
Name der Forschungsstelle(n)

AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum : _____

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	5
1.1	Ausgangssituation	6
1.2	Ziele der Arbeit	7
2	Grundlagen und Stand der Technik	9
2.1	Kuchenbildende Filtration	9
2.2	Elektrochemische Doppelschicht	11
2.2.1	Helmholtz Modell	11
2.2.2	Gouy-Chapman Modell	12
2.2.3	Stern Modell	13
2.3	Wechselwirkungen und DLVO Theorie	14
2.4	DLVO-Theorie im nichtwässrigen Bereich	17
2.5	Strukturparameter nach Carman- Kozeny	18
3	Material und Methoden	21
3.1	Versuchsapparatur C-P-F-Zelle	21
3.2	Versuchsdurchführung	24
3.3	Versuchsprodukte	25
3.3.1	Alumosilikate	25
3.3.1.1	Dorkafill 600 (DF600)	27
3.3.1.2	Dorkafill 601 (DF601)	27
3.3.1.3	Dorkafill 602 (DF602)	28
3.3.2	Kalkstein	29
3.3.2.1	XMF	30
3.3.2.2	15H-AL	30
3.3.2.3	FW	31
3.4	Flüssigkeiten	32
3.5	Kapillarviskosimeter	33

3.6	Zetapotentialmessungen	35
3.7	Benetzungszelle	36
3.8	Umfriereinheit	38
3.9	Oberflächenspannungsmessgerät.....	39
3.10	Dichtemessung.....	42
4	Ergebnisse	43
4.1	Experimentell ermittelte Stoffdaten.....	43
4.1.1	Viskositäten von Flüssigkeitsmischungen	43
4.1.2	Brechungsindices von Lösungsmittelmischungen.....	45
4.2	Benetzung der Alumosilikat- Feststoffsysteme.....	49
4.3	Kuchenbildung	54
4.4	Mischungen.....	59
4.4.1	Kalkstein.....	65
4.4.1.1	Kalksteinfraktionen/ reine Lösungsmittel.....	65
4.4.1.2	XMF- Wasser/Methanol	67
4.4.1.3	15H-AL- Wasser/Methanol.....	68
4.4.1.4	FW- Wasser/Methanol	69
4.4.2	Grenzen des Partikelgrößeneinflusses	71
4.5	Entfeuchtung	72
4.5.1	Alumosilikate mit reinen Lösungsmitteln	72
4.5.2	Alumosilikate mit Mischungen von Lösungsmitteln	75
4.6	Flüssigkeitsadsorption an Feststoffoberflächen	78
5	Zusammenfassung.....	81
6	Förderhinweis und Danksagung.....	83
7	Symbolverzeichnis	84
8	Abbildungsverzeichnis.....	86
9	Tabellenverzeichnis.....	88

10	Beiträge und Veröffentlichungen.....	88
11	Anhang	90
12	Literaturverzeichnis.....	92

1 Zusammenfassung

Ziel des Projektes war die Bestimmung und Quantifizierung der für die Filtration nichtwässriger Suspensionen entscheidenden Parameter. Die Bestimmung von Filtrationswiderständen und Porositäten erfolgt bislang rein empirisch, die Berechnung und Vorhersage beschränkt sich allein auf wässrige Systeme.

Dazu war die Beschaffung einer breiten Datenbasis notwendig. Es wurden umfangreiche Untersuchungen zu Filtration und Entfeuchtung sowie zur Benetzung der Feststoffpartikel durchgeführt.

Die Filtrationsergebnisse zeigen eine Änderung des Filtrationswiderstandes von bis zu Faktor 6, in Abhängigkeit der jeweiligen Feststoff- Flüssigkeits- Kombination.

Es zeigt sich jedoch kein Einfluss der relativen Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit auf die Filtrationsergebnisse, lediglich die Polarität und die damit verbundene Benetzung des Feststoffs zeigen Auswirkungen auf den Filtrationsprozess. Je besser die flüssige Phase den Feststoff benetzt, desto höher der resultierende Filtrationswiderstand und geringer die Porosität.

Der Widerstand ändert sich zudem nicht linear über der Zusammensetzung einer Flüssigkeitsmischung, sondern es zeigen sich 2 Bereiche unterschiedlichen Filtrationsverhaltens. Für hohe Prozentanteile des besser benetzenden Lösungsmittels steigt der Widerstand sprunghaft an, unterschreitet er jedoch einen bestimmten Volumenanteil, so ändert sich der Filtrationswiderstand nur noch wenig.

Zudem zeigt sich für hydrophobe Feststoffpartikel über alle Lösungsmittel ein grundsätzlich höherer Filtrationswiderstand im Vergleich zu hydrophilen oder semi-hydrophilen Oberflächen, bei gleicher Form und Partikelgrößenverteilung des Feststoffs.

Die Entfeuchtung der hydrophil- bzw. hydrophoben Haufwerke des Alumosilicat-Stoffsystems zeigt ebenfalls eine große Bandbreite der beiden Prozessparameter kapillarer Eintrittsdruck und remanente Sättigung. Die remanente Sättigung schwankt für die unterschiedlichen Suspensionsflüssigkeiten zwischen 0,1 und 0,95, während sich der kapillare Eintrittsdruck zwischen 2,5 und 3,5 bar bewegt.

Das Ziel, die die Filtrations- und Entfeuchtungsschritte bestimmenden Parameter zu identifizieren und deren Einfluß zu quantifizieren wurde erreicht. Es ist nicht abschließend gelungen, die Einflüsse auf einen einzelnen Parameter zu reduzieren und somit einen formelmäßigen Zusammenhang herstellen zu können.

1.1 Ausgangssituation

Im Bereich der mechanischen Fest- Flüssig Trennung neben Tiefenfiltration und Querstromfiltration ist die Kuchenbildende Filtration ein wichtiges Verfahrenskonzept. Dabei wird im Verlauf des Filtrationsprozesses ein Filterkuchen aufgebaut, der den resultierenden Gesamtfiltrationswiderstand maßgeblich bestimmt. Das Filtertuch spielt dabei nur eine untergeordnete Rolle. Bislang wurde dieser Filtrationswiderstand des Kuchens ausschließlich den Haufwerkseigenschaften zugesprochen. Die Porosität des Filterkuchens ist einziger Einflussfaktor.

Die Haufwerksstruktur wird einerseits von der Partikelgröße und Form, mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser aber immer stärker von den interpartikulären Kräften bestimmt.

In wässrigen Systemen ist dieses Kräftesystem in ausreichendem Maße erforscht und kann mathematisch beschrieben werden. Die ablaufenden Dissoziationsprozesse führen zu einem Anlagern von Wassermolekülen auf den Oberflächen der Feststoffpartikel. Dadurch kommt es zu der Ausbildung von elektrochemischen Doppelschichten, welche die Suspensionssysteme stabilisieren. Dieser Mechanismus wirkt sich im Filtrationsprozess auf den strukturellen Aufbau des Haufwerks und somit maßgeblich auf die erzielten Prozessergebnisse aus. Die Wechselwirkung unter Berücksichtigung der Ausdehnung der elektrochemischen Doppelschicht wird in der DLVO Theorie beschrieben.

Verlässt man hingegen den Bereich der rein wässrigen Suspensionschemie, so ändern sich die Kräfteverhältnisse grundlegend. Die klassische DLVO Theorie verliert ihre Gültigkeit und es ist nur bedingt möglich, die dort ablaufenden elektrochemischen Prozesse mathematisch zu beschreiben [1] [2]. Die oben genannten Dissoziationsprozesse laufen in nicht-wässrigen Suspensionen nur sehr eingeschränkt ab, wodurch eine Ausbildung der Doppelschichten fehlt und andere Wechselwirkungskräfte wie van-der-Waals und elektrostatische Kräfte zum Tragen

kommen. Diese Einflüsse werden umso gravierender mit abnehmender Partikelgröße. Bei der Prozessauslegung für nicht-wässrige Systeme auf Basis von Stoffeigenschaften in wässrigen Suspensionen entstehen dadurch zwangsläufig signifikante Abweichungen.

Bislang gibt es jedoch keine formulierten formelmäßigen Zusammenhänge zur Beschreibung dieser veränderten Wechselwirkungskräfte. Auch Korrekturfaktoren und Anpassungsparameter bestehender Gleichungen existieren bislang nicht. Die Änderungen mit Wechsel der Suspensionsflüssigkeit werden beim Auslegungsversuch rein empirisch erfasst und werden als Summenparameter wahrgenommen. Einzig die Parameter Filtrationswiderstand und Porosität reflektieren diese Veränderungen, jedoch sind dort bereits alle Einflüsse integral zusammengefasst. Eine Aufschlüsselung einzelner Einflussfaktoren und deren Auswirkung auf die Prozessparameter der Filtration erfolgt nicht.

1.2 Ziele der Arbeit

Es existiert eine Reihe verschiedener Einflussfaktoren, die sich allesamt auf die Verfahrensergebnisse auswirken. Ziel dieser Arbeit ist es, einzelne Faktoren zu identifizieren und ihren Einfluss zu determinieren und zu quantifizieren.

Zum einen sollen Filtrationswiderstände, die ja der Summenparameter sämtlicher Einflussgrößen sind, bestimmt werden und die Bandbreite ermittelt werden, in welchem Maße eine Änderung der Widerstände mit Wechsel der Suspensionsflüssigkeit auftritt. Dies soll sowohl für reine Lösungsmittel erfolgen, als auch für Mischungen aus diesen, um etwaige lineare Abhängigkeiten der Mischungszusammensetzung aufzuzeigen oder zu widerlegen.

Als grundlegender Wechselwirkungsparameter kann das Zeta-Potential herangezogen werden. Das Zeta Potential vereint sowohl anziehende als auch abstoßende Kräfte und entscheidet über die Stabilität und die Dispergierbarkeit einer Suspension. Damit verbunden sind Änderungen in der Haufwerksstruktur, die ebenfalls den Kuchenwiderstand beeinflussen. Daher sollen Messungen des Zeta-Potentials Aufschluss über die im Kuchenbildungsprozess wirkenden Kräfteverhältnisse geben.

Ein weiterer Parameter, welcher die Kuchenbildung im Filtrationsprozess entscheidend beeinflussen wird, ist die Benetzung der Feststoffpartikel durch die flüssige Phase der Suspension. Es sollen Messungen zur Benetzbarkeit der verwendeten Feststoff-Flüssigkeitssysteme erfolgen. Dazu ist die Entwicklung einer Messmethodik für Feststoffpartikel der Größe unter 100µm notwendig. Die gemessenen Benetzungskinetiken sollen Aufschluss über die im Kuchenbildungsprozess ablaufenden Mechanismen geben.

Die mechanische Entfeuchtung der Filterkuchen ist ein entscheidender Schritt im Verfahrensprozess. Da eine mechanische Entfeuchtung deutlich wirtschaftlicher ist als eine thermische Trocknung, ist dem mechanischen Trennprozess in der Regel stets eine Entfeuchtung angeschlossen. Die Zielgrößen hängen jedoch in äußerstem Maße von der Porosität und der Struktur des gebildeten Haufwerks ab, so dass sich im Entfeuchtungsverhalten deutliche Unterschiede ergeben werden. Dazu ist es notwendig, eine Messapparatur zu etablieren, welche es erlaubt, den gebildeten Filterkuchen unter definiertem Pressdruck mechanisch zu Entfeuchten, damit überlagernde Einflüsse von Rissbildung oder haufwerksinternen Umlagerungen ausgeschlossen werden können. Damit können die Änderungen der remanenten Sättigung und des kapillaren Eintrittsdrucks einzig auf die Änderung der Suspensionsflüssigkeit reduziert werden.

Ziel dieser Arbeit soll es sein, Vorhersagen treffen zu können, wie sich das Filtrations- und Entfeuchtungsverhalten mit einem Wechsel oder einer Veränderung der Zusammensetzung der Suspensionsflüssigkeit entwickelt. Ziel soll es sein, qualitative Aussagen über Filtrationswiderstand, remanente Sättigung und kapillaren Eintrittsdruck treffen zu können, sowie eine Auflistung weiterer Einflussparameter zu erstellen, die die genannten Prozessparameter maßgeblich mitbestimmen. Auch die zu erwartende Rissbildung einer Feststoff- Flüssigkeits- Kombination soll vorhersagbar werden.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Kuchenbildende Filtration

Die Filtration ist ein Teilgebiet der mechanischen Verfahrenstechnik und gehört zu den mechanischen Trennverfahren. Weitere Verfahren der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung sind Zentrifugation und Sedimentation. Es werden drei verschiedene Filtrationsarten unterschieden. Neben Querstromfiltration und Tiefenfiltration ist die kuchenbildende Filtration eine weitere Möglichkeit, Feststoff aus der Flüssigkeit abzutrennen. Dieses Verfahrensprinzip findet Anwendung in einer Reihe verfahrenstechnischer Apparate, so zum Beispiel dem Trommelfilter, Scheibenfilter, dem Bandfilter und der Filterpresse. Allen diesen Apparaten ist gemeinsam, dass sie für sehr hohe Durchsatzraten ausgelegt sind. Somit können schon kleine Verbesserungen deutliche Durchsatzsteigerungen und wirtschaftliche Zugewinne bewirken.

Die kuchenbildende Filtration ist ein diskontinuierlicher Vorgang, da er sich durch instationäre und periodische Prozesse, wie ansteigender Filterkuchen und Abreinigung nach einem Filtrationsvorgang, auszeichnet. [3]

Der in der Suspension enthaltene Feststoff wird mit Hilfe eines Filtertuchs zurückgehalten, während das Lösungsmittel das Filtertuch und auch die ansteigende Feststoffschicht durchströmt. Der Feststoff bildet also einen stetig anwachsenden Filterkuchen auf der Oberfläche des Filtertuches ohne ihn zu durchdringen oder innerhalb dessen abgeschieden zu werden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Oberflächenfiltration.

Das treibende Potential der kuchenbildenden Filtration ist eine angelegte Druckdifferenz, welche, nach Überwindung des kapillaren Eintrittsdruckes, mit zunehmender Filterkuchenhöhe einen ansteigenden Durchströmungswiderstand zu überwinden hat. Dies bedeutet auch, dass der durchgesetzte Volumenstrom entsprechend des Anstiegs des Durchströmungswiderstandes abnimmt.

Während der Filtration wächst ein Filterkuchen an, der einen mit zunehmender Dicke ansteigenden Durchströmungswiderstand hervorruft. Zur Charakterisierung von Filterkuchen stellt dieser Durchströmungswiderstand, angegeben durch den spezifischen Filterkuchenwiderstand r_c [$1/m^2$], eine wichtige Kennzahl dar.

Ebenfalls besitzt das eingesetzte Filtermedium einen Durchströmungswiderstand R_M , der allerdings im Verhältnis zum Filtrationswiderstand in den meisten Fällen vernachlässigbar klein ist.

Die spezifischen Filterkuchenwiderstände r_c und Filtermedienwiderstände R_M , welche in dieser Arbeit ermittelt wurden, basieren auf der Annahme, dass der Filterkuchen über sein ganzes Volumen einheitliche Eigenschaften aufweist.

Der durch den Kuchen hervorgerufene Widerstand wird durch die Gleichung von Darcy beschrieben

$$\dot{V} = \frac{A \cdot \Delta p}{\eta_L \cdot (r_c \cdot h_k + R_M)} \quad (1)$$

welches einen flächenbezogenen Filtratstrom mit Hilfe der Kuchenhöhe h_k , der kinematischen Viskosität η_L und der angelegten Filtrationsdruckdifferenz Δp , abbildet und der Volumenkonzentration c_v des Feststoffes in der Suspension,

$$c_v = \frac{V_s}{V_L + V_s} \quad (2)$$

lässt sich folgender Zusammenhang über Feststoffmassenbilanz und unter Einführung des Konzentrationsparameters κ_c herstellen.

$$\kappa_c = \frac{c_v}{1 - \varepsilon - c_v} = \frac{h_k \cdot A}{V_L} \quad (3)$$

Daraus ergibt sich zusammen mit der Darcy-Gleichung die Grundgleichung der kuchenbildenden Filtration. Nach Umformung bei konstanten Werten ergibt sich:

$$\frac{\Delta t}{V_L} = \frac{\eta_L}{\Delta p \cdot A} \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot r_c \kappa_c \frac{V_L}{A} + R_M \right) \quad (4)$$

Aus dieser Gleichung sind die hier in der Arbeit ermittelten experimentellen Werte bestimmt worden, in dem die in der Zeit t anfallende Filtratmenge V_L in der Form $t/V_L = f(V_L)$ aufgetragen werden.

Diese Auftragung ergibt, wenn es keine störenden Nebeneffekte gibt, wie z.B. Aussedimentation eines Feststoffes, eine Gerade. Aus dessen Steigung ermittelt man den Filtrationswiderstand r_c , aus dem y-Achsenabschnitt den Filtermedienwiderstand. [4]

2.2 Elektrochemische Doppelschicht

Die in der Flüssigphase dispergierten Feststoffpartikel weisen Phasengrenzflächen in Form ihrer Partikeloberflächen auf. An Grenzflächen mit dissoziationsfähigen Verbindungen oder bei Anwesenheit von Ionen kann es zu starker Aufladung dieser Grenzflächen kommen, hierbei spielt die Adsorption geladener Teilchen eine wesentliche Rolle [5].

Die sich auf den Grenzflächen befindenden Ladungen werden durch entgegengesetzte Ladungen, in Form von Ionen, in der Nähe der Grenzflächen ausgeglichen. Im Falle der Fest/Flüssigsuspension befinden sich die ausgleichenden Ladungen dann in der Flüssigphase. Die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen liegen dabei also nicht innerhalb der gleichen Ebene [5]. Dieses Phänomen wird als elektrochemische Doppelschicht bezeichnet. Zur Beschreibung der Eigenschaften von elektrochemischen Doppelschichten existieren mehrere Modelle.

2.2.1 Helmholtz Modell

Das Modell von Helmholtz geht dabei von einer starren Doppelschicht aus. Wie in Abbildung 1 rechts zu sehen ist, wird dabei jede Grenzflächenladung jeweils durch ein angrenzendes Ion ausgeglichen. Analog zum Modell eines Plattenkondensators nimmt das Potential innerhalb der Doppelschicht mit dem Abstand zur Grenzfläche linear ab, siehe dazu Abbildung 1 links. In der Praxis findet sich die durch das Helmholtzsche Modell beschriebene Situation häufig an besonders stark geladenen Grenzflächen [5].

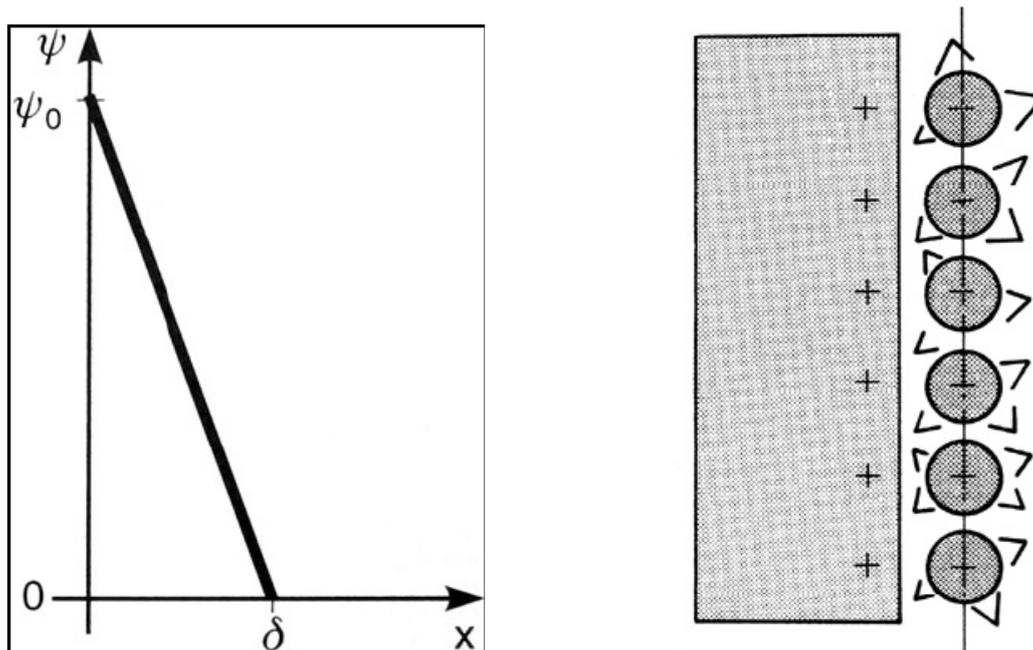


Abbildung 1: Potentialverlauf (links) und Ionenverteilung (rechts) in der starren Doppelschicht nach Helmholtz

2.2.2 Gouy-Chapman Modell

Die Annahme einer diffusen Doppelschicht ist Ausgangspunkt für das Modell von Gouy-Chapman. Die Verteilung der Ionen ist hierbei wesentlich ausgedehnter als beim Modell der starren Doppelschicht, dies ist in Abbildung 2 rechts dargestellt. Ursache für die diffuse Verteilung ist die thermische Bewegung der Ionen. Im Doppelschichtmodell von Gouy-Chapman nimmt das Potential exponentiell mit dem Abstand zur Grenzfläche ab, der Potentialverlauf wird in Abbildung 2 links gezeigt. Dieses Modell trifft für schwach geladene Grenzflächen und bei geringen Ionenkonzentrationen zu [5] [6].

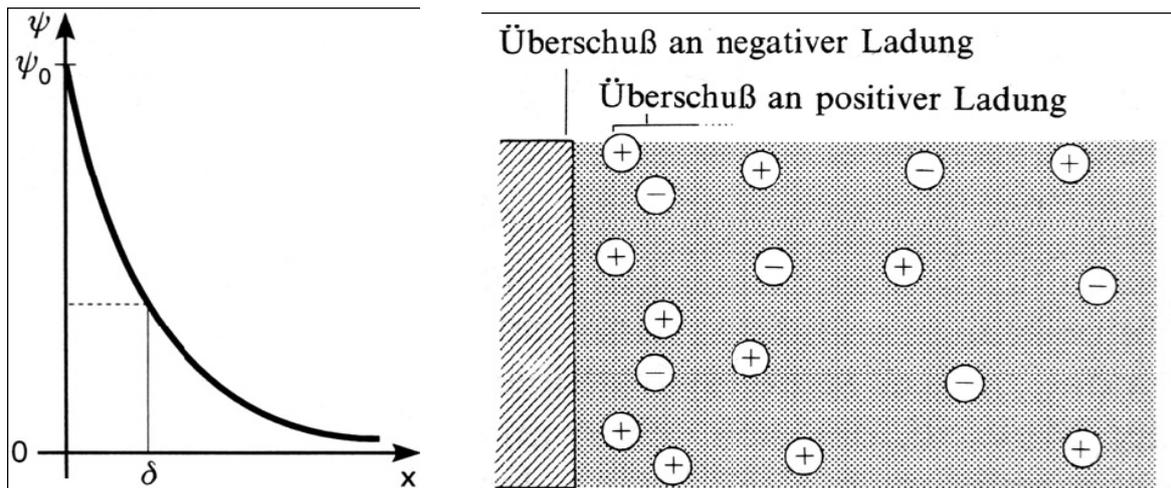


Abbildung 2: Potentialverlauf (links) und Ionenverteilung (rechts) in der diffusen Doppelschicht nach Gouy-Chapman

2.2.3 Stern Modell

Im kombinierten Doppelschichtmodell nach Stern, findet sowohl der Ansatz einer starren Doppelschicht von Helmholtz, als auch der Ansatz einer diffusen Doppelschicht Berücksichtigung.

Die Ladungsträger auf der Grenzfläche des Festkörpers werden auch hier durch Gegenionen in der Flüssigphase kompensiert. Die Gegenionen liegen dabei sowohl in fest gebundener Form im starren Anteil der Doppelschicht, als auch in diffus verteilter Form, vor /Sch 1996/. Die Ionen in der starren Schicht, der so genannten Sternschicht, sind dabei durch elektrostatische und Van-der-Waals-Kräfte fest an die Grenzschicht gebunden. Die kinetischen Kräfte der thermisch bedingten Bewegung reichen in diesem Fall nicht aus um die Ionen diffus zu verteilen. Diejenigen Gegenionen, deren feste Bindung durch die thermische Bewegung verhindert wurde, sind über einen größeren Raum verteilt und bilden den diffusen Anteil der Doppelschicht.

Wie in Abbildung 3 zu sehen ist, weist das Potential bei diesem Modell zunächst für den starren Anteil der Doppelschicht einen linearen, und anschließend für den diffusen Anteil einen exponentiellen Verlauf auf. Bei einer Bewegung der Partikel in der Flüssigkeit, kommt es zur Ausbildung einer Scherfläche, da ein Teil der Flüssigkeit am Partikel anhaftet und dadurch ebenfalls bewegt wird. Diese Scherfläche ist als die Grenzfläche zwischen der, relativ zum Partikel unbewegten Flüssigkeitsgrenzschicht an der Partikeloberfläche, und der Flüssigkeit die sich relativ zur Partikeloberfläche bewegt, definiert [5] [7].

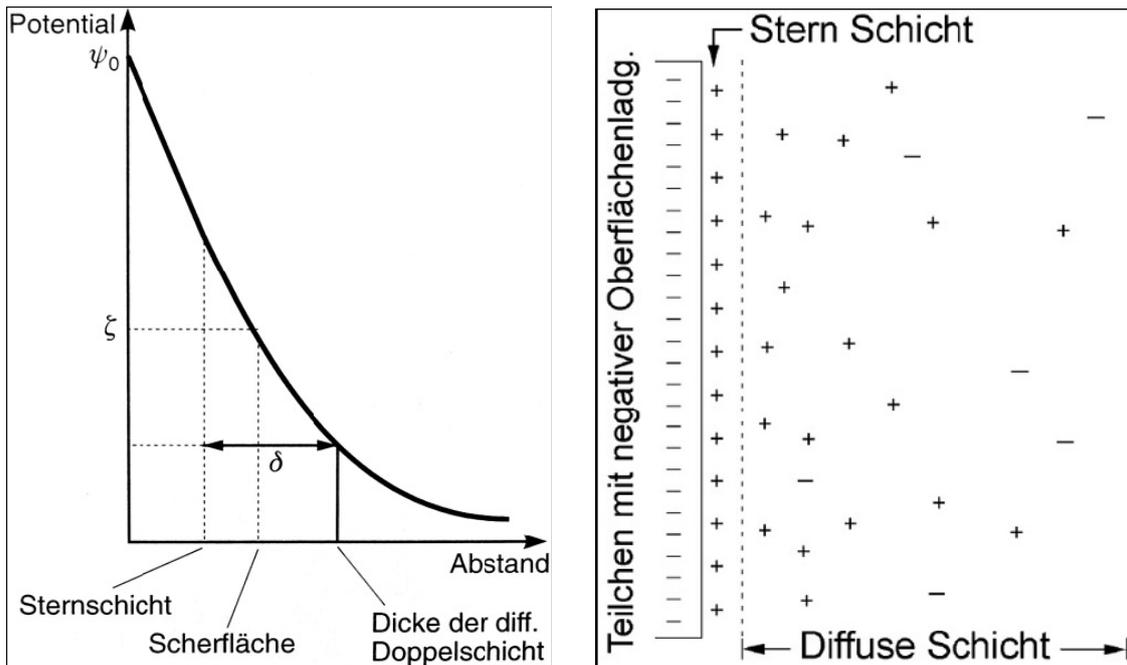


Abbildung 3: Potentialverlauf (links) und Ionenverteilung (rechts) beim Doppelschichtmodell nach Stern

2.3 Wechselwirkungen und DLVO Theorie

In vielen Prozessen spielen die Kräfte zwischen den Einzelpartikeln und die damit verbundene Stabilität einer Suspension eine entscheidende Rolle. Dies gilt für die gesamte Prozessführung, ist aber vor allem aber für die erzielten Endprodukte von größter Bedeutung. Diese Wechselwirkungen werden umso entscheidender, je kleiner die Einzelpartikel vorliegen.

Zwischen den Partikeln wirken eine Reihe einzelner Kraftkomponenten, die in der DLVO-Theorie, benannt nach Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek, zusammengefasst sind. Sie beschreibt die Wechselwirkung zwischen kolloidalen Teilchen in einer flüssigen Umgebung als Wechselspiel zwischen den interpartikulären Kräften. Im genauen ist das zum einen die Anziehung der Partikel aufgrund von van-der-Waals Kräften, zum anderen die Abstoßung durch elektrostatische Kräfte. Durch Erstellung des Gesamtpotentials kann die kolloidale Stabilität einer Suspension beurteilt werden.

Die DLVO Theorie basiert auf der Annahme, dass die Kräfte zwischen den Partikeln in einem polaren Medium durch Addition der repulsiven potentiale, d.h. des elektrostatischen Potentials V_R und des Bornschen Potentials V_B und des attraktiven van-der-Waals Potentials V_A ein resultierendes Gesamtpotential V_T ergeben.

$$V_T = V_A + V_B + V_R \quad (5)$$

Voraussetzung der DLVO-Theorie ist, dass die kolloidalen Teilchen eine Oberflächenladung besitzen. Typische Kurvenverläufe der Einzelpotentiale und des resultierenden Gesamtpotentials sind in Abbildung 4 dargestellt.

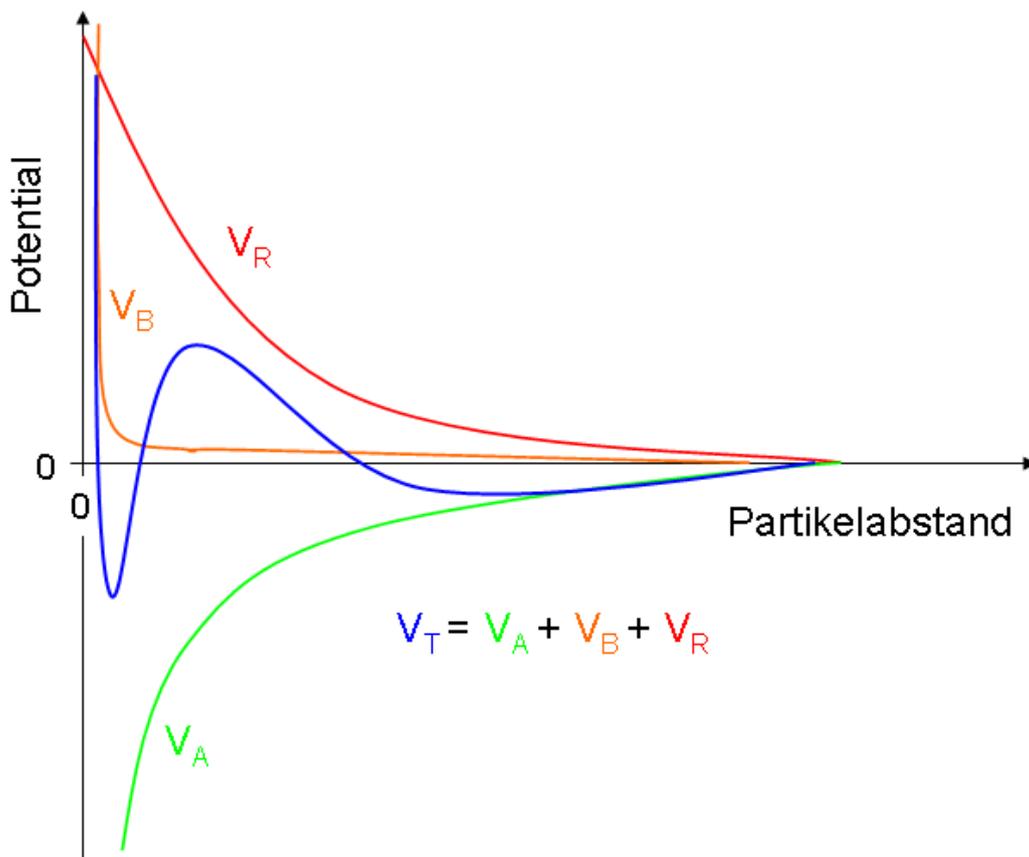


Abbildung 4: Überlagerung von repulsiven und anziehenden WW-Kräften zur Gesamtpotentialkurve

In Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration und dem Oberflächenpotential können sich ein primäres und ein sekundäres Minimum im Kurvenverlauf ergeben. Das primäre Minimum entsteht aufgrund eines sehr hohen elektrostatischen Potentials und einer niedrigen Elektrolytkonzentration. Es liegt eine starke und weitreichende Abstoßung der Partikel in der Suspension vor. Das primäre Minimum liegt üblicherweise in einem Abstand von bis zu vier nm. Das sekundäre Minimum

bildet sich für gewöhnlich bei einer höheren Elektrolytkonzentration aus. Im sekundären Minimum befindliche Partikel sind weich agglomeriert und können durch Einbringen kinetischer Energie dispergiert werden, [8].

Für sehr kleine Abstände der Partikel bzw. bei direktem Kontakt wird die Born'sche Abstoßung wirksam und die Gesamtpotential Kurve nähert sich dort der Born'schen Kurve an. Jedoch hat dieses abstoßende Potential keinen Einfluss auf die Stabilität einer Suspension.

Für den Fall, dass keine abstoßenden Oberflächenladungen vorhanden sind, wirken die reinen van-der-Waals Kräfte. Die hat zur Folge, dass die Partikel irreversibel agglomerieren.

Gibt es eine abstoßende Oberflächenladung, so ist bei kleinen Abständen der Absolutwert von V_A immer größer als der von V_R . Durch die spezifische Abhängigkeit der Potentiale V_A und V_R vom Abstand der Partikel entsteht in der Summe ein Potentialminimum bei einem bestimmten Abstand, das sogenannte primäre Minimum.

Die resultierende Wechselwirkung bei mittleren Abständen entscheidet über die Stabilität des dispersen Systems

Wird im Bereich mittlerer Abstände der Einfluss des elektrostatischen Potentials größer als der Einfluss des van-der-Waals Potentials, bildet sich ein Energiemaximum im Bereich positiver Gesamtpotentiale aus. In diesem ist das System stabil, so dass die Partikel nicht agglomerieren, sondern in Lösung bleiben.

Mit wachsendem Abstand geht in jedem Fall der Einfluss der elektrostatischen Abstoßung zurück, so dass bei großen Abständen das resultierende Potential gleich dem van-der-Waals Potential ist. In diesem Verlauf kann man grob zwei extreme Fälle unterscheiden: Bei Existenz eines Potentialmaximums führt dieses auch zu einem 2. Energieminimum, der sogenannten Ausbildung einer Energiebarriere. Im positiven Bereich ist das System stabil. Liegt keine Energiebarriere vor, wird das System diesen Zustand nicht lange halten, es ist instabil.

Befindet sich ein disperses System im 1. Minimum, ist es irreversibel agglomeriert, man spricht vom Vorgang des „caking“. Bildet sich eine genügend hohe Energiebarriere aus, spricht man von Flockung. Das System ist besser desagglomerierbar, da die Energiedifferenz, die nötig ist, um die Partikel zu trennen, kleiner ist, als wenn

sich das System im 1. Minimum befindet.

Das resultierende Wechselwirkungspotential nähert sich bei großem Abstand dem Wert 0 an

2.4 DLVO-Theorie im nichtwässrigen Bereich

Die Ausbildung der Doppelschichten kann jedoch ausschließlich in einem polaren Medium stattfinden. Diese Wechselwirkungen beruhen darauf, dass die polaren Moleküle sich wechselseitig an die Feststoffoberflächen anlagern.

Im nicht wässrigen Bereich ist eine Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht nicht zu erwarten, da die Säure-Base-Eigenschaften im Vergleich zu Wasser geringer sind, IZUTSU[9]. Es kommt zu Wechselwirkungen aufgrund von elementaren elektrischen Feldern um geladene Partikel. Die Ausdehnung der Felder hängt, unter der Annahme, dass keine beweglichen Ladungsträger im Fluid vorhanden sind, primär von der Dielektrizitätskonstanten der organischen Lösungsmittel ab, DE ROOY[10].

DE ROOY[10] schreibt weiterhin, dass in polar organischen Suspensionen und deren Gemischen mit Wasser eine kolloidale Stabilität aufgrund von elektrischen Ladungen möglich ist.

Im Allgemeinen erniedrigt der Zusatz von organischen Lösungsmitteln zu wässrigen Dispersionen die Dielektrizitätskonstante, das bedeutet es verringert die Ausdehnung der diffusen Ionenschicht und setzt damit die Stabilität der kolloidalen Verteilung herab, LAGALY[11]. Eine der wesentlichen Ursachen dafür ist die zunehmende Abdrängung der Gegenionen mit sinkender Dielektrizitätskonstante aus der diffusen Ionenschicht in die Sternschicht. Ein weiterer Effekt niedriger Dielektrizitätskonstanten ist die verringerte Dissoziation oberflächenständiger Gruppen, so dass die Oberflächenladung der Teilchen absinkt, DE ROOY[10].

Unterschiede in der Dielektrizitätskonstante besagen, nach einer Faustregel von Cohn, dass Substanzen mit hoher Dielektrizitätskonstante Elektronen an Substanzen mit niedriger Dielektrizitätskonstante abgeben.

In Suspensionen mit niedriger Dielektrizitätskonstante ist die Dissoziation und folglich die Ionenkonzentration sehr niedrig. In nicht-wässrigen Systemen stellt RUBIO-

HERNÁNDEZ[12] fest, dass der Mechanismus, der die Doppelschicht zusammenhält, schwach ist. Er vermutet, dass es einen anderen Mechanismus der Koagulation geben muss, der die Stabilität der Suspensionen erklärt.

2.5 Strukturparameter nach Carman- Kozeny

Betrachtet man die theoretischen Gleichungen zur Ermittlung eines Haufwerks- bzw. Filtrationswiderstands wie bspw. die Carman-Kozeny-Gleichung (6) kann man als Einflussgrößen die Partikelgröße, dargestellt durch die spezifische Oberfläche, die Porosität und einen Strukturparameter k^* benennen. Der Strukturparameter k^* beschreibt die Positionierung der Partikel zueinander im porösen System. Für eine Kugelschüttung in dichtester Packung beträgt der Wert für $k^*=5$ [13][14]. In der Literatur ist für Zufallsschüttungen der Wert $k^*=4,2$ [15] gebräuchlich. Vielfach wird die Annahme getroffen k^* sei im Intervall $0,4 < \epsilon < 0,6$ als konstant anzusehen [6]. Schubert [16] erwähnt, dass k^* im Wertebereich $1 < k^* < 10$ variieren kann. Prinzipiell fasst k^* integral alle Einflüsse auf den spezifischen Widerstand in sich zusammen, die bei der Porenströmung durch eine Packung mit einer geringeren Ordnung als jene der geordneten Kugelpackung auftreten.

$$\frac{1}{r_c} = \frac{\epsilon^3}{k^* \cdot (1-\epsilon)^2 \cdot S_v^2} \quad (6)$$

Die volumenspezifische Oberfläche errechnet sich mit

$$S_v = \rho_s \cdot S_m \quad (7)$$

Die massenspezifische Oberfläche S_m wird mittels BET- Mehrpunkt Methode durch ein Oberflächenmessgerät Gemini 2360 der Firma Micromeritics bestimmt. Sie beträgt für die verwendeten Alumosilikate $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$.

Bei einer für alle drei Alumosilikate identischen Feststoffdichte von $2300 \text{ Kg}/\text{m}^3$ folgt hieraus eine volumenspezifische Oberfläche von $1,725 \cdot 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Löst man die

Carman-Kozeny-Gleichung nach k^* auf (8), kann der Strukturparameter aus den Messdaten r_c und ε bestimmt werden.

$$k^* = \frac{\varepsilon^3 \cdot r_c}{(1 - \varepsilon)^2 \cdot S_V^2} \quad (8)$$

Die Berechnung von k^* beinhaltet eine starke Abhängigkeit von der Porosität. Den Messwerten der spezifischen Widerstände liegen deutliche unterschiedliche Werte der Porosität im Intervall $0,35 < \varepsilon < 0,65$ zugrunde, was ungefähr dem Bereich entspricht in dem der Strukturparameter k^* als konstant angesehen wird. Unter der Voraussetzung, dass die Variation der gemessenen spezifischen Widerstände nur auf Porositätseffekte zurückgeht, ist ein annähernd konstanter Wert für k^* zu erwarten [15].

Der Strukturparameter beschreibt die Anordnung der Partikel zueinander im Haufwerk des Filterkuchens. Vor allem bei plättchenförmigen Partikel können bei identischer globaler Porosität deutliche Unterschiede in der Struktur entstehen, die grundlegend andere Filtrationswiderstände zur Folge haben. In Abbildung 6 links wird dargestellt, wie eine parallele Anlagerung der Partikel zu einem deutlich erhöhten Widerstand führt, da die Plättchen eine ziegelwandähnliche Struktur bilden. Dies wird vor allem für die hydrophobisierten Feststoffpartikel DF602 (siehe Kapitel 3.3.1) der Fall sein.

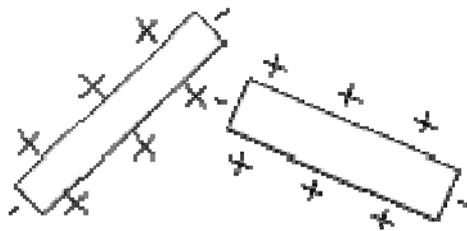


Abbildung 5: Strukturbildung geladener plättchenförmiger Feststoffpartikel

Existieren an den Enden der Partikel jedoch Ladungen (Abbildung 5), wie bei den anderen verwendeten Alumosilicaten DF600 und 601, so werden sich Kartenhaus ähnliche Strukturen ausbilden, wie in Abbildung 6 rechts dargestellt.



Abbildung 6: Unterschiedliche Strukturen der plättchenförmigen Alumosilicat-Feststoffpartikel
Somit kann der Strukturparameter zusätzliche Aufschlüsse über die Anordnung der Feststoffpartikel im Haufwerk des Filterkuchens geben.

3 Material und Methoden

Für die Untersuchungen der verschiedenen Einflussparameter war es notwendig, eine Reihe von Versuchsapparaturen zu benutzen und zum Teil neu zu entwickeln. Ferner konnte auf Messmethodiken anderer Institute der TU Clausthal zurückgegriffen werden, so zum Beispiel die REM Messungen.

Die zu Beginn bereits zur Verfügung stehende Labornutsche musste jedoch mit komplett neuer Messtechnik ausgestattet werden. Die neue Messtechnik erlaubte eine vollautomatische Versuchsaufzeichnung und Druckregelung.

Zur Durchführung insbesondere der Filtrations- und Entfeuchtungsversuche wurden Vorgehensweisen entwickelt, die eine identische Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung gewährleisten.

Die Auswahl der Versuchsprodukte erfolgte unter zwei Gesichtspunkten. Zum einen musste der Einfluss der Form und Partikelgrößenverteilung ausgeschlossen werden, so dass nur der Einfluss der flüssigen Phase der Suspension zum Tragen kommt, zum anderen sollte explizit der Größeneinfluss der Feststoffpartikel auf die interpartikulären Wechselwirkungen untersucht werden. Somit wurden Versuchsprodukte zweier unterschiedlicher Kategorien ausgewählt.

3.1 Versuchsapparatur C-P-F-Zelle

Die Labornutsche und der Pressstempel waren im Institut bereits vorhanden, jedoch musste die Anlage komplett überarbeitet und mit neuer Messtechnik ausgestattet werden. Außerdem wurde der mechanische Pressstempel zu einer Kompressions-Permeabilitäts-Zelle erweitert.

Für die Filtrationsversuche stand eine im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der TH Karlsruhe selbstgebaute Labornutsche zu Verfügung (Abbildung 7). Der maximale Druck der Nutsche beträgt 4 bar. Sowohl Nutsche als auch die C-P-F-Zelle verwenden die identische Kuchenbildungseinheit, so dass die in der Nutsche gebildeten Filterkuchen unverändert in die C-P-Zelle für den Entfeuchtungsversuch übernommen werden können.



Abbildung 7: Labornutsche mit Waage und Dewar Auffanggefäß

Die Messwertaufnahme erfolgte mittels einer Sartorius Waage vom Typ 2200S und ist besonders für Filtrationsversuche mit kleinen Versuchszeiten ein enorm wichtiger Faktor. Insbesondere die Bestimmung/ Festlegung des Anfangszeitpunktes. Daher wurde die Messwertaufnahme mittels der Programmiersprache LabView® neu geschrieben und der Start der Aufzeichnung ab einem Waagensignal von 0,1g gestartet. Somit ist der Anfangszeitpunkt für alle durchgeführten Versuche identisch. Die Aufzeichnung der Messwerte erfolgt jede Sekunde, so dass eine ausreichend hohe Datendichte und genügend Werte zur Verfügung stehen.

Da die verwendeten nichtwässrigen Lösungsmittel zum Teil einen sehr hohen Dampfdruck aufweisen und eine Verdunstung auf der Waage einen Fehler des Waagensignals bedeuten würden, wurde als Auffanggefäß für das Filtrat ein Dewar Gefäß gewählt. Zusätzlich wurde vor dem Versuch Eis vorgelegt, um die Temperatur des Filtrats noch weiter zu erniedrigen. Somit konnte eine Verdunstung effektiv verhindert werden und der Messfehler minimiert werden.

Im Anschluss an den Kuchenbildungsversuch wird der gebildete Filterkuchen mit der kompletten Kuchenbildungseinheit in die C-P-Zelle umgebaut. Das Haufwerk wird mit einem Druck von 5 bar gepresst, um eine weitere Kompression oder eine Umlagerung der Feststoffpartikel zu unterbinden. Somit kommt es im Entfeuchtungsprozess zu keiner weiteren Änderung der Porosität und der Kapillarradienverteilung, was den Einfluss des Haufwerks minimiert und die Unterschiede lediglich aus den veränderten Partikel-Partikel Wechselwirkungen resultieren.

Nach einer vollständigen Konsolidierung des Haufwerks wird der Entfeuchtungsdruck aufgesteuert. Jede Druckstufe wird für eine halbe Stunde aufrecht erhalten, so dass das Entfeuchtungsgleichgewicht erreicht wird. Der Druck wird dabei über einen im ICVT gefertigten Zwischenkolben aufgebracht, welcher den Druck des Presskolbens an das Haufwerk weiterleitet. Der Zwischenkolben selbst ist jedoch zum Teil Hohl ausgeführt, so dass es möglich ist, über ein Lochblechgitter den Entfeuchtungsdruck auf das gepresste Haufwerk aufzusteuern (Abbildung 8).

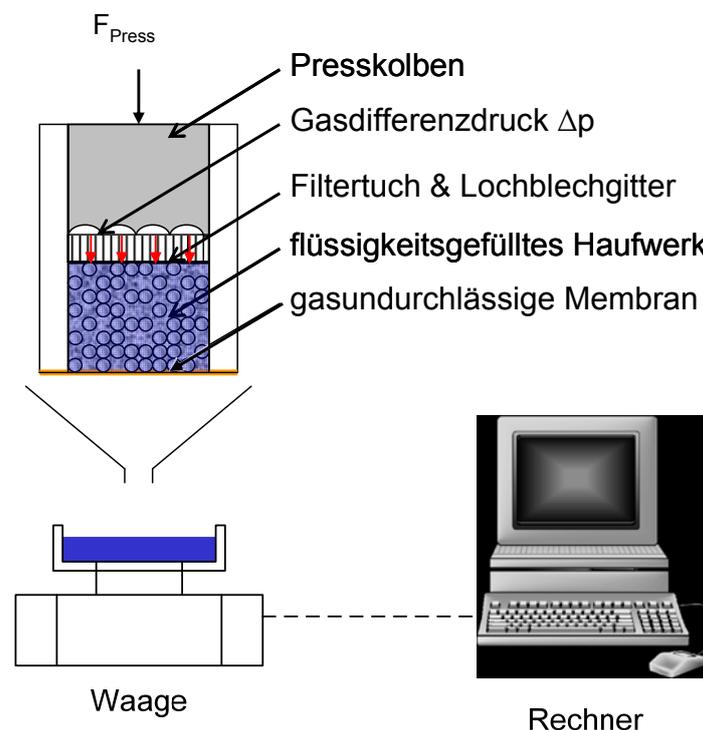


Abbildung 8: Schematischer Aufbau Aufnahme Kapillardruckkurve

Die aus dem Haufwerk entfernte Flüssigkeit wird wie schon im Kuchenbildungsversuch in einem Dewar Gefäß gesammelt, in welchem Eis vorgelegt wurde. Das Gewicht der entfernten Flüssigkeit wird mittels der Waage an den

Messwertrechner weitergeleitet. Die Komplette Aufnahme der Messwerte (Druck, Kuchenhöhe, Filtratmasse, Ventilstellungen), die Steuerung der Ventile sowie die Regelung des Druckes geschieht gänzlich über LabView®. Somit muss nach Beginn des Versuches nicht mehr Manuell in den Versuchsablauf eingegriffen werden, da der gesamte Versuchsablauf vollautomatisch erfolgt.

3.2 Versuchsdurchführung

Die verwendeten Feststoffe lagen sämtlich als trockenes Pulver vor. Die Suspensionen wurden daher für jeden Versuch neu angesetzt. Die Feststoffmenge wurde bei Filtrationsversuchen zu ca. 30 g festgelegt, so dass eine Kuchenhöhe von etwa 10-15 mm erreicht wird. Bei Entfeuchtungsversuchen wird die Feststoffmenge verdoppelt, da der eingesetzte Zwischenkolben eine minimale Kuchenhöhe von 20 mm benötigt. Die Volumenkonzentration wurde über alle Versuche konstant bei 0,2 gehalten. Als flüssige Phase kommen die jeweiligen Lösungsmittel- oder Gemische oder VE Wasser zum Einsatz.

Die so hergestellten Suspensionen wurde daraufhin 5 Minuten Ultraschall behandelt und 20 Minuten in den Exsikator gestellt. Dadurch wurden an den Feststoffoberflächen sorbierte Luftbläschen entfernt, welche die Messungen verfälschen könnten. Danach wurde nochmals 5 Minuten ultraschallbehandelt und dann der Filtrationsversuch durchgeführt.

Vor dem Einfüllen der Suspension muss das Waagen-Programm auf dem Rechner gestartet werden und der Tara auf der Waage auf 0 gestellt werden, damit die Triggerfunktion der Software funktionieren kann.

Die Suspension wird nun schnellstmöglich in die Filternutsche eingefüllt, der Deckel verschlossen und der Druck aufgesteuert. Der gesamt Vorgang sollte nicht mehr als 20 Sekunden betragen, um Sedimentationseffekte auszuschließen. Der Druck wird über alle Versuche hinweg bei 3 bar gehalten. Lediglich die Versuche mit der groben Kalksteinfraktion wurden mit anderen Filtrationsdrücken durchgeführt, da die Filtrationszeiten sonst <2sec betragen.

Da der Druck mit 3 bar oberhalb des kapillaren Eintrittsdruckes der Haufwerke liegt, muss darauf geachtet werden, dass bei einem nachfolgenden Entfeuchtungsversuch der Versuch mit Eintritt des Flüssigkeitsspiegels in den Filterkuchen unterbrochen

wird. Die Versuchsbeobachtung geschieht durch den speziell aus Plexiglas gefertigten Deckel der Nutsche, der den Blick auf die Suspension in der Filterkammer erlaubt.

Nach Beendigung des Filtrationsversuches ist die Kuchenhöhe an 5 Stellen zu bestimmen und der Mittelwert daraus zu bilden. Der Kuchen wird daraufhin feucht gewogen und dann für 24 Stunden bei 60°C in den Trockenschrank gestellt und die Trockenmasse ermittelt.

Der Widerstand des Filtermediums wird über alle Versuche hinweg als vernachlässigbar erachtet und daher nicht weiter betrachtet.

Die genauen Vorgehensweisen der Filtrations- und Entfeuchtungsversuche sind dem Anhang **A 1** zu entnehmen.

3.3 Versuchsprodukte

3.3.1 Alumosilikate

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Feststoffe teilen sich in zwei Gruppen. Der erste Teil der Versuche zielt darauf ab, sämtliche Einflüsse der Feststoffpartikel auszuschließen und die Unterschiede in den Versuchsergebnissen rein auf die veränderten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen zu reduzieren. Daher wurde ein Alumosilikat der Firma Dorfner (Gebrüder Dorfner GmbH & Co., Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG) gewählt, dessen Oberflächenbeschaffenheit in drei verschiedenen Modifikationen zur Verfügung steht. Form und Partikelgrößenverteilung hingegen sind für alle drei Modifikationen identisch, wie in Abbildung 9 zu sehen ist. Die Partikelgröße bewegt sich zwischen 2 und 10µm, wobei der durchschnittliche Feinkornanteil (< 2µm) mehr als 55 Massenprozent beträgt, wie vom Hersteller angegeben. [17].

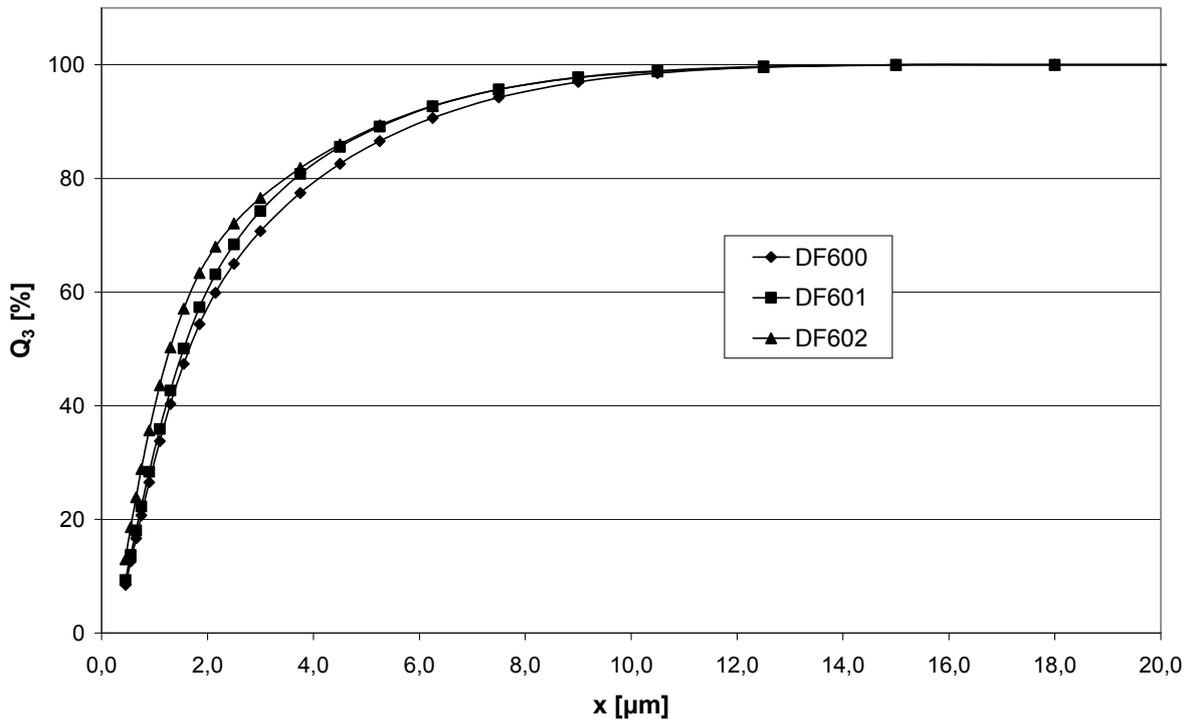


Abbildung 9: Partikelgrößenverteilung Dorkafill Aluminosilikate

Die Aluminosilikate werden durch thermische Dehydratisierung von Kaolin hergestellt. Die mittlere Dichte ist für alle drei Aluminosilikate gleich und beträgt $2,3\text{g/cm}^3$. Da sowohl Struktur als auch Partikelgrößenverteilung der drei Produktspezifikationen ähnlich sind, ist die spezifische Oberfläche dieser Aluminosilikate ebenfalls gleich, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1: Spezifische Oberflächen und mittlere Partikelgröße Aluminosilikate

	S_m [m^2/g]	S_v [m^2/cm^3]	St. Abw.	$X_{50,3}$
DF600	7,10	2,951	0,28	3,220
DF601	7,75	3,152	0,02	2,927
DF602	7,64	2,699	0,22	3,304

Die Oberfläche wurde mittels der BET- Mehrpunkt Methode am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal gemessen, mittels eines Oberflächenmessgerätes Gemini 2360 von Micromeritics.

3.3.1.1 Dorkafill 600 (DF600)

Bei DF600 handelt es sich um das unbehandelte Alumosilikat. Es zeichnet sich durch eine hydrophile Oberfläche aus. Die Struktur der Partikel ist plättchenförmig, wie in Abbildung 10 zu erkennen ist.

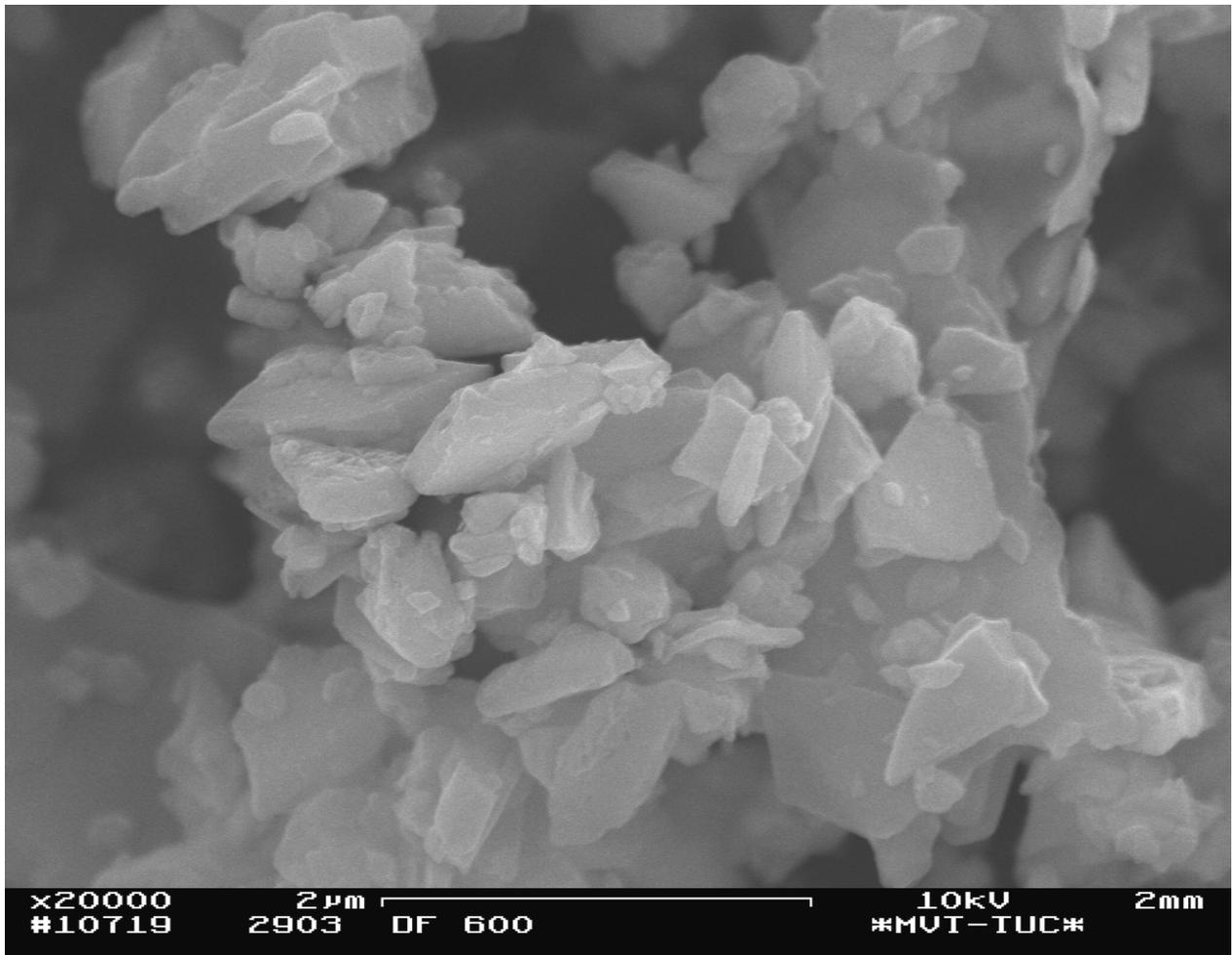


Abbildung 10: Struktur hydrophiles Alumosilikat DF600

3.3.1.2 Dorkafill 601 (DF601)

Ausgangsprodukt ist das DORKAFILL 600, jedoch wird es zusätzlich mit einem Aminosilan oberflächenbehandelt. Dies führt zu einer semi-hydrophilen Oberfläche. Die Struktur der Feststoffpartikel ist jedoch identisch mit DF600.

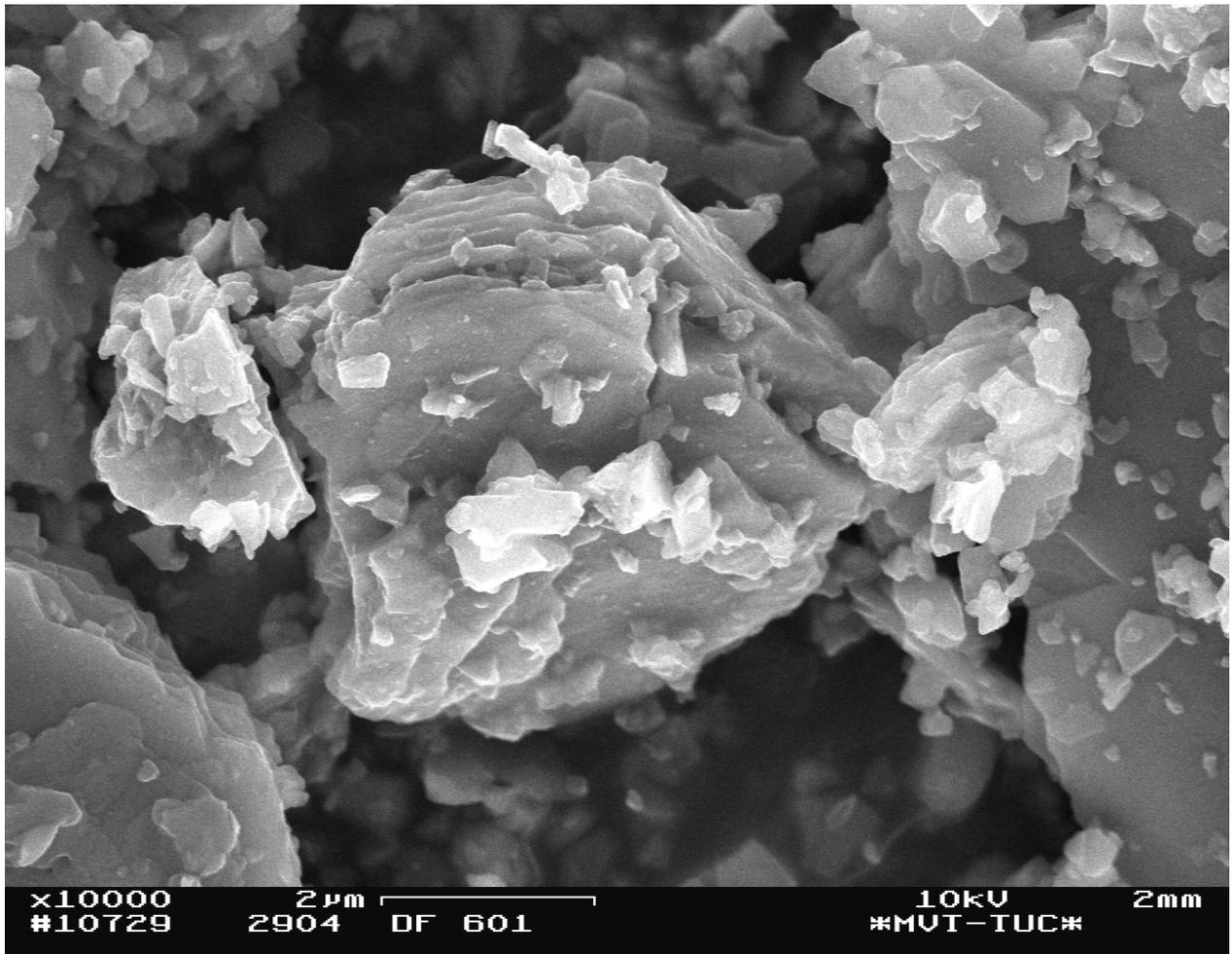


Abbildung 11: Struktur semi- hydrophiles Alumosilikat DF601

3.3.1.3 Dorkafill 602 (DF602)

Dieses Alumosilikat basiert ebenfalls auf dem unbehandelten DF600. Jedoch wird für diese Produktspezifikation eine Oberflächenbehandlung mit einem Vinylsilan durchgeführt. Aus dieser Oberflächenbehandlung resultiert eine hydrophobe Oberfläche der Partikel. Die Struktur der Einzelpartikel ist jedoch wiederum plättchenförmig.

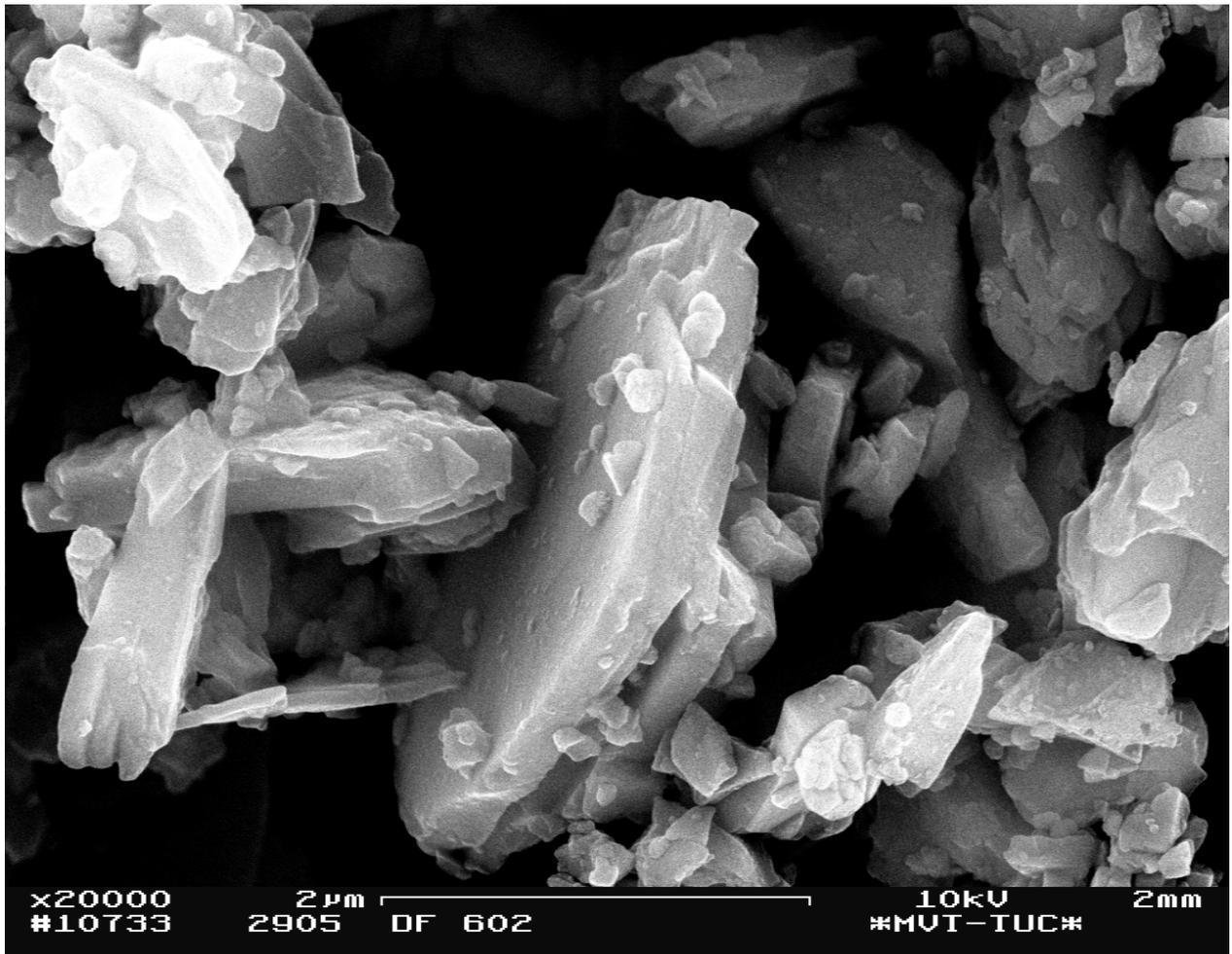


Abbildung 12: Struktur hydrophobes Alumosilikat DF602

Die Abbildungen auf den Seiten 26 bis 29 zeigen, daß die drei Alumosilikate eine identische Struktur aufweisen. Die Vergleichbarkeit ist somit gewährleistet und das Partikelsystem ideal geeignet.

3.3.2 Kalkstein

Da in dieser Arbeit auch der Größeneinfluss der Feststoffpartikel auf die Verfahrensparameter der Filtration untersucht werden sollen, galt es, ein Partikelsystem zu finden, welches identische Oberflächeneigenschaften und Partikelform, jedoch unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen aufweist. Daher wurden verschiedene Kalksteinfraktionen herangezogen, die, zum Teil durch Siebung, eben genau diese Unterschiede in der PGV aufweisen. Die verschiedenen Partikelgrößenverteilungen wurden am SYMPATEC HELOS H9901 am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik der TU Clausthal trockendispergiert gemessen.

3.3.2.1 XMF

Die Kalksteinfraktion XMF der Firma Merkle weist eine monomodale Verteilung auf. Nach einer im kleinen Partikelbereich scharfen Trennung läuft die PGV zu größeren Partikelgrößen hin etwas breiter aus (Abbildung 13). Die mittlere Partikelgröße beträgt 2,95 μm .

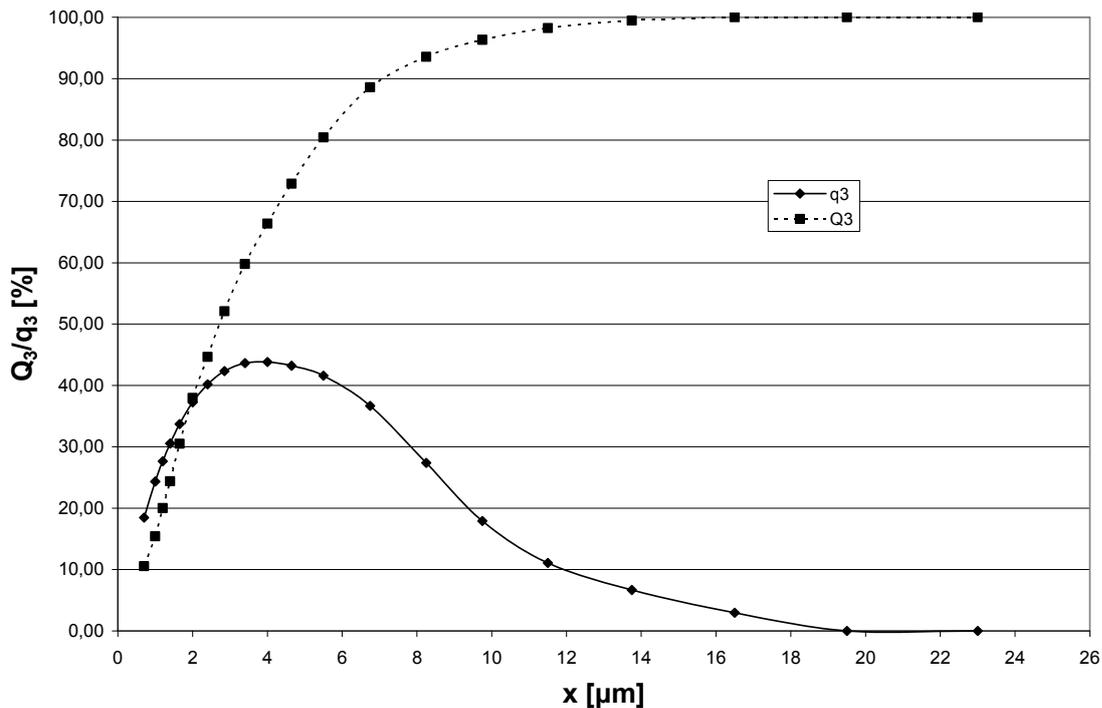


Abbildung 13: PGV Kalkstein XMF

Der von der verwendeten Linse nicht mehr abzubildende Teil unterhalb von 0,9 μm weist einen Verteilungssummenanteil von ca. 10% auf, was bedeutet, dass einige Partikel deutlich kleiner als 0,9 μm sein werden. Dies wird den kolloidalen Charakter einer mit dieser Kalksteinfraktion hergestellten Suspension deutlich verstärken.

3.3.2.2 15H-AL

Bei dieser Kalksteinfraktion zeigt sich eine bimodale Verteilung. Während 70% der Partikel kleiner als 20 μm sind umfasst der Bereich der Partikelgröße zwischen 20 und 130 μm 30% des Gesamtvolumens. Diese breite Verteilung schließt es aus, die Ergebnisse definiert einer Partikelgröße oder einem Größenbereich zuzuordnen. Daher wird diese Fraktion im Rahmen dieser Arbeit nur eingeschränkt betrachtet.

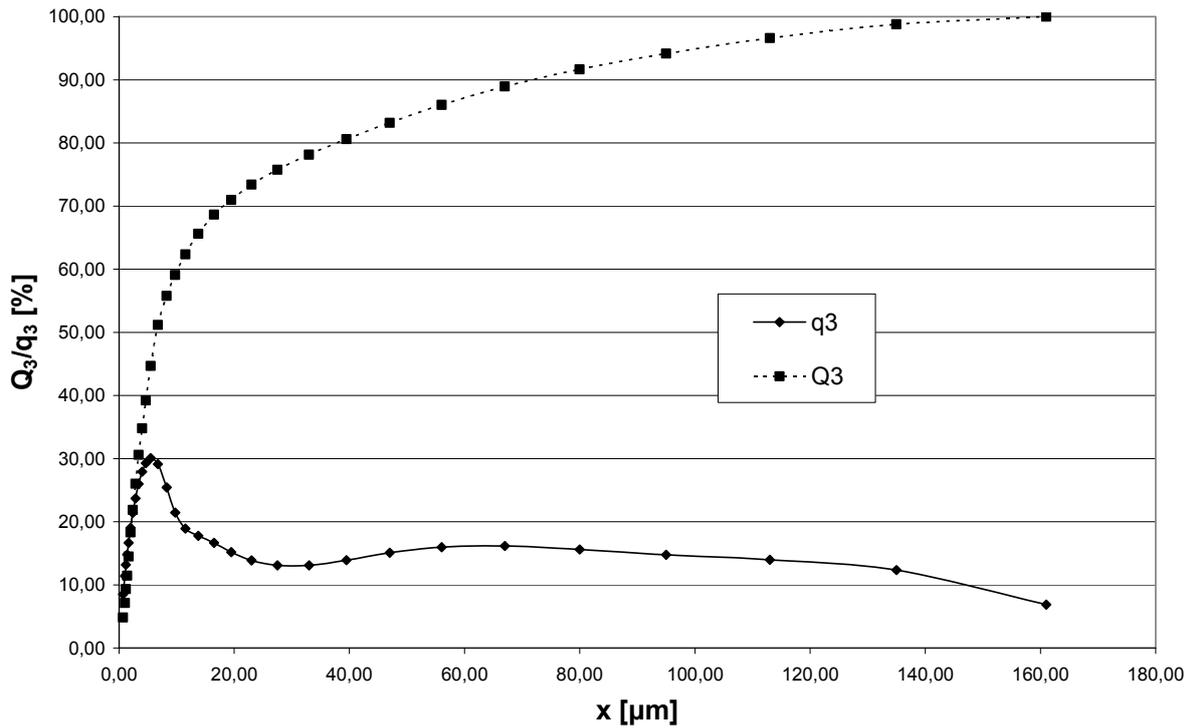


Abbildung 14: PGV Kalkstein 15H-AL

3.3.2.3 FW

Die dritte verwendete Kalksteinfraktion zeichnet sich durch eine monomodale Verteilung aus, ähnlich der Fraktion XMF. Allerdings beträgt der Mittlere Partikeldurchmesser hier $10,8\mu\text{m}$ und der Auslauf zu breiteren Partikelgrößen ist deutlich flacher, was den kolloidalen Charakter einer Suspension dieser Partikel deutlich mindert.

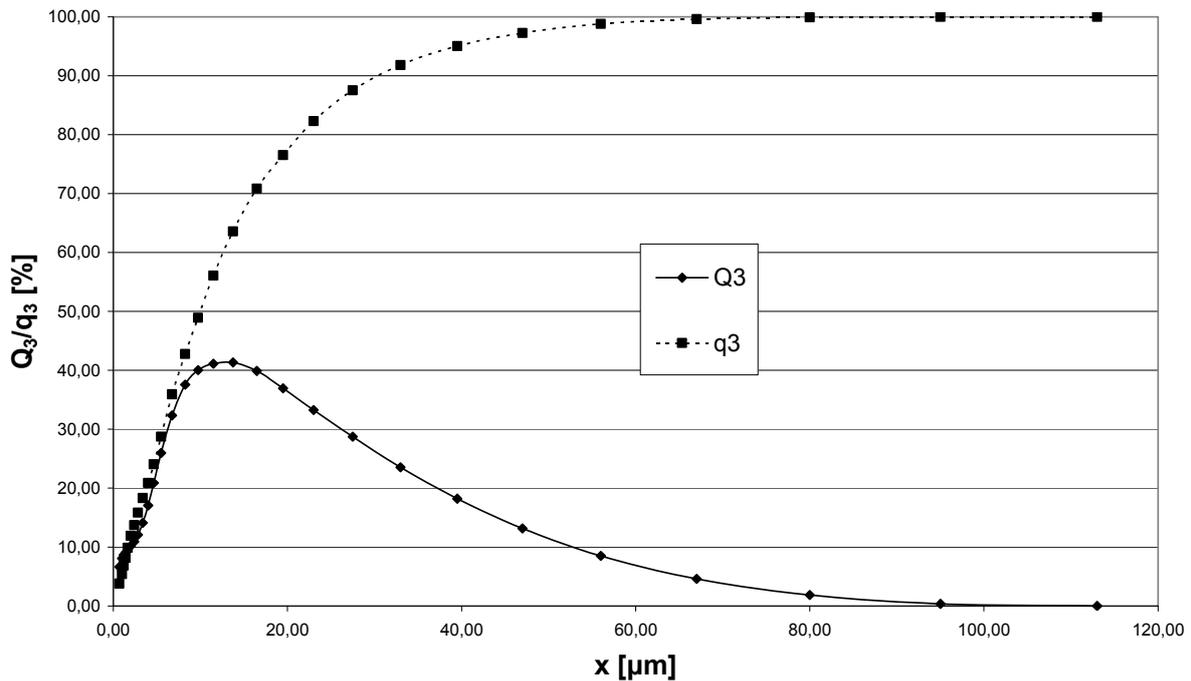


Abbildung 15: PGV Kalkstein FW

3.4 Flüssigkeiten

Als Flüssige Phase der hergestellten Suspensionen kamen gängige Lösungsmittel zum Einsatz. Ziel der Auswahl war es, das Spektrum von polar bis unpolar abzudecken, sowie die Wahl auf Lösungsmittel zu beschränken, welche auch im industriellen Bereich Anwendung finden. Somit sollte ein möglichst naher Praxisbezug erreicht werden.

Tabelle 2: Stoffdaten der eingesetzten reinen Flüssigkeiten

[18] [19]

Stoff Eigenschaften	Dichte / [kg/m ³]	Viskosität [mPas]	Dielektrizitäts- konstante [-]	Oberflächen- spannung [mN/m ²]	Dipolmoment [Debye]
Wasser	1	0,901	80,4	72,75	1,8
Methanol	0,792	0,597	32,6	22,6	1,7
Ethanol	0,802	1,2	24,3	22,8	1,7

Isopropanol	0,785	2,43	18,3	21,7	1,7
n-Butanol	0,8027	2,95	17,8	24,2	1,8
Aceton	0,7899	0,33	20,7	23,3	2,7
Paraffin	0,76	2,235	2,2	~26	0
Hexan	0,66	0,32	1,9	18,4	0
Trichlormethan	1,47	0,56	4,8	27,2	1,1
Dichlormethan	1,33	0,43	9,1	27,2	1,8

In einem industriellen Prozess liegen jedoch selten reine Flüssigkeiten vor, sei es durch Verschmutzungen oder einen nachgeschalteten Waschprozess. Auch bei einem Flushing- Prozess, wo gezielt ein Austausch der Haufwerksflüssigkeit erfolgt, liegen keine reinen Flüssigkeiten vor, sondern es werden dort sämtliche Mischungszusammensetzungen durchlaufen. Daher werden auch Flüssigkeitsmischungen relevanter Lösungsmittel untersucht.

Als Mischungen kommen Wasser- Methanol sowie Isopropanol- Paraffin Mischungen zum Einsatz.

3.5 Kapillarviskosimeter

Die Viskosität hat entscheidenden Einfluß auf den Prozess der kuchenbildenden Filtration. So zeigt die Filtergleichung (4) in beiden Termen Abhängigkeit von der Viskosität, womit auch in der Auswertung von Filterversuchen eine deutliche Viskositätsabhängigkeit zu finden ist. Dies macht die Ermittlung möglichst genauer Viskositätsdaten unumgänglich.

Die Viskosität der in Kapitel 3.4 vorgestellten Flüssigkeitsmischungen kann nur unzureichend berechnet und vorausgesagt werden. Nach [20] Nach ist die Viskosität eine „im wesentlichen durch intermolekulare Wechselwirkungskräfte bestimmte Stoffeigenschaft“. Die in [20] und [21] angegebene Formel zur Abschätzung der Viskosität

$$\ln \eta = \sum x_i \ln \eta_i \quad (9)$$

gibt nur eine ungenügende bzw. keine Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Ergebnissen, wie der Vergleich von Abbildung 16 und Abbildung 24 zeigt.

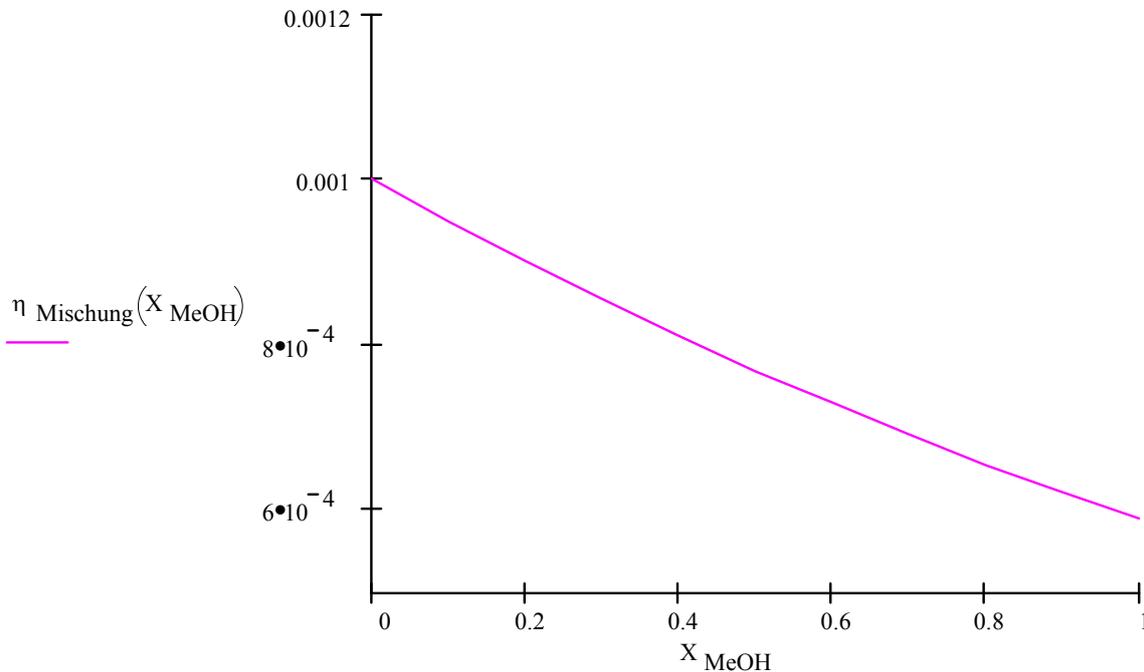


Abbildung 16: Berechnete dynamische Viskosität Wasser – Methanol

Daher erfolgt für alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lösungsmittelmischungen die Bestimmung des Viskositätsverlaufes über der Mischungszusammensetzung experimentell mittels eines Kapillarviskosimeters. Dabei läuft die zu untersuchende Flüssigkeit durch eine Kapillare definierten Durchmessers. Durch Messung der Zeit, die die Flüssigkeit aufgrund der Schwerkraft braucht, um die Kapillare zu passieren, kann die Viskosität ermittelt werden.

Die Kapillare sowie die Flüssigkeit befinden sich in einem Temperierbad, da die Viskosität stark temperaturabhängig ist. Sämtliche Viskositätsversuche wurden bei einer Temperatur von 25°C durchgeführt. Das verwendete Kapillarviskosimeter ist von der Firma SCHOTT, Typ Nr. 532. Die Messungen wurden jeweils mindestens dreifach ausgeführt, um die Fehlerrate zu minimieren. Die kinematische Viskosität errechnet sich aus der Versuchszeit über [22]

$$\nu = 0,01 \cdot (t - g) \quad (10)$$

Hierbei ist t die aus mindestens 3 Versuchen gemittelte Versuchszeit und g die Hagenbach-Couette-Korrektur, deren Wert abhängig von der Versuchszeit und verwendeten Kapillare ist. Die Werte für den jeweiligen Fall können der Gebrauchsanweisung [22] entnommen werden.

Aus der kinematischen Viskosität folgt die dynamische Viskosität durch:

$$\eta = \nu \cdot \rho_{\%} \quad (11)$$

wobei $\rho_{\%}$ die Dichte der jeweiligen prozentualen Zusammensetzung ist.

3.6 Zetapotentialmessungen

Um Aussagen über die in Kapitel 2.3 beschriebenen Wechselwirkungskräfte und Stabilisierungsmechanismen in Abhängigkeit der jeweiligen Feststoff/Flüssigkeitskombination treffen zu können, werden die Zeta Potentiale dieser Suspensionen bestimmt. Dazu steht ein ZetaSizer NANO ZS ZEN 3600 der Firma Malvern Instruments im Institut zur Verfügung.

Da eine direkte Messung des Zeta Potentials nicht möglich ist, erfolgt die Messung indirekt über Messung der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit. Durch Anlegen einer Spannung an den Elektroden der Messzelle kommt es zu einer Bewegung der Partikel in Richtung einer der beiden Elektroden. Das Vorzeichen der Oberflächenladung der Partikel bestimmt hierbei, ob diese in Richtung der positiven oder der negativen Elektrode wandern. Die Messung der Wanderungsgeschwindigkeit geschieht auf Grundlage einer Photonen-Korrelations-Spektroskopie, welche die zeitabhängige Intensität des durch die Partikel gestreuten Lichts erfasst. Das Messprinzip der Photonen-Korrelations-Spektroskopie ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Mobilität der Partikel wird aus der Zeitabhängigkeit der Schwankungen der gemessenen Lichtintensität ermittelt. Von der Mobilität der Partikel, kann bei Kenntnis von Viskosität und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels auf das Zetapotential der Partikel geschlossen werden [23]

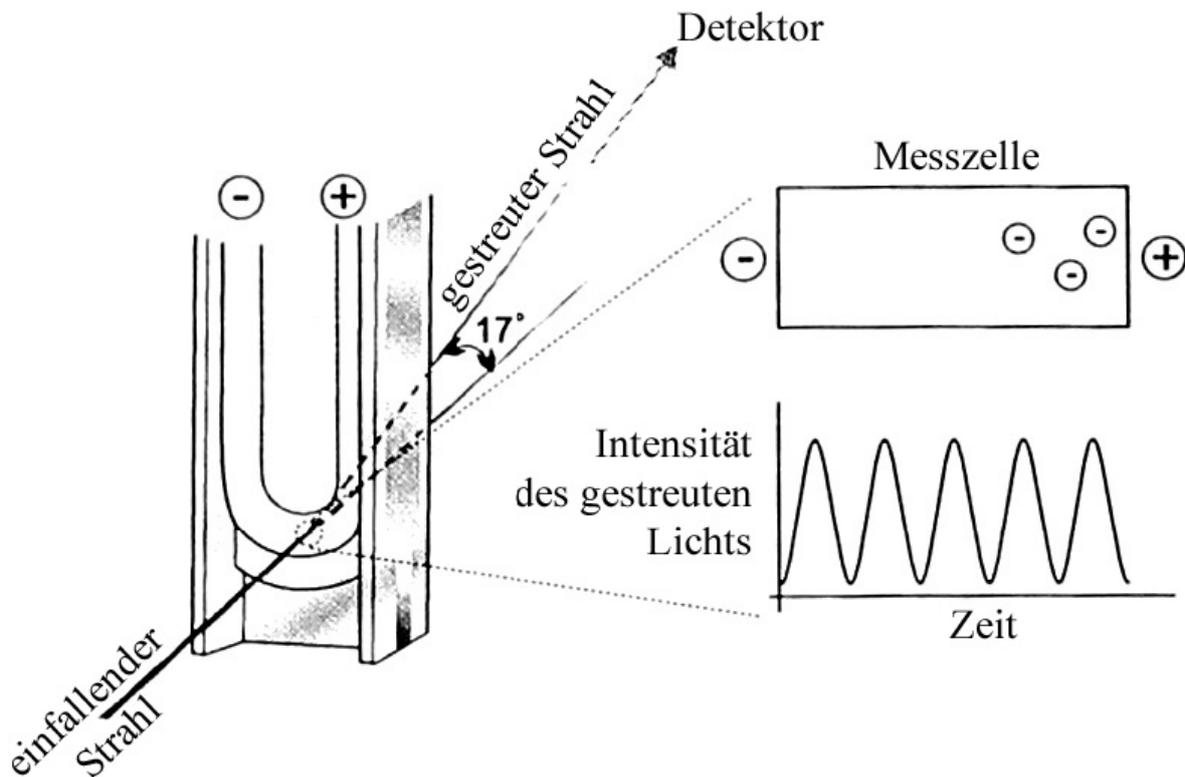


Abbildung 17: Messprinzip Photon-Korrelations-Spektroskopie [23]

Die Bestimmung des Zeta Potentials aus der elektroforetischen Wanderungsgeschwindigkeit geschieht mit der Gleichung von Smoluchowski:

3.7 Benetzungszelle

Um die Benetzung der Feststoffpartikel durch die jeweiligen Flüssigkeiten quantifizieren zu können, wurde eine Benetzungszelle gebaut. Diese besteht aus einem zylindrischen Ring sowie einem Kegelaufsatz, welcher exakt in den Ring eingepasst ist. Der Innendurchmesser des Ringes bewirkt einen Schüttungsdurchmesser von 80mm bei einer Höhe von 20mm, der Kegelaufsatz führt zu einem Kegelwinkel der Schüttung von 24°.

Der pulverförmige Feststoff wird in die Zelle eingefüllt und mittels eines Pressstempels verdichtet. Durch Fixieren der Schüttung mittels eines Metallgewebes auf der dem Kegel gegenüberliegenden Seite wird die Benetzungszelle umgedreht. Nach Entfernen des Kegelaufsatzes erhält man eine gepresste inverse Kegelschüttung der Partikel. Die gesamte Zelle wird in ein Behältnis gesetzt, in welchem die benetzende Flüssigkeit vorgelegt wird. Das Behältnis ist mit einem Überlauf versehen, wobei die Flüssigkeit kontinuierlich nachgeliefert wird. Auf diese

Weise wird der Flüssigkeitsspiegel im dem Behältnis auf konstanter Höhe gehalten. Benetzungszelle und Flüssigkeitsbehälter sind so aufeinander abgestimmt, dass die Benetzungszelle exakt 3mm in den Flüssigkeitsspiegel eintaucht.

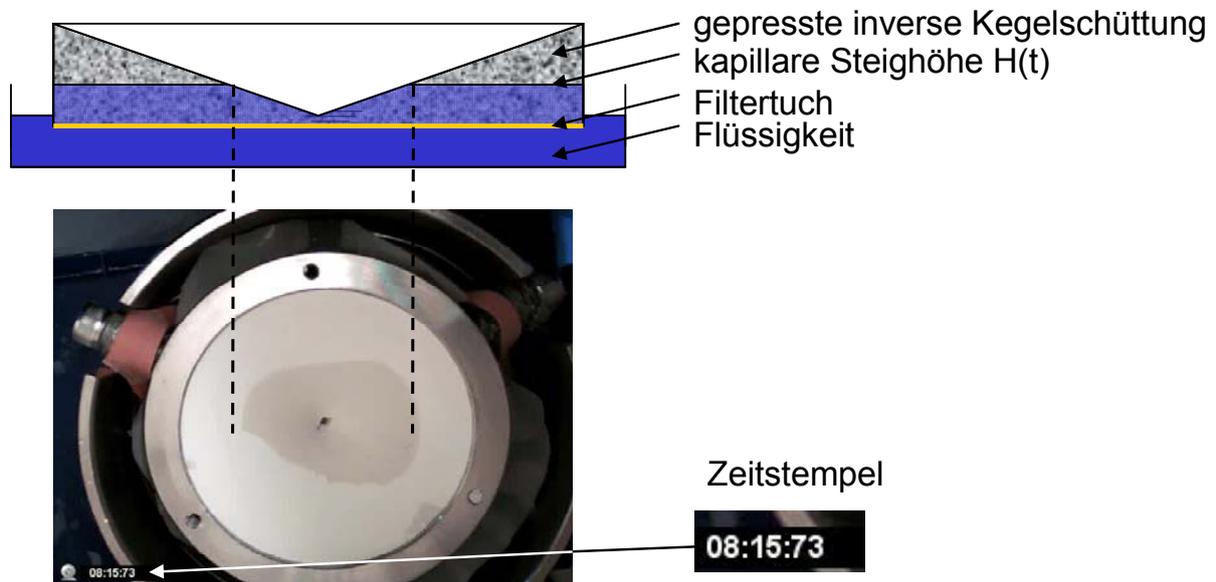


Abbildung 18: Schematischer Aufbau Benetzungszelle

Nach dem Einsetzen der Benetzung wird der Benetzungsvorgang mittels einer Kamera, welche von oben auf die Zelle gerichtet ist, genau festgehalten, wie in Abbildung 18 dargestellt ist.. Bei der Kamera handelt es sich um eine Logitech Quickcam, die Aufzeichnung geschieht mittels gleichnamiger Software in der Version 10.04.

Die benetzte Fläche $A(t)$ wird mittels des Grafikprogramms „Image J 1.37V“ bestimmt und nach Gleichung (12) in einen entsprechenden Radius $r(t)$ umgerechnet.

$$r(t) = r_0 \cdot \sqrt{\frac{A(t)}{A_0}} \quad (12)$$

wobei r_0 der Radius der gesamten Benetzungszelle und A_0 die entsprechende Fläche ist. Mit bekanntem Radius zur Zeit t und dem durch die Geometrie festgelegten Winkel der Kegelschüttung von 24° kann die zeitabhängige kapillare Steighöhe $H(t)$ nach Schubert berechnet werden.

$$H(t) = r(t) \cdot \tan(\alpha_{\text{Kegel}}) \quad (13)$$

Somit kann eine zeitabhängige Benetzungskinetik der verschiedenen Feststoff/ Flüssigkeits-Kombinationen ermittelt werden und diese mit anderen Einflussparametern in Korrelation gesetzt werden.

3.8 Umfriereinheit

Um beurteilen zu können, ob sich im Laufe des Benetzungsprozesses eine Änderung der Zusammensetzung einstellt, wird die Flüssigkeitszusammensetzung benetzter Haufwerke untersucht. Dazu steht im Institut eine Umfrierapparatur zur Verfügung, in welcher der Feststoff von der Flüssigkeit getrennt werden kann.

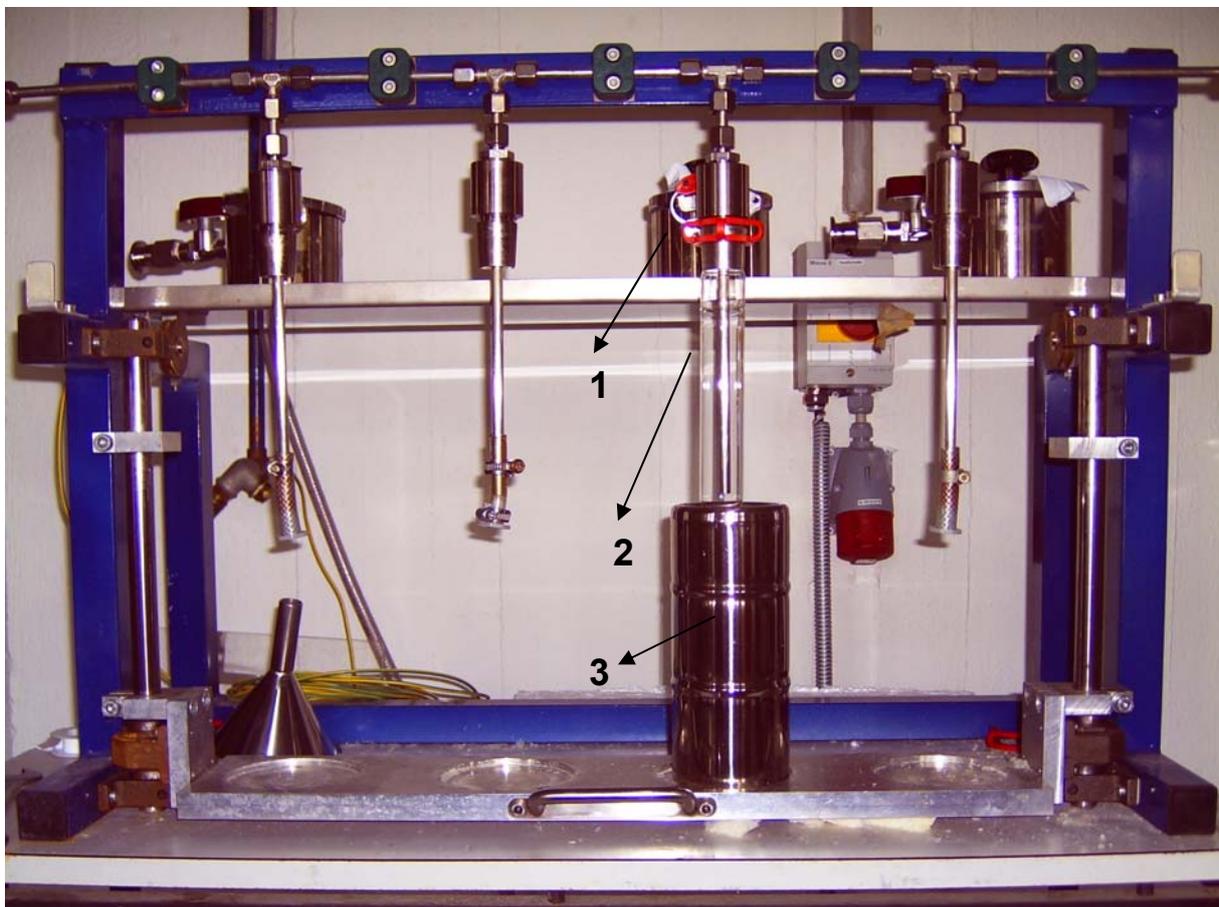


Abbildung 19: Umfrierereinheit

Dazu wird das benetzte Feststoffsystem in einen Vakuum-Gefäß aus Edelstahl (1) gegeben. Dieser wird über Heizfolien beheizt und die Haufwerksflüssigkeit verdampft. Die dampfförmige Flüssigkeit wird über die Innenseite eines Reagenzglases (2) geleitet, dessen Außenseite mit flüssigem Stickstoff in einem Thermogefäß (3) gekühlt wird. An das komplette System ist Vakuum angelegt, um

den Dampfdruck der Flüssigkeit zu erhöhen und den Dampf aus dem Edelstahlbehälter in das Reagenzglas zu ziehen. Der Dampf resublimiert im Reagenzglas und bleibt als Feststoff an der Reagenzglasinnenwand haften.

Nach Versuche wird die Kühlung durch den Stickstoff beendet und die resublimierte Flüssigkeit aufgetaut und mittels eines Refraktometers auf die Zusammensetzung untersucht.

3.9 Oberflächenspannungsmessgerät

Die Oberflächenspannungen der Wasser-Methanol-Mischungen werden durch die Wilhelmy-Plättchenmethode mit dem Dynamic Contact Angle Meter and Tensiometer (DCAT) der Firma DataPhysics Instruments GmbH, am Institut für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik der TU Clausthal, aufgenommen.

Eine Platinplatte mit vorgegebener Geometrie und definierter Oberflächenrauigkeit wird in die zu untersuchende Flüssigkeit eingetaucht. Durch das Herausziehen der Platte aus der Flüssigkeit wird Arbeit gegen die Oberflächenspannung verrichtet. Aus der maximal möglichen Zugkraft an der Platte, bevor der Flüssigkeitsfilm abreißt, errechnet die SCAT-Software des Herstellers die Oberflächenspannung.

Hierbei ist stets die Plattengeometrie zu beachten, aus der es dem Programm überhaupt erst möglich ist, die Oberflächenspannung ohne weitere Kenntnisse der Flüssigkeit zu bestimmen.

Für die Versuchsdurchführung ist es von Nöten, stets das Plättchen durch Abflammen zu reinigen und für jede Probe neue, unbenutzte Probengefäße zu verwenden.

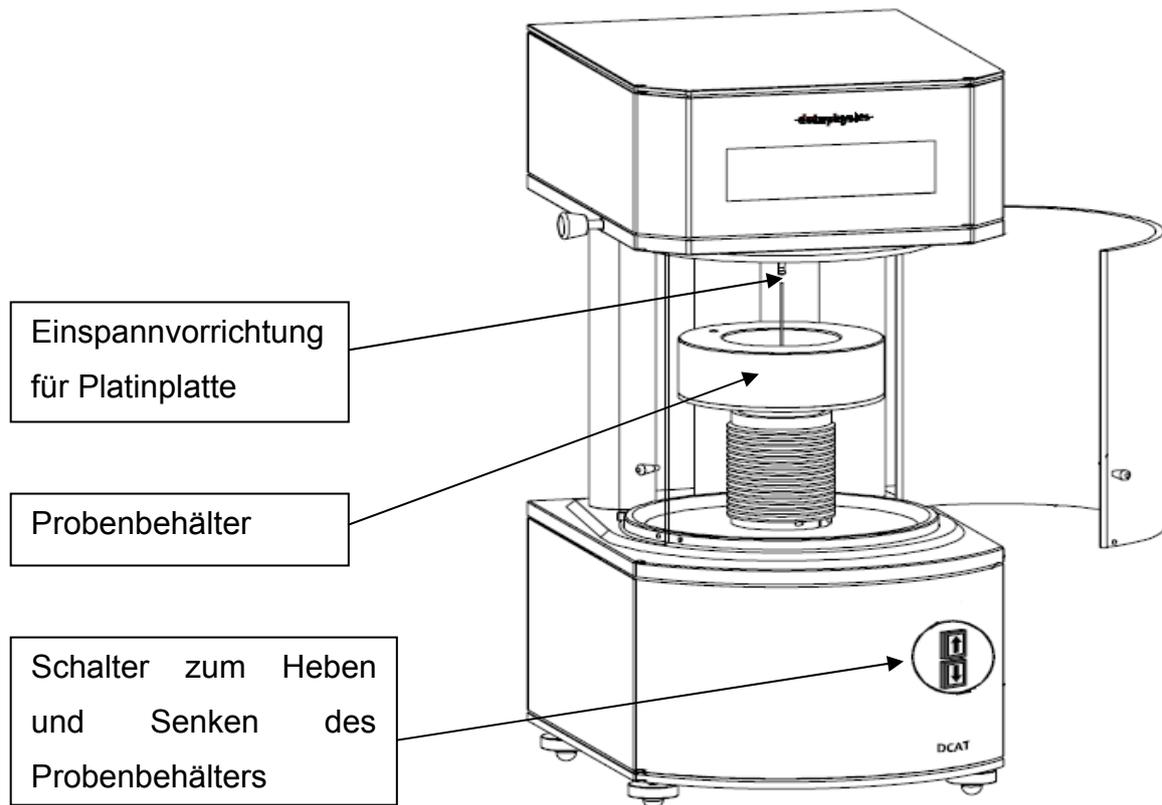


Abbildung 20: Dynamic Contact Angle Meter and Tensiometer

[24]

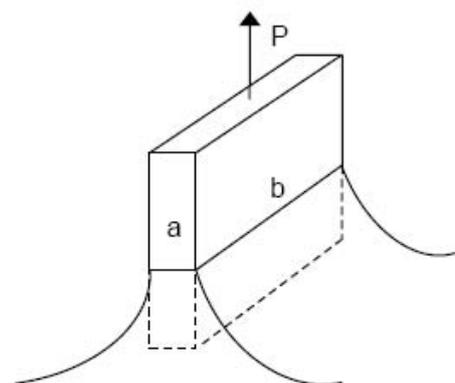


Abbildung 21: Plättchenmethode nach Wilhelmy

[25]

Die in Abbildung 22 gezeigte Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Methanolgehalt der Mischung zeigt für einen Methanolanteil von 20 Vol.-% ein Maximum und fällt von diesem Punkt an linear ab mit zunehmendem Methanolgehalt.

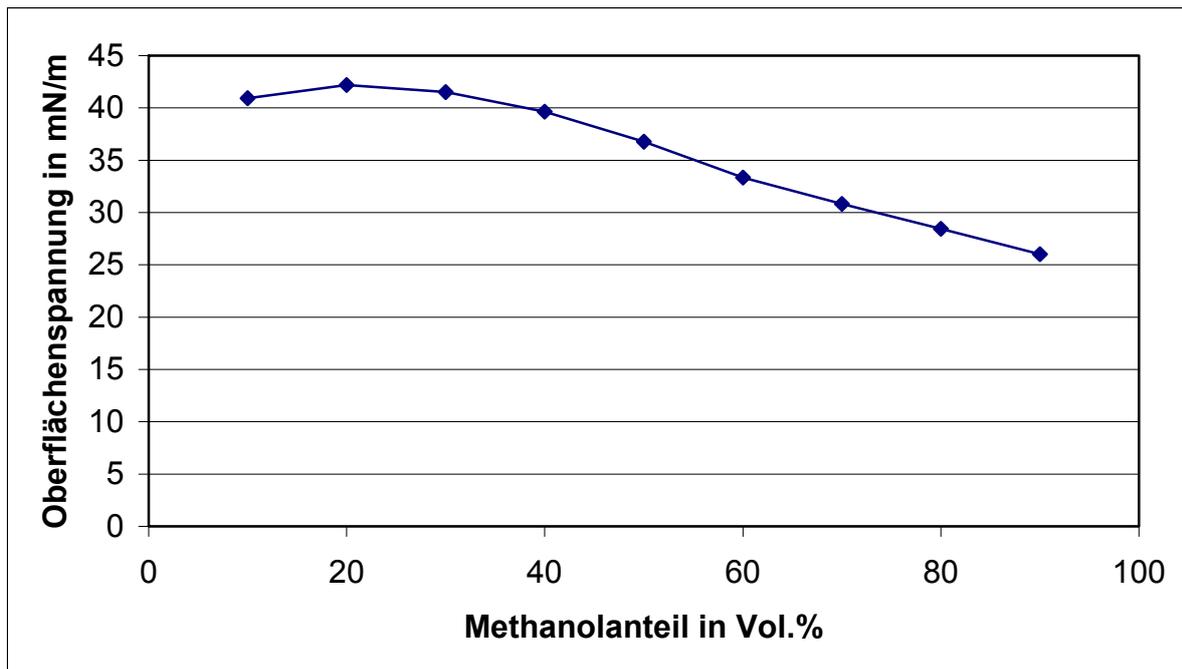


Abbildung 22: Oberflächenspannung von Methanol-Wasser- Mischungen

Eine Ursache für diese Abnahme liegt in dem hohen Unterschied der Oberflächenspannungen der reinen Stoffe, welche um einen Faktor drei voneinander abweichen.

Der Einfluss der Oberflächenspannung auf die Ergebnisse der Benetzung ist durch Gleichung (14) gegeben, in welcher die Oberflächenspannung in direkter Proportionalität zur kapillaren Steighöhe steht [26].

Die sich in Haufwerken ausbildenden Strukturen bedingen die Entstehung von Kapillaren bzw. Poren, welche zu einer kapillaren Steigwirkung im Haufwerk führen, sofern es sich um eine benetzende Flüssigkeit handelt.

Die Flüssigkeit steigt solange weiter, bis sich ein Gleichgewicht mit der Gewichtskraft der Flüssigkeitssäule einstellt

$$h = \frac{\sigma_l \cdot \cos \theta \cdot U_k}{\rho \cdot g \cdot A_k} \quad (14)$$

Bedingt durch diese Effekte ist es mit der in Kapitel 3.7 verwendeten Benetzungszelle möglich eine Benetzungsuntersuchung in Abhängigkeit von der Zeit durchzuführen.

3.10 Dichtemessung

Die Dichtebestimmungen über das U-Rohrverfahren basiert auf dem Prinzip des hydrostatischen Drucks in einer Flüssigkeitssäule.

$$p_h = \rho_{Fl} \cdot g \cdot h \quad (15)$$

Der in Abbildung 23 dargestellte Versuchsaufbau besteht aus einem umgedrehten U-Rohr, dessen beide Schenkel in zwei verschiedene Flüssigkeiten eintauchen. In der Mitte der beiden Schenkel ist ein Verbindungsstück angebracht, welches mit einer Spritze zur Erzeugung eines Unterdrucks verbunden ist.

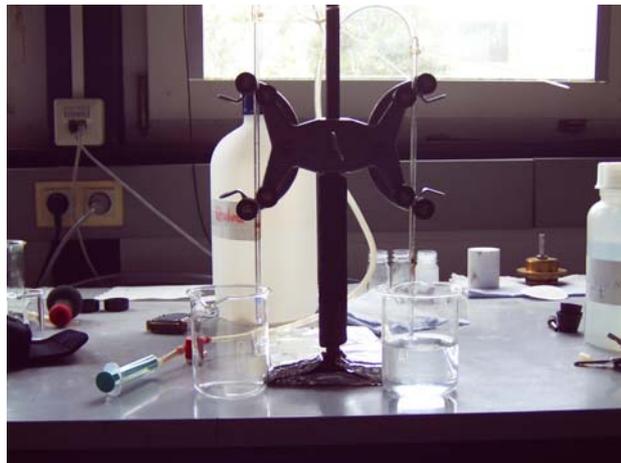
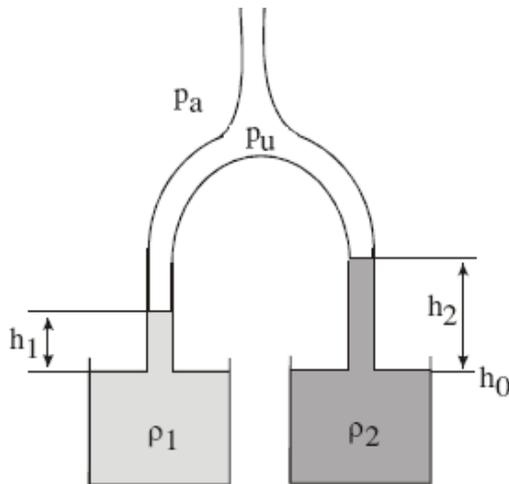


Abbildung 23: Apparatur zur Dichtebestimmung

Aufgrund des auf die äußere Flüssigkeitsoberfläche wirkenden Normaldrucks steigt die Flüssigkeit in den U-Rohrschenkel soweit hoch, bis sich ein Druckgleichgewicht einstellt.

$$p_a = p_u + \rho_1 \cdot g \cdot h_1 = p_u + \rho_1 \cdot g \cdot h_2 \quad (16)$$

Daraus folgt für ρ_2

$$\rho_2 = \frac{h_1}{h_2} \cdot \rho_1 \quad (17)$$

Ist die Dichte ρ_1 bekannt, so ist es leicht möglich über die gemessenen Steighöhen die Dichte ρ_2 zu bestimmen. In diesem Fall wird als Referenzflüssigkeit Wasser mit der Dichte gemäß Tabelle 2 verwendet

4 Ergebnisse

4.1 Experimentell ermittelte Stoffdaten

4.1.1 Viskositäten von Flüssigkeitsmischungen

Der mittels des Kapillarviskosimeters ermittelte Viskositätsverlauf über der Zusammensetzung zeigt ein gänzlich unterschiedliches Verhalten, als die mathematische Berechnung. Vergleicht man den in Abbildung 16 gezeigten berechneten Viskositätsverlauf mit dem experimentell ermittelten in Abbildung 24, so zeigt sich keine Übereinstimmung. Dies zeigt, dass die in [20] und [21] gezeigten mathematischen Beschreibungen zur Vorhersage der Viskosität unzureichend sind.

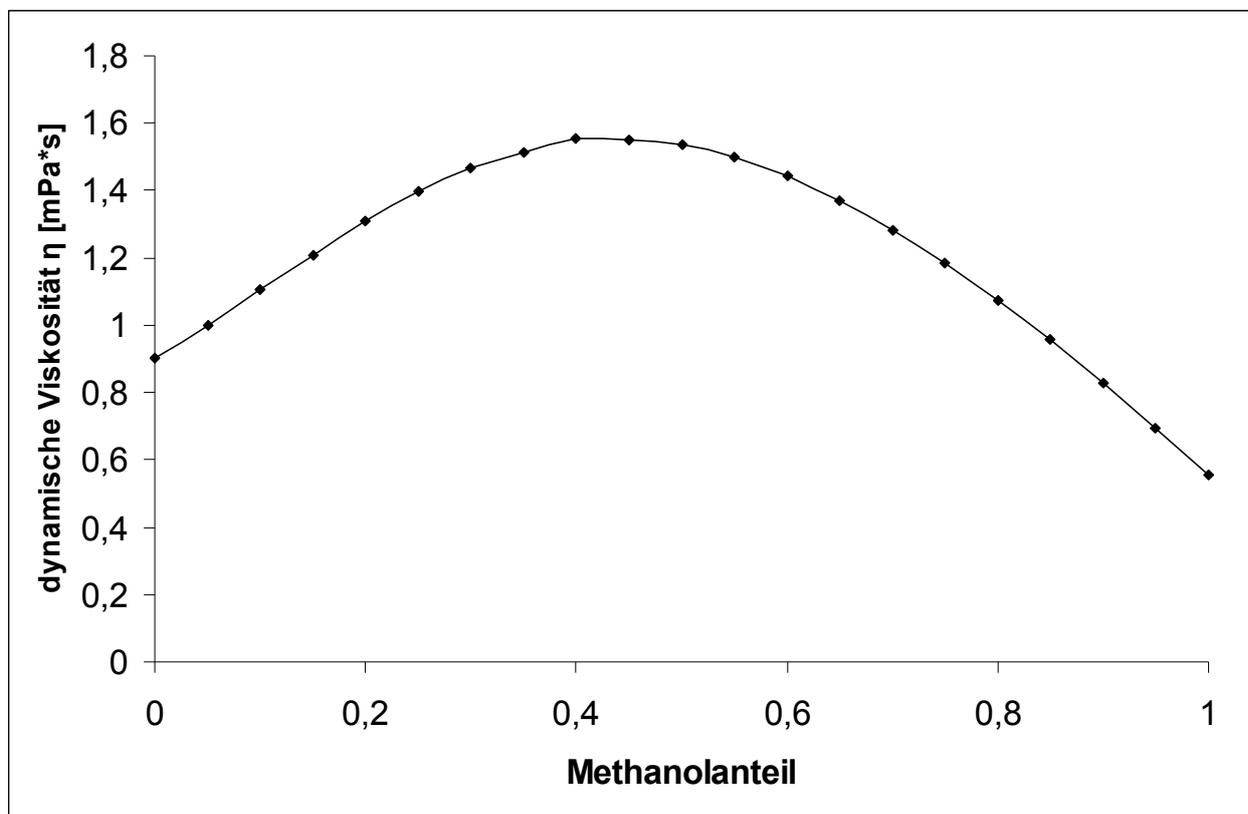


Abbildung 24: Experimentell ermittelte Viskosität Wasser-Methanol Mischung

Die in der Flüssigkeitsmischung auftretenden Wechselwirkungen gehen nicht in die mathematische Beschreibung ein, dominieren jedoch die Viskositätsfunktion. Daher erfolgt die Bestimmung der weiteren in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkeitsmischungen ausschließlich experimentell.

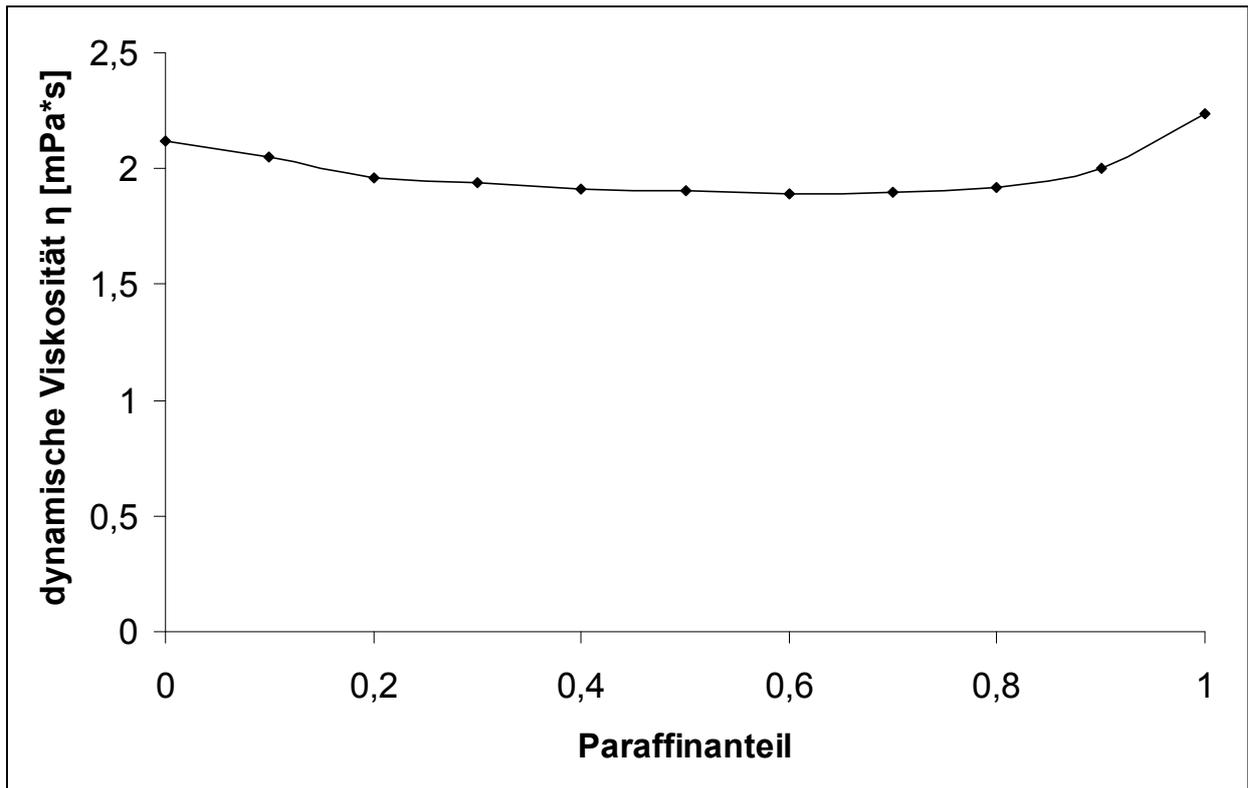


Abbildung 25: Experimentell ermittelte Viskosität Isopropanol-Paraffin Mischung

Der in Abbildung 25 gezeigte Viskositätsverlauf einer Mischung von Isopropanol und Paraffin zeigt deutlich weniger Einfluss der Zusammensetzung auf die Viskositätsfunktion. Dies bedeutet, dass die in dieser Mischung auftretenden Wechselwirkungskräfte deutlich geringer ausfallen als in der Mischung von Wasser und Methanol.

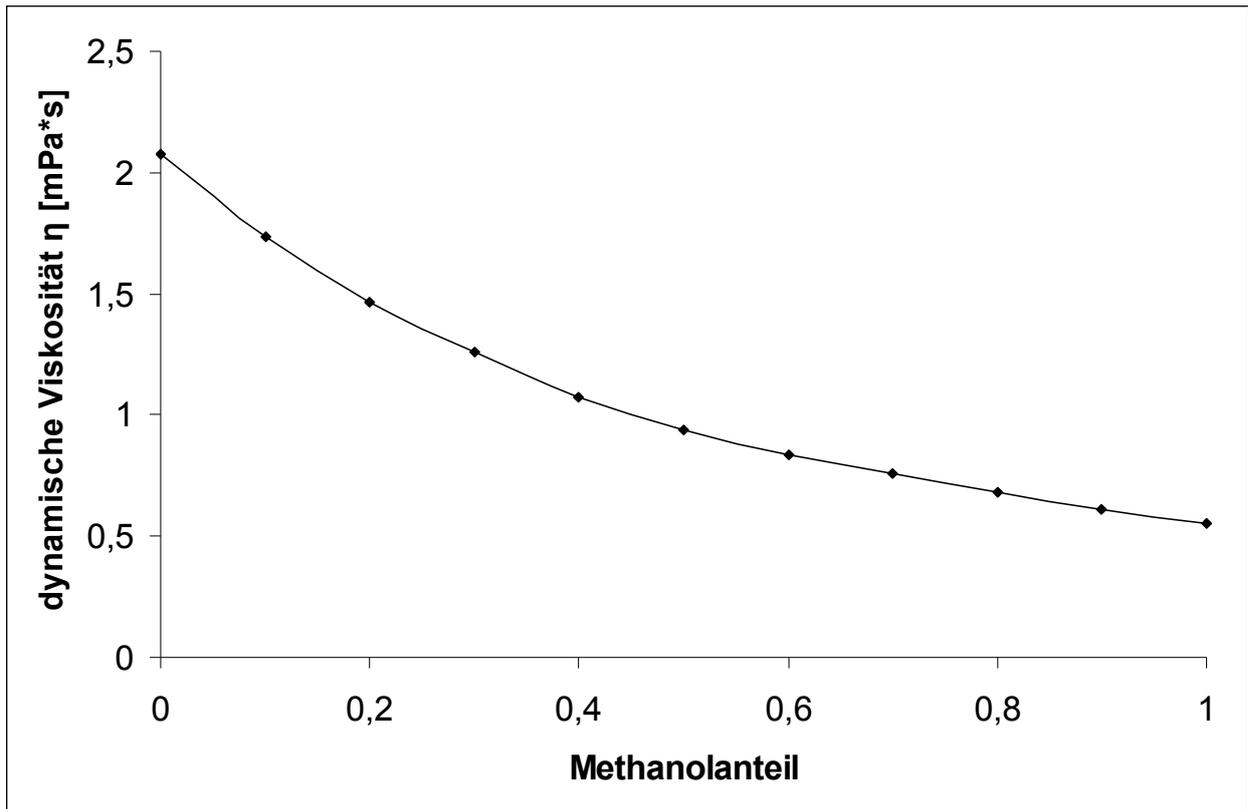


Abbildung 26: Experimentell ermittelte Viskosität Isopropanol-Methanol Mischung

Die Mischung von Isopropanol mit Paraffin wiederum zeigt deutlich größeren Einfluß der Partikel-Partikel Wechselwirkungen. Je polarer die Komponenten der Mischung, desto größer der Einfluß der sich ändernden Wechselwirkungen.

4.1.2 Brechungsindices von Lösungsmittelmischungen

Die mittels eines Refraktometers ermittelten Brechungsindices. Diese Messmethodik erlaubt eine sehr genaue Quantifizierung der Zusammensetzung.

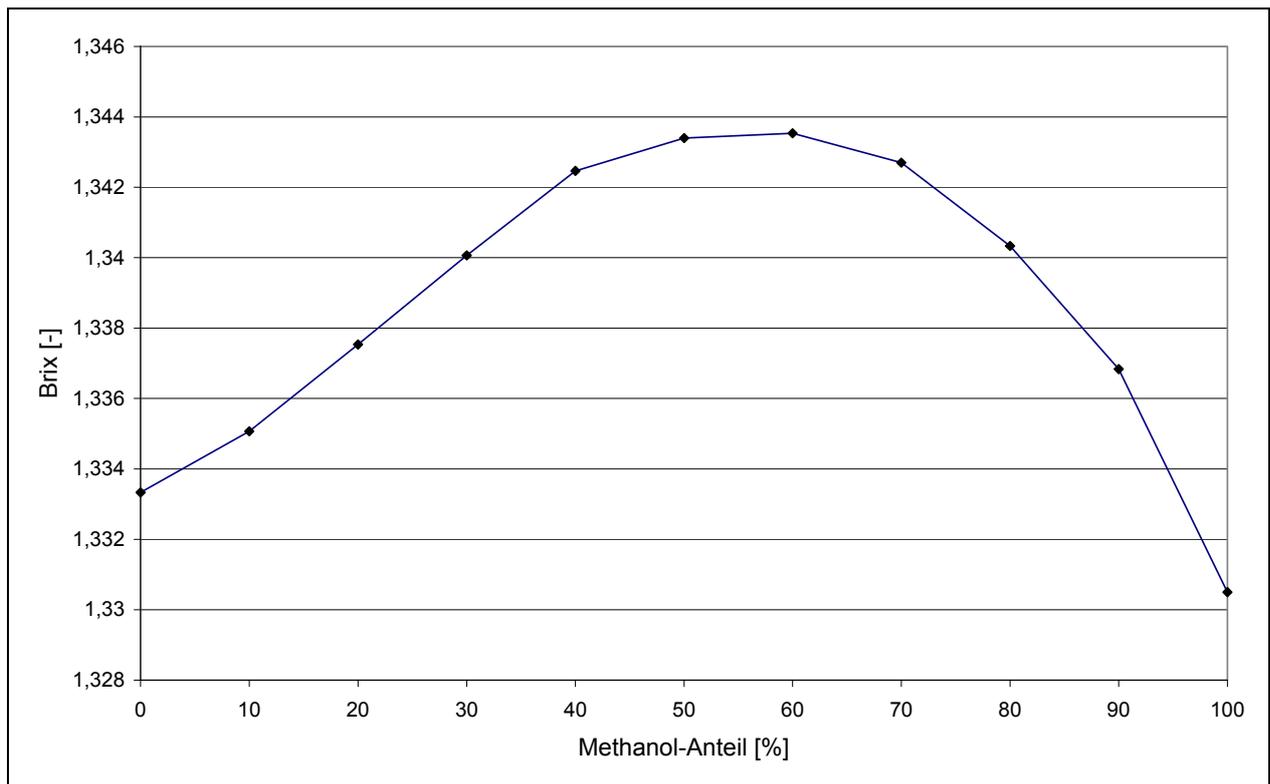


Abbildung 27: Brechungsindex Wasser-Methanol

Der Brechungsindex der Wasser-Methanol Mischung in Abbildung 27 weist keinen linearen Zusammenhang über der Zusammensetzung auf, sondern zeigt ein Maximum bei einem Methanolanteil von 60%. Dies bedeutet, dass die sich ändernden Kräfteverhältnisse auch in den optischen Eigenschaften niederschlagen.

Die Messung ist somit nicht eindeutig. Daher erfolgt zur Verifizierung zusätzlich eine Messung der Dichte wie in Kapitel 3.10 erläutert.

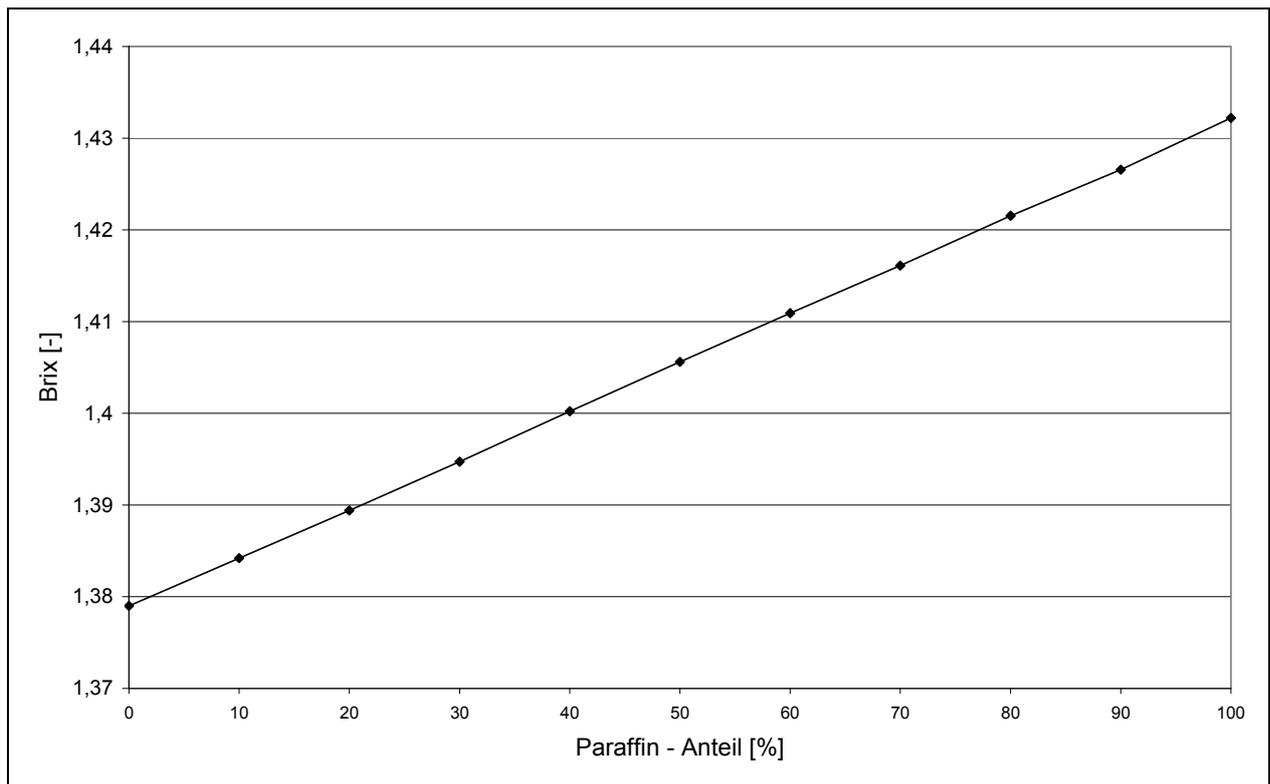


Abbildung 28: Brechungsindex Isopropanol-Paraffin

Der in Abbildung 28 aufgetragene Verlauf einer Isopropanol-Paraffin Mischung zeigt hingegen einen linearen Zusammenhang. Somit ist keine zusätzliche Verifikation über eine Dichtemessung notwendig.

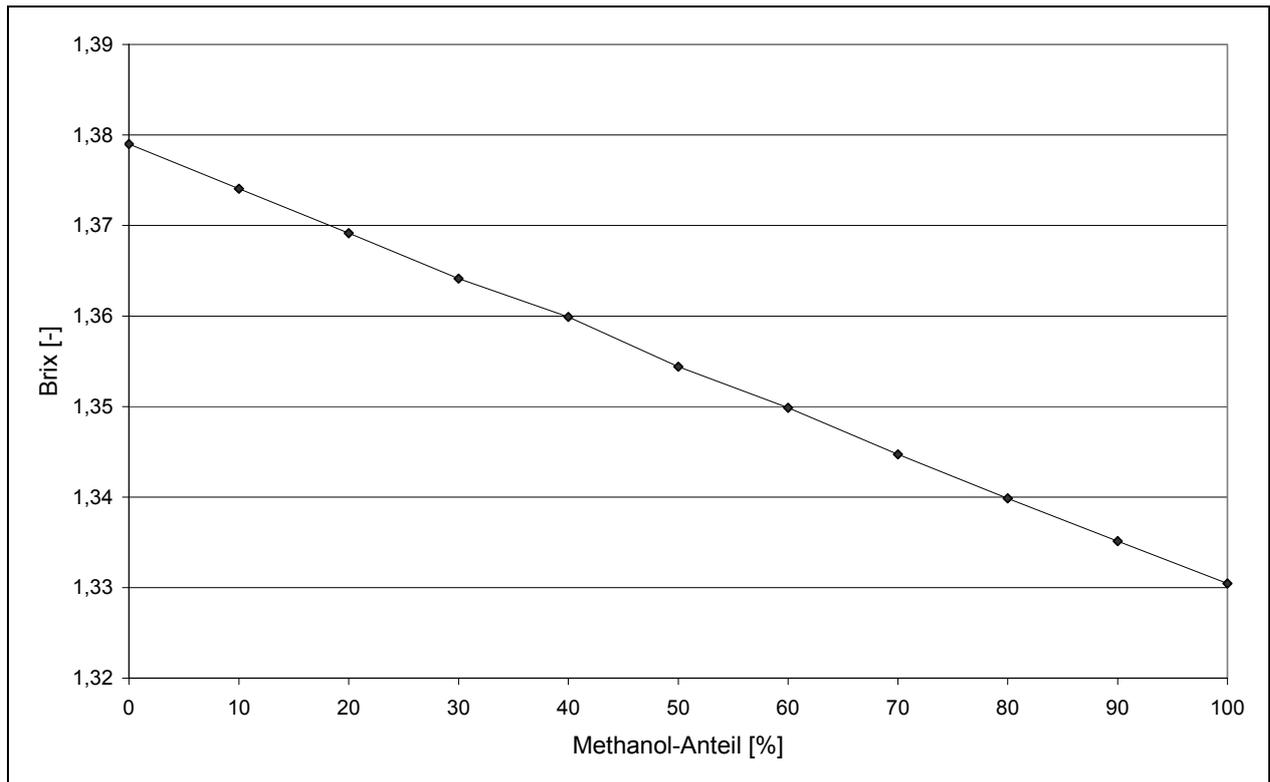


Abbildung 29: Brechungsindex Isopropanol-Methanol

Auch Isopropanol-Methanol zeigt einen linearen Zusammenhang, was widersprüchlich der bei Wasser-Methanol gemachten Beobachtung ist, da auch in diesem Falle die unterschiedlichen Wechselwirkungskräfte eine Veränderung der optischen Eigenschaften aufweisen sollten. Dies ist jedoch nicht der Fall.

Eine Erklärung hierfür ist, dass die Dielektrizitätskonstante und die Oberflächenspannung der Alkohole sich deutlich von denen von Wasser unterscheiden, die Alkohole untereinander jedoch ähnliche Werte aufweisen. Somit kommt es zu keiner Einflussnahme auf den Brechungsindex bei der Mischung zweier ähnlicher Alkohole.

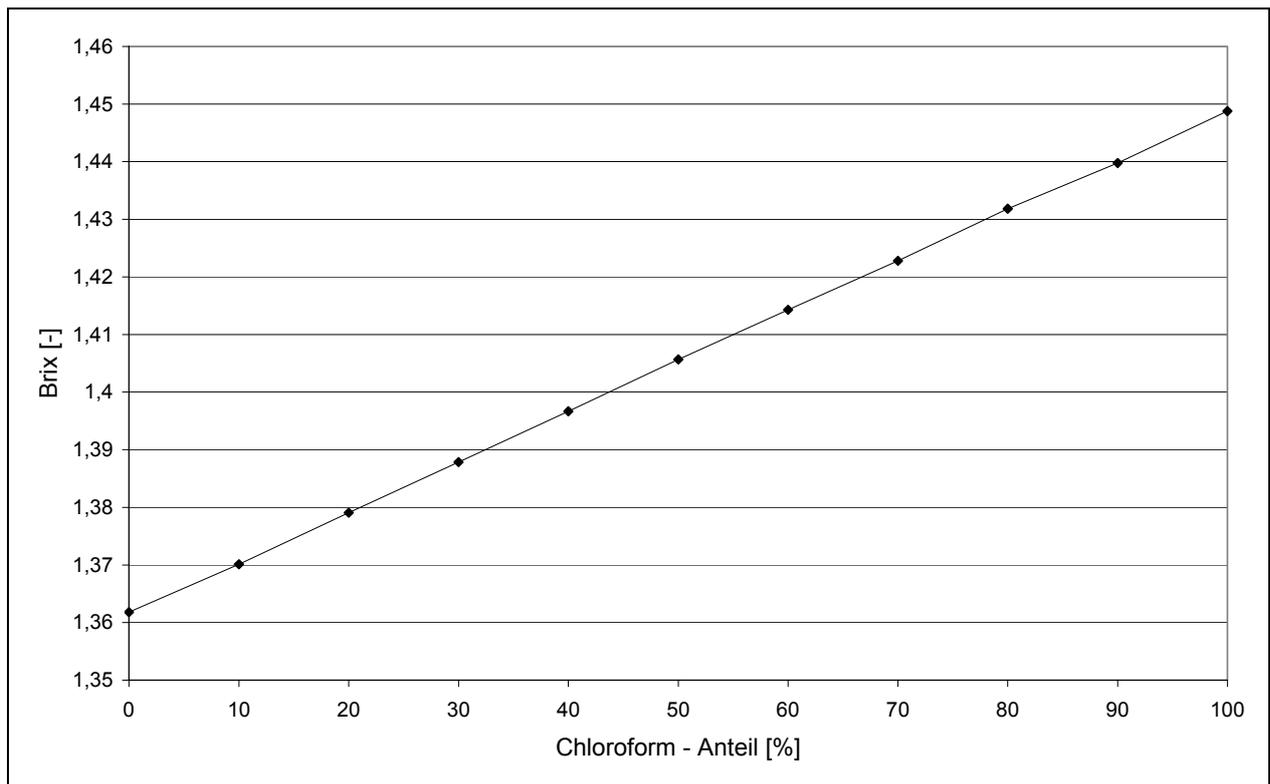


Abbildung 30: Brechungsindex Aceton-Chloroform

Auch in diesem Falle zeigt sich keine Beeinflussung der optischen Eigenschaften. Vergleicht man wiederum die Werte von Dielektrizitätskonstante und Oberflächenspannung, so stellt man fest, dass die Oberflächenspannungen ähnlich sind, die Dielektrizitätskonstanten von Aceton und Chloroform sich jedoch deutlich voneinander unterscheiden (Tabelle 2). Somit scheint der für die optischen Eigenschaften einer Mischung verantwortliche Faktor die Oberflächenspannung zu sein.

4.2 Benetzung der Alumosilikat- Feststoffsysteme

Die mittels der in Kapitel 3.7 vorgestellten Methodik ermittelten zeitabhängigen kapillaren Steighöhen sind in den unten gezeigten Abbildungen dargestellt.

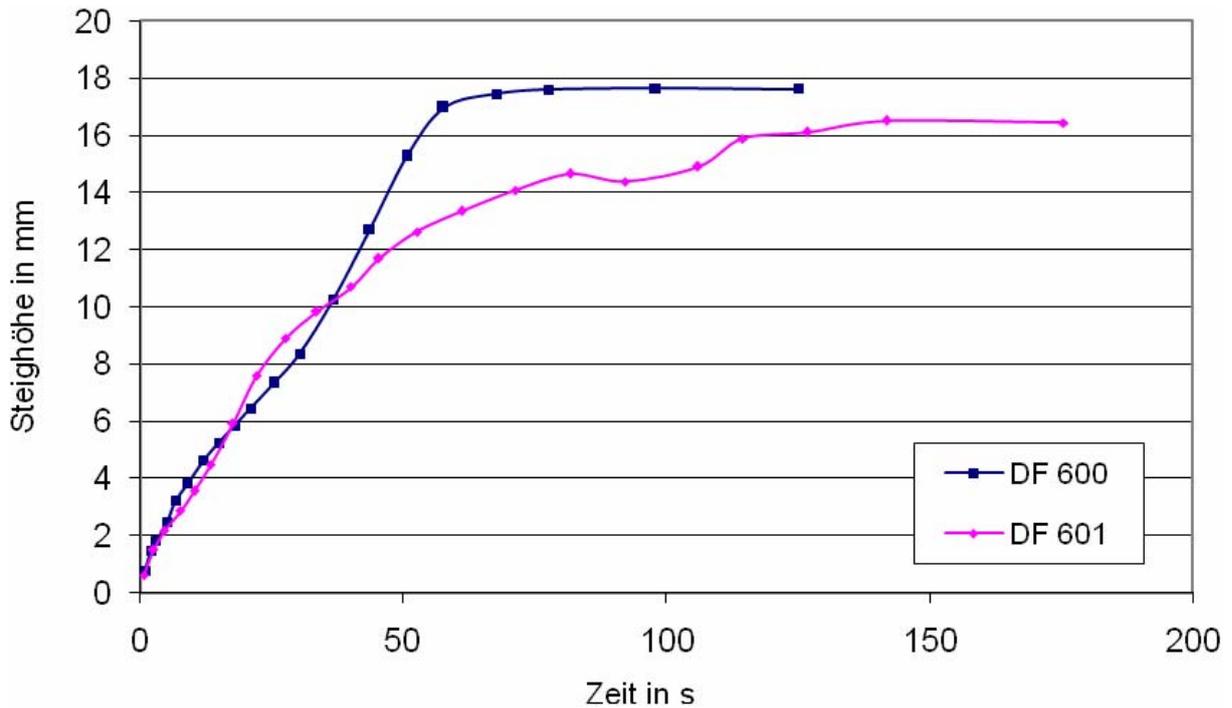


Abbildung 31: Benetzung Dorkafills mit Wasser

Die beiden Feststoffe DF600 und DF601 zeigen mit Wasser ein ähnliches Benetzungsverhalten. Bis zu einer Zeit von ca. 45 Sekunden weisen eine nahezu identische Benetzungskinetik auf. Die maximale Steighöhe von 18mm wird jedoch im Falle von DF601 nicht erreicht.

Mit dem hydrophoben Feststoff DF602 lassen sich keine Benetzungsversuche mit Wasser durchführen, da es zu keinem Anstieg der Flüssigkeit in den Kapillaren kommt. Die hydrophoben Abstoßungskräfte überwiegen hier über den Kapillarkräften.

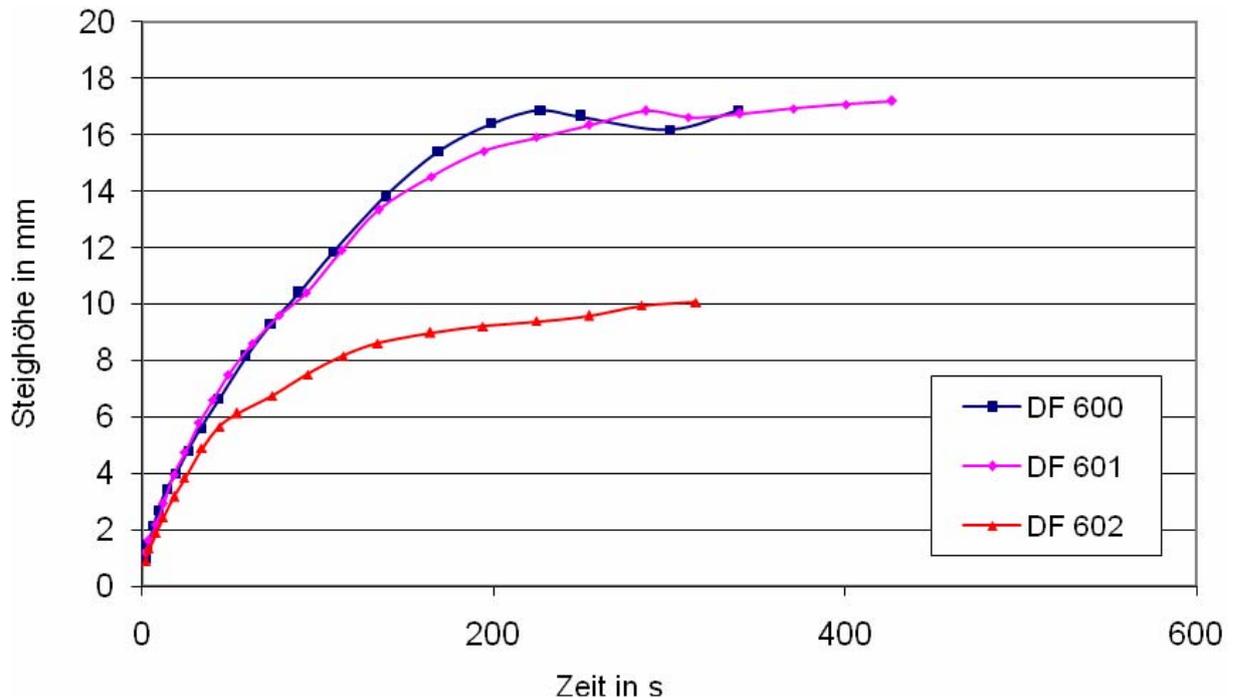


Abbildung 32: Benetzung Dorkafills mit Methanol

Auch bei der Benetzung mit Methanol zeigen sowohl der hydrophile Feststoff DF600 als auch das semi-hydrophile DF601 wiederum nahezu identisches Benetzungsverhalten. In beiden Fällen wird die maximale Steighöhe nicht erreicht.

Das hydrophobe DF602 zeigt dagegen eine deutlich langsamere Benetzung mit Methanol. Dies liegt zum Teil an der dichteren Struktur des Haufwerks, da sich für die drei Oberflächenmodifikationen auch trotz einer Pressung von 6 bar unterschiedliche Schüttdichten, bzw. Porositäten ergeben.

Die Porositäten der Kegelschüttungen sind in Tabelle 3 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Porositäten von Schüttungen mit DF602 deutlich unterhalb der Porositäten von DF600 und DF601 liegen.

Tabelle 3: Porositäten der Feststoffschüttungen nach Pressung von 6 bar

	DF 600	DF 601	DF 602
Wasser	0,615	0,547	
Methanol	0,598	0,580	0,506
Paraffin	0,610	0,601	0,529

Isopropanol	0,588	0,576	0,519
-------------	-------	-------	-------

Auch der Alkohol Isopropanol (Abbildung 33) zeigt ein ähnlich gutes Eindringen der Flüssigkeit in die Kapillaren der beiden Feststoffe DF600 und DF601. Bei DF602 dagegen zeigt sich ab 200 Sekunden ein deutlicher Abfall in der Anstiegsgeschwindigkeit und erreicht mit 6mm eine nur geringe maximale Steighöhe.

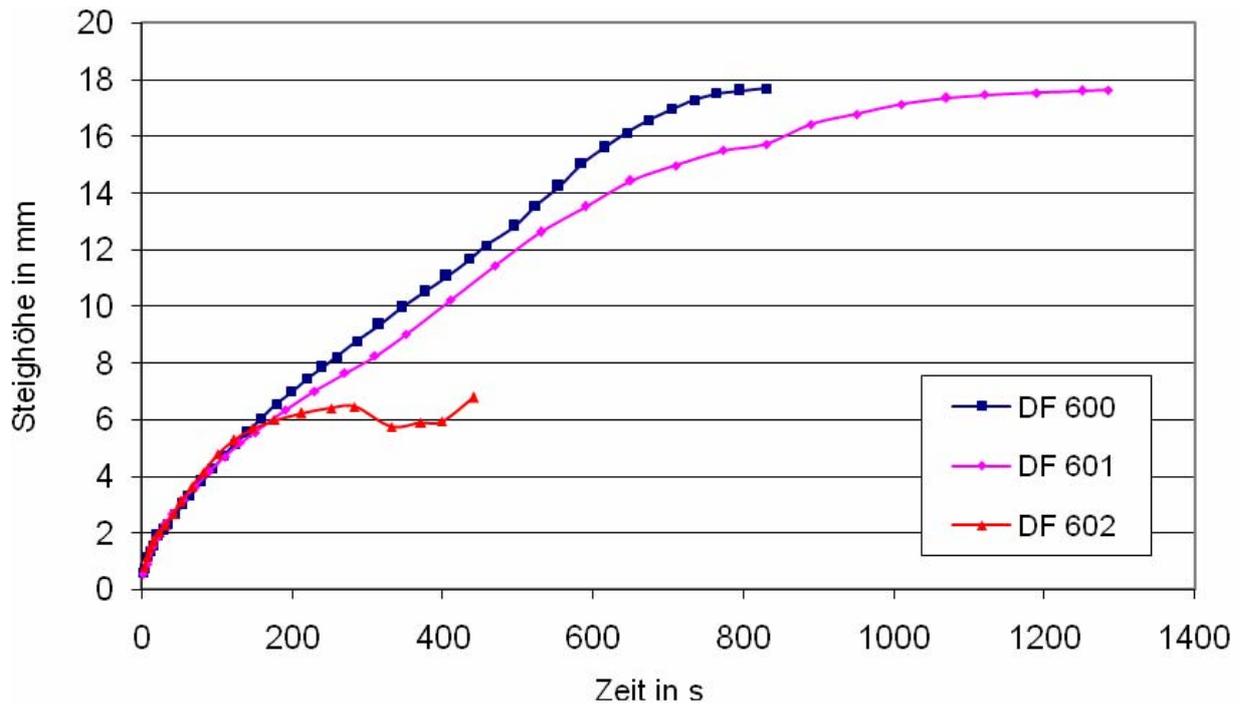


Abbildung 33: Benetzung Dorkafills mit Isopropanol

Bei dem unpolaren Paraffin ist eine bessere Benetzung des hydrophoben Feststoffs DF602 zu erwarten. Tatsächlich findet die Füllung der Kapillaren jedoch langsamer statt als die der hydrophileren Haufwerke von DF600 und DF601 (Abbildung 34).

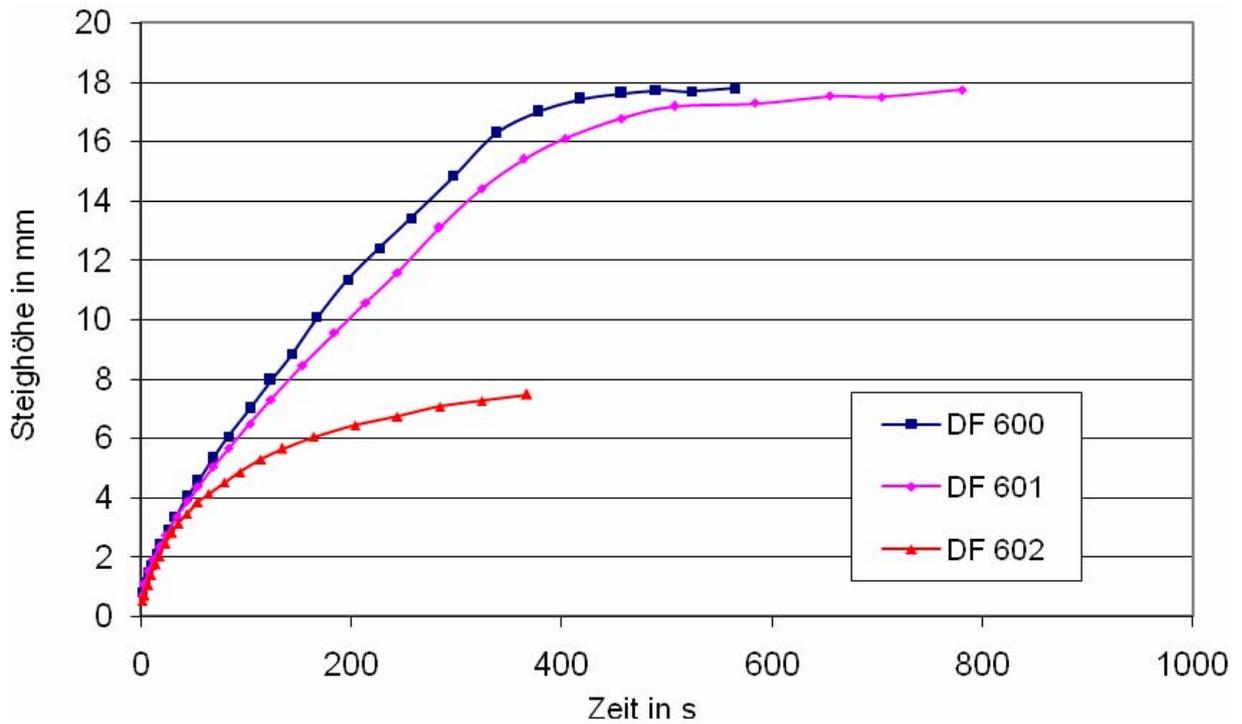


Abbildung 34: Benetzung Dorkafills mit Paraffin

Es zeigt sich, daß die Füllung der Kapillaren des hydrophilen DF600 und des semi-hydrophilen DF601 durch die polaren bis unpolaren Lösungsmittel nahezu identisch verläuft.

Da das hydrophobe DF602 selbst von Paraffin langsamer benetzt wird als die hydrophilen Feststoffe, ist davon auszugehen, daß die höhere Packungsdichte eine direkte Vergleichbarkeit der 3 Feststoffsysteme im Benetzungsversuch verhindert.

4.3 Kuchenbildung

Die im Arbeitsplan festgelegten Parameter Polarität und relative Dielektrizitätskonstante sowie die Benetzbarkeit des Feststoffs wurden auf ihre Auswirkungen auf die Kuchenbildung hin untersucht.

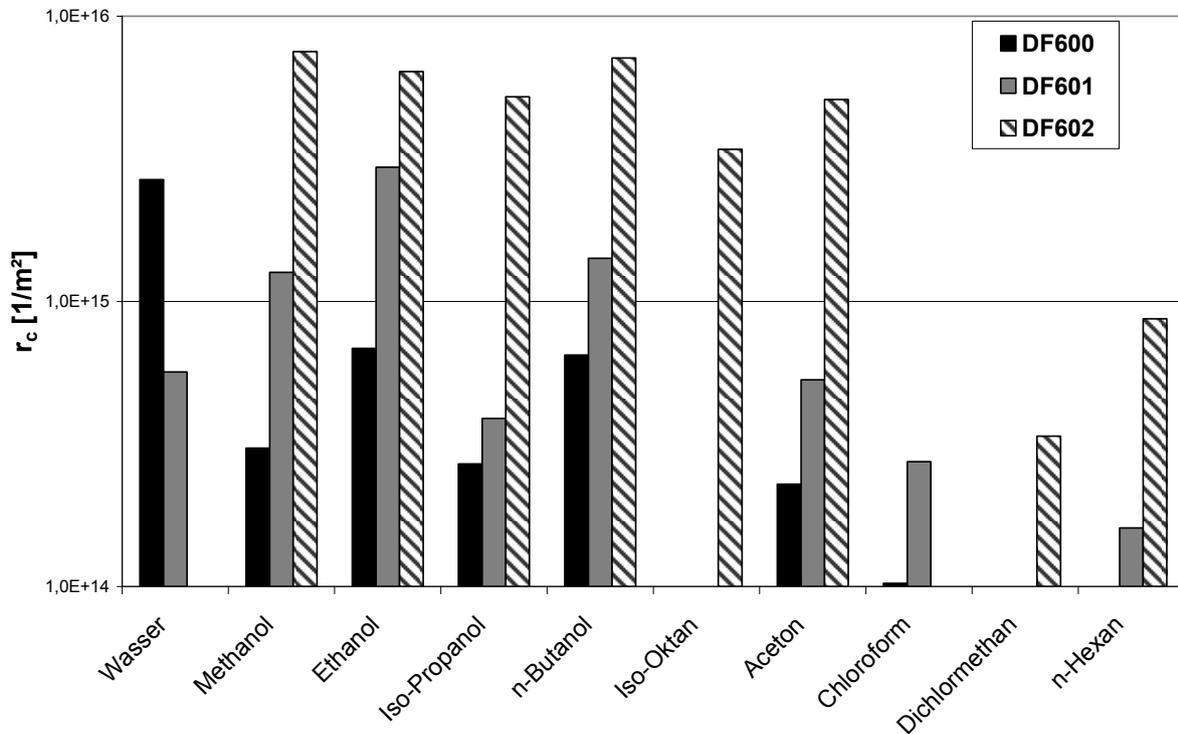


Abbildung 35: Filtrationswiderstände Dorkafills mit reinen Lösungsmitteln

In Abbildung 35 sind die experimentell ermittelten Filtrationswiderstände dargestellt. Es zeigt sich, daß die flüssige Phase einen deutlichen Einfluss auf die Prozessparameter besitzt. Die Widerstände schwanken um mehr als das 20fache, wenn man bspw. Aceton/DF600 und Methanol/DF602 vergleicht. Dabei sind bereits die unterschiedlichen Viskositäten der Flüssigkeiten berücksichtigt.

Die sich ausbildenden Strukturen im Haufwerk während des Filtrationsprozesses unterscheiden sich jedoch grundsätzlich voneinander

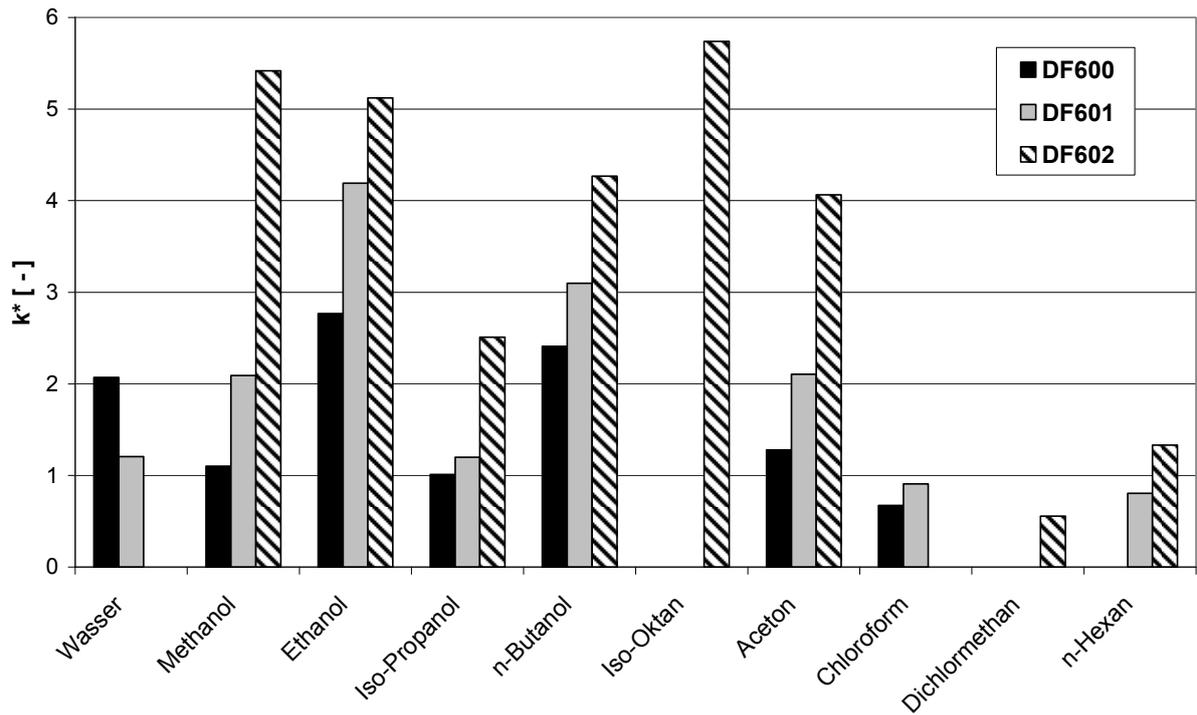


Abbildung 36: Strukturparameter Dorkafills mit reinen Lösungsmitteln

Die Filtrationswiderstände, welche nach 2.1 bestimmt worden sind, werden über den jeweiligen Flüssigkeitsparametern aufgetragen, um eventuell existierende Zusammenhänge aufzeigen. So sind in Abbildung 37 die Widerstände über den Dipolmomenten der Flüssigkeiten aufgetragen.

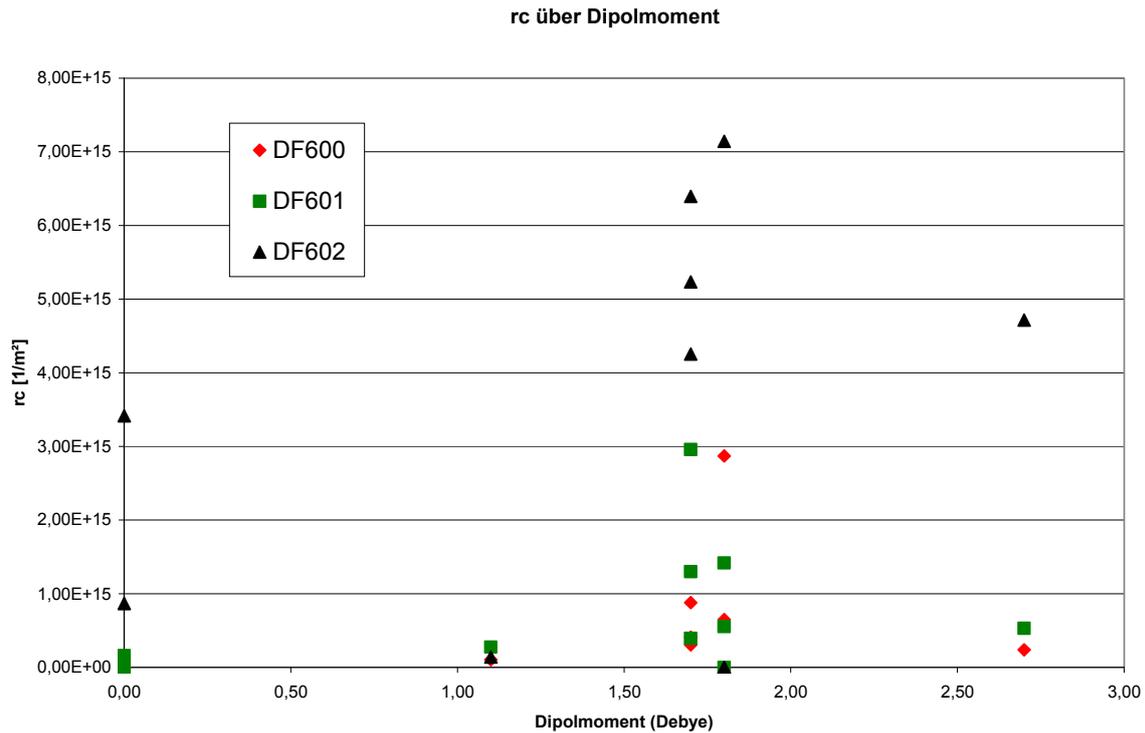


Abbildung 37: Filtrationswiderstände in Abhängigkeit der Dipolmomente

Es zeigt sich jedoch kein Zusammenhang. Die Werte ergeben keine linearen, exponentiellen, logarithmisch oder sonst wie mathematisch beschreibbare Kurve. Die Dipolmomente der Flüssigkeiten, obwohl die Flüssigkeiten in einem sehr breiten Spektrum gestreut wurden, weisen jedoch keine signifikanten Unterschiede auf, wie in Tabelle 2 dargestellt ist. Daher kann das Dipolmoment nicht der entscheidende Parameter sein, welcher die Filtration maßgeblich beeinflusst.

Als weiterer möglicher Einflussparameter wurde die relative Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeiten untersucht. Eine mögliche Korrelation mit den Filtrationswiderständen ist in Abbildung 38 aufgetragen.

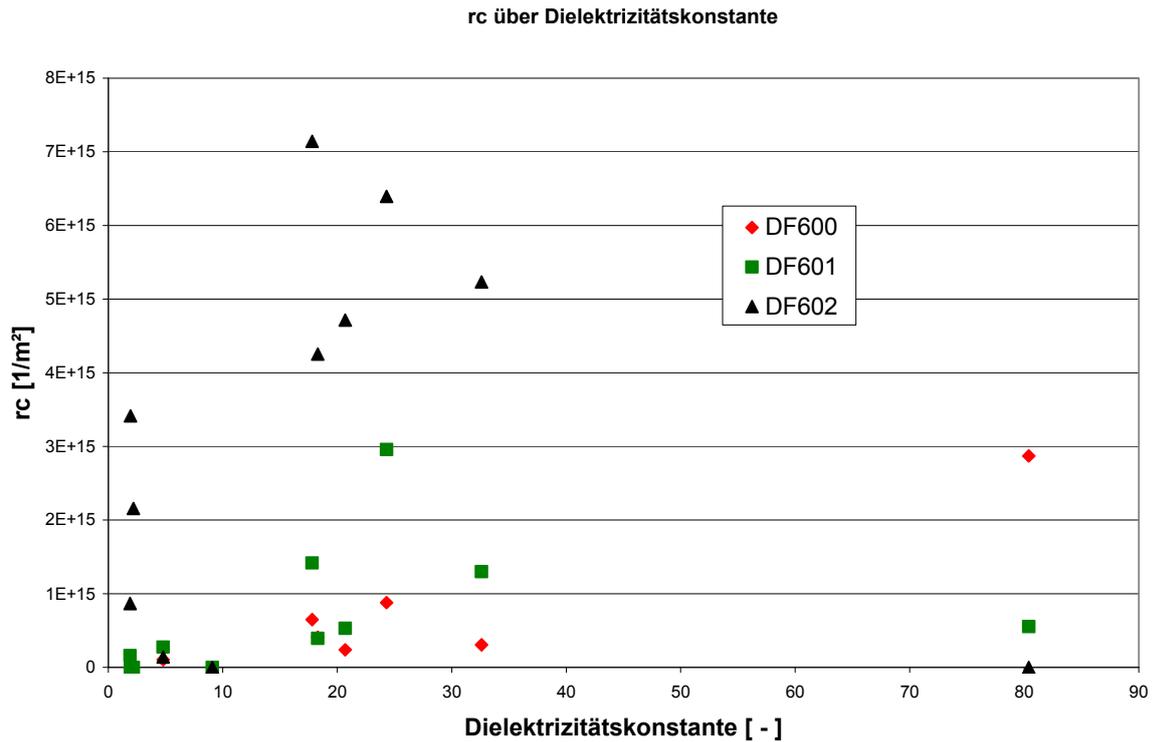


Abbildung 38: Filtrationswiderstände in Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante

Es zeigt sich jedoch auch hier kein mathematischer Zusammenhang zwischen den Flüssigkeitseigenschaften und den experimentellen Filtrationsergebnissen. Die elektrostatischen Größen der Suspensionsflüssigkeiten beeinflussen zwar den Filtrationsprozess maßgeblich, jedoch sind die Unterschiede im Filtrationsverhalten nicht auf diese Größen zu reduzieren.

Ein Vergleich der Filtrationswiderstände (Tabelle 4) zeigt, daß auch bei gleicher Porosität Unterschiede im Widerstand von mehr als einer Größenordnung auftreten können. Somit kann die Porosität nicht alleinig für die großen Unterschiede im Filtrationswiderstand verantwortlich sein.

Tabelle 4: Vergleich der Filtrationswiderstände bei gleicher Porosität

Porosität	Filtrationswiderstand [1/m ²]	Feststoff	Flüssigkeit
0,4	2,66868E+15	DF600	Wasser
	5,10002E+15	DF602	Aceton
	5,21181E+15	DF602	Iso-Propanol
	6,395E+15	DF602	Ethanol
	7,1425E+15	DF602	n-Butanol
	7,5175E+15	DF602	Methanol
0,5	3,364E+14	DF602	Dichlormethan
	5,65367E+14	DF601	Wasser
	8,68313E+14	DF602	n-Hexan
	1,26504E+15	DF601	Methanol
	1,4165E+15	DF601	n-Butanol
	2,958E+15	DF601	Ethanol
	3,415E+15	DF602	Iso-Oktan
	5,79697E+15	DF602	Chloroform
0,57	2,69101E+14	DF600	Iso-Propanol
	2,74224E+14	DF601	Chloroform
	3,05645E+14	DF600	Methanol
	3,88579E+14	DF601	Iso-Propanol
	5,30773E+14	DF601	Aceton
	6,4855E+14	DF600	n-Butanol
	6,837E+14	DF600	Ethanol
0,62	1,0258E+14	DF600	Chloroform
	1,60486E+14	DF601	n-Hexan
	2,28469E+14	DF600	Aceton

4.4 Mischungen

Die Mischungen von organischen Flüssigkeiten, untereinander oder mit Wasser, zeigen über der Zusammensetzung aufgetragen, deutliche Einflüsse der sich verändernden Wechselwirkungen.

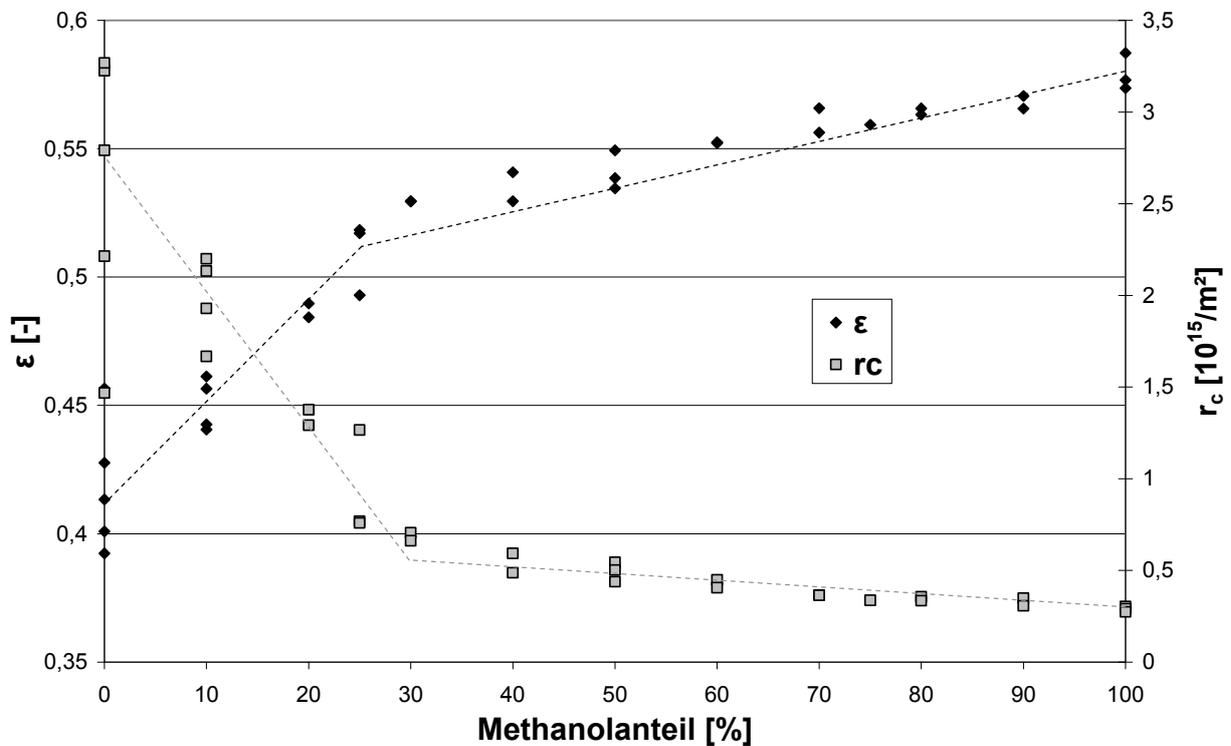


Abbildung 39: Filtrationswiderstände und Porositäten DF600- Wasser/Methanol

Die in Abbildung 39 aufgetragenen Filtrationsparameter zeigen 2 Bereiche auf. Bis zu einem Methanolanteil von 30 Prozent fällt der Filtrationswiderstand auf ein sechstel seines Wertes, den er bei reinem Wasser besitzt. Überschreitet der Methanolanteil einen Wert von 30%, so ändert sich der Filtrationswiderstand nur noch marginal, sondern bleibt annähernd konstant.

Die gleiche Beobachtung kann auch für die Porosität gemacht werden. Auch hier ist ein starker Anstieg bis zu einem Methanolanteil von 30% zu verzeichnen, während es für höhere Methanolkonzentrationen nur noch zu einem schwachen Anstieg der Porosität kommt.

Da der Filtrationswiderstand direkt abhängig von der Porosität ist, kann der beobachtete Effekt auch nur eine porositätsbedingte Änderung des Widerstands sein. Daher werden zusätzlich das Zeta Potential sowie der Strukturparameter der

gebildeten Haufwerke bestimmt. Die für das Stoffsystem erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt.

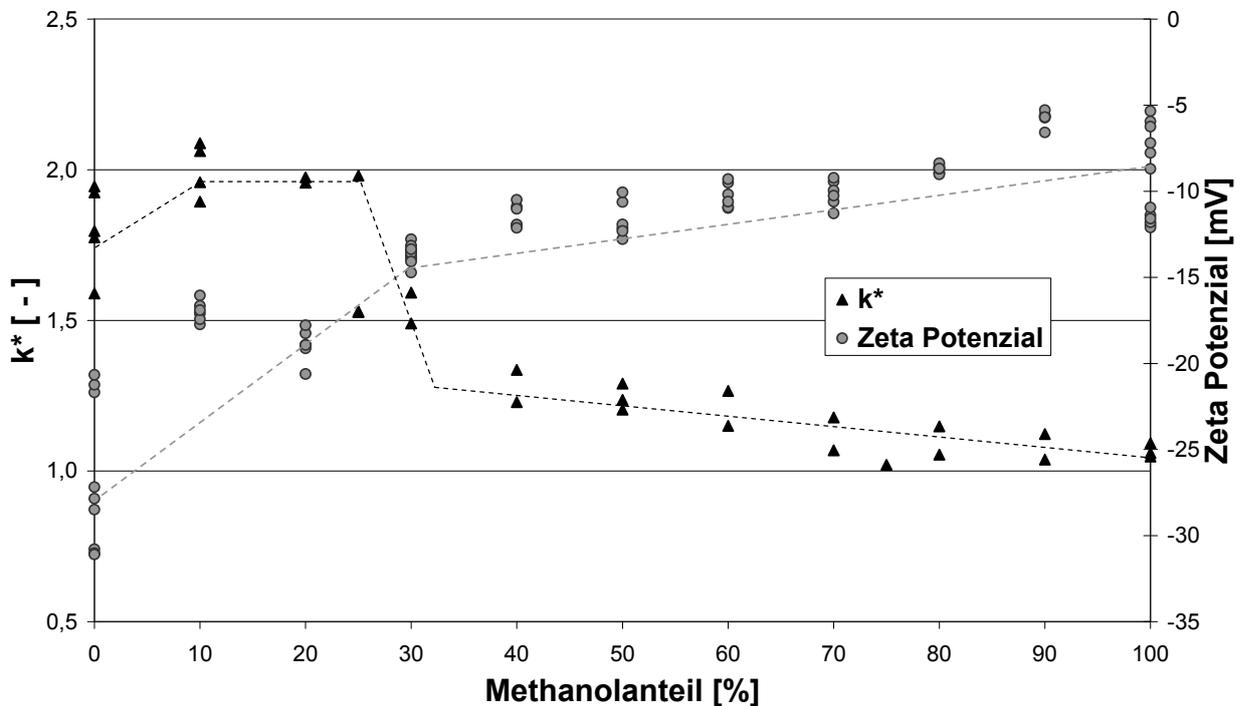


Abbildung 40: Strukturparameter und Zeta Potenzial DF600- Wasser/Methanol

Wie zu erkennen ist, weisen sowohl der Wechselwirkungs- als auch der Strukturparameter die zwei identischen Bereiche unterschiedlichen Verhaltens auf. Es zeigt sich eine Änderung der Wechselwirkungskräfte, das stabilisierende Potential fällt von -30mV für reines Wasser auf -15mV für 30% Methanolanteil ab. Für höhere Methanolanteile zeigt sich, analog zu Filtrationswiderstand und Porosität, nur noch eine schwache Änderung des stabilisierenden Potentials.

Der Strukturparameter, welcher Aufschluss über die Packung des Haufwerks gibt, zeigt ebenfalls eine signifikante Änderung an dem charakteristischen Punkt 70/30 Wasser/Methanol. Für kleinere Methanolanteile ergeben sich Strukturparameter nahe zwei, wohingegen für Methanolanteile größer 30% der Strukturparameter sprunghaft auf Werte von nur knapp über eins abfällt und sich auch mit steigenden Methanolanteil nur noch wenig ändert.

Durch Variation der Oberflächenbeschaffenheit der Feststoffpartikel sollen die sich ändernden Wechselwirkungskräfte und die damit verbundenen Auswirkungen auf die

Filtrationsparameter untersucht werden. Daher werden Versuche mit identischen Versuchsparametern mit dem in Kapitel 3.3.1.2 vorgestellten semi-hydrophilen Feststoff durchgeführt.

Wie in Abbildung 41 zu sehen ist, liegen die Filtrationswiderstände und die Porositäten in der gleichen Größenordnung. Jedoch zeigt sich ein anderer Verlauf der beiden Größen über der Zusammensetzung

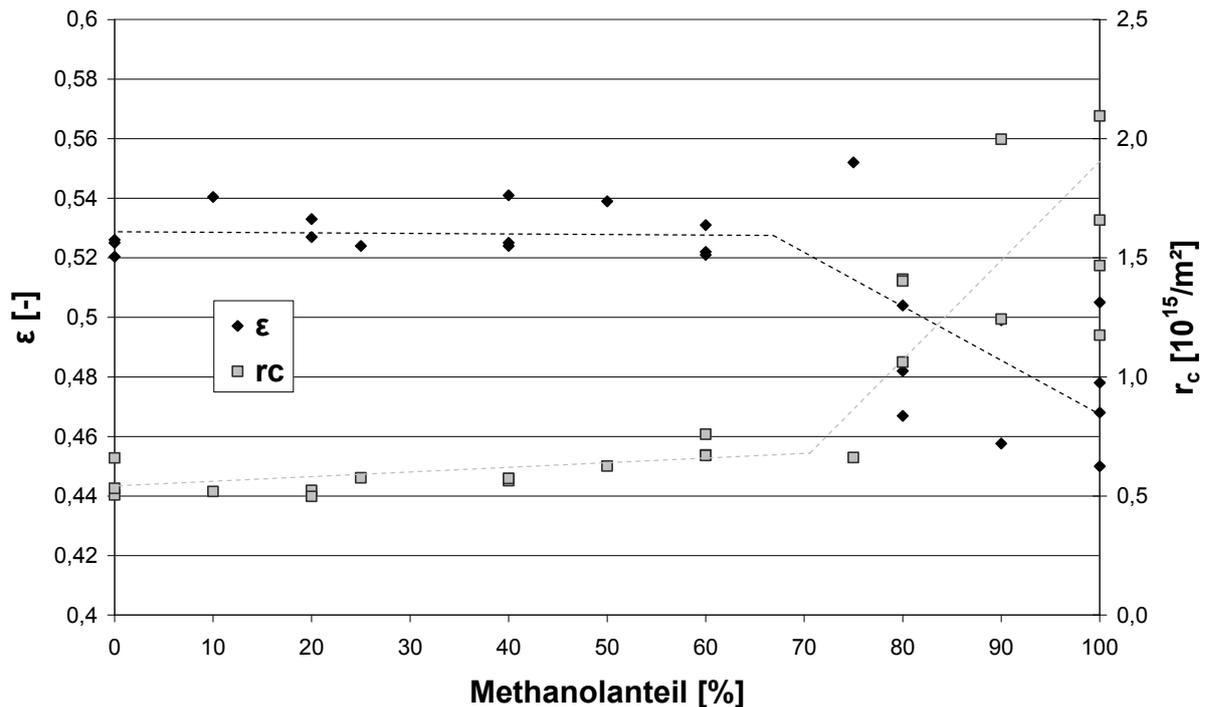


Abbildung 41: Filtrationswiderstände und Porositäten DF601- Wasser/Methanol

Der semi-hydrophile Feststoff DF601 zeigt den gleichen charakteristischen Anstieg des Filtrationswiderstandes ab einer bestimmten Zusammensetzung. Jedoch liegt die kritische Zusammensetzung nun bei einem Methanolanteil von 70%. Übersteigt die Zusammensetzung diese 70%, so steigt auch in diesem Falle der Filtrationswiderstand sprunghaft an. Für Methanolanteile kleiner 70% zeigt sich jedoch keine Änderung des Filtrationswiderstandes.

Die Porosität nimmt hingegen mit Überschreiten der 70%- Marke stark ab, während sie für kleinere Methanolanteile als konstant zu betrachten ist.

Die semi-hydrophile Oberfläche der Feststoffpartikel bewirkt somit eine Änderung der Filtrationseigenschaften bei sonst gleicher Form und PGV.

Es wurden auch hier die Wechselwirkungs- und Strukturparameter bestimmt, um ein grundsätzliches Verständnis der während der Kuchenbildung ablaufenden Prozesse zu gewinnen.

Diese zeigen einen die Filtrationsparametern widerspiegelnden Verlauf, wie in Abbildung 42 dargestellt ist.

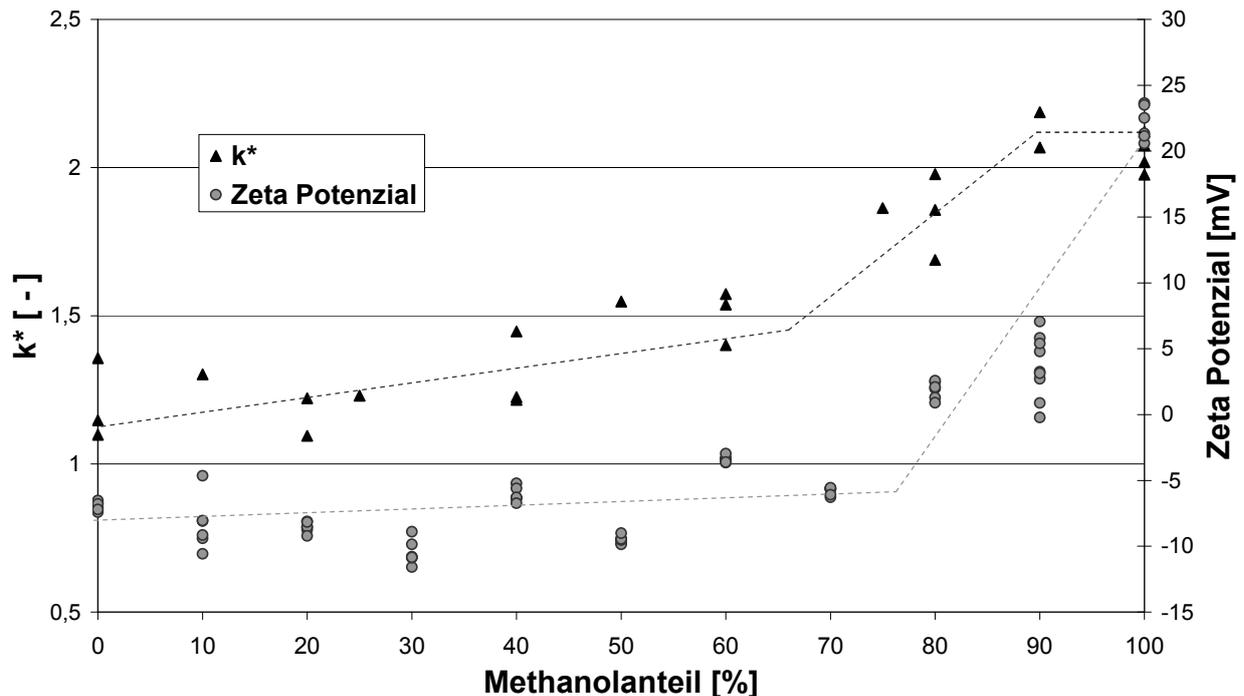


Abbildung 42: Strukturparameter und Zeta Potenzial DF601- Wasser/Methanol

Der berechnete Strukturparameter k^* zeigt dieselbe charakteristische Zusammensetzung auf, an welcher sich auch der Filtrationswiderstand und die gebildete Porosität drastisch ändern. Bei Überschreitung eines Methanolgehaltes ändert sich der Haufwerksaufbau im Filtrationsprozess grundlegend. Kritischer Punkt ist auch hier ebenfalls der Methanolgehalt von 70%. Kleinere Methanolgehalte führen zu einer in etwa gleichen Struktur des Filterkuchens, während höhere Methanolanteile eine sehr starke Änderung im Kuchenaufbau während des Filtrationsprozesses bewirken.

Dies wird durch das gemessene Zeta Potential erklärbar. Auch hier ist mit 70% Methanol die Grenze erreicht, bis zu welcher das Zeta Potential in etwa konstant bleibt. Ab da vollzieht sich eine schlagartige Änderung des Wechselwirkungspotentials. Das für wässrige Systeme geltende Stabilitätskriterium

von $\pm 20\text{mV}$ gilt für nichtwässrige Systeme nur bedingt. Auch Suspensionen mit kleineren Zeta Potentialen zeigen stabiles Verhalten. Entscheidend ist der Betrag des Zeta Potentials. Wie in Abbildung 42 zu sehen ist, durchschreitet das Zeta Potential bei etwa 85%Vol Methanol den Iso-Elektrischen Punkt- die Suspensionen hingegen zeigen keine Sedimentationseffekte.

Das Zeta Potential ist somit ideal geeignet, die Existenz kritischer Zusammensetzungen aufzudecken. Der Zusammenhang mit den Filtrationsparametern ist jedoch nicht quantitativ.

Um die gesamte Bandbreite der Oberflächeneigenschaften abzudecken, wird ein drittes Feststoffsystem untersucht, welches eine hydrophobe Oberfläche aufweist. Form und PGV sind zu den vorangegangenen Stoffsystemen DF600 und DF601 identisch.

Es zeigt sich in Abbildung 43 daß dieses Stoffsystem ebenfalls eine kritische Zusammensetzung aufweist, welche jedoch zwischen dem hydrophilen und dem semi-hydrophilen angesiedelt ist.

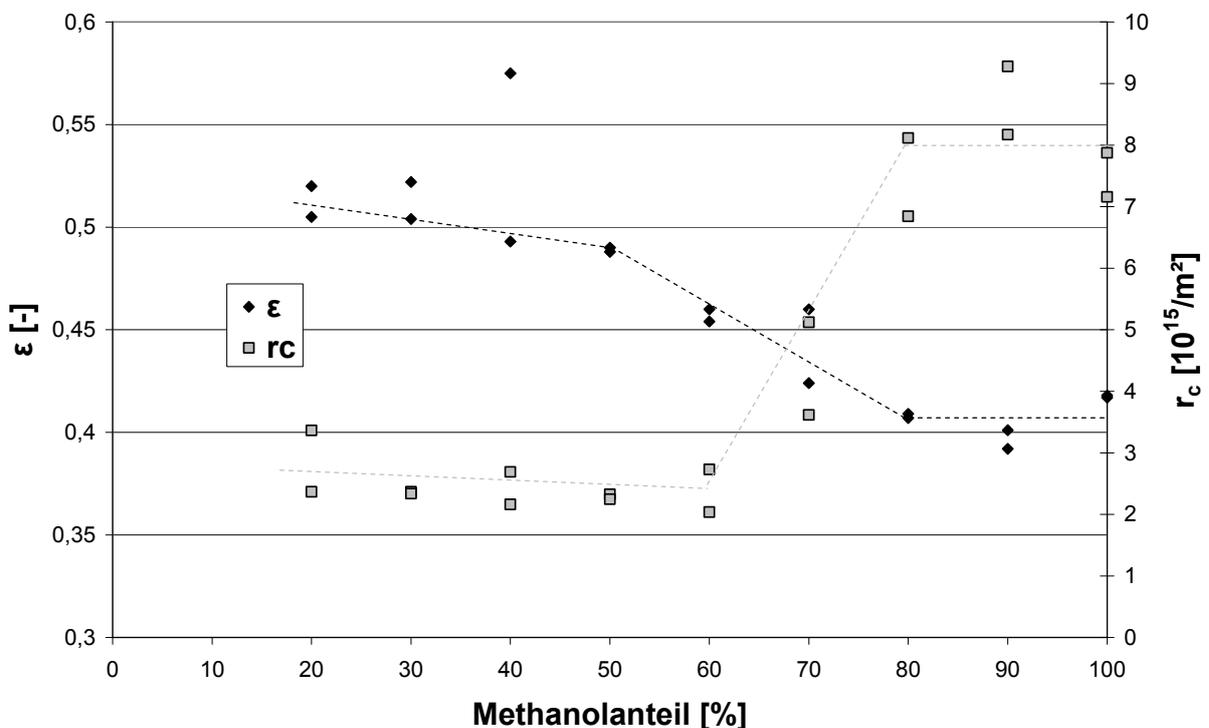


Abbildung 43: Filtrationswiderstände und Porositäten DF602- Wasser/Methanol

Die experimentell ermittelten Filtrationswiderstände zeigen hier ebenfalls einen sprunghaften Anstieg, jedoch bereits bei einem Methanolgehalt von 60%. Unterhalb dieser Zusammensetzung sowie bei Methanolgehalten größer 80%Vol bleibt der Filtrationswiderstand konstant.

Bei Methanolgehalten größer 60% kommt es zu einer elementaren Änderung im Kuchenaufbau während des Filtrationsprozesses. In dem folgenden Übergangsbereich zwischen 60 und 80 %Vol Methanol resultieren kleine Änderungen der Suspensionszusammensetzung in einer starken Änderung des Widerstandes.

Im Vergleich zu den hydrophilen und semi-hydrophilen Feststoffsystemen liegt der Widerstand deutlich höher, trotz identischer Form und PGV.

Den gleichen charakteristischen Übergangsbereich zeigt auch der Verlauf der Porosität. Bis zu etwa 50% Methanolanteil zeigt sich nur ein schwacher Abfall, in dem Übergangsbereich zwischen 50 und 80% Vol Methanol fällt die Porosität jedoch von 0,5 auf 0,4 und bleibt für höhere Methanolanteile dann konstant.

Der starke Abfall der Porosität bedeutet jedoch unter Umständen eine deutliche Verschlechterung nachfolgender Prozessschritte.

Die Strukturbildung im Filtrationsprozess weist auch in diesem Falle identische Charakteristika zu den Filtrationsergebnissen auf. Es ergeben sich auch in dem Falle des hydrophoben Feststoffsystems starke Änderungen in den Wechselwirkungen und im Aufbau des Haufwerks. Die Ergebnisse sind in Abbildung 44 dargestellt.

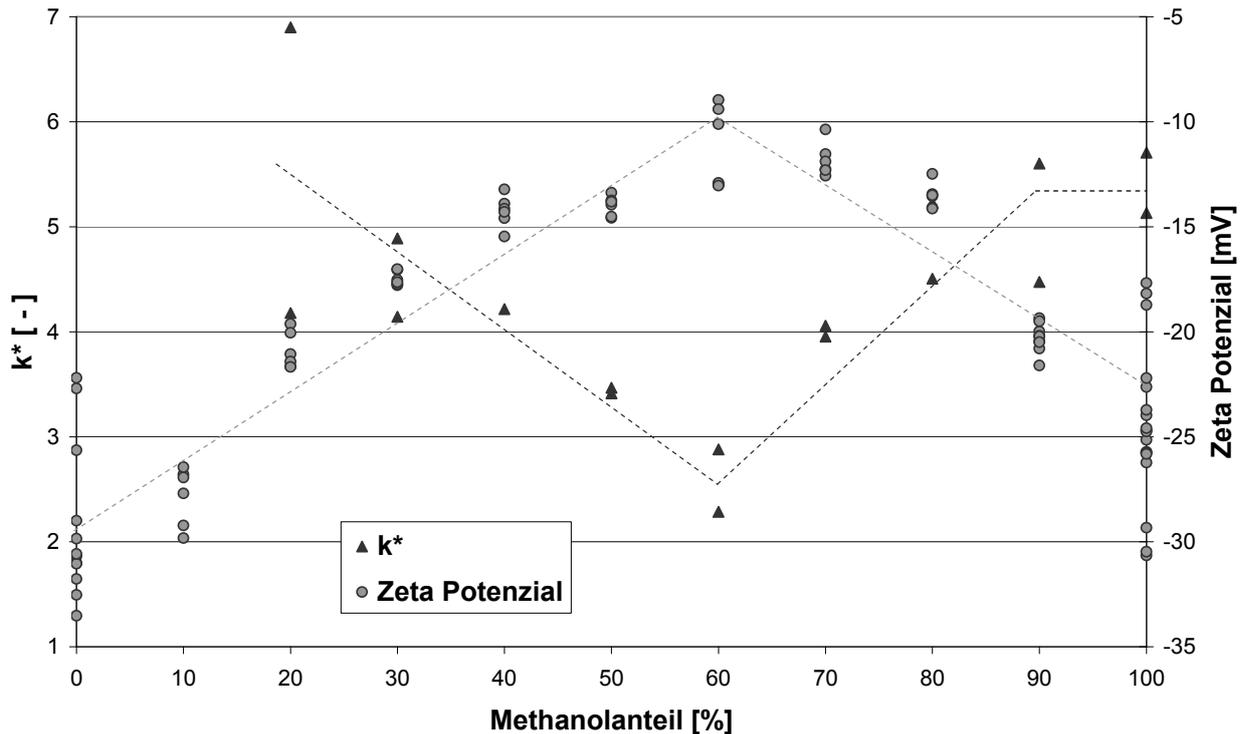


Abbildung 44: Strukturparameter und Zeta Potenzial DF602- Wasser/Methanol

Der bei den Filtrationsergebnissen zu beobachtende Sprung zeigt sich auch im Zeta Potential. Exakt bei einem Methanolanteil von 60% weist das stabilisierende Potential ein Minimum von -10mV auf. Mit den reinen Lösungsmitteln zeigt es jeweils die stärksten Potentiale von -30mV mit Wasser, bzw. -25mV mit Methanol und ändert sich dann linear bis zu dem Extremum bei 60% Methanol.

Der Strukturparameter weist in ebenfalls bei 60% Methanolanteil ein Minimum auf. Der Verlauf ist in diesem Falle nicht analog zu den Filtrationsergebnissen, die kritische Zusammensetzung bei 60%Vol Methanol wird jedoch gut widerspiegelt.

4.4.1 Kalkstein

Mit zunehmender Partikelgröße verliert der Einfluss der Partikelgröße an Bedeutung, während bei kleinen Partikeln die Partikel-Partikel-Wechselwirkungen dominieren. Ziel soll es sein, den Grenzbereich zu ermitteln, bis zu welchem die Wechselwirkung die Filtrationsparameter beeinflussen.

4.4.1.1 Kalksteinfractionen/ reine Lösungsmittel

Dazu werden mit den in Kapitel 3.3.2 vorgestellten Kalksteinfractionen Filtrationsversuche sowohl mit reinen Lösungsmitteln als auch mit

Lösungsmittelmischungen durchgeführt. Die Oberflächenbeschaffenheit und Form der Partikel ist identisch, so daß die erhaltenen Ergebnisse einzig auf die unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen zurückgeführt werden können.

In Abbildung 45 sind die Filtrationswiderstände aller Kalksteinfraktionen zusammengefasst.

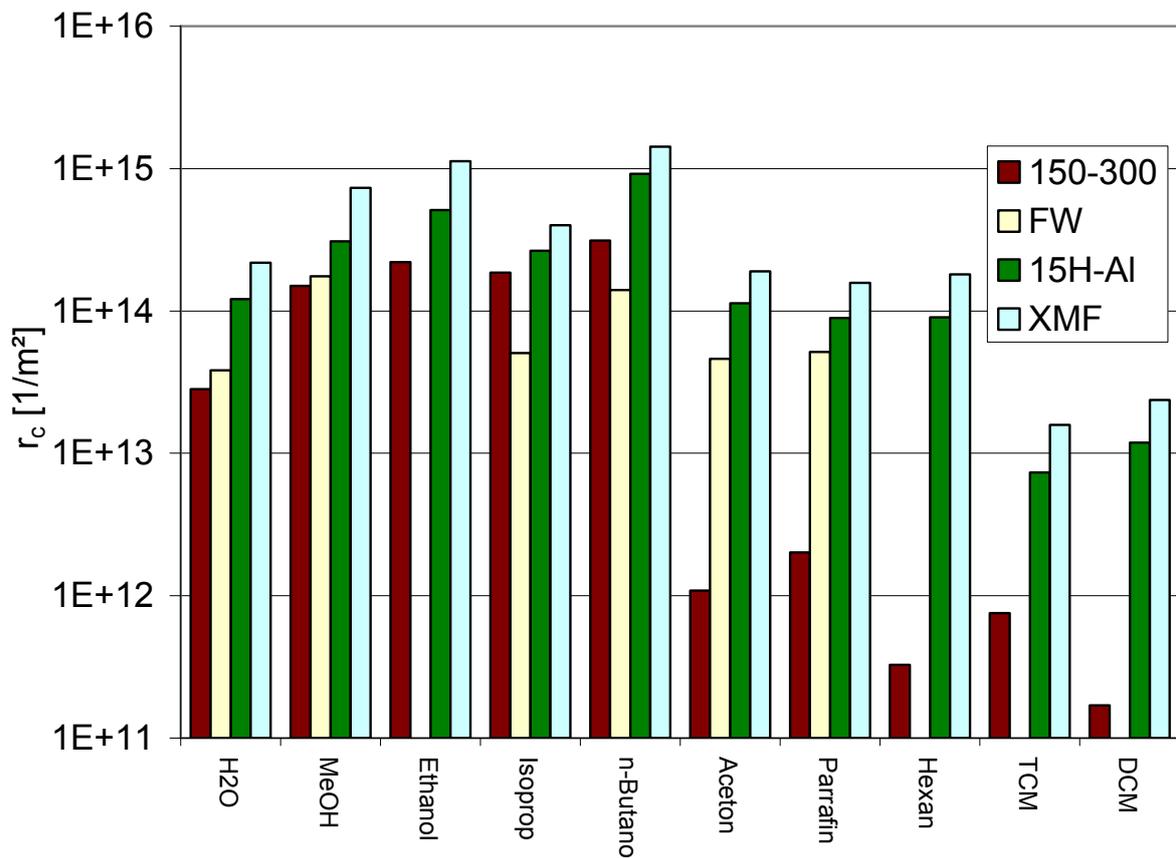


Abbildung 45: Filtrationswiderstände Kalksteinfraktionen mit reinen Lösungsmitteln

Es ist deutlich zu erkennen, daß auch hier Unterschiede von mehreren Größenordnungen in den Filtrationswiderständen vorliegen. Selbst ein und die selbe Kalksteinfraktion mit exakt identischer Partikelgrößenverteilung zeigt unterschiede im Filtrationsverhalten von knapp 2 Größenordnungen (XMF/n-Butanol, XMF/TCM). Laut bestehender Theorie müssten gleiche Partikelgrößenverteilungen identische Filtrationswiderstände zu Folge haben.

Die Fraktion 150-300 zeigte derart starke Sedimentationserscheinungen, daß sie im weiteren Verlauf der Versuche nicht weiter betrachtet wurde.

4.4.1.2 XMF- Wasser/Methanol

Es wurden zudem Filtrationsversuche mit Mischungen von Lösungsmitteln und den verschiedenen Kalksteinfraktionen durchgeführt. Auch hier zeigen sich keine linearen Abhängigkeiten von der jeweiligen Zusammensetzung der Suspensionsflüssigkeit.

In Abbildung 46 sind Filtrationswiderstände und Porositäten von XMF, der Kalksteinfraktion mit der kleinsten PGV, aufgeführt.

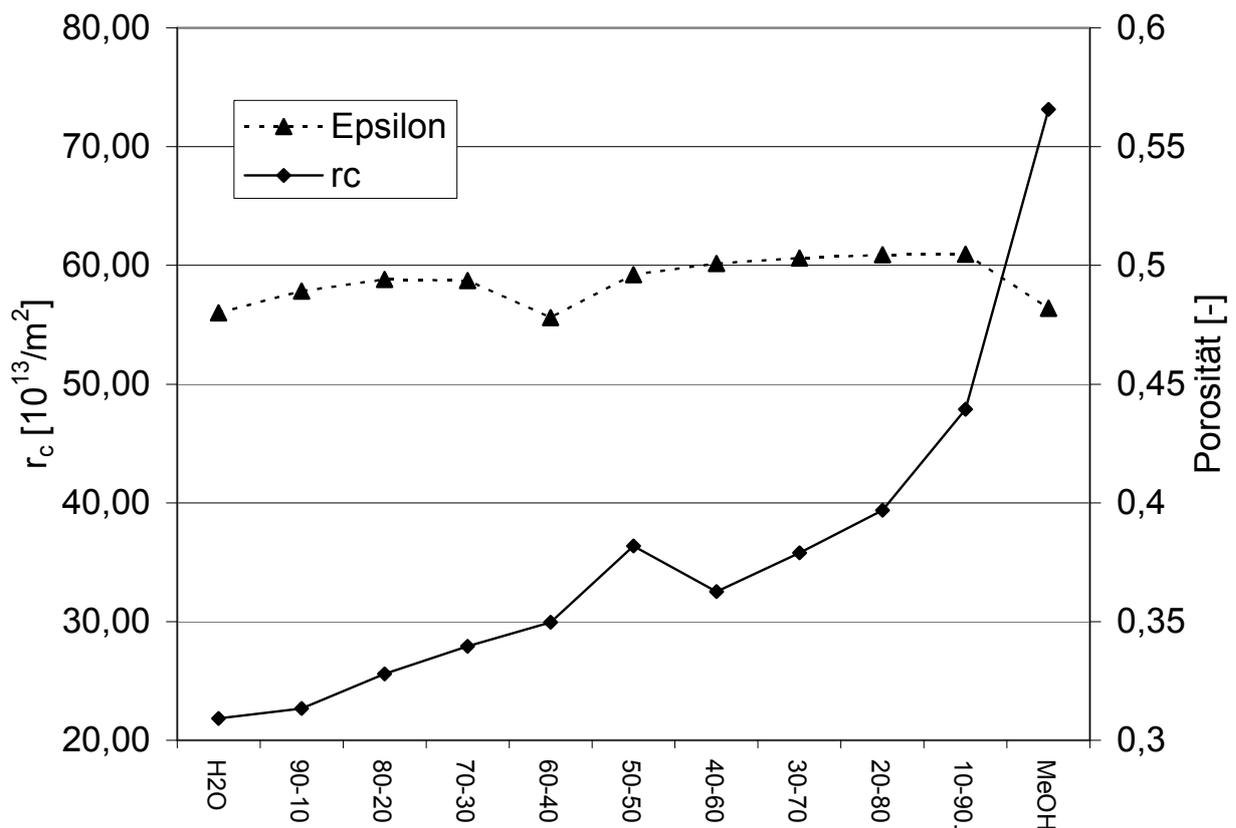


Abbildung 46: Filtrationsergebnisse Kalksteinfraktion XMF-Wasser/Methanol

Der Filtrationswiderstand verläuft bis zu einer Zusammensetzung von 80%Vol Methanol annähernd konstant. Für höhere Methanolanteile steigt der Filtrationswiderstand jedoch sprunghaft sehr deutlich an. Vor allem der Konzentrationssprung von 90 auf 100% Methanol führt zu einem Anstieg des Widerstandes auf das 1,5fache.

Die Porosität bleibt indes für sämtliche Zusammensetzungen annähernd konstant. Damit dürfte sich auch der Filtrationswiderstand nach der bisherigen Theorie nicht ändern.

Bei hohen Konzentrationen an Methanol stabilisiert sich die Suspension, da dort die sehr feinen Partikel nicht mehr mit den gröbereren aussedimentieren bzw. zusammen abgeschieden werden. Diese spätere Eingliederung in das Haufwerk resultiert in einem stark ansteigendem r_c , da sich die Partikel in die Zwischenräume der bestehenden gröbereren Haufwerksstruktur einlagern und eine Durchströmung des Haufwerks erschweren. Eine andere Erklärung wäre, dass sich eine dicht gepackte Deckschicht auf dem Kuchen anlagert, welche lokal eine deutlich niedrigere Porosität aufweist.

4.4.1.3 15H-AL- Wasser/Methanol

Für die Kalksteinfraktion 15H-AL mit der mittleren PGV ergeben sich die in Abbildung 47 gezeigten Ergebnisse.

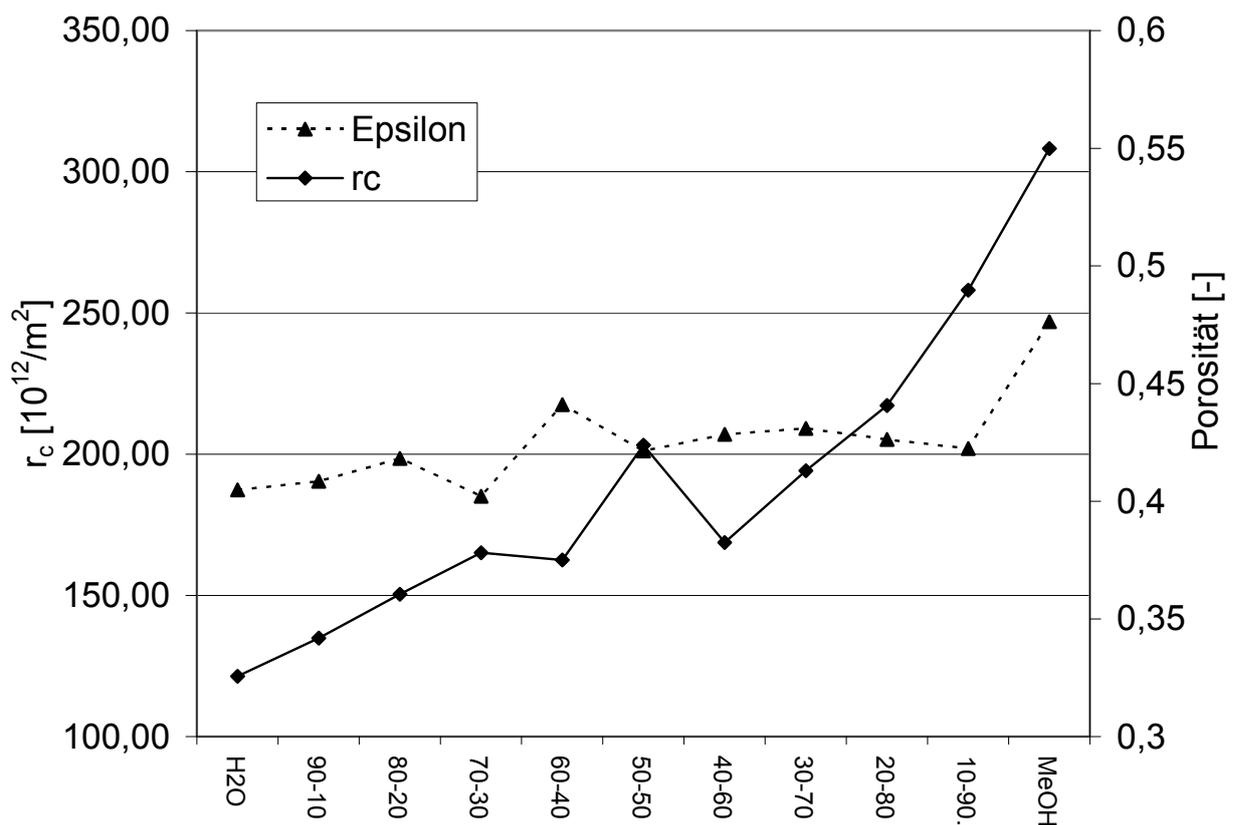


Abbildung 47: Filtrationsergebnisse Kalksteinfraktion 15H-AL-Wasser/Methanol

Auch hier zeigt sich ein starker Anstieg des Filtrationswiderstandes mit zunehmendem Methanolanteil. Während der Widerstand bis 50% Methanol linear ansteigt, ist ab 60% Methanolanteil ein deutlicher Anstieg im Widerstand zu beobachten, der mit zunehmender Konzentration exponentiell ansteigt.

Die Porosität zeigt wiederum einen annähernd konstanten Verlauf, einzig für reines Methanol ist die Porosität erhöht. Dies würde normalerweise ein Absinken des Filtrationswiderstandes bedingen, jedoch ist dies die Zusammensetzung mit dem höchsten r_c . daher sind einzig die veränderten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen für das Ansteigen des Widerstandes verantwortlich.

Ab einem gewissen Mischungsverhältnis ist die Suspension soweit stabilisiert, dass die Filtration nicht mehr von einer stark ausgeprägten Sedimentation überlagert wird. Mit zunehmendem Methanolanteil scheint die Suspension stabiler zu werden und eine Agglomeration von feinen Partikeln an großen Partikeln kann besser verhindert werden. Die später abfiltrierten Partikel lagern sich einerseits im Haufwerk ein und verstopfen die Kapillaren, können andererseits das Filtertuch verstopfen und bilden außerdem eine dicht gepackte Deckschicht auf der bestehenden Haufwerkstruktur aus.

Diese Faktoren führen trotz einer gestiegenen Porosität zu einem Anstieg des Filtrationswiderstandes.

4.4.1.4 FW- Wasser/Methanol

Bei FW handelt es sich um die Kalksteinfraktion mit dem kleinsten kolloidalen Charakter. Demzufolge sollten die Einflüsse sich verändernder Partikel-Partikel-Wechselwirkungen hier am geringsten ausfallen.

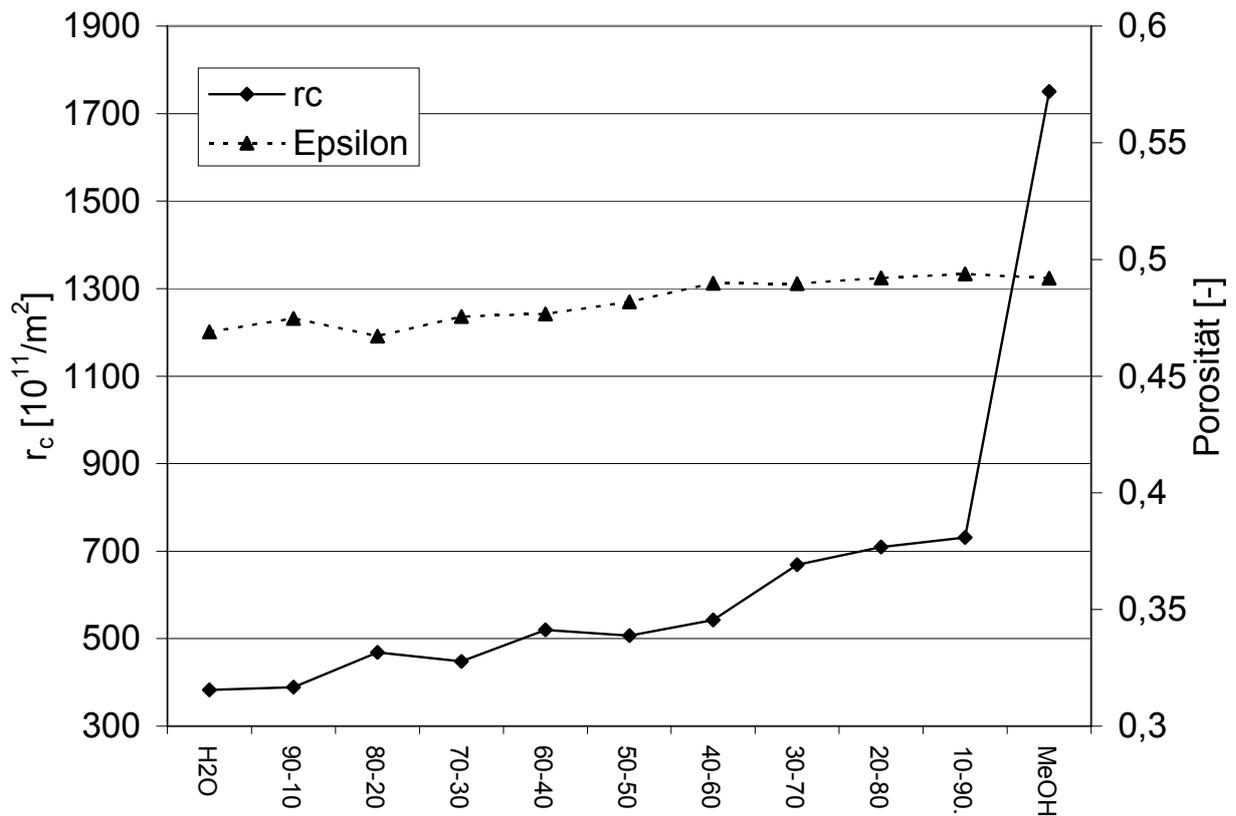


Abbildung 48: Filtrationsergebnisse Kalksteinfraktion FW-Wasser/Methanol

Wie in Abbildung 48 zu sehen ist, ist dies auch der Fall. Der Filtrationswiderstand bleibt über fast die gesamte Bandbreite an Zusammensetzungen fast konstant. Für reines Methanol steigt der Widerstand allerdings sprunghaft an.

Da bei einem über das gesamte Konzentrationsprofil konstanten Verlauf der Porositäten darauf beruhende Effekte ausgeschlossen werden können, sind Partikel-/Partikel-Wechselwirkungen für die auftretenden Effekte verantwortlich. Es findet augenscheinlich eine weitaus stärkere Stabilisierung statt, als dies bei vorhergehenden Suspensionen auftrat.

Diese Stabilisierung führt zu einem selektiv nach Größe der Partikel aufgebauten Filterkuchen, der, ohne dass lokale Agglomerate von Partikeln die globale Porosität verfälschen, zu einem sehr stark erhöhten Filtrationswiderstand führt.

4.4.2 Grenzen des Partikelgrößeneinflusses

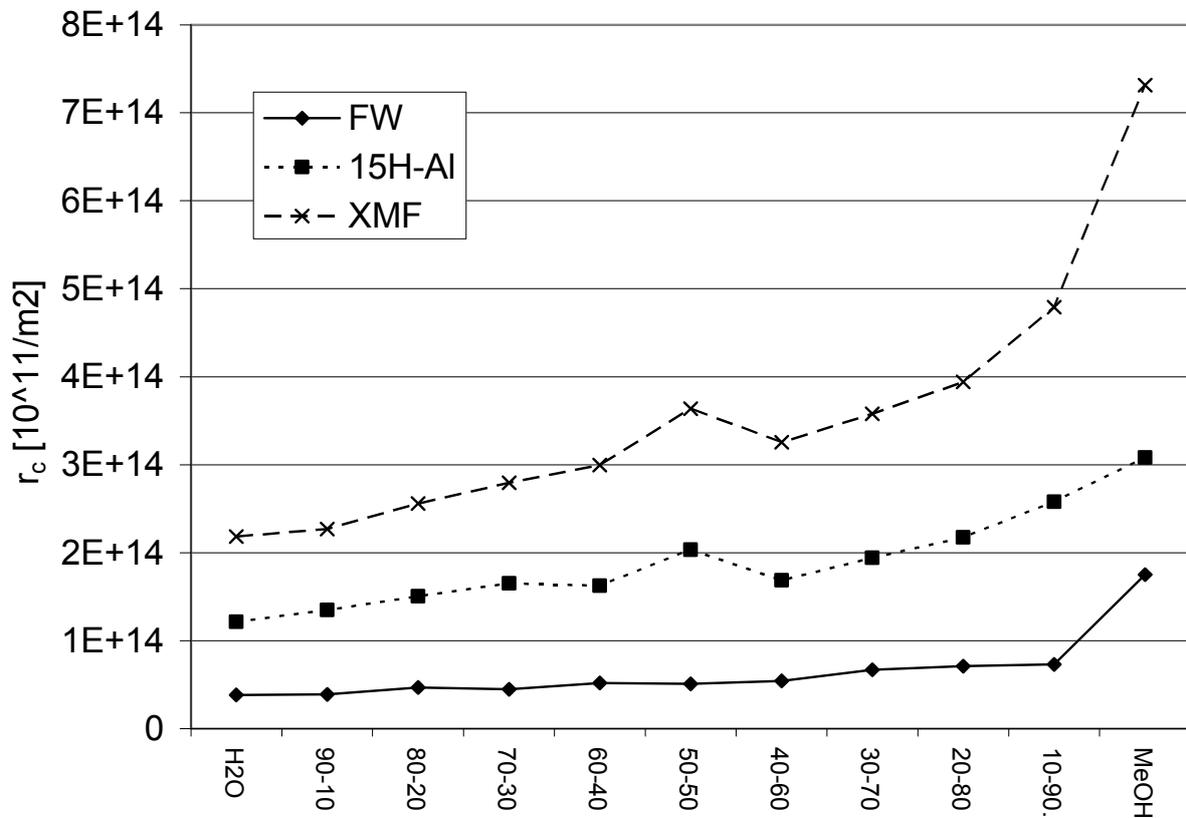


Abbildung 49: Vergleich der Filtrationswiderstände der Kalksteinfraktionen

Auch bei der Kalksteinfraktion FW, die kolloidalen Charakter besitzt, zeigen sich deutliche Einflüsse der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, siehe Abbildung 49. Selbst bei der Fraktion 150-300 zeigten sich noch Einflüsse nichtwässriger Suspensionsflüssigkeiten auf die Filtrationsparameter (Abbildung 45), obwohl die Suspensionen nicht mehr stabil waren und die Feststoffpartikel deutliche Sedimentationserscheinungen aufwiesen.

Die Grenze des Partikelgrößeneinflusses ist daher oberhalb von 150-200µm festzusetzen.

Somit kann gesagt werden, daß bei veränderten Partikel-Partikel-Wechselwirkungen durch eine nichtwässrige Suspensionsflüssigkeit diese Einflüsse stets berücksichtigt werden müssen.

4.5 Entfeuchtung

Mit den in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Alumosilikaten werden Entfeuchtungsversuche durchgeführt, um auch dort die den Entfeuchtungsprozess bestimmenden Parameter zu finden. Dazu werden Kuchenbildungsversuche nach dem in Kapitel 3.2 beschriebenen Schema durchgeführt. Diese werden direkt nach dem Ende der Filtration, also vor dem Eindringen des Flüssigkeitsspiegels in das Haufwerk, beendet und der Filterkuchen in die Entfeuchtungseinheit umgebaut.

Für das hydrophile Feststoffsystem ergeben sich die in Abbildung 50 dargestellten Ergebnisse.

4.5.1 Alumosilikate mit reinen Lösungsmitteln

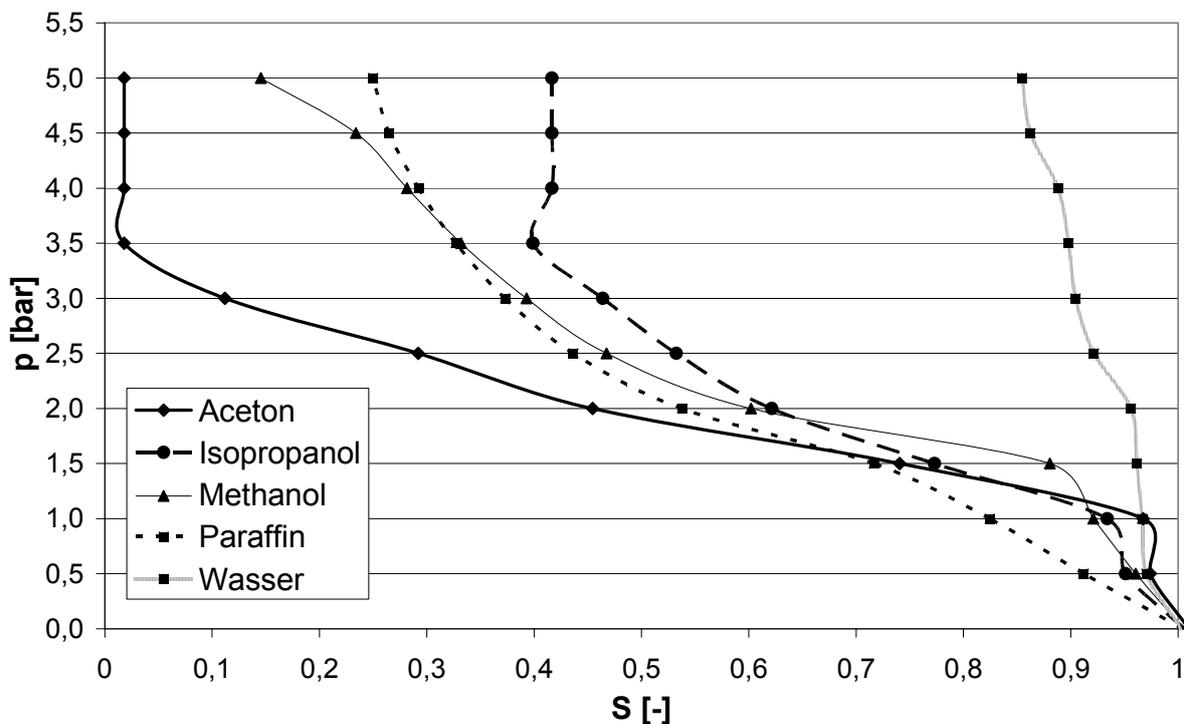


Abbildung 50: Kapillardruckkurve DF600 reine Lösungsmittel

Es wird deutlich, daß Wasser die mit Abstand am schlechtesten zu entfeuchtende Suspensionsflüssigkeit darstellt. Demgegenüber zeigt sich bei Aceton eine remanente Sättigung von lediglich 0,01, was ein nahezu vollständig trockenes Produkt bedeutet.

Die kapillaren Eintrittsdrücke hingegen sind für alle Suspensionsflüssigkeiten nahezu identisch.

Betrachtet man die in Tabelle 2 aufgeführten Flüssigkeitsdaten, so erkennt man, daß auch bei der Entfeuchtung nichtwässriger Haufwerke die Dielektrizitätskonstante nicht der bestimmende Parameter sein kann. Isopropanol, Methanol und Paraffin weisen ähnliche Kapillardruckkurven auf, deren Dielektrizitätskonstanten liegen jedoch um Größenordnungen auseinander.

Auch die Polarität der Flüssigkeiten ist nicht der Entscheidende Parameter für die Entfeuchtung ebensolcher Haufwerke. Dies zeigt der Vergleich der Entfeuchungskurven von Wasser, Methanol und Paraffin. Wasser und Methanol haben zwar ein ähnliches Dipolmoment (1,8 bzw. 1,7), ihre Kapillardruckkurven unterscheiden sich jedoch deutlich. Dagegen zeigen Methanol und Paraffin einen ähnlichen Verlauf der Kapillardruckkurve, die Dipolmomente sind jedoch unterschiedlich (1,7 und 0).

Die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Feststoffoberflächen führen jedoch auch zu unterschiedlichen Entfeuchtungsergebnissen, wie die in Abbildung 51 dargestellten Ergebnisse für das semi-hydrophile Dorkafill zeigen.

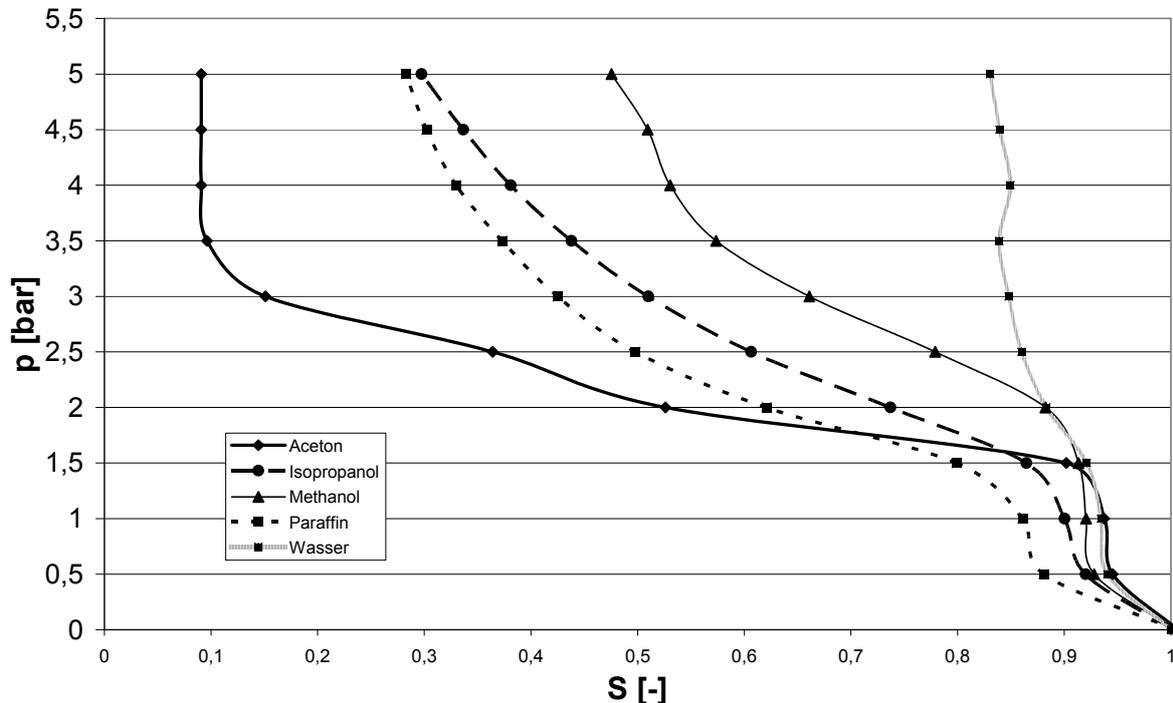


Abbildung 51: Kapillardruckkurve DF601 reine Lösungsmittel

Während Wasser eine ähnliche remanente Sättigung aufweist ändert sich die Kapillardruckkurve von Methanol deutlich. Während sich bei DF600/Methanol noch

eine remanente Sättigung von 0,15 erreichen lässt, fällt die minimal erreichbare Sättigung bei DF601/Methanol auf unter 0,5.

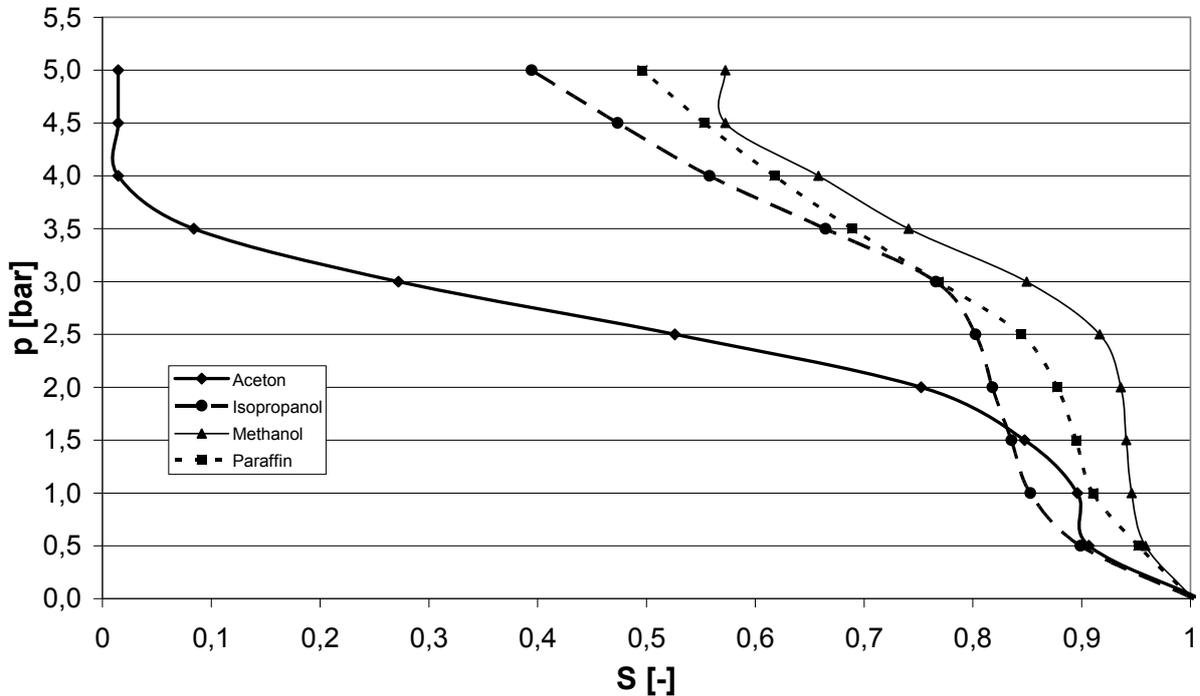


Abbildung 52: Kapillardruckkurve DF602 reine Lösungsmittel

Das hydrophobe Feststoffsystem zeigt ein den beiden hydrophoben Systemen ähnliches Verhalten. Die Alkohole und Paraffin zeigen ein vergleichbares, wenn auch etwas schlechteres Entfeuchtungsverhalten mit DF602.

Aceton lässt sich wie in den beiden vorangegangenen Fällen sehr gut Entfeuchten, dies liegt wohl an dem sehr hohen Dampfdruck. Trotz in dem Dewar vorgelegten Dewar Gefäß und einer gas-undurchlässigen Membran konnte eine Verdunstung von Aceton wohl nicht verhindert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, daß die Entfeuchtung maßgeblich von der im Filtrationsprozess gebildeten Haufwerksstruktur abhängig ist. Die Parameter Polarität und Dielektrizitätskonstante sowie die Benetzung des Feststoffs wirken sich im Entfeuchtungsschritt nur noch indirekt auf das Prozessergebnis aus.

4.5.2 Alumosilikate mit Mischungen von Lösungsmitteln

Auch Mischungen von Lösungsmitteln werden die Entfeuchtung von nichtwässrig gebildeten Haufwerken maßgeblich beeinflussen. Daher werden Entfeuchtungsversuche der Alumosilikate mit Wasser- Methanol Mischungen untersucht.

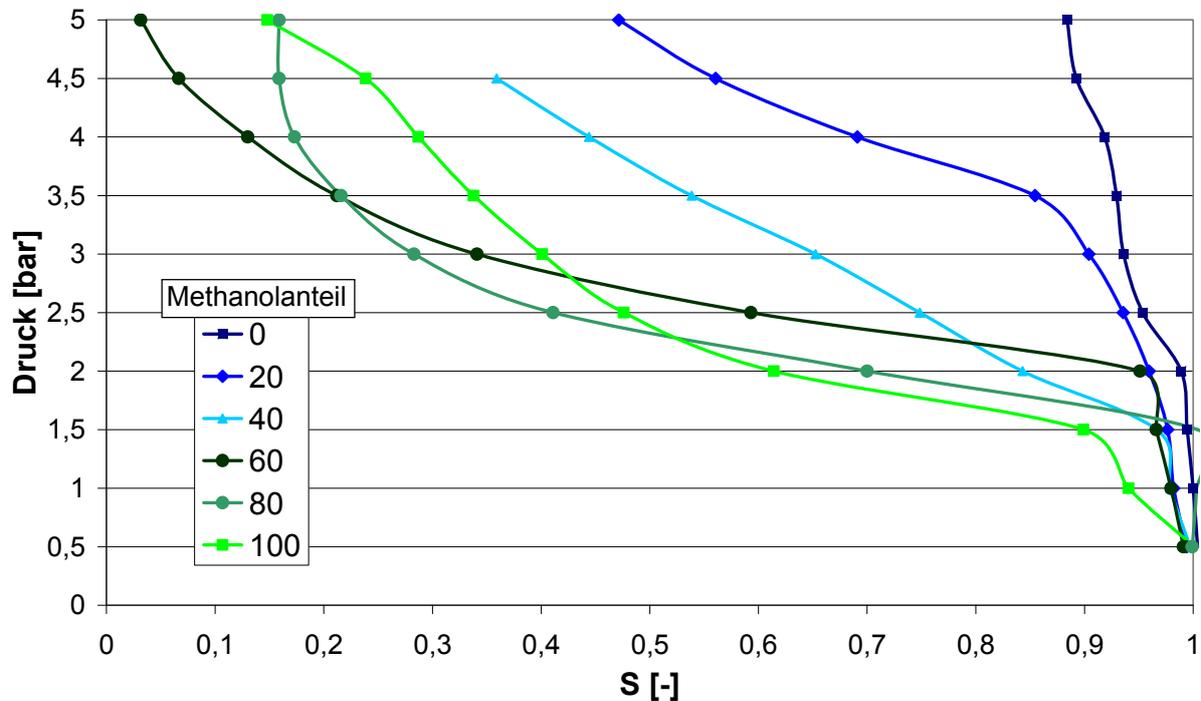


Abbildung 53: Kapillardruckkurve DF600-Wasser/Methanol

In Abbildung 53 sind die Entfeuchtungsergebnisse für das hydrophile Feststoffsystem DF600 aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß die remanente Sättigung mit zunehmendem Methanolanteil abnimmt. Die kleinste Sättigung liegt jedoch nicht bei reinem Methanol, sondern wird bei einem Methanolgehalt von 60% erreicht. Für höhere Methanolgehalte nimmt die remanente Sättigung wieder leicht ab.

Dies ist jedoch nicht der kritische Punkt, welcher in den Filtrations- und Wechselwirkungsparametern zu finden ist. Der bei DF600 gefundene kritische Punkt liegt bei einem Methanolanteil von etwa 30%. Somit bestätigt sich die in Kapitel 4.5.1 getroffene Annahme, daß der Entfeuchtungsprozess nicht wie der Kuchenbildungsprozess von den Partikel-Partikel-Wechselwirkungen direkt determiniert wird, sondern die gebildete Haufwerksstruktur maßgeblich für das Entfeuchtungsergebnis ist.

Der kapillare Eintrittsdruck ist für alle Zusammensetzungen in etwa gleich und bewegt sich zwischen 1,5 und 2 bar.

Das semi-hydrophile Feststoffsystem DF601 zeigt ein ähnliches Verhalten zu DF600. Mit steigendem Methanolanteil nimmt die remanente Sättigung wiederum ab, wie in Abbildung 54 zu erkennen ist.

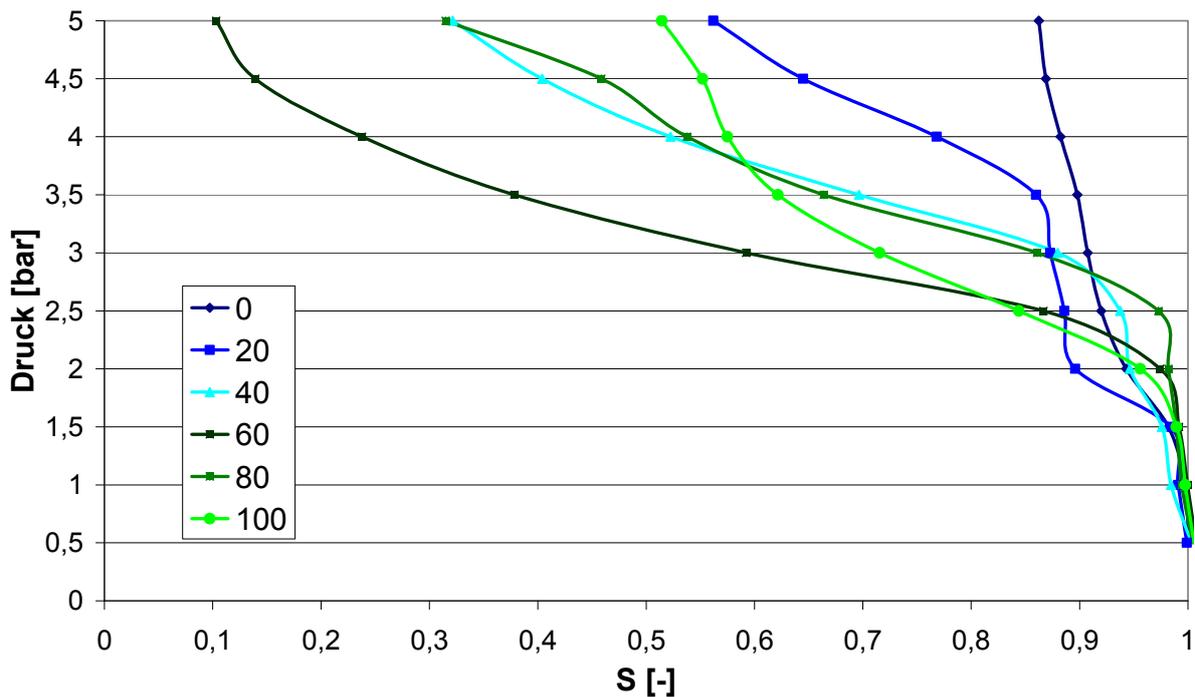


Abbildung 54: Kapillardruckkurve DF601-Wasser/Methanol

Die geringste remanente Sättigung liegt wiederum bei einem Methanolanteil von 60%.

Hier markiert die Zusammensetzung von Wasser/ Methanol 40/60 auch die bei den Filtrationswiderständen, den Porositäten, den Zeta Potentialen sowie im Strukturparameter gefundenen Knickpunkt, siehe Abbildung 41 und Abbildung 42. In allen Fällen ergeben sich von diesem Punkt ausgehend für höhere Methanolanteile deutliche Änderungen mit nur kleinen Änderungen in der Zusammensetzung. Es existiert somit eine kritische Zusammensetzung, deren Überschreitung für den Filtrationsprozess als auch für nachfolgende Prozessschritte gravierende Auswirkungen hat.

Der kapillare Eintrittsdruck liegt etwas höher als beim hydrophoben DF600 und bewegt sich zwischen 1,5 und 2,5 bar.

Ein umgekehrtes Bild zeigt sich bei dem in Abbildung 55 aufgetragenen hydrophoben Feststoff DF602.

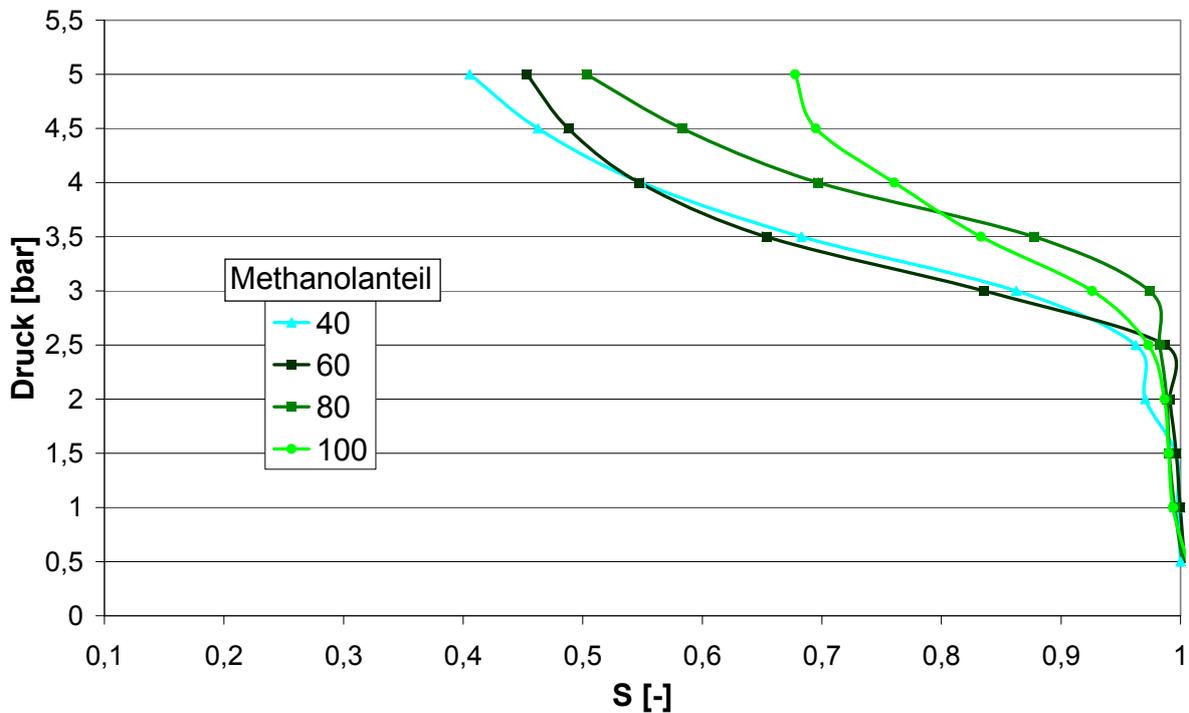


Abbildung 55: Kapillardruckkurve DF602-Wasser/Methanol

Hier nimmt die remanente Sättigung mit steigendem Methanolanteil zu. Die minimal erreichbare Sättigung beträgt 0,4. Suspensionen mit Wasseranteilen größer 60% erlauben keine Suspendierung des hydrophoben Feststoffs.

Der kapillare Eintrittsdruck liegt über den der hydrophilen und semi-hydrophilen Feststoffe und liegt zwischen 2,5 und 3 bar.

Auch hier lässt sich kein direkter Zusammenhang zwischen den Filtrations- und Wechselwirkungsparametern erkennen. Die kritische Zusammensetzung liegt dort bei 60% Methanolanteil (Abbildung 43 und Abbildung 44).

Somit ist auch hier die Struktur des Haufwerks der maßgebliche Faktor.

4.6 Flüssigkeitsadsorption an Feststoffoberflächen

Mittels des in Kapitel 3.8 beschriebenen Verfahrens zur Bestimmung der Flüssigkeitszusammensetzung in Haufwerken wurde für die drei Alumosilikat-Modifikationen die finale Zusammensetzung nach einem Benetzungsversuch bestimmt.

Dabei zeigte sich, daß unabhängig von der Ausgangszusammensetzung, stets ein und dieselbe Endkonzentration im Haufwerk vorliegt, spezifisch für jede Modifikation.

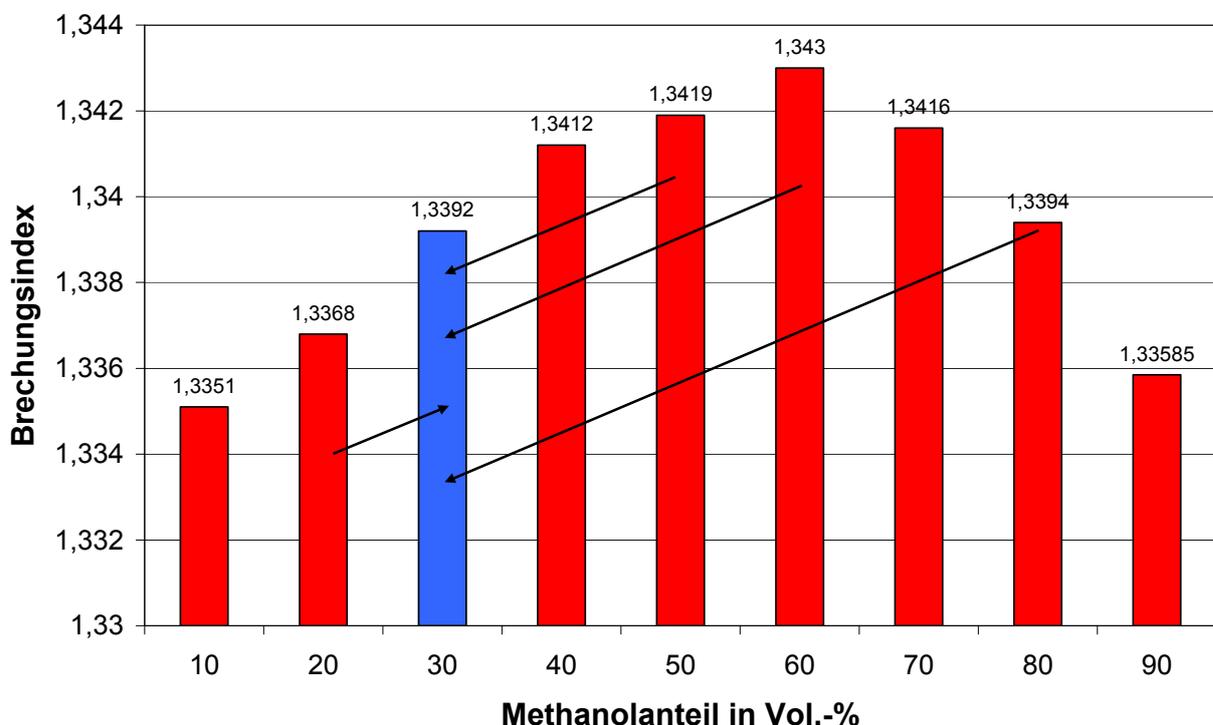


Abbildung 56: Brechungsindexverschiebung DF600-Wasser/Methanol

Die Haufwerksflüssigkeit des hydrophilen Feststoffsystems DF600 am Ende der Benetzungsversuche hat stets die gleiche Zusammensetzung, wie in Abbildung 56 dargestellt ist. Es kommt somit zu einer Entmischung der Haufwerksflüssigkeit im Benetzungsvorgang. Unabhängig von der Ausgangszusammensetzung der Suspensionsflüssigkeit, weist die an den Feststoffoberflächen sorbierte Flüssigkeit stets eine Zusammensetzung von 30% Methanol/ 70% Wasser auf.

Das System nimmt wahlweise mehr Methanol oder mehr Wasser aus, die Endzusammensetzung ist somit unabhängig von der Startzusammensetzung. Diese

Endzusammensetzung ist genau die kritische Zusammensetzung, welche in sämtlichen Filtrations-, Struktur- und Wechselwirkungsparametern den Punkt starker Änderungen markiert, siehe die Abbildungen auf den Seiten 59 und 60.

Ein ähnliches Verhalten zeigt sich bei dem semi-hydrophilen DF601, allerdings mit einer veränderten finalen Zusammensetzung

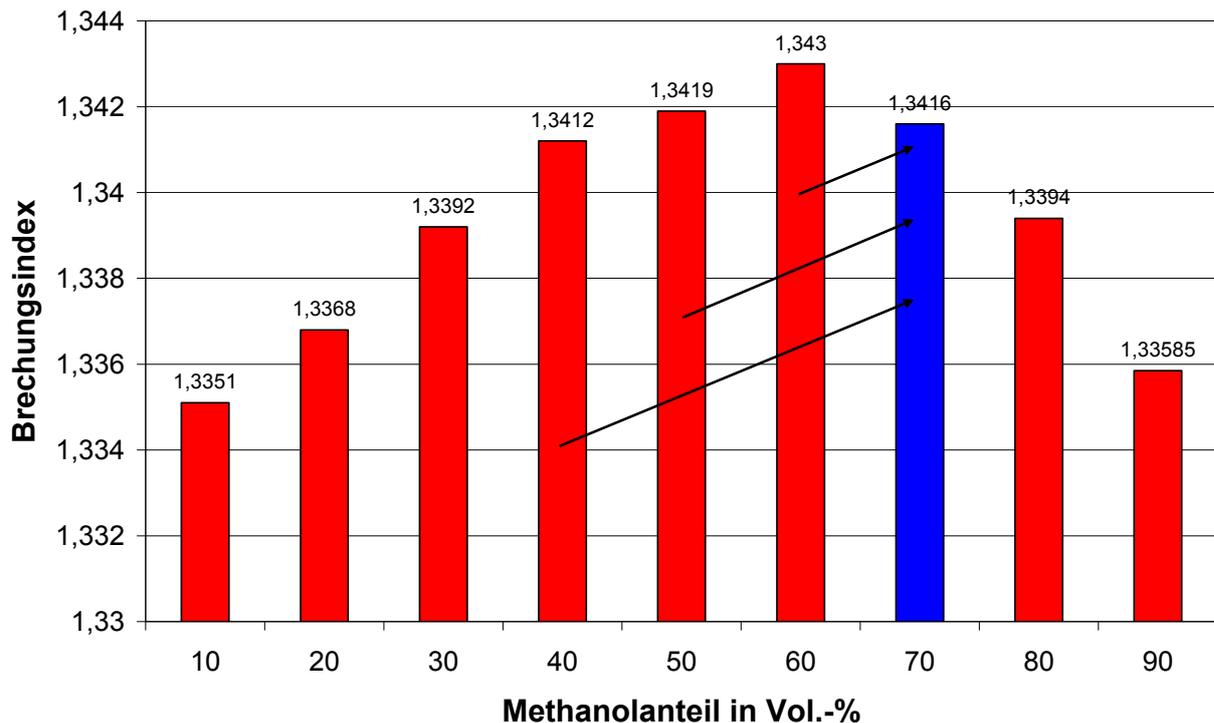


Abbildung 57: Brechungsindexverschiebung DF601-Wasser/Methanol

In Abbildung 57 zeigt sich, daß es ebenfalls zu einer Entmischung der flüssigen Phase kommt, die Zusammensetzung ist jedoch mit 70 Volumenprozent Methanol eine deutlich andere.

Auch hier entspricht diese Zusammensetzung genau der in den Filtrationsversuchen gefundenen kritischen Zusammensetzung, zu welcher sich die Filtrationsparameter stark ändern. Auch das Zeta Potential sowie der Strukturparameter weisen an diesem Punkt wiederum einen Knickpunkt auf, wie Abbildung 41 und Abbildung 42 zeigen.

Auch bei dem hydrophoben Feststoffsystem kommt es zu einer Entmischung der flüssigen Phase. Die finale Zusammensetzung liegt jedoch zwischen der des hydrophilen DF600 und des semi-hydrophilen Feststoffs DF601 (Abbildung 58).

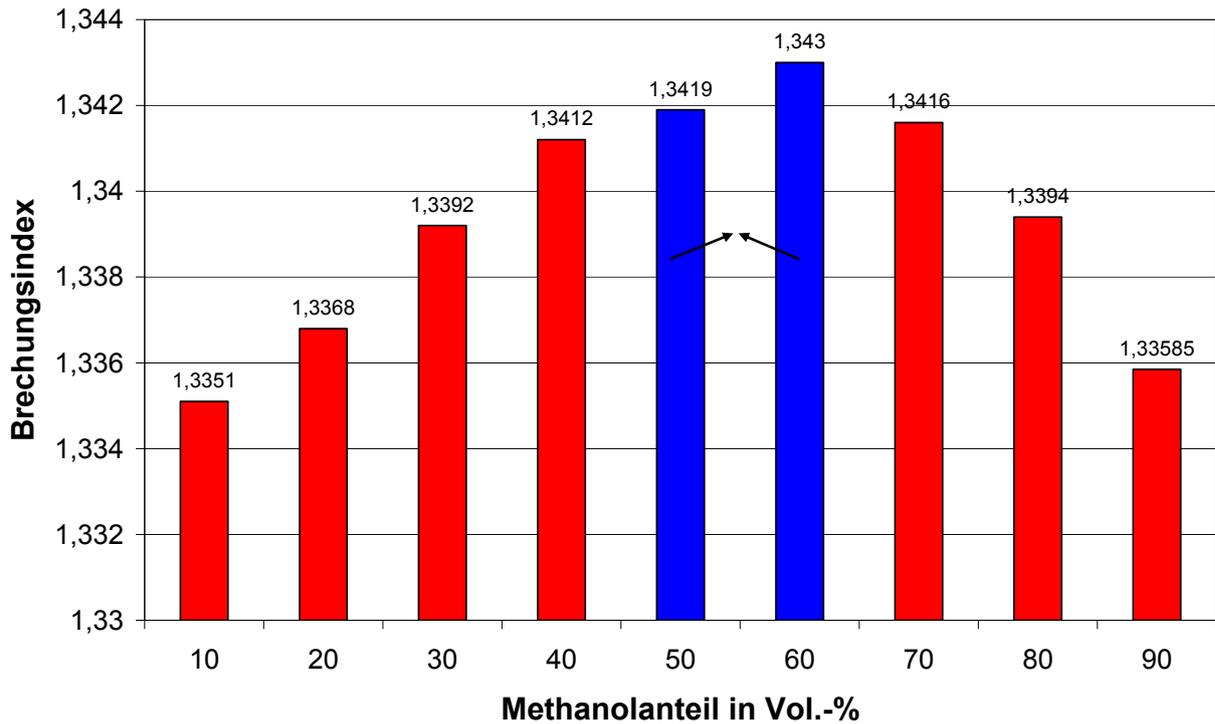


Abbildung 58: Brechungsindexverschiebung DF602-Wasser/Methanol

Hier findet eine Entmischung in beide Richtungen statt, also ist sowohl Wasser als auch Methanolaufnahme möglich. Die finale Zusammensetzung spiegelt wiederum den Punkt des minimalen Filtrationswiderstandes (Abbildung 43) sowie die Minima in Strukturparameter und dem stabilisierenden Zeta Potential wider (Abbildung 44).

Die an den Oberflächen sorbierte Flüssigkeit bzw. deren Zusammensetzung bestimmt somit die Partikel-Partikel-Wechselwirkung und somit sämtliche Filtrationsparameter. Die Zusammensetzung im Bulk der Flüssigkeit spielt bei den sich ausbildenden Wechselwirkungen nur eine nebensächliche Rolle.

5 Zusammenfassung

Die im Rahmen dieses Projektes untersuchten Parameter zeigten sämtlich deutliche Einflüsse auf die Prozessergebnisse von Filtration und Entfeuchtung.

Die bei der Kuchenbildung variierten Parameter Polarität und relative Dielektrizitätskonstante der reinen Suspensionsflüssigkeiten bewirken eine Änderung des Filtrationswiderstandes um bis zu Faktor 6. Es lässt sich jedoch keine mathematische Beziehung zwischen diesen Parametern und den Filtrationswiderständen herstellen. Diese Parameter und die sich damit ändernden Partikel-Partikel Wechselwirkungen sind somit nicht alleinig für die Änderung des Filtrationswiderstandes verantwortlich.

Die Messung der Benetzbarkeit der verwendeten Alumosilikate mittels der Benetzungszelle ergab für die 3 verschiedenen Oberflächenmodifikationen ebenfalls Unterschiede im Benetzungsverhalten. Die daraus berechneten effektiven Randwinkel ließen jedoch keinen direkten Rückschluss auf das Filtrationsverhalten zu.

Die mittels der verschiedenen Kalksteinfraktionen ermittelten Grenzen des Partikelgrösseneinflusses auf die Partikel-Partikel Wechselwirkungen zeigen, daß bis zu einer Partikelgröße von etwa 200 µm der Einfluss der Suspensionsflüssigkeit berücksichtigt werden muss. Erst ab dieser Partikelgröße ist der Einfluss der Partikel-Partikel Wechselwirkungen als vernachlässigbar zu betrachten.

Die Untersuchung von Lösungsmittelmischungen ergab, daß die den Filtrationsprozess bestimmenden Parameter nicht konstant über der Zusammensetzung der Mischung sind. So weist der Filtrationswiderstand bei jeder der drei verschiedenen Alumosilikat-Oberflächenmodifikationen ab einer bestimmten Zusammensetzung der Suspensionsflüssigkeit einen sprunghaften Anstieg auf, wobei die kritische Zusammensetzung für jedes Feststoffsystem eine andere ist. Die gemessenen Wechselwirkungspotentiale zeigen einen dem Filtrationswiderstand folgenden Verlauf. Es finden sich dieselben markanten kritischen Zusammensetzungen. Dies wurde durch eine Untersuchung zur Entmischung der Suspensionsflüssigkeiten ebenfalls bestätigt. Die auf den Feststoffoberflächen sorbierten Flüssigkeitszusammensetzungen entsprachen ebenfalls den kritischen Zusammen-

setzungen. Auch der aus Carman-Kozeny berechnete Strukturparameter k^* weist die identischen Knickpunkte über der Zusammensetzung auf.

Somit kann festgestellt werden, daß eine Zusammensetzung existiert, die zwar für jedes Feststoffsystem verschieden ist, zu welcher sich jedoch der strukturelle Aufbau der Haufwerke grundlegend ändert. Somit haben unter Umständen kleine Auswirkungen in der Zusammensetzung große Auswirkungen auf den Filtrationsprozess. Da in vielen Prozessen keine reinen Flüssigkeiten zum Einsatz kommen, oder, wie bspw. bei einem Waschprozess, verschiedene Zusammensetzungen durchlaufen werden, ist diese kritische Zusammensetzung von großer industrieller Bedeutung. Sie kann bislang jedoch nur experimentell bestimmt und nicht vorhergesagt werden, da sie aus der Summe der verschiedenen Einflussfaktoren resultiert.

Aufgrund dieser Überlagerung ist es bislang nicht möglich, die bestehenden Gesetze zur Filtrationsauslegung um einzelne Wechselwirkungsparameter zu erweitern und den Verlauf des Filtrationsprozesses für nichtwässrige Suspensionsflüssigkeiten vorherzusagen.

Bei den Entfeuchtungsversuchen zeigt sich, daß der Entfeuchtungsprozess maßgeblich durch das im Kuchenbildungsprozess gebildete Haufwerk determiniert wird. Die hydrophilen und semi-hydrophilen Alumosilikate DF600 und DF601 bilden Kartenhaus ähnliche Strukturen aus, während das hydrophobe DF602 eher Strukturen ähnlich einer Ziegelwand ausbildet. Dies führt dazu, daß das hydrophobe Haufwerk die höchsten remanenten Sättigungen und kapillaren Eintrittsdrücke aufweist.

Kommen beim Kuchenbildungsprozess Mischungen von Lösungsmitteln zum Einsatz, so zeigt sich hier ebenfalls eine optimale Zusammensetzung, bei welcher sich die geringste remanente Sättigung erreichen lässt. Diese stimmt jedoch nicht unbedingt mit der kritischen Zusammensetzung im Filtrationsprozess überein.

Der Filtrations- und Entfeuchtungsprozess wird somit von einer Reihe verschiedener Faktoren bestimmt. Die elektrochemischen Eigenschaften der Suspensionsflüssigkeit und die sich dadurch ändernden Partikel-Partikel-Wechselwirkungen haben ebenso

einen entscheidenden Einfluss wie Benetzung der Feststoffpartikel. Von entscheidender Bedeutung ist überdies auch die Oberflächenladung der Feststoffpartikel, da diese in entscheidendem Maße die Strukturbildung mit beeinflussen.

Eine Vorabschätzung der kritischen Zusammensetzung im Filtrationsprozess ist für Flüssigkeitsmischungen durch Ermittlung des Zeta-Potentials möglich.

Es ist gelungen, eine Reihe von Parametern zu identifizieren und zu quantifizieren, welche den Filtrations- und Entfeuchtungsprozess determinieren. Die Einflüsse können jedoch nicht auf einen einzelnen Parameter reduziert werden.

Um einen formelmäßige Zusammenhang herstellen zu können ist daher eine Isolierung einzelner Effekte notwendig.

6 Förderhinweis und Danksagung

Dieses Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF finanziert. Wir bedanken uns für die Förderung.

7 Symbolverzeichnis

A	Filterfläche
A_k	Fläche Kapillare
$A(t)$	benetzte Fläche zum Zeitpunkt t
A_0	Fläche Benetzungszelle
c_V	Volumenkonzentration
g	Schwerebeschleunigung der Erde
h_K	Kuchenhöhe
$H(t)$	kapillare Steighöhe zum Zeitpunkt t
k^*	Strukturparameter
p	Druck
R_M	Filtertuchwiderstand
r_0	Durchmesser Benetzungszelle
r_C	Filtrationswiderstand
$r(t)$	Radius zum Zeitpunkt t
S_V	Volumenspezifische Oberfläche
t	Zeit
U_k	Umfang Kapillare
\dot{V}	Volumenstrom
V_A	attraktives van-der-Waals Potential
V_B	Bornsches Potential
V_L	Flüssigkeitsvolumen
V_R	elektrostatishes Potential
V_S	Feststoffvolumen
V_T	Gesamtpotential

Griechische Buchstaben

α_{Kegel}	Winkel der Kegelschüttung
ε	Porosität
Δ	- differenz
η_L	Viskosität der Flüssigkeit
$\rho\%$	Dichte der prozentualen Zusammensetzung

ρ_s	Feststoffdichte
κ_c	Konzentrationsparameter
σ_l	Oberflächenspannung Flüssigkeit
θ	Benetzungswinkel
\mathcal{G}	Hagenbach-Couette Korrektur
ν	kinematische Viskosität

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Potentialverlauf (links) und Ionenverteilung (rechts) in der starren Doppelschicht nach Helmholtz	12
Abbildung 2: Potentialverlauf (links) und Ionenverteilung (rechts) in der diffusen Doppelschicht nach Gouy-Chapman	13
Abbildung 3: Potentialverlauf (links) und Ionenverteilung (rechts) beim Doppelschichtmodell nach Stern	14
Abbildung 4: Überlagerung von repulsiven und anziehenden WW-Kräften zur Gesamtpotentialkurve.....	15
Abbildung 5: Strukturbildung geladener plättchenförmiger Feststoffpartikel.....	19
Abbildung 6: Unterschiedliche Strukturen der plättchenförmigen Alumosilicat-Feststoffpartikel	20
Abbildung 7: Labornutsche mit Waage und Dewar Auffanggefäß	22
Abbildung 8: Schematischer Aufbau Aufnahme Kapillardruckkurve.....	23
Abbildung 9: Partikelgrößenverteilung Dorkafill Alumosilikate.....	26
Abbildung 10: Struktur hydrophiles Alumosilikat DF600	27
Abbildung 11: Struktur semi- hydrophiles Alumosilikat DF601	28
Abbildung 12: Struktur hydrophobes Alumosilikat DF602.....	29
Abbildung 13: PGV Kalkstein XMF	30
Abbildung 14: PGV Kalkstein 15H-AL	31
Abbildung 15: PGV Kalkstein FW	32
Abbildung 16: Berechnete dynamische Viskosität Wasser – Methanol	34
Abbildung 17: Messprinzip Photonen-Korrelations-Spektroskopie [23]	36
Abbildung 18: Schematischer Aufbau Benetzungszelle	37
Abbildung 19: Umfriereinheit	38
Abbildung 20: Dynamic Contact Angle Meter and Tensiometer	40
Abbildung 21: Plättchenmethode nach Wilhelmy.....	40

Abbildung 22: Oberflächenspannung von Methanol-Wasser- Mischungen	41
Abbildung 23: Apparatur zur Dichtebestimmung	42
Abbildung 24: Experimentell ermittelte Viskosität Wasser-Methanol Mischung	43
Abbildung 25: Experimentell ermittelte Viskosität Isopropanol-Paraffin Mischung....	44
Abbildung 26: Experimentell ermittelte Viskosität Isopropanol-Methanol Mischung .	45
Abbildung 27: Brechungsindex Wasser-Methanol	46
Abbildung 28: Brechungsindex Isopropanol-Paraffin	47
Abbildung 29: Brechungsindex Isopropanol-Methanol	48
Abbildung 30: Brechungsindex Acteon-Chloroform	49
Abbildung 31: Benetzung Dorkafills mit Wasser	50
Abbildung 32: Benetzung Dorkafills mit Methanol	51
Abbildung 33: Benetzung Dorkafills mit Isopropanol	52
Abbildung 34: Benetzung Dorkafills mit Paraffin.....	53
Abbildung 35: Filtrationswiderstände Dorkafills mit reinen Lösungsmitteln	54
Abbildung 36: Strukturparameter Dorkafills mit reinen Lösungsmitteln	55
Abbildung 37: Filtrationswiderstände in Abhängigkeit der Dipolmomente	56
Abbildung 38: Filtrationswiderstände in Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante...	57
Abbildung 39: Filtrationswiderstände und Porositäten DF600- Wasser/Methanol	59
Abbildung 40: Strukturparameter und Zeta Potenzial DF600- Wasser/Methanol	60
Abbildung 41: Filtrationswiderstände und Porositäten DF601- Wasser/Methanol	61
Abbildung 42: Strukturparameter und Zeta Potenzial DF601- Wasser/Methanol	62
Abbildung 43: Filtrationswiderstände und Porositäten DF602- Wasser/Methanol	63
Abbildung 44: Strukturparameter und Zeta Potenzial DF602- Wasser/Methanol	65
Abbildung 45: Filtrationswiderstände Kalksteinfraktionen mit reinen Lösungsmitteln	66
Abbildung 46: Filtrationsergebnisse Kalksteinfraktion XMF-Wasser/Methanol	67
Abbildung 47: Filtrationsergebnisse Kalksteinfraktion 15H-AL-Wasser/Methanol	68
Abbildung 48: Filtrationsergebnisse Kalksteinfraktion FW-Wasser/Methanol	70

Abbildung 49: Vergleich der Filtrationswiderstände der Kalksteinfraktionen	71
Abbildung 50: Kapillardruckkurve DF600 reine Lösungsmittel.....	72
Abbildung 51: Kapillardruckkurve DF601 reine Lösungsmittel.....	73
Abbildung 52: Kapillardruckkurve DF602 reine Lösungsmittel.....	74
Abbildung 53: Kapillardruckkurve DF600-Wasser/Methanol.....	75
Abbildung 54: Kapillardruckkurve DF601-Wasser/Methanol.....	76
Abbildung 55: Kapillardruckkurve DF602-Wasser/Methanol.....	77
Abbildung 56: Brechungsindexverschiebung DF600-Wasser/Methanol	78
Abbildung 57: Brechungsindexverschiebung DF601-Wasser/Methanol	79
Abbildung 58: Brechungsindexverschiebung DF602-Wasser/Methanol	80

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Spezifische Oberflächen und mittlere Partikelgröße Alumosilikate	26
Tabelle 2: Stoffdaten der eingesetzten reinen Flüssigkeiten	32
Tabelle 3: Porositäten der Feststoffschüttungen nach Pressung von 6 bar.....	51
Tabelle 4: Vergleich der Filtrationswiderstände bei gleicher Porosität.....	58

10 Beiträge und Veröffentlichungen

Vortrag „Auswertung der Kuchenbildung t/V für unterschiedliche organische Flüssigkeiten“, Fachausschuss Mechanische Flüssigkeitsabtrennung, Karlsruhe 2006

Vortrag „Flüssigkeitsmischungen als Suspensionsflüssigkeit – Wirkung auf die Filtrationsparameter“ Fachausschuss Mechanische Flüssigkeitsabtrennung, Dresden 2007

Posterbeitrag „Dead End Microfiltration in Organic Solvents“, PARTEC, Nürnberg 2007

Posterbeitrag „Auswirkungen nichtwässriger Flüssigkeitsmischungen auf die Filtrationsparameter bei der kuchenbildenden Filtration“, ProcessNet, Aachen 2007

Chemie Ingenieur Technik 2007, 79, No. 11 „Flüssigkeitsmischungen als Suspensionsflüssigkeit – Wirkung auf die Filtrationsparameter“

DOI: 10.1002/cite.200700128

Posterbeitrag „Influence of Organic Solvents on the Cake Structure in Filtration Processes“, The Role of Structure in Biological, Chemical and Environmental Separations, Costa Rica 2007

Vortrag „Entfeuchtungsverhalten von Haufwerken nichtwässriger Suspensionsflüssigkeiten“ Fachausschuss Mechanische Flüssigkeitsabtrennung, Würzburg 2008

Vortrag „Filtration Properties in Solvent- Water Mixtures“, World Filtration Congress, Leipzig 2008

Posterbeitrag „Filtration Properties in Organic Solvents“, World Filtration Congress, Leipzig 2008

Vortrag „Prozessoptimierung bei Filtration und Entfeuchtung durch Einstellung der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen, ProcessNet, Karlsruhe 2008

Veröffentlichung „Non-aqueous Liquids in Cake Filtration and how they determine the Process Parameters“, in Vorbereitung

11 Anhang

A 1 Vorgehensweise Filtrationsversuch & Kapillardruckkurve

Vorbereitung:

- c_v festlegen
- Masse Feststoff festlegen
- V_L und m_L berechnen
- Suspension ansetzen
- 5 min US
- 30 min entgasen (auf Dampfdruck achten!)
- KBE zusammensetzen- Filtertuch bzw. Membran mit verwendetem LM vorbenetzen!
- Nutsche reinigen
- 5 min US- INTENSIV rühren

Filtrationsversuch:

- Dewar Gefäß auf Waage stellen, Eis vorlegen, tarieren
- Programm WAAGE starten, Dichte eingeben
- Suspension nochmals intensiv rühren
- Suspension einfüllen, Deckel schließen, Druck aufsteuern (in ca.15 sec)

Versuchsende Filtrationsversuch:

Versuch endet, wenn keine Flüssigkeit mehr austritt

Druck abstellen

Programm beenden

Excel Tabelle speichern (Datum, DF60X, LM %, Druck)

KBE abbauen

h_k messen (4· auf Umkreis, 1· mittig)

Filtertuch und Stützgewebe in US

Aluschale wiegen

Kuchen feucht wiegen

Trockenschrank (Temp. Beachten!)

Kuchen trocken wiegen- nächster Tag

Versuchsende Aufnahme Kapillardruckkurve:

Versuch endet, wenn Flüssigkeitsspiegel in Haufwerk eintritt!!!

Druck abstellen

Programm beenden

Excel Tabelle speichern (Datum, DF60X, LM %, Druck)

KBE abbauen

h_k messen (4· auf Umkreis, 1· mittig)

Stützgewebe und Filtertuch auf Filterkuchen

KBE mit Pressstempel zus. Einbauen (Druckschlauch darf NICHT aufliegen!!!)

Programm starten, Voreinstellungen festsetzen, Waage tarieren,

Pressen ins GG

Waagenstand notieren, Waage tarieren

Magnetventil öffnen

Bei Versuchsende: Druck abfahren

KBE abbauen

Aluschale wiegen

Kuchen feucht wiegen

Trockenschrank (Temp. Beachten!)

Kuchen trocken wiegen- nächster Tag

12 Literaturverzeichnis

[1] Addai-Mensah, J. and J. Ralston (2005). "Investigation of the role of interfacial chemistry on particle interactions, sedimentation and electroosmotic dewatering of model kaolinite dispersions." Powder Technology 160(1): 35-39.

[2] Antonini, D., L. Falciola, et al. (2001). "Medium effects, comparability and predictability of pH-standards in aqueous+organic solvent mixtures: behavior of the (ethylene carbonate+water) and (propylene carbonate+water) systems." Journal of Electroanalytical Chemistry 503: 153-158.

[3] Stieß, M., „Mechanische Verfahrenstechnik 2“, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1997

[4] VDI-Richtlinie: VDI 2762

[5] Schwuger, M. J., „Lehrbuch der Grenzflächenchemie“
Georg Thieme Verlag (1996), Stuttgart

[6] Atkins, P. W., „Physikalische Chemie“ VCH Verlagsgesellschaft mbH (1987), Weinheim

[7] Wienberg, R., „Zum Einfluss organischer Schadstoffe auf Deponietone“
AbfallwirtschaftsJournal 2 (1990), Nr.4

[8] von Both, H.D.R.; „Druckfiltration und Eigenschaften von Siliciumcarbid-Suspensionen mit eingelagerten Porenbildnern“,
Dissertation TH Karlsruhe, (2000), 5-9

[9] Izutsu, K.; „Elektrochemistry in Nonaqueous Solutions“, Weinheim, Wiley-VCH, (2002)

[10] De Rooy, N.; de Bruyn, P.; Overbeek, J.T.;
Stability of Dispersions in Polar Organic Media
Journal of Colloid and Interface Science, 75, 2, (1980), 542-554

[11] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R.;
Dispersionen und Emulsionen
Steinkopff, Darmstadt (1997)

[12] Rubio-Hernández, F.J.; Is DLVO Theory Valid for Non-Aqueous Suspensions?
Journal of Non-Equilib. Thermodynamik, 24, (1999), 75-79

[13] L. Svarovsky: Solid-liquid separation part I - particle-fluid interaction,
Butterworths, Kent/England 1990, S.685-696, "Particle-fluid interaction,
thermodynamics of solid-liquid separation

[14] J. A. Sorrentino, Advances in correlating filter cake properties with particle
collective characteristics, Dissertation Universität Karlsruhe, Shaker Verlag, Aachen,
2002, S.72-76, "Models Comparison"

[15] M. Stieß: Mechanische Verfahrenstechnik, Band 2, Springer-Lehrbuch, Berlin
1994, S.62-82, „Durchströmen von porösen Schichten“

[16] H. Schubert: Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe, Band III, Leipzig 1984,
S.71-81 „Modellierung der Filterströmung der Kuchenfiltration und experimentelle
Bestimmung von Prozeßparametern“

[17] Produktspezifikationen der Firma Dorfner

www.dorfner.de → Anwendungen und Produkte → Dispersions- und Silikatfarben →
Alumosilicate → Dorkafill® 600

[18] Atkins, P.W., „Physikalische Chemie“, VCH Verlagsgesellschaft mbH,
Weinheim, 1990

[19] Merck KGaA, Produktspezifikationen

www.merck.de

[20] VDI Wärmeatlas, 9. Auflage 2002, Springer Verlag, DA 27,
Berechnungsmethoden für Stoffeigenschaften

[21] Onken, U., Fischer, K. and Rarey, J., „Estimation of Physical Properties“,
Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, DOI 10.1002/14356007.b01_06,
2005

[22] Schott Instruments GmbH, „Gebrauchsanleitung: Ubbelohde Viskosimeter“, Schott Instruments GmbH (2000), Mainz

[23] Malvern Instruments, „User Manual: Zetasizer Nano Series“
Malvern Instruments Ltd. (2003), Worcestershire

[24] G. Maier, Dr. W. Wailbler, N. Langer
Operating manual DCAT
Dynamic Contact Angle Meter and Tensiometer
Copyright 2005 by DataPhysics Instruments GmbH, Filderstad

[25] J. W. Breitenbach, H. Edelhauser
Über Oberflächenspannung und Grenzflächenüberschuß
in binären flüssigen Mischungen
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien
Eingelangt am 27. Febr. 1953. Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1953

[26] H. Schubert: Kapillarität in porösen Feststoffsystemen,
Springer-Verlag, Berlin, 1982