

Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

RWTH Aachen, AVT - Thermische Verfahrenstechnik

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur
Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **14997 N**

***Untersuchungen zum Einfluss von Mulm auf das Abscheideverhalten organisch- wässriger
Stoffsysteme***

(Bewilligungszeitraum: 01.05.2007 - 30.09.2010)

der AiF-Forschungsvereinigung

GVT - Forschungs-Gesellschaft Verfahrenstechnik

Aachen, 24.01.2011

Ort, Datum

Prof. Dr.-Ing. A. Pfennig

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Inhaltsverzeichnis

1	Zielsetzung des Forschungsvorhabens	1
2	Zusammenfassung der Ergebnisse	2
3	Stand des Wissens	4
3.1	Mulmursachen	4
3.2	Mulmvermeidung und -behandlung	6
4	Experimentelle Untersuchungen	9
4.1	Eingesetzte Stoffsysteme	9
4.1.1	Technischer Mulm	9
4.1.2	Modellmulm	10
4.2	Absetzversuche	11
4.2.1	Prinzip des Absetzversuches	12
4.2.2	Absetzversuche in einer Schüttelflasche	13
4.2.3	Versuchsaufbau Absetzmesszelle	14
4.2.4	Versuchsablauf Absetzversuch	15
4.3	Identifikation Mulmursache	17
4.4	Mulmcharakterisierung	18
4.4.1	Partikelgrößenbestimmung	18
4.4.2	Röntgenfluoreszenzanalyse	19
4.4.3	CHN-Analyse	19
4.4.4	Kontaktwinkelbestimmung	19
4.4.5	Rasterelektronenmikroskopie	20
4.5	Abscheiderversuche	20
4.5.1	Beschreibung der Versuchsanlage	21
4.5.2	Reinigung der Versuchsanlage	22
4.5.3	Versuchsdurchführung	22

5	Modellierung der Mulmbildung	25
5.1	Gleichgewichtsmodell	25
5.1.1	Hydrostatischer Druck in der Dispersion	26
5.2	Wechselwirkungskraft zwischen den Tropfengrenzflächen	28
5.2.1	Wechselwirkungen an Phasengrenzen	28
5.2.2	Modellvorstellung	30
5.2.3	Modellierung des Verteilungsverhaltens der Partikel	31
5.2.4	Modellierung der einzelnen Beiträge zur Wechselwirkungskraft	35
5.2.5	Grenzflächenbelegung	37
5.2.6	Gesamtmodell	39
6	Experimentelle und theoretische Ergebnisse	41
6.1	Mulmursache in technischen Systemen	41
6.2	Charakterisierung des Systems 1	42
6.2.1	Stabilisierung	43
6.2.2	Partikelgröße	44
6.2.3	Zusammensetzung	45
6.3	Charakterisierung Modellmulm	47
6.3.1	Stabilisierung	48
6.3.2	Partikelgröße	48
6.3.3	Kontaktwinkel	49
6.4	Absetzversuche Modellmulm	52
6.4.1	Einfluss der Feststoffmenge	53
6.4.2	Einfluss von Salzen und Tensiden	57
6.4.3	Einfluss der Feststoffart	64
6.4.4	Einfluss der Dispersionsrichtung	65
6.4.5	Einfluss der Rührerdrehzahl	69
6.5	Absetzversuche mit technischem System 1	69
6.6	Abscheiderversuche Modellmulm	72
6.7	Abscheiderversuche mit technischem System 1	77
6.8	Weitere technische Systeme	82
6.8.1	System 2	82
6.8.2	System 3	87
6.9	Modellierung Mulmhöhe	89
6.9.1	Verteilung der Partikel	90
6.9.2	Modellierung experimenteller Mulmhöhen	93
6.9.3	Kontaktwinkel	94
6.9.4	Einfluss der Ionenkonzentration	95

6.9.5	Partikeldurchmesser	97
6.9.6	Phasenverhältnis	99
7	VEB-Heuristik	102
7.1	Neigt das System zur Mulmbildung?	102
7.2	Ist Feststoff Mulmursache?	104
7.3	Soll Mulm vermieden oder behandelt werden?	106
7.3.1	Mulmvermeidung	108
7.3.2	Mulmbehandlung	108
8	Gegenüberstellung Ergebnisse und Zielsetzung	111
9	Hinweis auf Förderung	113
	Anhang	114
10	Anhang	115
10.1	Formelverzeichnis	115
10.2	Veröffentlichungen	117
10.3	Schutzrechte	117
10.4	Fragebogen Mulmursache	117
10.5	Fragebogen VEB-Methoden	123
10.6	Technisches System 1	126
10.6.1	REM-Aufnahmen	126
10.6.2	Zusammensetzung der Feststoffe	127
10.7	Absetz- und Abscheiderversuche	127
	Literaturverzeichnis	147

1 Zielsetzung des Forschungsvorhabens

Das Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer Heuristik zur Vermeidung, Erkennung und Behandlung von feststoffstabilisiertem Mulm. Die Heuristik dient der systematischen Bearbeitung auftretender Mulmprobleme in technischen Prozessen. Die Grundlage der Heuristik stellt ein mikroskopisch genaues Bild der Mulmbildung dar. Um dieses Bild zu entwickeln, sollten zunächst verschiedene technische Mulme hinsichtlich ihrer Struktur und Zusammensetzung charakterisiert werden. Mit den Untersuchungen sollte validiert werden, dass Mulm in einigen technischen Prozessen durch Feststoffpartikel gebildet wird.

Um systematisch die Stabilisierung von Dispersionen durch Feststoffpartikel zu untersuchen und so die Mechanismen der Mulmbildung physikalisch fundiert zu verstehen, sollten Modellmulmsysteme in Absetzversuchen vgl. Henschke u. a. (2002) eingesetzt werden. Die Modellsysteme waren, wie die technischen Systeme auch, hinsichtlich ihrer Struktur zu charakterisieren. Im Vordergrund steht die Frage nach dem Mechanismus, mit dem die Feststoffpartikel die Mulmbildung induzieren. Durch die Erkenntnisse aus der Mulmcharakterisierung und der Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Mulmbildung, kann eine Modellvorstellung dieses Mechanismus entwickelt werden. Angestrebt wird die Entwicklung eines Modells, welches die wesentlichen Einflussfaktoren für die Mulmbildung enthält.

Welche Auswirkungen die Mulmbildung auf die Trennleistung von Abscheidern hat, kann durch die Untersuchung der Modellsysteme in einem Abscheider abgeschätzt werden. Die Anwendbarkeit des von Henschke entwickelten Modells zur Auslegung liegender Abscheider (Henschke, 1994) sollte geprüft werden. Für den Fall, dass die Phasentrennung in Anwesenheit von Partikeln nicht beschrieben werden kann, war das Modell anzupassen und die Anwendbarkeit zur Berechnung der Trennleistung nachzuweisen.

Damit die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus den Modelluntersuchungen gezeigt werden kann, mussten auch technische Systeme, soweit verfügbar, in Absetz- und Abscheiderversuchen untersucht werden. Ziel ist, die Möglichkeiten und Grenzen einer Übertragung vom Modell- auf ein technisches System aufzuzeigen.

Die Erkenntnisse aus den durchgeführten Experimenten, der Modellierung und einer Literaturrecherche zum Thema Mulm, sollten dann in einer Heuristik zusammengefasst werden. Dabei waren auch bereits vorhandene Erfahrungen aus der Industrie zu berücksichtigen.

2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung einer Heuristik zur Vermeidung, Erkennung und Behandlung von feststoffstabilisiertem Mulm, die auf ein physikalisch fundiertes Bild von Mulm aufbaut.

Es wurden technische Mulmsysteme untersucht und ihre Zusammensetzung und Struktur charakterisiert. Die grundlegende Frage war, ob in technischen Systemen Mulm durch Feststoffpartikel induziert wird. Dazu wurde in dem Projekt ein Versuchsplan entwickelt und technische Systeme untersucht. Damit konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass Feststoffe Mulm stabilisieren. Es wurden auch technische Systeme untersucht, in denen sich Feststoffe nach einer Feststoffabtrennung wieder neu bilden. Dieses Verhalten kann nicht direkt mit den im Projekt eingesetzten Modellsystemen verglichen werden, trotzdem wurden Methoden entwickelt, um die Ursache für die Neubildung eindeutig zu identifizieren. Der Stabilisierungsmechanismus, der zur Mulmbildung führt, konnte mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie für ein Modellmulmsystem sichtbar gemacht werden.

Zur Entwicklung eines physikalisch fundierten Bildes von Mulm wurden wesentliche Einflussgrößen auf die Mulmbildung in Absetzversuchen charakterisiert. Dazu gehören die Belegung der Tropfenoberfläche mit Partikeln, das Phasenverhältnis und der Salzgehalt des Systems. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde ein Modell zur Mulmbildung erstellt, das in der Lage ist die experimentellen Werte qualitativ wiederzugeben. Anhand des Modells lassen sich so physikalisch fundierte Strategien zur Mulmreduktion verstehen und entwickeln.

In Abscheiderversuchen wurde der Einfluss der Feststoffpartikel auf die Trennleistung quantifiziert. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Verschlechterung der Trennleistung mit dem im Rahmen des Projektes erweiterten Modell von Henschke (2002) beschreiben lässt. Durch vergleichende Absetz- und Abscheiderversuche in einem technischen System konnten die Möglichkeiten und Grenzen der Übertragbarkeit zwischen Modellsystemen und technischem System aufgezeigt werden.

Es wurde eine Heuristik entwickelt, die die systematische Untersuchung und Behandlung technischer Mulmsysteme erlaubt. Basis der Heuristik sind Erkenntnisse aus der Literatur, einer Befragung von Extraktionsexperten und die Ergebnisse dieses Projektes.

Damit wurde das Ziel des Projektes erreicht, ein physikalisch fundiertes Bild von Mulm zu entwickeln und darauf aufbauend eine Heuristik zur Vermeidung, Erkennung und Behandlung von Mulm abzuleiten.

3 Stand des Wissens

Im Rahmen des AiF-Projektes "Mulm" wurde der Stand des Wissens in der verfügbaren Fachliteratur zum Thema Mulm zusammengetragen. Zusätzlich wurden mithilfe eines Fragebogens, die Erfahrungen von Extraktionsexperten aus der Industrie gesammelt. Im folgenden Kapitel wird der Stand des Wissens in der Fachliteratur und die Auswertung der Fragebögen dokumentiert.

In der Literatur beschäftigen sich vor allen Dingen Wissenschaftler der Fachgebiete Hydrometallurgie, Erdölaufbereitung und Kraftwerkstechnik mit dem Phänomen Mulm (*engl. crud*). Dabei gibt es einen deutlichen Unterschied in der Definition des Begriffs. Hydrometallurgen und die Erdölindustrie begreifen Mulm gemäß der Umschreibung von Ritcey (1980) als feststoffstabilisierte Dispersion. Im Bereich der Kraftwerkstechnik (siehe z. B. Uchida u. a., 1987 und Otoha u. a., 1996) bezeichnet Mulm Ablagerungen in Apparaten (z. B. Siedewasserreaktoren) aufgrund von z. B. Korrosion. In dem AiF-Projekt Mulm, das sich auf Systeme der Extraktion bezieht, ist die Definition nach Ritcey (1980) die thematisch passendere. Zunächst werden die Ursachen für die Bildung von Mulm zusammengetragen und bekannte Methoden zur Vermeidung und Behandlung aufgeführt.

3.1 Mulmursachen

In der Ölindustrie tritt Mulm bei der Förderung von Rohöl auf. Die Stabilisierung der Wasser-Öl-Emulsionen wird dabei auf die Anwesenheit von Asphaltene zurückgeführt. Asphaltene sind unausweichlicher Bestandteil von Rohöl und induzieren Mulm bei der Trennung von Wasser und Erdöl (siehe z. B. Gafonova u. Yarranton, 2001 und David u. a., 2008). Daneben werden aber auch Komponenten wie z. B. Fe_2O_3 und Kristalle aus Paraffinwachs (Rousseau u. Hodge, 2005) für die Mulmbildung mitverantwortlich gemacht (Sullivan u. Kilpatrick, 2002). Eine allgemeingültige Beschreibung der Mulmbildung in diesen Systemen wird bis heute dadurch behindert, dass Öl ein Naturprodukt ist und als solches keine einheitliche Zusammensetzungen aufweist.

In der Hydrometallurgie tritt Mulm z. B. bei der Extraktion von Kupfer und anderen Metallen (Liu u. a., 2002) auf. Ritcey (1980) weist darauf hin, dass eine umfassende, allgemeine Beschreibung des Phänomens Mulm auch für die Hydrometallurgie nicht möglich ist, da die Mulmbildung in jedem Prozess einzigartig ist. Die Fragebogenaktion im Rahmen dieses Projektes ergab zusätzlich, dass bei jeder Flüssig-Flüssig-Phasentrennung früher oder später Mulm unvermeidlich auftritt. Die Beschreibung der Erscheinungsform von Mulm reicht dabei von "teilweise flockig", "Algengebilde" und "Schaumgebilde" bis hin zu einer "dünnen, stauartigen Schicht". Selbst die Erscheinungsform lässt sich also nicht einheitlich beschreiben.

Von verschiedenen Autoren werden Feststoffe als Auslöser für die Bildung von Mulm bei der Extraktion genannt (siehe unter anderem: Ritcey, 1980, Ritcey u. Wong, 1985, Fletcher u. Gage, 1985, Liu u. a., 2002, Sugai u. Munakata, 1992, Ning u. a., 2009 und Aminian u. Bazin, 1999). Grundsätzlich lassen sich die Feststoffe einteilen in anorganische Komponenten, wie etwa Siliciumdioxid und Metallionen (z. B. Zheng u. a., 2007), Zersetzungsprodukte der organischen Phase (Liu u. a., 2002 und Sugai u. Munakata, 1992) und Bakterien bzw. Pilze (Burniston u. a., 1992) und (Ritcey, 1980). Dementsprechend werden als Ursachen für den Feststoffanfall der Eintrag von Feststoffpartikeln durch den Feedstrom, Fällung der gelösten Feststoffe oder biologisches Wachstum genannt (Burniston u. a., 1992).

Auch in den Extraktionsprozessen der chemischen Industrie sind Feststoffe ein Hauptbestandteil und Auslöser für Mulm. Daneben gibt es aber auch tensidische Bestandteile und Salze. In Abb. 3.1 ist das Ergebnis der Industriebefragung hinsichtlich der Hauptbestandteile von Mulm zusammengefasst. Dargestellt ist die Anzahl der Nennung des Bestandteils in Prozent.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Feststoffpartikel unterschiedlichster Herkunft Dispersionen stabilisieren und so in technischen Prozessen Mulm bilden. In der Emulsionswissenschaft sind feststoffstabilisierte Dispersionen auch als Pickering-Emulsionen (vgl. Pickering, 1907) bekannt. In diesem Fachgebiet wird zumeist eine hohe Stabilität der Emulsionen angestrebt und die Systeme daraufhin untersucht (vgl. z. B. Binks u. Lumsdon, 1999). Eine recht umfassende Darstellung des Themas aus Sicht der Emulsionswissenschaftler findet sich in (Binks u. Horozov, 2006). Erkenntnisse über die Faktoren die eine hohe Stabilität der Emulsionen herbeiführen, wurden in dem vorliegenden Projekt berücksichtigt. Der Fokus in dem AiF-Projekt "Mulm" liegt allerdings auf der Destabilisierung von Mulm, der als eine unerwünschte Pickering-Emulsion aufgefasst werden kann.

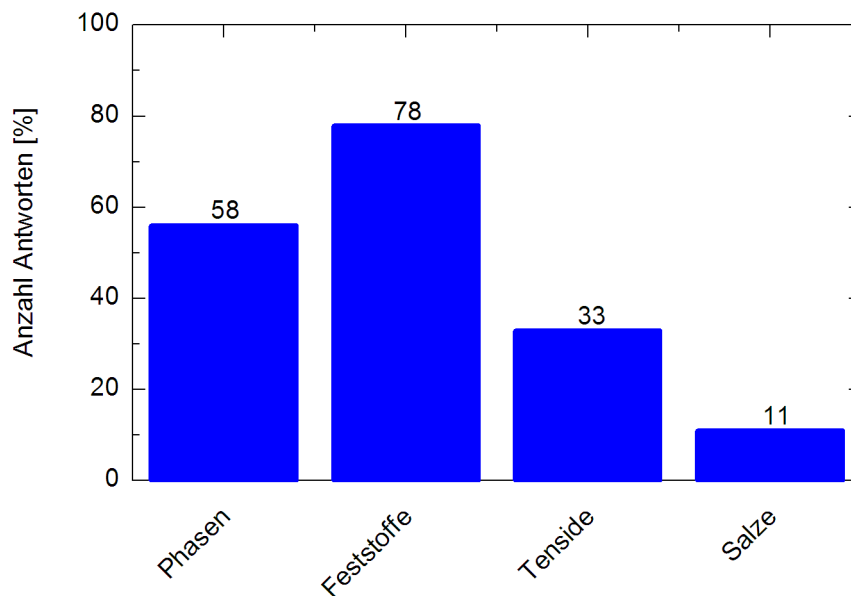


Abbildung 3.1: Ergebnis der Fragebogenaktion hinsichtlich der Hauptbestandteile von Mulm

3.2 Mulmvermeidung und -behandlung

Wesentlich für die Betrachtung der Mulmvermeidung ist die Ursache der Mulmbildung und deren Quelle. Bei der Förderung von Erdöl treten unweigerlich Dispersionen auf und mulminduzierende Komponenten wie die Asphaltene und auch Tenside sind immer Bestandteil dieser Dispersion. Eine Vermeidung des Feststoffanfalls kommt in diesen Systemen nicht in Frage. Stabilisierte Wasser-Erdöl-Dispersionen können aber zum Beispiel durch die Zugabe von Deemulgatoren getrennt werden (David u. a., 2008) und (David u. a., 2005). Aus dem Fachbereich der Hydrometallurgie sind darüber hinaus noch weitere Methoden zur Mulmvermeidung und -behandlung bekannt. Diese sind zusammenfassend in Tab. 3.1 dargestellt. Bei den vorgestellten Methoden ist anzumerken, dass die Entfernung der Partikel aus dem System als die beste Möglichkeit zur Mulmvermeidung angesehen wird. Jedoch ist diese Methode industriell oft nicht umsetzbar (Ning u. a., 2009). Die Variation des pH-Wertes führt besonders bei den Systemen, bei denen Feststoffe aus den flüssigen Phasen ausfallen (siehe z. B. Liu u. a., 2002) zu einer Beeinflussung der Mulmbildung. Eine Reduktion des Feststoffausfalls durch Anpassung des pH-Wertes führt zu einer geringeren Feststoffbelastung des Systems. Munakata untersuchte den Einfluss der Feststoffmenge und weist nach, dass weniger Feststoffpartikel zu weniger Mulm führen (Munakata u. Sugai, 1992). Dieser Zusammenhang ist auch aus der Emulsionswissenschaft bekannt (Binks u. Horozov, 2006). Auch die Verhinderung des Feststoffausfalls und die Ausflockung mit anschließender Abtrennung

der Feststoffe haben zum Ziel, die Partikelkonzentration im System zu reduzieren. Der Feststoffausfall kann z. B. verhindert werden, indem die Übersättigung der betreffenden Komponenten in den flüssigen Phasen vermieden wird (Ritcey, 1980). Auch durch eine vorgelagerte Wäsche im Prozess wird die Partikelbelastung reduziert (Ritcey u. Wong, 1985). Der Einfluss der Partikelmenge auf die Mulmbildung wurde auch in Abscheiderversuchen nachgewiesen (Howell u. a., 1988). Dazu wurde ein rechteckiger Settler mit den Maßen 7,3 cm x 26,5 cm x 20 cm (B x L x H) verwendet. Auch in diesen Versuchen führt mehr Feststoff zu mehr Mulm. Der Aufbau einer Mulmschicht ist auch für eine Pilotanlage zur Kupferextraktion nachgewiesen (Aminian u. Bazin, 1999). Neben den Methoden zur Reduktion der Feststoffbelastung können noch verschiedene Prozessparameter, wie z. B. die Dispersionsrichtung, variiert werden. Darüber hinaus werden noch apparatetechnische Lösungen vorgeschlagen. Durch die Verwendung pulsierter Kolonnen anstelle von Mixer-Settlern wird die Beanspruchung des Systems bei der Dispersionserzeugung reduziert. Dadurch verringert sich die Menge an gebildetem Mulm. Zusätzlich können Apparate verwendet werden, die über Möglichkeiten zum Absaugen des entstandenen Mulms verfügen (Burniston u. a., 1992). Die Tab. 3.1 aufgeführten Methoden sind nahezu alle in den Ergebnissen der Fragebogenaktion im Rahmen des Projektes enthalten und sind auch Bestandteil der VEB-Heuristik (vergl. Kap. 7).

Wegen der Vielfalt der Mulmsysteme ist eine Untersuchung des jeweiligen originalen Systems unerlässlich (Fletcher u. Gage, 1985 und Burniston u. a., 1992). Der Umfang der Untersuchungen erstreckt sich dabei auch auf die Analyse der Mulmbestandteile (Sperline u. a., 1998). Die so gewonnen Erkenntnisse werden dazu verwendet, die Ursachen des Feststoffanfalls zu behandeln. Korrosion konnte z. B. als mögliche Ursache für einen Feststoffanfall identifiziert werden (Zimmer u. Borchardt, 1986). Untersuchungen im Labormaßstab liefern zusätzlich Informationen über Faktoren, die die Mulmbildung beeinflussen. Liu (2002) fand heraus, dass eine Verschiebung des Phasenverhältnisses in Richtung höherer Anteile der dispersen Phase die Mulmbildung reduziert. Dagegen trägt ein höheres Zetapotential der Feststoffpartikel zur Mulmvermehrung bei (Liu u. a., 2002). Diese und andere Einflussparameter auf die Mulmbildung werden mithilfe von Modellsystemen und technischen Mulmsystemen (vgl. Kap. 6) untersucht. Im folgenden Kapitel werden die dafür notwendigen experimentellen Methoden vorgestellt.

Beschreibung der Methode	Quelle(n)
Entfernung der Feststoffe	Ritcey, 1980, Fletcher u. Gage, 1985 Ning u. a., 2009, Zheng u. a., 2007 Zimmer u. Borchardt, 1986
Variation des pH-Wertes	Ritcey, 1980, Liu u. a., 2002 Sugai, 1992, Sugai u. Munakata, 1992 Nakamura u. Fukasawa, 1991 Ning u. a., 2009
Vorgelagerte Wäsche	Ritcey u. Wong, 1985
Feststoffe ausflocken und filtrieren	Zheng u. a., 2007
Ausfallen der Feststoffe verhindern	Ritcey, 1980, Fletcher u. Gage, 1985
Zugabe von Tensiden	Ritcey, 1980, Burniston u. a., 1992
Dispersionsrichtung variieren	Burniston u. a., 1992
Lösungsmittel variieren	Taghizadeh u. a., 2009 Ning u. a., 2009
Absaugen des Mulms	Burniston u. a., 1992
Phasenverhältnis variieren	Liu u. a., 2002
Pulsierte Kolonnen statt Mixer-Settler	Ritcey, 1980
Einbau von Teflonböden in Kolonnen	Ritcey, 1980

Tabelle 3.1: Mulmvermeidungs- und Behandlungsmethoden aus der Literatur

4 Experimentelle Untersuchungen

Zentraler Bestandteil der experimentellen Arbeiten waren Versuche zur Identifizierung von Feststoffen als Mulmursache und die Charakterisierung verschiedener Mulme. Mithilfe von ausgewählten Modellsystemen wurde der Einfluss von Feststoffpartikeln auf die Dispersionsstrennung mittels diskontinuierlicher Absetzversuche und Abscheiderversuche bestimmt. In diesem Abschnitt werden Versuchsaufbau und -durchführung der verschiedenen Labor- und Technikumsversuche vorgestellt.

4.1 Eingesetzte Stoffsysteme

Die Mulmbildung in organisch-wässrigen Systemen wurde untersucht. Die dazu eingesetzten Stoffsysteme werden im Folgenden näher beschrieben.

4.1.1 Technischer Mulm

Im Rahmen des Projektes wurden drei verschiedene technische Systeme untersucht. Diese wurden von den folgenden Firmen (in alphabetischer Reihenfolge) zur Verfügung gestellt: BASF SE, Evonik Degussa GmbH und INEOS Phenol GmbH. Die Systeme entstammen Produktionsprozessen und bestehen jeweils aus einer wässrigen-, einer organischen- und einer Mulmphase. In Tabelle 4.1 sind Stoffwerte dieser Systeme aufgelistet.

Wasser /	ρ_{org} kg/m ³	ρ_{was} kg/m ³	η_{org} mPa s	η_{was} mPa s	σ mN/m	Temperatur °C
Organische Phase System 1	1178	1009	7,6	0,79	3,4	35
Organische Phase System 2	902	1141	2,02	0,9	3,0	90
Organische Phase System 3	800	1080	1	1,2	12	20

Tabelle 4.1: Stoffwerte der eingesetzten technischen Systeme

Die technischen Systeme unterscheiden sich in ihrer experimentellen Handhabung aufgrund ihrer Stoffwerte. Das technische System 1 besitzt eine organische Phase mit vergleichsweise hoher Dichte und Viskosität. In diesem System ist die wässrige Phase die leichte Phase. Um eine Dispergierung der wässrigen Phase zu erreichen, muss in diesem System ein Phasenverhältnis $\epsilon = \text{Volumen organische Phase} / \text{Gesamtvolumen}$ von unter 0,167 eingestellt werden. Die Stoffwerte des technischen Systems 2 sind vergleichbar mit denen der verwendeten Modellsysteme. Die Stoffwerte des technischen Systems 3 sind bei 90 °C aufgenommen. Dieses System zeichnet sich dadurch aus, dass die organische Phase eine Schmelztemperatur größer 50 °C besitzt. Alle Experimente mit diesem Stoffsystem wurden daher bei 90 °C durchgeführt.

Für die technischen Systeme wurden zusätzlich Experimente mit synthetisierten Phasen durchgeführt. Dazu wurden die flüssigen Phasen der Systeme in ihren Hauptkomponenten nachgebildet. Die wässrigen Phasen wurden durch bidestilliertes Wasser ersetzt. Die organischen Phasen wurden durch die gleichen Lösungsmittel in p.A.-Qualität oder durch destillativ gereinigte Lösungsmittel synthetisiert. Die Stoffwerte der synthetisierten Systeme entsprechen denen in der Tabelle angegebenen für das jeweilige technische System.

4.1.2 Modellmulum

Es wurden Untersuchungen zum Einfluss von Feststoffpartikeln auf die Phasentrennung organisch-wässriger Systeme in Modellstoffsyste men durchgeführt. Als Modellsysteme wurden Methylisobutylketon (MiBK) + Wasser und Toluol + Wasser verwendet. Die Stoffwerte der verwendeten flüssigen Phasen sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Wasser /	ρ_{org} kg/m ³	ρ_{was} kg/m ³	η_{org} mPa s	η_{was} mPa s	σ mN/m
MiBK	805	996	0,614	1,066	10,2
Toluol	867	998	0,607	1,034	34,2

Tabelle 4.2: Stoffwerte der gegeneinander abgesättigten flüssigen Phasen bei 20 °C

MiBK wurde in p.A.-Qualität verwendet. Für die Versuche mit dem System Toluol + Wasser wurde entweder Toluol der Qualität p.A. oder technisches Toluol nach destillativer Aufreinigung eingesetzt. Welches Toluol jeweils verwendet wurde, ist bei den Experimenten explizit angegeben. Als wässrige Phase wurde in den Absetzversuchen der Modellsysteme zweifach destilliertes Wasser verwendet. Für die Abscheiderversuche wurde entionisiertes Wasser (VE-Wasser) mit einer Leitfähigkeit kleiner 1 $\mu\text{S/cm}$ verwendet.

Um Mulm in den Modellsystemen zu induzieren, wurden ihnen verschiedene Arten von Feststoffpartikeln zugesetzt. Die verwendeten Feststoffe sind in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Bezeichnung	Hersteller
Aerosil 200 (Siliziumdioxid)	Evonik Degussa
Siliziumdioxid	Sigma Aldrich
Kupfer	Riedel DeHaen
Titandioxid	Sigma Aldrich
Aluminiumoxid	Sigma Aldrich

Tabelle 4.3: Verwendete Feststoffe

Tenside und Salze wurden den Modellsystemen gezielt zugegeben, um ihren Einfluss auf die Mulmbildung zu untersuchen. Ionische und nichtionische Tenside wurden eingesetzt. Die Gruppe der ionischen Tenside kann unterteilt werden in anionische, kationische und amphotere Tenside. Von den genannten Gruppen wurde je ein Vertreter der nichtionischen, der anionischen und der kationischen Tenside untersucht. Amphotere Tenside wurden nicht berücksichtigt. Die verwendeten Tenside sind in Tabelle 4.4 aufgelistet. Für die Salze ist zusätzlich ihre Löslichkeit in Wasser bei 20 °C angegeben. Für Tenside ist entsprechend ihre kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) angegeben.

Komponente	CMC [mmol/l]	Löslichkeit in Wasser bei 20 °C [g/l]	Hersteller
Natriumchlorid (NaCl)	-	359	Merck
Natriumsulfat (Na ₂ SO ₄)	-	170	Merck
Triton X-100	0,2		Merck
Natriumdodecyl-sulfat (SDS)	0,9		Sigma-Aldrich
Cetyltrimethyl-ammoniumbromid (CTAB)	8,3		Sigma-Aldrich

Tabelle 4.4: Stoffwerte der eingesetzten Zusatzstoffe

4.2 Absetzversuche

Diskontinuierliche Absetzversuche werden durchgeführt, um das Trennverhalten einer Dispersion zu quantifizieren und zur Auslegung von Abscheidern (Schlieper u. a., 2004). Zur

Durchführung können verschiedene Versuchsaufbauten benutzt werden. Alle Apparate funktionieren nach dem gleichen Prinzip: Nach der Erzeugung der Dispersion wird die Phasentrennung beobachtet und quantifiziert. Für die Phasentrennung verantwortlich sind die Sedimentation und die Koaleszenz der Tropfen. Die Koaleszenz zweier Tropfen hängt wesentlich von den durch die kontinuierliche Phase übertragenden Wechselwirkungskräften zwischen den Tropfenoberflächen ab. Die DLVO-Theorie (vgl. z. B. Pfennig 2003) beschreibt das dabei herrschende Wechselspiel aus anziehenden van-der-Waals-Kräften und abstoßenden elektrostatischen Kräften zumindest qualitativ richtig. Zur genauen quantitativen Auswertung der Modellgleichungen fehlen, besonders in technischen Systemen, die benötigten Parameter. Die elektrostatischen Kräfte an der Phasengrenze werden durch ionische Spezies beeinflusst. Dazu zählen vor allen Dingen Tenside. Bereits die Anwesenheit geringster Mengen solcher Verunreinigungen verändern das Kräftegleichgewicht an der Phasengrenze deutlich und beeinflussen so die Koaleszenz in dem System. Die Auswirkungen auf die Phasentrennung sind in Absetzversuchen bereits messbar bei Konzentrationen, bei denen die Grenzflächenspannung noch nicht messbar verändert ist. Aus diesem Grund sind Absetzversuche zur Systemcharakterisierung und zur Bestimmung der Koaleszenzeigenschaften eines Systems besonders geeignet.

Im Folgenden wird zunächst das Prinzip eines diskontinuierlichen Absetzversuches und die zugehörige Auswertung beschrieben. Anschließend werden die verwendeten Versuchsaufbauten vorgestellt und die Versuchsdurchführung erläutert. Dabei wird besonders auf die Verwendung von Feststoffen in den Absetzversuchen eingegangen.

4.2.1 Prinzip des Absetzversuches

Abb. 4.1 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf eines Absetzversuchs (Henschke u. a., 2002). Nachdem aus den beiden flüssigen Phasen durch intensives Rühren eine Dispersion erzeugt wurde, wird das Trennverhalten der Dispersion mit einer Videokamera aufgezeichnet. Nach dem Abbau eventueller anfänglicher Turbulenzen beginnen die Tropfen der dispersen Phase in Richtung der Phasengrenze zu sedimentieren. Im gezeigten Beispiel liegt die spezifisch leichte Phase dispers vor, so dass die Tropfen nach oben steigen. Dieser Vorgang wird durch die Sedimentationskurve beschrieben. Wenn die Sedimentationsgeschwindigkeit der Tropfen höher ist als die Geschwindigkeit mit der die Tropfen an der Phasengrenze koaleszieren, kommt es zur Bildung einer dichtgepackten Tropfenschicht. Bei der dichtgepackten Schicht handelt es sich um übereinandergeschichtete Tropfen, die sich untereinander durch Tropfen-Tropfen-Koaleszenz vereinigen. Gleichzeitig werden im Bereich der Phasengrenzfläche Tropfen der dichtgepackten Schicht durch Tropfen-Grenzflächen-Koaleszenz in ihre kohärente Phase überführt. Die Höhe dieser Phasengrenzfläche als Funktion der Zeit

wird durch die Koaleszenzkurve beschrieben. Zum Zeitpunkt t^* ist die Sedimentation der Tropfen abgeschlossen. Es erfolgt nun noch der vollständige Abbau der dichtgepackten Schicht. Aufgrund stochastischer Prozesse bei der Koaleszenz kann es vorkommen, dass einzelne Tropfen sehr lange an der Grenzfläche stabil bleiben. Um diesen Effekt bei der Beurteilung der Trenncharakteristik eines Stoffsystems nicht überzubewerten, hat sich folgende Definition des Endes der Phasentrennung bewährt. Ist die Hälfte der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen klar erkennbar, so ist der Absetzvorgang abgeschlossen. Zu diesem Zeitpunkt ist der Rest der Grenzfläche von einer einzelnen Schicht Tropfen bedeckt. Die Zeit von der Beendigung des Mischvorgangs bis zu diesem Zeitpunkt t_E ist die Absetzzeit.

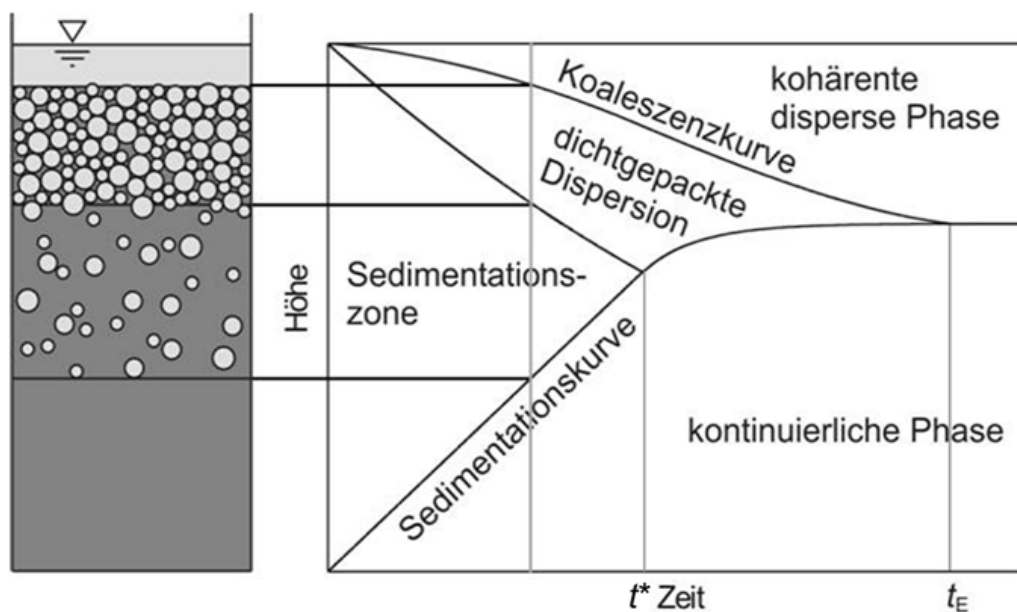


Abbildung 4.1: Zeitlicher Ablauf eines diskontinuierlichen Absetzversuchs

4.2.2 Absetzversuche in einer Schüttelflasche

Die einfachste und schnellste Form des Absetzversuchs wird in einer Schüttelflasche durchgeführt, die mit dem jeweiligen Stoffsystem befüllt ist. Die verwendeten Schüttelflaschen, handelsübliche Rollflaschen mit planem Boden, haben einen Innendurchmesser von 50 mm, eine Füllhöhe von 120 mm und damit ein Gesamtvolumen von 235 ml. Die Dispergierung des Stoffsystems erfolgt durch kräftiges Schütteln der Flasche. Beim nachfolgenden Absetzvorgang wird in der Regel nur die Absetzzeit ermittelt und auf eine Auswertung der Absetzkurven verzichtet. Die Absetzzeit liefert aussagekräftige qualitative Informationen über ein Stoffsystem. Die Versuche können ebenfalls eingesetzt werden, um schnell den Säuberungszustand einer Anlage zu überprüfen. Dazu wird die betreffende Anlage mit dem Stoff-

system gespült und die Absetzzeit des Systems vor und nach der Reinigung der Anlage untersucht. Wenn die beiden Absetzzeiten im Schüttelversuch innerhalb der Messgenauigkeit nicht voneinander abweichen, so befinden sich keine die Phasentrennung beeinflussenden und von dem verwendeten Stoffsystem lösbaren Verunreinigungen in der Versuchsanlage.

4.2.3 Versuchsaufbau Absetzmesszelle

Um die Phasentrennung auch quantitativ auswerten zu können, erfolgt die Dispersionserzeugung nicht durch Schütteln von Hand sondern in einer standardisierten Versuchsanlage. Für die Experimente wurde eine diskontinuierliche Absetzzelle verwendet, wie sie beispielhaft in Abb. 4.2 gezeigt ist.

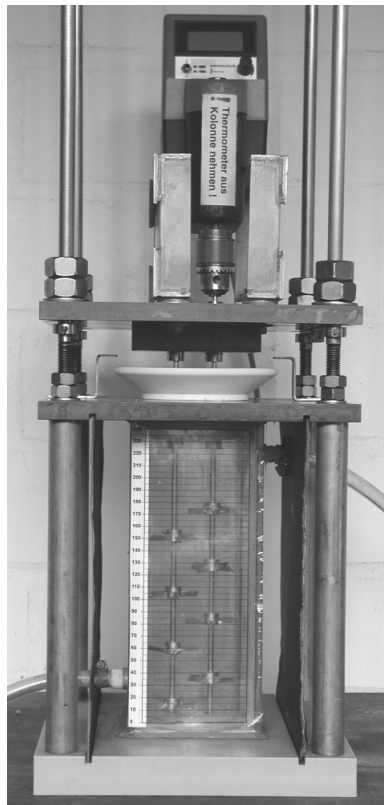


Abbildung 4.2: Rührzelle für Absetzversuche

Der Aufbau der Zelle und ihre Bestandteile sind in Abb. 4.3 dargestellt. Der Rührbehälter (12) besitzt einen Innendurchmesser von 80 mm und eine Gesamthöhe von 300 mm. Zur Verringerung der optischen Verzerrung ist das Kühlwassergehäuse rechteckig ausgeführt und dient somit als Schaukasten (14). Das Kühlmedium wird über den Schlauchanschluss (16) in das Kühlgehäuse eingeleitet. Die Abdichtung des Kühlgehäuses wird durch O-Ringe (10) erreicht. Der Rührbehälter wird durch eine Bodenplatte (18) und eine Deckelplatte (9) fixiert. Die beiden Platten sind über die Führungsstangen (2) und die Stützrohre (15) verspannt.

Die Rührwellen (13) zur Erzeugung der Dispersion sind mit Hilfe des Wellenführdeckels (17), des Luftabschlussdeckels (11) und der Trägerplatte (5) geführt. Auf der Trägerplatte ist der Rührermotor (1) mit Hilfe der Motorbefestigung (3) angebracht. Der Motor treibt eine der beiden Rührwellen an. Über Zahnräder (4) im Zahnradgehäuse (7) wird die zweite Welle gegenläufig angetrieben. Zum Entleeren und Befüllen wird der Rührbehälter (12) aus der Anlage entnommen. Die Zelle wird von hinten mit einem Scheinwerfer über einen Diffusor angestrahlt. Eine Videokamera wird im Abstand von 1,5 m vor der Anlage positioniert.

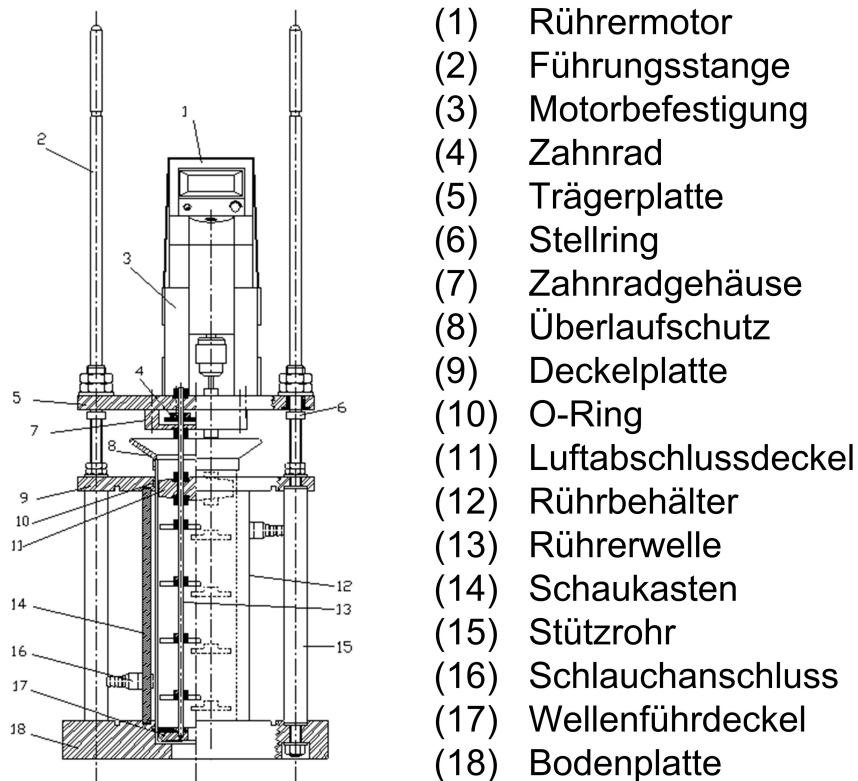


Abbildung 4.3: Aufbau der Rührzelle (Hülswitt, 2004)

4.2.4 Versuchsablauf Absetzversuch

Vor Beginn jeder Versuchsreihe werden alle Teile der Rührzelle gereinigt, die mit dem Stoffsystem in Kontakt kommen. Dazu werden die Teile zunächst mit bidestilliertem Wasser gewaschen und in einem Ultraschallbad bei 30 °C für 10 Minuten gereinigt. Dabei wurde auf den Zusatz von Reinigungsmitteln verzichtet und nur entionisiertes Wasser verwendet. Die Apparatur wird anschließend mit Aceton gewaschen, gründlich mit bidestilliertem Wasser gespült und anschließend mit der wässrigen Phase, die im folgenden Versuch eingesetzt wird, gespült. Nach dem Zusammenbau der Zelle werden die flüssigen Phasen im gewünschten Phasenverhältnis eingewogen (Waage: Ohaus Adventurer 4102, Ohaus, Pine

Brook USA, Genauigkeit 0,01 g). Bei einer Rührerdrehzahl von 800 U/min wird das Stoffsystem für 5 Minuten in der Zelle gerührt. Dadurch wird eine gegenseitige Absättigung der beiden Phasen erreicht, so dass Stofftransporteffekte während der Phasentrennung im Versuch ausgeschlossen werden können. Nach dem Absättigen trennt sich das System wieder vollständig in die beiden flüssigen Phasen. Anschließend wird in dem System wieder eine Dispersion erzeugt, indem bei 800 U/min für 30 s gerührt wird. Nach dem Abschalten des Rührers wird die Absetzzeit des Systems bestimmt. Das Absetzverhalten wird mit Hilfe der Kamera aufgezeichnet. Der Beginn des Absetzversuches, also der Zeitpunkt zu dem der Rührermotor ausgeschaltet wird, wird durch ein Handzeichen im Video signalisiert. Das Ende der Phasentrennung ist aufgrund der seitlichen Beobachtung durch die Videokamera auf der Aufnahme nicht zu erkennen. Daher wird auch dieser Zeitpunkt durch ein Handzeichen signalisiert. Die Absetzzeit wird später als Zeit zwischen den beiden Handzeichen auf der Videoaufnahme bestimmt. Dieser Vorgang wird insgesamt drei Mal durchgeführt. Die Absetzzeit des Systems wird durch arithmetische Mittelung aus den drei gemessenen Absetzzeiten bestimmt. Liegt diese mittlere Absetzzeit in dem für diese experimentellen Bedingungen typischen Rahmen, kann das System für Untersuchungen zur Phasentrennung verwendet werden. Sollte die mittlere Absetzzeit jedoch Abweichungen von mehr als 5 s aufweisen, wird die Zelle entleert und die Reinigungsprozedur wie oben beschrieben noch einmal durchgeführt. Andernfalls konnten die Versuche fortgeführt, Feststoffe zugegeben und so der Einfluss von Feststoffpartikeln auf das Abscheideverhalten der organisch-wässrigen Systeme untersucht werden.

Dazu wurden die Feststoffpartikel in den Modellsystemen in Form einer Suspension zugegeben. Die Absetzzeit der flüssigen Phasen wird zunächst in der Rührzelle überprüft. Anschließend werden 60 ml der wässrigen Phase entnommen. Die abgewogenen Partikel der Modellsysteme (Waage: Sartorius Basic 210S, Sartorius AG, Göttingen, Genauigkeit 0,001 g) wurden mit einem Ultra Turrax (T18 basic, 18 mm Kopf, IKA-Werke GmbH & Co. KG, Staufen im Breisgau) bei 10000 U/min für 5 min suspendiert. Anschließend wurde die Suspension dem System in der Rührzelle zugegeben und durch 20-minütiges Rühren eine Dispersion erzeugt. Die Partikel des technischen Systems 1 (Tab. 4.1) wurden nicht außerhalb der Rührzelle dispergiert. Die Feststoffpartikel wurden der Zelle direkt zugegeben, um die Partikelgrößenverteilung im Vergleich zum technischen Prozess nicht zusätzlich zu beeinflussen. Ebenso wie in den Modellsystemen wurde nach der Feststoffzugabe eine Dispersion erzeugt. Das Absetzverhalten wurde mit einer Videokamera aufgezeichnet und anschließend der Verlauf der Phasentrennung ausgewertet. Bei Versuchen mit Mulmbildung betrug die Aufnahmedauer 60 Minuten. Die in diesem Bericht angegebenen Mulmhöhen entsprechen daher der Höhe der Mulmschicht 60 Minuten nach dem Abschalten des Rührermotors. Nach dieser Zeit bleibt die Mulmhöhe nahezu konstant.

4.3 Identifikation Mulmursache

Um in technischen Systemen Feststoffe als Ursache für vorhandenen Mulm identifizieren zu können, wurden die verwendeten Systeme entsprechend dem in Abb. 4.4 abgebildeten Versuchsplan untersucht. Ausgangsbasis für die Versuche ist ein System bestehend aus zwei flüssigen Phasen und einer Mulmschicht. Im ersten Schritt wird die Mulmschicht aus dem System entfernt. Nach der Abtrennung der Mulmschicht wird diese weiter behandelt. Als Arbeitshypothese wird davon ausgegangen, dass sich aus der Mulmschicht Feststoffe isolieren lassen. Für diesen Trennschritt ist prinzipiell jedes Fest-Flüssig-Trennverfahren geeignet. Die Wahl des Trennverfahrens ist abhängig von den Eigenschaften des untersuchten Systems. Die Mulmschicht kann dann abgeschöpft werden, wenn sie kompakt und fest ist. In allen anderen Fällen bietet sich zunächst die Kompaktierung mittels Zentrifuge an. Die notwendige Trennung wurde in den verwendeten technischen Systemen entweder durch Abschöpfen (technisches System 3) oder durch Zentrifugieren (Zentrifuge: Rotanta 460 R, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen) bei 3600 U/min für 10 min mit anschließendem Abpipettieren der flüssigen Phasen (technische Systeme 1 und 2) durchgeführt. Die erhaltenen flüssigen Phasen werden anschließend filtriert. Für die Filtration wurde ein Büchnertrichter mit einem Filterpapier mit Partikelrückhalt $< 1-2 \mu\text{m}$ verwendet. Die filtrierten flüssigen Phasen werden im Absetzversuch hinsichtlich ihres Absetzverhaltens charakterisiert. Anschließend werden dem Absetzversuch die zuvor abgetrennten Bestandteile der Mulmphase wieder zugegeben. Das Absetzverhalten des Systems wird wieder im Absetzversuch charakterisiert. Der Vergleich des Trennverhaltens ohne und mit Feststoffen erlaubt die Identifizierung von Feststoffen als Mulmursache. Ein Absetzversuch in einem synthetisierten System erlaubt Aussagen darüber, ob die isolierten Mulmbestandteile selber in der Lage sind wieder Mulm zu bilden, oder ob flüssige Bestandteile der Originalphasen mit ausschlaggebend für die Mulmbildung sind. Die isolierten Feststoffe und die Mulmschicht können mikroskopisch untersucht werden. Für die festen Mulmbestandteile können anschließend noch die Partikelgrößenverteilung und die Zusammensetzung analysiert werden. Die Untersuchungen dienen zur Identifikation der Feststoffe als Mulmursache und der Charakterisierung des Mulms.

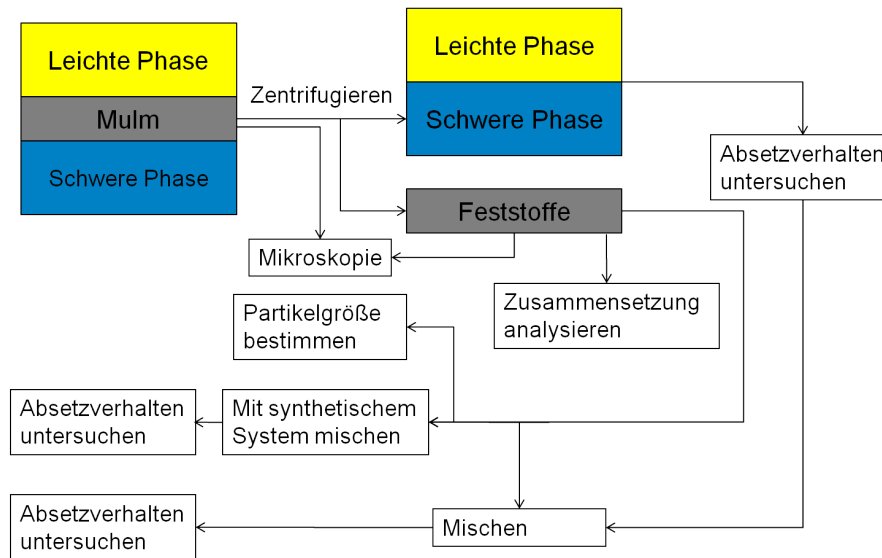


Abbildung 4.4: Versuchsplan zur Identifizierung von Feststoffen als Mulmursache

4.4 Mulmcharakterisierung

Technischer Mulm und die verwendeten Modellmulmsysteme wurden hinsichtlich Partikelgröße, Zusammensetzung, Benetzungsverhalten und dem Stabilisierungsmechanismus untersucht. Die angewandten Messmethoden werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

4.4.1 Partikelgrößenbestimmung

Die Partikelgrößenverteilung in den Modellmulmsystemen wurde mithilfe der Laserbeugung am AVT-CVT der RWTH Aachen untersucht. Die Partikelgrößenanalyse wurde mit einem Coulter Counter (Beckmann Coulter, LS 230, Brea, USA) durchgeführt. Der Messbereich des Gerätes liegt zwischen 40 μm und 200 μm . Für die Untersuchungen wurden die Partikel suspendiert. Alle hydrophilen Modellmulmpartikel wurden in Wasser suspendiert, die hydrophoben Partikel in Ethanol. Die Partikel der Modellsysteme wurden mit dem Ultra Turrax T18 basic suspendiert und dann in das Messgerät eidosiert. Feststoffpartikel aus der technischen Mulmprobe 1 wurden durch Behandlung mit Ultraschall (Dauer: 1 Minute) dispergiert.

4.4.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Mit Hilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) wurde die Zusammensetzung von Mulm-
feststoffen am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling IME der RWTH
Aachen bestimmt. Mit dem Verfahren können Elemente ab der Ordnungszahl $Z = 9$ (Fluor)
nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 1 ppm. Die Mulmphase wurde
durch Zentrifugieren (Hettich Zentrifuge, Rotanda 4600) isoliert und bei 350°C getrocknet.
Der trockene Feststoff wurde anschließend analysiert (Axios, PANalytical B.V., Almelo, Nie-
derlande). Um die Elemente analysieren zu können, wird die Annahme getroffen, dass sie
als Oxide vorliegen.

4.4.3 CHN-Analyse

Um die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zu analysieren, wurde am Institut
für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling IME der RWTH Aachen eine CHN-
Analyse durchgeführt (TruSpec CHN, Leco, St. Joseph, USA). Die Feststoffproben wurden
auf die gleiche Weise vorbereitet wie für die Röntgenfluoreszenzanalyse.

4.4.4 Kontaktwinkelbestimmung

Das Benetzungsverhalten der Modellsysteme wurde durch Bestimmung des Kontaktwin-
kels charakterisiert. Die Messungen wurden am Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und
Bioverfahrenstechnik, Stuttgart, durchgeführt. Um das Benetzungsverhalten an den pulver-
förmigen Feststoffen der Modellsysteme bestimmen zu können, wurden aus diesen Ma-
terialien Presslinge hergestellt. Mit Hilfe einer manuellen 15-Tonnen-Pressen wurden etwa
100 µg Pulver nur durch Festdrehen der Stempel verpresst. Die Messungen erfolgten mit
dem Kontaktwinkelmesssystem OCA40 (DataPhysics Instruments GmbH, Filderstadt) bei
22 °C. Der Pressling wurde in die wässrige, mit organischer Substanz gesättigte Phase ge-
legt. Es wurde gewartet, bis der Pressling vollständig vollgesogen war, und dann ein Tropfen
der organischen Phase unterhalb des Presslinges platziert. Das Messprinzip dieser Captive-
Bubble-Methode ist in Abb. 4.5 dargestellt.

Der Kontaktwinkel wurde zusätzlich mit der Sessile-Drop-Methode bestimmt. Dazu wird der
Pressling wie beschrieben hergestellt. Der Pressling wurde in die gesättigte organische Pha-
se gelegt. Es wurde gewartet, bis der Pressling vollständig vollgesogen war, und dann ein
Tropfen der wässrigen Phase auf dem Pressling platziert. Die Messungen wurden mit den
selben Chemikalien durchgeführt wie alle Versuche im Rahmen des Projektes.

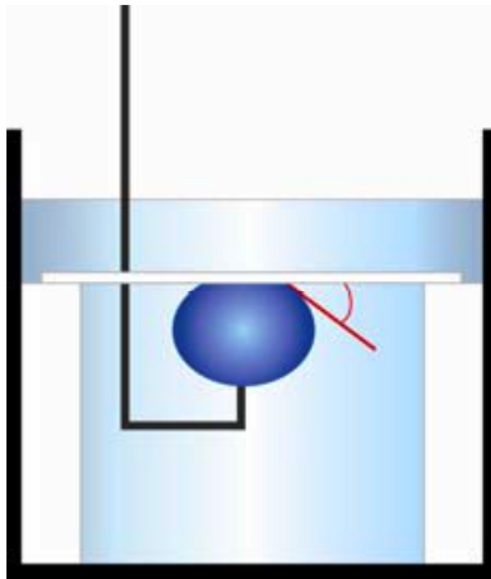


Abbildung 4.5: Prinzipdarstellung der captive bubble Messung

4.4.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Struktur des Modellmulms wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die Messungen wurden am Deutschen Wollforschungsinstitut an der RWTH Aachen durchgeführt. Das verwendete Mikroskop ist ein FESEM 4800 der Firma Hitachi, Tokyo, Japan. Es ist ausgerüstet mit dem Kryo-Transfersystem Alto 2500, Gatan Inc., USA. Um die Strukturen unter dem Mikroskop zu erhalten wurden die Mulmproben in dem Probenhalter schockgefroren. Nachdem die Probe im Mikroskop platziert wurde, wurde ein Bruch erzeugt. Die kontinuierliche Phase wurde durch Sublimation entfernt. Die dadurch freigelegten Tropfen der dispersen Phase wurden unter dem Mikroskop betrachtet.

4.5 Abscheiderversuche

Um die Auswirkungen von Feststoffpartikeln auf die Phasentrennungen zu charakterisieren und zu quantifizieren, wurden neben den bereits beschriebenen diskontinuierlichen Absatzversuchen auch Versuche in einem DN100-Abscheider durchgeführt. Der Aufbau der Versuchsanlage, das Vorgehen bei der Reinigung und die Durchführung der Versuche, insbesondere auch die Feststoffzugabe, werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

4.5.1 Beschreibung der Versuchsanlage

Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abb. 4.6 dargestellt. Die maximale Abscheiderlänge beträgt 100 cm. Da die Abläufe für die flüssigen Phasen im hinteren Teil des Abscheiders 15 cm einnehmen, beträgt die freie Abscheiderlänge ohne den Mischbereich 85 cm.

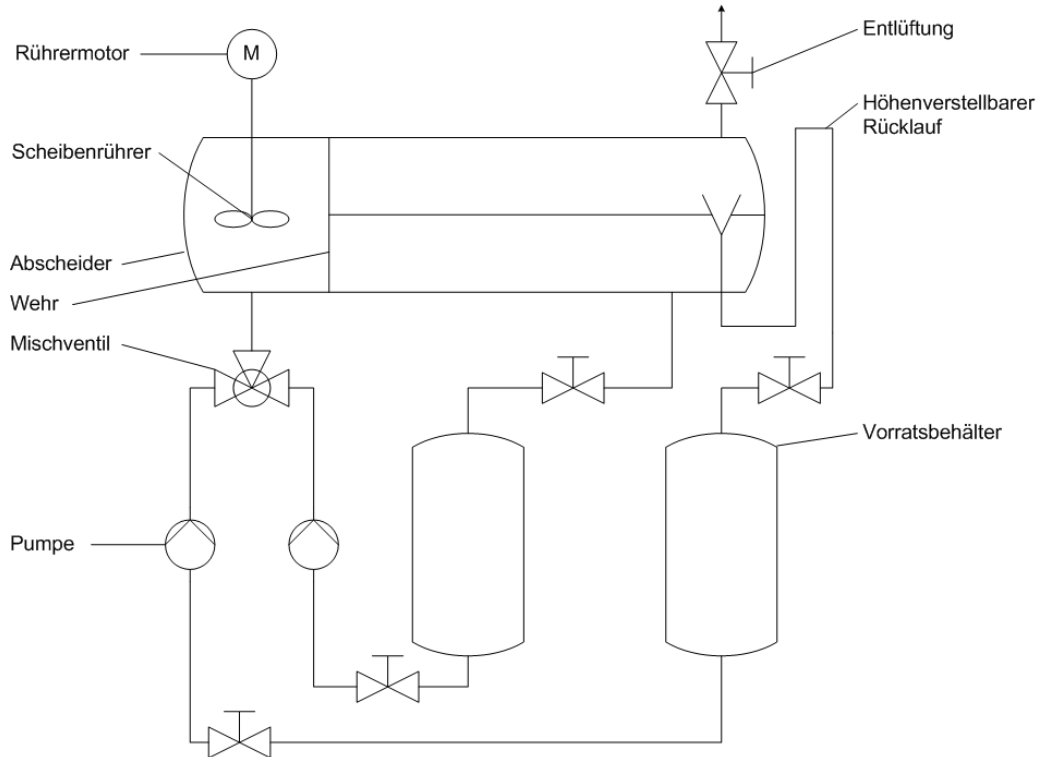


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Abscheideranlage

Die beiden Vorratsbehälter besitzen jeweils ein Volumen von 5 l. Aus diesen wird die im Unterschuss gefahrene Phase mit Hilfe einer Kolbenpumpe (LEWA HK2, Herbert Ott KG, Leonberg) in den Mischer gefördert. Die im Überschuss gefahrene Phase wird mit Hilfe einer Membranpumpe (VAMD04120 PVT07 0A000, ProMinent Dosiertechnik GmbH, Heidelberg) in den Mischer geführt. Die beiden Pumpen wurden vor Versuchsbeginn mit entionisiertem Wasser kalibriert. Da beide Pumpen nach dem Prinzip der Volumenverdrängung funktionieren, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Hubweg und dem geförderten Volumen, der unabhängig vom eingesetzten Stoffsystem ist. Auf eine Bestimmung des geförderten Volumenstroms während der Versuche konnte daher verzichtet werden. Die Dispersion wird im Mischbereich der Anlage über einen Scheibenrührer erzeugt. Der Rührerantrieb deckt mithilfe eines Getriebes einen Drehzahlbereich von 200 U /min bis 800 U /min ab. Die Rührerdrehzahl wurde mithilfe eines Stroboskops der Firma Conrad Electronics, Hirschau, bestimmt und lässt sich stufenlos einstellen. Über ein Wehr wird die Dispersion in den Abscheiderbereich gefördert. Nach erfolgter Phasentrennung fließen die beiden

Phasen über die Abläufe in ihre jeweilige Vorlage zurück, von wo aus sie erneut in den Abscheider gepumpt werden. Das Gesamtvolumen der Anlage beträgt etwa 18 l.

Während der Versuche wurde die Temperatur in dem klimatisierten Versuchsraum gemessen. Die Temperatur lag bei allen Versuchen bei 22 °C. Alle Anlagenteile, die mit dem Stoffsystem in Berührung kommen, sind aus Glas, Edelstahl oder PTFE gefertigt. Die Verrohrung der Anlagenteile erfolgt über PTFE-Schläuche. Durch diese nicht-starre Verbindungsart konnte der höhenverstellbare Rücklauf ohne Siphon realisiert werden. Falls erforderlich wurde in dem Rücklauf der leichten Phase durch Betätigen des Niederschraubventils in der Rücklaufleitung ein zusätzlicher Druckverlust aufgebaut.

4.5.2 Reinigung der Versuchsanlage

Vor jeder Versuchsreihe wurde die gesamte Anlage zunächst demontiert und die Einzelteile mit Aceton und bidestilliertem Wasser gereinigt. Anschließend wurden alle Anlagenteile, mit Ausnahme der Pumpen und des Rührers, im Ultraschallbad bei 30 °C für 15 Minuten gereinigt. Das Ultraschallbad war mit entionisiertem Wasser befüllt, ohne Zusatz von Reinigungsmitteln. Alle Teile wurden nach dem Ultraschallbad noch einmal mit bidestilliertem Wasser gesäubert und die Anlage wieder montiert. Nun wurden zunächst die beiden Pumpen mit jeweils mindestens 20 l entionisiertem Wasser gespült. Die Gesamtanlage wurde anschließend mit 180 l entionisiertem Wasser kontinuierlich gespült. Diese Menge entspricht etwa dem 10-fachen Anlageninhalt. Die Anlage wurde dazu nicht, wie in Abb. 4.6 gezeigt im Kreis gefahren, sondern das Spülwasser nach 1-maligem Durchlaufen der Anlage entsorgt. Nach dieser Spülprozedur wurden Proben des Spülwassers unmittelbar vor Eintritt in die Anlage und unmittelbar nach Austritt aus der Anlage entnommen. Mit diesen Wasserproben und Toluol als organischer Phase wurden Schüttelversuche parallel durchgeführt. Wenn die Absetzzeiten der beiden Schüttelversuche identisch waren, wurde das Spülen mit Wasser beendet und die Anlage vollständig entleert.

4.5.3 Versuchsdurchführung

Nach der Reinigung der Anlage wurde das zu untersuchende Stoffsystem eingefüllt. Dazu wurde die gewünschte Masse der jeweiligen Phase mit der Ohaus Adventurer 4102 Waage eingewogen. Um die Phasen gegenseitig abzusättigen, wurde die Anlage bei einem Gesamtvolumenstrom von 120 l/h und einem Phasenverhältnis o/w = 1/2 für 30 Minuten betrieben. Das entspricht etwa dem 3,5-fachen Anlageninhalt. Der Rührer war während dieser

Zeit eingeschaltet und lief mit 500 U/min. Nach Ablauf dieser Zeit wurden Proben des Systems entnommen und vergleichende Schüttelversuche mit dem identischen Stoffsystem, welches sich nicht in der Anlage befunden hatte, durchgeführt. Bei allen Versuchen im Rahmen dieser Arbeit waren die ermittelten Absetzzeiten dieser beiden Schüttelversuche identisch. Der Anlage wurden Proben entnommen, mit denen diskontinuierliche Absetzversuche in der Rührzelle durchgeführt wurden. Dabei wurde das Phasenverhältnis analog zu den Experimenten im Abscheider gewählt. Das Stoffsystem wurde nach der Durchführung des Absetzversuches wieder in die Anlage zurückgegeben. Für jedes der untersuchten Stoffsysteme wurde zunächst ein Versuch ohne Feststoffe durchgeführt. Dabei wurde bei den gewünschten Werten für den Gesamtvolumenstrom und das Phasenverhältnis und einer Standarddrehzahl von 500 U/min die Dispersionskeillänge und die Dispersionsgeometrie vermessen. Abb. 4.7 zeigt das Beispiel für einen ausgebildeten Keil. Mithilfe des angebrachten Maßstabes, wurde die Länge des Keils ermittelt.

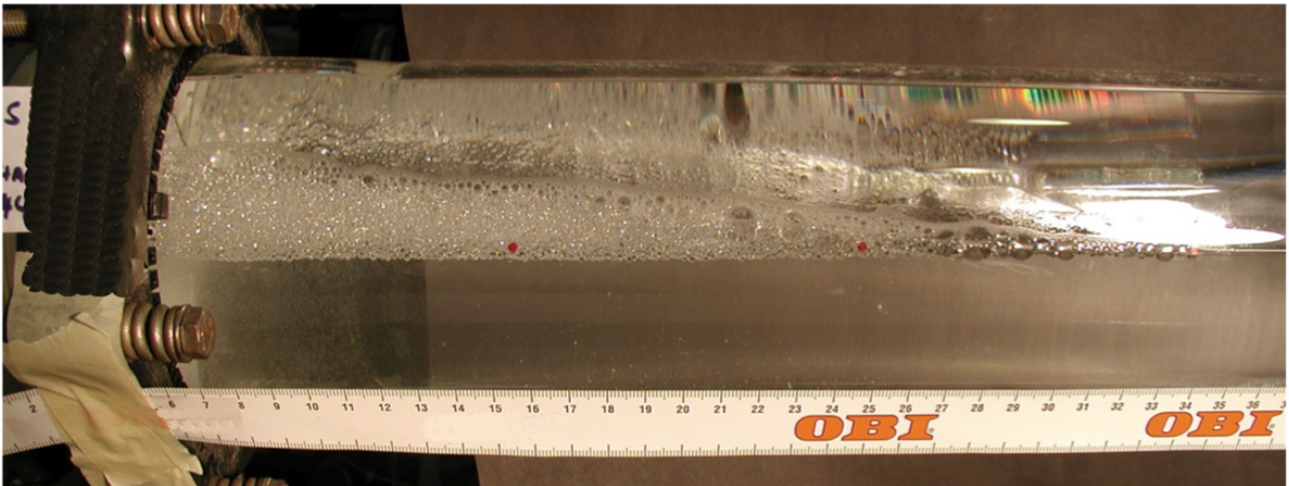


Abbildung 4.7: Beispiel eines Dispersionskeils im Abscheider

Der Druckverlust in der Rücklaufleitung der leichten Phase wurde so geregelt, dass die Grenzfläche bei der Hälfte des Abscheiderdurchmessers lag. Nach dem Anfahren der Anlage bildet sich der Keil langsam aus. Währenddessen wurde die Höhe der Grenzfläche weitestgehend konstant gehalten. Die Keillänge wurde alle 5 Minuten bestimmt. Ändert sich diese während einer Dauer von 10 Minuten nicht, so ist der Zustand des Systems stationär.

Die Versuche im Abscheider mit den verschiedenen Stoffsystemen erstreckten sich über mehrere Versuchstage. Während dieser Zeit war die Anlage immer mit dem zu untersuchenden System gefüllt. An jedem Versuchstag wurde zunächst der letztmalig mit dem verwendeten Stoffsystem gefahrene Versuch reproduziert. Dazu wurden alle Versuchsparmeter dieses letzten Versuches wieder eingestellt und die Keillänge bestimmt. Konnte die Keillänge des letzten Versuches mit einer Genauigkeit von ± 5 cm reproduziert werden, wurde das System für weitere Versuche verwendet. Bei allen Versuchen im Rahmen dieses

Projektes gelang die Reproduktion, so dass eine Erneuerung des Stoffsystems nicht notwendig war. Um Absetzversuche durchzuführen, wurde die benötigte Menge von insgesamt 1,2 l der Abscheideranlage entnommen und in die Absetzzelle gefüllt. Die Absetzversuche wurden durchgeführt und das verwendete Stoffsystem wieder in die Anlage zurück gefüllt. Um sicherzustellen, dass dadurch keine Verschmutzungen, die die Phasentrennung beeinflussen, in die Anlage gelangten, wurde der Versuch, der unmittelbar vor der Entnahme des Stoffsystems durchgeführt worden war, reproduziert. In allen Versuchen im Rahmen dieses Projektes gelang die Reproduktion.

Das Vorgehen bei der Zugabe von Feststoffpartikeln unterscheidet sich bei den Modellsystemen und bei dem technischen System. Für die Modellsysteme wurde eine Stammlösung hergestellt. Dazu wurde eine Probe der wässrigen Phase mit einer Masse von 210 g aus der Anlage entnommen. Es wurden 4 g Aerosil 200 mit der Sartorius Basic BA210S Waage abgewogen und mit einem Ultra Turrax T18 basic bei 1000 U/min für 5 Minuten in der Probe der wässrigen Phase dispergiert. Um den gewünschten Feststoffanteil in der Anlage einzustellen, wurde die entsprechende Menge der Stammlösung abgewogen (Ohaus Adventurer 4102) und anschließend der Vorlage der wässrigen Phase bei abgestellter Anlage hinzugefügt. Die Anlage wurde anschließend wieder angefahren und die Keillänge für mindestens 15 Minuten protokolliert. Wie in den Versuchen ohne Feststoffe wurde das Experiment beendet, wenn sich nach Ablauf dieser Zeit die Keillänge für 10 Minuten nicht mehr änderte. Bei den Versuchen mit Feststoffzugabe bildete sich im hinteren Bereich des Abscheiders eine stabile Dispersionsschicht, der Modellmulm, aus. Wieder wurden bei verschiedenen Versuchsbedingungen diskontinuierliche Absetzversuche mit dem Stoffsystem aus dem Abscheider durchgeführt.

Im technischen System 1 wurden die Feststoffe, in Analogie zu den Absetzversuchen, nicht vor der Zugabe dispergiert. Die gewünschte Menge Feststoff wurde abgewogen (Waage: Ohaus Adventurer 4102) und in die Vorlage der organischen Phase direkt zugegeben. Während der Feststoffzugabe war die Anlage abgeschaltet. Die Durchführung der Abscheiderversuche und das Vorgehen zur Aufzeichnung der Messwerte erfolgte analog zu den Abscheiderversuchen mit den Modellsystemen. Auch im technischen System wurden Proben aus der Anlage entnommen und im Absetzversuch untersucht.

Bei der Ausbildung des Dispersionskeils trat das bereits von Hülswitt (2004) beschriebene Phänomen der Wandablösung auf. Durch die Ablösung des Keils von der Abscheiderwand fallen das Keilende in Wandnähe und das Keilende in der Mitte des Abscheiders nicht zusammen. Hülswitt bestimmte die Keillänge als Mittelwert zwischen der Keillänge an der Wand und der in der Abscheidermitte. Die Keillängen die in dieser Arbeit angegeben sind, sind ebenfalls entsprechend gemittelte Keillängen. Die Genauigkeit bei der Ermittlung der Keillängen liegt bei ± 3 cm.

5 Modellierung der Mulmbildung

Das Ziel der Modellierung der Mulmbildung in dem AiF-Projekt 14997 N ist, die Stabilisierung von Dispersionen durch Feststoffpartikel zu beschreiben. Wenn das Modell mindestens qualitativ die Mulmbildung richtig beschreibt, können Methoden zur Mulmreduktion anhand des Modells diskutiert und basierend auf dem Modell verstanden werden. In dem folgenden Kapitel wird die Formulierung des Modells beschrieben.

5.1 Gleichgewichtsmodell

Um die Bildung von Mulm zu beschreiben, wird ein Kräftegleichgewicht für die Tropfen einer Dispersion formuliert. Für diesen Ansatz wird eine Dispersion betrachtet, wie sie beispielhaft in Abb. 5.1 dargestellt ist. In Abb. 5.1 sind Tropfen der wässrigen Phase in der kontinuierlichen Phase dispergiert.

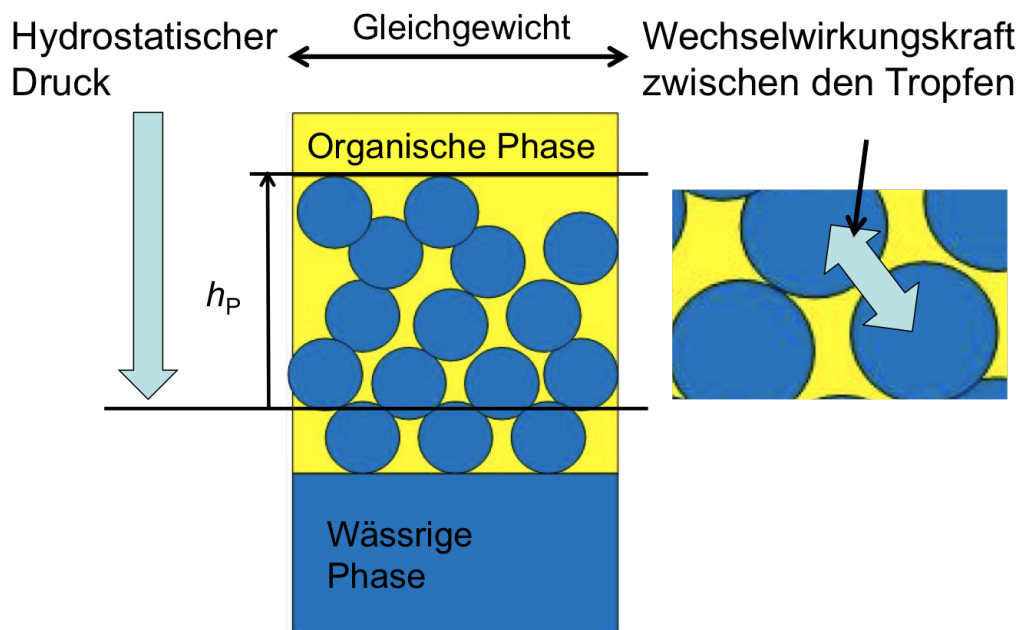


Abbildung 5.1: Gleichgewichtsbedingung zur Bildung von Mulm

Auf die Dispersionstropfen wirkt der hydrostatische Druck, der die Koaleszenz befördert. Auf der anderen Seite wirkt zwischen den Phasengrenzflächen der Tropfen eine Wechselwirkungskraft, deren Vorzeichen bei Mulmstabilisierung dem der hydrostatischen Kraft entgegengesetzt ist. Betrachtet sei zunächst die Grenzfläche der untersten Tropfenschicht zu den Tropfen in der Schicht direkt über ihnen. Die Tropfenschicht besitzt die Höhe h_P . Damit es zur Bildung einer stabilen Mulmschicht kommen kann, müssen sich die koaleszenzfördernde hydrostatische Kraft $F_{\text{hydrostatisch}}$ und die koaleszenzhemmende Wechselwirkungskraft $F_{\text{Wechselwirkung}}$ mindestens gerade aufheben. Das bedeutet, dass im Grenzfall gilt:

$$F_{\text{hydrostatisch}} = F_{\text{Wechselwirkung}} \quad (5.1)$$

Ist diese Gleichgewichtsbedingung erfüllt, findet keine Annäherung der Tropfen statt und die Tropfen koaleszieren gerade nicht. In den folgenden Abschnitten werden die beiden Kräfte näher betrachtet und mathematische Formulierungen zur Berechnung der Kräfte angegeben.

5.1.1 Hydrostatischer Druck in der Dispersion

Die hydrostatische Kraft in der Dispersion entsteht durch die Gewichtskraft der Tropfen, welche sich in der dichtgepackten Tropfenschicht befinden. Je größer die Höhe der Tropfenschicht ist, desto größer ist auch die Gewichtskraft. Dadurch entsteht in der Dispersion ein mittlerer Überdruck. Die Einflussgrößen sind in Abb. 5.2 dargestellt.

Der Überdruck lässt sich beschreiben als (Henschke, 1994):

$$\bar{p} = \Delta\rho gh_P \epsilon \quad (5.2)$$

In Gl. 5.2 bezeichnet \bar{p} den mittleren hydrostatischen Überdruck in der Dispersion. Die Dispersion besitzt die Grundfläche A_{Quer} . Weiterhin bezeichnet $\Delta\rho$ die Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen, h_P die Dispersionshöhe und ϵ das Volumenverhältnis der dispersen Phase, der sogenannte Hold-up, innerhalb der betrachteten Höhe h_P .

Um die hydrostatische Kraft zwischen zwei Tropfen zu beschreiben, ist aber nicht die Betrachtung der Querschnittsfläche notwendig, sondern die der Kontaktfläche zwischen den Tropfen. Denn nur über die Kontaktfläche zwischen den Tropfen wird der hydrostatische Druck übertragen. Daher gilt:

$$F_{\text{hydrostatisch}} = \bar{p} A_P \quad (5.3)$$

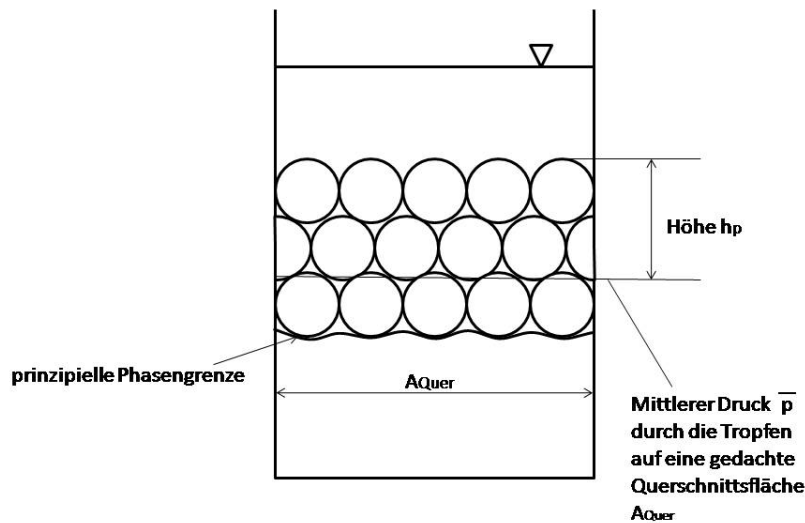


Abbildung 5.2: Mittlerer Druck in der Dispersion durch die dicht gepackte Tropfenschicht

In Gl.5.3 bezeichnet \tilde{p} den tatsächlich auf die Tropfen wirkenden Druck und A_P die Kontaktfläche zwischen den Tropfen, über die die Gewichtskraft der Dispersion übertragen wird. Der tatsächlich wirkende Druck ist zunächst unbekannt, lässt sich aber formulieren über:

$$\tilde{p} A_{\text{Quer}} = \tilde{p} A_P \quad (5.4)$$

bzw.

$$\tilde{p} = \tilde{p} \frac{A_{\text{Quer}}}{A_P} \quad (5.5)$$

Henschke zeigte (1994), dass eine physikalische Herleitung der Kontaktfläche zwischen Tropfen nicht zu zufriedenstellenden Ergebnissen führt. Er verwendete stattdessen empirische Gleichungen. Daher soll auch für das Mulmmodell ein vereinfachter Ansatz gewählt werden, um die Kraft, welche durch den hydrostatischen Druck ausgelöst wird, entsprechend zu modellieren. Dazu wird das Verhältnis der Flächen A_{Quer}/A_P in Gl. 5.5 als Kontaktflächenfaktor A_F in das Modell übernommen. Der Kontaktflächenfaktor ist ein anpassbarer Parameter des Modells. Damit lässt sich die hydrostatische Kraft insgesamt ausdrücken als:

$$F_{\text{hydrostatisch}} = \Delta \rho g h_P \epsilon A_F A_P \quad (5.6)$$

bzw. als flächenbezogene Größe

$$F''_{\text{hydrostatisch}} = \frac{F_{\text{hydrostatisch}}}{A_P} = \Delta\rho gh_P \epsilon A_F \quad (5.7)$$

Dieser flächenbezogenen Kraft wirkt die Wechselwirkungskraft zwischen den Tropfengrenzflächen entgegen. Im folgenden Abschnitt wird eine Formulierung für diese Wechselwirkungskraft vorgestellt.

5.2 Wechselwirkungskraft zwischen den Tropfengrenzflächen

Um die Wechselwirkungskraft zwischen 2 Tropfen in der Mulmschicht zu beschreiben, werden zunächst die Grundlagen, soweit notwendig, zu Wechselwirkungen zwischen Grenzflächen kurz angeführt. Die in dem Mulmmodell berücksichtigten Beiträge zur Wechselwirkung, werden eingeführt. Anschließend wird zunächst die Modellvorstellung einer feststoffstabilisierten Dispersion erläutert und basierend darauf, die Modellgleichungen hergeleitet.

5.2.1 Wechselwirkungen an Phasengrenzen

Die Wechselwirkungskräfte zwischen Phasengrenzen lassen sich unterteilen in eine anziehende und eine abstoßende Kraft. Die abstoßende Kraft hat ihren Ursprung in Ladungen, die an der Oberfläche der betrachteten Körper vorhanden sind. Die Oberflächenladung wird durch Gegenionen kompensiert. Diese sitzen nicht direkt auf der Oberfläche sondern bilden eine diffuse Ionenschicht um die Teilchen (Lagaly u. a., 1997). Eine solche Ionenschicht ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Es sind zwei Tropfen abgebildet die eine negative Oberflächenladung besitzen, welche durch Kationen in der diffusen Ionenschicht ausgeglichen wird. Diese Gegenionen führen zur Abstoßung der beiden betrachteten Tropfen.

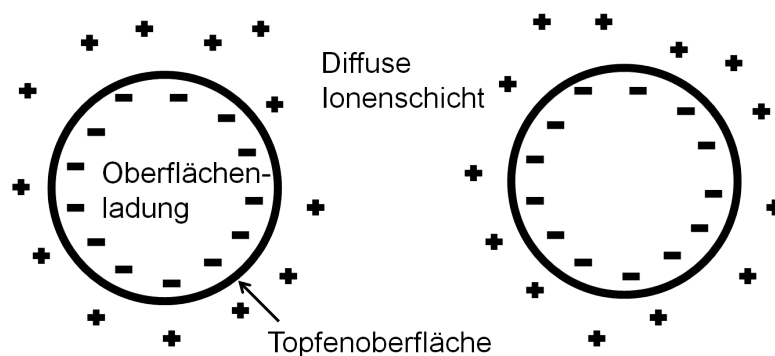


Abbildung 5.3: Zwei Tropfen mit der sie umgebenden diffusen Ionenschicht

Die Ausdehnung der Ionenschicht wird durch die Debye-Länge, $1/\kappa$ beschrieben. Diese kann ausgedrückt werden als:

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r RT}{2F^2 I}} \quad (5.8)$$

In Gl. 5.8 bezeichnet ϵ_0 die Permittivität im Vakuum, ϵ_r die relative Permittivität der kontinuierlichen Phase, R ist die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, F die Faraday-Konstante und I die Ionenstärke. Diese hängt von der Art der eingesetzten Ionen und deren Konzentration gemäß Gl. 5.9 ab.

$$I = \sum_{i=1}^N z_i^2 c_i \quad (5.9)$$

In Gl. 5.9 wird über alle Ionenspezies summiert. Dabei bezeichnet z_i die Valenz der Ionensorte i und c_i deren Konzentration.

Den anziehenden Anteil der Wechselwirkungen bilden die van-der-Waals-Kräfte. Der Einfluss dieser beiden Kräfte wird in diesem Projekt durch die DVLO-Theorie (DLVO von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) beschrieben (Lagaly u. a., 1997). Abb. 5.4 zeigt den grafischen Zusammenhang zwischen der elektrostatischen Abstoßung und der van-der-Waals Anziehung in Abhängigkeit vom Abstand zweier Tropfen. Werden beide Kurven addiert ergibt sich als Summe beider Kräfte die Gesamtwechselwirkungskurve.

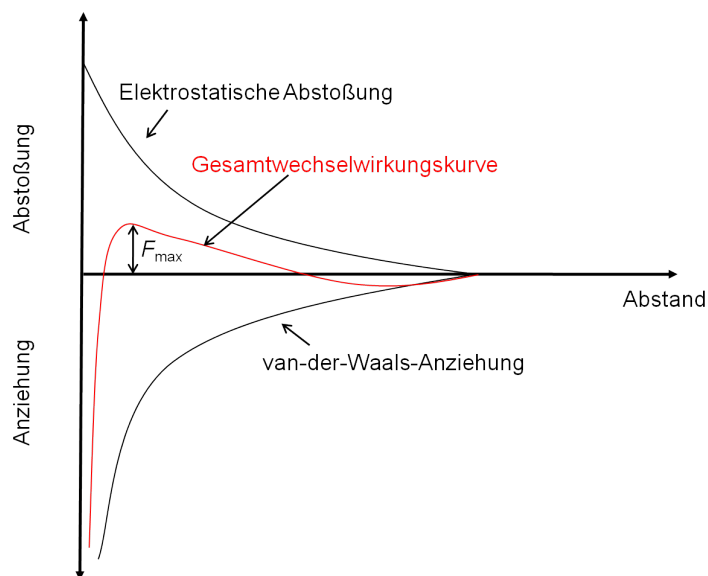


Abbildung 5.4: Überlagerung der elektrostatischen Abstoßung und der van-der-Waals-Anziehung

Die Kräfte zwischen Phasengrenzen hängen unter anderem von der Geometrie des betrachteten Körpers ab. Um die Wechselwirkungskräfte für unterschiedliche Geometrien zu formulieren, werden zuerst die Kräfte zwischen zwei halbunendlichen Platten formuliert, um anschließend mit Hilfe der Derjaguin-Näherung die Kräfte zwischen z. B. Kugeln (Tropfen) herzuleiten. Die Vorgehensweise und Herleitung ist in (Pfund, 2003) beschrieben. Welche Geometrien und Grenzflächen für die Modellierung einer feststoffstabilisierten Mulmschicht berücksichtigt werden müssen, wird im nächsten Abschnitt anhand der Modellvorstellung des Mulms aufgezeigt.

5.2.2 Modellvorstellung

Da der Einfluss der Feststoffpartikel auf die Wechselwirkungskraft explizit berücksichtigt werden soll, müssen diese bei der Betrachtung der Tropfenoberfläche einbezogen werden. Sie werden als Teil der Tropfengrenzfläche modelliert. Auf diese Weise tragen sie zur Gesamtwechselwirkungskraft zwischen den Tropfen bei. Diese Modellvorstellung ist in Abb. 5.5 dargestellt. Zu sehen sind die Grenzflächen zweier Tropfen. Die Tropfen sind durch die kontinuierliche Phase voneinander getrennt. An den Grenzflächen der Tropfen sind die Partikel adsorbiert. Auf diese Weise lassen sich Wechselwirkungskräfte zwischen 2 Partikeln (Partikel-Partikel), zwischen den beiden Tropfen (Tropfen-Tropfen) und zwischen den Partikeln des einen und der flüssigen Grenzfläche des anderen Tropfen (Partikel-Tropfen) formulieren. Unter welchen Bedingungen die Partikel tatsächlich, wie in Abb. 5.5 gezeigt, an der Tropfenoberfläche adsorbieren, wie die einzelnen Wechselwirkungen formuliert und daraus eine Gesamtwechselwirkungskraft berechnet werden kann, wird in den folgenden Abschnitten behandelt.

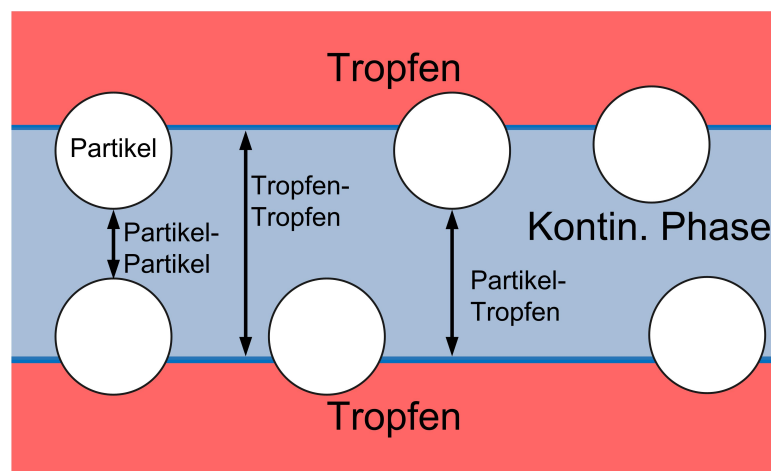


Abbildung 5.5: Modellvorstellung zur Stabilisierung flüssiger Grenzflächen durch Feststoffpartikel

5.2.3 Modellierung des Verteilungsverhaltens der Partikel

Zunächst muss geklärt werden, unter welchen Bedingungen die Partikel tatsächlich an der Grenzfläche der Tropfen adsorbieren. Es stellt sich daher die Frage, wie groß der Anteil aller Partikel ist, der sich an die Tropfen anlagert und ab wann es für die Partikel energetisch sinnvoller ist, sich nicht weiter anzulagern. Dazu wird zuerst das Adsorptionsverhalten von Partikeln an flüssigen Grenzflächen betrachtet. In Abb. 5.6 ist ein Partikel, der an der flüssigen Grenzfläche adsorbiert ist dargestellt.

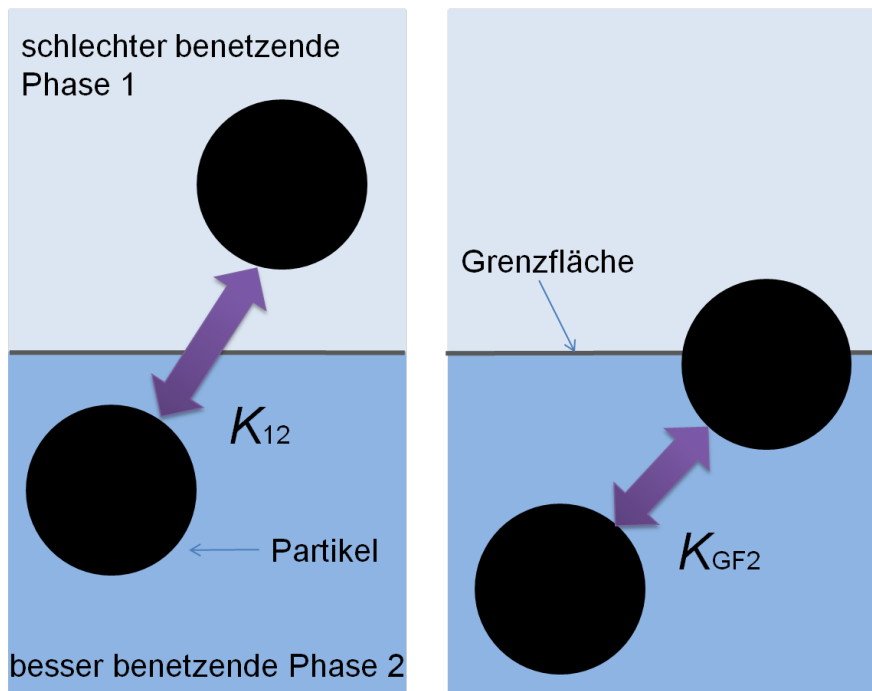


Abbildung 5.6: Kontaktwinkel eines Partikels in einer wässrig-organischen Grenzfläche

In Abb. 5.6 bezeichnen σ_{12} die Grenzflächenspannung zwischen den flüssigen Phasen, σ_{P1} und σ_{P2} die Grenzflächenspannung zwischen dem Partikel und Phase 1, bzw. Phase 2. Zusätzlich sind geometrische Größen zur Charakterisierung des Eintauchverhaltens angegeben. h ist hierbei die Höhe, mit welcher der Partikel in der wässrigen Phase eingetaucht ist und x der Radius einer Kreisfläche an der Kontaktfläche des Partikels mit der Grenzfläche. Der Winkel β ist ein Hilfswinkel zur Berechnung der geometrischen Größen. Wie tief der Partikel eintaucht wird durch den eingezeichneten Kontaktwinkel θ bestimmt. Er hängt von den Grenzflächenenergien ab, welche über die Gleichung von Young (Gleichung 5.10) miteinander verknüpft sind.

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{P1} - \sigma_{P2}}{\sigma_{12}} \quad (5.10)$$

Um den bevorzugten Aufenthaltsort der Partikel zu charakterisieren, werden zwei Koeffizi-

enten, K_{12} und K_{GF2} , definiert. K_{12} gibt an, in welcher der beiden flüssigen Phasen sich der Partikel befindet, K_{GF2} gibt das Verhältnis der Partikel in der flüssigen Grenzfläche bezogen auf die Partikel in der besser benetzten Phase wieder. Es wird für die Herleitungen angenommen, dass die wässrige Phase die besser benetzende Phase ist. Die organische Phase wird mit dem Index 1, die wässrige Phase mit dem Index 2 und die Grenzfläche mit dem Index GF bezeichnet. Damit werden die Koeffizienten definiert:

$$K_{12} = \frac{n_1}{n_2} \quad (5.11)$$

$$K_{GF2} = \frac{n_{GF}}{n_2} \quad (5.12)$$

In den Gl. 5.11 und 5.12 bezeichnet n die Anzahl der Partikel. Die möglichen Aufenthaltsorte der Partikel im Flüssig-Flüssig-System, und die entsprechenden Koeffizienten K_{12} und K_{GF2} sind in Abb. 5.7 dargestellt.

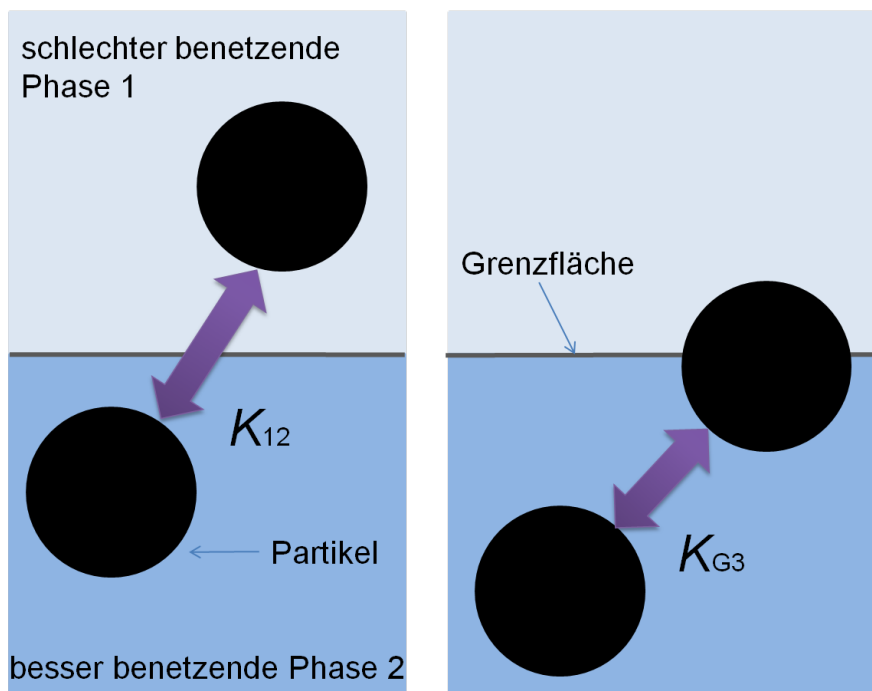


Abbildung 5.7: Mögliches Verteilungsverhalten der Partikel im Flüssig-Flüssig-System

Für K_{ij} gilt nach (Pfennig, 2003):

$$K_{ij} = \exp\left(-\frac{U_i - U_j}{RT}\right) \quad (5.13)$$

In Gl. 5.13 bezeichnet U_i die innere Energie des Systems im Zustand i , R die allgemeine

Gaskonstante und T die Temperatur. Mithilfe dieses Ansatzes ist es möglich, die Frage nach der Verteilung der Partikel über die Formulierung der inneren Energien zu bestimmen. Als erstes wird ein Ansatz vorgestellt um den Koeffizienten K_{12} zu bestimmen. Dazu müssen die inneren Energien der organischen und der wässrigen Phase, U_1 und U_2 , bestimmt werden. Es gilt

$$\begin{aligned} U_1 &= A_{\text{Kugel}} * \sigma_{P1} + A_{\text{GF}} * \sigma_{12} \\ &= 4\pi r^2 * \sigma_{P1} + A_{\text{GF}} * \sigma_{12} \end{aligned} \quad (5.14)$$

und entsprechend

$$\begin{aligned} U_2 &= A_{\text{Kugel}} * \sigma_{P2} + A_{\text{GF}} * \sigma_{12} \\ &= 4\pi r^2 * \sigma_{P2} + A_{\text{GF}} * \sigma_{12} \end{aligned} \quad (5.15)$$

In den Gl. 5.14 und 5.15 bezeichnet A_{Kugel} die Oberfläche des Partikels, σ_{P1} die GF-Spannung an der Grenzfläche zwischen Partikel und organischer Phase, A_{GF} die Fläche der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze, r den Partikelradius und σ_{P2} die GF-Spannung an der Grenzfläche zwischen Partikel und wässriger Phase. Für die Differenz der inneren Energien ergibt sich

$$U_1 - U_2 = 4\pi r^2 * \sigma_{P1} + A_{\text{GF}} - 4\pi r^2 * \sigma_{P2} + A_{\text{GF}} \quad (5.16)$$

$$= 4\pi r^2 (\sigma_{P1} - \sigma_{P2}) \quad (5.17)$$

Da σ_{P2} und σ_{P1} zwei nicht messbare Größen sind, wird an dieser Stelle die Gleichung von Young (Gl. 5.10) verwendet. Eingesetzt ergibt sich:

$$U_1 - U_2 = 4\pi r^2 * \sigma_{12} * \cos\theta \quad (5.18)$$

Ein weiteres Einsetzen in Gleichung 5.13 ergibt den Koeffizienten K_{12} :

$$K_{12} = \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma_{12} \cos\theta}{RT}\right) \quad (5.19)$$

Für die Berechnung des Koeffizienten K_{GF2} soll ebenfalls Gleichung 5.13 als Ausgangspunkt verwendet werden. Dieser Koeffizient soll beschreiben, ob die die Partikel eher in Grenzfläche oder in der besser benetzenden Phase befinden. Für diese Berechnung wurde angenommen, dass Wasser die besser benetzende Phase ist. Hier gilt für die inneren Energien

$$\begin{aligned} U_2 &= A_{\text{Kugel}} * \sigma_{P2} + A_{\text{GF}} * \sigma_{12} \\ &= 4\pi r^2 * \sigma_{P2} + A_{\text{GF}} * \sigma_{12} \end{aligned} \quad (5.20)$$

Gleichung 5.21 gilt analog zu Gleichung 5.16 für einen Partikel, der sich vollständig im Wasser befindet. Für die innere Energie des Partikels innerhalb der Grenzfläche muss beachtet werden, dass der Partikel sowohl zu der organischen als auch zu der wässrigen Phase Kontakt hat. Für U_{GF} ergibt sich

$$U_{\text{GF}} = A_2 \sigma_{P2} + A_1 \sigma_{P1} + A_{\text{GF}}^* \sigma_{12} \quad (5.21)$$

mit

$$A_{\text{GF}}^* = A_{\text{GF}} - \pi x^2 \quad (5.22)$$

Um A_{GF} , A_2 und A_1 bestimmen zu können müssen die geometrischen Beziehungen in einer Kugel in der Grenzfläche betrachtet werden. Diese sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

Hieraus lassen sich x für A_{GF} und h für A_2 und A_1 bestimmen.

$$h - r = r \cos \beta \quad (5.23)$$

$$x = r \sin \beta \quad (5.24)$$

Da $\beta = \theta$ und θ über die Gleichung von Young beschrieben werden kann, ergibt sich h zu

$$h = r \left(1 + \frac{\sigma_{P1} - \sigma_{P2}}{\sigma_{12}} \right) \quad (5.25)$$

Mit Hilfe von Abbildung 5.6 können jetzt A_1 und A_2 bestimmt werden.

$$A_1 = 2\pi r (2r - h) \quad (5.26)$$

Daraus folgt für A_2 :

$$A_2 = A_{\text{Kugel}} - A_1 \quad (5.27)$$

Werden die Gleichungen 5.26 und 5.27 in Differenz der inneren Energien eingesetzt, so folgt

$$-(U_{\text{GF}} - U_2) = -(A_1 \sigma_{12} \cos \theta - \pi x^2 \sigma_{12}) \quad (5.28)$$

Aus Gleichung 5.28 folgt für den Koeffizienten K_{GF2}

$$K_{\text{GF2}} = \exp\left(-\frac{A_1 \sigma_{12} \cos \theta - \pi x^2 \sigma_{12}}{RT}\right) \quad (5.29)$$

Mithilfe der Gl. 5.19 und 5.29 lässt sich modellieren, unter welchen Bedingungen die Partikel an der Tropfenoberfläche adsorbiert sind. Im nächsten Schritt müssen die Einzenwechselwirkungen entsprechend der DLVO-Theorie formuliert werden.

5.2.4 Modellierung der einzelnen Beiträge zur Wechselwirkungskraft

Zur Formulierung der Gesamtwechselwirkungskraft sind, entsprechend der Modellvorstellung in Abb. 5.5, drei verschiedene Wechselwirkungspaare zu berücksichtigen. Für jede dieser Wechselwirkungen wird in den folgenden Abschnitten eine Formulierung der elektrostatischen- und der van-der-Waals-Wechselwirkungskraft angegeben. Die Gesamtwechselwirkung für die betrachteten Grenzflächen i und j ergibt sich in der flächenbezogenen Formulierung immer zu:

$$F''_{\text{gesamt}, ij} = F''_{\text{el}, ij} + F''_{\text{vdW}, ij} \quad (5.30)$$

Grenzfläche-Grenzfläche-Wechselwirkungen

Um die Wechselwirkungen zwischen zwei Tropfengrenzflächen zu beschreiben werden diese als 2 Platten angenähert. Es gelten daher für die flächenbezogenen Kräfte die folgenden Gleichungen.

$$F''_{\text{el,GF-GF}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{rel}}}{2} (\psi_{\text{O,GF}} \kappa)^2 \cosh\left(\frac{\kappa h}{2}\right)^{-2} \quad (5.31)$$

In Gl. 5.31 bezeichnet $F''_{el,GF-GF}$ die flächenbezogene elektrostatische Kraft zwischen den Tropfenoberflächen, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und ϵ_{rel} die relative Permittivität der kontinuierlichen Phase. $\psi_{O,GF}$ bezeichnet das elektrostatische Grenzflächenpotential der Tropfen, κ ist die reziproke Debye-Länge und h der Abstand der beiden Tropfengrenzflächen. Der van-der-Waals Anteil der Wechselwirkung, $F''_{vdW,GF-GF}$, wird ausgedrückt als

$$F''_{vdW,GF-GF} = -\frac{\pi^2 H_{GF-GF}}{6h^3} \quad (5.32)$$

In Gl. 5.32 bezeichnet H_{GF-GF} die Hamakerkonstante der Tropfengrenzflächen. Es wird deutlich, dass die van-der-Waals Wechselwirkungen bei gegebener Geometrie alleine durch H_i , die Hamaker-Konstante, bestimmt werden und in erster Näherung vom Elektrolytgehalt der Dispersion unabhängig sind. Für die Hamaker-Konstante findet man in der Literatur sehr unterschiedliche Werte in der Größenordnung von 1×10^{-20} Joule für Polymere bis 5×10^{-20} Joule für Lösungsmittel (Lagaly u. a., 1997).

Partikel-Partikel-Wechselwirkungen

Für die Wechselwirkungen zwischen zwei Partikeln werden die Gleichungen verwendet, welche die Kräfte zwischen zwei gleich großen Kugeln beschreiben. Für die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen zwei Kugeln mit dem Radius r_{Part} im Abstand h gilt

$$F''_{el,Part-Part} = 2\pi r_{Part} \epsilon_0 \epsilon_{rel} \psi_{O,Part}^2 \kappa \exp(-\kappa h) \quad (5.33)$$

ψ bezeichnet das elektrostatische Grenzflächenpotential der Tropfen, ϵ_{rel} ist die relative Permittivität des Mediums, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und κ , die reziproke Debye-Länge. Sie wird auch hier mithilfe von Gl. 5.8 ausgedrückt.

Für die Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen zwei kugelförmigen Körpern gilt:

$$F''_{vdW,Part-Part} = -\frac{\pi H_{Part-Part} r_{Part}}{12h^2} \quad (5.34)$$

In Gl. 5.34 bezeichnet $H_{Part-Part}$ die Hamakerkonstante für die Wechselwirkung zwischen zwei runden Partikeln.

Grenzfläche-Partikel-Wechselwirkungen

Bei der Betrachtung der Wechselwirkungen von Partikel und Grenzfläche wurde von der Beschreibung der Wechselwirkungskraft zwischen zwei ungleichen Kugeln ausgegangen (Hogg u. a., 1966). Um dies auf die Wechselwirkungen zwischen einem Partikel und der Grenzfläche übertragen zu können, wird ein Partikel als unendlich groß angenommen. Daraus ergeben sich die folgenden Wechselwirkungen.

$$F''_{\text{el,GF-Part}} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{rel}} r (\psi_{\text{O,Part}}^2 \psi_{\text{O,GF}}^2)}{4} \times \left(\frac{2\psi_{\text{O,Part}}\psi_{\text{O,GF}}}{\psi_{\text{O,Part}}^2 + \psi_{\text{O,GF}}^2} \left[-\frac{2\kappa \exp(\kappa h)}{\exp(2\kappa h) - 1} \right] + \left[\frac{2\kappa}{\exp(2\kappa h) - 1} \right] \right) \quad (5.35)$$

$$F''_{\text{vdW,GF-Part}} = -\frac{H_{\text{GF-Part}}}{6} \left(-\frac{r}{h^2} - \frac{r}{(h+2r)^2} + \frac{2r}{h^2 + 2hr} \right) \quad (5.36)$$

In Gl. 5.36 bezeichnet $\psi_{\text{O,Part}}$ das elektrostatische Grenzflächenpotential der Partikel und $H_{\text{GF-Part}}$ in Gl. 5.36 bezeichnet die Hamakerkonstante der Wechselwirkungspaarung Partikel-Tropfen.

5.2.5 Grenzflächenbelegung

Nachdem die einzelnen Wechselwirkungen formuliert wurden, stellt sich zur Beschreibung der Gesamtwechselwirkungskraft die Frage, welchen Anteil an der Gesamtwechselwirkung haben die unterschiedlichen Wechselwirkungspaare? An dieser Stelle wird angenommen, dass die Anteile der unterschiedlichen Wechselwirkungen den sich begegnenden Flächenhäufigkeiten entsprechen. Um den Beitrag, zum Beispiel der Partikel-Partikel-Wechselwirkung, an der Gesamtwechselwirkung zu bestimmen, wird der Anteil der Partikelfläche an der Gesamtkontaktfläche betrachtet. Das Verhältnis wird hier als Partikelbelegung bezeichnet. Dabei muss statt der Partikeloberfläche die Querschnittsfläche eines Partikels berücksichtigt werden. Die gesamte Querschnittsfläche aller adsorbierten Partikel wird dabei auf die Grenzfläche eines Tropfens bezogen. Sind alle Partikel gleichmäßig über den Tropfen verteilt, gilt an jeder Stelle, also auch an der Kontaktfläche zwischen zwei Tropfen, das errechnete Verhältnis aus Partikelfläche und Tropfenoberfläche. Die Modellvorstellung hinter der Berechnung der Partikelbelegung ist in Abb. 5.8 dargestellt.

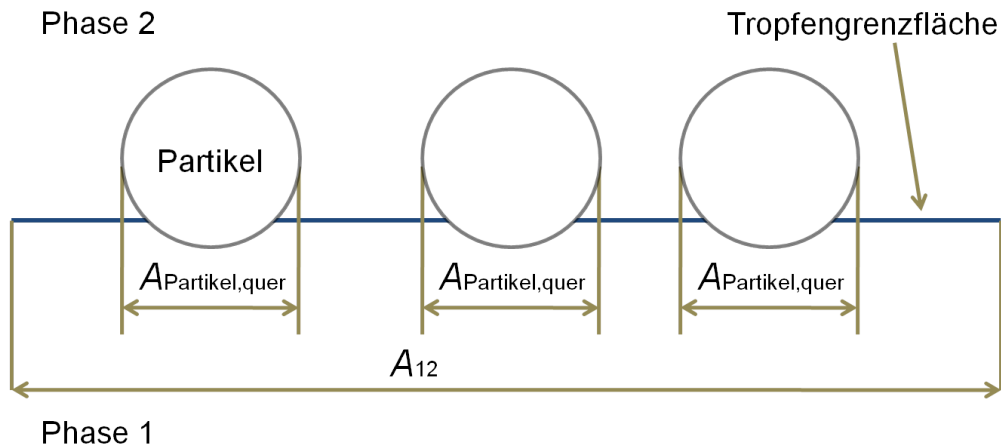


Abbildung 5.8: Grafische Darstellung der Partikelbelegung

Der Quotient aus der gesamten Querschnittsfläche $A_{\text{Partikel,quer,gesamt}}$ und der Kontaktfläche zwischen 2 Tropfen A_{12} wird als Belegung ϕ bezeichnet und lässt sich ausdrücken als:

$$\phi = \frac{A_{\text{Partikel,quer,gesamt}}}{A_{12}} \quad (5.37)$$

Die Belegung wird in dem Modell berechnet, indem zunächst mithilfe des Partikeldurchmessers und der verwendeten Masse an Feststoff im Versuch, die Anzahl der Partikel berechnet wird. Mit dieser Größe lässt sich dann die Gesamtquerschnittsfläche $A_{\text{Partikel,quer,gesamt}}$ der Partikel berechnen. In dem Projekt wird zur Bestimmung der Querschnittsfläche der Fall betrachtet, dass mindestens die Hälfte des Partikels aus dem Tropfen herausragt, und die effektive Querschnittsfläche des Partikels der tatsächlichen Querschnittsfläche entspricht. Die gesamte Tropfenoberfläche der Dispersion wird bestimmt, indem der zugehörige Sauterdurchmesser der Dispersion mit dem Modell von Henschke (1994) berechnet wird. Für die Berechnung der Belegung nach Gl. 5.37 wird die gesamte Tropfenoberfläche gleichgesetzt mit der Größe A_{12} .

Mithilfe der Gl. 5.37 können die Anteile der unterschiedlichen Wechselwirkungspaare an der Gesamtkraft berechnet werden. Dazu muss zusätzlich beschrieben werden, mit welcher Wahrscheinlichkeit zum Beispiel die Partikel auf den Tropfenoberflächen wechselwirken. Abb. 5.9 zeigt die Grenzschicht zwischen zwei Tropfen mit den möglichen Wechselwirkungspaaren. Für jede Wechselwirkung ergibt sich die Gesamtwahrscheinlichkeit aus den zwei Einzelwahrscheinlichkeiten.

Die entsprechenden Formulierungen für die einzelnen Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Paarungen sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Für die Paarung GF-GF ergibt sich ein $p_{GF-GF} = (1 - \phi)^2$, für die Paarung Partikel-Partikel ein $p_{Part-Part} = \phi^2$ und für die Paarung GF-Partikel eine Wahrscheinlichkeit von $p_{Part-Part} = 2\phi(1 - \phi)$.

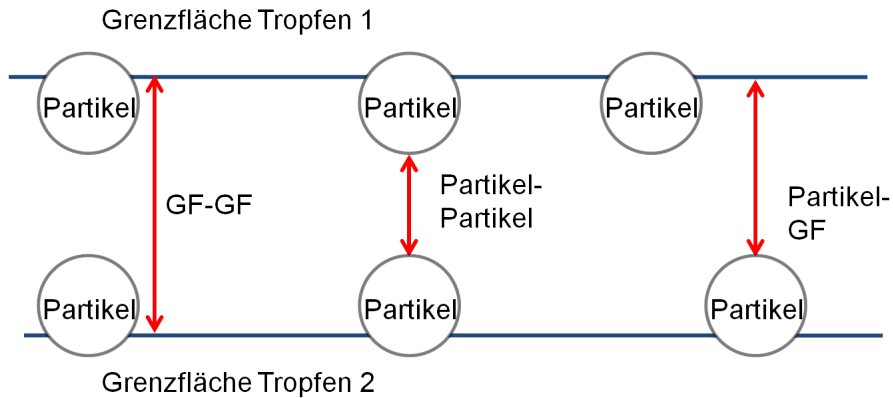


Abbildung 5.9: Flächenbetrachtung der unterschiedlichen Wechselwirkungen

Tabelle 5.1: Die einzelnen Wechselwirkungswahrscheinlichkeiten im Modell

		GF	Partikel
	Flächen- anteil	$(1-\phi)$	ϕ
GF	$(1-\phi)$	$(1-\phi)^2$	$\phi(1-\phi)$
Partikel	ϕ	$\phi(1-\phi)$	ϕ^2

Mit diesen Formulierungen der Wechselwirkungen kann zusammen mit den flächenbezogenen Kräften nach DLVO-Theorie das Gesamtmodell aufgestellt werden. Es gilt für die tatsächlich wirkende, flächenbezogene Kraft $F''_{i,tatsächlich}$ der Paarung i :

$$F''_{i,tatsächlich} = F''_i * p_i \quad (5.38)$$

5.2.6 Gesamtmodell

Mithilfe der in den Kap. 5.1.1 bis 5.2.5 hergeleiteten Beziehungen, lässt sich die Gleichgewichtsbedingung aus Gl. 5.1 für die Stabilisierung von Dispersionstropfen durch Feststoffpartikel schreiben als:

$$F''_{hydrostatisch} = \Delta\rho gh_P \epsilon A_F = \sum_i F''_i * p_i = F''_{Wechselwirkung} \quad (5.39)$$

In Gl. 5.39 sind Parameter enthalten, die nicht gemessen werden können, wie zum Beispiel die elektrostatischen Grenzflächenpotentiale. Daher müssen sie als anpassbare Parameter vorgesehen werden. Dabei werden jedoch nicht die Potentiale direkt angepasst, sondern

ihre Differenz. Der anpassbare Parameter im Modell ist daher die Differenz der Grenzflächenpotentiale der Partikel und der flüssigen Tropfengrenzfläche. Die Ionenkonzentration im an sich reinen System, in dem diese durch Verunreinigungen hervorgerufen wird, ist messtechnisch ebenfalls nicht einfach zugänglich. Daher wird auch sie in dem Modell an die Messwerte angepasst. Zusammen mit der Potentialdifferenz und dem Kontaktflächenfaktor ergeben sich somit drei anpassbare Parameter zur Beschreibung der Mulmstabilisierung. Die verschiedenen Hamakerkonstanten werden, wie in der Literatur üblich, für alle Wechselwirkungspaare zu 10^{-20} J angenommen. Das Modell wurde in der Programmiersprache Fortran umgesetzt (Renzenbrink, 2010).

6 Experimentelle und theoretische Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen und die Modellierungs-Ergebnisse des AiF-Projektes 14997 N vorgestellt. Zunächst werden Ergebnisse zur Mulmursache in technischen Systemen dargestellt und der Mulm charakterisiert. Strukturuntersuchungen wurden auch für Modellmulm durchgeführt. Die Charakteristik der technischen Mulme wird dem Modellmulm gegenübergestellt. Anhand der Modellmulmsysteme wurden grundsätzliche Einflussfaktoren auf die Mulmbildung in der Absetzzelle untersucht. Es wird gezeigt, in welchem Umfang die Erkenntnisse aus den Modellsystemen auf Absetzversuche mit technischem Mulm angewendet werden können. Die Ergebnisse zur Übertragbarkeit der Absetzversuche auf Versuche in einem Abscheider werden vorgestellt, ebenso wie die Ergebnisse der Simulation der Mulmbildung. Abschließend werden Besonderheiten einiger technischer Systeme erläutert und weiterführende Untersuchungen in diesen Systemen vorgestellt.

6.1 Mulmursache in technischen Systemen

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene technische Mulme entsprechend dem Versuchsplan in Abb. 4.4, Seite 18 untersucht. In allen drei technischen Systemen sind Feststoffe Bestandteil der Mulmphase. Mithilfe des Versuchsplans zur Identifikation der Mulmursache wurde untersucht, ob die Feststoffe in den technischen Systemen nur Bestandteil der Mulmphase sind, oder ob sie deren Bildung induzieren. Dazu wurden die Feststoffe aus der Mulmschicht isoliert und die flüssigen Phasen filtriert. Das Absetzverhalten der flüssigen Phasen wurde in Absetzversuchen charakterisiert. Dabei wurde die Vollständigkeit der Phasentrennung beurteilt. Wenn sich die Phasen vollständig trennten, wurden dem System die zuvor abgetrennten Feststoffe wieder zugegeben und die Phasentrennung erneut bewertet. Zusätzlich wurden die Feststoffe einem synthetisierten System zugegeben, um auch in dem nachgebildeten technischen System den Einfluss der Feststoffe auf die Phasentrennung zu charakterisieren. Die Ergebnisse der Versuche in den drei technischen Systemen sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Technisches System	Absetzverhalten ohne Feststoff	Absetzverhalten mit Feststoff
System 1	vollständige Phasentrennung	Mulmbildung
Synthetisiertes System 1	vollständige Phasentrennung	Mulmbildung
System 2	Feststoffneubildung	Mulmbildung
System 3	Feststoffneubildung	Mulmbildung

Tabelle 6.1: Mulmursache in technischen Systemen

Die Ergebnisse in Tab. 6.1 zeigen, dass die Mulmfeststoffe im technischen System 1 die Mulmbildung induzieren. Die gleiche Wirkung der Feststoffe zeigt sich in dem synthetisierten System 1. Daher ist auszuschließen, dass flüssige Nebenkomponenten im System 1 grundsätzlich für die Mulmbildung verantwortlich sind. Die Untersuchungen zeigen, dass in Produktionsprozessen bei der Extraktion feststoffinduzierter Mulm auftreten kann. Diese Art des Mulms wird im Folgenden eingehender untersucht, um den Mulm zu charakterisieren. Bei den beiden Systemen 2 und 3 tritt, nach der Entfernung der Mulmfeststoffe, beim Dispergieren wieder neuer Feststoff auf. Eine Beurteilung des Absetzverhaltens ohne Feststoffe im Vergleich zum Absetzverhalten mit Feststoffen ist in diesen Systemen nicht möglich. Die Anwesenheit der gebildeten Feststoffe führt auch in den technischen Systemen 2 und 3 zur Stabilisierung einer Mulmschicht. Für die Klasse der technischen Systeme, welche durch die Systeme 2 und 3 repräsentiert wird, wurde die Neubildung der Feststoffe eingehender untersucht. Die Ergebnisse zu diesen Systemen werden anschließend vorgestellt.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine grundsätzliche Unterscheidung der technischen Mulmsysteme notwendig ist. Technische Systeme wie das untersuchte System 1 bilden Mulm nach der Zugabe von Feststoffen aus. In Abwesenheit der Feststoffe trennen sich diese Systeme nach dem Dispergieren wieder vollständig. Technische Systeme wie die untersuchten Systeme 2 und 3 bilden nach der Entfernung der Feststoffe wieder neue Feststoffe während des Dispergierens. Diese Unterscheidung wird in der VEB-Heuristik (vergl. 7) abgebildet. Im Folgenden werden die Ergebnisse für das technische System 1 und die entsprechenden Modellsysteme vorgestellt.

6.2 Charakterisierung des Systems 1

Das technische System 1 besteht aus drei Phasen: einer leichten wässrigen-, einer schweren organischen- und aus der Mulmphase. Abb. 6.1 zeigt eine Aufnahme des Systems im Ursprungszustand (links) und nach der Entfernung der Feststoffe (rechts). Die Mulmphase des Systems wurde mit verschiedenen Methoden aus Kap. 4.4 charakterisiert.

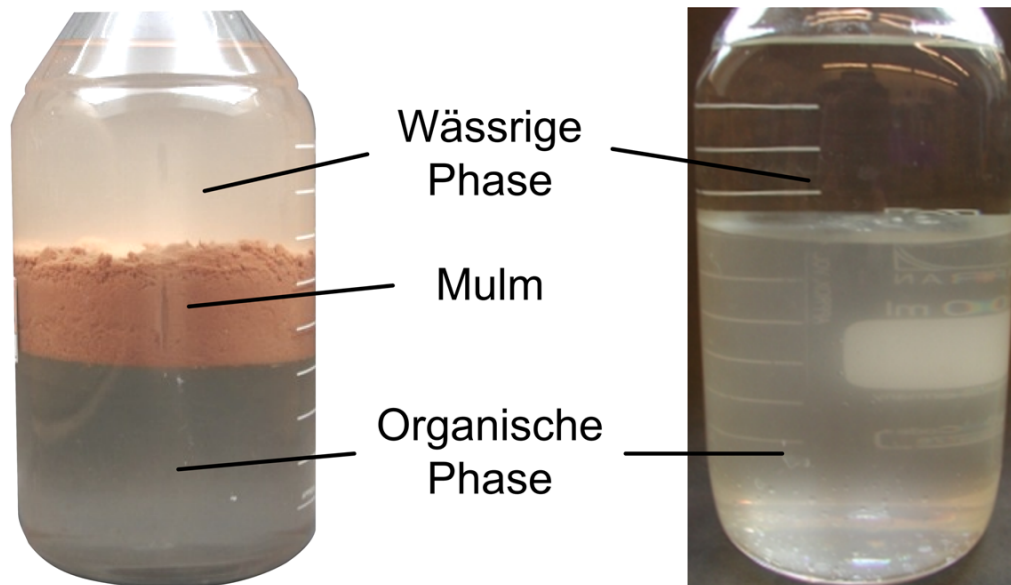


Abbildung 6.1: Mulmprobe technisches System 1 vor (links) und nach der Filtration (rechts)

6.2.1 Stabilisierung

Proben des technischen Systems 1 wurden mikroskopisch untersucht, um die Struktur der Mulmphase sichtbar zu machen. Abb. 6.2 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des Mulms. In Abb. 6.2 sind zwei Tropfen der dispersen Phase zu sehen. Die Tropfen sind auf der Aufnahme erkennbar von einer Haut umgeben. Ähnliche Aufnahmen wurden bereits früher von feststoffstabilisierten Schäumen angefertigt und veröffentlicht (Binks u. Horozov, 2005). Obwohl sich ein direkter Vergleich wegen der Unterschiede in den verwendeten Phasen verbietet, legen diese Aufnahmen auch für das technische System 1 die Stabilisierung durch Feststoffpartikel nahe.

Das System 1 wurde zusätzlich mithilfe der REM untersucht. Das Ergebnis für dieses System ist in Anhang 10.6.1 enthalten. Eine belastbare Interpretation der Ergebnisse der REM ist für das technische System nicht möglich, da auf den Aufnahmen keine eindeutigen Strukturen identifiziert werden können. Eine Strukturaufklärung mittels REM beruht, sofern die Bilder nicht unzweifelhaft interpretiert werden können, auf dem Vergleich einer unbekannteren mit mindestens einer bekannten Struktur. Da es keine vergleichbaren Aufnahmen für Mulmproben technischer Systeme gibt, können diese vergleichenden Untersuchungen im System 1 nicht durchgeführt werden.

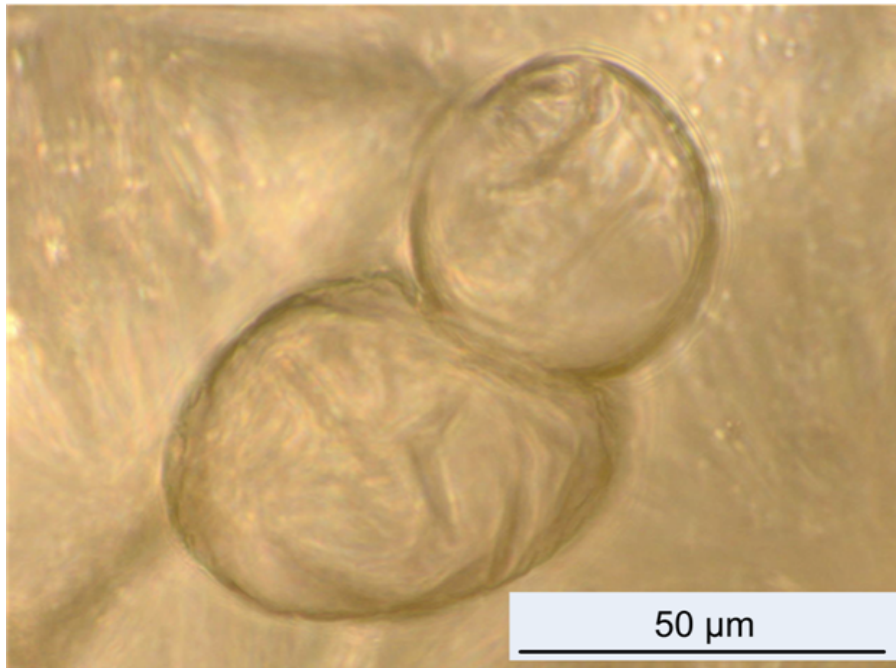


Abbildung 6.2: Lichtmikroskopische Aufnahme einer Mulmprobe aus dem technischen System 1

6.2.2 Partikelgröße

Abb. 6.2 zeigt, dass Feststoffpartikel die Tropfen der dispersen Phase stabilisieren. Es ist bekannt (Binks u. Lumsdon, 2001), dass besonders Partikel im Nanometerbereich bis hin zu wenigen μm zur Stabilisierung von Dispersionen geeignet sind. Ob die isolierten Feststoffe der Mulmschicht Partikelgrößen in diesem Größenbereich aufweisen, wurde mithilfe einer Partikelgrößenanalyse untersucht. Dazu wurden die Partikel der Mulmphase in verschiedenen Lösungsmitteln dispergiert und die Partikelgrößenverteilung gemessen. Es wurden verschiedene Lösungsmittel eingesetzt, um eventuell an den Partikeln anhaftende Fremdstoffe zu entfernen. Als Lösungsmittel wurden Wasser, Ethanol und Isopropanol verwendet. Die Messergebnisse sind in Abb. 6.3 dargestellt. Aufgetragen ist die Anzahlverteilungsdichte q_0 als Funktion des mittleren Partikeldurchmessers der betrachteten Klasse. Für alle drei Lösungsmittel ist zu erkennen, dass die meisten Partikel in einem Bereich kleiner $0,1 \mu\text{m}$ liegen. Der am häufigsten auftretende Partikeldurchmesser liegt bei arithmetischer Mittelung über alle Messreihen und alle Lösungsmittel bei $79,3 \pm 4,6 \text{ nm}$. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung der gemessenen Anzahlverteilungsdichten für die drei eingesetzten Lösungsmittel.

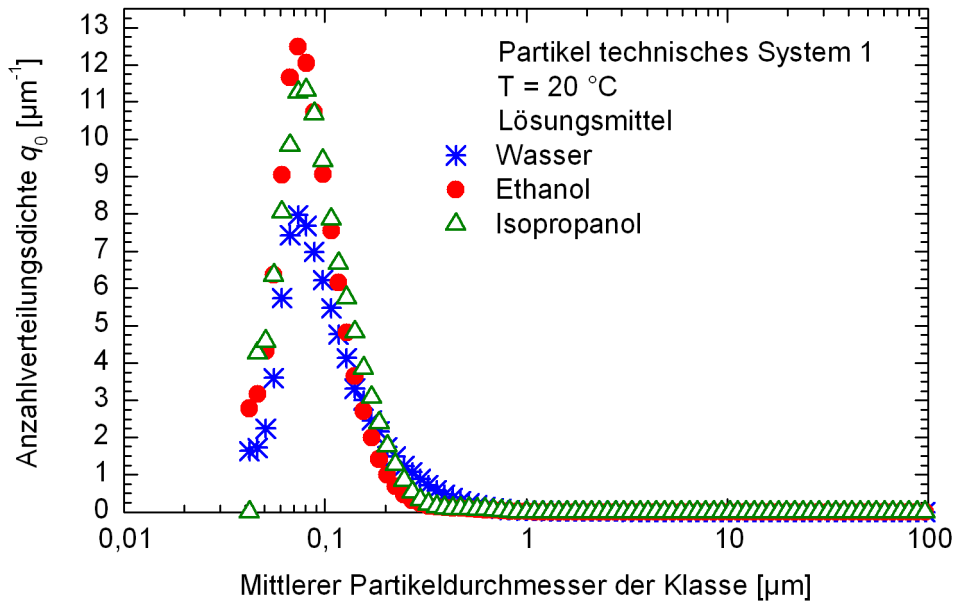


Abbildung 6.3: Partikelgrößenverteilung im technischen System 1 bei Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel

6.2.3 Zusammensetzung

Neben der Größe der Partikel ist auch ihre chemische Zusammensetzung entscheidend für die Fähigkeit zur Dispersionsstabilisierung. Um hier einen ersten Zugang zu erhalten, wurde die Zusammensetzung der isolierten Feststoffe mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse, siehe Kap. 4.4.2, untersucht. Die Analyse liefert den Massenanteil der einzelnen Verbindungen in der Probe. In Tabelle 6.2 sind die analysierten Massenanteile der 5 häufigsten Verbindungen aufgeführt. Die vollständige Auflistung aller analysierten Komponenten ist in Anhang 10.6.2 enthalten. Die Analyse wurde am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen durchgeführt.

Tabelle 6.2: Zusammensetzung der Feststoffpartikel des technischen Systems 1 nach der RF-Analyse

Verbindung	Massenanteil [%]
Fe ₂ O ₃	62,789
Cr ₂ O ₃	19,257
NiO	6,351
P ₂ O ₅	3,937
SO ₃	0,460

Die Ergebnisse in Tab. 6.2 zeigen, dass die Verbindungen mit dem höchsten Gewichtsanteil zu den Elementen Eisen, Chrom und Nickel gehören. Insgesamt konnten mit der RFA 94,8 Gew.-% analysiert werden. Aufgrund von Luft einschläüssen bei der Herstellung des Presslings der zu analysierenden Proben und Beschränkungen der Messmethode ist es mit der RFA nicht möglich 100 Gew.-% einer Probe zu analysieren. Um zu überprüfen, welches der analysierten Elemente den höchsten Gewichtsanteil hat, wurden auf Basis der Ergebnisse aus Tab. 6.2 die Gewichtsanteile der analysierten Elemente ohne Sauerstoffatome in 1 g des Mulmfeststoffes errechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.4 dargestellt. Die Elemente auf der x-Achse sind entsprechend ihrer Ordnungszahl angeordnet. Auch bei der in Abb. 6.4 dargestellten Auswertung sind die Hauptbestandteile des Feststoffes Eisen, Chrom und Nickel.

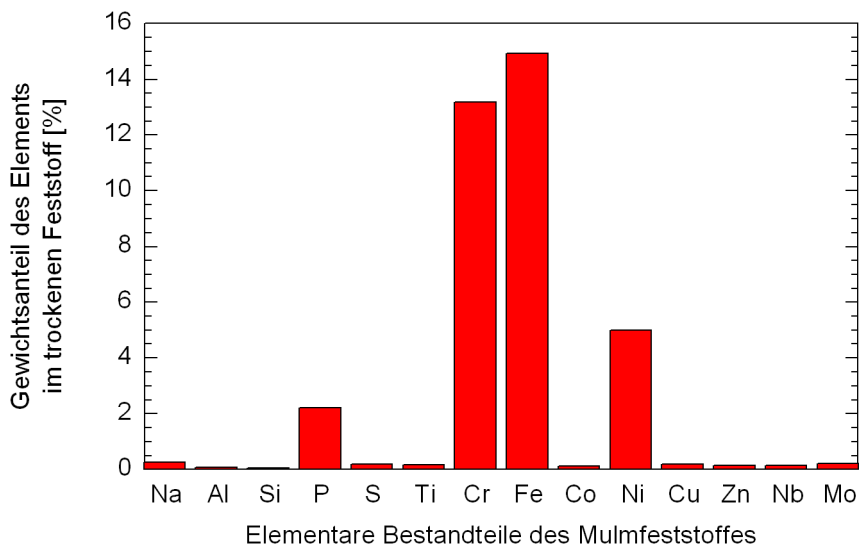


Abbildung 6.4: Elementare Bestandteile des Mulmfeststoffes im technischen System 1 ermittelt mit RFA

Ein wesentlicher Nachteil der Röntgenfluoreszenzanalyse ist, dass Elemente erst ab einer Ordnungszahl von 9 nachgewiesen werden können. Eventuell in der Feststoffprobe enthaltene Verbindungen aus Kohlen- und Wasserstoff können mit der RFA nicht detektiert werden. Um diese Elemente in der getrockneten Feststoffprobe nachzuweisen, wurde die Probe neben der RFA auch einer CHN-Analyse unterzogen. Die Ergebnisse der Analyse sind in Tab. 6.3 aufgeführt. Die Analyse wurde am IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling der RWTH Aachen durchgeführt. Aus den Ergebnissen in Tab. 6.3 ist zu erkennen, dass in der getrockneten Feststoffprobe keine nennenswerten Anteile von Kohlenwasser-

stoffen enthalten sind. Um auszuschließen, dass in der Probe vorhandene Kohlenwasserstoffe durch die Trocknung des Feststoffes bei 350 °C verdampft werden, wurden die nicht getrockneten Feststoffe mit Ethanol gewaschen. Der Waschrückstand wurde am Institut für organische Chemie der RWTH Aachen per GC-MS analysiert. In dem Waschrückstand wurden keine Kohlenwasserstoffverbindungen, die bei Umgebungsbedingungen als Feststoff vorliegen könnten, nachgewiesen.

Tabelle 6.3: Zusammensetzung der Feststoffpartikel des technischen Systems 1 nach der CHN-Analyse

Verbindung	Massenanteil [%]
C	0,87
H	0,70
N	0,21

Die Analyse der Zusammensetzung der Feststoffe des technischen Systems 1 legt nahe, dass es sich bei den Feststoffen um Korrosionsprodukte handelt. Die Elemente, die am häufigsten in der Feststoffprobe nachgewiesen wurden, siehe Abb. 6.4, sind typische Bestandteile eines Stahls. Alle durchgeführten Analysen konnten keine kohlen- oder wasserstoffhaltigen Verbindungen in den festen Bestandteilen der Mulmphase nachweisen. Um das Ausmaß der Korrosion im Prozess abzuschätzen, wurde die Masse Feststoff pro Liter Mulmphase bestimmt. Dazu wurde volumetrisch eine Probe der Mulmphase entnommen, die Flüssigkeit durch Zentrifugieren abgetrennt und der verbleibende nasse Feststoff bei 350 °C getrocknet bis kein Trocknungsverlust mehr messbar war. Die ermittelte Menge trockenen Feststoffs pro Liter Mulmphase des technischen Systems 1 beträgt $7 \pm 0,13$ g/l. Nachdem Feststoffe in dem technischen Systemen als Mulmursache nachgewiesen wurden, sollen grundlegende Mechanismen der Mulmbildung durch Feststoffe untersucht werden. Dazu werden Modellsysteme eingesetzt und die Mulmbildung in Absetzversuchen untersucht.

6.3 Charakterisierung Modellmulm

Die Modellsysteme wurden mit den in Kap. 4.4 beschriebenen Methoden charakterisiert. Mithilfe der Charakterisierung wird die Zulässigkeit einer Übertragung der Erkenntnisse aus den Modellsystemen auf technische Systeme untersucht.

6.3.1 Stabilisierung

Durch die Kryo-Rasterelektronenmikroskopie wurde die Struktur des Modellmulms am Beispiel des Systems MiBK + Wasser + Aerosil 200 untersucht. Abb. 6.5 zeigt das Ergebnis. Das Verfahren ist in Kap. 4.4.2 auf Seite 19 beschrieben. In der linken unteren Bildhälfte sind von Feststoffen eingehüllte Tropfen zu sehen, die durch die Erzeugung des Bruchs freigelegt wurden. Innerhalb der Feststoffschale befindet sich die disperse Phase - MiBK. In der Bildmitte sind stabilisierte Tropfen zu sehen, welche nicht in der Bruchebene liegen und erst durch das Abdampfen der kontinuierlichen, wässrigen Phase freigelegt wurden. Auf der Aufnahme ist zu erkennen, dass die Feststoffpartikel die Tropfen durch Anlagerung an der Tropfenoberfläche stabilisieren. Die Durchmesser der hier gezeigten Tropfen liegen im Bereich 15 - 50 μm . Trotz der räumlichen Nähe der Tropfen koaleszieren diese nicht. In Abb. 6.5 sind nicht nur kugelförmige Tropfen zu erkennen. Die Feststoffpartikel stabilisieren die Tropfen selbst bei nennenswerter Verformung noch. Die Adsorption der Feststoffpartikel an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche führt, wie im technischen System 1 auch, im Modellsystem MiBK + Wasser + Aerosil 200 zur Stabilisierung der Tropfen und damit zur Mulmbildung.

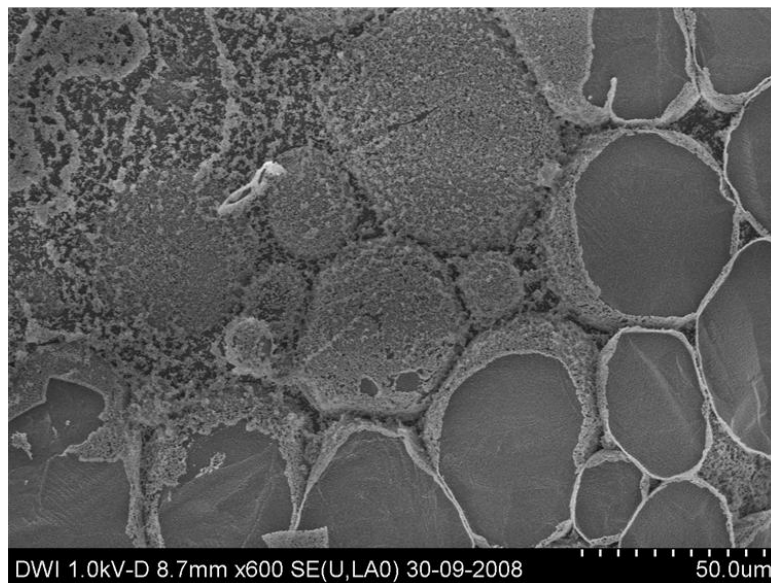


Abbildung 6.5: Kryo-REM Aufnahme von Modellmulm im System MiBK + Wasser + Aerosil 200

6.3.2 Partikelgröße

Die Partikelgrößenverteilung der Aerosil 200 Partikel wurde mit den Methoden bestimmt, die in Kap. 4.4.1 beschrieben wurden. Abb. 6.6 zeigt die Anzahlverteilungsdichte der Partikel in wässriger Suspension als Funktion des mittleren Partikeldurchmessers der betrachteten

Klasse. Die meisten Partikel treten in der Klasse mit dem mittleren Partikeldurchmesser von 74 μm auf. Der Primärpartikeldurchmesser des Aerosil 200 liegt bei 12 nm. In den Modellmumversuchen liegen also immer Aggregate aus diesen Primärpartikeln vor. Mit einem Durchmesser deutlich unter 1 μm liegen die Partikel in dem aus der Literatur bekannten (Binks u. Lumsdon, 2001), geeigneten Größenbereich zur Stabilisierung von Dispersionen. Die Partikel besitzen einen vergleichbaren Durchmesser wie die Partikel im technischen System 1.

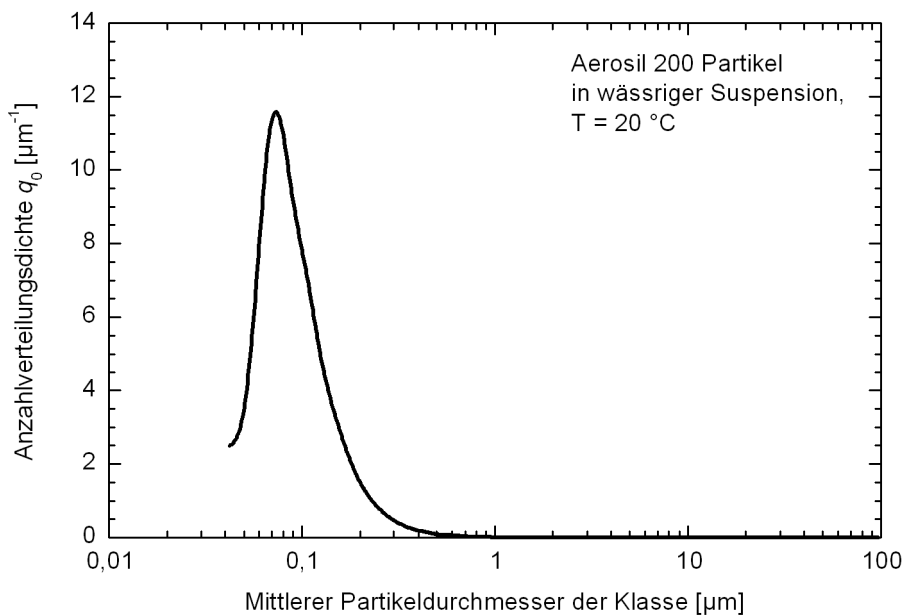


Abbildung 6.6: Anzahlverteilung der Aerosil 200 Partikel in wässriger Suspension

6.3.3 Kontaktwinkel

Abb. 6.7 zeigt Bildschirmfotos der Messung der Kontaktwinkel in den Modellsystemen, die mit der Captive-Bubble-Methode gemessen wurden. Der jeweils ermittelte Kontaktwinkel θ ist in Abb. 6.7 eingezeichnet.

Bei den Captive-Bubble-Messungen bildete die organische Phase den Tropfen. In beiden Modellsystemen beträgt der Kontaktwinkel 152 °, gemessen durch den Pressling. Zum Vergleich wurde der Kontaktwinkel in beiden Systemen zusätzlich mit der Sessile-Drop-Methode bestimmt. Abb. 6.8 zeigt das Ergebnis der Messung des Kontaktwinkels mit der Sessile-Drop-Methode für einen Wassertropfen, der auf einem MiBK-getränkten Pressling aufliegt. Der Pressling wird zusätzlich von MiBK umgeben. Die angegebenen Zeiten in den

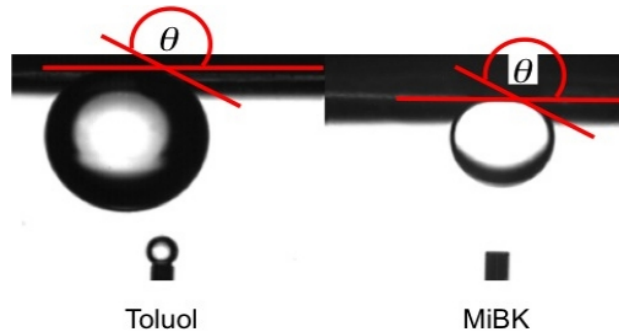


Abbildung 6.7: Kontaktwinkel in den Systemen Toluol + Wasser + Aerosil 200 (re.) und MiBK + Wasser + Aerosil 200 (li.).

Bildern zeigen die Zeit seit dem Kontakt zwischen dem Tropfen und dem Pressling. Bei dieser Versuchsanordnung verdrängt der Tropfen der wässrigen Phase die organische Phase aus dem Pressling und nach 44,4 s ist der gesamte Wassertropfen in den Pressling eingedrungen.

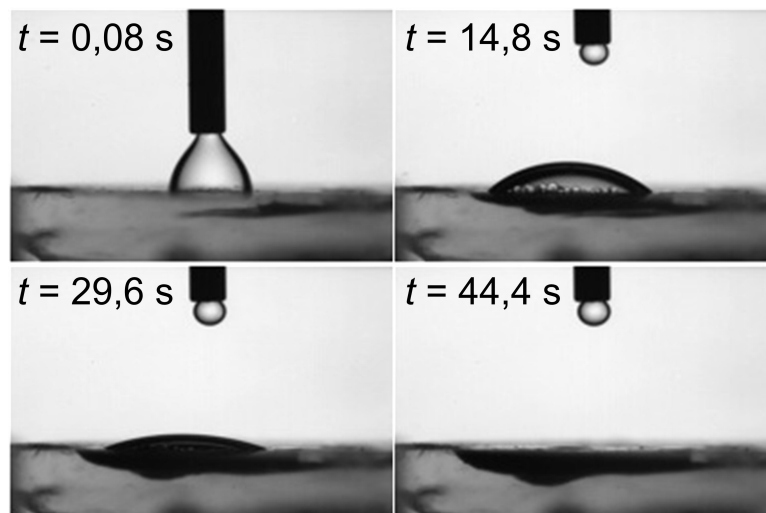


Abbildung 6.8: Einsinken des Wassertropfens in den Pressling, umgebende Phase: MiBK

Für das System MiBK + Wasser + Aerosil kann aus diesen Aufnahmen ein zeitabhängiger Kontaktwinkel ermittelt werden. Dieser ist als Funktion der Zeit in Abb. 6.9 aufgetragen. Kurz nach dem Ablösen des Tropfens von der Kapillare, bei dem sich ein Kontaktwinkel von 114° einstellt, beträgt der Kontaktwinkel $70^\circ - 75^\circ$.

Zum Vergleich ist die Messung mit der Sessile-Drop-Methode für das System Toluol + Wasser + Aerosil 200 in Abb. 6.10 dargestellt. Auch hier markiert der Zeitpunkt $t = 0$ s den ersten Kontakt zwischen Wassertropfen und dem toluolgetränkten Pressling. Bereits nach 0,08 s ist der Wassertropfen vollständig in den Pressling eingedrungen. Aufgrund der hohen Eindringgeschwindigkeit ist eine Ermittlung des zeitabhängigen Kontaktwinkels nicht möglich.

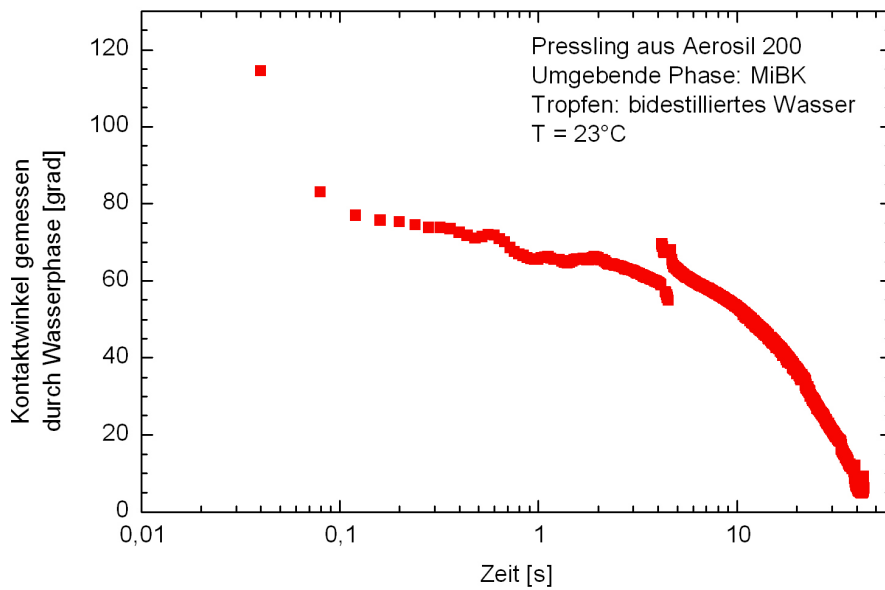


Abbildung 6.9: Zeitlicher Verlauf des Kontaktwinkels beim Einsinken des Wassertropfens in den Pressling

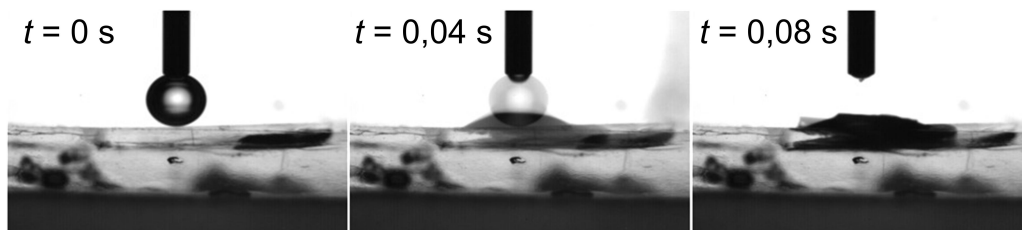


Abbildung 6.10: Einsinken des Wassertropfens in den Pressling, umgebende Phase: Toluol

Die Bestimmung des Benetzungsverhaltens mit der Captive-Bubble- und der Sessile-Drop-Methode führt in beiden Modellsystemen nicht zu zeitstabilen, reproduzierbaren Messwerten für den Kontaktwinkel. Die Captive-Bubble-Methode liefert für beide Systeme einen identischen Kontaktwinkel. Deutliche Unterschiede zwischen den Systemen treten bei der Messung mit der Sessile-Drop-Methode zutage. Eine mögliche Erklärung für die Übereinstimmung der Werte aus der Captive-Bubble-Methode liegt in der Versuchsanordnung selber begründet. Bei der verwendeten Messmethode steigt der Tropfen der organischen Phase nach dem Ablösen von der Düse auf bis zum Pressling, der mit Wasser getränkt ist. Um eine echte Benetzung am Pressling zu messen, muss die organische Phase zunächst die wässrige Phase von dem Pressling verdrängen. Gelingt dies nicht, findet keine Benetzung statt. Der scheinbar gemessene Benetzungswinkel ist in diesem Fall das Resultat der beobachteten Tropfenverformung, die durch den Auftrieb des Tropfens bedingt ist. Da es sich bei dem verwendeten Aerosil 200 um eine hydrophile Kieselsäure handelt, liegt die Vermu-

tung nahe, dass die Tropfen der organischen Phase nicht in der Lage sind das Wasser von der Oberfläche des Presslings zu verdrängen. Bei der Messanordnung des Sessile-Drop ist ein unterschiedliches Verhalten der beiden Modellsysteme erkennbar. Das Eindringen des Wassertropfens in den toluolgetränkten Pressling findet in kürzerer Zeit statt als in den MiBK-getränkten Pressling. Die Eindringgeschwindigkeit hängt neben der Struktur des Presslings wesentlich von den Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Phasen ab.

Die Bestimmung des Kontaktwinkels erweist sich bereits für die Modellsysteme als nicht praktikabel. Ein reproduzierbarer, zeitstabiler Wert ist nicht ermittelbar. Erklärungsansätze aus der Literatur, die sich auf eine Betrachtung des Kontaktwinkels stützen, sind besonders im Hinblick auf die Anwendung auf ein technisches System nicht anwendbar. Für die Modellierung der Mulmbildung bietet sich eine Anpassung des Kontaktwinkels in Form eines Modellparameters an. Die Aufnahmen der Messungen in Abb. 6.8 und 6.10 deuten auf Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen den flüssigen Phasen und dem Feststoff in den beiden Modellsystemen hin. Daraus müsste eine unterschiedliche Mulmbildungsfähigkeit der beiden Modellsysteme resultieren. Diese Frage wird im nächsten Abschnitt behandelt.

6.4 Absetzversuche Modellmulm

Der Einfluss von Feststoffpartikeln auf die Phasentrennung organisch-wässriger Systeme wurde anhand der vorgestellten Modellsysteme systematisch untersucht. Abb. 6.11 zeigt beispielhaft für das System MiBK + Wasser + Aerosil 200 den Effekt der Feststoffzugabe im Absetzversuch. In Abb. 6.11 ist die Höhe der Grenzflächen als Funktion der Zeit dargestellt für den Fall, dass keine Feststoffe zugegeben wurden (Kreise) und für einen Versuch mit Feststoffzugabe (Dreiecke). Die Fotoaufnahme zeigt den Versuch mit Feststoffzugabe am Ende des Experiments. Anhand des Kurvenverlaufs ist zu erkennen, dass für das System ohne Feststoffe die Phasentrennung vollständig abläuft. Die Sedimentations- und die Koaleszenzkurve laufen zusammen. Werden dem System anschließend Feststoffe zugegeben, bildet sich eine Mulmschicht aus und der Verlauf der Koaleszenzkurve ist deutlich in Richtung längerer Zeiten verschoben. Im Folgenden werden experimentelle Ergebnisse vorgestellt, die den Einfluss von Feststoffpartikeln auf die Bildung der Mulmschicht und die Form und Lage der Sedimentations- und Koaleszenzkurve aufzeigen. Damit wird ein Bild der physikalischen Grundzusammenhänge der Mulmbildung und -stabilisierung aufgebaut.

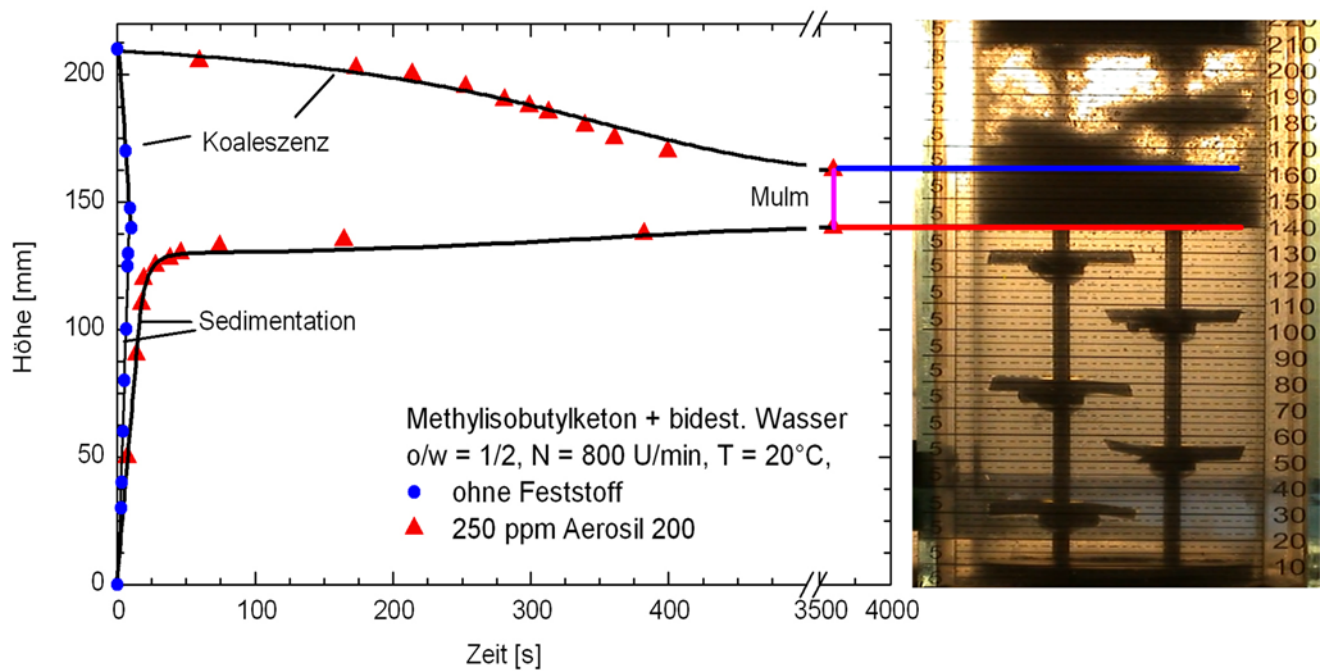


Abbildung 6.11: Vergleich Absetzversuch ohne Feststoffe (Punkte) und mit Feststoffen (Dreieck) im Modellsystem MiBK + Wasser + Aerosil 200

6.4.1 Einfluss der Feststoffmenge

Anhand des Ergebnisses in Abb. 6.11 ist schon zu erkennen, dass durch die Zugabe der Feststoffpartikel eine Mulmbildung induziert werden kann. Um die Frage zu beantworten, welche Faktoren die Mulmbildung auf welche Weise beeinflussen, wurde zunächst untersucht, ob es einen Zusammenhang gibt zwischen der Menge an Feststoffpartikeln im System und der Menge an Mulm, die gebildet wird. Dazu wurde, wie in Kap. 4.2.4 beschrieben, zunächst die Absetzzeit der reinen flüssigen Phasen bestimmt. Auf diese Weise wird der Reinheitszustand des Stoffsystems und der Versuchsanlage überprüft. Anschließend wurde Feststoff zugegeben und die Konzentration der Partikel schrittweise erhöht. Dabei wurden für den Fall einer vollständigen Phasentrennung die Absetzzeit, und für den Fall einer unvollständigen Phasentrennung die Mulmhöhe bestimmt. In Abb. 6.12 ist die Absetzzeit nach Feststoffzugabe bezogen auf die Absetzzeit im Flüssig-Flüssig-System auf der linken y-Achse aufgetragen. Auf der rechten y-Achse ist die Mulmhöhe eingezeichnet. In Abb. 6.12 ist zu erkennen, dass die Mulmhöhe mit steigendem Feststoffgehalt zunimmt. Zur Stabilisierung der ersten messbaren Mulmschicht werden 50 ppm Feststoff benötigt. Bei niedrigeren Gehalten konnte keine Mulmschicht gemessen werden. Für diese Systeme wurde die Absetzzeit bestimmt. Die Daten zeigen keine messbare Beeinflussung der Absetzzeit durch die Feststoffe. Obwohl sich die flüssigen Phasen vollständig trennten, bildeten sich einzelne stabile Tropfen in den Versuchen nach der Feststoffzugabe. Durch Erhöhung der Feststoff-

konzentration wurde eine Mulmschicht stabilisiert. Bei einem Gehalt von 500 ppm wurde eine Mulmhöhe von 70 mm ermittelt. In den Experimenten war ab dieser Mulmhöhe keine abgesetzte organische Phase mehr erkennbar. Die Gesamthöhe der organischen Phase zu Beginn des Experimentes betrug 70 mm und die Mulmschicht befand sich vollständig in dieser Phase. Bei weiterer Erhöhung des Feststoffgehaltes steigt die Mulmhöhe ebenfalls weiter an. Bei einem Feststoffgehalt von 10000 ppm beträgt sie 115 mm und damit mehr als das 1,6-fache der Höhe der ursprünglich eingesetzten organischen Phase.

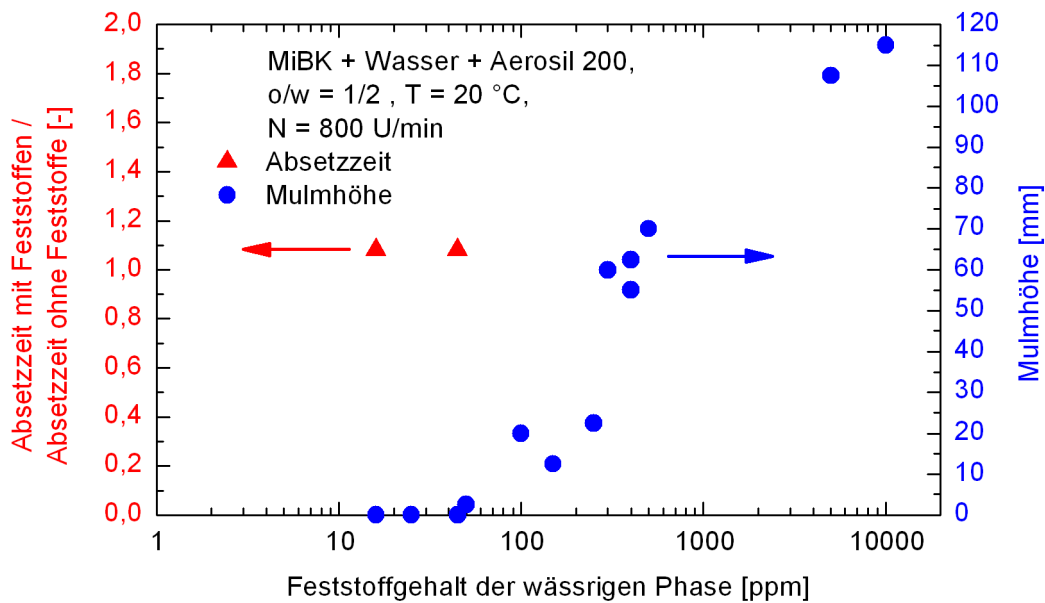


Abbildung 6.12: Mulmhöhe und Absetzzeit als Funktion des Feststoffgehaltes der wässrigen Phase im Modellsystem MiBK + Wasser + Aerosil 200

Zusammenfassend lässt sich für das System MiBK + Wasser + Aerosil 200 feststellen, dass es einen Zusammenhang zwischen der Menge an Partikeln im System und der Menge an Mulm gibt. Mehr Partikel führen zu mehr Mulm. Jedoch führt nicht jede Partikelzugabe sofort zur Bildung einer Mulmschicht und in diesem Fall gibt es auch keine signifikanten Auswirkungen auf die Absetzzeit.

Zur Überprüfung dieses grundlegenden Zusammenhanges wurde der Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Mulmbildung auch im Modellsystem Toluol + Wasser + Aerosil 200 untersucht. In Abb. 6.13 ist die Mulmhöhe als Funktion des Feststoffgehaltes der wässrigen Phase aufgetragen. Anhand der Ergebnisse in Abb. 6.13 ist zunächst zu erkennen, dass in dem Toluol-System weniger Mulm gebildet wird als im MiBK-System. Die maximal erreichte Mulmhöhe in Abb. 6.13 liegt mit rund 35 mm deutlich unter der maximal gemessenen Mulmhöhe im MiBK-System. Auch in Toluol + Wasser + Aerosil 200 stellt sich bei

geringen Feststoffgehalten keine Mulmbildung ein. Bis zu einem Gehalt von 25 ppm bewirkt die Zugabe des Feststoffs keine Stabilisierung einer Mulmschicht. Bei höheren Feststoffkonzentrationen bis etwa 1000 ppm nimmt die Menge an gebildetem Mulm mit steigender Feststoffkonzentration zu. Bei Konzentrationen oberhalb 1000 ppm sinkt die Mulmhöhe auf einen Wert von etwa 5 - 12,5 mm ab. Die Messwerte, die mit einem Fehlerbalken versehen wurden, sind arithmetische Mittelwerte aus mehreren Messungen bei gleichem Feststoffgehalt. Messwerte ohne Fehlerbalken sind einzelne Messpunkte. Deutlich erkennbar sind die hohen absoluten Abweichungen bei mehrfach gemessenen Feststoffgehalten.

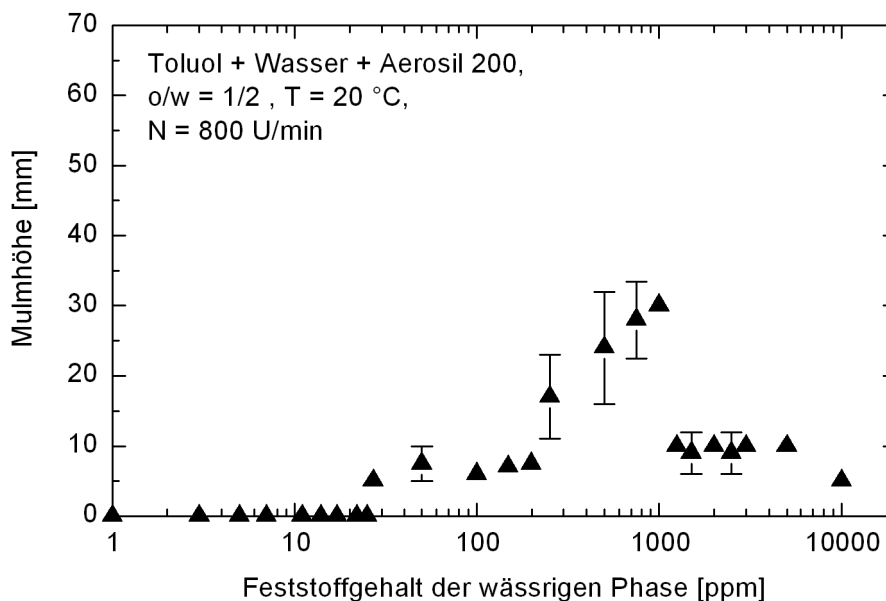


Abbildung 6.13: Mulmhöhe als Funktion der Feststoffkonzentration im Modellsystem Toluol + Wasser + Aerosil 200

Für den Bereich unterhalb 25 ppm lässt sich analog zu den Versuchen in MiBK + Wasser + Aerosil 200 eine Absetzzeit gemäß Kap. 4.2.1 bestimmen. In Abb. 6.14 ist die Absetzzeit als Funktion der Feststoffkonzentration der wässrigen Phase für zwei unterschiedliche Versuchsreihen dargestellt. Es ist zu sehen, dass die Zugabe von Feststoff im System Toluol + Wasser eine Verlängerung der Absetzzeit bewirkt. Die eingezeichneten Fehlerbalken repräsentieren den allgemein bei der Bestimmung der Absetzzeit anzunehmenden Fehler von ± 3 s. Die Absetzzeit der reinen flüssigen Phasen betrug in beiden Versuchsreihen etwa 42 - 43 s. Die absolute Abweichung in der Absetzzeit beider Versuchsreihen bei 5 ppm Feststoffgehalt beträgt 16 s. Der relativen Fehler beträgt bis zu 35 %.

Der Einfluss der Feststoffe ist auch anhand des Verlaufs der Absetzkurven erkennbar. Abb. 6.15 zeigt die zur Versuchsreihe 2 aus Abb. 6.14 gehörenden Absetzkurven. Aufgetragen

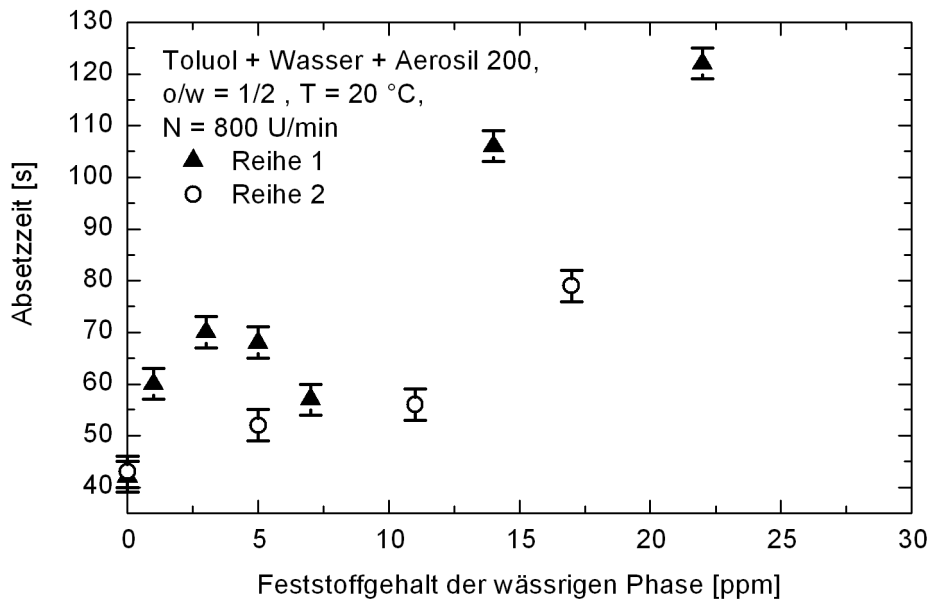


Abbildung 6.14: Absetzzeit als Funktion des Feststoffgehaltes im Modellsystem Toluol + Wasser + Aerosil

ist die Höhe der Sedimentations- und der Koaleszenzkurve als Funktion der Zeit. Die Absetzkurven wurden mit Hilfe des Henschke-Modells (1994) berechnet. Der ermittelte Sauterdurchmesser und der Asymmetrieparameter sind ebenfalls aufgeführt. In Abb. 6.15 sind statt der gemessenen die von dem Modell berechneten Absetzzeiten angegeben, da die Absetzzeit bei einem Feststoffgehalt von 27 ppm nicht gemessen werden kann. Die Grenzfläche ist nur schlecht zu erkennen und der Zeitpunkt ab dem sie zur Hälfte frei ist, ist nicht genau bestimmbar. Es ist zu erkennen, dass die Sedimentationskurven aller Feststoffgehalte dicht beieinander liegen, während die Koaleszenzkurven mit steigendem Feststoffgehalt insgesamt deutlich in Richtung längerer Zeiten verschoben sind.

In beiden Modellsystemen entsteht durch die Zugabe von Feststoffen Mulm. In dem MiBK-System steigt mit zunehmender Feststoffmenge die Menge an gebildetem Mulm an. Es können Mulmvolumen stabilisiert werden, die deutlich über dem Volumen der ursprünglich eingesetzten organischen Phase liegen und es gibt keinen messbaren Einfluss auf die Absetzzeit bei geringen Feststoffgehalten. Im Modellsystem MiBK + Wasser + Aerosil 200 ist eine stärkere Mulmbildung zu beobachten als in Toluol + Wasser + Aerosil 200. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung aus Kap. 6.3.3. Dort waren deutliche Unterschiede in den Wechselwirkungen zwischen dem Feststoff und den flüssigen Phasen des jeweiligen Modellsystems beobachtet worden. In beiden Modellsystemen sind die experimentellen Streuungen nach der Feststoffzugabe vergleichsweise hoch.

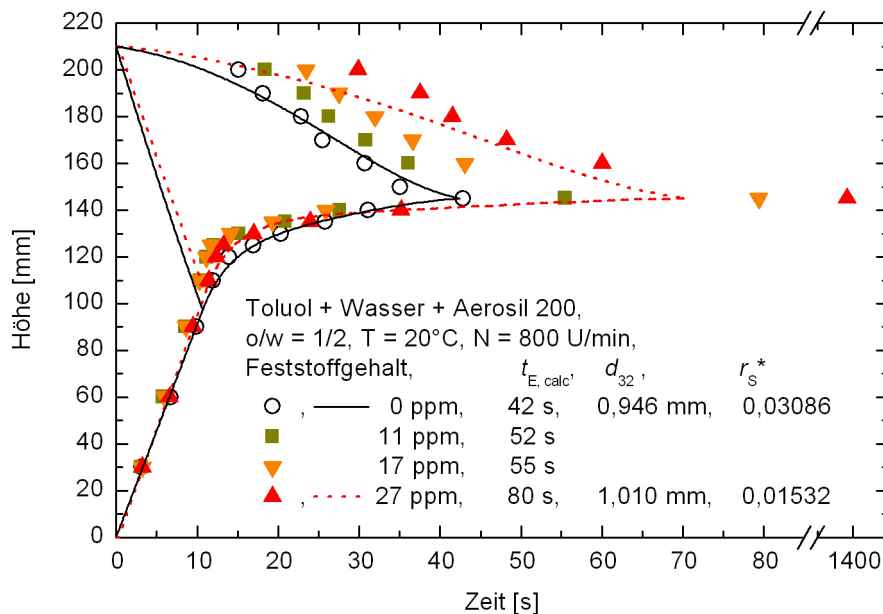


Abbildung 6.15: Absetzkurven im System Toluol + Wasser + Aerosil

Um die großen gefundenen Variationen in den experimentellen Mulmhöhen näher zu untersuchen, können ähnliche Überlegungen wie für reine Flüssig-Flüssig-Systeme angestellt werden. Um die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Versuchsreihen des gleichen Flüssig-Flüssig-Systems zu gewährleisten, wird im Allgemeinen die Absetzzeit des Systems bestimmt. Liegt diese innerhalb einer Toleranzgrenze von $\pm 10\%$ des für dieses Systems erwarteten Wertes, so kann davon ausgegangen werden, dass von Seiten des Stoffsystems eine Reproduzierbarkeit der Versuche möglich ist. Bei den Ergebnissen aus Abb. 6.14 ist zu beobachten, dass eine im Rahmen der Messgenauigkeit identische Absetzzeit der reinen flüssigen Phasen kein ausreichender Maßstab für die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse nach Feststoffzugabe ist. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung sind Spurenverunreinigungen in den flüssigen Phasen. Es ist bekannt, dass Verunreinigungen, zum Beispiel in Form von Tensiden und Elektrolyten, schon in geringen Konzentrationen das Absetzverhalten beeinflussen (Soika u. Pfennig, 2005).

6.4.2 Einfluss von Salzen und Tensiden

Zunächst wird der Einfluss einer Salzzugabe in den reinen flüssigen Phasen auf die Absetzzeit der Modellsysteme quantifiziert. Ziel ist es Aussagen über die Nachweisgrenze der Methode der Absetzzeit-Bestimmung zu treffen. Anschließend werden die Auswirkungen der Salzzugabe in den Modellmulmsystemen für die Salzkonzentrationen untersucht, die

die Absetzzeit nicht messbar beeinflussen.

In Abb. 6.16 ist die Absetzzeit nach Salzzugabe bezogen auf die Absetzzeit der reinen flüssigen Phasen auf der y-Achse dargestellt. Auf der x-Achse ist die Salzkonzentration der wässrigen Phase für die beiden Modellsysteme Toluol + Wasser und MiBK + Wasser dargestellt. Die Absetzzeiten ohne Salzzugabe betragen 44 s für Toluol + Wasser und 10 s für MiBK + Wasser. In Abb. 6.16 ist auch zu erkennen, dass in beiden Modellsystem durch die Zugabe von Salzen eine Beeinflussung der Absetzzeit möglich ist. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Effekte ist zu erkennen. Bis zu einer Salzkonzentration von 1 mmol/l tritt keine messbare Veränderung der Absetzzeit auf. Für das System Toluol + Wasser steigt anschließend durch Zugabe von NaCl die Absetzzeit auf das 1,8-fache der Absetzzeit ohne Salzzugabe. Im System MiBK + Wasser steigt die Absetzzeit durch Zugabe von Na_2SO_4 und NaCl auf das 6,6- bzw. 6-fache der Absetzzeit ohne Salzzugabe. Die Absetzzeit steigt durch die Zugabe von Na_2SO_4 stärker an als durch die Zugabe von NaCl. Der Effekt, dass die Zugabe von Salzen in organisch-wässrigen System zu einer Verlängerung der Absetzzeit führen kann, ist bereits früher beobachtet worden (Pfennig, 2003). Für die nachfolgenden Beobachtungen ist bei den Daten in Abb. 6.16 besonders relevant, dass durch die Zugabe von weniger als 1 mmol/l keine messbare Veränderung der Reinstoffabsetzzeit auftritt. Die Anwesenheit von Elektrolyten in dieser geringen Konzentration kann in den reinen flüssigen Phasen durch die Bestimmung der Absetzzeit nicht erkannt werden.

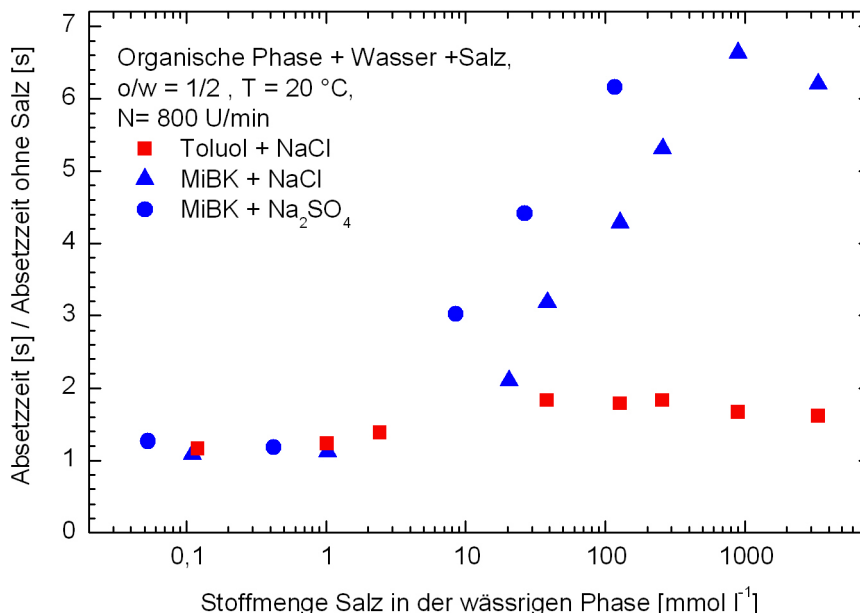


Abbildung 6.16: Relative Absetzzeit als Funktion der Salzzugabe in den Modellsystemen

In Abb. 6.17 ist die relative Mulmhöhe in beiden Modellsystemen als Funktion der Salzkon-

zentration der wässrigen Phase dargestellt. Die relative Mulmhöhe ist definiert als die Mulmhöhe nach der Salzzugabe bezogen auf die Mulmhöhe ohne Salzzugabe. In Abb. 6.17 ist zu erkennen, dass für beide Modellsysteme und alle untersuchten Salze, bei Konzentrationen über 10 mmol/l eine Zunahme der Mulmhöhe durch die Zugabe von Salz zu verzeichnen ist. Für das System Toluol + Wasser + Aerosil 200 steigt die gemessene Mulmhöhe durch die Salzzugabe um den Faktor 2. Für das System MiBK + Wasser + Aerosil 200 steigt die Mulmhöhe um den Faktor 3 nach Zugabe von 20 mmol/l Na_2SO_4 . Wird als Zusatzstoff NaCl gewählt, so ist eine Steigerung der gemessenen Mulmhöhe durch Salzzugabe um den Faktor 6 möglich. Für dieses Stoffsystem sind in Abb. 6.17 zwei Messreihen dargestellt. Bei Messreihe 1 (Dreieck zeigt nach unten) wird eine Steigerung der relativen Mulmhöhe auf den Faktor 6 bei einer Salzzugabe von 260 mmol/l gemessen. Bei Messreihe 2 (Dreieck zeigt nach oben) wird die gleiche Zunahme bereits bei einer Salzzugabe von 0,2 mmol/l gemessen. Insbesondere ist zu bemerken, dass für die Messungen mit Toluol + Wasser + Aerosil 200 + NaCl und MiBK + Wasser + Aerosil 200 + NaCl eine Zunahme der relativen Mulmhöhe bereits bei Salzzugaben unter 1 mmol/l auftritt.

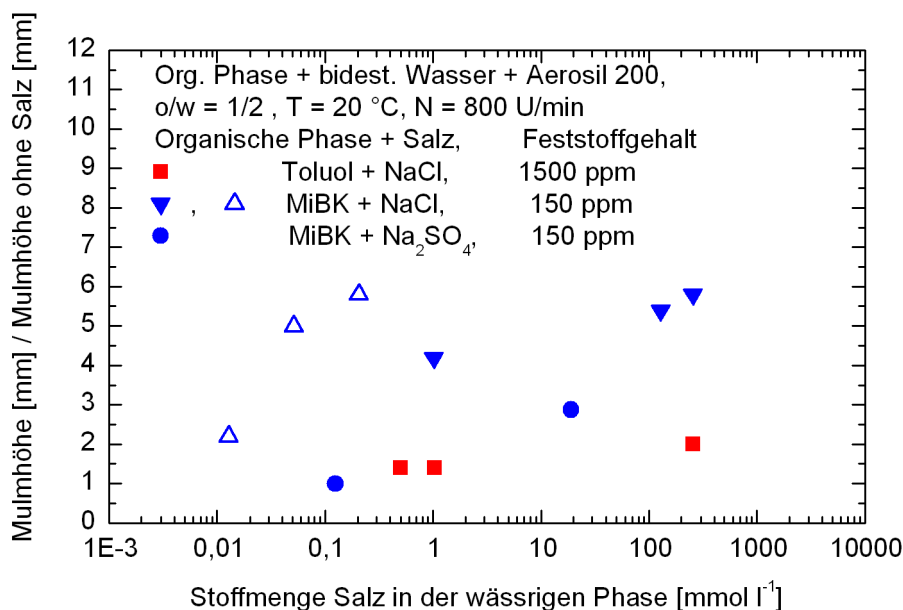


Abbildung 6.17: Relative Mulmhöhe als Funktion der Salzzugabe in den Modellsystemen

Um zu prüfen, ob im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 + NaCl die hohen Steigerungen der Mulmhöhe durch Salzzugabe durch die Verfügbarkeit an organischer Phase begrenzt wird, müssen die absoluten Mulmhöhen betrachtet werden. Daher ist in Abb. 6.18 die absolute Mulmhöhe als Funktion der zugegebenen Menge an Salz im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 + NaCl dargestellt. Zum Vergleich ist ebenfalls die Höhe der organischen Phase

vor Versuchsbeginn eingetragen. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Versuchsreihen zeigt, dass auch in dieser Auftragung deutliche Unterschiede in den Mulmhöhen besonders nach geringen Salzzugaben. Bei den jeweils letzten Datenpunkten der beiden Messreihen ist zu beachten, dass die stabilisierte Mulmhöhe die Höhe der organischen Phase übersteigt.

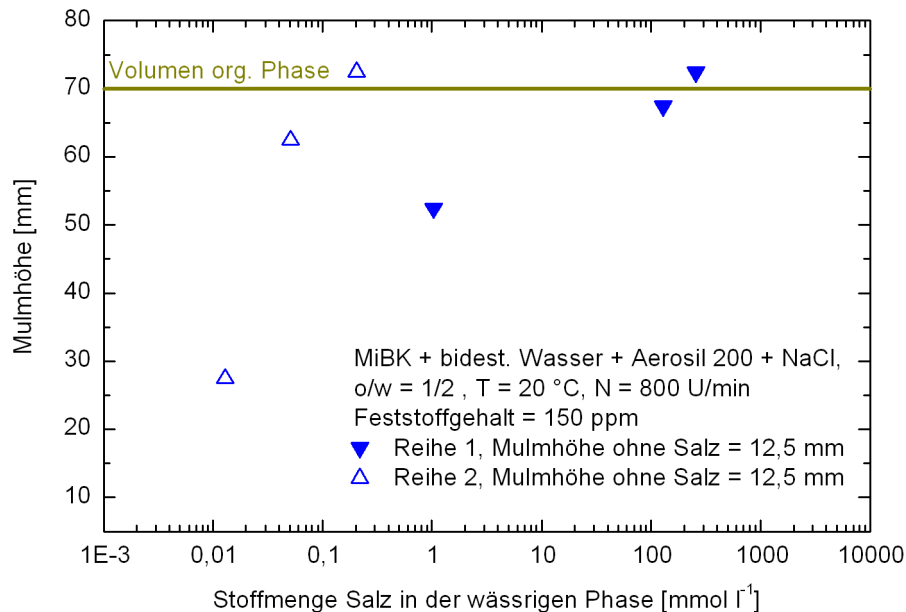


Abbildung 6.18: Absolute Mulmhöhe als Funktion der Salzzugabe in MiBK + Wasser + Aerosil 200

Die Ergebnisse zeigen, dass eine deutliche Beeinflussung der Mulmhöhe durch die Zugabe von Salzen zu den Modellsystemen auftritt. Aus Abb. 6.17 und 6.18 wird insbesondere für das System MiBK + Wasser + Aerosil 200 + NaCl deutlich, dass bereits kleinste Spuren von Salzen deutlich messbare Auswirkungen haben können. Aus den Grundlagen über Kräfte an Phasengrenzen (vergl. Kap. 5.2) ist bekannt, dass durch die Anwesenheit von Ionen in einem Flüssig-Flüssig-System abstoßende, elektrostatische Kräfte an der Phasengrenze beeinflusst werden. In den Modellmulmsystemen führt die Hinzugabe von Ionen in Form von Salzen zu vermehrter Mulmbildung. Daraus lässt sich ableiten, dass elektrostatische Effekte bei der Mulmbildung eine wichtige Rolle spielen. Weiterhin ist aus einem Vergleich der Ergebnisse in den Abb. 6.16 und 6.17 ersichtlich, dass die Salze in den reinen Flüssig-Flüssig-Systemen zwar die Absetzzeit beeinflussen nicht aber zur Bildung einer stabilen Dispersionsschicht führen. Diese stabile Schicht wird erst durch die Zugabe von Feststoffen induziert. Durch die Feststoffe wird also eine zusätzliche Stabilisierung, die elektrostatisch leicht beeinflusst wird, in den beiden Systemen erreicht. Dieser Zusammenhang ist in dem Modell der Mulmbildung berücksichtigt.

Für die Gesamtbeurteilung der Reproduzierbarkeit von gemessenen Mulmhöhen nach Feststoffzugabe in den Systemen Toluol + Wasser und MiBK + Wasser ist besonders der Einfluss der Salze bei Konzentrationen unterhalb 1 mmol/l hervorzuheben. Beispielsweise zeigt sich für MiBK + Wasser + Aerosil 200 bei Messreihe 2 (Dreieck zeigt nach oben), dass durch Zugabe von 0,2 mmol/l NaCl eine versechsfachung der Mulmhöhe erreicht wird. Vergleicht man diese Salzkonzentration mit den Daten aus Abb. 6.16, so wird deutlich, dass eine Beeinflussung der Absetzzeit im System MiBK + Wasser bei dieser Salzkonzentration messtechnisch nicht erfasst werden kann. Das bedeutet für die Reproduzierbarkeit von Mulmhöhen in dem Modellsystem, dass durch die Bestimmung der Absetzzeit der reinen flüssigen Phasen ohne Feststoffe nicht ausgeschlossen werden kann, dass Verunreinigungen in Form von Salzen in einer geringen Konzentration vorliegen. Diese geringen Verunreinigungen können einen deutlichen Unterschied in den gemessenen Mulmhöhen nach Zugabe des Feststoffs bewirken. Die Daten liefern somit eine möglich Erklärung für die schwierige Reproduzierbarkeit von Mulmhöhen bei unterschiedlichen Versuchsreihen. Ein Vergleich der gemessenen Effekte in den Abbildungen 6.16 und 6.17 zeigt, dass die Sensitivität bezüglich der Anwesenheit von Elektrolyten in den Modellsystemen Toluol + Wasser und MiBK + Wasser nach der Feststoffzugabe deutlicher ausgeprägt ist als vor der Feststoffzugabe.

Neben Elektrolyten spielen auch Tenside eine wichtige Rolle als mögliche Verunreinigung. Um ihren Effekt auf die Mulmbildung zu untersuchen, aber auch im Hinblick auf mögliche Mulmvermehrung bzw. -reduktion wurden Absetzversuche in den Modellmulmsystemen mit Tensidzugabe durchgeführt. Bei den Versuchen wurde nach der Überprüfung der Absetzzeit der reinen flüssigen Phasen zunächst die Mulmhöhe nach der Zugabe von Feststoffpartikeln aber ohne Tensid bestimmt. Anschließend wurde den Versuchen ein Tensid zugegeben und die Auswirkungen auf die Mulmbildung ermittelt.

In Abb. 6.19 ist die Mulmhöhe nach Zugabe des Tensids bezogen auf die Mulmhöhe im System ohne Tensid als Funktion der Tensidkonzentration in der wässrigen Phase für das System MiBK + Wasser + Aerosil 200 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Auswirkungen der Tensidzugabe in dem System von dem verwendeten Tensid abhängen. Bei Zugabe von SDS steigt die Mulmmenge an und erreicht das 1,4-fache der Mulmmenge ohne Tensid. Die Mulmhöhe vor Tensidzugabe betrug in dem Versuch 65 mm. Nach Zugabe des Tensids beträgt die Mulmhöhe 87,5 mm und damit mehr als die ursprüngliche Höhe der organischen Phase (70 mm). Die Zugabe von Triton X-100 zu dem System bewirkt keine messbare Änderung der Mulmhöhe. Die Struktur des gebildeten Mulms wird feiner, wodurch der Mulm dichter erscheint. Die Zugabe von CTAB bewirkt eine deutliche Abnahme der Mulmhöhe. Im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 beeinflussen die beiden ionischen Tenside die Mulmbildung. Das nichtionische Tensid Triton X-100 hat dagegen keinen Einfluss auf die Mulmhöhe. Die Sensibilität des Systems MiBK + Wasser + Aerosil 200 gegenüber ionischen

Verunreinigungen zeigte sich auch in den Ergebnissen in den Abb. 6.17 und 6.18.

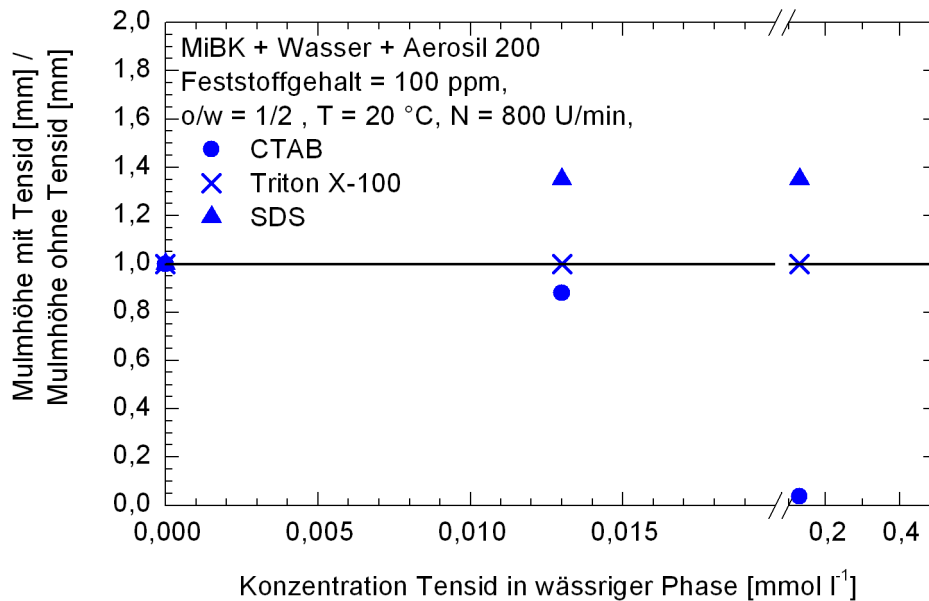


Abbildung 6.19: Relative Mulmhöhe als Funktion Tensidkonzentration in MiBK + Wasser + Aerosil 200

Da Tenside prinzipiell in der Lage sein können in Abwesenheit von Feststoffen Emulsionen zu stabilisieren stellt sich an dieser Stelle die Frage nach dem Einfluss der verwendeten Tenside auf die Phasentrennung. Bilden die Tenside eine Emulsion in MiBK + Wasser? Dem Modellsystem wurden in Abwesenheit von Feststoffpartikeln Tenside zugegeben und zunächst die Emulsionsbildung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.20 zu sehen. In Abb. 6.20 ist die Emulsionshöhe dargestellt als Funktion der drei eingesetzten Tenside. Im Rahmen dieses Projektes werden explizit feststoffstabilisierte Dispersionen als Mulm betrachtet. Daher wird die stabilisierte Dispersion in den Versuchen mit Tensid aber ohne Feststoff als Emulsion bezeichnet. Für jedes Tensid wurden die beiden Konzentrationen untersucht, die auch für die Versuche aus Abb. 6.19 verwendet wurden. Triton X-100 bildet in den untersuchten Mengen im System MiBK + Wasser keine Emulsion. SDS bildet erst bei 0,13 mmol/l eine Emulsionsschicht aus. CTAB bildet bei den beiden untersuchten Konzentrationen eine deutlich messbare Emulsionsschicht aus. Ebenfalls angegeben ist, wie viel Prozent der CMC die eingesetzten Mengen der Tenside entsprechen. Es ist deutlich zu erkennen, dass in allen Experimenten die CMC nicht erreicht wurde. Daher kann die Ausbildung einer mizellaren dritten Phase ausgeschlossen werden.

Die Frage nach dem Einfluss der Tenside auf die Mulmbildung in dem Modellsystem MiBK + Wasser + Aerosil 200 lässt sich für die drei untersuchten Tenside nicht allgemein beant-

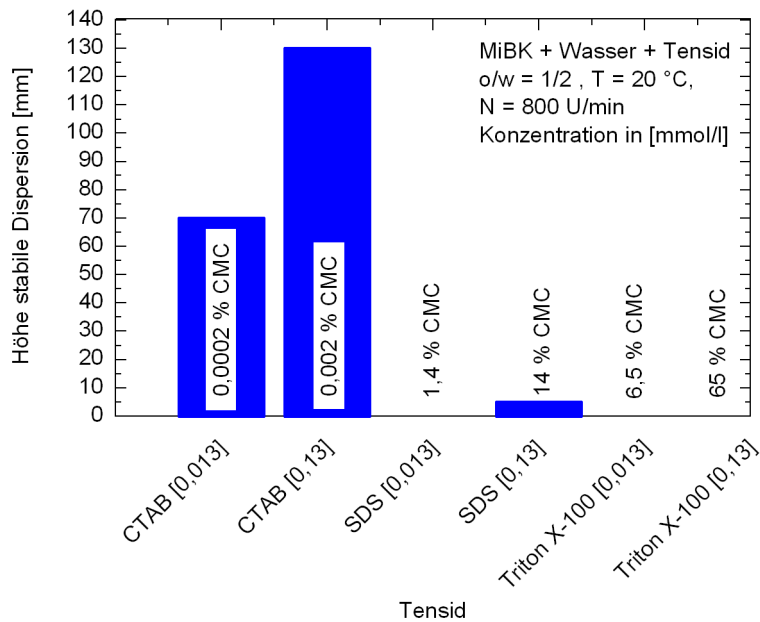


Abbildung 6.20: Bildung stabiler Dispersionen mit verschiedenen Tensiden in MiBK + Wasser

worten. In Abb. 6.19 ist zu erkennen, dass alle möglichen Effekte auftreten: Reduktion der Mulmbildung, Verstärkung der Mulmbildung und keine Beeinflussung. Triton X-100 hat keinen Einfluss auf die Mulmbildung. Weder mit Partikeln noch ohne. SDS verstärkt die Mulmbildung durch Partikel, bildet selber aber nur wenig Mulm in Abwesenheit der Feststoffe. Bei geringen Konzentrationen von SDS (hier: 0,13 mmol/l) zeigt sich kein Einfluss des Tensids auf die Mulmbildung. Die Absetzzeit jedoch steigt deutlich messbar von 11 s ohne Tensid auf etwa 1 h an. Die Anwesenheit des Tensids kann hier durch Bestimmung der Absetzzeit aufgezeigt werden. CTAB reduziert die Mulmbildung im System MiBK + Wasser + Aerosil 200. Dieses Tensid bildet jedoch in Abwesenheit der Feststoffe selber große Emulsionsmengen.

Lassen sich die Beobachtungen im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 + Tensid auf andere Systeme übertragen und so die wechselseitigen Beeinflussungen generalisieren? Im System Toluol + Wasser + Aerosil 200 wurden die selben Tenside untersucht wie im MiBK-System. In Abb. 6.21 ist die Mulmhöhe nach Tensidzugabe bezogen auf die Mulmbildung im System ohne Tenside als Funktion der Tensidkonzentration dargestellt. Die Ergebnisse in Abb. 6.21 zeigen, dass alle Tenside die Mulmbildung verstärken. Für CTAB wird eine leichte Abnahme der Mulmhöhe bei Erhöhung der Tensidkonzentration verzeichnet. Alle untersuchten Tenside verlängern die Absetzzeit im System Toluol + Wasser messbar.

Der Vergleich des Tensideinflusses in den beiden Modellmulmsystemen lässt keine allgemeinen Tendenzen erkennen. Im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 wird durch Ten-

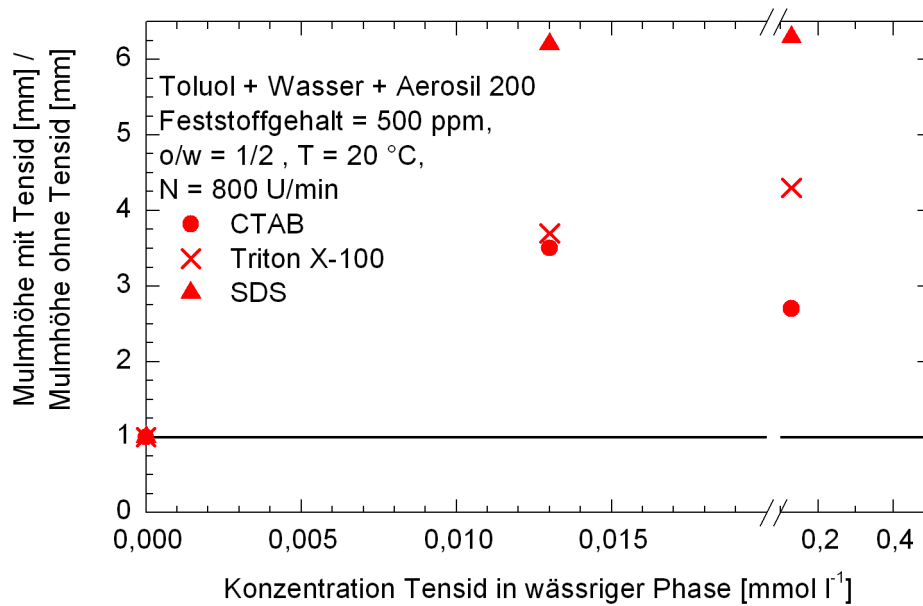


Abbildung 6.21: Relative Mulmhöhe als Funktion der Tensidkonzentration in Toluol + Wasser + Aerosil 200

sidzugabe entweder die Mulmbildung verstärkt, reduziert oder es gibt keinen messbaren Einfluss. Im System Toluol + Wasser + Aerosil 200 verstärkt die Zugabe aller untersuchten Tenside die Mulmbildung. Die Unterschiede in der Beeinflussung der Mulmbildung folgen abnehmend der Reihung anionisches - nichtionisches - kationisches Tensid. Bei dem anionischen Tensid SDS, tritt für beide Modellsysteme der gleiche Effekt auf. Für das kationische Tensid CTAB sind die Effekte in den Modellsystemen gegenläufig.

Die Frage nach dem Wirkmechanismus der Tenside in den Modellsystemen kann zur Zeit nicht beantwortet werden. Ionische Tenside könnten durch Adsorption an der Tropfenoberfläche das Oberflächenpotential der Tropfen beeinflussen. Vorstellbar ist aber auch, dass die Tenside das Benetzungsverhalten der Partikel durch Adsorption an deren Oberfläche verändern. Da weder die Oberflächenpotentiale noch der Kontaktwinkel der Partikel an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche gemessen werden können (vergl. Kap. 6.3.3 auf Seite 49), ist eine Diskussion des Tensideinflusses in den Modellmulmsystemen basierend auf der Bestimmung der genannten Parameter nicht möglich.

6.4.3 Einfluss der Feststoffart

Neben der Feststoffmenge und der Anwesenheit von Salzen und Tensiden beeinflusst auch der verwendete Feststoff selber die Mulmbildung in den Modellsystemen. Daher wurden un-

terschiedliche Feststoffe in den Systemen MiBK + Wasser und Toluol + Wasser hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Stabilisierung einer Mulmphase im Absetzversuch charakterisiert (Isele-Holder, 2010). In Tab. 6.4 sind die Ergebnisse aufgelistet. Keiner der untersuchten Feststoffe bildet Mulm im System MiBK + Wasser. Al_2O_3 und TiO_2 bilden Mulm im System Toluol + Wasser. Das untersuchte Kupfer bildet keinen Mulm in den Modellsystemen. Die Kupferzugabe beeinflusst das Absetzverhalten in Toluol + Wasser deutlich.

Feststoff	d_{Partikel} [nm]	Mulmbildung	
		MiBK	Toluol
Al_2O_3	400	Nein	Ja
TiO_2	79	Nein	Ja
Cu	79	Nein	Nein

Tabelle 6.4: Mulmbildungsfähigkeit verschiedener Feststoffe in den Modellsystemen

In Abb. 6.22 ist die Absetzzeit für beide Modellsysteme nach der Kupferzugabe bezogen auf die Absetzzeit des Flüssig-Flüssig-Systems als Funktion des Kupfergehaltes der wässrigen Phase dargestellt. Die eingezeichneten Fehlerbalken repräsentieren den relativen Fehler, der bei der Messung der Absetzzeit auftritt. Aufgrund der experimentellen Ungenauigkeit, kann für das System MiBK + Wasser + Kupfer keine Beeinflussung der Absetzzeit nachgewiesen werden. Im System Toluol + Wasser nimmt die Absetzzeit bei geringen Kupfergehalten zunächst leicht zu, bevor sie dann deutlich messbar abnimmt. Bei einem Feststoffgehalt von 1000 ppm beträgt die Absetzzeit nur knapp 1/3 der Absetzzeit ohne Feststoffe.

Die Ergebnisse in Tab. 6.4 zeigen, dass die Mulmbildung stoffsystemspezifisch ist. TiO_2 besitzt eine dem Aerosil 200 vergleichbare Partikelgrößenverteilung, mit einem häufigsten Durchmesser von 79 nm. Während SiO_2 in beiden Modellsystemen Mulm induziert, bildet TiO_2 nur in Toluol + Wasser Mulm. Die Ergebnisse der Versuche mit Kupfer zeigen zudem, dass nanometergroße Partikel in organisch-wässrigen Systemen auch koaleszenzfördernd sein können.

6.4.4 Einfluss der Dispersionsrichtung

Um zu prüfen, wie sich die Wahl der Dispersionsrichtung auf die Mulmbildung und den Einfluss der Feststoffe auf die Phasentrennung auswirken, wurde in den Modellversuchen das Phasenverhältnis so gewählt, dass die Dispersionsrichtung umgekehrt ist. In den Modellsystemen wurde dazu ein Phasenverhältnis $o/w = 2/1$ verwendet. In Abb. 6.23 sind Absetzkurven für das System Toluol + Wasser + Aerosil 200 dargestellt. Aufgetragen sind die

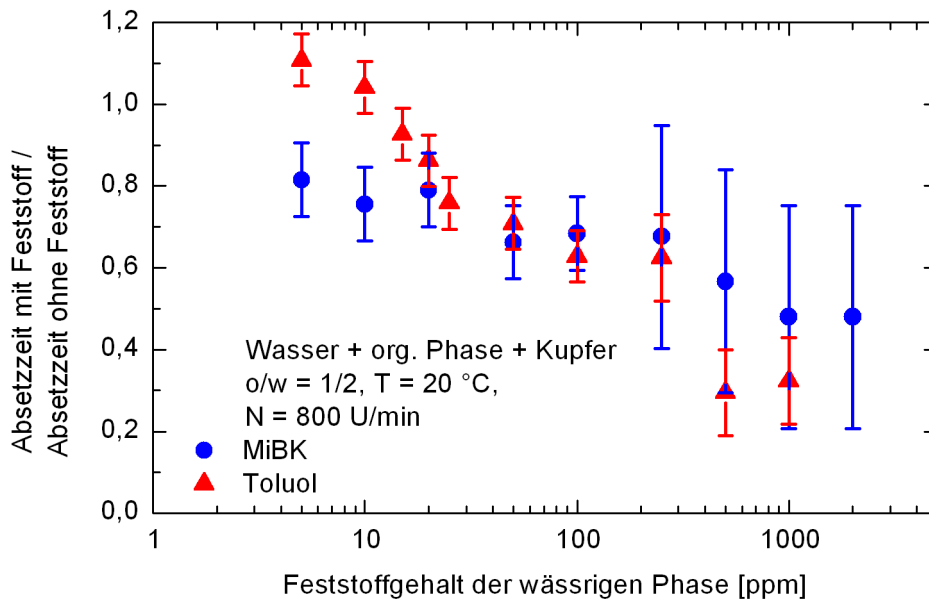


Abbildung 6.22: Relative Absetzzeit in den Modellsystemen mit Kupferzugabe

Sedimentations- und die Koaleszenzkurve. Variiert wurde in den Versuchen der Feststoffgehalt der wässrigen Phase und die Dispersionsrichtung. Bei gleichem Feststoffgehalt aber unterschiedlicher Dispersionsrichtung ist daher die absolute Masse an Feststoff unterschiedlich. In Abb. 6.23 dargestellt sind Absetzkurven für den Fall einer o in w Dispersion (Dreieck zeigt nach oben) und einer w in o Dispersion (Dreieck zeigt nach unten). Beim Vergleich der Reinstoffabsetzzeit des Systems bei unterschiedlicher Dispersionsrichtung fällt auf, dass die Absetzzeit kürzer ist, wenn die wässrige Phase dispers vorliegt. Die Absetzzeit t_E beträgt 30 s bei einer w in o Dispersion gegenüber $t_E = 43$ s bei einer o in w Dispersion.

Wie bereits in Kap. 6.4.1 gezeigt, steigt die Absetzzeit im Falle einer o in w Dispersion mit steigendem Feststoffgehalt an. Dass dieser Effekt bei einer w in o Dispersion auch bei hohen Feststoffgehalten nicht auftritt, ist in Abb. 6.24 zu erkennen. Auch bei 1500 ppm bleibt die Absetzzeit unverändert. Darüber hinaus ist in dem System auch keine Mulmbildung zu beobachten.

Für das zweite Modellmulmsystem ist die Mulmhöhe als Funktion der Feststoffmasse für beide Dispersionsrichtungen in Abb. 6.25 dargestellt. Die Auftragung über der Feststoffmasse wird gewählt, weil eine konstante Feststoffmasse im Versuch gleichbedeutend ist mit einer konstanten Anzahl an Partikeln. Der eingezeichnete Fehlerbalken resultiert aus einer zweifachen experimentellen Bestimmung des Messpunktes und anschließender arithmetischer Mittelung der beiden Messwerte. Wird bei gleicher Partikelmenge im Versuch die wässrige Phase als disperse Phase gewählt, so bildet sich mehr Mulm als bei disperser organischer

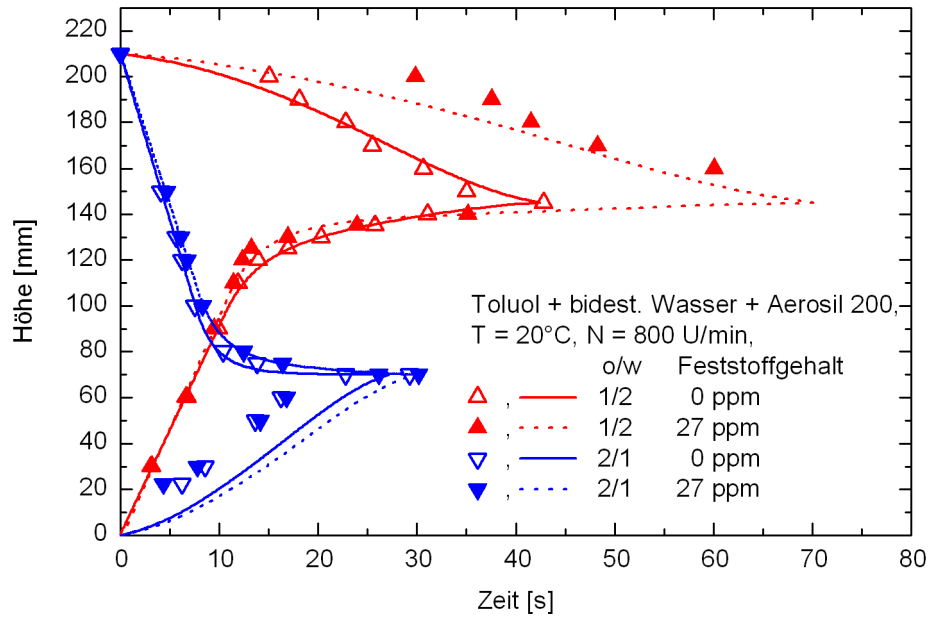


Abbildung 6.23: Einfluss der Dispersionsrichtung auf die Phasentrennung im System Toluol + Wasser + Aerosil 200

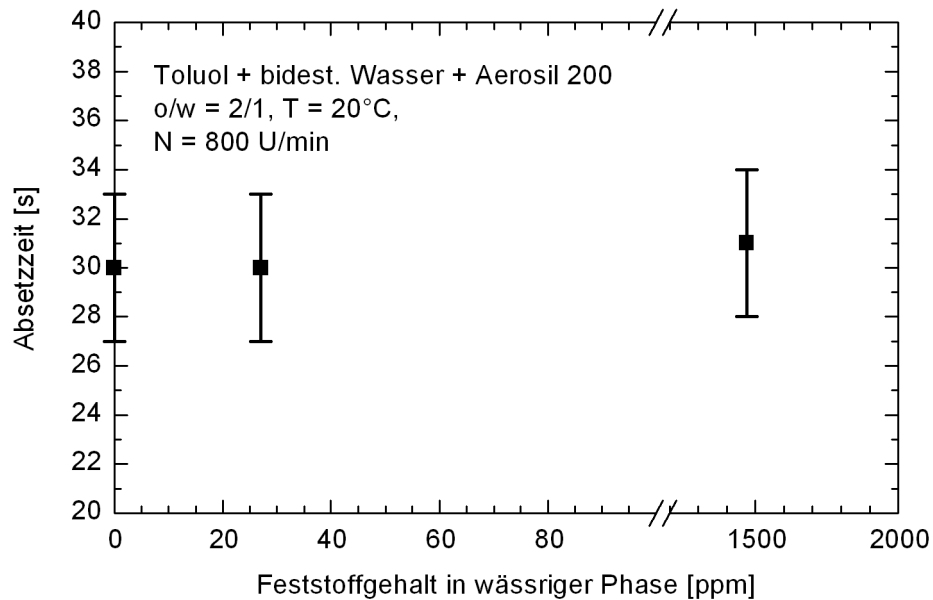


Abbildung 6.24: Absetzzeit im System Toluol + Wasser + Aerosil als Funktion des Feststoffgehaltes

Phase. Grundsätzlich werden im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 beide Dispersionsrichtungen stabilisiert. Zur Mulmvermeidung ist es tendenziell besser, die organische Phase als disperse Phase zu verwenden.

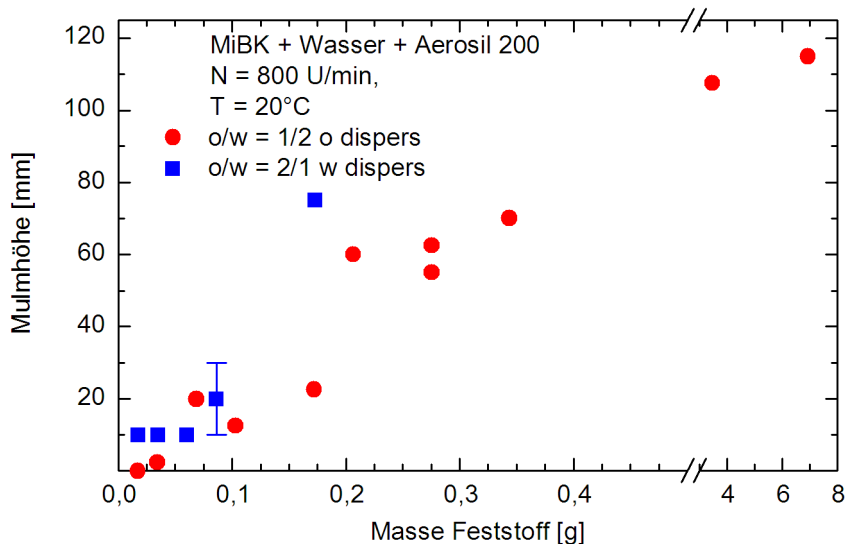


Abbildung 6.25: Mulmhöhe als Funktion der Feststoffmasse für beide Dispersionsrichtungen im System MiBK + Wasser + Aerosil 200

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der Wahl der wässrigen Phase als disperse Phase im System Toluol + Wasser + Aerosil 200 keine Beeinflussung des Absetzverhaltens messbar ist. Wie in Kap. 6.4.1 gezeigt, ergibt sich eine Behinderung der Phasentrennung bis hin zur Mulmbildung in dem System, falls die organische Phase dispers vorliegt. Im diesem System lässt sich die Bildung von Mulm durch Wahl der wässrigen als der dispersen Phase vollständig unterdrücken. Im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 kann durch die Wahl der Dispersionsrichtung die Mulmbildung reduziert werden, bei konstanter Anzahl an Feststoffpartikeln in dem Versuch.

Dass die Dispersionsrichtungsumkehr, wie oben gezeigt, einen Einfluss auf die Mulmbildung hat, ist basierend auf dem in Kap. 5 vorgestellten Modell zu erwarten. Denn die Dispersionsrichtungsumkehr bedeutet, dass sich die Phase ändert, durch die die Wechselwirkungskräfte übertragen werden müssen. Dadurch ändern sich wesentliche Parameter wie etwa die Hamakerkonstante und die relative Permittivität. Auch die Ionenkonzentration die für die Berechnung der Debye-Länge (siehe Gl. 5.8 und 5.9) verwendet wird, ändert sich. eine Änderung all dieser Parameter führt im Modell direkt zu einer Beeinflussung der Mulmbildung.

6.4.5 Einfluss der Rührerdrehzahl

Der Einfluss der Rührerdrehzahl auf das Phasentrennverhalten der Modellmulmsysteme wurde untersucht. Abb. 6.26 zeigt die Mulmhöhe in den Modellsystemen als Funktion der Rührerdrehzahl beim Dispergieren. Die eingezeichneten Linien dienen der Orientierung. Die eingezeichneten Fehlerbalken resultieren aus einer Mittelung der Messwerte. Für beide Systeme ist eine geringe Abnahme der Mulmhöhe mit steigender Drehzahl zu erkennen.

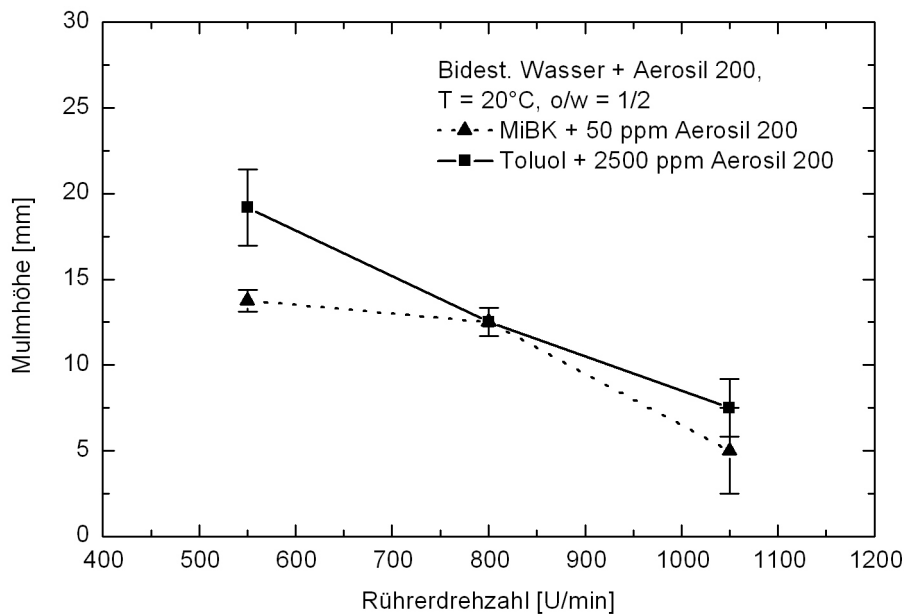


Abbildung 6.26: Mulmhöhe in den Modellsystemen als Funktion der Rührerdrehzahl

Aus den gemessenen Sedimentationskurven wurden die Sauterdurchmesser durch Anpassung ermittelt. In Abb. 6.27 ist der arithmetisch gemittelte Sauterdurchmesser als Funktion der Rührerdrehzahl für die beiden Modellsysteme dargestellt. Unter Berücksichtigung der eingezeichneten experimentellen Streuung, ist für beide Modellsysteme eine tendenzielle Abnahme des Sauterdurchmessers mit steigender Drehzahl zu erkennen.

6.5 Absetzversuche mit technischem System 1

Die Ergebnisse in den Kap. 6.4.1 bis 6.4.5 wurden allesamt mithilfe von Modellmulmsystemen erzielt. Aus den Experimenten lassen sich grundlegende Erkenntnisse über die Stabilisierung einer Mulmschicht durch Feststoffpartikel gewinnen. Da die VEB-Heuristik in Kap.

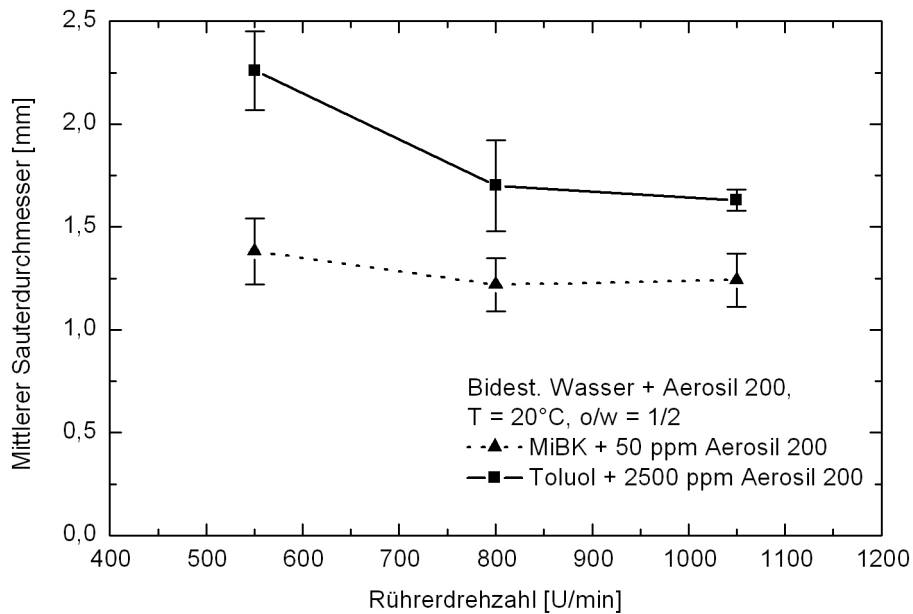


Abbildung 6.27: Mittlerer Sauterdurchmesser als Funktion der Rührerdrehzahl

7 für die Untersuchung technischer Systeme verwendet werden soll, muss die Übertragbarkeit der Ergebnisse der Modellsysteme auf technische Systeme gezeigt werden. Für die Modellmulme wurden diskontinuierliche Absetzversuche zur Untersuchung der Mulmbildung eingesetzt. Die gleiche Messmethode wurde auch für das technische Systeme 1 verwendet um die Mulmbildung zu untersuchen. Dazu wurden zunächst die Mulmfeststoffe aus dem System durch Zentrifugieren entfernt. Die flüssigen Phasen wurden anschließend filtriert und in der Rührzelle (siehe Kap. 4.2.3) untersucht. Für ein Phasenverhältnis von $o/w = 1/5$ liegt die organische Phase dispers vor und die Absetzzeit des Systems beträgt 210 s. Bei dem umgekehrten Phasenverhältnis von $o/w = 5/1$ liegt die wässrige Phase dispers vor und die Absetzzeit beträgt 49 s. Bei dem Phasenverhältnis von $o/w = 5/1$ kann es trotz des Überschusses an organischer Phase dazu kommen, dass diese Phase dispergiert wird. Um bei dem Phasenverhältnis die wässrige Phase sicher zu dispergieren wurde die Absetzelle modifiziert. Anstatt 4 Rührern pro Rührwelle wurden nur 3 Rührer verwendet. Diese wurden so auf der Welle platziert, dass sie nur in die kontinuierliche, schwere organische Phase eintauchen. Mit Hilfe dieser Änderung wird bei der Dispersionserzeugung ausschließlich die organische Phase gerührt und so die wässrige Phase zuverlässig und reproduzierbar dispergiert.

Den flüssigen Phasen wurden anschließend die Mulmfeststoffe wieder zugegeben. Für beide Dispersionsrichtungen konnte die Bildung einer Mulmschicht beobachtet werden. In Abb. 6.28 sind die gemessenen Mulmhöhen als Funktion des Feststoffgehaltes der jeweils di-

spersen Phase für beide Dispersionsrichtungen dargestellt. Ebenfalls dargestellt sind die Ergebnisse in einem synthetischen System. Dabei wurde die organische Phase des technischen Systems 1 durch ihre Hauptkomponente nachgebildet und die wässrige Phase durch bidestilliertes Wasser ersetzt. Für beide Systeme wurde der Mulmfeststoff aus dem Prozess verwendet. In den Versuchen betrug die maximale Höhe der dispersen Phase 35 mm. In Abb. 6.28 ist zu erkennen, dass für beide Dispersionsrichtungen eine Erhöhung des Feststoffgehaltes zu einer Erhöhung der stabilisierten Mulmschicht führt. Wird die organische Phase dispers gefahren, ist bei bezogen auf die Masse der dispersen Phase gleicher Feststoffmenge, die Mulmbildung deutlicher ausgeprägt. Die Ergebnisse in dem synthetischen System zeigen die gleiche Tendenz wie die Ergebnisse in dem technischen System. Daraus lässt sich ableiten, dass die Eigenschaften des Feststoffes selbst entscheidend sind für die Bildung der Mulmschicht und nicht eventuell vorhandene Nebenkomponten in dem technischen System.

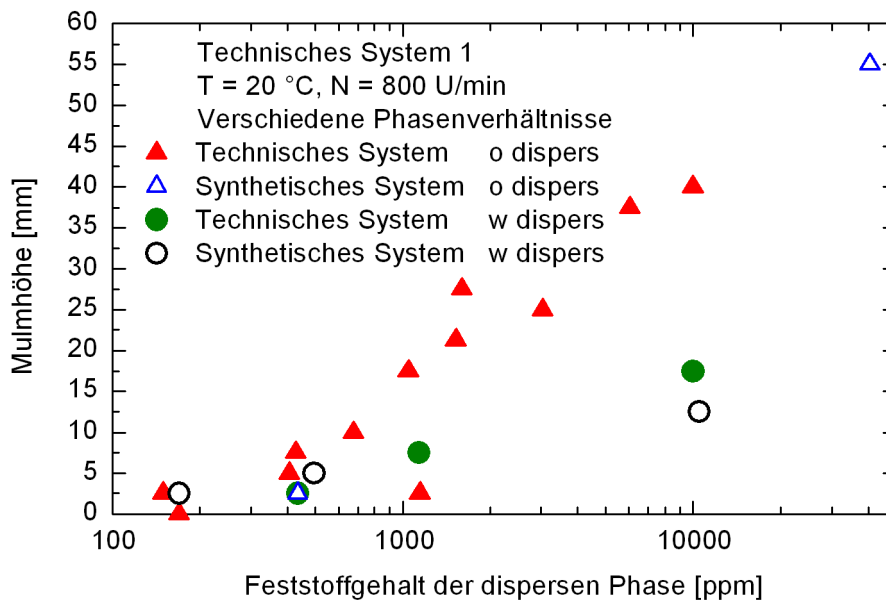


Abbildung 6.28: Mulmhöhe als Funktion des Feststoffgehaltes der dispersen Phase im technischen System 1

Wie auch im Modellsystem MiBK + Wasser + Aerosil 200 werden beide Dispersionsrichtungen stabilisiert. Ebenso lässt sich für dieses System der Zusammenhang zwischen der Menge an Feststoffen im Versuch und der gemessenen Mulmhöhe auf das technische System 1 tendenziell übertragen. Diese Ergebnisse zeigen, dass Modellsysteme zur Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Mulmbildung technischer Systeme grundsätzlich verwendet werden können. Im folgenden Kapitel werden die Auswirkungen der Feststoffe auf die

Trennleistung eines liegenden Schwerkraftabscheiders quantifiziert. Dazu werden zunächst die Modellsysteme zur grundlegenden Charakterisierung des Einflusses verwendet. Analog zu den Untersuchungen in der Rührzelle wird die Übertragbarkeit der Erkenntnisse auf das technische System 1 untersucht.

6.6 Abscheiderversuche Modellmulm

Der Einfluss der Feststoffe auf die Phasentrennung bzw. Mulmbildung wurde in dem in Kap. 4.5.1 beschriebenen Abscheider untersucht. Neben der Quantifizierung des Einflusses auf die Trennleistung wurde auch die Übertragbarkeit der Erkenntnisse aus den diskontinuierlichen Absetzversuchen geprüft.

Um den Einfluss der Feststoffpartikel zu quantifizieren wurde zunächst der Abscheider mit den reinen flüssigen Phasen betrieben. Die Keillänge wurde gemessen und anschließend Feststoffe in die Anlage gegeben. Die Keillänge wurde in Abhängigkeit der zugegebenen Feststoffmenge bestimmt. Zunächst wurde beim Phasenverhältnis von $o/w = 1/4$ die organische Phase dispergiert, da bei dieser Dispersionsrichtung für beide Modellsysteme im Absetzversuch eine Mulmbildung beobachtet werden konnte. Bei einem Volumenstrom von 50 l/h stellt sich eine Fließgeschwindigkeit von 11 cm/min ein. Abb. 6.29 zeigt die Keillänge als Funktion des Feststoffgehaltes der wässrigen Phase. In Abb. 6.29 ist zu erkennen, dass für beide Systeme die Dispersionskeillänge mit steigendem Feststoffgehalt zunimmt.

Bereits nach der Zugabe weniger ppm Feststoff bilden sich im Nachlauf des Dispersionskeils erste Tropfen, die stabil bleiben. Durch weitere Zugabe von Feststoff wächst diese Schicht. Die jeweils letzten untersuchten Feststoffgehalte markieren die Konzentration, ab der der Abscheider nicht mehr betrieben werden konnte. Die Mulmschicht erreichte die Abläufe der flüssigen Phasen und es kam zum Fremdphasenaustrag. Die maximal einstellbare Konzentration lag bei den gezeigten Versuchsreihen für das MiBK-System bei 750 ppm und für das Toluol-System bei etwa 2100 ppm.

Es sollte nun geprüft werden, inwieweit die Modellierung nach Henschke (2002), die mithilfe der Bestimmung des Koaleszenzverhaltens in einer Absetzzelle die Auslegung eines Abscheiders erlaubt, auch auf die Modellsysteme mit Feststoffpartikeln angewendet werden kann. Dazu wurden mit dem Stoffsystem aus der Abscheideranlage Absetzversuche in der Rührzelle durchgeführt. Abb. 6.30 zeigt die Absetzkurven für das System MiBK + Wasser mit und ohne Feststoffe. In Abb. 6.30 ist die Höhe der Sedimentations- und der Koaleszenzkurve als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Punkte markieren Messwerte und die Linien die Ergebnisse der Simulation. Bei dem gewählten Phasenverhältnis von $o/w = 1/4$ ist die leichte,

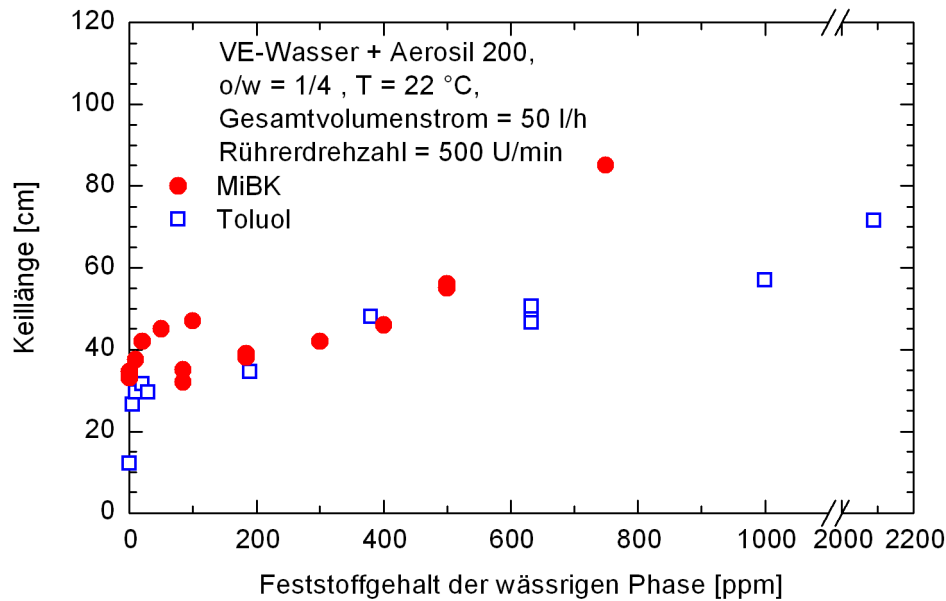


Abbildung 6.29: Dispersionskeillänge als Funktion des Feststoffgehaltes der wässrigen Phase in den Modellmulmsystemen

organische Phase dispers. Zum Vergleich sind ein Versuch vor der Zugabe von Feststoffen (Kreise) und ein Versuch nach der Zugabe von 10 ppm Feststoff (Dreiecke) eingezeichnet. Der Unterschied in der Form der Absetzkurven durch die Feststoffzugabe ist deutlich zu erkennen. Während für den Fall der reinen flüssigen Phasen die Sedimentations- und Koaleszenzkurve bei Erreichen der Absetzzeit zusammenlaufen, verbleibt nach 1 Stunde eine Mulmschicht von 5 mm bei einem Feststoffgehalt von 10 ppm. Im Vergleich zum Absetzversuch ohne Feststoffe hat die Steigung der Sedimentationskurve abgenommen. Daraus resultiert ein deutlicher verkleinerter Sauterdurchmesser für den Versuch. Die Werte der durch die Simulation ermittelten Parameter sind in Tab. 6.5 zusammengefasst.

Tabelle 6.5: Parameter der Simulation der Absetzversuche im System MiBK + VE-Wasser + Aerosil 200

Parameter	Einheit	0 ppm SiO ₂	10 ppm SiO ₂
d_{32}	mm	0,65	0,33
$\epsilon_{\text{Grenzfläche}}$	-	0,992	0,992
r_S^*	-	0,035	0,011
$t_{E, \text{berechnet}}$	s	30	118

Die Absetzzeit ist nur als berechnete Größe angegeben. Da keine vollständige Phasentrennung vorliegt, ist für die Bestimmung der Absetzzeit die Definition aus Kap. 4.2.1 (50 % der

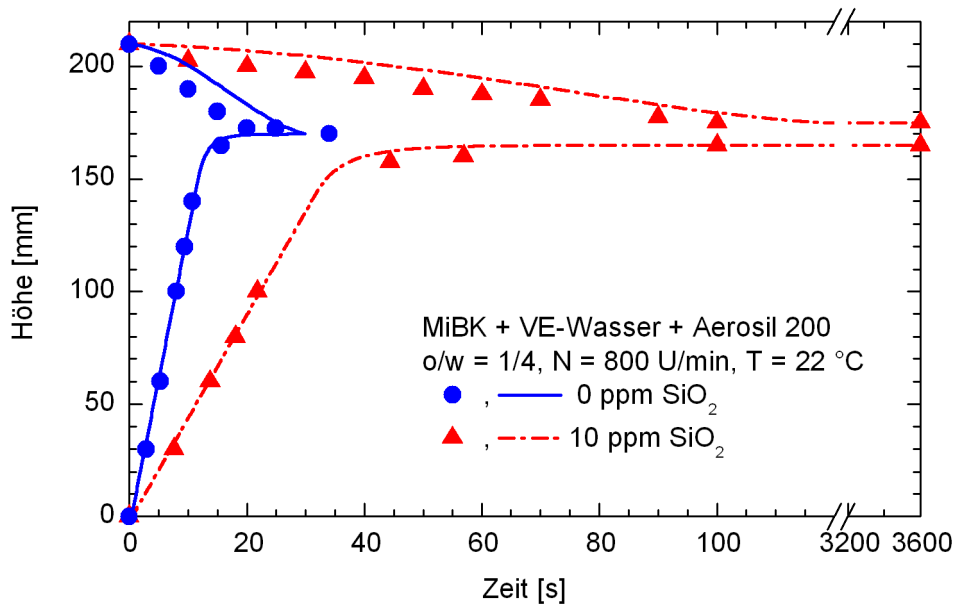


Abbildung 6.30: Absetzversuch im System MiBK + VE-Wasser ohne und mit Aerosil 200

Flüssig-Flüssig-Grenzfläche mit einer einlagigen Tropfenschicht bedeckt) nicht anwendbar. Da die Steigung der Koaleszenzkurve nach der Feststoffzugabe sehr flach ist, ist optisch das Ende der Bewegung der Koaleszenzgrenze nicht eindeutig zu bestimmen. In diesen Fällen wird die Absetzzeit, ein notwendig vorzugebender Eingangsparameter des Modells (Henschke, 1994), zweckmäßig so bestimmt, dass ihre Festlegung zu einer guten Anpassung der Daten der Koaleszenzkurve führt. Für die Anpassung in Abb. 6.30 wurde eine „gemessene“ Absetzzeit von 120 s angenommen. Der Koaleszenzparameter ist für den Versuch mit Feststoffen deutlich kleiner als ohne. Ein kleinerer Koaleszenzparameter korrespondiert im Modell nach Henschke mit einer geringeren Asymmetrie der Tropfenverformung bei der Koaleszenz und führt zu einer Verlängerung der Absetzzeiten. Durch die Zugabe von Feststoffpartikeln sinkt zudem der Sauterdurchmesser im Absetzversuch. Der Sauterdurchmesser bei der Dispersionserzeugung resultiert aus einem Wechselspiel zwischen dem Zerkleinern großer Tropfen und der Koaleszenz kleinerer Tropfen. Die Ergebnisse deuten daraufhin, dass durch die Anwesenheit der Partikel im vorliegenden Fall kleinere Tropfen stabilisiert werden und beim Mischen nicht so koaleszieren wie im reinen Stoffsystem ohne Feststoffe.

Basierend auf diesem Absetzversuch wurde die Dispersionskeillänge für das System MiBK + VE-Wasser + Aerosil 200 berechnet. Tab. 6.6 zeigt den Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Keillängen.

Die Ergebnisse in Tab. 6.6 geben die Verlängerung des Dispersionskeils durch die Feststoffzugabe wieder. Die relative Abweichung der berechneten und gemessenen Keillängen liegt

Tabelle 6.6: Gemessene und berechnete Keillängen im System MiBK + VE-Wasser + Aerosil 200

Feststoffgehalt	Keillänge [cm]		Relative Abweichung [%]
	berechnet	gemessen	
0	26	33 ±3	21
10	45	38 ±3	18

für beide Versuche in der gleichen Größenordnung. Bei einer direkten Übertragung der Ergebnisse aus dem Absetzversuch zeigt sich aber, dass das Auftreten einer Mulmschicht in der Rührzelle nicht direkt mit den Beobachtungen aus dem Abscheider korrespondiert. Beim Feststoffgehalt von 10 ppm Aerosil 200 bildet sich im Absetzversuch eine Mulmschicht aus (siehe Abb. 6.30). Dieses System kann im Abscheider aber vollständig getrennt werden, die zugehörige Keillänge beträgt 38 cm. Zusätzlich ist die Angabe der Feststoffkonzentration kritisch zu betrachten. Die angegebenen 10 ppm Aerosil 200 beziehen sich auf die insgesamt in den Abscheider gegebene Masse Feststoff. Der Feststoff bildet jedoch eine Mulmschicht im hinteren Bereich des Abscheiders aus. Die für die Stabilisierung des Mulms verwendeten Partikel können nicht exakt bilanziert werden. Daher ist die tatsächliche Feststoffkonzentration in den flüssigen Phasen nicht bekannt. Der Absetzversuch mit Feststoffen in Abb. 6.30 zeigt aber, dass eine Feststoffkonzentration > 0 ppm in den flüssigen Phasen vorliegt. Um die Dispersionskeillänge mit dem angepassten Modell nach Henschke sicher auszurechnen, sind darüber hinaus intensive Parameterstudien mit verschiedenen Stoffsystemen zur Validierung der Methode notwendig. Die Modifizierung des Modells im Rahmen dieser Arbeit erlaubt die Modellierung von Absetzversuchen mit unvollständiger Phasentrennung und die Ermittlung der Parameter, die auch zur Beschreibung eines Absetzversuches mit vollständiger Phasentrennung verwendet werden. Die Verlängerung des Dispersionskeils wird mit akzeptabler Genauigkeit wiedergegeben.

Ein wichtiger Parameter, der im Hinblick auf mögliche Methoden zur Mulmbehandlung im Abscheider untersucht wurde, ist die Dispersionsrichtung. In den Absetzversuchen zeigte sich für beide Systeme eine Beeinflussung der Mulmbildung durch Veränderung der Dispersionsrichtung. In Abscheiderversuchen wurde untersucht, inwieweit sich diese Effekte auch dort beobachten lassen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tab. 6.7 zusammengefasst. Für die Absetzversuche wurde jeweils das Stoffsystem aus dem Abscheider verwendet. Für die Dispersionsrichtung o in w wurde ein Phasenverhältnis von $o/w = 1/4$ und für die Richtung w in o eines von $o/w = 4/1$ gewählt.

Wird im System Toluol + Wasser + Aerosil 200 bei einem Feststoffgehalt von 630 ppm die organische Phase dispers gefahren, ergibt sich im Absetzversuch eine 17,5 cm hohe Mulm-

Tabelle 6.7: Vergleich der Auswirkungen der Dispersionsrichtungsumkehr in Absetz- und Abscheiderversuchen

System VE-Wasser +	Dispersions- richtung	Absetz- versuch	Abscheider	
			Mulmbildung	Keillänge
Toluol + 630 ppm Aerosil 200	o in w	17,5 cm Mulm	ja	60
	w in o	$t_E = 13$ s	nein	9
MiBK + 85 ppm Aerosil 200	o in w	12,5 cm Mulm	ja	48
	w in o	$t_E = 12$ s	nein	18

schicht und im Abscheiderversuch eine Keillänge von etwa 60 cm sowie eine Mulmschicht. Wird hingegen bei gleichem Feststoffgehalt die wässrige Phase dispers gefahren, ergibt sich im Absetzversuch eine Absetzzeit von 13 s und im Abscheider eine Keillänge von etwa 9 cm. Auch im Abscheider wird bei dieser Dispersionsrichtung kein Mulm gebildet. Die gleichen Phänomene treten im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 auf. Auch hier lassen sich die Parallelen zwischen der Dispersionsrichtung im Abscheider und den Ergebnissen der Absetzversuche mit dem Stoffsystem aus dem Abscheider aufzeigen. Die wässrige Phase als disperse Phase führt nicht zur Bildung von Mulm. Hierbei ist der Unterschied zu den Ergebnissen aus Kap. 6.4.4 hervorzuheben. Wird bidestilliertes Wasser in den Absetzversuchen verwendet, führt auch die Wahl der wässrigen Phase als disperse Phase zur Mulmbildung (vgl. Abb. 6.25 auf S. 68). Wird aber das System aus dem Abscheider mit entionisiertem Wasser verwendet, so führt die Wahl der wässrigen Phase als disperse Phase nicht zur Bildung einer Mulmschicht.

Neben der Dispersionsrichtung, kann auch die Rührerdrehzahl im Mischbereich vergleichsweise einfach variiert werden. Es wurde untersucht, ob sich in der Versuchsanlage die Phasentrennung in den Modellmulmsystemen auf diese Weise beeinflussen lässt. Dazu wurde die Drehzahl im Bereich zwischen 200 U/min und 800 U/min variiert und die Dispersionskeillänge bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.31 dargestellt. Aufgetragen ist die Keillänge als Funktion der Drehzahl. In beiden Systemen hat die Rührerdrehzahl keinen Einfluss auf die Länge des Dispersionskeils. Der Parameter Rührerdrehzahl liefert keinen Ansatz zur Verbesserung der Phasentrennung in den Modellmulmsystemen. Diese Ergebnisse sind konsistent mit den Daten, die in Abb. 6.26 auf Seite 69 dargestellt sind. Auch dort ist der Einfluss der Rührerdrehzahl nur gering. Die Mulmbildung im Abscheider wurde nicht messbar durch die Änderung der Rührerdrehzahl beeinflusst.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Modellsysteme auch im Abscheider Mulm bilden. In Absetzversuchen wurden die Einflüsse des Feststoffes auf die Phasentrennung untersucht. Die Feststoffe behindern die Koaleszenz und stabilisieren eine Mulmschicht. Beide Phänomene werden auch im Abscheiderbetrieb beobachtet. Die Modellierung eines Absetzversuches

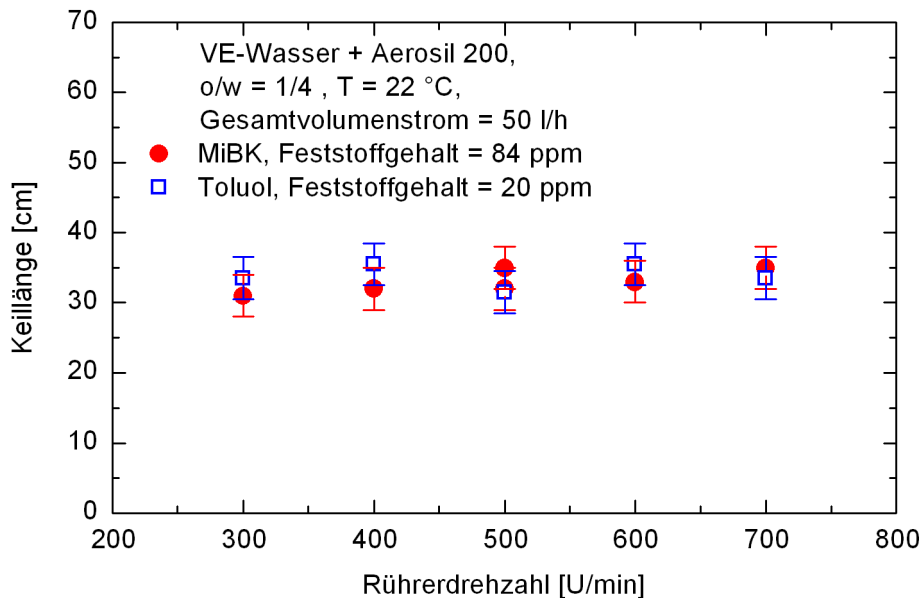


Abbildung 6.31: Keillänge als Funktion der Rührerdrehzahl in den Modellsystemen

mit Mulmbildung gelingt. Die Effekte der Feststoffe werden basierend auf der Modellierung tendenziell richtig beschrieben. Auch Unterschiede der beiden Modellsysteme werden im Abscheider genauso beobachtet wie im Absetzversuch. Ein Vergleich der Abb. 6.12 (Seite 54) und 6.13 (Seite 55) zeigt, dass das System MiBK + Wasser + Aerosil 200 stärker zur Mulmbildung neigt. Der Effekt ist auch in Abb. 6.29 (Seite 73) zu sehen. Im System MiBK + Wasser führt ein Feststoffgehalt der wässrigen Phase von 750 ppm zum Ausfall des Trennapparates, während dieser Punkt für das Toluol-System bei etwa 2100 ppm erreicht wird.

6.7 Abscheiderversuche mit technischem System 1

Die Absetzversuche zur Mulmursache im technischen System 1 belegen, dass Feststoffpartikel aus der Mulmphase in den flüssigen Phasen des Systems Mulm induzieren. Ob sich der gleiche Effekt auch im Abscheider zeigt, sollte nun geprüft werden. Ferner stellt sich die Frage, ob die Feststoffpartikel die Dispersionskeillänge erhöhen, wie für die Modellsysteme schon beobachtet. Dazu wurde das technische System 1 in der in Kap. 4.5 beschriebenen Abscheideranlage untersucht. Die Versuchsanlage wurde mit dem technischen System 1 befüllt und die Trennleistung des Abscheiders durch Bestimmung der Dispersionskeillänge quantifiziert. Die Versuchsparameter der Abscheiderversuche sind in Tab. 6.8 aufgelistet.

Zunächst wurde die Keillänge des Systems bei den in Tab. 6.8 genannten Parametern ohne

Tabelle 6.8: Standardversuchsparameter Abscheiderversuche technisches System 1

Parameter	Wert	Einheit
Phasenverhältnis o/w	5/1 und 1/5	-
Volumenstrom, gesamt	100	l/h
Fließgeschwindigkeit, gesamt	21	cm/min
Rührerdrehzahl Mischer	500	1/min

Feststoffzugabe bestimmt. Anschließend wurden der organischen Phase Feststoffpartikel aus dem technischen System 1 hinzugefügt und die Auswirkungen dieser Feststoffzugabe auf die Keillänge und die Mulmbildung bestimmt. Dabei wurde zunächst die wässrige Phase als disperse Phase gewählt. In Absetzversuchen ist bei dieser Dispersionsrichtung die Absetzzeit kürzer als bei einer o-in-w-Dispersion (vergl. Kap. 6.5, Seite 69 ff.). In Abb. 6.32 ist die Dispersionskeillänge als Funktion des Feststoffgehaltes der organischen Phase für das technische System 1 dargestellt.

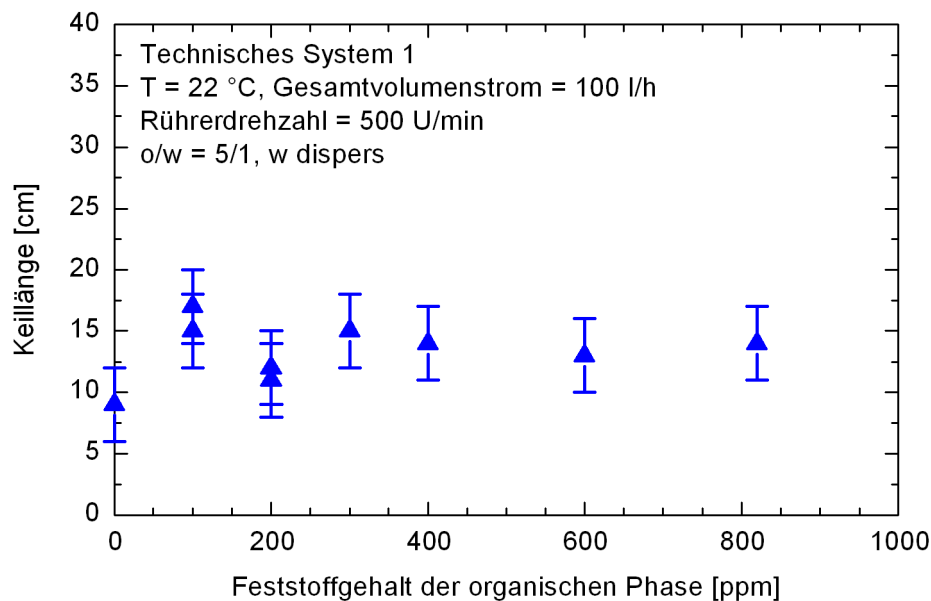


Abbildung 6.32: Dispersionskeillänge als Funktion des Feststoffgehaltes der organischen Phase im technischen System 1

Die Ergebnisse in Abb. 6.32 zeigen, dass ohne Zugabe von Feststoffen die Keillänge im Abscheider im Falle einer w in o Dispersion 9 cm beträgt. Durch Zugabe des Mulmfeststoffes steigt die Keillänge leicht an und erreicht maximal eine Länge von 17 cm. Berücksichtigt man den in Kap. 4.5.3 angegebenen Fehler bei der Ermittlung der Keillänge im Abscheiderversuch, so lässt sich keine signifikante Änderung der Keillänge durch die Zugabe des

Mulmfeststoffes nachweisen. Die Feststoffe führen jedoch unmittelbar nach ihrer Zugabe zu der Bildung einer Mulmschicht im Bereich der Phasenabzüge im hinteren Teil des Abscheiders. Diese Mulmschicht ist in Abb. 6.33 abgebildet. In Abb. 6.33 ist der Ablauf der leichten Phase und die gebildete Mulmschicht zu erkennen. Obwohl die Feststoffe keine Änderung der Keillänge im Abscheider bewirken, schränken sie die Betriebbarkeit des Apparates durch die Bildung der Mulmschicht in der Nähe der Abzüge der beiden flüssigen Phasen ein. In dem in Abb. 6.33 gezeigten Abscheider ist die Grenze der Betriebbarkeit des Abscheiders dadurch erreicht, dass die beiden flüssigen Phasen nicht mehr getrennt voneinander abgezogen werden können. Es kommt zum Fremdphasenaustrag.



Abbildung 6.33: Mulm im Ablaufbereich des Abscheiders im technischen System 1

Die Ergebnisse im Abscheiderversuch mit dem technischen System 1 zeigen, dass sich die flüssigen Phasen ohne Feststoffe vollständig trennen, wie in den zugehörigen Absetzversuchen auch. Die Zugabe der Feststoffe aus der Mulmphase führen sowohl im Absetzversuchen als auch im Abscheiderversuch zur Ausbildung einer Mulmschicht. Die Ergebnisse aus Abb. 6.32 zeigen jedoch, dass die Phasentrennung durch die Zugabe der Feststoffe kaum beeinflusst wird. In diesem Fall sollten die Absetzversuche mit dem Stoffsystem aus dem Abscheider auch keine messbare Beeinflussung der Phasentrennung gegenüber einem Versuch im technischen System 1 ohne Feststoffzugabe zeigen. Tab. 6.9 zeigt dazu den Vergleich zweier Absetzversuche mit dem Stoffsystem aus dem Abscheider. Verglichen wird die Absetzzeit vor der Zugabe von Feststoffen zu der organischen Phase und nach der Zugabe von 3,9 g Mulmfeststoff zur organischen Phase im Abscheider, was einem Feststoffgehalt von 400 ppm entspricht. Zum Vergleich ist ebenfalls ein Versuch aufgeführt, bei dem dem System in der Absetzzone durch Zugabe von Mulmfeststoff ein Feststoffgehalt der organischen Phase von 200 ppm eingestellt wurde.

Tabelle 6.9: Vergleich Absetzversuche technisches System 1, Phasenverhältnis o/w = 5/1

Masse Feststoff im Abscheider [g]	Feststoffgehalt der organischen Phase [ppm]	Absetzzeit [s]
0	0	46
3,9	400	46
Absetzzelle	200	Mulmbildung

Anhand der Ergebnisse in Tab. 6.9 ist zu erkennen, dass die Absetzversuche mit dem technischen System 1 aus dem Abscheider vor und nach Zugabe der Feststoffe die gleiche Absetzzeit aufweisen. Bei dem Absetzversuch, bei dem durch Zugabe von Feststoff direkt in die Absetzmesszelle ein Feststoffgehalt von 200 ppm eingestellt wurde, wurde eine Mulmhöhe von 7,5 mm gemessen. Der Vergleich zeigt, dass Mulmbildung in dem Fall auftritt, wenn Feststoffe in dem technischen System vorhanden sind. Da aber sowohl vor als auch nach der Feststoffzugabe in den Abscheider in diesen Systemen keine Mulmbildung im Absetzversuch zu beobachten ist, können keine Feststoffe in durch den Absetzversuch nachweisbarer Menge, in den flüssigen Phasen vorliegen. Diese Beobachtung ist konsistent mit dem Ergebnis, dass sich die Keillänge in dem technischen System 1 im Abscheider nicht signifikant ändert. Die Feststoffe reichern sich gezielt im Mulm des Abscheiders an, die flüssigen Phasen sind praktisch feststofffrei. Zur Mulmcharakterisierung sind in einem solchen Fall diskontinuierliche Absetzversuche nur eingeschränkt zu empfehlen. Eine Untersuchung des Mulms in einem Bypass im Prozess ist hier eine sinnvolle Alternative.

Die Ergebnisse der Absetzversuchen (vgl. Kap. 6.5) zeigten, dass die Dispersionsrichtung in dem technischen System 1 die Mulmbildung beeinflusst. In den Modellsystemen konnten die Dispersionskeillänge und die Mulmbildung durch Änderung der Dispersionsrichtung in den Abscheiderversuchen beobachtet werden. Daher wurde der Einfluss dieses Parameters auch für das technische System untersucht und die organische Phase bei einem Phasenverhältnis von o/w = 1/5 als disperse Phase gefahren. Die Versuchsparameter entsprechen denen aus Tab. 6.8. Die Versuche wurden analog zu den Versuchen bei o/w = 5/1 durchgeführt. Die Ergebnisse der Keillängenmessung sind in Abb. 6.34 dargestellt.

Im Falle einer o in w Dispersion beträgt die Keillänge im Flüssig-Flüssig-System ohne Feststoffe 40 cm. Nach Zugabe des Mulmfeststoffes wird eine geringfügig kürzere Keillänge gemessen. Die Abnahme liegt innerhalb der Messtoleranz bei der Bestimmung der Keillänge. Bei diesen Versuchen mit disperser organischer Phase bildet sich im Abscheider Mulm. Dieser ist optisch nicht von dem in Abb. 6.33 unterscheidbar. Zu den Versuchen im Abscheider bei disperser organischer Phase wurden Absetzversuche mit dem System aus dem Abscheider durchgeführt. Auch nach Zugabe der Feststoffe in den Abscheider trennen sich die

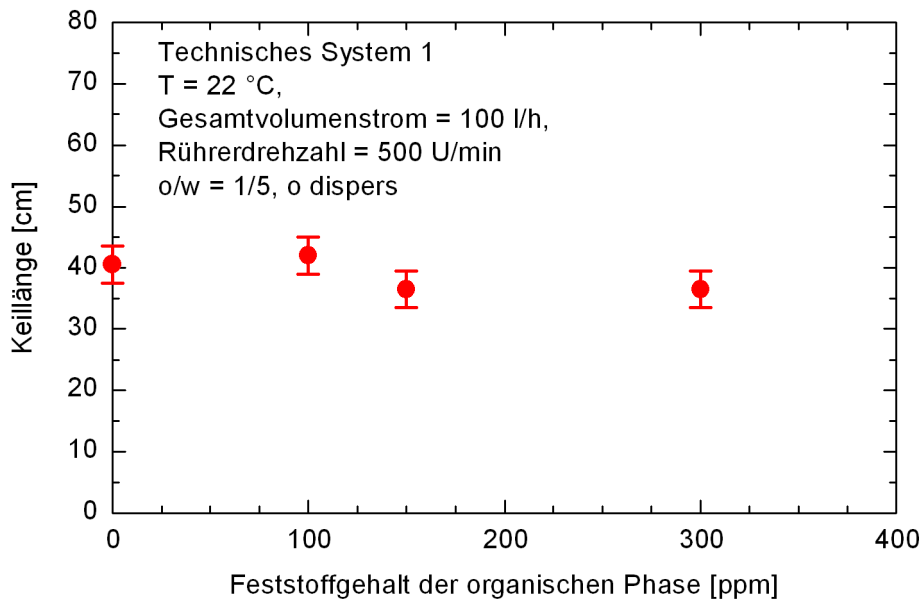


Abbildung 6.34: Dispersionskeillänge als Funktion des Feststoffgehaltes der organischen Phase im technischen System 1

flüssigen Phasen des Systems im Absetzversuch vollständig. Das gleiche Verhalten dokumentieren die Ergebnisse aus Tab. 6.9 für die umgekehrte Dispersionsrichtung. Daher ist auch hier davon auszugehen, dass in den flüssigen Phasen, die im Abscheider im Kreis gefahren werden, keine Feststoffpartikel enthalten sind.

Die Ergebnisse der Abscheiderversuche im technischen System 1 zeigen, dass sich die Erkenntnisse aus den Absetzversuchen und aus den Abscheiderversuchen mit den Modellsystemen nur mit Einschränkungen übertragen lassen. Die Anreicherung der Partikel in der Mulmschicht des technischen Systems 1 spricht in diesem System eher für eine Untersuchung der Mulmbildung im Bypass des Prozesses statt im diskontinuierlichen Absetzversuch. In Tab. 6.10 werden die Ergebnisse der Absetz- und Abscheiderversuche im technischen System 1 und den Modellsystemen gegenübergestellt.

Es wird deutlich, dass in dem technischen System und in den Modellsystemen die Bildung der Mulmschicht sowohl im Absetz- als auch im Abscheiderversuch beobachtet wird. Die durchgeführten Absetzversuche sind in der Lage, die Neigung eines Stoffsystems zur Mulmbildung durch Feststoffpartikel aufzuzeigen. Wird im Absetzversuch eine Mulmbildung beobachtet, tritt diese auch im Abscheider auf. Bei der Bewertung der Auswirkungen von Feststoffen auf die Trennleistung eines Abscheiders basierend auf Absetzversuchen müssen die Zustände im Abscheider berücksichtigt werden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den diskontinuierlichen Absetz- und den kontinuierlichen Abscheiderversuchen ist der Aufent-

Tabelle 6.10: Zusammenfassung der beobachteten Phänomene in den Modellsystemen und im technischen System 1

Ergebnis	technisches System 1	Modellsysteme
Mulmbildung im Absetzversuch	ja	ja
Mulmbildung im Abscheider	ja	ja
Feststoffe im Abscheider = Keillänge steigt	nein (konsistent mit Absetzversuchen)	ja (konsistent mit Absetzversuchen)

haltsort der Feststoffe. Während im Absetzversuch die einmalig zugegebenen Feststoffe die Phasentrennung beeinträchtigen, konnte für das technische System 1 keine Beeinträchtigung der Phasentrennung im Abscheider beobachtet werden. Konsequenterweise zeigten aber auch die korrespondierenden Absetzversuche mit dem System aus dem Abscheider keine Beeinträchtigung der Phasentrennung. Dieser Umstand ist mit der Anreicherung der Partikel in der Mulmschicht zu erklären. Der Unterschied zwischen dem technischen System 1 und den Modellsystemen liegt also darin begründet, dass sich in den Modellsystemen nach Feststoffzugabe Partikel in den flüssigen Phasen befinden, wohingegen die Feststoffe im technischen System bevorzugt in der Mulmschicht anreichern. Vor dem Hintergrund des Modells für das Verteilungsverhalten der Partikel zwischen flüssiger Phase und der flüssigen Phasengrenze (vgl. Gl. 5.29) sprechen die Ergebnisse im technischen System für einen hohen Verteilungskoeffizienten K_{GF2} . Bei der Beurteilung der Auswirkungen von Feststoffen in technischen Systemen muss dieser Umstand berücksichtigt werden.

6.8 Weitere technische Systeme

Neben dem technischen System 1 wurden im Rahmen des Projektes zwei weitere technische Systeme mit Mulm untersucht. Die Ergebnisse zu diesen Systemen werden im Folgenden vorgestellt.

6.8.1 System 2

Wie in Tab. 6.1 auf S. 42 gezeigt, unterscheidet sich das System 2 grundlegend von dem bereits vorgestellten System 1. Während im System 1 eine Abtrennung der Feststoffe die

Mulmbildung vollständig unterdrückt, bilden sich im System 2 nach der Abtrennung der Feststoffe und erneutem Dispergieren wieder Feststoffe. Abb. 6.35 zeigt das technische System 2. Es besteht aus drei Phasen, einer leichten organischen, einer schweren wässrigen und einer Mulmphase.

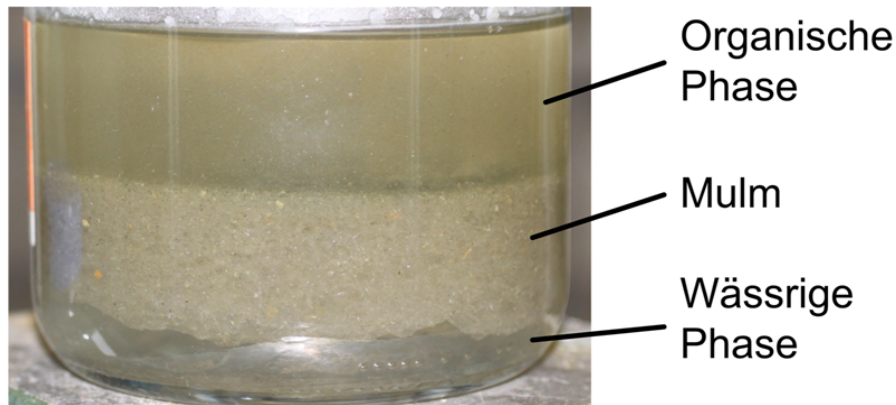


Abbildung 6.35: Mulmprobe technisches System 2

Das System 2 wurde entsprechend dem Standardversuchsplan aus Kap. 4.3 untersucht. Es wurden zunächst die Feststoffe durch Filtration entfernt. Die beiden flüssigen Phasen wurden bei einem Phasenverhältnis von $o/w = 3/1$ in eine Schüttelflasche gefüllt. Das System ist in Abb. 6.36, links gezeigt. Die leichtere organische Phase ist klar, wohingegen die schwere wässrige Phase gelblich und trübe ist. Die beiden Phasen wurden durch Schütteln von Hand dispergiert, wie in Kap. 4.2.2 beschrieben. Bei dem gewählten Phasenverhältnis liegt die wässrige Phase dispers vor. Unmittelbar nach dem Schütteln ist die organische Phase leicht eingetrübt, siehe Abb. 6.36 Mitte. Die wässrige Phase ist in diesem Zustand noch nicht abgesetzt und erscheint bräunlich. Das System wurde für 1 Tag in einem Trockenschrank bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Nach Ablauf der Zeit hat sich auch die wässrige Phase vollständig abgesetzt. Sie erscheint klar, wohingegen die Trübung der organischen Phase bestehen bleibt. In Höhe der Grenzfläche der flüssigen Phasen ist ein dunkelbrauner Feststoff an der Glaswand der Schüttelflasche entstanden, siehe Abb. 6.36 rechts.

Das System 2 bildet nach der Abtrennung der Feststoffe und dem Dispergieren der flüssigen Phasen erneut Feststoffe aus. Eine Abtrennung der Feststoffe, wie in Kap. 6.5 für das System 1 beschrieben, verhindert in dem technischen System 2 die Mulmbildung nicht. Der Einfluss der Feststoffe auf die Phasentrennung und die Mulmbildung kann daher nicht in gleichem Umfang wie im System 1 untersucht werden. Feststoffe bilden allerdings auch in dem System 2 einen wesentlichen Anteil der Mulmphase. Zur Behandlung der Mulmprobleme in dem System muss daher die Entstehung der Feststoffe näher betrachtet werden. Dazu wurde im Rahmen des Projektes ein Absetzversuch durchgeführt, der im Folgenden beschrieben wird.

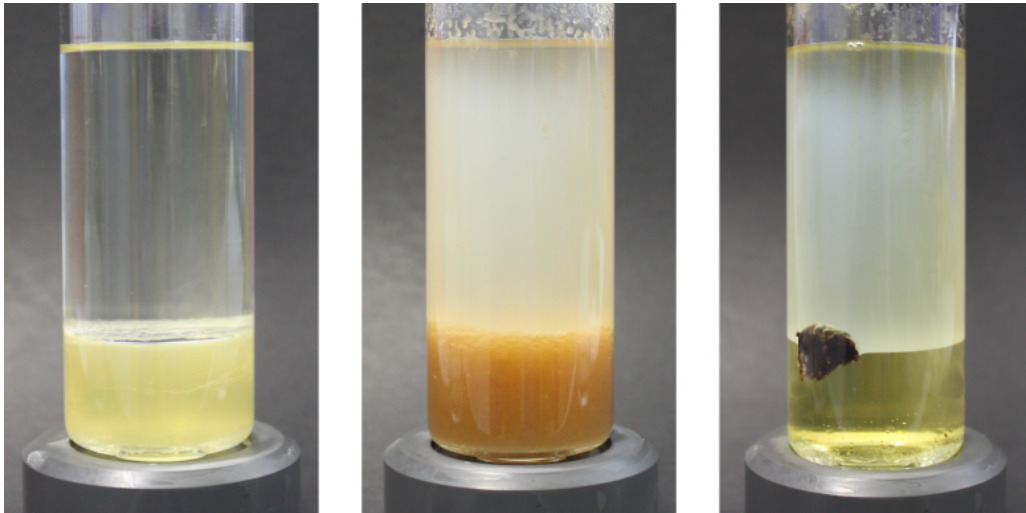


Abbildung 6.36: Technisches System nach der Filtration (links), nach dem Schütteln (Mitte) und 1 Tag nach dem Schütteln (rechts)

Absetzversuch

Bei der beobachteten Neubildung der Feststoffe handelt es sich vermutlich um eine Reaktion deren Produkt in den beiden flüssigen Phasen nicht lösbar ist und daher als Feststoff auftritt. Um die Bildung des Feststoffes zu beeinflussen, müssen zunächst die an der Reaktion beteiligten Stoffe identifiziert werden. Die Edukte, die den Feststoff bilden, sind Bestandteil der flüssigen Phasen des Systems 2. Ihre Konzentration verringert sich durch die Bildung des Feststoffs. Wird der Feststoff wiederholt abgetrennt und nach erneutem Dispergieren jeweils wieder gebildet, sinkt die Konzentration der Edukte ab. Um diesen Zusammenhang experimentell nachzuweisen, wurde in einem beheizten Doppelmantelgefäß bei 90 °C das technische System 2 durch einen Propellerrührer bei 200 U/min für 10 min dispergiert. Anschließend wurde die Phasentrennung in dem Behälter für 30 min beobachtet. Nach Ablauf der Zeit hatten sich die flüssigen Phasen jeweils abgesetzt. Durch einen Ablauf im Boden des Doppelmantelgefäßes wurden die flüssigen Phasen abgelassen und der Feststoff konnte aus dem Behälter entfernt werden. Die flüssigen Phasen wurden ohne den Feststoff wieder in das Doppelmantelgefäß gegeben und erneut dispergiert. Die abgetrennte Menge Feststoff wurde gesammelt. Abb. 6.37 zeigt die Menge an abgetrenntem Feststoff als Funktion der Anzahl der Absetzversuche. Der Feststoff der pro Absetzversuch abgetrennt wurde, wurde gesammelt. In Abb. 6.37 ist die Summe des gesammelten Feststoffs nach dem jeweiligen Absetzversuch aufgetragen.

In Abb. 6.37 ist zu erkennen, dass die Menge des abgetrennten Feststoffs ab dem zweiten Absetzversuch in der Summe zunimmt. Es wurden nach 10 Absetzversuchen insgesamt 18 g Feststoff abgetrennt. Danach kam es nach erneuter Dispergierung nicht mehr zur Neubildung von Feststoffpartikeln. Bei einem Gesamtvolumen in dem Versuch von 1600 ml folgt

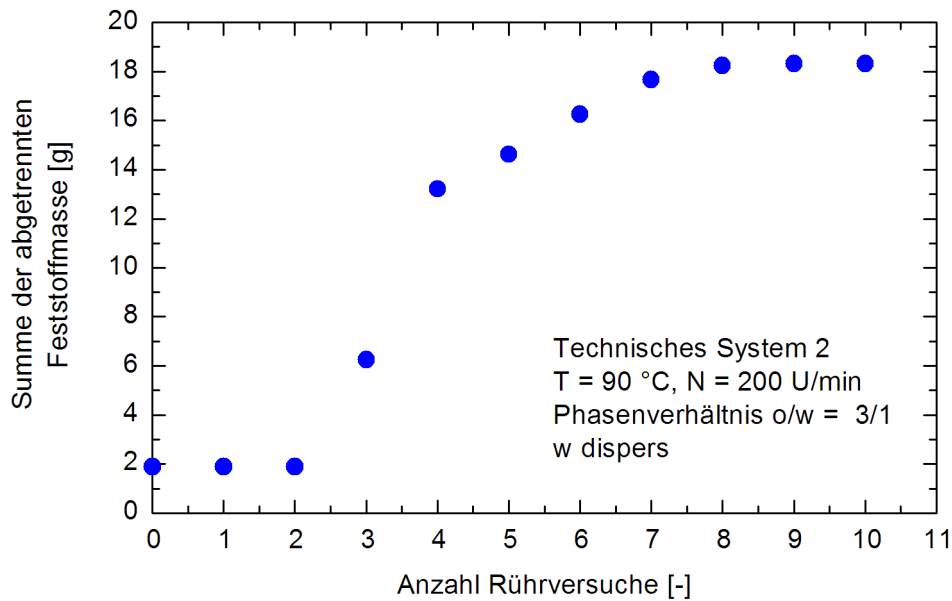


Abbildung 6.37: Summe der abgetrennten Masse Feststoff als Funktion der Anzahl durchgeführter Absetzversuche im technischen System 2

daraus eine Feststoffmenge von 11,25 g/l. Der als nullter Absetzversuch bezeichnete Versuch, bei dem 2 g Feststoff abgetrennt wurden, bezeichnet das Abmessen der eingesetzten flüssigen Phasen in einem Standzylinder. In Abb. 6.37 ist zu sehen, dass bei den Absetzversuchen 1 und 2 im Vergleich zu dem Versuch 0 kein neuer Feststoff abgezogen wurde. In den Versuchen entstand Feststoff, der aber nicht aus dem Doppelmantelgefäß abgezogen wurde. Nach dem zweiten Absetzversuch wurde das Doppelmantelgefäß nach jeder Redispergierung vollständig entleert und der Feststoff gesammelt.

Nach dem zehnten Absetzversuch entstand nach dem Dispergieren kein Feststoff mehr. Folglich enthalten die flüssigen Phasen zu diesem Zeitpunkt mindestens eines der für die Feststoffbildung benötigten Edukte nicht mehr in ausreichender Menge. Ein Vergleich der Zusammensetzung der flüssigen Phasen im Originalzustand, also vor dem nullten Absetzversuch, und der Zusammensetzung nach dem zehnten Absetzversuch erlaubt die Identifizierung der Komponenten, deren Konzentration durch die Bildung des Feststoffs vermindert wurde. Mit diesem Vorgehen gelingt die Identifizierung der feststoffbildenden Komponenten.

Soweit wie möglich, können neben den flüssigen Phasen auch die gebildeten Feststoffe analysiert werden. Eine CHN-Analyse und eine Röntgenfluoreszenzanalyse des Feststoffes des Systems 2 wurden durchgeführt. Die Analysen ergaben, dass der Feststoff hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht. Anorganische Komponenten konnten nur in Spuren nachgewiesen werden.

Phasentrennung

Um zu quantifizieren, wie die Feststoffe im System 2 das Abscheideverhalten der flüssigen Phasen beeinflussen, wurde die Phasentrennung in den Absetzversuchen mit einer Videokamera aufgenommen und die Absetzzeit ausgewertet. Da in den Absetzversuchen Feststoffe entstanden, die sich an der Phasengrenze ansammeln, wird in dem System die Absetzzeit als die Zeit bestimmt, die die flüssigen Phasen für eine vollständige Trennung benötigen. Zusätzlich wurde das System, welches nach dem zehnten Absetzversuch vorlag dem Doppelmantelgefäß entnommen und in der standardisierten Absetzzelle (siehe Kap. 4.2.3) hinsichtlich seiner Absetzzeit charakterisiert. Dazu wurde dem System, dass beim Dispergieren keine Feststoffe mehr bildet, die zuvor abgetrennten Feststoffe wieder zugesetzt. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungen sind in Abb. 6.38 zusammengefasst. Die ermittelte Absetzzeit im jeweiligen System und Versuchsaufbau ist dargestellt als Funktion der Masse an Feststoff im Versuch. Für die Versuche im Doppelmantelgefäß entspricht die Menge Feststoff der Masse, die nach der Phasentrennung abgetrennt werden konnte. Bei den Untersuchungen in der Absetzmesszelle entspricht die Masse an Feststoff der Masse, die dem Versuch hinzugefügt wurde. Die Ergebnisse in Abb. 6.38 zeigen, dass die Absetzzeit im Falle der Feststoffneubildung (Rechtecke) von 40 s ohne Feststoffe bis auf 160 s bei 7 g Feststoff ansteigt. Werden die Feststoffe dem System, in dem keine Feststoffe neu gebildet werden, zugesetzt, ändert sich die Absetzzeit nicht signifikant. Wenn in dem System die Feststoffbildung ausbleibt, lässt sich eine vollständige Phasentrennung beobachten. Die eingezeichneten Fehlerbalken stellen die gemessenen Abweichungen bei mehrfacher Bestimmung der Absetzzeit dar. Die beiden Versuchsreihen können aufgrund der unterschiedlichen Apparaturen die zur Messung der Absetzzeiten verwendet wurden, nicht direkt miteinander verglichen werden. Über die Partikelgrößenverteilungen bei der Feststoffneubildung und beim Dispergieren der zugefügten Feststoffe liegen keine Erkenntnisse vor. Unterschiede in der Partikelgröße könnten bei den beobachteten Effekten also ebenfalls eine Rolle spielen.

Die Untersuchungen des technischen Systems 2 zeigen, dass auch hier wieder eindeutig Feststoffe ein Hauptbestandteil der Mulmphase sind. Nach Abtrennung der Feststoffe entstehen in den flüssigen Phasen beim Dispergieren wieder Feststoffe. Mit Hilfe der vorgestellten Methodik der Absetzversuche gelingt die Identifikation der Edukte für die Neubildung. Die ermittelten Feststoffmassen in den Absetzversuchen erlauben eine Einschätzung der Signifikanz der Feststoffbildung. Eine Abtrennung der Feststoffe, wie für das technische System 1 beschrieben, ist für das System 2 kein wirksames Mittel zur Vermeidung der Mulmphasenbildung. Für Systeme dieser Art unterdrückt die Verhinderung der Feststoffbildung die Mulmentstehung. Dieser grundsätzliche Unterschied in der Behandlung der technischen System spiegelt sich in der Struktur der Heuristik (siehe Kap. 7) wieder.

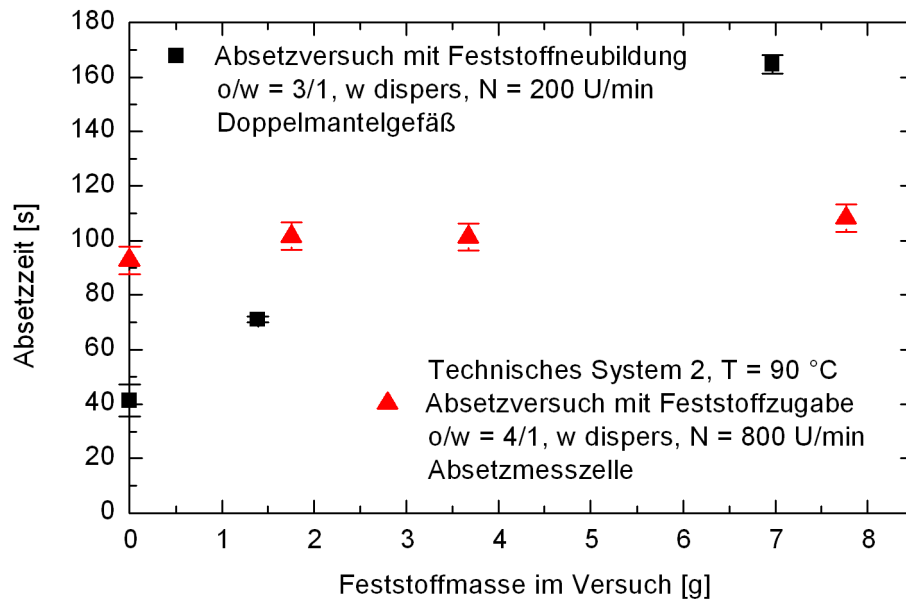


Abbildung 6.38: Absetzzeit als Funktion der Feststoffmasse im Versuch für das technische System 2

6.8.2 System 3

Das technische System 3 ist in Abb. 6.39 dargestellt. Das System wurde entsprechend dem Versuchsplan aus Kap. 4.3 untersucht. Zunächst wurde das in Abb. 6.39 gezeigte System filtriert. Anschließend wurden die flüssigen Phasen im Absetzversuch untersucht. Wie im System 2 bilden sich auch im System 3 beim Dispergieren erneut Feststoffe.

Im technischen System 3 wurden die Feststoffe mithilfe der Röntgenfluoreszenzanalyse am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) der RWTH Aachen Universität analysiert. In Abb. 6.40 sind die Massenanteile der nicht wasserlöslichen Komponenten der untersuchten Probe aufgeführt. In der untersuchten getrockneten Feststoffprobe aus der Mulmschicht des Systems 3 wurden große Mengen Schwefel nachgewiesen. Darüber hinaus bestehen die Feststoffe hauptsächlich aus metallischen Komponenten.

In allen untersuchten technischen Mulmproben wurden Feststoffe nachgewiesen. Im System 1 sind diese für die Mulmbildung verantwortlich. In den Systemen 2 und 3 bilden sich die Feststoffe in den reinen flüssigen Phasen durch Dispergieren neu. Die Neubildung der Feststoffe wurde im System 2 intensiv untersucht und mit dem vorgestellten Versuchsablauf der Absetzversuche gelingt es, die Komponenten der Feststoffbildung zu identifizieren. Das ist für diese Systeme entscheidend, da die Entfernung der Feststoffe die Neubildung nicht verhindert. Demgegenüber konnte für das technische System 1 gezeigt werden, dass die

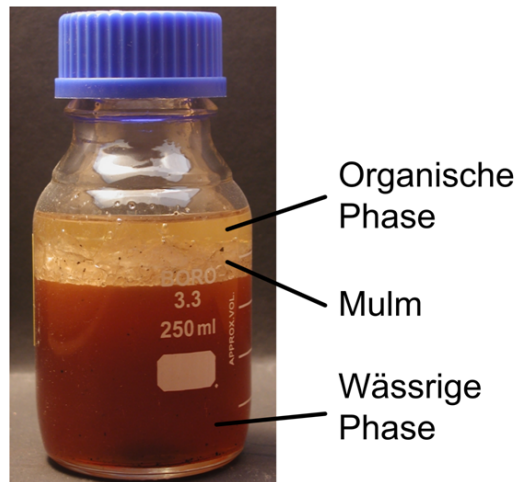


Abbildung 6.39: Probe des technischen Systems 3

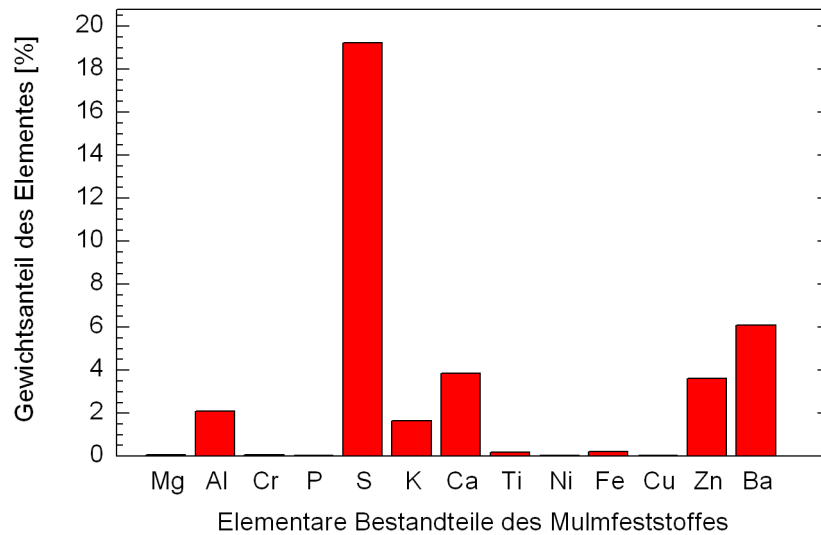


Abbildung 6.40: Elementare Bestandteile des Feststoffes des technischen Systems 3 nach RFA

Entfernung der Feststoffe die Mulmbildung verhindert. Mithilfe der Absetzversuche konnte gezeigt werden, dass die Mulmbildung auch durch Wahl der Dispersionsrichtung beeinflusst werden kann. Die vorgestellten Methoden zur Charakterisierung von technischen Mulmen liefern Informationen über die Zusammensetzung der Feststoffe und können Hinweise auf den Ursprung der Feststoffe im Prozess liefern.

Die Untersuchungen des technischen Systems 1 im Rahmen des AiF-Projektes 14997 N "Mulm" zeigen, dass in dem System aus der Mulmphase Feststoffe isoliert werden können. Die Feststoffpartikel besitzen mehrheitlich einen Durchmesser von $79,3 \pm 4,6$ nm und bestehen hauptsächlich aus den Elementen Eisen, Chrom und Nickel. Kohlenstoff- und wasserstoffhaltige Bestandteile können ausgeschlossen werden. In einem Liter der Mulmphase sind $7 \pm 0,13$ g Feststoff enthalten. Die Versuche in der Absetzmesszelle zeigen, dass die Feststoffe der Mulmphase die Bildung von Mulm induzieren. Die bevorzugte Stabilisierungsrichtung für die Mulmbildung ist eine o in w Dispersion. Ebenso wie in den Absetzversuchen zeigt sich auch in Abscheiderversuchen, dass die Feststoffe Mulm bilden. Bei der direkten Übertragung der Ergebnisse aus den Absetz- und den Abscheiderversuchen ist zu beachten, dass die Feststoffe im Abscheider unmittelbar nach Durchlaufen des Mischers an der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen akkumulieren. Es kommt nicht zu einer signifikanten Verschlechterung der Trennleistung des Abscheiders, ausgedrückt durch die Dispersionskeillänge. Die Betreibbarkeit des Abscheiders wird daher nicht durch die Dispersionskeillänge sondern durch die Bildung der Mulmschicht im Bereich der Abläufe der flüssigen Phasen bestimmt. Die Entfernung der Feststoffpartikel in dem technischen System 1 führt zur Vermeidung der Mulmbildung, durch die Wahl der Dispersionsrichtung kann bei gleicher Feststoffkonzentration der dispersen Phase die Mulmbildung reduziert werden.

6.9 Modellierung Mulmhöhe

In Kap. 6.4 wurden wichtige Einflussgrößen auf die Mulmbildung in den Modellsystemen untersucht. Im Folgenden wird das in dem Projekt entwickelte Modell (vgl. Kap. 5) verwendet, um die gemessenen Mulmhöhen zu modellieren. Wenn dies mindestens qualitativ gelingt, bestätigt dies die physikalisch begründete Vorstellung der Mulmbildung durch Partikel. Basierend auf dem Modell können dann Einflussfaktoren auf die Mulmbildung untersucht werden. Anhand der Einflussgrößen im Modell können so verschiedene Strategien zur Mulmreduktion physikalisch fundiert diskutiert werden. Die REM-Bilder des Modellsystems MiBK + Wasser + Aerosil 200 (vgl. Kap. 6.3.1) zeigen, dass die Adsorption der Partikel an der Oberfläche der Tropfen zur Stabilisierung der Dispersion führt. Daher soll zunächst die Frage untersucht werden, unter welchen Bedingungen sich die Partikel bevorzugt an der Flüssig-

Flüssig-Phasengrenze aufhalten.

6.9.1 Verteilung der Partikel

Um das Verteilungsverhalten der Partikel zu beschreiben, wurden in Kap. 5.2.3 zwei Verteilungskoeffizienten formuliert. Abbildung 6.41 zeigt den Koeffizienten K_1 , also das Verhältnis aus Partikeln in der schlechter benetzenden Phase zu den Partikeln in der besser benetzenden Phase, aufgetragen über dem Kontaktwinkel. Zu sehen ist, dass der Wert nahezu über das gesamte Spektrum des Kontaktwinkels den Wert Null annimmt, also die Anzahl der Partikel in der besser benetzenden Phase sehr viel größer ist als die in der schlechter benetzenden Phase. Dies bedeutet, dass für alle Kontaktwinkel mit Ausnahme des Grenzfalles $\theta = 90^\circ$ angenommen werden kann, dass sich sämtliche Partikel in der besser benetzenden Phase befinden.

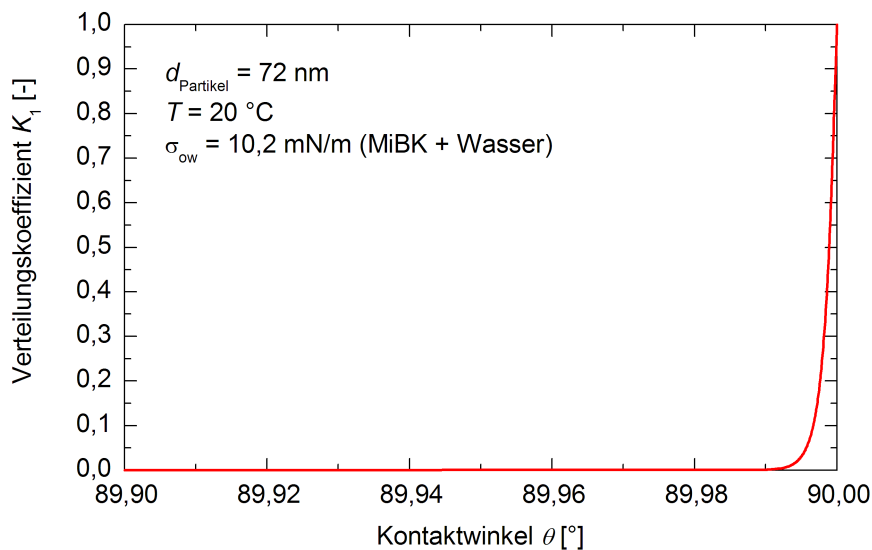


Abbildung 6.41: Der Koeffizient K_1 in Abhängigkeit des Kontaktwinkels

Es stellt sich also nun noch die Frage, ob sich die Partikel in der flüssigen, besser benetzenden Phase aufhalten, oder bevorzugt an einer angebotenen Flüssig-Flüssig-Phasengrenze adsorbieren. Dazu wird der in Kap. 5.2.3 vorgestellte Verteilungskoeffizient K_3 ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Abb. 6.42 dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass K_3 für Kontaktwinkel von 0° bis 6° ca. den Wert 1 annimmt, aber anschließend ansteigt und für größere Kontaktwinkel sehr groß wird. Da K_3 das Verhältnis von Partikeln in der Grenzfläche zu den Partikeln

in der besser benetzten Phase darstellt, bedeutet dies dass sich nahezu alle Partikel in der Grenzfläche befinden.

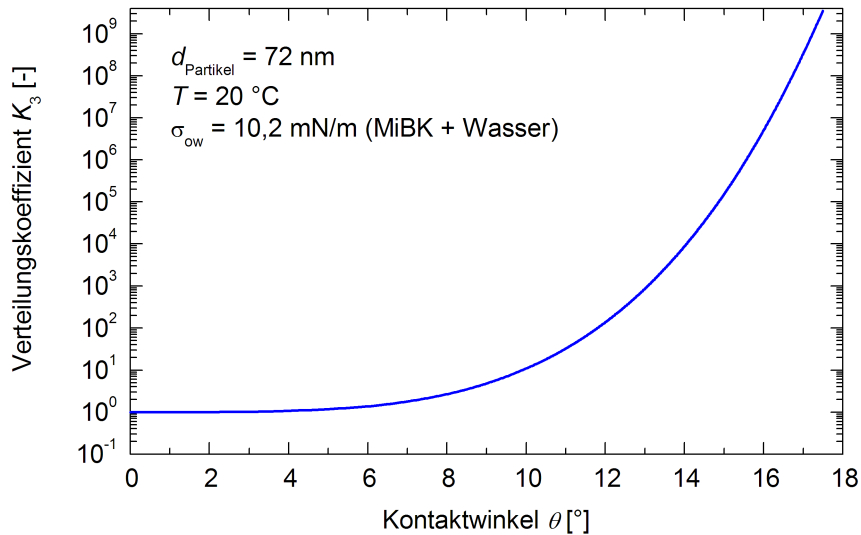


Abbildung 6.42: Der Koeffizient K_3 in Abhängigkeit des Kontaktwinkels

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Partikel zunächst nahezu immer in der besser benetzenden Phase verteilt sind. Von dort aus adsorbieren sie, sofern in ausreichender Größe vorhanden, an der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze. Bei den vorgestellten Modellrechnungen wurde bisher der Einfluss der Gravitation vernachlässigt. Die Auswertung der dimensionslosen Kennzahl $r^2 \Delta \rho g / \sigma$ erlaubt die Aussage, ab welcher Partikelgröße die Gravitationskraft dazu führt, dass der Partikel durch die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche taucht und in die spezifisch schwere Phase absinkt. Sie setzt die Adsorption des Partikels ins Verhältnis zu seiner Gewichtskraft. In Abb. 6.43 ist die Auswertung der dimensionslosen Zahl für die beiden Modellsysteme dargestellt. Anhand der Ergebnisse ist zu erkennen, dass ab einem Partikeldurchmesser von ca. $1000 \mu\text{m}$ (MiBK) bzw. $1900 \mu\text{m}$ (Toluol) die Partikel durch die Adsorptionsenergie nicht in der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche gehalten werden können und stattdessen in die schwere Phase absinken. Zur Mulmstabilisierung dürfen die genannten Grenzen der Partikelgröße nicht überschritten werden. Die Partikelgrößenverteilung in Abb. 6.6 zeigt, dass in den Modellsystemen diese Bedingung eingehalten wird.

Die bisher vorgestellten Modellergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei $\theta \neq 90^\circ$ halten sich die Partikel in der besser benetzenden Phase und nicht in der schlechter benetzenden Phase auf,

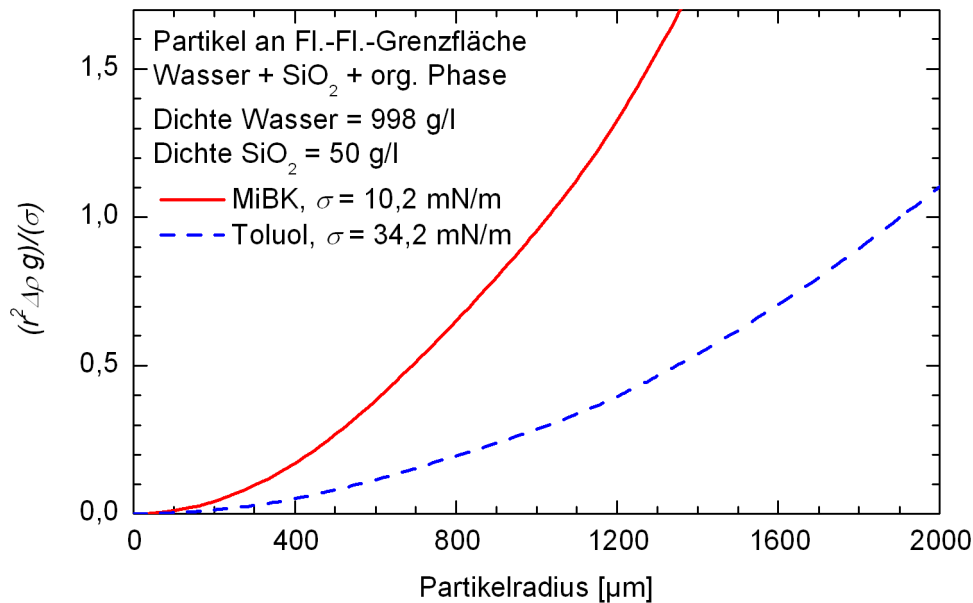


Abbildung 6.43: Vergleich zwischen Adsorption und Gravitation in Abhängigkeit der Partikelgröße

- In MiBK + Wasser gilt, dass für $6^\circ < \theta < 174^\circ$ die Partikel bevorzugt an der Flüssig-Flüssig-Phasengrenze adsorbieren und
- es gibt eine Größenbeschränkung für Partikel, ab der sie durch die Grenzfläche sinken.

Die verwendeten Aerosil-Partikel, mit einem Durchmesser von 79 nm sind für beide Systeme klein genug, um nicht durch Gravitation an der Adsorption an der Grenzfläche gehindert zu werden. Darüberhinaus liegt nur für einen sehr kleinen Bereich des Kontaktwinkels keine Bevorzugung der Grenzfläche durch die Partikel vor. Es ist daher davon auszugehen, dass, wie in Kap. 5.2.2 vorgestellt, die Partikel im Modellmulm an den Grenzflächen der Tropfen adsorbieren und somit zur Bildung des Mulms führen. Im folgenden wird daher das auf dieser Modellvorstellung aufbauende Modell (vgl. Kap. 5) zur Berechnung der experimentellen Mulmhöhen verwendet. Wegen der großen experimentellen Streuung im System Toluol + Wasser + Aerosil 200 (vgl. Abb. 6.13 auf S. 55) werden für die Modellbetrachtungen nur die besser zu reproduzierenden Ergebnisse im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 verwendet.

6.9.2 Modellierung experimenteller Mulmhöhen

Ein wichtiger Einflussparameter auf die Mulmbildung ist die Menge an Feststoffpartikeln im System. Daher wird zunächst der Zusammenhang zwischen der Feststoffmenge und der Mulmhöhe modelliert. Die in Kap. 5 eingeführten anpassbaren Parameter des Modells wurden an experimentell bestimmten Mulmhöhen im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 angepasst. Die Messwerte, die für die Anpassung verwendet wurden, sind in Abb. 6.12 auf Seite 54 dargestellt. Abb. 6.44 zeigt die Ergebnisse der Modellrechnung. Die Werte der angepassten Parameter sind in Abb. 6.44 enthalten.

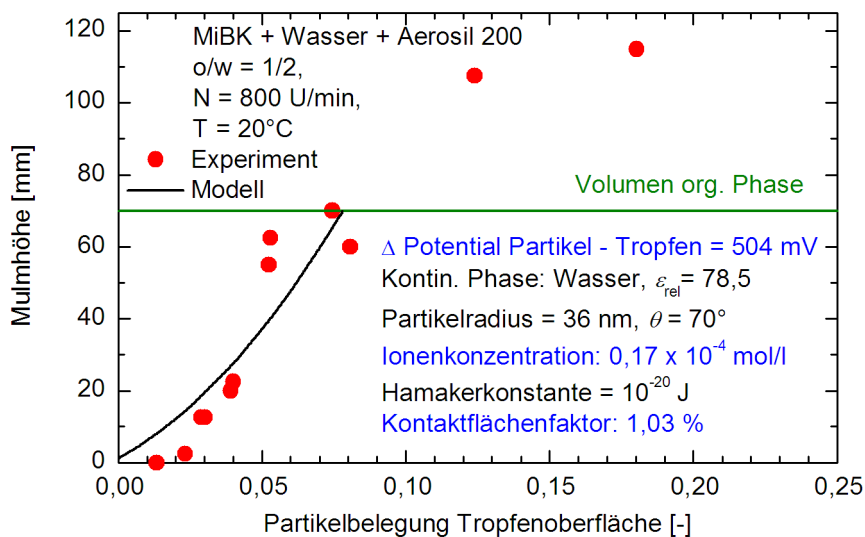


Abbildung 6.44: Gemessene und berechnete Mulmhöhen in MiBK + Wasser + Aerosil 200 als Funktion der Tropfenbelegung

Im Gegensatz zu Abb. 6.12 ist in Abb. 6.44 auf der x-Achse nicht der Feststoffgehalt der wässrigen Phase, sondern die Belegung der Partikeloberfläche dargestellt. Wie in Kap. 5.2.5 beschrieben, wird für die Modellierung der Parameter der Partikelbelegung der Tropfenoberfläche verwendet. Daher wurden zu den Experimenten aus Abb. 6.12 die Sauterdurchmesser der Dispersion aus der Steigung der Sedimentationskurve nach Henschke (Henschke, 1994) berechnet. Mithilfe dieser Größe lässt sich wie in Kap. 5.2.5 beschrieben die Partikelbelegung ermitteln. In Abb. 6.44 ist zu erkennen, dass das Modell die experimentell bestimmte Zunahme der Mulmhöhe mit steigender Partikelbelegung richtig wiedergibt. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist akzeptabel. Die Modellrechnung endet bei einer Mulmhöhe von 70 mm. Diese Höhe entspricht der Ausgangshöhe der dispersen

Phase vor dem Dispergieren. Wird im Experiment diese Höhe als Mulmhöhe ermittelt, ist keine abgesetzte disperse Phase mehr erkennbar. Experimentell können jedoch Mulmhöhen deutlich über 70 mm beobachtet werden. Das Modell beruht auf der Vorstellung, dass mehr Feststoff zu einer höheren Belegung führt und damit zu einer größeren Mulmhöhe. Es muss daher berücksichtigt werden, dass in dem Augenblick, ab dem keine disperse Phase mehr abgesetzt wird, eine Erhöhung der Mulmschicht nicht durch Stabilisierung weiterer Tropfen der dispersen Phase erreicht werden kann. Mulmhöhen, die die Ausgangshöhe der dispersen Phase übersteigen, sind nur durch Erniedrigung des Hold-ups der Mulmschicht möglich. Für die Modellrechnungen wird ein Hold-up in der Mulmschicht von 0,9 angenommen. Eine Veränderung des Hold-ups als Funktion der Partikelbelegung wird durch das Modell nicht abgebildet. Solange in den betrachteten Mulmsystemen nicht die gesamte disperse Phase stabilisiert wird, ist die Beschreibung der Hold-up-Erniedrigung nicht ausschlaggebend für die Diskussion der Mulmbildung.

Basierend auf der Modellvorstellung, dass Feststoffpartikel an der Oberfläche der Tropfen adsorbieren und dort zu der Gesamtwechselwirkung zwischen den Phasengrenzen beitragen, ist es möglich, den Zusammenhang zwischen der Menge an Feststoffpartikeln im System (hier ausgedrückt durch die Partikelbelegung) und der Menge an gebildetem Mulm zu beschreiben. Diese Ergebnisse bestätigen die zu Grunde gelegte Modellvorstellung. Dennoch gibt es Abweichungen zwischen den berechneten und den gemessenen Mulmhöhen. Um die Herkunft der auftretenden Abweichungen zu untersuchen, wird in den nächsten Abschnitten der Einfluss einiger Parameter auf die Modellrechnung betrachtet.

6.9.3 Kontaktwinkel

Um den Einfluss einer Änderung des Kontaktwinkels auf die Modellergebnisse zu beurteilen, wurde der Kontaktwinkel variiert und die Abweichung der Modellgleichungen von den Messwerten beurteilt. Das zu Grunde gelegte Kriterium ist dabei der quadratisch gemittelte Fehler δ . Er ist definiert als

$$\delta = \sqrt{\frac{\text{Fehlerquadratsumme}}{\text{Anzahl Experimente}}} \quad (6.1)$$

Eine hoher mittlerer Fehler repräsentiert eine hohe Abweichung der Modellrechnung von den Messwerten. Er ist in Abb. 6.45 als Funktion des Kontaktwinkels dargestellt. Die Parameter bei der Berechnung sind ebenfalls angegeben.

Anhand der Abweichung lässt sich feststellen, dass nur in den Randbereichen, unter 15° und über 80° eine signifikante Änderung auftritt. Das Minimum der Abweichung liegt in dem

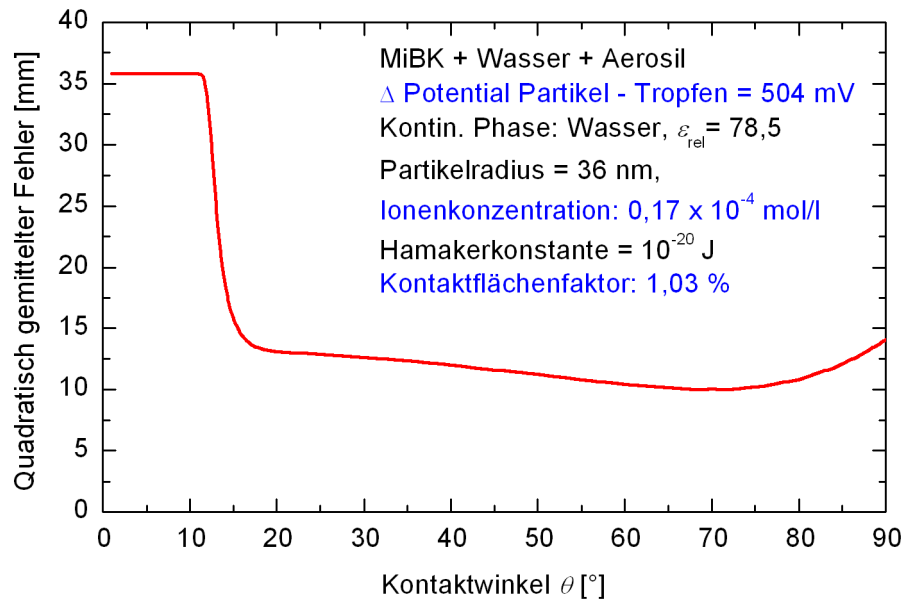


Abbildung 6.45: Einfluss des Kontaktwinkels auf die Anpassung des Modells

gezeigten Beispiel bei 70° , da dieser Winkel bei der Anpassung der Parameter verwendet wurde. Der Einfluss des Kontaktwinkels wird in dem vorgestellten Modell nur über das Verteilungsverhalten der Partikel berücksichtigt. Der Kontaktwinkel hat über weite Bereiche keinen signifikanten Einfluss auf die Wechselwirkungen zwischen den Tropfen. Innerhalb der in Kap. 6.9.1 vorgestellten Grenzen adsorbieren Partikel an der Tropfenoberfläche und Unterschiede im Kontaktwinkel wirken sich dann kaum auf die Wechselwirkungskräfte aus.

6.9.4 Einfluss der Ionenkonzentration

Ein Parameter, der in den Absetzversuchen einen großen Einfluss auf die Mulmbildung hat, ist die Zugabe von Salzen. Dieser Effekt wird in dem Modell durch die Ionenkonzentration abgebildet. Um die Mulmbildung nach Salzzugabe im Modell beschreiben zu können, sind mehrere Schritte notwendig. Experimentell ist der Ausgangspunkt für die Ergebnisse zum Salzeinfluss immer ein Versuch mit Feststoff, aber ohne Salz. Zu dem Versuch wurde dann nach Ermittlung der Mulmhöhe schrittweise Salz zugegeben und die zugehörige Mulmhöhe ermittelt. Für die Modellrechnung muss daher zunächst die Mulmhöhe ohne Salzzugabe richtig beschrieben werden. Da das Modell insgesamt 3 anpassbare Parameter (vgl. z. B. Abb. 6.44) enthält, werden mindestens 4 Messwerte für die Anpassung benötigt. Daher werden für Versuche ohne Salzzugabe, die Parameter an die gesamten Messwerte aus Abb. 6.44 angepasst. Um die Berechnungen weiterführen zu können, müssen die Ionenkonzentrationen

tration und die Partikelbelegung als Eingangsgrößen für das Modell bereitgestellt werden. Da sich in den Experimenten mit Salzzugabe bei konstanter Menge an Feststoff im Versuch bei unterschiedlichen Salzgehalten unterschiedliche Sauterdurchmesser ergaben, werden die aus den Messergebnissen berechneten Partikelbelegungen als Eingangsgröße für das Modell verwendet. Nur so können die experimentellen Mulmhöhen mit den modellierten Mulmhöhen verglichen werden. Dadurch ergibt sich zwangsläufig ein punktueller Vergleich und keine Kurve in der Modellierung. Um die Ionenkonzentration bei den Modellrechnungen als Eingangsgröße vorgeben zu können, wurde davon ausgegangen, dass bei dem Anfangsversuch mit Feststoff und ohne Salz in der wässrigen Phase die angepasste Ionenkonzentration aus Abb. 6.44 von $0,17 \times 10^{-4}$ mol/l vorliegt. Aus den zugegebenen Massen Salz für die einzelnen Versuche wurde dann die Ionenkonzentration des Versuchs berechnet. Alle anderen Parameter, wie etwa die Hamakerkonstante, der Kontaktflächenfaktor und die elektrostatische Grenzflächenpotentialdifferenz zwischen den Partikeln und den Tropfen wurden als konstant angenommen.

In Abb. 6.46 sind die experimentellen Mulmhöhen (vgl. auch Abb. 6.17) und die berechneten Mulmhöhen als Funktion der Ionenkonzentration der wässrigen Phase dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigender Ionenkonzentration die gemessene Mulmhöhe zunimmt. Auch im Modell steigt die Mulmhöhe mit steigender Ionenkonzentration. Allerdings ergeben sich große Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Die quantitative Übereinstimmung ist nicht zufriedenstellend. Bei der höchsten verwendeten Ionenkonzentration ist die Abweichung zwischen gemessener und modellierter Mulmhöhe hingegen wieder deutlich geringerer als bei den mittleren Ionenkonzentrationen. Der Trend, dass eine höhere Ionenkonzentration zu mehr Mulm führt, wird wiedergegeben. Mögliche Ursachen für die Abweichungen liegen zunächst in der als Ausgangs-Ionenkonzentration angenommenen angepassten Konzentration von $0,17 \times 10^{-4}$ mol/l. Bereits bei der Anpassung der ermittelten Mulmhöhe ohne Salzzugabe gibt es deutliche Abweichungen zwischen Modell und Experiment. Der dann experimentell beobachtete starke Anstieg der Mulmhöhe um 15 mm bei Erhöhung der Ionenkonzentration um $0,13 \times 10^{-4}$ mol/l kann von dem Modell nicht wiedergegeben werden. Die Ergebnisse stellen die vereinfachende Annahme, dass alle anderen Parameter bis auf die Ionenkonzentration, durch die Salzzugabe unverändert bleiben in Zweifel. Der Absolutwert des elektrostatischen Grenzflächenpotentials zum Beispiel kann nicht direkt gemessen werden. Daher liegen keine Informationen zum Zusammenhang mit der Ionenkonzentration vor. Ein solcher Zusammenhang ist daher im Modell nicht enthalten.

Trotz der Schwierigkeiten bei der Berücksichtigung des Salzeinflusses ist das Modell in der Lage, den grundlegenden Zusammenhang zwischen der Partikelbelegung und der Mulmenge zu beschreiben. Das Modell soll aber nicht nur zur Berechnung experimenteller Mulmhöhen verwendet werden, sondern auch eine physikalisch fundierte Diskussion der

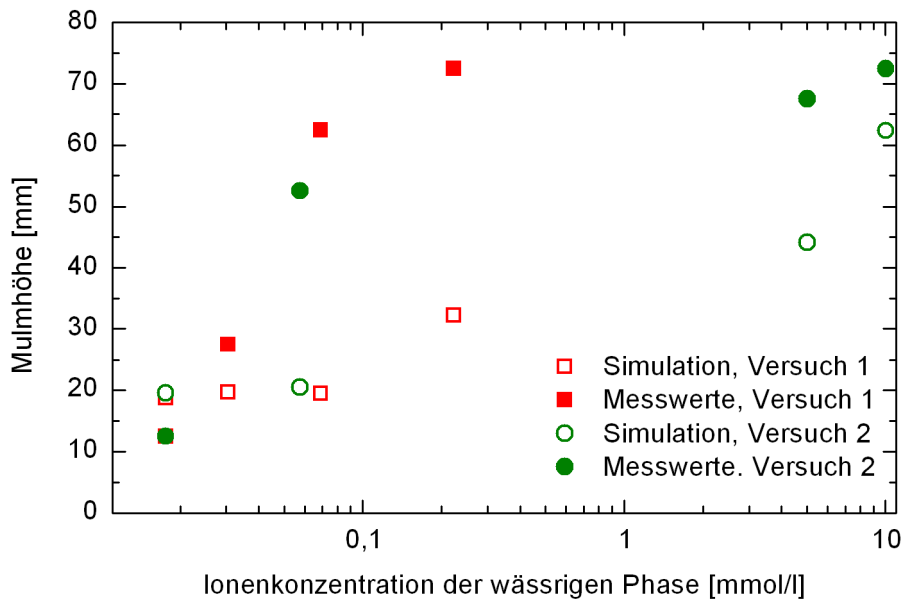


Abbildung 6.46: Einfluss der Ionenkonzentration auf die Mulmhöhe

Mulmstabilisierung ermöglichen. In den nächsten Abschnitten wird anhand einiger Beispiele gezeigt, wie das Modell genutzt werden kann, um die Mulmbildung prinzipiell zu verstehen und untersuchen.

6.9.5 Partikeldurchmesser

Ausgangspunkt der Überlegungen ist ein System, in dem die absolute Masse an Feststoff konstant bleibt. Dass die Reduktion der Feststoffmasse und damit der Partikelbelegung durch Entfernen der Partikel erreicht werden kann, ist offensichtlich. Dass die Entfernung der Partikel auch die Menge an Mulm reduziert ebenso. Über die Menge an Feststoff hinaus, gibt es weitere Möglichkeiten, um die Partikelbelegung im System zu verändern. Für die Partikelbelegung sind, unter anderem, nach Kap. 5.2.5 die Querschnittsfläche der Partikel und ihre Anzahl im System entscheidend. Eine Möglichkeit, um bei gleichbleibender Feststoffmasse im System die Anzahl Partikel zu reduzieren, ist ihren Durchmesser zu erhöhen. Wie sich eine Änderung des Durchmessers der Partikel auf die Menge an gebildetem Mulm auswirkt, ist in Abb. 6.47 dargestellt. Aufgetragen ist die berechnete Mulmhöhe als Funktion der Feststoffmasse im Versuch. Der Partikeldurchmesser wurde zu 12 (Primärpartikeldurchmesser des Aerosil 200), 72 (entspricht ungefähr dem Partikeldurchmesser im Modellsystem) und 500 nm gewählt. Die verwendeten Parameter für die Modellrechnung sind ebenfalls angegeben. Es ist deutlich zu sehen, dass eine Erhöhung des Partikeldurch-

messers zu einer Reduktion der Mulmhöhe führt. Um zu prüfen, ob sich der modellierte Effekt auch in Absetzversuchen zeigt, wurden Versuche mit MiBK + Wasser + Aerosil 200 und mit Siliciumdioxid der Firma Sigma-Aldrich (siehe Tab. 4.3) durchgeführt. Beide Feststoffe sind der chemischen Formel nach SiO_2 . Die Ergebnisse der Absetzversuche sind in Tab. 6.11 zusammengefasst.

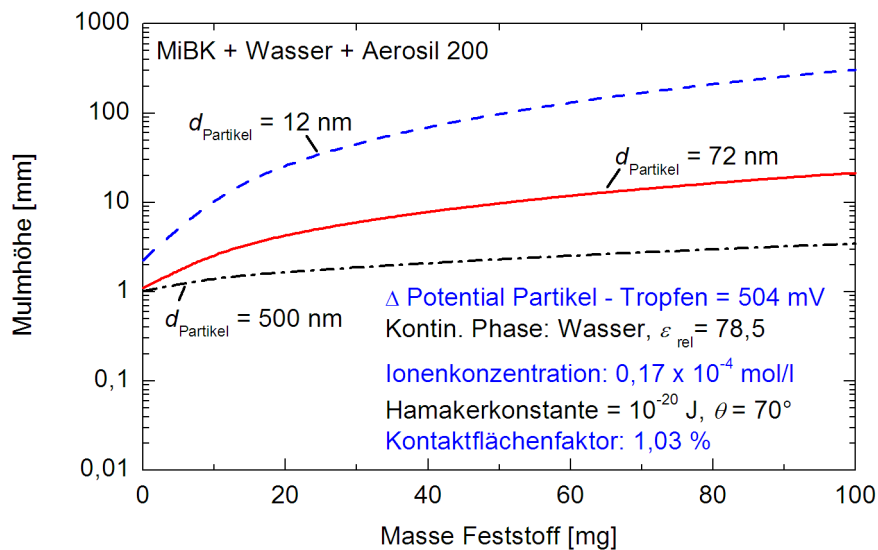


Abbildung 6.47: Einfluss des Partikeldurchmessers auf die berechneten Mulmhöhen

Tabelle 6.11: Mulmhöhen in MiBK + Wasser + SiO_2

Feststoff	d_{Partikel} [nm]	Masse [mg]	Mulmhöhe [mm]
Aerosil 200	72	170	22,5
SiO_2 (Sigma-Aldrich)	400	170	0

Anhand der Ergebnisse in Tab. 6.11 ist zu erkennen, dass bei gleicher Feststoffmasse im Versuch und gleichen Versuchsbedingungen (Phasenverhältnis $o/w = 1/2$, $N = 800$ U/min, $T = 20$ °C) die Partikelgröße einen deutlichen Einfluss auf die Mulmbildung besitzt. Es muss noch angemerkt werden, dass in den Versuchen Siliciumdioxid unterschiedlicher Hersteller verwendet wurde. In dem verwendeten Modell haben auch Parameter wie der Kontaktwinkel und das Oberflächenpotential der Partikel einen Einfluss auf die Mulmbildung. Eine Übereinstimmung dieser Parameter bei den verwendeten Feststoffen kann messtechnisch nicht überprüft werden, wird aber durch Verwendung von unbehandeltem SiO_2 so weit wie experimentell möglich angestrebt.

Aus der Modellbetrachtung ergibt sich nun auch eine Möglichkeit zur Reduktion der Mulmbildung in technischen Prozessen. Die Forcierung einer Partikelagglomeration im Prozess führt zu weniger und größeren Partikeln und reduziert so die Partikelbelegung. Bei der praktischen Umsetzung spielen natürlich Wirtschaftlichkeitsaspekte und die Frage nach der Prozessverträglichkeit eine entscheidende Rolle. Der vorgestellte Ansatz zielt auf die Veränderung der Partikelbelegung durch Änderung des Partikeldurchmessers ab. Da die Belegung definiert ist als das Verhältnis zwischen Partikelquerschnittsfläche und Tropfenoberfläche der dispersen Phase, ist eine Änderung der Belegung auch durch Manipulation der zu stabilisierenden Tropfenoberfläche möglich. Eine mögliche Methode dazu wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

6.9.6 Phasenverhältnis

Soll bei gleicher Feststoffmasse und damit bei gleicher Partikelanzahl im System die zu stabilisierende Oberfläche verändert werden, so kann dies zum Beispiel über eine Änderung des Phasenverhältnisses bei gleicher Dispersionsrichtung geschehen. Um den Einfluss des Phasenverhältnisses, bei konstantem Gesamtvolumen des Systems zu demonstrieren, ist in Tab. 6.12 für 2 Phasenverhältnisse und einem angenommenen Sauterdurchmesser von 1 mm die zu stabilisierende Tropfenoberfläche aufgeführt.

Tabelle 6.12: Gesamtoberfläche der dispersen Phase bei unterschiedlichen Phasenverhältnissen

Phasenverhältnis o/w	Höhe der dispersen Phase in der Rührzelle [mm]	Sauterdurchmesser [mm]	Oberfläche der dispersen Phase [m ²]
1/2	70	1	2,1
1/4	42	1	1,3

Eine Variation des Phasenverhältnisses führt zu einer Änderung der Gesamtoberfläche der dispersen Phase. Diese Gesamtoberfläche muss zur Mulmbildung durch die Partikel stabilisiert werden. Um zu prüfen, ob diese theoretischen Betrachtungen auch im Experiment zu beobachten sind, wurden Absetzversuche im System MiBK + Wasser + Aerosil 200 bei den Phasenverhältnissen $o/w = 1/2$ und $o/w = 1/4$ durchgeführt. Die gemessenen Mulmhöhen sind in Abb. 6.48 als Funktion der Feststoffmasse im Versuch dargestellt. Die Darstellung dient dazu, die Mulmhöhe bei gleicher Feststoffmasse aber unterschiedlichem Phasenverhältnis zu vergleichen. In Abb. 6.48 ist zu erkennen, dass die Mulmhöhen beim Phasenverhältnis $o/w = 1/4$ tendenziell höher sind als beim Phasenverhältnis $o/w = 1/2$. Die Erhöhung des Volumens der dispersen Phase führt bei konstanter Feststoffmenge im Versuch zu weniger Mulm. Die Gesamtgrenzfläche der dispersen Phase ist beim Phasenverhältnis 1/4 etwa

um den Faktor 1,6 niedriger (vgl. Tab. 6.12). Die Mulmhöhe ist bei gleicher Feststoffmasse im System um den Faktor von etwa 2 größer. Dies verdeutlicht den großen Einfluss der Partikelbelegung für die Mulmstabilisierung.

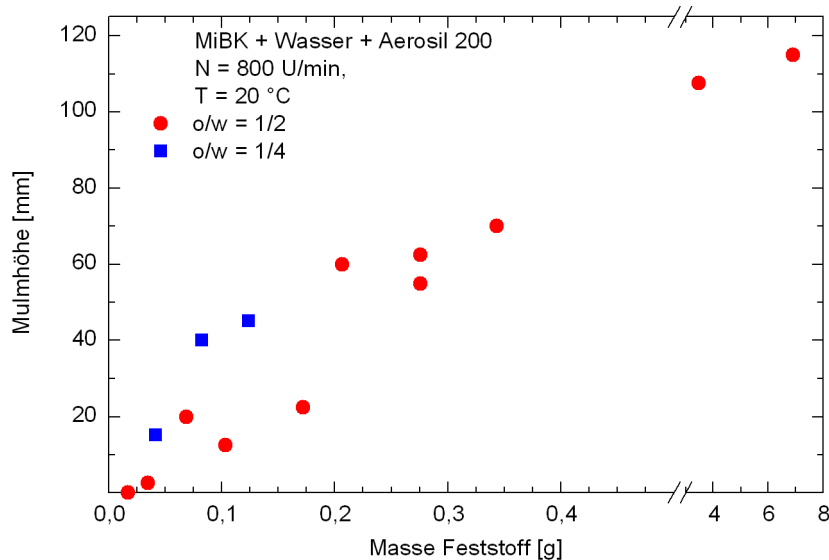


Abbildung 6.48: Mulmhöhe als Funktion der Feststoffmasse bei unterschiedlichen Phasenverhältnissen

Dass die Betrachtung der Partikelbelegung der Tropfenoberfläche in diesem Zusammenhang der richtige Ansatz ist, demonstriert die Auftragung der gemessenen Mulmhöhen in den Versuchen als Funktion der Partikelbelegung in Abb. 6.49. Es ist zu erkennen, dass der Zusammenhang zwischen der Mulmhöhe und der Partikelbelegung, bei gleicher Dispersionsrichtung, unabhängig vom betrachteten Phasenverhältnis ist. Je geringer das Volumen der dispersen Phase ist, desto weniger Partikel werden zur Erzielung derselben Belegung benötigt.

Die Diskussion anhand des Modells verdeutlicht, wie die physikalischen Zusammenhänge genutzt werden können, um Maßnahmen zur Mulmvermeidung bzw. -reduktion zu entwickeln und zu analysieren. Anhand der Beispiele der Partikelgröße und des Phasenverhältnisses wurde demonstriert, wie prinzipielle Maßnahmen aus dem Modell abgeleitet werden können. Verschiedene Parameter wurden identifiziert, die die Mulmbildung beeinflussen. Das Modell zeigt vor allen Dingen, dass die gezielte Reduktion der Partikelbelegung die Menge an gebildetem Mulm verringert. Die konkrete Umsetzung der Maßnahmen muss für den Prozess im Einzelfall geprüft werden. Um die Anwendung und das Auffinden geeigneter Maßnahmen im Einzelfall zu unterstützen, wird im folgenden Kapitel eine Heuristik zur

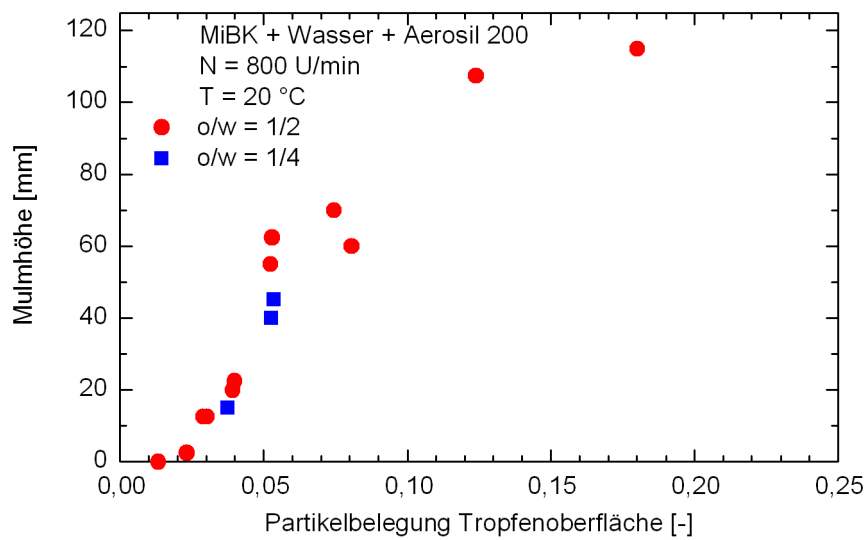


Abbildung 6.49: Mulmhöhe als Funktion der Tropfenbelegung bei unterschiedlichen Phasenverhältnissen

Vermeidung, Erkennung und Behandlung von Mulm vorgestellt, welche auf den gesamten Erkenntnissen aufbaut, die im Kapitel 6 vorgestellt worden sind.

7 VEB-Heuristik

Um in technischen Prozessen die systematische Bearbeitung von Mulmproblemen zu unterstützen, wurde eine Heuristik entwickelt. Die Grundstruktur der Heuristik ist in Abb. 7.1 dargestellt und wird in den nächsten Abschnitten im Detail vorgestellt und diskutiert.

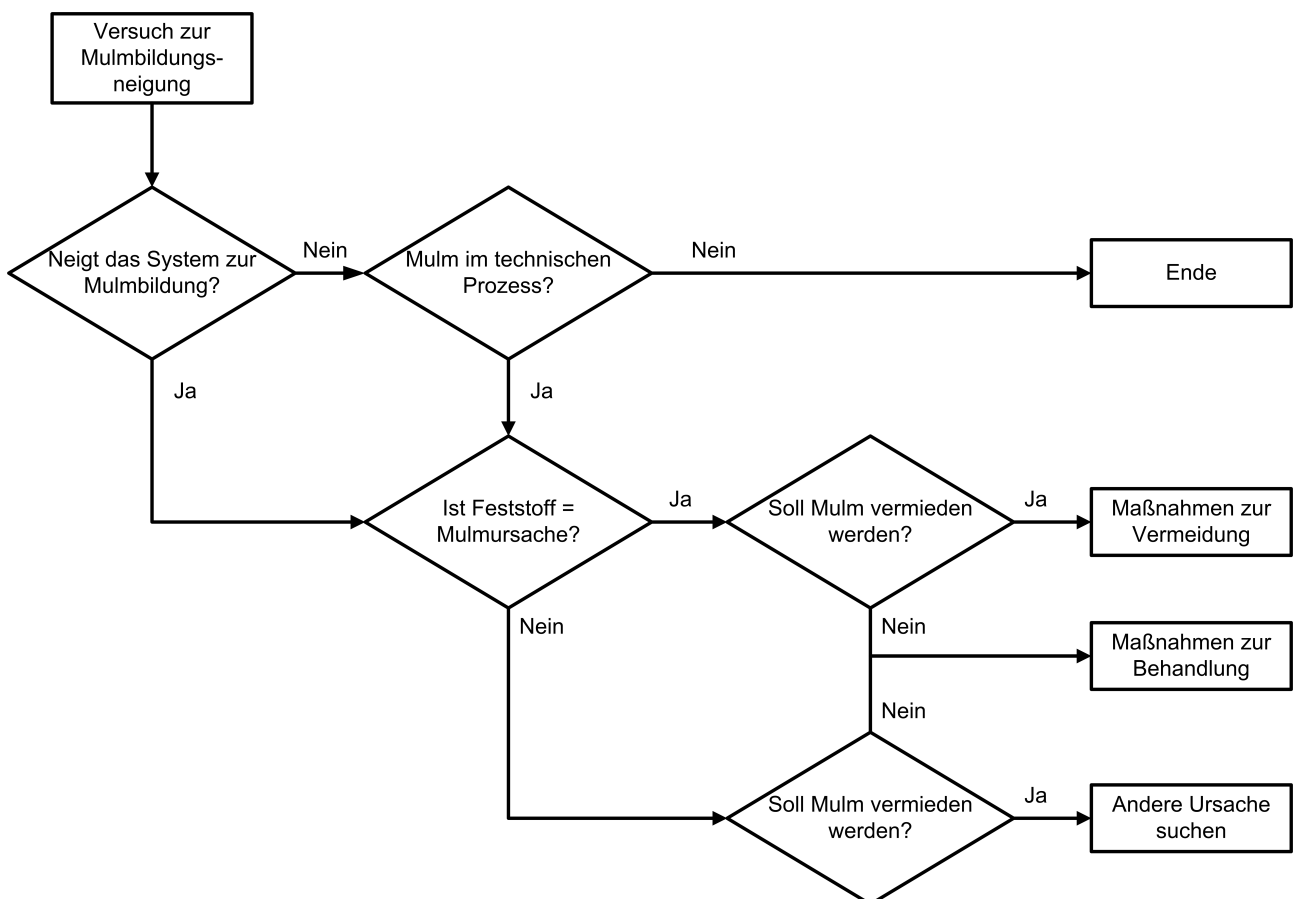


Abbildung 7.1: Grundstruktur der VEB-Heuristik

7.1 Neigt das System zur Mulmbildung?

Damit schon bei der Auslegung des Extraktionsverfahrens Aussagen über zu erwartende Mulmprobleme in dem System getroffen werden können, wird mithilfe eines Vorversuchs die

Neigung des Systems zur Mulmbildung in Anwesenheit von Feststoffpartikeln untersucht. Ziel ist es, schon in frühen Entwicklungsphasen eventuell auftretende Mulmprobleme zu berücksichtigen. Ein Anwendungsbeispiel ist die Lösungsmittelauswahl. Bei diesem Entwicklungsschritt kann die Mulmneigung der Lösungsmittel in Anwesenheit von Feststoffpartikeln charakterisiert, verglichen und bei der weiteren Prozessauslegung mit berücksichtigt werden.

Dazu wird das flüssige Zweiphasen-System mit und ohne Feststoffe im Absetzversuch charakterisiert. Die Versuchsdurchführung erfolgt analog wie für die Modellmulmsysteme in Kap. 4.2.4 beschrieben. Dem in Frage kommenden System können im späteren Prozess zu erwartende, bzw. wahrscheinlich auftretende, Feststoffe zugegeben werden. Zusätzlich kann Eisenhydroxid als Vertreter eines Korrosionsprodukts untersucht werden. Sind noch keine Aussagen über wahrscheinlich auftretende Feststoffe möglich, so eignen sich Vertreter eines hydrophilen und eines hydrophoben Benetzungsverhaltens. Beispielsweise könnte das im Projekt verwendete hydrophile Siliziumdioxid Aerosil 200 eingesetzt werden. Hydrophobisierte Kieselsäuren sind ebenfalls kommerziell verfügbar und eignen sich als Vertreter für einen Feststoff mit hydrophobem Benetzungsverhalten. Zusätzlich kann die Anfälligkeit des untersuchten Systems auf die Anwesenheit von Salzen untersucht werden. Die Ergebnisse in Kap. 6.4.2 zeigen, dass Toluol + Wasser + Aerosil 200 weniger sensitiv auf die Anwesenheit von NaCl reagiert als MiBK + Wasser + Aerosil 200. Diese Effekte können so bereits bei der Auswahl des Stoffsystems für den Prozess berücksichtigt werden. Auch für diese Versuche können entweder im späteren Prozess zu erwartende, oder wahrscheinlich auftretende Salze verwendet werden. Sind solche nicht bekannt, können die in diesem Projekt verwendeten Salze NaCl und Na₂SO₄ eingesetzt werden. Auf die gleiche Weise lassen sich andere im Prozess zu erwartende Komponenten auf ihren prinzipiellen Einfluss hin untersuchen. Für alle untersuchten Zusatzstoffe, das schließt die Feststoffe mit ein, gilt, dass je genauer die im späteren Prozess auftretenden Komponenten in den Voruntersuchungen nachgebildet werden, desto aussagekräftiger sind die Ergebnisse.

Auf eine prinzipielle Schwierigkeit bei der Ermittlung der Mulmneigung eines Systems sei hier zudem hingewiesen. In einem Abscheider wird mit den Phasen ggf. stetig neuer Feststoff eingetragen, während bei den Absetzversuchen die Mulmbildung mit der einmalig im Versuch vorhandenen Feststoffmenge charakterisiert wird. Ein kontinuierlicher Feststoffeintrag kann nur untersucht werden - genau wie die Wirksamkeit möglicher Gegenmaßnahmen - wenn ein Testabscheider parallel zum technischen Prozess betrieben wird. Dies ist aber offensichtlich nur dann eine Möglichkeit, wenn bereits ein zumindest ähnlicher Prozess besteht. Wenn ein völlig neuer Prozess ausgearbeitet werden soll, kann durch die angeführten Versuche nur eine generelle Mulmneigung charakterisiert werden.

Entsprechend der Struktur der Heuristik in Abb. 7.1 wird die Neigung zur Mulmbildung nach

Durchführung der Voruntersuchungen beurteilt. Neigt das System nicht zur Mulmbildung, und es tritt auch im technischen Prozess kein Mulm auf, so sind keine weiteren Schritte zu unternehmen. Trotz der Voruntersuchungen besteht die Möglichkeit, dass sich im Betrieb Mulm bildet. Dieser Fall könnte eintreten, wenn die zur Voruntersuchung eingesetzten Zusatzstoffe nicht den im Prozess tatsächlich auftretenden entsprechen. Tritt im Betrieb Mulm auf, was prinzipiell auch der Fall ist, wenn bereits bestehende Prozesse untersucht werden, so muss im nächste Schritt die Ursache der Mulmbildung identifiziert werden. Ein entsprechender Versuchsablauf wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

7.2 Ist Feststoff Mulmursache?

Um die Ursache einer in einem technischen System auftretenden Mulmbildung zu identifizieren, wird das betroffene System gemäß dem Versuchsablauf aus Abb. 7.2 untersucht. Ausgehend von dem 3-phasigen System bestehend aus der wässrigen Phase, Mulm und der organische Phase, werden zunächst die Phasen voneinander getrennt. Zum Abtrennen des Feststoffs können zum Beispiel die Filtration oder die Zentrifugation mit anschließendem Dekantieren der Flüssigkeiten zum Einsatz kommen. Entscheidend ist bei diesem Schritt, dass die beiden flüssigen Phasen weitestgehend feststofffrei erhalten werden. Dazu können sie nach der Abtrennung des Feststoffs noch einmal filtriert werden.

Durch das Auswiegen der abgetrennten Feststoffe ist es möglich, die Menge an insgesamt enthaltenem Feststoff bezogen auf die eingesetzten Phasen anzugeben. Diese Angabe erlaubt eine Abschätzung des Ausmaßes der Feststoffbelastung in dem System. Die Feststoffe werden analysiert. So können zum Beispiel durch die Röntgenfluoreszenzanalyse elementare Bestandteile des Feststoffs ab der Ordnungszahl $Z = 9$ nachgewiesen werden (vgl. Kap. 4.4.2). Durch eine CHN-Analyse können weitere Bestandteile des Feststoffs identifiziert werden. Die Ergebnisse können helfen, den Ursprung der Feststoffe näher zu bestimmen.

Mit den beiden flüssigen Phasen wird ein Absetzversuch in einer Rührzelle durchgeführt (vgl. Kap. 4.2.3). Dabei wird das Trennverhalten des Systems untersucht. Bilden sich beim Dispergieren, wie in den technischen Systemen 2 und 3, Feststoffe, so müssen die Feststoffe erneut abgetrennt werden (vgl. Kap. 6.8.1 und 6.8.2). Dem Trennschritt folgt ein erneuter Absetzversuch. Das System wird solange immer wieder dispergiert und die Feststoffe abgetrennt, bis im Absetzversuch keine Feststoffbildung mehr auftritt.

Wenn keine Feststoffbildung auftritt ist für das weitere Vorgehen an der Stelle entscheidend, ob das System bisher Feststoff neugebildet hat oder nicht. Wenn ja, dann werden die flüssigen Phasen, in denen sich keine Feststoffe mehr bilden, in ihrer Zusammensetzung z. B.

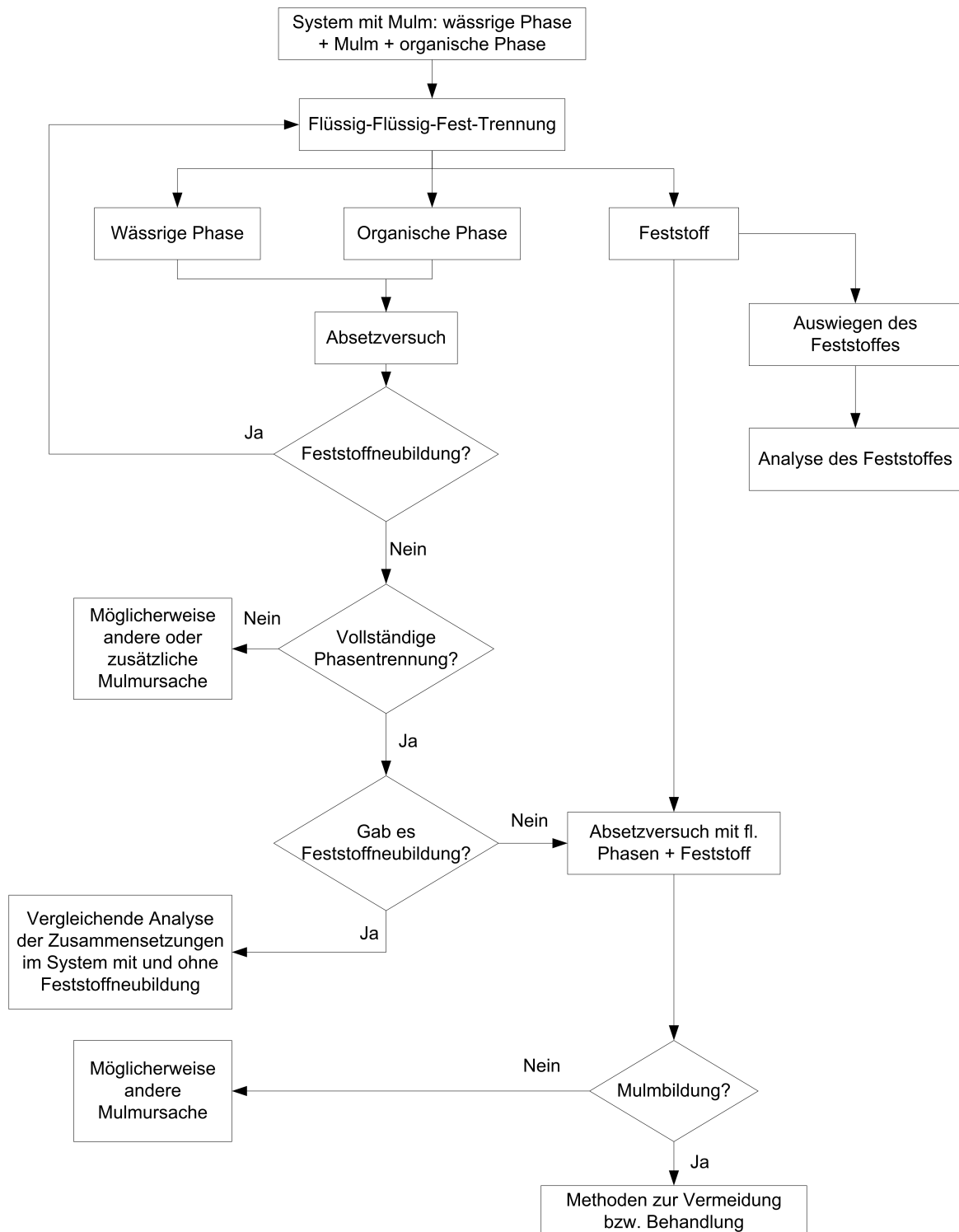


Abbildung 7.2: Versuchsplan zur Identifizierung der Mulmursache

per HPLC analysiert und mit der Zusammensetzung der flüssigen Phasen des Ausgangssystems verglichen. Wird der Feststoff zum Beispiel durch die Reaktion von zwei oder mehr Edukten gebildet, so liegt im System ohne Feststoffneubildung mindestens eine der dazu nötigen Komponenten nicht mehr in ausreichender Menge vor. Die fehlenden oder sich in dem Prozess der wiederholten Feststoffabtrennung in ihrer Konzentration stark verringerten Komponenten sind die Edukte der Feststoffbildung. Die bereits erwähnte Analyse des Feststoff kann unter Umständen darüber hinaus direkt die gebildeten Feststoffe identifizieren.

Bilden sich in dem System keine Feststoffe, bzw. keine Feststoffe mehr, so wird die Vollständigkeit der Phasentrennung beurteilt. Trennen sich die beiden Flüssigen Phasen nicht, sind andere Komponenten, z. B. Tenside, für die Mulmbildung verantwortlich. Feststoffe sind dann nicht die Mulmursache. Die bis zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Versuche liefern auch für diesen Fall Informationen über das technische Mulmsystem, die für die weitere Behandlung genutzt werden können. Trennen sich die beiden Phasen jedoch vollständig, so werden die vorher abgetrennten festen Bestandteile der Mulmschicht zu dem Absetzversuch hinzugegeben und das System erneut untersucht. Die Mulmbildung wird bewertet. Bildet sich Mulm im Absetzversuch, so sind die Feststoffe die mulmauslösende Komponente und die Heuristik in Abb. 7.1 kann angewendet werden.

7.3 Soll Mulm vermieden oder behandelt werden?

Nachdem durch den Vorversuch Feststoffpartikel als Mulmauslöser identifiziert wurden, können Maßnahmen zur Vermeidung und Behandlung von Mulm ergriffen werden. Da die Maßnahmen stoffsystemspezifisch sind, sind zur Auswahl geeigneter Methoden Experimente mit dem Originalsystem notwendig. Entsprechend ist in Abb. 7.3 die in Abb. 7.1 vorgestellte Heuristik nochmals dargestellt, hier verfeinert um eine detailliertere Darstellung der Schritte zur Mulmvermeidung und -behandlung.

Wurden die oben genannten Untersuchungen bereits durchgeführt, muss der Anwender nun entscheiden, ob er die Mulmbildung vermeiden kann bzw. möchte, oder ob er den Mulm und seine Auswirkungen behandeln möchte. In den nächsten beiden Abschnitten werden die Vorgehensweisen zur Vermeidung und Behandlung von Mulm näher erläutert. Bei allen hier vorgeschlagenen Maßnahmen ist zu berücksichtigen, dass die Heuristik möglichst allgemein anwendbar sein soll. Ob bestimmte Maßnahmen durchführbar sind oder nicht, hängt wesentlich von dem betrachteten Prozess ab. Grundsätzlich sind alle Maßnahmen der Heuristik auf ihre Prozessverträglichkeit zu prüfen. Ob eine bestimmte Methode durchgeführt wird hängt zudem auch von der Wirtschaftlichkeit im Gesamtprozesskontext ab.

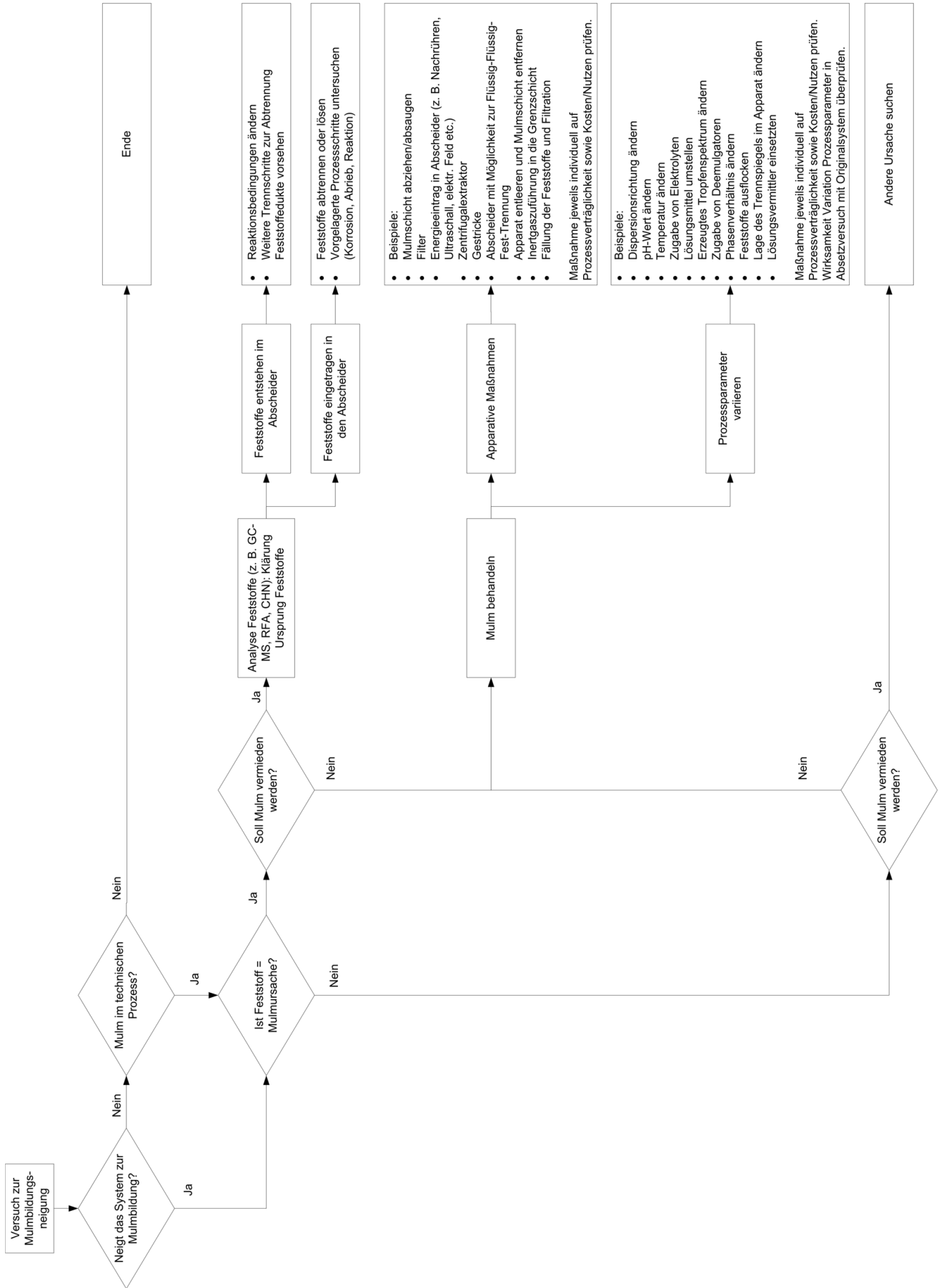


Abbildung 7.3: VEB-Heuristik

7.3.1 Mulmvermeidung

Wenn der Anwender im Prozess die Mulmbildung vermeiden möchte, muss er die Anwesenheit von Feststoffpartikeln vermeiden. Dazu werden zuerst, falls noch nicht geschehen, die Feststoffe analysiert. Die Zusammensetzung gibt einen Hinweis auf den Ursprung der Feststoffe. Werden die Feststoffe im Abscheider gebildet, wie in den technischen Systemen 2 und 3, müssen die (Reaktions-)Bedingungen in dem Apparat so modifiziert werden, dass die Feststoffbildung unterdrückt wird. Alternativ können auch die Komponenten, die im Versuch zur Mulmursache (vgl. Kap. 7.2) als Edukte der Feststoffbildung identifiziert wurden, aus dem System entfernt werden. Dazu können zusätzliche Trennschritte vorgesehen, oder andere Prozessmodifikationen umgesetzt werden. Welche Schritte konkret zu unternehmen sind, hängt von der Quelle der Feststoffedukte ab und ist für jeden Prozess individuell zu betrachten.

Die Feststoffe können aber nicht nur im Abscheider beim Dispergieren gebildet werden, sondern auch in den Abscheider eingetragen werden. Ein Beispiel für diesen Fall ist das technische System 1. Die Analyse der Feststoffe ergab, dass es sich bei dem mulmauslösenden Feststoff um ein Korrosionsprodukt handelt. Die Abtrennung der Feststoffe führt in einem solchen Fall zur Vermeidung der Mulmbildung. Dazu können die Feststoffe entweder aus dem System entfernt, oder gelöst werden. Zusätzlich können die dem Abscheider vorgelegten Prozessschritte untersucht werden. Mögliche Ursachen für die Feststoffe sind hier z. B. Abrieb, Korrosion oder die Bildung durch Reaktion. Um diese Feststoffentstehung zu vermeiden müssen Maßnahmen an der betreffenden Stelle im Prozess umgesetzt werden.

Die vorgestellten Methoden haben zum Ziel, die Anwesenheit von Feststoffen im Abscheider zu verhindern. Ist ein solcher Schritt nicht möglich, oder nicht wirtschaftlich, können Maßnahmen zur Behandlung des Mulmproblems erwogen werden. Dadurch sollen die nachteiligen Auswirkungen von Mulm auf den Abscheiderbetrieb und damit letztlich auf den Gesamtprozess so weit wie wirtschaftlich sinnvoll, reduziert werden.

7.3.2 Mulmbehandlung

Wenn der Mulm, der durch die Feststoffe gebildet wird, behandelt werden soll, so stehen zwei Möglichkeiten offen. Entweder werden apparative Maßnahmen ergriffen oder die Prozessparameter verändert. In der Heuristik sind Beispiele für apparative Methoden zur Mulmbehandlung aufgeführt. Die aus der Literatur und aus der ersten Fragebogenaktion bekannten Methoden (vgl. Kap. 3.2) sind in der Auflistung enthalten. Zusätzlich sind Maßnahmen aufgelistet, die auf einer Variation der Prozessparameter beruhen. Die Wirkmechanismen

auf denen die Methoden beruhen, sind in der Heuristik nicht angegeben. Sie können aber vor dem Hintergrund des Modells und der beispielhaften Diskussion von Mulmvermeidungsmethoden in Kap. 6.9.2 bis 6.9.6 verstanden werden. Bei der Erstellung der Heuristik wurde zudem Wert auf eine gute Anwendbarkeit gelegt. Die Maßnahmen zur Variation der Prozessparameter können in Absetzversuchen mit dem Originalsystem getestet werden. Es wurde darauf verzichtet, in der Praxis nicht durchführbare Messungen in die Heuristik zu integrieren.

Die aufgeführten Maßnahmen wurden in der Heuristik gezielt angeordnet. Um eine Reihenfolge festzulegen, wurden in einer zweiten Fragebogenaktion im Rahmen des Projektes Extraktionsexperten aus der Industrie gebeten, die vorgeschlagenen Maßnahmen basierend auf ihren Erfahrungen hinsichtlich der Wirksamkeit zu bewerten. Dabei wurden die Maßnahmen nach dem Notenprinzip 1 = „sehr wirksam“ bis 5 = „überhaupt nicht wirksam“ bewertet. In Tab. 7.1 sind die bewerteten Maßnahmen aufgeführt. Ebenfalls angegeben ist die jeweils beste Bewertung, sowie die jeweils schlechteste. Bei der Betrachtung der Ergebnisse in Tab. 7.1 fällt zunächst auf, dass keine Maßnahme im Durchschnitt mit der Note 1 und keine Maßnahme mit der Note 5 bewertet wurde. Zudem zeigt die Spanne der besten und der schlechtesten Bewertung, dass es keine Methode gibt, die immer funktioniert, bzw. keine Methode die noch nie funktioniert hat. Die Bewertungen der Experten wurden vor dem Hintergrund ihrer Erfahrung mit verschiedenen Stoffsystemen getroffen. Eine schlechte Bewertung bedeutet daher nicht, dass die Methode prinzipiell nicht funktioniert, sondern dass sie in einigen Fällen nicht wirksam war. Es zeigt sich, dass grundsätzlich alle Methoden in Betracht gezogen werden können.

Die Diskussion der Mulmmodells (vgl. Kap. 6.9.2) zeigt, dass besonders die Reduktion der Belegung der Tropfenoberfläche mit Partikeln zur Destabilisierung von Mulm beiträgt. Um Mulm zu destabilisieren, müssen entweder die Kräfte, die die Tropfen zur Koaleszenz zwingen, erhöht werden, oder die abstoßenden Kräfte zwischen den Tropfen reduziert werden. Um die Tropfen zur Koaleszenz zu bewegen, kann der Druck auf die Tropfen erhöht werden oder ein zusätzliches Kraftfeld wie etwa ein Zentrifugalfeld aufgeprägt werden. Um die abstoßenden Kräfte zu reduzieren kann die Partikelbelegung der Tropfenoberfläche reduziert, oder die ionische Zusammensetzung bzw. der pH-Wert geändert werden. Bei gleicher Feststoffmenge und Dispersionsrichtung kann das Phasenverhältnis in Richtung eines größeren Anteils an disperser Phase verschoben werden. Dadurch wird die zu stabilisierende Oberfläche der dispersen Phase erhöht und die Partikelbelegung bei konstanter Partikelmenge reduziert. Eine Änderung der Dispersionsrichtung bewirkt zusätzlich noch eine Beeinflussung der Wechselwirkungskräfte, indem die Phase, durch die die Kräfte übertragen werden, wechselt.

Die vorgestellte Heuristik unterstützt die systematische Bearbeitung von Mulmproblemen

Tabelle 7.1: Erfahrungsbasierte Bewertung der vorgeschlagenen Methoden zur Mulmbehandlung

Maßnahme	Durchschnittliche Bewertung	Beste Bewertung	Schlechteste Bewertung
Dispersionsrichtung ändern	2,3	2	3
pH-Wert ändern	2,5	2	5
Mulmschicht abziehen	2,7	2	5
Abscheider mit Leistungseintrag	2,9	2	4
Filter	2,9	2	4
Temperatur ändern	2,9	2	5
Zugabe von Elektrolyten	3,0	2	4
Lösungsmittel umstellen	3,3	2	5
Erzeugtes Tropfenspektrum ändern	3,4	3	4
Zugabe von Deemulgatoren	3,4	2	5
Zentrifugalextraktor	3,5	1-2	5
Phasenverhältnis ändern	3,5	2	5
Feststoffe ausflocken	3,6	2	5
Gestrick	3,6	2	5
Abscheider zur Fest-Fl.-Fl.-Trennung	3,7	2	5
Lösungsvermittler einsetzen	3,8	3	5
Lage des Trennspiegels im Apparat ändern	3,8	2-3	5

in Extraktionsprozessen. Mit ihrer Hilfe ist schon in der Prozessentwicklungs-Phase eine Betrachtung der zu erwartenden Mulmprobleme in dem System möglich. Sie erlaubt außerdem die Identifizierung von Feststoffpartikeln als Mulmursache und die Untersuchung von Systemen mit und ohne Feststoffneubildung. Wichtiger Bestandteil der Heuristik ist der Absetzversuch, der die Untersuchung der Mulmbildung ermöglicht.

8 Gegenüberstellung Ergebnisse und Zielsetzung

Ziel des Forschungsvorhabens war, basierend auf einem physikalisch fundierten Bild von Mulm, die Entwicklung einer Heuristik zur Vermeidung, Erkennung und Behandlung von feststoffstabilisiertem Mulm in Extraktionsprozessen.

Um das Ziel zu erreichen sollten zunächst technische Mulme untersucht werden. Drei verschiedene technische Mulmsysteme wurden, soweit ihre Stoffdaten es erlaubten, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Struktur charakterisiert. Ein dafür entwickelter Versuchsplan erlaubt die Identifizierung von Feststoffen als mulminduzierende Komponente. Durch Analyse der Zusammensetzung der Mulmfeststoffe konnte nachgewiesen werden, dass Korrosion eine Ursache für den Anfall nanometergroßer Feststoffpartikel in einem Flüssig-Flüssig-Extraktionsprozess sein kann. Die Ergebnisse erlauben darüber hinaus die Angabe der Feststoffbelastung in den flüssigen Zuläufen des Trennapparates. Für zwei technische Systeme zeigte sich, dass nach Entfernung der Feststoffe beim Dispergieren wieder Feststoffe gebildet wurden. Auch für die Untersuchung dieser Systeme wurde ein systematischer Versuchsablauf entwickelt.

Um ein physikalisch fundiertes Bild von Mulm, und darauf aufbauend ein Modell der Mulmbildung, zu entwickeln, wurde die Mulmstabilisierung in Modellsystemen systematisch untersucht. Ein Zusammenhang zwischen der Belegung der Tropfenoberfläche mit Partikeln und der Menge an gebildetem Mulm konnte aufgezeigt werden. Untersuchungen hinsichtlich des Elektrolyteinflusses deuten auf elektrostatische Effekte bei der Mulmbildung hin. Es konnte experimentell nachgewiesen werden, dass in feststoffbelasteten Systemen eine erhöhte Sensitivität hinsichtlich Spurenkomponenten besteht. Abgerundet wird das Bild der Mulmentstehung durch Erkenntnisse über den Stabilisierungsmechanismus aus Kryorasterelektronenmikroskop-Aufnahmen eines Modellmulmsystems. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde ein Gleichgewichtsmodell entwickelt, welches auf der Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen feststoffbelegten Tropfen basiert. Das Modell ist in der Lage, experimentelle Mulmhöhen abzubilden. Dieses Ergebnis bestätigt die zugrunde gelegte Modellvorstellung nach der Feststoffpartikel auf der Tropfenoberfläche adsorbieren und so

Mulm induzieren.

Der Einfluss von Feststoffpartikeln auf die Betriebbarkeit und die Trennleistung liegender Abscheider sollte untersucht werden. Dazu wurden Versuche mit den Modellmulmsystemen in einem liegenden Abscheider durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass mit steigender Feststoffkonzentration im System, die zur Trennung der Dispersion ohne Wehre benötigte Abscheiderlänge zunimmt. Im Nachlauf des ausgebildeten Dispersionskeils bildete sich nach der Feststoffzugabe Mulm. Durch Anwachsen der Mulmschicht wurde die Betriebbarkeit des Abscheiders eingeschränkt. Ursache war das Auftreten eines Fremdphasenaustrags. Um die Verschlechterung der Trennleistung zu modellieren, wurden Absetzversuche mit den Modellsystemen aus dem Abscheider durchgeführt. Das Modell von Henschke (2002) wurde dahingehend erweitert, dass das Auftreten einer Mulmschicht im Absetzversuch berücksichtigt werden kann. Daher ist es jetzt möglich, die Phasentrennung im Abscheider auch mit Berücksichtigung einer feststoffinduzierten Mulmbildung qualitativ richtig zu beschreiben.

Es sollte untersucht werden, inwieweit sich die Erkenntnisse aus den Modellmulmsystemen auch auf technische Systeme übertragen lassen. Durch vergleichende Absetz- und Abscheiderversuche in einem technischen System konnten die Möglichkeiten und Grenzen der Übertragbarkeit zwischen Modellsystemen und technischem System aufgezeigt werden. Es wurde nachgewiesen, dass diskontinuierliche Absetzversuche mit dem Originalstoffsyste-
m geeignet sind, um die Mulmbildung in technischen Prozessen zu untersuchen. In den Abscheiderversuchen trat keine Beeinträchtigung der Trennleistung des Abscheiders nach der Feststoffzugabe auf. Für diese anfängliche Aufrechterhaltung der Trennleistung ist eine, im Vergleich zu den Modellmulmsystemen erhöhte, Akkumulation der Partikel in der Mulmschicht verantwortlich. Jedoch führte auch in dem technischen System die Bildung einer Mulmschicht zum Fremdphasenaustrag, der das Ende der Betriebbarkeit bedeutet.

Es sollte eine Heuristik zur Vermeidung, Erkennung und Behandlung von Mulm entwickelt werden. Basierend auf den Erkenntnissen aus der Literatur, den Ergebnissen des Projektes und durch die Befragung von Extraktionsexperten im Rahmen von zwei Fragebogenaktionen, konnte eine solche Heuristik entwickelt werden. Somit wurde das Ziel erreicht, und Methoden zur systematischen Mulmbehandlung bereitgestellt. Ein physikalisch fundiertes Bild von Mulm wurde entwickelt und mit experimentellen Ergebnissen abgeglichen. In Zukunft können daher bereits bei der Verfahrensauslegung Aspekte zur Reduktion der Feststoffbelastung der System berücksichtigt werden.

9 Hinweis auf Förderung

Das IGF-Vorhaben Nr. 14997 N der Forschungsvereinigung Forschungs-Gesellschaft Verfahrens-Technik e.V., Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Anhang

10 Anhang

10.1 Formelverzeichnis

Zeichen	Bedeutung	Einheit
<i>A</i>	Fläche	m ²
<i>c</i>	Konzentration	mol/l
<i>d</i>	Durchmesser	m
<i>F</i>	Kraft	N
<i>h</i>	Höhe	m
<i>H</i>	Hamakerkonstante	J
<i>I</i>	Ionenstärke	mol/l
<i>K</i>	Verteilungskoeffizient	-
<i>n</i>	Anzahl	-
<i>p</i>	Druck	N/m ²
<i>p</i>	Wechselwirkungswahrscheinlichkeit	-
<i>r</i>	Radius	m
<i>t</i>	Zeit	s
<i>T</i>	Temperatur	°C
<i>U</i>	innere Energie	J
<i>x</i>	Radius	m
<i>α</i>	Phasenverhältnis	-
<i>β</i>	Winkel	grad
<i>δ</i>	quadrat. gemittelter Fehler	mm
<i>η</i>	Viskosität	mPa s

ϵ	Hold-up	-
ϵ	Permittivität	F/m
θ	Kontaktwinkel	grad
κ	reziproke Debyelänge	1/m
ρ	Dichte	kg/m ³
σ	Grenzflächenspannung	N/m
ϕ	Partikelbelegung	-
ψ	elektrostatisches Grenzflächenpotential	V

Index

Bedeutung

p	dichtgepackte Schicht
0	Vakuum
1	schlechter benetzende Phase
2	besser benetzende Phase
E	Ende
el	elektrostatisch
F	Kontaktfaktor
GF	flüssige Grenzfläche
i, j	Zählvariablen
ow	wässrige Phase-organische Phase
P	Kontakt-
Part	Partikel
P1	Partikel-organische Phase
P2	Partikel-wässrige Phase
r	relativ
vdw	van-der-Waals

Kopfzeiger

Bedeutung

-	Querschnittsfläche
~	Berührfläche

; * bestimmter Wert

Naturkonstanten

Zeichen	Bedeutung	Wert	Einheit
F	Faradaykonstante	96 485,3399	C/mol
R	Gaskonstante	8,314472	J/molK
g	Erdbeschleunigung	9,81	m/s ²

10.2 Veröffentlichungen

Zu den laufenden Arbeiten im Rahmen dieses Forschungsvorhabens und den daraus gewonnenen Ergebnisse wurde in Vorträgen auf der gemeinsamen Sitzung der Fachausschüsse (GVC/DECHEMA) Computational Fluid Dynamics, Mischvorgänge und Extraktion in Fulda (Ruckes u. Pfennig, 2009), auf der Sitzung des Fachausschusses (GVC/DECHEMA) Grenzflächenbestimmte Systeme in Karlsruhe (Ruckes u. Pfennig, 2010) und der Petrophase XI (Ruckes u. a., 2010) berichtet.

10.3 Schutzrechte

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden keine gewerblichen Schutzrechte erworben. Eine Anmeldung von gewerblichen Schutzrechten ist nicht beabsichtigt.

10.4 Fragebogen Mulmursache

Fragebogen: Prozessbeeinflussung durch Mulm

Bearbeiter bzw. Ansprechpartner für Rückfragen:

Name :

Telefon :

Fax :

E-Mail :

Unternehmen :

Straße/Postfach :

Ort :

Vorgehensweise:

Wir bitten Sie beim Ausfüllen des Fragebogens um Beachtung folgender Bearbeitungshinweise:

- ◆ Der Fragebogen sollte vom Bearbeiter handschriftlich und leserlich ausgefüllt werden.
- ◆ Die Fragen sollten wo sinnvoll nur eindeutig mit ja oder nein beantwortet werden, andernfalls sind sie entsprechend zu kommentieren.
- ◆ Fragen, die möglicherweise unternehmenssensible Bereiche berühren, können allgemein beantwortet werden.

Fragebogen

Fragen	Antworten
1a Ist Mulm bzw. Crud für Sie ein Begriff?	
1b Differenzieren Sie zwischen Mulm und Crud? Wenn ja, bitte kurz erläutern.	
2a Wie definieren Sie Mulm?	
2b Wie sieht Mulm im Erscheinungsbild aus?	
3 Was sind die Hauptbestandteile von Mulm?	

Fragebogen

Fragen	Antworten
4a Bei welchen Ihnen bekannten Prozessen kann Mulm auftreten?	
4b Welche allgemeinen Stoffgruppen bzw. konkreten Stoffsysteme sind betroffen?	
5 Was sind Ihrer Meinung nach die Hauptursachen für Mulm bzw. Mulmbildung?	
6 Stellt Mulm bei der Prozessführung ein generelles Problem dar? Wenn ja, welches Problem kann auftreten?	
7 Welchen Einfluss hat Mulm Ihrer Meinung nach in der Apparateauslegung hinsichtlich Fluidodynamik und Stoffaustausch?	

Fragebogen

Fragen	Antworten
8a Wie kann die Mulmbildung beeinflusst werden?	
8b Welche Maßnahmen kennen Sie, um Mulmbildung zu verhindern bzw. zu reduzieren?	
9 Wie bewerten Sie die Einflüsse von Mulm auf die Apparate bzw. Anlagendimensionierung, die Anlagenstandzeit und die Produktqualität?	
10a Befürworten Sie die Untersuchungen von Mulm hinsichtlich seiner Ursache und seiner Auswirkung? Wenn ja, was sollte bevorzugt untersucht werden?	
10b Halten Sie Heuristiken zur Mulmbeeinflussung für hilfreich? Bitte kurz begründen.	

Fragebogen

Fragen	Antworten
11 Wären Sie bereit, uns für unsere Untersuchungen eine kleine Probe Mulm zur Verfügung zu stellen?	

Schlußkommentar:

Wir danken Ihnen für Ihre Mitarbeit !

10.5 Fragebogen VEB-Methoden

AiF-Projekt 14997 N „Mulm“ Fragebogen

Ziel: Erfahrungsbasierte Beurteilung der Wirksamkeit verschiedener Methoden zur Behandlung von Mulmproblemen in einem Prozess

Veröffentlichung: Alle Informationen diesen Fragebogen betreffend werden streng vertraulich behandelt. Die Ergebnisse der Umfrage werden allen Teilnehmern anonymisiert zur Verfügung gestellt. Die Ergebnisse der Befragung fließen in die existierende Heuristik zur Erkennung, Vermeidung und Behandlung von Mulm, die im Rahmen des öffentlich geförderten AiF-Projektes 14997 N „Mulm“ entwickelt wurde, ein.

Bearbeiter bzw. Ansprechpartner für Rückfragen:

Telefon:

Fax:

E-Mail:

Unternehmen:

Straße/Postfach:

Ort:

Vorgehensweise:

Bitte geben Sie auf einer Skala von 1 bis 5 die Wirksamkeit der vorgeschlagenen Methoden zur Behandlung von Mulmproblemen in einem Prozess basierend auf Ihren Erfahrungen an. Dabei entspricht 1 der Bewertung „sehr gut“, 2 der Bewertung „gut“, 3 der Bewertung „befriedigend“, 4 der Bewertung „ausreichend“ und 5 der Bewertung „mangelhaft“. Der gleiche Bewertungsfaktor darf mehrfach verwendet werden.

Sollten Sie über die aufgeführten Methoden hinaus noch Erfahrungen mit anderen Methoden und Prozessparametern zur Mulmreduktion haben, würden wir uns freuen, wenn Sie diese in der Tabelle ergänzen würden.

Erfahrungsbasierte Beurteilung der Wirksamkeit verschiedener Methoden zur Behandlung von Mulmproblemen in einem Prozess

Apparative Methoden	Wirksamkeit	Kommentar
Abscheider zur Flüssig-Flüssig-Fest-Trennung		
Zentrifugalextraktor (evtl. auch 2 hintereinandergeschaltet: Abtrennung einer flüssigen Phase im ersten Schritt und anschließende Fest-Flüssig-Trennung)		
Filter		
Mulmschicht abziehen/absaugen		
Gestrick		
Abscheider mit Leistungseintrag (Nachrühren, Ultraschall oder elektrisches Feld)		
Inertgaszuführung in die Grenzschicht		
Sonstige Methoden? Wenn ja, welche?	Wirksamkeit	Kommentar

Erfahrungsbasierte Beurteilung der Wirksamkeit verschiedener Methoden zur Behandlung von Mulmproblemen in einem Prozess

Prozessparameter variieren	Wirksamkeit	Kommentar
Dispersionsrichtung ändern		
Erzeugtes Tropfenspektrum ändern		
Phasenverhältnis ändern		
Lage des Trennspiegels im Apparat ändern		
Feststoffe ausflocken		
Zugabe von Deemulgatoren		
Zugabe von Elektrolyten		
Lösungsmittel umstellen		
Lösungsvermittler einsetzen		
pH-Wert ändern		
Temperatur ändern		
Sonstige Parameter ändern? Wenn ja, welche?	Wirksamkeit	Kommentar

10.6 Technisches System 1

10.6.1 REM-Aufnahmen

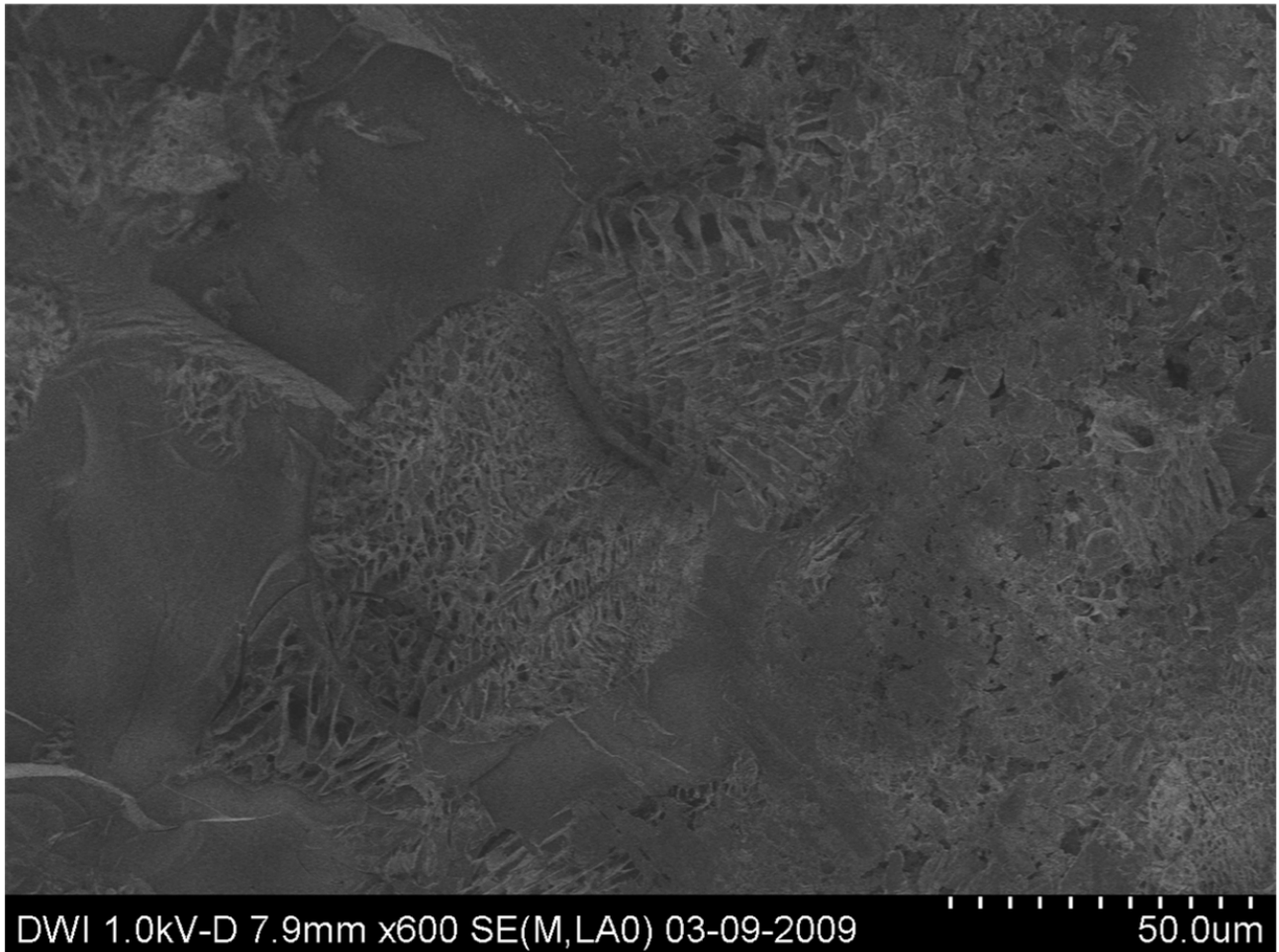


Abbildung 10.1: REM-Aufnahme des Mulms im technischen System 1

In Abb. 10.1 sind zwei Tropfen des technischen Systems 1 zu sehen. Die beiden Tropfen mit einem Durchmesser im Bereich von 50 - 60 μm sind durch einen Spalt mit einer Ausdehnung von etwa 2 μm voneinander getrennt. Die Tropfen sind deutlich erkennbar verformt. Trotz der starken Deformation koaleszierten die Tropfen in der Probe nicht. Auf der Aufnahme sind Feststoffpartikel nicht eindeutig zu erkennen.

10.6.2 Zusammensetzung der Feststoffe

Tabelle 10.3: Zusammensetzung der Feststoffpartikel des technischen Systems 1 nach der RF-Analyse

Verbindung	Feststoff- gehalt [Gew.-%]
Fe ₂ O ₃	62,789
Cr ₂ O ₃	19,257
NiO	6,351
P ₂ O ₅	3,937
SO ₃	0,460
Na ₂ O	0,359
MoO ₃	0,317
TiO ₂	0,291
CuO	0,235
Nb ₂ O ₅	0,218
ZnO	0,187
Co ₃ O ₄	0,165
SiO ₂	0,128
Al ₂ O ₃	0,095

10.7 Absetz- und Abscheiderversuche

In den Tabellen dieses Abschnitts sind die Versuchsparmeter der Absetz- und Abscheiderversuche die im AiF-Projekt "Mulm" durchgeführt wurden aufgelistet.

Tabelle 10.4: Abscheiderversuche in Toluol + Wasser + Aerosil 200

Versuch	Wässrige Phase	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Organische Phase	Disperse Phase	Rührerdrehzahl [U/min]	Feststoffgeh. wäss. Phase [ppm]	Gesamtvolumenstrom [l/h]	Phasenverhältnis	Keillänge [cm]
M1	VEW	0,05-0,06	Dest. Toluol	kein	500	0	120	1/2	19
M2		M1		o	500	0	50	1/4	12
M3		M1		o	500	0	50	1/4	13
M4		M1		o	500	5	50	1/4	27
M5		M1		o	500	10	50	1/4	30
M6		M1		o	500	20	50	1/4	32
M7		M1		o 200	397	20	50	1/4	36
M8		M1		o	309	20	50	1/4	34
M9		M1		o	603	20	50	1/4	36
M10		M1		o	700	20	50	1/4	34
M11		M1		o	500	30	50	1/4	30
M12		M1		o	500	40	50	1/4	30
M13		M1		o	500	40	50	1/4	29
M14		M1		o	500	190	50	1/4	35
M15		M1		o	500	190	50	1/4	35
M16		M1		o	500	380	50	1/4	48
M17		M1		w	500	380	50	4/1	9
M18		M1		o	500	633	50	1/4	47
M19		M1		o	500	633	50	1/4	50
M20		M1		o	500	1001	50	1/4	57
M21		M1		o	500	2089	50	1/4	72
M22	VEW	0,06	Dest. Toluol	kein	500	0	120	1/2	49
M23		M22		o	500	10	50	1/4	33
M24		M22		o	500	10	50	1/4	31

Versuch	Wässrige Phase	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Organische Phase	Disperse Phase	Rührerdrehzahl [U/min]	Feststoff-geh. wäss. Phase [ppm]	Gesamt-volumenstrom [l/h]	Phasen-verhältnis	Keillänge [cm]
M25		M22		0	500	14	50	1/4	41
M26		M22		0	500	19	50	1/4	45
M27		M22		0	500	30	50	1/4	48
M28		M22		0	500	40	50	1/4	49
M29		M22		0	500	40	50	1/4	43
M30		M22		0	500	52	50	1/4	44
M31		M22		0	500	63	50	1/4	43
M32		M22		0	500	74	50	1/4	45
M33		M22		0	500	85	50	1/4	45
M34		M22		0	500	106	50	1/4	46
M35		M22		0	500	127	50	1/4	46
M36		M22		0	500	148	50	1/4	46
M37		M22		0	500	190	50	1/4	46
M38		M22		0	500	338	50	1/4	47
M39		M22		0	500	338	50	1/4	46
M40		M22		0	500	359	50	1/4	47
M41		M22		0	500	380	50	1/4	56
M42		M22		0	500	401	50	1/4	56
M43		M22		0	500	422	50	1/4	56
M44		M22		0	500	444	50	1/4	56
M45		M22		0	500	465	50	1/4	56
M46		M22		0	500	486	50	1/4	57
M47		M22		0	500	507	50	1/4	59
M48		M22		0	500	507	50	1/4	60

Versuch	Wässrige Phase	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Organische Phase	Disperse Phase	Rührerdrehzahl [U/min)	Feststoff-geh. wäss. Phase [ppm]	Gesamt-volumenstrom [l/h]	Phasen-verhältnis	Keillänge [cm]
M49		M22		o	500	528	50	1/4	60
M50		M22		o	500	549	50	1/4	61
M51		M22		o	500	570	50	1/4	61
M52		M22		o	500	591	50	1/4	61
M53		M22		o	500	612	50	1/4	61
M54		M22		o	500	632	50	1/4	61
M55		M22		w	500	632	50	4/1	9
M56		M22		o	500	632	50	1/4	36
M57		M23		o	550	632	50	1/4	37
M58		M24		o	600	632	50	1/4	38
M59		M25		o	660	632	50	1/4	37
M60		M26		o	660	632	50	1/4	33
M61		M27		o	680	632	50	1/4	36
M62		M28		o	294	632	50	1/4	38
M63		M29		o	210	632	50	1/4	34
M64		M30		o	500	632	50	1/4	37
M65		M31		o	700	632	50	1/4	36

Tabelle 10.5: Abscheiderversuche in MiBK + Wasser + Aerosil 200

Versuch	Wässrige Phase	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Organische Phase	Disperse Phase	Rührerdrehzahl [U/min]	Feststoff-geh. wäss. Phase [ppm]	Gesamt-volumenstrom [l/h]	Phasen-verhältnis	Keillänge [cm]
M65	VEW	0,08	MiBK, p.A.	o	500	0	120	1/2	32
M66		M65		o	500	0	50	1/4	33
M67		M65		o	500	5	50	1/4	41
M68		M65		o	500	9	50	1/4	43
M69		M65		o	500	18	50	1/4	44
M70		M65		o	500	46	50	1/4	46
M71		M65		o	500	46	50	1/4	42
M72		M65		o	500	84	50	1/4	44
M73		M65		o	500	167	50	1/4	48
M74		M65		o	500	417	50	1/4	71
M75		M65		o	500	417	120	1/2	85
M76		M65		o	500	417	50	1/4	85
M77		M65		o	500	626	50	1/4	85
M78	VEW	0,08-0,09	MiBK, p.A.	kein	500		50	1/4	33
M79		M79		o	500	0	50	1/4	35
M80		M79		o	500	10	50	1/4	38
M81		M79		o	500	20	50	1/4	42
M82		M79		o	500	51	50	1/4	45
M83		M79		o	500	100	50	1/4	47
M84		M79		w	500	84	50	4/1	19
M85		M79		o	500	84	50	1/4	32
M86		M79		o	500	84	50	1/4	35
M87		M79		o	500	184	50	1/4	38
M88		M79		o	500	184	50	1/4	39
M89		M79		o	500	300	50	1/4	42

Versuch	Wässrige Phase	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	Organische Phase	Disperse Phase	Rührerdrehzahl [U/min)	Feststoff- geh. wäss. Phase [ppm]	Gesamt- volumen- strom [l/h]	Phasen- verhältnis	Keillänge [cm]
M90		M79		0	500	400	50	1/4	46
M91		M79		0	500	501	50	1/4	55
M92		M79		0	500	501	50	1/4	56
M93		M79		0	500	746	50	1/4	85
M94		M79		0	300	84	50	1/4	31
M95		M79		0	400	84	50	1/4	32
M96		M79		0	600	84	50	1/4	33
M97		M79		0	700	84	50	1/4	35

Tabelle 10.6: Abscheiderversuche im technischen System 1 mit Mulmfeststoff

Versuch	Stoffsystem	Disperse Phase	Rührer- drehzahl [U/min)	Feststoff- geh. wäss. Phase [ppm]	Gesamt- volumen- strom [l/h]	Phasen- verhältnis	Keillänge [cm]
T1	technisches System 1	kein	500	0	50	5/1	23
T2	T1	w	500	50	50	5/1	15
T3	T1	w	500	50	75	5/1	16
T4	T1	w	500	50	100	5/1	26
T5	T1	w	500	100	100	5/1	15
T6	T1	w	500	100	100	5/1	17
T7	T1	w	500	200	100	5/1	11
T8	T1	w	500	200	100	5/1	12
T9	T1	w	500	299	100	5/1	15
T10	T1	w	500	399	100	5/1	14
T11	T1	w	500	599	100	5/1	13
T12	T1	w	500	799	100	5/1	13
T13	T1	w	500	820	100	5/1	14
T14	technisches System 1	kein	500	0	100	1/5	41
T15	T14	o	500	0	100	1/5	43
T16	T15	o	500	0	100	1/5	41
T17	T16	o	500	100	100	1/5	42
T18	T17	o	500	150	100	1/5	37
T19	T18	o	500	300	100	1/5	37

Tabelle 10.7: Absetzversuche im System Bidestilliertes Wasser (bdw) + MiBK

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatz disp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzstoff disp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 2 [min]		
A1	688,45	239,37	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A2	688,45	239,37	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	0,344	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A3	688,71	278,28	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A4	688,71	278,28	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0171	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A5	688,71	278,28	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0344	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A6	688,71	278,28	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1721	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A7	688,71	278,28	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,2757	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A8	688,74	277,7	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A9	688,74	277,7	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0688	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A10	688,74	277,7	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,2063	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A11	688,74	277,7	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3434	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A12	688,77	277,73	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A13	688,77	277,73	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,2756	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A14	688,77	277,73	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	3,4594	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A15	688,77	277,73	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	6,9215	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A16	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A17	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	0,0043	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A18	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A19	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	0,8	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A20	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	1,5007	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A21	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	5,0107	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A22	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	10,0207	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A23	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	35,0407	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A24	688,97	277,86	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	131,3507	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A25	688,68	277,84	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A26	688,68	277,84	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A27	688,68	277,84	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A28	688,68	277,84	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A29	688,68	277,84	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A30	688,7	278,02	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A31	688,7	278,02	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A32	688,7	278,02	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A33	688,7	278,02	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A34	688,7	278,02	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A35	688,63	277,71	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A36	688,63	277,71	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Na2SO4	w	0,005	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A37	688,63	277,71	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Na2SO4	w	0,04	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A38	688,63	277,71	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Na2SO4	w	0,8008	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A39	688,63	277,71	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Na2SO4	w	2,5009	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A40	688,63	277,71	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Na2SO4	w	11,0299	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x

10 Anhang

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührer-drehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 2 [min]		
																						Disp. Zusatzstoff 1	Disp. Zusatzstoff 2
A41	688,69	277,72	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
A42	688,69	277,72	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A43	688,69	277,72	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra	10000	5	Na2SO4	w	0,0122	Rührzelle	800	800	0	0
A44	688,69	277,72	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1031	Ultra	10000	5	Na2SO4	w	3,5591	Rührzelle	800	800	0	0
A45	688,91	278,01	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	X	Ultra	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
A46	670,49	268,74	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	550	20	Aerosil 200	w	0,134	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A47	670,49	268,74	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,134	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A48	670,49	268,74	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	1050	20	Aerosil 200	w	0,134	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A49	670,43	268,84	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	550	20	Aerosil 200	w	0,1379	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A50	670,43	268,84	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1379	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A51	670,43	268,84	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	1050	20	Aerosil 200	w	0,1379	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A52	670,44	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	550	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A53	670,44	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A54	670,44	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	1050	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A55	670,47	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	550	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A56	670,47	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A57	670,47	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	1050	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A58	670,47	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A59	670,47	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A60	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1006	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A61	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1006	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,002	Rührzelle	800	800	0	0
A62	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1006	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,008	Rührzelle	800	800	0	0
A63	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1006	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	800	0	0
A64	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	1050	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A65	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	19	800	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A66	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	19	800	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A67	670,5	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Al2O3	w	0,0335	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A68	670,5	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Al2O3	w	0,671	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A69	686,79	265,22	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
A70	686,79	265,22	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1374	Ultra	10000	5	X	X	X	X	X	X	X	X
A71	686,79	265,22	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1374	Ultra	10000	5	CTAB	w	0,0032	Rührzelle	800	800	0	0
A72	686,79	265,22	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1374	Ultra	10000	5	CTAB	w	0,0299	Rührzelle	800	800	0	0
A73	686,82	265,17	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

10 Anhang

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 2 [min]	
A74	686,82	265,17	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1347	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A75	686,81	265,18	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A76	686,81	265,18	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0673	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A77	686,81	265,18	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0673	Ultra Turrax	10000	5	Triton X-100	w	0,0052	Rührzelle	800	0	0
A78	686,81	265,18	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0673	Ultra Turrax	10000	5	Triton X-100	w	0,0563	Rührzelle	800	0	0
A79	690,12	266	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A80	690,12	266	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0673	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A81	690,12	266	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0673	Ultra Turrax	10000	5	SDS	w	0,0025	Rührzelle	800	0	0
A82	690,12	266	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0673	Ultra Turrax	10000	5	SDS	w	0,0261	Rührzelle	800	0	0
A83	686,8	266,8	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A84	686,8	266,8	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1591	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A85	686,8	266,8	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1591	Ultra Turrax	10000	5	CTAB	w	0,0333	Rührzelle	800	0	0
A86	670,92	268,8	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A87	670,92	268,8	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	SDS	w	0,0026	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A88	670,92	268,8	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	SDS	w	0,0235	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A89	661,25	255,39	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A90	661,25	255,39	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	CTAB	w	0,0035	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A91	661,25	255,39	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	CTAB	w	0,0331	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A92	686,5	265,91	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A93	686,5	265,91	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Triton X-100	w	0,0057	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A94	686,5	265,91	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Triton X-100	w	0,0563	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A95	671,2	268,9	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A96	671,2	268,9	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	0,0338	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A97	671,2	268,9	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0338	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A98	671,2	268,9	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0338	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A99	670,55	268,7	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	850	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A100	670,55	268,7	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0336	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A101	670,55	268,7	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0336	Ultra Turrax	10000	5	H2SO4	w	9,68	Rührzelle	800	0	0
A102	670,34	268,69	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A103	670,34	268,69	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0336	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatzdisp.	U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzdisp.	U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 2 [min]	
A104	670,34	268,69	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0336	Ultra Turrax	10000	5	H2SO4	w	9,71	Rührzelle	800	0	
A105	670,8	268,45	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A106	670,8	268,45	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A107	670,8	268,45	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0335	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A108	670,48	268,72	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A109	670,48	268,72	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	SiO2 Sig-ma	w	0,0336	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A110	670,48	268,72	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	SiO2 Sig-ma	w	0,1677	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A111	670,48	268,72	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	SiO2 Sig-ma	w	0,671	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A112	670,48	268,72	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	SiO2 Sig-ma	w	2,6928	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A113	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A114	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0034	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A115	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0067	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A116	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0134	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A117	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0335	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A118	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0671	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A119	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,1677	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A120	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,3354	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A121	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,6712	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A122	670,49	268,73	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	1,3437	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A123	702,47	281,49	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A124	702,47	281,49	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0111	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A125	702,47	281,49	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0319	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x

10 Anhang

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 2 [min]		
																						Rührzelle	Zug in
A126	670,91	268,49	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A127	670,91	268,49	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0671	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A128	670,91	268,49	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0671	Ultra Turrax	10000	5	CTAB	w	0,0034	Rührzelle	800	0	0	0
A129	670,91	268,49	Sigma A.	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0671	Ultra Turrax	10000	5	CTAB	w	0,0331	Rührzelle	800	0	0	0
A130	828,43	166,6	Merck	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0413	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A131	828,44	166,63	Merck	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0414	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A132	828,44	166,63	Merck	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0828	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A133	828,45	166,63	Merck	p. A.	1/4	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A134	828,45	166,63	Merck	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0414	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A135	828,45	166,63	Merck	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0826	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A136	828,45	166,63	Merck	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1239	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A137	804,58	161,24	Sigma A.	p. A.	1/4	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A138	804,58	161,24	Sigma A.	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,04	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A139	804,58	161,24	Sigma A.	p. A.	1/4	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A140	804,58	161,24	Sigma A.	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,004	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A141	804,58	161,24	Sigma A.	p. A.	1/4	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0203	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A142	345,04	552,14	Merck	p. A.	2/1	w	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A143	345,04	552,14	Merck	p. A.	2/1	w	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1728	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A144	345,22	552,13	Sigma A.	p. A.	2/1	w	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0863	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A145	345,11	552,1	Sigma A.	p. A.	2/1	w	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0173	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A146	345,11	552,1	Sigma A.	p. A.	2/1	w	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0346	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A147	345,11	552,1	Sigma A.	p. A.	2/1	w	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0604	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A148	345,11	552,1	Sigma A.	p. A.	2/1	w	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0862	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x

Tabelle 10.8: Absetzversuche im System Bidestilliertes Wasser (bdw) + Toluol

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatz disp.	U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatz disp	U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 2 [min]			
																						U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2
A149	677,83	295,45	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
A150	677,83	295,45	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	10	Aerosil 200	w	0,34	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	
A151	688,65	299,03	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A152	688,65	299,03	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	10	Aerosil 200	w	0,1722	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A153	688,65	299,03	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	0,1722	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A154	688,78	299,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A155	688,78	299,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	10	Aerosil 200	w	3,4614	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A156	688,69	299,01	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A157	688,88	299,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A158	688,88	299,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	10	Aerosil 200	w	3,4601	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A159	688,88	299,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	3,4601	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A160	688,53	299,03	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A161	688,53	299,03	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,03444	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A162	688,75	299,51	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A163	688,75	299,51	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0174	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A164	688,75	299,51	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0243	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A165	688,86	299,79	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A166	688,86	299,79	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0036	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A167	688,86	299,79	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0076	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A168	688,86	299,79	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0115	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A169	688,86	299,79	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0186	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A170	688,89	300,95	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A171	688,77	299,76	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A172	688,77	299,76	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	3,4605	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A173	688,61	299,06	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A174	690,74	299,32	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A175	690,74	299,32	Merck	p. A.	1/2	o	20	550	20	Aerosil 200	w	1,7312	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A176	690,74	299,32	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,7312	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A177	690,74	299,32	Merck	p. A.	1/2	o	20	1050	20	Aerosil 200	w	1,7312	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A178	690,8	299,72	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A179	690,8	299,72	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	1,7308	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A180	688,7	300,88	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A181	689,71	299,55	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A182	689,71	299,55	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,8631	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A183	689,71	299,55	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,3808	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A184	688,71	299,73	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

10 Anhang

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 2 [min]	
A185	689	300,15	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A186	689	300,15	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1724	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A187	689	300,15	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3447	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A188	689	300,15	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,5172	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A189	689	300,15	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,6894	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A190	688,71	300,38	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A191	686,71	300,38	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0343	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A192	688,71	300,38	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0686	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A193	688,71	300,38	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1028	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A194	688,71	300,38	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1372	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A195	688,69	299,23	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A196	688,69	299,23	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3443	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A197	688,69	299,23	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	2,0719	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A198	688,69	299,23	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	6,9562	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A199	688,73	299,14	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A200	688,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	0,0047	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A201	688,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,0397	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A202	689,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,0947	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A203	690,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	1,5016	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A204	691,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	5,0116	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A205	692,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	10,0216	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A206	693,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	35,0416	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A207	694,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	131,3516	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A208	695,89	299,65	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	1,0347	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A209	688,7	299,3	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0347	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A210	688,7	299,3	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0347	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A211	688,7	299,3	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0347	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,0198	Rührzelle	800	0	0
A212	688,7	299,3	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0347	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	0
A213	688,7	299,3	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0347	Ultra	10000	5	NaCl	w	10	Rührzelle	800	0	0
A214	688,67	299,04	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	0,0007	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A215	686,67	299,04	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0021	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A216	688,67	299,04	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0035	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A217	688,67	299,04	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0049	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A218	688,67	299,04	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0098	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A219	688,67	299,04	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0154	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A220	688,67	299,04	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0154	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x

10 Anhang

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatzdisp.	U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzdisp.	U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 2 [min]		
																						Zusatzstoff 1	Zug. in
A221	688,7	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0344	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A222	688,7	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0344	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,0399	Rührzelle	800	0	0	
A223	688,7	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,3803	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,0399	Rührzelle	800	0	0	
A224	688,7	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,726	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,0399	Rührzelle	800	0	0	
A225	688,7	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	
A226	688,7	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,1723	Ultra	10000	5	5	
A227	688,7	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,3447	Ultra	10000	5	5	
A228	688,71	299,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	
A229	688,71	299,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,1723	Ultra	10000	5	5	
A230	688,71	299,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,3444	Ultra	10000	5	5	
A231	688,71	299,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,5167	Ultra	10000	5	5	
A232	688,71	299,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,689	Ultra	10000	5	5	
A233	689,1	300,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,1725	Ultra	10000	5	5	
A234	689,1	300,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,3449	Ultra	10000	5	5	
A235	689,1	300,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,5172	Ultra	10000	5	5	
A236	689,1	300,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	1,3810	Ultra	10000	5	5	
A237	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1676	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A238	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1676	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	0	
A239	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3439	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	0	
A240	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,5196	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	0	
A241	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,6872	Ultra	10000	5	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0	0	
A242	670,49	291,27	Merck	p. A.	1/2	o	20	550	20	Aerosil 200	w	1,6805	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A243	670,49	291,27	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,6805	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A244	670,49	291,27	Merck	p. A.	1/2	o	20	1050	20	Aerosil 200	w	1,6805	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A245	670,64	291,25	Merck	p. A.	1/2	o	20	550	20	Aerosil 200	w	1,681	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A246	670,64	291,25	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,681	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A247	670,64	291,25	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,681	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A248	670,64	291,25	Merck	p. A.	1/2	o	20	1050	20	Aerosil 200	w	1,681	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A249	670,46	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1677	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	
A250	670,5	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A251	670,5	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1677	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x

10 Anhang

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührer-drehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatz disp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzstoff disp	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 2 [min]
A252	670,5	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,503	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x
A253	670,48	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1675	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x
A254	670,5	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1676	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x
A255	670,5	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1676	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	0,0401	Rührzelle	800	0
A256	670,47	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1675	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x
A257	670,47	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1675	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0
A258	670,47	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1675	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	0,04	Rührzelle	800	0
A259	670,47	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1675	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	3,8882	Rührzelle	800	0
A260	670,48	291,18	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A261	670,48	291,18	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A262	670,5	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1675	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x
A263	670,5	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1675	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	3,8882	Rührzelle	800	0
A264	670,5	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1675	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	9,9924	Rührzelle	800	0
A265	670,5	291,2	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0071	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	9,9924	Rührzelle	800	0
A266	670,48	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1676	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x
A267	670,48	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1676	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	0,0399	Rührzelle	800	0
A268	670,48	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1676	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	3,8881	Rührzelle	800	0
A269	670,34	291,36	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A270	670,34	291,36	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,1677	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x
A271	670,34	291,36	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,6787	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x
A272	670,34	291,36	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,6787	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0
A273	670,34	291,36	Merck	p. A.	1/2	o	20	10000	1	Aerosil 200	w	1,6787	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0
A274	670,34	291,36	Merck	p. A.	1/2	o	20	12000	1	Aerosil 200	w	1,6787	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0
A275	670,34	291,36	Merck	p. A.	1/2	o	20	12000	1	Aerosil 200	w	1,6787	Ultra Turrax	10000	5	NaCl	w	0,0405	Rührzelle	800	0
A276	670,45	291,14	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A277	670,45	291,14	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	CTAB	w	0,003	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x
A278	670,45	291,14	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	CTAB	w	0,003	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	0,1691	Ultra Turrax	10000	5
A279	670,45	291,14	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	CTAB	w	0,003	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	1,6849	Ultra Turrax	10000	5
A280	670,45	291,14	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	CTAB	w	0,01	Rührzelle	800	0	Aerosil 200	w	1,6849	Ultra Turrax	10000	5
A281	670,5	291,21	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

10 Anhang

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatzdisp.	U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzdisp.	U/min	Disp.zeit Zusatzstoff 2 [min]		
																						Zusatzstoff 1	Zug. in
A282	670,47	291,01	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A283	670,47	291,01	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	x	w	1,6872	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A284	670,47	291,01	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,6872	Turrax	10000	5	SDS	w	0,0028	Rührzelle	800	0	0	
A285	670,47	291,01	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,6872	Turrax	10000	5	SDS	w	0,0236	Rührzelle	800	0	0	
A286	670,47	291,03	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,6805	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A287	670,47	291,03	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,6805	Turrax	10000	5	Triton X-100	w	0,005	Rührzelle	800	0	0	
A288	670,47	291,03	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,6805	Ultra	10000	5	Triton X-100	w	0,0564	Rührzelle	800	0	0	
A289	672,13	291,61	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A290	672,13	291,61	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	5	Triton X-100	w	0,0058	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A291	672,13	291,61	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	5	Triton X-100	w	0,0563	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A292	670,41	291,18	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	SDS	w	0,0237	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A293	670,43	291,34	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A294	670,43	291,34	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0068	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A295	670,43	291,34	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,0068	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A296	670,49	291,21	dest.	dest.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A297	670,49	291,21	dest.	dest.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3355	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A298	688,7	299,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A299	688,7	299,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0016	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A300	688,69	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A301	688,69	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0022	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A302	688,69	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0036	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A303	688,69	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0049	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A304	688,69	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0069	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A305	688,69	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,0083	Ultra	10000	5	x	x	x	x	x	x	x	x
A306	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A307	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Kupfer	o	0,0034	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A308	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Kupfer	o	0,0069	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A309	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	w	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A310	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0034	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A311	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0069	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x
A312	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0103	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x	x

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatz disp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug. in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatz disp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 2 [min]	
A313	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0138	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A314	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0172	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A315	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0344	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A316	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0689	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A317	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,1722	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A318	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,3445	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A319	688,96	299,09	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	0,6894	Rührzelle	800	0	x	x	x	x	x	x	x
A320	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0034	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A321	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0067	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A322	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0134	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A323	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0201	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A324	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0288	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A325	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0335	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A326	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0402	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A327	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0469	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A328	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Kupfer	o	0,0536	Rührzelle	800	5	x	x	x	x	x	x	x
A329	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	5	x	x	x	x	x	x	x
A330	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	SiO2	w	0,0071	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A331	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Sig- ma Ald- rich	w											
A332	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	SiO2	w	0,1677	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A333	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	SiO2	w	1,3437	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A334	670,49	291,19	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	SiO2	w	2,6927	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A335	702,47	305,01	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A336	702,47	305,01	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	3,53	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A337	702,41	305,22	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A338	702,41	305,22	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	1,75	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A339	702,41	305,22	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	7,1	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A340	702,54	305,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A341	702,54	305,05	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	1,75	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A342	702,46	305	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A343	702,46	305	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	10	Aerosil 200	w	1,75	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x

10 Anhang

Nr.	Masse wässrige Phase [g]	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]	Zusatzstoff 2	Zug in	Masse Zusatzstoff 2	Zusatzdisp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 2 [min]	
A344	676,2	294,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A345	676,2	294,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	10	Aerosil 200	w	1,75	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A346	676,2	294,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	2	Aerosil 200	w	1,75	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A347	676,2	294,1	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	1,75	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A348	702,52	305,12	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A349	702,52	305,12	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	3,6422	Ultra Turrax	10000	3	x	x	x	x	x	x	x
A350	702,52	305,12	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	5	Aerosil 200	w	3,6422	Ultra Turrax	10000	3	x	x	x	x	x	x	x
A351	702,52	305,12	Merck	p. A.	1/2	o	20	800	0,5	Aerosil 200	w	3,6422	Ultra Turrax	10000	3	x	x	x	x	x	x	x
A352	674,98	293,28	dest.	dest.	1/2	o	20	800	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A353	674,98	293,28	dest.	dest.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3355	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A354	674,98	293,28	dest.	dest.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3355	Ultra Turrax	10000	5	CTAB	w	0,0035	Rührzelle	800	0	0
A355	674,98	293,28	dest.	dest.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3355	Ultra Turrax	10000	5	CTAB	w	0,0334	Rührzelle	800	0	0
A356	674,49	293,76	dest.	dest.	1/2	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A357	674,49	293,76	dest.	dest.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3376	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A358	674,49	293,76	dest.	dest.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3376	Ultra Turrax	10000	5	Triton X-100	w	0,0063	Rührzelle	800	0	0
A359	674,49	293,76	dest.	dest.	1/2	o	20	800	20	Aerosil 200	w	0,3376	Ultra Turrax	10000	5	Triton X-100	w	0,0581	Rührzelle	800	0	0
A360	344,27	528,28	Merck	p. A.	2/1	w	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
A361	344,27	528,28	Merck	p. A.	2/1	w	20	800	5	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
A362	344,27	528,28	Merck	p. A.	2/1	w	20	800	5	Aerosil 200	w	0,0164	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x
A363	344,27	528,28	Merck	p. A.	2/1	w	20	800	5	Aerosil 200	w	0,8808	Ultra Turrax	10000	5	x	x	x	x	x	x	x

Tabelle 10.9: Absetzversuche im technischen System 1

Nr.	Wässrige Phase	Masse wässrige Phase [g]	Org. Phase	Masse org. Phase [g]	Hersteller	Qualität	o/w	Disp. Phase	T [°C]	Rührerdrehzahl [U/min]	Mischzeit [min]	Zusatzstoff 1	Zug. in	Masse Zusatzstoff 1	Zusatz disp.	U/min	Disp.-zeit Zusatzstoff 1 [min]
A364	bdw	850,84	techn. System 1	202,86	Fluka	p. A.	1/5	o	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,0883	Rührzelle	800	0
A365	bdw	851,59	techn. System 1	202,34	Fluka	p. A.	1/5	o	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x
A366	bdw	851,59	techn. System 1	202,34	Fluka	p. A.	1/5	o	20	800	20	Mulmfeststoff	o	8,5888	Rührzelle	800	0
A367	bdw	177,78	techn. System 1	878	Fluka	p. A.	5/1	w	20	800	5	x	x	x	x	x	x
A368	bdw	177,78	techn. System 1	1044	Fluka	p. A.	5/1	w	20	800	5	x	x	x	x	x	x
A369	bdw	177,78	techn. System 1	1044	Fluka	p. A.	5/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,0302	Rührzelle	800	0
A370	bdw	177,78	techn. System 1	1044	Fluka	p. A.	5/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,0883	Rührzelle	800	0
A371	bdw	169,71	techn. System 1	1011,41	Fluka	p. A.	5/1	o	20	800	20	Mulmfeststoff	o	1,7962	Rührzelle	800	0
A372	techn. System 1	851,15	techn. System 1	203,16		technisch	1/5	o	20	800	20	x	x	x	x	x	x
A373	techn. System 1	851,15	techn. System 1	203,16		technisch	1/5	o	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,0304	Rührzelle	800	0
A374	techn. System 1	851,15	techn. System 1	203,16		technisch	1/5	o	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,2334	Rührzelle	800	0
A375	techn. System 1	851,15	techn. System 1	203,16		technisch	1/5	o	20	800	20	Mulmfeststoff	o	2,0537	Rührzelle	800	0
A376	techn. System 1	335,85	techn. System 1	806,64		technisch	2/1	w	20	800	0,5	x	x	x	x	x	x
A377	techn. System 1	335,85	techn. System 1	806,64		technisch	2/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,1372	Rührzelle	800	0
A378	techn. System 1	335,85	techn. System 1	806,64		technisch	2/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,345	Rührzelle	800	0
A379	techn. System 1	335,85	techn. System 1	806,64		technisch	2/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,5476	Rührzelle	800	0
A380	techn. System 1	335,85	techn. System 1	806,64		technisch	2/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,843	Rührzelle	800	0
A381	techn. System 1	177,78	techn. System 1	1034,2		technisch	5/1	w	20	800	5	x	x	x	x	x	x
A382	techn. System 1	177,78	techn. System 1	1034,2		technisch	5/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,0774	Rührzelle	800	0
A383	techn. System 1	177,78	techn. System 1	1034,2		technisch	5/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	0,2042	Rührzelle	800	0
A384	techn. System 1	177,78	techn. System 1	1034,2		technisch	5/1	w	20	800	20	Mulmfeststoff	o	1,7962	Rührzelle	800	0

Literaturverzeichnis

- [Aminian u. Bazin 1999] AMINIAN, H. ; BAZIN, C.: Rate of Crud Formation in a Copper Pilot Plant Settler. In: *Minerals Engineering* 12 (1999), Nr. 8, S. 985–990
- [Binks u. Horozov 2005] BINKS, B. P. ; HOROZOV, T. S.: Aqueous foams stabilized solely by silica nanoparticles. In: *Angewandte Chemie, International Edition* 44 (2005), Nr. 24, S. 3722–3725
- [Binks u. Lumsdon 1999] BINKS, B. P. ; LUMSDON, S. O.: Stability of oil in water emulsions stabilised by silica particles. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999), S. 3007–3016
- [Binks u. Lumsdon 2001] BINKS, B. P. ; LUMSDON, S. O.: Pickering Emulsions Stabilised by Monodisperse Latex Particles Effects of Particle Size. In: *Langmuir* 17 (2001), S. 4540–4547
- [Binks u. Horozov 2006] BINKS, Bernard P. (Hrsg.) ; HOROZOV, Tommy S. (Hrsg.): *Colloidal Particles at Liquid Interfaces*. Cambridge University Press, 2006
- [Burniston u. a. 1992] BURNISTON, Tom ; GREENSHIELDS, James N. ; TETLOW, Peter E.: Crud Control in Copper SX Plants Addition of Wetting Agents to Pregnant Leach Solutions Substantially Reduces CRud Formation. In: *Engineering and Mining Journal* (1992), S. 32–35
- [David u. a. 2008] DAVID, D. D. ; FELLOTEC, A. L. ; PEZRON, I. ; DOLMAZZONE, C. ; NOĐK, C. ; BARRÉ, L. ; ; KOMUNJER, L.: Destabilisation of Water in Crude Oil Emulsions by Silicone Copolymer Demulsifiers. In: *Oil & Gas Science and Technology* 63 (2008), Nr. 1, S. 165–173
- [David u. a. 2005] DAVID, Delphine D. ; PEZRON, Isabelle ; DALMAZZONE, Christine ; NOĐK, Christine ; CLAUSSE, Daničle ; KOMUNJER, Ljepša: Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 270-271 (2005), S. 257–262
- [Fletcher u. Gage 1985] FLETCHER, A. W. ; GAGE, R. C.: Dealing With A Siliceous Crud Problem In Solvent Extraction. In: *Hydrometallurgy* 15 (1985), S. 5–9

- [Gafonova u. Yarranton 2001] GAFONOVA, Olga V. ; YARRANTON, Harvey W.: The Stabilization of Water in Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 241 (2001), S. 469 – 478
- [Henschke 1994] HENSCHKE, M.: *Dimensionierung liegender Flüssig-flüssig-Abscheider anhand diskontinuierlicher Absetzversuche*, RWTH Aachen Universität, Diss., 1994
- [Henschke u. a. 2002] HENSCHKE, M. ; SCHLIEPER, Lars. H. ; PFENNIG, A.: Determination of a coalescence parameter from batch-settling experiments. In: *Chem. Eng. J.* 85 (2002), S. 369–378
- [Hülswitt 2004] HÜLSWITT, Nils: *Dimensionierung liegender Flüssig-Flüssig-Abscheider mit Einbauten auf der Basis von Laborversuchen*, RWTH Aachen, AVT - Thermische Verfahrenstechnik, Abschlussbericht AiF-Projekt 12962 N, 2004
- [Hogg u. a. 1966] HOGG, R. ; HEALY, T. W. ; FUERSTENAU, D. W.: Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions. In: *Transactions of the Faraday Society* 62 (1966), Nr. 6, S. 1638–51
- [Howell u. a. 1988] HOWELL, W. H. ; GOLDING, J. A. ; RITCEY, G. M.: Bench Scale Mixer Settler Study of the Extraction and Stripping of Uranium from Solution. In: *Hydrometallurgy* 19 (1988), S. 11–30
- [Isele-Holder 2010] ISELE-HOLDER, Rolf: *Experimentelle Untersuchungen des Feststoffeinflusses auf die Mulmbildung in den Systemen Toluol + Wasser und MiBK + Wasser*, RWTH Aachen, AVT - Thermische Verfahrenstechnik, Studienarbeit, 2010
- [Lagaly u. a. 1997] LAGALY, Gerhard ; SCHULZ, Oliver ; ZIMEHL, Ralf: *Dispersionen und Emulsionen*. Steinkopff Darmstadt, 1997
- [Liu u. a. 2002] LIU, Jian S. ; LAN, Zhuo Y. ; QIU, Guan Z. ; WANG, Dian Z.: Mechanism of Crud Formation in Copper Solvent Extraction. In: *Journal of Cent. South Univ. Technol.* 9 (2002), Nr. 3, S. 169–172
- [Munakata u. Sugai 1992] MUNAKATA, Kenzo ; SUGAI, Hiroshi: Crud Formation by Palladium Part as Insoluble Residues. In: *Nuclear technology* 98 (1992), S. 178–187
- [Nakamura u. Fukasawa 1991] NAKAMURA, Tomotaka ; FUKASAWA, Tetsuo: Formation Mechanism of Interfacial Crud in Solvent Cleanup Process for Fuel Reprocessing. In: *Nuclear Science and Technology* 28 (1991), Nr. 3, S. 255–257
- [Ning u. a. 2009] NING, Pengge ; CAO, Hongbin ; LIU, Chenming ; LI, Yuping ; ZHANG, Yi: Characterization and Prevention of Interfacial Crud Produced During the Extraction of

- Vanadium and Chromium by Primary Amine. In: *Hydrometallurgy* 97 (2009), S. 131–136.
– SRu 156
- [Otoha u. a. 1996] OTOHA, Keiichi ; IZUMI, Takeshi ; HAYASHI, Tadamasa ; MORIKAWA, Yoshitake: Crud Removal Performance with Ion Exchange Resins in BWR Plants. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* 33 (1996), Nr. 1, S. 52–61
- [Pfennig 2003] PFENNIG, A.: *Thermodynamik der Gemische*. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003
- [Pickering 1907] PICKERING, Spencer U.: Emulsions. In: *J. Chem. Soc., Trans.* 91 (1907), S. 2001–2021
- [Renzenbrink 2010] RENZENBRINK, Jan: *Implementierung eines Modelansatzes zur Beschreibung der feststoffinduzierten Mulmbildung in organisch-wässrigen Stoffsystemen*, RWTH Aachen, AVT - Thermische Verfahrenstechnik, Studienarbeit, 2010
- [Ritcey 1980] RITCEY, G. M.: Crud in Solvent Extraction Processing a Review of Causes and Treatment. In: *Hydrometallurgy* 5 (1980), S. 97–107
- [Ritcey u. Wong 1985] RITCEY, G. M. ; WONG, E. W.: Influence of Cations on Crud Formation in Uranium Circuits. In: *Hydrometallurgy* 15 (1985), S. 55–61
- [Rousseau u. Hodge 2005] ROUSSEAU, Derick ; HODGE, Shane M.: Stabilization of water in oil emulsions with continuous phase crystals. In: *Colloids and Surfaces* 260 (2005), S. 229–237
- [Ruckes u. a. 2010] RUCKES, Sebastian ; LIU, Yang ; PFENNIG, Andreas: *Investigation on the effects of small solid particles on the settling behaviour of dispersion systems*. 2010. – Petrophase XI, 11th International Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling, 13.-17.06.2010, Jersey City, USA
- [Ruckes u. Pfennig 2009] RUCKES, Sebastian ; PFENNIG, Andreas: *Einfluss von Mulm auf das Abscheideverhalten organisch-wässriger Systeme*. 2009. – Jahrestreffen der Fachausschüsse Computational Fluid Dynamics, Mischvorgänge und Extraktion, 30.-31.03.2009, Fulda
- [Ruckes u. Pfennig 2010] RUCKES, Sebastian ; PFENNIG, Andreas: *Einfluss von Feststoffpartikeln auf die Koaleszenz von Tropfen*. 2010. – Sitzung des Fachausschusses Grenzflächenbestimmte Systeme, 09.-10.03.2010, Karlsruhe
- [Schlieper u. a. 2004] SCHLIEPER, Lars ; CHATTERJEE, Michael ; HENSCHKE, Martin ; PFENNIG, Andreas: Liqui-Liquid Phase Separation in Gravity Settler with Inclined Plates. In: *AIChE Journal* 50 (2004), Nr. 4, S. 802–811

- [Soika u. Pfennig 2005] SOIKA, Michael ; PFENNIG, Andreas: Extraktion Eine Frage des Wassers. In: *Chem. Ing. Tech.* 77 (2005), Nr. 7, S. 905–911. – SRu 354
- [Sperline u. a. 1998] SPERLINE, R.P. ; SONG, Y. ; MA, E. ; FREISER, H.: Organic constituents of cruds in Cu solvent extraction circuits I Separation and identification of diluent soluble compounds. In: *Hydrometallurgy* 50 (1998), S. 1–21
- [Sugai 1992] SUGAI, Hiroshi: Crud in Solvent Washing Process for Nuclear Fuel Reprocessing. In: *Nuclear Science and Technology* 29 (1992), Nr. 5, S. 445–453
- [Sugai u. Munakata 1992] SUGAI, Hiroshi ; MUNAKATA, Kenzo: Destruction of Emulsions Stabilized by Precipitates of Zirconium and Tributylphosphate Degradation Products. In: *Nuclear technology* 99 (1992), S. 235–241
- [Sullivan u. Kilpatrick 2002] SULLIVAN, Andrew P. ; KILPATRICK, Peter K.: The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. In: *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002), S. 3389–3404
- [Taghizadeh u. a. 2009] TAGHIZADEH, M. ; GHASEMZADEH, R. ; MARAGHEH, M. G. ; ASHRAFIZADEH, S. N.: Crud Formation in the Solvent Extraction System Zn (IV) HNO₃ D2EHPA. In: *Mineral Processing & Extractive Metall* 30 (2009), S. 260–268
- [Uchida u. a. 1987] UCHIDA, Shunsuke ; ASAKURA, Yamato ; OHSUMI, Katsumi ; MIKI, Minoru ; AIZAWA, Motohiro: Chemical Composition of Crud Depositing on BWR Fuel Surfaces. In: *Journal of Nuclear Science and Technology* 24 (1987), Nr. 5, S. 385–392
- [Zheng u. a. 2007] ZHENG, Qi ; RUAN, Renman ; WEN, Jiankang ; SONG, Yongsheng ; DONG, Qinghai ; WU, Minglin ; YAO, Guocheng: Influences of solid particles on the formation of the third phase crud during solvent extraction. In: *Rare Metals* 26 (2007), Nr. 1, S. 89–96
- [Zimmer u. Borchardt 1986] ZIMMER, Erich ; BORCHARDT, Joachim: Crud Formation in the Purex and Thorex Processes. In: *Nuclear technology* 75 (1986), S. 332–337