

Neue Ansätze zur Untersuchung der Gipskristallisation unter dem Einfluß organischer Additive

P 04

D. Bosbach und F. Brandt

Institut für Mineralogie, Corrensstr. 24, 48149 Münster

Notizen

Die Kristallisation von Gips aus Halbhydrat ist ein sehr komplexer Vorgang, bei dem zahlreiche Details nicht genau verstanden sind. Darüber hinaus werden verschiedene organische Additiv-Typen (einfache Phosphon- und Carboxylsäuren, komplexe Cellulose-Ether, etc.) industriell eingesetzt, um die Abbindezeiten und die Gefügeentwicklung gezielt zu beeinflussen. Makroskopisch kann anhand der Kristallform indirekt auf eine spezifische Wechselwirkung geschlossen werden. Jedoch sind die Wechselwirkungen zwischen den organischen Additivmolekülen und den anorganischen Gipsoberflächen im molekularen Maßstab nicht bekannt. Dies wäre für eine spezifische Optimierung sehr vorteilhaft.

Wir stellen einen kombinierten experimentellen Ansatz vor, bei dem makroskopische Kristallisationsexperimente zur Reaktionskinetik in Durchflußreaktoren durchgeführt werden und durch mikroskopische Beobachtungen mittels Rasterkraftmikroskopie (RKM) ergänzt werden. Kristallisationsexperimente in Durchflußreaktoren haben den Vorteil, daß die thermodynamischen Randbedingungen (z. B. Gibbs'sche Energie) während der gesamten Versuchsdauer konstant sind und somit eine eindeutige Zuordnung morphologischer Veränderungen und kinetischer Phänomene möglich ist. Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht die Untersuchung von Fluid-Mineral Grenzflächen in-situ. Dabei kann die Mikrotopographie im molekularen Maßstab in Echtzeit abgebildet werden [1, 2] und die Reaktivität bestimmter Oberflächenplätze charakterisiert werden. Individuelle Wachstumsmechanismen (Stufenwachstum, Spiralwachstum und 2-dimensionale Keimbildung) können identifiziert werden. Unter dem Einfluß organischer Additivmoleküle kommt es zu morphologischen Veränderungen molekularer Stufen, die mit RKM äußerst empfindlich nachgewiesen werden können und einen Rückschluß auf den Anlagerungsmechanismus ermöglichen.

Ziel bei diesen experimentellen Arbeiten ist es, ein Wechselwirkungsmodell zu entwickeln, welches eine Vorhersage der Abbindezeit bei Verwendung verschiedener Halbhydratpräparate ermöglicht. Ferner sollen diese experimentellen Daten in Computersimulationen eingehen, die eine gezielte Weiterentwicklung der Additive erlauben werden.

[1] Bosbach, D.; Hochella, M.F.: Gypsum growth in the presence of growth inhibitors: A scanning Force Microscopy study. Chem Geol 132 (1996) 727-236

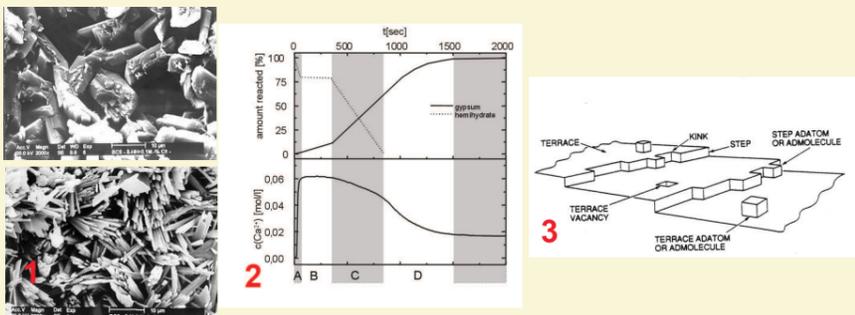
[2] Bosbach, D.; Hall, C.; Putnis, A.: Mineral precipitation in aqueous solution: Direct observations with Scanning Force Microscopy. Chem Geol 151 (1998) 143-160

Marburger Gipstagung 1999

Neue Ansätze zur Untersuchung der Gipskristallisation unter dem Einfluß organischer Additive

D. Bosbach und F. Brandt
 Institut für Mineralogie, Corrensstr. 24, 48149 Münster
 email: bosbach@nwz.uni-muenster.de, brandtf@nwz.uni-muenster.de

Mechanismen - Reaktionskinetik - Gefüge



Der Gips Abbindeprozess setzt sich im molekularen Maßstab aus zahlreichen Teilschritten zusammen. Unser Ansatz versucht über eine Kombination **makroskopischer** und **mikroskopischer** Kristallisationsexperimente diese Teilschritte aufzuklären:

1. Untersuchungen zur **Kristallmorphologie** (WICHTIG: konstante Übersättigung)
2. Bestimmung der **Kristallisationskinetik**
3. Charakterisierung der **Oberflächen-Reaktivität** einschließlich der **Mikrotopographie**

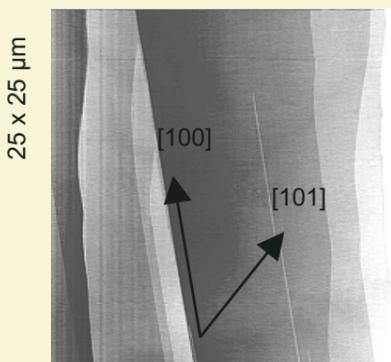
Letztlich sollen gezielt Produkteigenschaften auf der Basis dieser Kenntnisse beeinflusst werden.

Raster-Kraftmikroskopie (RKM)



Die RKM ermöglicht die Beobachtung der Gips-Oberflächen in wässriger Lösung. Kristallwachstumsprozesse können in-situ untersucht werden. Verschiedene Wachstumsmechanismen können identifiziert und charakterisiert werden.

Monolagenwachstum

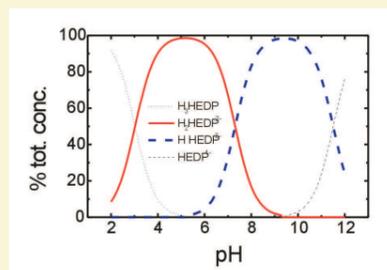


Auf der Gips (010) Oberfläche können monomolekulare Stufen parallel der kristallographischen Richtungen [100] und [101] beobachtet werden. In übersättigter **reiner** CaSO₄ Lösung ohne Additive wachsen diese Stufen mit einer konstanten Geschwindigkeit. Wichtiges morphologisches Merkmal dabei ist, daß die Stufen während des Wachstums diese typische glatte Kantenform behalten.

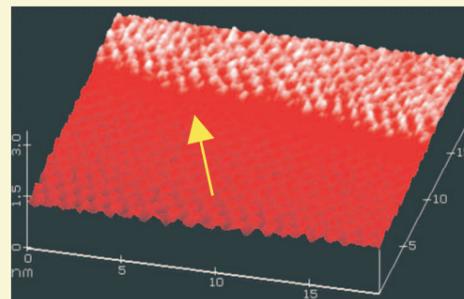
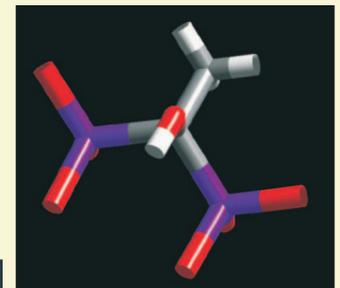
Additive

Beispiel: 1-Hydroxyethylidendiphosphonsäure HEDP

Speziation

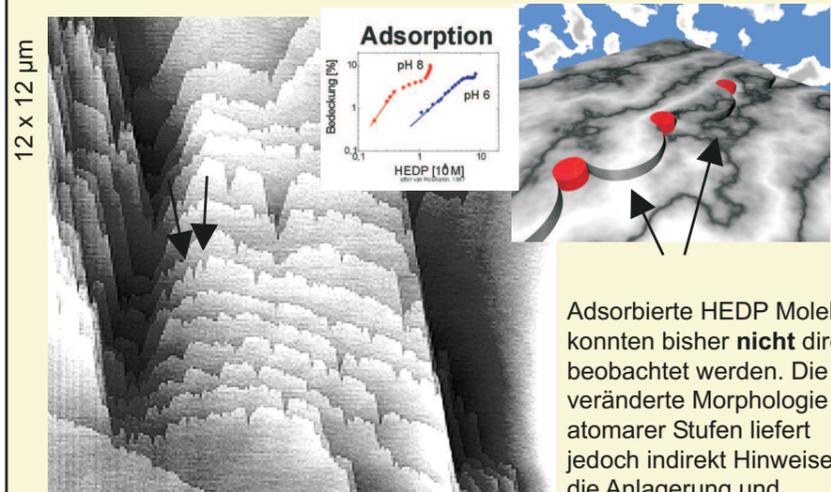
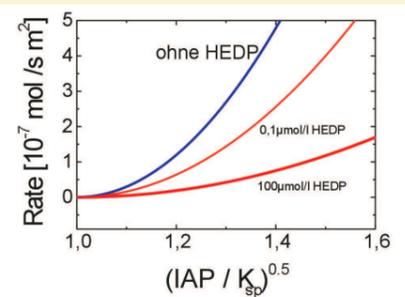


HEDP besitzt zwei funktionelle PO₃²⁻-Gruppen.



RKM Aufnahme einer Gips (010) Oberfläche: Einzelne Sulfatgruppen sowie eine Halbkristalllage sind zu erkennen.

Makroskopisch ist eine signifikante Reduzierung der Kristallwachstumsrate zu beobachten. Die Inhibitor-Effektivität wird durch die HEDP Konzentration und den pH Wert (Speziation!) bestimmt.



Adsorbierte HEDP Moleküle konnten bisher **nicht** direkt beobachtet werden. Die veränderte Morphologie atomarer Stufen liefert jedoch indirekt Hinweise auf die Anlagerung und

Inhibition aktiver Wachstumszentren, wie sie von Cabrera & Vermileya (1958) theoretisch vorhergesagt wurde.

Ausblick

Es hat sich gezeigt, daß unter geeigneten Bedingungen adsorbierte DNS Moleküle routinemäßig untersucht werden können. Es ist geplant, organische Inhibitor-Moleküle direkt mittels RKM abzubilden.

