfte und ihrer Größenordnungen unverzichtbar, um eine vergleichende Aussage über verschiedene, den Vorgang beeinflussende Parameter machen zu können. Hierbei müssen im Fall der Calciumcarbonatkristallisation aus wäßriger Lösung sowohl Kräfte berücksichtigt werden, die auf Ionen, als auch solche, die auf kolloidale oder partikuläre Spezies wirken.

3.1.1 Bilanz der auf Ionen wirkenden Kräfte im Magnetfeld

Der nachfolgenden Betrachtung über die Kräfte auf die an der Kristallisation von $CaCO_3$ in wäßriger Lösung hauptsächlich beteiligten Ionen Ca^{2+} und CO_3^{2-} liegt die Vorstellung zugrunde, daß es sich hierbei um hydratisierte Ionen handelt. Das Ca^{2+} -Ion ist hierbei in erster Näherung oktaedrisch von sechs Wassermolekülen und das CO_3^{2-} -Ion von zehn Wassermolekülen umgeben. HERTZ berichtet, daß diese Hydrathüllen eher „flüssiger“ Natur seien. Die Beschreibung der ersten Hydrathülle aus der molekularen Verteilungsfunktion liefert die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Anzahl nächster Nachbarn (H_2O -Moleküle) für die Dauer von nur 10^{-11} s um das zentrale Ion zu finden /141/. Hieraus ergibt sich auch die Schwierigkeit, bei der Abschätzung herrschender Kräfte von einer makroskopischen Starrheit für die räumliche Ausdehnung der hydratisierten Ionen auszugehen.

Dieses Konzept einer starren Struktur der gelösten Spezies wird aber im folgenden für eine Abschätzung des Radius sowie volumenbezogener Größen und des mittleren Abstands zweier Ionen angewandt, wobei jedoch weniger eine feste Hydratationszahl berücksichtigt wird als vielmehr rechnerische Werte aus der Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten von Ionen nach DEBYE und HÜCKEL.

Eigenschaften hydratisierter Ionen

1. Der Radius eines hydratisierten Ions:

In erster Näherung ließe sich der Radius beispielsweise eines hydratisierten Calciumions als die Summe des Kristallradius des Ca^{2+} -Ions und der ersten Hydratwasserschicht abschätzen. Tatsächlich entspricht der so erhaltene Wert dem mindestens zu erwartenden Wert für den Radius des hydratisierten Ions. Nicht berücksichtigt werden hierbei Aspekte, die sich aus der Ladungsdichte des Zentralions und der sterischen Behinderung des umgebenden Hydratwassers ergeben.

Ein direkter experimenteller Zugang (etwa über Röntgenbeugung oder NMR-Messungen) ist nur hinsichtlich der Hydratationszahl möglich, so daß eine Umrechnung auf den Radius wieder nur unter bestimmten Annahmen (bezüglich der Ausrichtung der Wassermoleküle) möglich ist /141/. In der vorliegenden Arbeit wird zunächst unter Zuhilfenahme der Theorie von DEBYE und HÜCKEL über die Aktivität von Ionen in wäßriger Lösung der Radius hydratisierter Ionen abgeschätzt. Dabei wird dem dort empirisch erhaltenen „ion size-Parameter“ (ISP) nach ROBINSON und STOKES die Bedeutung eines mittleren Hydratdurchmessers zugewiesen /142/. Ein Nachteil bei der Interpretation der in Tabellen für Ionen nachzuschlagenden ISP ist die Tatsache, daß die Theorie nach DEBYE und HÜCKEL nur die Werte der ISP für Ionenpaare liefert, die tabellierten Werte für isolierte Ionen demnach aus Berechnungen stammen. Nach EBERLE betragen die ISP von Ca^{2+} 5.4 Å und von CO_3^{2-} 4.1 Å /143/.

Es zeigt sich jedoch, daß der nach diesem Verfahren erhaltene Wert für das hydratisierte CO_3^{2-} -Ion deutlich kleiner ist als die oben erwähnte Summe des kristallographischen Ionenradius und der Hydratwasserschicht, was im Falle des CO_3^{2-} -Ions aus Schwierigkeiten resultiert, Meßergebnisse bestimmten Spezies des Kohlensäuresystems zuzuordnen und somit verlässliche Werte für den ISP zu erhalten /121/. Interessanterweise ergibt sich der Radius des CO_3^{2-} -Ions aus den kristallographischen Werten zu 4.1 Å, was damit genau dem ISP-Wert entspricht und der Deutung von WICKE und EIGEN, wonach der ISP als Hydratradius zu interpretieren ist, Vorschub leistet /120/122/.

2. Der mittlere Abstand s von Ionen in einer 1 millimolaren Lösung:

In einem Liter einer 1 millimolaren Lösung eines 1:1-Salzes befinden sich $2 \cdot 6 \cdot 10^{20}$ Teilchen. Damit ergibt sich auf die Strecke 0.1 m – der Kantenlänge des Würfels, der einen Liter enthält – eine Zahl von $(2 \cdot 6 \cdot 10^{20})^{1/3}$ Teilchen. Dies entspricht einem mittleren Abstand s zwischen den Ionen von 0.01 μm , wenn die Bildung von Ionenpaaren vernachlässigt wird.

3. Die Volumenssuszeptibilität in Wasser gelöster Ionen in SI-Einheiten:

Die Suszeptibilität hydratisierter Ionen ist nicht meßbar. So muß unter Verwendung vereinfachender Annahmen aus experimentellen Daten eine sinnvolle Abschätzung erfolgen. Ausgehend von den errechneten Werten der Molsuszeptibilitäten für isolierte Ionen in cgs-Einheiten werden diese unter der Annahme einer Zunahme des Diamagnetismus – wie sie von WEISS und WITTE für in Wasser gelöste Salze beschrieben wird /144/ – auf den Zustand der Hydratation umgerechnet. Dabei erhöht sich der Betrag der Suszeptibilität für eine Reihe von Salzen beim Lösen in Wasser im Mittel um den Faktor 1.03 ± 0.01 /144/. Geht man nun von der Annahme

aus, wonach sich für diese Salze die Suszeptibilität gemäß dem WIEDEMANNschen Gesetz additiv aus den Einzelbeiträgen der Ionen zusammensetzt, so kann dieser Faktor auch auf die Werte für die isolierten Ionen angewendet werden.

Die so erhaltene Ionenmolsuszeptibilität muß nun gemäß Gleichung (29) in die Volumensuszeptibilität umgerechnet werden, welche, wie in Gleichung (31) gezeigt, leicht in die Volumensuszeptibilität in SI-Einheiten überführt werden kann:

$$\chi_V(\text{cgs}) = (\chi_m(\text{cgs}) \cdot \rho(\text{cgs})) / M_{\text{mol}}(\text{cgs}) \quad (29)$$

Die Dichte ergibt sich zum Beispiel für das hydratisierte Calciumion zu:

$$\rho_{\text{Ca}^{2+} \cdot aq}(\text{cgs}) = m_{\text{Ca}^{2+} \cdot aq} / V_{\text{Ca}^{2+} \cdot aq} \quad (30)$$

worin für die Errechnung des Volumens der unter „1.“ hergeleitete Ionenradius eingesetzt wird. Die Umrechnung der Suszeptibilitäten aus dem cgs-System in das SI-System erfolgt durch die Multiplikation der Werte des cgs-Systems mit 4π .

$$\chi_V(\text{SI}) = 4 \cdot \pi \cdot \chi_V(\text{cgs}) \quad (31)$$

Tabelle 4: Tabellarische Übersicht über den Gang der Berechnung der Volumensuszeptibilität χ_V in SI-Einheiten für hydratisierte Ionen aus errechneten Tabellenwerten der Molsuszeptibilität χ_m in cgs-Einheiten isolierter Ionen.

	Molsuszeptibilität χ_m der isolierten Ionen in cm^3/mol	Zunahme des Diamagnetismus nach Umrechnung auf Hydratisierung: Faktor 1.03 (± 0.01)	Volumensuszeptibilität $\chi_V(\text{cgs})$	$\chi_V(\text{SI})$
$\text{Ca}^{2+} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	$- 8.3 \cdot 10^{-6}$	$- 8.6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$	$-1.7 \cdot 10^{-7}$	$-2.18 \cdot 10^{-6}$
$\text{CO}_3^{2-} \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$	$- 29.3 \cdot 10^{-6}$	$- 30.4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$	$-1.8 \cdot 10^{-7}$	$-2.22 \cdot 10^{-6}$

Kräfte auf hydratisierte Ionen

Auf in Wasser gelöste und hydratisierte Ionen wirken die COULOMB-Kraft F_C , in einem Magnetfeld die LORENTZ-Kraft F_L und die magnetische Kraft F_M , die um den Auftrieb verminderte Gravitation F_G und der hydrodynamische Widerstand F_S , der nach der Beziehung von STOKES¹ bestimmt wird. Eine Abschätzung der Größenordnungen dieser Kräfte setzt die Kenntnis der Eigenschaften wie Größe, Dichte und Suszeptibilitäten der hydratisierten Ionen voraus. Darüber hinaus müssen die Geschwindigkeit und deren Richtung relativ zum angelegten Magnetfeld bekannt sein.

Für die Berechnungen der Größenordnungen der in Abbildung 3 dargestellten und in Tabelle 5 aufgelisteten Kräfte wurden folgende Werte für die Parameter der Gleichungen eingesetzt: $B = 7 \text{ T}$, $\nabla B = 92.8 \text{ T/m}$, Radius des hydratisierten Ions $r = ISP/2$, der mittlere Abstand der beiden Ionen $s = 0.01 \text{ }\mu\text{m}$, die Ladungen q_i ergeben sich aus dem Produkt der Ladungszahlen (+2 und -2) und der

¹ Die zur Überwindung des Widerstands notwendige Kraft läßt sich nach STOKES unter der Voraussetzung kleiner REYNOLDSzahlen und einer Kugelumströmung beschreiben. REYNOLDSzahlen bis $Re = 1$ beschreiben eine schleichende Umströmung.

Elementarladung $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ (A · s)/Teilchen, elektrische Feldkonstante $\epsilon_0 = 8.8542 \cdot 10^{-12}$ C²/(J · m), relative Dielektrizitätskonstante des Wassers $\epsilon_r = 78.54$, magnetische Feldkonstante $\mu_0 = 1.2566 \cdot 10^{-6}$ V · s · A⁻¹ · m⁻¹, Volumenssuszeptibilität in SI-Einheiten der hydratisierten Ionen χ_{ion} : $\chi(Ca^{2+}) = -2.2 \cdot 10^{-6}$ und $\chi(CO_3^{2-}) = -17.7 \cdot 10^{-6}$, Volumenssuszeptibilität des Wassers $\chi(H_2O) = -9.0 \cdot 10^{-6}$, die dynamische Viskosität des Wassers $\eta = 0.891 \cdot 10^{-3}$ kg/(m · s), Dichte des Hydratkomplexes und des Wassers $\rho(H_2O) = 1.0 \cdot 10^3$ kg/m³, $\rho(Ca^{2+} \cdot 6 H_2O) = 3.0 \cdot 10^3$ kg/m³, $\rho(CO_3^{2-} \cdot 10H_2O) = 1.4 \cdot 10^3$ kg/m³, Volumen der Hydratspezies $V(Ca^{2+} \cdot 6 H_2O) = 8.2 \cdot 10^{-29}$ m³, $V(CO_3^{2-} \cdot 10H_2O) = 2.9 \cdot 10^{-28}$ m³, Differenz der Fließgeschwindigkeit $d(z)/dt$ und der Geschwindigkeit des Ions $v(z) = 0.1$ m/s, Fallbeschleunigung $g = 9.81$ m/s².

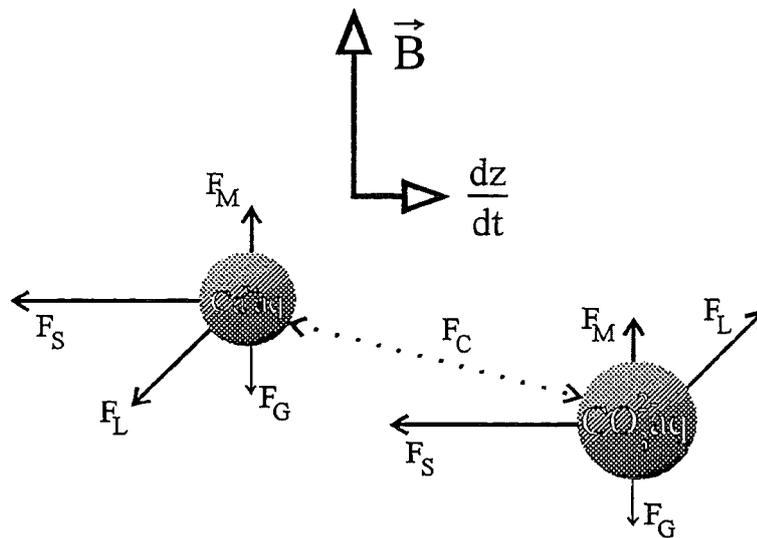


Abbildung 3: Die in einem Magnetfeld von 7 Tesla auf hydratisierte Ca^{2+} - und CO_3^{2-} -Ionen wirkenden Kräfte. Die Darstellung ist nicht maßstäblich, wenngleich kurze Pfeile etwa 10^{-24} bis 10^{-25} N entsprechen, mittel lange Pfeile 10^{-18} N und lange 10^{-13} N. Die Kräfte werden im Text erläutert. $ISP(Ca^{2+}) = 5.4$ Å und $ISP(CO_3^{2-}) = 4.1$ Å.

Bei dieser Betrachtung wurde nicht berücksichtigt, daß sich durch die gelösten Ionen auch die Dielektrizitätskonstante des Wassers und dessen magnetische Suszeptibilität verändern. Da diese Änderungen in gleichem Maß auf beide Ionen wirken, in dieser Betrachtung das Hauptaugenmerk jedoch auf Unterschiede der Wirkungen auf die Ionen Ca^{2+} und CO_3^{2-} liegt, erscheint diese Vereinfachung zulässig. Weiterhin liegt dieser Abschätzung der Gedanke zugrunde, bei dem Fluid, in dem die beschriebenen Vorgänge ablaufen, handele es sich um ein Kontinuum, was aber eine grobe Näherung darstellt, da die Massen der gelösten Ionen in der Größenordnung der Masse des H_2O -Moleküls liegen.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die auf hydratisierte Calcium- und Carbonationen wirkenden Kräfte und über die in einem Magnetfeld mit einer Induktion von 7 T zu erwartenden Größenordnungen. Die Zahlenwerte machen deutlich, daß die durch das Magnetfeld verursachten Kräfte – die LORENTZ-Kraft und die magnetische Kraft – deutlich geringer sind als die den Vorgang der Ionenbewegung dominierenden Kräfte. Dies sind die COULOMB-Kraft und der hydrodynamische Widerstand, welche in ihren Beträgen um bis zu 12 Größenordnungen über den magnetischen

Gesamtkräften¹ liegen. Aus einem solchen Vergleich darf nun nicht geschlossen werden, daß die magnetischen Kräfte nicht wirken würden. Vielmehr addieren sich die Wirkungen von Kräften zu einer resultierenden Gesamtkraft. Wie auch in Abbildung 3 dargestellt ist, wird diese resultierende Kraft für die beiden hydratisierten Ionen etwas unterschiedlich sein.

Tabelle 5: Gleichungen und Größenordnungen der auf hydratisierte Ionen in einem Magnetfeld von 7 T wirksamen Kräfte in N.

			$Ca^{2+} \cdot 6 H_2O$	$CO_3^{2-} \cdot 10 H_2O$
COULOMB-Kraft:	$F_C = \frac{q_1 \cdot q_2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot s^2}$	(32)	$- 1.2 \cdot 10^{-13} N$	
LORENTZ-Kraft ² :	$F_{L/m} = q_i \cdot \vec{v}(\vec{z}) \times \vec{B}$	(33)	$+ 1.4 \cdot 10^{-18} N$	$- 1.4 \cdot 10^{-18} N$
magnetische Kraft:	$F_M(x, y, z) = (\chi_{Ion} - \chi_{Wasser}) \cdot V_{ion} \cdot B \cdot \frac{\nabla B}{\mu_0}$	(34)	$+ 2.9 \cdot 10^{-25} N$	$+ 1.0 \cdot 10^{-24} N$
hydrodynamischer Widerstand:	$F_S = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \left(\frac{d(\vec{z})}{dt} - \vec{v}(\vec{z}) \right)$	(35)	$- 4.5 \cdot 10^{-13} N$	$- 6.9 \cdot 10^{-13} N$
Gewichtskraft und Auftrieb:	$F_G = V_{ion} \cdot (\rho_{Ion} - \rho_{Wasser}) \cdot g$	(36)	$1.6 \cdot 10^{-24} N$	$1.1 \cdot 10^{-24} N$

Unter Vernachlässigung des genauen Betrags – wie er Tabelle 5 entnommen werden kann – läßt sich schließen, daß durch das Magnetfeld eine Wirkung auf die Ionen ausgeübt wird, die sich bei einer betrachteten Größenordnung von $10^{-13} N$ (was etwa der COULOMBSchen Anziehung entspricht) in der 5. Nachkommastelle bemerkbar macht. Damit übertrifft die durch das Magnetfeld hervorgerufene Wirkung diejenige der Schwerkraft immerhin um sechs Größenordnungen. Es kann durch diese Betrachtung nicht geklärt werden, ob solch geringe Unterschiede eine Ablenkung der sich aufgrund der COULOMBSchen Anziehung aufeinander zu bewegendenden Ionen bewirken, so daß ein makroskopisch meßbarer Effekt resultiert. Eine Klärung dieser Frage scheint nur auf experimentellem Weg erreicht werden zu können.

Ein weitergehender Gedanke bei der Interpretation der Wirkung von Kräften auf Ionen im Magnetfeld ist, daß durch eine noch so kleine Änderung der Bewegungsrichtung oder des Betrags der Translationsgeschwindigkeit im Prinzip eine Separation der verschiedenen Ionen resultiert. Durch das Magnetfeld wird sich für die verschiedenen Ionenhydrate jeweils eine leicht verschiedene Vorzugsrichtung für die jeweilige Bewegung ergeben, so daß bei ungestörter Bewegung, d. h. ohne „sofortige“ Abreaktion zu einem $CaCO_3 \cdot aq$ -Komplex, die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten in einer bestimmten Richtung und einem bestimmten Volumenelement, bezogen auf das Magnetfeld, verschieden sein werden. Damit hängt die Stoßzahl, welche die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt, nicht allein von der Menge der Reaktanden ab, sondern auch von deren Ort.

¹ Der Plural „magnetische Gesamtkräfte“ wird im folgenden für die Summe aus magnetischem Anteil der LORENTZ-Kraft und der magnetischen Kraft verwendet.

² Die eigentliche LORENTZ-Kraft beschreibt das Verhalten von Ladungen in Magnet- und elektrischen Feldern: $F_L = q_i \cdot (\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})$. Da jedoch kein makroskopisches elektrisches Feld angelegt wurde, konnte dieser Anteil der LORENTZ-Kraft unberücksichtigt bleiben. Korrekterweise müßte also davon gesprochen werden, daß der magnetische Anteil der LORENTZ-Kraft berechnet wurde /99/.

Es folgt daraus eine nicht homogen verteilte Lösung, in der das chemische Potential μ – welches für die Richtung einer spontanen Änderung im betrachteten System verantwortlich ist¹ – ebenso vom Ort abhängt und für einen Ausgleich des Konzentrationsgradienten verantwortlich ist. Dies ist im folgenden skizziert.

Die resultierende *thermodynamische* Kraft \mathcal{F} ergibt sich aus der örtlichen Ableitung von μ :

$$\mathcal{F} = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial z}\right)_{p,T} \quad (37)$$

Diese Kraft ist nicht zu verwechseln mit den mechanischen, magnetischen oder elektrischen Kräften, die bisher betrachtet wurden, wie auch aus einer Dimensionsanalyse deutlich wird. \mathcal{F} hat die Dimension [N/mol]. Hierbei handelt es sich nicht im eigentlichen Sinne um eine Kraft, die einzelne Partikeln entlang der Abnahme des chemischen Potentials vorantreibt. Vielmehr muß diese Kraft verstanden werden als eine Konsequenz des *Zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik*, wonach jedes System durch eine Folge irreversibler Schritte einem Maximum an Entropie zustrebt /145/. Gleichung (37) läßt sich umschreiben zu

$$\mathcal{F} = -\frac{d}{dz}\left\{\mu^0 + R \cdot T \cdot \ln a\right\} \quad (38)$$

worin a die Aktivität der Teilchen ist. Unter der Annahme, die Lösung verhielte sich ideal, kann die Aktivität durch die Konzentration c ersetzt werden:

$$\mathcal{F} = -\left(\frac{R \cdot T}{c}\right) \cdot \left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{p,T} \quad (39)$$

Beispielrechnung:

Anhand der Berechnung der molaren Kraft \mathcal{F} für eine 1 millimolare Lösung soll veranschaulicht werden, daß bereits geringste Inhomogenitäten – wie sie durch eine Ionenseparation aufgrund der Wirkung von Magnetfeldern resultieren würden – ausreichen, einen thermodynamisch extrem ungünstigen Zustand zu schaffen. Dies wird ausgedrückt durch den noch zulässigen Wert des Konzentrationsgradienten $\Delta c/\Delta z$, der einer Kraft in der Größenordnung der LORENTZ-Kraft entspricht, wie sie in Gleichung (33) errechnet wurde (10^{-18} N).

Der Ausdruck in Gleichung $(R \cdot T)/c$ ergibt sich ungefähr zu einem Betrag von 10^6 (Berechnungswert $7.4 \cdot 10^5$), wonach für die der LORENTZ-Kraft entsprechende Wirkung (10^{-18} N/mol) ein Konzentrationsgradient $\Delta c/\Delta z$ von nur 10^{-27} (mol/l)/m resultiert. Dies würde bedeuten, daß in 10 Mikrolitern der Lösung gerade zwei Teilchen um 10 Å von ihrer theoretischen Position bei einer idealen homogenen Verteilung abrücken. In einer 1 millimolaren Lösung befinden sich jedoch in 10 Mikrolitern $2 \cdot 6 \cdot 10^{15}$ Teilchen.

Damit wird der Gedanke, ein Magnetfeldeinfluß bewirke eine Separation der ohne Magnetfeld homogen verteilten Ionen in einer Lösung, durch die thermodynamische Betrachtung nicht gestützt.

¹ Sofern bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gearbeitet wird.

3.1.2 Bilanz der auf Calciumcarbonatpartikeln einwirkenden Kräfte

Für die Kräftebilanz der Wirkungen auf Partikeln im Magnetfeld können die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Kräfte, die auf geladene Spezies wirken, unberücksichtigt bleiben. So bleibt als einzige durch das Magnetfeld verursachte Kraft die magnetische Kraft übrig. In der technischen Anwendung der Magnetseparation ist diese Kraft für die Trennung von Stoffen hoher Suszeptibilität von solchen mit niedriger verantwortlich /98/. Durch diese Abschätzung soll nun geklärt werden, ob sie im Falle diamagnetischer Calciumcarbonatpartikeln ausreicht, das durch hydrodynamische Kräfte bestimmte Verhalten der Partikeln in der Suspension nachhaltig zu beeinflussen. Neben dem bereits in Kapitel 3.1.1 beschriebenen STOKESSchen Widerstand und der um den Auftrieb verminderten Schwerkraft muß im Falle der in dieser Arbeit vorgenommenen Versuchsdurchführung noch die Zentrifugalkraft berücksichtigt werden¹.

In Tabelle 6 sind die Kräfte und die mit den Werten für Calcit errechneten Größenordnungen gezeigt. Der Radius r des Calcitpartikels wurde zu $1 \mu\text{m}$ angenommen, die Dichte ρ_{Calcit} beträgt 2.71 g/cm^3 , woraus sich Volumen und Masse des betrachteten sphärischen Partikels ableiten. Die Volumenssuszeptibilität von Calcit χ_{Calcit} beträgt $-12.86 \cdot 10^{-6}$. Mit S ist der Radius der Spiralbewegung bezeichnet (2 mm).

Tabelle 6: Kräfte und Größenordnungen der in einem stationären Magnetfeld auf ein Calcitpartikel wirksamen Kräfte.

magnetische Kraft:	$F_M(x, y, z) = (\chi_{\text{Calcit}} - \chi_{\text{Wasser}}) \cdot V_P \cdot B \cdot \frac{\nabla B}{\mu_0}$	(40)	$-2.5 \cdot 10^{-14} \text{ N}$
hydrodynamischer Widerstand:	$F_S = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot \left(\frac{d(\bar{z})}{dt} - \bar{v}(\bar{z}) \right)$	(35)	$-1.7 \cdot 10^{-8} \text{ N}$
Gewichtskraft und Auftrieb:	$F_G = V_P \cdot (\rho_{\text{Calcit}} - \rho_{\text{Wasser}}) \cdot g$	(41)	$7.0 \cdot 10^{-14} \text{ N}$
Zentrifugalkraft:	$F_Z = m_P \cdot \frac{v(r)^2}{S}$	(42)	$1.7 \cdot 10^{-13} \text{ N}$

Tabelle 6 führt zu der Schlußfolgerung, daß der hydrodynamische Widerstand die Bewegung von Calcitpartikeln mit einem Radius von $1 \mu\text{m}$ in einem Magnetfeld von 7 T und einem Gradienten von 92.8 T/m dominiert. Der Einfluß des Magnetfelds bewegt sich in derselben Größenordnung wie die Schwerkraft kombiniert mit dem Auftrieb.

Ein Vergleich der vier Gleichungen für die Kräfte zeigt zudem, daß einzig eine Erhöhung der magnetischen Induktion und des Feldgradienten die Aussicht bietet, eine Wirkung durch das Magnetfeld zu erreichen. Eine Vergrößerung der Partikel würde zwangsläufig auch einen Anstieg der anderen Kräfte mit sich bringen. Wenngleich im Falle der Widerstandskraft der Radius nur

¹ Für die Durchführung der Versuche zur Kristallisation von Calciumcarbonat in dieser Arbeit wurden Glasreaktoren konstruiert, die eine spiralförmige Bewegung der Reaktionslösung durch das Magnetfeld bedingen. Hierdurch wird entsprechend der Impulserhaltung eine weitere spiralförmige Bewegung der Partikeln um die Hauptfließrichtung der Lösung erzwungen, wodurch zusätzlich die Zentrifugalkraft die Bewegung beeinflusst.

linear eingeht, geht in die Gleichungen für die Gravitation und die Zentrifugalkraft (über die Dichte) der Teilchenradius ebenso in dritter Potenz ein wie in die Gleichung für die Magnetkraft. Somit würde auf der einen Seite der hydrodynamische Widerstand überwunden, der Einfluß der Schwerkraft und der Zentrifugalkraft jedoch ebenso erhöht.

Nun stellt sich die Frage nach der technischen Realisierbarkeit von Feldstärken und Feldgradienten, die für einen Magneteinfluß notwendig wären. Für die Feldstärke eines „warm“¹, d. h. bei Raumtemperatur nutzbaren Magneten kann heute von einem Wert der Induktion bis zu 10 T ausgegangen werden. Der dabei erreichbare Feldgradient hängt sehr von Einbauten in das Reaktionsgefäß ab. Durch den Einbau von Stahlwolle mit Faserstärken von ca. 10 µm können Gradienten bis zu 10⁵ T/m erreicht werden. Damit ließe sich die aus Tabelle 6 entnehmbare Differenz zwischen Magnet- und Widerstandskraft überbrücken, ohne daß der Einfluß von Gravitation und Zentrifugalkraft erhöht würde.

Nicht angesprochen wurde bislang der Aspekt, ob eine solche auf die Translation gerichtete magnetische Beeinflussung gebildeter Calcit- und damit letztlich auch Kalkpartikeln im Sinne einer Verhinderung der Bildung störender Kalkinkrustationen in Wärmeaustauschersystemen überhaupt wirksam ist². Unter diesem Gesichtspunkt betrachtet, macht eine Beeinflussung der Bewegung bereits gebildeter Kalkpartikeln nur dann Sinn, wenn diese nicht in Richtung zu den Rohrwänden des Wärmeaustauschersystems stattfindet, sondern zu einer entgegengesetzten Bewegung führt. Somit unterbliebe die Bildung von Kalkablagerungen und der Rohrquerschnitt würde nicht vermindert. Ungehindertes Durchströmen wird jedoch durch die zur Erzeugung des hohen Feldgradienten notwendige Stahlwolle verhindert.

Aufgrund der diamagnetischen Suszeptibilität des Calcits resultiert eine Bewegung entgegengesetzt zum Feldgradienten und damit weg von der Stahlfaser (Calcit würde sich im Bereich zwischen den Stahlwollmaschen anreichern). Der Feldgradient müßte am Ort der Rohrwand am größten sein. Anders ausgedrückt hieße das, daß die Wandoberflächen nicht glatt, sondern extrem rauh sein müßten, um die erforderlichen Feldgradienten zu erzeugen. Dies leistete jedoch einer heterogenen Kristallisation von $CaCO_3$ an der Rohrwand Vorschub, wodurch erwartet werden kann, daß eine solche Maßnahme die Bildung von Wandablagerungen eher fördert denn hemmt.

3.1.3 Resümee der Kräftebilanz

Abschließend läßt sich aus dieser Kräftebilanz schließen, daß ein Magnetfeldeinfluß eines stationären Magnetfelds auf die Kristallisation von $CaCO_3$ allenfalls bei Prozessen, die auf der Wechselwirkung von Ionen beruhen, zu erwarten sein wird. Die auftretenden Wirkungen sind jedoch ungefähr fünf Größenordnungen kleiner als die Hydrodynamik von Ionen bestimmenden Kräfte.

Mit dieser Betrachtung ist die Beschreibung des Verhaltens von diamagnetischer Materie im Magnetfeld noch nicht abgeschlossen. So werden in der Literatur zum einen Beiträge von Magnet-

¹ „Warm“ im Vergleich zu den für die Supraleitung des Spulenmaterials nötigen tiefen Temperaturen.

² Hier sollte darauf hingewiesen werden, daß abhängig von der Temperatur, bei welcher die Verkalkung in Rohrleitungssystemen auftritt, grundsätzlich zwei Prozesse hierfür verantwortlich gemacht werden können. Bei niedrigen Temperaturen wird aufgrund korrosiver Vorgänge an der Rohrwand, bei denen Eisen(II)-hydroxid gebildet wird, der pH-Wert erhöht, so daß das Gleichgewicht $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$ auf die rechte Seite verschoben wird. Damit steigt die Übersättigung an $CaCO_3$, welches an der Wand ausfällt. Bei hohen Temperaturen wird ebenfalls die Übersättigung erhöht, da das Löslichkeitsprodukt sinkt, so daß erneut $CaCO_3$ gebildet wird.

feldern auf die Tendenz zur Agglomeration von Kolloiden und zum anderen Einflüsse auf die Orientierung der Partikeln im Magnetfeld gegeben. Der Schlüssel zum Verständnis liegt in der Tatsache, daß auch diamagnetische Partikeln, sobald sie einem Magnetfeld ausgesetzt sind, eine Magnetisierung erfahren. Dies ist im folgenden näher beschrieben.

3.2 Diamagnetische Substanzen im Magnetfeld

Wenn Materie in den Einfluß eines Magnetfelds kommt, erfährt sie eine Magnetisierung M , die definiert ist als magnetisches Dipolmoment je Volumeneinheit. Sie hängt für verschiedene Substanzen in unterschiedlicher Weise von der Feldstärke ab. Im Falle diamagnetischer und paramagnetischer Substanzen ist die Magnetisierung der Feldstärke H proportional:

$$M = \chi \cdot H \quad (43)$$

In Abbildung 4 ist die prinzipielle Abhängigkeit der Magnetisierung für verschiedene Substanzen gezeigt.

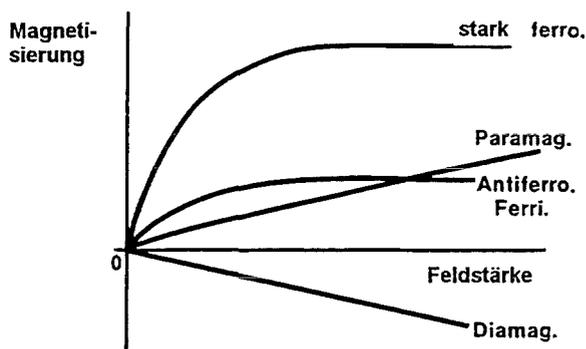


Abbildung 4: Nicht maßstäbliche Darstellung der Magnetisierung verschiedener Substanzgruppen in Abhängigkeit vom angelegten Magnetfeld nach SVOBODA /101/.

Grundsätzlich wird aus Abbildung 4 deutlich, daß die Magnetisierung im Falle diamagnetischer Substanzen dem erzeugenden Feld entgegengesetzt ist. Des weiteren ist die diamagnetische Magnetisierung dem Betrag nach um etwa zwei Größenordnungen kleiner als die paramagnetische. Der Grund hierfür ist in der magnetischen Suszeptibilität χ' zu suchen, welche für diamagnetische Stoffe im Bereich von -10^{-5} und für paramagnetische Stoffe bei etwa $+10^{-3}$ liegt.

Bereits durch diese Betrachtung wird klar, daß Magneteffekte, die auf der Suszeptibilität oder der Magnetisierung von Substanzen beruhen, für diamagnetische Stoffe zum einen um Größenordnungen geringer sein werden als im Falle paramagnetischer und zum anderen eine andere Richtung zeigen werden.

¹ Hierbei handelt es sich um die Volumensuszeptibilität χ . Sie ist dimensionslos und kann leicht in die Gramm- oder Massensuszeptibilitäten χ_g , χ_m umgerechnet werden: $\chi_g = \chi/\rho$, $\chi_m = \chi \cdot M_{\text{mol}}/\rho$. ρ ist die Dichte und M_{mol} das Molgewicht.

3.2.1 Der Einfluß von Magnetfeldern auf die Koagulation diamagnetischer Kolloide

Ein interessanter Aspekt bei der Bildung partikulärer Strukturen in Lösung ist die Tatsache, daß stationäre Magnetfelder die Bildung von Agglomeraten aus kolloidalen Lösungen fördern /102/103/104/105/.

So ist bei der Agglomeration von Kolloiden in wäßriger Lösung unter dem Einfluß von stationären Magnetfeldern neben den Anteilen der LONDON/VAN DER WAALS-Kräfte E_{LvdW} und der COULOMB-schen Abstoßung E_C durch die elektrische Doppelschicht auch das durch das Magnetfeld erzeugte magnetische Potential E_M zu berücksichtigen. Es soll im folgenden geklärt werden, ob dieses Potential genügt, um die Calciumcarbonatkristallisation nachhaltig zu beeinflussen.

Für den Beitrag der magnetischen Anziehung E_M zweier kolloidaler Partikeln im Abstand r ergibt sich nach SVOBODA die in Gleichung (44) gezeigte Beziehung /102/:

$$E_M = \frac{1}{\mu_0 \cdot r^{-3}} \cdot [\mu_1 \cdot \mu_2 - 3 \cdot (\mu_1 \cdot r) \cdot (\mu_2 \cdot r) \cdot r^{-2}] \quad (44)$$

μ_0 ist die magnetische Feldkonstante im Vakuum, $\mu_{1/2}$ das magnetische Moment von Teilchen 1 und 2. Das magnetische Moment kann dabei in Form der Beziehung $\mu = M \cdot V$ beschrieben werden, wobei M die Magnetisierung mit $M = \chi \cdot B$ ist. Hierin ist B die magnetische Induktion und χ die Volumenssuszeptibilität.

Unter Annahme sphärischer Partikeln vereinfacht sich Gleichung (44) zu der in Gleichung (45) dargestellten Näherung:

$$E_M \cong - \frac{32 \cdot \pi^2 \cdot a^6 \cdot \chi^2 \cdot B^2}{9 \cdot \mu_0 \cdot r^3} \quad (45)$$

Hieraus wird deutlich, daß die Energie der magnetischen Wechselwirkung nicht vom Vorzeichen der Suszeptibilität, sondern nur von deren Betrag abhängt. Mit Gleichung (45) kann sowohl das Verhalten von Suspensionen paramagnetischer als auch diamagnetischer Partikeln beschrieben werden. Die gesamte Wechselwirkungsenergie zweier kolloidaler Teilchen ergibt sich aus der Summe der drei Einzelbeiträge zu:

$$E_{total} = E_{LvdW} + E_C + E_M \quad (46)$$

In Abbildung 5 ist der energetische Beitrag des Magnetfelds E_M für das Beispiel einer diamagnetischen Substanz mit der Suszeptibilität von Calcit für unterschiedliche mittlere Größen a in Abhängigkeit vom Abstand der Partikeln bei einer magnetischen Induktion von 7 Tesla gezeigt. Es wird deutlich, daß die energetische Absenkung, welche eine Agglomeration nach sich zieht, in eindeutiger Weise mit der Größe der kolloidalen Partikeln zusammenhängt. Je größer die Partikeln, desto eher kann, bezogen auf die gegenseitige Annäherung der Partikeln, bei konstantem Magnetfeld die Agglomeration einsetzen. Dabei konnten PARKER et al. zeigen, daß durch magnetfeldinduzierte Agglomeration nahezu ausschließlich die Bildung von Aggregationspaaren erfolgt /104/.

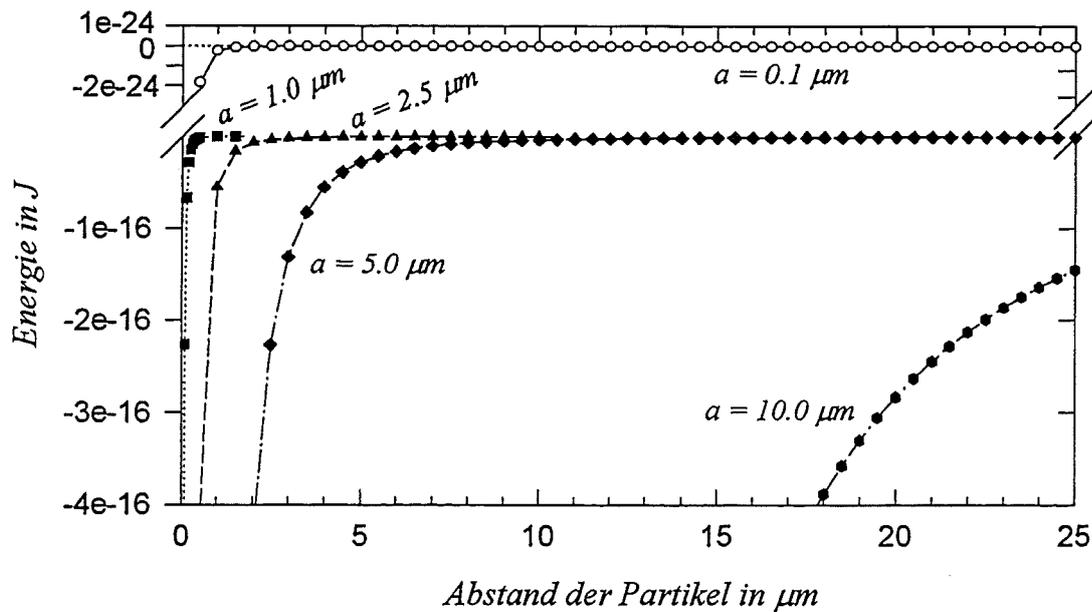


Abbildung 5: Durch Magnetfelder hervorgerufener Energiebeitrag, der zur Agglomeration kolloidaler Teilchen führt. Für die Berechnung wurde Gleichung (45) verwendet. $B = 7 \text{ T}$, $\chi_v(\text{Calcit}) = -12.86 \cdot 10^{-6}$, mittlere Radien a wie angegeben.

Nun stellt sich die Frage nach der Größe des Magnetfelds B_F , ab dessen Wert bei konstantem Abstand der Teilchen eine Agglomeration einsetzt. WATSON hat bereits 1976 in seinen Untersuchungen gefunden, daß der Betrag von E_M größer als $15 \cdot kT$ sein muß, um die Agglomeration zu initiieren /106/.

Für den Schwellenwert der magnetischen Induktion leitet WATSON folgende Beziehung ab:

$$B_F = \sqrt{\frac{2 \cdot k \cdot T \mu_0}{\pi^2 \cdot \chi^2 \cdot a^3}} \quad (47)$$

Hierin sind: k = BOLTZMANN-Konstante; $1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ W} \cdot \text{s}/(\text{K} \cdot \text{Teilchen})$

T = absolute Temperatur in [K]

χ = Volumenssuszeptibilität

a = Radius der Teilchen in [m]

Interessanterweise enthält Gleichung (47) keinen Ausdruck für die Entfernung der Partikeln voneinander. Somit wird neben der Größe der Partikeln die Fähigkeit zur Agglomeration im Magnetfeld von der Suszeptibilität bestimmt. Dies zeigt sich auch in Abbildung 6, der zu entnehmen ist, daß kolloidale diamagnetische Substanzen, die einen Radius von $30 \mu\text{m}$ haben, erst ab einem Magnetfeld von ca. 500 T agglomerieren. Dieser Betrag ist jedoch weit jenseits der heute technisch nutzbaren Feldstärken.

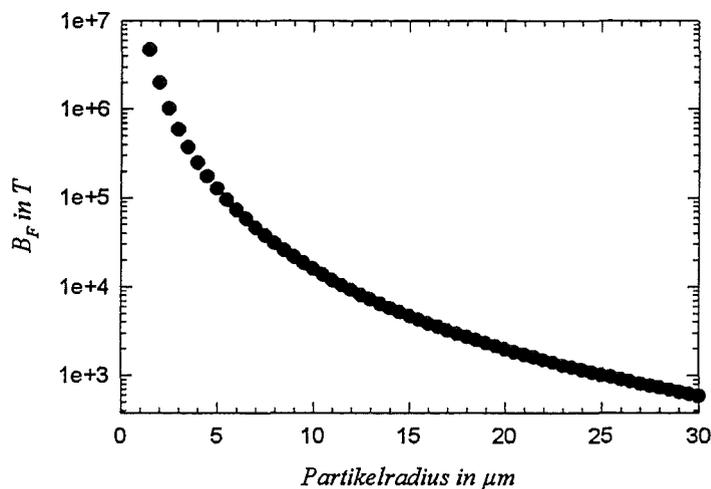


Abbildung 6: Nach Gleichung (47) errechneter Schwellenwert für die magnetische Induktion B_F , bei dem eine Agglomeration einsetzt, in Abhängigkeit vom Partikelradius.
 $\chi_{\text{Calcit}} = -12.86 \cdot 10^{-6}$; $T = 298.15 \text{ K}$

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß durchaus theoretische Ansätze existieren, mit denen eine bevorzugte Bildung von partikulärem CaCO_3 aus kolloidalen Lösungen unter Magnetfeld-einfluß prognostiziert werden kann. Jedoch liegt bei Stoffen, deren Suszeptibilität dem Betrag nach kleiner als 10^{-3} ist, die für eine Agglomeration notwendige Schwelle der magnetischen Induktion um Größenordnungen über der momentan technisch zugänglichen Feldstärke.

Für diamagnetische Substanzen kann somit ein die Bildung partikulärer Strukturen fördernder Einfluß eines Magnetfelds nicht vorhergesagt werden.

3.2.2 Das Drehmoment eines nicht-sphärischen diamagnetischen Partikels im Magnetfeld

Ein längliches Teilchen erfährt in einem homogenen stationären Magnetfeld ein von der Magnetisierung M abhängiges Drehmoment Q , sofern das Teilchen in einem Winkel θ zum angelegten Magnetfeld liegt. Dies ist in Abbildung 7 dargestellt.

Wenn das Partikel in der Lage ist, frei zu rotieren, wird es sich so ausrichten, daß sich Q parallel zum Feldvektor B einstellt. Tatsächlich beträgt jedoch selbst für paramagnetische Partikeln¹ der Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld und dem durch die Magnetisierung hervorgerufenen inneren Feld nur wenige Grad und damit ist auch das resultierende Drehmoment Q klein /108/.

¹ Also bei Partikeln mit weitaus größerer Suszeptibilität als die hier betrachteten diamagnetischen. Damit ist auch das magnetische Moment und die Magnetisierung größer.

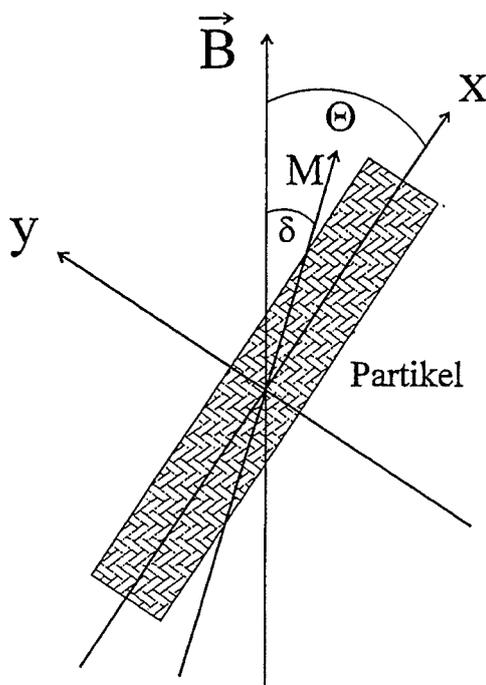


Abbildung 7: Die geometrische Lage eines Partikels in einem Winkel Θ zum Magnetfeld B . Dargestellt ist die Gesamtmagnetisierung M , welche ebenfalls einen Winkel δ mit der Feldrichtung einschließt (nach /107/).

Für das Drehmoment ergibt sich der in Gleichung (48) gezeigte Zusammenhang zwischen Partikeleigenschaften (Volumen V_P und Magnetisierung M) und dem angelegten Feld H :

$$\vec{Q} = -\mu_0 \cdot V_P \cdot \vec{M} \times \vec{H} \quad (48)$$

Hierin erweist sich die Magnetisierung als eine sowohl quantitativ als auch qualitativ schwer zugängliche Größe. Aufgrund von Anisotropien in der Gestalt und strukturellen oder substanziellen Heterogenitäten im Aufbau der Partikeln wird das im Innern des Partikels herrschende Feld gegenüber dem angelegten geschwächt. Diese Demagnetisierung kann in Form von sogenannten Demagnetisierungskoeffizienten beschrieben werden, welche der Orts- und Richtungsabhängigkeit¹ der Demagnetisierung Rechnung tragen /110/. Für ein nahezu flaches, rechteckiges Partikel, wie es in Abbildung 7 dargestellt ist, muß die Demagnetisierung in x- und y-Richtung berücksichtigt werden. Das Drehmoment Q für ein solches nur in x- und y-Richtung ausgedehntes Teilchen läßt sich in Abhängigkeit von den ebenfalls richtungsabhängigen Magnetisierungen M_x und M_y analog zu Gleichung 48 schreiben als /107/:

$$\vec{Q} = \mu_0 \cdot V_P \cdot (M_x \sin \theta - M_y \cdot \cos \theta) \vec{H} \quad (48.a)$$

Nach ANDRES und O'REILLY können die unbekanntenen Magnetisierungen M_x und M_y durch die in den Gleichungen (48.b) und (48.c) aufgeführten Beziehungen ausgedrückt werden /107/.

$$M_x = \chi (\vec{H} \cdot \cos \theta - N_x \cdot M_x) \quad (48.b)$$

$$M_y = \chi (\vec{H} \cdot \sin \theta - N_y \cdot M_y) \quad (48.c)$$

¹ Die Entmagnetisierung ist am Probenende am stärksten und in der Mitte am schwächsten /109/.

Hierin sind N_x und N_y die Demagnetisierungskoeffizienten in x- und y-Richtung. Substitution von M_x und M_y in Gleichung (48.a) sowie Einsetzen von $B = \mu_0 \cdot H$ führt nach ANDRES und O'REILLY zu der in Gleichung (49) gezeigten Beziehung /107/:

$$\bar{Q} = V_P \cdot \bar{B} \cdot \bar{M} \cdot \left(\frac{\sin 2\theta \cdot (N_y - N_x) \cdot \chi}{2 \cdot (1 + N_x \cdot \chi) \cdot (1 + N_y \cdot \chi)} \right) \quad (49)$$

Der Term in der großen Klammer ist gleich $\sin \delta$, wobei δ der Winkel zwischen M und B ist.

Die analytische Berechnung der Feldverteilung im Innern des Partikels (und damit der Demagnetisierungskoeffizienten N) ist nur für Ellipsoide möglich /109/. Im Falle eines Rechtecks kann als Grenzfall der Betrachtung ein unendlich langer Stab angenommen werden, bei dem das Drehmoment den maximal denkbaren Wert für die betrachtete Substanz annimmt /107/. Hierfür ergeben sich die Koeffizienten zu $N_x = 0$ und $N_y = 0.5$.

Abbildung 8 zeigt den Verlauf des nach Gleichung (49) errechneten Drehmoments eines hypothetischen Calciumcarbonatstabs in Abhängigkeit vom Winkel θ . Wichtig ist, sich bei der Betrachtung vor Augen zu halten, daß es sich hier um eine Modellrechnung handelt, bei der von den günstigsten denkbaren und nicht von realen Voraussetzungen ausgegangen wurde.

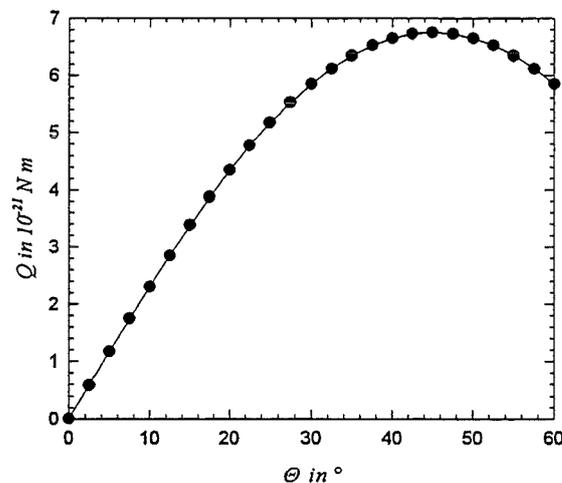


Abbildung 8: Die Abhängigkeit des Drehmoments Q vom Einstellwinkel zum Magnetfeld θ . Die Kurve wurde mit Gleichung (49) errechnet, wobei die Annahme eines unendlich langen, diamagnetischen Stabs gemacht wurde.

Aus Abbildung 8 wird zweierlei deutlich. Zum einen erfährt auch ein diamagnetisches Teilchen, solange es nicht sphärisch ist, ein Drehmoment in einem stationären und homogenen Magnetfeld. Dieses Drehmoment Q wird aber selbst unter günstigsten geometrischen Bedingungen einen sehr kleinen Betrag haben. Das Maximum der Kurve in Abbildung 8 liegt bei einem Winkel θ von 45° und hat einen Wert von nur $7 \cdot 10^{-21}$ N m.

Aus Gleichung (49) läßt sich auch die Abweichung der Gesamtmagnetisierung M vom Magnetfeldvektor B errechnen. Der Klammerausdruck in Gleichung (49) ist gleich $\sin \delta$ und kann wieder unter der Annahme eines Winkels θ von 45° sowie $N_x = 0$ und $N_y = 0.5$ nach δ aufgelöst werden /107/.

Somit erhält man für die maximal mögliche Abweichung der Magnetisierung M vom B -Feld einen Winkel $\delta = -0.0002^\circ$ ¹. Selbst für paramagnetische Teilchen ($\chi \approx +10^{-3}$) ergibt sich für δ nur ein Wert von 0.02° .

Zusammenfassend muß somit aus der hier vorgestellten Diskussion gefolgert werden, daß eine durch das Magnetfeld verursachte Ausrichtung von diamagnetischen Partikeln zwar theoretisch vorhergesagt und errechnet werden kann, daß diese Ausrichtung aber nicht ausreichend sein dürfte, um das Verhalten der Teilchen grundlegend gegenüber dem Zustand ohne Magnetfeld zu ändern.

3.3 Resümee

Ziel dieses Kapitels war es, eine quantitative Beschreibung von häufig in der Literatur erwähnten Magnetfeldeinflüssen auf die Bildung von Calciumcarbonat aus wäßriger Lösung durchzuführen.

Dabei wurde zunächst auf die im Magnetfeld herrschenden und auf das System „ $H_2O/Ca^{2+}/CO_3^{2-}/CaCO_3$ “ wirkenden Kräfte eingegangen. Es zeigte sich, daß durch das Magnetfeld tatsächlich Kräfte auf dieses Reaktionssystem ausgeübt werden. Eine quantitative Abschätzung ergab jedoch, daß diese Kräfte unter realen Bedingungen (technisch realisierbare Feldstärken u. a.) nicht ausreichen, um durch die Hydrodynamik dominierte Prozesse zu beeinflussen.

Einzig eine Wirkung auf ionische Spezies in der Lösung erscheint plausibel, da die LORENTZ-Kraft durchaus in der Größenordnung der COULOMB-Wechselwirkung liegen kann (ca. 10^{-17} N). Einer Separation von Ionen aufgrund unterschiedlicher Bewegungsrichtungen und -geschwindigkeiten stehen jedoch thermodynamische Hindernisse entgegen.

In einem zweiten Teil wurde der häufig veröffentlichten Aussage nach einem Einfluß des Magnetfelds auf die Partikelgröße, genauer auf eine Vergrößerung der gebildeten $CaCO_3$ -Partikeln, nachgegangen /64/85/89/91/. Grundlage hierbei war die Theorie von SVOBODA, die die Bildung von Agglomeraten aus kolloidalen Lösungen unter dem Einfluß von stationären Magnetfeldern beschreibt /102/. Obwohl sich rechnerisch der Einfluß von starken Magnetfeldern auf die Tendenz zur Bildung von Agglomeraten diamagnetischer Substanzen herleiten ließ, kann aus der für den Beginn der Agglomeration notwendigen magnetischen Induktion von ungefähr 500 Tesla geschlossen werden, daß unter den in dieser Arbeit herrschenden Bedingungen der Effekt des Magnetfelds vernachlässigbar ist.

Schließlich wurde untersucht, ob eine Ausrichtung von Calciumcarbonatpartikeln unter dem Einfluß eines stationären Magnetfelds von 7 Tesla denkbar wäre. Grundgedanke dieser Überlegung war die Tatsache, daß auch diamagnetische Substanzen im Magnetfeld eine Magnetisierung erfahren, aus welcher unter bestimmten Voraussetzungen ein Drehmoment resultiert, das bei freier Drehbarkeit der Partikeln eine Ausrichtung bewirkt. Durch die so festgelegte Ausrichtung sollte dann eine Wirkung auf die Bildung von Calciumcarbonat erfolgen können.

Die Untersuchung zeigte jedoch, daß selbst unter günstigsten gewählten Ausgangsbedingungen eine für das Entstehen eines Drehmoments notwendige Abweichung der Magnetisierung vom B -Feldvektor nur maximal 0.0002° beträgt und das resultierende Drehmoment mit etwa 10^{-21} N m in

¹ Mit den erwähnten Annahmen gilt $\sin \delta = \chi \cdot Ny / (2 \cdot \chi) = -3.2 \cdot 10^{-6}$.

einer Größenordnung liegt, die auch in atomaren Dimensionen als vernachlässigbar einzuschätzen ist /108/.

Für eine abschließende Bewertung der Möglichkeit eines Einflusses von stationären Magnetfeldern auf die Kristallisation von diamagnetischen Substanzen im allgemeinen und Calciumcarbonat im speziellen stellt sich auch nach dieser theoretischen Betrachtung das Problem, daß keine dieser beschriebenen Möglichkeiten die Wirkung eines Magnetfelds verbieten würde. Vielmehr läßt sich mit einer solchen Betrachtung der Bereich, in dem nach einem Magnetfeldeinfluß zu suchen wäre, merklich und begründet eingrenzen. Gleichzeitig verdeutlichen die Ergebnisse jedoch, daß unter den experimentellen Bedingungen, wie sie bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit möglich waren und wie sie zum Teil auch in der Literatur beschrieben wurden, eventuell gefundene Effekte nicht unter der Zuhilfenahme von herrschenden Kräften und zusätzlichen Potentialen, soweit sie sich auf die Ausrichtung oder Agglomeration beziehen, erklärt werden können.

Endgültige Klarheit über die Wirkung oder Wirkungslosigkeit der magnetischen Behandlung von Calciumcarbonatlösungen kann somit nur aus der Auswertung geeignet durchgeführter Experimente erwartet werden. Die Tatsache, daß eine solche Durchführung trotz der hier geschilderten Resultate einen Sinn ergibt, zeigt sich unter anderem in neuesten Veröffentlichungen, in denen über den Einfluß von Magnetfeldern auf hier nicht beschriebene Parameter (Diffusion und ζ -Potential nichtmagnetischer Partikeln) berichtet wird /111/112/. So besteht durchaus die Möglichkeit, eine Wirkung von Magnetfeldern auf die Kristallisation von Calciumcarbonat zu finden, welche theoretisch noch nicht beschreibbar ist.

4 Vorversuche zur Bestimmung des Wachstums von $CaCO_3$ -Kristallen

Im Hinblick auf die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zur Abscheidung von Calciumcarbonat unter dem Einfluß von Magnetfeldern sollten zuerst einige grundlegende Informationen bezüglich der zu erwartenden Menge an $CaCO_3$ und der Größe gebildeter Kristalle gewonnen werden. Ziel war es, mit den hier gewonnenen Erkenntnissen, die für die spätere Durchführung der Magnetversuche verwendete Durchflußanlage auszulegen. Diese dann in Kapitel 6.2 beschriebene Durchflußanlage sollte prinzipiell aus zwei parallelen Versuchsstrecken bestehen, in denen einmal $CaCO_3$ ohne und einmal unter Magnetfeldeinfluß abgeschieden wurde. Da dort für die Abscheidung in Abhängigkeit von der Fließgeschwindigkeit weniger als eine Minute zur Verfügung stand, um den Einfluß des Magnetfelds bereits zu Beginn der Kristallisation verfolgen zu können, sollte durch die hier beschriebenen Untersuchungen die Wahl geeigneter Versuchsbedingungen erleichtert werden.

Es mußte gewährleistet sein, daß bei diesen relativ kurzen Verweilzeiten im Reaktionssystem – die im übrigen durchaus der Verweilzeit realer Wässer in mit handelsüblichen physikalischen Wasserbehandlungsgeräten ausgestatteten Rohrleitungssystemen entspricht – ausreichende Mengen an Calciumcarbonat abgeschieden werden, um diese erfassen zu können, und daß die hierbei gebildeten Kristalle in einer meßbaren Größenordnung liegen. Konkret führte dies zur der folgenden Zielsetzung: Anhand einer einfachen Versuchsanlage sollte sowohl die innerhalb etwa einer Minute Reaktionsdauer zu erwartende Calciumcarbonatmenge abgeschätzt werden können und zusätzlich eine Aussage über die Größe der bis dahin gewachsenen Kristalle gemacht werden.

Zunächst mußte ein für die Durchführung der Kristallgrößenmessungen geeignetes Verfahren ausgewählt und mit diesem eine Versuchsanlage zur Untersuchung des Kristallwachstums von $CaCO_3$ aufgebaut werden.

4.1 Versuchsaufbau und -durchführung

In Veröffentlichungen zum Kristallwachstum von Calciumcarbonat aus wäßrigen Lösungen werden häufig indirekte Methoden zur Bestimmung des Reaktionsfortschritts bei der Kristallisation angewandt. Beispiele hierfür sind die Beobachtung des pH-Werts oder der Calciumionenkonzentration /24/27/28/29/46/48/49/50/. In deutlich weniger Fällen werden exakte Aussagen über die Größe der bei der Kristallisation gebildeten $CaCO_3$ -Partikeln gemacht. Dies geschieht zum einen durch Auswertung von Einkristallaufnahmen oder zum anderen durch Entnahme von Proben, die dann entweder einer späteren mikroskopischen Auswertung zugänglich sind oder, nachdem das Kristallwachstum durch *Quenchen* abgebrochen wurde, einer Partikelzählung zugeführt werden /25/26/.

Die so gewonnenen Ergebnisse lassen oft keine eindeutige Aussage über die Kristallisationsverhältnisse zu, wie sie in realen Rohrleitungssystemen bei der Fällung von $CaCO_3$ auftreten.

Das Meßprinzip der in dieser Arbeit verwendeten Meßanordnung sollte eine Beobachtung des Wachstums während des Reaktionsverlaufs – also *on line* – ermöglichen, wobei die so gewonnenen Ergebnisse später Rückschlüsse auf die Gestaltung der Magnetfeldversuche zulassen sollten.

Selbstverständlich erscheint die Forderung, daß ein Meßgerät in dem angestrebten Meßbereich messen kann und daß es nicht durch vom Fortgang der Reaktion bestimmte Einflüsse gestört wird. Aber gerade dies führte, wie sich bei der Auswahl des geeigneten Meßprinzips und damit des geeigneten Meßgeräts zeigte, dazu, daß sich viele der auf dem Markt befindlichen Anlagen als nicht tauglich erwiesen. Es zeigte sich, daß die bei der Kristallisation von CaCO_3 aus wäßriger Lösung unvermeidlich auftretende Trübung zur Folge hatte, daß viele Meßgeräte (gerade auch solche, die die Partikelgröße über Streuung messen) hierdurch an ihre Grenzen kamen.

Damit ergab sich, daß die gestellten Anforderungen weder durch reines Zählen der Partikeln noch durch Bestimmung der Partikelgrößenverteilung aufgrund von Laserbeugung oder Laserstreuung zu erfüllen waren. Am besten geeignet erwies sich das in 4.1.1 näher erläuterte Meßprinzip, beruhend auf der Abschattung eines rotierenden Laserstrahles, das auch unter den vorliegenden Trübungs- und Partikelkonzentrationsbedingungen noch arbeitete.

4.1.1 Das Prinzip der Partikelgrößenmessung mit dem *Galai CIS 100*

Das im *CIS 100* realisierte Partikelmeßsystem vereinigt zwei Techniken, mit denen eine Aussage über die gemessenen Partikeln möglich ist. Neben der Messung der Partikelgrößenverteilung durch ein Lasersystem ist auch eine simultane Beobachtung mit einem *CCD*-Videomikroskop möglich. Die *CCD*-Kamera erlaubt zusammen mit einer eigenen Hard- und Software eine Einzelbildanalyse, welche dann ebenfalls Aussagen über die Partikelgrößenverteilung liefert.

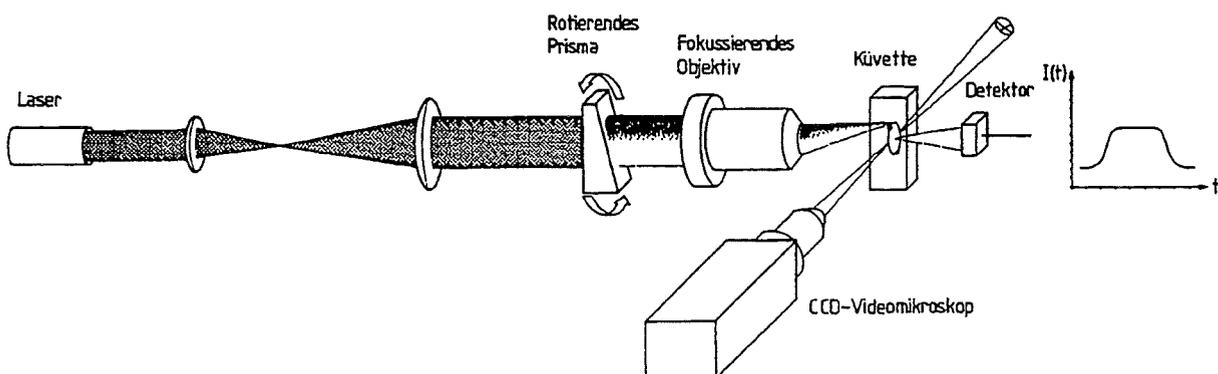


Abbildung 9: Das Meßprinzip der Partikelanalyse mit dem *CIS 100*-Gerät /117/. Die Erklärung ist dem Text zu entnehmen.

In Abbildung 9 ist eine schematische Darstellung des Meßprinzips gezeigt. Über eine optische Bank wird ein rotierender *HeNe*-Laserstrahl im Meßbereich der Meßküvette fokussiert, so daß ein kreisförmiger Ausschnitt beleuchtet wird. Danach gelangt das Streulicht zu einem Detektor, wird dort als photoelektrischer Impuls aufgenommen, dessen zeitlicher Verlauf (in Abbildung 9 als schematisiertes Diagramm $I(t)$ über t dargestellt) von der Software in eine Aussage über die Partikelgrößen-

verteilung gewandelt wird. Hierbei werden zwei Charakteristiken des Meßsignals ausgewertet. Zum einen wird die Zeit, die der Laserstrahl zum Überstreichen eines konstant bewegten Partikels benötigt und zum anderen die „Schärfe“, d.h. die Steilheit des Anstiegs und Abfalls des Grauwerts, den der Schattenwurf des überstrichenen Partikels verursacht, zur Messung herangezogen. Somit basiert die Partikelanalyse auf einer Statistik von Einzelteilchen. Bei der Analyse der gemessenen Signale wird eine Kugelform der Partikeln zugrunde gelegt.

Durch das *CCD*-Videomikroskop, dessen optische Achse senkrecht zu der des Laserstrahls steht, ist eine gleichzeitige Kontrolle des gemessenen Partikelensembles auf einem Monitor möglich.

Zusätzlich zur Funktion als Kontrollinstrument bei der Laseranalyse ist mit der *CCD*-Videokamera eine Gestaltanalyseoption verbunden, die über Einzelbildauswertung Aussagen über die Partikelform und deren Verteilung bei einer heterogenen Partikelzusammensetzung oder bei Partikeln, die deutlich von der Kugelform abweichen, erlaubt.

4.1.2 Der Versuchsaufbau

Die Versuchsanlage zur *on line*-Bestimmung des Kristallwachstums von Calciumcarbonat bestand im wesentlichen aus einem *Batch*-Reaktor und dem Meßgerät zur Partikelgrößenbestimmung (siehe auch Kapitel 4.1.1), das über einen Silikonschlauch mit dem Reaktionsgefäß verbunden war. Abbildung 10 zeigt den Aufbau in einer schematischen Darstellung.

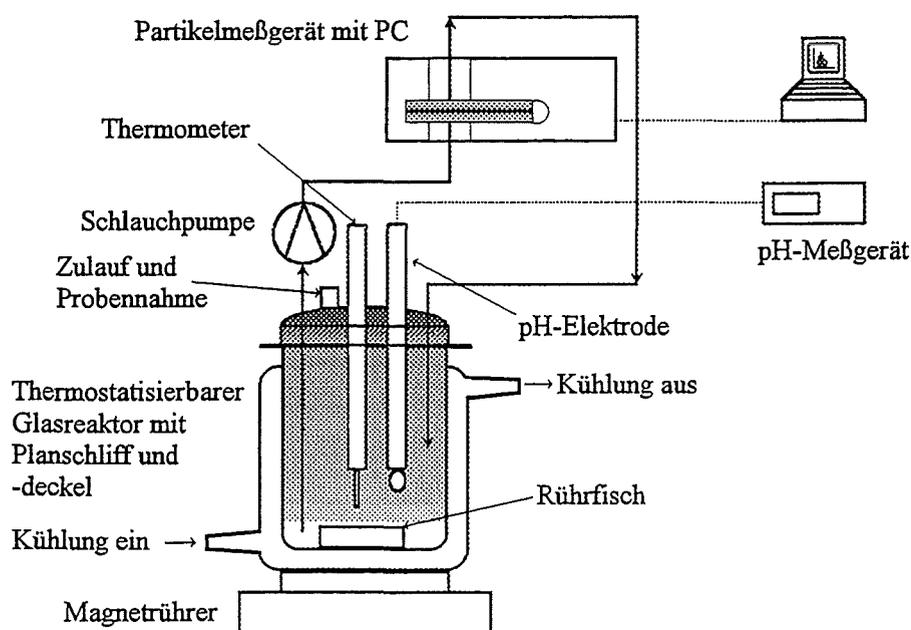


Abbildung 10: Schematische Darstellung der Versuchsanlage zur *on line*-Messung der Partikelgrößenverteilung während der Kristallisation von CaCO_3 .

Im einzelnen bestand das Reaktionsgefäß aus einem mit einem Temperiermantel versehenen Glasstumpf mit Planschliff, auf dem ein Planschliffdeckel angebracht war, in dem sich mehrere Öffnungen zur Aufnahme von Meßsonden und Schläuchen befanden. Das mit dem Glasdeckel geschlossene Reaktionsgefäß hatte ein Fassungsvermögen von 1200 mL, so daß über einer Lösung

nur der durch die Meßsonden apparativ bedingte und im Vergleich zum Lösungsvolumen vernachlässigbare Gasraum war. Im Glasdeckel befanden sich für folgende Ausrüstungen gasdichte Ein- und Ausgänge: pH-Elektrode (*Radiometer GK 2402C*), Thermometer (*E 0.2/0/100 DIN 12775*), Gasablaßhahn (*NS 14.5*), Silikonschlauch-Eingang (ϕ 12/8 mm), Silikonschlauch-Ausgang (ϕ 12/8 mm) und ein Glasgewinde *GL18* mit Deckel zur Zugabe und Entnahme von Reaktionslösung.

Das Glasgefäß stand auf einem Magnetrührer (*IKAMAG REO*). Die Reaktionslösung im Inneren wurde durch einen teflonbeschichteten Magnetrührstab (dreieckig, 55 mm lang) mit 500 Umdrehungen pro Minute gerührt. Thermostatisiert wurde mit einem *MGW LAUDA RK20* Thermostat.

Die Förderung der dem Partikelmeßgerät zugeführten Reaktionslösung erfolgte durch eine Schlauchpumpe (*IKA PA-SF*) mit einem Volumenstrom von 300 mL pro Minute, so daß ein konstanter Fluß durch die Meßzelle des *CIS 100*-Geräts gewährleistet war.

Die pH-Messung erfolgte mit einem Digital-pH-Meter der Firma *Knick Typ 647*. Zur Messung der Reaktionszeit fand eine Stoppuhr der Firma *Hanhart* Verwendung.

4.1.3 Die Versuchsdurchführung

Alle Versuche wurden mit Reinstwasser aus einer *Millipore MilliQ⁺*-Anlage durchgeführt, welche mit ionenausgetauschtem und anschließend destilliertem Wasser gespeist wurde, so daß eine Minimierung von Fremdpartikeleinflüssen gewährleistet schien. Im Reaktionsgefäß wurden 200 mL Wasser und 500 mL einer CaCl_2 -Lösung geeigneter Konzentration vorgelegt, auf die jeweilige Temperatur thermostatisiert und unter Rühren mit 500 mL einer ebenfalls temperierten und zur Calciumlösung äquimolaren Na_2CO_3 -Lösung versetzt. Nach der Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgefäß gasdicht verschlossen und die Messung von Versuchszeit, pH-Wert und Calciumkonzentration gestartet. Die Partikelgrößenmessung wurde nach Auftreten einer sichtbaren Trübung (häufig bereits nach 1 min) gestartet. Eine Messung dauerte ebenfalls ungefähr eine Minute. Die Temperatur wurde über das Thermometer kontrolliert; es konnte eine Temperaturkonstanz von im Mittel 0.1 °C eingehalten werden.

Zur Bestimmung der Calciumkonzentration wurden in zeitlichen Abständen mit einer Spritze 20 mL der Reaktionslösung entnommen, sofort durch ein Membranfilter der Porenweite 0.45 mm gedrückt und mit suprapurer konzentrierter Salpetersäure angesäuert. Anschließend erfolgte eine titrimetrische Bestimmung des Calciumgehaltes mit 0.01 M *Titriplex III*-Lösung, wie sie einer Vorschrift der Firma *Merck* entnommen werden kann /118/.

Die Versuche wurden in der Hauptsache bei 40-, 50-, 60- und 70-facher Anfangsübersättigung¹ durchgeführt, wenngleich einzelne, orientierende Untersuchungen bei niedrigerer Übersättigung ausgeführt wurden. Die sich aus dieser Vorgabe bei einem Reaktionsvolumen von 1200 mL ergebenden Einwaagen der Salze sind Tabelle 7 zu entnehmen. Mit „Anfangsübersättigung“ wird in dieser Arbeit der Überschuß an Ca^{2+} -Ionen in der Lösung zu Beginn der Reaktion bezeichnet. Die Anfangsübersättigung Ψ_0 ist in dieser Arbeit bereits in Kapitel 2.3 durch die Gleichung (15) auf

¹ Anfangsübersättigung bedeutet, daß nach Einsetzen der Kristallisation von CaCO_3 die Übersättigung der Lösung stetig sinkt. Im Idealfall bis zu einem Wert von Null; was dann bedeutet, daß der Gleichgewichtswert der CaCO_3 -Konzentration vorliegt. Man nennt eine solche experimentelle Vorgehensweise *free drift*-Methode im Gegensatz zu einer *pH-Stat*-Methode, bei der über pH-Kontrolle stetig verbrauchte Reagenz-lösung nachgeliefert wird /46/.

Seite 16 definiert. Aus Gleichung (16) erhält man nun die Anfangskonzentration für die Ca^{2+} - und bei äquimolarer Zugabe die CO_3^{2-} -Ionen. Nach Multiplikation mit der Molmasse und dem Volumen in Liter ergibt sich somit die in Tabelle 7 aufgeführte Einwaage.

Tabelle 7: Einwaagen an $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ und Na_2CO_3 auf 1200 mL Wasser zur Einstellung einer bestimmten Anfangsübersättigung Ψ_0^1 .

Ψ_0	SI_C^2	Wasserhärte	$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	Na_2CO_3
40	2.40	16.0 ° dH	0.5027 g	0.3624 g
50	2.53	19.9 ° dH	0.6253 g	0.4508 g
60	2.64	23.8 ° dH	0.7479 g	0.5392 g
70	2.73	27.7 ° dH	0.8705 g	0.6276 g

Neben Versuchen, bei denen Temperatur und Übersättigung die variablen Parameter waren, wurden noch Untersuchungen zum Einfluß von Eisen bei 40-facher Anfangsübersättigung gemacht.

4.2 Ergebnisse der Vorversuche und deren Diskussion

Ziel der Untersuchungen zum Kristallwachstum von $CaCO_3$ mit der in Abbildung 10 gezeigten Apparatur war es, neben der Entwicklung einer Meßmethode zur *on line*-Beobachtung des Wachstums auch eine Abschätzung zu ermöglichen, aufgrund der die Versuchsdurchführung der nachfolgend durchgeführten Untersuchungen zur Wirkung starker Magnetfelder auf die Kristallisation von $CaCO_3$ konzipiert werden konnte.

Zunächst bestand das Ziel, die prinzipielle Durchführbarkeit der *on line*-Messung des Kristallwachstums mit dem *CIS 100* zu zeigen.

Daran anschließend folgt eine Abschätzung zur Geschwindigkeit der Abscheidung und der zu erwartenden Kalkmenge in dem für die Durchführung der Magnetversuche relevanten Zeitrahmen. Dies wird zum Ende des Kapitels eine weitergehende Betrachtung der Kristallwachstumskinetik ermöglichen.

4.2.1 Das Wachstum von $CaCO_3$ -Partikeln

In Abbildung 11 sind exemplarisch drei typische Histogramme der volumenbezogenen Korngrößenverteilungsdichte der gebildeten $CaCO_3$ -Kristalle einer Reaktion bei 30-facher Übersättigung nach 2, 15 und 90 Minuten Versuchsdauer gezeigt, wie sie durch das Partikelmeßgerät geliefert werden. Durch die Wahl der Volumenverteilung war ein direkter Zugang zur Massenverteilung der $CaCO_3$ -Partikeln möglich. In den nachfolgend durchgeführten Versuchen zur Abscheidung von Calcium-

¹ Grundlage für die Berechnung der Übersättigung war das Löslichkeitsprodukt von $CaCO_3$ bei 25 °C von $4.83 \cdot 10^{-9} \text{ (mol/L)}^2 / 119/$.

² Siehe Gleichung (17) auf Seite 16

carbonat unter Einfluß eines Magnetfelds stellte die abgeschiedene Menge an Kalk einen untersuchten Parameter dar.

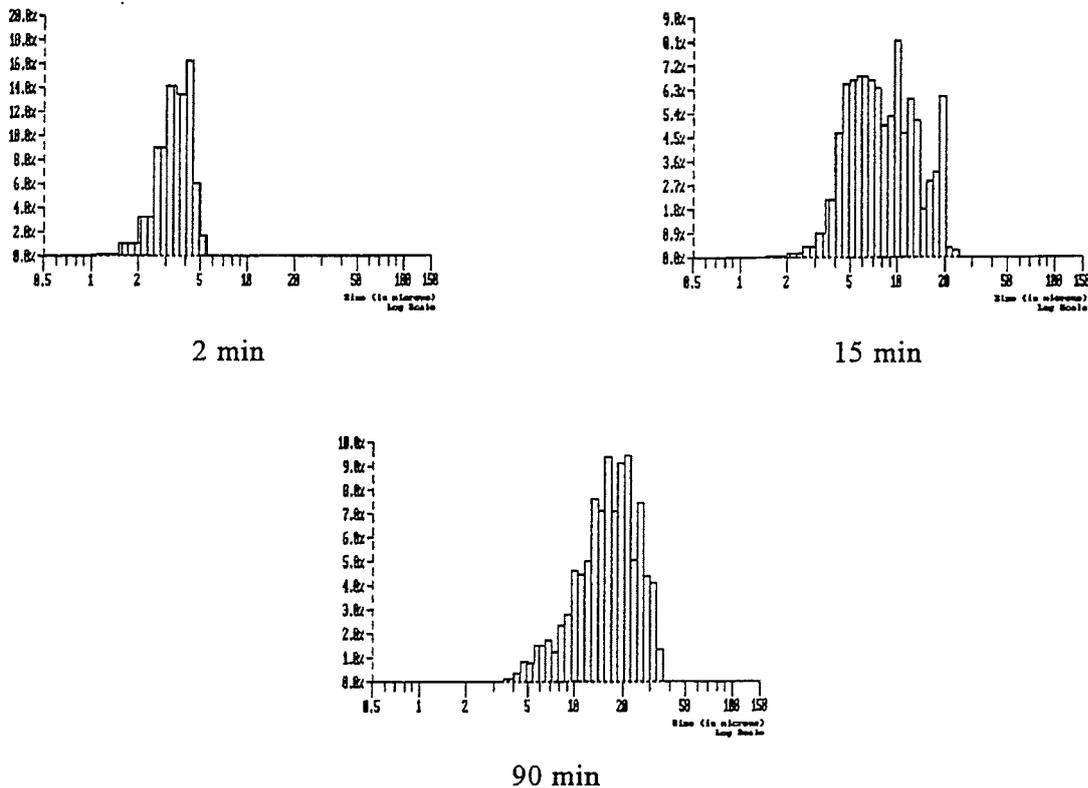


Abbildung 11: Volumenbezogene Partikelgrößenverteilung (in μm) für die Kristallisation von CaCO_3 aus wässriger Lösung zu verschiedenen Reaktionszeiten. Die Bilder sind Abbildungen von Originalhistogrammen des *CIS 100*-Partikelmeßgeräts.

Typisch für die Form der erhaltenen Histogramme der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung ist die Abweichung der Verteilungen von einer GAUSS-Verteilung. Einzig die Verteilung nach zwei Minuten Reaktionsdauer zeigt eine – jedoch aufgrund der verzerrten Darstellungsweise der CIS-Software nicht als solche zu erkennende – annähernd symmetrische und einer Glockenkurve vergleichbare Form¹. Die Verteilung nach 15 Minuten ist in erster Näherung auch symmetrisch, jedoch ohne eindeutig erkennbares Maximum und erscheint dadurch sehr breit. Die Verteilung nach 90 Minuten ist typisch für die nach längerer Reaktionszeit erhaltenen Histogramme. Hier ist eine deutliche Verschiebung des Maximums zu größeren Werten hin erkennbar.

Trägt man die prozentuale Häufigkeit, mit der ein bestimmter Durchmesser auftritt, kumulativ über den Durchmesser in einem Wahrscheinlichkeitsnetz auf, dessen Abszissenachse dem GAUSSschen Integral entspricht, dann erhält man einen linearen Zusammenhang, wenn die Verteilung eine GAUSS-Verteilung ist. So kann über eine einfache grafische Auswertung die Charakteristik der Verteilung näher beschrieben werden. Dies ist in Abbildung 12 gezeigt.

¹ Die leichte Abweichung der Verteilung von einer Glockenform bei kleinen Werten ist darstellungsbedingt. Die *CIS 100*-Software setzt in diesem Bereich die Klassengrenzen so, daß statt einer höheren Stufe eine breitere resultiert, was zu der von der Glockenform abweichenden Darstellung führt.

Es wird deutlich, daß mit steigender Versuchsdauer die ursprüngliche Gerade einen „Knick“ erhält. Ab etwa 10 Minuten Versuchsdauer kann davon ausgegangen werden, daß die Partikelgrößenverteilung durch zwei einander überlagernde GAUSS-Verteilungen gebildet wird. Der Übersichtlichkeit wegen wurden nur die beiden Grenzfälle der einfachen (bei 2 Minuten) und der bimodalen GAUSS-Verteilung bei 90 Minuten durch eine oder zwei Geraden gekennzeichnet.

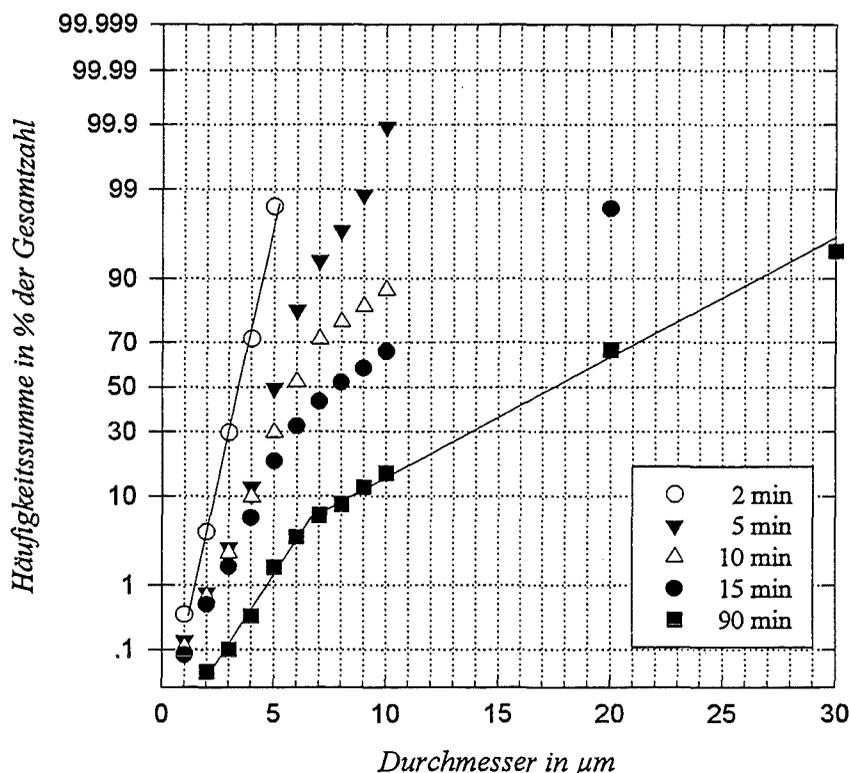


Abbildung 12: Die nach dem GAUSS'schen Integral aufgetragene Häufigkeitssummenkurve von fünf bei fortschreitender Versuchzeit gemessenen Partikelgrößenverteilungen über den Durchmesser in μm . Die Versuche wurden bei 30-facher Anfangsübersättigung und Raumtemperatur durchgeführt.

Zusätzlich kann dem Diagramm entnommen werden, daß der Anteil der durch die erste Gerade repräsentierten kleinen Partikeln mit steigender Versuchsdauer abnimmt. Somit stellt sich die Frage nach dem Ursprung der zweiten Teilchenpopulation. Zunächst sollte erwartet werden, daß sich durch das Wachstum von Partikeln nur eine Größenverteilung bildet, deren Maximum mit steigender Versuchsdauer größere Werte annimmt. Die zweite, größere Teilchenpopulation kann durch die Bildung von Agglomeraten aus Partikeln der ersten Population erklärt werden. Dieser Vorgang wird bereits in der Literatur für die Kristallisation von CaCO_3 bei hohen Übersättigungen beschrieben /131/132/133/.

Allgemein stellt sich bei der Beschreibung einer Verteilung, die nicht symmetrisch ist, das Problem, ein dem Typ der Verteilung gerecht werdendes Merkmal zu finden. Abhängig von der Form und der weiteren Verwendung können neben den Mittelwerten auch der Schwerpunkt (Medianwert) und der dichteste oder auch häufigste Wert (Modalwert) herangezogen werden. Eine zu höheren Werten verschobene Verteilung, wie sie hier nach längeren Reaktionszeiten vorliegt, wäre durch den

Modalwert am besten charakterisiert. Dieser erweist sich jedoch als Ausgangspunkt für weitere Berechnungen als nicht geeignet, da gerade bei der Ermittlung des dichtesten Werts auf numerische Genauigkeit verzichtet wird. Auf der anderen Seite ist das arithmetische Mittel ein numerisch gut zu verwendender Wert, der dann seine Berechtigung zur Beschreibung der in dieser Arbeit auftretenden Verteilungsdichten erhält, wenn er mit der Häufigkeit gewichtet wird /147/148/.

Da, wie in Abbildung 11 gezeigt ist, die Lage der Maxima der die bimodale Verteilung bildenden Verteilungen nahe beieinander liegen, schien es plausibel anzunehmen, daß durch eine Beobachtung des gewichteten mittleren Durchmessers eine geeignete Methodik zur Verfügung stand, um den Wachstumsprozeß quantifizieren zu können. Eine solche Quantifizierung war die Voraussetzung für eine verlässliche Abschätzung von Verhältnissen, wie sie während der Versuche zur Abscheidung von $CaCO_3$ unter der Wirkung von Magnetfeldern herrschten.

Während der Fällung von $CaCO_3$ in der eingangs beschriebenen *Batch*-Apparatur wurden bei Versuchen mit unterschiedlicher Anfangsübersättigung im Abstand weniger Minuten die Partikelgrößenverteilungen gemessen. Die hieraus errechneten mittleren Durchmesser der Teilchen wurden in einem Diagramm gegen die Zeit aufgetragen. Abbildung 13 zeigt am Beispiel einer Fällung bei einer Anfangsübersättigung $\Psi_0 = 60$ den typischen zeitlichen Verlauf des mittleren Durchmessers.

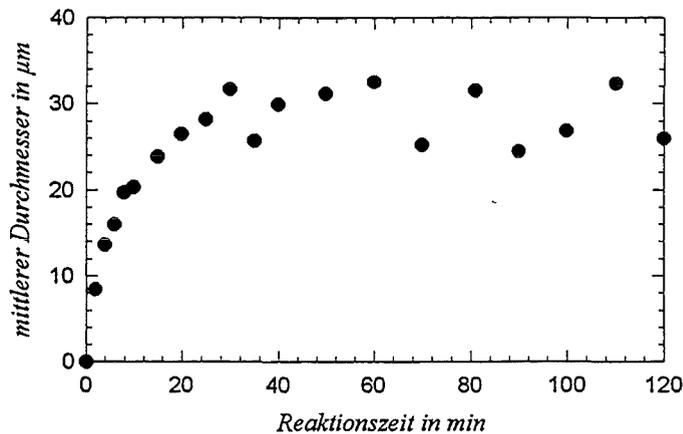


Abbildung 13: Zeitlicher Verlauf des mittleren Durchmessers von $CaCO_3$ -Kristallen bei der Fällung mit einer Anfangsübersättigung $\Psi_0 = 60$, $T = 24.8 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Zunächst fällt auf, daß im beobachteten Zeitraum nach einem schnellen Anstieg des mittleren Durchmessers bereits nach ungefähr 25 Minuten ein plateau-ähnlicher Zustand erreicht wird. Da nach relativ kurzer Zeit das weitere Wachstum stark verlangsamt oder unmerklich vonstatten geht, liegt die Vermutung nahe, daß bereits zu dieser Zeit die Eduktkonzentration soweit verringert und im Bereich der Gleichgewichtskonzentration ist, daß das weitere Wachstum nur noch auf dem Wachstum größerer Kristalle auf Kosten kleinerer erfolgt (OSTWALD-Reifung). Dieser Wachstumsvorgang beruht nach der GIBBS-THOMSONSchen Gleichung auf der besseren Löslichkeit kleiner Partikeln gegenüber größeren, die schwerer löslich sind. Dieses Wachstum der größeren Partikeln verläuft relativ langsam. Neben der Einlagerung von Ionen in das Gitter der großen Kristalle muß zuerst eine Auflösung der kleinen Kristalle erfolgen.

Im Hinblick auf eine Quantifizierung des Wachstumsprozesses der Kalkkristalle bei relativ kurzen Verweilzeiten (ungefähr 1 Minute) in der Magnet-Durchflußanlage wurde die in Gleichung (50) gezeigte Beziehung nach WAGNER sowie LIFSHITZ und SLYOZOV herangezogen /151/152/. Hierin

stehen D_m für den mittleren Durchmesser, t für die Zeit, D_m^0 für den Durchmesser eventuell vorhandener Kristalle bei Versuchsbeginn und k für die experimentell zu bestimmende Geschwindigkeitskonstante. Der Parameter n im Nenner des Exponenten kann entweder den Wert 2 für reaktionskontrolliertes Wachstum oder den Wert 3 für diffusionskontrollierte Reaktionen annehmen.

$$D_m = D_m^0 + k \cdot t^{1/n} \quad (50)$$

Eine Annahme bei dieser quantitativen Beschreibung der OSTWALD-Reifung ist, daß eine Agglomeration von Teilchen nicht auftritt oder nur eine Nebenerscheinung von untergeordneter Bedeutung ist /151/. Dies bedeutet jedoch für den betrachteten Fall des Wachstums von Kalkpartikeln, daß wie anhand von Abbildung 12 gezeigt wurde nur die ersten Meßpunkte herangezogen werden dürfen. Da bereits ab einer Versuchsdauer von 15 Minuten davon ausgegangen werden muß, daß über 50 % der gemessenen Partikeln als Agglomerate vorliegen, beschränkt sich der Versuch einer quantitativen Beschreibung auf den Bereich der ersten 15 Minuten. Das Ergebnis ist in Abbildung 14 gezeigt, wobei sowohl eine Angleichung der Funktion nach WAGNER für den Fall eines reaktionskontrollierten ($n = 2$) und eines diffusionskontrollierten ($n = 3$) Verlaufs durchgeführt wurde.

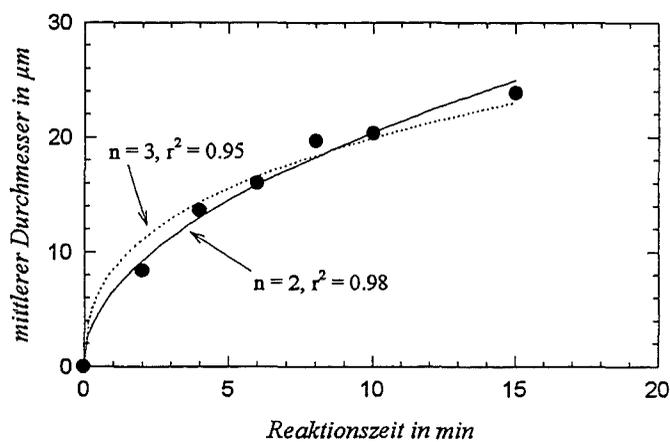


Abbildung 14: Zeitlicher Verlauf des mittleren Durchmessers von CaCO_3 -Kristallen im Anfangsbereich der Fällung, $\Psi_0 = 60$ und $T = 24.8$ °C. Gezeigt sind zwei Versuche einer Angleichung der Meßwerte mittels Regressionen, die nach der Theorie von WAGNER reaktionskontrolliertem ($n = 2$) und diffusionskontrolliertem ($n = 3$) Verlauf entsprechen.

Abbildung 14 verdeutlicht zunächst, daß eine Beschreibung des Partikelwachstums von Kalkpartikeln bei einer 60-fachen Anfangsübersättigung nach WAGNER sowie LIFSHITZ und SLYOZOV in den ersten 15 Minuten gut möglich ist. Dabei zeigt sich jedoch im einzelnen, daß der Verlauf der Meßwerte unter der Annahme einer Reaktionskontrolle ($n = 2$) am besten beschrieben wird. Hierfür spricht neben dem Vergleich der Residualabweichungen auch der Korrelationskoeffizient r^2 . Die Abweichung der errechneten Kurve von den Meßwerten ist in diesem Fall statistisch um den Wert Null verteilt, während der Graph der Angleichung für die Diffusionskontrolle bei kurzen Versuchszeiten immer über den Meßpunkten und bei Versuchszeiten über 8 Minuten immer unter den Meßpunkten liegt. Es liegt also keine regellose Verteilung der Abweichungen vor, sondern eine systematische.

Die angeglichenen Parameter ergeben sich nach der auf Reaktionskontrolle beruhenden Angleichung zu: $k = (6.4 \pm 0.3) \mu\text{m min}^{-1/2}$, $D_m^0 = 0 \mu\text{m}$ und bei Diffusionskontrolle: $k = (9.9 \pm 0.8) \mu\text{m min}^{-1/3}$, $D_m^0 = 0 \mu\text{m}$.

Im nachfolgenden Abschnitt ist eine mittels Gleichung (50) durchgeführte Abschätzung der bei Reaktionszeiten unter 60 Sekunden zu erwartenden Durchmesser der gebildeten Kalkkristalle diskutiert und mit den Verläufen von pH-Wert und Calciumkonzentration in Verbindung gesetzt.

Nachdem die gemessenen Partikeldurchmesser für Reaktionszeiten bis ungefähr 15 Minuten gut mit bekannten Theorien zu beschreiben sind, stellt sich die Frage, warum das bei längeren Zeiten nicht mehr möglich ist. Hierfür können zunächst zwei Ursachen herangezogen werden, die ihren Ursprung in Vorgängen haben, die in der Reaktionssuspension ablaufen. Neben der bereits erwähnten Agglomeration, die bei höheren Versuchsdauern bestimmend wird, so daß eine Beschreibung mittels Gleichung (50) nicht mehr zulässig ist, kann davon ausgegangen werden, daß ab einem späteren Zeitpunkt auch keine freien Calcium- und Carbonationen mehr vorliegen. Hierdurch läßt sich das Erreichen eines plateau-ähnlichen Zustands im Verlauf des mittleren Partikeldurchmessers in Abbildung 13 erklären. Da aufgrund des Eduktmangels keine weiteren Kristalle gebildet werden, kann auch keine weitere Agglomeration erfolgen, die ja in erheblichem Maß von der Übersättigung abhängt. Somit erfolgt ein weiteres Wachstum von Kristallen nur noch durch das Wachsen großer Kristalle auf Kosten von kleinen, was im beobachteten Versuchszeitraum jedoch nicht erkannt werden kann.

Weiterhin ist an Abbildung 13 die Streuung der Meßwerte bei längerer Reaktionszeit auffallend. Die Ursache für diese Streuung kann neben einem nicht erkannten systematischen Fehler in der Versuchsdurchführung auch durch Fehler in der statistischen Auswertung der Meßsignale durch die *Software* des Partikelmeßgeräts selbst gesucht werden. So werden die Partikelgrößen aus dem hier vom *CIS 100*-Meßgerät gemessenen Partikelmerkmal „Schattenwurf“ oder „Abschattung“ nach dem Prinzip der Kugeläquivalenz gemessen [154]. Als Partikelgröße wird der Durchmesser einer Kugel angegeben, die denselben Meßeffect ergibt wie das bewertete Teilchen. Abweichungen von der idealen Symmetrie einer Kugel werden somit in Meßergebnisse umgewandelt, die falsch interpretiert sind. Da im vorliegenden Fall gerade bei langer Versuchszeit davon ausgegangen werden kann, daß aufgrund der Agglomeration nicht-sphärische Partikeln vorliegen, wird für ein und dasselbe Teilchen in Abhängigkeit von der Ausrichtung zum Meßstrahl eine unterschiedliche Abschattung gemessen und damit ein nicht eindeutig zuordenbarer Durchmesser berechnet. In der Gesamtheit aller Messungen kann dies zu den erheblichen Schwankungen der Meßwerte führen.

Zusammenfassend kann jedoch gesagt werden, daß mit dem Partikelgrößenmeßgerät *CIS 100* zumindest bei kurzen Reaktionszeiten und vermutlich kugelähnlichen Kristallen befriedigende Aussagen über das Wachstum getroffen werden können. Die Beschreibung der Vorgänge mit der Theorie nach WAGNER, LIFSHITZ und SLYOZOV ist möglich und führt zu dem Ergebnis, daß das Kristallwachstum von CaCO_3 unter den hier herrschenden Bedingungen ein reaktionskontrollierter und kein diffusionskontrollierter Vorgang ist. Dies deckt sich auch mit Erkenntnissen aus neueren Kinetikmodellen der Calciumcarbonatkristallisation, die in Kapitel 2.3.1 zusammengefaßt sind.

4.2.2 Eine Abschätzung zur Abscheidung sowie des Kristallwachstums von CaCO_3 in Abhängigkeit von Temperatur und Anfangsübersättigung bei kurzen Reaktionszeiten

Am Beispiel der Calciumcarbonatabscheidung bei 60-facher Anfangsübersättigung und einer Reaktionstemperatur von 24.8 °C wird nun gezeigt, wie eine Abschätzung bezüglich der Menge an ausgefallenem CaCO_3 und der zu erwartenden Größe der gebildeten Kristalle durchgeführt wurde.

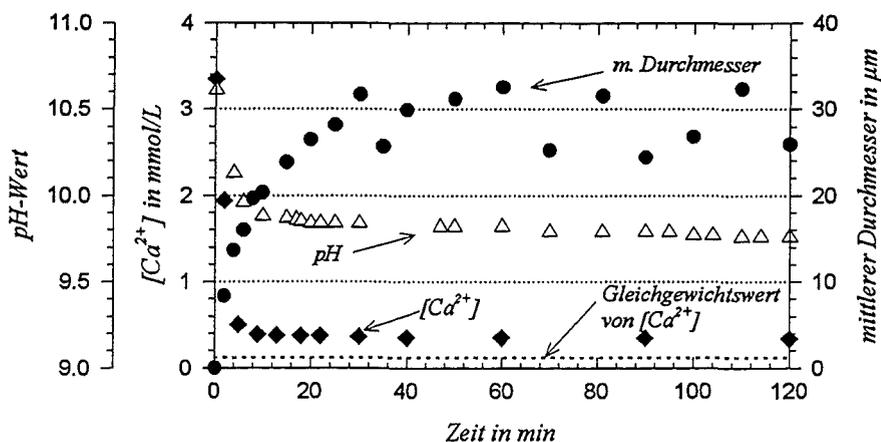


Abbildung 15: Ein typischer zeitlicher Verlauf von pH-Wert, Calciumkonzentration und mittlerem Durchmesser während der CaCO_3 -Kristallisation bei einer 60-fachen Anfangsübersättigung und $24.8\text{ }^\circ\text{C}$.

Abbildung 15 zeigt die typischen Entwicklungen des pH-Werts, der Calciumkonzentration und des mittleren Durchmessers der gewachsenen Calciumcarbonatkristalle während der Kristallisation von CaCO_3 bei einer Reaktion in dem in Abbildung 10 auf Seite 41 beschriebenen Batch-Reaktor. Im vorherigen Kapitel wurde bereits die Auswertung der Zunahme des mittleren Durchmessers innerhalb der ersten 15 Minuten mit Gleichung (50) beschrieben. Zur quantitativen Beschreibung der Abnahmen von pH-Wert und Calciumkonzentration fanden die in Gleichung (51) und Gleichung (52) gezeigten Beziehungen Verwendung:

$$c(\text{Ca}_t)_{\text{total}} = c(\text{Ca}_\infty)_{\text{total}} + B \cdot \exp(-k_{\text{Ca}} \cdot t) \quad (51)$$

$$\text{pH}(t) = \text{pH}(\infty) + C \cdot \exp(-k_{\text{pH}} \cdot t) \quad (52)$$

Hierin sind $c(\text{Ca})_{\text{total}}$ = die Calciumgesamtkonzentration zur Zeit t und nach „unendlich“ langer Versuchsdauer.

$\text{pH}(t)$ = der pH-Wert zur Zeit t und nach „unendlich“ langer Versuchsdauer.

B = die Calciumkonzentration, um die sich die anfängliche Konzentration durch die Kristallisation maximal verringert.

C = Betrag der pH-Wertabsenkung bei „unendlich“ langer Versuchsdauer

k_{Ca} = die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

k_{pH} = auf den pH-Wert bezogene Geschwindigkeitskonstante

t = die Zeit

Zunächst wird aus Abbildung 15 deutlich, daß nach 90 Minuten Versuchsdauer, die Gleichgewichtscalciumkonzentration nicht erreicht wird. Vielmehr erhält man gegenüber diesem ein um etwa das Dreifache höheren Wert¹. Man sollte bei längeren Versuchszeiten ein Absinken des Calciumgehalts auf den Wert des Gleichgewichts erwarten. Da mit dem hier angewandten Verfahren

¹ Im Gleichgewicht bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ sollten bei Äquimolarität ca. 0.14 mmol/l Calcium in Lösung sein. Dies wurde mit *AWASAwgt Version UKAV9* berechnet. Bei *AWASAwgt* handelt es sich um ein am Institut verfügbares Programm zur Berechnung der Trinkwasserspeziation.

zur Calciumbestimmung nach Filtration durch ein $0.45\mu\text{m}$ Membranfilter nicht nur die wirklich gelösten Calciumionen bestimmt werden, sondern auch bereits als Carbonatokomplexe vorliegende Spezies, die filtergängig sind, liegt der gemessene Calciumwert über dem Gleichgewichtswert. Der pH-Wert erreicht den rechnerischen Wert von pH 9.76 am Ende der Versuchsdauer.

Ein Vergleich von experimentell bestimmtem zeitlichen Verlauf des pH-Werts und des Calciumgehalts mit berechneten Werten mittels *AWASawgt* ist in Abbildung 16 dargestellt. Abbildung 16 zeigt vor allem, daß der auf Calcit bezogene Sättigungsindex bereits nach ungefähr fünf Minuten nahezu auf Null gesunken ist. Man kann somit erwarten, daß die weitere Kristallisation und das Kristallwachstum nicht mehr nur auf dem Einbau von Ionen aus der Lösung beruht.

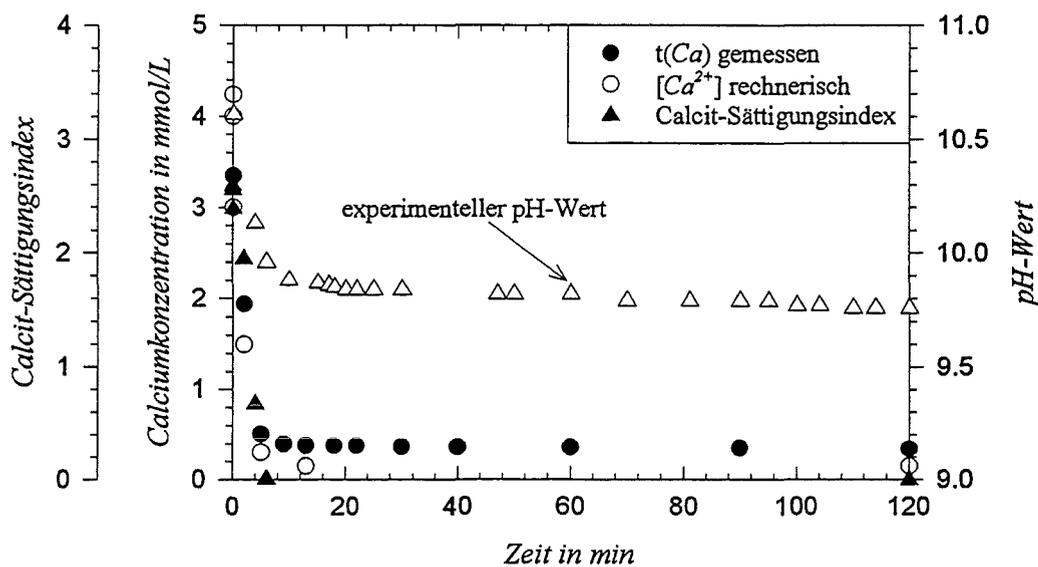


Abbildung 16: Vergleich der experimentell erhaltenen Gesamtcalciumkonzentration mit der auf Grundlage des experimentellen pH-Werts errechneten Calciumionenkonzentration. $\Psi_0 = 60$, $24.8\text{ }^\circ\text{C}$.

Am Beispiel des Versuchs bei $\Psi_0 = 60$ und $T = 24.8\text{ }^\circ\text{C}$ soll nun abgeschätzt werden, wie groß die in den ersten 90 Sekunden gebildeten Kristalle im Mittel sind und wieviel CaCO_3 sich während dieser Zeit abgeschieden hat.

Tabelle 8 zeigt unter Verwendung der Gleichungen (50), (51) und (52), daß bereits nach 15 Sekunden meßbare Änderungen bei pH-Wert und Calciumkonzentration auftreten. Auch der mittlere Durchmesser der gebildeten CaCO_3 -Kristalle ist mit ungefähr $3\mu\text{m}$ bereits im Bereich einer meßbaren Größenordnung. Die untere Meßgrenze des *CIS 100*-Partikelgrößenmeßgeräts liegt bei $0.5\mu\text{m}$.

Tabelle 8: Werte für den nach kurzer Reaktionszeit zu erwartenden pH, die abgeschiedene Calciumcarbonatmenge und die gebildete Kristallgröße am Beispiel der $CaCO_3$ -Kristallisation bei 60-facher Anfangsübersättigung und 24.8 °C im Batch-Reaktor¹.

Zeit in s	pH-Wert	m. Durchmesser in μm	$[Ca^{2+}]$ in mmol/L	$[CaCO_3]_s$ in mg/L
15	10.56	3.4 ± 0.9	3.2	32
30	10.51	4.7 ± 1.0	2.9	60
60	10.42	6.6 ± 1.1	2.5	109
90	10.34	8.0 ± 1.2	2.1	149

Aus der Konzentrationsabnahme läßt sich unter der plausiblen Annahme, daß das gesamte aus der Lösung verschwundene Calcium in Form von Calciumcarbonatniederschlag vorliegt, die Menge an gebildetem $CaCO_3$ berechnen². Bei einer Menge von 32 mg $CaCO_3$ pro Liter Lösung in nur 15 Sekunden kann davon ausgegangen werden, daß durch die Kristallisation unter diesen Bedingungen eine ausreichend scheinende Menge an Niederschlag gebildet wird, dessen Menge während des Versuchs zur Abscheidung von Kalkinkrustationen an den Innenwänden von dafür vorgesehenen Reaktoren führen kann.

Wie in Kapitel 6 im einzelnen dargelegt wird, war es eine der wichtigsten Vorgaben, denen die Magnetversuchsapparatur gerecht werden mußte, daß die Zeit zwischen Mischen der Reaktandenlösungen und Exposition durch das Magnetfeld minimal sein sollte. Dies führte unter anderem dazu, daß Fließgeschwindigkeiten bis zu 0.43 m/s realisiert wurden. Diese wiederum bestimmten bei einer festgelegten Fließstrecke die mittlere Verweilzeit, welche im Mittel bei nur 16 s lag. Somit schien es gerechtfertigt, die Magnetversuche nicht bei 60-facher Übersättigung, sondern sogar bei 70-facher Übersättigung durchzuführen, um gerade hinsichtlich des mittleren Durchmessers Werte zu erhalten, die sicher im Meßbereich lagen. Zu beachten war jedoch andererseits, daß durch eine zu hohe Übersättigung bereits ein zu hoher „Untergrund“ an nicht magnetbeeinflussten Produkten gebildet würde, bevor die Reaktionslösung in den Bereich des Magnetfelds gelangte. Eine Initiierung der Reaktion am Ort des Magnetfelds wurde jedoch nicht erwogen, da eine weitere Vorgabe bei der Verwirklichung der Versuchsgeometrie für die späteren Durchflußversuche war, daß grundsätzlich eine parallele Durchführung der Kristallisation mit und ohne Magnetfeld, ausgehend von derselben Reaktionslösung, möglich sein sollte. Somit mußte die Durchmischung an einem Ort vor der Trennung der Reaktionslösung in zwei gleiche Ströme geschehen, wonach ein Teilstrom dem Magnetfeld ausgesetzt wurde und ein Teilstrom nicht. Dies ist in den Kapiteln 6.2 und 6.3 genauer ausgeführt.

Wie im Anhang in Tabelle 19 dargestellt ist, kann bei den hier herrschenden Temperaturen und Anfangskonzentrationen der Reaktanden nach zwei Stunden Reaktionsdauer in der Hauptsache Calcit nachgewiesen werden. Vaterit oder Aragonit treten dagegen als Nebenbestandteil und Spuren

¹ Für die Berechnung wurden folgende Parameter in die Gleichungen (50), (51) und (52) eingesetzt:

$D_m^0 = 0 \mu\text{m}$, $k = (6.4 \pm 0.3) \mu\text{m min}^{-1/2}$, $n = 2$, $pH(\infty) = 9.8$, $C = 0.81$, $k_{pH} = 0.27 \text{ min}^{-1}$, $c(Ca^{2+})_\infty = 0.34$, $B = 3.2 \text{ mmol/L}$, $k_{Ca} = 0.42 \text{ min}^{-1}$

² Man kann jedoch nicht unbedingt davon ausgehen, daß das bei einem $0.45 \mu\text{m}$ Membranfilter filtergängige Calcium in echt gelöster Form vorliegt, da auch Carbonatkomplexe, in denen das Calcium nicht mehr frei in der Lösung ist, das Filter passieren und fälschlicherweise als gelöstes Calcium mitbestimmt werden. Somit liegen die gemessenen Calciumwerte zu hoch, die Konzentration an tatsächlich gelösten Calciumionen ist niedriger.

auf. Nur in je einem Fall wird das Auftreten von Vaterit und Aragonit als Hauptbestandteil beobachtet.

Festzuhalten bleibt an dieser Stelle, daß die hier gezeigte Auswertung der Versuche eine hinreichend genaue Abschätzung von Anfangsbedingungen erlaubte, welche in Abhängigkeit von geometrischen Vorgaben oder Zwängen eine sinnvolle Versuchsdurchführung der Magnetuntersuchungen versprach.

4.2.3 Der Einfluß von Eisen auf das Kristallwachstum von $CaCO_3$

Im Hinblick auf die Untersuchung zum Einfluß eines Magnetfelds auf die Abscheidung von $CaCO_3$ muß der Einfluß von Verunreinigungen auf die Calciumcarbonatbildung ausgeschlossen werden, damit eventuell erhaltene Effekte direkt auf den Einfluß des Magnetfelds zurückgeführt werden können. Eine Vielzahl von Untersuchungen beschäftigten sich bereits mit den Einflüssen von Ionen und organischen Substanzen auf die Kristallisation von $CaCO_3$ /124/125/126/127/128/. Häufig wird dabei das Wachstum von (Calcit-)Impfkristallen, d. h. der Einfluß auf die heterogene Kristallisation, beobachtet.

Die in diesem Abschnitt diskutierten Versuche hatten das Ziel, den Einfluß von Eisen(III)-Ionen auf die homogene Kristallisation von $CaCO_3$ aus wäßriger Lösung qualitativ deutlich zu machen. Das Auftreten von Eisen während der magnetischen Beeinflussung von $CaCO_3$ wird in manchen Literaturstellen auf durch das Magnetfeld verursachte Korrosion zurückgeführt. Da dies auch Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit war, wurden nun Kristallwachstumsversuche mit verschiedenen Eisen(III)-Konzentrationen durchgeführt. Gerade hierzu waren die Berichte in der Literatur widersprüchlich. So existieren zum einen Veröffentlichungen, die dreiwertiges Eisen als Inhibitor bezüglich des Kristallwachstums bezeichnen, und zum anderen wird der Einfluß von kolloidalem Eisen bei der Kristallisation als Wachstumskeim und damit als das Wachstum fördernd bezeichnet /114/124/.

Die Untersuchungen wurden wieder im *Batch*-Reaktor (Abbildung 10, Seite 41) mit Eisenkonzentrationen von 0,0, 0,5, 1,0, 5,0 und 10,0 $\mu\text{mol/L } Fe^{3+}$ durchgeführt. Dazu wurde eine salzsaure EisenstammLösung angesetzt und eine entsprechende Menge zusammen mit Calciumchloridlösung vorgelegt, bevor die Natriumcarbonatlösung zugesetzt wurde.

Man erhielt für die Fe^{3+} -Konzentrationen von 0,0 bis 5,0 $\mu\text{mol/L}$ wieder die für das Wachstum unter den hier herrschenden Bedingungen typischen Verläufe des mittleren Durchmessers, wie sie bereits in Abbildung 13 und Abbildung 15 dargestellt wurden. Die Plateauphase des mittleren Durchmessers wurde jedoch in immer kürzerer Zeit erreicht, was eine Beschleunigung des Kristallwachstums bedeutet. Eine Beschleunigung der Kristallisation kann durch die Anwesenheit von Fremdkeimen erklärt werden. Diese wirken als Kristallisationskeime und erleichtern die Bildung einer neuen Phasengrenze und damit eines neuen Kristalls in der Lösung. Solche Keime, die ja durchaus partikuläre Spezies sind, können durch Eisenionen in wäßriger Lösung gebildet werden. Genaugenommen findet nach diesen Vorstellungen also keine reine homogene Kristallisation mehr statt, sondern eigentlich eine heterogene.

Bei 10,0 $\mu\text{mol/L } Fe^{3+}$ in der Reaktionslösung ist eine Änderung des Verlaufs des mittleren Durchmessers zu beobachten. Nach ungefähr 10 Minuten Versuchsdauer wird ein Maximum

durchlaufen. Hierbei handelt es sich um ein reproduzierbares Phänomen. Abbildung 17 zeigt den erhaltenen Verlauf.

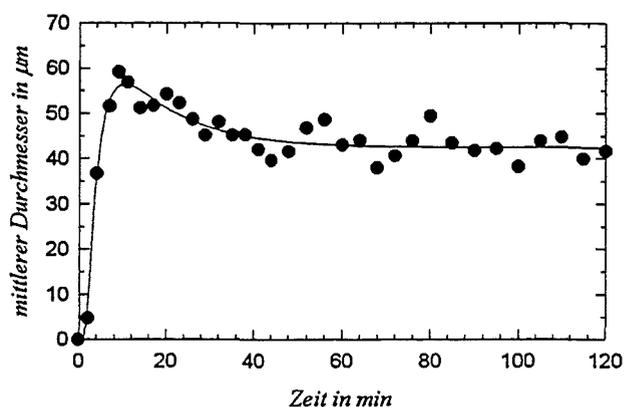


Abbildung 17: Der Einfluß von Eisen(III)-Ionen auf das Kristallwachstum von CaCO_3 bei 25°C , $\Psi_0 = 40$. Verlauf des mittleren Durchmessers bei $[\text{Fe}^{3+}] = 10.0 \mu\text{mol/L}$.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Ursache für diesen paradoxen Verlauf – es könnte ja geschlossen werden, daß kleinere Kristalle auf Kosten größerer wachsen – nicht gefunden werden. Hierzu wäre es hilfreich zu klären, welche Kristallmodifikationen zum Zeitpunkt des Maximums sowie davor und danach vorliegen. Vermutlich handelt es sich insgesamt um eine Art Alterungsprozeß von wasserreichen Primärniederschlägen. Durch den Verlust von H_2O aus der Hydrathülle von in den Niederschlag eingebundenen Ionen vermindert sich das Volumen und damit der mittlere Durchmesser.

Eine Erklärung für die beschleunigende Wirkung von Eisenionen auf die homogene Kristallisation von CaCO_3 kann wie folgt gegeben werden. So stellt sich nach EBERLE und PALMER die Situation von „gelöstem“ Eisen in wäßriger Lösung so dar, daß weit mehr Eisen in einem als „Lösung“ bezeichneten natürlichen Wasser enthalten ist, als dem Löslichkeitsprodukt von $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oder amorphem $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot aq^1$ entspricht /115/. Nur 4-5 % des gesamten Eisengehalts sind „gelöste Spezies“, den Hauptanteil bilden Eisenhydroxid-Kolloide. Dies muß nun nicht bedeuten, daß in einem Modellwasser – wie in dieser Arbeit verwendet – gleiche Verhältnisse vorliegen, aber als Hinweis auf das sehr wahrscheinliche Auftreten von kolloidalen und partikulären Strukturen kann dies doch gewertet werden. Über den Aufbau solcher Eisenhydroxo-Spezies ist bekannt, daß neben mono- und dinuklearen löslichen Spezies etwa der Form Fe^{3+} , $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ und $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ in sauren Lösungen auch durch Hydrolyse in basischer Lösung entstandene unlösliche niedermolekulare, neutrale und anionische Hydroxo-Spezies gebildet werden. Diese führen in einer Folge von Alterungsschritten über polymere Strukturen zu oxydischen Phasen. Man kann sich solche Polymere als kugelförmige im Durchmesser ca. 2-4 nm große Gebilde vorstellen und damit als Keim, der die Kristallisation von CaCO_3 initiieren könnte /129/.

¹ $\text{LP}_{25^\circ\text{C}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 1.0 \cdot 10^{-38} (\text{mol/L})^4$, $\text{LP}_{25^\circ\text{C}}[\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot aq] = 2.7 \cdot 10^{-37} (\text{mol/L})^4$ /115/130/

4.3 Resümee

Die vorgestellten Untersuchungen zum Wachstum von Calciumcarbonatkristallen aus anfänglich stark übersättigter Lösung in einem *Batch*-Reaktor hat gezeigt, daß neben dem Wachstum von Kristallen durch Einlagerung von Ionen in das Kristallgitter auch Agglomeration von einzelnen Kristallen zu Kristallaggregaten stattfindet. Dies führt dazu, daß nur zu Beginn der homogenen Abscheidung eine Partikelgrößenverteilung erhalten wird, die einer GAUSS-Verteilung entspricht.

Trotzdem ist es gelungen mittels der von WAGNER, LIFSHITZ und SLYOZOV gefundenen Beziehung, eine quantitative Auswertung der Anfangsphase des Kristallwachstums vorzunehmen. Hierbei hat sich gezeigt, daß das Kristallwachstum von $CaCO_3$ unter den hier herrschenden Bedingungen ein reaktionskontrollierter Prozeß ist. Dies ist in guter Übereinstimmung mit Berichten aus der Literatur.

Weiterhin konnte durch die Quantifizierung gezeigt werden, daß für die nachfolgend (Kapitel 6) beschriebenen Magnetversuche eine Anfangsübersättigung von $\Psi_0 = 60$ oder etwas darüber zu wählen ist, damit bei einer mittleren Verweilzeit der Reaktionslösung in der Durchflußanlage, die in 6.2 im einzelnen beschrieben ist, von unter einer Minute auch sicher meßbare Partikeln erhalten werden.

In einer letzten Versuchreihe konnte qualitativ gezeigt werden, daß der Einfluß von Eisen(III)-Spezies in der Reaktionslösung die homogene Kristallisation von $CaCO_3$ unter den hier herrschenden Bedingungen beschleunigt. Dies ist bei der Durchführung der Magnetversuche in Betracht zu ziehen.

5 Versuche zur Stabilität der $CaCO_3$ -Modifikationen in der Reaktionssuspension

Ziel der hier vorgestellten Versuchsreihe war es, vor dem Hintergrund der im nachfolgenden Kapitel beschriebenen Magnetfeldversuche qualitativ die Frage zu klären, ob einmal gebildetes $CaCO_3$ einer bestimmten Modifikation in dem durch die Versuchsdurchführung der Magnetfeldversuche vorgegebenen zeitlichen Rahmen eine Umwandlung in eine andere Modifikation erfährt. Eine Gleichung zur quantitativen Beschreibung der Prozesse, die bei einer Phasenumwandlung auftreten, wurde bereits 1939-41 von AVRAMI gefunden /153/. In dieser Arbeit war jedoch nicht von Interesse, das grundsätzliche Umwandlungsverhalten der verschiedenen $CaCO_3$ -Modifikationen zu studieren, sondern auszuarbeiten, ob im Zeitrahmen der Magnetversuche mit dem Auftreten solcher Umwandlungen beim Stehen des Niederschlags unter der Lösung zu rechnen ist.

Dabei sollte die Versuchsdurchführung so nahe wie möglich an die Verhältnisse während der Magnetfeldversuche angelehnt sein. Bei diesen wurde das in einer Durchflußanlage kontinuierlich gebildete Calciumcarbonat in Bechergläsern aufgefangen und, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte, abfiltriert, getrocknet und einer weiteren Untersuchung zugeführt. Dieser Vorgang nahm – wie in Kapitel 6 im einzelnen ausgeführt wird – etwa 30 Minuten in Anspruch, womit der für eine Umwandlung primär gebildeten Calciumcarbonats sensible Zeitraum definiert war.

5.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau bestand im wesentlichen aus einem Becherglas (5 L), welches auf einem Magnetrührer (*IKA-Combimag RET*) stand und einen Magnetrührstab (80 mm lang, dreieckiger Querschnitt) enthielt, sowie aus einem darüber angebrachten Tropftrichter (2 L). Unter Rühren (200 Umdrehungen pro Minute) wurden bei Raumtemperatur 2 Liter einer $CaCl_2$ -Lösung bekannten Gehalts vorgelegt und 2 Liter einer äquimolaren Na_2CO_3 -Lösung zugesetzt. Die Zugabe erfolgte innerhalb weniger Sekunden. Es wurden nach Beginn der Reaktion keine Reaktionslösungen nachgeliefert. Die Durchführung erfolgte ohne äußere Steuerung in der sogenannten „free drift“-Methode bei Raumtemperatur.

Nach Einsetzen einer Trübung, was abhängig von der Anfangsübersättigung bis in den Minutenbereich dauerte, wurde eine erste Probe genommen, abfiltriert (Membranfilter, Porenweite 0.45 μm), gewaschen und getrocknet (Exsikkator, über *Blaugel*). In weiteren zeitlichen Abständen wurden wieder Proben entnommen und analog aufgearbeitet.

Zur Herstellung der Reaktandenlösungen wurden $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ p.a. und Na_2CO_3 p.a. sowie Reinstwasser aus einer mit deionisiertem und destilliertem Wasser gespeisten *MilliQ⁺*-Reinstwasseranlage verwendet.

Tabelle 9: Einwaagen an $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und Na_2CO_3 auf 4 Liter Gesamtvolumen für verschiedene Anfangsübersättigungen Ψ_0 .

Ψ_0	Na_2CO_3	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
25	0.7639 g	1.0596 g
30	0.9108 g	1.2634 g
35	1.0577 g	1.4671 g
40	1.2046 g	1.6709 g
45	1.3515 g	1.8747 g
50	1.4984 g	2.0784 g
60	1.7922 g	2.4860 g
70	2.0860 g	2.8935 g

In Tabelle 9 sind die Stoffmengen zur Herstellung der Reaktandenlösungen aufgelistet. Die Berechnung erfolgte nach der bereits in Kapitel 4.1.3 erwähnten Methode.

5.2 Der Einfluß der Anfangsübersättigung auf die Modifikation von CaCO_3

Es ist bekannt, daß die Übersättigung neben der Temperatur von herausragender Bedeutung für die Bildung einer bestimmten Kristallmodifikation bei der Fällung von Calciumcarbonat ist /14/46/. So stellte sich zuerst die Frage, welche der drei bekannten Kristallmodifikationen des CaCO_3 zu Beginn der Fällung gebildet werden würde. Hierzu wurden Untersuchungen im Bereich von 25- bis 70-facher Anfangsübersättigung durchgeführt, wobei der Niederschlag sofort nach Auftreten einer sichtbaren Trübung abfiltriert wurde. Bei einer 25-fachen Anfangsübersättigung setzte eine sichtbare Trübung erst nach ungefähr einer Minute ein.

In Abbildung 18 sind die Röntgendiffraktogramme im Winkelbereich von $2\Theta = 24 \dots 32^\circ$ der abfiltrierten Niederschläge aus Versuchen mit 25- bis 45-facher Anfangsübersättigung dargestellt.

Die *Peaks* der Diffraktogramme können den beiden Modifikationen Vaterit und Calcit wie folgt zugeordnet werden: 25.0° (Vaterit), 27.1° (Vaterit), 29.5° (Calcit).

Aus Abbildung 18 wird deutlich, daß unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen zu Beginn der Fällung nur Vaterit oder Calcit gebildet werden. Aragonit kann nicht nachgewiesen werden. Dies gilt auch für die nicht dargestellten Versuche bei 50-, 60- und 70-facher Übersättigung. Bei diesen wird zu Beginn der Reaktion analog der Reaktion bei 45-facher Übersättigung nur Calcit gebildet.

Die wichtigste Aussage, die aus Abbildung 18 abgeleitet werden kann, ist der Zusammenhang zwischen der primär gebildeten CaCO_3 -Modifikation und der Anfangsübersättigung. So ist zu erkennen, daß bei niedriger¹ Anfangsübersättigung nur Vaterit im Niederschlag nachgewiesen

¹ „Niedriger“ bezieht sich hier auf Übersättigungen, die notwendig sind, um eine homogene Kristallisation von CaCO_3 auszulösen. Normalerweise fällt CaCO_3 aus homogener Lösung nicht unter einer 10-fachen Übersättigung, wenn man Reaktionszeiten bis zu einer Stunde in Betracht zieht /34/.

werden konnte, dessen Anteil mit steigender Übersättigung zugunsten des unter den herrschenden Bedingungen thermodynamisch stabileren Calcits zurückgeht, bis ab 45-facher Übersättigung nur noch Calcit gefunden wird. Parallel mit der Verschiebung des Modifikationsspektrums hin zum Calcit kann aus der Glättung der Grundlinie eine Tendenz zu einer besseren Kristallisation des Niederschlags beobachtet werden.

Für die Bildung einer Phase aus homogener Lösung sind im allgemeinen kinetische Gründe ausschlaggebend, so daß nicht davon ausgegangen werden kann, daß sich die thermodynamisch stabilste Modifikation bildet /24/. So wurde bereits in Kapitel 2.3.1 gezeigt, daß Vateritkristalle etwa doppelt so schnell wachsen wie Calcitkristalle /25/

Dies ist auch nach der OSTWALDschen Stufenregel zu erwarten gewesen, wonach ein Übergang eines Systems in energetisch tiefere Zustände stufenweise erfolgt. Allgemeiner und für den vorliegenden Fall auch treffender ist jedoch die Regel nach OSTWALD und VOLMER, die besagt, daß sich zuerst die weniger dichte Modifikation bildet /149/. Vaterit besitzt unter den herrschenden Bedingungen eine geringere Dichte als Calcit (Tabelle 2 auf Seite 11).

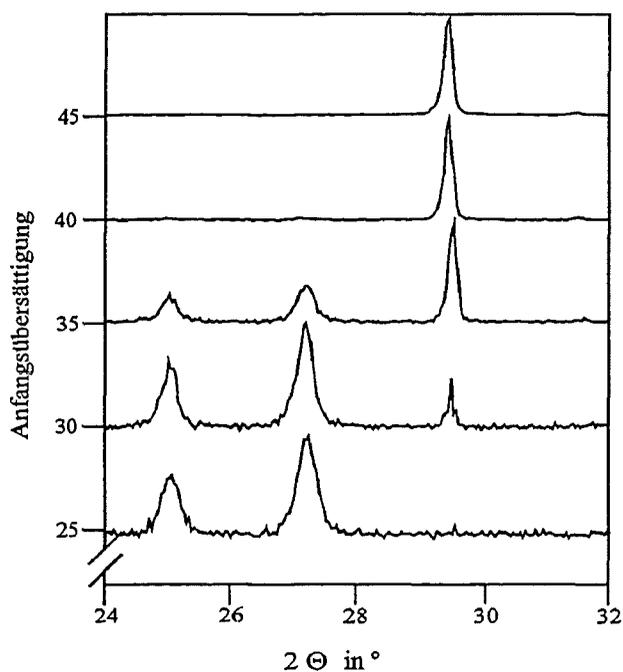


Abbildung 18: Röntgendiffraktogramme von CaCO_3 , das zu Beginn einer auftretenden Trübung abfiltriert wurde. Die Übersättigung steigt von unten nach oben. Die Detektion der gebeugten Röntgenstrahlen wurde im 2Θ -Bereich von $24\text{...}32^\circ$ vorgenommen, da dieser eingeschränkte Bereich zur Identifizierung der drei CaCO_3 -Modifikationen ausreichte. (25.0° und 27.1° Vaterit, 29.5° Calcit)

Eine quantitative Aussage über einen Zusammenhang zwischen Anfangsübersättigung und gebildeter Modifikation konnte aus diesen Untersuchungen nicht gewonnen werden, da keine gleich kristallisierten Vergleichs- oder Standardproben der einzelnen Kristallmodifikationen zur Verfügung standen. Dies wäre jedoch für die Herstellung von Standards unterschiedlichen Gehalts für eine Kalibrierung unabdingbar gewesen, um die Abhängigkeit der Intensität eines Peaks von der Kristallinität auszuschließen.

Nicht geklärt werden konnte mit diesen Versuchen, ob eine Umwandlung von einmal gebildeten Calciumcarbonatmodifikationen beim Stehen unter der Fällungslösung in für die Durchführung von

Magnetversuchen relevanten Zeiträumen stattfindet. Untersuchungen dazu werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

5.3 Die Umwandlung der CaCO_3 -Modifikationen beim Stehen unter der Mutterlauge bei Raumtemperatur

Die Untersuchungen zur Umwandlung von einmal gebildeten CaCO_3 -Modifikationen beim Stehen unter der Fällungslösung wurden wieder in der eingangs beschriebenen Apparatur aus Becherglas und Tropftrichter durchgeführt. Nach Vereinigen der Reaktionslösungen und Einsetzen einer Trübung wurden 400 mL Probe aus der gerührten Reaktionslösung entnommen, filtriert, der so erhaltene Niederschlag gewaschen, getrocknet und röntgendiffraktometrisch untersucht.

Nach der Entnahme dieser ersten Probe wurde die Reaktionslösung unter ständigem Rühren 48 Stunden stehen gelassen, wobei nach 2, 6, 24 und 48 Stunden je eine weitere Probe entnommen wurde. Mit diesen wurde analog zur ersten verfahren. Solche Versuche wurden wieder für Anfangsübersättigungen im Bereich von 25 bis 70 gemacht.

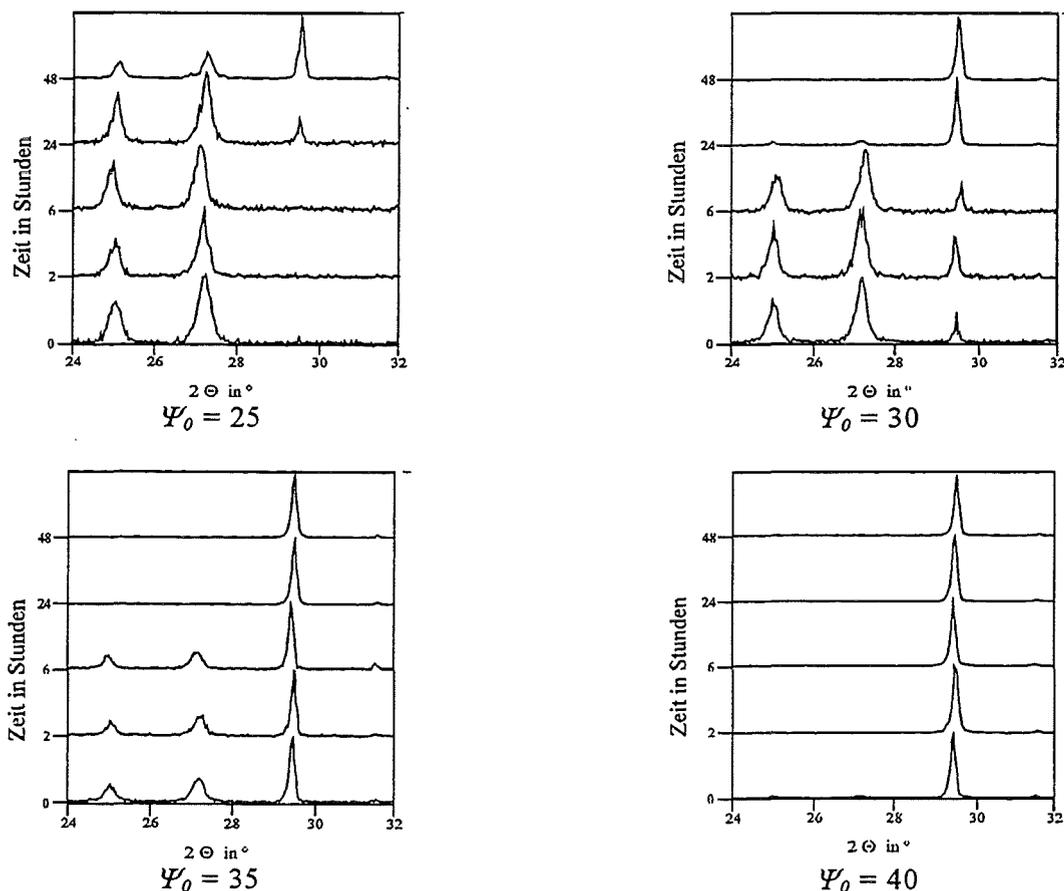


Abbildung 19: Zeitliche Änderung der Röntgendiffraktogramme der Calciumcarbonatniederschläge bei Anfangsübersättigungen Ψ_0 von 25, 30, 35 und 40. (25.0° und 27.1° Vaterit, 29.5° Calcit)

Trägt man nun für jeden Versuch bei einer Übersättigung die Diffraktogramme jeder Probennahme in zeitlicher Folge auf, so erhält man Diagramme, wie sie in Abbildung 19 für Versuche von 25-, 30-, 35- und 40-facher Übersättigung dargestellt sind. Hier sind die Diffraktogramme von unten nach oben nach steigender Reaktionsdauer aufgetragen, wobei mit dem Zeitpunkt „0“ nicht die Beendigung der Vermischung der Reaktandenlösungen (also dem eigentlichen Beginn der $CaCO_3$ -Bildung), sondern das Eintreten einer sichtbaren Trübung gemeint ist. Die Peaks können Vaterit und Calcit wie folgt zugeordnet werden: 25.0 ° (Vaterit), 27.1 ° (Vaterit), 29.5 ° (Calcit).

Beim Stehen des gefällten $CaCO_3$ -Niederschlags unter der Lösung (bei anhaltendem Rühren) wird der anfänglich gebildete Vaterit allmählich in Calcit umgewandelt. Dabei fällt auf, daß dieser Prozeß im Rahmen der durch diese Versuchsdurchführung möglichen zeitlichen Auflösung erst nach mehr als zwei Stunden beginnt. Allen Diagrammen ist gemein, daß sich die beiden ersten Diffraktogramme – gleich nach Einsetzen der Trübung und nach zwei Stunden – unabhängig von der Anfangsübersättigung nicht merklich unterscheiden.

Dies legt den Schluß nahe, daß eine Versuchsdurchführung im Fall der Magnetfeldversuche mit etwa 30 Minuten Dauer zwischen Bildung des $CaCO_3$ -Niederschlags und dessen Abtrennung im Rahmen der Meßgenauigkeit keiner Umwandlung von ursprünglich gebildetem $CaCO_3$ Vorschub leistet.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Aussagen der Literatur, in denen zum einen Vaterit als bei niedriger Temperatur (15 bis 30 °C) primär gebildete kristalline $CaCO_3$ -Phase – auch wenn Calcit die schwerer lösliche Verbindung ist – und zum anderen nur eine Umwandlung von Vaterit nach Calcit, nicht jedoch nach Aragonit beschrieben wird /14/25/26/30/39/. Ebenso decken sich die hier erhaltenen zeitlichen Aussagen für eine solche Umwandlung mit denen von OGINO et al., welche für die Umwandlung von Vaterit in Calcit einen Bereich von bis zu 6 Stunden angeben /14/. Dabei verläuft die Umwandlung über eine Auflösung von Vaterit bei sukzessivem Wachstum von Calcit, wobei jedoch das Wachstum von Calcit nicht auf der Vateritoberfläche stattfindet, sondern isoliert hiervon.

5.4 Resümee

Durch die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche konnte rein qualitativ gezeigt werden, daß innerhalb einer Dauer von etwa zwei Stunden nach Fällung der Niederschläge keine meßbare Umwandlung primär gebildeter Calciumcarbonatmodifikationen in Calcit einsetzt. Dies ist gerade im Hinblick auf die Versuchsdurchführung der anschließend beschriebenen Untersuchungen zum Einfluß von stationären Magnetfeldern auf die Kristallisation von Calciumcarbonat wichtig, da durchführungsbedingt eine gewisse Zeit zwischen Probenahme und Abfiltrieren des Niederschlags verging.

Eine Phasenumwandlung, wie sie nach AVRAMI zu erwarten ist, findet allerdings doch statt, sobald die anfänglich gebildete feste Phase Vaterit enthält. Im Beobachtungszeitraum von 48 Stunden erhöht sich der Calcitanteil zu Lasten des Vateritanteils. Es wird nur die Umwandlung von Vaterit in Calcit beobachtet.

Zudem wurde ein qualitativer Zusammenhang zwischen Anfangsübersättigung und gebildeter Modifikation gefunden. Bei einer 25-fachen Anfangsübersättigung kann nur Vaterit nachgewiesen werden, dessen anfänglich gebildeter Anteil mit steigender Übersättigung wieder zugunsten des thermodynamisch stabileren Calcits zurückgeht.

6 Die Untersuchung der Abscheidung von $CaCO_3$ unter dem Einfluß starker Magnetfelder

Die hier vorgestellten Untersuchungen hatten das Ziel, eine grundsätzliche Aussage über die Möglichkeit der Wirkung von handelsüblichen sogenannten „magnetischen Wasserbehandlungsgeräten“ zu machen, wobei die Vorgänge bei der Kristallisation von $CaCO_3$ unter auf diese Geräte übertragbaren Bedingungen beobachtet werden sollten.

Hierzu sollte zunächst eine Versuchsanlage aufgebaut werden, die es erlaubt, die kontinuierliche und homogene Bildung von $CaCO_3$ unter dem Einfluß eines Magnetfelds zu untersuchen. Prinzipiell war erwünscht, eine möglichst parallele Durchführung von Versuchen zu ermöglichen. Dies bedeutet, daß ausgehend von derselben Reaktionslösung eine simultane Beobachtung der Abscheidung von Calciumcarbonat mit und ohne Einfluß eines Magnetfelds erfolgen sollte. Ergebnisse von Untersuchungen zur Kristallisation in Abhängigkeit von der Feldstärke werden diskutiert.

Darüber hinaus wurde der Versuch unternommen, den möglichen Einfluß von Eisenionen auf die „magnetische Wasserbehandlung“ zu erklären, da in einigen Veröffentlichungen die Freisetzung von Eisen durch die Wirkung eines Magnetfelds aufgrund hierbei auftretender korrosiver Prozesse für Magneteffekte verantwortlich gemacht werden /113/114/. Ein dritter Ansatz galt der Frage nach der Übertragbarkeit der in der Durchflußanlage gewonnenen Erkenntnisse auf die Kalkabscheidung auf andere Materialien als dem bei den Magnetversuchen in der Hauptsache verwendeten Glas.

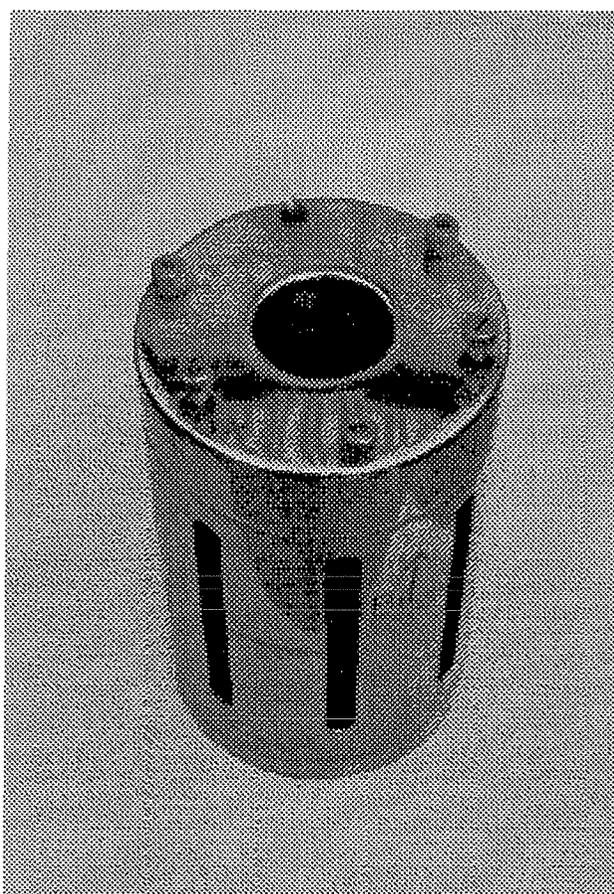
6.1 Der Magnet

Der verwendete Magnet besteht aus einer bei der Temperatur von flüssigem Helium (d.h. Temperaturen < 4.2 K) supraleitenden Solenoidspule aus einer NbTi-Legierung. Die Magnetwicklung ist aus zwei NbTi-Filamenten aufgebaut, die zu zwei Modulen gewickelt sind und in Epoxidharz eingebettet wurden, so daß durch das innen liegende Modul ein homogenes Feld erreicht wird. In Tabelle 12 sind die technischen Daten des Magneten im einzelnen aufgeführt.

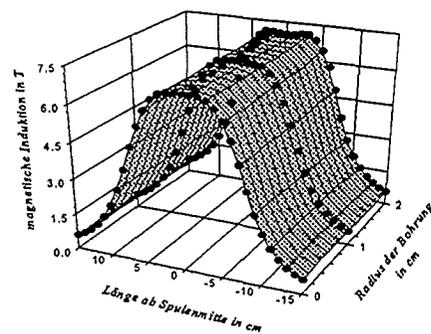
Tabelle 10: Geometrische Abmessungen und technische Daten des supraleitenden Magneten

Höhe des Magneten	240 mm
Höhe der eigentlichen NbTi-Wicklung	150 mm
Außendurchmesser des Magneten	140 mm
Innendurchmesser des Magneten	51 mm
Innendurchmesser der bei Raumtemperatur nutzbaren Bohrung	37 mm
Gesamthöhe des L_{He} -Badkryostaten, in dem der Magnet eingebaut ist	1067 mm
Maximale magnetische Induktion B in der Mitte der Spule bei 50 A	7 Tesla
Arbeitstemperatur	4.2 K
Supraleitendes Material der Solenoidspule	20/40 NbTi

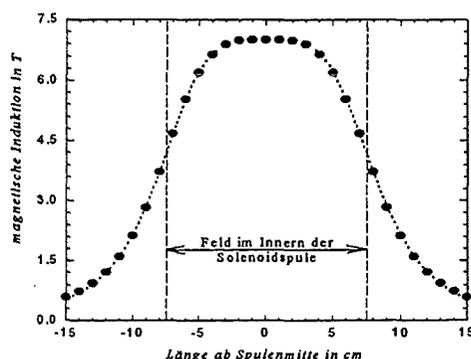
Der in Abbildung 19 a) gezeigte Magnet wird in einen Flüssighelium-Badkryostaten eingehängt, der wiederum aus einer Anordnung ineinander gebauter Zylinder besteht, und mit flüssigem Helium überschichtet, wobei die Höhe des Heliums über dem Magneten mindestens 5 cm betragen soll. Der Schichtaufbau des Kryostaten von außen nach innen: Der äußere Ring wird von einem durch ein evakuiertes Doppelwandgefäß, in dem sich flüssiger Stickstoff befindet, von der Umgebung und dem sich im Innern anschließenden Flüssigheliumraum abgetrennt. In diesen inneren Raum ist der Magnet eingehängt.



a)



b)



c)

Abbildung 19: Der Magnet und der Feldverlauf bei einem Magnetstrom von 50 A im Innern der Solenoidspule. In a) ist eine Photographie des Magneten gezeigt, dessen geometrische Maße in der Tabelle oben aufgelistet sind. b) und c) zeigen den Verlauf des Magnetfeldes in der Bohrung der Spule für eine Gesamtlänge von 30 cm und einen Durchmesser von 4 cm. Der Feldverlauf über die Magnetlänge kann bei konstantem Radius mit Gleichung (53) beschrieben werden.

Die Abbildungen 21 b) und c) charakterisieren den Feldverlauf im Innern der Magnetspule, wobei sich der Verlauf der magnetischen Induktion in der Mitte der Bohrung (Radius = 0) mit der empirischen Beziehung in Gleichung (53) beschreiben läßt.

$$B = \frac{B_{\max}}{1 + \left(\frac{L}{a}\right)^b} \quad (53)$$

Hierin sind: B = magnetische Induktion in Tesla
 B_{max} = die maximale gemessene magnetische Induktion (6.9957 T)
 L = Ortskoordinate entlang der Längsachse der Spule in cm
 a = ein empirisch gefundener Parameter, der mit 8.235 cm genau der Entfernung von der Mitte entspricht, bei der das Feld auf die Hälfte von B_{max} sinkt.
 $b = 4.15$

Man erkennt aus Abbildung 19 b und c, daß der Feldverlauf über den Radius der Bohrung sehr homogen verteilt ist. Es wird jedoch deutlich, daß die maximale Feldstärke auch bei einem Magnetstrom von 50 A nur im Bereich der mittleren 6 cm der Magnetlänge erreicht wird. Nach außen hin sinkt die magnetische Induktion auf einen Wert von etwa 4 T ab.

6.2 Der Versuchsaufbau

Bei der Planung des apparativen Aufbaus zur Untersuchung der Abscheidung von $CaCO_3$ unter Einfluß stationärer Magnetfelder wurde die Forderung nach einer Anordnung vorgegeben, die einen direkten Vergleich von simultan ablaufenden Prozessen sowohl im Magnetfeld als auch ohne Magnetfeld ermöglicht. Im Prinzip sollte die Fällung von Calciumcarbonat demnach parallel in zwei Teilen einer Gesamtanlage erfolgen, die bis auf das in einem der beiden Teile wirkende Magnetfeld identisch sind. Somit sollte ein Unterschied in einem der untersuchten Parameter – etwa pH-Wert, Partikelgröße u. a. – eindeutig auf den Einfluß des Magnetfelds zurückgeführt werden können.

Das genannte Vorgehen ermöglichte die direkte Vergleichbarkeit der in beiden Kristallisationsreaktoren herrschenden Bedingungen, da die Durchführung von Versuchen mit Magnetfeldeinwirkung (im folgenden „Magnetversuche“ genannt) und ohne Magnetfeldeinwirkung („Referenzversuche“) nun *gleichzeitig* und unter *denselben Anfangsbedingungen* möglich war. Allerdings bleibt anzunehmen, daß grundsätzlich ein geringfügig unterschiedliches Verhalten der Parallelprozesse aufgrund stets vorhandener Fremdkeime zu erwarten ist /29/.

Durch die Forderung der Parallelführung wurde ein Problem hervorgerufen, das die Empfindlichkeit der Messungen beeinträchtigen konnte. Man stelle sich die gemischte Reaktionslösung vor, die nun in zwei getrennten – aber gleichartigen – Leitungen den jeweiligen Reaktoren zufließen. Bereits in der Zeit, die die Lösungen bis zum Reaktoranzug in den Leitungen verbringen, findet eine Kristallisation von $CaCO_3$ statt, ohne daß ein Magnetfeld auf einen der Teile gewirkt hätte. Somit ist eine Art Untergrund durch die bereits abgelaufene Kristallisation vorhanden, bevor die Reaktionslösung in den Einfluß des Magnetfelds gelangt. Der Effekt des Magnetfelds muß also einen Betrag haben, der diesen Untergrund übersteigt. Eine Mischung der Reaktionslösungen am Ort des Magneten kam nicht in Betracht, da dadurch wieder die Forderung nach einer parallelen Durchführung gleichgeführter Versuche verletzt worden wäre. Die Wahl möglichst kleiner Zulaufstrecken nach der Durchmischung – gerade im Vergleich zu den Fließstrecken im Magnetfeldbereich – ist ein Mittel, diesen Untergrund zu minimieren. Demgegenüber steht jedoch die Forderung, daß sowohl die Durchmischung als auch die Referenzreaktion nicht im Wirkungsbereich des Magnetfelds stattfinden durften. Nach Vermessen des magnetischen Streufelds bei einer Induktion von 7 Tesla im Innern der Solenoidspule mittels einer HALL-Sonde wurde unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors von 25 % die Länge der Leitungen und damit der Abstand des Referenzsystems auf 2.5 m festgelegt.

Neben der Forderung einer parallelen Durchführung leitete ein weiterer Grundgedanke die Entwicklung der Versuchsanlage: Die gewonnenen Erkenntnisse, die aus den Ergebnissen der in der „Magnetapparatur“ durchgeführten Versuche resultierten, sollten möglichst gut auf Anwendungen in der Praxis der physikalischen Wasserbehandlung übertragen werden können. Da in der Praxis das Problem der Verkalkung in der Hauptsache in Durchflußanlagen auftritt, sollten die Magnetversuche auch im Durchfluß durchgeführt werden.

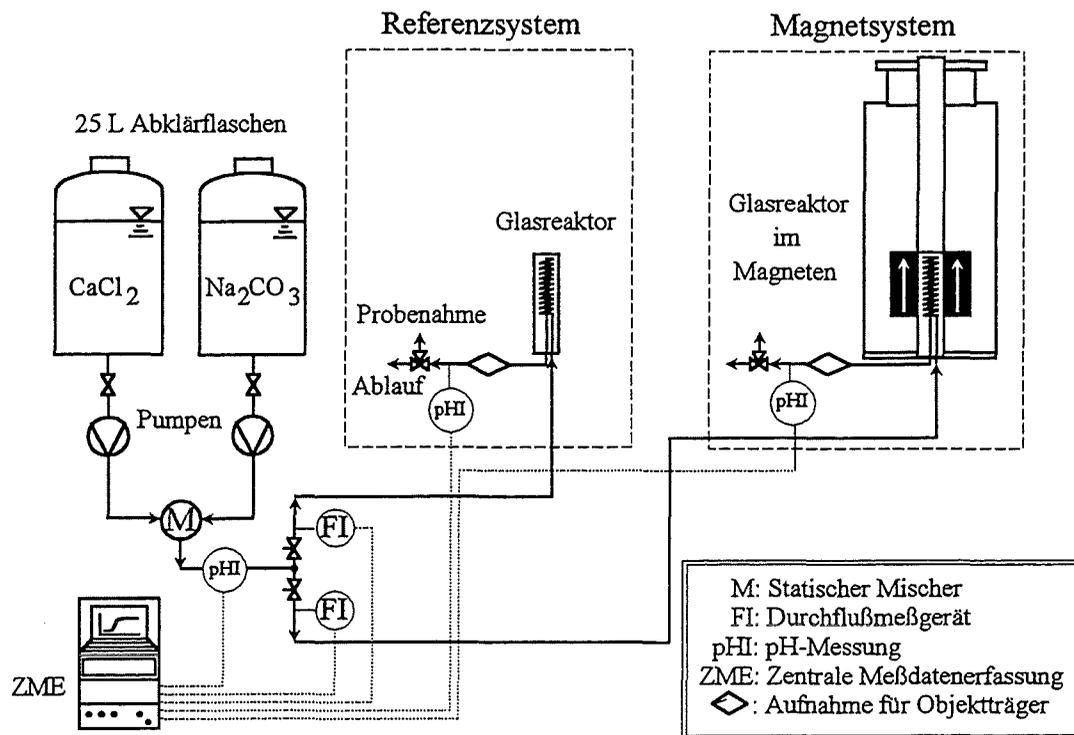
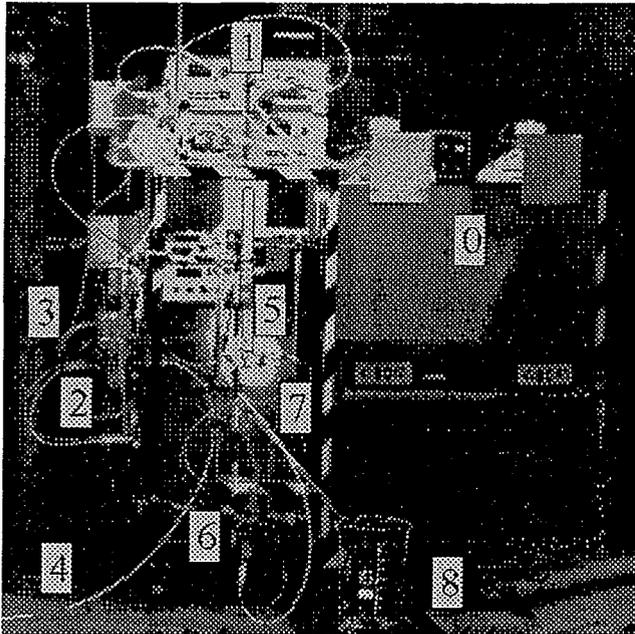


Abbildung 20: Der prinzipielle Aufbau der Durchflußanlage zur Untersuchung der Calciumcarbonatabscheidung unter der Einwirkung stationärer Magnetfelder.

In Abbildung 20 ist der Versuchsaufbau gezeigt. Die Anlage besteht im Prinzip aus drei Einheiten. Zwei dieser Einheiten sind im grundsätzlichen Aufbau, bis auf die Anwesenheit des supraleitenden Magneten in der einen, identisch; sie stellen die in Abbildung 20 unterschiedenen Referenz- und Magnetsysteme dar. Die dritte Einheit dient dazu, die erstgenannten mit der Reaktionslösung zu speisen.

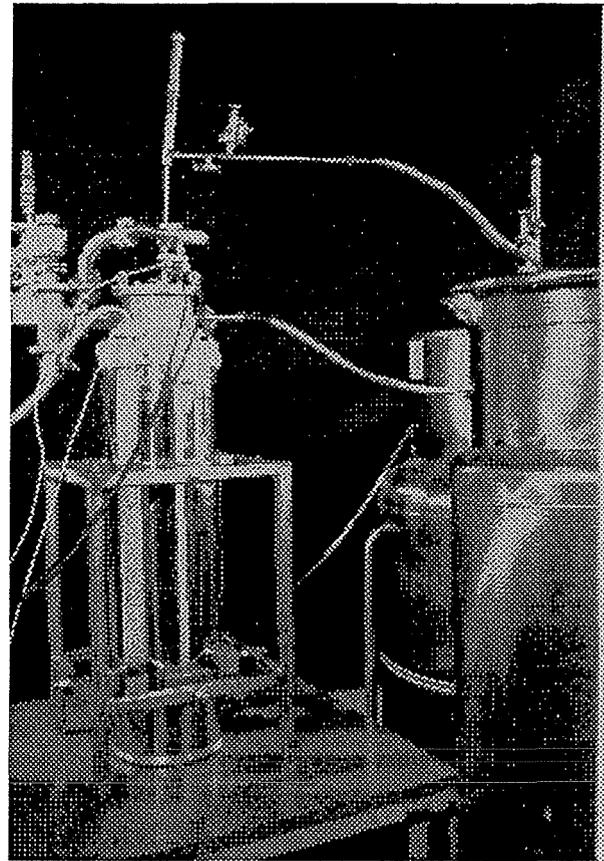
Im einzelnen bestand die Anlage aus zwei 25 Liter fassenden PE-Abklärflaschen, welche die Reaktandenlösungen enthielten und die in einem auf 25 °C temperierten Wasserbad standen (unter Verwendung eines Einhängethermostats der Fa. Lauda Modell T sowie einem Lauda Digitalthermometer R42/2 und einer entsprechenden Temperatursonde Pt 100). Das Wasserbad wird der Übersichtlichkeit wegen nicht in der Prinzipdarstellung gezeigt. Aus diesen Vorratsbehältern wurden die Lösungen mittels zweier Drehkolbenpumpen mit jeweils angeschlossenen Pulsationsdämpfern (Kronwald Constakron 4 High Performance Pump) mit gleichem Volumenstrom in einem statischen Mischer in gleichem Mengenverhältnis vereinigt und, nachdem der pH-Wert der so erhaltenen CaCO₃-Lösung in einer Durchflußmeßeinrichtung (unter Verwendung einer Einstabmeßkette Radiometer PHC2402) gemessen worden war, in zwei gleiche Volumenströme getrennt. Der Durchfluß konnte nach Trennung in zwei Volumenströme jeweils einzeln mit einem Nadelventil von Hand reguliert und mittels eines Durchflußmeßgeräts (Fischer&Porter „MAG-

XM“) mit angeschlossenem Meßumformer kontrolliert werden. Die Meßwerte (pH-Wert und Durchflüsse) wurden von der angeschlossenen zentralen Meßdatenerfassung aufgenommen.



- 0: Abklärflaschen im Wasserbad
- 1: Pumpen
- 2: Misch- und Trenneinheit mit pH-Elektrode
- 3: Durchflußmeßgeräte
- 4: PTFE-Schlauch zu Magnetreaktor
- 5: Glasreaktor (Referenz)
- 6: Durchflußzelle für Objektträger
- 7: Überlaufgefäß mit pH-Elektrode
- 8: Becherglas für Ablauf

a)



b)

Abbildung 21: Photographien der Versuchsanlage. In Abbildung a) ist das Referenzsystem und der Aufbau von Abklärflaschen, Pumpen, Mischer und Durchflußmeßgeräten und in b) der Kryostat mit eingebautem, daher nicht sichtbarem, supraleitendem Magneten dargestellt.

Die beiden Volumenströme wurden nun über gleichlange *PTFE*-Schläuche (Innendurchmesser 4 mm, Wandstärke 1 mm) zu den jeweiligen „Reaktoren“ in dem als Referenzsystem oder Magnetsystem bezeichneten Anlagenteil geleitet. Deren Aufbau bestand bis auf den supraleitenden Magneten prinzipiell aus den gleichen Komponenten. Im Mittelpunkt des Aufbaus befand sich ein Glasreaktor (siehe Abschnitt 6.2.1) in Form einer Glaswendel, die in einem Glastemperiermantel eingeschmolzen war. Danach folgten eine Aufnahmevorrichtung für Glasmikroskopobjektträger (*Menzel-Gläser*, 76 x 26 mm) und ein Überlaufgefäß¹, in dem der pH-Wert gemessen wurde (*Knick Digital pH-Meter*, *Ingold* Einstabmeßkette Modell 402-611 S7/40) und die Probenahme für die Calciumbestimmung erfolgte. Der Ablauf der Überlaufgefäße wurde in Bechergläsern aufgefangen, so daß der gebildete

¹ Das Überlaufgefäß bestand aus einem 100 mL Becherglas, das bodenseitig einen Einlauf hatte und auf halber Höhe einen Auslauf, so daß während des Versuchs ständig ein Volumen von ungefähr 50 mL Reaktionslösung enthalten war.

Niederschlag einer weitergehenden Untersuchung zugänglich war. Auch die pH-Werte in den Abläufen der beiden Systeme wurden durch die zentrale Meßdatenerfassung aufgenommen und gespeichert.

In Abbildung 21 sind in zwei Photographien die Teile der Versuchsanlage dargestellt. In a) ist das Referenzsystem und der Bereich, in dem die Reaktionslösung gemischt wurde, abgebildet.

Die Photographie b) zeigt den Kryostaten, in dem der Magnet eingebaut ist, auf einem V4A-Gestell mit PVC-Platte zusammen mit den Kryokannen, in welchen flüssiger Stickstoff (rechts vorne) und flüssiges Helium (rechts hinten) bereitgestellt wurden. Nicht sichtbar ist hier eine vertikale Bohrung, die sich konzentrisch über die gesamte Kryostatenlänge erstreckt und somit einen Zugang zum Magnetfeld von oben und von unten ermöglicht. Durch diese Bohrung wird ein Arbeiten mit hohen Magnetfeldern bei Raumtemperatur erst möglich. Man muß sich vor Augen halten, daß der verwendete supraleitende Magnet eine „Arbeitstemperatur“ von 4 K hat. Dies sind ungefähr 290 °C unterhalb der Raumtemperatur. Somit wird das Ausmaß der konstruktiven Leistung, innerhalb weniger Millimeter Wandstärke von Flüssig-Helium-Temperatur auf die Temperatur flüssigen Wassers (unter Normalbedingungen) zu kommen, ohne einen Verlust an Feldstärke, deutlich. In diese Bohrung wurde der Glasreaktor von unten eingesetzt. Der weitere Aufbau des Meßsystems lag daher unterhalb der PVC-Platte, auf der der Kryostat stand, und bestand, wie auch der Aufbau des Referenzsystems, aus Aufnahmegefäß für Glasobjektträger, Überlaufgefäß und pH-Elektrode.

Dies ist leicht in Abbildung 21 a) zu erkennen, wo neben dem Ensemble aus Glasreaktor mit nachfolgenden Einheiten auch die Abklärflaschen im Wasserbad, die Pumpen sowie die Misch- und Trenneinheit mit angeschlossenen Durchflußmeßgeräten gezeigt werden. Die Mischung der Reaktandenströme erfolgte in einem Y-Stück aus Glasrohr, in welchem eine Vielzahl von Einstichen angebracht war, um eine möglichst rasche Durchmischung zu gewährleisten. Die Verwendung von Glas wurde bevorzugt, damit eine Verunreinigung durch Metalle oder Organika ausgeschlossen werden konnte. Nach der Durchmischung wurde die Reaktionslösung in eine Durchflußzelle geleitet, in der der pH-Wert gemessen wurde, bevor die Trennung (wieder über ein Y-Stück) der Reaktionslösung in zwei gleiche Volumenströme, die dem Referenz- oder Magnetsystem durch gleichlange PTFE-Schläuche zugeführt wurden, erfolgte.

6.2.1 Der Glasreaktor

Abbildung 22 zeigt neben einer Photographie auch eine schematische Darstellung des Glasreaktors, wie er für die Kristallisationsversuche von $CaCO_3$ im Magnetfeld verwendet wurde. Im Prinzip bestand der Reaktor aus einem äußeren Glaszylinder (36 mm Außendurchmesser), in dem auf einer Höhe von 19 cm eine Glaswendel aus handelsüblicher Meterware eingeschlossen war, durch welche die Reaktionslösung floß. Hin- und Ableitung waren ebenfalls aus Glasrohr (4 mm Innendurchmesser, 1 mm Wanddurchmesser). Durch die Glaswendel war zum einen eine möglichst lange Aufenthaltszeit im Magnetfeld und zum zweiten eine Fließrichtung relativ zum Magnetfeld – das von „unten“ nach „oben“ gerichtet war – in einem Winkel, der von Null verschieden war¹, gewährleistet.

Der Reaktor wurde ausschließlich in senkrechter Position eingesetzt, so daß das Kühlwasser von unten den Innenraum, in dem sich die Glaswendel befand, flutete und am oberen Ende der Glaswendel über ein als Siphon gestaltetes Glasrohr wieder zum Thermostaten zurückfloß. Mit

¹ Es sei erwähnt, daß die LORENTZ-Kraft auf geladene und im Magnetfeld bewegte Ladungen nicht wirkt, wenn Bewegungsrichtung und B -Feldvektor parallel sind.

dieser Anordnung konnte gewährleistet werden, daß die Reaktionswendel und damit auch die Reaktionslösung eine konstante Temperatur hatte.

Die Höhe der Glaswendel und ihre Position im Reaktor wurden durch die Geometrie des im Kryostaten eingebauten Magneten definiert. Die Wicklung des Magneten befand sich auf einer Höhe von 12 cm ab Unterkante Kryostat. Zusätzlich kamen noch 0.2 cm eines Spalts zwischen Kryostat und PVC-Platte, 5 cm PVC-Platte und ca. 2 cm Platzbedarf für eine Halterung hinzu, so daß sich eine zur Erreichung der Unterkante des Kryostaten notwendige Gesamtlänge von mindestens 19.2 cm ergab, sofern der Zugang von unten erfolgen sollte. Daran schloß sich die aufgrund technischer Zwänge mit ca. 17 cm gegenüber dem Magneten um etwa 3 cm höhere Glaswendel an, welche etwa 19.5 Wicklungen aufwies.

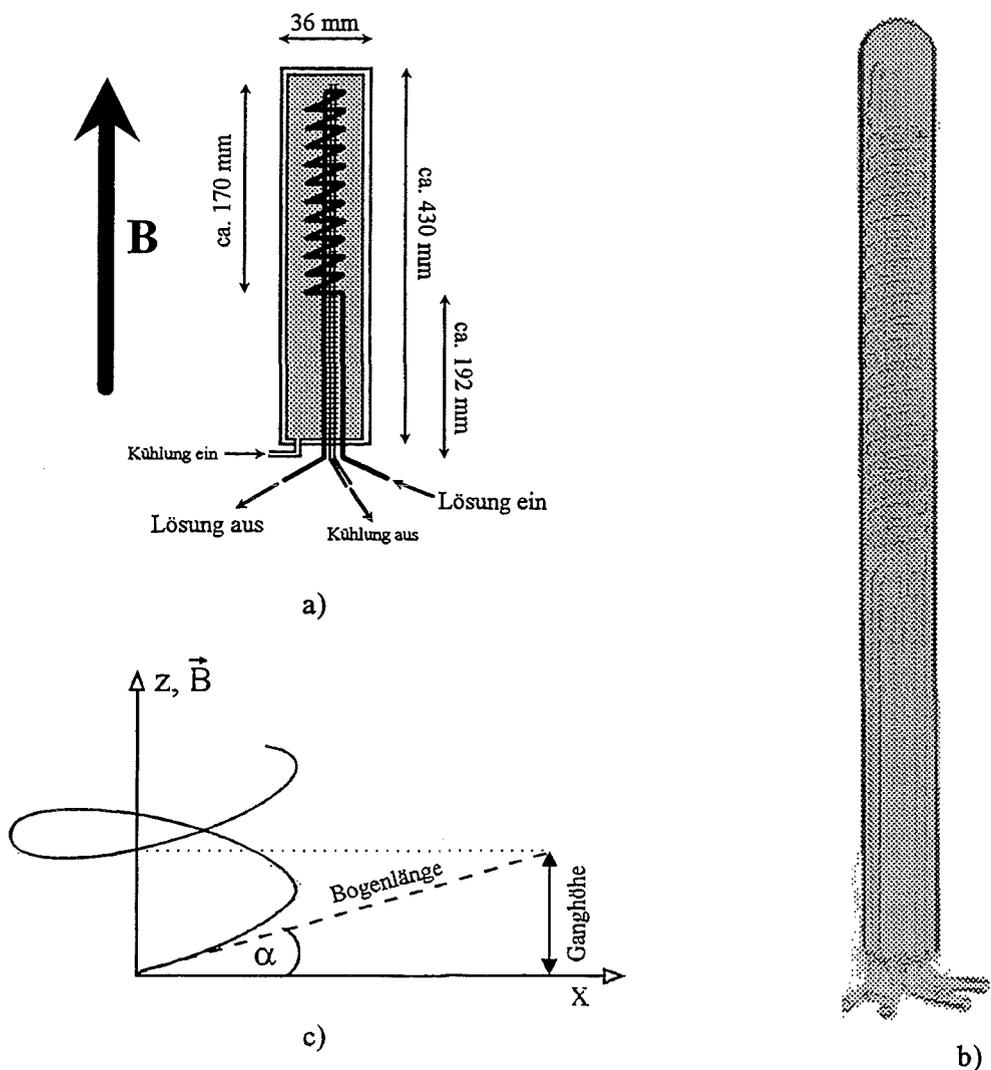


Abbildung 22: Der Glasreaktor in schematischer (a) und photographischer (b) Darstellung. In Abbildung c) ist ein Teil der Glaswendel skizziert, um die Abweichung α der Partikelbewegung von der Waagrechten zu verdeutlichen.

In Abbildung 22 c) ist schematisch ein Teil der Glaswendel und somit auch der Weg eines Teilchens relativ zum Magnetfeld dargestellt. Hieraus kann die Ganghöhe und die Abweichung des Winkels von 90° gegenüber der Waagrechten entnommen werden. Der Winkel α ergibt sich aus dem Sinus des Quotienten von Ganghöhe und Bogenlänge. Die Ganghöhe für die Glaswendel konnte zu 10 mm

bestimmt werden, während die Bogenlänge aufgrund des Anstiegs ja nicht als mittlerer Umfang angenommen werden konnte. Die Beschreibung einer solchen Schraubenlinie erfolgte mit der Gleichung $s = 2 \cdot \pi \cdot (a^2 + b^2)^{1/2}$, worin a der mittlere Radius und $b = \text{Ganghöhe}/2\pi$ sind /135/. Für den Winkel α ergibt sich somit ein Wert von 8.5° , d. h. die Lösung bewegte sich nicht senkrecht zum Magnetfeld, sondern in einem Winkel von 81.5° .

6.2.2 Die Meßdatenerfassung

Die Meßdatenerfassung bestand aus einem Personal Computer *IBM 433DX* mit eingebautem *HP-IB-Interface* und Verbindung zur *3852A DATA ACQUISITION/CONTROL*-Einheit von *Hewlett Packard*. Die Datenaufnahmeeinheit war über abgeschirmte Kabel mit den Analogausgängen der betreffenden Meßgeräte verbunden und las in vorgegebenen Zeitintervallen die Meßwerte in Form von Spannungssignalen ein. Vom Meßprogramm wurden diese Signale umgehend in pH-Werte, Temperaturen und Flüsse umgerechnet, grafisch dargestellt und gesichert.

Im folgenden sei nun kurz der prinzipielle Aufbau des Programms zur Aufnahme der Versuchsdaten, das im Original von Dr. M. FRANZREB in *Microsoft Quick-Basic 4.5* geschrieben und für die Anwendung hier modifiziert wurde, erläutert. Es ist im Anhang in Kapitel 8.2 dokumentiert. Das Programm *Magdat* besteht aus einem Hauptprogramm, in dessen Ablauf auf die Unterprogramme *Abspeichern*, *Datauf*, *Diagramm*, *Einlesen*, *Initialisieren*, *ParamEin*, *Plotten* und *Unterbr* zugegriffen wird.

Herzstück des Programms ist das Unterprogramm *Datauf*, welches in einem nahezu beliebig vorzugebenden Zeitintervall die Unterprogramme *Einlesen* und *Plotter* aufruft und somit für die Signalaufnahme und Umrechnung sowie die grafische Darstellung auf dem Bildschirm sorgt. Nach Ablauf einer vorgegebenen maximalen Versuchszeit werden die Meßwerte automatisch in ein Datenfile abgespeichert und sind einer weiteren Auswertung zugänglich.

6.3 Die Versuchsdurchführung

Das Prinzip der Versuchsdurchführung zur Untersuchung des Einflusses stationärer Magnetfelder auf die Kristallisation von Calciumcarbonat bestand im Mischen gleicher Volumina von äquimolaren CaCl_2 - und Na_2CO_3 -Lösungen, wodurch eine Reaktionslösung bekannter Übersättigung an CaCO_3 erzeugt wurde, deren Reaktion dann parallel unter Einwirkung eines Magnetfeldes und in Abwesenheit desselben beobachtet wurde. Die magnetische Induktion wurde über den Erregerstrom gesteuert und betrug bei einer Stromstärke von 50 A maximal 7 T.

Es wurden zunächst ausschließlich Lösungen verwendet, die nur Calcium-, Carbonat/Hydrogencarbonat-, Natrium- und Chloridionen enthielten, um den Einfluß anderer Ionen auszuschließen. Die in der Literatur häufig beschriebene Verwendung natürlicher Wässer oder Trinkwässer bei der Untersuchung magnetischer Auswirkungen wurde für diese Arbeit verworfen, da deren Zusammensetzung über den Zeitraum einer Versuchsreihe selten konstant und damit nicht geeignet ist, gleiche Anfangsbedingungen zu gewährleisten /92/93/.

Die Reaktandenlösungen wurden unter Verwendung von destilliertem Wasser ($\lambda < 0.7 \mu\text{S}/\text{cm}$) und $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. und Na_2CO_3 p.a. der Fa. *Merck* hergestellt. Auf je 25 Liter wurden 36.2726 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 26.1497 g Na_2CO_3 eingesetzt, so daß bei Mischen der Lösungen bezogen auf das

Gesamtvolumen von 50 Litern eine 70-fache Anfangsübersättigung an CaCO_3 resultiert. Diese Übersättigung ist ausreichend hoch, um einen Einfluß eventuell vorhandener Fremdkeime auf die homogene Kristallisation von Calciumcarbonat vernachlässigbar klein zu halten und um überhaupt eine Kristallisation während der Verweilzeit im Durchflusssystem auszulösen (Kapitel 4.2.2).

Die Versuchstemperatur betrug $25\text{ }^\circ\text{C}$. Die Förderraten der beiden Pumpen wurden auf 326 mL/min eingestellt, wobei der absolute Wert weniger von Interesse war als die Gewährleistung einer für beide Pumpen gleichen Einstellung, die dann über den ganzen Zeitraum der Versuchsreihe konstant blieb. Mit einem Innendurchmesser der Schläuche von 4 mm ergab sich somit eine Fließgeschwindigkeit von 0.43 m/s und eine mittlere Verweilzeit von 16 Sekunden , wenn eine Gesamtlänge des von der Lösung durchströmten Systems von 6.9 m angenommen wird¹.

Nach Aufbau der Anlage, wurde diese mit verdünnter Salzsäure gereinigt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Danach wurden die Pumpen für die Reaktandenlösungen, die bereits auf $25\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert waren, gestartet. Ungefähr 15 Sekunden später, wenn die gemischte Reaktionslösung das jeweilige Überlaufgefäß erreicht hatte, wurde auch das Datenaufnahmeprogramm gestartet, so daß die Messung begann. Die Versuchszeit betrug 60 Minuten .

Während des Versuchs wurden mehrmals Proben genommen, um diese auf den Gehalt an gelöstem Calcium (20 mL) oder die Partikelgrößenverteilung (ca. 5 mL) zu untersuchen. Die auslaufende Lösung wurde am Ablauf in Bechergläsern aufgefangen und, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hatte (nach etwa $25\text{ bis }30\text{ Minuten}$), abdekantiert, der Niederschlag aufgenommen, abfiltriert, gewaschen und über *Blaugel* getrocknet. Somit konnte dieser einer späteren röntgen-diffraktometrischen Untersuchung zugeführt werden.

Die Reaktionslösung wurde in zwei $2\text{-Liter-Bechergläsern}$ und zwei $5\text{-Liter-Bechergläsern}$ aufgefangen, die bei dem Volumenstrom von 326 mL/min nach etwa $7, 14, 31$ und 43 Minuten gefüllt waren. So wurde eine gewisse zeitliche Auflösung der gebildeten CaCO_3 -Modifikationen erreicht.

Nach Ende des Versuchs wurde die Reaktionslösung schnellstmöglich abgelassen, der Glasreaktor ausgebaut, mit destilliertem Wasser gespült und bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ im Trockenschrank über Nacht getrocknet. Ebenso wurde der Glasobjektträger aus der Aufnahmevorrichtung entnommen, in destilliertem Wasser abgespült und auf dieselbe Weise wie der aus dem Ablauf gewonnenen Niederschlag über *Blaugel* getrocknet.

6.3.1 Bestimmung des gelösten Calciums

Abschließend sei noch erwähnt, wie die Bestimmung des gelösten Calciums im Ablauf der Reaktoren erfolgte. 20 mL der Reaktionslösung wurden mit einer Spritze am Überlaufgefäß abgenommen, sofort durch ein Einmalmembranfilter (Porenweite $0.45\text{ }\mu\text{m}$) in einen Erlenmeyerkolben (100 mL , Weithals) gedrückt und mit HNO_3 (suprapur) angesäuert. Nach Verschließen mit einem Glasstopfen standen die Proben ca. 45 Minuten , bis sie in Anlehnung an die Vorschrift „Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex®“ mit einer halben Indikatorpuffertablette versehen, mit NH_3 (konz.) bis zur Rotfärbung alkalisch gemacht und mit $0.01\text{ M Titriplex III}$ -Lösung bis zum Farbumschlag über grau nach grün titriert wurden /118/.

¹ Von diesen 6.9 m entfielen nur ca. 2.1 m auf den Reaktor und davon wiederum nur 1.3 m auf die Wendel. Eine genauere Angabe ist nicht möglich, da die verwendeten Glasreaktoren sämtlich in der Glasbläserei angefertigte Einzel Exemplare waren, deren Reproduzierbarkeit somit den bei Handarbeit unvermeidbaren leichten Schwankungen unterlag.

6.4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden Versuchsergebnisse diskutiert, die eine Abhängigkeit der Abscheidung von $CaCO_3$ von der Magnetfeldstärke zeigen sollten. Hierzu wurden Versuche im Bereich der magnetischen Induktion von 0 bis 7 Tesla durchgeführt.

Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß nur am Ort des Magneten eine eigentliche Abhängigkeit vom Magnetfeld bestehen kann. Wenn also gesagt wird, daß in Abhängigkeit von der Feldstärke untersucht wurde, dann heißt das nicht, daß auch am Ort des Referenzaufbaus das Magnetfeld variiert wurde. Dort herrschte immer nur das natürliche Erdmagnetfeld (ca. 50 μT), und dies konnte nicht variiert werden. Genauer müßte also davon gesprochen werden, daß sich der Einfluß des Magnetfelds aus dem Vergleich von Meßgrößen in Abhängigkeit der Feldstärkedifferenz – eigentlich Differenz der magnetischen Induktion ΔB – an den Reaktionsorten erkennen lassen sollte. Dies ist im weiteren Verlauf der Arbeit gemeint, wenn von einer Magnetfeldabhängigkeit gesprochen wird.

Meßgrößen waren jeweils für Referenz- und Magnetsystem der Durchflußanlage zum einen der pH-Wert, die Calciumionenkonzentration und die Partikelgrößenverteilung der gebildeten $CaCO_3$ -Partikeln im Ablauf, welche während der Versuchsdauer bestimmt wurde, und zum anderen solche Meßgrößen, die erst nach Versuchsende zugänglich waren, wie die Beladung der Reaktoren (als Maß für die Menge des dort abgeschiedenen $CaCO_3$), die Morphologie und Partikelgrößenverteilung von auf Mikroskopobjektträgern aufgewachsenen Kristallen sowie die Modifikation des nach dem Ablauf aufgefangenen Niederschlags.

6.4.1 Erste qualitative Beobachtungen während des Versuchs

Während der Versuchsdurchführung war eine Beobachtung der pH-Werte am Ort des Mischers und an den Reaktionsorten im Referenz- und im Magnetsystem auf dem Bildschirm der Datenerfassungsstation möglich. Neben einer Aussage über die Güte der Mischung durch den pH-Wert sollte auch durch die visuelle Beurteilung der pH-Wertverläufe in den Überlaufgefäßen bereits während der Versuchsdurchführung ein Einfluß des Magnetfelds erkannt werden. Gerade bei diesen pH-Werten ist wichtig, sich vor Augen zu halten, daß die Messung nicht am Ort der Reaktoren, also auch dem Magnetfeld, stattfand, sondern am Ende der Durchflußstrecken. Dies entspricht etwa einer um 3 Sekunden verzögerten Meßwertaufnahme gegenüber dem Wirkungsraum des Magnetfelds. Ebenso ist zu beachten, daß die Messung in einem Volumen von ungefähr 50 mL stattfand, das bei einem Volumenstrom von 326 mL/min rechnerisch ungefähr alle neun Sekunden ausgetauscht wurde. Hierdurch ergibt sich auch eine gewisse Unschärfe bei der Messung. Ein Vergleich der Elektrodenkalibrierungen nach der Reaktion mit jener von vor der Reaktion zeigte, daß durch an der Glasmembran abgeschiedenen Kalk keine Drift verursacht wurde.

6.4.1.1 Der Verlauf des pH-Werts in der Mischeinheit

Zunächst sei der Verlauf des pH-Werts in der Mischeinheit der Durchflußanlage diskutiert. Abbildung 23 zeigt diesen am Beispiel eines Versuchs bei einer Induktionsdifferenz von 2.1 Tesla und 25 °C. Die pH-Elektrode wurde mittels Zweipunktkalibrierung bei $\text{pH } 8.95 \pm 0.02$ ($T = 25 \text{ °C}$) mit *Titrisol-Pufferlösung* $\text{pH } 9.00$ bei 20 °C und bei $\text{pH } 12.45 \pm 0.02$ ($T = 25 \text{ °C}$) mittels *WTW Standard Puffer* im Meßbereich eingestellt.

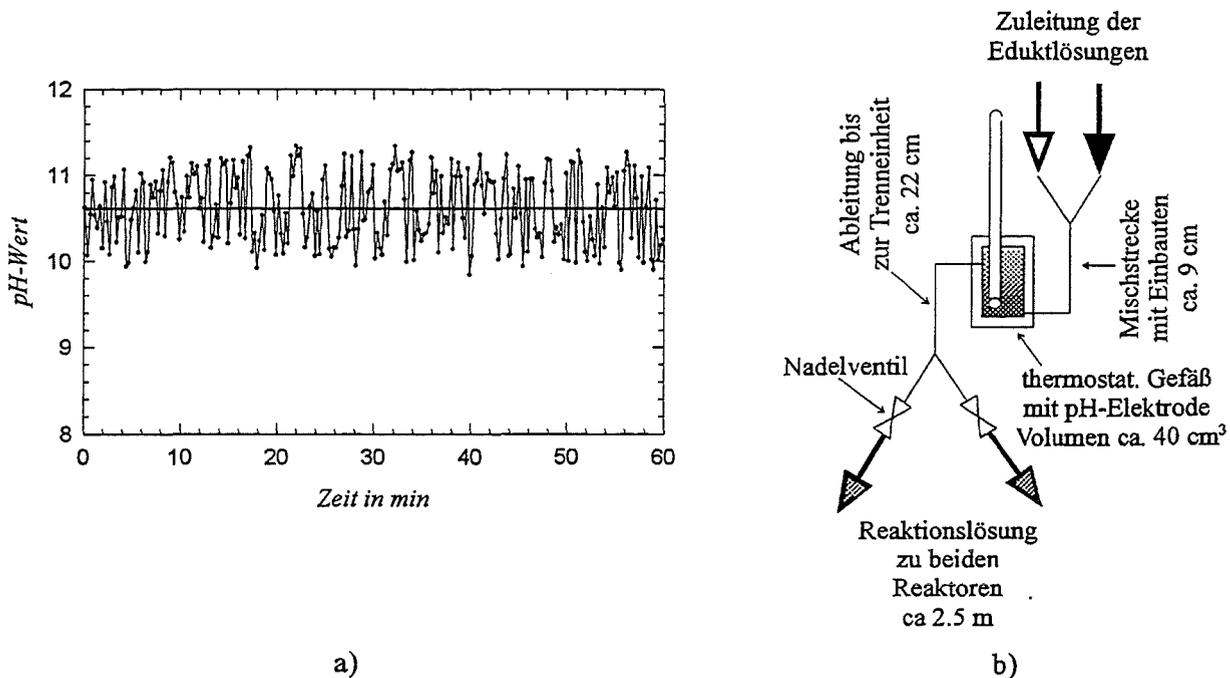


Abbildung 23: a) Exemplarischer Verlauf des pH-Werts im Mischer der Durchflußanlage zur Untersuchung eines Magnetfeldeinflusses auf die Kristallisation von CaCO_3 ($T = 25 \text{ °C}$). Der mittlere pH-Wert liegt bei 10.61.
b) Die Mischeinheit als schematische Darstellung.

Abbildung 23 verdeutlicht, daß es mit der hier verwendeten Anordnung einer pH-Elektrode in einer zum Mischer gehörenden Durchflußzelle nicht gelang, den durch die Mischung der Eduktlösungen erhaltenen pH-Wert eindeutig zu messen. Das Meßsignal schwankt im Mittel um etwa eine halbe pH-Einheit um einen konstanten Wert. Dieser liegt zwar bei ungefähr 10.61 und damit relativ nahe dem rechnerisch zu erwartenden Wert von 10.68¹; die starken Schwankungen deuten jedoch eher darauf hin, daß die Messung gestört verlief. Es sind zwei Erklärungen hierfür denkbar. Neben der zum Meßzeitpunkt noch unvollständigen Durchmischung können auch hydrodynamische Einflüsse für einen solchen unregelmäßigen Verlauf verantwortlich sein.

Wäre zum Zeitpunkt der pH-Wertaufnahme die Mischung noch nicht vollständig erfolgt, so sollte ein zwischen den Extrema der pH-Werte der beiden miteinander zu mischenden reinen Eduktlösungen wechselnder Verlauf resultieren. Die rechnerischen pH-Werte der eingesetzten Eduktlösungen liegen bei ungefähr 7 für die Calciumchloridlösung und bei 10.9 für die Natriumcarbonat-

¹ Berechnet mit dem Programm *BWASAwgt* Version EWTL 6/95-tw für 70-fache Übersättigung und 25 °C.

lösung. Das Auftreten von pH-Werten, die, wie beobachtet wurde, über 11 liegen, kann durch eine solche unvollständige Durchmischung also nicht erklärt werden.

Vielmehr erscheint es plausibel, einen Einfluß der Hydrodynamik, der durch die Pulsation der Drehkolbenpumpen verursacht ist, für die Schwankungen, auch über einen Wert von pH 11 hinaus, verantwortlich zu machen. Diese trotz der verwendeten Pulsationsdämpfern auftretenden Pulsationen können ein wechselndes Strömungspotential, dem die pH-Elektrode direkt ausgesetzt ist, verursachen und somit den Meßwert beeinflussen. Die Fließgeschwindigkeit, mit der die Reaktionslösung auf die Elektrode zuströmt, kann dabei zu 0.9 m/s angenommen werden.

Von Bedeutung ist nun zum einen, daß über den beobachteten Versuchszeitraum keine Tendenz des Misch-pH-Werts erkannt werden kann. Daraus darf geschlossen werden, daß die Förderleistung der Pumpen konstant war. Zum anderen zeigt ein Vergleich des im Mittel gemessenen pH-Werts von 10.61 gegenüber einem rechnerischen von 10.68, daß bereits zum Zeitpunkt der pH-Wertaufnahme etwas $CaCO_3$ ausgefallen sein muß. Diese Vermutung läßt sich auch durch eine im Laufe der Reaktionsdauer in der Durchlaufmeßzelle auftretende Trübung erkennen.

6.4.1.2 Der Verlauf des pH-Werts im Ablauf der Reaktoren

In Abbildung 24 sind exemplarisch drei zeitliche Verläufe der pH-Werte, die in den Überlaufgefäßen von Referenz- und Magnetsystem gemessen wurden, gezeigt. Anhand dieser werden nun die typischen Merkmale der pH-Änderung während der Calciumcarbonatabscheidung im Durchflusssystem beschrieben. Zusätzlich werden die Möglichkeiten und Schwierigkeiten bei der Interpretation hinsichtlich eines Magnetfeldeinflusses diskutiert.

Vergleicht man die drei in Abbildung 24 dargestellten pH-Wertverlaufspaare, fällt zunächst auf, daß der pH-Wert über die Versuchsdauer abnimmt. Dies war nicht zu erwarten gewesen, da wie im vorherigen Abschnitt dargestellt, die Leistung der Kolbenpumpen überaus konstant war, so daß ein über die Versuchsdauer geänderter Eduktnachstrom als Ursache ausgeschlossen werden kann. Somit kann angenommen werden, daß es sich bei dem beobachteten Effekt um einen auf Vorgänge in der Durchflußanlage zurückgehenden handelt.

Dies kann verstanden werden, wenn man sich vor Augen hält, daß die Ausfällung von $CaCO_3$ an den Innenwänden der Apparatur die Abscheidegeschwindigkeit beeinflussen kann. Im gleichen Maß, wie sich die reaktive Oberfläche hierdurch gegenüber dem Ausgangszustand erhöht, wird eine Beschleunigung der Abscheidung einsetzen. Die ortsfest gemessenen pH-Werte, welche Ausdruck für den Reaktionsfortschritt sind, werden mit der Zeit sinken. Die Zunahme der Kalkablagerungen an den Innenwänden der Glasrohre kann im Versuchsverlauf auch gut beobachtet werden.

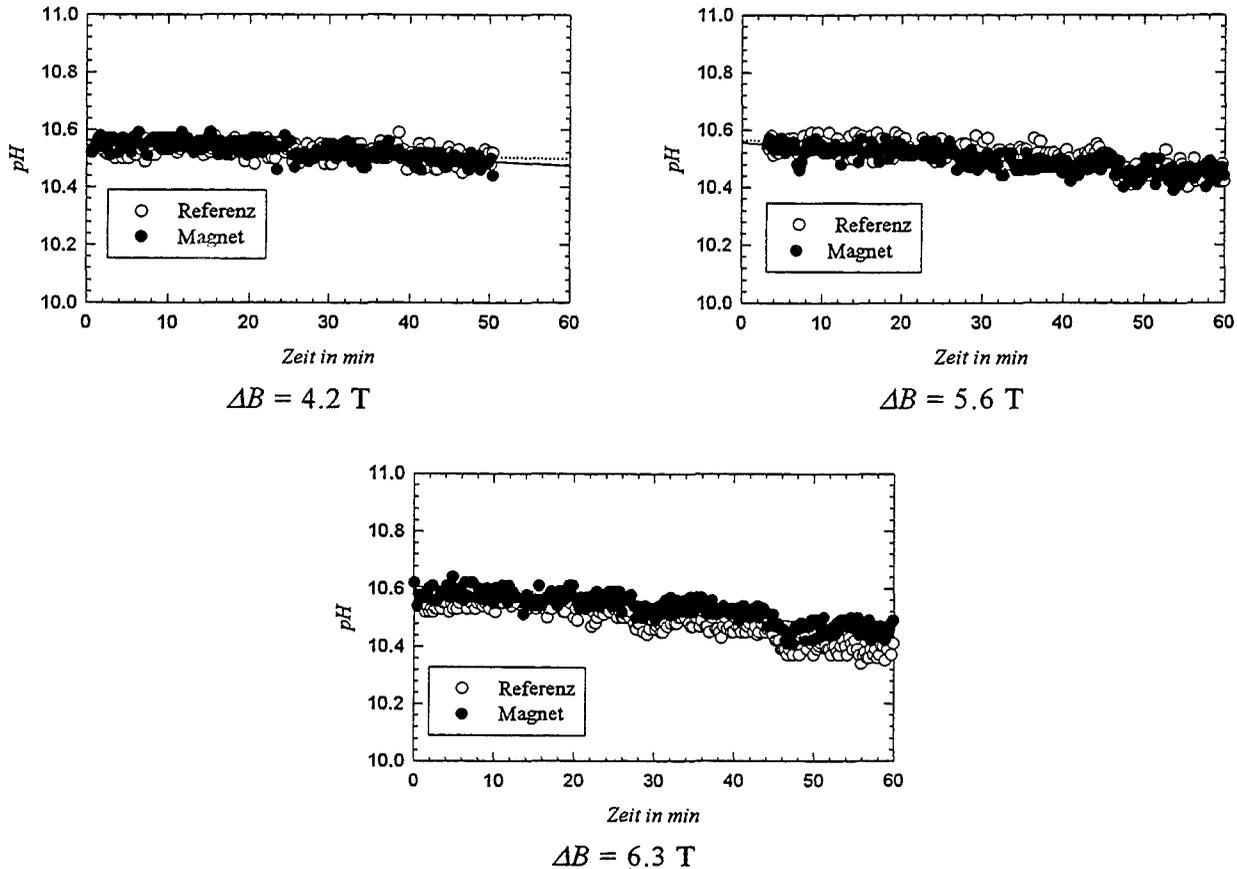


Abbildung 24: Die an den Überläufen der Reaktionssysteme gemessenen pH-Werte für Versuche mit unterschiedlicher Induktionsdifferenz ΔB zwischen Magnet- und Referenzsystem. Die durch die gepunkteten und durchgezogenen Linien angedeuteten Steigungen der in erster Näherung linearen pH-Abnahme haben Standardabweichungen im Bereich von 3 bis 7 %.

Es erschien sinnvoll, den Verlauf des pH-Werts in allen Fällen durch eine lineare Regression anzupassen, wengleich dadurch etwaige Schwankungen des Meßsignals nicht berücksichtigt werden. Die erfolgten Anpassungen führten zu Regressionsparametern, deren Standardabweichungen im Bereich zwischen 3 und 7 % lagen. Somit kann davon ausgegangen werden, daß hierdurch eine plausible Möglichkeit gegeben war, um anhand einer solchen Charakterisierung des pH-Verlaufs eine Aussage über einen Einfluß des Magnetfelds zu treffen.

Die pH-Verläufe liegen in Abbildung 24 beim Versuch mit einer Induktionsdifferenz ΔB von 4.2 T übereinander, während bei $\Delta B = 5.6 \text{ T}$ der Verlauf der Referenzlösung über und bei $\Delta B = 6.3 \text{ T}$ unter dem der Magnetlösung liegt. Ein eindeutiger Trend ist nicht erkennbar. Damit zeigte sich, daß durch eine solche ausschließlich visuelle Auswertung der pH-Wertverläufe keine Aussage über einen Einfluß des Magnetfelds gemacht werden kann.

Die Diagramme zeigen weiterhin, daß der erste gemessene pH-Wert bei ungefähr 10.55 liegt. Rechnerisch liegt, wie oben ausgeführt, der pH-Wert einer äquimolaren und 70-fach übersättigten Calciumcarbonatlösung bei 10.68. Man kann sich nun die Frage stellen, wieviel CaCO_3 seit Reaktionsbeginn (am Ort der Durchmischung) bis zur ersten pH-Messung 16 Sekunden (siehe Kapitel 6.3) nach der Durchmischung ausgefallen sein muß, um diese pH-Abnahme zu verursachen. Diese Frage läßt sich zunächst mit den im nachfolgenden Kapitel 6.4.3 diskutierten Calcium-

konzentrationen, die in am Ort der pH-Messung entnommenen Proben bestimmt wurden, beantworten. Dort wird statt der eingesetzten 4.93 mmol/L Calcium nur noch ungefähr 3 mmol/L Calcium in der Lösung gefunden. Somit sollten 2 mmol/L Calcium als CaCO_3 bereits nach 16 Sekunden ausgefallen sein. Dies bestätigt sich auch durch die Berechnung des pH-Werts mit *BWASAwgt* für eine noch verbliebene Restkonzentration an Calcium und Carbonat von 2.93 mmol/L. Der rechnerische pH-Wert liegt hierfür bei 10.60, was gegenüber dem gemessenen von 10.55 vergleichbar ist. Eine Erklärung hierfür wird in 6.4.3 gegeben.

Da die bisherigen Betrachtungen der Meßkurven und deren einfache rechnerische Auswertung (mittels Differenz der beiden pH-Kurven) keine Beantwortung der Frage nach einer Wirkung durch ein stationäres Magnetfeld auf die Abscheidung von Calciumcarbonat ermöglichte, wurde nach Methoden gesucht, die eine objektive Beurteilung ermöglichen. Hierbei bot sich die Verwendung von statistischen Methoden zur Versuchsauswertung an.

Im Falle des pH-Verlaufs existieren grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Auswertung, um einen Magnetfeldeinfluß zu erkennen. Zunächst sollte durch die *Differenz des pH-Werts* zu einer bestimmten Zeit eine Aussage über die Menge des bis dahin in den jeweiligen Reaktionssystemen gebildeten CaCO_3 gegeben werden können. Ein Vergleich *der Steigungen der pH-Verläufe* wiederum ergibt eine Aussage über die Geschwindigkeit der CaCO_3 -Ausfällung. Da nun zum einen bereits durch die nach Versuchsende getrockneten und gewogenen Glasreaktoren ein direkter Zugang zu der abgeschiedenen CaCO_3 -Menge möglich und zum anderen durch geringste Abweichungen der pH-Elektroden während und nach dem Kalibrationsvorgang eine erneute Fehlerquelle denkbar war, wurden in der weiter unten beschriebenen statistischen Auswertung nur die Steigung des pH-Verlaufs diskutiert.

An dieser Stelle ist es jedoch sinnvoll, zuerst die verwendeten statistischen Methoden darzustellen.

6.4.2 Zur Auswertung verwendete statistische Methoden

Durch die Anwendung statistischer Methoden sollten subjektive Einflüsse bei der Interpretation der Ergebnisse ausgeschlossen werden. Zudem liefert ein Vergleich zweier oder mehrerer Meßreihen mittels einer Software für statistische Methoden nicht nur eine Aussage über den Grad der Unterschiedlichkeit, sondern zusätzlich eine Beurteilung hinsichtlich Güte oder Wahrscheinlichkeit der erhaltenen Aussage. Somit läßt sich die Verlässlichkeit der aus den statistischen Behandlungen folgenden Endaussagen in gewissem Maß quantifizieren. Die Signifikanz eines Unterschieds wird durch die sogenannte Irrtumswahrscheinlichkeit P ausgedrückt. Ein Wert $P \leq 0.05$ deutet auf einen „wahrscheinlich signifikanten“ Unterschied. $P \leq 0.01$ und $P \leq 0.001$ deuten auf „signifikante“ und „äußerst signifikante“ Unterschiede /147/.

Wichtig ist, sich zu vergegenwärtigen, daß ein Verfahren zur Untersuchung statistisch signifikanter Unterschiede nur auf die Existenz eines Unterschieds hin untersucht, nichts jedoch über dessen Größe aussagt. Auch eine Beurteilung der Bedeutung des Unterschieds für den untersuchten Fall ist nicht Bestandteil einer statistischen Methode und muß auf andere Weise erfolgen.

Die statistische Auswertung der beiden Datensätze eines Versuchs (Meßergebnisse des Referenz- und des Magnetsystems) erfolgte mit dem Softwarepaket *Sigma Stat® for Windows 1.0* der Firma *Jandel Scientific GmbH*.

Neben dem weiter unten eingehend beschriebenen und „standardmäßig“ verwendeten *gepaarten t-test* wurden weitere Rechenprozeduren verwendet: Der sogenannte (normale) *t-test*, der *Wilcoxon*

signed rank test und der *Friedmann repeated measures ANOVA on ranks*. „ANOVA“ steht hier für *analysis of variance*. Die letztgenannten müssen immer dann angewandt werden, wenn gewisse Eigenschaften der Datenreihen die Durchführung des eigentlich gewünschten *gepaarten t-tests* nicht ermöglichen.

I. Die Auswahl der geeigneten Vergleichsmethode:

In der unten dargestellten Abbildung 25 ist die prinzipielle Vorgehensweise gezeigt, mit der die geeignete statistische Methode zum Vergleich von Datensätzen ermittelt wurde.

Grundsätzlich können die Datensätze aller geeigneten Meßgrößen (pH-Wert, Calciumkonzentration, Partikelgrößenverteilung und Beladung) in Form von mindestens zwei Datenreihen – einmal Magnet- und einmal Referenzreihe – mittels *Sigma Stat* miteinander verglichen werden. Die Suche nach einer statistischen Prozedur, mit deren Hilfe es möglich ist, einen Vergleich zweier Werteverteilungen derselben Meßgröße hinsichtlich des Magnetfeldeinflusses, d. h. einer einzigen, die beiden Wertemengen unterscheidenden Maßnahme, durchzuführen, führt zum sogenannten *gepaarten t-test*.

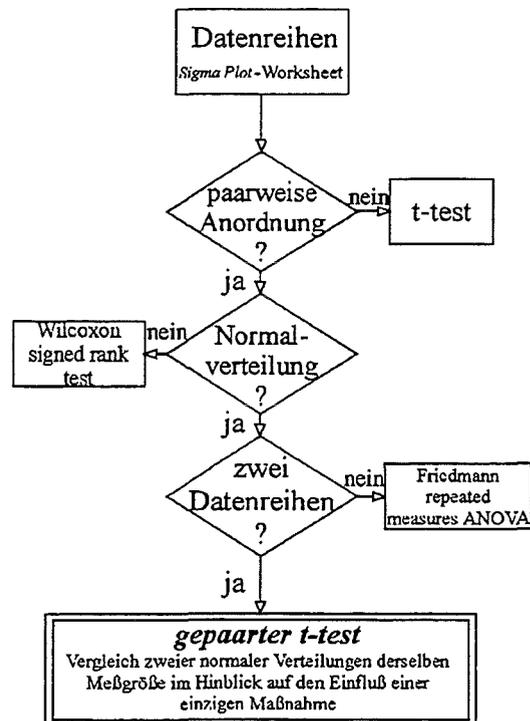


Abbildung 25: Schaubild des Vorgehens bei der Wahl des geeigneten statistischen Auswerteverfahrens mit *Sigma Stat*.

Voraussetzungen für die Durchführung eines *gepaarten t-tests* sind neben einer paarweisen Anordnung der genau zwei Meßwertreihen auch eine Normalverteilung der Daten. Unter einer „normalen Verteilung“ versteht man eine Verteilung, bei welcher der Mittelwert im Zentrum der Verteilung steht. Sind diese Voraussetzungen nicht erfüllt, besteht trotzdem die Möglichkeit, einen Vergleich der Meßreihen mit *Sigma Stat* durchzuführen.

Liegt keine paarweise Anordnung der Meßwerte vor, wie dies zum Beispiel denkbar ist, wenn die Probenahme der Referenz- oder Magnetmeßgröße zeitlich alternierend erfolgte, muß der normale *t-test* angewandt werden. Dieser unterscheidet sich nicht prinzipiell vom *gepaarten t-test*, was sich

auch dadurch zeigt, daß sowohl eine Normalverteilung der Meßwerte als auch nur maximal zwei Meßwertreihen vorliegen dürfen. Andernfalls ist auch eine Durchführung des *t-tests* nicht mehr möglich, und es muß auf den sogenannten *Mann-Whitney rank sum test* (bei nicht normaler Verteilung) oder auf eine *one way analysis of variance* (auch *one way ANOVA* genannt) bei mehr als zwei zu untersuchenden Gruppen zurückgegriffen werden. In Abbildung 25 wurde der Übersichtlichkeit wegen auf eine weitere Verästelung verzichtet, so daß dort nur der Kasten für *t-test* abgebildet ist.

Wenn bei paarweiser Anordnung keine Normalverteilung vorliegt, kann der *Wilcoxon signed rank test* durchgeführt werden, vorausgesetzt daß wiederum nur zwei Datensätze vorliegen. Beim Vorliegen einer größeren Zahl von Datenreihen kann der *Friedmann repeated measures ANOVA on ranks* verwendet werden.

II. Grundlagen zum *gepaarten t-test*:

Mit dem *gepaarten t-test* werden idealerweise Änderungen untersucht, die für eine individuelle Meßgröße nach Einsetzen einer einzigen experimentellen Maßnahme auftreten, mit dem Ziel zu entscheiden, ob die Maßnahme einen signifikanten Effekt zeigt oder nicht. Durch dieses Prinzip ist eine gegenüber anderen Vergleichsverfahren erhöhte Sensitivität bezüglich eines Unterschieds gegeben /136/.

Der resultierende und absolute „*t*-Wert“ sagt aus, ob die Differenz der Mittelwerte der getesteten Proben größer ist, als nach einer statistischen Verteilung zu erwarten gewesen wäre; also ob ein statistisch signifikanter Unterschied besteht. Der Wert für *t* ergibt sich aus:

$$t = \frac{\text{Differenz der Mittelwerte der Gruppen}}{\text{Standardabweichung der mittleren Differenz}} \quad (54)$$

Für Beträge von $t > 2$ kann erfahrungsgemäß davon ausgegangen werden, daß die experimentelle Maßnahme (im Falle dieser Arbeit das Magnetfeld) einen Einfluß hatte. Neben dem *t*-Wert ist wie bereits erwähnt auch der *P*-Wert (die Irrtumswahrscheinlichkeit) für eine Interpretation des Ergebnisses von Bedeutung. Dieser ist ein Maß für die Richtigkeit der Aussage des durchgeführten Tests, wobei erfahrungsgemäß gilt, daß *P*-Werte kleiner 0.05 „wahrscheinlich“ auf eine signifikante Differenz der Meßwertreihen hinweisen.

Bei der praktischen Durchführung einer statistischen Auswertung zeigt sich, daß der gewünschte *gepaarte t-test* oftmals nicht anwendbar war, da zum einen keine paarweise angeordneten Datenkolonnen miteinander verglichen wurden¹ oder zum anderen keine Normalverteilung der Werte vorlag. Dann wurde auf den normalen *t-test* oder den *Mann-Whitney Rank Sum Test* zurückgegriffen.

6.4.3 Der Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration

Während des Versuchs wurden am Ablauf von Referenz- und Magnetsystem kontinuierlich Proben zur Bestimmung des technisch gelösten Calciums genommen und deren pH-Werte von der zentralen Meßdatenerfassung über eine pH-Elektrode aufgenommen. Bereits in 6.4.1 wurde anhand der schon

¹ Immer dann, wenn die Probenahme zeitlich alternierend erfolgte.

während der Versuchsdurchführung zugänglichen Meßgröße des pH-Werts gezeigt, welche Schwierigkeiten bei einer nur visuellen Interpretation der experimentellen Befunde auftraten. Wie in Abbildung 26 deutlich wird, gilt dies in gleichem Maß auch für den Verlauf der Calciumkonzentration. Es werden drei Beispiele angeführt, bei denen die Differenzen zwischen den Konzentrationsverläufen keine eindeutigen oder gegensätzliche Tendenzen zeigen.

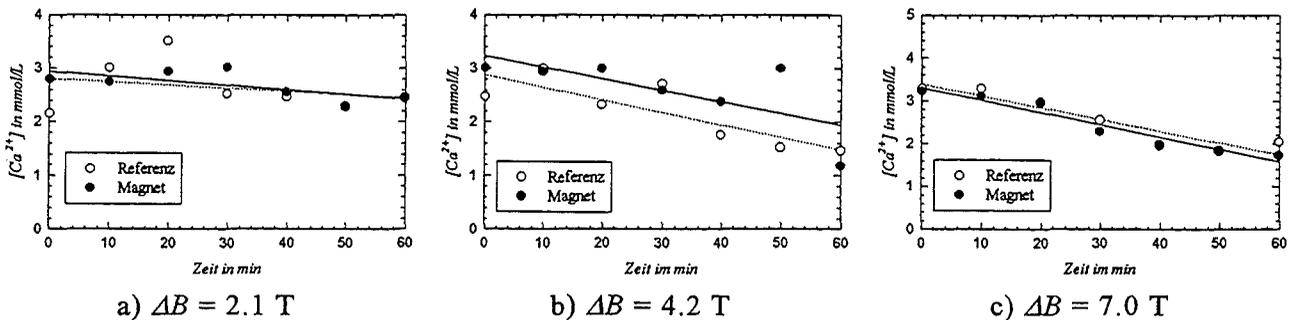


Abbildung 26: Die zeitlichen Änderungen der Calciumkonzentration bei Differenzen der magnetischen Induktion ΔB zwischen Referenz- und Magnetsystem von 2.1, 4.2 und 7 T in den Überlaufgefäßen der Reaktionssysteme.

Aus Abbildung 26 wird zunächst deutlich, daß eine Abnahme der Calciumkonzentration mit der Reaktionsdauer beobachtet wird und daß diese grob unter der Annahme eines linearen Verlaufs beschrieben werden kann. An dieser Stelle muß deutlich gemacht werden, daß die Annahme einer linearen Abnahme der Calciumkonzentration eher aus einer Ähnlichkeitsbetrachtung mit dem Verlauf des pH-Werts (siehe Kapitel 6.4.1) resultiert und eigentlich nicht zweifelsfrei durch die Meßpunkte belegt ist. Zur Erinnerung sei nochmals erwähnt, daß die Abnahme des pH-Werts durchaus plausibel durch eine lineare Regression beschrieben werden konnte (siehe Abbildung 24). Geht man nun davon aus, daß bei der Fällung von $CaCO_3$ ein direkter Zusammenhang mit der Freisetzung von Protonen besteht¹, so erscheint eine versuchsweise gleiche Beschreibung für die Calciumkonzentration gerechtfertigt. Kritisch muß hierbei jedoch die für die zum Teil erhebliche Streuung eindeutig zu geringe Zahl an Meßpunkten bewertet werden. Dies schränkt die Gültigkeit der aufgrund der Regression getroffenen Aussage in weitem Maße ein. Gleichwohl stellt die Annahme der Linearität ein Hilfsmittel dar, um die tatsächlichen Calciumkonzentrationsverläufe des Magnet- und Referenzsystems miteinander vergleichen zu können.

Eine Erklärung für die mit zunehmender Reaktionsdauer abnehmende Calciumkonzentration bietet die Zunahme der aktiven Oberfläche in der Durchflußanlage während der Versuchsdauer, so daß ein beschleunigtes Wachstum der Kristalle erfolgt. Diese Beschleunigung des Wachstums führt nun trotz örtlich konstanter Probenahme und konstanter Fließgeschwindigkeit zu einem nicht stationären Zustand. Es kann jedoch nicht davon ausgegangen werden, daß die interpretierte Linearität – sowohl im Fall des pH-Wertverlaufs als auch des Calciumkonzentrationsverlaufs – mit weiter steigender Reaktionszeit bestehen bleibt. So wird irgendwann eine Art Sättigung der für eine Reaktandenlösung noch „verwertbaren“ Oberfläche zu erwarten sein, weshalb dann eine Steigerung der Oberfläche nicht zu einer weiteren Beschleunigung des Wachstums führen sollte. Die Kristallisationsgeschwindigkeit wird durch den Nachschub an Reaktanden begrenzt. Damit würden sich weder pH-Wert noch Calciumkonzentration – bei örtlicher Probenahme – mit der Zeit ändern, und es hätte sich ein stationärer Zustand eingestellt. Sehr viel wahrscheinlicher ist jedoch die auf praktischen Erfahrungen beruhende Annahme, daß bereits vor einem solchen Erreichen des

¹ $Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3 + H^+$

stationären Falls eine zunehmende Verstopfung der Leitungen resultiert und damit auch schon im Vorfeld von keiner konstanten Fließgeschwindigkeit – bei sonst konstantem Volumenstrom – mehr ausgegangen werden kann.

Auffällig ist, daß der anfänglich gemessene Calciumgehalt bei ungefähr 3 mmol/L liegt. Es wurden jedoch Eduktlösungen angesetzt, die eine Anfangskonzentration von ungefähr 5 mmol/L ergeben. Somit wären bis zur ersten Probenahme nach etwa einer Minute bereits 2 mmol/L CaCO_3 ausgefallen, was einer Änderung des Sättigungsindex von 2.73 auf 2.39 entspricht. Dies ist nach den Ergebnissen von Kapitel 4.2.2 durchaus zu erwarten gewesen, da, wie in Tabelle 8 anhand von Versuchen bei 60-facher Anfangsübersättigung gezeigt ist, innerhalb der ersten 60 Sekunden eine Abnahme des Gesamtcalciumgehalts um ca 2 mmol/L beobachtet wurde.

Darüber hinaus geben die drei abgebildeten Diagramme einen weiteren Hinweis auf die Schwierigkeiten bei der Entscheidung, ob eine Wirkung des Magnetfelds auf die Abscheidung von CaCO_3 vorliegt oder nicht. Man würde im ersten Fall eine sich mit steigender Feldstärkedifferenz verstärkende Tendenz bezüglich einer Differenz der Calciumkonzentrationsverläufe erwarten können. Dies wird jedoch – wie auch bei den pH-Verläufen – nicht beobachtet.

Im folgenden wird nun versucht, aus der linearen Beschreibung und einem Vergleich der Ergebnisse von Magnet- und Referenzsystem eine Aussage über den Einfluß eines stationären Magnetfelds auf die pH- und Calciumverläufe während der Kristallisation von CaCO_3 zu treffen. Im Gegensatz zu den Regressionsparametern bei der Angleichung der pH-Wertverläufe deren Standardabweichungen bei ungefähr 5 % lagen, erhält man bei der linearen Regression der Calciumkonzentrationsverläufe Werte für die Standardabweichungen der angepaßten Parameter bis zu 50 %. Dies zeigt wieder die bereits weiter oben diskutierte Schwierigkeit einer geeigneten funktionalen Anpassung der Verläufe. Durch die ebenfalls bereits erwähnte Ähnlichkeitsbetrachtung mit dem Verlauf des pH-Werts sollte jedoch eine versuchsweise durchgeführte Regression einen Vergleich der Calciumkonzentrationsverläufe hinsichtlich eines Magnetfeldeinflusses ermöglichen.

Wie bereits ausgeführt wurde (siehe Kapitel 6.4.1), bestehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten einer Auswertung solcher linearer Regressionen. Zunächst würde ein Vergleich der absoluten Meßwerte zu einer bestimmten Reaktionszeit eine Aussage über die momentane Abscheidendifferenz – etwa die abgeschiedene Menge – ergeben. Da dieser Parameter jedoch unmittelbar durch die weiter unten diskutierte sogenannte „Beladung“ der Reaktoren zugänglich war¹, wurde auf die zweite Möglichkeit einer Quantifizierung der Kinetik des Abscheidvorgangs zurückgegriffen. Hierzu wurden die Steigungen der pH- und Calciumverläufe untersucht.

Nachdem nun die Meßkurven von pH-Wert und Calciumkonzentration mittels linearer Regression versuchsweise angeglichen worden waren, konnten die so erhaltenen Steigungen m_i für Referenz- und Magnetsystem miteinander verglichen werden, um einen Einfluß des Magnetfelds zu erkennen. Dabei wurden die Steigungen miteinander ins Verhältnis gesetzt, so daß bei einer Abweichung von „1“ auf einen Magnetfeldeinfluß geschlossen werden konnte.

Dies ist in Abbildung 27 dargestellt. An der Abszisse ist dabei die sich aus der jeweiligen Differenz $[1 - \{m_{\text{Ref}}/m_{\text{Mag}}\}]$ ergebende Abweichung aufgetragen. Somit ergibt sich für eine die Abscheidung beschleunigende Wirkung durch das Magnetfeld eine Abweichung, die größer „0“ sein muß, da in diesem Falle die Steigungen der „Magnetmeßgrößen“ größer als jene der „Referenzmeßgrößen“ sein sollten. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, daß auch visuell leicht zu entscheiden ist, ob ein Einfluß des Magnetfelds vorliegt oder nicht.

¹ Die Beladung der Reaktoren ermöglicht nur eine Aussage über die Menge an abgeschiedenem und auch an der Wand festgewachsenem CaCO_3 , nicht aber über die absolut abgeschiedene Menge.

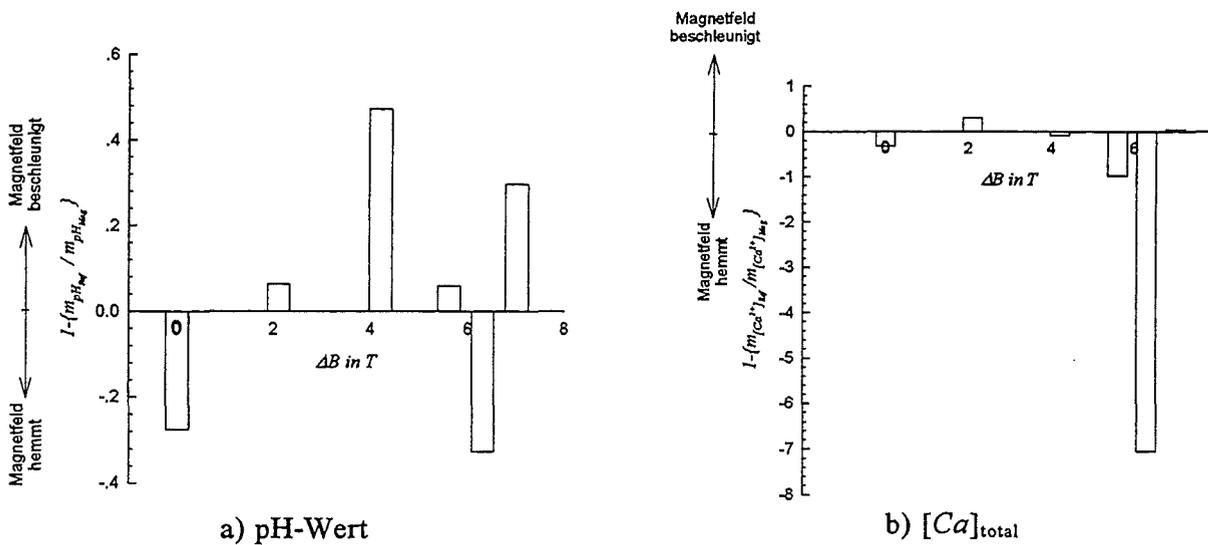


Abbildung 27: Das Verhältnis der Steigungen von (a) pH-Wert- und (b) Calciumkonzentrationsverlauf für die Durchflußversuche bei verschiedenen Differenzen der magnetischen Induktion ΔB . Die Auftragung $\{1 - m_{Ref}/m_{Mag}\}$ wurde gewählt, um das Erkennen einer eventuellen Tendenz zur erleichtern.

Abbildung 27 zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Steigungen und dem angelegten Magnetfeld. Da diese Aussage jedoch eher qualitativer Natur ist, wurde eine quantitativ nachvollziehbare Methode zur Auswertung herangezogen. Konkret fand der sogenannte *gepaarte t-test* Verwendung. Dieser beruht, wie bereits in Kapitel 6.4.2 eingehend dargestellt wurde, auf einem direkten Vergleich der numerischen Werte zweier gepaarter Zahlenreihen. Zahlenreihen waren in diesem Falle die Steigungen der pH- und der Konzentrationsverläufe, und verglichen wurden deren Werte im Referenzsystem mit denen des Magnetsystems.

Das Vorgehen bei der Durchführung des *gepaarten t-tests* sei anhand der in Tabelle 13 dargestellten Reihen der pH-Wertsteigungen erläutert:

Tabelle 10: Steigungen der pH-Wertverläufe, die mittels linearer Regression aus zu Abbildung 24 analogen Auftragungen erhalten wurden. Die Einheit ist min^{-1} . Die Standardabweichungen der Steigungen lagen im Bereich von 3 bis 7 %.

m_{Ref}	m_{Mag}
-1.95e-3	-1.53e-3
-3.14e-3	-3.35e-3
-7.94e-4	-1.51e-3
-1.82e-3	-1.94e-3
-3.38e-3	-2.55e-3
-1.75e-3	-2.49e-3

Mit diesen Zahlenreihen wurde nun ein *gepaarter t-test* mit dem Datenverarbeitungsprogramm *Sigma Stat*[®] durchgeführt.

Das Ergebnis der statistischen Auswertung deckt sich, wie dem Ergebnisausdruck in der Abbildung unten entnommen werden kann, mit dem oben in Abbildung 27 abgeleiteten, wonach kein statistisch

signifikanter Unterschied zwischen den Eingabegruppen – den als „m_{Ref}“ und „m_{Mag}“ bezeichneten Steigungen der jeweiligen pH-Wertverläufe – erkannt werden kann. Dies bedeutet, daß kein unter den hier herrschenden experimentellen Bedingungen erhaltener Einfluß auf die pH-Änderung einer CaCO₃-Lösung besteht und damit aufgrund der eindeutigen Verknüpfung von pH-Wertänderung und Calciumcarbonatkristallisation auch kein Einfluß auf die Kristallisation selbst.

Eine detaillierte Beschreibung des Ergebnisausdrucks kann im Handbuch zu *Sigma Stat*[®] nachgelesen werden. Bedenkt man nun, daß ein statistisch gesicherter Unterschied erst ab einem Wert von $t > 2$ zu erwarten wäre, so führt das hier vorliegende Ergebnis eines Werts von 0.34 dazu, daß auf das Nichtvorhandensein eines Unterschieds geschlossen werden muß. Auch der *P*-Wert liegt mit 0.75 deutlich über dem (bei fünf Freiheitsgraden) für einen „wahrscheinlich signifikanten“ Unterschied notwendigen Wert von 0.05 und läßt somit ebenfalls auf das Fehlen eines Unterschieds der pH-Entwicklung aufgrund des Magnetfelds schließen /136/.

Paired t-test:

Normality Test: Passed (P = 0.6235)

Group	N	Missing
m _{Ref}	6	0
m _{Mag}	6	0

Group	Mean	Std Dev	SEM
m _{Ref}	-0.0021383	0.000963	0.000393
m _{Mag}	-0.0022255	0.000711	0.000290

Difference	0.0000872	0.000622	0.000254
------------	-----------	----------	----------

t = 0.343 with 5.00 degrees of freedom. (P = 0.7454)

95 percent confidence interval for difference of means: -0.000566 to 0.000740

The change that occurred with the treatment is not great enough to exclude the possibility that the difference is due to chance (P = 0.7454)

Power of performed test with alpha = 0.0500: 0.0500

The power of the performed test (0.0500) is below the desired power of 0.8000.

You should interpret the negative findings cautiously.

Abbildung 28: Ausdruck des Ergebnisses eines mit *Sigma-Stat*[®] durchgeführten der in Tabelle 10 gezeigten Datensätze. Es wurde der sogenannte *gepaarte t-test* verwendet.

Führt man nun mit den Steigungen der Calciumcarbonatkonzentrationsverläufe – außer Acht lassend, daß dies Standardabweichungen zwischen 11 und 50 % aufwiesen – ebenfalls einen *gepaarten t-test* durch, um das aus der statistischen Betrachtung der pH-Werte erhaltene Resultat zu verifizieren, erhält man durch ausschließliche Anwendung der oben erwähnten Kriterien Werte für *t* und *P*, die darauf hindeuten, daß auch auf den Verlauf der Calciumkonzentration keine Wirkung des Magnetfelds besteht. Dies ist in einer zusammenfassenden Übersicht in Tabelle 11 gezeigt, wo die *t*- und *P*-Werte aufgeführt sind.

Tabelle 11: Vergleich der statistischen Betrachtung der Steigungen der Meßwertreihen von pH-Wert und Calciumkonzentration im Referenzsystem mit denen des Magnet-systems.

	<i>t</i> -Wert	<i>P</i> -Wert
Vergleich der pH-Wertverläufe	0.34	0.75
Vergleich der Calciumkonzentrationsverläufe	-1.9	0.12

Gleichwohl zeigt Tabelle 11 auch eine Schwierigkeit bei der Interpretation der Ergebnisse. Im Fall der Calciumkonzentrationsverläufe kann nicht sicher gesagt werden, daß eindeutig kein Unterschied besteht. Zu nahe liegen die Werte für t und P an der Schwelle für eine Signifikanz. Diese geben eher einen Anlaß zu näherer Untersuchung des eventuellen Unterschieds. Wird nun unter diesem Aspekt nochmals das in Abbildung 27 b) gezeigte Diagramm betrachtet, fällt der Extremwert des Quotienten des Versuchs bei $\Delta B = 6.3$ T auf. Wird dieser als eine Art „Ausreißer“ betrachtet und nicht bei der Auswertung berücksichtigt, ergibt sich bei der statistischen Betrachtung der verbliebenen Werte kein signifikanter Effekt des Magnetfelds.

6.4.4 Der Verlauf der Partikelgrößen der gebildeten Kristalle

Neben pH-Wert und Calciumkonzentration war die Partikelgrößenverteilung der in der Durchflußanlage gebildeten Kristalle die dritte Meßgröße, die bereits während der Versuchsdurchführung erfaßt wurde. In Anlehnung an die Vorversuche, die in Kapitel 4.2.1 besprochen wurden, sollte aus diesen in bestimmten zeitlichen Abständen genommenen Proben eine Aussage über die Größe der gewachsenen Kristalle folgen.

Deshalb wurden während des Versuchs aus den Überlaufgefäßen der Reaktionssysteme der Durchflußanlage (siehe Kappitel 6.2) wiederholt etwa 5 mL Probe entnommen, sofort in eine 1 x 1 cm Einmalküvette gefüllt und unter Rühren mit dem in Kapitel 4.1.1 beschriebenen CIS 100-Partikelmeßgerät die Partikelgrößenverteilung gemessen.

Grundsätzlich bieten sich zwei Möglichkeiten, die Partikelgrößenverteilung dieser Proben zu beschreiben. Aus der Anzahlverteilungsdichte kann eine Aussage über die Menge der Teilchen, die einem bestimmten Durchmesser zugeordnet werden kann, getroffen werden. Daneben läßt sich aus der volumenbezogenen Größenverteilung erkennen, welchen Anteil bestimmte Partikelklassen (mit einem bestimmten mittleren Durchmesser) am Gesamtvolumen haben. Die Volumenverteilung kann aus der Anzahlverteilung bei bekannter Geometrie der Partikeln umgerechnet werden. Diese kann nun bei bekannter Dichte der Partikeln in die Massenverteilung umgerechnet werden. In dieser Arbeit erwies sich die gemeinsame Auswertung von Anzahl- und Volumenverteilungsdichte als geeignet, um gerade hinsichtlich der Schwierigkeiten bei der Interpretation von Magnetfeldeinflüssen auf die Kristallisation von $CaCO_3$ genauere Aussagen machen zu können.

Bei der Anzahlverteilung wird die Gewichtung verstärkt auf die kleinen Partikeln und damit auf die *Häufigkeit des Auftretens* der Partikeln gelegt, während durch die Volumenverteilung eher die größeren Partikeln – mit der größeren Masse – charakterisiert werden, was dann den Schwerpunkt des Interesses auf die *abgeschiedene Menge* legt.

Mit der Beurteilung der Größenverteilung durch zwei Methoden wird die Schwierigkeit vermieden, bei Verteilungen, die sich über einen breiten Partikelgrößenbereich erstrecken, eine beiden Extrema gerecht werdende Beschreibung zu erreichen. Eine Umrechnung einer solch breiten Anzahlverteilung in eine Volumen- oder Massenverteilung kann aus statistischen Gründen unter Umständen zu erheblichen Fehlern führen, da die wenigen großen Partikeln zur Gesamtmasse oder zum Gesamtvolumen der registrierten Partikeln unverhältnismäßig viel beitragen können /146/.

Im folgenden werden zunächst exemplarische, zu verschiedenen Versuchszeiten entnommene und gemessene Partikelgrößenverteilungen anhand der Gegenüberstellung von Anzahl- und Volumenverteilungsdichten diskutiert. Hierbei handelt es sich um die Ergebnisse der Messung eines

Versuchs bei einer Induktionsdifferenz von 7 Tesla. Die Proben wurden sämtlich dem Magnetablauf entnommen.

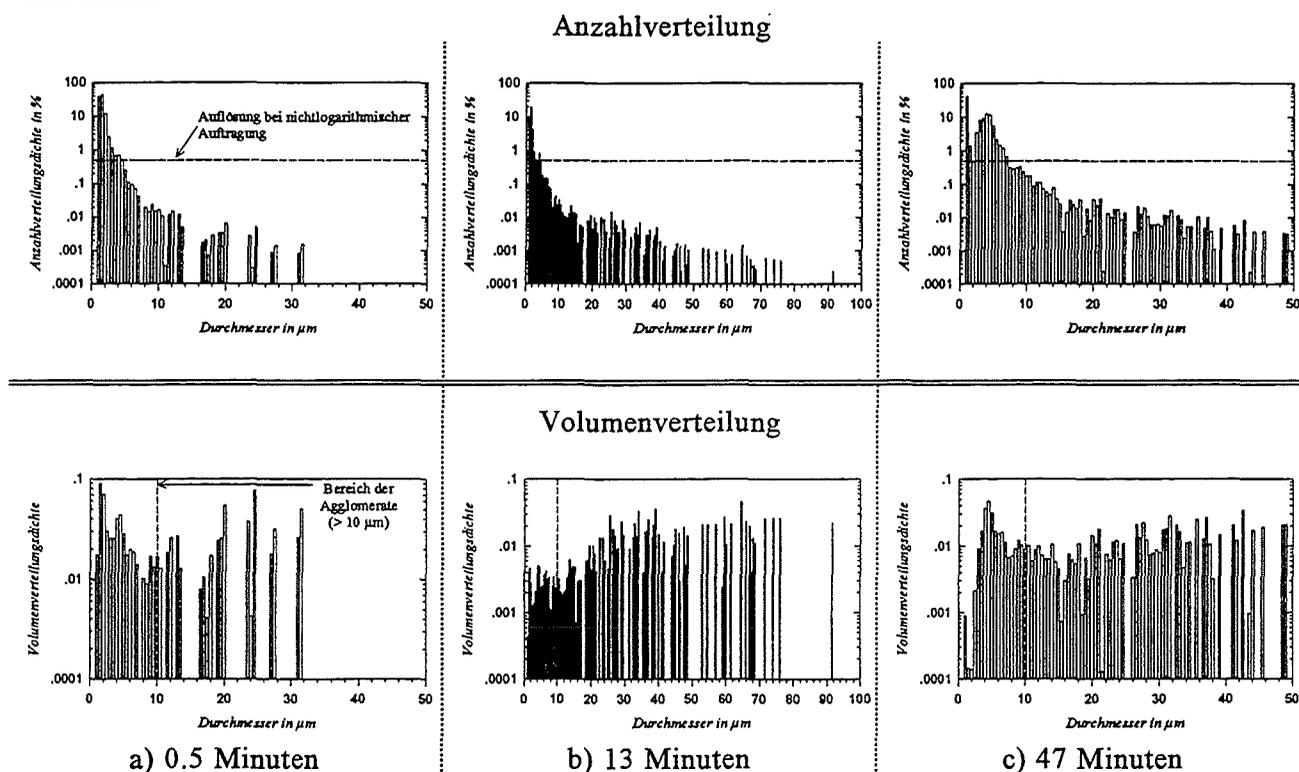


Abbildung 29: Gegenüberstellung von Anzahl- und Volumenverteilungsdichten der CaCO_3 -Partikeln nach verschiedenen Reaktionszeiten. Die obere Reihe zeigt die Anzahl- und die untere Reihe die Volumenverteilungsdichten. Die Proben wurden am Überlauf des Magnetsystems entnommen. Die magnetische Induktion betrug 7 T.

Abbildung 29 zeigt, daß man durch eine Betrachtung beider Partikelgrößenverteilungen bei denselben Versuchen zu unterschiedlichen Ergebnissen kommen kann. Während bei der Anzahlverteilung ein Maximum zwischen 1.5 und 4 μm beobachtet werden kann, scheinen bei der Volumenverteilung der selben Probe zum Teil zwei Maxima aufzutreten, deren Werte einmal im Bereich unter 10 μm und zum zweiten deutlich über 10 μm liegen.

Hieraus wird deutlich, daß ein Großteil der Masse der gemessenen Kristalle in einer Fraktion liegt, die in der Anzahlverteilung einen Anteil von wenigen % hat. Es gibt somit vergleichsweise wenige, aber erheblich massenreiche Partikeln, die das Bild der auf die vorhandene Anzahl an Partikeln bezogenen Verteilung verfälschen. Gleichwohl kann über die Volumenverteilung eine Aussage auch über anteilmäßig unbedeutende Teilpopulationen des gebildeten Kristallensembles gemacht werden.

Interpretiert man die durch die Anzahlverteilung am besten beschriebene Population, deren Maximum sich im Bereich unter 5 μm befindet, mit den aus Kapitel 4.2.1 erhaltenen Ergebnissen, wonach bei einer derart hohen Übersättigung nach einer Versuchsdauer von etwa 15 bis 60 Sekunden mit einem mittleren Durchmesser der Partikeln im Bereich um ungefähr 3 μm zu rechnen ist, kann diese Population als jene identifiziert werden, die in der mittleren Verweilzeit der Reaktionslösung gebildet wurde.

Die Bildung größerer Kristalle, wie sie aus der Volumenverteilung abgeleitet werden kann, deutet auf einen weiteren Mechanismus des Abscheidvorgangs hin. Neben dem Wachstum von Kristallen durch Einlagerung von Ionen in das Kristallgitter scheinen im Lauf der Reaktionsdauer auch Agglomerate gebildet zu werden, die durch Zusammenwachsen mehrerer kleinerer Kristalle ent-

stehen. Dabei ist denkbar, daß es sich sowohl um in der Lösung gebildete Agglomerate als auch um Partikelanhäufungen handelt, die zunächst an den Oberflächen in der Durchflußanlage gebildet wurden und während der Reaktionsdauer ausgespült werden. Ebenso ist auch denkbar, daß während der Versuchsdauer an der Wand aufgewachsene und dann abgespülte isolierte Kristalle einen weiteren Teil der großen Partikeln darstellen¹. Diese Kristalle sind zum Zeitpunkt der Messung dann deutlich länger mit der Reaktionslösung in Kontakt geblieben als es der mittleren Verweilzeit entspricht. Somit können diese auch erheblich größer sein.

Eine direkte Unterscheidung zwischen diesen der Herkunft nach verschiedenen Kristallen mittels visuellen Methoden war während der Versuchsdurchführung nicht möglich, da deren Größe gerade im Bereich der Auflösung der dem Partikelmeßgerät angeschlossenen CCD-Videokamera lag. Man findet jedoch auch in der Literatur Hinweise auf das Auftreten von Agglomerationsprozessen. So beschreiben SWINNEY et al. die „Störung“ des Partikelwachstums von $CaCO_3$ bei hohen Eduktkonzentrationen durch Agglomeration /31/.

Von Interesse ist neben der Untersuchung hinsichtlich eines Magnetfeldeinflusses auch, welchen zeitlichen Verlauf die mittlere Größe des Partikelensembles während der Versuchsdauer zeigt. Dabei wurde der mittlere Durchmesser sowohl der Anzahlverteilung als auch der Volumenverteilung ausgewertet. Bei der Volumenverteilung wurden jedoch nur die Meßwerte ab einem Durchmesser von 10 μm berücksichtigt, um selektiv eine Aussage über die durch Agglomeration oder Wandablösung ausgetragenen größeren Partikeln zu ermöglichen. Dies ist durch die in den Diagrammen von Abbildung 29 gezeigten Referenzlinien nochmals verdeutlicht.

Die horizontale Grenzlinie bei den Anzahlverteilungen ist dort bei 0.1 % gezogen und soll die ungefähr zu erreichende Auflösung darstellen, die bei Verzicht einer logarithmischen y-Achsenauftragung erhalten wird. Die logarithmische Darstellung stützt auch die Entscheidung, die Änderung der Partikelgrößenverteilung während der Reaktionszeit über den Verlauf des mittleren Durchmessers auszudrücken.

Bereits in Kapitel 3.2.1 war auf einen möglichen und berechenbaren Einfluß eines Magnetfelds auf die Bildung von Agglomeraten aus Kolloiden hingewiesen worden. Dort wurde jedoch auch hergeleitet, daß unter Magnetfeldstärken, wie sie in dieser Arbeit Verwendung fanden, kein Einfluß zu erwarten ist. Zunächst muß festgestellt werden, daß es sich bei der vorliegenden Reaktions-suspension nicht um eine kolloidale Lösung handelt, daß somit eine Übertragung der in Kapitel 3.2.1 zugrunde liegenden Vorstellungen nur bedingt möglich ist. Da jedoch zum einen mit steigender Größe der kolloidalen Spezies auch der rechnerische Einfluß des Magnetfelds zunimmt und zum anderen bei hohen Übersättigungen, wie sie hier herrschten, auch mit dem Auftreten eines amorphen Calciumcarbonatgels gerechnet werden konnte, wurde der Aspekt der Agglomeratbildung trotzdem näher untersucht. Die Beschränkung auf Partikeln größer 10 μm schien sinnvoll, da damit nur solche $CaCO_3$ -Kristalle erfaßt wurden, die – wie die Vorversuche zeigten – nicht in der Verweilzeit von 16 Sekunden gebildet worden sein konnten.

In Abbildung 30 sind nun mehrere der zeitlichen Verläufe des zu jedem Zeitpunkt gemittelten Durchmessers, die aus der Anzahlverteilungsdichte und der Volumenverteilungsdichte (größer 10 μm) gewonnen wurden, dargestellt.

¹ Die Beobachtung, wonach die volumenbezogene Partikelverteilung bei hohen Durchmessern plötzlich abubrechen scheint, kann als weiterer Hinweis auf die These von ursprünglich an der Wand gewachsenen und bei bestimmter Größe abgelösten Partikeln interpretiert werden. Erreichen diese Kristalle eine bestimmte Größe, überwiegt das durch die Scherkräfte erzeugte Drehmoment die Haftung an der Wand, so daß der Kristall abgelöst wird. Man kann sich vorstellen, daß über einer bestimmten Größe Kristalle gar nicht mehr an der Wand haften, sondern ausgespült werden und damit auch nicht mehr weiterwachsen können.

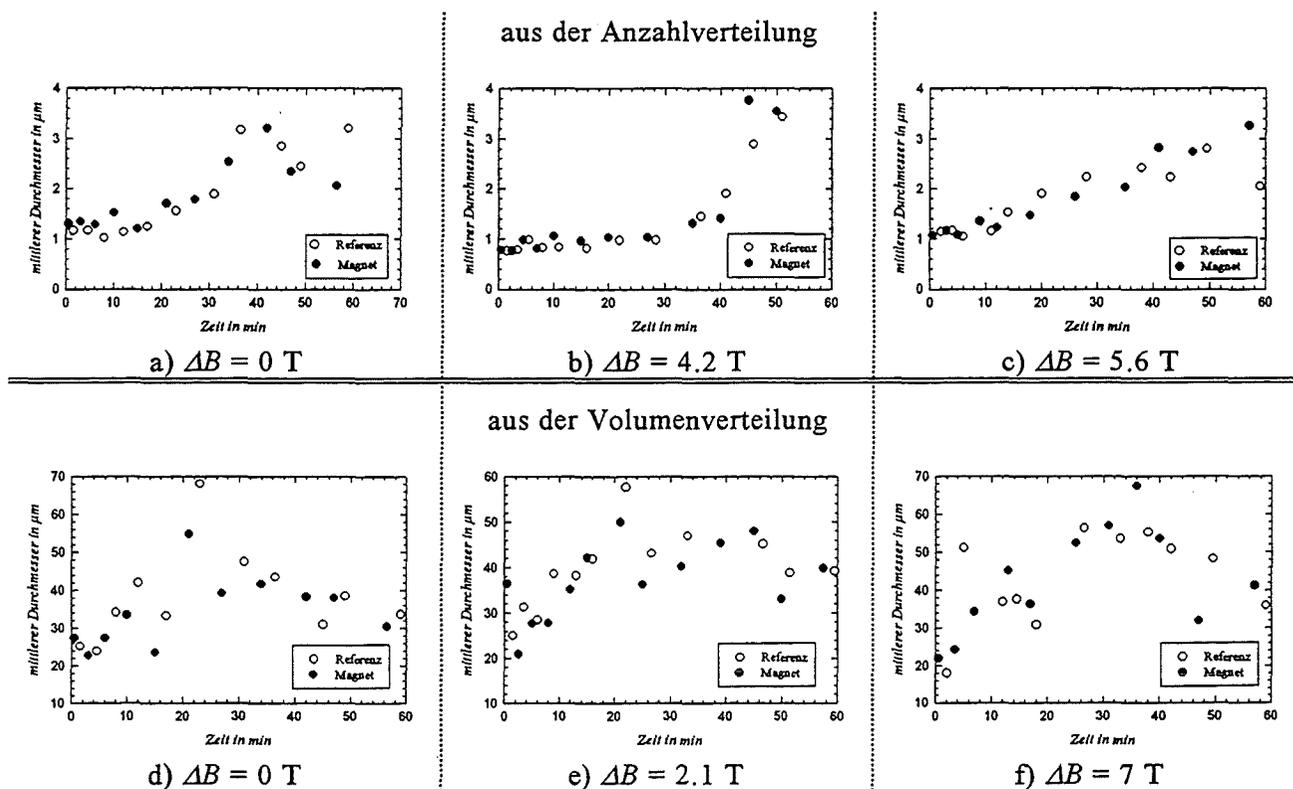


Abbildung 30: Der zeitliche Verlauf des aus der Anzahlverteilung (von a bis c) und aus der Volumenverteilung größer $10 \mu\text{m}$ (von d bis f) zum jeweiligen Probenahmezeitpunkt bestimmten mittleren Durchmessers für Versuche bei diversen Induktionsdifferenzen ΔB .

Zunächst kann aus Abbildung 30 erkannt werden, daß sich die Verläufe der mittleren Durchmesser grundsätzlich zu unterscheiden scheinen, je nachdem, ob dieser aus der Anzahlverteilungsdichte oder Volumenverteilung gewonnen wurde. Zudem zeigt ein Vergleich der durch die vollen Punkte angedeuteten im Magnetsystem erhaltenen Durchmesser mit den hellen, die für die im Referenzsystem gewachsenen Kristalle stehen, daß augenscheinlich kein Zusammenhang mit der Anwesenheit des Magnetfelds zu bestehen scheint.

Weiterhin zeigen alle Abbildungen eine erhebliche Streubreite der ermittelten Durchmesser, so daß eine begründete funktionale Anpassung nicht erfolgen kann. Jede Aussage, die aus solch einer zum Teil erheblichen Streuung unterliegenden Punkteschar folgt, ist daher einer eingehenden Beurteilung unter Hinweis auf die Qualität der zugrunde liegenden Meßdaten zu unterziehen.

Letztlich kann aber doch geschlossen werden, daß unabhängig von der verwendeten Partikelverteilung der mittlere Durchmesser analog der OSTWALD-Reifung mit der Versuchsdauer zunimmt. Bei den aus der Anzahlverteilung bestimmten Durchmessern verläuft die Zunahme von ungefähr $1 \mu\text{m}$ zu Beginn des Versuchs auf etwa $3 \mu\text{m}$ am Ende und bei den aus der Volumenverteilung ermittelten Durchmessern von ca. $25 \mu\text{m}$ auf das Doppelte.

Die Zunahme der aus der Anzahlverteilung gewonnenen mittleren Kristallgröße während des Versuchszeitraums bei gleicher Aufenthaltszeit und damit Reaktionszeit in der Durchflußanlage deutet wieder auf einen bereits bei der Beschleunigung von pH-Wert- und Calciumkonzentrationsabnahme (siehe Kapitel 6.4.3) diskutierten Einfluß von im Verlauf der Versuchsdauer gebildeten Wandablagerungen hin. Diese können eine zusätzliche aktive Oberfläche darstellen und somit die Abscheidung von CaCO_3 begünstigen, was im Mittel zu größeren Partikeln führen wird.

Dies gilt auch in gewissem Umfang für die aus der Volumenverteilung der Partikeln größer als 10 μm ermittelte Zunahme der mittleren Größe. Da hier jedoch eine besonders augenfällige Streuung der Versuchsdaten vorliegt, kann eine weitere Bewertung der Größenentwicklung nur eingeschränkt gegeben werden. So erscheint die Größenzunahme der als Agglomerate identifizierten Kristalle nur bis ungefähr 50 μm zu erfolgen und nach spätestens 40 Minuten abgeschlossen zu sein. Dies ließe sich analog zu der Diskussion von Abbildung 29 so interpretieren, daß eine Agglomeratbildung aus kleinen Kristallen an der Innenwand der Durchflußanlage nur solange stattfindet bis es zu einer Ablösung aufgrund von hydrodynamischen Scherkräften kommt.

Zur Untersuchung eines Einflusses des Magnetfelds auf die Partikelgrößenverteilung und die Tendenz zur Bildung von Agglomeraten wurde mit den Wertepaarkolonnen der mittleren Durchmesser aus Magnet- und Referenzsystem ein normaler *t-test* durchgeführt¹. Die *t*- und *P*-Werte lagen bei der aus der Anzahlverteilung ermittelten Zunahme im Bereich von - 0.82 bis 0.12 sowie zwischen 0.33 und 0.91. Für die Partikelgrößenverteilungen der Kristalle größer 10 μm ergab eine statistische Auswertung Werte im Bereich von - 0.54 bis 0.85 sowie 0.41 bis 0.88. Bedenkt man, daß für eine „wahrscheinlich“ signifikante Wirkung *t*-Werte größer 2 und *P*-Werte kleiner 0.05 charakteristisch sind, läßt dies nur den Schluß zu, daß unter den hier herrschenden Bedingungen kein Einfluß auf die Partikelgröße und die Tendenz zur Agglomeration von einem Magnetfeld ausgeübt wird.

Zusammenfassend kann aus der Diskussion der drei bisher bearbeiteten und während der Versuchsdauer aufgenommenen Parameter (pH-Wert, Calciumkonzentration und Partikelgröße) eine Wirkung eines stationären Magnetfelds bis zu 7 T auf die Kinetik der in einer Durchflußanlage stattfindenden Kristallisation von CaCO_3 nicht erkannt werden. Ursache hierfür sind die zum Teil erheblichen Streuungen der Meßwerte, was möglicherweise auf nicht erkannte systematische Fehler in der Versuchsdurchführung hinweist.

6.4.5 Die Beladung und morphologische Aspekte

Nach Versuchsende wurde die Menge des in den Glasreaktoren niedergeschlagenen Calciumcarbonats durch Wiegen der getrockneten Reaktoren und Vergleich mit dem Leergewicht bestimmt. Dadurch sollte eine Aussage über die Tendenz zur Abscheidung von CaCO_3 auf einer Oberfläche unter Magnetfeldeinfluß ermöglicht werden. Da jedoch die verwendeten Glasreaktoren herstellungsbedingte Größenunterschiede zeigten, wurden diese vermessen und die Calciumcarbonatbeladung auf die errechnete innere Oberfläche, an der eine Abscheidung stattfinden konnte, bezogen. Die resultierende Größe war die sogenannte spezifische Beladung in mg/cm^2 .

Neben der Beladung wird in diesem Abschnitt noch die Auswertung hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung der auf den Glasobjektträgern aufgewachsenen Kristalle diskutiert.

In Abbildung 31 a) sind die spezifischen Beladungen über der Differenz der magnetischen Induktion ΔB aufgetragen. Hierbei sollte eine aus Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der inneren

¹ In zwei Fällen mußte bei der Auswertung des Verlaufs des mittleren Durchmessers aus der Anzahlverteilung auf den *Mann-Whitney Rank Sum Test* zurückgegriffen werden, da keine normal verteilten Datenreihen vorlagen. Am Ergebnis der Nichtsignifikanz einer Magnetfeldwirkung änderte sich nichts.

Oberfläche resultierende mittlere Standardabweichung von ca. 2 % in Betracht gezogen werden. Auf eine grafische Darstellung wurde verzichtet, da die Abweichung in dem verwendeten y-Achsenmaßstab nicht zu erkennen ist.

Aus Abbildung 31 a) kann keine eindeutige Aussage über den Einfluß eines Magnetfelds gemacht werden. Es ist vielmehr auffällig, daß unabhängig von der Induktionsdifferenz, eine starke Streuung der Beladungen beobachtet werden kann. Dies deutet auf unspezifische Einflüsse, die bei der Bildung des Niederschlags eine Rolle spielen. Man hätte zumindest bei allen Referenzbeladungen den ungefähr gleichen Wert erwarten können, da sämtliche Abscheidungen am Referenzort unter gleichen Bedingungen durchgeführt wurden. Daraus ergibt sich aber auch eine weitere Bestätigung des Konzepts der parallelen Versuchsdurchführung, da diese ermöglicht, durchführungsbedingte Schwankungen, wie sie bei homogenen Kristallisationen häufig zu erwarten sind, zu erkennen. Somit kann auch aus dem relativ ähnlichen „Verhalten“ der Reaktorbeladungen eines Versuchs geschlossen werden, daß an beiden Versuchsorten nahezu gleiche Bedingungen geherrscht haben müssen.

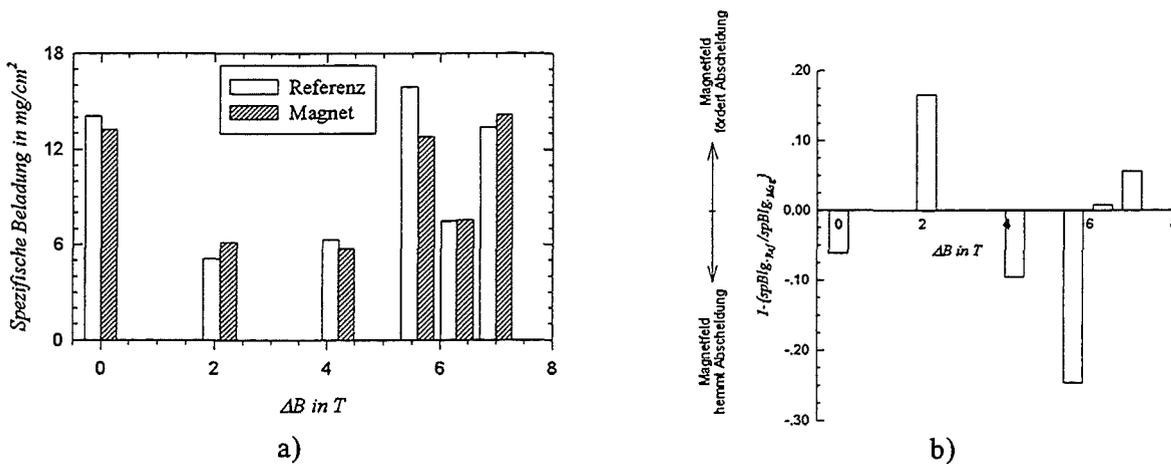


Abbildung 31: Spezifische Beladungen der Reaktoren. In a) sind die Beladungen selbst dargestellt, während in b) die Abweichung der ins Verhältnis gesetzten Beladungen von der Gleichbeladung gezeigt ist.

Ein Magneteffekt konnte durch Bildung des Verhältnisses der spezifischen Beladungen erkannt werden, dessen Abweichung von dem Fall der Gleichbeladung in Abbildung 31 b) aufgetragen ist. Augenscheinlich sind die Abweichungen statistisch um den Nullwert verteilt, so daß nicht von einem Einfluß des Magnetfelds auf die Tendenz zur Abscheidung von Calciumcarbonat an Glaswänden ausgegangen werden kann. Zu demselben Ergebnis kommt auch ein mit den spezifischen Beladungen von Referenz- und Magnetreaktoren durchgeführter *gepaarter t-test*. Obwohl im Mittel die spezifische Beladung am Ort der Referenz mit 10.4 mg/cm² gegenüber 9.9 mg/cm² des Magnetreaktors um ca. 5 % höher liegt (wonach ein Magnetfeld die Abscheidung von CaCO₃ an Wänden verhinderte), muß bei einer Standardabweichung von ca. 40 % von einer nicht signifikanten Abweichung ausgegangen werden. Dies bestätigen der *t*-Wert (0.72) und der *P*-Wert (0.51) des durchgeführten *gepaarten t-tests*. Beide Werte liegen deutlich unter der für eine signifikante Abweichung notwendigen Schwelle.

Da eine direkte Charakterisierung der an den Innenwänden der Reaktoren abgeschiedenen Kristalle nicht möglich war, wurden zwei Mikroskopobjektträger aus Glas von der Reaktionssuspension umspült, nachdem diese die Reaktoren durchflossen hatte und im Fall des Magnetsystems auch dem

Magnetfeld ausgesetzt war. Auf diesen Glasobjektträgern wuchsen im Verlauf der Versuchsdauer Calciumcarbonatkristalle auf, deren Größenverteilung nach Trocknen der Objektträger mit dem Partikelgrößenmeßgerät *CIS 100* bestimmt wurde. Abbildung 32 zeigt die so erhaltenen Histogramme einer volumenspezifischen Partikelgrößenverteilung anhand dreier Messungen desselben Objektträgers, um eine allgemeine Aussage über die Qualität der gemessenen Ergebnisse treffen zu können.

Die Volumenverteilung wurde gewählt, weil diese einen unmittelbaren Zugang zur Masse des abgeschiedenen Kalks – einem der wesentlichen Parameter bei der sogenannten „physikalischen Wasserbehandlung“ – im Vergleich zur Anzahlverteilung ermöglicht.

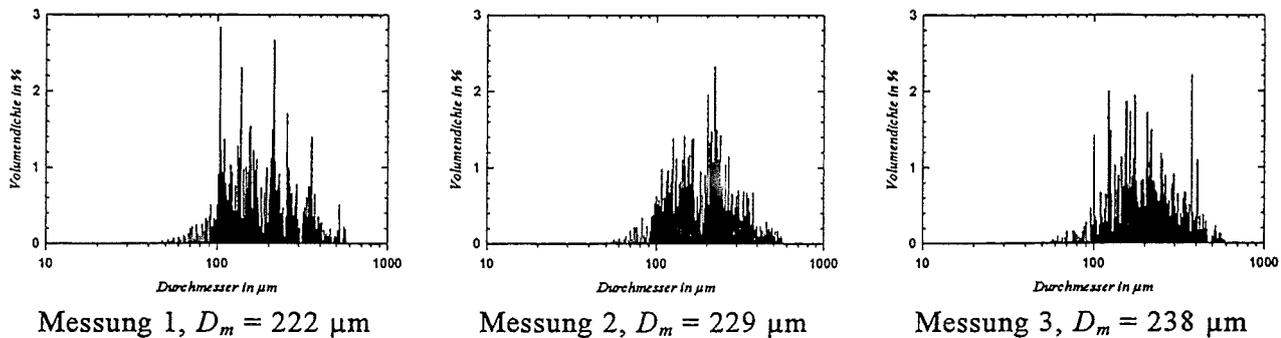


Abbildung 32: Drei Meßergebnisse der Volumendichteverteilung desselben Glasobjektträgers. Der Wert D_m gibt den jeweils errechneten mittleren Durchmesser an. Es handelt sich um Objektträger aus dem Magnetsystem eines Versuchs bei 7 T.

Die offensichtlichen Abweichungen der Meßergebnisse in Abbildung 32 können nicht auf versuchsdurchführungsbedingte Einflüsse zurückgeführt werden, da es sich bei den drei Graphen um Ergebnisse der Messung desselben Objektträgers handelt. Vielmehr mißt das Partikelgrößenmeßgerät nur einen repräsentativen Bereich des Objektträgers – 23 mm × 5 mm – aus, wobei sich je nach Sorgfalt beim Befestigen des Objektträgers in der Halterung der Meßausschnitt an etwas anderer Stelle befindet. Im Mittel erhält man aus der Volumenverteilung einen Durchmesser der abgeschiedenen Kristalle von (230 ± 8) µm, was einer Standardabweichung aufgrund des Meßvorgangs von 3,5 % entspricht. Dies hat zur Konsequenz, daß etwaige Einflüsse des Magnetfelds über diesem Betrag liegen müßten, um mit diesem Meßverfahren noch erkannt werden zu können.

Die in Abbildung 32 gezeigten Verteilungen sind typisch für die bei der Auswertung der Objektträger erhaltenen Volumendichteverteilungen. Es fällt auf, daß durchweg eine relativ breite Verteilung über einen Größenbereich von ungefähr 20 bis 600 µm vorliegt. Zum Teil kann auch eine Bimodalität vermutet werden (Abbildung 32, Messung 2). Dies legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den hier abgeschiedenen und gemessenen Partikeln vermutlich um ein Gemisch von durch verschiedene Prozesse entstandenen Partikeln oder aber um Partikeln verschiedener Kristallmodifikationen handelt.

Das Auftreten zweier Partikelmodifikationen war bereits bei der Analyse der Partikelgrößenverteilungen von Proben, die während des Versuchs an den Abläufen der Durchflußapparatur entnommen worden waren, beobachtet worden. Es wurde angenommen, daß diese Bimodalität durch Bildung von Agglomeraten im *Bulk* der Reaktionssuspension verursacht wurde. Eine direkte Beobachtung war hierbei nicht möglich. Dies ist bei der Auswertung der Glasobjektträger jedoch durch Mikroskopieren möglich.

Abbildung 33 zeigt die Photographie eines Glasobjektträgers aus dem Magnetsystem bei einer magnetischen Induktion von 7 T. Es kann hauptsächlich Calcit als rhomboedrisches Kristall erkannt

werden, wobei geringe Mengen an sphärischen Strukturen, die nach der weiter unten folgenden Auswertung der gebildeten Kristallmodifikation Vaterit zugeordnet werden können, auftreten. Zusätzlich können vereinzelt vorhandene strahlige Formen beobachtet werden, deren Zuordnung zu Aragonit mittels röntgendiffraktometrischer Untersuchung des im Innern der Reaktionssuspension gebildeten Niederschlags jedoch nicht verifiziert werden konnte. Neben einer großen Zahl an isoliert gewachsenen Kristallen treten auch über den gesamten fotografierten Bereich Anhäufungen agglomerierter Kristalle auf. Das Auftreten einer bimodalen Verteilung oder einer breiten Verteilung, die kein eindeutiges Maximum hat, kann erklärt werden, wenn angenommen wird, daß die Verteilung bei kleinen Durchmessern von den isolierten Kristallen gebildet wird und die zu großen Durchmessern verschobene Verteilung von den Agglomeraten. Eine solche bimodale Verteilung kann dann zu einer einzigen, aber breiten Verteilung führen, wenn die kleinen Agglomerate etwa in der Größenordnung großer isolierter Kristalle liegen. Auch dies kann gut aus Abbildung 33 erkannt werden.

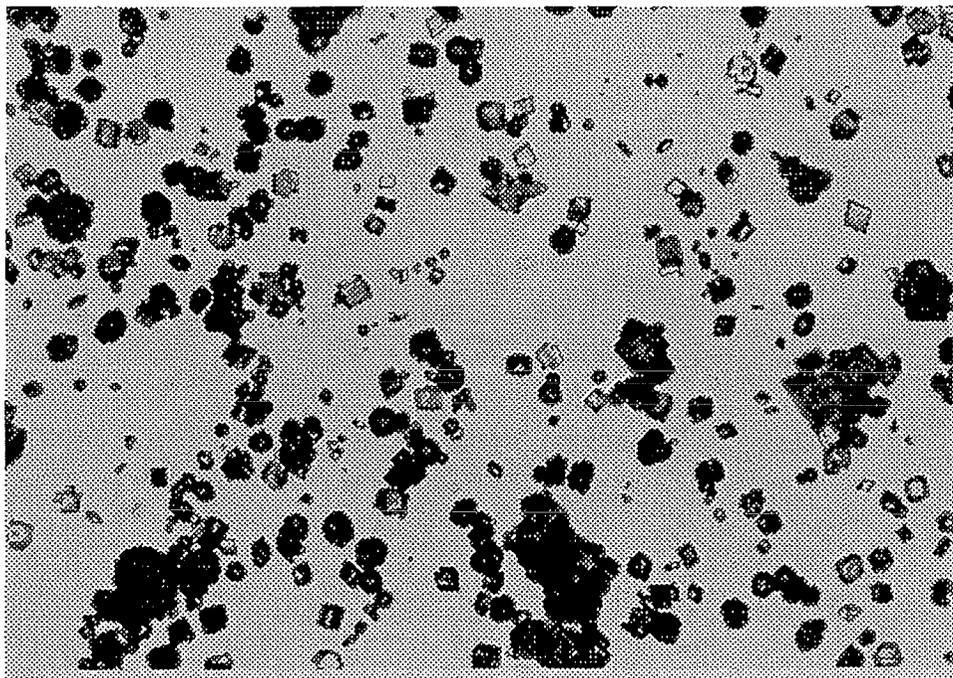


Abbildung 33: Photographie eines Mikroskopobjektträgers, auf dem im Magnetsystem niedergeschlagenes CaCO_3 zu erkennen ist. $B = 7 \text{ T}$, 125-fache Vergrößerung.

Diese Beobachtungen führten zu dem Schluß, daß der mittlere Durchmesser – einer verhältnismäßig engen Bimodalverteilung oder relativ breiten Verteilungsdichte – eine leicht zugängliche und repräsentative Größe zur Beschreibung der Partikelgrößenverteilung darstellen würde.

Deshalb wurden die mittleren Durchmesser aus den Volumendichteverteilungen der auf den Objektträgern aufgewachsenen Kristalle aus Versuchen bei unterschiedlicher Induktionsdifferenz ermittelt, miteinander ins Verhältnis gesetzt und dessen Abweichung vom Wert „1“, d. h. dem Fall der identischen mittleren Größe, über der Feldstärkedifferenz aufgetragen, um so einen Einfluß der magnetischen Induktion erkennen zu können. Dies ist in Abbildung 34 gezeigt.

Hier fällt zunächst auf, daß die größte Abweichung der mittleren Durchmesser der aufgewachsenen Partikeln dann resultierte, wenn gar kein Magnetfeld angelegt war. Sobald jedoch eine Induktionsdifferenz zwischen den Reaktionsorten herrscht, resultiert eine Abweichung der mittleren Durchmesser voneinander, die auf eine das Wachstum an der Wand fördernde Wirkung des Magnet-

felds hinweist. Der Betrag der Abweichungen ist jedoch immer deutlich kleiner als die bereits bei Abwesenheit eines homogenen Magnetfelds gefundene Abweichung.

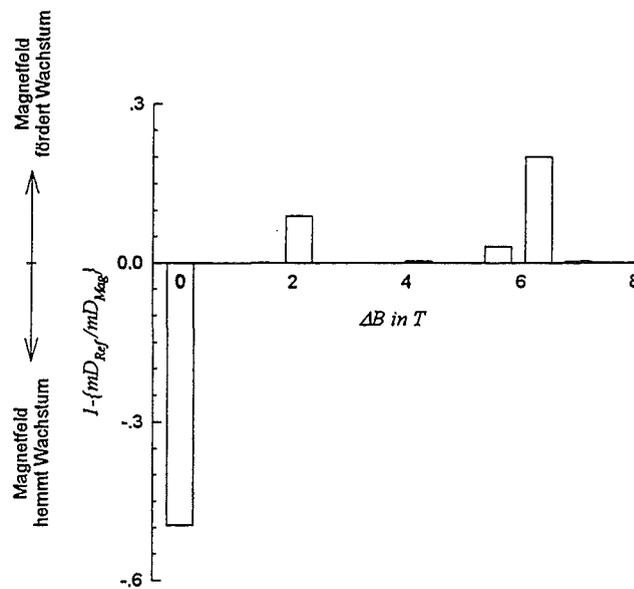


Abbildung 34: Abweichung der Partikelgrößenverteilung von auf Glasobjektträgern aufgewachsenen $CaCO_3$ -Kristallen in Abhängigkeit von der Feldstärkedifferenz.

Die Schwierigkeit, aus einer solchen eher qualitativen Betrachtung eine gesicherte Aussage hinsichtlich eines Magnetfeldeinflusses abzuleiten, kann durch den Einsatz statistischer Methoden umgangen werden, wie bereits in den Vorkapiteln beschrieben. Der deshalb mit den mittleren Durchmessern der im Referenz- und im Magnetsystem gewachsenen Kristalle durchgeführte *gepaarte t-test* ergab, daß die im Magnetfeld gewachsenen Kristalle mit einem über alle Versuche gemittelten mittleren Durchmesser von $120 \mu m$ gegenüber den im Referenzsystem gewachsenen ($118 \mu m$) um fast 2 % größer sind. Bei einer Standardabweichung der gemittelten Durchmesser-mittelwerte von ungefähr 20 % erweist sich dieser Unterschied allerdings als nicht signifikant. Der *t*-Wert liegt bei -0.20 und der *P*-Wert bei 0.85. Somit muß davon ausgegangen werden, daß kein signifikanter Einfluß des Magnetfelds vorliegt.

6.4.6 Die gebildete Kristallmodifikation

Zur Bestimmung der Kristallmodifikation des ausgefallenen Calciumcarbonatniederschlags wurden die auslaufenden Reaktionslösungen in Bechergläsern verschiedener Größe aufgefangen. Nach Absetzen des Niederschlags wurde dieser abfiltriert, gewaschen, getrocknet und röntgendiffraktometrisch untersucht. Aus der Größe der verwendeten Bechergläser ergab sich bei konstanter Fließgeschwindigkeit ein bestimmtes Probenahmeintervall. Es wurden vier Bechergläser im Zeitraum von 0 bis 7, 7 bis 14, 14 bis 31 und 31 bis 48 Minuten gefüllt.

Durch diese zeitliche Auflösung war die Möglichkeit gegeben, Unterschiede in der gebildeten Modifikation im Verlauf der Reaktion zu erkennen. Da nur $CaCO_3$ als Niederschlag zu erwarten war, wurde bei der diffraktometrischen Messung ein eingeschränkter Bereich von 2θ abgefahren. Dieser erstreckte sich von 24 bis 32° .

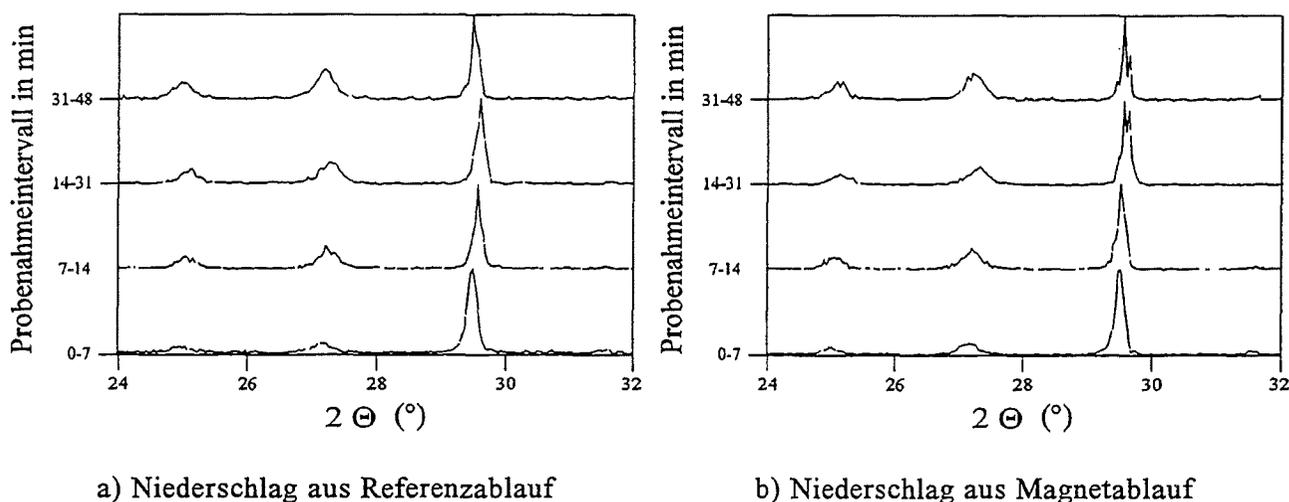


Abbildung 35: Röntgendiffraktogramme des CaCO_3 -Niederschlags für verschiedene Probenahmeintervalle des Versuchs bei 6.3 T. Links sind die Diffraktogramme für den Niederschlag aus dem Referenz- und rechts aus dem Magnetablauf gezeigt.

Abbildung 35 zeigt exemplarisch die zeitliche Entwicklung der aus der röntgendiffraktometrischen Untersuchung der abfiltrierten Calciumcarbonatniederschläge erhaltenen Diffraktogramme für einen Versuch bei einer magnetischen Induktion von 6.3 T. In a) ist die Entwicklung für den am Referenzort gewonnenen Niederschlag und in b) für den im Magnetsystem entnommenen dargestellt. Die Peaks des Diffraktogramms lassen sich Vaterit und Calcit zuordnen. Das Auftreten von Aragonit kann nicht nachgewiesen werden.

Diese Aussage gilt für alle in dieser Versuchsreihe erhaltenen Ergebnisse: Als eindeutiger, aber nicht quantifizierbarer Hauptbestandteil tritt Calcit neben einer geringeren Menge Vaterit auf. Das hier beobachtete Auftreten von Vaterit zu Beginn der homogenen Kristallisation von CaCO_3 als primär gebildete Phase vor der Calcitbildung stellt kein überraschendes Ergebnis dar (das Auffangen der Proben in Bechergläsern erfolgte 16 Sekunden nach Durchmischung der Reaktandenströme); die Aussagen in der Literatur sind jedoch nicht einheitlich. So fand KHAMÍ bereits 1963, daß Vaterit eine der primär bei der Kristallisation von Calcit gebildeten Modifikationen ist, während 1984 KOUTSOUKOS und KONTOYANNIS bei homogener Kristallisation im Rührkessel keinen Vaterit finden /16/29/.

Bei keinem der durchgeführten Versuche in Abhängigkeit der magnetischen Induktion konnte ein Einfluß des Magnetfelds auf die Bildung einer bestimmten Kristallmodifikation von Calciumcarbonat festgestellt werden. Es hätte erwartet werden können, daß ein Unterschied in der Intensität und damit in der Menge der jeweiligen Modifikation auftritt oder daß gar die Bildung einer weiteren Modifikation (Aragonit) beobachtet wird.

Einzig eine Tendenz zur verstärkten Bildung von Vaterit mit fortschreitender Versuchsdauer scheint erkennbar. Es ist augenscheinlich so, daß die beiden ersten Peaks, welche Vaterit zugeordnet werden, mit der Versuchsdauer an Intensität zunehmen.

6.5 Ein erstes Resümee

Die bisher diskutierten Ergebnisse haben vor allem eines gezeigt: Selbst wenn es tendenzielle Wirkungen eines stationären Magnetfelds auf die untersuchten und die Kristallisation von CaCO_3 charakterisierenden Meßgrößen zu geben schien, hielten diese einer näheren Untersuchung ihrer Signifikanz mittels statistischer Methoden nicht stand. Es konnte in keinem Fall ein signifikanter Einfluß des Magnetfelds auf eine der untersuchten Meßgrößen gefunden werden.

Darüber hinaus zeigte sich aber, daß die homogene Kristallisation von CaCO_3 in einer Durchflußanlage ein komplexer Prozeß ist. Diesem liegen verschiedene Vorgänge zugrunde. Neben der Keimbildung und dem normalen Wachstum dieser Keime zu ungefähr 2 bis 3 μm großen Kristallen in nur 16 Sekunden konnte durch eine getrennte Auswertung der Anzahl- und der Volumenverteilungsdichten wieder die bereits in Kapitel 4.2.1 beschriebene Bildung von Kristallagglomeraten beobachtet werden. Diese führt zur Bildung weit größerer Kristalle als bei einer Reaktionszeit, die im Bereich der mittleren Verweilzeit von 16 Sekunden liegt, erwartet werden sollte. Somit kann bei der Volumenverteilungsdichte ein bimodaler Verlauf beobachtet werden, dessen zwei Maxima in Abhängigkeit von der Versuchsdauer bei ungefähr 2 und 30 μm liegen. Eine direkte Beobachtung an der Wand abgeschiedener oder aufgewachsener Agglomerate war durch die Mikroskopie von Glasobjektträgern möglich, die während der Versuchsdauer von der Reaktionslösung umspült wurden. Bei der in der Durchflußanlage gebildeten Kristallmodifikation handelt es sich in der Hauptsache um Calcit, wobei auch das Auftreten von Vaterit beobachtet werden konnte.

Die zeitlichen Verläufe von pH-Wert, Calciumkonzentration und dem mittleren Durchmesser der gebildeten CaCO_3 -Kristalle weisen darauf hin, daß in der Versuchsdauer von 60 Minuten kein stationärer Zustand erreicht wird, wie er bei einer konstanten Nachlieferung von Eduktlösungen und örtlich konstanter Probe- oder Meßwertaufnahme zu erwarten gewesen wäre. Vielmehr kann einerseits eine Beschleunigung der Abnahme von pH-Wert und Calciumkonzentration beobachtet werden, während andererseits der mittlere Durchmesser der in 16 Sekunden gebildeten Kristalle zunimmt. Ebenso wird die Bildung größerer Agglomerate beobachtet, die nach ungefähr 40 Minuten eine Endgröße zu erreichen scheinen.

Diese Beschleunigung der Kristallisation wird durch die Zunahme der aktiven Oberfläche in der Durchflußanlage erklärt. Durch die Abscheidung von Kristallen an der Wand erhöht sich die Oberfläche, so daß die Kristallisation gefördert wird.

Hinsichtlich weiterführender Untersuchungen stellten sich nun zwei Fragen: Zunächst erschien es wünschenswert, eine Aussage über eine eventuelle Übertragbarkeit der durch die Abscheidung auf Glas gewonnenen Erkenntnisse auf andere Materialien, wie sie in realen Wärmeaustauschersystemen verwendet werden, machen zu können. Weiterhin sollte untersucht werden, ob – wie im Fall des Calciumkonzentrationsverlaufs und der Partikelgrößenverteilung auf den Objektträgern anhand von Abbildung 27 und Abbildung 34 deutlich wird – eine wiederholte Durchführung desselben Versuchs zu statistisch belegbaren Signifikanzen führen kann. Beide Beispiele verdeutlichen, daß ein einziger Extremwert bei der Auswertung ausreichend ist, um trotz Anwendung statistischer Methoden eine Aussage bezüglich des Magnetfeldeinflusses zu erschweren.

6.6 Versuche zur Abscheidung von CaCO_3 auf verschiedenen Materialien

In der bislang beschriebenen Untersuchungsreihe wurde der Einfluß von Magnetfeldern auf die Abscheide- und Anlagerungstendenz von Kalk in Glasreaktoren untersucht. Dabei umströmte die Reaktionslösung unter anderem auch Mikroskopobjektträger aus Glas, auf denen sich, wie auch in den Reaktoren, CaCO_3 abschied, das dann einer mikroskopischen Untersuchung zugänglich war. Grundgedanke dieser Vorgehensweise war die Annahme, daß an den Wänden der Glasreaktoren dieselben CaCO_3 -Modifikationen aufwachsen wie auf den Glasobjektträgern. Somit sollte über die Auswertung der Objektträger eine indirekte Aussage über die Verhältnisse an der Wand der Glasreaktoren ermöglicht werden.

Da sich der Bau von Reaktoren aus Metall oder Kunststoff im Rahmen dieser Arbeit als nicht durchführbar erwies, wurden den Glasobjektträgern analoge Modellobjektträger aus verschiedenen Materialien angefertigt, die eine Simulation der „realen“ Verhältnisse und auch einen Vergleich mit den auf Glas erhaltenen Ergebnissen zulassen. Bei der Wahl der Materialien wurden solche gewählt, die hauptsächlich in der Praxis der Trink- und Brauchwasserversorgung Verwendung finden.

6.6.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Modellobjektträger bestanden aus Kupfer, Messing, V4A-Stahl, verzinktem Blech, Polyvinylchlorid (PVC) und Plexiglas. Ihre Dicke variierte zwischen 1 und 2 mm, je nach Verfügbarkeit. Die Abmessung betrug 25.5×76.0 mm. Die Oberflächen wurden poliert und gereinigt.

Durch das Polieren sollte eine möglichst gleichartige Oberflächenstruktur der verschiedenen Materialien erhalten werden, so daß ein etwaiger Unterschied der Kalkbeschichtung auf Eigenschaften des Materials zurückzuführen wäre. Das Polieren geschah im Falle des V4A-Stahls durch Elektropolieren, ansonsten durch mechanisches Polieren. Polieren des verzinkten Blechs war nicht möglich und bei Plexiglas und PVC nicht notwendig.

Da in der Praxis der magnetischen Wasserbehandlung häufig Wässer mit einem gewissen Eisen-gehalt vorliegen, wurde durch Zugabe von 25 mL einer 0.1 g/L Eisen(III)-Stammlösung eine Eisenkonzentration von $0.9 \mu\text{mol/L}$ eingestellt. Die Versuche wurden bei einer Induktionsdifferenz ΔB von 7 T und 25°C durchgeführt. Tabelle 15 zeigt dies im Überblick.

Tabelle 12: Experimentelle Bedingungen bei der Durchführung der CaCO_3 -Kristallisation in der Durchflußanlage mit Objektträgern aus verschiedenen Materialien¹.

Übersättigung	Einwaage auf 50 L		$[\text{Fe}^{3+}]$	Durchfluß	Versuchsdauer	B im Magnetsystem
	Na_2CO_3	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
70-fach	26.1497 g	36.2726 g	$0.9 \mu\text{mol/l}$	333 ml/min	60 min	7 T

¹ Die Modellobjektträger befanden sich außerhalb des Magneten. Nur Reaktionslösung im Magnetsystem war vorher dem Magnetfeld ausgesetzt gewesen.

6.6.2 Ergebnisse und Diskussion

Wenngleich bei der hier beschriebenen Versuchsreihe das Interesse auf der Beantwortung der Frage nach einem materialspezifischen Einfluß der Objektträger und damit der Abscheidematrix, auf der das Aufwachsen der $CaCO_3$ -Kristalle während der Reaktion erfolgte, lag, wurden auch folgende weitere Meßgrößen untersucht: pH-Wert, Calciumkonzentration, mittlerer Durchmesser der $CaCO_3$ -Kristalle im Ablauf der Reaktoren, Menge des an den Innenwänden der Glasreaktoren abgeschiedenen Calciumcarbonats und die Modifikation des gebildeten Niederschlags. Diese Parameter werden im nachfolgenden Kapitel diskutiert.

Die Auswertung der auf den verschiedenen Materialien abgeschiedenen Kristalle erfolgte ausschließlich durch Rasterelektronenmikroskopie. Hierdurch konnten Aussagen über die Kristallmodifikation – soweit die Kristalle in für die drei bekannten wasserfreien Modifikationen des $CaCO_3$ typischer Form vorlagen – sowie die Menge und Größe der Kristalle gemacht werden. Eine genauere Beschreibung der Partikelgrößenverteilung, etwa mit dem Partikelgrößenmeßgerät *CIS 100*, war nicht möglich, da die Objektträger bis auf das Plexiglas nicht transparent waren, was eine notwendige Voraussetzung für die Messung gewesen wäre.

Die erhaltenen rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen sind in Abbildung 36 und Abbildung 37 dargestellt. In Abbildung 36 sind die auf Glas und auf Plexiglas abgeschiedenen Kristalle gezeigt. In Abbildung 37 jene auf den anderen Materialien. Die abgebildete Fläche beträgt ungefähr 0.05 mm^2 .

Vergleicht man die Aufnahmen hinsichtlich eines Magnetfeldeinflusses, so kann davon ausgegangen werden, daß keine Wirkung auf die Form und die Modifikation der Kristalle durch ein Magnetfeld ausgeübt wird. Diese Aussage ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da sie sich auf eine rein visuelle Bewertung stützt. Betrachtet man zum Beispiel die auf Plexiglas, verzinktem Blech und Messing aufgewachsenen Kristalle, so kann durchaus der Eindruck entstehen, daß aus der magnetbehandelten Reaktionslösung bevorzugt größere Kristalle an der Wand aufwachsen. Die anderen Proben zeigen keine eindeutige Tendenz. Bereits Abbildung 34 auf Seite 88 zeigte, daß ein Trend zur Bildung größerer Kristalle nach Magnetbehandlung interpretiert werden kann. Der dort gezeigte Zusammenhang zwischen der Partikelgrößenverteilung von auf Glasobjektträgern aufgewachsenen Kristallen und der Feldstärke erwies sich aber eindeutig als statistisch nicht signifikant. Somit muß davon ausgegangen werden, daß die beobachteten Unterschiede in der Partikelgröße im Rahmen der Streubreite liegen, ein Magnetfeldeinfluß somit nicht nachgewiesen werden kann.

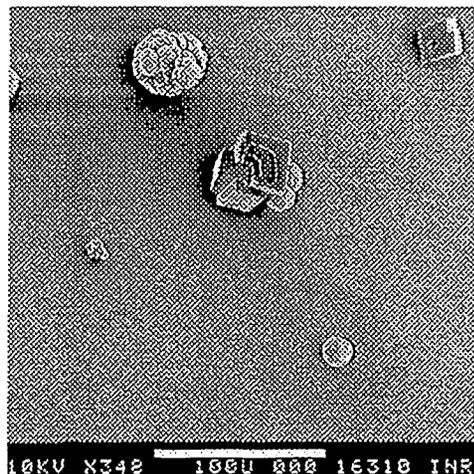
Als Charakteristikum im Fall der Abscheidungen auf den als glasartig bezeichneten Materialien Glas und Plexiglas fällt auf, daß nur isolierte, ungefähr 20 bis 50 μm große Kristalle erkannt werden können (Abbildung 36).

Aus Abbildung 37 wird dagegen deutlich, daß bei allen anderen Materialien augenscheinlich ein Untergrund unzähliger kleiner (mit einem Durchmesser unter 10 μm) Calciumcarbonatkristalle beobachtet werden kann, aus dem wiederum vereinzelt größere (20 bis 50 μm große) Kristalle herausragen. Offensichtlich handelt es sich sowohl bei den kleinen als auch bei der Mehrzahl der großen Kristallen in der Hauptsache um rhomboedrische Calcitkristalle. Vereinzelt läßt sich das Auftreten von Strukturen, die Aragonit und Vaterit zugeordnet werden können, beobachten. Aus deren Auftreten läßt sich jedoch kein Hinweis auf einen materialspezifischen Einfluß ableiten.

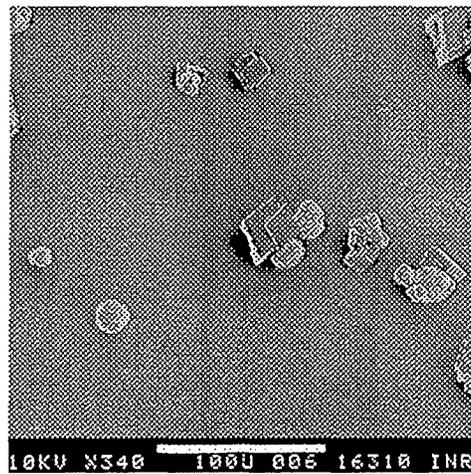
Einzig bei den Glasobjektträgern wird nur Vaterit und Calcit in nennenswerter Menge gefunden, ein Ergebnis, das auch in guter Übereinstimmung mit den röntgendiffraktometrischen Messungen des am Ende der Reaktionsstrecke aufgefangenen Niederschlags steht.

Objektträger, umspült mit Reaktionslösung
aus dem Referenzsystem

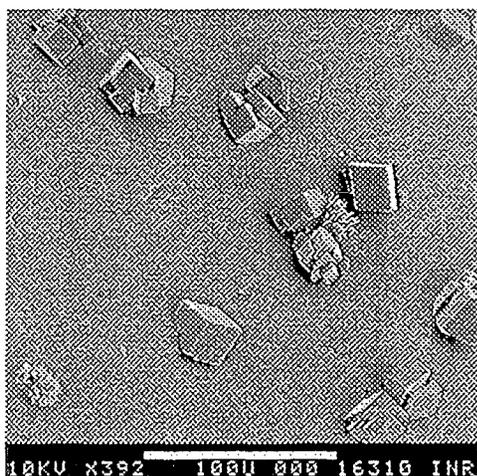
Objektträger, umspült mit Reaktionslösung
aus dem Magnetsystem



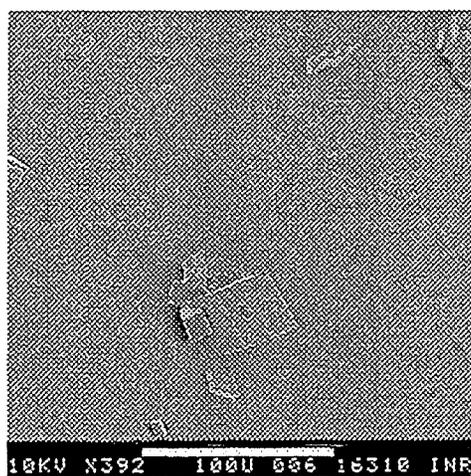
Glas



Glas



Plexiglas



Plexiglas

Abbildung 36: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von CaCO_3 . Dieses wurde aus 70-fach übersättigter Lösung an Glas- und Plexiglas-Objektträgern abgeschieden, um den Einfluß des Oberflächenmaterials oder der Oberfläche auf die Ablagerung zu untersuchen (siehe auch Abbildung 37, welche die Reihe der untersuchten Materialien fortsetzt). Die Vergrößerung ist 348- und 392-fach.

Die Tatsache, daß bei unterschiedlichen Materialien im Prinzip gleichartiger Bewuchs resultiert, deutet auf eine Materialunabhängigkeit des Aufwachsens unter den vorliegenden Versuchsbedingungen hin. Um zusätzlich den deutlichen Unterschied zwischen den Glas/Plexiglas-Objektträgern und den anderen Materialien erklären zu können, wird angenommen, daß neben dem

Material auch dessen Oberflächenbeschaffenheit mit in Betracht gezogen werden muß – wenn vorausgesetzt wird, daß die verwendeten Objektträger versuchstechnisch sauber waren.

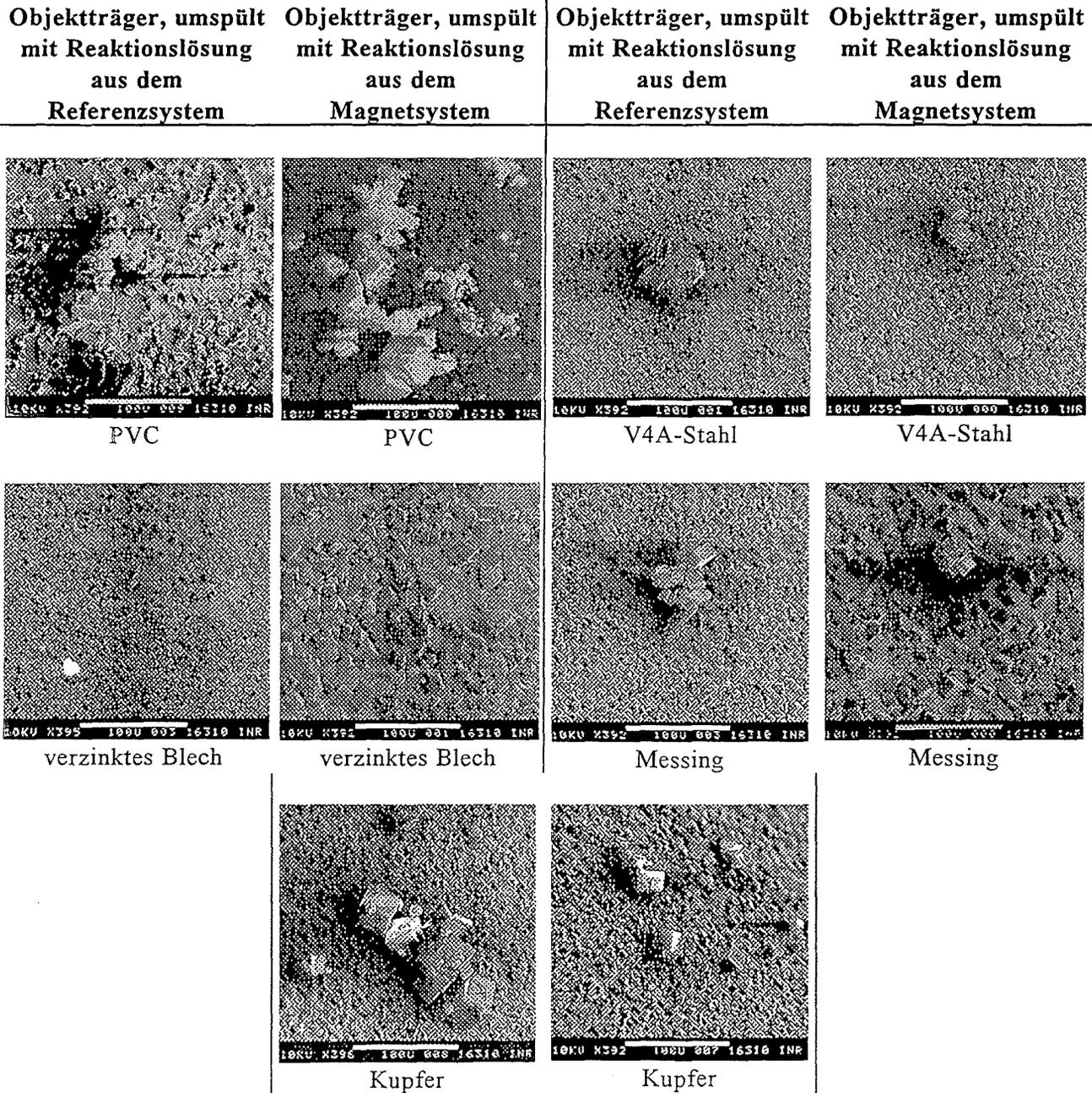


Abbildung 37: Fortsetzung der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Kalkablagerungen auf Objektträgern aus verschiedenen Materialien. Abgebildet sind die Materialien, die eine von Glas verschiedene Oberflächenbeschaffenheit haben. Die Vergrößerung ist 392-fach.

Das Wachstum von Kristallen aus wäßriger Lösung an einer Wand erfolgt näherungsweise in Schichten, welche ausgehend von Stufen und Kanten heranwachsen. Die kristallisierende Substanz gelangt über konvektiven Transport aus dem Inneren der Lösung in die sich um die wachsende

Schicht ausbildende Diffusionsgrenzschicht und somit letztlich über Oberflächendiffusion an die Stufe¹.

Liegt eine raue Oberfläche vor, wie sie in Abbildung 38 für ein kubisch primitives Gitter gezeigt ist, die über eine Vielzahl von Kanten in atomarer Dimension verfügt, so kann das bevorzugte heterogene Wachstum von Kristallen an dieser in analoger Weise zum Flächenwachstum eines Kristalls verstanden werden. Im vorliegenden Fall wäre die raue Oberfläche jene des Objektträgers. Die besondere Bedeutung einer solchen atomaren Kante, wie sie in Abbildung 38 a) mit „3“ gekennzeichnet ist, liegt in der Tatsache, daß durch Anlagerung eines Kristallbausteins wieder eine Kante resultiert, so daß bis zur Vollendung der Stufe Kanten zur Anlagerung vorhanden sind. Somit ändert sich auch die Oberflächenenergie an der Kante nicht und das Wachstum kann weiter fortschreiten /20/. Das Wachstum von Kristallen auf solchermaßen rauhen Oberflächen, deren atomare Kanten den Fremdkeimen der heterogenen Kristallisation im Innern einer Lösung vergleichbar sind, wird durch diese begünstigt.

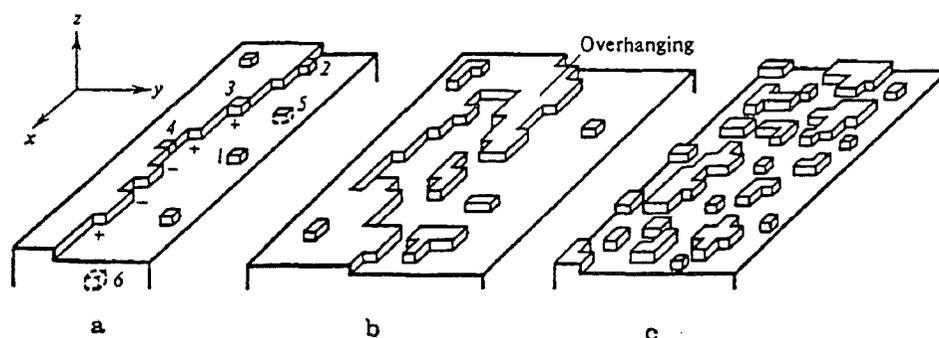


Abbildung 38: Oberfläche eines kubisch primitiven Gitters mit unterschiedlichen Wachstumsstellen (a), einer ausgeprägten Kantenbildung (b) und mit einer im atomaren Bereich rauhen Oberfläche mit zwei Schichten von Oberflächenatomen /20/.

Mit dieser Erklärung kann sowohl das Vorhandensein unzähliger kleiner Kristalle auf den nicht glasartigen als auch das Vorkommen isolierter Kristalle auf den glasartigen Objektträgern erklärt werden. Dies soll weitergehend am Beispiel von Glas und verzinktem Blech erklärt werden.

Glas zeichnet sich durch eine auch in atomarem Bereich glatte Oberfläche aus, wo mögliche, die Kristallisation begünstigende Stufen und Kanten in großer Entfernung voneinander liegen. Dies stellt den von CHERNOV beschriebenen Fall des isolierten Wachstums auf einer Oberfläche dar /20/. Es resultieren folglich unabhängig voneinander gewachsene Strukturen, also isolierte Kristalle.

Verzinktes Blech mag als Beispiel für eine Oberfläche dienen, welche reich an atomaren Stufen und Kanten ist. Aus der galvanischen Verzinkung von Blech resultiert eine äußerst heterogen gestaltete Oberfläche aus abgeschiedenem Zink, so daß das Konzept der atomaren Stufen auch in diesem Fall das flächendeckende Wachstum von Calciumcarbonatkristallen erklären kann.

Bereits RUDERT und MÜLLER untersuchten die Abscheidung von Kalk auf verschiedenen Materialien. Sie fanden im Gegensatz zu den hier beschriebenen Ergebnissen bei vergleichbaren Versuchen, daß eine Abhängigkeit des Aufwuchses, was Masse und Modifikation angeht, von der Rauigkeit des Aufwuchsmaterials nicht besteht, wohingegen die Wahl des verwendeten Materials sehr wohl einen Einfluß habe /18/.

¹ Die dort im einzelnen ablaufenden Vorgänge sind bereits in Kapitel 2.2 näher beschrieben worden.

Eine mögliche Erklärung für diesen Widerspruch zu den hier vorgestellten Ergebnissen mag in der unterschiedlich langen Versuchsdauer liegen. So stammen die von RUDERT und MÜLLER interpretierten Aufwüchse aus Versuchsreihen mit zwei und zehn Stunden sowie einer Woche Versuchsdauer, während die Versuchsdauer bei den hier dargestellten Untersuchungen nur eine Stunde betrug. RUDERT und MÜLLER konnten neben Aragonit und Vaterit auch Niederschläge nachweisen, die eindeutig nicht durch zu Beginn in der Lösung vorhandene Ionen gebildet worden sein konnten. Im Fall der Abscheidung auf verzinktem Stahl wurde Zinkoxid und Hydrozinkit und bei Abscheidung auf Blei Hydrocerussit gefunden. Dies kann auf korrosive Prozesse während der Versuchsdauer zurückgeführt werden.

Verglichen mit diesen Langzeitversuchen beschreiben die hier vorgestellten Versuche eher die Anfangsphase einer Inkrustationsbildung durch Aufwuchs von $CaCO_3$, bei welcher dann Oberflächeninflüsse überwiegen. Demgegenüber kann bei längerer Versuchsdauer der mögliche Einfluß von korrosiven Prozessen zum bestimmenden Faktor bei der Bildung der Niederschläge werden und somit bei Materialien, die unter den basischen Bedingungen einer Carbonatlösung (in dieser Arbeit bis ungefähr pH 11) zur Korrosion neigen, zur Einflußgröße werden.

Nicht eindeutig erklärt werden kann jedoch, daß nur bei der Kristallisation auf Glas ein nennenswerter Anteil an Vaterit aufwächst. Dies heißt nicht, daß auf anderen Materialien kein Vaterit zu erkennen wäre, jedoch ist dessen Anteil gering. In gewisser Weise erlaubt die Auswertung der Röntgendiffraktogramme der aus den Abläufen der Reaktionssysteme gewonnenen Niederschläge eine Aussage über die bei den aufgewachsenen $CaCO_3$ -Kristallen zu erwartende Modifikation. Dieser Niederschlag besteht in der Hauptsache aus Calcit und Vaterit als Spur oder Nebenbestandteil. Insofern deckt sich dieses Ergebnis mit jenem, welches nach den in Kapitel 6.4.6 beschriebenen Resultaten zu erwarten gewesen wäre. Dies bedeutet wiederum, daß nicht nach einer Besonderheit gesucht werden muß, die erklärt, warum nur bei Glas das Aufwachsen von Vaterit in nennenswertem Maße zu beobachten ist, sondern nach einer Erklärung dafür, daß dies bei den anderen nicht der Fall ist. Dort wächst nahezu ausschließlich Calcit auf. Als Erklärung mag hierbei wieder die Annahme der als Kristallisationskeim wirkenden atomaren Rauigkeit auf den Oberflächen der verwendeten Objektträger dienen, welche eine Bildung von Calcit als der unter den herrschenden Bedingungen gegenüber Vaterit thermodynamisch stabileren Modifikation ermöglichen. Die Bildung von Vaterit, welche bei homogener Kristallisation als primär gebildete Phase beschrieben wird /16/, tritt nicht ein, da durch vorhandene Fremdkeime an der Oberfläche sofort Calcit gebildet werden kann.

Zusätzlich zu Vaterit ist mit dem vereinzelt Auftreten von strahlig gewachsenen Nadelbüscheln noch eine weitere Form von $CaCO_3$ zu erkennen, die an Aragonitnadeln erinnert. Eine eindeutige Zuordnung kann jedoch nicht erfolgen, da aus den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen kein Hinweis auf Aragonit als gebildete Phase gegeben wird. Es könnte sich ebenso um eine bestimmte Form des Calcits handeln, die in der Literatur beschrieben wird und deren Ursache das Vorhandensein von Verunreinigungen ist /4/.

Zusammenfassend muß damit festgehalten werden, daß mit den vorgestellten Experimenten in der Durchflußanlage eine eindeutige Aussage über in der praktischen Anwendung zu erwartende Ergebnisse hinsichtlich der Tendenz zur Wandabscheidung von Calciumcarbonat nicht gegeben werden kann. Vielmehr herrschen in realen Systemen andere Oberflächenbeschaffenheiten, so daß der Prozeß der Abscheidung hierdurch dominiert wird.

6.7 Auswertung eines siebenfach wiederholten Versuchs zur Kalkabscheidung in einem Magnetfeld von 7 T

Bereits in Kapitel 6.4 zeigte sich, daß sowohl beim Aufwachsen von Kristallen auf einen Glasobjektträger als auch bei der Abnahme der Calciumgesamtkonzentration eine eindeutige Interpretation hinsichtlich eines möglichen Magnetfeldeinflusses nicht möglich war, da für eine statistisch gesicherte Aussage die Zahl an Versuchen nicht ausreichte. Durch eine weitergehende Auswertung der bereits diskutierten Versuche zur Kalkabscheidung auf verschiedenen Materialien war es möglich, die hier interessierenden Parameter (pH-Wert, Calciumkonzentration, Partikelgrößenverteilung, abgeschiedene Kalkmenge und Kristallmodifikation) sieben Mal für die gleichen Versuchsbedingungen auf einen Magnetfeldeinfluß hin zu untersuchen. Bis auf die als Objektträger verwendeten Materialplättchen in den Durchlaufgefäßen nach den Glasreaktoren waren der Versuchsaufbau und die Reaktandenkonzentration immer gleich. Zudem enthielt die Reaktionslösung $0.9 \mu\text{mol/L Fe}^{3+}$.

Da bei diesen Versuchen jedoch die Glasobjektträger durch Objektträger anderer Materialien ersetzt worden waren, konnte keine statistische Auswertung bezüglich der Partikelgrößenverteilung auf den Objektträgern erfolgen.

Der qualitative Verlauf der drei Meßgrößen *pH-Wert*, *Calciumkonzentration* und *Partikelgrößenverteilung* ist vergleichbar mit dem in Kapitel 6.4 beschriebenen. Sowohl der Verlauf des pH-Werts als auch der Calciumkonzentration können durch eine lineare Regression beschrieben werden. Auch die mittleren Durchmesser der Partikeln nehmen über die Versuchsdauer zu. Die Werte der spezifischen Beladungen der Reaktoren sind in Tabelle 13 im einzelnen aufgeführt.

Auch die Kristallmodifikationen zeigten, daß als Hauptbestandteil wiederum Calcit gebildet wurde und als Nebenbestandteil Vaterit. Es konnte kein Unterschied zwischen den gebildeten Kristallmodifikationen erkannt werden, der auf eine Wirkung des Magnetfelds hingewiesen hätte.

Ein Vergleich der zeitlichen Verläufe der aus der Anzahlverteilung gewonnenen mittleren Durchmesser der im Ablauf gemessenen Partikelgrößenverteilungen hinsichtlich der Untersuchung auf einen möglichen Magneteinfluß erfolgte mittels normalem *t-test*. Dabei wurde so vorgegangen, daß für jeden Versuch ein Vergleich der Zahlenreihen für Referenz- und Magnetsystem durchgeführt wurde. Es konnte keine statistisch signifikante Abweichung der mittleren Durchmesser der Partikeln im Referenz- zu denen im Magnetablauf nachgewiesen werden. Der *t*-Wert bewegt sich zwischen - 0.63 und + 0.73. Hieraus muß geschlossen werden, daß auf die Größe der in der Reaktionssuspension gebildeten Kristalle kein Einfluß durch das Magnetfeld ausgeübt wird.

Die Auswertung der Verläufe von pH-Wert und Calciumkonzentration erfolgte wieder mittels Vergleichs der nach Anpassung an eine lineare Regression erhaltenen Steigungen. Diese sind in Tabelle 16 aufgelistet. Die Durchführung eines *gepaarten t-tests* ergibt hierbei keinen signifikanten Unterschied zwischen den Eingabegruppen.

Tabelle 13: Ergebnisse der statistischen Auswertung für die pH-Wert- und Calciumkonzentrationsverläufe sowie die spezifische Beladung der Reaktoren. In der untersten Spalte sind die Mittelwerte mit deren Standardabweichungen aufgeführt.

Steigungen der pH-Wertverläufe in min^{-1}		Steigungen der $[\text{Ca}]_{\text{total}}$ -Verläufe in $\text{mmol L}^{-1} \text{min}^{-1}$		spezifische Beladungen der Reaktoren in mg/cm^2	
Referenz	Magnet	Referenz	Magnet	Referenz	Magnet
-	-	-0.0270	-0.0230	12.09	12.31
-8.29e-3	-7.70e-3	-0.0343	-0.0295	11.24	14.11
-8.37e-3	-7.95e-3	-0.0329	-0.0311	10.44	11.96
-9.46e-3	-7.87e-3	-0.0290	-0.0297	8.31	11.14
-10.4e-3	-8.20e-3	-0.0353	-0.0290	9.30	11.25
-8.89e-3	-10.0e-3	-0.0274	-0.0299	8.40	11.55
-13.4e-3	-9.05e-3	-	-	8.43	8.82
-9.8e-3 ± 2e-3	-8.5e-3 ± 1e-3	-0.031 ± 0.003	-0.029 ± 0.003	9.74 ± 1.53	11.59 ± 1.58

Zunächst fällt bei der Betrachtung der in Tabelle 13 gezeigten Datenpaare auf, daß im Gegensatz zu den Steigungen der pH-Wert- und Calciumkonzentrationsverläufe bei den spezifischen Beladungen auch unter Berücksichtigung der Standardabweichungen ein Unterschied zu bestehen scheint. Die spezifischen Beladungen der Reaktoren aus dem Magnetsystem sind ausnahmslos größer als die der zugehörigen Referenzreaktoren. Die Differenz der mittleren Beladung der Referenz- und Magnetreaktoren beträgt ungefähr 1.9 mg/cm^2 gegenüber einer Standardabweichung σ_{n-1} von nur 1.6 mg/cm^2 .

Führt man mit den Datenreihen der spezifischen Beladung von Referenz- und Magnetreaktoren einen *gepaarten t-test* durch, liegt der erhaltene *t*-Wert mit - 4.08 über dem Betrag, der bei sechs Freiheitsgraden notwendigen Schwelle einer Signifikanz von 2.0 und deutet damit auf einen Unterschied in der Tendenz der Wandabscheidung hin. Auch die Irrtumswahrscheinlichkeit *P* liegt mit einem Wert von 0.007 unter der Schwelle, die für eine statistische Signifikanz notwendig ist. Abbildung 39 zeigt das Ergebnis des *gepaarten t-tests* im einzelnen.

Dieses Ergebnis des *t-tests* zeigt jedoch zunächst nur an, daß ein Unterschied der beiden Eingabegruppen besteht, nicht aber, ob dieser Unterschied groß genug ist, um *zweifelsfrei* die Existenz eines Magnetfeldeinflusses zu beweisen¹. Hierzu eignet sich ein Vergleich des Unterschieds mit dem Doppelten oder Dreifachen der Standardabweichung σ_{n-1} . So besagt eine Abweichung des Meßwerts vom Mittelwert größer als $3\sigma_{n-1}$, daß dieser unter der Annahme einer GAUSSschen Normalverteilung mit einer Wahrscheinlichkeit von 99.7 % nicht zu der Wertemenge gehört, die durch den Mittelwert und dessen Standardabweichung charakterisiert wird. Im Falle einer Abweichung von nur $2\sigma_{n-1}$ erniedrigt sich die Wahrscheinlichkeit auf 94 % /150/.

Übertragen auf den hier vorliegenden Fall einer Abweichung von 1.9 mg/cm^2 gegenüber einer Standardabweichung des Mittelwerts von 1.6 mg/cm^2 , was etwas weniger als dem 1.2fachen von σ_{n-1} entspricht, ergibt sich eine noch geringere Wahrscheinlichkeit, daß dieser Wert außerhalb der durch zufällige Streuung erhaltenen Erwartung liegt. Man erhält einen Wert von nur ungefähr 70 %. Die Differenz der mittleren spezifischen Beladungen müßte also bei 3.2 mg/cm^2 ($2\sigma_{n-1}$) oder bei 4.8 mg/cm^2 ($3\sigma_{n-1}$) liegen.

¹ Bereits in Kapitel 6.4.2 wird darauf hingewiesen, daß die Beurteilung der Bedeutung eines Unterschieds nicht Bestandteil einer statistischen Methode ist.

Somit könnte ein nichterkannter systematischer Fehler die Ursache für den Widerspruch zwischen geringer Abweichung der spezifischen Beladungen und augenscheinlich regellos verteilten Werten der Ergebnisse aus pH-Wert- und Calciumkonzentrations-Messungen sein. Zur *zufälligen Komponente*, die eine Abweichung vom Mittel verursacht und durch die Standardabweichung charakterisiert ist, gesellt sich eine *systematische Komponente*, welche zu einer weiteren Ungenauigkeit beiträgt /150/.

Wednesday, August 09, 1995, 16:35:52

Paired t-test:

Normality Test: Passed (P = 0.3412)

Group	N	Missing
sp.Bldg.(REFERENZ)	7	0
sp.Bldg.(MAGNET)	7	0

Group	Mean	Std Dev	SEM
sp.Bldg.(REFERENZ)	9.74	1.53	0.578
sp.Bldg.(MAGNET)	11.59	1.58	0.598

Difference			
	-1.85	1.20	0.452

t = -4.08 with 6.00 degrees of freedom. (P = 0.0065)

95 percent confidence interval for difference of means: -2.95 to -0.740

The change that occurred with the treatment is greater than would be expected by chance; there is a statistically significant change (P = 0.0065)

Power of performed test with alpha = 0.0500: 0.9149

Abbildung 39: Ergebnisausdruck des *gepaarten t-tests*, der mit den Daten der spezifischen Beladungen aus Tabelle 13 durchgeführt wurde. Der *t*-Wert beträgt -4.08 und deutet mit einem Betragswert größer 2 auf die Existenz eines Unterschieds hin.

Eine mögliche Quelle für die systematische Abweichung kann in der Eisenzugabe von 0.9 $\mu\text{mol/L}$ Fe^{3+} liegen. So wurde den Reaktionslösungen der bereits in Kapitel 6.4.5 beschriebenen Versuche kein Eisen zugesetzt. Die dort erhaltenen Meßwerte zeigten ein regelloses Streuen, dem keine signifikante Tendenz zu entnehmen war.

In einer letzten Untersuchung wird nun im folgenden Kapitel versucht, den Einfluß von Eisen in Form gelöster Spezies auf die magnetische Wasserbehandlung aufzuklären.

Zusammenfassend muß gesagt werden, daß auch die wiederholte Durchführung eines Versuchs keinen Magnetfeldeinfluß erbracht hat. Dies gilt selbst dann, wenn aus der statistischen Auswertung scheinbar ein erster Hinweis auf einen bestehenden Magnetfeldeinfluß gegeben wird. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß zum einen der für eine zweifelsfreie Sicherheit notwendige Wert von $3\sigma_{n-1}$ für die Differenz der Mittelwerte nicht gegeben ist und zum anderen ein Magnetfeldeinfluß durch die Auswertung der anderen Meßparameter nicht gestützt wird, muß davon ausgegangen werden, daß kein Magnetfeldeinfluß vorliegt.

6.8 Der Einfluß von Eisen auf die Kristallisation von CaCO_3 im Magnetfeld

Aus der Tatsache, daß in dieser Arbeit bislang keine Wirkung eines stationären Magnetfelds auf die Abscheidung von CaCO_3 festgestellt werden konnte, darf nicht geschlossen werden, daß etwa eine Wirkung handelsüblicher magnetischer Wasserbehandlungsgeräte hierauf gänzlich ausgeschlossen ist. Zu vielfältig sind die Veröffentlichungen von Anwendern über auf Magnetbasis beruhende physikalische Wasserbehandlungsgeräte in Sanitär- und ähnlich gelagerten Zeitschriften, die einen Einfluß eines Magnetfelds zum Beispiel auf die Kristallmodifikation und -größe sowie die Kristallisationskinetik beschreiben.

Somit richtet sich nun das Interesse dieser Arbeit darauf, eine mögliche Erklärung für die Wirkungsweise von handelsüblichen Geräten zu suchen, bei denen die herrschenden magnetischen Kräfte um ein Vielfaches kleiner sind als in der hier verwendeten Durchflußanlage. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, erscheint es legitim, eine eventuelle Wirkung dieser handelsüblichen Geräte auf einen oder mehrere andere Parameter als das Magnetfeld zurückzuführen.

Es wurde wieder die in Kapitel 6.2 beschriebene Durchflußanlage verwendet. Der Vorteil der Verwendung derselben Versuchsanlage, mit welcher ein Magnetfeldeinfluß auf die hier angesprochenen Parameter nicht entdeckt werden konnte, zur Klärung der neuen Frage, wie denn eine Wirkung handelsüblicher Geräte mit sehr niedrigen Feldstärken auf die Kalkbildung trotzdem denkbar ist, liegt auf der Hand. Jeder dann gefundene Einfluß auf die Kristallisation von CaCO_3 kann nun eindeutig auf den gegenüber bisherigen Untersuchungen geänderten Parameter zurückgeführt werden. Zusätzlich ist wieder die parallele Durchführung der Kristallisation mit und ohne Magnetfeld möglich, wodurch ebenso eine Aussage darüber möglich wird, ob der Parameter nur in Verbindung mit dem Magnetfeld wirkt.

Eisen ist in Trink- und Brauchwässern ein gängiger Inhaltsstoff. Somit ist dessen Einfluß in Verbindung mit Magnetfeldern grundsätzlich von Interesse. Weiterhin erscheint die mehrfach in der Literatur geäußerte Vermutung, die „magnetische Behandlung“ von Wasser verursache die partielle Korrosion des Behandlungsgeräts selbst und beeinflusse durch die Freisetzung von Eisenionen die Kalkbildung nachhaltig /96/113/114/, ausreichend, um den Einfluß von Eisen – als im weitesten Sinne gelöste Spezies – auf die Kristallisation von Calciumcarbonat in diesem Abschnitt zu untersuchen.

Dabei sollten bei gleicher Versuchsdurchführung die gleichen Meßgrößen verfolgt werden, wie sie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert worden waren. Aus dem Vergleich der neu erhaltenen Resultate mit denjenigen aus Versuchen ohne Anwesenheit von Eisen sollte eine Aussage über dessen Wirkung auf die Kristallisation von Calciumcarbonat in einer Durchflußanlage ermöglicht werden.

6.8.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Der Versuchsaufbau und die -durchführung waren bis auf kleine Mengen zur Reaktionslösung zugesetzter Eisen(III)-Stammlösung und der Tatsache, daß ausschließlich bei einer Differenz der magnetischen Induktion zwischen den Reaktionsorten von 7 Tesla gearbeitet wurde, identisch mit dem in den Kapiteln 6.2 und 6.3 beschriebenen Vorgehen. Die Eisenstammlösung wurde jeweils 30 Minuten vor Versuchsbeginn der Calciumchloridlösung unter Rühren zugefügt.

Zur Herstellung der Eisenstammlösung wurden 0.1 g Eisen p. a. (der Firma *Merck*) in ungefähr 100 mL verdünnter Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf einen Liter Gesamtvolumen aufgefüllt. Dieser Lösung wurden die in Tabelle 17 im einzelnen aufgeführten Volumina zur Einstellung der entsprechenden Eisenkonzentrationen in der Reaktionslösung entnommen. Bei der Wahl des Bereichs, in dem sich die Eisenkonzentration bewegen sollte, wurde von einem in der Praxis zu erwartenden Gehalt bis zu 5 $\mu\text{mol/L}$ Eisen in Trink- und Brauchwässern ausgegangen. Es darf jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß es sich hierbei nicht um echt gelöstes Eisen handelt, sondern um Eisen in teilweise mikropartikulärer oder kolloidaler Form. So haben EBERLE und PALMER gezeigt, daß zum Beispiel in natürlichen Wässern nur 4 bis 5 % des Eisens wirklich gelöst sind /115/.

Tabelle 14: Entnahmemenge einer 0.1 g/L Eisen(III)-Stammlösung zur Einstellung einer bestimmten Eisenkonzentration in 50 Liter Gesamtreaktionsvolumen.

$[\text{Fe}^{3+}]$ in $\mu\text{mol/L}$:	0	0.002	0.004	0.02	0.36	0.9	1.4	1.8	2.9	4.3
Entnahme in mL:	0	0.05	0.1	0.5	10	25	40	50	80	120

6.8.2 Ergebnisse und Diskussion

Während der einstündigen Versuchsdauer wurden in bestimmten zeitlichen Abständen die Werte für den pH-Wert der Reaktionslösung in den Überlaufgefäßen der Magnet- und Referenzreaktionssysteme mittels der automatischen Meßdatenerfassung aufgenommen. Ebenso wurden Proben entnommen, welche auf die Partikelgrößenverteilung und den Gehalt an gelöstem Calcium hin untersucht wurden. Der Ablauf der Reaktionssysteme wurde in Bechergläsern aufgefangen, so daß der Niederschlag abfiltriert und einer röntgendiffraktometrischen Untersuchung zugeführt werden konnte. Nach Versuchsende waren die Menge des an den Innenwänden der Glasreaktoren abgeschiedenen Calciumcarbonats und dessen Morphologie über eine Auswertung des Reaktorengewichts und der Abscheidungen auf den Glasobjektträgern zugänglich. Der Verlauf dieser sechs untersuchten Meßgrößen wird im folgenden auf den Einfluß von Eisen und den Einfluß des Magnetfelds hin dargestellt und diskutiert werden. Dabei wird wieder die in Kapitel 6.4.2 beschriebene statistische Methodik verwendet.

Zunächst werden die drei während der Versuchsdauer erfaßten Meßgrößen pH-Wert, Calciumionenkonzentration und Partikelgrößenverteilung der gebildeten Kristalle zusammen diskutiert. Im Anschluß daran folgt eine Diskussion der noch verbliebenen drei Meßgrößen, und zum Abschluß wird ein kurzes Resümee gegeben.

6.8.2.1 Der Einfluß von Eisen und Magnetfeld auf Meßgrößen der Reaktionskinetik bei der Kristallisation von CaCO_3

Der zeitliche Verlauf von pH-Wert und Calciumionenkonzentration ist bereits in Kapitel 6.4.3 beschrieben und ist für die Versuche bei unterschiedlicher Eisenkonzentration im Anhang 9.4.2 aufgeführt. Es sei nochmals daran erinnert, daß deren Verlauf im untersuchten Zeitraum unter der Annahme einer linearen Abnahme beschrieben wurde, um so eine Möglichkeit zur Quantifizierung zu haben. Im Falle der Anwesenheit von Eisen änderte sich an den bereits in Abschnitt 6.4.4 diskutierten Einschränkungen nur wenig, wenngleich die jetzt erhaltenen Standardabweichungen der Steigungen bei nur ungefähr 5 % lagen. In diesem Kapitel wird das Hauptaugenmerk nur auf die Geschwindigkeit bzw. die Steigungen der pH-Wert- und Calciumkonzentrationsabnahme unter Eisen- und Magnetfeldeinwirkung gelegt und nicht so sehr auf deren absoluten Verlauf. Zunächst wird jedoch der Einfluß der Eisenkonzentration auf die Partikelgrößenverteilung diskutiert.

Ein grundsätzlich anderer Verlauf der aus der *Anzahlverteilung* gewonnenen mittleren Durchmesser der in 16 Sekunden Verweil- und Reaktionszeit gebildeten Kristalle ist auch bei Eisenanwesenheit nicht zu beobachten.

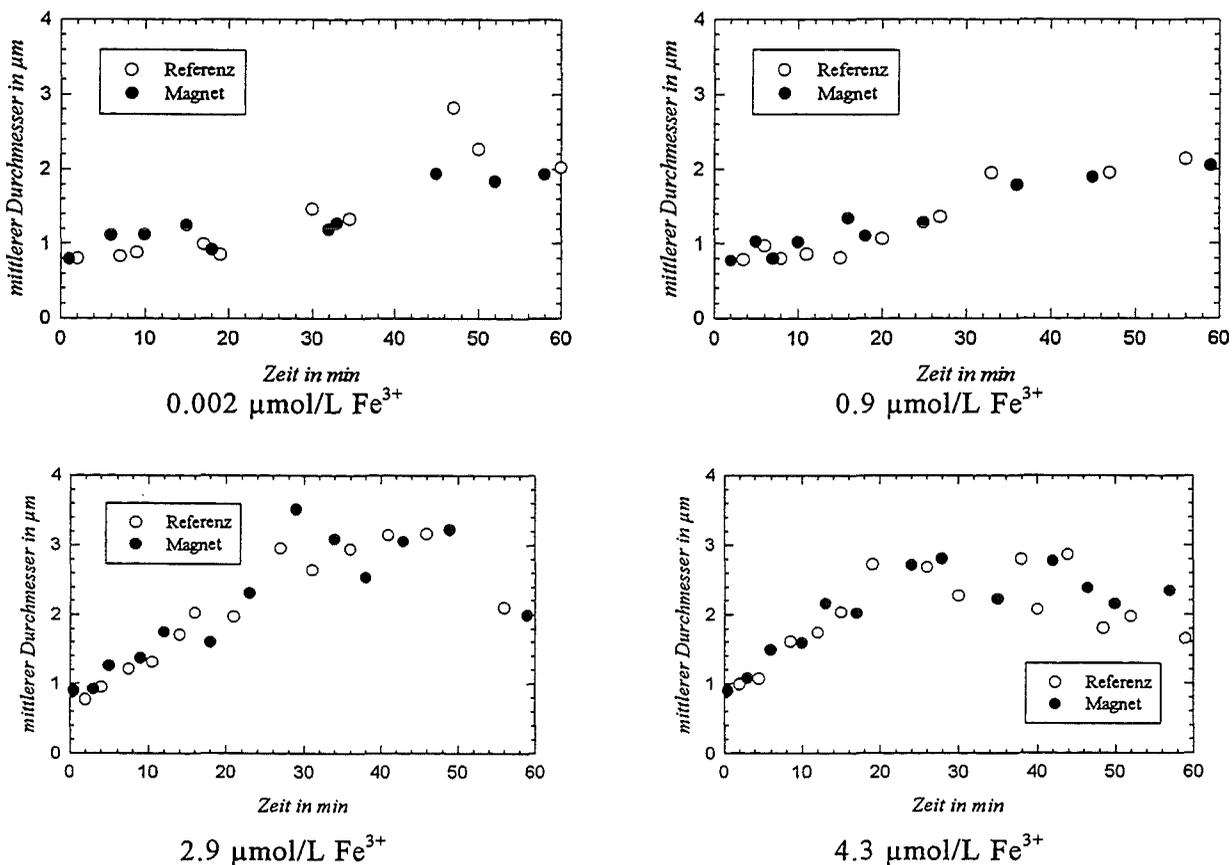


Abbildung 40: Zeitliche Verläufe der aus den Anzahlverteilungsdichten bestimmten mittleren Durchmesser von Calciumcarbonatkristallpopulationen, die an den Überläufen der Reaktionssysteme entnommen wurden. Dargestellt sind vier Beispiele von Versuchen bei unterschiedlicher Eisenkonzentration.

Zunächst läßt sich aus Abbildung 40 eine Zunahme des mittleren Durchmessers mit der Versuchsdauer erkennen, wobei wieder aufgrund der Meßwertstreuungen keine eindeutige Aussage über einen Verlauf beschreibende mathematische Funktion getroffen werden kann. Augenscheinlich führt jedoch die Anwesenheit von Eisen zu einer Beschleunigung des anfänglichen Anstiegs des mittleren Durchmessers, wenn man hilfsweise die nach 20 Minuten erreichte oder besser aus der Anzahlverteilung errechnete Größe der Kristalle betrachtet. Für die vier beispielhaft angegebenen Verläufe können in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration steigende mittlere Durchmesser ermittelt werden: $1.1 \mu\text{m}$ bei $0.002 \mu\text{mol/L Fe}^3$, $1.2 \mu\text{m}$ ($0.9 \mu\text{mol/L}$), $2.0 \mu\text{m}$ ($2.9 \mu\text{mol/L}$), $2.6 \mu\text{m}$ ($4.3 \mu\text{mol/L}$). Hierbei ist jedoch wichtig, sich vor Augen zu halten, daß es sich um graphisch ermittelte Werte handelt, die im Prinzip jeder Grundlage durch eine mathematische Anpassung entbehren. Ein Vertrauensintervall für die so erhaltenen Werte kann daher nicht angegeben werden. Ebenso zeigen die im Anhang aufgeführten Diagramme bei den noch verbleibenden Eisenkonzentrationen, daß die Interpretation einer Beschleunigung allenfalls bei Eisenkonzentrationen ab ungefähr $1 \mu\text{mol/L}$ überhaupt greifen kann. Auf die Frage, ob mit steigender Eisenkonzentration im Versuchszeitraum ein maximaler mittlerer Durchmesser erreicht wird, kann aus den vorliegenden Diagrammen keine abschließende Antwort gegeben werden. Betrachtet man die Verläufe ab $1.4 \mu\text{mol/L}$ Eisen, liegt die Vermutung nahe, daß nach etwa der Hälfte der Versuchsdauer ein maximaler mittlerer Durchmesser von ungefähr $3 \mu\text{m}$ erreicht wird. In Ermangelung einer geeigneten funktionalen Anpassung muß diese Aussage jedoch ebenfalls kritisch betrachtet werden.

Die Frage nach einer Magnetfeldabhängigkeit des Größenverlaufs bei Eisenanwesenheit wurde durch die Anwendung statistischer Methoden beantwortet. Da es sich bei den Datenreihen weder um paarweise noch in den meisten Fällen um normal verteilte Kolonnen handelte, mußte auf den *Mann-Whitney Rank Sum Test* und auf den normalen *t-test* zur Bewertung der Verläufe der mittleren Durchmesser hinsichtlich einer Wirkung des Magnetfelds zurückgegriffen werden. Dabei konnte keine Wirkung des Magnetfelds nachgewiesen werden. Die Werte für *t* und *P* liegen zwischen -0.12 und -0.14 sowie 0.32 und 0.97 , was mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Fehlen eines Unterschieds der jeweiligen Verläufe hinweist.

Bereits im Abschnitt 6.4.4 wurde die Möglichkeit diskutiert, über eine Auswertung der *volumenbezogenen Dichteverteilung* der Calciumcarbonatpartikeln ab einer Größe von zehn Mikrometern eine Aussage bezüglich der durch Agglomeration erhaltenen aber anzahlmäßig unbedeutenden größeren Kristallaggregate machen zu können. Von Interesse ist dieser Anteil unter anderem deswegen, weil diese Fraktion ungefähr dreiviertel der gesamten ausgefällten Calciumcarbonatmasse ausmacht.

Abbildung 41 zeigt den Einfluß einer wachsenden Eisenkonzentration in der Reaktionslösung auf die Bildung von Partikelagglomeraten und größeren Kristallen, die zum Teil bei einer längeren Aufenthaltszeit in der Durchflußanlage, als der, die der mittleren Verweilzeit entspricht, gebildet werden.

Ebenso wie bereits in Kapitel 6.4.4 diskutiert, ermöglichen die erhaltenen Verläufe nur unter gewissen Einschränkungen eine Aussage über Einflüsse des Magnetfelds oder der Eisenkonzentration. Die Streuungen der Meßwerte übertreffen wieder den Rahmen, innerhalb dessen eine mathematische Anpassung sinnvoll wäre. Somit können kaum quantifizierbare Aussagen getroffen werden, sondern es kann nur eine qualitative Abschätzung der eventuellen Einflüsse erfolgen.

Zunächst ist ein Anstieg des mittleren Durchmessers der Agglomerate von ungefähr $10 \mu\text{m}$ auf Werte bis über $60 \mu\text{m}$ im Versuchszeitraum zu beobachten. Dabei kann in erster Näherung kein Größenunterschied zwischen den am Ablauf von Referenz- und Magnetsystem gewonnenen Kristallen erkannt werden.

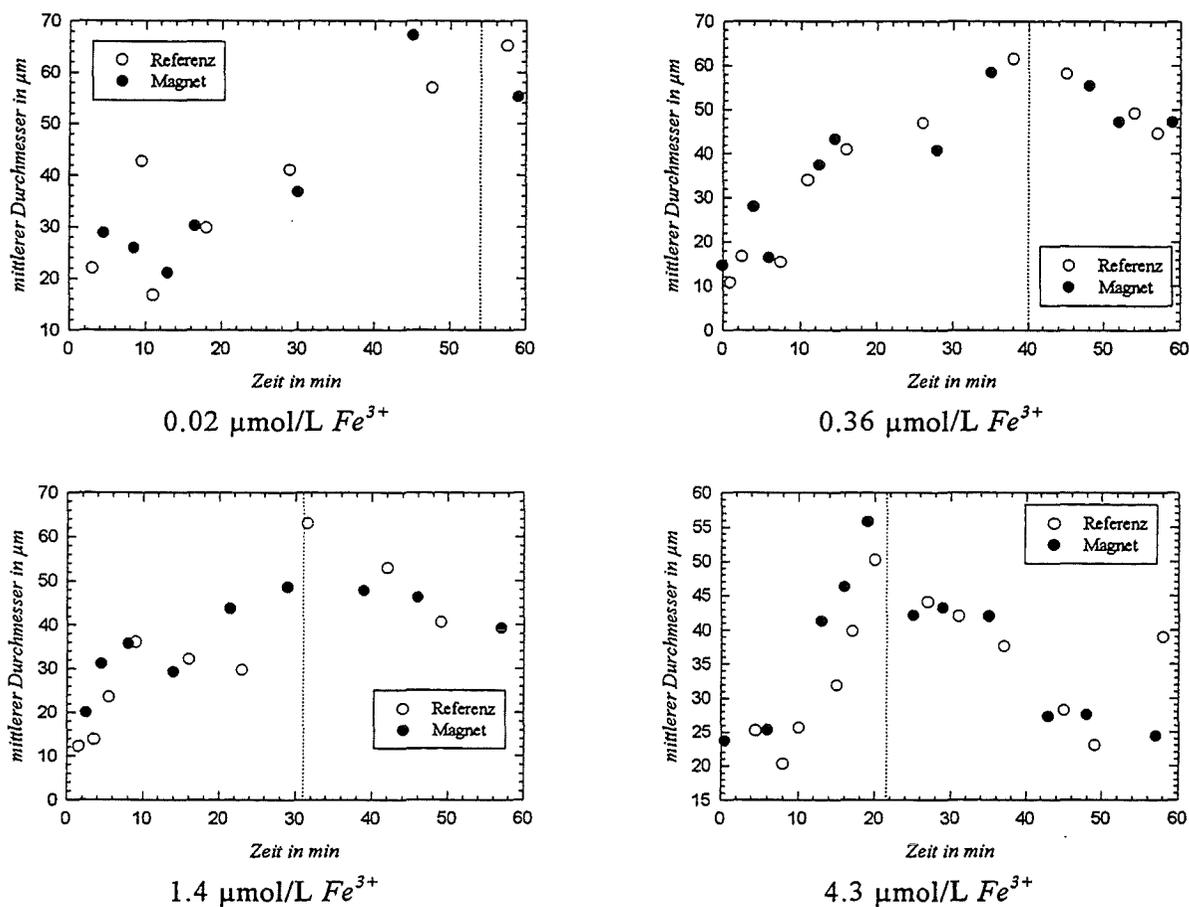


Abbildung 41: Der Verlauf der mittleren Durchmesser von gebildeten Kristallagglomeraten, der aus der volumenbezogenen Partikelgrößenmessung des im Ablauf der Reaktoren entnommenen Kristallensembles bestimmt wurde, für verschiedene Eisenkonzentrationen in der Reaktionslösung. Die gestrichelte Senkrechte gibt die grafisch ermittelte ungefähre Lage des Maximums an. Erläuterung im Text.

Ein besonders auffälliger Verlauf des mittleren Durchmessers zeigt sich beim Versuch mit $4.3 \mu\text{mol/L}$ Eisen. Am Versuchsende nach 60 Minuten ist der mittlere Durchmesser wieder auf ungefähr denselben Wert wie zu Beginn der Reaktion gesunken, nachdem dazwischen bereits ein Anstieg auf über das Doppelte stattgefunden hat. Auch eine nähere Betrachtung der Diagramme bei niedrigeren Eisenkonzentrationen zeigt, daß hier das Auftreten eines Maximums im Verlauf der mittleren Durchmesser der Agglomerate vermutet werden kann. Eine Schwierigkeit aufgrund der erheblichen Streuung stellt hierbei die genaue Bestimmung von zeitlicher Lage und Betrag des Maximums dar. Versuchsweise wurde nun trotzdem eine Auftragung der aus den Diagrammen bestimmten Zeiten der Lage der Maxima sowie deren Beträge in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration durchgeführt. Dies ist in Abbildung 41 gezeigt.

Die schwarzen Dreiecke repräsentieren die Änderung des Zeitpunkts, zu dem das Maximum in den dargestellten Verläufen auftritt. Die offenen Rauten zeigen den maximal erreichten mittleren Durchmesser der Partikelfraktion über $10 \mu\text{m}$ an. Wichtig ist sich zu vergegenwärtigen, daß diesen Punkten kein mathematisch begründeter Zusammenhang zugrunde liegt.

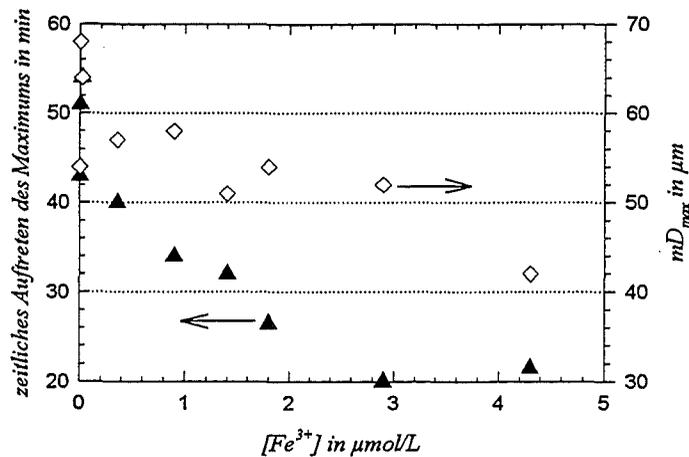


Abbildung 42: Die zeitliche Lage und der maximal erreichte mittlere Durchmesser (mD_{max}) in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration nach visueller Zuordnung der Maxima.

Unter Berücksichtigung dieser Einschränkung zeigt die Abbildung, daß sich mit steigendem Eisengehalt das Auftreten des Maximums zu immer kürzeren Reaktionszeiten hin verschiebt. Ebenso nimmt in gleicher Weise der Betrag des maximal erreichten mittleren Durchmessers mit steigender Eisenkonzentration ab. Ein quantifizierbarer Zusammenhang darf aus diesem Diagramm nicht abgeleitet werden, vielmehr kann dies allenfalls als Hinweis darauf verstanden werden, daß Eisenionen unter den herrschenden Bedingungen in einer Durchflußanlage zunächst eine die Bildung von Agglomeraten fördernde und mit steigender Versuchsdauer hemmende Wirkung aufweisen.

Die Untersuchung hinsichtlich eines Magnetfeldeinflusses auf die Agglomerationsneigung erfolgte wieder durch Anwendung statistischer Methoden. Die Wertepaare wurden einem normalen *t*-test unterzogen. Die so erhaltenen Beträge für den *t*-Wert und den *P*-Wert liegen in den Bereichen von -0.8 bis 1.6 und von 0.12 bis 0.89, so daß nach dieser Auswertung keine signifikante Differenz zwischen den Eingabegruppen besteht und damit auch keine Wirkung eines Magnetfelds auf die Bildung größerer Kristallaggregate.

Nun stellt sich weiterhin die Frage, wie die zwei gegenläufigen Tendenzen, die bei der Auswertung von Anzahl- und Volumenverteilungsdichten auftraten – Beschleunigung des Wachstums mit gleichzeitig sinkendem Wert der maximal gebildeten Größe bei der Volumenverteilungsdichte, d. h. eben auch Hemmung des Wachstums – durch die Eisenanwesenheit erklärt werden können.

Zur Erinnerung sei nochmals auf die in der Literatur beschriebenen und auch schon in Kapitel 4.2.5 diskutierten Wirkungen von Eisen auf das Wachstum von Calciumcarbonat eingegangen. Tatsächlich kann Eisen in Form von Eisen(III)-Spezies die Kristallisation von Calciumcarbonat beschleunigen oder auch hemmen [114/116/124/129]. Dies hängt sehr von den herrschenden Reaktionsbedingungen ab. Im Falle der homogenen Kristallisation, wie sie bei den hier diskutierten Versuchen vorlag, kann durch die Bildung kolloidaler oder mikropartikulärer Eisenhydroxospezies die Kristallisation beschleunigt erfolgen, da diese Hydroxide als Kristallisationskeime initierend wirken. Das Wachstum einmal gebildeter Kristalle kann jedoch von in der Reaktionslösung vorhandenen Eisenionen analog einem Fremdioneneffekt gehemmt werden. Hierbei werden reaktive Zentren der wachsenden Kristalloberfläche mit Fremdionen blockiert, so daß ein weiteres Wachstum eines homogenen $CaCO_3$ -Kristalls behindert ist.

Wenn nun davon ausgegangen wird, daß in der Volumenverteilung auch die Bildung von Agglomeraten zum Ausdruck kommt, dann stellt sich auch die Frage, wie eine Hemmung hierauf durch Eisen verstanden werden kann. Es kann davon ausgegangen werden, daß Agglomeration ein Prozeß ist, der sich aus verschiedenen Vorgängen zusammensetzt. Während die Zahl an Zusammenstößen einzelner Kristalle, welche dann zur Bildung eines Kristallaggregats führt, kaum durch die Eisenkonzentration beeinflusst sein dürfte, kann auf den Vorgang des Zusammenwachsens einmal kollidierter Kristalle, was letztlich die Voraussetzung ist für eine dauerhafte Agglomeration, ein Einfluß möglich sein. Dieses Zusammenwachsen erfolgt durch die Bildung von neuer Kristallsubstanz an den Kontaktstellen der kollidierten Kristalle, so daß diese auch nach der Kollision aneinander haften. Dieser Vorgang setzt jedoch wieder die Bildung von Kristallschichten voraus, welche aber, wie im Fall des normalen Kristallwachstums, durch Eisen behindert ist. Damit wäre ein Mechanismus denkbar, der eine verminderte Agglomeration von $CaCO_3$ -Kristallen unter dem Einfluß von Eisenionen erklären kann.

Vergleichbare Ergebnisse lassen sich auch der Literatur entnehmen. So fanden TAKASAKI et al. 1994 in ihren Impfkristall-Untersuchungen ohne Einwirkung eines Magnetfelds, daß Fe^{3+} -Ionen sehr effektiv das Calcitwachstum hemmen. Sie geben an, daß bereits eine Eisenkonzentration von 1 $\mu\text{mol/L}$ das Wachstum von Calcit bei Übersättigungen unter 4 „vollständig“ verhindert /116/. In Übertragung dieser Ergebnisse auf die in dieser Arbeit herrschenden Bedingungen kann das Vorliegen von an der Innenwand der Durchflußanlage aufgewachsenem $CaCO_3$ oder durch Zusammenwachsen kleinerer Kristalle gebildete Agglomerate mit den bei TAKASAKI et al. eingesetzten Impfkristallen verglichen werden, deren Wachstum gehemmt verläuft.

Ein abschließend mit den Steigungen der *pH*- und *Calciumkonzentrationsverläufe* durchgeführter *gepaarter t-test* zeigte, daß zwischen den Werten für Magnet- und Referenzsystem kein signifikanter Unterschied besteht. Ein Einfluß des Magnetfelds kann somit nicht nachgewiesen werden. Im Falle des *pH*-Wertverlaufs wurde ein *t*-Wert von 0.98 bei einem *P*-Wert von 0.35 und für die Calciumionenkonzentration von -1.91 und 0.09 gefunden.

Im Gegensatz zu den Wachstumsvorgängen wurde ein Eiseneinfluß auf die Geschwindigkeit von *pH*-Wert- und Calciumkonzentrationsveränderung nicht beobachtet. Die einzelnen Diagramme sind im Anhang aufgeführt.

Zusammenfassend kann aus den hier vorgestellten Ergebnissen geschlossen werden, daß auch bei Eisenanwesenheit in der Reaktionslösung kein Einfluß eines Magnetfelds nachgewiesen werden kann. Eine den Einfluß eines Magnetfelds auf die Kristallisation von $CaCO_3$ vermittelnde Wirkung des Eisens besteht somit nicht.

Trotzdem kann ein Einfluß von Eisen auf die Vorgänge beim Kristallwachstum und der Bildung von Agglomeraten aus den Ergebnissen der am Ablauf der Durchflußanlage entnommenen und auf die Partikelgröße hin untersuchten Proben interpretiert werden. Einschränkend muß jedoch gesagt werden, daß die hierbei erhaltenen Meßwerte einer zum Teil erheblichen Streuung unterliegen, so daß eine rechnerische Anpassung des Verlaufs durch eine begründete mathematische Funktion nicht möglich war. Ein Versuch zur rein qualitativen Auswertung dieser Daten zeigte, daß mit steigender Eisenkonzentration zunächst eine beschleunigte Agglomeration einhergeht. Diese so gebildeten Kristallaggregate bleiben jedoch insgesamt kleiner bei hohen Eisenkonzentrationen.

Abschließend stellt sich nun die Frage, ob sich die hier beschriebene Wirkung von Eisenionen auf die Agglomeration zwischen Kristallen auch bei der Anlagerung von Kristallen an Wänden auswirkt. Dies ist im folgenden Abschnitt diskutiert.

6.8.2.2 Der Einfluß von Eisen auf die Abscheidung von CaCO_3 im Magnetfeld

Es soll untersucht werden, welchen Einfluß gelöstes oder kolloidal vorhandenes Eisen auf die gebildeten Ablagerungen von CaCO_3 bei Anwesenheit eines Magnetfelds hat. Dabei ist neben der Menge des an den Innenwänden des Reaktionssystems – oder präziser: der Reaktoren – abgeschiedenen oder aufgewachsenen Calciumcarbonats auch die Modifikation und die Morphologie des Niederschlags von Interesse. Diesen Kriterien wird die Wahl der untersuchten Meßgrößen gerecht: *Beladung der Glasreaktoren, röntgendiffraktometrische Untersuchung des Niederschlags* aus dem Ablauf der Reaktionssysteme und Messung der *Partikelgrößenverteilung* des auf den Glasobjektträgern aufgewachsenen Niederschlags sowie dessen morphologische Beschreibung mittels Durchlichtmikroskopie.

Zunächst sei die in Abbildung 43 in Form der spezifischen Beladung der Reaktoren dargestellte Menge an abgeschiedenem CaCO_3 diskutiert.

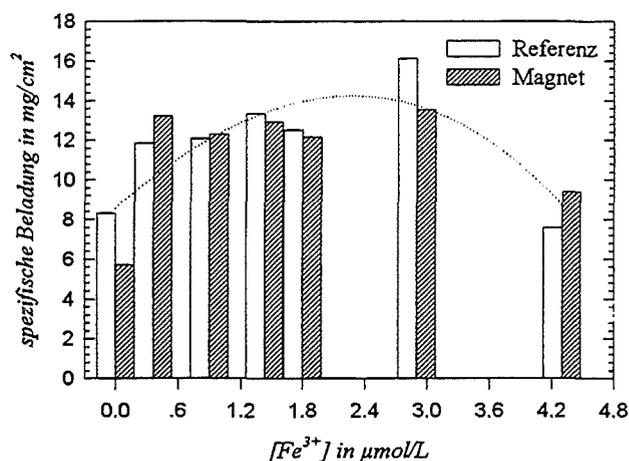


Abbildung 43: Die spezifische Beladung der Reaktoren in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration. Die gepunktete Kurve veranschaulicht den in der Diskussion beschriebenen Gang des Eiseneinflusses.

Aus Abbildung 43 wird deutlich, daß in der Reaktionslösung vorhandene Eisen(III)-Spezies einen Einfluß auf die Abscheidung von CaCO_3 an den Innenwänden der Glasreaktoren haben. Es ist wichtig zu erwähnen, daß bei der grafischen Darstellung der Beladungen auf die Werte der Versuche mit einer Konzentration von 0.002, 0.004 und 0.02 µmol/L Fe^{3+} verzichtet wurde, da sonst keine maßstäbliche Abbildung in einem Balkendiagramm möglich gewesen wäre. In der angegebenen Reihenfolge der Eisenkonzentrationen betragen sie für Referenz- und Magnetsystem: 8.86/9.03, 5.10/6.39, 4.69/5.47 (alle Werte in mg/cm²). Die spezifischen Beladungen bei niedriger Eisenkonzentration liegen damit etwa in der Größenordnung des Werts bei 0.0 µmol/L Fe^{3+} .

Abbildung 43 läßt nun den Schluß zu, daß eine Erhöhung des Eisengehalts in der Lösung zunächst eine vermehrte Abscheidung oder ein vermehrtes Aufwachsen von CaCO_3 zur Folge hat. Eine weitere Erhöhung der Eisenkonzentration scheint demgegenüber wieder einen hemmenden Einfluß zu haben. Eine Schwierigkeit bei der eindeutigen Bewertung liegt hierbei jedoch in der Tatsache, daß der Rückgang der spezifischen Beladung bei hoher Eisenkonzentration nur durch einen Meßpunkt dokumentiert ist.

Im Prinzip stellt sich jedoch eine zu der im vorigen Kapitel diskutierten Auswertung der Partikelgrößenverteilung des Ablaufs analoge Situation dar. Nimmt man die oben anhand der Aus-

wertung der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung interpretierten zunächst beschleunigend und bei höheren Konzentrationen hemmend wirkenden Eisenkontaminationen als Grundlage, kann in ähnlicher Weise geschlossen werden, daß der Anlagerung oder dem Aufwachsen an der Wand dieselben Ursachen zugrunde liegen, wie der Agglomeratbildung.

Eine statistische Auswertung hinsichtlich eines Magnetfeldeinflusses ergab, daß das angelegte Magnetfeld ohne signifikanten Einfluß war. Der *gepaarte t-test* liefert beim Vergleich der spezifischen Beladungen für *t* den Wert 0.07 und für *P* einen Wert von 0.95.

Zur genaueren Beschreibung der *Morphologie* und der *Kristallmodifikation* des gebildeten Niederschlags wurde dieser abfiltriert und röntgendiffraktometrisch untersucht. Weiterhin wurden die Abscheidungen auf den von der Reaktionslösung umspülten Glasobjektträgern der jeweiligen Reaktionssysteme einer eingehenden Betrachtung unterzogen.

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung ergab die in Tabelle 18 aufgelisteten Modifikationen des $CaCO_3$. Dabei geben die Kürzel „C“, „V“ und „A“ das Auftreten der Modifikationen Calcit, Vaterit und Aragonit an.

Tabelle 15: Die röntgendiffraktometrisch bestimmten Modifikationen des abfiltrierten Niederschlags aus den in den angegebenen Zeitintervallen gefüllten Bechergläsern (C steht für Calcit; A für Aragonit; V für Vaterit). Die zuerst benannte Modifikation ist der Hauptbestandteil. Im Magneten betrug die Induktion 7 T.

[Fe ³⁺] in µmol/L	Modifikation							
	Referenzsystem				Magnetsystem			
	0-7 min	7-14 min	14-31 min	31-48 min	0-7 min	7-14 min	14-31 min	31-48 min
0.000	C/V	C	C	C/V	C	C	C	C
0.002	C	C	C	C	C/V	C	C	C
0.004	C	C	C/V	C/V	C	C	C/V	C/V
0.02	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V
0.36	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C	C/V	C/V
0.9	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V
1.4	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	V/C
1.8	C/V	C/V	C/V	V/C/A*	C/V	C/V	C/V	V/C/A*
2.9	C	C/V	C/V	C/V	C	C/V	C/V	C/V
4.3	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V
4.3	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V	C/V

*Obwohl die Zuordnung der Reflexe mittels PC-gestützter Auswerte-Software erfolgte, kann nicht ausgeschlossen werden, daß hierbei eine Fehlinterpretation von etwas verschobenen Vateritreflexen vorliegt, zumal der Untergrund bei diesen Messungen im Vergleich zu Calcitproben sehr hoch war.

Aus Tabelle 15 wird zum einen deutlich, daß bei den Versuchen ohne Eisen oder bei sehr niedriger Eisenkonzentration fast ausschließlich Calcit gebildet wird, wohingegen bei steigender Eisenkonzentration immer Vaterit als Nebenbestandteil nachgewiesen werden kann. Man erkennt auch, daß hierzu bereits sehr geringe Konzentrationen an Eisenionen in der Reaktionslösung ausreichen. Eine zeitliche Entwicklung dieser Änderung in der Niederschlagsbildung kann jedoch aus der tabellarischen Auftragung nicht erkannt werden.

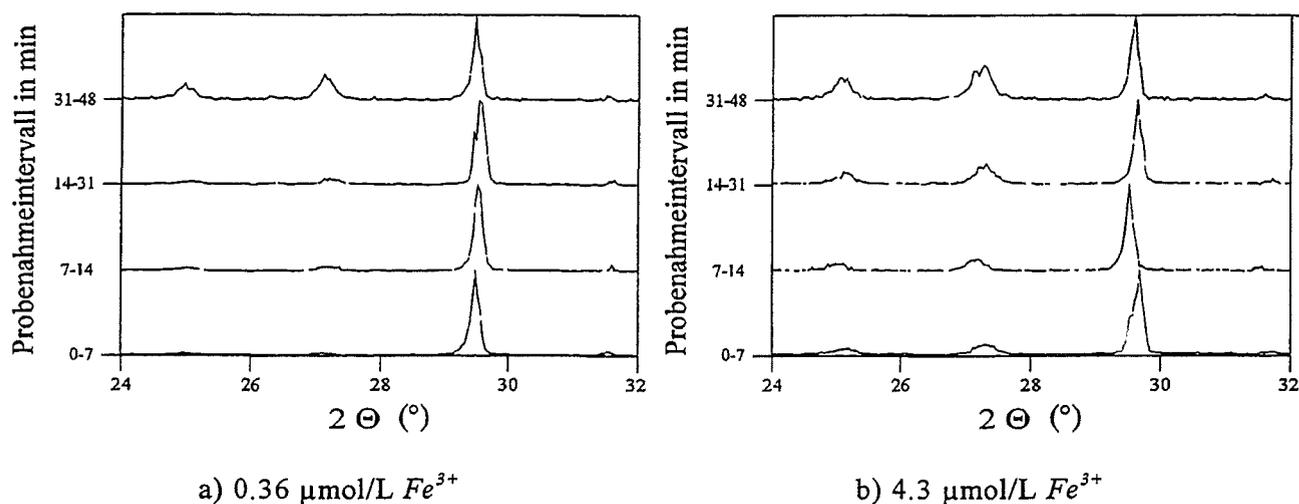


Abbildung 44: Die zeitliche Entwicklung der Zusammensetzung des am Ablauf entnommenen Niederschlags anhand der Röntgendiffraktogramme für Versuche mit unterschiedlicher Eisenkonzentration. Die Peaks können den Modifikationen Vaterit und Calcit zugeordnet werden. Die Niederschläge wurden in beiden Fällen aus den Referenzabläufen gewonnen.

Durch eine direkte Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Niederschläge, wie sie in Abbildung 44 dargestellt ist, gelingt es, eine zeitliche Entwicklung zu erkennen. Daneben zeigt ein Vergleich der Spalten für den Niederschlag aus dem Referenzsystem mit denjenigen des Magnetsystems, daß offenbar kein Einfluß des Magnetfelds auf die Bildung der Calciumcarbonatmodifikation zu bestehen scheint.

Zwei Ergebnisse lassen sich aus Abbildung 44 ableiten: zunächst der bereits oben erwähnte Zusammenhang zwischen der in der Reaktionslösung vorhandenen Eisenkonzentration und der Tendenz zu höherem Vateritanteil im Niederschlag. Weiterhin wird jedoch eine über die Versuchsdauer ebenfalls steigende Tendenz zur verstärkten Bildung von Vaterit, wie aus dem Anwachsen der beiden Peaks bei 24.8 und 27.1 ° mit fortschreitender Probenahmezeit zu erkennen ist, deutlich. Die Tatsache, daß mit steigender Eisenkonzentration der Vateritanteil im Niederschlag steigt, ist jedoch nicht gleichbedeutend mit einer Förderung der Vateritbildung. Vielmehr können der Literatur Hinweise entnommen werden, wonach bereits durch geringste Mengen an Eisen das Wachstum von Calcit gehemmt wird. So beschreiben TAKASAKI et al. 1994 die Hemmung des Calcitwachstums durch Spuren von Eisen (1 bis 9.6 μmol/L) in Abhängigkeit von der Anfangsübersättigung an $CaCO_3$ /116/. Weiterhin wird von einer Hinderung der Umwandlung von primär gebildetem Aragonit zu Calcit berichtet, sobald geringe Mengen an Eisen in der Lösung vorhanden sind. Verantwortlich sei hierfür jedoch nicht eine generelle Hemmung der Umwandlung, sondern speziell des Wachstums von Calcit, wohingegen die zur Umwandlung nötige Auflösung von Aragonit ohne Eiseneinfluß verläuft /14/. Schließt man sich dieser Argumentation an, so läßt sich der gesteigerte Vateritanteil nicht als eine bevorzugte Bildung desselben aufgrund des Eisengehalts verstehen, sondern als eine Hemmung der Umwandlung von primär gebildetem Vaterit zu Calcit. Dies deckt sich durchaus mit der Tatsache, daß unter den hier herrschenden Reaktionsbedingungen Calcit als die stabilere, Vaterit jedoch als primär gebildete Phase erwartet werden kann /16/.

Abbildung 45 zeigt die Photographien von Durchlichtmikroskopansichten dreier Glasobjektträger, die mit $CaCO_3$ -Kristallen bewachsen sind. Die Objektträger stammen aus dem Magnetsystem und wurden von Reaktionslösung umspült, die bei gleicher Übersättigung an $CaCO_3$ unterschiedliche

Eisenkonzentrationen enthielt. Die abgebildeten Kristalle lassen sich eindeutig Calcit und Vaterit zuordnen, wie dies in der in Abbildung 45 gezeigten Ausschnittvergrößerung durch ein „C“ und ein „V“ angedeutet ist. Die Zuordnung wurde durch den mikroskopischen Vergleich von reinem Calcit und Vaterit ermöglicht. Im Durchlicht erscheinen die Calcitrhoeder weiterhin als solche, aber je nach Dicke und Kristallisationsgüte hell durchscheinend oder grau und undurchsichtig. Die Vateritphärolite hingegen verlieren in der Durchsicht ihre Kugelform und erscheinen als in der Struktur „wolkige“ Scheiben, die ausschließlich dunkel sind.

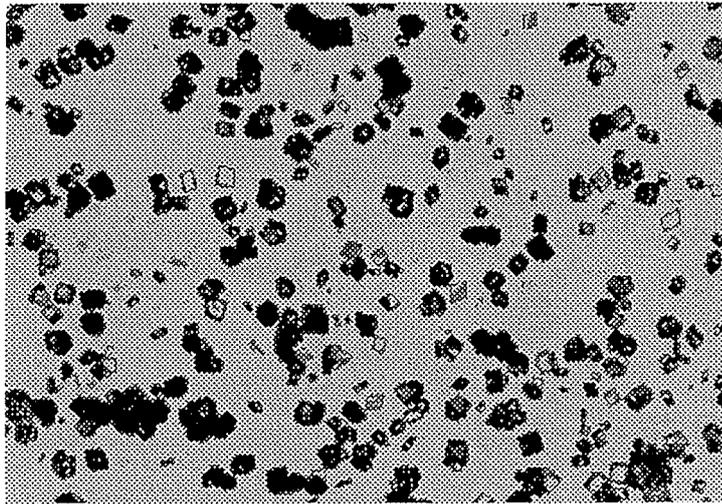
Grundsätzlich sind neben einer überwiegenden Zahl von isoliert gewachsenen Kristallen auch Agglomerate zu erkennen. Diese Agglomerate bestehen aus einer nicht spezifischen Anordnung aus primär gebildeten Vaterit- und Calcitkristallen. Eine Beurteilung hinsichtlich eines Eiseneinflusses ist anhand der visuellen Auswertung nicht möglich.

Auch ein hier nicht dargestellter Vergleich der Mikroskopie von Objektträgern aus Referenz- und Magnetsystem zur Feststellung eines Magnetfeldeinflusses zeigt keinen signifikanten Unterschied bei der aufgewachsenen Verkalkung.

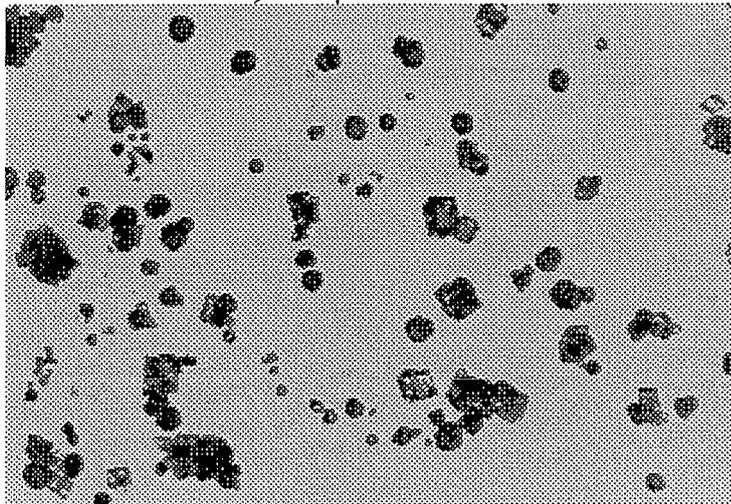
Demgegenüber zeigt sich durch die Anwesenheit von Eisen in der Lösung eine signifikante Änderung sowohl bezüglich der Zahl an abgeschiedenen Kristallen als auch bezüglich des Verhältnisses von Vaterit zu Calcit. Mit steigender Eisenkonzentration verringert sich zum einen die Zahl an abgeschiedenen Kristallen erheblich und zum anderen verschiebt sich das Verhältnis Vaterit zu Calcit deutlich zugunsten des Vaterits. So ist in Abbildung 45 a) nahezu kein scheibenförmiger Kristall und damit auch kein Vaterit zu identifizieren, während die Zahl der Vateritkristalle in Abbildung 45 c) ungefähr der der Calcitrhoeder entspricht.

Eine Erklärung für diese vermeintliche Verschiebung der Modifikation hin zur unter den herrschenden thermodynamischen Bedingungen instabileren Form des Vaterits mag, wie bereits bei der Diskussion der Kristallmodifikationen am Ablauf aufgefangener Kristalle gezeigt wurde, in der kinetischen Hemmung der Umwandlung von bei der homogenen Kristallisation gemäß der OSTWALD-VOLMERSchen Stufenregel primär gebildetem Vaterit in Calcit zu suchen sein /102/116/. Es wird also immer zuerst der instabilere Vaterit gebildet, der sich aufgrund der Eisenanwesenheit nicht oder sehr langsam in Calcit umwandelt. Von besonderer Bedeutung für die Diskussion der abgeschiedenen Kristallmodifikation ist wieder die schon weiter oben erwähnte Aussage von HERZOG et al., wonach bei der simultanen Bildung von Aragonit und Calcit die Umwandlung des Aragonits in Calcit nur deshalb gehemmt ist, weil nur das Wachstum von Calcit durch die Eisenionen gestört wird, nicht jedoch das von Aragonit /102/. Dies deckt sich mit der Beobachtung von OGINO et al., wonach die Umwandlung von Aragonit und Vaterit in Calcit auf der Auflösung der thermodynamisch instabileren Modifikation und dem daran anschließenden Wachstum des stabilen Calcits beruht /14/.

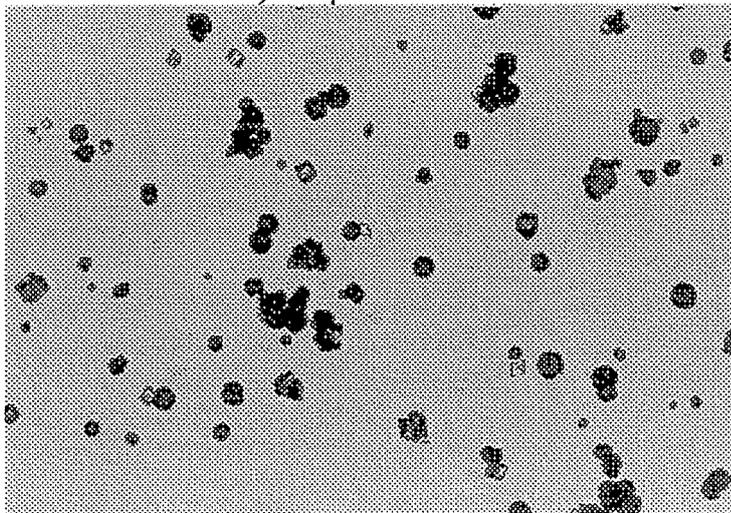
Übertragen auf diese Arbeit würde das bedeuten, daß durch die Eisenanwesenheit nicht bevorzugt Vaterit gebildet wird, sondern daß die Umwandlung von primär gebildetem Vaterit in Calcit aufgrund des hemmenden Einflusses von Eisen auf das Calcitwachstum gestört ist. Man wird folglich vermehrt Vaterit im gebildeten Niederschlag finden, sofern die Zeit zwischen Bildung des Niederschlags und Abtrennung von der Lösung in Bereichen liegt, in denen die trotz Hemmung ablaufende Umwandlung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Dies bedeutet auch, daß bei genügend langer Zeit zwischen Bildung und Gewinnung des Niederschlags die Umwandlung von Vaterit in Calcit stattgefunden haben wird und ein Eiseneinfluß dann nicht mehr nachgewiesen werden könnte.



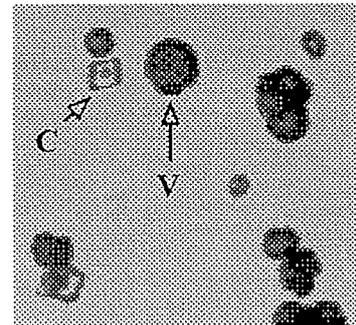
a) 0.0. $\mu\text{mol/L Fe}^{3+}$



b) 0.9 $\mu\text{mol/L Fe}^{3+}$



c) 4.3 $\mu\text{mol/L Fe}^{3+}$



d)

Ausschnittvergrößerung von
Calcit- und Vaterit-
Kristallen („C“ und „V“)

Abbildung 45: Photographien der durchlichtmikroskopierten Glasobjektträger, die während der Versuchsdauer von magnetisch behandelter Reaktionslösung umspült waren. Die Objektträger entstammen dem Magnetsystem, jedoch außerhalb des Feldes. Es sind Calcit- und Vateritkristalle zu erkennen. Die Vergrößerung ist 125-fach.

Gerade im Hinblick auf eine hinten (in Kapitel 6.9) folgende zusammenfassende Diskussion aller hier gefundenen Ergebnisse ist die Identifikation der im Durchlicht scheibenförmig erscheinenden Calciumcarbonatkristalle als Vaterit von Bedeutung. Zunächst soll jedoch der Versuch einer Quantifizierung der in Abbildung 45 dargestellten Abscheidung von $CaCO_3$ beschrieben werden.

Zur Quantifizierung der Partikelgrößenverteilung von auf Glasobjektträgern abgeschiedenen Teilchen wurde erneut das Partikelmeßgerät *CIS 100* verwendet, das mittels axial rotierendem Laserstrahl die Oberfläche abtastet und so unter der Annahme einer Population kugelförmiger Teilchen¹ deren Partikelgrößenverteilung errechnet.

Prinzipiell wurden zu den in Kapitel 6.4.5 analoge volumenbezogene Partikelgrößenverteilungen der aufgewachsenen Kristalle erhalten. Diese zeigen wieder eine sich über einen relativ großen Bereich erstreckende bimodale Verteilung, wie sie auch schon bei den Versuchen ohne Eisenanwesenheit in der Reaktionslösung erhalten worden war. Deshalb wird hier auf eine grafische Darstellung verzichtet.

Aus den bimodalen Verteilungen wurden die jeweiligen errechneten mittleren Durchmesser der aufgewachsenen Calciumcarbonatkristalle und Kristallaggregate für die weitere Untersuchung hinsichtlich eines Magnetfeld- oder Eiseneinflusses verwendet. Trägt man die mittleren Durchmesser von auf Objektträgern im Referenz- und Magnetsystem aufgewachsenen Kristallen über die Eisenkonzentration auf, so erhält man das in Abbildung 46 gezeigte Bild.

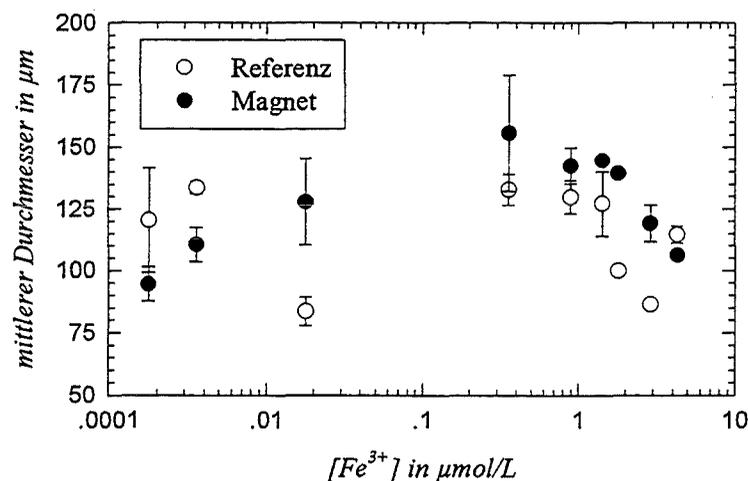


Abbildung 46: Die aus Histogrammen der Partikelgrößenverteilung von auf Glasobjektträgern aufgewachsenen $CaCO_3$ -Kristallen gewonnenen mittleren Durchmesser in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration in der Fällungslösung. $\Delta B = 7$ T

Der mittlere Durchmesser durchläuft, unabhängig vom angelegten Magnetfeld, ein Maximum und nimmt danach mit steigender Eisenkonzentration stetig ab. Bei niedrigen Eisenkonzentrationen sind die erhaltenen mittleren Durchmesser signifikant kleiner als jene bei Eisenkonzentrationen im Bereich von 0.36 bis 1.4 $\mu\text{mol/L } Fe^{3+}$. Bei noch höheren Eisenkonzentrationen sinkt der durchschnittliche Wert des mittleren Durchmessers wieder auf das Niveau ohne Eisenanwesenheit ab.

Eine eindeutige Aussage über einen Einfluß des Magnetfelds kann aus Abbildung 46 nicht getroffen werden. Festzuhalten bleibt jedoch, daß analog der spezifischen Beladung der Reaktoren zuerst ein die Bildung von Calciumcarbonatkristallen fördernder Einfluß des Eisens zu bestehen scheint, der mit weiter steigender Eisenkonzentration das Wachstum wieder hemmt, so daß im Mittel kleinere Kristalle resultieren. Insoweit stimmen die hier gefundenen Ergebnisse gut mit denen aus der

¹ Was angesichts der Vateritsphärolite eine gute, angesichts der Calcitrhomboeder aber eine grobe Näherung darstellt.

Betrachtung der Reaktorbeladung gefundenen überein. So ist es auch anschaulich, daß eine steigende oder sinkende spezifische Beladung durch das Vorhandensein größerer oder kleinerer Kristalle erklärt werden kann. Damit kann auch zur Erklärung der Partikelgrößenverteilung der abgeschiedenen $CaCO_3$ -Kristalle auf dieselbe Argumentation wie im Falle der Bildung von Wandablagerungen zurückgegriffen werden.

Zur Klärung der Frage nach einem Magnetfeldeinfluß wurden die Zahlenreihen der aus der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung resultierenden mittleren Durchmesser einem *gepaartem t-test* unterzogen. Obwohl die Kristalle auf den Objektträgern aus dem Magnetsystem im Mittel mit $127\ \mu m$ deutlich größer waren als die im Mittel $118\ \mu m$ großen „Referenzkristalle“, läßt sich ein statistisch signifikanter Unterschied nicht herleiten. Der *t*-Wert ist mit -1.13 ebenso zu klein, wie der *P*-Wert mit 0.29 zu groß ist, um eine Signifikanz anzuzeigen.

Ein Beweis dafür, daß die hier beobachteten experimentellen Befunde auch tatsächlich durch die Wirkung von Eisen auf die Kristallisation von Calciumcarbonat erklärt werden kann, sollte sich aus dem Gehalt des mitgefällten Eisens im am Überlauf der Reaktionssysteme entnommenen Niederschlag ergeben. Deshalb wurden jeweils etwa $15\ mg$ des Calciumcarbonatniederschlags aus verschiedenen Versuchsreihen und von verschiedenen Probenahmezeitpunkten in einer Mischung aus verdünnter Salzsäure und suprapurer HNO_3 gelöst und mittels *ICP-AES* auf den Gehalt an Ca^{2+} , Fe^{3+} , Si^{4+} und Zn^{2+} untersucht. In Abbildung 47 ist der Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Eisen im Niederschlag und der Eisenkonzentration in der Reaktionslösung dargestellt.

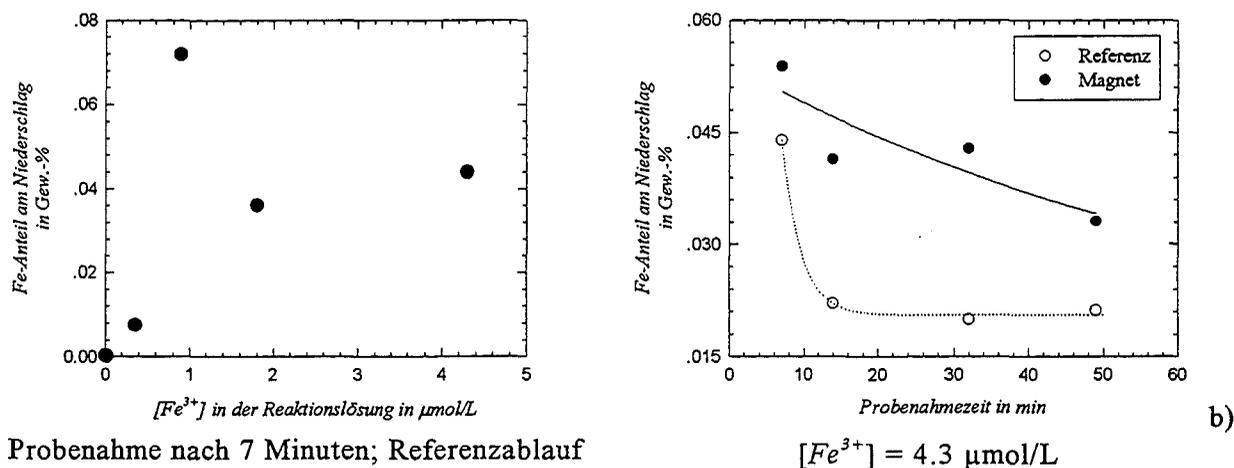


Abbildung 47: Gewichtsanteil von Eisen im Niederschlag, der aus dem Ablauf gewonnen wurde, in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration und vom Probenahmezeitpunkt.

In Abbildung 47 a) ist für die bei sieben Minuten erfolgte Probenahme der Eisenanteil in Abhängigkeit von der in der Reaktionslösung eingesetzten Eisenkonzentration gezeigt. In b) ist der Eisenanteil im Niederschlag in Abhängigkeit des Probenahmezeitpunkts für eine Eisenkonzentration von $4.3\ \mu mol/L$ dargestellt, was der höchsten Eisenkonzentration, bei der Versuche durchgeführt wurden, entspricht.

Aus Abbildung 47 a) wird der gesuchte Zusammenhang zwischen der Eisenkonzentration in der Lösung und dem Eisenanteil am gebildeten Calciumcarbonatniederschlag trotz der erheblichen Streuung der Meßwerte deutlich. Mit steigender Eisenkonzentration nimmt der Eisengehalt in erster

Näherung auch im Niederschlag zu. Die ebenfalls untersuchten Zink- und Kieselsäuregehalte sind für alle Proben nahezu gleich, so daß davon ausgegangen werden kann, daß diese ohne näher zu untersuchenden Einfluß auf die Kristallisation von CaCO_3 sind.

Ein interessanter Aspekt ergibt sich aus Abbildung 47 b), der zu entnehmen ist, daß zum einen der Eisenanteil in den Niederschlägen aus dem Magnetsystem ungefähr doppelt so hoch ist wie in den Niederschlägen aus dem Referenzsystem. Zum zweiten ist der Eisenanteil des Niederschlags von der Versuchszeit abhängig. Zu Anfang des Versuchs ist der Eisengehalt im Calciumcarbonatniederschlag höher als gegen Ende des Versuchs, obwohl die mittlere Verweilzeit und damit die Reaktionsdauer unverändert blieben.

Dies läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß zu Beginn des Versuchs die Kristallisation in der Hauptsache aufgrund der fördernden Wirkung von Eisenhydroxospezies in der Lösung stattfindet, so daß in den entstehenden Kristallen vermehrt Eisen gefunden wird, wohingegen mit steigender Versuchsdauer und damit steigender Zahl an bereits in der Durchflußanlage vorhandenen CaCO_3 -Kristallen das Kristallwachstum ohne Eisenhydroxokristallkeime vonstatten gehen kann.

Weiterhin ist denkbar, daß bereits in der eisenhaltigen Eduktlösung (CaCl_2 -Lösung) eine Ausfällung von Eisenhydroxospezies beginnt. Dies wurde jedoch nicht überprüft.

Eine vollständige Erklärung für den im Magnetniederschlag deutlich erhöhten Eisengehalt, wie er in Abbildung 47 b) dargestellt ist, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden. Möglicherweise ist der in Kapitel 3.2.1 beschriebene Einfluß eines starken Magnetfelds auf die Agglomeration von Kolloiden für die verstärkte Bildung nicht filtergängiger Eisenhydroxide verantwortlich, die dann auch mitfiltriert werden und scheinbar den Eisenanteil in den Niederschlägen erhöhen /102/.

6.8.3 Resümee

Grundsätzlich konnte an keinem der untersuchten Meßparameter eine durch die Wirkung des Magnetfelds hervorgerufene Veränderung festgestellt werden. Damit muß aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, daß auch durch vorhandenes Eisen, als Substanz mit einem gegenüber Calciumcarbonat erheblich höheren Betrag der magnetischen Suszeptibilität, kein die Wirkung des Magnetfelds vermittelnder Vorgang verknüpft ist. In dieser Arbeit kann damit also auch kein indirekter Einfluß des Magnetfelds auf die Kalkabscheidung nachgewiesen werden.

Die hier beobachteten Ergebnisse zeigen jedoch, daß durch die Anwesenheit von Eisen in der Reaktionslösung (auch ohne Einwirkung eines Magnetfelds) auf das Kristallwachstum sowie auf die gebildete Modifikation einen mitunter deutlicher Einfluß ausübt. Eine mathematische Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Eisenkonzentration und den Änderungen der Meßgrößen konnte jedoch in keinem Fall durchgeführt werden, da die Streuung der Meßwerte die Wahl einer begründeten mathematischen Funktion zur Anpassung nicht erlaubte.

Es zeigte sich jedoch, daß bereits ab einer Konzentration von ungefähr $0.02 \mu\text{mol/L Fe}^{3+}$ in der Lösung die Umwandlung von primär gebildetem Vaterit in Calcit gehemmt wird, wodurch der Anteil des Vaterits gegenüber dem des Calcits im Niederschlag mit steigender Eisenkonzentration zunimmt. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß Eisen einen in Abhängigkeit von der Konzentration entweder die Bildung von Ablagerungen und Kristallen fördernden oder hemmenden Einfluß haben kann. Für die Bildung von Wandablagerungen erwies sich eine Eisenkonzentration von bis zu $2.0 \mu\text{mol/L}$ als fördernd und darüber hinaus als die Abscheidung hemmend.

Das Wachstum der durch Agglomeration entstandenen Kristalle in der Lösung – die zum Teil mehr als 75 % der Gesamtmasse des Niederschlags ausmachen – durchlief bei Eisenanwesenheit ein Maximum, dessen Lage und Höhe sich mit steigender Eisenkonzentration zu niedrigen Versuchszeiten und zu kleineren Werten für den mittleren Durchmesser hin verschob. Bereits eine Eisen(III)-Konzentration in der Reaktionslösung von $1.8 \mu\text{mol/L}$ führt dazu, daß nach einer Stunde Versuchsdauer die Größe der so gewachsenen Agglomerate von ca. $60 \mu\text{m}$ für den Versuch ohne Eisen auf etwa zwei Drittel abgesunken ist. Auch die Größe der auf einer Glasoberfläche aufgewachsenen CaCO_3 -Kristalle hängt von der Eisenkonzentration ab. Bis zu einer Konzentration von etwa $1.4 \mu\text{mol/L Fe}^{3+}$ fördert Eisen die Bildung größerer Kristalle, wohingegen höhere Eisenkonzentrationen wieder ein Absinken des mittleren Durchmessers der gewachsenen Kristalle bis auf den anfänglichen Wert ohne Eisenanwesenheit verursachen.

Ein Einfluß von Eisenionen im untersuchten Konzentrationsbereich auf die weiterhin untersuchten Parameter pH-Wert und Calciumkonzentration konnte nicht beobachtet werden.

Das folgende Kapitel wird sich unter anderem mit der Frage beschäftigen, wie diese Ergebnisse mit der Vorstellung der Wirkung magnetischer Wasserbehandlungsgeräte in Einklang gebracht werden können.

6.9 Versuch einer weitergehenden Interpretation der Ergebnisse aus den Magnetversuchen – Ausblick

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten Untersuchungen zum Einfluß magnetischer Kräfte auf die Calciumcarbonatabscheidung aus wäßriger Lösung haben gezeigt, daß eine Wirkung seitens stationärer Magnetfelder bis zu einer Induktion von 7 T nicht besteht.

Wie die anschließend folgende Diskussion zeigen wird, kann aus den Ergebnissen dieser Arbeit aber auch der Schluß gezogen werden, daß in früheren Veröffentlichungen auf diesem Gebiet die Wirkungen anderer Einflußgrößen vernachlässigt wurden und eventuelle Effekte irrtümlich auf den Einfluß des Magnetfelds zurückgeführt wurden.

– A –

Im einzelnen haben zunächst Untersuchungen zur Kristallisation von $CaCO_3$ in einer Durchflußanlage, die eine parallele Untersuchung der Vorgänge im Magnetfeld und an einem Referenzort erlaubten und ohne Zugabe weiterer Ionen bei 25 °C stattfanden, keine statistisch signifikante Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke ergeben. Dies gilt für die untersuchten Größen: *pH-Wert, Calciumkonzentration, mittlerer Partikeldurchmesser, gebildete Kristallmodifikation, Abscheidung an der Wand.*

Einzig die Partikelgrößenverteilung von auf Glasobjektträgern aufgewachsenen $CaCO_3$ -Kristallen, in der Hauptsache Calcit, zeigen eine Tendenz, die ein durch das Magnetfeld gefördertes Wachstum vermuten lassen könnten. Diese Tendenz erwies sich jedoch als statistisch nicht signifikant.

Ein Problem bei der Beurteilung der Signifikanz war das Auftreten von Standardabweichungen der angepaßten oder ermittelten Parameter, die im Mittel bei ungefähr 15 % lagen. Dies bedingte, daß eventuell erkennbare Wirkungen infolge des Magnetfeldeinflusses einen über diesen Wert hinausgehenden Betrag haben mußten. Eine Beurteilung der Bedeutung eines eventuellen Unterschieds zwischen den Datengruppen für die Referenz- und Magnetparameter erfolgte auf Grundlage der Tatsache, daß dieser Unterschied nicht nur statistisch gesichert vorhanden sein muß, sondern auch etwa dem dreifachen Wert der Standardabweichung entsprechen sollte.

Die Untersuchung der Abscheidung von $CaCO_3$ auf anderen Materialien als Glas ergab, daß unter den hier herrschenden relativ kurzen Kontaktzeiten von Abscheidematrix und Reaktionslösung kein materialspezifischer Einfluß zu existieren scheint. Vielmehr zeigte sich, daß die Oberflächenbeschaffenheit eine den Vorgang bestimmende Rolle spielt. Untersucht wurden neben Glas noch Plexiglas, Messing, Kupfer, V4A-Stahl, verzinktes Blech und PVC. Während auf Glas und Plexiglas im Durchmesser etwa 20 bis 50 µm große isolierte Kristalle aufwuchsen, konnte bei den anderen Oberflächen ein flächendeckender Aufwuchs beobachtet werden. Dies wurde darauf zurückgeführt, daß deren Oberfläche nicht glatt war, sondern über eine Vielzahl an atomaren Stufen verfügte.

Der Einfluß des Magnetfelds auf die an den verschiedenen Materialien abgeschiedenen oder aufgewachsenen Kristalle konnte nur visuell durch Rasterelektronenmikroskopie beurteilt werden. Ein eindeutiger Zusammenhang scheint nicht zu bestehen.

– B –

Ein weiterer Schwerpunkt der hier vorgestellten Interpretation stellt der Vergleich der durchgeführten Untersuchungen zum Einfluß von Eisen bei der magnetischen Wasserbehandlung mit in der Literatur veröffentlichten Berichten zum Einfluß von Magnetfeldern auf die Abscheidung von $CaCO_3$ dar.

Aus diesem Vergleich von Literaturangaben mit Ergebnissen dieser Arbeit soll ein Hinweis zur sorgfältigen Überprüfung diverser, dort veröffentlichter Schlußfolgerungen gegeben werden. Am Ende dieses Abschnitts wird die Einsicht stehen, daß aus den vorangegangenen Ergebnissen geschlußfolgert werden kann, daß einige in der Literatur dem Magnetfeld zugeschriebene Effekte mit hoher Wahrscheinlichkeit auf den Einfluß von Spuren von Eisen zurückzuführen sind. In letzter Konsequenz wird daraus allerdings auch geschlossen werden können, daß handelsübliche Wasserbehandlungsgeräte durchaus eine die Kristallisation von $CaCO_3$ beeinflussende Wirkung haben können, auch wenn dies in keinem Zusammenhang mit dem Magnetfeld steht, sondern auf oxidative Prozesse an den Installationsteilen zurückgeht.

Zunächst soll in Erinnerung gerufen werden, daß die Wahl der Meßgrößen in den in Abschnitt 6.8.2 beschriebenen Untersuchungen zum Einfluß von Eisen auf die Kristallisation von $CaCO_3$ im Magnetfeld eine Aussage über die weitaus meisten in der Literatur als von Magnetfeldern beeinflusste Parameter erlaubt. Dies sind neben Aussagen zur Kinetik aus der Beobachtung der Änderungen von pH-Wert, Calciumkonzentration und der Partikelgrößenverteilung gebildeter Calciumcarbonatkristalle auch Aussagen der Thermodynamik (Modifikation) und solche, die eher von einem praxisbezogenen Gesichtspunkt von Interesse sind, wie die Menge des auf Wänden abgeschiedenen oder haftenden $CaCO_3$.

Weiterhin ist wichtig, sich vor Augen zu halten, daß die beschriebenen Veränderungen dieser Meßgrößen bereits durch Spuren von Eisen hervorgerufen werden.

Gegen Ende der achtziger Jahre dieses Jahrhunderts hat vor allem eine von KRONENBERG veröffentlichte Studie über die Beeinflussung der Kalkbildung durch geeignet angeordnete Permanentmagnete zumindest die deutsche Sanitär- und Installationsindustrie in Aufregung versetzt /59/60/61/62/. Das von ihm untersuchte System zur magnetischen Behandlung von Wasser beruht auf der alternierenden Anordnung von Ringmagneten um eine gerade Fließstrecke, in deren Mitte sich ein Weicheisenkern zur Bündelung der Magnetfeldlinien befand. Durch die alternierende Anordnung der Ringmagnete sollte auf die durch ein magnetisches Wechselfeld fließenden Lösungen ein Resonanzeffekt wirken, der für die beobachteten Effekte verantwortlich gemacht wurde. Eine Fülle von Untersuchungen der Wirkungsweise handelsüblicher Geräte folgte von Seiten namhafter Institute /63/80/81/82/. Keine dieser Untersuchungen konnte letztlich eine befriedigende Erklärung für die widersprüchlichen Ergebnisse der unterschiedlichen Untersuchungen geben.

In diesem Kapitel soll nun versucht werden, genau dies zu tun. Eine erste Annahme hierbei ist, daß die in der Literatur und auch in den Verbraucherberichten genannten Einflüsse der Magnetbehandlungsgeräte tatsächlich beobachtet wurden. Nur dann ergibt eine Diskussion und ein Erklärungsversuch auch Sinn. Die Notwendigkeit dieser Annahme zeigen Untersuchungen, die belegen, daß häufig subjektives Empfinden oder Vertuschung von experimentellen Mängeln die Grundlage bei der Bewertung von magnetischen Effekten in der praktischen Anwendung sind /81/.

Die zunächst diskutierten und mutmaßlich vom Magnetfeld beeinflussten Größen sind die Bildung von Wandablagerungen, Kristallform und -modifikation sowie die Größe der gebildeten Kristalle.

KRONENBERG beschreibt die durch das Magnetfeld bewirkten Änderungen durch Auszählen von nach der Behandlung auf Mikroskopobjektträgern gebildeten „scheibenförmigen“ Kristallen gegenüber vorher gebildeten, verästelten Kristallen. Insgesamt nimmt auch die Zahl der abgeschiedenen Kristalle und damit auch die abgeschiedene Menge durch die scheinbare Wirkung des Magnetfelds ab. In der Tat zeigen dies die veröffentlichten Photographien (siehe auch Seite 120) /59/60/. Genau dieser experimentelle Befund wurde auch in Abschnitt 6.8.2.2 beschrieben. In Abbildung 45 sind die Fotografien der auf Glasobjektträgern aufgewachsenen $CaCO_3$ -Kristalle in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration gezeigt. Interpretiert man nun die von KRONENBERG gefundenen scheibenförmigen Kristalle als Vateritkristalle, die in Abbildung 45 ja auch als Scheiben erscheinen, kann zusammen mit der Tatsache, daß sich in beiden Arbeiten die Zahl an Kristallen verringert, auf einen von ihm nicht als solchen erkannten Einfluß von Eisenverunreinigungen geschlossen werden. Zudem sei noch daran erinnert, daß bei genügend hoher Eisenkonzentration (ca. 1 $\mu\text{mol/L}$) in dieser Arbeit ein Rückgang der spezifischen Beladungen der Glasreaktoren, als Maß für die Tendenz zur Bildung von Kalkablagerungen, festgestellt wurde.

Die Quelle für eine mögliche Eisenkontamination in KRONENBERGs Versuchsanordnung stellt der zur Bündelung der Feldlinien eingebaute Weicheisenstab, der vom Wasser umspült wurde, dar. Durch den Analogieschluß, daß gleiche Beobachtungen auf die gleiche Ursache zurückzuführen seien, können folglich die Beobachtungen KRONENBERGs ohne Einfluß eines Magnetfelds gedeutet werden. Einzig die Annahme des Einflusses von Eisenionen genügt zur befriedigenden Erklärung.

Auch die häufig in der Literatur erwähnten Magnetfeldeinflüsse auf die gebildeten Modifikationen und die Größe der gewachsenen $CaCO_3$ -Partikel lassen sich unter Berücksichtigung der in Kapitel 6.8.2 dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse verstehen, ohne daß ein Magnetfeld notwendig wäre. Wieder ist die Eisenanwesenheit der Schlüssel zur Aufklärung.

Ausgehend von der Vorstellung, daß durch die Anwendung eines magnetischen Wasserbehandlungsgeräts die Abgabe kleinster Mengen Eisen in das Wasser verursacht wird – wie dies aufgrund korrosiver Vorgänge im Rohrleitungssystem durchaus denkbar ist –, werden zum Teil erhebliche Änderungen im Kristallisationsverhalten von $CaCO_3$ zu erwarten sein. Dies zeigen die in Kapitel 6.8.2 erläuterten Ergebnisse. Gegenüber dem Zustand vor Einbau des Wasserbehandlungsgeräts wird sich das Spektrum der gebildeten Modifikationen hin zu den bei der homogenen Kristallisation primär gebildeten Modifikationen verschieben, da das Eisen indirekt die Umwandlung dieser in den unter normalen Bedingungen thermodynamisch stabileren Calcit verhindert. Ebenso wird eine Änderung der mittleren Größe der gebildeten Calciumcarbonatkristalle erfolgen, wobei sowohl für die an einer Wand abgeschiedenen Kristalle als auch für die in der Suspension gewachsenen in gleicher Weise eine Abhängigkeit von der Eisenkonzentration gilt, wie aus Abbildung 41 (Seite 104) für die massenspezifische Partikelgrößenverteilung und Abbildung 46 (Seite 112) deutlich wird. Bei relativ niedrigen Konzentrationen wird mit einer zu größeren Werten verschobenen Partikelgrößenverteilung zu rechnen sein, bei höheren Konzentrationen werden aufgrund der dann das Kristallwachstum hemmenden Eigenschaft der Eisenionen kleinere Kristalle als vor dem Einbau des Wasserbehandlungsgeräts (und damit vor der mutmaßlichen Eisenexposition) erhalten werden.

Zusätzlich zu den Schlußfolgerungen, die aus den bisher beschriebenen Ergebnissen gezogen werden konnten, besteht ein weiterer Hinweis auf den Einfluß von Eisen auf die Magnetbehandlung von $CaCO_3$ bezüglich der mehrfach in der Literatur erwähnten „pulvrigen“ und „weichen“ Konsistenz des gebildeten Niederschlags /60/86/. So wird im *CD RÖMPP* beschrieben, daß Kesselstein – die Variante der in technischen Anlagen gebildeten Kalkinkrustationen – „weicher“ wird, wenn Eisen-

oxidhydrate ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) mit abgeschieden werden /139/. Verursacht nun die vermeintliche „magnetische Behandlung“ des Wassers das Vorhandensein von Eisenionen in der Lösung, dann kann durch eine Kofällung von Eisenoxidhydraten die Konsistenz des Niederschlags nachhaltig beeinflusst werden. Die resultierende Abscheidung erscheint weicher.

Schließlich läßt sich auch der Gedanke, wonach magnetbehandeltes Wasser ein „Erinnerungsvermögen“ hinsichtlich der Magnetbehandlung besitzt, auf die durch die Magnetbehandlung zurückgehende Eisenanwesenheit konzentrieren. Wird durch ein physikalisches Wasserbehandlungsgerät, unabhängig von der Wirkungsweise, die Eisenkonzentration in der Lösung erhöht, so werden die Effekte, welche auf die Eisenanwesenheit zurückgehen, so lange auftreten, wie das Eisen – in welcher Form auch immer (vergleiche Kapitel 4.2.5) – in Lösung vorliegt. Durch die Annahme, der sogenannte „Memory-Effekt“ gehe auf Eisenanwesenheit in der Lösung zurück, läßt sich auch das Abklingen der vermeintlich durch die Magnetbehandlung ausgeübten Wirkung erklären: Einmal durch Korrosion gebildete Fe^{2+} -Ionen werden aufgrund vorhandenen Sauerstoffs im Wasser zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert, wodurch bei einer gewissen Konzentration das sehr niedrige Löslichkeitsprodukt von „ $Fe(OH)_3$ “ erreicht wird und der in Kapitel 4.2.5 beschriebene Prozeß der Bildung kolloidaler Eisenhydroxo-Spezies bis hin zu nahezu wasserfreien Eisenoxidhydraten einsetzt. Nach Abschluß der Bildung solcher fester und letztlich nahezu unlöslicher Spezies wird auch die durch die Magnetbehandlung hervorgerufene, aber auf Eisenanwesenheit beruhende Wirkung nachlassen.

Als Resümee dieses Abschnitts mag somit gelten, daß die vereinzelt in der Literatur geäußerte Vermutung, wonach ein Effekt eines Magnetfelds auf der durch das Magnetfeld ausgelösten Korrosion beruht /80/, durchaus in die richtige Richtung bei der Interpretation von sich widersprechenden Aussagen in der Magnetochemie wäßriger kalkreicher Lösungen weist. Allerdings zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, daß dazu nicht einmal die Annahme notwendig ist, daß die Korrosion durch das Magnetfeld selbst ausgelöst wird.

Zu einer ähnlichen Aussage kommen auch HERZOG et al. in einer 1989 veröffentlichten Studie über die Umwandlung von Aragonit und das Wachstum von Calcit im Hinblick auf die magnetische Wasserbehandlung /102/ sowie PANDOLFO et al., die gar eine Mindestmenge Eisen von 5 $\mu\text{g/L}$ empfehlen, damit die magnetische Behandlung von Wasser mit dem von ihnen verwendeten handelsüblichen Gerät Wirkung zeigt /93/.

7 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die homogene Kristallisation von CaCO_3 bei bis zu 70-facher Übersättigung in absatzweise und im Durchfluß betriebenen Reaktoren untersucht. Hauptaugenmerk wurde auf die Frage nach einer Wirkung von starken stationären Magnetfeldern mit Flußdichten bis 7 T auf die Abscheidung von Calciumcarbonat gerichtet.

Den Hintergrund dieser Untersuchungen bildet die Existenz von handelsüblichen physikalischen Wasserbehandlungsgeräten, die auf Magnetbasis eine Beeinflussung der Vorgänge bei der Abscheidung von Kalk aus harten Wässern verursachen sollen, so daß es zu keiner Bildung von Kalkinkrustationen an Wänden von Rohrleitungen kommt. In vielen Fällen sind die von zufriedenen Anwendern in zum Teil auch populärwissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlichten Berichte nicht nachvollziehbar. Ebenso widersprechen sich, wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, häufig die experimentellen Ergebnisse jener Gruppen, die sich um eine grundlegende Aufklärung der bei Anwesenheit eines Magnetfelds während der Kristallisation von CaCO_3 auftretenden Effekte bemühten. Diesen Widerspruch zu klären, war Ziel dieser Arbeit.

In Vorversuchen mit Rührkessel-Reaktoren in der *free drift*-Methode konnte gezeigt werden, daß bei der homogenen Kristallisation von CaCO_3 ausgehend von hohen Anfangsübersättigungen neben dem Wachstum der Kristalle durch Einlagerung von Ionen in das Kristallgitter auch die Bildung von Agglomeraten bestimmend ist. Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von 11 °C bis 45 °C. Bei Anfangsübersättigungen zwischen 40 und 70 (Sättigungsindex *SI* von 2.4 bis 2.7) wurde beobachtet, daß in Abhängigkeit von der Temperatur bereits nach ungefähr 5 Minuten keine Änderung der Calciumkonzentration mehr erfolgte. Der Vorgang des Kristallwachstums bei solch hohen Anfangsübersättigungen verlief damit neben dem *Einbau von Ionen in das Kristallgitter* noch über die Prozesse *Bildung von Agglomeraten* und *Wachstum größerer Kristalle auf Kosten kleinerer*, wobei die Anfangsphase des Wachstums (ca. 10 Minuten) nach den Theorien von LIFSHITZ und SLYOZOV sowie von WAGNER beschrieben werden konnte. Es zeigte sich, daß das Kristallwachstum von CaCO_3 in diesem Zeitraum ein reaktionskontrollierter Vorgang ist.

Die unter diesen Bedingungen in zwei Stunden Versuchsdauer gebildete Kristallmodifikation war Calcit. In seltenen Fällen konnte Vaterit oder Aragonit im Spurenbereich nachgewiesen werden.

In Versuchen bezüglich des Einflusses von Fe^{3+} -Ionen bis zu einer Konzentration von 10 $\mu\text{mol/L}$ zeigte sich, daß diese die homogene Kristallisation von CaCO_3 beschleunigen. Als Erklärung wird die Anwesenheit von Eisenhydroxospezies angeführt, die als Kristallisationskeime und somit wachstumsfördernd wirken.

Die Versuche zur Beeinflussung der Abscheidung von CaCO_3 unter Einfluß stationärer starker Magnetfelder wurden in einer eigens dafür entwickelten Durchflußapparatur bei magnetischen Induktionen bis zu 7 T durchgeführt, die in einem supraleitenden Magnet erzeugt wurden. Die Apparatur bot die Möglichkeit der gleichzeitigen Beobachtung der Abscheidung von CaCO_3 sowohl unter Einfluß des Magnetfelds als auch bei Abwesenheit desselben. Diese parallele Durchführung zweier mit derselben Reaktionslösung gespeisten Kristallisationsreaktoren in einer Gesamtanlage

mit bis auf den Magneten identischem Aufbau beider „Straßen“ ermöglichte es, mit statistischen Methoden eine Aussage über den Einfluß des Magnetfelds machen zu können.

Die Versuche wurden bei 70-facher Übersättigung ($SI = 2.7$), einer Temperatur von 25 °C und einer Dauer von 60 Minuten durchgeführt. Die mittlere Verweilzeit in der Gesamtanlage betrug bei einer Fließgeschwindigkeit von 0.4 m/s ungefähr 16 Sekunden und im Magnetfeld ungefähr 3 Sekunden. Durch eine Auswertung der Meßgrößen *pH-Wert*, *Calciumkonzentration*, *Partikelgrößenverteilung*, *Kristallmodifikation* und *der Abscheidung von CaCO_3 an einer Matrix* sollten Effekte des Magnetfelds bezüglich der Thermodynamik, der Reaktionskinetik und der Abscheidetendenz von CaCO_3 untersucht werden.

Bei Versuchen mit reiner Lösung, die nur Calcium und Carbonat enthielt, konnte bei der Auswertung der Meßgrößen keine statistisch signifikante Änderung durch einen Magnetfeldeinfluß festgestellt werden. Im Mittel lag die beobachtete Standardabweichung von Meßwertverläufen bei ungefähr 15 %.

Trotz konstanter Nachlieferung an Eduktlösungen wurde weder beim pH-Wertverlauf noch bei den Verläufen der Partikelgrößen und der Calciumkonzentration innerhalb der Versuchszeit ein stationärer Zustand erreicht. Es bildete sich hauptsächlich Calcit mit Spuren an Vaterit. Auch bei dieser relativ kurzen Verweilzeit konnte das Auftreten von Kristallagglomeraten nachgewiesen werden.

Die unter diesen Bedingungen durchgeführte Abscheidung von CaCO_3 auf anderen Materialien als Glas ergab, daß eine Übertragbarkeit von mit Glasapparaturen gewonnenen Ergebnissen hinsichtlich der Menge des abgeschiedenen Kalks an der Wand nur bedingt möglich ist. Die Oberflächenbeschaffenheit erwies sich als dominierender Faktor, der im Fall von Glas- und Plexiglas-Matrices zur Abscheidung ca. 20 bis $50\text{ }\mu\text{m}$ großer Kristalle führte und bei den Materialien PVC, V4A-Stahl, Messing, Kupfer und verzinktes Blech zu einem dichten Aufwuchs kleinerer Kristalle mit Durchmessern unter $10\text{ }\mu\text{m}$ und vereinzelt großen Kristallagglomeraten.

Weiterhin durchgeführte Untersuchungen zum Einfluß von Eisenionen im Konzentrationsbereich von 0 bis $4.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ während der magnetischen Behandlung von Calciumcarbonat zeigten, daß bereits geringste Eisenkonzentrationen die im Durchfluß durchgeführte homogene Kristallisation von CaCO_3 erheblich beeinflussen können. Das Spektrum der gebildeten Kristallmodifikationen verschiebt sich bereits ab einer Eisenkonzentration von $0.02\text{ }\mu\text{mol/L}$ zugunsten der primär gebildeten Phase Vaterit.

Eine Auswertung der volumenbezogenen Partikelgrößenverteilung zeigt, daß die Größe der in der Reaktionssuspension gebildeten Kristallagglomerate, die 75 % der Gesamtmasse des gefällten Calciumcarbonats ausmachen, im Verlauf des Versuchs ein Maximum durchläuft, dessen Betrag und zeitliche Lage sich mit steigender Eisenkonzentration zu kleineren Werten verschiebt. Dies führt dazu, daß bei niedrigen Eisenkonzentrationen Kristallagglomerate mit einem Durchmesser von ungefähr $60\text{ }\mu\text{m}$ erhalten werden, wohingegen bei einer Eisenkonzentration von $4.3\text{ }\mu\text{mol/L}$ noch ungefähr $30\text{ }\mu\text{m}$ große Partikeln auftreten.

Auch die Abscheidung von Calciumcarbonat an der Wand wird durch Eisen beeinflusst. Eisenkonzentrationen unter $1\text{ }\mu\text{mol/L}$ fördern unter den hier herrschenden Bedingungen die Bildung von Abscheidungen, wohingegen höhere Konzentrationen eine Abscheidehemmung bewirken.

Ein abschließender Vergleich der hier gefundenen Ergebnisse mit Berichten aus der Literatur legt den Schluß nahe, daß einige dort dem Einfluß von Magnetfeldern zugeschriebene Wirkungen auf einem nicht als solchen erkannten Eiseneinfluß beruhen. Die Eisenkontaminationen müssen hierbei nicht zwangsläufig aus Prozessen stammen, die selbst auf den Einfluß von Magnetfeldern zurückgehen, sondern werden durch die Korrosion von eisenhaltigen Einbauten oder Installationen verursacht.

8 Literaturverzeichnis

- /1/ ZIHLMANN V.: Sinnfindung als Problem der industriellen Gesellschaft
Dissertation, Verlag Rüegger Dissenhofen (1980) 26
- /2/ ZADEL G., EISENBRAUN C., WOLFF G.-J., BREITMAIER E.: Enantioselektive Reaktionen im statischen Magnetfeld
Angew. Chem., **106**(4) (1994) 460-463
- /3/ GÖLITZ P.: Enantioselektive Reaktionen im statischen Magnetfeld? - Falscher Alarm!
Angew. Chem., **106**(14) (1994) 1525
- /4/ GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie: Calcium, Teil B
Lieferung 3; 8. Auflage (1961) 861-949
- /5/ LANDOLDT-BÖRNSTEIN: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology
New Series, **16** (1986) 288-289
- /6/ PLUMMER L.N., BUSENBERG E.: The Solubilities of Calcite, Aragonite and Vaterite in CO₂-H₂O Solutions between 0 and 90°C, and an Evaluation of the AQUEOUS Model for the System CaCO₃-CO₂-H₂O
Geochim. Cosmochim. Acta., **46** (1982) 1011-1040
- /7/ BORCHARDT-OTT W.: Kristallographie
Springer Verlag (1976) 150f
- /8/ KLEBER W.: Einführung in die Kristallographie
VEB Verlag Technik Berlin, 16. Auflage (1983) 144f
- /9/ RAMDOHR P., STRUNZ H.: Klockmann's Lehrbuch der Mineralogie
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart (1967) 15. Auflage 545ff
- /10/ WIBERG N.: Hollemann-Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Walter de Gruyter Verlag (1985) 91.-100. Auflage 915f
- /11/ BÜCHNER W., SCHLIEBS R., WINTER G., BÜCHEL K.H.: Industrielle Anorganische Chemie
Verlag Chemie (1984) 386-392
- /12/ GREENWOOD N.N., EARNSHAW A.: Chemie der Elemente
Verlag Chemie (1988) korrigierter Nachdruck der 1. Auflage 130-150
- /13/ SIGG L., STUMM W.: Aquatische Chemie
Verlag der Fachvereine Zürich und B.G. Teubner Verlag Stuttgart (1994) 3. Auflage 86-88
- /14/ OGINO T., SUZUKI T., SAWADA K.: The Formation and Transformation Mechanism of Calcium Carbonate in Water
Geochim. Cosmochim. Acta., **51** (1987) 2757-2767
- /15/ KITANO Y.: A Study of the Polymorphic Formation of Calcium Carbonate in Thermal Springs with an Emphasis on the Effect on Temperature
J. Chem. Soc. Japan, **35**(12) (1962) 1980-1985
- /16/ KAMHI S.R.: On the Structure of Vaterite

- rite, CaCO_3
Acta Cryst. **16** (1963) 770-772
- /17/ CARLSON W.D.: The Polymorphs of CaCO_3 and the Aragonite-Calcite Transformation
Reviews in Mineralogy, **11** (Carbonates: Mineralogy and Chemistry) (1983) 191-225
- /18/ RUDERT M., MÜLLER G.: Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß wichtiger Parameter (Hydrochemie, Temperatur, Versuchsanordnung, Aufwuchs-Unterlage) auf die Bildung technischer Carbonat-Inkristationen („Kesselstein“)
Chemiker-Zeitung, **106** (1982) 191-209
- /19/ NIELSEN A.E.: Kinetics of Precipitation
Pergamon Press (1964)
- /20/ CHERNOV A.A.: Modern Crystallography III Crystal Growth
Springer Verlag Berlin (1984) 122-135
- /21/ KRUSE M., ULRICH J.: Kristallwachstum in der Lösungskristallisation als Drei-Stufen-Modell
Chem.-Ing.-Tech., **65** (1993) 60-63
- /22/ NIELSEN A.E., TOFT J.M.: Electrolyte Crystal Growth Kinetics
J. Cryst. Growth, **67** (1984) 278-288
- /23/ NIELSEN A.E.: Electrolyte Crystal Growth Mechanisms
J. Cryst. Growth, **67** (1984) 289-310
- /24/ GIANNIMARAS E.K., KOUTSOUKOS P.G.: Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Solutions in the Presence of Oxalate Anions
Langmuir, **4** (1988) 855-861
- /25/ KHARIN V.M.: Kinetics of the Crystallisation of Polymorphic Modifications of Calcium Carbonate
Russ. J. Phys. Chem., **48** (1974) 1018-1022
- /26/ VERDOES D., KASHCHIEV D., VAN ROSMALEN G.M.: Determination of Nucleation and Growth Rates from Induction Times in Seeded and Unseeded Precipitation of Calcium Carbonate
J. Cryst. Growth, **118** (1992) 401-413
- /27/ WIECHERS H.N.S., STURROCK P., MARAIS G.v.R.: Calcium Carbonate Crystallization Kinetics
Water Research, **9** (1975) 835-845
- /28/ CASSFORD G.E., HOUSE W.A.: Crystallisation Kinetics of Calcite from Calcium Bicarbonate Solutions between 278.15 and 303.15K
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **79** (1983) 1617-1632
- /29/ KOUTSOUKOS P.G., KONTOYANNIS C.G.: Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Solutions
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **80** (1984) 1181-1192
- /30/ XYLA A.G., GIANNIMARAS E.K., KOUTSOUKOS P.G.: The Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Solutions
Colloids and Surfaces, **53** (1991) 241-255
- /31/ SWINNEY L.D., STEVENS J.D., PETERS R.W.: Calcium Carbonate Crystallization Kinetics
Ind. Eng. Chem. Fundam., **21** (1982) 31-36
- /32/ REDDY M.M., NANCOLLAS G.H.: The Crystallization of Calcium Carbonate I. Isotopic Exchange and Kinetics
J. Colloid and Interface Sci., **36**(2) (1971) 166-172
- /33/ NANCOLLAS G.H., REDDY M.M.: The Crystallization of Calcium Carbonate

II. Calcite Growth Mechanism

- J. Colloid and Interface Sci.*, **37** (1971) 824-830
- /34/ KUNZ B., STUMM W.: Kinetik der Bildung und des Wachstums von Calciumcarbonat
Vom Wasser, **62** (1984) 279-293
- /35/ SÖHNEL O., MULLIN J.W.: Precipitation of Calcium Carbonate
J. Cryst. Growth, **60** (1982) 239-250
- /36/ KAZMIERCZAK T.F., TOMSON M.B., NANCOLLAS G.H.: Crystal Growth of Calcium Carbonate. A Controlled Composition Kinetic Study
J. Phys. Chem., **86** (1982) 103-107
- /37/ KRALJ D., BRECEVIC L., NIELSEN A.E.: Vaterit Growth and Dissolution in Aqueous Solution I. Kinetics of Crystal Growth
J. Cryst. Growth, **104** (1990) 793-800
- /38/ KRALJ D., BRECEVIC L., NIELSEN A.E.: Vaterit Growth and Dissolution in Aqueous Solution II. Kinetics of Dissolution
J. Cryst. Growth, **143** (1994) 269-276
- /39/ DALAS E., KOUTSOUKOS P.G.: Calcium Carbonate Scale Formation on Heated Metal Surfaces
Geothermics, **18**(1/2) (1989) 83-88
- /40/ DALAS E., KOUTSOUKOS P.G.: Calcium Carbonate Scale Formation and Prevention in a Flow-Through System at Various Temperatures
Desalination, **78** (1990) 403-416
- /41/ SMALLWOOD P.V.: Some Aspects of the Surface Chemistry of Calcite and Aragonite. Part II: Crystal Growth
Colloid & Polymer Sci., **255** (1977) 994-1000
- /42/ ZUDDAS P., MUCCI A.: Kinetics of Calcite Precipitation from Seawater: I. A Classical Chemical Kinetics Description for Strong Electrolyte Solutions
Geochim. Cosmochim. Acta, **58** (1994) 4353-4362
- /43/ GRATZ A.J., HILLNER P.E., HANSMA P.K.: Step Dynamics and Spiral Growth on Calcite
Geochim. Cosmochim. Acta, **57** (1993) 491-495
- /44/ STIPP S.L.S., EGGLESTON C.M., NIELSEN B.S.: Calcite Surface Structure Observed at Microtopographic and Molecular Scales with Atomic Force Microscopy (AFM)
Geochim. Cosmochim. Acta, **58**(14) (1994) 3023-3033
- /45/ CHRISTOFFERSEN J., CHRISTOFFERSEN M.R.: Kinetics of Spiral Growth of Calcite Crystals and Determination of the Absolute Rate Constant
J. Cryst. Growth, **100** (1990) 203-211
- /46/ MEYER H.J.: Wachstumsgeschwindigkeit von Calcit aus wäßrigen Lösungen
J. Cryst. Growth, **47** (1979) 21-28
- /47/ REDDY M.M., PLUMMER L.N., BUSENBERG E.: Crystal Growth of Calcite from Calcium Bicarbonate Solutions at Constant $p(\text{CO}_2)$ and 25°C: A Test of a Calcite Dissolution Modell
Geochim. Cosmochim. Acta, **45** (1981) 1281-1289
- /48/ HOUSE W.A.: Kinetics of Crystallisation of Calcite from Calcium Bicarbonate Solutions
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, **77** (1981) 341-359
- /49/ PLUMMER L.N., WIGLEY M.L., PARKHURST D.L.: The Kinetics of Calcite Dissolution in CO_2 -Water Systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm

- CO₂
Am. J. Sci., 278 (1978) 179-216
- /50/ REDDY M.M., GALLARD W.D.: Kinetics of Calcium Carbonate (Calcite)-Seeded Crystallization: Influence of Solid/Solution Ratio on the Reaction Rate Constant
J. Colloid and Interface Sci., 80 (1980) 171-178
- /51/ EBERLE S.H., DONNERT D.: Die Berechnung des pH-Wertes der Calcit-sättigung eines Trinkwassers unter Berücksichtigung der Komplexbildung
Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 24 (1991) 258-268
- /52/ OGINO T., SUZUKI T., SAWADA K.: The Rate and Mechanism of Polymorphic Transformation of Calcium Carbonate in Water
J. Cryst. Growth, 100 (1990) 159-167
- /53/ HOWARD J.R., NANCOLLAS G.H., PURDIE N.: The Precipitation of Silver Chloride from Aqueous Solutions
Trans. Faraday Soc., 56 (1960) 278-283
- /54/ INSKEEP W.P., BLOOM P.R.: An Evaluation of Rate Equations for Calcite Precipitation Kinetics at pCO₂ Less than 0.01 atm and Greater than 8
Geochim. Cosmochim. Acta, 49 (1985) 2165-2180
- /55/ McLAUCHLAN K.A.: The Effects of Magnetic Fields on Chemical Reactions
Sci. Prog., 67 (1981) 509-529
- /56/ SEBOLD M.: Untersuchungen zur Ozonzersetzung unter Einfluß von stationären Magnetfeldern
Diplomarbeit Universität Karlsruhe (TH) und Kernforschungszentrum Karlsruhe (1991)
- /57/ VERMEIREN T.: Magnetic Treatment of Liquids for Scale and Corrosion Prevention
Corrosion Technology, (1958) 215-219
- /58/ ELIASSEN R., SKRINDE R.T., DAVIS W.B.: Experimental Performance of 'Miracle' Water Conditioners
J. AWWA, 50 (1958) 1371-1385
- /59/ KRONENBERG K.J.: Experimental Evidence for Effects of Magnetic Fields on Moving Water
IEEE Trans. Magnetics, MAG-21 (1985) 2059-2061
- /60/ KRONENBERG K.J.: Vibrierendes Naß Studie über magnetische Wasserbehandlung Teil I
sbz(21) (1989) 1534-1538
- /61/ KRONENBERG K.J.: Vibrierendes Naß Studie über magnetische Wasserbehandlung Teil II
sbz(22) (1989) 1600-1606
- /62/ EHLERS H.-J.: Magnetische Wasserbehandlung
Raum & Zeit, 35 (1988) 82-84
- /63/ MAIER D., ULMER J.: Untersuchungen zum Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Wirkung physikalischer Wasserbehandlungsgeräte im Testfall
GWF Wasser Abwasser, 132(1) (1991) 16-19
- /64/ LOHMEYER S.: Wasserenthärtung im Magnetfeld. Was zeigen die Untersuchungen?
Galvanotechnik, 82(9) (1992) 3078-3094
- /65/ MÜLLER G., MARSCHNER H.: Mineralabscheidung aus „magnetisiertem“ Wasser
Phys. Bl., 22 (1966) 333-335
- /66/ BELOWA V.: Wasseraufbereitung im Magnetfeld

- Ideen d. exakten Wissens. Wissen u. Technik i. d. Sowjetunion*, (12/1971) 803-810
- /67/ GEHR R., ZHAI Z.A., FINCH J.A., RAO S.R.: Reduction of Soluble Mineral Concentrations in CaSO₄ Saturated Water Using a Magnetic Field
Water Research, **29** (1995) 933-940
- /68/ OHGAKI K., MAKIHARA Y., SANGAWA H.: Effect of Exposure to Magnetism on Crystals Produced in Aqueous Solutions
Chem. Eng. Sci., **49** (1994) 911-913
- /69/ SCHIEBER M., HANANI M., GRILL A.: Crystallization in Magnetic and Electrical Fields
Final Technical Report, European Research Office United States Army, Contract Number DAJA 37-70-C-0631, (1971)
- /70/ KUSCHEL F., KÖNIG A.N., GROPP R.: Crystal Growth in Magnetic Fields (I)
Crystal Res. & Technol., **17** (1982) 793-799
- /71/ BOSHOLM J.: Magnetisiertes Wasser - Irrungen und Wirrungen
Chem. Techn., **37** (1985) 387-389
- /72/ ANNENKOVA G.V., TCHETCHEL P.S., GRISHAENKO S.P.: Precipitation of Suspended Particles under the Influence of Magnetic Fields
Metallurgija i Koksochimija, **54** (1977) 93-95
- /73/ KIRGINTSEV A.N., SOKOLOV V.M.: Physicochemical Changes in Water and Solutions under the Action of a Magnetic Field
Russ. J. Phys. Chem., **40** (1966) 1107-1111
- /74/ USATENKO S.T., MOROZOV V.I., KLASSEN V.I.: Effect of Magnetic Fields on the Rotational Infrared Spectra of Water
translated from Kolloidnyi Zhurnal, **39** (1977) 1018-1020
- /75/ QICKENDEN T.I., BETTS D.M., COLE B., NOBLE M.: The Effect of Magnetic Fields on the pH of Water
J. Phys. Chem. **75** (1971) 2830-2831
- /76/ MÜLLER K., HABERDITZEL W., PREIDEL J., FABIAN G., PRITZE B.: Über den Einfluß von Magnetfeldern auf physikalische Eigenschaften des Wassers
Z. Chem., **10** (1970) 79
- /77/ MIRUMYANTS S.O., VANDYUKOV E.A., TUKHVATULLIN R.S.: The Effect of a Constant Magnetic Field on the Infrared Absorption Spectrum of Liquid Water
Russ. J. Phys. Chem., **46** (1972) 124
- /78/ VISWAT E., HERMANS L.J.F., BEEN-AFKER J.J.M.: Experiments on the Influence of Magnetic Fields on the Viscosity of Water and a Water-NaCl Solution
Phys. Fluids, **25** (1982) 1794-1796
- /79/ KUBAT J., SÖDERLUND G.: On the Influence of Weak Magnetic Fields on Some Physico-Chemical Properties of Water and Salt Solutions
Z. Phys. Chem. Neue Folge; **62** (1968) 180-187
- /80/ THEILER F.: Physikalische Wasserbehandlungsgeräte; Versuche und Stellungnahme der EMPA
Gas-Wasser-Abwasser, **68** (1988) 623-632
- /81/ WAGNER I., SCHMIDT M.: Untersuchungen zur Wirksamkeit von Geräten zur physikalischen Wasserbehandlung
GWF Wasser Abwasser, **126** (1985) 519-527

- /82/ BUSCH K.W., BUSCH M.A., PARKER D.H., DARLING R.E., McATEE, Jr. J.L.: Studies of a Water Treatment Device that Uses Magnetic Fields
National Association of Corrosion Engineers, 42(4) (1986) 211-221
- /83/ SAMERSKI L.: Physikalische Wasseraufbereitung - eine Kundentäuschung?
TGA-Report, (1992) Verlag SWI Bahmann GmbH
- /84/ ANONYM: Mitteilung über „Physikalische Wasseraufbereiter“
GWF Wasser Abwasser, 134 (1993) 51-52
- /85/ DONALDSON J.D.: Magnetic Treatment of Scale Prevention and Descaling in Water Treatment and Process Systems
Product Finishing, 39 (1986) 6-10
- /86/ DONALDSON J., GRIMES S.: Lifting the Scales from our Pipes
New Scientist, 18 (1988) 43-46
- /87/ RUBEZHANSKII K.A., KATAEV G.A., ZHANALAI B.P., KULIKOV B.A.: Use of Magnetic Vibration Treatment to Step Up Crystallization of Hardness salts
Sov. Chem. Ind., 13 (1981) 1217-1220
Übersetzt von: *Khim. Prom.*, 9 (1981) 554-556
- /88/ CHYNOWETH E.: Softening Hard Scale
Process Engineering, (5/1987) 77
- /89/ HIGASHITANI K., KAGE A., KATAMURA S., IMAI K., HATADE S.: Effects of a Magnetic Field on the Formation of CaCO₃ Particles
J. Colloid and Interface Sci., 156 (1993) 90-95
- /90/ BERUTO D., GIORDANI M.: Calcite and Aragonite Formation from Aqueous Calcium Hydrogencarbonate Solutions: Effect of induced Electromagnetic Field on the Activity of CaCO₃ Nuclei Precursors
J. Chem. Soc. Faraday Trans., 89(14) (1993) 2457-2461
- /91/ ELLINGSEN F.T., KRISTIANSEN H.: Does Magnetic Water Treatment Influence Precipitation of Calcium Carbonate from Supersaturated Solutions?
Vatten, 4 (1979) 309-315
- /92/ VOGL K.: Wirkung von Magnetischen Feldern auf die Kristallisation von Calciumcarbonat in wäßrigen Systemen
GWF Wasser Abwasser, 134(3) (1993) 164-165
- /93/ VOGL K.: Wirkung von Magnetischen Feldern auf die Kristallisation von Calciumcarbonat in wäßrigen Systemen
Diplomarbeit Universität Regensburg Institut II Festkörperphysik (1991)
- /94/ DALAS E., KOUTSOUKOS G.: The Effect of Magnetic Fields on Calcium Carbonate Scale Formation
J. Cryst. Growth, 96 (1989) 802-806
- /95/ PANDOLFO L., COLALÉ R., PAIARO G.: Magnetic Field and Tap Water
Chim. Indust., 69(11) (1987) 88-89
- /96/ DUFFY E.A.: Investigation of Magnetic Water Treatment Devices
Dissertation Clemenson University, Engineering Metallurgy (1977)
- /97/ STIMPSON M.J.: The Effect of Electromagnetic Fields and Impurities on Crystal Growth Mechanisms
Dissertation, City University London, Department of Chemistry (1993)
- /98/ FRANZREB M., HÖLL W.H., JÜNGST K.P., EBERLE S.H.: Investigations on the Magnetic Separation of Mixed, Amorphous Iron-Heavy Metal Precipitates under the Use of Very High Field

Strengths

- Proc. Intern. Conf. Electromagnetic Devices and Processes in Environment Protection ELMECO '94*; Poland, September (1994) 275-280
- /99/ FEYNMAN R.P., LEIGHTON R.B., SANDS M.: Feynman Vorlesungen über Physik, Band II: Elektromagnetismus und Struktur der Materie
Verlag R. Oldenbourg München (1987) 74-76
- /100/ STERN H.: Mann aus Apulien
Knaur Verlag München (1986) 1 und 26
- /101/ SVOBODA J.: Magnetic Methods for the Treatment of Minerals
Developments in Mineral Processing, 8, Verlag Elsevier Amsterdam (1987) 1-35
- /102/ SVOBODA J.: A Theoretical Approach to the Magnetic Flocculation of Weakly Magnetic Minerals
Int. J. Min. Proc., 8 (1981) 377-390
- /103/ SVOBODA J.: The Influence of Surface Forces on Magnetic Separation
IEEE Trans. on Magn., MAG-18(3) (1982) 862-865
- /104/ PARKER M.R., VAN KLEEF R.P.A.R., MYRON H.W., WYDER P.: Particle Aggregation in Colloids in High Magnetic Fields
J. Magnetism and Magn. Materials, 27 (1982) 250-256
- /105/ TSOURIS C., SCOTT T.C.: Flocculation of Paramagnetic Particles in a Magnetic Field
J. Colloid and Interface Sci., 171 (1995) 319-330
- /106/ WATSON J.H.P.: Magnetic Separation at High Magnetic Fields
Proc. 6th Int. Conf. on Cryogenics Eng., Grenoble (1976) 223-226
- /107/ ANDRES U., O'REILLY W.: Selectivity in the Magnetic Separation of Minerals
Powder Tech., 79 (1994) 147-158
- /108/ LILEG K., SCHNIZER B.: Influence of Particle Shape on Forces in Magnetic Separators
IEEE Transactions on Magnetics, 25(5) (1989) 4292-4297
- /109/ SOINSKI M.: Entmagnetisierung einer scheibenförmigen Probe aus Elektroblech im Anisometer
Materialprüfung, 27(12) (1985) 390-393
- /110/ SOINSKI M., MOSES A.J.: Anisotropy in Iron-Based Soft Magnetic Materials
Handbook of Magnetic Materials (Hrsg. K.H.J. Buschow), 8, Verlag Elsevier Science Amsterdam (1995) 325-414
- /111/ HIGASHITANI K., ISERI H., OKUHARA K., KAGE A., HATADE S.: Magnetic Effects on Zeta Potential and Diffusivity of Nonmagnetic Colloidal Particles
J. Colloid and Interface Sci., 172 (1995) 383-388
- /112/ KRYLOV O.T., VIKULOVA I.K., ELET-SKII V.V., ROZNO N.A., KLASSEN V.I.: Influence of Magnetic Treatment on the Electrokinetic Potential of a Suspension of $CaCO_3$
Kolloidn. Zh., (1985) 47(5) 956-960
- /113/ HERZOG R.E., SHI Q., PATIL J.N., KATZ J.L.: Magnetic Water Treatment: The Effect of Iron on Calcium Carbonate Nucleation and Growth
Langmuir, 5 (1989) 861-867
- /114/ ZUBAREV V.A.: Role of Colloidal Ferric Hydroxide in the Magnetic Treatment of Water
Translated from Kolloidnyi Zhurnal,

- 33(4) (1971) 536-538
- /115/ EBERLE S.H., PALMER W.: Über die Partikelgrößenverteilung und die Löslichkeit des Eisens(III) im Rheinwasser *Z. Wasser- Abwasser-Forsch.*, **19** (1986) 213-218
- /116/ TAKASAKI S., PARSIEGLA K.I., KATZ J.L.: Calcite Growth and the Inhibiting Effekt of Iron(III) *J. Cryst. Growth*, **143** (1994) 261-268
- /117/ ANONYM: Produktinformation der Fa. L.O.T. Oriel zum Partikelmeßgerät CIS 100
- /118/ ANONYM: Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex E. Merck, Darmstadt
- /119/ SONTHEIMER H., SPINDLER P., ROHMANN U.: Wasserchemie für Ingenieure DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) (1980) 278-281,
- /120/ FRANKS F.: Water, A Comprehensive Treatise Vol. 3 Plenum Press New York (1973) 54-62
- /121/ EBERLE S.H.: Persönliche Mitteilung
- /122/ WICKE E., EIGEN M.: Raumbedarf und Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte in wäßriger Lösung *Z. Naturforschung*, **8a** (1953) 161-167
- /123/ NIELSEN A.E.: Nucleation and Growth of Crystals at High Supersaturation *Kristall und Technik*, **4** (1969) 17-38
- /124/ MEYER H.J.: The Influence of Impurities on the Growth Rate of Calcite *J. Cryst. Growth*, **66** (1984) 639-646
- /125/ SAWADA K., OGINO T., SUZUKI T.: The Distribution Coefficients of Mg^{2+} Ion Between $CaCO_3$ Polymorphs and Solution and the Effects on the Formation and Transformation of $CaCO_3$ in Water *J. Cryst. Growth*, **106** (1990) 393-399
- /126/ NANCOLLAS G.H., SAWADA K.: Formation of Scales of Calcium Carbonate Polymorphs: The Influence of Magnesium Ion and Inhibitors *J. Petrol. Techn*, **34** (1982) 645-652
- /127/ HOUSE W.A., HOWSON M.R., PETHYBRIDGE A.D.: Crystallisation Kinetics of Calcite in the Presence of Magnesium Ions *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*; **84** (1988) 2723-2734
- /128/ DOVE P.M., HOCELLA JR. M.F.: Calcite Precipitation Mechanisms and Inhibition by Orthophosphate: In Situ Observations by Scanning Force Microscopy *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57** (1993) 705-714
- /129/ FLYNN JR. C.M.: Hydrolysis of Inorganic Iron(III) Salts *Chem. Rev.*, **84** (1984) 31-41
- /130/ SONTHEIMER H., SPINDLER P., ROHMANN U.: Wasserchemie für Ingenieure DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (TH) (1980) 92
- /131/ HOSTOMSKY J., JONES A.G.: Calcium Carbonate Crystallization, Agglomeration and Form During Continuous Precipitation from Solution *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **24** (1991) 165-170
- /132/ TAI C.Y., CHEN P.-C.: Nucleation, Agglomeration and Crystal Morphology of Calcium Carbonate *AIChE Journal*, **41** (1995) 68-77
- /133/ TAI C.Y., CHEN P.-C., SHIH S.-M.:

- Size-Dependent Growth and Contact Nucleation of Calcite Crystals
AIChE Journal, 39 (1993) 1472-1482
- /134/ RING T.A.: Nucleation, Growth and Agglomeration during Precipitation of Powders
Proceedings of Second World Congress PARTICLE TECHNOLOGY (1990) Kyoto, Japan 497-505
- /135/ BRONSTEIN I.N., SEMENDJAJEW K.A.: Taschenbuch der Mathematik
Verlag H. Deutsch 22. Auflage (1985) 595ff
- /136/ FOX E., KUO J., TILLING L., ULRICH C.: Sigma Stat for Windows SSW 1.0 Statistical Software
User's Manual, Jandel Scientific (1994) Kapitel 7 und 8
- /137/ VERMEIREN T.I.S.: Dispositif Électrique pour Éviter la Formation d'Incrustation Calcaires et Disloquer celles Existantes
Belgisches Patent Nr.: 460560 (1945)
- /138/ VERMEIREN T.I.S.: Procède de Traitement de Liquides Incrustants et de Liquide Corrodants et Dispositif pour sa Mise en Oeuvre
Belgisches Patent Nr.: 560199 (1960)
- /139/ CD RÖMPP: Vaterit
Chemie Lexikon, Version 1.0
Georg Thieme Verlag 1995 Stuttgart/
New York
- /140/ GROHMANN A.: PH-Wert und Calcit-sättigung des Wassers
Die Trinkwasserverordnung: Einführung und Erläuterung für Wasserversorgungsunternehmen und Überwachungsbehörden (Hrsg.: AURAND K., HÄSSELBARTH U., LANGE-ASSCHENFELDT H., STEUER W.), 3. Auflage (1991) 338-348
- /141/ HERTZ H.G.: Die Struktur der Solvat-hülle gelöster Teilchen
Angew. Chem., 82(3) (1979) 91-106
- /142/ ROBINSON R.A., STOKES R.H.: Electrolyte Solutions
Butterwoths Scientific Publications London, 2nd Edition (1959) 79-86 und 229-238
- /143/ EBERLE S.H.: A Correctness Test of the Computation of Chemical Speciation for the Main Constituents of Natural Water
Water Research, 23(11) (1989) 1373-1382
- /144/ WEISS A., WITTE H.: Magnetochemie
Verlag Chemie (1973) 10 und 86-101
- /145/ ATKINS P.W.: Physical Chemistry
Oxford University Press 3rd Edition (1986) 674-675
- /146/ LÖFFLER F., RAASCH J.: Grundlagen der Mechanischen Verfahrenstechnik
Vieweg Verlag Wiesbaden (1992) 10-18
- /147/ MORONEY M.J.: Einführung in die Statistik. Teil 1: Grundlagen und allgemeiner Teil
R. Oldenbourg Verlag München und Wien (1970) 45-65 und 233-255
- /148/ SPIEGEL M.R.: Statistik
McGraw-Hill Book Company Europe 2. Auflage (1990) 45-50
- /149/ WIBERG N.: Hollemann-Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie
Walter de Gruyter Verlag (1985) 91.-100. Auflage 480
- /150/ TAYLOR J.R.: Fehleranalyse, Eine Einführung in die Untersuchung von Unsicherheiten in physikalischen Messungen
Verlag Chemie Weinheim (1988) 83-84 und 101-117

- /151/ WAGNER C.: Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen
Z. Elektrochemie, **65**(7/8) (1961) 581-591
- /152/ LIFSHITZ I.M., SLYOZOV V.V.: The Kinetics of Precipitation from Supersaturated Solid Solutions
J. Phys. Chem. Solids, **19**(1/2) (1961) 35-50
- /153/ AVRAMI M.: Kinetics of Phase Change I, General Theory
J. Chem. Phys., **7** (1939) 1103-1112
- /154/ ANONYM: Partikelgrößenmessung in flüssigen Medien
Nachr. Chem. Tech. Lab., **43** (1995) 53-66

9 Anhang

9.1 Peaktabellen der IR-Spektren und der Röntgendiffraktogramme

Tabelle 17: Absorptionsbanden der IR-Spektren von Vaterit, Aragonit und Calcit.

<i>Vaterit</i>		<i>Aragonit</i>		<i>Calcit</i>	
<i>Wellenzahl in cm⁻¹</i>	<i>rel. Intensität</i>	<i>Wellenzahl in cm⁻¹</i>	<i>rel. Intensität</i>	<i>Wellenzahl in cm⁻¹</i>	<i>rel. Intensität</i>
387	69.5	605	20.1	663	12.0
674	10.1	700	63.9	711	66.9
746	34.2	711	72.4	875	92.3
850	20.7	858	96.2	1427	100.0
875	97.9	1081	83.3	1658	64.1
1087	26.5	1164	81.8	1689	60.6
1467	100.0	1473	100.0	1708	58.3
1658	48.9	1788	72.9	1722	56.9
1689	41.3	2521	41.2	1799	59.8
1708	37.5	2546	33.6	2512	37.2
1722	35.3	2627	22.8	2873	26.2
1743	34.5	2850	33.1	2981	23.1
1764	35.5	2916	41.5	3174	17.2
1835	27.5	3408	48.7	3623	24.3
2505	17.8	3550	49.1	3641	25.6
2925	16.2	3637	44.1	3662	26.4
3432	20.6	3662	43.8	3683	26.6
3637	10.0	3697	43.5	3718	26.9
3662	9.3	3791	44.5	3810	28.4
3683	8.0	3847	44.9	3847	28.9

Tabelle 18: Peaks der Röntgendiffraktogramme und errechneter Netzebenenabstand d von Vaterit, Aragonit und Calcit (Cu $K\alpha_{1+2}$).

<i>Vaterit</i>			<i>Aragonit</i>			<i>Calcit</i>		
<i>2 θ in $^\circ$</i>	<i>d in Å</i>	<i>rel. Intensität</i>	<i>2 θ in $^\circ$</i>	<i>d in Å</i>	<i>rel. Intensität</i>	<i>2 θ in $^\circ$</i>	<i>d in Å</i>	<i>rel. Intensität</i>
21.082	4.2107	13.23	26.414	3.3715	91.92	23.351	3.8065	4.31
21.660	4.0997	10.58	27.399	3.2525	35.63	29.681	3.0075	100.00
25.016	3.5568	57.67	31.312	2.8545	9.28	31.701	2.8203	2.06
27.177	3.2786	96.83	33.345	2.6849	97.01	36.281	2.4741	8.16
32.900	2.7202	100.00	36.323	2.4713	74.85	39.705	2.2683	13.36
38.917	2.3124	7.94	37.473	2.3981	15.27	43.416	2.0826	16.68
39.074	2.3034	13.23	38.079	2.3613	100.00	47.827	1.9003	23.50
40.879	2.2058	12.70	38.590	2.3312	50.00	48.796	1.8648	19.82
42.805	2.1109	17.46	38.737	2.3227	25.75	56.843	1.6184	3.05
43.989	2.0568	61.90	41.389	2.1798	16.77	57.664	1.5973	8.97
49.275	1.8478	32.28	43.102	2.0970	29.34	58.367	1.5797	2.06
50.187	1.8163	56.61	46.054	1.9692	95.51	60.992	1.5179	5.83
50.926	1.7917	11.11	48.593	1.8721	37.43	61.680	1.5026	4.22
56.028	1.6400	22.75	50.429	1.8082	59.28	63.318	1.4676	2.42
60.031	1.5399	8.47	52.668	1.7365	52.69	64.931	1.4350	4.48
63.014	1.4740	8.47	53.207	1.7201	47.60	65.846	1.4173	7.62
68.744	1.3644	8.47	59.426	1.5541	11.98	66.014	1.4141	4.93
			61.994	1.4958	7.19	69.403	1.3531	2.42
			63.598	1.4618	6.29			
			66.254	1.4095	11.38			
			69.240	1.3558	11.98			
			69.659	1.3487	10.18			

9.2 Das Datenerfassungsprogramm

Das bei den Versuchen zur Untersuchung der Kristallisation von CaCO_3 verwendete Datenerfassungsprogramm wurde in *Quick-Basic* unter Zuhilfenahme spezieller Libraries, so daß Daten über eine HP-IB Schnittstelle von Hewlett Packard aufgenommen werden konnten, programmiert. Es ist im folgenden dokumentiert:

```

Tstart = TIMER
Tback = Tstart

***** *
**          M A G D A T 3          *
**          *                      *
**Datenaufnahme über die HP-IB Schnittstelle in Quick- *
**          Basic                  *
** Ver. 0.03                      21.1.94 *
** Matthias Franzreb/Matthias Sebold *
** Kernforschungszentrum Karlsruhe, Abt. IRCH/WTL *
***** *
DECLARE SUB Abspeichern ()
DECLARE SUB Datauf ()
DECLARE SUB Diagramm ()
DECLARE SUB Einlesen (T!, phmisch!, phref!, phmag!,
Flussref!, Flussmag!)
DECLARE SUB Initialisieren ()
DECLARE SUB ParamEin ()
DECLARE SUB Plotten (T!, Phmisch!!, phref!, phmag!,
Flussref!, Flussmag!)
DECLARE SUB Unterbr ()

DIM SHARED VZeit(1 TO 2000) AS SINGLE
DIM SHARED VPhmisch(1 TO 2000) AS SINGLE
DIM SHARED VPhref(1 TO 2000) AS SINGLE
DIM SHARED VPhmag(1 TO 2000) AS SINGLE
DIM SHARED VFlussref(1 TO 2000) AS SINGLE
DIM SHARED VFlussmag(1 TO 2000) AS SINGLE
DIM SHARED Vnstamm$, Vnr AS INTEGER
DIM SHARED SichInt AS SINGLE
DIM SHARED Tback AS SINGLE
DIM SHARED Teffakt AS SINGLE
DIM SHARED Tefmax AS SINGLE
DIM SHARED MessInt AS SINGLE

COMMON SHARED ISC&, DVM&, talt, Tstart, Idatauf
COMMON SHARED phmischalt, phrefalt, phmagalt,
Flussrefalt, Flussmagalt
COMMON SHARED phmisch, phref, phmag, Flussref,
Flussmag

REM $INCLUDE: 'FONTB.BI'
REM $INCLUDE: 'CHRTE.BI'
REM $INCLUDE: 'QBSETUP'

CALL Initialisieren
CALL ParamEin

CALL Diagramm
CALL Einlesen(T, phmisch, phref, phmag, Flussref,
Flussmag)
talt = T
phmischalt = phmisch: phrefalt = phref: phmagalt = phmag
Flussrefalt = Flussref
Flussmagalt = Flussmag
'Setzen des Messzykluses und des Unterbrechungskeys
ON TIMER(INT(MessInt)) GOSUB Datenaufnahme
TIMER ON
ON KEY(10) GOSUB Unterbrechung
KEY(10) ON

'Warteschleife
Warten:
GOTO Warten
Datenaufnahme:
CALL Datauf
RETURN

Unterbrechung:
KEY(10) STOP
CALL Unterbr
KEY(10) ON
ChartScreen 12
RETURN

RETURN
END
END
-----
SUB Abspeichern
Idatauf = Idatauf - 1
ChartScreen 0
CLS

FileName$ = „E:/matsdat“ + Vnstamm$ +
LTRIM$(STR$(INT(Vnr))) + „.DAT“
OPEN FileName$ FOR OUTPUT AS #1
FOR I% = 1 TO Idatauf
PRINT #1, USING „#####.###“; VZeit(I%);
PRINT #1, CHR$(9);
PRINT #1, USING „###.###“; INT(VPhmisch(I%) * 1000) / 1000;
PRINT #1, CHR$(9);
PRINT #1, USING „###.###“; INT(VPhref(I%) * 1000) / 1000;
PRINT #1, CHR$(9);
PRINT #1, USING „###.###“; INT(VPhmag(I%) * 1000) / 1000;
PRINT #1, CHR$(9);

```

```

PRINT #1, USING „###.####“; VFlussref(I%);
PRINT #1, CHR$(9);
PRINT #1, USING „###.####“; VFlussmag(I%)
NEXT I%
CLOSE #1
Vnr = Vnr + 1
‘ Programmende
‘
END
END SUB

```

```

SUB Datauf
CALL Einlesen(T, phmisch, phref, phmag, Flussref,
Flussmag)
CALL Plotten(T, phmisch, phref, phmag, Flussref, Flussmag)
IF TIMER - Tback > SichInt THEN
CALL Abspeichern
END IF

END SUB

```

```

SUB Diagramm
DIM Diagr1 AS ChartEnvironment
DIM Wertx(1 TO 2) AS SINGLE, Werty(1 TO 2) AS
SINGLE

```

```

ChartScreen 12
Wertx(1) = 0: Werty(1) = 0

```

```

‘Festlegen des Diagrammtyps
DefaultChart Diagr1, cScatter, cLines
‘Festlegen des Titels
Diagr1.MainTitle.Title = „Zeitlicher Verlauf der pH-Werte“
‘Festlegen der X-Achse
Diagr1.XAxis.AxisTitle.Title = „Zeit in Stunden“
‘Festlegen der Y-Achse
Diagr1.YAxis.AxisTitle.Title = „pH-Wert“
‘Festlegen der Achseneinteilung
Diagr1.XAxis.AutoScale = cNo
Diagr1.XAxis.ScaleMin = (Tback - Tstart) / 3600
Diagr1.XAxis.ScaleMax = (Tback + SichInt - Tstart) / 3600
Diagr1.XAxis.TicInterval = SichInt / 36000
Diagr1.XAxis.TicDecimals = 3
Diagr1.XAxis.TicFormat = 1
Diagr1.YAxis.AutoScale = cNo
Diagr1.YAxis.ScaleMin = 6
Diagr1.YAxis.ScaleMax = 14
Diagr1.YAxis.TicInterval = .5
Diagr1.YAxis.TicDecimals = 0
IF Tefmax < 10 THEN Diagr1.YAxis.TicDecimals = 1
Diagr1.YAxis.TicFormat = 1

```

```

ChartScatter Diagr1, Wertx(), Werty(), 1
‘Abfragen des Viewports
VportX1 = Diagr1.DataWindow.X1
VportY1 = Diagr1.DataWindow.Y1
VportX2 = Diagr1.DataWindow.X2
VportY2 = Diagr1.DataWindow.Y2
‘Festlegen des Viewports
VIEW (VportX1, VportY1)-(VportX2, VportY2)
‘Festlegen des Windows
WINDOW (Tback - Tstart, 6)-(Tback + SichInt - Tstart, 14)

END SUB

```

```

SUB Einlesen (T, phmisch, phref, phmag, Flussref, Flussmag)
DIM V1, V2, V3, V4, V5 AS SINGLE

```

```

CODE$$ = „CONFMEAS DCV 107“ ‘ PH MISCH
LENGTH% = LEN(CODE$$)
CALL IOOUTPUTS(DVM&, CODE$$, LENGTH%)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

‘Einlesen des pH Wertes nach dem Mischen
‘

```

```

CALL IOENTER(DVM&, V1)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
CODE$$ = „CONFMEAS DCV 108“ ‘ PH-
REFERENZ
LENGTH% = LEN(CODE$$)
CALL IOOUTPUTS(DVM&, CODE$$, LENGTH%)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

‘Einlesen der Leitf.,higkeit von Magnet aus
‘

```

```

CALL IOENTER(DVM&, V2)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

CODE$$ = „CONFMEAS DCV 109“ ‘ PH-
MAGNET
LENGTH% = LEN(CODE$$)
CALL IOOUTPUTS(DVM&, CODE$$, LENGTH%)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

‘Einlesen des pH-Wertes von Referenz
‘

```

```

CALL IOENTER(DVM&, V3)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

CODE$$ = „CONFMEAS DCV 110“
‘ DURCHFLUÁMESSER REFERENZ
LENGTH% = LEN(CODE$$)
CALL IOOUTPUTS(DVM&, CODE$$, LENGTH%)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

‘Einlesen der Leitfähigkeit von Referenz aus
‘

```

```

CALL IOENTER(DVM&, V4)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

CODE$$ = „CONFMEAS DCV 112“
‘ DURCHFLUÁMESSER MAGNET
LENGTH% = LEN(CODE$$)
CALL IOOUTPUTS(DVM&, CODE$$, LENGTH%)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

‘Einlesen der Temperatur
‘

```

```

CALL IOENTER(DVM&, V5)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR
‘

```

```

‘Umrechnen
‘

```

```

phmisch = .09218 + 9.62052 * V1
phref = -.010885 + 10.01465 * V2
phmag = -.005034 + 10.00465 * V3
Flussref = 1 * V4
Flussmag = 1 * V5
‘

```

```

‘Versuchszeit

```

```

T = TIMER - Tstart

```

```

T = T / 60 ‘ Umrechnung auf min fürs Abspeichern

```

```

'Speichern der aktuellen Versuchsparameter
VZeit(Idatauf) = T
VPhmisch(Idatauf) = phmisch
VPhref(Idatauf) = phref
VPhmag(Idatauf) = phmag
VFlussref(Idatauf) = Flussref
VFlussmag(Idatauf) = Flussmag
T = T * 60 ' Umrechnung wieder auf sec

```

```

Idatauf = Idatauf + 1
END SUB

```

```

-----
SUB Initialisieren
ISC& = 7 'Interface select code
DVM& = ISC& * 100 + 9 'adress of the multimeter

```

```

' Reset für GPIB-Interface
CALL IORESET(ISC&)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR

```

```

'set up a timeout of 3 seconds

```

```

TIME = 3
CALL IOTIMEOUT(ISC&, TIME)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR

```

```

'clear the devices we are going to use

```

```

CALL IOCLEAR(DVM&)
IF PCIB.ERR <> NOERR THEN ERROR PCIB.BASERR

```

```

' Initialisieren des Meápunktez„hlers

```

```

Idatauf = 1

```

```

END SUB

```

```

-----
SUB ParamEin

```

```

CLS
PRINT „      Eingabe der Versuchsparameter:“
PRINT
PRINT „Geben Sie den Stamm des Versuchsnamens ein :“
INPUT Vnstamm$
PRINT
PRINT „Geben Sie die Startnummer der fortlaufenden
Nummerierung „
PRINT „der Sicherungsfiles ein :“
INPUT Vnr
PRINT
PRINT „Dauer des Sicherungsintervalls (in min) ?“
INPUT SichInt
SichInt = SichInt * 60
PRINT
PRINT „Aufnahme der Meádaten alle ? sec: „
INPUT MessInt
PRINT
PRINT „Zum Starten der Messung bitte auf <ENTER>
drücken“
INPUT Start
END SUB

```

```

-----
SUB Plotten (T, phmisch, phref, phmag, Flussref, Flussmag)

```

```

LINE (T, phmisch)-(talt, phmischalt), 1
LINE (T, phref)-(talt, phrefalt), 2
LINE (T, phmag)-(talt, phmagalt), 3
LINE (T, Flussref)-(talt, Flussrefalt), 4
LINE (T, Flussmag)-(talt, Flussmagalt), 5

```

```

talt = T
phmischalt = phmisch
phrefalt = phref
phmagalt = phmag
Flussrefalt = Flussref
Flussmagalt = Flussmag
LOCATE 3, 50
PRINT „Versuchszeit in min:“;
PRINT USING „###.##“; T / 60
LOCATE 5, 60
PRINT „pH Misch: „;
PRINT USING „###.##“; INT(phmisch * 1000) / 1000
LOCATE 7, 60
PRINT „pH Ref: „;
PRINT USING „###.##“; INT(phref * 1000) / 1000
LOCATE 9, 60
PRINT „pH Mag: „;
PRINT USING „###.##“; INT(phmag * 1000) / 1000
'Rundung auf 2 Stellen
LOCATE 11, 40
PRINT „Leitf. von Ref aus: „;
PRINT USING „###.###“; Leit4

```

```

END SUB

```

```

-----
SUB Unterbr

```

```

ChartScreen 0
Menue:
CLS
PRINT „<1> Ende der Datenaufnahme mit Abspeichern“
PRINT
PRINT „<2> Ende der Datenaufnahme ohne Abspeichern“
PRINT
PRINT „<3> Fortsetzen der Datenaufnahme“
PRINT
PRINT „Geben Sie den gewünschten Programmpunkt ein“
DO
DO: A$ = UCASE$(INKEY$): LOOP UNTIL LEN(A$)
LOOP UNTIL A$ = „1“ OR A$ = „2“ OR A$ = „3“
PRINT A$
PRINT
SELECT CASE A$
CASE „1“
CALL Abspeichern
STOP
CASE „2“
STOP
CASE „3“
PRINT
PRINT „Datenaufnahme wird nach Tastendruck fortgesetzt „
DO: A$ = UCASE$(INKEY$): LOOP UNTIL LEN(A$)
END SELECT
END SUB

```

9.3 Meßwerte der Vorversuche

9.3.1 Modifikationen der im *Batch*-Reaktor in Vorversuchen gebildeten CaCO_3 -Kristalle

Tabelle 19: Ergebnisse der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen zur Ermittlung der in den *Batch*-Reaktoren gefällten Calciumcarbonatmodifikationen für verschiedene Anfangsübersättigungen und Temperaturen.

Anfangsübersättigung Ψ_0	Versuchsnummer	mittlere Versuchstemperatur in °C	Hauptbestandteil	Nebenbestandteil	Spuren
40	S22	11.8	Calcit	-	-
	S11	12.3	Calcit	-	Vaterit
	S13	14.0	Calcit	-	-
	S12	15.1	Calcit	-	-
	S10	18.9	Calcit	-	Vaterit
	S15	20.8	Calcit	-	-
	S16	21.4	Calcit	-	Vaterit
	S17	24.5	Calcit	Vaterit	-
	S21	24.8	Calcit	Vaterit	-
	S18	26.9	Calcit	Vaterit	-
	S20	27.9	Vaterit	Calcit	-
	S35	35.1	Calcit	-	Vaterit
	S36	41.7	Calcit	Aragonit	Vaterit
50	S40	45.2	Aragonit	Calcit	-
	S38	45.4	Calcit	Aragonit	-
60	S6	14.9	Calcit	-	-
	S3	16.7	Calcit	-	-
	S9	18.7	Calcit	-	-
	S4	19.7	Calcit	-	-
	S5	21.7	Calcit	-	-
	S7	23.0	Calcit	-	-
	S8	24.8	Calcit	-	-
	S19	27.8	Calcit	-	-
	S28	35.6	Calcit	Vaterit	-
	S39	44.5	Calcit	Aragonit	-
	70	S34	11.6	Calcit	-
S23		13.7	Calcit	-	Vaterit
S33		16.6	Calcit	-	-
S24		20.0	Calcit	-	-
S26		22.0	Calcit	-	-
S30		22.4	Calcit	-	-
S29		25.7	Calcit	-	-
S31		28.0	Calcit	-	-
S32		36.6	Calcit	Vaterit	Aragonit

9.3.2 Die Meßwerte von pH-Wert, Calciumkonzentration und mittlerem Durchmesser bei 60-facher Anfangsübersättigung und 24.8 °C

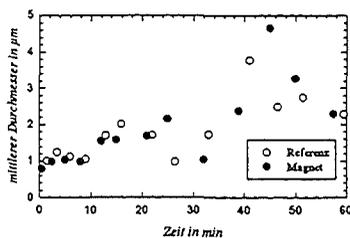
Diese Daten wurden für die in Kapitel 4.2.2 durchgeführte Beispielrechnung, die in Abbildung 15 dargestellt sind, verwendet.

Zeit in min	mittl. D. in μm	pH-Wert	$[\text{Ca}]_{\text{total}}$ in mmol/L
.0000	0.0000		
.1300		10.6100	3.3450
2.0000	8.3900		1.9400
4.0000	13.6400	10.1300	
5.0000			.5050
6.0000	16.0000	9.9600	
8.0000	19.6700		
9.0000			.3900
10.0000	20.3300	9.8800	
13.0000			.3800
15.0000	23.8500	9.8700	
17.0000		9.8600	
18.0000		9.8500	.3750
20.0000	26.4300	9.8400	
22.0000		9.8400	.3750
25.0000	28.1400	9.8400	
30.0000	31.6500	9.8400	.3650
35.0000	25.6700		
40.0000	29.9100		.3550
45.0000	34.3000		
47.0000		9.8200	
50.0000	31.1700	9.8200	
60.0000	32.5100	9.8200	.3550
70.0000	25.1900	9.7900	
81.0000	31.5400	9.7900	
90.0000	24.4400	9.7900	.3500
95.0000		9.7900	
100.0000	26.8000	9.7700	
104.0000		9.7700	
110.0000	32.3000	9.7600	
114.0000		9.7600	
120.0000	25.9100	9.7600	.3400

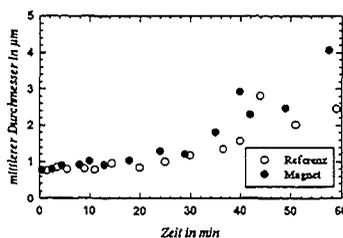
9.4 Meßdaten der Magnetversuche

Im folgenden werden die Meßdaten, auf die sich die Diskussion in Kapitel 6 stützt, der Anschaulichkeit wegen in grafischer Form gezeigt.

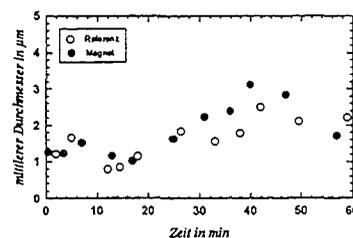
9.4.1 Versuche in Abhängigkeit von der Feldstärke



a) 2.1 Tesla



b) 6.3 Tesla



c) 7.0 Tesla

Abbildung 49: Zeitliche Änderung des aus der Anzahlverteilung errechneten mittleren Durchmessers der gebildeten CaCO_3 -Kristalle im Ablauf von Referenz und Magnet für verschiedene Induktionsdifferenzen ΔB zwischen Referenz- und Magnetsystem.

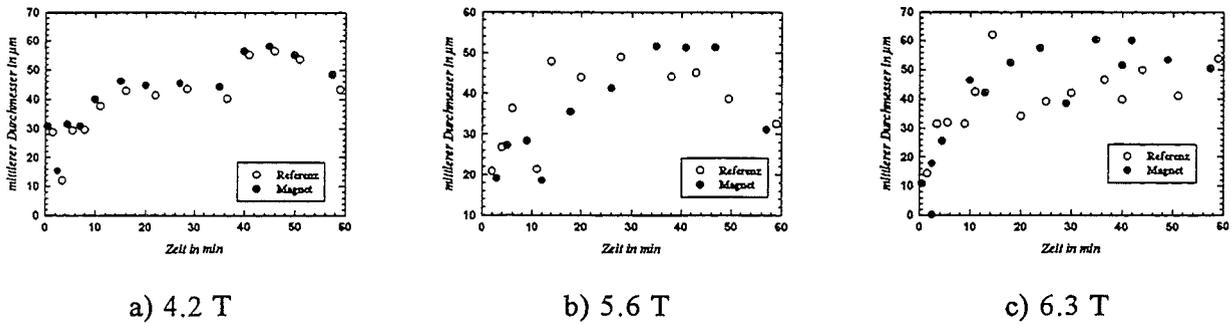


Abbildung 50: Zeitliche Änderung des aus der Volumenverteilung errechneten mittleren Durchmessers der gebildeten CaCO_3 -Kristalle größer $10 \mu\text{m}$ im Ablauf von Referenz und Magnet für verschiedene Induktionsdifferenzen ΔB zwischen Referenz- und Magnetsystem.

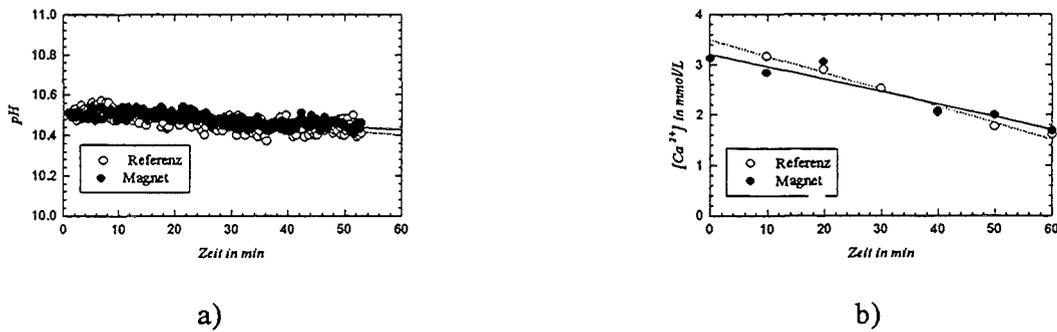


Abbildung 51: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei 0 T.

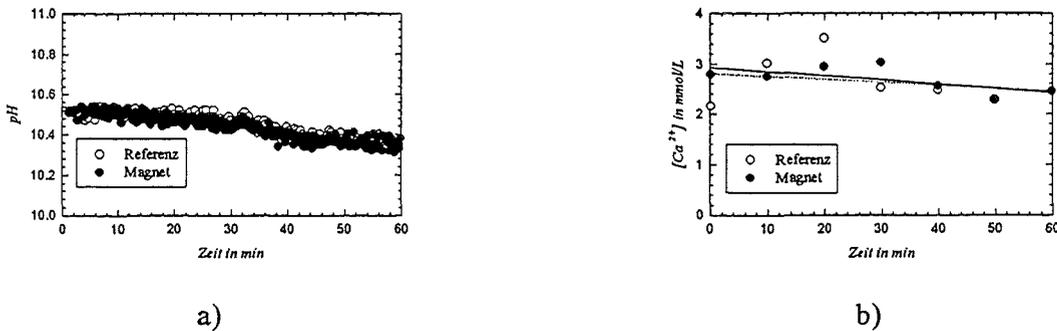


Abbildung 52: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei 2.1 T.

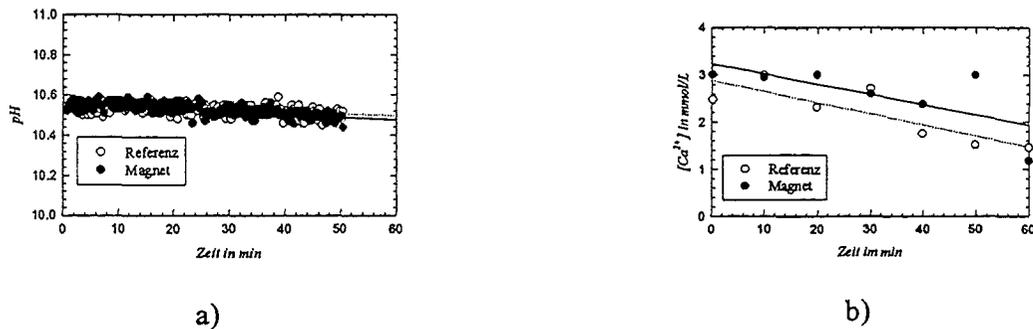


Abbildung 53: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei 4.2 T.

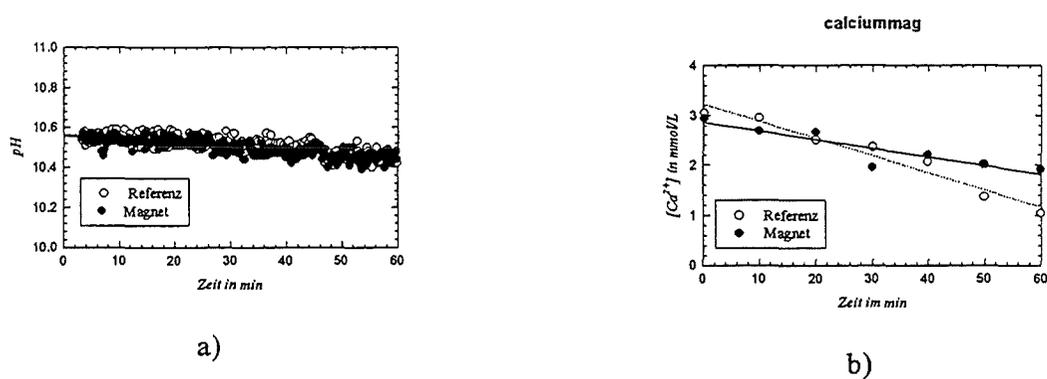


Abbildung 54: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei 5.6 T.

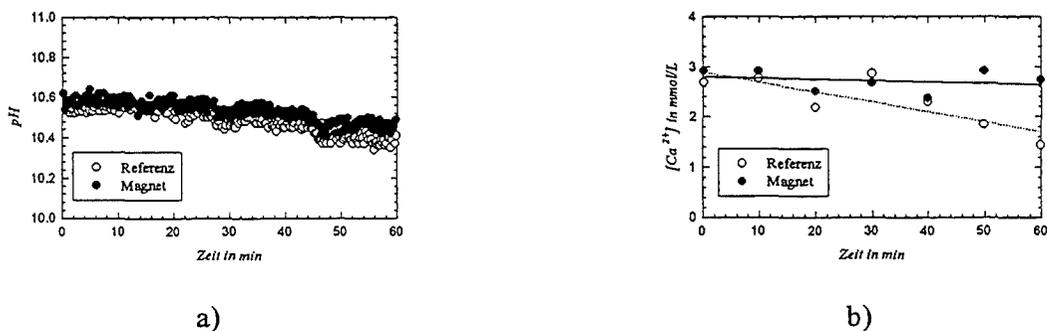
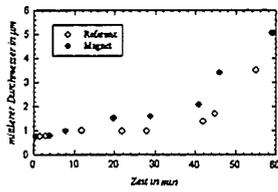


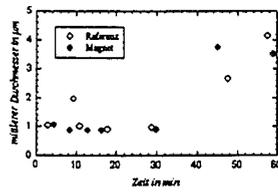
Abbildung 55: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei 6.3 T.

9.4.2 Versuche in Abhängigkeit von der Eisen(III)-Konzentration

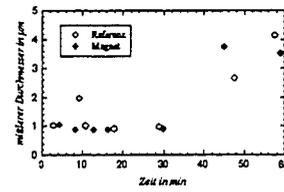
Alle Versuche wurden mit einer Differenz der magnetischen Induktion ΔB zwischen dem Referenz- und dem Magnetsystem von 7 T durchgeführt.



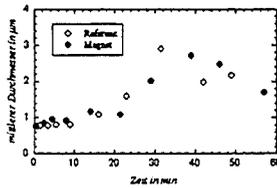
0.004 µmol/L



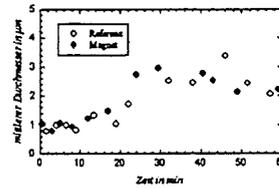
0.02 µmol/L



0.36 µmol/L

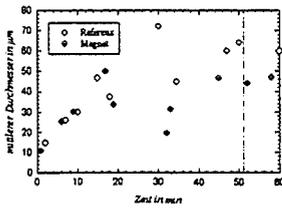


1.4 µmol/L

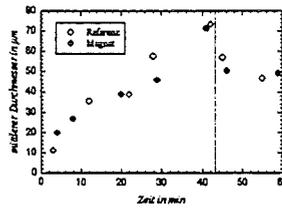


1.8 µmol/L

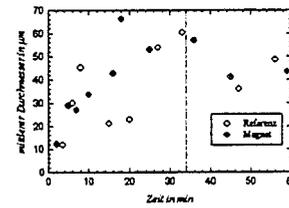
Abbildung 56: Verlauf des aus der Anzahlverteilung gewonnenen mittleren Durchmessers der gebildeten Calciumcarbonat-Kristalle aus dem Ablauf der Reaktionssysteme für Versuche mit unterschiedlicher Eisen(III)-Konzentration in der Reaktionslösung.



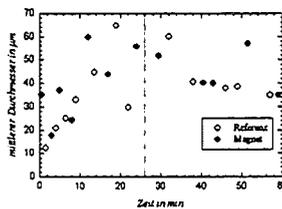
0.002 µmol/L



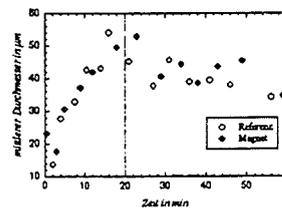
0.004 µmol/L



0.9 µmol/L

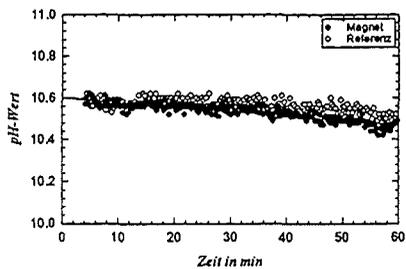


1.8 µmol/L

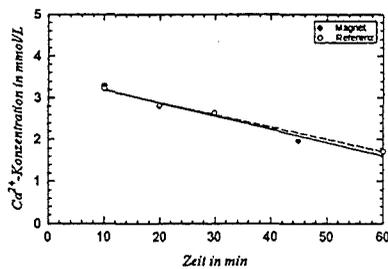


2.9 µmol/L

Abbildung 57: Verlauf des aus der Volumenverteilung gewonnenen mittleren Durchmessers der gebildeten Calciumcarbonat-Kristalle aus dem Ablauf der Reaktionssysteme für Versuche mit unterschiedlicher Eisen(III)-Konzentration in der Reaktionslösung.

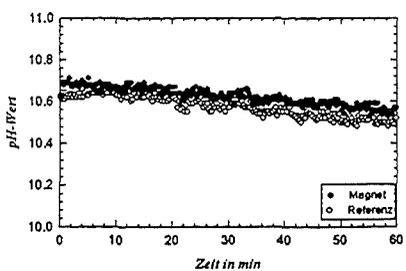


a)

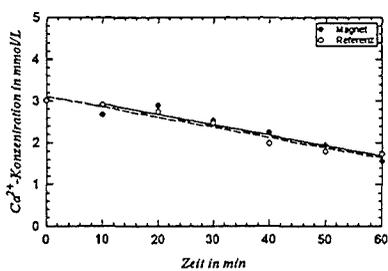


b)

Abbildung 58: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von $0.0 \mu\text{mol/L}$.

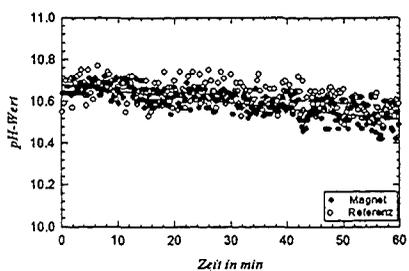


a)

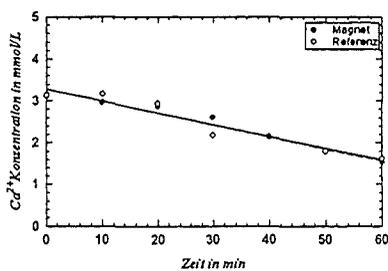


b)

Abbildung 59: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von $0.002 \mu\text{mol/L}$.

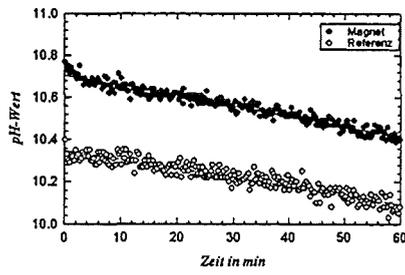


a)

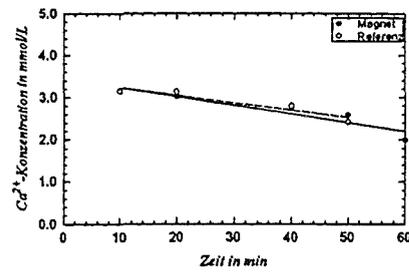


b)

Abbildung 60: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von $0.004 \mu\text{mol/L}$.

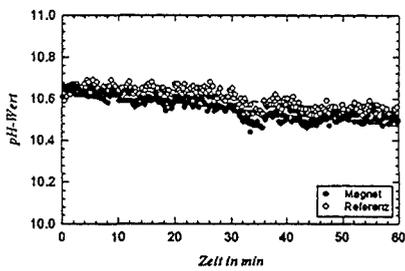


a)

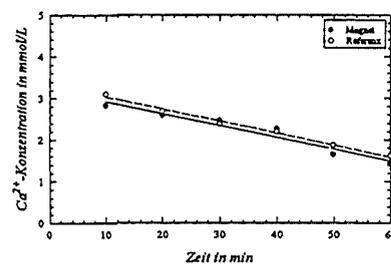


b)

Abbildung 61: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von $0.02 \mu\text{mol/L}$.

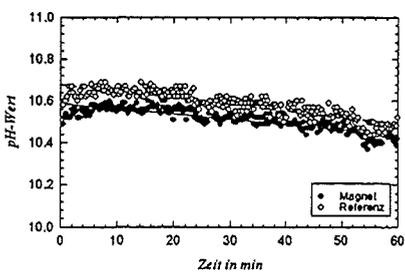


a)

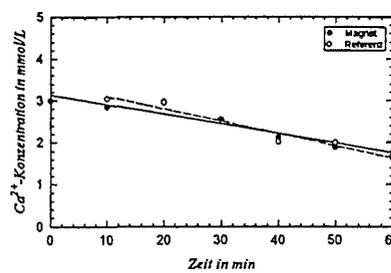


b)

Abbildung 62: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von $0.36 \mu\text{mol/L}$.

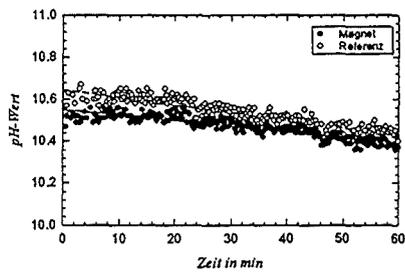


a)

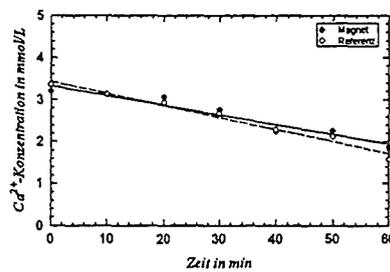


b)

Abbildung 63: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von $0.9 \mu\text{mol/L}$.

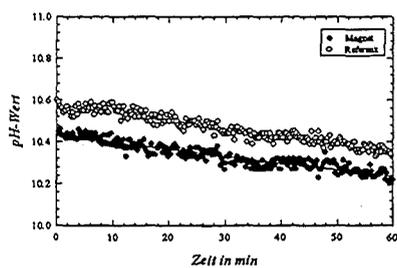


a)

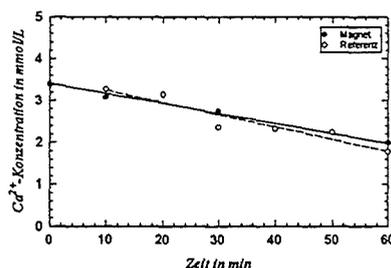


b)

Abbildung 64: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von 1.4 $\mu\text{mol/L}$.

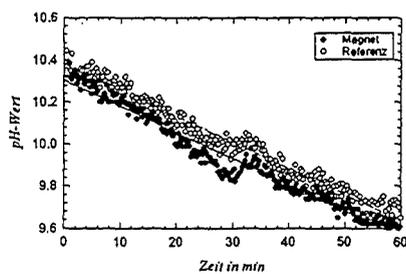


a)

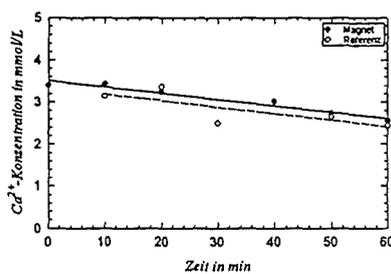


b)

Abbildung 65: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von 1.8 $\mu\text{mol/L}$.

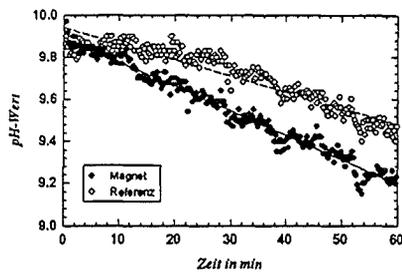


a)

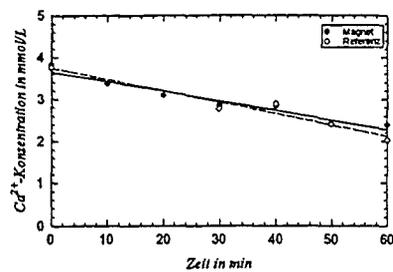


b)

Abbildung 66: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von 2.9 $\mu\text{mol/L}$.

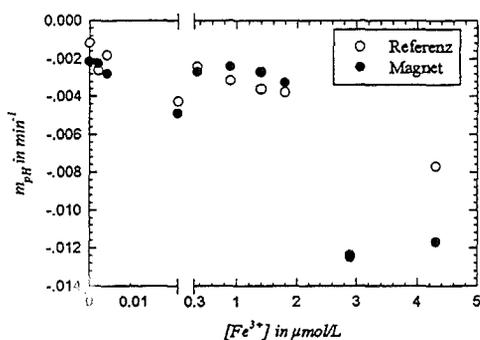


a)



b)

Abbildung 67: Verlauf des pH-Werts und der Calciumkonzentration bei einer Eisen(III)-Konzentration von $4.3 \mu\text{mol/L}$.



a) pH-Steigungen

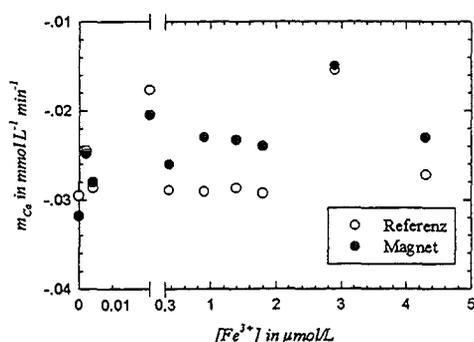
b) $[\text{Ca}^{2+}]$ -Steigungen

Abbildung 68: Abhängigkeit der Steigungen für die pH-Wert- und Calciumkonzentrationsverläufe der Referenz- und Magnetabläufe von der Eisenkonzentration in Lösung. In a) sind die Steigungen der pH-Wertverläufe m_{pH} gezeigt und in b) die der Calciumionenkonzentrationen m_{Ca} .

Tabelle 20: Absolute und spezifische Beladungen der Glasreaktoren in Versuchen mit unterschiedlicher Eisenkonzentration. $DB = 7 \text{ T}$.

Versuchsnummer	$[\text{Fe}^{3+}]$ in $\mu\text{mol/L}$	absolute Beladung in mg		spezifische Beladung in mg/cm^2	
		Magnet	Referenz	Magnet	Referenz
VMag 46	0	190	276	5.72	8.32
VMag 49	0.002	299	252	9.03	8.86
VMag 48	0.004	207	164	6.39	5.1
VMag 47	0.02	180	162	5.47	4.69
VMag 50	0.36	439	394	13.21	11.85
VMag 51	0.9	394	392	12.31	12.09
VMag 52	1.4	426	461	12.95	13.35
VMag 53	1.8	391	358	12.17	12.53
VMag 54	2.9	449	461	13.54	16.13
VMag 56	4.3	312	244	9.39	7.6