

**Der Einfluss der Grenzfläche bei der Filterkuchenwaschung  
mit nicht mischbaren Waschflüssigkeiten**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

von M. Sc. Markus Burisch

geboren am 25.12.1987 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr.-Ing Urs Peuker, Freiberg  
Prof. Dr.-Ing Siegfried Ripperger, Kaiserslautern

Tag der Verleihung: 17.12.2019

An dieser Stelle möchte ich einen besonderen Dank aussprechen:

An meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Urs Peuker; Sie gaben mir die Möglichkeit und den Freiraum selbstständig mein Thema zu bearbeiten und halfen mir auch in schwierigen Zeiten mit fruchtbaren Diskussionen meinen Weg nie zu verlieren.

An Herrn Prof. Dr.-Ing. Siegfried Ripperger für die Übernahme des Korreferates.

An Eric; Du bist nie müde geworden meine Arbeit kritisch zu hinterfragen und hast mir so oft neuen Wind gegeben.

An Maren und Frank; Ihr standet immer hinter mir, auch wenn der Weg mit großen Steinen gepflastert war.

An Sophie; Du warst der Anker, der mir unermüdlich und stetig neue Kraft gegeben hat.

An die Studenten, die Kollegen und die technischen Mitarbeiter, die mich unterstützt haben; für offene Ohren, neue Gedanken und fleißige Hände.

DANKE



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b>	<b>VII</b>
<b>SYMBOLVERZEICHNIS</b>	<b>X</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 GRUNDLAGEN</b>	<b>3</b>
2.1 FILTRATION .....	3
2.1.1 Kuchenbildung.....	4
2.1.2 Entfeuchtung.....	7
2.2 FILTERKUCHENWASCHUNG .....	10
2.3 SYSTEMEIGENSCHAFTEN .....	14
2.3.1 Feststoffe.....	14
2.3.2 Flüssigkeiten.....	18
2.3.3 Suspension.....	19
2.3.4 Haufwerk- und Kuchenstruktur.....	20
2.4 GRENZFLÄCHEN UND BENETZUNG DISPERSER SYSTEME .....	23
2.4.1 Oberflächenenergie.....	23
2.4.2 Benetzung.....	27
2.4.3 Kapillarität.....	32
2.5 BENETZUNG UND KAPILLARITÄT IN BEZUG ZUR FILTRATION .....	34
2.5.1 Die Kapillardruckkurve.....	34
2.5.2 Zusammenspiel von Benetzung und Filtration.....	39
2.5.3 Die Umnetzungs-kurve.....	47
2.6 SILANE – AUFBAU UND FUNKTION.....	50



<b>3</b>	<b>MATERIALIEN UND METHODEN</b>	<b>52</b>
3.1	STOFFSYSTEME .....	52
3.1.1	Partikelsystem .....	52
3.1.2	Flüssigkeiten.....	53
3.1.3	Silane .....	54
3.2	SILANISIERUNG ZUR VARIATION ZUR BENETZUNG .....	55
3.3	FESTSTOFFCHARAKTERISIERUNG .....	59
3.3.1	Laserbeugung.....	59
3.3.2	Statische Bildanalyse .....	60
3.3.3	Rasterelektronenmikroskopie.....	61
3.3.4	Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	62
3.3.5	Stickstoffadsorption .....	62
3.3.6	Thermogravimetrische Analyse .....	64
3.3.7	Ellipsometrie.....	64
3.3.8	Goniometrie.....	65
3.4	PROZESSRELEVANTE FLUID- UND SUSPENSIONSCHARAKTERISIERUNG .....	69
3.4.1	Tensiometrie.....	69
3.4.2	Grenzflächenrheometrie.....	71
3.4.3	Sedimentations- und Kompressionsmessung .....	72
3.5	VERSUCHSDURCHFÜHRUNG .....	74
3.5.1	Filtration.....	74
3.5.2	Waschung.....	76
3.5.3	Bestimmung Filtrat- und Retentatkonzentration.....	76
3.5.4	Kapillardruckkurve .....	77
3.5.5	Umnetzungscurve .....	80
<b>4</b>	<b>OBERFLÄCHENKONFIGURATION DER PARTIKELSYSTEME</b>	
	<b>MITTELS SILANEN</b>	<b>84</b>
4.1	VARIATION DER OBERFLÄCHENENERGIE .....	84
4.2	AUSBILDUNG DER SILANSCHICHT .....	88
4.3	KONSISTENZ DER DISPERSEN FESTSTOFFEIGENSCHAFTEN .....	93

---

<b>5</b>	<b>BENETZUNGSEFFEKTE BEI DER WASCHUNG VON FILTERKUCHEN</b>	<b>97</b>
5.1	STRUKTURBILDUNG BEI DER FILTRATION .....	97
5.1.1	Sedimentationseigenschaften .....	98
5.1.2	Filterkuchenbildung .....	101
5.2	KUCHENWASCHUNG .....	104
5.2.1	Kuchenwaschung mit mischbaren Systemen .....	104
5.2.2	Kuchenwaschung mit nichtmischbaren Systemen .....	108
5.2.3	Viskositätsdifferenz .....	111
5.2.4	Nachweis der aufgestellten Theorien.....	116
<b>6</b>	<b>DARSTELLUNG DES WASCHUNGSGLEICHWICHTES ÜBER EINE UMNETZUNGSKURVE</b>	<b>123</b>
6.1	MESSTECHNISCHE ERFASSUNG .....	123
6.1.1	Technische Methode .....	123
6.1.2	Druckmethode .....	126
6.2	HAUPT EINFLUSSPARAMETER AUF DIE UMNETZUNGSKURVE .....	131
6.2.1	Variation der Benetzung .....	131
6.2.2	Variation der Partikelform.....	134
6.2.3	Variation der Partikelgröße.....	137
6.3	VERGLEICH: UMNETZUNGS- UND KAPILLARDRUCKKURVEN .....	140
<b>7</b>	<b>SCHLUSSWORT</b>	<b>148</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>151</b>
	<b>ANHANG</b>	<b>A</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 kuchenbildende Filtration.....	4
Abbildung 2-2 $t/V$ - $V$ Diagramm.....	7
Abbildung 2-3 $S$ - $t$ Diagramm.....	8
Abbildung 2-3 Trockenblasen eines Filterkuchens mit Schrumpfrissbildung [17]	9
Abbildung 2-5 Schematische Darstellung einer Waschkurve ( $c$ im Filtrat) .....	12
Abbildung 2-5 Kugelschüttung ohne und mit wirkenden Haftkräften.....	21
Abbildung 2-6 Flüssigkeitsanteile im Haufwerk .....	22
Abbildung 2-7 Ausbildung einer Phasengrenze .....	24
Abbildung 2-8 Grenzphase Wasser/Alkan nach FOWKES [37].....	25
Abbildung 2-9 Kontaktwinkel .....	28
Abbildung 2-10 Goniometrie realer Oberflächen nach Hideo et al. [52] .....	30
Abbildung 2-11 Einfluss der Oberflächenenergie auf die Abscheidung.....	32
Abbildung 2-12 Kapillaradhäsion und -depression .....	33
Abbildung 2-13 Porendurchmesser als Funktion des Kapillardrucks.....	37
Abbildung 2-14 Kapillardruckkurve nach Schubert [63].....	38
Abbildung 2-15 Haufwerke mit verschiedenen Verdichtungszuständen.....	40
Abbildung 2-16 Phasenverteilung im Haufwerk nach BEAR [66] .....	41
Abbildung 2-17 Mehrphasige Strömung poröser Medien nach DULLIEN [68]....	42
Abbildung 2-18 Waschung eines Porensystems.....	43
Abbildung 2-19 Viskoses Fingering bei sinkender Kapillarzahl .....	46
Abbildung 2-20 Viskoses Fingering - Viskositätsverhältnis .....	46
Abbildung 2-21 Modellvorstellung der Umnetzungscurven .....	48
Abbildung 2-22 Kapillardruckkurven verschiedener Schüttungen aus [77].....	49
Abbildung 2-23 Silanisierung schematisch .....	51
Abbildung 3-1 Rasterelektronenmikroskopie der Feststoffe.....	53

---

Abbildung 3-2 Kornformbestimmung - Bildanalyse .....	61
Abbildung 3-3 A) Aufbau Ellipsometer B) Reflexion an Probe nach [98, 99] ...	64
Abbildung 3-4 Kontaktwinkelmessgerät.....	66
Abbildung 3-5 Schematische Darstellung der WILHELMY-Plattenmethode.....	69
Abbildung 3-6 Messgeometrien der Grenzflächenrheologie nach [110].....	71
Abbildung 3-7 Messgeometrie Bikonus.....	72
Abbildung 3-8 Dispersionsanalyse im Zentrifugalfeld.....	73
Abbildung 3-9 Filtrations- und Wascheinheit nach VDI 2762 .....	75
Abbildung 3-10 Aufnahme der Kapillardruckkurve (exemplarisch) .....	79
Abbildung 3-11 Vorgehensweise Aufnahme Umnetzungscurve .....	81
Abbildung 4-1 EDS Analyse .....	85
Abbildung 4-2 BET Oberfläche und Anteil an der inneren Oberfläche (DH) ...	89
Abbildung 4-3 Schichtdicken beschichteter Siliziumwafer (Ellipsometrie) .....	92
Abbildung 4-4 Partikelgrößenverteilung der Ausgangsprodukte .....	94
Abbildung 4-5 Partikelgrößenkennwerte nach Beschichtung.....	94
Abbildung 4-6 Zirkularitätsverteilung der verwendeten Materialien.....	96
Abbildung 5-1 Porosität im Erdschwerefeld.....	98
Abbildung 5-2 Messung der Sedimenthöhe im Zentrifugalfeld .....	99
Abbildung 5-3 Kompressionsverhalten der Sedimentstrukturen.....	100
Abbildung 5-4 Kuchenwiderstände der beschichteten DH .....	101
Abbildung 5-5 Porositäten der beschichteten Aluminosilikate.....	102
Abbildung 5-6 Kuchenhöhen der beschichteten DF H, $\theta_{\max, H_2O} = 111^\circ$ .....	103
Abbildung 5-7 Massestrom während der Waschung ( $C_3H_8O$ , DH – $H_2O$ ) .....	105
Abbildung 5-8 Waschkurven mischbarer Systeme.....	106
Abbildung 5-9 Waschkurven nicht mischbarer Systeme .....	108
Abbildung 5-10 Viskositätseinfluss - Filtration .....	112
Abbildung 5-11 Viskositätseinfluss bei der Waschung .....	114
Abbildung 5-12 Grenzflächenviskositäten der Wasser-Alkan-Systeme .....	117

---

Abbildung 5-13 Prinzip-Skizze der Rührversuche .....	118
Abbildung 5-14 Kapillare beim Waschen nichtmischbarer Flüssigkeiten .....	120
Abbildung 5-15 kapillarer Eintrittsdruck - theoretisch .....	121
Abbildung 6-1 Aufnahme einer technischen Umnetzungscurve.....	124
Abbildung 6-2 Waschkurven bei Variation des Waschdrucks .....	125
Abbildung 6-3 Grenzdruck am Beispiel Isooctan/Wasser .....	130
Abbildung 6-4 Umnetzungscurven bei Einfluss der Beschichtung.....	132
Abbildung 6-5 Umnetzungscurven bei Einfluss der Partikelform.....	135
Abbildung 6-6 Umnetzungscurven bei Einfluss der Partikelgröße.....	137
Abbildung 6-7 Umnetzungs- / Kapillardruckkurven – Benetzung.....	140
Abbildung 6-8 Umnetzungs- / Kapillardruckkurven – Morphologie.....	143
Abbildung 6-9 Grenzen der Kapillarpenetration bei am Beispiel F8261.....	146
Abbildung A1 Agglomerationsverhalten .....	E
Abbildung A2 BET Isotherm Linear Plot.....	G
Abbildung A3 BET Oberfläche und t-Plot nach HARKINS und JURA .....	H
Abbildung A4 Bestimmung der Grenzflächenviskosität .....	J
Abbildung A5 Kraft-Weg-Kurve / Bestimmung der Grenzflächenposition .....	K
Abbildung A6 Skizze zum Kräftegleichgewicht am unteren Konus.....	K
Abbildung A7 Kräftegleichgewicht am Bikonus.....	L
Abbildung A8 Skizze zum energetischen Gleichgewicht an dem Konus.....	M
Abbildung A9 Energetisches Gleichgewicht .....	N
Abbildung A10 Skizze zur Berechnung der Flüssigkeitspegelerhöhung .....	O
Abbildung A11 Zeitabhängigkeit des statistischen Kontaktwinkels .....	P
Abbildung A12 Kontaktwinkel bei Variation der Silankonzentration .....	Q

---

# Symbolverzeichnis

## Lateinische Buchstaben

<i>a</i>	-	Ellipsenachse
<i>a<sub>z</sub></i>	ms <sup>-2</sup>	Beschleunigung im Zentrifugalfeld
<i>A</i>	m <sup>2</sup>	Fläche, Oberfläche
<i>b</i>	-	Achsenabschnitt
<i>b</i>	m	Breite
<i>Bo</i>	-	Boussinesq-Zahl
<i>c</i>	-	Konzentration, Konzentrationsverhältnis
<i>C</i>	-	Zirkularität
<i>Ca</i>	-	Kapillarzahl
<i>d</i>	m	Durchmesser, Dicke
<i>D</i>	m	Charakteristischer Partikeldurchmesser
<i>E</i>	-	Elongation
<i>f</i>	-	Flächenanteil
<i>F</i>	N	Kraft
<i>h</i>	m	Höhe
<i>K*</i>	-	Kompressionskoeffizient
<i>l</i>	m	Länge
<i>m</i>	kg	Masse
<i>M</i>	Nm	Moment
<i>M</i>	-	Viskositätsverhältnis

---

$n$	-	Brechungsindex
$p$	$\text{Nm}^{-2}$	Druck
$Q$	%	Verteilungssumme, Beladung
$r$	m	Rauheit
$r$	m	Radius
$r_C$	$\text{m}^{-2}$	Filterkuchenwiderstand
$R$	-	Aspektverhältnis, Reflexionskoeffizient, Restgehalt
$R_M$	$\text{m}^{-1}$	Filtermediumwiderstand
$Re$	-	Reynoldszahl
$S$	-	Solidität, Sättigung
$t$	s	Zeit
$U$	m	Umfang
$u$	$\text{ms}^{-1}$	Geschwindigkeit
$V$	$\text{m}^3$	Volumen
$W$	-	Waschverhältnis
$x$	m	Partikelgröße

---

**Indizes**

A, ad	Adsorption
BA20, BA50	Balotinis $x < 20 \mu\text{m}$ , $x < 50 \mu\text{m}$
BET	BET (BRUNAUER-EMMETT-TELLER)
C	Rauheitsanpassung nach CASSIE und BAXTER
DF, DH	Aluminosilikat fein (DF), grob (DH)
F	Filtrat, Filtration, Feststoff
G	Gas
H	Hohlraum
k	konvex
K	Kuchen
Kap	Kapillar
L	Liquid
m	Masse
max	maximal
P	Pore, Partikel, polar
PF	Porenflüssigkeit
r	Rauheit
S	Solid, Schicht, Oberfläche
Sch	Schüttung
St	Stokes
V	Volumen
W	Wasser, Wilhelmy
WF	Waschflüssigkeit
32	Sauterdurchmesser



---

**Griechische Buchstaben**

$\gamma$	$\text{Nm}^{-1}$	Oberflächenenergie
$\dot{\gamma}$	$\text{s}^{-1}$	Schubzahl
$\Delta$	-	Phasenverschiebung
$\varepsilon$	-	Porosität
$\eta$	$\text{Nsm}^{-2}$	Dynamische Viskosität
$\theta$	°	Kontaktwinkel
$\kappa$	-	Konzentrationsparameter
$\lambda$	m	Wellenlänge
$\nu$	$\text{m}^2\text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
$\rho$	$\text{kgm}^{-3}$	Dichte
$\sigma$	$\text{Nm}^{-1}$	Oberflächenspannung
$\tau$	$\text{Nm}^{-1}$	Schubspannung
$\tau$	-	Umwegfaktor
$\Psi$	-	Amplitudenverhältnis
$\omega, \Omega$	$\text{s}^{-1}$	Winkelgeschwindigkeit

# 1 Einleitung

Die mechanische Fest/Flüssig-Trennung gehört zu den Grundoperationen der Verfahrenstechnik. Die anschließende Waschung eines dispersen Materials findet industriell ein breites Anwendungsfeld. Ziel ist die Entfernung von Verunreinigungen oder die Rückgewinnung der eingeschlossenen Flüssigkeit als Wertstoff. Bisherige Laboruntersuchungen beschränken sich weitestgehend auf das Auswaschen mit in der Porenflüssigkeit gelösten Komponenten (z.B. Salzlösungen). Das Auswaschen organischer Flüssigkeiten aus einem Filterkuchen durch Wasser zeigt bei einer Vielzahl von Stoffkombinationen hingegen deutliche Abweichungen vom bekannten Verhalten. *Flushing* als spezielle Art der Verdrängungswäsche in Filterkuchenstrukturen behandelt die mechanische Verdrängung durch eine zu der Porenflüssigkeit chemisch differenten Flüssigkeit. Praxisrelevanz besteht beispielsweise bei der Aufreinigung nach Extraktionsprozessen, der Aufbereitung in der Agrar-, Erdölindustrie und von Flotationsrückständen, der Waschung von organischen Feststoffen (Kohle, Graphit), der Wirkstoffproduktion in der Pharmaindustrie als auch bei Lösungsmittelwechseln in mehrstufigen Synthesen der Feinchemie [1-4].

Zahlreiche Einflussfaktoren, beispielhaft klassifiziert in Materialeigenschaften (Dichte, Partikelgröße, -form und Oberfläche des Feststoffes sowie Viskosität, Dichte und chemische Struktur der Flüssigkeit) und Dispersitätseigenschaften werden bei der Waschung von Haufwerken in der Literatur diskutiert [5-8]. Für den Spezialfall, dass Waschflüssigkeit und Mutterflüssigkeit nicht mischbar sind, müssen neue physikochemische Aspekte zusätzlich in die Betrachtungen einbezogen werden. Grenzflächenkräfte können dabei eine entscheidende Rolle spielen. Die sich aufgrund der Nichtmischbarkeit ausbildende charakteristische Flüssig/Flüssig-Phasengrenze zwischen Wasch- und Porenflüssigkeit lässt vor allem die Benetzungseigenschaften im Dreiphasensystem prozessbestimmend

werden, da bei Wasch- und Porenflüssigkeit unterschiedliche Randwinkel zum Feststoff vorliegen. Bislang haben sich diese Untersuchungen einem wissenschaftlich-technischen Zugang weitgehend verschlossen oder wurden eher theoretisch betrachtet [9-12].

Die vorliegende Arbeit stellt den Einfluss der Benetzungseigenschaften während der Auswaschung eines Partikelsystems, welches durch Filtration gebildet wurde, in den Mittelpunkt. Als zentraler Einflussparameter dient hierbei die Benetzung. Mit Hilfe einer geeigneten Stoffkombination und deren Modifizierung hinsichtlich der Benetzungseigenschaften werden systematisch verschiedene Grenzfälle untersucht und deren Auswirkung auf den Prozess gezeigt.

Die Modifizierung umfasst das Aufbringen von Silanschichten auf das Primärpartikelsystem. Dies konnte erfolgreich mit verschiedenen Silanverbindungen durchgeführt werden, sodass unterschiedliche Benetzungseigenschaften der Oberfläche erzeugt werden konnten. Eine umfangreiche Analyse des beschichteten Feststoffsystems zeigt auf, dass granulometrische Eigenschaften bei der Modifizierung nicht prozessrelevant verändert werden. Auf der Grundlage von silanisierten Materialien kann bewiesen werden, dass die Waschung mit nichtmischbaren Flüssigkeiten stark von der Benetzung der Phasen abhängt. Darüber hinaus wird eine Methodik vorgestellt, die es basierend auf den Methoden der Kapillardruckkurve erlaubt, das Gleichgewicht der Waschung mit nichtmischbaren Flüssigkeiten darzustellen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Filtration

Die Grundlage der im Mittelpunkt der Untersuchung stehenden Filterkuchenwaschung bildet die Filtration. Sie beschreibt einen Prozess der mechanischen Fest/Flüssig-Trennung, bei dem ein für die Flüssigkeit durchlässiges Medium als Trennmittel fungiert. Auf Grundlage des Abscheidemechanismus lässt sich die Filtration in die Grundformen der Tiefenfiltration und der Oberflächenfiltration unterscheiden. Bei der Tiefenfiltration sind die Feststoffteilchen deutlich kleiner als die Poren des Filtermediums. Sie werden durch die Fluidbewegung an das Medium transportiert, dort abgeschieden und bleiben aufgrund von Van-der-Waals-Kräften und Elektrostatik haften. Die Oberflächenfiltration beschreibt eine Abscheidung von Partikeln an der Oberfläche des Filtermediums. Dabei wird weiterhin zwischen der kuchenbildenden Filtration und der Querstromfiltration unterschieden.

Bei der Querstromfiltration wird die Suspension parallel zu einer Membran gefördert und das Permeat quer zur Fließrichtung abgezogen. Eine Kuchenbildung wird durch die hohen Scherkräfte aufgrund der hohen Pumpgeschwindigkeit vermieden. Bei der, im Rahmen der Arbeit untersuchten, kuchenbildenden Filtration hingegen, wird ein Filtermedium von einer Suspension angeströmt und eine Haufwerksstruktur gebildet. In dieser können die Vorgänge der Filterkuchenwaschung untersucht werden.

### 2.1.1 Kuchenbildung

Bevor eine Waschung der Filterkuchenstruktur erfolgt, gilt es diese für Modellversuche realitätsnah zu bilden. Dies wird durch eine kuchenbildende Filtration erreicht, in dem als treibendes Potential ein Differenzdruck wirkt. Durch Aufbringen von Unter- bzw. Überdruck (hyperbare Filtration) wird dies ermöglicht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird die hyperbare Filtration nach VDI 2762 [13] verwendet. Hierbei kann die Druckgrenze der Filtration mit Unterdruck (technisch realisierbares Vakuum von 0,75 bar) deutlich überschritten werden.

Das Prinzip der kuchenbildenden Filtration ist die mechanische Abtrennung von Feststoff und Flüssigkeit. Das Filtermedium hat zu Beginn der Filtration die Aufgabe, die Kuchenbildung einzuleiten. Im weiteren Filtrationsverlauf verliert es aber die eigentliche Funktion der Abscheidung, da der Filterkuchen anwächst und selbst als Sperrschicht für neu ankommende Feststoffteilchen fungiert. Vielmehr dient es fortan dazu, den Kuchen zu tragen (vgl. Abbildung 2-1).

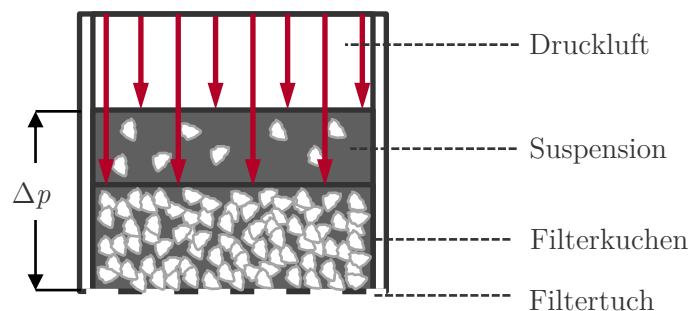


Abbildung 2-1 kuchenbildende Filtration

Die Filtration kann unter konstantem Volumenstrom oder bei konstantem Druck durchgeführt werden. Die Filtration unter konstantem Volumenstrom bedarf aufgrund der steigenden Kuchenhöhe und dem damit verbundenen Steigen des Durchströmungswiderstandes einer stetigen Erhöhung der Druckdifferenz. Wird

der Druck konstant gehalten, sinkt üblicherweise der Volumenstrom mit steigender Prozessdauer.

### Filtrationsprozessanalyse

Um die Filtrierbarkeit von Suspensionen in einem Prozess zu bewerten, nutzt man die Kenngrößen Filterkuchenwiderstand  $r_C$  und Filtermedienwiderstand  $R_M$ . Im Folgenden wird daher kurz auf die Herleitung dieser Kenngrößen eingegangen.

Für eine laminare Rohrströmung durch eine Kapillare, als Näherung an einen Porenkanal, gilt nach HAGEN-POISEUILLE mit dem Rohrquerschnitt  $A$ , dem Volumen  $V$ , dem Rohrradius  $r$ , der Rohrlänge  $l$ , der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Druckdifferenz zwischen Anfang und Ende der Kapillare  $\Delta p$  Gleichung (1).

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8 \eta l} \quad (1)$$

Eine gerade Kapillare kann die Struktur im Filterkuchen aufgrund von Tortuosität<sup>1</sup>, variierenden Durchmessern und Kanalbildungen nicht ausreichend beschreiben. DARCY führt den Zusammenhang zwischen Strömungsgeschwindigkeit und Druckverlust in einer Schüttung ein [14]. Somit kann der Volumenstrom im Filterkuchen durch Verbinden der beiden Gesetzmäßigkeiten betrachtet werden. Der Widerstand setzt sich aus dem Filterkuchenwiderstand  $r_C$  und Filtermedienwiderstand  $R_M$  zusammen. Zudem werden die Filterfläche  $A_F$  und die Kuchenhöhe  $h_K$  in die Gleichung mit einbezogen.

---

<sup>1</sup> Die Tortuosität kennzeichnet den Gewundenheitsgrad der Poren in porösen Materialien.

$$\dot{V} = \frac{A_F \Delta p}{\eta_L (r_C h_K + R_M)} \quad (2)$$

Unter Einführung des Konzentrationsparameters  $\kappa$  mit der Volumenkonzentration  $c_V$  und der Kuchenporosität  $\varepsilon$  aus Gleichung (3) und Einsetzen und Umformen von Gleichung (2) erhält man die Grundgleichung der kuchenbildenden Filtration unter konstantem Druck (Gleichung (4)).

$$\kappa = \frac{c_V}{1 - \varepsilon - c_V} = \frac{h_K A_F}{V_L} \quad (3)$$

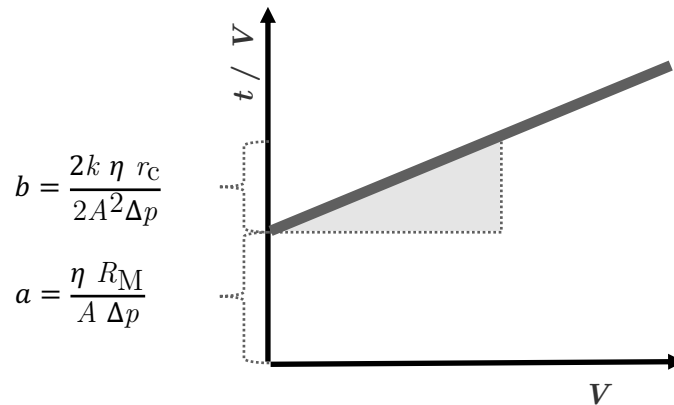
$$\frac{t}{V} = \frac{\kappa \eta_L r_C}{2 A^2 \Delta p} V + \frac{\eta_L R_M}{A \Delta p} \quad (4)$$

In einem Koordinatensystem  $\Delta t/V$  über  $V$  beschreibt diese Gleichung eine Gerade, über die der Filterkuchenwiderstand  $r_C$  mit Hilfe der Steigung  $m$  und der Filtermedienwiderstand  $R_M$  über den Achsenabschnitt  $b$  bestimmt werden kann.

$$m = \frac{\eta_L}{\Delta p A^2} \left( \frac{1}{2} r_C k \right) \quad (5)$$

$$b = \frac{\eta_L}{\Delta p A} R_M \quad (6)$$

Die Bewertung der Filtrierbarkeit von Suspensionen geschieht unter Aufnahme des  $t/V$ - $V$ -Diagramms (Abbildung 2-2) nach VDI-Richtlinie 2762 [13]. Die Methodik wird in Kapitel 3.5.1 näher beschrieben.

Abbildung 2-2  $t/V$ - $V$  Diagramm

Neben den in Gleichung (4) aufgeführten Variablen gibt es eine Vielzahl von Parametern, die Einfluss auf die Filtration nehmen. Nach ESSER [15] und GASPER [16] ist die Gesamtheit aller Einflussparameter zu unterteilen in die Apparateigenschaften, die Anforderungen an das Produkt, die Verfahrens- bzw. betrieblichen Bedingungen (Betriebsdruck, Druckdifferenz, Filtrationsgeschwindigkeit), die Materialeigenschaften (Porengeometrie, Porengrößenverteilung, -volumen, Oberflächenbeschaffenheit der Poren, Eigenschaften des Filtermediums, Partikelform und der Größenverteilung, Viskosität und Verformbarkeit der Partikel), die Wechselwirkungen zwischen Filtermedium und Suspension (Grenzflächenwirkungen zwischen Filtermedium und Suspension, elektrostatische und kinetische Wechselwirkungen sowie sonstige physikalische Wechselwirkungen (Oberflächenspannung, etc.)) und die Art der Flüssigkeitsströmung [16]. Auf die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Variablen wird in Kapitel 2.3 näher eingegangen.

### 2.1.2 Entfeuchtung

Nach der abgeschlossenen Kuchenbildung wird der Filterkuchen weiter mit Gasdruck beaufschlagt, um die Reduktion des Flüssigkeitsgehalts in der Kuchenstruktur und damit der Sättigung zu unterstützen (siehe Gleichung (30)).



Dabei ist in 3 Phasen zu unterscheiden (vgl. Abbildung 2-3). In Phase (I), dem Plug Flow wird der Anteil an Flüssigkeit in den Poren kolbenartig verdrängt. Eine deutliche Verringerung der Sättigung in der Kuchenstruktur ist zu verzeichnen. Während der 2-Phasen-Strömung (II) strömen sowohl Flüssigkeits- als auch Gasstrom durch den gesamten Filterkuchen. Eine Verdrängung von Flüssigkeitsanteilen wird hier vergleichsweise über einen größeren Zeitrahmen und mit einer geringeren Sättigungsänderung vermerkt. In der Trocknungsphase (III) ist keinerlei mechanische Verdrängung zu erwarten. Die Flüssigkeitsanteile aller frei zugänglichen Poren wurden bereits verdrängt und der durchströmende Gasstrom führt ausschließlich zu sekundären Trocknungseffekten.

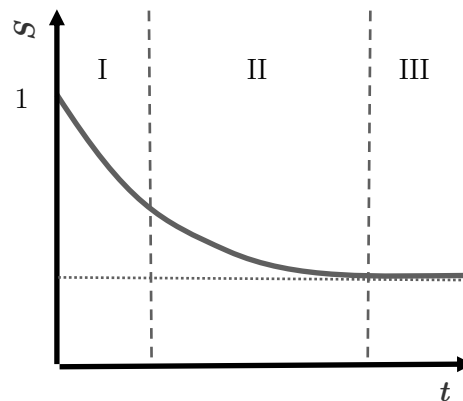


Abbildung 2-3  $S-t$  Diagramm

Wird ein gesättigter Filterkuchen mit Druckluft entfeuchtet, so ergibt sich eine Druckverteilung über den Phasen. Der Gasdruck wird von oben nach unten abgebaut. An freien Zwickelflächen wirkt der Druck auf die Flüssigkeit, sodass diese verdrängt wird. Ein Teil wird jedoch an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit durch die Flüssigkeitsmenisken aufgefangen, sodass der wirksame Druck in der Flüssigkeit stets kleiner ist als der Gasdruck. Die Differenz wird vom Feststoffgerüst aufgefangen, was häufig zur Komprimierung des Porenraums führt. Durch die Entfeuchtung des Kuchens kann es zudem zur Änderung der Struktur und zu einer Schrumpfrissbildung kommen [17].

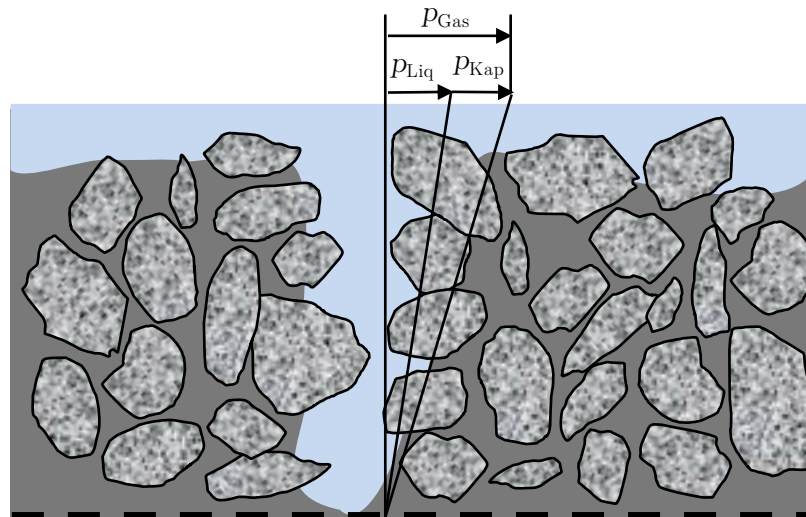


Abbildung 2-4 Trockenblasen eines Filterkuchens mit Schumpfrissbildung [17]

Diese ist auf eine Schrumpfung des Haufwerks beim Flüssigkeitsentzug zurückzuführen. Zu große Feuchtegradienten bedingen einen Spannungsanstieg aufgrund der nun nur noch in Teilbereichen wirkenden Kapillarkräfte und einer Überschreitung der Materialfestigkeit des Kuchens, was zu Rissen im System führt. Wird eine Filterkuchenwäsche im Anschluss an die Entfeuchtung durchgeführt, fließt in Folge dessen die Waschflüssigkeit durch die gebildeten Rissporen. Dadurch tritt der sich im Kuchen aufbauende Waschdruck nur noch geschwächt auf. Porenflüssigkeit in kleineren Poren kann somit nicht verdrängt werden. Risse führen daher zu einem erhöhten Gasverbrauch, steigenden Prozesskosten und begrenzen den Entfeuchtungsvorgang.

Im Allgemeinen gelten die Filtration und die Entfeuchtung als abgeschlossen, sobald die Trocknungsphase erreicht wurde. Eine geringere Endfeuchte ist bei gleicher Druckdifferenz anschließend nicht mehr durch mechanisches Verdrängen erreichbar.

## 2.2 Filterkuchenwaschung

Oftmals ist keine vollständige Trennung von Flüssigkeit und Feststoff möglich, weshalb industriell häufig eine thermische Trocknung angeschlossen wird, um die verbliebenen Flüssigkeitsreste zu entfernen. So sind beispielsweise notwendige Substanzen spezieller Synthesewege unerwünscht, hinderlich oder für den Endnutzer gefährlich. Meist handelt es sich dabei allerdings um gelöste Verunreinigungen, die während der Kuchenbildung in dem Filterkuchen eingeschlossen werden und als schwerflüchtige Restbestandteile nach der Trocknung zurückbleiben. Statt einer Trocknung wird daher oftmals eine mechanische Verdrängung durch eine Filterkuchenwaschung angewandt. Die Waschung dient im Allgemeinen der Entfernung von Mutterlösung aus dem Filterkuchen, um den Kuchen zu reinigen oder die Flüssigkeit zu gewinnen. Prinzipiell muss unterschieden werden, ob es sich bei der Verunreinigung um in der Flüssigkeit gelöste bzw. verteilte Bestandteile oder die Flüssigkeit selbst handelt. Beide Fälle sollten differenziert betrachtet werden. Bezieht man sich auf die in der Suspensionsflüssigkeit gelösten Substanzen, so ist bereits eine breite Datenbasis in der Literatur [5, 18-23], speziell für das Auswaschen von Salzen, vorhanden. Setzt man allerdings die Suspensionsflüssigkeit selbst in den Mittelpunkt, so finden sich nur eng begrenzte Beschreibungen des eigentlichen Vorgangs, insbesondere für die Waschung mittels nicht mischbarer Flüssigkeiten.

### **Die Resuspendierungs- und Durchströmungswäsche**

Zur Reinigung bzw. Wäsche einer Filterkuchenmatrix bieten sich zwei Methoden an. Die Resuspendierungswäsche (Verdünnungswäsche) beschreibt eine Methodik, bei der die Suspension durch Filtration eine Kuchenstruktur ausbildet, die üblicherweise weitestgehend entfeuchtet wird, um einen möglichst großen Teil der Verunreinigung zu entfernen. Anschließend wird der gesamte Kuchen in der

Waschflüssigkeit wieder resuspendiert und in einem anschließenden Schritt die Suspension erneut abfiltriert. Dies wird solange wiederholt, bis die gewünschte Endreinheit erreicht ist. Mit jedem Schritt steigt der zeitliche Aufwand und auch der Verbrauch an Waschflüssigkeit. Anwendung findet diese Methode daher nur, wenn der sich ausbildende Filterkuchenwiderstand sehr hoch ist oder der Kuchen zur Rissbildung neigt.

Bei der Durchströmungswäsche wird der Filterkuchen im direkten Anschluss an die Filtration ohne nochmaliges Suspendieren in Richtung des Filtratflusses von der Waschflüssigkeit durchströmt. Hier kann sowohl ein vollständig, als auch ein nur teilweise gesättigter Kuchen als Ausgangszustand dienen. Bei vollständiger Sättigung muss im Fall der Mischbarkeit von Poren- und Waschflüssigkeiten kein kapillarer Eintrittsdruck überwunden werden.

Durch Untersättigung des Kuchens kann es möglich sein, bei gleichbleibender Endreinheit einen geringeren Waschflüssigkeitsverbrauch bzw. eine höhere Endreinheit bei gleichem Waschmitteleinsatz zu erreichen [20].

### **Analytik der Waschung**

Die Analytik und Bewertung der Waschung eines Haufwerkes erfolgt über eine sogenannte Waschkurve (vgl. Abbildung 2-5). Die Waschkurve beschreibt die Effizienz einer Waschung über den Prozessfortschritt in Abhängigkeit vom eingesetzten Waschflüssigkeitsvolumen.

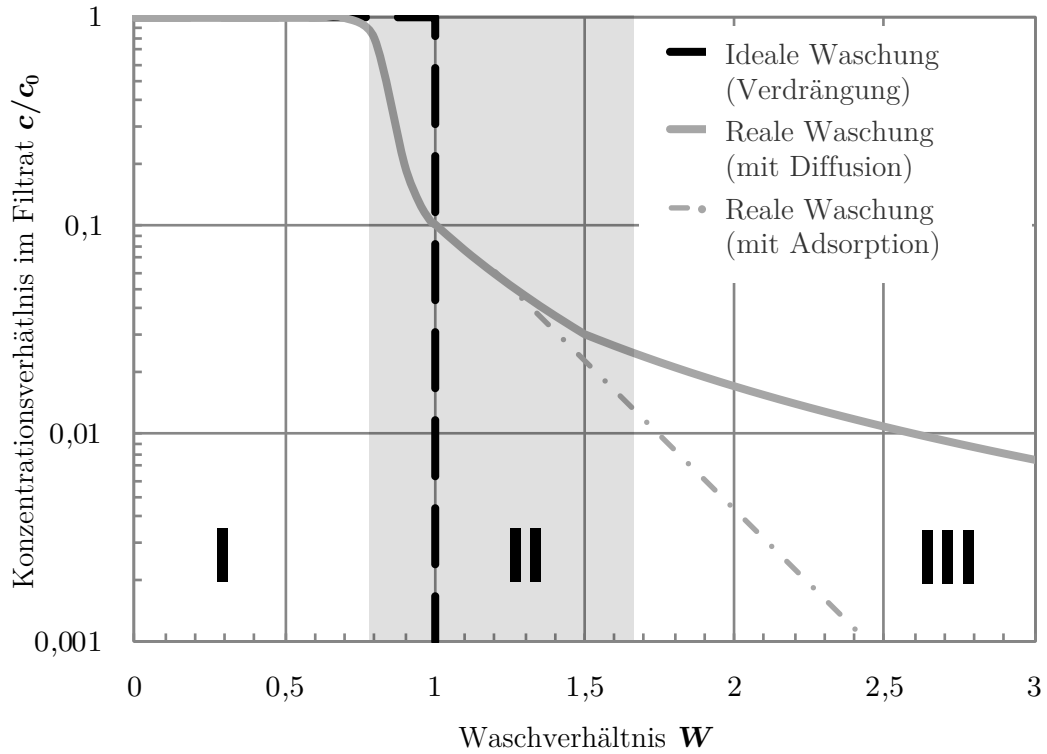


Abbildung 2-5 Schematische Darstellung einer Waschkurve ( $c$  im Filtrat)  
 Verlauf der Konzentration im Filtrat über das Waschverhältnis  
 Verdrängungsbereich (I), Übergangsbereich (II), Diffusionsbereich (III)

Dargestellt wird die Konzentration der Porenflüssigkeit im Filtrat in Abhängigkeit des eingesetzten Waschvolumens, ausgedrückt mit dem Waschverhältnis. Die Nutzung des dimensionslosen Waschverhältnisses (Gleichung (7) und Gleichung (8)) erlaubt den Vergleich von Waschungen verschiedener Systeme bei unterschiedlichem Kuchenaufbau und bezieht sich auf das Volumen ( $W_v$ ) oder die Masse ( $W_m$ ) der Flüssigkeiten.

$$W_v = \frac{\text{Waschflüssigkeitsvolumen}}{\text{Porenvolumen des Filterkuchens}} = \frac{V_{WF}}{V_P} \tag{7}$$

$$W_m = \frac{\text{Waschflüssigkeitsmasse}}{\text{Masse der Filterkuchenporenflüssigkeit}} = \frac{m_{WF}}{m_{PF}} \tag{8}$$

Wie in Abbildung 2-5 deutlich wird, lässt sich die Waschkurve in drei Bereiche unterteilen. Der Verdrängungsbereich (I) wird durch eine kolbenförmige Strömung und konvektiven Stofftransport charakterisiert. Die Porenflüssigkeit wird durch die eingeleitete Waschflüssigkeit verdrängt. Idealerweise wird exakt ein Volumenelement der Porenflüssigkeit durch ein Volumenelement der Waschflüssigkeit ersetzt. Die Zusammensetzung des Waschfiltrats entspricht somit der der Porenflüssigkeit.

Während des zweiten Bereichs, dem Übergangsbereich (II), wird im Filtrat Waschflüssigkeit detektiert. In der Waschkurve beginnt dieser mit einem Abknicken der Geraden durch eine Konzentrationsänderung, wodurch das Konzentrationsverhältnis im Filtrat Werte ungleich eins annimmt. Die Filtratzusammensetzung entspricht einer Mischung aus Poren- und Waschflüssigkeit. Große Poren sind bereits während der kolbenförmigen Durchströmung entleert, in kleineren Poren vermischen sich Poren- und Waschflüssigkeit. Speziell im Übergangsbereich kann die Vermischungscharakteristika zwischen Poren- und Waschflüssigkeit prozessentscheidend sein [24].

Als Definition des Beginns des diffusionsgeprägten Bereichs (III) findet sich in der Literatur: „Der Diffusionsbereich beginnt, sobald ein Knick in der Waschkurve zu erkennen ist“ [20]. Die Waschkurve zeigt eine erneute Steigungsänderung, die sich einer Nullsteigung annähert. Im Diffusionsbereich enthalten die frei zugänglichen Kapillaren keine verdrängbare Porenflüssigkeit mehr. Diffusionsvorgänge transportieren die Porenflüssigkeit aus nicht durchströmbaren Bereichen. Nur sehr geringe Konzentrationsänderungen im Filtrat werden festgestellt. Zudem kann diese Änderung nicht entscheidend von außen beschleunigt werden. Beladungskurven (aufgetragene Konzentration im Kuchen) weisen oftmals nur

den ersten und den letzten Bereich auf, da eine Trennung zur zweiten Stufe nicht erkennbar ist [6, 20, 24-26].

Die Besonderheiten der Waschung mit chemisch unterschiedlichen bzw. nicht mischbaren Flüssigkeiten werden nach Erläuterung der notwendigen Grundlagen in Kapitel 2.5.2 näher betrachtet.

## **2.3 Systemeigenschaften**

In dem folgenden Kapitel werden die für die Untersuchungen verwendeten Stoffsysteme vorgestellt. Darüber hinaus werden die wichtigsten Charakterisierungsparameter für die Stoffsysteme, die daraus gebildete Suspension und die Kuchenstruktur aufgezeigt.

### **2.3.1 Feststoffe**

Feststoffe bilden bei der Filtration je nach Anwendungsfall den Wertstoff oder die Verunreinigung und werden im Prozess von der flüssigen Phase abgetrennt. Sie werden durch Teilchen beschrieben, die eine feste Nah- sowie Fernordnung und daher einen festen Abstand zueinander besitzen. Zur Charakterisierung von Feststoffen dienen verschiedene Parameter. Die für die kuchenbildende Filtration und Waschung entscheidenden werden im Folgenden erläutert.

#### **Partikelgrößenverteilung**

Die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung sind entscheidend für viele Prozesse der Verfahrenstechnik. Besonders der Anteil feiner Partikel beeinflusst die Wechselwirkungen mit anderen Partikeln aufgrund der damit einhergehenden erhöhten massenspezifischen Oberfläche. Die Oberflächenkräfte dominieren hierbei die Volumenkräfte.

Ein Filterkuchen ist in seinem Aufbau eine verdichtete Partikelpackung. Eine exakte Beschreibung des Haufwerkes ist ohne hohen technischen Aufwand und großer Datenbasis nur für ideal gepackte Partikel gleicher kugelförmiger Geometrie zu erreichen. In der Praxis liegen uniforme, monodisperse Partikel mit gleichem Aspektverhältnis meist nicht vor. So wird aufgrund unterschiedlicher Partikelgrößen und -formen auf eine statistische Beschreibung mit äquivalenten Größen zurückgegriffen. Ein polydisperses Partikelkollektiv kann durch charakteristische Partikeldurchmesser beschrieben werden. Dazu bedient man sich häufig des Sauterdurchmessers  $d_{32}$  als Annäherung an eine volumen- ( $V_P$ ) und oberflächengleiche ( $A_P$ ) Kugel.

$$d_{32} = 6 \frac{V_P}{A_P} \quad (9)$$

Um die Polydispersität des Gesamtsystems zu beschreiben, nutzt man die Partikelgrößenverteilung. Diese erlaubt es, eine Verteilung der Partikelgrößen, nach Klassen kategorisiert, darzustellen. Dabei wird je nach Anwendung zwischen den Mengenarten Anzahl, Länge, Fläche und Masse/Volumen unterschieden. Die Auftragung der Gesamtmenge in einer Klasse unterhalb einer bestimmten Partikelgröße führt zu der Verteilungssumme  $Q$ .

$$Q_r(x_i) = \frac{\text{Teilmenge } x_{\min} \dots x_i}{\text{Gesamtmenge } x_{\min} \dots x_{\max}} \quad (10)$$

Bei Auftragung in einem Koordinatensystem zeigt die Abszisse die Partikelgröße  $x$  und die Ordinate die kumulierten Mengenanteile. Dabei nimmt die Kurve oftmals einen S-förmigen Verlauf an.

Um Größenverteilungen miteinander vergleichen zu können, stehen mehrere Parameter zur Verfügung. Die Werte  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  und  $x_{90}$  lassen Aussagen darüber zu, welcher Anteil des Partikelkollektivs eine kleinere Partikelgröße als die



angegebene besitzt. Zudem zeigt der  $x_{50}$ -Wert den Medianwert einer Partikelgrößenverteilung. In Kombination zeigen zudem die Werte  $x_{10}$  und  $x_{90}$  die Spannweite der Verteilung.

### Partikelformfaktoren

Raue, irregulär geformte Einzelpartikel sind energiereicher und reaktiver. Atome an Ecken und Kanten haben eine deutlich schwächere Bindung zu Bulkatomen und binden daher Fremdatome und -moleküle leichter [27, 28]. Eine Betrachtung der Partikelform ist daher unverzichtbar, wenn die Ausbildung einer Haufwerksstruktur charakterisiert werden soll. Zur Charakterisierung der Partikelform können verschiedene Formfaktoren genutzt werden. Die zwei genutzten Formfaktoren werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Die Zirkularität  $C$  beschreibt die Rundheit eines zweidimensional betrachteten Partikels durch dessen Projektionsfläche  $A$  und Umfang  $U$ . Nimmt diese den Wert 1 an, so zeigt sich ein ideal runder Kreis. Nähert er sich Null, so wird eine eher längliche Form beschrieben.

$$C = 4\pi \frac{A}{U^2} \quad (11)$$

Das Aspektverhältnis  $R$  (auch Differenz zu Elongation  $E$ ,  $R = 1-E$ ) ergibt sich aus dem Seitenverhältnis der Achsen einer um das Partikel gelegten Ellipse  $a_x$  und  $a_y$ . Somit wird die längste Sehne in beliebiger Richtung mit der jeweiligen Senkrechten betrachtet. Eine in allen Achsen symmetrische Form besitzt ein Aspektverhältnis von 1. Das Aspektverhältnis ist dabei unabhängig von der Rauheit.

$$R = \frac{a_x}{a_y} \quad (12)$$

### Massespezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche ist bei feinen Partikelsystemen von besonderer Bedeutung, da interpartikuläre Wechselwirkungen zwischen Partikel und Fluid den Kuchenaufbau bedingen. Steigt die spezifische Oberfläche durch höhere Rauheiten und sinkende Zirkularität, so steigt bei ausreichender Wechselwirkungsreichweite auch die Anzahl der Wechselwirkungsstellen an den Partikeln. Auch bei heterogenen Stoffsystemen mit gemischter Benetzbarkeit ist die spezifische Oberfläche ein entscheidender Faktor, da aus verschiedenen Randwinkeln unterschiedliche Grenzflächenspannungen an den Phasengrenzen resultieren. Als Maß dient dabei die massespezifische Oberfläche  $S_m$ , gebildet aus der Partikelmasse  $m_P$  und der Partikeloberfläche  $A_P$ .

$$S_m = \frac{A_P}{m_P} \quad (13)$$

### Schüttdichte

Bei Filtrationsprozessen, in denen die Sedimentation ein Teilprozess darstellt, entscheidet die Dichte eines Stoffes über das Sedimentationsverhalten eines Einzelpartikels. Die Feststoffreindichte  $\rho_S$  wird durch das Verhältnis aus Masse  $m$  und Feststoffvolumen  $V$  beschrieben. Die Feststoffrohndichte  $\rho_{roh}$  betrachtet die scheinbare Dichte und beinhaltet demzufolge die Partikelporosität. Die Schüttdichte  $\rho_{Sch}$  bezieht neben den zuvor genannten Volumina auch das interpartikuläre Zwischenvolumen, das sich je nach Wechselwirkungen zwischen den Partikeln ausbildet, mit ein.

$$\rho_{Sch} = \frac{m_{Sch}}{V_{Sch}} \quad (14)$$

### 2.3.2 Flüssigkeiten

Neben der Feststoffmatrix ist bei der mechanischen Flüssigkeitsabtrennung die Flüssigkeit die zweite Grundkomponente, die bei der Filtration und der Waschung betrachtet werden muss. Eine Flüssigkeit beschreibt im Gegensatz zu Feststoffen und Gasen die Anordnung von Atomen oder Molekülen mit vorhandener Nahordnung und zeitlich variierenden Abständen aufgrund der BROWNSchen Bewegung. Bei Vernachlässigung der Viskosität werden keine Rückstellkräfte erzeugt, wenn Kräfte oder Drehmomente ein definiertes Volumen verformen [29]. Im Falle der Filterkuchenwaschung sind Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung die entscheidenden Kenngrößen, die nachfolgend kurz beschrieben werden.

Die **Flüssigkeitsdichte**  $\rho_L$  ist, analog der Feststoffdichte, definiert als das Verhältnis aus Masse  $m$  und Volumen  $V$ . In einem Zweistoffgemisch kann durch die Abweichung von der idealen Mischung durch das Exzessvolumen mit bekanntem Mischungsverhältnis die Mischdichte  $\rho_{\text{Misch}}$  mit Gleichung (15) nur angenähert werden.

$$\rho_{\text{Misch}} = \sum_{i=1}^n \rho_i x_i \quad (15)$$

Das Fließverhalten von Flüssigkeiten und Suspensionen wird durch die **Viskosität** beschrieben. Aufgebrachten Druck- oder Schubspannungen setzt die Flüssigkeit einen Reibungswiderstand entgegen. Die innere Reibung einer Flüssigkeit wird durch die dynamische Viskosität  $\eta$  beschrieben. Nach NEWTON ist dies der Proportionalitätsfaktor aus Schubspannung  $\tau$  und Schergeschwindigkeit  $dv/dy$  (Geschwindigkeitsunterschied  $dv$  und Abstand  $dy$  zweier benachbarter Flüssigkeitsschichten).

$$\eta = \frac{\tau}{dv/dy} \quad (16)$$

Der Quotient aus dynamischer Viskosität und Dichte wird als kinematische Viskosität  $\nu$  bezeichnet.

Flüssigkeiten sind stets bestrebt, ihr Oberflächen/Volumen-Verhältnis möglichst klein zu halten, um die an der Oberfläche auftretenden Kräfte (Kohäsionskräfte gleichartiger und Adhäsionskräfte fremdartiger Moleküle) auszugleichen. Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen bilden dabei je nach Art der Flüssigkeit den größten Anteil der wirkenden Kräfte. Die **Oberflächenspannung**  $\sigma_1$  einer Flüssigkeit ist das Verhältnis aus der Arbeit  $W$ , um eine Oberfläche zu vergrößern, und der neu entstehenden Oberfläche  $A$  [30].

$$\sigma_1 = \frac{\Delta W}{\Delta A} \quad (17)$$

### 2.3.3 Suspension

Der Filterkuchen wird durch die Filtration einer vorher hergestellten Suspension gebildet. Eine Suspension bezeichnet ein heterogenes Stoffgemisch aus einer kontinuierlichen flüssigen Phase und einer dispersen Feststoffphase. Das Mischungsverhältnis wird mit der **Feststoffkonzentration**  $c_V$  bzw.  $c_m$  charakterisiert. Dabei wird entweder die Masse oder das Volumen des Feststoffes zur Gesamtmasse ins Verhältnis gesetzt.

$$c_V = \frac{V_F}{V_F + V_L} \quad (18)$$

$$c_m = \frac{m_F}{m_F + m_L} \quad (19)$$

Die **Suspensionsviskosität** steigt durch die Zugabe von Feststoffteilchen im Vergleich zur Reinflüssigkeit oft deutlich an. Dabei ist die Feststoffkonzentration

von entscheidender Bedeutung. Eine Annäherung kann durch die EINSTEIN-Theorie zur Viskosität [31] verdünnter Suspensionen erfolgen.

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 c_V) \quad (20)$$

Diese gilt aber nur für verdünnte Suspensionen ( $c_V < 0,03$ ) kugelförmiger Partikel in newton'schen Fluiden. Einen weiteren Ansatz, der Gültigkeit bis  $c_{V,\max} < 0,8$  besitzt, beschreibt QUEMADA [32]. Vergleiche zeigen jedoch, dass bis zu einer Feststoffvolumenkonzentration von  $c_V < 0,35$  die Ansätze von EINSTEIN und QUEMADA zu gleichen Ergebnissen führen. In akademischen Untersuchungen (VDI 2762 [13]) wird zumeist eine Volumenkonzentration von  $c_V = 0,2$  angenommen, sodass die Annäherung durch EINSTEIN Verwendung findet.

Eine Aussage über die **Suspensionsstabilität** kann üblicherweise mit dem Zetapotential getroffen werden [33]. Diese Größe gilt unter Nutzung der DLVO Theorie als Maß für die Abstoßung bzw. Anziehung der Partikel untereinander. Die Instabilität einer Suspension zeigt sich bspw. durch Sedimentationsverhalten und Flockungserscheinungen. Beides kann die Filtration und die Homogenität der Kuchenstruktur bzw. den Kuchenaufbau entscheidend beeinflussen. Das Zetapotential kann allerdings in nichtwässrigen Suspensionen aufgrund der sehr geringen Dielektrizitätskonstante nur sehr ungenau bestimmt werden [34, 35]. In der vorliegenden Arbeit wird daher das Sedimentationsverhalten selbst bewertet (Kapitel 3.4.3) und daraufhin Rückschluss auf die Stabilität getroffen.

#### 2.3.4 Haufwerk- und Kuchenstruktur

Die Haufwerksstruktur bildet einen Hauptbetrachtungspunkt bei der Filtration und der Kuchenwaschung. Die sich ausbildenden Strukturen bestimmen über die Effizienz des jeweiligen Prozesses.

Eine entscheidende Größe stellt die **Porosität** dar. Sie beschreibt den Anteil des Hohlraumvolumens  $V_H$  (Lückenvolumen) zum Gesamtvolumen des Kuchens  $V_K$ . Bei bekannter Masse  $m_S$  und Dichte des Feststoffes  $\rho_S$ , den geometrischen Abmessungen des Kuchens und der Aufzeichnung der Verlustmassen kann die Porosität  $\varepsilon$  direkt berechnet werden.

$$\varepsilon = \frac{V_H}{V_K} = \frac{V_K - V_S}{V_K} = \frac{V_K - m_S/\rho_S}{V_K} \quad (21)$$

Die dimensionslose Kenngröße Porosität entscheidet unter anderem über den absoluten Filtrationswiderstand. Im kompaktesten Fall besitzt eine ideale Kugelpackung (dichteste Packung gleichgroßer Kugeln) ein Hohlraumvolumen von 25,9 % und damit einen hohen Durchflusswiderstand (abhängig von der Partikelgröße). Reale Filterkuchen aus feinen gebrochenen Teilchen weisen allerdings häufig deutlich höhere Porositäten auf (meist größer als 40 %) [36].

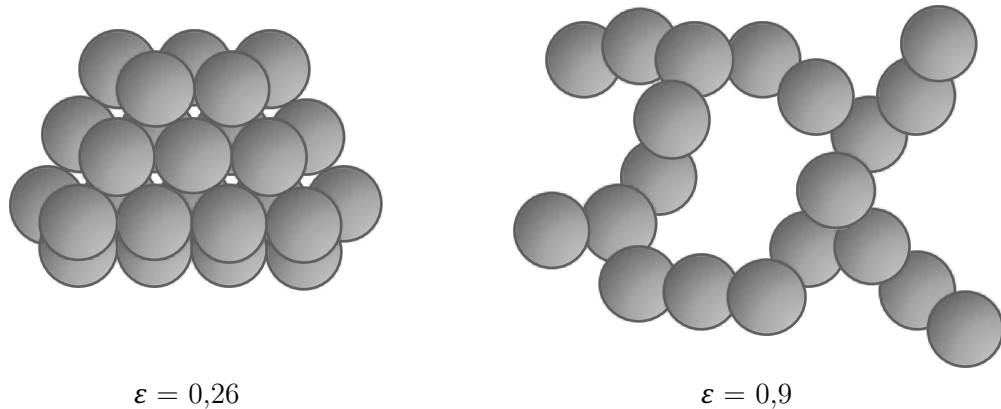


Abbildung 2-6 Kugelschüttung ohne und mit wirkenden Haftkräften

Auch wenn die Granulometrie des Gutes Einfluss auf den Kuchenaufbau nimmt, so ist dies in dem Ausmaß nur möglich, wenn an den Kontaktstellen der Teilchen Haftkräfte wirken und sich Agglomerate bilden (vgl. Abbildung 2-6). Wirken starke Anziehungskräfte, so bilden sich heterogene flockenartige Strukturen mit hoher Porosität. Sinken die Anziehungskräfte, sind die Partikel frei beweglich,

können aneinander abrollen und bilden dichtere Strukturen, die höhere Durchströmungswiderstände aufweisen. Die sich ausbildende Struktur des Filterkuchens ist zudem abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, in dem die Partikelwechselwirkungen auftreten.

Durch eine zumeist breite Größen- und Formverteilung der Partikel folgt eine heterogene Porositätsverteilung der Kuchenstruktur. Es bilden sich Hohlräume in verschiedenen Größen und Formen, in denen sich Flüssigkeit sammelt (vgl. Abbildung 2-7).

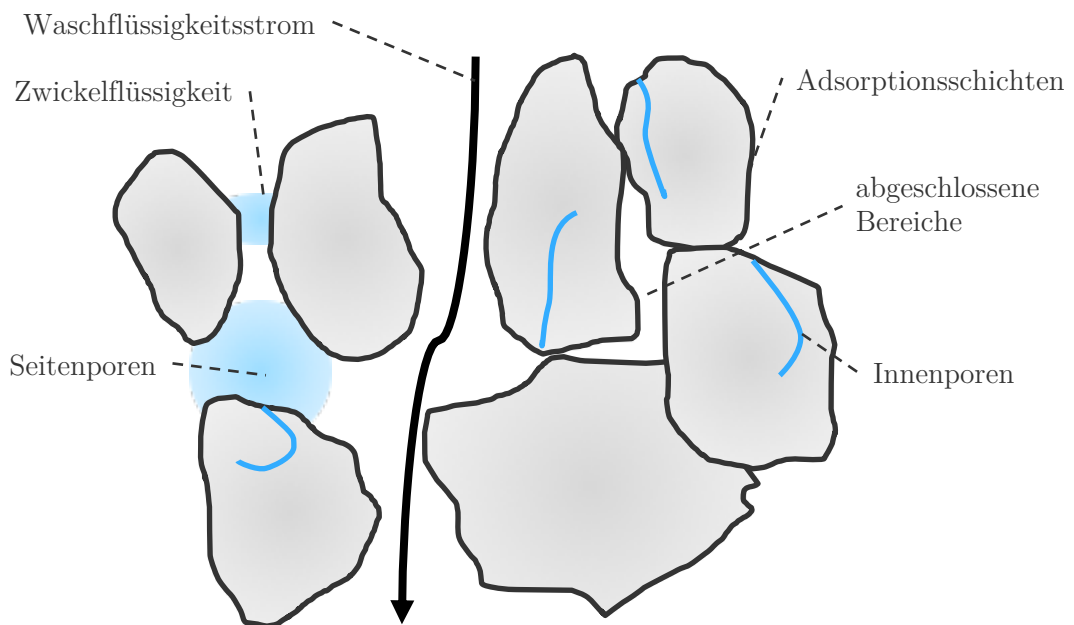


Abbildung 2-7 Flüssigkeitsanteile im Haufwerk

Soll diese Flüssigkeit durch Entfeuchtung (vgl. Kapitel 2.1.2) entfernt werden, gilt es die Flüssigkeitsanteile differenziert zu betrachten. Die Flüssigkeiten in den unterschiedlichen Bereichen der Kuchenstruktur sind durch mechanische Flüssigkeitsabtrennung und Filterkuchenwaschung unterschiedlich gut zugänglich. Während der Verdrängungsphase der Waschung werden bevorzugt Grobkapillaren entfeuchtet bzw. ausgewaschen. Flüssigkeit in Seitenporen und Zwickelflüssigkeit können ebenfalls durch die Strömung verdrängt werden, wenn

der sich aufbauende Druck im Kuchen hoch genug ist, um auch feinere Poren zu durchdringen. Sinkt der Flüssigkeitsanteil der zu verdrängenden Phase, existieren nur noch hydraulisch isolierte, immobile Bereiche. Abgeschlossene Bereiche und Innenporen können durch mechanische Flüssigkeitsabtrennung ohne Zerstörung der Kuchenstruktur nicht verdrängt werden. Eine weitere Entfeuchtung des Haufwerks ist nur durch einen Sprung auf ein anderes Prinzip (z.B. durch thermische Trocknung) oder eine Resuspendierungswäsche (vgl. Kapitel 2.1) möglich.

## 2.4 Grenzflächen und Benetzung disperser Systeme

### 2.4.1 Oberflächenenergie

Zwei Stoffe, die sich durch Ihren Aggregatzustand (z. B. Flüssigkeit und Feststoff) oder ihren chemischen Charakter (z. B. Öl und Wasser) unterscheiden und damit als nicht (kaum) mischbar bezeichnet werden können, bilden eine Grenzfläche. Vor allem für die Stoffkombinationen flüssig-gasförmig und flüssig-flüssig muss hierbei ein dreidimensionaler Bereich betrachtet werden, in dem die physikalischen Größen beider Phasen kontinuierlich ineinander übergehen. Diese Grenz- bzw. Oberfläche (fest-gasförmig und flüssig-gasförmig) wird unter anderem durch die **Grenz-** bzw. **Oberflächenspannung** charakterisiert. Ursache für diese sind die vorherrschenden zwischenmolekularen Wechselwirkungen. Die vektorielle Auflösung der wirkenden Kräfte zeigt den Unterschied und die Bildung von Grenz- und Oberflächenenergien. Abbildung 2-8 stellt die unterschiedlichen Fälle bildlich dar.



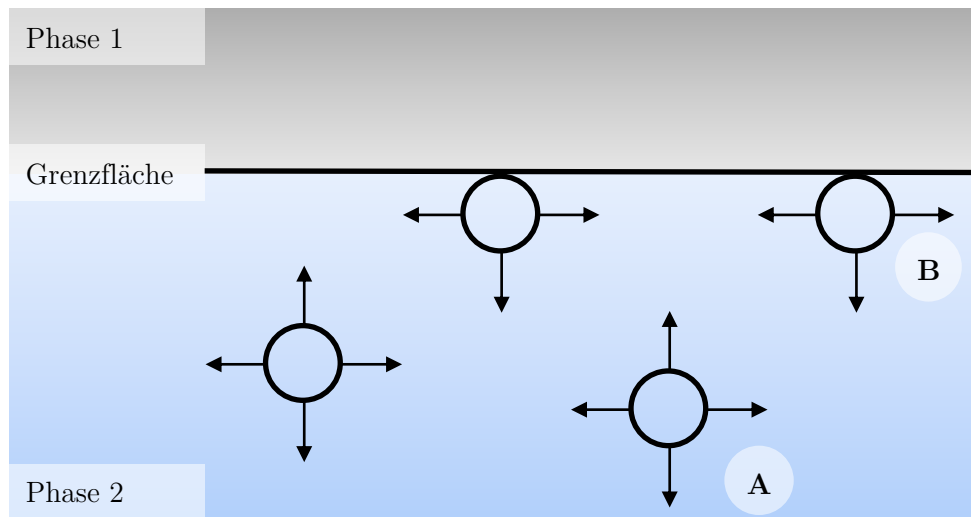


Abbildung 2-8 Ausbildung einer Phasengrenze

- A) Volumenelement innerhalb einer Phase
- B) Volumenelement an einer Phasengrenze

Ist ein Volumenelement von gleichartigen Elementen umgeben, so befindet es sich im Inneren einer Flüssigkeit im Gleichgewicht. Die wirkenden Kräfte innerhalb der Volumenphase sind in alle Richtungen gleich groß. Das Volumenelement befindet sich im energetischen Minimum (Abbildung 2-8 A). Volumenelemente, die sich am Rand einer Phase befinden (Abbildung 2-8 B), erfahren eine resultierende Kraft, die ins Innere der selbige gerichtet ist, da die Anziehungskräfte zu gleichartigen Elementen an der Grenzfläche fehlen. Um gegen diese Kraft ein Element an die Grenzfläche zu bewegen, muss Arbeit verrichtet werden. Die Vergrößerung der Grenzfläche benötigt demnach Energie. Demzufolge spricht man bei der tangential zur Grenzfläche wirkenden Kraft von der spezifischen Grenzflächenenergie. Entsprechen die angrenzenden Phasen einer Kombination aus flüssiger und gasförmiger Phase, so handelt es sich bei der sich ausbildenden Energie um die Oberflächenenergie.

Die spezifische Grenzflächenenergie einer Flüssigkeit, oder auch Oberflächenspannung  $\sigma_L$ , ist die Arbeit  $W$ , die nötig ist, um eine Vergrößerung der Oberfläche  $A$  zu erreichen (Gleichung (22)).

$$\sigma_L = \frac{\Delta W}{\Delta A} = \frac{F}{l} \quad (22)$$

Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wird vorausgesetzt, dass die im Mittelpunkt stehenden Phasen nicht mischbar sind. Es bildet sich eine Grenzschicht. Die Ausbildung der Grenzphasen zwischen Wasser und Alkan im Molekülmaßstab wird in Abbildung 2-9 deutlich. Da die Interaktion zu fremdartigen Stoffen im Allgemeinen schwächer ist als zum eigenen Stoff, ist auch hier die resultierende Kraft ins Innere der jeweiligen Phase gerichtet.

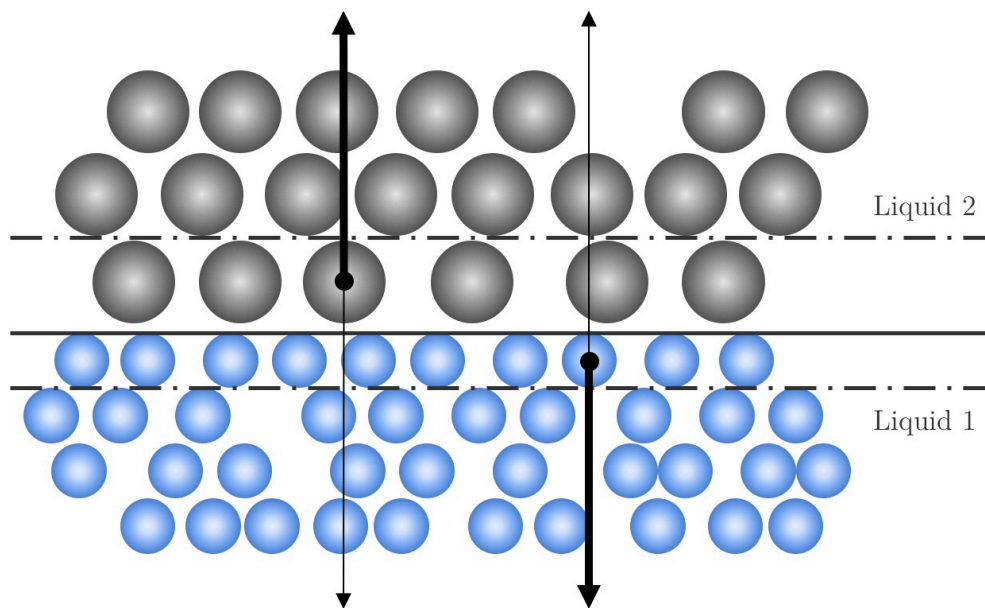


Abbildung 2-9 Grenzphase Wasser/Alkan nach FOWKES [37]

Interessant für die Betrachtung der Waschung und Verdrängung der Flüssigkeit ist allerdings, wie die Kraftübertragung an der eben beschriebenen Grenzfläche zwischen den zwei Phasen zustande kommt. Auskunft darüber liefert die Grenzflächenviskosität zwischen den verwendeten Fluiden. Diese steht für das Zähigkeitsverhalten der Grenzflächen bzw. das Moment, welches zwischen den beiden Fluiden übertragen wird, und kann Aussagen über die stofflichen, chemischen und energetischen Wechselwirkungen geben.

Als Kennzahl dieser Kraftübertragung wird die Boussinesq-Zahl  $Bo$  verwendet. Sie gibt an, welche der Zähigkeiten (Grenzfläche oder Bulkfluid) beim

Scherprozess dominiert und wird aus deren Verhältnis bzw. der charakteristischen Länge der Strömungsgeometrie  $r$ , der Grenzflächenviskosität  $\eta_s$  und der Viskosität der Bulkflüssigkeit  $\eta_{\text{Bulk}}$  gebildet.

$$Bo = \frac{\eta_s}{\eta_{\text{Bulk}} r} = \frac{\text{Zähigkeit der Grenzfläche}}{\text{Zähigkeit des Bulkfluides}} \quad (23)$$

$$\text{mit} \quad \eta_{\text{Bulk}} = \eta_{\text{Liquid 1}} + \eta_{\text{Liquid 2}} \quad (24)$$

Es ergeben sich folgende Grenzfälle [38]:

- $Bo \ll 1$ : Die Grenzflächenviskosität ist stark an die Bulkviskositäten gebunden, da diese der Scherkraft den größten Widerstand entgegensetzen. Eine vollständige hydrodynamische Analyse der Strömung mit Hilfe der NAVIER-STOKES-Gleichungen für die Bulkphasen und Massen- sowie Momentenbilanzen entlang der Grenzfläche sind notwendig [39].<sup>2</sup>
- $Bo > 1$ : Die Zähigkeit der Grenzfläche ist nicht an die Zähigkeit der Bulkfluide gebunden. Die Bulkzähigkeiten können vernachlässigt werden und nur die Grenzfläche wird geschert.
- $Bo \rightarrow \infty$ : Für sehr zähe Grenzflächen, wenn die Scherung der Grenzfläche von der Scherung der Bulkfluide unabhängig ist, kann die Grenzflächenviskosität mit der in Kapitel 3.4.2 vorgestellten Messung über folgende Gleichung mit dem Drehmoment  $M$  bei der Messung verwendeten Bikonus  $M$ , dem Radius des Bikonus  $R_2$ , der Bulkviskosität  $\eta_{\text{Bulk}}$  und der Winkelgeschwindigkeit  $\Omega$  ermittelt werden:

$$M = \frac{8}{3} R_2^3 \eta_{\text{bulk}} \Omega + 4\pi R_2^2 \eta_s \Omega \quad (25)$$

---

<sup>2</sup> Annahmen: Flüssigkeiten sind NEWTONsche Fluide, es bestehen stationäre Strömungen und eine ebene Grenzfläche, kein Massentransport durch die Grenzfläche, geringe Reynoldszahlen, sodass Trägheitseffekte klein in Bezug auf Zähigkeitseffekte sind.

Damit ist  $B_0$  abhängig von der Geometrie des Rheometers und der verwendeten Fluide. Die Messung der Grenzflächenviskosität wird in Kapitel 3.4.2 beschrieben.

### 2.4.2 Benetzung

Entscheidend für die Dispergierbarkeit von Fluid und Feststoff und damit auch für die Kuchenbildung ist in den vorliegenden Untersuchungen das Benetzungsverhalten. Dieses ist direkt abhängig von den soeben beschriebenen Ober- und Grenzflächenenergien der beteiligten Stoffe. Besonders im Falle nicht mischbarer Flüssigkeiten stellt die Benetzung zudem einen kritischen Parameter dar.

Prinzipiell kann der Vorgang der **Benetzung** als die Ausbildung einer neuen Grenzphase verstanden werden. Betrachtet man den Kontakt zwischen Flüssigkeit und Feststoff im Gasraum, lässt sich ein Kräftegleichgewicht aufstellen. Verglichen werden dabei die Kohäsionskräfte innerhalb des Tropfens mit den Adhäsionskräften gegenüber der Oberfläche. Die daraus resultierende Kraft entscheidet über die Benetzung eines Feststoffes durch die in Verbindung tretende Flüssigkeit.

Häufig wird in der Industrie eine geringe Benetzung erwünscht. Auf einer ideal glatten, unlöslichen, chemisch homogenen und nicht reaktiven Oberfläche können zwei Benetzungszustände (partielle und vollständige Benetzung) unterschieden werden [40]. Veranschaulichen lässt sich dies mit einem auf einer ebenen Feststoffoberfläche aufgetragenen Flüssigkeitstropfen (Abbildung 2-10).

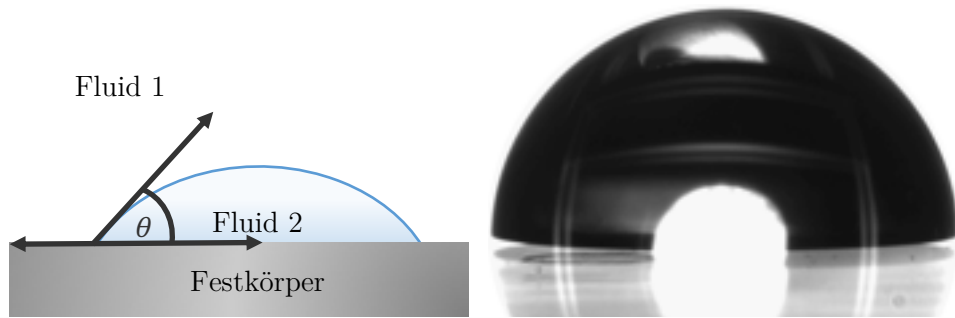


Abbildung 2-10 Kontaktwinkel

Bei einer **partiellen Benetzung** ist die Adhäsion kleiner als die Kohäsion. Es bildet sich ein Tropfen mit einem charakteristischen Winkel  $\theta > 0^\circ$  zum Feststoff. Dieser Kontaktwinkel ist definiert als Winkel zwischen der Tangente der Flüssig/Gasphasengrenze am äußeren Kontaktpunkt des Tropfens und der Oberfläche des Feststoffes. Üblicherweise spricht man bei einem Kontaktwinkel  $0^\circ < \theta < 90^\circ$  von hydrophilem Stoffverhalten.

Bei Aufbringen einer Flüssigkeit auf eine Feststoffoberfläche spreitet die Flüssigkeit komplett bei Vorliegen einer **vollständigen Benetzung**. Hierbei ist die Adhäsion um ein Vielfaches größer als die Kohäsion. Die Oberflächenvergrößerung der Flüssigkeit geschieht unter der Erhöhung der Grenzflächen Flüssigkeit/Gas und Flüssigkeit/Feststoff. Ein makroskopischer Kontaktwinkel ist praktisch nicht vorhanden. Erst bei Neigung der Oberfläche rinnt die Flüssigkeit herunter und Flüssigkeitsreste bleiben an der Oberfläche haften. Im Idealfall handelt es sich um einen monomolekularen Film und einen Kontaktwinkel von Null ( $\theta = 0^\circ$ ).

**Keine Benetzung** liegt vor, wenn der Tropfen eine vollständige Kugelform annimmt. Der Kontaktwinkel ist in dem Fall  $180^\circ$  und der Tropfen berührt die Oberfläche nur in einem Punkt. Üblicherweise wird in der Literatur der Terminus bereits verwendet, wenn der Kontaktwinkel Werte über  $90^\circ$  annimmt. Bei Kontaktwinkeln  $\theta > 90^\circ$  spricht man charakteristisch auch von Hydrophobizität.

Ein Tropfen gleitet bei leichter Neigung auf der Oberfläche und hinterlässt dabei keine Rückstände.

Die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel  $\theta$  und den beteiligten Oberflächenspannungen kann im Benetzungsgleichgewicht über die YOUNG'sche Gleichung (Gleichung (26)) mit der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_L$ , der freien spezifischen Oberflächenenergie des Feststoffes  $\sigma_S$  und der Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Feststoff  $\sigma_{LS}$  dargestellt werden [41].

$$\cos\theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (26)$$

**Reale** Oberflächen sind meistens nicht, wie die YOUNG'sche Gleichung voraussetzt, ideal glatt und homogen, weshalb es bei der Messung des Kontaktwinkels oft zu Abweichungen kommt. Der mikroskopische Kontaktwinkel variiert bei Verwendung natürlicher Systeme stark durch Verunreinigungen [42], Änderung in der Chemie der flüssigen Phase [43], der Mineralogie des Feststoffes [44], Materialverteilungsfunktionen [45] und besonders durch die Oberflächenrauheit [46, 47]. Besitzt der Feststoff die Eigenschaft aufgrund seiner heterogenen Zusammensetzung in der Mikrostruktur sowohl von Wasser als auch von der organischen Komponente benetzt werden zu können, so ist die Messung eines Kontaktwinkelwertes als grobe Näherung anzusehen. Besonders in der Erdölindustrie ist die fraktionierte Benetzbarkeit ein allgegenwärtiger Zustand [48-50]. Die Messung von gut benetzenden Systemen ist zudem durch den Fehler bei der Anpassung durch geeignete Kreisgleichungen charakterisiert. Kontaktwinkel kleiner  $15^\circ$  sind dabei als ungenau auflösbar zu betiteln [51].

WENZEL [47] überträgt die YOUNG'sche Gleichung auf raue Oberflächen unter Voraussetzung von chemischer Homogenität und Strukturgrößen, die kleiner als

der Flüssigkeitstropfen sind. Dabei besteht zwischen dem statischen Kontaktwinkel  $\theta^r$  einer strukturierten Oberfläche und dem Kontaktwinkel  $\theta$  auf einer glatten Oberfläche desselben Materials eine Korrelation über den Rauheitsfaktor  $r$ .

$$\cos\theta^r = r \cos\theta \quad (27)$$

Dieser ist der Quotient aus tatsächlicher und projizierter Oberfläche und damit immer größer als 1. So verbessert sich die Benetzbarkeit, wenn der Kontaktwinkel Werte unter  $90^\circ$  annimmt und umgekehrt (vgl. Abbildung 2-11 A). HIDEO et al. [52] bewiesen zudem, dass bei gleichbleibendem Wenzel-Rauheitsfaktor das Verhältnis zwischen dem Tropfendurchmesser und der Rauheitshöhe an der Oberfläche entscheidend ist (vgl. Abbildung 2-11 B).

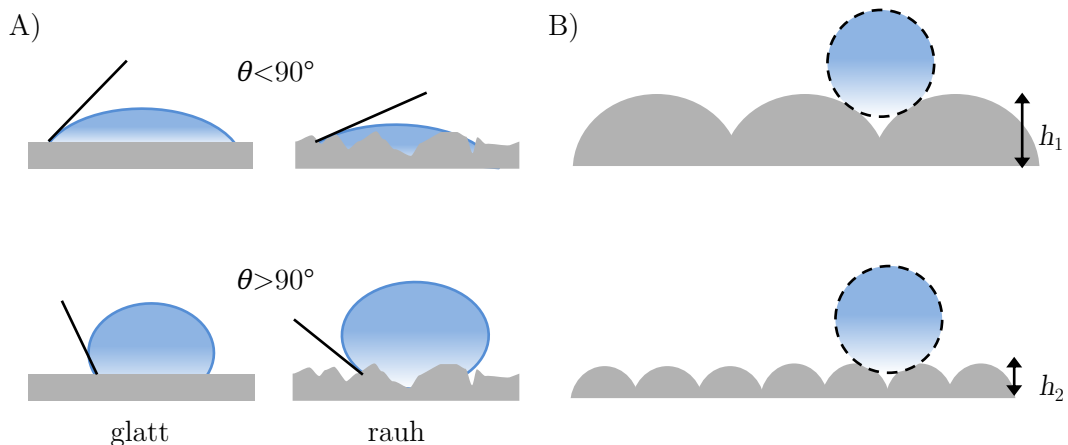


Abbildung 2-11 Goniometrie realer Oberflächen nach Hideo et al. [52]  
Rauheit (A), Größenverhältnis (B)

Die Strukturierung der Oberfläche hat demnach direkten Einfluss auf den zu messenden Kontaktwinkel. Dies bestätigten unter anderem MORROW [46] und MIWA [53] durch den Vergleich von Pulvern, photoresistenten Mikrostrukturen und rauhen Oberflächen. ONDA [54] und SHIBUCHI et al. [55] untersuchten den Einfluss der Rauheit auf unterschiedlich fluorierten Oberflächen. Auf glatten Oberflächen

konnte ein maximaler Kontaktwinkel von  $109^\circ$  gemessen werden, der Kontaktwinkel auf strukturierten Oberflächen nahm Werte von bis zu  $170^\circ$  an.

Wenn die Flüssigkeit nicht vollständig in die Strukturen der Oberfläche eintritt, kommt es zu Lufteinschlüssen. Ebenso kann eine Oberfläche chemisch aus verschiedenen Stoffen/Phasen aufgebaut sein oder eine Beschichtung nicht die gesamte Oberfläche bedecken. Folge ist in jedem Fall die Benetzung einer **heterogenen Oberfläche**. Die Auswirkungen auf den statischen Kontaktwinkel beschreiben CASSIE und BAXTER [56] mit  $f_i$  als Anteil der Fläche, die vom jeweiligen Stoff benetzt ist.

$$\cos\theta_C = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (28)$$

Sie bestätigen zudem die Untersuchungen durch den Einfluss von porösen Oberflächen auf die Benetzbarkeit und die Kontaktwinkeländerung an Kompositmaterialien [57, 58].

Entscheidend für die vorliegenden Untersuchungen ist die Betrachtung von Kontaktwinkeln im Dreiphasensystem Öl/Wasser/Feststoff. Auf die Besonderheiten der Messung wird in Kapitel 3.3.8 näher eingegangen. Hierbei bildet sich ein energetisches Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen und dem beschichteten Feststoff. Insbesondere die Adhäsionsarbeit beider flüssigen Phasen ist zu betrachten. Untersuchungen von AGARWAL [59] zufolge (vgl. Abbildung 2-12) wird Wasser auf hydrophoben Oberflächen (niedrigenergetischen Oberflächen) einen Isooctantropfen nur sehr schwer von der Oberfläche verdrängen. Andererseits wird es einem Isooctantropfen auf einer hydrophilen Oberfläche kaum möglich sein, stark haftende polare Wassermoleküle zu verdrängen.



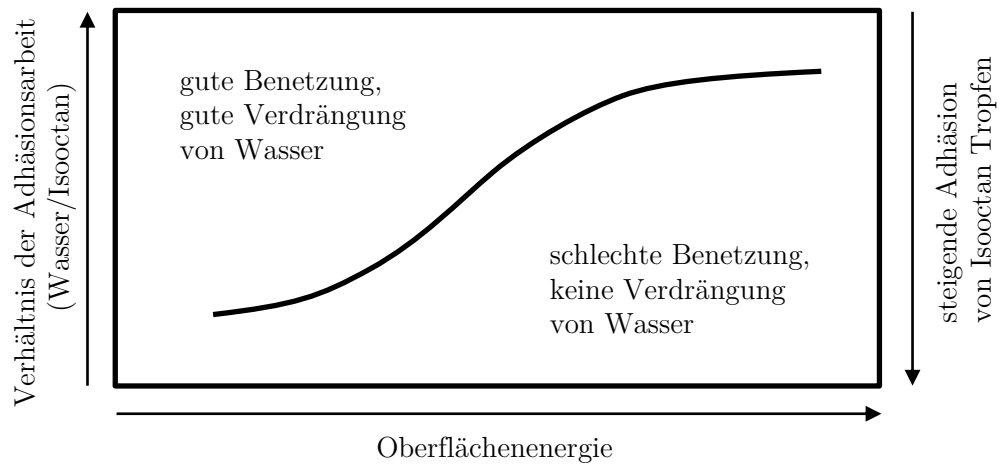


Abbildung 2-12 Einfluss der Oberflächenenergie auf die Abscheidung  
qualitative Darstellung auf Basis der Ergebnisse von AGARWAL [59]

### 2.4.3 Kapillarität

Zu den prozessrelevanten Auswirkungen der Oberflächenspannung und der Benetzung gehört beispielsweise die Kapillarität. Das bekannte Aufsteigen von Flüssigkeit in einer Kapillare bei einem Kontaktwinkel von kleiner als  $90^\circ$  wird durch die Oberflächenspannung erzeugt. Die Energie liefert hierbei die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit der Innenwand der Kapillare.

Betrachtet man eine einzelne Pore als Kapillare, so befindet sich die flüssige Phase zwischen zwei Feststoffwänden (vgl. Abbildung 2-13). Auch hier charakterisiert die Benetzung den Kontakt beider Phasen an der Phasengrenze. Herrscht eine gute Benetzung zwischen der Porenflüssigkeit und dem Feststoff vor, so breitet sich diese in Wandnähe aus. Bei schlechter Benetzung tendiert die flüssige Phase dazu, die zum Feststoff im Kontakt stehende Grenzfläche zu minimieren. Die hier beschriebene kapillare Steighöhe wird durch den statischen Randwinkel charakterisiert. Beim Prozess der Kuchenwaschung muss der Kontaktwinkel mitunter dynamisch betrachtet werden. Man unterscheidet zwischen dem

Vorzugs- und dem Rückzugsrandwinkel. Das Vorrücken entspricht dabei einer Befeuchtung (Benetzung), das Rückziehen einer Entfeuchtung (Entnetzung). Dabei wird der Effekt der Benetzung an einer Kapillare je nach Benetzungseigenschaft entweder verstärkt oder abgeschwächt (vgl. Abbildung 2-13) [30].

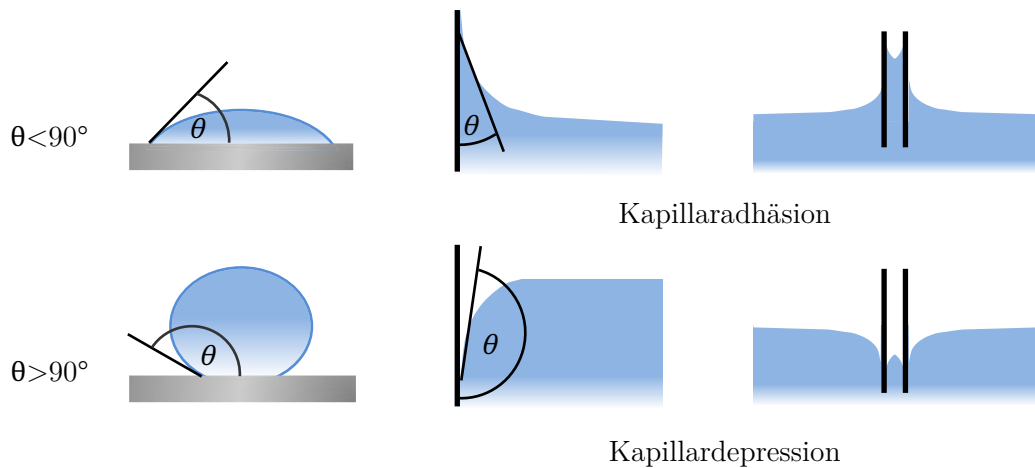


Abbildung 2-13 Kapillaradhäsion und -depression

Für den Fall, dass Luft in ein mit Wasser gesättigtes Haufwerk eindringen soll, ergeben sich die folgenden drei Fälle der Benetzung und damit verbunden verschiedene Aspekte, die zu berücksichtigen sind. Liegt der Kontaktwinkel bei exakt  $\theta = 90^\circ$ , so wird die Flüssigkeit im Porensystem im Gleichgewicht gehalten. Die resultierende Kraft ist Null, sodass die Kapillarität keine Wirkung auf vertikale Prozesse ausübt. Sobald der Luftdruck über dem Kuchen minimal zunimmt, wird das Haufwerk entfeuchtet. Beträgt der Kontaktwinkel Werte von  $\theta > 90^\circ$ , so ist die Benetzung von Flüssigkeit und Haufwerk so gering, dass die Flüssigkeit das Haufwerk ohne Aufbringen von äußeren Kräften von allein verlässt (Kapillardepression). Nimmt der Kontaktwinkel Werte  $\theta < 90^\circ$  an, steigt die Kraft, welche die Flüssigkeit in Verbindung mit der Kuchenstruktur als Innendruck dem äußeren Luftdruck entgegensetzt (als Folge der Kapillaraszension). Umso besser die im Kuchen befindliche Flüssigkeit diesen benetzt, desto höher ist der kapillare Eintrittsdruck, der von außen aufgebracht werden muss.

Korrekterweise müssen hier allerdings verschiedene Einflüsse beachtet werden, sodass diese Grenzwerte in der Realität zumeist sehr unscharf sind. Dazu zählen beispielsweise Struktureffekte, Oberflächenrauheit und Materialheterogenitäten (detaillierte Erklärung in Kapitel 2.4.2). So wird vor allem der Bereich  $\theta < 90^\circ$  oftmals unterteilt. In der Flotation beispielsweise gilt die Benetzung mit einem Kontaktwinkel von  $\theta > 60^\circ$  bereits als hydrophob. Unterhalb von  $\theta = 60^\circ$  wirken in relevanten Systemen dagegen starke Kapillareffekte. Eine Benetzung von  $\theta < 20^\circ$  wird darüber hinaus als sehr gut bezeichnet.

## 2.5 Benetzung und Kapillarität in Bezug zur Filtration

In den folgenden Kapiteln wird beschrieben, welchen Einfluss die Parameter Kapillarität und Benetzung auf die Filtration und die Waschung haben. Dabei wird die Kapillardruckkurve als bekannte Möglichkeit der Darstellung einer Entfeuchtung vorgestellt. Anschließend wird der Einfluss der Benetzung auf Filtration und Waschung theoretisch behandelt. Darüber hinaus wird die Kombination aus KDK und Waschung mit nichtmischbaren Flüssigkeiten als Umnetzungscurve vorgestellt. Diese soll es ermöglichen, das Gleichgewicht der Waschung nicht mischbarer Flüssigkeiten als Funktion des Drucks darzustellen.

### 2.5.1 Die Kapillardruckkurve

Der Kapillardruck beschreibt den Innendruck in einer Kapillare. Um die Porenflüssigkeit einer Struktur zu verdrängen bzw. um diese zu untersättigen, muss diese Kraft überwunden werden. Die Bedeutung von Kapillardrücken in der Praxis, besonders in der Aufbereitung von Ölreservoirs, wurde bereits in der Literatur diskutiert [60]. Obwohl die Kapillardrücke in natürlichen Reservoirs oft sehr niedrig sind, kontrollieren sie zusammen mit der Gravitation die

Sättigungsverteilung in der Struktur und damit auch das Prozessgeschehen bei der Filtration und der Waschung. Durch das Erkennen von Zusammenhängen zwischen dem Prozessdruck und der Filterkuchensättigung kann ein Prozess effizienter gestaltet werden. Ziel ist in jedem Fall die Verdrängung der Porenflüssigkeit, sodass eine niedrige Sättigung (Filtration) oder ein hohes Austauschverhältnis zwischen Poren- und Waschflüssigkeit (Waschung) erreicht wird.

Neben weiteren Eigenschaften eines Filterkuchens wird auch die Sättigungsverteilung durch eine Vielzahl von Prozess- und Materialparametern während der Entstehung bestimmt. Wie bereits in den Kapiteln 2.1.1 und 2.3.4 dargelegt, wird die Struktur des Filterkuchens während der Filtration einer Suspension festgelegt. Die Variation von Suspensionseigenschaften (inklusive der Materialeigenschaften) und damit von Kuchenstrukturen entscheidet über die Kompressibilität des Kuchens, die Neigung zur Rissbildung und die Möglichkeit, die Matrixstruktur zu entfeuchten oder zu waschen. Diese Eigenschaften basieren auf der entstehenden Porenverteilung. Eine sehr breite Porenradialverteilung bedeutet eine ebenso breite Kapillardruckverteilung.

Modellhaft unterteilt werden die Hohlräume in einem Haufwerk in ein System paralleler Kapillaren mit unterschiedlichen Durchmessern. Einzeln herrschen in den Kapillaren verschiedene Drücke. Aufgrund der Quervernetzung der Kapillaren und dem sich daraus ergebenden Druckausgleich beträgt die Differenz der realen Steighöhe allerdings nur wenige Partikeldurchmesser [61]. Für jede Pore kann ein Kapillardruck berechnet werden.

## Der kapillare Eintrittsdruck

Ein für die Filtration bedeutender Grenzdruck ist der kapillare Eintrittsdruck. Er beschreibt den notwendigen aufzubringenden Druck, um eine Flüssigkeit mit der Oberflächenspannung  $\sigma$  in einer Kapillare mit dem Porendurchmesser  $d_{k,e}$  zu verdrängen und ist in einem System verschieden großer Kapillaren als kleinster Kapillardruck zu definieren. Dabei ist feststoffseitig der Benetzungswinkel  $\theta$  zwischen Flüssigkeit und Feststoff zu beachten.

$$p_{k,e} = \frac{4\sigma_1 \cos\theta}{d_{k,e}} \quad (29)$$

Durch Variation der Eigenschaften der Ausgangssuspension (bspw. Partikelgröße oder -form), stärkeres Verpressen des Kuchens vor dem Prozess oder eine Komprimierung des Kuchens, Verformung der Porenkanäle oder Einlagerung feiner Partikel in Porenbereichen gröberer Strukturen während des Prozesses, verringert sich die Porosität des Kuchens. So ist ein deutlich höherer Druck aufzubringen, um das Haufwerk zu entfeuchten, da die kapillaren Eintrittsdrücke der Poren im System steigen. Neben Porosität und Größe spielt die Benetzung des Systems eine entscheidende Rolle, sodass der kapillare Eintrittsdruck zudem materialspezifisch ist (vgl. Beispielrechnung Abbildung 2-14).

Betrachtet man Porendurchmesser vor allem im niedrigen  $\mu\text{m}$ -Bereich, so ist deutlich, dass der kapillare Eintrittsdruck betragsmäßig hohe Werte annimmt. Wird ein System mit guter Benetzung entfeuchtet, so steigt der kapillare Eintrittsdruck mit abnehmender Porengröße durch beispielsweise feinere Partikelgrößen stark an.

Der Kapillardruck kann für ein durchströmendes Fluid bremsend oder treibend wirken. Eine nichtbenetzende Materialkombination ( $\theta > 90^\circ$ ) besitzt rechnerisch negative kapillare Eintrittsdrücke. Folglich tendiert die Flüssigkeit dazu,

möglichst wenig Kontakt mit dem Feststoff einzugehen. Ohne zusätzlich aufgebrachte Kraft fließt die Flüssigkeit durch das System, was gleichzeitig als treibendes Potential bzw. als kapillarer Saugzug für das Gas oder die zweite verdrängende Flüssigkeit verstanden werden kann (vgl. Kapitel 2.4.3). So ist in dem Fall der Saugzug ein treibender Kapillardruck für die Mutterflüssigkeit der zur Benetzung mit der Waschflüssigkeit führt.

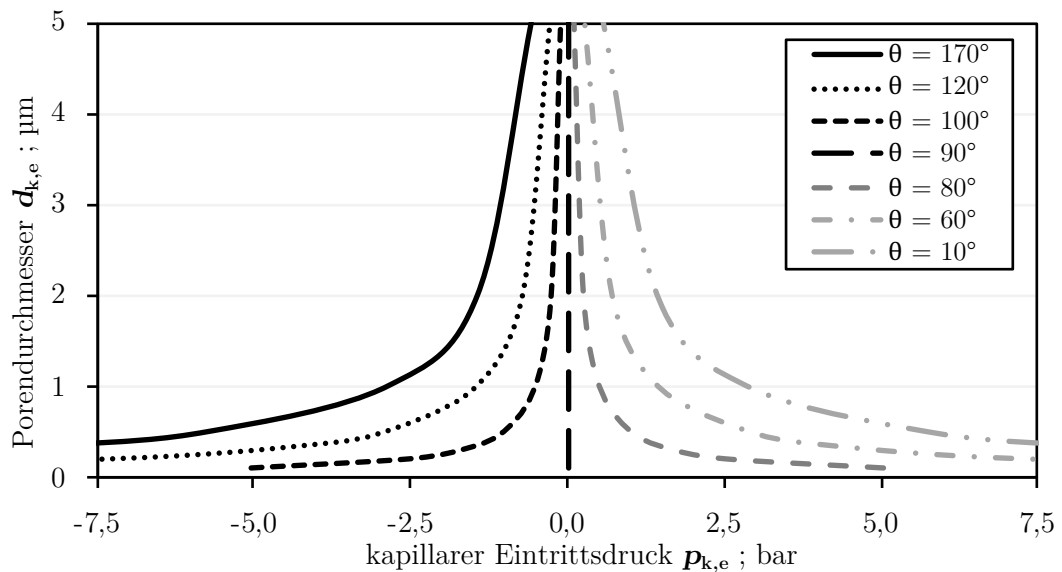


Abbildung 2-14 Porendurchmesser als Funktion des Kapillardrucks unter Variation des Kontaktwinkels

### Die Beschreibung der Kapillardruckkurve

Kapillardruckkurven beschreiben das Entfeuchtungsgleichgewicht in einem System unterschiedlich großer Kapillaren und zeigen die Restfeuchte sowie die Sättigung, die durch mechanische Gasdifferenzdruckentfeuchtung nicht unterschritten werden kann. Sie können zudem zur Ermittlung von Poreneintrittsradien von Festbetschüttungen, Fluidsättigungsverteilungen und Restgehalten von flüssigen Wertstoffen genutzt werden [62].

Vergleichsmaß für den Kapillardruck in einer Kapillardruckkurve ist die Sättigung im Haufwerk. Die Sättigung  $S$  wird als Verhältnis zwischen den Volumina der zu verdrängenden fluiden Phase  $V_L$  und dem gesamten Hohlraumvolumen  $V_H$  beschrieben. Dabei ergibt sich das Hohlraumvolumen aus der Porosität des Gesamtvolumens (vgl. Gleichung (30)).

$$S = \frac{V_L}{V_H} = \frac{V_L}{\varepsilon (V_H + V_S)} \tag{30}$$

Die Korrelation zwischen dem bei der Filtration und bei der Entfeuchtung verwendeten Druck und der erreichten Sättigung in einem homogenen, isotropen und inkompressiblen Kuchen zeigt die Kapillardruckkurve (Abbildung 2-15).

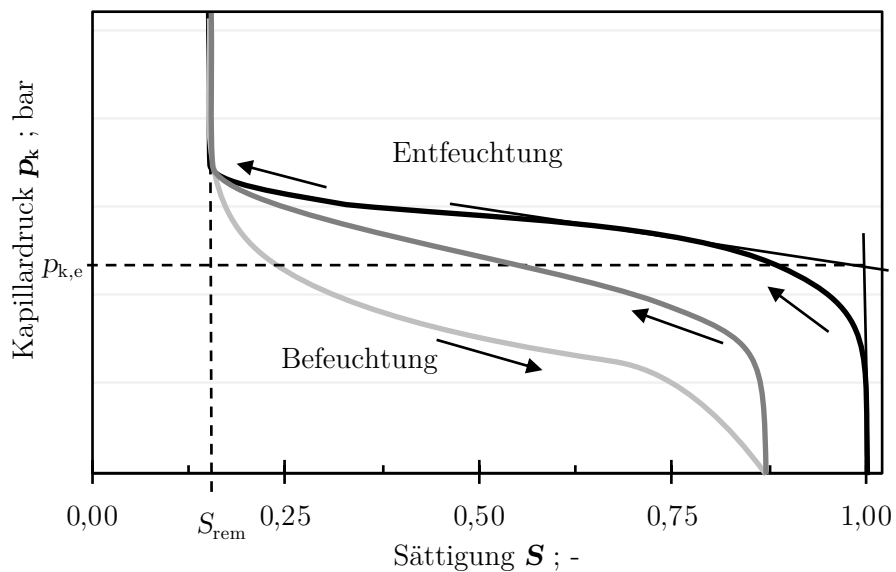


Abbildung 2-15 Kapillardruckkurve nach Schubert [63]

Wird ein Haufwerk entfeuchtet, durchläuft die Kapillardruckkurve mehrere Bereiche. Durch eine aufgebrachte Kraft steigt der wirkende Druck bei vorerst gleichbleibender Sättigung an. Eine weitere Drucksteigerung führt zur Entfeuchtung der großen Poren. Der nötige Druck ist dabei der kapillare Eintrittsdruck. Eine Erhöhung des Drucks lässt anschließend auch kleinere Poren entwässern. Die remanente Sättigung  $S_{rem}$  bezeichnet die Flüssigkeitsanteile, die

durch weitere Drucksteigerung nicht mehr entfernbar sind. Hydraulisch isolierte Flüssigkeitsreste werden nicht erreicht. Die gebildeten Gaseinschlüsse führen zu geringeren Endsättigungen bei erneuter Befeuchtung. Eine Entfeuchtung des wiederbefeuchteten Kuchens führt zur ersten Entfeuchtungskurve. Die remanente Sättigung  $S_{\text{rem}}$  der zweiten Entfeuchtung liegt im gleichen Größenbereich wie die ursprünglich erreichte [63].

### 2.5.2 Zusammenspiel von Benetzung und Filtration

Bei der Betrachtung des Einflusses der Benetzung auf die Filtration und Waschung sind mehrere Aspekte zu beachten. Der strukturelle Kuchenaufbau wird durch die Oberflächeneigenschaften der interagierenden Stoffe beeinflusst. Ausgehend von der Nutzung einer mit der Porenflüssigkeit nicht mischbaren Waschflüssigkeit wird zudem eine Mehrphasenströmung im Porensystem stattfinden, die über das Geschehen während der Kuchenwaschung entscheidet. Darüber hinaus ist das Viskositätsverhältnis der verwendeten Flüssigkeiten besonders bei der Durchströmung zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten durch die Kuchenmatrix von großer Bedeutung. Im Folgenden werden die einzelnen Aspekte kurz erläutert.

### Kuchenbildung und Entfeuchtung

BADLEY [64] zeigt, dass beschichtete Silika-Partikel abhängig von ihrer Beschichtung und damit auch von den verwendeten endständigen Gruppen verschiedene Stabilitäten (Sedimentationsverhalten vgl. Kapitel 2.3.3) in organischen Lösungsmitteln aufweisen. Dementsprechend bilden sich die Haufwerksstrukturen während der Filterkuchenbildung abhängig von der verwendeten Beschichtung unterschiedlich aus. Auch WHEELOCK und DRZYMALA



[11] berichten darüber, dass bei der Kohlebehandlung der Phasenkontakt durch variierende Hydrophobizität der Kohle starken Einfluss auf Filtration und Entfeuchtung ausübt. Die Restsättigung an Wasser ist geringer, umso höher der hydrophobe Charakter der Kohle ausgeprägt ist. Eine Verbesserung der Entwässerung konnte durch die Änderung des hydrophoben Charakters durch Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen oder Ölfilmen erreicht werden. Beide Untersuchungen untermauern, dass bei der Filtration einer homogenisierten Suspension die Stabilität der Suspension und die vorherrschenden Wechselwirkungen der Partikel in der fluiden Phase entscheidend für die Ausbildung und den Verdichtungszustand der Kuchenstruktur sind.

Vergleicht man zwei Haufwerke mit verschiedenen Verdichtungszuständen, ist davon auszugehen, dass bei gleichem Partikelvolumen sowohl bei deformierten als auch formkonstanten Partikeln die Strömungskanäle bei höherer Verdichtung kleiner sind. Die Folgen sind im Vergleich eine erhöhte Porengeschwindigkeit bei konstantem Volumenstrom bzw. eine Volumenstromabnahme bei konstantem Druck [61].

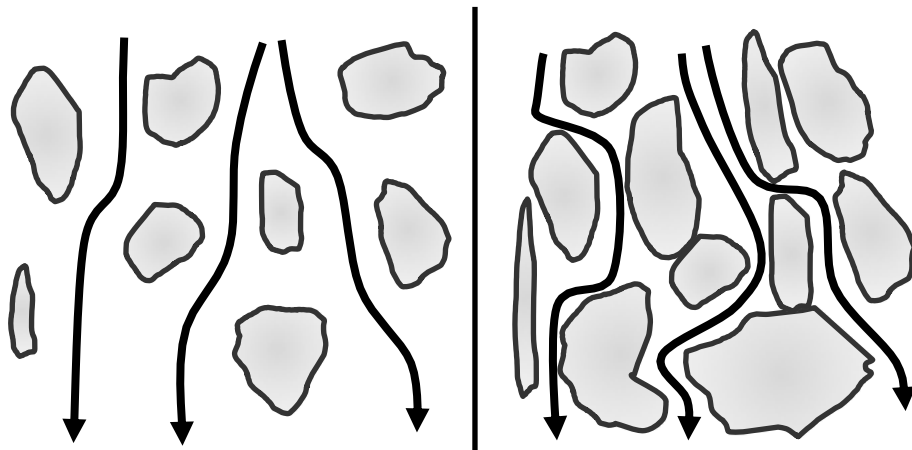


Abbildung 2-16 Haufwerke mit verschiedenen Verdichtungszuständen

Wie RUTH und MA [65] annehmen, ist die Durchströmbarkeit eines Haufwerkes neben dem Partikeldurchmesser, der Porosität und der Tortuosität insbesondere von einer Komprimierung des Haufwerks abhängig. Sinkt die Zirkularität, werden

Querschnittserweiterungen unstetiger und der Formwiderstand nimmt zu, was starken Einfluss auf die Filtration hat.

Zu konstatieren ist, dass der Strukturaufbau stark materialspezifisch ist und daher die Benetzung indirekt die eigentliche Filtration beeinflusst.

### Mehrphasenströmung im Haufwerk

Strömungsvorgänge lassen sich in der Regel mit Erhaltungssätzen für Masse, Energie oder Impuls beschreiben. Bei der Entfeuchtung und Filterkuchenwaschung mit nicht mischbaren Flüssigkeiten müssen allerdings Mehrphasenströmungen betrachtet werden, weshalb diese Sätze nur schwierig anzuwenden sind. Strömungen mehrphasiger Gemische werden zusätzlich durch Geschwindigkeitsunterschiede und Relativbewegungen zwischen den fließenden Phasen charakterisiert. Zudem variieren die Strömungszustände über den Prozess durch unterschiedliche Phasenverteilung als Funktion der Sättigung (Abbildung 2-17, Phasen flüssig-flüssig und flüssig-gasförmig).

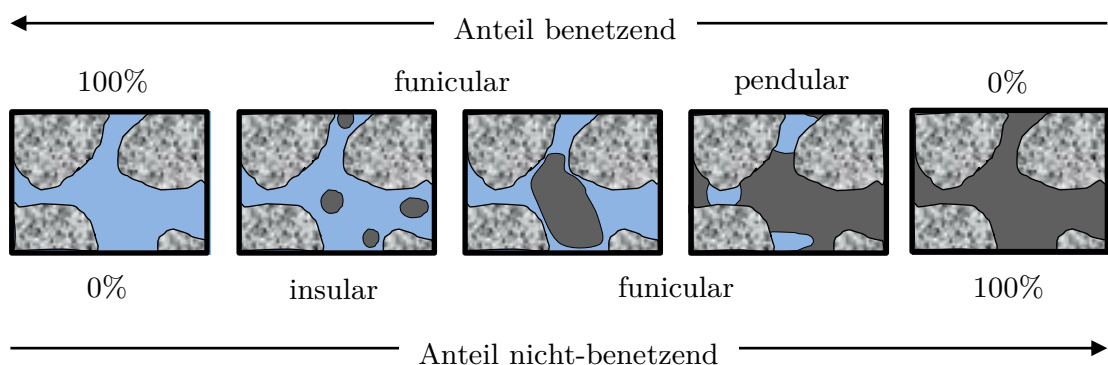


Abbildung 2-17 Phasenverteilung im Haufwerk nach BEAR [66]

Während der Durchströmung eines Haufwerks an der zwei nicht mischbare Fluide beteiligt sind, teilen sich beide Fluide das freie Hohlräumvolumen. Sie beeinflussen sich gegenseitig an den Phasengrenzflächen unterschiedlich stark, in Abhängigkeit davon, wie groß die Anteile beider Flüssigkeiten sind. [67].

Neben der Sättigung hängen die auftretenden Strömungen (vgl. Abbildung 2-18) von der Benetzbarkeit ab. Nach DULLIEN [68] können vier Fälle unterschieden werden. TUNG und DHIR [69] beschreiben darauf aufbauend die Mobilität beider Fluide mit „bubbly“, „slug“ und „annular flow“.

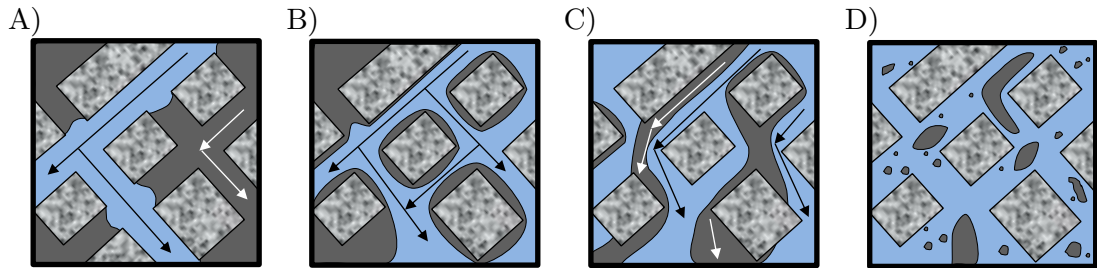


Abbildung 2-18 Mehrphasige Strömung poröser Medien nach DULLIEN [68]

In Abbildung 2-18 (A) strömen beide Fluide in voneinander getrennten, unterschiedlichen Kanälen die das Fluid jeweils gut benetzen. In Abbildung 2-18 (B) befinden sich beide Flüssigkeiten in den gleichen Kanälen, wobei die Porenwände jeweils von einem Fluid besser benetzt werden. Abbildung 2-18 (C) zeigt das Strömen der Fluide an den Porenwänden eines heterogenen Feststoffsystems. Hierbei wird der Kontakt zur jeweils anderen Flüssigkeit von dem Feststoffsystem bevorzugt, weshalb die Flüssigkeiten sich entweder direkt an der Porenwand bewegen oder über die andere Flüssigkeit hinweggleiten. In Abbildung 2-18 (D) ist ein Fluid dispers in dem anderen verteilt, welches den Feststoff bevorzugt benetzt [61]. Die dispers verteilte Flüssigkeit wird dabei von der Strömung mitgerissen, ohne dass ein Kontakt zum Feststoff vorhanden ist. Auf Basis dieser Überlegung wird deutlich, dass sich zwei flüssige Phasen in einem Porensystem aufgrund ihres unterschiedlichen Benetzungsverhaltens mehr oder weniger mobil verhalten und zum Feststoff unterschiedlich stark in Kontakt stehen.

### Filterkuchenwaschung mit nicht mischbaren Flüssigkeiten - Flushing

Behandelt man das Gebiet der Verdrängung einer Porenflüssigkeit als Verunreinigung durch eine zweite Flüssigkeit (Waschflüssigkeit), die sich chemisch unterscheiden, spricht man von „Flushing“. Auch hierbei muss wiederum eine Unterteilung vorgenommen werden. Sind Wasch- und Porenflüssigkeit miteinander mischbar (vgl. Abbildung 2-19 A), so müssen vordergründig Diffusionsvorgänge aus den inneren Poren und den Porenwänden sowie Konzentrationsgradienten zwischen bereits gewaschenen und verunreinigten Poren betrachtet werden. Zudem wird der Feststoff, der die Kuchenstruktur bildet, von einer Mischphase benetzt. Dieser Zustand kann sich demzufolge mit steigendem Waschverhältnis kontinuierlich ändern.

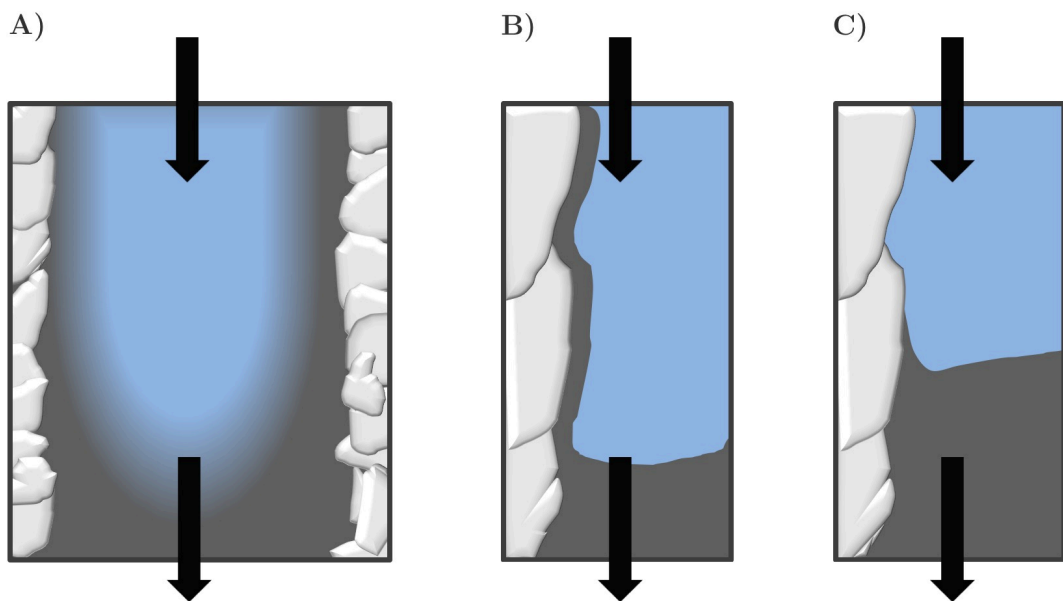


Abbildung 2-19 Waschung eines Porensystems  
mit mischbaren (A) und nicht mischbaren (B+C) Flüssigkeiten

Sind Poren- und Waschfluid nicht mischbar, lassen sich zwei Grenzfälle differenzieren (vgl. Abbildung 2-19 B+C). In beiden Fällen beherrscht eine klare Phasengrenze das Prozessgeschehen. Ist der Feststoff von der Porenflüssigkeit besser benetzbar, wird die Waschflüssigkeit eher an der Flüssig/Flüssig-

Grenzfläche strömen und einen Film von Porenflüssigkeit an dem Feststoff zurücklassen (vgl. Abbildung 2-19 B).

Adsorbiert hingegen die Waschflüssigkeit an dem Feststoff, so ist eine Verdrängung der Porenflüssigkeit direkt an der Porenwand möglich, da diese bevorzugt mit der Waschflüssigkeit interagiert. So ist abhängig von der Flüssigkeitsverteilung und deren Benetzungseigenschaften eine effektivere Auswaschung der Porenflüssigkeit möglich (vgl. Abbildung 2-18, nach DULLIEN [68]).

Entscheidender Faktor ist zudem die Durchbruchzeit des Waschfluides. Nach DONG et al. [70] sinkt die Durchbruchzeit des Waschfluides von starker Benetzung zu Nichtbenetzung zwischen Waschfluid und Feststoff. Steigt die Oberflächenspannung, ist zudem eine stärkere Seitenkanalauswaschung zu beobachten, da es so zur stärkeren Strömungsverformung in diesem Bereich kommt [71].

### **Viskosität**

Nach HAGEN-POISEUILLE besitzt die Viskosität einen Einfluss auf den Filtratfluss eines Waschprozesses. Der Volumenstrom durch ein Rohr ist umgekehrt proportional zur Viskosität (vgl. Gleichung (1)), sodass eine Viskositätserhöhung zu einer Volumenstromreduzierung führt. Bei einer durch unterschiedliche Benetzung charakterisierten mehrphasigen Durchströmung im Porensystem ist allerdings die Ausbildung eines Flüssigkeitsfilms an der Porenwand prozessentscheidend. Es bildet sich eine Phasengrenze zwischen Porenwand und Waschflüssigkeit, die ebenso groß ist wie die Kapillaroberfläche im Kuchen. Diese Phasengrenze hat einen deutlichen Einfluss auf den Impulstransport und damit auch auf den Volumenstrom durch den Filterkuchen [72].

Modellhaft kann von einer heterogenen Verdrängung analog zur Gasdifferenzdruckentfeuchtung ausgegangen werden. Infolge des Viskositätsunterschieds zwischen beiden Fluiden strömt die niedrigviskosere Waschflüssigkeit bei gleichem Druckgradienten schneller als die Porenflüssigkeit. Die Waschflüssigkeit überholt lokal die Porenflüssigkeit und bildet dabei Strähnen [36]. Das Phänomen des sogenannten viskosen Fingering in Porenkanälen ist bereits aus der Ölaufbereitung und der geologischen Sequestrierung bekannt. Es tritt beispielsweise auf, wenn Wasser Öl in einem Porensystem verdrängen soll. Das Fingering führt zum zeitigeren Durchbruch des zu ersetzenden Fluides und somit zu einer geringeren Wiedergewinnungs- bzw. Reinigungseffizienz [70]. BROWN weist nach, dass bei Nutzung von viskosem Öl ( $\eta = 0,14 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) im Vergleich zu niedrigviskosem Kerosin ( $\eta = 0,001.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) eine deutlich ineffizientere Verdrängung durch Wasser stattfindet. Die Verdrängung von viskosem Öl zeigt zudem einen früheren Durchbruch der Waschfront [67]. RONG [10] zeigt, dass die Restfeuchte im Kuchen bei sich ändernder Viskosität von 0,002 bis 0,02 Pa·s variiert.

DONG et al. [70] nutzen zur Bewertung ihrer Untersuchungen die Kapillarzahl  $Ca$ . Sie gibt das Verhältnis von Viskositätskräften zu Oberflächenspannungen an den Phasengrenzen wieder. Anhand einer Simulation stellen sie fest, dass bei Anstieg der Kapillarzahl unter Vereinfachung der Nichtbeachtung von Oberflächenbenetzung und Gravitation ab  $Ca = 0,064$  eine starke Auswirkung der Viskosität auf die Verdrängung zu beobachten ist (vgl. Abbildung 2-20).

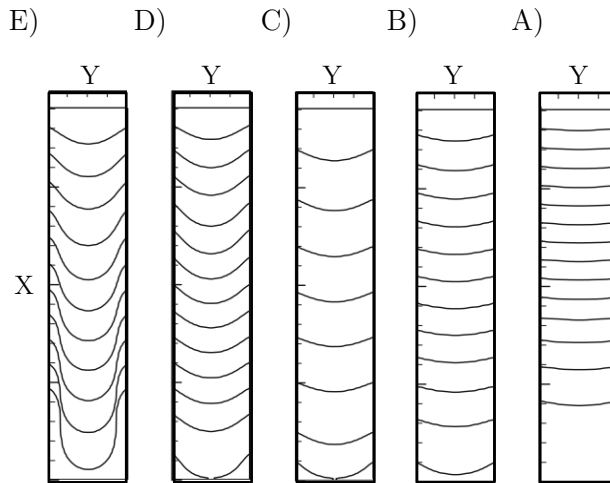


Abbildung 2-20 Viskoses Fingering bei sinkender Kapillarzahl  
 (E)  $Ca = 0,0732$ ; (A)  $Ca = 0,0091$  aus [70]

Mit steigender Kapillarzahl bildet sich eine parabolischere Form der Strömungsfront. Zudem zeigt sich eine ähnliche Auswirkung bei Änderung des Viskositätsverhältnisses<sup>3</sup>  $M$  zwischen beiden Fluiden bei konstanten Materialparametern (Abbildung 2-21).

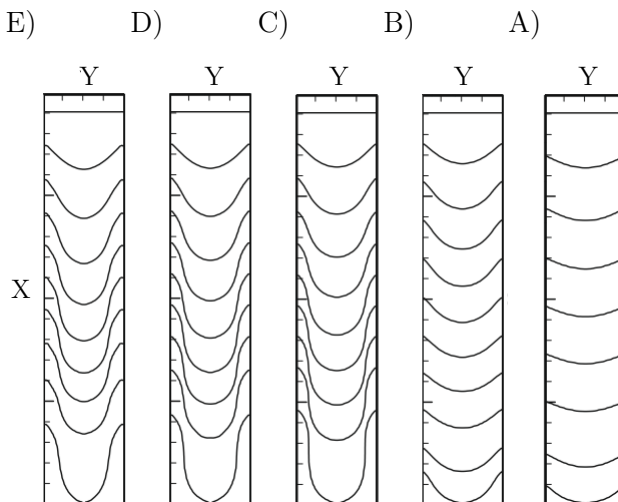


Abbildung 2-21 Viskoses Fingering - Viskositätsverhältnis  
 (E)  $M = 5$  (A)  $M = 1$  nach [70]

Ab einem Viskositätsverhältnis von drei (Abbildung 2-21 C) ist keine Veränderung mehr sichtbar. Bei konstanter Geschwindigkeitsvorgabe steigt das

<sup>3</sup> Das Viskositätsverhältnis gibt das Verhältnis zwischen den Viskositäten der Poren- und Waschflüssigkeit an.

aufzuwendende Moment nicht und führt somit nicht zum stärkeren Ablösen des höherviskosen Mediums durch das Waschfluid [70].

### 2.5.3 Die Umnetzungscurve

Die Waschung eines Filterkuchens mit einer zu der Porenflüssigkeit nicht mischbaren zweiten Flüssigkeit lässt die Übertragung der Methodik der Kapillardruckkurve auf die Waschung zu. In Ansätzen lässt sich die Verwendung der Kapillardruckkurve auf andere Fluidkombinationen mit verschiedenen flüssigen Medien auch in der Literatur finden.

EINSTEIN und MUHSAM [73] bestimmten den Poreneintrittsradius eines Tonfilters, indem dieser in Ether eingetaucht und der erforderliche Kapillardruck, um den Ether mit Luft zu verdrängen, gemessen wurde. Mit Hilfe der Kapillardruckgleichung konnte der Porenradius mit einem Modell für gerade Kapillarröhren berechnet werden [74]. LEVERETT [60] wandte die Theorie auf Sand und Gesteinsproben an. Aufgrund von Verkettungen von Porenkanälen, Tortuosität und der Variation von Größe und Form der Kapillaren in porösem Gestein sind diese Untersuchungen stark stoffspezifisch. Infolgedessen wurden weitere Methoden entwickelt, die auf der gemeinsamen Idee basieren, dass Flüssigkeit aus dem Haufwerk durch das Verdrängen mit einem anderen Fluid entweder durch Druck oder Zentrifugalkraft entfernt wird, wenngleich diese bisher nicht auf Filterkuchenwaschprozesse angewandt wurden [75]. Oftmals wird in dem Zusammenhang der Haufwerkscharakterisierung durch das Eindringen einer Flüssigkeit auch die Quecksilbermethode erwähnt, die allerdings an trockenen Strukturen verwendet wird und Aussage über die Porenradienverteilung gibt. Hierbei wird ähnlich zu der Druckmethode stetig der Druck gesteigert, um ein Wertepaar aus dem Druck und dem verwendeten Quecksilbervolumen zu generieren. Beiden Methoden ist gemein, dass in das Haufwerk ein schlecht



benetzendes Fluid eindringt. BROWN [76] untersuchte die Vergleichbarkeit der Methoden der Quecksilberinjektion und der technischen Kapillardruckkurve. Er kam zu dem Ergebnis, dass die Kurve materialspezifisch identische Formen annimmt und sich die tatsächlichen Werte durch einen Faktor voneinander unterscheiden.

Eine theoretische Betrachtung der Zusammenhänge zwischen der Kapillardruckkurve und der Filterkuchenwaschung nichtmischbarer Flüssigkeiten lassen folgende Übertragungen zu. Das mit Druck aufgebrachte Gas bei der Entfeuchtung lässt sich durch eine zweite Flüssigkeit ersetzen. So kann statt einem Entfeuchtungsgleichgewicht eine Gleichgewichtskurve für einen Waschprozess aufgenommen werden. Diese zeigt den Anteil an maximal verdrängbarer Mutterflüssigkeit in Abhängigkeit des aufgebrachten Waschdrucks. Bei der Sättigung des Haufwerkes wird gleichermaßen der Füllungsgrad der Porenflüssigkeit betrachtet.

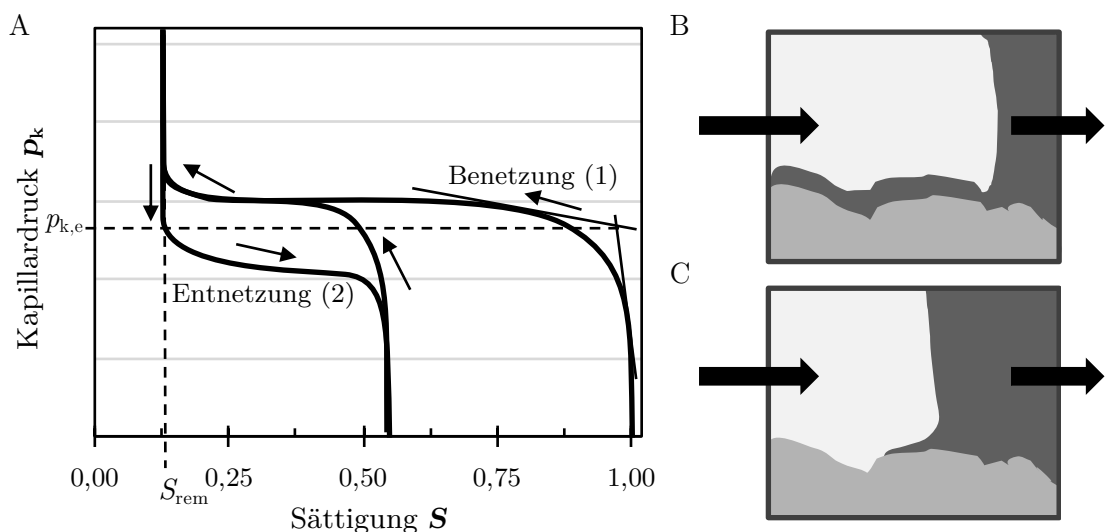


Abbildung 2-22 Modellvorstellung der Umnetzungscurven

A) Schema B+C) Modell der Kuchenwaschung in einer Pore mit nicht mischbaren Flüssigkeiten bei besserer Benetzung durch das B) Porenfluid oder C) Waschfluid

Übertragbar aus der Kapillardruckkurve verschiebt sich diese Kurve allerdings abhängig von den dominierenden Benetzungseigenschaften, der Partikelgröße und der Form der Partikel in beide Dimensionen. Besonders für den Anwendungsfall

der Filterkuchenwaschung mit zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten spielen die Benetzungseigenschaften zwischen Feststoff und den beiden beteiligten Flüssigkeiten eine entscheidende Rolle. Wie Abbildung 2-22 zeigt, können bei der Umnetzungscurve theoretisch und praktisch zwei Kurven unterschieden werden. Der Benetzungsast (Abbildung 2-22 A-1) geht von einem schlecht benetzenden System aus, welches durch ein, den Feststoff besser benetzendes, Waschfluid verdrängt wird. Der Entnetzungsast (Abbildung 2-22 A-2) stellt das Eindringen einer Flüssigkeit in das Haufwerk dar, die das Porensystem schlechter benetzt. Die Triebkraft ist die äußere Druckdifferenz.

Die Berechnungsgleichungen des Kapillardrucks (vgl. Kapitel 2.5.1) zeigen, dass sich Kapillardruckkurven abhängig von den Benetzungseigenschaften verhalten. Dies wurde bereits gesondert von verschiedenen Autoren untersucht. USTOHAL et al. [77] zeigen Kapillardruckkurven mit variierender Benetzung. Abbildung 2-23 zeigt die Ergebnisse von USTOHAL et al. [77] bei denen Schüttungen mit unterschiedlichen Anteilen aus Quarzsand und Teflonkörnern bei Erhöhung des Anteils der hydrophoben Oberfläche ein geringeres Rückhaltevermögen von Wasser durch das Haufwerk aufweisen. Negative Kapillardrücken werden verzeichnet.

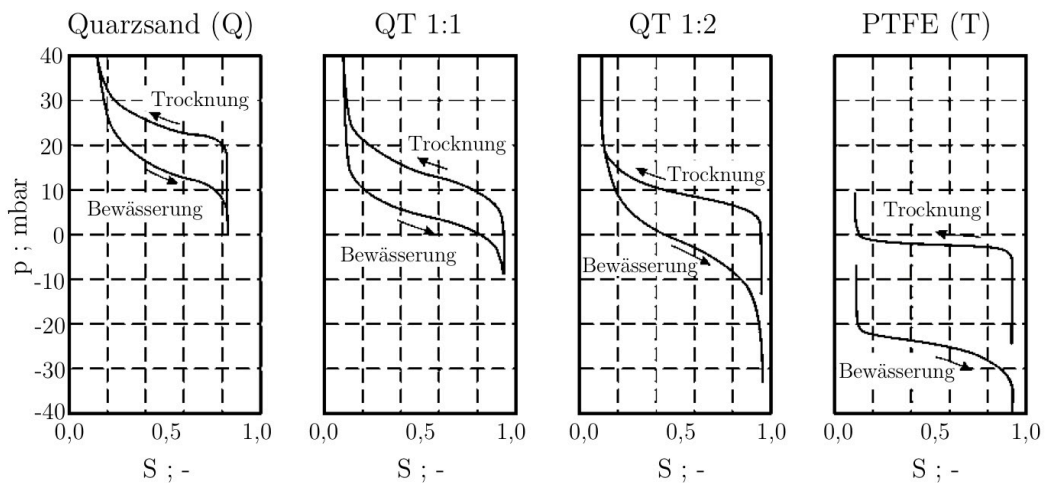


Abbildung 2-23 Kapillardruckkurven verschiedener Schüttungen aus [77] Unter Variation der Volumenanteile von Quarzsand (Q) und PTFE (T)

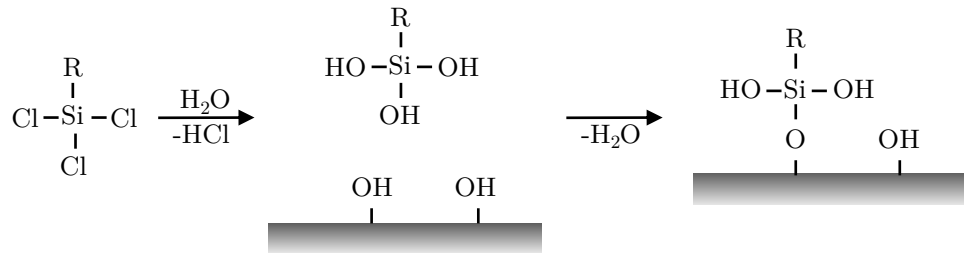
Ziel der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit ist es herauszufinden, ob die Methoden zur Aufnahme einer Kapillardruckkurve auch für den Fall der Umnetzungscurve anwendbar, übertragbar und zielführend sind. Die messtechnische Aufnahme wird in Kapitel 3.5 beschrieben, die Ergebnisse sind in Kapitel 6 aufgeführt.

## 2.6 Silane – Aufbau und Funktion

Um den Einfluss der Benetzung eines Feststoffes auf den Waschprozess zu untersuchen, ist die Nutzung von Materialien zu bevorzugen, die sich in weiteren Materialeigenschaften nicht unterscheiden. Die Wahl von unterschiedlich benetzenden Produkten beinhaltet stets Abweichungen in den granulometrischen Eigenschaften. Silanbeschichtungen dienen der Änderung der chemischen Struktur der Oberfläche durch das Aufbringen oberflächenbedeckender Netzwerkstrukturen. So können Partikel beschichtet, deren Benetzungseigenschaft variiert und dabei die granulometrischen Eigenschaften wie Partikelgröße und -form konstant gehalten werden. Eine unabhängige Untersuchung des Einflusses der Benetzung auf verschiedene Prozesse ist somit möglich.

Entscheidend für die Benetzungseigenschaften zu den verwendeten Flüssigkeiten ist der chemische Aufbau der Silanverbindungen. Silane haben die allgemeine Form  $R_mSiX_n$  (vgl. Abbildung 2-24) und verfügen über zwei charakteristische Abschnitte. Einerseits besitzen sie meist eine organisch funktionalisierte Restgruppe (R) und eine oder mehrere hydrolysierbare, funktionelle Gruppen (X, meist -Cl oder Alkoxygruppen).

## Hydrolyse und Kondensation bei Oberflächenbindung



## Mono- und Multilayerbildung (Vernetzung)

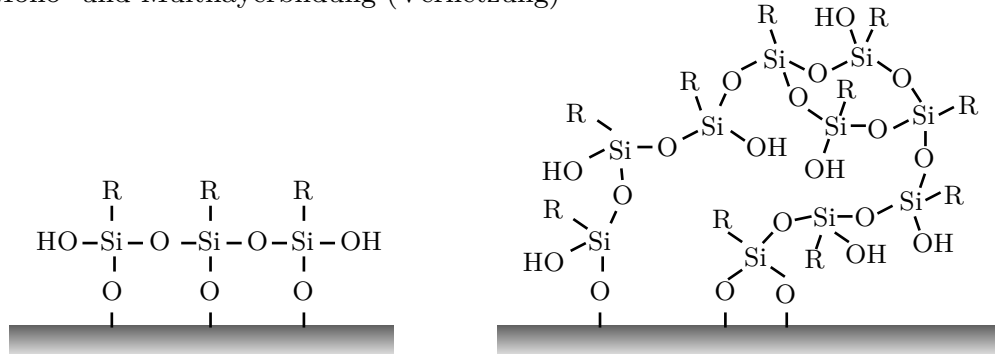


Abbildung 2-24 Silanisierung schematisch

Die polare, anorganische Gruppe kann durch Hydrolyse-reaktion mit Wasser Silanole der Form  $R_m\text{Si}(\text{OH})_n$  bilden und dadurch mit Hydroxylgruppen über eine Kondensationsreaktion an der Oberfläche gebunden werden. Dabei entspricht die Anzahl hydrolysierbarer Gruppen der maximal möglichen Bindungszahl. So kann neben der Bindung mit der Oberfläche bei Anwesenheit von Wasser auch eine Siloxan-Bindung zwischen hydrolysierten Silangruppen (Silanolen) als Netzwirkbildung durch Polyreaktion stattfinden [78-80]. Der nach außen gerichtete organische Rest ermöglicht die flexible Einstellung der Eigenschaften der Oberfläche und verhindert beispielsweise das Anlagern von Wassermolekülen [81, 82].

Durch die chemische Struktur und die wirkenden funktionellen Gruppen ändern Silane als Beschichtungssubstanz das Benetzungsverhalten eines Stoffes gegenüber Flüssigkeiten. Die Verwendung findenden Silane werden in Kapitel 3.1.3 näher beschrieben.

## **3 Materialien und Methoden**

In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Materialien sowie die Versuchsaapparaturen und Analyseverfahren beschrieben. Dabei werden zunächst die verwendeten Stoffe vorgestellt und eingeordnet. Der Vorgang der Beschichtung wird in Kapitel 3.2 erläutert. Kapitel 3.3 und 3.4 behandeln die verwendeten Analyseverfahren. Die Durchführung der Versuche wird in Kapitel 3.5 beschrieben.

### **3.1 Stoffsysteme**

#### **3.1.1 Partikelsystem**

Die Wahl eines geeigneten Feststoffsystems für die betrachteten Versuche wird grundlegend auf Basis zweier Eigenschaften getroffen. Das System muss zum einen beschichtet werden können und zum anderen eine Kuchenstruktur bilden, die es möglich macht, den Waschprozess wissenschaftlich zu untersuchen. Als Modellfeststoffsysteme dienen daher Aluminosilikat- und Glaspartikel. Das verwendete Aluminosilikat (Firma Gebrüder Dorfner GmbH & Co. Kaolin- und Kristallquarzsand-Werke KG) wird dabei in seiner unzerkleinerten (DH) und zerkleinerten (DF) unmodifizierten Form (Anhang A1) verwendet. Die Form kann als plättchenförmig beschrieben werden. Glasbalotinis (SiLibeads der Firma Sigmund Lindner GmbH, Anhang A2, BA20 und BA50) verfügen im Gegensatz zu dem Aluminosilikat über eine fast ideale runde Partikelform (vgl. Abbildung 3-1). Durch die Verwendung zweier unterschiedlicher Partikelformen mit annähernd gleicher Oberflächenchemie (durch die Modifikation der Oberfläche mit Silanen – Kapitel 3.2) können neben der Benetzung auch der Größen- und der Formeinfluss des Feststoffsystems auf den Waschprozess untersucht werden.

Zudem bieten runde Partikel Vorteile bei der Analytik der Silanschichten. Die Feststoffeigenschaften der Modellsysteme werden in Kapitel 4.3 detailliert untersucht.

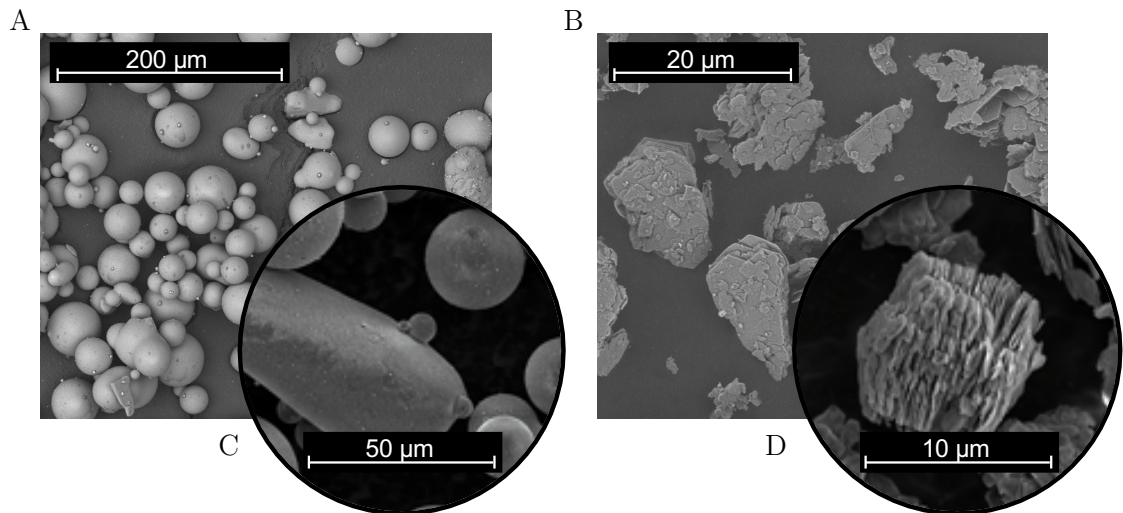


Abbildung 3-1 Rasterelektronenmikroskopie der Feststoffe  
A+C) Glasbalotinis BA50, B+D) Aluminosilikat DH

### 3.1.2 Flüssigkeiten

Als Flüssigkeit kommen in den Untersuchungen zum Flushing mit nicht mischbaren Flüssigkeiten Wasser und Alkane (Hexan und Isooctan) zum Einsatz. Diese Kombination bietet sich besonders an, da die Systeme Wasser und Alkan auf molekularer Ebene nicht interagieren und eine klare Grenzfläche bilden. Isooctan bietet gegenüber Hexan zudem eine niedrige Flüchtigkeit bei gleichzeitig hohem Siedepunkt, wodurch Verluste an Flüssigkeit während der Versuche minimiert werden.

Um vergleichende Messungen mit mischbaren Systemen vorzunehmen, dient Isopropanol als Alkohol mit sehr guter Benetzung zu vielen Feststoffen und guten Mischungseigenschaften mit den meisten Flüssigkeiten als Suspensions- und Waschflüssigkeit, sowie als Lösungsvermittler bei der Analyse von Wasser und

Alkanen [83]. Die zur Berechnung genutzten Stoffwerte werden in Anhang A aufgeführt bzw. Kapitel 3.4 bestimmt.

Als variables Stoffsystem zur Untersuchung des Viskositätseinflusses bei der Waschung werden Silikonöle verschiedener Viskositäten verwendet. Diese unterscheiden sich in ihrer chemischen Struktur nur geringfügig und zeigen somit bei der Filtration und der anschließenden Waschung neben der Viskosität keinen Einfluss von chemischen oder physikalischen Eigenschaften, die es zu beachten gilt.

Tabelle 3-1 Übersicht verwendeter Silikonöle

Silikonöl		Dichte	kin. Viskosität	dyn. Viskosität
Hersteller	Produkt	g/cm <sup>3</sup>	mm <sup>2</sup> /s	mPas
ELBESIL	B 0,65	0.76	0.65	0.49
Carl Roth	M 3	0.91	3.00	2.72
ELBESIL	B 100	0.96	100.00	96.30
ELBESIL	B 1000	0.97	1000.00	970.00
ELBESIL	B 10000	0.97	10000.00	9700.00

### 3.1.3 Silane

Wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben, entscheiden die endständigen Restgruppen der Silane über die sich ausbildende Benetzungseigenschaft. Die Auswahl basiert auf vorab durchgeführten Kontaktwinkelmessungen (vgl. Kapitel 3.3.8) und strukturellen Unterschieden im Aufbau der Silane.

Tabelle 3-2 führt die für die Untersuchungen verwendeten Silane nach Herstellername und Struktur auf. Im Folgenden werden die Silane unter ihrer Produktbezeichnung geführt. Die Silane 110781 und 180194 besitzen kurze Alkylketten mit Monochlorgruppen, sodass vorrangig Monoschichten gebildet werden. 111555 und 200561 (durch Produktwechsel des Herstellers auch 252555) verfügen über Trichlorgruppen, sind somit stark reaktiv untereinander und

quervernetzen daher in Multischichten. Allerdings besitzen diese auch längere Perfluoroalkylketten, die sich bei Verankerung der Chlorgruppen aufstellen und als Abstandshalter dienen können, sodass sich andere Silane nicht als Multischicht anlagern können. Auch das Silan 111166 polymerisiert unter geringer Multischichtbildung.

Tabelle 3-2 Silane

Hersteller/Produkt	Bezeichnung nach IUPAC	Summenformel
ABCR / 111148	Dimethylethoxysilan	$C_{10}H_{22}O_3Si$
ABCR / 110781	Acetoxyethyl-dimethylchlorosilan	$C_6H_{13}ClO_2Si$
ABCR / 180194	Chlorodimethyl-n-propylsilan	$C_5H_{13}ClSi$
ABCR / 111166	Hexadecyltrimethoxysilan	$C_{19}H_{42}O_3Si$
Evonik / 9896	Alkylsiloxan	ohne Angabe
Evonik / OCTEO	Octyltriethoxysilan	ohne Angabe
Evonik / F8261	Tridecafluorooctyltriethoxysilan	ohne Angabe
ABCR / 111155	1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyltrichlorosilan	$C_{10}H_4Cl_3F_{17}Si$
ABCR / 200561 / 252555	1H,1H,2H,2H-Perfluorododecyltrichlorosilan	$C_{12}H_4Cl_3F_{21}Si$

## 3.2 Silanisierung zur Variation zur Benetzung

Wie bereits beschrieben, werden Silane verwendet, um die Benetzungseigenschaften des Feststoffes gezielt zu ändern. Dabei werden die unter Kapitel 3.1.3 aufgeführten Silanverbindungen genutzt. Im Folgenden wird die Aufbringung der Silanschichten beschrieben. Darüber hinaus wird auf den Einfluss der Prozessparameter eingegangen.



## Beschichtungsvorgang des Feststoffes

Die Beschichtung der Oberfläche wird als Suspensionscoating durchgeführt. Dabei wird das Silan in Lösung überführt und anschließend mit dem Feststoff im Massenverhältnis (Lösung, Feststoff) 1:1 in Kontakt gebracht. Standardmäßig wird dabei eine Lösung aus 95,8 Ma-% Isopropanol, 1 Ma-% Wasser, 3 Ma-% Silan<sup>4</sup> und 0,2 Ma-% HCl verwendet. Diese Mischung ist für schwach reaktive Silane anwendungsfähig. Die Silane werden erst teilweise hydrolysiert, um anschließend eine Bindung einzugehen. Bei Chlorosilanen (vor allem mit zusätzlich gebundenen Fluor-Atomen), die einen stärkeren unpolaren Charakter aufweisen, wird ein apolares Lösungsmittel (Isooctan statt Isopropanol) verwendet. Der geringe Wassergehalt in der Luft reicht aus, um die Oberfläche vorab zu hydrolysieren und die Beschichtung anschließend ohne zusätzliches Wasser durchzuführen. Auf diese Weise ist die Interaktion zwischen Lösungsmittel und Silanmolekül deutlich verstärkt, die Silanketten richten sich auf und ordnen sich dichter gepackt nebeneinander an. Folglich liegt nach der Beschichtung eine homogene Oberfläche vor.

Nachdem die Suspension über 24 h unter Schütteln homogenisiert wurde, erfolgt eine Trocknung. Der Vorgang der Silanisierung ist sehr sensitiv auf äußere Bedingungen. Neben der Bindungsstärke wird auch die Ausrichtung der Silanmoleküle und damit der funktionellen Gruppen an der Oberfläche durch den pH-Wert, die Silankonzentration im aufzubringenden Lösungsmittel, die Art des Lösungsmittels, die Einwirkzeit und durch die Trocknungsbedingungen, die Temperatur und die Luftfeuchte bei Lagerung des Feststoffes, auf die im Folgenden eingegangen wird, bestimmt [84-86].

---

<sup>4</sup> Überkonzentration, keine Änderung des Kontaktwinkels bei höherem Silananteil – komplette Belegung der Oberfläche durch Silanmoleküle bereits ab 0,1 Ma-% erreicht (vgl. Anhang E2)

## Nachtrocknung und Temperatur

Die Homogenität der Oberfläche lässt sich über eine, der Beschichtung nachgeschaltete Trocknung beeinflussen. Durch eine Behandlung mit erhöhter Temperatur verstärkt sich die chemische Reaktivität. Schon bei 38°C tritt zudem eine deutliche Erhöhung der Bindungsfestigkeit, eine Homogenisierung der Schichtdicke sowie der Oberflächenstruktur und eine höhere Resistenz gegen eine Hydrolyse auf [86-88]. Darüber hinaus verhindert eine anschließende Wärmezufuhr das Zurückbleiben von unvollständig verdunstetem Lösungsmittel.

Der Effekt der Wärmebehandlung findet vielfältige Erklärungen. In den Poren des Netzwerks würde zurückgebliebenes Lösungsmittel über Wasserstoffbrücken, die zur Verfügung stehenden Bindungsstellen blockieren. Der Grad der Umsetzung von Silan zu Siloxan wird verringert und die Haftung negativ beeinflusst. Durch verstärkte Vernetzung der Silanmoleküle an der Oberfläche sinkt darüber hinaus die Diffusionsfähigkeit von Wasser durch den Silanfilm [89, 90]. Ebenso kann die bereitgestellte thermische Energie zur vollständigen Ausbildung der chemischen Bindung zwischen dem Silan und der Silikat-Matrix führen, sodass es zur Oligomerisierung kommt [89, 91]. Entscheidend ist aber auch das richtige Maß der Wärmebehandlung. Beim Trocknungsprozess werden Lösungsmittelreste entfernt, wodurch bei hohen Temperaturunterschieden große interne Druckgradienten entstehen, die für negative Veränderungen im Silanaufbau verantwortlich sein können [84, 92, 93].

Die Wärmebehandlung geschieht im Ofen bei 70°C. Auf eine in der Literatur [94] erwähnte Heißwasseranwendung direkt nach der Beschichtung wird verzichtet, da diese zu erhöhten Inhomogenitäten führt.

## **Luftfeuchte**

Die Luftfeuchte kann die Wasserdesorptionsraten verändern. Die Menge an Wasser in der Umgebung während der Silankondensationsreaktion beeinflusst die Geschwindigkeit konkurrierender Reaktionen. Die Silanhaftung nimmt mit steigender Luftfeuchte ab [95]. Die Auftragung geschieht bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchte von etwa 23 %.

## **Beschichtung von Glasplatten für Kontaktwinkelmessung**

Um die Benetzungseigenschaften der Feststoffbeschichtung zu quantifizieren, werden Glasplatten mit der gleichen Silanlösung beschichtet, die auch für das Coating der Feststoffe benutzt wird. Da die Ausbildung der Oberflächenenergie überwiegend von der obersten Schicht des Feststoffes abhängt, kann davon ausgegangen werden, dass das Trägermaterial nach der Beschichtung keinen Einfluss nimmt und die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessung auf Glasplatten auf die Pulvereigenschaften übertragen werden können.

Dazu werden die Glasplatten standardisiert gereinigt, um mögliche Einflüsse durch Verunreinigungen zu beseitigen. Nach einem NaOH-Bad (2,5 M) für 24 h, einer Ultraschallbehandlung von 10 min, einem HCl-Bad (0,1 M) für 15 min, erneuter Ultraschallbehandlung von 10 min und einem Methanolbad für 5 min sind die Glasplatten frei von Verunreinigung organischer und anorganischer Art. Anschließend werden diese für 24 h in die Silanlösung getaucht und bei 70°C getrocknet.

### **3.3 Feststoffcharakterisierung**

Um nachzuweisen, dass keine Veränderung von morphologischen Eigenschaften der Partikel durch die Silanisierung erfolgt, werden die Partikelsysteme verschiedensten Analysen unterzogen. Das Kapitel beschreibt darauf aufbauend die zur Anwendung kommenden Messoperationen zur Partikel- und Oberflächencharakterisierung der bereits teilweise in Kapitel 2.3.1 erwähnten Parameter.

#### **3.3.1 Laserbeugung**

Die Analyse der Größenverteilung (vgl. Kapitel 2.3.1) der vorliegenden Partikelsysteme wird mit einem Malvern Mastersizer 3000 durchgeführt. Dieser nutzt das Prinzip der Laserbeugung mit einer 300 mm Linse und einem blauen Laser (470 nm), womit eine Messung im Größenbereich von 0,01 bis 3500  $\mu\text{m}$  möglich ist. Durch Laserbeugung wird die Intensität gestreuten Lichts bei Durchlaufen des Lasers durch eine dispergierte Probe gemessen. Das Signal wird anschließend als Volumengrößenverteilung ausgewertet. Da die Partikel bei den Untersuchungen stets dispergiert in flüssiger Phase vorliegen, wird eine Nassmessung durchgeführt, bei der eine homogene Dispersion vorliegt. Zur Vermeidung von eventueller Agglomeration wird Ultraschall und ein Rührer bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 2580  $\text{min}^{-1}$  eingesetzt. Die mittlere Trübung der Suspension wird auf 15 % eingestellt. Isopropanol dient als kontinuierliches Medium, da alle Partikel in Kombination eine gute Benetzung aufweisen. Die Korngrößenverteilung der genutzten Stoffsysteme ist in Kapitel 4.3 aufgezeigt. Die Besonderheiten bei der Messung von Agglomeraten wird in Anhang C1 näher beschrieben.

### 3.3.2 Statische Bildanalyse

Zur Charakterisierung der Partikelform können verschiedene Formfaktoren genutzt werden. Bereits in Kapitel 2.3.1 wird auf die Anwendbarkeit und Aussagekraft der einzelnen Parameter eingegangen.

Die Morphologie wird mit einem Malvern Morphologi G3S durch statische Bildanalyse untersucht. Da die Partikel des Schichtsilikates DH aufgrund ihrer Form und Struktur unterschiedlich schnell sedimentieren, befinden sich die Partikel in verschiedenen Fokusebenen, wenn diese in einer Flüssigzelle analysiert werden. Da hierbei die Messabweichungen stark ausgeprägt sind, wird eine Trockenmessung verwendet. Die Partikel werden auf einer Glasplatte mit angepasstem Dispergierdruck aufgegeben, ohne die Partikel mechanisch stark zu beanspruchen und zu zerkleinern. Die Partikel werden mit 20-fachem Fokus abgetastet, um Partikelformen zwischen 1,75 und 100  $\mu\text{m}$  zu erfassen. Die Lichtintensität und der Grenzwert der Grauskalierung (Threshold) werden automatisch vor jeder Messung kalibriert.

Um übereinander gelagerte oder nur teilweise gescannte Partikel in der Analyse auszuschließen, werden Filter für Konvexität und Solidität verwendet. Die Konvexität, als Quotient des Umfangs einer konvexen Hülle um das Partikel und dem tatsächlich gemessenen Umfang, wird dabei für Werte über 0,5 festgelegt. Agglomerate zeigen deutlich geringere Werte als Primärpartikel. Die Solidität  $S$  basiert auf dem Vergleich zwischen den Flächen eines Partikels mit konvexer Hülle  $A_K$  und tatsächlich gemessenem Flächeninhalt des Partikels  $A$ .

$$S = \frac{A}{A_K} \quad (31)$$

Die Grenze wird hierbei auf 0,85 festgelegt. Um statistische Sicherheit zu garantieren, werden zwischen 1000 und 3000 Glaspartikel (BA50) und 10000 bis

25000 Aluminosilikatpartikel (DH) analysiert und ausgewertet (beispielhaft Abbildung 3-2 und Anhang C2). Die Ergebnisse in Form eine Kornformverteilung zeigt Kapitel 4.3.

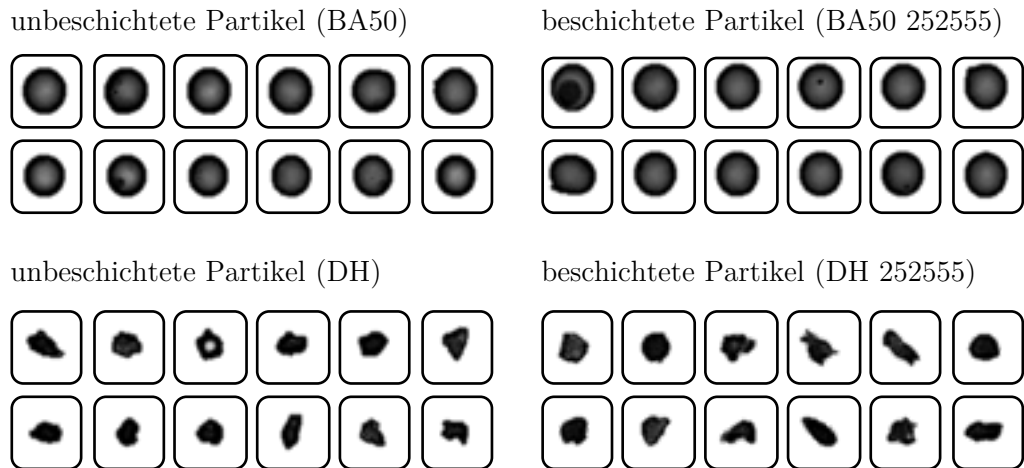


Abbildung 3-2 Kornformbestimmung - Bildanalyse

### 3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) dient der Bildgebung einer Probe. Dabei werden die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Objekt ausgenutzt. Der Elektronenstrahl wird als Feldemission durch Anlegen einer hohen elektrischen Feldstärke an die Spitze der Feldemissionskathode generiert. Die Elektronen des Strahls (Primärelektronen) gehen in Wechselwirkung mit den Atomen des zu untersuchenden Objekts und erzeugen Sekundärelektronen. Sie besitzen nur niedrige Energien, stammen daher nur aus den obersten Schichten (wenige Nanometer) der Oberfläche und bilden somit die Topografie eines Objektes ab. Rückstreuelektronen besitzen eine typische Energie von einigen keV. Die Intensität des Signals ist abhängig von der mittleren Ordnungszahl der Elemente des Materials, sodass schwere Materialien für eine starke Rückstreuung sorgen

und solche Bereiche hell erscheinen. Dies ermöglicht einen Rückschluss auf die chemische Natur und die Verteilung der verschiedenen Materialien im Bild.

Die Analyse mit einem Rasterelektronenmikroskop zeigt zum einen Aufnahmen der Partikel, zum anderen können Rauheiten, Bruchstücke und Agglomerationsverhalten abgeschätzt werden. Dazu werden die Partikel mit Hilfe eines Pelco Colloidal Graphit Leimes auf den Probenträger gegeben.

### 3.3.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die REM-gekoppelte energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) dient der Analyse der chemischen Zusammensetzung einer Probe. Die Röntgenstrahlung basiert auf dem Verdrängen eines kernnahen Elektrons aus seiner Position im Atom durch ein Elektron des Elektronenstrahls. Ein energiereicheres Elektron aus einem höheren Orbital füllt die entstandene Lücke auf, wodurch eine Energiedifferenz in Form eines Röntgenquants frei wird. Jeder Übergang, und somit jedes Atom, besitzt eine charakteristische Röntgenstrahlung, wodurch das Element durch die Detektion der Energie und der Anteil durch die Intensität bestimmt werden können. Die Analyse wird mit Beschleunigungsspannungen von 5 keV und 15 keV bei einem Winkel von  $39,1^\circ$  durchgeführt. Die Messbereichgröße beträgt etwa  $6,5 \times 5 \mu\text{m}$ , die Eindringtiefe bei 5 keV zirka bei  $0,5 \mu\text{m}$  und bei 15 keV bis zu  $2,5 \mu\text{m}$ .

### 3.3.5 Stickstoffadsorption

Die massespezifische Oberfläche  $S_{m,BET}$  ist bei einer Vielzahl chemischer Prozesse entscheidend, da viele Vorgänge an der Oberfläche vonstattengehen. Die Methode nach BRUNAUER-EMMETT-TELLER (BET) beschreibt ein Verfahren zur

Größenbestimmung von Oberflächen, bei der insbesondere poröse Festkörper mittels Gasadsorption vermessen werden können.

Die Messgröße ist die Druckdifferenz durch ad- und desorbierte Gasmenge am Feststoff. Als Adsorbat wird hierbei Stickstoff unter Standarddruck bei 1 bar und Standardtemperatur bei 77 K genutzt. Für die Messung wird schrittweise eine definierte Menge Stickstoff hinzu dosiert, welches an der Festkörperoberfläche adsorbiert. Durch die Überleitung von Stickstoff unter kryogener Atmosphäre schwingen die Gasmoleküle schwächer und benötigen demzufolge weniger Fläche auf dem Feststoff zur Anlagerung. Der Druck verringert sich folglich. Anhand der auftretenden Druckdifferenz zwischen erwarteten Druck und gemessenen Druck ergibt sich eine Differenz, die der Menge an und damit der bedeckten Oberfläche mit Stickstoff entspricht. Durch das erneute Aufheizen der Probe wird ein Teil der Moleküle wieder desorbiert. Durch beide Vorgänge erhält man eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme. Die gemessenen Gasmengen sind proportional zur Oberfläche. Mit bekannter Probenmasse kann somit die spezifische Oberfläche eines Pulvers bestimmt werden.

Die Messung wird in einem Gemini V mit Flow Prep 60 Entgasungssystem der Firma Micromeritics analysiert. Eine exemplarische Messung und die lineare Auftragung der adsorbierten Menge an Stickstoff über dem relativen Druck befindet sich in Anhang C3. Mit Hilfe der t-Plot Methode und HARKINS & JURA (exemplarisch in Anhang C3) und der Mehrpunkt BET Messung können die innere und äußere Oberfläche miteinander verglichen und der Anteil an Mikroporen abgeschätzt werden, solange diese zugänglich sind.



### 3.3.6 Thermogravimetrische Analyse

Zur Bestimmung der Schichtdicken wird die Silanschicht indirekt gravimetrisch bestimmt. Dazu wird die Probe unter Aufzeichnung der Massendifferenz soweit erhitzt, bis alle Schichten der Silane ausgebrannt sind. Das Trägermaterial verbleibt dabei ohne Zustandsänderung. Die thermogravimetrische Analyse (TGA) wird an einem Perkin-Elmer TGS-2 mit TADS Computer bei einer Heizrate von  $20^\circ/\text{min}$  von 20 bis  $1000^\circ\text{C}$  durchgeführt.

### 3.3.7 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein Verfahren zur kontaktlosen optischen Bestimmung von Materialeigenschaften wie Schichtdicken oder Konzentrationen in Lösungen. Sie basiert auf der Änderung des Polarisationszustandes von Licht bei Reflexion an einer Probe [96, 97]. Bei der Ellipsometrie durchläuft das Laserlicht einen Polarisator und einen Kompensator, trifft mit einem vorher gewählten Winkel (Einfallswinkel entspricht Reflexionswinkel) auf die Probe, wird reflektiert, trifft den Analysator und anschließend den Detektor (vgl. Abbildung 3-3 A).

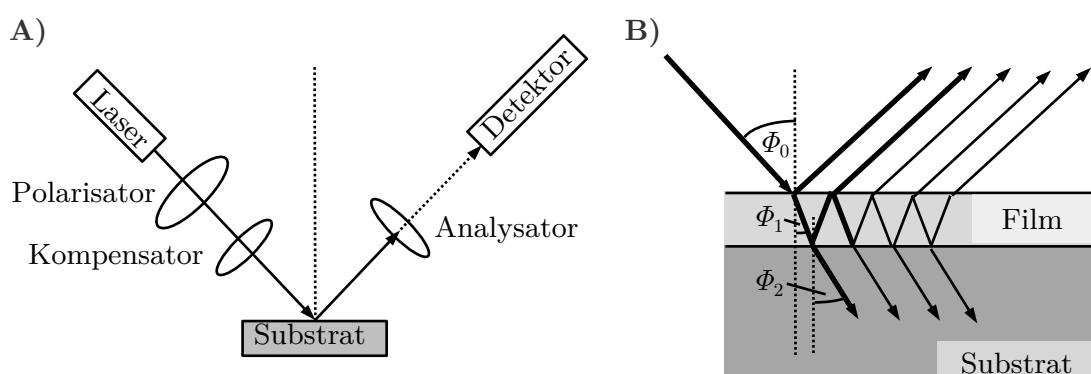


Abbildung 3-3 A) Aufbau Ellipsometer B) Reflexion an Probe nach [98, 99]

Neben der Reflexion wird der Laserstrahl an den Grenzflächen Luft/Film und Film/Substrat ebenfalls gebrochen (vgl. Abbildung 3-3 B). Mit bekanntem Brechungsindex  $n_i$  und der gemessenen Änderung der Polarisation wird durch

iteratives Fitten der Parameter und mit Hilfe eines Schichtmodells die Schichtdicke berechnet [99].

Silanschichten werden in der Literatur meist auf Keramikproben aufgetragen und anschließend vermessen. Siliziumwafer<sup>5</sup> besitzen allerdings deutlich geringere Rauheiten und liefern daher streuungsärmere Messwerte [100]. Daher werden die zu untersuchenden Silane auf Siliziumbruchstücke analog der Vorgehensweise zur Beschichtung der verwendeten Grundstoffe aufgebracht und vermessen. Die Proben werden vor der Messung mit ölfreier Druckluft 30 s lang gespült, was sowohl die Oberfläche reinigt, als auch die schwach anhaftenden Silane entfernt [86].

Die Messungen werden an 3 Positionen auf dem Trägermaterial wiederholt und anschließend gemittelt. Die Wellenlänge des verwendeten He-Ne-Laser beträgt  $\lambda = 632.8$  nm bei einem Einfallswinkel von  $70^\circ$ . Mit dem Brechungsindex von  $\text{SiO}_2$  ( $n_{\text{SiO}_2} = 1.456$  [101]) zeigen die Vormessungen ( $\Delta = 174.9^\circ$ ,  $\Psi = 10.53^\circ$ ) eine oxidische Schicht auf den unbeschichteten Wafern von 1,5 nm. Dies entspricht Erfahrungswerten von nativen Oxiden (1-2 nm) und findet bei den weiteren Messungen der Schichtdicke der Silane Berücksichtigung. Als Brechungsindex der Silane wird  $n = 1,45$  angenommen (typischer Wert für organische Materialien) [97, 102, 103].

### 3.3.8 Goniometrie

Die Benetzungseigenschaft eines Feststoffsystems lässt sich durch geometrische Untersuchungen im Zusammenspiel mit den umgebenden fluiden Phasen analysieren. Die Kontaktwinkelmessung betrachtet optisch ein Dreiphasensystem zwischen einem Feststoff, einer Flüssigkeit und einem weiteren, den

---

<sup>5</sup> Der komplexe Brechungsindex von Silizium beträgt  $n_{\text{Si}} = 3.885 - 0.018i$ .

Flüssigkeitstropfen umgebenden Fluid. Dabei wird die Flüssigkeit auf eine planare Phase aufgebracht und die Geometrie des Tripelpunktes am sich ausbildenden Tropfen vermessen (vgl. Abbildung 2-10 Kontaktwinkel).

### Aufbau und Messung

Zur Bestimmung des Phasenkontaktwinkels werden das Krüss Kontaktwinkelmessgerät G10 und ein speziell für die Messung mit nicht mischbaren Flüssigkeiten angefertigtes Messgerät (Abbildung 3-4) verwendet.

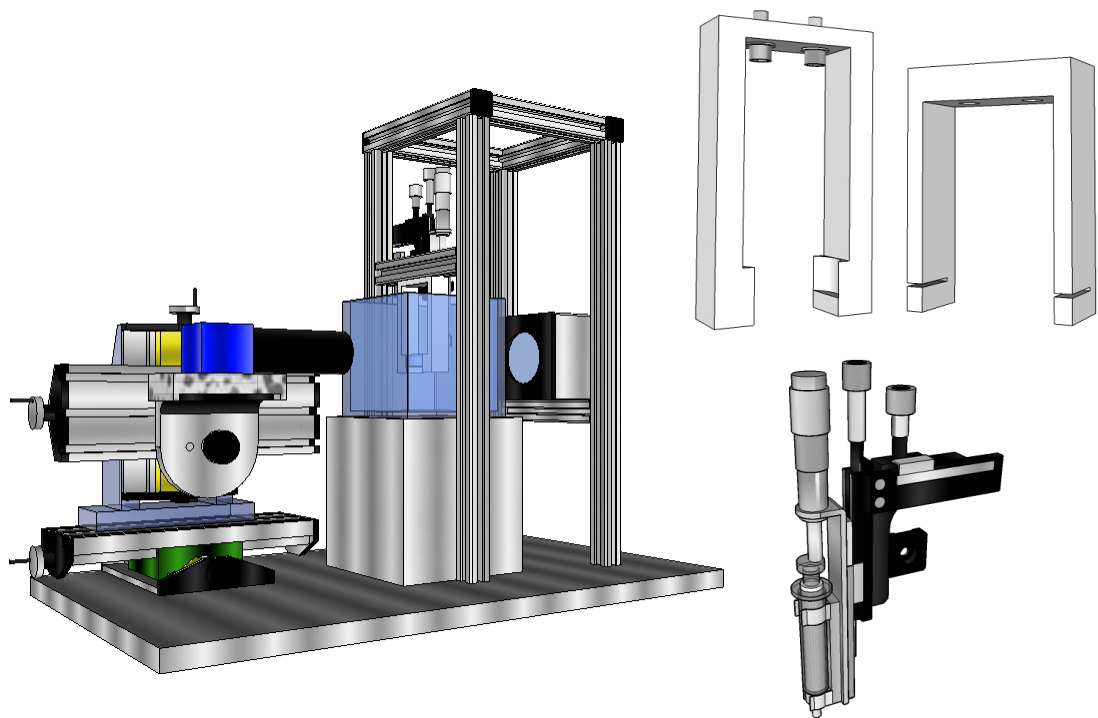


Abbildung 3-4 Kontaktwinkelmessgerät

Die Feststoffprobe kann in Epoxidharz eingebettet oder im Falle der Silanbeschichtungen direkt auf einen Träger aufgebracht werden. Die Probe wird vor der Messung mit Isopropanol gereinigt und bei 50°C für 5 min ausgeheizt. Die Flüssigkeit wird anschließend über eine feine Spritze aufgegeben. Das Volumen beträgt annähernd 4  $\mu\text{l}$ . Wenn sich ein energetisches Gleichgewicht eingestellt hat

und sich die Tropfenform nicht mehr ändert, wird ein Bild des Gesamtsystems aufgezeichnet.

Für ein Dreiphasensystem Alkan/Wasser/Feststoff, welches die Messung stärker mit dem Anwendungsfall der Kuchenwaschung mit nichtmischbaren Flüssigkeiten verknüpft, kann ebenfalls ein Kontaktwinkel gemessen werden. Dabei wird ein Tropfen auf eine planare Oberfläche, die sich in einem zweiten flüssigen Medium befindet, aufgesetzt [104]. Das Probengefäß wird mit der kontinuierlichen Phase befüllt und die Probe horizontal mit einer Neigung von  $2^\circ$  in Kamerarichtung ausgerichtet, um die Basislinie als Spiegelachse aufzunehmen. Je nach Dichtedifferenz zwischen den Flüssigkeiten erfolgt die Tropfenaufgabe ober- oder unterhalb der Probe. Im Zuge der vorliegenden Arbeit werden ausschließlich Alkantrophen in Wasser vermessen, sodass aufgrund der Dichte der Tropfen unterhalb der Probe vermessen wird.

Die Intensität der Lichtquelle hinter der Probe dient der Einstellung des korrekten Kontrastverhältnisses für die anschließende Auswertung des Binärbildes mit Hilfe einer Grauwertbestimmung. Durch Kombination aus Tangenten- und Kreissegmentverfahren und automatischer Grundlinienerkennung werden anschließend beidseitig die Kontaktwinkel zwischen dem Tropfen und der Feststoffprobe analysiert.

Jeder Kontaktwinkel der Glasplatten wird dreifach vermessen und mindestens fünffach aufgegeben, um statistische Sicherheit zu garantieren. Ein zu beachtender Einflussfaktor auf die Kontaktwinkelmessung ist neben der, in Kapitel 2.4.2 beschriebenen, Oberflächenrauheit die Zeitabhängigkeit.

## Zeitabhängigkeit

Bei realen Festkörpern, Flüssigkeiten und Umgebungsbedingungen kann sich der Kontaktwinkel zeit- oder ortsabhängig verändern. Üblicherweise wird der Kontaktwinkel erst bei Erreichen des energetischen Gleichgewichtes gemessen. Einige Systeme erreichen dieses allerdings erst nach sehr langer Zeit und zeigen über Stunden hinweg eine fortschreitende Spreitung des Tropfens. Andererseits nimmt auch das Tropfenvolumen mit der Zeit durch Verdunstung deutlich ab. Der Tropfen wird kleiner, zieht sich allerdings nicht im gleichen Verhältnis von der Oberfläche zurück, da für eine Entnetzung mehr Energie aufgebracht werden muss. Der Kontaktwinkel wird kleiner.

Zudem ist anzunehmen, dass die zeitliche Veränderung des Kontaktwinkels auf molekularer Basis in der unterschiedlichen Silanbeschichtung begründet ist. So ist beispielsweise bei Polymeren bekannt, dass diese durch unterschiedliche Endgruppen ein anderes zeitliches Formänderungsverhalten auf Glasplatten zeigen. Glasartiges Polystyrol mit Wasserstoffendgruppen bleibt über die Messzeit konstant. Besitzt Polystyrol  $\text{SiF}_3$ -Endgruppen, so ist der Kontaktwinkel anfangs deutlich höher, bevor er über die Zeit sinkt und ähnliche Werte des Polystyrols mit Wasserstoffendgruppen annimmt. Betrachtet man hydrophile  $\text{COOH}$ -Endgruppen, so wandern diese mit der Zeit an die Oberfläche und erhöhen die Benetzbarkeit [105].

Um der Summe der systematischen Zeiteinflüsse zu begegnen, werden Vormessungen am System durchgeführt (Anhang E1), um die Messzeit festzulegen.

## 3.4 Prozessrelevante Fluid- und Suspensionscharakterisierung

### 3.4.1 Tensiometrie

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung (vgl. Kapitel 2.4) von Flüssigkeiten sind mehrere Methoden etabliert. Anders als bei der quasistatischen Ringmethode nach DUNOÛY, bei der die Oberfläche während der Messung verformt wird und die Anwendung von Korrekturen üblich ist [106, 107], ist die Plattenmethode nach WILHELMY statisch. Mit der Plattenmethode kann sowohl die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten als auch die Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten gemessen werden. Als Messkörper dient eine senkrecht aufgehängte Platinplatte (vgl. Abbildung 3-5) mit bekannter Geometrie, deren Oberfläche zur besseren Benetzung über eine definierte Aufrauung verfügt. Platin besitzt eine sehr hohe freie Oberflächenenergie und wird daher von den meisten Flüssigkeiten gut benetzt.

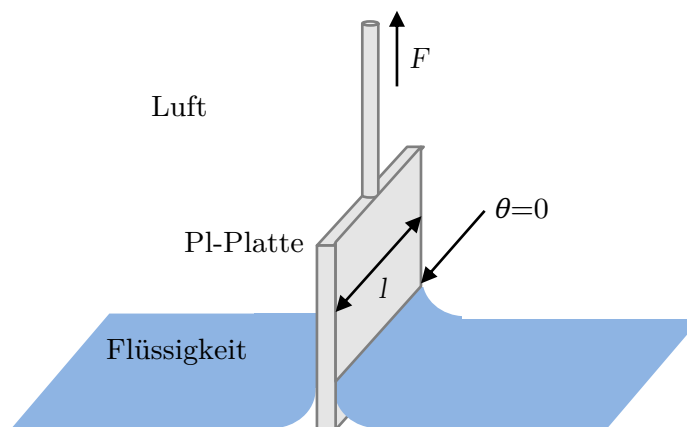


Abbildung 3-5 Schematische Darstellung der WILHELMY-Plattenmethode

Die Plattenunterkante wird mit der zu vermessenden Flüssigkeit in Kontakt gebracht. Ähnlich wie in einer Kapillare zieht sich durch die Benetzung der Platte ein dünner Flüssigkeitsfilm an dem Plättchen nach oben. Das Plättchen wird

durch die zusätzliche Gewichtskraft der Flüssigkeitslamelle in die Flüssigkeit gezogen. Die notwendige Kraft, um die zusätzliche Gewichtskraft zu kompensieren und die Platte wieder auf das Niveau der Oberfläche zurück zu heben, wird als resultierende WILHELMY-Kraft  $F_W$  gemessen. Mit der gemessenen Kraft  $F_W$  kann mit bekannten Abmessungen der Platinplatte die Oberflächenspannung berechnet werden.

$$F_W = 2(l+b) \sigma \cos\theta \quad (32)$$

Mit der Vereinfachung, dass bei der Benetzung von Platin der Benetzungswinkel annähernd  $0^\circ$  ist, ergibt sich für  $\cos\theta = 1$  und

$$\sigma = \frac{F_W}{l} . \quad (33)$$

Die Oberflächenspannungen der verwendeten Flüssigkeitskombinationen werden bestimmt, wobei für jedes Fluid jeweils drei Proben vermessen und vier Wiederholungsmessungen pro Probe durchgeführt werden. Die Messung erfolgt am Tensiometer K12 von Krüss. Die Platinplatte wird vor jeder Messung mit deionisiertem Wasser und Aceton gereinigt und anschließend im Brenner in blauer Flamme bis zur Rotglut ausgeglüht. Bei der Messung der Grenzflächenspannung wird das Probengefäß bis zur Hälfte mit der spezifisch schwereren Phase gefüllt und die Platte eingespannt. Anschließend wird die Platte eingetaucht und die Kraft wie beschrieben gemessen. Um die Grenzflächenspannung zu einer zweiten flüssigen Phase zu bestimmen, wird die spezifisch leichtere Phase mit einer Pipette über die schwerere geschichtet, bis die Platte komplett bedeckt ist. Die notwendige Kraft wird erneut gemessen.

### 3.4.2 Grenzflächenrheometrie

Mit Hilfe der Grenzflächenviskosität lässt sich eine prozessrelevante Interaktion zwischen den verwendeten Flüssigkeiten bestimmen. Diese steht für das Zähigkeitsverhalten der Grenzflächen bzw. das Moment, welches zwischen den beiden Fluiden übertragen wird, und gibt Auskunft über die stofflichen, chemischen und energetischen Wechselwirkungen.

Die Grenzflächenrheometrie kann mit direkten und indirekten Scherrheometern durchgeführt werden. Indirekt wird optisch die Tracerpartikelverschiebungen im Medium analysiert, was nur bei großen Reynoldszahlen möglich ist. Direkt kann die Torsion oder Verschiebung im Medium selbst gemessen werden [108]. Dazu werden spezielle Messgeometrien wie der Bikonus, der Doppelwandring oder der Doppelwand-DUNOÜY-Ring angewendet (Abbildung 3-6) [109].

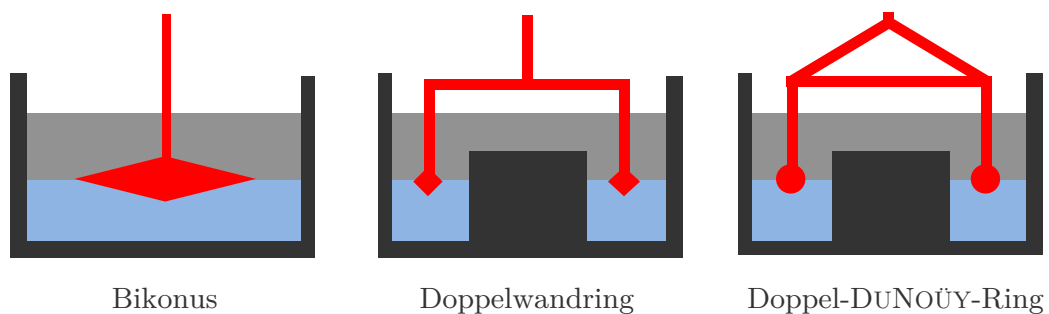


Abbildung 3-6 Messgeometrien der Grenzflächenrheologie nach [110]

Die Geometrien scheren an der Grenzfläche, während das Drehmoment bei vorgegebener Scherrate gemessen wird. Die verwendete Bikonusgeometrie schert dabei direkt in der Grenzfläche beider Geometrien, weshalb nicht das Volumen, sondern die Grenzfläche in den Mittelpunkt der Betrachtung rückt.

Zur Messung wird das Rheometer HR-1 der Firma TA Instruments (dargestellt in Abbildung 3-7) verwendet. Die Bikonusgeometrie besteht aus rostfreiem Stahl (BS970-303 S31). Der Teflon- Messbehälter (PTFE) wird mit einem Deckel geschlossen, sodass der Einfluss der Gas/Flüssig-Grenzfläche vernachlässigbar ist.



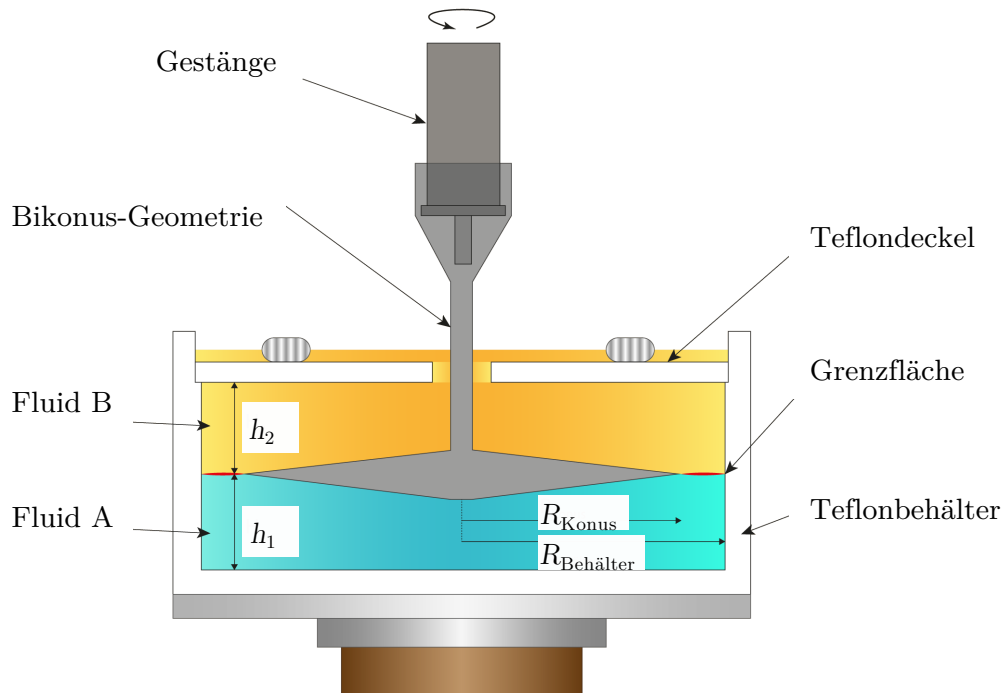


Abbildung 3-7 Messgeometrie Bikonus

Die geometrischen Abmessungen sowie die Herleitung zur Berechnung, die Kräfte- und Energiebilanz an der Phasengrenze, die Kalibrierung der Messung und die Messabfolge befinden sich im Anhang D1 bis D5. Als Testflüssigkeiten werden Wasser und eine Reihe von Alkanen verwendet.

### 3.4.3 Sedimentations- und Kompressionsmessung

Üblicherweise wird die Stabilität einer Suspension mit der Messung der elektrophoretischen Mobilität analysiert. Bei apolaren Systemen bringt dies allerdings starke Einschränkungen aufgrund fehlender Ladungsträger mit sich. Daher wird als Alternative auf eine Methode zurückgegriffen, welche die Folgen der Wechselwirkungen und Stabilitäten in einer Suspension auf die Filterkuchenbildung analysiert. Mit Hilfe eines Dispersionsanalysators LUMiSizer der Firma LUM (vgl. Abbildung 3-8) können die Ausbildung eines Sedimentes und Konsolidierungserscheinungen im Zentrifugalfeld analysiert werden.

Die Suspension wird in eine Messzelle gefüllt und bei Umdrehungsgeschwindigkeiten bis zu  $4000 \text{ min}^{-1}$  beansprucht. Nach Aufnahme einer Konzentrationsreihe zur Bestimmung der geeigneten Volumenkonzentration wird durch ein STEP-Verfahren (*space- and time-resolved extinction*) im Nahinfrarotbereich (880 nm) die Probe während der Zentrifugalbeanspruchung durchleuchtet.

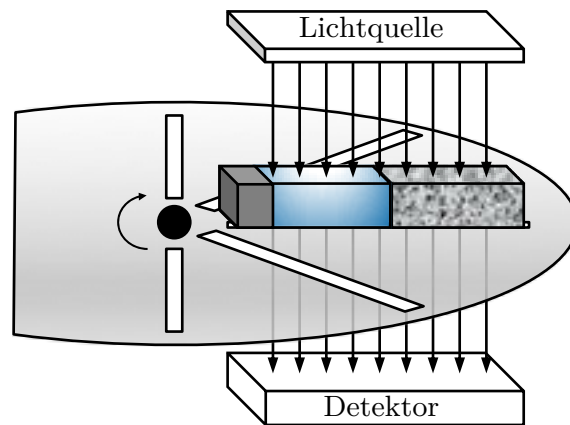


Abbildung 3-8 Dispersionsanalyse im Zentrifugalfeld

Die Partikel sedimentieren im Zentrifugalfeld nach dem STOKES'schen Gesetz.

$$u_{\text{St}} = \frac{\Delta p \cdot x^2 \cdot a_z}{18 \eta} \quad \text{mit} \quad a_z = \omega^2 r \quad \text{und} \quad \omega = 2\pi n \quad (34)$$

Nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz kann die detektierte Lichtintensität auf die ursprüngliche Intensität bezogen und somit ein Transmissionsverlauf über die Probenhöhe erzeugt werden. Bei starker zeitlicher Auflösung wird die Kinetik der Sedimentation analysiert.

Steigert man schrittweise die Umdrehungsgeschwindigkeit, so lassen sich Kompressionseffekte des gebildeten Haufwerkes untersuchen. Um das Kompressionsverhalten zu quantifizieren, wird die Porosität bei geringer ( $200 \text{ min}^{-1}$ ) und hoher ( $4000 \text{ min}^{-1}$ ) Umdrehungsgeschwindigkeit als Kompressionsquotient  $K^*$  ins Verhältnis gesetzt. Dies spiegelt nicht den Anwendungsfall der Waschung wider, gibt aber einen Hinweis darauf, wie stabil

das Haufwerk aufgebaut ist, ob starke Kompressionseffekte während der Waschung zu erwarten sind und ob die Struktur der Feststoffmatrix durch Änderung der Benetzung variiert.

$$K^* = \frac{\varepsilon_{4000}}{\varepsilon_{200}} \quad (35)$$

Verglichen werden die Sedimentationseigenschaften zudem im Standarderdgravitationsfeld, indem die Suspension in der Messküvette aussedimentiert und auf Basis der bekannten Feststoffmasse und der Sedimenthöhe die Porosität berechnet wird.

Als kontinuierliche Phase kommen Isooctan und Isopropanol zum Einsatz. Die Feststoffmassekonzentration wird bei dem verwendeten Aluminosilikat auf  $c_m = 0,17$  und bei Glasbalotinis auf  $c_m = 0,25$  festgelegt.

## 3.5 Versuchsdurchführung

### 3.5.1 Filtration

Für die Waschversuche sollen Filterkuchenstrukturen dienen, die möglichst homogen sind. Dazu wird das Feststoffsystem mit der Verunreinigung in Form von Isopropanol oder Isooctan mittels Magnetprüher 20 min unter Vakuum im Exsikkator homogenisiert. Um eine hinreichende Prozessierbarkeit der Suspension zu gewährleisten, wird eine Volumenkonzentration von  $c_v = 0,2$  (bei ausgewählten Untersuchungen auch  $c_v = 0,1$ ) gewählt. Der Filterkuchen wird nach VDI 2762 in einer Laborfilternutsche (vgl. Abbildung 3-9 und Anhang B1) mit einer Filterfläche von  $19,64 \text{ cm}^2$  bei konstantem Filtrationsdruck gebildet.

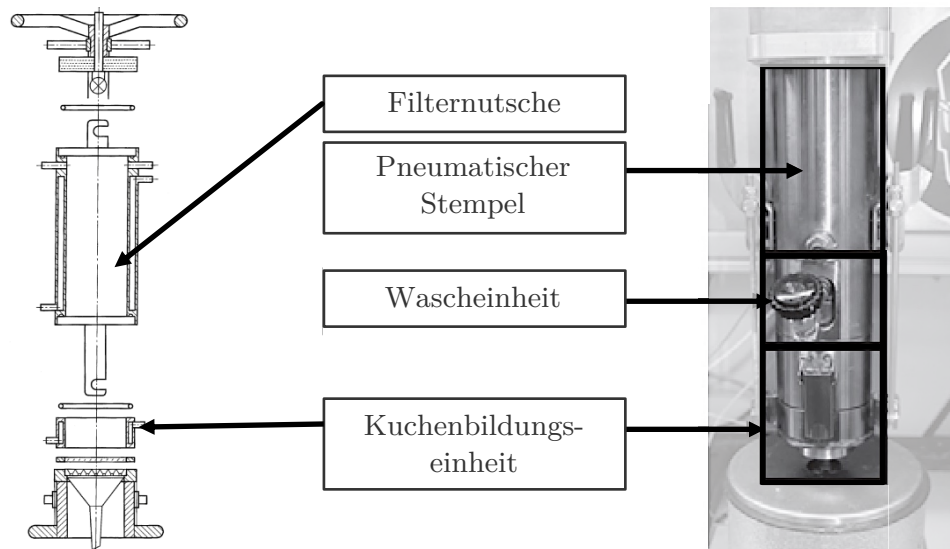


Abbildung 3-9 Filtrations- und Wascheinheit nach VDI 2762

Mit Hilfe der Filtergleichung (vgl. Kapitel 2.1.1) können die Filterwiderstände und damit die Strukturen verglichen werden, die später durch die Waschflüssigkeit durchströmt werden. Die Filtration wird beendet, wenn die Kuchenbildung bis zur vollständigen Sättigung des Kuchens abgeschlossen ist. So müssen im Falle der Mischbarkeit zwischen Wasch- und Porenflüssigkeit geringere oder keine kapillaren Eintrittsdrücke überwunden werden. Dies geschieht optisch durch ein Schauglas an der Decke der Filternutsche.

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, wird Flüssigkeit im Hauwerk erst verdrängt, wenn der kapillare Eintrittsdruck  $p_{k,e}$  des Hauwerks überschritten wird. Da die Grenzflächenspannung gasförmig/flüssig größere Werte als die Grenzflächenspannung flüssig/flüssig annimmt und ein mehrphasiges System ohne Mischeffekte vorliegt, wird davon abgesehen, den Filterkuchen vor der Waschung zu entfeuchten.

### 3.5.2 Waschung

Mit bekannter Masse an Flüssigkeit und Feststoff im Filterkuchen wird die Kuchenbildungseinheit in die Wascheinheit (CP-Zelle: compression-permeability-cell) umgespannt (Abbildung 3-9). Während der Verdrängung und Umnetzung kann es zur Veränderung des Kuchenaufbaus kommen. Um ein Brechen des Filterkuchens, eine Rissbildung oder ein Quellen zu verhindern und eine Vergleichmäßigung der Struktur zu erreichen, wird der Kuchen durch einen pneumatischen Stempel vorverpresst. So wird zudem eine eventuell auftretende mechanische Umordnung der Struktur während der Waschung reduziert. Dies wird mit einem Druck durchgeführt, der größer als der später aufgegebene Waschdruck ist. Der notwendige Waschdruck ist abhängig von den Kucheneigenschaften (Porosität, Tortuosität, Porenradienverteilung) und den Eigenschaften der flüssigen Phasen (Dichte, Viskositätsverhältnis).

Für die Aufnahme der unter Kapitel 2.2 beschriebenen Waschkurve werden während der Waschung die Proben in Abständen  $\Delta W$  separiert. Das Waschverhältnis wird über die Aufnahme der Filtratmasse über der Zeit bestimmt, sodass in Schritten von  $\Delta W = 0,05$  die Waschkurve für jedes System analysiert werden kann. Im Fall des Flushings mit mischbaren Flüssigkeiten wird aufgrund von Dichteschwankungen und Mischdichten auf das massebezogene Waschverhältnis zurückgegriffen.

### 3.5.3 Bestimmung Filtrat- und Retentatkonzentration

Der Reinheitsgrad des Waschfiltrates kann über das Konzentrationsverhältnis  $c/c_0$  ausgedrückt werden. Die Ausgangskonzentration der Verunreinigung  $c_0$  ist dabei die der Porenflüssigkeit,  $c$  entspricht der aktuellen Konzentration im Filtrat (vgl. Abbildung 2-5). Da eine Analytik des gesamten Kuchens nicht online

geschehen kann, wird die Konzentration der Porenflüssigkeit im Filtrat betrachtet. Die Restmengen im Kuchen werden anschließend bei einem definierten Waschverhältnis analysiert.

Die Konzentration an Verunreinigung wird in beiden Fällen, Mischbarkeit und Unmischbarkeit zwischen Poren- und Waschflüssigkeit, volumetrisch in einer Bürette und durch die KARL-FISHER Titration bestimmt. Die KARL-FISCHER-Analytik ist vor allem im Bereich kleiner Wasseranteile präzise. Bei Nutzung zweier nicht mischbarer Flüssigkeiten (z. B. Isooctan und Wasser) wird Isopropanol als Lösungsvermittler im Verhältnis 2:1 zugegeben. Als Lösungsvermittler mit dispersen und polaren Anteilen wird durch Isopropanol das Zweiphasengemisch homogenisiert. Bei hohen Wasseranteilen wird der Anteil volumetrisch in einer Bürette bestimmt.

Die im Kuchen zurückbleibende Verunreinigung kann über Massebilanz mit bekannter Einwaage der Suspension, der Filtratmenge von Filtration und Waschung und der Verlustmassen bestimmt werden. Zudem wird die Menge an zurückbleibender Verunreinigung im Kuchen direkt über eine Umfriereinheit bestimmt. Nach dem Prinzip einer Kühlfalle wird der gesamte flüssige Inhalt der Kuchenstruktur durch Erhitzen, Kondensation und Erstarren mit Hilfe von Flüssigstickstoff aufgefangen und kann ebenfalls volumetrisch und durch KARL-FISHER Titration analysiert werden.

#### **3.5.4 Kapillardruckkurve**

Die Aufnahme einer unter Kapitel 2.5.1 vorgestellten Kapillardruckkurve kann über zwei Wege geschehen. Beiden geht die Herstellung eines vollständig gesättigten Haufwerks voraus. Dies geschieht durch Filtration einer Suspension bis  $S = 1$ . Der Kuchen wird in einer vorgeschalteten Kompression vorverdichtet.

Dabei wird der wirkende Kompressionsdruck wie bei der Filterkuchenwaschung höher als der aufgebrauchte Entfeuchtungsdruck gewählt, damit Flüssigkeitsverluste nicht durch Kompressionseffekte während der Entfeuchtung hervorgerufen werden.

Die **technische Methode** zur Aufnahme einer Kapillardruckkurve beschreibt ein Vorgehen, bei dem mehrere Entfeuchtungsversuche bei unterschiedlichen verwendeten Drücken analysiert und zusammengeführt werden. Auf eine spezielle Membran wie in der Druckmethode wird hierbei verzichtet. Nachteil dieser Methode ist die Nichtbeachtung von Strömungseffekten, die zum kontinuierlichen Abreißen von Flüssigkeitsfilmen an Porenwänden oder Reservoirs führen. So kann nicht davon ausgegangen werden, dass allein der überwundene Kapillardruck für die jeweilige gemessene Sättigung verantwortlich ist.

Die **Druckmethode** nutzt die Eigenschaft der Gasundurchlässigkeit der verwendeten Membran, um Strömungseffekte zu verhindern. Die Kapillardruckkurve wird während eines Versuches aufgenommen, wobei der anliegende Druck stufenweise gesteigert wird. Die für die gasdurchsatzlose Messung notwendige, hydrophile Ultrafiltrationsmembran (Millipore Durapore PVDF 0,22  $\mu\text{m}$ ) ist nur für die flüssige Phase durchlässig. Die vorher präparierte Suspension wird ebenfalls bis Sättigung  $S = 1$  filtriert und der vollständig gesättigte und vorkomprimierte Filterkuchen anschließend mit definierten Drucksteigerungen beaufschlagt. Die Messung der Kapillardrücke geschieht mittels Manometer. Dabei wird die aus dem Haufwerk verdrängte Flüssigkeit zur Ermittlung der korrespondierenden Sättigung auf eine Waage geleitet. Während des Versuchs wird der Luftdruck jeweils nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes, wenn keinerlei Flüssigkeit mehr austritt, stufenweise erhöht, wodurch die Kapillardruckkurve punktuell vermessen werden kann. Sämtliche Daten werden kontinuierlich mit einer Messwerterfassung gespeichert.

Abbildung 3-10 zeigt exemplarisch den Messwerteverlauf aus den Wertepaaren Luftdruck und Filtratmasse über der Zeit bei Nutzung der Druckmethode.

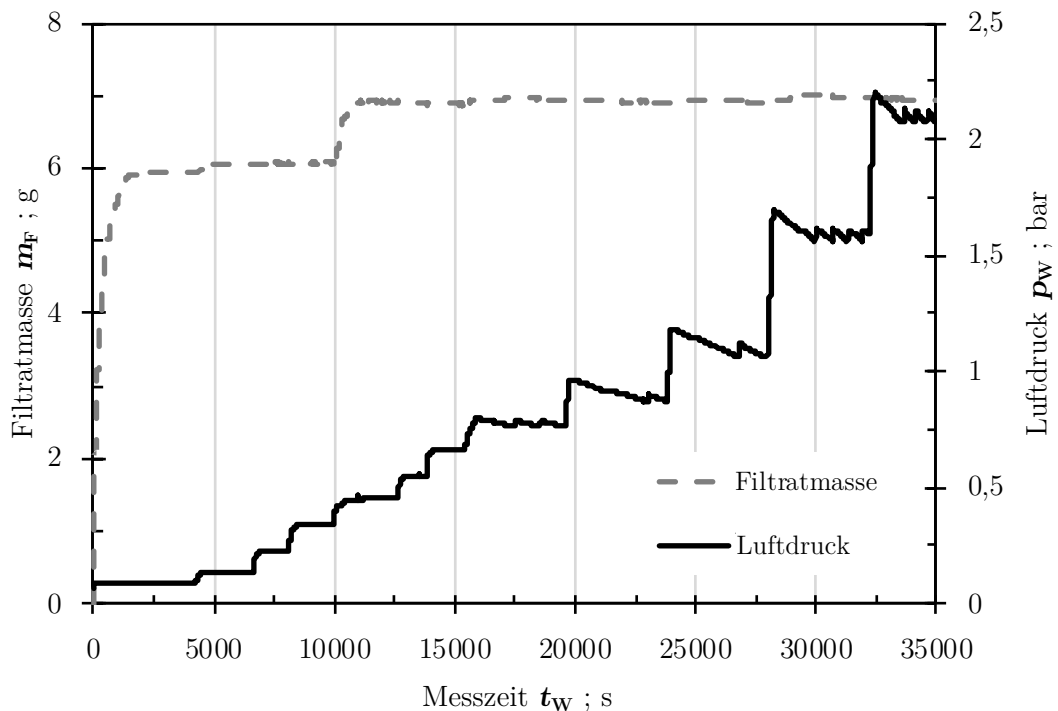


Abbildung 3-10 Aufnahme der Kapillardruckkurve (exemplarisch)

Mit zunehmendem Luftdruck über dem Filterkuchen wird eine immer größere Flüssigkeitsmenge ausgetrieben. Da die Versuchsdauer stark vom gebildeten Haufwerk und der Geschwindigkeit, mit der sich ein Gleichgewicht bei jeder Stufe in diesem einstellt, abhängt, dient ein mit Eis gefülltes Dewargefäß als Auffangbehältnis, damit eine Verdunstung weitestgehend verhindert werden kann.

Die Bestimmung der Endsättigung des Kuchens geschieht durch gravimetrische Aufnahme des Filtrats und Rückrechnung mit Hilfe der Massebilanz, durch Trocknen des Kuchens unter Kenntnis des Kuchenvolumens oder durch Umfrieren der gesamten Flüssigkeit im Kuchen. Eine invasive Bestimmung scheidet aufgrund der Beeinflussung der Strömung aus. Die gravimetrische Messung des gesamten Kuchens ist durch die hohen Impulskräfte an den Rohrleitungen der Messapparatur nicht genügend genau. Eine elektrische Leitfähigkeitsmessung als



konduktometrisches Verfahren ist besonders in der Förderindustrie durch den linearen Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand der vollständig gesättigten und der trockenen Probe ein gängiges Messprinzip [111, 112]. Aufgrund des Fehlens eines allgemeingültigen Ansatzes, des Einflusses der Schüttungsstruktur und des Vorhandenseins zweier chemisch verschiedener Fluide, die den elektrischen Widerstand unterschiedlich beeinflussen, ist auch diese Methodik nicht zielführend.

Zudem sei erwähnt, dass die Kapillarkräfte bei kleinen Partikeln ausreichen, um die Flüssigkeit in der Schüttung zu halten. So verändert sich der Kuchenzustand durch den Umbau der Kuchenbildungseinheit in die Wascheinheit bei Aufnahme aller Verlustmassen kaum.

### **3.5.5 Umnetzungscurve**

Die Kombination der Methode zur Kapillardruckkurve und der Unmischbarkeit zweier Fluide während der Waschung führen zur Übertragung der Methodik auf die Umnetzungscurve. Die Kräfte, die zum Verdrängen der Porenflüssigkeit in den einzelnen Haufwerkreservoirs wirken, lassen sich in einem Versuch nachstellen und damit Aussagen über Kapillardruckverteilungen verbunden mit Füllungsgraden der Porenflüssigkeit treffen.

Die Aufnahme einer Umnetzungscurve kann analog der Kapillardruckkurve auf zwei Wegen (vgl. Kapitel 3.5.4 technische Methode und Druckmethode) durchgeführt werden. Beiden Methoden geht jeweils eine Filtration der homogenisierten Suspension voraus. Anschließend wird der gebildete Filterkuchen mit einer Waschflüssigkeit durchströmt, sodass bei Variation des anliegenden Waschdruckes unterschiedliche Porengrößen durchströmt und die Porenflüssigkeit verdrängt werden kann (Abbildung 3-11).

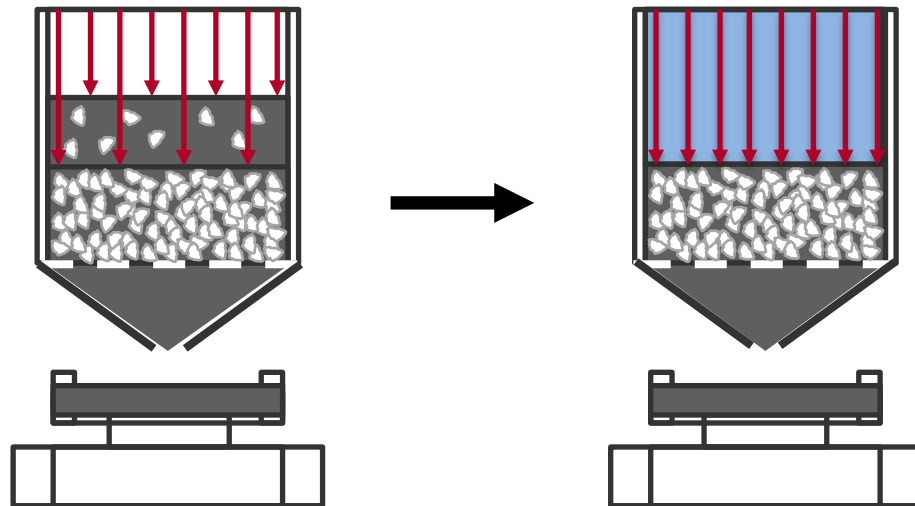


Abbildung 3-11 Vorgehensweise Aufnahme Umnetzungscurve

Die **technische Methode** führt dabei wiederum mehrere Waschversuche bei unterschiedlichen Waschdrücken zusammen und generiert mit der verdrängten und aufgezeichneten Porenflüssigkeitsmasse und dem verwendeten Waschdruck am Ende jeden Versuches jeweils einen Punkt der Umnetzungscurve.

Die **Druckmethode** kombiniert unterschiedliche Druckstufen in einem Versuch, indem der Druck stufenweise nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes in jeder Stufe gesteigert wird. Anders als ARORA et al. [113] für den Fall mischbarer Fluide nachwiesen, ist davon auszugehen, dass im Fall unmischbarer Flüssigkeiten der Waschdruck nicht nur Einfluss auf die Kinetik, sondern auch auf das Ergebnis des Prozesses nimmt. Besonders für den Fall der Druckmethode baut sich so der Druck im Haufwerk auf, ohne dass dieser durch Strömungen im Kuchen abgebaut wird. Analog zu der Druckmethode bei Entfeuchtungsversuchen muss ein Filtertuch genutzt werden, das semipermeabel/selektivpermeabel ist, sodass nur das Porenfluid im untersuchten Druckbereich durchtreten kann, die Waschflüssigkeit zurückgehalten wird und der Druck sich auch in kleineren Poren aufbauen kann. Dies wird durch sehr feine Poren, den Hydrophobierungsgrad des Filtermediums, abgestimmt auf die beteiligten Flüssigkeiten, und im Prozess durch eine Vorbenetzung mit dem Porenfluid erreicht. So kann die Verdrängung

von Alkanen mit Wasser bei gleichzeitiger Rückhaltung von Wasser nur mit stark unpolaren, hydrophoben Filtermedien durchgeführt werden.

### **Filtrations- und Waschbedingungen**

Jeder ermittelten Umnetzungscurve geht eine Filtration voraus. Diese wird, wie in Kapitel 3.5.1 beschrieben, mit Isooctan durchgeführt. Als Volumenkonzentration wird  $c_v = 0,1$  gewählt. Bei höheren Feststoffkonzentrationen bilden sich aufgrund der stark unterschiedlichen Benetzungseigenschaften der Feststoffe teilweise nicht fließfähige Suspensionen. Der Filtrationsdruck wird auf 0,5 bar, der Stempeldruck zu Vorverdichtung auf 3 bar festgelegt. Der Stempeldruck ist so gewählt, dass dieser höher als der Waschdruck in jeder Druckstufe ist. Ein Masseverlust im Kuchen ist damit ausschließlich auf Verdrängungseffekte zurückzuführen.

Die Umnetzung findet analog zur Vorgehensweise aus 3.5.2 mit deionisiertem Wasser statt. Der zu untersuchende und von der Filtermembran vorgegebene Druckbereich wird in zwölf Druckstufen (à 50 min) bis 2,5 bar analysiert. Die minimale Reglerschrittgrenze ist dabei  $p = 0,1$  bar. Bei höherem Druck wäre der Durchbruchpunkt der Filtermembran (durch Maschenweitenverteilung etwa zwischen 2,6 und 2,9 bar, vgl. Kapitel 6.1.2) überschritten und beide Flüssigkeiten würden parallel austreten. Zwischen den Druckstufen werden zusätzliche Zwischenstufen (20 min) eingesetzt, in denen durch Schließen der Waschleitung kein Waschdruck wirkt, damit der Druck der nächsten Waschstufe eingestellt werden und ein Überschwingen des Druckes durch den verwendeten PID-Regler abklingen kann. So wird die folgende Waschstufe nicht durch kurzzeitig zu hohen Druck beeinflusst, was zum Eindringen in feinere Poren führen würde. In diesen Stufen wird die Kuchenkompression aufrechterhalten, sodass keine Entspannung der Kuchenstruktur stattfinden kann. Nach Beendigung aller Druckstufen wird

der vorhandene Filterkuchen umgefroren, um die vorhandene Restflüssigkeit im Kuchen auf ihren Wassergehalt mittels KARL-FISCHER-Titration oder volumetrisch zu ermitteln.

## 4 Oberflächenkonfiguration der Partikelsysteme mittels Silanen

Wie bereits erläutert, dient die Beschichtung der Partikel mit Silanen der Veränderung der Benetzungseigenschaften unter Beibehaltung morphologischer Eigenschaften. Dieses Kapitel beschreibt den Nachweis beider Voraussetzungen unter Auswertung der unter Kapitel 3.3 beschriebenen Analysen. Nach dem Aufzeigen der veränderten Oberflächenkonfiguration (Kapitel 4.1) wird im Speziellen die Ausbildung der Silanschicht untersucht (Kapitel 4.2) und der Abgleich der morphologischen Eigenschaften zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Partikelsystem geführt (Kapitel 4.3).

### 4.1 Variation der Oberflächenenergie

Grundlage der Untersuchungen sind Partikelsysteme, deren Feststoffoberfläche, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, silanisiert wurden. Die Änderungen an der Oberfläche werden mittels REM EDS und Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen.

Analog der Vorgehensweise in Kapitel 3.3.4 wird die **energie-dispersive Röntgenspektroskopie** durchgeführt. So lässt sich die stoffliche Zusammensetzung der Oberfläche vor und nach der Beschichtung analysieren. Abbildung 4-1 zeigt die Anteile der Elemente an einem Glaspartikel. Ein Teil des Kohlenstoffes (etwa 0,5 - 1 %) wird vom verwendeten Leim generiert. Etwa 0,5 % Aluminium entsteht durch den gestreuten Strahl.

Bei einer Elektronenvoltstärke von 15 keV zeigt sich kein Einfluss der Beschichtung. Beide Proben weisen eine ähnliche stoffliche Zusammensetzung auf. Da die Eindringtiefe dabei etwa 2,5  $\mu\text{m}$  beträgt, muss davon ausgegangen werden, dass große Anteile des Trägermaterials analysiert werden, sodass die Silanschicht

(üblicherweise im zweistelligen Nanometerbereich, vgl. Kapitel 4.2) nur einen geringen Anteil annimmt.

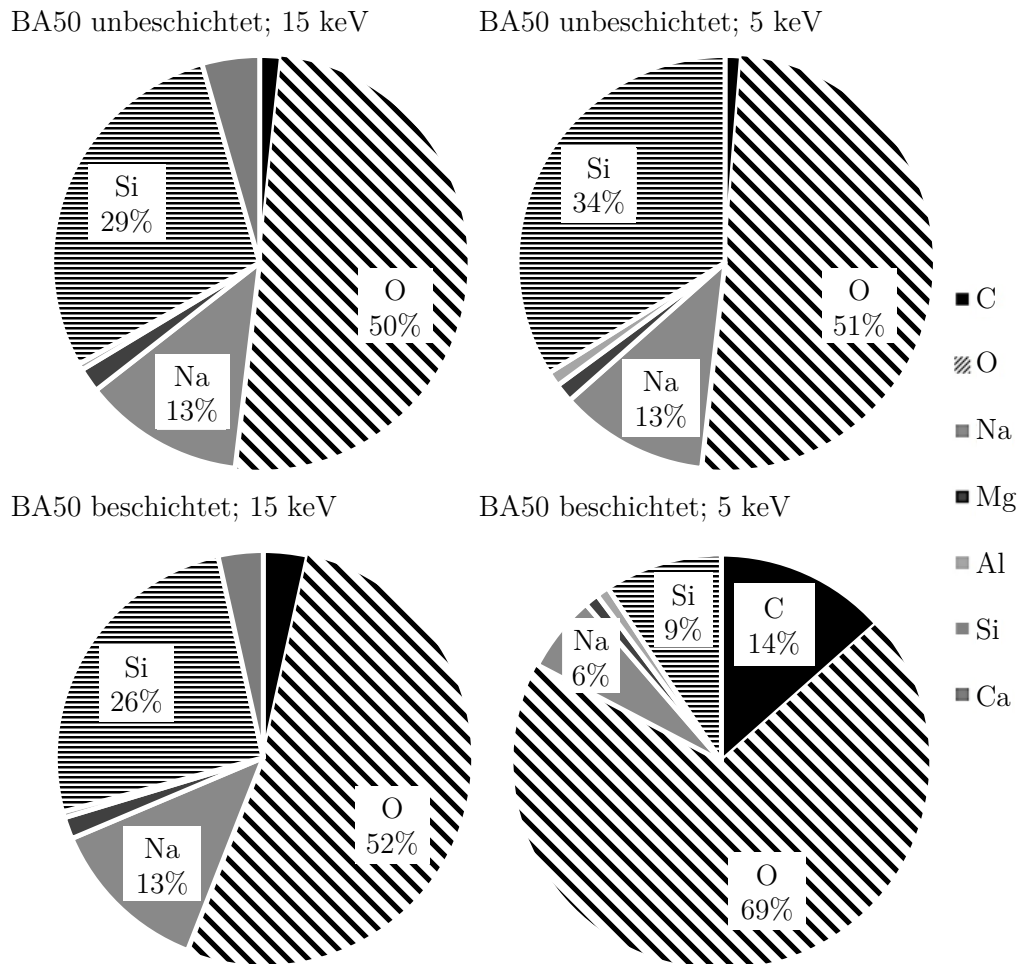


Abbildung 4-1 EDS Analyse

Elementenzusammensetzung an der Oberfläche der genutzten Materialien (am Beispiel BA50) in Abhängigkeit von der Eindringtiefe und dem Beschichtungszustand. Die Eindringtiefe ist bei einer Analyse mit einer Elektronenvoltstärke von 5 keV deutlich flacher und die Anteile des Silans an der Elementenbilanz steigen. Das beschichtete Glaspartikel zeigt eine Erhöhung der Kohlenstoff- und Sauerstoffanteile, sodass bewiesen werden kann, dass die Partikel über eine veränderte Außenhaut verfügen. Als Nachweis dient zudem die Analyse des unbeschichteten Glaspartikels bei 5 keV, das eine nahezu identische Verteilung der Elemente beim Vergleich mit der Messung bei einer hohen Elektronenvoltstärke zeigt.

Zur Bestimmung quantitativer Werte für die Benetzungseigenschaften der silanisierten Oberfläche werden **Kontaktwinkelmessungen** analog Kapitel 3.3.8 durchgeführt. Tabelle 4-1 zeigt die ausgewählten Silane (Struktur in Kapitel 3.1.3).

Tabelle 4-1 Silanauswahl auf Basis der Kontaktwinkel  
\* Näherungsmessung, beschrieben im Text

Hersteller/Produkt	$\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ in °	$\sigma_{\text{X}}$ in °	$\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18}}$ in °	$\sigma_{\text{X}}$ in °	$\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}}$ in °	$\sigma_{\text{X}}$ in °
ABCR / 111148	40	1,3	45	3,7	71	6,5
ABCR / 110781	64	2,0	37	2,2	44	0,8
ABCR / 180194	76	0,6	7	1,4	64	1,2
ABCR / 111166	86	0,7	30	1,1	46	6,6
Evonik / 9896	95	0,6	46	1,6	71	7,0
Evonik / OCTEO	100	0,9	39	4,0	36	5,3
Evonik / F8261	104	2,0	42	2,5	50	1,4
ABCR / 111155	111	0,8	48	1,5	55	2,2
ABCR / 200561	139	7,2	48	1,5	66	14,1
ABCR / 252555						
unbeschichtetes DH	$\approx 30^*$	-	$\approx 35^*$	-	$\approx 68^*$	-

Dabei handelt es sich um eine Silanreihe, deren Kontaktwinkel zu Wasser einen geeigneten Abstand zum nächsten Nachbarn besitzt, um so eine Reihung der Benetzungscharakteristik untersuchen zu können. Zudem wurden nur Materialien gewählt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur kein gelartiges Verhalten erwarten lassen, sodass keine Erhöhung der wirksamen Partikelgröße oder ein gelartiges Verhalten der Porenaußenschicht beachtet werden muss.

Speziell unpolare Fluorogruppen führen zur geringen Interaktion mit Wasser und daher resultierenden hohen Wasserkontaktwinkeln. Trotz der geringen Oberflächenrauheit der verwendeten Glasträger und einer homogenen Silanadsorption variieren die Standardabweichungen. Die Isooctankontaktwinkel

auf verschiedenen Glasplatten zeigen keine Korrelation zu der Reihung der Silane auf Basis der Wasserkontaktwinkel. Hier muss beachtet werden, dass die unterschiedlich funktionalen Gruppen für eine Interaktion verantwortlich sind und die Kontaktwinkel als Summe einzelner Interaktionen demnach nicht in Zusammenhang stehen müssen.

Zusätzlich werden Kontaktwinkel im Dreiphasensystem Alkan/Wasser/Feststoff (Tabelle 4-1  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}}$ ) vermessen, die dem Anwendungsfall der Waschung stärker entsprechen. Hierbei bildet sich ein energetisches Gleichgewicht zwischen den beiden flüssigen Phasen und dem beschichteten Feststoff. Dabei können sich die Untersuchungen von AGARWAL [59] bestätigen lassen (vgl. Kapitel 2.4.2, Abbildung 2-12). Ein Isooctantropfen lässt sich nur schwer durch Wasser von der hydrophoben Oberfläche verdrängen, bzw. ist es einem Isooctantropfen kaum möglich, Wasser von einer hydrophilen Oberfläche zu lösen. Durch die höhere Adhäsionsarbeit von Wasser mit einer hydrophilen Oberfläche bildet sich ein Isooctantropfen, der einen deutlich höheren Kontaktwinkel aufweist und umgekehrt.

Auch hier kann die Reihung nicht mit den Wasserkontaktwinkeln gleichgesetzt werden. Prinzipiell können aber vergleichende Untersuchungen auf Basis variierender Dreiphasenkontaktwinkel durchgeführt und verknüpft werden. Zu erwähnen sei noch, dass die Messung des  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}}$  auf dem Silan 111148 zu starken Schwankungen führt, da der Tropfen keinen statischen Zustand annimmt. Da ebenfalls Vergleichsuntersuchungen am unbeschichteten Material durchgeführt werden, wird der Kontaktwinkel von DH näherungsweise abgeschätzt. Dazu wird aus dem feinen Pulver unter hohem Druck eine Tablettenform gepresst, an der der Kontaktwinkel vermessen wird. Da diese Tablette über hohe Rauigkeiten und Lufteinschlüsse verfügt, kann der gemessene Kontaktwinkel nur als grobe Näherung angesehen werden.



Es kann zusammengefasst werden, dass die mit den unterschiedlichen Flüssigkeiten gemessenen Kontaktwinkel keine einheitliche Reihung zulassen, aber eine breite Verteilung der Kontaktwinkel untersucht werden kann. Die Standardabweichungen sind bei den Wasserkontaktwinkeln am geringsten, wohingegen die Kontaktwinkel des Isooctans in flüssiger Umgebung mitunter stark streuen.

## 4.2 Ausbildung der Silanschicht

Um weiterführend sicherzustellen, dass Effekte bei der Kuchenbildung und Waschung ausschließlich auf die Änderung der Benetzungsfähigkeit rückführbar sind, soll in den folgenden Untersuchungen festgestellt werden, inwiefern sich die ausgebildeten Strukturen der verschiedenen Silane unterscheiden. Dabei liegt der Fokus auf der spezifischen Oberfläche (gemessen mit BET-Methode) und der Dicke der Silanschichten, die gravimetrisch (Thermogravimetrie) und optisch (Ellipsometrie) bestimmt werden.

### BET Analyse

Die spezifische Oberfläche der beschichteten Substrate wird mit der, unter Kapitel 3.3.5 beschriebenen, BET Methode bestimmt. Zudem lassen sich mit Hilfe der t-Plot Auftragung nach HARKINS und JURA (Beispiel in Anhang C3) die innere und die äußere Oberfläche miteinander vergleichen. Abbildung 4-2 zeigt zusammenfassend die Ergebnisse.

Die BET Oberfläche des unbeschichteten Gutes ( $S_{m,BET} = 4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) liegt unter der Herstellerangabe von  $S_{m,BET} = 6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die berechnete spezifische Oberfläche unter Annahme eines gebrochenen Gutes ( $\Psi = 0,55$ ) und der ermittelten Partikelgrößenverteilung liegt bei  $S_{m,PGV} = 0,81 \text{ m}^2/\text{g}$ , was im Vergleich zu den

realen Werten dafür spricht, dass eine sehr hohe Porosität im Produkt vorhanden ist.

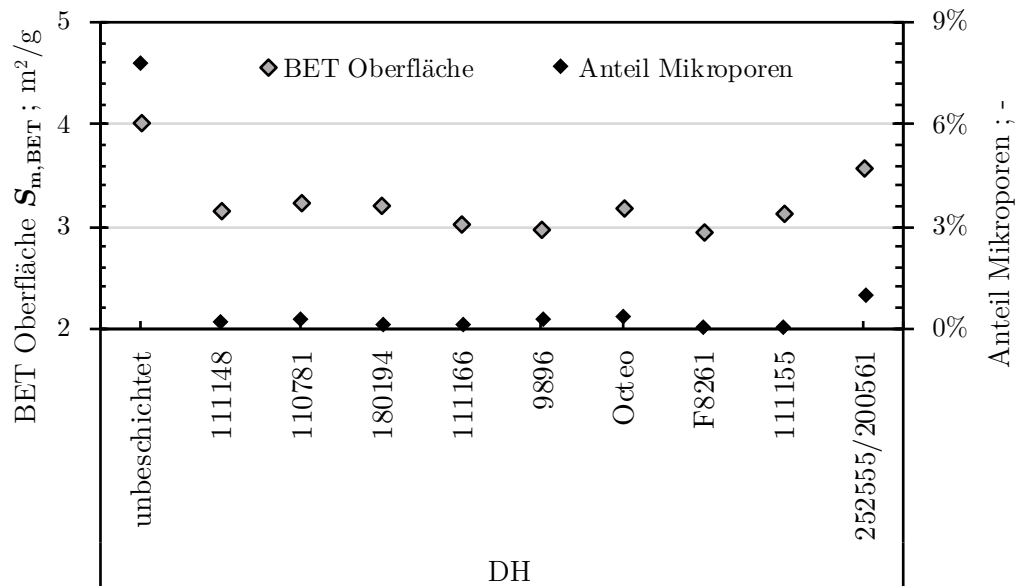


Abbildung 4-2 BET Oberfläche und Anteil an der inneren Oberfläche (DH)

Die beschichteten Systeme zeigen etwas geringere Oberflächen als das nicht unbeschichtete System. Auffällig sind die deutlichen Unterschiede durch die Beschichtung des Aluminosilikates beim Vergleich der Mikroporenanteile. Die näherungsweise bestimmten Oberflächenanteile zeigen, dass die messbare innere Oberfläche durch die Beschichtung stark abnimmt.

Unter der Annahme, dass speziell bei der Wahl des Aluminosilikates stark poröse Strukturen und Schichten vorliegen (auch sichtbar in REM Aufnahmen), bilden besonders die feinen Poren bevorzugte Anlagerungsorte der Silanverbindungen. Im Vergleich zu einer Platte oder größeren Poren, können die Silanstrukturen im dreidimensionalen Raum in Mikroporen (unter Beachtung der Silanschichtdicke auch in Mesoporen [114, 115]) von allen Seiten aufwachsen, diese vollständig verschließen und dickere Strukturen und Schichten bilden. Makroporen (> 50 nm) liegen in dem Bereich feinsten Partikelgrößen und stellen nur äußere Porositäten bzw. Rauheiten dar, die bei einer Silananlagerung nur geringfügig

zuwachsen. Die BET-Analyse zeigt daher eine generelle Abnahme der wirksamen Oberfläche und das speziell im Bereich der Mikro- und Mesoporesität.

Das Silan 252555 tendiert besonders zum Aufbau von stark verketteten Multischichten. Dies wird auch an der gemessenen BET-Oberfläche deutlich. Zudem ist rein optisch bei der Beschichtung von Glasplatten erkennbar, dass eine Art Kristallwachstum stattfindet. Denkbar ist daher, dass die gebildeten Strukturen selbst über einen Anteil an Porosität verfügen.

Die Untersuchungen mittels BET-Methode beschränken sich ausschließlich auf beschichtete Aluminosilikate. Glaskugeln besitzen aufgrund ihrer annähernd ideal runden Form und der geringen Rauheit eine sehr geringe spezifische Oberfläche, sodass der Vergleich zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Material mit Hilfe der BET-Messung zu keinem merklichen Unterschied führt. Lediglich ein geringer, nicht messbarer Oberflächenzuwachs pro Partikel durch die Erhöhung der Partikelgröße im nm-Bereich aufgrund der zusätzlichen Außenschicht um die Partikel ist denkbar. Für eine Schüttung würde dies bei Beibehaltung der Schüttungsmasse eine Abnahme der Gesamtoberfläche bedeuten. Dieser ist aber durch die vorherrschende Größenverteilung des Gutes in der Größenordnung nicht auflösbar.

### **Thermogravimetrie**

Zur Ermittlung der Silanschichtdicken wird die unter Kapitel 3.3.6 beschriebene Thermogravimetrie genutzt. Als Material wurden beschichtete Aluminosilikate verwendet. Tabelle 4-2 zeigt die, aus dem Massenverlust während der TGA mit Hilfe der zuvor bestimmten BET Oberfläche, errechneten Schichtdicken. Ohne jegliche Beschichtung ist bei der thermogravimetrischen Analyse kein Masseverlust im zu erwartenden Temperaturbereich zu verzeichnen. Abhängig

von der chemischen Struktur der Silane bilden sich verzweigte Strukturen auf der Oberfläche, sodass die Schichtdicken variieren können. Die aus der Massenbilanz berechneten Schichtdicken liegen im gleichen Größenbereich, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass die verwendeten Silane ähnlich adsorbieren und der Aufbau der Schicht keinen Einfluss auf folgende Untersuchungen nimmt.

Tabelle 4-2 Schichtdicken DH – TGA

Silan	BET Oberfläche m <sup>2</sup> /g	Schichtdicke Å
-		
unbeschichtet	4,0	0,0
111148	3,1	118,5
110781	3,2	121,5
180194	3,2	132,0
111166	3,0	158,2
9896	2,9	140,6
Octeo	3,2	122,6
F8261	2,9	144,3
111155	3,1	144,8
252555, 200561	3,6	1213,3

Wie auch in der Literatur [116-118] zu finden, liegen die ermittelten Schichtdicken der Silane im Bereich zwischen 10 und 30 nm. Lediglich das Silan 252555 (200561) zeigt aufgrund starker Vernetzung erhöhte Schichtdicken, was bereits optisch auf den Glasplatten erkennbar ist. Aber auch für die übrigen Silane muss aufgrund der Schichtdicken von einem Multicoating von mehr als zehn Moleküllagen ausgegangen werden. Diese Multischichtbildung kann durch einen verzweigten Strukturaufbau prozessrelevant werden. Basierend auf dem chemischen Aufbau tendieren einige Silane mehr als andere zu der Ausbildung von Multischichten auf der Substratoberfläche. Dies kann zu einem gelartigen Verhalten der Partikel bzw. der Porenkanaloberfläche und durch ein damit gesteigertes Verformungsverhalten zu kleineren Porenradien führen. Die Gesamtporosität sinkt und der Kuchenwiderstand erhöht sich. Da die Schichtdicken allerdings nur weniger

Nanometer dick sind und Porenradien von über 100  $\mu\text{m}$  ausgebildet werden, ist der Einfluss hierbei zu vernachlässigen.

### Ellipsometrie

Eine weitere Methodik zur Bestimmung der Silanschichtdicken bedient sich, wie in Kapitel 3.3.7 beschrieben, optischer Eigenschaften. Die Ergebnisse der Ellipsometrie sind robust gegenüber kleinen Variationen auf der Silanoberfläche. Abbildung 4-3 zeigt die ermittelten Schichtdicken der verschiedenen Silane auf einem Siliziumwafer.

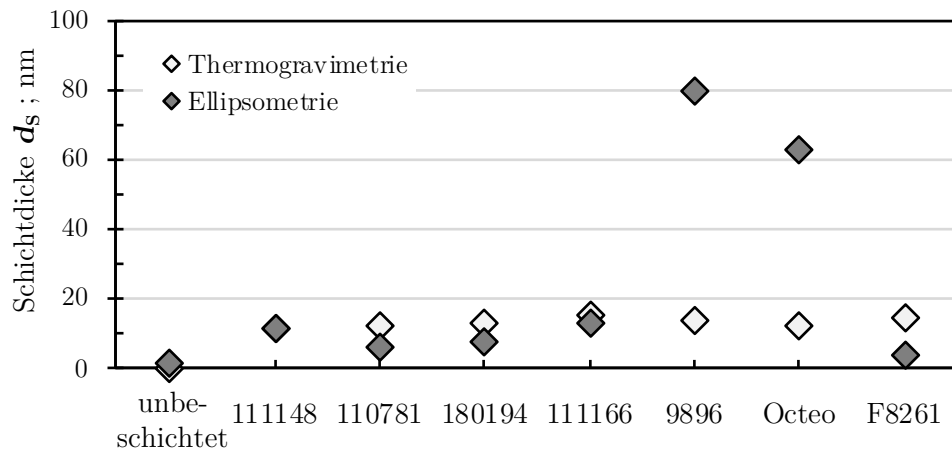


Abbildung 4-3 Schichtdicken beschichteter Siliziumwafer (Ellipsometrie)

Der Großteil der ermittelten Schichtdicken liegt im Bereich von 4 und 13 nm. Bei den Silanen 252555 (200561) und 111155 können die Messwerte nicht aufgenommen werden, da sich eine diffuse Reflexion der Probe zeigt. Das Silan 200561 verfügt über starke makroskopische oberflächliche Inhomogenitäten, welche auch optisch sichtbar sind. Die Messwerte zwischen 60 und 80 nm bei den Silanen 9896 und Octeo weisen auf einen heterogenen, dicken Schichtaufbau hin und zeigen ebenfalls diffuse Reflexion, was die Messgenauigkeit herabsetzt.

Der Vergleich der Schichtdicken beider Messungen zeigt unter Berücksichtigung der statistischen Abweichung die gleiche Größenordnung. Beachtet werden muss, dass bei der Thermogravimetrie sowohl der Massenverlust in Porenräumen und

Inhomogenitäten an der Partikeloberfläche als auch eine Wasseradsorption und damit nicht nur die reine Schichtdicke auf planaren Oberflächen bestimmt wird. Die Werte der bestimmten Schichtdicken sind daher tendenziell höher. Für alle Silane, bis auf das Silan 252555 (200561), kann davon ausgegangen werden, dass ähnliche Schichtdicken auf den Partikeln gebildet werden. Die Hauptaussage liegt darin, dass eine Änderung der Partikelgröße für die weiteren Untersuchungen vernachlässigt werden kann, da die Dimension der Silanschichtdicken deutlich kleiner ist als die Partikelgröße.

### **4.3 Konsistenz der dispersen Feststoffeigenschaften**

Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Auftragung von Silanen zu keiner merklichen Änderung der granulometrischen und morphologischen Eigenschaften im makro- und mesoskopischen Bereich führt, da nur wenige Moleküllagen (vgl. Kapitel 4.2) aufgebracht werden. Um sicherzustellen, dass keine dieser Änderungen auftreten oder weitere Effekte in Bezug darauf beachtet werden müssen, werden die Partikelgrößen und -formen der dispersen Systeme untersucht. Dazu dienen die Laserbeugung zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung und die optische Bildanalyse zur Messung der Kornformverteilung.

#### **Korngrößenbestimmung**

Die Analyse der Korngrößenverteilung wird, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, durchgeführt. Abbildung 4-4 zeigt die Partikelgrößenverteilung der Ausgangsprodukte. Die runden Glaskörper (BA50 bzw. BA20) zeigen dabei jeweils eine gröbere Verteilung als die zum Vergleich verwendeten Partner der verwendeten Aluminosilikate (DH und DF).

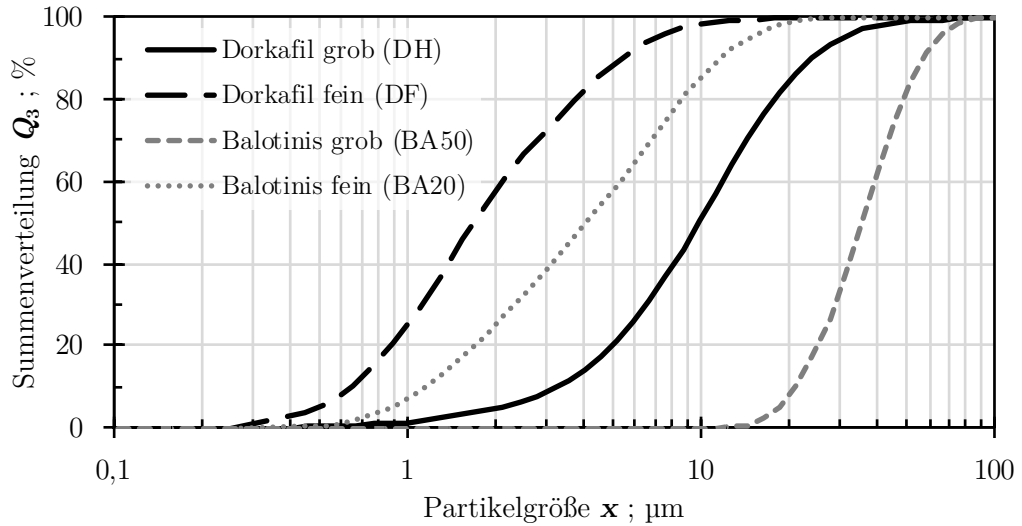


Abbildung 4-4 Partikelgrößenverteilung der Ausgangsprodukte

Nachdem bereits die Schichtdicken analysiert wurden, soll geprüft werden, ob das Aufbringen der Silanschichten eine Veränderung der Korngröße im mikroskaligen Bereich durch eventuell nicht beachtete Effekte verursacht, die bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden müssen. Als Vergleichsmaß werden am Beispiel der am häufigsten verwendeten Feststoffe DH und BA50 die bereits erwähnten Werte  $x_{10}$ ,  $x_{50}$  und  $x_{90}$  verwendet, um zu analysieren, ob Zunahmen in speziellen Korngrößenbereichen beobachtbar sind.

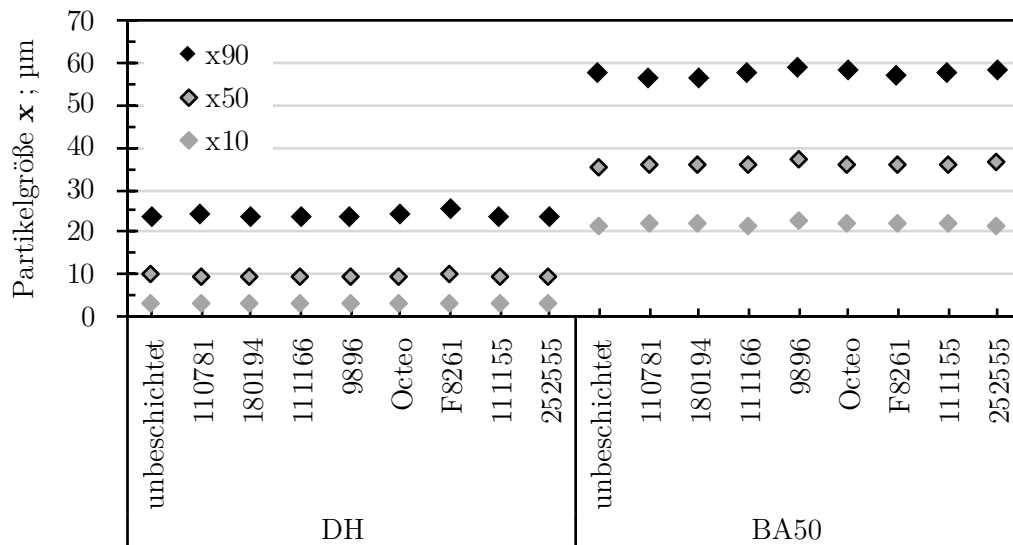


Abbildung 4-5 Partikelgrößenkennwerte nach Beschichtung

Im Vergleich zum Ausgangsmaterial ändert sich die Partikelgröße durch die Beschichtung kaum, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Thermogravimetrie (Kapitel 4.2) steht. Nanoskalige Änderungen sind durch diese Methode nicht aufzuzeigen. Allerdings ist ersichtlich, dass keine festen Agglomerate oder stark ausgeprägte Multischichten im Mikrometerbereich gebildet werden. Abweichungen sind auf Probenpräparation, Auswertalgorithmus und Agglomerationsverhalten kleiner Teilchen zurückzuführen. Auffällig ist, dass während der Messung des Silans 111166 eine verstärkte Agglomeration auftritt, was bei den folgenden Untersuchungen beachtet werden muss. Die Messergebnisse und eine Erklärung der angepassten Messung des Silans 111166 finden sich in Anhang C1.

### **Kornformbestimmung**

Neben der Partikelgröße spielt die Partikelform als morphologische Partikeleigenschaft eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Filterkuchen. Die Messung wird analog zu dem in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Vorgehen durchgeführt. Die Verwendung findenden Kornformparameter werden in Kapitel 2.3.1 beschrieben.

Die statische Bildanalyse des vorher dispergierten Partikelkollektivs zeigt, dass die Beschichtung in keinem Fall eine deutliche Änderung der Partikelform im untersuchten Größenbereich aufweist ( $\bar{C}_{DH} = 0,83$ ;  $\sigma_{x,C,DH} = 0,004$ ;  $\bar{C}_{BA50} = 0,93$ ;  $\sigma_{x,C,BA50} = 0,014$ ; vgl. Anhang C2). Vergleicht man beide Materialien miteinander anhand des Parameters Zirkularität als Anzahlverteilung, so zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen diesen (Abbildung 4-6). Dabei wird in der Darstellung davon ausgegangen, dass die Formverteilung über alle Partikelgrößenklassen konstant ist. Die Unterschiede der Formparameter der



beschichteten Partikel sind mit einem Konfidenzintervall von 95% statistisch signifikant.

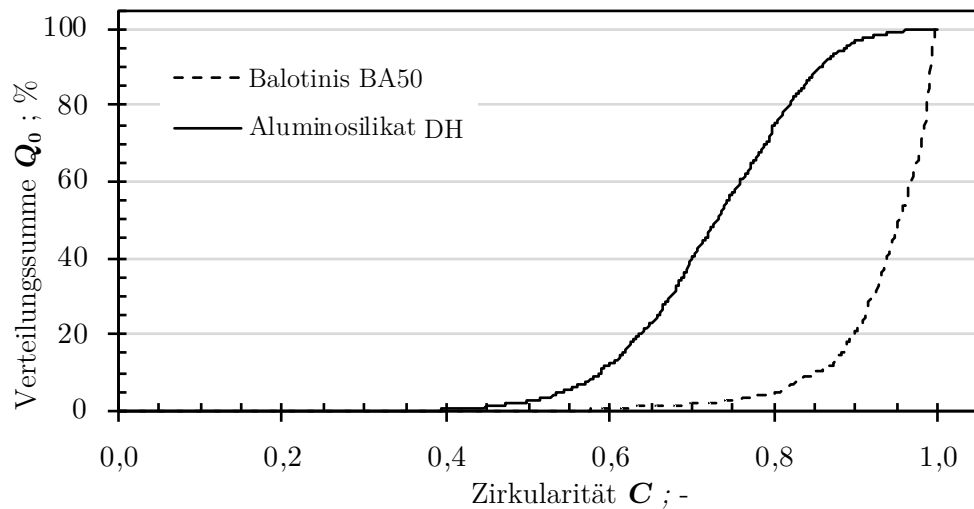


Abbildung 4-6 Zirkularitätsverteilung der verwendeten Materialien

Balotinis (BA50) besitzen zu etwa 80 % eine Zirkularität von über 0,9. Dagegen weisen Aluminosilikatpartikel (DH) eine wesentlich breitere Formverteilung auf. Vergleicht man die durch verschiedenen Methoden ermittelten Durchmesser, so zeigt sich, dass der durch Formanalyse und Auswertung eines zweidimensionalen Bildes ermittelte Durchmesser (Anhang C2) den Messungen der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung ähnelt.

## **5 Benetzungseffekte bei der Waschung von Filterkuchen**

In Kapitel 5 wird aufbauend auf der Beschichtung der Partikelsysteme (beschrieben in Kapitel 3.2) und der Untersuchungen zur Variation der Partikeleigenschaften (Kapitel 4) der Einfluss der Benetzungseigenschaften auf die Filterkuchenwaschung untersucht. Dazu werden die Kuchenbildung (Kapitel 5.1) und die Kuchenwaschung (Kapitel 5.2) getrennt betrachtet. Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 zeigen separat die Kuchenwaschung mit mischbaren und unmischbaren Fluiden. In Kapitel 5.2.3 wird darauf aufbauend der Einfluss der Viskosität untersucht. Kapitel 5.2.4 zeigt den Nachweis der sich aus den Untersuchungen ergebenden Modellvorstellungen auf Basis grenzflächenrheologischer Erkenntnisse.

### **5.1 Strukturbildung bei der Filtration**

Um an einem Modellsystem den Einfluss der Benetzung auf die Waschung zu untersuchen, gilt es eine vergleichbare Filterkuchenstruktur abzubilden. Mit Hilfe der in Kapitel 2.1.1 beschriebenen kuchenbildenden Filtration wird aus einer Suspension unter Aufbringung von Überdruck die Kuchenstruktur gebildet. Die Suspension besteht zum einen aus dem Feststoff und zum anderen aus der in der nachfolgenden Waschung zu verdrängenden Porenflüssigkeit. Die eigentliche Kuchenbildung wird wiederum von dem Zusammenspiel dieser beiden beeinflusst. Die Ausbildung der Struktur wird folgend über das Sedimentations- und Kompressionsverhalten untersucht und charakterisiert. Anschließend wird die eigentliche Kuchenbildung analysiert.

### 5.1.1 Sedimentationseigenschaften

Die Sedimentations- und Kompressionsversuche werden, wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, durchgeführt. Die für die Sedimentationseigenschaften im Standarderdgravitationsfeld benutzten Küvetten werden anschließend im LUMiSizer verwendet. Mit bekannter Feststoffeinwaage und gemessener Sedimenthöhe in der Messküvette wird jeweils die Porosität berechnet. Abbildung 5-1 zeigt den Vergleich der Porositäten der verschiedenen Materialkombinationen nach Sedimentation im Erdschwerefeld.

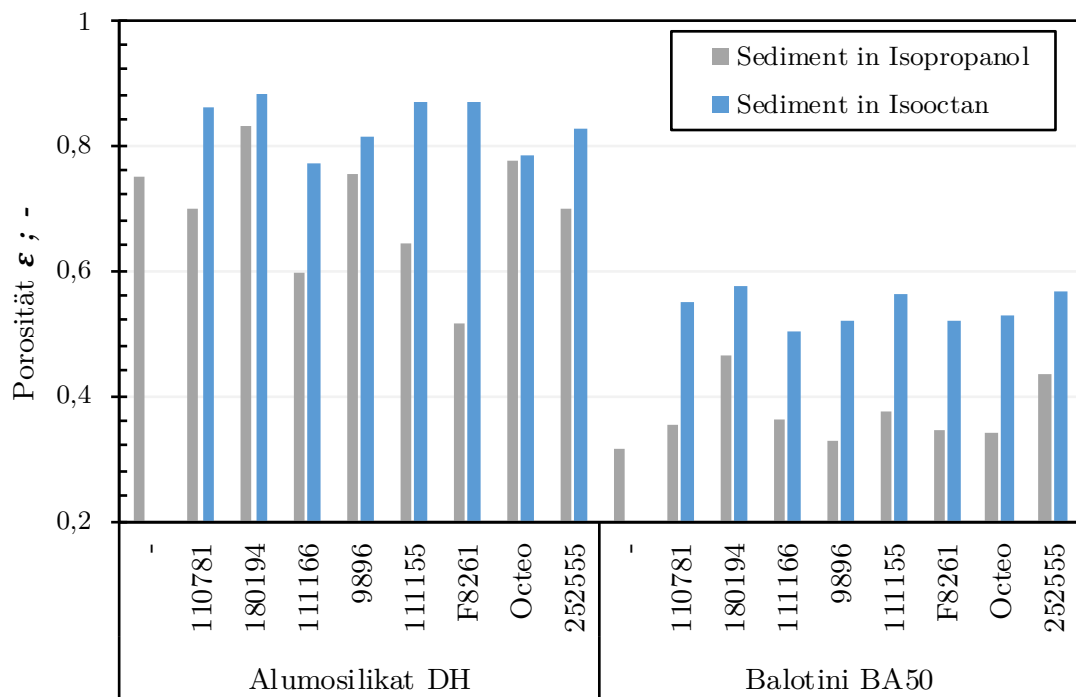


Abbildung 5-1 Porosität im Erdschwerefeld unterschiedlicher Silane (Reihung auf Basis der Wasserkontaktwinkel, von links nach rechts steigend) und Trägermaterialien DH und BA50

Deutlich erkennbar ist der Unterschied der sich ausbildenden Porositäten beider Feststoffsysteme. Glasbalotinis können durch eine hohe Sphärizität eine dichte Kugelpackung bilden und verfügen somit anteilig über geringe Hohlraumvolumina. Die schichtförmig aufgebauten Aluminosilikatpartikel bilden stark poröse Strukturen. Eine Annäherung der Partikel während der Sedimentation ist neben der Partikelform auch von den Oberflächeneigenschaften

abhängig. Durch die Beschichtung der Oberfläche mit Silanen herrschen unterschiedliche interpartikuläre Wechselwirkungen in der Suspension vor, weshalb die sich ausbildenden Porositäten des Trägermaterials variieren. Der Vergleich zwischen gleichen Silanen auf verschiedenen Trägermaterialien zeigt betragsmäßig große Unterschiede, aber lässt den gleichen Trend vermuten. Zeigen Feststoffe eines Silanes auf dem Alumosilikat eine vergleichsweise kleine Porosität, so lässt sich dies auch auf den Balotinis beobachten.

Die in den Messküvetten aussedimentierten Suspensionen werden anschließend im Zentrifugalfeld bei steigender Umdrehungsgeschwindigkeit untersucht. Eine Beispielmessung zeigt Abbildung 5-2 (Beispielsystem: DH F8261 in Isooctan). Deutlich sichtbar wird die Verschiebung der Feststoffgrenze (Höhe der Feststoffschicht umgekehrt sichtbar an der Küvettenposition) bei steigenden Umdrehungsgeschwindigkeiten.

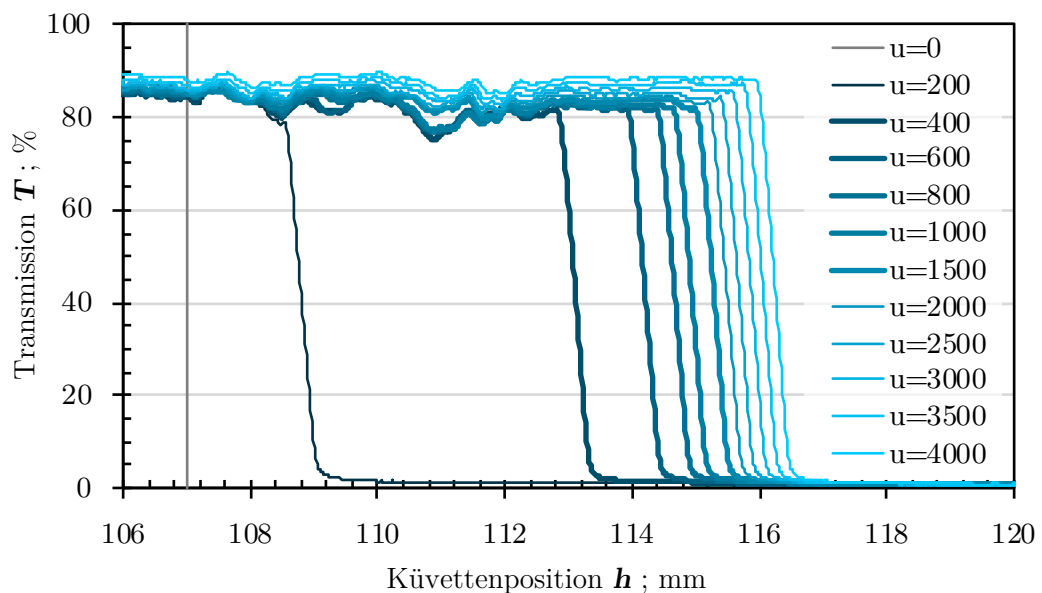


Abbildung 5-2 Messung der Sedimenthöhe im Zentrifugalfeld

Um das Kompressionsverhalten während der Waschung beurteilen zu können, wird, wie in Kapitel 3.4.3 beschrieben, ein Kompressionsquotient  $K^*$  berechnet. Abbildung 5-3 zeigt diesen für die verwendeten Materialien und Silane und damit das stark schwankende Verhalten der Haufwerke bei Beanspruchung.

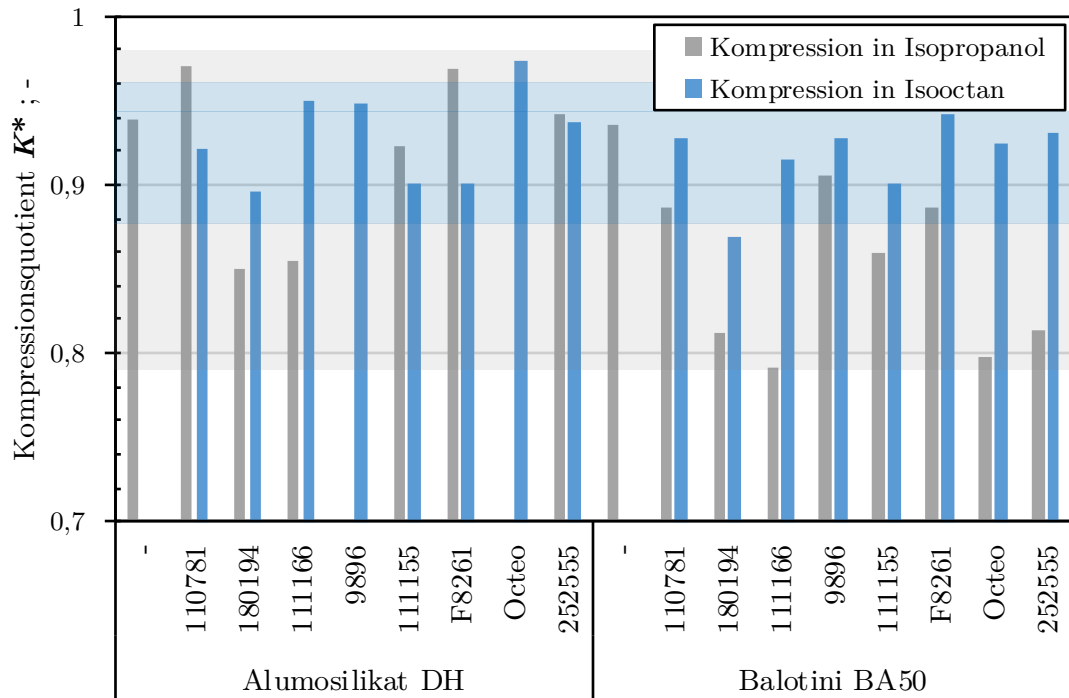


Abbildung 5-3 Kompressionsverhalten der Sedimentstrukturen unterschiedlicher Silane (Reihung auf Basis der Wasserkontaktwinkel, von links nach rechts steigend) und Trägermaterialien DH und BA50

Das Haufwerk komprimiert sich bei Betrachtung der Porositäten über den Kompressionsquotienten um 3 bis 21 %. Während sich die Strukturen bei der Kompression der Kuchen, die in Isooctan gebildet wurden, nur geringfügig unterscheiden ( $0,895 < K^*_{\text{Isooctan,DH}} < 0,973$ ;  $0,869 < K^*_{\text{Isooctan,BA50}} < 0,942$ ), werden bei den Untersuchungen mit Isopropanol stärkere Unterschiede ( $0,850 < K^*_{\text{Isopropanol,DH}} < 0,969$ ;  $0,791 < K^*_{\text{Isopropanol,BA50}} < 0,935$ ) festgestellt. Die Kompressionseigenschaften finden bei den folgenden Untersuchungen Beachtung.

Eine Kompression während der Waschung wird durch die vorgeschaltete Kuchenkompression weitgehend ausgeschlossen, kann aber zu deutlichen Änderungen bei der Stoffbilanz führen. So kann der zu reinigende Kuchen schon durch Kompression von der Verunreinigung gereinigt werden. Allerdings hat dies zur Folge, dass vor allem große Porenräume enger werden und nicht entfernte Verunreinigungen mit einer Verdrängungswäsche deutlich schlechter zu entfernen sind.

### 5.1.2 Filterkuchenbildung

Eine Abhängigkeit der Filtration von den Benetzungseigenschaften des Feststoffes kann gefunden werden, wenn die Kuchenbildung mit unterschiedlich stark hydrophobierten Feststoffen in einer Laborfilternutsche untersucht wird. Als Suspensionsflüssigkeit werden Isopropanol und Hexan (Isooctan und Hexan zeigen im verwendeten Kontext keine Unterschiede) genutzt. Abbildung 5-4 zeigt die Filterkuchenwiderstände der verschiedenen Feststoffsysteme (Silan 252555 wird aufgrund inhomogener Suspensionsherstellung nicht verwendet) in Isopropanol und dem unpolaren Hexan über der normierten Hydrophobizität.

$$\text{normierte Hydrophobizität} = \frac{\theta_1}{\theta_{1,\max}} \quad (36)$$

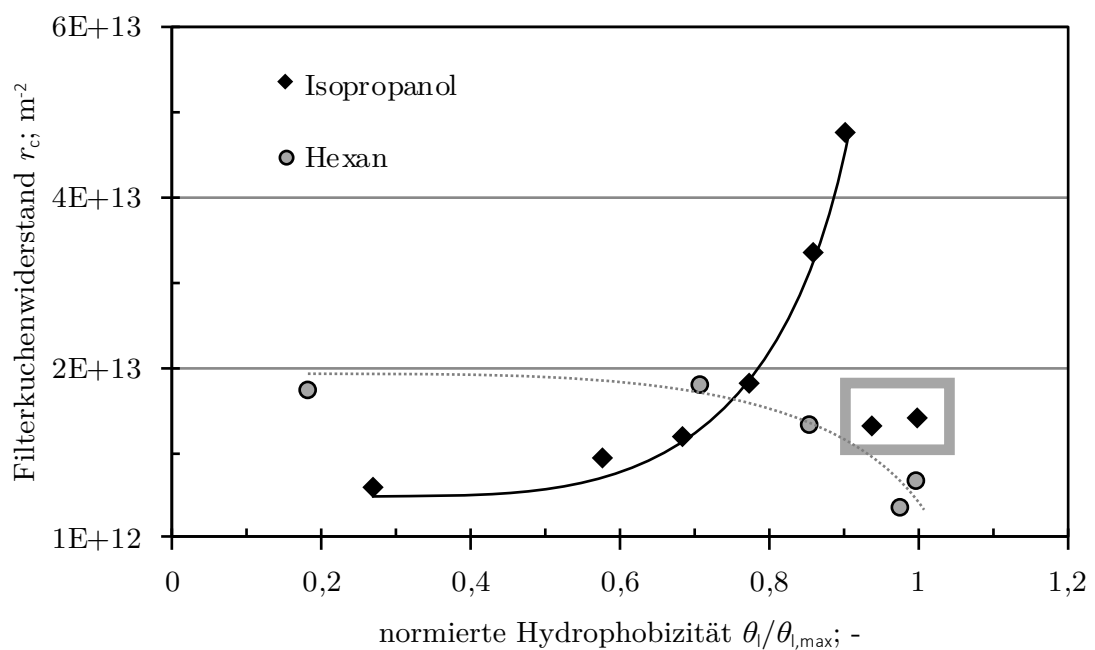


Abbildung 5-4 Kuchenwiderstände der beschichteten DH

Die Normierung dient der einheitlichen Darstellung der Kontaktwinkel zwischen den verwendeten Flüssigkeiten, da diese unterschiedliche Kuchenstrukturen bilden, um verschiedene Materialkombinationen miteinander vergleichen zu können.

Die Änderung des Kontaktwinkels bei der Verwendung verschiedener Silane führt zu veränderten Filterkuchenwiderständen. Dies gilt für beide Flüssigkeiten, Isopropanol und Hexan. Bei den Untersuchungen mit Isopropanol sinkt zudem die Restfeuchte und steigt die Filtrationszeit mit steigendem Kontaktwinkel bis zu  $\theta = 90^\circ$ . Obwohl von einer sehr guten Benetzung zwischen Alkohol und allen Feststoffen ausgegangen werden kann, bilden sich deutlich unterschiedliche Kuchenstrukturen aus (vgl. auch Ergebnisse in Kapitel 5.1.1). Der zu erkennende materialspezifische Trend trifft allerdings nicht auf die grau gerahmten Versuche zu. Dies gilt für Isopropanolversuche bei einer normierten Hydrophobizität von über 0,9 ( $\theta > 100^\circ$ ). Die Wechselwirkungen der Partikel in den flüssigen Phasen führen je nach System zu unterschiedlichen Effekten, die wie bereits beschrieben einen veränderten Kuchenaufbau bewirken.

Um aufzuzeigen, ob die Unterschiede in den Filterkuchenwiderständen auf strukturellen Effekten oder auf anderen Effekten beruhen, wird die Abhängigkeit zwischen der Porosität und dem Filterkuchenwiderstand nach GUPTE [119] in Abbildung 5-5 aufgetragen.

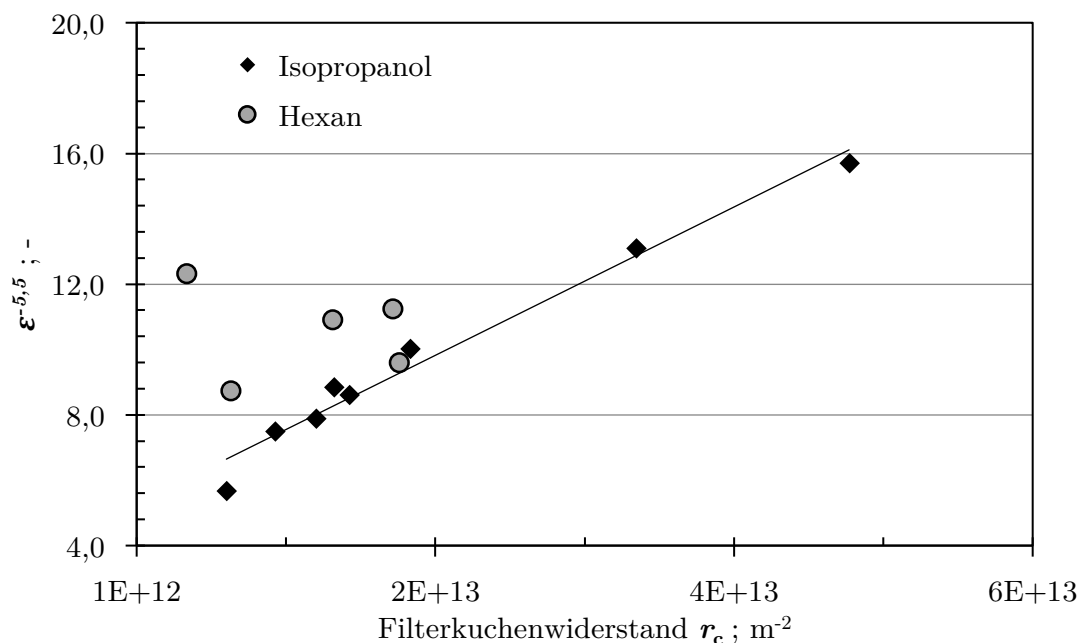


Abbildung 5-5 Porositäten der beschichteten Aluminosilikate

Die Versuche mit Isopropanol zeigen eine eindeutige Abhängigkeit zwischen Porosität und Filterkuchenwiderstand. Eine enger gepackte Struktur mit geringer Porosität hat bei den Filtrationen mit Isopropanol bei konstanter Feststoffmasse, geringerer Kuchenhöhe und unter Verwendung der selben flüssigen Phase einen höheren Filterkuchenwiderstand zur Folge. Abbildung 5-6 zeigt die Auftragung der Kuchenhöhe über der normierten Hydrophobizität.

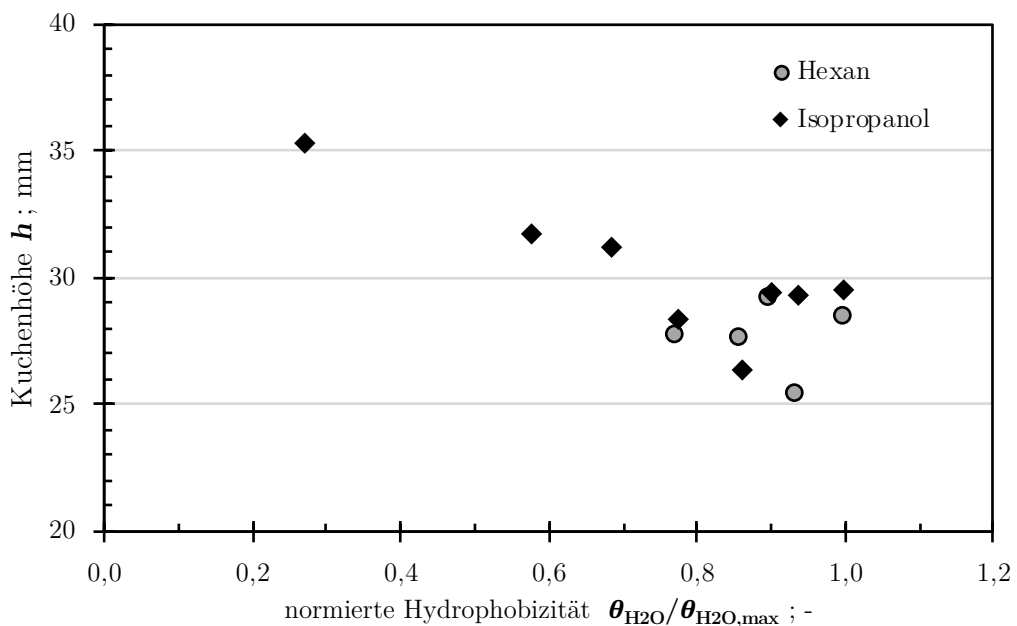


Abbildung 5-6 Kuchenhöhen der beschichteten DF H,  $\theta_{\text{max,H}_2\text{O}} = 111^\circ$

Werden der Filtrationsdruck und die Feststoffmasse konstant gehalten, folgt einer enger gepackten Kuchenstruktur eine geringere Kuchenhöhe. Hexan zeigt strukturbedingt keine Korrelation.

Ausschließlich die Isopropanolergebnisse betrachtet, variieren die Kuchenwiderstände trotz annähernd gleicher Benetzung zum Feststoff. Die Änderungen der Kuchenwiderstände können weitestgehend durch einen unterschiedlichen Kuchenaufbau und nicht durch Strömungsunterschiede aufgrund von Benetzungsunterschieden erklärt werden. Beim anschließenden Schritt der Waschung von Kuchenstrukturen übt der Kuchenaufbau starken Einfluss, besonders in Bezug auf das Waschergebnis, aus.



## 5.2 Kuchenwaschung

Die Filterkuchenwäsche schließt sich an die unter Kapitel 5.1 beschriebene Filterkuchenbildung an. Unerwünschte Prozessflüssigkeit soll dabei entfernt, oder Wertstoff zurückgewonnen werden. Im Folgenden werden die Kuchenstrukturen, bestehend aus unterschiedlich stark hydrophobisierten Feststoffen, in unterschiedlichen Stoffkombinationen gewaschen. Kapitel 5.2.1 zeigt dabei den Einfluss der Benetzung auf die Waschung mit mischbaren Flüssigkeiten, Kapitel 5.2.2 mit nichtmischbaren Flüssigkeiten. In Kapitel 5.2.3 wird auf die Besonderheit der Viskositätsdifferenz beider Flüssigkeiten im Falle nichtmischbarer Flüssigkeiten eingegangen.

### 5.2.1 Kuchenwaschung mit mischbaren Systemen

Flushing als Sonderform der Filterkuchenwaschung beschreibt die Auswaschung der Verunreinigung in einem Haufwerk durch Aufbringen einer zweiten, chemisch anderen Waschflüssigkeit. Diese ist im untersuchten Fall mischbar mit der Haufwerksflüssigkeit. Variiert wird bei konstanter Fluidkombination die Hydrophobizität des Feststoffes durch die Silanisierung des Feststoffsystems (vgl. Kapitel 4.1). Angenommen werden kann, dass die Benetzung des Feststoffes durch die Mutterflüssigkeit annähernd gleich ist, da hierbei Isopropanol verwendet wird.

Abbildung 5-7 zeigt zunächst den Massestrom für verschiedene Waschversuche mit Isopropanol als Porenflüssigkeit, Wasser als Waschflüssigkeit und dem Feststoffsystem DH. Dieser ist normiert mit dem jeweiligen Massestrom bei  $W = 0,25$  für bessere Vergleichbarkeit unter den Versuchen besonders im Anfangsbereich, da die Fließraten durch unterschiedliche Kuchenbildung variieren

und somit die Änderung bei Verlassen des Verdrängungsbereichs deutlicher werden.

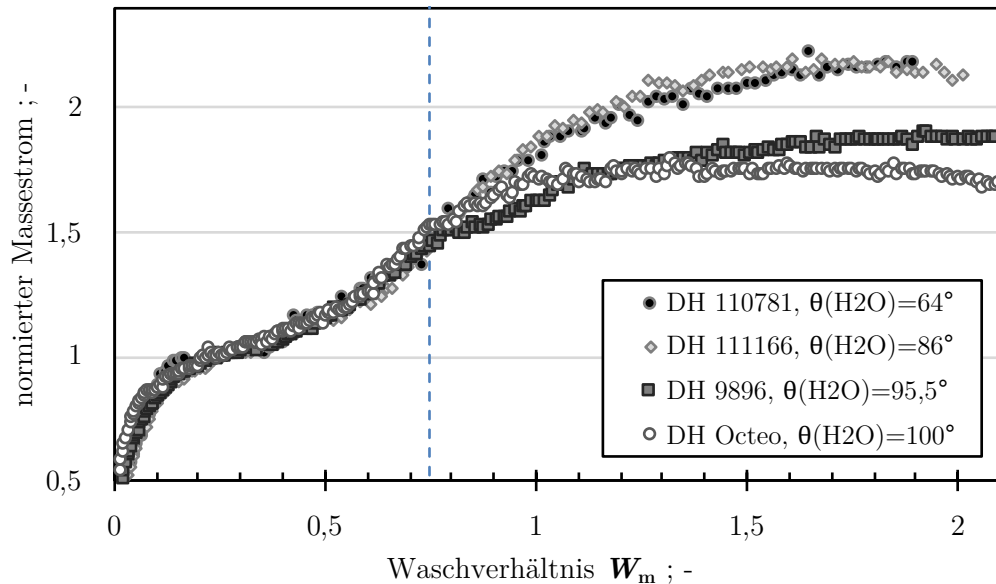


Abbildung 5-7 Massestrom während der Waschung ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ , DH –  $\text{H}_2\text{O}$ )

Über den gesamten Waschprozess ändert sich der Massestrom der Waschung bei konstantem Druck durch Umstrukturierung und Viskositätsdifferenzen zwischen den Flüssigkeiten. Die Kuchenbildung vor der Waschung und der Waschprozess führen zu veränderlichen Kuchenhöhen, Porenradienverteilungen und Strömungseigenschaften. Der Massestrom unterliegt während des gesamten Prozesses einem Benetzungseinfluss. Eine Änderung der Benetzung zwischen Feststoff und Flüssigkeit durch die Waschung mit Wasser resultiert in unterschiedlichen Fließeigenschaften und Flussraten (Kolbenströmung über dem gesamten Porenquerschnitt und Filmströmung auf reduziertem Querschnitt).

Ausschlaggebend für das unterschiedliche Verhalten ist vordergründig die Ausbildung unterschiedlicher Porenstrukturen während der Filterkuchenbildung. Obwohl sehr ähnliche Benetzungseigenschaften von der Isopropanolphase und dem Feststoff vorausgesetzt werden können, führt die unterschiedliche Kuchenbildung neben der Massestromänderung bis  $W_m = 0,75$  zu einer Änderung der Ausprägung der Massenstromänderung mit steigendem Waschverhältnis ab

$W_m = 0,75$ , was dem Beginn des Übergangsbereiches (vgl. Abbildung 5-8) entspricht. Darüber hinaus lassen sich allerdings noch weitere Aspekte mit einbeziehen. Durch stetiges Auswaschen des Isopropanols nehmen die Benetzungseigenschaften eine immer bedeutendere Rolle mit steigendem Waschverhältnis ein, da verhältnismäßig eine größere Menge Wasser durch die Poren fließt. Bei Kontaktwinkeln  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} < 90^\circ$  zur Waschflüssigkeit, was einer guten Benetzung entspricht, sind bei gleichem Waschverhältnis höhere Massenströme (0,12 g/s bei  $W_m = 1$ ) im zweiten Bereich der Waschung (vgl. Abbildung 2-5) zu vermerken als bei Kontaktwinkeln von  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} > 90^\circ$  (0,05 g/s bei  $W_m = 1$ ). Es ist daher anzunehmen, dass die Fließgeschwindigkeiten bei besserer Benetzung steigen. Zu vermuten ist allerdings auch, dass eine Umordnung der Porenstruktur im Filterkuchen durch die strömende Waschphase auftreten kann.

Abbildung 5-8 zeigt für den Bereich  $W_m = 0$  bis 2 die Waschkurven des mischbaren Systems Isopropanol und Wasser mit ausgewählten Feststoffsystemen. Die Ergebnisse sind auf die Mitte der Probenahmeintervalle bezogen.

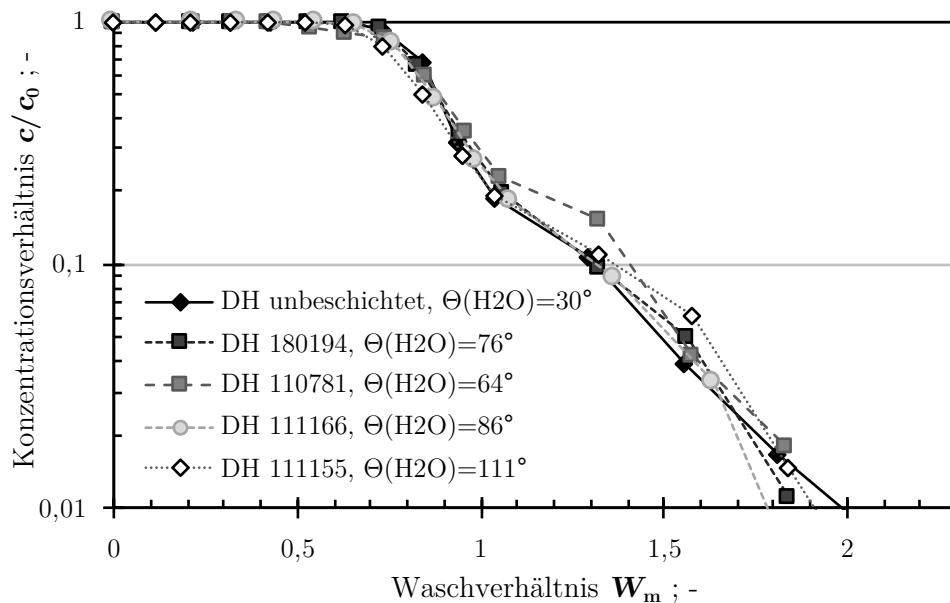


Abbildung 5-8 Waschkurven mischbarer Systeme  
(Feststoffsysteme mit veränderter Oberflächenenergie)

Alle Versuche zeigen den typischen Verlauf eines Waschprozesses (vgl. Kapitel 2.2). Die Kurven laufen durch den Verdrängungsbereich, in dem idealerweise ein Volumenelement Porenflüssigkeit durch ein Volumenelement Waschflüssigkeit ausgetauscht wird und den Übergangsbereich, in dem Waschflüssigkeit im Waschfiltrat detektiert wird. Der Diffusionsbereich wird bis zu einem Waschverhältnis von  $W_m = 2$  nicht erreicht. Auffällig ist, dass alle Kurven, abgesehen von statistischen Schwankungen, den gleichen Waschverlauf zeigen, sodass keine Abhängigkeit der Benetzungseigenschaften beim Waschen mit mischbaren Flüssigkeiten festgestellt werden kann. Der Verdrängungsbereich endet bei etwa  $W_m = 0,7$ . Die Abweichung der experimentell ermittelten Datenpunkte im anschließenden Bereich ist kleiner als der statistische Fehler der KARL-FISHER Analyse.

Untersuchungen der Strukturbildung (Kapitel 5.1.2) und der Flussraten (Abbildung 5-7) weisen darauf hin, dass unterschiedliche Benetzungscharakteristiken des Fest-Flüssig-Systems die Kuchenbildung, die Kuchenstruktur, die Umstrukturierung während der Waschung und die Flussraten der Waschung beeinflussen. Auf das Waschergebnis in Form der Konzentrationsverhältnisse im Filtrat zeigt dies allerdings keine Auswirkungen. Aufgrund von Mischeffekten zwischen beiden Flüssigkeiten und einer bevorzugten Alkoholanlagerung [120] an den Porenwänden ist die Benetzung zwischen Feststoff und dem reinen Waschfluid nur von geringer Bedeutung. So kann zusammengefasst werden, dass die Waschung eines Feststoffsystems mit mischbaren Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol) in den hier durchgeführten Untersuchungen und unter den vorgegebenen Bedingungen nicht signifikant von den Benetzungseigenschaften beeinflusst wird.

### 5.2.2 Kuchenwaschung mit nichtmischbaren Systemen

Vergleichende Messungen für nichtmischbare Systeme werden analog der Untersuchungen aus Kapitel 5.2.1 durchgeführt, wobei festgestellt werden soll, ob eine Abhängigkeit der Filterkuchenwaschung von den Benetzungseigenschaften besteht, wenn die Verwendung findenden Poren- und Waschflüssigkeiten nicht miteinander mischbar sind und Benetzungseffekte, wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, direkten Einfluss nehmen können.

Abbildung 5-9 zeigt die Waschungen von unterschiedlich stark hydrophobierten Feststoffen mit nicht mischbaren Flüssigkeiten. Aufgrund von teils inkonsistentem Verhalten in den Voruntersuchungen (bei der Filtration bzw. ebenfalls abweichendem Sedimentations- und Kompressionsverhalten) werden die Silane 252555, 9896 und 110781 bei der Betrachtung der Waschung und auch bei den folgenden Untersuchungen ausgeschlossen, um nur vergleichbare Strukturen gegenüberzustellen.

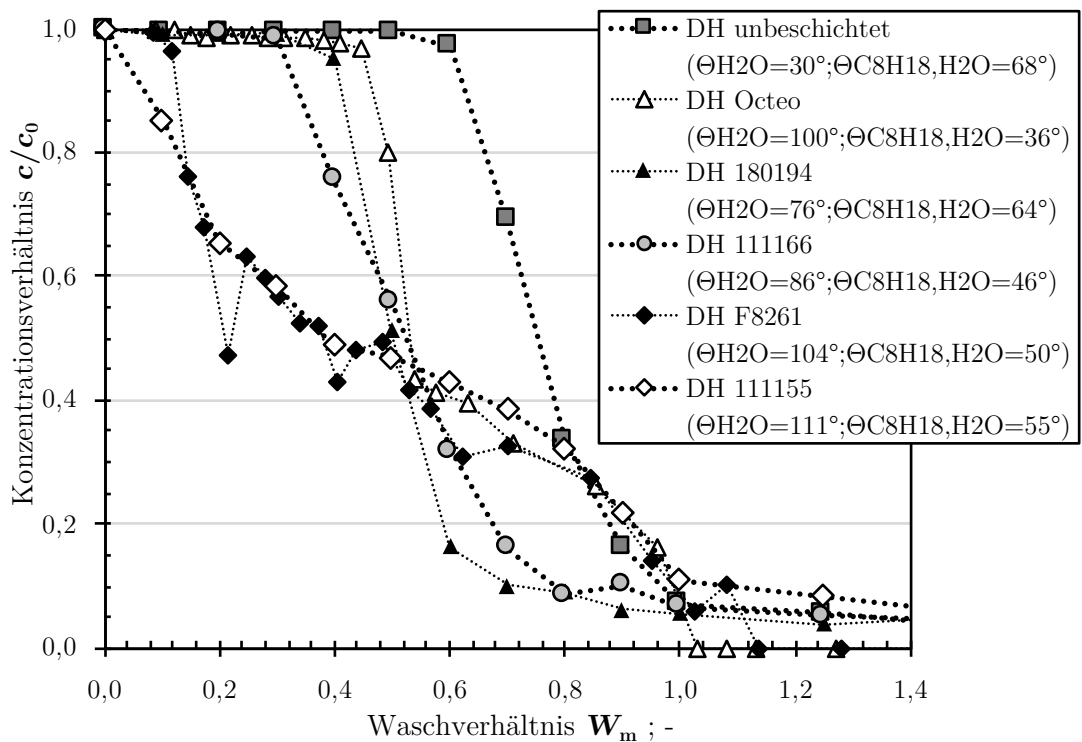


Abbildung 5-9 Waschkurven nicht mischbarer Systeme  
(Feststoffsysteme mit veränderter Oberflächenenergie)

Die kuchenbildende Filtration wird wie in Kapitel 3.5.1 vorab durchgeführt. Isooctan stellt die Verunreinigung dar, Wasser dient als Waschflüssigkeit.

Im Vergleich zu den Untersuchungen aus Kapitel 5.2.1 kann ein gegenteiliges Ergebnis in Abbildung 5-9 beobachtet werden. Sowohl die Übergangsbereiche als auch die Verdrängungsbereiche werden durch die unterschiedliche Benetzung zwischen porenbildendem Feststoff und Wasch- sowie Porenflüssigkeit beeinflusst. Im Fall unmischbarer Systeme zeigt sich, dass der Durchbruchpunkt des hydrophilen Waschfluids aus dem Porensystem heraus deutlich eher bei geringeren Waschverhältnissen auftritt, umso hydrophober das Feststoffsystem ist. Das bestätigt die Ergebnisse von DONG et al. [70]. Aufsummiert wird somit weniger Porenflüssigkeit ausgetauscht, der Restgehalt an Verunreinigung bleibt höher. Je besser das Benetzungsverhalten zwischen Feststoff und Porenflüssigkeit im Vergleich zur Waschflüssigkeit, desto schlechter ist das Waschergebnis. Eine Reihung der Ergebnisse lässt sich sowohl für den Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  erkennen als auch den Dreiphasenkontaktwinkel  $\theta_{\text{C}_{8\text{H}_{18}},\text{H}_2\text{O}}$  erahnen, wobei diese Werte enger beieinander liegen und daher die Reihung stärker von der Streuung der Einzelwerte beeinflusst wird. Ein hoher Wasserkontaktwinkel  $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$  bzw. ein geringer Dreiphasenkontaktwinkel  $\theta_{\text{C}_{8\text{H}_{18}},\text{H}_2\text{O}}$  bedeuten in diesem Fall eine gute Benetzung des Feststoffes durch das Porenfluid (vgl. Tabelle 4-1).

Der Sachverhalt kann anhand Abbildung 2-19 B und C nachvollzogen werden. Die Waschung ist hauptsächlich von der Phasengrenze beeinflusst. Diese bewegt sich während des gesamten Prozesses aufgrund fehlender Mischeffekte durch die Kuchenmatrix und deren Poren- und Kapillarsysteme. Aufgrund hoher kapillarer Eintrittsdrücke werden kleine Poren nicht durchströmt. Große Poren dienen als Vorzugskanal. Ist die Benetzung des Feststoffes durch das Porenfluid bevorzugt, bildet sich beim Durchströmen der Waschflüssigkeit ein zurückbleibender Film an den Porenwänden. Anschließend bewegt sich die Waschflüssigkeit nur an der

Flüssig/Flüssig-Grenzfläche (vgl. Kapitel 3.4.2) und trägt somit kaum noch Porenflüssigkeit aus. Allein durch statistische Abreißeffekte werden geringe Anteile der Porenflüssigkeit an strömungstechnisch günstigen Stellen ausgetragen. Kleine Seitenporen, die nur lokal an den Hauptstromkanälen angeschlossen sind, werden durch den Film abgedeckt, sodass auch aus diesen keine Flüssigkeit ausgespült werden kann. Je stärker die Hydrophobizität des Feststoffes ausgeprägt ist, desto wirksamer wird dieser Effekt im untersuchten Fall (Isooctan wird mit Wasser ausgewaschen). Der Startpunkt des Übergangsbereichs rückt hin zu kleineren Waschverhältnissen und ist insgesamt flacher. In diesen Fällen ist auch ein höherer Einsatz von Waschflüssigkeit nicht mehr sinnvoll, da prozentual mit steigendem Waschverhältnis immer weniger Porenflüssigkeit ausgetragen werden kann. Der dritte Waschbereich wird nicht erreicht, da keine Diffusion stattfindet.

Lediglich die Ergebnisse des Feststoffes DH Octeo stimmen nicht mit dieser Hypothese überein. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Waschung stark von der sich ausbildenden Porenverteilung abhängig ist. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erläutert, zeigt gerade das Silan Octeo starke Kompressionseigenschaften. Die Folge ist eine veränderbare Kuchenstruktur. Anzunehmen ist daher, dass sich während der Umstrukturierung die Porenräume stark verändern und somit die Waschergebnisse nicht vollständig vergleichbar sind.

Es kann konstatiert werden, dass eine verbesserte Benetzung zwischen Feststoff und Waschflüssigkeit zu einer effizienteren Auswaschung der Verunreinigung führt. Bezieht man die Ergebnisse aus der Filterkuchenbildung ein, so hat die Beschichtung des Feststoffsystems auch einen Einfluss auf den strukturellen Aufbau des Filterkuchens, was wiederum für die Kuchenwaschung entscheidende Aspekte liefert. Dies spielt in den vorliegenden Untersuchungen allerdings nur eine untergeordnete Rolle, da die Waschung selbst von den

Benetzungseigenschaften zwischen den beiden Fluiden und dem Feststoff stärkeren Einfluss zu erfahren scheint.

### 5.2.3 Viskositätsdifferenz

Ein Viskositätseinfluss kann in den bisherigen Versuchen nicht festgestellt werden, da dieser von anderen Effekten überlagert wird. Daher werden dafür gesonderte Versuche durchgeführt, um festzustellen, ob dieser auch bei der Waschung mit nicht mischbaren Flüssigkeiten beachtet werden muss. Bevor allerdings der Einfluss der Viskosität auf die Waschung untersucht werden kann, muss geprüft werden, in welchem Maße die Bildung des Filterkuchens von der Viskosität der Porenflüssigkeit abhängig ist.

#### Viskositätsdifferenz - Filtration

Die Betriebsparameter während der Filtration werden bei den Versuchen annähernd konstant gehalten. Die Filtrationen werden bei  $c_V = 0,2$ ,  $p_F = 0,5$  bar und mit einer Feststoffmasse von  $m_S = 45$  g am Beispiel des hydrophoben Feststoffes DH 111166 durchgeführt. Als variierende Flüssigkeiten werden die unter Tabelle 3-1 aufgelisteten Silikonöle verwendet.

Bereits während der Filtrationsversuche können Unterschiede beobachtet werden. Das Silikonöl mit der geringsten Viskosität von  $\eta = 0,49$  mPas tritt bereits ohne zusätzlich aufgegebenen Druck bis zur Untersättigung des Kuchens aus. Ein Filterkuchen mit einer gewünschten Sättigung von  $S = 1$  kann somit nicht hergestellt und untersucht werden. Bei einer Viskosität von  $\eta > 100$  mPas ist der aufgegebene Druck zu gering, um die Kuchenbildung einzuleiten bzw. um die kontinuierliche Phase durch die bereits gebildete Kuchenstruktur zu bewegen. Eine Erhöhung des Druckes auf über  $p_F = 2,0$  bar wird nicht durchgeführt, da die



Vergleichbarkeit zwischen den Strukturen nicht mehr gewährleistet werden kann. Von den untersuchten Silikonölen werden daher nur die beiden miteinander verglichen, deren Eigenschaften sich innerhalb des für die vorgegebenen Filtrationsbedingungen passenden Parameterfeldes befinden ( $\eta_{\text{Carl Roth M3}} = 2,715 \text{ mPas}$  und  $\eta_{\text{Elbesil B100}} = 96,3 \text{ mPas}$ ).

Mit Hilfe der Auftragung der Filtratmasse über der Filtrationszeit lässt sich der Verlauf der Filtration verdeutlichen. Abbildung 5-10 veranschaulicht die Filtrationscharakteristika bei Nutzung unterschiedlicher Silikonöle.

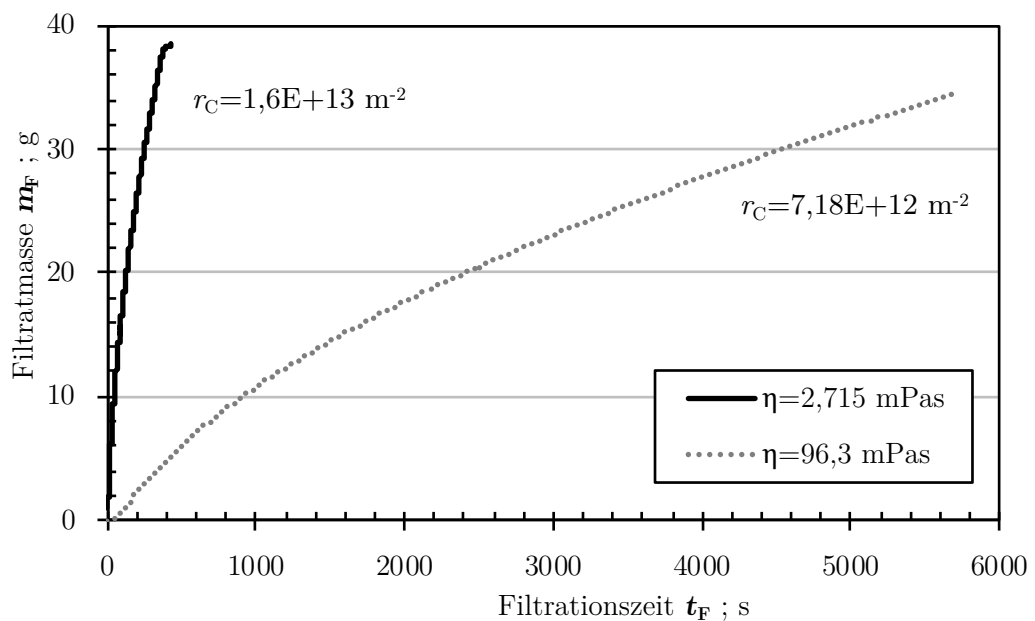


Abbildung 5-10 Viskositätseinfluss - Filtration

Der zu erwartende lineare Zusammenhang zwischen Filtratmasse und Filtrationszeit wird aufgrund des sich steigenden Widerstandes nicht vermerkt. Wie zu erwarten, steigt die Mobilität der kontinuierlichen Phase bei niedrigerer Viskosität. Rechnerisch ergeben sich bei höheren Viskositäten, geringere Widerstände, was allerdings auf den großen Unterschied der Viskosität, die reziprok in die Rechnung eingeht, zurückzuführen ist (etwa Faktor 35 zwischen  $\eta = 2,715 \text{ mPas}$  und  $\eta = 96,3 \text{ mPas}$ ). Betrachtet man den Filterkuchenwiderstand viskositätsbereinigt ( $r_C \cdot \eta$ ), so zeigt sich ein höherer Wert

( $6,94\text{E}+14 \text{ mPas}\cdot\text{m}^2$ ) für den Versuch mit höherer Viskosität. Ein kleinerer korrigierter Widerstand ( $4,35\text{E}+13 \text{ mPas}\cdot\text{m}^2$ ) bei geringerer Viskosität steht demnach für ein schnelleres Durchlaufen der kontinuierlichen Phase bei der Filtration.

Die Filtrationszeit ist, auch unter Einfluss verschiedener Gleichgewichtszustände während der Entfeuchtung, bis zum Ende der Kuchenbildung, sowie zur remanenten Sättigung bei geringerer Viskosität im Vergleich deutlich verkürzt ( $t_{F,Srem,\eta=2,715\text{mPas}} = 428 \text{ s}$ ;  $t_{F,Srem,\eta=96,3 \text{ mPas}} = 5900 \text{ s}$ ). Bei gleicher Filtrationszeit würden somit der zurückbleibende Flüssigkeitsanteil und damit auch die Porosität im Kuchen steigen.

### Viskositätsdifferenz - Waschung

Auf Basis der Filtrationsversuche werden die gebildeten Filterstrukturen mit Wasser als Waschflüssigkeit analog der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Vorgehensweise ausgewaschen. Der Waschdruck wird bei den Versuchen konstant auf  $p_W = 1,5 \text{ bar}$  gehalten. Höhere Drücke erschweren aufgrund des hohen Filtratstromes die gleichmäßige Probenahme der Filtrate und sind industriell unter Einbeziehung der Wirtschaftlichkeit oft untypisch. Die Kuchenstruktur wird vor dem Aufbringen der Waschflüssigkeit in der CP-Zelle mit einem Stempeldruck von  $p_W = 1,5 \text{ bar}$  vorverpresst, um eine Umstrukturierung während der Waschung zu verhindern.

Abbildung 5-11 zeigt den Viskositätseinfluss bei Wahl zweier Silikonöle ( $\eta_{\text{Carl Roth M3}} = 2,72 \text{ mPas}$  und  $\eta_{\text{ELBESIL B100}} = 96,3 \text{ mPas}$ ) mit dem Viskositätsverhältnis zu Wasser ( $M_{\text{Carl Roth M3,H}_2\text{O}} = 2,72$  und  $M_{\text{ELBESIL B100,H}_2\text{O}} = 96,3$ ).

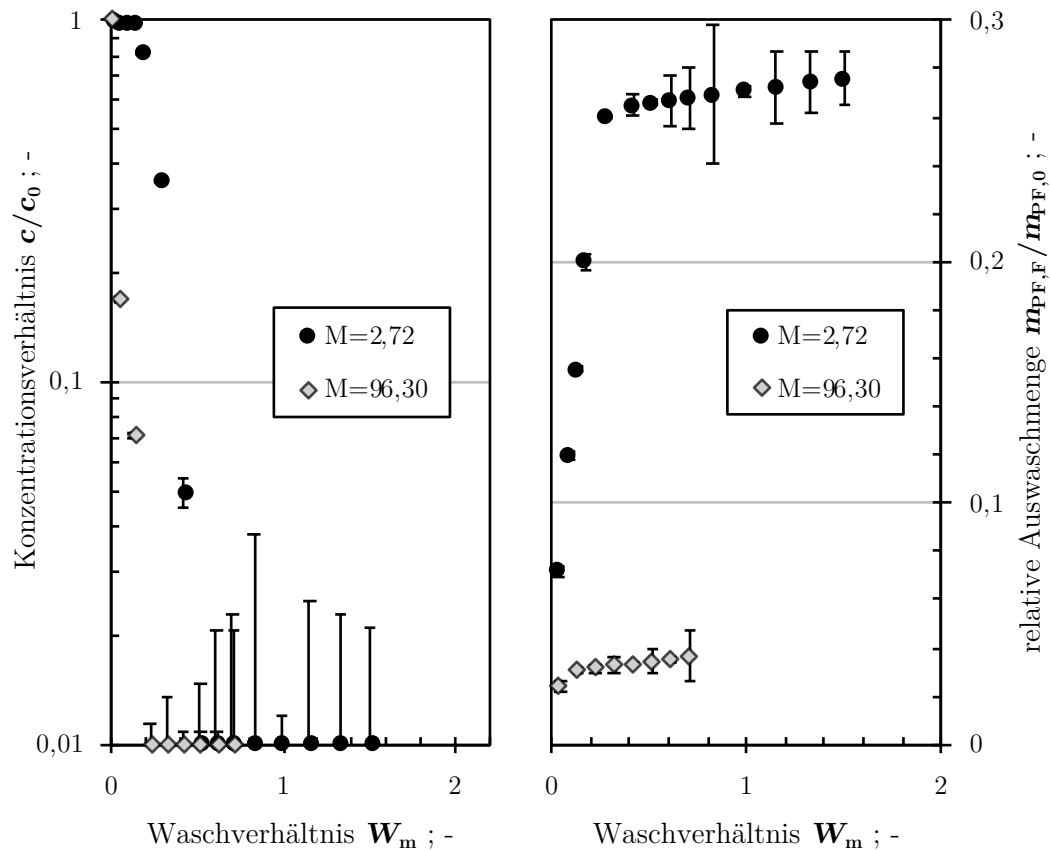


Abbildung 5-11 Viskositätseinfluss bei der Waschung  
Waschkurve (links) und Auswaschmenge (rechts) mit  $M =$  Viskositätsverhältnis

Das Waschverhältnis ist dabei um die Filtratmenge während der Kompression korrigiert. Die Auswaschmenge steht, berechnet aus den aufsummierten Massen an Porenflüssigkeit im Filtrat ( $m_{PF,F}$ ), bezogen auf die Gesamtmasse an Porenflüssigkeit vor der Waschung ( $m_{PF,0}$ ), für den prozentualen Auswascherfolg der jeweiligen Waschung.

Bei niedriger Viskosität ( $\eta = 2,72$  mPas) ist ab einem Waschverhältnis von  $W = 0,13$  das Durchbrechen der Waschfront durch das Filttertuch zu beobachten. Bis zu diesem Zeitpunkt wird jedes Volumenelement an Porenflüssigkeit durch Waschflüssigkeit ersetzt (vgl. Kapitel 2.2 - Verdrängungsbereich). Deutlich wird dies auch an dem steilen Anstieg der Auswaschmenge zu Beginn (vgl. Abbildung 5-11 rechts). Bis zu einem Waschverhältnis von  $W = 0,29$  können etwa 26 % der Porenflüssigkeit aus dem System verdrängt werden. Sobald die Waschflüssigkeit, auch durch Effekte des Fingering, Vorzugskanäle gebildet hat

und diese das Filtertuch erreichen, strömt die Waschflüssigkeit durch diese hindurch, ohne bedeutende Anteile an Porenflüssigkeit mehr zu verdrängen. Bei einem höheren Viskositätsverhältnis zwischen Poren- und Waschflüssigkeit ( $M = 96,3$ ) sind die angesprochenen Effekte deutlicher ausgeprägt. Ein verstärktes Fingering führt zu einem noch früheren Durchbrechen der Waschfront und zu einem schlechteren Waschergebnis. Bereits bei einem Waschverhältnis von  $W = 0,04$  beinhaltet das Filtrat Waschflüssigkeit. Die Folge ist eine Auswaschung von lediglich 3,6 % der Mutterflüssigkeit bis zu einem Waschverhältnis von  $W = 0,7$ . Die Waschzeit steigt zudem stark an, weshalb der Versuch bei  $W = 0,7$  beendet wird. Eine erhöhte Waschzeit verbunden mit höherem Waschflüssigkeitsverbrauch widerspricht dem wirtschaftlichen Nutzen.

Die Ergebnisse von DONG et al. [70] werden damit in den vorliegenden Untersuchungen teilweise bestätigt. In beiden Fällen liegt das Viskositätsverhältnis ( $M = 2,72; 96,3$ ) bereits in einem Bereich, der durch starkes Fingering und eine sich ausbildende Parabolform der Waschflüssigkeitsfront charakterisiert ist. Die Kapillarzahl nimmt auch bei dem viskoserem Silikonöl nur sehr geringe Werte an ( $Ca_{\text{ELBESIL B100, H}_2\text{O}} = 0,0011$ ), was nach Aussage von DONG et al. gegen die Ausbildung einer Parabolform spricht. Hier muss aber beachtet werden, dass die Kapillarzahl  $Ca$  definitionsgemäß das Verhältnis von Viskositätskräften zu Oberflächenspannungen wiedergibt, sodass bei geringen Werten vordergründig die Oberflächenspannung entscheidend ist. Im vorliegenden Fall spricht dies wiederum für die Auswirkungen der Benetzungserscheinungen, welche DONG et al. bei den Untersuchungen als „Nichtbeachtung der Oberflächenbenetzung“ als Nebenbedingung ausschließen. Zusammenfassen lässt sich aussagen, dass eine deutlich ineffizientere Verdrängung durch Wasser bei höherer Viskosität mit einem früheren Durchbruch der Waschfront stattfindet.

#### 5.2.4 Nachweis der aufgestellten Theorien

Die Ergebnisse aus den beschriebenen Untersuchungen bestätigen, dass die Waschung eines Partikelsystems mit einer zu der Porenflüssigkeit nicht mischbaren Waschflüssigkeit von der Ausbildung einer Grenzschicht zwischen den beteiligten Flüssigkeiten bestimmt wird. Die Flüssigkeitsauswahl entscheidet darüber, ob eine Filmbildung an der Porenwand eintritt und ob die Waschflüssigkeit in die Porenkanäle eindringen kann. In jedem Fall wird davon ausgegangen, dass keine prozessrelevante Interaktionen zwischen den beiden Flüssigkeiten stattfinden. Dieser theoretische Hintergrund soll anhand der Grenzflächenrheologie geprüft und nachgewiesen werden. Anschließend wird gezeigt, wie sich je nach Materialkombination berechnen lässt, ob ein Eindringen der Waschflüssigkeit bei gegebenen Porenweiten und Drücken in das Haufwerk möglich ist.

#### **Kraftübertragung an der Flüssig/Flüssig-Grenzfläche**

Den zahlenmäßigen Nachweis für eine Kraftübertragung an der Grenzfläche liefert die Grenzflächenviskosität zwischen den verwendeten Fluiden. Wie bereits in Kapitel 2.4.1 beschrieben, steht diese für das Zähigkeitsverhalten der Grenzflächen bzw. das Moment, welches zwischen den beiden Fluiden übertragen wird. Die Messung der Grenzflächenviskosität wird in Kapitel 3.4.2 erläutert.

Zur Verdeutlichung der Interaktion in dem System Wasser/Alkan sind in Abbildung 5-12 exemplarisch die Grenzflächenviskositäten einer Alkanreihe in der Verbindung mit Wasser über der Scherrate aufgetragen.

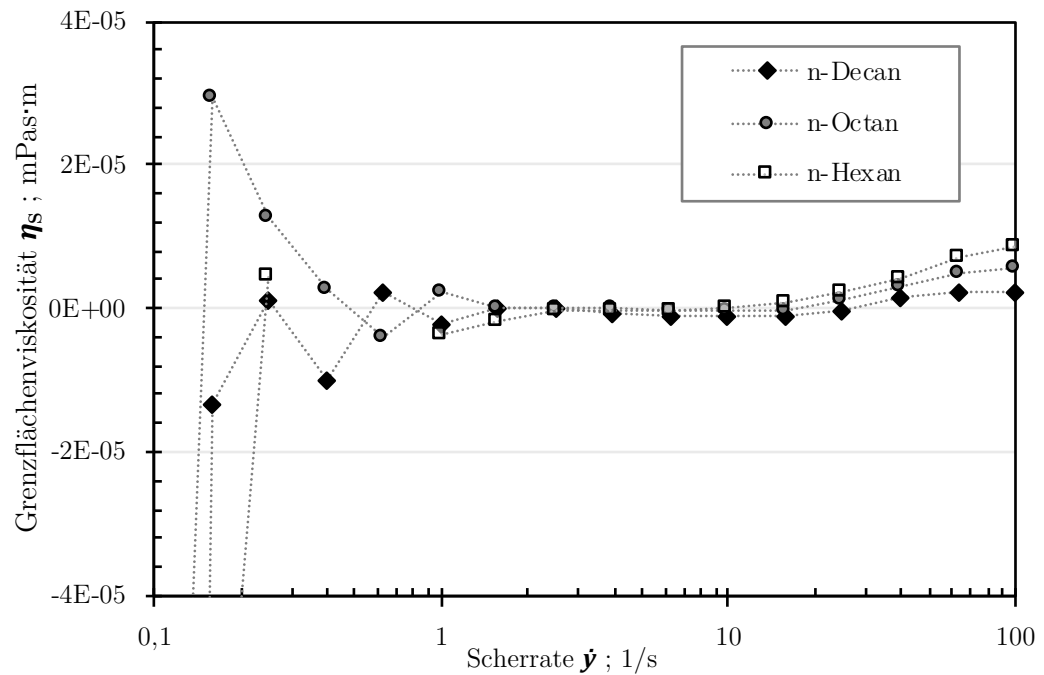


Abbildung 5-12 Grenzflächenviskositäten der Wasser-Alkan-Systeme

Wasser als stark polare Flüssigkeit und Alkane, die keine Polarität aufweisen, sollten der Theorie nach aufeinander abgleiten, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Die Ergebnisse bestätigen diese Hypothese im relevanten Messbereich ab einer Scherrate von größer  $1,5 \text{ s}^{-1}$ .

Im Bereich geringer Scherraten schwankt die berechnete Grenzflächenviskosität und fällt in den negativen Bereich. Dies findet Begründung darin, dass die Moleküle, bevor sie sich bei genügender Scherrate ausrichten können, in einer Art Haftgleiten (Stick-Slip [121]) übereinander wegbewegen und stetig wieder immobil werden. Zudem ist die Messungenauigkeit im Bereich geringer Drehmomente sehr hoch. Erst bei Scherraten ab  $1,5 \text{ s}^{-1}$  ergeben sich konstante Werte. Bei sehr hohen Scherraten über  $10 \text{ s}^{-1}$  wird die Grenzfläche selbst deformiert und die Oberfläche der Grenzfläche zwischen Wasser und Alkan vergrößert, weshalb Werte ungleich null berechnet werden. Mit steigender Kettenlänge besitzen die Alkane höhere intermolekulare Wechselwirkungskräfte, weshalb die Alkanphase bei hohen Scherkräften schwerer zu deformieren ist [122].

Konstatiert werden kann, dass die Grenzflächenviskositäten der Wasser-Alkan-Systeme Werte annähernd Null annehmen. Keinerlei Wechselwirkungen zwischen Wasser und Alkan in der Grenzfläche können im Messbereich nachgewiesen werden (Boussinesq-Zahl  $Bo \ll 1$ , vgl. Kapitel 2.4.1).

Bildlich verdeutlichen lässt sich dies anhand von einfachen Rührexperimenten (vgl. Abbildung 5-13). Geht man davon aus, dass zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten keine Interaktion besteht, lässt sich bei Übereinanderschichtung beider die eine Flüssigphase bewegen, ohne dass sich die angrenzende mitbewegt.

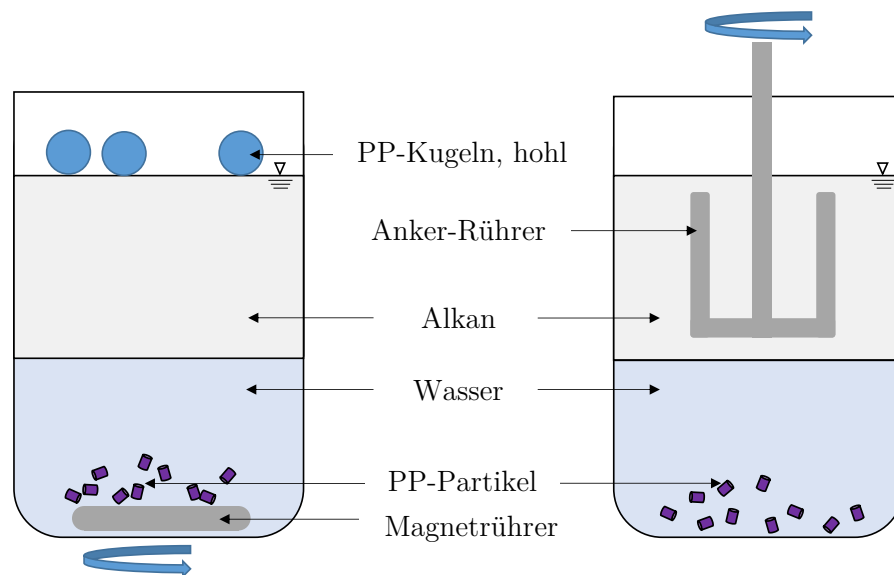


Abbildung 5-13 Prinzip-Skizze der Rührversuche

Füllt man ein Becherglas zu gleichen Teilen mit deionisiertem Wasser und Alkan und bewegt jeweils eine Phase mit einem Magnetrührer (Abbildung 5-13 links) bzw. einem Ankerrührer (Abbildung 5-13 rechts), so kann die Relativbewegung der anderen Flüssigkeit beobachtet werden. Polypropylen-Zylinder (PP) mit einer Größe von etwa 1 bis 2 mm bzw. hohle ca. 1 cm große Kugeln machen dabei die Bewegung als Tracer sichtbar.

Bis zu einer Drehzahl von etwa  $u < 500 \text{ min}^{-1}$  lässt sich eine Phase jeweils in Eigenrotation bringen, ohne dass sich die Partikel auf oder in der ruhenden Phase mitbewegen. Bei höheren Drehzahlen bilden sich zwischen den Flüssigkeitsphasen

Tromben, die dazu führen, dass die Polypropylen-Partikel in der Wasserphase teilweise aufschwimmen, sich an der Flüssig/Flüssig-Grenzfläche anlagern und zu einer verstärkten Momentübertragung beitragen.

Auf Basis der Grenzflächenrheologie und der Veranschaulichung über die Rührversuche ist, wie auch WASAN et al. [123] darlegen, festzustellen, dass zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten keine Interaktion stattfindet. Alleinig eine Zugabe von Surfactant oder Partikeln, die sich in der Grenzfläche festsetzen, das Grenzgitter ausdehnen und für zusätzliche Kraftübertragung sorgen [38, 124-126], beeinflusst die Grenzflächenviskosität.

Um die Erkenntnis aus der Grenzflächenrheologie auf den Prozess der Kuchenwaschung zu übertragen, müssen zwei Fälle unterschieden werden (vgl. Kapitel 2.5.2 Abbildung 2-19). Wird der Feststoff bevorzugt durch die Mutterflüssigkeit benetzt, so sind Wechselwirkungen der beiden Flüssigkeiten erwünscht, da in einer Modellkapillare die Mutterflüssigkeit an der Feststoffwand zurückbleibt und durch die Waschflüssigkeit mitgezogen werden würde. Bei besserer Benetzung durch die Waschflüssigkeit hingegen würden fehlende Wechselwirkungen eine weitgehend ideale Verdrängung der Mutterflüssigkeit in einer Modellkapillare bewirken. Dabei verbleibt idealerweise keine Mutterflüssigkeit im Haufwerk, da die Tendenz der Waschflüssigkeit, den Feststoff zu benetzen, im Vergleich zur Porenflüssigkeit größer ist.

### **Der kapillare Eintrittsdruck bei Mehrphasensystemen**

Die zweite Hypothese besagt, dass das Eindringen einer gut benetzenden Flüssigkeit in ein Haufwerk, welches mit einer schlecht benetzenden Flüssigkeit gefüllt ist, deutlich weniger Kraft benötigt. Hierbei stellt sich die Frage: „Tritt die Waschflüssigkeit in die Pore ein?“



Ob eine Pore von der Waschflüssigkeit penetriert wird, ist abhängig von deren Größe, den stofflichen Eigenschaften sowie den Benetzungseigenschaften des Gesamtsystems. Der kapillare Eintrittsdruck  $p_{k,E}$  zwischen Wasser, Luft und einem zu einem Haufwerk verdichteten Partikelsystem berechnet sich aus der Oberflächenspannung der Flüssigkeit  $\sigma_L$ , dem Kontaktwinkel  $\theta$  eines Flüssigkeitstropfens auf der Feststoffoberfläche, gemessen in Gas, und dem Durchmesser  $d_{k,0}$  der Kapillare.

$$p_{k,E} = \frac{4\sigma_L \cos\theta}{d_{k,0}} \quad (37)$$

Betrachtet man den Fall der Waschung, so muss diese Formel angeglichen werden, um den energetischen Zustand korrekt zu beschreiben.

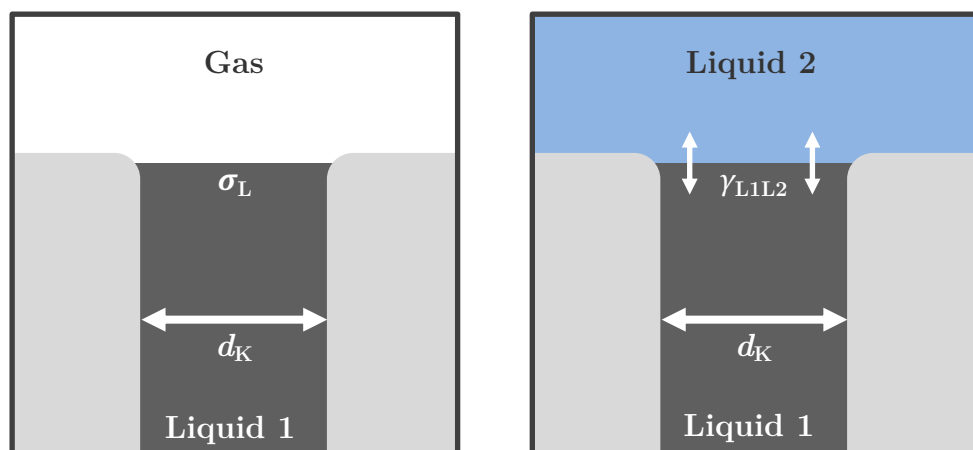


Abbildung 5-14 Kapillare beim Waschen nichtmischbarer Flüssigkeiten

Da eine zweite Flüssigkeit anstelle von Gas die Porenflüssigkeit verdrängt, muss der Kontaktwinkel ebenfalls im Dreiphasensystem Fest/Flüssig/Flüssig gemessen und eingesetzt werden. Zudem muss die Oberflächenspannung durch die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Fluiden (gemessen mittels WILHELMY Plattenmethode, vgl. Kapitel 3.4.1 und Anhang F1 Tabelle F-1) ersetzt werden. So ergibt sich Gleichung (38).

$$p_{k,E} = \frac{4\gamma_{L1L2} \cos\theta_{L1L2}}{d_{k,0}} \quad (38)$$

Abbildung 5-15 veranschaulicht beispielhaft für das Modellsystem Isooctan (Porenfluid) und Wasser (Waschfluid) die Abhängigkeit des theoretischen Eintrittsdrucks vom Porendurchmesser und dem Benetzungswinkel im flüssigen Raum. Größere Poren benötigen prinzipiell geringere Waschdrücke, um durchspült zu werden. Für den Fall, dass die Porenflüssigkeit das Feststoffsystem schlecht benetzt (hoher Benetzungswinkel Isooctantropfen in Wasser), kann auch in sehr kleinen Poren bei einem niedrigen anliegenden Druck theoretisch die Porenflüssigkeit verdrängt werden.

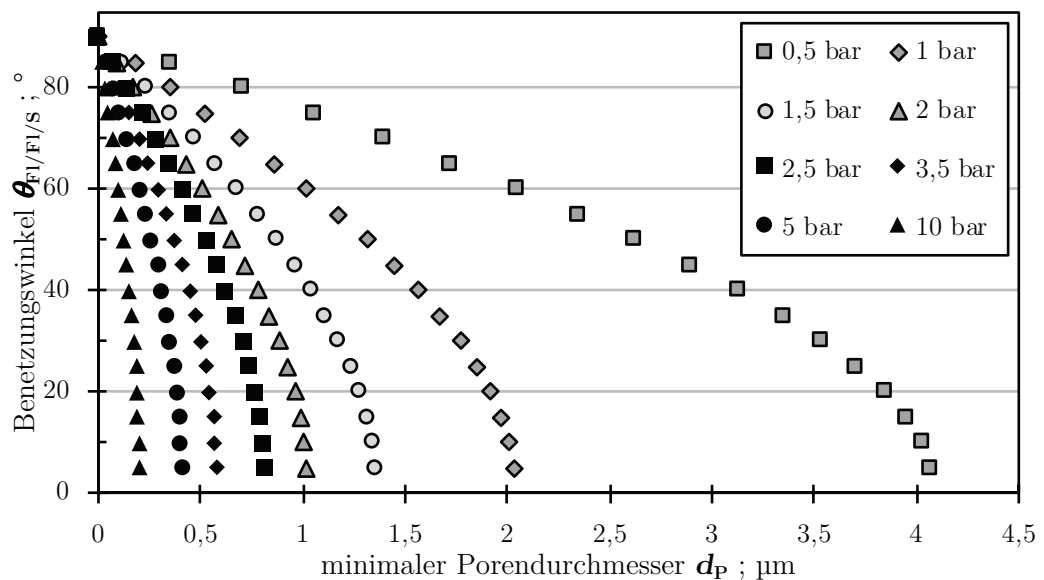


Abbildung 5-15 kapillarer Eintrittsdruck - theoretisch

Sinkt der Kontaktwinkel der Porenflüssigkeit am Feststoff, sodass von einer besseren Benetzung der Porenflüssigkeit ausgegangen werden kann, so sind nur noch größere Poren zugänglich. Feinere Poren können nicht mehr durchdrungen werden und der aufzubringende Druck steigt deutlich. Eine Betrachtung sowohl der Benetzungseigenschaften des Gesamtsystems als auch der Porengröße ist daher zwingend erforderlich. Realsysteme verfügen zudem meist über nicht ideal runde Partikel, Poren und Porenhäule. Diese Unregelmäßigkeiten führen dazu, dass der Anteil der in feinen Poren eingelagerten Flüssigkeit und der real zu betrachtende Porendurchmesser abweichen. Zudem basiert die zur Berechnung

genutzte Messung des Kontaktwinkels auf der statischen Sessile Drop Methode ohne Beachtung von Rauheiten. Ein Strömungsprozess wird allerdings als dynamisch angesehen. Der reale dynamische Kontaktwinkel kann daher ebenfalls je nach vorliegender Benetzung deutlich variieren. In Summation führen die Abweichungen vom Normalzustand größtenteils zu einer notwendigen Drucksteigerung.

Realeffekte mit einbezogen, lässt sich zusammenfassen, dass die Auswaschung in einem Porensystem bei gegebenem Druck stark von den Benetzungseigenschaften abhängig ist. Prozessentscheidend ist die sich ausbildende Phasengrenze Flüssig/Flüssig und das Gleichgewicht an der Dreiphasengrenze Flüssig/Flüssig/Fest.

## **6 Darstellung des Waschungleichgewichtes über eine Umnetzungscurve**

Wie bereits in Kapitel 2.5.3 beschrieben, soll eine Umnetzungscurve, analog der bekannten Kapillardruckkurve bei der Entfeuchtung, bei der Filterkuchenwaschung dazu dienen, das Gleichgewicht der Waschung darzustellen. Dazu wird überprüft, inwieweit die technische Methode und die Druckmethode übertragbar sind (Kapitel 6.1). Darauf aufbauend werden die Haupteinflussparameter auf die Umnetzungscurve untersucht und dargestellt (Kapitel 6.2).

### **6.1 Messtechnische Erfassung**

In dem folgenden Kapitel steht die Methodik der Aufnahme einer Kapillardruckkurve im Fokus. Es wird gezeigt, inwieweit eine Übertragung der bekannten Vorgehensweisen auf die Kuchenwaschung möglich ist. Einführend wird daher erläutert, wie die jeweiligen Methoden abgewandelt werden und ob eine Aufnahme über den jeweiligen Weg möglich und sinnvoll ist.

#### **6.1.1 Technische Methode**

Die technische Methode zur Aufnahme einer Umnetzungscurve basiert analog zur Aufnahme einer technischen Kapillardruckkurve (beschrieben in Kapitel 3.5.4) auf mehreren Waschversuchen, die bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt werden. Das Wertepaar Druck und Sättigung wird demzufolge jeweils aus einem Versuch generiert und dann mit anderen Versuchen zu einer Umnetzungscurve zusammengefügt.

Nach der vorgeschalteten Filtration der Suspension dient der präparierte, strukturierte Filterkuchen als durchströmbare Matrix. Die Filtration wird bei  $S = 1$  gestoppt, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Kuchen vollkommen gesättigt ist. Nach Kompression in der CP-Zelle wird ein konstanter Waschdruck vorgelegt und das System gewaschen.

Zur Bilanzierung wird die Masse an Porenfluid im Filtrat aufsummiert und mit der bekannten Masse an Porenflüssigkeit die Restsättigung bzw. der Porenfüllungsgrad der Mutterflüssigkeit (PM) nach der Waschung berechnet. Dabei dient das Ende des Übergangsbereiches der Waschung als Endpunkt für die Umnetzungscurve (vgl. Abbildung 6-1).

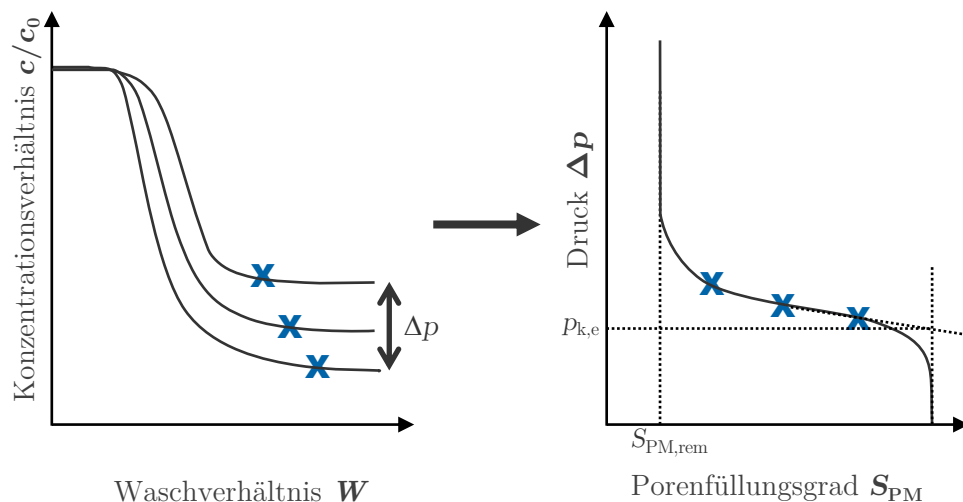


Abbildung 6-1 Aufnahme einer technischen Umnetzungscurve

Voraussetzung für diese Methode ist die Druckabhängigkeit des Waschverhaltens. Abbildung 6-2 zeigt beispielhaft die Waschkurven des Feststoffs Aluminosilikat, der bei einer Volumenkonzentration von  $c_v = 0,1$  mit Isooctan homogenisiert und mit Wasser bei Waschdrücken von  $p_w = 1, 2$  und  $4$  bar gewaschen wird.

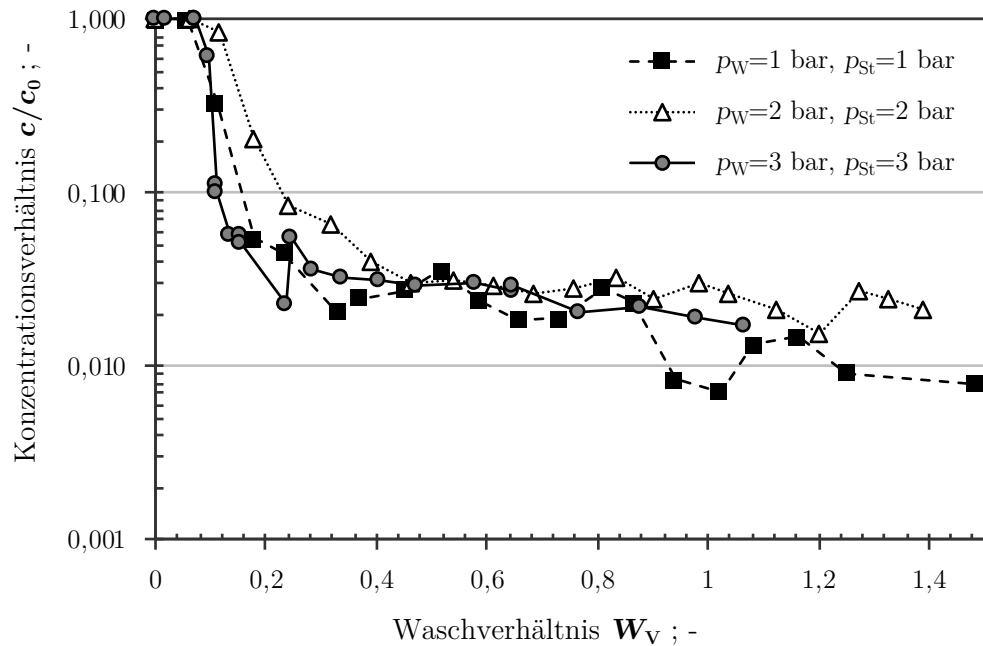


Abbildung 6-2 Waschkurven bei Variation des Waschdrucks  
Aluminosilikat + Isooctan  $\rightarrow$  Wasser bei  $c_v = 0,1$

Weder der Waschverlauf noch die Analyse des Anteils an Porenflüssigkeit im Filterkuchen durch Umfrieren zeigen signifikante Unterschiede. Unabhängig vom Strömungszustand kommt es innerhalb der größten Poren zu einem Durchbruch von Waschflüssigkeit. Strömt Waschflüssigkeit im Kern der Pore durch das System sind nur noch diffusionsbedingte Konzentrationsänderungen zu vermerken, die im Falle nicht mischbarer Flüssigkeiten nicht stattfinden. Besonders Haufwerke grober Systeme mit demzufolge großen Poren und hoher Porositäten besitzen darüber hinaus geringe Filterkuchenwiderstände. Ein Einfluss des Waschdruckes ist in den durchgeführten Untersuchungen daher nicht aufzuweisen. Es gilt eine Übertragbarkeit der Ergebnisse von ARORA et al. [113] auf den Fall der Waschung mit nicht mischbaren Flüssigkeiten. Laut ARORA et al. [113] ist die Waschqualität keine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit und des Waschdrucks bei  $u < 1$  mm/s. In den vorliegenden Versuchen liegt der maximale Volumenstrom bei etwa  $u = 0,28$  mm/s. Demnach ist die technische Methode nur sinnvoll anwendbar, wenn ein System vorliegt, in welchem hohe

Drücke zum Verdrängen der Porenflüssigkeit aufgebracht werden müssen oder die Volumenströme der Waschflüssigkeit sehr hoch sind.

### 6.1.2 Druckmethode

Im Folgenden werden einige Überlegungen zur Übertragbarkeit der Druckmethode aus der Kapillardruckkurvenanalytik auf die Umnetzungscurve beschrieben. Dabei wird vorab auf das notwendige spezielle Filtertuch eingegangen.

#### Filtertuchwahl

Um Umnetzungscurven für die Waschung mit nicht mischbaren Flüssigkeiten auf Basis der Druckmethode aufzunehmen, bedarf es eines Filtertuches mit ausgeprägter Semipermeabilität, sodass nur Porenflüssigkeit aus der Matrix hindurchtritt und die Waschflüssigkeit zurückbleibt. Andernfalls kann es zum Herauslösen der Flüssigkeiten durch Sekundäreffekte kommen, die nicht von der Umnetzungscurve beschrieben werden und das Ergebnis verfälschen.

Der kapillare Eintrittsdruck in das Filtertuch bei Betrachtung einer einseitig benetzten Grenzschicht, die aus der Membran und einer Flüssigkeit besteht, ist dabei abhängig von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und dem Benetzungswinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit (Kapitel 2.5.1 und Gleichung (29)). Der Porenradius als variabler Parameter ist dabei so einzustellen, dass der kapillare Eintrittsdruck für das Waschfluid nicht erreicht wird.

Die Auswahl der Filtertücher berücksichtigt üblicherweise mechanische und chemische Eigenschaften der beteiligten Materialien und Prozesse, die

Filterleistung, das Rückhaltevermögen, die tragbare Kuchenlast und die Reinigungsfähigkeit bzw. die Wiederverwendbarkeit des Filtermediums.

Herkömmliche Filtergewebe werden durch strukturiertes Schichten von einzelnen Garnen hergestellt, wobei zwischen monofilen, aus einer Faser, und multifilen, aus mehreren Fasern, gewobene Filtertüchern unterschieden wird [127]. Die Gewebeat ist verantwortlich für das Rückhaltevermögen und den Filtrationswiderstand, aber auch für die Benetzbarkeit. Sollen feinere Partikel unter einer Partikelgröße von 10  $\mu\text{m}$  ausfiltriert werden, bevorzugt man meist mehrgarnige Filtertücher, die über eine stärker geschlossene Oberfläche und gleichmäßig verteilte, kleinere Poren verfügen.

Da das Modellsystem aus zwei nicht mischbaren Phasen besteht (Wasser und Alkan), ist es je nach Feststoffhydrophilie und Systemkombination notwendig, Membranen zu wählen, die spezifisch benetzbar sind, sodass jeweils nur ein Fluid im gewählten Druckbereich durchdringen kann. Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, dass das besser benetzende Lösungsmittel an der Membran eine Schicht bildet, die das Eindringen der schlechter benetzenden Flüssigkeit verhindert. Für den Fall der Flüssig/Flüssig-Phasengrenze muss die Durchlässigkeit von Luft nicht verhindert werden, da die Filtrationsmembran in keinem Fall trocken und somit luftdurchlässig wird.

Bei der Wahl einer geeigneten Membran wird vorab die Durchlässigkeit einiger ausgewählter Filtertücher für die verwendeten Flüssigkeiten in einer Filternutsche analysiert. Übliche Kenngrößen wie die Trenngrenze, der Wasserfluss oder der Bubblepoint geben zu wenig Aufschluss bei der vorliegenden Verwendung. Die Auswahl basiert auf einer Kombination aus Materialeigenschaften und Porengrößen. Dazu wird das Filtertuch in der Filternutsche eingespannt und mit



stetig steigendem Überdruck mit Flüssigkeit beaufschlagt, bis Flüssigkeit unter dem Filtertuch detektiert werden kann (Tabelle 6-1).

Tabelle 6-1 Durchlässigkeit der Filtertücher

Hersteller	Produktbezeichnung	PÜ,Durchbruch, H <sub>2</sub> O bar	PÜ,Durchbruch, C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> bar
Sefar	SK005, SK006, SK011, 465 K, 05-6-465 K, 17-2005-SK 012, 05-4-660 K, 03-80-K 0114	0	0
Millipore	Durapore PVDF 0,22	2,7	0
	Fluoropore PTFE 0,2	2,4	0
Nadir	PM UH 030	1,1	2,4
	PM UC 030	0,8	> 4
	PM NP 030	3,3	> 4
	PM NP 010	1,1	> 4
	PM UP 150	0,4	> 4

Die untersuchten Membranen besitzen verschiedene in Betracht zu ziehende Eigenschaften. So sind beispielsweise Polyvinylidenfluorid (PVDF) Membranen stark hydrophob (bekannt aus der Nutzung in der Biomedizin zur Proteinübertragung). PVDF ist zudem beständig gegenüber Lösungsmitteln und daher leicht zu reinigen und wiederverwendbar. PTFE-Membranen, auch bekannt als Dyneon und Gore-Tex, sind ebenfalls stark hydrophob, reaktionsträge und beständig gegen viele Chemikalien.

Notwendig für die Untersuchungen der Druckmethode ist ein Filtertuch, das je nach Anwendungsfall eines der beiden Fluide möglichst ohne Druckbeaufschlagung passieren lässt und gleichzeitig das andere bis zu einem sehr hohen Druck zurückhält. Die untersuchten Filtermembranen der Firma Sefar verfügen über zu grobe Maschen und wenig ausgeprägte Hydrophobie, sodass beide Flüssigkeiten ohne Druckbeaufschlagung frei aus dem Filtertuch fließen.

Membranen, die bereits teilweise für die Aufnahme von Kapillardruckkurven Anwendung finden (Firma Nadir), zeigen in den Untersuchungen zum Teil ein gutes Rückhaltevermögen für Wasser. Allerdings führt die Kombination aus Maschenweite und Material dazu, dass ebenfalls kein Isooctan hindurchdringen kann. Ausschließlich die Membranen der Firma Millipore mit stark hydrophoben PVDF- bzw. PTFE-Oberflächen, gekoppelt mit geringen Porenweiten, halten Wasser bis zu einem Überdruck von 2,7 bar bzw. 2,4 bar zurück, wenngleich sie für Isooctan ohne zusätzliche Druckbeaufschlagung durchlässig sind. So lässt sich der Fall der Auswaschung von unpolaren Flüssigkeiten aus Haufwerken mit Wasser untersuchen.

Mit bereits beschriebener Gleichung (29) kann der kapillare Eintrittsdruck für die Kombination Luft und Wasser berechnet werden. Da davon ausgegangen werden muss, dass sich während der Verdrängungsphase Wasser- und Alkanphase am Feststoff bzw. dem Filtertuch treffen, muss die Modifikation von Gleichung (29) angewandt werden. Am Filtertuch wirkt nicht die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, sondern die Grenzflächenspannung zwischen den beiden konkurrierenden Flüssigkeiten Wasser und Alkan, und der Kontaktwinkel muss durch einen Kontaktwinkel, der im flüssigen Raum (Alkantropfen in Wasser) gemessen wird (vgl. Kapitel 3.3.8 und Kapitel 5.2.4 Gleichung (38)), ersetzt werden. Basierend auf Gleichung (38) zeigt Abbildung 6-3 analog zu Abbildung 5-15 die Abhängigkeit des maximal verwendbaren Drucks vom Benetzungswinkel  $\theta_{C_8H_{18}, H_2O}$  und Porendurchmesser am Beispiel von Wasser, welches in eine mit Isooctan gefüllte Pore eindringt.

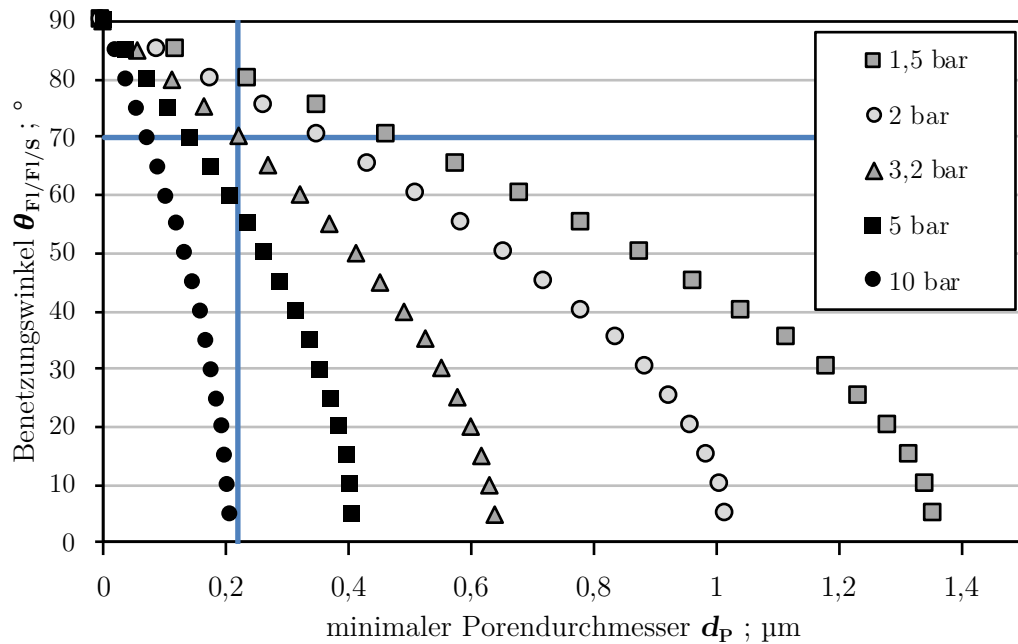


Abbildung 6-3 Grenzdruck am Beispiel Isooctan/Wasser

Steigt der Porendurchmesser der Membran, muss der Benetzungswinkel im Dreiphasensystem sinken, bzw. der Kontaktwinkel zum Waschfluid steigen. So kann abgesichert werden, dass der Eintrittsdruck der Waschflüssigkeit in die Pore groß genug ist und der Druckbereich ausreicht, um die Waschphase zurückzuhalten und das Stoffsystem ausreichend analysieren zu können. Durch Einsetzen einer Grenzflächenspannung von Wasser und Isooctan von  $51,0 \text{ mN/m}$  und einem Kontaktwinkel von Isooctan in Wasser zu PVDF von  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}} = 70^\circ$  und einer angegebenen Maschenweite von  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  ergibt sich ein theoretischer kapillarer Eintrittsdruck des Wassers in eine mit Isooctan gefüllte Pore von  $3,2 \text{ bar}$ . Aufgrund des in Vorversuchen ermittelten nutzbaren realen Druckbereiches von 0 bis etwa  $2,6 \text{ bar}$  wird daher für die Versuche die PVDF Membran gewählt. Mit dieser ist es möglich, analog zur Druckmethode den Druck stufenweise zu steigern und dabei ausschließlich die Waschflüssigkeit im Filtrat aufzufangen. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6.2 zusammengefasst.

Erwähnt sei noch, dass der Filterwiderstand vorrangig durch den sich ausbildenden Filterkuchen und nicht durch das Filtertuch bestimmt wird, sodass das Filtertuch den eigentlichen Prozess nicht beeinflusst.

## **6.2    Haupteinflussparameter auf die Umnetzungscurve**

Der Kapillardruck in einem Haufwerk wird bei gegebener Kombination der Flüssigkeiten vordergründig durch die Benetzung zum Feststoff und die Porengröße bestimmt (vgl. Gleichung (38)). Der Benetzungswinkel gibt Auskunft über das Benetzungsverhalten im Haufwerk und wird durch die Variation des Feststoffes untersucht (vgl. Kapitel 3.2). Die untersuchten und konstanten Parameter Partikelgröße und -form werden von dem verwendeten Partikelsystem vorgegeben und bestimmen hauptsächlich die Porengröße. Die Flüssig/Flüssig-Grenzflächenspannung ist ein Parameter, der sich als Stoffeigenschaft durch die Wahl der Flüssigkeiten ergibt. Dieser ist unter Verwendung von Wasser und Isooctan konstant bei 51,0 mN/m. Im Folgenden werden die Einflussparameter einzeln untersucht, um aufzuzeigen, ob sich die aus den Untersuchungen zu Kapillardruckkurven bekannten Abhängigkeiten, auch auf Umnetzungscurven anwenden lassen. Die Durchführung der Versuche ist in Kapitel 3.5.5 beschrieben.

### **6.2.1    Variation der Benetzung**

Basierend auf den Kontaktwinkelmessungen werden vier Zustände der Benetzung von unbeschichtet hydrophil bis stark hydrophob durch Aufbringen der Silane auf das Feststoffsystem DH (Aluminosilikat, vgl. Kapitel 4.1) untersucht. Abbildung 6-4 zeigt den Vergleich der Umnetzungscurven der vier Feststoffsysteme bei Auswaschung der Porenflüssigkeit Isooctan mit dem Waschfluid Wasser.

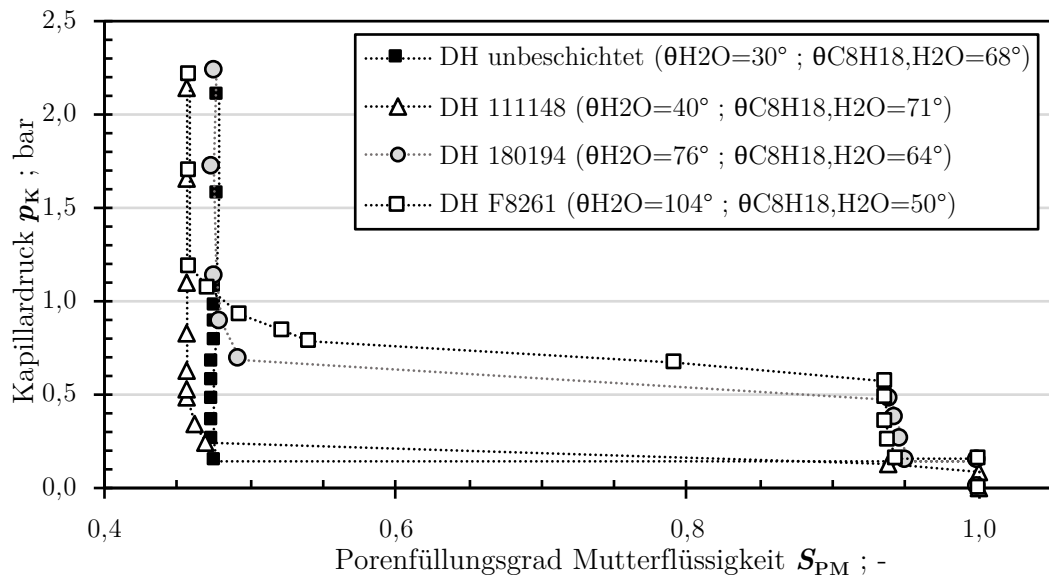


Abbildung 6-4 Umnetzungscurven bei Einfluss der Beschichtung  
 Bezeichnung: Feststoff (DH), Silan (Hersteller), Kontaktwinkel zum Waschfluid Wasser  
 Aufnahme mittels Druckmethode

Aufgrund des hydrophilen Charakters zeigen unbeschichtete und mit dem Silan AB 111148 ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 40^\circ$ ,  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}} = 71^\circ$ ) beschichtete Partikel die besten Verdrängungsergebnisse. Nur geringe, von außen aufgebrachte Drücke sind notwendig, um mehr als die Hälfte der Porenflüssigkeit zu verdrängen. Im System Isooctan und Wasser werden höhere Drücke benötigt, um in einem hydrophoben Feststoffsystem die Porenflüssigkeit durch die Waschflüssigkeit auszutauschen. Das kann zum einen durch die Affinität des Feststoffes zum Porenfluid, und zum anderen durch den veränderten Kuchenaufbau während der Filtration begründet werden.

Der Feststoff DH F8261 mit einem sehr hohen Kontaktwinkel zu Wasser ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 104^\circ$ ) interagiert deutlich stärker mit dem unpolaren Porenfluid Isooctan ( $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}} = 50^\circ$ ,  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 42^\circ$ , vgl. Tabelle 4-1) und behält demzufolge auch hohe Anteile an Isooctan in den Poren, die sich nicht mit dem polaren Wasser verdrängen lassen. Die Hydrophobizität des Feststoffes DH 180194 ( $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 76^\circ$ ) ist schwächer, der Kontaktwinkel zu Isooctan dafür aber sehr gering ( $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 7^\circ$ ) und demnach die Benetzung sehr stark ausgeprägt. Die aufzubringenden Drücke

liegen im gleichen Größenbereich wie bei dem Feststoff DH F8261. Vergleicht man die Kontaktwinkel  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}}$  miteinander, so ist dieser bei der Beschichtung mit dem Silan F8261 am geringsten und steigt mit betragsmäßig kleiner werdenden Kapillardruckkurven. Wie bereits beispielhaft in Kapitel 6.1.2 beschrieben, bedeutet ein geringer Kontaktwinkel in der Dreiphasenbetrachtung eine stärkere Interaktion zwischen Feststoff und Porenfluid. Um das Porenfluid zu verdrängen, werden demnach höhere Drücke benötigt, was mit den Ergebnissen in Abbildung 6-4 Übereinstimmung findet.

Darüber hinaus weist der Kuchenaufbau während der Filtration andere Porositäten (vgl. Kapitel 5.1.2) auf. Das Erreichen der hydrophoben Stoffe des ersten Plateaus bis auf eine Sättigung von 95 % bei einem aufgebrachtten Überdruck von 0,1...0,2 bar kann mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.1.2 erklärt werden. Die hydrophoben Feststoffe zeigen in Verbindung mit Isooctan hohe Porositäten von über  $\varepsilon = 0,8$  und ein starkes Kompressionsverhalten. Anzunehmen ist daher, dass der aufgebrachte Waschdruck trotz Vorkomprimierung teilweise zur Umordnung und dem Zusammenbrechen großer Poren führt und ein gewisser Anteil des Porenfluides dadurch ausgetrieben werden kann. Ebenso kann Restflüssigkeit am hydrophoben Filtertuch die Bildung des ersten Plateaus unterstützen. Besonders in Kombination mit einem hydrophoben Feststoff kann diese stärker festgehalten und dann durch geringen Aufwand verdrängt werden. Die schrägeren Plateaus der beschichteten Systeme deuten zudem auf ein länger andauerndes Entleeren der Poren bzw. auf eine breite Porenverteilung hin.

Alle Partikelsysteme weisen ähnliche remanente Sättigungen von  $S = 0,47$  auf. Die erreichbaren Sättigungen mit Drücken von über 2,5 bar können mit dem verwendeten Filtertuch nicht untersucht werden. Da die remanenten Sättigungen

oftmals auch mit deutlich höheren Drücken nicht unterschritten werden können, werden andere Druckbereiche nicht weiter betrachtet.

Es kann somit keine Abhängigkeit der remanenten Sättigung von der Benetzung festgestellt werden, wenn der Druck im System durch Benutzung einer semipermeablen Membran aufgebaut werden kann.

### 6.2.2 Variation der Partikelform

Das feinere Glasparkitelsysteme BA 20 ist in seiner Größe ähnlich zu dem Aluminosilikat DH ( $x_{50,DH} = 10 \mu\text{m}$ ,  $x_{50,BA20} = 4 \mu\text{m}$ ), unterscheidet sich aber in seiner Form erheblich. Während die Glaskugeln eine annähernd ideal sphärische Form besitzen, sind die Aluminosilikate geschichtete Bruchstücke (vgl. Kapitel 4.3). Durch Beschichtung beider Stoffsysteme mit demselben Silan lässt sich ohne größeren Einfluss der Partikelgröße der Einfluss der Partikelform auf die Umnetzung analysieren. Zudem kann auch abgeschätzt werden, wie die daraus resultierende Packungsstruktur den Prozess beeinflusst. Die dafür notwendige Porosität wird dabei mit Gleichung (21) berechnet. Tabelle 6-2 zeigt die Porositäten vor und nach der Kompression, um sowohl die Kompaktheit als auch die Kompressionsfähigkeit der Struktur beurteilen und bei der Bewertung der Umnetzungsversuche berücksichtigen zu können.

Tabelle 6-2 Porosität in Isooctan vor und nach der Kuchenkompression

Partikelsystem	$\epsilon$ vor der Kompression	$\epsilon$ nach der Kompression
DH 180194	0,80	0,78
BA20 180194	0,60	0,56
DH F8261	0,74	0,72
BA20 F8261	0,55	0,51

Bei gleicher Feststoffmasse sind die Glaspartikel enger gepackt, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.1 steht. Aufgrund der sphärischen Partikelform ist eine Annäherung an eine ideale Kugelpackung wahrscheinlicher als bei dem gebrochenen Aluminosilikat. Es wird ein kompakterer Kuchen gebildet. Allerdings kann dieser durch Umordnungsvorgänge prozentual geringfügig stärker komprimiert werden. Deutlich wird auch die Abhängigkeit der vorgeschalteten Filterkuchenbildung von den Benetzungseigenschaften (vgl. Kapitel 5.1). Sowohl das Aluminosilikat als auch die Glaspartikel zeigen geringere Porositäten bei Beschichtung mit dem hydrophoben Silan F8261 in Verbindung mit Isooctan.

Abbildung 6-5 zeigt beispielhaft den Vergleich der Umnetzungscurven beider Feststoffsysteme bei der Beschichtung mit dem hydrophoben Silan 180194. Bei der anfänglichen Verdrängung der Porenflüssigkeit aus sehr groben Poren ist zu beobachten, dass hierbei deutlich mehr Porenflüssigkeit bei den runden Partikeln verdrängt werden kann.

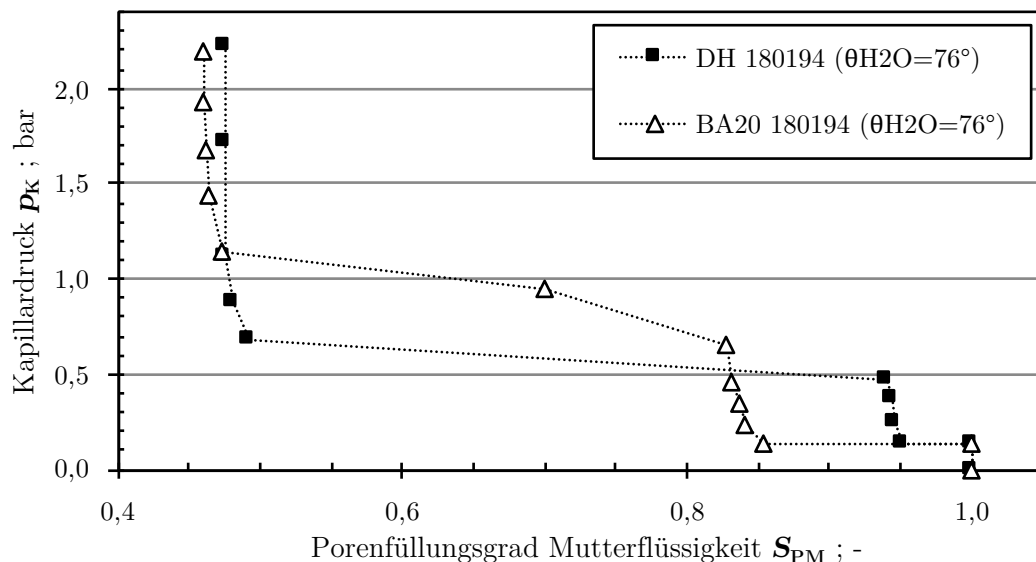


Abbildung 6-5 Umnetzungscurven bei Einfluss der Partikelform  
Aufnahme mittels Druckmethode

Das erste Plateau bei 0,25 bar führt bei den Glaskugeln bereits zu einer Restsättigung der Porenflüssigkeit von 0,85. Dies lässt darauf schließen, dass der



Anteil an sehr großen Poren höher ist und bestätigt die Ergebnisse aus Tabelle 6-2 und die Überlegungen aus Kapitel 6.2.1. Die Plateaus der Glaskugeln (Plateau 1 mit  $0,85 < S < 1$  und Plateau 2 mit  $0,47 < S < 0,85$ ) zeigen eine breitere Verteilung als bei den Schichtsilikaten mit dem sehr kurzen Plateau zu Beginn.

Ideal betrachtet besteht ein Kugelsystem identischer Kugeln aus gleichgroßen Poren. Durch die Partikelgrößenverteilung, die statistische Anordnung und die Umordnungsvorgänge verschieben sich allerdings die Partikel zueinander und es kommt zur Ausprägung einer Porenradienverteilung, in der große und kleine Porenräume entstehen. Die Porenradienverteilung der Glaspartikel ist, bei Einbeziehung der Modellvorstellung einer Kugelpackung, multimodal und um die Modalwerte eng verteilt. Der große Anstieg zu Beginn des zweiten Plateaus bei den Kugeln widerspricht allerdings dem Modell einer engeren Porenverteilung, gibt aber einen Hinweis darauf, dass ein gewisses Volumen großer Poren im System vorhanden ist, was allerdings einer geringen Anzahl großer Poren entspricht (vgl. Kapitel 4.3 Korngrößenbestimmung). Das Schichtsilikat kann in seiner Form als bruchstückig und unregelmäßig beschrieben werden (vgl. Kapitel 4.3 Kornformbestimmung). Insbesondere durch eine Oberflächenenergieverteilung auf dem Partikel tragen mehrere Mechanismen zu dem Haufwerksaufbau bei, sodass eine breite Porenradienverteilung die Folge ist. Bei stetig ansteigendem Druck sollte daher auch stetig mehr Porenflüssigkeit verdrängt werden. Im untersuchten Fall liegt dieser Druckbereich etwa bei  $0,5 < S < 0,7$ .

Konstatieren lässt sich, dass ein idealer Kuchenaufbau von ideal runden Partikeln zu einer engen monomodalen Porenradienverteilung führt, wohingegen bruchstückige Partikel zur Ausbildung eines statistisch breiteren Porenradienbereiches neigen sollten. Dieser Unterschied konnte bei den Untersuchungen in den verwendeten Druckstufen allerdings nicht beobachtet

werden. Die remanente Sättigung hingegen ist bei ähnlicher Partikelgröße und gleichen Benetzungseigenschaften annähernd gleich groß.

### 6.2.3 Variation der Partikelgröße

Um den Einfluss der Partikelgröße bei Umnetzungscurven zu untersuchen, werden die Schichtsilikate DH mit dem chemisch identischen, aber durch den Hersteller auf einen Median von  $x_{50,DF} = 3 \mu\text{m}$  gemahlene Schichtsilikat DF verglichen. Beide Materialien werden mit dem hydrophoben Silan F8261, welches in den Untersuchungen in Kapitel 4.2 homogene und geringe Schichtdicken aufweist, beschichtet. Bei der vorgeschalteten Filtration wird die Volumenkonzentration konstant gehalten. Abbildung 6-6 zeigt den Vergleich der Umnetzungscurven zwischen den unbeschichteten hydrophilen (DH unbeschichtet und DF unbeschichtet) und den beschichteten hydrophoben (DH F8261 und DF F8261) Partikeln bei Variation der Partikelgröße.

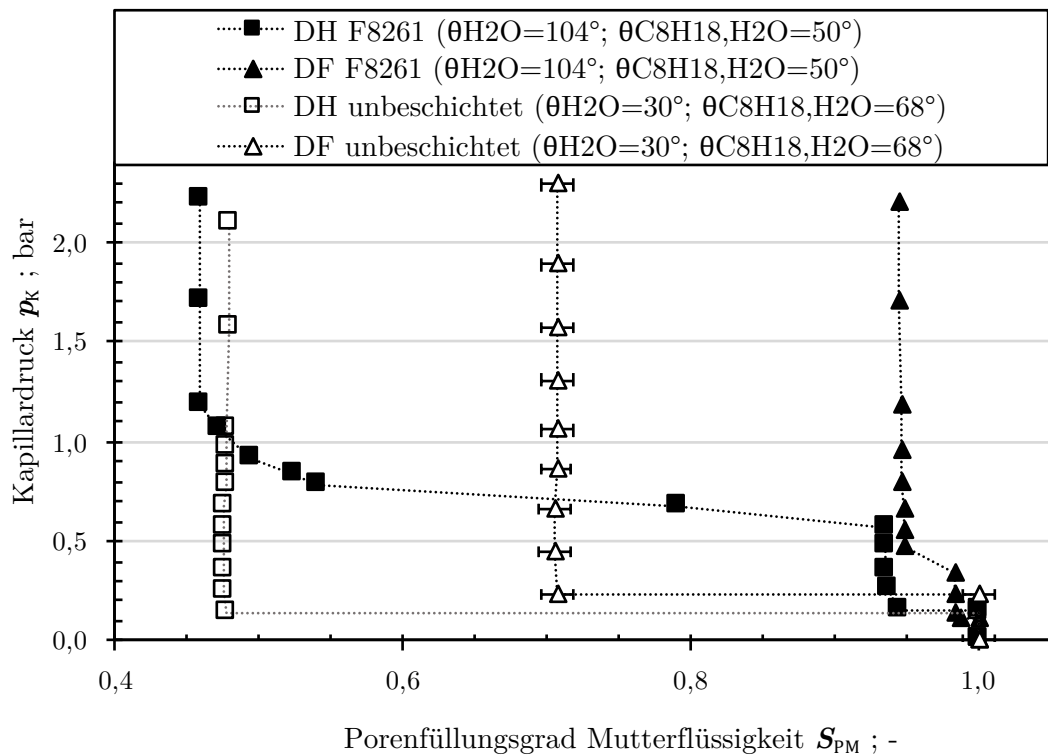


Abbildung 6-6 Umnetzungscurven bei Einfluss der Partikelgröße  
Aufnahme mittels Druckmethode

Der größte Unterschied zwischen den Systemen unter Variation der Partikelgröße zeigt sich bei Betrachtung der remanenten Sättigungen. Das Erreichen einer Endsättigung von unter  $S = 0,5$  ist bei beiden groben Systemen möglich und etwa gleich. Die dafür notwendigen Drücke liegen bei etwa  $p = 0,1$  bar (hydrophiles System DH unbeschichtet) und etwa  $p = 1$  bar (hydrophobes System DH F8261) (vgl. Kapitel 6.2.1). Die Haufwerksstruktur nimmt einen großen Einfluss. Die feinen Feststoffsysteme besitzen prinzipiell Kuchenstrukturen mit kleineren Poren. So liegen die erreichbaren remanenten Sättigungen im untersuchten Druckbereich deutlich höher. Aber auch die Partikelform entscheidet über die Ausbildung der Struktur und damit über das Verdrängungsverhalten. Abhängig von der Koordinationszahl der Partikel ist entscheidend, wie viele Kontaktstellen gebildet werden und damit wie hoch der Anteil an Zwickelflüssigkeit (vgl. Abbildung 2-7) ist. So kann die remanente Sättigung bei mehr Zwickelflüssigkeit anderer Haufwerkseigenschaften gleich sein (geometrische Ähnlichkeit). Im Falle des unbeschichteten hydrophilen Aluminosilikates ist die Sättigungsgrenze der Umnetzung bei  $S = 0,71$  erreicht. Die Porenflüssigkeit im hydrophoben feinen Feststoffsystem lässt sich auch mit Waschdrücken von  $p = 2,2$  bar durch Wasser kaum verdrängen. Auffällig ist zudem die Lage der Plateaus. Diese sind bei den beschichteten Stoffen wie auch der Druck zur Erreichung der remanenten Sättigung deutlich höher als bei den unbeschichteten Stoffen. Das Plateau gibt eine Aussage darüber, bei welchem Kapillardruck und demnach welchen Porendurchmessern das meiste Flüssigkeitsvolumen verdrängt werden kann.

Zwei Effekte bedingen sich bei den Untersuchungen, die Partikelgröße und die Benetzung, die bereits in Kapitel 6.2.1 untersucht, aber hierbei ebenfalls mit in die Betrachtungen einbezogen werden muss.

Eine höhere Partikelgröße der Primärpartikel führt bei annähernd gleicher Porosität zu größeren Porenräumen, die schon bei geringeren Drücken

durchflossen werden können. Feine Poren besitzen höhere kapillare Eintrittsdrücke. Zudem spielen bei feinen Systemen Agglomerationseffekte wie eine Brückenbildung eine größere Rolle, sodass zusätzlich ein großer Teil der Poren des Kuchens und der Filtermembran verblockt ist. Die Folge ist, dass im gegebenen Druckbereich deutlich mehr Porenflüssigkeit bei groben Systemen (DH) im Vergleich zu dem feinen System (DF) verdrängt werden kann. Hier ist der Grenzwert der remanenten Sättigung kaum von der Benetzung abhängig.

Eine Hydrophobierung der Oberfläche bewirkt eine bevorzugte Benetzung der Oberfläche durch das Porenfluid Isooctan. Die Waschflüssigkeit (Wasser) wird daher bei Überwindung der Kapillarkräfte und dem Eindringen in die Pore über den Porenflüssigkeitsfilm hinweggleiten und kaum zum Wascherfolg führen (vgl. Kapitel 5.2.2). Zudem werden die kapillaren Eintrittsdrücke in den feineren Poren für die Stoffkombination so hoch, dass eine technische Umnetzung nicht sinnvoll ist. Ist das System dagegen hydrophil, so lassen sich die Porenräume effizienter durchspülen, da das Wasser aufgrund besserer Benetzung direkt an den Porenwänden agieren kann. Sättigungen von etwa  $S = 0,71$  können erreicht werden. Die bereits erwähnte Betrachtung der Dreiphasenkontaktwinkel  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}}$  (flüssigflüssig-fest) findet auch hier Bestätigung. Umso schlechter die Benetzung des Porenfluides und demzufolge höher der Kontaktwinkel  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}}$ , desto niedriger sind die aufzubringenden Drücke. So können die unbeschichteten Systeme ( $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}} = 68^\circ$ ) bei deutlich geringeren Drücken als die Systeme mit F8261 Beschichtung ( $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18},\text{H}_2\text{O}} = 50^\circ$ ) gewaschen werden.

Zusammengefasst kann behauptet werden, dass eine Abhängigkeit der remanenten Sättigung von der Benetzung nur im feinen Bereich deutlich beobachtet werden kann. Bei allen Systemen wird jedoch der notwendige Druck von den Benetzungseigenschaften bestimmt.

### 6.3 Vergleich: Umnetzungs- und Kapillardruckkurven

Das Ersetzen des Gases in der Kapillardruckkurve mit einer, mit der Porenflüssigkeit nicht mischbaren Flüssigkeit, führt zur Umnetzungscurve (vgl. Kapitel 2.5.3). Der Vergleich zwischen dem Entfeuchten mittels Druckluft und der Umnetzung mit Wasser soll zeigen, welche Methode zu höheren Reinheitsgraden des anfänglich gesättigten Kuchens führen kann. Die Versuche zur Aufnahme der Kapillardruckkurven [128] finden analog zu der beschriebenen Vorgehensweise der Umnetzungscurven statt (Kapitel 3.5.5). Für die Aufnahme der Kapillardruckkurve wird ebenfalls eine PVDF-Membran verwendet, sodass die Kuchenbildung nicht von dem Filtertuch beeinflusst wird und vergleichbare Kuchenstrukturen untersucht werden. Diese sind bereits bei Drücken von 1,0 bar luftdurchlässig, weshalb ein geringer Volumenstrom an Druckluft in Kauf genommen wird (vgl. Kapitel 6.1.1). Abbildung 6-7 zeigt den Vergleich zwischen Umnetzungscurve (UNK) und Kapillardruckkurve (KDK) bei Verwendung eines hydrophilen (DH unbeschichtet) und eines hydrophoben Feststoffes (DF F8261).

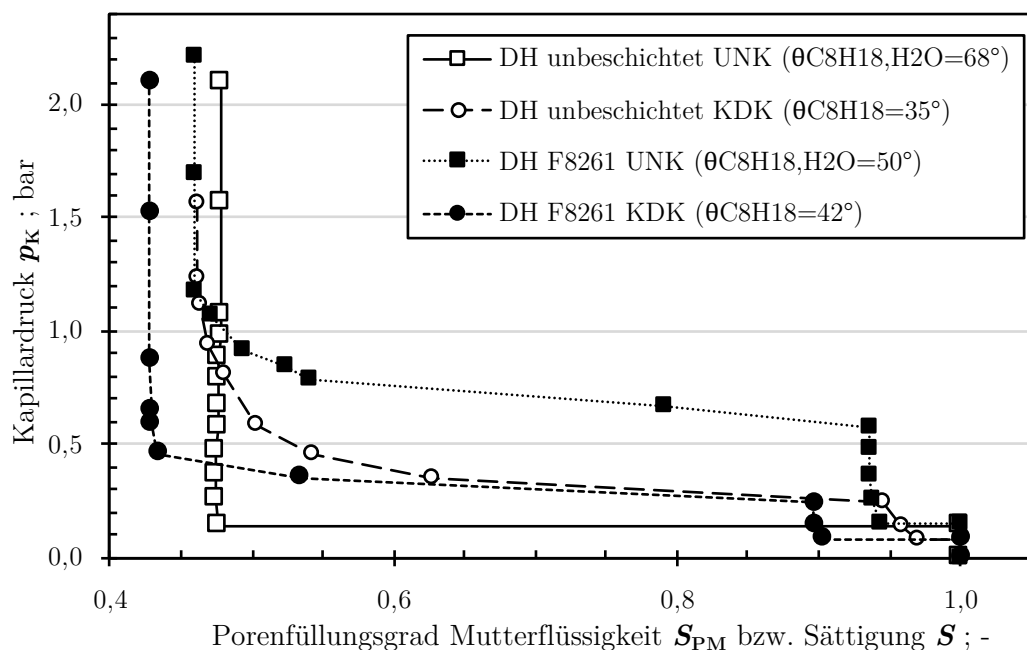


Abbildung 6-7 Umnetzungs-/ Kapillardruckkurven – Benetzung  
Mutterflüssigkeit =  $C_8H_{18}$ , Waschflüssigkeit  $H_2O$ , Aufnahme mittels Druckmethode

Auffällig ist, dass die erreichbaren remanenten Sättigungen unabhängig von Benetzung und Methode im ähnlichen Größenbereich ( $S = 0,4 \dots 0,5$ ) liegen. Zu beobachten ist allerdings eine geringfügig geringere remanente Sättigung bei Nutzung von Gas in beiden Fällen. Vergleicht man die Umnetzungscurven der Feststoffsysteme mit variierender Benetzung, so ist ebenfalls der in Kapitel 6.2.1 beschriebene Zusammenhang zu beobachten. Die remanente Sättigung verbleibt bei Variation der Benetzung im gleichen Größenbereich, die Lage des Plateaus verschiebt sich aber mit stärkerer Benetzung durch die Mutterflüssigkeit hin zu höheren Kapillardrücken.

Der tatsächliche Unterschied beider Methoden zeigt sich durch den aufzubringenden Druck. Betrachtet man die Nutzung von Gas anstelle des Wassers, wird ein konträres Verhalten zwischen hydrophilen und hydrophoben Feststoffen deutlich. Während der notwendige Druck zur Erreichung der remanenten Sättigung bei Entfeuchtung im Vergleich zur Umnetzung im Falle des hydrophilen Feststoffsystems (DH unbeschichtet) höher ist, kann ein deutlich geringerer Druck bei dem hydrophoben Material verzeichnet werden. Erklärung findet man bei der Betrachtung der tatsächlich wirkenden Kontaktwinkel. Diese stehen hierbei für die Interaktion zwischen dem jeweiligen Fluid und dem Feststoff. Vergleicht man die Methoden bei Nutzung des unbeschichteten Feststoffes, so besteht ein Kontaktwinkel von  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{H}_2\text{O}} = 68^\circ$  bei der Umnetzung und  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 35^\circ$  bei der Entfeuchtung. Demnach ist das Bestreben von Isooctan aus dem Porensystem zu treten bei der Umnetzung deutlich höher, was die niedrigeren notwendigen Drücke erklärt. Für den Fall der Beschichtung F8261 ist dies allerdings nicht zutreffend. Obwohl grundsätzlich anzunehmen ist, dass ein hydrophobes System schlechter mit Wasser zu reinigen ist, liegen die Werte bei  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{H}_2\text{O}} = 50^\circ$  und  $\theta_{\text{C}_8\text{H}_{18}} = 42^\circ$ . Demnach ist das Bestreben des Isooctans, im Kuchen zu verbleiben, bei der Entfeuchtung höher als bei der Waschung. Da die

Kontaktwinkel recht nah beieinander liegen, fällt vermutlich eine zweite, sich ändernde Variable stärker ins Gewicht. Bei der Entfeuchtung wirkt an der Pore die reine Oberflächenspannung von Isooctan ( $\sigma = 21,6 \text{ mN/m}$ ). Bei Verwendung von Wasser als Waschmedium muss die Grenzflächenspannung von Wasser und Isooctan ( $\sigma = 51,1 \text{ mN/m}$ ) berücksichtigt werden. So sink laut Gleichung (38) der kapillare Eintrittsdruck des hydrophoben Systems DH F8261 und Isooctan um den Faktor 2,4, sodass die aufzubringenden Drücke bei der Entfeuchtung mit Druckluft unter denen der Umnetzung mit Wasser liegen. Bei Verwendung von Druckluft kann die remanente Sättigung bei dem hydrophoben Feststoff von  $S_{\text{rem}} = 0,47$  schon bei  $p = 0,5 \text{ bar}$  erreicht werden, der kapillare Eintrittsdruck liegt für große Poren bei  $p_{\text{k,E}} = 0,1 \text{ bar}$ , für das zweite Plateau bei  $p_{\text{k,E}} = 0,24 \text{ bar}$ . So ist zusammenzufassen, dass je nach Benetzungsfall unter Beachtung des relevanten Randwinkels untersucht werden muss, ob eine Entfeuchtung oder eine Umnetzung zu einem besseren Verdrängungsergebnis führt.

Deutlich wird aber auch, dass die Kapillardruckkurven bei Variation der Silanschicht kaum Unterschiede zeigen. Sowohl die Druckstufensprünge als auch die remanente Sättigung und der Kurvenverlauf lassen vermuten, dass die Benetzung des Feststoffes bei der Gasentfeuchtung mit den untersuchten Stoffen keinen großen Einfluss hat. Dies wird auch durch die Überlegung gestützt, dass die Benetzung hierbei im Dreiphasenraum durch den Flüssig/Gas-Kontaktwinkel betrachtet werden muss. Dieser variiert durch das Wegfallen der Wasserphase bei Nutzung von Isooctan nur sehr gering, wie die Untersuchungen in Kapitel 4.1 zeigen.

Neben der Benetzung sollen darauf aufbauend auch die Parameter Größe und Form der Partikel in den Vergleich zwischen Kapillardruckkurve und Umnetzungscurve einbezogen werden. Abbildung 6-8 beschreibt bei gleichbleibend hydrophober Benetzungscharakteristik den Einfluss der

Partikelform. Was in den Untersuchungen in Abbildung 6-7 schon deutlich wurde, wird nochmals bestätigt. Liegt ein hydrophobes Partikelsystem vor, dessen Poren mit unpolare Flüssigkeit gefüllt sind, so ist anzuraten, dies nicht durch eine Wäsche mit Wasser, sondern durch eine Entfeuchtung zu reinigen.

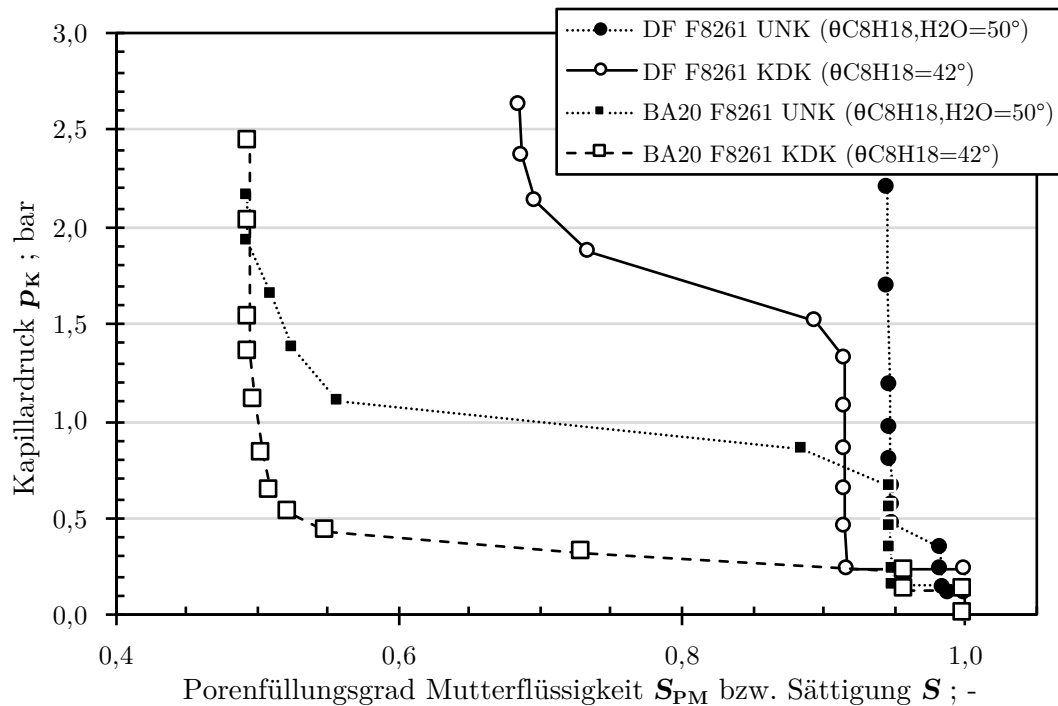


Abbildung 6-8 Umnetzungs- / Kapillardruckkurven – Morphologie  
 BA20 = Glasbalotinis ( $\bar{C}_{BA20} = 0,93$ ), DF = Dorkafil ( $\bar{C}_{DH} = 0,83$ )  
 Aufnahme mittels Druckmethode

Sowohl der notwendige Druck, als auch die remanente Sättigung sinken bei Verwendung von Druckluft zum Verdrängen der Porenflüssigkeit. Analog zu den Ergebnissen in Abbildung 6-7 ist hier der Unterschied der Oberflächenspannungen entscheidend. Der Kapillardruck bei der Umnetzung (wirkende Grenzflächenspannung von Wasser und Isooctan bei  $\sigma = 51,1$  mN/m) ist um den Faktor 2,4 höher als bei der Entfeuchtung (Oberflächenspannung von Isooctan bei  $\sigma = 21,6$  mN/m).

So lässt sich mit Druckluft bereits ab einem Druckbereich von  $p = 0,3$  bis  $0,5$  bar das feine Glaspartikelsystem (BA20) auf eine Sättigung von etwa  $S = 0,5$



entfeuchten. Bei Verwendung von Wasser liegt der kapillare Eintrittsdruck der Poren bei etwa  $p_{k,E} = 0,7$  bar, nachdem größere Poren schon bei  $p = 0,3$  bar entsättigt werden können. Die remanente Sättigung kann mit Wasser als Verdrängungsmedium erst bei einem Druck von etwa  $p = 2$  bar erreicht werden. Zahlenmäßig liegen die remanenten Sättigungen bei Verwendung von Glaskugeln allerdings im gleichen Größenbereich, weshalb die erreichbare Sättigung damit unabhängig von dem verwendeten Verdrängungsmedium ist.

Bei den hydrophobierten, gemahlene Schichtsilikaten (DF F8261) liefert das Entfeuchten mittels Luft bei  $p = 1,5$  bar eine Sättigung von  $S = 0,69$ , wohingegen das Umnetzen mit Wasser zwar schon bei  $p = 0,4$  bar zu einem Plateau führt, die Sättigung im untersuchten Bereich aber nur auf  $S = 0,95$  gesenkt werden kann. Auf Basis der Erkenntnisse aus den bisherigen Untersuchungen ist zu erwarten, dass bei Verwendung höherer Drücke ebenfalls eine remanente Sättigung im Bereich von  $S = 0,7$  erreicht werden kann. Vergleicht man die Ergebnisse unter Variation der Partikelgröße (grobes DH F8261 System aus Abbildung 6-7 und feines DF F8261 System aus Abbildung 6-8) zeigt sich ein identischer Zusammenhang wie in Abbildung 6-6. Hydrophobe Partikel mit Isooctan lassen sich besser mit einer Entfeuchtung als mit einer Umnetzung durch Wasser reinigen. Alleinig der Druckbereich und die damit erreichte remanente Sättigung variieren dadurch.

Neben der unterschiedlichen Partikelgröße und -form ist anzunehmen, dass zudem die Rauheit einen bedeutenden Einfluss auf die Waschung bzw. die Entfeuchtung nimmt (vgl. Wenzel-Rauheitsfaktor [47], Kapitel 2.4.2). Der höhere Anteil an Zwickelflüssigkeit bei rauen Systemen wird durch die verwendeten Drücke nicht verdrängt. Eine glattere Oberfläche lässt keine Räume für innere, immobile Flüssigkeitsanteile.

Die Beschreibung der Form von Umnetzungscurven hat das Ergebnis einer erleichterten Bestimmung von kapillaren Eintrittsdrücken oder Pseudoporengrößenverteilungen. Allerdings ist die Variationsbreite der Parameter so groß, dass nur schwer ein Zusammenhang zwischen Ideal- und Realsystem gefunden werden kann. Zudem sind trotz einer Vielzahl von Ansätzen zur Beschreibung und Verknüpfung von Ein- [65, 119, 129-141] und Mehrphasenprozessen [60, 66-69, 138-177] die physikalischen Vorgänge besonders im Bereich geringer Sättigungen und kleiner Partikel noch nicht weit genug erforscht, als dass der vorliegende Prozess mathematisch oder simulativ nachgestellt werden kann.

Eine Möglichkeit der vorherigen Abschätzung bietet allerdings die bereits in Kapitel 5.2.4 vorgestellte modifizierte WASHBURN-Gleichung (Gleichung (38)). Die darin verwendete Grenzflächenspannung  $\gamma_{112}$  zwischen beiden Fluiden wird durch die WILHELMY-Plattenmethode (Kapitel 3.4.1) bestimmt und beträgt für Isooctan und Wasser 51,0 mN/m. Der Kontaktwinkel sei variabel und kann über eine Sessile Drop Methode im flüssigen Raum abgeschätzt werden.

Abbildung 6-9 zeigt analog zu Abbildung 5-15 die berechneten Grenzen der Kapillarpenetration im verwendeten Druckbereich bis  $p_{\max} = 2,7$  bar bei Verwendung des Systems Isooctan/Wasser. Es sei darauf hingewiesen, dass es sich um den Kontaktwinkel eines Isooctantropfens in Wasserumgebung auf dem Feststoff handelt. Daher spricht ein hoher Flüssig-Flüssig-Kontaktwinkel für eine bessere Benetzung durch Waschfluid.

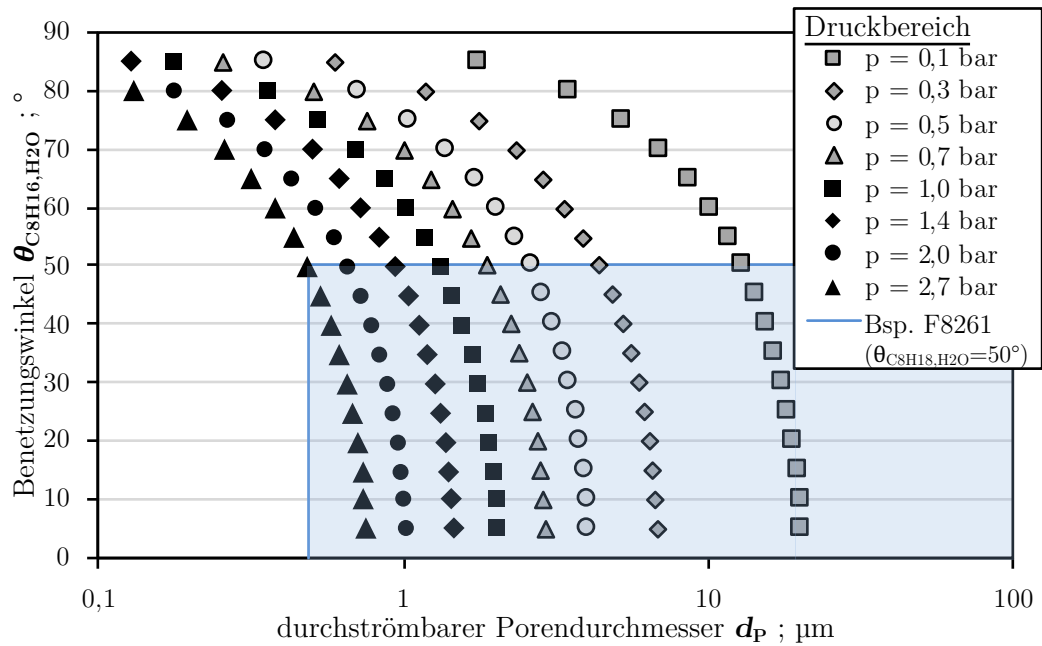


Abbildung 6-9 Grenzen der Kapillarpenetration bei am Beispiel F8261 im System Isooctan/Wasser (theoretisch)

Steigt der Benetzungswinkel (Isooctan in Wasserumgebung, Ordinate), so können bei gleichem Druck feinere Poren durchströmt werden, da der Kapillardruck in der Pore bei schlechterer Benetzung durch Isooctan geringer wird. Die Abhängigkeit von der Benetzung ist auch bei sehr feinen Poren gegeben, allerdings sind für diese über den gesamten Bereich der Benetzungscharakteristik höhere Drücke notwendig. Industrielle Relevanz findet sich hier beispielsweise in der Erdölaufbereitung. Solange der Randwinkel unter  $90^\circ$  ist, wird durch gute Benetzung des Haufwerkes mit Öl (Mutterflüssigkeit) dieses durch Wasser nicht verdrängt werden können. Beachtet werden muss, dass es sich um einen stoffspezifischen Graphen handelt. Ausgegangen wird hierbei von einem Kuchensystem, welches mit Isooctan gesättigt ist und mit Wasser gereinigt werden soll. Bei Änderung oder Tausch der konkurrierenden Phasen müssen die Kapillardrücke neu berechnet werden.

Eine Möglichkeit, die sich daraus ergibt, ist die Berechnung einer Porenradienverteilung aus den gegebenen Kapillardrücken mit bekannten Stoffwerten. Ebenfalls kann aus der Analyse eines getrockneten Filterkuchens mit

Quecksilberporosimetrie, den daraus erhaltenen Porengrößen und bekannten Stoffwerten eine Umnetzungscurve berechnet werden. In beiden Fällen ist die Variationsbreite der Parameter zu groß, sodass die berechneten Ergebnisse stark abweichen. Zudem wird in der WASHBURN-Gleichung weder die Porengeometrie, noch die Partikelform berücksichtigt und Umordnungseffekte im Kuchen während der Waschung, der Entfeuchtung oder der Trocknung des Kuchens können nicht ausgeschlossen werden.

## 7 Schlusswort

Die im Rahmen dieser Arbeit erarbeiteten experimentellen und theoretischen Erkenntnisse zum Waschverhalten von Filterkuchen mit nicht mischbaren Flüssigkeiten zeigen einen starken Einfluss durch die Benetzungseigenschaften von Poren- und Waschflüssigkeit zu dem vorliegenden Feststoffsystem. Die steigende Anzahl an Verfahren, in denen eine Filtration und eine Aufreinigung des gebildeten Filterkuchens durch Waschung notwendig ist, und die Steigerung deren Effizienz und Wirtschaftlichkeit verlangen nach einer Optimierung der Prozesse. Die Erarbeitung eines grundlegenden Verständnisses der Verdrängungsprozesse zwischen polaren und unpolaren Flüssigkeiten in einem Haufwerk schafft Erkenntnisse, die bei der Auswahl der verwendeten Lösungsmittel/Feststoffkombinationen während des Syntheseweges hilfreich sind. Entlang der gesamten Wertschöpfungskette können somit die Prozessführung, -auslegung und -bewertung im Hinblick auf die folgende Reinigung vorgenommen und eine potentiell ineffiziente Prozessgestaltung vermieden werden.

Durch die Verwendung von Silanen als Beschichtung kann die Oberflächeneigenschaft der Partikel variiert werden, während granulometrische Eigenschaften konstant bleiben. So dienen die Partikelsysteme als Basis der Untersuchungen zum Einfluss der Benetzungseigenschaften auf die Waschung unter Ausschluss anderer prozessbestimmender Variablen.

Bei der Waschung der Partikelsysteme muss die Bedeutung der sich ausbildenden Phasengrenze herausgestellt werden. Auch bei sich unterschiedlich ausbildenden Kuchenstrukturen bleibt die Waschung mit mischbaren Flüssigkeiten bei konstanten Versuchsbedingungen unmerklich beeinflusst von den Benetzungseigenschaften der Feststoffphase. Die Benetzungscharakteristika zwischen Feststoff und Mischphase in Wasser/Alkohol-Gemischen ändern sich

über die Waschdauer kaum. Sowohl der Verlauf der Washkurven, als auch die Endreinheit variieren unter Berücksichtigung statistischer Schwankungen nicht. Andere Effekte, wie Partikelgröße oder -form, besitzen hierbei eine deutlich überlagerte Bedeutung. Sind Wasch- und Porenflüssigkeit nicht mischbar, bestimmt die auftretende Flüssig/Flüssig-Phasengrenze die Phänomenologie und die Effizienz des Prozesses. Hier kann konstatiert werden, dass umso stärker die Interaktion zwischen Waschflüssigkeit und Feststoffsystem ist, desto effizienter kann eine Waschung vonstattengehen. So weist beispielsweise eine Auswaschung einer unpolaren Flüssigkeit aus einem hydrophoben Feststoffsystem mit Wasser hohe Restgehalte an Verunreinigung auf.

Das Auftreten einer Phasengrenze zwischen beiden Flüssigkeiten erlaubt die Aufnahme einer Flüssig/Flüssig-Kapillardruckkurve, die als Grenzkurve die zu erwartenden technischen Waschergebnisse darstellt. Äquivalent zur etablierten Kapillardruckkurve kann die vorliegende Flüssigkeit durch eine zweite, nichtmischbare Flüssigkeit ersetzt werden. Die Variation der Interaktionen zwischen Feststoff, Poren- und Waschflüssigkeit bewirkt eine Änderung der Strömungserscheinungen. Vergleichbar mit der Be- und Entfeuchtung in Kapillardruckkurven können eine Be- und Entnetzung der Kuchenstruktur unterschieden werden. So kann eine Aussage darüber getroffen werden, welche Austauschverhältnisse und Restgehalte an Verunreinigung im Kuchen bei der Auswaschung mit nichtmischbaren Flüssigkeiten maximal zu erwarten ist. Die Einflüsse der Faktoren Partikelgröße und -form konnten neben der Benetzung nachgewiesen werden. Ebenfalls konnte aufgezeigt werden, dass je nach Stoffsystem eine Entfeuchtung oder eine Auswaschung vorzuziehen ist.

Haupterkenntnisse in dieser Arbeit:

- Bereits mit einer 0,1 Ma-% Silan-Suspension lassen sich homogene Schichten auf den Partikeln herstellen, sodass unabhängig von granulometrischen Eigenschaften die Oberfläche konfiguriert und die Benetzungseigenschaft variiert sowie untersucht werden kann.
- Unter Verwendung des Modellsystems schwanken die Kuchenwiderstände bei Variation der Silanoberfläche zwischen  $7 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-2}$  und  $5 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ , wobei eine Abhängigkeit zwischen Porosität und Kuchenwiderstand unter Nutzung von Isopropanol besteht.
- Eine stärkere Benetzung zwischen Feststoff und Waschflüssigkeit führt zu einer effizienteren Auswaschung der Verunreinigung. So verschiebt sich der Durchbruchpunkt der Waschung von  $W_m = 0,6$  auf  $W_m = 0,09$  bei Variation des Kontaktwinkels von  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 30^\circ$  bis  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 111^\circ$ .
- Die Umnetzungscurve kann als Gleichgewichtskurve der Waschung verstanden werden. Hierbei ist zu beachten, dass eine Abhängigkeit von der Partikelgröße (im untersuchten Bereich zwischen  $x_{50} = 3...65 \text{ }\mu\text{m}$ ), der Partikelform (im untersuchten Bereich zwischen  $\bar{C} = 0,83...0,93$ ) und der Benetzungseigenschaft (im untersuchten Bereich  $\theta_{\text{H}_2\text{O}} = 30...111^\circ$ ) besteht. Diese Parameter nehmen unterschiedlichen Einfluss auf die remanente Sättigung und den Druckbereich.

## Literaturverzeichnis

1. Mediated Transformation from a Solvent, C.-C.P., 'Ter Horst, Joop H.; Cains, Peter W', *Crystal Growth & Design*, 2008, 8, (7), pp. 2537-2542.
2. Schmidt, E., Wacker, B., and Peuker, U.A., 'The Non-Aqueous Processing of Canadian Oil Sand', *Chemie Ingenieur Technik*, 2014, 86, (6), pp. 821-830.
3. Leo, F.F. and Opryshek, J.J., Method for Removing Oil from Filter Cakes', (Google Patents, 1951)
4. Zhang, Y., Gong, G., Wu, G., and Wang, Y., 'Physical Properties and Filter Cake Structure of Fine Clean Coal from Flotation', *International Journal of Mining Science and Technology*, 2014, 24, (2), pp. 281-284.
5. Wilkens, M., 'Selektive Adsorption in Porensystemen - Auswirkungen Auf Das Waschverhalten Von Filterkuchen', *CIT*, 2010.
6. Louhi-Kultanen, M., Qu, H., Salmela, N., Kallas, J., and Nyström, L., 'Filter Cake Washing: Partial Dissolution of Organic Particles and Real-Time Monitoring Based on Raman Spectroscopy', *Separation and Purification Technology*, 2008, 59, (3), pp. 270-276.
7. Eriksson, G., et al., 'Displacement Washing of Lime Mud: Tailing Effects', *Separation Technology*, 1996, 6, (201-210).
8. Wakeman, R.J., 'Transport Equation for Filter Cake Washing', *Chemical Engineering Research and Design*, 1986, 64, pp. 308-319.
9. Anderson, W.G., 'Wettability Literature Survey-Part 1: Rock/Oil/Brine Interactions and the Effects of Core Handling on Wettability', *Journal of Petroleum Technology*, 1986, 38, (11), pp. 1125-1144.
10. Rong, R.X. and Hitchins, J., 'Preliminary Study of Correlations between Fine Coal Characteristics and Properties and Their Dewatering Behaviour', *Minerals Engineering*, 1995, 8, (3), pp. 293-309.
11. Wheelock, T.D. and Drzymala, J., 'Coal Hydrophobicity and Its Role in Filtration and Dewatering', *Filtration & Separation*, 1991, 28, (5), pp. 351-331.
12. Stroh, G.: 'Die Wirkung Von Tensiden Auf Die Entfeuchtung Von Filterkuchen Durch Einen Aufgeprägten Gasdruck', Universität Fridericiana Karlsruhe, 1994



13. Filtrierbarkeit Von Suspensionen - Bestimmung Des Filterkuchenwiderstands in Vdi 2762 Blatt 1 Mechanische Fest-Flüssig-Trennung Durch Kuchenfiltration', (V.-G.V.u. Chemieingenieurwesen Verein Deutscher Ingenieure e.V.: Düsseldorf)
14. Darcy, H., *Les Fontaines Publiques De La Ville De Dijon: Exposition Et Application*, (Victor Dalmont, 1856)
15. Esser, U., 'Auslegung Und Optimierung Von Fest-Flüssig-Trennprozessen', *SGVC „Unit Operation“ & „Anlagenbau“*, 2007.
16. Gasper, H., 'Kompakte Filtrationstheorie Hilft Bei Der Auslegung Und Beurteilung', *Chemie Technik*, 2005, 6, (34).
17. Gösele, W., 'Grenzflächenprobleme Bei Der Fest/Flüssig-Trennung', *Chem.-Ing.-Tech*, 1986, 58, (3), pp. 169-175.
18. Bender, W., 'Das Auswaschen Von Filterkuchen', *Chem.-Ing.-Tech*, 1983, 55, (11), pp. 823-829.
19. Hoffner, B., Fuchs, B., and Heuser, J., 'Washing Processes for Disperse Particulate Systems—Process Spectrum and Aspects for the Process Choice', *Chemical engineering & technology*, 2004, 27, (10), pp. 1065-1071.
20. Heuser, J.: 'Filterkuchenwaschprozesse Unter Besonderer Berücksichtigung Physikalisch-Chemischer Einflüsse', Universität Fridericiana zu Karlsruhe, 2003
21. Ruslim, F., et al., 'Filterkuchenwäsche Zur Aufreinigung Löslicher Kristalliner Feststoffpartikel', *Chem.-Ing.-Tech*, 2006, 78, (6), pp. 715-719.
22. Ruslim, F., et al., 'Optimization of the Wash Liquor Flow Rate to Improve Washing of Pre-Deliquored Filter Cakes', *Chemical Engineering Science*, 2007, 62, pp. 3951-3961.
23. Ruslim, F., et al., 'Evaluation of Pathways for Washing Soluble Solids', *Chem Eng Res Des*, 2009, CHERD-257, p. 10.
24. Wilkens, M.W., *Flushing - Entfernen Von Organischen Lösungsmitteln Aus Haufwerken Und Filterkuchen*, (TU Bergakademie Freiberg, 2014)
25. Ruslim, F.F., J.; Nirschel, H.; Peuker, U., 'Filterkuchenwäsche Zur Aufreinigung Löslicher Kristalliner Feststoffpartikel', *Chemie-Ingenieur-Technik CIT*, 2006, 78, (6), pp. 715-719.
26. Rhodes, F.H., 'Washing in Filtration', *Industrial and Engineering Chemistry*, 1934, 26, (22), pp. 1331-1333.
27. Roduner, E., 'Size Matters: Why Nanomaterials Are Different', *Chemical Society Reviews*, 2006, 35, (7), pp. 583-592.
28. Taylor, C.D., Neurock, M., and Scully, J.R., 'First-Principles Investigation of the Fundamental Corrosion Properties of a Model Cu<sub>38</sub> Nanoparticle and the (111),(113) Surfaces', *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155, (8), pp. C407-C414.

29. Czichos, H., *Hütte: Die Grundlagen Der Ingenieurwissenschaften*, (Springer-Verlag, 2013)
30. Stieß, M., *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, (Springer-Verlag, 2009)
31. Smoluchowski, M.v., 'Theoretische Bemerkungen Über Die Viskosität Der Kolloide', *Kolloid-Zeitschrift*, 1916, 18, (5), pp. 190-195.
32. Hochstein, B.: 'Rheologie Von Kugel-Und Fasersuspensionen Mit Viskoelastischen Matrixflüssigkeiten', Karlsruhe, Univ., Diss., 1997, 1997
33. Sonntag, H. and Streng, K., 'Coagulation and Stability of Disperse Systems', 1972.
34. Rubio-Hermández, F.J., 'Is DLVO Theory Valid for Non-Aqueous Suspensions?', *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 1999, 24, (1), pp. 75-79.
35. Mollet, H. and Grubenmann, A., *Formulierungstechnik: Emulsionen, Suspensionen, Feste Formen*, (Wiley, 2009)
36. Luckert, K., 'Handbuch Der Mechanischer Fest-Flüssig-Trennung', *Vulkan-Verlag Essen*, 2004, p. 563.
37. Fowkes, F.M., 'Attractive Forces at Interfaces', *Industrial & Engineering Chemistry*, 1964, 56, (12), pp. 40-52.
38. Erni, P., Fischer, P., and Windhab, E.J., 'Rheology of Surfactant Assemblies at the Air/Liquid and Liquid/Liquid Interface', in, *Proc. 3rd Int. Symp. Food Rheol. Struct.*, (2003)
39. Soo-Gun, O. and Slattery, J.C., 'Disk and Biconical Interfacial Viscometers', *Journal of Colloid and Interface Science*, 1978, 67, (3), pp. 516-525.
40. Quéré, D., 'Wetting and Roughness', *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2008, 38, pp. 71-99.
41. Young, T., 'An Essay on the Cohesion of Fluids', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95, pp. 65-87.
42. Powers, S. and Tambin, M., 'Porous Media Wettability after Exposure to Complex Naps', *Eos (Trans. Am. Geophys. Union)*, 1993, 74, p. 275.
43. Demond, A., Desai, F., and Hayes, K., 'Effect of Cationic Surfactants on Organic Liquid-Water Capillary Pressure-Saturation Relationships', *Water Resources Research*, 1994, 30, (2), pp. 333-342.
44. Anderson, W.G., 'Wettability Literature Survey-Part 6: The Effects of Wettability on Waterflooding', *Journal of Petroleum Technology*, 1987, 39, (12), pp. 1,605-601,622.
45. Dekker, L.W. and Ritsema, C.J., 'How Water Moves in a Water Repellent Sandy Soil: 1. Potential and Actual Water Repellency', *Water Resources Research*, 1994, 30, (9), pp. 2507-2517.

46. Morrow, N.R., 'The Effects of Surface Roughness on Contact: Angle with Special Reference to Petroleum Recovery', *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1975, 14, (04), pp. 42-53.
47. Wenzel, R.N., 'Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water', *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28, (8), pp. 988-994.
48. Brown, R.J. and Fatt, I., 'Measurements of Fractional Wettability of Oil Fields' Rocks by the Nuclear Magnetic Relaxation Method', in, *Fall Meeting of the Petroleum Branch of AIME*, (Society of Petroleum Engineers, 1956)
49. Donaldson, E.C., Thomas, R.D., and Lorenz, P.B., 'Wettability Determination and Its Effect on Recovery Efficiency', *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1969, 9, (01), pp. 13-20.
50. Salathiel, R., 'Oil Recovery by Surface Film Drainage in Mixed-Wettability Rocks', *Journal of Petroleum Technology*, 1973, 25, (10), pp. 1,216-211,224.
51. Gibbs, W., *The Collected Works of J. Willard Gibbs, Thermodynamics Vol. I*, (Yale University Press, New Haven, 1948)
52. Hideo, N., Ryuichi, I., Yosuke, H., and Hiroyuki, S., 'Effects of Surface Roughness on Wettability', *Acta Materialia*, 1998, 46, (7), pp. 2313-2318.
53. Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., and Watanabe, T., 'Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces', *Langmuir*, 2000, 16, (13), pp. 5754-5760.
54. Onda, T., Shibuichi, S., Satoh, N., and Tsujii, K., 'Super-Water-Repellent Fractal Surfaces', *Langmuir*, 1996, 12, (9), pp. 2125-2127.
55. Shibuichi, S., Yamamoto, T., Onda, T., and Tsujii, K., 'Super Water-and Oil-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure', *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 208, (1), pp. 287-294.
56. Cassie, A. and Baxter, S., 'Wettability of Porous Surfaces', *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40, pp. 546-551.
57. Cassie, A., 'Discussions Faraday Soc., 3 (1948) 11. Abd; Cassie and S. Baxter', *Trans. Faraday Soc*, 1944, 40, p. 456.
58. Drelich, J., Wilbur, J., Miiller, J., and Whitesides, G., 'Contact Angles for Liquid Drops at a Model Heterogeneous Surface Consisting of Alternating and Parallel Hydrophobic Strips', *Langmuir*, 1993, 9, p. 1996.
59. Agarwal, S., von Arnim, V., Stegmaier, T., Planck, H., and Agarwal, A., 'Role of Surface Wettability and Roughness in Emulsion Separation', *Separation and Purification Technology*, 2013, 107, (0), pp. 19-25.
60. Leverett, M., 'Capillary Behavior in Porous Solids', *Trans. Am. Inst.*, 1940.
61. Neumann, T.: 'Mehrphasige Durchströmung Heterogener Kompressibler Poröser Medien', Universität Dortmund, 2007

62. Donaldson, E.C., Ewall, N., and Singh, B., 'Characteristics of Capillary Pressure Curves', *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1991, 6, (3), pp. 249-261.
63. Schubert, H., *Kapillarität in Porösen Feststoffsystemen*, (Springer-Verlag GmbH, 1982)
64. Badley, R.D., Ford, W.T., McEnroe, F.J., and Assink, R.A., 'Surface Modification of Colloidal Silica', *Langmuir*, 1990, 6, (4), pp. 792-801.
65. Ruth, D. and Ma, H., 'On the Derivation of the Forchheimer Equation by Means of the Averaging Theorem', *Transport in Porous Media*, 1992, 7, (3), pp. 255-264.
66. Bear, J. and Buchlin, J.M., *Modelling and Applications of Transport Phenomena in Porous Media*, (Springer, 1991)
67. Brown, W., 'The Mobility of Connate Water During a Water Flood', 1957.
68. Dullien, F.A., *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*, (Academic press, 1991)
69. Tung, V. and Dhir, V., 'A Hydrodynamic Model for Two-Phase Flow through Porous Media', *International journal of multiphase flow*, 1988, 14, (1), pp. 47-65.
70. Dong, B., Yan, Y.Y., Li, W., and Song, Y., 'Lattice Boltzmann Simulation of Viscous Fingering Phenomenon of Immiscible Fluids Displacement in a Channel', *Computers & Fluids*, 2010, 39, (5), pp. 768-779.
71. Balan, C.M., Broboana, D., and Balan, C., 'Mixing Process of Immiscible Fluids in Microchannels', *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2010, 31, (6), pp. 1125-1133.
72. Linde, H.K., G., 'Beiträge Zur Kenntnis Des Stoffaustausches an Der Flüssig/Flüssig Phasengrenze', *Journal für Praktische Chemie*, 1962, 15, (3-6), pp. 288-302.
73. Einstein, A. and Mühsam, H., 'Experimentelle Bestimmung Der Kanalweite Von Filtern', *DMW-Deutsche Medizinische Wochenschrift*, 1923, 49, (31), pp. 1012-1013.
74. Plateau, J.A.F., *Experimental and Theoretical Researches on the Figures of Equilibrium of a Liquid Mass Withdrawn from the Action of Gravity, Etc*, (publisher not identified, 1867)
75. Bruce, W. and Welge, H., 'The Restored-State Method for Determination of Oil in Place and Connate Water', in, *Drilling and production practice*, (American Petroleum Institute, 1947)
76. Brown, H.W., 'Capillary Pressure Investigations', *Journal of Petroleum Technology*, 1951, 3, (03), pp. 67-74.
77. Ustohal, P., Stauffer, F., and Dracos, T., 'Measurement and Modeling of Hydraulic Characteristics of Unsaturated Porous Media with Mixed Wettability', *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 33, (1), pp. 5-37.

78. Schönherr, P., 'Multiple Oberflächenfunktionalisierung Von Mischgläser-Und Siliciumdioxidpartikeln Als Komponenten Für Kompositmaterialien', 2012.
79. Bluemel, J., 'Reactions of Ethoxysilanes with Silica: A Solid-State Nmr Study', *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117, (7), pp. 2112-2113.
80. Clark, J. and Macquarrie, D., 'Catalysis of Liquid Phase Organic Reactions Using Chemically Modified Mesoporous Inorganic Solids', *Chemical Communications*, 1998, (8), pp. 853-860.
81. Plueddemann, E.P., 'Silane Coupling Agents', *Additives for plastics*, 1978, 1, pp. 123-167.
82. Plueddemann, E.P., 'Reminiscing on Silane Coupling Agents', *Journal of adhesion science and technology*, 1991, 5, (4), pp. 261-277.
83. Loeser, A., 'Lösungsmittel Und Lösungsvermittler', *Naunyn-Schmiedebergs Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie*, 1952, 218, (1), pp. 36-63.
84. Monticelli, F., Toledano, M., Osorio, R., and Ferrari, M., 'Effect of Temperature on the Silane Coupling Agents When Bonding Core Resin to Quartz Fiber Posts', *Dental Materials*, 2006, 22, (11), pp. 1024-1028.
85. Özcan, M., Matinlinna, J.P., Vallittu, P.K., and Huysmans, M.-C., 'Effect of Drying Time of 3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane on the Shear Bond Strength of a Composite Resin to Silica-Coated Base/Noble Alloys', *Dental Materials*, 2004, 20, (6), pp. 586-590.
86. Queiroz, J.R.C., Benetti, P., Özcan, M., de Oliveira, L.F.C., Bona, A.D., Takahashi, F.E., and Bottino, M.A., 'Surface Characterization of Feldspathic Ceramic Using Atr Ft-Ir and Ellipsometry after Various Silanization Protocols', *Dental Materials*, 2012, 28, (2), pp. 189-196.
87. Roulet, J., Söderholm, K., and Longmate, J., 'Effects of Treatment and Storage Conditions on Ceramic/Composite Bond Strength', *Journal of Dental Research*, 1995, 74, (1), pp. 381-387.
88. Matinlinna, J.P., Lassila, L., Ozcan, M., Yli-Urpo, A., and Vallittu, P.K., 'An Introduction to Silanes and Their Clinical Applications in Dentistry', *The International journal of prosthodontics*, 2003, 17, (2), pp. 155-164.
89. Matinlinna, J.P., Lassila, L.V.J., Özcan, M., Yli-Urpo, A., and Vallittu, P.K., 'An Introduction to Silanes and Their Clinical Applications in Dentistry', *International Journal of Prosthodontics*, 2004, 17, (2), pp. 155-164.
90. Abel, M.L., Allington, R.D., Digby, R.P., Porritt, N., Shaw, S.J., and Watts, J.F., 'Understanding the Relationship between Silane Application Conditions, Bond Durability and Locus of Failure', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2006, 26, (1-2), pp. 2-15.
91. Bertelsen, C.M. and Boerio, F.J., 'Linking Mechanical Properties of Silanes to Their Chemical Structure: An Analytical Study of  $\Gamma$ -Gps Solutions and Films', *Progress in Organic Coatings*, 2001, 41, (4), pp. 239-246.

92. Hooshmand, T., Van Noort, R., and Keshvad, A., 'Storage Effect of a Pre-Activated Silane on the Resin to Ceramic Bond', *Dental Materials*, 2004, 20, (7), pp. 635-642.
93. El-Nahhal, I.M. and El-Ashgar, N.M., 'A Review on Polysiloxane-Immobilized Ligand Systems: Synthesis, Characterization and Applications', *Journal of Organometallic Chemistry*, 2007, 692, (14), pp. 2861-2886.
94. Olmos, D., González-Benito, J., Aznar, A., and Baselga, J., 'Hydrolytic Damage Study of the Silane Coupling Region in Coated Silica Microfibres: Ph and Coating Type Effects', *Journal of materials processing technology*, 2003, 143, pp. 82-86.
95. Underhill, P.R., Goring, G., and DuQuesnay, D.L., 'The Effect of Humidity on the Curing of 3-Glycidoxypropyltrimethoxy Silane', *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2000, 20, (3), pp. 195-199.
96. Azzam, R.M. and Bashara, N.M., *Ellipsometry and Polarized Light*, (North-Holland. sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987)
97. Wong, J.E., Rehfeldt, F., Hänni, P., Tanaka, M., and Klitzing, R.v., 'Swelling Behavior of Polyelectrolyte Multilayers in Saturated Water Vapor', *Macromolecules*, 2004, 37, (19), pp. 7285-7289.
98. Dollmann, B.C.: 'Modellmembranen Auf Siliziumoxid-Oberflächen: Eine Kombinierte Untersuchung Mit Ellipsometrie Und Elektrochemischen Methoden', Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2006
99. Killmann, V.E. and Wiegand, H.G., 'Charakterisierung Adsorbierter Makromolekülschichten Durch Ellipsometrie', *Die Makromolekulare Chemie*, 1970, 132, (1), pp. 239-258.
100. Adachi, S., 'Model Dielectric Constants of Si and Ge', *Physical Review B*, 1988, 38, (18), p. 12966.
101. Malitson, I., 'Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica\*,†', *JOSA*, 1965, 55, (10), pp. 1205-1209.
102. Ruths, J., Essler, F., Decher, G., and Riegler, H., 'Polyelectrolytes I: Polyanion/Polycation Multilayers at the Air/Monolayer/Water Interface as Elements for Quantitative Polymer Adsorption Studies and Preparation of Hetero-Superlattices on Solid Surfaces', *Langmuir*, 2000, 16, (23), pp. 8871-8878.
103. Reiter, R., Motschmann, H., and Knoll, W., 'Ellipsometric Characterization of Streptavidin Binding to Biotin-Functionalized Lipid Monolayers at the Water/Air Interface', *Langmuir*, 1993, 9, (9), pp. 2430-2435.
104. Anderson, W., 'Wettability Literature Survey-Part 2: Wettability Measurement', *Journal of Petroleum Technology*, 1986, 38, (11), pp. 1,246-241,262.
105. Elias, H.G., *Makromoleküle: Physikalische Struktur & Eigenschaften - Sechste, Vollständig Überarbeitete Auflage*, (Wiley, 2009)

106. Fox, H.W. and Chrisman, C.H., 'The Ring Method of Measuring Surface Tension for Liquids of High Density and Low Surface Tension', *The Journal of Physical Chemistry*, 1952, 56, (2), pp. 284-287.
107. Harkins, W.D. and Brown, F.E., 'The Determination of Surface Tension (Free Surface Energy), and the Weight of Falling Drops: The Surface Tension of Water and Benzene by the Capillary Height Method', *Journal of the American Chemical Society*, 1919, 41, (4), pp. 499-524.
108. Erni, P., Fischer, P., Windhab, E.J., Kusnezov, V., Stettin, H., and Lauger, J., 'Stress-and Strain-Controlled Measurements of Interfacial Shear Viscosity and Viscoelasticity at Liquid/Liquid and Gas/Liquid Interfaces', *Review of scientific instruments*, 2003, 74, (11), pp. 4916-4924.
109. Miller, R., Ferri, J.K., Javadi, A., Kragel, J., Mucic, N., and Wustneck, R., 'Rheology of Interfacial Layers', *Colloid and Polymer Science*, 2010, 288, (9), pp. 937-950.
110. Brenner, H., *Interfacial Transport Processes and Rheology*, (Elsevier, 2013)
111. Jun-Zhi, W. and Lile, O.B., 'Influence of Wettability on Two-and Four-Electrode Resistivity Measurements on Berea Sandstone Plugs', *SPE Formation evaluation*, 1991, 6, (04), pp. 470-476.
112. Ancn, G., 'The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics', *I. Pet Tech*, 1942, 5.
113. Arora, S., Dhaliwal, S.S., and Kukreja, V.K., 'Simulation of Washing of Packed Bed of Porous Particles by Orthogonal Collocation on Finite Elements', *Computers & Chemical Engineering*, 2006, 30, (6-7), pp. 1054-1060.
114. Kresge, C., Leonowicz, M., Roth, W.J., Vartuli, J., and Beck, J., 'Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism', *nature*, 1992, 359, (6397), p. 710.
115. Lu, A.H. and Schuth, F., 'Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials', *Advanced Materials*, 2006, 18, (14), pp. 1793-1805.
116. Sepeur, S., *Nanotechnologie: Grundlagen Und Anwendungen*, (Vincentz Network GmbH & Co KG, 2008)
117. Kamps, S.: 'Untersuchungen Und Herstellung Von Hydrophoben Und Superhydrophoben Beschichtungen Zur Verbesserung Des Wärmeübergangs Durch Dauerhafte Tropfenkondensation', Technische Universität, 2012
118. Kampken, B.: 'Untersuchungen Zur Herstellung Höherer Silane Für Die Si-Cvd', Univ.-Bibliothek Frankfurt am Main, 2014
119. Gupte and Rumpf, H., 'Einflüsse Der Porosität Und Korngrößenverteilung Im Widerstandsgesetz Der Porenstromung', *Chemie Ingenieur Technik*, 1971, 43, (6), pp. 367-375.

120. Baur, H., *Die Anwendung Der Kälte in Der Verfahrens- Und Klimatechnik, Biologie Und Medizin: Sicherheitsvorschriften*, (Springer Berlin Heidelberg, 2013)
121. de Sousa, J.M.C., 'Analyse Der Ursachen Des Stick-Slip-Effekts an Bahnenerzeugnissen Für Die Anwendung Im Fahrzeuginnenraum Am Beispiel Von Pvc', 2007.
122. Pscheidl, H., *Allgemeine Chemie - Grundkurs*, (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, 1981)
123. Wasan, D., Gupta, L., and Vora, M., 'Interfacial Shear Viscosity at Fluid-Fluid Interfaces', *AIChE Journal*, 1971, 17, (6), pp. 1287-1295.
124. Stancik, E.J., Gavranovic, G.T., Widenbrant, M.J., Laschitsch, A.T., Vermant, J., and Fuller, G.G., 'Structure and Dynamics of Particle Monolayers at a Liquid-Liquid Interface Subjected to Shear Flow', *Faraday discussions*, 2003, 123, pp. 145-156.
125. Läger, J. and Heyer, P., 'Interfacial Shear Rheology of Coffee Samples', in *THE XV INTERNATIONAL CONGRESS ON RHEOLOGY: The Society of Rheology 80th Annual Meeting*, (AIP Publishing, 2008)
126. Nagarajan, R., Chung, S., and Wasan, D., 'Biconical Bob Oscillatory Interfacial Rheometer', *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 204, (1), pp. 53-60.
127. Öztas, M., 'Einfluss Der Filterkuchenhöhe Auf Die Leistung Von Industriezentrifugen', *Chemie Technik Online*.
128. Vdi 2762 Blatt 3 - Mechanische Fest-Flüssig-Trennung Durch Kuchenfiltration - Mechanische Entfeuchtung Von Inkompressiblen Filterkuchen Durch Gasdifferenzdruck', (V.-G.V.u. Chemieingenieurwesen Verein Deutscher Ingenieure e.V.: Düsseldorf)
129. Neumann, T., 'Mehrphasige Durchströmung Heterogener Kompressibler Poröser Medien', 2007.
130. Barth, W., 'Der Druckverlust Bei Der Durchströmung Von Füllkörpersäulen Und Schüttgut Mit Und Ohne Berieselung', *Chemie Ingenieur Technik*, 1951, 23, (12), pp. 289-293.
131. Ergun, S., 'Fluid Flow through Packed Columns', *Chem. Eng. Progr.*, 1952, 48, (2), pp. 89-94.
132. Macdonald, I.F., El-Sayed, M.S., Mow, K., and Dullien, F.A.L., 'Flow through Porous Media - the Ergun Equation Revisited', *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 1979, 18, (3), pp. 199-208.
133. Muskat, M. and Meres, M.W., 'The Flow of Heterogeneous Fluids through Porous Media', *Journal of Applied Physics*, 1936, 7, (9), pp. 346-363.
134. Fancher, G.H. and Lewis, J.A., 'Flow of Simple Fluids through Porous Materials', *Industrial & Engineering Chemistry*, 1933, 25, (10), pp. 1139-1147.



135. Klinkenberg, L., 'The Permeability of Porous Media to Liquids and Gases', *Drilling and production practice*, 1941.
136. Bear, J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, (Courier Dover Publications, 2013)
137. Kececioglu, I. and Jiang, Y., 'Flow through Porous Media of Packed Spheres Saturated with Water', *Journal of Fluids Engineering*, 1994, 116, (1), pp. 164-170.
138. Zuber, N., 'Flow Excursions and Oscillations in Boiling, Two-Phase Flow Systems with Heat Addition', in, *Symposium on Two-phase Flow Dynamics, Eindhoven EUR4288e*, (1967)
139. Lahey Jr, R. and Drew, D., 'The Three-Dimensional Time and Volume Averaged Conservation Equations of Two-Phase Flow', *Advances in Nuclear Science and Technology*, (Springer, 1988)
140. Ishii, M., Chawla, T., and Zuber, N., 'Constitutive Equation for Vapor Drift Velocity in Two-Phase Annular Flow', *AIChE Journal*, 1976, 22, (2), pp. 283-289.
141. Yadigaroglu, G. and Lahey, R., 'On the Various Forms of the Conservation Equations in Two-Phase Flow', *International Journal of Multiphase Flow*, 1976, 2, (5), pp. 477-494.
142. Mayinger, F. and Zetzmann, K., 'Flow Pattern of Two-Phase Flow inside Cooled Tubes—a Generalized Form of Flow Pattern Map, Basing on Investigations in Water and Freon', *NATO Advanced Study Institute on Two-Phase Flow, Istanbul, Turkey*, 1976, pp. 16-27.
143. Jones, O.C. and Zuber, N., 'The Interrelation between Void Fraction Fluctuations and Flow Patterns in Two-Phase Flow', *International Journal of Multiphase Flow*, 1975, 2, (3), pp. 273-306.
144. Taitel, Y. and Dukler, A., 'A Model for Predicting Flow Regime Transitions in Horizontal and near Horizontal Gas-Liquid Flow', *AIChE Journal*, 1976, 22, (1), pp. 47-55.
145. Webb, D. and Hewitt, G., 'Downwards Co-Current Annular Flow', *International Journal of Multiphase Flow*, 1975, 2, (1), pp. 35-49.
146. Naar, J., Wygal, R., and Henderson, J., 'Imbibition Relative Permeability in Unconsolidated Porous Media', *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1962, 2, (01), pp. 13-17.
147. Jerauld, G. and Salter, S., 'The Effect of Pore-Structure on Hysteresis in Relative Permeability and Capillary Pressure: Pore-Level Modeling', *Transport in porous media*, 1990, 5, (2), pp. 103-151.
148. Lefebvre du Prey, E., 'Factors Affecting Liquid-Liquid Relative Permeabilities of a Consolidated Porous Medium', *Society of Petroleum Engineers Journal*, 1973, 13, (01), pp. 39-47.

149. Owens, W. and Archer, D., 'The Effect of Rock Wettability on Oil-Water Relative Permeability Relationships', *Journal of Petroleum Technology*, 1971, 23, (07), pp. 873-878.
150. Wyllie, M., 'Relative Permeability', *Petroleum production handbook*, 1962, 2, pp. 25.21-25.14.
151. Evans, E. and Evans, R., 'Influence of an Immobile or Mobile Saturation on Non-Darcy Compressible Flow of Real Gases in Propped Fractures', *J. Petrol. Technol*, 1988, 40, (10), pp. 1343-1351.
152. Van Genuchten, M.T., 'A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils', *Soil science society of America journal*, 1980, 44, (5), pp. 892-898.
153. Burdine, N., 'Relative Permeability Calculations from Pore Size Distribution Data', *Journal of Petroleum Technology*, 1953, 5, (03), pp. 71-78.
154. Wyllie, M. and Gardner, G., 'The Generalized Kozeny-Carman Equation', *World oil*, 1958, 146, (4), pp. 210-213.
155. Mualem, Y., 'A New Model for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Porous Media', *Water resources research*, 1976, 12, (3), pp. 513-522.
156. Kaviani, M., *Principles of Heat Transfer in Porous Media*, (Springer Science & Business Media, 2012)
157. Irmay, S., 'On the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils', *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 1954, 35, (3), pp. 463-467.
158. Saez, A.E. and Carbonell, R., 'Hydrodynamic Parameters for Gas-Liquid Cocurrent Flow in Packed Beds', *AIChE Journal*, 1985, 31, (1), pp. 52-62.
159. Piquemal, J., 'Saturated Steam Relative Permeabilities of Unconsolidated Porous Media', *Transport in Porous Media*, 1994, 17, (2), pp. 105-120.
160. Schulenberg, T. and Müller, U., 'An Improved Model for Two-Phase Flow through Beds of Coarse Particles', *International journal of multiphase flow*, 1987, 13, (1), pp. 87-97.
161. Whitaker, S., 'Diffusion and Dispersion in Porous Media', *A.I.Ch.E. Journal*, 1967, 13, (3), pp. 420-427.
162. Kalaydjian, F., 'Origin and Quantification of Coupling between Relative Permeabilities for Two-Phase Flows in Porous Media', *Transport in porous media*, 1990, 5, (3), pp. 215-229.
163. Dias, M.M. and Payatakes, A.C., 'Network Models for Two-Phase Flow in Porous Media Part 1. Immiscible Microdisplacement of Non-Wetting Fluids', *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, 164, pp. 305-336.

164. Dias, M.M. and Payatakes, A.C., 'Network Models for Two-Phase Flow in Porous Media Part 2. Motion of Oil Ganglia', *Journal of Fluid Mechanics*, 1986, 164, pp. 337-358.
165. Morrow, N.R., 'Capillary Pressure Correlations for Uniformly Wetted Porous Media', *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1976, 15, (04).
166. McCaffery, F. and Bennion, D., 'The Effect Of wettability on Two-Phase Relative Penneabilities', *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 1974, 13, (04).
167. Heaviside, J., Brown, C., and Gamble, I., 'Relative Permeability for Intermediate Wettability Reservoirs', in, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, (Society of Petroleum Engineers, 1987)
168. Bradford, S.A., Abriola, L.M., and Leij, F.J., 'Wettability Effects on Two-and Three-Fluid Relative Permeabilities', *Journal of contaminant hydrology*, 1997, 28, (1), pp. 171-191.
169. Wang, C., 'An Alternative Description of Viscous Coupling in Two-Phase Flow through Porous Media', *Transport in porous media*, 1997, 28, (2), pp. 205-219.
170. Fatt, I., 'The Network Model of Porous Media', 1956.
171. Koplik, J., 'Creeping Flow in Two-Dimensional Networks', *Journal of Fluid Mechanics*, 1982, 119, pp. 219-247.
172. Wilkinson, D. and Willemsen, J.F., 'Invasion Percolation: A New Form of Percolation Theory', *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 1983, 16, (14), p. 3365.
173. Bear, J., Rubinstein, B., and Fel, L., 'Capillary Pressure Curve for Liquid Menisci in a Cubic Assembly of Spherical Particles Below Irreducible Saturation', *Springer Science+Business Media B.V. 2011*, 2011.
174. Glass, R.J., Rajaram, H., Nicholl, M.J., and Detwiler, R.L., 'The Interaction of Two Fluid Phases in Fractured Media', *Current opinion in colloid & interface science*, 2001, 6, (3), pp. 223-235.
175. Hands, B., 'A Re-Examination of the Ledinegg Instability Criterion and Its Application to Two-Phase Helium Systems', *Multi-Phase Flow Systems, Institution of Chemical Engineers, London*, 1974.
176. Eisfeld, B. and Schnitzlein, K., 'The Influence of Confining Walls on the Pressure Drop in Packed Beds', *Chemical Engineering Science*, 2001, 56, (14), pp. 4321-4329.
177. Anderson, W.G., 'Wettability Literature Survey-Part 4: Effects of Wettability on Capillary Pressure', *Journal of Petroleum Technology*, 1987, 39, (10), pp. 1,283-281,300.
178. Esser, U., 'Auslegung Und Optimierung Von Fest-Flüssig-Trennprozessen', 2007.
179. Tuckermann, R., 'Vorlesungsskript Grenzflächenchemie', (2006)

180. Böing, J.: 'Modifizierung Von Glas-Und Titanoberflächen Zur Verbesserung Der Biokompatibilität', Bibliothek der RWTH Aachen, 2003
181. J. C. M., Evidence for Solid-Fluid Interfacial Tensions from Contact Angles', *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964)
182. Johnson Jr, R.E. and Dettre, R.H., 'The Wettability of Low-Energy Liquid Surfaces', *Journal of Colloid and Interface Science*, 1966, 21, (6), pp. 610-622.
183. Dörfler, H.-D., *Grenzflächen Und Kolloid-Disperse Systeme: Physik Und Chemie; Mit 88 Tabellen*, (Springer, 2002)
184. Agarwal, S.: 'Nanoskalig Strukturierte Textilfiltermedien Für Die Trennung Von ÖL-Wasser-Emulsionen', Universität Stuttgart, 2012

## **Anhang**

ANHANG **A**

## Stoffdaten

## A1 Dorkafil DH; DF Aluminosilikat - Chemische Zusammensetzung

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	min.	41	Masse-%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	max.	0,55	Masse-%
K <sub>2</sub> O	max.	1	Masse-%
SiO <sub>2</sub>	max.	59	Masse-%

## Physikalische Merkmale

spez. Dichte	2,3	g/cm <sup>3</sup>
Schüttdichte	0,3	g/ml
BET Oberfläche	6	m <sup>2</sup> /g

## A2 Balotinis BA20/BA50 Glaskugeln - Chemische Zusammensetzung

SiO <sub>2</sub>	72,50	Masse-%
Na <sub>2</sub> O	13,00	Masse-%
CaO	9,06	Masse-%
MgO	4,22	Masse-%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	Masse-%

## A3 Isopropanol

Strukturformel:	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-OH
Molare Masse:	60,10 g/mol
Reinheit:	>99,5 %
Wassergehalt:	0,2 %, max

## A4 N-Hexan

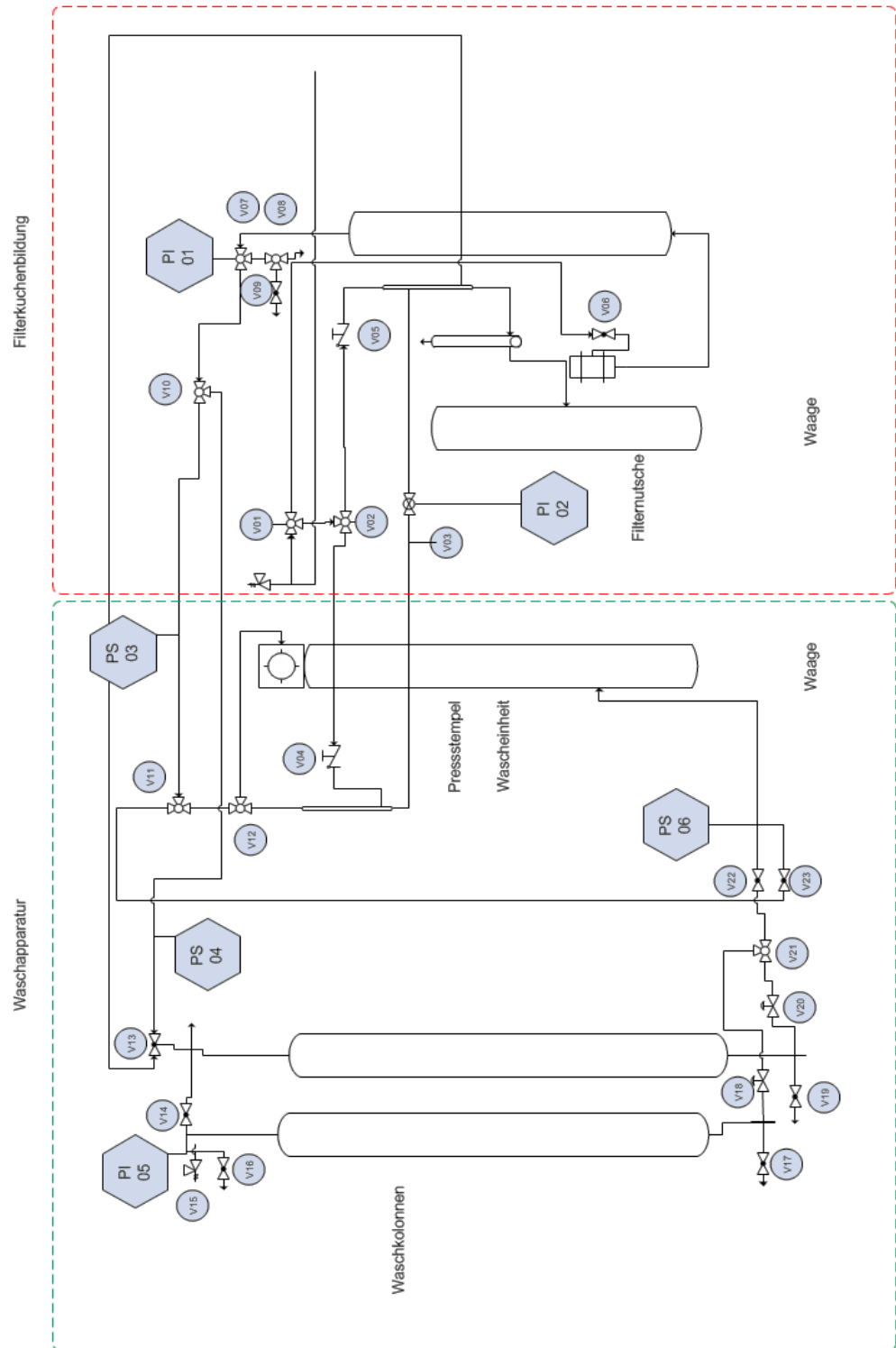
Strukturformel:	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>
Molare Masse:	86,18 g/mol
Reinheit	>98,5 %

## A5 Isooctan

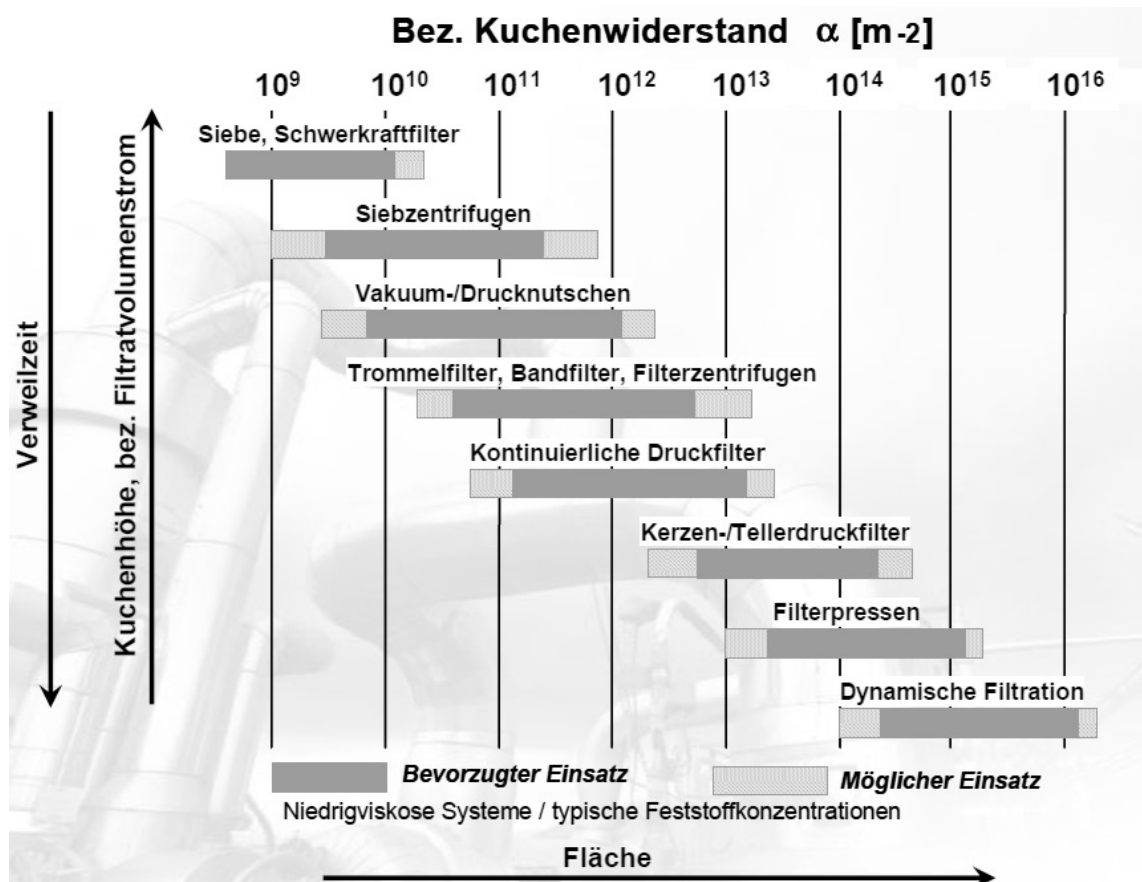
Strukturformel:	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH-CH <sub>2</sub> -C-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Molare Masse:	114,23 g/mol
Reinheit	>98,5 %

# ANHANG B

## B1 Anlagenschema



## B2 Anwendung der Filterapparatwahl nach ESSER [178]





# ANHANG C

## C1 Laserbeugung - Agglomeratbildung

Während der Partikelgrößenanalyse tritt bei dem Silan 111166 eine verstärkte Agglomeration auf. Für die Untersuchung muss die Umdrehungsgeschwindigkeit daher angepasst und zusätzlich Ultraschall verwendet werden (Abbildung A1).

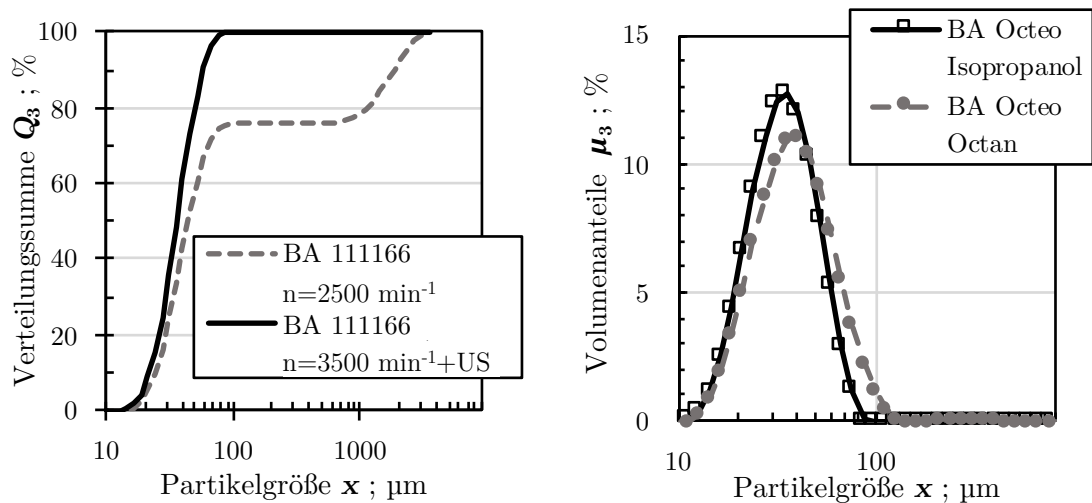


Abbildung A1 Agglomerationsverhalten

Die deutliche Doppel-S-Form der Partikelgrößenverteilung zeigt eine bimodale Verteilung bei geringerer Umdrehungsgeschwindigkeit. Eine Erhöhung bricht die Agglomerate, die Kurve bewegt sich nach links und erhält eine typische S-Form. Als Trägermedien bei der Silanisierung kommen Isooctan und Isopropanol zum Einsatz. Ein unpolares Lösungsmittel führt bei unpolaren Silanen dazu, dass sie sich während des Beschichtungsvorganges aufrichten und homogen nebeneinander anordnen. Somit erhält die Partikeloberfläche eine andere Struktur und Oberflächeneigenschaft. Bei geringer Umdrehungsgeschwindigkeit neigen diese Partikel stärker zur Agglomeration.

**C2 Morphologie - Messwerte**

Feststoff	Beschichtung	# Partikel	Zirkularität	Aspektverhältnis
-	-	-	-	-
DH	unbeschichtet	11403	0,829	0,601
	110781	12917	0,817	0,595
	180194	12426	0,829	0,602
	111166	10033	0,822	0,600
	9896	24996	0,823	0,587
	Octeo	15436	0,825	0,595
	F8261	10632	0,830	0,604
	111155	14584	0,826	0,609
	252555	22106	0,829	0,614
BA50	unbeschichtet	3436	0,913	0,818
	110781	2984	0,924	0,846
	180194	2567	0,933	0,865
	111166	3009	0,908	0,857
	9896	1670	0,948	0,828
	Octeo	1434	0,946	0,893
	F8261	1021	0,940	0,877
	111155	1541	0,921	0,846
	252555	2898	0,918	0,833

### C3 Spezifische Oberfläche – Beispielmessung

Die lineare Auftragung der adsorbierten Menge an Stickstoff über dem relativen Druck (Abbildung A2) zeigt beispielhaft die Messung von unbeschichtetem (DH) und beschichtetem (DH Octeo) Aluminosilikat.

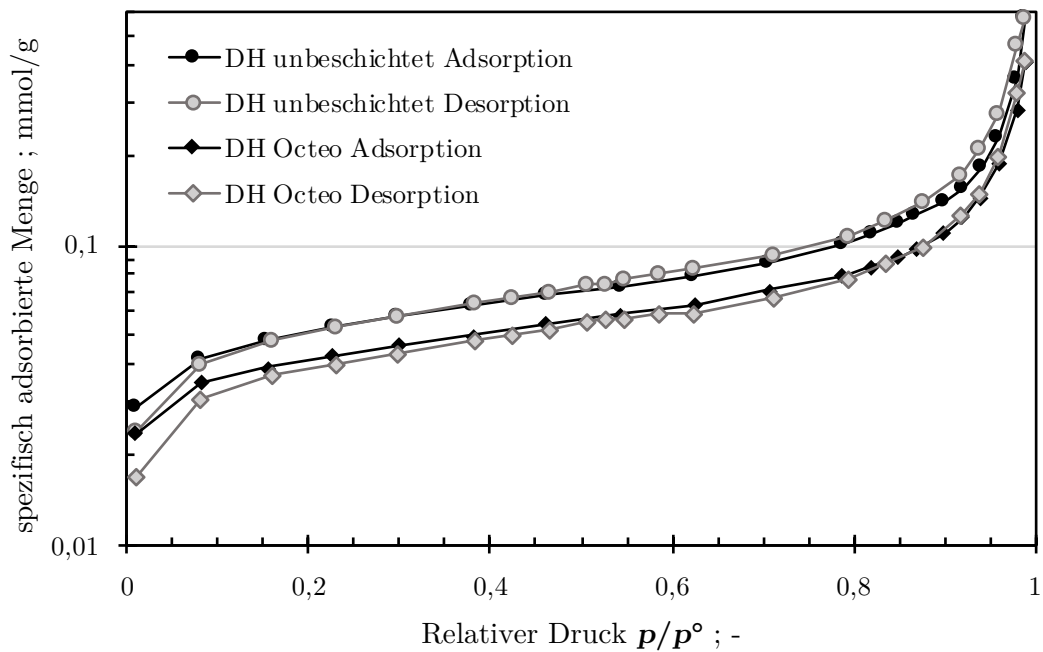


Abbildung A2 BET Isotherm Linear Plot

Geringe Unterschiede zwischen den beiden exemplarisch gewählten Stoffen sind erkennbar. Obwohl das Trägermaterial identisch ist, zeigt das beschichtete System (DH Octeo) geringere adsorbierte Mengen, sodass die gemessene spezifische Oberfläche kleiner ist. Es ist zu vermuten, dass Rauheiten und offene Poren an den Außenseiten der Partikel mit Silanen zugesetzt werden und die wirksame Oberfläche somit verringert wird. Da die Adsorptions- und Desorptionskurven aufeinander liegen, ist von einer Analyse mit geringer Streuung auszugehen.

Mit Hilfe der t-Plot-Methode nach HARKINS und JURA während der Mehrpunkt BET Messung können die innere und äußere Oberfläche miteinander verglichen

und der Anteil an Mikroporen abgeschätzt werden, solange diese zugänglich sind.

(Abbildung A3) zeigt dazu eine Beispielmessung.

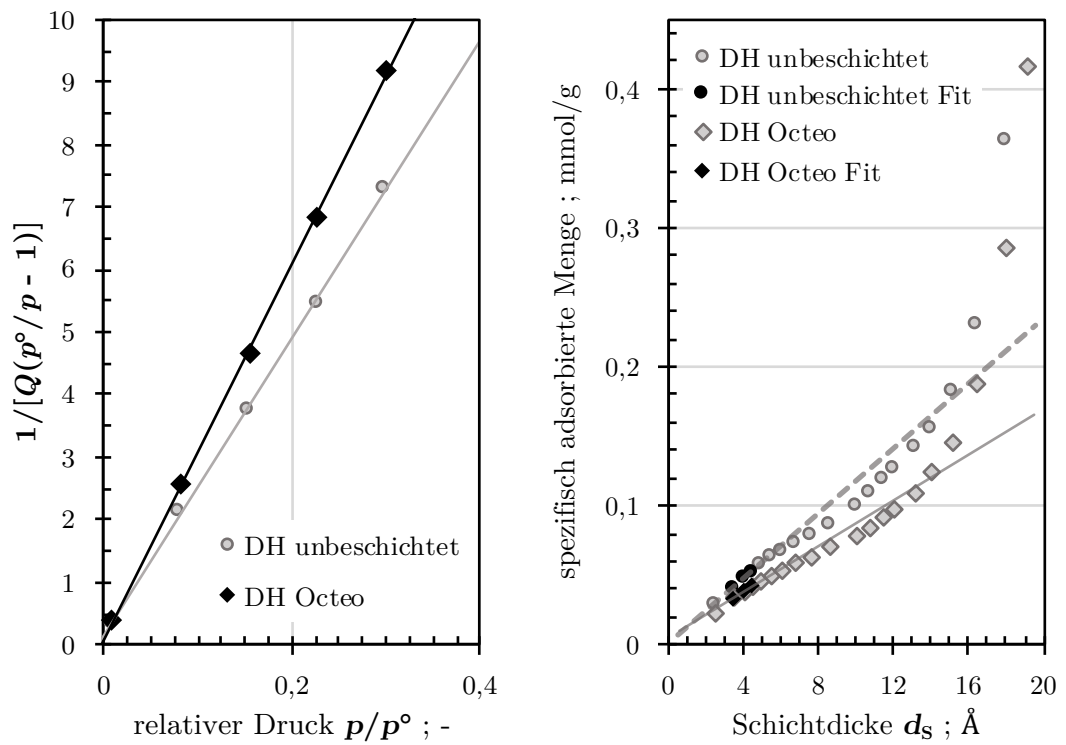


Abbildung A3 BET Oberfläche und t-Plot nach HARKINS und JURA

# ANHANG D

## D1 Grenzflächenrheologie - Messgeometrie

Geometrische Größen	Wert
$h_1 = h_2$	22,5 mm
$R_i$	34 mm
$R_a$	40 mm
Fläche der Grenzfläche:	1395 mm <sup>2</sup>
$2\alpha$	10°

## D2 Grenzflächenrheologie - Formelherleitung

DIN 53019-1 beschreibt die Strömung in einem Zylinder-Rotationsviskosimeter.

Analog dazu erfolgt die Berechnung der Strömung am Bikonus.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (D1)$$

Folgende Näherung des Fließfeldes wird angewandt (Couette-Typ):

$$\tau = \tau_{\text{rep}} = \frac{\tau_i + \tau_a}{2} \quad (D2)$$

$$\text{mit} \quad \tau_i = \frac{M}{2\pi \cdot R_i^2} \quad \tau_a = \frac{M}{2\pi \cdot R_a^2}$$

Daraus folgt:

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{M}{4\pi \cdot R_i^2} + \frac{M}{4\pi \cdot R_a^2} = \frac{M(R_a^2 + R_i^2)}{4\pi \cdot R_a^2 R_i^2} \quad (D3)$$

Schließlich berechnet sich die Grenzflächenviskosität mit:

$$\eta_s = \frac{M(R_a^2 + R_i^2)}{4\pi \cdot R_a^2 R_i^2 \dot{\gamma}} \quad (D4)$$

### D3 Grenzflächenrheologie - Messablauf

Zur Messung der Grenzflächenviskosität werden zuerst Kalibriermessungen der Anteilsviskositäten durchgeführt. Dabei wird zunächst die gesamte Messgeometrie mit der Flüssigkeit 1 (z. B. Wasser) gefüllt und ein Scherversuch (Anfahren von 16 Scherraten von  $0,1 \text{ s}^{-1}$  bis  $100 \text{ s}^{-1}$ ) durchgeführt. Danach wird analog dazu die gesamte Messgeometrie mit der Flüssigkeit 2 (z. B. Alkan) gefüllt und ebenfalls ein Scherversuch durchgeführt. Im Anschluss folgt der Scherversuch für die Messung der Kontaktviskosität. Beim „zero gapping“ wird der Bikonus langsam in die Messgeometrie eingefahren, bis dieser auf der Gas-Flüssig-Grenzfläche sitzt. Daraufhin wird die zweite Flüssigkeit eingefüllt, erneut geschert und das Drehmoment gemessen.

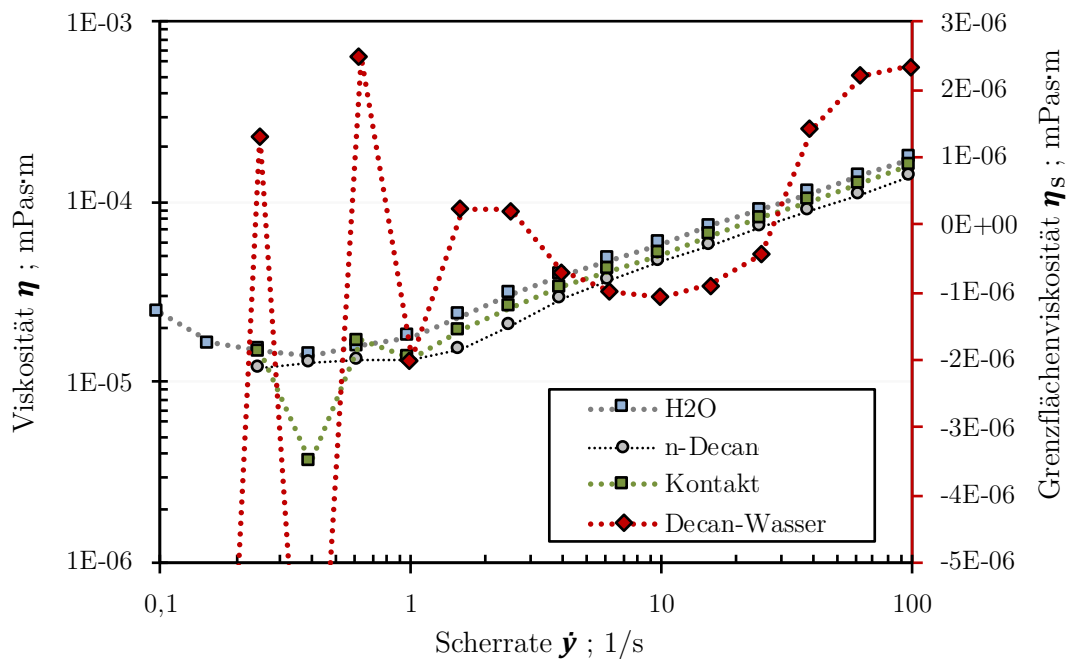


Abbildung A4 Bestimmung der Grenzflächenviskosität

Da ausschließlich der Widerstand der Grenzfläche gemessen werden soll, müssen alle anderen Widerstände (Anteilsviskositäten) vom Gesamtwiderstand (Kontaktviskosität) subtrahiert werden:

$$\eta_s = \eta_{s, \text{kontakt}} - \frac{\eta_{s, \text{kalib 1}} + \eta_{s, \text{kalib 2}}}{2} \quad (\text{D5})$$

#### D4 Grenzflächenrheologie - Kalibrierung

Der Hersteller definiert den Punkt des zero gapping so, dass beim Kontakt mit der unteren Flüssigkeit die nach unten wirkende Kapillarkraft mit der nach oben wirkenden Auftriebskraft im Gleichgewicht steht (Beispiel Abbildung A5).

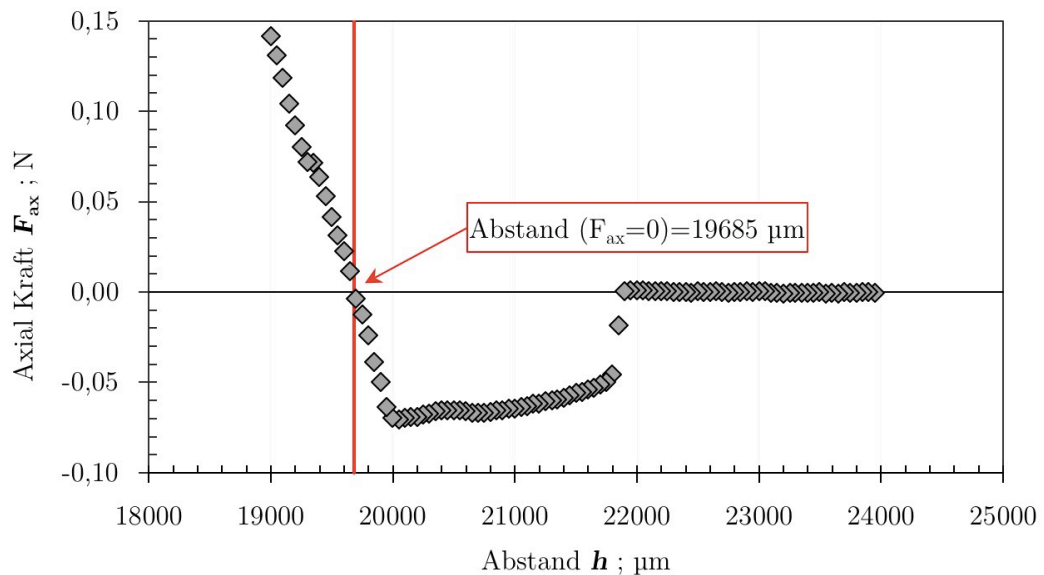


Abbildung A5 Kraft-Weg-Kurve / Bestimmung der Grenzflächenposition

Diese Annahme wird mit zwei Modellrechnungen überprüft.

#### Ansatz: Kräftegleichgewicht

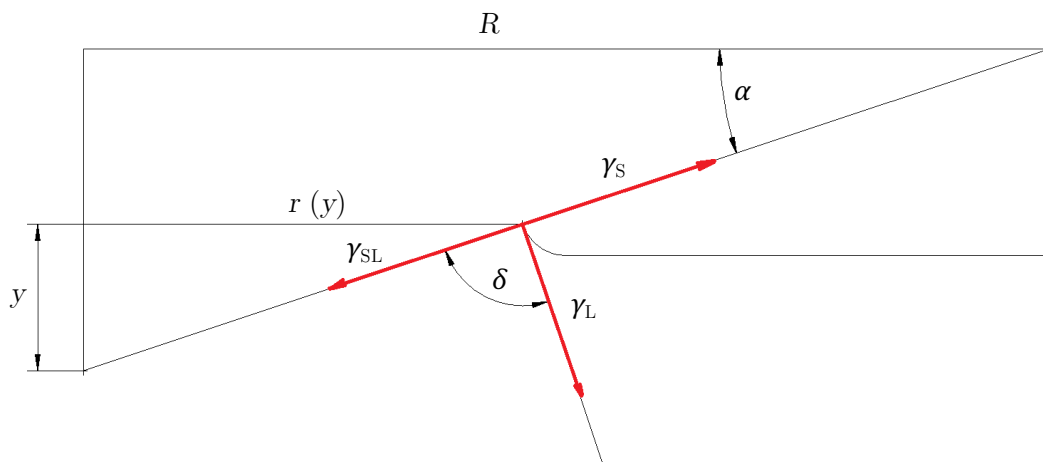


Abbildung A6 Skizze zum Kräftegleichgewicht am unteren Konus

Der Bikonus wird soweit in den Messbehälter gefahren, bis dieser die Grenzfläche berührt. An diesem Punkt wirkt die vertikale Kapillarkraft  $F_K$ .

$$F_k = [\sin \alpha \cdot \gamma_s - \sin \alpha \cdot \gamma_{sl} - \cos(\alpha + \delta) \gamma_l] 2\pi \frac{y}{\tan \alpha} \quad (D6)$$

Gleichzeitig steigt mit größer werdender Eintauchtiefe  $y$  die Auftriebskraft, welche der vertikalen Kapillarkraft entgegenwirkt:

$$F_a = V_{\text{Kegel}} \cdot \rho_w \cdot g = \frac{\pi y^3 g \rho_w}{3(\tan \alpha)^2} \quad (D7)$$

Dabei werden folgende Annahmen berücksichtigt. Die Ausdehnung des Meniskus wurde vernachlässigt und für die geometrischen Berechnungen wurde vom Dreiphasenpunkt ausgegangen. Die untere Flüssigkeit ist Wasser mit  $\gamma_L = 72 \text{ mN/m}$ . Der Kontaktwinkel zwischen Wasser und dem Bikonus (Edelstahl) ist  $\theta = 90^\circ$  [179]. Die zweite Flüssigkeit wurde noch nicht eingefüllt, daher existieren am Dreiphasenpunkt die Phasen Luft, Wasser und Edelstahl.

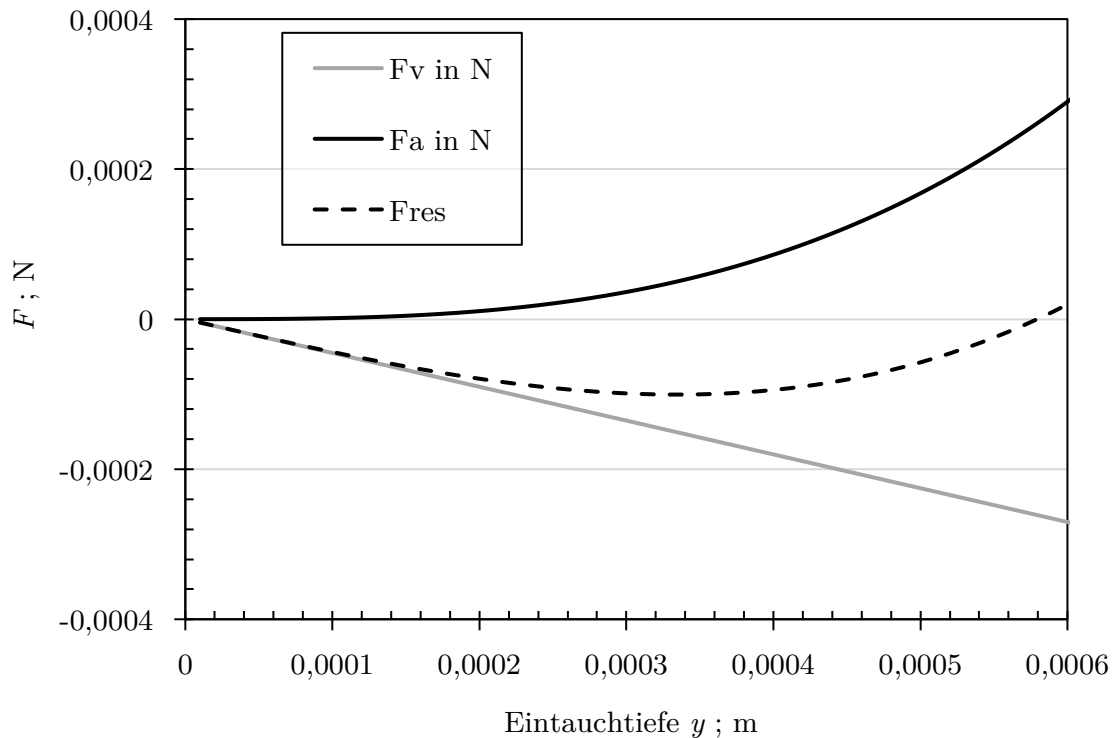


Abbildung A7 Kräftegleichgewicht am Bikonus



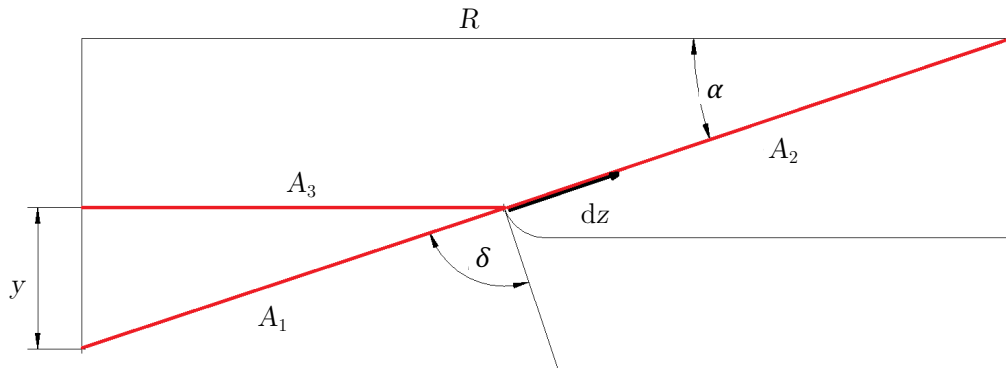
Ansatz: energetisches Gleichgewicht

Abbildung A8 Skizze zum energetischen Gleichgewicht an dem Konus

Beim energetischen Gleichgewicht wird davon ausgegangen, dass der Dreiphasenpunkt sich zum energetisch günstigeren Zustand verschiebt. Die Kapillarkraft zieht den Bikonus nach unten. Die drei Flächen in Abbildung A8 (Kreisringflächen und Kegelstumpfmantelflächen um den gesamten unteren Teil des Bikonus) sind:

- $A_1$ : Grenzfläche Wasser-Edelstahl  $\rightarrow$  nimmt zu
- $A_2$ : Grenzfläche Edelstahl-Luft  $\rightarrow$  nimmt ab
- $A_3$ : Grenzfläche Wasser-Luft, welche zerstört wird  $\rightarrow$  nimmt zu

Mit den Flächen in Abhängigkeit der Eintauchtiefe  $y$ :

$$A_1 = \pi \frac{y}{\tan \alpha} \cdot \sqrt{y^2 + \left(\frac{y}{\tan \alpha}\right)^2} \quad (\text{D8})$$

$$A_2 = \pi \left(R + \frac{y}{\tan \alpha}\right) \sqrt{\left(R - \frac{y}{\tan \alpha}\right)^2 + (h_{\max} - y)^2} \quad (\text{D9})$$

$$A_3 = \pi \left(\frac{y}{\tan \alpha}\right)^2 \quad (\text{D10})$$

Die Energie am Dreiphasenpunkt wird bei steigender Eintauchtiefe geringer:

$$W = \gamma_{sl} \cdot A_1 - \gamma_l \cdot A_3 + \gamma_s \cdot A_2 \quad (\text{D11})$$

Die vertikale Kapillarkraft  $F_y$  ist damit definiert als:

$$F_y = \sin \alpha \cdot \frac{dW}{dz} \quad \text{mit} \quad dz = \frac{dy}{\sin \alpha} \quad (\text{D12})$$

Die entgegengewirkende Auftriebskraft ist mit Gleichung (D7) gegeben.

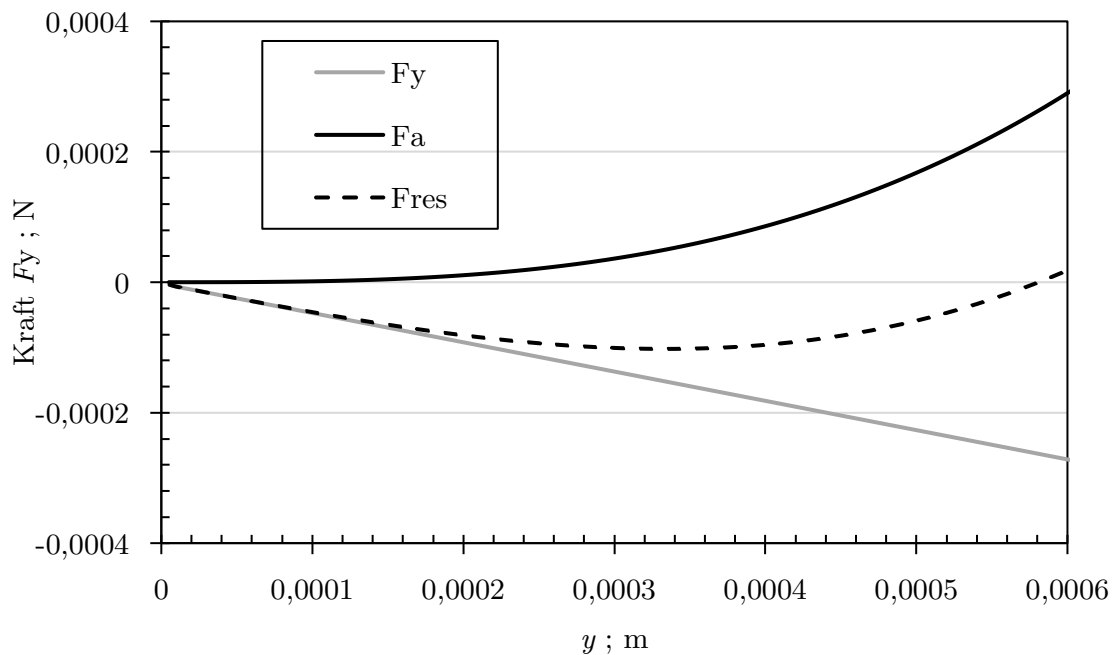


Abbildung A9 Energetisches Gleichgewicht

Sowohl der Kräftebilanz als auch der energetische Ansatz zeigen, dass das Kräftegleichgewicht bei einer Eintauchtiefe von  $y = 0,58$  mm erreicht ist. Die Grenzfläche befindet sich demnach nicht an der Außenkante des Bikonus. Die Auftriebskraft ist abhängig vom unteren Fluid und damit nicht konstant, was bedeutet, dass über dieses Kräftegleichgewicht die einzustellende Position nicht ermittelt werden kann. Die Eintauchtiefe wird daher im Vorfeld berechnet.

## D5 Grenzflächenrheologie - Flüssigkeitsspiegelerhöhung

Beim Eintauchen des Bikonus wird der Flüssigkeitsspiegel erhöht, weil dieser die Flüssigkeit verdrängt (Abbildung A10). Die Volumina I und II, definiert durch Gleichung D13 und D14, müssen demnach gleich groß sein.

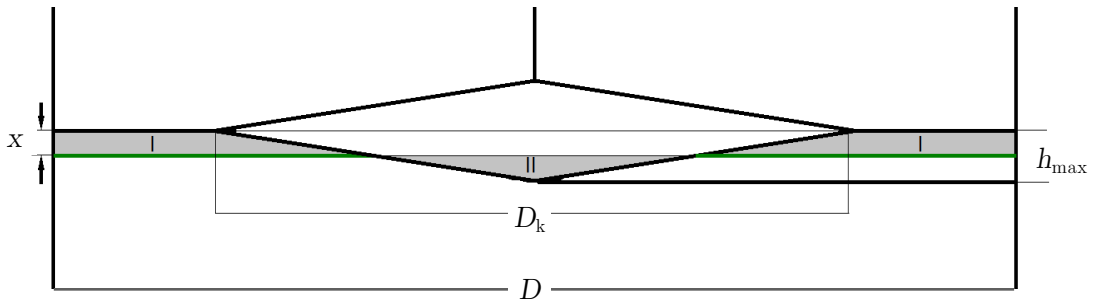


Abbildung A10 Skizze zur Berechnung der Flüssigkeitsspiegelerhöhung

$$V_{\text{I}} = x \pi \left[ \frac{D^2}{4} - \frac{1}{3} \left( \frac{D_k^2}{4} + \frac{D_k}{2} \left( \frac{h_{\text{max}} - x}{\tan \alpha} \right) + \left( \frac{h_{\text{max}} - x}{\tan \alpha} \right)^2 \right) \right] \quad (\text{D13})$$

$$V_{\text{II}} = \frac{1}{3} \pi \frac{(h_{\text{max}} - x)^3}{(\tan \alpha)^2} \quad (\text{D14})$$

Bei einem Wert für  $x = 712 \mu\text{m}$  sind die Volumina gleich groß. Damit muss der Konus um weitere  $712 \mu\text{m}$  eintauchen, um exakt an der Grenzfläche zu liegen. Gekoppelt mit den Erkenntnissen der Kräftegleichgewichte ergibt sich eine Anpassung für das Eintauchen bei dem vorliegenden Messgerät von:

$$\Delta s = 2,97 \text{ mm} - 0,58 \text{ mm} - 0,712 \text{ mm} = 1,678 \text{ mm}$$

Die zusätzlichen  $1,678 \text{ mm}$  Eintauchtiefe des Konus werden bei den Messungen berücksichtigt.

# ANHANG E

## E1 Kontaktwinkelmessung - Messzeitbestimmung

Um den **zeitlichen Einfluss** des Kontaktwinkels bei den gegebenen Bedingungen zu verdeutlichen, wird der Wasserkontaktwinkel mit erhöhtem Tropfenvolumen auf einer Glasplatte über einen Zeitraum von  $t = 10$  min beobachtet.

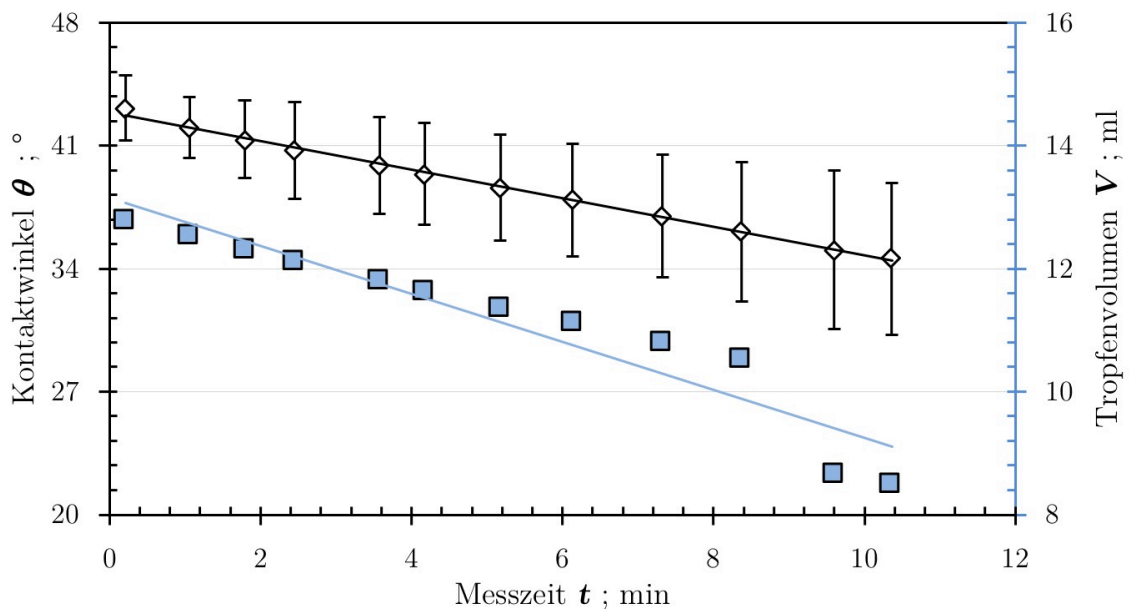


Abbildung A11 Zeitabhängigkeit des statistischen Kontaktwinkels

Dabei ist unter Standardbedingungen eine Abnahme des Kontaktwinkels um etwa  $\Delta\theta = 10^\circ$  zu vermerken. Der mittlere Kontaktwinkel beträgt nach 2 min  $40^\circ$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur zu findende Werten von etwa  $37\text{-}41^\circ$  [180]. Das kontinuierliche Sinken des Kontaktwinkels ist durch MELROSE [181] beschrieben. Ein Gleichgewicht kann für einige Systeme nicht gefunden werden, da es zur stetig fortschreitenden Spreitung kommt. Daher findet die Messwertaufnahme zur Vergleichbarkeit nach einem für den Anwendungszweck sinnvoll gewähltem Zeitraum statt.

## E2 Kontaktwinkelmessung - Konzentrationsbestimmung

Da eine Belegungsdichte der Silanmoleküle durch eine gegebene Vernetzung nur schwer abgeschätzt werden kann, wird eine Konzentrationsreihe der Beschichtung den Untersuchungen vorangestellt. Dazu werden Glasplatten in Silanlösungen mit unterschiedlichen Silankonzentrationen eingelegt und beschichtet. Zudem wird untersucht, ob eine Tropfenaufgabe der Silanlösung auf einen vorher abgegrenzten Bereich zu gleichen Ergebnissen führt.

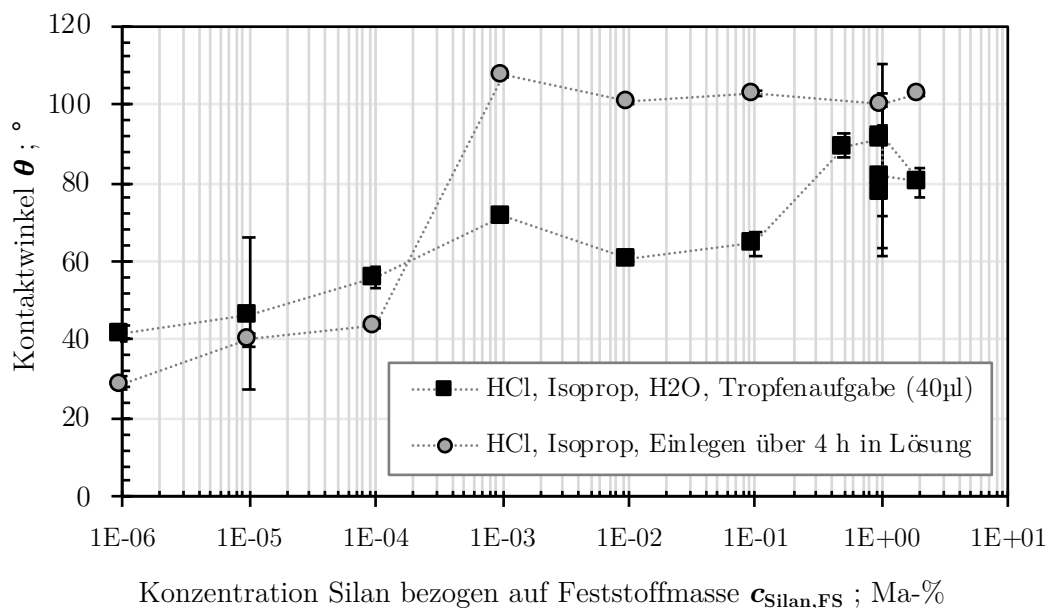


Abbildung A12 Kontaktwinkel bei Variation der Silankonzentration unter Normalbedingungen bei Aufgabe der Silanlösung als Tropfen ( $\square$ ) und mittels Einlegen der Glasplatten in eine Silanlösung ( $\circ$ )

Bezogen auf die zu benetzende Feststoffmasse zeigt sich eine konstant bleibende Beschichtung bei Bewertung über den Kontaktwinkel, ab  $c_{\text{Silan}} = 0,1 \text{ Ma-}\%$ , wenn die Glasplatten in die Silanlösung eingelegt werden. Die stärkeren Schwankungen bei Tropfenaufgabe lassen sich durch Transportvorgänge während der Trocknung und eine Multischichtbelegung begründen. Nach CASSIE und BAXTER [56] (vgl. Kapitel 2.4.2) ergibt sich der Kontaktwinkel in einem Mischsystem anteilig aus den Einzelphasen. Unter Annahme eines vorangegangenen punktuellen Wachstums (Pilzwachstums) kommt es zur Strukturierung der Oberfläche mit

---

einer inhomogenen Belegungsdichte der Silane. Auf der Oberfläche interagiert der aufgegebene Tropfen teilweise mit Silanmolekülen und teilweise mit der unbeschichteten Glasoberfläche. Der Kontaktwinkel steigt stetig mit dem Anteil an Silanfläche, bis die Silanmoleküle aufgebraucht sind und sich ein Konzentrationsgleichgewicht eingestellt hat. Ist die Oberfläche größtenteils bedeckt, so ändert sich der Kontaktwinkel nicht mehr, da dieser auf der beschichteten homogenen Phase gemessen wird. Das Einlegen der Glasplatten eignet sich daher wesentlich besser, um konstantere Werte zu erhalten.

# ANHANG **F**

## F1 Bestimmung der Oberflächenspannung von Fluiden

Die Grenzflächenspannungen werden wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben mit der WILHELMY Plattenmethode bestimmt. Tabelle F-1 zeigt die ermittelten Werte auch im Vergleich zu denen, die in der Literatur gefunden werden.

Tabelle F-1 Grenzflächenspannung zu Wasser nach der WILHELMY

Fluid	Grenzflächenspannung	Standardabweichung	Literatur
	in mN/m	in mN/m	in mN/m
n-Hexan	48,8	0,13	50,7 <sup>[182]</sup>
n-Octan	51,0	0,10	51,5 <sup>[182, 183]</sup>
Isooctan	47,8	0,18	53,8 <sup>[184]</sup>
n-Hexadecan	39,2	1,36	53,3 <sup>[182]</sup>
Silikonöl M3	41,0	0,48	-
Silikonöl B100	35,0	0,30	-

Vergleicht man die gemessenen Grenzflächenspannungen mit Werten aus der Literatur [182-184], so liegen die Messwerte unterhalb der Literaturwerte. Beispielsweise wird die Grenzflächenspannung zwischen Isooctan und Wasser mit 53,8 mN/m angegeben. Die eigenen Messungen ergeben 47,8 mN/m. Für die Berechnungen wird der Mittelwert gewählt. Die Messungen höherviskoser Silikonöle unterliegen stärkeren Fehlern, da beim Pipettieren der Flüssigkeiten Lufteinschlüsse entstehen, die vor der Messung nicht wieder entfernt werden können.