

**Untersuchungen zur Extrusion poröser Materialien auf Basis von
Agrarreststoffen**

Dissertation

**zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)**

der

**Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik**

**der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg**

vorgelegt von

**Herrn Lennart Alexander Bode
geb. am 25. Dezember 1987 in Düsseldorf**

**Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn
Prof. Dr. Dirk Enke**

Datum der Verteidigung: 24. Nov. 2021

Danksagung

Mein Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und allen anderen Menschen, die mich in diesen auf so vielfältige Weise von Krankheit geprägten Jahren unterstützt haben. Ohne ihre Hilfe und Unterstützung wäre es mir nie möglich gewesen die nachfolgende Arbeit ungeachtet dieser schweren Zeit fertigzustellen.

Insbesondere gilt mein Dank meinem Sohn Mads. Auch wenn es sein kann, dass diese Arbeit ohne seine kindliche Zuneigung Monate oder gar Jahre früher fertig geworden wäre, ist es doch ohne Zweifel seine Lebensfreude die mir mehr noch als alles Andere den Antrieb gegeben hat entgegen aller Unbill immer wieder weiter zu machen.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung	1
2	Theoretischer Teil	3
2.1	Bedeutung von Formgebungprozessen	3
2.2	Mischvorgänge und dafür geeignete Apparaturen	4
2.2.1	Rotierende Mischbehälter	5
2.2.2	Mischer mit rotierenden Agitatoren	6
2.2.3	Wirbelschichtmischer	6
2.2.4	Luftstrahlmischer	7
2.3	Grundlagen der Agglomeration und Festkörperporosität	9
2.4	Aufbauagglomeration und Pelletierung	11
2.5	Pressagglomeration und Tablettierung	13
2.6	Extrusion und Extruderarten	14
2.6.1	Schneckenextruder	14
2.6.2	Kolbenextruder	16
2.7	Versatzzusammensetzungen in der Extrusion	19
2.8	Reisspelzen und ihre Asche	23
2.8.1	Definition und Aufbau	23
2.8.2	Genese der Aschen	25
2.8.3	Anwendung biogener Silica	27
2.8.4	Formgebung der Reisspelzenasche	28
2.9	MCM-41 Materialien auf Basis von Reisspelzenasche	30
2.9.1	Synthese der MCM-41-Materialien	31
2.9.2	Pseudomorphe Transformation	31
2.9.3	MCM-41 aus Reisspelzenasche	32
2.10	Siliciumcarbid	33
2.10.1	Aufbau von Siliciumcarbid	34
2.10.2	Klassische Darstellungsverfahren von Siliciumcarbid	34
2.10.3	Siliciumcarbid auf Basis von Reisspelzen	35
2.10.4	Anwendungsmöglichkeiten	36
3	Experimentaltteil	39
3.1	Chemikalien	39
3.2	Geräte	40
3.3	Nomenklatur der Proben	41
3.4	Genese der Reisspelzenaschen	42
3.5	Grundlegende Vorgehensweisen zur Formgebung durch Extrusion	46
3.5.1	Herstellung des Versatzes	46
3.5.2	Mühlen	47
3.5.3	Planetenmischer	47
3.5.4	Extruder	48
3.5.5	Temperaturbehandlung nach Extrusion	49
3.6	Variation technischer Parameter der Formgebung	51
3.6.1	Variation der Partikelgröße	51
3.6.2	Variation des Düsendurchmessers	52

3.7	Variation der Versatzzusammensetzung	54
3.7.1	Organische Plastifizierungsmittel	54
3.7.2	Variation des pH-Wertes im Versatz	56
3.7.3	Zuschlagstoffe auf Siliciumbasis	57
3.7.4	Zuschlagstoffe auf Aluminiumbasis	58
3.8	Holzspäne als Template zur Porengenerierung	60
3.8.1	Genese der Holzspäne	60
3.8.2	Siliciumdioxid	60
3.8.3	Reisspelzenasche	60
3.9	Pseudomorphe Transformation von Reisspelzenasche	62
3.9.1	Herstellung der Transformations-Lösungen	62
3.9.2	Transformation und Extrusion	62
3.9.3	Entfernung des Tensids	64
3.10	Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche	65
3.10.1	Siliciumcarbid aus unveraschten Reisspelzen	65
3.10.2	Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche	65
3.11	Charakterisierung	68
3.11.1	Druckfestigkeit	68
3.11.2	Quecksilberintrusion	69
3.11.3	Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption	70
3.11.4	Partikelgrößenanalyse	76
3.11.5	CHN-Elementaranalyse	77
3.11.6	Röntgendiffraktometrie	78
3.11.7	Röntgenfluoreszenzanalyse	79
3.11.8	Elektronenmikroskopie	79
4	Ergebnisse und Diskussion	80
4.1	Strukturelle und texturale Charakterisierung der Aschen	80
4.1.1	Erscheinungsbild und Zusammensetzung	81
4.1.2	Kristallinität	83
4.1.3	Texturale Daten	85
4.1.4	Zusammenfassung	86
4.2	Einfluss von Qualität und Art des Ausgangsmaterials auf die Formgebung von Reisspelzenasche	87
4.2.1	Erscheinungsbild der Formkörper	88
4.2.2	Druckfestigkeit	89
4.2.3	Texturale Daten	92
4.2.4	Zusammenfassung	94
4.3	Variation technischer Parameter der Formgebung	95
4.3.1	Einfluss der Grünkörper-Kalzinierungstemperatur	95
4.3.2	Einfluss der Partikelgröße	99
4.3.3	Einfluss des Durchmessers der Extruderdüse	107
4.4	Variation der Versatzzusammensetzung	111
4.4.1	Organische Plastifizierungsmittel	111
4.4.2	Variation des pH-Wertes im Versatz	114
4.4.3	Zuschlagstoffe auf Siliciumbasis	118
4.4.4	Zuschlagstoffe auf Aluminiumbasis	124

4.5	Holzspäne als Template zur Porengenerierung	132
4.6	Pseudomorphe Transformation von Reisspelzenasche	137
4.6.1	Druckfestigkeit	139
4.6.2	Struktur und Textur	140
4.6.3	Zusammenfassung	145
4.7	Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche	146
4.7.1	Siliciumcarbid aus unveraschten Reisspelzen	146
4.7.2	Reisspelzenasche ohne Zusätze	148
4.7.3	Reisspelzenasche mit Saccharose	149
4.7.4	Reisspelzenasche mit Citronensäure und Graphitpulver	152
4.7.5	Zusammenfassung	154
4.8	Gesamtdiskussion	156
5	Zusammenfassung und Ausblick	158
6	Literaturverzeichnis	159
7	Anhang	170
7.1	Lebenslauf	170
7.2	Eidesstattliche Erklärung	171

Abkürzungsverzeichnis

a.u.	arbitrary unit
Abb.	Abbildung
BET	Brunauer–Emmett–Teller
COC	Combustible organic compound
CTAOH	Hexadecyltrimethylammonium Hydroxid
CVD-Verfahren	Chemical Vapor Deposition-Verfahren
DBFZ	Deutsches Biomasseforschungszentrum
Lsg.	Lösung
Ma. %	Massenprozent
mttl.	mittlerer
RDX	Röntendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
rpm	Umdrehungen pro Minute (Rounds per Minute)
RSA	Reisspelzenasche
Vgl.	Vergleich
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

1 Einleitung und Zielstellung

Ein universeller Grundsatz der Marktwirtschaft lautet, dass jedes Wirtschaften auf Mangel beruht. Dieser Mangel, oft auch als Knappheit bezeichnet, bedeutet, dass alle Ressourcen und Güter nur in einer begrenzten, endlichen Menge vorhanden sind. Es muss daher immer abgewogen und entschieden werden, wofür diese begrenzte Menge eingesetzt werden soll. [1] Auf einer kleineren Ebene mündet dies zunächst in wirtschaftliche Überlegungen, etwa wie ein Unternehmen aus begrenzten Ausgangsmaterialien den maximalen Gewinn erwirtschaften kann, oder für welche Güter eine Privatperson das knappe Vermögen einsetzen möchte. Steigt durch gutes Wirtschaften das verfügbare Vermögen, steigt somit auch direkt die Menge an Gütern die akquiriert und genutzt werden kann. Ein größeres Geldvermögen des Einzelnen führt zu Reichtum.

Global gedacht resultiert aus dieser Knappheit jedoch eine weitere, gravierendere Tatsache: Die Ressourcen dieser Welt sind endlich; eine Erkenntnis, die seit der Veröffentlichung des Club of Rome 1972 zum Allgemeingut geworden ist. Vieles von dem was uns in alltäglichen Skalen gedacht praktisch unendlich erscheint, ist global betrachtet knapp. Einer möglichst effizienten Ressourcennutzung kommt daher eine zentrale Rolle zu. Entscheidend für den allgemeinen Wohlstand ist somit die vorhandene Menge an Gütern, die auf alle Marktakteure verteilt werden kann. Die nominale Höhe des Geldvermögens aller Akteure zusammen ist hingegen irrelevant, oder will man es einfacher sagen: Hat ein Mensch mehr Geld, ist das Reichtum. Haben alle Menschen mehr Geld, nennt man das Inflation. [1] Will man nun aber, um dieses Problem zu lösen, die Menge an Gütern erhöhen, lässt sich dies nur durch technischen Fortschritt erreichen. Insbesondere höhere Wirkungsgrade von Prozessen und die Wiederverwertung von vorhandenen Gütern sind entscheidend dafür, die Verfügbarkeit dieser knappen Güter weiter zu steigern.

Eines der aktuell prägnantesten Beispiele für sich verknappende Materialien ist der sich verschärfende Mangel an Sand. Dass es zu dieser Entwicklung kommt, obwohl Sand ein auf der Oberfläche vor allem an Küsten und in Wüsten so häufig vorkommendes Material ist, hat verschiedene Gründe. So ist zum einen nicht jeder Sand gleichermaßen als Ausgangsmaterial für die verschiedenen Anwendungen geeignet. Beispielsweise ist Wüstensand für Bauvorhaben, insbesondere für die Nutzung zur Landgewinnung durch Aufschüttung oder als Ausgangsmaterial für Beton, schlecht geeignet. Die meisten Wüstensande entstehen durch Winderosion und besitzen daher eine runde Form. Aus diesem Grund haften sie nur schlecht aneinander und bilden ein mechanisch instabiles Gefüge. [2] Sand aus Küstengebieten oder vom Meeresboden muss hingegen aufwendig mit großen Mengen Wasser gewaschen werden, um anhaftende Salze zu entfernen. Geschieht dies nicht, können die so im Materialgefüge verbliebenen marinen Salze zu negativen Effekte führen. So können beispielsweise Nebenreaktionen in chemischen Prozessen gefördert werden oder mit diesen Sanden errichtete Bausubstanz über langfristige Zeiträume geschädigt werden. [3]

Ein weiterer Grund für die zunehmende Knappheit von Sand ist seine nur langsame Neubildung durch geologische Prozesse. Sand wird auf natürlichem Weg durch erosive Vorgänge aus Felsmaterial erzeugt. Wie viele geologische Abläufe, ist dies ein Prozess der tausende Jahre benötigt um abzulaufen. [4] Der Mensch verbraucht Sand jedoch wesentlich schneller als neuer entsteht, weltweit werden jedes Jahr riesige Abbaumengen gefördert. Von den 47 bis 59 Mrd.-Tonnen Material die jedes Jahr in Bergwerken abgebaut werden [5], stellen Sand und Kies mit schätzungsweise 68% bis 85% den mit Abstand größten Anteil dar. [6] Diese riesigen Mengen an Material können nicht ohne ernste Schäden an den jeweiligen Umweltsystemen abgebaut werden. [7][8] In vielen, vor allem Asiatischen Ländern, wie in Taiwan [9], China [10] und Indien [11][12] wird Sand knapp, bzw. nimmt die Umweltschädigung durch Übernutzung der Vorkommen gravierende Ausmaße an.

Dies ist auch für die chemische Industrie von Relevanz, da Siliciumdioxid ein weit verbreitetes Material unter anderem in der Keramik- und Polymerindustrie darstellt. Ultrafeine Siliciumdioxid-Pulver haben darüber hinaus vielfach Anwendungsmöglichkeiten in der Herstellung von Isolatoren oder Kompositmaterialien. [13] Würde dieser Grundstoff wegfallen, oder sich signifikant verteuern käme es zu erheblichen Beeinträchtigungen der Betriebsabläufe. Eine nähere Betrachtung und Optimierung der Verwertung und Verarbeitung aller genutzten Siliciumquellen ist daher notwendig.

Ein häufig gegangener Weg zur Herstellung Siliciumoxid-Materialien stellt die Wasserglasroute dar. Die hierbei verwendeten Alkalisilicate werden dabei in hochgradig energieintensiven Prozessen bei Temperaturen über 1600 °C aus Alkalicarbonaten und Sand gewonnen. [14] Alternative Wege sind Vapor-Phase Reaktionen [15] und die Möglichkeit silicatische Materialien durch hydrothermale Behandlung von Sand mit Laugen zu gewinnen. [16][17] Allen diesen Reaktionen ist jedoch gemein, dass sie nicht nur einen hohen Energiebedarf haben, mit den daraus resultieren hohen Kosten und negativen Einfluss auf die Umwelt, sie benötigen auch mineralischen Sand. [18]

Es ist daher von großem Interesse, Alternativen zu traditionellen mineralischen Siliciumdioxid-Quellen zu finden. Eine ebensolche Quelle stellt die Asche von Reisspelzen dar. Diese sind ein Agrarprodukt, welche während des Dreschens vom Reiskorn abgetrennt werden. Neben großen Mengen organischen Materials enthalten diese auch signifikante Mengen an in der Pflanzenmatrix eingebautem Silicium. [18] Als Nebenprodukt der Nahrungsreisproduktion verbraucht die Erzeugung der Spelzen somit keine weiteren Ressourcen. Es wird im Gegenteil sogar vorhandene Abfallmasse genutzt, um wertvolle Silicium-Produkte zu erschaffen. In vielen Fällen kann durch die Verbrennung der Spelzen zusätzlich noch thermische Energie gewonnen werden. [19] Dies kann als nahezu CO₂-Neutral angesehen werden, da die Reispflanzen das Kohlendioxid welches so entsteht, während der Wachstumsphase aufnehmen. [20]

Darüber hinaus besitzt aus Reisspelzen gewonnenes Siliciumdioxid-Material noch weitere interessante Eigenschaften, zu denen vor allem seine Porosität und die dadurch erreichte spezifische Oberflächen von bis zu 300 $\frac{m^2}{g}$ zählen. [21][22] Zusätzlich kann solches Siliciumdioxid aus Reisspelzenasche unter geringerem Energieaufwand hergestellt werden, als durch konventionelle Methoden. Es werden also nicht nur wertvollere Siliciumdioxid-Pulver hergestellt, sondern auch Entsorgungs- und Umweltverschmutzungs-Probleme reduziert. [18] Es ist daher aus ökonomischen, umwelttechnischen und Nachhaltigkeits-Gründen von Vorteil, erneuerbare Materialien wie Reisspelzenasche als Quelle für Siliciumdioxid zu nutzen. [23]

Das Ziel dieser Arbeit ist daher, die Nutzung von Reisspelzenasche als Ausgangsmaterial zur Herstellung von siliciumbasierten Materialien zu untersuchen, welche traditionell aus mineralischem Siliciumdioxid hergestellt werden. Dazu zählen zunächst poröse Festkörper, welche unter anderem als Trägermaterialien für katalytische Prozesse genutzt werden können. Hierbei soll vor allem Extrusion als Formgebungsmethode eingesetzt werden und der Einfluss von Aschenqualität, Zuschlagstoffen und verfahrenstechnischen Parametern der Extrusion auf die Formkörpereigenschaften untersucht werden. Darüber hinaus soll Reisspelzenasche als Ausgangsmaterial für die Siliciumcarbid-Herstellung erprobt werden. Besonderes Augenmerk liegt hierbei darauf, die Vorteile der Reisspelzenasche zu nutzen. Dazu zählt zunächst ihre Porosität, welche für Anwendungen als poröser Formkörper genutzt werden kann. Zusätzlich soll die verhältnismäßige Umweltverträglichkeit durch ihre Herkunft aus nachwachsenden Rohstoffen, bzw. als Abfallprodukt der Nahrungsmittelproduktion betrachtet werden. Schlussendlich wird der Vorteil des biogenen Siliciumdioxids betrachtet, in Pflanzenmaterial fein verteilt in einer Kohlenstoffmatrix vorzuliegen. [18] Dies ist insbesondere für die Siliciumcarbid-Herstellung von Vorteil.

2 Theoretischer Teil

2.1 Bedeutung von Formgebungsprozessen

Betrachtet man die Wortbedeutung des Begriffes Formgebung im Kontext der technischen Chemie, so findet man häufig anstelle einer exakten Erklärung lediglich einen weiteren Begriff, den der Formulierungstechnik. Beide Begriffe eint, dass allgemein klar ist, was unter ihnen zu verstehen ist: die Überführung des Ausgangsmaterials in seine gewünschte Endform. Es ist jedoch nicht möglich, diese Begriffe scharf und durch mathematische Formeln oder Axiome zu definieren. [24]

Historisch wurde die Formulierungstechnik zuerst in Form der Galenik im Bereich der Pharmazie als eigenständige Fachdisziplin greifbar. Diese beschreibt generell die Lehre der Zusammensetzung und Zubereitung von Arzneimitteln. Heute kennzeichnet die Formulierungstechnik vor allem eine Verteilung über verschiedene Fachgebiete, vor allem Physik, Chemie, Verfahrenstechnik und diverse Ingenieurwissenschaften. Die Bedeutung der Formulierungstechnik sollte allerdings nicht unterschätzt werden. Nicht umsonst sind genaue Techniken dieser oftmals streng gehütete Firmengeheimnisse. [24]

Ein Großteil der chemischen Industrieprodukte müssen nach ihrer Herstellung zunächst erst aufbereitet werden, bevor sie ihrem letztlichen Zweck zugeführt werden können. Die hierfür notwendigen Prozesse können große Unterschiede in ihrer Komplexität aufweisen. Doch schon vermeintlich einfache Prozesse wie das Vermischen des Ausgangsmaterials mit Zuschlagstoffen erfordern die Anwendung der verschiedensten Fachgebiete. So müssen zunächst geeignete Zuschlagstoffe ausgewählt werden, welche den ihnen angedachten Zweck erfüllen und kompatibel mit dem Ausgangsmaterial sein müssen. Dieser Abschnitt ist überwiegend Teil der Chemie. Daran anschließend müssen diese Stoffe mit dem Ausgangsmaterial vermischt werden können. Die hierfür zur Verfügung stehenden verschiedenen Mischmethoden sind oftmals Teil der Physik sowie der Verfahrenstechnik.

Doch nur eine ideale Zusammensetzung der Produktmischung reicht nicht aus, auch die Form des Produktes muss die gestellten Anforderungen erfüllen. Sind diese entsprechend hoch, kann die Formgebung mitunter länger dauern als die ursprüngliche Herstellung des Produktes. Oftmals kann eine bessere Darreichungs- bzw. Handelsform auch entscheidend dafür sein, sich am Markt gegen Konkurrenzprodukte durchzusetzen. Gewünscht sind beispielsweise gut fließfähige und nicht staubende Pulver, stabile Emulsionen oder abriebfeste, formstabile Festkörper. Vor allem letztere lassen sich meist nicht ohne weitere notwendige Zuschläge realisieren. Diese werden für gewöhnlich der Ausgangsmischung, Versatz genannt, hinzu gemischt. Oftmals bleibt ein Festkörper nur durch diese Additive nach dem Prozess der Formgebung auch stabil, da es diese Stoffe sind, die ihm durch ihre Struktur Festigkeit verleihen. Der so erhaltene Formkörper (Grünling oder Grünkörper genannt), kann anschließend entweder weiter verarbeitet und gehärtet werden, beispielsweise durch einen Sinterprozess, oder bereits die beabsichtigte Zielform des Formgebungsprozesses sein. [24]

2.2 Mischvorgänge und dafür geeignete Apparaturen

Der erste Schritt der Formgebung stellt in vielen Fällen das Mischen der Ausgangsstoffe dar. Mehrere Ausgangsmaterialien werden eingesetzt und müssen in Kontakt gebracht werden, um miteinander reagieren zu können. Als das Ziel dieses Arbeitsschrittes kann das Einbringen verschieden gearteter Ausgangsstoffe in den Prozessraum und die anschließende Verarbeitung unter der Maßgabe einer homogenen Verteilung der Ausgangsstoffe über das gesamte Volumen des erhaltenen Gemisches definiert werden. [25] Hierzu werden die Mischprozesse grundsätzlich in drei verschiedene Kategorien eingeteilt:

- a) weitgehend homogene grobdisperse Stoffsysteme (inklusive Mischungen festdisperser Stoffe, Emulsionen, Suspensionen),
- b) Mischen von vollständig ineinander löslicher Phasen wie Flüssigkeiten oder Gasen,
- c) die Erzeugung von Mehrphasensystem im Prozessraum als Voraussetzung für Realisierung nachgeschalteter Prozesse. [25]

In einem Vorgriff auf die Thematik der nachfolgenden Arbeit kann sich hierbei auf den ersten Fall, das Mischen von Feststoffen, konzentriert werden. Die restlichen Systeme spielen keine Rolle und sollen deshalb hier der Übersichtlichkeit halber vernachlässigt werden. Für die mechanische Betrachtung des Mischvorgangs sind dabei vor allem die Relativbewegungen zwischen den Phasen entscheidend, da durch diese einzelne Partikel miteinander vertauscht werden. Der finale Mischzustand kann manchmal etwas schwer zu definieren sein, da es nie zur einer perfekten Mischung (Zeichnung *b* in Abbildung 1) kommt. Stellt man dieses schematisch dar, beginnt ein Mischprozess zunächst mit makroskopisch von einander getrennten Schichten oder Blöcken der Ausgangsmaterialien (Zeichnung *a* in Abbildung: 1) Durch den gegebenen Mischprozess wird diese am Ende des Mischprozesses in eine vollständige Zufallsmischung (Zeichnung *c* in Abbildung 1) überführt. Im Gegensatz zum entmischten Ausgangszustand, bei dem alle Phasen räumlich voneinander getrennt sind, charakterisiert den Zustand der vollständigen Zufallsmischung eine ideale Zufallsverteilung der Materialkörner, auf der kleinsten, durch die jeweilige Mischmethode gegeneinander verschiebbaren, Partikelebene. Insbesondere für technische Prozesse ist es wichtig, dass hierbei jede aus dem Mischungsvolumen entnommene Probe so wenig wie möglich von der Gesamtzusammensetzung abweicht. [25]

Für das Mischen von Feststoffen sind in erster Linie die Wechselwirkungen entscheidend, die zwischen den Partikeln auftreten aus denen das Feststoffgemisch besteht. Dies betrifft den Gesamtbereich von frei fließenden (rieselfähigen) bis hin zu stark kohäsiven Schüttgütern, wobei das Verhalten der Ausgangsmischung hauptsächlich von Partikelgröße und -feuchte bestimmt wird.

Abhängig von der jeweiligen Beschaffenheit der Ausgangsmischung müssen also verschiedene technische Ansätze genutzt werden, um eine gute Durchmischung zu erreichen. Im Fall der frei fließenden Gemische lassen sich ausreichende Relativbewegungen zwischen den Einzelpartikeln schon durch Auflockerung und Fluidisierung in rotierenden Behältern oder durch Durchströmen eines Fluids realisieren. Bei Stoffgemischen, die nicht dem Ideal des rieselfähigen Materials entsprechen, ist es jedoch schwieriger diese Relativbewegungen zu erzeugen. Hierzu ist in diesen Fällen ein Einbringen von Energie notwendig, um die Wechselwirkungen zwischen den Einzelpartikeln aufzubrechen. [25]

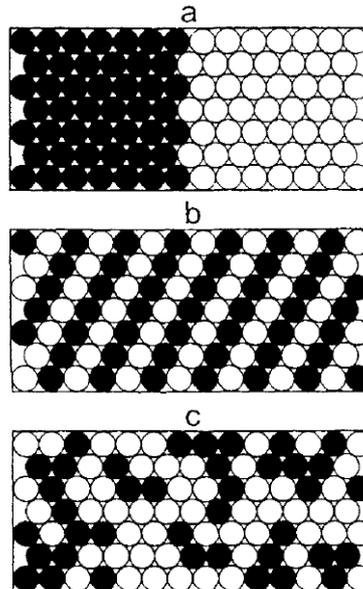


Abbildung 1: Schematische Darstellung verschiedener Mischungszustände; a) entmischte, b) ideale Zufallsmischung, c) reale Mischung [25]

2.2.1 Rotierende Mischbehälter

Um das oben theoretisch betrachtete Prinzip der Mischung technisch zu realisieren, steht eine große Bandbreite von Methoden und Geräten zur Auswahl. Eine weit verbreitete Klasse von Mixern stellt hierbei die der rotierenden Mischbehälter dar. Diese besitzen einen rotierenden Prozessraum, wodurch das in diesem befindliche Mischgut umgewälzt und dabei durchmischt wird. Zur Verbesserung der Mischleistung kann die Rotation mit einer zusätzlichen Taumbewegung überlagert werden. Der Prozessraum kann dabei verschiedene Formen annehmen und so an verschiedene Mischgüter und Anforderungen angepasst werden. Die wichtigste Grundform ist hierbei die Trommel, welche zylindrisch, zylindrisch konisch oder konisch ausgeführt sein kann. Zur Verbesserung der Mischung können darüber hinaus Einbauten wie Leitbleche, Schaufeln und ähnliches in der Trommel verbaut werden.

So geformte rotierende Mischbehälter lassen sich unter verschiedenen Betriebsbedingungen betreiben, welche sich durch die Rotationsgeschwindigkeit unterscheiden. Zu unterscheiden sind hier vor allem Kaskaden- oder Kataraktbedingungen, wie sie in Abbildung 2 a-c dargestellt sind. Ist die Rotationsgeschwindigkeit niedrig, wie in Bild a gezeigt, herrschen sogenannte Kaskadenbedingungen. Bei diesen findet durch die Drehung eine Rieselbewegung vom oberen zum unteren Teil der Trommel statt und erzeugt so eine Zone der Auflockerung. In dieser finden Partikelkollisionen statt, wodurch die Feinmischung des Gutes erreicht wird. Mit steigender Drehzahl steigt der Winkel dieser Mischzone und kommt schließlich in einen Übergangsbereich zwischen Kaskaden- und Kataraktzone. Infolge dieses, in Bild b dargestellten, steileren Winkels steigt dabei zwangsweise die Rieselgeschwindigkeit. Durch diesen Effekt werden allerdings die Möglichkeiten zur Feinmischung innerhalb der Schüttung eingeschränkt, weshalb diese Übergangszone vermieden werden sollte. Bei noch höherer Umdrehungszahl kommt es schließlich zu Kataraktbedingungen, wie in Bild c

dargestellt. Bei diesen wird das Material mittels der eingetragenen kinetischen Energie durch den Prozessraum geworfen. Hierdurch bildet sich am Böschungsfuß eine neue Zone guter Durchmischung. [25] [26] [27] [28]

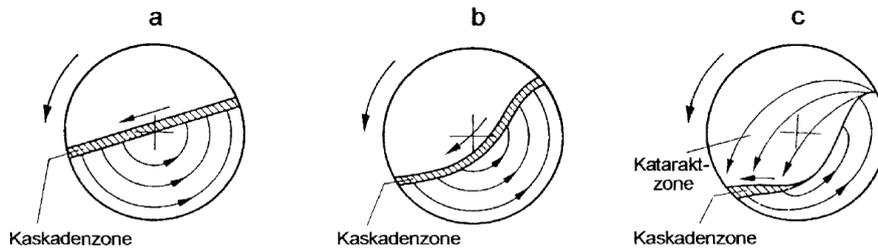


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Trommelmischers [25]

2.2.2 Mischer mit rotierenden Agitatoren

Eine weitere Bauform von Mixern stellen solche mit rotierenden Agitatoren dar. Diese nutzen, entgegengesetzt zum Typ der rotierenden Mischbehälter, feststehende Behälter, während die Mischleistung durch eine oder mehrere im Behälter rotierende Wellen erzeugt wird. An diesen Wellen sind zusätzlich weitere Mischwerkzeuge wie Schnecken, Paddel, Schaufeln, Bänder oder Pflugscharen befestigt, welche auf das Mischgut einwirken und es so zur Bewegung bringen. In Abbildung 3 ist beispielhaft eine solche Welle eines Schaufelmischers schematisch dargestellt.

Eine Unterteilung und Auswahl der jeweils geeigneten Mischwerkzeuge findet nach der Stärke der Einwirkung, die diese auf das Mischgut haben, statt. Bei geringer Drehzahl und Beanspruchungsintensität von unter $5 \frac{kW}{m^3}$ wirken die Agitatoren ausschließlich mittels Schubkräften auf das Mischgut. Auf diese Weise sind desagglomerierende Effekte gering, sodass solche Mischer besonders geeignet sind für leicht kohäsive bis frei-fließende Mischgüter. Typisch Formen hierfür sind Schnecken-, Schaufel- und Paddelmischer. Bei durch höhere Drehzahlen erzeugtem, gesteigertem Energieeintrag von $5 \frac{kW}{m^3}$ bis $20 \frac{kW}{m^3}$ gewinnen neben der Schubwirkung zunehmend auch die, durch die Zentrifugalkraft ausgelösten, Wurfbewegungen an Bedeutung. Bei diesen Mixern, die oftmals als Schaufel- oder Pflugscharmischer ausgelegt werden, kommt es zu einer stärkeren Zerteilung von Agglomeraten. Aus diesem Grund sind sie auch für stärker kohäsive Mischgüter geeignet. Eine noch bessere Zerteilung von Agglomeraten kann durch hochtourige Messerköpfe mit einem Leistungseintrag von über $20 \frac{kW}{m^3}$ erreicht werden. [25]

2.2.3 Wirbelschichtmischer

Bei dieser Art von Mixern wird aus dem Feststoffgemisch mithilfe eines geeigneten Fluides eine Wirbelschicht erzeugt. Daraus resultierend sind diese begrenzt auf Gemische die eine Wirbelschicht erzeugen können, vor allem trockene, feinkörnige und fließfähige Materialien (Gruppe A und B nach der Klassifikation von Geldart). [29]

Betrachtet man nun die Funktionsweise dieser Gerätegruppe, so muss vor allem die Wirbelschicht betrachtet werden. Diese entsteht wenn eine Materialschüttung in einem schachtartigen Prozessraum mit einem Fluid durchströmt wird und die von der Strömung auf die Schicht wirkenden Kräfte den statischen Druck der Schüttung über das ganze Volumen hinweg überwinden,

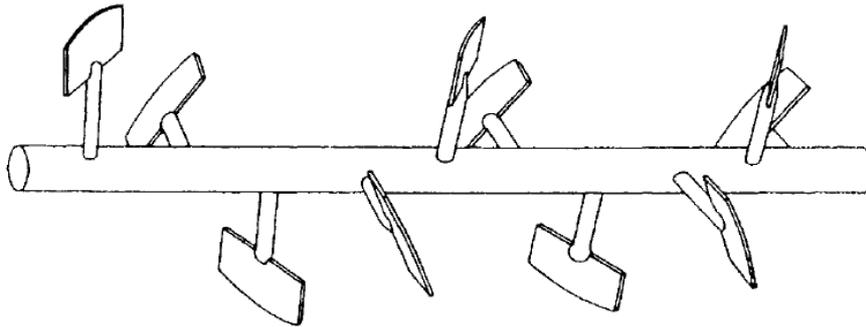


Abbildung 3: Darstellung der Agitatorwelle eines Schaufelmischers [25]

sodass alle Partikel gegeneinander beweglich werden. Analog dazu wird die Fluidgeschwindigkeit, bei der dieser Zustand eintritt, auch Lockerungsgeschwindigkeit genannt. Zu beachten ist aber, dass zur Erzeugung eines scharf definierten Lockerungspunktes eine Materialschüttung aus eng klassierten, homogenen Teilchen bestehen muss. Bei einer breiteren Verteilung der Partikelgrößen entsteht anstelle eines definierten Lockerungspunktes an dem die Schüttung schlagartig fluidisiert wird, ein Lockerungsbereich über den hinweg die Schüttung fluidisiert wird, beginnend mit den kleinsten Partikeln.

Wirbelschichten können sowohl in Flüssigkeiten als auch in Gasströmen erzeugt werden. Ist das Fluid eine Flüssigkeit, entsteht nach Überschreiten des Lockerungspunktes eine homogene Wirbelschicht. Diese ist gekennzeichnet durch ein Gleichgewicht zwischen den auf die Wirbelschicht wirkenden Strömungskräften und dem um den statischen Auftrieb verringerten Gewicht der Materialschicht. Die Partikel sind auf diese Weise homogen über das Schichtvolumen verteilt, wobei jedoch eine Inhomogenität des Ausgangsmaterials in Bezug auf Partikelgröße oder -dichte zu einer möglichen Segregation anstelle einer Mischung führen kann.

Wirbelschichten aus Gas/Feststoffgemischen verhalten sich etwas anders. So treten oberhalb des Lockerungspunktes Instabilitäten innerhalb der Wirbelschicht auf. Dabei entstehen im Wirbelbett Blasen oder andere an Feststoffpartikeln verarmte dynamische Hohlräume. Die Austauschbewegung zwischen den Teilchen findet vor allen in den Schleppen der aufsteigenden Blasen statt. Ist die Fallgeschwindigkeit der zu mischenden Partikel zu unterschiedlich, kommt es jedoch auch in diesem Fall zur Entmischung.

Die praktische Anwendbarkeit der Wirbelschicht wird durch einige Faktoren begrenzt. So werden Wirbelschichtmischer vorwiegend diskontinuierlich betrieben und sind auf bestimmte Gruppen von Ausgangsmischungen begrenzt. Darüber hinaus kann es aufgrund der dynamischen Vorgänge in der Wirbelschicht bei jeweiliger Prozessführung entweder zu einer Mischung, aber auch zu einer Entmischung kommen. [29] [30] [31] [32] [33] [34] [35] [36]

2.2.4 Luftstrahlmischer

Luftstrahlmischer werden ähnlich zu Wirbelschichtmischern betrieben, allerdings ohne Ausbildung einer Wirbelschicht. Bei dieser Art von Mischer handelt es sich für gewöhnlich um zylindrische Stahlbehälter, die einen Kegelboden besitzen. In diesen Kegelboden verbaut befinden sich schräg

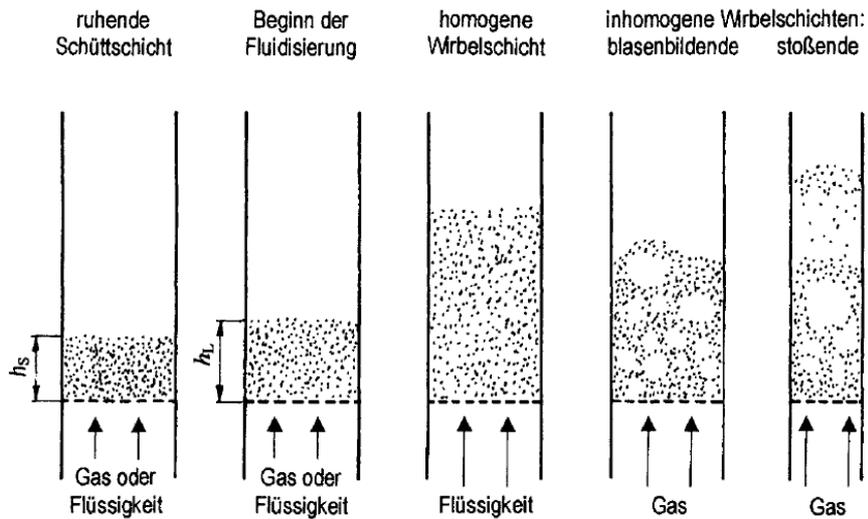


Abbildung 4: Zustände von Wirbelschichten [30][31]

nach oben gerichtete Düsen, durch welche die Luft pulsierend mit hohem Druck (10 bar bis 40 bar) in den Prozessraum eingeblasen wird. Die Düsenanordnung bewirkt eine drallbehaftete Umwälzströmung im Prozessraum, durch welche eine Durchmischung mit kurzen Mischungszeiten realisiert werden kann. Luftstrahlmischer eignen sich gut für heterogene Ausgangsgemische, da aufgrund der hohen Umwälzgeschwindigkeiten die Partikelgrößen und -dichten nur einen geringen Einfluss auf die Entmischung haben. Allerdings lassen sie sich konstruktionsbedingt maximal 100 m^3 groß realisieren, was zusammen mit dem hohen apparativen Aufwand für die Erzeugung und Kontrolle der hohen Luftdrücke ihre Anwendbarkeit reduziert. [25]

2.3 Grundlagen der Agglomeration und Festkörperporosität

Vielen der weit verbreiteten Formgebungsmethoden liegen dieselben theoretischen Prinzipien zu Grunde. Kleinere Partikel der Ausgangsmasse werden durch Agglomeration zu größeren Formkörpern zusammengefügt. Hierfür werden kapillare Effekte genutzt, die von im Ausgangsgemisch enthaltenen, oder diesem gezielt zugegebenen, oberflächenbenetzenden Flüssigkeiten erzeugt werden. Diese kapillaren Effekte dienen dazu, die Partikel aneinander zu binden, bevor diese schlussendlich durch Druck oder Hitze dauerhaft miteinander verbunden werden. Im Folgenden sollen zunächst diese Effekte betrachtet werden, bevor auf die technische Umsetzung eingegangen wird.

Um wirksame kapillare Bindemechanismen zwischen kollidierenden Partikeln zu erzeugen, müssen die Oberflächen dieser Körper durch eine geeignete Menge Wassers (oder anderer oberflächenbenetzender Flüssigkeiten) benetzt sein. Ist diese auch als Flüssigkeitsfüllungsgrad S bezeichnete Menge zu niedrig, kommt es zu keiner Agglomeratbildung. Die stabilisierenden Flüssigkeitsbrücken können so nicht, oder nicht in ausreichender Zahl, entstehen. Entstandene Agglomerate zerfallen mit fortlaufender Behandlung wieder, da zunächst gebildete Keime nicht stabil sind. Ist diese Flüssigkeitsmenge im Gegenzug zu groß, so dass sie jene Menge überschreitet, die zum Füllen des Porenraums erforderlich ist, verbleiben Feststoff und Flüssigkeit im Zustand einer Suspension. In einer solchen können keine Agglomerate gebildet werden, da die Kapillaren, die für die Agglomeration benötigt werden sich nicht ausbilden. Es ist allerdings möglich, dass sich in einer solchen Suspension durch andere Bindekräfte Flockungen bilden. Zwischen den beiden Extremwerten des Flüssigkeitsfüllungsgrades S gibt jedoch einen gewissen Bereich, über den hinweg verschiedene Effekte für die Bildung von Agglomeraten sorgen. Nutzt man dies, können die Eigenschaften des erzeugten Agglomerats gezielt beeinflusst werden. [37]

Bei geringer, aber ausreichender Flüssigkeitsmenge sind, abgesehen von den Adsorptionsschichten auf der Oberfläche der Partikel, auch Flüssigkeitsbrücken zwischen diesen vorhanden (Zwickelkapillaren). Die Bindungskraft F_H ergibt sich nach Gleichung 1 aus Kapillardruck in den Flüssigkeitsbrücken und der aus ihm resultierenden Kraft F_p und Randkraft F_R an den Phasengrenzen.

$$F_H = F_p + F_R \quad (1)$$

Idealisiert, als Fall zwischen zwei gleich großen, kugelförmigen Partikeln, lässt sich der Kapillardruck durch die Gleichung von Pierre-Simon Laplace (Gl. 2) ermitteln. Dabei stellt γ_l die Oberflächenspannung der Flüssigkeit dar und R_1 sowie R_2 , wie in Abbildung 5 dargestellt, die Hauptkrümmungsradien der freien Flüssigkeitsoberfläche dar.

$$p_K = \gamma_l \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{2\gamma_l}{R_m} \quad (2)$$

Zu beachten ist, dass der Kapillardruck nur dann einen positiven Einfluss auf die Haftkraft hat, wenn er in der Zwickelkapillare zu einer Druckabsenkung gegenüber dem Außendruck der Gasphase führt. Demgegenüber hat die Randkraft F_R immer einen positiven Einfluss auf die Haftkraft. Sie kann durch Gleichung 3 ermittelt werden, wobei d_K den Partikeldurchmesser, γ_l die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, α den Brückenwinkel und θ den Randwinkel, wie in Abbildung 5 dargestellt, bezeichnet.

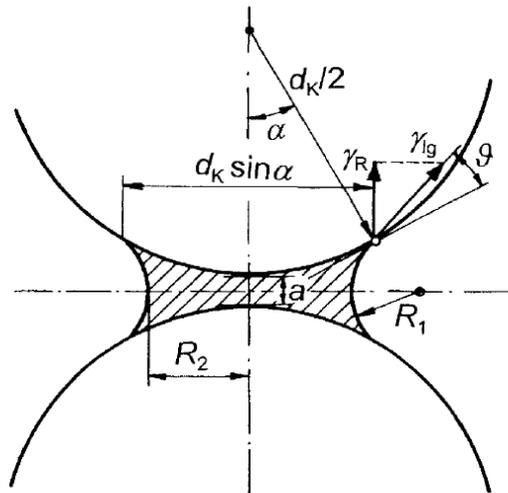


Abbildung 5: Kapillarkräfte in einer Flüssigkeitsbrücke [30]

$$F_R = \gamma_l \sin(\alpha + \theta) \pi d_K \sin \alpha \quad (3)$$

Zuletzt sollte noch beachtet werden, dass die makroskopische Oberflächenspannung γ_l nur eingesetzt werden darf, wenn der Einfluss der Krümmung auf die Oberflächenspannung vernachlässigt werden kann. Dies ist für

$$R_m = \frac{2R_1 R_2}{R_1 + R_2} > 20 \text{ nm} \quad (4)$$

erfüllt. Gleichung 2 lässt sich daher für die meisten technischen Probleme anwenden. [38]

Mit zunehmenden Flüssigkeitsfüllgrad S nimmt nun der Einfluss der Flüssigkeitsbrücken immer weiter ab, bis schließlich, kurz bevor das Gemisch in den suspensionsartigen Zustand übergeht, alle Zwischenräume des Agglomerates mit Flüssigkeit gefüllt sind. Zu diesem Zeitpunkt wirkt nur noch der kapillare Unterdruck auf den Körper. Gemäß Schubert *et al.* nimmt die Zugfestigkeit der Partikel jedoch mit steigendem Flüssigkeitsfüllgrad S zu, da der kapillare Unterdruck proportional zur Flüssigkeitsmenge steigt und dieser Effekt die Abnahme anderer Effekte überkompensiert. [38][39][40] Aus diesem Grund sollte für die Aufbauagglomeration der Flüssigkeitsfüllungsgrad S möglichst gering unterhalb der Sättigungsfüllung liegen. Auf diese Weise wird eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit erreicht. Für technische Prozesse ist darüber hinaus vor allem eine gleichmäßige Verteilung der Flüssigkeit wichtig. Ist diese nicht gegeben, kommt es zu einer ungleichmäßigen Keimbildung, welche schwer zu kontrollieren ist und die Produktqualität herabsetzt. [37]

2.4 Aufbauagglomeration und Pelletierung

Für viele Anwendungen ist es, wie in Abschnitt 2.1 bereits diskutiert, von großer Relevanz, pulverförmige oder körnige Ausgangsmaterialien in eine großformatigere, technisch besser nutzbare Form zu überführen. Eine weit verbreitete Gruppe von dafür genutzten Methoden stellt die Aufbauagglomeration dar. Diese Methode basiert darauf, den Grünkörper durch Ausnutzung der kapillaren Bindungskräfte zwischen Partikeln des Ausgangsmaterials aufzubauen. Durch Verdichtung wird die Kapillarflüssigkeit anschließend zur Agglomeratoberfläche transportiert und ermöglicht dort weitere Anlagerung oder Koaleszenz. So kommt es zu einem stetigem Wachstum des Agglomerates.

Der Begriff des *Pelletierens* wird schon seit langem in der technischen Anwendung genutzt, um Prozesse zu beschreiben, bei denen Pulver durch Aufbauagglomeration zu größeren Formen zusammengefügt wird. Beispielhaft dafür sind vor allem die Montanindustrie sowie die Düngemittelproduktion. [41][42][43][44][45]

Charakteristisch für Pelletierprozesse ist das Wachsen der Agglomerate durch Anlagerung von Material auf der Oberfläche. Diese sogenannten Pellets rollen in rotierenden Pelletiertrommeln oder -tellern auf einem feuchtem Gut, wodurch es durch die in Abschnitt 2.3 erläuterten Prinzipien der Agglomeration zu einer weiteren Anlagerung von Material an ihrer Oberfläche kommt. Diese Anlagerung ist abhängig von Bedingungen wie Gutfeuchte, der Partikelgrößenverteilung und dem Vorhandensein von Zuschlagstoffen sowie auch dem Abrieb und dem Zertrümmern bereits gebildeter Pellets.

Mechanisch betrachtet ist für das Wachsen der Agglomerate vor allem das Verdichten gebildeter Keime und Agglomerate wichtig. Dieses geschieht durch Einfluss von Stoßenergie auf Keime und daraus resultierende Verformung. Unterstützt wird die Verdichtung durch die Kapillarkräfte, bis zu dem Punkt, an dem die vollständige Flüssigkeitsfüllung erreicht ist. Dieser Verformung entgegen wirken die interpartikuläre Reibung beim Umordnen der Partikel innerhalb des Agglomerates sowie der viskose Strömungswiderstand der Flüssigkeit. [46][47][48][49]

Beeinflussen lassen sich diese Faktoren auf mehrere Arten. Die interpartikuläre Reibung steigt mit abnehmender Partikelgröße des Ausgangsmaterials an, da der kapillare Unterdruck steigt und somit die auf die Partikel wirkenden Normalkräfte. Eine Verringerung der Partikelgröße lässt den Widerstand zur Verdichtung also ebenso steigen, wie eine ansteigende Viskosität der Flüssigkeit. Der Effekt der Viskosität ist jedoch größer, zumal die Partikelgröße des Ausgangsmaterials meist aus anderen Gründen vorgegeben ist. Generell lässt sich sagen, dass bei Viskositäten unter $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ die interpartikuläre Reibung für das Verdichtungsverhalten ausschlaggebend ist, bei Viskositäten oberhalb davon aber die viskosen Kräfte der Flüssigkeit. Aus diesem Grund werden für technische Realisierungen teilweise hochviskose Flüssigkeiten anstelle von Wasser genutzt. Auf diese Weise lässt sich eine geringere Verdichtung der Grünkörper und daraus resultieren eine höhere Porosität erzielen. Über diese Faktoren hinaus lässt sich die Verdichtung der Grünkörper und damit ihre Porosität und Festigkeit, vor allem durch Stoßenergie und Stoßzahl beeinflussen. Zwei Faktoren, die sich vor allem durch technische Parameter wie Umlaufgeschwindigkeiten und Verweilzeit der Partikel im Pelletiersystem beeinflussen lassen. [47][50]

Um diese unterschiedlichen Anforderungen zu realisieren, gibt es eine Reihe von Lösungen in der Pelletiertechnik. Zunächst werden Pelletiervorgänge in kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Systeme unterschieden. Bei kontinuierlichen Prozessen werden in einer kontrollierten und stetigen Rate Ausgangsmaterial und Wasser zugegeben. Gleichzeitig werden Pellets ausreichender Größe entfernt. Dies geschieht durch zweckmäßige Maßnahmen wie Siebe oder dem unvermeidbar auftretenden Aufschwimmen der größten Agglomerate auf der Masse der feineren

Partikel. Allen Maßnahmen gemein ist, dass zu kleine Partikel solange im Kreis geführt werden bis sie die gewünschte Größe erreichen. Auf diese Weise kommt es kontinuierlich zu einer Keimbildung sowie einem Wachstum der Keime durch Anlagerung.

Bei einer diskontinuierlichen Betriebsweise hingegen wird die Pelletieranlage zu Beginn befüllt und dann so lange betrieben, bis die gewünschten Pelletgrößen erreicht sind. Wird diese Betriebsweise gewählt, kommt es anfangs zu einer Keimbildung aus dem Feinmaterial und danach vor allem zur Koaleszenz der Partikel, dem Zusammenlagern mehrerer kleinerer Agglomerate zu einem größeren.

Pellets, die durch Anlagerungen von Feinmaterial gewachsen sind, zeigen dabei einen charakteristischen Zwiebelschalenaufbau (Abbildung 6 a). Dahingegen zeigen solche, die durch Koaleszenz gewachsen sind, himbeerartige Oberflächenausbildungen, sogenannte sphäroidische Formen (Abbildung 6 b).

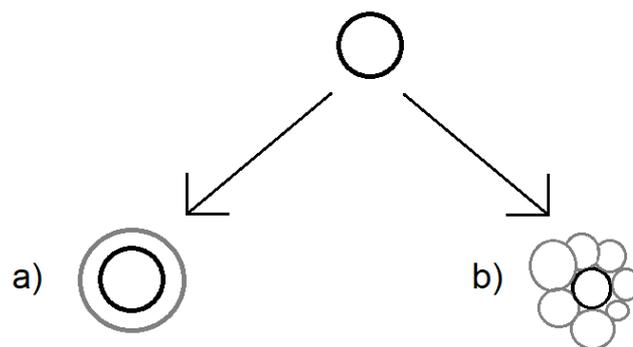


Abbildung 6: Pellets in a) Schalenform und b) sphäroider Form

Ebenso ist die zugegebene Flüssigkeitsmenge wichtig und kann gezielt verändert werden, um die entstehenden Formkörper zu beeinflussen. Ist die Flüssigkeitsmenge zu gering, werden spröde Pellets mit Neigung zum Abrieb und Zertrümmern erzeugt. Bei einer hohen Materialfeuchte hingegen kommt es, aufgrund der in Abschnitt 2.3 beschriebenen Zusammenhänge, zu einer hohen Anlagerungsgeschwindigkeit und so einem schnellerem Wachstum der Agglomerate. Auch die Koaleszenz mehrerer Agglomerate wird so begünstigt. [41] [42] [43] [44] [45] [46] [47] [48] [49]

2.5 Pressagglomeration und Tablettierung

Eine weitere Methode der Formgebung von Feststoffen stellt die Pressagglomeration des Pulvers zu Tabletten dar. Wie der Name Pressagglomeration suggeriert, geschieht die Bildung der Agglomerate unter dem Einfluss eines externen Druckes auf das Pulver. Dieser führt zu einer dauerhaften Verdichtung und Verbindung der Ursprungspartikel. So wird letztlich der stabile Formkörper in Form eines Presslings oder einer Tablette erzeugt.

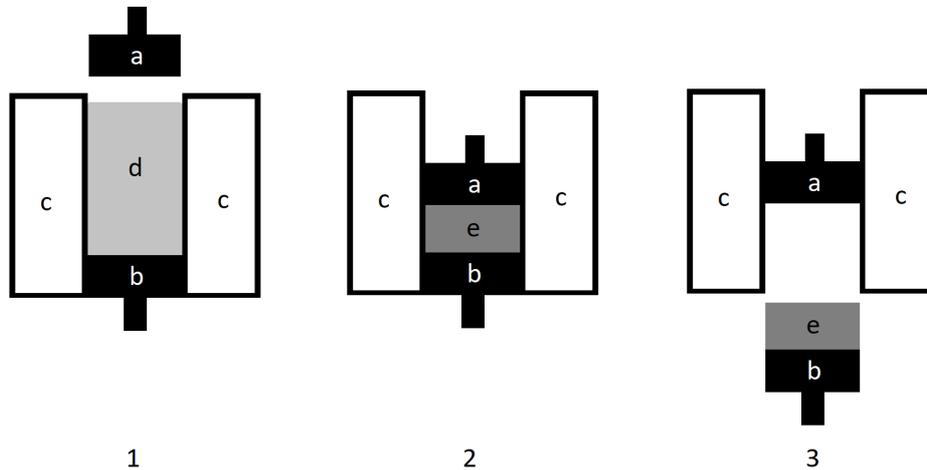


Abbildung 7: Schematische Darstellung einer Tablettenpresse nach [51]

Grundsätzlich können die technisch angewandten Verfahren unterschieden werden nach der verwendeten Pressgeometrie oder nach der Verdichtungsbegrenzung. Erstere kann geschlossen oder offen sein, letztere analog dazu geometrisch oder durch Kraft begrenzt sein. Im Fall der Pressagglomeration in geschlossener Form kommt es zu einer geometrisch begrenzten Verdichtung. Weit verbreitete Beispiele hierfür sind Stempel- oder Tablettenpressen, dargestellt in Abbildung 7, bei denen die eingesetzte Ausgangsmasse in eine definierte gleichbleibende Form gepresst wird. Der Mantel (c) bildet hierbei die geometrische Begrenzung, während der Kraftübertrag auf die Ausgangsmasse (d) durch den Ober- (a) und Unterstempel (b) erfolgt, sodass am Ende des Formgebungsprozesses die fertige Tablette (e) entnommen werden kann. Der für die Formgebung nötige Druck wird durch die Masse, die in das definierte Volumen der Presse gefüllt wird, eingestellt. Eine andere Möglichkeit ist die Pressagglomeration im offenen Formkanal. Bei dieser ist die für die Verdichtung benötigte Kraft begrenzt durch den Widerstand, welcher mittels des Formkanalstempels erzeugt wird. [51]

2.6 Extrusion und Extruderarten

Extrusion stellt ein weiteres Verfahren der Formgebung von Festkörpern dar. Der Begriff leitet sich vom lateinischen *extrudere* (etwa: hinausstoßen) ab. Grundlegend kann Extrusion als Vorgang beschrieben werden, bei welchem ein Materialstrang erzeugt wird, indem Ausgangsmaterial mittels des Einwirkens einer äußeren Kraft durch eine formgebende Düse gedrückt wird. Ein so erzeugter Strang besitzt dabei ein konstantes Profil, welches mit der Düsenform korrespondiert. Zusätzlich dazu wird der Strang meist noch durch eine Schneideeinrichtung in Stücke gewünschter Länge geschnitten.

Betrachtet man den grundlegenden Aufbau eines Extruders, so können verschiedene elementare Bauteile identifiziert werden. Dabei kann eine Einteilung der Extruder in verschiedene Klassen nach der Antriebsart (z.B. Schnecken- oder Kolbenextruder) oder der Düseform/art (z.B. Rund-, Winkel- oder Wabenprofile) vorgenommen werden.

Darüber hinaus sind zum Betrieb eines Extruders noch weitere Apparaturen notwendig. Diese können, wie die Schneidevorrichtung, zusammen mit dem eigentlichen Extruder in derselben Anlage verbaut sein können, aber auch räumlich und zeitliche von diesem getrennt sein. Vor allem zählen hierzu der Materialportionierer, der Mischer, bzw. Knetter sowie der Entgaser. Diese dienen dazu das Ausgangsmaterial, Versatz genannt, in eine extrudierbare Form zu überführen. [52]

2.6.1 Schneckenextruder

Eine weite verbreitete Grundform des Extruders stellt der Schneckenextruder dar. Bei dieser Bauform des Extruders erfolgt die Kraftübertragung auf das Ausgangsmaterial mittels einer oder mehrerer Schnecken. Die Welle mit der sich auf ihr befindenden Schnecke befördert das Ausgangsmaterial in Richtung der Düse, während ein Mantelzylinder um diese herum einen Rückstrom des Materials verhindert. Auf diese Weise wird es durch die Düse gepresst und dabei in Form gebracht. Aktuelle Generationen von Schneckenextrudern erreichen dabei einen Fließdruck von bis zu 250 bar (25 MPa). Dies ist allerdings, verglichen mit den von Kolbenextrudern erreichbaren Drücken, noch immer gering. [53]

Ein großer Vorteil von Schneckenextrudern ist die Möglichkeit eines kontinuierlichen Betriebs. Dadurch kann in technischen Maßstäben eine kontinuierliche gleichbleibende Produktionsrate und Produktqualität erreicht werden. Darüber hinaus ist es bei Schneckenextrudern möglich, das Mischen des Versatzes und die anschließende Extrusion in einem einzelnen Schritt zu vollziehen (Vgl. Abschnitt 2.2.2).

Durch den unvermeidbaren Kontakt mit den rotierenden Schneckenwellen sind die Versatzpartikel bei dieser Form der Extrusion allerdings verhältnismäßig starken mechanischen Belastungen, vor allem Scherkräften, ausgesetzt. Neben möglichen Verunreinigungen und Abrieb von den Schnecken, vor allem bei abrasiven Materialien, können dadurch auch unerwünschte Strukturen im Material entstehen und vorhandene gewünschte Strukturen geschädigt werden. Darüber hinaus führt diese Belastung zu einem relativ hohen Anspruch an die Zusammensetzung und Eigenschaften des Versatzes, um überhaupt eine extrudierbare Plastizität zu erreichen. In der Regel enthält der Versatz bei Schneckenextrudern daher 20 Ma.% an Bindemitteln. Dies kann sich nachteilig auf die Produktqualität auswirken. [54] Darüber hinaus können Schneckenextruder, abhängig von der Zahl ihrer Schneckenwellen, in mehrere Untergruppen eingeteilt werden. [54]

Einschneckenextruder Die einfachste Form des Schneckenextruders stellt der Einschneckenextruder dar. Bei diesem wird der Versatz durch eine einzelne rotierende Schnecke zur Düse befördert. Dabei kann die Form der Schnecke sich über ihre Länge hinweg verändern, um verschiedene Aufgaben zu erfüllen. So können zum Beispiel dezidierte Zonen wie Mischzonen oder Barrierezonen vorhanden sein. Letztere sind vor allem in der Kunststoffverarbeitung weit verbreitet und besitzen namensgebende Barrierestege, die den nicht aufgeschmolzenen Feststoffanteil von der bereits entstandenen Schmelze trennen und so ein besseres Aufschmelzverhalten gewährleisten. Aber auch andere Aspekte der Schnecke, wie z.B. die Gangtiefe können sich über ihre Länge stufenweise verändern.

Die Gangtiefe h stellt dabei zusammen mit der Steigung P den wichtigsten Parameter in der Auslegung der Schnecke dar. Hierbei ist, wie in Abbildung 8 gezeigt, die Gangtiefe h der Abstand zwischen Extruderwand und zentraler Welle, auf der die Schnecke aufgebracht ist. Dahingegen beschreibt die Steigung P den Abstand zwischen zwei Windungen auf der Welle. Mit zunehmender Steigung nimmt der Füllgrad und, daraus resultierend, der von der Schnecke aufgebaute Druck zu.

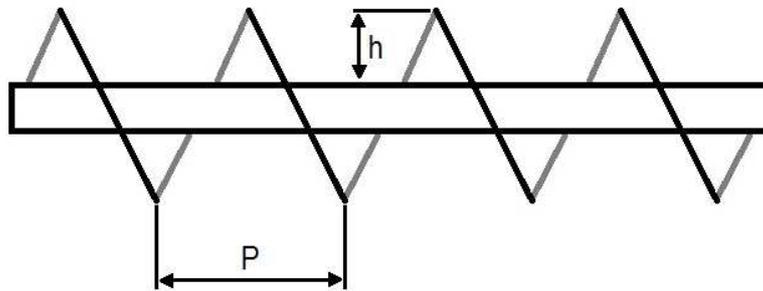


Abbildung 8: Schematische Darstellung einer Schneckenwelle [54]

Es können auch konische Schrauben mit sich verjüngendem Durchmesser eingesetzt werden. Durch großen Durchmesser am vorderen Ende haben sie eine gute Aufnahmeeigenschaften für Ausgangsmaterial, während der anschließende verringerte Durchmesser eine besseren Druckaufbau zur Düse hin erlaubt.

Einschneckenextruder haben den Vorteil einer vergleichsweise einfachen Konstruktion, wodurch sie kostengünstig sind. Im Gegenzug fällt ihre Durchmischungsleistung geringer aus, als bei Schneckenextrudern mit mehreren Schnecken. [54]

Doppelschneckenextruder Im Gegensatz zum Einschneckenextruder besitzt der Doppelschneckenextruder namensgebend zwei Schnecken. Diese können auf verschiedene Art und Weise zueinander angeordnet sein und betrieben werden. So können die Schnecken, wie in Abbildung 9 a dargestellt, überlappend angeordnet werden. In diesen Fällen ist der Außendurchmesser der Schnecken größer als Abstand der beiden Wellenmittelpunkte. Alternativ können sie auch nicht überlappend konstruiert werden (dargestellt in Abbildung 9 b und c). In diesen Fällen ist der Außendurchmesser der Schnecke gleich oder kleiner dem Abstand der beiden Wellenmittelpunkte. Überlappende Konstruktionen haben den Vorteil, in der Überlappungszone selbstreinigend zu sein. Sie zeigen jedoch einen höheren Verschleiß als nicht überlappende Doppelschneckenextruder oder Einschneckenextruder. Tangential positionierte Schnecken (Außendurchmesser der Schnecke ist

gleich des Abstandes der beiden Wellenrotationsachsen, Abbildung 9b) können bei entgegengesetzt rotierenden Schnecken als Mischer mit langer Aufenthaltszeit und geringen Scherkräften eingesetzt werden. [54]

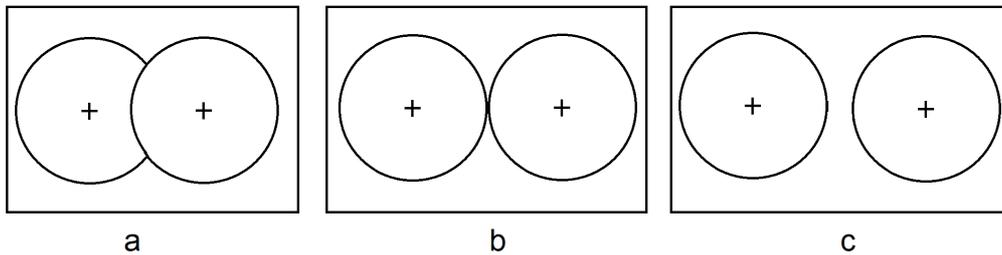


Abbildung 9: Schematische Darstellung verschiedener Schneckenanordnungen [54]

Ein weiterer entscheidender Aspekt ist die Rotationsrichtung der Wellen zueinander. Die Wellen können miteinander oder entgegengesetzt rotieren. Eine co-rotierende und überlappende Konstruktion erzeugt dabei beispielsweise ein sehr effiziente Mischung insbesondere bei hoch-viskosen Versatzmischungen. [55]. Entgegengesetzt rotierende Doppelschneckenextruder erreichen dahingegen eine vergleichsweise schlechte Vermischung des Versatzes, erzeugen allerdings einen hohen Druck an der Düse. Für verschiedene Anwendungen ist dies maßgeblich.

Die meisten Doppelschneckenextruder, die in der Produktion von Keramiken eingesetzt werden, sind entweder darauf ausgelegt den hohen Druck aufzubauen, der notwendig ist, um diese Materialien extrudieren zu können, oder dafür, die hohen Scherkräfte übertragen zu können, die für das Homogenisieren und Kneten dieser Massen benötigt werden. Ein Aufbau der alles gleichzeitig ermöglicht ist jedoch nur in seltenen Fällen realisierbar. [54]

Vielwellenextruder Einige eher selten angewendete Bauformen besitzen eine größere Anzahl von Wellen. Die Wellen dieser generell Vielwellenextruder genannten Geräte können dabei auch unterschiedlich in Größe, Form oder Funktion sein. Ebenso gibt es verschiedene Anordnungen die technisch realisiert wurden. Beispielsweise gibt es Bauformen bei denen eine größere Anzahl von kleineren Schnecken überlappend um eine große zentrale Schnecke angeordnet sind. Aufgrund des kleineren Durchmessers der Schnecken können diese Extruder kürzer, wenngleich auch zwangsweise breiter, konstruiert werden. Anwendung finden sie bei speziellen Anforderungen, vor allem im Bereich der Polymerextrusion. [54]

2.6.2 Kolbenextruder

Die zweite, neben dem Schneckenextruder, weit verbreitete Extruderbauform ist der Kolbenextruder. Grundsätzlich erfolgt bei diesem der Kraftübertrag mittels eines Kolbens. Wie in Abbildung 10 dargestellt, wird der Versatz (c) mithilfe eines mit dem Extrudermantel (b) abschließenden Kolbens (a) durch die Düse (d) gepresst. Der so geformte Grünling kann anschließend wie beim Schneckenextruder in Stücke gewünschter Länge geschnitten werden.

Begonnen wurde die Entwicklung von Kolbenextrudern zunächst in der Ziegelherstellung. Die früheste Aufzeichnung über eine zu diesem Zweck konstruierte Maschine stammt aus dem Jahr 1619. Etherington hatte eine handbetriebene Kolbenextrusionsmaschine konstruiert. Viele ver-

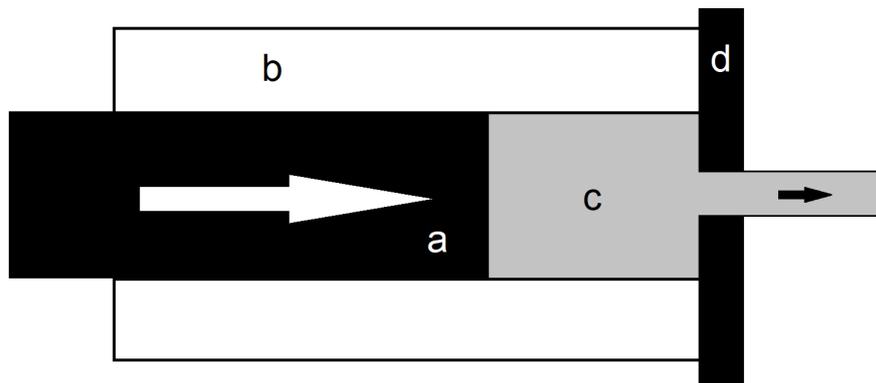


Abbildung 10: Schematische Darstellung eines Kolbenextruders [56]

gleichbare Geräte sind aus der folgenden Zeit in Europa überliefert. Im Jahr 1810 baute Bramah den ersten hydraulisch betriebenen Kolbenextruder für die Formung von Bleirohren. [56]

Gegenüber Schneckenextrudern besitzen Kolbenextruder eine ganze Reihe von Vor- und Nachteilen. So führt der Einsatz eines starren Kolbens zu einer Reduktion der Scherkräfte und der Lamination (Erzeugung schichtartiger Inhomogenitäten) innerhalb des Materials, welche für Schnecken typisch sind. Diese geringere mechanische Belastung des Versatzmaterials führt zu einer reduzierten Veränderung oder Erzeugung von Texturen innerhalb des Materials. Gerade für fragile Strukturen im Ausgangsmaterial, wie Porensysteme oder ähnlichem, ist es daher günstiger, Kolbenextruder zu wählen. Darüber hinaus wird auch der Extruderantrieb geringer belastet. Ein Umstand der gerade bei abrasiven Materialien zu einer Verringerung des Abriebes führt. Auf diese Weise wird zum einen die Verunreinigung des Produktmaterials mit Abrieb reduziert und zum anderen die Lebenszeit des Extruders verlängert. Weiterhin ist die Reinigung eines Kolbenextruders durch den einfachen Aufbau wesentlich schneller und kostengünstiger, als die einer Ein- oder gar Mehrschnecken-Konstruktion. Vor allem für Anwendungen mit einem häufigen Materialwechsel sollte dieser Zeit- und damit Kostenfaktor nicht unberücksichtigt bleiben. Ebenso erzeugen Kolbenextruder durch ein kleineres Totvolumen einen geringeren Materialverlust. Letzteres ermöglicht darüber hinaus auch kleinere Ansatzgrößen. Ein Faktor der vor allem im Laborbetrieb entscheidend sein kann. Zuletzt kann auch die erzeugbare Schubkraft zum einen wesentlich feiner eingestellt werden als bei einer Schneckenkonstruktion, zum anderen sind auch wesentlich höhere Drücke möglich. Diese können bis zu 200 MPa (2000 bar) erreichen. Zwar sind so hohe Drücke nur für die metallurgische Extrusion notwendig, nicht aber für die hier betrachtete keramische und vergleichbare Extrusion, aber hohe Schubkräfte erlauben die Extrusion von Materialien mit geringem Flüssigkeitsgehalt. Hierdurch können wiederum die in Abschnitt 2.7 beschriebenen Effekte realisiert werden. [53] [56]

Diesen Vorteilen stehen eine Reihe von nicht unerheblichen Nachteilen gegenüber. So lassen sich normale Kolbenextruder nur diskontinuierlich betreiben. Ist der Pressstempel des Kolbens an der Düse angekommen, so muss er zurück in seine Ausgangsstellung gefahren werden und der Extruder dann neu beladen werden. Durch diese Betriebsweise wird zum einen der Durchsatz ei-

ner Anlage reduziert, da es immer wieder ladebedingte Unterbrechungen gibt. Zum anderen ist es möglich, dass auf diese Weise zu Beginn und zum Ende des Extrusionsdurchgangs Anfahreffekte auftreten. Diese können die Qualität der zu diesem Zeitpunkt erzeugten Grünlinge verändern und diese damit unbrauchbar machen, wodurch die Ausbeute verringert wird.

Weiterhin ist ein gesondertes Mischen und Kneten der Ausgangsstoffe notwendig. Im Gegensatz zum Schneckenextruder besitzt ein Kolbenextruder keine Möglichkeit der Versatzdurchmischung. Ebenso lässt sich die Entlüftung des Materials schwieriger realisieren als bei einem Schneckenextruder. [53][56]

Durch diese Nachteile gegenüber Schneckenextrudern waren Kolbenextruder in jüngerer Vergangenheit bis vor 20 Jahren beschränkt auf Anwendungen im Labormaßstab und Kleinserien. Vor allem die diskontinuierliche Betriebsweise sowie die technisch schwer zu realisierende Entlüftung führten dazu, dass in größeren Produktionsanlagen vorwiegend Schneckenextruder eingesetzt wurden.

Zuletzt konnten diese Probleme allerdings durch neue Techniken gelöst werden, sodass der Anteil an Kolbenextrudern in der Produktion steigt. So wird das Problem der Entlüftung gelöst, indem in Vakuumknetern zunächst entlüftete Zylinderkörper erzeugt werden. Der Extruder wird anschließend mit diesen beladen und die zwischen den Zylindern gelagerte Luft durch eine Vakuumpumpe abgesaugt. Eine pseudokontinuierliche Arbeitsweise wurde gleichzeitig durch Extruder mit zwei parallelen Stempeln realisiert. Dabei extrudiert der erste Stempel während der Zweite in Ausgangsstellung beladen wird, bis beide Stempel schließlich tauschen und so der erste wieder beladen werden kann. Letztendlich hängt die Entscheidung, welche Art von Extruder gewählt wird, von der individuell gesetzten Problemstellung ab. [53]

2.7 Versatzzusammensetzungen in der Extrusion

Die in dieser Arbeit betrachteten Materialien bilden in Bezug auf ihre Eigenschaften und die notwendige Aufbereitung eine Materialklasse mit Silica-Materialien sowie oxidischen und nicht-oxidischen keramischen Materialien. Dabei werden die Ausgangsmaterialien grundlegend mit Wasser sowie mit weiteren Zuschlagstoffen vermischt, um eine gute Extrudierbarkeit zu gewährleisten. Es ist darüber hinaus auch möglich, eine andere oberflächenbenetzende Flüssigkeit anstelle von Wasser zu verwenden. Auf diese Weise oder über eine Reihe anderer Faktoren können die Eigenschaften des Versatzes beeinflusst werden. Zu diesen Faktoren zählen:

- Art und Zusammensetzung der Ausgangsstoffe,
- Menge des zugegebenen Wassers,
- Partikelgröße, bzw. Partikelgrößenverteilung,
- Partikelformen (Kugel, Stäbchenförmig, unregelmäßig),
- Oberflächenaktivität der Partikel,
- Deformationsfähigkeit und -verhalten der Partikel.

Der Einfluss dieser Faktoren auf die Plastizität des Versatzes muss für jede Materialmischung gesondert evaluiert werden und gegebenenfalls durch Faktoren wie den Wassergehalt angepasst werden. [57] Eine genaue Definition, um was es sich bei dem Begriff *Plastizität* handelt, ist indes nicht ganz einfach. Nicht umsonst prägte Blair sein berühmtes Zitat:

“Plasticity is like honesty: it is hard to define, but it is associated with certain properties”. [57]

Um nun die Wirkungsweise der einzelnen Faktoren näher zu analysieren und subsequent zu beeinflussen, muss zunächst definiert werden was Plastizität ist. [57] Allgemein kann formuliert werden, dass Plastizität die Eigenschaft eines Feststoffes oder einer konzentrierten Suspension ist, unter dem Eindruck einer extern angewendeten Kraft Flusseigenschaften zu zeigen und nach dem Ende dieser externen Kraft eine dauerhafte, auch sogenannte plastische, Formveränderung aufzuzeigen.

Betrachtet man die Plastizität aber unter dem Gesichtspunkt eines Versuchs die Verformbarkeit zu beeinflussen, sollte unterschieden werden zwischen den oben genannten Eigenschaften des Ausgangsmaterials und jenen des Prozesses, der auf dieses Material angewandt wird. [58] [59] [60] Zu den Eigenschaften des letzteren gehören:

- die Formgebungsgeschwindigkeit,
- die wirkenden Kräfte, insbesondere in Abhängigkeit des Wassergehaltes sowie der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials,
- die Zugabe von weiteren Additiven und Zuschlägen. [52]

Für die Extrusion, wie für viele andere formgebende Verfahren, ist es notwendig, dem Versatz weitere Zuschläge hinzuzufügen. Diese Zuschläge haben ein weites Spektrum von Aufgaben. So

gibt es beispielsweise Verdickungsmittel, Schmiermittel, Benetzungsmittel oder Template zur Generierung von Hohlräumen. In vielen Fällen gehört ein Stoff gleich zu mehreren dieser Gruppen. Sein Einfluss auf den Versatz ist in solchen Fällen das Resultat mehrerer gleichzeitig auftretender Effekte, was ein genaues Abwägen der Vor- und Nachteile eines Stoffes notwendig macht. Die verschiedenen Stoffklassen und ihr Einfluss sollen daher im Folgenden mit Bezug zur vorliegenden Arbeit erörtert werden. [56] [57]

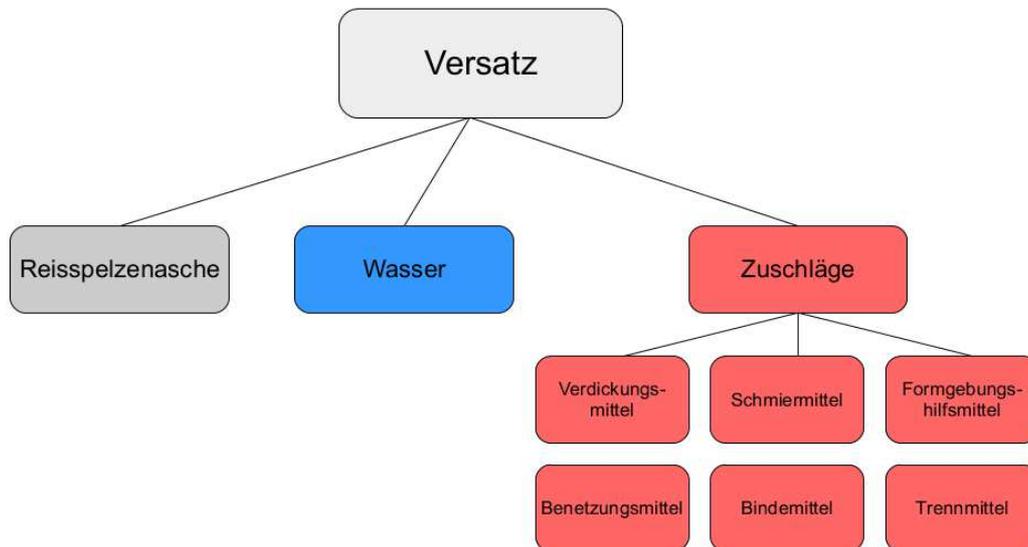


Abbildung 11: Schematische Darstellung der Versatzzusammensetzung

Wassergehalt Den größten Einfluss auf den Versatz hat oftmals der Gehalt an benetzender Flüssigkeit. Für diese Arbeit wurde dafür ausschließlich Wasser genutzt, wie es auch in der technischen Anwendung weit verbreitet ist. Daher soll nun zuerst der Einfluss dieser entscheidenden Komponente betrachtet werden. [56] [57]

Für die meisten Extrusionsanwendungen liegt der Wassergehalt dabei zwischen 2 Ma.% und 35 Ma.% Wasser. Der genaue benötigte Gehalt hängt dabei von den konkreten Gegebenheiten des vorliegenden Prozesses, sowohl bezüglich der Prozessparameter, als auch von den Eigenschaften der Ausgangsstoffe ab. In der Regel muss er deshalb für jede Anwendung neu kalkuliert werden. Bezüglich der Verfahren unterscheidet man jedoch grob zwischen Trockenpressen bei 2-6 Ma.% Wassergehalt, Halbtrockenpressen bei 5-9 Ma.% Wassergehalt und Feuchtpressen bei 8-22 Ma.% Wassergehalt. [57] Alle Methoden haben ihre Vor- und Nachteile. So erfordert eine Formgebung mit wenig Wasser einen hohen Pressdruck und stellt daraus resultierend höhere, und damit kostspieligere Anforderungen an das Material des Extruders. Darüber hinaus macht die verringerte Plastizität das Herstellen komplizierter Grünkörper-Geometrien schwieriger. Dem gegenüber stehen jedoch durch den geringeren zu entfernenden Wassergehalt eine einfachere und damit billigere Trocknung, eine bessere Formstabilität des Grünkörpers sowie ein geringerer Schwund während der Trocknung. Durch Letzteren lassen sich die Abmaße des produzierten Körpers präziser einstellen. Eine Extrusion mit hohem Wassergehalt erlaubt hingegen den Gebrauch wesentlich komplizierterer Düsen-Matrizen sowie eine Extrusion bei geringerem Druck. Nachteil-

lig sind jedoch die geringere Verdichtung des erhaltenen Materials und die daraus resultierende geringere Stabilität des Grünkörpers. Diese überträgt sich letztlich, wenn auch noch abhängig von weiteren Faktoren, wie den Sinterbedingungen, in eine grundsätzlich verringerte Stabilität des Endproduktes. [56] [57]

Verdickungsmittel Verdickungsmittel stellen eine Gruppe von Stoffen dar, durch deren Zugabe die Viskosität eines Versatzes erhöht wird, ohne dass weitere Eigenschaften signifikant, oder im Idealfall gar nicht, beeinflusst werden. Hierfür sind vor allem langkettige organische Materialien von Nutzen, welche durch ihre Größe die Mobilität der Versatzpartikel innerhalb des Materialgefüges verringern. Weit verbreitete Vertreter dieser Gruppe sind Materialien mit Polyether- oder polymerisierten Alkoholfunktionen, beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Cellulosederivate. [52] [58] [59]

Schmiermittel Die primäre Aufgabe von Schmiermitteln ist die Bildung einer reibungsreduzierten Gleitschicht zwischen der zu extrudierenden Masse und dem Wandmaterial des Extruders, vor allem der Düse. Geeignet sind hierbei Verbindungen, die sich vor allem an der Oberfläche der Versatzmasse ansammeln, etwa durch eine sich von der der Versatzmasse unterscheidende Hydrophilie. Da der Versatz für in den meisten Fällen eine wässrige Mischung ist, sind Fettsäuren und Polyether typische Beispiele für diese Gruppe an Zuschlägen. [58] [59]

Sollte kein geeignetes Schmiermittel vorhanden sein, kann alternativ kann auch ein Wand- und Düsenmaterial mit geringerem Reibungswiderstand, wie für wässrige Mischungen beispielsweise Teflon, gewählt werden, um einen vergleichbaren Effekt zu erzielen. [52]

Formgebungshilfsmittel Diese Gruppe von Materialien hat eine ähnliche Funktion wie die der Schmiermittel. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen ist, dass in diesem Fall die Gleitschicht zwischen den Partikeln des Ausgangsmaterials, also innerhalb des Versatzes, ausgebildet wird. Auf diese Weise wird die Mobilität der Ausgangspartikel innerhalb des Versatzes erhöht. Eine solches Additiv wirkt demnach der Wirkung von Verdickungsmitteln entgegen. Beispiele hierfür sind ebenso Fettsäuren und Polyether. Insbesondere bei Fettsäuren muss Augenmerk darauf gelegt werden, dass diese im Versatz emulgiert werden. Ist dies nicht der Fall, reichern sich die Fettsäuren möglicherweise nicht in der wässrigen Phase des Versatzes an, sondern nur an seiner Oberfläche. Auf diese Weise würden sie lediglich als Schmiermittel dienen. Die Verortung des Additives im Versatz bestimmt hier also seine Funktion. Wie im Eingang dieses Abschnittes bereits angesprochen, können viele Additive auch mehrere Rollen erfüllen. [52] [58] [59]

Benetzungsmittel Die primäre Funktion von Benetzungsmitteln ist die Reduktion der Oberflächenspannung des flüssigen Mediums (z.B. Wasser), dem sie hinzugefügt werden. Durch diese verringerte Oberflächenspannung werden nun die Partikel besser benetzt. Im Resultat führt die bessere Benetzung zu einem geringeren notwendigen Wassergehalt des Versatzes. Benetzungsmittel sind ihrer Natur nach vor allem oberflächenaktive Stoffe. Diese Stoffe bestehen meist aus einem hydrophoben Körper, wie einer Alkylkette oder einem Aromaten, und einer hydrophilen Kopfgruppe. Weiterhin kann man sie nach Ladung der Kopfgruppe weiter unterteilen in kationische (wie quartäre Aminogruppen), anionische (wie beispielsweise Carboxigruppen) oder nicht-ionischen Gruppen (wie beispielsweise Polyalkohole oder Polyether). [52] [58] [59]

Bindemittel Diese Gruppe von Stoffen dient primär dazu, die Komponenten innerhalb des Versatzes aneinander zu binden. Ihre Wirkung entfaltet sich meist ausgehend von ihrer Makrostruktur und ihrem Molekulargewicht. Oftmals haben sie auch einen Effekt als Schmier- und Verdickungsmittel. Weit verbreitet innerhalb dieser Gruppe sind polymerisierte Alkohole und Polysaccharide. [52] [58] [59]

Trennmittel Genau wie Schmiermitteln ist das Ziel bei Trennmitteln die Erzeugung einer Gleitschicht zwischen dem Versatzmaterial und der Extruderwand. Der Unterschied zwischen diesen beiden Gruppen liegt im Anwendungsbereich. Trennmittel werden vor allem für uniaxiale Pressvorgänge wie das Plattenpressen eingesetzt. Verwendet werden hier meist Fettsäure-Zubereitungen. [52] [58] [59]

2.8 Reisspelzen und ihre Asche

Aus biogenen Quellen gewonnenes Silica (Siliciumdioxid) stellt ein interessantes Ausgangsmaterial für silicatische Formkörper dar. In dieser Rolle dient es als Ersatz für aus traditionellen, mineralischen Quellen gewonnenes Silica. Die Verwendung von aus nachwachsenden Quellen gewonnenem Rohstoffen hat durch ihre größere Nachhaltigkeit ökologische, und damit langfristig auch ökonomische Vorteile, gegenüber der traditionellen Verfahrensweise. [23] Aufgrund ihres hohen Siliciumgehaltes sind Reisspelzen dabei in den Fokus der Entwicklung einer ganzen Reihe von Materialien, von elementarem Silicium [61] [62] und Siliciumdioxid [63] bis hin zu Nano-Partikeln [18], Siliciumcarbid [64] [65] sowie Siliciumnitrit [66] auf Basis von biogenen Silica gerückt.

2.8.1 Definition und Aufbau

Um die Verarbeitung näher zu diskutieren, soll betrachtet werden, worum es sich bei biogenen Silica handelt. Diese stellen aus biologischen, hauptsächlich pflanzlichen, Ursprung gewonnenes Siliciumdioxid dar. [21] [22] [67]

Dem gegenüber stehen die traditionellen, aus mineralischen Quellen gewonnen Silica. Den größten Vorteil der biogenen Materialien stellt dabei die nachwachsende Natur ihrer Herkunft dar. Insbesondere gilt dies für Reisspelzen, welche ein Abfallprodukt der Nahrungsreisproduktion darstellen und so im Gegensatz zu anderen biogenen Rohstoffen wie Bioethanol nicht mit der Nahrungsproduktion konkurrieren, sondern synergieren. Aber auch darüber hinaus besitzen diese Materialien mehrere äußerst interessante Eigenschaften, die es von Siliciumdioxid mineralischen Ursprungs unterscheiden.

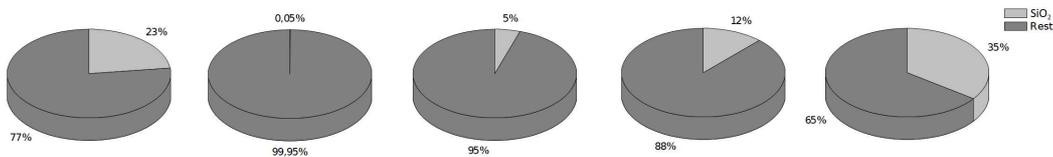


Abbildung 12: Silicagehalt verschiedener Teile der Reispflanze; Reisspelzen (a), gedroschenes Reiskorn (b), Kleie (c), Stroh (d), Halm-Verbindungsstellen (e) [68]

Reisspelzen stellen einen oftmals sogar als archetypisch betrachteten Ursprung für biogenes Silicium dar. [21] Der Grund dafür ist vor allem ihr vergleichsweise hoher Anteil von bis zu 23 Ma.% Silicium. [69] Darüber hinaus stellt auch die hohe Verfügbarkeit als Abfallprodukt der Nahrungsreisproduktion einen erheblichen Vorteil dar sowie ihre vergleichsweise einfache Aufarbeitung. Nicht nur die Spelzen der Reispflanze sind silicathaltig. So enthält neben den Spelzen, die pro Kilogramm Trockenmasse 230 g Silicium enthalten, das gedroschene Reiskorn 0,5 g Silicium, die Kleie 50 g Silicium, das Stroh 120 g Silicium. In den Verbindungsstellen der Halme beträgt der Gehalt sogar 350 g Silicium pro Kilogramm Trockenmasse. [68] Die Spelzen sind somit, abgesehen von den schwer isolierbaren Verbindungsstellen, der Bestandteil mit der höchsten Silicium-Konzentration. Es ist jedoch auch möglich, aus anderen Bestandteilen der Reispflanze Silicium zu gewinnen. [21]

Über die Reispflanze hinaus stellen auch andere Mineralstoffe absorbierende Pflanzen wie Hafer oder Dinkel, als zwei Beispiele aus der Familie der Süßgräser, oder der Acker-Schachtelhalm, aus der Familie der Schachtelhalmgewächse, mögliche Quellen von biogenen Silica dar. [21] Der Gehalt an Siliciumdioxid in den überirdischen Teilen der Pflanzen variiert dabei von 0,1%–10%

der Trockenmasse. [70][71] Hierbei reichern Getreidepflanzen wie Hafer, Dinkel oder Reis Silicium in höheren Mengen an und sind daher besser geeignet als Ausgangsmaterial zur Herstellung von biogenem Silica als andere Pflanzenfamilien. Die Pflanzen werden daher auch Silicium-Akkumulatoren genannt. [72]

Die Aufnahme des Siliciums durch die Pflanzen erfolgt dabei durch die die Pflanzenwurzeln als Si(OH)_4 oder $\text{Si(OH)}_3\text{O}^-$ aus dem Erdreich. Der letztliche Siliciumgehalt der Pflanze wird dabei maßgeblich von den Eigenschaften des Erdreiches bestimmt und schwankt abhängig von Bodentyp und Mineralstoffgehalt, aber auch dem allgemeinen Standort und den Witterungsbedingungen, denen die Pflanze ausgesetzt war. [73]

Von der Pflanze aufgenommen und in die zellulären Strukturen verbaut, verbessert das Silicium die mechanische Festigkeit der Pflanzen. Darüber hinaus erhöht es auch die Resistenz der Pflanzen gegenüber Schädlingen wie Insekten, Pilzen und Bakterien sowie gegenüber abiotischen Faktoren wie Dürren, extremen Temperaturen sowie hohen Salz- und Metallionenkonzentrationen. [70][74]

Um das in den Pflanzen gebundene Silicium zu erhalten muss zunächst die restliche Trockenmasse entfernt werden. Diese besteht vor allem aus Cellulose und Hemicellulose, (im Fall von Reisspelzen 55–60 Ma.%), Lignin (22 Ma.%) und anorganischen Verbindungen wie Alkali- und Erdalkalimetallionen. [75] Vor allem die Entfernung dieser anorganischen Verunreinigungen ist entscheidend für die Produktqualität und wird in Abschnitt 2.8.2 näher erläutert.

Die erhaltene Reisspelzenasche stellt eine wertvolle Quelle von biogenem Silica dar. Das gewonnene Material weist zudem noch weitere, hervorragende Eigenschaften auf. Vor allem die spezifische Oberfläche von bis zu $300 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ macht es zu einem vielversprechenden Ausgangsstoff für die Produktion poröser Formkörper. [21][22]

Um zu verstehen wie diese Porosität entsteht, sollte der genaue Aufbau der Silicastrukturen in den Pflanzen betrachtet werden. So wird das Silicium von den Pflanzen hauptsächlich innerhalb der Zellwände, oder zwischen diesen und den Zellmembranen verbaut. Wird nun der organische Teil der Pflanzenstruktur entfernt, ergibt sich so eine poröse Struktur innerhalb des als Asche erhaltenen Siliciumoxides. [72] Je nach Verwendungszweck des auf diese Weise gewonnenen biogenen Rohstoffes können die Poren durch Sintern oder ähnliche geeignete Maßnahmen beseitigt werden, oder als zusätzliche positive Eigenschaft eines nachwachsenden Rohstoffes genutzt werden. [76]

Bei allen Vorteilen dieser Nutzung von Pflanzenabfällen ist jedoch zu Bedenken, dass auf diese Weise dem Boden unvermeidbar Silicium entzogen wird. Da die Entnahme anorganischen Überreste der Altpflanzen aus dem biologischen Stoffkreislauf der essentielle Bestandteil der Produktion von biogenem Siliciumdioxid ist, lässt sich dieser Punkt auch nicht optimieren. Zwar bestehen die meisten Erden Gesteine und Sande zu einem großen Teil aus Silicium, dieses ist eines der wichtigsten gesteinsbildenden Elemente [77], jedoch ist nicht jede dieser Siliciumquellen auch für die Pflanzen zugänglich und nutzbar. Da Silicium ein insbesondere für die Reispflanze essentielles Element ist, bricht bei einem Verarmen des Boden an Silicium nicht nur der Gehalt an diesem Element in den Pflanzen und damit die Produktion des biogenen Siliciums ein, sondern auch die Produktion von Nahrung durch Reis. Um dem entgegen zu treten, ist eine Kontrolle des Nährstoffgehaltes in den Ackerböden unerlässlich. Gegebenenfalls muss der Verödung durch gezieltes Düngen der Böden im Rahmen eines integrierten Pflanzennährstoff-Managementsystem entgegen getreten werden. [78]

2.8.2 Genese der Aschen

Bei der Aufbereitung von Reisspelzen zu hochreiner Reisspelzenasche gibt es verschiedene Schritte die zu beachten sind. Betrachtet man zunächst die Zusammensetzung der Reisspelzen, wie in Abschnitt 2.8.1 beschrieben, so muss dafür bezogen auf die Gesamtmasse vor allem organisches Material bestehend aus Cellulose, Hemicellulose und Lignin entfernt werden. Neben diesen organischen Bestandteilen setzt sich die Trockenmasse der Spelze aber auch aus anorganischen Materialien zusammen. Vor allem aus dem gewünschten Siliciumdioxid, aber auch aus anderen, störenden anorganische Verbindungen.

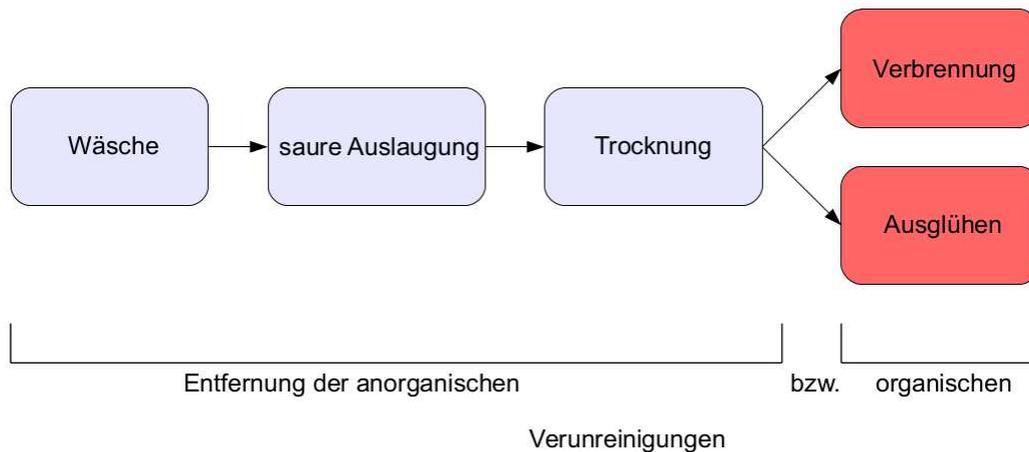


Abbildung 13: Schritte der Reisspelzen-Aufbereitung

Entfernung der anorganischen Verunreinigungen Auch wenn der auf die Masse bezogene Anteil dieser Stoffe wesentlich geringer ausfällt als der der organischen Verbindungen, ist dies ein entscheidender Schritt zur Gewinnung einer qualitativ hochwertigen Asche. Aus einer Reihe von Gründen muss dieser bereits vor der Entfernung der organischen Bestandteile erfolgen. Zum einen fördern Alkalimetalle durch Absenkung der dafür benötigten Temperatur die Kristallisation des amorphen Siliciumdioxids zu Cristobalit. Diese Umwandlung ist in den meisten Fällen nicht erwünscht. [79] [80] Zum anderen ist es auch möglich, dass bei den hohen Temperaturen während der Veraschung lokal auftretende Alkalimetall-Schmelzen entstehen, welche in der Lage sind Kohlenstoffpartikel einzukapseln. Dieses eingekapselte Material kann dann, selbst bei einem Ausglühen in Sauerstoffatmosphäre, nicht mehr entfernt werden. [81] [82] Diese Anteile an Alkali- und Erdalkali-Verbindungen zu entfernen, stellt daher einen wichtigen Vorbereitungsschritt vor der eigentlich Veraschung dar.

Klassischerweise erfolgt die Entfernung mittels einer sauren Vorbehandlung. In den meisten Fällen wird hierbei Citronensäure genutzt um den pH-Wert abzusenken. Ursprünglich wurden dafür aber auch Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure genutzt. In den letzten Jahren stellte sich jedoch die Verwendung von Citronensäure als ökonomischer und ökologischer heraus und ersetzte so vielfach die Verwendung der anorganischen Säuren und anderen Verbindungen. [22] [23] [69] [83] Die grundlegende Auslaugung mit Citronensäure nach Schneider *et al.* erfolgt dabei in einer Zweischnitt-Reaktion. Zunächst werden 100 g der Biomasse in einem geeigneten

ten Gefäß mit 1300 ml Wasser vorgelegt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Pflanzenmasse abgetrennt und für 24 h mit 1300 ml 3,25 M Citronensäure bei 50 °C ausgelaugt. Die auf diese Weise erhaltenen ausgelaugten Spelzen werden anschließend abfiltriert und bei 50 °C für 24 h getrocknet und stehen zu einer weiteren Verarbeitung bereit. [21]

Thermische Entfernung der organischen Komponenten Um dies zu erreichen, stehen zwei verschiedene grundlegende Methoden zur Auswahl. Der am häufigste genutzte Weg ist hierbei das organische Material in einer Sauerstoffatmosphäre, meist in Luft, zu verbrennen. Der große Vorteil dieses Weges ist die mögliche Nutzung der aus der Verbrennung resultierenden thermischen Energie (etwa $4000 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$ [19]). Rechnet man diesen Brennwert auf die Masse der Reisproduktion hoch, so könnte auf diese Weise 14% des weltweiten Energiebedarfes bzw. 35% des Energiebedarfes in Entwicklungsländern erzeugt werden. [84] Allerdings ist zu beachten, dass aus der Landwirtschaft erhaltene, nicht vorbehandelte Reisspelzen oftmals noch über eine gewisse Feuchtigkeit verfügen und darüber hinaus Verunreinigungen enthalten. Hierdurch verringert sich zum einen der Brennwert, während zum anderen thermisch nicht entfernbare Verunreinigungen, wie beispielsweise Spurenmetalle aus den Pflanzen selbst, oder Metallabrieb aus dem Erntevorgang, in der Asche verblieben und so auch das erhaltene Produkt verunreinigen. Darüber hinaus lassen sich die Bedingungen in einer Verbrennung nicht immer vollständig kontrollieren, sodass die Asche teilweise noch verrußt ist, die Reisspelzen also unvollständig verbrannt sind.

Ebenso kann ein unkontrollierter Brennvorgang die Asche kurzzeitig sehr hohen Temperaturen aussetzen, wodurch die Textur der Asche verändert wird. Dies kann die Oberfläche des Produktmaterials reduzieren und ihm so eine seiner vorteilhaften Eigenschaften nehmen. [61] [76] Zusätzlich beginnt das im pflanzlichen Ausgangsmaterial amorph vorliegende Siliciumdioxid sich bei Temperaturen von über 800 °C in kristallines Cristobalit umzuwandeln. Neben Sintereffekten ist auch diese Umwandlung für den Verlust an Oberfläche verantwortlich. [76] [80] Sollte keine Mahlung des Materials erfolgen, sei es aus Kostengründen oder aufgrund technischen Schwierigkeiten innerhalb eines gegebenen Prozesses, sollte zusätzlich beachtet werden, dass eine Verbrennung bei niedrigerer Temperatur zu einem höheren Durchmesser der entstehenden Aschepartikel führt. [19]

Eine weitere, ähnliche und vor allem im Labormaßstab genutzte Methode das Ausgangsmaterial zu veraschen, stellt das Ausglühen der Spelzen durch zusätzlich in das System eingebrachte thermische Energie dar. Dies geschieht beispielsweise in einem elektrischen Ofen. [21] Der offensichtliche Nachteil dieses Ansatzes ist, dass anstelle thermische Energie zu gewinnen, eben solche verbraucht wird. Im Gegenzug erhält man dadurch wesentlich stabilere, besser kontrollierbare Bedingungen innerhalb des Ofens, sodass die erhaltene Asche von besserer Qualität ist. Zum einen kann der Kohlenstoff praktisch völlig entfernt werden, sodass zusammen mit einer oben dargelegten Vorbehandlung bis zu 99,5 Ma.% reines Siliciumdioxid erzeugt werden kann. Zum anderen treten negative, durch zu hohe Temperaturen verursachte Effekte nicht auf. [73]

Weiterhin wäre auch eine Entfernung des organischen Materials durch eine hydrothermale Behandlung denkbar. Insbesondere wenn ein Restgehalt an Kohlenstoff in der erhaltenen Asche erwünscht ist, liefert diese Methode gute Werkzeuge den Kohlenstoffanteil präzise einzustellen. [73]

Gewinnung weiterer Produkte Über die Produktion von Reisspelzenasche und ggf. thermischer Energie hinaus, bieten weitere Vorbehandlungsschritte die Möglichkeit, aus den pflanzlichen Ausgangsmaterialien zusätzliche wertvolle Verbindungen zu gewinnen. So können aus Reisspelzen d-Xylose, Lignin, Glucose, Ethanol oder Lignocellulose extrahiert werden. [85][86] Durch auf diese Weise gewonnene Rohstoffe kann der ökonomische und ökologische Nutzen der Reisspelzenverarbeitung noch weiter gesteigert werden. [21]

2.8.3 Anwendung biogener Silica

Betrachtet man die Anwendbarkeit von Reisspelzenasche als Ausgangsmaterial von Silica-Produkten, gilt es mehrere Punkte zu beachten. Zunächst ist, wie für alle anwendungsorientierten Überlegungen, die erhaltene Qualität der Materialien entscheidend, insbesondere in Relation zu den Herstellungskosten. Darüber hinaus müssen die so erhaltenen biogenen Silica-Materialien auch mit entsprechenden Materialien aus klassischem Ursprung verglichen werden.

Aus Reisspelzenasche hergestellte Materialien weisen viele interessante Eigenschaften auf. So ist es möglich, die Eigenschaften von Reisspelzenasche als puzzolanisches Material zu nutzen, um diese als Zuschlag oder Ersatz für Zement einzusetzen. Ein solches Material ist nach *Malhotra* und *Meta* ein silicatisches oder Aluminium-basiertes Material, welches selber keine zementähnliche Eigenschaften aufweist, aber unter Anwesenheit von Wasser zusammen mit Calciumhydroxid bei Raumtemperatur eine Zubereitung mit Zementeigenschaften bildet. [87][88] Der Einsatz von verbrannten Reisspelzen als Betonzuschlag wurde bereits seit 1924 untersucht. [89] Pitt *et al.* gelang hierbei die Darstellung von hochgradig puzzolanischen Material. [90] Darüber hinaus senkte der Zusatz von Reisspelzenasche als Ersatz für teuren Zement nicht nur den Preis, sondern verbesserte sogar die Qualität des zum Bau verwendeten Betons, wodurch viele Länder bereits Reisspelzenasche als Betonzuschlag nutzen. [88]

Ein weiterer interessanter Punkt ist die Möglichkeit, direkt aus der Asche hochwertige poröse Pulver zu erhalten, welche sich die native Porosität der Reisspelzen zunutze machen. Liou *et al.* stellten beispielsweise pulverförmiges Siliciumdioxid dar, welches eine Oberfläche von $235 \frac{m^2}{g}$ sowie einen durchschnittlichen Porendurchmesser von 5,4 nm bei einer mittleren Partikelgröße von 60 nm aufwies. [18]

Auf klassischem Weg werden porösen Materialien zum größten Teil in Sol-Gel-Prozessen aus Wasserglas hergestellt. Bei diesem handelt es sich um Alkalisilicate, welche ihren Namen aus ihrer Wasserlöslichkeit beziehen. [77] Im Zusammenhang mit den auf Wasserglas beruhenden Prozessen kann Reisspelzenasche auf zwei unterschiedlichen Wegen als Ersatz für mineralisches Siliciumdioxid dienen: zum einen kann die Porosität innerhalb der Reisspelzenasche genutzt werden, um die Porenbildung im Sol-Gel-Prozess überflüssig zu machen und subsequent auch die Notwendigkeit Wasserglas herzustellen. Zum anderen kann Reisspelzenasche als biogener Ausgangsstoff für die Wasserglasproduktion genutzt werden.

Betrachtet man den ersten Weg ist vor allem die Vermeidung der Herstellung von Wassergläsern interessant. Diese werden für gewöhnlich durch Verschmelzung von Quarz und Alkalicarbonat durch Ofenprozesse ab 1200 °C [14][91] oder durch eine hydrothermale Behandlung von Sand mit Laugen gewonnen. [16][17][21] Diese Prozesse stellen einen nicht unerheblichen Kostenfaktor dar und ihre Vermeidung einen großen Vorteil der Nutzung von Reisspelzenaschen. Ein Nachteil der Reisspelzenasche liegt allerdings darin, dass die Poren der Reisspelzenasche bei weiten nicht so präzise einstellbar sind wie die von vergleichbaren Sol-Gel-Prozessen, sodass aus qualitativen Gründen ein Weg über die Herstellung von Wasserglas unvermeidbar ist.

Im zweiten Ansatz wurde deshalb vielfach auch die Herstellung von Wassergläsern auf Basis von Reisspelzenasche untersucht. Diese lassen sich bei signifikant niedrigeren Temperaturen von 80-100 °C gewinnen, verglichen mit den 1200 °C der Ofenprozesse. [14][18][21][92][93]

Darüber hinaus besteht auch anwendungstechnisches Interesse daran, großformatige Körper aus Reisspelzenasche zu produzieren. Da diese größtenteils aus Siliciumdioxid bestehen, sind sie resistent gegenüber Temperaturschocks bis zu 600 °C. Zusätzlich dazu besitzen sie eine verhältnismäßig geringe thermische Leitfähigkeit. Dies sind Eigenschaften, die solche Körper interessant macht für Anwendungen als Wärmeisolator in bestimmten Hochtemperatur-Prozessen. [19] Allerdings können aus der Reisspelzenasche nicht direkt großformatige Formkörper hergestellt werden, da die Geometrie der aus der Veraschung erhaltenen Materialien auf die faser- bis pulverförmigen Zustände der pflanzlichen Ausgangsstoffe begrenzt sind. Darüber hinaus ist die Fertigung großer Körper aus Sol-Gel-Prozessen aufwendig und dadurch teuer. Aus diesem Grunde wurden klassische Formgebungstechniken genutzt um solche Körper herzustellen.

2.8.4 Formgebung der Reisspelzenasche

Im voran gegangenen Abschnitt 2.8.3 wurde bereits diskutiert, wie breit die Möglichkeiten sind zum einen Reisspelzenasche so zu präparieren, dass aus dieser direkt wertvolle Produkte wie Hochleistungspulver gewonnen werden können, oder zum anderen wie Siliciumdioxid aus Reisspelzenasche effektiv als Ersatz für Sand oder Quarz genutzt werden kann. [18]

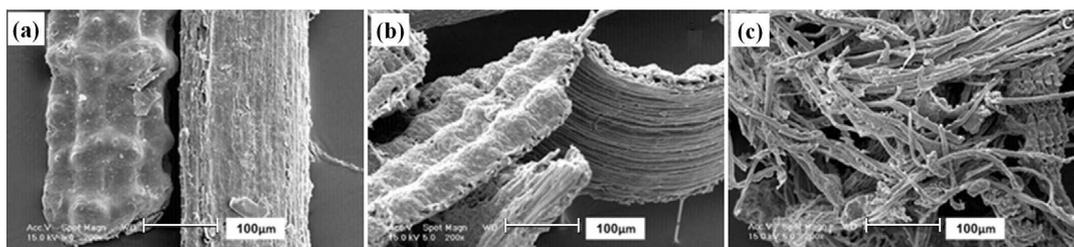


Abbildung 14: Elektronenmikroskopische Aufnahmen unbehandelter (a) und behandelter (b,c) RSA nach [94]

In vielen Anwendungsbereichen ist es aber, bedingt durch die biogene Ausgangsform der Spelzen, nicht möglich, Körper gewünschter Größe direkt aus diesen herzustellen. Wie in Abbildung 14 zu sehen, sind die nach der Umwandlung erhaltenen Partikel klein und besitzen die unregelmäßige, faserartige Struktur des biologischen Materials aus denen sie gewonnen wurden. Um größere, anwendungstechnisch relevante Körper zu erhalten, ist es daher notwendig, die gewonnenen Aschenpartikel zu größeren Formkörpern zusammenzufügen. Gleichzeitig ist es erwünscht, die Syntheseroute via einer Umwandlung in Wasserglas zu vermeiden, da diese zu teuer ist und die natürlich vorhandene Porosität der Reisspelzenasche zerstört.

Die klassischen Formgebungsverfahren der Verfahrenstechnik bieten jedoch eine Vielzahl von Möglichkeiten, um aus Reisspelzenasche größere Formkörper herzustellen. Diese in Abschnitt 2.4 bis 2.6 näher diskutierten Verfahren beruhen auf der Umwandlung von aus den Reisspelzen gewonnener pulverförmiger Asche (Abb. 15 a) zu Formkörpern gewünschter Größe (Abb. 15 b). So verglichen Goncalves *et al.* die mechanischen Eigenschaften sowie die Effektivität als Wärmeisolator von durch Extrusion und durch Tablettierung aus Reisspelzenaschen gewonnener Körper miteinander. Sie beobachteten dabei eine signifikant gesteigerte Druckfestigkeit der durch Extrusion geformten Körpern gegenüber den gepressten. Diese Beobachtung führten sie darauf zurück,

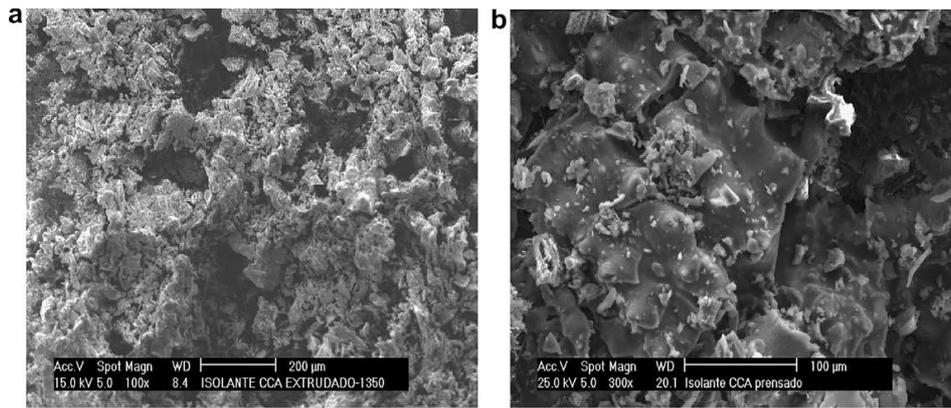


Abbildung 15: Elektronenmikroskopische Aufnahme nicht extrudierter RSA (links) und daraus hergestelltem Isolatormaterial (rechts) [19]

dass die verpressten Formkörper vor allem aus großen, eher gleichförmigen Partikel bestanden, während die extrudierten Körper auf kleineren unregelmäßigeren Bruchstücken des Ausgangsmaterials bestanden. Es wurde vermutet, dass diese auf Brüche infolge von Belastungen durch Scherkräfte während des Extrusionsvorgangs zurückzuführen sei. [19]

2.9 MCM-41 Materialien auf Basis von Reisspelzenasche

Ein entscheidendes Problem der Erzeugung von porösen Materialien auf Basis von Reisspelzenasche liegt in der Schwierigkeit, eine enge Porenweitenverteilung zu erzeugen. So sind die aus der zellulären Struktur resultierenden Poren abhängig von der Matrix der ursprünglichen Pflanze und schwanken mit den natürlichen Prozessen des Pflanzenwachses. Die im Zuge eines Formgebungsprozesses aus dem Zwischenkornvolumen geschaffenen Poren schwanken ebenso stark. Dies liegt daran, dass sie direkt von der Partikelgeometrie abhängen, welche sich auch nach dem Mahlen im Zuge des Formgebungsprozesses weiterhin verändert und daher nur schwer zu kontrollieren ist. [19][73]

Die Problemstellung eine enge Porenweitenverteilung zu erzielen, ist jedoch nicht auf Materialien aus biogenem Siliciumdioxid beschränkt. Gerade für amorphe und mesoporöse Systeme war es lange generell nicht möglich, eine enge Porenweitenverteilung zu erzielen. Erst 1990 gelang es Yanagisawa *et al.* ein solches Silicatmaterial zu synthetisieren. [95][96] Kresge *et al.* veröffentlichten 1992 die Synthese eines weiteren mesoporösen Materials mit definierter Porengröße. Dieses Material wurde als *Mobil Composition of Matter 41* bezeichnet, nach der auftraggebenden Firma *Mobil Oil* und als MCM-41 abgekürzt. Es wies nicht nur eine hohe spezifische Oberfläche von über $700 \frac{m^2}{g}$ auf, sondern darüber hinaus auch eine gut definierte und enge Porenweitenverteilung. Grundlegend basierte diese Methode auf der Nutzung eines Mizellen bildenden Tensides als Templat für die nachfolgende Anlagerung von Siliciumdioxid an seiner Oberfläche. Durch eine abschließende thermische Behandlung wurden gleichzeitig sowohl der Siliciumdioxid-Körper gebildet als auch die Templat-Mizellen entfernt. An deren Stelle entstanden die definierte Porensysteme innerhalb des Siliciumdioxid-Körpers. [97]

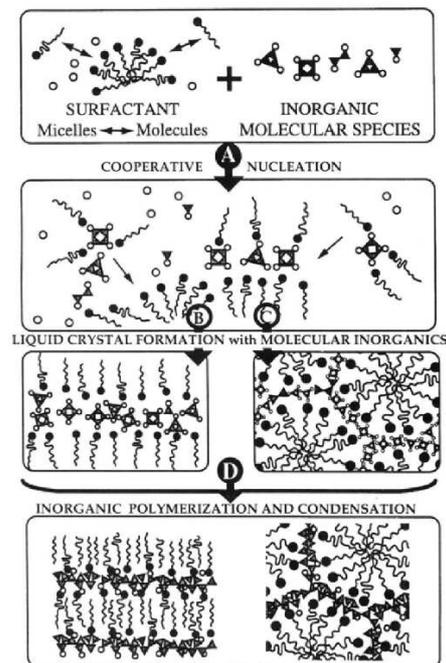


Abbildung 16: Bildung der porösen Strukturen nach Vartuli *et al.* [98]

Zwei Jahre später veröffentlichten Vartuli *et al.* eine tiefer gehende Studie über die Zusammenhänge zwischen den Synthesebedingungen und der Struktur des erhaltenen mesopösen Materials. Durch Variation der Ausgangszusammensetzung, insbesondere der Tensidkonzentration, konnten weitere mit MCM-41 verwandte Strukturen entdeckt und beschrieben werden. So bildet das hexagonale MCM-41, wie in Abbildung 16 gezeigt, eine Familie mit dem kubischen MCM-48 und dem laminaren MCM-50 sowie einem weiteren Oktamer die Gruppe der M41S-Materialien. [99][100] Diese Methode bietet die Möglichkeit auch für Siliciumdioxid-Materialien biologischen Ursprungs eine enge Porenweitenverteilung zu erzeugen.

2.9.1 Synthese der MCM-41-Materialien

Für die Darstellung von MCM-41-Materialien gibt es verschiedene Syntheserouten. Der erste dieser Herstellungsansätze ist die Direktsynthese, welche Kresge *et al.* veröffentlichten, beziehungsweise eine Variation dieses Ansatzes. Bei dieser klassischen Syntheseroute wurde Tetraethylorthosilicat (TEOS), oder ähnliche Verbindungen wie Natriummetasilicat als Siliciumquelle genutzt. Dieses wurde in Wasser oder Ethanol suspensiert und mit einer wässrigen Tensidlösung versetzt. Dieses Gemisch wurde in einem Autoklaven für 24–72 h bei über 100 °C einer thermischen Behandlung unterzogen und das Tensid anschließend durch Kalzinieren bei 500 °C entfernt. In diesem Prozess diente das Tensid als strukturdirigierendes Agens (SDA), um welches sich das siliciumhaltige Material anlagerte. [97][98][101][102]

Für die genaue Bildung des MCM-41 wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Den meisten dieser Routen ist gemein, dass sich aus dem als SDA genutzten Tensid Mizellenkörper bilden. Im Fall des MCM-41 handelt es sich dabei konkret um Stäbchenmizellen. Da die Reaktion in wässrigem Medium durchgeführt wird, liegen die hydrophilen Kopfgruppen an der Außenseite, sodass sich das ebenfalls polare TEOS an diesen anlagert. Mehrerer solcher Stäbchenmizellen lagern sich zusammen und werden durch Polymerisation der Silicate an ihrer Oberfläche dauerhaft verbunden. [103] Hierbei lässt sich über die Länge der hydrophoben Alkylketten der Tenside der Durchmesser der Mizellen und damit der Durchmesser der späteren Poren einstellen. Dieser kann für auf diese Weise gewonnene MCM-41-Körper zwischen 1,5 und 10 nm variiert werden. [104] Es gibt auch andere Theorien die von einer zwischenzeitlichen Bildung einer lamellaren Phase ausgehen, welche erst mit fortschreitender Polymerisation des Siliciumoxid-Materials und der daraus resultierenden Veränderung der Ladungsverhältnisse in eine hexagonale Anordnung übergeht. [105][106]

2.9.2 Pseudomorphe Transformation

Trotz der Vorteile, die der Ansatz der Direktsynthese mit sich brachte, vor allem einem definiertem Netzwerk an Mesoporen, besitzt er unter Gesichtspunkten der praktische Anwendbarkeit auch Nachteile. So lässt sich auf diesem Weg lediglich feines Pulver erzeugen. Größere Formkörper direkt zu erzeugen ist nicht möglich, ohne den Umweg über traditionelle Formgebungsprozesse zu gehen.

Um dies zu umgehen, wurde unter anderem das Verfahren der pseudomorphen Transformation genutzt. Bei dieser wird ein bereits bestehender makroskopischer Körper aus Siliciumdioxid eingesetzt und dessen Oberfläche von der verwendeten Synthesemischung teilweise aufgelöst. Die so erhaltenen gelösten Silicium-Verbindungen dienen nun als Ausgangsstoff für die Bildung von MCM-41-Strukturen. Durch Einsatz eines mizellenbildenden SDAs bilden diese sich nun analog

zur Direktsynthese an der Oberfläche des makroskopischen Körpers aus. Auf diese Weise entsteht unter Formerhalt des Ursprungkörpers eine mesoporöse Schicht an der Oberfläche dieses in seiner Geometrie beliebig wählbaren Siliciumdioxid-Körpers. [107][108][109][110][111]

2.9.3 MCM-41 aus Reisspelzenasche

Der große Vorteil der pseudomorphen Transformation stellt die Möglichkeit dar, einen beliebigen silicatischen Körper unter Formerhalt umwandeln zu können und in diesen so eine definierte Porenstruktur einfügen zu können. Gerade für Materialien, die direkt oder durch Methoden der klassischen Formgebung aus Reisspelzenasche gewonnen worden sind, stellt dies ein großes Verbesserungspotential dar, da eine der Schwächen der biogenen Porosität der Reisspelzenasche in ihrer breiten Porenweitenverteilung liegt. [112][113]

So gelang es Alyosef *et al.* ägyptische Reisspelzen als Ausgangsmaterial für die Herstellung von MCM-41 zu nutzen. Dazu wurden die ungemahlene Speizen zunächst zu Reisspelzenasche mit einem Reinheitsgrad von 97.7 Ma.% und einer Oberfläche nach BET von $313 \frac{m^2}{g}$ aufbereitet. Diese Asche wurde im Anschluss unter Variation der Reaktionszeit mit 0.08 M Hexadecyltrimethylammonium Hydroxid (CTAOH) zu MCM-41 umgesetzt. Dabei konnten Materialien mit einer Oberfläche zwischen $545 \frac{m^2}{g}$ bei einer Reaktionszeit von 6 h und $1210 \frac{m^2}{g}$ bei einer Reaktionszeit von 6 Tagen hergestellt werden. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die zuvor breite Porenweitenverteilung der Reisspelzenasche im Bereich der Mikro- und Makroporen mit einer Isotherme vom Typ II (IUPAC, 1994; siehe Abschnitt 3.11.3) nach der Transformation in eine wesentlich schmalere Porenweitenverteilung mit einer Isotherme vom Typ IV umgewandelt wurde. [112]

Dies zeigt, dass es möglich ist Reisspelzenasche in MCM-41 zu transformieren. Unter Gesichtspunkten der Anwendbarkeit verbleibt jedoch das Problem der geringen Partikelgröße. Die von Alyosef *et al.* erhaltenen Partikel verbleiben mit einer fast unveränderten, durchschnittlichen Partikelgröße von $220 \mu m$ vor der Transformation und $224 \mu m$ nach der Transformation im μm -Bereich. [112]

2.10 Siliciumcarbid

Siliciumcarbid ist eine Verbindung aus Kohlenstoff und Silicium. Ein verbreiteter Trivialname ist auch Karborund oder Carborundum. Diese Bezeichnung geht darauf zurück, dass Siliciumcarbid so hart ist wie die Aluminiumoxid-Modifikation Korund, aber gleichzeitig Kohlenstoff (lat. = carbo) enthält. Hochrein dargestellt ist es farblos, jedoch durch Verunreinigungen bei technischer Qualität für gewöhnlich opak und schwarz. Ist es nur mit geringen Verunreinigungen belastet, kann es auch grün oder bläulich sein. [77]

Obwohl es in der Natur nur sehr selten in Form des Minerals Moissanit vorkommt, ist es ein weit verbreitet eingesetztes Material, da es einige für die technische Anwendung sehr interessante Eigenschaften aufweist. So ist es mit einer Härte von 9,6 auf der Mohs'schen Härteskala oder 2600 nach Vickers/Knoop ausgesprochen hart und weist unter den entsprechenden Bedingungen auch bei hohen Temperaturen eine gute Oxidationsbeständigkeit auf. Dies geschieht vor allem durch Bildung einer Passivierungsschicht aus Siliciumdioxid auf der Oberfläche. Hierdurch eröffnen sich weitere Anwendungsmöglichkeiten für Siliciumcarbid, welche mit dem brennbaren Diamant nicht möglich sind. [73] [77] [115]

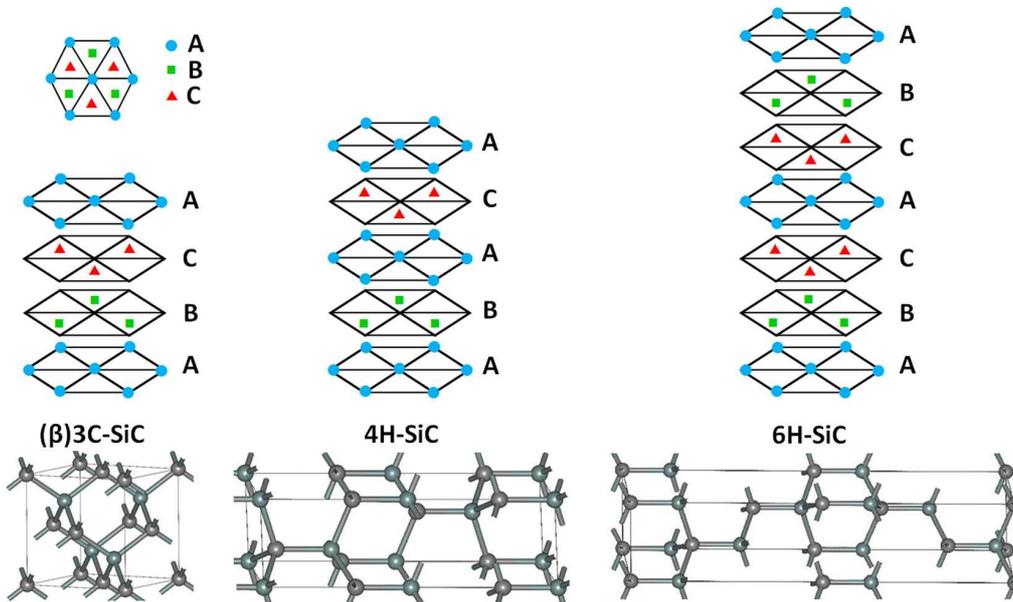


Abbildung 17: Aufbau verschiedener Siliciumcarbid-Modifikationen mit unterschiedlicher Reihenfolge der Stapelschichten **A**, **B** und **C**. [114]

Darüber hinaus besitzt Siliciumcarbid interessante Halbleitereigenschaften. Die Bandlücke liegt je nach vorliegender Varietät (dargestellt in Abb. 17) bei 2,39 eV für 3C-SiC, bzw. 3,33 eV für 2H-SiC, und somit zwischen jenen Bandlücken von Silicium (1,1 eV) und Diamant (5,5 eV). Zusätzlich besitzt Siliciumcarbid eine gute Wärmeleitfähigkeit, welche für reines Siliciumcarbid bei ca. $350 \frac{W}{m \cdot K}$ und für technisches bei ca. $100-140 \frac{W}{m \cdot K}$ liegt. [116] [117]

Auch können durch die Zugabe von Siliciumcarbid zu Verbundmaterialien die Eigenschaften dieser Materialien, insbesondere die Stabilität und Steifheit sowie Abrieb- und Korrosionsbeständigkeit verbessert werden. [73] [118] [119]

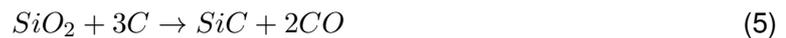
2.10.1 Aufbau von Siliciumcarbid

Siliciumcarbid besitzt mehrere verschiedene Modifikationen. Die am häufigsten vorkommende Varietät stellt α -Siliciumcarbid dar, welche in Abbildung 17 in der Mitte dargestellt ist. Bei dieser handelt es sich um eine modifizierte hexagonale Kristallstruktur, welche auch als Wurzitstruktur bezeichnet wird. Diese weist eine ACBA Stapelsequenz auf, weshalb sie auch als 4H-SiC abgekürzt wird. Gebildet wird diese Form vor allem bei Temperaturen oberhalb von 1700°C. Zusätzlich zu dieser hexagonalen Form existieren auch weitere artverwandte Formen mit anderen Stapelsequenzen, wie beispielsweise die in Abbildung 17 rechts dargestellte 6H-SiC Struktur mit einer Stapelsequenz von ABCACB. [73][114]

Neben der hexagonalen α -Form existiert eine kubische β -Form des Siliciumcarbid, häufig auch 3C-SiC genannt. In Abbildung 17 ist diese links dargestellt. Eine solche in der sogenannten Zinkblende-Struktur kristallisierte β -Form wird hauptsächlich bei Temperaturen unterhalb von 1700°C gebildet. [73][77][114]

2.10.2 Klassische Darstellungsverfahren von Siliciumcarbid

Betrachtet man die Bildung von Siliciumcarbid unter Verwendung von Siliciumdioxid und Kohlenstoff als Ausgangsmaterialien, so kann die Bildungsreaktion durch Gleichung 5 dargestellt werden. [120]



Da diese Reaktion mit $651,1 \frac{kJ}{mol}$ stark endotherm ist, ist ihre technische Umsetzung nicht unproblematisch. Um sie dennoch zu realisieren, wurden in den letzten 120 Jahren eine Reihe von Verfahren entwickelt. Im Mittelpunkt dieser Entwicklungen standen vor allem der hohe Energiebedarf und die daraus resultierenden benötigten hohen Temperaturen. Dabei ist zu beachten, dass schon eine Reduktion der benötigten Temperaturen um wenige hundert Grad zu einer erheblichen Kostenersparnis führen könnte. Zum einen geschieht dies durch die Verringerung der Heizkosten, zum anderen ermöglichen die niedrigeren Temperaturen den Einsatz von weniger temperaturstabilen und oft billigeren Ofenmaterialien. [77]

Das Acheson-Verfahren Benannt wurde dieses Verfahren nach dem Amerikaner Edward G. Acheson, welcher es 1893 patentieren ließ. Bei diesem wird eine Mischung von Quarz oder anderem siliciumhaltigen Ausgangsmaterialien und Kohlenstoff, wie in Abbildung 18 dargestellt, in einem Ofen vorgelegt. Als Kohlenstoffquelle werden hierbei vor allem Petrolkoks oder Anthrazit verwendet. Zusätzlich wird noch eine Menge Natriumchlorid zugegeben, welches als Flußmittel dient. Nachdem der Ofen beschickt worden ist, wird elektrische Spannung an einen in der Eduktmischung eingebetteten Graphitkörper angelegt. Auf diese Weise werden hohe Temperaturen von bis zu 2200–2400°C erzeugt und so die Bildung von α -Siliciumcarbid erreicht. [77][121]

Die größten Vorteile des Acheson-Verfahrens liegen im simplen und dadurch, abgesehen von den unvermeidbaren Heizkosten, billigem Versuchsaufbau sowie darin, dass es seit langer Zeit erprobt und ausgereift ist. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen jedoch in den hohen benötigten Temperaturen von bis zu 2400°C und den daraus resultierenden hohen Kosten. So ist zunächst der Energieverbrauch des Verfahrens ein erheblicher Kostenfaktor. Darüber hinaus führen die Temperaturen zu hohen Anforderungen an das Ofenmaterial, was zu erheblichen Materialkosten führt.

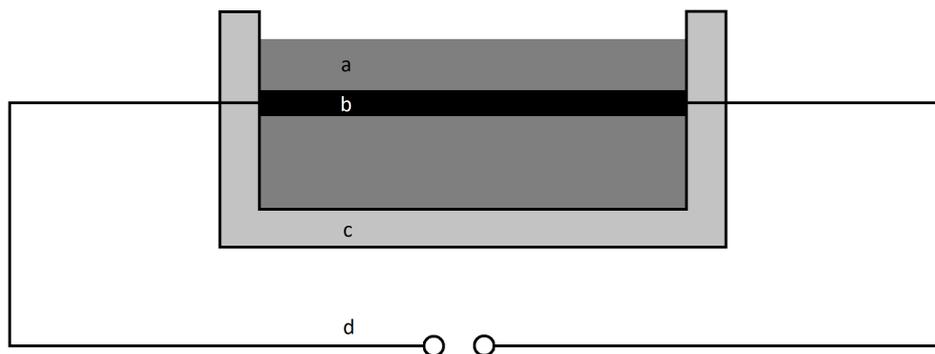


Abbildung 18: Darstellung des Acheson-Verfahren nach *Acheson* [121]; a) Ausgangsmischung, b) Graphitkörper, c) gemauerte Wand, d) elektrische Spannungsquelle

Ebenso stellt die große Partikelgröße des entstandenen Materials von über einem Millimeter einen erheblichen Nachteil dar. Hierdurch kann das so erhaltene Produkt nur schlecht zu größeren Formkörpern gesintert werden kann. [73]

CVD-Verfahren Das **C**hemical **V**apor **D**eposition-Verfahren (CVD) beruht auf der thermische Zersetzung von Methylchlorsilanen aus der Gasphase an einem 1000–1200 °C heißem Wolfram- oder Kohlenstoffaden. Die Zersetzung erfolgt dabei nach Gleichung 6 und erzeugt kubisches β -Siliciumcarbid. [77]



Der Vorteil dieser Methode liegt in den wesentlich niedrigeren benötigten Temperaturen. Nachteilig ist jedoch der Einsatz von Methylchlorsilan als Ausgangsstoff. Bei dieser Verbindung handelt es sich um eine verhältnismäßig teure Feinchemikalie. Im Gegensatz dazu werden im Acheson-Verfahren Quarz und Petrolkoks als Ausgangsstoffe eingesetzt welche vergleichsweise billig in großen Mengen hergestellt und eingesetzt werden können. [77]

2.10.3 Siliciumcarbid auf Basis von Reisspelzen

Eine sehr interessante, seit den 1970er Jahren genutzte Möglichkeit, ist die Herstellung von Siliciumcarbid aus Reisspelzen. Biogene Ausgangsmaterialien wie diese besitzen eine ganze Reihe von verschiedenen vorteilhaften Eigenschaften, so ist die Siliciumkonzentration in geeigneten Pflanzen wie in Abschnitt 2.8 gezeigt hoch und aus der Pyrolyse der organischen Bestandteile der Pflanze kann der benötigte Kohlenstoff erhalten werden. Darüber hinaus zeigen Erfahrungen, dass es möglich ist, aus ihnen Siliciumcarbid schon bei Temperaturen von etwa 1500 °C zu bilden. Dies ist eine Temperatur weit unterhalb derer, welche durch thermodynamische und kinetische Berechnung zu erwarten wäre. Zurückzuführen ist dies vor allem auf die hohe Oberfläche der Reisspelzenasche sowie den engen Kontakt zwischen Silicium und Kohlenstoff in Folge der mole-

kularen Vermischung im Ausgangsmaterial. Ebenso ist Eisen, eine häufige Spurenverunreinigung aus dem Pflanzenmaterial, ein Katalysator für die Siliciumcarbid-Bildung. [73][120][122]

Grundlegend läuft die Herstellung des Siliciumcarbids aus Reisspelzen in zwei Schritten ab. Zunächst werden die ggf. vorbehandelten Reisspelzen bei einer Temperatur von 700–900 °C pyrolysiert. Dabei entsteht, eine nicht oxidierende Atmosphäre vorausgesetzt, aus den organischen Bestandteilen der Reisspelzen der benötigte Kohlenstoff. Andere Elemente wie beispielsweise Wasserstoff und Sauerstoff gehen durch die Pyrolysereaktionen zusammen mit einem Teil des Kohlenstoffs in die Gasphase über und werden mit dem Abgasstrom entfernt. Anschließend kommt es bei Temperaturen ab 1500 °C zur Umsetzung von Kohlenstoff und Silicium zu Siliciumcarbid. Dazu ist eine inerte oder reduzierende Atmosphäre notwendig um eine Oxidation des Kohlenstoffes zu verhindern. [123]

Eine entscheidende Rolle für die Bildung des Siliciumcarbids spielt das Verhältnis von Silicium zu Kohlenstoff nach dem Pyrolyseschritt. Das Verhältnis sollte im Idealfall einem von Kohlenstoff zu Silicium von 3 zu 1 entsprechen [124], wie auch aus Gleichung 5 abgeleitet werden kann. Neben Veränderungen des Ausgangsmaterials, wie einer anderen Zusammensetzung in den Spelzen, oder einer Anreicherung mit zusätzlichem Kohlenstoff bzw. Silicium, kann dieses Verhältnis auch durch die Ofenbedingungen beeinflusst werden. So kann das Verhältnis durch eine Erhöhung der Heizrate zum Kohlenstoff hin verschoben werden, respektive durch eine Verringerung dieser zum Silicium. Die Heizrate hat hierbei keinen Einfluss auf Amorphizität des Siliciums im Material nach dem Pyrolyseschritt. [124]

Vapor-liquid-solid (VLS) Bei diesem Verfahren dient ein kleiner Flüssigkeitstropfen als Ausgangspunkt für das Wachstum von Siliciumcarbid-Fasern. Während des Heizvorgangs werden metallische Silicide in Form eutektischer Tropfen gebildet. Diese sind in der Lage Kohlenstoff zu lösen. Metallische Verunreinigungen, wie sie in Reisspelzen vorkommen, sind zusätzlich in der Lage als Katalysatoren für das Wachstum der Siliciumcarbid-Fasern zu agieren. Dies stellt einen natürlichen Vorteil von Reisspelzen als Ausgangsmaterial für das VLS-Verfahren dar. [73][125]

Ein gleichzeitiger Vor- und Nachteil des VLS-Verfahrens ist, dass auf diese Weise Fasern erhalten werden. Je nach geplanter Anwendung kann dies gewünscht oder ein Hindernis sein. Außerdem ist es möglich, dass sich Hohlräume innerhalb der Stränge bilden, da dort während des schnellen Wachstums Kohlenmonoxid eingekapselt wird. Diese Fehlstellen treten deshalb nur im Kern der Fasern auf, da die Randbereiche durch laterales Wachstum gebildet werden, welches wesentlich langsamer ist. [126]

2.10.4 Anwendungsmöglichkeiten

Mikrowellen-Passivheizelemente Eine mögliche Nutzung von Siliciumcarbid stellt die Verwendung als Mikrowellen-Heizelemente dar. Diese Anwendung beruht auf der guten Absorptionseigenschaft des Siliciumcarbids für elektromagnetische Strahlung im Mikrowellenbereich sowie seiner thermischen und chemischen Stabilität. Dazu werden Stäbe, oder andere Formen, aus Siliciumcarbid in das zu heizende Material eingebracht, wo sie die durch die Mikrowellen aufgenommene Energie als thermische Energie an ihre Umgebung abgeben. Auf diese Weise können auch mikrowellentransparente oder schlecht absorbierende Stoffe wie Hexan, THF oder 1,4-Dioxan durch Mikrowellen auf Temperaturen weit über ihre Siedepunkte aufgeheizt werden. Dies eröffnet viele Möglichkeiten organische Reaktionen, wie *Michael*-Additionen, *Diels-Alder*-Reaktionen oder *Dimroth*-Umlagerungen, in diesen Lösungsmitteln in abgeschlossenen Gefäßen via Mikro-

wellenheizung durchzuführen, insbesondere wenn klassische Additive zur Erhöhung der Mikrowellenabsorption wie ionische Flüssigkeiten aufgrund ihrer chemischen Reaktivität nicht nutzbar sind. [127]

Schleifmittel Schon Acheson patentierte sein Verfahren mit der Absicht, Siliciumcarbid-Körner als Ersatz für Diamanten in Schleifprozessen zu nutzen. [121] Durch seine bereits beschriebene herausragende Härte eignet sich Siliciumcarbid hierzu in besonderem Maße. Unter den technisch nutzbaren Materialien ist nur Diamant hart genug, dass dieser Siliciumcarbid schneidet. Aus diesem Grund wird nicht nur spätestens seit dem Beginn der Darstellung von Siliciumcarbid in großen Mengen durch Achesons Erfindung dieses in den verschiedensten denkbaren Schleifprozessen eingesetzt. Die entsprechenden Schleifprozesse werden zudem auch kontinuierlich weiterentwickelt. [128] So entwickelten Kunz *et al.* beispielsweise bindemittelfrei ummantelte Siliciumcarbid-Körner mit dem Ziel, sie als Schleifmittel zu nutzen, wohingegen Hayden *et al.* Bor- oder Diamantkerne ihrerseits mit Siliciumcarbid ummantelten. [129] [130]

Halbleiter aus Siliciumcarbid Siliciumcarbid ist ein Halbleiter mit breiter Bandlücke (engl.: *wide-bandgap semiconductors*, abgeleitet davon auch *Wide-Bandgap-Halbleiter* oder *breitbandige Halbleiter*). Damit bezeichnet man Halbleitermaterialien, bei welchen der Energieabstand zwischen Valenz- und Leitungsband (im folgenden Bandlücke genannt) zwischen 3 eV und 4 eV beträgt. Die exakte Größe der Bandlücke hängt dabei von der Kristallstruktur des Siliciumcarbids ab, sie liegt bei 2,39 eV für kubisches 3C-Siliciumcarbid sowie bei 3,33 eV für hexagonales 2H-Siliciumcarbid. In anderen Kristallstrukturen vorliegendes Siliciumcarbid besitzt eine Bandlücke zwischen diesen Werten. Dem gegenüber stehen die Bandlücken von reinem Silicium von 1,12 eV sowie Diamant von 5,5 eV. Neben Siliciumcarbid gehören auch Galliumnitrid, Zinkoxid sowie Zinkselenid zu häufiger genutzten Vertretern dieser Gruppe. Der große Vorteil von Siliciumcarbid gegenüber diesen ist seine Zusammensetzung aus lediglich Silicium und Kohlenstoff. Beides sind verhältnismäßig billige und unbedenkliche Materialien. [116] [117] [131] Diese Halbleiter selbst werden in der Herstellung von elektronischen Geräten verwendet. Berechnungen zeigen hierbei, dass die Energiedichte von Siliciumcarbid-Elementen bei 159% der Energiedichte von herkömmlichen, reinen Silicium-Elementen liegt. [132]

Aufgrund der großen Bandlücke sowie der Materialstabilität eignen sich Siliciumcarbid-Halbleiter für die Herstellung von Hochenergie/Hochfrequenz-Anwendungen und solchen, die unter anspruchsvollen Bedingungen wie hohen Temperaturen oder Strahlungsbelastung betrieben werden. [116]

Auch für Anwendungen im Gebiet von kurzwelliges Licht emittierenden LEDs eignet sich Siliciumcarbid durch seine große Bandlücke. Aufgrund ihrer zwei Größenordnungen schlechteren Emissionseffizienz konnten sich Siliciumcarbid-Materialien allerdings nicht gegen andere vergleichbare Halbleitermaterialien auf Basis von Nitriden durchsetzen. [116]

Eine besondere Erwähnung sollte die Anwendung als Biohalbleiter finden. Sadow *et al.* evaluierten die in-vitro-Biokompatibilität von kristallinen 3C-, 4H- und 6H-Siliciumcarbid gegenüber der von Silicium durch Kultivierung von drei Haut- und Bindegewebszelllinien auf halbleitenden Substraten. Weiterhin wurde die in-vivo-Biokompatibilität durch Implementierung von 3C-Siliciumcarbid und Silicium Bolzen in C57/BL6 Wildmäusen evaluiert. In beiden Testreihen zeigte Silicium eine starke Immunsystem-Antwort, wohingegen sich alle Siliciumcarbid-Proben nahezu unberührt von Immunsystem-Zellen zeigten. Siliciumcarbid verspricht ein vielversprechendes Ausgangsmaterial für biokompatible Halbleiter und daraus resultierender Elektronik zu sein. [133]

Siliciumcarbid zur Verstärkung von Materialien Siliciumcarbid kann, insbesondere wenn es als Faser gewonnen worden ist, zur Verstärkung von Kompositmaterialien eingesetzt werden. So fügten Cai *et al.* Siliciumcarbid zu elektrochemischen Polymer-Membranen hinzu. Zusätzlich zu einer Steigerung der Zugfestigkeit wurde mit steigendem Gehalt an Siliciumcarbid-Fasern auch eine Verbesserung der Protonenleitfähigkeit beobachtet. Dies macht mit Siliciumcarbid verstärkte OPBI-Membranen zu einem vielversprechenden Material für HT-PEM-Brennstoffzellen. [134]

3 Experimentalteil

3.1 Chemikalien

Die in dieser Arbeit verwendeten Chemikalien und Ausgangsmaterialien sind in Tabelle 1 aufgeführt. Niedriger konzentrierte Lösungen wurden aus den in der Tabelle angegebenen Ausgangschemikalien durch Mischung mit deionisiertem Wasser hergestellt.

Tabelle 1: Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Aluminiumoxid	99%	Acros Organics
Aluminiumphosphat	pure	Arcos Organics
Arquad® 16-29	29%	Akzo Nobel
Citronensäure Monohydrat	99,5%	Carl ROTH
Graphit	100%	Acros Organics
Hoechst Wachs C Mikropulver	pure	Merck
Kaliumhydroxid	≥85%	Carl ROTH
Ludox® HS-40 koll. Silica	40 wt.-%	Aldrich
Melamin	>99%	Carl ROTH
Natriumchlorid	99,5%	Acros Organics
Natriumhydroxid	pure	Merck
Pural SB (Pseudobhömit)	pure	SASOL
Salzsäure	6N	Carl ROTH
Saccharose	99,5%	Aldrich
Siliciumdioxid < 10 Micron APS Pulver	99,5%	Alfa Aesar
TEOS	99%	Carl ROTH
Tylose H 4000 P2		SE Tylose GmbH & Co. KG
Tylose H 10000 P2		SE Tylose GmbH & Co. KG
Tylose H 30000 P2		SE Tylose GmbH & Co. KG

3.2 Geräte

Für die Durchführung der im folgenden beschriebenen Versuche wurden die in Tabelle 2 aufgeführten Geräte genutzt.

Tabelle 2: Geräte

Gerät	Modell	Hersteller
CHN-Analysator	Vario EL III	Elementar Analysensysteme GmbH
Rasterelektronenmikroskop	Phenom ProX	ThermoFisher Scientific
Hochdruck-Porosimeter	Pascal 440 Series	Thermo Finnigan
Hochtemperaturofen A	HT 1600	Linn Elektronik
Kugelmühle A	S100	Retsch
Kugelmühle B	S1000	Retsch
Mikrowellenofen	Speedwave 4	Berghof Products + Instruments GmbH
Muffelofen A	Nr. 1156 Baujahr 1988	VEB Elektro Bad Frankenhausen
Muffelofen B	N7/H	Nabertherm
Niederdruck-Porosimeter	Pascal 140 Series	Thermo Finnigan
Planetenmischer	ARE-250	Thinky
Partikelgrößenmessung	CILAS 920	CILAS
Röntgenspektrometer	SRS3000	Siemens/Bruker
Röntgendiffraktometer	D8 Adv. Diffractometer	Bruker
Sorpto	ASAP 2010	Micromeritics
Bruchfestigkeitstester	Typ 225D	Erweka
Trockenschrank A	WTB	Binder
Ultrazentrifugalmühle	ZM 100	Retsch
Vibrationssiebmaschine A	AS 200	Retsch

3.3 Nomenklatur der Proben

In dieser Arbeit wurde eine systematische Nomenklatur zur Probenbezeichnung genutzt. Diese hat die grundlegende Form X#Y#, wobei X und Y als Platzhalter für Buchstaben stehen und # als selbiger für Zahlen dient. Der erste Buchstabe X bezeichnet zunächst die Art und Herkunft der als Ausgangsmaterial genutzten Reisspelzen. Eine vollständige Auflistung dieser Materialien kann Tabelle 3 entnommen werden. Die auf X folgende erste Zahl # bezeichnet darüber hinaus die exakten Chargen des jeweiligen Ausgangsmaterials, welche in Abschnitt 3.4 näher detailliert werden. Die zweite Variable Y wurde verwendet um Ansätze einer zusammenhängenden Probenreihe innerhalb derselben Ausgangsmaterial-Charge zu kennzeichnen. Die nachfolgende Zahl # beschreibt schließlich den exakten Ansatz innerhalb ihrer Probenreihe.

Zusätzlich dazu wurde an eine Probe oftmals mit einem Bindestrich die Nachbehandlungstemperatur -T angehängt, sodass die letztliche Form X#Y#-T lautet. Dies erlaubt auch mehrere Körper aus dem gleichen Ansatz anhand ihrer unterschiedlichen Nachbehandlung zu differenzieren.

Tabelle 3: Liste der Ausgangsmaterialchargen

S	Siliciumdioxid < 10 Micron APS Pulver 99,5%, Alfa Aesar
L	Reisspelzenasche aus dem Arbeitskreis Enke, Universität Leipzig
D	Reisspelzenasche zur Verfügung gestellt vom DBFZ, Leipzig

Zusammengefasst bedeutet dies, dass die beispielhaft ausgewählte Probe D2R4-600 aus der Asche D2, welche die zweite vom DBFZ erhaltene Asche ist, hergestellt worden ist. Darüber hinaus ist sie Teil der Probenreihe R und innerhalb dieser Probenreihe der vierte Ansatz. Die am Ende stehende Zahl 600 zeigt, dass diese Probe bei 600°C kalziniert worden ist.

3.4 Genese der Reisspelzenaschen

Als Ausgangsmaterial für die durchgeführten Versuche wurden verschiedene siliciumhaltige Materialien genutzt. Der Fokus lag hierbei auf der Verwendung von Reisspelzenaschen, welche, wie in Abschnitt 2.8 dargelegt, einen hohen Anteil von Siliciumdioxid besitzen. Die genutzten Aschen wurden dazu wie folgt aufgearbeitet.

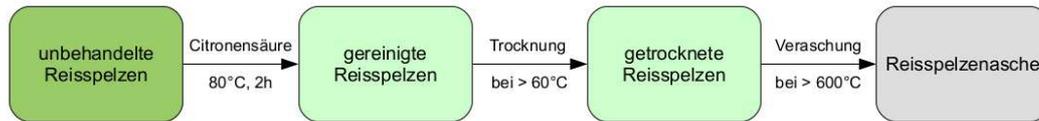


Abbildung 19: Schema der Reisspelzenaufarbeitung

Aschen L2 und L3 Für die Reisspelzenaschen L2 und L3 wurde ein identisches Vorbehandlungsprogramm durchgeführt. Der Unterschied zwischen den Chargen beruht darauf, dass L3 zusätzlich einem Transformationsschritt zu MCM-41 unterzogen wurde. Dieser ist in Abschnitt 3.9 näher beschrieben.

Die Aufarbeitung der Chargen L2 und L3 erfolgte davon abgesehen wie folgt: Im ersten Schritt wurden die genutzten kambodschanischen Reisspelzen mit einer Citronensäure-Lösung vorbehandelt. Dazu wurden pro Ansatz je 250 g Reisspelzen in einem 4 l Sulfierkolben vorgelegt, mit 3 l einer 7 Ma.% Citronensäurelösung versetzt und bei 80 °C für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die Spelzen abfiltriert, mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität gewaschen und bei 50 °C im Trockenschrank A für 16 h getrocknet. Das so erhaltene Material wurde vereinigt und in Muffelofen B unter Anwendung des in Tabelle 4 dargestellten Temperaturprogramms L verbrannt. Die erhaltene Asche wurde nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur luftdicht verpackt und für weitere Experimente verwendet.

Tabelle 4: Temperaturprogramm L

Phase	1	2	3	4
Temperatur [°C]	310	450	510	600
Heizrate [°C/min]	5	10	10	10
Haltezeit [min]	30	60	210	30

Asche L5 Für die Herstellung dieser Asche wurden kambodschanische Reisspelzen verwendet. Diese wurden zunächst mit Citronensäure-Lösung vorbehandelt. Dazu wurden pro Ansatz je 200 g Reisspelzen in einem 4 l Sulfierkolben vorgelegt und mit 2,5 l einer 1 Ma.% Citronensäure-Lösung aufgeschwemmt. Diese Mischung wurde für 2 h unter Rühren und Rückfluss auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurden die Spelzen abfiltriert, mit destilliertem Wasser bis zur Neutralität gewaschen und bei 50 °C im Trockenschrank A für 16 h getrocknet. Die einzelnen Portionen der so erhaltenen Reisspelzen wurden vereinigt, in einen Keramiktiegel überführt und durch das in Tabelle 5 dargestellte Temperaturprogramm L5 in Muffelofen A verascht.



Abbildung 20: Asche L5, links vor und rechts nach der Veraschung

Tabelle 5: Temperaturprogramm L5

Phase	1	2	3	4	5
Temperatur	300	400	500	600	700
Heiratze [°C/min]	5	10	10	10	10
Haltezeit [min]	30	60	210	30	1

Asche D1 Für die Charge D1 wurde die Asche kambodschanischer Reisspelzen genutzt, welche über das DBFZ (1758-V6-A1) bezogen wurde. Die Vorbehandlung erfolgte durch Citronensäure. Dafür wurden zunächst 50 kg Reisspelzen in einer Waschrührappatur vorgelegt und für 2 h bei 50°C mit einer 1 Ma.% Citronensäure-Lösung behandelt. Anschließend wurden die Spelzen thermisch getrocknet, in einen Muffelofen überführt und für 2 h bei 650°C kalziniert.



Abbildung 21: Asche D1 nach der Veraschung

Asche D2 Die Aufbereitung der Charge D2 erfolgte weitgehend analog zu D1. Wiederum wurde die Asche über das DBFZ (1758-V14-A1) bezogen. Für die Vorbehandlung wurden 50 kg Reisspelzen in einer Waschrührapparat vorgelegt und für 2 Stunden mit einer 1 Ma.% Citronensäurelösung behandelt. Nach der anschließenden Trocknung wurden die Spelzen in einer Hammermühle zerkleinert und alle verbleibenden Grobbestandteile über 4 mm durch Sieben entfernt. Zuletzt wurden die Spelzen in einen Muffelofen überführt und für 2 h bei 650 °C kalziniert.

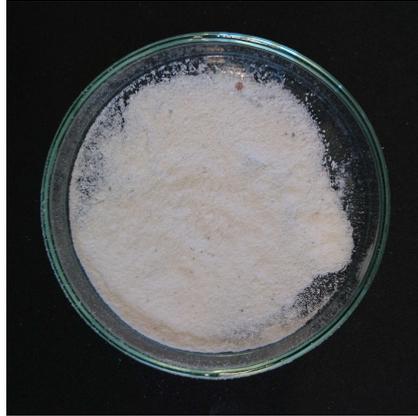


Abbildung 22: Asche D2 nach der Veraschung

Asche D3 Diese Charge wurde von DBFZ (1758-V22-A1) bezogen und einer vereinfachten Vorbehandlung unterzogen. Das Ausgangsmaterial, kambodschanische Reisspelzen, wurde auf einem Rüttelsieb (4 mm) gesiebt, wobei die Grobfraction verwendet wurde. Diese wurde anschließend ohne weitere saure Vorbehandlung in einem ÖKO-THERM Kessel mit 88 kW Nennleistung verbrannt.



Abbildung 23: Asche D3 nach der Veraschung

Asche D4 Für die Charge D4 wurde das Material erneut vom DBFZ bezogen (1758-V20-A4). Zur Vorbehandlung wurden 100 kg des Materials mittels eines *BigBag* in einer Tauchapparatur für 2 h bei 50 °C mit 1 Ma%-Citronensäure-Lösung behandelt. Anschließend erfolgte zuerst eine

mechanische Trocknung, um anhaftendes Wasser aus dem Rohmaterial zu pressen und daran angeschlossen eine thermische Trocknung. Das so getrocknete Material wurde in einem *ÖKO-THERM* Kessel mit 49 kW Nennleistung verbrannt. Die anfallende Asche wurde aufgefangen und für die Herstellung von Siliciumcarbid verwendet.



Abbildung 24: Asche D4 nach der Veraschung

3.5 Grundlegende Vorgehensweisen zur Formgebung durch Extrusion

Zunächst sollen die zur Formgebung genutzten Arbeitsschritte generell dargestellt werden. Zwar wurden die exakten Vorgehensweise zur Herstellung der Proben an die jeweiligen Erfordernisse angepasst und variiert, viele Schritte wurden jedoch grundlegend gleich durchgeführt, um eine gute Reproduzierbarkeit zu gewährleisten. Um eine sich wiederholende Beschreibung dieser Abläufe zu vermeiden, werden sie im nachfolgendem Abschnitt dargestellt.

3.5.1 Herstellung des Versatzes

Als Versatz wird die Materialmischung vor dem Extrusionsschritt bezeichnet. Die Herstellung des Versatzes in dieser Arbeit erfolgte wie im Folgenden beschrieben. Bei abweichenden Erfordernissen wurde der Verfahrensablauf, wie an den jeweiligen Stellen beschrieben, abgeändert.

In einem ersten Schritt der Materialaufbereitung wurden die Ausgangsstoffe in den Mühlen A und B gemahlen. Soweit möglich wurde das so erhaltene Pulver anschließend ausgesiebt. Da die Menge einer jeweiligen Ausgangsmaterial-Charge begrenzt war, wurde in Fällen, in denen aus der Partikelgrößenanalyse ersichtlich wurde, dass das aus der Mühle entnommene Pulver eine akzeptable Größenverteilung besaß, auf das Aussieben verzichtet. Auf diese Weise konnte aus dem vorhandenen Ausgangsmaterial eine größere Versatzmasse gewonnen werden. Dies erlaubte in nachfolgenden Versuchsreihen eine größere Anzahl von Ansätzen mit gleichem Ausgangsmaterial und dadurch die Möglichkeit mehr Parameter zu variieren und miteinander vergleichen zu können. Zur Messung der Partikelgrößenverteilung wurde ein *CILAS 920* genutzt. Das so gewonnene Pulver wurde luftdicht verpackt und vor Feuchtigkeit geschützt gelagert.

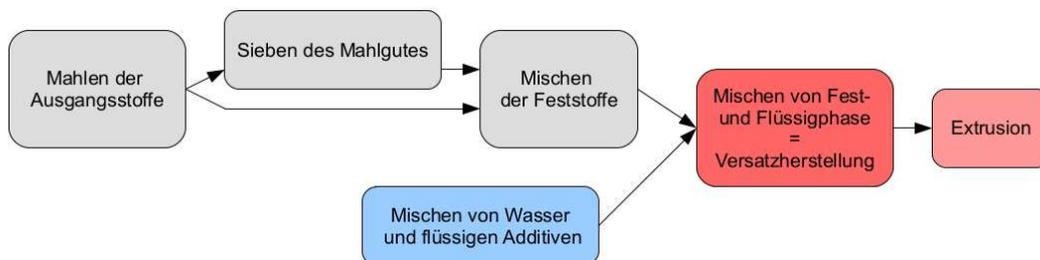


Abbildung 25: Ablaufschema der Versatzherstellung

Anschließend wurde begonnen die Versatzmischung herzustellen. Hierzu wurden zunächst die Feststoffe miteinander vermischt. Dies konnte, da die noch trockenen Feststoffe über eine ausreichende Rieselfähigkeit verfügten, in einem Planetenmischer *ARE-250* der Firma *Thinky* realisiert werden. Das verwendete Programm bestand aus zwei Stufen, zunächst einer Mischstufe von 2 min bei 1800 rpm sowie daran anschließend eines *Defoaming*-Schrittes von 1 min bei 2000 rpm.

Parallel dazu wurden in einem weiteren Gefäß die jeweiligen Flüssigphasen miteinander vermengt. Da die verwendeten Flüssigphasen ineinander lösbar waren, reichte es diese in einem Becherglas zu vereinigen und durch sanftes Schwenken zu durchmischen.

Im Anschluss daran wurde die Feststoffmischung und die Flüssigphase miteinander vereinigt und durch geeignete Maßnahmen vermischt. Ein manchen Fällen wurde dazu der Planetenmischer mit dem oben beschriebenen Programm genutzt. In anderen Fällen war es notwendig den Versatz mittels Spatel zu vermischen. Der Einsatz automatischer Knetter hatte sich nicht bewährt. In

allen Fällen wurde der Mischvorgang solange durchgeführt bis eine augenscheinlich homogene Versatzmasse erhalten wurde.

3.5.2 Mühlen

Die in dieser Arbeit verwendeten Kugelmühlen *S100* und *S1000* der Firma *Retsch* sind Fliehkraft-Kugelmühlen. Die *S100* (Abb. 26) besitzt eine stufenlose Drehzahlregulierung von 100 bis 580 rpm, die *S1000* eine stufenlose Drehzahlregulierung von 0 bis 650 rpm. Beide Mühlen wurden mit denselben 250 ml bzw. 500 ml Korund-Mahlbechern sowie je 50 Korund-Mahlperlen mit einem Durchmesser von 10 mm betrieben. Näheres zu den für die einzelnen Versuche jeweils verwendeten Mahlwerkzeugen findet sich in den entsprechenden Abschnitten.



Abbildung 26: Retsch S100

3.5.3 Planetenmischer

Zur Mischung wurde ein Planetenmischer *ARE-250* der Firma *Thinky* verwendet. Dieser ist ein Planetenmischer mit eingebauter Entgasungsfunktion und einem Drehzahlspektrum von 200 bis 2000 rpm für die Zentrifugalbewegung und 80 bis 800 rpm für die Eigenrotation. Die Zentrifugalbewegung ist dabei wie in Abbildung 27 dargestellt die Bewegung des Mischbechers (grau) auf der Kreisbahn, die Eigenrotation die Drehung des Mischbechers um die eigene Mittelachse. Zusätzlich

ist die Rotationsachse des Mischbechers gegen die Rotationsebene der Zentrifugalbewegung geneigt. Im Gegensatz zum Vorbild der Planetenbewegung ist diese Neigung jedoch an die Rotation gebunden, das heißt sie zeigt zu jedem Zeitpunkt der Rotation mit derselben Seite zum Mittelpunkt.

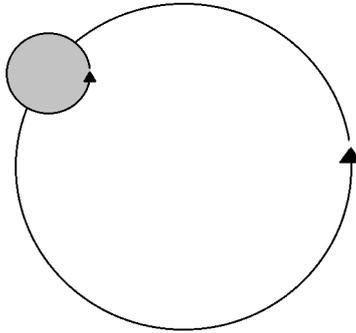


Abbildung 27: Draufsicht der Bewegung eines Planetenmischers

3.5.4 Extruder

Für die Extrusion der Proben wurde der in Abbildung 28 gezeigte Extruder verwendet. Dieser ist ein Kolbenextruder mit einem Stempeldurchmesser von 48,5 mm und austauschbaren Düsen. Der Antrieb ist eine Ölhydraulikpumpe *Typ 1 ISP 2 GFSG* von *Hydropa Ölhydraulik* mit einem Maximaldruck von 200 bar.



Abbildung 28: Der verwendete Extruder

Als Düsen wurden Ultramid[®]-Düsen mit der in Abbildung 29 gezeigten Geometrie genutzt. Dabei standen Düsen mit drei verschiedenen Durchmessern zur Verfügung, in der Abbildung als Variable x dargestellt. Dieser konnte 5 mm, 9,3 mm oder 15,6 mm betragen.

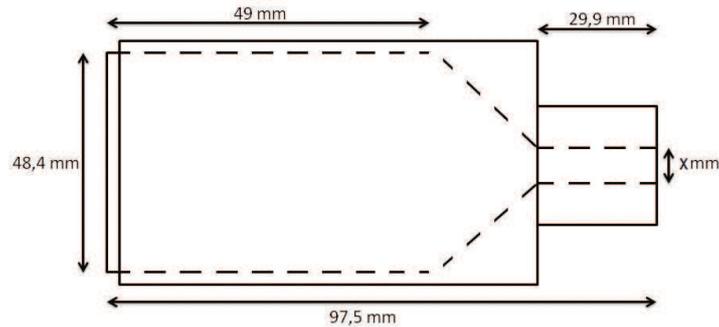


Abbildung 29: Geometrie der Extruderdüsen

Um eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Proben zu erreichen, wurde in dieser Arbeit ein standardisierter Arbeitsablauf für die Extrusion verwendet. Hierzu wurde der Versatz zunächst in das Kolbenrohr des Extruders überführt und dort durch mechanische Belastung mittels eines Stopfers verdichtet und so entgast. Im Anschluss wurde die jeweils gewünschte Düse montiert und der Extruder mit einer konstanten Vortriebgeschwindigkeit von $1,2 \frac{mm}{s}$ aktiviert. Hierdurch wurde der Versatz verdichtet und durch die formgebende Düse gepresst. Der so entstandene Grünkörper wurde unterhalb der Düse auf einem ebenen Tablett aufgenommen und im Anschluss in die gewünschte Länge geschnitten. Abschließend wurde der Stempel des Extruders wieder in seine Ausgangsposition gefahren, die Düse entfernt und der Extruder und alle eingesetzten Geräte gereinigt.

3.5.5 Temperaturbehandlung nach Extrusion

Nach Beendigung des Extrusionsvorganges erhält man einen bedingt formstabilen so genannten Grünkörper. Dieser enthält, aufgrund der unter 2.7 erläuterten Notwendigkeiten, in so gut wie allen Fällen noch eine Reihe von für die Formgebung notwendigen, aber für den finalen Formkörper nicht erwünschten Bestandteilen. Hierbei handelt es sich vor allem um Wasser, aber auch weitere Zuschlagstoffe wie beispielsweise Poren-Template oder organische Schmiermittel.

Tabelle 6: Temperaturprogramm A

Phase	1	2
Temperatur [°C]	450	T
Heizrate [°C/min]	10	10
Haltezeit [min]	180	360

Tabelle 7: Temperaturprogramm B

Phase	1	2	3
Temperatur [°C]	200	400	540
Heizrate [°C/min]	10	10	10
Haltezeit [min]	60	60	60

Um diese zu entfernen wurde ein post-Extrusions-Programm angewendet, welches sich in den folgenden Schritten zusammenfassen lässt. Zunächst wurde der Grünkörper für 24 h bei 20°C getrocknet. Auf diese Weise konnte ein großer Teil der Feuchtigkeit entfernt werden. Versuche mit schnelleren Trocknungen und bei höheren Temperaturen hatten gezeigt, dass diese einen negativen Einfluss auf die Stabilität hatten. Anschließend wurden die Grünkörper in Keramiktiegel überführt und durch ein definiertes Temperaturprogramm in einem Muffelofen kalziniert und gesintert. Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden hierfür die folgenden Temperaturprogramme A bzw. B genutzt. Im Fall von Temperaturprogramm A wurde darüber hinaus die Zieltemperatur in Phase 2, in Tabelle 6 als T bezeichnet, variiert. Die jeweils tatsächlich genutzte Temperatur wird in den entsprechenden Abschnitten präzisiert.

3.6 Variation technischer Parameter der Formgebung

3.6.1 Variation der Partikelgröße

Zur Einstellung der Partikelgröße wurden zwei Möglichkeiten genutzt. Zum einen wurde das Material zunächst gemahlen und anschließend gesiebt. Zum anderen wurde nur unter definierten Bedingungen gemahlen, ohne dass es danach ausgesiebt wurde.

Gesiebtes Mahlgut Der erste Ansatz hat den Vorteil, dass je nach den gewählten Maschenweiten der Siebe eine enge und definierte Partikelgrößenverteilung erreicht wird, allerdings fällt auf diese Weise zwangsweise Ausschuss an. Bei diesem handelt es sich entweder um Material, das auf den gröberen Sieben liegen bleibt und in weiteren Mahlschritten feiner gemahlen werden kann oder um welches das durch die feineren Siebe hindurch fällt und anschließend verworfen wird. Je nach zur Verfügung stehender Menge der genutzten Reisspelzenasche konnte dies einen erheblichen Nachteil darstellen. Bei einem biogenen Material wie Reisspelzenasche sind Proben aus zwei unterschiedlichen Chargen nicht zwingend vergleichbar, da sich die Ausgangschargen potentiell unterscheiden. Will man einen Parameter variieren und das Ergebnis vergleichen, müssen alle Proben der Serie aus demselben Ausgangsmaterial, also derselben Charge, gefertigt sein. Steht weniger von einer Charge zur Verfügung, kann auch nur eine geringere Anzahl von Variationen durchgeführt und miteinander verglichen werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Partikelgröße auf die Eigenschaften von Extrudaten aus gemahlener und ausgesiebter Reisspelzenasche wurden 4 Proben hergestellt und auf ihre mechanische Stabilität sowie ihre textuellen Eigenschaften untersucht. Hierfür wurden zunächst 300 g der Asche D3 in Kugelmühle B mit 25 Mahlperlen (8 mm) für 20 min bei 350 rpm gemahlen. Anschließend wurde das erhaltene Pulver in einem Siebturm ausgesiebt. Die Maschenweiten der genutzten Siebe betragen von oben nach unten 630 μm , 355 μm , 180 μm , 100 μm , 56 μm und 32 μm . Für die Formgebungsversuche verwendet wurden die in Tabelle 8 aufgelisteten Fraktionen.

Dazu wurden, wie in Tabelle 8 angegeben, jeweils 40 g der Reisspelzenasche mit 2,4 g Tylose H 4000 P2 vermengt. Parallel dazu wurden 8 g des kolloidalen Silica mit 16 g dest. Wasser verdünnt und diese Mischung anschließend mit dem Feststoffgemisch zu einem homogenen Versatz vermengt. Dieser wurde durch Düse A extrudiert, der erhaltene Grünkörper für 24 h getrocknet und durch Temperaturprogramm A bei 800 °C kalziniert.

Tabelle 8: Siebfraktionen und Versatzzusammensetzung D3KX

Probennummer	Siebfraktion [μm]	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]	kol. Sil. [g]
D3K1	100 - 180	40	2,4	16	8
D3K2	56 - 100	40	2,4	16	8
D3K3	32 - 56	40	2,4	16	8
D3K4	0 - 32	40	2,4	16	8

Ungesiebtes Mahlgut Alternativ dazu wurde versucht, ausschließlich durch kontrollierte Mahlbedingungen eine enge Verteilung der Partikelgrößen zu erreichen. Dies hatte das Ziel, den durch den Siebvorgang zwangsweise auftretenden Materialverlust zu eliminieren. Hierzu wurde zum einen die Kugelmühle mit zwei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten betrieben und

zum anderen die Mahldauer variiert. Um eine gute Vergleichbarkeit zwischen den Proben zu gewährleisten, wurde wiederum Reisspelzenasche der Charge D3 sowie eine ansonsten identische Versatzzusammensetzung verwendet. Alle Versuche wurden in Kugelmühle B durchgeführt.

Für den ersten Ansatz wurde dieselbe Umdrehungsgeschwindigkeit wie für die Versuche mit gesiebttem Mahlgut verwendet. Die Reisspelzenasche wurde in die Mühle gefüllt und mit 25 Mahlperlen (8 mm) bei 350 rpm für die in Tabelle 9 angegebene Zeit gemahlen. Anschließend wurden die Partikelgrößenverteilung im *CILAS 920* vermessen und die gemahlene Asche genutzt um einen extrudierbaren Versatz zu erzeugen. Dazu wurde zunächst die in Tabelle 9 angegebene Menge Reisspelzenasche mit der jeweiligen Menge Tylose H 4000 P2 vermischt. Zu beachten ist, dass die Masse der eingesetzten Edukte leicht variiert, nicht aber ihre Mengenverhältnisse zueinander. Parallel dazu wurde das kolloidale Silica mit Wasser verdünnt und anschließend mit dem Feststoffgemisch zu einem homogenen Versatz vermengt. Dieser wurde durch Düse A extrudiert, der erhaltene Grünkörper für 24 h getrocknet und durch Temperaturprogramm A bei 800 °C kalziniert.

Tabelle 9: Umdrehungsgeschwindigkeit 350 rpm

Probennummer	Mahldauer [min]	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]	kol. Sil. [g]
D3R6	10	45	2,7	18	9
D3R7	20	50	3	20	10
D3R8	30	50	3	20	10
D3R4	45	50	3	20	10
D3R5	60	50	3	20	10

Zusätzlich wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt mit einer niedrigeren Umdrehungsgeschwindigkeit von 250 rpm. Variiert wurde wiederum die Mahldauer. Der weitere Herstellungsablauf entsprach exakt dem der ersten Versuchsreihe.

Tabelle 10: Umdrehungsgeschwindigkeit 250 rpm

Probennummer	Mahldauer [min]	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]	kol. Sil. [g]
D3T6	30	50	3	20	10
D3T5	60	50	3	20	10
D3T4	120	50	3	20	10

3.6.2 Variation des Düsendurchmessers

Einen erblichen Einfluss auf die Eigenschaften und vor allem die Form des durch die Extrusion erhaltenen Körpers hat die Extruderdüse. Diese ist der letzte Teil des Extruders den der Versatz durchquert und der dem Grünkörper seine endgültige Form gibt. Neben der Länge und dem Durchmesser der Düse ist vor allem das Profil dieser entscheidend für die Grünkörper-Eigenschaften. Da der Fokus dieser Arbeit vor allem auf der Variation des Ausgangsmaterials, bzw. der Versatzzusammensetzung liegt, wurde als Düsenprofil ein einfaches, kreisrundes Loch gewählt. Die Literatur suggeriert, wie u.a. in Abschnitt 2.8.4 dargelegt, dass hohe Scherkräfte einen positiven Einfluss auf die Stabilität von Extrudaten auf Basis von Reisspelzenasche haben. Daher wird vermutet, dass ein möglichst kleiner Düsendurchmesser die bestmögliche Performance bietet.

Um den Einfluss des Durchmessers auf die Stabilität des erhaltenen Formkörpers zu untersuchen, wurde mehrere Versuche durchgeführt. Hierbei wurde nur der Durchmesser der Düse ge-

ändert, alle anderen Parameter wurden konstant gehalten. Für diese Untersuchung standen drei verschiedene Düsen zur Verfügung: Düse A mit einem 5,0 mm Durchmesser, Düse B mit einem 9,3 mm Durchmesser sowie Düse C mit einem 15,6 mm Durchmesser. Die Zusammensetzung des Versatzes wurde nicht variiert, es wurde lediglich bei größeren Düsendurchmessern mehr Material eingesetzt, um trotz der größeren Durchmessers der Extrudate ausreichend lange Stücke zu erhalten. Die genauen Einwaagen der Versuche können auf Tabelle 11 entnommen werden.

Tabelle 11: Variation des Düsendurchmessers \emptyset

Probennummer	Düse	\emptyset [mm]	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]	kol. Sil. [g]
R3T1	A	5,0	38,4	2,3	15,4	7,7
R3D1	B	9,3	60,0	3,6	24,0	12,0
R3D2	C	15,6	69,0	4,2	27,8	13,9

Zur Herstellung des Versatzes wurde zuerst die Reisspelzenasche mit der jeweiligen Menge Tylose H 4000 P2 in einem Planetenmischer vermischt. Parallel wurden Wasser und kolloidales Silica miteinander vermengt und dann mit der Feststoffmischung zu einem homogenen Versatz vermischt. Der Versatz wurde durch die jeweilige Düse extrudiert und anschließend für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Der so erhaltene Grünkörper wurde aufgeteilt und nach Temperaturprogramm A bei 700 °C und 800 °C kalziniert.

3.7 Variation der Versatzzusammensetzung

Um eine optimale Verarbeitbarkeit zu erreichen ist es möglich, dem Versatz neben Wasser noch andere Zuschläge hinzuzusetzen. Diese können wie in Abschnitt 2.7 beschrieben unterschiedliche Aufgaben haben, je nachdem welche Eigenschaften erzeugt werden sollen. Manche dieser Additive verbleiben im Formkörper und werden Teil des Endproduktes, andere werden nach dem Formgebungsschritt wieder entfernt. Nachfolgend sollen die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche beschrieben werden.

3.7.1 Organische Plastifizierungsmittel

Zur Durchführung eines Formgebungsverfahrens mittels Extrusion ist es nötig, den Versatz gleitfähig zu halten. Aus diesem Grund muss dem hier verwendeten silicatischen Ausgangsmaterial zunächst Wasser zugegeben werden. Obwohl in vielen Fällen die Zugabe von Wasser ausreicht, um eine für die grundlegende Verarbeitbarkeit notwendige Viskosität zu erreichen, können darüber hinaus noch weitere Zuschläge zugegeben werden, um eine optimale Extrudierbarkeit zu erreichen. Wie in Abschnitt 2.7 dargelegt, eignen sich dafür vor allem organische Verbindungen. Im Zuge der Arbeit wurde verschiedene Zuschlagstoffe getestet. Als grundsätzlich geeignet erwiesen sich vor allem *Melamin* und *Tylose*. Es wurden Testreihen für beide Stoffe durchgeführt.

Melamin ist der Trivialname für 2,4,6-Triamino-s-triazin, eine in Abbildung 30 dargestellte stickstoffhaltige heterocyclische Aromatenverbindung.

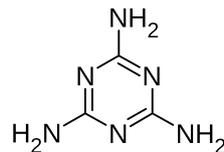


Abbildung 30: Melamin

Tylose hingegen ist Hydroxyethyl-Cellulose, ein langkettiges Cellulose-Derivat. Wie in Abbildung 31 gezeigt können bei dieser die funktionalen Gruppen der Cellulose mit Hydroxyethyl-Funktionen derivatisiert sein. Dabei kann der Substitutionsgrad variieren, abhängig davon wie viele der Gruppen substituiert werden. Auf diese Weise können verschiedene Qualitäten Hydroxyethyl-Cellulose erzeugt werden.

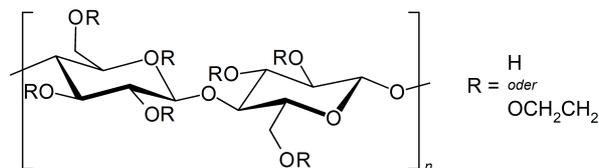


Abbildung 31: Hydroxyethyl-Cellulose

Im Zuge dieser Arbeit wurden *Tylose H4000 P2*, *Tylose H10000 P2* sowie *Tylose H30000 P2* der Firma *SE Tylose GmbH Co. KG* verwendet. Hierbei ist *Tylose* der Handelsname, *H* steht für die substituierende Hydroxyethyl-Seitenkette und *P2* für Grad der Kornfeinheit von <180 µm. Die Zahl 4000, 10000 bzw. 30000 unterscheidet den Substitutionsgrad anhand der Viskosität des jeweiligen Materials, gemessen nach Höppler, in 2 Ma.-%-Lösung bei 20 °C Messtemperatur und 20 °dH.

Zunächst wurde eine Testreihe mit Melamin durchgeführt. Dazu wurden je 50 g der Reisspelzenasche D1 mit der in Tabelle 12 jeweils aufgeführten Menge Melamin vermischt. Anschließend wurde diese Feststoffmischung noch mit 25 g dest. Wasser versetzt und zu einem homogenen Versatz vermengt. Dieser wurde durch Düse A extrudiert, der erhaltene Grünkörper für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und nach Temperaturprogramm A bei 1000 °C kalziniert.

Tabelle 12: Variation des Melamingehaltes

Probe	RSA [g]	Melamin [g]	Wasser [g]
D1R12	50	1	25
D1R13	50	3	25
D1R14	50	5	25

Für die Untersuchung des Einflusses von Tylose auf die Eigenschaften des Formkörpers wurden jeweils 50 g Reisspelzenasche D1 mit 3 g, 5 g und 7 g Tylose H 4000 P2 versetzt und in einem Planetenmischer vermischt. Die so erhaltene Feststoffmischung wurde anschließend mit je 25 g dest. Wasser vermengt und zu einem homogenen Versatz vermischt. Dieser wurde durch Düse A extrudiert und der erhaltene Grünkörper für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Anschließend wurden die Formkörper nach Temperaturprogramm A bei 1000 °C kalziniert.

Tabelle 13: Variation des Tylosegehaltes, Serie D1

Probe	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]
D1R9	50	3	25
D1R10	50	5	25
D1R11	50	7	25

Zusätzlich dazu wurde eine zweite Versuchsreihe mit einem anderen Ausgangsmaterial, Reisspelzenasche der Charge D3, durchgeführt. Diese zweite Versuchsreihe wurde für 30 min bei 250 rpm in Kugelmühle B gemahlen. Variiert wurde jeweils der Gehalt an Tylose, welcher aus Tabelle 14 entnommen werden kann. Die Menge der zugegebenen Tylose stand im Verhältnis 1:2:5 zueinander. Die Verhältnisse der restlichen Bestandteile zueinander wurden konstant gehalten. Anschließend wurden das Pulver der Reisspelzenasche und die Tylose H 4000 P2 in einem Planetenmischer vermengt. In einem Becherglas wurden das dest. Wasser und das kolloidale Silica miteinander vermischt. Dieses Gemisch wurde nun mit der Feststoffmischung vermengt, sodass ein homogener Versatz erhalten wurde. Dieser wurde durch Düse A extrudiert, für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend durch Temperaturprogramm A bei 700 °C und 800 °C kalziniert.

Tabelle 14: Variation des Tylosegehaltes, Serie D3

Probe	RSA [g]	Tylose [g]	Tylose 50g norm [g]	Wasser [g]	kol. Silica [g]
Norm	50	var		20	10
D3T1	38,4	2,3	3	15,4	7,7
D3T2	40,1	12,0	15	16	8
D3T3	40,3	4,8	6	16	8

Des Weiteren wurde untersucht, welchen Einfluss die Art der Tylose auf die Eigenschaften des Formkörpers hat. Dazu wurden, wie in Tabelle 15 gezeigt, drei unterschiedliche Tylosearten genutzt. Für die Herstellung des Versatzes wurden jeweils 50 g silicatisches Ausgangsmaterial D1 und 3 g der entsprechenden Tylose in einem Planetenmischer miteinander vermengt und anschließend mit 20 g dest. Wasser zu einem homogenen Versatz vermischt. Dieser wurde durch Düse A extrudiert, die erhaltenen Grünkörper für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend nach Temperaturprogramm A bei 1000 °C kalziniert.

Tabelle 15: Variation Tyloseart

Probe	Tyloseart	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]
D1T9	4000	50	3	20
D1T17	10000	50	3	20
D1T18	30000	50	3	20

3.7.2 Variation des pH-Wertes im Versatz

Die einfachste Art den Versatz zu modifizieren besteht darin, den pH-Wert des verwendeten Wassers zu ändern. Dazu wurde zum einen destilliertes Wasser verwendet, zum anderen verschiedene Konzentrationen von Kaliumhydroxid-Lösung und Salzsäure um den pH-Wert zu erhöhen oder zu erniedrigen. Zusätzlich dazu wurde ein Versuch mit gesättigter Kochsalz-Lösung durchgeführt, um den Einfluss einer hohen Ionenkonzentration zu evaluieren. Zu diesem Zweck wurde zunächst das Ausgangsmaterial der Charge D1 für 20 min bei 350 rpm gemahlen. Anschließend wurden je 55 g des Mahlgutes mit 3 g Tylose H 4000 P2 versetzt und im Planetenmischer miteinander vermengt. Diese Feststoffmischung wurde nun mit der in Tabelle 16 angegebenen Menge an Flüssigkeit vermischt und zu einem homogenen Versatz vermengt und anschließend durch Düse A extrudiert. Die erhaltenen Grünkörper wurden für 16 h bei 60 °C getrocknet und anschließend im Muffelofen nach Temperaturprogramm A bei 1000 °C kalziniert. Um durch die thermische Behandlung nicht entferntes Salz zu lösen, wurde die Probe D1R37 darüber hinaus für 24 h mit dest. Wasser gewaschen und für 48 h bei 50 °C getrocknet.

Tabelle 16: Variation des pH-Wertes

Proben	RSA [g]	Tylose [g]	Zusatz
D1R9	55	3	20g Wasser
D1R29	55	3	20g 0,5M KOH
D1R23	55	3	20g 1M KOH
D1R28	55	3	20g 2M KOH
D1R32	55	3	20g 0,5M HCl
D1R31	55	3	20g 1M HCl
D1R30	55	3	20g 2M HCl
D1R37	55	3	20g gesättigte NaCl

3.7.3 Zuschlagstoffe auf Siliciumbasis

Einer der Hauptschwerpunkte der Formkörperentwicklung liegt in der Verbesserung seiner mechanischen Stabilität. Um diese zu erhöhen, wurden dem Versatz verschiedene silicatische Binder zugegeben. Während des Extrusionvorgangs sollten sich diese Binder mit der Matrix des silicatischen Ausgangsmaterial verbinden. Nach dem Kalzinierungsschritt sollen sie so im Gerüst des Formkörpers verbleiben, um zu einer höheren Vernetzung der Aschenpartikel untereinander zu führen. Die Zusammensetzungen der einzelnen Proben können aus Tabelle 17 entnommen werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der silicatischen Binder wurde zunächst ein Versuch ohne Binder durchgeführt (D1R1). Zu diesem Zweck wurde zunächst die eingesetzte Menge Reisspelzenasche sowie die organischen Zuschläge in einem Planetenmischer miteinander vermengt. Anschließend wurde der Feststoffmischung 30 g dest. Wasser zugegeben und diese Mischung zu einem homogenen Versatz verrührt. Dieser wurde durch Düse A extrudiert und der erhaltene Grünkörper wurde für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Das erhaltene Material wurde in zwei Teile aufgeteilt und diese dann durch Temperaturprogramm A bei 600 °C, respektive 800 °C kalziniert.

Anschließend wurden verschiedene silicatische Binder erprobt und ihr Einfluss auf die mechanische Stabilität und textuellen Eigenschaften des finalen Formkörpers untersucht. Die exakten Zusammensetzungen sind in Tabelle 17 aufgeführt. Als erster Binder wurde kolloidales Silica (Ludox®) verwendet (D1R5). Hierfür wurden zunächst die Reisspelzenasche sowie die organischen Zuschläge in einem Planetenmischer miteinander vermengt. Parallel wurden in einem Becherglas das dest. Wasser mit dem kolloidalem Silica vermischt. Diese Mischung wurde anschließend mit der Feststoffmischung vermengt, sodass ein homogener Versatz erhalten wurde. Abschließend wurde der Versatz durch Düse A extrudiert, für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und durch Temperaturprogramm A kalziniert. Ein Teil wurde hierbei bei 600 °C, ein anderer bei 800 °C behandelt.

Tabelle 17: Variation verschiedener silicatischer Binder

Probe	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]	Masse [g]
D1R1	50	3	30	
D1R5	50	3	30	5 kol. Silica
D1R19	50	3	29	1 TEOS
D1R20	50	3	28	2 TEOS
D1R16	50	3	27	3 TEOS
D1R21	50	3	26	4 TEOS
D1R22	50	3	25	5 TEOS
D1R6	50	3	30	5 Silica

Im Anschluss daran wurde *Tetraethylorthosilicat*, im nachfolgenden als *TEOS* abgekürzt, als silicatischer Binder erprobt. Dazu wurde zunächst die Reisspelzenasche mit den organischen Additiven vermischt. Diese Feststoffmischung wurde anschließend mit der in Tabelle 17 angegebenen Menge TEOS und Wasser zu einem homogenen Versatz vermengt. Dieser wurde durch Düse A extrudiert und der so erhaltene Grünkörper für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Die getrockneten Grünkörper wurden anschließend nach Temperaturprogramm A bei 600 °C und 800 °C kalziniert.

Ein weiter Ansatz stellte das Vermischen der Reisspelzenasche mit geringeren Mengen pulverförmigen Siliciumdioxid in Form von *10 Micron APS Pulver* von *Alfa Aesar* dar (D1R6). Hierzu wurden die Reisspelzenasche mit den organischen Additiven in einem Planetenmischer vermengt. Parallel dazu wurde 5 g pulverförmiges Siliciumdioxid in 30 g Wasser aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung wurde anschließend mit der Feststoffmischung vermengt bis ein homogener Versatz erhalten wurde. Der so erhaltene Versatz wurde durch Düse A extrudiert und der Grünkörper im Anschluss für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Eine Hälfte des getrockneten Grünkörpers wurden durch Temperaturprogramm A bei 600 °C, die andere bei 800 °C kalziniert.

Kolloidales Silica Ausgehend von den guten Ergebnissen mit kolloidalen Silica in den vorangegangenen Versuchen, wurden weiterführende Untersuchungen mit diesem Material durchgeführt. Wie im voran gegangenen Versuch D1R5 wurde *Ludox®* als kolloidales Silica verwendet. Variiert wurde der Gehalt an kolloidalem Silica bezogen auf die Masse an Reisspelzenasche. Da das Silica in wässriger Suspension vorlag, wurde darüber hinaus die Menge des zugegebenen Wassers so angepasst, dass aufaddiert 30 g Flüssigkeit eingewogen wurden. Die exakte Zusammensetzung der einzelnen Versuche kann aus Tabelle 18 entnommen werden.

Die Durchführung erfolgte analog zu D1R5. Zunächst wurde die Reisspelzenasche mit den organischen Additiven vermischt. Parallel dazu wurden die in Tabelle 18 jeweils angegebenen Mengen Wasser und *Ludox®* in einem Becherglas miteinander vermengt. Anschließend wurden die Feststoffmischung und die Flüssigphase miteinander zu einem homogenen Versatz vermischt und durch Düse A extrudiert. Der so erhaltene Grünkörper wurde für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend nach Temperaturprogramm A bei 600 °C, 800 °C sowie 1000 °C kalziniert.

Tabelle 18: Variation des Gehaltes an kolloidalem Silica

Probe	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]	Ludox® [g]
D2R1	50	3	45	5
D2R2	50	3	40	10
D2R3	50	3	35	15
D2R4	50	3	50	0

3.7.4 Zuschlagstoffe auf Aluminiumbasis

Für diese Versuchsreihe wurde die Reisspelzenasche L5 genutzt. Die, wie unter Abschnitt 3.4 beschrieben hergestellte, Asche wurde zunächst gemahlen und ausgesiebt. Dazu wurde sie in Kugelmühle A mit 25 Zirkonoxid-Mahlperlen einer Größe von 8 mm bei 400 rpm für 4 min gemahlen. Das Sieben nach Partikelgröße erfolgte mithilfe eines Siebturmes in Vibrationssiebmaschine A. Die eingesetzten Siebe hatten Maschenweiten von 50 µm und 32 µm. Die Fraktion größer als 50 µm wurden erneut in den Mahlvorgang zurück gegeben und die kleineren Fraktionen verwendet.

Die so erhaltene gemahlene Asche wurde anschließend mit verschiedenen in Tabelle 19 aufgeführten Bindemitteln versetzt. Dafür wurden Aluminiumphosphat sowie Pseudoböhmit als Aluminiumoxid-Verbindung eingesetzt. Zusätzlich wurde noch ein Versuch ohne Zugabe von anorganischen Additiven sowie ein Versuch mit Zugabe von silicatischen Additiven durchgeführt, um die Charge L5 in einen vergleichbaren Zusammenhang zu den vorhergegangenen Versuchen zu stellen.

Tabelle 19: Variation Aluminium-basierter Additive, Serie L5

Probe	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [Ma.%]	Zusatz
L5R2	40,0	2,46	59	
L5R3	40,0	2,41	59	1g AlPO_4
L5R4	40,3	2,40	59	5g AlPO_4
L5R5	40,0	2,40	59	10g AlPO_4
L5R6	40,0	2,40	59	5g SiO_2
L5R7	40,0	2,40	59	1g Al(OH)O
L5R8	40,0	2,40	72	5g Al(OH)O
L5R9	40,0	2,40	72	10g Al(OH)O

Der Gehalt an Aluminiumoxid wurde dabei zwischen 1 g, 5 g und 10 g variiert. Zusätzlich musste aufgrund der hohen Wasserabsorption des Pseudoböhmit der Wassergehalt für die Proben L5R8 und L5R9 erhöht werden. Ohne diese Maßnahme konnten keine stabilen Grünkörper erhalten werden.

Die Herstellung des Versatzes erfolgte in einem ersten Schritt durch Mischung der Reisspelzenasche und der organischen Additive in einem Planetenmischer. Parallel dazu wurden in einem Becherglas die jeweils in Tabelle 19 angegebenen Mengen anorganischer Zuschläge in der entsprechenden Menge Wasser aufgeschlämmt. Diese Aufschlämmung wurde dann mit der Feststoffmischung zu einem homogenen Versatz vermengt. Der Versatz wurde durch Düse A extrudiert und der so erhaltene Grünkörper für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet. Der getrocknete Grünkörper wurde auf mehrere Keramiktiegel aufgeteilt und nach Temperaturprogramm A bei 600 °C, 700 °C, 800 °C sowie 900 °C kalziniert.

3.8 Holzspäne als Template zur Porengenerierung

Eine Möglichkeit Porosität in Extrudaten zu erzeugen, besteht in der Zugabe von Templatmaterialien zum Versatz. Diese verbleiben während der Extrusion im Material und werden nach Abschluss der Formgebung wieder aus dem entstandenen Grünkörper entfernt. An ihrer statt entstehen so Hohlräume, die zur Porosität des Formkörpers beitragen. Um diese Methode auf das System der Reisspelzenasche anzuwenden wurden fein gemahlene Holzspäne verwendet. Diese Holzspäne wurden dem Versatz hinzugefügt und anschließend durch eine thermische Behandlung wieder entfernt. Es wurde untersucht, ob auf diese Weise Porenstrukturen erzeugt werden konnten und ob es einen negativen Einfluss, insbesondere auf die mechanische Stabilität, gibt.

3.8.1 Genese der Holzspäne

Die Herstellung der Holzspäne erfolgte durch das Zerkleinern von kommerziell erhältlichen Kleintierstreuematerial. Diese wurde in Ultrazentrifugalmühle zerkleinert und anschließend mithilfe eines Siebturms 10 min lang mit einer Amplitude von 2,0 mm ausgesiebt. Die Maschenweiten wurden so gewählt, dass eine Fraktion mit einer Partikelgröße von unter 400 µm erhalten und im folgenden genutzt werden konnte.

3.8.2 Siliciumdioxid

Zunächst wurden Vergleichsversuche mit klassischem, unporösen Siliciumdioxid durchgeführt. Hierzu wurden zunächst 55 g S1 zusammen mit 3 g Tylose H 4000 P2 in einem Planetenmischer vermengt. Anschließend wurde auf die gleiche Weise die jeweils in Tabelle 20 angegebene Menge Holzspäne vermischt. Zuletzt wurden 20 g dest. Wasser hinzu gegeben und die Eduktmischung zu einem homogenen Versatz vermengt. Dieser wurde extrudiert und der so erhaltene Grünkörper zunächst für 16 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend nach Temperaturprogramm A bei 1000 °C kalziniert.

Tabelle 20: Variation des Gehaltes an Holzspänen, Serie S1

Probe	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]	Holzspäne [g]
S1R39	55	3	20	1
S1R38	55	3	20	2
S1R33	55	3	20	3

3.8.3 Reisspelzenasche

Zusätzlich zu den Versuchen mit reinem Siliciumdioxid wurden auch Versuche mit Reisspelzenasche durchgeführt, um die Möglichkeit der Porengenerierung durch Template in Reisspelzenasche zu evaluieren. Hierfür wurde Asche der Charge D3 verwendet. Wie aus Tabelle 21 zu entnehmen wurden zum einen 1 g und zum anderen 5 g der Holzspäne dem Versatz hinzugefügt.

Zu diesem Zweck wurden zunächst RSA und Tylose H 4000 P2 in einem Planetenmischer miteinander vermengt. Anschließend wurde die jeweilige Menge Holzspäne der Mischung auf die gleiche Weise hinzugefügt. Parallel dazu wurden Wasser und kolloidales Silica miteinander vermengt und mit der Feststoffmischung zu einem homogenen Versatz verrührt. Als Referenz für einen Körper

ohne Holzspäne wurde D3R7 genutzt. Dieser Versuch war auf gleiche Weise gemahlen und vorbehandelt und besaß eine abgesehen von den Holzspänen identische Versatzzusammensetzung.

Tabelle 21: Variation des Gehaltes an Holzspänen, Serie D3

Probe	RSA [g]	Tylose [g]	Wasser [g]	kol. Silica [g]	Holzspäne [g]
D3R7	50	3	25	10	0
D3R9	50	3	25	10	5
D3R10	50	3	25	10	1

3.9 Pseudomorphe Transformation von Reisspelzenasche

Als Ausgangsmaterial für die Modifikation von Reisspelzenasche mittels pseudomorpher Transformation dienten die Chargen L2 und L3. Hierbei wurden zwei verschiedene Routen genutzt, um modifizierte Formkörper zu erhalten. Zum einen wurde nicht transformierte Reisspelzenasche L2 zunächst extrudiert und anschließend einer pseudomorphen Transformation unterzogen. Zum anderen wurde zunächst die Reisspelzenasche L3 transformiert und daran anschließend extrudiert.

3.9.1 Herstellung der Transformations-Lösungen

Die Transformations-Lösung für die Umwandlung der silicatischen Phase wurde nach den Methoden von Schneider *et al.* hergestellt. [135] Hierzu wurden 100 g *Arquad® 16-29* (entspricht 29 g Tensid) zusammen mit entweder 5,2 g Natriumhydroxid (0,13 mol NaOH) oder 12 g Natriumhydroxid (0,3 mol NaOH) mit dest. Wasser vermischt und auf 1000 ml aufgefüllt. Diese Mischung wurde kurz gerührt bis alle Bestandteile sich gelöst hatten und für die anschließenden Transformationsversuche verwendet. Auf diese Weise erhält man bezogen auf das Natriumhydroxid entweder eine 0,13 M, oder 0,3 M und bezogen auf das Tensid eine 0,09 M Transformationslösung, da das verwendete *Arquad® 16-29* von *Akzo Nobel* ein oberflächenaktives Tensid mit der Formel $C_{19}H_{42}ClN$ (Hexadecyltrimethylammoniumchlorid) ist und eine Ausgangskonzentration von 29 Ma.% aufwies. Da die Tensidkonzentration konstant gehalten wurde, beziehen sich folgend die Angaben 0,13 M und 0,3 M Transformationslösung auf die Konzentration des Natriumhydroxides.

3.9.2 Transformation und Extrusion

In dieser Versuchsreihe wurden zum einen Extrudate aus Reisspelzenasche transformiert und zum anderen zuerst transformierte Reisspelzenasche extrudiert. Dazu wurden, wie in Abbildung 32 gezeigt, die Versuche in die Ansätze L2 und L3 unterteilt, wobei im Fall von L2 zuerst extrudiert und dann die Extrudate zu MCM-41 transformiert wurden und im Fall von L3 zuerst die Reisspelzenasche transformiert und das so erhaltene MCM-41-Material dann extrudiert wurde.

Asche L2 Für die Versuche zur Transformation von Extrudaten wurde Reisspelzenasche der Charge L2 genutzt. Zur Herstellung des Versatzes wurde zunächst 50 g Reisspelzenasche L2 mit 3 g Tylose H 4000 P2 in einem Planetenmischer vermengt. Parallel dazu wurde 30 g dest. Wasser mit 15 g des kolloidalen Silicas vermischt und anschließend mit dem Feststoffgemisch zu einem homogenen Versatz verrührt. Nach der Extrusion durch Düse A wie unter 3.5.4 beschrieben wurden die erhaltenen Grünkörper für 24 h getrocknet und anschließend nach Temperaturprogramm A bei einer Endtemperatur von 700 °C kalziniert.

Tabelle 22: Versatzzusammensetzung, Serien L2 und L3

Probe	RSA [g]	Tylose [g]	dest. Wasser [g]	koll. Silica [g]
L2R1	50,0	3,0	30	15,0
L3R1	65,0	3,9	39	19,5
L3R2	33,7	2,0	30	15,0

Die auf diese Weise erhaltenen Extrudate wurden für die nachfolgenden Transformations-Experimente in drei Teile aufgeteilt. Ein erster Teil L2R1-700 wurde als Referenz für das nicht transfor-

mierte Material verwendet und zurück gestellt, ein zweiter und dritter Teil wurden auf zwei verschiedene Weisen transformiert. Die Probe L2R1-700-0,13 wurde hierbei erhalten indem 1 g des Extrudates mit 21 ml einer 0,13 M Transformations-Lösung für 10 min in einem Mikrowellenofen bei einer Leistung von 363 W umgesetzt wurde. Die Probe L2R1-700-0,30 wurde erhalten indem 1 g des Extrudates mit 21 ml einer 0,30 M Transformations-Lösungen für 10 min in einem Mikrowellenofen bei einer Leistung von 363 W umgesetzt wurde. Die Reaktionsbedingungen waren in beiden Fällen so gewählt, dass es nur zu einer partiellen pseudomorphen Transformation kam und nicht zu einer vollständigen Umsetzung des Ausgangsmaterials. Die für die Transformation genutzten Tenside wurden entfernt, indem beide Proben wie unter Abschnitt 3.9.3 beschrieben kalziniert wurden.

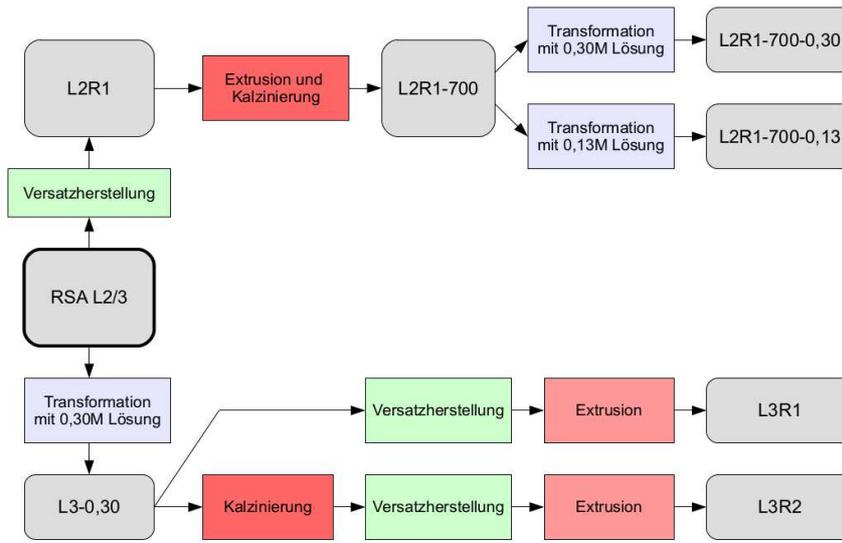


Abbildung 32: Schematische Darstellung der Synthese-Routen

Asche L3 Des Weiteren wurde eine weitere Probenreihe durchgeführt bei der bereits transformierte Asche extrudiert wurde. Dafür wurde Reisspelzenasche der Charge L3 verwendet und diese zunächst mit einer 0,30 M Transformations-Lösung umgesetzt. Dazu wurden auf je 1 g der Reisspelzenasche 21 ml der Transformations-Lösung gegeben und diese Mischung dann für 10 min in einem Mikrowellenofen bei einer Leistung von 363 W umgesetzt. Die unter diesen Bedingungen partiell transformierte Reisspelzenasche wurde anschließend als Ausgangsmaterial für die Extrusion genutzt.

Hierbei wurden zwei unterschiedliche Ansätze genutzt. Die Probe L3R1 wurde ohne weitere Aufarbeitung extrudiert, wohingegen Probe L3R2 zunächst wie unter Abschnitt 3.9.3 beschrieben kalziniert und dann extrudiert wurde. Auf diese Weise enthielt der Versatz der Probe L3R1 während der Extrusion noch immer die zur Transformation genutzten Tenside, welche bei L3R2 entfernt waren.

In beiden Fällen erfolgte die Versatzherstellung durch Vermischung der jeweils verwendeten transformierten Reisspelzenasche mit Tylose H 4000 P2. Die genauen Zusammensetzungen der einzelnen Ansätze können dabei aus Tabelle 22 entnommen werden. Parallel dazu wurden in einem Becherglas das destillierte Wasser mit der jeweiligen Menge des kolloidalen Silicas vermischt.

Diese Mischung wurde anschließend mit der der Feststoffmischung zu einem homogenen Versatz vermischt und durch Düse A extrudiert. Die erhaltenen Grünkörper wurden für 24 h bei Raumtemperatur getrocknet und anschließend nach Temperaturprogramm A bei 700 °C kalziniert. Diese Kalzinierung entfernte auch die in Probe L3R1 noch enthaltenen Tenside.

3.9.3 Entfernung des Tensids

Zur Entfernung der Tenside nach der Transformation wurden zwei Methoden angewandt. Zum einen wurde diese organischen Bestandteile durch eine Kalzinierung bei hohen Temperaturen entfernt oder zum anderen durch eine Behandlung mit saurem Methanol ausgewaschen. In beiden Fällen wurde die Probe in einem ersten Schritt drei Mal mit je 50 g dest. Wasser pro Gramm Probe gewaschen und anschließend für 24 h bei 50 °C im Trockenschrank A getrocknet. Im Falle der thermischen Behandlung wurde die Probe in Muffelofen B überführt und nach Temperaturprogramm B kalziniert. Für die Wäsche mit saurem Methanol wurde zunächst eine Mischung von 90 ml Methanol und 10 ml Salzsäure hergestellt. Anschließend wurde in dieser Mischung 1 g der Probe L2R1-700-0,13 für 6 h bei 60 °C unter Rückfluss gerührt. Danach wurde die Probe mit dest. Wasser gewaschen bis ein neutraler pH-Wert erreicht wurde und dann für 24 h bei 120 °C im Trockenschrank A getrocknet.

3.10 Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche

Für die Erzeugung von Siliciumcarbid aus Reisspelzen wurden verschiedene Ansätze erprobt. Zunächst wurde der etablierte Ansatz, bei dem aus unbehandelten Reisspelzen direkt Siliciumcarbid erzeugt wurde, auf die vorhandenen Systeme übertragen. Zum anderen wurde thermisch verbrannte Reisspelzenasche der Charge D4 genutzt, um aus ihr Siliciumcarbid zu erzeugen. Dabei wurden verschiedene Zuschläge zur Reisspelzenasche D4 auf ihren Einfluss auf die Produktqualität untersucht.

Grundsätzlich wurde für beide Ansätze der gleiche Versuchsaufbau genutzt. Die Probe wurde in einen Keramiktiegel gegeben und dann in den Hochtemperaturofen A HT1600 der Firma Linn Elektronik überführt. Der Ofenraum wurde zunächst eine halbe Stunde mit $100 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ Argon gespült, um die normale sauerstoffhaltige Atmosphäre zu entfernen. Anschließend wurde der Ofen mit einer definierten Heizrate und unter einem definierten Argonstrom auf die Zieltemperatur aufgeheizt. Dort wurde die Temperatur eine definierte Zeitspanne gehalten und dann weiterhin im Argonstrom kontrolliert abgekühlt. Ab einer Temperatur von unter 300°C wurde der Argonstrom abgestellt und der Ofen bis zur Raumtemperatur auskühlen gelassen.

3.10.1 Siliciumcarbid aus unveraschten Reisspelzen

Um die in der Literatur beschriebene Gewinnung von Siliciumcarbid aus unveraschten Reisspelzen mit der Gewinnung aus Reisspelzenasche vergleichen zu können, wurden zunächst unbehandelte kambodschanische Reisspelzen als Ausgangsmaterial verwendet. Diese wurde für 7 h bei 350 rpm in Kugelmühle A gemahlen und alle Grobbestandteile über 1 mm ausgesiebt. Anschließend wurden 3,7 g des Mahlgutes in den Hochtemperaturofen A überführt und in einem Argonstrom von $200 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ Argon mit einer Heizrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 1550°C aufgeheizt und dort für 30 min gehalten. Nach dem Abkühlen des Ofenraums unter fortgesetztem Inertgasstrom wurden 0,7 g eines Gemisches aus schwarzen und bläulich-weißen Partikeln gewonnen. Diese wurden im Mörser aufgemahlen und mittels XRD untersucht.

3.10.2 Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche

Genutzt wurde für diesen Ansatz die Reisspelzenasche der Charge D4. Bei dieser Charge handelte es sich um Asche, die als Nebenprodukt der Verbrennung von Reisspelzen zur Energiegewinnung angefallen war. Das Ausgangsmaterial war nicht vollständig verbrannt, sondern besaß noch einen Glühverlust von 15%, welcher sich auf durch unvollständige Verbrennung zurückgebliebenen Kohlenstoff zurückführen ließ. Dieser Kohlenstoffanteil resultierte in einer schwarzen Verfärbung des Ausgangsmaterials. Ausgehend vom stöchiometrischen Verhältnis des Umsatzes der Genese von Siliciumcarbid, wie unter Abschnitt 2.10 beschrieben, lag demnach ein Überschuss von Siliciumdioxid vor. Aus diesem Grund wurde der Reisspelzenasche weiterer Kohlenstoff in Form von Saccharose, Citronensäure oder Graphit hinzugefügt. Die exakte Zusammensetzung der Proben kann aus Tabelle 23 entnommen werden. Die Asche D4 wurde dabei vor der Verwendung in Kugelmühle A mit 25 8 mm Mahlperlen für 20 min bei 250 rpm zerkleinert um die Oberfläche und damit die Kontaktfläche zwischen der Asche und dem kohlenstoffhaltigen Zuschlag zu erhöhen.

Zunächst wurde mit Ansatz D4O1 ein Versuch ohne weiteren zugesetzten Kohlenstoff durchgeführt. Dabei wurde 1 g der Reisspelzenasche in einem Keramiktiegel in den Hochtemperaturofen A überführt und dieser bei einem Argonstrom von $100 \frac{\text{l}}{\text{h}}$ mit einer Heizrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ auf 1500°C

Tabelle 23: Zusammensetzung der Ausgangsmischungen

Probe	RSA [g]	Zuschlag [g]	
D4O1	1	-	-
D4S1	10	8,6	Saccharose
D4S2	129,5	110,9	Saccharose
D4C1	2	2	Citronensäure
D4K1	2	0,20	Graphit
D4K2	2	0,35	Graphit
D4K3	2	0,54	Graphit

erhitzt und diese Temperatur für eine Zeitspanne von 30 min gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die Probe aus dem Tiegel entnommen, gemahlen und mittels XRD untersucht.

Im Fall der Probe D4S1 wurden 10 g der gemahlten Asche mit einer Lösung von 8,56 g Saccharose in 20 ml dest. Wasser vermischt und für 30 Minuten gerührt um eine gute Durchmischung zu erhalten. Die so erhaltene Masse wurde für 24 h in einem Trockenschrank getrocknet und anschließend gemäß der in Tabelle 24 dargestellten Verteilung aufgeteilt. Die in Keramiktiegel überführten Proben wurden im Hochtemperaturofen A jeweils mit einer Heizrate von $10 \frac{K}{min}$ in einem Argonstrom von $100 \frac{l}{h}$ auf die in Tabelle 24 dargestellte Endtemperatur aufgeheizt und dort für 30 min gehalten. Zusätzlich wurde Probe D4S1-O-1550 bei 1550 °C ohne Argonstrom durchgeführt, um den Einfluss der Inert-Atmosphäre zu überprüfen.

Tabelle 24: Probenreihe D4S1

Probe	Masse [g]	Temperatur [°C]
D4S1-1450	2,15	1450
D4S1-1500	2,01	1500
D4S1-1550	2,07	1550
D4S1-O-1500	0,98	1500

Im Fall der Probe D4S2 wurde die Reisspelzenasche zunächst für 20 Minuten bei 250 rpm gemahlen. Anschließend wurden 129,5 g des so erhaltenen Pulvers mit einer Lösung von 110,9 g Saccharose in 80 ml dest. Wasser vermischt und für 30 Minuten gerührt. Die so erhaltene Masse wurde für 24 h in einem Trockenschrank bei 60 °C getrocknet und anschließend in Keramiktiegel aufgeteilt und in den Hochtemperaturofen A überführt. In diesem wurde sie mit einer Heizrate von $10 \frac{K}{min}$ in einem Argonstrom von $100 \frac{l}{h}$ auf die jeweilige Zieltemperatur erhitzt und dort für 30 min gehalten. Nach anschließendem Abkühlen unter 300 °C wurde der Argonstrom beendet. Als Zieltemperaturen wurden 1450 °C und 1550 °C genutzt.

Für einen weiteren, in Tabelle 23 als D4C1 bezeichneten Versuch wurde Citronensäure als Kohlenstoffquelle genutzt. Hierbei wurden 2 g der für 20 Minuten bei 250 rpm gemahlten Reisspelzenasche mit 2 g Citronensäure vermengt und beides mit 20 ml Wasser versetzt. Danach wurden die Mischungen für 30 min mit dem Magnetrührer vermischt. Daraufhin erfolgte die Trocknung für 24 h im Trockenschrank bei 50 °C. Anschließend wurde die Mischung in einem Keramiktiegel in den Hochtemperaturofen A überführt. Dort wurde sie mit einer Heizrate von $10 \frac{K}{min}$ in einem Argonstrom von $200 \frac{l}{h}$ auf 1550 °C erhitzt, bei dieser Temperatur für 30 min gehalten und unter fortgesetztem Argonstrom auf Raumtemperatur abgekühlt.

Zuletzt wurde mit der Reihe D4KX Graphit als Kohlenstoffquelle erprobt. Dazu wurde für zwanzig Minuten bei 250 rpm gemahlene Reisspelzenasche mit der in Tabelle 23 jeweils angegebenen Graphit vermischt und die Mischung mit 20 ml Wasser versetzt. Anschließend wurden die Mischungen für 30 min mit einem Magnetrührer durchmischt und danach im Trockenschrank A für 24 h bei 60°C getrocknet. Die Umsetzung zu Siliciumcarbid erfolgte im Hochtemperaturofen A. Dazu wurde die getrocknete und in einen Keramikziegel überführte Eduktmischung mit einer Heizrate von $10 \frac{K}{min}$ und in einem Argonstrom von $200 \frac{l}{h}$ auf 1550°C und dort für 30 min gehalten. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte unter fortgesetztem Argonstrom.

3.11 Charakterisierung

3.11.1 Druckfestigkeit

Unterscheidet man zwischen Grundlagen- und anwendungsorientierter Forschung, gibt es für poröse Festkörper wahrscheinlich keinen Faktor, dessen Relevanz unterschiedlicher gewertet wird, als den der mechanischen Stabilität. Es existiert eine große Menge von Materialien, die auf akademischer Ebene herausragende Eigenschaften aufweisen, sei es eine große innere Oberfläche oder hohe Wärmeleitfähigkeit, aber dennoch in der anwendungsorientierten Forschung keine Verwendung finden. Ist die Stabilität der Körper gegenüber mechanischen Belastungen nicht ausreichend, ist ihr praktischer Nutzen und die Anwendungsmöglichkeit nicht gegeben.

Um die mechanische Belastungsfähigkeit zu näher zu beschreiben, werden verschiedene Faktoren betrachtet. So unterscheidet man zwischen Zug-, Druck- und Torsionsfestigkeit. Für poröse Trägermaterialien ist vor allem die Druckfestigkeit entscheidend. Werden diese zu Formkörpern gepresst und beispielsweise in einer Materialschüttung eingesetzt, wirkt die gesamte Gewichtskraft der darüber aufgeschichteten Körper auf den untersten Formkörper. Ist die Druckfestigkeit dann nicht ausreichend hoch, zerbricht der Formkörper und begrenzt so die maximale Schütthöhe dieses Materials.

Zug- und Torsionsfestigkeit sind im Gegensatz dazu von größerer Bedeutung für tragende Bauteile in Konstruktionen, bzw. bewegliche Teile in Maschinen.

Die Druckfestigkeit σ wird nach Gleichung 7 beschrieben als das Verhältnis der einwirkenden Kraft F und der Fläche A auf die diese Kraft wirkt. Als Bruchlast wird die Kraft beschrieben, die nötig ist um einen Probenkörper zu zerbrechen.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (7)$$

Um die mechanische Belastbarkeit der hergestellten Formkörper zu bestimmen und vergleichen zu können wurde im Zuge dieser Arbeit die Zylinderbruchfestigkeit bestimmt. Bei dieser wirkt die Kraft auf einen Zylinder entlang seiner Rotationsachse ein. Die applizierte Kraft wird hierbei solange gesteigert bis die Bruchlast erreicht ist. Diese wird notiert und der zerbrochene Probenzylinder entsorgt.

Die Durchführung der Messung erfolgte mithilfe eines *ERWEKA 225D Tabletten-Bruchfestigkeit-Tester* (Abb. 33). Dieser besitzt eine fest stehende sowie eine bewegliche Messbacke, zwischen die der zu messende Körper eingelegt wird. Zur Bestimmung der Bruchfestigkeit wird die bewegliche Backe gegen den zu messenden Körper gefahren bis ein Widerstand erkannt wird, der zu messende Körper also fest zwischen den beiden Backen eingeklemmt ist. Anschließend erhöht der Bruchfestigkeits-Tester automatisch so lange die Kraft, die durch die bewegliche Backe auf den zu messenden Körper ausgeübt wird, bis durch eine schlagartige Bewegung ein Bruch des Körpers erkannt wird. Die höchste aufgewendete Kraft wird als Messergebnis ausgegeben. Die maximale durch den ERWEKA 225D übertragbare Kraft beträgt 500 N.



Abbildung 33: ERWEKA 225D Tabletten-Bruchfestigkeit-Tester

Für die Messung wurden die durch die Extrusion erhaltenen Körper in 8 mm hohe Zylinder zerteilt und anschließend die Grundflächen des Zylinders plan geschliffen. Die so erhaltenen Probenkörper wurden in den Tabletten-Bruchfestigkeit-Tester eingelegt und vermessen. Um die Druckfestigkeit zu erhalten, wurde die gemessene Bruchlast durch die Zylindergrundfläche dividiert. Dieser Versuch wurde abhängig von der vorhandenen Probenmenge für jede Probe mindestens 6 mal wiederholt und aus den erhaltenen Messwerten der Durchschnitt gebildet.

3.11.2 Quecksilberintrusion

Die Quecksilberintrusion ist eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung von Porenvolumen und Porengrößenverteilung im Bereich der Meso- und Makroporen. Mesoporen liegen dabei im Bereich von 2 nm bis 50 nm, Poren die größer sind werden als Makroporen bezeichnet, kleinere als Mikroporen. [97] Die untere Detektionsgrenze liegt nach Herstellerangaben zur Zeit bei Radien von 1,8 nm, wohingegen die obere Grenze bei 950 μm (950000 nm) liegt. Beide Werte wurden dabei mit unterschiedlichen Geräten erreicht. Darüber hinaus sind die exakten Grenzwerte Gegenstand aktueller Weiterentwicklungen und vermutlich schon bald übertroffen.

Die Funktionsweise der Quecksilberintrusion beruht grundlegend auf der Eigenschaft des Quecksilbers eine nicht benetzende Flüssigkeit zu sein. Hierdurch dringt das Quecksilber bei Atmosphärendruck nicht in das Porensystem eines Festkörpers ein, sondern verbleibt an seiner äußeren Oberfläche. Wird nun an dieses System ein stetig steigender Druck angelegt, beginnt das Quecksilber allmählich in die Poren vorzudringen. Dieser Vorgang kann vom Porosimeter als Verringerung des in der Messkapillare überstehenden Quecksilbervolumens bestimmt werden und stellt die Grundlage der Quecksilberintrusionsmessung dar.

Da zunächst bei niedrigem Druck nur die Poren mit dem größtem Durchmesser gefüllt werden und erst mit immer weiter steigendem Druck auch Flüssigkeit in kleinere Poren eingepresst wird, entsteht ein umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen dem an das System angelegten Druck und der bei diesem Druck gefüllten Porengröße. Dabei entspricht, bei konstanter Tempe-

ratur etc., ein bestimmter Druck einem bestimmten Porendurchmesser. Wird der angelegte Druck kontrolliert erhöht, kann die bei diesem Druck jeweils bestimmte Volumenreduktion des Quecksilbers den Poren mit entsprechendem Porenradius r_p zugeordnet werden. Unter der Annahme dass die Poren eine zylinderförmige Geometrie haben, lässt sich dies mithilfe der Washburn-Gleichung (Gl. 8) aus dem Einpressdruck p berechnen. [136] Dabei ist σ die Oberflächenspannung und Θ der Kontaktwinkel auf der Oberfläche. Für Quecksilbers beträgt $\sigma = 484 \frac{mN}{m}$ sowie $\Theta = 141^\circ$. [137]

$$r_p = \frac{2\sigma}{p} \cdot \cos\Theta \quad (8)$$

Die Methode der Quecksilberintrusion ist jedoch nicht ohne Nachteile. So kann es durch den starken, während der Messung auf das Material einwirkenden Druck zu Materialbrüchen kommen. Weichere Materialien können im Gegensatz dazu unter dem Druck komprimiert werden. Beide Effekte können einen maßgeblichen Einfluss auf die Porenstruktur innerhalb des Festkörpers haben, sodass die vermessenen Porensysteme von der Ausgangslage im relaxierten Festkörper abweichen.

Ein weitere Nachteil besteht darin, dass auf diese Weise in die Porensysteme eingepresstes Quecksilber teilweise in den Körpern verbleibt. Das hat mehrere Effekte zur Folge. Zum einen lassen sich die auf diese Weise verfüllten Körper anschließend nicht mehr für andere Messungen wie Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption verwenden. Die Methode ist also, auch durch die oben aufgeführten Veränderungen durch Druckeinwirkung, nicht zerstörungsfrei. Darüber hinaus ist Quecksilber ein Gefahrstoff (H330, H360D, H372, H410), die vermessenen Partikel sind im Anschluss mit Quecksilber kontaminiert und müssen entsorgt werden.

Zusätzlich können auch prinzipbedingte Probleme, vor allem durch ungünstige Porenstrukturen, auftreten. Die Auswertung beruht wie oben erwähnt auf der Annahme dass die Poren eine zylinderförmige Geometrie haben. Dies muss bei realen System nicht zutreffend sein. Stark von einer Zylinderform abweichende Poren und Spalten im System können die Ergebnisse verfälschen. Auch Hohlräume im Inneren können, wenn sie keine Verbindung zum außen anliegenden Quecksilber-Reservoir haben, nicht erfasst werden und bleiben unerkannt. Oder sie werden bei schmalen Zugängen erst dann detektiert, wenn der Druck stark genug ist, Quecksilber durch die schmalen Zugangskanäle zu pressen. So würde durch das Füllen der großen inneren Hohlräume, bei für kleine Poren charakteristischen Drücken stattfinden. Auf diese Weise würde fälschlich ein wesentlich größerer Anteil kleiner Poren detektiert werden, als tatsächlich vorhanden ist.

Im Zuge dieser Arbeit wurde Quecksilberintrusion zur Charakterisierung der Porenstruktur im Meso- und Makroporenbereich genutzt. Die Messungen erfolgten an einem Quecksilberporosimeter *Pascal 140 Series* von *Thermo Finnigen* für Niederdruck-Messungen sowie an einem Quecksilberporosimeter *Pascal 440 Series* von *Thermo Finnigen* für die Hochdruck-Messungen.

3.11.3 Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption

Die Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption ist eine häufig verwendete Methode zur Charakterisierung mikro- und mesoporöser Materialien. Als mikroporös gelten hierbei Porengrößen unterhalb von 2 nm, als mesoporös selbige zwischen 2 nm und 50 nm. Poren über 50 nm werden als makroporös bezeichnet. [97] Die Charakterisierung erfolgt hinsichtlich der Größe der Oberfläche und der Porengrößen-Verteilung.

Grundlegend beruht die Messtechnik der Tieftemperatur-Sorption auf der Adsorption und anschließenden Desorption nicht korrosiver Gase (Adsorptiv), in diesem Fall Stickstoff, auf der Oberfläche der zu bestimmenden porösen Materialien (Adsorbens). Diese Sorptionsvorgänge basieren hierbei auf schwachen Wechselwirkungen vor allem auf Van-der-Waals-Kräften. Die Messgröße ist die Menge an Adsorptiv, welche bei konstanter Temperatur (77 K für Stickstoff bei einem Druck von 1 atm) und in Abhängigkeit vom relativen Druck p/p_0 bestimmt wird. Dabei wird zunächst mit steigendem Druck Stickstoff an der Adsorbens-Oberfläche adsorbiert bis zu einem relativen Druck von $p/p_0=1$ und so die Adsorptions-Isotherme aufgezeichnet. Anschließend wird der Druck wieder verringert, wodurch der Stickstoff wieder desorbiert und so die Desorptions-Isotherme aufgezeichnet werden kann. [138] [139]

Isothermenformen Zur Auswertung der Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption werden die Adsorptions- und Desorptions-Isothermen aufgezeichnet. Diese stellen die Menge des adsorbierten Stickstoffs bei dem jeweilig herrschenden Druck dar. Dabei ist es möglich, dass die Isothermen voneinander abweichen. Dieses Verhalten wird genutzt um Informationen über das vorhandene Porensystem zu erhalten. Zu diesem Zweck werden nach IUPAC acht verschiedene Klassen von Isothermen unterschieden, dargestellt in Abbildung 34. [139]

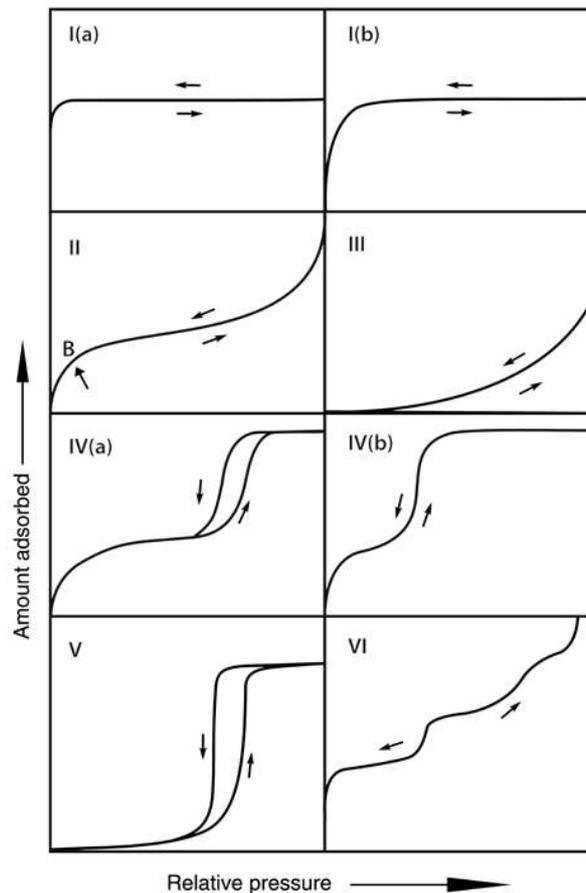


Abbildung 34: Klassifikation der Sorptionsisothermen nach IUPAC [139]

Isothermen vom Typ I sind dabei typisch für Körper mit mikroporöser Struktur und einem relativ geringen zugänglichen Porenvolumen. Die Menge aufgenommenen Stickstoffes ist hier vor allem begrenzt durch die Menge des für den Stickstoff zugänglichen Porenvolumens und weniger durch das tatsächliche, im Inneren des Körpers existierende Porenvolumen. Daher steigt die adsorbierte Menge Stickstoff schon bei sehr geringem p/p_0 stark an, da der Stickstoff in den schmalen Mikroporen gut adsorbiert werden kann. Nachdem diese zur Oberfläche offenen Poren gefüllt sind, wird jedoch kein weiteres Material adsorbiert und die Isotherme verläuft parallel zur x-Achse und ist reversibel. Das heißt Adsorptions- und Desorptions-Isotherme verlaufen deckungsgleich zueinander. [139]

Für den Typ I(b) erfolgt der Anstieg nicht ganz so scharf bei sehr niedrigen p/p_0 , verhält sich ansonsten jedoch genauso wie bei Typ I. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Materialien die ein solches Verhalten aufweisen eine breitere Porenverteilung, bis hin zu schmalen Mesoporen, an ihrer Oberfläche aufweisen. Daher werden die größeren Poren erst bei höheren p/p_0 gefüllt und verursachen so den langsameren Anstieg der Isotherme. [139]

Typ II Isothermen weisen auf un- oder makroporöse Festkörper hin. Die Form der Isotherme ist das Produkt aus unbeschränkter Monolagen-Adsorption und im späteren Verlauf Multilagen-Adsorption bis hin zu hohen p/p_0 . Der Punkt B korrespondiert dabei gewöhnlich mit dem Abschluss der Monolagen-Adsorption und dem Beginn der Multilagen-Adsorption. Ist dieser Punkt schwächer ausgeprägt, weist dies auf eine Überlappung beider Prozesse hin. Die Dicke der Multilagen-Schicht ist für $p/p_0=1$ für gewöhnlich unbegrenzt, sodass der ungehinderte Anstieg dort auftritt. Diese Isotherme ist wiederum reversibel. [139]

Isothermen vom Typ III zeigen im Gegensatz zu jenen von Typ II keinen Punkt B, es kann daher nicht zwischen Monolagen- und Multilagen-Adsorption unterschieden werden. Dies resultiert aus einer schwachen Wechselwirkung von Oberflächen-Atomen und den adsorbierenden Teilchen. Diese lagern sich daher in Clustern um die energetisch vorteilhaftesten Punkte an der Oberfläche an und bilden dort Multilagen, bevor an anderer Stelle eine Monolagen-Adsorption einsetzt. Ein weiterer Unterschied zu Typ II liegt in der grenzten Menge an Adsorbat, das bei $p/p_0=1$ angelagert wird. [139]

Typ IV(a) Isothermen zeigen im Gegensatz zu den zuvor diskutierten Isothermen eine Hysterese. Das bedeutet, dass sich die Desorptions-Isotherme anders verhält als die Adsorptions-Isotherme. Zusammen mit Isothermen vom Typ IV(b), welche keine Hysterese zeigen, bilden sie den Typ IV. Isothermen dieses Typs weisen auf mesoporöse Porensysteme hin. Hierbei werden zunächst Mono- und Multilagen auf den Wänden der Porensysteme adsorbiert, was den mit Typ I(b) vergleichbaren Anstieg bei niedrigen p/p_0 erklärt. Im Anschluss daran setzt in den Mesoporen allerdings eine Porenkondensation ein, bei der sich in den Poren eine Flüssigkeits-ähnliche Phase ausbildet. [140][141] Eine weitere Eigenschaft der Typ IV Isothermen ist das Sättigungs-Plateau bei hohen p/p_0 , welches in einigen Fällen allerdings zu einem bloßen Wendepunkt der Isotherme reduziert ist. Der Unterschied zwischen Typ IV(a) und Typ IV(b) findet sich dabei im Auftreten oder nicht Auftreten einer Hysterese. Unabhängig von den Mechanismen die zur Bildung einer Hysterese führen und die in einem nachfolgenden Absatz gesondert betrachtet werden sollen, findet sich im Durchmesser der vorhandenen Mesoporen eine Erklärung für die praktische Deutung und Auswertung der Isothermenform. Überschreitet der Durchmesser der im Körper enthaltenen Poren einen entscheidenden Punkt, im Fall von Stickstoff bei 77 K liegt dieser bei 4 nm, kommt es zum Auftreten der Hysterese und zum Typ IV(a). Besitzt der Körper jedoch ausschließlich kleinere Mesoporen, so entsteht eine reversible Isotherme vom Typ IV(b). Darüber hinaus erzeugen konische Poren und am schmalen Ende geschlossene Zylinderporen Isothermen vom Typ IV(b). [139]

Isothermen vom Typ V verhaltenen sich im Bereich niedrigen p/p_0 ähnlich zu jenen von Typ III. Auch in diesem Fall kann dieses Verhalten auf eine schwache Wechselwirkung zwischen Oberflächen-Atomen und den adsorbierenden Teilchen zurückgeführt werden. Wie im Fall von Typ IV(a) kommt es im Bereich von höheren p/p_0 zu einer Porenfüllung und daraus resultierend einer Hysterese der Isotherme. [139]

Zuletzt zeigen Typ VI Isothermen eine treppenartige, reversible Form. Eine solche Isotherme wird erhalten, wenn es an einer hochgradig gleichförmigen, unporösen Oberfläche zu einer klaren, Schicht für Schicht geordneten Multilagen-Adsorption kommt. Jede Stufe korrespondiert hierbei mit einer konkreten weiteren Lage. Dabei kann aus der Höhe der Stufe die Aufnahmekapazität der jeweiligen Schicht ermittelt werden. [139]

Hysterese Da, wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, Hystereseschleifen oftmals in Zusammenhang mit mesoporösen Porensystemen auftreten und im Zuge dieser Arbeit die Charakterisierung mesoporöser Porensysteme eine wichtige Rolle spielt, sollen Hystereseschleifen im Folgenden näher betrachtet werden.

Solcher Art Hystereseschleifen, die reproduzierbar sind und im Bereich der Multilagen-Adsorption liegen, können dabei generell auf Kapillar-Kondensations-Effekte zurückgeführt werden. Als solche setzen diese Effekte die Existenz von zylinderförmigen Poren voraus. Nur in diesen können sich die Kapillar-Effekte abspielen, welche grundlegend auf einer Metastabilität des Adsorptionsprozesses und Netzwerk-Effekten basieren. In offenen Zylinderporen, bei Abwesenheit von Netzwerk-Effekten, welche im Anschluss betrachtet werden, ist dabei eine verzögerte Kondensation des Adsorbates in den Poren der Grund für die Hysterese. Diese verzögerte Kondensation tritt aufgrund einer thermodynamischen Metastabilität des nicht kondensierten Adsorbates ein. Hierbei bedarf es für die Kondensation des Adsorbates der Bildung von Kondensationskernen. Diese werden erst bei höheren relativen Drücken gebildet, weshalb die Adsorptions-Isotherme sich in diesem Bereich außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichtes befindet. Die während der Desorption auftretende Verdampfung bedarf keiner solchen Kernbildung und verläuft daher schneller. Aus dieser Diskrepanz entwickelt sich der nicht deckungsgleiche Verlauf der Sorptions-Isothermen. [140][141][142]

Netzwerk-Effekte beschreiben wiederum den Einfluss ungleichmäßig geformter Porensysteme. Dabei ist oftmals vor allem die Desorptions-Isotherme durch diese Effekte beeinflusst. So können im Falle dass große innere Poren nur durch Poren mit kleinerem Durchmesser mit der äußeren Oberfläche des Festkörpers verbunden sind, Flaschenhals-Effekte auftreten. Dabei werden die großen Poren während der Adsorption entsprechend ihrer Größe gefüllt, aber während der Desorption erst dann entleert, wenn die relative Druck p/p_0 so gering ist dass auch die kleinen Poren entleert werden. Auf diese Weise können Informationen über die Durchmesser der Flaschenhals-Poren gewonnen werden. [139] Allerdings wird dies eingeschränkt, wenn der Durchmesser dieser Poren etwa 6 nm unterschreitet. Unter diesen Bedingungen kann es zu Kavitationseffekten, also der spontanen Bildung von Gasblasen in der im Inneren gefangenen Flüssigkeit, kommen. Ist dies der Fall, kann aus der nun durch die Kavitation und nicht mehr durch den Durchmesser der Flaschenhals-Pore kontrollierten Verdampfung keine weitere Aussage über den Durchmesser der Flaschenhals-Poren gewonnen werden. [140][141][142]

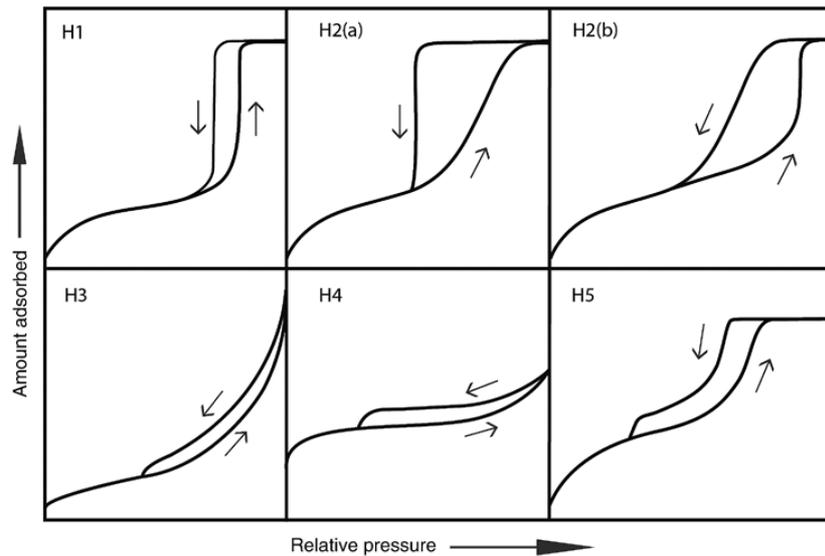


Abbildung 35: Klassifikation Hystereseschleifen nach IUPAC [139]

Abbildung 35 zeigt die vier 1985 von der IUPAC klassifizierten sowie die zwei seitdem durch neue Erkenntnisse hinzugefügten Haupttypen der Hystereseschleifen. Die Form der einzelnen Hystereseschleifen deutet dabei konkret auf bestimmte nachfolgende Eigenschaften des untersuchten Porensystems hin.

Hystereseschleifen der Form H1 sind typisch für Materialien mit schmalen und gleichförmigen Mesoporen, wie beispielsweise MCM-41, MCM-48 und SBA-15. In diesen Fällen haben Netzwerkeffekte für gewöhnlich nur einen sehr geringen Einfluss, während der steile Anstieg und schmale Form der Schleife ein klares Zeichen für eine Verzögerung der Kondensation in der Adsorptionsisotherme ist. Es ist jedoch auch möglich diese Art von Hysterese-Schleifen in Systemen mit Flaschenhals-Poren zu finden, wenn die Porenweitenverteilung der Flaschenhals-Poren eine ähnliche Breite aufweist, wie die Porenweitenverteilung der inneren Poren. Dies ist beispielsweise in (3DOm) Karbon-Materialien der Fall. [139] [140]

Im Gegensatz dazu werden Hystereseschleifen der Form H2 vor allem durch komplexere Strukturen, in denen Netzwerk-Effekte eine wichtige Rolle spielen, erzeugt. Insbesondere der steile Abfall der Desorptions-Isotherme ist dabei kennzeichnend für Hystereseschleifen der Form H2(a). Dieser Abfall kann einerseits auf Flaschenhals-artige Poren mit einer schmalen Porenweitenverteilung zurückgeführt werden, oder auf Kavitations-Effekte. Hystereseschleifen der Form H2(b) treten auf wenn die Flaschenhals-Poren eine breitere Porenweitenverteilung besitzen. In solchen Fällen wird nicht alles Adsorbat bei gleichem relativen Druck freigesetzt, sondern über eine gewisse Breite von p/p_0 . [139] Hystereseschleifen der Form H3 zeichnen sich durch zwei Merkmale aus. Zum einen ähnelt der Verlauf der Adsorptions-Isotherme jenen Isothermen vom Typ II. Zum anderen fällt das untere Ende der Hystereseschleife mit dem Wert des relativen Drucks p/p_0 zusammen, ab dem Kavitations-Effekte auftreten. Solche Art Schleifen wird vor allem von nicht starren Aggregaten plättchenförmiger Partikeln, wie sie beispielsweise in bestimmten Tonmaterialien zu finden sind, erzeugt. Darüber hinaus können auch unvollständig mit Adsorbat gefüllte Makroporen Hystereseschleifen dieser Form erzeugen. [139]

Hierzu ähnlich verhalten sich Hystereseschleifen der Form H4. Im Unterschied zur Form H3 ähnelt die Adsorptions-Isotherme eine Mischung aus Isothermen des Typ I und des Typ II. Dabei

wird die deutlichere Anstieg bei niedrigem p/p_0 auf das Vorhandensein und Füllen von Mikroporen zurückgeführt. Solche Hystereseschleifen können in Aggregaten von Zeolith-Kristallen, mesoporösen Zeolithen und mikro-mesoporösen Kohlenstoff-Materialien vorkommen. [139]

Hystereseschleifen der Form H5 zeigen eine sehr charakteristische Form, die auf bestimmte Strukturen zurückgeführt werden kann. Hierbei handelt es sich um Porenstrukturen die sowohl offene als auch teilweise verschlossene Mesoporen ausweisen, wie beispielsweise verstopfte MCM-41 Materialien. [139]

Bestimmung der inneren Oberfläche Neben der Gewinnung von Informationen über die Mikrostruktur ist die Bestimmung der inneren Oberfläche ein wesentlicher Punkt der Stickstoff-Tiefemperatur-Sorption. Zur Bestimmung der inneren Oberfläche wird das BET-Modell, benannt nach seinen Entwicklern S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, genutzt. Dieses Modell stellt historisch gesehen eine Weiterentwicklung der Langmuir-Theorie dar. In Gegensatz zu dieser, welche nur eine Monoschichtadsorption annahm, wird hier auch die Möglichkeit der Bildung von Adsorptiv-Multischichten auf der Oberfläche berücksichtigt. [143]

Hierbei ist die BET-Methode trotz ihrer begrenzten Gültigkeit und den Schwächen ihrer theoretischen Grundlagen noch immer die am weitesten verbreitete Methode zur Bestimmung der Oberfläche von porösen und fein verteiltem Material. [139][144][145] Innerhalb bestimmter fest umgrenzter Rahmenbedingungen kann die durch diese Methode erhaltene *BET-Oberfläche* jedoch als die von den Adsorbat-Teilchen erreichbare Oberfläche angesehen werden. Dies trifft vor allem auf definierte Typ II Isothermen und Typ IV(a) Isothermen zu. Zur Anwendung der BET-Methode wird in zwei Schritten vorgegangen. Zunächst wird die aus der Sorption erhaltene Isotherme in den sogenannten *BET-Plot* umgewandelt und aus diesem der Wert für die *BET monolayer capacity* (n_m) bestimmt. Im zweiten Schritt wird aus (n_m) die *BET-Oberfläche* $a(BET)$ bestimmt, indem (n_m) mit einer passenden *cross section area* σ_m multipliziert wird (siehe Gleichung 10). [139]

Die lineare Form der BET-Gleichung lautet:

$$\frac{p/p_0}{n \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{c - 1}{n_m \cdot C} \cdot (p/p_0) \quad (9)$$

Hierbei ist n die Menge adsorbierten Stickstoffes bei dem relativen Druck p/p_0 und n_m die *BET monolayer capacity*. [139] Der Parameter C ist eine temperaturabhängige stoffspezifische Konstante, die mit der Energie der Monolagen-Adsorption verbunden ist. Dabei gibt der Wert dieses Parameters einen wertvollen Hinweis auf die Form der Isotherme im BET-Bereich. Ist C größer als 80 ist der Knick der Isotherme am Punkt B gut ausgeprägt (siehe Abbildung 34) und somit die Monolagen-Adsorption erkennbar vom Einsetzen der Multilagen-Adsorption getrennt. Ist C jedoch kleiner als 50 kann der Punkt B nicht als exakter Punkt auf der Isotherme lokalisiert werden. In diesen Fällen tritt eine Überlappung und Mono- und Multilagen-Adsorption auf. Dies verringert daher die Aussagekräftigkeit des durch diese Methode ermittelten Wertes n_m für die Kapazität der Monolage. Sinkt C unter einen Wert von 2 ist die Isotherme entweder vom Typ III oder Typ V und die BET-Methode kann nicht angewendet werden. [139]

Ein einfacher Weg um n_m aus der BET-Gleichung (9) zu erhalten, ist es sich den linearen Zusammenhang zwischen $\frac{p/p_0}{n \cdot (1 - p/p_0)}$ und p/p_0 , den sogenannten *BET-Plot*, zunutze zu machen. Der Bereich der Linearität des *BET-Plottes* ist jedoch immer auf bestimmte Bereiche der Isotherme

begrenzt. Diese liegen meist zwischen einem relativen Druck p/p_0 von 0,05 und 0,30 für Isothermen des Typs II und IV(a). Isothermen des Typs IV(b) können ggf. auch auf diese Weise betrachtet werden, jedoch kann Kapillarkondensation bereits bei niedrigem relativen Druck diesen Bereich beeinflussen. [139]

$$a(BET) = n_m \cdot L \cdot \sigma_m \cdot m^{-1} \quad (10)$$

Wie bereits dargestellt ist der zweite Schritt in der Anwendung der BET-Methode die Anwendung der Gleichung 10 um aus n_m die BET-Oberfläche $a(BET)$ zu erhalten. Dabei wird n_m mit σ_m multipliziert. Dieser Wert ist eine temperaturabhängige Stoffkonstante die die durchschnittliche von Adsorbat-Molekülen belegte Fläche einer vollständigen Monolage beschreibt. Ist dieser Wert bekannt, kann durch Gleichung 10 unter Zuhilfenahme der Avogadro-Konstante L und der jeweils eingewogenen Probenmasse m aus n_m die BET-Oberfläche bestimmt werden. [139]

Verwendete Geräte Die Aufnahme der Stickstoff-Tieftemperatur-Isothermen in dieser Arbeit erfolgte mithilfe eines Gerätes *ASAP 2010* der Firma *Micromeritics*.

3.11.4 Partikelgrößenanalyse

Die Analyse der Partikelgrößenverteilung ist vor allem für die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien von großem Interesse, da die Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der aus ihnen erhaltenen Extrudate haben kann. [19]

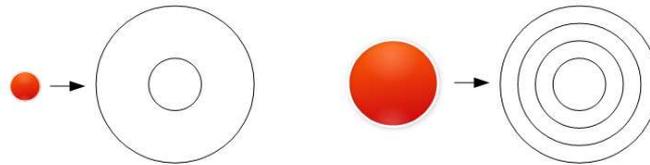


Abbildung 36: Ringbildung gemäß Fraunhoferbeugung [146]

Die hierfür verwendete Laserbeugungs-Partikelgrößenanalyse stellt ein häufig genutztes Verfahren zur Bestimmung der Größenverteilung von Feststoffpartikeln in flüssigen Medien dar. Die zu messende Partikelmischung wird dazu in Wasser dispergiert, welches zum einen als Transportmedium zum Analysator dient und zum anderen notwendig ist um die Partikel ausreichend voneinander zu trennen und die Agglomeratbildung zu verhindern. Im Analysator durchquert der Partikelstrom einen Strahl aus Laserlicht, welches von den Partikeln teilweise gebeugt oder reflektiert wird. Das ursprüngliche Laserlicht wird mittels einer Linse von den so veränderten Lichtwellen abgetrennt und diese detektiert. Die so detektierten Muster sind punktsymmetrische Ringe, wobei gemäß der Fraunhofer-Beugung die Dichte der Ringmuster für kugelartige Partikel mit steigender Partikelgröße zunimmt, wie in Abbildung 36 dargestellt. Dieser Zusammenhang wird genutzt um aus den detektierten Mustern die Größe der vermessenen Partikel zu bestimmen. Hierbei erfolgt die Ermittlung der Partikelgrößenverteilung aus dem Interferenzmuster, welches eine Mischung der Muster aller in der Lösung vorhandenen Partikelgrößen ist, für gewöhnlich über einen reversen

Algorithmus. Dieser vergleicht die berechneten Muster einer theoretisch angenommenen Partikelgrößenverteilung, mit dem real gemessenen Muster und optimiert die angenommene Partikelgrößenverteilung bis das berechnete Muster mit dem Realen ausreichend übereinstimmt. Daraufhin wird die theoretisch angenommene Partikelgrößenverteilung als Lösung ausgegeben. [146]

Neben der Partikelgrößenverteilung sind hierbei vor allem die d_{10} , d_{50} und d_{90} -Werte wichtige Kenngrößen. Diese beschreiben im Fall von d_{10} den Partikeldurchmesser für den gilt, dass 10% der vermessenen Partikel kleiner sind dieser (analog dazu 50% der Partikel für d_{50} und 90% der Partikel für d_{90}).



Abbildung 37: CILAS 920 der Firma CILAS

Für die Partikelgrößen-Analyse in dieser Arbeit wurde ein CILAS 920 der Firma CILAS mit einem Messbereich zwischen $0,3\ \mu\text{m}$ und $400\ \mu\text{m}$ verwendet.

3.11.5 CHN-Elementaranalyse

Die CHN-Elementaranalyse stellt eine verbreitete Methode dar, mithilfe derer es möglich ist die Massenanteile der Elemente Kohlenstoff (**C**), Wasserstoff (**H**) und Stickstoff (**N**) zu ermitteln. Die Bestimmung der Massenanteile dieser Elemente ist für viele Prozesse von grundlegender Bedeutung. So stellen diese Elemente zusammen mit Sauerstoff die Hauptbestandteile organischer Substanzen dar. Gleichzeitig ist es jedoch nicht möglich den Gehalt dieser Elemente mithilfe anderer Methoden, wie beispielsweise der Röntgenfluoreszenz-Analyse, zu bestimmen. Dies macht die CHN-Elementaranalyse besonders wertvoll, da sie, im Gegensatz zu anderen gebräuchlichen Analysenmethoden, auch diese Elemente quantitativ bestimmen kann.

Um eine CHN-Elementaranalyse durchzuführen, wird zunächst eine definierte und genau vermessene Menge des zu untersuchenden Stoffes eingewogen. Diese wird anschließend in einem reinen Sauerstoffstrom bei hohen Temperaturen von $1800\ \text{°C}$ oder höher verbrannt. Diese Temperaturen reichen aus um alle im Stoff vorhandenen Bestandteile aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu oxidieren. Die so erhaltenen Verbrennungsgase werden im Anschluss daran in einem inerten Trägergasstrom, für gewöhnlich Helium, bei $600\text{--}900\ \text{°C}$ über Wolfram oder Kupferkontakte geleitet, wodurch die erzeugten Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert werden.

Das so erhaltene Gasgemisch kann nun durch gaschromatographische Säulen von einander getrennt werden und durch einen geeigneten Detektor wie einen Wärmeleitfähigkeits-Detektor (WLD) quantifiziert werden. Abschließend kann aus der Signalstärke der einzelnen Bestandteile und der bekannten Einwaage der Masseanteil der einzelnen Elemente im Ausgangsmaterial bestimmt werden.

Zur Durchführung der Messung wurden zunächst 20–30 mg der jeweiligen Probe eingewogen. Die Oxidation der Proben erfolgte daraufhin in einem *Vario EL III* der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* bei 1800 °C in reinem Sauerstoff, ebenso wie die anschließende Reduktion der Stickstoffoxide zu elementarem Stickstoff. Die so entstandenen Mengen an CO₂, H₂O und N₂ wurden mittels Gaschromatografie getrennt und durch einen WLD quantitativ bestimmt. Aus der bekannten Einwaage wurden die genauen Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der Probe errechnet.

3.11.6 Röntgendiffraktometrie

Das Verfahren der Röntgenbeugung stellt ein Verfahren zur Untersuchung der Struktur von kristallinen Festkörpern dar. Hierzu werden die kurzen Wellenlängen der Röntgenstrahlung genutzt, welche im Bereich der Gitterabmessungen des Kristalls liegen sowie die Eindringfähigkeit dieser in den Kristall. [147] Durch Ablenkung der Röntgenstrahlung am Kristallgitter entstehen neben dem Primärstrahl Interferenz-Reflexe gemäß der Bragg'schen Gleichung (11). [148]

$$n\lambda = 2d\sin(\Theta) \quad (11)$$

Hierbei steht:

λ für die Wellenlänge der monochromatischen Röntgenstrahlung

d für den Abstand zwischen den Gitterebenen

Θ für den Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene (Bragg-Winkel).

Diese um die bestrahlten Kristalle entstandenen Reflexmuster sind für die Wellenlänge des Röntgenlichtes sowie den Abstand der Gitterebene und den Einstrahlwinkel charakteristisch. Dies erlaubt die Muster durch verschiedene Methoden auszuwerten. In dieser Arbeit wurde die Methode der Pulver-Röntgendiffraktometrie genutzt. Diese beruht auf dem von Debye und Scherrer entwickelten Verfahren, bei dem anstelle der normalerweise benutzten Einkristalle ein Kristallpulver verwendet wird. Die Kristalle in diesem Pulver sind zufällig angeordnet, sodass auch die Ebenen der Kristalle zufällig angeordnet sind. Durch eine Rotation der Probe mit Drehachse senkrecht zum einfallenden Röntgenstrahl entsteht nun anstelle der punktförmigen Reflexe ein Muster von Ringen unterschiedlicher starker Reflex-Intensität. Dieses wird detektiert, wobei das Muster der Winkel, mit dem das Licht eines Ringreflexes vom Primärstrahl abweicht, charakteristisch für eine kristalline Verbindung ist. Die Auswertung erfolgt durch einen Vergleich der gemessenen Muster mit bekannten Mustern reiner Stoffe in Datenbanken. [147]

Für die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme wurde ein *D8 Advanced Diffractometer* der Firma *Bruker AXS* verwendet. Dieses war ausgestattet mit einer CuK α -Quelle, *Goebel* Spiegel und einem Positions-sensitiven *Lynx Eye*-Detektor (PSD).

Die Proben wurden fein gemahlen, auf dem Probenträger glatt gestrichen und anschließend mit Isopropanol homogenisiert, um eine ebene Oberfläche zu erhalten. Die Messung erfolgte mit einer Schrittweite von $0,013^\circ(2\Theta)$ bei einer Haltezeit von 0,5 s. Analysiert wurden die Ergebnisse mithilfe der Software *Match!* der Firma *Crystal Impact*.

3.11.7 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) stellt eine weit verbreitete Analysenmethode zur zerstörungsfreien Elementanalyse von Feststoffen dar. Bei dieser wird die zu untersuchende Probe energiereicher Strahlung ausgesetzt, welche die enthaltenen Atome zu einer charakteristischen Röntgenstrahlung anregt. Die Messung und Analyse dieser Strahlung erlaubt daher eine qualitative und durch Auswertung ihrer Intensität auch eine quantitative Analyse der Stoffe durchzuführen. [147]

Im Zuge dieser Arbeit wurde die Röntgenfluoreszenzanalyse mit einem sequentiellen Röntgenspektrometer *SRS3000*, gebaut durch die Firma Siemens (jetzt Bruker), durchgeführt. Dieses war ausgestattet mit einer Rhodium-Röhre (Endröhre) und LiF, Ge, PET und OVO Analysatorkristallen. Der Detektor war ein Szintillationszähler mit Messeinstellungen bis maximal max. 60 kV und 150 mA. Die Homogenisierung der Probe erfolgte mithilfe eines Wachspresslings. Um diesen herzustellen, wurde zunächst das Ausgangsmaterial auf eine Partikelgröße von unter $50\ \mu\text{m}$ fein gemahlen. Anschließend wurden in einem Achatmörser 8 g der jeweiligen Probe mit 2 g *Hoechst Wachs C Mikropulver* bis zur Homogenität vermischt und dann bei 200 kN zu einem Pressling verpresst. Dieser wurde am *SRS3000* vermessen.

3.11.8 Elektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie stellt ein häufig verwendetes bildgebendes Verfahren für Oberflächen dar. Auf diese Weise erhaltene Bilder geben Informationen über die Größe, Form und Lage der auf dieser Oberfläche vorhandenen Strukturen. Im Zusammenhang mit porösen Formkörpern ist die Elektronenmikroskopie insbesondere für die Betrachtung und Auswertung der Porenstruktur an der Oberfläche interessant. Um Informationen über den Aufbau im Inneren der Formkörper zu erhalten werden die zu untersuchenden Proben zerbrochen und die so entstandenen, frischen Bruchkanten untersucht.

Die grundsätzliche Funktionsweise beruht darauf, die zu untersuchende Oberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl abzufahren und die durch Interaktion mit der Oberfläche abgelenkten Elektronen auf verschiedene Methoden zu detektieren. Der entscheidende Vorteil dieser Methode gegenüber herkömmlicher Mikroskopie mit Photonen besteht in der wesentlich kleineren Wellenlänge der Elektronen und der damit verbundenen viel höheren erreichbaren Auflösung. So ist bei beispielsweise Lichtmikroskopie mit einer Wellenlänge von $0,5\ \mu\text{m}$ maximal eine Detektierung von $0,35\ \mu\text{m}$ großen Objekten möglich. Die Vergrößerung ist somit auf das 500–1000 fache beschränkt, wobei die so aufgelösten feinsten Details bereits nicht naturgetreu abgebildet, sondern lediglich nachgewiesen werden können. [149] Demgegenüber können Elektronenmikroskope im Extremfall sogar Auflösungen von 50 pm erreichen, da die hierfür genutzten hochenergetischen Elektronenstrahlen eine wesentlich kürzere Wellenlänge besitzen. [150]

Für die Aufnahmen in dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop *Phenom ProX* der Firma *ThermoFisher Scientific* verwendet.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Strukturelle und texturale Charakterisierung der Aschen

Die Grundlage dieser Arbeit bildete die Verwendung von Reisspelzenasche als Ausgangsmaterial für weiterführende Prozesse. Zu diesem Zweck wurde eine Reihe von verschiedenen, sich in ihrer Qualität und Herstellung unterscheidender Aschen eingesetzt, um den Einfluss unterschiedlicher Darstellungsmethoden und Materialeigenschaften auf die daraus hergestellten Festkörper miteinander vergleichen zu können.

Grundsätzlich wurden die Ausgangsmaterialien hierbei in Aschen der L- und der D-Serie eingeteilt. Im Fall der L-Serie wurde, verglichen mit der D-Serie, ein wesentlich größeres Augenmerk auf Reinheit und Qualität der Aschen gelegt, als auf die Wirtschaftlichkeit des Herstellungsprozesses und die Menge an erhaltener Asche. Dies führte zwar zu einem Ausgangsmaterial von wesentlich höherer Qualität, aber auch zu hohen Kosten und Zeitaufwand pro Gramm erhaltener Asche. Die daraus resultierende geringe Menge vorhandenen Materials hatte für die masseintensiven Extrusionsversuche einen entschiedenen Nachteil: Innerhalb dieser Chargen konnte nur eine sehr begrenzte Anzahl von Versuchen durchgeführt werden. Waren mehr Iterationen des Versuches notwendig um alle Variationen zu realisieren, hätten mehrere verschiedenen Chargen als Ausgangsmaterial genutzt werden müssen. Dies bedeutete jedoch eine weitere Variation innerhalb der Testreihe, was die Aussagekraft eines Vergleiches zweier so gewonnener Proben erheblich beeinträchtigt hätte.

Aus diesem Grund wurde ein Großteil der Versuche mit den weniger hochwertigen D-Aschen durchgeführt, obwohl bekannt war, dass deren schlechtere Qualität auch in einer geringeren Produktqualität resultieren würde. Diese Aschen der D-Serie wurden am Deutschen Biomasseforschungszentrum (DBFZ) hergestellt. Der Schwerpunkt der Herstellung lag dabei auf der Verarbeitung von Aschen unter realen Bedingungen und Größenordnungen, vor allem dem Verbrennen der Spelzen in Kleinf Feuerungsanlagen zur Energiegewinnung, bei dem die Aschen selber nur Nebenprodukt waren.

So konnten zwar wichtige Synergien zwischen der Aschenerzeugung und der Gewinnung thermischer Energie gezeigt und genutzt werden, als Konsequenz dieses Ansatzes musste jedoch zwischen einer vorteilhafteren und billigeren Herstellung im Heizprozess und der besseren Qualität der Aschen in der gezielten Synthese abgewogen werden.



Abbildung 38: Erscheinungsbild einer D-Asche (D3, links) und einer L-Asche (L5, rechts)

4.1.1 Erscheinungsbild und Zusammensetzung

Einer der grundlegendsten Unterschiede zwischen den verschiedenen Aschen ist die, abhängig von ihrer Herstellung, unterschiedliche Zusammensetzung dieser und direkt daraus resultierend, das unterschiedliche Erscheinungsbild. Reines Siliciumdioxid-Pulver ist ein farbloses feines Material. Je nach Herstellungsart können die Aschen jedoch noch erhebliche Mengen Verunreinigungen, vor allem nicht verbrannten Kohlenstoff, enthalten. Gerade dieser färbt viele der weniger reinen Aschen wie in Abbildung 38 gezeigt schwarz. Im folgenden soll auf diese Eigenschaften der Ausgangsaschen eingegangen werden.

Asche L2/3 Beide Serien wurden unter den gleichen Bedingungen und aus demselben Ausgangsmaterial hergestellt. Wie alle Aschen der L-Serien wurden auch L2 und L3 in einem kleinen Maßstab und unter gut definierten und kontrollierten Bedingungen dargestellt. Dazu wurden die Reisspelzen wie in Abschnitt 3.4 beschrieben mit 7 Ma.% Citronensäurelösung gereinigt und anschließend in einem Muffelofen unter Sauerstoffzufuhr kontrolliert verascht. Der Unterschied zwischen L2 und L3 lag darin, dass L3 vor dem Extrusionsschritt einer Transformation zu MCM-41 unterzogen wurde. Bis dahin waren beide Chargen identisch behandelt und wiesen auch die selben nachfolgenden Eigenschaften auf.

Das erhaltene Material der Aschen war dabei nahezu vollständig weiß. Optisch ließ sich lediglich eine leichte Verunreinigung durch winzige schwarze Partikel erkennen. Krishnarao *et al.* untersuchten die Bildung solcher schwarzen Partikel und führten diese Verfärbungen auf die Einkapselung von geringen Mengen Kohlenstoff während der Kalzinierung der Aschen zurück. [82] Eine CHN-Elementaranalyse ergab für beide Aschen jeweils einen Kohlenstoffanteil von 0.08%.

Tabelle 25: Zusammensetzung der L-Aschen nach RFA

	SiO ₂	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Sonstige ¹
L2/3	99,19 Ma.%	0,53 Ma.%	0,10 Ma.%	0,05 Ma.%	0,00 Ma.%	0,13 Ma.%
L5	98,94 Ma.%	0,47 Ma.%	0,17 Ma.%	0,00 Ma.%	0,25 Ma.%	0,17 Ma.%

¹ CuO, ZnO, MnO, SrO, TiO₂, SO₃, CaO, K₂O, Fe₂O₃, Cl, Y₂O₃

Da die L-Aschen grundsätzlich bereits sehr rein waren, wurde für diese Aschen eine RFA-Elementaranalyse durchgeführt wie in Abschnitt 3.11.7 beschrieben. Diese Analyse mittels RFA ergab die in Tabelle 25 aufgelistete Zusammensetzung der Asche. Den mit über 99% größten Anteil der Probe machte dabei Siliciumdioxid aus. Von den restlichen Bestandteilen, den Verunreinigungen, machte Phosphat den größten Teil aus. Alkali und Erdalkali-Bestandteile waren durch die saure Vorbehandlung größtenteils erfolgreich entfernt worden.

Asche L5 Die Asche L5 wurde ebenso wie L2 und L3 im Labormaßstab hergestellt und ihr Erscheinungsbild war vollständig weiß. Eine CNH-Elementaranalyse ergab, wie in Tabelle 26 dargestellt, einen Kohlenstoffgehalt von 0,02%. Damit kann die Probe als effektiv frei von Kohlenstoff angesehen werden. Gemäß der in Tabelle 25 dargestellten Ergebnisse einer RFA-Untersuchung, lag der Gehalt an Siliciumdioxid dennoch unter dem von L2 und L3 erreichten Wert. Insbesondere der Gehalt an Aluminiumoxid und Zirkoniumdioxid ist, gegenüber diesen beiden Proben, deutlich erhöht. Dennoch besteht die Probe aus nahezu 99% Siliciumdioxid.

Tabelle 26: Kohlenstoffanteil aller Aschen nach CNH-Elementaranalyse

	L2/3	L5	D1	D2	D3	D4
Kohlenstoff [Ma.%]	0,08	0,02	13	0,95	16	15

Asche D1 Neben den Aschen der L-Serie wurde in weiten Teilen dieser Arbeit auch auf Aschen der D-Serie zurückgegriffen. Wie bereits zu Beginn dargelegt, waren diese von schlechterer Qualität, aber in wesentlich großen Mengen verfügbar. Darüber hinaus waren sie auch näher an der für die praktische Anwendung zu erwartenden Produktqualität.

Im Fall der Charge D1 handelte es sich um eine vorbehandelte und unter kontrollierten Bedingungen kalzinierte Reisspelzenasche. Auf die Vorbehandlung mit Citronensäure folgte ein kontrollierter Veraschungs-Vorgang bei 650 °C. Die Vorbehandlung hatte die Aufgabe, das Pflanzenmaterial von unerwünschten Nebenbestandteilen zu reinigen. Durch die Zugabe von Citronensäure wurden wie in Abschnitt 2.8.2 erläutert, mineralische Nebenbestandteile ausgelaugt und aus der Matrix des Pflanzenmaterials entfernt. Die Veraschung erfolgte durch externe Energiezufuhr im Muffelofen. Die Spelzen dienten somit nicht als Brennmateriale.

Setzt man die Größenordnung der Herstellung dieser Charge beispielhaft mit jener der Aschen der L-Serien ins Verhältnis, fanden sowohl die Vorbehandlung als auch der Verbrennungsschritt mit einer etwa 250-fach größeren Masse statt. Aus den infolge dieser Maßstabsvergrößerung veränderten Bedingungen resultierte eine geringere Qualität der Asche. Das Erscheinungsbild der Asche (Abb. 21) war eine Mischung aus sowohl noch kohlenstoffhaltigen schwarzen Elementen als auch rein weißen Fasern. Durch eine Aufmahlung konnte aus der Asche ein homogenes schwarzes Pulver erhalten werden, welches als Ausgangsmaterial für die Formgebung diente.

Vergleichen mit den L-Serien wies diese Asche mit 13 Ma.% vor allem wesentlich mehr Kohlenstoff auf. Die schlechtere Verbrennung ist möglicherweise auf eine schlechtere Durchlüftung der großen Masse an Brenngut im Ofen zurückzuführen.

Asche D2 Die Asche D2 wurde nahezu analog zu Asche D1 aufbereitet. Im Unterschied zu D1 wurde in diesem Fall jedoch ein Bearbeitungsschritt mit einer Hammermühle eingeführt. In dessen Anschluss wurden Grobbestandteile über 4 mm entfernt. Das auf diese Weise erhaltene Material war weiß, mit einer leichten gelblichen Verfärbung und hatte einen Kohlenstoffanteil von unter 1 Ma.%. Die zusätzliche Zerkleinerung und die daraus resultierende Oberflächenvergrößerung des Brenngutes scheinen ausgereicht zu haben, um das Material vollständig zu kalzinieren.

Asche D3 Vergleichen mit der Herstellung von D1 und D2 wurde bei der Herstellung von D3 ein weiterer entscheidender Schritt gegangen, um die Qualität der genutzten Reisspelzenasche an die realer Brennprozess-Abfallprodukte anzunähern. Fand bei den ersten beiden Aschen der D-Serie, wie auch bei den L-Serien, die Veraschung noch in einem Muffelofen unter kontrollierten Bedingungen durch Zuführung zusätzlicher thermischer Energie statt, so erfolgte die Veraschung von D3 und folgend D4 ausschließlich durch Verbrennung der Reisspelzen in einem Ofen (siehe Abs. 3.4). Dies geschah ohne zusätzliches Brenngut oder Zuführung weiterer thermischer Energie, nur durch die, aus der Verbrennungsreaktion selbst gewonnenen thermischen Energie.

Die Asche D3 wurde hierbei als Nebenprodukt einer thermischen Verwertung von Reisspelzen in einem *Ökotherm*[®]-Kessel mit 88 kW Nennleistung erhalten. Das äußere Erscheinungsbild der so erhaltenen Asche war sehr dunkel und geprägt von einem noch immer hohen Kohlenstoffgehalt. So wurde auch ein relativ hoher in der Masse verbleibender Kohlenstoffgehalt von 16 Ma.% ermittelt.

Asche D4 Analog zu Asche D3 wurde auch Asche D4 als Nebenprodukt der Verbrennung von Reisspelzen in einem *Ökotherm*[®]-Kessel gewonnen. Im Fall der Asche D4 betrug die Nennleistung dieses Kessels allerdings nur 49 kW, im Unterschied zu den 88 kW im Fall von D3. Das Erscheinungsbild der Asche D4 war ebenso geprägt von in der Matrix zurückgebliebenen Kohlenstoff. Der Kohlenstoff-Anteil betrug 15% der Gesamtmasse und färbte sowohl die Reisspelzenasche als auch das aus ihr erhaltene Pulver schwarz.

4.1.2 Kristallinität

Da es insbesondere bei den schwer kontrollierbaren Temperaturen während des Verbrennens zur Energiegewinnung oft zu erheblichen Temperaturspitzen kommt, ist eine Betrachtung der Kristallinität der erhaltenen Asche wichtig. Steigen die Temperaturen zu einem gegebenen Zeitpunkt über 890 °C hinaus, wandelt sich das in den Reisspelzen enthaltene amorphe Siliciumdioxid in kristallines Cristobalit um. Diese Umwandlung hat mehrere Nachteile: so ist das erhaltene Cristobalit weniger reaktiv gegenüber möglichen nachfolgenden Modifikationsschritten, darüber hinaus wird durch die Umwandlung die Porosität der Reisspelzenasche erheblich reduziert. [80]

Asche D1 Betrachtet man das Röntgendiffraktogramm dieses Pulvers in Abbildung 39, so ist zu erkennen, dass das Material noch immer größtenteils amorphe Eigenschaften zeigte. Wie zu erwarten reichte die Temperatur während der Veraschung mit 650 °C nicht aus, um das amorphe Siliciumdioxid auskristallisieren zu lassen. Das Röntgendiffraktogramm zeigt darüber hinaus bei 27°, 31° und 41° einige schwache Reflexe, die entweder auf Graphit oder geringe Mengen kristallines Siliciumdioxid zurückgeführt werden können. Da aber die Feinstruktur der Reflexe vor dem Hintergrund der amorphen Phase zu schwach und damit nicht auswertbar war, können die Reflexe nicht mit absoluter Sicherheit zugeordnet werden.

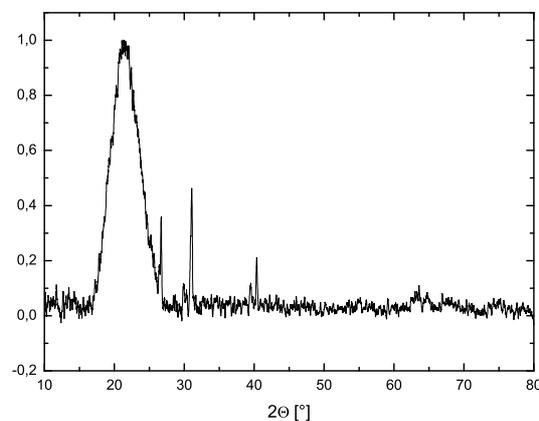


Abbildung 39: Röntgendiffraktogramme der Asche D1

Asche D2 Betrachtet man wiederum das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 40, sind für D2 keine wesentlichen Reflexe zu erkennen. Das Siliciumdioxid liegt auch hier weiterhin amorph vor. Darüber hinaus sind die geringeren Reflexe, die bei D1 gefunden werden konnten, verschwunden.

Dies kann als ein Hinweis darauf genommen werden, dass die Reflexe von D1 auf Graphit und andere Kohlenstoffspezies zurückzuführen sind.

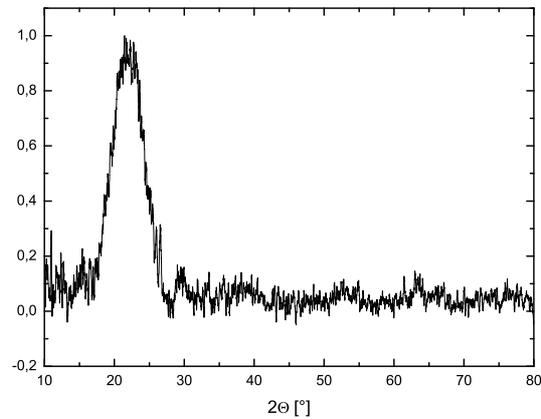


Abbildung 40: Röntgendiffraktogramme der Asche D2

Asche D3 Das Röntgendiffraktogramm in Abbildung 41 zeigt verglichen mit den anderen der D-Serie die größte Auffälligkeit. Hier zeigt sich, dass im Unterschied zu den anderen Aschen ein Großteil des Siliciumdioxids in kristalline Modifikationen umgewandelt wurde. Vor allem die Dominanz des für Cristobalit typische Reflex bei 22° gegenüber dem für Quarz typischen bei 26,7° zeigt, dass bei der Verbrennung hohe Temperaturen erreicht wurden, da sich diese Siliciumdioxid-Modifikation erst ab 890 °C aus Quarz bildet. [80]

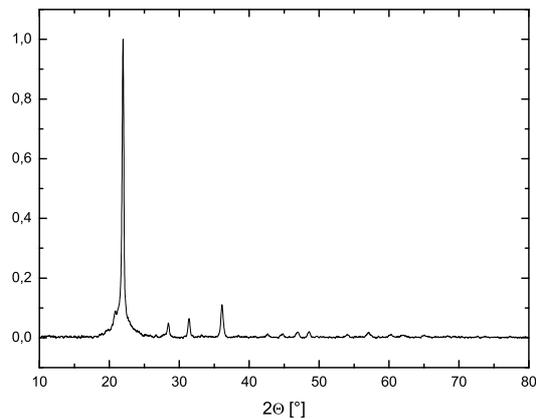


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der Asche D3

Asche D4 Ebenso wie die Asche D3 wurde die Asche D4 zur Energiegewinnung verbrannt. Im Fall der Asche D4 betrug die Nennleistung dieses Kessels allerdings nur 49 kW, im Unterschied zu 88 kW im Fall der Asche D3. Möglicherweise liegt darin der Grund für den auffälligsten Unterschied zwischen beiden Aschen. Wie aus dem Röntgendiffraktogramm in Abbildung 42 entnommen werden kann, ist die Asche D4 noch größtenteils amorph.

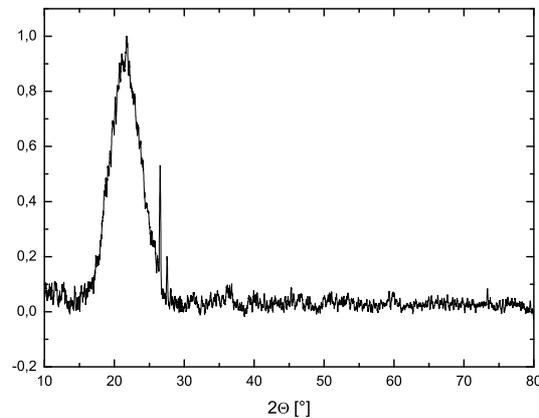


Abbildung 42: Röntgendiffraktogramme der Asche D4

4.1.3 Texturelle Daten

Eine entscheidende Eigenschaft der Reisspelzenasche für diese Arbeit stellt ihr natürliche Ausgangsporosität dar. Im Zuge der Aufarbeitung, insbesondere der nur bedingt kontrollierten Verbrennung zur Energiegewinnung, ist es jedoch möglich, dass diese zerstört wird. Ebenso ist ein Verlust dieser Poren im Zuge der anschließenden Formgebung möglich. Um die Veränderung der Porenstruktur bewerten zu können, ist eine Untersuchung der texturellen Parameter vor und nach der Extrusion notwendig.

L2/3 Für die Aschen L2 und L3 wurden die texturellen Daten der Asche mittels Stickstoff-Tief-temperatur-Sorption und Quecksilber-Intrusion untersucht. Dabei konnte eine Oberfläche nach BET von $297 \frac{m^2}{g}$ sowie ein Porenvolumen von $0,31 \frac{cm^3}{g}$ bei einem durchschnittlichen Porendurchmesser von 4,2 nm ermittelt werden

L5 Ebenso wurden für die Asche L5 die texturellen Daten mittels Stickstoff-Tief-temperatur-Sorption und Quecksilber-Intrusion bestimmt. Dabei wurde eine Oberfläche nach BET von $212 \frac{m^2}{g}$ sowie ein Porenvolumen von $0,28 \frac{cm^3}{g}$ und ein mittlerer Porendurchmesser von 5 nm ermittelt.

Verglichen mit den Aschen L2 und L3 ist gerade die spezifische Oberfläche der Asche L5, aber auch ihr Porenvolumen spürbar niedriger. Der mittlere Porendurchmesser hingegen ist etwas größer, was einer der Gründe für die Reduktion der Oberfläche sein könnte. Der letztliche Grund für diese Veränderungen kann in Schwankungen im Ausgangsmaterial liegen, aber auch

in Änderungen im Herstellungsprozess, wie beispielsweise den unterschiedlichen Citronensäure-Konzentrationen. Mit nur zwei Proben und mehreren Variationen zwischen diesen beiden Proben, lässt sich der Grund dieser Abweichungen nicht im Zuge dieser Arbeit aufklären. Dennoch zeigt dieser Unterschied eindrucksvoll die potentiellen Schwierigkeiten, zwei aus unterschiedlichen Chargen hergestellte Formkörper miteinander zu vergleichen.

Tabelle 27: Texturelle Daten

	BET [$\frac{m^2}{g}$]	Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]	Porendurchmesser [nm]
L2/3	297	0,31	4,2
L5	212	0,28	5,0

4.1.4 Zusammenfassung

Eine Betrachtung und der Vergleich zwischen den Ausgangsmaterialien hat gezeigt, dass die mit größerem Aufwand im Labormaßstab aufgearbeiteten L-Serien Aschen wie zu erwarten geringere Verunreinigungen aufwiesen als die D-Serien. Diese wiesen vor allem große Verunreinigungen an Kohlenstoff auf, der auch nach der Kalzinierung noch in der Matrix verblieben war. Oftmals führte dieser Kohlenstoff sogar zu einer kompletten Schwarzfärbung der Asche. Im Fall der Asche D3 hatte die Siliciumdioxid-Phase darüber hinaus ihre Amorphizität eingebüßt und war als Cristobalit in eine kristalline Modifikation umgewandelt worden. Dies geschah vor allem durch hohe Temperaturen während des weniger stark regulierten Brennvorganges.

Diese Materialveränderungen waren zwar bezogen auf die Produktqualität zweifelsohne von Nachteil, darüber hinaus bestanden jedoch auch Gründe, auch diese Aschen für die folgenden Untersuchungen zu nutzen. Insbesondere da das letztliche Ziel war, aus vergleichbaren Prozessen gewonnene Abfall-Asche wiederzuverwerten, stellten die qualitativ schlechteren D-Aschen ein wesentlich praxisnäheres Versuchsmaterial dar, als die hochwertigeren L-Aschen. Diese hochreinen Aschen aus Laborversuchen zeigten zwar eine höhere Qualität, aber durch die hohen Herstellungskosten waren sie nicht vereinbar mit dem Ziel, in der Reisspelzenasche eine billige und umweltfreundliche Alternative zu traditionellen Siliciumdioxid-Quellen zu finden.

Da die Asche D4 neben einem hohen Anteil von Kohlenstoff und zusätzlich auch eine amorphe Struktur aufwies, wurde sie für die Erzeugung von Siliciumcarbid ausgewählt.

4.2 Einfluss von Qualität und Art des Ausgangsmaterials auf die Formgebung von Reisspelzenasche

Um pulverförmigen Feststoffen eine Form zu geben, steht eine Vielzahl von verschiedenen Ansätzen zur Verfügung. Einige sind in Abschnitt 2.4 und 2.5 vorgestellt. Im Zuge dieser Arbeit wurde die Methode der Extrusion genutzt, um aus den Reisspelzenaschen stabile Formkörper herzustellen. Dazu wurden verschiedene Aschen als Ausgangsmaterial genutzt und verglichen. Darüber hinaus wurde eine Reihe von für die Methode der Extrusion relevanter Parameter variiert. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen diskutiert.

Reisspelzenasche stellt ein interessantes Ausgangsmaterial für die Herstellung von porösen und silicatischen Formkörpern dar. So ist sie ein Nebenprodukt der Nahrungsreis-Herstellung und als solches ein ubiquitärer und nachwachsender Rohstoff. Zusätzlich besitzt das aus ihr erhaltene silicatische Material eine inhärente natürliche Porosität. Diese resultiert vor allem aus der Verteilung des Siliciumdioxides in den Zellwänden der ursprünglichen pflanzlichen Struktur. [70] [74] Für die Generierung einer kontrollierten Porosität innerhalb eines Formkörpers kann diese Porosität nun wiederum als Ausgangspunkt genutzt werden. Allerdings stellt die inkonsistente Qualität der biogenen Porenstruktur auch einen erheblichen Nachteil der Reisspelzenasche dar. Wie bei vielen Materialien pflanzlicher Herkunft kann die Ausprägung und die Qualität der einzelnen Merkmale von vielen Faktoren während des Wachstums des pflanzlichen Materials abhängen. So können beispielsweise Bodenqualität und Klima zu verschiedenen Eigenschaften der Asche führen. [73] Auch technische Parameter können die Materialqualität stark beeinflussen. So ist vor allem die im Zuge der Erzeugung der Asche durchgeführte Vorbehandlung von großer Wichtigkeit. Dies bezieht sich vor allem auf die Qualität der später erhaltenen Aschen und direkt daraus resultierend auch auf die Qualität der aus diesen Aschen gewonnenen Formkörper.

Betrachtet zunächst den grundlegenden Veraschungsvorgang, lassen sich die Verfahren in zwei Gruppen einteilen: Zum einen das bloße Verbrennen der Reisspelzen, wobei für gewöhnlich die auf diese Weise gewonnene Wärmeenergie das Hauptprodukt darstellt und die Asche nur ein Abfallprodukt ist, das einer zusätzlichen Nutzung zugeführt wird. Sowie auf der anderen Seite das gezielte und kontrollierte Veraschen der Reisspelzen unter Zufuhr zusätzlicher externer thermischer Energie. Bei diesem ist die Abwärme wenn überhaupt nur ein zusätzlich genutztes Produkt, während die so erhaltene Asche das Hauptprodukt darstellt.

Der offensichtliche Nachteil dieser zweiten Methode ist, dass nicht nur die aus dem Verbrennen entstehende thermische Energie wenn überhaupt nur eingeschränkt nutzbar ist, sondern dass sogar zusätzlich thermische Energie dem System hinzugefügt werden muss. Dies kann zum Beispiel durch einen strombetriebenen Muffelofen geschehen. Als Vorteil daraus erhält man eine Asche von wesentlich höherer und gleichbleibender Qualität da die Temperatur und andere Parameter des Veraschungsvorganges direkt kontrolliert werden können. Vor allem kann auf diese Weise durch anhaltendes Ausglühen relativ leicht sämtlicher Kohlenstoff entfernt werden und reines anorganisches Material gewonnen werden. Dahingegen liegt im ersten Fall des bloßen Verbrennens der Reisspelzen meist ein rußiges, nur teilverbranntes Ascheprodukt vor. Die aus der Verbrennung erhaltene thermische Energie wird in diesen Fällen offenbar zu schnell aus dem brennenden Material abgeführt, um allen Kohlenstoff zu aktivieren. Zusätzlich dazu kann es unter diesen weniger kontrollierten Bedingungen auch zu Temperaturspitzen kommen, die wiederum zu ungewollten Veränderungen im silicatischen Material führen. Dies ist vor allem im Fall der Asche D3 erkennbar.

Weiterhin ist auch die Vorbehandlung entscheidend für die Qualität der erhaltenen Asche. Reisspelzen enthalten immer auch andere mineralische Bestandteile wie beispielsweise Kalium, Magnesium oder Kalzium. Diese können durch eine entsprechende Vorbehandlung aus dem Material

entfernt werden. Verbleiben sie jedoch im Material, können sie einen negativen Einfluss auf die Qualität der erhaltenen Reisspelzenasche haben. Zu den möglichen Effekten zählen beispielsweise eine verstärkte Kristallisation des amorphen Siliciumdioxides zu Cristobalit, Einschlüsse von organischen Rückständen (wie bei L2 und L3 beobachtet), sowie weitere Veränderungen von Material und Porenstruktur der Reisspelzenasche.

All diese Veränderungen der Asche können einen Einfluss auf die Qualität der Formkörper haben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde, wie unter Abschnitt 4.1 aufgeführt, eine Reihe von verschiedenen Aschen genutzt. Einige davon (L2, L3, L5, D1 und D2) wurden durch eine kontrollierte thermische Behandlung erstellt, andere (D3 und D4) wurden durch Verbrennung der Reisspelzen erzeugt. Darüber hinaus haben die meisten eine zu Beginn amorphe Siliciumdioxid-Phase, im Fall der Asche D3 ist dieses jedoch größtenteils in kristallines Cristobalit umgewandelt worden. Eine grundlegende Frage ist nun, welchen Einfluss diese Parameter auf die Eigenschaften der aus diesen Aschen erzeugten Formkörper haben.

4.2.1 Erscheinungsbild der Formkörper

Nach der Formgebung wurden zylinderförmige Grünkörper erhalten. Diese sind noch formbar und wurden im unmittelbaren Anschluss an die Extrusion wenn möglich in 10 cm lange Teilstücke geschnitten, getrocknet und anschließend kalziniert. Wie in Abbildung 43 gezeigt, hatte die Art der Asche in diesem Zeitpunkt noch einen erheblichen Einfluss auf das Erscheinungsbild der Formkörper. Durch den wesentlich höheren Kohlenstoffgehalt waren die auf D-Aschen basierenden Grünkörper dunkel, nahezu schwarz gefärbt, während die auf L-Aschen basierenden Grünkörper eine wesentlich hellere Färbung zeigten.

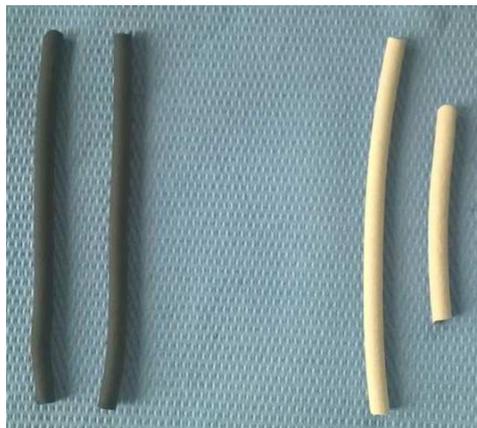


Abbildung 43: Erscheinungsbild der auf D-Aschen (D3R4) (links) und auf L-Aschen (L2R3) (rechts) basierender Grünkörper

Dieser Kohlenstoffanteil wurde jedoch im Zuge der Kalzinierung deutlich verringert, sodass die auf D-Aschen basierenden Formkörper, wie in Abbildung 44 nach dieser eine wesentlich hellere gräulich Färbung annahmen. Auf L-Aschen basierende Formkörper behielten ihre in Abbildung 43 gezeigte helle Färbung bei.

Einen über diesen Unterschied zwischen D- und L-Aschen hinausgehende Einfluss auf das Erscheinungsbild der Formkörper konnte jedoch bei keinem im Zuge dieser Arbeit untersuchten Formkörper festgestellt werden. Daher wurde im Folgenden darauf verzichtet für jede Probe das



Abbildung 44: Erscheinungsbild auf D-Aschen (D3R4) basierender Formkörper

Erscheinungsbild zu diskutieren und sich auf die Untersuchung von Druckfestigkeit und textuellen Daten beschränkt.

4.2.2 Druckfestigkeit

Betrachtet man den Einfluss des Ausgangsmaterials auf die Druckfestigkeit kann zunächst festgestellt werden, dass dieser geringer ist als der Einfluss anderer Parameter. Wie in Tabelle 28 erkennbar ist die Varianz der Druckfestigkeit innerhalb ein und derselben Aschen-Charge, also jene Proben aus derselben Asche, bei denen andere Parameter variiert wurden, größer, als die bei gleichen Bedingungen aus zwei unterschiedlichen Aschen hergestellten Proben.

Tabelle 28: Einfluss des Ausgangsmaterials und der Kalzinierungstemperatur

Probe	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]		
	600 °C	700 °C	800 °C
D1R1	0,92	1,40	2,37
D2R4	0,95	1,02	1,08
L5R2	0,39	0,78	1,18

Vergleicht man zunächst die Proben D1R1, D2R4 und L5R2 miteinander, erhält man einen guten Überblick über den Einfluss der Ausgangsasche. Sie sind alle aus identischen Mengen der jeweiligen Reisspelzenasche (D1, D2 und L5), Tylose H 4000 P2 und Wasser hergestellt worden und alle drei Proben wurden bei je drei verschiedenen Temperaturen 600 °C, 700 °C und 800 °C kalziniert. Wie in Abbildung 45 grafisch dargestellt, nimmt in allen Fällen die Druckfestigkeit mit zunehmender Kalzinierungstemperatur zu, wobei unterschiedliche Aschen jedoch eine unterschiedliche starke Steigerung der Druckfestigkeit aufweisen. So zeigt insbesondere D2R4 verglichen mit den anderen beiden Proben nur eine geringe Steigerung.

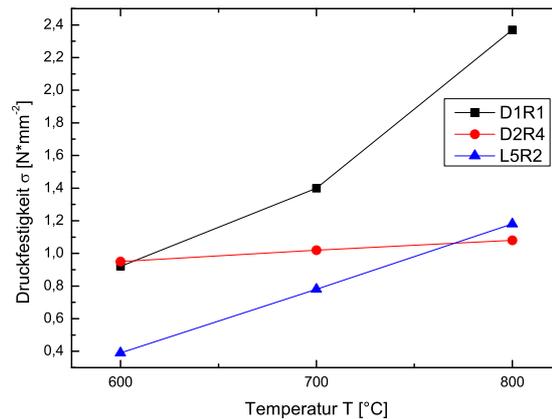


Abbildung 45: Druckfestigkeit von D1R1, D2R4 und L5R2¹

Dies führt dazu, dass D2R4 bei niedrigeren Temperaturen die höchste Festigkeit, bei hohen Kalzinierungstemperaturen jedoch die Niedrigste aufweist. Dies ist der Grund, warum diese drei Probenreihen ausgewählt wurden, um den grundlegenden Gesichtspunkt der folgenden Auswertungen zu verdeutlichen: es ist fast nie möglich einen Parameter isoliert zu betrachten. Im Gegenteil beeinflussen sich viele unterschiedliche Parameter (hier Aschentyp und Kalzinierungstemperatur) gegenseitig und müssen gemeinsam betrachtet werden.

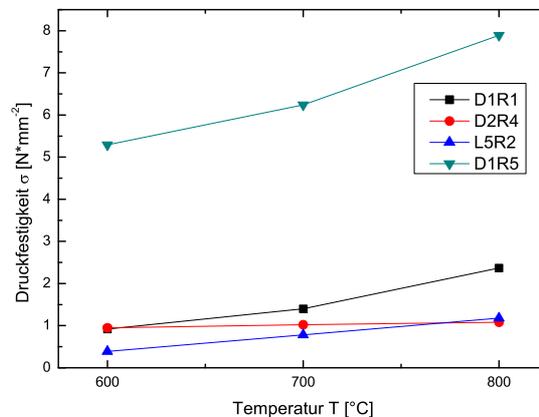


Abbildung 46: Druckfestigkeit von D1R1, D1R5, D2R4 und L5R2

Darüber hinaus kann auch festgestellt werden, dass andere Parameter einen wesentlich größeren Einfluss auf die Druckfestigkeit haben als der Typ der Ausgangsasche. Dies kann gut im Unterschied zwischen D1R1 und D1R5 in Abbildung 46 betrachtet werden. Hier ist die Probe D1R5 zusätzlich zu den in Abbildung 45 bereits gezeigten Proben aufgetragen. Im Unterschied zu den

¹Die Messpunkte sind hier und in allen folgenden Abbildungen nur der leichteren Zuordnung wegen miteinander verbunden

drei zuerst betrachteten Proben ist der Probe D1R5 5 g eines silicatischen Binders zugegeben worden (siehe Abschnitt 3.7.3), was zu einer erheblichen Druckfestigkeitssteigerung führte. Wie auch aus Tabelle 29 entnommen werden kann, liegt die Druckfestigkeit von D1R5 bei allen Temperaturen deutlich über der von D1R1; genauer beim 5,75-fachen bei 600 °C und dem 3,33-fachem bei 800 °C. Der Unterschied zwischen D1R1 und den Proben welche bei gleicher Zusammensetzung aus einer anderen Asche hergestellt worden waren, ist wie bereits diskutiert wesentlich geringer, sodass bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Aschen stabiler sind.

Tabelle 29: Einfluss des Ausgangsmaterials und der Kalzinierungstemperatur

Probe	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]				
	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
D1R1	0,92	1,40	2,37	-	-
D1R5	5,29	6,24	7,89	-	-
D2R2	1,90	-	2,46	-	7,47
D2R4	0,95	1,02	1,08	-	5,24
L5R2	0,39	0,78	1,18	2,26	-
L5R9	2,89	2,97	3,66	4,15	-

Ähnliche Beobachtungen lassen bei der Zugabe von Bindern zu D2 (D2R2, 10 g silicatischer Binder, siehe Abschnitt 3.7.3) und L5 machen (L5R9, 10 g aluminiumhaltiger Binder, siehe Abschnitt 3.7.4). Vor allem bei D2R2 lässt sich wiederum beobachten, dass der Einfluss der Binderszugabe wesentlich geringer ausfällt als bei den anderen beiden betrachteten Aschen. Bei 600 °C führt die Zugabe des Binders nur zu einer Verdopplung der Druckfestigkeit, bei 800 °C nur zum 2,27-fachen. Dies ist deutlich weniger als die oben aufgeführten Werte für D1. Die Asche D2 ist also wesentlich weniger sensitiv für Variation durch andere Einflussparameter als die Asche D1. Unabhängig vom zunächst diskutierten Einfluss der Asche selbst ist diese Multiplikatorwirkung in einigen Fällen wohl der wichtigste Einfluss der Ausgangsasche.

4.2.3 Texturelle Daten

Betrachtet man nun zunächst Porosität der Extrudate in Abbildung 47, stellt sich ein ähnliches Bild dar. Ausgewählt wurde wiederum der selbe Satz an Proben, welcher aus unterschiedlichen Aschen, aber sonst denselben Zuschlägen hergestellt wurde.

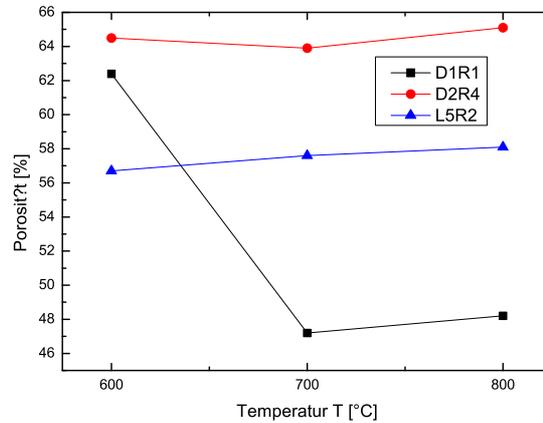


Abbildung 47: Einfluss der Ausgangsasche auf die Porosität

Die Porosität der aus verschiedenen Aschen hergestellten Extrudate unterscheidet sich, allerdings ist die Veränderung in Abhängigkeit von der Temperatur, vor allem im Fall der Asche D1, größer als die Unterschiede zwischen den Aschen bei 600°C. Wie auch in Tabelle 30 aufgeführt, kann hier wieder gezeigt werden, dass ein wichtiger Unterschied zwischen den Aschen die Empfindlichkeit gegenüber anderen Parametern der Formkörperherstellung ist. So sind beide Extrudate aus D-Aschen zunächst etwa gleich porös, während die Porosität von D1R1 jedoch bei einer Kalzinierungstemperatur von 700°C stark abnimmt und unter das Niveau von L5R2 fällt, bleibt die Probe D2R4 etwa gleich porös. Auch L5R2 behält seine Porosität auf seinem etwas niedrigerem Niveau.

Tabelle 30: Einfluss der Ausgangsasche auf die Porosität der Probe nach Hg

Probe	Porosität [%]		
	600 °C	700 °C	800 °C
D1R1	62,4	47,2	48,2
D2R4	64,5	63,9	65,1
L5R2	56,7	57,6	58,1

Ein ähnlichen Bild stellt sich beim Porenvolumen dar, wie in Tabelle 31 aufgeführt. Dieses bricht vor allem bei der Probe D1R1 bei 700°C ein, während die Werte der Proben aus den Aschen L5 und D2 relativ konstant bleiben.

Tabelle 31: Einfluss der Ausgangsasche auf das Porenvolumen der Probe nach Hg

Probe	Porenvolumen [$\frac{mm^3}{g}$]		
	600 °C	700 °C	800 °C
D1R1	0,75	0,41	0,42
D2R4	0,83	0,84	0,85
L5R2	0,60	0,62	0,63

Neben den absoluten Werten für Porosität und Porenvolumen muss auch die Porenweitenverteilung beachtet werden. In den Abbildungen 48-50 sind die Porenweitenverteilungen für D1R1-800, D2R4-800 sowie L5R2-800 nach Hg aufgetragen. Alle drei Proben wurden wie dargestellt aus den entsprechenden Aschen hergestellt, unter gleichen Bedingungen hergestellt und anschließend bei 800 °C kalziniert.

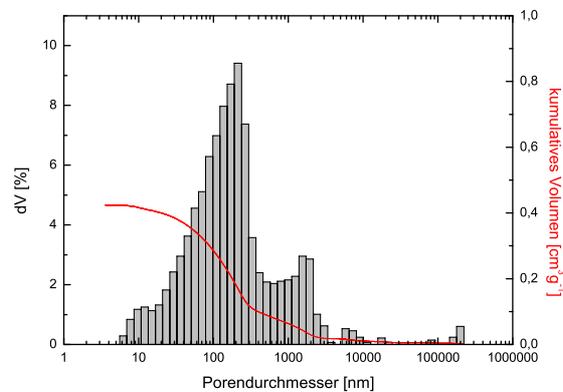


Abbildung 48: Porenweitenverteilung nach Hg von D1R1-800

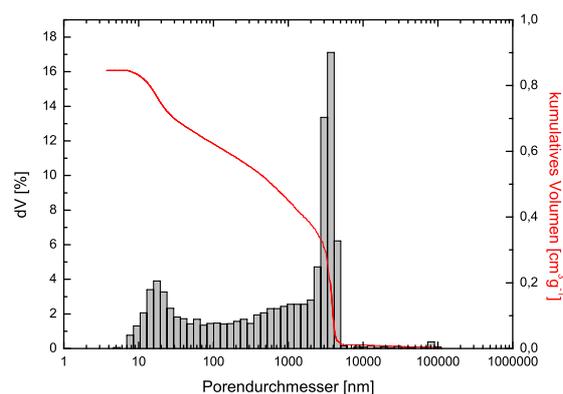


Abbildung 49: Porenweitenverteilung nach Hg von D2R4-800

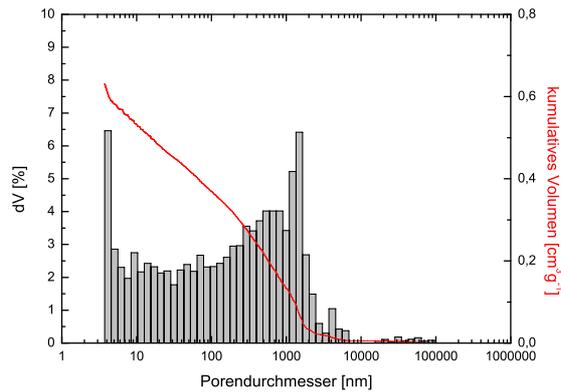


Abbildung 50: Porenweitenverteilung nach Hg von L5R2-800

Alle drei Proben gemeinsam ist, dass sie Poren mit einer Maximalgröße von etwa 2–3 μm Poren aufweisen. Die Verteilung der Porenweiten unterhalb dieses Wertes unterscheidet sich jedoch merklich. So zeigt vor allem D2R4-800 in Abbildung 49 eine deutliches Maximum gleich bei 3 μm und ein lokales Maximum bei 20 nm, wohingegen D1R1-800 bei 3 μm nur ein lokales Maximum zeigt und anschließend das globale Maximum seiner Porenweitenverteilung bei etwa 200 nm besitzt. L5R2-800 hingegen zeigt über den gesamten Messbereich eine etwa gleich stark verteilte Population der Porenweiten.

Die Verteilung der D-Aschen in Maxima lässt vermuten, dass diese Poren auf unterschiedlichem Weg gebildet wurden, was in späteren Abschnitten ausführlicher diskutiert werden soll. Dabei ist Asche D2 eher geneigt große Poren zu bilden als D1.

4.2.4 Zusammenfassung

Es lässt sich feststellen, dass die unterschiedlichen Aschen einen spürbaren Einfluss auf die Druckfestigkeit und die Porensysteme der Extrudate haben. Allerdings muss darüber hinaus beachtet werden, dass dieser Einfluss der Aschenqualität geringer ausfällt als der Einfluss anderer Parameter, wie beispielsweise die Menge und Art eines genutzten stabilisierenden Additives. Daher liegt der größte Einfluss der Aschenart möglicherweise in der Wirkung als Multiplikator für andere Einflussparameter. Manche Aschen reagieren wesentlich stärker auf bestimmte Parameter, wie beispielsweise die Kalzinierungstemperatur, als andere.

4.3 Variation technischer Parameter der Formgebung

4.3.1 Einfluss der Grünkörper-Kalziniertemperatur

Die Kalzinierungstemperatur der Grünkörper beschreibt die Temperatur, bei der die im Zuge der Versatzherstellung zugegebenen organischen Zuschlagstoffe durch thermische Oxidation entfernt werden. Zusätzlich wird das Materialgefüge bei diesen hohen Temperaturen durch Sinterprozesse verfestigt, wobei jedoch auch wichtige Eigenschaften, wie mögliche Porenstrukturen des Formkörpers, zerstört werden können. Daher hat die Temperatur bei denen der Grünkörper kalziniert und somit fertiggestellt wird, einen erheblich Einfluss auf die Eigenschaften des hergestellten Formkörpers.

Druckfestigkeit Untersucht man den Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Stabilität eines Formkörpers, ist aller Erfahrung nach mit steigender Temperatur auch ein höherer Grad an Stabilität zu erwarten. Dies resultiert für gewöhnlich vor allem aus dem als *Sintern* bezeichneten Vorgang. Bei diesem führen die hohen Temperaturen zu einer Aktivierung der Partikeloberflächen, welche miteinander reagieren und die Partikel so miteinander verbinden. Triebkraft dieses Vorgangs ist die große freie Enthalpie der pulverförmigen Ausgangsstoffe, welche aus der großen Oberfläche der Pulver resultiert. Naturgemäß versuchen die Ausgangsstoffe einen Zustand möglichst geringer freier Enthalpie zu erreichen, was in diesem Fall die Reduktion der Oberfläche durch eine Verbindung der Pulverpartikel bedeutet. Dieser Vorgang ist bei niedrigen Temperaturen jedoch kinetisch gehemmt und läuft daher erst bei erhöhten Temperaturen ab. Dabei führen sowohl eine höhere, aber noch unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur, als auch eine längere Dauer des Sintervorgangs zu einer stärkeren Verbindung der Partikeloberflächen und damit auch zu einer besseren Druckfestigkeit. [151]

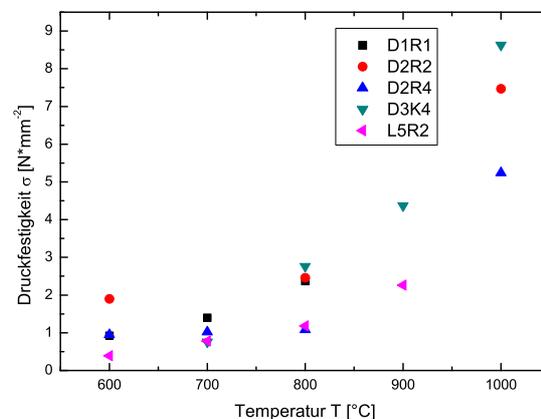


Abbildung 51: Druckfestigkeit ausgewählter Extrudate

Wie schon im vorhergehenden Abschnitt 4.2 diskutiert, trifft dies auch auf Extrudate aus Reispelzenasche grundlegend zu. Wie in Abbildung 51 und noch einmal in Tabelle 29 zu sehen ist, kann diese Aussage durch die erhaltenen Messdaten bestätigt werden. Die in der Tabelle gezeigten Daten stellen dabei eine Auswahl aus verschiedenen im Zuge der Arbeit angefertigten Proben dar, welche bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden. Allen gemein ist, dass die

Druckfestigkeit der so erhaltenen Extrudate mit höherer Kalzinierungstemperatur steigt. Gleiches wie bei den gezeigten ausgewählten Proben lässt sich auch für nahezu alle weiteren Probenreihen sagen. Lediglich einige wenige Ausnahmen, die sehr niedrige Bruchfestigkeit aufwiesen, sind aufgetreten. Bei diesen ist es sehr wahrscheinlich, dass die Schwankung auf die geringe Sensitivität des verwendeten Messgerätes in diesem Bereich zurückzuführen sind.

Darüber hinaus ist bei hohen Kalzinierungstemperaturen zu beachten, dass amorphes Siliciumdioxid ab einer Temperatur von über 890 °C beginnt, sich in kristallines Cristobalit umzuwandeln. Oftmals ist dies nicht gewünscht, da eine solche Phasenumwandlung für gewöhnlich mit dem Verlust von Porosität einhergeht. Ebenso tritt häufig eine Destabilisierung durch zunächst punktuelle Phasenübergänge und damit verbundene auftretende Spannungen innerhalb des Festkörpers auf. Dieser Stabilitätsverlust kann jedoch meist durch Sintervorgänge überkompensiert werden. Zuletzt ist noch zu beachten, dass Cristobalit chemisch wesentlich stabiler ist als amorphes Siliciumdioxid und somit in möglichen nachfolgenden Schritten schwerer zu modifizieren. [80]

Texturelle Daten Parallel zur steigenden Druckfestigkeit ist jedoch auch zu erwarten, dass es mit einer höheren Kalzinierungstemperatur zu einer Verringerung der Partikeloberflächen durch Sintervorgänge kommt und dies mit einem Verlust an Porenvolumen und Porosität einher geht. [151] Wie im vorhergehenden Abschnitt in Tabelle 31 bereits gezeigt ist dies für Temperaturen unterhalb von 800 °C nicht zwangsläufig der Fall. Einige Porensysteme verlieren zwar bereits bei niedrigeren Temperaturen an Porosität und Porenvolumen, andere bleiben jedoch stabil. Erst ab einer Kalzinierungstemperatur von 1000 °C verlieren alle getesteten Körper an Porosität und Porenvolumen wie Tabelle 32 und 33 zeigen.

Tabelle 32: Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Porosität

Probe	Porosität [%]		
	600 °C	800 °C	1000 °C
D2R3	57,8	55,6	40,6
D2R4	64,5	65,1	49,9

Tabelle 33: Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf das Porenvolumen

Probe	Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]		
	600 °C	800 °C	1000 °C
D2R3	0,62	0,57	0,31
D2R4	0,83	0,85	0,45

Dieser Abfall der Porosität kann wiederum mit der Umwandlung in Cristobalit, vor allem jedoch durch den Verlust kleinerer Porensysteme erklärt werden, welche bei den hohen Temperaturen durch Sintervorgänge kollabieren. Je kleiner der Durchmesser eines Porensystems ist, desto größer ist die Anfälligkeit gegenüber einer solchen temperaturbedingten Zerstörung. Zugleich führen die Vorgänge jedoch zu einer deutlichen Erhöhung der Druckfestigkeit des Materials, da die vorher im Festkörper befindlichen Hohlräume die Festigkeit reduziert haben. Dieser Effekt kann mit Abbildung 52 verdeutlicht werden.

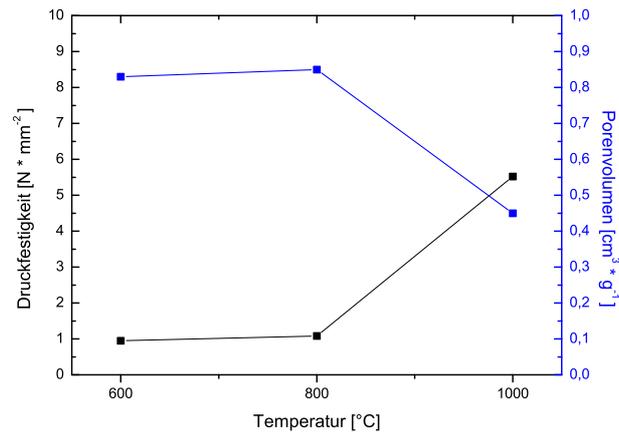


Abbildung 52: Druckfestigkeit und Porenvolumen von D2R4

Betrachtet man nun zunächst Abbildung 53, so erkennt man schon alleine durch die Struktur der Extrudatoberfläche den Einfluss der höheren Temperatur. Die Abbildung zeigt dabei elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe D2R3, nach Verschiedenen Kalzinierungstemperaturen. Diese betrug links nach rechts: 600 °C, 800 °C und 1000 °C. Dadurch dass alle drei Formkörper aus derselben Charge stammten, konnten die beobachteten Unterschiede auf den Einfluss der Kalzinierungstemperatur zurückgeführt werden.

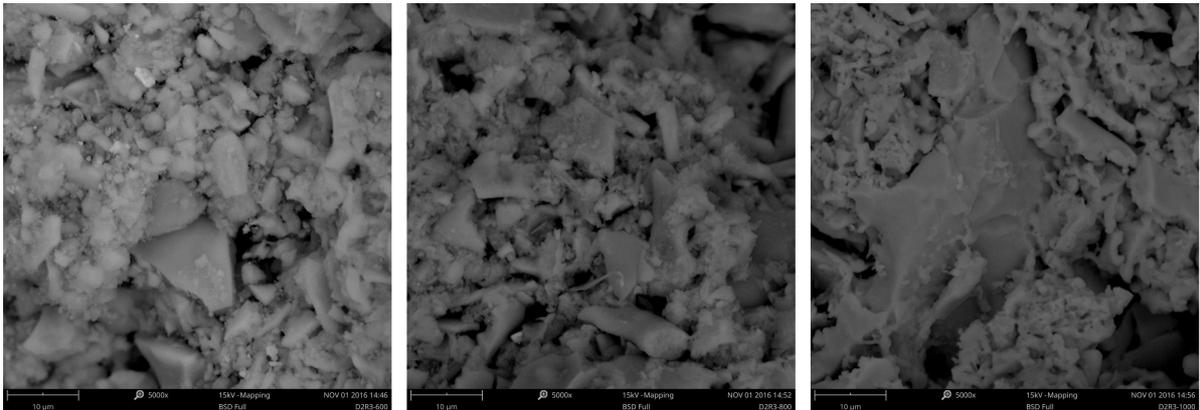


Abbildung 53: D2R3 kalziniert bei 600 °C, 800 °C und 1000 °C

Während die Probe bei D2R3-600 noch eine Vielzahl von fein verteiltem, pulverartig erscheinendem Material besitzt, nimmt der Anteil dieses fein verteiltem Materials schon bei D2R3-800 ab und scheint im Fall von D2R3-1000 zu größeren Strukturen zusammenschmolzen zu sein. Vor allem im Vergleich von D2R3-600 und D2R3-1000 lässt sich dies gut erkennen. Bei D2R3-600 dominiert vor allem in der linken Bildhälfte fein poröses Material das Bild, während bei D2R3-1000 alles Feinmaterial zu sphärischen Körpern zusammenschmolzen ist. Dies zeigt, wie vor allem feines Pulvermaterial durch Sintervorgänge zu größeren Körpern zusammengefügt wurde. Zu erwarten ist, dass hierdurch die Oberfläche zwischen diesen kleinen Partikel verloren wurde.

Zurück bleiben, wie auf der Aufnahme von D2R3-1000 zu sehen, nur noch die Poren zwischen den durch die Formgebung verbundenen, aber noch immer klar differenzierten Partikel der Ausgangspulvers. Ein Vergleich mit der Skala zeigt, dass die Größen dieser Zwischenraumporen im unteren μm -Bereich liegen.

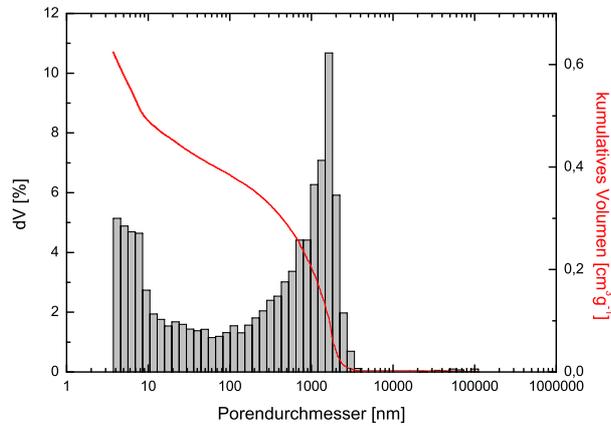


Abbildung 54: Porenweitenverteilung nach Hg von D2R3-600

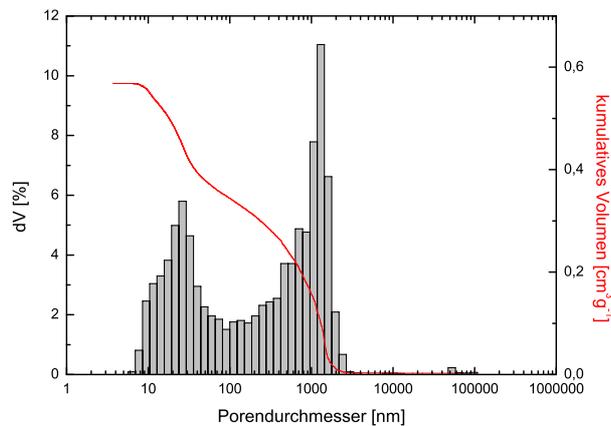


Abbildung 55: Porenweitenverteilung nach Hg von D2R3-800

Diese Veränderungen in der Extrudatoberfläche legen die Vermutung nahe, dass auch im Fall von Reisspelzenasche eine höhere Kalzinierungstemperatur einen erheblichen Einfluss auf das Porensystem haben sollte. Um dies zu überprüfen wurden die Proben mittels Quecksilberintrusion untersucht. Betrachtet man nun die so erhaltenen Porenweitenverteilungen der Proben in Abbildung 54-56 wird ersichtlich, dass dies tatsächlich zutrifft. Während bei einer Kalzinierungstemperatur von 600 °C und 800 °C noch eine bimodale Porenweitenverteilung mit einem ersten Maximum bei 2 μm und einem weiteren im nm-Bereich zu erkennen ist, zeigt die bei 1000 °C kalzinierte Probe

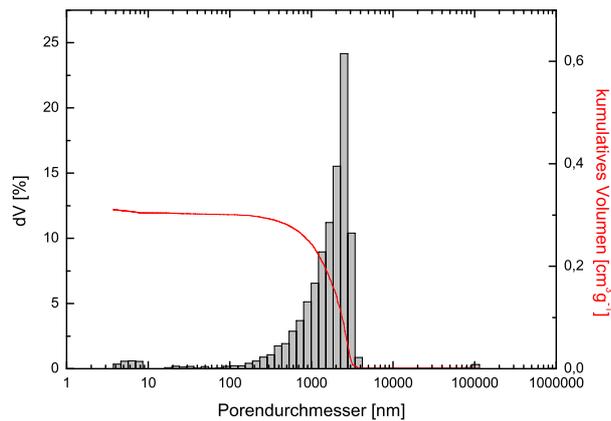


Abbildung 56: Porenweitenverteilung nach Hg von D2R3-1000

eine Verringerung des kumulativen Volumens und lediglich über 1 μm eine nennenswerte Population der Porenweitenverteilung.

Wie eingangs vermutet kann gezeigt werden, dass der bei hohen Kalzinierungstemperaturen auftretende Verlust an Porosität vor allem auf einen Verlust kleinerer Poren zurückzuführen ist. Zurück bleiben lediglich die zwischen den verbundenen Partikeln des Ausgangspulvers entstandenen Poren, welche eine Ausdehnung im unteren μm -Bereich besitzen.

Zusammenfassung Abschließend lässt sich sagen, dass die Kalzinierungstemperatur bis 800 °C einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Porenstruktur, jedoch oftmals einen positiven Einfluss auf die Stabilität hat. Oberhalb von 800 °C beginnt die erwünschte bimodale Porenstruktur der Formkörper aufgrund von Sintereffekten sowie der Umwandlung amorphes Siliciumdioxids in kristallines Cristobalit, zu verschwinden. Daher wurde, um diese Effekte zu vermeiden, die Kalzinierungstemperatur bei der weiteren Versuchsführung wenn möglich nicht höher als 800 °C gewählt.

Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass das häufig auftretende Maximum der Porenweitenverteilung im Bereich von 1-3 μm auf Poren zurückzuführen ist, die durch die Verbindung der Ausgangsmaterialpartikel als deren Zwischenräume entstehen. Die originären Porensysteme der Reisspelzenasche besitzen kleinere Durchmesser.

4.3.2 Einfluss der Partikelgröße

Neben der Möglichkeit Formkörper aus pulverförmigen Ausgangsmaterialien zu erstellen, eröffnet das Verfahren der Extrusion auch weitere Wege der Porengenerierung. Wie an Abschnitt 4.2 erläutert, können die Poren des verwendeten Ausgangsmaterials im Formkörper erhalten werden und so einen Einfluss auf dessen Porosität haben. Es können jedoch auch weitere Poren in dem aus dem Ausgangsmaterial geschaffenen Formkörper erzeugt werden. Eine der wichtigsten Quellen für Poren stellt hierbei das Zwischenpartikelvolumen der in Folge des Extrusionsvorganges miteinander verbundenen Ausgangspartikel dar. Hierbei gilt zunächst der Grundsatz, dass die Poren umso kleiner sind, desto feiner das Ausgangspulver ist. Dies ist schlicht geometrisch bedingt, da die Poren die in der Materialfüug entstehenden Hohlräume zwischen den Ursprungspartikeln

sind. Sind kleinere Poren gewünscht, kann also das Ausgangsmaterial feiner gemahlen werden und vice versa.

Darüber hinaus gibt es jedoch auch andere Faktoren die zu bedenken sind. So kann eine feinere Mahlung die Porosität des Ausgangsmaterials zerstören. Insbesondere wenn die Partikelgröße sich dem Bereich der Porengrößen des Ausgangsmaterials annähert. Andererseits können sich bei einer breiten Partikelgrößenverteilung kleinere Partikel in die Zwischenräume größerer Partikel lagern und so das Porenvolumen reduzieren, beziehungsweise die Porenweitenverteilung ungewollt verändern. Die Idee einer durch Mahlung einstellbaren Porengröße lässt sich daher nur für eng klassierte Pulver anwenden und führt zu einer monomodalen Porenweitenverteilung. Im Fall eines spröden Materials kann es darüber hinaus zu Brüchen des Materials während der mechanischen Belastung des Extrusionsvorganges kommen. Hierdurch kann wiederum feineres Material entstehen, wodurch die oben aufgeführten Faktoren in Betracht gezogen werden müssten.

Tabelle 34: Partikelgrößen der Serie D3K 1-4

Probennummer	Siebfraktion [μm]		d_{10}	d_{50}	d_{90}
D3K1	100	- 180	25,7 μm	84,8 μm	148,5 μm
D3K2	56	- 100	36,1 μm	69,7 μm	106,4 μm
D3K3	32	- 56	12,8 μm	41,2 μm	62,3 μm
D3K4	0	- 32	5,5 μm	17,7 μm	29,9 μm

Um den Einfluss der Partikelgröße auf das vorhandene Material zu untersuchen wurden zwei verschiedene Ansätze genutzt. Im Ersten wurde die aufgemahlene Reisspelzenasche zunächst gesiebt und die so erhaltenen Fraktionen dann unter gleichen Bedingungen extrudiert. Im zweiten Ansatz wurde die gesamte Asche unter definierten Bedingungen gemahlen und dann extrudiert. Die Einstellung und Variation der Partikelgrößenverteilung erfolgte in diesem Fall durch die veränderten Mahlbedingungen. Dabei wurde untersucht, wie gut sich die Eigenschaften des gemahlten Materials auf diese Weise kontrollieren ließen.

Beide Ansätze haben hierbei Vor- und Nachteile. So führt ein Aussieben zwangsläufig zu einem Materialverlust. Gerade unter wirtschaftlichen Aspekten ist eine vollständige Nutzung des Mahlgutes einer Selektion und Verwerfen von Teilen des Materials vorzuziehen. Umso mehr trifft dies zu, wenn das Ausgangsmaterial nur begrenzt verfügbar ist. Ein Vorteil dieser Methode ist allerdings die leicht zu erzeugende, wesentlich schmalere Partikelgrößenverteilung. Diese kann durch die gezielt Wahl der Sieb-Maschenweiten eingestellt werden. Eine schmalere Partikelgrößenverteilung bedeutet jedoch im gleichen Maße auch einer größere Menge an verlorenen Material. Es ist daher das Ziel, durch die geeignete Wahl der Siebe und zusätzlich dazu einer Anpassung des Mahlvorganges, diesen Ausschuss zu minimieren. Durch eine Optimierung des Mahlprozesses kann erreicht werden, dass ein möglichst großer Anteil des erhaltenen Mahlgutes bereits die gewünschte Partikelgrößen aufweist, sodass im Zuge des Siebprozesses weniger Ausschuss erzeugt wird.

Für die Versuche wurde die Asche D3 verwendet, wobei vier verschiedene Siebfraktionen erstellt und eingesetzt wurden. In Tabelle 34 sind die einzelnen Ansätze zusammen mit den Maschenweiten der jeweils genutzten Siebe dargestellt. Dabei sind jeweils drei Messwerte angegeben, d_{10} , d_{50} und d_{90} . Diese beschreiben jeweils den Partikeldurchmesser für den gilt, dass 10% der gemessenen Partikel kleiner sind als dieser (d_{10}), dass 50% der gemessenen Partikel kleiner sind als dieser (d_{50}) sowie, dass 90% der gemessenen Partikel kleiner sind als dieser (d_{90}). Zu erkennen ist, dass vor allem die Fraktion K1 eine erhebliche Menge an zu kleinen Partikeln enthielt. Der d_{10} -Wert ist mit 25,7 μm deutlich kleiner als die untere Siebmaschenweite von 100 μm und selbst der d_{50} -Wert

unterschreitet diesen Wert. Dennoch wies diese Fraktion den größten mittleren Korndurchmesser sowie die größte Menge an Partikeln mit großen Durchmesser auf. Ein längerer Siebvorgang hätte möglicherweise Abhilfe geschafft, dennoch wurden die erhaltenen Ausgangspulver als geeignet für die folgenden Versuche angesehen, da die Ausgangsprämisse dieses Versuches, Pulver unterschiedlicher Durchmesserfraktionen als Ausgangsmaterial zu nutzen, grundlegend erfüllt ist.

Tabelle 35: Druckfestigkeit der Serie D3K 1-4

Probennummer	Siebfraktion [μm]	Druckfestigkeit [$\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}$]		
		800 °C	900 °C	1000 °C
D3K1	100 - 180	1,42	1,79	3,93
D3K2	56 - 100	1,41	2,80	4,71
D3K3	32 - 56	2,06	3,64	6,04
D3K4	0 - 32	2,76	4,37	8,63

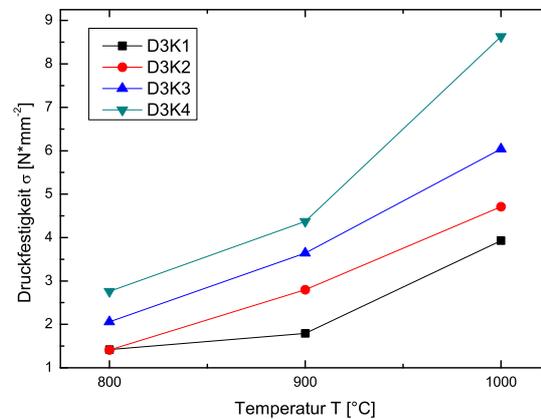


Abbildung 57: Druckfestigkeit von D3K 1-4

Betrachtet man zunächst die in Tabelle 35 aufgeführten und in Abbildung 57 dargestellten Druckfestigkeiten, so ist ersichtlich, dass diese mit zunehmender Partikelgröße abnehmen. Grundsätzlich ist dies zu erwarten, da größere Partikel größere Poren bilden und es so zu einer geringeren Auflagefläche zwischen den Partikeln kommt. Dies führt letztlich zu einer instabileren Struktur. Bei allen Kalzinierungstemperaturen ist die Druckfestigkeit von D3K4 am höchsten, die von D3K3 darunter, dann D3K2 und zuletzt D3K1. Die einzige Ausnahme bildet die Temperatur 800 °C. Dort sind die beiden aus den größten Fraktionen D3K1 und D3K2 gebildeten Formkörper nahezu gleich stabil, der für die größte Fraktion D3K1 sogar etwas stabiler. Diese Abweichung liegt aber im Bereich der Schwankung des Messgerätes und wird daher als geringfügig angesehen.

Betrachtet man zusätzlich die in Tabelle 36 dargestellten textuellen Parameter ist zu erkennen, dass es bei den gewählten Proben sowohl für die Porosität als auch für das Porenvolumen ein Maximum für die Probe D3K2 gibt. Zu erwarten wäre zunächst ein größeres Volumen mit zunehmender Partikel- und damit Porengröße. Für die Reihe von D3K2 bis D3K4 lässt sich dies auch beobachten. Lediglich die Abnahme von D3K1 gegenüber D3K2 weicht davon ab. Dies ist vermutlich auf die Ausgangspulver zurückzuführen. Diese hatten für D3K2 die geringste Menge an

Tabelle 36: Porosität und Porenvolumen nach Hg der Serie D3K 1-4

Probennummer	Siebfraktion [μm]		Porosität [%]	Porenvolumen [$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$]	
Temperatur			800 °C	800 °C	
D3K1	100	- 180	55,8	0,57	
D3K2	56	- 100	58,5	0,64	
D3K3	32	- 56	54,2	0,53	
D3K4	0	- 32	53,2	0,51	

feinem Material. Es ist daher anzunehmen dass diese feineren Partikel das zwischen den größeren Partikeln aufgespannte Volumen verfüllt haben.

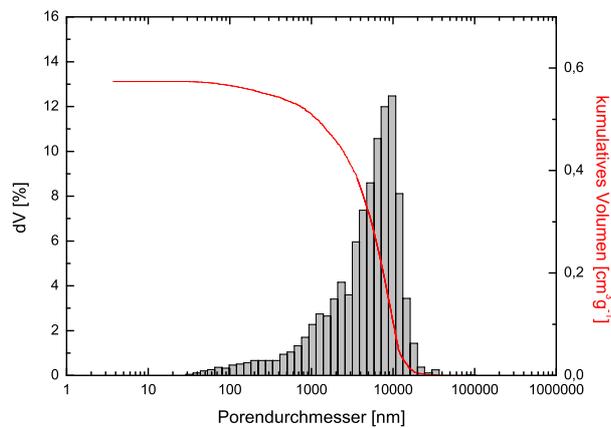


Abbildung 58: Porenweitenverteilung nach Hg von D3K1-800

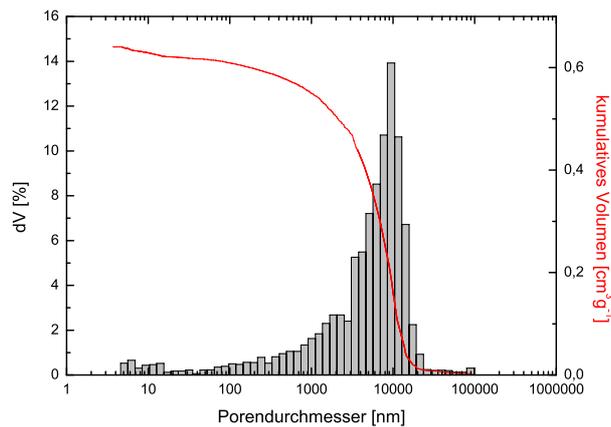


Abbildung 59: Porenweitenverteilung nach Hg von D3K2-800

Neben den Werten für Porosität und Porenvolumen ist ebenso die Porenweitenverteilung interessant. Diese ist dargestellt in den Abbildungen 58-61. Betrachtet man diese vier Verteilungen, lässt sich zuerst die Aussage treffen, dass in allen vier Fällen ein einzelnes Maximum die Porenweitenverteilung dominiert. Dieses stellt jeweils die Poren mit dem größten Durchmesser dar, welche im vorhergehenden Abschnitt 4.3.1 als aus dem interpartikulären Volumen der Ausgangspulver entstandene Poren identifiziert wurden. Sollte dies so sein, müsste zu erwarten sein, dass der Porendurchmesser, bei dem dieses Maximum auftritt, mit der Partikelgröße des Ausgangspulver korreliert und umso kleiner ist, umso feiner das Ausgangspulver war. Vergleicht man nun die vier Porenweitenverteilungen miteinander, bestätigt sich diese Vermutung. Bei D3K1-800 liegt das Maximum bei über 10 μm , bei D3K2-800 bei etwa 8 μm , bei D3K3-800 bei etwa 6 μm und schließlich bei D3K4-800 3 μm . Dies bestätigt die Zuordnung der Porenweitenverteilung auf diese Art von Poren und zeigt, dass sich durch eine entsprechende Mahlung und Klassierung der Pulver die Porenweite der größten Poren im Formkörper gezielt beeinflussen lässt.

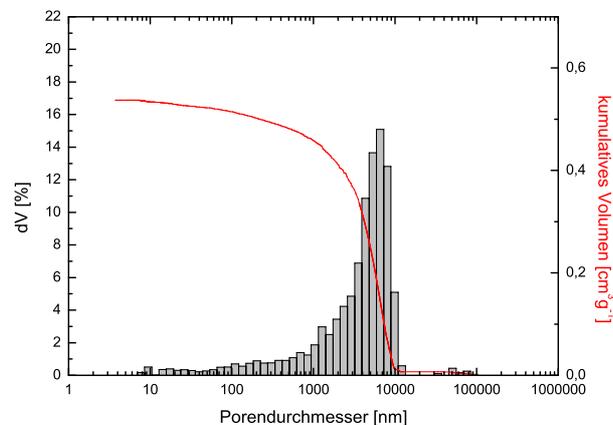


Abbildung 60: Porenweitenverteilung nach Hg von D3K3-800

Darüber hinaus zeigen die Porenweitenverteilungen jedoch nur dieses eine Maximum. Ein zweites kleineres Maximum, welches auf die Porosität des Ausgangsmaterials hindeuten würde, zeigt sich bei keiner der Proben, obwohl während der Kalzinierung 800 $^{\circ}\text{C}$ nicht überschritten wurde. Dies kann auf zwei Gründe zurückgeführt werden. Zum einen ist es möglich, dass die Porensysteme durch die mechanische Belastung während der Mahlung zerstört worden sind. Ein Effekt der eher unwahrscheinlich ist, da er zumeist erst dann auftritt, wenn die Partikelgröße die Dimension der Porendurchmesser erreicht und in diesem Fall lag zwischen der kleinsten Fraktion von 32000 nm und der Dimension der durchschnittlichen Porenweite im Bereich unter 100 nm noch ein Vielfaches.

Zum anderen könnten die fehlenden Poren darauf zurückgeführt werden, dass für diese Probe Asche D3 genutzt wurde. Bei dieser Asche war, wie in Abschnitt 4.1 bereits diskutiert, ein erheblicher Teil des Ausgangsmaterials bereits im Zuge der Aschen-Genese zu Cristobalit auskristallisiert. Betrachtet man nun eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Probe D3K4-800 in Abbildung 62, so bestätigt sich diese Vermutung teilweise. Es sind die selben verlaufenden und sphäroidischen Formen an Objektkanten erkennbar. Gleichzeitig sind jedoch in der mittleren linken Bildhälfte auch noch Überreste der porösen Struktur der Reisspelzen zu erkennen. Vermutlich sind

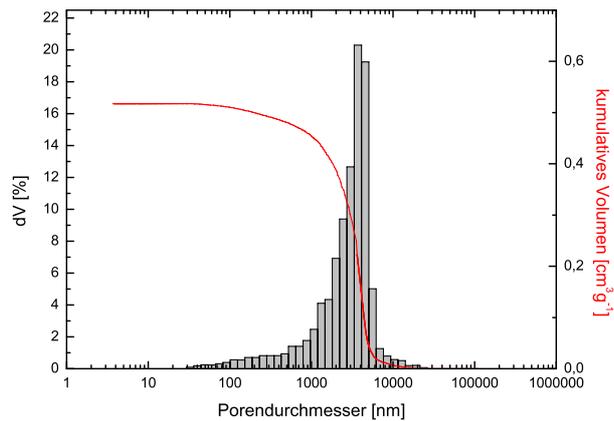


Abbildung 61: Porenweitenverteilung nach Hg von D3K4-800

diese Überreste jedoch mengenmäßig vernachlässigbar gering und für die auftreten Porenanteile zwischen 10 nm und 1000 nm in den Abbildungen 58-61 verantwortlich.

Ungesiebtes Mahlgut Neben der Klassierung durch Sieben, stellt die gezielte Variation der Mahlbedingungen eine weitere Möglichkeit die Partikelgröße einzustellen dar. Wie oben bereits dargelegt, hat diese Methode den Vorteil, dass alles aus dem Mahlprozess gewonnene Pulver für die Formgebung genutzt und so kein Ausschuss produziert wird. Im Gegensatz wird bei der zuvor diskutierten Methode des Klassierens durch Aussieben zwangsläufig ein Teil des aus dem Mahl-

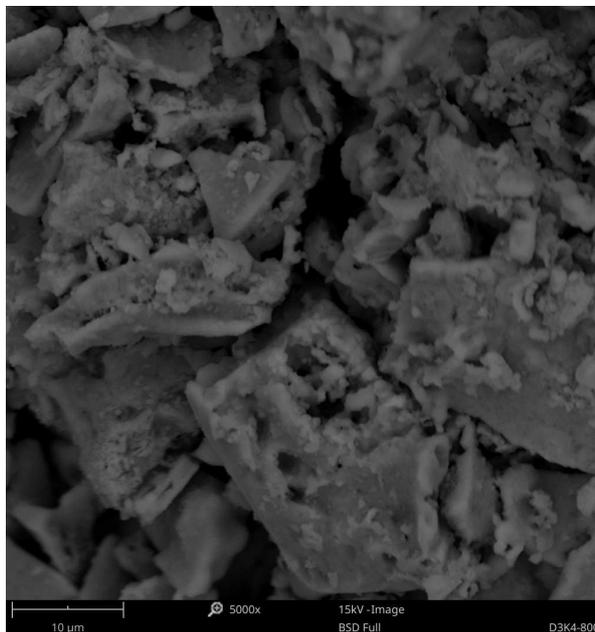


Abbildung 62: Elektronenmikroskopische Aufnahme von D3K4-800

vorgang stammenden Materials ausgesiebt und verworfen. Dies macht die Herangehensweise ohne Sieben zu einer auf die benötigte Materialmenge bezogen effizienteren Methode, allerdings ist die Verteilung der Partikelgrößen innerhalb des eingesetzten Pulvers zwangsläufig breiter als die im Fall der Siebmethode.

Es wurde untersucht ob es möglich ist, durch Standardisierung des Mahlvorgangs sowie einer gezielten Variation der Mahlparameter, insbesondere der Mahldauer, eine gut definierbare Partikelgrößenverteilung zu erzeugen. Hierzu konnten eine Reihe von verschiedenen Bedingungen verändert werden, so zum Beispiel das Mahlbecher-Volumen, die Größe und Anzahl der Mahlperlen, die Geschwindigkeit des Mahlvorganges oder die Masse des Mahlgutes. Für diesen Versuch wurde sich letztlich dafür entschieden, die Mahldauer zu variieren, da dieser Schritt einfach zugänglich und wie im folgenden gezeigt, sehr wirkungsvoll war.

Tabelle 37: Mahldauer und Partikelgrößen D3R4-8

Probennummer	Mahldauer [min]	d_{10}	d_{50}	d_{90}
D3R6	10	3,89 μm	23,48 μm	57,71 μm
D3R7	20	3,67 μm	21,64 μm	50,57 μm
D3R8	30	2,40 μm	13,92 μm	37,17 μm
D3R4	45	1,88 μm	8,89 μm	21,32 μm
D3R5	60	1,56 μm	7,15 μm	21,52 μm

Es wurden fünf Proben D3R4-8 mit verschiedenen Mahldauern von 10 min bis 60 min erzeugt, wie in Tabelle 37 aufgelistet. Ebenso wurde die Partikelgrößenverteilung für die aus diesen Mahlvorgängen erhaltenen Pulver bestimmt und die d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte in Tabelle 37 aufgeführt. Betrachtet man diese Werte wird ersichtlich, dass eine längere Mahldauer, wie zu erwarten, auch zu einer feineren Körnung der gemahlten Reisspelzenasche führt. Es ist jedoch auch deutlich erkennbar, dass die Partikelgrößenverteilung der auf diese Weise erhaltenen Fraktionen breiter als die der in Tabelle 34 dargestellten Siebfraktionen ist. Dies zeigt deutlich, dass definierte Mahlbedingungen ein Aussieben nicht ersetzen können wenn das Ziel ist, eine schmale Partikelweitenverteilung zu erzeugen. Darüber hinaus wird auf diese Weise, selbst bei kurzen Mahldauern, nur geringe Mengen an groben Partikel erzeugt. Während bei D3K2, der nur zweitgrößten Siebfraktion der d_{50} -Wert noch über 60 μm lag, erreichte selbst der d_{90} -Wert der am kürzesten gemahlten Probe D3R6 diesen Wert nicht. Es waren also 90% der Partikel der größten Fraktion kleiner als dieser Wert von 60 μm . Da die D3KX-Serie unter gleichen Bedingungen für 20 min gemahlen worden war, zeigt dies vor allem wie klein der Anteil an so groben Material in einer ungesiebten Probe war. Entsprechend muss viel Material durch Sieben entfernt werden, wollte man eine solch grobe Probe erreichen.

Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass selbst eine kurze Mahldauer zu einem hohen Anteil von Partikeln mit einem Durchmesser von unter 10 μm führt. Schon bei einer Mahldauer von nur 10 Minuten lag der d_{50} -Wert der Partikeldurchmesser bei 23,5 μm . Welchen Einfluss dies auf die Eigenschaften der aus Reisspelzenasche gefertigten Extrudate hatte, wurde untersucht indem zunächst die Druckfestigkeit bestimmt wurde. Anschließend wurde mittels Quecksilberintrusion das Porenvolumen bestimmt.

Wie schon im Fall der Serie D3K1-4 verringert auch im Fall der Serie D3R4-8 mit zunehmender Partikelgröße des Ausgangsmaterials die Druckfestigkeit. Verglichen mit den aus gesiebten Fraktionen erhaltenen Formkörpern zeigt sich zunächst eine niedrigere Festigkeit der nur gemahlten Körper, trotz der mit D3K1 verglichen generell kleineren Partikelgrößenverteilung von D3R6. Diese

Tabelle 38: Druckfestigkeit und Porenvolumen D3R4-8

Probennummer	Mahldauer [min]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]	Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]
D3R6-800	10	1,04	0,55
D3R7-800	20	1,09	0,47
D3R8-800	30	2,66	0,41
D3R4-800	45	4,61	0,43
D3R5-800	60	5,22	0,41

steigt jedoch mit zunehmender Mahlzeit stark an, sodass sich aus dem für 60 Minuten gemahlene Material ein äußerst stabiler Formkörper ergibt. Gleichzeitig nimmt jedoch das Porenvolumen wie zu erwarten auch hier mit abnehmender Partikelgröße wieder ab. Einzige geringfügige Ausnahme ist ein leichter Anstieg des Volumens bei einer Mahldauer von 45 Minuten.

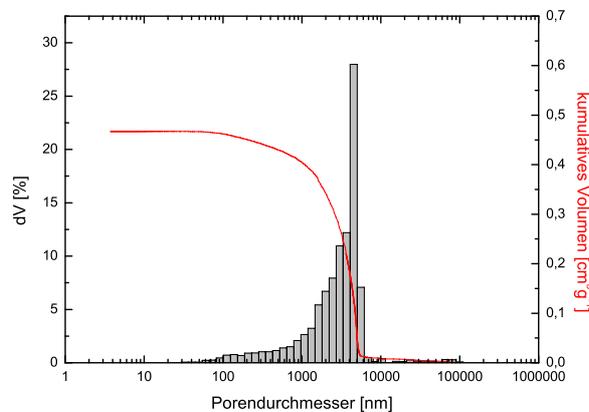


Abbildung 63: Porenweitenverteilung von D3R7-800

Betrachtet man die Porenweitenverteilungen der Proben, wie für D3R7-800 in Abbildung 63 exemplarisch gezeigt, kann wiederum festgestellt werden, dass es lediglich ein einziges Maximum gibt. Dieses entspricht, wie in vorangegangenen Abschnitten bereits diskutiert, jenen Poren die durch das Zusammenfügen der Partikel des Ausgangspulver in ihren Zwischenräumen entstehen. In Tabelle 39 sind die Maxima für die anderen Porenweitenverteilungen aufgeführt. Wie zu erwarten ist auch hier ein klarer Trend erkennbar. Mit steigender Mahldauer und dadurch sinkender Partikelgröße verschiebt sich das Maximum der Porenweitenverteilung hin zu kleineren Durchmessern. Da die Partikelgrößen der ungesiebten Proben, wie bereits festgestellt, kleiner sind als jene der Ausgesiebten, ist es nicht verwunderlich, dass auch hier die Maxima bei kleineren Durchmessern auftreten.

Darüber hinaus kann festgestellt werden, dass die breitere Partikelgrößenverteilung nicht in einer breiteren Porenweitenverteilung im Festkörper resultiert. Beide Serien besitzen relativ deutliche Maxima im Mikrometer-Bereich und eine geringere Menge verbleibender kleinerer Poren. Diese sind im Fall von D3-Aschen vermutlich schon während der Aschen-Genese entfernt worden. Da aber die aus der in diesem Abschnitt untersuchten Partikelgrößenverteilung resultierenden Poren davon unabhängig sind, wird dies als unerheblich für diese Versuchsreihe betrachtet.

Tabelle 39: Maximum der Porenweitenverteilung D3R4-8

Probnummer	Mahldauer [min]	Maximum der Porenweitenverteilung [μm]
D3R6-800	10	6
D3R7-800	20	5
D3R8-800	30	3
D3R4-800	45	2
D3R5-800	60	1

Zusammenfassung Abschließend kann gesagt werden, dass die Partikelgröße des Ausgangspulvers einen deutlichen Effekt vor allem auf die Porenstruktur, aber auch die Druckfestigkeit der Formkörper hat. Es konnte klar gezeigt werden, dass der Durchmesser der Poren im Mikrometer-Bereich durch die Partikelgröße im Ausgangspulver beeinflusst werden kann. Kleinere Ausgangspartikel ergeben mechanisch druckstabilere Formkörper mit kleineren Poren und vice versa.

Darüber hinaus wurden zwei Methoden der Beeinflussung dieser Partikelgrößenverteilung miteinander verglichen: die Klassierung durch Sieben und die gezielte Kontrolle der Mahlbedingungen. Die gesiebten Pulver besaßen eine engere Partikelweitenverteilung, aber daraus konnte kein nennenswerter Vorteil im Formkörper erhalten werden. Einziger verbliebener Vorteil dieser Methode ist der Umstand, dass eine konkrete Partikelgrößen-Fraktion durch Wahl der entsprechenden Siebe viel leichter erhalten werden kann, als durch den iterativen Prozess die Mahlbedingungen anzupassen, das erhaltene Pulver zu vermessen und gegebenenfalls die Mahlbedingungen weiter anzupassen. Allerdings muss durch den Siebvorgang ein erheblicher Teil des gemahlten Pulvers verworfen werden, sodass entschieden wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit den Ansatz zu verfolgen, die Pulverfraktion durch kontrollierte Mahlbedingungen zu erhalten.

4.3.3 Einfluss des Durchmessers der Extruderdüse

Das grundlegende Prinzip der Extrusion basiert, wie in Abschnitt 2.6 dargelegt, auf der Verbindung der Ausgangspartikel einer lockeren Materialschüttung, mittels einer auf diese angewandten Druckerhöhung. Diese Druckerhöhung wird, wie in Abbildung 64 gezeigt durch eine Querschnittverringerng des kreiszylindrischen Kanals im Bereich der Extruderdüse erzeugt. Durch eine Variation des Düsendurchmessers x bei konstantem Kolbendurchmesser d ist es möglich, den so aufgebauten Druck zu variieren. Auf diese Weise wurde, wie im nachfolgenden beschrieben, versucht die Eigenschaften der erhaltenen Extrudate zu beeinflussen.

Zwar war es im Fall des vorhanden Versuchsaufbaus nicht möglich, den exakten Druck beim Düsendurchgang zu bestimmen, es standen jedoch drei ansonsten baugleiche Düsen mit unterschiedlichen Innendurchmesser zur Verfügung. Diese wurden genutzt, um den Einfluss des Düsendurchmessers zu untersuchen. Die Probe D3T1 wurde mithilfe einer Düse mit einem Durchmesser von 5 mm extrudiert, während für D3D1 eine Düse mit einem Durchmesser von 9,3 mm und für D3D2 eine Düse mit einem Durchmesser von 15,6 mm genutzt wurde. Genutzt wurde Reisspelzenasche der Charge D3. Die weitere Zusammensetzung des Versatzes wurde nicht verändert, um ein konstantes Ausgangsmaterial zu gewährleisten. In allen Fällen wurden auf 50 g der Asche je 3 g Tylose *H 4000 P2* 20 g Wasser und 10 g *Ludox*[®] zugesetzt. Die unterschiedlichen Düsendurchmesser führten zu einem höheren Materialverbrauch bei D3D1 und D3D2, woraus größere Ansatzgrößen der Versätze resultierten. Die exakten Mengen für jede für jede Probe lassen sich aus Tabelle 11 entnehmen.

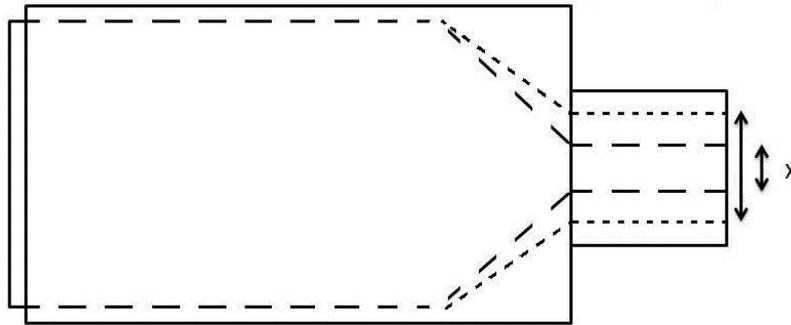


Abbildung 64: Schematische Darstellung der Variation des Düsendurchmessers

Tabelle 40: Druckfestigkeit

Probe	Durchmesser [mm]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]	
		700 °C	800 °C
D3T1	5	0,71	1,22
D3D1	9,3	0,70	0,90
D3D2	15,6	0,14	0,65

Zunächst wurde der Einfluss des Düsendurchmessers auf die Druckfestigkeit untersucht. Wie aus Tabelle 40 entnommen werden kann, nimmt grundlegend die Druckfestigkeit mit zunehmendem Durchmesser der Düse ab. Die aus Reisspelzenasche hergestellten Formkörper verhalten sich wie erwartet: Bei ansonsten unveränderten Bedingungen führt der Einsatz einer Extruderdüse mit größerem Durchmesser zu einem mechanisch weniger stabilen Körper. In Hinblick auf einen möglichst stabilen Formkörper ist somit ein kleiner Düsendurchmesser anzustreben. Zusätzlich belegt dies, dass der Düsendurchmesser wie zu erwarten einen Einfluss auf die Eigenschaften des Extrudates hat. Zwei Proben, welche unter Verwendung unterschiedlicher Düsen hergestellt wurden, können somit nicht miteinander verglichen werden.

Tabelle 41: Texturelle Daten

Probe	Porosität [%]	Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]	mttl. Porendurchmesser [μm]
D3T1-800 (5 mm)	54,7	0,55	3,638
D3D1-800 (9,3 mm)	54,1	0,54	3,694
D3D2-800 (15,6 mm)	52,8	0,51	3,760

Betrachtet man darüber hinaus die in Tabelle 41 aufgeführten Daten der Quecksilber-intrusions-Messungen, so wird ersichtlich, dass sowohl die Porosität als auch das Porenvolumen mit zunehmendem Düsendurchmesser leicht sinken. Obwohl zunächst zu vermuten wäre, dass durch eine geringere mechanische Belastung die Partikel weniger stark komprimiert werden und so größere Hohlräume im zwischenpartikulären Volumen zurückbleiben, ist dies nicht der Fall. Eine durch eine Düsendurchmesser-Erhöpfung erhoffte Erhöhung dieser Parameter ließ sich nicht erreichen. Lediglich der mittlere Porendurchmesser wird durch die Verwendung größerer Extruderdüsen etwas erhöht. Dem entgegenstehend kann jedoch in den Porenweitenverteilungen der drei Proben

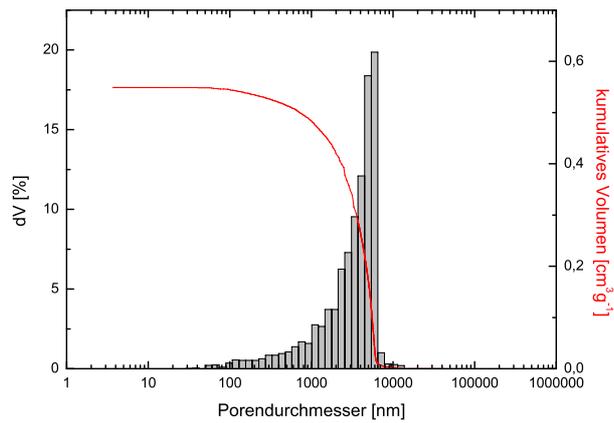


Abbildung 65: Porenweitenverteilung von D3T1-800

in Abbildungen 65-67 festgestellt werden, dass sich das Maximum der Porenweitenverteilung mit zunehmenden Düsendurchmesser zu kleineren Größen hin verschiebt. Das gleichzeitige Auftreten dieser beiden Beobachtungen kann dadurch erklärt werden, dass es bei der Verwendung größerer Extruderdüsen zu einer geringeren mechanischen Belastung der Ausgangspartikel kommt. Hierdurch werden diese in einem geringeren Umfang in kleinere Bruchstücke zerrieben [19], wodurch sich eine schmalere Porenweitenverteilung ergibt.

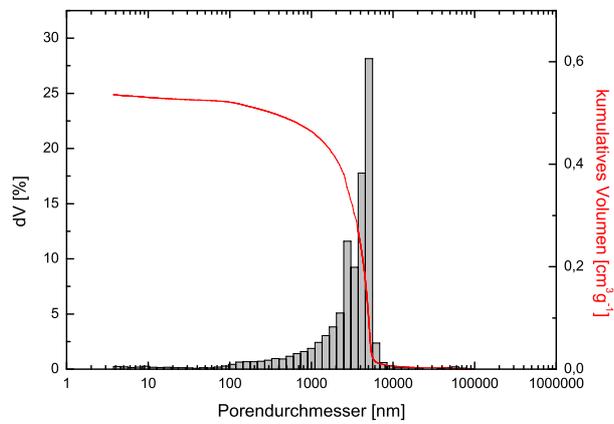


Abbildung 66: Porenweitenverteilung von D3D1-800

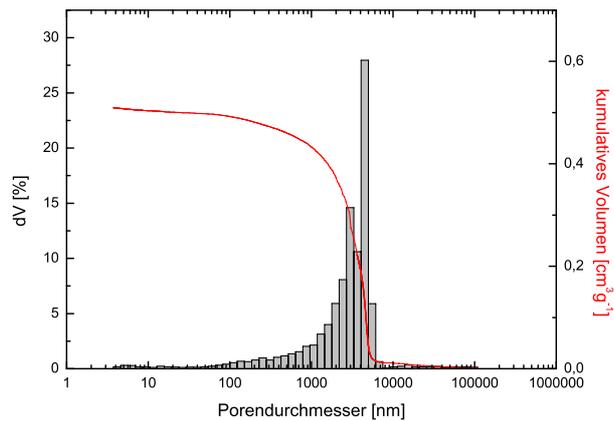


Abbildung 67: Porenweitenverteilung von D3D2-800

Zusammenfassung Es wurde der Einfluss des Extruderdüsen-Durchmessers auf die Druckfestigkeit und textuellen Eigenschaften der Formkörper untersucht. Die ursprüngliche These, dass größere Poren durch einen in einer größeren Düse herrschenden geringeren Druck erzeugt werden können, wurde nicht bestätigt. Formkörper aus großen Düsen wiesen sogar eine geringere Porosität und Porenvolumen auf. Die Druckfestigkeit war hingegen wie erwartet bei kleinen Düsendurchmessern am höchsten.

Daher lässt sich abschließend sagen, dass ein möglichst geringer Düsendurchmesser angestrebt werden sollte. Die auf diese Weise erhaltenen Extrudate zeigen sowohl die höchste Druckfestigkeit als auch das größte Porenvolumen und die höchste Porosität.

4.4 Variation der Versatzzusammensetzung

4.4.1 Organische Plastifizierungsmittel

Eine sowohl umfangreiche als auch äußerst diverse Gruppe der Zuschlagstoffe stellen die organischen Plastifizierungsmittel dar. Wie im Abschnitt 2.7 näher dargelegt, umfasst diese Gruppe eine Vielzahl von verschiedenen Stoffen, welche teilweise mehrere unterschiedliche Aufgaben im Versatz übernehmen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene organische Verbindungen auf ihre Eignung im Rahmen der Extrusion von Reisspelzenaschen hin erprobt. Hierfür wurden eine Reihe von verschiedenen Stoffen, unter anderem Polyethylen und Ölsäure, genutzt. Im Fall der Polyethylen-Versuche wurde erhofft, auf diese Weise nicht nur ein für die Formgebung notwendiges Plastifizierungsmittel, sondern auch ein Templatmaterial für möglicherweise sogar gerichtete Poren innerhalb der Formkörper zu finden. Die Polyethylenpartikel sollten sich während der Extrusion entlang der Zylinderachse strecken und nach ihrer Entfernung während der Grünkörper-Kalziniierung solcher Art gerichtete Poren hinterlassen. Es konnte jedoch kein stabiles Extrudat erzeugt werden, sodass dieser Ansatz aufgegeben werden musste. Einen erheblichen Nachteil stellte hierbei dar, dass der verwendete Extruder nicht erhitzt werden konnte um das Polyethylen zu verflüssigen und die Reibungswärme während der Extrusion dafür nicht ausreichte.

Im Fall der Ölsäure war erhofft worden, durch die Carboxygruppe der organischen Säure die Oberfläche zu aktivieren und gleichzeitig durch die Alkylkette eine Plastifizierungshilfe zu haben. [57] Es konnte jedoch auch in diesem Fall kein stabiler Körper erzeugt werden, weshalb Ölsäure als Plastifizierungsmittel für die folgenden Versuche verworfen wurde.

Letztlich lieferten lediglich Melamin und Tylose hinreichend gute Ergebnisse. Ausschließlich mit diesen beiden Zuschlagstoffen konnten formstabile und rissfreie Extrudate auf Basis von Reisspelzenasche hergestellt werden. Daher soll im nachfolgenden näher auf diese Verbindungen eingegangen werden.

Melamin Bei der Bezeichnung Melamin handelt es sich um den Trivialnamen für 2,4,6-Triamino-s-triazin, welches eine stickstoffhaltige heterocyclische Aromatenverbindung ist. Diese wurde dem Versatz in drei unterschiedlichen Mengen zugegeben und nach der Extrusion bei 1000 °C wieder entfernt.

Tabelle 42: Einfluss von Melamin auf die Druckfestigkeit

Probe	Melamin [g]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]
D1R1-1000	0	0,35
D1R12-1000	1	2,11
D1R13-1000	3	2,06
D1R14-1000	5	1,34

Durch eine Betrachtung der kalzinierten Extrudate konnte zunächst festgestellt werden, dass Extrudate mit hohem Melamin-Gehalt eine starke Tendenz zur Rissbildung zeigten. Dies wird nicht nur unter optischen Gesichtspunkten, sondern auch bezogen auf andere Eigenschaften, wie die mechanische Stabilität bezogen, als nachteilig erachtet. Betrachtet man daher die gemessenen Druckfestigkeiten in Tabelle 42, so ist zunächst ersichtlich, dass die Druckfestigkeit der Extrudate mit Melamin höher ist als die der ohne Melamin hergestellten Formkörper. Darüber hinaus nimmt

die Druckfestigkeit jedoch mit zunehmender Masse an Melamin ab. Diese Beobachtung kann zunächst auf die festgestellte Rissbildung zurückgeführt werden. Durch die Zugabe von organischen Additiven zum Versatz werden in aus diesem Versatz hergestellten Formkörpern Hohlräume erzeugt. Diese entstehen, da die organischen Bestandteile während des Kalzinierens verbrennen und Porenstrukturen im Festkörper zurückbleiben. Obwohl unter Gesichtspunkten einer möglicherweise erwünschten Porosität interessant, ist dieser Effekt für die mechanische Belastbarkeit des Formkörpers von Nachteil. Gegenüber dem massiven Körper ist die Druckfestigkeit eines porösen Körpers immer verringert. Darüber hinaus kann es im Fall isolierter abgeschlossener Poren sogar dazu kommen, dass durch die aus der Entstehung der Pyrolysegase resultierende Druckerhöhung die umliegenden Wände bersten und Risse im Materialgefüge des Formkörpers entstehen lässt. Dies führt dann zu einer weiteren Herabsetzung der Druckfestigkeit.

Aufgrund geringerer Neigung zur Rissbildung innerhalb des Grünkörpers bei Verwendung der nachfolgend diskutierten Tylose wurde die Nutzung von Melamin als Plastifizierungsmittel verworfen.

Tylose Ein weiterer verwendeter Zuschlagstoff war veretherte Hydroxyethylcellulose, welche in dieser Arbeit mit dem Handelsnamen Tylose bezeichnet wird. Dieses Material war wasserlöslich und nicht-ionisch und wurde dem Versatz als Pulver mit einer Korngröße von unter 180 µm zugegeben. Zunächst wurde dabei der Gehalt an Tylose im Ausgangsversatz variiert.

Tabelle 43: Variation des Tylosegehaltes, Serie D1

Probe	Tylose [$\frac{g}{50gRSA}$]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]
D1R1-1000	0	0,35
D1R9-1000	3	2,11
D1R10-1000	5	1,74
D1R11-1000	7	1,55

Betrachtet man die in Tabelle 43 aufgeführten Druckfestigkeit für die Variation des Tylosegehaltes in der Serie D1, kann zunächst analog zum Verhalten der melaminhaltigen Formkörper festgestellt werden, dass die Zugabe der Tylose die Druckfestigkeit erhöht (in beiden Fällen auf $2,11 \frac{g}{50gRSA}$), diese dann aber mit zunehmenden Gehalt an Tylose wieder sinkt. Die Extrusion ohne Zugabe von Tylose ergab hierbei einen kaum stabilen, sehr rissigen Körper, während die Formkörper bei jedem Tylosegehalt eine glatte und rissfreie Oberfläche zeigten. Grundsätzlich ist die Zugabe von Tylose also vorteilhaft, eine zu große Menge an Additiv führt jedoch wieder zu einer Herabsetzung der gewünschten Druckfestigkeit.

Der Erste dieser beiden Effekte ist dabei zunächst auf die positiven Eigenschaften der Tylose als Binde- und Schmiermittel zurückzuführen. Dabei sorgt die langkettige Tylose für eine Stabilisierung des Grünkörpers während und nach dem Passieren der Extruderdüse und verhindert so vor allem ein Aufreißen der Oberfläche. Die anschließende Destabilisierung der Formkörper mit steigender Tylosemenge ist zum Einen wiederum auf die Entstehung von Poren im Formkörper nach der Entfernung der Tylose während der Kalzinierung zurückzuführen. Zum Anderen kann sie auf eine mögliche zusätzliche Zerstörung der Formkörperstrukturen durch aus der Tylose im Zuge des Kalzinierungsvorganges entstehende Pyrolyse- und Verbrennungsgase zugeführt werden, welche nicht oder nicht ausreichend schnell durch bestehende Porensysteme ausgasen können und daher den Körper aufplatzen lassen.

Da mit weniger als 3 g Tylose keine druckstabilen Extrudate hergestellt werden konnten und andererseits größere Mengen Tylose ebenso so einer Verringerung der Stabilität führten, wurde angenommen dass bei den restlichen gegebenen Rahmenbedingungen zumindest 3 g Tylose auf 50 g Reisspelzenasche notwendig sind. Dies könnte umgangen werden, indem beispielsweise der Wassergehalt erhöht wird. Von Letzterem wurde jedoch abgesehen, da wie in Abschnitt 2.7 näher dargelegt, ein hoher Wassergehalt im Versatz zwar die Bildung eines formstabilen Grünkörpers ermöglicht, dies aber zu Beeinträchtigungen während der Trocknung und einer reduzierten Stabilität des letztlichen Formkörpers führt. Aus diesem Grund ist die Verwendung von Plastifizierungsmitteln wie Tylose ein Vorteil gegenüber einem hohen Wassergehalt.

Tabelle 44: Variation des Tylosegehaltes, Serie D3

Probe	Tylose [$\frac{g}{50gRSA}$]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]	
		700 °C	800 °C
D3T1	3	0,71	1,22
D3T3	6	0,39	1,28
D3T2	15	0,33	1,00

Ein ähnliches Ergebnis wie die Reihe D1 zeigt auch die Reihe D3 in Tabelle 44. Hier ist eine andere Reisspelzenasche verwendet worden und darüber hinaus konnten zwei verschiedene Kalzinierungstemperaturen untersucht werden. Für die niedrigere der beiden Temperaturen (700 °C) zeigt sich das bekannte Bild. Die Probe D3T1-700 mit der geringsten zugegebenen Menge Tylose zeigt auch die höchste Druckfestigkeit, die mit der höchsten zugegebenen Menge Tylose die niedrigste.

Betrachtet man nun aber die Reihe welche bei einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C hergestellt wurde, stellt sich der Sachverhalt ein wenig verändert dar. In diesem Fall liegt die Druckfestigkeit der Probe D3T3-800, welcher die mittlere Menge von 6 g Tylose zugegeben wurde, leicht über jener der Probe D3T1-800, welche die niedrigste zugegebene Menge Tylose aufweist. Die Probe D3T2-800 mit der höchsten zugegebenen Menge Tylose bleibt auch hier die mit der geringsten Druckstabilität.

Es kann somit zusammengefasst werden, dass in allen Fällen ein Optimum von der zugegebenen Menge Tylose existiert. Wird dem Versatz zu wenig beigemischt, wird der entstehende Formkörper rissig. Ist die Menge zu hoch, sorgt der hohe Anteil an flüchtigen organischen Bestandteilen im Grünkörper für eine verringere mechanische Stabilität des Formkörpers. Für die meisten Versuche liegt das gefundene Optimum bei 3 g Tylose auf 50 g Reisspelzenasche. Je nach gegebenen Umständen (Aschenqualität, restliche Versatzzusammensetzung, Kalzinierungstemperatur etc.) kann das Optimum davon allerdings leicht abweichen.

Zuletzt wurden verschiedene Qualitäten Tylose verwendet und ihr Einfluss auf das Extrudat überprüft. Dafür standen Tylose H4000, H10000 und H30000 zur Verfügung. Das H stand für die Art der Veretherung, in allen Fällen Hydroxyethyl, die darauf folgende Zahl für den Substitutionsgrad des Materials, aus welchem eine unterschiedliche Viskosität resultierte. Diese Viskositätstufen basierten auf den Herstellerangaben, welche ihrerseits sich auf Messungen nach Höppler mit einer 2 Ma.-%-Lösung der jeweiligen Tylose bei 20 °C und einer Wasserhärte von 20 °dH bezieht.

Tabelle 45: Variation der Tyloseart, Serie D1

Probe	Tyloseart	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]
D1T9-1000	4000	2,10
D1T17-1000	10000	2,63
D1T18-1000	30000	1,52

Betrachtet man die in Tabelle 45 dargestellten Werte, so ist ersichtlich, dass es mit Tylose *H10000* zu einem Maximum der Druckfestigkeit kommt. Sowohl die Druckfestigkeit der mit Tylose *H4000* als auch die der mit Tylose *H30000* gefertigten Formkörper liegen unter dem Wert der mit Tylose *H10000* hergestellten Probe.

Zusammenfassung Abschließend kann gesagt werden, dass Tylose sich als geeignetster Zuschlagstoff für Extrudate auf Reisspelzenbasis erwiesen hat. Mit Melamin erzeugte Formkörper zeigte vor allem bei niedrigen Melamin-Konzentrationen ebenfalls akzeptable Eigenschaften. Aufgrund der starken Neigung zur Rissbildung bei höheren Melamin-Konzentrationen und der leistungsfähigeren Alternative Tylose wurde die Verwendung von Melamin daher nicht weiter verfolgt und Tylose im folgenden als Additiv genutzt.

4.4.2 Variation des pH-Wertes im Versatz

Der Erfolg der Extrusion hängt, wie in Abschnitt 2.3 näher erläutert, in nicht unerheblichem Maße von der Aktivierung der Oberfläche der einzelnen Siliciumdioxid-Partikel ab. Diese besitzen an ihrer Oberfläche verbrückende Sauerstoff-Atome, wie in Abbildung 68 gezeigt. Diese Struktur wird während der Extrusion durch dem Versatz hinzugegebenes Wasser aufgebrochen, wodurch mit Hydroxyl-Gruppen verbundene Siliciumatome an der Oberfläche entstehen. Diese besitzen eine starke Neigung ihre ursprüngliche Konfiguration wieder herzustellen und mit andern Hydroxyl-Gruppen unter Abspaltung von Wasser zu neuen Sauerstoffbrücken zu reagieren. Dies kann mit den Nachbarn auf der Oberfläche geschehen oder mit Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche anderer Partikel und so die Oberflächen miteinander verbinden. Dabei ist der Sauerstoff Träger einer negativen Partiaalladung, welche an der positiven Partiaalladung eines Silicium angreift. Aufgrund dieser Reaktivität nennt man eine solche Oberfläche im Folgenden aktiviert. Während des Extrusionsvorgang werden nun die so aktivierten Oberflächen zweier Partikel mittels der dort herrschenden hohen Drücke wieder miteinander verbunden. Auf diese Weise führt eine bessere Aktivierung zu einer besser Verbindung der Partikeloberflächen miteinander. [57]

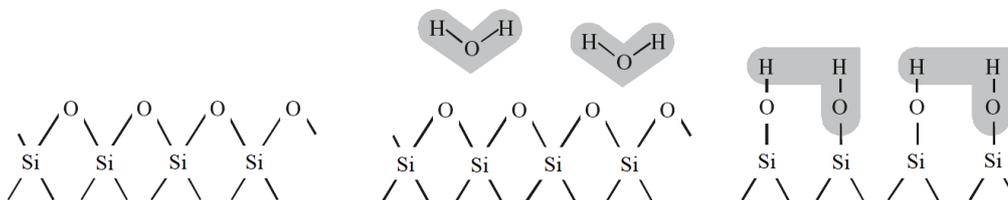


Abbildung 68: Aktivierung einer Siliciumdioxid-Oberfläche nach [57]

Um nun eine bessere Oberflächenaktivierung zu erreichen, wurde zunächst die Verwendung von basischen und sauren Bedingungen während der Extrusion erprobt. Da die Reaktion des Wassers mit den Sauerstoff-Atomen der Oberfläche auf der Polarisierung der Festkörper-Bindungen beruht, wird zusätzlich dazu untersucht, ob ebenso eine weitgehend pH-neutrale Erhöhung der Ionenkonzentration im wässrigen Medium die Aktivierungsreaktion begünstigt. Eine Polarisierung der Festkörper-Bindungen durch an die Partialladungen angelagerte Ionen könnte zu einer verbesserten Oberflächenaktivierung und subsequest einer besseren Formkörperstabilität führen.

Zur Erhöhung des pH-Wertes wurde dabei Kaliumhydroxid-Lösung anstelle von destilliertem Wasser eingesetzt. Analog dazu wurde Salzsäure genutzt um den pH-Wert zu verringern. Zusätzlich dazu wurde konzentrierte Salzlösung eingesetzt, um den Einfluss einer hohen Ionenkonzentration im Lösungsmittel auf Reisspelzenasche zu erproben.

Der Ansatz ist jedoch nicht ohne potentielle Nachteile. Mögliche Nebenwirkungen zu starker Säuren und Basen wären die Auflösung der vorhandenen Porenstruktur und eine daraus resultierende Verringerung der Oberfläche. Um dies zu verhindern und wenn möglich eine optimale Konzentration bestimmen zu können, wurde eine Reihe verschiedener Konzentrationen genutzt.

Tabelle 46: Variation des pH-Wertes im Versatz

Probennummer	Zusatz	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]		Porosität [%]	Porenvol. [$\frac{cm^3}{g}$]
		800 °C	1000 °C		
D1R9	-	0,30	2,10	47,0%	0,404
D1R29	0,5M KOH	4,33	8,46	39,8%	0,292
D1R23	1M KOH	9,28	14,21	37,8%	0,276
D1R28	2M KOH	9,37	17,00	32,5%	0,219
D1R32	0,5M HCl	0,29	2,02	41,4%	0,322
D1R31	1M HCl	0,31	3,02	41,4%	0,321
D1R30	2M HCl	0,39	3,74	39,9%	0,301
D1R37	NaCl-Lsg.	5,55	11,58	48,9%	0,435

Druckfestigkeit Die Proben wurden bei 800 °C oder 1000 °C kalziniert und zunächst auf ihre Druckfestigkeit untersucht. Wie aus Tabelle 46 ersichtlich, hat die Variation des pH-Wertes im Versatz einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften der entstandenen Formkörper. Insbesondere die Zugabe von Kaliumhydroxid-Lösung (im Folgenden *KOH-Lsg.*) verbesserte die Druckfestigkeit deutlich. So steigt diese durch die Zugabe von 0,5 M KOH-Lsg. bereits um das 14,3-fache im Fall der bei 800 °C kalzinierten Körper und um das 4-fache im Fall der bei 1000 °C kalzinierten Körper. Eine Erhöhung der Konzentration von 0,5 M KOH-Lsg. auf 1 M KOH-Lsg. erhöht diese Werte noch einmal um fast das Doppelte. Die weitere Erhöhung auf 2 M KOH zeigt hingegen nur noch eine geringe Erhöhung der Druckfestigkeit. Dies trat wie zu erwarten ein, da die eingesetzte Reisspelzenasche zum größten Teil aus Siliciumdioxid besteht und dieses von Basen, wie Kaliumhydroxid, leicht angegriffen, beziehungsweise aufgelöst werden kann. Die Tatsache, dass es zu einer Verringerung der Stabilitätssteigerung bei einer Konzentration der KOH-Lsg. von über 1 M kommt, lässt sich daraus erklären, dass die Stabilitätssteigerung aus der Vergrößerung der aktivierten Oberfläche resultiert. Da die Größe dieser Fläche jedoch schon bei niedrigeren Konzentrationen fast die gesamte verfügbare Oberfläche umfasst, kann durch die höhere Konzentration der KOH-Lsg. keine weitere Oberfläche aktiviert werden, wodurch es zu einer geringeren Stabilitätssteigerung kommt. Gleichwohl sorgt die höhere Konzentration für eine schnellere Auflösung

der Oberflächen und Porenstrukturen in der Reisspelzenasche, wodurch die Porensysteme, wie nachfolgend im Absatz *texturelle Daten* diskutiert, verringert werden.

Ebenso zeigt die Zugabe von Natriumchlorid, sowohl bei einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C als auch bei einer von 1000 °C eine signifikante Verbesserung der mechanischen Stabilität, welche sowohl bei einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C als auch bei einer von 1000 °C zwischen den Werten von 0,5 M und 1 M KOH-Lsg. liegt. Darüber hinaus sind sowohl Porosität als auch Porenvolumen nicht nur nicht beeinträchtigt, sondern gegenüber der Referenzprobe D1R9-800 sogar leicht erhöht.

Tabelle 47: Einfluss des Waschvorgangs auf Probe D1R37

Probenummer	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]	
	800 °C	1000 °C
D1R37	5,55	11,58
D1R37-u	5,63	12,37

Allerdings weist Natriumchlorid auch einen spezifischen Nachteil auf: Nach der Extrusion muss das eingesetzte Salz wieder aus dem Formkörper ausgewaschen werden. Dies wurde nach der Kalzinierung durchgeführt, da ein nicht kalzinierter Grünkörper aus Reisspelzenasche durch den Kontakt mit Wasser während des Waschvorganges wieder zerfallen würde. Um den Einfluss dieses Waschvorgangs auf die Eigenschaften des kalzinierten Formkörpers zu bestimmen wurde dieser vor und nach erfolgtem Waschvorgang untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 47 aufgeführt. Hierbei ist D1R37-u der Formkörper vor dem Waschvorgang und D1R37 der ausgewaschene Formkörper.

Wie aus Tabelle 47 entnommen werden kann hat der Waschvorgang einen leichten negativen Einfluss auf die Stabilität. Dies ist wahrscheinlich auf die Entfernung des Natriumchlorides aus den Poren zurückzuführen, da gleichzeitig, wie aus Tabelle 48 entnommen werden kann, die Porosität der gewaschenen Probe gegenüber dem ungewaschenen Zustand gestiegen ist. Diese Reduktion der Druckfestigkeit durch erfolgten Waschvorgang ist jedoch gering gegenüber der Druckfestigkeitssteigerung durch Zugabe der Natriumchloridlösung. Der Effekt der Druckfestigkeitssteigerung wird auch in diesem Fall auf die Verbesserung der in Abbildung 68 dargestellten Oberflächenaktivierung zurückgeführt. Dabei sorgten die starken Ladungen der Natrium- und Chloridionen für eine Polarisierung der Silicium-Sauerstoffbindung, welche folglich einfacher durch die Wassermoleküle angegriffen und aufgebrochen werden kann, um so die Oberfläche zu aktivieren. [57]

Lediglich bei Zugabe von Salzsäure (Probe D1R30 bis D1R32) zeigt sich kein nennenswerter Effekt, beziehungsweise im Fall von D1R32-1000 sogar eine leichte Verringerung der Druckfestigkeit gegenüber der ohne Zusätze hergestellten Referenzprobe D1R9-1000. Dies ist gerade im Vergleich zu einer pH-Wert Erhöhung mittels einer Base zu erwarten, da durch Zugabe einer Säure die Hydroxygruppe protoniert und auf diese Weise die negative Partialladung des Sauerstoffs reduziert wird. Dies reduziert die Möglichkeit des Oberflächen-Sauerstoffes mit dem positiv polarisierten Silicium einer weiteren Oberfläche zu interagieren und auf diese Weise neue interpartikuläre Bindungen zu schaffen. [57]

Texturelle Daten Vergleicht man anschließend die mittels Quecksilber-Intrusion gewonnenen Parameter, so lassen sich zunächst zwei Dinge erkennen: zum einen ist zunächst ein messbarer Einfluss des pH-Wertes auf Porosität und Porenvolumen feststellbar. Darüber hinaus ist auch ein

umgekehrt proportionaler Zusammenhang zwischen Druckfestigkeit und Porosität bzw. Porenvolumen erkennbar: ist die Druckfestigkeit hoch, verringern sich Porosität und Porenvolumen.

Hierbei führen vor allem hohe Basen-Konzentrationen zu einer starken Verringerung der Porosität und des Porenvolumens. Die hohe Stabilität dieser Extrudate wird damit auf Kosten des Porensystemes erhalten. Die alkalische Umgebung im Versatz führt vermutlich dazu, dass nicht nur die Oberfläche aktiviert, sondern auch die Porensysteme teilweise aufgelöst werden. Der so entstehende kompaktere Körper ist daher stabiler. Für die Anwendbarkeit der Kaliumhydroxid-Zugabe bedeutet dies, dass zwischen Stabilität und Poren abgewogen werden muss. Auf der einen Seite steht eine Steigerung der mechanischen Stabilität mit steigender Kaliumhydroxid-Konzentration, auf der anderen eine Verringerung der Porosität und des Porenvolumens. Je nach den geforderten Eigenschaften des Formkörpers kann eine pH-Wert Erhöhung eine sinnvolle Option sein, aber sie kann auf diesem Weg nicht ohne Nachteile erhalten werden.

Tabelle 48: Einfluss des Waschvorgangs auf Probe D1R37

Probennummer	Porosität [%]	Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]
D1R37-800	48,9%	0,435
D1R37-u-800	43,1%	0,345

Ebenso hat der Zusatz von Salzsäure einen negativen Einfluss auf Porosität und Porenvolumen. Insbesondere im Zusammenhang mit der geringen Steigerung der mechanischen Druckfestigkeit durch die pH-Wert Erniedrigung brachte die Zugabe von Salzsäure nur geringe Vorteile mit sich. Daher kann gesagt werden, dass pH-Wert Erniedrigung durch Zugabe von Salzsäure keine geeignete Methode ist um Formkörper auf Basis von Reisspelzenasche zu stabilisieren.

Die Zugabe von Natriumchlorid-Lösung hat wie bereits diskutiert, einen erheblichen Nachteil: das zugegebene Natriumchlorid muss nach der Kalzinierung des Formkörpers wieder aus diesem entfernt werden. Vergleicht man nun die in Tabelle 48 dargestellten Werte von Porosität und Porenvolumen mit und ohne Auswaschung miteinander, kann festgestellt werden, dass die Entfernung des Natriumchlorids sowohl die Porosität als auch das Porenvolumen deutlich erhöht. Dies zeigt, dass der Waschschrift diesem Zusammenhang erforderlich ist.

Zusammenfassung Betrachtet man nun abschließend die auf diese Weise gewonnenen Daten, lässt sich zunächst feststellen, dass Salzsäure als Zusatz für Reisspelzenaschen-Formkörper nicht geeignet ist. Die Druckfestigkeit dieser Proben ist nicht oder kaum erhöht, bei signifikanten Reduktion von Porenvolumen und Porosität. Eine Erhöhung des pH-Wertes durch Kaliumhydroxid führt zwar ebenfalls zu einer stark reduzierten Porosität, allerdings auch zu einer maßgeblich erhöhten Druckfestigkeit. Ist vor allem eine hohe Stabilität gewünscht, ohne dass die Porosität des Formkörpers vollständig erhalten werden muss, ist eine pH-Wert Erhöhung des Versatzes möglicher Weg, um einen leistungsfähigeren Formkörper zu erhalten. Da im Fall dieser Arbeit das Augenmerk jedoch auf der Herstellung von möglichst porösen Formkörpern auf Reisspelzenaschenbasis lag, wurde von einer weiteren Verwendung von Kaliumhydroxid als Zusatz abgesehen. Einzig die Zugabe von Natriumchlorid zum Versatz scheint eine vielversprechende Möglichkeit darzustellen die Porosität zu erhalten, bei einer gleichzeitigen signifikanten Erhöhung der mechanischen Stabilität. Allerdings muss das Natriumchlorid aufwendig aus dem Extrudat entfernt werden und sorgt in größeren Maßstäben gerechnet für eine erhebliche Produktion von salzhaltigem Abwässern. Deshalb wurde auch dieser Weg zugunsten von Bindemitteln auf Siliciumbasis verworfen.

4.4.3 Zuschlagstoffe auf Siliciumbasis

Neben organischen Verbindungen stellen anorganischen Zuschlagstoffe eine weitere interessante Stoffgruppe dar. Der wohl wichtigste Unterschied zwischen diesen beiden Stoffgruppen liegt darin, dass die anorganischen Zuschläge oftmals nach dem Kalzinieren im Formkörper verbleiben und so zu einem Teil von diesem werden. Wo die organischen Zuschlagstoffe vor allem die Eigenschaften während des Extrusionsvorganges beeinflussen und so einen indirekten Einfluss auf die Produktqualität haben, haben die anorganischen einen wesentlich direkteren Einfluss auf das letztendliche Produkt.

Vergleich verschiedener Zuschlagstoffe auf Siliciumbasis Für die hauptsächlich aus Siliciumdioxid bestehenden Reisspelzenaschen bieten sich naheliegenderweise vor allem selbst auf Silicium basierende Verbindungen als Zuschlagstoffe an. Genutzt wurden im folgenden mehrere verschiedene Stoffe: kolloidales Silica, Siliciumdioxid-Pulver und Tetraethylorthosilicat (TEOS). Bei kolloidalen Silica handelt es sich um feinste Siliciumdioxid-Partikel im Bereich von 1 nm bis 1000 nm. Durch ihre geringe Größe besitzen diese Partikel eine relativ zur Masse bezogen große Oberfläche. Es soll versucht werden sich diesen Umstand zu nutze zu machen, indem die interpartikuläre Kontaktfläche durch die Anlagerung der Silica-Partikel zwischen den um mehrere Größenordnungen größeren Reisspelzenaschen-Partikeln vergrößert wird. Dadurch soll die Druckfestigkeit der Formkörper verbessert werden. Die selbe, grundlegende Idee steht auch hinter der zweiten Stoffklasse, fein gemahlene Siliciumdioxid-Pulver. Der Unterschied zwischen diesen beiden Klassen liegt in der Größe der Partikel. Sind die kolloidalen Partikel im nm-Bereich, so befindet sich das Siliciumdioxid-Pulver im μm -Bereich, jedoch noch immer unterhalb der Partikelgrößen der Reisspelzenasche. Zwar ist zu erwarten, dass der positive Effekt des Siliciumdioxid-Pulvers geringer ausfällt, jedoch hat dieses den Vorteil dass es wesentlich einfacher und billiger herzustellen ist. Es sollte daher untersucht werden, ob es als Alternative für das teurere kolloidale Silica in Frage kommt. Zuletzt wurde TEOS, eine organische Siliciumverbindung, eingesetzt. Diese zersetzt sich während der Formgebung, insbesondere der Kalzinierung, zu flüchtigem Kohlendioxid und Wasser sowie zu Siliciumdioxid, welches im Formkörper verbleibt. Dort führt dieses durch verbrückende Reaktionen mit den umgebenden Siliciumoxid-Oberflächen der Reisspelzenaschen-Partikel zu einer stabilisierenden Verbindungen zwischen den Ausgangspartikeln.

Tabelle 49: Einfluss von silicatische Additive auf die Druckfestigkeit

Probe	Art	Masse [g]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{\text{mm}^2}$]	
			600 °C	800 °C
D1R5	koll. Sil.	5	5,29	7,89
D1R6	Sil.	5	3,02	5,41
D1R19	TEOS	1	0,19	1,98
D1R20	TEOS	2	0,29	1,12
D1R16	TEOS	3	0,60	1,97
D1R21	TEOS	4	0,78	3,47
D1R22	TEOS	5	1,21	3,91

Betrachtet man nun zunächst die Druckfestigkeit der Proben in Tabelle 49 lässt sich zunächst feststellen, dass die mit TEOS hergestellten Proben bei allen Temperaturen und Konzentrationen die geringste Druckfestigkeit aufweisen. Zusätzlich waren auch Vergleichsproben aus demsel-

ben Ausgangsmaterial ohne silicatische Bindemittel hergestellt worden. Diese zeigten jedoch eine nur sehr geringe Druckfestigkeit unterhalb des Messbereichs des verwendeten *ERWEKA 225D Tabletten-Bruchfestigkeit-Tester* und wurden daher in Ermangelung eines quantifizierbaren Messwertes nicht in Tabelle 49 sowie die folgende Auswertung aufgenommen. Es kann daher dennoch festgestellt werden, dass die Zugabe von TEOS einen positiven Effekt auf die Druckfestigkeit hat. Wie in Abbildung 69 dargestellt, steigt die Druckfestigkeit mit der zugegebenen Menge an TEOS sowohl bei einer Kalzinierungstemperatur von 600°C, als auch bei 800°C. Einzige Ausnahme ist D1R19-800, welches mit 1 g TEOS hergestellt wurde, dieses ist stabiler als D1R20-800, welches mit 2 g TEOS hergestellt wurde.

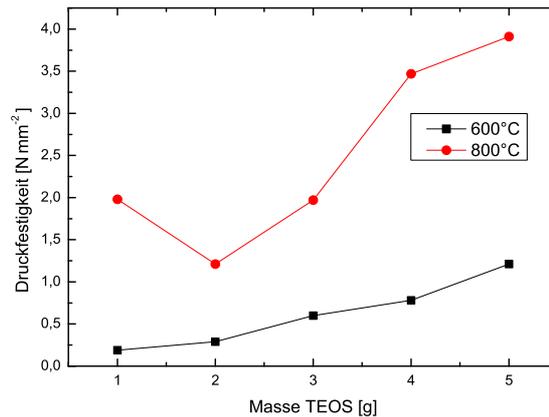


Abbildung 69: Druckfestigkeit in Abhängigkeit der *TEOS*-Zugabe

Der Grund für diese niedrige Druckfestigkeit liegt vermutlich in zwei Dingen. Zum einen wurde der Versatz als eine wässrige Mischung hergestellt, das organische TEOS hat sich möglicherweise zu hydrophoben fein verteilten Tröpfchen separiert, anstelle sich gleichmäßig zwischen den Reisspelzenaschen-Partikeln zu verteilen. Dadurch war die erwünschte Wirkung als verbindendes Element zwischen den Reisspelzenaschen-Partikeln stark beeinträchtigt. Zum anderen war möglicherweise der geringere Gehalt an Silicium in TEOS ausschlaggebend. Dieses enthielt neben diesem noch die organischen Bestandteile, welche im Zuge der Kalzinierung entfernt wurden und somit keinen Beitrag zur Druckfestigkeit mehr leisten konnten. Der Gehalt an Silicium in TEOS betrug nur etwa 13,5 Ma.%, bzw. 28,8 Ma.% für Siliciumdioxid. Im Gegensatz dazu enthält 1 g Siliciumdioxid-Pulver auch 1 g Siliciumdioxid und 1 g des Siliciumdioxid-Kolloides 0,4 g Siliciumdioxid.

Trotz dieser Überlegungen zum niedrigeren Gehalt an Siliciumdioxid wurde TEOS als silicatischer Binder jedoch verworfen, da eine Erhöhung der zugegebenen Menge TEOS insbesondere in Hinblick auf den höheren Preis nicht zweckmäßig war. Vor allem die Druckfestigkeitssteigerung durch kolloidale Silica (D1R5) war darüber hinaus, bei einem nur wenig höheren Siliciumdioxid-Gehalt, wesentlich größer. Das gemahlene Siliciumdioxid-Pulver hingegen kam zwar ebenfalls auf eine gute Druckfestigkeitssteigerung, diese fiel jedoch sowohl bei 600°C, als auch bei 800°C niedriger aus als jene des kolloidalen Silicas. Daher wurde entschieden, dieses nachfolgend näher zu untersuchen. Sollte es Ziel sein eine möglichst billige Verarbeitung zu erreichen, könnte Siliciumdioxid-Pulver jedoch eine interessante Alternative als Binder sein.

Kolloidales Silica Um den Einfluss von kolloidalen Silica auf die Reisspelzenaschen-Extrudate näher zu untersuchen, wurden zunächst vier weitere Proben angefertigt. Die Zusammensetzungen dieser Proben können aus Tabelle 18 entnommen werden. Variiert wurde dabei die Menge an zugesetztem kolloidalen Silica im Verhältnis von 1:2:3 sowie eine weitere Probe ohne siliciumbasierten Binder. Diese diente dem Vergleich der Probenreihe mit anderen Chargen.

Tabelle 50: Einfluss des kolloidalen Silicas auf die Druckfestigkeit

Probe	kol. Sil. [g]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]		
		600 °C	800 °C	1000 °C
D2R1	5	0,56	1,20	5,67
D2R2	10	1,90	2,46	7,47
D2R3	15	1,87	5,14	12,21
D2R4	0	0,95	1,08	5,24

Betrachtet man die Druckfestigkeiten der Extrudate in Tabelle 50, so erkennt man, dass zwei grundlegende Trends sich abzeichnen: zum einen sorgt eine höhere Konzentration des Additives für eine höhere Druckfestigkeit, zum anderen steigt auch hier wiederum die Druckfestigkeit mit steigender Kalzinierungstemperatur. Allerdings kommt auch zu einigen Abweichungen von diesem Trend. So ist für die Kalzinierungstemperatur von 600 °C die Druckfestigkeit sowohl der Probe mit 5 g Zuschlag niedriger als die jener ohne Zuschlagstoffe, als auch die der Probe mit 15 g niedriger als die jener mit 10 g zugegebenen Additiv. Erst bei höheren Kalzinierungstemperaturen ist der positive Einfluss der Additive auf die Druckfestigkeit deutlich erkennbar, wie auch in Abbildung 70 dargestellt ist.

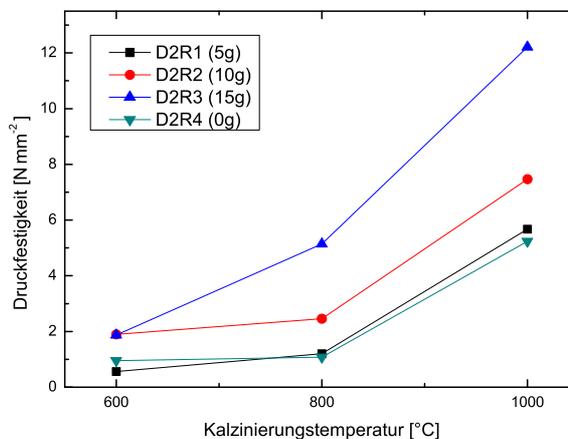


Abbildung 70: Druckfestigkeit in Abhängigkeit der Zugabe kolloidalen Silicas

Vergleicht man zusätzlich die Werte aus Tabelle 50 mit denen für die aus Tabelle 49 zeigt sich jedoch, dass in diesem Fall der Einfluss des kolloidalen Silica relativ gering ist. Im Fall von Probe D1R5 reichen schon 5 g des Additives aus, um auch bei niedrigen Temperaturen eine hohe Druckfestigkeit zu erzielen. Hierfür wird bei den Proben der Serie D2 eine höhere Temperatur und gleichzeitig eine größere Menge des Additives benötigt. Dies zeigt erneut, wie schwer es ist im

Fall von Naturstoffen wie Reispelzenasche eine allgemeinverbindliche Aussage über, die Leistung von Zuschlagstoffen zu treffen. Stattdessen muss für jede Charge eine eigene Rezeptur gefunden werden.

Tabelle 51: Einfluss des kolloidales Silicas auf das Porensystem

Probe	kol. Sil. [g]	Porosität [%]			Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]		
		600 °C	800 °C	1000 °C	600 °C	800 °C	1000 °C
D2R1	5	63,9	66,1	52,1	0,81	0,88	0,49
D2R2	10	61,1	59,4	45,2	0,70	0,67	0,39
D2R3	15	57,8	55,6	40,6	0,62	0,57	0,31
D2R4	0	64,5	65,1	49,9	0,83	0,85	0,45

Neben der Druckfestigkeit stellen die Porosität und das Porenvolumen wichtige Eigenschaften der Extrudate dar. Um den Einfluss der Zugabe von kolloidalem Silica auf diese zu evaluieren wurden die Extrudate mittels Quecksilberintrusion untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 51 aufgeführt.

Wieder lassen sich aus der Tabelle zwei Trends ablesen. Zum einen sinken Porosität und Porenvolumen wie zu erwarten mit steigender Kalzinierungstemperatur. Dies beruht wahrscheinlich vor allem auf dem Verschluss des Porensystems durch Sintervorgänge bei hohen Temperaturen. Darüber hinaus lässt sich auch erkennen dass bei allen Temperaturen die Zugabe von kolloidalen Silica einen negativen Einfluss auf diese Parameter hat. Insbesondere bei Zugabe von 15 g Additiv beträgt das Porenvolumen weniger als 66% des Wertes ohne Zugabe von Silica, wie aus Abbildung 71 entnommen werden kann. Eine geringe Zugabe von 5 g hat jedoch lediglich einen geringen Einfluss auf das Porensystem. In einigen Fällen liegt der erhaltene Wert sogar geringfügig über der Additiv-freien Probe.

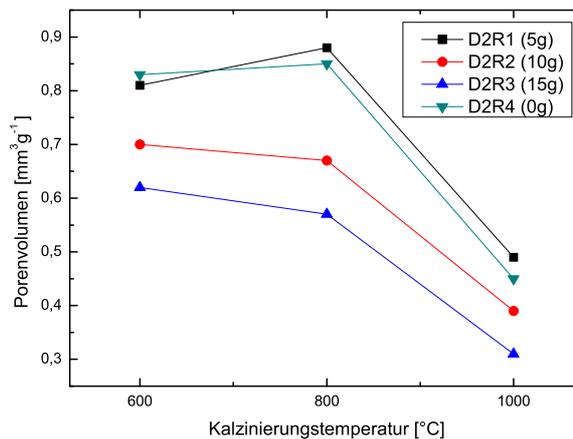


Abbildung 71: Porenvolumen in Abhängigkeit der Zugabe kolloidalen Silicas

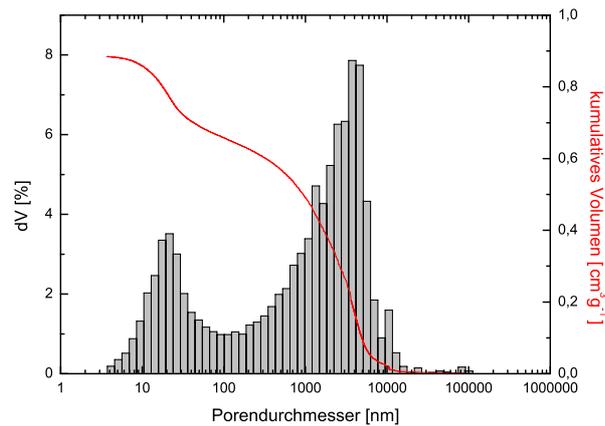


Abbildung 72: Porenweitenverteilung von D2R1-800

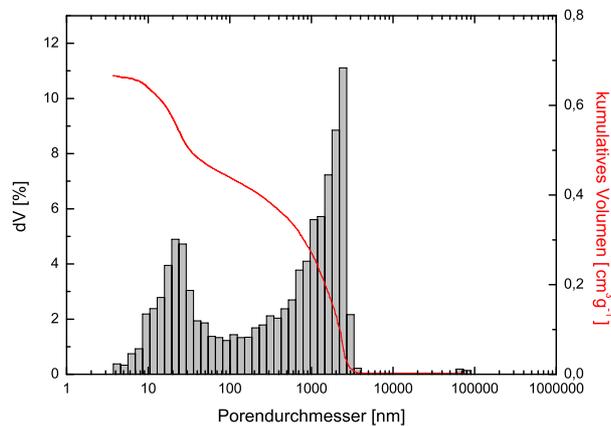


Abbildung 73: Porenweitenverteilung von D2R2-800

Prinzipiell ist auch dieser Trend zu erwarten, da die kolloidalen Partikel des Additives in der Lage sind, sich in den Poren des Reisspelzenaschen-Matrix anzulagern. Grundlegend ist dies der beabsichtigte Sinn der Additiv-Zugabe. Durch die angelagerten und während der Kalzinierung mit der Reisspelzenasche versinterten Partikel wird die Vernetzung und Festigkeit des erhaltenen Formkörpers erhöht. In zu großer Menge können diese Partikel jedoch auch das Porensystem verstopfen.

Tatsächlich lässt sich, betrachtet man die Porenweitenverteilungen für D2R1-4-800 in Abbildung 72-75, erkennen, dass das Maximum der größten Poren mit zunehmenden Gehalt an kolloidalem Binder im Versatz zu kleineren Durchmessern verschiebt. Wie schon bei vorangegangenen Versuchsreihen beschrieben, kann für die Asche D2 eine bimodale Porenweitenverteilung beobachtet werden. Dabei wird durch vorangegangene Beobachtungen angenommen, dass das Maximum bei über 1 μm auf Poren zurückgeführt werden kann, die aus dem Zwischenpartikelvolumen der währ-

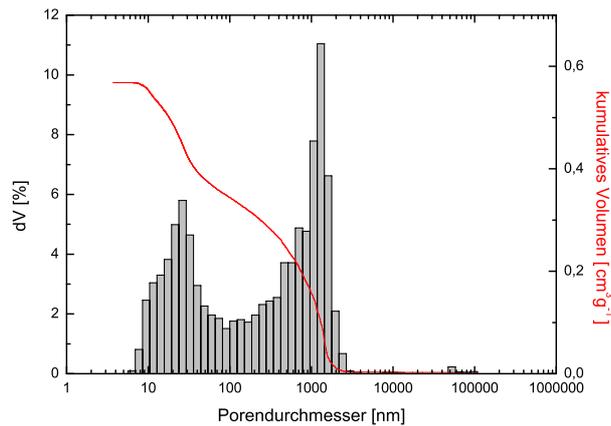


Abbildung 74: Porenweitenverteilung von D2R3-800

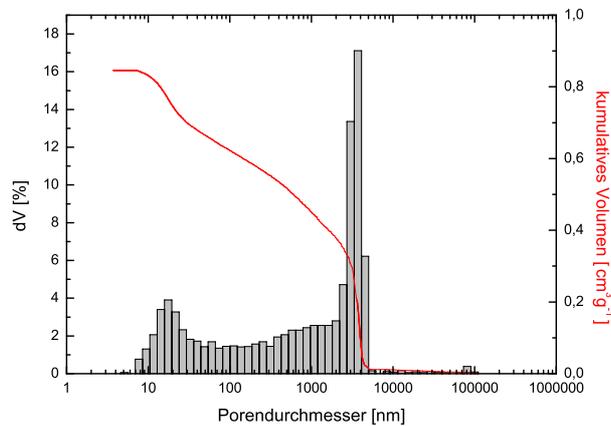


Abbildung 75: Porenweitenverteilung von D2R4-800

rend der Formgebung miteinander verbundenen Ausgangspartikel entstehen. Das dem Versatz ebenfalls hinzugefügte kolloidale Silica befindet sich im Versatz ebenfalls hauptsächlich in diesem Zwischenpartikelvolumen. Es ist daher naheliegend, dass eine mit steigendem Gehalt an Silica zunehmende Verkleinerung dieser Poren darauf zurückzuführen ist, dass sich die Kolloid-Partikel an den Oberflächen der Partikel anlagern und so den Durchmesser der zwischen den Partikeln entstehenden Poren verkleinern.

Anders als das größere Maximum, zeigt das zweite Maximum der Porenweitenverteilung bei etwa 20 nm keine erkennbare Beeinflussung durch die Zugabe von kolloidalem Silica. Dies hat seine Begründung in der Größe der verwendeten kolloidalen Partikel, das verwendete Ludox[®] HS-40 hat nach Herstellerangaben einen Partikeldurchmesser von 12 nm. Porendurchmesser und Partikeldurchmesser befinden sich demnach in derselben Größenordnung. Aus diesem Grund wird der Durchmesser der Poren nicht beeinflusst, da die kolloidalen Partikel zum einen nur in gerin-

gem Maße in die nur wenig größeren Poren der Reisspelzenasche hinein migrieren, zum anderen in Fällen in denen dies dennoch passiert, die Pore nahezu vollständig verschlossen wird. Hierdurch wird sie in der Porenweitenverteilung nicht verschoben, sondern vollständig aus dem mittels Quecksilberporosimetrie detektierbaren Bereich entfernt, wodurch das Maximum der Porenweitenverteilung nicht beeinflusst wird.

Zusammenfassung Zusammenfassend lassen sich einige Punkte festhalten. Grundsätzlich sind silicatische Verbindungen geeignet als Druckfestigkeit-steigernde Additive zu Reisspelzenaschen-Formkörpern. Dabei gibt es jedoch erhebliche Unterschiede zwischen den untersuchten Verbindungen. Der zunächst untersuchte Weg TEOS zu nutzen zeigte den geringsten Effekt und wurde daher nicht weiter verfolgt. Fein gemahlene Siliciumdioxid-Pulver zeigte hingegen gute Ergebnisse. Diese waren zwar schlechter als die mit kolloidalem Silica erreichten Ergebnisse, weshalb auch die Route über Siliciumdioxid-Pulver nicht weiter verfolgt wurde, aber aufgrund seines geringen Preises und relativ einfachen Handhabung könnte Siliciumdioxid-Pulver ein interessanter Ansatz sein, wenn der Kostenfaktor für die Wahl der Reaktionsroute maßgeblicher Bedeutung wäre. Kolloidales Silica zeigte letztlich die beste Leistung, weshalb entschieden wurde für weitere Versuche dieses als Druckfestigkeit stabilisierendes Additiv zu verwenden. Es muss jedoch darauf geachtet werden, nicht zu große Konzentrationen zuzugeben, um eine Verstopfung der Porensysteme zu vermeiden. Schlussendlich konnte erneut ein deutlicher Unterschied zwischen den Ergebnissen der Aschen D1 und D2 festgestellt, selbst wenn alle anderen Parameter unverändert blieben.

4.4.4 Zuschlagstoffe auf Aluminiumbasis

Neben den zuletzt diskutierten Zuschlagstoffen auf Siliciumbasis wurden auch Additive auf Aluminiumbasis erprobt. Hierzu wurde Reisspelzenasche L5 verwendet. Bei dieser handelt es sich um eine sehr reine, unter Laborbedingungen hergestellte Asche. Durch zusätzlich hergestellte Vergleichsproben ohne Binder bzw. mit silicatischem Binder konnte zusätzlich zum Einfluss der Menge und Art Aluminium-basierter Zuschlagstoffe auch der Unterschied zwischen D- und L-Aschen näher untersucht werden.

Für die Versuchsreihe wurden insgesamt drei verschiedene Zuschlagstoffe in variierenden Versatzzusammensetzungen genutzt und miteinander verglichen. Es wurde sowohl die Masse an Reisspelzenasche als auch die an organischen Additiven konstant gehalten. Soweit technisch möglich wurde darüber hinaus auch die eingesetzte Menge an Wasser konstant gehalten. Variiert wurden der Gehalt der eingesetzten anorganischen Bindemittel.

Das Augenmerk in dieser Untersuchung lag auf den Aluminium-basierten Zuschlagstoffen, wobei hierzu Aluminiumphosphat (Summenformel: AlPO_4) und Pseudoböhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) genutzt wurden. Die Wahl von Aluminiumphosphat erfolgte aufgrund seiner bekannten Verwendungsmöglichkeit als Flussmittel. Pseudoböhmit wurde aufgrund seiner feinkristallinen Struktur ausgewählt. Diese ist größtenteils als zweidimensionale Plättchen ausgeformt, mit keiner oder nur einer geringen Ausbreitung in die dritte Dimension und bietet so eine große Oberfläche. Gleichzeitig wandelt es sich bei hohen Temperaturen in Aluminiumoxid um und verspricht so ein geeigneter Kandidat für die Verbrückung zwischen größeren Reisspelzenasche-Partikeln zu sein. [152]

Von beiden additiven Bindematerialien wurden jeweils 1 g, 5 g und 10 g auf 40 g Reisspelzenasche eingesetzt. Darüber hinaus wurden eine Probe ohne anorganisches Bindemittel sowie eine Probe mit Siliciumdioxid als anorganischem Bindemittel hergestellt. Diese beiden Proben dienten dem Vergleich der Reisspelzenasche L5 mit den anderen Reisspelzenaschen-Chargen, um auf

diese Weise die Leistung der in diesem Abschnitt untersuchten Bindermaterialien in die restlichen Untersuchungen dieser Arbeit einordnen zu können.

Darüber hinaus gab es einige Abweichungen innerhalb der Probenreihe. Für die Proben L5R7 bis L5R9 musste der Wasseranteil im Versatz erhöht werden. Dies war notwendig, da ein mit Pseudoböhmit vermengter Versatz bei der sonst verwendeten Wassermenge noch zu trocken war, um rissfrei extrudiert werden zu können. Die höhere Bedarf an Wasser beruht auf einer für Pseudoböhmit spezifischen Interaktion mit Wasser, da es abgesehen von der Pseudoböhmit-Zugabe keine weiteren Unterschiede zwischen der Proben der Serie gab. Aufgrund seiner Struktur besitzt Pseudoböhmit eine große Oberfläche, welche zum einen eine große Menge Wasser chemisorbieren und zum anderen viel Kapillarwasser speichern kann. [152] Dieses so gebundene Wasser stand nun nicht als mehr Kapillarwasser innerhalb des Versatzes zur Verfügung. Da wie in Abschnitt 2.3 ausführlicher dargelegt, der Einfluss des Wassergehaltes vor allem auf der Bildung von Wasserbrücken in Versatz und Grünkörper basiert, ist für genaue Vergleichbarkeit eine gleiche Menge an verfügbarem Kapillarwasser notwendig. Dies wurde versucht mit der Erhöhung der dem Versatz zugegebenen Wassermenge zu erreichen. Dieser Umstand wurde erst bei der Herstellung der Probe L5R7 offensichtlich und diese dadurch unbrauchbar. Da die Charge L5 an diesem Punkt aufgebraucht war, konnten weder weitere Ansätze zur Untersuchung des Einflusses des Wassergehaltes auf Pseudoböhmit-haltige Proben vorgenommen, noch die Probe L5R7 wiederholt werden.

Tabelle 52: Druckfestigkeit der Serie L5

Probe	Wasser [Ma.%]	Zuschlag	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]			
			600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
L5R2	59	-	0,39	0,78	1,18	2,26
L5R3	59	1g AlPO ₄	0,50	0,62	0,72	1,15
L5R4	59	5g AlPO ₄	0,59	0,81	0,92	1,53
L5R5	59	10g AlPO ₄	0,94	1,02	1,92	2,30
L5R6	59	5g SiO ₂	1,33	1,39	1,72	3,03
L5R8	72	5g Al(OH)O	0,91	0,83	0,96	1,21
L5R9	72	10g Al(OH)O	2,89	2,97	3,66	4,15

Druckfestigkeit Die Messwerte der Druckfestigkeit für die hergestellten Proben sind in Tabelle 52 dargestellt. Wie zu erwarten nimmt die Druckfestigkeit bei allen Versatzzusammensetzungen mit steigender Sintertemperatur zu. Betrachtet man nun zunächst die Abhängigkeit der Druckfestigkeit von Art und Menge des anorganischen Bindemittels, so ist feststellbar dass die auftretenden Effekte, insbesondere im Vergleich zur Probe L5R2 (kein Binder), stark von der Sintertemperatur abhängen. So ist bei einer Temperatur von 600 °C unabhängig von der Menge und Art des Binders eine Stabilitätserhöhung feststellbar. Dahingegen ist bei hohen Temperaturen nur noch bei großen Bindermengen eine solche zu L5R2 relative Verbesserung der mechanischen Stabilität erkennbar. Geringe Bindermengen führen sogar zu einer Verringerung der Druckfestigkeit.

Weiterhin kann festgestellt werden, dass beide aluminiumbasierte Bindemittel in ihrer Performance hinter reinem Siliciumdioxid zurück bleiben. Betrachtet wurden dazu die Proben L5R6 (SiO₂), L5R4 (AlPO₄) und L5R8 (Al(OH)O), wie auch grafisch in Abbildung 76 dargestellt. Alle drei Proben wurden mit jeweils 5g des Bindemittels hergestellt. Die mit siliciumbasiertem Bindemittel hergestellte Probe zeigte hierbei bei jeder Temperatur die höchste Druckfestigkeit. Aus diesen

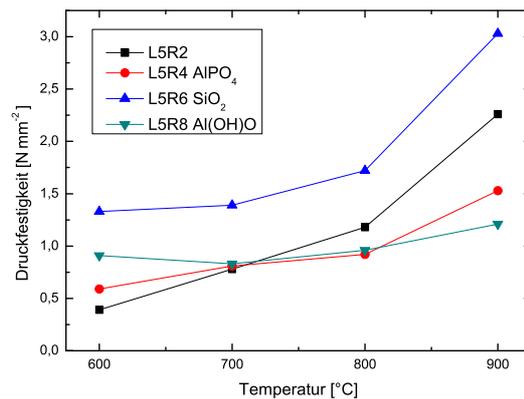


Abbildung 76: Druckfestigkeit in Abhängigkeit des genutzten Binders

Ergebnissen heraus kann daher angenommen werden, dass die verwendeten aluminiumhaltigen Bindemittel silicatischen Bindemitteln in Bezug auf die Druckfestigkeitssteigerung unterlegen sind.

Betrachtet man zuletzt die aluminiumbasierten Bindemittel im Detail, zeigt vor allem L5R9 (Pseudoböhmit, 10 g) eine deutliche Steigerung sowohl gegenüber L5R2, dem reinen Reisspelzenaschen-Extrudat, als auch gegenüber L5R5, dem Phosphat-Binder gleicher Masse. Gegenüber dem reinen Reisspelzenaschen-Extrudat beträgt erhöht sich die Druckfestigkeit zwischen dem 7,4-fachen bei 600 °C und dem 1,8-fachen bei 900 °C. Verglichen mit dem Phosphat liegt die Spanne zwischen dem dreifachen bei 600 °C und ebenfalls dem 1,8-fachen für 900 °C. Zwar verringert sich die Dominanz der Pseudoböhmit-Probe mit höherer Temperatur, sie ist jedoch bei solch hohen Bindemittelmengen für alle getesteten Bedingungen die beste Wahl. Interessanter sind die Ergebnisse für die bereits mit L5R6 (Siliciumdioxid, 5 g) verglichenen Proben. L5R4 (AlPO₄) und L5R8 (Al(OH)O). Hier zeigt bei niedrigeren Temperaturen wiederum Pseudoböhmit die bessere Druckfestigkeit, auch verglichen mit der bindemittelfreien Probe L5R2. Ab 800 °C wird die Druckfestigkeit der Pseudoböhmit-Probe jedoch von der von L5R2 überstiegen, bei 900 °C auch von der von Aluminiumphosphat.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass Bindemittel auf Aluminiumbasis unter Gesichtspunkten der Druckfestigkeit jenen auf Siliciumbasis unterlegen sind. Innerhalb der aluminiumhaltigen Binder zeigt Pseudoböhmit vor allem bei niedrigen Temperaturen die besten Ergebnisse.

Texturelle Daten Betrachtet man zunächst die Daten für das Porenvolumen in Tabelle 53 und die Porosität in Tabelle 54, so lässt sich zunächst grundlegend festhalten, dass es keinen deutlichen und gravierenden Trend für diese Parameter gibt. Wie zu erwarten sind die nach einer Kalzinierung bei 900 °C erhaltenen Werte im Schnitt niedriger, als jene bei niedrigeren Kalzinierungstemperaturen, aber nicht die deutlich niedrigsten wie im Fall der D-Aschen. Dies kann auf die hohe Reinheit der Reisspelzenasche von 98.94 Ma.% Siliciumdioxid nach RFA zurück geführt werden. Da Verunreinigungen im Material die für die Umwandlung in kristalline Systeme benötigte Temperatur absenken, konnte diese sehr reine Asche diesem oftmals für die Porensysteme schädlichen Prozess selbst bei 900 °C standhalten. [80]

Tabelle 53: Porenvolumen der Serie L5

Probe	Zuschlag	Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]			
		600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
L5R2	-	0,60	0,62	0,63	0,56
L5R3	1g AlPO ₄	0,62	0,67	0,61	0,66
L5R4	5g AlPO ₄	0,63	0,68	0,55	0,58
L5R5	10g AlPO ₄	0,59	0,56	0,59	0,61
L5R6	5g SiO ₂	0,57	0,54	0,56	0,54
L5R8	5g Al(OH)O	0,54	0,58	0,62	0,58
L5R9	10g Al(OH)O	0,61	0,66	0,57	0,58

Tabelle 54: Porosität der Serie L5

Probe	Zuschlag	Porosität [%]			
		600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
L5R2	-	56,7	57,6	58,1	55,2
L5R3	1g AlPO ₄	57,5	59,6	57,2	59,1
L5R4	5g AlPO ₄	58,2	59,8	54,6	56,1
L5R5	10g AlPO ₄	56,4	55,3	56,4	57,4
L5R6	5g SiO ₂	55,6	54,3	55,3	54,1
L5R8	5g Al(OH)O	54,2	56,0	57,5	55,9
L5R9	10g Al(OH)O	57,3	59,0	55,7	56,2

Ein weitere beobachteter Punkt ist, dass selbst hohe Bindemittelmengen von 10 g die Ergebnisse nicht nennenswert herabsetzen. Dies kann damit erklärt werden, dass die in diesen Versuchen eingesetzten Binder sich in der selben, oder nur geringeren Größenordnung wie die Partikel der Reisspelzenasche befanden, welche durch Sieben auf eine Größe von 32 µm bis 50 µm klassiert worden waren.

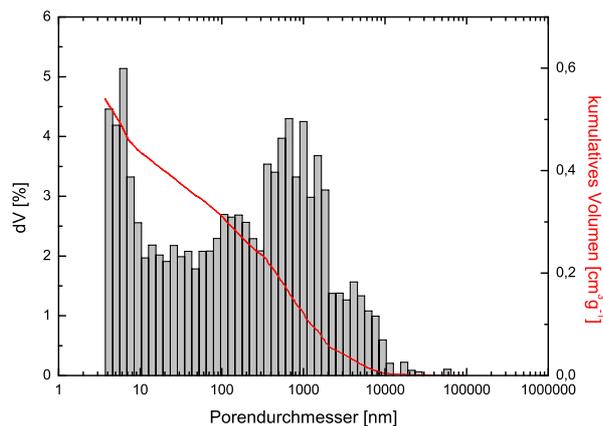


Abbildung 77: Porenweitenverteilung von L5R8-600

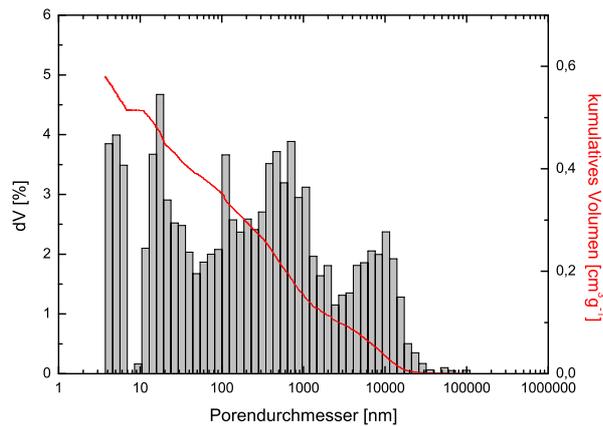


Abbildung 78: Porenweitenverteilung von L5R8-700 (5 g AlO(OH))

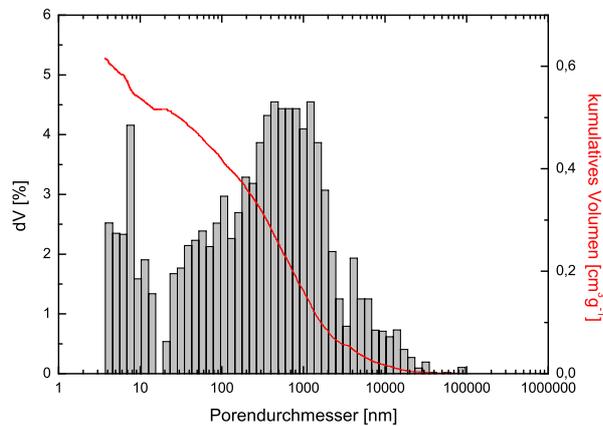


Abbildung 79: Porenweitenverteilung von L5R8-800 (5 g AlO(OH))

Betrachtet man zusätzlich die in Abbildung 77 bis 80 dargestellten Porenweitenverteilungen bei verschiedenen Kalzierungstemperaturen (exemplarisch wurde Probe L5R8 ausgewählt), wird ersichtlich, dass auf Asche L5 basierende Formkörper eine wesentlich gleichmäßigere Porenweitenverteilung aufzeigen als die anderer Aschen. Zwar können auch in Abbildungen 77, 79 und 80 zwei Maxima an ungefähr denselben Stellen wie zuvor ausgemacht werden, jedoch sind diese wesentlich weniger dominant gegenüber den restlichen Poren. Darüber hinaus kann selbst bei hohen Kalzinierungstemperaturen keine Verschiebung der Maxima ausgemacht werden.

Auch im Fall der Porenweitenverteilung bestätigt sich, dass reine Reisspelzenaschen wesentlich temperaturstabiler sind als die bisher untersuchten D-Aschen. Weder verschieben sich die Positionen der Maxima in den Porenweitenverteilungen, noch gibt es eine so große Verringerung des Anteils kleiner Poren durch Sinterprozesse, wie im Fall der D-Aschen.

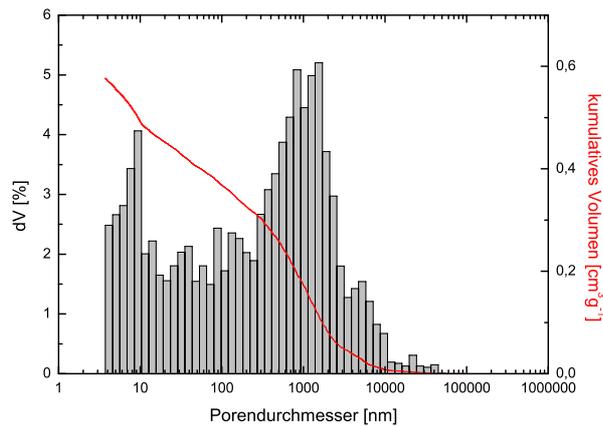


Abbildung 80: Porenweitenverteilung von L5R8-900 (5 g AlO(OH))

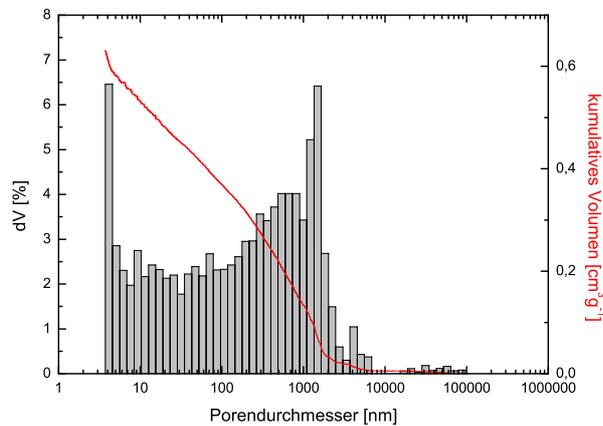


Abbildung 81: Porenweitenverteilung von L5R2-800 (Ohne Zuschlagstoff)

Neben dem Einfluss der Temperatur auf Formkörper aus Reisspelzenasche und Aluminium-basierten Zuschlagstoffen ist auch der Unterschied zwischen den verschiedenen Zuschlagstoffen von Interesse. Betrachtet man die Abbildungen 81 bis 83 gezeigten Porenweitenverteilungen zusammen mit Abbildung 79 gezeigten (Probe 5 g AlO(OH)/800 °C), welche bereits im Zusammenhang mit dem Temperatureinfluss gezeigt wurde, zeigt sich bei den drei Proben in Abbildung 81 bis 83 ein relativ scharfer Anstieg zu einem ersten Maximum bei etwa 1000 nm.

Dieses gut definierte Verteilung der aus dem Zwischenpartikelvolumen der Reisspelzenaschenpartikel entstandenes Porengruppe kann daraus erklärt werden, dass das Ausgangsmaterial durch Sieben eine klar definierte Partikelgrößenverteilung besaß.

Die mit Pseudoböhmit hergestellte Probe L5R8-800 (Abb. 79) wies hingegen eine breitere Verteilung auf. Diese Beobachtung, die auch für die anderen mit Pseudoböhmit hergestellten Proben gemacht werden kann, kann auf zwei Faktoren zurück geführt werden. Zum einen wiesen bereits

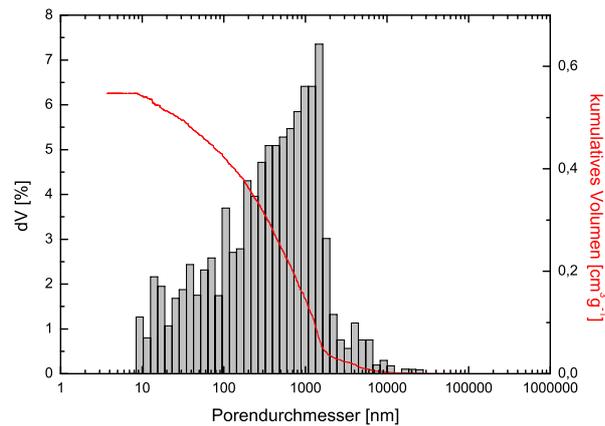


Abbildung 82: Porenweitenverteilung von L5R4-800 (5 g AlPO₄)

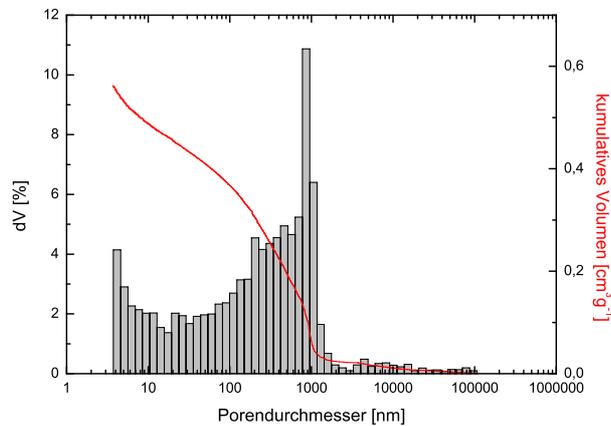


Abbildung 83: Porenweitenverteilung von L5R6-800 (5 g SiO₂)

die feinen eher zweidimensional geformten Pseudoböhmit-Ausgangspartikel eine breite Partikelgrößenverteilung auf. Dies führt, wie in vorangegangenen Abschnitten bereits diskutiert, zu einer breiten Porenweitenverteilung. Zum anderen entsteht durch die Kalzinierung von Pseudoböhmit aus diesem γ -Aluminiumoxid. [153] Dieses weist eine charakteristische Mesoporenstruktur mit Poren im Bereich von 10 nm auf, wie im Vergleich von Abbildung 80 (Pseudoböhmit) und Abbildung 81 (ohne Zuschlagstoff) gut zu erkennen.

Zusammenfassung Abschließend lässt sich sagen, dass Zuschlagstoffe auf Aluminiumbasis geeignet sind, um Formkörper aus Reisspelzenasche zu stabilisieren. Allerdings ist dieser Effekt geringer als für gleiche Mengen Silicium-basierter Zuschlagstoffe. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die verwendeten Zuschlagstoffe keinen nennenswerten negativen Einfluss auf die Porensysteme der Formkörper haben. Weder die Menge noch die Art der zugegebenen

Aluminium-basierten Zuschlagstoffe hat die textuellen Daten systematisch beeinflusst. Einzig auf Pseudoböhmit basierende Formkörper besaßen eine weniger scharf definierte Porenweitenverteilung. Auch wenn so keine Möglichkeit der gezielten Beeinflussung der Porensysteme aufgezeigt werden konnte, heißt dies, dass die Additivmenge auf andere Parameter wie Druckfestigkeit hin optimiert werden kann, ohne hierdurch einen negativen Einfluss auf das Porensystem befürchtet werden muss. Schlussendlich konnte gezeigt werden, dass reine, unter Laborbedingungen hergestellte Reisspelzenaschen wesentlich resistenter gegenüber Texturveränderungen bei hohen Temperaturen sind.

4.5 Holzspäne als Template zur Porengenerierung

Eine weit verbreitete Methode Porosität innerhalb von Festkörpern zu erzeugen ist die Verwendung von Templaten. Diese werden in den Versatz eingebracht und anschließend, in einem der Formgebung nachfolgenden Schritt, wieder entfernt. An ihrer Stelle bleibt daraufhin ein Hohlraum zurück, welcher die Porosität des Materials erzeugt, bzw. diese im Zusammenspiel mit anderen vorhandenen Porensystemen erhöht. Durch Variation der Eigenschaften des Templatmaterials können auf diese Weise auch die Eigenschaften, wie Größe oder Form der erzeugten Pore gezielt beeinflusst werden. Um dieses Verhalten auch bei den vorliegenden Reisspelzenasche zu untersuchen wurden zwei Versuche gemacht. Zunächst wurde unporöses Siliciumdioxid S1 mit einer Partikelgröße von 10 µm als Referenzsystem genutzt und im Anschluss Reisspelzenasche der Charge D3.

Tabelle 55: Holzspäne als Porentemplate in Siliciumdioxid-Formkörpern

Probe	Holzspäne [g]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]	Porosität [%]	Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]
S1	0	2,06	43,0	0,34
S1R39	1	1,61	49,7	0,45
S1R38	2	0,91	49,1	0,44
S1R33	3	0,68	50,0	0,45

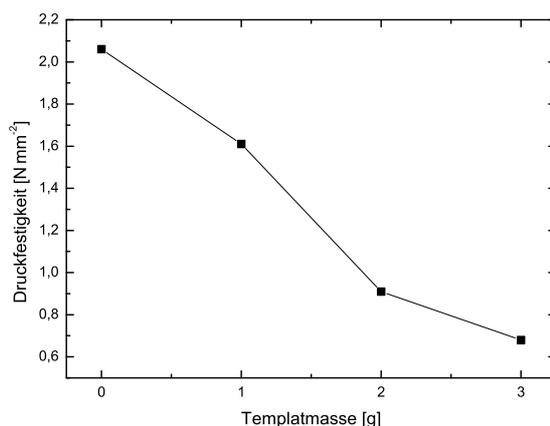


Abbildung 84: Druckfestigkeit in Abhängigkeit der Templatmasse

Siliciumdioxid-Formkörper Betrachtet man zunächst die in Tabelle 55 aufgeführten Werte für die Druckfestigkeit der Proben aus Siliciumdioxid, so ist zu erkennen dass die Stabilität der Formkörper mit steigendem Anteil von Holz im Ausgangsmaterial abnimmt. Die Probe S1 wurde dabei ohne jede Zugabe von Templatmaterial hergestellt und S39, S38 und S33 mit den jeweils vermerkten Massen. Dieser Druckfestigkeitsabfall, in Abbildung 84 dargestellt, wurde erwartet, da wie in vorangegangenen Abschnitten bereits beobachtet und diskutiert, die Druckfestigkeit eines Formkörpers mit steigender Porosität abnimmt.

Wie ebenfalls aus Tabelle 55 entnommen werden kann, steigen Porosität und Porenvolumen durch die Zugabe von 1 g des Templatmaterials gegenüber der templatfreien Probe deutlich an.

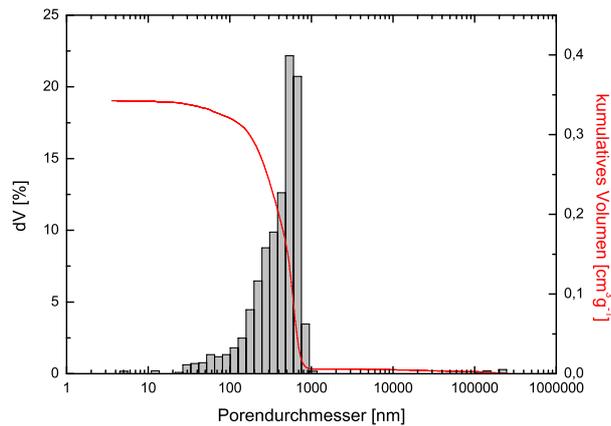


Abbildung 85: Porenweitenverteilung von S1-1000 (0 g Holzspäne)

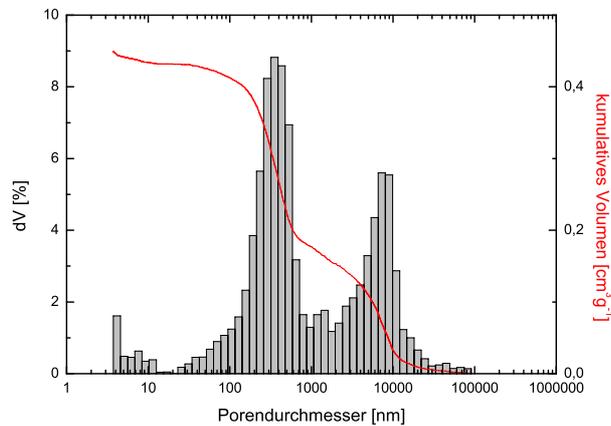


Abbildung 86: Porenweitenverteilung von S1R39-1000 (1 g Holzspäne)

Darüber hinaus hat die Zugabe von größeren Mengen an Templatmaterial jedoch keinen nennenswerten Einfluss auf Porosität und Porenvolumen.

Betrachtet man im Gegensatz dazu jedoch die Porenweitenverteilung der einzelnen Proben in Abbildung 85 bis 88, stellt sich ein anderes Bild dar. Während die Templatmaterial-freie Referenzprobe S1-1000, Abbildung 85, nur ein einzelnes Maximum in der Porenweitenverteilung bei etwa 600 nm bis 750 nm aufweist, zeigt sich bei S1R39-1000, Abbildung 86, durch die Zugabe von nur 1 g Templatmaterial zum Versatz ein zweites, gut erkennbares Maximum bei etwa 8 μm . Eine weitere Erhöhung der Templatmaterial-Masse verbreitert dieses Maximum noch einmal deutlich bis zur Entstehung von Poren mit 12 μm Durchmesser. Es konnte also klar gezeigt werden, dass Templatmaterialien, wie die hier verwendeten Holzspäne, geeignet sind Porensysteme zu erzeugen, wenn auch die Druckfestigkeit dadurch abnimmt.

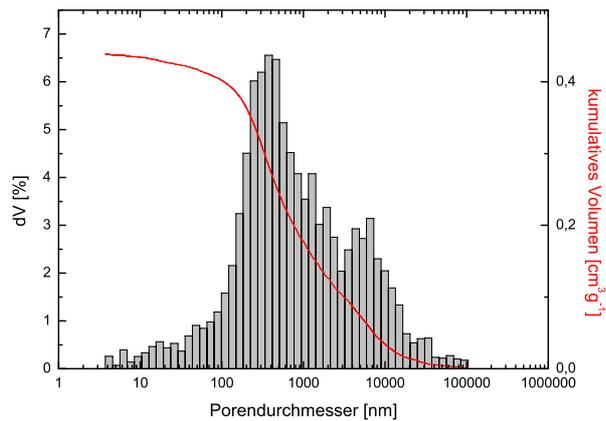


Abbildung 87: Porenweitenverteilung von S1R38-1000 (2g Holzspäne)

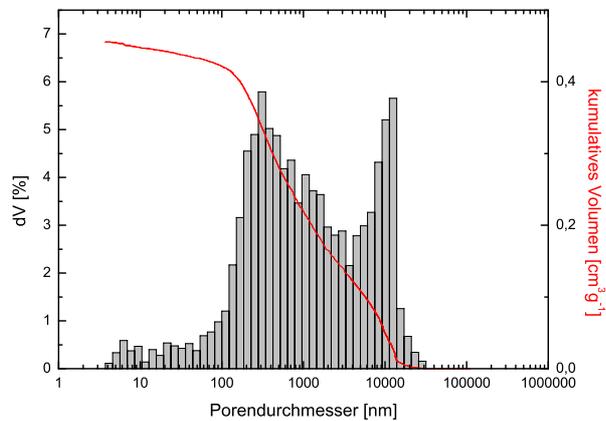


Abbildung 88: Porenweitenverteilung von S1R33-1000 (3g Holzspäne)

Da bei einer Zugabe von 3g Holzspänen im Fall der Siliciumdioxid-Formkörper kein Einfluss auf Porenvolumen und Porosität festgestellt werden konnte, wurde im Fall der Reisspelzenaschen-Formkörper die eingesetzte Masse Holzspäne auf 5g erhöht. Mit D3R7 wurde ein Templatmaterial-freier Formkörper gleicher Versatzzusammensetzung als Referenz genutzt.

Reisspelzenaschen-Formkörper Betrachtet man nun die Zugabe von Holzspänen zu Reisspelzenasche, lässt sich aus Tabelle 56 entnehmen, dass die Druckfestigkeit erwartungsgemäß auch im Fall von Reisspelzenasche mit steigender Templatmaterial-Masse abnimmt. Gleichzeitig steigen sowohl Porosität als auch Porenvolumen spürbar an. In diesem Fall lässt sich sogar zeigen, dass durch weiter erhöhte Templatmaterial-Masse Porosität und Porenvolumen gegenüber geringen Templatmaterial-Massen noch weiter gesteigert werden konnten. Relativ zueinander fällt jedoch die Reduktion des Stabilität stärker aus als die Steigerung des Porenvolumens. So sinkt

Tabelle 56: Holzspäne als Porentemplate in Reisspelzenaschen-Formkörpern

Probe	Holzspäne [g]	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]	Porosität [%]	Porenvolumen [$\frac{cm^3}{g}$]
D3R7	0	6,45	49,7	0,47
D3R10	1	3,44	59,4	0,67
D3R9	5	1,70	69,1	1,01

die Stabilität durch Zugabe von 5 g der Späne auf ein Viertel ihres Ursprungswertes, während das Porenvolumen lediglich verdoppelt wird.

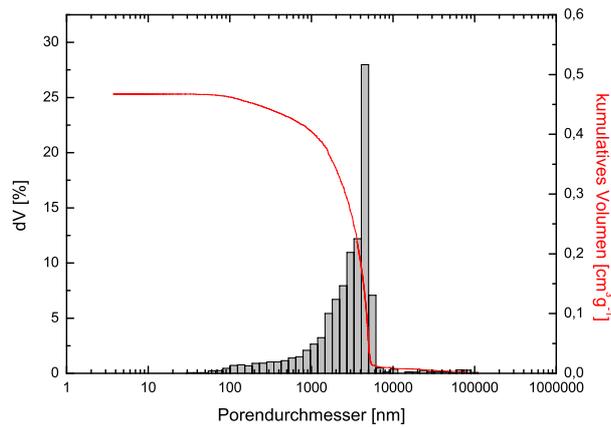


Abbildung 89: Porenweitenverteilung von D3R7-800 (0g Holzspäne)

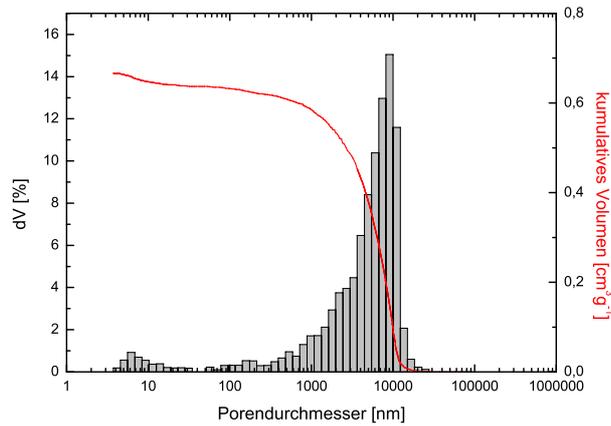


Abbildung 90: Porenweitenverteilung von D3R10-800 (1g Holzspäne)

Betrachtet man die Porenweitenverteilungen in Abbildungen 89 bis 91 zeigen sich weitere Effekte der Templatmaterial-Zugabe. Zum einen ist das Entstehen kleiner Porenweiten unterhalb von

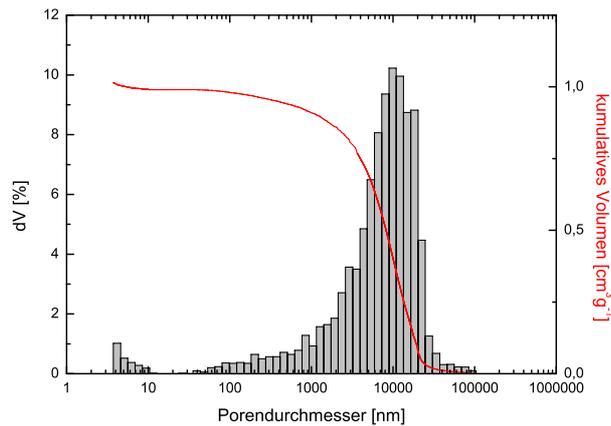


Abbildung 91: Porenweitenverteilung von D3R9-800 (5g Holzspäne)

10 nm zu erkennen. Die Entstehung dieser Peaks lässt sich auch für die zuvor diskutierten Versuche mit Siliciumdioxid erkennen. Zurückzuführen sind diese Peaks möglicherweise wiederum auf aus der Holzmatrix der Templatmaterialien entstandene Strukturen, welche mit denen der Reisspelzenaschen verglichen werden können. Um diese Poren sichtbar zu machen wurde Asche D3 verwendet, deren eigene Porosität im Zuge der Veraschung verloren gegangen war (siehe Abschnitt 4.1). Dies lässt interessante Möglichkeiten für Formkörper auf Reisspelzenbasis vermuten, bei denen unveraschte Reisspelzen in eine Matrix aus anderem Versatzmaterial eingefügt werden und ihre Porosität erst im Zuge der Grünkörper-Kalziniierung erhalten.

Der zweite beobachtete Effekt war, wie auch bei den Versuchen mit Siliciumdioxid, die Entstehung und Verbreiterung eines durch die Templatmaterial-Zugabe entstandenen Maximums bei $8\ \mu\text{m}$, welches sich bei Zugabe großer Templatmassen bis deutlich über $12\ \mu\text{m}$ große Poren ausdehnte. In diesem Fall überlagerte sich dieses Maximum allerdings mit dem Maximum der aus dem Zwischenpartikel-Volumen der Reisspelzenaschen-Partikel entstandenen Poren. Es konnte daher gezeigt werden, dass die Entstehung der aus dem Templatmaterial erzeugten Poren unabhängig von den aus dem Reisspelzenmaterial erzeugten Porensystemen ist.

Zusammenfassung Es konnte gezeigt, dass Template eine geeignete Methode sind, die Porosität in Formkörpern aus Reisspelzenasche zu erhöhen. Noch entscheidender ist, dass Templatmaterialien geeignet sind, um gezielt Makroporen eines gewünschten Durchmessers einzuführen. Jedoch verringern die so erzeugten Poren die mechanische Stabilität erheblich, sodass abgewogen werden muss zwischen der erzeugten Porosität und der verlorenen Stabilität. Darüber hinaus wurden durch die Templatmaterialien auf Holzbasis geschaffene Porensysteme im Bereich von unter 10 nm beobachtet.

4.6 Pseudomorphe Transformation von Reisspelzenasche

In den vorangehenden Abschnitten wurden bereits eingehend die Leistungsfähigkeit und Praktikabilität von Reisspelzenasche als Ausgangsmaterial für poröse Festkörper diskutiert. Dennoch bleibt trotz der aufgezeigten Ansätze ein Nachteil bestehen, der sowohl in der Natur des biogenen Ausgangsmaterials als auch in der Methode der Formgebung durch Extrusion liegt. Die Verteilung der Porengrößen solcherart gefertigter Formkörper ist sehr breit gefächert und eine definierte Porenweitenverteilung kaum zu erzeugen. Für viele Anwendungen ist dies aber notwendig oder zumindest von großem Vorteil. Daher wurde nach Wegen gesucht, innerhalb der auf Reisspelzenasche basierten Körper eine solche wünschenswert enge Porenweitenverteilung zu erschaffen. Eine Möglichkeit hierzu stellt die pseudomorphe Transformation dar. Anders als bisherige Ansätze, welche das Material bereits in der Phase vor oder während der Extrusion beeinflussten, stellt diese Methode eine Möglichkeit der nachträglichen Modifikation dar. Dazu wird die Oberfläche des Ausgangsmaterials von der eingesetzten Reaktionslösung aufgelöst und anschließend durch geeignete gewählte Reaktionsbedingungen in Form von MCM-41 wieder aufgebaut. Dieses MCM-41 stellt eine in Abschnitt 2.9 näher beschriebene silicatische Struktur dar. Abhängig von den Reaktionsbedingungen wie Tensidkonzentration, Temperatur und Einwirkdauer, kann entweder die Bulkphase des Materials größtenteils unverändert erhalten und nur die Oberfläche verändert, oder das gesamte Ausgangsmaterial umgewandelt werden. Interessant an dieser Methode ist, dass so gezielt nur die Oberfläche verändert werden kann. Bestehende Körper, wie die in vorangegangenen Absätzen diskutierten Extrudate, können auf diese Weise unter Formerhalt mit einer definierten Porosität versehen werden.

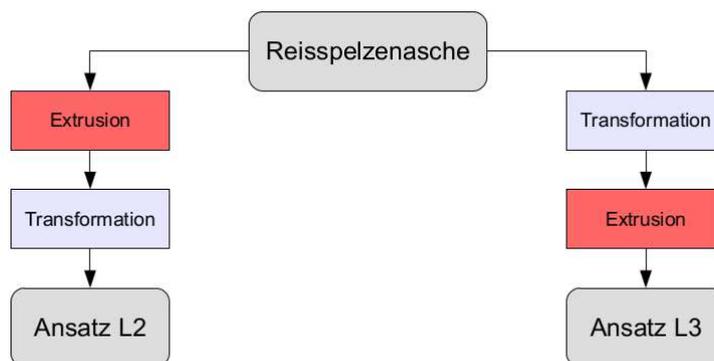


Abbildung 92: Schema der Reaktionsführung

Um dies auf die Extrusion von Reisspelzenasche zu übertragen wurden wie in Abschnitt 3.9 beschrieben, zwei verschiedene Routen gewählt. Eine vereinfachte Darstellung gibt Abbildung 92. Im ersten Fall, welcher als *L2* bezeichnet wird, wurden auf etabliertem Weg (siehe Abschnitt 4.2) erhaltene Extrudate aus Reisspelzenasche genutzt und nachträglich einer pseudomorphen Transformation unterzogen. Ein Vorteil dieses Ansatzes bestand aus der Generierung der MCM-41 eigenen Porosität gezielt an der Oberfläche der vorhandenen Makroporen des Formkörpers. Material, das sich nach der Formgebung im Inneren der Formkörper-Bulkphase befand, wurde dabei nicht verändert. Zusätzlich hat diese Methode den Vorteil, dass die so erzeugte Porosität nicht mehr der sowohl mechanischen als auch thermischen Belastungen des Formgebungs- und Kalzinierungsprozesses ausgesetzt sein würden.

Darüber hinaus wurde ein zweiter Reaktionspfad gewählt, um poröse Formkörper aus Reisspelzenasche herzustellen, welcher als *L3* bezeichnet wird. Bei diesem wurde zunächst die Reisspelzenasche einer pseudomorphen Transformation unterzogen und anschließend extrudiert. Es wurde angestrebt auf diese Weise aus der Reisspelzenasche ein bereits geordnetes Material zu schaffen, welches anschließend extrudiert auch einen Formkörper mit eben dieser geordneten Porenstruktur ergeben würde. Durch die Transformation in Pulverform hatte das Material eine größere zugängliche Oberfläche in Kontakt mit der Transformations-Lösung. Auf diese Weise konnte theoretisch eine wesentlich vollständigere Umsetzung erfolgen.

Tabelle 57: Transformationslösungsmenge der Serien L2 und L3

Probe	NaOH
L2R1-700	-
L2R1-700-0,13	0,13 M
L2R1-700-0,3	0,30 M
L3R1-700	0,30 M
L3R2-700	0,30 M

Im Zuge dieser Versuche wurden schlussendlich fünf Proben erhalten, welche aus Tabelle 57 entnommen werden können. Bei den Proben der Reihe L2 handelt es sich zunächst um extrudierte Formkörper auf Reisspelzenbasis, welche nachträglich modifiziert wurde. Dabei stammten alle drei Proben aus demselben Extrusionsvorgang und wurden anschließend unterschiedlich nachbehandelt. L2R1-700 stellt ein Referenzmaterial dar, das nicht transformiert wurde. Es diente zum Vergleich der transformierten Extrudate mit nicht transformierten. L2R1-700-0,13 und L2R1-700-0,3 sind nach der Extrusion wie in Abschnitt 3.9.2 beschrieben mit jeweils unterschiedlichen Transformations-Lösungen transformiert worden. Hierbei beschreibt die letzte Zahl (0,13 bzw. 0,3) die jeweilige Molarität des Natriumhydroxides in der Transformations-Lösung. Der aus dieser resultierende unterschiedliche pH-Wert der Lösung führt zu einer Veränderung der Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit des Silicas. Diese ist für beide Vorgänge pH-Wert-abhängig, allerdings in unterschiedlichem Maße, woraus die Möglichkeit entsteht, auf diese Weise die Entstehung des MCM-41-Materials zu beeinflussen. [154][155]

Die Proben L3R1-700 und L3R2-700 verkörpern hingegen den zweiten oben aufgeführten Ansatz. In ihrem Fall wurde zuerst das Ausgangsmaterial transformiert und im Anschluss danach extrudiert. Der Unterschied zwischen diesen beiden Proben liegt dabei im Zeitpunkt der Tensid-Entfernung, einem wichtigen Teilschritt der pseudomorphen Transformation. Wie unter Abschnitt 3.9 näher beschrieben erfolgt die MCM-41-Genese durch eine tensidhaltige Transformations-Lösung. Diese verbleibt nach der Transformation im Material und muss anschließend entfernt werden. Im Fall von L3R1-700 geschah dies erst nach der Durchführung der Extrusion. Die Tenside der Transformations-Lösung befanden sich somit während der mechanischen Belastung des Extrusionsvorganges noch im transformierten System und wurden erst bei der Kalzinierung des Grünkörpers entfernt.

Im Fall der Probe L3R2 wurden die Tenside im Gegensatz dazu direkt nach der Transformation, und somit noch vor der Extrusion, ebenfalls durch eine Kalzinierung entfernt. Diese frühere Entfernung hatte theoretisch einen besseren, ungehinderten Kontakt der silicatischen Reisspelzenaschenpartikel während der Extrusion zur Folge. Dahingegen führten die im Fall von L3R1 noch im Versatz vorhandenen organischen Restanteile möglicherweise zu einer Trennung zwischen den Silicapartikeln der Asche, wodurch sich diese im Zuge der Formgebung nur in einem geringe-

ren Umfang miteinander verbinden konnten. Ein Vorteil von L3R2 gegenüber L3R1 könnte somit die verstärkte Ausbildung von Silicabrücken zwischen den Aschepartikel und somit eine gesteigerte Druckfestigkeit sein. Von Nachteil war bei dieser Reaktionsführung jedoch, dass die im Zuge der Transformation gebildeten MCM-41-Strukturen so nicht durch die Tenside stabilisiert wurden und anfälliger gegenüber dem auf sie wirkenden Extrusionsdruck waren. Da angenommen wird, dass die gebildeten MCM-41 Systeme eine geringere Druckfestigkeit aufweisen als die ursprüngliche massive Siliciumdioxid-Phase, wäre somit eine starke Verringerung von Porenvolumen und Porosität nach der Extrusion zu erwarten.

4.6.1 Druckfestigkeit

Betrachtet man nun zunächst die in Tabelle 58 aufgeführten Druckfestigkeiten, lässt sich zunächst erkennen, dass jede der transformierten Proben eine Verringerung der mechanischen Stabilität gegenüber der nicht transformierten Probe L2R1-700 aufweist. Diese ist mit $2,91 \frac{N}{mm^2}$ die stabilste der Proben.

Tabelle 58: Druckfestigkeit der Serien L2 und L3

Probe	M NaOH	Druckfestigkeit [$\frac{N}{mm^2}$]
L2R1-700	-	2,91
L2R1-700-0,13	0,13 M	2,07
L2R1-700-0,3	0,30 M	1,27
L3R1-700	0,30 M	2,67
L3R2-700	0,30 M	1,61

Blickt man anschließend auf die Reihe L2, so ist darüber hinaus ersichtlich, dass mit steigender NaOH-Konzentration in der Transformations-Lösung die Druckfestigkeit erst von $2,91 \frac{N}{mm^2}$ im Fall der unbehandelten Probe L2R1-700 auf $2,07 \frac{N}{mm^2}$ für L2R1-700-0,13 und dann auf $1,27 \frac{N}{mm^2}$ für L2R1-700-0,3 fällt. Es liegt die Vermutung nahe, dass durch die höhere Konzentration der Transformations-Lösung ein größerer Teil des Material umgesetzt worden ist. Dies würde bedeuten, dass wie erwartet die Bildung von MCM-41 einen nachteiligen Einfluss auf die mechanische Stabilität der Formkörper hat. Dies deckt sich mit der eingangs erfolgten Beobachtung, dass sämtliche transformierten Proben eine verringerte Stabilität aufweisen.

Im Fall der beiden Proben L3R1 und L3R2 lässt sich mit einem Blick auf Tabelle 58 zunächst feststellen, dass L3R2 eine geringere Druckfestigkeit aufweist als L3R1. Hierbei war L3R2 die Probe, deren Tenside bereits vor dem Extrusionsvorgang entfernt worden waren. Dahingegen wurde selbige Tenside im Fall L3R1 erst nach der Extrusion entfernt. Die Art dieser unterschiedlichen Vorbehandlung hat also einen erheblichen Einfluss auf die Druckfestigkeit der Proben, da die Druckfestigkeit von L3R2 mit $1,61 \frac{N}{mm^2}$ lediglich bei 60% der Druckfestigkeit von L3R1 mit $2,67 \frac{N}{mm^2}$ liegt.

Vergleicht man zuletzt alle unter gleichen Bedingungen und mit gleichen Transformations-Lösung umgesetzten Formkörper (L2R1-700-0,3, L3R1-700 und L3R2-700), zeigt sich, dass L3R1-700 am stabilsten und L2R1-700-0,3 am wenigsten stabil ist. Die Probe L3R2-700, welche vor der Extrusion erst transformiert (Ansatz L3) und dann kalziniert wurde, liegt zwischen diesen beiden Proben. Auf diese Weise wurden bei dieser Probe bereits vor der Extrusion die Transformations-Tenside entfernt.

Bezüglich der Druckfestigkeit kann somit gesagt werden, dass unter den untersuchten Bedingungen eine Extrusion nach der Transformation besser ist. Eine Transformation der fertiggestellten Formkörper nach der Extrusion erzeugt hingegen weniger stabile Proben.

4.6.2 Struktur und Textur

Neben der mechanischen Festigkeit steht vor allem der Einfluss der pseudomorphen Transformation auf die Porensysteme im Mittelpunkt des Interesses. Es wurde untersucht, ob mittels der Umwandlung in MCM-41-Strukturen eine Erhöhung der Oberfläche, des spez. Porenvolumen sowie eine schmalere Porenweitenverteilung erreicht werden konnte. Zu diesem Zweck wurden die Ausgangsmaterialien sowie die erhaltenen Probenstücke mithilfe von Stickstoff-Tieftemperatur-Sorption und Quecksilberintrusion analysiert.

Tabelle 59: Oberfläche nach BET der Serien L2 und L3

Probe	MNaOH	$A(BET) [\frac{m^2}{g}]$
RSA (L2/L3)	-	297
L2R1-700	-	135
L2R1-700-0,13	0,13 M	136
L2R1-700-0,3	0,30 M	105
L3-0,3	0,30 M	347
L3R1-700	0,30 M	113
L3R2-700	0,30 M	109

Die spez. Oberfläche der verwendeten Reisspelzenasche betrug dabei $297 \frac{m^2}{g}$ nach BET. Vergleicht man diesen Wert zunächst mit jenen der in Tabelle 59 dargestellten Proben, so lässt sich generell eine Reduktion der Oberfläche durch den Extrusionsvorgang beobachten. Einerseits ist dies zu erwarten, da aus der Literatur bekannt ist, dass durch den Druck während des Extrusionsvorganges viele Strukturen innerhalb des Ausgangsmaterials kollabieren und zerstört werden. [19] Andererseits ist es das Ziel der pseudomorphen Transformation, diesem Vorgang durch eine Erhöhung der Oberfläche entgegen zu treten. Die Feststellung, dass weiterhin alle Proben eine kleinere Oberfläche als die des Ausgangsmaterials besitzen, zeigt dass dieses Ziel nicht vollständig erreicht werden konnte.

Betrachtet man die Werte in dieser Tabelle genauer können, weitere Feststellungen getroffen werden. Betrachtet man dafür zunächst die Proben der Serie L2, die zunächst extrudiert und im Anschluss daran transformiert wurden, stellt man fest, dass die Oberflächen von L2R1-700, der nur extrudierten Probe, nur wenig unter dem Wert der zusätzlich transformierten Probe L2R1-700-0,13 liegt. Die mit höherem Gehalt an Natriumhydroxid transformierte Probe L2R1-700-0,3 liegt sogar $30 \frac{m^2}{g}$ unter diesen beiden Proben. Hier kann daher ein kaum vorhandener oder sogar negativer Einfluss der Transformation auf die BET-Oberfläche festgestellt werden.

Im Fall der Serie L3, die zunächst transformiert und dann extrudiert wurde, kann grundlegend derselbe negative Einfluss festgestellt werden. Sowohl L3R1-700 als auch L3R2-700 besitzen eine kleinere BET-Oberfläche als L2R1-700, ein aus der Ausgangsasche L2/L3 nur mittels Extrusion hergestellter Formkörper. Dabei zeigt jedoch die transformierte (und kalzinierte) Asche L3-0,3, mit einer Oberfläche von über $1000 \frac{m^2}{g}$ durchaus, dass aus dieser Reisspelzenasche vor der Extrusion hochporöse Pulver erzeugt werden konnten. Erst nach der Formgebung musste festgestellt werden, dass ein großer Teil dieser Oberfläche verschwunden ist. Dies kann durch zwei Mechanis-

men geschehen sein: entweder durch tatsächliche Zerstörung der Porensysteme oder durch einen Verschluss der zur Oberfläche führenden Poren. Durch letzteren Vorgang würden die zur Bestimmung der Oberfläche genutzten Stickstoff-Moleküle die Porensysteme im Inneren nicht erreichen und folglich nicht detektieren (siehe Absatz 3.11.3). Dies ist jedoch unwahrscheinlich wie der geringe Unterschied zwischen L3R1-700 und L3R2-700 zeigt. Im Fall von L3R1-700 wurden nach der Extrusion die Transformations-Tenside entfernt, wodurch durch Templat-Effekte weitere neue Poren entstehen. Diese neuen Poren würden wiederum einen Transport der Stickstoff-Moleküle in das Innere des Körpers ermöglichen. Jedoch liegt die Oberfläche von L3R1-700 nur $4 \frac{m^2}{g}$ über dem von L3R2-700, weshalb davon auszugehen ist, dass die Oberfläche tatsächlich zerstört wurde.

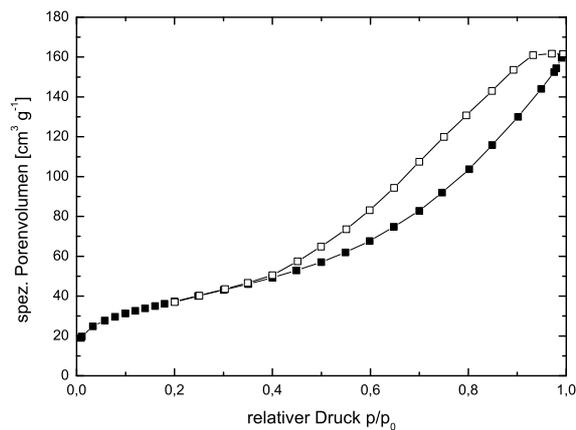


Abbildung 93: Sorptions-Isotherme von L2R1-700

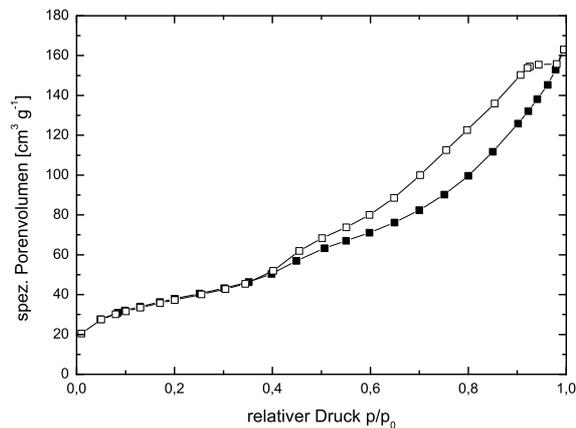


Abbildung 94: Sorptions-Isotherme von L2R1-700-0,13

Betrachtet man darüber hinaus die in Abbildung 93 bis 95 dargestellten Sorptions-Isothermen der Proben L2R1-700, L2R1-700-0,13 und L2R1-700-0,3 kann man feststellen, dass diese alle

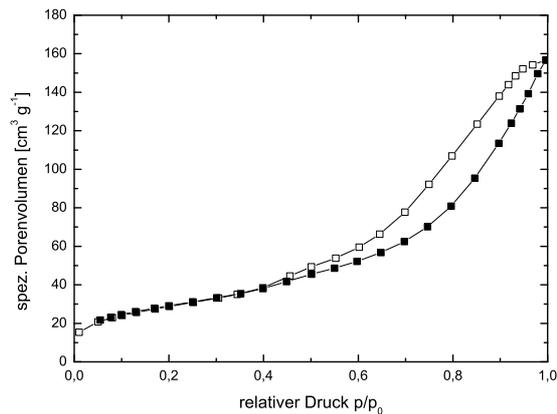


Abbildung 95: Sorptions-Isotherme von L2R1-700-0,3

drei einen ähnlichen Verlauf aufweisen. Grundlegend können diese dabei dem Isothermen Typ (IV) (siehe Abschnitt 3.11.3) zugeordnet werden, während die Hystereseschleifen der Form H2 und H5 ähneln. [139] Dies lässt verschiedene Schlüsse zu. Zum einen kann durch die Form und Lage der Hystereseschleife auf das Vorhandensein von Mesoporen geschlossen werden. Die Form dieser Hystereseschleife zeigt jedoch nicht die für MCM-41-Materialien typische Form H1. Dies ist für die nicht transformierte Probe L2R1-700 zu erwarten, jedoch hat die Transformation die Form der Isothermen kaum beeinflusst. Eine Erklärung hierfür liegt in der, wie auf Abbildung 93 für Probe L2R1-700 erkennbaren, vor der Transformation bereits vorhandenen Porosität. Zusammen mit dem Umstand, dass in diesen Versuchen keine vollständige Transformation der Oberflächen durchgeführt worden ist, zeigt dies, dass die auch vor der Transformation existierende Porosität einen größeren Einfluss auf die Form der Sorptions-Isotherme hat als die durch die Transformation entstandenen MCM-41-Strukturen. Hierdurch werden die durch die MCM-41-Strukturen erzeugten Veränderungen größtenteils überlagert und sind nicht klar erkennbar.

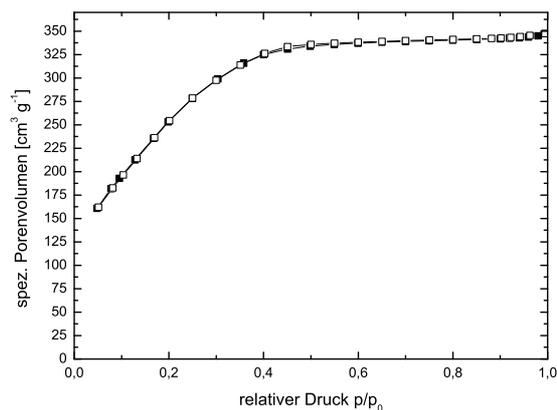


Abbildung 96: Sorptions-Isotherme der transformierten, aber nicht extrudierten Asche L3-0,3

Dies zeigt auch ein Blick auf Abbildung 96, welche nicht extrudierte, sondern nur transformierte Reisspelzenasche darstellt. Auch in dieser Sorptions-Isotherme findet sich nicht die für MCM-41-Materialien typische Hystereseschleife der Form H1. [139] Dies zeigt, dass der Grad der Transformation des Ausgangsmaterials in MCM-41 noch zu gering war, um gegenüber den bestehenden porösen Strukturen einen deutlichen Einfluss zu haben. Verglichen mit der untransformierten Asche L2/3 steigt das spez. Porenvolumen durch die Transformation von $297 \frac{m^2}{g}$ auf $347 \frac{m^2}{g}$.

Zusätzlich dazu wurden Porenweitenverteilungen mittels Quecksilberintrusion aufgenommen, um einen möglichen Einfluss der Transformation auf größere Poren zu untersuchen. Im Vergleich zwischen der nicht transformierten Probe L2R1-700 (Abbildung 97) und der transformierten Probe L2R1-700-0,13 (Abbildung 98) zeigt sich dabei exemplarisch, dass eine nachträgliche Transformation der Reisspelzenaschen-Extrudate nur einen geringen Einfluss auf die Porenweitenverteilung im oberen Nanometer- und Mikrometer-Bereich hat. Dies war zu erwarten, da die durch die Transformation erhaltenen Porensysteme unterhalb der mittels Quecksilberintrusion detektierbaren Größe liegen. Der größte Unterschied liegt in der Verringerung der relativen Häufigkeit der Poren im Bereich unter 10 nm. Dies ist vermutlich auf die Zerstörung dieser Porensysteme durch NaOH und die Neubildung kleinerer Mesoporen im Zuge der Transformation zurückzuführen.

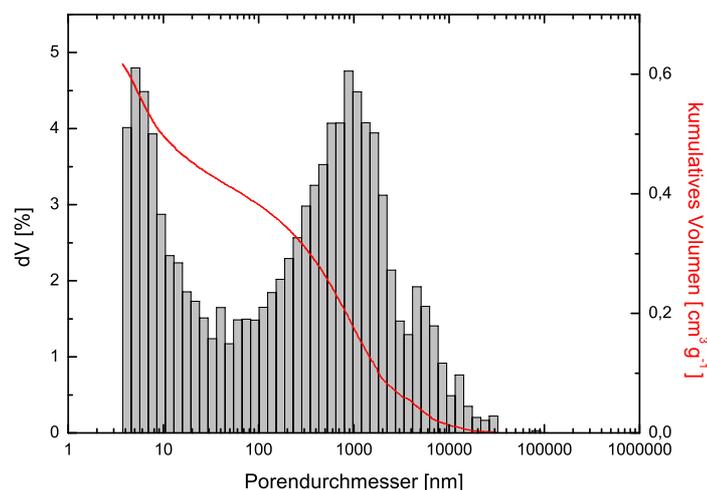


Abbildung 97: Porenweitenverteilung L2R1

Ein Vergleich zwischen diesen beiden Porenweitenverteilungen und jener von L3R1-700 in Abbildung 99 offenbart jedoch größere Unterschiede. Die Probe L3R1-700 wurde hierbei aus bereits transformierter Asche hergestellt. Zu erkennen ist primär ein wesentlich stärker ausgeprägtes Maximum der Porenweitenverteilung bei $8 \mu m$. Dahingegen findet sich im oberen Nanometer-Bereich nur eine geringe Population der Porenweitenverteilung, anders als für die zuerst extrudierten Proben der L2-Serie, die in diesem Bereich ein breites und dominantes Maximum aufweisen.

Dies zeigt, dass eine Transformation vor der Extrusion die Eigenschaften des Makroporensystems durchaus beeinflussen kann. Eine Erklärung hierfür kann in der Lage der dominanten Porenweitenpopulation von L3R1-700 gefunden werden. Diese befinden sich in einem Bereich der in vorhergehenden Abschnitten als charakteristisch für aus dem Interpartikel-Volumen der

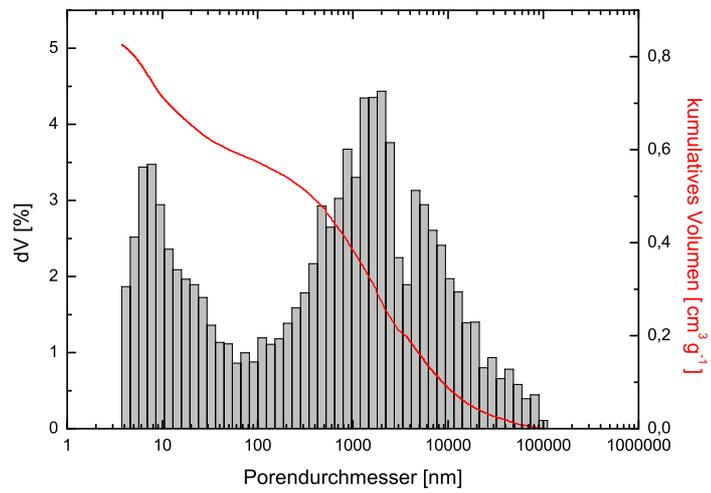


Abbildung 98: Porenweitenverteilung von L2R1-0,13

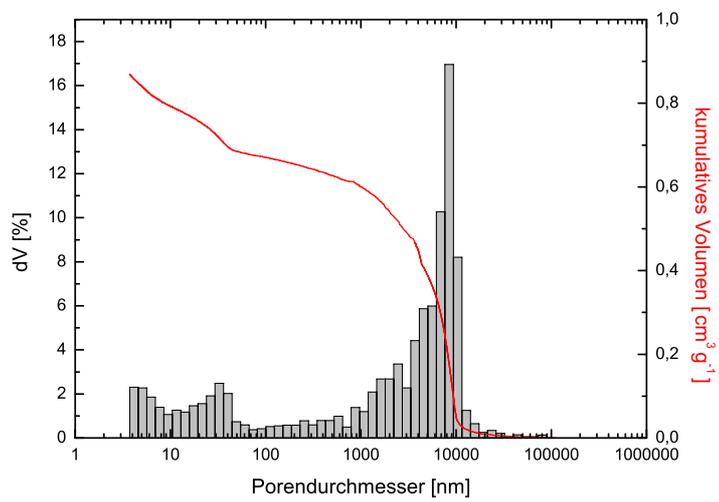


Abbildung 99: Porenweitenverteilung von L3R1

Ausgangsmaterial-Partikel entstandenen Poren identifiziert wurde (siehe Abschnitt 4.3.2). Sind die Ausgangspartikel größer, steigt auch der Durchmesser der zwischen ihnen entstandenen Poren. Durch die Anlösung der Partikel-Oberflächen und den Aufbau der MCM-41-Strukturen ist es möglich, dass die ursprünglichen Reisspelzenaschen-Partikel zu größeren Partikel agglomeriert sind und so größere Poren gebildet haben. Ein Templat-Effekt der Transformations-Tenside kann in diesem Bereich der Porendurchmesser jedoch ausgeschlossen werden, da gerade durch diesen Templateffekt die MCM-41-Strukturen entstehen und diese Poren wesentlich kleiner sind (siehe Abschnitt 2.9).

4.6.3 Zusammenfassung

Abschließend kann gesagt werden, dass die pseudomorphe Transformation von Reisspelzenasche und Extrudaten aus Reisspelzenasche nicht vollumfänglich die erwarteten Ziele erreicht. Zwar konnte die pseudomorphe Transformation eingesetzt werden, um die innere Oberfläche von Reisspelzenasche von $297 \frac{m^2}{g}$ auf $347 \frac{m^2}{g}$ zu steigern, jedoch konnte diese Oberflächenvergrößerung nicht auf die Extrudate übertragen werden. Sowohl im Fall der zuerst extrudierten und dann transformierten als auch im Fall der zuerst transformierten und dann extrudierten Formkörper lag die Oberfläche nach BET in einer Größenordnung mit ausschließlich extrudierten aber nicht transformierten Reisspelzenaschen-Extrudaten. Insbesondere im Fall der zuerst transformierten Asche kann davon ausgegangen werden, dass die mechanische und thermische Belastung im Formgebungsprozess Grund für den Verlust der Oberfläche ist. Die vor der Extrusion vorhandenen MCM-41-Strukturen waren nicht robust genug, um unter den gewählten Bedingungen erhalten zu bleiben. Im zweiten Fall, der zuerst extrudierten und dann transformierten Formkörper, ist nach der Transformation keine mit der des transformierten Pulvers vergleichbar große Oberfläche erreicht worden. Dies kann darauf zurück geführt werden, dass die transformierten makroskopischen Formkörper unter den gleichen Bedingungen einen geringeren Transformationsgrad aufweisen als ein besser für die Transformationslösung zugängliches, pulverförmiges Ausgangsmaterial. Ein möglicher Verbesserungsansatz ist durch eine Veränderung der Transformationsbedingungen, beispielsweise eine Verlängerung der Transformationsdauer, einen höheren Transformationsgrad, und damit eine höhere Oberfläche, zu erreichen.

Obwohl die nominale Größe der Oberfläche nicht verbessert werden konnte, zeigte sich jedoch, dass die pseudomorphe Transformation durchaus geeignet ist, die Porenweitenverteilung zu beeinflussen. Gleichzeitig zeigen jedoch alle Ansätze eine Verringerung der Druckfestigkeit, von eilweise über 50%, durch die Transformation gegenüber einen nicht transformierten Formkörper aus Reisspelzenasche.

4.7 Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche

Obwohl Materialien wie Silicium- oder Aluminiumoxid als Ausgangsstoffe für die Herstellung von porösen Trägermaterialien wesentlich weiter verbreitet sind, besitzen auch andere Materialien für die Anwendung interessante Eigenschaften. Eines dieser Materialien ist Siliciumcarbid. Aufgrund seiner chemischen Struktur besetzt es beispielsweise interessante Eigenschaften als Halbleiter [116], oder zur Energieeinkopplung durch Mikrowellen [127] und besitzt darüber hinaus eine mechanische und thermische Stabilität. [77] Der Nachteil von Siliciumcarbid ist jedoch seine vergleichsweise aufwändige Herstellung. Traditionell wird Siliciumcarbid, wie in Abschnitt 2.10 beschrieben, aus anorganischem Material hergestellt. Es gibt darüber hinaus jedoch auch Bestrebungen biogene Stoffe als Ausgangsmaterial zu nutzen. Reisspelzen besitzen in diesem Zusammenhang gleich mehrere Vorteile. Zum einen sind sie als Abfallprodukt der Nahrungsreis-Produktion ein ubiquitärer, nachwachsender Rohstoff. Zum anderen liegt bei ihnen, wie bei vielen pflanzlichen Silica-Quellen, das Silica eingebettet in die Pflanzenmatrix vor. Konkret wird dieses auf zellulärer Ebene vor allem in die Zellwände der Pflanzenstruktur eingebaut. [72] Diese Ausgangsstruktur führt zu einer sehr guten und feinen Vermengung von Silicium und Kohlenstoff im Ausgangsmaterial. Dieser Umstand stellt einen großen Vorteil für die erfolgreiche Bildung von Siliciumcarbid dar, da so die hierfür notwendige Migrationsbewegung der Silicium- und Kohlenstoffatome zueinander wesentlich kleiner ist als bei gröberen Mischungen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden Reisspelzen als Ausgangsstoff für die Herstellung von porösen Siliciumcarbid genutzt sowie darüber hinaus untersucht ob bereits kalzinierte Reisspelzenasche als Ausgangsmaterial zur Siliciumcarbid-Herstellung geeignet ist. Reisspelzenasche ist zunächst ein Produkt mit grundsätzlich stark schwankenden Eigenschaften, je nachdem unter welchen Bedingungen sie hergestellt wurde. Besonderes Augenmerk wurde jedoch darauf gelegt Asche zu verwenden, welche aus einem Verbrennungsprozess zur Gewinnung thermischer Energie stammt. Hieraus resultiert der Vorteil, dass die so verwendete Asche lediglich ein Nebenprodukt eines anderen Prozesses ist. Unter Gesichtspunkten der Abfallverwertung und Ressourcenschonung ist dies ein interessanter Faktor. Darüber hinaus enthält auf diese Weise gewonnene Asche, anders als die in Abschnitt 4.2 diskutierten hochreinen Aschen, noch erhebliche Mengen an Kohlenstoff. Dieser stellt, wie in den voran gegangenen Abschnitten dieser Arbeit diskutiert, eine meist unerwünschte Verunreinigung der Reisspelzenasche dar. Im Fall der Siliciumcarbid-Herstellung ist der aus der Pflanzen-Biomasse zurückgebliebene Kohlenstoff jedoch ein erwünschtes und notwendiges Edukt für die nachfolgenden Reaktionen.

Von Nachteil ist jedoch, dass der Kohlenstoffanteil der auf diese Weise erhaltenen Asche meist nicht ausreichend ist für eine stöchiometrische Umsetzung des Siliciumdioxids zu Siliciumcarbid. Aus diesem Grund wurden im Folgenden Saccharose, Citronensäure und Graphit, wie in Abschnitt 3.10 beschrieben, als Kohlenstoffzusatz verwendet und die Herstellung von Siliciumcarbid auf diesem Wege mit jener aus unveraschten Reisspelzen verglichen.

4.7.1 Siliciumcarbid aus unveraschten Reisspelzen

Um die Herstellung von Siliciumcarbid aus Reisspelzenaschen mit jenen aus unveraschten Reisspelzen vergleichen zu können, wurde zunächst eine Vergleichsprobe mit ansonsten identischen Versuchsaufbau hergestellt. Wie unter Abschnitt 3.10.1 beschrieben, wurden hierzu gemahlene kambodschanische Reisspelzen verwendet, welche im genutzten Hochtemperaturofen unter stetigem Argonstrom auf 1550°C erhitzt wurden. Aus den Ursprünglichen 3,7 g des eingesetzten Reisspelzenpulvers konnten 0,7 g eines Gemisches aus schwarzen und bläulich-weißen Partikeln

gewonnen werden. Da die Bedingungen und verwendeten Geräte mit denen der nachfolgenden Reisspelzenaschen-Versuche identisch sind, lässt sich so die Performance beider Reaktionspfade miteinander vergleichen.

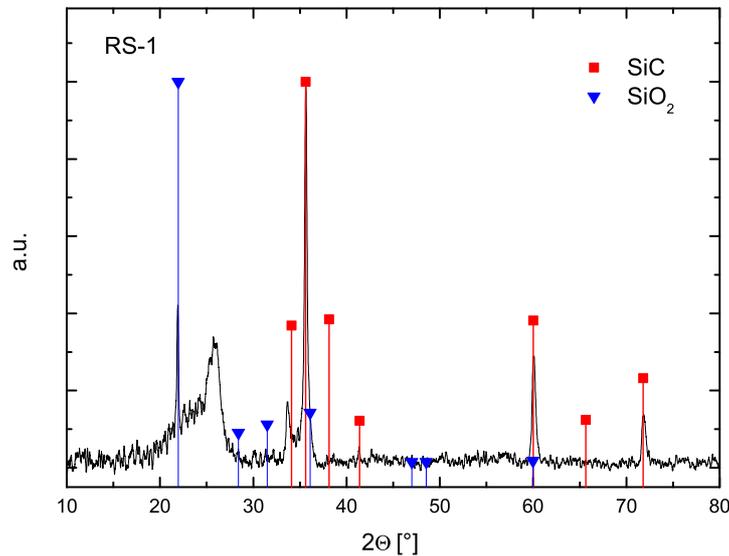


Abbildung 100: Röntgendiffraktogramm RS-1 (Siliciumcarbid aus gemahlene Reisspelzen)

Wie man aus dem Röntgendiffraktogramm in Abbildung 100 erkennen kann, wurde eine erhebliche Menge an Siliciumcarbid gebildet. Vor allem die Reflexe bei 36°, 60° und 72° sind für Siliciumcarbid charakteristisch. Darüber hinaus konnte nicht umgesetztes Cristobalit (SiO₂) nachgewiesen werden sowie ein nicht unerheblicher Rest an amorphen Material. Das Verhältnis von Siliciumdioxid zu Siliciumcarbid beträgt etwa 0,4:1.

Vergleicht man das so erhaltene Produkt mit den aus der Literatur bekannten Ergebnissen zeigt sich, dass mit dem vorhandenen Versuchsaufbau nicht das Niveau der bisherigen Ergebnisse erreicht werden konnte. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei dem in dieser Arbeit durchgeführten Versuchsaufbau keine weitere Aufarbeitung des Produktes stattgefunden hatte. Durch diese Aufarbeitung wird in der Literatur die Produktqualität verbessert, indem nicht umgesetzter Kohlenstoff verbrannt oder Siliciumdioxid-Rückstände ausgelaugt werden. Darüber hinaus deutet das gleichzeitige Vorhandensein beider Edukte auf eine noch nicht vollständig abgeschlossene Reaktion hin. Aufgrund geräteseitiger Vorgaben im Rahmen der Betriebssicherheit konnte jedoch mit dem vorhandenen Ofen lediglich eine Betriebszeit von 30 Minuten auf höchster Temperatur realisiert werden. Eine Verlängerung der Reaktionszeit über 30 Minuten hinaus war daher nicht möglich. Alternativ wäre es möglich gewesen, nach der Abkühlung einen zweiten Heizzyklus durchzuführen um die Gesamtreaktionszeit auf 60 Minuten zu erhöhen und so möglicherweise eines der beiden Edukte vollständig umzusetzen. Da diese Reaktion jedoch nur die Referenz für die Herstellung von Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche sein sollte, wurde davon abgesehen und ein einzelner Heizzyklus von 30 Minuten als Standard für alle folgenden Versuche genutzt.

Tabelle 60: Kohlenstoffgehalt und Massenverlust von RS-1

Probe	m_{Edukte} [g]	$m_{Produkte}$ [g]	Massenverlust	COC-Gehalt
RS-1	3,73	0,70	81,2 Ma.%	86,7 Ma.%

Betrachtet man darüber hinaus die in Tabelle 60 dargestellten Massen, so zeigt sich, dass die Probe mit 81,2 Ma.% einen signifikanten Massenverlust zu verzeichnen hatte. Da die Probe vor dem Kalzinieren getrocknet worden ist, ist dieser Massenverlust nicht nur auf Wasserverlust zurück zu führen, sondern vor allem auf Verluste an organischen Material. Zum einen handelt es sich dabei um Zersetzungsreaktionen von organischen Strukturen im Pflanzenmaterial zu Kohlenstoff und flüchtigen Zersetzungsmaterialien wie Wasser, Kohlenstoffoxiden und anderen Pyrolysegasen. Zum anderen ist es möglich, dass trotz Ofenabdichtung und Argonspülung in den Ofen eingedrungener Sauerstoff den Kohlenstoff oxidiert und so aus der Probe entfernt hat. Allerdings liegt der Massenverlust unter dem Gehalt an organischem Material, welches die Bildung von kohlenstoffhaltigen Verbindungen, wie Siliciumcarbid, nahelegt. Dies wird auch durch die Ergebnisse aus dem Röntgendiffraktogramm (Abb. 100) bestätigt.

4.7.2 Reisspelzenasche ohne Zusätze

Nachdem im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, dass der gewählte Versuchsaufbau geeignet war um Siliciumcarbid aus unveraschten Reisspelzen herzustellen, wurde dieser unverändert übernommen um in den nachfolgenden Abschnitten die Herstellung von Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche zu untersuchen.

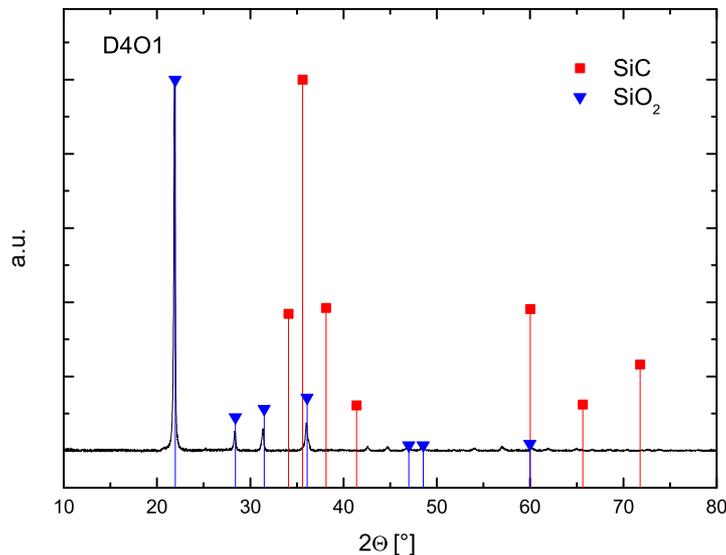


Abbildung 101: Röntgendiffraktogramm D4O1 (Reisspelzenasche ohne Zusätze)

Zunächst wurde damit begonnen, reine Reisspelzenasche ohne weiteren zugesetzten Kohlenstoff einzusetzen. Die in allen folgenden Versuchen eingesetzte Asche D4 wurde wie unter Abschnitt 3.4 beschrieben hergestellt. Ihr Verhältnis von Silicium zu Kohlenstoff beträgt 1 : 0,17 und ist damit, bezogen auf das stöchiometrische Verhältnis zur Siliciumcarbid-Synthese von 1:3 (siehe Gleichung 5), deutlich zur Seite des Siliciums verschoben.

Im Falle einer Umsetzung des Siliciums mit dem in dieser Probe enthaltenen Kohlenstoff zu Siliciumcarbid ist also ein erheblicher Restbestand von Siliciumdioxid in der Produktmischung zu erwarten. Betrachtet man nun das Röntgendiffraktogramm der Probe D4O1 in Abbildung 101, so wird ersichtlich, dass gar kein Siliciumcarbid entstanden ist. Als einziges, nennenswertes Produkt liegt lediglich Cristobalit vor, eine Varietät des Siliciumdioxid. Auch ein Blick auf die in Tabelle 61 dargestellten Werte zeigt, dass der Massenverlust während des Kalzinierungsvorganges den Anteil der kohlenstoffhaltigen brennbaren Bestandteile (COC; combustible organic compounds) in der Probe sogar übersteigt. Es ist also zu vermuten, dass aller Kohlenstoff aus der Probe entfernt wurde, was die Bildung von Siliciumcarbid verhinderte. Zudem sind zusätzlich noch weitere flüchtige Bestandteile verdampft, wie möglicherweise in den Poren gebundenes Wasser.

Tabelle 61: Kohlenstoffgehalt und Massenverlust von D4O1

Probe	$m_{\text{Edukte}} [\text{g}]$	$m_{\text{Produkte}} [\text{g}]$	Massenverlust	COC-Gehalt
D4O1	1,00	0,79	21,0 Ma.%	15 Ma.%

Da wie durch Probe D4O1 gezeigt, aus reiner Reisspelzenasche D4 unter den gegebenen Bedingungen kein Siliciumcarbid erzeugt werden kann, wurde zu nachfolgenden Proben Kohlenstoff hinzugefügt. So wurde versucht, das optimale Verhältnis von Kohlenstoff und Silicium zur Siliciumcarbid-Bildung zu erreichen, beziehungsweise das Verhältnis noch darüber hinaus weiter auf die Seite des Kohlenstoff zu verschieben. Aufgrund der flüchtigen Natur seiner Oxidationsprodukte war zu erwarten, dass es durch oxidative Nebenreaktionen zu einer Verarmung an Kohlenstoff in der Reaktionsmischung kommen würde. Diesem sollte durch einen Überschuss an Kohlenstoff in der Ausgangsmischung entgegengetreten werden.

4.7.3 Reisspelzenasche mit Saccharose

Zunächst wurde Saccharose genutzt, um die Reisspelzenasche mit Kohlenstoff anzureichern. Dies hatte zwei Gründe: Zum einen ist Saccharose ein weit verbreiteter billiger Rohstoff, der relativ einfach aus nachwachsenden Quellen bezogen werden kann. Zum anderen ist Saccharose wasserlöslich. Letztere Überlegung ist deswegen von Bedeutung, da die gröbere Vermischung von Silicium und Kohlenstoff einer der entscheidenden Nachteile der Nutzung von Reisspelzenasche gegenüber der von Reisspelzen ist. Dieser Nachteil beruht darauf, dass in der unveraschten Reisspelze Kohlenstoff und Silicium bereits sehr fein miteinander vermischt vorliegen. Entfernt man den ursprünglichen organischen Kohlenstoff und gibt anschließend wieder neuen pulverförmigen Kohlenstoff hinzu, müsste man für eine vergleichbar feine Mischung der Festkörper eine Korngröße erreichen, die technisch nicht praktikabel wäre. Daher wurde in dieser Arbeit zunächst der Weg gegangen die Kohlenstoffquelle in Wasser zu lösen, um mit dieser Lösung im Anschluss die Reisspelzenasche zu benetzen. Durch eine abschließende Trocknung wurde das Wasser entfernt, wodurch auf der Oberfläche der Reisspelzenasche fein verteilte, organische Partikel zurückblieben. Auf diese Weise können mit geringem Aufwand feinere Saccharosepartikel erzeugt werden als durch eine Mahlung.

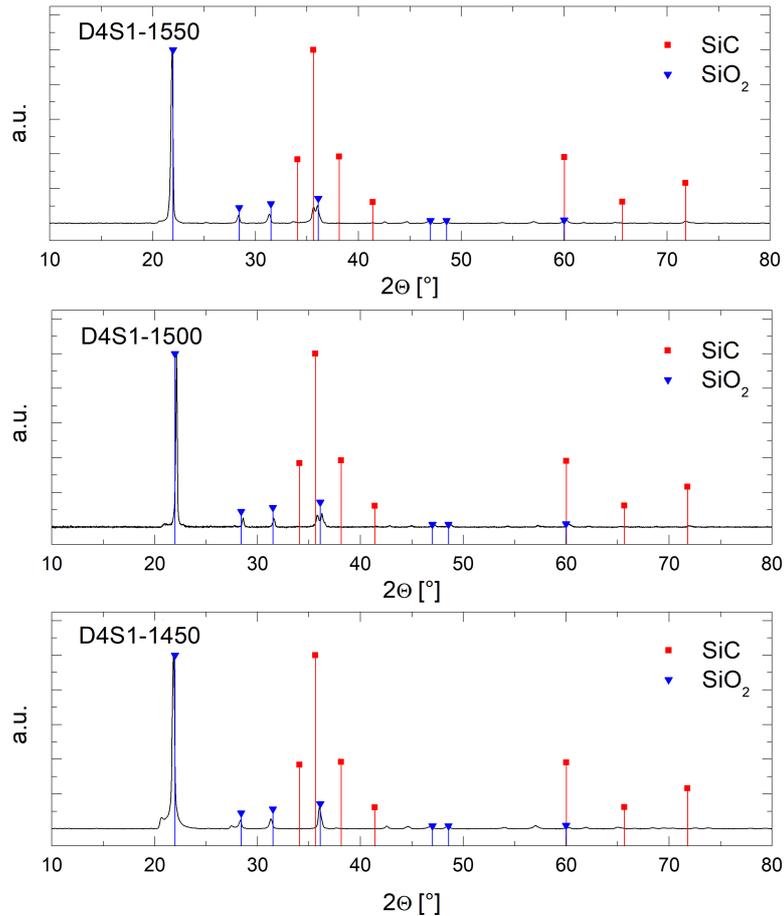


Abbildung 102: Röntgendiffraktogramme der Serie D4S1

Um den Einfluss der Temperatur auf die Siliciumcarbid-Bildung zu untersuchen, wurde die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Wie aus Abbildung 102 zu ersehen ist, beginnt sich ab Temperaturen von 1500 °C Siliciumcarbid aus dem Ausgangsgemisch zu bilden. Als hauptsächlichstes Nebenprodukt entsteht hier vor allem Siliciumdioxid, welches so gut wie ausschließlich in seiner Hochtemperaturmodifikation Cristobalit vorliegt. Verglichen mit der Herstellung aus unveraschten Reisspelzen in Abbildung 100 konnte jedoch noch immer nur eine wesentlich verringerte Ausbeute an Siliciumcarbid erreicht werden. Dabei konnte für D4S1-1550 ein Siliciumcarbid-Gehalt von 8,6 Ma.% bestimmt werden sowie für D4S1-1500 ein Gehalt von 6,5 Ma.%. Lediglich in D4S1-1450 konnte kein Siliciumcarbid detektiert werden.

Eine Erklärung für die geringere Ausbeute von Siliciumcarbid kann gefunden werden, wenn man den Massenverlust während des Ofenvorgangs betrachtet. Die Daten der einzelnen Experimente sind in Tabelle 62 dargestellt, wobei die Zahl nach der Probennummer D4S1 die Kalzinierungstemperatur darstellt. Zusätzlich wurde die letzte Probe D4S1-O-1500 in Sauerstoffatmosphäre ohne Argonstrom durchgeführt. Der COC genannte Anteil der kohlenstoffhaltigen, organischen Verbindungen setzt sich aus dem Kohlenstoffanteil in der Asche D4 und der zugegebene Kohlenstoffquel-

le (hier Saccarose) zusammen. Für die Serie D4S1 liegt der COC-Anteil in der Eduktmischung im Bereich des Massenverlustes, je nach den genauen Bedingungen etwas niedriger oder sogar noch darüber. Letztere Fälle zeigen, dass es neben den potentiell flüchtigen organischen Anteilen noch weitere flüchtige Stoffe gibt. Diese Stoffe umfassen vor allem Wasser, das während der Trocknung nicht entfernt wurde, oder bei hohen Temperaturen flüchtige anorganische Bestandteile, die aus der Reaktionsmischung oder auch dem Tiegel entfernt wurden.

Tabelle 62: Kohlenstoffgehalt und Massenverlust, Serie D4S1

Probe	m_{Edukte} [g]	$m_{Produkte}$ [g]	Massenverlust	COC-Gehalt
D4S1-1450	2,15	1,09	49,6 Ma.%	54,3 Ma.%
D4S1-1500	2,01	0,98	51,2 Ma.%	54,3 Ma.%
D4S1-1550	2,07	0,84	59,4 Ma.%	54,3 Ma.%
D4S1-O-1500	0,98	0,42	57,1 Ma.%	54,3 Ma.%

In allen Fällen der Serie D4S1 besitzt die letztlich erzeugte Probe durch diesen Verlust kaum noch Kohlenstoff, um das an Siliciumdioxid reiche Ausgangsmaterial zu Siliciumcarbid umzusetzen. Und das, obwohl ihr zu Beginn der Reaktion stöchiometrisch ausreichende Mengen zugesetzt wurden. Zusätzlich kann beobachtet werden, dass sich im Röntgendiffraktogramm in Abbildung 102 keine Spuren von Graphit finden lassen. Gleichzeitig erscheinen die Proben auch optisch vollkommen weiß. Da Graphit stark färbend wirkt, müssten vorhandene Kohlenstoffreste wie in anderen Abschnitten dieser Arbeit beobachtet die Reaktionsmischung abdunkeln. Es kann also davon ausgegangen werden, dass aller Kohlenstoff zu Siliciumcarbid umgesetzt oder entfernt worden ist. Eine weitere Genese von Siliciumcarbid ist daher auf diesem Weg nicht möglich.

Die Ursache für den Massenverlust an Kohlenstoff ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht direkt beobachtbar. Aber ein Eindringen von Sauerstoff in Ofenraum trotz Argonspülung ist wahrscheinlich. Dieser eindringende Sauerstoff setzt Kohlenstoff zu seinen gasförmigen Oxiden um, welche anschließend zusammen mit dem Argonstrom ausgetragen werden und somit nicht mehr für die Erzeugung von Siliciumcarbid zur Verfügung stehen. Forciert man diese Nebenreaktion und betreibt den Ofen, wie bei Probe D4S1-O-1500, mit Sauerstoffatmosphäre, erhält man ein nahezu identisches Röntgendiffraktogramm, vollständig frei von Siliciumcarbid.

Ebenso konnte auch durch eine Wiederholung des Experiments mit wesentlich höheren Ansatzgrößen keine Verbesserung der Ausbeute erreichen werden. Basierend auf dem geometrischen Umstand, dass die Oberfläche eines Körpers quadratisch wächst, sein Volumen aber in der dritten Potenz, war das Ziel dieses Versuchen, durch eine Vergrößerung des Ansatzes das Verhältnis von Oberfläche zugunsten des Volumens zu verschieben. Durch diese relativ betrachtet geringere Oberfläche pro Gramm Reaktionsmasse würde möglicherweise weniger Sauerstoff den Kohlenstoff der Eduktmischung erreichen und so der Reaktion entziehen könnte. Zusätzlich war die zur Dispergierung der Saccharose Lösung verwendete Masse Wasser von 2 g auf 0,63 g pro 1 g Reisspelzenasche reduziert worden. Da es durch die große Wassermenge in Serie D4S1 zur Bildung einer überstehenden Lösung kam, war vermutet worden, dass es auf diese Weise zu einer vermehrten Kristallisation der Saccharose an der Oberfläche der Reisspelzenaschenmasse kommen könnte. Dadurch wäre die Mischqualität beeinträchtigt gewesen.

Betrachtet man jedoch Abbildung 103 ist zu erkennen, dass auf diese Weise keine Vergrößerung des Siliciumcarbid-Reflexes erreicht werden konnte. Prinzipiell zeigt Serie D4S2 ein ähnliches Bild wie D4S1. Ab einer Temperatur von 1500 °C beginnt sich Siliciumcarbid zu bilden, der Hauptbe-

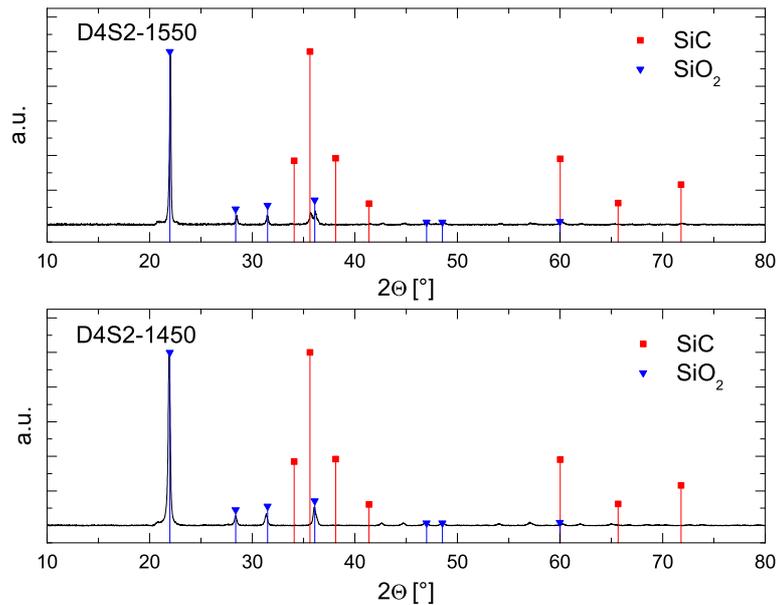


Abbildung 103: Röntgendiffraktogramm von D4S2

standteil der Proben wird jedoch wieder von Siliciumdioxid in Form von Christobalit gebildet. Für D4S2-1550 konnte dabei ein Siliciumcarbid-Gehalt von 7 Ma.% bestimmt werden. In D4S1 konnte hingegen kein Siliciumcarbid gefunden werden. Betrachtet man den Massenverlust in Tabelle 63, so ist zu erkennen dass die verbleibenden Proben keinen Restkohlenstoff enthalten. Eine größere Ansatzmenge konnte somit den Schwund an Kohlenstoff nicht verhindern.

Tabelle 63: Kohlenstoffgehalt und Massenverlust, Serie D4S2

Probe	m_{Edukte} [g]	$m_{Produkte}$ [g]	Massenverlust	COC-Gehalt
D4S2-1450	5,33	2,41	54,8 Ma.%	54,2 Ma.%
D4S2-1550	6,52	2,66	59,2 Ma.%	54,2 Ma.%

4.7.4 Reisspelzenasche mit Citronensäure und Graphitpulver

Eine weitere Überlegung, um eine bessere Umsetzung der Eduktmischung zu Siliciumcarbid zu erreichen, war eine andere Kohlenstoffquelle zu verwenden. Diese könnte einerseits zu einer schnelleren Umsetzung des Kohlenstoffes zu Siliciumcarbid führen oder andererseits stabiler gegenüber einer Oxidation durch Sauerstoff sein. Zu diesem Zweck standen Citronensäure und elementarer Kohlenstoff in Form von Graphit zur Verfügung.

Im Fall der Citronensäure bestand die Vermutung, dass es durch den niedrigeren pH-Wert zu einer Aktivierung der Siliciumdioxid-Oberflächen innerhalb der Reisspelzenasche kommen würde. Auf diese Weise könnte anschließend eine schnellere Reaktion zwischen Siliciumdioxid und Kohlenstoff herbeigeführt und so eine oxidative Entfernung des Kohlenstoffes verhindert werden.

Zum anderen wurde sich im Fall des reaktionsträgeren Graphits erhofft, dass dieses möglicherweise langsamer in eventuellen Nebenreaktionen abreagieren würde. Auf diese Weise bliebe dem Kohlenstoff eine längere Kontaktzeit mit dem Siliciumdioxid der Reisspelzenasche, und damit letztlich eine größere Ausbeute an Siliciumcarbid.

Tabelle 64: Kohlenstoffgehalt und Massenverlust, D4C1/Serie D4KX

Probe	m_{Edukte} [g]	$m_{Produkte}$ [g]	Massenverlust	COC-Gehalt
D4C1-1550 (2 g Citronensäure)	4,08	1,55	62,0 Ma.%	57,5 Ma.%
D4K1-1550 (0,20 g Graphit)	2,20	1,74	20,9 Ma.%	22,7 Ma.%
D4K2-1550 (0,35 g Graphit)	2,35	1,62	31,1 Ma.%	27,7 Ma.%
D4K3-1550 (0,54 g Graphit)	2,54	1,74	31,5 Ma.%	33,1 Ma.%

Citronensäure Betrachtet man nun zunächst Abbildung 104 so wird ersichtlich, dass sich auch mit Citronensäure keine nennenswerten Mengen an Siliciumcarbid gebildet haben. Der Anteil fällt sogar noch geringer aus als mit Saccharose. Die Siliciumcarbid-Reflexe sind neben den dominanten Signalen des Cristobalites nicht vorhanden. Ebenso zeigen die Tabelle 64 dargestellten Werte, dass wiederum so gut wie alle Masse an Kohlenstoff und anderen organischen Verbindungen aus der Mischung entfernt wurden.

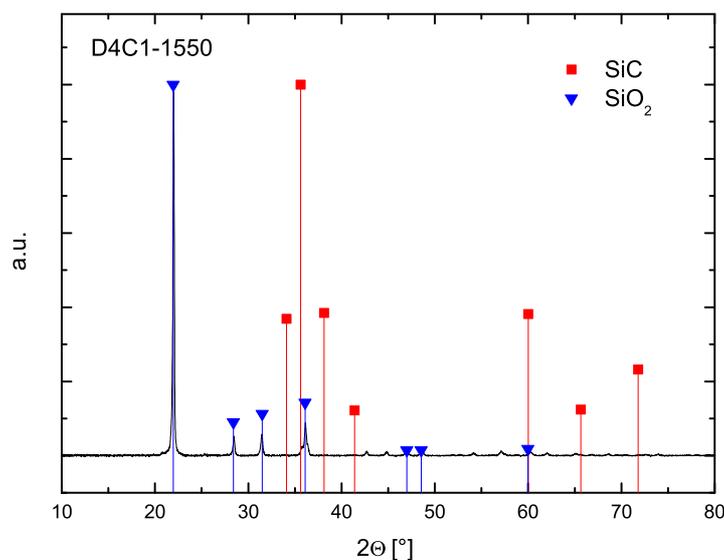


Abbildung 104: Röntgendiffraktogramm von D4C1

Graphit Graphit stellt eine Modifikation des Kohlenstoffes dar, welche in chemischen Reaktionsführungen oftmals zunächst vermieden wird. Dies beruht darauf, dass organischer Kohlenstoff, sobald er einmal in diese Modifikation übergegangen ist, sich nur schwerlich wieder andere Verbindungen überführen lässt. Oftmals ist als ultima Ratio lediglich eine Verbrennung zu Kohlendioxid

möglich und selbst diese benötigt vergleichsweise hohe Temperaturen. Da aber im Fall dieses Versuchsaufbaus zum einen eine Verlangsamung der Abreaktion erwünscht ist und zum anderen die, für die gezielte Umsetzung zum Produkt, benötigten hohen Temperaturen vorhanden sind, wurde die Verwendung von Graphit als Kohlenstoffquelle erprobt. Das Graphit wurde als Pulver der Reaktionsmischung zugegeben und mit der gemahlene Reisspelzenasche vermischt um eine homogene Ausgangsmischung zu erhalten.

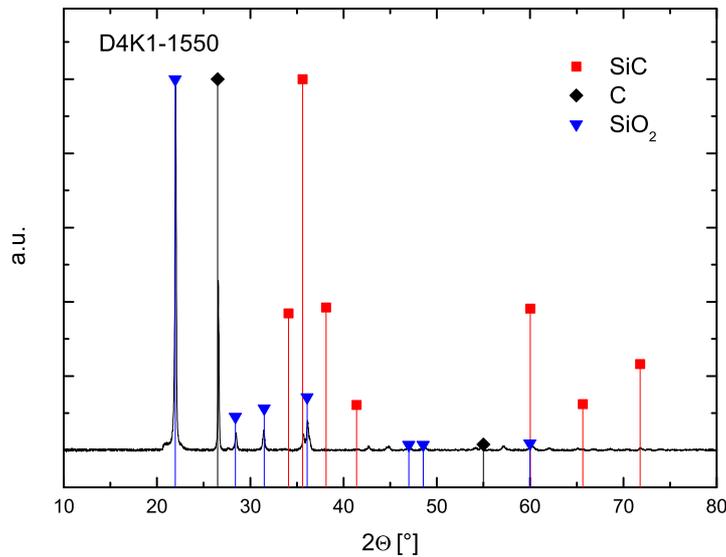


Abbildung 105: Röntgendiffraktogramm von D4K1

Betrachtet man nun wiederum Tabelle 64 wird ersichtlich, dass auch bei Zugabe von graphitischem Kohlenstoff nach der Kalzinierung eine erhebliche Verringerung der Masse eingetreten ist. Wie aus diesen Daten zu erwarten, lässt sich daher auch in dem Röntgendiffraktogramm für D4K1 in Abbildung 105 keine wesentlich erhöhte Ausbeute an Siliciumcarbid feststellen. Es kann jedoch wie bei den Proben unter Zugabe von Saccharose eine gewisse Menge an Siliciumcarbid festgestellt werden. So konnte zumindest gezeigt werden dass bei den Temperaturen auch graphitischer Kohlenstoff eine denkbare Quelle für zusätzlichen Kohlenstoff ist, insbesondere da weiterhin Graphit in der Probe detektierbar ist. In der erhaltenen Produktmischung sind demnach noch immer Anteile beider Edukte vorhanden. Eine längere Brenndauer in einem anderen Ofen, beziehungsweise andere veränderte Parameter wie höhere Kalzinierungstemperaturen könnten demnach zu einer noch höheren Ausbeute an Siliciumcarbid führen.

4.7.5 Zusammenfassung

Abschließend lässt sich sagen, dass die Herstellung von Siliciumcarbid sowohl direkt aus Reisspelzen, als auch aus Reisspelzenaschen möglich ist. Vor allem durch den infolge der Veraschung niedrigeren Kohlenstoffanteil wird die Ausbeute an Siliciumcarbid bei der Darstellungsmethode aus Reisspelzenaschen jedoch verringert. Diesem Umstand kann jedoch durch Zugabe von Kohlen-

stoff entgegen gewirkt werden. Wie aus Tabelle 65 entnommen werden kann, konnten so Ausbeuten von bis zu 8,6% an Siliciumcarbid erzielt werden.

Aufgrund dieser geringen Umsetzungsgrade ist die Herstellung von Formkörpern aus den gewonnenen Materialien mittels Extrusion nicht sinnvoll. Weitere Versuche mit einem besser geeigneten Ofen wären notwendig, um die für die Ausgangszielstellung der Formkörperherstellung benötigten Materialien darstellen zu können.

Tabelle 65: Zusammensetzung der Proben

Probe	SiO_2 [%]	SiC [%]	C [%]
D4S1-1450	100	0	0
D4S1-1500	93,5	6,5	0
D4S1-1550	91,4	8,6	0
D4S2-1450	100	0	0
D4S2-1550	93,0	7,0	0
D4C1-1550	100	0	0
D4K1-1550	66,9	2,9	30,2

4.8 Gesamtdiskussion

Eines der zentralen Ziele dieser Arbeit war die Herstellung von möglichst stabilen und porösen Formkörpern auf Basis von Reisspelzenasche. Zu diesem Zweck wurden vor allem zwei verschiedene Aschentypen, hochreine Asche aus Laborbedingungen (bezeichnet als L-Aschen) und eher realen technischen Produkten entsprechenden unsaubereren Aschen (bezeichnet als D-Aschen), verwendet. Darüber hinaus wurde der Einfluss verschiedener organischer und anorganischer Zuschlagstoffe sowie der Parameter: Kalzinierungstemperatur, Partikelgröße des Ausgangsmaterials, Durchmesser der Extruderdüse und pH-Wert des Versatzes auf die Eigenschaften der erzeugten Formkörper untersucht.

Hierbei konnte zunächst festgestellt werden, dass die Qualität der Aschen erwartungsgemäß einen direkten Einfluss auf die letztlichen Formkörper hat. Dieser Einfluss fällt jedoch verglichen mit anderen der oben genannten Parameter gering aus. Wie in Abschnitt 4.2 näher ausgeführt, liegt der größere Einfluss der Aschenqualität vor allem in der variierenden Interaktion der Aschen mit andern Einflussparametern. So gibt es Aschenextrudate die beispielsweise gegenüber Temperatureinflüssen sehr stabil sind, während Extrudate aus anderen Aschen bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erhebliche Veränderungen ihrer Porenstruktur zeigen.

Generell ließ sich zeigen, dass die Kalzinierungstemperatur bis zu einem Wert von 800 °C nur einen geringen Einfluss auf die Porenstruktur der Formkörper hatte (siehe Abschnitt 4.3.1) und sich die Porosität und das Porenvolumen der Formkörper ab einer Kalzinierungstemperatur von 1000 °C stark verringerten. Poren mit einem Durchmesser von unter 100 nm verschwanden dann nahezu komplett. In Abschnitt 4.4.4 konnte gezeigt werden, dass vor allem die hochreinen L-Aschen, in dem Fall die Asche *L5*, eine gute Robustheit gegenüber Temperatureinflüssen aufzeigen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Verunreinigungen in der Siliciumdioxid-Matrix die für die Veränderungen verantwortliche Kristallisation des amorphen Siliciumdioxids zu Cristobalit beschleunigen und somit die für diese Kristallisation benötigte Temperatur herabsetzen. [80] Zusammen mit der grundlegend höheren Porosität hat hochwertige Reisspelzenasche also tatsächliche, anwendungsrelevante Vorteile gegenüber einem billigeren Ausgangsmaterial, wie den in dieser Arbeit genutzten D-Aschen. Da darüber hinaus erwartungsgemäß gezeigt werden konnte, dass sich die Druckfestigkeit der Formkörper mit steigender Kalzinierungstemperatur erhöht, ist eine möglichst hohe Kalzinierungstemperatur von Vorteil. Diese muss jedoch noch niedrig genug sein, dass keine Umwandlung in Cristobalit oder andere kristalline Siliciumdioxid-Spezies erfolgt. Bei einer Kalzinierungsdauer von 6 h konnte diese Temperatur für die hier genutzten D-Aschen auf 800 °C eingegrenzt werden, für die hochreinen L-Aschen auf 900 °C.

Betrachtet man darüber hinaus die Porenweitenverteilungen näher, konnte oftmals eine bimodale Porenweitenverteilung, wie beispielsweise in Abbildung 55 gut zu sehen, beobachtet werden. Dabei konnte das Maximum der Porenpopulation bei über 1 µm auf Poren zurückgeführt werden, die durch die Verbindung der Ausgangspartikel aus deren Zwischenkornvolumen entstehen. Ein weiteres Maximum im Bereich unter 100 nm kann auf die inhärente Porosität der Reisspelzenasche zurückgeführt werden. Diese Poren sind nur dann vorhanden, wenn poröse Reisspelzenasche als Ausgangsmaterial genutzt wird, jedoch nicht bei Verwendung von unporösem Siliciumdioxid oder im Zuge der Aschengenese bereits unporös gewordener Reisspelzenasche-*D3*.

Die größere (>1 µm) dieser beiden Porenarten lässt sich hierbei gut beeinflussen. Zum einen konnte in Abschnitt 4.3.2 gezeigt werden, wie diese Porenweitenverteilung der Formkörper direkt mit der Partikelweitenverteilung des Ausgangsmaterials korreliert. Dabei gilt, dass die Poren umso größer sind, desto größer die Ausgangspartikel sind. Zum anderen ist auch die Verwendung von Templatmaterialien geeignet um zusätzliche Porosität dieser Größenordnung in die Formkörper

per einzuführen (siehe Abschnitt 4.5). Diese sind durchaus geeignet sehr große Poren von über 10 µm in ein System einzuführen, um beispielsweise so genannte Transport-Poren für katalytische Applikationen zu erschaffen. Allerdings muss beachtet werden, dass die Druckfestigkeit mit zunehmendem Gehalt an Templatmaterial stark abnimmt.

Um die Druckfestigkeit wieder zu erhöhen, wurden verschiedene Wege eingeschlagen. So wurde zum einen der Salzgehalt des wässrigen Versatzes erhöht, zum anderen der pH-Wert verändert. Wie in Abschnitt 4.4.2 näher diskutiert, konnte dabei vor allem durch eine pH-Wert Erhöhung sowie eine Zugabe von Natriumchlorid eine beachtliche Steigerung der Druckfestigkeit erreicht werden. Jedoch ging diese Steigerung im Fall der pH-Wert Erhöhung mit einem Verlust an Porosität einher und im Fall des Natriumchlorids mit der Einführung eines zusätzlichen, kostensteigernden Waschschrittes nach dem Formgebungsprozess.

Ein anderer Ansatz zur Erhöhung der Druckfestigkeit war die Zugabe von stabilisierenden Zuschlagstoffen. Dabei wurden sowohl Stoffe auf Silicium- als auch auf Aluminiumbasis genutzt. Als am besten geeignet hat sich dabei stabilisiertes Siliciumdioxid-Sol herausgestellt. Ebenfalls geeignet, waren verschiedene auf Aluminium basierte Zuschlagstoffe und einfaches, gemahlenes Siliciumdioxid-Pulver. Insbesondere letzteres kann eine interessante Alternative gegenüber dem Sol sein. So zeigte es zwar wie in Abschnitt 4.4.3 und 4.4.4 gezeigt eine etwas geringere Druckfestigkeitssteigerung, ist aber preisgünstiger und in der Handhabung einfacher, da es als Pulver mit der ebenfalls pulverförmigen Reisspelzenasche einfacher vermischt werden kann. Vor allem in Hinblick auf großformatige Prozesse kann Siliciumdioxid-Pulver daher besser geeignet sein als Siliciumdioxid-Sol.

Zuletzt wurde in Abschnitt 4.6 untersucht, ob die pseudomorphe Transformation zu MCM-41-Materialien eine Möglichkeit der Erzeugung einer geordneten Porosität innerhalb der Formkörper darstellt. Dazu wurden zwei Reaktionspfade genutzt: Zunächst wurden durch Extrusion erzeugte Formkörper aus Reisspelzenasche nachträglich der pseudomorphen Transformation unterzogen. Zusätzlich dazu wurden im zweiten Ansatz bereits transformierte Aschen extrudiert. Beiden Pfaden gemein war jedoch, dass die spezifische Oberfläche nach *BET* durch diese Behandlung nicht erhöht werden konnte, obschon die nicht extrudierte Reisspelzenasche eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche von $297 \frac{m^2}{g}$ auf $347 \frac{m^2}{g}$ zeigte. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die pseudomorphe Transformation dennoch geeignet war, die Porenstruktur und Porenweitenverteilung zu beeinflussen.

Die Extrusion stellt somit also eine praktikable und vielseitige Möglichkeit der Formgebung von Reisspelzenaschen dar. Grundlegend ist auch hier oftmals zwischen einer höheren Porosität und einer besseren Druckfestigkeit abzuwägen, doch darüber hinaus liefert diese Methode der Formgebung eine Vielzahl von möglichen Stellschrauben, um die Eigenschaften der so erhaltenen Formkörper, wie beispielsweise die Porenweitenverteilung, gezielt zu beeinflussen.

Zusätzlich konnte in Abschnitt 4.7 gezeigt werden, dass Reisspelzenasche ebenso zur Herstellung von Siliciumcarbid geeignet ist. Diese Route der Siliciumcarbid-Genese stellt eine interessante Erweiterung neben der Siliciumcarbid-Herstellung aus unveraschten Reisspelzen dar, da auf diese Weise auch bereits thermisch verwertete Reisspelzen zu einem wertvolleren Produkt umgesetzt werden konnten.

Die geringeren Ausbeuten dieses Prozesses gegenüber der Siliciumcarbid-Herstellung aus Reisspelzen sollten daher in diesem Zusammenhang nicht zwangsläufig als weniger leistungsstarke Möglichkeit, sondern als alternativer Reaktionspfad mit eigenen Vor- (Gewinnung thermischer Energie) und Nachteilen (niedrigere Ausbeute, Kohlenstoffzuschlag notwendig) betrachtet werden.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Formgebung von Reisspelzenasche mittels des Verfahrens der Extrusion. Es wurde eine Vielzahl von Parametern und Zuschlagstoffen untersucht. Abschließend lässt sich zunächst sagen, dass Extrusion ein geeignetes Verfahren ist, um Formkörper auf Basis von Reisspelzenasche zu erzeugen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Druckfestigkeit der Formkörper durch Zuschlagstoffe wie stabilisiertem Siliciumdioxid-Sol oder auch Verfahrensparameter, insbesondere der Grünkörper-Kalzinierungstemperatur beeinflusst werden kann. Darüber hinaus wurde auch das Porensystem der Formkörper sowie Möglichkeiten, dieses während der Formgebung zu beeinflussen, untersucht. Durch Zugabe von Templatmaterialien und einer gezielten Aufbereitung der Reisspelzenasche vor der Versatzherstellung konnten Poren, insbesondere mit einem Durchmesser von über 1 μm , gezielt in den Formkörper eingebracht und beeinflusst werden. Hierbei zeigte sich dass vor allem die Partikelgrößenverteilung und die Reinheit der Reisspelzenasche von entscheidender Bedeutung für die Eigenschaften des erhaltenden Körpers sind.

Mögliche Ansätze für zukünftige Untersuchungen liegen vor allem in der Variation der Reisspelzenaschen und der Nutzung von Templaten. Dabei ist vor allem die Nutzung des in nur teilveraschten Reisspelzenaschen noch enthaltenen Kohlenstoffes ein interessanter Weg. Dieser kann zum einen, wenn nach der Grünkörper-Kalzinierung entfernt, als Templatmaterial für die Erzeugung von Poren genutzt werden. Darüber hinaus ist es möglich, dass ein hoher Restgehalt an Kohlenstoff Aufgaben der organischen Plastifizierungsmittel übernehmen und diese ersetzen könnte, sodass der Formgebungsprozess vereinfacht und subsequent verbilligt werden könnte.

Eine weitere Möglichkeit, die Leistung der aus der Extrusion erhaltenen Formkörper weiter zu verbessern, beziehungsweise auf ein konkretes Ziel hin zu optimieren, besteht im Einsatz asymmetrischer Templatmaterialien. Werden Templatmaterialien in ausreichender Konzentration dem Versatz hinzugefügt, können sich die nach ihrer thermischen, oder anderweitigen, Entfernung entstehenden Hohlräume zu einem untereinander verbundenen Porensystem zusammenfügen. So könnten beispielsweise bimodale Porensysteme erschaffen werden, bei denen kleinere Poren eine große Oberfläche für heterogen katalysierte Reaktionen erzeugen, während große Templat-Poren Transportaufgaben übernehmen.

Im Bereich der Siliciumcarbid-Genese zeigen die Ergebnisse dieser Arbeit, dass die grundlegende Möglichkeit der Darstellung von Siliciumcarbid aus Reisspelzenasche gegeben ist. Die Ausbeute liegt jedoch noch immer unter der in der Literatur beschriebenen Werten. Um diese zu verbessern ist es notwendig einen anderen Ofen zu nutzen, insbesondere einen der entweder durch Schutzgasatmosphäre oder ein Vakuum besser geeignet ist Sauerstoff aus dem Reaktionsraum zu halten und somit den in der Eduktmischung enthaltenen Kohlenstoff an der Abreaktion zu hindern. Insbesondere eine Reaktionsführung unter Vakuum verspricht in der Literatur eine Verbesserung der Ausbeute sowie eine Möglichkeit der Verringerung der Reaktionstemperatur.

6 Literaturverzeichnis

Literatur

- [1] A. Woll, *Allgemeine Volkswirtschaftslehre*. Vahlens Handbücher der Wirtschafts- und Sozialwissenschaften, München: Verlag Franz Vahlen, 14. überarb. u. erg. aufl. ed., 2003.
- [2] G. Zhang, J. Song, J. Yang, and X. Liu, "Performance of mortar and concrete made with a fine aggregate of desert sand," *Building and Environment*, vol. 41, no. 11, pp. 1478–1481, 2006.
- [3] B. A. Lubelli, *Sodium chloride damage to porous building materials: Proefschrift*. Delft: Technische Universität Delft, 2006.
- [4] E. John, "The impacts of sand mining in kallada river (pathanapuram taluk), kerala," *J. Basic Appl. Biol*, vol. 3, pp. 108–113, 2009.
- [5] J. K. Steinberger, F. Krausmann, and N. Eisenmenger, "Global patterns of materials use: A socioeconomic and geophysical analysis," *Ecological Economics*, vol. 69, no. 5, pp. 1148–1158, 2010.
- [6] Krausmann, Fridolin and Gingrich, Simone and Eisenmenger, Nina and Erb, Karl-Heinz and Haberl, Helmut and Fischer-Kowalski, Marina and others, "Growth in global materials use, gdp and population during the 20th century," *Ecological Economics*, vol. 68, no. 10, pp. 2696–2705, 2009.
- [7] Sonak, Sangeeta and Pangam, Prajwala and Sonak, Mahesh and Mayekar, Deepak, "Impact of sand mining on local ecology," *Multiple dimensions of global environmental change*, pp. 101–121, 2006.
- [8] G. Mathias Kondolf, "Geomorphic and environmental effects of instream gravel mining," *Landscape and Urban Planning*, vol. 28, no. 2-3, pp. 225–243, 1994.
- [9] H.-Y. Wang, "A study of the effects of lcd glass sand on the properties of concrete," *Waste management (New York, N.Y.)*, vol. 29, no. 1, pp. 335–341, 2009.
- [10] J. de Leeuw, D. Shankman, G. Wu, W. F. de Boer, J. Burnham, Q. He, H. Yesou, and J. Xiao, "Strategic assessment of the magnitude and impacts of sand mining in poyang lake, china," *Regional Environmental Change*, vol. 10, no. 2, pp. 95–102, 2010.
- [11] D. Padmalal, K. Maya, S. Sreebha, and R. Sreeja, "Environmental effects of river sand mining: a case from the river catchments of vembanad lake, southwest coast of india," *Environmental Geology*, vol. 54, no. 4, pp. 879–889, 2008.
- [12] N. Myers, R. A. Mittermeier, C. G. Mittermeier, da Fonseca, Gustavo A. B., and J. Kent, "Biodiversity hotspots for conservation priorities," *Nature*, vol. 403, no. 6772, pp. 853–858, 2000.
- [13] L. Sun and K. Gong, "Silicon-based materials from rice husks and their applications," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 25, pp. 5861–5877, 2001.

- [14] H. K. Tchakouté, C. H. Rüscher, S. Kong, and N. Ranjbar, "Synthesis of sodium waterglass from white rice husk ash as an activator to produce metakaolin-based geopolymer cements," *Journal of Building Engineering*, vol. 6, pp. 252–261, 2016.
- [15] G. H. Bogush, M. A. Tracy, and C. F. Zukoski, "Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 104, no. 1, pp. 95–106, 1988.
- [16] T. Pfeiffer, D. Enke, R. Roth, and H. Roggendorf, "Hydrothermal dissolution of opal in sodium hydroxide lyes for the synthesis of water glass," *Advances in Chemical Engineering and Science*, vol. 07, no. 01, pp. 76–90, 2017.
- [17] F. Jendoubi, A. Mgaidi, and M. El Maaoui, "Kinetics of the dissolution of silica in aqueous sodium hydroxide solutions at high pressure and temperature," *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 75, no. 4, pp. 721–727, 1997.
- [18] T.-H. Liou, "Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 364, no. 1-2, pp. 313–323, 2004.
- [19] M. Gonçalves and C. P. Bergmann, "Thermal insulators made with rice husk ashes: Production and correlation between properties and microstructure," *Construction and Building Materials*, vol. 21, no. 12, pp. 2059–2065, 2007.
- [20] D. Hall and J. Scrase, "Will biomass be the environmentally friendly fuel of the future?," *Biomass and Bioenergy*, vol. 15, no. 4-5, pp. 357–367, 1998.
- [21] D. Schneider, S. Wassersleben, M. Weiß, R. Denecke, A. Stark, and D. Enke, "A generalized procedure for the production of high-grade, porous biogenic silica," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 37, no. 4, p. 667, 2018.
- [22] H. Ahmad Alyosef, A. Eilert, J. Welscher, S. S. Ibrahim, R. Denecke, W. Schwieger, and D. Enke, "Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk," *Particulate Science and Technology*, vol. 31, no. 5, pp. 524–532, 2013.
- [23] H. Ahmad Alyosef, D. Schneider, S. Wassersleben, H. Roggendorf, M. Weiß, A. Eilert, R. Denecke, I. Hartmann, and D. Enke, "Meso/macroporous silica from miscanthus, cereal remnant pellets, and wheat straw," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 3, no. 9, pp. 2012–2021, 2015.
- [24] H. Mollet and A. Grubenmann, *Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, feste Formen*. Weinheim and New York and Chichester and [etc.]: Wiley-VCH, 2000.
- [25] F. L. Heinrich Schubert, "Mischprozesse," in *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik* (H. Schubert, ed.), pp. 1015–1136, Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [26] Y. Muguruma, T. Tanaka, S. Kawatake, and Y. Tsuji, "Discrete particle simulation of a rotary vessel mixer with baffles," *Powder Technology*, vol. 93, no. 3, pp. 261–266, 1997.
- [27] D. S. Cahn and D. W. Fuerstenau, "Simulation of diffusional mixing of particulate solids by monte carlo techniques," *Powder Technology*, vol. 1, no. 3, pp. 174–182, 1967.

- [28] G. Dettweiler, "Feststoffmischer - eine Ordnungsstudie im Rahmen einer experimentellen Untersuchung über vermengen von körnigen Stoffen," *Aufbereitungs-Techn.*, vol. 7, no. 4, pp. 192–206, 1966.
- [29] D. Geldart, "Types of gas fluidization," *Powder Technology*, vol. 7, no. 5, pp. 285–292, 1973.
- [30] Heinrich Schubert, Friedrich Liepe, Klaus Schönert, "Mechanische Grundvorgänge und Mikroprozesse," in *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik* (H. Schubert, ed.), pp. 101–269, Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [31] M. Kwauk and J. Li, "Fluidization regimes," *Powder Technology*, vol. 87, no. 3, pp. 193–202, 1996.
- [32] D. Kunii and O. Levenspiel, *Fluidization Engineering*. Boston [u.a.]: Butterworth-Heinemann, 1991.
- [33] A. W. Nienow, P. N. Rowe, and L.-L. Cheung, "A quantitative analysis of the mixing of two segregating powders of different density in a gas-fluidised bed," *Powder Technology*, vol. 20, no. 1, pp. 89–97, 1978.
- [34] J. M. Beeckmans, L. Bergström, and J. F. Large, "Segregation mechanisms in gas fluidized beds," *The Chemical Engineering Journal*, vol. 28, no. 1, pp. 1–11, 1984.
- [35] J. Peeler and J. R. Huang, "Segregation of wide size range particle mixtures in fluidized beds," *Chemical Engineering Science*, vol. 44, no. 5, pp. 1113–1119, 1989.
- [36] S. Y. Wu and J. Baeyens, "Segregation by size difference in gas fluidized beds," *Powder Technology*, vol. 98, no. 2, pp. 139–150, 1998.
- [37] Heinrich Schubert, "Agglomerationprozesse," in *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik* (H. Schubert, ed.), pp. 434–498, Weinheim: Wiley-VCH, 2012.
- [38] H. Schubert, *Kapillarität in porösen Feststoffsystemen*. Berlin and New York: Springer, 1982.
- [39] H. Schubert, "Grundlagen des Agglomerierens," *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 51, no. 4, pp. 266–277, 1979.
- [40] H. Schubert, "Tensile strength of agglomerates," *Powder Technology*, vol. 11, no. 2, pp. 107–119, 1975.
- [41] Kurt Meyer, *Pelletizing of Iron Ores*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1980.
- [42] W. Pietsch, *Size enlargement by agglomeration*. Chichester, West Sussex, England and New York and Aarau: Wiley and Salle & Sauerländer, op. 1991.
- [43] C. E. Capes, *Particle size enlargement*. Handbook of powder technology, Elsevier Scientific Pub. Co, 1980.
- [44] G. Heinze, *Handbuch der Agglomerationstechnik*. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1999.
- [45] H. B. Ries, "Aufbaupelletierung Verfahren und Anlagen," *Aufbereitungstechn*, vol. 20, no. 12, pp. 660–667, 1979.

- [46] S. M. Iveson, J. D. Litster, and B. J. Ennis, "Fundamental studies of granule consolidation part 1: Effects of binder content and binder viscosity," *Powder Technology*, vol. 88, no. 1, pp. 15–20, 1996.
- [47] S. M. Iveson and J. D. Litster, "Fundamental studies of granule consolidation part 2: Quantifying the effects of particle and binder properties," *Powder Technology*, vol. 99, no. 3, pp. 243–250, 1998.
- [48] J. S. P.C. Knight, "Effekt of binder viscosity on agglomeration process," *3. World Congr Particle Technology*, p. 63, 1998.
- [49] S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, and B. J. Ennis, "Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review," *Powder Technology*, vol. 117, no. 1-2, pp. 3–39, 2001.
- [50] S. T. Keningley, P. C. Knight, and A. D. Marson, "An investigation into the effects of binder viscosity on agglomeration behaviour," *Powder Technology*, vol. 91, no. 2, pp. 95–103, 1997.
- [51] H. Schubert, ed., *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Weinheim: Wiley-VCH, 1., auflage ed., 2012.
- [52] F. Händle, ed., *Extrusion in Ceramics*. Springer-Verlag, 2007.
- [53] R. Bartusch, "Stand und Trends der Extrusionstechnik in der technischen Keramik.," *Keramischer Zeitschrift*, vol. 62, no. 5, pp. 340–344, 2010.
- [54] M. H. Werner Wiedmann, "Twin-screw extruders in ceramic extrusion," in *Extrusion in Ceramics* (F. Händle, ed.), pp. 241–258, Springer-Verlag, 2007.
- [55] R. Friedrich, "Powder compression with corotating twin-screw extruders," *J Powder Bulk Solids Technol*, vol. 4, pp. 27–32, 4.
- [56] Günther Doll, Frank Händle, Friedrich Spiessberger, "Piston extruders," in *Extrusion in Ceramics* (F. Händle, ed.), pp. 259–273, Springer-Verlag, 2007.
- [57] P. Q. Michael Hölzgen, "Additives for extrusion," in *Extrusion in Ceramics* (F. Händle, ed.), pp. 211–220, Springer-Verlag, 2007.
- [58] D.J. Shanefield, *Organic Additives and Ceramic Processing: With Applications in Powder Metallurgy, Ink, and Paint*. Boston, MA: Springer US, 1995.
- [59] D. W. Richerson and W. E. Lee, *Modern Ceramic Engineering*. CRC Press, 2018.
- [60] G. Y. Onoda, JR and L. L. Hench, *Ceramic processing before firing. Conference on the science of ceramic processing before firing, University of Florida, Gainesville, Fla. 1975. Proceedings. and L.L. Hench: Conference on the science of ceramic processing before firing 1975*. New York, NY: Wiley, 1978.
- [61] L. P. Hunt, "Rice hulls as a raw material for producing silicon," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, no. 7, p. 1683, 1984.

- [62] H. D. Banerjee, S. Sen, and H. N. Acharya, "Investigations on the production of silicon from rice husks by the magnesium method," *Materials Science and Engineering*, vol. 52, no. 2, pp. 173–179, 1982.
- [63] J. James and M. Rao, "Silica from rice husk through thermal decomposition," *Thermochimica Acta*, vol. 97, pp. 329–336, 1986.
- [64] R. V. Krishnarao, Y. R. Mahajan, and T. J. Kumar, "Conversion of raw rice husks to SiC by pyrolysis in nitrogen atmosphere," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 18, no. 2, pp. 147–152, 1998.
- [65] S. F. Korablev and D. S. Korablev, "Physicochemical features in the synthesis of nanostructured SiC under nonisothermal heating from hydrothermally carbonized rice husk. ii. production of SiC without carbon impurities," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 54, no. 3-4, pp. 215–219, 2015.
- [66] C. Real, M. d. Alcalá, and J. M. Criado, "Synthesis of silicon nitride from carbothermal reduction of rice husks by the constant-rate-thermal-analysis (crta) method," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 1, pp. 75–78, 2004.
- [67] H. Ahmad Alyosef, S. Ibrahim, J. Welscher, A. Inayat, A. Eilert, R. Denecke, W. Schwieger, T. Münster, G. Kloess, W.-D. Einicke, and D. Enke, "Effect of acid treatment on the chemical composition and the structure of egyptian diatomite," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 132, pp. 17–25, 2014.
- [68] S. Chandrasekhar, P. N. Pramada, and L. Praveen, "Effect of organic acid treatment on the properties of rice husk silica," *Journal of Materials Science*, vol. 40, no. 24, pp. 6535–6544, 2005.
- [69] V.P. Della, I. Kühn, D. Hotza, "Rice husk ash as an alternate source for active silica production," *Materials Letters*, vol. 57, pp. 818–821, 2002.
- [70] E. Epstein, "Silicon," *Annual review of plant physiology and plant molecular biology*, vol. 50, pp. 641–664, 1999.
- [71] F. Ma, *Soil, fertilizer, and plant silicon research in Japan*. [S.I.]: Elsevier Science, 2002.
- [72] H. A. Currie and C. C. Perry, "Silica in plants: biological, biochemical and chemical studies," *Annals of botany*, vol. 100, no. 7, pp. 1383–1389, 2007.
- [73] N. Soltani, A. Bahrami, M. I. Pech-Canul, and L. A. González, "Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials," *Chemical Engineering Journal*, vol. 264, pp. 899–935, 2015.
- [74] J. F. Ma, K. Tamai, N. Yamaji, N. Mitani, S. Konishi, M. Katsuhara, M. Ishiguro, Y. Murata, and M. Yano, "A silicon transporter in rice," *Nature*, vol. 440, no. 7084, pp. 688–691, 2006.
- [75] M. Patel, A. Karera, and P. Prasanna, "Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk," *Journal of Materials Science*, vol. 22, no. 7, pp. 2457–2464, 1987.

- [76] J. A. Amick, "Purification of rice hulls as a source of solar grade silicon for solar cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, no. 4, p. 864, 1982.
- [77] A. F. Holleman, E. Wiberg, and N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Berlin: W. De Gruyter, 102., stark umgearb. und verb. Aufl. ed., 2007.
- [78] N. K. Savant, L. E. Datnoff, and G. H. Snyder, "Depletion of plant-available silicon in soils: A possible cause of declining rice yields," *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 28, no. 13-14, pp. 1245–1252, 1997.
- [79] A. M. Venezia, V. La Parola, A. Longo, and A. Martorana, "Effect of alkali ions on the amorphous to crystalline phase transition of silica," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 161, no. 2, pp. 373–378, 2001.
- [80] S. s. Cole, "The conversion of quartz into cristobalite below 1000°C, and some properties of the cristobalite formed*," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 18, no. 1-12, pp. 149–154, 1935.
- [81] J. Umeda and K. Kondoh, "High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal," *Industrial Crops and Products*, vol. 32, no. 3, pp. 539–544, 2010.
- [82] R. V. Krishnarao, J. Subrahmanyam, and T. Jagadish Kumar, "Studies on the formation of black particles in rice husk silica ash," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 21, no. 1, pp. 99–104, 2001.
- [83] J. Umeda and K. Kondoh, "High-purity amorphous silica originated in rice husks via carboxylic acid leaching process," *Journal of Materials Science*, vol. 43, no. 22, pp. 7084–7090, 2008.
- [84] A. Demirbas, "Combustion characteristics of different biomass fuels," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 30, no. 2, pp. 219–230, 2004.
- [85] H. Zhang, X. Zhao, X. Ding, H. Lei, X. Chen, D. An, Y. Li, and Z. Wang, "A study on the consecutive preparation of d-xylose and pure superfine silica from rice husk," *Bioresourcetechnology*, vol. 101, no. 4, pp. 1263–1267, 2010.
- [86] H. Chen, W. Wang, J. C. Martin, A. J. Oliphant, P. A. Doerr, J. F. Xu, K. M. DeBorn, C. Chen, and L. Sun, "Extraction of lignocellulose and synthesis of porous silica nanoparticles from rice husks: A comprehensive utilization of rice husk biomass," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, no. 2, pp. 254–259, 2013.
- [87] V. M. Malhotra and P. Kumar Mehta, *Pozzolanitic and Cementitious Materials*. Amsterdam: Taylor Francis Publishers,, 1996.
- [88] X. Liu, X. Chen, L. Yang, H. Chen, Y. Tian, and Z. Wang, "A review on recent advances in the comprehensive application of rice husk ash," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 42, no. 2, pp. 893–913, 2016.
- [89] P. Stroeven, D. D. Bui, and E. Sabuni, "Ash of vegetable waste used for economic production of low to high strength hydraulic binders," *Fuel*, vol. 78, no. 2, pp. 153–159, 1999.

- [90] Norman Pitt, "Process for the preparation of siliceous ashes," US 3959007 (1976).
- [91] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Saint Louis: Elsevier Science, 2014.
- [92] S. R. Kamath and A. Proctor, "Silica gel from rice hull ash: Preparation and characterization," *Cereal Chemistry Journal*, vol. 75, no. 4, pp. 484–487, 1998.
- [93] A. M. El Boulseily and T. M. El Shamy, "Wet preparation of 'water glass' from the hull ash of egyptian rice," *Nature*, vol. 256, no. 5514, pp. 198–199, 1975.
- [94] N. Johar, I. Ahmad, A. Dufresne, "Extraction, preparation and characterization of cellulose fibres and nanocrystals from rice husk," *Industrial Crops and Products*, vol. 37, no. 1, pp. 93–99, 2012.
- [95] K. Egeblad, C. H. Christensen, M. Kustova, and C. H. Christensen, "Templating mesoporous zeolites †," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 3, pp. 946–960, 2008.
- [96] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, and C. Kato, "Trimethylsilyl derivatives of alkyltrimethylammonium–kanemite complexes and their conversion to microporous sio 2 materials," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 63, no. 5, pp. 1535–1537, 1990.
- [97] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, "Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism," *Nature*, vol. 359, no. 6397, pp. 710–712, 1992.
- [98] Qisheng Huo, David I. Margolese, Ulrike Ciesla, Dirk G. Demuth, Pingyun Feng, Thurman E. Gier, Peter Sieger, Ali Firouzi, and Bradley F. Chmelka, "Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays," *Chemistry of Materials*, vol. 6, 1994.
- [99] J. C. Vartuli, K. D. Schmitt, C. T. Kresge, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, S. B. McCullen, S. D. Hellring, J. S. Beck, and J. L. Schlenker, "Effect of surfactant/silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular sieves: Inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications," *Chemistry of Materials*, vol. 6, 1994.
- [100] P. Selvam, S. K. Bhatia, and C. G. Sonwane, "Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous mcm-41 silicate molecular sieves," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, no. 15, pp. 3237–3261, 2001.
- [101] M. Selvaraj, P. K. Sinha, K. Lee, I. Ahn, A. Pandurangan, and T. G. Lee, "Synthesis and characterization of mn–mcm-41 and zr–mn–mcm-41," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 78, no. 2-3, pp. 139–149, 2005.
- [102] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, and G. D. Stucky, "Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials," *Nature*, vol. 368, no. 6469, pp. 317–321, 1994.
- [103] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, and M. E. Davis, "Studies on mesoporous materials ii. synthesis mechanism of mcm-41," *Microporous Materials*, vol. 2, no. 1, pp. 27–34, 1993.

- [104] C.-F. Cheng, H. He, W. Zhou, and J. Klinowski, "Crystal morphology supports the liquid crystal formation mechanism for the mesoporous molecular sieve mcm-41," *Chemical Physics Letters*, vol. 244, no. 1-2, pp. 117–120, 1995.
- [105] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of silicate mesostructures," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 261, no. 5126, pp. 1299–1303, 1993.
- [106] G. D. Stucky, A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Margolese, D. Kumar, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, and B. F. Chmelka, "Molecular and atomic arrays in nano- and mesoporous materials synthesis," *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 240, no. 1, pp. 187–200, 1994.
- [107] F. Fajula, "Engineering of mesostructured silicas by pseudomorphism," *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, vol. 3, no. 3, pp. 291–294, 2007.
- [108] A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, L. Mollo, B. Fubini, and M. Ottaviani, "Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 201, no. 2, pp. 105–117, 1998.
- [109] M. Ottaviani, A. Galarneau, D. Desplandier-Giscard, F. Di Renzo, and F. Fajula, "Epr investigations on the formation of micelle-templated silica," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 44-45, pp. 1–8, 2001.
- [110] M. F. Ottaviani, A. Moscatelli, D. Desplandier-Giscard, F. Di Renzo, P. J. Kooyman, B. Alonso, and A. Galarneau, "Synthesis of micelle-templated silicas from cetyltrimethylammonium bromide/1,3,5-trimethylbenzene micelles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 32, pp. 12123–12129, 2004.
- [111] J. Iapichella, J.-M. Meneses, I. Beurroies, R. Denoyel, Z. Bayram-Hahn, K. Unger, and A. Galarneau, "Characterization of mesoporous silica and its pseudomorphically transformed derivative by gas and liquid adsorption," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 102, no. 1-3, pp. 111–121, 2007.
- [112] Hallah Ahmad-Alyosef, Hans Uhlig, Tom Münster, Gert Kloess, Wolf-Dietrich Einicke, Roger Gläser, Dirk Enke, "Biogenic silica from rice husk ash - sustainable sources for the synthesis of value added silica," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 37, pp. 667–672, 2014.
- [113] H. A. Alyosef, H. Roggendorf, D. Schneider, A. Inayat, J. Welscher, W. Schwieger, T. Münster, G. Kloess, S. Ibrahim, and D. Enke, "Comparative study between direct and pseudomorphic transformation of rice husk ash into mfi-type zeolite," *Molecules (Basel, Switzerland)*, vol. 23, no. 1, 2017.
- [114] M. Mukherjee, *Silicon carbide - Materials, Processing and Applications in Electronic Devices*. Calcutta: InTech, 2011.
- [115] S. Di Pierro, E. Gnos, B. H. Grobety, T. Armbruster, S. M. Bernasconi, and P. Ulmer, "Rock-forming moissanite (natural alpha-silicon carbide)," *American Mineralogist*, vol. 88, no. 11-12, pp. 1817–1821, 2003.

- [116] K. Takahashi, A. Yoshikawa, and A. Sandhu, *Wide bandgap semiconductors: Fundamental properties and modern photonic and electronic devices*. Berlin: Springer, 2007.
- [117] C. Persson and U. Lindefelt, "Detailed band structure for 3c -, 2h -, 4h -, 6h -SiC, and Si around the fundamental band gap," *Physical Review B*, vol. 54, no. 15, pp. 10257–10260, 1996.
- [118] R. V. Krishnarao and M. M. Godkhindi, "Effect of Si₃N₄ additions on the formation of SiC whiskers from rice husks," *Ceramics International*, vol. 18, no. 3, pp. 185–191, 1992.
- [119] A. Davidson and D. Regener, "A comparison of aluminium-based metal-matrix composites reinforced with coated and uncoated particulate silicon carbide," *Composites Science and Technology*, vol. 60, no. 6, pp. 865–869, 2000.
- [120] Ivan B. Cutler, "Production of silicon carbide from rice hulls," US 3754076 A (1973).
- [121] Edward G. Acheson, "Production of artificial crystalline carbonaceous materials," US 492767 (1893).
- [122] I. A. Rahman and F. L. Riley, "The control of morphology in silicon nitride powder prepared from rice husk," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 5, no. 1, pp. 11–22, 1989.
- [123] R. V. Krishnarao, M. M. Godkhindi, M. Chakraborty, and P. G. Mukunda, "Formation of SiC whiskers from compacts of raw rice husks," *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 10, pp. 2741–2744, 1994.
- [124] T.-H. Liou, "Evolution of chemistry and morphology during the carbonization and combustion of rice husk," *Carbon*, vol. 42, no. 4, pp. 785–794, 2004.
- [125] J. V. Milewski, F. D. Gac, J. J. Petrovic, and S. R. Skaggs, "Growth of beta-silicon carbide whiskers by the VLS process," *Journal of Materials Science*, vol. 20, no. 4, pp. 1160–1166, 1985.
- [126] B. V. Radhakrishna Bhat and G. P. Sanghi, "Increase in the yield of silicon carbide whiskers from rice husk," *Bulletin of Materials Science*, vol. 9, no. 4, pp. 295–303, 1987.
- [127] J. M. Kremsner and C. O. Kappe, "Silicon carbide passive heating elements in microwave-assisted organic synthesis," *The Journal of organic chemistry*, vol. 71, no. 12, pp. 4651–4658, 2006.
- [128] C. W. Hardin, J. Qu, and A. J. Shih, "Fixed abrasive diamond wire saw slicing of single-crystal silicon carbide wafers," *Materials and Manufacturing Processes*, vol. 19, no. 2, pp. 355–367, 2004.
- [129] R. D. Reiner Kunz, "Coated silicon carbide abrasive grain," US 05009675 (1991).
- [130] Stephen C. Hayden, "Randomly-oriented polycrystalline silicon carbide coating for abrasive grains," US 4606738 (1986).
- [131] E. A. Belenkov, E. N. Agalyamova, and V. A. Greshnyakov, "Classification and structure of silicon carbide phases," *Physics of the Solid State*, vol. 54, no. 2, pp. 433–440, 2012.

- [132] I. Laird, X. Yuan, J. Scoltock, and A. J. Forsyth, "A design optimization tool for maximizing the power density of 3-phase DC-AC converters using silicon carbide (sic) devices," *IEEE Transactions on Power Electronics*, vol. 33, no. 4, pp. 2913-2932, 2018.
- [133] S. E. Sadow, C. L. Frewin, C. Coletti, N. Schettini, E. Weeber, A. Oliveros, and M. Jarozecki, "Single-crystal silicon carbide: A biocompatible and hemocompatible semiconductor for advanced biomedical applications," *Materials Science Forum*, vol. 679-680, pp. 824-830, 2011.
- [134] Y. Cai, Z. Yue, Q. Jiang, and S. Xu, "Modified silicon carbide whisker reinforced polybenzimidazole used for high temperature proton exchange membrane," *Journal of Energy Chemistry*, vol. 27, no. 3, pp. 820-825, 2018.
- [135] D. Schneider, R. Kircheis, S. Wassersleben, W.-D. Einicke, R. Gläser, and D. Enke, "Low-cost microwave-assisted partial pseudomorphic transformation of biogenic silica," *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, p. 575, 2019.
- [136] E. W. Washburn, "The dynamics of capillary flow," *Physical Review*, vol. 17, no. 3, pp. 273-283, 1921.
- [137] H. Uhlig, M.-L. Gimpel, A. Inayat, R. Gläser, W. Schwieger, W.-D. Einicke, and D. Enke, "Transformation of porous glasses into mcm-41 containing geometric bodies," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 182, pp. 136-146, 2013.
- [138] Stephen Brunauer, P. H. Emmett, and Edward Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [139] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K. S. Sing, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (iupac technical report)," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 87, no. 9-10, pp. 1051-1069, 2015.
- [140] Matthias Thommes and Katie A. Cychoz, "Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges," *Adsorption*, vol. 20, no. 2, pp. 233-250, 2014.
- [141] P. A. Monson, "Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 160, pp. 47-66, 2012.
- [142] J. Landers, G. Y. Gor, and A. V. Neimark, "Density functional theory methods for characterization of porous materials," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 437, pp. 3-32, 2013.
- [143] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 2, pp. 309-319, 1938.
- [144] J. Rouquerol, F. Rouquerol, P. Llewellyn, G. Maurin, and K. S. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press, 2013.
- [145] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Springer Science & Business Media, 2012.

- [146] R. H. Müller und R. Schuhmann, "Teilchengrößenmessung der Laborpraxis" *Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart*, 1996.
- [147] L. Spiess, *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Teubner Lehrbuch Physik, Wiesbaden: Teubner, 1. Aufl. ed., 2005.
- [148] W. H. Bragg and W. L. Bragg, "The reflection of x-rays by crystals," *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 88, no. 605, pp. 428–438, 1913.
- [149] H. Alexander, *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 1997.
- [150] R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, and U. Dahmen, "Atomic-resolution imaging with a sub-50-pm electron probe," *Physical review letters*, vol. 102, no. 9, p. 096101, 2009.
- [151] H. Salmang, H. Scholze, and R. Telle, *Keramik (German Edition)*. Dordrecht: Springer, 2007.
- [152] Rodney Tettenhorst and Douglas A. Hofmann, "Crystal chemistry of Boehmite," *Clays and Clay Minerals*, vol. 28, no. 5, pp. 373–380, 1980.
- [153] L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, D.-K. Seo, F. Javier Garcia-Garcia, and U. Häussermann, "Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 217, pp. 1–8, 2014.
- [154] R. K. Iler, *The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York, NY: Wiley, 1979.
- [155] C. J. Brinker, "Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure," *Journal of non-Crystalline Solids*, vol. 100, no. 1-3, pp. 31–50, 1988.

7 Anhang

7.1 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Lennart Alexander Bode
Geburtsdatum 25. Dezember 1987
Geburtsort Düsseldorf

Ausbildung

02/2015 – 06/2021 **Promotionsstudium**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
10/2011 – 04/2014 **Master of Science, Chemie**
Universität Leipzig
10/2008 – 09/2011 **Bachelor of Science, Chemie**
Universität Leipzig
06/1998 – 05/2007 **Abitur**
Goethe-Gymnasium, Schwerin

Beruflicher Werdegang

04/2020 – 06/2020 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Institut für Nichtklassische Chemie e.V. (INC)
- Formgebung von Silica-Körpern durch Extrusion
03/2015 – 02/2019 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- Formgebung von Silica-Körpern durch Extrusion
- Herstellung von Siliciumcarbid aus Agrarabfällen
- Betreuung von Studenten (Praktika und Abschlussarbeiten)
01/2015 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**
Universität Leipzig
- rheologische Untersuchungen
07/2007 – 04/2008 **Zivildienstleistender**
Naturschutzstation Zippendorf, Schwerin
- Landschaftspflege
- pädagogische Projektarbeit mit Kindern und Jugendlichen

Leipzig, _____

(Lennart Bode)

7.2 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die hier vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Alle von mir genutzten Quellen und Hilfsmittel wurden angegeben und die wörtlich oder inhaltlich verwendeten Stellen der Werke kenntlich gemacht. Weiterhin entspricht die eingereichte schriftliche Fassung der Arbeit der auf dem elektronischen Speichermedium. Ebenso versichere ich, dass ich diese vorliegende Arbeit noch nicht an anderer Stelle als Abschlussarbeit eingereicht habe.

Leipzig, _____

(Lennart Bode)