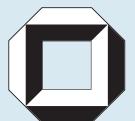


Jan Schlomach

Feststoffbildung bei technischen Fällprozessen

Untersuchungen zur industriellen Fällung
von Siliziumdioxid und Calciumcarbonat



Jan Schlomach

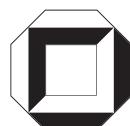
Feststoffbildung bei technischen Fällprozessen

Untersuchungen zur industriellen Fällung von Siliziumdioxid und Calciumcarbonat

Feststoffbildung bei technischen Fällprozessen

Untersuchungen zur industriellen Fällung
von Siliziumdioxid und Calciumcarbonat

von
Jan Schlomach



universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2006

Impressum

Universitätsverlag Karlsruhe
c/o Universitätsbibliothek
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de



Dieses Werk ist unter folgender Creative Commons-Lizenz
lizenziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>

Universitätsverlag Karlsruhe 2006
Print on Demand

ISBN 3-86644-024-3

Feststoffbildung bei technischen Fällprozessen

Untersuchungen zur industriellen Fällung von Siliziumdioxid und Calciumcarbonat

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
der Universität Fridericiana Karlsruhe (Technische Hochschule)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Jan Schlomach

geboren in Hannover

Tag des Kolloquiums: 20.3.2006

Referent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH) zwischen Juli 2000 und Juni 2005.

Zur Entstehung und zum Gelingen dieser Arbeit trugen viele bei, denen ich an dieser Stelle danken möchte:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind für seine Unterstützung und Förderung meiner Arbeit, für die wissenschaftlichen Freiheiten und das Vertrauen, das er mir bei der Durchführung meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates und das Interesse, das er an meiner Arbeit zeigte.

Der Degussa AG und insbesondere Herrn Dr.-Ing. Ralf Maus und Herrn Marcus Freyer möchte ich für die Förderung eines Teils meiner Arbeit danken.

Bei meinen Freunden und Kollegen möchte ich mich ganz herzlich für das schöne Arbeitsklima und die sehr gute Zusammenarbeit bedanken. Ich danke ihnen für die fröhlichen Stunden ausserhalb und innerhalb des Institutes sowie für die fruchtbaren fachlichen Diskussionen.

Ein besonderer Dank gebührt Frau Gisela Schimana für die Unterstützung bei allen administrativen Tätigkeiten. Herrn Lothar Eckart und den Herren aus der Werkstatt: Michael Wachter, Roland Nonnenmacher, Markus Keller, Markus Gschwind, Stefan Fink und Norbert Seel danke ich für ihr vorbildliches Engagement und der Unterstützung beim Bau der Versuchsanlage.

Mein herzlicher Dank gilt meinen Studien- und Diplomarbeitern, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben: Jens Buhmann, Tanja Petrakova, Claudia Lauer, Sebastian Zürcher, Markus Vetter, Tobias Kröner und Kerstin Quarch. Ich danke ihnen für ihr Engagement und die vielen fruchtbaren Diskussionen. Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Cengiz Özmetin, der im Rahmen des 38. Internationalen Seminars für Forschung und Lehre in Chemieingenieurwesen, Technischer und Physikalischer Chemie umfangreiche experimentelle Untersuchungen durchgeführt hat.

Zum Schluss möchte ich allen denen danken, die mich in den vergangenen Jahren unterstützt haben: Meinen Freunden für die schöne Zeit in Karlsruhe und vor allem meinen Eltern für ihre Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	V
1 Einleitung	1
1.1 <i>Bedeutung der Feststofferzeugung durch Fällung</i>	1
1.2 <i>Motivation und Zielsetzung</i>	2
1.3 <i>Wahl der Stoffsysteme</i>	3
2 Stand des Wissens und Theorien zur Feststoffbildung	5
2.1 <i>Einführung.....</i>	5
2.2 <i>Siliziumdioxid.....</i>	5
2.2.1 <i>Feststoffbildungstheorie</i>	5
2.2.2 <i>Zusammenfassung der Literatur.....</i>	7
2.2.3 <i>Fazit und offene Fragen.....</i>	14
2.3 <i>Calciumcarbonat.....</i>	15
2.3.1 <i>Feststoffbildungstheorie</i>	15
2.3.2 <i>Zusammenfassung der Literatur.....</i>	16
2.3.3 <i>Fazit und offene Fragen.....</i>	18
3 Experimentelle Untersuchungen.....	21
3.1 <i>Einführung.....</i>	21
3.2 <i>Versuchsaufbau und Durchführung</i>	21
3.3 <i>Ergebnisse – Siliziumdioxid</i>	24
3.3.1 <i>Vor dem Gelpunkt und Partikelbildungskinetik.....</i>	24
3.3.2 <i>Ergebnisse am Gelpunkt.....</i>	45
3.3.3 <i>Ergebnisse nach dem Gelpunkt</i>	50
3.3.4 <i>Feststoffeigenschaften</i>	61
3.3.5 <i>Einfluss ausgewählter Versuchsparameter auf den Fällprozess.....</i>	63
3.3.6 <i>Zusammenfassung</i>	68
3.4 <i>Experimentelle Untersuchungen – Calciumcarbonat</i>	69
3.4.1 <i>Fällung im Semibatchverfahren</i>	70
3.4.2 <i>Kontinuierliche Fällung in einer Mischdüse</i>	77
3.4.3 <i>Rheologie</i>	83
3.4.4 <i>Theoretische Überlegungen zur Fällung von Calciumcarbonat</i>	86
3.4.5 <i>Zusammenfassung</i>	94
4 Modellierung.....	97
4.1 <i>Einführung.....</i>	97
4.2 <i>Aggregatgröße.....</i>	97
4.3 <i>Aggregatstruktur</i>	109
4.3.1 <i>Modellierung</i>	109
4.3.2 <i>Simulationsergebnisse</i>	117
5 Zusammenfassung	147
5.1 <i>Zusammenfassung der Ergebnisse</i>	147
5.2 <i>Anwendungsmöglichkeiten der Ergebnisse</i>	150
Literaturverzeichnis	153

Anhang.....	165
A Stoffwerte und Berechnungsgrundlagen.....	165
A.1 <i>Siliziumdioxid</i>	165
A.1.1 Wasserglas.....	165
A.1.2 Festes gefälltes Silikat.....	169
A.2 <i>Schwefelsäure (100%)</i>	184
A.3 <i>Calciumcarbonat</i>	185
A.3.1 Allgemeine Daten zu den Modifikationen	185
A.3.2 Carbonatgleichgewicht.....	185
A.3.3 Aktivitätskoeffizienten	188
A.3.4 Löslichkeiten der einzelnen Modifikationen des Calciumcarbonats.....	190
A.3.5 Keimbildung und Wachstum.....	190
B Experimentelles.....	197
B.1 <i>Versuchsdurchführung und Aufbau</i>	197
B.1.1 Versuchsaufbau	197
B.1.2 Versuchsdurchführung	202
B.1.3 Gefriertrocknung	205
B.2 <i>Untersuchungen zur Polymerisierung im Batchversuch</i>	206
C Messtechnik.....	209
C.1 <i>Dynamische Lichtstreuung</i>	209
C.2 <i>Statische Lichtstreuung</i>	214
C.3 <i>Rheologische Untersuchungen</i>	217
D Versuchsdaten.....	223
D.1 <i>Experimentelle Daten – Siliziumdioxid</i>	223
D.1.1 Versuchsergebnisse zur Polymerisierung im Batchversuch.....	225
D.1.2 Versuchsdaten vor dem Gelpunkt	227
D.1.3 Versuchsdaten am Gelpunkt.....	228
D.1.4 Versuchsdaten nach dem Gelpunkt	231
D.1.5 Feststoffeigenschaften.....	238
D.2 <i>Experimentelle Daten – Calciumcarbonat</i>	240
D.2.1 Versuchsübersicht	240
D.2.2 Semibatch-Prozessführung.....	241
D.2.3 Kontinuierliche Fällung in der Mischdüse	246
D.2.4 Spezifische Oberfläche und Sorptionsisothermen.....	259
E Modellierung.....	261
E.1 <i>Ergänzungen zur Modellierung der Aggregation</i>	261
E.2 <i>Ergänzungen zur Modellierung der Aggregatstruktur</i>	263
E.2.1 Fraktale Aggregate	263

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	Fläche	[m ²]
A	Konstante im Arrhenius-Ansatz	[1/s]
A(c)	Hamaker-Konstante	[J]
A _s	Konstante (Solvatationswechselwirkung)	[J/m ²]
a _i	Amplitude des elektrischen Felds	[V/m]
a _i	Aktivität des Ions i	[mol/l]
a _m	Ionisierung Monomer	[-]
a _P	Ionisierung Polymer	[-]
B	Konstante im Arrhenius-Ansatz	[-]
B(x _{red.})	Korrekturfaktor	[-]
dot{B}_{i,j}	Konstante der Bromley Korrelation	[-]
dot{B}_{hom}	homogene Keimbildungsrate	[1/m ³ ·s]
B ₊₋	Interaktionsparameter nach Bromley	[-]
c	molare Konzentration	[mol/l]
C	Konstante im Oswald-de Waele Modell	[Pa·s ⁿ]
c _p	spezifische Wärmekapazität	[J/kg·K]
d	Abstand zweier Primärpartikel	[m]
D	Diffusionskoeffizient	[m ² /s]
d _f	fraktale Dimension	[-]
d _s	Oberflächenfraktalität	[-]
E(k,t)	elektrisches Feld	[V/m]
E _{DR}	Aktivierungsenergie	[J/mol]
F	Keimgrößenverteilung	[1/m]
F	Funktion (Bromley Korrelation)	[mol/l]
F	Kraft	[N]
G	Wachstumsrate	[m/s]
g(r)	Partikelkorrelationsfunktion	[-]
g(r _{ch,min.})	Vernetzungsdichtefunktion	[-]
g ⁽¹⁾ (τ)	Autokorrelationsfunktion erster Ordnung	[-]
Δg	Differenz zweier chemischer Potentiale	[J/mol]
ΔG	Enthalpiedifferenz	[J/mol]
G _s	Schubmodul	[N/m ²]
h	Höhe	[m]
i	Anzahl der Primärpartikel im Aggregat	[-]

I	Ionenstärke	[mol/l]
$I(k,t)$	Intensität	[W]
k	Betrag des Wellenvektors / Übertragungsvektors	[1/m]
k	Konstante im Cross Modell	[\cdot]
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	[$m^6/mol\cdot s$]
\vec{k}	Wellenvektor / Übertragungsvektor	[1/m]
k_{DR}	Ablöserate, Ablösewahrscheinlichkeit	[1/s]
k_f	Vorfaktor	[\cdot]
K	Konstante im Carreau Modell	[\cdot]
K	Permeabilität	[m^2]
K_i	Gleichgewichtskonstante	[ppm]
KS	Kontaktstellenanzahl	[\cdot]
$K_{sto\beta}$	Stoßparameter	[m]
\dot{K}_R	Keimbildungsrate	[1/ $m^3\cdot s$]
l	Konstante (Solvatationswechselwirkung)	[m]
L	Knotenzahl (Rheologie, im Cross – Modell)	[\cdot]
L	Löslichkeit	[ppm]
m	Exponent im Carreau Modell	[\cdot]
M	Masse	[kg]
\tilde{M}	Molmasse	[g/mol]
M_R	Drehmoment	[Nm]
n	Anzahldichte	[1/ m^4]
n	Exponent im Cross-Modell	[\cdot]
n	Exponent im Oswald-de Waele Modell	[\cdot]
n	Silanolzahl	[1/ m^2]
n_i	Anzahlkonzentration in Größenklasse i	[1/ m^3]
n_m	Brechungsindex	[\cdot]
N	Anzahl der Listenplätze im Aggregationsmodell	[\cdot]
\dot{N}	Stoffmengenstrom	[mol/s]
P	Aggregationswahrscheinlichkeit	[\cdot]
Δp_M	Druckdifferenz	[N/ m^2]
q_0	Anzahldichtverteilung	[1/m]
q_3	Volumendichteverteilung	[1/m]
Q_3	Summendichteverteilung	[\cdot]
r	Radius	[m]
r	dimensionslose Länge im Aggregat	[\cdot]
\vec{r}	Ortsvektor	[m]

R	Länge im Aggregat	[m]
R_g	Trägheitsradius	[m]
S	Übersättigung	[-]
Sh	Sherwood-Zahl	[-]
t	Zeit	[s]
T	Temperatur	[K] bzw. [°C]
t_M	Mikromischzeit	[s]
u	Massenbruch	[-]
v	spezifisches Volumen (Sorptionsisotherme)	[cm³/g]
V	Potential	[J]
V	Volumen	[m³]
\dot{V}	Volumenstrom	[m³/s]
V_m	Molvolumen	[mol/m³]
V_R	Reaktorvolumen	[m³]
w	Geschwindigkeit	[m/s]
W	Stabilitätsfaktor	[-]
x	Partikeldurchmesser	[m]
X	dimensionsloser Durchmesser	[-]
$x_{\text{red.}}$	reduzierter Abstand	[-]
z	Verhältnis	[-]
z_i	Ladungszahl des Ions i	[-]
Z	Zeldovich-Faktor	[-]

Griechische Buchstaben

α	Winkel	[-]
$\dot{\alpha}$	Winkelgeschwindigkeit	[1/s]
β	Kollisionsfrequenz	[m³/s]
β	Stoffübergangskoeffizient	[m/s]
β_{quer}	Exponentielfaktor	[1/s]
β_{st}	Stoßfaktor	[1/s·m²]
ε	spezifischer Energieeintrag	[W/m³]
γ	Deformation	[-]
$\dot{\gamma}$	Scherrate	[1/s]
γ_i	Aktivitätskoeffizient des Ions i	[-]
ϕ	Volumenanteil	[-]
η	Viskosität	[kg/m·s]
η_0	obere Scherviskosität	[kg/m·s]
η_∞	untere Scherviskosität	[kg/m·s]

κ	reziproke Debeye Länge	[1/m]
λ	Wellenlänge	[m]
λ	Exponent in der Kollisionsfrequenz	[-]
λ_k	Konstante	[m]
μ	chemisches Potential	[J/mol]
μ	Moment (Modell nach Koppel, Autokorrelationsfunktion)	[-]
ν	kinematische Viskosität	[m ² /s]
ν	stöchiometrischer Koeffizient	[-]
θ_s	Streuwinkel	[-]
ρ	Dichte	[kg/m ³]
$\rho_v(r)$	Volumenladungsdichte	[1/m ³]
σ	Standardabweichung	[-]
σ	Oberflächenladungsdichte	[C/m ²]
σ	Oberflächenspannung	[N/m]
τ	Schubspannung	[N/m ²]
τ	Zeit (relativ) in Autokorrelationsfunktion	[s]
ξ	Abstand (Platte-Platte Rheometer)	[m]
ξ	Korrelationslänge	[m]
ζ	Reibungsbeiwert	[-]

Tiefgestellte Zeichen

50	Median
r	Ordnungsgrad Moment
k	Ordnungsgrad Moment
s	Schalenzahl

Hochgestellte Zeichen

*	Gleichgewicht
(1)	1. Ordnung
(2)	2. Ordnung

Abkürzungen

a	aktivitätsbezogen
ACC	Amorphes Calciumcarbonat
agg.	Aggregate
c	Kollision
C	Cross
ch	chemisch, materiell
diff	diffusionslimitiert

DLA	diffusionslimitierte Aggregation
el.	elektrostatisch
ein	einbaulimitiert
g	Trägheit
h	hydrodynamisch
homog.	homogen
int	intrinsisch
is	Schalenzahl
K	Keim
KS	Kontaktstellen
l	flüssig
m	Monomer
min.	minimal
OF	Oberfläche
P	Primärpartikel
p.m.c.	primäres Minimum
RLA	reaktionslimitierte Aggregation
s	fest
s.m.c.	sekundäres Minimum
solv.	Solvatation
th	theoretisch
vdW	van der Waals

Universelle Konstanten

e	Elementarladung	$1,6022 \cdot 10^{-19}$ C
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante Wasser	78,5
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum	$8,85 \cdot 10^{-12}$ A·s/(V·m)
F	Faraday Konstante	96485 C/mol
$h\nu$	Planck'sche Konstante	$2,1 \cdot 10^{-18}$ J
k_b	Boltzmann-Konstante	$1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K
N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23}$ 1/mol
\tilde{R}	ideale Gaskonstante	8,314 J/(mol·K)

1 Einleitung

1.1 Bedeutung der Feststofferzeugung durch Fällung

Die Erzeugung von Feststoffen durch Fällungsreaktionen wird schon seit Jahrhunderten eingesetzt. Die Aufbereitung von Erzen und die Reinigung von Abwässern durch die Ausfällung von schwerlöslichen Metallsalzen zum Teil auch zur Rückgewinnung wertvollen Produktes sind wichtige Anwendungsbeispiele. In den letzten einhundert Jahren hat aber auch die industrielle Erzeugung von Massenprodukten und von hochwertigen Spezialchemikalien durch Fällprozesse eine große Bedeutung erlangt, da im Gegensatz zur Kühlungs- oder Verdampfungskristallisation dieser Stoffe eine große Raum-Zeit-Ausbeute erzielt werden kann. Die Fällung ist dabei immer als ein eigener Prozessschritt zu verstehen, dem diverse Aufbereitungsprozesse wie Trocknungs- und Produktkonditionierungsschritte nachgeschaltet sind. Eingeschlossen in diesen großen Bereich der verfahrenstechnischen Produkterzeugung sind sowohl amorphe als auch kristalline Produkte.

In Abhängigkeit vom Einsatzzweck des Feststoffs sind bestimmte Produktqualitäten gefragt. Für die Reinigung von Flüssigkeiten durch Adsorptionsvorgänge ist zum Beispiel eine große spezifische Oberfläche bedeutsam. Bei der Herstellung von Farbpigmenten wird eine spezielle Partikelgröße von etwa 600 nm angestrebt, um die Deckkraft der Farbe zu erhöhen. Vom produktionstechnischen Standpunkt aus betrachtet, wird die Entfeuchtung von Filterkuchen mit abnehmender Partikelgröße jedoch auch deutlich schwieriger und zudem nimmt die Staubigkeit des Endproduktes zu.

Zur gezielten Einstellung von definierten Produktqualitäten für den Anwender und zur wirtschaftlichen Produktion ist eine gute Kenntnis der ablaufenden physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Feststoffbildung sehr wichtig, da die eingestellten verfahrenstechnischen Parameter während der Fällung in komplexer Weise mit den Eigenschaften des Endproduktes zusammenhängen können. Aufgrund der oftmals sehr schnell ablaufenden Feststoffbildungssprozesse ist deren Untersuchung in vielen Fällen nur sehr eingeschränkt möglich. Der prinzipielle Ablauf eines Fällprozesses ist schematisch in Bild 1.1.1 dargestellt.

Nach der Vermischung der Edukte A und B wird die resultierende Übersättigung durch Keimbildung und Wachstum abgebaut. Die so entstandenen Primärstrukturen können in kolloidal instabilen Systemen aggregieren und in einigen Fällen mehr oder weniger stabile Gelstrukturen ausbilden. Das gebildete Gel muss dabei nicht permanent sein, sondern kann je nach Ausgangskonzentration und Betriebsparametern wie Temperatur und pH-Wert als intermediärer Zustand bei der Fällung auftreten.

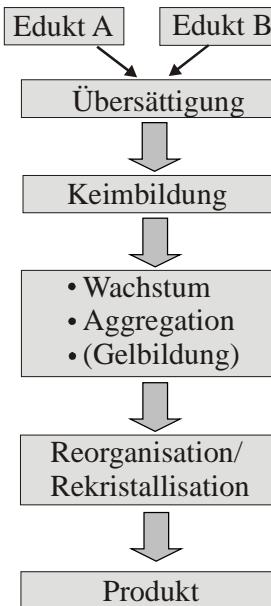


Bild 1.1.1 Schematischer Ablauf eines typischen Fällprozesses

Nach einer möglichen Reorganisation dieser Strukturen, in kristallinen Systemen ist auch ein Modifikationswechsel oder eine Rekristallisation möglich, wird das Endprodukt meistens in Form einer wässrigen Suspension gewonnen (KIND, 2002).

1.2 Motivation und Zielsetzung

Die in Bild 1.1.1 ablaufenden Vorgänge bei der Feststoffentstehung in verfahrenstechnischen Prozessen hängen in komplexer Weise von den Eigenschaften des Stoffsystems und den Betriebsparametern des Fällprozesses ab. Für technisch relevante Stoffsysteme sind die wissenschaftlichen Grundlagen in den meisten Fällen bekannt und ausreichend dokumentiert. Die Kenntnis des Zusammenhangs zwischen den stoffspezifischen Grundlagen und der technischen Feststofferzeugung ist jedoch mangelhaft und oftmals wenig verstanden.

Ziel dieser Arbeit ist es demnach, einen Beitrag dazu zu leisten, diese beschriebene Lücke zu schließen.

Mit der Information über diese Zusammenhänge ist es möglich, gezielt auf anwenderspezifische Wünsche einzugehen und die Qualität des Endproduktes zu beeinflussen. Im einzelnen besteht Untersuchungsbedarf im Hinblick auf die Primärpartikelbildung, die Aggregation dieser Primärteilchen und die zeitliche Veränderung der gebildeten Aggregate für einen technischen Fällprozess.

Weiterhin wird angestrebt, bekannte Modelle für die jeweiligen Teilprozesse der Feststoffbildung auf der Basis von experimentellen Ergebnissen zu modifizieren oder falls erforderlich neue Modelle aufzustellen. Nach deren Validierung ergänzen Simulationsrechnungen die experimentellen Untersuchungen und erweitern das Verständnis der Feststoffentstehung.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit bilden Untersuchungen bei einem technisch relevanten Stoffsystem aus der Gruppe der amorphen Fällungsprodukte. Ein kristallines Systeme dient zur Beurteilung der Übertragbarkeit der erhaltenen Ergebnisse auf andere Fällungsprodukte. Auf die Auswahl der Stoffsysteme wird in einem nachfolgenden Kapitel kurz eingegangen. In Kapitel 2 wird der heutige Stand des Wissens zu Theorie der Feststoffbildung bei diesen beiden Modellsystemen kurz diskutiert. Anhand der ablaufenden Teilprozesse werden die wichtigsten Literaturstellen zusammenfassend vorgestellt. Die Präsentation der experimentellen Ergebnisse zur Feststoffbildung für eine industrielle Prozessführung erfolgt in Kapitel 3. Die Modellierung des Aggregationsprozesses mit dem Schwerpunkt Feststoffstruktur und Reorganisation der Aggregatstruktur wird in Kapitel 4 diskutiert. In der Zusammenfassung in Kapitel 5 erfolgt eine vergleichende Darstellung der Feststoffbildungstheorie für beide Modellsysteme.

1.3 Wahl der Stoffsysteme

Die Kriterien für die Auswahl der Modellstoffsysteme basieren auf deren Bedeutung, sowohl für den Endverbraucher als auch für verfahrenstechnische Prozesse. Zudem sollen die Hersteller ein Interesse an einer möglichen Erweiterung der Nutzungsmöglichkeiten der gewählten Stoffe durch gezielte Einstellung neuer Produktqualitäten haben. Gleichzeitig sollen die beiden Stoffsysteme ein möglichst breites Spektrum an typischen Fällprodukten repräsentieren. Weiterhin sollen die Edukte einfach zu beschaffen und gesundheitlich möglichst unbedenklich sein. Auf dieser Basis wurden als Modellsysteme Siliziumdioxid und Calciumcarbonat für die Untersuchung der Feststoffbildung bei technischen Fällprozessen ausgewählt. Siliziumdioxid soll die Gruppe der Metalloxide wie zum Beispiel auch Titandioxid und die Reaktionsfällung repräsentieren. Die Fällungskristallisation und die große Gruppe der kristallinen Produkte wird durch Calciumcarbonat vertreten.

Synthetisches Siliziumdioxid kann nach dem Herstellungsverfahren grob in zwei Gruppen eingeteilt werden. Durch Flammpyrolyse erzeugtes Produkt, auch bekannt unter dem Markennamen Aerosil der Degussa AG, zeichnet sich zum Beispiel durch eine hohe chemische Reinheit aus. Im Gegensatz zur Fällungskieselsäure, die im Nassverfahren hergestellt wird, sind jedoch die Herstellungskosten deutlich höher. Einen Überblick über die ausgesprochen breiten Anwendungsmöglichkeiten der Fällungskieselsäuren vermittelt Tabelle 1.3.1.

Fällungskieselsäuren werden hauptsächlich von der Degussa AG und der Rhodia SA produziert. Abhängig von den Produkteigenschaften ergeben sich auch spezifische Anwendungsmöglichkeiten. Wichtig sind hierbei die Partikelgröße, die innere Oberfläche, die spezifische Oberfläche und die Oberflächenbeschaffenheit (hydrophob oder hydrophil), die oftmals in nachfolgenden Prozessschritten eingestellt wird.

Tabelle 1.3.1 Anwendungsmöglichkeiten von gefällter Kieselsäure

Kunststoffindustrie	Papierindustrie / Farben/ Coatings
Antiblockierungsmittel in PVC	Druckfarben
Klebstoffe, aktiver Füllstoff für Silikonkautschuk	Verdickungsmittel, Fließhilfsmittel
Entschäumer	Beschichtungen für Inkjetpapiere
Gummi- und Kunststoffhilfsmittel	Verbesserung der Textur
Kosmetik-/Pharma-/Nahrungsmittelindustrie	
pharmazeutischer Hilfsstoff	Pflanzenschutzmittel
Futtermittel	Adsorptionsmittel
Gewürze	Mineralölentschäumer, Feuerlöschmittel
Milchersatzstoff	Reinigungsmittel
Futtermittelzusatzstoff	Flüssigkeitsaufnahme

Calciumcarbonat wird entsprechend des Herstellungsverfahrens in synthetisches bzw. gefälltes (PCC = precipitated calcium carbonate) und in natürliches Calciumcarbonat, welches im Bergbau gewonnen wird, eingeteilt. Eine Auswahl an Anwendungsmöglichkeiten ist in Tabelle 1.3.2 aufgeführt.

Tabelle 1.3.2 Anwendungsbereiche von Calciumcarbonat

Kunststoffindustrie	Papierindustrie / Farben/ Coatings
PVC	Erhöhung der Viskosität von Farben und Lacken
Füllstoff zur Verbesserung der Polymerisierungseigenschaften	Verbesserung der Deckkraft
Polyurethane, Polysulfide	Verbesserung des Glanzes und der Glätte von Papier
Verbesserung der Festigkeit	Schleifpaste in Reinigungsmitteln in Zigarettenpapier zur Kontrolle der Abbrandrate
Kosmetik-/Pharma-/Nahrungsmittelindustrie	
Gesichtspuder und Duftstoffträger	Dichtungsmittel
Sonnencreme	Zementindustrie, Mörtel, Backsteine
zur Neutralisation von natürlichen Säuren in Nahrungsmitteln	Füllstoff in Bleistiften, Streichhölzer
Filtrationshilfsmittel	Straßenbau
Calciumquelle (Pharma)	Wasseraufbereitung und Abfallbehandlung
Tablettenfüllstoff	Rohstoff in der Glasindustrie
in Kaugummi und Zahnpasta	

Calciumcarbonat wird sowohl in Verbraucherprodukten als auch in der verfahrenstechnischen Industrie eingesetzt. Neben den bereits genannten Produkteigenschaften wie Partikelgröße und Oberfläche spielt bei diesem Material auch die Kristallmodifikation eine Rolle für den Anwender. Die Herstellung von kleinen runden Vateritpartikeln ist zum Beispiel wichtig für die Beeinflussung des rheologischen Verhaltens von Kunststoffen und Farben, während zur Anwendung in Schleifpasten die Produktion von eckigen Calcitpartikeln angestrebt wird.

2 Stand des Wissens und Theorien zur Feststoffbildung

2.1 Einführung

Aufgrund der weiten Verbreitung und einer Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten der beiden Stoffsysteme Siliziumdioxid und Calciumcarbonat gibt es in der Literatur eine fast unüberschaubare Menge an Arbeiten. Die im folgenden zitierte Literatur kann daher nicht vollständig sein, sondern soll nur einen Überblick über die wichtigsten Publikationen auf diesem Gebiet vermitteln.

Zunächst wird für die beiden Stoffsysteme jeweils eine detaillierte Theorie zur Feststoffbildung aufgestellt, wie sie sich aus Literaturbetrachtungen und eigenen Arbeiten ergibt. Zum besseren Verständnis der ablaufenden Vorgänge ist hierbei vor allem die Unterteilung in Teilprozesse wichtig. Diese Hypothesen für die chemisch-physikalisch Einzeltorgänge ergeben zusammen ein Theoriegebäude für die Feststoffentstehung. Nachfolgend wird für diese Hypothesen ein zusammenfassender Überblick über die relevanten Literaturstellen vermittelt. Bei der Vorstellung der experimentellen Ergebnisse und der Modellierung der Teilprozesse wird dann vertiefend auf die entsprechenden Publikationen eingegangen.

2.2 Siliziumdioxid

2.2.1 Feststoffbildungstheorie

Industriell erfolgt die Erzeugung von gefällter Kieselsäure vorwiegend im Semibatchverfahren. Aus diesem Grund wird diese Verfahrensvariante in der hier vorliegenden Arbeit verwendet. Für diese Prozessführung ist die Feststoffbildung in Bild 2.2.1 dargestellt, welches als grundlegende Arbeitstheorie für alle Untersuchungen gelten soll. Natriumsilikat (Wasserglas) und Schwefelsäure werden kontinuierlich einem Rührreaktor bei konstantem basischen pH-Wert und konstanter Temperatur zugeführt. Als Vorlage wird eine Mischung aus Wasser und Natriumsilikat verwendet, um lokale Schwankungen des pH-Wertes zu Beginn des Fällprozesses zu puffern.

Die monomere Kieselsäure kondensiert zunächst zu Dimeren und dann zu löslichen durch Wassermoleküle stabilisierten Oligomeren (Polyanionensäuren). Oberhalb eines Polymerisierungsgrades von ca. 40 (ILER, 1979), was einem Polymerdurchmesser von etwa 2,5 nm entspricht, verdichten sich die Polymere aufgrund intramolekularer Kondensationsreaktionen zu festen Keimen bzw. Partikeln. Die Partikel wachsen nur bis zu einer Größe von etwa 15 bis 40 nm an. Es entstehen immer neue Teilchen. Die weitere Zufuhr von Reaktanden bewirkt das Überschreiten der kritischen Koagulationskonzentration dieser Primärstrukturen, so dass es zu Aggregationsvorgängen kommt.

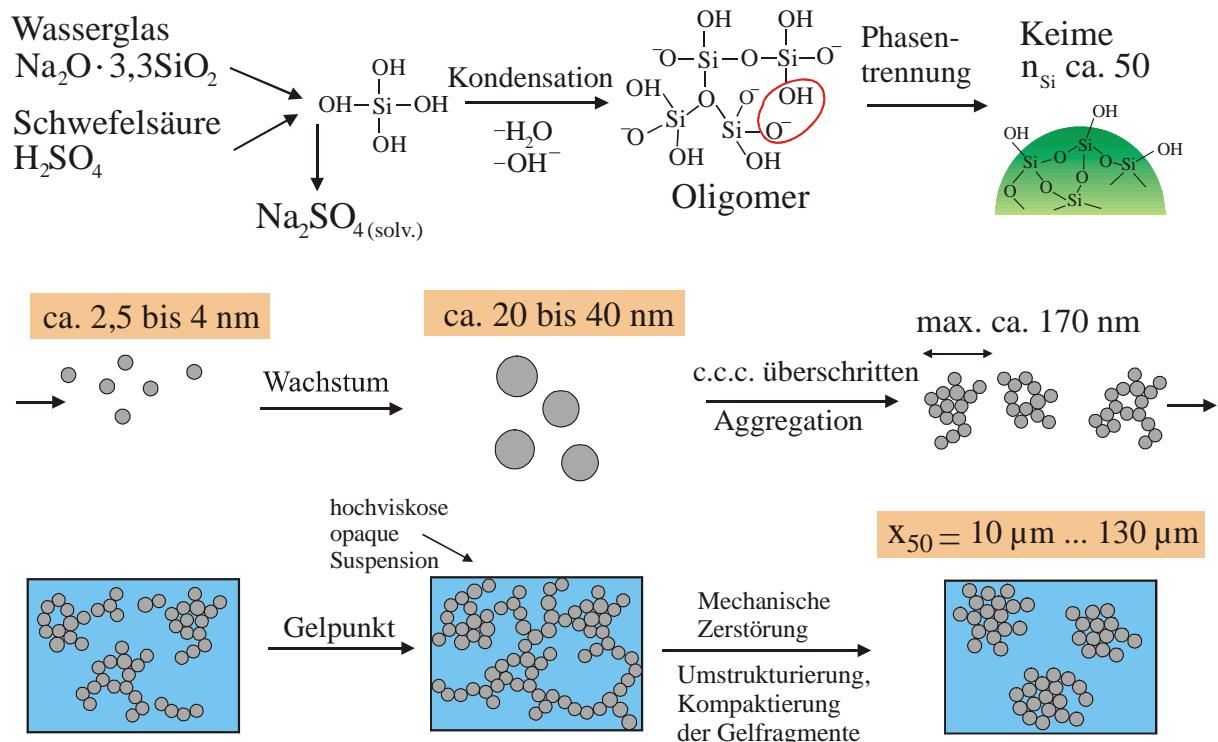


Bild 2.2.1 Feststoffbildungstheorie bei der industriellen Fällung von Kieselsäure im Semi-batchprozess (schematisch)

Die Aggregate werden je nach der Größe der Primärpartikel chemisch durch kovalente Siloxanbindungen, durch Natriumionenbrücken oder durch van-der Waalsche Kräfte zusammengehalten (ILER, 1979), wobei alle Bindungsformen gleichzeitig auftreten können oder die Umwandlung einer Form in eine andere durchaus möglich ist. Eine teilweise Verfestigung der Partikelketten kann durch Anlagerung von Monomeren im Bereich der geringsten Löslichkeit innerhalb eines Clusters an den konkaven Kontaktstellen zwischen zwei Primärpartikeln auftreten. Durch Aggregation bilden sich zunächst kolloidale Cluster, die schließlich zur Gelbildung führen. Makroskopisch kann das Erreichen des Gelpunktes dadurch festgestellt werden, dass sich eine hochviskose opake breiige Masse gebildet hat, die den gesamten Behälter ausfüllt. Durch weitere Feedzugabe und durch die mechanische Einwirkung des Rührers wird das Gelnetzwerk zerstört. Weiterhin treten Verdichtungs-, Reorganisations- und Verfestigungsprozesse auf.

Eigene Messungen ergaben mittlere Fragmentgrößen nach dem Gelpunkt von etwa 20 µm bis 130 µm. Experimentelle Untersuchungen mit dynamischer Lichtstreuung zeigten, dass sich bei kleinen pH Werten eher lange Partikelketten bilden, während bei höheren pH-Werten zunächst die Ausbildung von Koagulaten mit anschließender Gelierung dominiert. Dies führt zu hochverzweigten kompakten Gelnetzwerken unter Einschluss einer geringen Menge an Dispersionsmedium (NORISUYE, 2000).

Bei den in der technischen Feststofferzeugung eingestellten Betriebsparametern ergeben sich offene Fragen vor allem im Hinblick auf die Bildung von Primärpartikeln durch Polymerisie-

rungsvorgänge, den Aggregationsvorgängen vor dem Gelpunkt und der strukturellen Veränderung der Gelfragmente nach dem Gelpunkt.

2.2.2 Zusammenfassung der Literatur

Zur Fällung von Siliziumdioxid gibt es eine sehr große Menge an Literaturstellen. Es müssen Arbeiten zu den chemisch-stofflichen und zu den physikalischen Eigenschaften des Systems unterschieden werden. Anhand der Feststoffbildungstheorie sollen nachfolgend die wichtigsten Publikationen zu diesem Thema vorgestellt werden. Die Gliederung der zitierten Literatur erfolgt in Polymerisierung und Primärpartikelbildung, in Aggregation und kolloidale Stabilität sowie in Feststoffstruktur und Rheologie.

Die Siliziumchemie wurde von ILER (1979) ausführlich beschrieben. Literatur zu kolloidalem Siliziumdioxid wurde in einem Buch von BERGNA (1994) zusammengefasst. Allgemeine Informationen zu Sol-Gel Prozessen finden sich bei BRINKER (1990).

2.2.2.1 Polymerisierung und Primärpartikelbildung

Die Bildung von nanoskaligen SiO_2 -Primärpartikeln erfolgt durch die ladungskatalysierte Polymerisierung von monomerer Kieselsäure. Erste Untersuchungen dazu finden sich bei BAUMANN (1958). Der Einfluss der Temperatur auf die Polymerisierungsgeschwindigkeit wurde von ROTHBAUM (1979) untersucht. MAKRIDES (1980), WERES (1980) und FLEMING (1986) betrachteten Keimbildung und Wachstum durch Monomeranlagerung an Keime im sauren pH-Wert Bereich. Entscheidend ist die innere Struktur der gelösten Oligomere für die Phasentrennung. Die Ausbildung ringförmiger und käfigartiger Strukturen bei Oligomeren mit mehr als drei Siliziumatomen ist thermodynamisch günstiger als die Zusammenlagerung zu kettenförmigen Molekülen (SEFZIK, 1997). Die Ausbildung dieser Strukturen wird durch die Anwesenheit von Natriumionen durch Stabilisierung unterstützt (KINRADE, 1992). Dadurch ist die Bildung sphärischer Polymere gegenüber zum Beispiel fadenartigen Strukturen von Anfang an begünstigt. Intramolekulare Kondensationsreaktionen führen zu einer Polymerverdichtung die schlussendlich in einer Phasentrennung resultieren kann, da die Anzahl der funktionellen Gruppen, die mit dem Lösungsmittel wechselwirken, reduziert wird. Gleichzeitig kann die Partikelbildung durch das Überschreiten einer kritischen Molmasse definiert werden. Um eine Phasentrennung auszulösen, spielt zusätzlich das Solvatisierungspotential des Lösungsmittels eine Rolle. Lösungsmittel mit einer geringeren Anzahl von polaren Endgruppen können größere Polymere weniger gut stabilisieren, so dass eine Phasentrennung schon bei geringeren Molmassen einsetzen kann. Die Bildung von kolloidalen Siliziumdioxidpartikeln aus organischen Precursorverbindungen wurde von BAILEY (1992) mittels TEM-Untersuchungen durchgeführt.

Eine genaue Verfolgung der Polymerisation im löslichen Bereich ist aufgrund der Vielzahl der möglichen Oligomerstrukturen nicht theoretisch simulierbar. Bei einem Polymerisationsgrad von $n = 10$ können 1733 unterschiedliche Strukturen vorliegen (SEFZIK 1997). Eine statistische Verteilung von verzweigten Kettenmolekülen für eine verschiedene Anzahl von Grundeinheiten kann nach einem Modell von Flory und Stockmayer (STOCKMAYER, 1943) berechnet werden.

Die Anwesenheit von Alkalikationen hat einen Einfluss auf die Polymerbildung und das Lösungsmittel (KINRADE, 1992). Natriumionen setzen die Wasseraktivität wegen ihrer Hydratisierung mit bis zu 6 Wassermolekülen herab. Gleichzeitig erfolgt ein Eingriff in die Gitterstruktur des Wassers, so dass die Kondensationsreaktion begünstigt wird. Andererseits führt die Anbindung von positiven Natriumionen an geladene Silanolgruppen zu einer teilweisen Inertisierung dieses Reaktionszentrums, was wiederum eine Kondensationsreaktion hemmt. Weiterhin wird aber dadurch auch die Ladung abgeschirmt, so dass sich die Moleküle nähern können. Aus Experimenten geht hervor, dass die Abschirmung der negativen Ladung möglicherweise dominiert und nicht die selektive Bindung der Natriumionen an die negativen Oberflächenladungen. Welcher dieser drei Effekte dominant ist, konnte noch nicht gänzlich geklärt werden (KINRADE, 1992). Neben der Eigenschaft des Lösungsmittels hat auch die Salzkonzentration einen Einfluss auf die Keimgröße (BOGUSH, 1991). Intramolekulare ionisierte Gruppen stoßen sich voneinander ab. Experimentell wurde auch nachgewiesen (BOGUSH, 1991 und KINRADE, 1992), dass Alkalikationen diese Ladungen jedoch abschirmen, so dass sich die Gruppen leichter nähern können. Eine intramolekulare Verdichtung ist somit begünstigt, was eine reduzierte Keimgröße bewirkt. Die Bildung von Gelstrukturen aus Natriumwasserglas wurde von GERBER (1994) mittels WAXS- und SAXS- Messungen untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass bei der direkten Gelierung von Wasserglas mit zunehmendem pH-Wert von 1 bis 6 der Trägheitsradius entsprechend von 0,60 nm bis 1,92 nm zunimmt.

Für die Betriebsbedingungen von Fällungsreaktoren ist die Stabilität der monomeren Kieseläsäure eine wichtige Größe. Die Löslichkeiten als Funktion der Temperatur, des pH-Wertes und der Polymergröße bei einem pH-Wert unterhalb von pH 7 wie sie sich aus Gleichungen nach ILER (1979) ergeben, sind in Bild 2.2.2 dargestellt.

Wichtig ist vor allem, dass die Löslichkeit ab einem pH-Wert von etwa 9,5 sehr stark zunimmt. Dies ist auf die zunehmende Anzahl der deprotonierten außenstehenden Silanolgruppen zurückzuführen. Durch die Stabilisierung mit Wassermolekülen bilden sich schließlich gelöste Oligomere und Monomere. Unterhalb von etwa pH 8,5 ändert sich die Löslichkeit nur wenig. Problematisch ist vor allem, dass aufgrund der ladungskatalysierten Polymerisationsreaktion der pH-Wert möglichst hoch sein muss, damit viele Ladungen vorhanden sind.

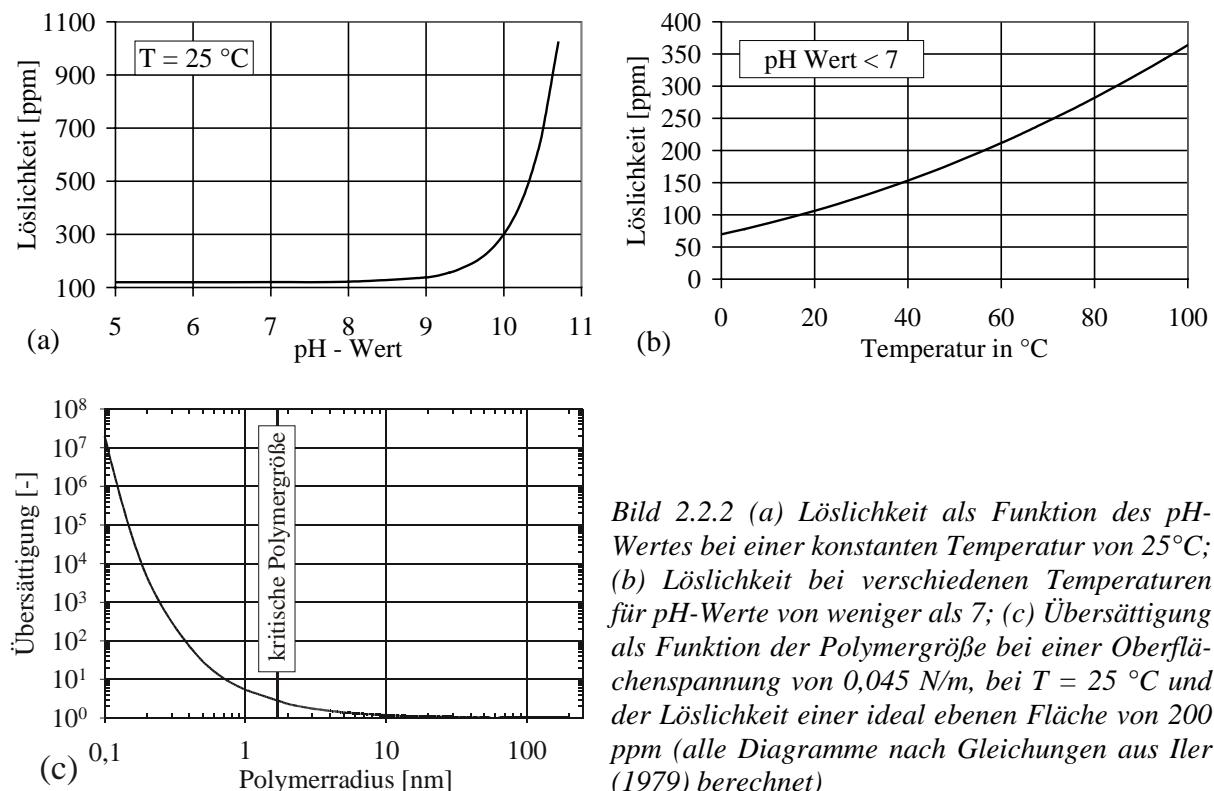


Bild 2.2.2 (a) Löslichkeit als Funktion des pH-Wertes bei einer konstanten Temperatur von 25°C; (b) Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen für pH-Werte von weniger als 7; (c) Übersättigung als Funktion der Polymergröße bei einer Oberflächenspannung von 0,045 N/m, bei $T = 25^{\circ}\text{C}$ und der Löslichkeit einer ideal ebenen Fläche von 200 ppm (alle Diagramme nach Gleichungen aus Iler (1979) berechnet)

Jedoch nehmen mit erhöhter negativer Ladungsdichte der Depolymerisationsprozess und die Hydrolyse in demselben Masse zu. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit zu. Bei 80°C ist sie etwa dreimal höher als bei Raumtemperatur. Nach der Ostwald-Freundlich Gleichung nimmt die Löslichkeit mit abnehmender Polymergröße stark zu. ILER (1979) postulierte eine stabile Keimgröße ab einem Durchmesser von etwa 2,5 bis 4 nm. Beachtet werden muss jedoch auch, dass dieser Wert für ideal verdichtete Keime gilt, d.h. alle intrapartikulären Silanolbindungen sind vollständig dehydratisiert. Die Anwesenheit von Staubpartikeln hat im Gegensatz zu kristallinen Systemen keinen Einfluss auf die Keimbildung oder die Keimgröße (ILER, 1979).

Für wissenschaftliche Untersuchungen werden oftmals organische Verbindungen als Precursor verwendet werden. Der Vorteil darin besteht in der langsamen geschwindigkeitsbestimmenden Hydrolysereaktion bei der die organischen Gruppen durch Hydroxylgruppen ersetzt werden, so dass sich schließlich freie Kieselsäure bildet, die dann polymerisiert und kolloidale Teilchen bildet. Aufgrund dieser langsamen Reaktion lassen sich umfangreiche Messungen am System durchführen (Streuexperimente, Monomergehalt, Salzgehalt, etc.). Ein entscheidender Nachteil ist jedoch die Zusammensetzung des Dispersionsmediums, welches auch die abgespaltenen organischen Verbindungen in Form von Alkoholen enthält. Die Wechselwirkung der kolloidalen Siliziumdioxidteilchen ist somit nur äußerst schwer mit bekannten Theorien beschreibbar, da der sterische und auch der chemische Beitrag der Alkoholmoleküle berücksichtigt werden müssen. Bei der Bildung von freier Kieselsäure ist ebenfalls nicht klar, ob

alle vier organischen Reste durch Hydroxylgruppen ersetzt werden. Ist dies nicht der Fall, so kann es bei den nachfolgenden Polymerisierungsreaktionen zum sogenannten Poisoning kommen, d.h. zu hohen intrapartikulären Hohlräumen bzw. zur Ausbildung einer ausgesprochen hohen Oberflächenfraktalität. Diese Problematik wurde vor allem von BOUKARI (1997) durch SAXS-Messungen bestätigt.

2.2.2.2 Aggregation und Stabilität

Durch die weitere Zufuhr von Reaktionsmedium erhöht sich die Salzkonzentration und somit auch die Instabilität der aus Primärpartikeln bestehenden kolloidalen Lösung, so dass schließlich eine Aggregation erfolgt. Die Bildung von Aggregaten setzt eine Interaktion der Partikel voraus. Zur groben Abschätzung eignet sich eine halbempirische Gleichung von WOODCOCK (1985), die in Bild 2.2.3 grafisch dargestellt ist.

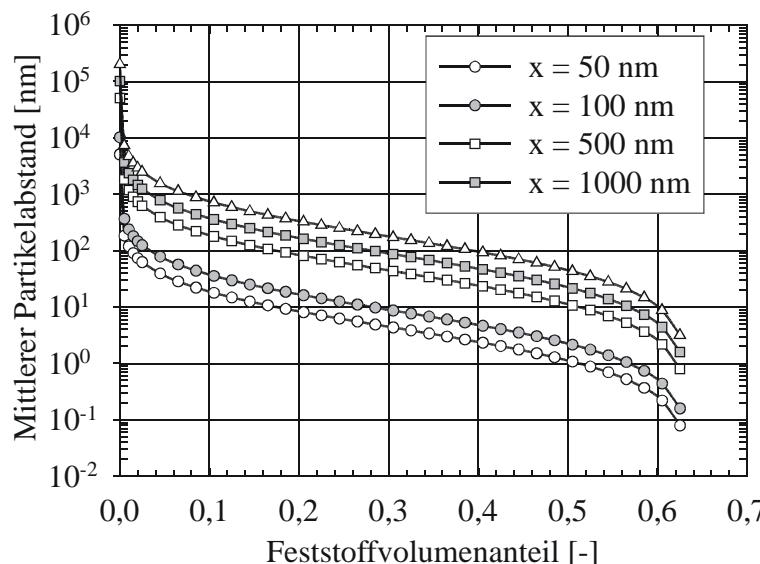


Bild 2.2.3 Mittlerer Partikelabstand als Funktion des Feststoffvolumenanteils für verschiedene Primärpartikelgrößen; berechnet nach einer Gleichung von WOODCOCK (1985)

Aufgetragen ist der mittlere Partikelabstand als Funktion der Feststoffkonzentration. Liegt beispielsweise der Flüssigkeitsanteil bei 50 %, so haben Partikel mit einem Durchmesser von 50 nm einen mittleren Abstand von nur einem Nanometer. Der durchschnittliche Partikelabstand erweitert sich hingegen bei einer Partikelgröße von etwa 500 nm auf das zehnfache. Kleinere Partikel aggregieren also demnach schneller als größere bei gleicher Feststoffvolumenkonzentration, weil die Abstände zwischen ihnen geringer sind.

Grundlegende mathematische Erkenntnisse zu Aggregationsvorgängen finden sich erstmalig bei SMOLUCHOWSKI (1917). Auf der Basis seiner Theorie entstanden im weiteren Verlauf umfangreiche Arbeiten. Analytische Lösungen der Aggregationskinetik sind nur für bestimmte Formen der Aggregationskonstante möglich. LAI (1972) konnte durch theoretische Überlegungen beweisen, dass die Form der Gleichung, die die Clusterverteilung während eines Aggregationsprozesses beschreibt, immer identisch ist, welches später für Aerosole auch bestätigt werden konnte (MATSOUKAS, 1991). Die Koagulation von Metalloxidpartikeln mit

Brown'scher Bewegung und in laminarer Scherströmung wurde mathematisch von SWIFT (1964) beschrieben. HOLLANDER (2001) berichtet über numerische Berechnungen zur ortho-kinetischen Aggregation mit hydrodynamischen Wechselwirkungen. Die Beeinflussung der kolloidalen Stabilität durch das Strömungsfeld konnte von GREENE (1994) beschrieben werden. Die Aggregation kann reaktionslimitiert oder diffusionskontrolliert verlaufen (WITTEN, 1981) und hat somit einen Einfluss auf die Struktur der Aggregate (TANG, 2000). Theoretische Betrachtungen zur Aggregationskinetik finden sich zum Beispiel bei HULBURT (1964), HIDY (1965) und PARK (2002), wobei hier besonders die Momententransformation als Lösungsmöglichkeit der Populationsbilanz hervorzuheben ist. ALEXIADIS (2004) konnte zeigen, dass auch fraktale Momente eine Lösungsmöglichkeit bieten. Eine grundlegende Arbeit zur theoretischen Betrachtung der Populationsbilanzen mit Bruchtermen wurde von KUMAR (1995) durchgeführt. Das Lösungsverfahren, welches auf einer Diskretisierungsmethode beruht, wird heute verbreitet angewandt. HERRINGTON (1990) modellierte die Aggregatgröße für eine irreversible Aggregatbildung in einer unendlich verdünnten Suspension. Sowohl AXFORD (1997) als auch SCHAER (2001) entwickelten ein Aggregationsmodell auf der Basis der mathematischen Überlegungen von SMOLUCHOWSKI (1917). Experimentelle Untersuchungen wurden an kolloidalen Siliziumdioxid Lösungen durchgeführt, die gezielt mit Salzzugabe destabilisiert wurden. Jedoch konnten keine Daten in der Frühphase der Clusterbildung erhalten werden, da die Messungen der Partikelgröße auf statischer Lichtstreuung basierten. Die Aggregationskinetik von kleinen Partikeln in Rührreaktoren wurde von KUSTERS (1996) und die Bildung von Siliziumdioxidaggregaten in turbulenten Strömungen von GRUY (2001) untersucht.

Bei Aggregationsvorgängen spielt die Wechselwirkung der Partikel eine große Rolle. In vielen Fällen ist diese mit einer Überlagerung von anziehenden und abstoßenden Potentialen nach einer Theorie von Derjaguin, Landau, Vervey und Overbeek beschreibbar (DERJAGUIN, 1941). Mathematische Herleitungen der Wechselwirkungspotentiale und deren Bedeutung in der Kolloidik und auf molekularer Ebene werden in einer zweibändigen Reihe von LYKLEMA (1993) ausführlich diskutiert

Die DLVO Theorie wurde von vielen Autoren für diverse Stoffsysteme und Fälle angepasst. Insbesondere die Berechnung der elektrostatischen Abstoßung ist außerordentlich schwierig. Berechnungen der elektrischen Doppelschicht für Kugeln unterschiedlicher Größe finden sich zum Beispiel bei BELL (1971). Die Modellierung der Potentialverläufe zwischen zwei unterschiedlich aufgeladenen Oberflächen wurde von McCORMACK (1994) durchgeführt. OHSHIMA (1993) konnte die Wechselwirkungsenergie mit der linearisierten Poisson- Boltzmann Gleichung zwischen zwei Kugeln berechnen, deren Ladung durch die Diffusion von Ionen in den porösen Feststoff bestimmt wurde. Spezielle energetische und entropische Beiträge zu

unsymmetrischen elektrischen Doppelschichten können zur Verschiebung von Oberflächenladungen führen, wie PALKAR (1994) zeigen konnte. HOGG (1976) und HONIG (1971) leiteten systematisch Gleichungen für die elektrostatische Abstoßung für konstante Oberflächenladungen und Oberflächenpotentiale sowie für einen großen Wertebereich des Oberflächenpotentials her. VOLD (1983) leitete eine Beziehung für die van-der-Waals Anziehung für Kugeln aus Gleichungen für zwei ebene Platten her. Über wichtige Erkenntnisse bei den Wechselwirkungspotentialen von kolloidalem Siliziumdioxid berichtete YOTSUMOTO (1993). Hierbei wurde die Metastabilität von kolloidalem Siliziumdioxid am Point of Zero Charge (p.z.c.) mit Solvatationspotentialen erklärt, die abstoßende Kräfte verursachen. Untersuchungen an Glimmeroberflächen hatten auch bei diesem Stoffsystem die Adsorption von Hydratschichten (PASHLEY, 1984) schon bestätigt. Das Brönsted-Konzept wurde von KALLAY (2001) angewandt, um die Stabilität von kolloidalen Lösungen vorherzusagen.

Durch die Integration der DLVO Theorie in die Aggregationskinetik stellte FUCHS (1934) erstmalig ein Modell für die reaktionslimitierte Kinetik auf. Die Diffusionsgleichung wurde mit den Wechselwirkungskräften ergänzt und daraus ein Stabilitätsfaktor für das primäre Minimum berechnet. HOGG (1976) erweiterte diese Gleichung, um die Stabilität von Clustern zu erfassen, die im sekundären Minimum aggregiert sind. BOGUSH (1991) versuchte die Bildung von Primärpartikeln durch das aggregative Wachstum von Keimen mit der Implementierung der DLVO – Theorie auf der Basis experimenteller Untersuchungen zu beschreiben.

2.2.2.3 Feststoffstruktur

Ein weiteres fast unüberschaubares Themengebiet ist die Struktur der entstehenden Aggregate. Die Anordnung der Primärpartikel in einem Aggregat ist meistens statistisch und wird mit Gleichungen für fraktale Systeme beschrieben. Über einen weiten Größenbereich zeigen diese Cluster eine Selbstähnlichkeit der Struktur mit einer nach außen hin abnehmenden Feststoffdichte, so dass wenige Gleichungen ausreichen um diese statistische Verteilung der Primärstrukturen zu beschreiben. Hierbei sei vor allem auf Übersichtsarbeiten von MEAKIN (1988), einer Zusammenfassung von Arbeiten über fraktale Systeme von JULLIEN (1987) und Arbeiten zur Struktur und Bildungskinetik von Gelen von LANDAU (1984) hingewiesen. SCHAEFER (1990) und SORENSEN (2001) fassten jeweils in einer Arbeit die wichtigsten Gleichungen zu fraktalen Systemen vor allem im Hinblick auf das Streuverhalten von elektro-magnetischen Wellen an diesen Clustern zusammen.

Restrukturierungsvorgänge von fraktalen Clustern mit geringen intrapartikulären Bindungsenergien wurden von WAN (1989) und SHIH (1987) untersucht. Weiterhin kann die fraktale Natur der Aggregate mit der statischen und der dynamischen Lichtstreuung erfasst werden. Grundlegende Betrachtungen dazu finden sich vor allem bei LIN (1990). Lichtstreuexperimente erlauben auch Rückschlüsse über die Clusterstruktur und auf die Aggregationskinetik

(ODRIOZOLA, 2001). BUSHELL (2000) berichtet über die experimentelle Untersuchung von polydispersen kolloidalen Systemen mittels statischer Lichtstreuung. Aggregationsvorgänge und Clusterstruktur in kolloidalen Siliziumdioxidsystemen mit organischen Precursorn wurden experimentell über Trübungsmessungen von MARTIN (1992) untersucht. Ein wichtiges theoretisches Modell zur Modellierung der Aggregatsstruktur wurde von SUTHERLAND (1967) aufgestellt. Theoretische Überlegungen zur Erfassung der statistischen Anordnung der Primärpartikel in fraktalen Clustern finden sich bei SORENSEN (1997). WILTZIUS (1986) führte experimentelle Untersuchungen zum hydrodynamischen Verhalten von fraktalen Aggregaten durch. Gleichungen zur mathematischen Beschreibung von fraktalen Clustern in Strömungsfeldern wurden von MASLIYAH (1987), VEERAPANENI (1996), SONNTAG (1987) und GMACHOWSKI (1996) hergeleitet. Beziehungen zur Beschreibung von effektiven Kollisionsdurchmessern bei Aggregationsprozessen von Aerosolen wurden von ZURITA-GOTOR (2002) aufgestellt. CHEN (1999) untersuchte in einer theoretischen Arbeit den Einfluss von starken Scherkräften auf die Mikrostruktur von kolloidalen Systemen. Bruchvorgänge von fraktalen Clustern bei diffusions- und reaktionskontrollierter Aggregation wurden von TANG (2000) experimentell untersucht. Die Strukturbildung in hochkonzentrierten kolloidalen Lösungen modellierte SINTES (1994). VICSEK (1984) berichtet über die mögliche Ausbildung von geordneten Strukturen in statistischen Systemen. Ein einfaches Modell zur Generierung von fraktalen Clustern und Gleichungen zur umfangreichen Charakterisierung dieser Strukturen wurde von LATTUADA (2003) aufgestellt. SANDKÜHLER (2003) kombinierte statische und dynamische Lichtstreuexperimente zur Bestimmung der Aggregationskinetik und von hydrodynamischen und Trägheitsdurchmessern.

Durch den Einschluss von Dispersionsmedium in die Aggregate werden diese zunehmend porös und können sich schließlich nicht mehr frei bewegen, so dass eine Gelierung des Systems einsetzt. Untersuchungen zur Gelbildung durch dynamische Lichtstreuung in Polymer-systemen finden sich vor allem bei NORISUYE (1999 und 2000). Die Veränderung der Gelzluster durch mechanischen Energieeintrag wurde von FLESCH (1999) untersucht.

2.2.2.4 *Rheologie*

Die Rheologie ist ein weiteres großen Gebiet, welches sowohl für die Produkteigenschaften wie auch zur Charakterisierung von kolloidalen aggregierten Suspensionen wichtig ist. Zahlreiche Bücher wie zum Beispiel von BARNES (1989) beschäftigen sich mit den rheologischen Eigenschaften von Suspensionen. Veröffentlichungen zu diesem Thema können häufig in eine empirische oder halbempirische Beschreibung der rheologischen Eigenschaften wie zum Beispiel von CARREAU (1972) und in theoretische Betrachtungen (BATCHELOR, 1970) eingeteilt werden. Es zeigt sich vor allem, dass eine theoretische Modellierung der Spannungs- und Strömungsfelder außerordentlich schwierig ist und bislang nur für einige Spezialfälle mit aus-

reichender Genauigkeit gelungen ist. Eine Übersicht für verschiedene Arten von Suspensionsen findet sich bei POTANIN (1991). Einen Überblick über Simulationsmöglichkeiten von hochkonzentrierten Suspensionen liefert eine Arbeit von BARNES (1989). Für schwach aggregierte Suspensionen sind auf diesem Gebiet vor allem Arbeiten von ROOIJ (1993 und 1994) sowie von POTANIN (1995) hervorzuheben. Rheologische Untersuchungen lassen auch Rückschlüsse auf die Struktur des Feststoffes in der Suspension zu (ADAMCZYK, 2004). TROMPETTE (2003) untersuchte den Einfluss verschiedener Ionenarten auf die Stabilität von gelierten Siliziumdioxid. Der Einfluss von Scherkräften auf das Gelierungsverhalten von Gelatine wurde mittels rheologischer Messungen von HUANG (1995) untersucht. Ein Feder-Dämpfer System diente zur Herleitung von Gleichungen zur Stabilität von Emulsionstropfen von ARAI (1977). Über theoretische Überlegungen zur Rheologie von konzentrierten Suspensionen berichten RUSSEL (1986) und SILBERT (1999). Theoretische Untersuchungen zu fraktalen Aggregaten und Gelclustern in Scherströmungen finden sich bei WESSEL (1992). Experimentell wurden ladungsstabilisierte Siliziumdioxidsuspensionen von FAGAN (1997) untersucht. CROSS (1964) stellte eine halbempirische Gleichung zur Beschreibung der Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate auf. Damit konnten experimentelle Daten relativ gut wiedergegeben werden. In einer Reihe von Beiträgen berichtet WATANABE (1996, 1997, 1998, 1999) über das nicht lineare rheologische Verhalten von und strukturelle Untersuchungen bei konzentrierten Siliziumdioxidmodellsuspensionen. Eine Zustandsgleichung für konzentrierte Suspensionen mit Partikelmigration wurde von PHILIPS (1992) hergeleitet. BANCHIO (1999) und NÄGELE (1998) beschäftigten sich in ihrer Arbeit mit der Untersuchung der linearen Viskoelastizität von kolloidalen Suspensionen. Experimentelle Untersuchungen zum rheologischen Verhalten von Gelen finden sich dazu bei RUEB (1997). HEYES (1991) untersuchte die Rheologie von schwach aggregierten Partikeln und beschrieb seine Messergebnisse mit der Brown'schen Dynamik. Dissipative Partikeldynamik diente als Grundlage zur Beschreibung von hochkonzentrierten kolloidalen Suspensionen bei BOEK (1997).

2.2.3 Fazit und offene Fragen

Obwohl für wissenschaftliche Zwecke organische Siliziumverbindungen als Ausgangsstoff zur Untersuchung der Polymerisierung wegen ihrer besseren Kontrollierbarkeit in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit verwendet werden, ist industriell ist die Verwendung von organischen Siliziumgrundstoffen für die Massenproduktion von gefällter Kieselsäure aufgrund genau dieser langsamen Hydrolysereaktion ökonomisch nicht vertretbar. Daher findet meistens eine Fällung im Semibatchverfahren mit der Verwendung von Natriumsilikat als Ausgangsstoff statt. Weiterhin liegen keine organischen Reste im Dispersionsmedium vor, deren Einfluss auf die Polymerisierungsreaktionen bisher kaum geklärt ist. Ein Nachteil ist die variable Zusammensetzung der Reaktionsflüssigkeit in bezug auf Salzgehalt und SiO_2 -

Konzentration, die aber aus Mengenbilanzen berechnet werden kann. Die Polymerisierungsreaktionen in technischen Systemen fanden bislang wenig Beachtung, so dass hier auf jeden Fall noch Untersuchungsbedarf besteht. Ein Vorteil eines technischen Semibatchprozesses besteht in der Einstellung der Feststoffbildungsgeschwindigkeit, so dass hier umfangreiche Untersuchungen möglich sind.

Bei der Bildung von Primärpartikeln ist noch nicht geklärt, ob diese durch monomolekulares Wachstum der Keime oder durch einen Aggregationsvorgang kleinerer Polymerstrukturen entstehen. Weiterhin besteht Untersuchungsbedarf im Hinblick auf die Integration der Teillvorgänge wie zum Beispiel der Aggregation in den gesamten Fällprozess. Während bislang vor allem der Schwerpunkt auf der Untersuchung von Modellsystemen lag, so finden sich in der Literatur nur sehr wenige Arbeiten zu der industriellen Fällung von Siliziumdioxid. Auch die Veränderung der Aggregate während des Fällprozesses vor allem im Hinblick auf ihre strukturellen Eigenschaften und mögliche Reorganisationsprozesse sowie den entsprechenden Verdichtungsmechanismen fanden bislang nur wenig Beachtung.

2.3 Calciumcarbonat

2.3.1 Feststoffbildungstheorie

Die Feststoffbildung von Calciumcarbonat in einem ideal vermischten System bei hohen Übersättigungen ist schematisch in Bild 2.3.1 dargestellt. Dieser Ablauf ergibt sich sowohl aus der Literaturstudie als auch aus eigenen Arbeiten auf diesem Gebiet für die Entstehung von Calciumcarbonat durch die Vermischung von Calciumchlorid- und Natriumcarbonatlösungen. Überschreitet die Übersättigung nach der Vermischung der Reaktanden in der Lösung ein gewisses Maß, so führt sie zur Bildung von kolloidalen Keimen, die aus amorphen Calciumcarbonat bestehen. Diese Keime wachsen und können aggregieren, so dass die gesamte Flüssigkeit umschlossen wird (Gelbildung) und ein abhängig von der Eduktkonzentration mehr oder weniger festes Netzwerk entsteht. Schon nach wenigen Minuten wird das amorphe Calciumcarbonat zunächst in kugelförmiges Vaterit umgewandelt, welches je nach Oberflächenbeschaffenheit in den meisten Fällen ebenfalls Aggregate bilden kann. Experimentelle Untersuchungen haben ergeben, dass die Größe der entstehenden Vateritpartikel zwischen 100 nm und 2 μm liegen kann. Durch Umlagerung können diese Aggregate dann größere globuläre Kristalle bilden, die durch die in der Lösung vorhandene Restübersättigung auch weiter aufwachsen können. Nachfolgend können je nach den äußeren Gegebenheiten drei verschiedene Kristallmodifikationen entstehen, wobei auch Mischformen möglich sind. Die in Bild 2.3.1 dargestellten Pfeile verdeutlichen die Umwandlungsmöglichkeiten der verschiedenen kristallinen Modifikationen.

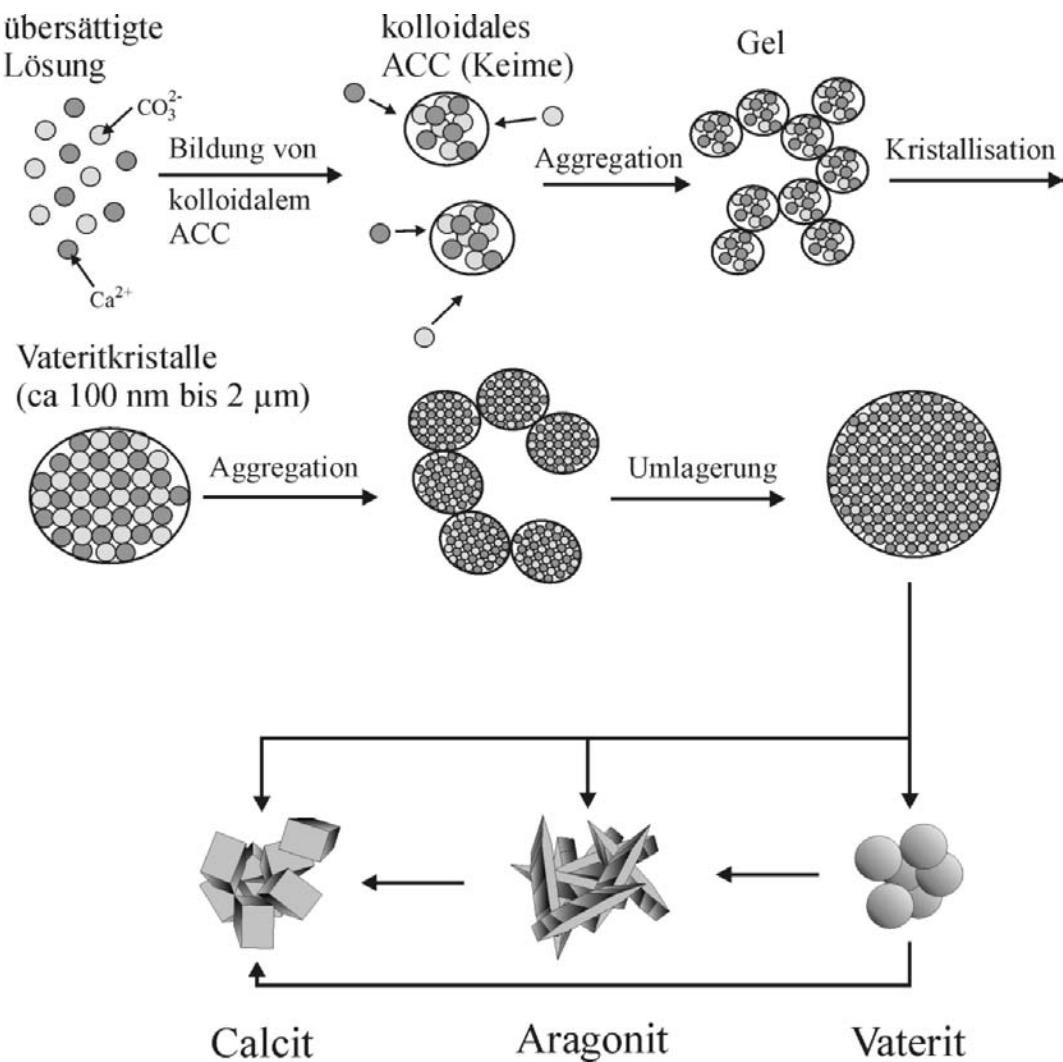


Bild 2.3.1 Feststoffbildungstheorie bei der Fällung von Calciumcarbonat (schematisch)

2.3.2 Zusammenfassung der Literatur

Aufgrund der großen Vorkommen an Calciumcarbonat in der Natur finden sich auf biologischen und geologischen Gebiet zahlreichen Veröffentlichungen zu diesem Thema. Industriell ist jedoch nur gefälltes synthetisches Calciumcarbonat von Bedeutung, da durch die Einstellung der Prozessbedingungen die Produkteigenschaften vielfältiger beeinflusst werden können, als bei natürlichem Calciumcarbonat.

Informationen zur industriellen Kristallisation mit der Möglichkeit zur Abschätzung von Keimbildungsraten und Wachstumsprozessen finden sich bei MERSMANN (1995). Insbesondere wird hier auf die verschiedene Prozessführungen und Kristallisatorbauweisen eingegangen. Die mathematische Beschreibung der physikalischen Zusammenhänge bei Kristallisationsvorgängen wurde von DIRKSEN (1991) zusammengefasst. Schwerpunkt bilden hier die Untersuchung der Keimbildungsraten, Wachstumsraten und –mechanismen, sowie die Aggregationsvorgänge in kristallinen Systemen. Außerdem wird auf verschiedene Wachstumsarten und Kristallformen eingegangen. Einige wichtige physikalische und chemischen Grundlagen

bei der Fällung von Calciumcarbonat sind in der Dissertation von KABASCI (1996) zusammengefaßt.

Bei der Fällung von Calciumcarbonat können drei verschiedene kristalline Modifikationen entstehen: Calcit, Aragonit und Vaterit. Ausführliche Informationen über die Kristallstruktur der einzelnen Modifikationen finden sich zum Beispiel bei LIPPmann (1973). Als Vorläufer dieser kristallinen Modifikationen bildet sich in den meisten Fällen amorphes Calciumcarbonat (ACC) bei hohen Übersättigungen. Calcit hat die kleinste Übersättigung, gefolgt von Aragonit, Vaterit und amorphem Calciumcarbonat. Amorphes Calciumcarbonat kann sich sowohl in Vaterit, Aragonit als auch Calcit umwandeln. Calcit ist die unter Normalbedingungen stabile Phase des Calciumcarbonats, in das sich alle drei anderen Phasen direkt oder über Zwischenmodifikationen umwandeln können. Vaterit kommt im allgemeinen in der Natur nur sehr selten vor (LIPPmann, 1973).

Die Untersuchung dieser Modifikationen und deren Entstehung unter verschiedenen Bedingungen wurden erstmalig von JOHNSTON (1916) systematisch durchgeführt. Vaterit hat in seiner Morphologie eine außerordentlich große Variationsbreite und gilt als ein klassisches Beispiel der Somatoide. Röntgenuntersuchungen zeigen in allen Fällen die charakteristischen Ergebnisse für eine kristalline Struktur. Jedoch setzen sich Vateritpartikel in der Regel nicht aus polyedrischen Kristallen zusammen sondern aus mikroskopisch kleinen Körpern, den sogenannten Somatoiden, welche die Morphologie entscheidend beeinflussen (MEYER, 1964). Bildung und Wachstum von ACC wurden inline durch SAXS-Messungen verfolgt (BOLZE, 2002). Dabei war es erstmals möglich, die Dichte von ACC zu bestimmen. Arbeiten zur Löslichkeit von ACC wurden von BRECEVIC (1989) durchgeführt. Wachstum und Löslichkeit der instabilen Modifikation Vaterit untersuchte KRALJ (1994). Die Umwandlung der einzelnen Phasen in eine andere kristalline Modifikation wurde ausführlich von OGINO (1987) diskutiert. Insbesondere der Einfluss von Verunreinigungen wie zum Beispiel Mangan und Magnesium können die Zusammensetzung des Endproduktes im Hinblick auf die verschiedenen Modifikationen bei der Fällung beeinflussen (REDDY, 1977 und SÖHNEL, 1982). Der Einfluss von Temperatur, Anfangskonzentration und Alterungszeit auf die Zusammensetzung des Endproduktes im Hinblick auf Calcit und Aragonit wurde von WRAY (1956) untersucht. Parameteruntersuchungen (Temperatur, Eduktonzentration, Energieeintrag, pH-Wert) in einem kontinuierlichen Rührreaktor führte MARUSCAK (1971) durch. Es zeigt sich, dass der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Agglomeratgröße hat. Große Agglomerate konnten hier bei hohen Temperaturen, Anfangskonzentrationen und Energieeinträgen erzeugt werden. Die industrielle Erzeugung von Fällungsprodukten findet häufig in MSMPR-Reaktoren statt. Die experimentelle Untersuchung eines solchen kontinuierlichen Prozesses im Hinblick auf Dynamik

und Stabilität wurde von WOJCIK (1997) durchgeführt. Er modellierte die resultierenden Partikelgrößenverteilungen mithilfe von Populationsbilanzen.

Die Fällung von Calciumcarbonat aus Lösungen mit einer Anfangskonzentration von maximal 0,2 mol/l (Calciumnitrat und Natriumcarbonat) wurde ebenfalls in einem kontinuierlich betriebenen Rührkessel von HOSTOMSKY (1991) untersucht. Zetapotentialmessungen bei der Fällung von Calciumcarbonat aus Kohlendioxid und Calciumhydroxid finden sich bei MULIN (2003). Experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung von Wachstumsraten bei unterschiedlichen Calcium zu Carbonat Verhältnissen präsentierte GOMEZ-MORALES (1996). Über die Umwandlungskinetik in andere Kristallmodifikationen in einer Suspension und im trockenen Zustand berichtet CARDEW (1984 und 1985). Durch Relaxationseffekte an Gitterfehlstellen fungieren diese als Keimstellen für eine stabilere Modifikation. Die Umwandlungsgeschwindigkeit hängt dabei stark von der Anzahl dieser Fehlstellen ab und ist in Suspension deutlich schneller als bei einem trockenen Feststoff, der im allgemeinen als stabil gelten kann. Für Calciumkonzentrationen unterhalb von 10^{-3} mol/l wurden Keimbildungs- und Wachstumsraten sowie Induktionszeiten in geimpften und ungeimpften Lösungen von VERDOES (1992) bestimmt. TSUZUKI (2000) konnte Calciumcarbonat Nanopartikel auf mechanisch-chemischen Weg aus einer Mischung aus Natriumcarbonat- und Calciumchloridkristallen durch einen Trockenmahlprozess herstellen. Über gerichtete Aggregationsvorgänge am Beispiel von Calciumoxalat und Calciumcarbonat bzw. Calcitpartikeln berichtet COLLIER (2000). Mit dem Zusatz von hydrophilen organischen Verbindungen bei der Fällung von Calciumcarbonat aus Calciumchlorid- und Natriumcarbonatlösungen können interessante Kristallformen wie zum Beispiel dünne Nadeln und Plättchen erzielt werden (YU, 2004). FALINI (1994) und LOSTE (2003) untersuchten den Einfluss von Magnesiumionen auf die Produkteigenschaften von Calciumcarbonat, wobei im letzteren Fall eine Stabilisierung der intermediär auftretenden Gelstrukturen gelang. Über die gezielte Einstellung der Modifikation Calcit mittels Polyacrylsäure berichtet CHENG (2004). Kontinuierliche Fällexperimente in einer Mischdüse und in einem Batchreaktor bei Anfangskonzentrationen von bis zu 0,8 mol/l wurden von KABASCI (1996) durchgeführt.

2.3.3 Fazit und offene Fragen

Forschungsbedarf besteht für das System Calciumcarbonat vor allem in der Untersuchung der Primärpartikelbildung und der Aggregationsprozesse bei hohen Übersättigungen. Der Einfluss von Fremdionen, zum Beispiel aus Verunreinigungen, auf die Produkteigenschaften ist bislang noch nicht geklärt (HORN, 2001). Fremdionen können die Umwandlung einer instabilen kristallinen Phase in eine stabilere Modifikation mit einer geringeren Löslichkeit verhindern. Das Semibatchverfahren analog zur Fällung von Siliziumdioxid fand bislang keine Beachtung. Die rheologischen Eigenschaften der Suspension wurden noch nicht untersucht.

Ebenso wie bei Siliziumdioxid ist es ein Ziel der Forschung anhand des Systems Calciumcarbonat, dessen Feststoffbildung mit dem Schwerpunkt Primärpartikelbildung und Aggregation zu verstehen und zu beschreiben, sowie den Einfluss der Prozessführung (Mischdüse oder Semibatch) auf die Produkteigenschaften zu untersuchen. Die Herausarbeitung von Ähnlichkeiten und Unterschieden zur Feststoffbildung bei dem System Siliziumdioxid dient zur Beurteilung der Übertragbarkeit auf kristalline Systeme.

3 Experimentelle Untersuchungen

3.1 Einführung

Abhängig von den wirtschaftlichen Gesichtspunkten aber auch im Hinblick auf die geforderte Produktqualität ist der gewählten Reaktionstechnik bei industriellen Fällprozessen eine große Bedeutung beizumessen. Bei Batchprozessen werden die Edukte in ein Rührreaktor gegeben, in dem die Reaktion dann abläuft. Da die Gesamtmasse zeitlich konstant bleibt, eignet sich dieses Verfahren auch zur Ermittlung von Reaktionskinetiken. In einem Semibatchprozess werden die Reaktionspartner kontinuierlich einem Rührreaktor zugeführt und dort vermischt. Dieses Verfahren ist durch die zeitliche Veränderung der Gesamtmasse und der Konzentration von etwaigen inerten Bestandteilen, die über die Zuflüsse in den Reaktor gelangen können, gekennzeichnet. Im Gegensatz zu diesem halbkontinuierlichen Betrieb wird bei einer kontinuierlichen Fahrweise das Produkt abgezogen, so dass die Gesamtmasse zeitlich konstant bleibt. Ein anderes kontinuierliches Verfahren besteht in der Vorvermischung der Reaktanden in einer Mischdüse, bei dem gegenüber dem Rührreaktor deutlich höhere Energieeinträge und somit auch eine bessere Vermischung realisiert werden können.

Im Hinblick auf die Feststoffbildungskinetik hat die Vermischung bei der Fällung von Kieselsäure bei den eingestellten Betriebsparametern keinen Einfluss, so dass hier von einer langsamen Fällung gesprochen wird. Bei der Fällung von Calciumcarbonat wird bei den eingestellten Übersättigungen eine schnelle Feststoffbildung erwartet. Demnach kann die Vermischung der Reaktanden von Bedeutung sein. Die Fällung wird als schnell bezeichnet.

Der Rührreaktor wird in der Industrie häufig zur Erzeugung von Fällungsprodukten eingesetzt. Bei der Fällung von Kieselsäure im Semibatch Betrieb bietet sich bei den eingestellten Betriebsparametern die Möglichkeit, den Feststoffbildungsprozess eingehend zu untersuchen, weil die physikalisch-chemischen Vorgänge zeitlich langsam ablaufen und daher Messungen in bezug auf die zum Endprodukt führenden Einzelprozesse durchgeführt werden können. Auf der Basis der in Bild 2.2.1 vorgestellten Theorie zur Feststoffbildung wurden die einzelnen Teilprozesse experimentell untersucht. Vergleichend wurden mit dem selben Versuchsaufbau Experimente zur Fällung von Calciumcarbonat durchgeführt. Da die Feststoffbildung bei diesem Stoffsysteem sehr schnell abläuft, wurde die Fällung ergänzend in einem kontinuierlichen Verfahren mit der Vorvermischung der Reaktanden in einer Mischdüse untersucht. Der Schwerpunkt der experimentellen Arbeiten lag jedoch bei dem Stoffsysteem Siliziumdioxid.

3.2 Versuchsaufbau und Durchführung

Der Aufbau der Versuchsanlage ist in Bild 3.2.1 skizziert. Die Reaktanden wurden für beide Stoffsysteme aus den Vorratsbehältern B-301 und B-302 in den temperierbaren doppelwandigen

gen, isolierten Glasbehälter B-100 mit 5 l Inhalt dosiert. Bei hohen Temperaturen der Reaktionslösung konnte eventuell entstehender Brüden über den Kühler K-100 kondensiert und der Reaktionslösung wieder zugeführt werden.

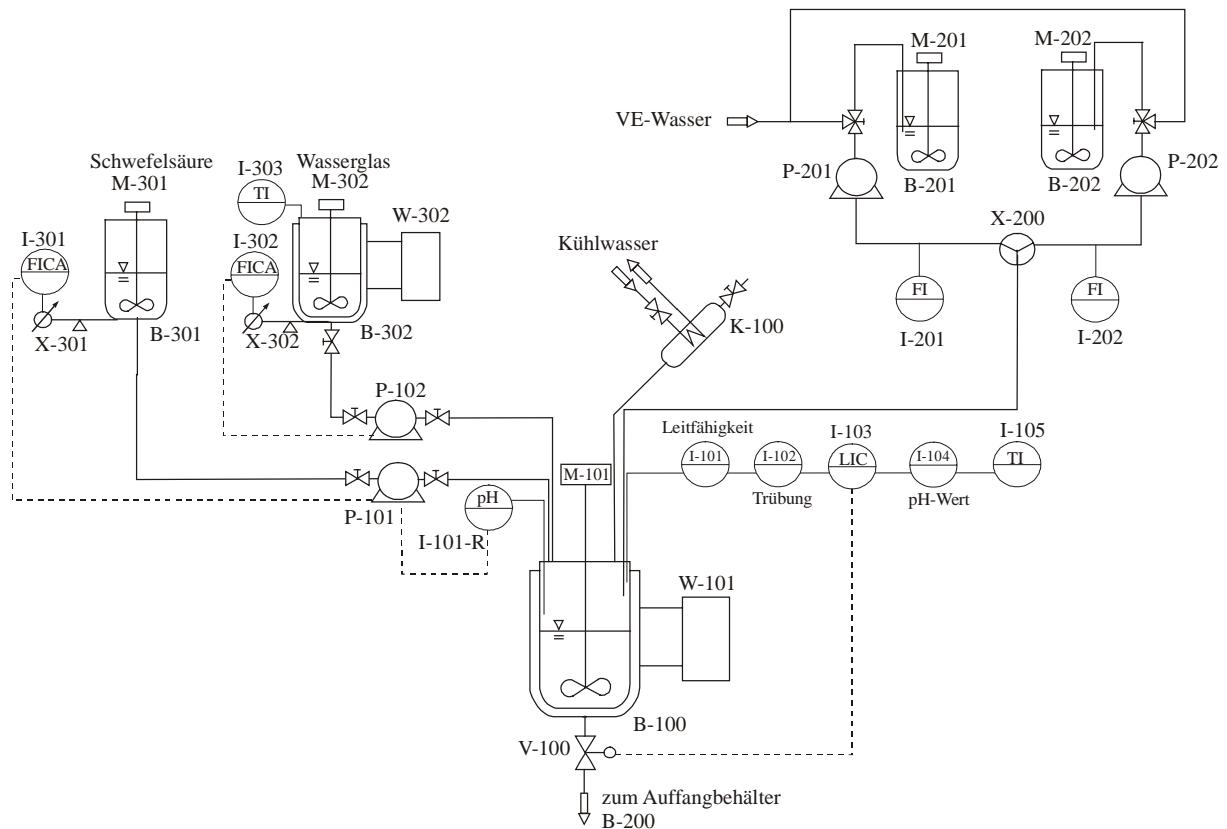


Bild 3.2.1 Fließbild der Versuchsanlage

Die Vermischung der Reaktanden im Behälter B-100 wurde über ein doppelstufiges Intermig® Rührsystem realisiert. Bei der Fällung von Siliziumdioxid erfolgte die Regelung des Wasserglasvolumenstroms über die Pumpe P-102 und die Dosievorrichtung X-302 in Kombination mit dem Regler I-302. Der pH-Wert der Reaktionslösung in Behälter B-100 wurde über die Pumpe P-101 mithilfe von Schwefelsäure eingestellt. Für die Fällung von Calciumcarbonat wurden die Lösungen Natriumcarbonat und Calciumchlorid aus den Behältern B-301 und B-302 über die entsprechenden Dosievorrichtungen (X-301/I-301 mit P-101 und X-302/I-302 mit P-102) in den Reaktor B-100 für die Semi-Batch Prozessführung dosiert. Die kontinuierliche Fällung von Calciumcarbonat wurde mit der Mischdüse X-200 realisiert, in der die Reaktanden vor dem Eintritt in den Behälter B-100 vorvermischt wurden. Der Gasraum im Vorlagebehälter mit Calciumchloridlösung wurde mit Stickstoff gespült, um das Kohlendioxid zu verdrängen.

Während des Fällprozesses wurden die Leitfähigkeit, die Trübung, der pH-Wert und die Temperatur inline in B-100 gemessen und kontinuierlich elektronisch aufgezeichnet.

Die Partikelgrößenverteilungen und strukturelle Feststoffeigenschaften wurden offline mit Messgeräten der Firma Malvern Instruments basierend auf der dynamischen und der stati-

schen Lichtstreuung bestimmt. Die Charakterisierung der kolloidalen Suspension erfolgte mit dem Zetasizer 3000. Das Messprinzip dieses Gerätes basiert auf der dynamischen Lichtstreuung. Die Probe wird von einem Laser durchstrahlt und die resultierenden Intensitätsfluktuationen aufgezeichnet. Aufgrund der Brown'schen Bewegung der Partikel ist das emittierte Laserlicht im Vergleich zum Eingangsstrahl frequenzverschoben. Aus diesen Intensitätsdaten wird die Autokorrelationsfunktion $g^{(1)}(\tau)$ bestimmt. Die Größe τ ist die Zeit, nach der sich die Partikel um eine bestimmte Wegstrecke bewegt haben. Die Autokorrelationsfunktion wird allgemein für kleine Werte von τ an eine Exponentialfunktion angepasst. Aus dem Exponentialfaktor lässt sich auf der Basis bestimmter Annahmen der Diffusionskoeffizient ermitteln und daraus dann der hydrodynamische Durchmesser $x_i^{(h)}$ der Partikel bzw. die Partikelgrößenverteilung. Ein schnelles Abklingen der Funktion $g^{(1)}(\tau)$ bedeutet, dass die gegenwärtige Position der Partikel kaum noch mit ihrer Anfangsposition korrelierbar ist. Die Partikel diffundieren also sehr schnell und sind demnach sehr klein.

Nach dem Gelpunkt wird die Suspension mit der statischen Lichtstreuung untersucht (Masterzizer-S). Aus der winkelabhängigen Intensitätsverteilung lassen sich zwei wichtige Größen ermitteln: der Trägheitsdurchmesser $x_i^{(g)}$ der Aggregate bzw. die Partikelgrößenverteilung und die fraktale Dimension. Letztere Größe ist ein wichtiges Maß für die Feststoffstruktur der Aggregate. Sie hängt über folgende Beziehung mit dem Aggregatdurchmesser zusammen:

$$x_i^{(\alpha)} = k_f^{(\alpha)} \cdot i^{\frac{1}{d_f^{(\alpha)}}} \cdot x_p \quad 3.2.1$$

Hier ist $x_i^{(\alpha)}$ der charakteristische Durchmesser eines Aggregates mit der Primärpartikelanzahl i , $d_f^{(\alpha)}$ die entsprechende fraktale Dimension und $k_f^{(\alpha)}$ ein Vorfaktor, der im allgemeinen als eins angenommen wird. Der Primärpartikeldurchmesser wird mit x_p bezeichnet. Bei der Bestimmung der fraktalen Dimension aus Daten der statischen Lichtstreuung ist der charakteristische Durchmesser der Trägheitsdurchmesser. Entsprechend wird α dann in der obigen Gleichung durch g (für „gyration“) ersetzt. Die fraktale Dimension nimmt im allgemeinen Werte zwischen eins für eine Partikelkette und drei für ein ideal kompaktes Aggregat an. Die physikalischen Grundlagen und die Methodik zu diesen beiden Messverfahren werden ausführlich im Anhang erläutert.

Die rheologischen Eigenschaften der Suspension nach dem Gelpunkt wurden mit Hilfe des Rheometers CVO-100 der Firma Bohlin gemessen. Eine detaillierte Erläuterung des Messverfahrens findet sich im Anhang. Für einige Versuche bei der Fällung von Calciumcarbonat wurde das Zetapotential gemessen. Dazu wurde der Zetasizer 3000 der Firma Malvern Instruments verwendet. Die Suspension wurde falls nötig mit dem klaren Überstand verdünnt und in die Messküvette injiziert. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wurde die Wanderungsgeschwindigkeit der Partikel, die von der Oberflächenladung abhängt, in diesem

Feld gemessen und daraus das Zetapotential bestimmt. Die theoretischen Hintergründe dazu werden im Anhang näher erläutert.

Nach dem Ende des Fällprozesses wurde die Polymerisierungsreaktion bei der Fällung von Siliziumdioxid durch die Absenkung des pH-Wertes gestoppt. Bei beiden Stoffsystmen wurde der entstandene Feststoff abgetrennt, gewaschen und getrocknet. Bei dem Stoffsystmen Siliziumdioxid wurde der Feststoff in einer Zentrifuge abgetrennt und mit VE-Wasser gewaschen, während bei dem System Calciumcarbonat die Partikel nach einer Filtration und Waschung mit Ethanol erhalten wurden. Bei einem getrockneten Pulver ist die Umwandlungsgeschwindigkeit in eine andere kristalline Phase äußerst langsam und das Pulver kann als stabil betrachtet werden (CARDEW 1985 und 1984). Getrocknet wurden beide Produkte jeweils bei 120 °C für 24 Stunden.

Die spezifische Feststoffoberfläche (BET) wurde mittels Stickstoffadsorption mit einem Sorptionsmessgerät der Firma Quantachrome (NOVA 2200) bestimmt. Zuvor wurden die entsprechenden Proben bei 250 °C ca. 2 bis 3 Stunden lang im Vakuum ausgeheizt, um etwaige Flüssigkeitsreste zu entfernen. Weiterhin wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop und dem Transmissionselektronenmikroskop (REM bzw. TEM) erstellt.

3.3 Ergebnisse – Siliziumdioxid

Als Standardversuch zur Erzeugung von gefällter Kieselsäure wurden folgende Versuchsbedingungen definiert:

Vorlagezusammensetzung: Vollsätes Wasser mit Natriumsilikat

Betriebsparameter: Volumenstrom Wasserglas: 720 ml/h, basischer pH Wert 9,3, Temperatur 83 °C, Versuchsdauer: 90 min., Rührerdrehzahl 400 1/min. vor Gelpunkt und 700 1/min. nach Gelpunkt

Die Versuchsergebnisse werden entsprechend der aufgestellten Theorie zur Feststoffbildung mit den jeweiligen Teilprozessen diskutiert.

3.3.1 Vor dem Gelpunkt und Partikelbildungskinetik

3.3.1.1 Polymerisierung - Untersuchungen zur Reaktionskinetik von monomerer Kieselsäure im Batchversuch

Zu Beginn des Fällprozesses polymerisiert monomere Kieselsäure zunächst zu Dimeren und dann zu Oligomeren bis sich daraus durch Wachstumsprozesse Primärpartikel bilden. Die stattfindenden Reaktionen können, wie sich in der Literaturstudie gezeigt hat, in komplexer Weise von den Systemparametern abhängen. Besonders für die verwendeten Versuchseinstel-

lungen sind nur wenige Daten zur Polymerisierung verfügbar. Um eine Abschätzung der Feststoffbildungskinetik in der Frühphase des Fällprozesses zu erhalten, wurden daher Polymerisierungsversuche im Batchverfahren durchgeführt, mit dem Ziel die Polymerisierungskinetik für die in einem Semi-Batch Prozess eingestellten Versuchsbedingungen zu untersuchen und die Ergebnisse dann entsprechend zu übertragen.

a) Versuchsdurchführung

In einem einfachen Rührreaktor ($V = 1 \text{ l}$) wurde die erforderliche Menge Wasserglas in 800 ml vollentsalztem Wasser zur Einstellung der Konzentration an monomerer Kieselsäure gelöst. Nach der Festlegung der Temperatur sowie dem pH-Wert und der Natriumionenkonzentration durch die Zugabe von Natriumchlorid wurden in bestimmten Abständen Proben aus dem Behälter entnommen und die Konzentration an monomerer Kieselsäure nach einem Verfahren von ALEXANDER (1953) bestimmt (siehe auch Anhang).

b) Versuchsergebnisse

Die Ergebnisse sind in Bild 3.3.1 dargestellt. Aufgetragen ist die Monomerkonzentration als Funktion der Reaktionszeit für verschiedene Versuchseinstellungen als Parameter.

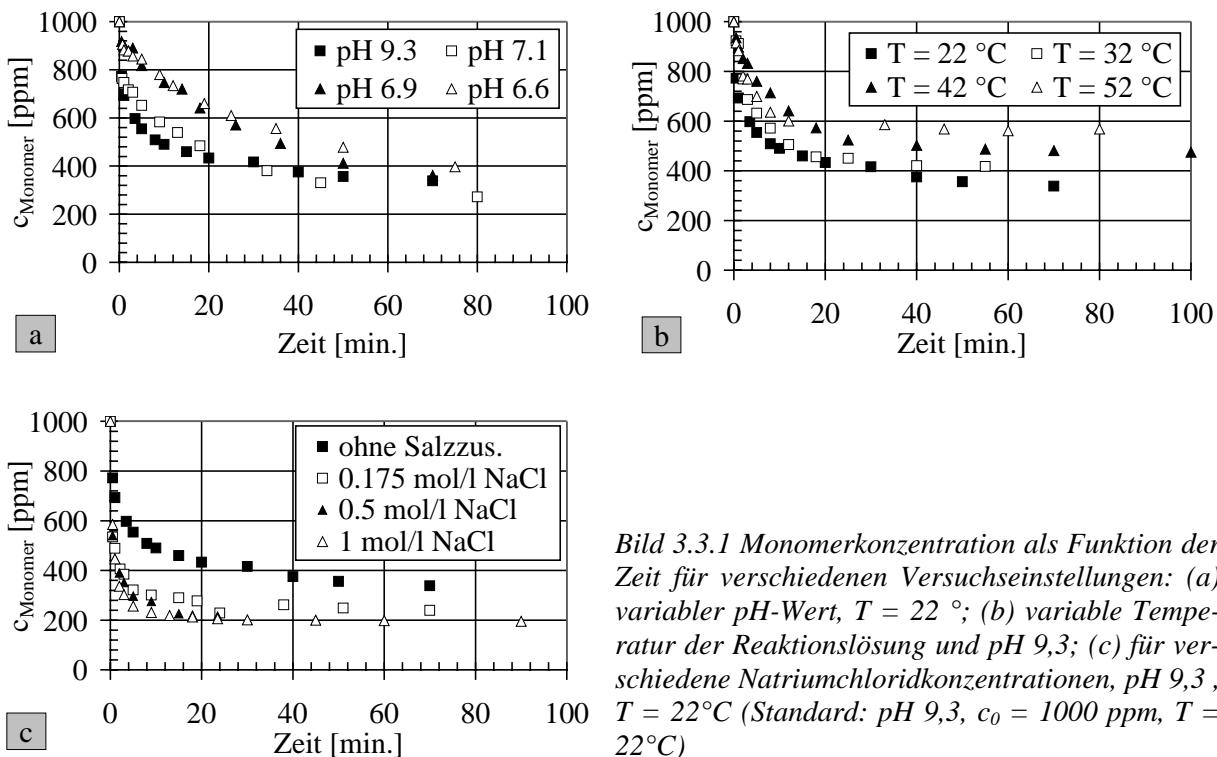


Bild 3.3.1 Monomerkonzentration als Funktion der Zeit für verschiedenen Versuchseinstellungen: (a) variabler pH-Wert, $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) variable Temperatur der Reaktionslösung und pH 9,3; (c) für verschiedene Natriumchloridkonzentrationen, pH 9,3, $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (Standard: pH 9,3, $c_0 = 1000 \text{ ppm}$, $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$)

Für alle Versuche betrug die Anfangskonzentration an monomerer Kieselsäure 1000 ppm.

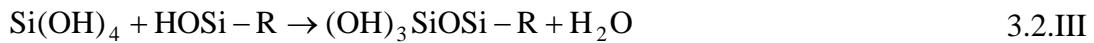
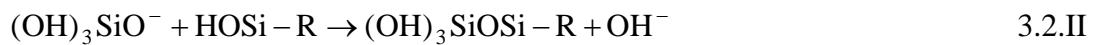
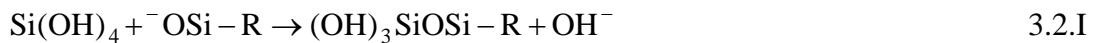
Allgemein nimmt die Konzentration zunächst sehr schnell ab, wobei sich die Abnahme ab etwa 5 Minuten deutlich verlangsamt. Insgesamt verläuft die Reaktion aufgrund der Ladungskatalyse mit zunehmendem pH-Wert schneller. Scheinbar verlangsamt sich die Polymerisie-

nung mit zunehmender Temperatur und wird durch die Zugabe von Salz bzw. Natriumchlorid beschleunigt. Insgesamt muss jedoch beachtet werden, dass auch die Löslichkeit durch den pH-Wert und die Temperatur beeinflusst werden.

c) Polymerisierungskinetik

Auf der Basis der Messergebnisse soll die Bildungskinetik von Polymerstrukturen untersucht werden. Es muss dazu beachtet werden, dass immer gleichzeitig auch die Depolymerisation abläuft. Ionisierte Silanolgruppen werden durch Wassermoleküle stabilisiert und gehen teilweise wieder in Lösung. Vereinfachend wird aber angenommen, dass die Bildung von Polymerstrukturen überwiegt.

Die Reaktivität der Silanolgruppen hängt von ihrer Ladung und ihrem Ort ab (ILER, 1979). Silanolgruppen, die sich bereits an Oligomeren oder größeren Polymeren befinden, sind aufgrund der höheren Elektronegativität der Silizium- und Sauerstoffatome im Vergleich zum Wasserstoffatom deutlich reaktiver als Gruppen, aus denen die monomere Kieselsäure zusammengesetzt ist. Aus diesen Überlegungen ergeben sich folgende Reaktionsgleichungen für die Polymerisierung:



Die Ionisierung der monomeren Kieselsäure (SEFCIK, 1997) und der Oberfläche (FLEMING, 1985) als Funktion des pH-Wertes sind in Bild 3.3.2 aufgetragen.

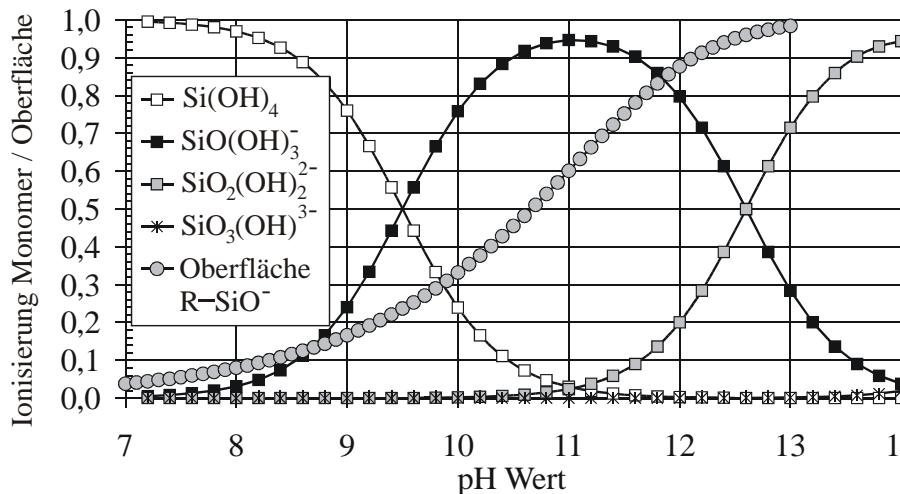


Bild 3.3.2 Abhängigkeit der Ionisierung der Silanolgruppen der Monomere a_m und der Polymeroberfläche a_p vom pH-Wert der Lösung (für $I = 0,5 \text{ mol/l}$ und $x_{Pi} = 6 \text{ nm}$)

Das Diagramm zeigt deutlich, dass bei gleichem pH-Wert die Ionisierung der Polymeroberfläche, wie schon angedeutet, höher ist als die der Silanolgruppen am Monomer. Durch die erhöhte Ionisierung der Polymere kann angenommen werden, dass schon ab einem pH-Wert

von etwa 11 Auflösungsvorgänge, d.h. eine Depolymerisierung stattfinden. Da bei einem pH-Wert von 9,3 fast 50 % der monomeren Kieselsäure ionisiert ist, also fast ein Achtel der Gesamtzahl an Silanolgruppen, die sich am Monomer befinden, und etwa 20 % der ans Oligomer gebundenen Silanolgruppen eine Ladung tragen, muss davon ausgegangen werden, dass alle erwähnten vier Reaktionen parallel statt finden können. Die Abnahme der Gesamtmonomerkonzentration ergibt sich also aus der Summe des abreagierten Monomers für jede der vier Teilreaktionen. Somit kann formal folgende Kinetik aufgestellt werden:

$$\dot{R} = k_1 \cdot (a_p \cdot c_p)^m \cdot ((1-a_m) \cdot c_m)^n + k_2 \cdot ((1-a_p) \cdot c_p)^p \cdot (a_m \cdot c_m)^q + \\ k_3 \cdot ((1-a_p) \cdot c_p)^p \cdot ((1-a_m) \cdot c_m)^n + k_4 \cdot (a_p \cdot c_p)^m \cdot (a_m \cdot c_m)^q \quad 3.3.1$$

Hier bezeichnen c_m die Monomerkonzentration, c_p die Konzentration der Silanolgruppen am Polymer und a_m bzw. a_p die entsprechenden Ionisierungsgrade. Für die Bestimmung der Reaktionsparameter wurde eine Silanoldichte für c_p von 4,6 1/nm² angenommen (LEGRAND, 1998). Die den Reaktionen I bis IV entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind k_1 bis k_4 . Die Reaktionsordnungen der verschiedenen Spezies sind durch m , n , p und q gekennzeichnet.

Zur Analyse der Messdaten und der Bestimmung der Parameter der Reaktionskinetik wurde die zeitliche Abnahme der Monomerkonzentration über der Konzentration an Monomer in Lösung aufgetragen (Bild 3.3.3).

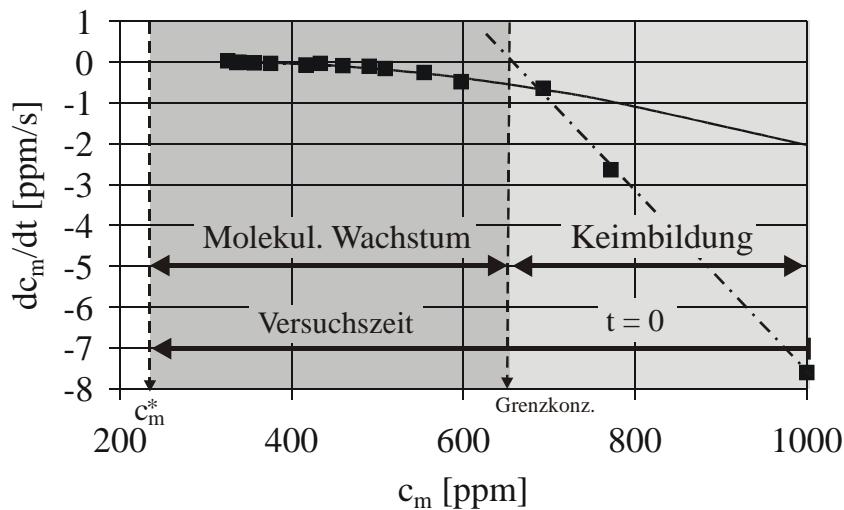


Bild 3.3.3 Zeitliche Abnahme der Monomerkonzentration als Funktion der Monomerkonzentration für einen Versuch mit $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH } 9,3$ und $c_0 = 1000 \text{ ppm}$; durchgezogene Linie: Anpassung an Gleichung 3.3.1 mit $k_4 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^6/\text{mol} \cdot \text{s}$, $m=0$, $q=2$, $a_m = 0,1$, $a_p = 0,4$

Es fällt auf, dass die Messdaten für das molekulare Wachstum bis zu einer Grenzkonzentration (2. Regime) durch Gleichung 3.3.1 sinnvoll wiedergegeben werden, wenn die Reaktionskonstanten k_1 bis k_3 den Wert Null haben und $k_4 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^6/\text{mol} \cdot \text{s}$ beträgt mit $m = 0$ und $q = 2$. Erwartungsgemäß ist im Wachstumsregime daher die Teilreaktion IV dominant, da hier die größte Konzentration an Ladungen auftritt. Insgesamt können also die Reaktionsgeschwindigkeiten mit $\dot{R}_{\text{IV}} \gg \dot{R}_{\text{I}} \geq \dot{R}_{\text{II}} > \dot{R}_{\text{III}}$ abhängig von der Ladung der Silanolgruppen und deren Reaktivität abgeschätzt werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei den einge-

stellten Versuchsbedingungen unabhängig von der Konzentration an Silanolgruppen, die an Polymere gebunden sind. Möglicherweise hängt dieses Ergebnis mit der reaktionslimitierten Bildung von Übergangskomplexen zusammen, für die diese Konzentration bedeutungslos ist. Aus Bild 3.3.3 ist ebenfalls ersichtlich, dass das Modell die Messwerte nicht für den gesamten Versuch reproduzieren kann, sondern nur für einen Konzentrationsbereich von 320 ppm bis etwa 700 ppm. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass zu Beginn des Versuches die Konzentrationsabnahme der monomeren Kieselsäure auf Keimbildungsvorgänge zurückzuführen ist. Erst ab einer bestimmten Grenzkonzentration setzt das molekulare Wachstum ein. Während der Keimbildung kommt es zu einer Polymerisation offener Strukturen, die intramolekular kondensieren. Wassermoleküle diffundieren aus dem Polymer heraus. Durch die Verringerung der Silanolgruppen in den Polymerstrukturen werden diese nicht mehr durch Wassermoleküle solvatisiert, so dass sich ein Feststoff bilden kann. Dieser Vorgang wird auch Kollabierung genannt (BOGUSH, 1991).

Die Grenzkonzentration, bei der der Wachstumsprozess einsetzt, nimmt für zunehmende Temperatur zu und für zunehmenden pH-Wert allgemein ab. Bei einer Erhöhung der Salzkonzentration in der Reaktionslösung durch die Zugabe von Natriumchlorid ist zunächst eine Abnahme und dann ein leichter Anstieg der Grenzkonzentration zu verzeichnen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurde für einen konstanten pH-Wert von 9,3 als Funktion der Temperatur und der Salzkonzentration aufgetragen. Für eine Erhöhung beider Parameter nimmt k_4 allgemein etwas zu. Bei einer zunehmenden Temperatur nimmt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zunächst leicht ab und dann wieder zu. Die weitgehende Unabhängigkeit der Reaktion von der Temperatur ist darauf zurückzuführen, dass die Depolymerisierung gleichermaßen beschleunigt wird. Es ist also nur eine geringe Beschleunigung der Polymerisierungsreaktion für zunehmende Temperaturen zu erwarten. Der Anstieg von k_4 mit einer zunehmenden Salzkonzentration ist womöglich auf die Abschirmung der negativen Ladung durch die positiv geladenen Natriumionen zurückzuführen, so dass sich deprotonierte Silanolgruppen leichter nähern können. Andererseits kann auch die Bindung von Natriumionen an die Silanolgruppen zu einer Inhibierung der Bildung von Siloxanbindungen führen. Aufgrund dieser beiden gegenläufigen Prozesse ist daher nur ein leichter Anstieg zu verzeichnen, was aber auch darauf hindeutet, dass der abschirmende Effekt der Ladung etwas überwiegt.

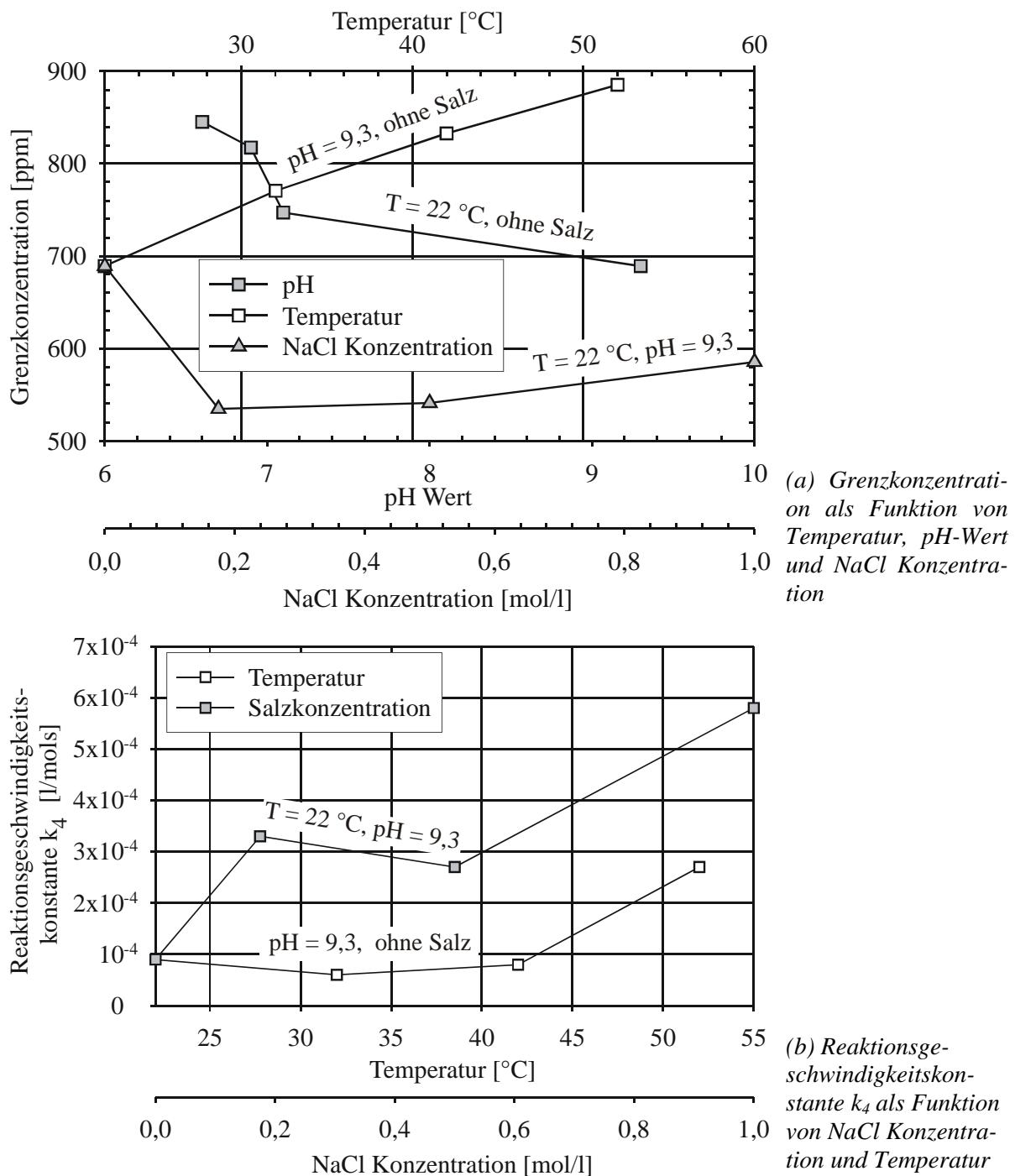


Bild 3.3.4 Grenzkonzentrationen und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Versuchsparameter Temperatur, NaCl Konzentration und pH-Wert auf der Basis eines Standardversuches mit c_m ($t=0$) = 1000 ppm, pH 9,3 und $T = 22 °C$ ohne Salzzusätze. Für alle Versuche ergab sich der Parameter q in Gleichung 3.3.1 zu 2

Aus Bild 3.3.3 lässt sich folgern, dass sich bei einer Variation der Anfangskonzentration die Keimbildungsrate als Funktion der Übersättigung bestimmen lässt. Entsprechend wurden Versuche mit verschiedenen Anfangskonzentrationen durchgeführt. In Abgrenzung zu kristallinen Systemen wird hier die Keimbildungsrate mit \dot{K}_R bezeichnet. Sie lässt sich aus der Differenz zwischen Anfangs- und Grenzkonzentration berechnen (Gleichung 3.3.2).

$$\dot{K}_R = \frac{(c_m(0) - c_m(t_{Grenz})) \cdot \tilde{M}_{SiO_2} \cdot 6}{\rho_s \cdot \pi \cdot x_{Keim}^3 \cdot t_{Grenz}} \quad 3.3.2$$

Die Zeit, nach der die Grenzkonzentration erreicht ist, wird mit t_{Grenz} bezeichnet. In Bild 3.3.5 ist die Keimbildungsrate als Funktion der Übersättigung $S = c_m/c_m^*$ für einen Keimdurchmesser von $x_{Keim} = 2,5$ nm (ILER, 1979), einer Feststoffdichte von 2,2 g/ml und einen Standardversuch ($T = 22^\circ C$, pH 9,3, ohne Salzzusätze) aufgetragen. Für die Berechnung der Übersättigung wurde die arithmetisch gemittelte Konzentration zwischen Anfangs- und Grenzkonzentration sowie eine Löslichkeit bei den angegebenen Versuchsbedingungen von 216 ppm zugrunde gelegt. Die Auswertung der Daten soll hier auf die Versuchsbedingungen im Semi-Batch Prozess limitiert werden.

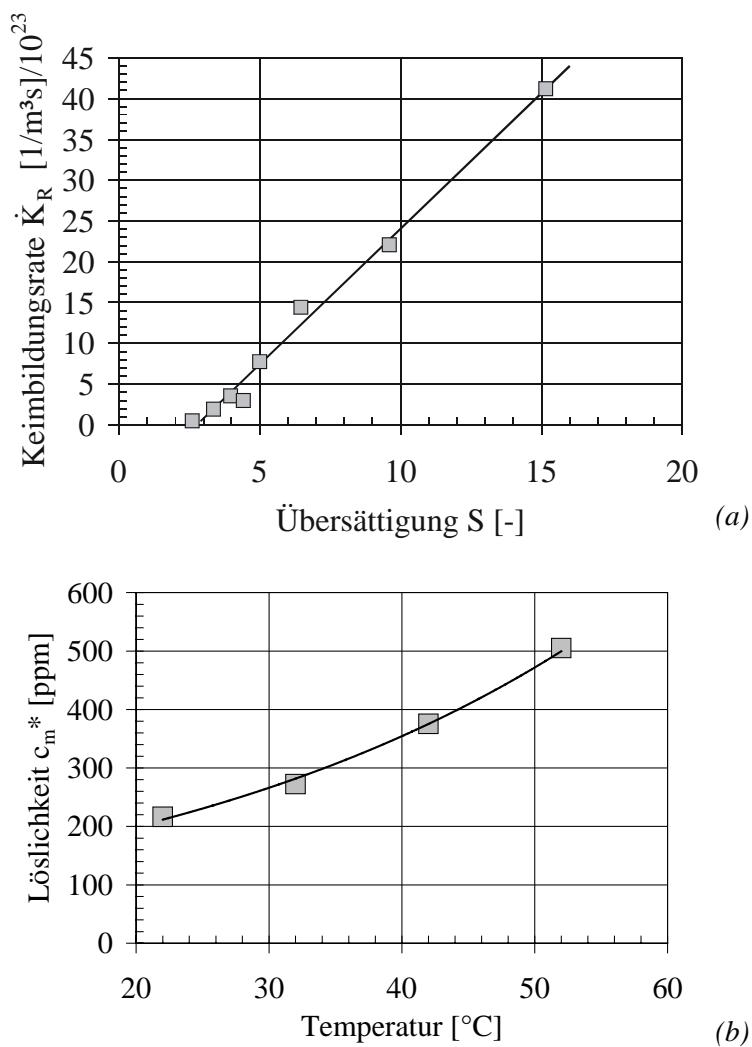


Bild 3.3.5 (a) Keimbildungsrate als Funktion der Übersättigung für einen Keimdurchmesser von 2,5 nm (ILER, 1979), einer Feststoffdichte von 2,2 g/ml bei einem pH-Wert von 9,3, $T = 22^\circ C$ und einer Löslichkeit von 216 ppm, durchgezogene Linie: Anpassung an eine Gerade; (b) Löslichkeit als Funktion der Temperatur; durchgezogene Linie: Anpassung an Exponentialfunktion (siehe Text)

Aus Bild 3.3.5 geht hervor, dass die Messdaten für die Keimbildungsrate durch eine Anpassung an eine Gerade mit einer Steigung von $3,32 \cdot 10^{23} \text{ 1/(m}^3\text{s)}$ und einem Achsenabschnitt von

$-9,19 \cdot 10^{23} \text{ 1/(m}^3\text{s)}$ zufriedenstellend wiedergegeben werden können. Für die Berechnung der Übersättigung ist vor allem die Temperatur entscheidend. In der Literatur liegen keine Daten bei einem pH-Wert von 9,3 vor, so dass hier eigene Messungen verwendet wurden, dargestellt in Bild 3.3.5. Die Daten können mit einer Exponentialfunktion der Form $c_m^* [\text{ppm}] = 112,7 \text{ ppm} \cdot \exp\{0,0286 / ^\circ\text{C} \cdot T [^\circ\text{C}]\}$ gut wiedergegeben werden.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen ist es nun möglich, die Konzentrationsverhältnisse in der Frühphase der Feststoffbildung bei einem Semibatchprozess unter den verwendeten Versuchsbedingungen abzuschätzen. Dazu wird eine einfache Stoffmengenbilanz um den Reaktor aufgestellt:

$$\frac{dc_m}{dt} = -\dot{R} - \frac{\pi \cdot \rho_s \cdot x_{\text{Keim}}^3}{6 \cdot \tilde{M}(\text{SiO}_2)} \cdot \dot{K}_R + \frac{\dot{N}_{\text{zu}}}{V_R(t)} \quad 3.3.3$$

Die Konzentration der monomeren Kieselsäure c_m wird durch Wachstum und Keimbildung reduziert. Gleichzeitig gelangt neues Reaktionsmaterial durch den Wasserglasvolumenstrom in den Reaktionsbehälter. Es muss beachtet werden, dass sich durch die Zugabe der Reaktanden Wasserglas und Schwefelsäure auch das Flüssigkeitsvolumen $V_R(t)$ zeitlich ändert. Zu Beginn beträgt die Flüssigkeitsmenge etwa 3,59 l und nach 90 Minuten Versuchszeit 4,73 l bei einem Standardversuch. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von der Natriumionenkonzentration im Reaktionsgesetz $\dot{R} = \dot{R}_{\text{IV}} = k_4 ([\text{Na}^+]) \cdot c_m^2$ wurde durch lineare Approximation der entsprechenden Werte in Bild 3.3.4 berücksichtigt:

$$k_4 = 4,16 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{mol}^2 \text{s}} \cdot [\text{Na}^+] + 1,433 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{mol} \cdot \text{s}} \quad 3.3.4$$

Die Natriumionenkonzentration folgt aus einer Stoffmengenbilanz um den Reaktionsbehälter. Das Ergebnis einer Simulationsrechnung nach Gleichung 3.3.3 ist in Bild 3.3.6 dargestellt.

Zur Beginn des Versuches werden 100 ml Wasserglas und 3500 ml vollentsalztes Wasser vorgelegt, was zu einer Anfangsmonomerkonzentration von 9100 ppm führt. Nach der Einstellung der Versuchsbedingungen fällt dieser Wert bei gleichzeitiger Zugabe von Natriumwasserglas kontinuierlich auf 7800 ppm ab.

Die Partikelgrößenverteilungen zu einigen Zeiten sind in Bild 3.3.7 dargestellt. Die Keimgröße beträgt jeweils 2,5 nm für die neugebildeten Keime während des Semibatchprozesses. Es finden Wachstum und Keimbildung gleichzeitig statt. Für die Simulationsrechnungen war die Anzahl der Größenklassen zu jedem Zeitpunkt gleich.

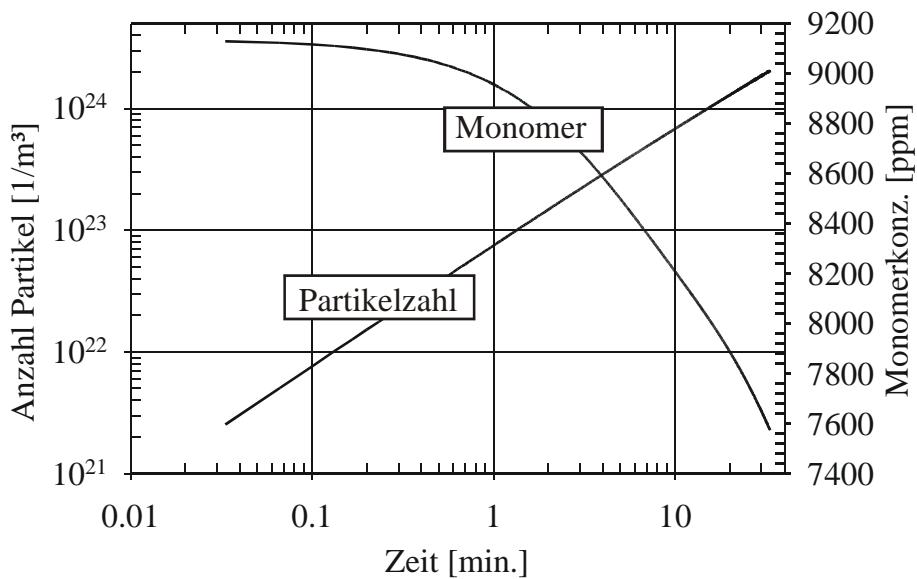


Bild 3.3.6 Aus den Versuchsdaten der Polymerisierungsversuche berechnete Abhängigkeit der Monomerkonzentration und der Partikelanzahl von der Versuchszeit für einen Semibatch Prozess nach Gl. 3.3.3 für einen Standardversuch ($T = 83\text{ °C}$, $pH 9,3$, Wasserglasvolumenstrom von 720 ml/h , 100 ml Wasserglas und 3500 ml Wasser in der Vorlage, $4,2\text{ g/min}$. Schwefelsäure (50 gew%), $x_{\text{Keim}} = 2,5\text{ nm}$)

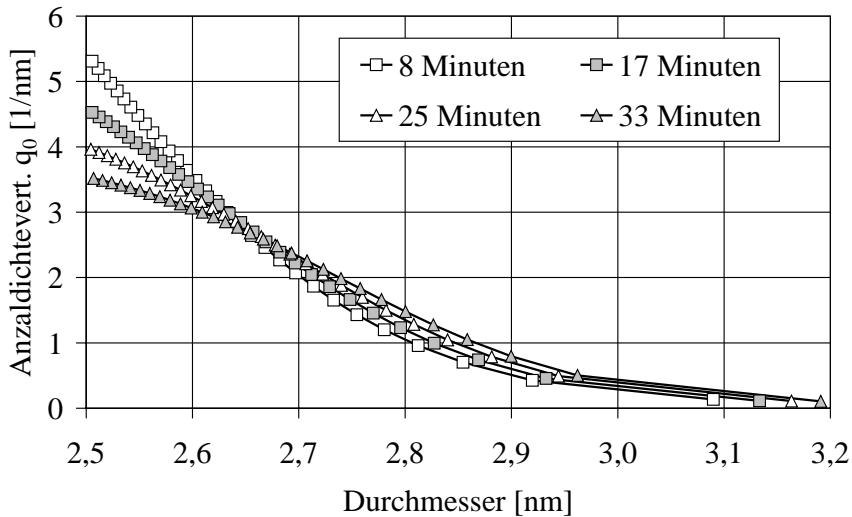


Bild 3.3.7 Berechnete Partikelgrößenverteilungen zu bestimmten Zeiten für einen Standardversuch

Deutlich ist zu erkennen, dass die Anzahldichte der Partikel mit zunehmendem Durchmesser abfällt. Mit der Zeit nimmt die Anzahldichte in der Nähe der Keimgröße ab, weil immer mehr zugeführtes Material für Wachstumsprozesse benötigt wird. Aufgrund des Partikelwachstums erhöht sich die Anzahldichte bei größeren Durchmessern ab ca. $2,65\text{ nm}$. Die maximale Größe der Partikel nach 33 Minuten beträgt etwa $3,4\text{ nm}$. Die tatsächliche Größe der gebildeten Primärpartikel lässt sich aus Bild 3.3.8 abschätzen.

Für alle Standardversuche hatten die Primärpartikel etwa einen Durchmesser von 20 bis 40 nm und unterschieden sich nur wenig in ihrer Größe, die deutlich oberhalb der berechneten Durchmesser liegt. Ein wichtiges Ergebnis dieser Simulationsrechnungen ist, dass die Primärpartikelgröße nicht allein durch Keimbildung und Wachstum erklärt werden kann. Da die

Konzentration im Reaktionsbehälter immer oberhalb der kritischen liegt (LAMER, 1953), ab der die Keimbildung einsetzt, bilden sich fortwährend neue Keime und die Feststoffoberfläche in der Reaktionslösung ist zu allen Zeiten sehr groß. Unter der Annahme größerenunabhängigen Wachstums steht daher nur sehr wenig Material zur Verfügung, um die Partikel auf eine Größe von etwa 20 bis 40 nm aufzutragen zu lassen. Eine Zunahme der Partikelgröße kann konsequenterweise nur durch aggregatives Wachstum erfolgen.

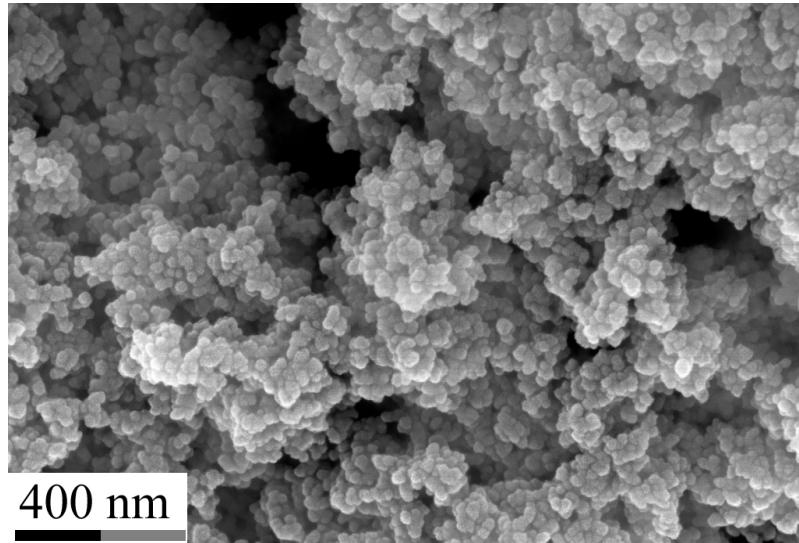


Bild 3.3.8 Beispiel für eine Aggregatstruktur aus einem Standardversuch: die Primärpartikel sind alle gleich groß mit einem Durchmesser von etwa 22 nm

Experimentelle Untersuchungen dazu sind in diesem Größenbereich sehr aufwendig. SAXS Untersuchungen von PONTONI (2002) belegen diesen aggregativen Wachstumsmechanismus. Möglicherweise aggregieren Polymere und Keime und bilden durch Kondensationsprozesse an den Kontaktstellen homogene Partikel. Triebkraft für diesen Aggregationsprozess auf molekularer Ebene ist die hohe Feststoffoberfläche in der Lösung, so dass viele Kollisionen zwischen schnell diffundierenden kleinen Polymerstrukturen stattfinden können. BOGUSH (1991) versuchte dieses aggregative Wachstum durch die Anwendung der DLVO-Theorie auf ein System zu erklären, bei dem die Keime durch die Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat entstanden sind, wobei die verwendeten Gleichungen zur Beschreibung der Wechselwirkungspotentiale allerdings nur für geringe Oberflächenpotentiale gültig sind und diese auch nur unge nau abgeschätzt wurden.

3.3.1.2 Möglicher Erklärungsansatz für die monodisperse Verteilung der Primärpartikel

Bei der Füllung von Kieselsäure wurde beobachtet, dass die Primärpartikel alle einen ähnlichen Durchmesser aufweisen. Aufgrund der Prozessführung ist jedoch zu erwarten, dass Primärteilchen unterschiedlicher Größe auftreten, da sie zu verschiedenen Zeitpunkten in der Reaktionslösung entstehen. Im folgenden sollen nun einige Erklärungsansätze für das limitierte Wachstum der Primärteilchen diskutiert und bewertet werden.

Aufgrund der hohen Übersättigung in der Lösung kann davon ausgegangen werden, dass sich sehr schnell viele polymere Einheiten unterschiedlicher Größe bilden. Je nach Verdichtungsgrad handelt es sich dabei schon um Keime oder um solvatisierte und stabilisierte Polyanionen. Mit zunehmender Konzentration dieser Strukturen kann es zu molekularen Aggregationsvorgängen kommen, was bedeutet, dass eine Zunahme des Molekulargewichtes durch die Zusammenlagerung von polymeren Strukturen unterschiedlicher Größe hervorgerufen wird. Bevor sich zwischen kollidierenden Polymeren eine oder mehrere kovalente Bindungen ausbilden können, müssen diese sich nähern. Aufgrund der negativen Ladung der Moleküle treten repulsive Kräfte auf. Gleichzeitig ziehen sich die Moleküle durch fluktuiierende Dipolmomente d.h. durch van-der-Waals Kräfte an. An die negativ geladenen Sauerstoffatome können sich über Wasserstoffbrücken Lösungsmittelmoleküle anlagern. Bevor es zu einer chemischen Reaktion zwischen den Silanolgruppen kommen kann, müssen erst diese Wassermoleküle desorbieren. Ingesamt wird durch die orientierende Wirkung der Silanolgruppen auf die Lösungsmittelmoleküle eine repulsive Kraft, die sogenannte Solvatationsabstoßung hervorgerufen. Insbesondere durch die Verschiebung der Elektronen in der Silanolbindung in Richtung der weiter innenliegenden Siloxanbindungen sind Wassermoleküle stark an die Silanolgruppen gebunden. Möglicherweise können jedoch die Wassermoleküle durch die Adsorption von Natriumionen bei hohen Konzentrationen verdrängt werden, was hier aber nicht berücksichtigt wird. Die Hydratisierung der Oberfläche erklärt neben der Inaktivität der Silanolgruppen ebenso die Stabilität ungeladener kolloidaler Partikel bei pH –Werten zwischen 2 und 3. Eine große aber nur wenige Zehntel Nanometer weit reichende Kraft wird durch die Abstoßung der Elektronenhüllen sich nähernder Partikel hervorgerufen, die Born'sche Abstoßung genannt wird. Die Beschreibung dieser vier wirkenden Kräfte ist kompliziert. Gleichungen für den Potentialverlauf zwischen zwei geladenen Partikel finden sich im Anhang. Die Oberflächenladung der Moleküle kann durch Gleichungen abgeschätzt werden, die sich bei FLEMING (1986) und WHITE (1976) finden. Der Potentialverlauf zwischen zwei Partikeln wird durch die Überlagerung der repulsiven und anziehenden Kräfte abgeschätzt. Potentialverläufe zwischen zwei Partikeln mit einem Durchmesser von 20 nm bei einer Natriumionenkonzentration von 0,4 mol/l und einem pH-Wert von 9 sind in Bild 3.2.8 dargestellt. Eine wichtige Größe bei der Berechnung der Oberflächenladung ist die Silanolzahl, d.h. die Dichte der Hydroxylgruppen pro Flächeneinheit. Die Silanolzahl beträgt bei gefällten Kieselsäuren etwa 8 bis 15 1/nm² und bei pyrogenen Kieselsäuren ca. 3 1/nm² (BERGNA, 1994). Aufgrund der unterschiedlichen Konformationen der Silanolgruppen (s. auch Anhang) ist jedoch bei gefällten Kieselsäuren ein bestimmter Anteil inaktiv. BERGNA (1994) hat ca. 100 verschiedene Veröffentlichungen zu diesem Thema ausgewertet und erhielt daraus einen Mittelwert von etwa 4,6 1/nm², der auch für die folgenden Berechnungen angenommen wurde (ILER, 1979 und BERGNA, 1994).

In Bild 3.3.9a sind die Potentialverläufe für kleine Oberflächenabstände und in Bild 3.3.9b die entsprechenden Potentialverläufe für kleine Potentiale und große Oberflächenabstände aufgetragen. Das Wechselwirkungspotential wird mit V bezeichnet, und k_b und T sind entsprechend die Boltzmann – Konstante und die Temperatur.

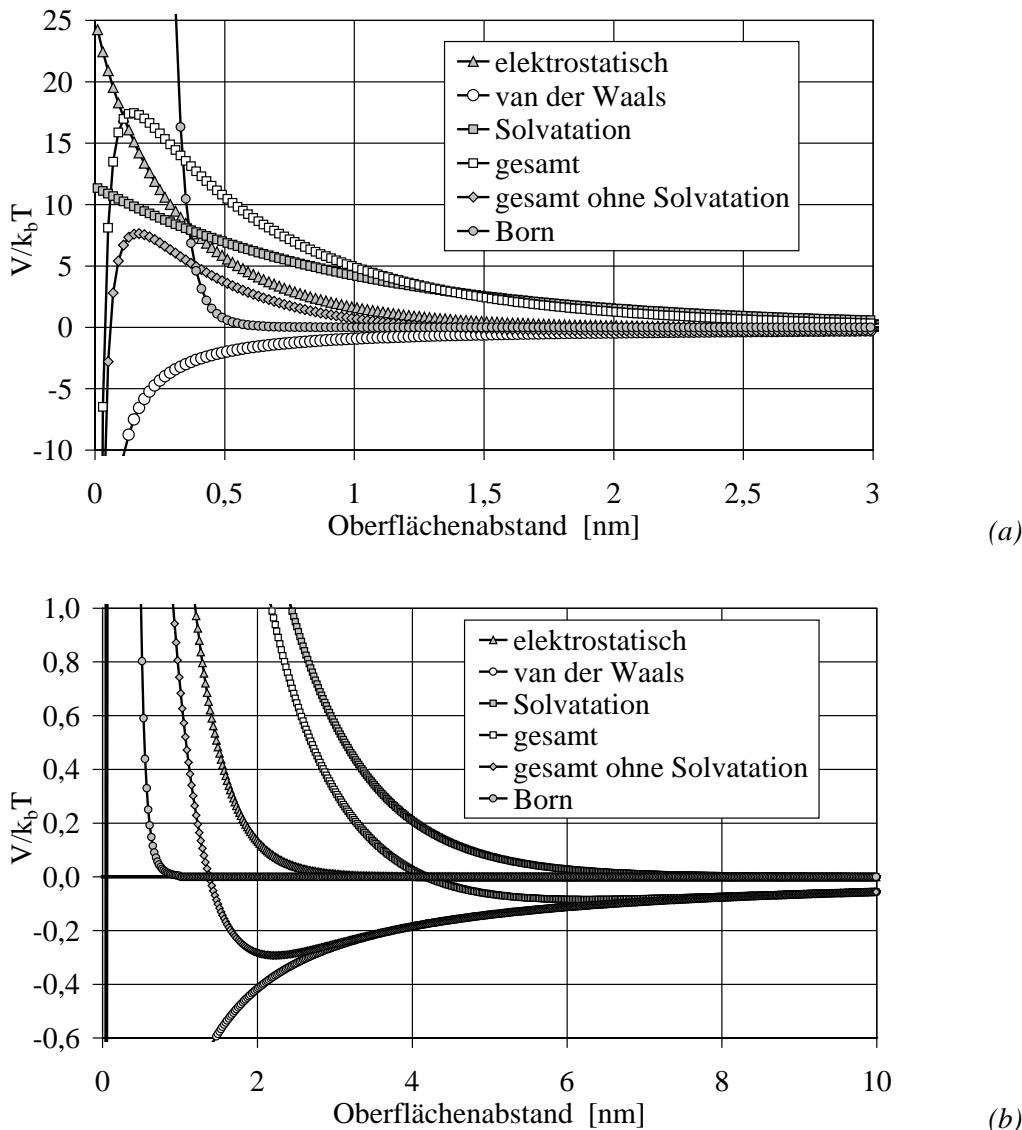


Bild 3.3.9 Wechselwirkungspotentiale für zwei gleich große Primärpartikel mit einem Durchmesser von 20 nm, einer Konzentration von Silanolgruppen von 4,6 1/nm², einer Natriumionenkonzentration von 0,4 mol/l und einem pH-Wert von 9,3; die Born'sche Abstoßung wurde nicht zu den Gesamtpotentialen addiert; (b): Ausschnitt von (a) zur Illustration des Sekundären Minimums bei ca. 6,3 nm für das Gesamtpotential

Die Überlagerung der Potentiale ohne die Born'sche Abstoßung resultiert in der Ausbildung eines Potentialmaximums bei einem Oberflächenabstand von ca. 0,2 nm und in einem sekundären Minimum bei ca. 6,3 nm. Die Born'sche Abstoßung wurde hier nicht berücksichtigt, weil die Abschätzung mit der im Anhang angegebenen Gleichungen unsicher ist. Wird die Solvatationsabstoßung nicht berücksichtigt, so wird das Maximum bei gleichem Oberflächenabstand kleiner. Gleichzeitig verschiebt sich das sekundäre Minimum zu einem Abstand von

etwa 2,3 nm. Das Solvatationspotential wurde für eine vollständige Hydratisierung der Oberfläche berechnet. Insgesamt jedoch ist auch die Abschätzung dieses Potentialverlaufs mit einiger Unsicherheit verbunden, weil die Form der analytischen Funktion prinzipiell keine physikalische Grundlage hat, sondern auf der empirischen Auswertung experimenteller Daten basiert. In der Literatur findet sich daher auch eine Vielzahl an Möglichkeiten, diesen Verlauf zu beschreiben.

Zur Abschätzung der Stabilität wurde der Stabilitätsfaktor im primären und sekundären Minimum und der maximale Wert des Gesamtpotentialverlaufs berechnet. Stabilitätsfaktoren größer als eins bedeuten eine abstoßende Wirkung des Gesamtpotentials. Bei Stabilitätsfaktoren kleiner als eins, werden die sich nähernden Partikel zusätzlich beschleunigt. Die Wirkung des Gesamtpotentials ist generell über das primäre Maximum bzw. den Stabilitätsfaktor, der aus der Integration des Gesamtpotentials erhalten wird, quantifizierbar. Die Berechnungsvorschriften dazu finden sich im Anhang.

Die Ergebnisse für verschiedene Polymerdurchmesser sind in Bild 3.3.10a und Bild 3.3.10b dargestellt.

Gleichungen für die Berechnung des Stabilitätsfaktors im sekundären Minimum finden sich im Anhang. Für die Berechnungen wurde jeweils ein Partikeldurchmesser als Basis ausgewählt und dann die Größe des zweiten beteiligten Partikels variiert. Die Ergebnisse sind als Funktion der entsprechenden Durchmesserdifferenz mit der Größe des Basispartikels als Parameter dargestellt.

Das Maximum des Gesamtpotentials nimmt mit steigender Durchmesserdifferenz etwas zu. Ein größerer Unterschied besteht jedoch im Hinblick auf den Durchmesser des Basispartikels. Der Wert für das Potentialmaximum nimmt mit abnehmender Größe der Partikel ab und beträgt für Polymere mit einem Durchmesser von 3 nm nur noch $5 k_b T$. Ändert sich die Lage des Maximums allerdings nur wenig, so werden sich die Partikel wegen der Born'schen Abstoßung auf keinen Fall soweit nähern können. Einen ähnlichen Verlauf wie das Maximum des Gesamtpotentials zeigt auch der Stabilitätsfaktor im primären Minimum. Dieser ist jedoch immer deutlich größer als der Stabilitätsfaktor für das sekundäre Minimum. Dieser nimmt mit zunehmender Partikelgröße und Größendifferenz ab. Ein System mit großen und kleinen Partikeln ist demnach instabil. Im Hinblick auf das Maximum sind also kleine Partikel instabil und aggregieren, wobei große Partikel stabiler sind, während der Stabilitätsfaktor für das sekundäre Minimum zeigt, dass ein System mit großen Partikeln instabil ist. Andererseits zeigt der Verlauf des sekundären Minimums, dass die Existenz von unterschiedlich großen Partikeln ungünstig ist.

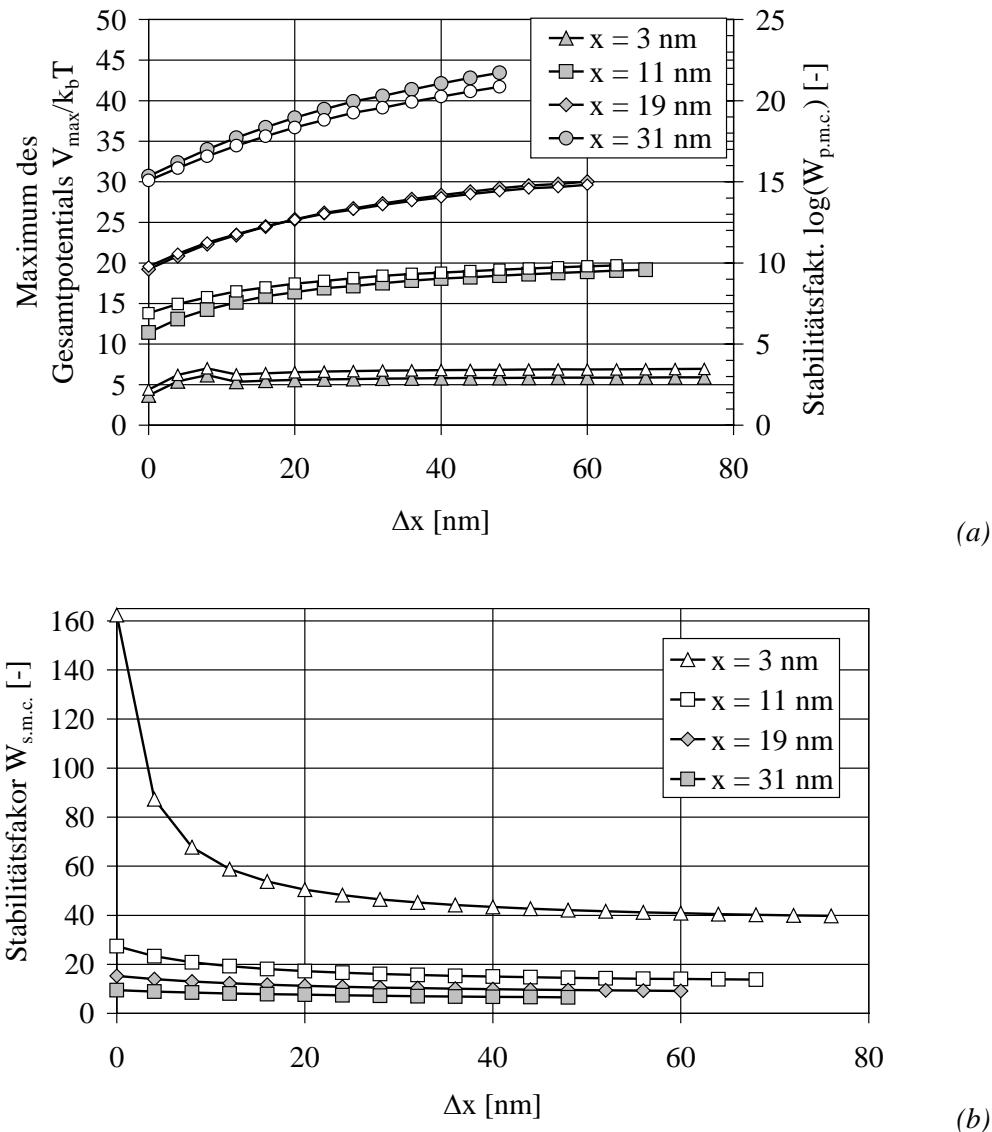


Bild 3.3.10 (a) Maximum des Gesamtpotentialverlaufs und der Stabilitätsfaktor im primären Minimum und (b) Stabilitätsfaktor im sekundären Minimum als Funktion des Durchmesserunterschieds der am Annäherungsvorgang beteiligten Strukturen mit der Partikelgröße eines Partikels als Parameter (Daten jeweils für pH 9,3, 0,4 mol/l Natriumionenkonzentration (Konzentration, bei der die Aggregation beginnt), einer Silanoldichte an der Polymeroberfläche von 4,6 nm² und 80 °C)

Eine Problematik besteht in der Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkung mit den herkömmlichen Modellen. Bei pH-Werten zwischen 8 und 10,5 kommt es zu einer starken Adsorption von Polymeren an der Feststoffoberfläche, die einen elektrosterischen Effekt ausüben (BERGNA, 1994). Eine Konsequenz dieser Tatsache ist die erhöhte kritische Koagulationskonzentration in diesem Bereich im Vergleich zu pH-Werten von mehr als 10,5. Aggregationsvorgänge beginnen hier bei einer Natriumionenkonzentration von etwa 0,15 mol/l während bei pH-Werten zwischen 8 und 10,5 eine Konzentration von 0,45 mol/l erforderlich ist, weil die Natriumionen in die adsorbierten Polymerstrukturen eingelagert werden (BERGNA, 1994). Nähere Informationen finden sich dazu im Anhang. Tatsächlich konnte eine Zusam-

menlagerung von Primärpartikeln erst ab einer Natriumkonzentration von etwa 0,4 mol/l experimentell bestätigt werden.

Desweiteren ist bei diesen abschätzenden Berechnungen vor allem problematisch, dass die Reaktion von geladenen Silanolgruppen energetisch stark begünstigt ist und möglicherweise die Wechselwirkung der Partikel nur einen untergeordneten Einfluss auf die Stabilität hat. Auch muss berücksichtigt werden, dass eine monodisperse Verteilung der Partikel auch aus der Löslichkeit unterschiedlich starker gekrümmter Oberflächen entsteht. Aufgrund der höheren Löslichkeit kleinerer Partikel resultiert ein Stoffstrom solange zu den größeren Partikeln, bis die Oberflächenkrümmung im Gesamtsystem gleich ist. Dieser Prozess ist jedoch langsam (ILER, 1979) und die resultierenden Partikel sind maximal 6 nm groß.

Ferner ist zu beachten, dass bei den Berechnungen immer von einer ideal glatten Oberfläche ausgegangen wurde. Durch die Reaktion von Polymeren unterschiedlicher Größe können jedoch auch nanoskalige Oberflächenrauhigkeiten entstehen. Ein Indiz dafür sind zum Beispiel die sehr hohen spezifischen Oberflächen von gefällter Kieselsäure. Für Primärpartikelgrößen von etwa 20 nm beträgt die spezifische Oberfläche bei einer Feststoffdichte von 2,2 g/ml etwa 120 m²/g. Gemessen werden dennoch bis über 500 m²/g von industriell gefällter Kieselsäure.

Das aggregative oder das molekulare Wachstum bis zu einer bestimmten limitierenden Partikelgröße kann möglicherweise vor allem durch die partikelgrößenabhängige Krümmung der Oberfläche erklärt werden (Bild 3.3.11).

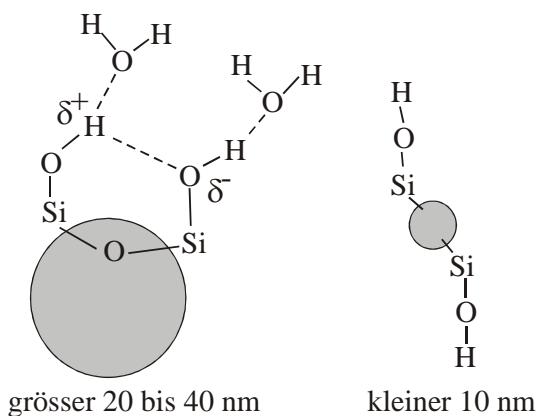


Bild 3.3.11 Möglicher Erklärungsansatz für eine monodisperse Primärpartikelverteilung über die unterschiedliche Konformation der Silanolgruppen (nach KAMIYA, 2000)

Eine Zusammenlagerung von Polymerstrukturen kann hier nur über freie Silanolgruppen erfolgen. Durch die Krümmung der Feststoffoberfläche bei kleinen Partikeln können diese Gruppen keine Bindung eingehen, wie es bei größeren Partikeln der Fall ist. Durch die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Silanolgruppen und Wassermolekülen werden diese inaktiv und reagieren mit Polymeren nur sehr langsam, da das relativ fest gebundene Wasser erst desorbiert muss. Wie das Bild mit den Potentialverläufen zeigt, würde bei kleinen Partikeln aufgrund der fehlenden oder nur sehr schwachen Solvationsabstoßung bevor-

zugt aggregatives Wachstum stattfinden bis diese eine Größe erreicht haben, bei der die Silanolgruppen weitgehend inaktiviert werden können.

Aufgrund der zunehmenden Abschirmung der Oberflächenladung durch den Anstieg der Natriumionenkonzentration findet ein Aggregationsprozess statt, der nachfolgend genauer diskutiert werden soll. Im weiteren Verlauf beziehen sich alle Versuchsergebnisse auf den beschriebenen Semibatch Betrieb.

3.3.1.3 Aggregation

Nach der Bildung von kolloidalen Primärpartikeln mit einer Größe von etwa 20 bis 40 nm, wie elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen (Bild 3.3.8), setzt ein Aggregationsprozess ein, der vor allem zwei Ursachen hat. Durch die steigende Feststoffkonzentration werden die Partikel immer weiter zusammengedrängt. Die Zahl der Stöße zwischen den Partikeln nimmt daher weiter zu. Da immer ein gewisser Prozentsatz der Stöße aufgrund der Gauss-Verteilung der Diffusionsgeschwindigkeiten zur erfolgreichen Clusterbildung führt, steigt die Zahl der gebildeten Aggregate an. Weiterhin nimmt natürlich auch die Ionenstärke durch die Zufuhr von Reaktanden zu, was eine zunehmende Abschirmung der Oberflächenladung der kolloidalen Partikel bewirkt. Aus diesen beiden Gründen resultiert ein Aggregationsprozess, der sich makroskopisch vor allem in der Erhöhung der Trübung der Reaktionslösung äußert. Die Bildung der kolloidalen Cluster kann anhand der Analyse der Reaktionslösung mithilfe der dynamischen Lichtstreuung erfasst werden. Die gemessenen Autokorrelationsfunktionen $g^{(1)}(\tau)$ als Funktion des Zeitabstands vor dem Gelpunkt sind in Bild 3.3.12 dargestellt.

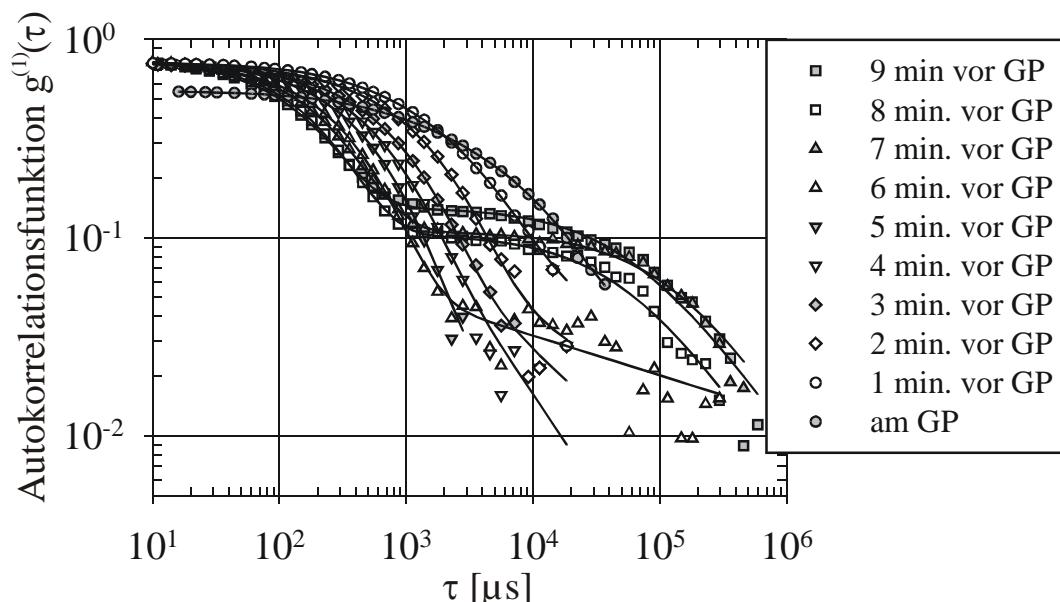


Bild 3.3.12 Autokorrelationsfunktionen für die kolloidale Lösung während des Aggregationsvorgangs vor dem Gelpunkt

Die durchgezogenen Linien dienen als Orientierungshilfe. Sie stellen die Anpassung der gemessenen Daten an eine Summe aus zwei Exponentialfunktionen dar, wie sie zum Beispiel

von der Gerätesoftware verwendet werden. Insgesamt klingen die Autokorrelationsfunktionen mit kleiner werdendem Abstand zum Gelpunkt langsamer ab, was auf eine zunehmende Aggregatgröße deutet. Bis zu einer Korrelationszeit von ca. 1000 μ s ist die Form der Kurven ähnlich. Mit zunehmendem Aggregationsfortschritt verändert sich die Form der Kurven jedoch für Zeiten größer als 1000 μ s. Bei den Proben zwischen 6 und 9 Minuten klingen die Autokorrelationsfunktionen ab 1000 μ s deutlich langsamer ab. Ähnliche Unterschiede konnte NORISUYE (2000) bei der Polymerisierung von organischen Siliziumverbindungen in basischen und sauren Systemen beobachten. Während bei pH-Werten im sauren Bereich die Kurvenverläufe mit den Autokorrelationsfunktionen kurz vor dem Gelpunkt (Proben 1 Minute bis 5 Minuten) bei diesem System vergleichbar waren, so zeigten sich bei pH-Werten im basischen Bereich Kurvenverläufe, die zunächst langsamer abklingen. NORISUYE (2000) interpretierte diese Verläufe mit kompakten Aggregaten bei hohen pH-Werten und eher kettenartigen Strukturen bei niedrigeren pH-Werten. Die unterschiedlichen Kurvenverläufe bei diesem System sind möglicherweise auf die zunehmende Natriumionenkonzentration zurückzuführen. Weit entfernt vom Gelpunkt ist die Abstoßung der Partikel aufgrund der hohen Oberflächenladung größer. Die Aggregation verläuft langsamer, da nur eine geringe Anzahl an Stößen zur erfolgreichen Clusterbildung führt. Die Strukturen sind daher möglicherweise etwas kompakter. Mit zunehmender Natriumionenkonzentration wird die Oberflächenladung effektiver abgeschirmt. Deutlich mehr Stöße führen zu einer erfolgreichen Clusterbildung, was in bevorzugt offeneren kettenartigen Strukturen resultiert. Insgesamt ist der Einfluss der Natriumionen auf das System jedoch noch nicht vollständig geklärt. Neben der Abschirmung der Ladung innerhalb der diffusen Doppelschicht, können die Natriumionen womöglich auch teilweise direkt an den geladenen Silanolgruppen adsorbieren und somit zu einem Systemverhalten führen, was sonst nur bei niedrigeren pH-Werten auftritt. Einen ähnlichen Interpretationsansatz der speziellen Kurvenform der Autokorrelationsfunktionen weiter entfernt vom Gelpunkt findet sich bei PUSEY (1982). Ein geladenes Partikel bewegt sich bei der Betrachtung von kleinen Korrelationszeiten im Bereich der freien Diffusion. Seine Beweglichkeit wird vor allem durch die Reibung mit den Lösungsmittelmolekülen bestimmt. Erst bei größeren Korrelationszeiten werden die abstoßenden interpartikulären Wechselwirkungskräfte, hervorgerufen durch die negativ geladenen Grenzflächen, wirksam und schränken die Beweglichkeit des Partikels ein. Prinzipiell kann dieser Effekt als ein Diffusionsprozess mit einem makroskopischen Selbstdiffusionskoeffizienten verstanden werden, wobei die Reibungskräfte durch geladene Partikel hervorgerufen werden. Erst durch die zunehmende Abschirmung der Oberflächenladung tritt dieser Effekt nicht mehr auf. Die aus dem zweiten Exponentialbereich (mittlere τ), also aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten berechnete theoretische Aggregatgröße steigt von 10,9 μ m bei 8 Minuten vor dem Gelpunkt über 13,4 μ m bei 7 Minuten auf 30,3 μ m bei 6 Minuten. Die Diffusionsgeschwindigkeit nimmt folglich ab. Dieses Ergebnis ist womög-

lich auf die sich mit der Zeit abschwächenden repulsiven Kräfte zurückzuführen, die die Partikel beschleunigen.

Die aus den Autokorrelationsfunktionen berechneten Partikelgrößenverteilungen sind in Bild 3.3.13 dargestellt.

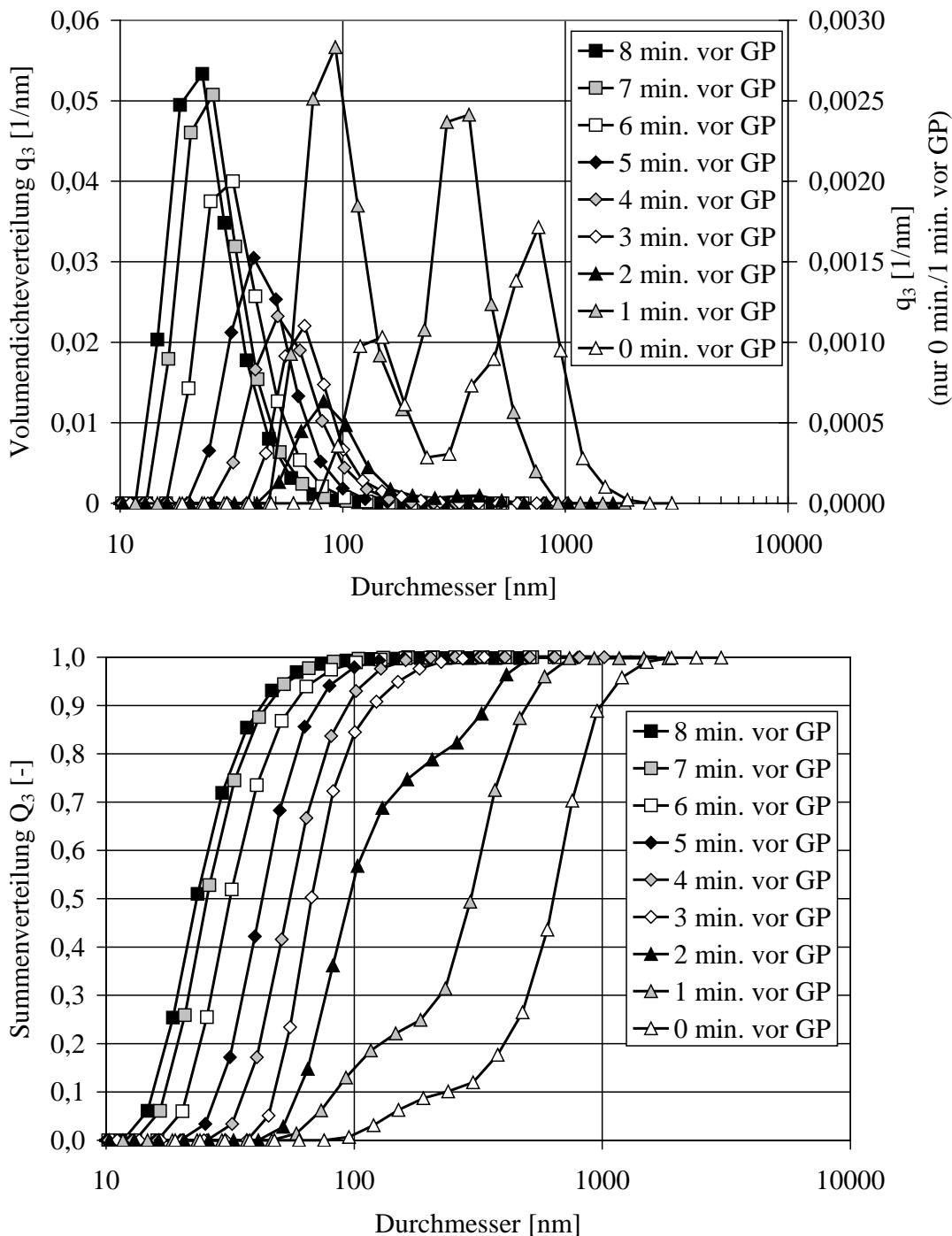


Bild 3.3.13 Partikelgrößenverteilungen während des Aggregationsvorgangs vor dem Gelpunkt; die Partikelgrößenverteilungen der Proben direkt am Gelpunkt (0 Minuten) und 1 Minute vor dem Gelpunkt sind für die Volumendichteverteilungen auf einer separaten Achse rechts dargestellt

Auf die Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen aus den Autokorrelationsfunktionen sei an dieser Stelle auf den Anhang verwiesen. Zur besseren Visualisierung sind die Dichtevertei-

lungen 1 Minute vor dem Gelpunkt und direkt am Gelpunkt in Vergrößerung aufgetragen. Alle Durchmesser sind als hydrodynamische Durchmesser zu verstehen. Die Verteilungen verschieben sich mit fortschreitender Versuchszeit zu größeren Aggregatdurchmessern und werden insgesamt breiter. Aus den Summenverteilungen geht hervor, dass 2 Minuten vor dem Gelpunkt die erste bimodale Verteilung auftritt, was anhand eines leichten Knickpunktes bei ca. 200 nm ersichtlich ist. Die letzten beiden gemessenen Partikelgrößenverteilungen weisen zwei größere Peaks auf. Der Verlauf der Partikelgröße ist untypisch für einen Semibatchprozess. Durch die fortwährende Zufuhr von Reaktionsmedium und die ständige Bildung von neuen Primärpartikeln ist für alle Verteilungen eine starke Verbreiterung zu kleineren Aggregatgrößen zu erwarten, da kontinuierlich kleinere Cluster gebildet werden. Möglicherweise werden diese jedoch durch die großen verdeckt oder die neuen Primärpartikel werden direkt an die bereits vorhandenen Aggregate angelagert. Weiterhin ist auch zu beachten, dass der Aggregationsprozess im Vergleich zu der Gesamtdauer eines Versuches relativ schnell abläuft und daher auch nur wenige Primärpartikel während dieser Zeit gebildet werden. Eine mögliche Aufklärung der tatsächlich stattfindenden Vorgänge kann nur eine Simulationsrechnung liefern. Zusätzlich wurde der Medianwert der Partikelgrößenverteilungen berechnet, die an eine Gaussverteilung wie im Anhang beschrieben angepasst werden konnten. Der zeitliche Verlauf des Medianwertes mit den entsprechenden Daten für die Trübung der Reaktionslösung sind in Bild 3.3.14 dargestellt.

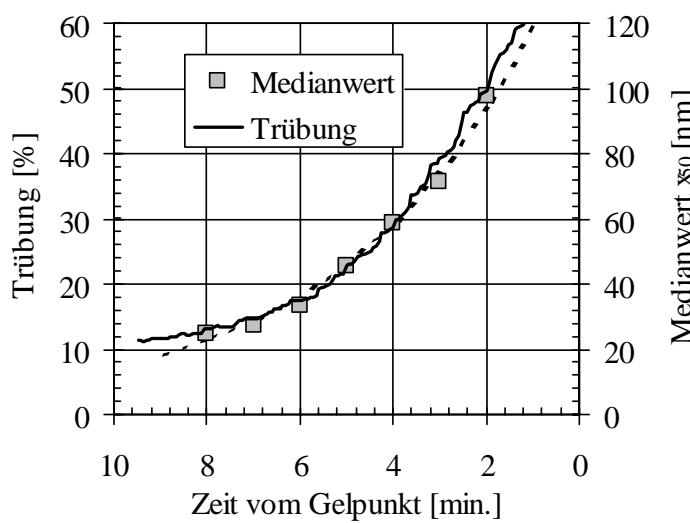


Bild 3.3.14 Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen als Funktion der Zeit, sowie der Verlauf der Trübung; die gestrichelte Linie ist die Anpassung der Medianwerte an eine Exponentialfunktion

Es kann davon ausgegangen werden, dass der erste gemessene Wert für die Partikelgröße der Primärpartikelgröße entspricht. Insgesamt folgt der Verlauf der Trübung weitestgehend auch dem zeitlichen Anstieg des Medianwertes in der Lösung. Die Trübung wird durch den Streuquerschnitt und die Anzahlkonzentration der Aggregate beeinflusst. Der Verlauf des Medianwertes und natürlich auch der Trübung kann mit einiger Genauigkeit durch eine Exponentialfunktion wiedergegeben werden. Wie sich in Kapitel 4 zeigen wird, ist nur mit dieser Funkti-

on eine physikalisch realistische Approximation gegeben. Die Aggregate sind im allgemeinen fraktal, d.h. die Feststoffdichte innerhalb eines Clusters nimmt nach außen hin ab. Bei einer Kollision zweier Aggregate wird daher die Wechselwirkung weitgehend durch die Wechselwirkung zwischen den beiden oder auch mehreren Primärpartikeln bestimmt, die in Kontakt stehen. Eine genaue Beschreibung dieser Wechselwirkung über die Überlagerung der Einzelpotentialverläufe ist vergleichsweise schwierig, da die Potentialverläufe aufgrund der unregelmäßigen bzw. statistischen Verteilung der Primärpartikel im Cluster und demnach auch der Ladungen nicht beschreibbar sind, wenn nicht die genaue Position der Ladungen bekannt ist und der Beitrag zu den Potentialen der Primärpartikel, die den in Kontakt stehenden benachbart sind, abgeschätzt werden kann.

Aus diesen Daten lassen sich dennoch wertvolle Informationen über das Aggregationsverhalten gewinnen (SCHLOMACH, 2004) auf das noch näher in einem gesonderten Kapitel eingegangen werden soll.

Der zeitliche Verlauf der Anzahlkonzentration der Aggregate und der Anzahl der Aggregate pro Primärpartikelanzahl ist in Bild 3.3.15 dargestellt.

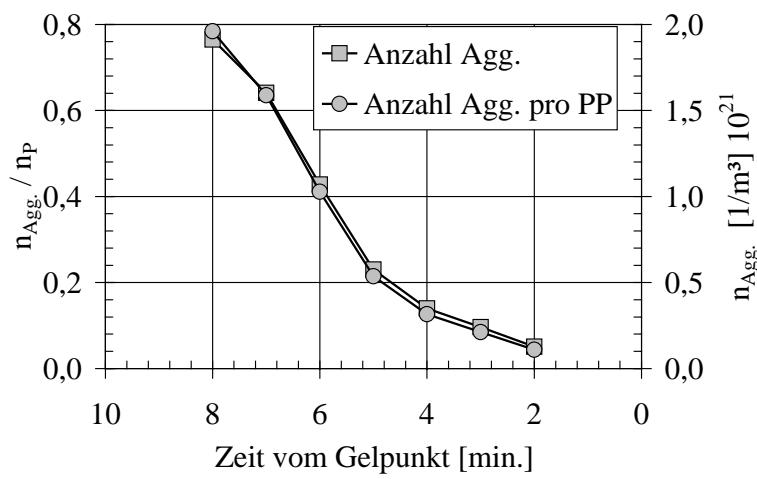


Bild 3.3.15 Anzahl der Aggregate pro Anzahl der Primärpartikel und Anzahl der Aggregate als Funktion der Zeit ($d_f = 2,1$, Monomerkonzentration 7000 ppm, $x_P = 22 \text{ nm}$ und einen Versuch unter Standardbedingungen)

Bei der Berechnung der Anzahlkonzentrationen wurde davon ausgegangen, dass zu jedem Zeitpunkt nur eine Aggregatgröße vorliegt, die durch den Medianwert beschrieben wird. Weiterhin wird angenommen, dass keine einzelnen Primärpartikel in der Lösung vorliegen und sich diese gleichmäßig auf die Aggregate verteilen. Die Anzahl der Primärpartikel zu jedem Zeitpunkt wurde über eine Massenbilanz mit einer Monomerkonzentration von 7000 ppm und einer Primärpartikelgröße von 22 nm abgeschätzt. Somit kann Gleichung 3.2.1 als Berechnungsgrundlage zur Bestimmung der Primärpartikelzahl pro Aggregat verwendet werden, wenn die fraktale Dimension bekannt ist. Auf die Bestimmung der fraktalen Dimension aus Simulationsrechnungen wird in Kapitel 4 eingegangen. Es zeigt sich, dass beide Kurven sehr eng zusammen liegen, was bedeutet, dass die während des Aggregationsprozesses gebildeten Primärpartikel kaum einen Einfluss auf das Aggregationsverhalten haben. Das System verhält

sich demnach wie ein Batchprozess. Auf dieses Resultat wird noch detailliert im Kapitel 4 eingegangen. Eine weitere wichtige Information, die sich aus diesen Daten gewinnen lässt, ist der Verlauf der einzelnen Momente der Partikelgrößenverteilungen mit der Zeit. Die Berechnung erfolgte jeweils aus den entsprechenden Definitionsgleichungen für die Momente:

$$x_{r,3} = \int_0^{\infty} x^r \cdot q_3(x) \cdot dx \quad 3.3.5$$

$$n_3(x) = n_{\text{Agg.}} \cdot q_3(x) \quad 3.3.6$$

Die Anzahlverteilung der Aggregate ergibt sich durch die Multiplikation mit der normierten Volumendichtheverteilung. Das nullte Moment dieser Verteilung ist demnach die mittlere Anzahlkonzentration der Aggregate. Der Verlauf des Exponentialfaktors β_{quer} als Funktion des Ordnungsgrades r der Momente ist in Bild 3.3.16 dargestellt. Der Faktor β_{quer} ergibt sich aus der zeitlichen Auftragung der jeweiligen Momente und entsprechender Anpassung an eine Exponentialfunktion.

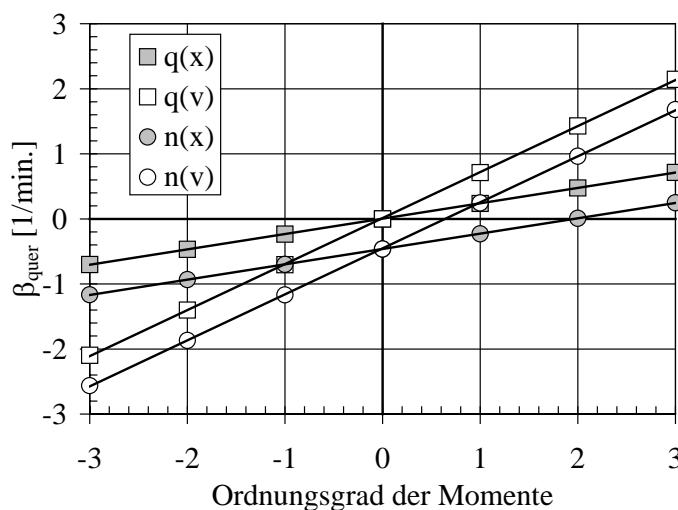


Bild 3.3.16 Steigung β_{quer} als Funktion der Ordnung der Momente berechnet für verschiedene Verteilungsfunktionen

Erwartungsgemäß steigt der Exponentialfaktor mit dem Ordnungsgrad linear an. Für die Volumendichtheverteilung ist β_{quer} Null für $r = 0$ aufgrund der Normierung. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Volumendichtheverteilung mit dem Aggregatvolumen als charakteristische Größe. Der Exponentialfaktor ist entsprechend dreimal so groß wie bei der Verwendung von $q_3(x)$. Er beschreibt beim nullten Moment der Anzahlverteilung den zeitlichen Verlauf der mittleren Aggregatkonzentration. Für den Aggregatdurchmesser als charakteristische Größe wird er Null bei einem Ordnungsgrad von 2 was in etwa der fraktalen Dimension entspricht. Wird $n(v)$ als Berechnungsgrundlage verwendet, so gilt $\beta_{\text{quer}} = 0$ für $r = 0,64$. Letzterer Wert ist etwa ein Drittel der fraktalen Dimension. Eine wichtige Konsequenz dieser Berechnungen ist, dass bei der Verwendung von Partikelgrößenverteilungen für fraktale Aggregate charakteristische Größen dieser Verteilungen nicht mehr ganzzahlig sind, sondern ebenfalls fraktal.

3.3.2 Ergebnisse am Gelpunkt

Der Gelpunkt teilt den Feststoffbildungsprozess in zwei wichtige Abschnitte ein. Während sich die Partikelgrößen vor dem Gelpunkt im allgemeinen im kolloidalen Bereich bewegen, so dominieren nach dem Gelpunkt Feststoffstrukturen im Mikrometerbereich die Suspensionseigenschaften. Am Gelpunkt selbst ist die gesamte kontinuierliche Phase durch Partikelketten immobilisiert. Makroskopisch zeigt das System Festkörperverhalten. Interessant sind jedoch die dynamischen Vorgänge kurz vor dem Gelpunkt. Ein Hilfsmittel zur Charakterisierung dieser mikroskopischen Prozesse bietet die Rheologie. Jedoch kann durch die notwendige mechanische Beanspruchung die fragile Struktur verändert oder sogar vollständig zerstört werden. Eine weitere Messmethode ist hier die dynamische Lichtstreuung (nähere Erläuterungen s. Anhang), die allerdings nur angewendet werden kann, wenn die Aggregate innerhalb der Gelstruktur klein genug sind, so dass der Laser das System ohne statische Lichtstreuung noch durchstrahlen kann. Um diese Voraussetzung zu gewährleisten, wurden Proben, die zu verschiedenen Zeitpunkten vor dem Gelpunkt und am Gelpunkt aus dem Rührbehälter für einen Standardversuch entnommen wurden, bei Raumtemperatur für mehrere Tage stehen gelassen, um eine mögliche Gelierung mithilfe der dynamischen Lichtstreuung zu beobachten. Die Autokorrelationsfunktionen für eine Probe, die 5 Minuten vor dem Gelpunkt aus dem Reaktor entnommen und zu verschiedenen Zeiten analysiert wurde, sind in Bild 3.3.17 dargestellt.

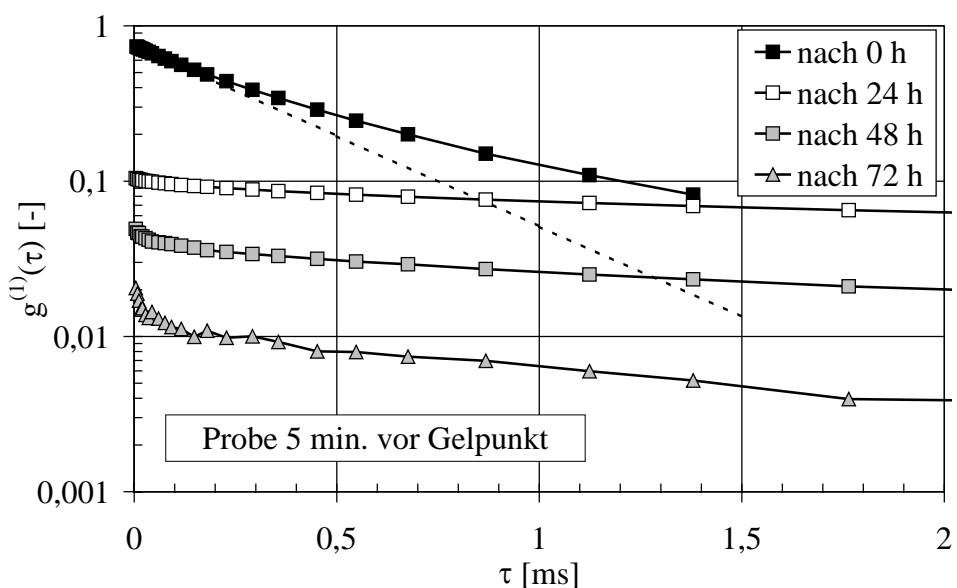


Bild 3.3.17 Autokorrelationsfunktionen (Probe 5 Minuten vor dem Gelpunkt aus dem Reaktor entnommen), die zu verschiedenen Zeitpunkten nach Entnahme der Probe gemessen wurden; gestrichelte Linie: Anpassung der Messung nach 0 h an eine Exponentialfunktion für kleine τ .

Die Autokorrelationsfunktion direkt nach der Entnahme einer Probe aus dem Behälter 5 Minuten vor Eintreten des Gelpunktes zeigt das typische Verhalten für frei diffundierende kolloidale Partikel. Nach einem exponentiellen Teil verlangsamt sich der Abfall aufgrund der

Existenz von größeren Aggregaten. Aus diesen Daten lässt sich die Partikelgrößenverteilung nach den im Anhang beschriebenen Verfahren und Modellen bestimmen. Mit zunehmender Messzeit verhält sich das System auch in zunehmendem Masse nicht-ergodisch, d.h. die statistischen Fluktuationen der Streuzentren nehmen ab. Die Autokorrelationsfunktionen klingen deutlich weniger schnell ab und verschieben sich für $\tau \rightarrow 0$ auf der $g^{(1)}(\tau)$ -Achse. Durch die von der Eigenbewegung der Partikel in der Lösung hervorgerufenen Fluktuationen des gestreuten Lichtes entstehen zeitlich veränderliche Interferenzen aufgrund der Überlagerung der einzelnen gestreuten Wellen. In nicht-ergodischen Medien hingegen ist die Intensität an einem bestimmten Punkt in dem Gesamtbild des gestreuten Lichtes zeitlich unverändert. Für ein System mit vollständig immobilisierten Streuzentren sind die Autokorrelationsfunktionen keine Funktion von τ ($g^{(1)}(\tau) = \text{konst.}$). Im Übergangsbereich zwischen nicht-ergodischen und ergodischen Systemen überlagern sich stationäre Felder mit der zeitlich fluktuierenden Streuintensität, so dass sich die Autokorrelationsfunktion schrittweise zu kleineren Werten verschiebt. (PUSEY, 1989). Daraus kann geschlossen werden, dass sich im betrachteten System sowohl immobilisierte Streuzentren als auch sich statistisch bewegende optische Inhomogenitäten (zum Beispiel Partikel) befinden. Aus diesen Messdaten kann mit den herkömmlichen Verfahren keine Information über die Partikelgröße mehr gewonnen werden, weil das Zimm-Limit nicht mehr gültig ist. Die Modellvorstellung von kugelförmigen, nicht wechselwirkenden und frei diffundierenden Aggregaten mit abgeschirmten inneren Fluidbereichen ist nicht mehr anwendbar (Zimm-Limit).

Im Gegensatz zu dem Gel am Gelpunkt im Reaktionsbehälter ist das Erscheinungsbild der Gele, die aus der Sole in den Küvetten bei Raumtemperatur entstanden sind, deutlich verschieden. Die Küvetten enthalten eine bläulich transparente schnittfeste Substanz. Hingegen ist das Gel aus dem Behälter zwar sehr viskos, jedoch noch gut rührbar mit einem opaen Erscheinungsbild. ILER (1979) berichtet von opaen Gelen, die bei hohen pH-Werten auftreten und von transparenten bläulichen Netzwerken bei geringen pH-Werten. In beiden Fällen war jedoch hier der pH-Wert identisch, so dass dieser Einfluss ausgeschlossen werden kann. Es wird daher vermutet, dass eine hohe Temperatur und der mechanische Energieeintrag zu diesem Unterschied wesentlich beitragen.

Werte der Autokorrelationsfunktion für $\tau \rightarrow 0$ ($g^{(1)}(\tau \rightarrow 0)$) sind in Bild 3.3.18 als Funktion der Probenahmezeit mit der Messzeit als Parameter dargestellt.

Die direkten Messungen nach der Probenentnahme zeigen kaum ein Abklingen von $g^{(1)}(0)$, weil die Proben während des ganzen Zeitraums noch ergodisch sind. Bereits nach 24 Stunden haben sich in allen Proben Gelstrukturen ausgebildet.

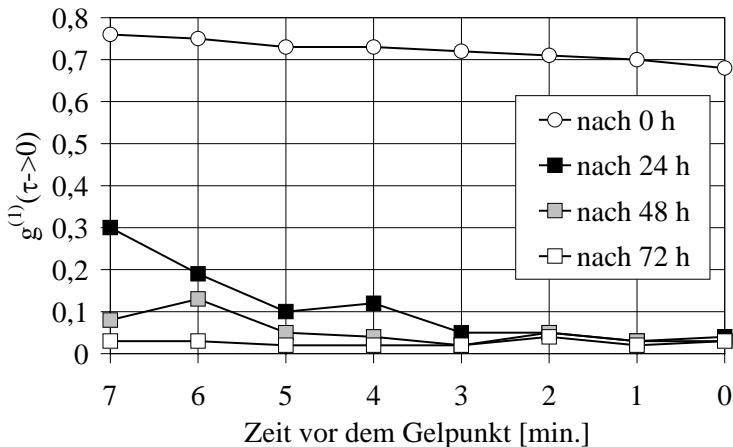


Bild 3.3.18 Partikelkorrelationsfunktion $g^{(1)}(0)$ als Funktion der Probenahmezeit mit der Messzeit als Parameter

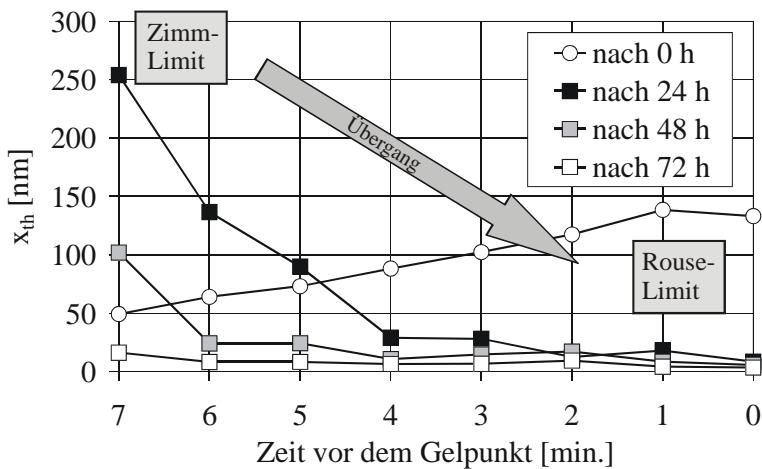


Bild 3.3.19 Theoretischer Clusterdurchmesser berechnet aus der Anfangssteigung der Partikelkorrelationsfunktionen als Funktion der Probenahmezeit mit der Messzeit als Parameter

Abhängig von der Probenahmezeit fällt der Wert für $g^{(1)}(0)$ kontinuierlich von ca. 0,3 bei der Probe, die 7 Minuten vor dem Gelpunkt entnommen wurde auf einen Wert von etwa 0,03 für die Probe am Gelpunkt ab. Nach 48 Stunden ist dieser Trend kaum noch ersichtlich. Auch die Lösung, die zeitlich am weitesten vom Gelpunkt entfernt entnommen wurde, zeigt jetzt ein stark nicht-ergodisches Verhalten. Nach 72 Stunden besteht im Hinblick auf die Ergodizität der Proben kein Unterschied mehr. Das Abklingverhalten der Autokorrelationsfunktion kann nach Gleichung C.1.12 über einen theoretischen Durchmesser charakterisiert werden (Bild 3.3.19). Es muss aber darauf hingewiesen werden, dass dieser Durchmesser nur eine theoretische Größe ist und nicht unbedingt auf tatsächliche Feststoffgrößen im System bezogen werden darf. Möglicherweise ist x_{th} eine systemspezifischen Korrelationslänge, die ein Maß für den Vernetzungsgrad sein kann. Dargestellt in Bild 3.3.19 ist ebenfalls die durchschnittliche Aggregatgröße wie sie sich aus Messungen der Proben direkt nach der Entnahme aus dem Reaktionsbehälter ergibt. Alle Werte wurden aus dem entsprechenden Abfall der Autokorrelationsfunktion für $\tau \rightarrow 0$ berechnet. Für die kolloide Lösung ist der bekannte Anstieg der Aggregatgröße bis zum Gelpunkt zu verzeichnen. Die Werte aus der Anfangssteigung können von den Werten, die mit der Gerätesoftware berechnet wurden, abweichen, weil die Breite der Verteilung nicht berücksichtigt wurde. Bereits nach 24 Stunden zeigt sich ein anderer Verlauf

der theoretischen Partikeldurchmesser. Die Werte fallen mit zunehmender Probenahmezeit ab. Große Werte bei Probenahmezeiten weit entfernt vom Gelpunkt deuten möglicherweise auf einzelne langsam diffundierende Gelbereiche in der Nähe des Zimm-Limits hin. Mit zunehmender Messzeit zeigen die Kurven einen ähnlichen Verlauf mit der Verschiebung zu kleineren Werten für den theoretischen Partikeldurchmesser. Nach 72 Stunden fallen die Werte kontinuierlich von etwa 16 nm auf 5 nm ab. Es ist also ein deutlich geringerer Unterschied zwischen den einzelnen Probenahmezeiten auszumachen. Aus den Daten lässt sich schließen, dass das System fast vollständig vom Zimm-Limit in das Rouse-Limit mit einem relativ breiten Übergangsbereich wechselt (ZIMM, 1956 und AHLRICHS, 2001). Im reinen Zimm – Limit ist das System durch diffundierende einzelne Aggregate gekennzeichnet, wobei ein Teil des Fluids im Inneren der Aggregate eingeschlossen bzw. abgeschirmt ist und sich mit derselben Geschwindigkeit wie der Cluster bewegt. Zur Auswertung der Autokorrelationsdaten wird von kugelförmigen Partikeln ausgegangen, die mit dem umgebenden Fluid wechselwirken. Weitreichende hydrodynamische Wechselwirkungen finden in diesem Limit aufgrund der stochastischen Verteilung der Partikel im System aufgrund der Brown'schen Bewegung und der daraus resultierenden Backflow-Effekte (BATCHELOR, 1976) statt. Mit der Ausbildung von Gelnetzwerken zwischen diesen Clustern, die möglicherweise schon eine relativ geringe Dichte aufweisen, werden die Partikel in ihrer Bewegung gebremst, so dass die theoretische Partikelgröße anfänglich ansteigt (nach 24 Stunden gemessen, Probe 7 Minuten vor dem Gelpunkt). Durch die Kettenstrukturen zwischen den einzelnen Aggregaten werden deren hydrodynamische Wechselwirkungen abgeschirmt. Nach der Einbindung der Cluster in das Gelnetzwerk entstehen kompakte Bereiche, die durch elastische einzelne Partikelketten vernetzt sind. Bei der Betrachtung von kleinen Zeitskalen zeigen die vernetzten Cluster typisches Zimm-Verhalten. Nach einer typischen Relaxationszeit werden jedoch die elastischen Restriktionen der kolloidalen Einzelketten wirksam. Das Gesamtsystem zeigt daher bei großen Zeitskalen Rouse-Verhalten (DE GENNES, 1976). Die Autokorrelationsfunktionen im Übergangsbereich werden also durch die gebremste Diffusion der Einzelcluster in einem elastischen schwingendem Gelnetzwerk gekennzeichnet, wobei mit einem zunehmendem Vernetzungsgrad die Einzelschwingungen der Elemente das dynamische Verhalten dominieren, was ein relativ schnelles Abklingen der Autokorrelationsfunktionen, gekennzeichnet durch kleine theoretische Durchmesser zur Folge hat. Wie bereits angenommen, kann x_{th} daher als eine Art Vernetzungsgrad interpretiert werden. Kleine Werte für x_{th} bedeuten dabei eine große Vernetzung und damit auch eine geringe Elastizität der Struktur. Durch die langsame Bewegung der großen Cluster im Netzwerk klingt jedoch die Autokorrelationsfunktion ausgesprochen langsam ab. In Bild 3.3.20 sind die ablaufenden Vorgänge schematisch zusammenfassend dargestellt, wie sie sich aus der Betrachtung der Messergebnisse ergeben haben.

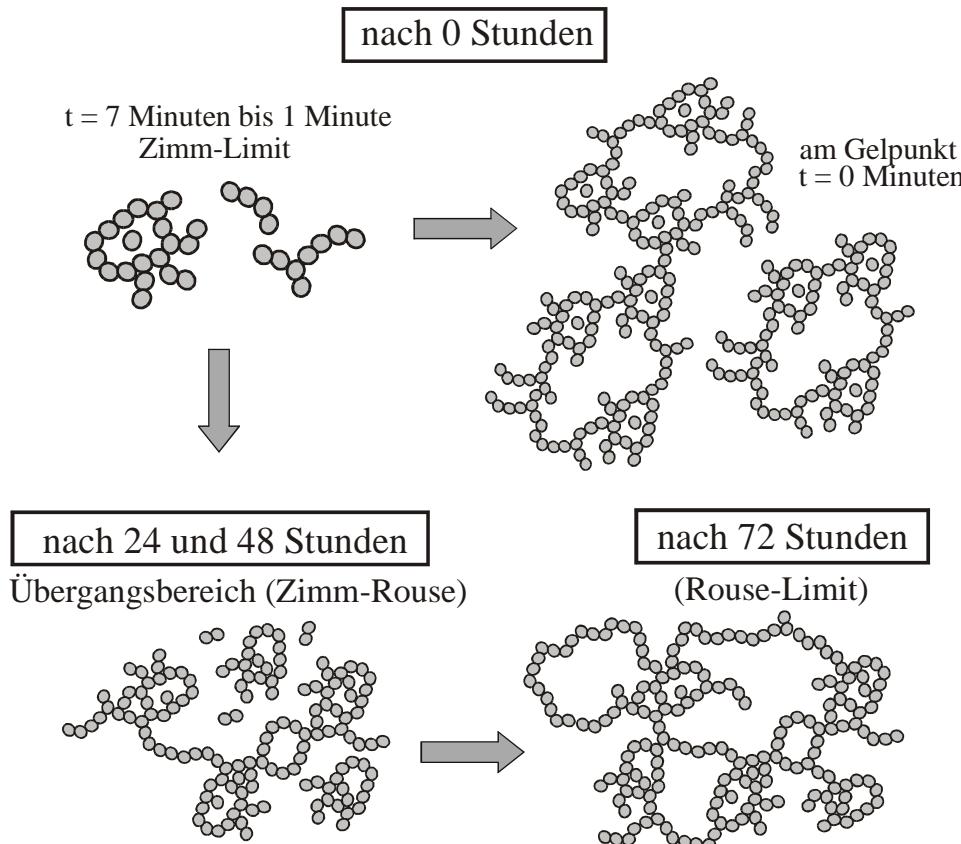


Bild 3.3.20 Ablaufende Vorgänge bei der Gelbildung aus einer Sole (schematisch)

Bei den Proben, die direkt nach der Probenahme analysiert wurden, sind kolloidale diffundierende Aggregate vorhanden, die sich am Gelpunkt zu einem lockeren Netzwerk zusammengelagert haben. Aufgrund der hohen Temperaturen und dem basischen pH-Wert zeigt das Gel ein opakes hochviskoses Erscheinungsbild. Die kolloidalen Aggregate in der Sole vor dem Gelpunkt lagern sich mit der Zeit zu immer größeren Clustern zusammen, die durch einzelne Partikelketten verbunden werden, bis schließlich nach 72 Stunden ein vollständiges Netzwerk entstanden ist. Einzelne kleine Cluster oder Primärpartikel führen mit der Zeit zu einer Verfestigung des Netzwerkes. Aus Bild 3.3.20 kann dabei geschlossen werden, dass wegen der höheren Feststoffkonzentration die Festigkeit des Netzwerkes kurz vor dem Gelpunkt am höchsten ist. Die Einheiten der Partikelketten können nur sehr kleine Schwingungen ausführen, was in kleinen theoretischen Durchmessern resultiert (ca. 5 nm). Bei kleineren Feststoffkonzentrationen ist die Elastizität der Ketten höher, so dass die Autokorrelationsfunktionen vergleichsweise langsamer abklingen.

Ein Teil einer Probe, die 5 Minuten vor dem Gelpunkt aus dem Reaktionsbehälter entnommen wurde und nach 24 Stunden eine makroskopisch feste Gelstruktur aufwies, wurde bei $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ gefriergetrocknet. Eine Aufnahme der trockenen Substanz mit dem Rasterelektronenmikroskop ist in Bild 3.3.21 dargestellt.

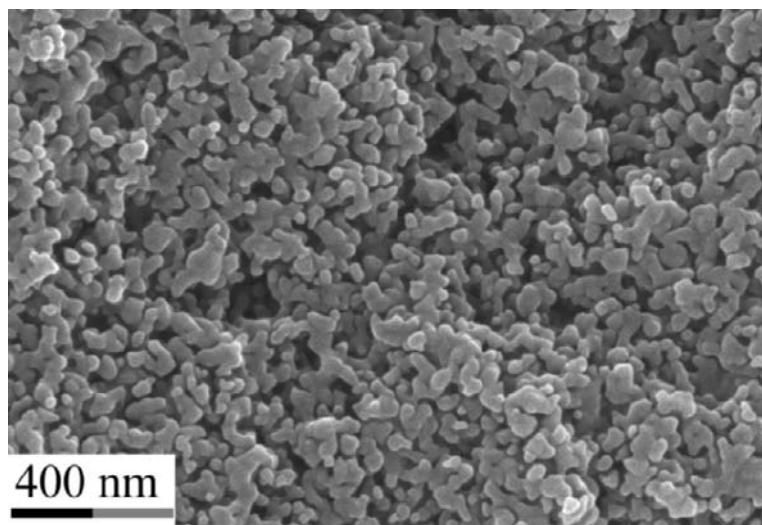


Bild 3.3.21 Gefriergetrocknete Gelstruktur (Probe 5 Minuten vor Gelpunkt entnommen, nach 24 Stunden bei -21°C getrocknet)

Deutlich sind noch einzelne Gelfragmente zu erkennen. Aufgrund der geringen Stabilität des Gelnetzwerkes nach dem Entzug der Flüssigkeit, konnte das Netzwerk in seiner ursprünglichen Form womöglich nicht mehr erhalten bleiben. Ansatzweise sind einzelne sphärische Primärstrukturen zu erkennen. An den Kontaktpunkten der Primärpartikel im Netzwerk hat sich bei der Trocknung möglicherweise die restliche monomere Kieselsäure angelagert, so dass teilweise zylinderartige Strukturen entstehen konnten.

3.3.3 Ergebnisse nach dem Gelpunkt

3.3.3.1 Partikelgröße

Die Partikelgrößenverteilungen nach dem Gelpunkt sind in Bild 3.3.22a dargestellt. Aufgetragen ist jeweils die Volumendichteverteilung als Funktion des Partikeldurchmessers mit der Prozesszeit als Parameter. Entsprechend dazu finden sich die Summenverteilungen in Bild 3.3.22b. Die Probe direkt am Gelpunkt (31 min.) weist im halblogarithmischen Diagramm eine symmetrische Partikelgrößenverteilung bei vergleichsweise großen Durchmessern auf. Mit zunehmender Prozesszeit verschieben sich die Verteilungen zu kleineren Partikelgrößen, wobei die größte Verlagerung der Partikelgrößenverteilung direkt nach dem Gelpunkt erfolgt. Alle Proben danach weisen in der halblogarithmischen Darstellung grundsätzlich den gleichen asymmetrischen Kurvenverlauf auf. Bei relativ großen Durchmessern von etwa 100 μm findet sich noch ein kleiner sehr flacher Nebenpeak. Wesentlich deutlicher werden die Unterschiede zwischen den Kurvenverläufen bei der Betrachtung der Summenverteilungen. Bei Partikelgrößen ab 90 μm zeigen sich kaum Unterschiede für die Proben, die zwischen 40 und 90 Minuten aus dem Behälter entnommen wurden. Erst bei kleinen Partikelgrößen zwischen etwa 5 und 60 μm wird die Verschiebung zu kleineren Durchmessern ersichtlich.

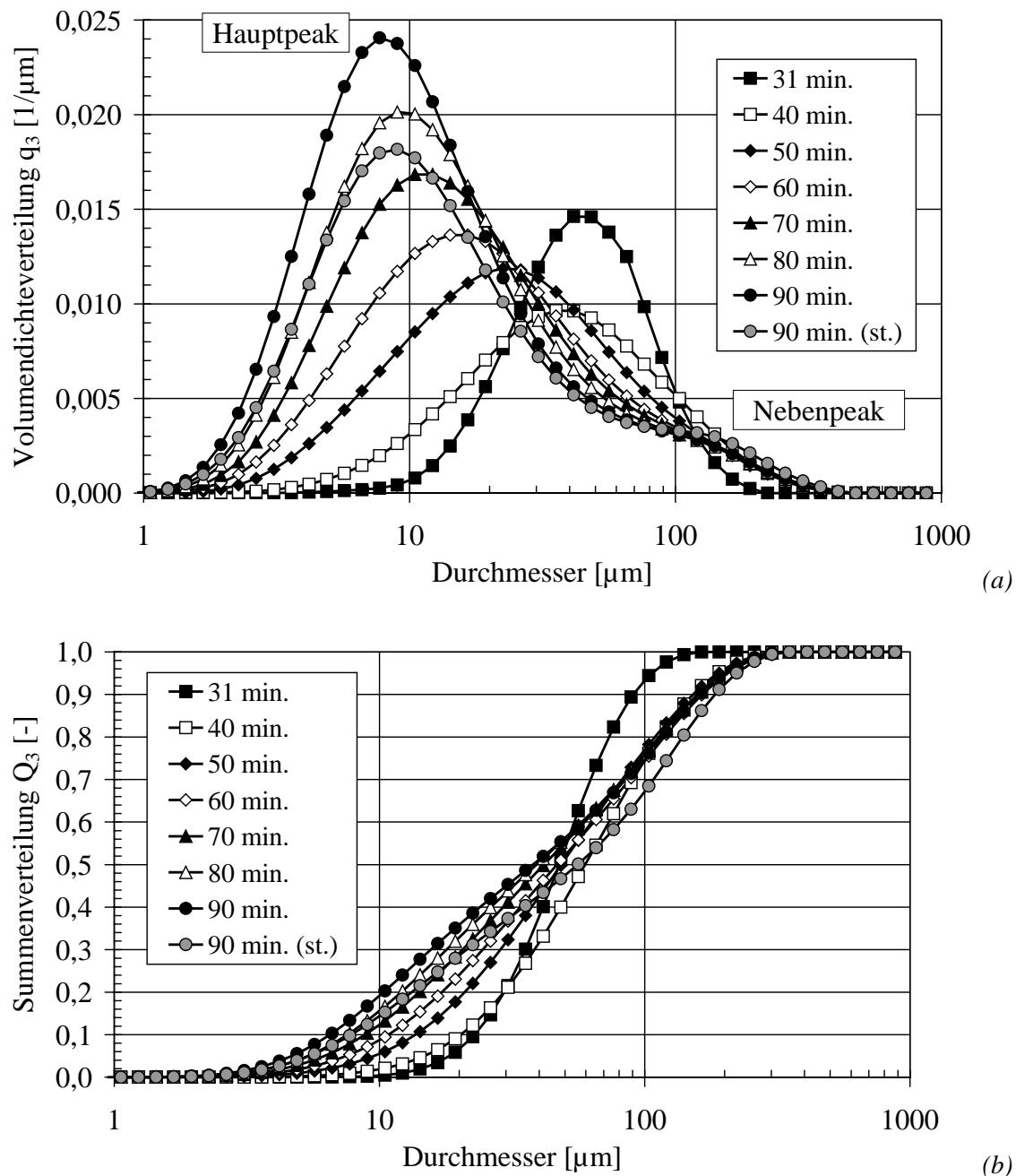


Bild 3.3.22 Partikelgrößenverteilungen nach dem Gelpunkt für einen Standardversuch; (a) Volumen-dichteVerteilung, (b) SummenVerteilung

Auch hier kann die Partikelgrößenverteilung der Probe am Gelpunkt deutlich zu den anderen abgegrenzt werden. Während sich am Gelpunkt 80 % des Volumens unterhalb einer Größe von 70 μm befinden, so liegt dieser Grenzwert bei allen anderen Proben bei ca. 100 μm . Ein weiterer Unterschied ist zu der Probe direkt nach der Stabilisierung durch die Absenkung des pH-Wertes feststellbar. Nach 90 Minuten Versuchszeit wird der pH-Wert durch die schnelle Zugabe von Schwefelsäure in den sauren Bereich auf pH 2 bis 3 abgesenkt. Der Nebenpeak bei größeren Durchmessern ist bei dieser Probe ausgeprägter. Gleichzeitig fällt die Höhe des Hauptpeaks deutlich geringer aus im Vergleich zu der Probe, die vor der Stabilisierung aus

dem Behälter entnommen wurde. Während bei kleinen Partikelgrößen der Kurvenverlauf der Summenverteilung zwischen den Verteilungen der anderen Proben liegt, so ist er oberhalb einer Partikelgröße von etwa 70 µm zu großen Durchmessern verschoben.

Zur weiteren Charakterisierung der Partikelgröße nach dem Gelpunkt wurden für die dargestellten Verteilungen jeweils charakteristische Durchmesser bzw. Momente berechnet, deren zeitlicher Verlauf zusammengefasst in Bild 3.3.23 dargestellt ist. Für die Berechnung der Momente und die Umrechnung auf andere Verteilungen gilt allgemein:

$$x_{k,r} = \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} x^k \cdot q_r(x) dx \quad 3.3.7$$

$$x_{k,r} = \frac{x_{k+r-1,1}}{x_{r-1,1}}; \quad x_{k,r} = \frac{1}{x_{-k,k+r}} \quad 3.3.8$$

$$q_r(x) = \frac{x^{r-1} \cdot q_1(x)}{x_{r-1,1}} \quad 3.3.9$$

Berechnet wurden dazu das vierte Moment der Volumendichtverteilung, was eine international anerkannte und genormte Größe ist und als ein volumengemittelter gewichteter Durchmesser interpretiert werden kann. Weiterhin wurden der Medianwert der Volumendichteverteilungen ($x_{50,3}$ bzw. hier nur mit x_{50} bezeichnet), der Sauterdurchmesser $x_{1,2}$, die Partikelgröße am Hauptpeak und ein Durchmesser, der sich aus dem mittleren Volumen der Anzahldichtheverteilung ergibt, bestimmt. Der Sauterdurchmesser ist ein oft verwendeter Durchmesser.

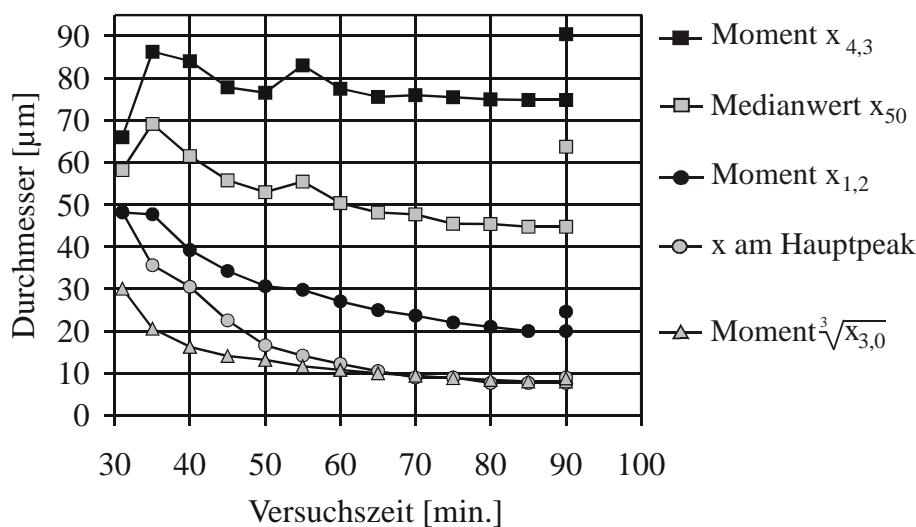


Bild 3.3.23 Verschiedene charakteristische Durchmesser der Partikelgrößenverteilungen nach dem Gelpunkt

Er ist ein Verhältnis aus mittlerem Volumen und mittlerer Fläche. Bei der Berechnung des durchschnittlichen Volumens wurde auf die Verwendung eines Formfaktors verzichtet, da davon ausgegangen werden kann, dass die Partikel im allgemeinen nicht kugelförmig sind bzw. nicht durch einen einheitlichen Formfaktor beschrieben werden können. Die Abnahme der Partikelgröße wird besonders deutlich am Verlauf des Partikeldurchmessers an den jeweiligen Hauptpeaks der Verteilungen. Auch der Sauterdurchmesser $x_{1,2}$ zeigt eine zeitliche Ab-

nahme, die jedoch weniger deutlich ausfällt und im Gegensatz zu der Partikelgröße am Hauptpeak bei etwa 20 μm endet. Der Partikeldurchmesser, der aus dem durchschnittlichen Volumen der AnzahldichteVerteilung ermittelt wird, zeigt ebenfalls eine deutliche Abnahme, was bedeutet, dass die überwiegende Mehrheit des Partikelkollektivs bei kleinen Durchmessern anzutreffen ist. Die zeitliche Abnahme des Medianwertes ist vergleichsweise deutlich weniger ausgeprägt, was vor allem auf den Nebenpeak bei größeren Durchmessern zurückzuführen ist. Der Verlauf des Momentes $x_{4,3}$ ist zeitlich fast konstant, da bei der Berechnung dieser Größe überwiegend die großen Partikel stärker gewichtet werden. Besonders die Zunahme von $x_{4,3}$ und x_{50} nach dem Gelpunkt zeigen, dass auch einige wenige Partikel mit mehr als 100 μm anzutreffen sind. Der Nebenpeak ist vermutlich vor allem auf die Bildung von frischen Gelclustern durch die kontinuierliche Zufuhr von Reaktionsmedium zurückzuführen. Einige der gebildeten Primärpartikel aggregieren bevorzugt mit sich selbst als mit den bereits vorhandenen Clustern.

Die ausgeprägte Zunahme von $x_{4,3}$ und x_{50} nach der Stabilisierung kann vor allem mit der Restfällung von noch nicht reagiertem Monomer und der Aggregation von restlichen Primärpartikeln beim Durchlaufen von geringeren pH-Werten erklärt werden. Aus dieser Tatsache folgt auch die Verschiebung der Summenverteilung zu größeren Durchmessern und der deutlicheren Ausprägung des Nebenpeaks bei der stabilisierten Probe.

Die Zufuhr von Reaktionsmedium und die Bildung neuen Feststoffes mit der möglichen Anlagerung an bereits bestehende Partikel hat für ein Aggregatwachstum nur eine untergeordnete Bedeutung. Die Daten erlauben keinen Aufschluss über die Ursache der Reduzierung der Partikelgröße mit der Versuchszeit. Möglich ist zum Beispiel eine Fragmentierung der Cluster aufgrund von mechanischem Energieeintrag sowie eine Umlagerung der Primärpartikel innerhalb der Feststoffstruktur. Informationen über die Struktur der Aggregate lassen sich aus diesen Messungen ebenfalls nicht gewinnen. Um diese beiden Punkte genauer aufzuklären sind weitere im folgenden beschriebene Charakterisierungsmethoden notwendig.

3.3.3.2 Suspensionsrheologie

Die rheologischen Eigenschaften von Suspensionen stellen zum einen selbst eine wichtige Produkteigenschaft dar. Zum anderen lassen sich aus den rheologischen Daten weitere wertvolle Erkenntnisse zum Zustand der Suspension und der Aggregatstruktur gewinnen. Zu festgelegten Prozesszeitpunkten wurde die Suspension mit einem Kegel-Platte Rheometer offline analysiert. Die Suspension wurde dazu aus dem Behälter entnommen und direkt unter die Messvorrichtung des Rheometers platziert. Alle rheologischen Messungen wurden für einen Versuch unter Standardbedingungen (s. S. 23) durchgeführt. Exemplarisch ist in Bild 3.3.24 die Viskosität als Funktion der Scherrate für eine Suspension dargestellt, die nach 50 Minuten Versuchszeit aus dem Reaktor entnommen wurde. Die Suspension wurde bei allen Messun-

gen zunächst etwa 30 s bei der maximal möglichen Scherrate vorgescherzt (begrenzt durch die Fliehkraft), bevor die Scherrate schrittweise bis zu dem minimal möglichen Wert (untere Messgrenze des Rheometersystems) reduziert wurde. Nicht gezeigt sind hier Kurven für die Viskosität ohne Vorscherung. Diese weisen jedoch einen fast identischen Verlauf wie die in Bild 3.3.24 dargestellten Kurven auf, ausgenommen mit einer leichten Hysterese im Übergangsbereich.

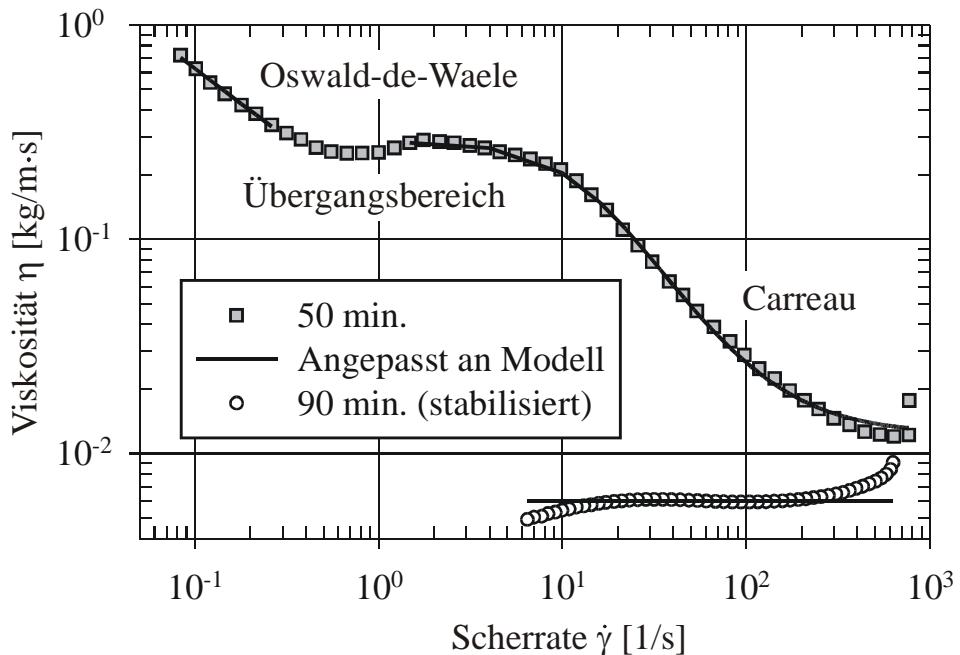


Bild 3.3.24 Viskosität als Funktion der Scherrate für einen Standardversuch nach einer Versuchszeit von 50 Minuten und nach 90 Minuten (stabilisiert bei ca. pH 2,5); die durchgezogenen Linien beschreiben die Anpassung an die Messdaten an das Modell nach Carreau für große Scherraten und an das Oswald-de-Waele Modell für Scherraten ab etwa 0,3 1/s

Es zeigt sich eine ausgesprochene Strukturviskosität der Suspension. Bei hohen Scherraten ($\dot{\gamma} > 400$ 1/s) ist die Viskosität fast konstant. Wird die Scherrate bis etwa 10 1/s verringert, so steigt die Viskosität zunächst an bevor sie wieder fast einen konstanten Wert bis zu einer Scherrate von etwa 0,4 1/s aufweist. Bei noch geringeren Scherraten zeigt sich in der doppelt-logarithmischen Auftragung wiederum ein fast linearer Anstieg der Viskosität. Ein völlig anderes Ergebnis wird bei der stabilisierten Suspension nach einer Versuchszeit von 90 Minuten beobachtet. Die Strukturviskosität ist deutlich weniger ausgeprägt und die Viskosität ändert sich über einen Scherratenbereich von 7 1/s bis 300 1/s kaum. Sie beträgt $6 \cdot 10^{-3}$ Pa·s. Physikalisch kann das strukturviskose Verhalten der Suspension nach 50 Minuten mit dem Ausrichten der Ketten in Strömungsrichtung erklärt werden. Erst bei einer Reduzierung der Scherrate führt die Brown'sche Bewegung der Ketten bzw. der Partikel zu einer Strukturbildung, so dass die Viskosität heraufgesetzt wird.

Zur Interpretation der Versuchsdaten werden im folgenden zwei Modelle herangezogen. Unter Verwendung dieser Modelle soll eine Viskositätsfunktion $\eta(\dot{\gamma})$ gefunden werden, mit der

die Daten ausreichend genau beschrieben werden können. Das Modell von CROSS (1964) ist sehr anschaulich, berücksichtigt jedoch nicht alle relevanten physikalischen Vorgänge. Hingegen werden diese Phänomene bei einem Modell von CARREAU (1972) berücksichtigt, aber die Messdaten können nur unter zusätzlicher Implementierung eines halbempirischen Ansatzes beschrieben werden.

CROSS (1964) nimmt für sein Modell ein System aus zufällig vernetzten Kettenstrukturen an. Es wird davon ausgegangen, dass für eine bestimmte Scherrate im stationären Fall genau eine definierte Anzahl an Knotenpunkten im System existieren kann, so dass sich eine definierte Clustergröße einstellt. Bei hohen Scherraten wird angenommen, dass keine vernetzten Strukturen entstehen können. Ein Aufbrechen der Knoten ist sowohl durch die Brown'sche Bewegung und natürlich durch das Aufbringen einer Scherrate bzw. eines Spannungszustands möglich. Verknüpfungen hingegen können nur durch die Brown'sche Bewegung entstehen. Es wird davon ausgegangen, dass die Rate mit der die Ketten aufgebrochen werden, unabhängig von der Richtung der aufgeprägten Scherrate ist (der Exponent $n^{(C)}$ ist eine natürliche Zahl). Für die zeitliche Änderung der Anzahl der Knoten L gilt demnach:

$$\frac{dL}{dt} = k_2^{(C)} \cdot P - (k_0^{(C)} + k_1^{(C)} \cdot \dot{\gamma}^{n^{(C)}}) \cdot L \quad 3.3.10$$

Die Anzahl der Ketten wird mit P bezeichnet. Der erste Term auf der rechten Seite von Gleichung 3.3.10 beschreibt die Entstehung der Ketten, der zweite Term das Aufbrechen der Ketten durch die Brown'sche Bewegung und das Einwirken der Scherrate. Unter der Annahme, dass die Ketten sich durch das Fluid mit einem Reibungsfaktor für ein einzelnes Segment bewegen, kann die Anzahl der Knotenpunkte zu der makroskopischen Viskosität in Beziehung gesetzt werden, so dass sich folgende Viskositätsfunktion ergibt:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + \frac{k_1^{(C)}}{k_0^{(C)}} \cdot \dot{\gamma}^{n^{(C)}}} \quad 3.3.11$$

Prinzipiell ist diese Funktion für die Beschreibung der Viskositätsverläufe geeignet. Jedoch ist eine ausreichende Wiedergabe der Messdaten damit nicht möglich. Ein wesentlicher Nachteil dieses Modells ist vor allem, dass keine Spannungszustände und Kettenelastizitäten berücksichtigt werden. Weiterhin wird die Anzahl der Knotenpunkte proportional mit der Viskosität verknüpft. Im Regelfall ist diese Abhängigkeit jedoch deutlich komplizierter (ROUSE, 1953). Auch über die Größe und Verteilung der einzelnen Segmente zwischen den Ketten werden keine Aussagen gemacht. Mit diesem Modell ist es weiterhin nicht möglich, Gedächtniseffekte der vernetzten Struktur zu beschreiben.

Ein weiteres Modell, welches sich anbietet, wurde von CARREAU (1972) aufgestellt. Der energetische Zustand des Systems wird durch eine Segmentverteilungsfunktion beschrieben.

Jedes Segment ist durch frei verbundene Knotenpunkte mit einer bestimmten Länge verbunden. Die einzelnen Segmente werden durch ihre Länge und ihre Anzahl an Knotenpunkten sowie einem Vernetzungsgrad charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit mit der die Segmente das Netzwerk verlassen können und die Bildungsrate von neuen Segmenten ist für alle gleich, was sicherlich in diesem Zusammenhang eine fragwürdige Annahme darstellt, da diese Funktionen in der Regel von der Komplexität der Vernetzung abhängen sollten. CARREAU nimmt an, dass die Deformationsrate einen gegensätzlichen Effekt auf das System hat. Einerseits erhöht sich die Anzahl der Kontaktstellen der Ketten mit zunehmender Deformation, so dass sich eine größere Anzahl an neuen Knoten bilden kann. Auf der anderen Seite werden die Segmente gestreckt, so dass die Vernetzungspunkte aufgebrochen werden. Aus diesen Überlegungen kann eine Zustandsgleichung für das System abgeleitet werden, die die Anzahl der Segmente pro Volumeneinheit als Funktion der Bildungs- und Bruchrate der Segmente beschreibt, die wiederum eine Funktion des Scherratentensors sind. Weiterhin gehen in diese Gleichung die einzelnen Molmassen der Segmente, die Temperatur und die Segmentrelaxationszeiten mit ein. Die Funktionen für die komplexe Viskosität sind allgemein abhängig von der Molmasse der einzelnen Segmente und deren Relaxationszeiten. Für die Viskosität, die sich aus einer kontinuierlichen Beanspruchung des Mediums ergibt, beinhalten diese Funktionen die Bildungs- und Bruchraten für Segmente mit den entsprechenden Molmassen. Unter der Annahme, dass diese Raten nicht von der Molmasse abhängen, kann die Viskositätsfunktion zwar deutlich vereinfacht werden. Dennoch sind Funktionen für diese Größen in Abhängigkeit des Scherratentensors allgemein unbekannt und lassen sich auch nur schwer bestimmen. Daher wählte CARREAU die Funktionen auf eine Weise, so dass sich für die Viskositätsfunktion bei konstanter Scherrate folgende halbempirische Gleichung ergibt:

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{[1 + (K \cdot \dot{\gamma})^2]^{\frac{m}{2}}} \quad 3.3.12$$

Die durchgezogene Linie in Bild 3.3.24 zeigt, dass die Messdaten für einen großen Bereich ($K = 0,089 \text{ s}$; $m = 1,46$; $\eta_0 = 0,258 \text{ Pa} \cdot \text{s}$; $\eta_\infty = 0,011 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) sehr gut wiedergegeben werden können. Erst bei einer weiteren Reduzierung der Scherrate steigt die Viskosität über die obere Grenzviskosität η_0 des Modells nach Carreau. Hier zeigt sich die typische potentielle Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate, die viele strukturviskose Fluide aufweisen. Eine universelle empirische Gleichung, die sich aus dem Modell nach Cross ableiten lässt ist (BARNES, 1989):

$$\eta = C \cdot \dot{\gamma}^{n-1} \quad 3.3.13$$

Dabei wird davon ausgegangen, dass sich an das Carreau Verhalten ein weiterer Bereich mit intermediärem Cross-Verhalten anschließt, wobei $\eta \ll \eta'_0$ und $\eta \gg \eta'_\infty = \eta_0$ gilt. Mit die-

sem modifizierten Modell eines sogenannten Power-Law Fluids zeigt sich, dass die Messdaten (für $\eta > \eta_0$ mit $n = 0,36$; $C = 0,12 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$) ebenfalls gut wiedergegeben werden können.

Physikalisch kann das Verhalten des Fluids im Carreau-Bereich mit der Brown'schen Bewegung von Segmenten, die bei einer Verringerung der Scherrate das Ausrichten in Strömungsrichtung verhindern, erklärt werden. Gleichzeitig bilden sich lockere Aggregatstrukturen, wobei die Partikel bevorzugt physikalisch über van-der-Waals Bindungen zusammengehalten werden. Im Bereich der oberen Grenzviskosität hat sich womöglich ein stationärer Zustand zwischen Bruch und Neubildung dieser lockeren Aggregate eingestellt. Erst bei einer weiteren Reduktion der Scherrate erhöht sich die Viskosität wieder, weil nun ähnlich wie am Gelpunkt eine stabilere Vernetzung der Cluster über die Siloxanbindungsbildung eintreten kann. Zusammenfassend sind die Ergebnisse für zahlreiche Standardversuche und Wiederholungsmessungen in Bild 3.3.25 dargestellt. Dazu wurden die gemessenen Kurvenverläufe entsprechend an die Modelle angepasst und die Modellparameter gemittelt (s. Anhang). Das Power-Law-Fluid wird oftmals auch als Oswald-de-Waele Fluid bezeichnet. Für die Suspensionen, die nach 50 bis 80 Minuten aus dem Reaktor entnommen wurden, sind die Kurvenverläufe in ihrer Form ähnlich. Der Übergang bzw. die obere Grenzviskosität liegt immer im Bereich gleicher Scherrate. Abweichende Verläufe zeigen sich nur am Gelpunkt und vor allem nach der Stabilisierung der Suspension nach 90 Minuten Versuchszeit.

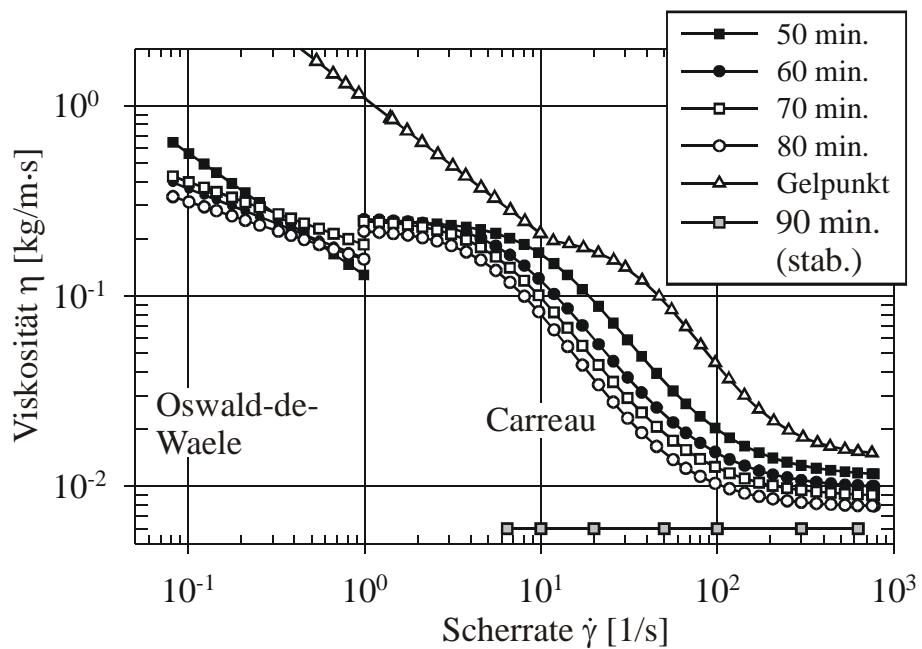


Bild 3.3.25 Viskosität als Funktion der Scherrate: dargestellt sind die Kurven der verwendeten Modelle mit den entsprechenden gemittelten Parameter für verschiedene Messungen bei einem Standardver- such

Erwartungsgemäß werden für die Probe am Gelpunkt deutlich höhere Viskositäten gemessen als bei den nachfolgenden Proben. Auch die Fähigkeit der Vernetzung bei geringeren Scherraten ist deutlich ausgeprägter und tritt schon bei höheren Scherraten auf, was womöglich auf

die größere Oberfläche der Cluster und somit auf die vermehrte Anzahl möglicher Kontaktstellen zurückzuführen ist. Interessant ist vor allem der Verlauf der Viskosität bei der Probe direkt nach der Stabilisierung der Suspension nach Versuchsende nach 90 Minuten. Wie den Kurvenverläufen zu entnehmen ist, zeigt sich hier nur eine ausgesprochen geringe Strukturviskosität bei insgesamt kleinen Werten für die Viskosität, so dass im Vergleich zu den anderen Proben die Viskosität, angedeutet durch die horizontale Linie in Bild 3.3.25 fast konstant ist. Der wesentliche Unterschied zu den anderen Proben besteht in der reaktiven Inaktivität der nicht kondensierten Silanolgruppen bzw. der Metastabilität des Systems bei diesen geringen pH-Werten (ILER, 1979). Aufgrund des Newton'schen Verhaltens dieser Probe kann auch eine ausgeprägte physikalische Wechselwirkung der Cluster ausgeschlossen werden. Umgekehrt zeigen diese Ergebnisse aber auch, dass die Fähigkeit der Kondensation bzw. der Siloxanbindungsbildung einen entscheidenden Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Suspension hat. Möglicherweise werden die Cluster durch die temporäre Bildung von kovalenten Bindungen stabilisiert. Aufgrund der mechanischen Beanspruchung sind die einzelnen Bindungen jedoch zu schwach, um auf Dauer dem System Stabilität zu verleihen. Erst bei einer Verringerung der Scherrate können sich weitreichende vernetzte Strukturen ausbilden, die durch kovalente Siloxanbindungen fixiert sind.

Die Abhängigkeiten der einzelnen Modellparameter von der Versuchszeit sind in Bild 3.3.26 dargestellt.

Für das Modell nach Carreau ist zu erkennen, dass sich die obere Grenzviskosität nur unwesentlich mit der Versuchszeit ändert. Der stationäre Zustand zwischen Bruch und Neubildung von Clustern ist also bei allen Versuchszeiten gleich, was auch zu erwarten ist, da sich die Systemparameter wie Temperatur und vor allem der pH-Wert, die eine Auswirkung auf die Reaktivität der Silanolgruppen haben, nicht ändert. Andererseits sinkt die untere Grenzviskosität mit zunehmender Prozesszeit und vor allem zunehmender Feststoffkonzentration. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die Zunahme des Volumens an Fluids, welches zuvor in den Netzwerken immobilisiert war und nun wieder für die Scherung zur Verfügung steht, die Zunahme der Feststoffkonzentration und somit der Bereiche, die nicht mehr geschert werden können, überkompensiert.

Der Parameter m beträgt für die Probe direkt am Gelpunkt etwa 2 und für alle anderen Proben 1,5. Wird dieser Parameter mit der Reaktionsordnung nach CROSS (1964) identifiziert, so beträgt er entsprechend 4 bzw. 3 und ist somit ganzzahlig. Möglicherweise ist daher der Bruch der Partikelketten unabhängig von ihrer Orientierung zur aufgeprägten Scherrate.

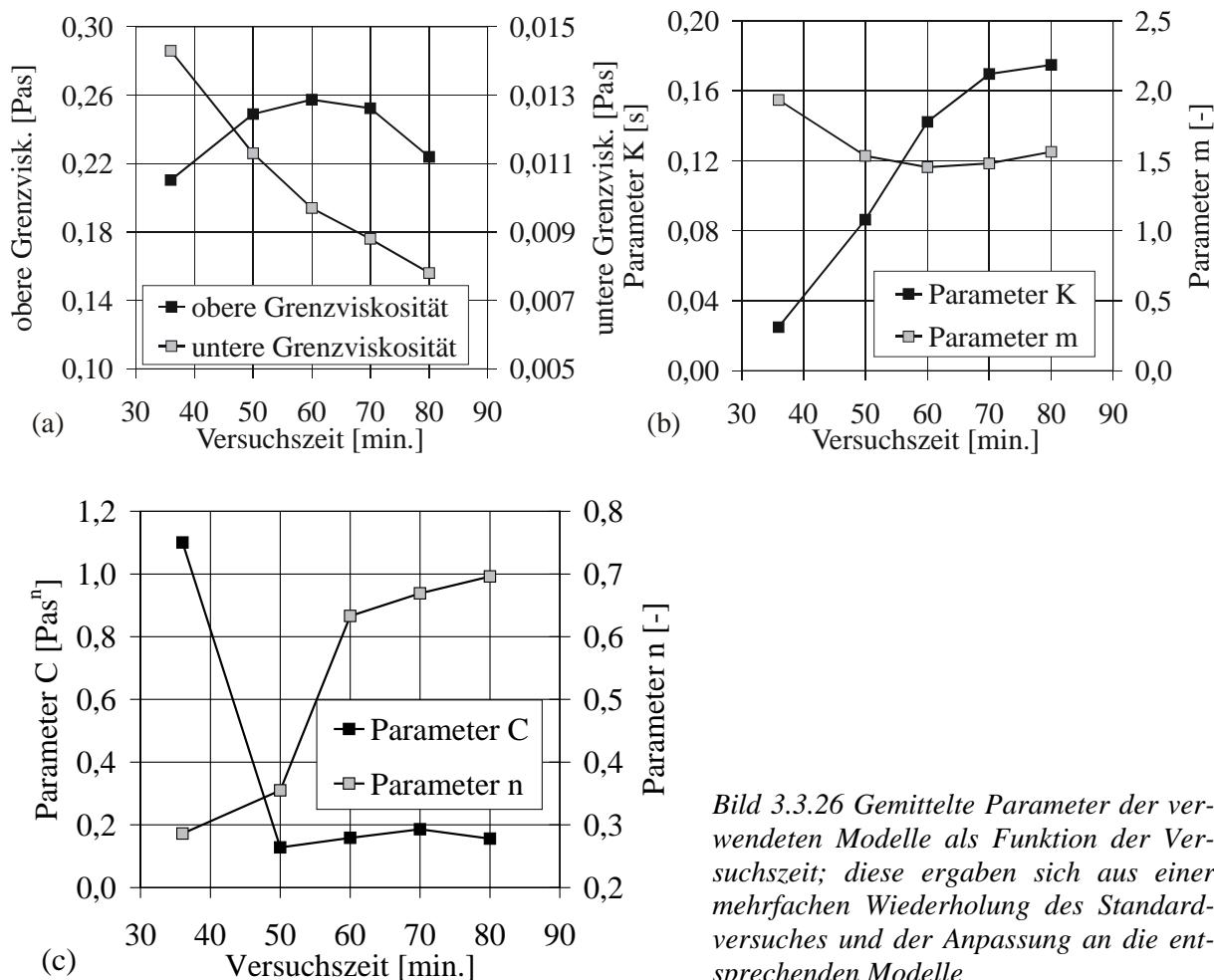


Bild 3.3.26 Gemittelte Parameter der verwendeten Modelle als Funktion der Versuchszeit; diese ergaben sich aus einer mehrfachen Wiederholung des Standardversuches und der Anpassung an die entsprechenden Modelle

Der Parameter K nimmt mit zunehmender Prozesszeit zu. Wird dieser Parameter mit dem Verhältnis der Reaktionskonstanten nach CROSS identifiziert, so würde dies bedeuten, dass die Bruchrate aufgrund der Brown'schen Bewegung für fragile Netzwerke auf jeden Fall dominiert. Erklärt werden kann dieses Ergebnis damit, dass die Eigenbewegung der Ketten auch im Nanometerbereich eine Auswirkung und damit auch vor allem bei langen fragilen Ketten einen Einfluss hat, während die Scherung bzw. die aufgeprägte Schubspannung nur bei größeren Clustern ein Bruch bewirken kann, da diese nach längeren Versuchszeiten kompakter und daher gegen Bruch durch die Eigenbewegung der Teilchen stabiler sind. Ein weiterer Beleg für dieses wichtige Ergebnis ist das makroskopische Erscheinungsbild des Gels am Gelpunkt. Wird die Temperatur herabgesetzt oder das Gel auf Raumtemperatur abgekühlt, so bildet sich nach einiger Zeit eine schnittfeste Masse. Versuche bei einer Temperatur von 60 °C haben ergeben, dass die Viskosität des Gesamtsystems (kontinuierliche und disperse Phase) wesentlich höher ist.

Die Fähigkeit bei geringen Scherraten eine weitreichende Netzwerkstruktur auszubilden, äußert sich in der Abnahme des Oswald-de-Waele Parameters n. Die physikalischen Hintergründe dazu wurden bereits diskutiert. Der Parameter C nimmt von der Probe direkt am Gel-

punkt mit zunehmender Versuchszeit ab und bleibt dann etwa konstant. Wird der Parameter C wieder mit dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für den Bruch aufgrund der Brown'schen Bewegung und der Scherrate identifiziert, so ergibt sich ein anderes Bild als bei hohen Scherraten. In diesem Bereich dominiert für die Proben nach dem Gelpunkt der Bruch durch die Scherrate, was möglicherweise mit der mikroskopischen Stabilität der vernetzten Cluster gegen die Partikeleigenbewegung zusammenhängt. Nur größere äußerlich aufgeprägte Spannungen können zu einem Bruch der Struktur führen. Allein am Gelpunkt selbst sind die beiden Effekte ausgeglichen und der Parameter C liegt in etwa bei eins.

3.3.3.3 Struktur

Messungen der Partikelgröße und vor allem der rheologischen Eigenschaften bzw. die Abnahme der Viskosität mit der Versuchszeit deuten auf eine strukturelle Veränderung des Feststoffs während des Fällprozesses hin. Eine genaue Quantifizierung ist mit den bisher diskutierten Daten nur sehr eingeschränkt möglich. Die Struktur des Feststoffes kann mithilfe der fraktalen Dimension beschrieben werden. Insbesondere frisch gefällte kolloidale Kieselsäure zeigt eine große Tendenz zur Restrukturierung bzw. zur Reorganisation der kolloidalen Primärpartikel innerhalb eines Clusters. Erstmals wurde dieses Phänomen von AUBERT (1986) beobachtet. Im allgemeinen resultiert ein diffusionslimitierter schneller Aggregationsprozess in einer fraktalen Dimension von etwa 1,75 bis 1,85 (JULLIEN, 1987). AUBERT (1986) fand jedoch fraktale Dimensionen, die oberhalb von 2,1 lagen, also eher charakteristisch für einen reaktionslimitierten Aggregationsprozess sind. Er schloss aus diesen Ergebnissen, dass nach der Clusterbildung ein schneller Restrukturierungsvorgang stattgefunden haben muss, der jedoch aufgrund seiner Schnelligkeit nicht genau quantifiziert werden konnte.

Der zeitliche Verlauf der fraktalen Dimension ist in Bild 3.3.27 dargestellt.

Die fraktale Dimension wurde aus den Intensitätsdaten der statischen Lichtstreuung bestimmt. Nähere Erläuterungen zu diesem Verfahren finden sich im Anhang C.2. Am Gelpunkt haben die Cluster eine fraktale Dimension von etwa 1,85, was ein typischer Wert für eine diffusionskontrollierte Aggregation ist. Innerhalb von etwa 25 Minuten findet eine Strukturverdichtung auf einen Wert der fraktalen Dimension von etwa 2,4 statt. Für ein System mit dichtester Kugelpackung beträgt die fraktale Dimension zwischen 2,6 und 2,7. Ein ähnliches Verhalten war auch aus den Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen zu erwarten. Aufgrund der Clusterverdichtung steht nun wieder mehr Fluid für die Scherung zur Verfügung, so dass die Viskosität insgesamt mit der Prozesszeit sinkt.

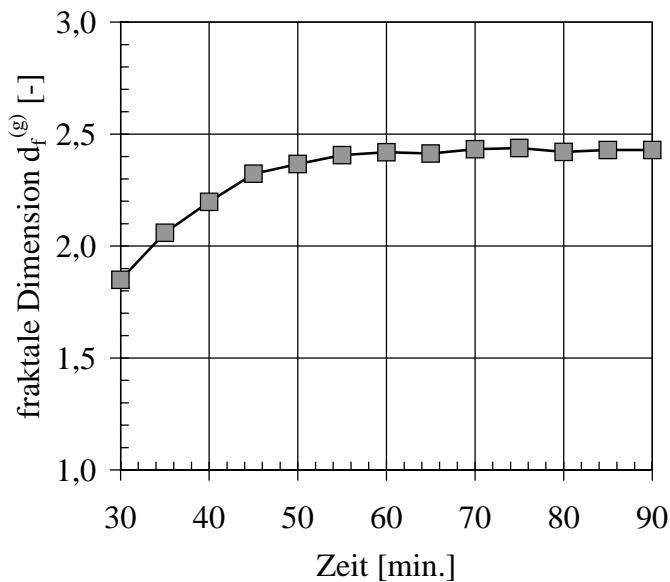


Bild 3.3.27 Fraktale Dimension als Funktion der Prozesszeit nach dem Gelpunkt für einen Standardversuch

Der genaue Mechanismus der Verdichtung kann aus diesen experimentellen Daten nicht eindeutig geschlossen werden.. Denkbar wären zum Beispiel eine Reaggregation mit einer höheren Zahl an Kontaktstellen, eine Einlagerung von Primärpartikeln in poröse Clusteraußenbereiche oder eine Diffusion der Primärpartikel innerhalb eines Aggregats. Auf diese Mechanismen wird detailliert in Kapitel 4 eingegangen.

3.3.4 Feststoffeigenschaften

Makroskopisch kann der Verdichtungsvorgang während des Fällprozesses ebenfalls festgestellt werden. In Bild 3.3.28 sind Aufnahmen von getrocknetem Feststoff dargestellt.

Das makroskopische Erscheinungsbild des Feststoffes am Gelpunkt wird vor allem durch milchig weiße bis transparente glasartige und spröde Brocken geprägt. Nach 90 Minuten liegt ein leicht staubiges weißes rieselfähiges Pulver vor. Die Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigt bei der Probe am Gelpunkt eine dichte Packung der Primärpartikel. Bei dem Trocknungsvorgang war eine ausgeprägte Schrumpfung des feuchten Feststoffes zu verzeichnen. Durch den Entzug von Flüssigkeit hat sich das Gelgerüst in ein kompaktes Material verwandelt. Ein anderes Bild ergibt sich bei der Probe nach 90 Minuten. Hier fand eine Restrukturierung schon während des Fällprozesses statt, so dass sich eine stabile poröse Feststoffstruktur bilden konnte, die bei dem Trocknungsvorgang keinen weiteren Verdichtungsvorgang mehr aufwies. Die Aufnahmen zeigen ebenfalls, dass die Aggregate vernachlässigbar mit monomerer Kieselsäure oder größeren Polymeren überwachsen sind, was bedeutet, dass aus dem zugegebenen Natriumsilikat auch nach dem Gelpunkt vorwiegend neue Primärpartikel gebildet werden. Diese Tatsache wurde auch schon bei der Diskussion der Partikelgrößenverteilungen angedeutet.

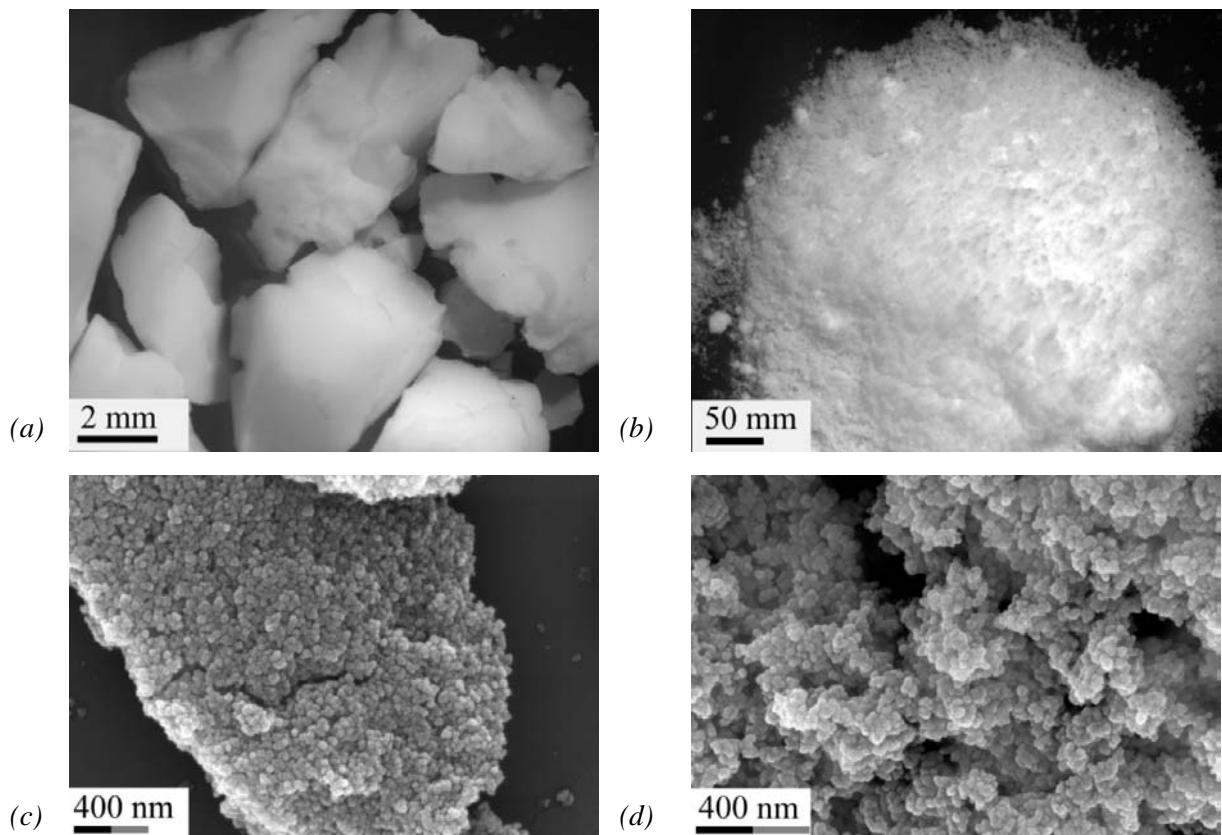


Bild 3.3.28 Getrockneter Feststoff: Die Suspension wurde aus dem Reaktionsbehälter entnommen, der Feststoff durch Zentrifugieren abgetrennt, gewaschen und bei 120 °C jeweils 24 Stunden getrocknet (a) am Gelpunkt, Lichtmikroskop; (b) nach 90 Minuten vor der Stabilisierung, Lichtmikroskop; (c) am Gelpunkt, REM; (d) nach 90 Minuten vor der Stabilisierung, REM

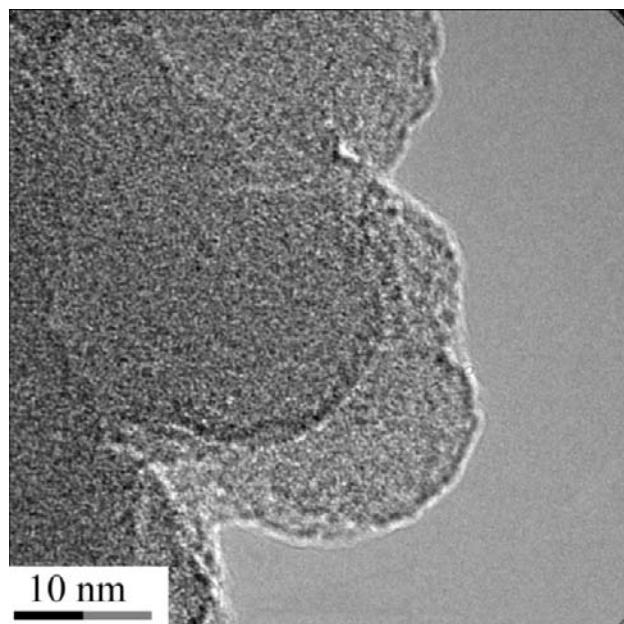


Bild 3.3.29 Transmissionselektronenmikroskop-aufnahme des trockenen Feststoffes; das Rauschen auf dem Bild sind Silizium- und Sauerstoffatome

Transmissionselektronenmikroskopaufnahmen des getrockneten Feststoffes zeigen, dass die Primärstrukturen weitgehend homogen aufgebaut sind, da keine kleineren Unterstrukturen ersichtlich sind. Möglicherweise jedoch haben sich an bereits bestehende Keime kleinere solvatisierte Polymere angelagert, die im weiteren Verlauf überwachsen sind. Das Rauschen auf

dem Bild innerhalb der Feststoffstruktur ist auf Silizium- und Sauerstoffatome zurückzuführen.

Eine mögliche Ursache für die bevorzugte Reaktion der Polymere mit sich selbst anstatt der Anlagerung an die bereits bestehenden Feststoffoberflächen größerer Aggregate ist die größere Oberfläche der kleineren Strukturen (WOODCOCK, 1985). In Bild 3.3.30 ist die mögliche Verteilung der Polymere um ein fraktales Aggregat dargestellt.

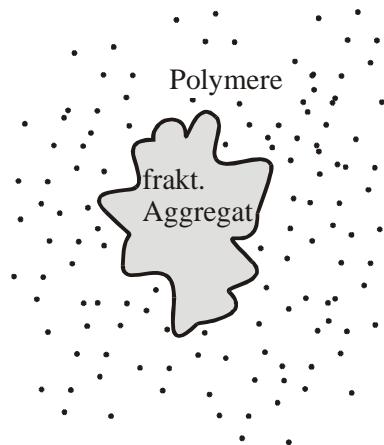


Bild 3.3.30 Schematische Feststoffverteilung während des Fällprozesses kurz vor dem Gelpunkt und nach dem Gelpunkt

Bei diesem Erklärungsansatz würden nur sehr wenige Polymere mit der Aggregatoberfläche kollidieren, um eine Bindung eingehen zu können. Zudem sind die inneren Fluidbereiche des Clusters nicht zugänglich, was die Feststoffoberfläche, die für eine Reaktion zur Verfügung steht noch weiter herabsetzt. Eine Kollision der Polymere untereinander zur Bildung neuer Primärpartikel ist daher viel wahrscheinlicher.

3.3.5 Einfluss ausgewählter Versuchspараметer auf den Fällprozess

Bei der Fällung von Siliziumdioxid kann eine Vielzahl von Prozessparametern variiert werden. Nachfolgend sollen zusammenfassend die wichtigsten Parametereinflüsse dargestellt werden. Als charakteristische Größen nach dem Gelpunkt wurden der zeitliche Verlauf des Sauterdurchmessers $x_{1,2}$ und die fraktale Dimension gewählt. Insgesamt wurden als Prozessparameter die Temperatur, die Ionenstärke, eingestellt über die Natriumsulfatkonzentration, der Wasserglasvolumenstrom und der mechanische Energieeintrag nach dem Gelpunkt untersucht.

Die Kurven wurden für alle Diagramme so verschoben, dass sich am Gelpunkt die Zeit 0 min. ergab. Somit ist eine bessere Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet. Erwartungsgemäß ist die Abnahme des Sauterdurchmessers mit der Zeit geringer für einen kleineren Energieeintrag, da durch die Reduzierung der Scherkräfte in der Flüssigkeit weniger Gelcluster aufgebrochen werden. Auch zeigt sich hier, dass im Vergleich zum Standardversuch möglicherweise noch keine stationäre Partikelgröße erreicht wurde, bei dem sich die letzten beiden Messwerte kaum noch unterscheiden.

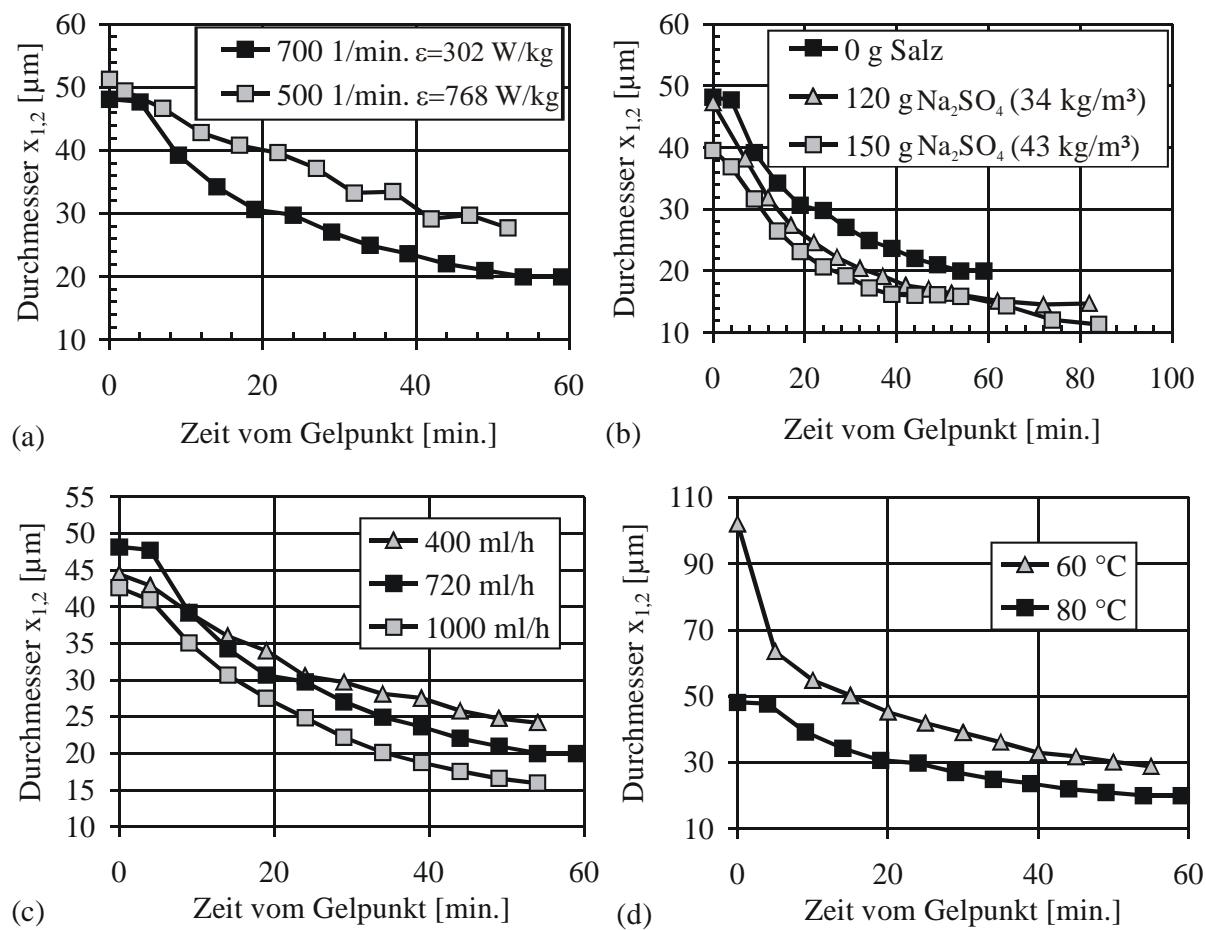


Bild 3.3.31 Einfluss der Versuchspараметer auf den zeitlichen Verlauf des Sauterdurchmessers nach dem Gelpunkt für (a) den mechanischen Energieeintrag, (b) die Natriumsulfatkonzentration, (c) den Wasserglasvolumenstrom und (d) für die Prozesstemperatur

Mit dem verwendeten Versuchsaufbau war eine weitere Reduzierung der Rührerdrehzahl nicht mehr möglich, da dann die Eimmischung der Reaktanden in die hochviskose Masse am Gelpunkt nicht mehr gewährleistet war.

Für einen Standardversuch beträgt die Natriumionenkonzentration am Gelpunkt, also nach etwa 30 Minuten 0,48 mol/l. Mit der Zugabe von 150 g Natriumsulfat erhöht sie sich nach 30 Minuten um 0,54 mol/l. Die Veränderung der Ionenstärke durch den Zusatz von Natriumsulfat in die Vorlage vor Versuchsbeginn bewirkt eine Reduktion der Partikelgröße wie Bild 3.3.31 verdeutlicht. Die Kurven mit einer höheren Salzkonzentration liegen zu allen Zeiten unterhalb derjenigen für den Standardversuch. Insbesondere nach Versuchsende kann der Sauterdurchmesser durch die Zugabe von 150 g Salz halbiert werden verglichen mit dem Standardversuch. Um den Einfluss der Feststoffkonzentration auf die Veränderung der Gelkugelgröße zu untersuchen, wurde der Wasserglasvolumenstrom nach dem Gelpunkt variiert. Bis zu diesem Punkt war er für alle Versuche gleich. Hier zeigt sich eine schnellere Abnahme der Partikelgröße mit zunehmendem Wasserglasvolumenstrom, wobei aber auch beachtet werden muss, dass nicht nur die Feststoffkonzentration steigt, sondern auch die Natriumionenkonzentration. Für den geringeren Strom von 400 ml/h beträgt die Partikelgröße nach Versuch-

sende etwa 25 μm während für den grössten Strom 15 μm erzielt werden konnten. Die Variation der Temperatur war nur in einem engen Bereich von 30 °C möglich. Insbesondere bei Temperaturen unterhalb des kleinsten eingestellten Werts von 60 °C zeigte die Masse am Gelpunkt schon fast Feststoffcharakter, was sich vor allem in den großen Partikeln kurz nach dem Gelpunkt bei dieser Temperatur äußert. Insgesamt sind die Partikel zu allen Zeiten deutlich größer als für den Standardversuch. Nach Versuchsende beträgt der Sauterdurchmesser 30 μm . Dieses Ergebnis ist ein Beleg dafür, dass auch die Temperatur einen signifikanten Einfluss auf die Umwandlung der Aggregate nach dem Gelpunkt hat.

Während die Partikelgrößenverteilungen für die meisten Prozessparameter allgemein nur geringe Abweichungen von den Kurvenverläufen zeigten, wie sie bei dem Standardversuch auftraten, so sind bei dem Versuch mit 150 g Natriumsulfat in der Vorlage durchaus einige Unterschiede feststellbar (Bild 3.3.32).

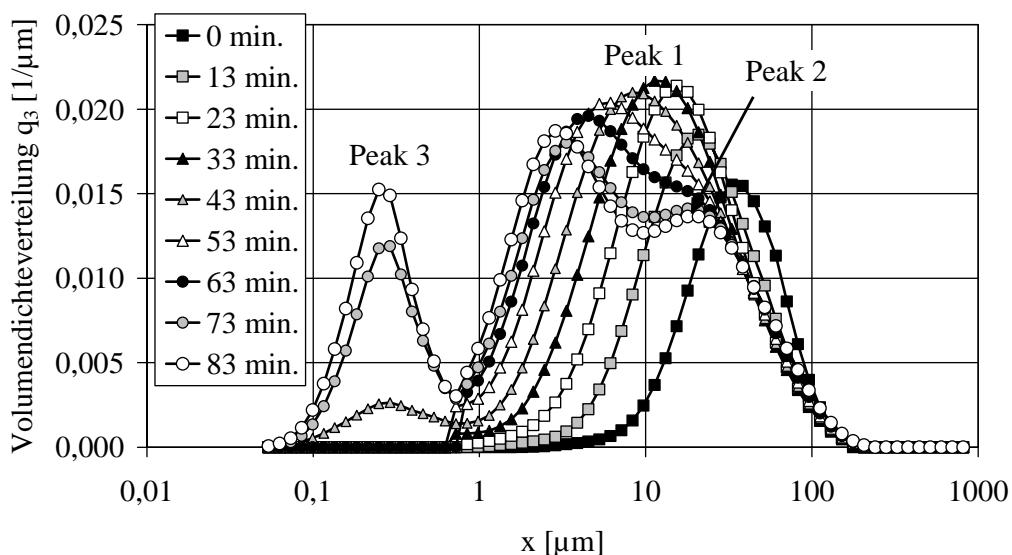


Bild 3.3.32 Partikelgrößenverteilungen nach dem Gelpunkt für den Versuch mit 150 g Natriumsulfat in der Vorlage; der Gelpunkt trat nach 7 Minuten Versuchszeit auf (die Kurve bezeichnet mit „0 min.“ entspricht der Partikelgrößenverteilung am Gelpunkt)

Am Gelpunkt zeigt sich die symmetrische Kurvenform, wie sie auch allgemein bei allen Versuchen auftritt. Mit zunehmender Prozesszeit jedoch tritt kein Nebenpeak auf. Erst 53 Minuten nach dem Gelpunkt (60 Minuten Prozesszeit) zeigt sich der erste Ansatz einer Bimodalität, die mit fortschreitender Zeit immer ausgeprägter wird. Ein weiterer dritter Peak tritt nach 80 und 90 Minuten Prozesszeit bei ca. 250 nm auf, wobei dieser dritte Peak nach 43 Minuten möglicherweise ein Artefakt ist. Bei keinem anderen Versuch konnte in diesem Bereich ein dritter Peak nachgewiesen werden.

Der zeitliche Verlauf der fraktalen Dimensionen ist für alle eingestellten Prozessparameter ähnlich: Nach dem Gelpunkt erfolgt ein relativ schneller Anstieg innerhalb der ersten 20 bis 30 Minuten von ca. 1,7 bis 1,85 auf den stationären Endwert, der im allgemeinen zwischen

2,15 und 2,4 variiert. Im einzelnen ist für einen geringeren Energieeintrag auch eine kleinere fraktale Dimension anzutreffen, wie Bild 3.3.33a zeigt. Der Endwert ist hier mit 2,2 geringer als bei dem Standardversuch mit 2,4. Durch eine Reduzierung der Rührerdrehzahl werden weniger Fragmente in den äußeren Bereichen der Gelcluster abgebrochen, die sich dann in das Innere der Cluster verlagern können und eine Verdichtung bewirken. Bei kleineren Aggregaten also einer größeren Rührerdrehzahl läuft die Verdichtung aufgrund von Diffusionsvorgängen der Primärpartikel im Aggregat schneller ab, da die Diffusionswege zum Aggregatzentrum geringer sind als bei größeren Aggregaten.

Ein sehr große Unterschied ergibt sich bei dem Zusatz von Salz in die Reaktionslösung zu Versuchsbeginn (Bild 3.3.33b).

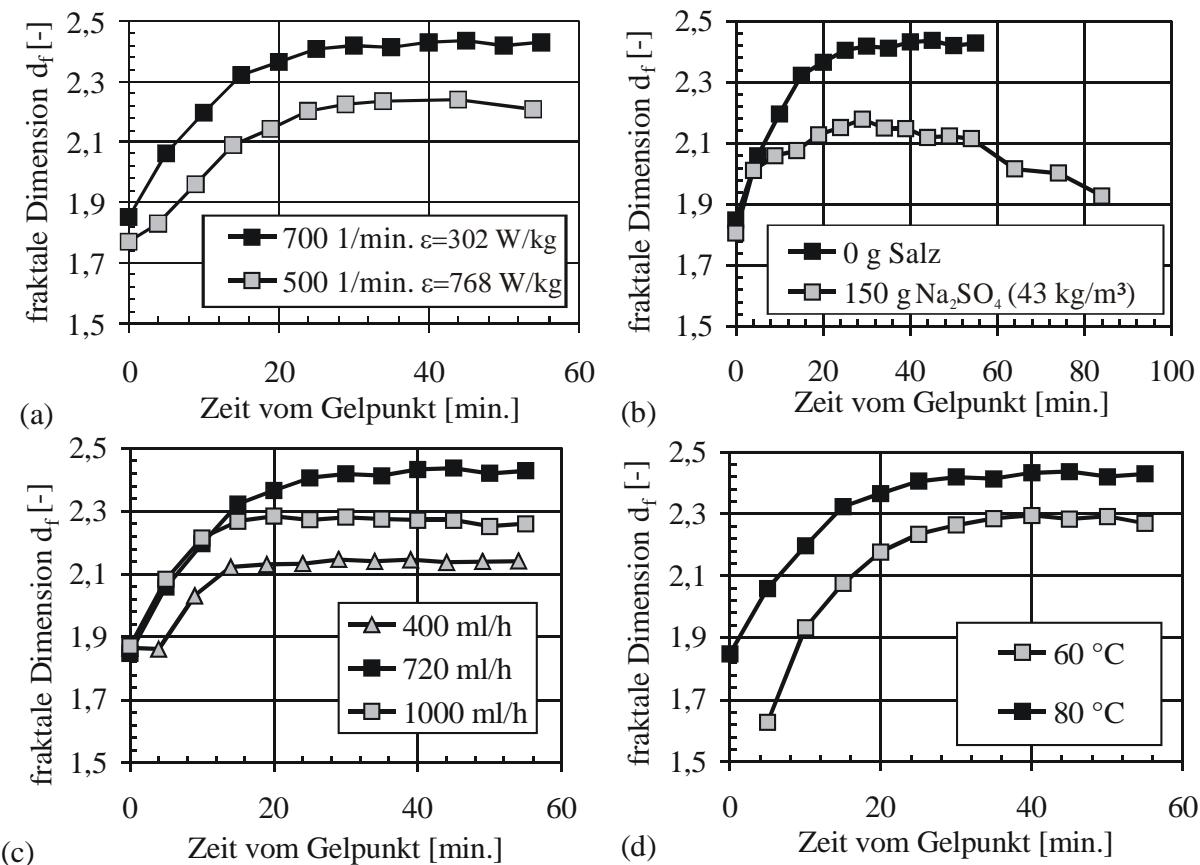


Bild 3.3.33 Einfluss der Versuchsparameter auf den zeitlichen Verlauf der fraktalen Dimension nach dem Gelpunkt für (a) den mechanischen Energieeintrag, (b) die Natriumsulfatkonzentration, (c) den Wasserglasvolumenstrom

Die fraktale Dimension steigt zunächst auf einen Wert von ca. 2,15 an und sinkt dann langsam auf 1,9 80 Minuten nach dem Gelpunkt ab. Bei dem Zusatz von Natriumsulfat in die Reaktionslösung laufen möglicherweise zwei gegensätzliche Prozesse ab. Die größere Konzentration der Natriumionen mit ihren positiven Ladungen führt zu einer effektiveren Abschirmung der Oberflächenladung bzw. sogar zu einer direkten Bindung der Natriumionen an die Silanolgruppen, so dass eine Reaktion zwischen den Silanolgruppen verlangsamt wird, da das

Natrium zunächst desorbieren muss. Die Cluster sind daher deutlich instabiler und etwas kleiner als bei einem Standardversuch, da sie schneller auseinander fallen. Gleichzeitig können sich aber auch wieder mehr Primärpartikel aus dem Aggregat lösen und neue Cluster mit einer geringeren fraktalen Dimension bilden. Dieser letztere Prozess wird mit zunehmender Feststoff- und Natriumionenkonzentration beschleunigt, so dass die fraktale Dimension zum Prozessende wieder abnimmt und die Zahl der kleineren Partikel in der Reaktionslösung zunimmt. Dies erklärt möglicherweise auch den dritten Peak in der Partikelgrößenverteilung. Neben der Verdichtung und der Alterung von bestehenden Gelclustern bilden sich also auch wieder neue kolloidale Aggregate. Prinzipiell bedeutet dies, dass ein ähnlicher Aggregationsprozess, wie er vor dem Gelpunkt bei dem Standardversuch auftritt, mit einer höheren Ionenstärke auch nach dem Gelpunkt parallel mit der Verdichtung bestehender Gelcluster stattfindet.

Eine Reduktion des Wasserglasvolumenstroms nach dem Gelpunkt bewirkt einen langsamem Anstieg und mit etwa 2,15 auch einen geringeren Endwert der fraktalen Dimension. Bei der Erhöhung des Wasserglasvolumenstroms zeigt sich zunächst ein ähnlicher Verlauf wie bei dem Standardversuch. Jedoch resultiert hier ein Wert von 2,28 nach Prozessende. Bei der Änderung des Wasserglasvolumenstroms muss beachtet werden, dass gleichermaßen die Feststoffkonzentration und die Ionenstärke geändert werden. Beide bieten einen Erklärungsansatz für die erhaltenen Ergebnisse. Ein größerer Wasserglasvolumenstrom bedeutet auch eine höhere Bildungsrate an Primärpartikeln, die sich in die äußeren porösen Bereiche der existierenden Aggregate einlagern können. Sie drängen aber auch bestehende Strukturen zusammen und fördern somit möglicherweise die Diffusionsvorgänge der Primärpartikel in den Aggregaten, was wiederum die Verdichtung beschleunigt. Durch die gleichzeitige Zufuhr von Natriumionen treten jedoch auch Prozesse auf, wie sie bereits bei einer erhöhten Natriumionenkonzentration diskutiert wurden, so dass insgesamt die fraktale Dimension bei einem höheren Wasserglasvolumenstrom etwas geringer als bei einem Standardversuch ist. Bei einem geringeren Wasserglasvolumenstrom ist die Auswirkung der erhöhten Primärpartikelbildungsraten auf den Verdichtungsprozess geringer. Somit ist hier die fraktale Dimension entsprechend deutlich niedriger. Gleichzeitig können weniger Primärpartikel in bestehende Gelcluster eingelagert werden und diese verdichten.

Bei der geringsten Suspensionstemperatur von 60 °C beträgt die fraktale Dimension kurz nach dem Gelpunkt nur etwa 1,65 und steigt dann deutlich langsamer auf den Endwert von 2,3 an verglichen mit dem Standardversuch. Dieses Ergebnis in Verbindung mit einer deutlich höheren Partikelgröße verglichen mit dem Standardversuch deutet auf einen signifikanten Einfluss der Temperatur insbesondere auf die Kinetik der Verdichtung hin.

3.3.6 Zusammenfassung

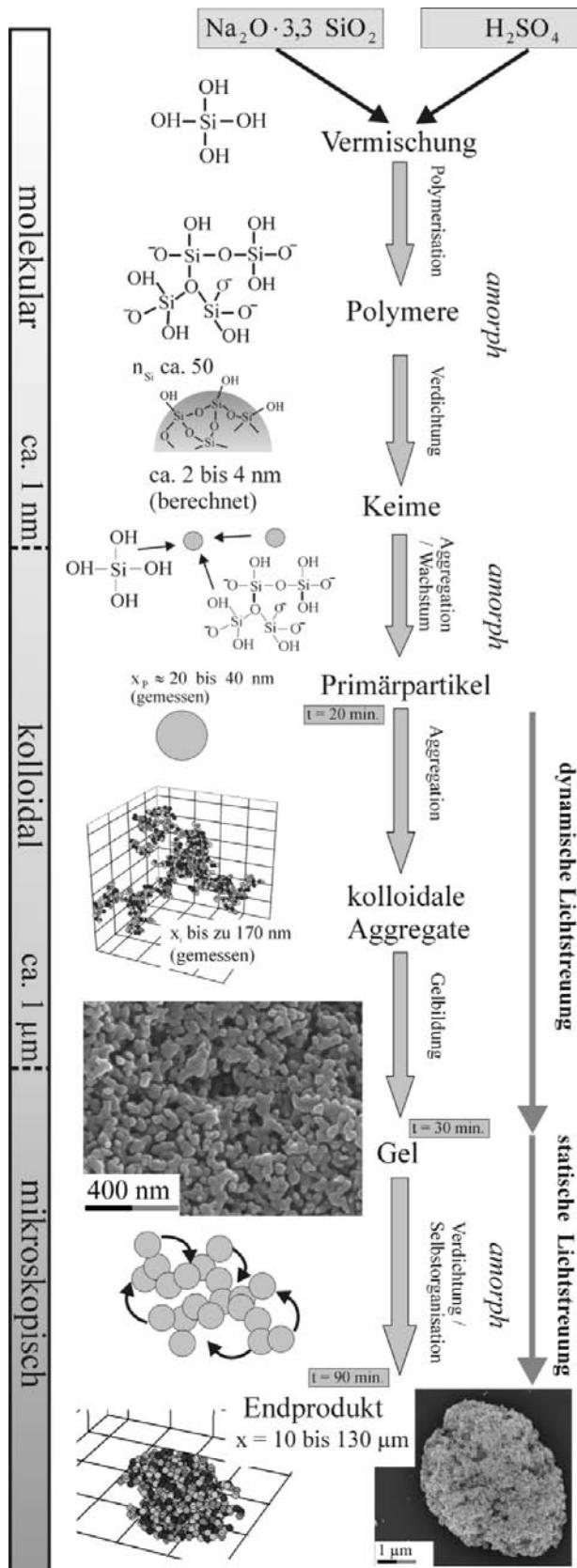


Bild 3.3.34 Zusammenfassende Darstellung der Feststoffbildung bei Siliziumdioxid

und fraktale Strukturen ausbilden. Der Aggregationsfortschritt konnte mit der dynamischen

Abschließend zu diesem Kapitel sollen die Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen zusammenfassend anhand der Feststoffbildungstheorie (Bild 3.3.34) dargestellt werden. Die Reaktanden Wasserglas und Schwefelsäure wurden kontinuierlich in einem Rührreaktor vermischt. Unter den eingestellten Betriebsbedingungen polymerisiert die Kieselsäure. Diese Polymerisierungskinetik wurde in einem Batchreaktor untersucht und die gewonnenen Ergebnisse mittels einer Simulationsrechnung auf den Semibatchprozess übertragen. Reaktionskonstanten wurden in Abhängigkeit der Temperatur, der Salzkonzentration und des pH-Wertes bestimmt. Außerdem konnten Erkenntnisse über die Keimbildung in Abhängigkeit der Monomerkonzentration in der Reaktionslösung gewonnen werden. Die Keimgröße konnte experimentell nicht ermittelt werden. Auf der Basis der Ergebnisse wird vermutet, dass sich die Primärpartikel durch ein aggregatives Wachstum verdichteter Polymerstrukturen bilden. Im Hinblick auf die uniforme Größe der Primärpartikel wurden mehrere Erklärungsansätze diskutiert. Möglicherweise kann dieses Ergebnis mit den Wechselwirkungspotentialen oder der chemischen Struktur der Grenzfläche erklärt werden. Durch die kontinuierliche Zufuhr der Reaktanden in einem Semibatchprozess erhöht sich die Ionenstärke, so dass die Primärpartikel aggregieren

Lichtstreuung quantifiziert werden. Aufgrund der nach außen hin potenziell abnehmenden Feststoffdichte der Aggregate wird mit zunehmender Clustergröße immer mehr Flüssigkeit eingeschlossen und das System gelert. Mithilfe der dynamischen Lichtstreuung wurde dieser Gelierungsprozess näher untersucht. Nach dem Gelpunkt wurde eine Reorganisation der Cluster mit einer Verfestigung der Struktur vermutet. Dieser Vorgang wurde durch die Messung der kontinuierlichen Suspensionsviskosität und der fraktalen Dimension durch die statische Lichtstreuung bestätigt und quantifiziert. Der Einfluss ausgewählter Betriebsparameter wie Ionenstärke, Temperatur und Wasserglaszuflussrate auf die fraktale Dimension und die Clustergröße nach dem Gelpunkt wurde experimentell untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Verdichtung entscheidend von der Temperatur, der Rührerdrehzahl und der Salzkonzentration abhängt

3.4 Experimentelle Untersuchungen – Calciumcarbonat

Aufgrund der Vielzahl an Variationsmöglichkeiten der Prozessbedingungen bei der Fällung von Calciumcarbonat wurde ein Standardversuch definiert, der möglichst ähnliche Bedingungen aufweist wie bei der Fällung von Kieselsäure. Der verwendete Versuchsaufbau wurde für diese Untersuchungen nicht verändert. Es ergeben sich folgende Versuchseinstellungen für den Semibatchprozess (Versuchsnummer C-SB-1):

Vorlagezusammensetzung: 3500 ml vollentsalztes Wasser, 1 molare Natriumcarbonatlösung

Betriebsparameter: Molenstrom Calciumchloridlösung von 0,7 mmol/s einer 2,33 molaren Lösung (Zugabe von insgesamt 1,5 Liter 2,33 mol/l Calciumchloridlösung, über ein Rohr direkt in die Reaktionslösung getropft), pH var., Temperatur: 25°C, Dauer der Eduktzugabe: 83 min. (zu diesem Zeitpunkt entsprach die Menge an Calciumionen gleich der Menge an Carbonationen im Reaktionsgefäß), Versuchsdauer etwa 110 min. Rührerdrehzahl 200 1/min.,

Bei einem Semibatchprozess wird die Eduktlösung über ein Rohr direkt in die Reaktionslösung gegeben. Die sich am Rohraustritt bildenden Tropfen werden sukzessive durch den mechanischen Energieeintrag in die Vorlage eingemischt. Die Feststoffbildung findet an der Grenzfläche dieser Tropfen statt. Der anfänglich große Überschuss einer Ionensorte in der Vorlage wird im Verlauf des Prozesses somit kontinuierlich abgebaut bis nach Versuchsende stöchiometrische Verhältnisse vorliegen.

Ähnlich wie an der Grenzfläche dieser Tropfen sind die Konzentrationsverhältnisse in der Mischkammer einer Düse bei einem kontinuierlichen Verfahren. Da aufgrund der schnellen Feststoffbildung ein Einfluss der Vermischung erwartet wurde, wurden zusätzliche Versuche im kontinuierlichen Betrieb unter Verwendung einer Mischdüse durchgeführt. Durch schnel-

les Gefrieren der entstehenden Suspension nach dem Austritt aus der Düse in Form eines Freistrahls kann der Zustand festgehalten und näher untersucht werden. Andere Untersuchungen wurden nach dem Quenching der Suspension in eine Vorlage aus Wasser durchgeführt. Durch das Quenching waren die Feststoffkonzentrationsverhältnisse vergleichbar mit einem Semibatchprozess und die Reaktion wurde gestoppt. Die verwendete Mischdüse wird ausführlich im Anhang beschrieben.

Standardbedingungen für die Mischdüse:

Vorlagezusammensetzung: 3000 ml vollentsalztes Wasser

Betriebsparameter: Zufuhr von jeweils 1 Liter 0,5 molare Eduktlösungen mit einem Volumenstrom von je 0,4 l/min. in die Düse (Mischzeit 100 μ s, s. Anhang zur Berechnung); Rührerdrehzahl 200 1/min.; Temperatur: 25°C

Bei der Fällung von Calciumcarbonat wurde keine Einteilung des Prozesses in verschiedene Abschnitte unternommen, da aufgrund der schnellen Feststoffentstehung davon auszugehen ist, dass einige Teilvergänge parallel ablaufen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die nachfolgenden Untersuchungen in keiner Weise die wissenschaftliche Tiefe aufweisen wie die Arbeiten zur Fällung von Siliziumdioxid. Sie sollen lediglich Vergleichszwecken dienen und die aufgestellte Feststoffbildungstheorie zu diesem Stoffsysteem untermauern. Die experimentellen Erkenntnisse werden abschließend anhand theoretischer Überlegungen und einfacher Simulationsrechnungen diskutiert.

3.4.1 Fällung im Semibatchverfahren

Bild 3.4.1 zeigt typische Partikelgrößenverteilungen für den Semibatchprozess zu verschiedenen Versuchszeiten für einen Standardversuch. Auffällig ist vor allem die Bimodalität der einzelnen Verteilungen mit jeweils einem Peak bei etwa 300 nm, der etwas in seiner Breite und Höhe während der Versuchszeit variiert aber grundsätzlich ein Maximum bei immer der gleichen Größe aufweist und einem zweiten Peak zwischen 10 μ m und 100 μ m, der sich im Verlauf des Versuches zu größeren Durchmessern verschiebt, wie der Vergrößerung der Verteilungen in Bild 3.4.1 zu entnehmen ist.

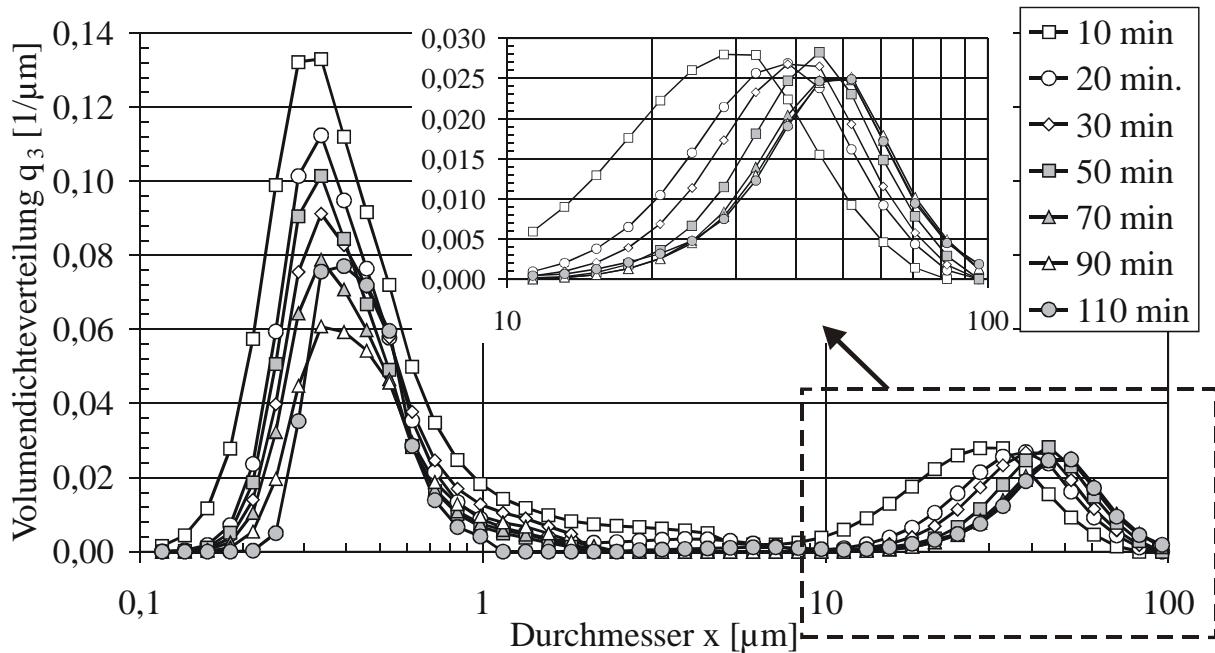
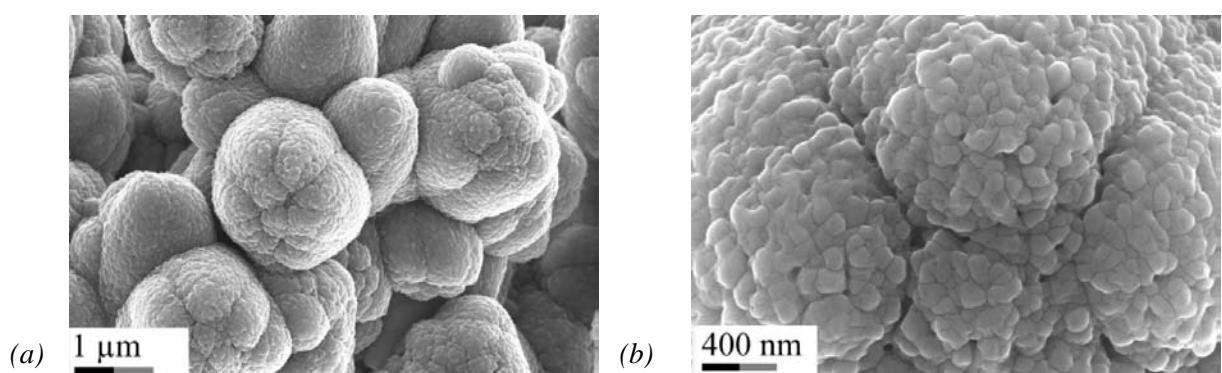


Bild 3.4.1 Partikelgrößenverteilungen für einen Standardversuch (C-SB-1) zu verschiedenen Versuchszeiten; das kleinere Diagramm zeigt eine Vergrößerung der Verteilungen für Partikeldurchmesser von mehr als $10 \mu\text{m}$

Nach dem Abschalten der Eduktzuläufe nach einer Versuchszeit von etwa 83 Minuten änderten sich die Verteilungen nicht mehr.

Mikroskopaufnahmen des trockenen Pulvers und der Suspension sind in Bild 3.4.2 gezeigt.

Aus den Rasterelektronenmikroskopaufnahmen geht hervor, dass der Peak bei kleinen Partikelgrößen womöglich auf die Existenz von runden Primärpartikeln zurückzuführen ist. Diese lagern sich im weiteren Verlauf zu Aggregaten zusammen, die etwa eine Größe von ca. 1 bis $3 \mu\text{m}$ haben. Diese Cluster wiederum sind Bausteine größerer Einheiten, die eine Partikelgröße von etwa 30 bis $50 \mu\text{m}$ aufweisen, wie die Lichtmikroskopaufnahme (Bild 3.4.2c) zeigt. Im Gegensatz zu dem System Siliziumdioxid sind die nanoskaligen Primärstrukturen innerhalb der Aggregate sehr dicht gepackt (Bild 3.4.2b) und nur näherungsweise sphärisch.



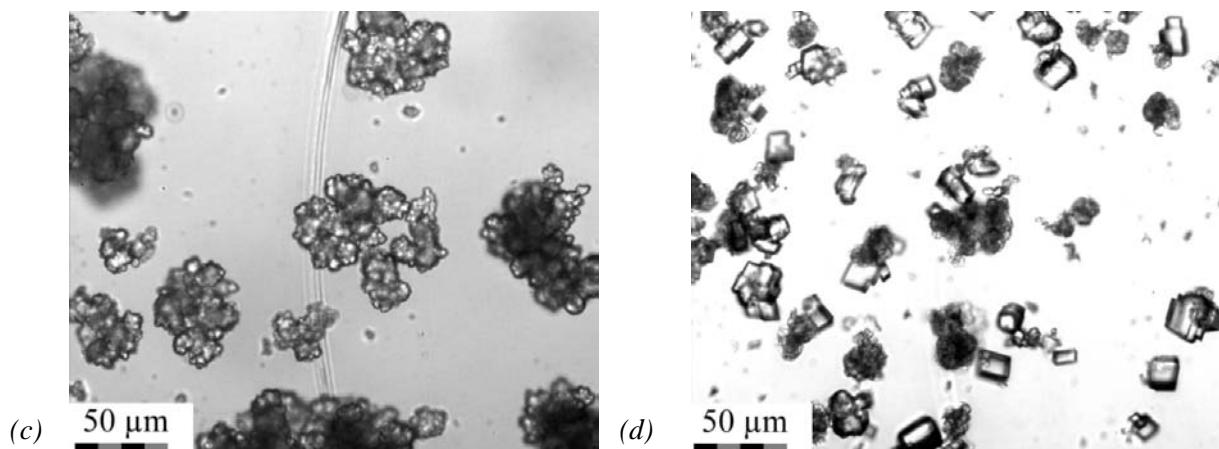


Bild 3.4.2 (a), (b) REM-Aufnahmen des getrockneten Feststoffes für einen Standardversuch (C-SB-1) nach Versuchsende (110 Minuten), (c) Lichtmikroskopaufnahme der Suspension nach Versuchsende (110 Minuten) und (d) Lichtmikroskopaufnahme derselben Suspension nach 24 Stunden

Aufgrund des Gesamtbildes kann geschlossen werden, dass in den Bildern a bis c überwiegend sphärische Vateritpartikel vorliegen. Erst nach 24 Stunden hat sich diese Modifikation teilweise in das stabilere Calcit umgewandelt, wie Bild 3.4.2c zeigt. Hier sind bereits die für Calcit typischen kubischen Strukturen sichtbar. Möglicherweise sind die unregelmäßigen Strukturen der nanoskaligen Partikel bereits der Beginn eines Gitterrelaxationsprozesses zur Bildung von Calcitpartikeln. Es findet also ein nachweisbares aggregatives Wachstum mit einer anschließenden Modifikationsumwandlung statt.

Bei dem System Calciumcarbonat wurden umfangreiche Untersuchungen mit unterschiedlichen Versuchseinstellungen durchgeführt. Zusammenfassend sollen die wichtigsten Ergebnisse vorgestellt werden. Die Zetapotentiale als Funktion der Versuchszeit können Bild 3.4.3 entnommen werden.

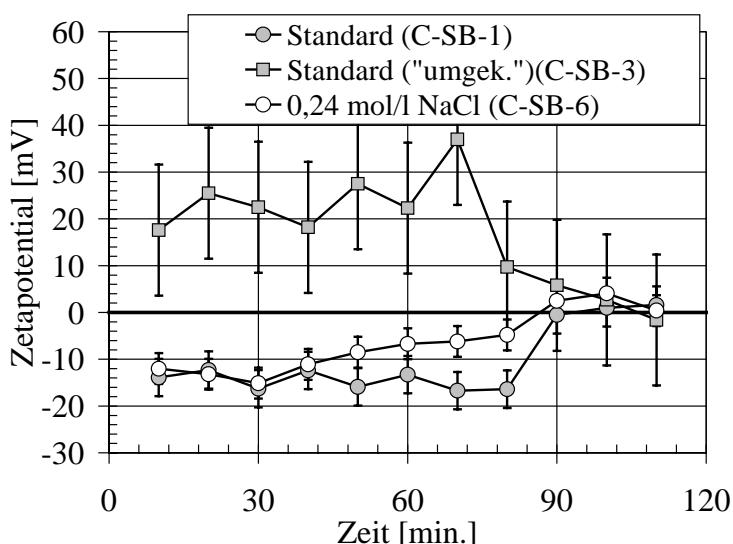


Bild 3.4.3 Zetapotentiale für einen Standardversuch (C-SB-1) und einen Versuch mit umgekehrter Abfolge (Calciumchloridlösung in der Vorlage und Natriumcarbonatlösung zudosiert, Versuch C-SB-3) sowie mit einer Anfangskonzentration von 0,24 mol/l NaCl in der Vorlage (C-SB-6)

Bei einem „umgekehrten“ Standardversuch wurde Calciumchloridlösung im Reaktionsgefäß vorgelegt und entsprechend Natriumcarbonatlösung zudosiert. Die Konzentrationsverhältnisse

der Eduktlösungen entsprachen dabei dem Standardversuch. Bei einem weiteren Versuch wurde zu Beginn eine Natriumchloridkonzentration von 0,24 mol/l in der Vorlage eingestellt. Für den Standardversuch verläuft das Zetapotential zunächst bei einem konstanten Wert von etwa -15 mV und steigt dann nach 80 Minuten auf etwa 0 mV an. Für den Versuch mit der umgekehrten Dosierung befindet sich das Zetapotential im positiven Bereich bei ca. 20 mV und fällt dann auf 0 mV, wenn die Menge an Calciumionen gleich der Menge an Carbonationen im Reaktionsbehälter ist. Verantwortlich für die Oberflächenladung sind die jeweils im Überschuss vorliegenden Ionen. So adsorbiert bei dem Standardversuch das negativ geladene Carbonat und bei umgekehrter Dosierung das positiv geladene Calcium an der Partikeloberfläche. Für beide Versuche ist das Zetapotential in etwa unabhängig von der Konzentration an Calcium- bzw. Carbonatüberschuss, der sich während des Versuches langsam abbaut. Dies bedeutet, dass nur eine sehr geringe Menge an Überschussionen an der Oberfläche adsorbiert kann und in einer Oberflächenladung resultiert. Eine Konsequenz dieser Tatsache ist vor allem, dass möglicherweise eine Stabilisierung von kolloidalen Partikeln durch eine Erhöhung der Konzentration an Überschussionen nicht möglich ist. Bei einer Erhöhung der anfänglichen Ionenstärke in der Vorlage mit dem Zusatz von Natriumchlorid verläuft das Zetapotential insgesamt im negativen Bereich und ist für die ersten 40 Minuten des Versuches praktisch identisch mit dem Zetapotentialverlauf des Standardversuches. Danach steigt es allerdings etwas an, während das Zetapotential für den Standardversuch noch für etwa 40 Minuten fast konstant bleibt. Dieser unterschiedliche Verlauf hängt vermutlich mit der Abschirmung der Oberflächenladung zusammen. Bemerkenswert ist vor allem, dass diese Abschirmung nicht schon zu Versuchsbeginn wirksam ist. Die Streuung der Messpunkte für den „umgekehrten“ Standardversuch ist deutlich höher als für den Standardversuch oder den Versuch mit zusätzlichem Natriumchlorid, was womöglich mit der Partikelform zusammenhängt, wie REM-Aufnahmen zeigen (Bild 3.4.4).

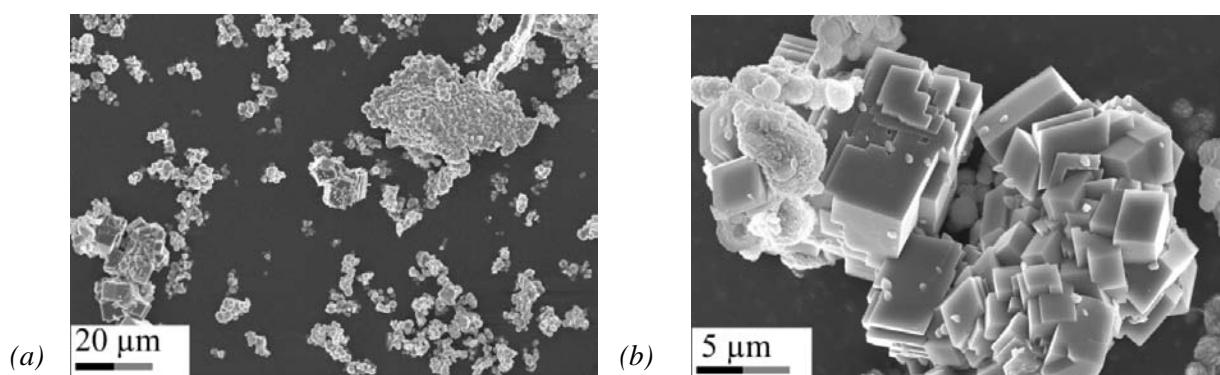




Bild 3.4.4 REM-Aufnahmen des Pulvers eines Versuches unter Standardbedingungen aber umgekehrter Reihenfolge (C-SB-3) der Dosierung; (c) ist die Vergrößerung des Vateritbereiches aus (a) oben rechts

Die Partikel bei dem Versuch mit umgekehrter Dosierung sind wesentlich unregelmäßiger aufgebaut als bei einem Standardversuch. Zudem hat sich ein Teil des Vaterits bereits in die Modifikation Calcit umgewandelt. Einerseits sind die Vateritaggregate unregelmäßig, aber auch die Primärstrukturen in den Aggregaten haben nur annähernd eine sphärische Form. Aufgrund dieser unregelmäßigen Partikelstruktur und der Vielzahl an morphologischen Variationen sind möglicherweise die Überschussionen auf der Feststoffoberfläche sehr unregelmäßig verteilt und die Messwerte für das Zetapotential weisen eine hohe Streuung auf.

In Bild 3.4.5 ist der Verlauf der Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen als Funktion der Zeit ausgehend von einem Standardversuch dargestellt. Die angegebenen Zusätze an Kaliumhydroxid (60 g auf 3,5 Liter Vorlagelösung bzw. 0,31 mol/l) und Magnesiumchlorid wurden zu der Natriumcarbonatlösung bzw. der Calciumchloridlösung im Reaktionsgefäß gegeben. Die angegebenen Konzentrationen sind entsprechend die Anfangskonzentrationen der Zusätze zu Versuchsbeginn in der Vorlage.

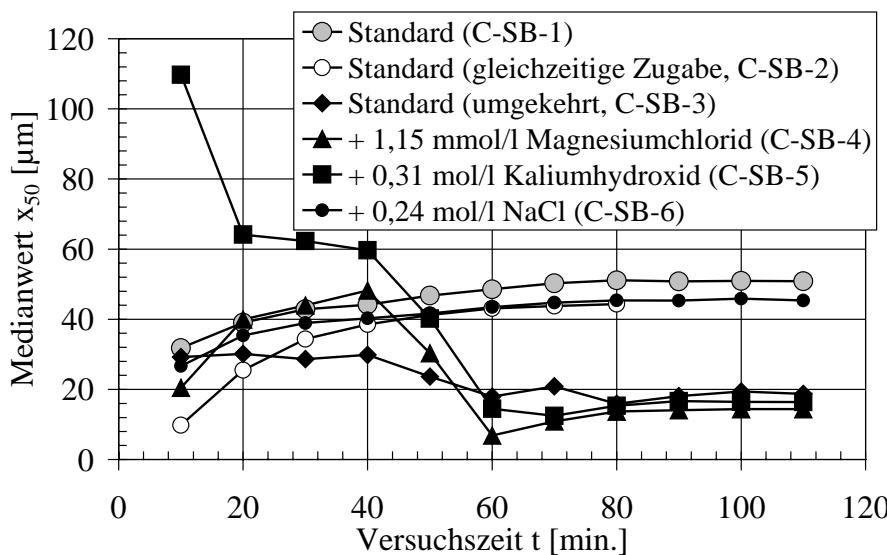


Bild 3.4.5 Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen als Funktion der Zeit für verschiedene Versuchsaufstellungen (Kaliumhydroxid und Magnesiumchlorid wurden jeweils in die Vorlage gegeben)

Bei dem Versuch unter Standardbedingungen steigen die Medianwerte zunächst schnell an und ändern sich nach etwa 70 Minuten kaum noch. Möglicherweise hat sich trotz der weiteren Zugabe von Reaktionsmedium, ein stationärer Zustand zwischen Bruch und Neubildung von Partikeln eingestellt. Insgesamt ändert sich die Partikelgröße für alle hier dargestellten Kurven

der verschiedenen Versucheinstellungen ab ca. 80 Minuten nur noch geringfügig. Bei dem Vergleich der Kurven untereinander zeigen sich mitunter große Unterschiede. Werden beide Reaktionslösungen gleichzeitig zu einer Vorlage aus Wasser gegeben (jeweils 1 Liter 2 molaler Lösungen zu 3 Liter Wasser), so ist der Kurvenverlauf für diesen Versuch ähnlich wie unter Standardbedingungen. Der Medianwert liegt jedoch zu Versuchsbeginn bei etwa 9 μm und steigt dann auf etwa 45 μm nach 80 Minuten an. Bei dem „umgekehrten“ Standardversuch bleibt der Medianwert zunächst konstant bei ca. 30 μm und fällt dann kontinuierlich auf den Endwert von ca. 18 μm ab. Eine mögliche Ursache ist die teilweise schnellere Umwandlung des Vaterits in Calcit, wie auch schon die REM-Aufnahmen für diesen Versuch gezeigt haben. Ein Hauptgrund für den unterschiedlichen Kurvenverlauf könnte die leichtere Desorption der Carbonationen als der Calciumionen sein. Dadurch aggregieren die Partikel bei negativen Zetapotentialen leichter als bei positiven, was in einem höheren Medianwert nach Versuchsende resultiert. Zusätzliches Natriumchlorid in der Vorlage hat kaum einen Einfluss auf die Partikelgröße wie die entsprechende Kurve zeigt.

Einen ähnlichen Verlauf wie für den Standardversuch zeigt zunächst die Kurve bei dem Versuch mit 1,15 mmol/l Magnesiumchlorid in der Vorlage. Nach ca. 40 Minuten fällt die Partikelgröße jedoch auf ca. 5 μm ab und steigt dann kontinuierlich auf den Endwert von etwa 15 μm an ähnlich wie bei dem vergleichbaren Versuch mit umgekehrter Dosierung (C-SB-3). Einen ähnlich Endwert weist die Kurve mit dem Zusatz von Kaliumhydroxid auf. Hier beträgt der erste gemessene Wert jedoch 110 μm , bevor ein deutlich Abfall des Medianwertes zunächst auf etwa 60 μm und dann kontinuierlich auf den Endwert einsetzt.

Der Einfluss der Temperatur auf den zeitlichen Verlauf der Medianwerte ist in Bild 3.4.6 illustriert.

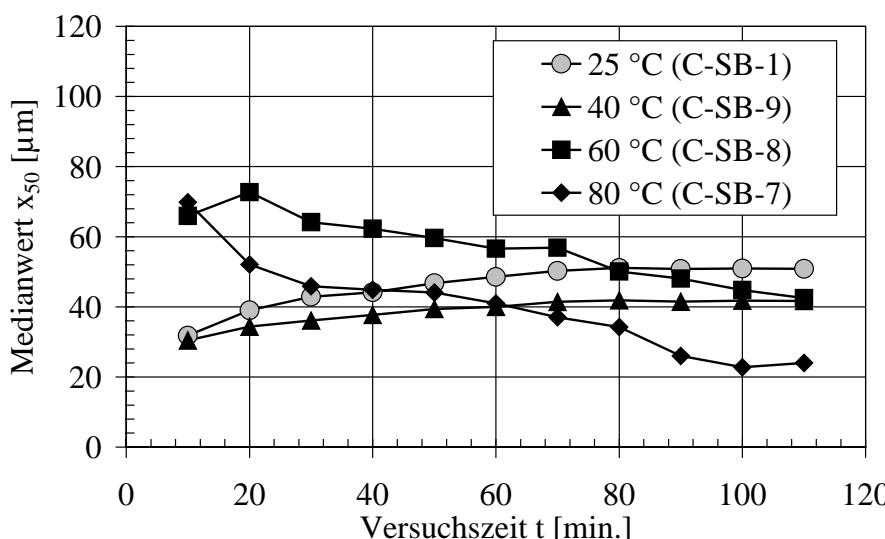


Bild 3.4.6 Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen als Funktion der Zeit für verschiedene Temperaturen

Bei einer Temperatur von 40 °C zeigt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei dem Standardversuch ($T = 25$ °C der Reaktionslösung). Während die Medianwerte nach einer Versuchszeit von 10

Minuten fast identisch sind, so verläuft die Kurve für die höhere Temperatur insgesamt bei kleineren Partikelgrößen. Nach 110 Minuten liegt der Endwert hier bei ca. 40 µm verglichen mit dem Standardversuch, wo er ca. 55 µm beträgt. Während sich bei diesen beiden Kurven die Partikelgröße ebenfalls nach 80 Minuten kaum noch ändert, so bleibt für die Kurven bei den beiden höheren Temperaturen die Partikelgröße erst ca. 20 Minuten nach dem Abschalten der Dosierung konstant. Die Kurven bei 60 °C und 80 °C zeigen einen ähnlichen Verlauf mit einem fast identischen Wert von etwa 75 µm nach einer Versuchszeit von 10 Minuten. Die Partikelgröße bei 80 °C fällt jedoch schneller ab und endet bei einem kleineren Wert (25 µm) als die Kurve bei 60 °C, die etwa bei einem Medianwert von 40 µm endet.

Bei der Erklärung der Partikelgrößenverläufe muss beachtet werden, dass es während der Füllung zu einer Modifikationsumwandlung kommen kann. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen des Endproduktes sind in Bild 3.4.7 dargestellt.

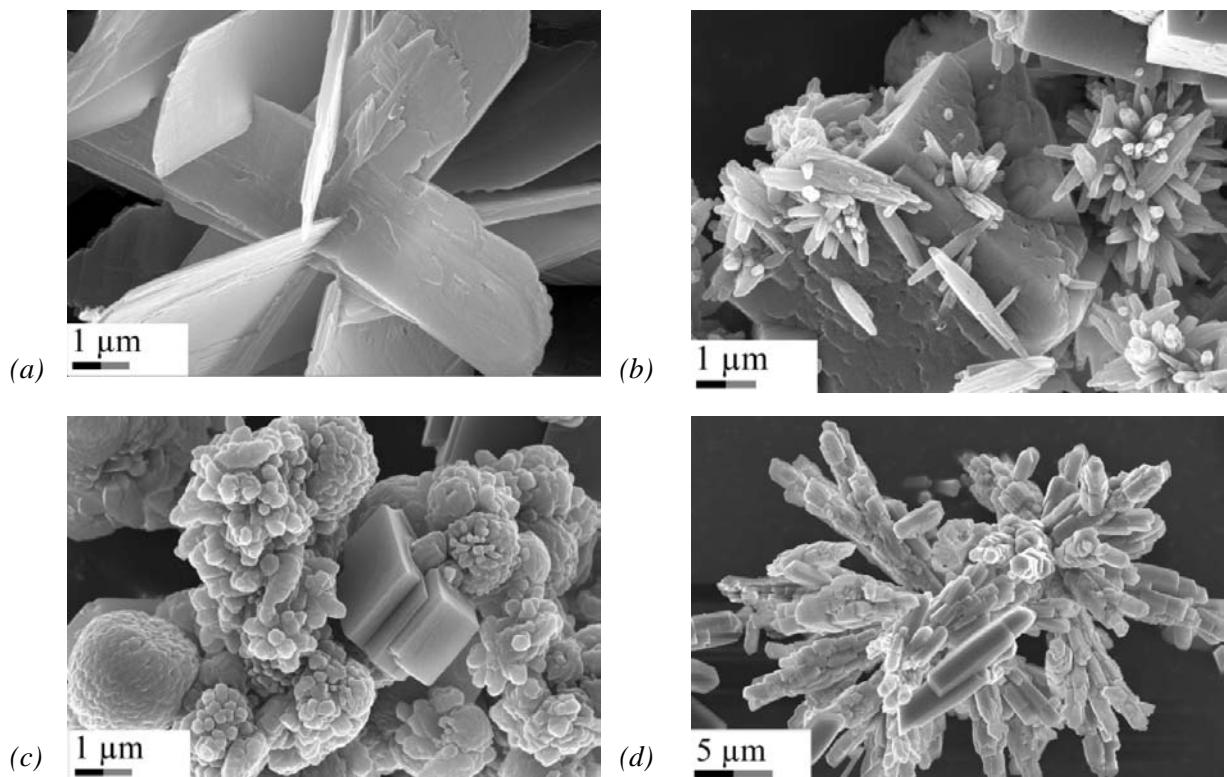


Bild 3.4.7 (a) REM Aufnahme des getrockneten Pulvers nach 30 Minuten Versuchszeit für einen Standardversuch mit dem Zusatz von 60 g Kaliumhydroxid (C-SB-5) (b) des getrockneten Pulvers des gleichen Versuchs nach Versuchsende (C-SB-5) (c) REM-Aufnahme des getrockneten Pulvers mit 1,15 mmol/l Magnesiumchlorid in der Vorlage (C-SB-4) und (d) des Pulvers nach Versuchsende für einen Versuch mit einer Temperatur von 80°C (C-SB-7)

Da sich die Partikelgröße für den Versuch mit 0,31 mol/l Kaliumhydroxid in der Vorlage vergleichsweise stark änderte, wurde nach 30 Minuten bereits eine Probe aus dem Reaktionsbehälter entnommen, der Feststoff abgetrennt und analysiert. Es zeigt sich, dass hier überwiegend Portlandit (Bild 3.4.7a) vorliegt. Röntgenbeugungsanalysen haben ergeben, dass neben Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) auch Calcit vorhanden ist. Im Laufe des Versuchs löst sich der Portlan-

dit wieder auf und es bildet sich schließlich eine Mischung aus 72 % Calcit und 28 % Aragonit (Bild 3.4.7b). Bei dem Zusatz von geringen Mengen an Magnesiumchlorid in die Vorlage bildet Vaterit unterschiedliche morphologische Strukturen und die kristalline Phase Calcit, wie Bild 3.4.7c zeigt. Der Calcitanteil ist etwas höher als bei dem vergleichbaren Versuch C-SB-3 dargestellt in Bild 3.4.4.

Eine erhöhte Temperatur bewirkt die Bildung von Aragonit. XRD-Analysen haben gezeigt, dass das Pulver aus Bild 3.4.7d zu 64 % aus Aragonit und zu 36 % aus Calcit besteht. Die Bildung von Aragonit führt vermutlich zu einem unterschiedlichen zeitlichen Kurvenverlauf des Medianwertes der Partikelgrößenverteilungen (Bild 3.4.6). Falls diese Vermutung richtig ist, so müsste die Grenztemperatur, ab der sich Aragonit bildet, zwischen 40 °C und 60 °C liegen, da sich zwischen diesen beiden Temperaturen die Kurvenverläufe grundsätzlich ändern. Diese Vermutung wird von OGINO (1987) bestätigt. Bei 40 °C bildet sich schon teilweise Aragonit, während bei 60 °C praktisch nur noch Aragonit vorliegt.

3.4.2 Kontinuierliche Fällung in einer Mischdüse

Nach dem Eindüsen der in der Düse vorvermischten Eduktlösungen in den Rührbehälter mit 3 Liter VE-Wasser zeigen sich Partikelgrößenverteilungen, die einen ähnlichen Verlauf aufweisen wie bei dem Semibatchprozess. Insgesamt muss aber beachtet werden, dass die aus der Mischdüse austretende Suspension in allen Fällen ein hochviskoses Gel ist, welches beim Eindüsen in die Wasservorlage sofort zerfällt.

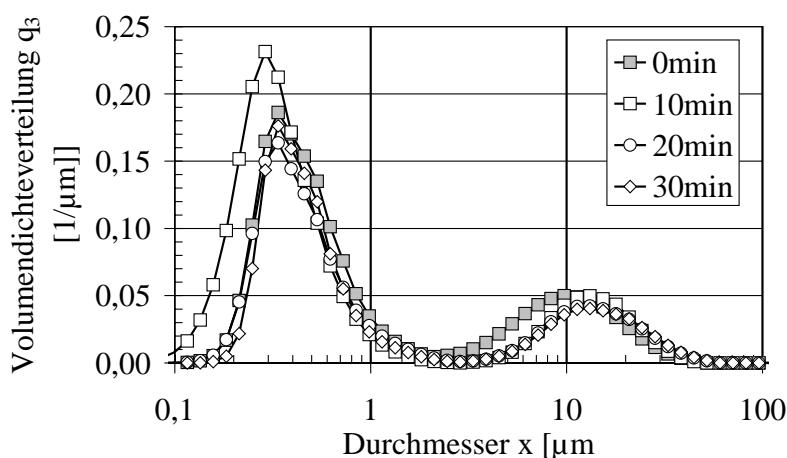


Bild 3.4.8 Partikelgrößenverteilungen für einen Standardversuch nach dem Vorvermischen der Reaktanden in einer Düse (C-MD-1)

Auch hier ist ein großer Peak bei etwa 300 nm anzutreffen (Bild 3.4.8). Der Unterschied der Partikelgrößenverteilung für die Probe, die direkt nach dem Eindüsen in den Reaktionsbehälter entnommen wurde, zu den anderen zeigt eine vergleichsweise geringere Ausprägung der beiden Peaks. Aus den Daten lässt sich auf die Existenz von einigen Partikeln mit einer Größe von 1 bis 8 μm schließen. Nach 10 Minuten ändert sich der zweite Peak bei etwa 10 μm zeitlich nicht mehr. Möglicherweise werden beim Eindüsen in die Wasservorlage im Reaktionsbehälter einzelne kolloidale Partikel aus der aus der Düse austretenden Gelstruktur herausge-

löst, so dass sich ein Peak bei kolloidalen Partikelgrößen ergibt. Eine Synerese der Gelstruktur wie bei der Fällung von Siliziumdioxid kann aus diesen Daten nicht geschlossen werden.

Bei einem Standardversuch können die größten Partikel erzeugt werden, verglichen mit den Versuchen, bei denen entsprechend Zusätze in die Eduktlösungen gegeben werden (Bild 3.4.9). Der Medianwert steigt von etwa 13 µm auf 18 µm nach 30 Minuten Rühren etwas an. Dieses Ergebnis ist wahrscheinlich auf Aggregationsprozesse der aus der Mischdüse austretenden Partikel zurückzuführen.

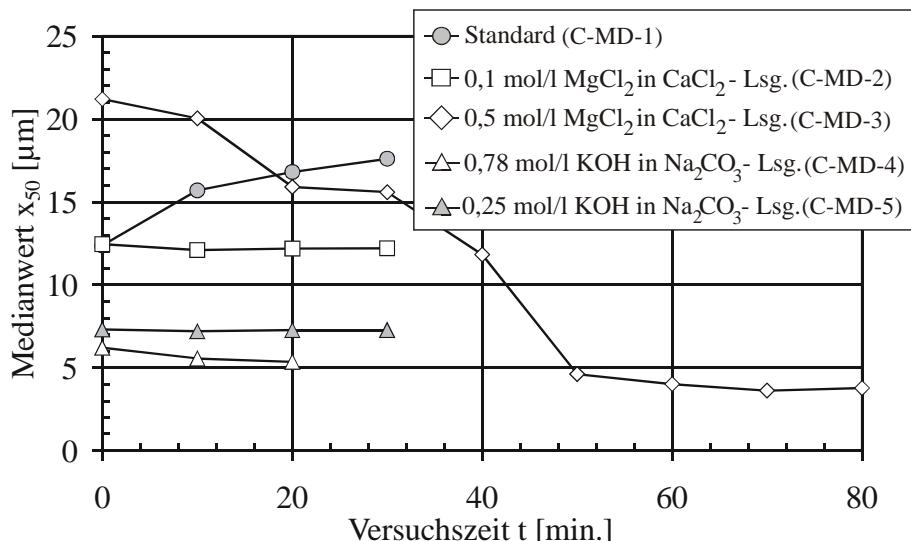


Bild 3.4.9 Zeitlicher Verlauf der Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen nach der Vermischung der Edukte in der Düse und Zugabe in den Reaktionsbehälter

Insbesondere bei einem Zusatz von Kaliumhydroxid ergeben sich kleinere Medianwerte der Partikelgrößenverteilungen, wobei aber verglichen mit dem Versuch mit 0,25 mol/l KOH eine deutlich größere Menge kaum kleinere Partikel ergibt. 0,5 mol/l Magnesiumchlorid in der Calciumchloridvorlage resultieren zunächst in vergleichsweise großen Partikeln mit über 20 µm, deren Medianwert aber kontinuierlich nach ca. 60 Minuten Rühren auf einen stationären Endwert von etwa 5 µm abnimmt. Bei einem Zusatz von 0,1 mol/l ändert sich die Partikelgröße kaum und beträgt etwa 13 µm. Die vergleichsweise große zeitliche Änderung der Partikelgröße bei einem Zusatz von Magnesiumchlorid ist vor allem auf dessen stabilisierende Wirkung auf ACC zurückzuführen. LOSTE (2003) berichtet von durch Magnesiumchlorid stabilisierten Gelstrukturen, die erst unter längerem mechanischen Energieeintrag zerfallen. Der zeitliche Verlauf des Medianwertes zeigt, dass bei einem Zusatz von 0,5 mol/l die Stabilisierung deutlich effektiver ist als bei 0,1 mol/l. Bei der letzteren Konzentration ändert sich die Partikelgröße zeitlich kaum und man kann davon ausgehen, dass, wenn überhaupt nur eine sehr geringe Menge an ACC vorliegt. Im Vergleich zum Semibatch Prozess muss aber beachtet werden, dass die Partikel allgemein deutlich kleiner sind.

Einige Zetapotentiale sind in Tabelle 3.4.1 dargestellt.

Versuch	Zetapotential [mV]	
Standard (C-MD-1)	-7,9 +/- 5	Tabelle 3.4.1 Zetapotentiale für die kontinuierliche Fällung in der Mischdüse
0,1 mol/l Magnesiumchlorid in CaCl_2 -Lsg. (C-MD-2)	15,9 +/- 5	
0,78 mol/l KOH in Na_2CO_3 -Lsg. (C-MD-4)	-5,1 +/- 3	
0,25 mol/l KOH in Na_2CO_3 -Lsg. (C-MD-5)	-6,0 +/- 5	

Die Zetapotentiale änderten sich zeitlich kaum. Insgesamt zeigt der Zusatz von Kaliumhydroxid keinen Einfluss auf das Zetapotential im Gegensatz zu der Fällung mit Magnesiumchlorid. Der positive Wert ist auf die starke Adsorption der Magnesiumionen an der Feststoffoberfläche zurückzuführen.

Die Morphologie der Partikel für ausgewählte Versuche ergibt sich aus Bild 3.4.10.

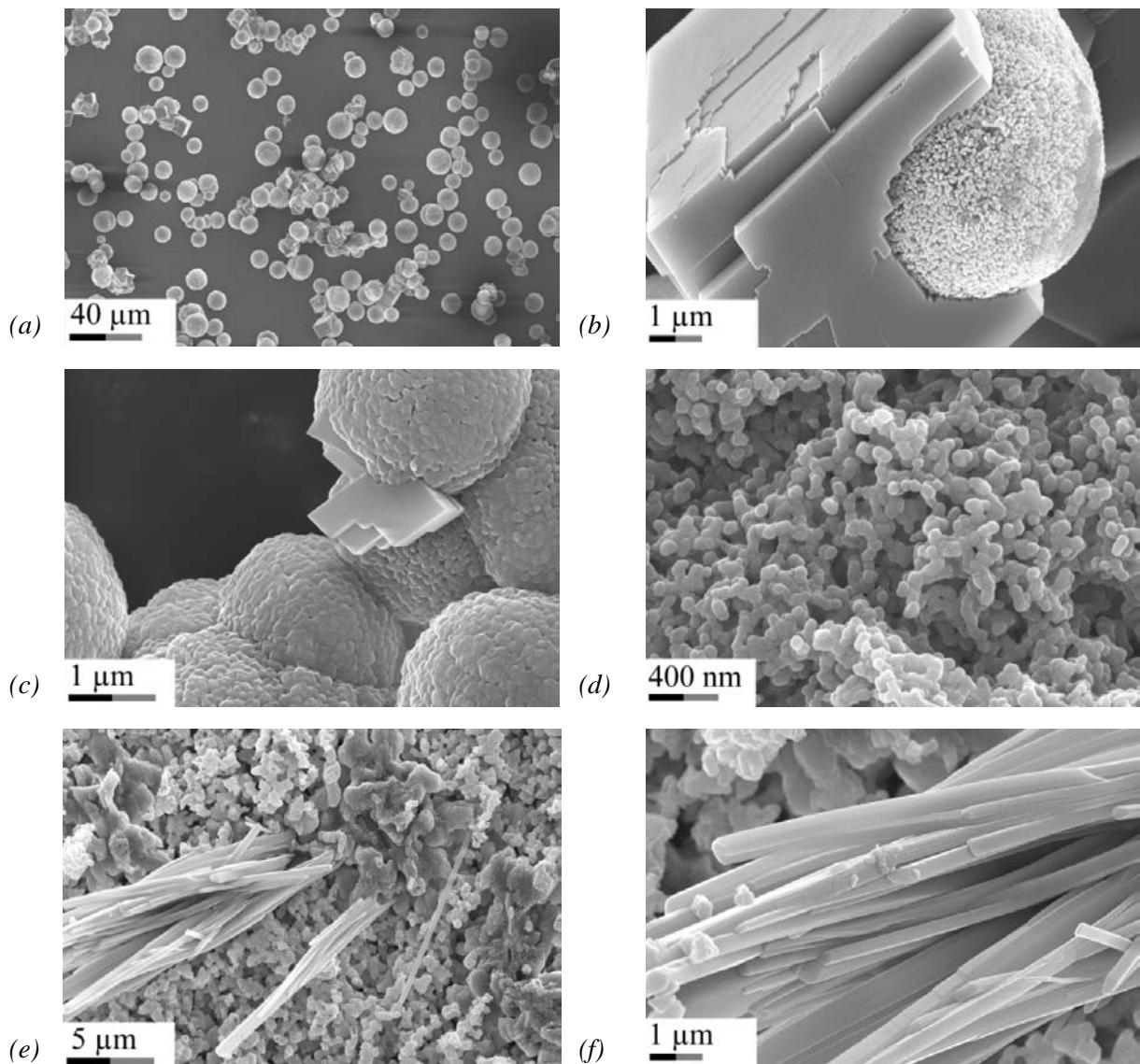


Bild 3.4.10 REM Aufnahmen des getrockneten Pulvers für (a), (b) einen Standardversuch (C-MD-1), (c) einen Versuch mit einer Eduktkonzentration von 2 mol/l (C-MD-6), (d) für einen Versuch mit 0,78 mol/l Kaliumhydroxid in der Natriumcarbonatlösung (C-MD-4) (e), (f) für einen Versuch mit 0,5 mol/l Magnesiumchlorid in der Calciumchloridlösung (C-MD-3)

Aufnahmen von Partikeln, die in den Bildern a bis f dargestellt sind, stammen jeweils von getrockneten Partikeln, die nach dem Versuchsablauf aus dem Rührbehälter entnommen und aufbereitet wurden. Insbesondere bei dem Zusatz von Magnesiumchlorid lagen nach dem Trocknungsvorgang bevorzugt zusammengelagerte Partikel vor. Partikel für den Versuch mit Kaliumhydroxid wiesen auch nach Versuchsende noch eine gelartige Konsistenz auf. Bei einem Standardversuch können ca. 18 μm große sphärische Partikel gewonnen werden (Bild 3.4.10a), die bei näherer Betrachtung aber aus 80 bis 90 nm großen kolloidalen Vateritpartikeln bestehen, die ein hochporöses Gerüst bilden (Bild 3.4.10b). Insgesamt liegt hier überwiegend die Modifikation Vaterit (79 % Vaterit und 21 % Calcit) vor.

Bei einer Erhöhung der Ausgangskonzentrationen auf 2 mol/l können ähnliche runde Partikel, die aber aus größeren viel unregelmäßigeren ca. 90 bis 150 nm großen Strukturen bestehen (Bild 3.4.10c), die vergleichsweise kompakt aggregiert sind, erzielt werden. Bei Zusatz von Kaliumhydroxid ergibt sich überwiegend ein hochporöses Gerüst aus ca. 140 nm großen kolloidalen Vateritpartikeln. Mit 0,5 mol/l Magnesiumchlorid sind die Partikel im Feststoffgerüst mit etwa 600 nm deutlich größer und eckiger, was auf die Modifikation Calcit hindeutet. Weiterhin haben sich teilweise lange Nadeln mit einem Durchmesser von ca. 1 μm gebildet. In Bild 3.4.10e sind neben den Nadeln und den kleineren eckigen aggregierten Strukturen noch sehr dichte Bereiche zu erkennen, die möglicherweise amorphe noch nicht kristallisierte Reste von ACC sein könnten. Eine XRD-Analyse des Feststoffes hat eine Zusammensetzung der kristallinen Phase von 77 % Calcit und 23 % Aragonit dieser Probe ergeben.

Aufnahmen der Suspension mit 0,5 mol/l Magnesiumchlorid mit dem Lichtmikroskop sind in Bild 3.4.11 dargestellt.

Nach 20 Minuten ist ein relativ homogenes Gel vorhanden, das vermutlich aus etwa gleich großen kolloidalen Vateritpartikeln aufgebaut ist. Möglicherweise sind auch amorphe Strukturen vorhanden. Nach 40 Minuten hat sich die Gelstruktur teilweise reorganisiert, wobei bereits einige nadelartige Strukturen und Bereiche mit einer höheren Feststoffkonzentration sichtbar werden. Die Verdichtung und die Bildung von Nadeln setzt sich mit zunehmender Versuchszeit nach 60 Minuten und nach 80 Minuten fort, wobei hier die Nadeln deutlicher erkennbar sind. Die Aufnahme nach 80 Minuten ist mit der REM-Aufnahme in Bild 3.4.10e/f vergleichbar. In der nach 80 Minuten entnommenen Probe konnten nach einer Standzeit von 6 Tagen linsenförmige größere Partikel und kleinere runde Partikel beobachtet werden, wobei diese aus Vaterit bestehen. Ein wichtiges Ergebnis dieser Aufnahmen ist, dass sich das Gel durch den mechanischen Energieeintrag nach ca. 20 bis 60 Minuten reorganisiert hat. Überlagert wird dieser Reorganisationsprozess durch Rekristallisationsvorgänge, wobei nach 6 Tagen möglicherweise wieder Vaterit entstanden ist.

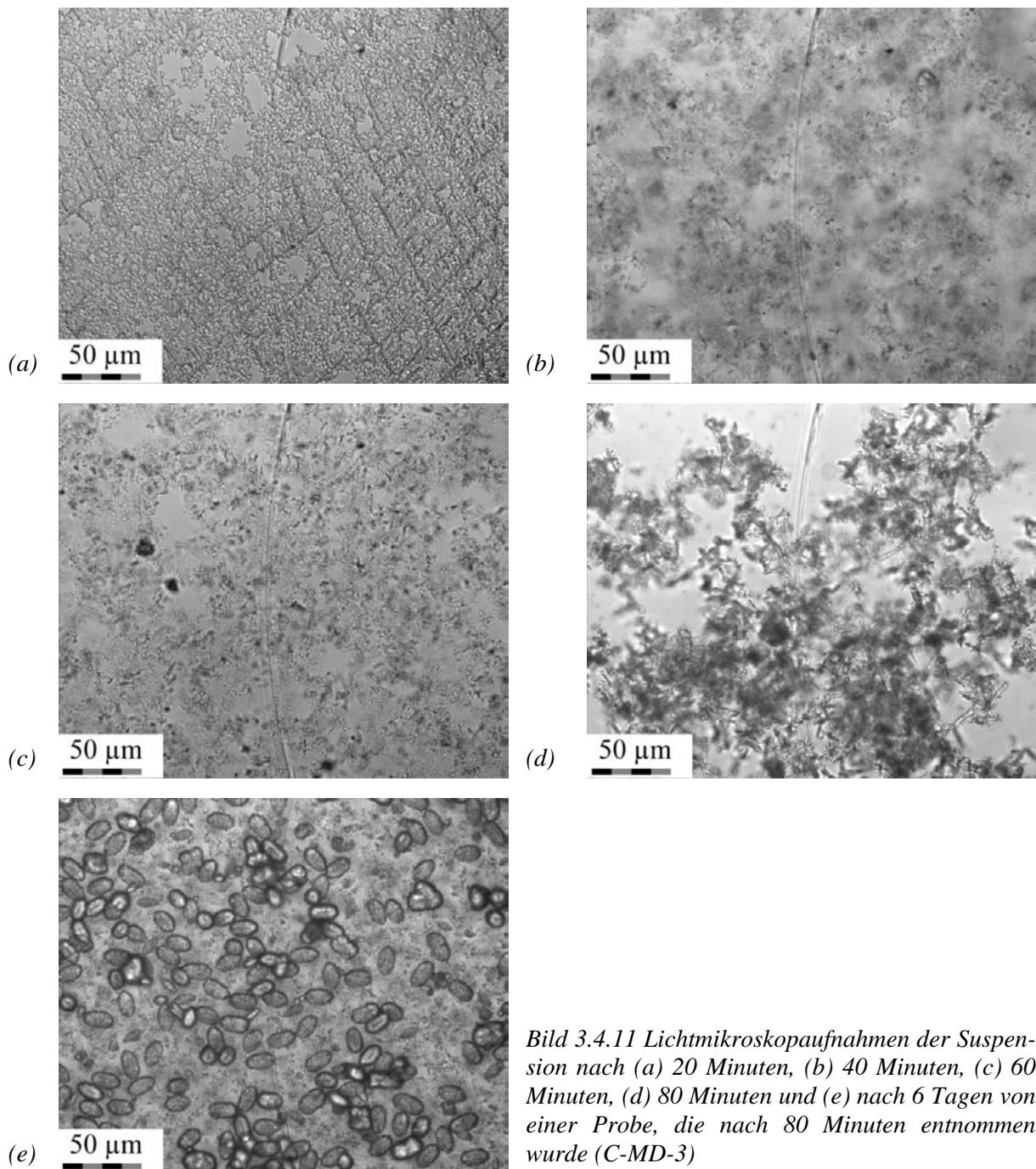


Bild 3.4.11 Lichtmikroskopaufnahmen der Suspension nach (a) 20 Minuten, (b) 40 Minuten, (c) 60 Minuten, (d) 80 Minuten und (e) nach 6 Tagen von einer Probe, die nach 80 Minuten entnommen wurde (C-MD-3)

Bei diesem überraschenden Ergebnis muss beachtet werden, dass Magnesium ein Fremdion ist, was vermutlich aus der Gitterstruktur des Calciumcarbonates nach einiger Zeit herausdiffundiert. Aufgrund der nun fehlenden orientierenden Wirkung der Magnesiumionen, kann es zu Rekristallisationsvorgängen im Calciumcarbonatgitter kommen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Mischverhältnisse in der Düse die Struktur des Feststoffes und die Größenverhältnisse im kolloidalen Bereich festlegen, während die Bedingungen im Behälter beim anschließenden Rühren die Partikelgrößen im Mikrometermaßstab bestimmen. Gleichzeitig ist die Endgröße, die hier erzielt werden kann, auch ein Maß für die Festigkeit der aus der Mischdüse austretenden Feststoffstruktur.

Bei einer Beurteilung der Feststoffentstehung ist es sinnvoll, den aus der Düse austretenden Zustand der Suspension durch schnelles Gefrieren festzuhalten und zu analysieren. Dieser Vorgang wurde durch das Eindüsen in flüssigen Stickstoff (ca. -196°C) mit einer anschließenden Gefriertrocknung bei -22 °C im Vakuum realisiert. Die Fallzeit bis zum Einfrieren betrug etwa 0,5 bis 1,5 Sekunden. REM-Aufnahmen des so erhaltenen Pulvers sind in Bild 3.4.12 dargestellt.

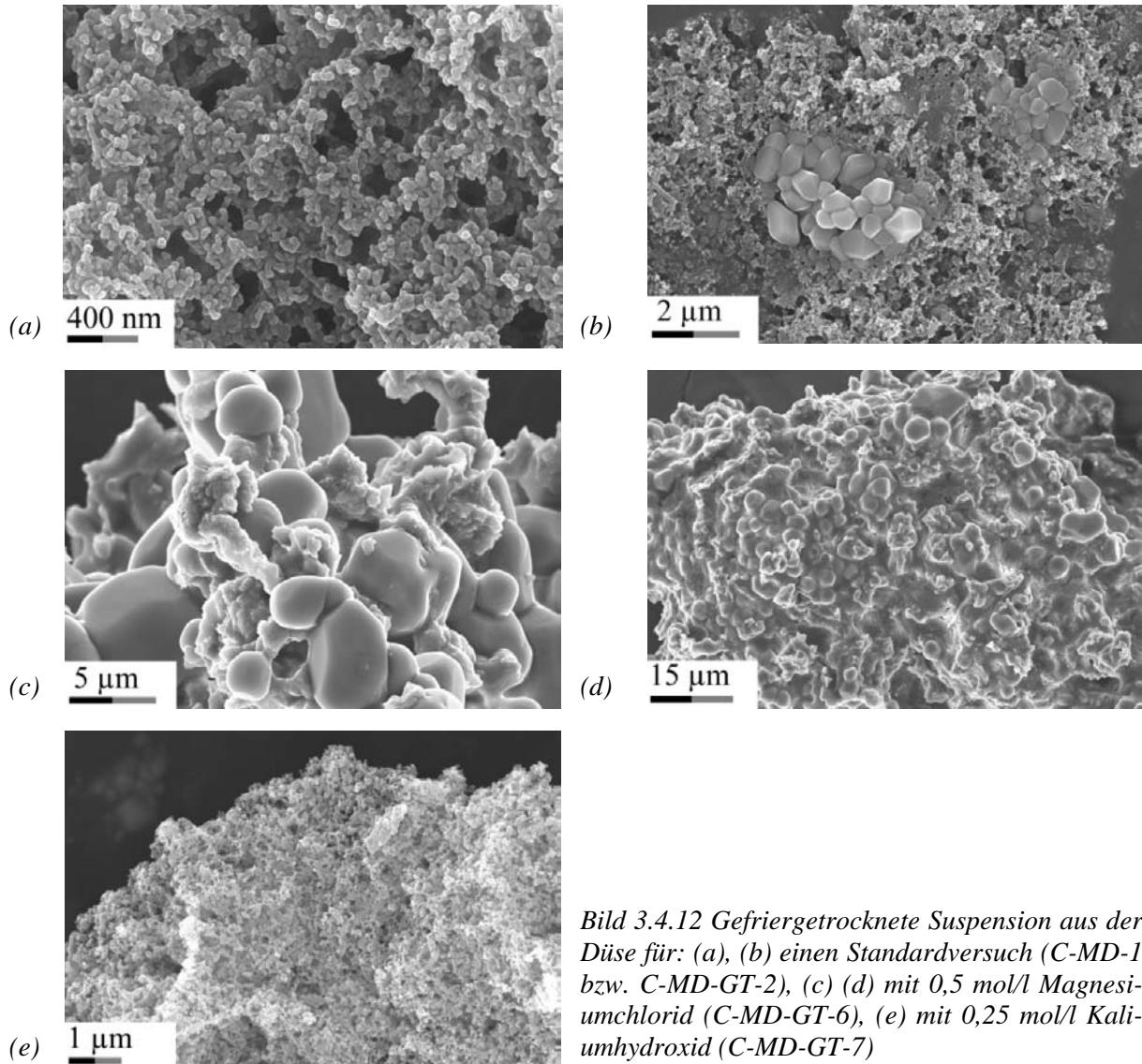


Bild 3.4.12 Gefriergetrocknete Suspension aus der Düse für: (a), (b) einen Standardversuch (C-MD-1 bzw. C-MD-GT-2), (c), (d) mit 0,5 mol/l Magnesiumchlorid (C-MD-GT-6), (e) mit 0,25 mol/l Kaliumhydroxid (C-MD-GT-7)

Bild 3.4.12a zeigt reines amorphes Calciumcarbonat. XRD-Analysen konnten zeigen, dass hier ausgenommen von Natriumchlorid keine weiteren kristallinen Strukturen vorhanden sind. Deutlich ist die netzwerkartige Struktur des Gels noch erkennbar. Die kolloidalen Primärpartikel in diesem Netzwerk haben eine Größe von ca. 40 nm. In Bild 3.4.12b sind Natriumchloridkristalle in diese Struktur eingelagert. Ein sehr unterschiedliches Ergebnis weisen die Proben auf, bei denen 0,5 mol/l Magnesiumchlorid zugesetzt wurden. Größere Partikel sind in einen zusammenhängenden Feststoffbereich eingelagert. Beim Zusatz von Kaliumhydroxid

(Bild 3.4.12e) hat sich eine Struktur eingestellt, die mit der in Bild 3.4.12a vergleichbar ist, wobei die kolloidalen Partikel in der Gerüststruktur jedoch mit 60 nm etwas größer sind.

3.4.3 Rheologie

Durch die ausgesprochen hohe Instabilität des Gels, welches aus der Mischdüse austritt, konnten rheologische Untersuchungen nur durch Zusätze von Magnesiumchlorid durchgeführt werden, welches einen stabilisierenden Effekt auf die Feststoffstruktur hat. Wie gezeigt wurde, ändert sich die Kristallstruktur auch bei einem Zusatz von einer vergleichsweise großen Menge an Magnesiumchlorid nicht. Im Vergleich zu dem System Siliziumdioxid zeigten sich aber sehr geringe Gelstabilitäten.

Ausgehend von einem Standardversuch wurden die Eduktkonzentrationen variiert. Das Verhältnis zwischen Carbonat- und Calciumionen betrug in allen Fällen eins. Zur Stabilisierung wurde entsprechend für alle Versuche die gleiche Menge an Magnesiumchlorid zugesetzt wie Calciumionen vorhanden waren. Die Suspension wurde direkt aus der Mischdüse in die Messvorrichtung des Rheometers gegeben. Alle Versuche wurden unter kontinuierlicher Beanspruchung durchgeführt. Der untere Messbereich in bezug auf die Eduktkonzentrationen ergab sich durch die Gelstabilität, der obere Messbereich durch die Feststoffkonzentration, da bei zu hohen Konzentrationen Partikel zwischen der Messvorrichtung eingeklemmt werden konnten. In Bild 3.4.13 ist jeweils die relative Viskosität als Funktion der Messzeit für verschiedene Eduktkonzentrationen als Parameter und drei verschiedene Scherraten aufgetragen. Zur Illustration der Reproduzierbarkeit sind für Messungen mit einer Scherrate von 50 1/s jeweils mehrere Kurvenverläufe gezeigt.

Für eine Scherrate von zum Beispiel 50 1/s nimmt die Viskosität für eine Eduktkonzentration von 0,8 mol/l relativ schnell von einer relativen Viskosität von 70 auf unter 40 ab. Erwartungsgemäß liegen die Kurven für geringere Eduktkonzentrationen jeweils unter dieser Kurve. Für die geringste Konzentration von 0,1 mol/l zeigt sich kaum eine Abnahme der Viskosität. Insgesamt sind für alle Diagramme die Kurvenverläufe ähnlich. Die Kurven für die höchste Konzentration zeigt immer die höchste Viskosität. Die Abnahme der Viskosität auf einen stationären Endwert erfolgt jedoch mit zunehmender Scherrate schneller. Gleichzeitig werden die Unterschiede zwischen den beiden niedrigsten Konzentrationen immer geringer. Insgesamt ergibt sich eine relativ gute Reproduzierbarkeit der Messungen wie die Daten für eine Eduktkonzentration von 0,5 mol/l illustrieren.

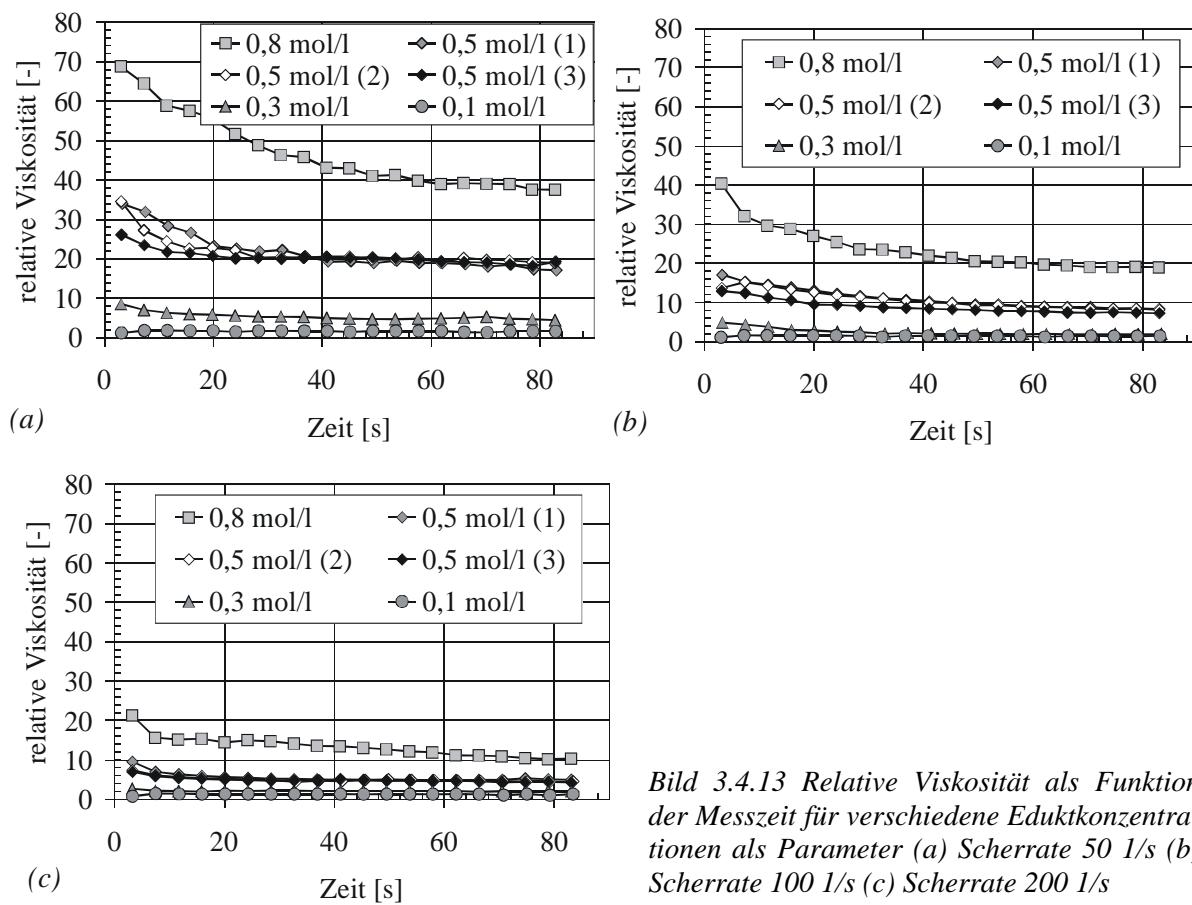


Bild 3.4.13 Relative Viskosität als Funktion der Messzeit für verschiedene Eduktkonzentrationen als Parameter (a) Scherrate 50 1/s (b) Scherrate 100 1/s (c) Scherrate 200 1/s

In Bild 3.4.14 ist der Endwert der relativen Viskosität, wie er sich aus den obigen Diagrammen ergibt, als Funktion der Eduktkonzentration mit der Scherrate als Parameter aufgetragen. Zusätzlich sind noch Daten für eine Scherrate von 10 1/s gezeigt.

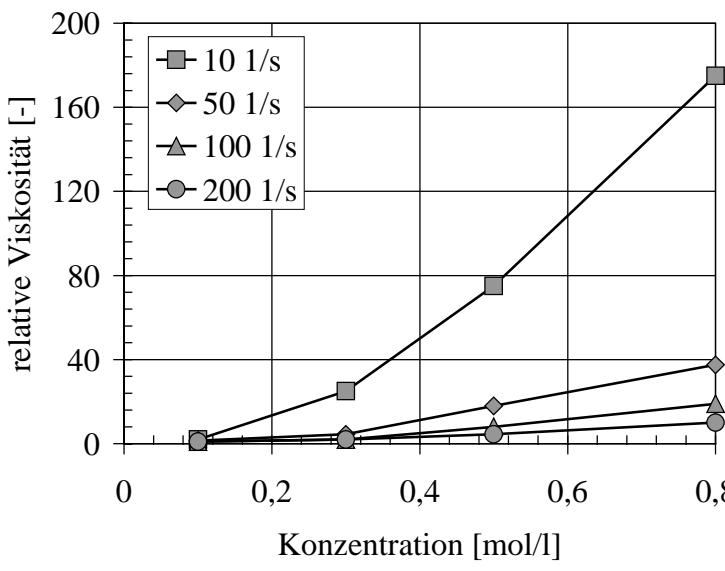


Bild 3.4.14 Endwert der relativen Viskosität als Funktion der Eduktkonzentration

Für eine Scherrate von 10 1/s nimmt die relative Viskosität mit der Eduktkonzentration stark auf einen Wert von etwa 170 zu. Wird die Scherrate auf 50 1/s erhöht, so beträgt der Endwert nur etwa 40 und für 200 1/s sogar nur 10. Die Form der Kurvenverläufe ist jedoch für alle

Scherraten ähnlich. Bei der geringsten Konzentration von 0,1 mol/l zeigen sich kaum Unterschiede zwischen den Scherraten, da möglicherweise das Gel trotz Magnesiumchloridzusatz schon ohne das Aufprägen einer mechanischen Beanspruchung sehr instabil ist. Die großen Unterschiede in der relativen Viskosität insbesondere bei hohen Eduktkonzentrationen quantifizieren die hohe Instabilität der Gelstruktur. Weitere Messungen für unterschiedliche Scherraten waren demnach sehr schwierig. Einige Ergebnisse sind in Bild 3.4.15 zusammenfassend dargestellt. Aufgetragen ist die relative Viskosität als Funktion der Scherrate. Ähnlich wie bei dem System Siliziumdioxid ergibt sich eine Strukturviskosität des Gels mit einer potenziellen Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate (Oswald-de-Waele Fluid).

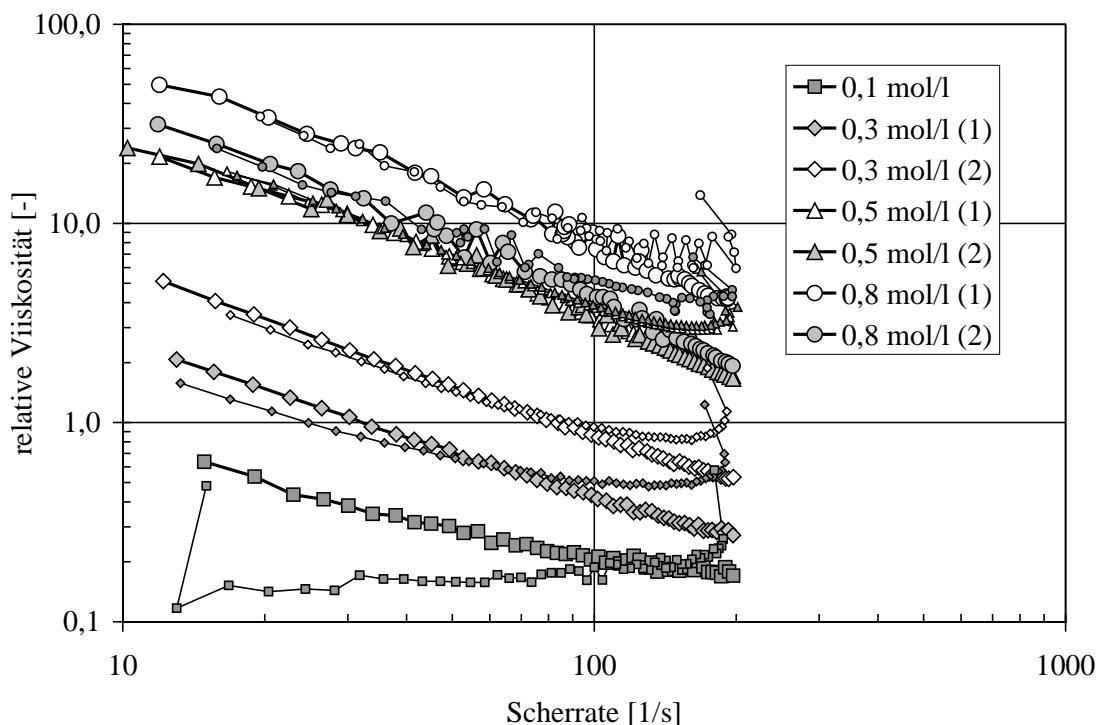


Bild 3.4.15 Relative Viskosität als Funktion der Scherrate für verschiedene Eduktkonzentrationen

Aussagefähige Ergebnisse konnten für Eduktkonzentrationen zwischen 0,1 mol/l und 0,8 mol/l erhalten werden. Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf bei der hohen Konzentration von 0,8 mol/l sind auf Verkantungen der Partikel in der Messvorrichtung zurückzuführen. Alle Messungen wurden zunächst bei der höchsten Scherrate begonnen, die Scherrate kontinuierlich abgesenkt (kleine Symbole) und dann sofort nach Erreichen der geringsten Scherrate wieder kontinuierlich erhöht (große Symbole). Insgesamt zeigt das Ergebnis, dass das Gel durch die mechanische Beanspruchung durchaus nicht irreversibel zerstört wird, sondern noch die Fähigkeit der Restrukturierung besitzt. Bei einer irreversiblen Zerstörung der Feststoffstruktur würde der Unterschied zwischen dem Auf- und Abfahren der Scherratenrampe deutlich größer ausfallen, wie es nur bei der geringsten Eduktkonzentration auftritt. Bei allen Messungen treten Anlaufvorgänge auf, bei der sich die Feststoffstruktur auf die hohe Anfangsscherrate einstellen muss. Bei den Messungen muss aber beachtet werden, dass die Reprodu-

zierbarkeit besonders bei einer Konzentration von 0,3 mol/l und 0,8 mol/l nicht besonders gut ist. Daher soll auch auf eine detailliertere Analyse dieser Ergebnisse verzichtet werden. Die Parameter der Anpassung der Abwärtsmessung der Scherrate an das Modell für ein Power-Law-Fluid (Gleichung 3.3.13) sind in Tabelle 3.4.2 dargestellt.

Konz.	C [Pas ⁿ]	n
0,8 mol/l (1)	12,92	0,04
0,8 mol/l (2)	9,89	-0,04
0,5 mol/l (1)	5,92	0,07
0,5 mol/l (2)	5,16	0,06
0,3 mol/l (1)	0,26	0,26
0,3 mol/l (2)	0,67	0,21
0,1 mol/l	0,04	0,55

Tabelle 3.4.2 Parameter C und n aus Anpassung der Messdaten an ein Power-Law-Fluid Gleichung 3.3.13 (nur Abwärtsmessung der Scherratenrampe)

Während für die beiden höchsten Konzentrationen kaum ein Unterschied bei dem Exponenten n auftritt, so nimmt dieser für 0,3 mol/l und 0,1 mol/l von etwa 0,23 auf 0,55 zu. Der Parameter C nimmt von ca. 11 auf 0,04 Pa·sⁿ für die geringste Konzentration ab. Große Werte von n bedeuten wie bereits bei dem System Siliziumdioxid diskutiert eine geringe Strukturviskosität. Demnach nimmt die Fähigkeit der Restrukturierung mit zunehmender Konzentration zu.

Bei dem System Siliziumdioxid bewegen sich die Werte von C zwischen 1,1 (35 Minuten) und 0,18 Pa·sⁿ (80 Minuten) und für n entsprechend zwischen 0,2 und 1. Die stärkere Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate charakterisiert durch den Parameter n erklärt sich mit der größeren Wechselwirkung der Siliziumdioxidprimärpartikel.

3.4.4 Theoretische Überlegungen zur Fällung von Calciumcarbonat

In diesem Kapitel soll mit aus der Kristallisation bekannten Modellen und Gleichungen aus der Kristallisation die Feststoffbildung von Calciumcarbonat untersucht, mit den experimentellen Ergebnissen verglichen und diese damit ergänzt werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Calciumcarbonat kommt es bei der Vermischung der Eduktlösungen Natriumcarbonat und Calciumchlorid zur Bildung von Keimen, die im weiteren Verlauf weiter aufwachsen. Für die Beschreibung der homogenen Keimbildungskinetik existieren in der Literatur Gleichungen, die zusammenfassend im Anhang A.3 aufgeführt sind. Im folgenden sollen nun die auf diesen Berechnungsgrundlagen basierenden Ergebnisse vorgestellt werden.

Die Keimbildungsraten für die verschiedenen kristallinen Phasen und das amorphe Calciumcarbonat als Funktion der Calciumkonzentration sind in Bild 3.4.16 dargestellt. Für die Berechnung wurde die Existenz der entsprechenden Menge an Natrium- und Chloridionen im System angenommen.

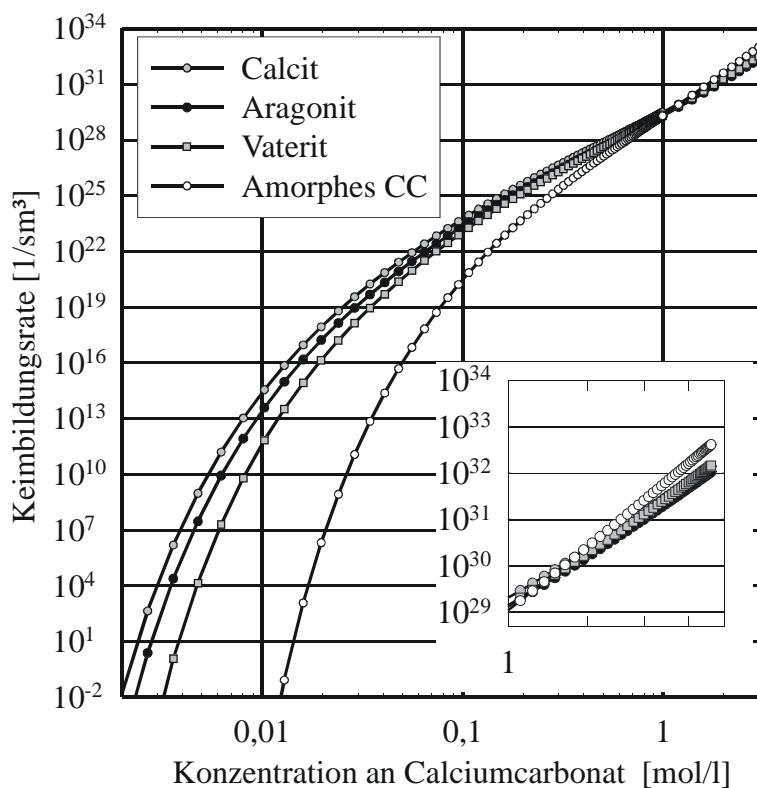


Bild 3.4.16 Berechnete Keimbildungsraten für die drei kristallinen Modifikationen Vaterit, Aragonit und Calcit sowie für die amorphe Phase als Funktion der Calciumkonzentration bei Raumtemperatur und variablen pH-Wert

Für Konzentrationen unterhalb von etwa 1 mol/l ist die Keimbildungsrate von Calcit am größten, gefolgt von Aragonit und Vaterit. Die Keimbildungsrate der amorphen Phase ist deutlich geringer als der kristallinen Phasen für diesen Konzentrationsbereich. Ab einer Calciumkonzentration von 1 mol/l schneiden sich die Kurven und amorphes Calciumcarbonat wird bevorzugt gebildet, wie der Ausschnitt für den Konzentrationsbereich oberhalb von 1 mol/l zeigt. Die Keimbildungsraten der kristallinen Modifikationen liegen in diesem Bereich sehr dicht zusammen. Bei der Berechnung der Keimbildungsraten muss darauf hingewiesen werden, dass diese Ergebnisse nur eine Abschätzung darstellen, da dieser Theorie einige Unsicherheiten wie zum Beispiel die genaue Abschätzung der Grenzflächenspannung und der Aktivitätskoeffizienten der Ionen in der Lösung zugrunde liegen. Bei einer Ausgangskonzentration von 0,5 mol/l wurde bei der kontinuierlichen Fällung in der Mischdüse festgestellt, dass sich zunächst die amorphe Phase bildet, wie XRD-Analysen des gefriergetrockneten Pulvers gezeigt haben.

Zur Abschätzung der bei der Fällung durch Keimbildung und Wachstum erzielbaren Primärpartikelgröße wurde folgende Populationsbilanz unter der Vernachlässigung der Aggregation aufgestellt:

$$\frac{\partial n(x)}{\partial t} = \dot{B}_{\text{hom}}(S, \sigma_A) \cdot f(x_K(S, \sigma_A)) - \frac{\partial(G(S, \sigma_A) \cdot n(x))}{\partial x} \quad 3.4.1$$

Die Anzahlkonzentrationsverteilung der Partikel mit dem Durchmesser x wird mit $n(x)$ bezeichnet. S ist die aktivitätsbezogene Übersättigung und σ_A die Grenzflächenspannung. Die

Funktion f ist eine Keimverteilung um den kritischen Keimdurchmesser x_K , da sogar unter konstanten Bedingungen die Keimgrößen fluktuieren können. Für diese zufälligen Fluktuationen wird eine Gaussverteilung der Anzahldichte mit einer Standardabweichung von 5 % angenommen (SCHWARZER, 2004). Bei der Berechnung der Wachstumsrate G muss berücksichtigt werden, dass diese entweder reaktions- oder stofftransportlimitiert sein kann. Im ersten Fall bestimmt die Geschwindigkeit des Einbaus der Einzelbausteine in das Kristallgitter die Wachstumsgeschwindigkeit. Im letzteren Fall limitiert die Diffusion der Ionen an die Feststoffoberfläche das Wachstum der Partikel. Alle nachfolgenden Simulationsrechnungen wurden für amorphes Calciumcarbonat durchgeführt. Bei den Berechnungen wurde der pH-Wert als variabel betrachtet. Die Abschätzungen wurden für die kontinuierliche Fällung in der Mischdüse durchgeführt und mögliche Vermischungseinflüsse vernachlässigt.

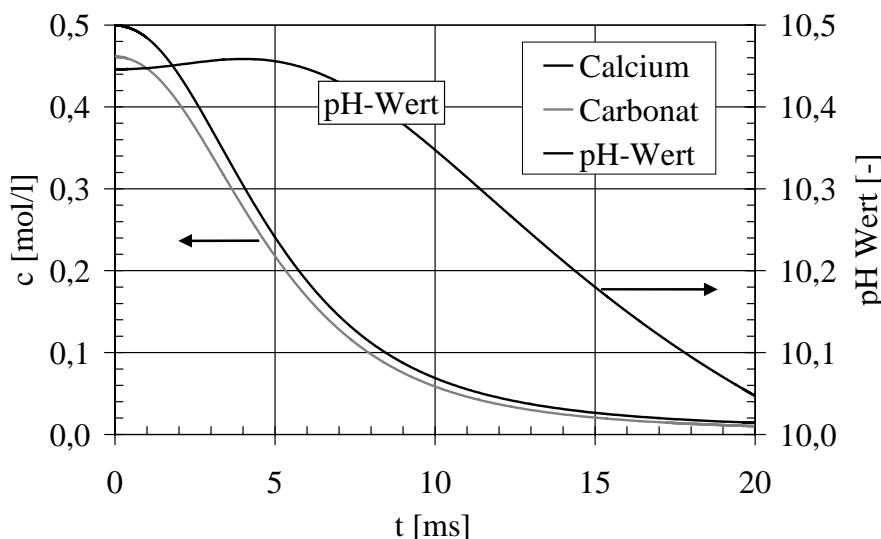


Bild 3.4.17 Calcium- und Carbonatkonzentrationen sowie der pH-Wert als Funktion der Zeit

Die Calcium- und die Carbonatkonzentrationen nehmen beide innerhalb von nur ca. 15 ms schnell auf einen Wert von 0,02 mol/l ab. Aufgrund des Carbonatgleichgewichtes liegt die Carbonatkonzentration immer unterhalb der Calciumkonzentration. Für die Berechnung der Keimbildungs- und Wachstumsraten wurde bei der Einwaage der gleichen Menge an Calciumchlorid und Natriumcarbonat daher die Carbonatkonzentration verwendet. Der pH-Wert steigt zunächst leicht an und fällt dann ebenfalls kontinuierlich ab. Der anfängliche Anstieg ist auf den Einfluss der indifferenten Ionen Natrium und Chlorid auf die Aktivitätskoeffizienten zurückzuführen. Insgesamt beträgt die Calciumkonzentration innerhalb von 20 ms nach der Vermischung der Edukte nur noch 1/35 der eingewogenen Anfangskonzentration.

Von Bedeutung ist ebenfalls, wie sich die abgenommene Menge an Edukten auf Keimbildung und Wachstum verteilt. Dafür wurde die Absättigungsrate, d.h. die zeitliche Veränderung der Calciumcarbonatkonzentration als Funktion der Zeit berechnet, dargestellt in Bild 3.4.18.

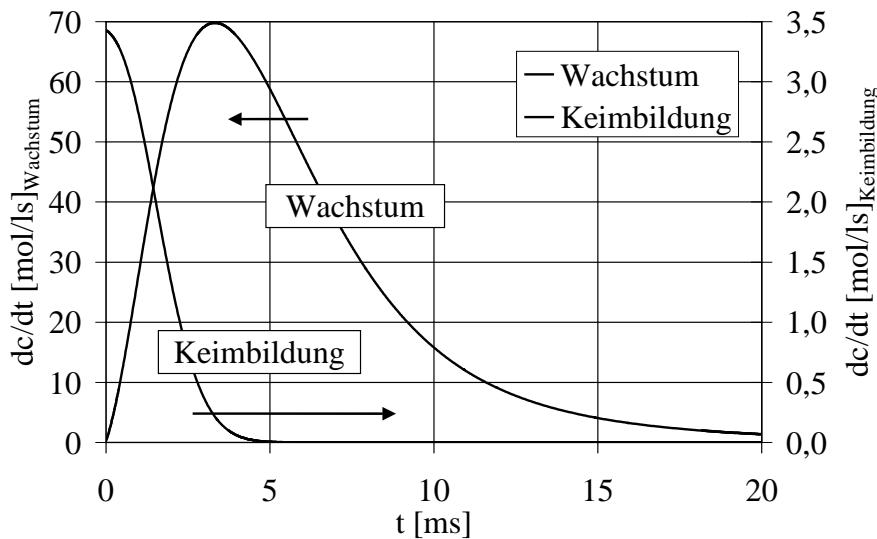


Bild 3.4.18 Absättigungsrate der Calciumkonzentrationen als Funktion der Zeit für Wachstum und Keimbildung

Die Absättigungsrate nimmt für die Keimbildung innerhalb von etwa 5 ms sehr schnell von $3,5 \text{ mol/l}\cdot\text{s}$ auf $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}\cdot\text{s}$ ab. Insgesamt liegt die Absättigungsrate für das Partikelwachstum immer oberhalb der zeitlichen Konzentrationsänderung für die Keimbildung. Über den gesamten Konzentrationsbereich wird das Wachstum der Partikel durch den Stofftransport limitiert. Der Stoffmengenstrom nimmt dabei zunächst schnell auf einen Wert von etwa 70 $\text{mol/l}\cdot\text{s}$ nach 3 ms zu und fällt dann kontinuierlich auf einen Wert von etwa $1,4 \text{ mol/l}\cdot\text{s}$ ab. Der Anstieg ist auf die Zunahme der Feststoffoberfläche durch die Keimbildung zurückzuführen. Ein maximaler Wert ist erreicht, wenn keine Keime mehr gebildet werden. Der Abfall basiert auf der Verringerung des treibenden Konzentrationsgefälles für den Stofftransport, d.h. die Abnahme der Calcium- und Carbonationen in der Lösung.

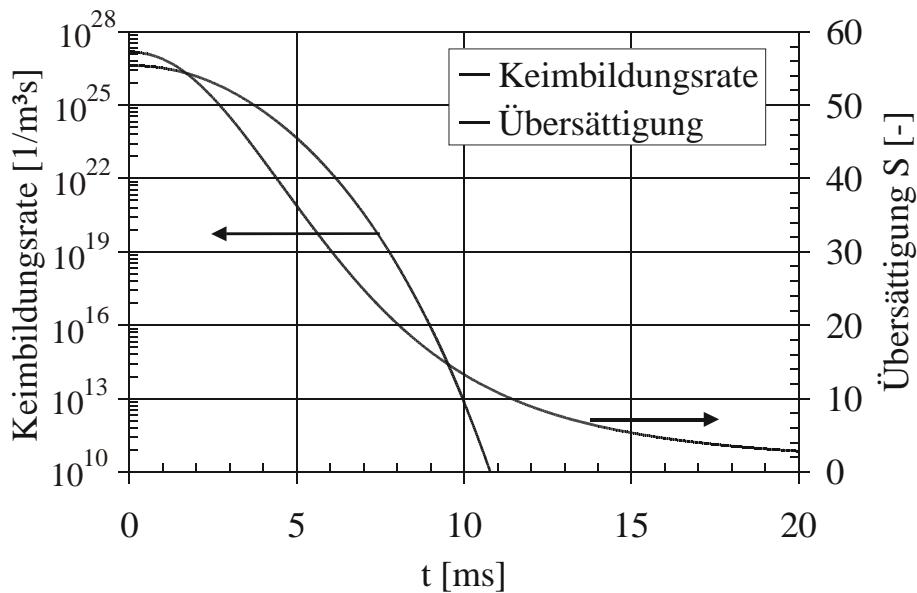


Bild 3.4.19 Zeitlicher Verlauf der Keimbildungsrate und der Übersättigung

Der zeitliche Verlauf der Keimbildungsrate und der Übersättigung ist in Bild 3.4.19 gezeigt. Die Keimbildungsrate nimmt relativ schnell innerhalb von 11 ms von anfänglich $4 \cdot 10^{26} \text{ 1/m}^3\cdot\text{s}$ auf $10^{10} \text{ 1/m}^3\cdot\text{s}$ ab. Die aktivitätsbezogene Übersättigung für amorphes Calciumcarbonat

nimmt entsprechend von einem Anfangswert von etwa 57 auf unter 3 nach 20 ms kontinuierlich ab. Prinzipiell bedeutet dieses Ergebnis, dass die größte Anzahl an Partikeln innerhalb der ersten fünf Millisekunden nach der Vermischung der Edukte gebildet wurde. Danach verringert sich die Übersättigung hauptsächlich durch Wachstumsprozesse.

Die Anzahldichteveerteilungen für einige ausgewählte Zeitpunkte finden sich in Bild 3.4.20. Sie wurden aus folgender Gleichung berechnet:

$$q_0(x, t) = \frac{n(x, t)}{n_{\text{ges}}(t)} = \frac{n_i(t)}{\Delta x_i \cdot n_{\text{ges}}(t)} \quad 3.4.2$$

Hier bezeichnen $n_{\text{ges}}(t)$ die Gesamtanzahlkonzentration der Partikel im System zu einem bestimmten Zeitpunkt und $n_i(t)$ die Anzahlkonzentration der Partikel in der Klasse i mit der Klassenbreite Δx_i . Für jeden Zeitpunkt wurden insgesamt 30 Größenklassen verwendet. Ein großer Wert der Anzahldichte resultiert aus der kleinen Klassenbreite. Insgesamt nimmt die Breite der Verteilungen mit zunehmender Zeit ab. Die Verteilungen steigen zunächst langsam an und fallen anschließend sehr schnell ab. Die Form dieser Verteilungen basiert vor allem darauf, dass die gebildeten Keime mit abnehmender Übersättigung also zu späteren Zeitpunkten größer werden und die zu einem früheren Zeitpunkt gebildeten Keime in dieser Zeit angewachsen sind. Ein wichtiges Ergebnis dieser Simulationsrechnung ist vor allem die sehr kleine Partikelgröße. Wie REM-Aufnahmen gezeigt haben, sind in der Realität die gebildeten Partikel aber deutlich größer. Diese Diskrepanz basiert vor allem auf der sehr großen Partikelanzahl, für deren Menge nicht genug Material zur Verfügung steht, um sie zum Beispiel auf 80 nm anwachsen zu lassen.

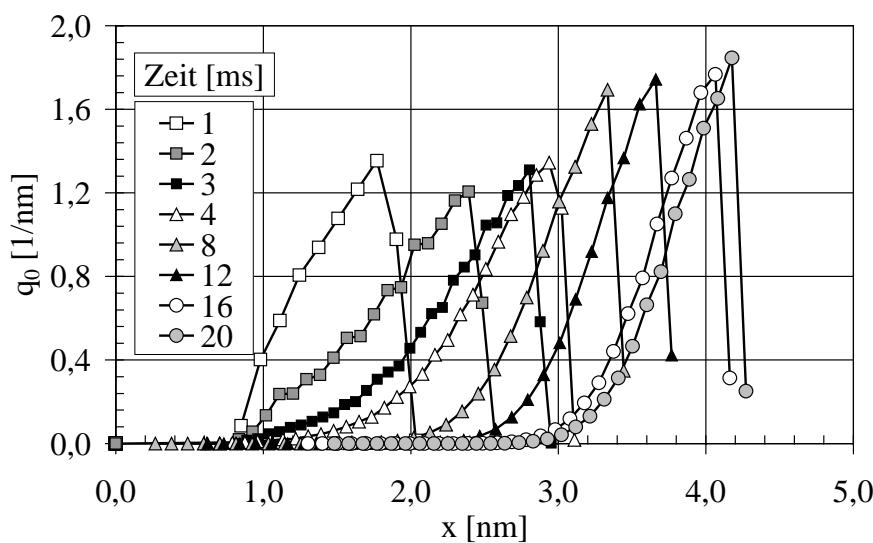


Bild 3.4.20 Partikelgrößenverteilungen für ausgewählte Zeiten

Ähnlich wie bei dem System Siliziumdioxid müssen also auch hier Aggregationsprozesse stattfinden. Die Clusterbildung wird vor allem durch die geringe Partikelgröße und damit durch die sehr hohe Feststoffoberfläche gefördert. Nach WOODCOCK (1985) würde daraus ein

sehr geringer Partikelabstand resultieren, der durch die hohe Diffusionsgeschwindigkeit der Feststoffpartikel schnell überwunden wird, was daher eine hohe Kollisionsfrequenz bedeutet. Im Gegensatz zum System Siliziumdioxid bilden sich jedoch keine kompakten Primärpartikel, die wiederum zu einem späteren Zeitpunkt aggregieren, sondern es bildet sich eine instabile Gelstruktur aus. Durch Reorganisationsvorgänge, die womöglich vor allem durch die hohe Vibration der kleinen Partikel in dieser Struktur hervorgerufen werden, kommt es schließlich zur Bildung von kolloidalen Sekundärstrukturen. Diese Verdichtung ist also vergleichbar mit der Kompaktierung der Gelstruktur von Siliziumdioxid nach dem Gelpunkt. Ein wesentlicher Unterschied ist jedoch die Bindungsart zwischen den Primärstrukturen. Während bei dem System Siliziumdioxid vor allem kovalente Siloxanbindungen neben den van-der-Waals Bindungen für eine stabile Struktur sorgen, liegen bei dem System Calciumcarbonat womöglich nur sehr schwache van-der-Waals Bindungen vor, die durch die Eigenbewegung der Partikel leicht wieder gelöst werden können. Während das aggregative Wachstum bei der Fällung von Siliziumdioxid experimentell nachgewiesen wurde (PONTONI, 2002), so konnte BOLZE (2002) bei einer Ausgangskonzentration von 0,009 mol/l Calciumcarbonat nach 0,5 s 32 nm große Primärpartikel durch SAXS-Messungen nachweisen. Diesen waren bereits nach 1,5 s auf etwa 75 nm angewachsen. Die REM-Bilder der Gefriertrocknung zeigen ebenfalls kolloidale aggregierte Partikel. Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass entweder einerseits die Keimbildungsrate in der Realität deutlich niedriger ist als von der Theorie vorhergesagt. Dann stünde auch noch genug Material für Wachstumsprozesse zur Verfügung, so dass sich auch theoretisch kolloidale Partikel ergeben können, wie sie in der Realität auch auftreten. Andererseits sind Aggregationsprozesse von Keimen ähnlich wie bei der Fällung von Siliziumdioxid denkbar, die schließlich kolloidale Primärpartikel bilden. Im letzteren Fall wären die berechneten Keimbildungsraten korrekt.

Eine wesentliche Schwierigkeit in der Interpretation der Daten besteht neben der Instabilität der anfänglichen Feststoffstruktur und somit auch zum nur schwer zugänglichen Reorganisationsprozess vor allem in der Überlagerung der Wachstums- und Aggregationsvorgänge durch mögliche Modifikationswechsel bzw. die Ausbildung einer kristallinen Phase. Allgemein findet eine Phasenumwandlung über eine Auflösung der thermodynamisch instabileren Phase mit der nachfolgenden Bildung der stabileren Phase durch Keimbildung und Wachstum statt (SAWADA, 1997). Eine stabilere Phase ist durch eine geringere Löslichkeit gekennzeichnet. Die Lösung ist also zunächst im Hinblick auf die stabilere Phase übersättigt. Eine Auflösung der instabilen Modifikation findet bevorzugt an Stellen hoher Löslichkeit statt, also zum Beispiel an den Kontaktstellen zweier aggregierter Vateritpartikel. An diesen Stellen bildet sich dann bevorzugt die stabilere Phase Calcit. Dies würde bedeuten, dass kleinere unregelmäßige Vateritpartikel schneller in Calcit umgewandelt werden können als größere.

Bei der Fällung wird zunächst die Phase mit der höchsten Löslichkeit, also ACC gebildet (LOSTE, 2003). In den meisten Fällen wird, wie auch die Literaturstudie gezeigt hat, bis zu kleinen Übersättigungen hin Vaterit gebildet, obwohl die Keimbildungsraten der anderen Modifikationen durchaus größer als die Keimbildungsraten von Vaterit sein können. Über die bevorzugte Bildung von Vaterit wurde daher sehr viel spekuliert. KABASCI (1996) erklärt die Bildung des Vaterits aus ACC mit der hohen Wachstumsrate des Vaterits. Möglicherweise ist die bevorzugte Vateritbildung auch mit der außergewöhnlichen Natur dieser kristallinen Phase verbunden. MEYER (1964) berichtet von sehr unterschiedlichen Morphologien des Vaterits: u.a. bestehen Vateritpartikel aus Kolloidkristallen. Diese könnten durch die einfache Umlagerung der im ACC ungeordneten Ionen in eine Kristallstruktur mit sehr kleinen Partikeln in einem Größenbereich vergleichbar mit ACC-Partikeln entstehen. Eine weitere Problematik besteht in der Erklärung der bevorzugten Bildung von ACC auch bei geringeren Konzentrationen, obwohl die Keimbildungsraten der kristallinen Phasen deutlich höher sind. KABASCI (1996) führt diese Tatsache auf eine deutlich geringere Oberflächenspannung aufgrund der Einlagerung von Wasser in das ACC mit der intermediären Bildung von Polyhydraten zurück.

Möglicherweise ist aber die klassische Keimbildungstheorie gar nicht auf die Feststoffbildung direkt nach der Vermischung anwendbar. Die Bildung des aus ACC-Partikeln bestehenden Gels bzw. der Viskositätssprung nach der Vermischung kann auch als ein Glaszustand interpretiert werden. Der Systemzustand wird nach der Vermischung der Edukte „eingefroren“, weil die Vermischung schneller als die eigentliche Kristallbildung stattfindet.

Die bevorzugte Bildung von Aragonit bei höheren Temperaturen kann mit der Bindung von Wassermolekülen an die Kationen erklärt werden. Bei der Keimbildung stoßen die Einzelbausteine zufällig zusammen und die Kationen müssen dehydratisiert werden, wenn sich ein Keim bilden soll. Da Calcit eine geringere Dichte als Aragonit besitzt, können einige Wassermoleküle mit in das Gitter eingelagert werden und zu einem späteren Zeitpunkt wieder heraus diffundieren. Bei der Bildung des dichteren Aragonits müssen die Kationen jedoch vorher vollständig dehydratisiert sein, bevor ein Keim gebildet werden kann. Die größeren Vibrationen der Moleküle bei hohen Temperaturen begünstigen die Desorption der Wassermoleküle von den Kationen, so dass hier die Bildung von dichteren Aragonitkeimen günstiger ist (LIPPmann, 1973, S. 105/106).

Der Einfluss der Zusätze wie zum Beispiel Kaliumhydroxid und Magnesiumchlorid auf die Partikelbildung kann außerordentlich komplex sein und ist bis heute noch nicht vollständig geklärt.

Der Einfluss von Kaliumhydroxid auf die Feststoffbildung bei der Fällung ist möglicherweise mit der Adsorption von Hydroxidionen an der Feststoffoberfläche erklärbar. Dadurch wird eine Aggregation der Partikel gehemmt, was in kleineren Clustern resultiert. Ein ähnliches

Ergebnis konnte MARUSCAK (1971) erzielen. Er begründete sein Ergebnis mit der höheren Oberflächenladung der Partikel und der daraus resultierenden Abstoßung, was zunächst auch plausibel erscheint. Bei der Betrachtung der eigenen Versuche zeigt sich aber, dass die Oberflächenladung für einen Standardversuch betragsmäßig etwas höher ist als mit dem Zusatz von Kaliumhydroxid. Hier wurden Zetapotentiale von ca. 9 mV im Gegensatz zu -13 mV bei einem Standardversuch gemessen. Interessant ist vor allem der positive Wert des Zetapotentials mit dem Zusatz von Hydroxidionen. Bei einem „umgekehrten“ Standardversuch war die Kurve für den Medianwert ab 60 Minuten fast identisch mit der Kurve für den Versuch mit Kaliumhydroxid nachdem sich der Portlandit zu diesem Zeitpunkt aufgelöst hatte. Diese Tatsache bedeutet, dass die Partikelgröße nicht von dem Betrag des Zetapotentials bzw. der Oberflächenladung abhängt, sondern von dem Vorzeichen. Positive Ladungen bedeuten daher kleinere Partikel, weil die positiv geladenen Ionen wie bereits diskutiert stärker an der Feststoffoberfläche adsorbiert sind. Der Einfluss von Kaliumionen konnte ausgeschlossen werden, weil identische Ergebnisse mit einer vergleichbaren zugesetzten Menge an Natriumhydroxid erzielt werden konnten. Bei Zugabe von zusätzlichem Natriumchlorid ergaben sich negative Zetapotentiale, so dass die Adsorption von Natrium- und Kaliumionen als potentialbestimmende Ionen ausgeschlossen werden konnte. Der Medianwert der Partikelgrößenverteilungen zeigte bei dem Zusatz von Natriumchlorid nur geringfügige Abweichungen von dem Standardversuch. Auch bei der kontinuierlichen Fällung zeigten sich kleinere Medianwerte bei höheren Hydroxidkonzentrationen. Hydroxidionen könnten also die Adsorption von Carbonationen an der Partikeloberfläche verhindern. Die Morphologie bzw. die Kristallmodifikation der Partikel wird ebenfalls durch den Zusatz von Kaliumhydroxid beeinflusst, wie die REM-Aufnahmen zeigen. Hydroxidionen scheinen bei der Semibatch-Fällung die Bildung von Vaterit zu verhindern und die Kristallisation der Modifikation Calcit zu unterstützen.

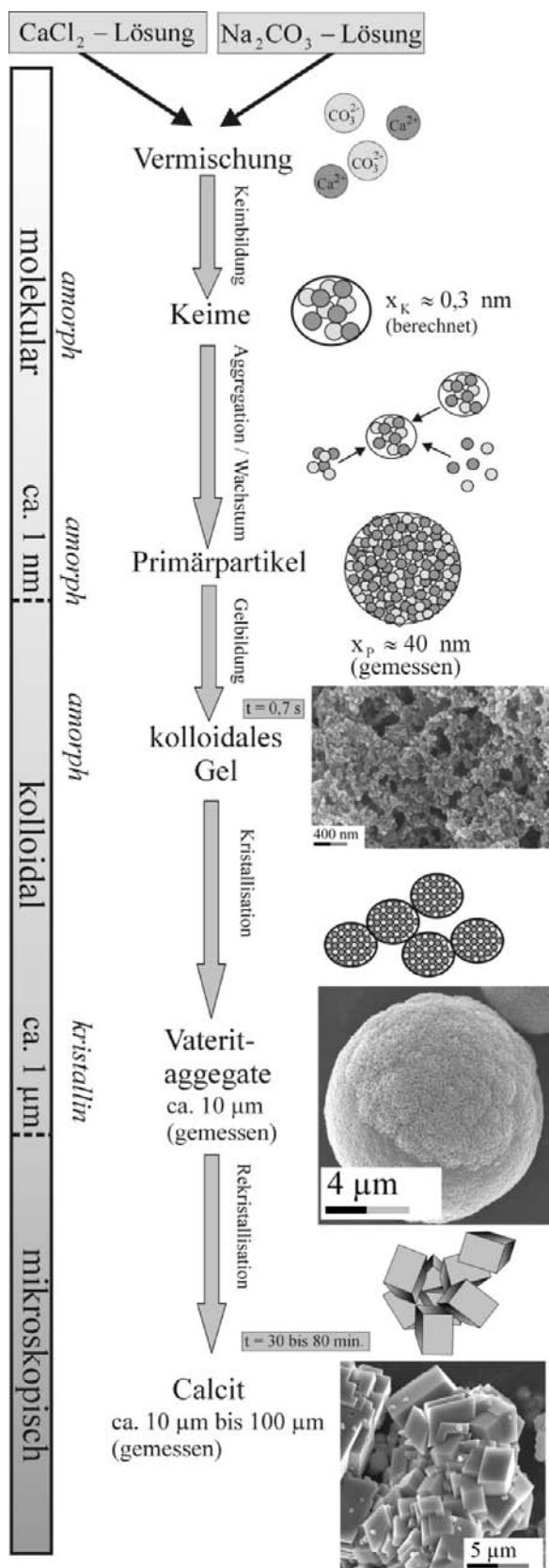
Magnesiumionen führen zur bevorzugten Bildung von Hydraten oder können ACC stabilisieren. Magnesium wird in das Kristallgitter des Calcits eingebaut ohne auch bei größeren Mg/Ca Verhältnissen die Gitterstruktur zu verändern (RAZ, 2000). Magnesiumreicher Calcit ist bis zu einem Magnesiumanteil von etwa 30 % stabil (LIPPmann, 1973, S. 165). Darüber ist die Löslichkeit höher als von Aragonit und diese Modifikation wird daher bevorzugt gebildet. Carbonate mit einer höheren Konzentration als etwa 30 mol% werden als Dolomit bezeichnet, der eine ähnliche Gitterstruktur wie Calcit aufweist, jedoch nicht unter Normalbedingungen gebildet werden kann (LIPPmann, 1973, S. 178). Die Bildung von Aragonit wird durch die starke Adsorption von Magnesium an den wachsenden Kristallflächen von Calcitkristallen gefördert, die das Wachstum der Calcitkristalle dort einschränken. Der in der kontinuierlichen Fällung erhaltene Feststoff zeigt kleine eckige aggregierte Partikel neben noch nicht umgewandelten amorphen Bereichen und nadelförmigen Strukturen. Letztere könnten Aragonit sein oder aber auch eine besondere Morphologie des Calcits, von dem FOLK (1974) bereits

berichtet hat. Nach seinen Überlegungen verhindern Magnesiumionen, die an derjenigen Calcitoberfläche adsorbiert wurden, die rechtwinklig zu den Carbonat- und Calciumschichten liegt, das Wachstum in genau diese Richtung. Aufgrund dieser Inhibierung wachsen die Calcitkristalle nur in eine bevorzugte Richtung und bilden somit nadelförmige Strukturen. Der in der Probe nachgewiesene Aragonit müsste dann in den kleineren aggregierten Strukturen enthalten sein. RAZ (2000) berichtet von Mischkristallen, die aus einem Calcitkern mit einem Mantel aus Aragonit bestehen. Unregelmäßig eckige Calcitpartikel könnten durch die teilweise Adsorption von Magnesiumionen an den wachsenden Oberflächen entstanden sein, so dass die Ausbildung regelmäßiger Strukturen verhindert wird (REDDY, 1977). Bevor ein Ion in das Kristallgitter eingebaut wird, muss es teilweise dehydratisieren (LIPPMANN, 1973, S. 80). Das restliche Hydratwasser wird innerhalb des Kristallgitters abgegeben. Bei höheren Magnesiumionenkonzentrationen ist die Calcitoberfläche vollständig von hydratisierten Magnesiumionen bedeckt und der Kristall kann nicht weiterwachsen oder wächst nur sehr langsam („poisening“). Magnesium hat einen größeren Hydratationsradius als Calcium, so dass es in das dichtere Aragonitgitter nicht eindringen kann und somit bevorzugt Aragonit gebildet wird (FALINI, 1996 und LIPPMANN, 1973 S. 114/115). Insgesamt liegt die Hydratationsenthalpie von Magnesium bei 473 kcal/mol und von Calcium bei 395 kcal/mol. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Magnesium die Bildung von Aragonit bei hohen Magnesiumionenkonzentrationen fördert und die Morphologie des Calcits bei geringeren Konzentrationen an Magnesiumionen, die die Calcitoberfläche nicht vollständig bedecken können, verändert.

Der Grund für die hohe Stabilität von ACC bei der Fällung von Calciumcarbonat mit Magnesiumchlorid ist vor allem auf die Aufnahme von Magnesiumionen in die ACC-Struktur zurückzuführen. Magnesium bewirkt in einer Kristallstruktur eine strukturelle Unordnung, so dass ein Übergang des ACC in eine geordnete kristalline Phase verzögert wird (LOSTE, 2003). Bei der nachfolgenden Umwandlung in Calcit können sich intermediär die metastabilen Polymorphe Calciumcarbonatmonohydrat und Calciumcarbonathexahydrat bilden. Das Hydratwasser könnte von nicht vollständig hydratisierten Magnesiumionen stammen, die in das ACC eingelagert sind. Die Bildung von den Calciumcarbonathydraten ist also auch mit nicht vollständig hydratisierten Magnesiumionen möglich (LOSTE, 2003). Monohydrat ist bei der Abwesenheit von Magnesiumionen sehr instabil und bildet sich bei der Fällung zusammen mit ACC (ELFIL, 2001).

3.4.5 Zusammenfassung

Abschließend sollen die experimentellen und theoretischen Erkenntnisse anhand der Feststoffbildungstheorie in Bild 3.4.21 zusammenfassend dargestellt werden. Bei dieser schematischen Darstellung wird davon ausgegangen, dass die Vermischung der Reaktanden schneller als die Feststoffbildung erfolgt.



Nach der Vermischung der Edukte wird die Übersättigung durch Keimbildungs- und Wachstumsvorgänge abgebaut. Die Keimgröße wurde theoretisch aus bekannten Modellen ermittelt. Die Primärpartikelgröße ergab sich aus Elektronenmikroskopbildern. Möglicherweise findet ähnlich wie bei dem System Siliziumdioxid ein aggregatives Wachstum der Keime zu Primärpartikeln statt, welches aber nicht experimentell bestätigt werden konnte, sondern sich aus theoretischen Überlegungen ergab. Die Existenz von amorphen Calciumcarbonat wurde durch ein schnelles Gefrieren der Gelstruktur mit einer anschließenden Gefriergetrocknung und einer Untersuchung mit Elektronenbeugung nachgewiesen. Durch eine Stabilisierung der amorphen Gelstruktur durch den Zusatz von Magnesiumchlorid konnte die Struktur durch Viskositätsmessungen näher untersucht werden. Die Veränderung des Feststoffes mit der Prozesszeit wurde durch die Messung der Partikelgröße und mit Rasterelektronenmikroskopbildern verfolgt. Der Einfluss von Zusätzen wie Magnesiumchlorid und Kaliumhydroxid, der Reaktionstemperatur und der Reaktionstechnik auf die Feststoffbildung wurde experimentell untersucht.

Bild 3.4.21 Zusammenfassende Darstellung der Feststoffbildung bei Calciumcarbonat

4 Modellierung

4.1 Einführung

Die experimentellen Ergebnisse haben gezeigt, dass bei den beiden untersuchten Stoffsystmen Siliziumdioxid und Calciumcarbonat die Aggregation eine wichtige Rolle spielt und wesentlich die Morphologie und die Eigenschaften des Endproduktes bestimmt. Bei beiden Systemen bilden sich zunächst kolloidale Primärpartikel, die mehr oder weniger schnell aggregieren. Insbesondere bei der langsamen Fällung von Siliziumdioxid konnte der Aggregationsvorgang durch Messung der Partikelgröße zeitlich verfolgt werden.

Um die komplexen Verhältnisse bei der Aggregation verstehen zu können, müssen einige grundlegende Vorgänge beachtet werden. Bei gleicher Feststoffkonzentration sind die mittleren Abstände zwischen kleinen Partikeln deutlich geringer als bei größeren (WOODCOCK, 1985). Gleichzeitig sind ihre Diffusionsbewegungen deutlich höher, so dass die Anzahl der Kollisionen zwischen kleineren Partikeln größer ist. Da die interpartikulären Kräfte im Gegensatz zu der Gewichtskraft überwiegen, bilden sich hochporöse Aggregate unter Einschluss von sehr viel Dispersionsmedium. Bei Primärpartikelgrößen oberhalb von etwa 1 μm würden diese sedimentieren und kein Gelnetzwerk ausbilden. Durch rheologische Untersuchungen und durch Lichtstreuung wurde eindeutig nachgewiesen, dass die entstandenen Aggregate fraktaler Natur sind und sehr viel Dispersionsmedium umschließen. Bei dem System Calciumcarbonat konnte die gelartige Struktur des Systems nur näherungsweise durch rheologische Untersuchungen charakterisiert werden.

In diesem Kapitel soll der Aggregationsprozess für das System Siliziumdioxid vor dem Gelpunkt modelliert werden, um Erkenntnisse über die kolloidale Stabilität zu gewinnen. Nachdem durch Vergleich mit experimentellen Daten der richtige Aggregationsmechanismus identifiziert wurde, soll die experimentell nur schwer zugängliche Feststoffstruktur der Aggregate und Gelcluster anhand einer Monte-Carlo Simulation nachgebildet und mit geeigneten Größen charakterisiert werden. Die Bewertung der Simulationsergebnisse erfolgt anhand von Plausibilitätsbetrachtungen und mit experimentellen Daten. Ein weiteres Ziel ist es, für die strukturelle Veränderung der Aggregate nach dem Gelpunkt einen Reorganisationsmechanismus zu finden.

4.2 Aggregatgröße

In industriellen Verfahren werden Feststoffe häufig in Rührbehältern hergestellt. Dazu werden die Reaktionsmedien meistens in einer flüssigen Phase zusammengeführt und es bilden sich Feststoffpartikel, die sich bei Fällprozessen oft im kolloidalen Bereich bewegen. Durch Aggregations- und Bruchvorgänge sowie Wachstumsprozesse kann sich die Partikelgröße im

Behälter zeitlich ändern. Die Flüssigkeitsbewegung und Konzentrationsgradienten im Reaktionsgefäß bewirken zudem konvektive und diffusive Transportvorgänge. Äußere Kräfte wie zum Beispiel die Gewichtskraft oder elektrostatische Kräfte können an den Partikeln angreifen. In ideal gerührten Behältern ist jedoch die Partikelkonzentration ortsunabhängig. Für kolloidale Partikel sind zudem Gewichtskräfte vernachlässigbar. Aus diesen Überlegungen lässt sich somit folgende Bilanz aufstellen, die die zeitliche Änderung der Anzahlkonzentrationsverteilung der Partikel in einem ideal gerührten Behälter beschreibt. Die Partikel werden durch ihren Durchmesser x gekennzeichnet.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \dot{B} - \frac{\partial(G \cdot n)}{\partial x} + B_{\text{agg.}} - D_{\text{agg.}} + B_{\text{break.}} - D_{\text{break.}} \quad 4.2.1$$

Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung ist die Bildungsrate von Primärpartikeln. Der zweite Term beschreibt das molekulare Wachstum der Partikel bzw. Aggregate durch die Anlagerung von Einzelbausteinen an die Feststoffoberflächen. Die Terme B und D beschreiben jeweils die Bildungsraten bzw. den Verlust von Partikeln durch Aggregations- und Bruchvorgänge. In dem verwendeten Rührbehältersystem kann davon ausgegangen werden, dass keine Bruchvorgänge bereits gebildeter Aggregate in dem hier betrachteten Größenbereich auftreten. Weiterhin wird die Größenveränderung der Partikel durch molekulare Wachstumsprozesse vernachlässigt, d.h. eine Zunahme der Partikelgröße durch Aggregationsvorgänge überwiegt. Allgemein werden nur die beim Fällprozess von Siliziumdioxid ablaufenden Vorgänge vor dem Gelpunkt betrachtet, die mit der dynamischen Lichtstreuung erfasst werden konnten. Weiterhin werden keine Mehrfachkollisionen zugelassen, d.h. an einem Kollisionsvorgang sind immer nur zwei Partikel beteiligt. Auf der Basis dieser Annahmen und Überlegungen ergibt sich die folgende Gleichung für eine diskrete Populationsbilanz, die bereits 1917 von SMOLUCHOWSKI formuliert wurde:

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} \beta \cdot n_j \cdot n_{i-j} - n_i \sum_{k=1}^{\max} \beta \cdot n_k \quad 4.2.2$$

Die Anzahlkonzentration der Aggregate mit i, j, k Primärpartikeln wird mit n_i bezeichnet. Der erste Term auf der rechten Seite beschreibt die Bildung von Aggregaten mit i Primärpartikeln und der zweite Term entsprechend den Verlust von Aggregaten aus dieser Größenklasse durch Kollisionen mit allen anderen Clustern. Eine wichtige Größe in Gleichung 4.2.2 ist die Aggregationskonstante β , die im allgemeinen von der Aggregatgröße, der Temperatur und der Viskosität abhängt, d.h. es gilt $\beta = \beta(x_j, x_{(i-j)}, T, \eta)$. Der Durchmesser der Aggregate mit der entsprechenden Anzahl an Primärpartikeln ist x . Die Bestimmung der Aggregationskonstanten kann aus experimentellen Daten oder aus theoretischen Überlegungen erfolgen. Für einen perikinetischen, also einen diffusionskontrollierten Aggregationsprozess hat die Aggregati-

onskonstante, die oftmals auch als Kollisionshäufigkeit bezeichnet wird, folgende Form (SMOLUCHOWSKI, 1917 bzw. BOGUSH, 1991):

$$\beta(x_i, x_j) = \frac{2}{3} \cdot \frac{k_b \cdot T}{\eta} \cdot \frac{(x_i + x_j)^2}{x_i \cdot x_j} \quad 4.2.3$$

Bei der Berechnung der Kollisionshäufigkeit spielen die Diffusionsgeschwindigkeit der Aggregate sowie deren Stoßquerschnitt eine Rolle. Bei dieser Gleichung wird angenommen, dass jeder Stoß zwischen den Aggregaten oder Primärpartikeln erfolgreich ist.

Der diffusionskontrollierte Aggregationsmechanismus überwiegt bei Partikelgrößen im kolloidalen Bereich. Für Partikel größer als etwa 1 μ m leitete SMOLUCHOWSKI (1917) für Aggregationsvorgänge in einem laminaren Scherfeld mit einer Scherrate $\dot{\gamma}$ folgende Beziehung für die Aggregationskonstante ab:

$$\beta(x_i, x_j) = \frac{1}{6} \cdot \dot{\gamma} \cdot (x_i + x_j)^3 \quad 4.2.4$$

Unter turbulenten Bedingungen wird die mittlere Scherrate $\bar{\dot{\gamma}}$ verwendet, die aus folgender Gleichung berechnet werden kann (SCHAER, 2001):

$$\bar{\dot{\gamma}} = \sqrt{\frac{\bar{\epsilon} \cdot \rho_l}{\eta}} \quad 4.2.5$$

Hier bezeichnen $\bar{\epsilon}$ den mittleren Energieeintrag und ρ_l die Flüssigkeitsdichte. In vielen Fällen wird jedoch das Aggregationsverhalten durch die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Feststoffoberflächen bestimmt. Für diesen sogenannten reaktionslimitierten Aggregationsmechanismus kann dann folgender Ansatz für die Kollisionshäufigkeit formuliert werden (SANDKÜHLER, 2003):

$$\beta(i, j) = \frac{2}{3} \cdot \frac{k_b \cdot T}{\eta} \cdot \frac{1}{W} \cdot \left(\frac{1}{i^{\frac{1}{d_f^{(h)}}}} + \frac{1}{j^{\frac{1}{d_f^{(h)}}}} \right) \cdot \left(i^{\frac{1}{d_f^{(c)}}} + j^{\frac{1}{d_f^{(c)}}} \right) \cdot (i \cdot j)^\lambda \quad 4.2.6$$

Die Aggregate sind fraktal und können durch folgende bereits vorgestellte Gleichung beschrieben werden:

$$x_i^{(\alpha)} = k_f^{(\alpha)} \cdot i^{d_f^{(\alpha)}} \cdot x_p \quad 3.2.1$$

Für die Berechnungen sind der hydrodynamische Durchmesser ($\alpha = h$) und der Kollisionsdurchmesser ($\alpha = c$) von Bedeutung. Die entsprechenden Werte für die fraktale Dimension müssen dabei aus Simulationsrechnungen bestimmt werden, auf die in Kapitel 4.2 eingegangen wird. Der erste Term in den Klammern in Gleichung 4.2.6 leitet sich aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Aggregate ab. Daher muss auch die aus dem hydrodynamischen Durchmesser berechnete fraktale Dimension verwendet werden. Der zweite Term steht für den Kol-

lisionsquerschnitt der Cluster. Entsprechend gilt hier die fraktale Dimension berechnet aus dem Kollisionsdurchmesser der Aggregate. Aufgrund der möglichen größeren Anzahl an Kontaktstellen bei der Kollision von größeren Clustern nimmt die Effektivität der Clusterbildung zu. Dies wird durch einen zusätzlichen dritten Term berücksichtigt. Der Parameter λ beschreibt, wie schnell die Reaktivität mit der Aggregatgröße ansteigt. Wird die Reaktivität in Abhängigkeit der Anzahl an Primärpartikeln in der Außenschale eines Clusters betrachtet, so ergibt sich für λ ein Wert von etwa 0,5 (SCHMITT, 2000). In Gleichung 4.2.6 ist W das bereits in Kapitel 3.1 diskutierte Stabilitätsverhältnis, was zum Beispiel nach FUCHS (1934) berechnet werden kann. Es berücksichtigt, dass nicht alle Stöße zwischen den Clustern zu einer erfolgreichen Aggregatbildung führen. Für $W>1$ treten zwischen den Partikeln repulsive Kräfte auf, die das Aggregatwachstum verlangsamen. Daher wird W häufig auch als ein Verzögerungsfaktor bezeichnet. Das Stabilitätsverhältnis W wird für die nachfolgenden Betrachtungen als Anpassungsparameter betrachtet. Wie bereits in Kapitel 3.3 angedeutet muss beachtet werden, dass bei einer Kollision zwischen zwei fraktalen Clustern nur Primärpartikel der beiden Aggregate in Kontakt (α -Partikel) stehen, deren Wechselwirkung das Aggregationsverhalten beider Aggregate bestimmt (Bild 4.2.1). Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die reziproke Debye-Länge zwischen 0,3 nm und maximal 2 nm variiert (siehe Anhang) und demnach deutlich kleiner als die Primärpartikelgröße mit ca. 20 bis 40 nm ist.

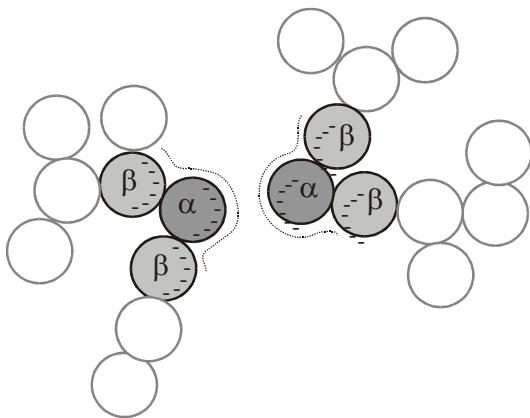


Bild 4.2.1 Illustration zur Wechselwirkung zweier fraktale Cluster

Da nur die Primärpartikel wechselwirken, kann das Stabilitätsverhältnis in Gleichung 4.2.6 als global und über alle Aggregate gemittelt betrachtet werden. Wird nicht die Unterscheidung zwischen der hydrodynamischen fraktalen Dimension und der fraktalen Dimension für den Kollisionsdurchmesser getroffen, so ergeben sich auch andere Werte für das Stabilitätsverhältnis W . Die bislang in der Literatur berechneten Stabilitätsfaktoren W für $d_f^{(c)} = d_f^{(h)} = d_f$ sind daher ungenau (z.B. LATTUADA, 2003).

Die Abhängigkeit der Aggregationskonstante β von der Anzahl der Primärpartikel in den aggregierenden Clustern ist grafisch in Bild 4.2.2 dargestellt.

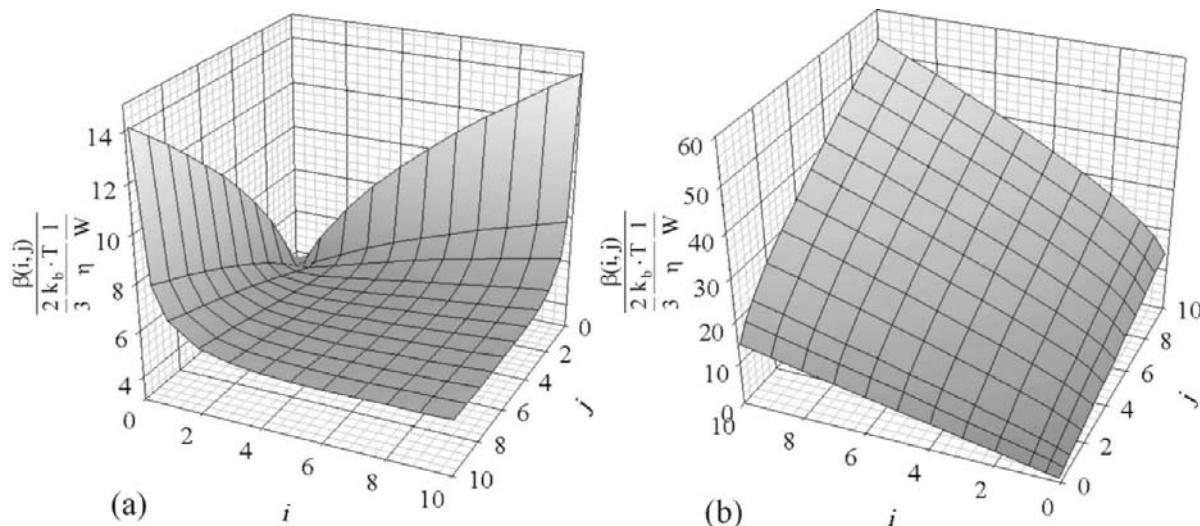


Bild 4.2.2 Abhängigkeit der Kollisionshäufigkeit von der Anzahl der Primärpartikel in den an der Kollision beteiligten Aggregate für (a) diffusionslimitierte Aggregation (Gleichung 4.2.3) und (b) reaktionslimitierte Aggregation für $\lambda = 0,5$ (Gleichung 4.2.6)

Für die diffusionslimitierte Aggregation wird deutlich, dass die Kollisionshäufigkeit maximal für die Aggregation von kleinen und großen Clustern wird. Kleine Cluster diffundieren einerseits schneller, große Cluster haben aber einen größeren Stoßquerschnitt, so dass eine erfolgreiche Aggregation zwischen diesen beiden Gruppen am wahrscheinlichsten ist. Bei dem reaktionslimitierten Fall wird dieser Effekt noch durch die bevorzugte Aggregation von großen Clustern überlagert. Dies bedeutet, dass Kollisionen zwischen kleinen und großen Aggregaten favorisiert werden, aber die Aggregationskonstante mit insgesamt zunehmender Clustergröße ansteigt.

Für die Simulationsrechnungen wurde Gleichung 4.2.2 unter Kombination mit der Kollisionshäufigkeit aus Gleichung 4.2.6 für einen Semibatch-Prozess gelöst. Als Randbedingung gilt demnach:

$$\sum_{i=1}^{i_{\max}} \frac{\partial n_i}{\partial t} \cdot i = \dot{B}_1 \quad 4.2.7$$

Hier wird \dot{B}_1 als die Bildungsrate von Primärpartikeln während des Aggregationsvorgangs bezeichnet. Aus der zugeführten Menge an Reaktionsmedium ergibt sich dann für einen Standardversuch ein Wert von $2,984 \cdot 10^{18} \text{ 1/m}^3 \cdot \text{s}$, wobei angenommen wurde, dass die zugeführte Kieselsäure sofort zu Primärpartikeln reagiert. Bei $t = 0$ liegen $2,44 \cdot 10^{21} \text{ 1/m}^3$ Primärpartikel vor, die sich aus einer Massenbilanz um das Reaktionsgefäß mit einer Konzentration von 7000 ppm für monomere Kieselsäure ergeben. Der durchschnittliche hydrodynamische Durchmesser, der mit dem Medianwert der Partikelgrößenverteilung identifiziert wird, berechnet sich nach (LATTUADA, 2004):

$$\langle x_i^{(h)} \rangle^2 = \frac{\sum_{i=1}^{i_{\max}} n_i \cdot i^2 \cdot (x_i^{(h)})^2}{\sum_{i=1}^{i_{\max}} n_i \cdot i^2} \quad 4.2.8$$

Somit ergibt sich mit $W = 6,7 \cdot 10^6$ das folgende Diagramm:

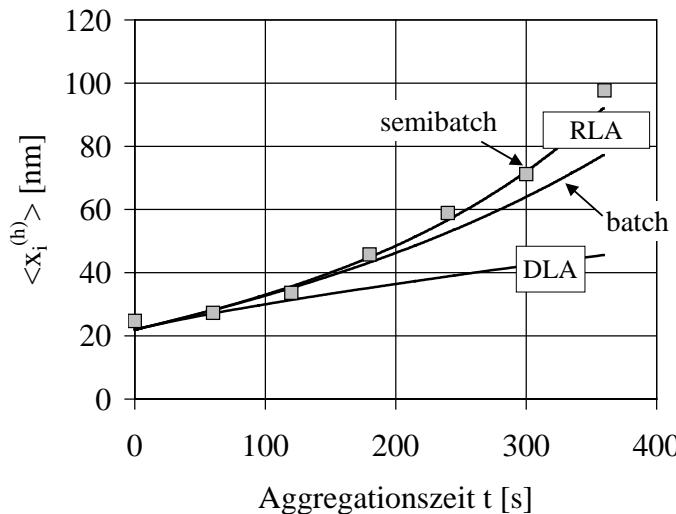


Bild 4.2.3 Medianwert als Funktion der Aggregationszeit für einen Standardversuch; durchgezogene Linien sind berechnete Verläufe für einen reaktions- (semibatch und batch) und diffusionskontrollierten Aggregationsprozess; Stabilitätsverhältnis von $6,7 \cdot 10^6$ für alle berechneten Kurven ($d_f^{(c)} = 1,6$ und $d_f^{(h)} = 2,0$); die Quadrate sind Messwerte für einen Standardversuch

Aufgetragen ist der Medianwert als Funktion der Aggregationszeit für einen Standardversuch mit einem aus Gleichung 4.2.8 berechneten Kurvenverlauf der durchschnittlichen Partikelgröße. Ein Vergleich zeigt, dass die Daten sehr gut mit einer reaktionslimitierten Aggregationskonstante und $\lambda = 0,5$ für einen Semibatchprozess wiedergegeben werden können. Zum Vergleich ist der Verlauf für einen diffusionslimitierten Aggregationsprozess, also mit $\lambda = 0$ eingezeichnet. Sehr ähnliche Werte für den Stabilitätsfaktor konnte LATTUADA (2003) für kolloidale Modelllösungen aus organischen Polymerpartikeln über statische Lichtstreuexperimente bei geringen Werten des Betrags des Übertragungsvektors erzielen. Für eine Natriumionenkonzentration von 0,48 mol/l und Primärpartikelgrößen von 75 nm betrug der Stabilitätsfaktor etwa $1,9 \cdot 10^6$. Ein wichtiges Ergebnis dieser Simulationsrechnungen ist weiterhin, dass prinzipiell der Aggregationsvorgang als quasi-batch betrachtet werden kann, da während des Aggregationsprozesses neugebildete Primärpartikel keinen Einfluss auf den Verlauf des Medianwertes haben, wie die Kurve für einen Batchversuch zeigt. Bei beiden Fällen zeigt sich eine exponentielle Abhängigkeit der Partikelgröße. Für einen reinen Batchversuch würde sich jedoch ein anderes Stabilitätsverhältnis ergeben. Auf die Berechnung der fraktalen Dimensionen für die verschiedenen Aggregatdurchmesser wird in einem gesonderten Kapitel eingegangen.

Bei dem System Calciumcarbonat ist eine diffusionskontrollierte Aggregation zu erwarten, da im Gegensatz zu Siliziumdioxid davon auszugehen ist, dass die Oberflächeneigenschaften des Feststoffs weniger dominant sind. Der Aggregationsprozess wird überwiegend durch schwä-

che Wechselwirkungspotentiale bestimmt. Da es sich jedoch auch hier um ein gelierendes System handelt, muss die Clustergröße divergieren, was bei einem reinen diffusionskontrollierten Mechanismus nicht der Fall ist (Bild 4.2.3). Vermutlich kann die Aggregation durch eine entsprechend modifizierte Aggregationskonstante charakterisiert werden.

Bei Siliziumdioxid wurde bei einigen Versuchen die Ionenstärke durch die Zugabe von Natriumsulfat in die Vorlage variiert. Da gezeigt wurde, dass die zeitliche Veränderung der Trübung der Zunahme der Partikelgröße folgt, kann der Exponentialfaktor auch aus der Trübungskurve bestimmt werden. Damit ist eine Beurteilung des Aggregationsverhaltens inline möglich, was vor allem bei einer sehr instabilen kolloidalen Lösung vorteilhaft ist. Erwartungsgemäß verschiebt sich durch die Zugabe von Salz in die Vorlage der Gelpunkt zu früheren Prozesszeiten und das Stabilitätsverhältnis W nimmt ab. Durch den unterschiedlichen Aggregationsbeginn ist eine Auftragung der Daten als Funktion der zugegebenen Salzmengen nicht sinnvoll. Weiterhin liegen unterschiedliche Feststoffkonzentrationen vor und somit steht auch entsprechend eine andere Menge an Natrium pro Feststoffoberfläche zur Verfügung. Daher wurde die Gesamtnatriumionenkonzentration zu Aggregationsbeginn (Bestimmung s. Anhang) dividiert durch die Molmenge an Silizium, die als Feststoff zu diesem Zeitpunkt vorliegt, $c_{0,\text{Na}}/c_{0,\text{Si,s}}$, für die Darstellung der Ergebnisse gewählt. Die Monomerkonzentration für die Massenbilanz wurde als unabhängig von der Salzkonzentration zu 0,146 mol/l (7000 ppm) und für die Dauer des Aggregationsvorgangs als stationär angenommen.

Die Ergebnisse sind in Bild 4.2.4 dargestellt. Zur Illustration sind die Punkte mit den zugegebenen Salzmengen versehen. Die Steigungen, die als Grundlage für die Berechnung des Stabilitätsverhältnisses dienen, wurden aus dem zeitlichen Verlauf der Trübung ermittelt (s. Anhang). Für die Versuche mit 30 g, 60 g und 80 g zugesetztem Natriumsulfat wurden nur Versuche mit Messungen vor dem Gelpunkt durchgeführt.

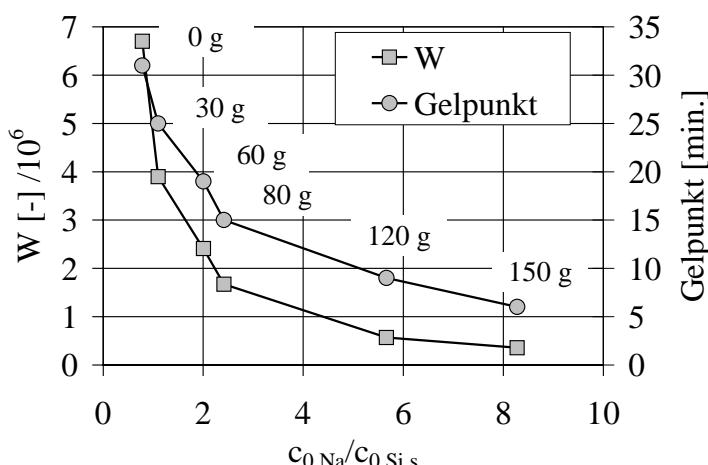


Bild 4.2.4 Einfluss der Salzmengen auf den Stabilitätsfaktor und den Gelpunkt; die einzelnen Punkte sind mit der zugesetzten Menge an Natriumsulfat in die Vorlage aus 3,5 l Wasser versehen

Erwartungsgemäß nimmt das Stabilitätsverhältnis mit einer größeren Menge an verfügbaren positiven Ladungsträgern pro Feststoffoberfläche ab. Insbesondere bis zu einer zusätzlichen

Salzmenge von 80 g erfolgt ein starker Abfall von W. Insgesamt variieren jedoch die Ergebnisse nur innerhalb von einer Größenordnung. Die Verschiebung des Gelpunktes zu früheren Prozesszeiten zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf wie der Stabilitätsfaktor. Bemerkenswert ist hier der ausgeprägte Unterschied zwischen den einzelnen Salzkonzentrationen. Für 150 g zusätzliches Natriumsulfat ist eine Gelierung des Systems bereits nach etwa 5 Minuten zu erwarten, während bei dem Versuch mit 60 g der Gelpunkt erst nach einer Prozesszeit von etwa 20 Minuten auftritt.

Aufgrund der potenziellen Abhängigkeit der Aggregatdichte von einem intra-partikulären Abstand r mit $\rho_{\text{agg}} \propto r^{d_f^{(c)}-3}$ nimmt das abgeschirmte Flüssigkeitsvolumen im Inneren der Aggregate mit zunehmender Größe schnell zu. Wie bereits experimentell nachgewiesen, erfolgt daher bald eine völlige Immobilisierung der Flüssigkeit (Bild 4.2.5).

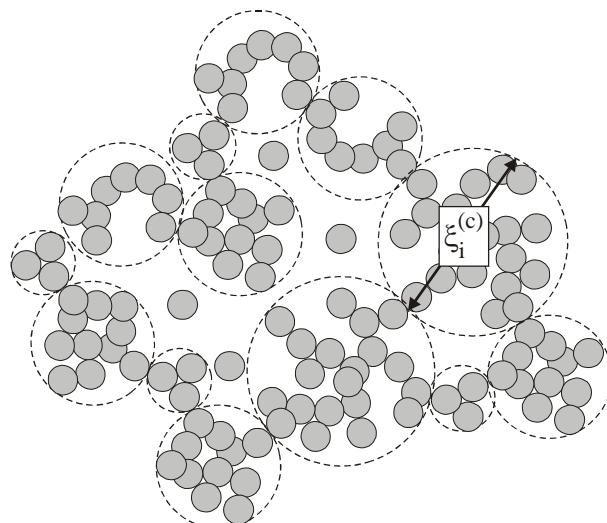


Bild 4.2.5 Schematische Darstellung des Systemszustands am Gelpunkt; die gestrichelten Linien stellen die Kollisionsdurchmesser der immobilisierten, kolloidalen Aggregate dar

Ein großer Teil der Aggregate kann keine freien Diffusionsvorgänge mehr ausführen. Für den Gelpunkt gilt für den Kollisionsdurchmesser $x_i^{(c)} \rightarrow \infty$. Die Aggregate, aus denen das Gel zusammengesetzt ist, sind durch ihre Korrelationslänge $\xi_i^{(c)}$ charakterisiert. Der Zustand für $r < \xi_i^{(c)}$ ist oftmals ein anderer als für $r > \xi_i^{(c)}$ wie die obige Abbildung illustriert. So können außerhalb der Korrelationslänge noch einzelne Primärpartikel oder kleinere Cluster auftreten, die, wie bereits diskutiert, durch Diffusionsvorgänge im Netzwerk zu einer Verfestigung des Gels führen, wenn sie in das bestehende Grundgerüst eingebaut werden. LATTUADA (2004) geht davon aus, dass es sich bei der Gelbildung um einen zweistufigen Prozess handelt. Zunächst berühren sich die Aggregate und werden dann nach einiger Zeit in ihren Positionen soweit fixiert, dass sich eine stabile Struktur ausbildet. In diesem Fall wird jedoch angenommen, dass die Zeit zwischen dem Kontakt und der Fixierung sehr klein ist, da es sich um ein reagierendes System handelt und die Aggregate daher im Vergleich zum Aggregationsprozess schnell in ihren Positionen fixiert werden. Weiterhin ist davon auszugehen, dass durch den mechanischen Energieeintrag, die Gelstruktur bei Erreichen einer gewissen Größe schnell in einzelne Gelcluster zerlegt wird.

Zur Vorhersage des Gelpunktes muss eine effektive Feststoffdichte ϕ_{agg} festgelegt werden. LATTUADA (2004) gibt eine maximale Packungsdichte der Aggregate von 50 % an, bei der die gesamte Flüssigkeit als immobilisiert gilt und bei der sich alle Aggregate entsprechend ihrer Kollisionsdurchmesser berühren. Für die Simulationsrechnungen soll daher dieser Wert verwendet werden. Für die effektive Feststoffdichte ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\phi_{agg} = \sum_i \frac{\pi}{6} \cdot (x_i^{(c)})^3 \cdot n_i \quad 4.2.9$$

In Bild 4.2.6 ist der Verlauf der effektiven Feststoffdichte für verschiedene Natriumsulfatkonzentrationen in der Vorlage als Funktion der Zeit dargestellt. Für die Berechnungen wurden die entsprechenden Stabilitätsverhältnisse verwendet.

Unterschiede zu Aggregationsbeginn ergeben sich aus variablen Anfangskonzentrationen der Primärpartikel. Insbesondere bei hohen Salzkonzentrationen zeigt sich ein sehr schneller Anstieg der effektiven Feststoffdichte. So ergibt sich ein Anstieg von 10 % auf 50 % innerhalb von etwa einer Minute bei einer zusätzlichen Salzmenge von 150 g.

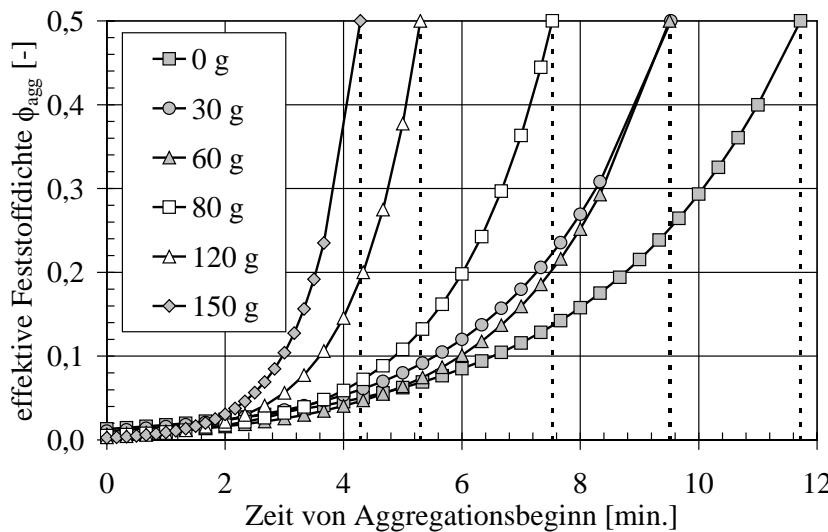


Bild 4.2.6 Effektive Feststoffdichte als Funktion der Zeit vom Aggregationsbeginn die gestrichelten Linien bezeichnen die Zeit bei der $\phi_{agg} = 0,5$ beträgt (Gelpunkt)

Die gestrichelten Linien markieren als Orientierungshilfe den Zeitpunkt bei der eine effektive Feststoffdichte von 50 % erreicht bzw. eine Gelierung zu erwarten ist.

Die berechneten Gelpunkte zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit dem experimentell ermittelten Zeitpunkt der Gelierung (Bild 4.2.7). Experimentell wurde der Gelpunkt durch visuelle Inspektion der Probe bestimmt. Insbesondere bei dem Standardversuch und bei dem Versuch mit 30 g Salz in der Vorlage zeigen sich leichte Abweichungen. Ein Grund dafür ist womöglich, dass der Stabilitätsfaktor während des Aggregationsvorgangs als konstant angenommen und auf die Ionenstärke zu Aggregationsbeginn bezogen wurde. Da sich die Natriumkonzentration jedoch durch die Zufuhr von weiterem Reaktionsmedium erhöht, ist der Stabilitätsfaktor kurz vor dem Gelpunkt geringer als zu Aggregationsbeginn.

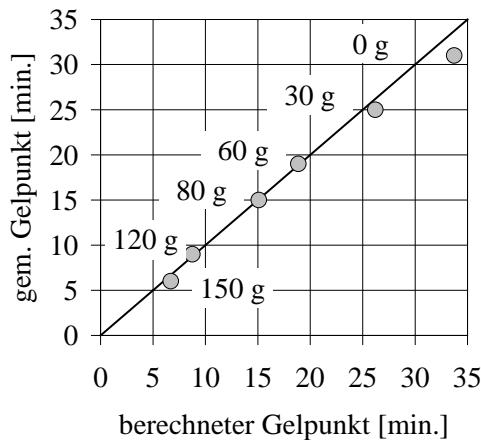


Bild 4.2.7 Vergleich von gemessenem und berechnetem Zeitpunkt der Gelbildung

Dieser Effekt tritt vor allem bei den Versuchen mit einer langen Aggregationszeit auf, so dass hier der Gelpunkt etwas früher eintritt als berechnet.

Die Erkenntnisse aus den experimentellen Untersuchungen sollen nun im Hinblick auf die kolloidale Wechselwirkung mit theoretischen Untersuchungen verglichen und diskutiert werden. Stabilitätsverhältnisse für das primäre Minimum wurden aus der Überlagerung der einzelnen Wechselwirkungspotentiale berechnet. Die Berechnungsverfahren dazu werden ausführlich im Anhang erläutert. Dargestellt sind Stabilitätsverhältnisse im primären Minimum (p.m.c.) und sekundären Minimum (s.m.c.) als Funktion der Silanolzahl und der Natriumionenkonzentrationen in Bild 4.2.8a und ohne die Solvatationswechselwirkung in Bild 4.2.8b.

Für alle Berechnungen wurde von einer Temperatur von 80 °C und einem pH-Wert von 9,3 ausgegangen. Es wird deutlich, dass besonders die Salzkonzentration einen großen Einfluss auf das Stabilitätsverhältnis hat. Eine Erhöhung der Natriumionenkonzentration von 0,1 auf 0,9 mol/l bewirkt eine Verringerung des Stabilitätsverhältnisses um etwa 8 Größenordnungen. Im Gegensatz dazu hat eine Erhöhung der Silanolzahl, also der möglichen Ladung tragenden Gruppen von 3 auf 6 nur eine Erhöhung des Stabilitätsfaktors um 3 Größenordnungen zur Folge. Ohne die Solvatationswechselwirkung ist die Form der Kurvenverläufe gleich, jedoch sind die Werte um ca. 5 Größenordnungen geringer. Wie bereits diskutiert, hat die Partikelgröße einen großen Einfluss auf das Stabilitätsverhältnis. In Bild 4.2.8c sind berechnete Werte für unterschiedliche Partikelgrößen und unterschiedlich große Partikelgrößenunterschiede dargestellt. Die Stabilität im primären Minimum verringert sich mit insgesamt abnehmender Partikelgröße und steigt mit zunehmender Größendifferenz etwas an. Der Stabilitätsfaktor im sekundären Minimum nimmt ebenfalls mit abnehmender Partikelgröße ab, verringert sich jedoch stark mit zunehmender Größendifferenz. Wichtig sind diese Betrachtungen, weil bei reagierenden Systemen kleinere Partikel als Brücke bei der Kollision zwischen zwei größeren Partikeln fungieren können, die bei einer direkten Kollision nicht aggregieren würden, weil

das System stabil ist. Insgesamt ist der Stabilitätsfaktor im sekundären Minimum jedoch erheblich geringer als im primären.

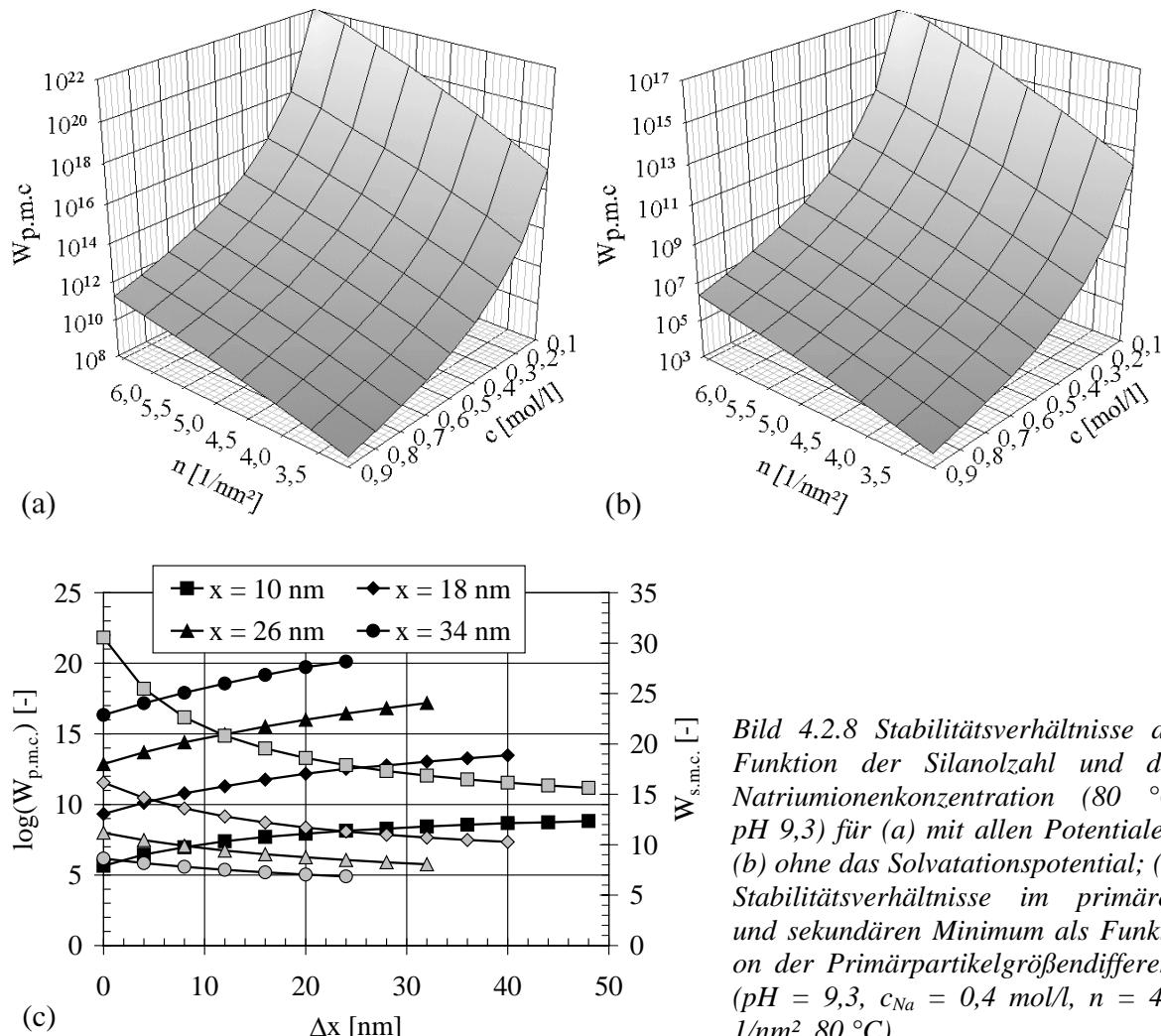


Bild 4.2.8 Stabilitätsverhältnisse als Funktion der Silanolzahl und der Natriumionenkonzentration (80°C , $\text{pH } 9,3$) für (a) mit allen Potentialen, (b) ohne das Solvatationspotential; (c) Stabilitätsverhältnisse im primären und sekundären Minimum als Funktion der Primärpartikelgrößendifferenz ($\text{pH } 9,3$, $c_{\text{Na}^+} = 0,4 \text{ mol/l}$, $n = 4,6 \text{ } 1/\text{nm}^2$, 80°C)

Tabelle 4.2.1 Stabilitätsverhältnisse im primären und sekundären Minimum für ausgewählte Parameter (Natriumionenkonzentration von $0,4 \text{ mol/l}$, $\text{pH } 9,3$)

T [$^\circ\text{C}$]	n [$1/\text{nm}^2$]	x _{P1} [nm]	x _{P2} [nm]	V _{solv.} ?	W _{p.m.c.}	W _{s.m.c.}	c _{Na⁺} [mol/l]
80	4,6	26	26	ja	$7,2 \cdot 10^{12}$	11,2	0,4
80	4,6	10	26	ja	$4,9 \cdot 10^7$	19,5	0,4
80	4,6	10	10	ja	$4,5 \cdot 10^5$	30,6	0,4
80	4,6	26	26	nein	$1,1 \cdot 10^8$	4,2	0,4
80	2,0	26	26	ja	$3,0 \cdot 10^9$	11,2	0,4
25	4,6	26	26	ja	$2,3 \cdot 10^{11}$	9,5	0,4
80	4,6	26	26	ja	$3,7 \cdot 10^{10}$	11,7	0,73

Ausgewählte berechnete Werte sind in Tabelle 4.2.1 dargestellt.

Eine Natriumkonzentration von 0,4 mol/l ergibt sich aus einer Massenbilanz bei einem Versuch unter Standardbedingungen zu Beginn des Aggregationsvorgangs. Eine Herabsetzung der Temperatur um 55 Grad führt insgesamt zu etwas geringeren Stabilitätsfaktoren. Wird die Natriumionenkonzentration auf 0,73 mol/l erhöht, was einer zugesetzten Menge von 150 g entspricht, so nimmt der Stabilitätsfaktor im primären Minimum um ca. zwei Größenordnungen ab, also deutlich mehr als die experimentellen Ergebnisse gezeigt haben. Für den Stabilitätsfaktor im sekundären Minimum ergibt sich kaum ein Einfluss. Es zeigt sich, dass das Stabilitätsverhältnis im primären Minimum in den meisten Fällen größer als der gemessene Wert ist. Der Stabilitätsfaktor im sekundären Minimum liegt entsprechend immer weit unterhalb. Der gemessene Wert von $6,7 \cdot 10^6$ entspricht etwa einem Potentialmaximum von $12 \text{ k}_\text{b} \cdot T$ für einen berechneten Gesamtpotentialverlauf. Unsicherheiten bei den Einflussparametern bestehen vor allem bei der Quantifizierung der Solvatationswechselwirkung, der Silanolzahl und der Oberflächenbeschaffenheit. So können kleinere Polymere, die an den Aggregaten adsorbiert sind, die Stabilität durchaus vor allem auch im Hinblick auf die geringe Reichweite der Oberflächenpotentiale herabsetzen, wie die Berechnungen für verschiedene Partikelgrößen gezeigt haben. Detaillierte Informationen zu der Oberflächenstruktur finden sich im Anhang.

Unsicher ist vor allem auch, ob die Solvatationswechselwirkung bei diesen pH-Werten überhaupt auftritt (BERGNA, 1994). Für die Silanolzahl wurde ein durchschnittlicher Wert aus BERGNA (1994) angenommen. Oberflächentitrationen am redispersiertem Produkt haben ergeben, dass die Werte für die Silanolzahl eine erhebliche Streuung aufweisen. Völlig vernachlässigt wurde auch ein möglicher chemischer Beitrag durch reagierende Silanolgruppen. Bei der Kollision zweier Partikel werden diese möglicherweise zunächst durch physikalische Kräfte zusammengehalten bevor an den Zwickeln zweier Primärpartikel bevorzugt Monomer kondensiert, weil hier die Löslichkeit geringer ist als an einer glatten Feststoffoberfläche (ILER, 1979). Durch diesen Vorgang wird die Partikelbindung dann gefestigt.

Für die Bestimmung des Stabilitätsfaktors wurde die Wechselwirkung der Aggregate mit der Wechselwirkung der einzelnen Primärpartikel beschrieben. Problematisch bei dieser Annahme ist vor allem, dass die an diese α -Partikel gebundenen Primärpartikel (β -Partikel) durch ihre eigene Ladung eine teilweise Verzerrung der Potentiale zwischen den beiden wechselwirkenden α -Partikeln bewirken, dessen Berechnung außerordentlich aufwendig ist, da die genaue Position der β -Partikel dabei bekannt sein muss. Weiterhin sind die hydrodynamischen Wechselwirkungen bei der Annäherung zweier Aggregate unbekannt. Nähern sich zwei fraktale Cluster so wird die Flüssigkeit zwischen diesen beiden Aggregaten nicht gänzlich herausgedrückt, wie bei der Berechnung des entsprechenden Korrekturfaktors angenommen wurde, sondern es kann durch die Permeabilität der Clusteraußenbereiche auch zu Durchströmungsvorgängen kommen. Für die Stabilität des Systems gegen Aggregation ist vor allem

die kinetische Energie der Partikel wichtig, mit der die abstoßenden Wechselwirkungskräfte überwunden werden können. Jede Partikel- bzw. Aggregatgröße hat eine Energieverteilung, wobei sich die einzelnen Verteilungen für das gesamte Partikelkollektiv überlagern. Bei abstoßenden Kräften spielt die Trägheit der Aggregate mit zunehmender Clustergröße eine Rolle. Weiterhin muss bei Kräften, die auf die Aggregate wirken davon ausgegangen werden, dass der Feststoff nicht wie eine starre Kugel reagiert, sondern durch die Partikelketten elastische Reaktionen hervorgerufen werden. Die Elastizität der Aggregate kann über eine Federkonstante beschrieben werden, die zum Beispiel bei der Annahme eines geeigneten mikrorheologischen Modells aus rheologischen Messdaten quantifiziert werden kann (POTANIN, 1995).

4.3 Aggregatstruktur

Experimentell wurde nachgewiesen, dass sich vor allem bei der Fällung von Siliziumdioxid zumindest für einige Zeit stabile fraktale Aggregate bilden, die über rheologische Untersuchungen und statische Lichtstreuung teilweise charakterisiert werden konnten. Eine genaue Beschreibung der Struktur ist jedoch mit den experimentellen Mitteln nur eingeschränkt möglich. Zusätzlich zu diesen experimentellen Untersuchungen wurden daher Simulationsrechnungen durchgeführt, um die strukturellen Eigenschaften des Feststoffes eingehender zu beschreiben und einen Mechanismus zur Reorganisation der fraktalen Aggregate nach dem Gelpunkt zu identifizieren.

4.3.1 Modellierung

In der Literaturbetrachtung wurde auf die verschiedenen Modelle zur Erzeugung von fraktalen Strukturen hingewiesen. Allgemein wird dabei von einem Kollektiv an Primärpartikeln zu Beginn des Aggregationsvorgangs ausgegangen, die basierend auf vorgegebenen Restriktionen in einem Gitter zur Kollision gebracht werden. Viele Modelle basieren auf einem statischen Gitter, in dem die Partikel sich in der Regel auf statistischen Bahnen bewegen können. Bei einer erfolgreichen Kollision wird der resultierende Cluster dann in seiner Gesamtheit auf dem Gitter bewegt. Verlässt ein Partikel den Bereich des Gitters, so tritt es auf der gegenüberliegenden Seite in den Gitterraum wieder ein. Eine Einschränkung bei diesen Modellansätzen ist vor allem, dass das Gitter statisch ist, d.h. Fluidbewegungen, die zum Beispiel durch mechanischen Energieeintrag hervorgerufen werden, werden nicht berücksichtigt. Ausgehend von einer Gittergröße mit 250 Punkten und einer Primärpartikelgröße von 20 nm ist der betrachtete Fluidbereich, in dem die Diffusionsvorgänge stattfinden etwa 5 μm groß. Strömungsvorgänge können jedoch zu einer Teilung dieses Bereiches führen, so dass die einzelnen Fluidfragmente anders wieder zusammengesetzt werden. Daraus folgt, dass zwei Partikel, die sich zunächst an gegenüberliegenden Seiten des Gitters befunden haben, nun möglicherweise durch nur noch einen Diffusionsschritt kollidieren können. Aus diesen Gründen ist die

Wahl eines statischen Gitters für einen Rührreaktor nicht ratsam. Ein weiterer Nachteil ist, dass oftmals viele Diffusionsvorgänge auftreten bevor es zu einem Kollisionsvorgang kommt, was entsprechend viel Rechenzeit erfordert. Daher wurde für die Erzeugung dreidimensionaler Aggregate ein Simulationsalgorithmus basierend auf einem dynamischen Gittermodell nach SUTHERLAND (1967) gewählt.

4.3.1.1 Modell zur Erzeugung fraktaler Aggregate

Eine schematische Darstellung des verwendeten Simulationsalgorithmus findet sich in Bild 4.3.1.

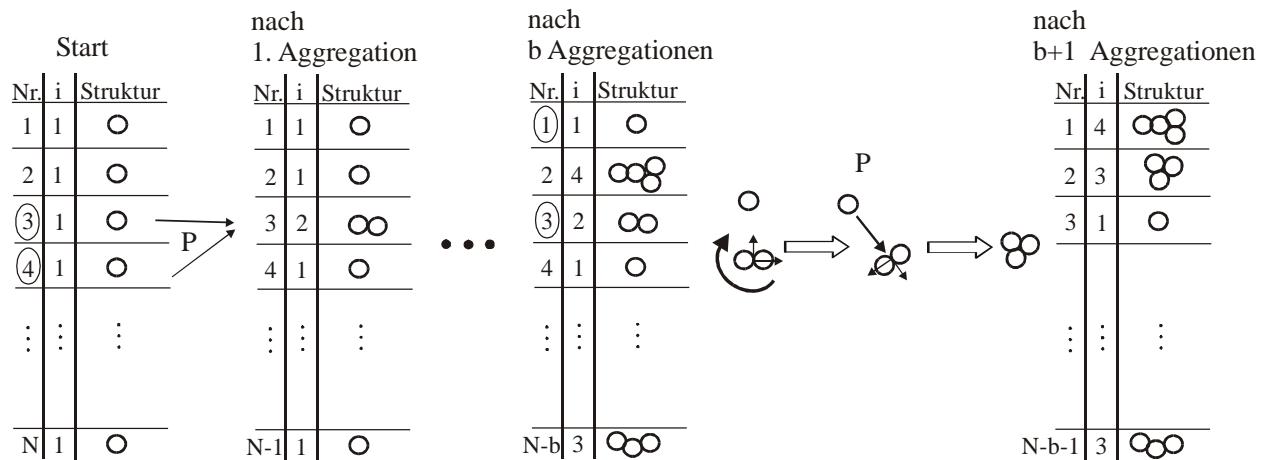


Bild 4.3.1 Schematische Darstellung des verwendeten Aggregationsmodells zur Erzeugung fraktaler Strukturen (nach SUTHERLAND, 1967)

Tabelle 4.3.1 Aggregationswahrscheinlichkeiten

Fall	Aggregationswahrscheinlichkeit
1. Aggregation aller Partikel gleich wahrscheinlich (gleiche Wahrscheinlichkeiten)	$P = 1; 1 \leq i \leq \infty$
2. Aggregation durch diffusive Beweglichkeit bestimmt (Diffusion)	$P \propto \frac{1}{x_i^{(h)}}$
3. Reaktionslimitierung	$P \propto (x_i^{(c)} \cdot x_j^{(c)})^{0.5}$
4. Ansatz nach Smoluchowski (Smoluchowski)	$P \propto \left(\frac{1}{x_i^{(h)} + x_j^{(h)}} \right) (x_i^{(c)} + x_j^{(c)})$
5. Aggregation nur durch Anlagerung von Primärpartikeln (Single Particle-Cluster (SC)-Aggregation)	$P = 1; i = 1$ $P = 0; 2 \leq i \leq \infty$
6. Kontaktstellenlimitation	Fall 1 bis 4 mit vorgegebener Mindestkontakteanzahl

Basis für das Modell ist eine nummerierte Liste, deren Plätze je nach Aggregationsfortschritt mit Clustern oder Primärpartikeln belegt sind. Zu Aggregationsbeginn liegen N Primärpartikel

in einer Liste mit entsprechend N Listenplätzen vor. Ein Cluster wird durch ein dreidimensionales Gitter beschrieben, in welches er gerade hineinpasst. Nach der Auswahl zweier Partikel durch einen Zufallsgenerator wird zunächst die Kollisionswahrscheinlichkeit P nach einem der in Tabelle 4.3.1 dargelegten Modelle ermittelt. Für den ersten Fall ist die Kollisionswahrscheinlichkeit für alle Partikel gleich groß, d.h. eine Kollision findet in jedem Fall statt. Im zweiten Fall wird die Aggregationswahrscheinlichkeit aus dem Diffusionskoeffizienten berechnet. Im einzelnen ist hier $P_2 = D/D_{\max}$. Der maximale Diffusionskoeffizient bezieht sich auf das kleinste Partikel im System. Der Diffusionskoeffizient D berechnet sich jeweils aus den beiden ausgewählten Clustern, wobei der größere Wert verwendet wird. In Fall 3 und Fall 4 sind Formen der Aggregationskonstante aus den Gleichungen 4.2.6 und 4.2.3 integriert, wobei Fall 4 der Konstante entspricht, wie sie von SMOLUCHOWSKI (1917) hergeleitet wurde. Ähnlich wie bei der Bestimmung von P für Fall 2 wird hier zunächst die maximale Aggregationskonstante im System berechnet, so dass gilt $P = \beta/\beta_{\max}$. Für Fall 3 entspricht dies der Kollision zwischen den beiden größten Clustern, während sie sich für Fall 4 aus der Kollision zwischen dem kleinsten und dem größten Partikel im System berechnet. Die Konstante β wird aus den Daten der ausgewählten Cluster bestimmt. Bei Fall 5 findet ein Wachstum der Aggregate nur durch die Anlagerung von Primärpartikeln statt, d.h. nach Entstehen eines Zweierclusters lagern sich hier weitere Primärpartikel bis zum Simulationsabbruch an. Möglicherweise ist bei Berührung zweier Aggregate der gebildete Cluster noch nicht stabil, da zum Beispiel die Haftkräfte zwischen den Aggregaten zu gering sind oder das Aggregat in der Strömung geschert wird. Durch Rotation kann es zur Ausbildung weiterer Kontaktstellen kommen bis sich eine stabile Konformation gebildet hat, die nicht mehr durch die im Scherfeld auftretenden Kräfte aufgebrochen werden kann. Völlig äquivalent ist die Simulation mit einer Orientierung der Cluster in einer Weise, dass bereits vor der Kollision die Anzahl der vorgegebenen Kontaktstellen erfüllt wird. Dieser Vorgang ist in Fall 6 implementiert.

Wurde nach der Berechnung der Aggregationswahrscheinlichkeit festgestellt, dass eine Kollision zum Erfolg führt, so werden die ausgewählten Cluster um die zuvor zufällig ermittelten Werte für die beiden Raumwinkel gedreht. Nach der Auswahl eines der beiden Partikel als Zentralpartikel wird das eine Partikel geradlinig auf das andere in einem Hilfsgitter zugeführt. Die Größe dieses Hilfsgitters berechnet sich aus der Größe der beiden Einzelcluster. Das durch Kollision beider Partikel gebildete Aggregat wird nun in die Liste zurückgelegt und die Anzahl der Listenplätze um eins reduziert. Anschließend werden alle Partikel auf den Listenplätzen zufällig durchgetauscht, um die Gleichverteilung der Cluster zu gewährleisten. Danach beginnt der beschriebene Vorgang erneut. Aufgrund der Art der Bewegung wird der Kollisionsvorgang auch als ballistisch bezeichnet (Bild 4.3.2).

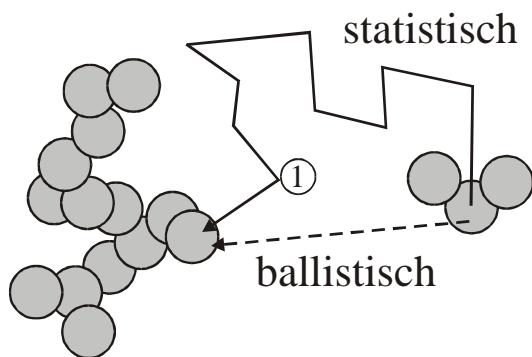


Bild 4.3.2 Vergleich statistische und ballistische Kollision

Bei einem statistischen Kollisionsvorgang erfolgt eine zufällige Bewegung der Aggregate im Hilfsgitter. Je nach Gittergröße finden dabei entsprechend viele Bewegungen statt, bevor es zu einem Kontakt der beiden Aggregate kommt, was wiederum sehr viel Rechenzeit erfordert. Auf die Wahl eines statistischen Stoßvorgangs wurde aus diesem Grund verzichtet. Zudem sind beide Stoßvorgänge identisch, wenn das kleinere Aggregat in Bild 4.3.2 seine Bewegung bei Punkt 1 startet.

4.3.1.2 Charakterisierung der fraktalen Aggregate

Zur Charakterisierung der mit dem vorgestellten Simulationsalgorithmus erzeugten Cluster bieten sich folgende Möglichkeiten an:

Aus den Koordinaten der Primärpartikel im Aggregat lässt sich die Partikelkorrelationsfunktion $g(r)$ berechnen, wobei r ein intrapartikulärer Abstand ist. Diese Funktion ist ein Maß für die Dichte eines Aggregates. Prinzipiell kann diese Funktion auf zwei verschiedenen Wegen erhalten werden. Eine Möglichkeit besteht darin, den Schwerpunkt eines Aggregates zu suchen und ausgehend davon, die Dichte aus die Zahl der Primärpartikel bei bestimmten diskreten Abständen von diesem Schwerpunkt zu berechnen. Die erhaltene Kurve zeigt jedoch aufgrund der statistischen Verteilung der Primärpartikel im Aggregat große Schwankungen (siehe auch Bild 4.3.3).

Wesentlich bessere Ergebnisse können erzielt werden, wenn zunächst alle Abstände der Primärpartikel in einem Aggregat berechnet werden. Nach der Einteilung des Clusters in einzelne Schalen s können dann die Beträge dieser Abstandsvektoren den einzelnen Schalen zugeordnet werden. Die Schalendicke darf nicht zu klein sein, da dann die Kurve wieder unregelmäßige Schwankungen aufweist. Um eine glatte Funktion zu erhalten, hat sich ein Wert für die Schalendicke Δr von $\sqrt{3}$ als geeignet erwiesen. Die erste Schale befindet sich demnach bei einem Abstand von etwa 0,86, da immer die Mittelpunkte der Schale für r verwendet wurden. Für alle Simulationsrechnungen wurde der Primärpartikeldurchmesser x_p auf eins gesetzt und die intrapartikulären Abstände damit entdimensioniert.

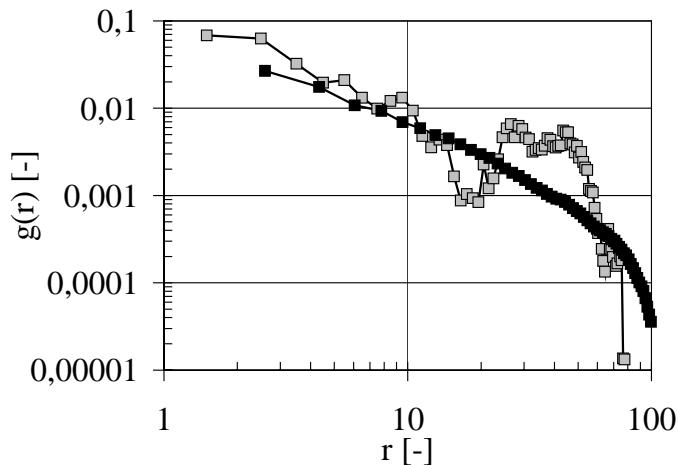


Bild 4.3.3 Beispiel für Partikelkorrelationsfunktionen: die Kurven mit den grauen Symbolen wurde ausgehend vom Massenschwerpunkts des Aggregates berechnet; die Kurve mit den schwarzen Symbolen wurde durch die Bestimmung aller Abstandsvektoren zwischen den Primärpartikeln erhalten

Nachdem die Anzahl der Beträge der Abstandsvektoren N_s , die auf die entsprechende Schale s entfallen, ermittelt wurde, wurde dieser Wert durch das jeweilige Schalenvolumen ΔV_s und die Gesamtzahl der Primärpartikel im Aggregat i dividiert. Es gilt also für eine Schale s :

$$g(r_s) = \frac{N_s}{i \cdot \Delta V_s} \quad 4.3.1$$

Der Betrag des Abstandsvektors für diese Schale wird mit r_s bezeichnet. Allgemein ist r ein intrapartikulärer geometrischer Abstand.

Die fraktale Dimension und die Partikelkorrelationsfunktion lassen jedoch keine Aussagen über die Konnektivität der Partikelkettensegmente im Aggregat zu. Ein Aggregat kann zum Beispiel aus nur einer gefalteten Partikelkette oder aus vielen einzelnen Kettensegmenten bestehen, die untereinander an vielen Stellen verknüpft sind (Bild 4.3.4). Beide Aggregate in dieser Darstellung bestehen aus der gleichen Anzahl an Primärpartikeln und haben womöglich die gleiche fraktale Dimension sowie eine identische oder zumindest ähnliche radiale Dichte-Verteilung.

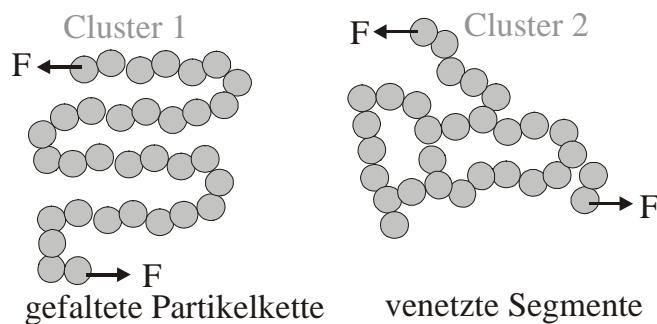


Bild 4.3.4 Darstellung zweier Cluster mit einer unterschiedlichen Vernetzung aber einer gleichen Anzahl an Primärpartikeln

Es ist einsichtig, dass Kräfte, die an den mit Pfeilen markierten Stellen angreifen, unterschiedliche Auswirkungen haben. Die Partikelkette von Cluster 1 wird sich entfalten und eine große Elastizität aber möglicherweise eine geringe Stabilität gegen Bruch aufweisen. Hingegen ist die Stabilität von Cluster 2 womöglich größer aber die Elastizität entsprechend geringer. Die mathematische Beschreibung der Elastizität von Cluster 2 über die interpartikulären Kräfte ist

deutlich komplizierter verglichen mit Cluster 1. Das dynamische Verhalten einer Suspension bzw. die Viskosität hängt also sehr stark von der Vernetzung der Partikelketten in einem Aggregat ab. Auf eine ähnliche Weise wie die Partikelkorrelationsfunktion kann nun eine Funktion definiert werden, die im folgenden als Vernetzungsdichtefunktion $g(r_{ch,min})$ bezeichnet wird. Der materielle oder chemische Abstand $r_{ch,min}$ zwischen zwei Primärpartikeln in einem Cluster ist definiert als der kürzeste Weg, der zwischen diesen beiden Partikeln zurückgelegt werden muss, ohne die Feststoffstruktur zu verlassen (Bild 4.3.5).

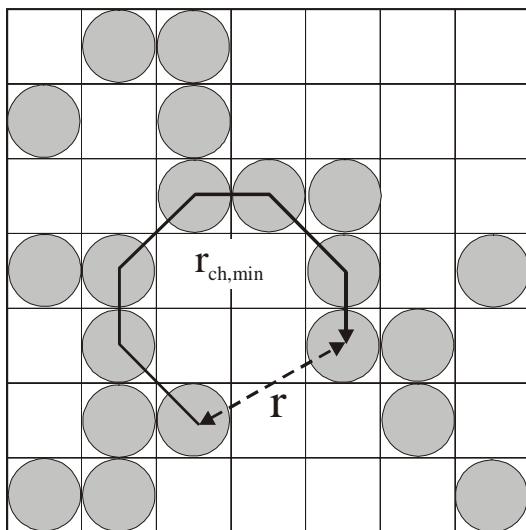


Bild 4.3.5 Illustration zur Definition des chemischen und geometrischen Abstands; dargestellt ist hier der minimale chemische (materielle) Abstand zweier Primärpartikel in einem Aggregat

Für eine gestreckte Partikelkette ist $r_{ch,min} = r$. Je stärker das Aggregat vernetzt ist, umso geringer sind die chemischen Wege zwischen den Primärpartikeln und umso eher erreichen sie Werte wie die geometrischen Abstände r . Die Vernetzungsdichtefunktion wird ermittelt, indem alle minimalen chemischen Abstände zwischen den Primärpartikeln ermittelt werden. Danach werden die auf die jeweiligen Größenklassen entfallenen Abstände gezählt und durch die Anzahl aller Abstände und der Klassenbreite dividiert. Es ergibt sich also:

$$g(r_{ch,min}) = \frac{N_{s, ch, min}}{\Delta r_{ch,min} \cdot \sum_s N_{s, ch, min}} \quad 4.3.2$$

Die Gesamtzahl der Abstände, d.h. der möglichen Partikelpaare hängt mit der Anzahl der Primärpartikel im Aggregat über

$$\sum_s N_{s, ch, min} = \frac{i \cdot (i - 1)}{2} \quad 4.3.3$$

zusammen. Die Normierung auf ein Volumensegment ist wenig sinnvoll, da es sich nicht um geometrische Abmaße handelt. Ähnlich wie bei einer Partikelgrößenverteilung lässt sich nun auch eine Vernetzungssummenfunktion berechnen für die gilt:

$$G(r_{ch,min}) = \int_{r_{ch,min, min}}^{r_{ch,min, max}} g(r_{ch,min}) \cdot dr_{ch,min} \quad 4.3.4$$

Für alle Berechnungen beträgt die Klassenbreite $\Delta r_{ch,min} = 1$.

Eine weitere Möglichkeit, die Anordnung der Primärpartikel in einem Aggregat zu quantifizieren, besteht in der Bestimmung einer Kontaktstellenverteilung. Dazu werden die Primärpartikel mit einer bestimmten Anzahl an nächsten Nachbarn gezählt und durch die Gesamtzahl aller Primärpartikel im Aggregat dividiert. Für das verwendete Gitter sind für ein Primärpartikel maximal 26 nächste Nachbarn möglich. Für die Kontaktstellenanzahlverteilung gilt demnach:

$$\tilde{q}_0(KS) = \frac{N_{KS}}{\Delta KS \cdot i} \quad 4.3.5$$

Hier bezeichnet N_{KS} die Anzahl der Primärpartikel mit einer bestimmten Anzahl an Kontaktstellen KS und ΔKS die Klassenbreite, die immer 1 beträgt. Für diese Verteilung können Medianwert KS_{50} und Standardabweichung berechnet werden:

$$KS_{50} = KS(\tilde{q}_0 = 0,5) \quad 4.3.6$$

$$\sigma_{KS}^2 = \sum_{KS} \tilde{q}_0(KS) \cdot (KS - KS_{50})^2 \quad 4.3.7$$

Das Streuverhalten der Aggregate wird durch den Strukturfaktor charakterisiert. Dieser lässt sich experimentell aus der statischen Lichtstreuung bestimmen (s. Anhang). Der Strukturfaktor ist die Fouriertransformation der Partikelkorrelationsfunktion (BREZESINSKI, 1993) :

$$S(k) = 1 + 4 \cdot \pi \cdot \int_0^{\infty} r^2 \cdot g(r) \frac{\sin(k \cdot r)}{k \cdot r} dr \quad 4.3.8$$

Der Strukturfaktor lässt sich aber auch wie die Partikelkorrelationsfunktion aus den Beiträgen der Abstandsvektoren der Primärpartikel im Aggregat direkt berechnen (HASMY, 1993-I)

$$S(k) = 1 + \frac{1}{i} \cdot \sum_{m,j=1}^i \frac{\sin(k \cdot |\vec{r}_{mj}|)}{k \cdot |\vec{r}_{mj}|} \quad 4.3.9$$

$|\vec{r}_{mj}|$ ist der Betrag des Abstandsvektors zwischen den beiden Primärpartikeln j und m im Aggregat.

Abhängig von dem Messverfahren, welches zur Erfassung der Partikelgröße verwendet wird, ergeben sich je nach der physikalischen Eigenschaft, die zur Messung herangezogen wird, auch unterschiedliche Ergebnisse. Mithilfe der statischen Lichtstreuung wird der Trägheitsdurchmesser der Aggregate gemessen. Das Quadrat des Trägheitsdurchmessers ist als die mittlere quadratische Entfernung zum Schwerpunkt definiert. Die dynamische Lichtstreuung basiert auf der Erfassung des Diffusionskoeffizienten der Partikel, aus dem sich der hydrodynamische Durchmesser berechnet. Simulationsrechnungen erfordern den Kollisionsdurchmesser der fraktalen Cluster, der vergleichbar mit dem Durchmesser einer Kugel ist, in die das

Aggregat gerade hineinpasst. Zur weiteren Charakterisierung der Aggregate ist daher ein Zusammenhang zwischen diesen verschiedenen Durchmessern erstrebenswert. Der Trägheitsdurchmesser wird aus folgender Beziehung berechnet (LATTUADA, 2003):

$$(x_i^{(g)})^2 = \frac{1}{(i+1)^2} \sum_{m=0}^{i-1} \sum_{n=m+1}^i \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle \quad 4.3.10$$

\vec{r}_n und \vec{r}_m sind die Positionsvektoren der Primärpartikel im Aggregat. Prinzipiell ist der Trägheitsdurchmesser für nicht euklidische Objekte über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der einzelnen Massenpunkte definiert. Für die Positionsvektoren sind dann entsprechend zeitlich die gemittelten Vektoren einzusetzen, hier dargestellt über die Notation $\langle \dots \rangle$. Für die Simulationsrechnungen wurde jedoch angenommen, dass die Primärpartikel nach der Kollision im Aggregat fixiert sind, also keine zeitlich fluktuierenden Bewegungen aufweisen. Entsprechend kann auch $\langle \dots \rangle$ weggelassen werden.

Die Berechnung des Kollisionsdurchmessers kann zum Beispiel aus der Partikelkorrelationsfunktion erfolgen mit

$$x_i^{(c)} = r \Big|_{\min[g(r)]} \quad 4.3.11$$

Die Bestimmung des hydrodynamischen Durchmessers $x_i^{(h)}$ ist deutlich komplizierter. Dafür wurde ein Modell nach VEERAPANENI (1996) angewandt, welches zusammenfassend im Anhang beschrieben ist.

Sind die verschiedenen Durchmesser nun bekannt, so lassen sich auch dafür die entsprechenden fraktalen Dimensionen aus Gleichung 3.2.1 unter der Annahme, dass der Vorfaktor $k_f^{(\alpha)}$ mit $\alpha = (g), (c)$ oder (h) zu eins angenommen wird, berechnen. Für einige Darstellungen wurde der Aggregatdurchmesser mit dem Primärpartikeldurchmesser mit

$$X_i^{(\alpha)} = \frac{x_i^{(\alpha)}}{x_p} \quad 4.3.12$$

entdimensioniert. Weiterhin gilt für alle intrapartikulären Abstände r bzw. $r_{ch,min}$ sowie für die Beträge der Vektoren die Entdimensionierung:

$$r = \frac{R}{x_p} \quad 4.3.13$$

$$r_{ch,min} = \frac{R_{ch,min}}{x_p} \quad 4.3.14$$

Für alle Berechnungen wurde der Primärpartikeldurchmesser $x_p = 1$ gesetzt.

4.3.2 Simulationsergebnisse

4.3.2.1 Eigenschaften fraktaler Aggregate vor dem Gelpunkt

Zunächst sollen die wichtigsten strukturellen Eigenschaften fraktaler Aggregate anhand von Beispielaggregaten aus den Fällen 4 und 5 diskutiert werden. Danach wird schwerpunktmäßig auf die Fälle 1 bis 4, d.h. die Cluster-Cluster Aggregation eingegangen.

a) Vergleich der Fälle 4 und 5

In Bild 4.3.6 sind Beispiele für verschiedene Aggregatstrukturen dargestellt.

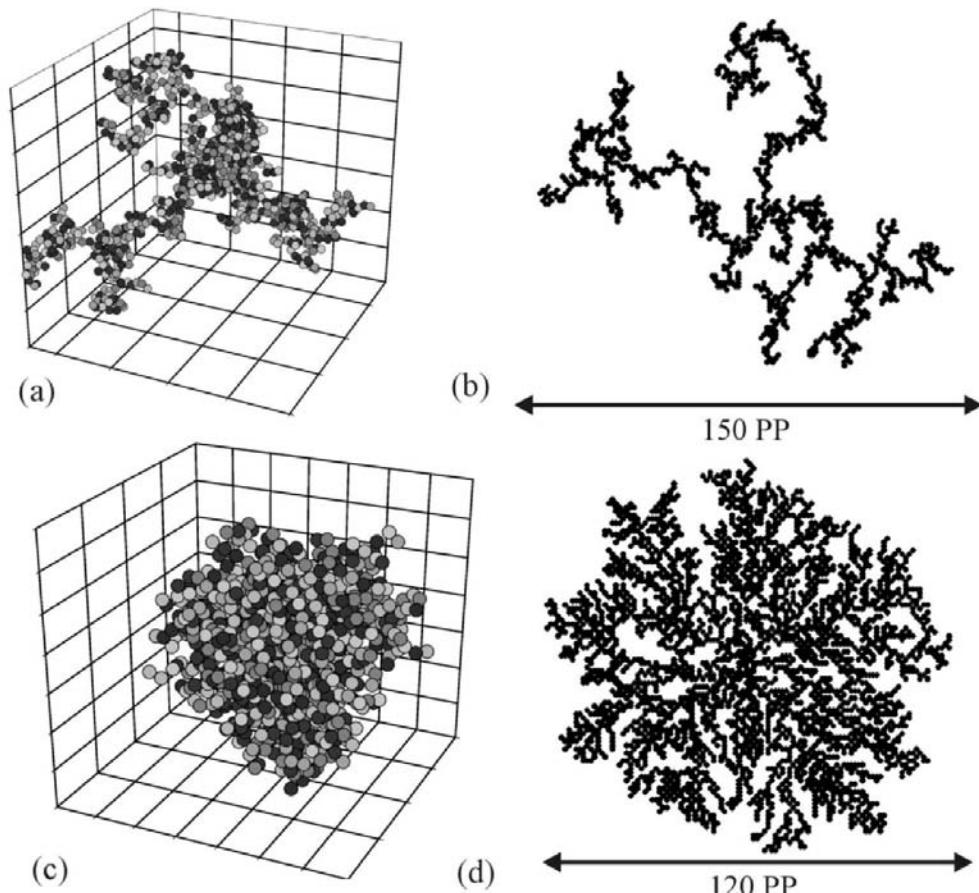


Bild 4.3.6 Beispielstrukturen für einige berechnete Cluster, jeweils bestehend aus 1000 Primärpartikeln: (a) und (b) aus Fall 4 mit $d_f^{(g)} = 1,76$ und $d_f^{(c)} = 1,60$; (c) und (d) aus Fall 5 mit $d_f^{(g)} = 2,19$ und $d_f^{(c)} = 1,92$

Wachsen die Aggregate entsprechend Fall 5 nur durch die Anlagerung von Primärpartikeln (Bild 4.3.6c und d), so bilden sich kompakte Strukturen mit einer fraktalen Dimension von 2,19 für den dreidimensionalen Fall aus. Während im dreidimensionalen Fall diese Struktur sehr dicht erscheint, lässt sich jedoch aus der zweidimensionalen Projektion (Bild 4.3.6d) erkennen, dass durchaus poröse Bereiche auftreten. Sehr schön ist auch die Selbstähnlichkeit einzelner Clusterbereiche zu erkennen. Lässt man die Partikel allerdings nach Fall 4 aggregieren

ren, also nach der Aggregationskinetik, wie sie von SMOLUCHOWSKI (1917) hergeleitet wurde, so entstehen weitaus offenere Aggregate mit einer fraktalen Dimension von 1,76 (Bild 4.3.6a). Jedoch sind auch kompakte Bereiche auszumachen, wie sie in Bild 4.3.6c auftreten. Begründbar ist dieses Phänomen mit dem Verhalten der Aggregationskonstante β , die einen maximalen Wert für die Kollision von kleinen und großen Clustern annimmt. Kleine Cluster diffundieren einerseits schneller, große Cluster haben aber einen größeren Stoßquerschnitt, so dass eine erfolgreiche Aggregation zwischen diesen beiden Gruppen am wahrscheinlichsten ist und sich einzelne Primärpartikel an den Cluster anlagern. Zum quantitativen Vergleich der in Bild 4.3.6 dargestellten Strukturen sind die Kontaktstellenanzahlverteilungen in Bild 4.3.7 gezeigt.

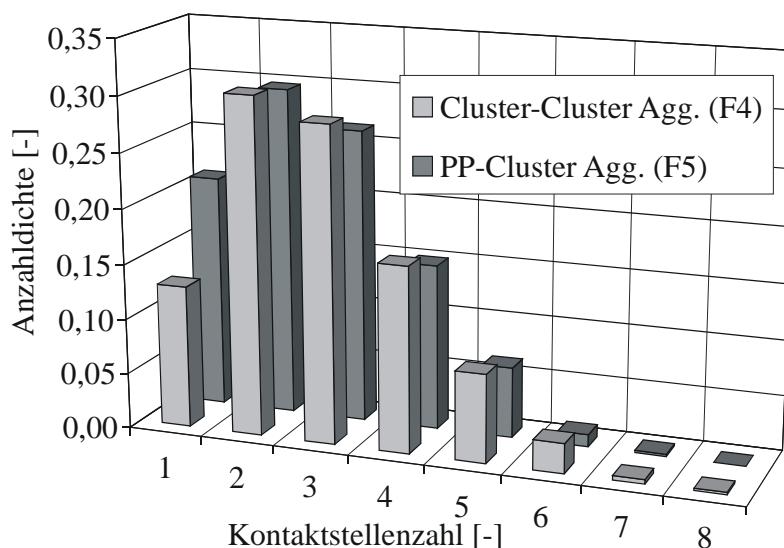


Bild 4.3.7 Kontaktstellenanzahlverteilung für die dreidimensionalen Beispielaggregate aus Bild 4.2.3 (Medianwerte: 2,23 für Fall 4 und 1,97 für Fall 5; Standardabweichungen: 1,43 für Fall 4 und 1,38 für Fall 5)

Auffällig ist vor allem, dass sich für die kompakte Struktur berechnet nach Fall 5 ein großer Anteil an Partikeln mit nur einer Kontaktstelle ergibt, was auch zu einem geringeren Medianwert von 1,97 verglichen mit 2,23 für Fall 4 führt. Dieses Ergebnis ist auf die Existenz von vielen kleinen Partikelketten zurückzuführen, an deren Ende die Primärpartikel mit nur dieser einen Kontaktstelle sitzen, was auch anhand der zweidimensionalen Darstellung in Bild 4.3.7 ersichtlich ist. Insgesamt ergeben sich nur geringe Unterschiede zwischen den beiden Strukturen, was nicht unbedingt zu erwarten ist. Aufgrund der sehr unterschiedlichen Morphologie der Aggregate wäre bei der kompakteren Struktur aus Fall 5 eine größere Anzahl an Primärpartikeln mit mehreren Kontaktstellen als bei der Struktur aus Fall 4 zu erwarten. Der kompaktere Cluster ist jedoch aus vielen Partikelketten aufgebaut, die sich dicht zusammendrängen, wie Bild 4.3.6 zeigt. Für beide Strukturen sind nur sehr wenige Primärpartikel mit 7 oder 8 Kontaktstellen vorhanden. Partikel mit mehr als 8 nächsten Nachbarn treten gar nicht auf.

Die Partikelkorrelationsfunktionen und die Strukturfaktoren für die beiden Aggregate sind in Bild 4.3.8 dargestellt. Der unterschiedlich schnelle Abfall der Partikelkorrelationsfunktionen resultiert aus den Kollisionsdurchmessern. Bei dem Aggregat erzeugt nach Fall 5 ergeben sich

bei gleichen Abständen höhere Feststoffdichten. Zudem ist der selbstähnliche Bereich deutlich weniger ausgeprägt. Aus der Partikelkorrelationsfunktion für den Cluster aus Fall 4 wird ersichtlich, dass sich eine Einteilung in einen Kernbereich, einen fraktalen Bereich und einen Übergangsbereich vornehmen lässt. Der kleinere fraktale Bereich des Clusters aus Fall 5 spiegelt sich auch im zugehörigen Strukturfaktor wider. Hier zeigt sich aufgrund der größeren fraktalen Dimension auch ein schnellerer Abfall verglichen mit dem Strukturfaktor des Aggregates aus Fall 4. Die gleiche Lage des Bragg-Peaks bei hohen k -Werten ist auf die identische Primärpartikelgröße zurückzuführen.

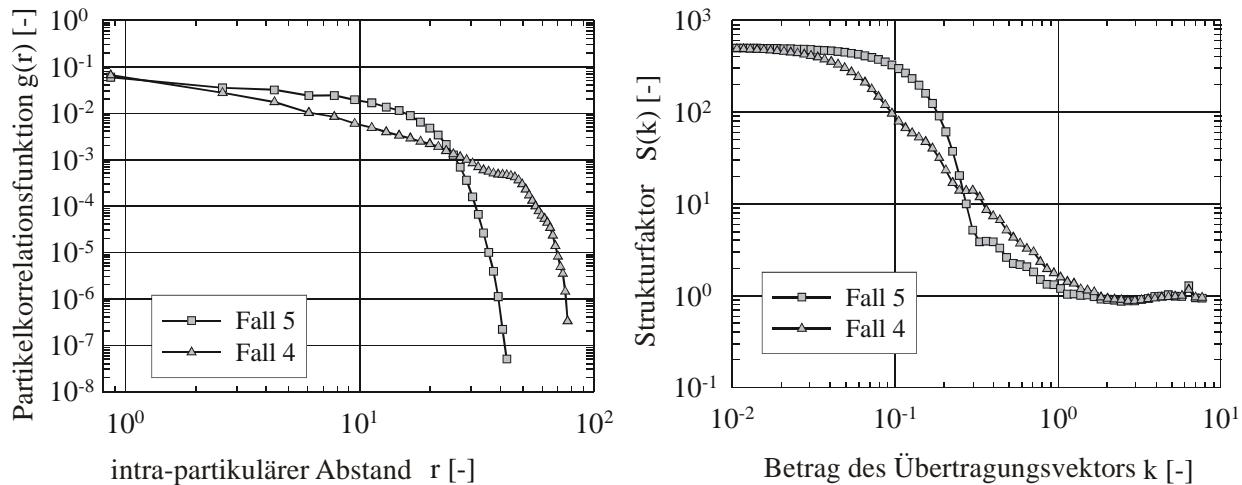


Bild 4.3.8 (a) Partikelkorrelationsfunktion und (b) Strukturfaktor für die Beispielcluster mit 1000 Primärpartikeln (Fall 4 und Fall 5)

Die Partikelkorrelationsfunktionen und die Strukturfaktoren werden noch eingehender im nächsten Abschnitt diskutiert.

Die Vernetzungsdichtefunktion und die Vernetzungssummenfunktion für die beiden Beispielaggregate aus Bild 4.3.6 finden sich in Bild 4.3.9. Da beide Aggregate unterschiedliche Durchmesser haben, ist ein Vergleich nur sinnvoll, wenn die chemischen Abstände auf den Kollisionsdurchmesser, d.h. den größten geometrischen Abstand im Cluster bezogen werden. Eine schneller Abfall der Vernetzungsdichtefunktion bedeutet eine größere Vernetzung, da viele Primärpartikel im Aggregat auf kürzeren chemischen Wegen erreichbar sind. Für das Aggregat aus Fall 5 bedeutet dies eine relativ starke Vernetzung der einzelnen Partikelketten, verglichen mit dem Cluster aus Fall 4, der eine sehr breite Verteilung aufweist. Hier müssen lange chemische Wege zurückgelegt werden, um die einzelnen Primärpartikel zu erreichen.

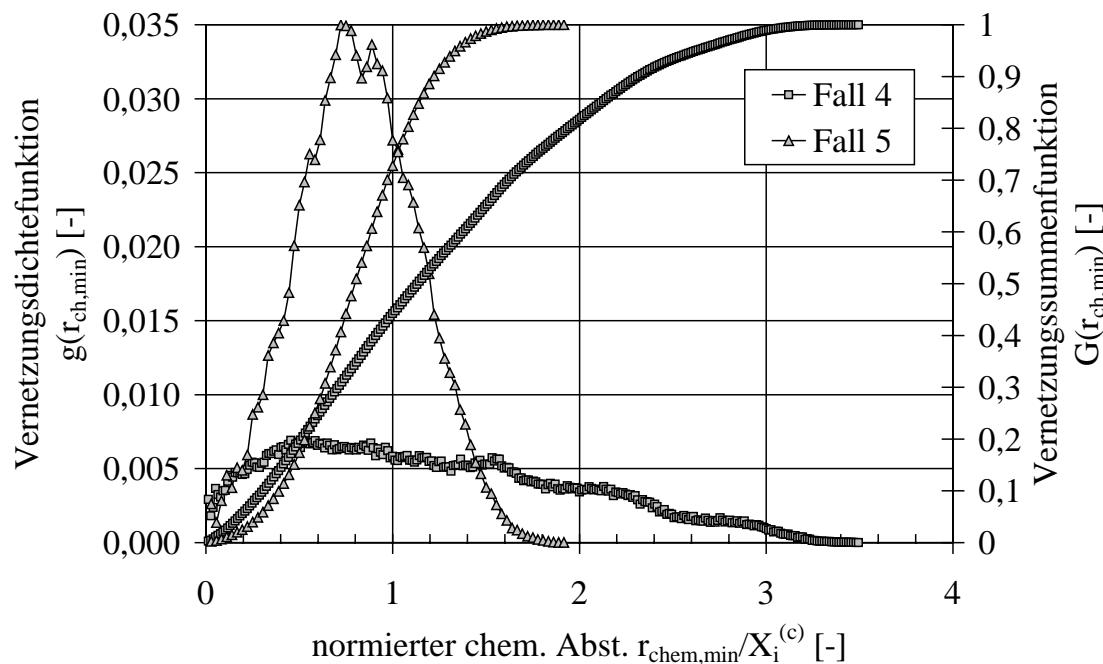


Bild 4.3.9 Vernetzungsdichtheitfunktion und Vernetzungssummenfunktion für die Beispielcluster aus Bild 4.3.6; die Normierung des chemischen Abstands erfolgte mit dem Kollisionsdurchmesser der beiden Aggregate

Das Diagramm in Bild 4.3.10 wurde erstellt, indem die chemischen Wege bei bestimmten geometrischen Abständen gezählt und bei diesen Werten entsprechend gemittelt wurden. Der chemische Abstand wurde wieder mit dem Kollisionsdurchmesser normiert. Dargestellt ist $\langle r_{\text{ch,min}} \rangle / X_i^{(c)}$ als Funktion des normierten intrapartikulären Abstands $r / X_i^{(c)}$.

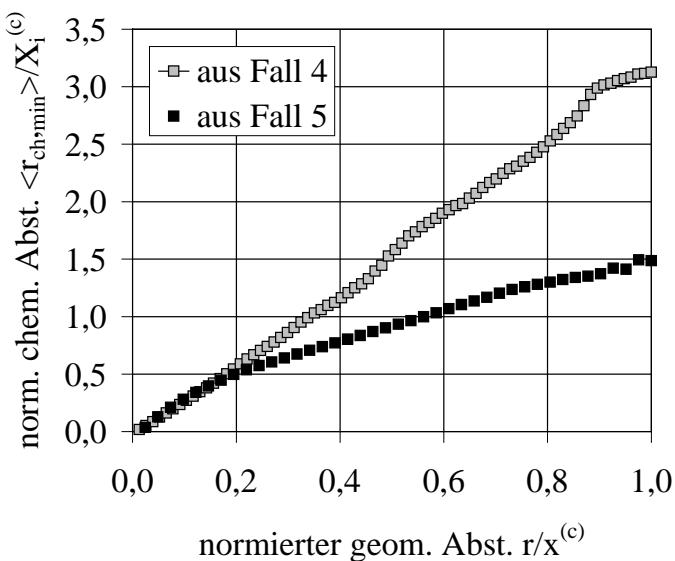


Bild 4.3.10 Normierter chem. Abstand als Funktion des normierten euklidischen Abstands für die Beispielcluster aus Bild 4.3.6 (Fall 4 und Fall 5).

Für kleine geometrische Abstände haben beide Funktionen bis ca. 0,2 einen fast identischen Verlauf. Danach knickt die Kurve für Fall 5 ab. Der langsamere Anstieg bedeutet, dass zum Erreichen eines bestimmten Punktes im Aggregat geringere chemische Wege benötigt werden als für das Aggregat aus Fall 4.

b) Einfluss der Partikelgröße und Vergleich der Fälle 1 bis 4

Die Partikelkorrelationsfunktionen für Aggregate mit einer unterschiedlichen Anzahl an Primärpartikeln sind exemplarisch für Fall 4 in Bild 4.3.11 gezeigt.

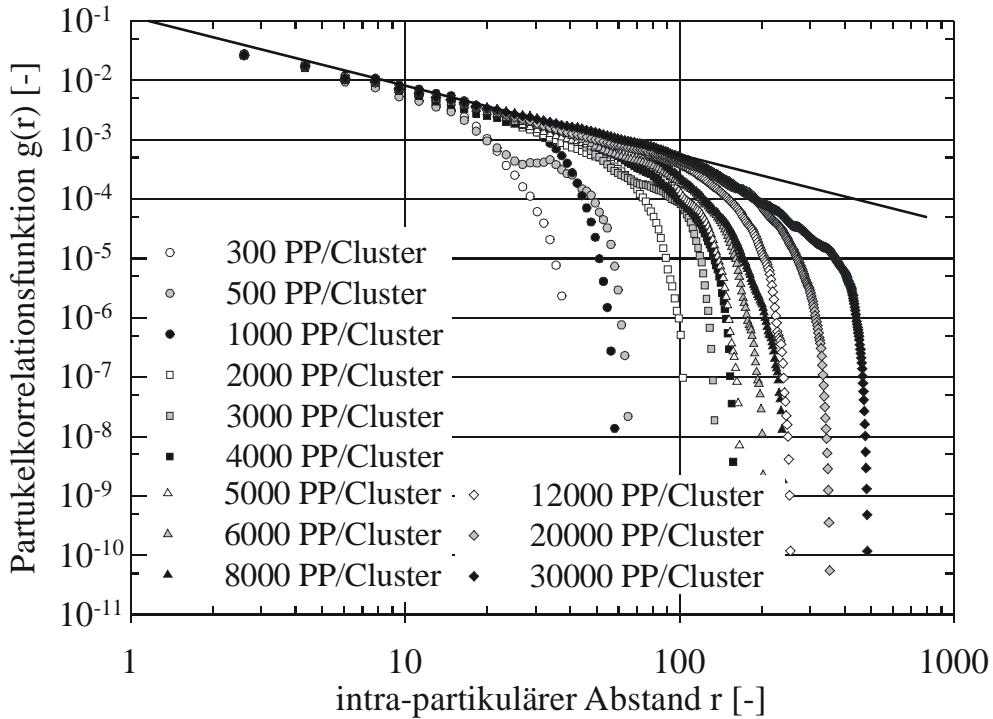


Bild 4.3.11 Partikelkorrelationsfunktionen berechnet für verschiedene Aggregatgrößen für Cluster entstanden nach Fall 4

Aufgetragen ist die Partikelkorrelationsfunktion berechnet nach dem beschriebenen Verfahren als Funktion einer mit dem Primärpartikeldurchmesser normierten intra-partikulären Länge. Aus diesen Daten lassen sich einige wertvolle Rückschlüsse über die radiale Feststoffverteilung ziehen. Alle Aggregate haben einen kleinen dichten Kernbereich, gefolgt von einem selbst-ähnlichen Bereich, der sich an eine Potenzfunktion anpassen lässt mit $g(r) \propto r^{d_f^{(g)}-3}$. Mit einem Wert für die fraktale Dimension von 1,78 ergibt sich die eingezeichnete Gerade in Bild 4.3.11. An diesen selbstähnlichen Teil schließt sich der Übergangsbereich an, der beschreibt wie sich die Feststoffdichte im Grenzbereich zu der Flüssigkeit verhält. Während der Kern- und der Übergangsbereich sich nur wenig für Aggregate unterschiedlicher Größe unterscheiden, wächst der selbstähnliche intermediäre Teil mit zunehmender Clustermasse. Weiterhin zeigen die Partikelkorrelationsfunktionen in einigen Bereichen unregelmäßige Abschnitte, was besonders bei dem Cluster mit 500 Primärpartikeln ersichtlich ist. Möglicherweise resultieren diese Abschnitte aus dichten Bereichen in den äußeren Regionen des Aggregates, die sich aus der Kollision zwischen zwei dichten Strukturen mit sehr porösen äußeren Bereichen ergeben haben.

Für eine vollständige analytische Beschreibung wird neben einer Potenzfunktion für den fraktalen Bereich noch ein Ausdruck für den Übergangsbereich benötigt. In der Literatur (zum

Beispiel CAI, 1995) findet sich eine Vielzahl von Ansätzen, um diesen Teil des Clusters zu erfassen. In vielen Fällen werden dafür Gleichungen mit Exponentialfunktionen verwendet, die jedoch für dieses Modell keine befriedigenden Ergebnisse liefern konnten und auch oftmals zahlreiche freie Anpassungsparameter enthalten. Bei der Auftragung der Partikelkorrelationsfunktion für den äußeren Clusterbereich multipliziert mit dem Kollisionsdurchmesser als Funktion eines mit dem Kollisionsdurchmesser entdimensionierten intra-partikulären Abstandes ergibt sich Bild 4.3.12.

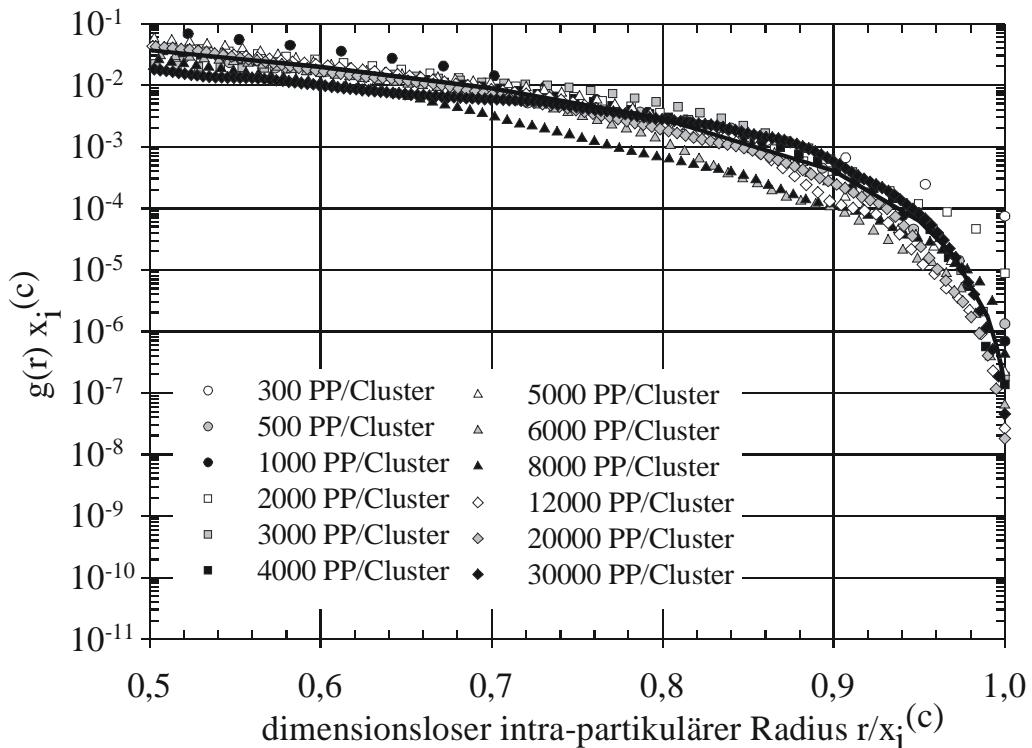


Bild 4.3.12 Übergangsbereiche als Funktion eines dimensionslosen intra-partikulären Radius, durchgezogene Linie: Anpassung an Gleichung 4.3.15

Abgesehen von einigen statistisch bedingten Unregelmäßigkeiten, die unabhängig von der Clustergröße sind, zeigt sich, dass sich die Partikelkorrelationsfunktion im Übergangsbereich durch eine einzige empirische Funktion approximieren lässt (durchgezogene Linie in Bild 4.3.12). Der mathematische Ausdruck für diese Funktion ist

$$g(r) = \frac{X_{i0}^{(c)}}{X_i^{(c)}} \left(1 + \frac{r}{8 \cdot X_i^{(c)}} \right) \left(1 - \frac{r}{8 \cdot X_i^{(c)}} \right)^3 \quad 4.3.15$$

Ein Vorteil dieser Beziehung ist, dass sie nur einen Anpassungsparameter $X_{i0}^{(c)}$ enthält und sonst nur den Kollisionsdurchmesser des entsprechenden Aggregates. Für die ballistische Cluster-Cluster Aggregation ist dieser Parameter unabhängig von der Aggregationswahrscheinlichkeit der Fälle 1 bis 4 und ergibt sich zu $0,14 \pm 0,02$. Für den Fall 5 beträgt der Wert 0,62.

Das Streuverhalten der Aggregate wird durch die Fouriertransformation der Partikelkorrelationsfunktion, den Strukturfaktor beschrieben. Für die Aggregate unterschiedlicher Größe berechnet nach Fall 4 wurde der Strukturfaktor bei einem vorgegebenen Betrag des Übertragungsvektors berechnet. Die Ergebnisse sind in Bild 4.3.13 dargestellt.

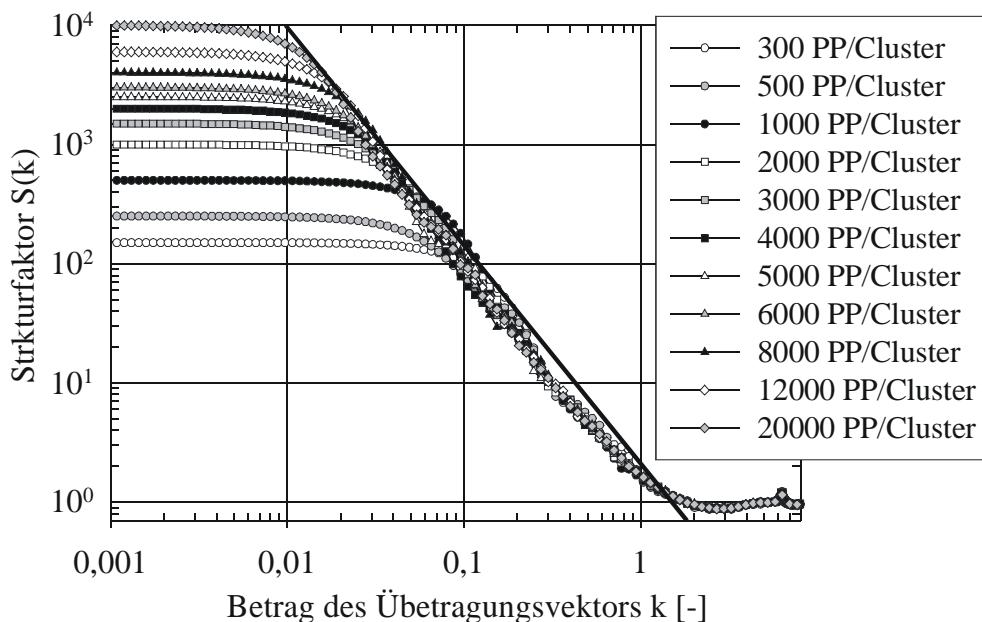


Bild 4.3.13 Strukturfaktoren für Aggregate unterschiedlicher Größe; Cluster berechnet nach Fall 4

Im Porod-Bereich zeigen alle Aggregate wieder abgesehen von ein paar statistischen Schwankungen, ein selbstähnliches Verhalten. Die eingezeichnete durchgezogene Linie hat in dieser doppeltlogarithmischen Darstellung die Steigung $-d_f^{(g)}$. Aus der Krümmung des Kurvenverlaufs im Guinierbereich kann der Trägheitsdurchmesser des Aggregates berechnet werden. Für große Werte des Übertragungsvektors zeigt sich der Bragg-Bereich, angedeutet durch einen kleinen Peak bei $k = 6$. Für kleine k -Werte ist der Strukturfaktor konstant, weil keine Aggregatverteilung vorliegt, sondern die Berechnung für jeden Cluster separat durchgeführt wurde. Mit zunehmender Clustergröße steigt auch der Wert des Strukturfaktors für den Bereich dieser kleinen k -Werte. Gleichzeitig erstreckt sich, ähnlich wie bei der Partikelkorrelationsfunktion, der selbstähnliche Bereich für größere Cluster auch über einen größeren Wertebereich des Betrags des Übertragungsvektors.

Allgemein kann durch die Berechnung des Kollisionsdurchmessers, des Trägheitsdurchmessers und des hydrodynamischen Durchmessers ein kolloidales System in bezug auf die Aggregatgröße ausreichend charakterisiert werden. Die einzelnen Durchmesserverhältnisse sind in Bild 4.3.14 dargestellt.

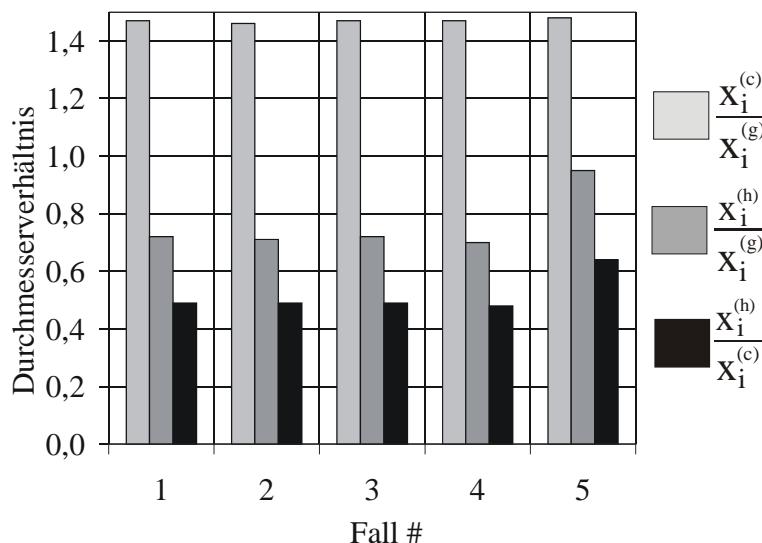


Bild 4.3.14 Verhältnisse verschiedener Durchmesser mit denen kolloidale Lösungen charakterisiert werden können

Ein wichtiges Ergebnis ist, dass die Durchmesserverhältnisse unabhängig von der Aggregationswahrscheinlichkeit für den Cluster-Cluster Aggregationsmechanismus ohne Restriktionen, also für die Fälle eins bis vier sind. Der Kollisionsdurchmesser ist etwa 1,5 mal so groß wie der Trägheitsdurchmesser. Das Verhältnis zwischen hydrodynamischem Durchmesser und Trägheitsdurchmesser beträgt etwa 0,7, während der hydrodynamische Durchmesser aber nur halb so groß ist wie der Kollisionsdurchmesser. Das letzte Ergebnis bedeutet, dass aus den Daten der dynamischen Lichtstreuung charakterisierte Partikel tatsächlich doppelt so groß sind, wenn man den Durchmesser einer Kugel zugrunde legt, in die diese Partikel gerade hineinpassen. Während das Verhältnis zwischen Kollisionsdurchmesser und Trägheitsdurchmesser für Fall 5 (Primärpartikel-Cluster-Aggregation) identisch mit den anderen Fällen eins bis vier ist, so sind die Werte von hydrodynamischem und Trägheitsdurchmesser fast gleich. Der Wert für den hydrodynamischen Durchmesser beträgt etwa 65 % des Wertes des Kollisionsdurchmessers.

Im allgemeinen wird die fraktale Dimension mit der Annahme des Vorfaktors $k_f = 1$ aus Gleichung 3.2.1 berechnet. Ein Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass die Strukturinformation aus jedem einzelnen Cluster erhältlich ist. Um jedoch Werte für die fraktale Dimension und den Vorfaktor simultan zu erhalten, müssen Cluster verschiedener Größen berechnet werden. In Bild 4.3.15 ist der Aggregatdurchmesser als Funktion der Anzahl der Primärpartikel bzw. der Clustermasse im Aggregat aufgetragen.

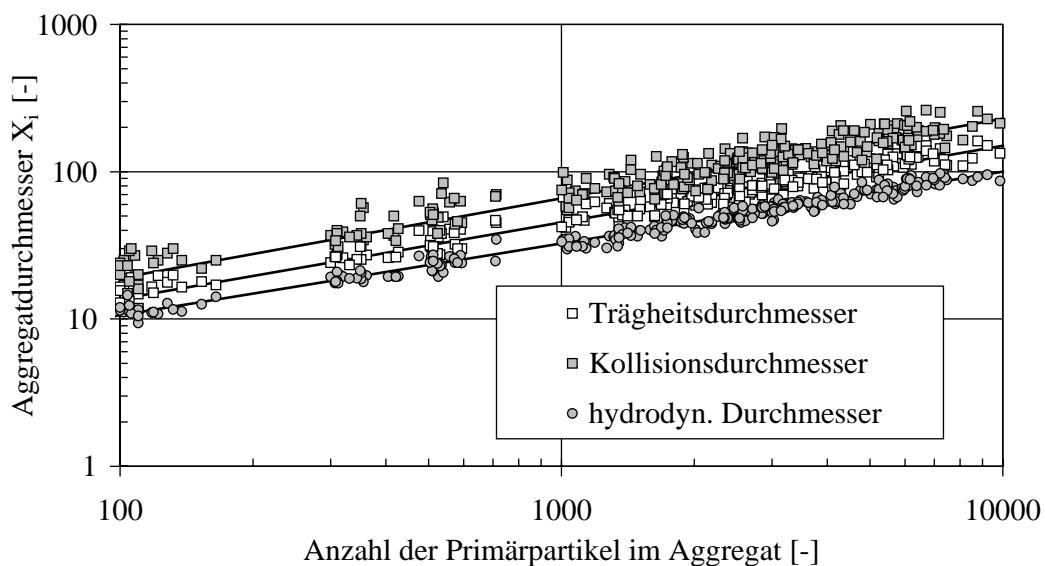


Bild 4.3.15 Aggregatdurchmesser als Funktion der Anzahl der Primärpartikel im Aggregat zur Berechnung des Vorfaktors und der fraktalen Dimension; Daten berechnet nach Fall 4

Die durchgezogenen Linien sind die Anpassung der Daten an Gleichung 3.2.1 für verschiedene Durchmesser. Da die Simulationsrechnungen auf einem statistischen Prozess basieren, zeigt sich auch eine entsprechende Streuung der einzelnen Punkte. Insbesondere für größere Partikel wurden Simulationsrechnungen durchgeführt, da hier ein großer selbstähnlicher Bereich zu erwarten ist. Die aus diesen Berechnungen resultierenden strukturellen Eigenschaften der Aggregate für die verschiedenen Aggregationswahrscheinlichkeiten sind zusammenfassend in Tabelle 4.3.2 dargestellt.

Da sich der Vorfaktor für $n = 1$ berechnet, kann dieser auch als ein Faktor betrachtet werden, um den sich der Primärpartikeldurchmesser theoretisch erhöht oder erniedrigt. Wird $x_p = 1$ gesetzt, wie es bei allen Berechnungen der Fall ist, so kann k_f auch als ein theoretischer Primärpartikeldurchmesser interpretiert werden. Für die Cluster-Cluster Aggregationsmechanismen, d.h. die Fälle eins bis vier unterscheiden sich die Ergebnisse nur unwesentlich. Betrachtet man die einzelnen Durchmesser für einen beliebigen dieser Fälle, so zeigt sich, dass für den hydrodynamischen Durchmesser die fraktalen Dimensionen die geringsten Unterschiede aufweisen, da sich Werte für den Vorfaktor in dem Bereich eins ergeben. Große Unterschiede zwischen den fraktalen Dimensionen sind bei dem Kollisionsdurchmesser anzutreffen, da hier der Vorfaktor mit 1,5 sich stärker von eins unterscheidet. Für $k_f = 1$ wurde daher eine fraktale Dimension von 1,62 berechnet, während sich ein Wert nach Anpassung an Gleichung 3.2.1 von 1,76 ergibt. Für den Trägheitsdurchmesser beträgt die fraktale Dimension entsprechend 1,86 und 1,79 für $k_f = 1$. Ein vollständig anderes Bild zeigt sich bei der Betrachtung des Falls 5. Für alle Durchmesser ergeben sich große Unterschiede der fraktalen Dimension bei einem Vorfaktor von 1 und der Berechnung aus Gleichung 3.2.1.

Tabelle 4.3.2 Strukturelle Eigenschaften der Aggregate für die verschiedenen Aggregationswahrscheinlichkeiten (Fälle 1 bis 5)

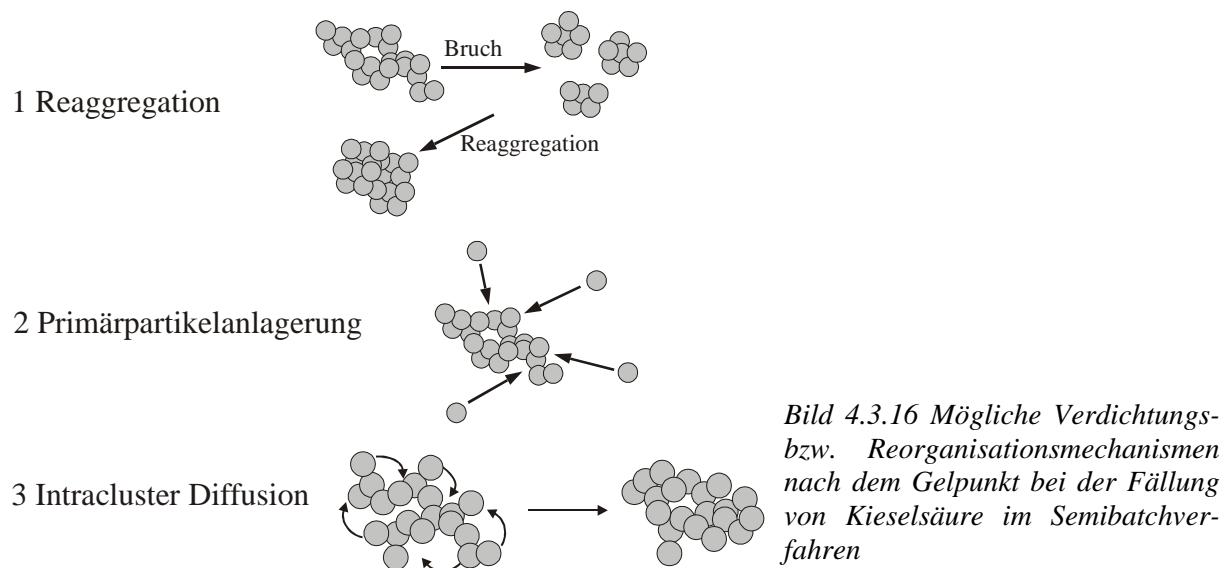
Fall		Trägheit (g)	Kollision (c)	Hydrodyn. (h)
1 gleiche Wahrscheinlichkeiten	$d_f (k_f = 1)$	1,79	1,62	1,97
	d_f , Steigung	1,85	1,76	2,04
	k_f	1,18	1,46	1,15
2 Diffusion	$d_f (k_f = 1)$	1,79	1,63	1,98
	d_f , Steigung	1,84	1,74	1,99
	k_f	1,16	1,37	1,07
3 Reaktions-limitierung	$d_f (k_f = 1)$	1,79	1,62	1,98
	d_f , Steigung	1,87	1,76	2,03
	k_f	1,20	1,44	1,13
4 Smoluchowski	$d_f (k_f = 1)$	1,79	1,60	1,98
	d_f , Steigung	1,87	1,79	2,03
	k_f	1,24	1,57	1,12
5 SC-Aggregation	$d_f (k_f = 1)$	2,08	1,82	2,14
	d_f , Steigung	2,58	2,36	2,78
	k_f	1,65	2,04	1,86

Der größte Unterschied ist bei dem hydrodynamischen Durchmesser und der kleinste bei dem Trägheitsdurchmesser anzutreffen.

4.3.2.2 Reorganisation und Verdichtung nach dem Gelpunkt

Die experimentellen Daten konnten insbesondere bei dem Stoffsystem Siliziumdioxid belegen, dass nach dem Gelpunkt eine Reorganisation bzw. eine Verdichtung der Gelcluster auftritt. Aus diesen Daten wird jedoch nicht ersichtlich, welche Mechanismen die Basis für diese Prozesse bilden. Denkbar wären bei dem untersuchten Semibatchprozess drei Mechanismen für die Bildung dichter Aggregate nach dem Gelpunkt (Bild 4.3.16).

Bei der ersten Möglichkeit reaggregieren die entstandenen Gelfragmente wieder solange bis sich ein stabiles Aggregat gebildet hat, welches nicht mehr durch die im Scherfeld auftretenden Kräfte aufgebrochen werden kann. Es wird davon ausgegangen, dass der neu gebildete Cluster seine Stabilität durch eine höhere Anzahl an Kontaktstellen der Primärpartikel im Aggregat erlangt. Für unterschiedliche mechanische Energieeinträge würden sich demnach auch verschiedene Aggregatgrößen bzw. Clusterdichten ergeben. Eine weitere Möglichkeit der Ausbildung von dichteren Aggregaten besteht in der Anlagerung von Primärpartikeln in den porösen Außenbereichen der Cluster, also im Übergangsbereich. Die existierenden großen Cluster fangen aufgrund ihres hohen Stoßquerschnitts die durch die Zuführung der Reaktanden neu gebildeten Primärpartikel auf, so dass eine Aggregation nur zwischen Primärpartikeln als unwahrscheinlich gilt.



Bei dem dritten Fall wird von einer Selbstorganisation der Primärpartikeln im Cluster durch Diffusionsvorgänge ausgegangen. Hierbei bildet eine reversible Aggregation durch schwache Bindungskräfte die Grundlage. Die Primärpartikel sind in ihren Positionen noch nicht durch kovalente Bindungen oder die Monomeranlagerung in den Zwickelbereichen gefestigt und können sich im Cluster noch frei bewegen. Die treibende Kraft ist neben der Stabilität des Clusters gegen Scherkräfte auch die Verminderung der Oberfläche. Nachfolgend sollen Ergebnisse der Simulationsrechnungen zu den drei vorgestellten Mechanismen diskutiert werden und anhand eines Vergleichs mit experimentellen Daten soll ein möglicher Mechanismus identifiziert werden.

4.3.2.2.1 Verdichtung durch Reaggregation (Fall 6)

Die Verdichtung durch Reaggregation wurde realisiert, indem schon vor dem eigentlichen Kollisionsvorgang sich die Cluster so angeordnet haben müssen, dass sie eine vorgegebene Anzahl an Kontaktstellen erfüllen können. Für die Simulationsrechnungen wurde eine Clustermindestgröße von 10 Primärpartikeln/Aggregat festgelegt, ab der diese Restriktion gültig ist. Für diesen Wert konnte gerade noch eine ausreichende Anzahl an Ergebnissen mit den verfügbaren Rechnerkapazitäten produziert werden. In realen Systemen sinkt vor allem die Wahrscheinlichkeit der entsprechenden Clusterorientierung mit steigender Anzahl der Kontaktstellen. Während eine Zahl von zwei oder drei Kontaktstellen durchaus noch auftreten kann, wird eine größere Zahl eher als unrealistisch angenommen. Für die Berechnungen ist die Kontaktstellenzahl unabhängig von der Aggregatgröße. Die Simulationsrechnungen wurden unterbrochen wenn eine Clustergröße von 3000 Primärpartikeln/Aggregat erzielt wurde. Die Ergebnisse sind in Bild 4.3.17 dargestellt. Aufgetragen ist die fraktale Dimension berechnet aus den verschiedenen Durchmessern und für variable Vorfaktoren als Funktion der Kontaktstellenzahl.

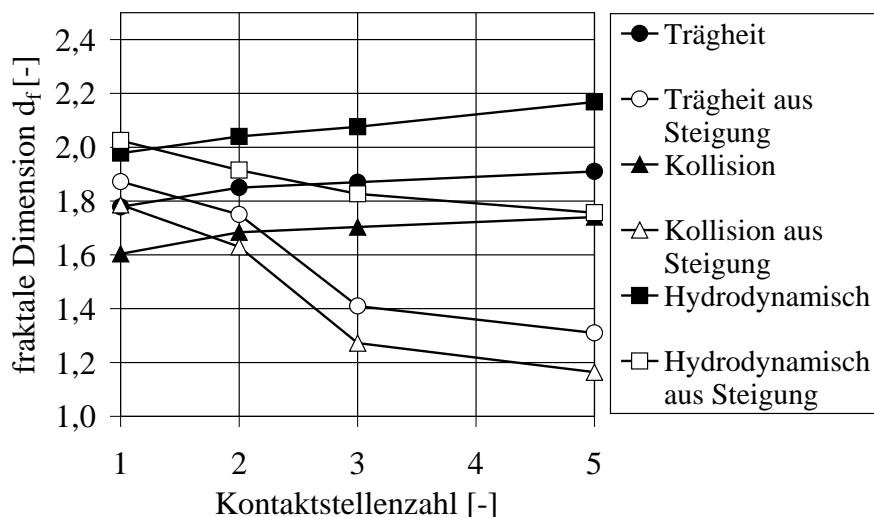


Bild 4.3.17 Fraktale Dimension berechnet aus den verschiedenen Durchmessern und variablen Vorfaktoren als Funktion der Kontaktstellenzahl

Unter der Annahme von $k_f = 1$ ergibt sich für alle fraktale Dimensionen $d_f^{(\alpha)}$ ein Anstieg mit zunehmender Zahl der Kontaktstellen. Für die fraktale Dimension berechnet aus dem Trägheitsdurchmesser zum Beispiel steigt der Wert von 1,79 für eine Kontaktstelle, also ohne Restriktionen bei dem Kollisionsvorgang, auf 1,91 für fünf Kontaktstellen an. Entsprechend ist eine Zunahme von 1,61 auf 1,71 zu verzeichnen, wenn die Kollisionseigenschaften betrachtet werden. Ein vollständig anderes Bild ergibt sich bei variablen Vorfaktoren. Hier sinkt die fraktale Dimension mit zunehmender Anzahl an Kontaktstellen, wobei der Abfall für den Kollisionsdurchmesser und den Trägheitsdurchmesser besonders ausgeprägt ist. Dieses Ergebnis ist auf die Abnahme des Vorfaktors von 1,24 für den Trägheitsdurchmesser für eine Kontaktstelle auf 0,7 für 5 Kontaktstellen zurückzuführen. Die scheinbare Primärpartikelgröße sinkt also mit zunehmender Kontaktstellenzahl. Beachtet werden muss allerdings, dass Aggregate mit dichteren Regionen entstanden durch eine höhere Kontaktstellenzahl bei dem Kollisionsvorgang streng genommen nicht mehr selbstähnlich sind, da sich abhängig vom Maßstab unterschiedliche Morphologien ergeben und somit die Definition für ein fraktales Aggregat nicht mehr erfüllt ist. Insgesamt kann mit einer höheren Kontaktstellenzahl jedoch nicht der experimentelle Wert von 2,41 erreicht werden. Ein wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen ist daher, dass eine Reaggregation mit einer größeren Anzahl an Kontaktstellen nicht ausschließlich für eine Strukturverdichtung nach dem Gelpunkt verantwortlich sein kann.

4.3.2.2.2 Primärpartikelanlagerung

Bei der Kollision von einzelnen Primärpartikeln mit bereits bestehenden größeren Aggregaten, können sich diese in die Außenbereiche einlagern und diese verdichten, wie folgendes Bild zeigt (Bild 4.3.18). Für eine bessere Visualisierung wurde die zweidimensionale Darstellung gewählt.

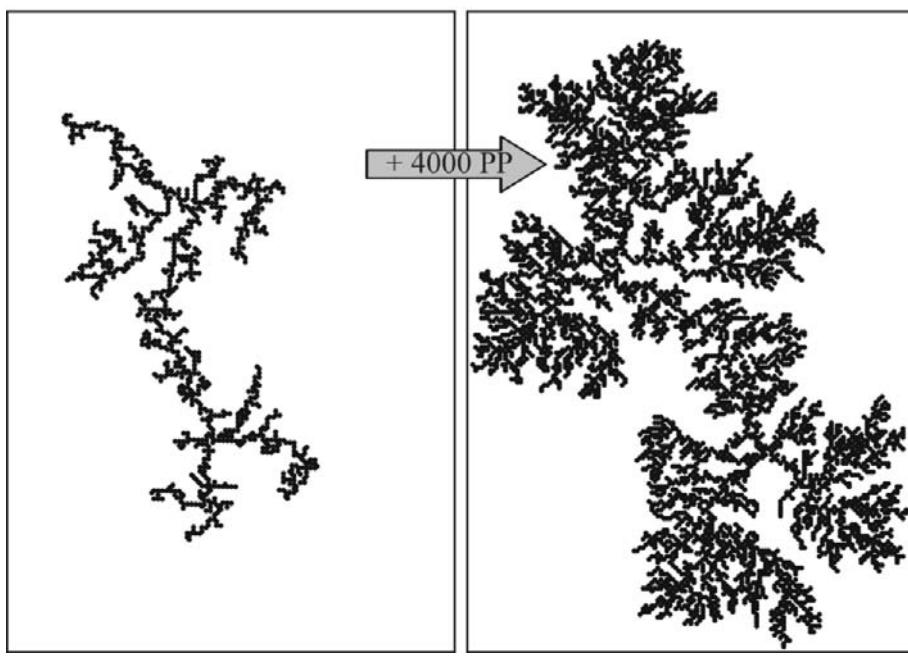


Bild 4.3.18
Verdichtungs-
mechanismus 2:
Aggregat berechnet aus
Fall 4 (2D, links) und
nach einer Kollision
mit 4000 Primärparti-
keln (2D, rechts)

Das linke Aggregat wurde aus einem diffusionskontrollierten Aggregationsmechanismus mit 1000 Primärpartikeln berechnet (Fall 4) und hat eine fraktale Dimension von $d_f^{(c)} = 1,66$. Nach der Anlagerung von 4000 Primärpartikeln erhöht sich die fraktale Dimension auf 1,92. Die äußeren Bereiche dieses Aggregates zeigen eine Ähnlichkeit mit Strukturen, die sich nach Fall 5 ergeben, während die Kernbereiche noch die Strukturen nach einer Cluster-Cluster Aggregation aufweisen. Diese Regionen waren nicht zugänglich für die linear auftreffenden Primärpartikel, da sie bei den Kollisionsvorgängen durch äußere Bereiche abgeschirmt wurden. Simulationsergebnisse wurden entsprechend einer Massenbilanz mit einem Standardversuch verglichen. Dazu wurde angenommen, dass die existierenden Cluster nach dem Gelpunkt die Primärpartikel sofort durch ihren großen Stoßquerschnitt auffangen, so dass diese keine Zeit haben mit sich selbst zu kollidieren. Weiterhin wird von einer schnellen Bildungsrate der Primärpartikel nach Zufuhr von Reaktionsmedium ausgegangen.

Die Ergebnisse sind in Bild 4.3.19 dargestellt.

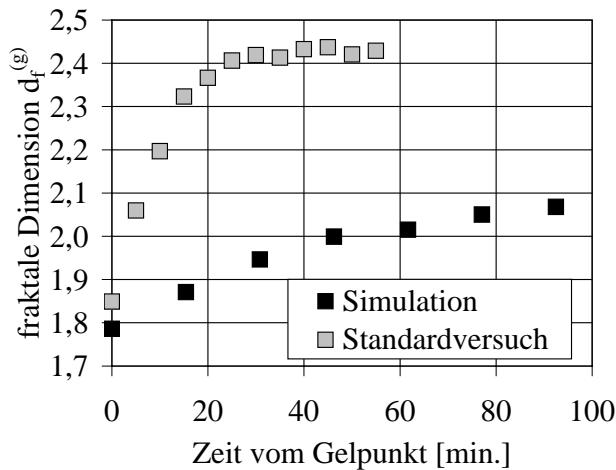


Bild 4.3.19 Fraktale Dimension als Funktion der Zeit verglichen mit einem Standardversuch (Fällung von Siliziumdioxid)

Am Gelpunkt unterscheidet sich die gemessene fraktale Dimension von dem berechneten Wert nur unwesentlich, was auch zu erwarten war, da vor dem Gelpunkt von einem reaktionslimitierten Cluster-Cluster Aggregationsmechanismus ausgegangen wurde. Die berechnete Kurve zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die experimentelle, kann aber nicht die hohen Werte für die fraktale Dimension reproduzieren. Nach einer Versuchszeit von 60 Minuten beträgt die fraktale Dimension 2,4 während sie bei der Simulationsrechnung erst etwa 2 erreicht hat. Nach der Adsorption von einer unendlichen Anzahl an Primärpartikeln würde sich nur ein Wert von etwa 2,1 ergeben.

Dieser Mechanismus kann also nicht für die Bildung der dichten Partikel wie sie im Experiment gefunden wurden, verantwortlich sein.

4.3.2.2.3 Verdichtung durch Reorganisation

Die experimentellen Daten haben gezeigt, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Partikelgröße bzw. auf die fraktale Dimension hat, was auf einen aktivierten Verdichtungsvorgang hinweist. Zudem konnte AUBERT (1985) beobachten, dass eine Verdichtung mit zunehmenden pH-Wert stark beschleunigt wird. Diese Ergebnisse bedeuten, dass Diffusionsvorgänge von Primärpartikeln in den fraktalen Aggregaten für einen Verdichtungsvorgang verantwortlich sein könnten.

Zur Modellierung dieser Diffusionsvorgänge innerhalb eines bestehenden Aggregates wurde ein separates Simulationsprogramm erstellt. Mit diesem Programm können Dateien mit den Koordinaten von Aggregaten eingelesen und verarbeitet werden. Bei der Reorganisation sind verschiedene Mechanismen denkbar, die nachfolgend diskutiert werden sollen. Die Reorganisationsmechanismen sollen immer anhand eines Beispielclusters mit 1000 Primärpartikeln verfolgt werden, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse für die verschiedenen Simulationsparameter zu gewährleisten.

a) Diffusion der Randpartikel

Bei diesem Mechanismus wird jeweils immer das vom Schwerpunkt am weitesten entfernte Partikel, bezeichnet mit Randpartikel, für einen Diffusionsvorgang ausgewählt. Nach der Auswahl darf das Primärpartikel Diffusionsbewegungen mit der Einschränkung durchführen, dass seine Zielplätze immer dichter am Schwerpunkt des Clusters liegen müssen als sein Ausgangsplatz. Die Anzahl dieser Diffusionsbewegungen des Partikels wird vorgegeben. Pro Verdichtungsschritt, d.h. also pro ausgewähltem Partikel, sind also mehrere Diffusionsschritte möglich, wobei die Vorgabe immer die maximale Anzahl an Diffusionsschritten darstellt. Wird dieser Wert bei einem Bewegungsvorgang nicht erreicht, so wird nur die mögliche Anzahl an Diffusionsschritten durchgeführt und dann das nächste Randpartikel ausgewählt, wobei der Schwerpunkt für die neue Struktur immer wieder nach jedem Verdichtungsschritt neu berechnet wird.

In Bild 4.3.20 sind Strukturen bei verschiedenen Verdichtungsschritten dargestellt. Für die Serie 1 war nur eine Diffusionsbewegung pro Verdichtungsschritt erlaubt. Die Strukturen der Serie 2 entstanden entsprechend mit 10 maximal möglichen Bewegungen pro Randpartikel. Die Bilder der Serie 1 zeigen vor allem eine Verdichtung im unteren Bereich links des Aggregates. Nach 2000 Schritten hat sich eine kugelschalenähnliche Symmetrie herausgebildet. Diese geometrische Form stellt bei diesem Verdichtungsmechanismus ein Problem dar. Wird nun ein Partikel aus diesem Bereich ausgewählt, kann es die Restriktion, dass sein nächster Zielplatz näher am Schwerpunkt liegen muss, nicht erfüllen, da sein Weg dorthin durch andere Partikel blockiert ist. Die Verdichtung endet als bereits bei einer fraktalen Dimension von 1,82 und nach 2000 Schritten. Diese Selbstblockade entsteht unter anderem deshalb, weil die exponierten Bereiche des Clusters in sehr kleinen Schritten in Richtung Zentrum wandern. Der ursprünglich offene und stark strukturierte Außenbereich eines Clusters wird dabei immer mehr verdichtet. Durch die Kugelgestalt in den äußeren Regionen wird das Innere des Clusters von der Verdichtung überhaupt nicht berührt. Diese Abschirmung kann verhindert werden, wenn eine größere Anzahl an maximalen Diffusionsschritten zugelassen wird, wie die Serie 2 mit 10 Schritten zeigt. Die Verdichtung läuft deutlich schneller ab und es können auch dichte Strukturen mit einer fraktalen Dimension von 2,4 entstehen, wie sie experimentell nachgewiesen wurden.

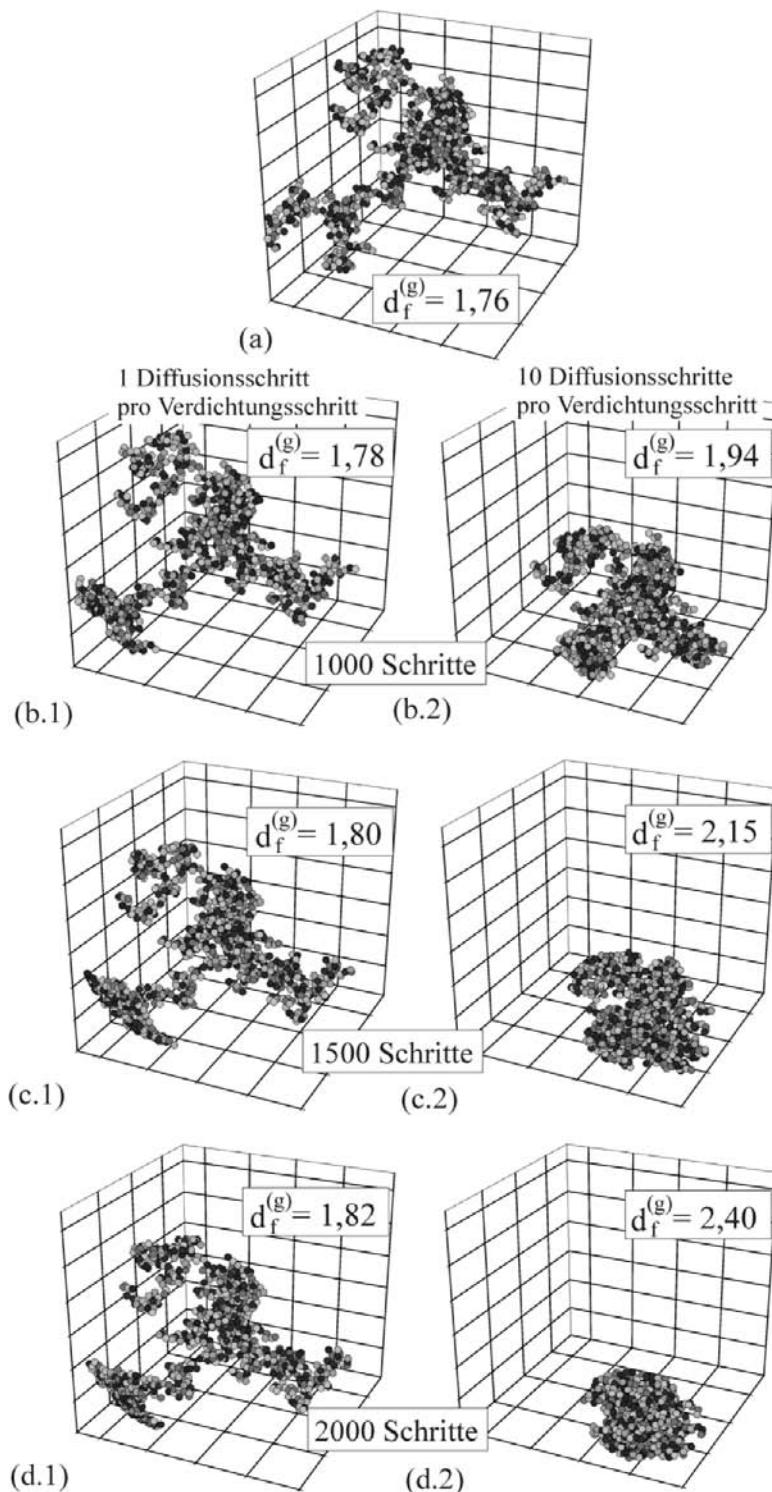


Bild 4.3.20 Aggregate aus einer Reorganisation der Randpartikel; (a) Ausgangscluster und Aggregate verdichtet mit 1 Diffusionsschritt pro Verdichtungsschritt (Serie 1) und Aggregate verdichtet durch maximal 10 Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt (Serie 2)

Nachfolgend sollen die strukturellen Eigenschaften der vier Cluster der Serie 2 (10 Diffusionsschritte/Verdichtungsschritt) eingehender diskutiert werden. Die Partikelkorrelationsfunktionen sind in Bild 4.3.21a dargestellt. Da die Partikel kleiner werden, fallen die Funktionen auch entsprechend schneller ab. Insgesamt bleiben jedoch der Kern- und der Übergangsreich in etwa gleich groß. Der für fraktale Aggregate typische lineare Bereich in der doppelt

logarithmischen Auftragung zwischen diesen beiden Regionen wird kleiner und verliert mit einer größeren Anzahl an Verdichtungsschritten zunehmend seinen linearen Charakter.

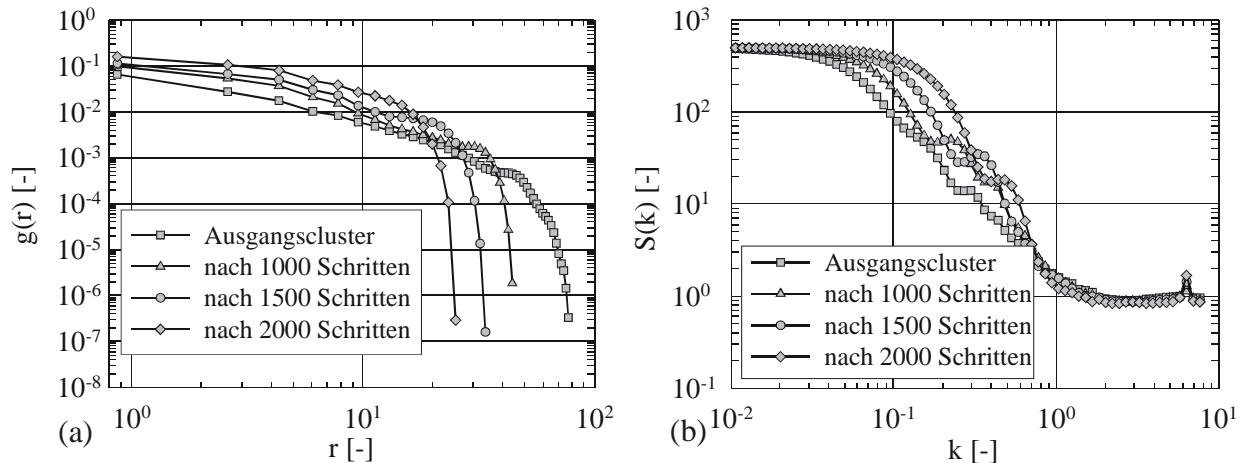


Bild 4.3.21 (a) Partikelkorrelationsfunktion und (b) Strukturfaktor zu ausgewählten Verdichtungsschritten jeweils für die Randpartikelverdichtung mit 10 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt

Dieses Ergebnis bedeutet, dass die Cluster nicht mehr fraktal sind. Um jedoch die Vergleichsmöglichkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, sollen sie dennoch als solche behandelt werden. Bei dem Aggregat nach 1500 Schritten zeigen sich wellenförmige Bereiche, die besonders auch bei dem Strukturfaktor in Bild 4.3.21b für die anderen Aggregate nach 1000 und 2000 Schritten auftreten. Ein Grund dafür sind die Entstehung von isolierten dichten Bereichen. Die Verdichtung schreitet also nicht überall im Aggregat homogen voran. Bei den Strukturfaktoren ergibt sich mit fortschreitender Verdichtung auch hier eine immer geringere Ausprägung des linearen Bereiches, sowie ein schnellerer Abfall der Funktion $S(k)$, was auf eine zunehmende fraktale Dimension hindeutet. Für $k \rightarrow 0$ ist $S(k)$ konstant, da die Anzahl der Streuzentren in jedem Aggregat gleich ist.

Die Vernetzungsdichtefunktionen und die entsprechenden Summenfunktionen für die vier Strukturen sind in Bild 4.3.22 dargestellt. Um den Effekt der Verringerung der Partikelgröße während der Verdichtung zu eliminieren, wurden die minimalen chemischen Abstände $r_{ch,min}$ entsprechend mit den Kollisionsdurchmessern der Cluster dividiert. Für den Ausgangscluster ergibt sich eine relativ flache Kurve, d.h. das Aggregat weist eine geringe Vernetzung auf, da die chemischen Wege lang sind. Diese Kurvenform ist typisch für eine kettenartige Struktur. Nach 1000 Schritten ist die Kurve noch relativ flach, die lokalen Unregelmäßigkeiten nehmen jedoch etwas zu.

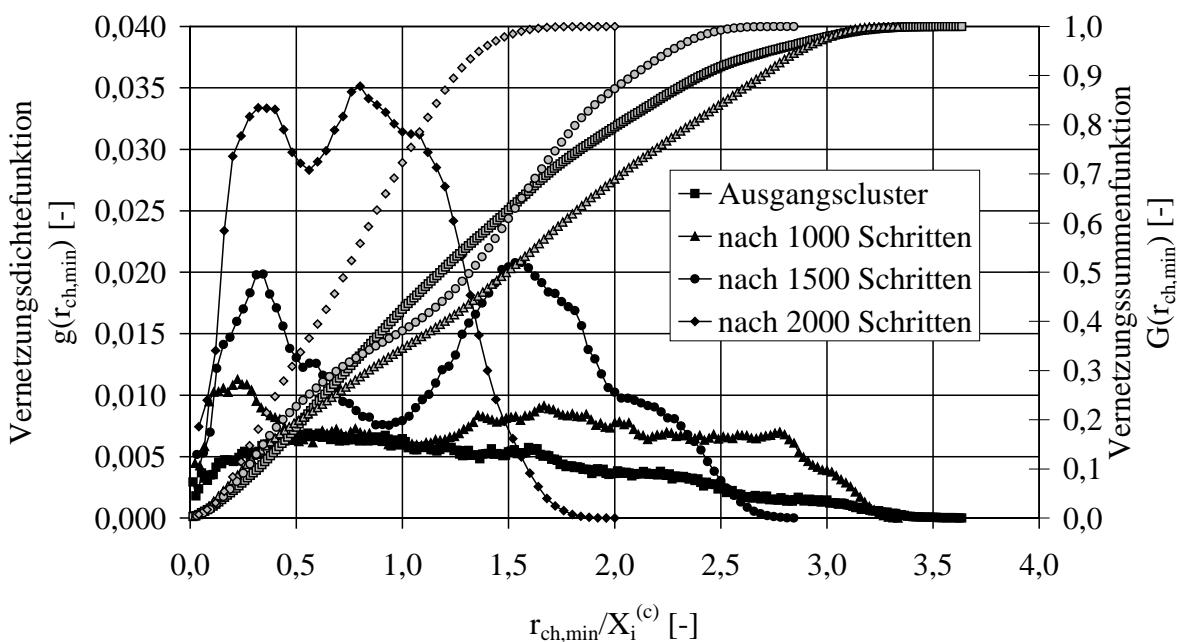


Bild 4.3.22 Vernetzungsfunktionen für die in Bild 4.3.20 dargestellten Aggregate der Serie 2 (Randpartikelverdichtung, 10 Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt)

Ähnlich wie bei dem Ausgangscluster ist die Struktur daher noch als kettenförmig einzuordnen. Nach 1500 Schritten hat der Grad der Vernetzung zugenommen, da die Kurve für dieses Aggregat schon bei kleineren Quotienten $r_{ch,min}/X_i^{(c)}$ abfällt. Gleichzeitig haben sich zwei ausgeprägte Peaks gebildet, was auf zwei dichte Bereiche mit einer kettenförmigen Verbindung hindeutet. Nach 2000 Schritten hat die Ausprägung dieser Peaks abgenommen. Die beiden dichten isolierteren Bereiche im Aggregat wurden durch die Verdichtung zusammengeführt. Der Verlauf der Kurve zeigt, dass jetzt eine große Zahl an Primärpartikeln im Cluster durch geringe chemische Wege erreichbar ist.

Dargestellt in Bild 4.3.23 ist $\langle r_{ch,min} \rangle / X_i^{(c)}$ als Funktion des normierten intrapartikulären Abstands $r / X_i^{(c)}$. Für kleine geometrische Abstände verlaufen alle Kurven bis ca. $r / X_i^{(c)} = 0,15$ sehr ähnlich, was bedeutet, dass zum Erreichen bestimmter geometrischer Abstände für alle Strukturen die gleichen chemischen Wege erforderlich sind. Mit fortschreitender Verdichtung knicken die Kurven bei immer kleineren Werten von $r / X_i^{(c)}$ ab. Zum Erreichen für zunehmende geometrische Abstände sind bei den kompakten Strukturen also nicht unbedingt mehr längere chemische Wege erforderlich, was wiederum auf einen größeren Vernetzungsgrad hindeutet. Für die eingezeichnete Grenzkurve einer idealen kompakten Kugel gilt: $\langle r_{ch,min} \rangle / X_i^{(c)} = r / X_i^{(c)}$.

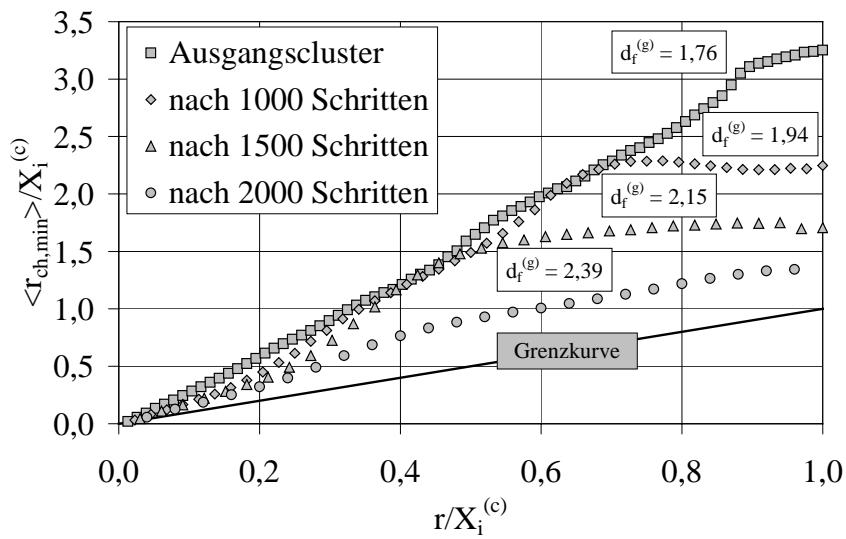
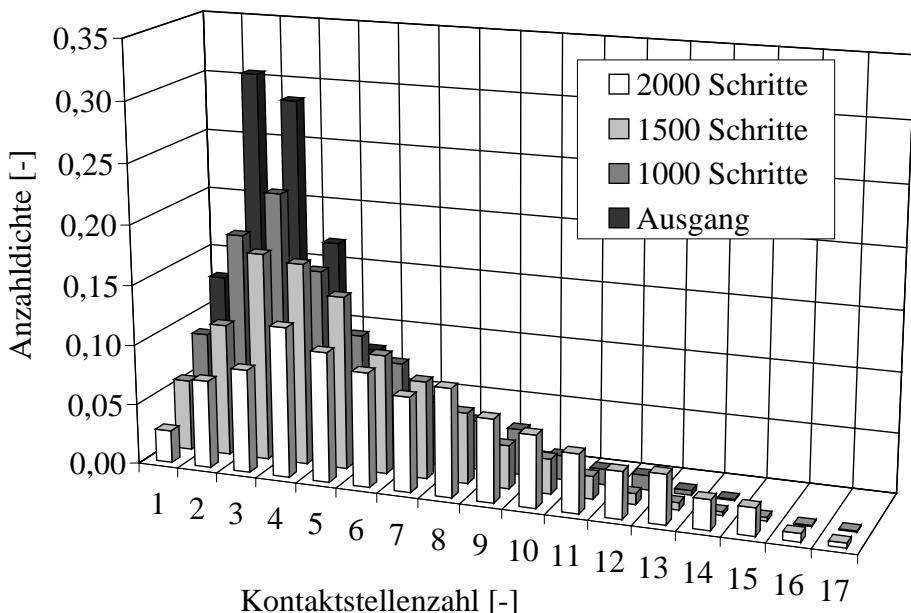


Bild 4.3.23 Normierter chemischer Abstand als Funktion eines normierten geometrischen Abstands für die in Bild 4.3.20 dargestellten Aggregate der Serie 2 (Randpartikelverdichtung, 10 Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt)

Die Kontaktstellenverteilungen für die vier diskutierten Strukturen sind in Bild 4.3.24 dargestellt. Erwartungsgemäß nimmt der Zahl der Primärpartikel mit einer größeren Kontaktstelzenzahl mit fortschreitenden Verdichtung zu. Ähnlich wie bei dem Ausgangscluster treten jedoch auch noch nach 2000 Schritten sehr viele Partikel mit 2 bis 5 Kontaktstellen auf.



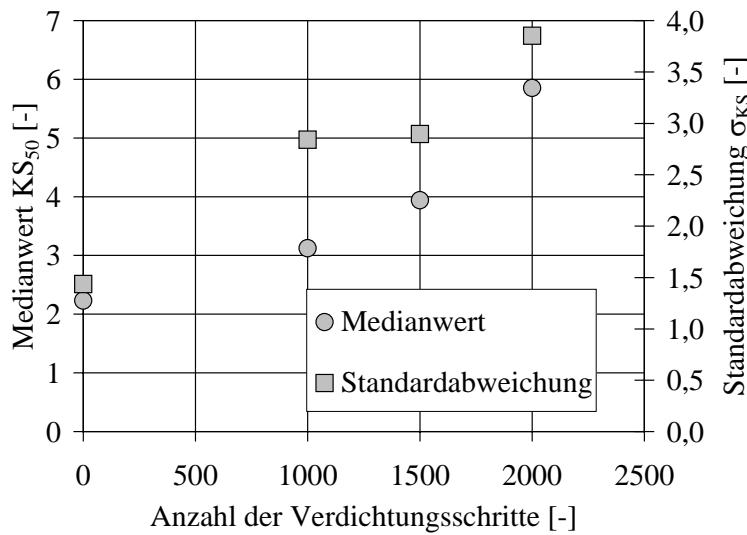


Bild 4.3.24 oberes Diagramm: Kontaktstellenverteilungen für die in Bild 4.3.20 dargestellten Aggregate der Serie 2 (Randpartikelverdichtung, 10 Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt); unteres Diagramm: zugehörige Medianwerte und Standardabweichungen als Funktion der Anzahl der Verdichtungsschritte

Es erfolgt vielmehr eine Verbreiterung der Verteilungen, was auch aus dem Verlauf der Standardabweichungen als Funktion der Anzahl der Verdichtungsschritte ersichtlich wird, die sich von etwa 2,5 auf etwa 4 nach 2000 Schritten erhöht. Die Zunahme des Medianwertes KS_{50} von 2,1 auf 6 ist folglich vor allem auf die Existenz einiger weniger Partikel mit bis zu 17 Nachbarn zurückzuführen.

Eine Quantifizierung des Einflusses der maximal möglichen Diffusionsschritte ist in Bild 4.3.25 dargestellt.

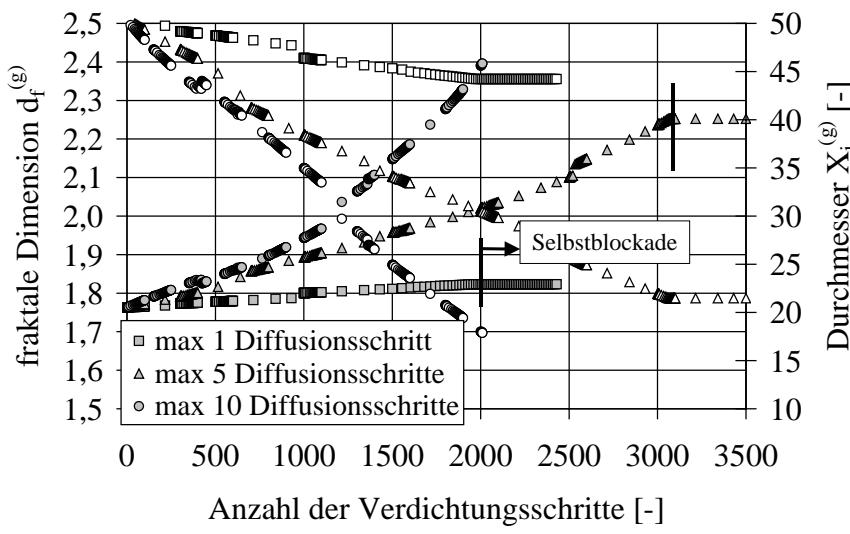


Bild 4.3.25 Fraktale Dimension und Trägheitsdurchmesser als Funktion der Anzahl der Verdichtungsschritte mit 1, 5 und 10 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt als Parameter

Die fraktale Dimension und der Trägheitsdurchmesser sind als Funktion der Anzahl der Verdichtungsschritte aufgetragen. Der Anstieg der fraktalen Dimension ist nicht linear und erfolgt erwartungsgemäß am schnellsten für die größte Anzahl an Diffusionsschritten. Hier sind auch Werte mit mehr als 2,4 möglich. Eine Selbstblockade findet bei 5 Diffusionsbewegungen statt. Der maximal erreichbare Wert für die fraktale Dimension ist hier 2,01 im Vergleich zu 1,82 für nur einen Diffusionsschritt. Entsprechend der Anzahl der maximal zulässigen Diffu-

sionsbewegungen nimmt auch der Trägheitsdurchmesser mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab, wobei hier die Abnahme für alle Fälle fast linear ist.

b) Kontaktstellenabhängige Diffusion

Mit Diffusionsbewegungen der jeweiligen Randpartikel im Aggregat können zwar bei einer geeigneten Wahl der Simulationsparameter dichte Strukturen erzeugt werden wie sie auch in Experimenten nachgewiesen wurden. Realistisch ist dieser Mechanismus jedoch nicht, da ein Randpartikel durch eine größere Anzahl an nächsten Nachbarn an seiner Stelle fixiert sein kann. Zudem ist die Ablösewahrscheinlichkeit von Partikeln im Inneren eines Aggregates ähnlich wie ein Randpartikel mit einer gleichen Anzahl an Kontaktstellen. Auch zeigt der Kurvenverlauf der fraktalen Dimension als Funktion der Anzahl der Verdichtungsschritte keine Ähnlichkeit mit den experimentellen Daten. Aus diesen Gründen wurde die Kinetik der Partikelablösung mit einem Arrheniusansatz modelliert:

$$k_{DR} = A \cdot \exp\left\{-\frac{E_{DR}}{\tilde{R} \cdot T}\right\} \quad 4.3.16$$

Hier ist E_{DR} die für die Ablösung eines Primärpartikels aufzubringende Energie. Die Größe k_{DR} ist eine Ablöserate oder eine Ablösewahrscheinlichkeit. Es wird angenommen, dass die erforderliche Aktivierungsenergie proportional der Anzahl der Kontaktstellen ist. Da nun die ideale Gaskonstante, die Aktivierungsenergie für eine Kontaktstelle E_{DR} ($KS=1$) und die Temperatur T nur in Kombination vorkommen, wurden diese Größen zu einem Parameter B zusammengefasst. Somit ergibt sich mit der Anzahl der Kontaktstellen KS für ein Primärpartikel:

$$k_{DR} = A \cdot \exp\{-B \cdot KS\} \quad 4.3.17$$

Der Parameter A gibt eine durchschnittliche Anzahl der ausgewählten Partikel pro Verdichtungsschritt an. Ist $B = 0$ so werden bei $A = 0,1$ also 100 Primärpartikel pro Verdichtungsschritt für eine Diffusionsbewegung bei einem Cluster mit 1000 Primärpartikeln ausgewählt. Das Diagramm illustriert den Einfluss des Parameters B . Ein Primärpartikel mit 6 Kontaktstellen wird sich bei $A = 1$ und $B = 1,5$ in einem Cluster mit 1000 Primärpartikeln pro Verdichtungsschritt durchschnittlich einmal bewegen. Pro Verdichtungsschritt werden für alle Primärpartikel im Cluster nacheinander Ablösewahrscheinlichkeiten nach Gleichung 4.3.17 berechnet und über die Generierung einer Zufallszahl wird entschieden, ob eine Diffusionsbewegung stattfindet oder nicht. Bei diesem Mechanismus kann es durchaus vorkommen, dass nach der Ausführung aller Diffusionsbewegungen eine Fragmentierung des Clusters auftritt, wenn zum Beispiel ein Primärpartikel für eine Diffusionsbewegung selektiert wird, welches sich als Brückenpartikel zwischen zwei größeren Aggregatelementen befindet.

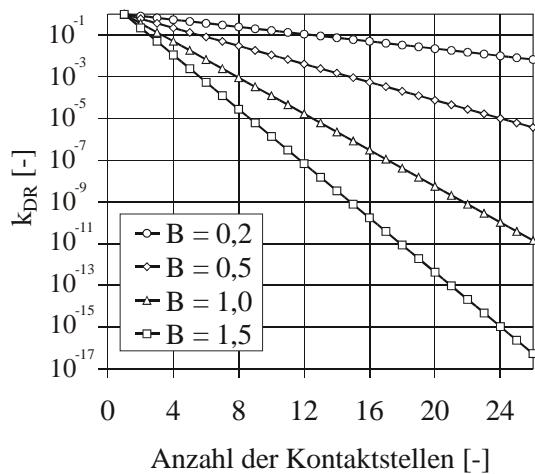


Bild 4.3.26 Ablöserate k_{DR} als Funktion der Kontaktstellenzahl mit verschiedenen Werten von B als Parameter

Die entstehenden Fragmente kollidieren nach jedem Verdichtungsschritt wieder auf einer statistischen Bahn mit dem Muttercluster. Es wird davon ausgegangen, dass keine irreversible Ablösung stattfindet. Diese Annahme ist physikalisch sinnvoll, da sich die entstehenden Fragmente noch in der Nähe des Aggregates befinden und demnach eine Kollision mit diesem wahrscheinlicher ist, als mit anderen Clustern. Bei diesem Mechanismus kann neben den Größen A und B auch wieder die Anzahl der Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt oder Zeitschritt variiert werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit nach der Ablösung eines Partikels dieses gezielt in Richtung Clusterschwerpunkt wandern oder statistische Bewegungen ausführen zu lassen. Der erste Fall wird nachfolgend als erzwungene Verdichtung bezeichnet. Verlässt ein Primärpartikel das Gitter bei dem letzteren Fall (freie oder nicht erzwungene Verdichtung), so wird es auf einer zufällig ausgewählten Position am Gitterrand positioniert und darf erneut Diffusionsbewegungen ausführen. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis ein Kontakt mit dem Muttercluster wieder hergestellt wird.

Die unterschiedlichen Mechanismen der Primärpartikeldiffusion im Aggregat sind grafisch in Bild 4.3.27 zusammengefasst.

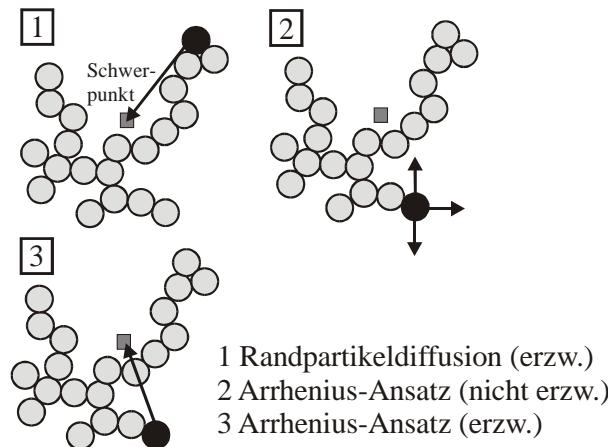


Bild 4.3.27 Vergleich der verschiedenen Reorganisationsmechanismen durch Diffusionsprozesse der Primärpartikeln innerhalb des Aggregates (1: erzwungene (in Richtung Aggregatschwerpunkt) Randpartikeldiffusion, 2: nicht erzwungene Diffusion nach einem Arrhenius-Ansatz und 3: erzwungene (in Richtung Aggregatschwerpunkt) Diffusion nach einem Arrhenius-Ansatz

Bei der Randpartikeldiffusion wird das am weitesten vom Schwerpunkt entfernte Primärpartikel unabhängig von seiner Zahl an nächsten Nachbarn ausgewählt und dann in die Richtung

des Schwerpunktes bewegt. Die Ziffern 2 und 3 kennzeichnen die Auswahl nach einem Arrhenius-Ansatz mit der zufälligen Auswahl der Diffusionsrichtung (Fall 2, nicht erzwungen) und der erzwungenen Diffusion in Richtung Schwerpunkt (Fall 3).

Die Simulationsparameter werden wieder anhand des Beispielclusters mit 1000 Primärpartikeln verglichen.

Der Einfluss des Parameters A zeigt sich anhand des Verlaufs der fraktalen Dimension und des Trägheitsdurchmessers in Bild 4.3.28. Zur besseren Orientierung ist eine fraktale Dimension wie sie auch experimentell nachgewiesen wurde mit einer durchgehenden schwarzen Linie bei $d_f^{(g)} = 2,4$ markiert.

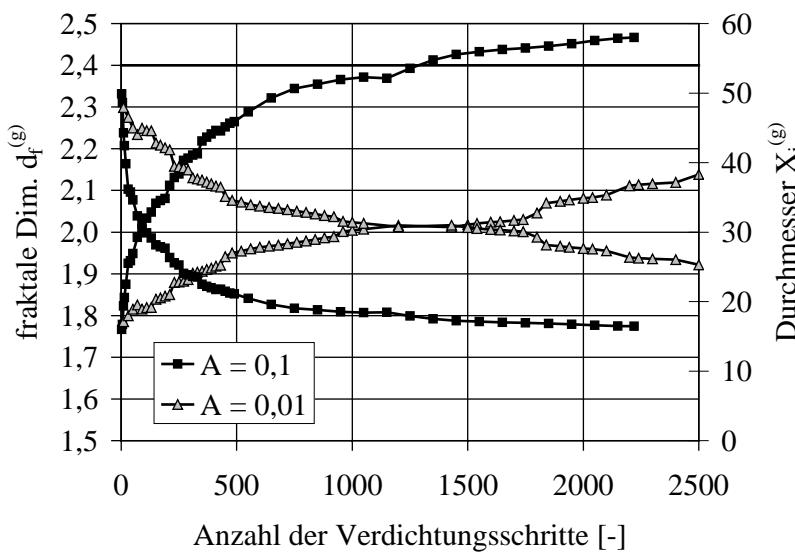


Bild 4.3.28 Einfluss des Parameters A auf den Verdichtungsfortschritt ($B = 1$; erzwungen; max. 5 Diffusionsschritte pro ausgewähltem Partikel)

Beide Kurven haben einen ähnlichen Verlauf. Die fraktale Dimension steigt zunächst für $A = 0,1$ innerhalb der ersten 500 Schritte von 1,76 auf etwa 2,3 relativ schnell an. Danach verlangsamt sich der Anstieg kontinuierlich. Für $A = 0,01$ wird nach 2000 Schritten nur ein Wert von 2,1 erreicht verglichen mit 2,46 für $A = 0,1$. Der schnelle Anstieg zu Beginn ist auf Diffusionsprozesse von Primärpartikeln mit wenigen Kontaktstellen zurückzuführen. Wurden diese durch eine größere Anzahl an Nachbarn fixiert, ist deren erneute Auswahl für eine Diffusionsbewegung weniger wahrscheinlich. Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass der Parameter A nur einen skalierenden Einfluss auf den Kurvenverlauf hat, da für $A = 0,1$ pro Verdichtungsschritt zehnmal mehr Partikel für eine Diffusionsbewegung ausgewählt werden als für $A = 0,01$.

Im folgenden sollen die Simulationsergebnisse für die erzwungene Verdichtung mit 5 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt, $B = 1$ und $A = 0,1$ näher betrachtet werden. Strukturen für ausgewählte Verdichtungsschritte sind in Bild 4.3.29 dargestellt.

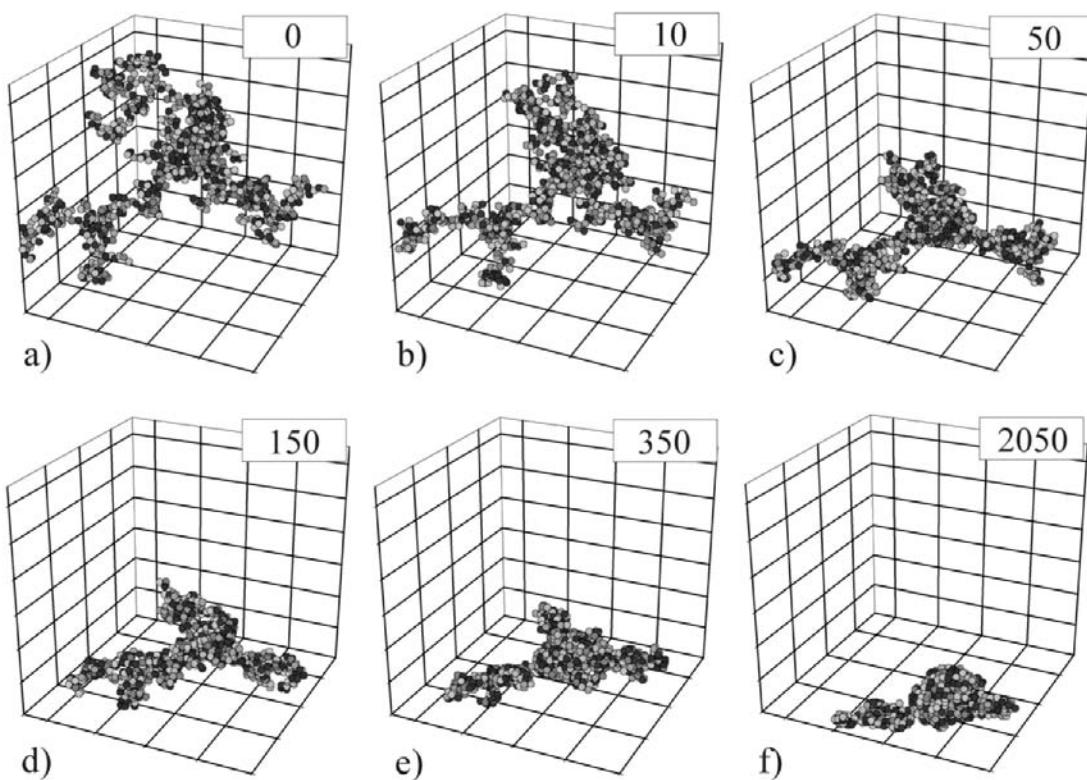


Bild 4.3.29 Strukturen für ausgewählte Verdichtungsschritte für eine erzwungene Verdichtung mit 5 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt, $A = 0,1$ und $B = 1$

Die Verdichtung beschränkt sich zunächst auf die weniger dichten Randbereiche des Clusters. Es findet kein Austausch von Primärpartikeln zwischen diesen Bereichen statt, da die Anzahl der maximal möglichen Diffusionsschritte dafür nicht ausreicht. Der Kernbereich des Aggregates wird bis 50 Schritte kaum betroffen, da er ohnehin sehr dicht ist und die Partikel eine größere Anzahl an Kontaktstellen aufweisen. Insbesondere die Anfangsform des Aggregates bleibt bis etwa 50 Verdichtungsschritte erhalten. Nach 150 Schritten ist immer noch die hufeisenförmige Struktur unten links auszumachen. Nach 2050 Schritten zeigt der Cluster keine Ähnlichkeit mit der Anfangsstruktur mehr.

Die Partikelkorrelationsfunktionen und der Strukturfaktor (Bild 4.3.30) zeigen im Gegensatz zu der Randpartikelverdichtung nicht die Ausbildung unregelmäßiger Kurvenbereiche. Die Unregelmäßigkeiten in den Kurven für die Anfangsstruktur haben sich geglättet, was, wie auch aus den Bildern für die Strukturen schon ersichtlich wurde, bedeutet, dass alle hochporösen Bereiche mit Partikeln, die eine geringe Kontaktstellenanzahl vorweisen, gleichermaßen von dem Verdichtungsvorgang betroffen sind. Dennoch schrumpft der Bereich der Selbstähnlichkeit in der Kurvenmitte mit gleichzeitig konstant bleibendem Übergangsbereich. Die Kurven verschieben sich mit fortschreitender Verdichtung bei kleinen intrapartikulären Abständen zu größeren $g(r)$, da die Verdichtung zu Primärpartikeln mit einer hohen Kontaktstellenanzahl führt.

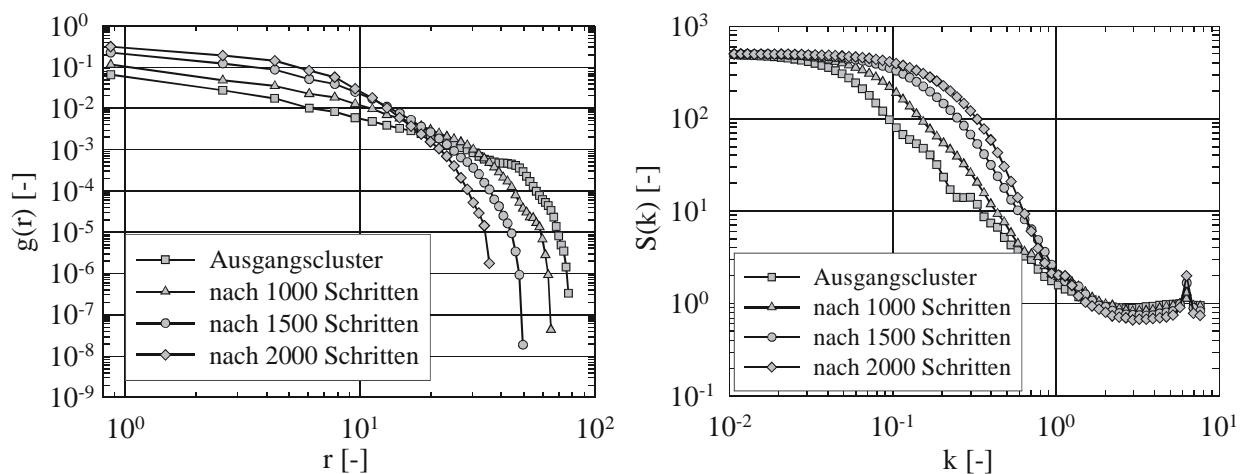
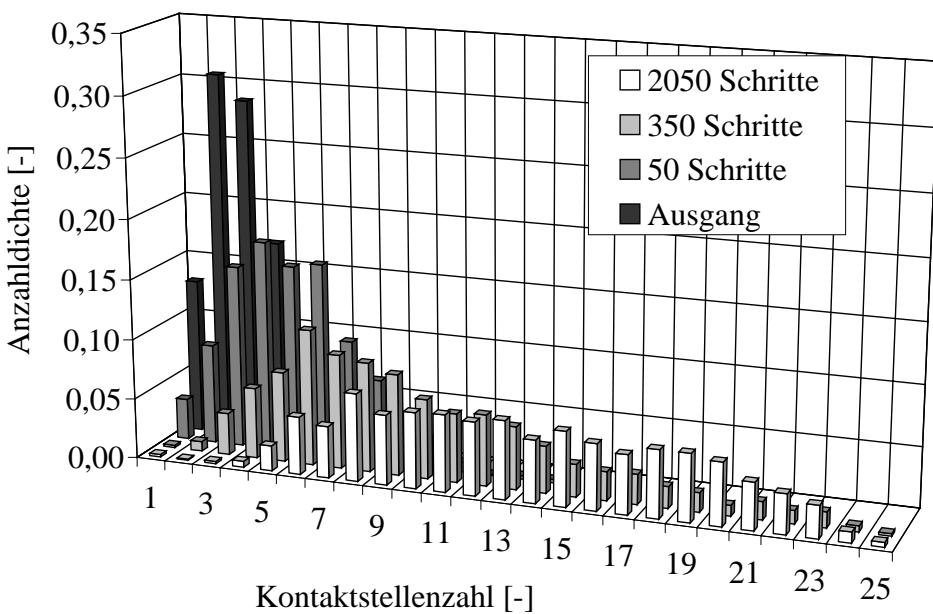


Bild 4.3.30 (a) Partikelkorrelationsfunktionen und (b) Strukturfaktoren zu ausgewählten Verdichtungsschritten jeweils für die Strukturen aus Bild 4.3.29

Die Kontaktstellenverteilungen weisen einige Unterschiede zu der Randpartikelverdichtung auf. Auch hier zeigt sich, dass die Verdichtung zunächst bei Partikeln mit geringeren Kontaktstellen stattfindet. Insbesondere nach 2050 Schritten sind kaum noch Partikel mit 2 bis 4 Nachbarn anzutreffen. Auch verschieben sich hier die Peaks zu größeren Kontaktstellenzahlen im Gegensatz zu der Randpartikelverdichtung. Nach 2050 Schritten ist jedoch kein eindeutiger Peak mehr anzutreffen. Vielmehr sind die Primärpartikel homogen über die Klassen 8 bis 20 verteilt.



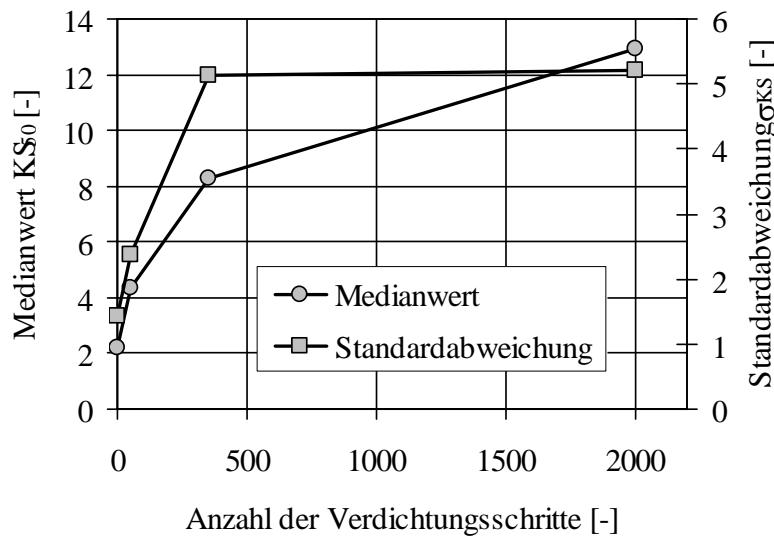


Bild 4.3.31 oberes Diagramm: Kontaktstellenverteilungen für die in Bild 4.3.29 dargestellten Aggregate (erzwungene Verdichtung, 5 Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt, $A = 0,1$ und $B = 1$); unteres Diagramm: zugehörige Medianwerte und Standardabweichungen als Funktion der Anzahl der Verdichtungsschritte

Dieses Ergebnis war zu erwarten, da die Primärpartikel mit einer geringeren Kontaktstellenzahl bevorzugt gelöst werden und erst dann keine Diffusionsvorgänge mehr durchführen, wenn eine Fixierung mit einer größeren Anzahl an direkten Nachbarn aufgetreten ist. Der Medianwert der Verteilungen steigt zunächst auf einen Wert von etwa 12 schnell an und verharrt dann bei diesem Wert bis 2050 Verdichtungsschritte erreicht wurden. Im Gegensatz dazu nimmt die Standardabweichung auch noch nach 350 Schritten weiter zu, wenn auch in einem geringeren Ausmaß.

Der Verlauf der Verdichtung kann maßgeblich durch den Parameter B beeinflusst werden, wie das folgende Bild 4.3.32 zeigt. Da durch den Parameter B die Ablösewahrscheinlichkeit für eine gegebene Anzahl an Kontaktstellen festgelegt wird, erfolgt eine schnelle Verdichtung bei kleinen Werten von B. Eine fraktale Dimension von 3 wird bei $B = 0,1$ schon nach 100 Schritten erreicht. Werte für eine fraktale Dimension von mehr als 3 können durchaus realistisch sein, da hier als Berechnungsgrundlage der Trägheitsdurchmesser verwendet wird. Der maximale Grenzwert von 3 gilt für eine fraktale Dimension berechnet aus dem Kollisionsdurchmesser. Nach 100 Schritten beträgt $d_f^{(c)} = 2,5$. Bei kleinen Werten des Parameters B wird der Verdichtungsfortschritt kaum noch durch die Ablösewahrscheinlichkeit bestimmt, sondern nur durch die maximal mögliche Anzahl an Diffusionsschritten. Für $B = 0,1$ werden pro Verdichtungsschritt bei diesen Einstellungen durchschnittlich 90 Partikel mit einer Kontaktstelle und 22 Partikel mit 15 Kontaktstellen für Diffusionsbewegungen ausgewählt. Im Gegensatz dazu sind es für $B = 1,5$ 22 Partikel mit einer Kontaktstelle und nur alle 10^{11} Verdichtungsschritte wird ein Partikel mit 15 Kontaktstellen ausgewählt. Die Aktivierungsenergie zur Lösung einer Bindung und die Temperatur bestimmen also maßgeblich die Kinetik der Verdichtung sowie die erreichbare Aggregatdichte.

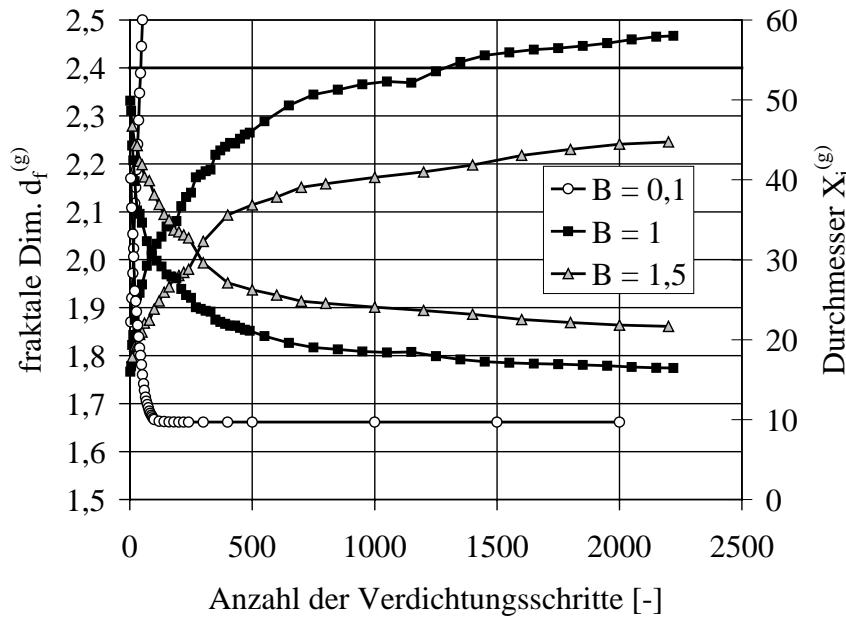


Bild 4.3.32 Einfluss des Parameters B auf den Verdichtungsfortschritt ($A = 0,1$; erzwungen; max. 5 Diffusionsschritte pro ausgewähltem Partikel)

Wird die Verdichtung nicht erzwungen, so erfolgt ein deutlich langsamerer Anstieg der fraktalen Dimension verglichen mit einer forcierten Bewegung in Richtung Schwerpunkt (Bild 4.3.33).

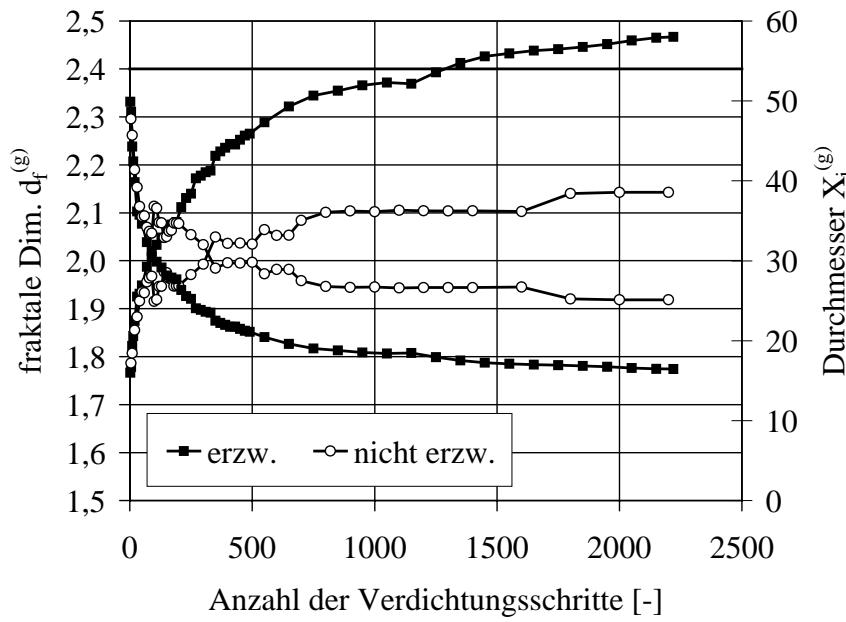


Bild 4.3.33 Einfluss von erzwungener und nicht erzwungener Verdichtung ($A = 0,1$; $B = 1$; max. 5 Diffusionsschritte pro ausgewähltem Partikel)

Da die Bewegungen der Primärpartikel auf einer statistischen Bahn erfolgen und das Entfernen vom Cluster nicht aktiv verhindert wird, ergeben sich insbesondere zu Beginn starke Schwankungen im Kurvenverlauf. Bei einer Entfernung vom Schwerpunkt kann davon ausgängen werden, dass bei einer Kollision mit dem Muttercluster die Anzahl der Kontaktstellen relativ gering ist und die erneute Auswahl des Partikels für eine Diffusionsbewegung sehr wahrscheinlich ist. Dieser Vorgang wiederholt sich solange, bis eine Fixierung durch eine größere Anzahl an Kontaktstellen erreicht wurde. Auf lange Sicht wird es daher auch bei die-

sem Mechanismus zu einer Verdichtung kommen. Als ein Grenzwert für die fraktale Dimension wird sich womöglich ein Wert zwischen 2,1 und 2,2 ergeben analog zu Fall 5 (Primärpartikel-Cluster Aggregation). Der konstante Wert der fraktalen Dimension zwischen 1000 und 1500 Schritten zeigt, dass hier keine Bewegungen der Primärpartikel in Richtung Schwerpunkt erfolgten.

Erwartungsgemäß schreitet die Verdichtung bei einer Erhöhung der maximalen Anzahl an erlaubten Diffusionsschritten ähnlich wie bei der Randpartikelverdichtung schneller voran (Bild 4.3.34). Die dargestellten Kurven haben einen ähnlichen Verlauf. Werden 10 Diffusionsschritte zugelassen, kann nach 1000 Verdichtungsschritten bereits eine fraktale Dimension von etwa 2,7 erreicht werden, während bei nur einem Diffusionsschritt nur ein Wert von ca. 1,8 erreicht wird. Dennoch weisen alle Kurven auch noch nach einer großen Zahl an Verdichtungsschritten einen leichten Anstieg der fraktalen Dimension auf, was auf die sporadische Auswahl von Primärpartikeln mit einer höheren Anzahl an Kontaktstellen zurückzuführen ist.

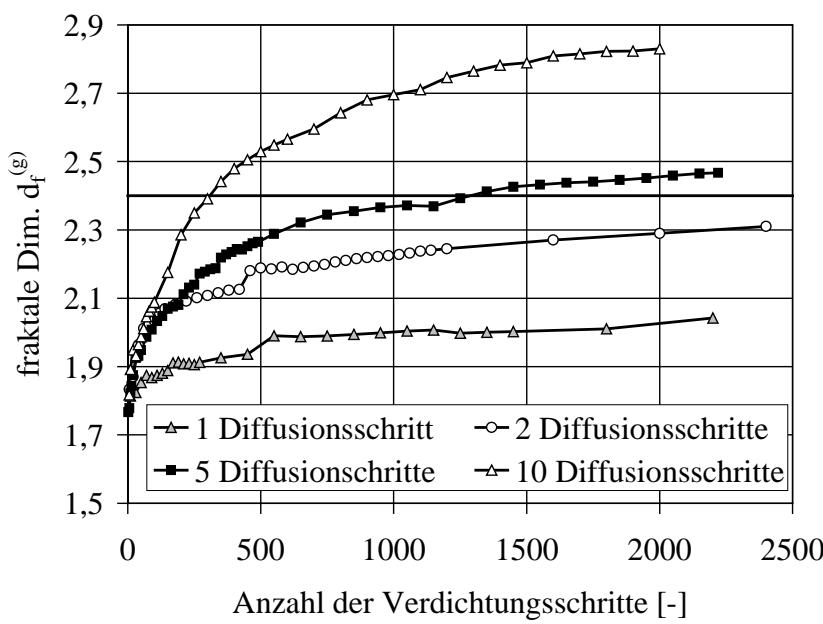


Bild 4.3.34 Einfluss der maximal erlaubten Anzahl an Diffusionsbewegungen pro Verdichtungsschritt ($A = 0,1; B = 1; \text{erzwungen}$)

Eine vergleichende Darstellung der Aggregatstrukturen nach jeweils 2000 Verdichtungsschritten findet sich in Bild 4.3.35. Hier zeigt sich vor allem, dass sich die Ausgangsform des Aggregates bei nur einem Diffusionsschritt noch erahnen lässt, während bei einer höheren Anzahl an Diffusionsschritten praktisch keine Ähnlichkeit mehr mit dem Ausgangscluster besteht.

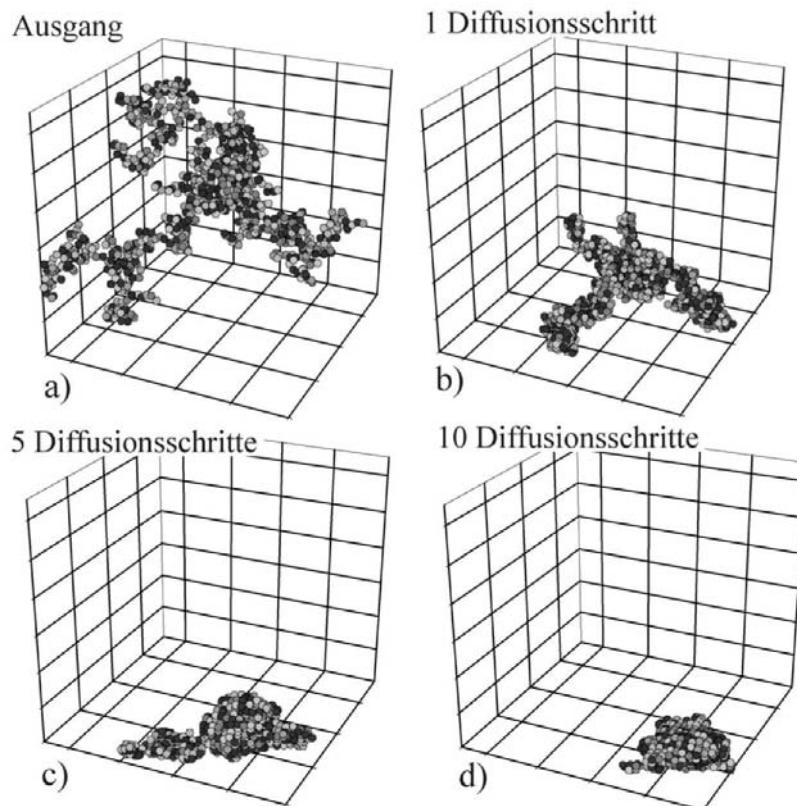


Bild 4.3.35 a) Ausgangscluster und Strukturen nach 2000 Verdichtungsschritten ($A = 0,1$, $B = 1$, erzwungene Verdichtung) für b) max. 1 Diffusionsschritt; c) max. 5 Diffusionsschritte; d) max. 10 Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt

Die Verdichtung beschränkt sich also auf einzelne Aggregatbereiche, so dass sich wie in Bild 4.3.35b dargestellt eine tetrapodenähnliche Struktur ausbilden kann. Insbesondere der recht lange ausgeprägte Bereich vorne links ist auch noch in Bild 4.3.35c ersichtlich. Bei der Struktur in Bild 4.3.35d ist er fast vollständig verschwunden. Dieses Ergebnis ist vor allem darauf zurückzuführen, dass zwischen den einzelnen Clusterelementen bei nur einem Diffusions schritt kein Austausch von Primärpartikeln stattfindet.

Die Reproduktion des experimentell bestimmten Verlaufs der fraktalen Dimension kann nur mit einer Simulationseinstellung erfolgen, die eine Kurve ergibt, bei der die fraktale Dimension zunächst schnell auf einen Wert von etwa 2,4 bis 2,45 ansteigt und dann konstant bleibt oder sich nur noch wenig ändert. Wie das folgende Bild zeigt, kann dies nur mit 5 Diffusions schritten pro Verdichtungsschritt und $B = 1$ für eine erzwungene Verdichtung erreicht werden. Die Umrechnung auf die Zeitachse erfolgte mit dem Skalierungsfaktor A mit 7 1/s. Nach 40 Minuten steigt die berechnete Kurve langsam weiter an, da immer noch sporadisch Primärpartikel für Diffusionsvorgänge ausgewählt werden. In der Realität werden die Primärpartikel durch die Zugabe von weiteren Reaktionsmedium oder durch die Bildung von Siloxan bindungen zwischen den Primärpartikeln an ihren Plätzen fixiert, so dass der Verdichtungs prozess gestoppt wird. Möglicherweise ergeben auch andere Kombinationen an Simulations parametern einen ähnlichen Verlauf, doch ein Vergleich mit den experimentellen Daten zeigt zumindest für diesen Fall eine recht gute Übereinstimmung.

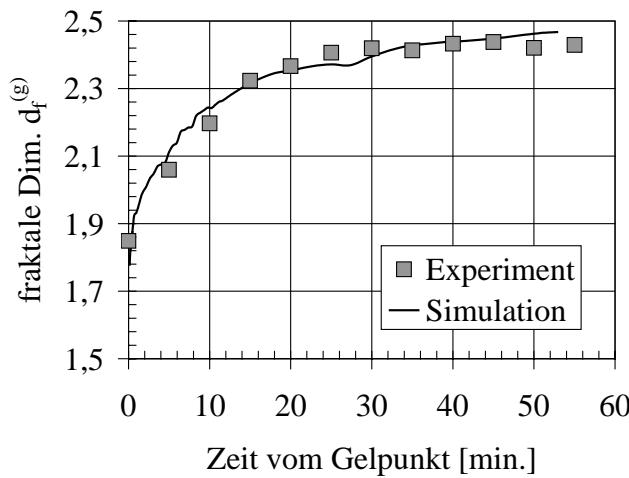


Bild 4.3.36 Vergleich der Simulationsrechnung mit den experimentellen Daten für einen Standardversuch; der Skalierungsfaktor A beträgt 7 l/s , $B = 1$, 5 Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt

In der Realität bedeutet dieses Ergebnis, dass durchschnittlich etwa 2,6 Primärpartikel mit einer Kontaktstelle pro Sekunde und pro 1000 Primärpartikeln bewegt werden. Befinden sich also am Gelpunkt nach 30 Minuten ca. $5,4 \cdot 10^{21} \text{ 1/m}^3$ Primärpartikel im Reaktor so werden pro Sekunde durchschnittlich etwa $1,4 \cdot 10^{19} \text{ 1/m}^3$ Diffusionsprozesse durchführen. Für die Aktivierungsenergie lässt sich ein Wert von $4,87 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ für eine Partikelbindung bei 80°C ermitteln (aus $E_a = B \cdot T \cdot k_b$). Dieser Wert ist nur etwas höher als die benötigte Energie, um Partikel aus dem sekundären Minimum zu lösen.

Ein wichtiges Fazit dieser Simulationsrechnungen ist, dass eine Lösung der Primärpartikel aus der Feststoffstruktur nach einem Arrhenius-Ansatz mit einer anschließenden Diffusion in Richtung Schwerpunkt des Aggregates durchaus zu dichten Strukturen führen kann, wie sie auch in der Realität auftreten. Möglicherweise tritt eine Reorganisation nicht allein auf, sondern es laufen auch die beiden anderen Mechanismen parallel ab, wobei diese aber keinen wesentlichen Beitrag zur Strukturverdichtung liefern.

5 Zusammenfassung

Die Fällung von schwerlöslichen Substanzen wurde anhand der Modellsysteme Siliziumdioxid und Calciumcarbonat untersucht. Zuvor wurde für beide Stoffsysteme eine Feststoffbildungstheorie aufgestellt, die als Basis für die experimentellen und theoretischen Untersuchungen diente.

5.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der Fällung von Siliziumdioxid in einem halbkontinuierlichen Verfahren basierend auf einem Industrieprozess. Bei den untersuchten Betriebsparametern hat die Vermischung keinen Einfluss auf die Feststoffbildung, so dass die Fällung von Siliziumdioxid als langsam bezeichnet wurde. Zum Vergleich erfolgte die Fällung von Calciumcarbonat bei einer ähnlichen Prozessführung und zusätzlich in einem kontinuierlichen Verfahren durch die Vorvermischung der Reaktanden in einer Mischdüse. Die Feststoffbildung bei diesem Stoffsysteem erfolgt schnell, da die Vermischung bei den eingestellten Übersättigungen den Fällprozess beeinflussen kann.

Die Feststoffbildung ist für beide Stoffsysteme vergleichend in Bild 5.1 dargestellt. Zur Orientierung sind einige charakteristische Zeitpunkte in das Ablaufschema eingezeichnet. Aufgrund der langsamen Feststoffbildung waren bei dem Stoffsysteem Siliziumdioxid umfassende Untersuchungen möglich. Die Zeitpunkte beziehen sich bei Siliziumdioxid auf das halbkontinuierliche Verfahren, während sie sich bei der Feststoffbildung von Calciumcarbonat auf die Fällung in einer Mischdüse beziehen. Bei dieser Betriebsweise konnte der Einfluss der Vermischung ausgeschlossen werden.

Experimentelle Untersuchungen zur Polymerisierungskinetik von monomerer Kieselsäure haben gezeigt, dass die kolloidalen Primärpartikel mit einer Größe von 20 bis 40 nm hauptsächlich durch Aggregationsvorgänge von kleineren Polymerstrukturen entstanden sein müssen, wobei diese entweder noch solvatisiert vorliegen oder bereits zu Keimen verdichtet sind. Durch die kontinuierliche Erhöhung der Ionenstärke setzt ein Aggregationsprozess der Primärpartikel ein. Dieser Vorgang wurde experimentell mithilfe der dynamischen Lichtstreuung und Trübungsmessungen quantifiziert. Auf der Basis dieser experimentellen Ergebnisse und Simulationsrechnungen konnte ein reaktionslimitierter Aggregationsmechanismus identifiziert werden. Mit der Lösung der Populationsbilanzgleichungen waren Stabilitätsbetrachtungen für die kolloidale Suspension möglich. Versuche bei unterschiedlichen Ionenstärken haben gezeigt, dass die Stabilität mit zunehmender Salzkonzentration abnimmt. Die Struktur der entstehenden Aggregate wurde mit einer Monte-Carlo Simulation nachgebildet.

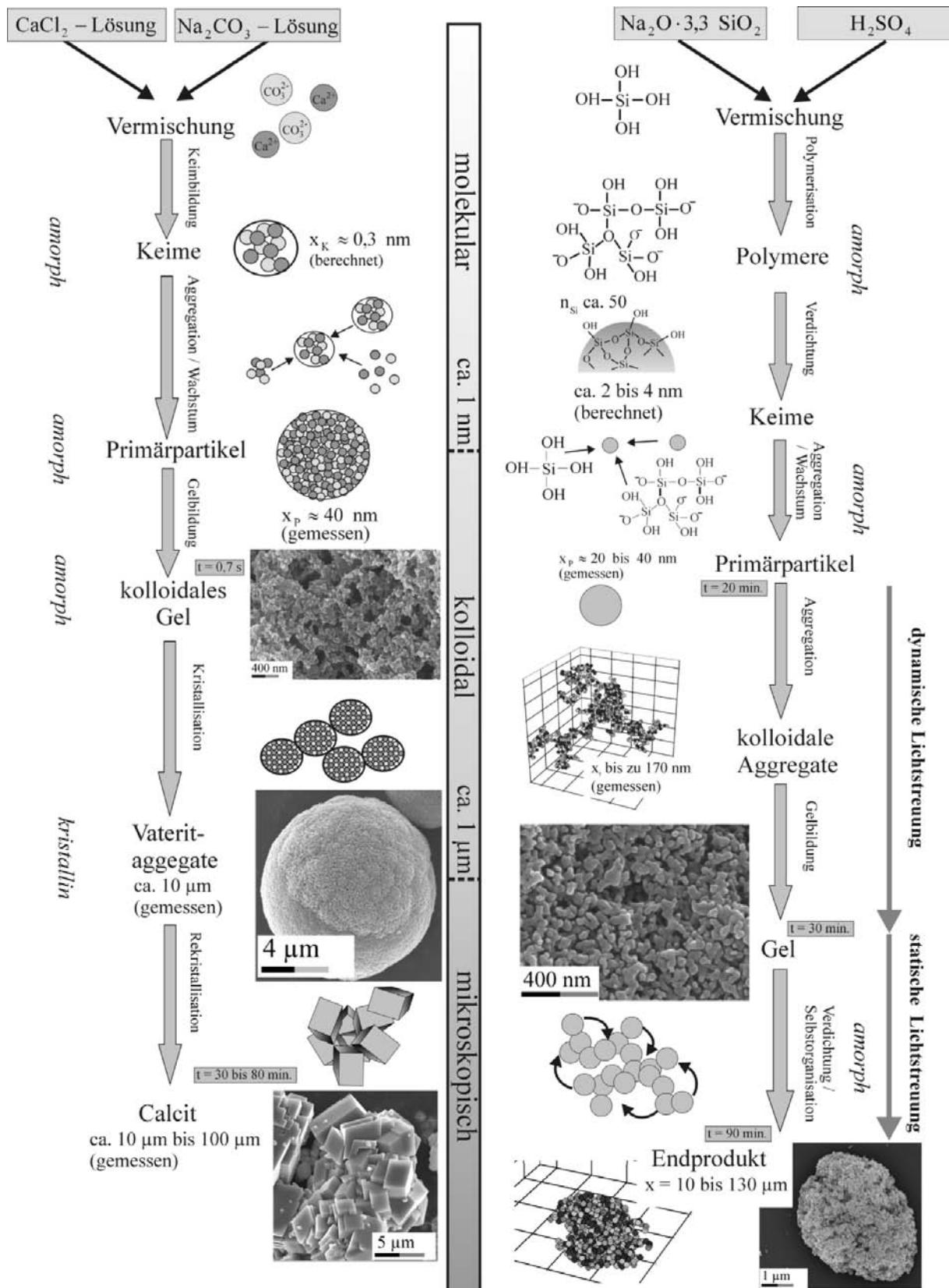


Bild 5.1 Schematische Darstellung der Feststoffbildung bei der Fällung von Siliziumdioxid und Calciumcarbonat

Durch die Berechnung verschiedener charakteristischer Durchmesser der Aggregate erlaubten diese Simulationen Rückschlüsse auf das physikalische Verhalten der Aggregate in der Lösung. An den Aggregationsvorgang schloss sich eine Gelierung des Systems an, wobei hier

die gesamte Flüssigkeit immobilisiert wird. Der Systemzustand an diesem Punkt und der Vorgang der Gelierung wurden anhand von dynamischen Lichtstreuexperimenten näher untersucht. Hier konnten wertvolle Erkenntnisse über die Gelbildung gewonnen werden. So wurde herausgefunden, dass die Gelstruktur durch Diffusionsvorgänge mit der Zeit stabilisiert wird. Durch Simulationsrechnungen wurden die Zeitpunkte der Gelbildung für unterschiedliche Ionenstärken reproduziert. Unter den eingestellten Prozessbedingungen findet eine Fragmentierung der Gelstruktur statt. Die entstehenden Fragmente verdichten sich hauptsächlich durch Reorganisationsprozesse. Die Aggregatgröße nimmt zeitlich ab. Die Veränderung der Aggregatstruktur wurde durch die Messung der kontinuierlichen Suspensionsviskosität und mithilfe der statischen Lichtstreuung experimentell nachgewiesen und quantifiziert. Auf der Basis von Monte-Carlo Simulationen konnte ein möglicher Reorganisations- bzw. Verdichtungsmechanismus identifiziert werden. Durch Diffusionsvorgänge von Primärpartikeln innerhalb der Gelcluster verdichtet sich die Struktur. Eine Reproduzierung der experimentell ermittelten Strukturdaten war durch einen Arrhenius-Ansatz für die Ablösung der Primärteilchen vom Aggregat mit einem anschließenden Diffusionsvorgang in der Feststoffstruktur möglich.

Im Gegensatz zu dem Stoffsyste Siliziumdioxid erfolgt die Feststoffentstehung bei Calciumcarbonat nicht durch eine chemische Reaktion, sondern durch die Zusammenlagerung von Ionen zu einem Kristallgitter oder einer amorphen Struktur abhängig von den eingestellten Betriebsparametern. Es bilden sich zunächst Keime mit einer Größe von weniger als einem Nanometer. Theoretische Betrachtungen haben ergeben, dass diese Keime ähnlich wie bei dem System Siliziumdioxid hauptsächlich durch Aggregationsvorgänge zu Primärpartikeln mit einem Durchmesser von etwa 40 nm heranwachsen. Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass der Aggregationsvorgang dieser Primärpartikel mit einer anschließenden Gelbildung deutlich schneller unterhalb von etwa einer Sekunde abläuft. Durch Elektronenbeugung am gefriergetrockneten Feststoff konnte kurz nach der Gelierung eine amorphe Struktur nachgewiesen werden. Wie bei der Fällung von Siliziumdioxid findet anschließend eine Reorganisation dieser amorphen Gelstruktur statt. Da sich bei dem System Calciumcarbonat drei verschiedene kristalline Strukturen ausbilden können und amorphes Calciumcarbonat instabil ist, wird der Verdichtungsvorgang noch durch einen Kristallisationsprozess überlagert. Während der Vorgang bis zur Gelbildung kaum durch die eingestellten Versuchsbedingungen beeinflusst wird, so ist der nachfolgende Kristallisations- bzw. Rekristallisationsvorgang abhängig von den Prozessparametern wie Temperatur und Art der Additive. Die mithilfe von Magnesiumunionen stabilisierte Feststoffstruktur am Gelpunkt konnte nur eingeschränkt mit rheologischen Messungen untersucht werden.

Die eingangs aufgestellten Feststoffbildungstheorien konnten durch die experimentellen und theoretischen Untersuchungen für beide Stoffsysteme weitgehend bestätigt werden.

Die durchgeführte Arbeit vermittelt einen umfassenden Einblick in die Feststoffentstehung bei der Fällung von Kieselsäure in einem typischen industriellen Prozess. Ein Vergleich mit einem kristallinen System zeigt, dass die Ergebnisse in vielen Punkten übertragbar sind. Dadurch bietet diese Arbeit auch bei anderen Stoffsystemen Ansatzmöglichkeiten zur gezielten Beeinflussung der Produktqualität bei verfahrenstechnischen Fällprozessen.

5.2 Anwendungsmöglichkeiten der Ergebnisse

Bei dem System Siliziumdioxid ist es durch die gewonnenen Erkenntnisse möglich, in einem gewissen Maß neue Produktqualitäten einzustellen. Durch den Zusatz von Natriumsalzen kann zum Beispiel die Partikelgröße nach Prozessende bei ansonsten gleich bleibenden Betriebsparametern gesenkt werden. Höhere Temperaturen bewirken eine schnellere Reorganisation. Es muss aber ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass eine grundsätzlich starke Veränderung der Betriebsparameter möglicherweise den Prozessablauf so stark stören kann, dass eine sinnvolle Fällung nicht mehr möglich ist. Erwähnt seien an dieser Stelle niedrige pH-Werte und Temperaturen von weniger als 60 °C, die einen feststoffartigen Charakter der Reaktionslösung bewirken. Für die Erzeugung von gefällter Kieselsäure mit grundsätzlich anderen Produkteigenschaften bietet sich daher nur ein geringer Spielraum.

Um ein hochporöses Produkt mit einer geringen Schüttdichte zu erzeugen, wäre zum Beispiel eine Gefriertrocknung der Gelstruktur am Gelpunkt denkbar. Unter diesen Umständen wären auch die Untersuchungen zur Dynamik am Gelpunkt mithilfe der dynamischen Lichtstreuung nützlich, da sie Informationen über die Festigkeit der Gelstruktur enthalten. Mit diesen Möglichkeiten könnte ein Produkt erzielt werden, welches vergleichbare Eigenschaften wie die pyrogene Kieselsäure aufweist aber eine hydrophile Oberfläche hat.

Durch die Quantifizierung der Verdichtung bzw. der Reorganisation ist es nun auch möglich, den Prozess zu einem bestimmten Zeitpunkt abzubrechen, um eine vorgegebene Porosität zu erzielen. Wichtig hierbei ist aber, dass die Partikel nicht thermisch getrocknet werden, da die fragile Struktur sonst schrumpft. Für den Flüssigkeitssentzug könnte wieder die Gefriertrocknung angewandt werden.

Für den Anwender kann die Modifikation bei dem System Calciumcarbonat eine wichtige Rolle spielen. So werden bei der Papierherstellung zum Beispiel aus optischen Gründen die Modifikationen Aragonit und Calcit angestrebt, wobei aber Aragonit unter bestimmten Umständen rekristallisiert kann. Bei der technisch relevanten Semibatchfällung kann durch eine Temperaturveränderung zuverlässig die Modifikation eingestellt werden. Weiterhin ist es für den Anwender wichtig, dass Magnesium sowohl die Feststoffbildung als auch die Kristallmo-

difikation beeinflussen kann. Dieses Ergebnis ist bedeutsam, wenn Magnesium bei der Fällung in den Ausgangssubstanzen zum Beispiel als Verunreinigungen auftritt. Ein wichtiges Ergebnis ist weiterhin, dass bestimmte Reaktionsführungen im halbkontinuierlichen Verfahren zur Bildung der Modifikation Vaterit führen können. Durch die Gefriertrocknung der amorphen Gelstruktur kann ein hochporöser Feststoff geringer Schüttdichte erhalten werden. Kommt diese Substanz in Kontakt mit Wasser, so führt dies zu einer Rekristallisation und einer Veränderung der Produktqualität. Daher wäre eine Anwendung in organischen Flüssigkeiten zum Beispiel denkbar.

Literaturverzeichnis

Adamczyk, Z., Jachimska, B., Kolasinska, M.; "Structure of colloidal silica determined by viscosity measurements", Journal of Colloid and Interface Science 273 (2004) S.668

Ahlrichs, P., Everaers, R., Dünweg, B.; "Screening of hydrodynamic interactions in semidilute polymer solutions: A computer simulation study", Max-Planck-Institut für Polymerforschung, (2000)

Alexander, G. B.; „The reaction of low molecular weight silicic acids with molybdic acid”, Am. Chem. Soc. 20 (1953) S. 5655

Alexiadis, A., Vanni, M., Gardin, P.; "Extension of the method of moments for population balances involving fractional moments and application to a typical agglomeration problem", Journal of Colloid Science 276 (2004) S.106

Ans, J. d', Lax, E. : Taschenbuch für Chemiker und Physiker; Springer, Berlin

Arai, K., Konno, M., Matunaga, Y., Saito, S.; „Effect of dispersed-phase viscosity on the maximum stable drop size for breakup in turbulent flow”, Journal of Chemical Engineering of Japan 10 (1977) S.325

Atkins, P. W.; „Physikalische Chemie”, VCH-Wiley Weinheim, (2000),

Aubert, C., Cannell, D.S.;“Restructuring of colloidal silica aggregates”, Physical Review 56 (1986) S.738

Axford, S.D.T.; „Aggregation of colloidal Silica: reaction-limited kernel, stability ratio and distribution moments“, Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions 93 (1997) S. 303

Bailey, J.K., Mecartney, M.L.; “Formation of colloidal silica particles from alkoxides”, Colloids and Surfaces 63 (1992) S. 151

Baldyga, J.; “Turbulent mixing and chemical reactions” by Jerzy Baldyga and John R. Bourne, VCH-Wiley Weinheim (1999)

Banchio, A.J., Nägele, G., Bergenholz, J.; “Collective diffusion, self-diffusion and freezing criteria of colloidal suspensions”, Journal of Chemical Physics 113 (2000) S. 3381

Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K. 1989, “An Introduction to Rheology”, Rheology Series 3, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1989)

Batchelor, G.K.; “Brownian diffusion of particles with hydrodynamic interaction”, Journal of Fluid Mechanics 74 (1976) S.1

- Baumann, H.**; „Polymerisation und Depolymerisation der Kieselsäure unter verschiedenen Bedingungen”, Kolloid-Zeitschrift 162 (1956), S. 28
- Bell, G. M., Peterson, G. C.**; „Calculation of the electric double-layer force between unlike spheres”, Journal of Colloidal and Interface Science 41 (1972) S. 542
- Bergna, H.E.**; “The colloid chemistry of silica”, American Chemical Society, Washington D.C., (1994), Advances in Chemistry Series 234
- Boek, E.S., Coveney, P.V., Lekkerkerker, H.N.W., van der Schoot, P.**; “Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics”, Physical Review E 55 (1997) S. 3124
- Bogush, G. H., Zukoski, C. F.**; „Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides”, Journal of Colloidal and Interface Science 142 (1991) S. 1
- Bogush, G.H., Tracy, M.A., Zukoski, C.F.**; „Preparation of monodisperse silica particles: control of size and mass fraction“, Journal of Non-Crystalline Solids 104 (1988) S. 95-104
- Bolze, J., Peng, B., Dingenaots, N., Panine, P., Narayanan, T., Ballauf, M.**; “Formation and growth of amorphous colloidal CaCO_3 precursor particles as detected by time-resolved SAXS”, Langmuir 18 (2002) S. 8364
- Boukari, H., Lin, J.S., Harris, M.T.**; “Small-angle x-ray scattering study of the formation of colloidal silica particles from alkoxides: Primary particles or not?”, Journal of Colloid and Interface Science 194 (1997) S.311
- Brecevic, L., Nielsen, A.E.**; “Solubility of amorphous calcium carbonate”, Journal of Crystal Growth 98 (1989) S.504
- Brezesinski, G., Mögel, H.-J.**; „Grenzflächen und Kolloide“, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (1993)
- Briels, J.** Theory of Polymer Dynamics, October 1998,
www.tn.utwente.nl/cdr/PolymeerDictaat/
- Brinker, C.J., Scherer, G.W.**; „Sol-gel science : the physics and chemistry of sol-gel processing“, Boston,Academic Pr. (1990)
- Bromley, L.A.**：“Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions”, AIChE Journal 19 (1973) S.313

Buggisch, H. 2002, Skriptum zur Vorlesung „Rheologie und Produktstruktur“, Universität Karlsruhe (TH), MVM, Wintersemester **2002/2003**

Bushell, G., Amal, R.; “Measurement of fractal aggregates of polydisperse particles using small-angle light scattering”, *Journal of Colloid and Interface Science* 221 (**2000**) S.186

Cai, J., Lu, N., Sorensen, C.M. ; “Analysis of fractal cluster morphology parameters : structural coefficient and density autocorrelation function cutoff”, *Journal of Colloid and Interface Science* 171 (**1995**) S.470

Cardew, P.T., Davey R.J., Ruddick, A.J.; “Kinetics of polymorphic solid-state transformations”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 80 (**1984**) S.659

Cardew, P.T., Davey, R.J.; “The kinetics of solvent-mediated phase transformations”, *Proc. R. Soc. Lond.* 398 (**1985**) S.415

Carreau, P.J.; “Rheological equations from molecular network theories”, *Transactions of the Society of Rheology* 16 (**1972**) S.99

Chen, D., Doi, M.; “Microstructure and viscosity of aggregating colloids under strong shearing force”, *Journal of Colloid and Interface Science* 212 (**1999**) S.286

Cheng, B., Lei, M., Yu, J., et al.; “Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction”, *Materials Letters* 58 (**2004**) S.1565

Collier, A.P., Hetherington, C.J.D., Hounslow, M.J.; “Alignment mechanisms between particles in crystalline aggregates”, *Journal of Crystal Growth* 208 (**2000**) S.513

Cross, M.M.; “Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems”, *Journal of Colloid Science* 20 (**1965**) S.417

Cummins, H.; “Photon correlation spectroscopy and velocimetry : Lectures pres. at the NATO Advanced Study Institute on Photon Correlation Spectroscopy” held in Capri, Italy July 26 - Aug. 6, 1976 / [Hrsg.] Herman Z. Cummins, New York, Plenum Pr., (**1977**) (Nato advanced study institutes series : B ; 23)

De Rooij, D., Potanin, A. A., van den Ende, D., Mellema, J.; „Steady shear viscosity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions“, *J. Chem. Phys* 99 (**1993**) S. 9213

De Rooij, R., Potanin, A.A., van den Ende, D., Mellema, J.; “Transient shear viscosity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions”, *Journal of Chemical Physics* 100 (**1994**) S.5353

- DeGennes, P.G.** ; "Dynamics of entangled polymer solutions: II Inclusion of hydrodynamic interactions", *Macromolecules* 9 (1976), S. 594
- DeGennes, P.G.** ; "Dynamics of entangled polymer solutions using the Rouse model", *Macromolecules* 9 (1976) S. 587
- Derjaguin, B.V.**, Landau, L.D.: *Acta Physicochim, USSR* 14 (1941) S.633
- Dirksen, J.A.**, Ring, T.A.: "Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology", *Chemical Engineering Science* 46 (1991) S.2389
- Elfil, H.**, Roques, H.; "Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon", *Desalination* 173 (2001), S. 177
- Fagan, M.E.**, Zukoski, C.F.; „The rheology of charge stabilized silica suspensions”, *J. Rheol.* 41 (1997), S. 373
- Falini, G.**, Gazzano, M., Ripamonti, A.; "Crystallization of calcium carbonate in the presence of magnesium and polyelectrolytes", *Journal of Crystal Growth* 137 (1994) S.577
- Feke, D.L.**, Prabhu, N.D., Mann. J.A.; *Journal of Physical Chemistry* 88 (1984) S. 5735
- Fleming, B. A.**; „Kinetics of reaction between silicic acid and amorphous silica surfaces in NaCl solutions”, *Journal of Colloidal and Interface Science* 110 (1986), S. 40
- Flesch, J.C.**, Spicer, P.T., Pratsinis, S.E.; "Laminar and turbulent shear-induced flocculation of fractal aggregates", *AIChE Journal* 45 (1999) S. 1114
- Folk, R.L.**; "The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity", *Journal of Sedimentary Petrology* 44 (1974) S. 40
- Fuchs, N.**; Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole“, *Zeitschrift für Physik* 89 (1934) S. 736
- Gerber, Th.**, Himmel, B., Hübner, C.; "WAXS and SAXS investigation of structure formation of gels from sodium water glass", *Journal of Non-Crystalline Solids* 175 (1994) S.160
- Gmachowski, L.**; „Hydrodynamics of aggregated Media“, *Journal of Colloid and Interface Science* 178 (1996) S. 80
- Gmelins** Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Auflage; Verlag Chemie GmbH, Berlin (1939)
- Gomez-Morales, J.**, Torrent-Burgues, J., Lopez-Macipe, A., et al. ;"Precipitation of calcium carbonate from solutions with varying Ca^{2+} / carbonate ratios", *Journal of Crystal Growth* 166 (1996) S.1020

- Greene, M.R., Hammer, D.A., Olbricht, W.L.**; "The effect of hydrodynamic flow field on colloidal stability", *Journal of Colloid and Interface Science* 167 (1994) S.232
- Gruy, F.**; „Formation of small silica aggregates by turbulent aggregation“, *Journal of Colloid and Interface Science* 237 (2001) S. 28-39
- Hasmy, A., Foret, M., Pelous, C., Jullien, R.**; "Small angle neutron scattering investigation of short range correlations in fractal aerogels: simulation and experiments", *Physical Review B* 48 (1993-I) S. 9345
- Hasmy, A., Foret, M., Pelous, C., Jullien, R.**; "Small angle neutron scattering investigation of long range correlations in silica aerogels: simulation and experiments", *Physical Review B* 50 (1994-I) S. 6006
- Herrington, T.M., Midmore, B.R., Lips, A.**; "Theoretical modelling of an infinitely dilute irreversibly aggregating suspension", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 86 (1990) S. 2961
- Heyes, D.M., McKenzie, D.J., Buscall, R.**; "Rheology of weakly flocculated suspensions: experiment and Brownian dynamics simulation", *Journal of Colloid and Interface Science*, 142 (1991) S.97
- Hidy, G.M., Lilly, D.K.**; "Solutions to the equations for the kinetics of coagulation", *Journal of Colloid and Interface Science* 20 (1965) S. 867
- Hogg, R., Yang, K.C.** ; "Secondary coagulation", *Journal of Colloid and Interface Science* 56 (1976) S. 573
- Hollander, E.D., Derksen, J.J., Bruinsma, O.S.L., et al.**; "A numerical study on the coupling of hydrodynamics and orthokinetic agglomeration", *Chemical Engineering Science* 56 (2001) S. 2531
- Honig, E.P., Roebersen, G.J., Wiersema, P.H.**; "Effect of hydrodynamic interaction on the coagulation rate of hydrophobic colloids", *Journal of Colloid and Interface Science* 36 (1971) S. 97
- Hostomsky, J., Jones, A.G.**; "Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution", *Journal of Physics D: Applied Physics* 24 (1991) S.165
- Huang, H., Sorensen, C.M.**; "Shear effects during the gelation of aqueous gelatin", *Physical Review, American Physical Society* 53 (1996) S. 5075
- Hulbert, H.M., Katz, S.**; „Some problems in particle technology“, *Chemical Engineering Science* 19 (1964), S. 555

Iler, R.K.; „The Chemistry of Silica“, John Wiley & Sons (**1979**)

IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (**1997**), compiled by Alan D. McNaught and Andrew Wilkinson (Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK) and published in print form by Blackwell Science

Johnston, J., Merwin, H.E., Williamson, E.D.; “The several forms of calcium carbonate”, The American Journal of Science 41 (**1916**) S. 473

Jullien, R., Botet, R., “Aggregation and Fractal Aggregates”, Singapore : World Scientific, (**1987**)

Kabasci, S., Althaus, W., Weinspach, P.-M.; “Batch-precipitation of calcium carbonate from highly supersaturated solutions”, Trans IchemE 74 (**1996**) S.765

Kabasci, S.; „UMSICHT – Schriftenreihe Band 2, Zur Fällungskristallisation von Calcium- und Bariumcarbonat bei hohen Übersättigungen”, Frauenhofer IRB Verlag, ISBN 3-8167-4636-5, (**1996**)

Kallay, N., Zalac, S.; “Stability of nanodispersions: A model for kinetics of aggregation of nanoparticles”, Journal of Colloid and Interface Science 253 (**2002**) S.70

Kamhi, S.R.:Acta Cryst. 16 (**1983**) S.770

Kamiya, H., Mitsui, M., Takano, H., Miyazawa, S.; „Influence of particle diameter on surface silanol structure, hydration forces, and aggregation behaviour of alkoxide-derived silica particles“, Journal of the American Ceramics Society 83 (**2000**) S. 287

Kind, M., Mersmann, A.:“Methode zur Berechnung der homogenen Keimbildung aus wässrigen Lösungen”; Chem.-Ing.-Technik 55 (**1983**) S. 720

Kind, Matthias: “Colloidal aspects of precipitation processes”, Chemical Engineering Science, 2002, Band 57, Heft 20, S. 4287

Kinrade, S. D., Pole, D.; „Effect of alkali-metal cations on the chemistry of aqueous silicate solutions“, Inorg. Chem. (**1992**) S. 4558

Koppel, D.E.; „Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: the method of cumulants”, The Journal of Chemical Physics 57 (**1972**) S. 4814

Kralj, D., Brecevic, L., Nielsen, A.E. ; “Vaterite growth and dissolution in aqueous solution II. Kinetics of dissolution”, Journal of Crystal growth 143 (**1994**) S.269

Kumar, S., Ramkrishna, D.; “On the solution of population balance equations by discretization - I. A fixed pivot technique”, Chemical Engineering Science 51 (**1996**) S.1311

Kusters, K.A., Wijers, J.G., Thoenes, D. ; "Aggregation kinetics of small particles in agitated vessels", Chemical Engineering Science 52 (1997) S. 107

Lai, F.S., Friedlander, S.K., Pich, J., Hidy, G.M.; „The self preserving particle size distribution for Brownian coagulation in the free molecule regime", Journal of Colloidal and Interface Science 39 (1972), S. 395

LaMer, V.K., Dinegar, R.H.; „Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols“, Journal of the American Chemical Society 72, 11 (1950) S. 4847

Landau, D.P.; "Kinetics of aggregation and gelation", edited by Fereydoon Family, Proceedings of the Internation Topical Conference on Kinetics of aggregation and gelation, April 2-4, (1984), Athens, Georgia, USA, Borth Holland, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio,

Lattuada, M., Wu, H., Morbidelli, M.; "A simple model for the structure of fractal aggregates", Journal of Colloid and Interface Science 268 (2003) S.106

Lattuada, M., Wu, H., Sandkühler, P., Sefcik, J., Morbidelli, M.; "Modelling aggregation kinetics of colloidal systems and its validation by light scattering measurements", Chemical Engineering Science 59 (2004) S. 1783

Legrand, A.P.; "The surface properties of silicas", Wiley-VCH 1998, Chichester

Lin, M.Y., Klein, R., Lindsay, H.M., et al.; "The structure of fractal colloidal aggregates of finite extend", Journal of Colloid and Interface Science 137 (1990) S.263

Lippmann, F.; „Sedimentary carbonate minerals“, F. Lippmann, Berlin Springer, (1973) VI

Loste, E., Wilson, R.M., Seshadri, R., et al.; "The role of magnesium in stabilising amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies", Journal of Crystal Growth 254 (2003) S.206

Lyklema, J.: "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Volume I: Fundamentals, Academic Press (1993)

Lyklema, J.: "Fundamentals of Interface and Colloid Science", Volume II: Solid-Liquid-Interfaces, Academic Press (1993)

Lyklema, J.; "Elektrische Doppelschichten: Elektrostatik und Elektrodynamik", Chemie Ingenieur Technik 71 (1999), S. 1364-1369

Makrides, A., Turner M., Slaughter, J.; „Condensation of silica from supersaturated silicic acid solutions", Journal of Colloid and Interface Science 73 (1980) S. 345

- Martin, J.E., Adolf, D., Wilcoxon, J.P.:** "Viscoelasticity near the sol-gel transition", Physical Review, American Physical Society 39 (1989) S.1325
- Maruscak, A., Baker, C.G.J., Bergougnou, M.A.:** "Calcium carbonate precipitation in a continuous stirred tank reactor", The Canadian Journal of Chemical Egnieering 49 (1971) S. 819
- Masliyah, J.H., Neale, G., Malysa, K., van de Ven, T.G.M. :** "Creeping flow over a composite sphere : Solid core with porous shell", Chemical Engineering Science 42 (1987) S.245
- Matsoukas, T., Friedlander, S. K.:** „Dynamics of aerosol agglomerate formation“, Journal of Colloidal and Interface Science 2 (1991) S. 495
- Matsoukas, T., Gulari, E.:** „Monomer- addition growth with a slow initiation step: A growth model for silica particles from alkoxides“, Journal of Colloid and Interface Science 132 (1989) S. 13
- Mayer, F.K., Weineck, E.:** "Die Verbreitung des Kalziumkarbonats im Tierreich unter besonderer Berücksichtigung der Wirbellosen", Jenaische Zeitschrift der Naturwiss. 66 (1932) S. 199
- McCormack, D., Carnie, S.L., Chan, D.Y.C.:** "Calculations of the electric double-layer force and interaction free energy between dissimilar surfaces", Journal of Colloid and Interface Science, 169 (1995) S.177
- Meakin, P.:** "Fractal aggregates", Advances in Colloid and Interface Science 28 (1988) S. 249
- Mersmann, A., Bartosch, K., Braun, B., et al.:** „Möglichkeiten einer vorhersagenden Abschätzung der Kristallisationskinetik“, Chemie Ingenieur Technik 72 (2000) S.17
- Mersmann, A.:** "Fundamentals of crystallization", Crystallization Technology Handbook", Marcel Dekker, New York, (1995)
- Meyer, H.J.:** „Bildung und Morphologie des Vaterits“, Zeitschrift für Kristallographie 121, (1965) S.220
- Moulin, P., Roques, H.:** "Zeta potential measurement of calcium carbonate", Journal of Colloid and Interface Science 261 (2003) S.115
- Nägele, G., Bergenholz, J.:** „Linear viscoelasticity of colloidal mixtures“, Journal of Chemical Phyics 108 (1998) S. 9893

- Norisuye**, T., Inoue, M., Shibayama, M., Tamaki, R., Chujo, Y.; „Time-resolved dynamic light scattering study on the dynamics of silica gels during gelation process“, *Macromolecules* 33 (2000) S. 900
- Norisuye**, T., Shibayama, M., Tamaki, R., Chujo, Y.; “Time-resolved dynamic light scattering studies on gelation process of organic-inorganic polymer hybdrids”, *Macromolecules*, American Chemical Society 32 (1999) S.1528
- Odriozola**, G., Tirado-Miranda, M., Schmitt, A., et al.; “A light scattering study of the transition region between diffusion- and reaction-limited cluster aggregation”, *Journal of Colloid and Interface Science* 240 (2001) S.90
- Ogino**, T., Suzuki, T., Sawada, K.: “The Formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (1987) S.2757
- Ohshima**, H., Kondo, T. ; “Electrostatic interaction of an ion-penetrable sphere with a hard plate: contribution of image interaction”, *Journal of Colloid and Interface Science* 157 (1993) S.504
- Palkar**, S.A., Lenhoff, A.M.; “Energetic and entropic contributions to the interaction of unequal spherical double layers”, *Journal of Colloid and Interface Science* 165 (1994) S.177
- Park**, S. H., Lee, K. W.; „Change in particle size distribution of fractal agglomerates during brownian coagulation in the free-molecule regime“, *Journal of Colloid and Interface Science* 246 (2002), S. 85
- Pashley**, R.M., Israelachvili, N.; “Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its relation to hydration forces”, *Journal of Colloid and Interface Science* 101 (1984) S.511
- Perry**, Robert H.; “Perry's chemical engineers' handbook” / late ed. Robert H. Perry. Ed.: Don W. Green. - 7th ed., internat. ed.. - New York : McGraw-Hill, (1997) ISBN: 0-07-049841-5, 0-07-135540-5
- Pfeifer**, P., Avnir, D.; „Chemistry in non-integer dimensions between two and three. I. Fractal theory of heterogeneous surfaces”, *Journal of Chemical Physics* 79 (1983), S. 3558
- Philips**, R. J., Armstrong, R.C., Brown, R.A., Graham, A.L., Abbott, J.R.; “A constitutive equation for concentrated suspensions that accounts shear-induced particle migration”, *Phys. Fluids A* 4 (1992) S. 30
- Plummer**, L.N., Busenberg, E.; ”The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO_2 - H_2O solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO_3 - CO_2 - H_2O ”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (1982) S.1011

- Pontoni**, D., Bolze, J., Dingenouts, N., Narayanan, T., Ballauff, M.; „Crystallisation of calcium carbonate observed in situ by combined small and wide angle X-ray scattering”, Journal of Physical Chemistry B 107 (2003) S. 5123
- Potanin**, A.; „On the mechanism of aggregation in the shear flow of suspensions”, Journal of Colloidal and Interface Science 145 (1991) S. 140
- Potanin**, A.A., De Rooij, R., Van den Ende, D., Mellema, J.; „Microrheological modelling of weakly aggregated dispersions”, Journal of Chemical Physics 102 (1995) S.5845
- Pusey**, P.N., Tough, R.J.A.; „Dynamic light scattering, a probe of Brownian particle dynamics”, Advances in Colloid and Interface Science 16 (1982) S.143
- Pusey**, P.N., van Megen, W.; „Dynamic light scattering by non-ergodic media”, Physica 157 (1989) S.705
- Pusey**, P.N.; „Study of Brownian motion by intensity fluctuation spectroscopy”, Phil. Trans. R. Soc. London. A 293 (1979) S. 429
- Raz**, S., Weiner, S., Addadi, L.; „Formation of high magnesian- calcites via an amorphous precursor phase: possible biological implications”, Advanced Materials 12 (2000) S. 38
- Reddy**, M.M.; „Crystallization of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorous-containing anions”, Journal of Crystal Growth 41 (1977) S. 287
- Rothbaum**, H. P., Rohde, A. G.; „Kinetics of silica polymerization and deposition from dilute solutions between 5 and 180°C”, Journal of Colloidal and Interface Science 71 (1979) S. 533
- Rouse**, P.E.; „A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers”, Journal of Chemical Physics 21 (1953) S.1272
- Rueb**, C.J., Zukoski, C.F.; „Rheology of suspensions of weakly attractive particles: approach to gelation”, Journal of Rheology 42 (1998) S. 1451
- Rueb**, C.J., Zukoski, C.F.; „Viscoelastic properties of colloidal gels”, Journal of Rheology 41 (1997) S. 197
- Russel**, W.B.; „Theoretical approaches to the rheology of concentrated dispersions”, Powder Technology 51 (1987) S.15
- Sandkühler**, P., Sefcik, J., Lattuada, M., et al.; „Modeling structure effects in aggregation kinetics in colloidal dispersions”, AIChE Journal 49 (2003) S.1542

- Sawada, K.**; "The mechanisms of the crystallisation and transformation of calcium carbonates", Pure and Applied Chemistry 69 (1997) S. 921
- Schaefer, D. W.**, Hurd, A. J.; "Growth and structure of combustion aerosols", Aerosol Science 12 (1990), S.876
- Schaer, E.**, Ravetti, R., Plasari, E.; „Study of silica particle aggregation in a batch agitated vessel“, Chemical Engineering and Processing 40 (2001), S. 277
- Schenker, J.H.**, Kitchener, J.A.; „A test of the DLVO theory with a colloidal suspension“, Trans. Faraday Soc. 56 (1960) S. 161
- Schlomach, J.**, Kind, M.; "Investigations on the semi-batch precipitation of silica", Journal of Colloid and Interface Science 277 (2004) S. 316
- Schmitt, A.**, Odriozola, G., Moncho-Jorda, A, Callejas-Fernandez, J, Martinez-Garcia, R., Hidalgo-Alvarez, R.; "Multiple contact kernel for diffusion-like aggregation", Physical Review E 62 (2000) S. 8335
- Schwarzer, H.**, Peukert, W.; „Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles“, AIChE Journal 50 (2004) S. 3234
- Sefcik, J.**, McCormick, A.V.; „Thermochemistry of aqueous silicate solution, precursors to ceramics“, AIChE, Ceramics Processing 43 (1997), S. 2773
- Shih, W.Y.**, Aksay, I.A., Kikuchi, R.; "Reversible-growth model: Cluster-cluster aggregation with finite binding energies", Physical Review 36 (1987) S.5015
- Silbert, L.E.**, Melrose, J.R.; "The rheology and microstructure of concentrated aggregated colloids", Journal of Rheology 43 (1999) S. 673
- Sing, K.S.W.**, Everett, D.H., Haul, R.A.W., et al.; "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", Pure and Applied Chemistry 57 (1985) S.603
- Sintes, T.**, Toral, R.; „Dynamical scaling of fractal aggregates in dense colloidal solutions“, Physical Review E 50 (1994) S. 151
- Smoluchowski, M.**; „Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen“, Zeitschrift für Physikalische Chemie 92 (1917) S.129
- Söhnel, O.**, Mullin, J.W., Jones, A.G.; "Crystallization and agglomeration kinetics in the batch precipitation of strontium molybdate", Ind. Eng. Chem. Res. 27 (1988) S.1721
- Sonntag, R.C.**, Russel, W.B.; "Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses", Journal of Colloid and Interface Science 115 (1987) S.378

Sorensen, C.M., Roberts, G.C.; "The prefactor of fractal aggregates", Journal of Colloid and Interface Science 186 (1997) S.447

Sorensen, C.M.; „Light scattering by fractal aggregates: a review“, Aerosol Science and Technology 35 (2001) S. 648

Stockmayer, W.H.; „Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers“, The Journal of Chemical Physics 11 (1943) S. 45

Stratmann, F., Whitby, E.R.; "Numerical solution of aerosol dynamics for simultaneous convection, diffusion and external forces", Journal of Aerosol Science 20 (1989) S. 437

Sutherland, D.N.; "A theoretical model of floc structure", Journal of Colloid and Interface Science 25 (1967) S.373

Swift, D. L., Friedlander, S. K.; „The coagulation of hydrosols by Brownian motion and laminar shear flow“, Journal of Colloid Sciences 19 (1964) S. 621

Tang, S., Preece, J.M., McFarlane, C.M., Zhang, Z.; "Fractal morphology and breakage of DLCA and RLCA aggregates", Journal of Colloid and Interface Science 221 (2000) S. 114

Tavare, N., Garside, J.; „Silica precipitation in a semi-batch crystallizer“, Chemical Engineering Science 48 (1993), S. 475

Trompette, J.L., Clifton, M.J.; "Influence of ionic specificity on the microstructure and the strength of gelled colloidal silica suspensions", Journal of Colloid and Interface Science 276 (2004) S.475

Tsuzuki, T., Pethick, K., McCormick, P.G.; "Synthesis of CaCO_3 nanoparticles by mechano-chemical processing", Journal of Nanoparticle Research 2 (2000) S.375

Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, completely revised ed. - 2003. - XVI, 729 S.; (engl.)

VDI-Wärmeatlas, VDI-Verlag, Düsseldorf. 8. Auflage (1997)

Veerapaneni, S., Wiesner, M.R.; „Hydrodynamics of fractal aggregates with radially varying permeability“, Journal of Colloid and Interface Science 177 (1996) S. 45

Anhang

A Stoffwerte und Berechnungsgrundlagen

A.1 Siliziumdioxid

Für alle Versuche zur Fällung von Siliziumdioxid wurde Natriumwasserglas der Firma Degussa (Zusammensetzung $3,3 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}$) mit einem Feststoffanteil von 38 %, einem pH-Wert von etwa 12 und einer Dichte von 1,42 g/ml (bei Raumtemperatur $T = 25^\circ\text{C}$ und Normaldruck) verwendet. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgte mit 98%iger Schwefelsäure, die zuvor auf 50 gew% mit vollentsalztem Wasser verdünnt wurde.

Eine schematische Darstellung der Molekularstruktur von Siliziumdioxid ist in Bild A.1.1 dargestellt.

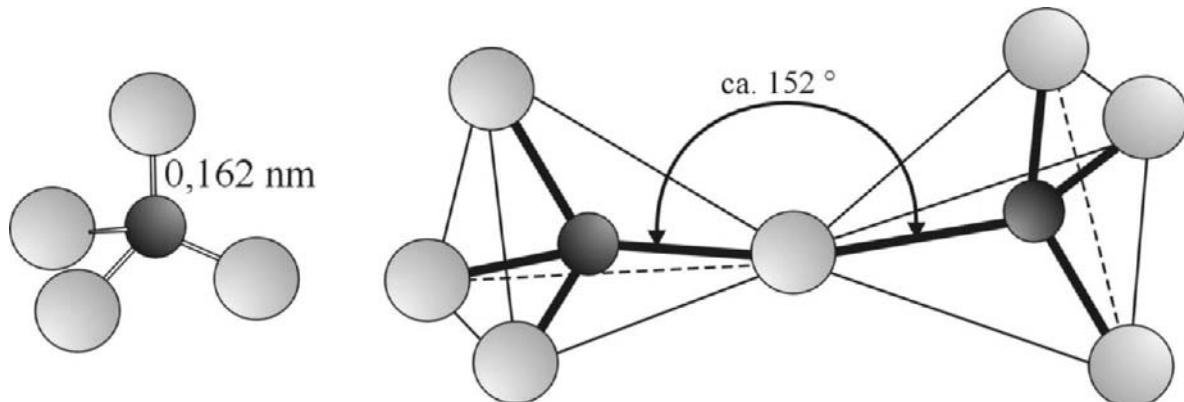


Bild A.1.1 Schematische Darstellung der Anordnung der Sauerstoffatome um ein Siliziumatom (nach BERGNA, 1994)

Die Sauerstoffatome und das Siliziumatom bilden einen Tetraeder mit einer Bindungslänge zwischen Sauerstoff und Silizium von etwa 0,162 nm. Innerhalb des amorphen Feststoffes sind die einzelnen molekularen Einheiten über Sauerstoffatome verbunden. Der Winkel zwischen den Brückenatomen beträgt 152° .

A.1.1 Wasserglas

Definitionen:

$$u = \frac{M_{\text{Na}_2\text{O}}}{M_{\text{Na}_2\text{O}} + M_{\text{H}_2\text{O}}} ; \quad z = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{A.1.1}$$

Spezifische Wärmekapazität:

$$c_p = (4,1868 - u \cdot (0,64579 + 4,1138 \cdot z) - u^2 \cdot (6,0228 - 7,0885 \cdot z^2)) \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \quad \text{A.1.2}$$

Dichte:

Die Dichte bei 20°C berechnet sich aus

$$\rho_{20^\circ\text{C}} = (9,971 \cdot 10^{-4} - u \cdot (1,10672 \cdot 10^{-3} + 6,1262 \cdot 10^{-4} \cdot z))^{-1} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{A.1.3}$$

Umrechnung auf eine beliebige Temperatur über:

$$\rho(t) = \rho_{20^\circ\text{C}} + \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} - 20 \right) \cdot (0,21 \cdot m - 1,0716) \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \text{A.1.4}$$

Viskosität

Die Bestimmung der Viskosität gestaltet sich als sehr schwierig. Die folgenden Gleichungen können aber als Abschätzung verwendet werden.

$$\eta_{20^\circ\text{C}} = (10^a + 10^b + 10^c) \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} \quad \text{A.1.5}$$

Für z ungefähr 2, gilt für a, b und c:

$$a = 1,30035 \cdot 10^{-2} + 4,0653 \cdot 10^{-3} \cdot \rho_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad \text{A.1.6}$$

$$b = -20,6869 - 7,25371 \cdot \rho_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \quad \text{A.1.7}$$

$$c = -100 \quad \text{A.1.8}$$

Für z ungefähr 3,3 muss der Massenbruch u berücksichtigt werden. Dann berechnen sich a, b und c aus:

$$a = \left(0,12181 \cdot \rho_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} - 185,698 \right) \cdot d + \left(0,13534 \cdot \rho_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} - 189,217 \right) (1-d) \quad \text{A.1.9}$$

$$b = \left(0,041548 \cdot \rho_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} - 61,525 \right) \cdot d + \left(0,037679 \cdot \rho_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} - 52,656 \right) (1-d) \quad \text{A.1.10}$$

$$c = \left(0,010471 \cdot \rho_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} - 15,649 \right) \cdot d + \left(0,0081077 \cdot \rho_{20^\circ\text{C}} \cdot \frac{\text{m}^3}{\text{kg}} - 12,272 \right) (1-d) \quad \text{A.1.11}$$

$$d = -2,06719 \cdot u + 6,98958 \quad \text{A.1.12}$$

Die Viskosität bei einer beliebigen Temperatur für z = 2 ergibt sich aus:

$$\lg \left(\frac{\eta(t)}{\eta_{20^\circ\text{C}}} \right) = -0,0203475 \cdot \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} - 20 \right) + 9,6872 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} - 20 \right)^2 \quad \text{A.1.13}$$

und für z = 3,3:

$$\frac{\eta(t)}{\eta_{20^\circ\text{C}}} = \alpha + (\beta - \alpha) \frac{\rho_{20^\circ\text{C}} - 1073,1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{1397,5 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} - 1073,1 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} \quad \text{A.1.14}$$

und

$$\lg(\alpha) = -0,0077094 \cdot \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} - 20 \right) \quad \text{A.1.15}$$

$$\lg(\beta) = -3,1923 \cdot \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} - 20 \right) + 3,26977 \cdot \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} - 20 \right)^2 - 1,69438 \cdot \left(\frac{t}{^\circ\text{C}} - 20 \right)^3 \quad \text{A.1.16}$$

Da die Kondensationsreaktion zur Ausbildung polymerer Strukturen ladungskatalysiert verläuft, spielen die Deprotonierungsgleichgewichte der monomeren Säure eine wichtige Rolle. Allgemein kann für alle Deprotonierungsstufen folgendes Gleichgewicht aufgestellt werden:



Das Massenwirkungsgesetz für die obenstehende Reaktion lautet dann:

$$K_i = \frac{[\text{SiO}_i(\text{OH})_{4-i}^{i-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{SiO}_{i-1}(\text{OH})_{5-i}^{(i-1)}]} \quad \text{A.1.17}$$

Die Gleichgewichtskonstanten können aus folgender Tabelle entnommen werden (SEFCIK, 1997):

Tabelle A.1.1 Gleichgewichtsdaten für die verschiedenen Deprotonierungsstufen i der Monomere

i	1	2	3	4
pK _i	9,5	12,6	15,7	18,8

Die Abhängigkeit der Konzentration der einzelnen Spezies vom pH-Wert zeigt untenstehendes Diagramm.

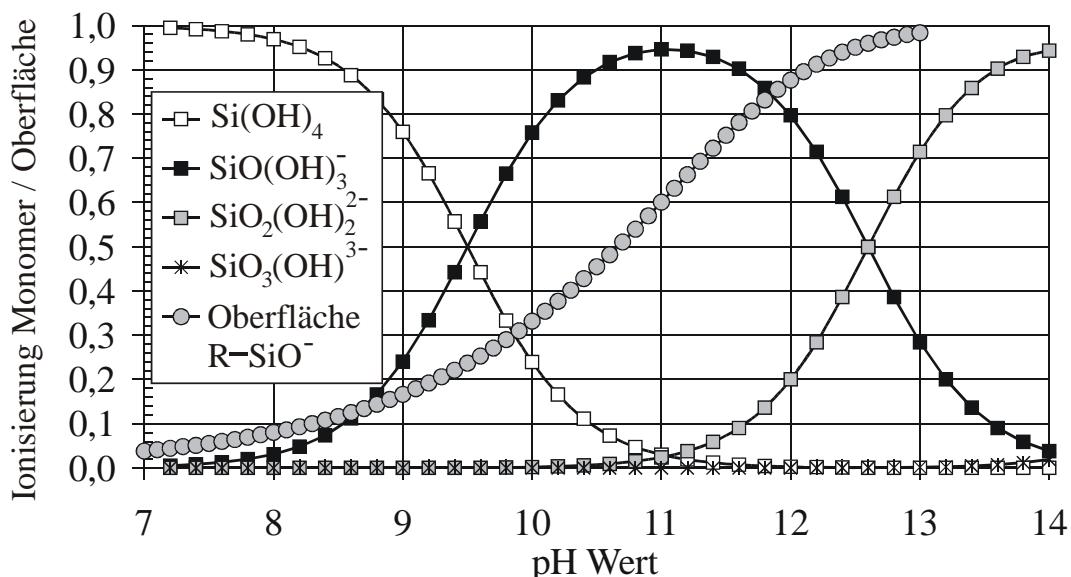


Bild A.1.2 Gleichgewichtsdiagramm für monomere Kieselsäure (berechnet aus Daten von SEFCIK, 1997 und FLEMING (1986))

Bei hohen pH-Werten verschiebt sich das Depolymerisierungsreaktionsgleichgewicht auf die Seite der löslichen Spezies, da die monomere Säure durch Wassermoleküle stabilisiert werden. Allgemein ergibt sich für die Löslichkeit von Siliziumdioxid in Abhängigkeit vom pH-Wert folgende Gleichung (ILER, 1979, S. 47):

$$\log\left(\frac{L - L_1}{L_2 - L_1}\right) = \text{pH} - \text{pH}_2 \quad \text{A.1.18}$$

Dazu gilt: $L_1 = 120 \text{ ppm}$ bis ca. pH 7 und $L_2 = 138 \text{ ppm}$ bei pH₂ 9.

Für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur lässt sich folgende Beziehung für den pH-Wertbereich von 3 bis etwa 7 aufstellen (ILER, 1979):

$$\log\left(\frac{L}{1 \text{ ppm}}\right) = \frac{-731}{\frac{t}{^\circ\text{C}} + 273,15} + 4,52 \quad \text{A.1.19}$$

Die Löslichkeit ergibt sich auch hier in ppm bzw. mg/kg.

In Bild A.1.3 ist thermisch und gefriergetrocknetes Wasserglas dargestellt.

Insbesondere das gefriergetrocknete Wasserglas zeigt bis auf die Bedampfungsschicht eine relativ homogene Oberfläche, so dass davon ausgegangen werden kann, dass hauptsächlich Monomer vorliegt. Erst bei einer thermischen Behandlung zeigen sich erste kolloidale Strukturen bzw. Ansätze einer Partikelbildung, wie sie auch von BERGNA (1994) berichtet werden.

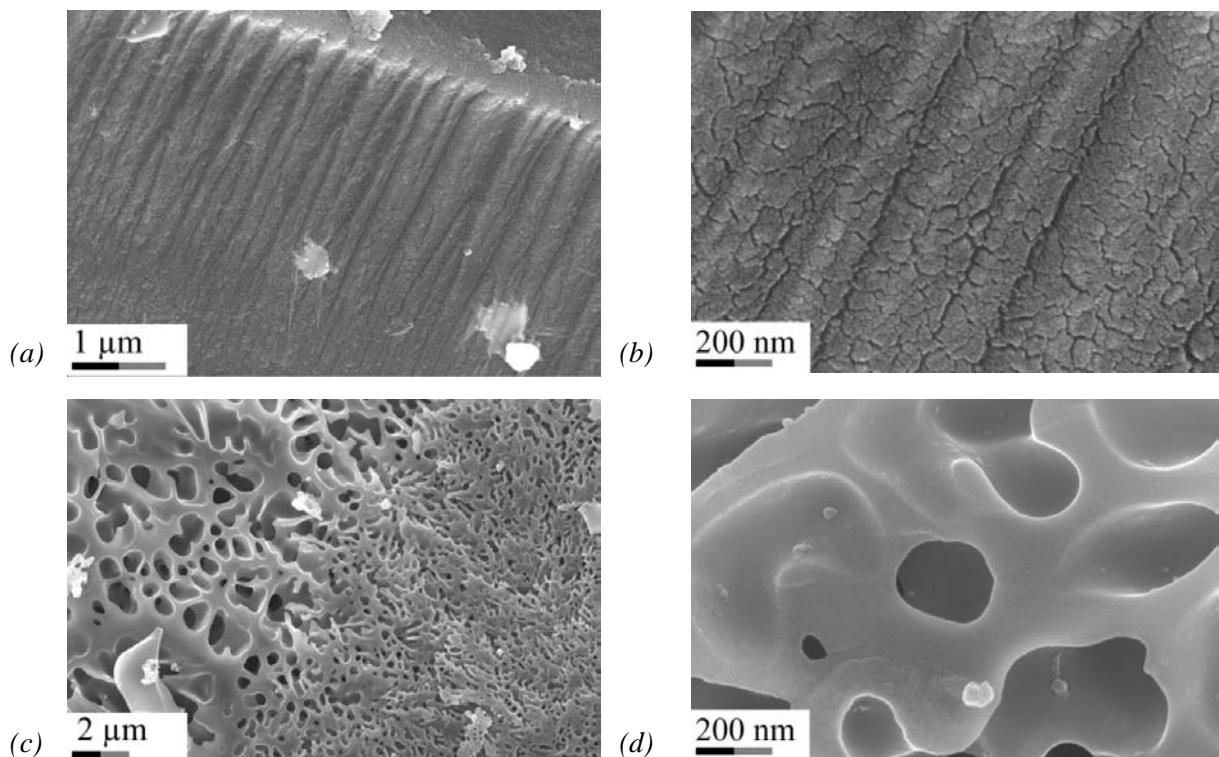


Bild A.1.3 REM-Aufnahmen von (a),(b) thermisch getrocknetem Wasserglas und (c),(d) gefriergetrocknetem Wasserglas

A.1.2 Festes gefälltes Silikat

Dichte: ca. 2200 kg/m³

Die Partikelbildung und die Stabilität der Partikel in der Suspension gegen Aggregationsvorgänge hängen entscheidend vom pH-Wert und der Salzkonzentration ab (ULLMANN, 2003). Schematisch ist diese Eigenschaft des Systems Siliziumdioxid in Bild A.1.4 dargestellt.

Nach einer Polymerisierungsreaktion können sich jederzeit durch die Veränderung der Systemparameter Aggregate bzw. Gelstrukturen ausbilden. Oberhalb von ca. pH 7 bis 8 finden ladungskatalysierte Wachstumsvorgänge statt. Durch den Zusatz von Salz können Aggregations- bzw. Gelbildungsvorgänge ausgelöst werden. Wird in einer konzentrierten Monomerlösung der pH-Wert abgesenkt, kann sich eine durchsichtige glasartige Substanz bilden, ohne dass Wachstumsprozesse bzw. Polymerisierungsvorgänge stattgefunden haben.

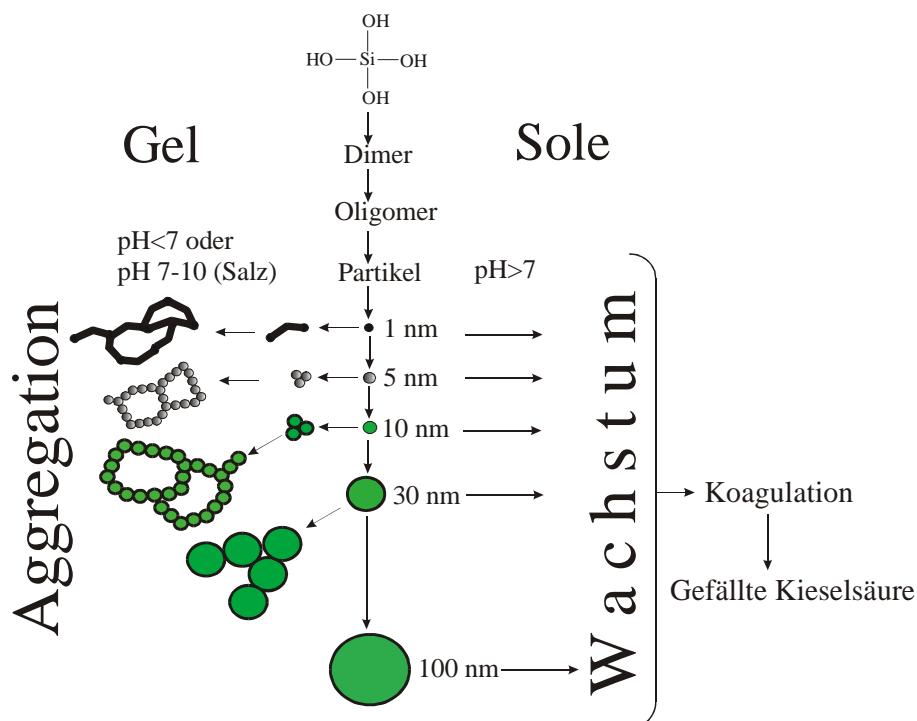


Bild A.1.4 Schematischer Ablauf möglicher Partikelbildungsmechanismen

Insgesamt finden auch ladungskatalysierte Polymerisierungsprozesse unterhalb eines pH-Wertes von ca. 2, d.h. bei positiv geladenen Silanolgruppen statt. Der p.z.c (point of zero charge) liegt für Siliziumdioxid bei etwa pH 2 bis pH 3.

Hat sich durch Wachstum und Polymerisierung eine kolloidale Lösung gebildet, so kann die Stabilität des Systems zusammenfassend in Bild A.1.5 dargestellt werden. Ungeladene Partikel sind im allgemeinen metastabil, weil aufgrund der fehlenden Ladung keine Reaktion der außenstehenden Silanolgruppen untereinander stattfinden kann. Das System weist ein Stabilitätsminimum bei einem pH-Wert von ca. 6 auf. Eine geringe Anzahl von negativen Ladungen katalysiert die Bildung von Siloxanbindungen. Sie reicht jedoch nicht aus, um durch repulsive

Kräfte eine Aggregation zu verhindern. Es bilden sich also stabile durch kovalente Bindungen zusammengehaltene Aggregate.

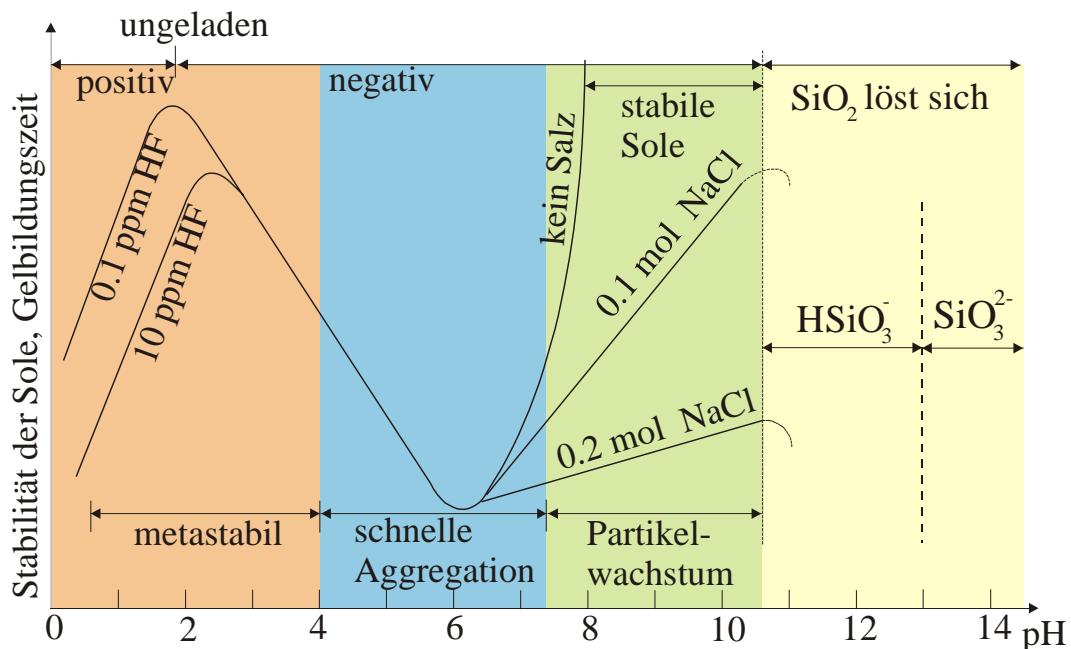


Bild A.1.5 Stabilität einer kolloidalen Siliziumdioxidlösung (nach ILER, 1979)

Oberhalb eines pH-Wertes von ca. 7 bis 8 verhindert die hohe Ladung der Partikel durch Abstoßung die Aggregation. Erst durch Abschirmung dieser Ladungen durch Salzzusätze können sich die Partikel zusammenlagern und ladungskatalysiert Siloxanbindungen ausbilden. Oberhalb eines pH-Wertes von ca. 10,8 lösen sich einzelne Oligomere oder Monomere aus dem Feststoff. Durch die Hydratisierung bzw. Stabilisierung hochgeladener Spezies löst sich der gebildete Feststoff wieder auf.

Die Komplexität der Oberflächenstruktur wird anhand von Bild A.1.6 deutlich (nach ILER, 1979 und KAMIYA, 2000). Da die Silizium- und Sauerstoffatome nicht immer geometrisch exakt zueinander angeordnet sind, besteht keine chemische und physikalische Gleichwertigkeit der Silanolgruppen. Bei kleinen Abständen wie sie zum Beispiel in Oberflächenvertiefungen oder Mikroporen auftreten können, bildet sich hauptsächlich Struktur C aus. Struktur D wird bei mittleren Distanzen der Silanolgruppen bevorzugt gebildet, während isolierte Silanolgruppen (E) meistens bei großen Oberflächenkrümmungen, also bei kleinen Partikeln auftreten. Die Existenz isolierter Silanolgruppen ist außerdem auf eine lose Struktur der Grund единиц in der Nähe der Oberfläche zurückzuführen. Anhand von Messungen konnte gezeigt werden, dass die Partikeldichte nicht homogen ist, sondern nach außen hin abnimmt (KAMIYA 2000). Dieses Ergebnis deutet auf eine fraktale Struktur, d.h. auf eine fraktale Monomerverteilung bei kleineren Partikeln hin.

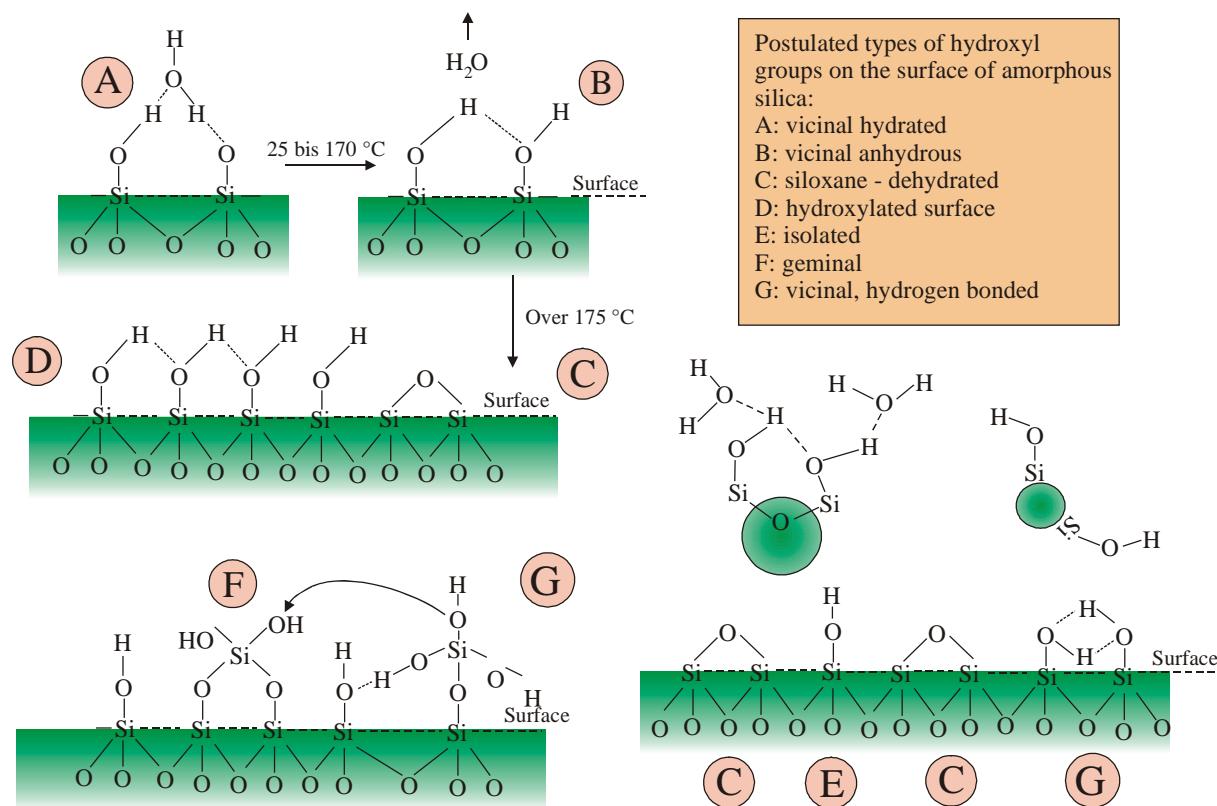


Bild A.1.6 Mögliche Konformationen reaktiver äußeren Silanolgruppen (modifiziert aus ILER, 1979 und KAMIYA 2000)

Die fraktale Dimension nimmt bei größeren Partikeln zu, so dass diese kompakter sind (MAT-SOUKAS 1989). Im Extremfall haben die Polymere sich bisher nicht verdichtet und sind noch komplett solvatisiert, so dass noch überhaupt keine Partikel vorliegen. Als Grenzfall wurde ein Polymerisierungsgrad von etwa 40 angegeben. Bild A.1.6 zeigt außerdem, dass Wassermoleküle sich nur an Struktur D anlagern. Die Solvationsabstoßung ist also bei größeren Partikeln (> 30 nm) wesentlich ausgeprägter als bei kleineren. Viskositätsmessungen haben gezeigt, dass die etwa 0,3 nm dicke Hydratschicht vorwiegend monomolekular ist. Das gebundene Wasser erhöht somit die effektive Feststoffdichte und damit auch die Suspensionsviskosität besonders bei kleinen Partikeln.

Der Zusammenhalt der Partikel nach einem Aggregationsvorgang geschieht entweder durch van-der-Waals-Kräfte, durch kovalente Siloxanbrücken, Natriumionen oder Wasserstoffbrücken. Bislang ist nicht ganz klar ob rein physikalische oder chemische Mechanismen für den Zusammenhalt der Partikeln verantwortlich sind. Es kann davon ausgegangen werden, dass attraktive Dispersionskräfte die Partikel zunächst zusammen halten und sich dann erst zum Beispiel Siloxanbrücken zwischen den Partikeln ausbilden. Auch die genaue Funktion des Natriumions ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Oftmals wird davon ausgegangen, dass das kleine Alkaliion ein Wassermolekül an der Partikeloberfläche ersetzt und somit einerseits die repulsive Wirkung der Hydrathülle abschwächt. Andererseits wird die Partikeloberfläche aufgrund der blockierenden Wirkung des Natriums lyophil. Als dritte Möglichkeit des Zusam-

menhaltes von Partikeln ist die Brückenbildung durch Natrium zu sehen. Zwei Wassermoleküle, die sich um ein Natriumion in Lösung angelagert haben, können durch zwei zu verschiedenen Partikeln gehörenden Silanolgruppen ersetzt werden. Dadurch würde Natrium als Brücke zwischen den beiden Partikeln fungieren. Kleinere Alkaliionen mit geringerer Ladung unterstützen die Brückenbildung (KINRADE, 1992). Wasserstoffbrücken bilden sich bevorzugt anstatt Siloxanbindungen wenn zwei ungeladene Silanolgruppen aufeinander treffen. Einen Überblick über die verschiedenen Bindungsarten zwischen den Partikeln vermittelt Bild A.1.7, wie sie sich aus einer Literaturstudie ergeben haben.

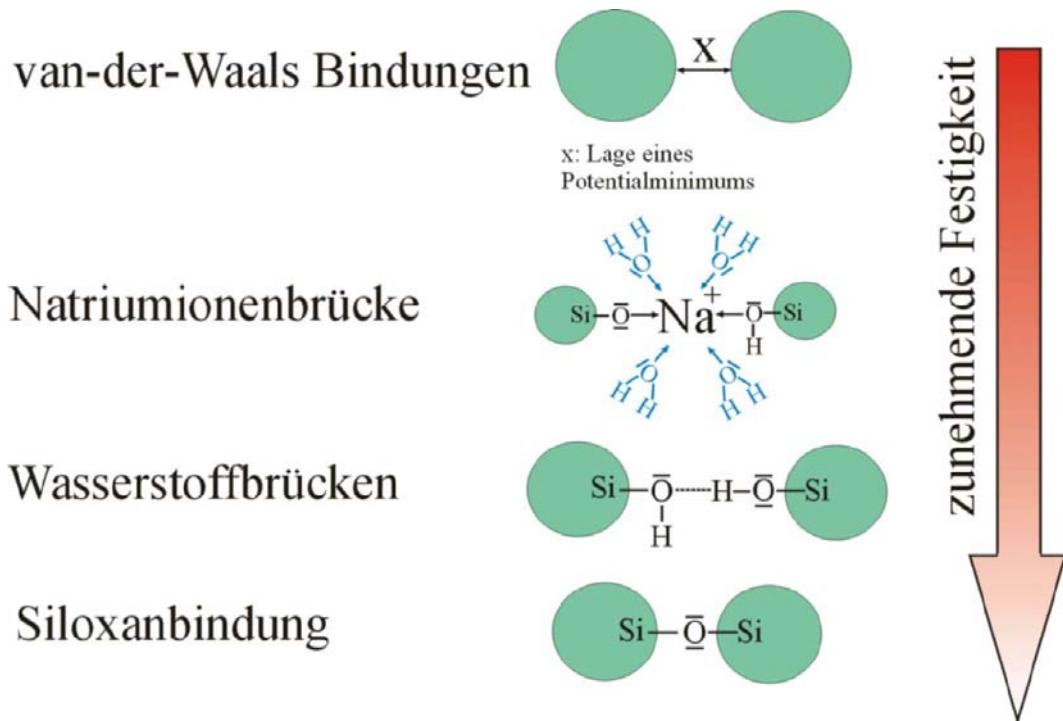


Bild A.1.7 Bindungsarten bei Siliziumdioxidpartikeln (nach BERGNA, 1994 und ILER, 1979)

Insgesamt kann davon ausgegangen werden, dass kleinere Partikel leichter koagulieren, da sie aufgrund ihrer höheren Geschwindigkeit besser die sie umgebende Ionenatmosphäre durchdringen können (ILER, 1979).

Wird die durch die einzelnen Konformationen in Bild A.1.6 unterschiedliche Reaktivität der Silanolgruppen vernachlässigt, so kann allgemein folgendes Deprotonierungsgleichgewicht für die Oberfläche aufgestellt werden:



Das elektrochemische Potential der Komponente i ist gegeben durch (FLEMING, 1986):

$$\mu_i = \mu_i^0 + k \cdot T \cdot \ln(a_i) + z_i \cdot e \cdot V \quad A.1.20$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist das chemische Potential bei Standardbedingungen. Kombiniert mit dem zweiten Term, wobei a_i die Aktivität der Komponente i ist, ergibt sich dann das chemische Potential. Der zusätzliche Term mit der Ladungszahl z_i des Ions i , der

Elementarladung e und des Potentials V beschreibt den Anteil, der sich ergibt, wenn das Ion einem elektrostatischen Potential resultierend von einer geladenen Oberfläche ausgesetzt wird. Mit der Gleichgewichtskonstanten $K^{(OF)}$ und dem stöchiometrischen Koeffizienten v_i gilt für das chemische Gleichgewicht an der Oberfläche:

$$K^{(OF)} = \prod_i a_i^{v_i} \quad A.1.21$$

Mit der Bedingung, dass das chemische Potential eines Ions i an der Oberfläche $\mu_i^{(OF)}$ gleich dem chemischen Potential des Ions in der Lösung $\mu_i^{(\infty)}$ sein muss (Gleichgewicht) und $V_i^{(\infty)} = 0$ in der Lösung gilt, folgt dann aus Gleichung A.1.20:

$$a_i^{(OF)} = a_i^{(\infty)} \cdot \exp \left\{ -\frac{z_i \cdot e \cdot V^{(OF)}}{k_b \cdot T} \right\} \quad A.1.22$$

Bislang unbekannt ist eine Beziehung zwischen der Oberflächenladung und dem Oberflächenpotential, die aber aus der bekannten Poisson-Boltzmann Gleichung hergeleitet werden kann:

$$\nabla^2 V = \frac{4 \cdot \pi \cdot F}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sum_i c_i \cdot z_i \cdot \exp \left\{ -\frac{z_i \cdot F \cdot V}{\tilde{R} \cdot T} \right\} \quad A.1.23$$

Für diese Gleichung existieren bislang keine analytischen Lösungen in Kugelkoordinaten. Die bekannteste Näherungslösung ist die Approximation nach Debye-Hückel. Eine Näherung für hohe Oberflächenladungsdichten lautet (FLEMING, 1986):

$$\exp \left\{ \frac{z \cdot e \cdot V^{(OF)}}{k_b \cdot T} \right\} = (C_F \cdot \sigma^{(OF)} + (1 + C_F^2 \cdot (\sigma^{(OF)})^2)^{0,5})^2 \quad A.1.24$$

Die Definition für C_F lautet:

$$C_F = \frac{2 \cdot \pi \cdot z_i \cdot F \cdot \frac{1}{4} (x_{p1} + x_{p2}) \cdot e}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \tilde{R} \cdot T \cdot \left(1 + \frac{1}{4} (x_{p1} + x_{p2}) \cdot \kappa \right)} \quad A.1.25$$

Die reziproke Debye'sche Länge κ ist:

$$\kappa^2 = \frac{F^2 \cdot I}{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \tilde{R} \cdot T} \quad A.1.26$$

Und der Ionenstärke I

$$I = 0,5 \cdot \sum z_i^2 \cdot c_i(\infty) \quad A.1.27$$

An der Polymeroberfläche gilt folgendes Gleichgewicht:

$$K^{(OF)} = \frac{a_{SiO^-} a_{H^+}^{(OF)}}{a_{SiOH}} \quad A.1.28$$

Außerdem kann folgendes Verhältnis definiert werden, welches den Zusammengang zwischen der Hydroniumionenkonzentration (berechnet aus dem pH Wert) in der Lösung und der Konzentration der Spezies an der Polymeroberfläche herstellt:

$$K' = \frac{[SiO^-] \cdot a_{H^+}^{(\infty)}}{[SiOH]} \quad A.1.29$$

Mit den Gleichungen A.1.21 und A.1.22 folgt daraus für K' :

$$K' = K^{(OF)} \frac{\gamma_{SiOH}}{\gamma_{SiO^-}} \exp \left\{ \frac{e \cdot V^{(OF)}}{k_b \cdot T} \right\} \quad A.1.30$$

Das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten γ_i wird eins gesetzt, da angenommen wird, dass die nicht-elektrostatischen Effekte gleichermaßen geladene und ungeladene Silanolgruppen beeinflussen (FLEMING, 1986). Mit der Definition, dass die Summe der Konzentrationen an geladenen und ungeladenen Silanolgruppen gleich der Silanolzahl ist, d.h. der Gesamtzahl der Silanolgruppen auf der Oberfläche folgt:

$$\frac{1}{[SiO^-]} = \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \frac{1}{K^{(OF)}} \left[a_{H^+}^{(\infty)} \cdot \exp \left\{ \frac{-e \cdot V^{(OF)}}{k_b \cdot T} \right\} \right] \quad A.1.31$$

Daraus ergibt sich dann folgende Gleichung, die die Abhängigkeit der Ionisierung vom pH-Wert beschreibt (FLEMING, 1986):

$$pH = -\log \left(10^{-K_{int}} \cdot \frac{n \cdot (1 - a_p)}{n \cdot a_p \cdot (C_F \cdot n \cdot a_p + \sqrt{1 + C_F^2 \cdot n^2 \cdot a_p^2})^2} \right) \quad A.1.32$$

Die Ionensärke I hängt von der Ladungszahl z_i des Salzes i und dessen Konzentration c_i ab. Die Durchmesser der beteiligten Partikel sind x_{P1} und x_{P2} . Die Konstanten sind wie folgt definiert:

Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 8,859 \cdot 10^{-12} \frac{A \cdot s}{V \cdot m}$

Relative Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 78,5$

Ideale Gaskonstante $\tilde{R} = 8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$

Faraday-Konstante $F = 96486,7 \frac{C}{mol}$

Elementarladung $e = 1,602 \cdot 10^{-19} C$

Boltzmann-Konstante $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{J}{K}$

Intrinsische Gleichgewichtskonstante $\log(K_{int}) = -6,8$

Der Durchmesser der beteiligten Partikel hat kaum einen Einfluss auf die Ionisierung. So steigt diese von 20,6 % auf 21,6 % wenn der Partikeldurchmesser von 20 nm auf 6 nm herabgesetzt wird.

Die Wechselwirkung der kolloidalen Partikel kann durch die Überlagerung von abstoßenden und anziehenden Kräften nach der DLVO-Theorie beschrieben werden. Nachfolgend sind die relevanten Gleichungen zur Beschreibung der Potentiale zusammenfassen dargestellt.

a) van-der-Waals Wechselwirkung

LYKLEMA (1993) gibt für die anziehende Wechselwirkung zweier kugelförmiger Partikel durch statistische Dipolfluktuationen folgende Gleichung an:

$$V_{vdW} = -\frac{A(c)}{6} \left[\frac{0,5 \cdot x_{p1} \cdot x_{p2}}{d^2 + d \cdot x_{p1} + d \cdot x_{p2}} + \frac{0,5 \cdot x_{p1} \cdot x_{p2}}{d^2 + d \cdot x_{p1} + d \cdot x_{p2} + 0,5 \cdot x_{p1} \cdot x_{p2}} \right. \\ \left. + \ln \left\{ \frac{d^2 + d \cdot x_{p1} + d \cdot x_{p2}}{d^2 + d \cdot x_{p1} + d \cdot x_{p2} + 0,5 \cdot x_{p1} \cdot x_{p2}} \right\} \right] \cdot K_{vdW} \quad A.1.33$$

$$K_{vdW} = \frac{1}{1 + 1,77 \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot d}{\lambda_K}} \quad A.1.33a$$

Hier sind d der Oberflächenabstand der Partikel und x_{pi} die Primärpartikelgröße des Partikels i. Diese Gleichung kann aus den Betrachtungen für eine ebene Oberfläche hergeleitet werden. Dazu wird die Kugeloberfläche in infinitesimal kleine Platten eingeteilt und die entsprechende Gleichung durch die Integration über alle Segmente der gekrümmten Oberfläche erhalten.

Die endliche Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektromagnetischen Wellen bewirkt eine Phasenverschiebung der fluktuierenden Dipole von weniger als 180°, so dass die van-der-Waals Kräfte schneller abnehmen. K_{vdW} bezeichnet einen Korrekturfaktor für diese Retardation mit der Wellenlänge $\lambda_K = 209$ nm für die intrinsischen Oszillationen der Atome (SCHENKEL, 1960). Die Hamaker-Konstante A ist für Siliziumdioxid sehr klein, so dass noch der Einfluss der Ionenstärke auf die Dielektrizität des Fluids berücksichtigt werden muss. Die Hamaker-Konstante lässt sich dann aus dem Brechungsindex der Lösung nach einer Gleichung von BERGNA (1994) bestimmen. In dem untersuchten System ändert sich vor allem die Natriumsulfatkonzentration. Dazu wurden Lösungen mit einer gesättigten Monomerkonzentration bei einem pH-Wert von 9,3 und unterschiedlichen Salzkonzentrationen vorbereitet und die jeweiligen Brechungsindizes bestimmt.

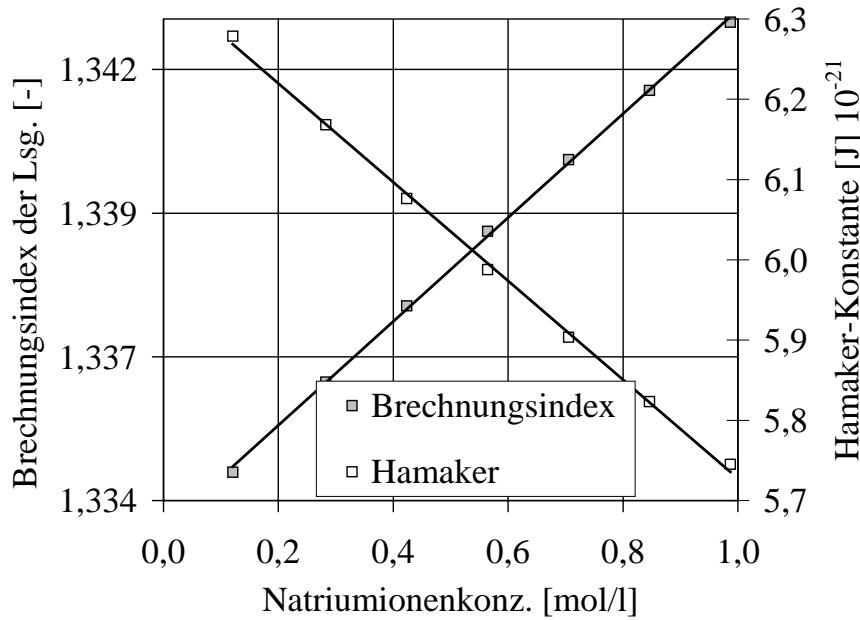


Bild A.1.8 7 Brechungsindex der Lösung und die Hamakerkonstante bestimmt nach BERGNA (1994) als Funktion der Natriumionenkonzentration

Das Ergebnis der Messungen ist in Bild A.1.8 dargestellt. Die Hamaker-Konstante nimmt aufgrund der abschirmenden Effekte der Ionen auf die Anziehungskräfte der einzelnen Dipole ab. Die Hamaker-Konstante wurde nach folgender Gleichung aus den Brechungsindices von festem Siliziumdioxid und der Lösung berechnet:

$$A = h\nu \cdot \frac{3}{16 \cdot \sqrt{2}} \cdot \frac{(n_{m,Lsg.}^2 - n_{m,SiO_2}^2)^2}{(n_{m,Lsg.}^2 + n_{m,SiO_2}^2)^{1,5}} + \frac{3}{4} \cdot k_b \cdot T \cdot \left(\frac{\epsilon_w - \epsilon_{SiO_2}}{\epsilon_w + \epsilon_{SiO_2}} \right)^2 \quad A.1.34$$

Mit den Werten für $h\nu = 2,1 \cdot 10^{-18} \text{ J}$, $T = 298 \text{ K}$, der Boltzmann Konstanten $k_b = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$, dem Brechungsindex von festem Siliziumdioxid von 1,45 und den relativen Dielektrizitätskonstanten von 78,5 und 3,8 für Wasser und Siliziumdioxid respektive ergibt sich dann folgende Approximationsgleichung für die Hamaker-Konstante als Funktion der Natriumionenkonzentration:

$$A = 6,343 \cdot 10^{-21} \text{ J} - 6,149 \cdot 10^{-21} \frac{\text{J} \cdot 1}{\text{mol}} \cdot [\text{Na}^+] \quad A.1.34$$

b) Solvatationsabstoßung

Die Solvatationsabstoßung ist auf die Adsorption von Wassermolekülen über Wasserstoffbrücken an den Silanolgruppen zurückzuführen. Mit zunehmendem Abstand werden die Bindungen der Wassermoleküle dabei schwächer bis schließlich der ungeordnete Zustand der Flüssigkeit erreicht ist. Bei der Annäherung zweier Partikel muss die Hydratschicht erst überwunden werden, was in einer sterischen Abstoßung resultiert. BOGUSH (1991) gibt für die Solvationsabstoßung folgende Gleichung an:

$$V_{solv.} = \pi \cdot A_s \cdot 1 \cdot \frac{x_{p1} \cdot x_{p2}}{x_{p1} + x_{p2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{d}{1} \right\} \quad A.1.35$$

Mit der Konstanten $A_s = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ und $l = 10^{-9} \text{ m}$.

c) elektrostatische Abstoßung

Eine Zusammenfassung des Potentialverlaufs in der Nähe einer geladenen Feststoffoberfläche vermittelt Bild A.1.9

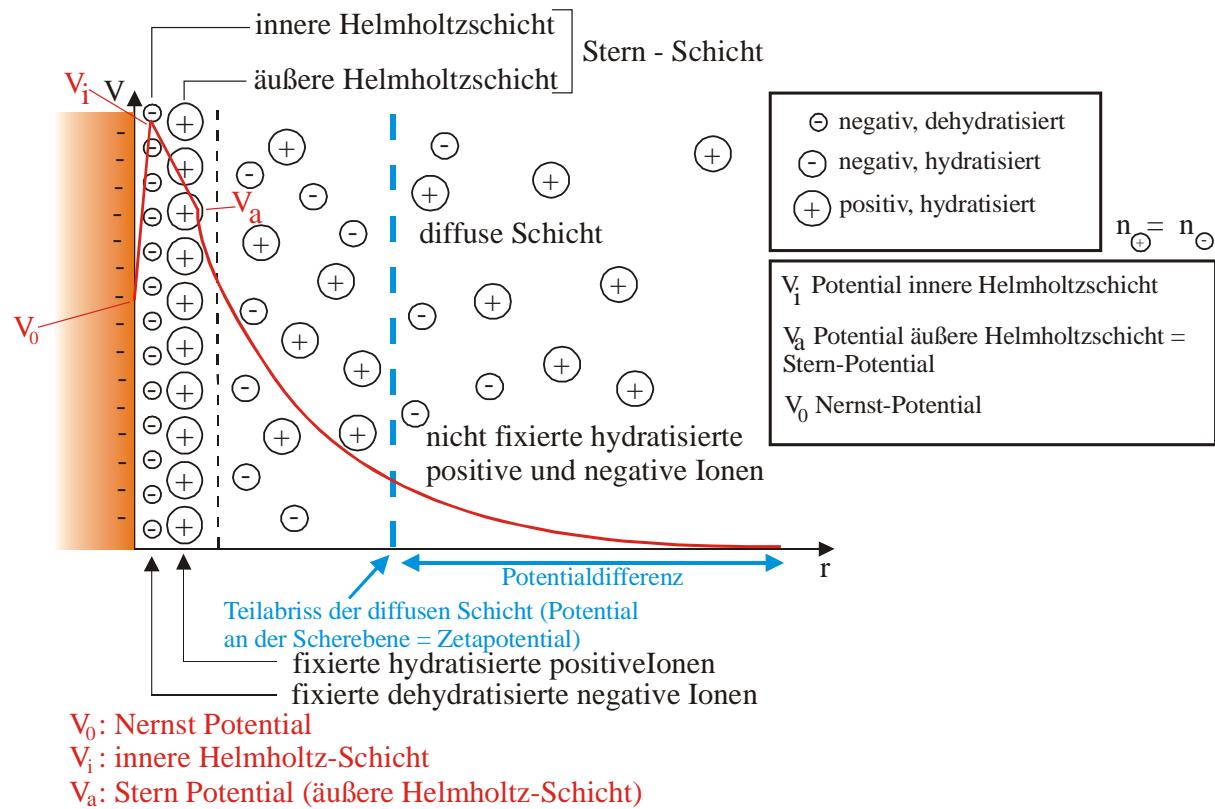


Bild A.1.9 Potentialverlauf in der Nähe einer geladenen Feststoffoberfläche

Dargestellt ist der Potentialverlauf für ein beliebiges Stoffsysteem, bei dem an die negativ geladene Feststoffoberfläche noch negativ geladene Ionen zum Beispiel über kovalente Bindungen adsorbiert sind. Durch Diffusionsvorgänge kann die diffuse Schicht an einem bestimmten Punkt abgestreift werden. Das verbleibende Potential an diesem Punkt wird als Zetapotential bezeichnet. Nachfolgend sollen Gleichungen vorgestellt werden, mit denen dieser Potentialverlauf abschätzend beschrieben werden kann. Für den Potentialverlauf in der Nähe eines Partikels mit einer Stern-Schicht gilt die Poisson Boltzmann Gleichung:

$$\nabla^2 V = \frac{4 \cdot \pi \cdot F}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sum_i c_i \cdot z_i \cdot \exp\left\{-\frac{z_i \cdot F \cdot V}{\tilde{R} \cdot T}\right\} \quad \text{A.1.36}$$

Mit den Randbedingungen an der Oberfläche des Partikels

$$V|_{\text{Oberfläche}} = V_0; (\nabla V) \cdot \vec{n}|_{\text{Oberfläche}} = -\frac{4 \cdot \pi}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} n \cdot a_p \quad \text{A.1.37}$$

Hier bezeichnet \vec{n} den Normalenvektor senkrecht zur Grenzfläche und das Produkt aus Silanolzahl n und der Ionisierung a_p ist die Oberflächenladungsdichte. In vielen kolloidalen Sys-

temen kann die Poisson-Boltzmann Gleichung weder durch Linearisierung noch durch die Annahme einer planaren Fläche approximiert werden. In Kugelkoordinaten lautet diese für einen 1:1 Elektrolyten (WHITE, 1976)

$$\frac{d^2V}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dV}{dr} = \frac{8 \cdot \pi \cdot c \cdot F \cdot z}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sinh\left(\frac{z \cdot F \cdot V}{R \cdot T}\right) \quad A.1.38$$

Mit den entsprechenden Randbedingungen:

$$V|_{\text{Oberfläche}} = V_0; \quad \frac{dV}{dr}|_{\text{Oberfläche}} = -\frac{4 \cdot \pi}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} n \cdot a_p \quad A.1.39$$

Für diese Gleichungen existieren eine Vielzahl an Approximationenfunktionen, wobei besonders geringe Oberflächenpotentiale in den meisten Fällen eine grundlegende Annahme sind. Im folgenden soll auf einige vielfach verwendete Lösungsmöglichkeiten hingewiesen werden. Detaillierte Informationen dazu finden sich zum Beispiel bei LYKLEMA (1993).

Er gibt folgende Variante der Poisson-Boltzmann Gleichung in Kugelkoordinaten an:

$$\nabla^2 V(r) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[d^2 \frac{dV(r)}{dr} \right] = -\frac{\rho_V(r)}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad A.1.40$$

Der Mittelpunktsabstand der Kugeln wird hier mit r bezeichnet. Das Ergebnis ist ein Ausdruck, der die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Ions i an einer Stelle r beschreibt. An dieser Stelle kann die Konzentration durch Multiplikation der Konzentration bei $d = \infty$ ($V = 0$) mit $\exp[-u(r)/k_b T]$ entsprechend der kanonischen Grundgesamtheit erhalten werden. Die Energie ist nur elektrostatisch und gleich $z_i \cdot e \cdot V(r)$. Mit diesen Angaben gilt für die Konzentration an der Stelle r mit der Kernkonzentration $c_i(\infty)$:

$$c_i(r) = c_i(\infty) \cdot \exp\left\{-\frac{z_i \cdot F \cdot V(r)}{R \cdot T}\right\} \quad A.1.41$$

Die Volumenladungsdichte in der Nähe eines Partikels ist auf alle Ionen zurückzuführen und lautet:

$$\rho_V(r) = F \cdot \sum_i z_i \cdot c_i(r) = F \cdot \sum_i z_i \cdot c_i(\infty) \cdot \exp\left\{-\frac{z_i \cdot F \cdot V(r)}{R \cdot T}\right\} \quad A.1.42$$

Diese Gleichung kann nun in die Poisson-Boltzmann Gleichung eingesetzt werden, so dass sich ergibt:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right] = -\frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \cdot F \cdot \sum_j z_j \cdot c_j(\infty) \cdot \exp\left\{-\frac{z_j \cdot F \cdot V(r)}{R \cdot T}\right\} \quad A.1.43$$

Die Exponentialfunktion der rechten Seite kann für stark verdünnte Lösungen durch Reihenentwicklung in $[1 - z_i F V(r) / RT]$, der Debye-Hückel-Näherung approximiert werden.

Somit folgt:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{dV(r)}{dr} \right] = -\kappa^2 \cdot V(r) \quad A.1.44$$

Diese Differentialgleichung kann dann mit folgendem Ansatz gelöst werden:

$$V(r) = \frac{C \cdot \exp\{-\kappa \cdot r\}}{r} \quad A.1.45$$

Die Integrationskonstante wird aus der Elektroneutralitätsbedingung berechnet. Die Ladung des Zentralions j oder des Partikels wird durch alle Punktladungen i in seiner Umgebung neutralisiert, die aus der Integration der Ladungsdichtefunktion erhalten werden können:

$$-z_j \cdot e = \int_0^{\infty} 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot \rho_V(r) \cdot dr \quad A.1.46$$

Wird der Ansatz darin eingesetzt ergibt sich:

$$-z_j \cdot e = -4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \kappa^2 \cdot C \cdot \int_0^{\infty} r \cdot \exp\{-\kappa \cdot r\} dd \quad A.1.47$$

Damit folgt dann für den Potentialverlauf:

$$V(d) = \frac{z_j \cdot e \cdot \exp\{-\kappa \cdot (0,5 \cdot x_p - d)\}}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot d \cdot (1 + 0,5 \cdot x_p \cdot \kappa)} \quad A.1.48$$

Der Oberflächenabstand ist d und z_j ist die Ladungszahl des Zentralpartikels bzw. -ions. Für die Oberfläche an dem Zentralpartikel gilt:

$$V(d) = \frac{z_j \cdot e}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot 0,5 \cdot x_p} - \frac{z_j \cdot e \cdot \kappa}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot (1 + 0,5 \cdot \kappa \cdot x_p)} \quad A.1.49$$

Gouy und Chapman modifizierten diese Theorie mit folgenden Annahmen für symmetrische Elektrolyte und ebene Flächen:

- I Ionen sind Punktladungen.
- II Die Adsorptionsenergie von Ion j (Zentralpartikel oder -ion) ist nur elektrostatisch.
- III Das Lösungsmittel ist ein Kontinuum.

Der Potentialverlauf für diese Annahmen ist qualitativ in Bild A.1.10 dargestellt.

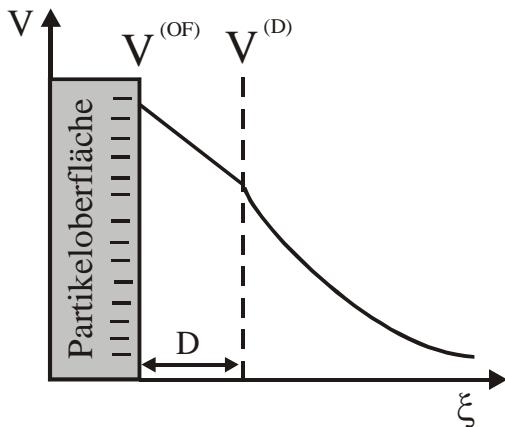


Bild A.1.10 Potentialverlauf (qualitativ) in der Nähe einer Partikeloberfläche mit der Approximation für eine ebene Platte

Der Unterschied zur Debye-Hückel Theorie besteht im wesentlichen darin, dass die Gouy-Chapman Theorie für ebene Flächen gilt und keine Restriktionen in Bezug auf unendliche Verdünnung aufweist. Wird in den obigen Gleichungen d durch ξ ersetzt, so erhält man folgende Ausdrücke:

$$\rho(\xi) = z \cdot F [c_+(\xi) - c_-(\xi)] \quad \text{A.1.50}$$

Und der Boltzmann Gleichung:

$$c_j(\xi) = c_j \exp\{-z_j \cdot V(\xi)\} \quad \text{A.1.51}$$

$$V'(\xi) = \frac{F \cdot V(\xi)}{\tilde{R} \cdot T} \quad \text{A.1.52}$$

$$\frac{\tilde{R} \cdot T}{F} \frac{d^2 V'(\xi)}{d\xi^2} = - \frac{z \cdot F \cdot c}{\epsilon_0 \epsilon_r} (\exp\{-z \cdot V'(\xi)\} - \exp\{z \cdot V'(\xi)\}) \quad \text{A.1.53}$$

$$\frac{d^2 [z \cdot V'(\xi)]}{d\xi^2} = \kappa^2 \sinh(z \cdot V'(\xi)) \quad \text{A.1.54}$$

Integration der obigen Gleichung und Bestimmung der Konstanten aus der Bedingung, dass bei großer Entfernung $V'(\xi) / d\xi = 0$ und $V'(\xi) = 0$ ist, liefert folgende Beziehung:

$$-\frac{dV'(\xi)}{d\xi} = \sqrt{\frac{8 \cdot c \cdot \tilde{R} \cdot T}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \sinh\left(\frac{z \cdot F \cdot V(\xi)}{2 \cdot \tilde{R} \cdot T}\right)} \quad \text{A.1.55}$$

Gleichzeitig gilt die Randbedingung an der inneren Helmholtzfläche:

$$\left. \frac{dV}{d\xi} \right|_{\xi \rightarrow 0} = -\frac{\sigma^D}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} = -\frac{1}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} n \cdot a_p \quad \text{A.1.56}$$

Wobei letzterer Term die Oberflächenladungsdichte des Zentralpartikels (hier eines Siliziumdioxidpartikels) ist. Für die Oberflächenladungsdichte an der inneren Helmholtzfläche gilt dann:

$$\sigma^{(D)} = -\sqrt{8 \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot c \cdot R \cdot T} \sinh\left(\frac{z \cdot \xi^{(D)}}{2}\right) \quad A.1.57$$

Die Integration des Potentialverlaufs nach der Poisson-Boltzmann Gleichung und Reihenentwicklung des hyperbolischen Tangens liefert dann:

$$V(\xi) = V^{(D)} \exp\{-\kappa \cdot \xi\} \quad A.1.58$$

Nähern sich zwei geladene Partikel, so kann es je nach Stoffsystem zu einer Änderung des Oberflächenpotentials oder der Oberflächenladung kommen. In kristallinen Systemen zum Beispiel verschiebt sich die Ladung auf der Oberfläche, da diese durch potentialbestimmende Ionen hervorgerufen wird und diese nur locker an den Feststoff gebunden sind. Bei Siliziumdioxid hingegen wird die Oberflächenladung durch fest gebundene Silanolgruppen bestimmt, so dass es bei der Annäherung zweier kolloidaler Partikel zu einer Verschiebung des Oberflächenpotentials kommen kann. Für diesen Fall und für hohe Oberflächenpotentiale gibt HONIG (1971) folgende Approximationslösung der Poisson-Boltzmann Gleichung an:

$$V_{el.} = 64 \cdot \pi \cdot \frac{x_{P1} \cdot x_{P2}}{x_{P1} + x_{P2}} \frac{c \cdot \tilde{R} \cdot T}{\kappa^2} \cdot S'(\chi, d) \quad A.1.59$$

$$\chi = \frac{e^{\frac{\xi}{2}} + 1}{e^{\frac{\xi}{2}} - 1} \quad A.1.60$$

$$\xi = \frac{z_{Na^+} \cdot V_{zeta} \cdot F}{\tilde{R} \cdot T} \quad A.1.61$$

$$S'(\chi, d) = S'_1 + S'_2 + S'_3 \quad A.1.62$$

$$S'_1 = \chi^2 \cdot e^{-\kappa d} \cdot (1 + 0,5 \cdot e^{-\kappa d}) \quad A.1.63$$

$$S'_2 = 0,5 \cdot \chi^4 \cdot e^{-2\kappa d} \cdot \left(9 - \frac{15}{1 + \chi^2} - 2 \cdot \kappa \cdot d \right) \quad A.1.64$$

$$S'_3 = -\chi^2 \frac{\ln(1 - e^{-\kappa d}) + 0,5 \cdot e^{-2\kappa d} + e^{-\kappa d}}{1 + 45 \cdot \chi^2 + 900 \cdot \chi^4} \quad A.1.65$$

Für das System Siliziumdioxid kann jedoch der Potentialverlauf insbesondere bei pH-Werten zwischen 8 und 10,5 von dem hier hergeleiteten idealen Verlauf abweichen wie in Bild A.1.11 dargestellt (nach BERGNA, 1994).

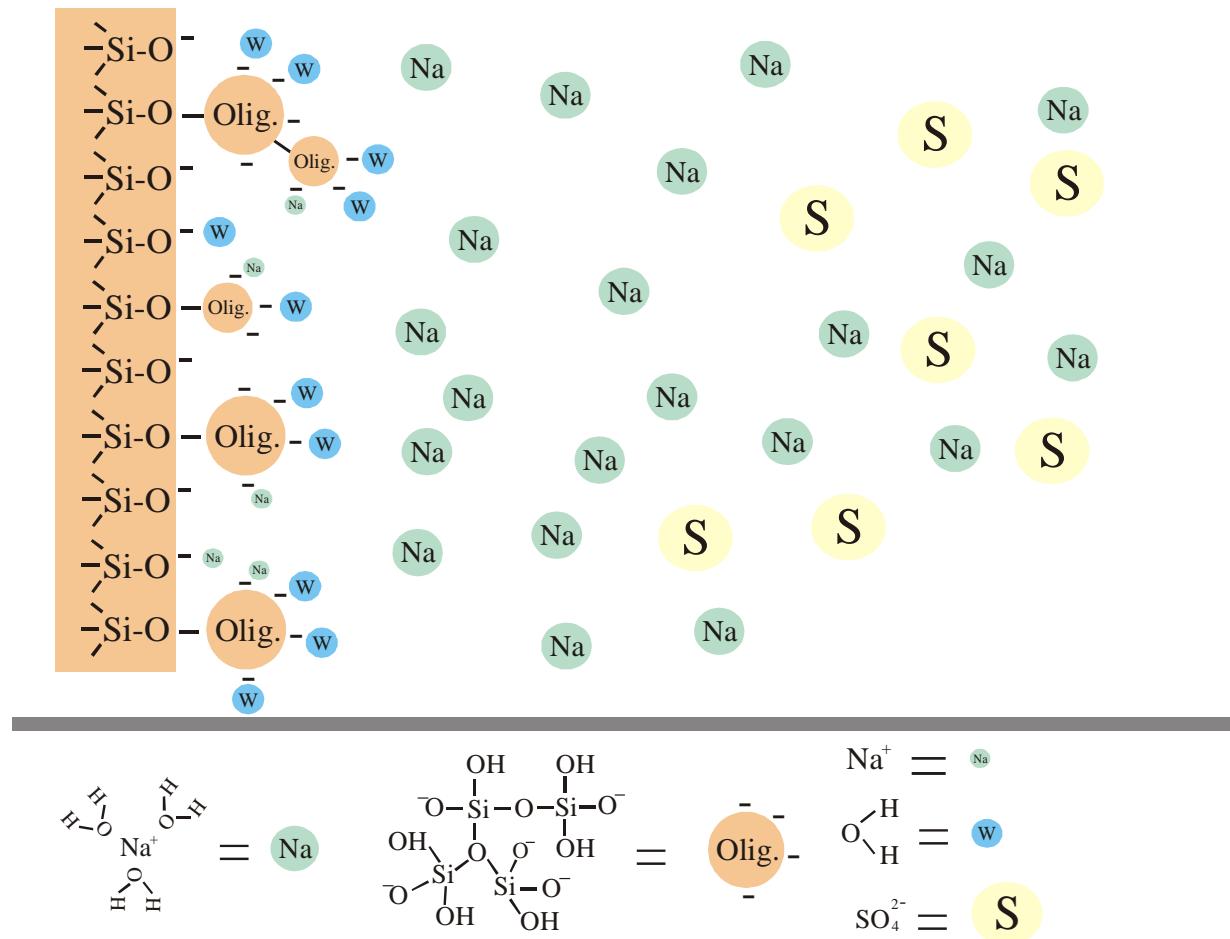


Bild A.1.11 Schematische Darstellung der Lösung in der Nähe einer Siliziumdioxidoberfläche bei einem pH Wert zwischen 8 und 10,5

Durch die Adsorption von Oligomeren an der Oberfläche in diesem pH-Bereich wird die kritische Koagulationskonzentration heraufgesetzt, weil eine größere Zahl an Silanolgruppen für die Bindung von Natriumionen zur Verfügung steht.

d) Hydrodynamische Wechselwirkungen

Durch den Einfluss von viskosen Kräften wird die Geschwindigkeit der Annäherung von Partikeln gebremst. Diese sogenannte hydrodynamische Wechselwirkung kann durch einen einfachen Korrekturfaktor berücksichtigt werden (HONIG, 1971):

$$B(x_{\text{red}}) = \frac{6 \cdot x_{\text{red}}^2 + 13 \cdot x_{\text{red}} + 2}{6 \cdot x_{\text{red}}^2 + 4 \cdot x_{\text{red}}} \quad \text{A.1.66}$$

$$x_{\text{red}} = \frac{4 \cdot d}{0,5 \cdot (x_{\text{P1}} + x_{\text{P2}})} \quad \text{A.1.66a}$$

Mit diesem Korrekturfaktor wird der Diffusionskoeffizient bei unendlichem Abstand korrigiert.

e) Born'sche Abstoßung

Nähern sich zwei Partikel auf wenige Zehntel Nanometer, so wird eine kurzreichende Abstoßung beobachtet, weil sich die Elektronenhüllen der Atome nicht durchdringen können. Die Beschreibung dieser abstoßenden Wirkung kann durch quantenmechanische Betrachtungen oder vereinfachte analytische Beziehungen erfolgen, wie sie zum Beispiel von Born aufgestellt wurden. Ähnlich wie bei der van-der-Waals Anziehung ergibt sich durch die Aufsummierung der Paarpotentiale für die Abstoßung von zwei Kugeln folgende Beziehung (FEKE, 1984):

$$V_B = A(c) \frac{4 \cdot K_{\text{Stoß}}^6}{x_m^6} \frac{4!}{10!} \cdot \frac{1}{x_{\text{red}}} \cdot \left[\frac{-2 \cdot x_{\text{red}}^2 + 60}{x_{\text{red}}^2} + \frac{x_{\text{red}}^2 + 14 \cdot x_{\text{red}} + 54}{(x_{\text{red}} + 2)^7} + \frac{x_{\text{red}}^2 - 14x_{\text{red}} + 54}{(x_{\text{red}} - 2)^7} \right] \quad \text{A.1.67}$$

Die Hamaker-Konstante wird mit A bezeichnet und $K_{\text{Stoß}}$ ist ein Stoßparameter, der etwa 0,5 nm beträgt, x_m ist ein mittlerer Primärartikeldurchmesser nach der Derjaguin-Approximation: $x_m = x_{p1} \cdot x_{p2} / (x_{p1} + x_{p2})$ und x_{red} ist der reduzierte Abstand der Primärpartikel mit $x_{\text{red}} = d/x_m$.

f) Stabilitätsfaktor

Die Wechselwirkung der Partikel hat einen Einfluss auf das Aggregationsverhalten. Bei anziehenden Kräften werden die Partikel infolge dieser Kraft beschleunigt. Gleichzeitig wird die Geschwindigkeit mit der sie sich nähern können bei abstoßenden Kräften herabgesetzt. FUCHS (1934) leitete aus diesen Überlegungen einen Stabilitätsfaktor für die Aggregation im primären Minimum ab, der wie folgt lautet:

$$W_{p.m.c} = \frac{\beta_{\max}}{\beta} = 0,5 \cdot (x_{p1} + x_{p2}) \cdot \int_0^{\infty} \frac{1}{d^2} \exp \left\{ \frac{\sum V_i(d)}{k_b \cdot T} \right\} dd \quad \text{A.1.68}$$

Die Aggregationskonstante für die schnelle Koagulation wird mit β_{\max} bezeichnet. Mit dem Einfluss der Partikelwechselwirkungen ergibt sich eine reduzierte Konstante β . Problematisch bei dieser Gleichung ist jedoch, dass für die maximale Aggregationskonstante nicht die hydrodynamischen und die van-der-Waals Wechselwirkungen berücksichtigt wurden. Ist die auf die Partikel wirkende Gesamtkraft anziehend, so werden die Partikel beschleunigt und bewegen sich schneller aufeinander zu. Unter Berücksichtigung dieser Überlegung kann daher folgende Gleichung abgeleitet werden (HONIG, 1971):

$$W_{p.m.c} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{B(d)}{d^2} \exp \left\{ \frac{\sum V_i(d)}{k_b \cdot T} \right\} dd}{\int_0^{\infty} \frac{B(d)}{d^2} \cdot \exp \left\{ \frac{V_{vdW}(d)}{k_b \cdot T} \right\} dd} \quad \text{A.1.69}$$

Auf der Basis ähnlicher Überlegungen, wie sie FUCHS (1934) für die Aggregation im primären Minimum durchführte konnte HOGG (1976) einen Stabilitätsfaktor für das sekundäre Minimum herleiten. Im Gegensatz zu $W_{p.m.c}$ muss aber berücksichtigt werden, dass ein Teil der Partikel unter der Annahme einer Energieverteilung nach Boltzmann genügend Energie besitzt, um aus dem sekundären Minimum wieder zu entkommen, da hierfür keine Aktivierungsenergie nötig ist:

$$W_{s.m.c} = \frac{0,5 \cdot (x_{p1} + x_{p2}) \int_0^{\infty} \frac{1}{d^2} \cdot \exp\left\{-\frac{\sum V_i(d)}{k_b \cdot T}\right\} dd}{1 - \exp\left(-\frac{V_{min}}{k_b \cdot T}\right)} \quad A.1.70$$

V_{min} ist der Wert des Potentials im sekundären Minimum. Für den Stabilitätsfaktor im sekundären Minimum kann der Zähler im allgemeinen vernachlässigt werden.

Große Werte von W bedeuten dabei im allgemeinen eine hohe Stabilität. Für ungeladene Teilchen gilt $W = 1$.

A.2 Schwefelsäure (100%)

Molmasse: 98,08 g/mol

Siedepunkt: 613,15 K

Schmelzpunkt: 283,46 K

Molare Dichte: 18,7 kmol/m³

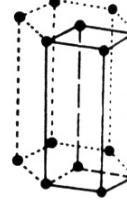
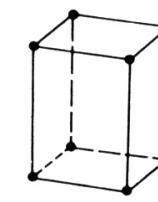
Bildungsenthalpie: -7,352*10⁵ J/mol

Wärmekapazität: 139 J/molK

A.3 Calciumcarbonat

A.3.1 Allgemeine Daten zu den Modifikationen

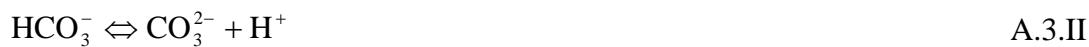
Tabelle A.3.1 Modifikationen nach Stabilität gestaffelt (*aus BRECEVIC (1989), **aus D'ANS (1947), *** aus KAMHI (1983))

	ACC	Vaterit	Aragonit	Calcit
Dichte [kg/m ³]	1620	2540	2930	2710
Molvolumen [m ³ /kmol]	0,06717	0,03941	0,03416	0,03693
logK _{SP} (25°C)	-6,396*	-7,913	-8,336	-8,480
Gitterstruktur	-	hexagonal	rhombisch	trigonal (rhomboedrisch)
Elementarzelle	-			
Abmessungen [Å]	-	a = b = 4,13; c = 8,49***	a = 4,94; b = 7,94; c = 5,72**	a = b = c = 6,36**
Winkel**	-	α = β = 90°; γ = 120°	α = β = γ = 90°	α = β = γ = 46,1°
Formeleinheiten/EZ	-	2	4	6
Kristallform	-	Kugeln u. A.	Nadeln	Rhomboeder

Die Feststoffdichten wurden aus PERRY (1997) und VERDOES (1992) entnommen. Die Feststoffdichte von ACC wurde von BOLZE (2002) mithilfe von SAXS-Messungen ermittelt.

A.3.2 Carbonatgleichgewicht

Bei der Auflösung von Natriumcarbonat in Wasser zur Vorbereitung der Natriumcarbonatlösung laufen folgende Gleichgewichtsreaktionen ab:



Für diese Reaktionen lassen sich folgende Gleichgewichtskonstanten aufstellen:

$$K_1 = \frac{a(H^+) \cdot a(HCO_3^-)}{a(CO_2)} \quad A.3.1$$

$$K_2 = \frac{a(H^+) \cdot a(CO_3^{2-})}{a(HCO_3^-)} \quad A.3.2$$

$$K_H = \frac{a(CO_2)}{p(CO_2)} \quad A.3.3$$

$$K_w = a(H^+) \cdot a(OH^-) \quad A.3.4$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Konstanten K_1 , K_2 und K_H gilt folgender Ansatz (T in K und der Druck in bar) (PLUMMER, 1982):

$$\log K = A + B \cdot T + \frac{C}{T} + D \cdot \log T + \frac{E}{T^2} \quad A.3.5$$

Werte für die Parameter A, B, C, D und E sind aus folgender Tabelle zu entnehmen:

Tabelle A.3.2 Werte für die Parameter der Gleichgewichtskonstanten für die Carbonatgleichgewichte

	A	B	C	D	E	logK(25°C)
logK ₁	-356,3094	-0,06091964	21834,37	126,8339	-1684915,0	-6,352
logK ₂	-107,8871	-0,03252849	5151,79	38,9256	-563713,9	-10,329
logK _H	108,3865	0,01985076	-6919,53	-40,4515	669365,0	-1,468

Für das Ionenprodukt des Wassers gilt:

$$\log K_w = 6,0875 + 0,01706 \cdot T - \frac{4470,99}{T} \quad A.3.6$$

Zur Modellierung des Carbonatgleichgewichtes gilt für die Elektroneutralität der Lösung:

$$\sum_i z_i \cdot c_i = 0 \quad A.3.7$$

Steht die Lösung nicht mit der Gasphase in Verbindung, was in der Reaktionszone in der Mischdüse und im Fällbehälter der Fall ist, so gilt folgende Mengenbilanz für den Kohlenstoff in der Lösung:

$$[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [CO_2]_{(aq)} = [CO_3^{2-}]_{\text{Einwaage}} \quad A.3.8$$

Unter Vorgabe des pH-Wertes und mit der Kohlenstoffbilanz können die Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnet werden. Steht die Lösung nicht mit der Gasphase in Verbindung, so können der pH-Wert und die Konzentrationen der einzelnen Spezies aus der Elektroneutralitätsbedingung und der Kohlenstoffbilanz für verschiedene eingewogene Mengen an Carbonat ermittelt werden.

Aus diesen Berechnungsgrundlagen ergeben sich folgende Diagramme:

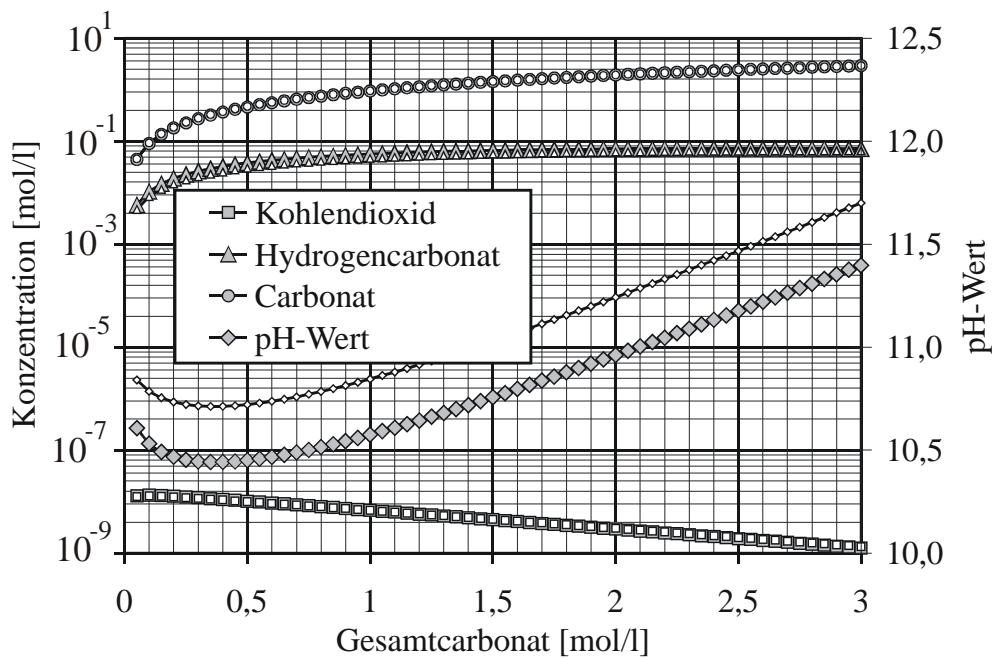


Bild A.3.1 Konzentrationsverlauf der einzelnen Spezies in einer Carbonatlösung mit den entsprechenden Konzentrationen an Calcium und Natrium als Funktion der Gesamtkarbonatkonzentration; die nicht ausgefüllten kleinen Symbole sind Konzentrationen mit der stöchiometrischen Menge an Calcium und Chloridionen ($[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}]_{ges}$ und $[Cl^-] = 2 \cdot [CO_3^{2-}]_{ges}$)

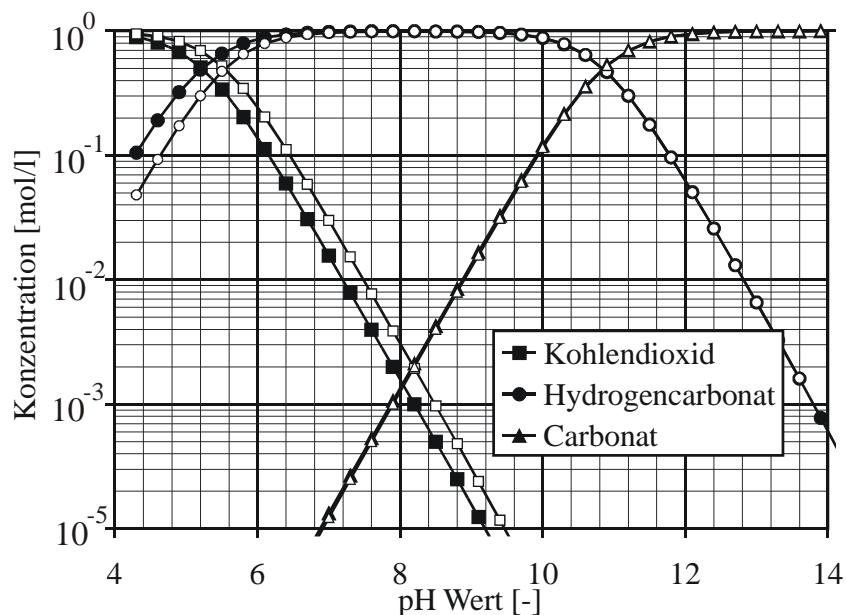


Bild A.3.2 Konzentrationsverlauf der einzelnen Spezies als Funktion des pH-Wertes (Gesamtkarbonat ist 1 mol/l); die nicht ausgefüllten Symbole sind Konzentrationen mit 1 mol/l Calcium und 2 mol/l Chloridionen

In beiden Fällen sind die entsprechenden Mengen an Calcium- und Chloridionen in den Lösungen enthalten. Diese Ionen haben direkt keinen sichtbaren Einfluss auf die Gleichgewichte. Bei der Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird jedoch deutlich, dass die einzelnen Konzentrationen durchaus durch scheinbar indifferente Elektrolyte beeinflusst werden kön-

nen. Die nicht ausgefüllten Symbole in den beiden Diagrammen zeigen die Kurvenverläufe bei nicht vorhandenen Calcium- und Chloridionen. Auf die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten wird nachfolgend eingegangen.

A.3.3 Aktivitätskoeffizienten

Für die Berechnung der Aktivität eines Ions i gilt:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad \text{A.3.9}$$

Die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten basiert auf einer Berechnungsgrundlage nach BROMLEY (1973). Für ein beliebiges Ion „A“ gilt für dessen Aktivitätskoeffizienten bei 25 °C:

$$\log(\gamma_{A,25}) = -\frac{0,511 \cdot z_A^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + F_A \quad \text{A.3.10}$$

Für jedes Kation „i“ wird die Funktion F_i aus der Kombination mit jedem Anion „j“ berechnet:

$$F_i = \sum_j \dot{B}_{i,j} \cdot c_j \cdot Z_{i,j}^2 \quad \text{A.3.11}$$

Analog gilt für die Anionen „j“:

$$F_j = \sum_i \dot{B}_{i,j} \cdot c_i \cdot Z_{i,j}^2 \quad \text{A.3.12}$$

Mit:

$$Z_{i,j} = \frac{|z_i| + |z_j|}{2} \quad \text{A.3.13}$$

$$\dot{B}_{+, -} = \frac{(0,06 + 0,6 \cdot B_{+,-}) \cdot |z_+ \cdot z_-|}{\left(1 + \frac{1,5}{|z_+ \cdot z_-|} \cdot I\right)^2} + B_{+,-} \quad \text{A.3.14}$$

In die letzte Gleichung gehen die jeweiligen Interaktionsparameter ein, die nach BROMLEY (1973) berechnet werden. Es ergeben sich für die einzelnen Ionen folgende Werte:

Tabelle A.3.3 Interaktionsparameter B_{+-} nach BROMLEY (1973)

Spezies	Interaktionsparameter B_{+-}
CaCl_2	0,093727
CaCO_3	-0,01433
NaCl	0,062424
NaCO_3^-	0,00924
NaOH	0,0747
$\text{Ca}(\text{OH})^+$	-0,0056
HCl	0,1433
H_2CO_3	0,04649
HCO_3^-	0,04649
NaHCO_3	-0,025
CaHCO_3^+	-0,01

Das folgende Diagramm zeigt den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten für ausgewählte Spezies in einer übersättigten Lösung als Funktion der Calciumionenkonzentration bei einem pH-Wert von 12. Die Gesamtkarbonatkonzentration entspricht jeweils der Calciumionenkonzentration. Ausgegangen wurde von den Salzen Natriumcarbonat und Calciumchlorid.

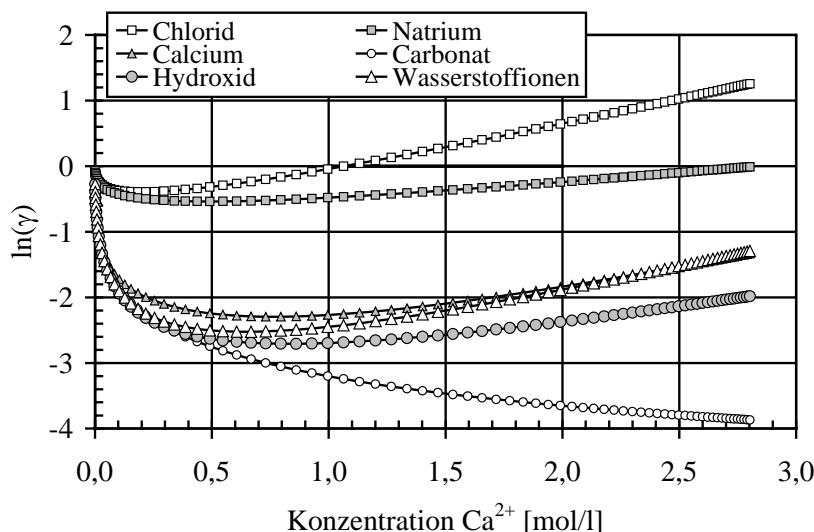


Bild A.3.3 Verlauf der Aktivitätskoeffizienten als Funktion der Calciumionenkonzentration

Für fast alle Ionen zeigt sich eine Unteranziehung, die besonders für das Carbonat sehr ausgeprägt ist. Nur für die Chloridionen ergibt sich bei höheren Konzentrationen eine Überanziehung.

A.3.4 Löslichkeiten der einzelnen Modifikationen des Calciumcarbonats

Die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit für die einzelnen Modifikationen des Calciumcarbonates wird über folgenden Ansatz beschrieben:

$$\log K = A + B \cdot T + \frac{C}{T} + D \cdot \log T \quad \text{A.3.15}$$

Für die Parameter gelten folgende Werte (GMELIN, 1939):

Tabelle A.3.4 Werte der Parameter A, B, C, D für die Löslichkeit der einzelnen Calciumcarbonatmodifikationen

	A	B	C	D	$\log K_{SP}(25^\circ\text{C})$
Calcit	-171,9065	-0,077993	2839,319	71,595	-8,480
Aragonit	-171,9773	-0,077993	2903,293	71,595	-8,336
Vaterit	-172,1295	-0,077993	3074,688	71,595	-7,913

Für das amorphe Calciumcarbonat (ACC) gilt folgender Zusammenhang (BRECEVIC, 1989):

$$\log K = -6,987 + 0,005336 \cdot (T - 273,15) - 0,0001096 \cdot T^2 \quad \text{A.3.16}$$

A.3.5 Keimbildung und Wachstum

Bei Kristallisationsprozessen können Keime durch die zufällige Bildung von Volumenelementen des Feststoffes in einer übersättigten flüssigen Lösung entstehen. Abhängig von der Art dieses Entstehungsprozesses kann die Keimbildung in mehrere verschiedene Mechanismen eingeteilt werden (MERSMANN, 1995).

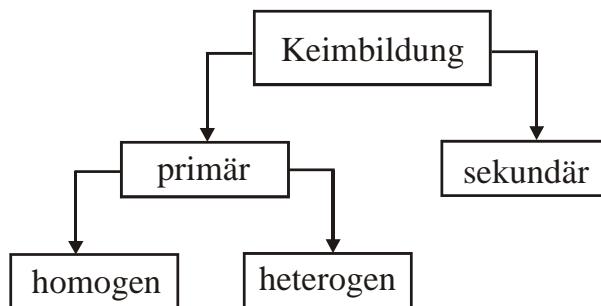


Bild A.3.4 Einteilung der Keimbildungsmechanismen

Bei der sekundären Keimbildung werden Keime an sich bereits in der Lösung befindenden arteigenen Kristallen gebildet, die zum Beispiel durch Abrieb oder mechanische Beanspruchung mit Bruchvorgängen von bestehendem Feststoff entstanden sein können. Oftmals werden auch arteigene Kristalle zum Animpfen in eine übersättigte Lösung gegeben. Die primäre heterogene Keimbildung tritt bevorzugt in Systemen auf, in denen sich die Einzelbausteine an Fremdkörper anlagern und diese als Keimzellen fungieren. Bei der homogenen Keimbildung bildet sich Feststoff durch zufälliges Zusammentreffen der Einzelbausteine in der Lösung. Ab

einem bestimmten kritischen Radius r_k lösen sich diese Cluster nicht mehr auf und ein stabiler Keim ist entstanden.

Die nachfolgend kurz vorgestellte allgemeine Herleitung der Gleichungen zur homogenen Keimbildungskinetik wurde DIRKSEN (1991) entnommen. Allgemeine Informationen finden sich zum Beispiel bei MERSMANN (2000 und 1995).

Aus Überlegungen, dass sich die Gesamtenergie für die Bildung eines stabilen Keims aus der aufzuwendenden Oberflächenenergie und aus dem Energiegewinn durch die Bildung der stabilen Phase zusammensetzt, lässt sich folgende Gleichung für den kritischen Keimradius ableiten:

$$r_k = \frac{2 \cdot \sigma_A \cdot V_m}{\tilde{R} \cdot v \cdot T \cdot \ln S} \quad A.3.17$$

Hier ist σ_A die Grenzflächenspannung, die sich aus folgender Beziehung berechnen lässt MERSMANN (2000).

$$\sigma_A = 0,414 \cdot k \cdot T \cdot \left(\frac{N_A}{V_m} \right)^{\frac{2}{3}} \cdot \ln \left(\frac{1}{V_m \cdot c^*} \right) \quad A.3.18$$

Die Aktivitätsbezogene Übersättigung S folgt mit der Löslichkeit K aus:

$$S = \sqrt[3]{\frac{(a_+)^{v+} \cdot (a_-)^{v-}}{(a_+^*)^{v+} \cdot (a_-^*)^{v-}}} = \sqrt[3]{\frac{(a_+)^{v+} \cdot (a_-)^{v-}}{K}} \quad A.3.19$$

In den obigen Gleichungen ist V_m das Molvolumen des Feststoffes, v ein stöchiometrischer Koeffizient, N_A die Avogadro-Zahl und c^* die Gleichgewichtskonzentration.

Für die Anzahl der gebildeten kritischen Keime lässt sich folgende Beziehung ableiten:

$$\dot{B}_{hom} = Z \cdot \beta_{st} \cdot A_k \cdot \frac{N_k}{V} \quad A.3.20$$

Der Stoßfaktor β_{st} gibt die Anzahl der Bausteine an, die in einer Zeiteinheit pro Fläche aufeinander treffen. A_k bezeichnet die Fläche eines kritischen Keims und N_k/V die Anzahl der kritischen Keime pro Volumen. Z ist ein Korrekturfaktor (Zeldovichfaktor) für den gilt:

$$Z = \sqrt{\frac{\Delta G_k}{3 \cdot \pi \cdot k_b \cdot T \cdot n_k^2}} \quad A.3.21$$

ΔG_k ist die kritische Enthalpie, die für einen Keim aufgewendet werden muss und n_k die Anzahl der Einzelbausteine in einem kritischen Keim:

$$\Delta G_k = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_A^3 \cdot V_m^2}{3 \cdot (\Delta g)^2} = \frac{16 \cdot \pi \cdot \sigma_A^3 \cdot V_m^2}{3 \cdot (v \cdot \tilde{R} \cdot T \cdot \ln(S))^2} \quad A.3.22$$

$$n_K = \frac{32 \cdot \pi \cdot \sigma_A^3 \cdot V_m^2 \cdot N_A}{3 \cdot (\Delta g)^3} = \frac{32 \cdot \pi \cdot \sigma_A^3 \cdot V_m^2 \cdot N_A}{3 \cdot (v \cdot \tilde{R} \cdot T \cdot \ln(S))^3} \quad A.3.23$$

Die Differenz der chemischen Potentiale zwischen der übersättigten Lösung und dem Gleichgewicht ist die Triebkraft für die Fällung und wird mit Δg bezeichnet.

Die Konzentration der kritischen Keime folgt einer Boltzmann-Verteilung mit der molaren Konzentration der Einzelbausteine c :

$$\frac{n_K}{V} = c \cdot N_A \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta G_K}{\tilde{R} \cdot T}\right\} \quad A.3.24$$

Für den Stoßfaktor β_{st} gilt:

$$\beta_{st} = \frac{3}{4} \cdot (c \cdot N_A)^{\frac{4}{3}} \cdot D_{AB} \quad A.3.25$$

Der Diffusionskoeffizient der Einzelbausteine A in der kontinuierlichen Phase B lässt sich aus folgender Beziehung bestimmen, wobei c^* die Gleichgewichtskonzentration ist (MERSMANN, 2000).

$$D_{AB} = \frac{k_b \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot \eta} \left(S \cdot c^* \cdot N_A \right)^{\frac{1}{3}} \quad A.3.26$$

Aus diesen Gleichungen und Überlegungen folgt dann der Ausdruck für die homogene Keimbildungsrate (MERSMANN, 2000):

$$\dot{B}_{hom} = \frac{3}{2} \cdot D_{AB} \cdot (c \cdot N_A)^{\frac{7}{3}} \left(\frac{\sigma_A}{k_b \cdot T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot V_m \cdot \exp\left(\frac{16}{3} \pi \left(\frac{\sigma_A}{k_b \cdot T} \right)^3 V_m^2 \frac{1}{(\ln S)^2} \right) \quad A.3.27$$

Für die Berechnungen wird davon ausgegangen, dass die heterogene Keimbildung keine Rolle spielt, da die Konzentration von möglichen Fremdkörpern als gering angenommen wird.

Nach der Feststoffbildung können die Keime durch den Einbau von Einzelbausteinen weiter anwachsen. Die Geschwindigkeit, mit der eine Feststoffoberfläche wächst, kann durch folgende Gleichung berechnet werden (einbaulimitiertes Wachstum) (KIND, 1983):

$$G_{ein} = 4,5 \cdot 10^{-3} \cdot (c \cdot N_A)^{\frac{4}{3}} \cdot D_{AB} \cdot \left(\frac{V_m}{N_A} \right) \left[\ln\left(\frac{1}{V_m \cdot c^*} \right) \right]^{-1} \left[\ln\left(\frac{c}{c^*} \right) \right]^2 \quad A.3.28$$

Bevor ein Kristall wachsen kann, müssen die Bausteine an die Feststoffoberfläche durch Diffusionsvorgänge transportiert werden. Für das diffusionslimitierte Wachstum wird von einem linearem kinetischen Ansatz für den Stofftransport ausgegangen. Das Konzentrationsgefälle für den Stofftransport wird aus der Gleichgewichtskonzentration an der Feststoffoberfläche und der Konzentration in der Flüssigkeit berechnet. Somit ergibt sich:

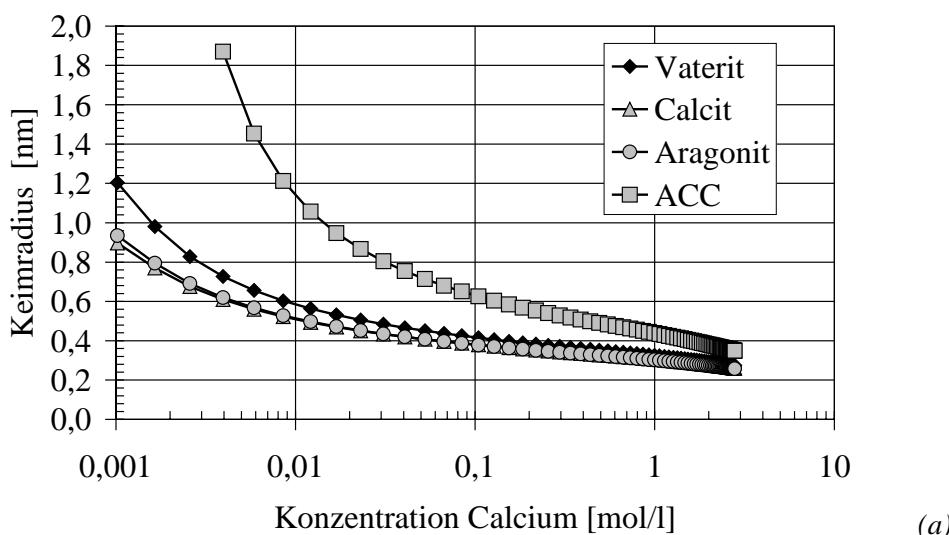
$$G_{\text{diff}} = \beta \cdot \sqrt{K} \cdot (S - 1) \cdot V_m \quad \text{A.3.29}$$

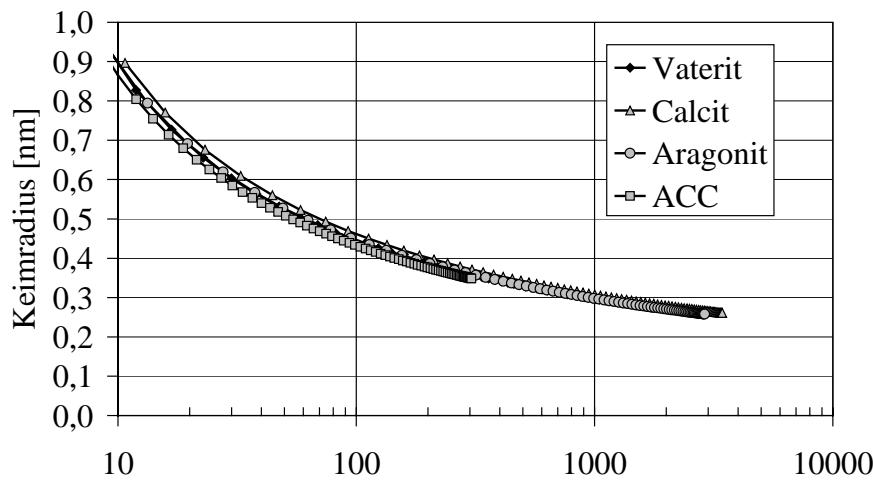
Für die Berechnung des Stoffübergangswiderstandes wird davon ausgegangen, dass sich die Flüssigkeit nicht relativ zu den Partikeln bewegt, da diese nur wenige Nanometer groß sind. Somit gilt der Stofftransport an eine ruhenden Kugel mit Radius r :

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{2 \cdot r}; Sh = 2 \quad \text{A.3.30}$$

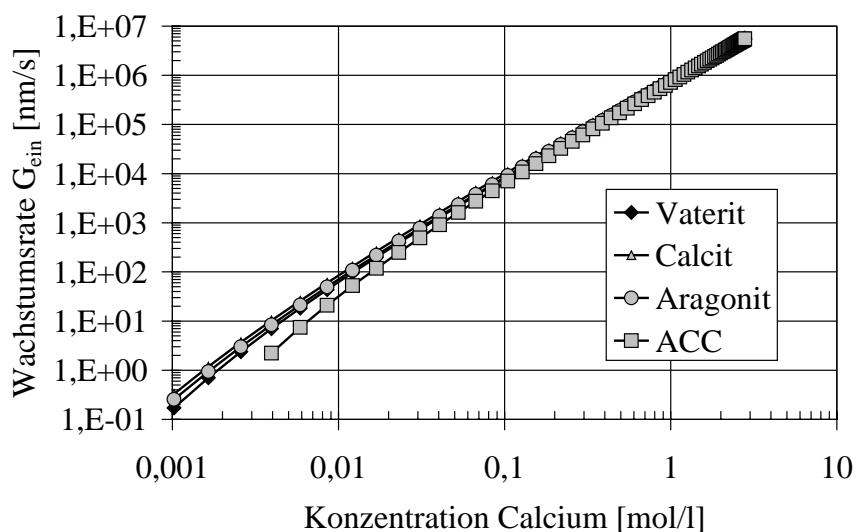
Bei der Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit müssen beide Wachstumskinetiken berücksichtigt werden, da die kleinere immer geschwindigkeitsbestimmend ist. Bei einem schnellen Fällprozesses wird das Wachstum in vielen Fällen durch den Stofftransport begrenzt. Es wird für alle Berechnungen eine Wachstumsrate unabhängig von der Partikelgröße angenommen.

Einige Ergebnisse der aufgeführten Berechnungsgrundlagen sind in den nachfolgenden Diagrammen dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass in allen Fällen die Keimradien sehr klein sind und vor allem die reaktionslimitierten Wachstumsraten deutlich über den Wachstumsraten liegen, die durch den Stofftransport bestimmt werden. Für konstante Calciumionenkonzentrationen ist der Keimradius für ACC am größten, gefolgt von Vaterit, Aragonit und Calcit, wobei sich aber die beiden letzteren kaum unterscheiden. Wird der Keimradius als Funktion der Übersättigung aufgetragen, so unterscheiden sich die Kurvenverläufe für die einzelnen Phasen nur wenig. Bei den Wachstumsraten treten Unterschiede nur auf, wenn diese als Funktion der Übersättigung aufgetragen werden. Für ACC ergeben sich dabei die größten Wachstumsraten, gefolgt von Vaterit. Die Wachstumsraten für Aragonit und Calcit liegen dicht zusammen.

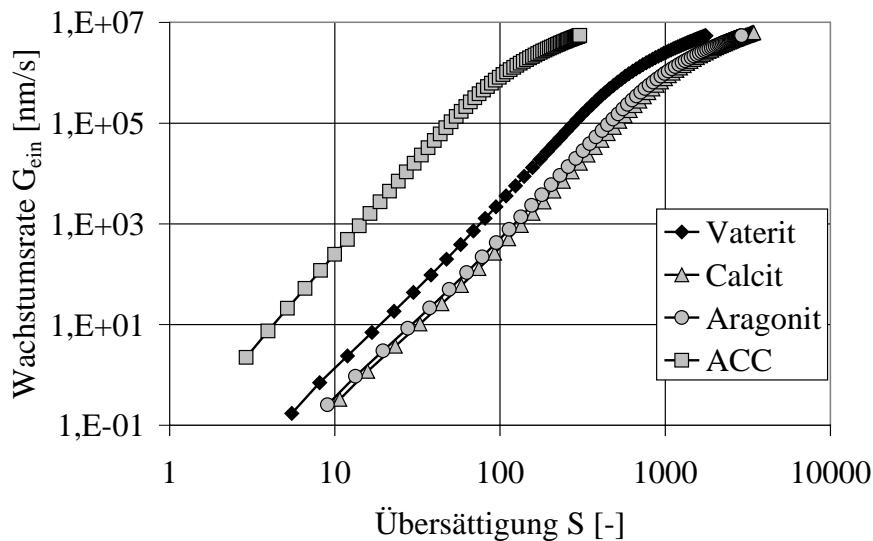




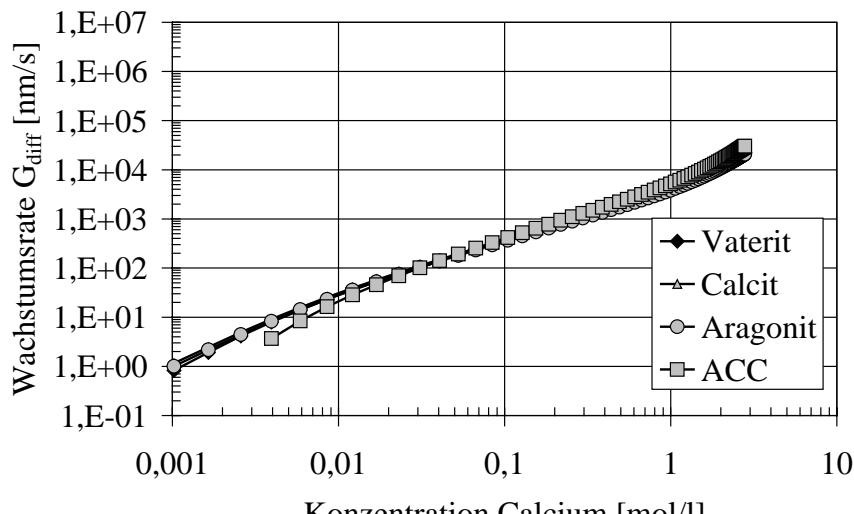
(b)



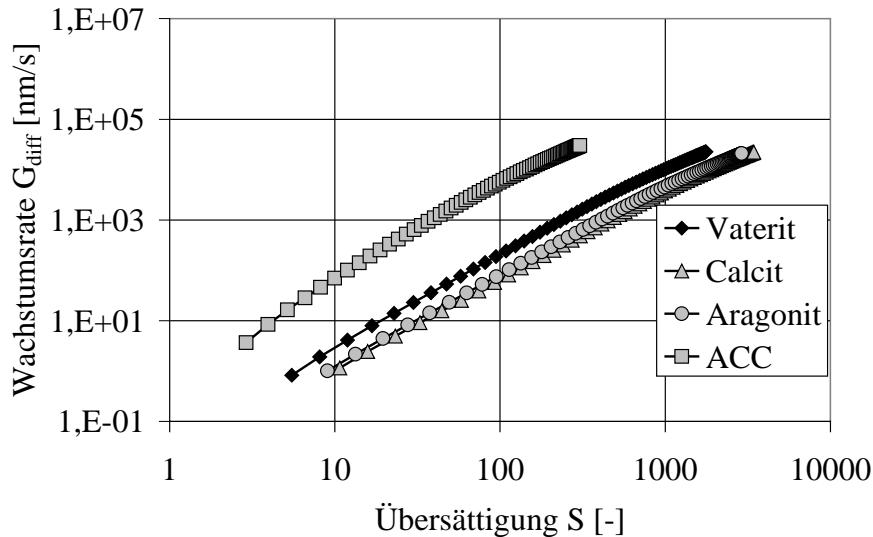
(c)



(d)



(e)



(f)

Bild A.3.5 Ausgewählte Ergebnisse der Berechnungsgrundlagen bei Raumtemperatur und variablen pH-Wert (a),(b) Keimradius als Funktion der Calciumionenkonzentration und der aktivitätsbezogenen Übersättigung, (c), (d) reaktionslimitierte Wachstumsrate als Funktion der Calciumionenkonzentration und der aktivitätsbezogenen Übersättigung sowie (e),(f) diffusionslimitierte Wachstumsrate als Funktion der Calciumionenkonzentration und der aktivitätsbezogenen Übersättigung

B Experimentelles

B.1 Versuchsdurchführung und Aufbau

B.1.1 Versuchsaufbau

Der grundlegende Aufbau der Versuchsanlage ist in Bild B.1.1 skizziert.

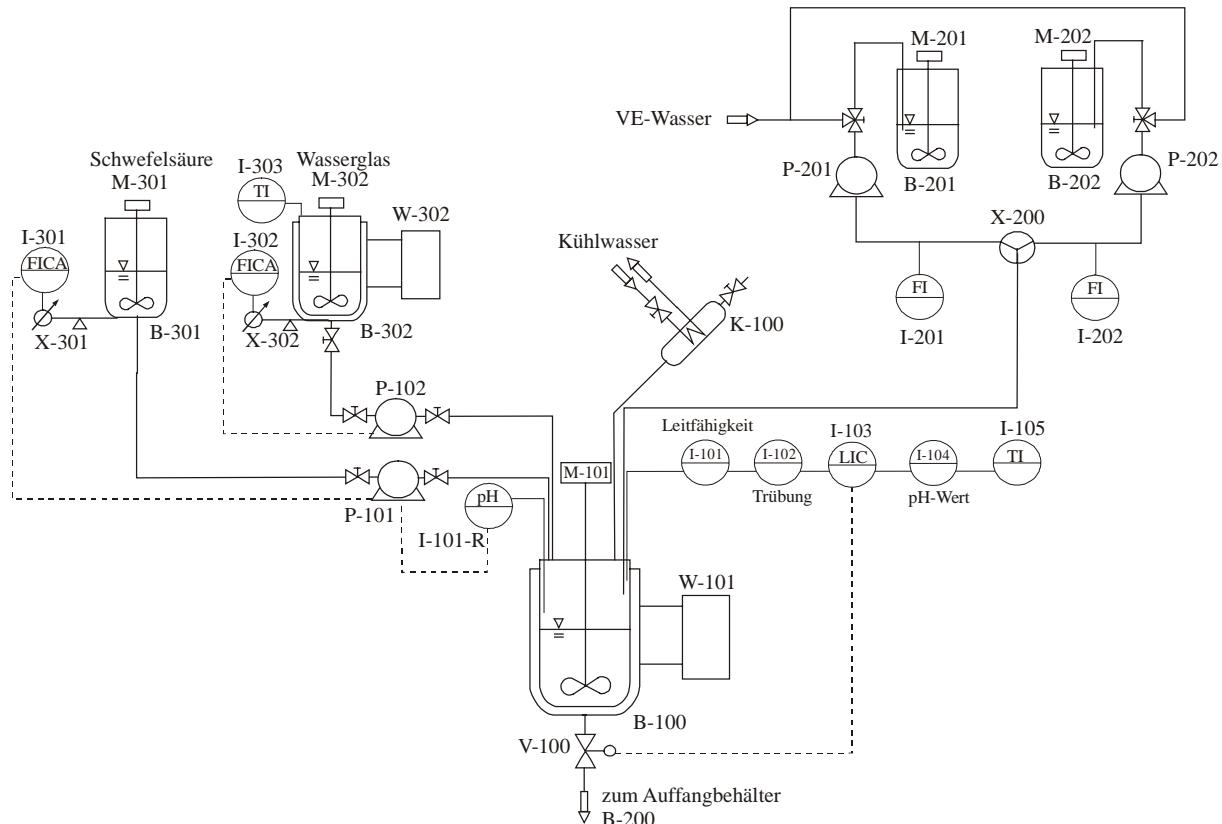


Bild B.1.1 Fließbild der Versuchsanlage

Die Schwefelsäure wird dem Behälter B-301 entnommen und über die Pumpe P-101 dem Versuchsreaktor zudosiert. Um eine ausreichende Flexibilität bei den einstellbaren Volumenströmen zu erreichen, wurde die Säure zuvor auf eine Konzentration von 50 Gew% vorverdünnt. Analog wird das Wasserglas aus einem temperierten Vorratsbehälter in den Reaktorbehälter über die Pumpe P-102 zugegeben. Die Konzentration des Natriumsilikates wurde nicht verändert. Da die zugegebene Menge Wasserglas für den Ablauf der Fällung und das erzeugte Produkt kritisch ist, wurde zur Kontrolle gleichzeitig das Gewicht des entsprechenden Vorratsbehälters erfasst, so dass zu jedem Zeitpunkt des Versuches der Massenstrom kontrollweise berechnet werden konnte. Die Schlauchpumpen P-101 und P-102 bestanden aus dem Antrieb Typ BVP der Firma Ismatec und einem Pumpenkopf mit 12 Rollen derselben Firma, um eine möglichst pulsationsfreie Förderung der Reaktanden zu gewährleisten. Der Innendurchmesser des Pumpenschlauches betrug beim Wasserglas 3,1 mm und bei der Schwefelsäure 1,29 mm. Aufsteigende Brüden wurden über den Kondensator K-100 zurückgeführt.

Der doppelwandige, isolierte Glasbehälter B-100 mit 5 l Inhalt (Nennweite 140 mm; Höhe 400 mm) der Firma HWS wurde mit Wärmeträgeröl über ein Thermostat temperiert. Der Verschluss des Behälters erfolgte oben über einen Deckel aus Edelstahl (siehe Bild B.1.2) und unten über ein Druckluftventil der Firma HWS.

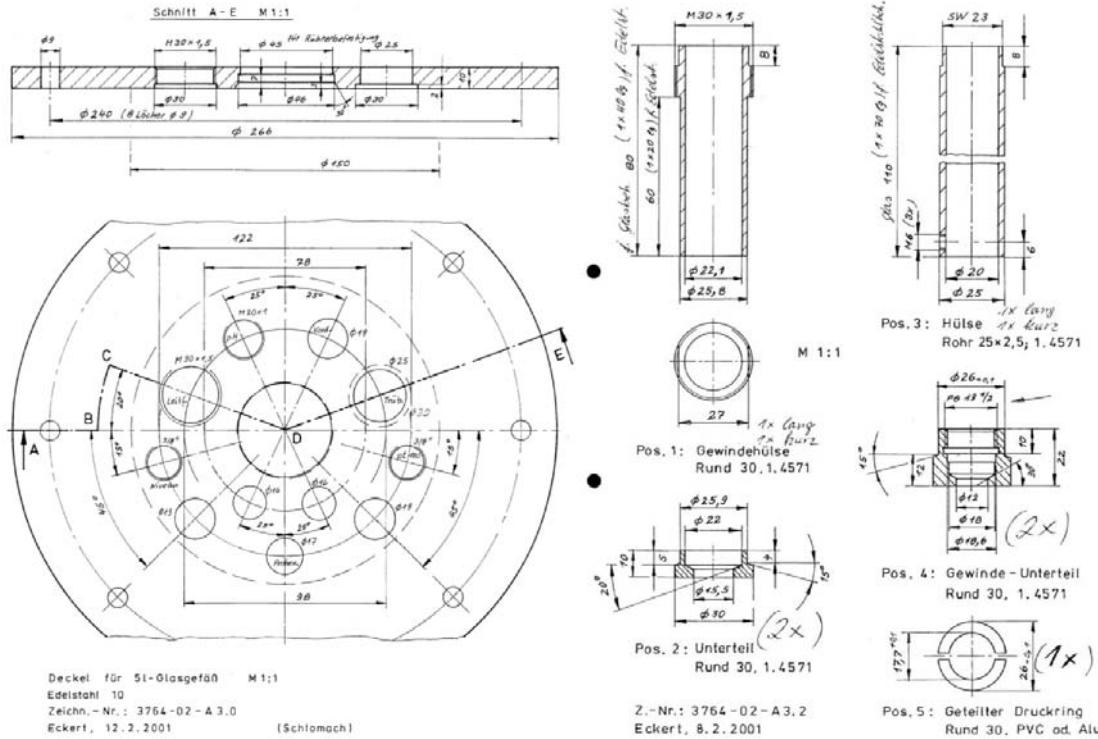


Bild B.1.2 Deckel und Messondeneinbauten für den Reaktorbehälter B-100

Die genaue Position der Messsonden im Deckel kann Bild B.1.3a entnommen werden. Die Rührereinrichtung bestand aus einer Edelstahlwelle mit zwei Intermig®-Rührern, die in einem Abstand von 70 mm um 90° versetzt angeordnet waren. Für diese Rührerkonfiguration wurden nach ZLOKARNIK (1999) folgende Leistungseinträge berechnet:

Tabelle B.1.1 Rührerdrehzahlen und spezifische Leistungseinträge nach ZLOKARNIK (1999)

n [rpm]	100	200	300	400	500	600	700
P/V [W/m ³]	3,5	23,8	73,3	162,8	302,1	500,8	767,7

Zwischen den Messondeneinbauten sorgte ein einfacher Blattrührer (Abstand 180 mm vom unteren Rührerwellenende) für die nötige Durchmischung. Die Position der Sonden innerhalb des Reaktionsbehälters wird anhand von Bild 3.2b deutlich. Damit die Sonden ständig in die Reaktionslösung eintauchen konnten, wurden diese durch Spezialkonstruktionen (Bild B.1.2 und Bild B.1.3) verlängert.

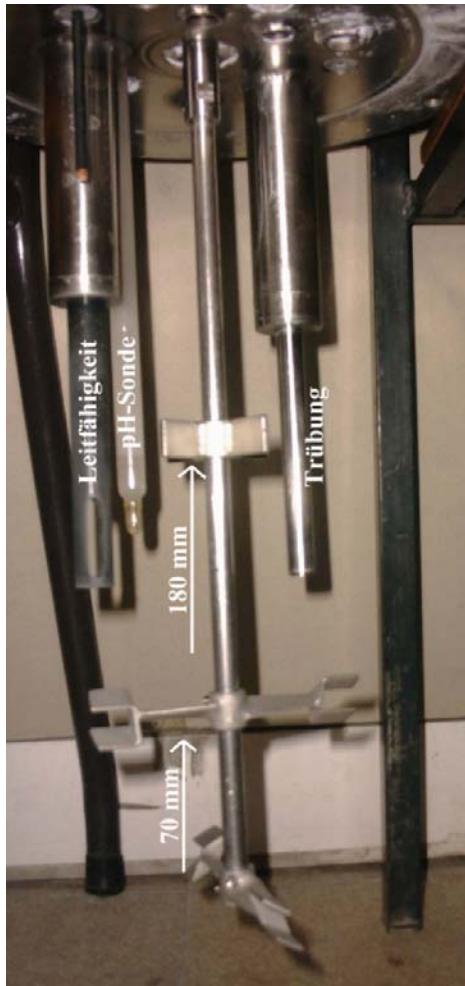


Bild B.1.3 Photo der Messsonden und der Rührereinrichtung

Die Edelstahlwelle war über einen gekühlten Magnetrührverschluss Typ 231 der Firma Karl Kurt Juchheim mit dem Rührmotor RZR 2102 Control von Heidolph verbunden. Die Trübungsmessdaten wurden mit einem Messgerät der Firma Mettler-Toledo FSC 402 mit einer Messsonde aus Hastelloy für einen „mittleren Verschmutzungsgrad“ erfasst. Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte mit einem Konduktometer der Firma WTW Profiline Typ 197. Zur Messung des pH-Wertes wurde ein Messumformer der Firma WTW Typ Quadro Line pH 296 mit einer Industrie-Einstabmesskette des Types HA405-DxK-S8/225 Xerolyt für Temperaturen bis zu 110 °C von Mettler Toledo verwendet. Die Temperaturkompensation für die pH-Messung erfolgte unter Verwendung eines Pt100 Elementes. Die Reaktortemperatur wurde über die Leitfähigkeitssonde erfasst. Die Steuerung des Druckluftventils erfolgte über eine Füllstandsmessung (Leitfähigkeit).

Das analoge Ausgangssignal des Trübungsmessgerätes wurde über einen Widerstand in eine Spannung umgewandelt und dann über ein Multimeter (Prema 5017 SC) gemessen. Die Ausgangssignale des pH-Messumformers und der diversen Pt100 Elemente wurden ebenfalls mit dem Multimeter erfasst. Dieses Gerät war an einen Messrechner über eine Gpib-Messkarte angeschlossen. Das Konduktometer und die Waagen für die Vorratsbehälter Wasserglas und

Schwefelsäure konnten direkt über eine RS-232-Schnittstelle mit dem Messrechner verbunden werden. Die Messdatenerfassung wurde mit dem Programm Labview Ver. 5.1 durchgeführt. Ein Screenshot ist in Bild B.1.4 dargestellt.

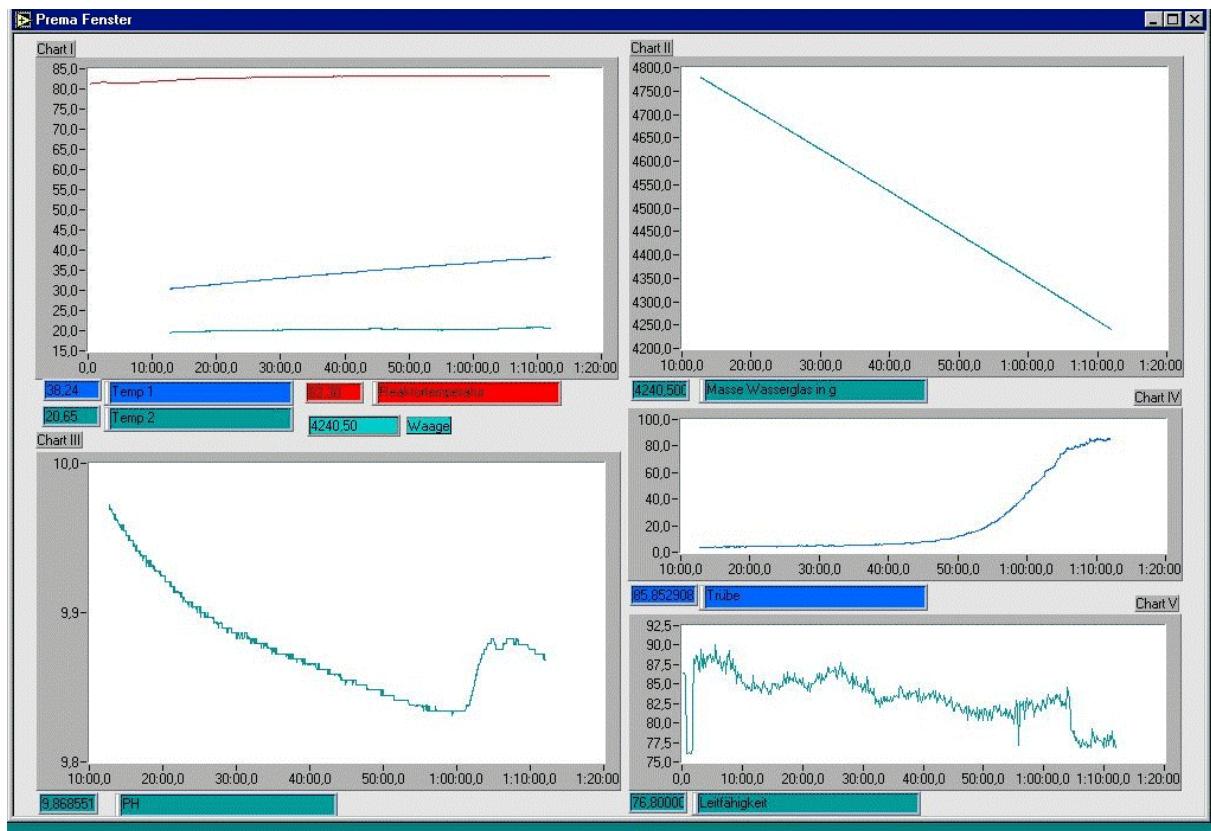


Bild B.1.4 Screenshot des Labview-Bildschirms während eines Versuchs

Die Reaktortemperatur ist neben den Vorlagetemperaturen in der Grafik oben links dargestellt. Der konstante Wasserglasmassenstrom lässt sich anhand der Gerade oben rechts verfolgen. Der pH-Wert ist unten links dargestellt. Die Skalierung erfolgt bei diesem Programm immer automatisch. Die Trübungswerte und die Leitfähigkeiten sind in den Diagrammen unten rechts enthalten. Zusätzlich zur Darstellung auf dem Bildschirm zur Kontrolle werden die Messwerte in mehrere Exceldateien geschrieben.

Die Dimensionen der Mischdüse X-200 zur Vorvermischung der Reaktanden Calciumchlorid- und Natriumcarbonatlösung können Bild B.1.5 entnommen werden.

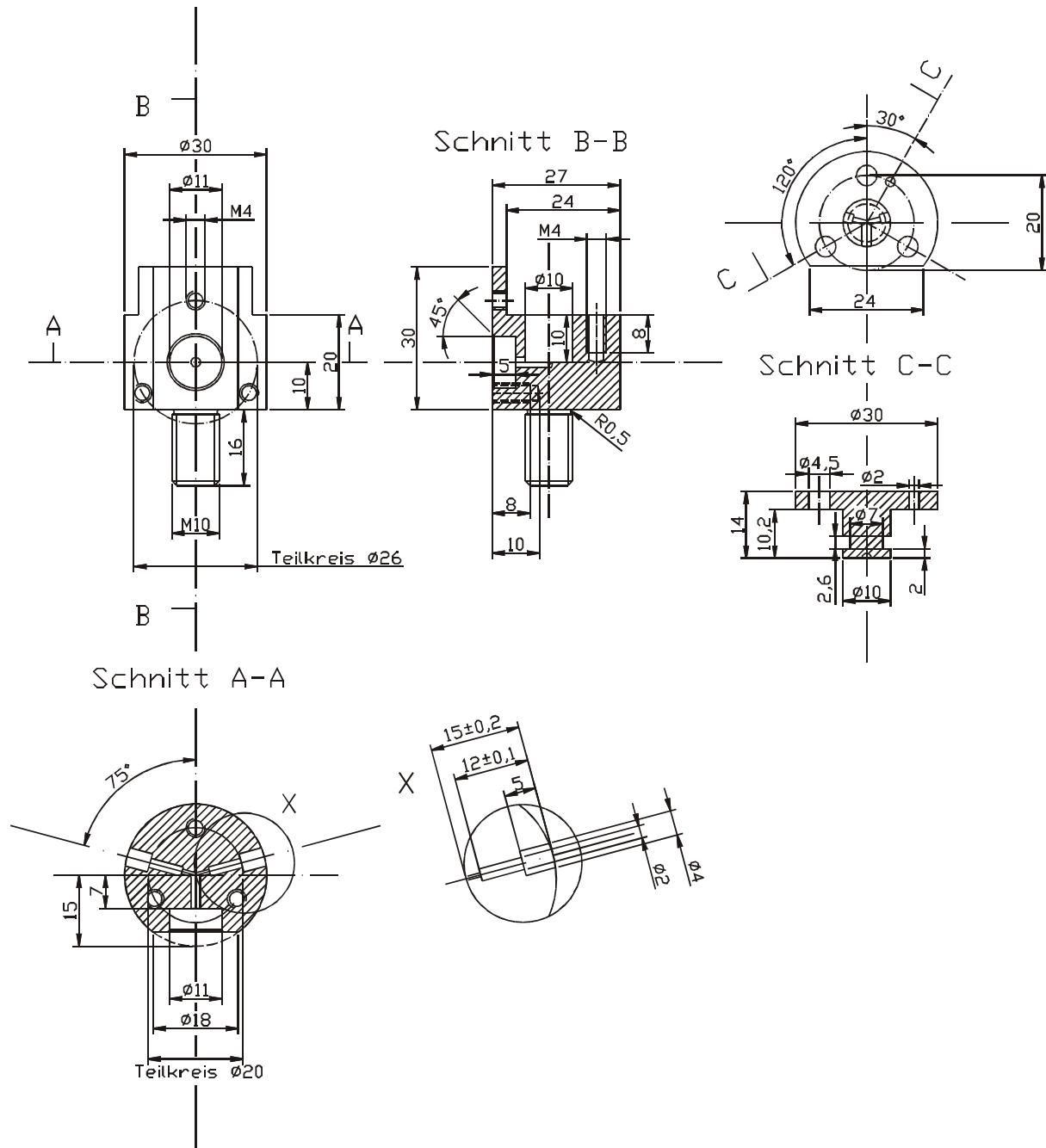


Bild B.1.5 Konstruktionszeichnung der verwendeten Mischdüse X-200

Für die Mikromischzeit t_M ergibt sich folgender Zusammenhang (BALDYGA, 1997):

$$t_M = \frac{12}{\ln 2} \cdot \left(\frac{v}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{B.1.1}$$

Hier ist v die kinematische Viskosität der Flüssigkeit und ε der spezifische Energieeintrag, der sich aus folgendem Ausdruck berechnen lässt:

$$\varepsilon = \frac{\Delta p_M \cdot \dot{V}_{\text{ges}}}{\rho \cdot \dot{V}_M} \quad \text{B.1.2}$$

Der Gesamtvolumenstrom wird mit \dot{V}_{ges} bezeichnet, das Mischvolumen mit V_M , welches sich aus dem Austrittsdurchmesser der Düse berechnen lässt, ρ ist die Dichte der Flüssigkeit und Δp_M der Düsendruckverlust. Dieser berechnet sich mit dem Reibungsbeiwert ζ aus:

$$\Delta p_M = \zeta \cdot \frac{\rho}{2} \cdot w^2 \quad \text{B.1.3}$$

Die Strömungsgeschwindigkeit wird entsprechend aus dem Gesamtvolumenstrom und dem Rohrquerschnitt erhalten. Mit diesen Gleichungen ergeben sich folgende Werte für den Energieeintrag und die Mikromischzeit in Abhängigkeit vom Gesamtvolumenstrom:

\dot{V}_{ges} [l/min]	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2
ε [W/kg]	365	2930	23400	45700	79000
t_M [\mu s]	850	300	100	80	60

B.1.2 Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn wurde die Schwefelsäure eingewogen und die Vorlage zusammengestellt. Diese bestand in den meisten Fällen aus 3500 ml entionisierten Wasser und 100 ml Wasserglas, so dass die Messsonden gerade noch in die Vorlage eintauchen konnten. Anschließend wurden alle Messgeräte und Thermostate in Betrieb genommen, sowie die Kühlung für den Magnetrührverschluss und den Kondensator eingeschaltet. Das Erreichen der erforderlichen Versuchstemperatur von 83 °C erfolgte innerhalb von 45 bis 60 Minuten. Um den Lufteintrag zu reduzieren und somit die Aufheizung zu optimieren, wurde der Rührer auf eine niedrige Drehzahl eingestellt. Nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur konnte mit der Zugabe der Reaktanden begonnen und der Rührer auf die geforderte Drehzahl eingestellt werden. Während des Versuches wurde der eingestellte Volumenstrom Wasserglas mithilfe der Waage ungefähr alle 5 bis 10 Minuten kontrolliert. Die Zugabe der Schwefelsäuremenge erfolgte je nach gefordertem pH-Wert, der in der Regel bei 9,3 lag. Nach einer bestimmten Versuchszeit nahm die Trübung im Fällbehälter zu. Die kolloidalen Partikel konnten nun mit dem Zetasizer analysiert werden. Dazu wurde im Abstand von jeweils einer Minute bis zum Gelpunkt eine Probe mithilfe einer Spritze dem Versuchsreaktor entnommen und in eine Küvette gegeben. Am Gelpunkt wies die Probe eine breiige Konsistenz auf, die mit dem Zetasizer nicht mehr analysiert werden konnte. Zu diesem Zeitpunkt wurde die Drehzahl des Rührers daher zur verbesserten Einmischung der Reaktanden in das hochviskose Gel heraufgesetzt. Nach diesem Zeitpunkt war eine Analyse des Reaktorinhaltes mit dem Mastersizer möglich. Bis zum Versuchsende nach 90 Minuten wurden daher in Abständen von etwa 5 bis 10 Minuten Proben für den Mastersizer genommen. Die Probenanalyse erfolgte noch während des Versuches.

Nach 90 Minuten wurde die Wasserglaszufuhr in den Fällbehälter unterbrochen und die verbleibende Schwefelsäure gewogen. Danach erfolgte die Stabilisierung des Behälterinhaltes durch Zugabe weiterer Schwefelsäure bis in den sauren pH-Bereich von etwa 2 bis 3. Um eine Verfestigung des heißen Wasserglasses in den Zuleitungen zu vermeiden, mussten die Schläuche sofort nach Versuchsende mit Wasser gereinigt werden. Die stabilisierte Suspension wurde bei ca. 100 g in einer Zentrifuge mit entionisierten Wasser gewaschen. Dazu musste das Zentrifugat in dem 80 ml – Zentrifugenrörchen jeweils redispergiert werden. Das Waschen des Zentrifugates auf eine Endleitfähigkeit von ca. 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erforderte etwa 6 bis 8 Durchläufe. Durch die Verwendung von gleichzeitig vier Zentrifugenrörchen konnten insgesamt 80 ml feuchtes Zentrifugat erhalten werden.

Die in der Zentrifuge teilweise entfeuchtete Suspension wurde in einem Umlufttrockenschrank für 18 Stunden bei 120 °C getrocknet. Dazu wurden Glasdeckel verwendet, die einen Durchmesser von ca. 100 mm und eine Höhe von 10 mm aufwiesen. Die feuchte Partikelmasse hatte eine hochviskose breiige Konsistenz. Bei der Trocknung war keine Schrumpfung zu verzeichnen.

Zusammenfassend gelten also für einen Standardversuch folgende Einstellungen:

Vorlagezusammensetzung: 100 ml Wasserglas und 3500 ml vollentsalztes Wasser

Betriebsparameter: Volumenstrom Wasserglas, pH Wert 9,3, Temperatur 83°C, Versuchsdauer: 90 min., Rührerdrehzahl vor dem Gelpunkt 400 1/min. und 700 1/min. nach dem Gelpunkt

Aus den Stoffdaten ergibt sich dann für eine über den gesamten Versuch kontinuierlich zugeführte Menge Schwefelsäure von 380 g (ohne Stabilisierung) folgender Verlauf des Flüssigkeitsvolumens und der theoretischen Feststoffkonzentration an Siliziumdioxid über der Versuchszeit:

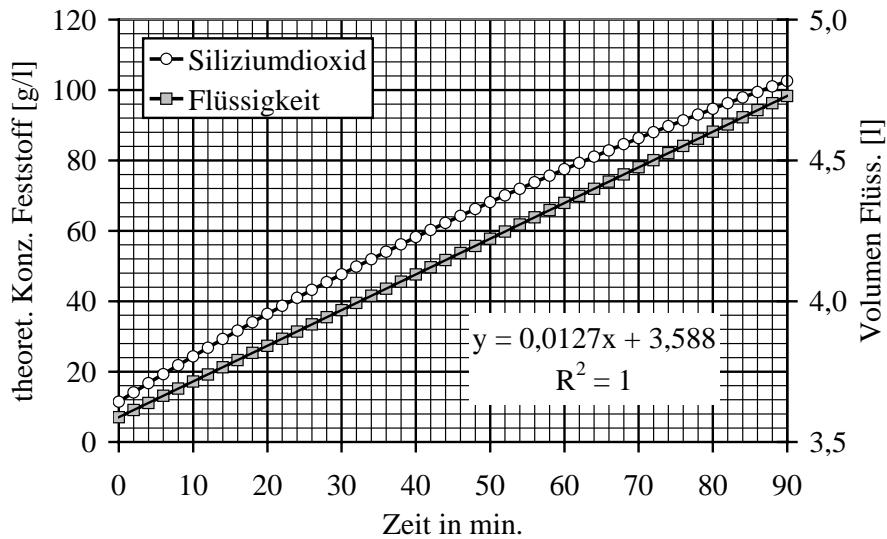


Bild B.1.6 Verlauf des Flüssigkeitsvolumens und der theoretischen Feststoffkonzentration über der Zeit für einen Standardversuch

Aus einer Massenbilanz können weiterhin die reziproke Debye'sche Länge $1/\kappa$ nach Gleichung A.1.26 (Bild B.1.6), der theoretische Feststoffvolumenanteil und der mittlere Partikelabstand nach WOODCOCK (1985) berechnet werden (Bild B.1.7a und Bild B.1.7b)

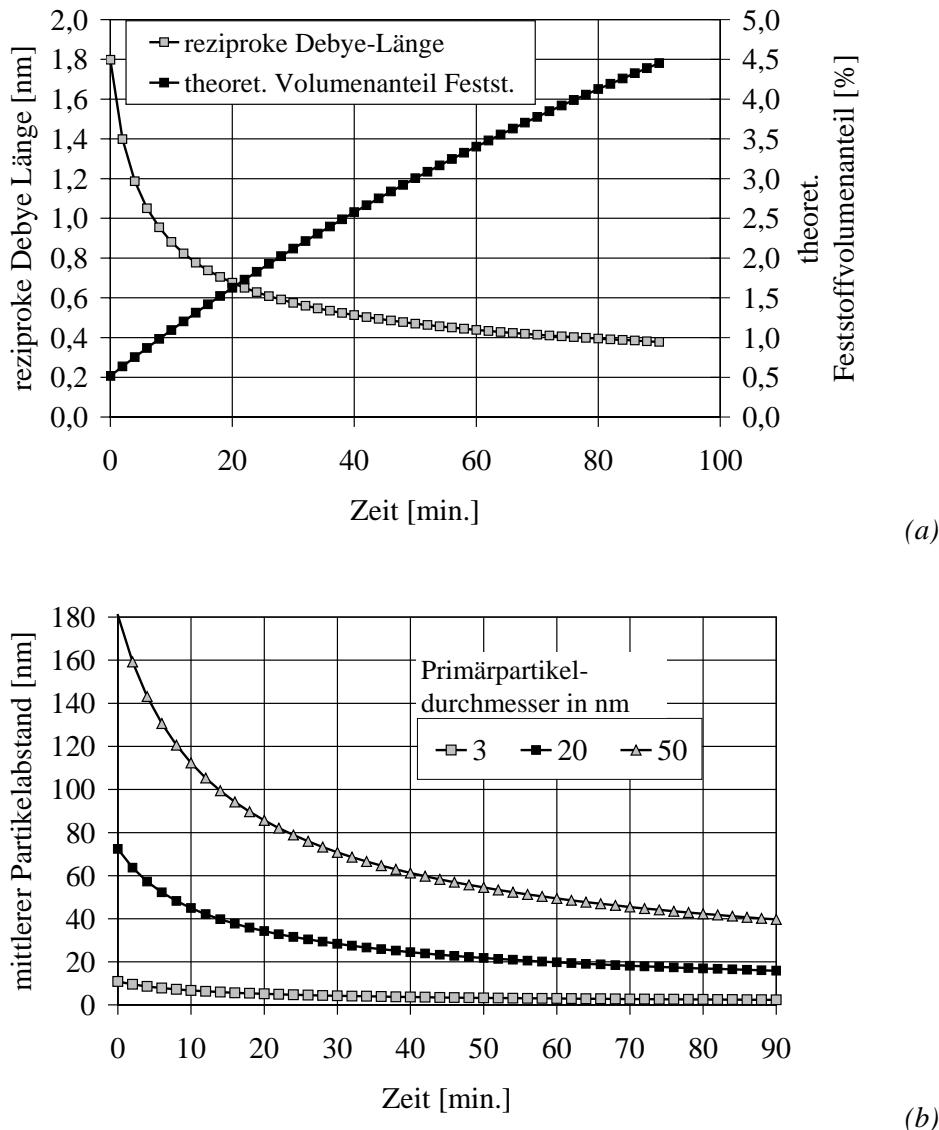


Bild B.1.7 (a) reziproke Debye Länge und theoretischer Feststoffvolumenanteil als Funktion der Zeit und (b) mittlerer Partikelabstand für verschiedene Primärpartikeldurchmesser als Funktion der Zeit (nach WOODCOCK (1985)); jeweils berechnet für einen Versuch unter Standardeinstellungen bei der Fällung von Siliziumdioxid

Für die Berechnung des theoretischen Feststoffanteils wurde davon ausgegangen, dass kein Monomer gelöst vorliegt. Aufgrund der Zufuhr von Reaktionsmedium fällt die Debye-Länge mit der Zeit ab. Gleichzeitig steigt der theoretische Feststoffvolumenanteil von 0,5 % auf 4,5 % an. Die Berechnung des mittleren Partikelabstandes ist selbstverständlich als ein theoretischer Wert zu verstehen, da im Realfall Aggregationsvorgänge auftreten.

B.1.3 Gefriertrocknung

Um den Systemzustand zu bestimmten Zeiten festzuhalten und die Feststoffstruktur zu diesem Zeitpunkt zu analysieren, bietet sich ein schnelles Abkühlen bzw. Einfrieren der Suspension an. Realisiert wurde dieser Vorgang indem die Suspension, bzw. das Gel aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in flüssigen Stickstoff mit einer Temperatur von -196°C getaucht

wurde. Durch das schnelle Einfrieren bei diesen tiefen Temperaturen konnten Kristallbildungsprozesse beim Gefrieren des Lösungsmittels weitgehend vermieden werden. Das zwischen dem Feststoff eingefrorene Lösungsmittel muss nun durch Sublimation entfernt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Probe auf keinen Fall wärmer als $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird, da hier das gefrorene Wasser anfängt, Kristalle zu bilden. Auf der Basis dieser Überlegungen wurde eine Gefriertrocknungsanlage aufgebaut. Diese besteht prinzipiell aus einem Vakuumgefäß, einem Kryostaten und einer Vakuumpumpe mit einem Druckmessgerät. Zunächst wurde das Vakuumgefäß auf $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt, dann die Probe in das Gefäß gegeben, der Deckel verschlossen und das Vakuum angelegt. Über das Druckmessgerät konnte der Trocknungsprozess verfolgt werden. War der Druck unter ca. 10^{-4} bar, also unterhalb des Dampfdruckes von gefrorenem Wasser bei $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$, im System gesunken, so konnte die getrocknete Probe aus dem Vakuumgefäß nach dem Belüften entnommen werden.

Der Dampfdruck über flüssigem Wasser und über Eis ist in Bild B.1.8 dargestellt (u.a. aus VDI-Wärmeatlas, 1997)

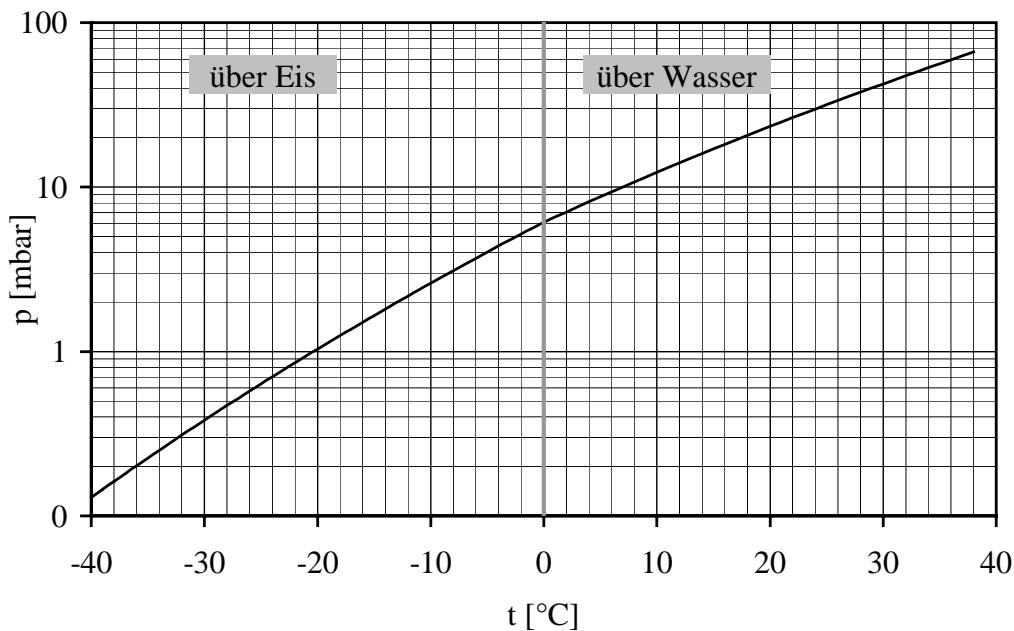


Bild B.1.8 Dampfdruck von Wasserdampf über flüssigem Wasser und über Eis (unter $0\text{ }^{\circ}\text{C}$).

B.2 Untersuchungen zur Polymerisierung im Batchversuch

Die Versuche zur Polymerisierung von Natriumsilikat fanden in einem mit einem Thermostat beheizbaren 1 Liter Gefäß statt. Die Reaktionslösung wurde mit einem Magnetrührer gerührt. Die erforderliche Menge an Wasserglas wurde eingewogen und in 800 ml vollentsalztem Wasser aufgelöst. Danach wurde die Lösung auf die geforderte Versuchstemperatur aufgeheizt, die entsprechende Salzmenge dazugegeben und dann der pH-Wert mit 50%iger Schwefelsäure eingestellt. Für die Versuche bei pH-Werten unterhalb von etwa 8 war aufgrund des „Titrationseffektes“ eine Einstellung des pH-Wertes nicht möglich, so dass hier mit einem

Puffer gearbeitet werden musste. Da die Pufferlösungen möglicherweise einen Einfluss auf die Polymerisierungsreaktion haben könnten, wurden daher zur Auswahl des entsprechenden Puffersystems Versuche bei einem pH-Wert von 9,3 durchgeführt und die Ergebnisse mit den Messwerten ohne Puffer verglichen. Zeigten die Messwerte eine Übereinstimmung, so wurde ein Einfluss des Puffers auf die Polymerisierungsreaktion ausgeschlossen. Für die getesteten Pufferlösungen zeigte nur der Maleinsäurepuffer keinen Einfluss auf die Reaktion.

Die Anfangskonzentration wurde aus folgender Gleichung berechnet:

$$c_m [\text{ppm}] = \frac{m_{\text{Wasserglas}} \cdot 3,3 \cdot \tilde{M}(\text{SiO}_2)}{\tilde{M}(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \cdot \text{SiO}_2)} \cdot \frac{1}{V_1} \quad \text{B.2.1}$$

Die Molmassen des Feststoffes im Wasserglas $\tilde{M}(\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \cdot \text{SiO}_2)$ und $\tilde{M}(\text{SiO}_2)$ betragen 260 g/mol und 60 g/mol respektive.

Nach der Einstellung des pH-Wertes erfolgte in regelmäßigen Zeitabständen die Probenahme mithilfe einer Spritze. Zur Bestimmung der monomeren Kieselsäure nach einer Methode von ALEXANDER (1953) wurde die Probe entsprechend mit der Messlösung, die aus 0,07 mol/l Mo_4^{2-} , 0,148 mol/l NH_4^+ und 0,375 mol/l SO_4^{2-} bestand, soweit verdünnt, dass nicht mehr als 40 ppm an monomerer Kieselsäure erwartet wurden. Diese Lösung wurde entsprechend mit Ammoniummolybdat, Ammoniak (25 Gew.-%), und 95%iger Schwefelsäure vorbereitet. Monomere Kieselsäure reagiert dann nach folgender Reaktionsgleichung zu einem Farbkomplex:



Aufgrund des pH-Wertes von etwa 2 der Messlösung konnte eine weitere Reaktion ausgeschlossen werden, da Kieselsäure unter diesen Bedingungen metastabil ist und nach ILER (1979) nur sehr langsam reagiert (die Lösung wäre mehrere Monate stabil!). Der Zustand der Lösung wurde also praktisch durch quenchen eingefroren. Die farbige Lösung wurde dann in eine Standardküvette gegeben und in einem UV-Vis Spektrometer bei einer Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$ analysiert. Die Bestimmung der Konzentration an monomerer Kieselsäure erfolgte dann aus einer zuvor ermittelten Kalibrierkurve (Bild B.2.1).

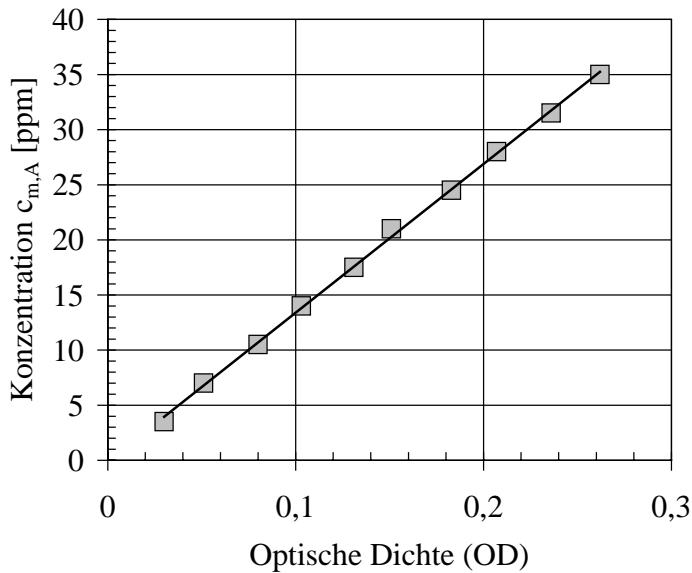


Bild B.2.1 Konzentration der Monomerkonzentration in der Analyselösung $c_{m,A}$ als Funktion der optischen Dichte; durchgezogene Linie: Anpassung an eine Gerade mit der Steigung 134,86 und dem Achsenabschnitt -0,0885

Aus diesen Polymerisierungsversuchen haben sich für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante und für die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit folgende dimensionsbehaftete Gleichungen ergeben, die zur Berechnung der Monomerkonzentration im Semibatchverfahren verwendet wurden:

$$k_4 = 4,16 \cdot 10^{-4} \cdot [\text{Na}^+] [\text{mol/l}] + 1,433 \cdot 10^{-4} \quad \text{B.2.2}$$

$$c_m^* [\text{mol/m}^3] = 2,3539 [\text{mol/m}^3] * \exp\{0,0286 \cdot T [\text{°C}]\} \quad \text{B.2.3}$$

Sie sind gültig für einen Standardversuch mit insgesamt 380 g Schwefelsäure, die über 90 Minuten Versuchszeit zugegeben wurden.

C Messtechnik

C.1 Dynamische Lichtstreuung

Die dynamische Lichtstreuung wird verbreitet dazu verwendet, Partikelgrößen im kolloidalen Bereich zu bestimmen. Dazu wurde der Zetasizer 3000 der Firma Malvern Instruments verwendet. Laut Herstellerangaben sind Teilchengrößenbestimmungen im Bereich von 2 nm bis ca. 1 μm möglich, abhängig von der Dichte der Partikel, da diese nicht sedimentieren dürfen. Eine wichtige Voraussetzung für sinnvolle Ergebnisse ist der Unterschied in der optischen Dichte von Feststoff und disperser Phase, der aber bei allen Messungen gegeben war. Um die erhaltenen Ergebnisse kritisch zu beurteilen und möglicherweise weitere wichtige Erkenntnisse über das System zu erhalten, wird zusammenfassend auf das Messprinzip und die wichtigsten physikalischen Grundlagen eingegangen.

Die zu untersuchende kolloidale Lösung wird mit einem Laser der Wellenlänge 633 nm durchstrahlt. Durch das eingestrahlte Licht werden die Ladungen in den Molekülen und Atomen in eine oszillierende Bewegung versetzt, so dass ein Dipolmoment induziert wird: Aufgrund der zeitlich veränderlichen Ladungsverteilung fungiert der Dipol als Strahlungsquelle (BREZESINSKI, 1993). Unter der Annahme, dass die Intensität des gestreuten Lichtes der Moleküle der dispersen Phase vernachlässigt werden kann, kann für den Wert der komplexen Amplitude des elektromagnetischen Feldes folgender Ausdruck formuliert werden (PUSEY, 1982):

$$E(k, t) \propto \sum_{i=1}^N a_i \cdot \exp\left\{i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)\right\} \quad \text{C.1.1}$$

Die Streustrahlung setzt sich aus den Einzelanteilen aller im System befindlichen Partikel N zusammen, die sich mit ihrem Zentrum zur Zeit t am Ort $\vec{r}_i(t)$ befinden. Die Amplitude des gestreuten Lichtes eines Einzelpartikels ist a_i . Der Streu- oder Übertragungsvektor wird mit \vec{k} bezeichnet, dessen Betrag wie folgt definiert ist:

$$k \equiv |\vec{k}| = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_m}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_s}{2}\right) \quad \text{C.1.2}$$

Hier wird der Brechungsindex mit n_m bezeichnet, die Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichtes mit λ und der Streuwinkel mit θ_s . Bei dem verwendeten Messgerät ist der Streuwinkel konstant, da nur ein Detektor unter einem Winkel von 90° zum einfallenden Laserstrahl vorhanden ist. Aufgrund der Eigenbewegung der Teilchen ist das emittierte Licht etwas frequenzverschoben im Vergleich zum eingestrahlten Licht (Doppler-Effekt). Durch die Brown'sche Bewegung kommt es zu zeitlichen Fluktuationen der Streustrahlung $E(k, t)$, da sich der Ort $\vec{r}_i(t)$ an dem sich ein Teilchen befindet, ständig ändert. Die Charakterisierung

bzw. die Quantifizierung von zufälligen Fluktuationen erfolgt über die Autokorrelationsfunktion erster Ordnung, die sich nach folgender Gleichung berechnen lässt:

$$g^{(1)}(k, \tau) = \frac{\langle E(k, 0) \cdot E(k, \tau) \rangle}{|E(k, 0)|^2} \quad C.1.3$$

Hier ist $\tau = t - t_0$. Am Photonendetektor wird jedoch nicht das elektromagnetische Feld gemessen sondern die Intensität dieses Feldes, welche sich in Spannungssignale umwandeln lässt ($\langle \dots \rangle$ bedeutet Mittelwertbildung). Dabei wird zu einem bestimmten Zeitpunkt t_0 die Messung gestartet und ausgehend davon zu verschiedenen Zeitpunkten $t_0 + \tau$ die Intensität des gestreuten Lichtes gemessen. Aus den Intensitäten ergibt sich dann die Autokorrelationsfunktion zweiter Ordnung.

$$g^{(2)}(k, \tau) = \frac{\langle I(k, 0) \cdot I(k, \tau) \rangle}{I(k, 0)} \quad C.1.4$$

Über die Siegert-Korrelation kann daraus dann die Autokorrelationsfunktion erster Ordnung unter der Annahme dass das komplexe elektromagnetische Feld $E(k, t)$ gaussverteilt (ergodisch) ist und Anzahlfluktuationen der Partikel im Messvolumen vernachlässigt werden können, berechnet werden, (CUMMINS, 1976):

$$g^{(2)}(k, \tau) = 1 + |g^{(1)}(k, \tau)|^2 \quad C.1.5$$

Aus den Gleichungen C.1.1 und C.1.3 folgt für den dynamischen Strukturfaktor bzw. für die Autokorrelationsfunktion erster Ordnung:

$$g^{(1)}(k, \tau) = \frac{1}{N \cdot (\langle a_i \rangle)^2} \sum_i \sum_j \langle a_i \cdot a_j \exp\{i \cdot \vec{k} \cdot (\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(t))\} \rangle \quad C.1.6$$

Der statische Strukturfaktor, der für $\tau = 0$ von dem Betrag des Streuvektors abhängt, ist für das verwendete Messgerät immer konstant, da es keine Variationsmöglichkeiten für k bietet. Die Intensität hängt mit der Amplitude des elektromagnetischen Feldes über folgende Gleichung zusammen (CUMMINS, 1976):

$$I(k, \tau) = |E(k, \tau)|^2 \quad C.1.7$$

Für den einfachsten Fall, d.h. für identische, nicht wechselwirkende Partikel sind alle a_i in Gleichung C.1.6 gleich und Terme für alle $i \neq j$ verschwinden in der Summe, so dass sich dann gemittelt folgende Beziehung ergibt (PUSEY, 1979):

$$g^{(1)}(k, \tau) = \langle \exp\{-i \cdot \vec{k} \cdot \Delta \vec{r}(\tau)\} \rangle \quad C.1.8$$

Die durchschnittliche Änderung der Partikelpositionen $\Delta \vec{r}(\tau)$ wird wie folgt berechnet.

$$\Delta \vec{r}(\tau) = \vec{r}(\tau) - \vec{r}(0) \quad C.1.9$$

Die Autokorrelationsfunktion hängt von der Brown'schen Bewegung der Partikel ab. Vereinfachend kann folgende Gleichung hergeleitet werden (PUSEY, 1982):

$$g^{(1)} = \exp\left\{-\frac{k^2}{6} <\Delta\vec{r}(\tau)>\right\} \quad \text{C.1.10}$$

Die Änderung der Partikelposition ist proportional zur Messzeit:

$$<\Delta\vec{r}(\tau)> = 6 \cdot D \cdot \tau \quad \text{C.1.11}$$

Der Diffusionskoeffizient eines Partikels wird mit D bezeichnet, so dass sich ergibt:

$$g^{(1)} = \exp\left\{-k^2 \cdot D \cdot \tau\right\} \quad \text{C.1.12}$$

Für kugelförmige Partikel lässt sich der Diffusionskoeffizient aus

$$D = \frac{k_b \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot x_i^{(h)}} \quad \text{C.1.13}$$

berechnen. Zu beachten ist, dass $x_i^{(h)}$ der Durchmesser einer Kugel ist, die dasselbe hydrodynamische Verhalten hat, wie die Aggregate, d.h. der Kollisionsdurchmesser kann in der Realität durchaus von den gemessenen Werten abweichen.

In vielen Systemen sind die Partikel nicht identisch, sondern es liegt eine Partikelgrößenverteilung vor. Unter der Annahme, dass die Partikel identisch sind, jedoch das eingestrahlte Licht mit unterschiedlicher Leistung streuen, d.h. die Werte für a_i also nicht mehr gleich sind, lassen sich Gleichungen herleiten aus denen sich Aussagen über die Polydispersität treffen lassen (PUSEY, 1982). Die Autokorrelationsfunktion setzt sich dann aus Termen zusammen, die jeweils die Bewegung des Partikelkollektivs und der Einzelpartikel beschreiben. In realen Fällen liegt sowohl eine Partikelgrößenverteilung als auch eine Verteilung der Streuleistung vor, so dass die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung aus der gemessenen Autokorrelationsfunktion kompliziert ist.

Mit der Abkürzung

$$\Gamma \equiv D \cdot k^2 \quad \text{C.1.14}$$

lässt sich Gleichung C.1.12 in die folgende Form überführen:

$$g^{(1)} = \int_0^{\infty} f(\Gamma) \cdot \exp\{-\Gamma \cdot \tau\} \cdot d\Gamma \quad \text{C.1.15}$$

Die Funktion $f(\Gamma)$ ist eine Verteilungsfunktion, die beschreibt, welchen Anteil die einzelnen Teilchensorten an der Gesamtsumme des gestreuten Lichtes haben. Die Ermittlung dieser Funktion kann zu mehrdeutigen Lösungen führen, da je nach Form der Autokorrelationsfunktion mehrere Funktionen $f(\Gamma)$ eine Lösung darstellen. In der Praxis wird daher entweder eine feste Funktion $f(\Gamma)$ vorgegeben und die Parameter durch fit-Prozeduren ermittelt (Gerätesoft-

ware des Zetasizers 3000) oder die Auswahl der analytischen Funktionen wird durch einschränkende Bedingungen begrenzt (BREZESINSKI, 1993). In vielen Fällen liefert die Methode von KOPPEL (1972) auch ausreichende Ergebnisse. Dazu wird die Autokorrelationsfunktion durch Reihenentwicklung in folgende Form überführt:

$$\ln(g^{(1)}(\tau)) = -\mu_1 \cdot \tau + \frac{1}{2!} \mu_2 \cdot \tau^2 - \frac{1}{3!} \mu_3 \cdot \tau^3 \quad \text{C.1.16}$$

μ_1 bis μ_3 sind Momente, die direkt mit der Partikelgrößenverteilung im Zusammenhang stehen. Das erste Moment liefert den nach der Teilchenmasse gewichteten Diffusionskoeffizienten, das 2. Moment ist ein Maß für die Polydispersität und das 3. Moment ist ein Maß für die Schiefe der Verteilung.

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung in der kolloidalen Lösung vor dem Gelpunkt wurden zu definierten Zeitpunkten aus dem Reaktor Proben entnommen und diese in eine Küvette gegeben, welche in den Strahlengang des Lasers im Zetasizer 3000 positioniert wurde. Zur Auswertung der gemessenen Intensitätsdaten wurde ein polydisperse Modell der Partikelgrößenverteilung in der Gerätesoftware eingestellt. Die Funktion $f(\Gamma)$ wird in diesem Fall als eine Summe aus Exponentialfunktionen vorgegeben und die fit-Parameter ermittelt. Die ermittelte Partikelgrößenverteilung wurde in einem weiteren Schritt an eine logarithmische Normalverteilung angepasst

$$q_3(x, t) = \frac{1}{x} \cdot \frac{1}{\ln(\sigma(t)) \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2} \cdot \frac{\ln^2 \left(\frac{x}{x_{50,3}(t)} \right)}{\ln^2(\sigma(t))} \right\} = \frac{V_i}{V_{\text{total}} \cdot \Delta x_i} \quad \text{C.1.17}$$

und der Medianwert $x_{50,3}$ und die Standardabweichung ermittelt. Das Ergebnis für einen Standardversuch 5 Minuten vor dem Gelpunkt ist in Bild C.1.1 dargestellt.

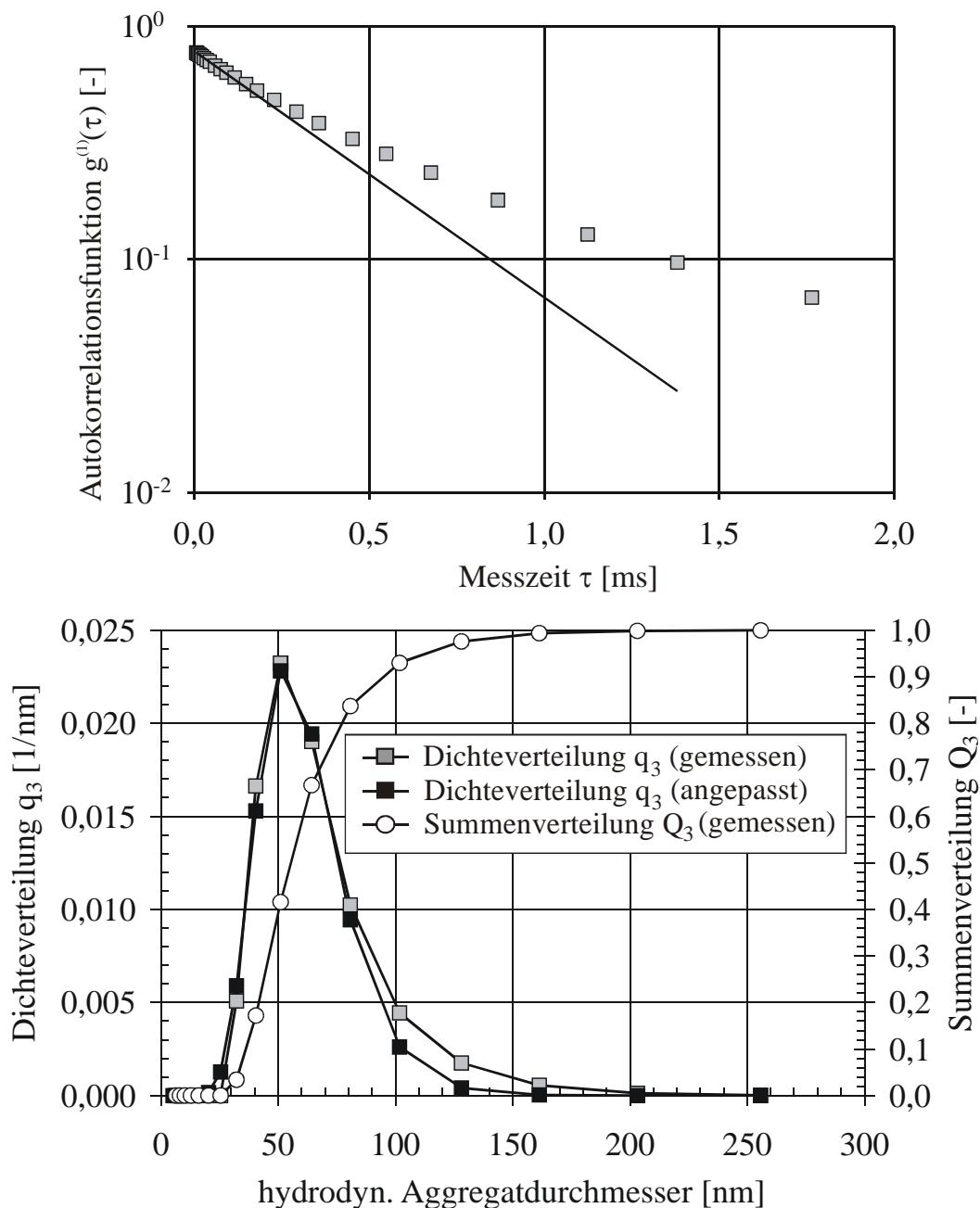


Bild C.1.1 Daten aus der dynamischen Lichtstreuung für einen Standardversuch 5 Minuten vor dem Gelpunkt: Autokorrelationsfunktion erster Ordnung und Anpassung für ein monodisperses System (Gerade) (oben) und daraus von der Gerätesoftware ermittelte Partikelgrößenverteilung (unten; die Dichteverteilung wurde außerdem an eine logarithmische Normalverteilung angepasst ($x_{50,3}=58,9 \text{ nm}$, $\sigma=1,36$)

Die obere Grafik zeigt die Autokorrelationsfunktion erster Ordnung, die vom Korrelator am Messgerät aus den gemessenen Intensitätsdaten bestimmt wurde. Die eingezeichnete Gerade ist die Anpassung der Gleichung C.1.12 für ein monodisperses System. Schon nach sehr kurzer Messzeit weicht die Autokorrelationsfunktion von einem exponentiellen Verlauf ab, da möglicherweise die Eigenbewegung größerer Partikel das Abklingen verzögert. Unter der Annahme eines polydispersen Systems nicht wechselwirkender Partikel wurde aus den Daten die Partikelgrößenverteilung bestimmt (in der unteren Grafik, graue Symbole). Diese Daten

wurden an die logarithmische Normalverteilung aus Gleichung C.1.17 angepasst, so dass sich für den Medianwert $x_{50,3}$ ein Wert von 58,9 nm ergibt und für die Standardabweichung σ ein Wert von 1,36. Die entsprechende Kurve (schwarze Symbole) zeigt, dass die Daten mit dieser Verteilung recht gut wiedergegeben werden können.

Für einige Messungen kann aus den Autokorrelationsfunktionen der Selbstdiffusionskoeffizient bestimmt werden. Für eine doppeltlogarithmische Auftragung ist das Verfahren nachfolgend für eine Probe 8 Minuten vor dem Gelpunkt (Standardversuch) illustriert.

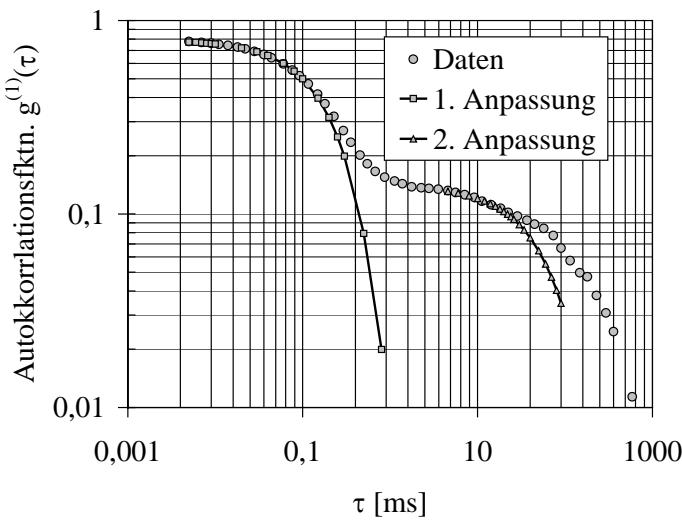


Bild C.1.2 Autokorrelationsfunktion mit der 1. Anpassung an eine Exponentialfunktion zur Bestimmung der Partikelgröße und einer 2. Anpassung zur Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten.

Die zweite Anpassung ergibt eine theoretische Partikelgröße von etwa 11 μm .

C.2 Statische Lichtstreuung

Bei der statischen Lichtstreuung werden im allgemeinen Intensitätsspektren gemessen, die sich durch einen Intensitätsverlauf als Funktion des Betrags des Streuvektors k darstellen lassen, wie er in Bild C.2.1 illustriert ist. Der Betrag des Streuvektors wird aus Gleichung C.1.2 berechnet. Durch eine Kombination von Röntgen-, Neutronen- und Lichtstreuung kann k durch die Veränderung der Wellenlänge über einen großen Bereich variiert werden. Bei konstanter Wellenlänge erfolgt eine Veränderung von k über dem Streuwinkel. Ähnlich wie bei einem Mikroskop können verschiedene Größenbereiche des Feststoffs charakterisiert werden. Bei großen Werten des Streuvektors werden große Bragg-Peaks beobachtet, die auf eine mehr oder weniger regelmäßige Anordnung der Moleküle oder Atome im Feststoff zurückzuführen sind. Für kleinere Werte von k schließt sich der Porod-Bereich an, der weiter unterteilt werden kann. Für große k -Werte wird der Intensitätsverlauf durch die Oberflächeneigenschaften des Feststoffs bestimmt wird. Die Intensität I ist proportional zu k^{-6+d_s} , wobei d_s die Oberflächenfraktalität des Feststoffes darstellt. Für glatte Oberflächen nimmt d_s den Wert 4 an. Wird k weiter reduziert, ist die Intensität proportional zu k^{-d_f} . Der Exponent ist die fraktale Dimension d_f , welche ein Maß für die Feststoffdichte innerhalb der Aggregate ist. Der Verlauf

der Intensität ist durch die Anordnung der kolloidalen Primärstrukturen im Feststoff gekennzeichnet. An den Porod-Bereich schließt sich bei einer weiteren Reduzierung von k der Guinier Bereich an, wo die Abhängigkeit der Intensität von k durch folgende Beziehung beschrieben werden kann (SORENSEN, 2001).

$$I(k) \propto \exp\left\{\frac{1}{3} \cdot R_g^2 \cdot k^2\right\} \quad \text{C.2.1}$$

Der Trägheits- oder Gyrationsradius wird mit R_g bezeichnet. Liegen nur Aggregate gleicher Größe vor, so läuft die Intensitätskurve für eine weitere Reduzierung von k in den Sättigungsbereich, wenn der Abstand der Aggregate viel größer als ihr Trägheitsradius ist. Im Fall von polydispersen Systemen folgt der Intensitätsverlauf der gestrichelten Linie. Ein ähnlicher Verlauf wird auch bei Gelen beobachtet, bei denen die Korrelationslänge zwischen den Aggregaten das Streuverhalten beeinflusst, weil das System für den einfallenden Lichtstrahl homogen ist und keine Streuung mehr stattfindet (HASMY, 1994-I). Eine detaillierte Beschreibung der zugrunde liegenden physikalischen Zusammenhänge finden sich zum Beispiel bei LIN (1990), BUSHELL (2000) und SORENSEN (2001).

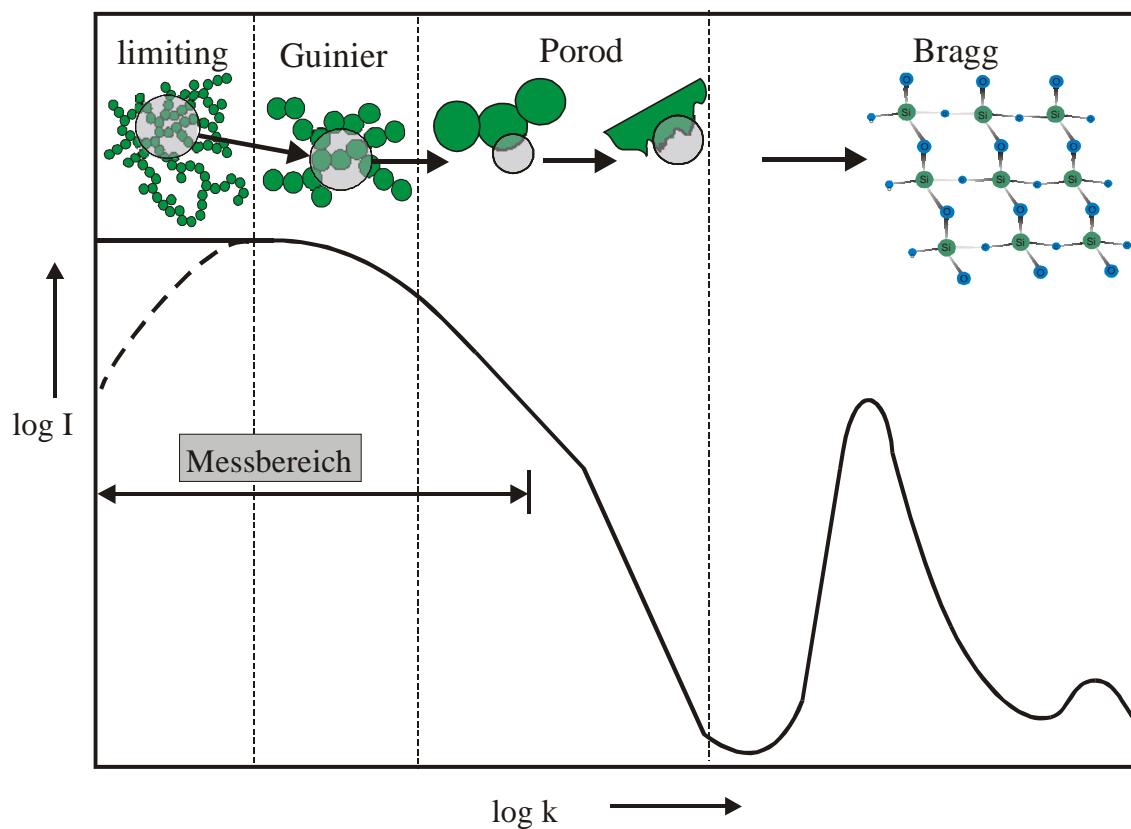


Bild C.2.1 Schematischer Verlauf der Intensität als Funktion des Betrags des Streuvektors k bei der statischen Lichtstreuung (nach SCHAEFER, 1990)

Nach dem Gelpunkt werden Partikelgrößen erwartet, die sich im Mikrometerbereich bewegen. Daher erfolgte eine Charakterisierung der Feststoffeigenschaften in der Suspension mit der statischen Lichtstreuung unter Verwendung des Mastersizer-S, ein Gerät der Firma Mal-

vern Instruments. Der schematische Aufbau des Messgerätes mit den wichtigsten Einheiten ist in Bild C.2.2 dargestellt.

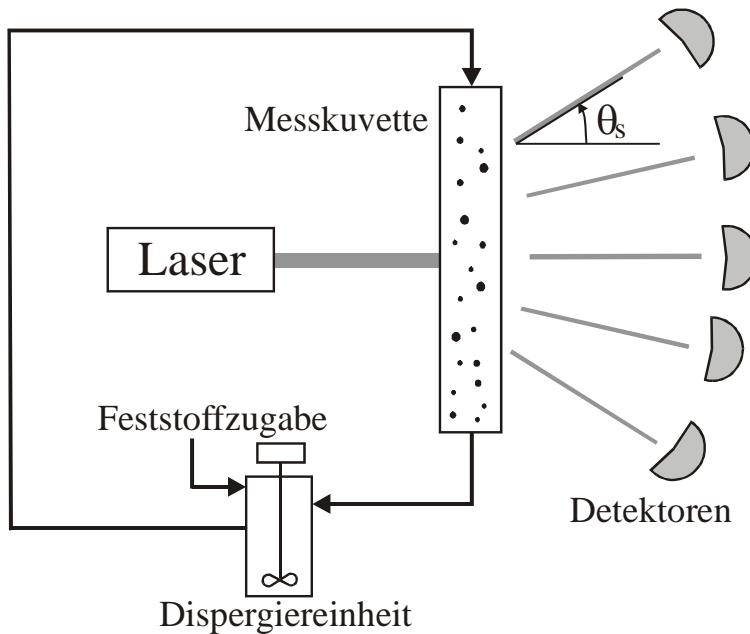


Bild C.2.2 Schematischer Aufbau des Mastersizer-S der Firma Malvern Instruments; zur Verhinderung von Sedimentationsvorgängen wird die Feststoffsuspension mithilfe einer Nassdispergiereinheit im Kreislauf durch die Messküvette gepumpt

Die zu analysierende Suspension wird zur Verhinderung von Sedimentationsvorgängen mit einer Nassdispergiereinheit im Kreislauf durch die Messküvette gepumpt. Diese wird von einem Laser mit einer Wellenlänge von 633 nm durchstrahlt. Das Streulicht wird von 45 halbkreisförmig angeordneten Detektoren analysiert. Die gemessenen Beugungsringe sind abhängig von dem Durchmesser der Projektionsfläche der Partikel. Die erhaltene Intensitätsverteilung wird nach der Mie-Theorie von der Gerätesoftware in eine Partikelgrößenverteilung umgerechnet. Der Feststoff wird in Form von einer Suspension oder als trockenes Pulver direkt in die Dispergiereinheit zugegeben. Dabei ist zu beachten, dass die Konzentration nicht zu hoch ist, da sonst Mehrfachstreuung auftritt. Ist die Konzentration zu gering, so ist die Streuung im Vergleich zum Hintergrundsignal zu klein. Im allgemeinen müssen bei Siliziumdioxid und Calciumcarbonat etwa 0,2 ml bis 0,4 ml Suspension aus dem Reaktor auf etwa 94 ml mit vollentsalztem Wasser verdünnt werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Die Feststoffkonzentration beträgt dann etwa 0,002 %. Aufgrund der geringen Löslichkeit von Calciumcarbonat wird eine relevante Veränderung der Probe während des Analysevorgangs durch partielle Auflösung des Feststoffes ausgeschlossen.

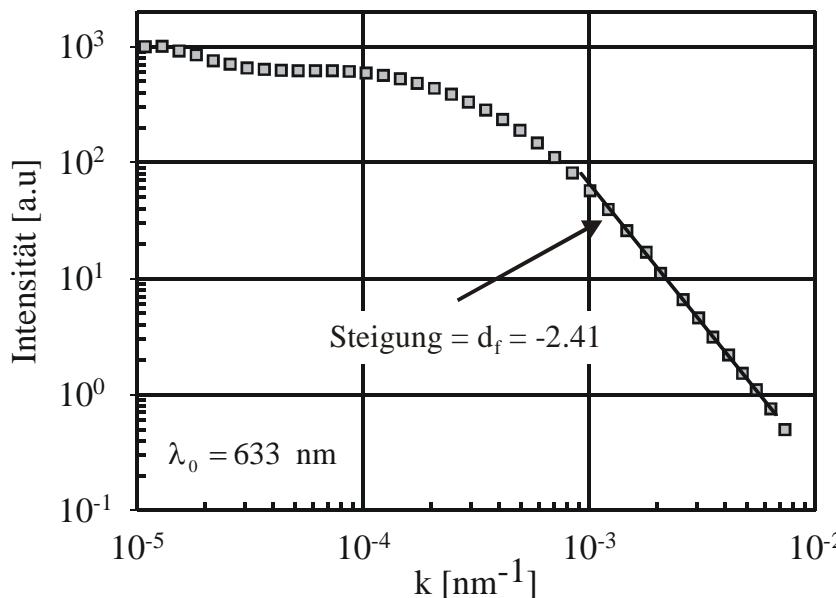


Bild C.2.3 Gemessener Intensitätsverlauf mit dem Mastersizer – S (statische Lichtstreuung) nach 60 min. (Standardversuch), 30 min. nach dem Gelpunkt, die fraktale Dimension des Feststoffs beträgt 2.41.

Ein typisches Intensitätsspektrum für eine Feststoffsuspension nach dem Gelpunkt ist in Bild C.2.3 dargestellt. Die Messung erfolgte 60 Minuten nach Versuchsbeginn und 30 Minuten nach dem Gelpunkt. Ein Vergleich mit Bild C.2.1 zeigt, dass der Messbereich des Mastersizers sich vom Porod- bis in den Guinierbereich erstreckt. Die gemessenen Intensitätsspektren lassen daher Rückschlüsse auf die Feststoffverteilung innerhalb eines Aggregates und die Aggregatgröße zu. Über die Oberflächenstruktur des Feststoffs kann keine Aussage getroffen werden. Da die Intensitätskurve nicht in einen Sättigungsbereich läuft, sondern Abweichungen von der in Bild C.2.1 dargestellten horizontalen Linie zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass ein polydisperses System vorliegt. Aufgrund der geringen Feststoffkonzentration und Viskosität ist die Existenz eines Gels ausgeschlossen. Bei der Berechnung der Partikelgröße und der fraktalen Dimension müsste noch beachtet werden, dass der einfallende Laserstrahl innerhalb eines Aggregates an den Primärpartikeln mehrmals gestreut werden kann. SORENSEN (2001) konnte jedoch durch theoretische Überlegungen zeigen, dass die fraktale Dimension nicht beeinflusst wird und die Bestimmung der Aggregatgröße nur etwa zu 10 %. Aufgrund der Komplexität der zugrunde liegenden genauen Berechnungsgrundlagen soll hier auf eine exakte Bestimmung der Partikelgröße unter der Berücksichtigung von etwaiger Mehrfachstreuung innerhalb eines Aggregates verzichtet werden.

C.3 Rheologische Untersuchungen

Zur Klassifizierung von Material wird eine Größe benötigt, um eine Zuordnung zu Feststoff oder Fluid zu ermöglichen. Ein solches Kriterium kann z.B. das Materialverhalten im einfachen Scherversuch sein.

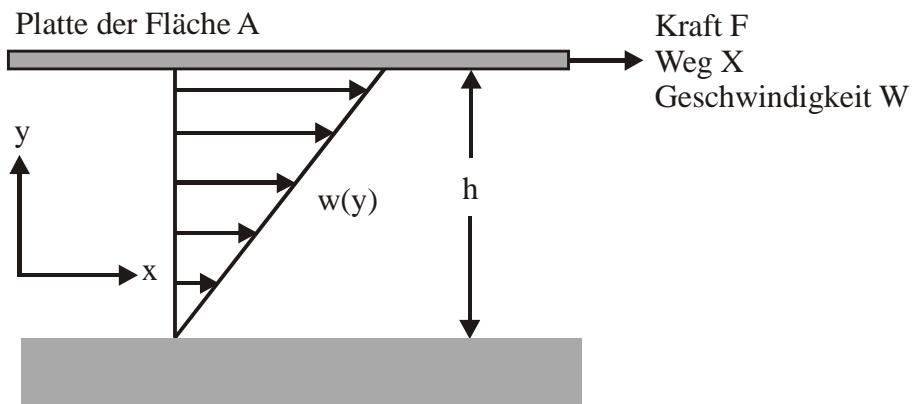


Bild C.3.1 Größen im Scherversuch

In diesem Versuch wird ein Volumenelement des zu untersuchenden Materials zwischen zwei planparallelen Platten betrachtet. Die untere Platte befindet sich dabei in Ruhe, die obere Platte mit der Fläche A und im Abstand h wird mit einer Kraft F und einer konstanten Geschwindigkeit U bewegt (BUGGISCH, 2002).

Aus diesen vorgegebenen Parametern lassen sich unter den Annahmen der Haftbedingung und eines homogenen Materials folgende Größen ableiten:

Die Schubspannung τ

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{C.3.1}$$

die der Kraft pro Fläche entspricht, die notwendig ist, um die Bewegung der oberen Platte zu bewirken, und die Deformation γ

$$\gamma = \frac{dx}{dy} = \frac{X}{h} \quad \text{C.3.2}$$

als Quotient aus dem Weg X, den die obere Platte während der Deformation zurücklegt, und der Spalthöhe h.

Daraus abgeleitet ergibt sich die Scherrate $\dot{\gamma}$

$$\dot{\gamma} = \frac{dy}{dt} = \frac{W}{h} \quad \text{C.3.3}$$

Durch den Zusammenhang dieser Größen lässt sich nun das Materialverhalten in Form von Materialgesetzen beschreiben und klassifizieren.

Es existieren zwei grundlegende Gesetze zur Beschreibung des Feststoff- bzw. Fluidverhaltens (BARNES 1989).

Das Hooke'sche Gesetz beschreibt das elastische Verhalten eines Festkörpers. Wird ein Festkörper im Scherversuch mit einer Schubspannung τ beansprucht, führt dies zu einer sofortigen Deformation. In diesem Zustand erfolgt keine weitere Bewegung mehr, wenn alle Belastungen zeitlich konstant sind und die Deformation hält solange an, wie die Schubspannung auf-

gebracht wird. Dabei ist festzustellen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen der Schubspannung τ und der Deformation γ besteht:

$$\tau = G_s \cdot \gamma \quad \text{C.3.4}$$

Bei dem Proportionalitätsfaktor G_s handelt es sich um den Schubmodul.

Das Newton'sche Gesetz beschreibt das Fließverhalten von viskosen Flüssigkeiten. Wird eine Flüssigkeit mit einer Schubspannung τ gescherzt, so kommt sie nicht wie der Festkörper nach einer bestimmten Deformation γ zur Ruhe, sondern ein unbegrenztes Fließen setzt ein, solange diese konstante Schubspannung aufgebracht wird. Allgemein gilt für die Fließfunktion eines Fluids

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad \text{C.3.5}$$

Der Proportionalitätsfaktor η wird als Viskosität bezeichnet und ist für Newton'sche Fluide konstant.

Die Bestimmung der Fließfunktion wurde mit einem Kegel-Platte-Rheometer durchgeführt. Bei diesem Torsionsrheometer wird dem Fluid durch Rotation des Kegels eine Schleppströmung aufgeprägt (Bild C.3.2).

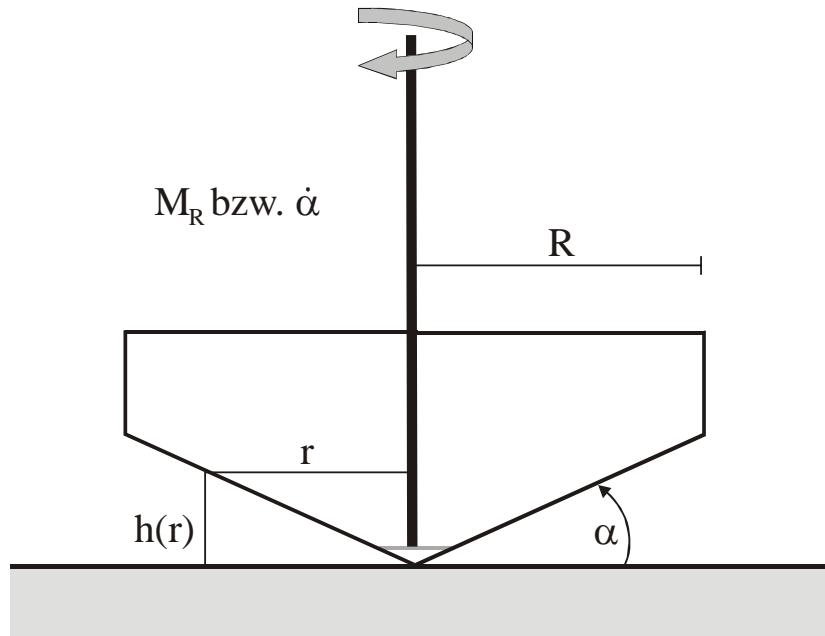


Bild C.3.2 Skizze der Messvorrichtung eines Kegel-Platte Rheometers (ω : Winkelgeschwindigkeit, M : Drehmoment, α : Kegelwinkel, h : Spalthöhe, R : Radius des Kegels, r : Mittelpunktsabstand)

Der Vorteil der Kegel-Platte Geometrie besteht darin, dass bei ausreichend kleinem Winkel α die Scherrate im gesamten Fluid den gleichen Wert annimmt. Die Scherrate lässt sich bei dieser Messvorrichtung wie folgt berechnen:

$$\dot{\gamma} = \frac{W(r)}{h(r)} \quad \text{C.3.6}$$

Dabei ist $w(r) = \dot{\alpha} \cdot r$ und für kleine Winkel α (üblicherweise 1 bis 4°) gilt $h(r) = r \cdot \tan \alpha = r \cdot \alpha$.

Somit ergibt sich für die Scherrate:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\alpha}}{\alpha} \quad \text{C.3.7}$$

Es zeigt sich, dass es keine Abhängigkeit der Scherrate vom Mittelpunktsabstand gibt und diese somit im gesamten Fluidvolumen gleich groß ist.

Das Drehmoment ist das Produkt aus Kraft und Hebelarm:

$$M_R = \int_0^R r \cdot \tau \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr \quad \text{C.3.8}$$

Nach Integration folgt:

$$M_R = \tau \cdot \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot R^3 \quad \text{bzw. } \tau = \frac{3 \cdot M_R}{2 \cdot \pi \cdot R^3} \quad \text{C.3.9}$$

Je nachdem, welche Eigenschaft des Fluids untersucht werden soll, ist es möglich konstante Werte einzustellen (z.B. bei Thixotropieuntersuchung) oder eine Rampe von Werten zu durchlaufen (z.B. Messen der Fließfunktion). Die obere Begrenzung des Scherratenbereichs ist durch die Fliehkraft des Fluids gegeben. Um einen Kontakt zwischen Kegel und Platte zu vermeiden, ist die Kegelspitze leicht abgeplattet. Dadurch wird ausgeschlossen, dass zusätzliche Reibkräfte entstehen und Kegel oder Platte deformiert werden. Eine Befüllung des Rheometers wird dadurch ermöglicht, dass der Kegel in vertikaler Richtung verschoben werden kann. Außerdem ist bei Suspensionen die Partikelgröße vor der Wahl der Spalthöhe zu berücksichtigen, so dass der Spalt im Ruhezustand ohne zusätzliche Normalkraft und damit einem Einklemmen der Partikeln eingestellt werden kann.

Bei dem verwendeten Rheometer handelt es sich um ein Gerät des Typs CVO 100 der Firma BOHLIN Instruments. Der Kegel, mit dem die Messungen durchgeführt werden, besitzt einen Winkel von 4° und einen Durchmesser von 40 mm. Die thermostasierte Platte hat einen Durchmesser von 60 mm. Die Höhe des Messspalts beträgt 150 μm . Dieser Wert entspricht der Höhe der fehlenden Kegelspitze. Das Rheometer besitzt ein Luftlager, das während des Betriebs mit 3 bar Druckluft versorgt werden muss. Die Suspension wurde zu unterschiedlichen Versuchszeiten entnommen und dann unter kontinuierlicher Scherbeanspruchung mit dem Rheometer analysiert. Nach einer Vorscherung von 60 Sekunden bei 1000 1/s wurde die Scherratenrampe abwärts von 1000 1/s bis 0,08 1/s durchlaufen.

Aus der Geometrie und den Parametern der Rotation lassen sich die Schubspannung und die dazugehörige Scherrate ermitteln.

Tabelle B.1.1 Geometrie der verwendeten Messvorrichtung

Kegeldurchmesser D_1	40 mm
Plattedurchmesser D_2	60 mm
Kegelwinkel α	4°
Spalthöhe h	150 μm
Messtemperatur	23°C
minimale Schubspannung	0,02945 Pa
minimale Scherrate	0,0716 s^{-1}

D Versuchsdaten

D.1 Experimentelle Daten – Siliziumdioxid

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die Versuchseinstellungen für die Semibatch-Prozessführung.

Versuchs- nummer	Vorlagezusammensetzung			Zugaberaten			Prozessparameter		
	Wasser [ml]	Wasserglas [ml]	zus.Natrium- sulfatmenge [g]	Volumenstrom Wasserglas [ml/h]	Massenstrom Schwefelsäure [g/h] (abh. von pH)	pH-Wert	Temperatur [°C]	Rührerdrehzahl vor/nach Gelpunkt [1/min.]	
S-1	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-2	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-3	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-4	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-5	3500	100	150	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-6	3500	100	150	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-7	3500	100	120	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-8	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 500	
S-9	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 500	
S-10	3500	100	0	1000	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-11	3500	100	0	1000	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-12	3500	100	0	400	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-13	3500	100	0	400	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-14	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	60	400 / 700	
S-15	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	60	400 / 700	
S-R-1	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-R-2	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	
S-R-3	3500	100	0	720	ca. 256	9,3	83	400 / 700	

D.1.1 Versuchsergebnisse zur Polymerisierung im Batchversuch

c _{Monomer} (t = 0) = 1000 ppm, pH 9,3, T = 22 °C							
0 mol/l NaCl		0,175 mol/l NaCl		0,5 mol/l NaCl		1 mol/l NaCl	
t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]
0,0	1000,0	0,0	1000,0	0,0	1000,0	0,0	1000,0
0,5	771,9	0,5	534,5	0,5	534,5	0,5	534,5
1,0	693,0	1,0	489,1	1,0	489,1	1,0	489,1
3,5	597,4	2,2	406,1	2,2	406,1	2,2	406,1
5,0	554,4	3,0	384,3	3,0	384,3	3,0	384,3
8,0	508,8	5,0	321,4	5,0	321,4	5,0	321,4
10,0	490,4	9,0	301,3	9,0	301,3	9,0	301,3
15,0	459,6	15,0	290,0	15,0	290,0	15,0	290,0
20,0	433,3	19,0	277,7	19,0	277,7	19,0	277,7
30,0	416,7	24,0	229,0	24,0	229,0	24,0	229,0
40,0	375,4	38,0	262,0	38,0	262,0	38,0	262,0
50,0	356,1	51,0	248,9	51,0	248,9	51,0	248,9
70,0	338,6	70,0	239,3	70,0	239,3	70,0	239,3
115,0	336,0						
145,0	325,4						

c _{Monomer} (t = 0) = 1000 ppm, ohne Salzzusatz, pH 9,3							
T = 22°C		T = 32°C		T = 42 °C		T = 52°C	
t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]
0,0	1000,0	0,0	1000,0	0,0	1000,0	0,0	1000,0
0,5	771,9	0,5	923,1	0,5	935,0	0,5	914,5
1,0	693,0	1,0	912,1	1,0	897,5	1,0	882,9
3,5	597,4	2,0	769,2	2,0	851,3	2,0	781,2
5,0	554,4	3,0	686,8	3,0	832,5	3,0	769,2
8,0	508,8	5,0	631,9	5,0	760,0	5,0	699,1
10,0	490,4	8,0	571,4	8,0	713,8	8,0	635,9
15,0	459,6	12,0	505,5	12,0	641,3	12,0	600,9
20,0	433,3	18,0	456,0	18,0	572,5	33,0	585,5
30,0	416,7	25,0	450,5	25,0	523,8	46,0	568,4
40,0	375,4	40,0	420,9	40,0	502,5	60,0	561,5
50,0	356,1	55,0	417,6	55,0	487,5	80,0	568,4
70,0	338,6			70,0	481,3		
115,0	336,0			100,0	475,0		
145,0	325,4						

c _{Monomer} (t = 0) = 1000 ppm, ohne Salzzusatz, T = 22 °C							
pH 9,3		pH 7,1		pH 6,9		pH 6,6	
t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]
0,0	1000,0	0,0	1000,0	0,0	1000,0	0,0	1000,0
0,5	771,9	0,6	763,8	0,5	917,6	0,7	905,5
1,0	693,0	1,0	747,0	1,1	900,0	1,0	882,4
3,5	597,4	2,0	716,4	2,0	878,8	2,0	878,0
5,0	554,4	3,0	706,5	3,0	890,6	3,0	857,1
8,0	508,8	5,0	652,2	5,0	817,6	5,0	845,1
10,0	490,4	9,0	583,0	10,0	747,1	9,0	780,2
15,0	459,6	13,0	539,5	14,0	720,0	12,0	734,1
20,0	433,3	18,0	484,2	18,0	641,2	19,0	659,3
30,0	416,7	33,0	380,4	26,0	570,6	25,0	609,9
40,0	375,4	45,0	330,0	36,0	494,1	35,0	556,0
50,0	356,1	80,0	271,7	50,0	411,8	50,0	478,0
70,0	338,6	120,0	239,1	70,0	361,2	75,0	396,7
115,0	336,0	152,0	235,2	113,0	329,4	113,0	340,7
145,0	325,4			180,0	288,2	180,0	296,7

T = 22 °C, ohne Salzzusatz, pH 9,3							
c _{Monomer} (t = 0) = 600 ppm		c _{Monomer} (t = 0) = 800 ppm		c _{Monomer} (t = 0) = 1000 ppm		c _{Monomer} (t = 0) = 1200 ppm	
t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]	t [min.]	c _{Monomer} [ppm]
0,0	600,0	0,0	800,0	0,0	1000,0	0,0	1200,0
1,0	536,2	0,5	664,9	0,5	771,9	0,5	810,2
2,0	510,3	1,0	634,1	1,0	693,0	2,0	684,1
3,0	504,0	2,0	603,4	3,5	597,4	3,0	615,9
4,0	492,2	3,0	568,1	5,0	554,4	5,0	560,2
5,0	479,8	5,0	532,8	8,0	508,8	8,0	522,7
8,0	453,2	8,0	505,8	10,0	490,4	10,5	494,3
10,0	450,4	10,0	480,3	15,0	459,6	15,0	460,2
15,0	430,1	15,0	433,8	20,0	433,3	20,0	418,2
20,0	403,6	20,0	405,3	30,0	416,7	30,0	373,9
30,0	376,5	30,0	394,0	40,0	375,4	40,0	346,6
40,0	335,8	40,0	354,2	50,0	356,1	50,0	342,0
50,0	321,2	50,0	348,2	70,0	338,6	60,0	338,6
60,0	311,0	60,0	342,2	115,0	336,0	100,0	322,7
100,0	293,5	90,0	326,5	145,0	325,4		

T = 22 °C, ohne Salzzusatz, pH 9,3							
c _{Monomer} (t = 0) = 1400 ppm		c _{Monomer} (t = 0) = 2000 ppm		c _{Monomer} (t = 0) = 3000 ppm		c _{Monomer} (t = 0) = 5000 ppm	
t [min.]	c _{Monomer} [ppm]						
0,0	1400,0	0,0	2000,0	0,0	3000,0	0,0	5000,0
0,5	853,1	0,5	908,1	0,7	1120,3	0,4	3449,1
1,0	731,7	1,0	756,8	1,0	1096,9	1,0	1458,3
2,0	639,8	2,0	657,7	2,0	855,5	2,0	1407,4
3,0	592,8	3,0	598,2	3,0	761,7	6,0	1194,4
5,0	563,3	5,0	549,5	5,0	656,3	13,0	685,2
8,0	507,5	8,0	481,1	8,0	602,3	17,0	532,4
13,0	459,4	13,0	418,0	10,0	546,1	20,0	463,0
19,0	437,5	18,0	392,8	15,0	534,4	25,0	416,7
30,0	391,6	30,0	387,4	30,0	478,1	30,0	351,9
40,0	369,7	45,0	351,4	45,0	445,3	90,0	324,1
50,0	360,9	59,0	320,7	60,0	356,3		
60,0	356,6			90,0	346,9		
80,0	330,3						
100,0	312,8						

Parameter	k ₁ [m ¹² /mol ³ s] /10 ⁻⁵	k ₄ [m ⁶ /mols] /10 ⁻⁵	m	n	q	Grenzkonz. [ppm]	Löslichkeit [ppm]	
pH Wert	9,3	0	9	0	0	2	689,2	-
	7,1	1,0	0	2	2	0	747,1	-
	6,9	1,2	0	2	2	0	817,4	-
	6,6	1,7	0	2	2	0	845,2	-
Temperatur [°C]	22	0	9	0	0	2	689,2	216,3
	32	0	6	0	0	2	770,5	272,4
	42	0	8	0	0	2	832,8	375,5
	52	0	27	0	0	2	885,4	505,1
Salz [mol/l] NaCl	0	0	9	0	0	2	689,2	-
	0,175	0	33	0	0	2	534,6	-
	0,5	0	27	0	0	2	540,8	-
	1	0	58	0	0	2	585,3	-

D.1.2 Versuchsdaten vor dem Gelpunkt

Versuch S-1

Autokorrelationsfunktionen zu verschiedenen Versuchszeiten											
22 min.			23 min.			24 min.			25 min.		
τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$
5	0,778	5	0,781	6	0,780	5	0,768	5	0,772	5	0,772
7	0,770	7	0,775	8	0,775	7	0,763	7	0,769	7	0,769
9	0,763	9	0,766	10	0,769	9	0,758	9	0,765	9	0,766
11	0,752	11	0,760	14	0,757	11	0,753	11	0,761	11	0,763
14	0,743	14	0,749	18	0,745	14	0,747	14	0,755	14	0,758
18	0,728	18	0,736	22	0,735	18	0,737	18	0,748	18	0,753
22	0,713	22	0,722	28	0,719	22	0,729	22	0,741	22	0,747
28	0,692	28	0,704	36	0,698	28	0,716	28	0,731	28	0,739
36	0,666	36	0,680	44	0,679	36	0,699	36	0,717	36	0,728
44	0,641	44	0,657	60	0,642	44	0,683	44	0,704	44	0,717
60	0,596	60	0,613	76	0,608	60	0,652	60	0,680	60	0,697
76	0,554	76	0,574	92	0,575	76	0,623	76	0,656	76	0,677
92	0,518	92	0,538	116	0,532	92	0,596	92	0,633	92	0,659
116	0,470	116	0,490	148	0,482	116	0,559	116	0,602	116	0,632
148	0,416	148	0,436	180	0,438	148	0,514	148	0,564	148	0,600
180	0,371	180	0,390	228	0,383	180	0,474	180	0,529	180	0,570
228	0,319	228	0,334	292	0,324	228	0,422	228	0,483	228	0,529
292	0,269	292	0,276	356	0,279	292	0,364	292	0,429	292	0,481
356	0,235	356	0,232	452	0,229	356	0,317	356	0,384	356	0,439
452	0,201	452	0,190	548	0,195	452	0,261	452	0,328	452	0,385
548	0,182	548	0,160	676	0,164	548	0,218	548	0,284	548	0,341
676	0,166	676	0,136	868	0,139	676	0,175	676	0,236	676	0,293
868	0,155	868	0,117	1124	0,118	868	0,129	868	0,180	868	0,237
1124	0,148	1124	0,107	1380	0,111	1124	0,094	1124	0,128	1124	0,184
1380	0,143	1380	0,106	1764	0,110	1380	0,070	1380	0,097	1380	0,150
1764	0,138	1764	0,107	2276	0,105	1764	0,053	1764	0,069	1764	0,113
2276	0,137	2276	0,100	2788	0,106	2276	0,039	2276	0,031	2276	0,080
2788	0,136	2788	0,102	3556	0,104	2788	0,045	2788	0,040	2788	0,061
3556	0,134	3556	0,097	4580	0,102	3556	0,045	3556	0,031	3556	0,073
4580	0,132	4580	0,095	5604	0,104	4580	0,028	4580	0,026	4580	0,053
5604	0,129	5604	0,096	7140	0,101	5604	0,023	5604	0,016	5604	0,036
7140	0,126	7140	0,093	9188	0,098	7140	0,038	7140	0,027	7140	0,037
9188	0,122	9188	0,087	11236	0,094	9188	0,043	11236	0,022	11236	0,022
11236	0,117	11236	0,087	14308	0,098	11236	0,037	14308	0,069	14308	0,069
14308	0,112	14308	0,084	18404	0,093	14308	0,036	18404	0,028	18404	0,028
18404	0,107	18404	0,081	22500	0,092	18404	0,034	2788	0,061	2788	0,093
22500	0,102	22500	0,082	28644	0,090	22500	0,037	3556	0,031	3556	0,073
28644	0,098	28644	0,075	36836	0,085	28644	0,040	4580	0,026	4580	0,053
36836	0,093	36836	0,071	45028	0,083	36836	0,030	5604	0,016	5604	0,036
45028	0,089	45028	0,063	57316	0,080	45028	0,028	7140	0,027	7140	0,068
57316	0,084	57316	0,062	73700	0,075	57316	0,010	9188	0,020	9188	0,080
73700	0,077	73700	0,054	90084	0,065	73700	0,017	11236	0,022	11236	0,022
90084	0,067	90084	0,042	114660	0,057	90084	0,022	14308	0,069	14308	0,069
114660	0,057	114660	0,030	147428	0,051	114660	0,015	18404	0,028	18404	0,028
147428	0,050	147428	0,026	180196	0,047	147428	0,010	2788	0,061	2788	0,093
180196	0,047	180196	0,024	229348	0,037	180196	0,010	3556	0,031	3556	0,073
229348	0,038	229348	0,023	294884	0,029	229348	0,014	4580	0,026	4580	0,053
294884	0,031	294884	0,015	360420	0,019	294884	0,015	5604	0,022	5604	0,040
360420	0,025			458724	0,017			7140	0,028	7140	0,019
458724	0,009			589796	0,011			868	0,028	868	0,016

t [min.]				x₅₀ [nm]		σ		t [min.]				x₅₀ [nm]		σ		t [min.]				x₅₀ [nm]		σ		t [min.]				x₅₀ [nm]		σ																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
22	24,7	1,36	23	27,3	1,34	24	33,6	1,35	25	45,8	1,35	26	58,9	1,36	27	72,0	1,36	28	97,7	1,4 29	123,0	1,4	30	151,0	1,4	31	183,4	1,4	32	215,0	1,4	33	247,0	1,4	34	279,0	1,4	35	311,0	1,4	36	343,0	1,4	37	375,0	1,4	38	407,0	1,4 39	439,0	1,4 40	471,0	1,4 41	503,0	1,4	42	535,0	1,4 43	567,0	1,4 44	600,0	1,4 45	632,0	1,4 46	664,0	1,4 47	696,0	1,4 48	728,0	1,4 49	760,0	1,4 50	792,0	1,4 51	824,0	1,4 52	856,0	1,4 53	888,0	1,4 54	920,0	1,4 55	952,0	1,4 56	984,0	1,4 57	1016,0	1,4 58	1048,0	1,4 59	1080,0	1,4 60	1112,0	1,4 61	1144,0	1,4 62	1176,0	1,4 63	1208,0	1,4 64	1240,0	1,4 65	1272,0	1,4 66	1304,0	1,4 67	1336,0	1,4 68	1368,0	1,4 69	1400,0	1,4 70	1432,0	1,4 71	1464,0	1,4 72	1496,0	1,4 73	1528,0	1,4 74	1560,0	1,4 75	1592,0	1,4 76	1624,0	1,4 77	1656,0	1,4 78	1688,0	1,4 79	1720,0	1,4 80	1752,0	1,4 81	1784,0	1,4 82	1816,0	1,4 83	1848,0	1,4 84	1880,0	1,4 85	1912,0	1,4 86	1944,0	1,4 87	1976,0	1,4 88	2008,0	1,4 89	2040,0	1,4 90	2072,0	1,4 91	2104,0	1,4 92	2136,0	1,4 93	2168,0	1,4 94	2200,0	1,4 95	2232,0	1,4 96	2264,0	1,4 97	2296,0	1,4 98	2328,0	1,4 99	2360,0	1,4 100	2392,0	1,4 101	2424,0	1,4 102	2456,0	1,4 103	2488,0	1,4 104	2520,0	1,4 105	2552,0	1,4 106	2584,0	1,4 107	2616,0	1,4 108	2648,0	1,4 109	2680,0	1,4 110	2712,0	1,4 111	2744,0	1,4 112	2776,0	1,4 113	2808,0	1,4 114	2840,0	1,4 115	2872,0	1,4 116	2904,0	1,4 117	2936,0	1,4 118	2968,0	1,4 119	3000,0	1,4 120	3032,0	1,4 121	3064,0	1,4 122	3096,0	1,4 123	3128,0	1,4 124	3160,0	1,4 125	3192,0	1,4 126	3224,0	1,4 127	3256,0	1,4 128	3288,0	1,4 129	3320,0	1,4 130	3352,0	1,4 131	3384,0	1,4 132	3416,0	1,4 133	3448,0	1,4 134	3480,0	1,4 135	3512,0	1,4 136	3544,0	1,4 137	3576,0	1,4 138	3608,0	1,4 139	3640,0	1,4 140	3672,0	1,4 141	3704,0	1,4 142	3736,0	1,4 143	3768,0	1,4 144	3800,0	1,4 145	3832,0	1,4 146	3864,0	1,4 147	3896,0	1,4 148	3928,0	1,4 149	3960,0	1,4 150	3992,0	1,4 151	4024,0	1,4 152	4056,0	1,4 153	4088,0	1,4 154	4120,0	1,4 155	4152,0	1,4 156	4184,0	1,4 157	4216,0	1,4 158	4248,0	1,4 159	4280,0	1,4 160	4312,0	1,4 161	4344,0	1,4 162	4376,0	1,4 163	4408,0	1,4 164	4440,0	1,4 165	4472,0	1,4 166	4504,0	1,4 167	4536,0	1,4 168	4568,0	1,4 169	4600,0	1,4 170	4632,0	1,4 171	4664,0	1,4 172	4696,0	1,4 173	4728,0	1,4 174	4760,0	1,4 175	4792,0	1,4 176	4824,0	1,4 177	4856,0	1,4 178	4888,0	1,4 179	4920,0	1,4 180	4952,0	1,4 181	4984,0	1,4 182	5016,0	1,4 183	5048,0	1,4 184	5080,0	1,4 185	5112,0	1,4 186	5144,0	1,4 187	5176,0	1,4 188	5208,0	1,4 189	5240,0	1,4 190	5272,0	1,4 191	5304,0	1,4 192	5336,0	1,4 193	5368,0	1,4 194	5400,0	1,4 195	5432,0	1,4 196	5464,0	1,4 197	5496,0	1,4 198	5528,0	1,4 199	5560,0	1,4 200	5592,0	1,4 201	5624,0	1,4 202	5656,0	1,4 203	5688,0	1,4 204	5720,0	1,4 205	5752,0	1,4 206	5784,0	1,4 207	5816,0	1,4 208	5848,0	1,4 209	5880,0	1,4 210	5912,0	1,4 211	5944,0	1,4 212	5976,0	1,4 213	6008,0	1,4 214	6040,0	1,4 215	6072,0	1,4 216	6104,0	1,4 217	6136,0	1,4 218	6168,0	1,4 219	6200,0	1,4 220	6232,0	1,4 221	6264,0	1,4 222	6296,0	1,4 223	6328,0	1,4 224	6360,0	1,4 225	6392,0	1,4 226	6424,0	1,4 227	6456,0	1,4 228	6488,0	1,4 229	6520,0	1,4 230	6552,0	1,4 231	6584,0	1,4 232	6616,0	1,4 233	6648,0	1,4 234	6680,0	1,4 235	6712,0	1,4 236	6744,0	1,4 237	6776,0	1,4 238	6808,0	1,4 239	6840,0	1,4 240	6872,0	1,4 241	6904,0	1,4 242	6936,0	1,4 243	6968,0	1,4 244	6990,0	1,4 245	7022,0	1,4 246	7054,0	1,4 247	7086,0	1,4 248	7118,0	1,4 249	7150,0	1,4 250	7182,0	1,4 251	7214,0	1,4 252	7246,0	1,4 253	7278,0	1,4 254	7310,0	1,4 255	7342,0	1,4 256	7374,0	1,4 257	7406,0	1,4 258	7438,0	1,4 259	7470,0	1,4 260	7502,0	1,4 261	7534,0	1,4 262	7566,0	1,4 263	7598,0	1,4 264	7630,0	1,4 265	7662,0	1,4 266	7694,0	1,4 267	7726,0	1,4 268	7758,0	1,4 269	7790,0	1,4 270	7822,0	1,4 271	7854,0	1,4 272	7886,0	1,4 273	7918,0	1,4 274	7950,0	1,4 275	7982,0	1,4 276	8014,0	1,4 277	8046,0	1,4 278	8078,0	1,4 279	8110,0	1,4 280	8142,0	1,4 281	8174,0	1,4 282	8206,0	1,4 283	8238,0	1,4 284	8270,0	1,4 285	8302,0	1,4 286	8334,0	1,4 287	8366,0	1,4 288	8400,0	1,4 289	8432,0	1,4 290	8464,0	1,4 291	8496,0	1,4 292	8528,0	1,4 293	8560,0	1,4 294	8592,0	1,4 295	8624,0	1,4 296	8656,0	1,4 297	8688,0	1,4 298	8720,0	1,4 299	8752,0	1,4 300	8784,0	1,4 301	8816,0	1,4 302	8848,0	1,4 303	8880,0	1,4 304	8912,0	1,4 305	8944,0	1,4 306	8976,0	1,4 307	9008,0	1,4 308	9040,0	1,4 309	9072,0	1,4 310	9104,0	1,4 311	9136,0	1,4 312	9168,0	1,4 313	9200,0	1,4 314	9232,0	1,4 315	9264,0	1,4 316	9296,0	1,4 317	9328,0	1,4 318	9360,0	1,4 319	9392,0	1,4 320	9424,0	1,4 321	9456,0	1,4 322	9488,0	1,4 323	9520,0	1,4 324	9552,0	1,4 325	9584,0	1,4 326	9616,0	1,4 327	9648,0	1,4 328	9680,0	1,4 329	9712,0	1,4 330	9744,0	1,4 331	9776,0	1,4 332	9808,0	1,4 333	9840,0	1,4 334	9872,0	1,4 335	9904,0	1,4 336	9936,0	1,4 337	9968,0	1,4 338	10000,0	1,4 339	10032,0	1,4 340	10064,0	1,4 341	10096,0	1,4 342	10128,0	1,4 343	10160,0	1,4 344	10192,0	1,4 345	10224,0	1,4 346	10256,0	1,4 347	10288,0	1,4 348	10320,0	1,4 349	10352,0	1,4 350	10384,0	1,4 351	10416,0	1,4 352	10448,0	1,4 353	10480,0	1,4 354	10512,0	1,4 355	10544,0	1,4 356	10576,0	1,4 357	10608,0	1,4 358	10640,0	1,4 359	10672,0	1,4 360	10704,0	1,4 361	10736,0	1,4 362	10768,0	1,4 363	10800,0	1,4 364	10832,0	1,4 365	10864,0	1,4 366	10896,0	1,4 367	10928,0	1,4 368	10960,0	1,4 369	10992,0	1,4 370	11024,0	1,4 371	11056,0	1,4 372	11088,0	1,4 373	11120,0	1,4 374	11152,0	1,4 375	11184,0	1,4 376	11216,0	1,4 377	11248,0	1,4 378	11280,0	1,4 379	11312,0	1,4 380	11344,0	1,4 381	11376,0	1,4 382	11408,0	1,4 383	11440,0	1,4 384	11472,0	1,4 385	11504,0	1,4 386	11536,0	1,4 387	11568,0	1,4 388	11600,0	1,4 389	11632,0	1,4 390	11664,0	1,4 391	11696,0	1,4 392	11728,0	1,4 393	11760,0	1,4 394	11792,0	1,4 395	11824,0	1,4 396	11856,0	1,4 397	11888,0	1,4 398	11920,0	1,4 399	11952,0	1,4 400	11984,0	1,4 401	12016,0	1,4 402	12048,0	1,4 403	12080,0	1,4 404	12112,0	1,4 405	12144,0	1,4 406	12176,0	1,4 407	12208,0	1,4 408	12240,0	1,4 409	12272,0	1,4 410	12304,0	1,4 411	12336,0	1,4 412	12368,0	1,4 413	12400,0	1,4 414	12432,0	1,4 415	12464,0	1,4 416	12496,0	1,4 417	12528,0	1,4 418	12560,0	1,4 419	12592,0	1,4 420	12624,0	1,4 421	12656,0	1,4 422	12688,0	1,4 423	12720,0	1,4 424	12752,0	1,4 425	12784,0	1,4 426	12816,0	1,4 <th																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				

nach 0 Stunden									
7 min. vor GP	6 min. vor GP	5 min. vor GP	4 min. vor GP	3 min. vor GP	2 min. vor GP	1 min. vor GP	am GP	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)
τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)
1,5	0,762	6	0,746	6	0,735	6	0,728	6	0,718
2	0,762	8	0,742	8	0,731	8	0,725	8	0,716
2,5	0,759	10	0,737	10	0,727	10	0,722	10	0,713
3,5	0,757	14	0,728	14	0,719	14	0,715	14	0,707
5	0,753	18	0,719	18	0,712	18	0,709	18	0,702
7	0,747	22	0,711	22	0,704	22	0,703	22	0,697
9	0,741	28	0,698	28	0,693	28	0,694	28	0,689
11	0,736	36	0,682	36	0,679	36	0,682	36	0,679
14	0,728	44	0,667	44	0,666	44	0,671	44	0,669
18	0,718	60	0,637	60	0,640	60	0,649	60	0,650
22	0,708	76	0,609	76	0,616	76	0,629	76	0,633
28	0,693	92	0,584	92	0,593	92	0,609	92	0,616
36	0,674	116	0,548	116	0,561	116	0,582	116	0,592
44	0,656	148	0,505	148	0,522	148	0,548	148	0,562
60	0,621	180	0,466	180	0,486	180	0,518	180	0,535
76	0,590	228	0,415	228	0,440	228	0,477	228	0,498
92	0,560	292	0,359	292	0,388	292	0,429	292	0,455
116	0,520	356	0,312	356	0,344	356	0,388	356	0,418
148	0,472	452	0,256	452	0,288	452	0,337	452	0,370
180	0,429	548	0,215	548	0,245	548	0,295	548	0,331
228	0,375	676	0,172	676	0,200	676	0,249	676	0,286
292	0,316	868	0,125	868	0,150	868	0,198	868	0,233
356	0,269	1124	0,093	1124	0,109	1124	0,148	1124	0,183
452	0,214	1380	0,066	1380	0,082	1380	0,114	1380	0,145
548	0,175	1764	0,040	1764	0,031	1764	0,084	1764	0,111
676	0,136	2276	0,034	2276	0,030	2276	0,059	2276	0,086
868	0,100	2788	0,031			2788	0,036	2788	0,070
1124	0,073	3556	0,035			3556	0,021	3556	0,033
1380	0,056					4580	0,031	4580	0,014
1764	0,034					5604	0,024	5604	0,040
2276	0,031					7140	0,038	7140	0,027
						7140	0,038	7140	0,073
						7140	0,027	7140	0,032

nach 24 Stunden									
7 min. vor GP	6 min. vor GP	5 min. vor GP	4 min. vor GP	3 min. vor GP	2 min. vor GP	1 min. vor GP	am GP	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)
τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)	τ [μs]	g ⁽¹⁾ (τ)
16	0,296	6	0,191	4	0,105	4	0,120	4	0,048
20	0,295	8	0,190	8	0,103	8	0,115	8	0,047
26	0,294	10	0,190	12	0,102	12	0,115	12	0,045
32	0,292	14	0,189	16	0,102	16	0,112	16	0,045
44	0,290	18	0,188	20	0,101	20	0,110	20	0,043
60	0,288	22	0,188	28	0,100	28	0,110	28	0,042
76	0,285	28	0,187	36	0,100	36	0,109	36	0,043
92	0,283	36	0,186	44	0,099	44	0,107	44	0,042
116	0,280	44	0,185	60	0,098	60	0,105	60	0,040
148	0,277	60	0,183	76	0,097	76	0,105	76	0,040
180	0,273	76	0,182	92	0,096	92	0,103	92	0,040
228	0,269	92	0,180	116	0,094	116	0,102	116	0,040
292	0,263	116	0,179	148	0,093	148	0,099	148	0,038
356	0,259	148	0,177	180	0,092	180	0,097	180	0,038
452	0,252	180	0,174	228	0,090	228	0,096	228	0,037
548	0,247	228	0,172	292	0,088	292	0,092	292	0,036
676	0,240	292	0,169	356	0,086	356	0,090	356	0,036
868	0,232	356	0,166	452	0,084	452	0,087	452	0,034
1124	0,222	452	0,162	548	0,082	548	0,083	548	0,033
1380	0,214	548	0,159	676	0,079	676	0,080	676	0,032
1764	0,204	676	0,155	868	0,076	868	0,076	868	0,030
2276	0,192	868	0,149	1124	0,072	1124	0,072	1124	0,028
						1124	0,072	1124	0,018
						1124	0,027	1124	0,013
						1124	0,018	1124	0,014

nach 48 Stunden									
7 min. vor GP	6 min. vor GP	5 min. vor GP	4 min. vor GP	3 min. vor GP	2 min. vor GP	1 min. vor GP	am GP		
τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$
16	0,085	4	0,128	4	0,049	4	0,039	4	0,022
20	0,085	8	0,122	8	0,047	8	0,035	8	0,020
26	0,083	12	0,119	12	0,046	12	0,035	12	0,018
32	0,083	16	0,118	16	0,044	16	0,033	16	0,018
44	0,081	20	0,117	20	0,044	20	0,032	20	0,016
60	0,080	28	0,113	28	0,043	28	0,031	28	0,015
76	0,079	36	0,113	36	0,042	36	0,030	36	0,015
92	0,078	44	0,110	44	0,041	44	0,031	44	0,014
116	0,077	60	0,109	60	0,040	60	0,029	60	0,014
148	0,075	76	0,106	76	0,040	76	0,028	76	0,012
180	0,074	92	0,105	92	0,039	92	0,027	92	0,013
228	0,072	116	0,104	116	0,038	116	0,028	116	0,013
292	0,070	148	0,101	148	0,037	148	0,027	148	0,012
356	0,068	180	0,100	180	0,036	180	0,026	180	0,012
452	0,066	228	0,096	228	0,035	228	0,025	228	0,012
548	0,064	292	0,094	292	0,034	292	0,024	292	0,010
676	0,061	356	0,091	356	0,033	356	0,023	356	0,010
868	0,058	452	0,089	452	0,032	452	0,022	452	0,010
1124	0,055	548	0,085	548	0,030	548	0,021	548	0,009
1380	0,052	676	0,082	676	0,029	676	0,020	676	0,009
1764	0,048	868	0,078	868	0,027	868	0,018	868	0,008
2276	0,044	1124	0,073	1124	0,025	1124	0,017	1124	0,007

nach 72 Stunden									
7 min. vor GP	6 min. vor GP	5 min. vor GP	4 min. vor GP	3 min. vor GP	2 min. vor GP	1 min. vor GP	am GP		
τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$	τ [μs]	$g^{(1)}(\tau)$
4	0,034	4	0,033	4	0,021	4	0,017	4	0,021
8	0,032	8	0,029	8	0,019	8	0,015	8	0,019
12	0,030	12	0,027	12	0,017	12	0,014	12	0,019
16	0,030	16	0,025	16	0,015	16	0,013	16	0,015
20	0,029	20	0,027	20	0,015	20	0,013	20	0,017
28	0,028	28	0,025	28	0,014	28	0,011	28	0,015
36	0,028	36	0,024	36	0,013	36	0,012	36	0,013
44	0,026	44	0,024	44	0,014	44	0,011	44	0,015
60	0,027	60	0,023	60	0,013	60	0,010	60	0,013
76	0,026	76	0,021	76	0,012	76	0,009	76	0,024
92	0,024	92	0,021	92	0,012	92	0,009	92	0,032
116	0,024	116	0,021	116	0,011	116	0,010	116	0,029
148	0,024	148	0,021	148	0,010	148	0,008	148	0,029
180	0,024	180	0,020	180	0,011	180	0,009	180	0,030
228	0,022	228	0,019	228	0,010	228	0,009	228	0,010
292	0,022	292	0,018	292	0,010	292	0,008	292	0,027
356	0,021	356	0,017	356	0,009	356	0,006	356	0,009
452	0,020	452	0,017	452	0,008	452	0,008	452	0,023
548	0,019	548	0,016	548	0,008	548	0,007	548	0,023
676	0,019	676	0,014	676	0,007	676	0,004	676	0,020
868	0,017	868	0,013	868	0,007	868	0,005	868	0,016
1124	0,016	1124	0,012	1124	0,006	1124	0,004	1124	0,012
1380	0,015	1380	0,011	1380	0,005	1380	0,003	1380	0,004
1764	0,014	1764	0,011	1764	0,004	1764	0,002	1764	0,005
2276	0,013	2276	0,011	2276	0,004	2276	0,001	2276	0,007

Die folgende Tabelle enthält die charakteristischen Größen, die aus den Autokorrelationsfunktionen bestimmt wurden.

t von GP [min.]	nach 0 h	nach 24 h	nach 48 h	nach 72 h	nach 0 h	nach 24 h	nach 48 h	nach 72 h
	x _{th} [nm]				g ⁽¹⁾ (τ->0)			
7	49,19	254,01	101,89	16,12	0,76	0,3	0,08	0,03
6	63,93	136,64	24,09	8,16	0,75	0,19	0,13	0,03
5	73,04	89,84	24,20	8,18	0,73	0,1	0,05	0,02
4	88,20	28,90	10,72	6,43	0,73	0,12	0,04	0,02
3	102,28	28,05	14,65	6,61	0,72	0,05	0,02	0,02
2	117,34	12,36	17,13	9,33	0,71	0,05	0,05	0,04
1	138,49	18,06	8,36	4,13	0,7	0,03	0,03	0,02
0	133,18	8,44	5,66	3,35	0,68	0,04	0,03	0,03

*D.1.4 Versuchsdaten nach dem Gelpunkt**D.1.4.1 Rheologie*

Aufgeführt in den folgenden Tabellen sind die Messdaten der Versuche zu Bestimmung der Suspensionsrheologie. Zur besseren Orientierung wurden diese Versuche gesondert mit einem „R“ gekennzeichnet. Alle Versuche wurden unter Standardbedingungen durchgeführt. Für jede Probe erfolgten jeweils 2 Wiederholungsmessungen.

Versuch S-R-1:

Versuch S-R-2:

GP 1												GP 2											
50 min., 1				50 min., 2				60 min., 1				60 min., 2				70 min., 1				70 min., 2			
Scherrate	Viskosität	[1/s]	[Pas]	Scherrate	Viskosität	[1/s]	[Pas]																
0.019	786.87	0.022	792.54	0.016	792.54	0.015	797.47	0.016	812.69	0.010	817.45	0.011	812.69	0.010	805.18	0.014	803.12	0.015	797.43	0.015	805.18	0.014	
0.013	810.12	0.015	810.12	0.011	810.12	0.011	817.81	0.011	817.81	0.010	817.81	0.010	817.81	0.010	808.93	0.010	810.39	0.010	799.75	0.014	797.52	0.014	
0.014	714.36	0.016	714.36	0.011	714.36	0.011	631.59	0.011	631.59	0.010	631.59	0.010	631.59	0.010	720.36	0.009	717.04	0.009	719.98	0.008	720.72	0.009	
0.014	631.84	0.016	630.04	0.011	630.04	0.011	628.86	0.011	634.45	0.010	628.86	0.010	634.45	0.010	634.58	0.009	627.28	0.009	632.57	0.008	634.94	0.009	
0.015	548.85	0.017	548.32	0.011	552.47	0.011	549.67	0.011	553.78	0.009	549.36	0.010	553.06	0.009	549.71	0.009	550.68	0.008	557.08	0.008	648.52	0.008	
0.015	477.36	0.017	477.88	0.011	478.63	0.011	481.08	0.009	481.05	0.010	480.80	0.009	481.39	0.008	480.71	0.008	485.17	0.008	601.87	0.008	475.91	0.008	
0.016	415.53	0.017	416.73	0.011	416.73	0.011	417.88	0.009	417.88	0.010	418.18	0.009	420.03	0.009	419.01	0.008	421.47	0.008	557.19	0.008	418.89	0.008	
0.019	363.29	0.021	364.29	0.011	361.76	0.011	364.09	0.010	363.79	0.010	365.04	0.009	363.84	0.009	366.66	0.008	364.96	0.007	364.96	0.008	514.57	0.008	
0.019	322.88	0.022	322.88	0.011	314.80	0.012	314.80	0.010	316.93	0.010	317.45	0.009	315.26	0.009	313.96	0.008	313.81	0.008	313.81	0.008	474.69	0.008	
0.021	277.81	0.022	276.28	0.012	274.42	0.012	274.42	0.010	275.28	0.010	276.05	0.011	275.19	0.009	275.50	0.009	275.45	0.008	275.45	0.008	276.16	0.008	
0.021	242.40	0.023	243.38	0.012	239.00	0.013	240.26	0.011	240.26	0.010	240.26	0.010	240.26	0.010	240.35	0.009	240.41	0.009	241.22	0.009	401.63	0.008	
0.025	217.14	0.027	206.43	0.013	208.00	0.014	209.31	0.011	209.26	0.012	209.26	0.010	209.26	0.010	210.00	0.010	209.55	0.009	209.55	0.009	367.68	0.008	
0.028	185.36	0.032	182.42	0.014	181.18	0.015	182.28	0.012	182.19	0.012	182.32	0.010	182.25	0.010	183.15	0.009	183.03	0.010	335.42	0.009	183.00	0.009	
0.031	160.77	0.036	160.65	0.016	157.81	0.016	158.69	0.012	158.68	0.013	158.75	0.011	158.77	0.011	158.48	0.010	158.97	0.010	306.33	0.009	159.77	0.009	
0.033	139.72	0.039	138.68	0.017	138.07	0.017	138.77	0.013	138.55	0.014	138.22	0.011	138.34	0.011	138.48	0.010	139.19	0.010	279.32	0.009	159.19	0.009	
0.033	121.91	0.038	122.43	0.014	121.40	0.018	121.40	0.013	121.71	0.014	121.11	0.012	121.73	0.012	121.59	0.011	121.77	0.012	121.16	0.011	105.52	0.009	
0.042	106.32	0.040	106.38	0.019	105.82	0.019	106.32	0.015	106.15	0.012	106.33	0.013	106.15	0.012	106.62	0.011	106.59	0.011	106.59	0.011	123.45	0.009	
0.046	92.66	0.055	92.23	0.021	92.46	0.021	92.20	0.016	93.02	0.016	93.02	0.014	92.55	0.014	92.70	0.012	92.69	0.013	90.96	0.009	91.89	0.008	
0.062	80.60	0.062	80.73	0.022	80.73	0.017	80.75	0.017	80.76	0.018	80.76	0.016	80.71	0.015	80.81	0.014	80.88	0.014	80.54	0.014	80.54	0.014	
0.064	78.18	0.069	70.44	0.024	70.08	0.025	70.88	0.018	70.72	0.019	70.72	0.016	70.57	0.016	70.69	0.013	70.81	0.013	70.52	0.013	70.52	0.013	
0.067	61.13	0.077	61.13	0.027	61.43	0.027	61.02	0.022	61.54	0.021	61.02	0.017	61.67	0.015	61.35	0.016	61.16	0.016	65.20	0.008	60.59	0.008	
0.074	53.23	0.080	53.54	0.030	53.55	0.030	53.23	0.022	53.19	0.023	53.17	0.018	53.18	0.019	53.59	0.016	53.50	0.016	65.20	0.008	60.59	0.008	
0.086	46.32	0.086	46.29	0.033	46.23	0.024	46.30	0.025	47.05	0.020	46.82	0.021	46.56	0.018	46.69	0.019	126.04	0.008	46.08	0.008	40.67	0.008	
0.094	40.92	0.094	40.59	0.037	40.32	0.026	40.48	0.026	40.57	0.028	40.52	0.022	40.23	0.023	40.52	0.019	40.53	0.019	35.20	0.022	35.20	0.022	
0.104	35.75	0.109	35.09	0.041	35.29	0.036	35.13	0.029	36.02	0.030	36.03	0.024	35.15	0.025	35.03	0.024	35.27	0.024	30.71	0.024	30.71	0.024	
0.122	30.46	0.122	30.72	0.046	30.76	0.037	30.57	0.032	30.79	0.035	30.74	0.030	30.54	0.029	30.76	0.028	30.76	0.028	30.76	0.028	30.53	0.028	
0.137	26.71	0.137	26.20	0.045	26.12	0.045	26.69	0.051	27.07	0.052	26.75	0.038	26.45	0.029	26.76	0.031	26.88	0.025	27.16	0.027	81.74	0.028	
0.157	23.63	0.151	22.72	0.048	23.08	0.040	23.39	0.040	23.11	0.043	23.25	0.032	23.31	0.034	23.25	0.032	23.27	0.030	23.27	0.030	23.18	0.030	
0.167	19.90	0.167	19.94	0.056	20.21	0.066	19.89	0.045	20.33	0.048	20.53	0.035	20.20	0.035	20.24	0.034	20.28	0.034	65.92	0.028	20.28	0.028	
0.174	17.68	0.174	17.64	0.074	17.77	0.057	17.53	0.054	17.48	0.055	17.67	0.045	17.75	0.043	17.60	0.034	17.58	0.038	57.95	0.028	17.59	0.028	
0.194	15.39	0.162	15.05	0.084	15.35	0.086	15.38	0.064	15.39	0.064	15.34	0.069	15.34	0.061	15.21	0.045	15.44	0.042	15.31	0.042	15.33	0.042	
0.205	13.37	0.163	12.90	0.095	13.27	0.089	13.19	0.064	13.41	0.064	13.41	0.059	13.39	0.054	13.39	0.054	13.42	0.047	45.80	0.049	13.36	0.049	
0.208	11.66	0.169	11.59	0.110	11.58	0.072	11.69	0.078	11.66	0.078	11.66	0.068	11.64	0.061	11.66	0.061	11.67	0.053	40.71	0.050	40.71	0.050	
0.245	10.16	0.122	10.11	0.122	10.11	0.125	10.15	0.092	10.18	0.092	10.12	0.089	10.12	0.065	10.20	0.069	10.18	0.066	10.18	0.066	10.11	0.065	
0.258	8.76	0.138	8.64	0.138	8.76	0.141	8.71	0.092	8.72	0.091	8.71	0.082	8.71	0.079	8.70	0.079	8.70	0.079	8.66	0.078	8.62	0.078	
0.268	7.68	0.208	7.71	0.152	7.67	0.165	7.68	0.108	7.68	0.108	7.74	0.115	7.74	0.082	7.66	0.088	7.66	0.088	7.67	0.076	7.61	0.076	
0.274	7.67	0.228	7.61	0.312	7.61	0.194	7.63	0.126	7.68	0.126	7.65	0.094	7.65	0.076	7.65	0.076	7.65	0.076	7.65	0.076	7.60	0.076	
0.285	5.82	0.246	5.80	0.182	5.85	0.131	5.82	0.124	5.80	0.124	5.85	0.142	5.85	0.105	5.87	0.124	5.87	0.124	5.87	0.124	5.84	0.124	
0.297	5.07	0.192	5.06	0.192	5.07	0.146	5.10	0.117	5.07	0.117	5.07	0.130	5.07	0.130	5.07	0.130	5.07	0.130	5.07	0.130	5.07	0.130	
0.441	4.40	0.249	4.45	0.200	4.43	0.160	4.44	0.160	4.45	0.160	4.45	0.137	4.45	0.137	4.45	0.137	4.45	0.137	4.45	0.137	4.44	0.137	
0.457	3.87	0.210	3.84	0.208	3.87	0.172	3.87	0.144	3.86	0.144	3.86	0.152	3.88	0.152	3.88	0.152	3.88	0.152	3.88	0.152	3.84	0.152	
0.467	3.35	0.305	3.33	0.305	3.35	0.217	3.34	0.185	3.36	0.185	3.36	0.157	3.36	0.164	3.35	0.164	3.35	0.164	3.35	0.164	3.34	0.164	
0.477	2.94	0.373	2.91	0.617	2.94	0.222	2.94	0.194	2.94	0.194	2.94	0.162	2.94	0.162	2.94	0.162	2.94	0.162	2.94	0.162	2.93	0.162	
0.494	2.57	0.708	2.25	0.234	2.21	0.217	2.22	0.220	2.22	0.220	2.22	0.198	2.22	0.198	2.22	0.198	2.22	0.198	2.22	0.198	2.22	0.198	
1.94	1.94	0.817	1.94	0.243	1.94	0.192	1.94	0.192	1.94	0.192	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.95	0.163	
1.94	1.94	0.518	1.94	0.291	1.94	0.192	1.94	0.192	1.94	0.192	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.95	0.163	
1.94	1.94	0.596	1.94	0.241	1.94	0.192	1.94	0.192	1.94	0.192	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1.95	0.163	
1.94	1.94	0.693	1.94	0.241	1.94	0.192	1.94	0.192	1.94	0.192	1.94	0.163	1.94	0.163	1.94	0.163	1						

Versuch S-R-3:

Tabelle mit den Parametern für die einzelnen Modelle aus den Versuchsdaten:

Versuch	Zeit_Mess.	Carreau-Modell				Oswald-de-Waele Modell	
		η_0 [Pa]	η_∞ [Pa]	K [s]	m	C [Pa·s ⁿ]	n
S-R-1	GP_1	0,272	0,016	0,027	1,940	1,527	0,280
	GP_2	0,194	0,013	0,028	1,862	0,767	0,248
	50 min._1	0,258	0,011	0,089	1,458	0,122	0,365
	50 min._2	0,285	0,012	0,089	1,401	0,140	0,351
	50 min._3	0,223	0,011	0,054	1,741	0,148	0,368
	60 min._1	0,271	0,009	0,146	1,321	0,190	0,789
	60 min._2	0,250	0,009	0,146	1,453	0,170	0,625
	60 min._3	0,287	0,010	0,135	1,335	0,215	0,627
	70 min._1	0,254	0,008	0,153	1,466	0,233	0,668
	70 min._2	0,294	0,009	0,156	1,362	0,221	0,554
	70 min._3	0,258	0,009	0,133	1,520	0,196	0,669
	80 min._1	0,218	0,007	0,154	1,545	0,184	0,633
	80 min._2	0,245	0,008	0,153	1,529	0,205	0,642
	80 min._3	0,198	0,007	0,136	1,675	0,157	0,768
S-R-2	GP_1	0,165	0,013	-0,020	2,085	0,813	0,318
	GP_2	0,202	0,016	0,022	1,923	1,296	0,277
	50 min._1	0,234	0,011	0,119	1,437		
	50 min._2	0,239	0,011	0,128	1,355		
	60 min._1	0,242	0,010	0,219	1,281		
	60 min._2	0,239	0,010	0,196	1,290		
	70 min._1	0,225	0,009	0,248	1,339		
	70 min._2	0,227	0,009	0,243	1,293		
	80 min._1	0,204	0,008	0,275	1,320		
	80 min._2	0,216	0,009	0,261	1,341		
S-R-3	GP_1	0,266	0,016	0,028	1,757	1,529	0,268
	GP_2	0,163	0,011	0,025	2,049	0,675	0,325
	50 min._1	0,239	0,011	0,053	1,909	0,119	0,359
	50 min._2	0,243	0,011	0,056	1,759	0,113	0,332
	60 min._1	0,242	0,009	0,086	1,790	0,077	0,434
	60 min._2	0,270	0,010	0,089	1,708	0,093	0,522
	70 min._1	0,226	0,008	0,098	1,843	0,145	0,706
	70 min._2	0,253	0,009	0,100	1,840	0,090	0,649
	80 min._1	0,214	0,007	0,101	1,915	0,098	0,649
	80 min._2	0,257	0,008	0,114	1,807	0,087	0,662
Mittelwerte	GP	0,210	0,014	0,025	1,936	1,100	0,286
	50 min.	0,249	0,011	0,086	1,535	0,128	0,355
	60 min.	0,257	0,010	0,142	1,454	0,158	0,633
	70 min.	0,252	0,009	0,170	1,481	0,186	0,669
	80 min.	0,224	0,008	0,175	1,564	0,156	0,696

D.1.4.2 Partikelgrößenverteilungen

Die folgenden Tabellen enthalten die Partikelgrößenverteilungen und die daraus ermittelten charakteristischen Durchmesser für einen Standardversuch. Für jeden Zeitpunkt wurden jeweils 3 bis 5 Messungen durchgeführt und diese dann gemittelt. Dargestellt sind diese gemittelten Daten.

Versuch S-3:

x [µm]	Volumendichtheverteilung q_3 [1/µm]						
	31 min.	40 min.	50 min.	60 min.	70 min.	80 min.	90 min.
0,06	0	0	0	0	0	0	0
0,07	0	0	0	0	0	0	0
0,08	0	0	0	0	0	0	0
0,09	0	0	0	0	0	0	0
0,11	0	0	0	0	0	0	0
0,13	0	0	0	0	0	0	0
0,15	0	0	0	0	0	0	0
0,17	0	0	0	0	0	0	0
0,20	0	0	0	0	0	0	0
0,23	0	0	0	0	0	0	0
0,27	0	0	0	0	0	0	0
0,31	0	0	0	0	0	0	0
0,36	0	0	0	0	0	0	0
0,42	0	0	0	0	0	0	0
0,49	0	0	0	0	0	0	0
0,58	0	0	0	0	0	0	0
0,67	0	0	0	0	0	0	0
0,78	0	0	0	0	0	0	0
0,91	0	0,000014	0	0,000002	0,000005	0,000001	0,000023
1,06	0	0,000027	0,000001	0,00001	0,000022	0,000004	0,000089
1,24	0	0,00004	0,000007	0,000037	0,000075	0,000131	0,000266
1,44	0	0,000047	0,00003	0,000109	0,000203	0,000342	0,00065
1,68	0	0,000048	0,000089	0,000264	0,000465	0,000752	0,00136
1,95	0	0,000048	0,000216	0,000548	0,000937	0,001473	0,00256
2,28	0,000001	0,00006	0,000435	0,000989	0,001654	0,00255	0,004226
2,65	0,000003	0,000099	0,000778	0,001641	0,002709	0,00412	0,006543
3,09	0,00001	0,000173	0,001255	0,002524	0,004112	0,006116	0,009331
3,60	0,000025	0,000298	0,001871	0,00362	0,00583	0,008507	0,01251
4,19	0,000049	0,000475	0,002615	0,004899	0,007804	0,011132	0,015803
4,88	0,000085	0,000724	0,003465	0,006304	0,009878	0,013781	0,018911
5,69	0,000129	0,001049	0,004398	0,007766	0,011909	0,016212	0,021487
6,63	0,000183	0,001465	0,0054	0,00922	0,013764	0,018205	0,023287
7,72	0,000263	0,001982	0,006438	0,010568	0,015265	0,019569	0,024064
9,00	0,000432	0,002617	0,007479	0,01172	0,016283	0,02014	0,023759
10,48	0,000797	0,003355	0,008521	0,012669	0,01684	0,020032	0,022598
12,21	0,001453	0,004184	0,009488	0,013302	0,016837	0,019201	0,020682
14,22	0,002486	0,005096	0,010379	0,01364	0,016388	0,017892	0,018385
16,57	0,00387	0,006051	0,011112	0,013639	0,015532	0,016234	0,015936
19,31	0,005624	0,00703	0,011641	0,013306	0,014369	0,014409	0,013555
22,49	0,007633	0,007953	0,011883	0,012649	0,012992	0,012544	0,011372
26,20	0,009812	0,008752	0,011796	0,011718	0,011507	0,010756	0,00947
30,53	0,011939	0,009342	0,011371	0,010592	0,010021	0,00913	0,007885
35,56	0,013627	0,009641	0,010639	0,009366	0,008618	0,007715	0,00661
41,43	0,01462	0,009623	0,009683	0,008143	0,007363	0,006534	0,005617
48,27	0,014599	0,009262	0,008586	0,006995	0,006286	0,005574	0,004859
56,23	0,013789	0,00862	0,007458	0,005986	0,0054	0,004818	0,00429
65,51	0,0125	0,007771	0,006371	0,005131	0,004684	0,004227	0,003864
76,32	0,009852	0,006816	0,005386	0,004431	0,004111	0,003767	0,00354
88,91	0,007167	0,005862	0,004529	0,003861	0,003646	0,003398	0,00328
103,58	0,004811	0,005	0,003808	0,00339	0,003256	0,003088	0,003057
120,67	0,00295	0,004029	0,003152	0,002987	0,002889	0,00279	0,002817
140,58	0,001607	0,003125	0,002548	0,002563	0,002479	0,002435	0,002494
163,77	0,000734	0,002307	0,00198	0,002103	0,002021	0,002017	0,002084
190,80	0,000241	0,001603	0,001459	0,001625	0,001545	0,001565	0,001624
222,28	0	0,001036	0,001005	0,001167	0,001094	0,001122	0,001164
258,95	0	0,000614	0,000638	0,000768	0,000708	0,000734	0,000758
301,68	0	0,000326	0,000364	0,000453	0,000408	0,000428	0,000437
351,46	0	0,000148	0,000178	0,00023	0,000198	0,000211	0,000212
409,45	0	0,000049	0,000037	0,000089	0,00004	0,000048	0,000042
477,01	0	0	0	0	0	0	0
555,71	0	0	0	0	0	0	0
647,41	0	0	0	0	0	0	0
754,23	0	0	0	0	0	0	0
878,68	0	0	0	0	0	0	0

t [min.]	x_{50} [µm]	x_H [µm]	x_{43} [µm]	x_{32} [µm]	x aus $x_{3,0}$ [µm]	$x_{1,2}$ [µm]
31	58,2	48,3	66,0	52,5	30,1	48,2
35	69,2	35,6	86,3	47,7	20,6	47,7
40	61,5	30,5	84,1	39,2	16,3	39,2
45	55,8	22,5	77,9	33,7	14,1	34,3
50	53,0	16,6	76,6	30,7	13,1	30,7
55	55,5	14,2	83,1	29,8	11,6	29,8
60	50,4	12,2	77,5	27,1	10,8	27,0
65	48,2	10,5	75,6	25,0	10,0	25,0
70	47,7	9,0	76,0	23,6	9,5	23,6
75	45,5	9,0	75,5	22,1	8,9	22,0
80	45,4	7,7	75,0	21,0	8,4	21,0
85	44,8	7,7	74,9	20,0	8,1	20,0
90	44,8	7,7	74,9	20,0	8,1	20,0
90 stab.	63,7	9,0	90,4	24,3	8,8	24,6

D.1.4.3 Versuchsdaten – Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf den Fällprozess

Die folgende Tabelle enthält ausgewählte charakteristische Durchmesser der Partikelgrößenverteilungen und die fraktale Dimension zu unterschiedlichen Prozesszeiten.

Versuchsnr.	Zeit [min.]	31	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	90_s
S-3	x_{12} [μm]	52,5	47,7	39,2	29,3	30,7	29,8	27,1	25,0	23,6	22,1	21,0	20,0	20,0	24,3
	x_{43} [μm]	66,0	86,3	84,1	77,9	76,6	83,1	77,5	75,6	76,0	75,5	75,0	74,9	74,9	90,4
	x_{50} [μm]	58,2	69,2	61,5	55,8	53,0	55,5	50,4	48,2	47,7	45,5	45,4	44,8	44,8	63,7
	d_t [-]	1,85	2,06	2,20	2,32	2,37	2,41	2,42	2,41	2,43	2,44	2,42	2,43	2,43	
S-4	Zeit [min.]	33	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
	x_{12} [μm]	61,4	44,3	38,8	35,6	32,6	30,4	28,0	26,1	24,9	23,2	22,1	21,0		
	x_{43} [μm]	87,4	96,1	97,9	99,4	99,2	99,7	98,2	95,2	96,6	96,1	95,1	94,1		
	x_{50} [μm]	74,5	70,8	69,6	69,5	68,2	68,8	67,5	65,3	66,4	65,9	65,7	64,9		
S-5	Zeit [min.]	7	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	70	80	90
	x_{12} [μm]	38,3	33,4	27,8	24,6	22,4	20,9	19,4	18,8	16,5	15,8	16,6	15,8	13,6	12,8
	x_{43} [μm]	53,3	52,0	46,8	43,8	42,0	41,3	40,8	41,6	41,1	41,8	42,7	44,3	46,4	47,1
	x_{50} [μm]	47,9	44,2	37,8	34,1	32,0	31,1	30,5	31,1	30,8	31,5	32,5	34,4	36,7	37,4
S-6	Zeit [min.]	1,81	1,86	1,95	1,96	2,10	2,09	2,13	2,11	2,22	2,12	2,10	2,07	1,96	1,97
	x_{12} [μm]	39,6	36,9	31,7	26,5	23,2	20,7	19,2	17,2	16,2	16,1	16,2	15,9	14,4	12,1
	d_t [-]	1,81	2,01	2,06	2,08	2,13	2,15	2,18	2,15	2,15	2,12	2,12	2,02	2,00	1,93
S-7	Zeit [min.]	8	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	70	80	90
	x_{12} [μm]	47,3	38,2	31,9	27,4	24,6	22,2	20,4	19,2	17,7	17,1	16,4	15,2	14,5	14,7
	x_{43} [μm]	63,4	55,8	49,8	45,6	43,6	41,7	40,4	40,1	38,9	39,3	39,1	39,7	40,2	42,5
	x_{50} [μm]	57,2	49,7	43,0	38,0	35,1	32,9	31,2	30,6	29,6	29,7	29,7	30,3	31,2	33,7
S-8	Zeit [min.]	36	40	45	50	55	60	65	70	80	90				
	x_{12} [μm]	48,4	46,1	43,5	40,1	37,2	38,1	33,3	30,2	28,0	24,7				
	d_t [-]	1,77	1,83	1,96	2,09	2,15	2,20	2,23	2,24	2,24	2,21				
S-9	Zeit [min.]	37	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
	x_{12} [μm]	54,1	52,9	50,0	45,6	44,5	41,2	41,0	36,3	33,5	30,4	29,8	30,7		
	d_t [-]	1,77	1,90	2,04	2,14	2,13	2,22	2,28	2,28	2,29	2,30	2,30	2,25		
S-10	Zeit [min.]	36	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
	x_{12} [μm]	42,5	42,1	35,3	31,5	27,5	25,6	22,5	19,7	19,5	17,2	16,7	15,7		
	d_t [-]	1,80	1,95	2,04	2,16	2,13	2,22	2,25	2,26	2,25	2,24	2,24	2,23		
S-11	Zeit [min.]	36	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
	x_{12} [μm]	42,7	39,8	34,8	29,9	27,5	24,1	21,9	20,5	18,0	17,9	16,5	16,2		
	d_t [-]	1,87	2,08	2,21	2,27	2,28	2,27	2,28	2,28	2,27	2,27	2,25	2,26		
S-12	Zeit [min.]	36	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
	x_{12} [μm]	48,1	44,0	41,8	37,6	35,7	32,0	30,9	29,0	27,6	25,7	24,6	24,0		
	d_t [-]	1,86	1,99	2,18	2,20	2,20	2,18	2,19	2,18	2,17	2,14	2,15	2,13		
S-13	Zeit [min.]	36	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
	x_{12} [μm]	40,8	41,8	36,5	34,4	32,3	29,2	28,6	27,2	27,5	25,9	24,9	24,4		
	d_t [-]	1,87	1,86	2,03	2,12	2,13	2,13	2,15	2,14	2,15	2,14	2,14	2,14		
S-14	Zeit [min.]	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
	x_{12} [μm]	44,9	60,0	52,8	49,3	46,8	41,9	41,1	37,4	36,9	34,9	33,2	31,1		
	x_{43} [μm]	67,6	130,7	141,1	146,4	150,0	144,7	148,3	142,4	150,4	148,9	149,7	148,3		
	x_{50} [μm]	54,8	109,8	127,0	135,6	141,7	136,7	141,1	136,0	144,8	144,3	145,1	143,9		
S-15	Zeit [min.]	1,44	1,63	1,93	2,08	2,18	2,23	2,26	2,29	2,30	2,28	2,29	2,27		
	x_{12} [μm]	102,0	63,5	54,8	50,3	45,3	42,0	39,1	36,2	33,0	31,8	30,2	28,8		
	x_{43} [μm]	192,2	194,0	192,9	195,6	185,2	185,0	186,4	183,2	176,0	176,7	181,8	182,5		
	x_{50} [μm]	167,1	158,3	164,6	170,9	161,0	162,6	165,8	162,7	154,0	156,5	163,4	164,3		

D.1.5 Feststoffeigenschaften

Die Sorptionsisothermen für ein getrocknetes Pulver sind in Bild D.1.1 dargestellt. Eine Probe wurde zusätzlich bei 250 °C im Vakuum nachbehandelt. Aufgetragen ist das spezifische adsorbierte Volumen an Stickstoff als Funktion des relativen Drucks, wobei p_0 der Umgebungsdruck ist.

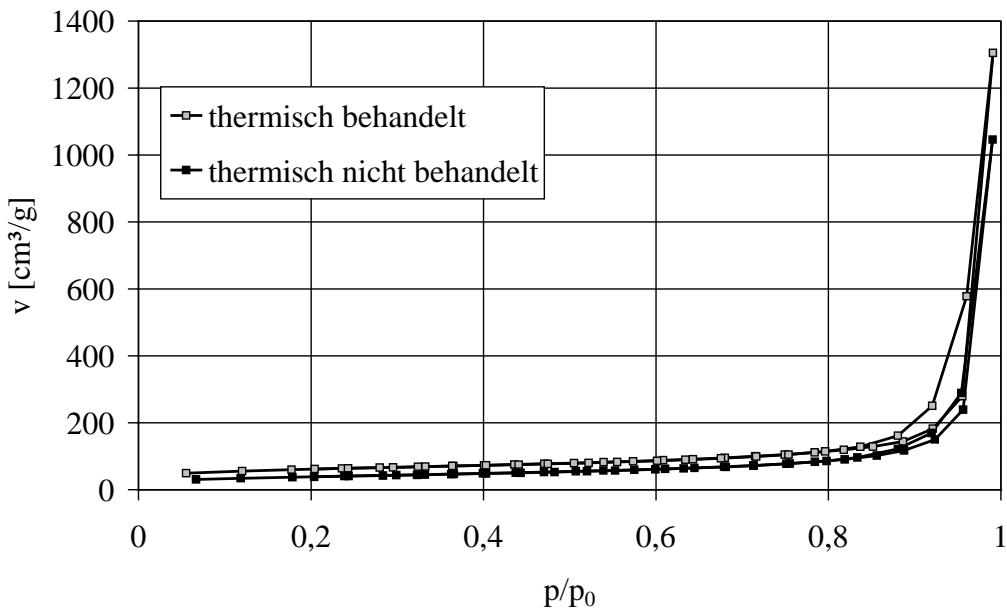
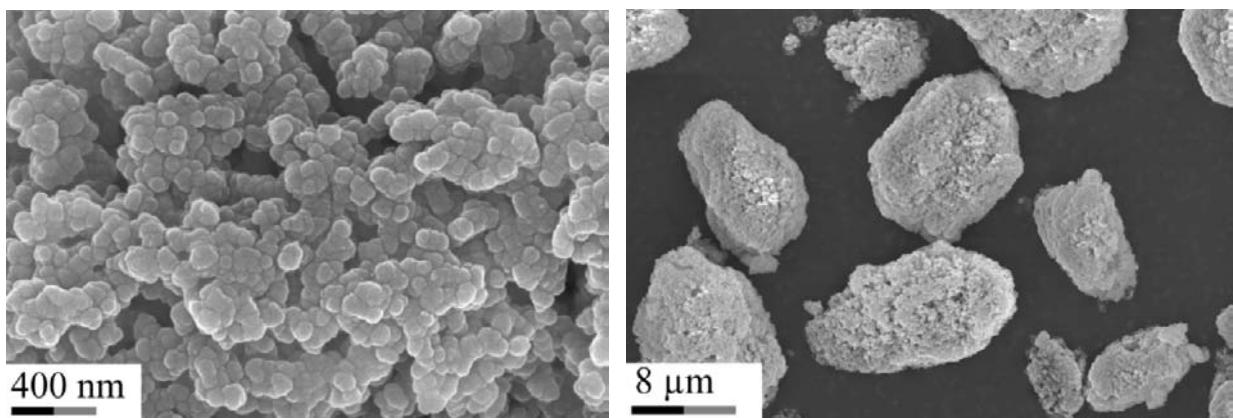


Bild D.1.1 Sorptionsisothermen für thermisch behandeltes (250 °C im Vakuum für 2 Stunden) und thermisch unbehandeltes gefälltes Produkt aus einem Standardversuch

Beide Isothermen steigen zunächst langsam bis zu einem relativen Druck von etwa 0,9 an. Danach erfolgt eine rasche Zunahme des aufgenommenen Adsorbats bis auf einen Endwert von etwa 1300 m³/g für die thermisch nachbehandelte Probe und ca. 1050 m³/g für die nicht behandelte Probe. Der anfängliche langsame Anstieg ist mit der monomolekularen Belegung der Feststoffoberfläche zu erklären. Aus diesen Daten kann die spezifische Oberfläche nach BET berechnet werden. Sie beträgt 208 m²/g für die thermisch behandelte und 137 m²/g für die unbehandelte Probe. Unterschiede zwischen den beiden Proben treten sowohl bei kleinen relativen Drücken als auch bei großen Drücken auf. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass einzelne Wassermoleküle durch die thermische Behandlung von der Oberfläche desorbieren (kleine Drücke) und Kapillarwasser aus den Mesoporen entfernt wird (große Drücke). Im einzelnen erfolgt zwischen 25 und 170 °C eine Desorption von über Wasserstoffbrücken an die Silanolgruppen gebundene Hydroxylgruppen als Wassermoleküle. Die entstehenden Silanolgruppen sind, vorausgesetzt sie befinden sich nahe zusammen, noch über ein einzelnes Wasserstoffatom verbunden. Oberhalb von etwa 175 °C erfolgt in einem weiteren Schritt eine zusätzliche Abspaltung eines Wassermoleküls, so dass sich zwei Silanolgruppen zu einer Siloxanbindung zusammenlagern und eine hydrophobe Oberfläche bilden (genaueres siehe Anhang, ILER (1979)). In der Klassifizierung nach SING (1985) sind die Isothermenverläufe in die Klasse IV mit der Hysterese H1 einzuordnen, die typisch für Aggregate ist. Bei der Berechnung der spezifischen Oberfläche sollte sich ein Wert ergeben, der auch mithilfe der Primärpartikelgröße unter der Voraussetzung einer glatten Oberfläche aus $6/(x_p \cdot \rho_s)$ zu berechnen ist. Mit einer Primärpartikelgröße von 22 nm und einer Feststoffdichte von 2,2 g/cm³ ergibt dies eine spezifische Oberfläche von etwa 120 m²/g. Unterschiede zwischen dem theore-

tischen und dem gemessenen Wert sind möglicherweise auf Oberflächenrauhigkeiten zurückzuführen bzw. Oberflächenfraktalen (PFEIFER, 1983). Einen weiteren Erklärungsansatz bietet BERGNA (1994, S. 508/509). Durch die thermische Nachbehandlung haben sich Mikroporen gebildet. Die Ausbildung dieser Mikroporen ist auf die Dehydratisierung von in den Primärpartikeln eingeschlossenen Wassermolekülen zurückzuführen, die noch aus nicht vollständigen intramolekularen Kondensationsreaktionen bei der Polymerisierung resultieren. Durch die thermische Behandlung wird dieser Prozess aber forciert, so dass sich intrapartikuläre nanoskalige Hohlräume ausbilden können, die schließlich von Stickstoffmolekülen aufgefüllt werden.



REM- Bilder zu Versuch S-5

D.2 Experimentelle Daten – Calciumcarbonat

D.2.1 Versuchsübersicht

Semibatch-Prozessführung

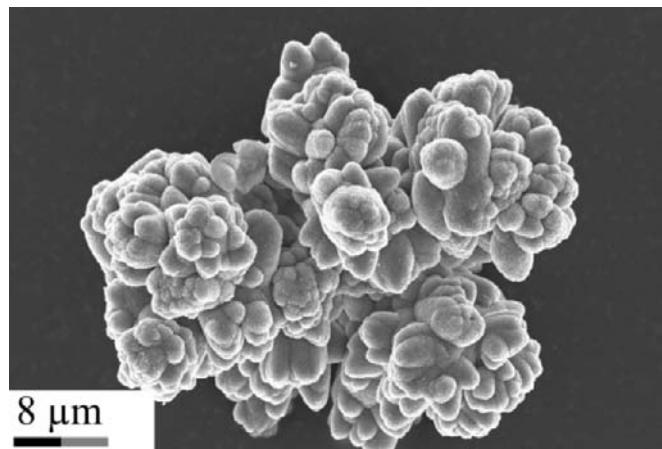
Versuchsnummer	Vorlagezusammensetzung			Calciumchlorid			Zugabearten			Prozessparameter			
	Lösung [ml]	Calciumchlorid [mmol/l]	Natriumcarbonat [mol/l]	Zusätze	Zugabearte [mmol/s]	Konz. [mol/l]	Volumen [ml]	Zugabearte [mmol/s]	Konz. [mol/l]	Volumen [ml]	Zusätze	Temperatur [°C]	Rührerdrehzahl [1/min.]
C-SB-1	3500	-	1	-	0,7	2,33	1500	-	-	-	-	22	200
C-SB-2	3000	-	-	-	0,56	2	1000	0,56	2	1000	-	22	200
C-SB-3	3500	1	-	-	-	-	-	0,7	2,33	1500	-	22	200
C-SB-4	3500	1	-	1,15 mmol/l MgCl ₂	0,7	2,33	1500	-	-	-	-	22	200
C-SB-5	3500	-	-	0,31 mol/l KOH	0,7	2,33	1500	-	-	-	-	22	200
C-SB-6	3500	-	-	0,24 mol/l NaCl	0,7	2,33	1500	-	-	-	-	22	200
C-SB-7	3500	-	-	-	0,7	2,33	1500	-	-	-	-	80	200
C-SB-8	3500	-	-	-	0,7	2,33	1500	-	-	-	-	60	200
C-SB-9	3500	-	1	-	0,7	2,33	1500	-	-	-	-	40	200

Kontinuierliche Fällung in der Mischdüse

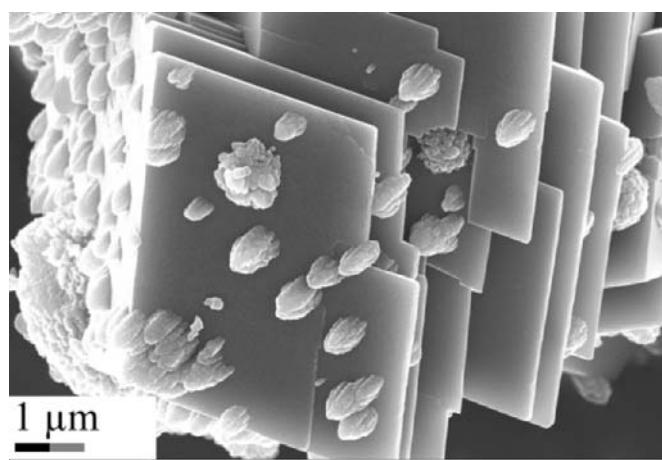
Versuchsnummer	Vorlage			Calciumchlorid			Zugabearten			Prozessparameter			
	Wasser [ml]	Zugabearte [mmol/s]	Volumenstrom [l/min.]	Konz. [mol/l]	zug. Volumen [ml]	Zusätze	Zugabearte [mmol/s]	Volumenstrom [l/min.]	Konz. [mol/l]	zug. Volumen [ml]	Zusätze	Temperatur [°C]	Rührerdrehzahl [1/min.]
C-MD-1	3000	3,3	0,4	0,5	1000	-	3,3	0,4	0,5	1000	-	22	200
C-MD-2	3000	3,3	0,4	0,5	1000	0,1 mol/l MgCl ₂	3,3	0,4	0,5	1000	-	22	200
C-MD-3	3000	3,3	0,4	0,5	1000	0,5 mol/l MgCl ₂	3,3	0,4	0,5	1000	-	22	200
C-MD-4	3000	3,3	0,4	0,5	1000	-	3,3	0,4	0,5	1000	0,78 mol/l KOH	22	200
C-MD-5	3000	3,3	0,4	0,5	1000	-	3,3	0,4	0,5	1000	0,25 mol/l KOH	22	200
C-MD-6	3000	13,3	0,4	2	1000	-	13,3	0,4	2	1000	-	22	200
C-MD-R-1	0	3,3	0,4	0,5	1000	0,5 mol/l MgCl ₂	3,3	0,4	0,5	1000	-	22	-
C-MD-R-2	0	3,3	0,4	0,5	1000	0,5 mol/l MgCl ₂	3,3	0,4	0,5	1000	-	22	-
C-MD-R-3	0	2,0	0,4	0,3	1000	0,3 mol/l MgCl ₂	2,0	0,4	0,3	1000	-	22	-
C-MD-R-4	0	0,7	0,4	0,1	1000	0,1 mol/l MgCl ₂	0,7	0,4	0,1	1000	-	22	-
C-MD-R-5	0	5,3	0,4	0,8	1000	0,8 mol/l MgCl ₂	5,3	0,4	0,8	1000	-	22	-
C-MD-GT-1	1,7	0,4	0,25	1000	-	1,7	0,4	0,25	1000	-	-	22	-
C-MD-GT-2	3,3	0,4	0,5	1000	-	3,3	0,4	0,5	1000	-	-	22	-
C-MD-GT-3	5,0	0,4	0,75	1000	-	5,0	0,4	0,75	1000	-	-	22	-
C-MD-GT-4	6,7	0,4	1	1000	-	6,7	0,4	1	1000	-	-	22	-
C-MD-GT-5	10,0	0,4	1,5	1000	-	10,0	0,4	1,5	1000	-	-	22	-
C-MD-GT-6	0	3,3	0,4	0,5	1000	0,5 mol/l MgCl ₂	3,3	0,4	0,5	1000	0,25 mol/l KOH	22	-
C-MD-GT-7	0	3,3	0,4	0,5	1000	-	3,3	0,4	0,5	1000	0,25 mol/l KOH	22	-

D.2.2 Semibatch-Prozessführung

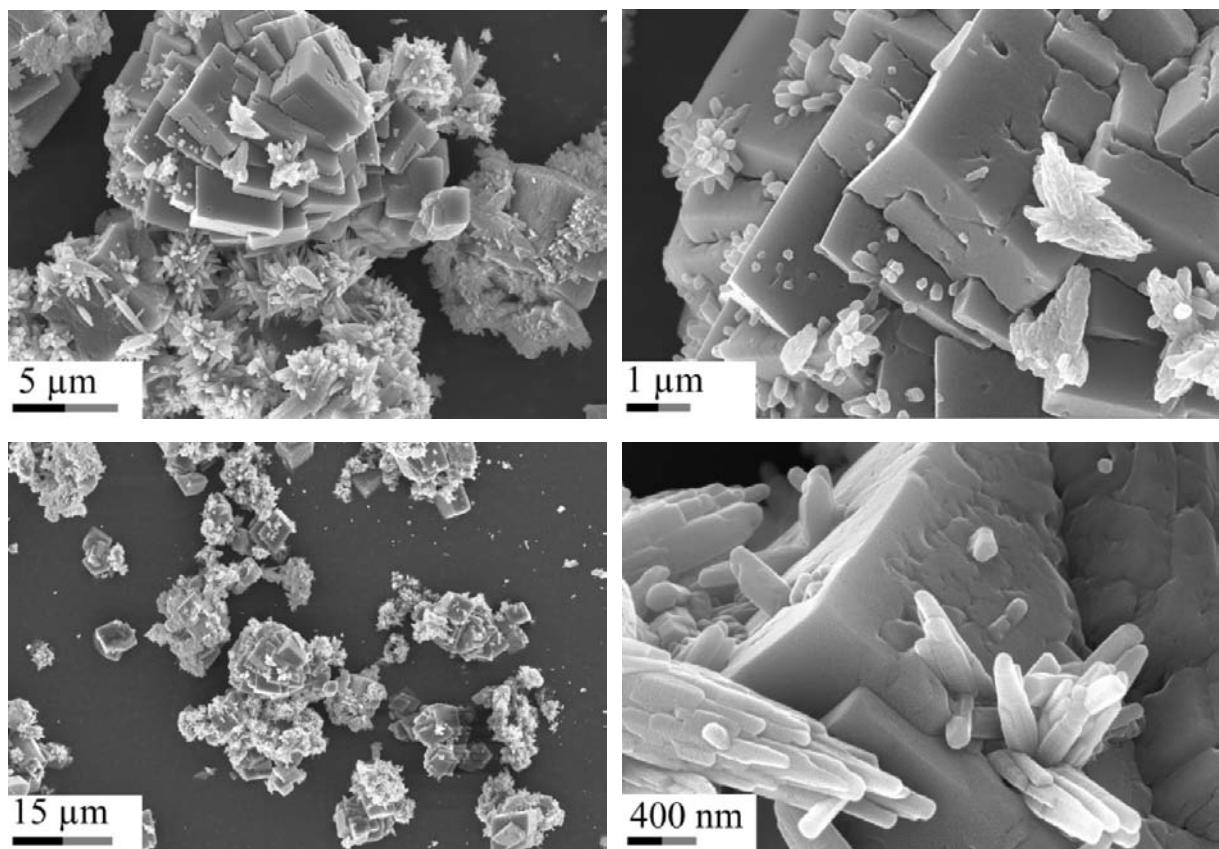
Zeit [min.]	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	110
x_{50} [μm]	31,8	39,0	42,9	44,2	46,8	48,5	50,3	51,1	50,8	50,9	50,9
Zetapot. [mV]	-13,9	-12,3	-16,3	-12,4	-15,9	-13,3	-16,7	-16,4	-0,5	1,0	1,6
Zetapot. [mV] +/-	6,3	4,7	7,7	5,6	2,9	2,7	0,7	2,8	2,2	3,6	1,7
x_{50} [μm]	9,8	25,5	34,4	38,5	41,2	43,1	43,8	44,3			
x_{50} [μm]	29,2	30,1	28,6	29,9	23,6	18,0	20,9	15,9	18,1	19,4	18,7
Zetapot. [mV]	17,6	25,5	22,5	18,2	27,5	22,3	37,0	9,7	5,8	2,7	-1,6
Zetapot. [mV] +/-	10,3	52,0	14,0	6,6	10,5	15,4	22,0	8,7	4,9	7,5	16,2
x_{50} [μm]	20,4	39,9	44,0	48,2	30,3	6,9	10,9	13,7	14,1	14,4	14,4
Zetapot. [mV]	-9,9	-56,0	-41,5	-10,0	-0,3	2,6	5,3	6,4	24,9	19,5	35,6
Zetapot. [mV] +/-	5,5	55,9	25,7	24,3	7,9	11,5	7,5	4,3	8,6	11,6	11,8
x_{50} [μm]	109,7	64,2	62,3	59,7	40,2	14,5	12,5	15,3	16,7	16,5	16,4
x_{50} [μm]	69,8	52,1	45,9	44,9	44,1	41,0	37,1	34,2	26,0	22,8	24,0
Zetapot. [mV]	-8,7	3,5	-18,1	-9	-4,5	-5,3	-1,4	16,8	27,9	33,3	28,8
Zetapot. [mV] +/-	36,1	26,8	8,5	11,1	6,5	11,8	8,1	9,7	26,9	17,8	11,1
x_{50} [μm]	65,9	72,7	64,1	62,3	59,6	56,6	56,9	50,1	48,1	44,8	42,5
x_{50} [μm]	30,4	34,4	36,1	37,7	39,4	40,0	41,4	41,9	41,5	41,8	41,7
x_{50} [μm]	26,7	35,4	38,9	40,3	41,7	43,5	44,8	45,4	45,3	45,9	45,4
Zetapot. [mV]	-12,0	-13,2	-15,1	-11,1	-8,5	-6,7	-6,2	-4,8	2,5	4,1	0,4
Zetapot. [mV] +/-	3,7	8,4	4,1	3,1	2,9	2,1	1,4	1,3	2,9	3,1	4,0



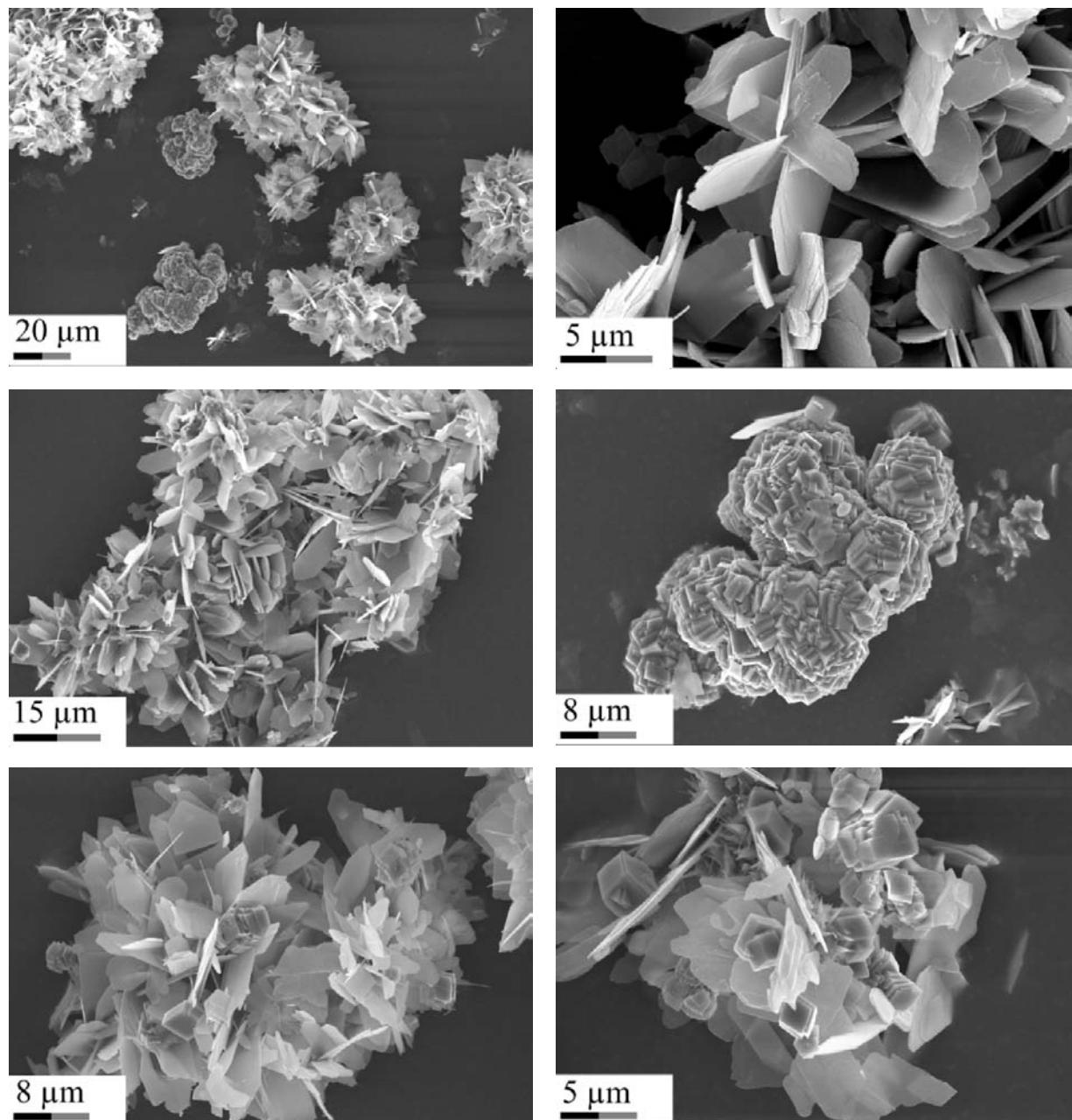
REM Bild zu C-SB-1



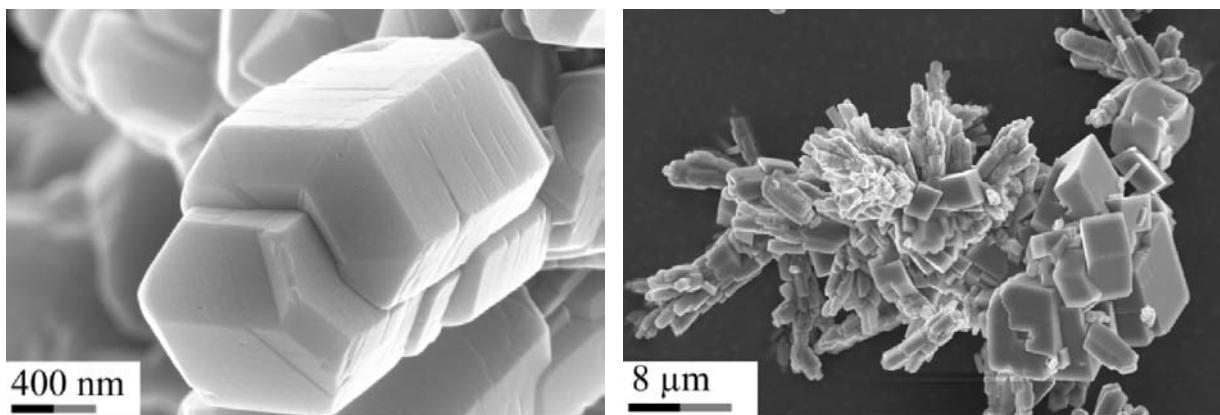
REM Bild zu C-SB-3



REM-Bilder zu C-SB-5 (Versuchsende)



REM-Bilder zu C-SB-5 (30 Minuten Versuchszeit)



REM-Bilder zu C-SB-7

D.2.3 Kontinuierliche Fällung in der Mischdüse

Versuchsnr.	Zeit [min.]	0	10	20	30	40	50	60	70	80
C-MD-1	x_{50} [μm]	12,4	15,7	16,8	17,6					
	Zetapot. [mV]	-8,2	-7,7	-6,6	-9,2					
	Zetapot. [mV] +/-	4,4	6,8	4,7	5,4					
C-MD-2	x_{50} [μm]	12,5	12,1	12,2	12,2					
	Zetapot. [mV]	15,4	18,1	13,1	16,8					
	Zetapot. [mV] +/-	4	6,1	6,2	6,2					
C-MD-3	x_{50} [μm]	21,2	20,0	15,9	15,6	11,8	4,6	4,0	3,6	3,8
	Zetapot. [mV]	-4,1	-2,6	-3,1	-2,7	-8,6	-4,4	-7,8	-2,6	5,1
	Zetapot. [mV] +/-	2	2,7	3,4	1,6	29,6	9,5	20,6	6,6	15,4
C-MD-4	x_{50} [μm]	6,2	5,6	5,4						
	Zetapot. [mV]	-4,7	-5,4							
	Zetapot. [mV] +/-	3,4	3,8							
C-MD-5	x_{50} [μm]	7,3	7,2	7,3	7,3					
	Zetapot. [mV]	-3,8	-7,5	-4,8	-7,8					
	Zetapot. [mV] +/-	6,8	4,4	4,2	4,7					

C-MD-1	Volumendichtheverteilung q_3 [1/ μ m]				
	x [μ m]	0 min.	10 min.	20 min.	30 min.
0,06	0,000005	0,000332	0,000001	0	
0,07	0,000016	0,000823	0,000003	0	
0,08	0,000047	0,001769	0,000009	0	
0,09	0,000147	0,003726	0,000032	0	
0,11	0,000472	0,007835	0,00012	0,000002	
0,13	0,001502	0,016221	0,000464	0,00002	
0,15	0,004435	0,03187	0,001704	0,000146	
0,17	0,011736	0,058065	0,005706	0,000925	
0,20	0,027791	0,098403	0,017241	0,004993	
0,23	0,057421	0,151665	0,045256	0,021827	
0,27	0,098915	0,205281	0,096276	0,070175	
0,31	0,132173	0,231452	0,149701	0,143259	
0,36	0,133015	0,212377	0,163519	0,176147	
0,42	0,112055	0,171533	0,144363	0,159223	
0,49	0,091619	0,135679	0,125765	0,140935	
0,58	0,072002	0,103935	0,106516	0,119817	
0,67	0,049891	0,072131	0,077175	0,081151	
0,78	0,03476	0,04933	0,056191	0,055127	
0,91	0,024714	0,032496	0,039171	0,03517	
1,06	0,018295	0,021074	0,027747	0,023131	
1,24	0,014297	0,013319	0,019877	0,01578	
1,44	0,011813	0,008222	0,014515	0,011326	
1,68	0,009799	0,004732	0,01011	0,00774	
1,95	0,008212	0,002392	0,006345	0,004645	
2,28	0,007415	0,001022	0,003621	0,002502	
2,65	0,006944	0,000349	0,001886	0,001222	
3,09	0,006634	0,000038	0,001142	0,000724	
3,60	0,006246	0,000645	0,001399	0,001431	
4,19	0,005714	0,001628	0,002727	0,002677	
4,88	0,004993	0,003891	0,005244	0,00499	
5,69	0,00224	0,008009	0,009205	0,00861	
6,63	0,001888	0,014437	0,014845	0,013814	
7,72	0,001905	0,023221	0,022212	0,02073	
9,00	0,002473	0,033448	0,030586	0,028737	
10,48	0,003774	0,042777	0,037911	0,035829	
12,21	0,005935	0,04859	0,042013	0,039866	
14,22	0,008997	0,049889	0,042397	0,040494	
16,57	0,012948	0,047644	0,040144	0,038858	
19,31	0,017568	0,043575	0,036525	0,036097	
22,49	0,02226	0,03396	0,032379	0,032788	
26,20	0,02603	0,023974	0,025346	0,026372	
30,53	0,027982	0,015178	0,018341	0,01951	
35,56	0,027911	0,008656	0,012144	0,013124	
41,43	0,022402	0,003977	0,007239	0,007908	
48,27	0,015508	0,000859	0,003756	0,004149	
56,23	0,009245	0	0,001563	0,001779	
65,51	0,004607	0	0	0	
76,32	0,001423	0	0	0	
88,91	0	0	0	0	
103,58	0	0	0	0	
120,67	0	0	0	0	
140,58	0	0	0	0	
163,77	0	0	0	0	
190,80	0	0	0	0	
222,28	0	0	0	0	
258,95	0	0	0	0	
301,68	0	0	0	0	
351,46	0	0	0	0	
409,45	0	0	0	0	
477,01	0	0	0	0	
555,71	0	0	0	0	
647,41	0	0	0	0	
754,23	0	0	0	0	
878,68	0	0	0	0	

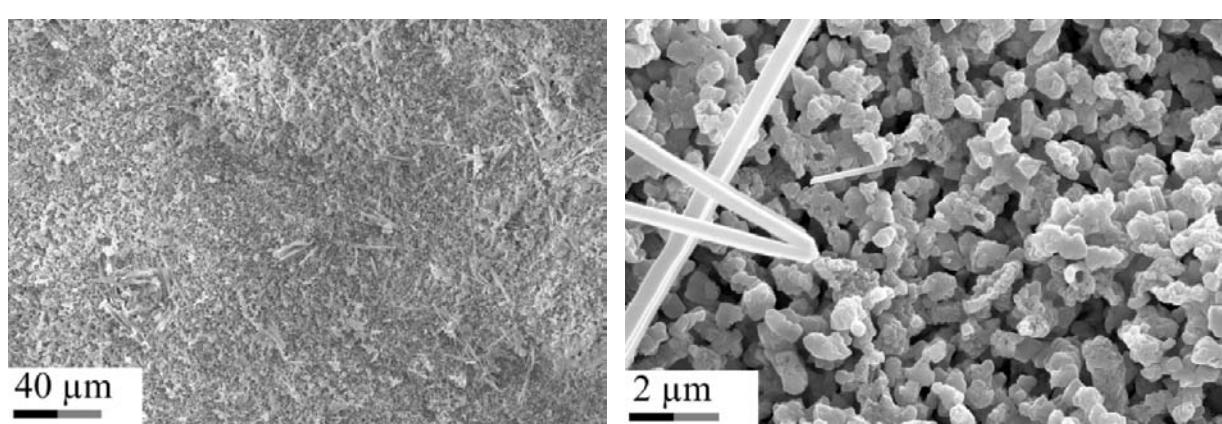
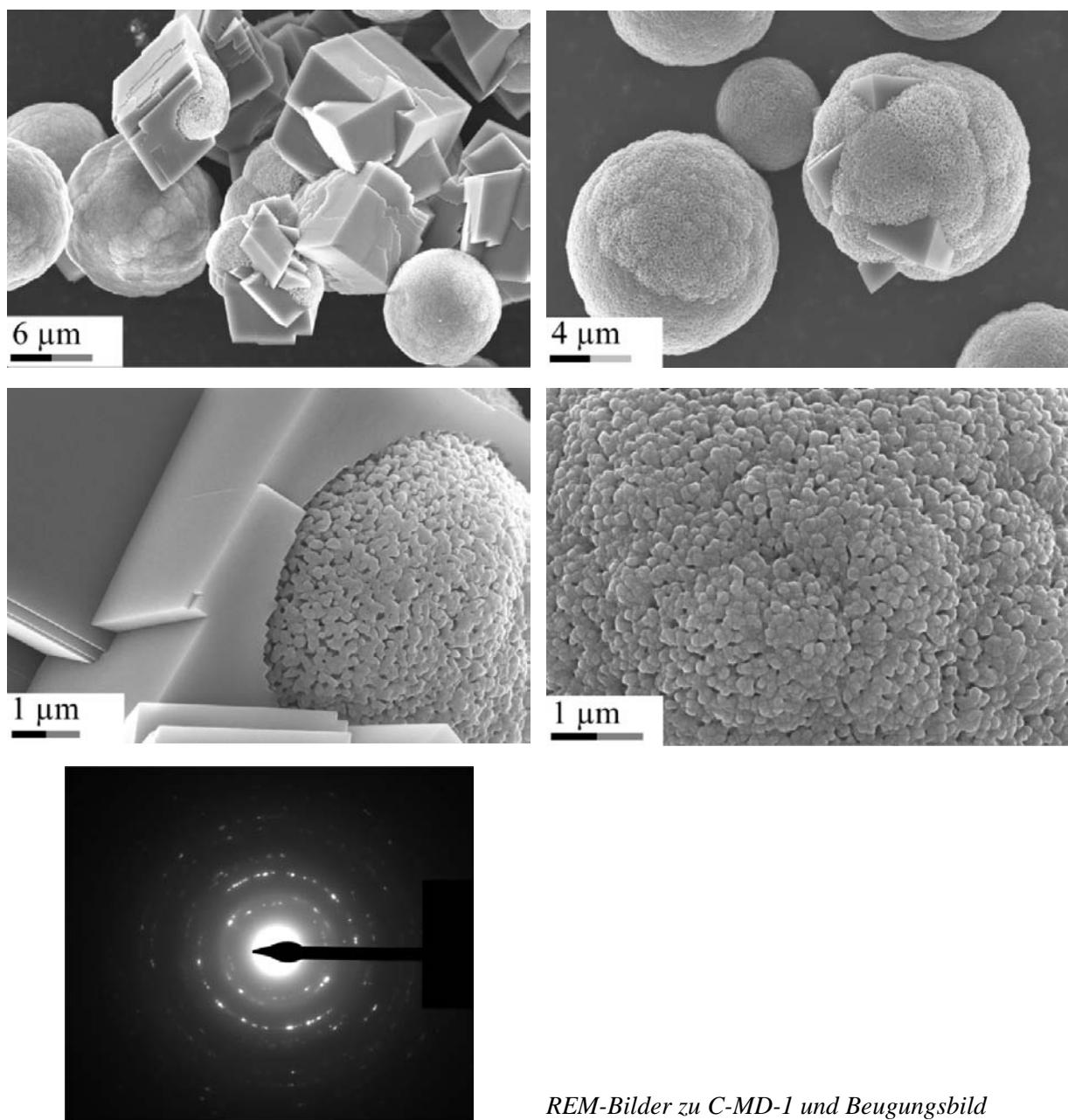
Scherrate 50 1/s											
C-MD-R-5		C-MD-R-1		C-MD-R-2		C-MD-R-2		C-MD-R-4		C-MD-R-3	
t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]
3,0	68,785	3,3	33,978	3,0	34,583	3,1	26,161	3,0	8,593	3,1	1,264
7,2	64,460	7,5	31,878	7,2	27,270	7,3	23,472	7,2	7,056	7,3	1,852
11,4	58,870	11,7	28,330	11,4	24,489	11,5	21,768	11,4	6,374	11,5	1,830
15,6	57,570	15,9	26,663	15,6	22,666	15,7	21,482	15,6	6,005	15,7	1,811
19,8	55,575	20,1	23,281	19,8	22,854	19,9	20,764	19,8	5,893	19,9	1,801
24,0	51,690	24,3	22,658	24,0	22,246	24,1	20,154	24,0	5,651	24,1	1,542
28,2	48,808	28,5	21,858	28,2	20,246	28,3	20,330	28,2	5,398	28,3	1,769
32,4	46,320	32,7	22,266	32,4	20,514	32,5	19,992	32,4	5,405	32,5	1,782
36,6	45,842	36,9	20,720	36,6	20,276	36,7	20,426	36,6	5,298	36,7	1,759
40,8	43,111	41,1	19,324	40,8	20,552	40,9	20,495	40,8	5,011	40,9	1,762
45,0	42,976	45,3	19,438	45,0	20,651	45,1	20,330	45,0	4,902	45,1	1,484
49,2	41,054	49,5	18,900	49,2	19,830	49,3	20,446	49,2	4,781	49,3	1,719
53,4	41,235	53,7	19,570	53,4	19,767	53,5	20,196	53,4	4,732	53,5	1,733
57,6	39,852	57,9	18,988	57,6	20,423	57,7	19,885	57,6	4,894	57,7	1,742
61,8	38,987	62,1	18,933	61,8	19,105	61,9	19,436	61,8	4,938	61,9	1,729
66,0	39,231	66,3	18,686	66,0	20,285	66,1	19,223	66,0	5,084	66,1	1,461
70,2	39,058	70,5	18,079	70,2	19,765	70,3	19,105	70,2	5,323	70,3	1,373
74,4	38,967	74,7	18,561	74,4	19,626	74,5	18,674	74,4	4,838	74,5	1,676
78,6	37,602	78,9	17,355	78,6	19,174	78,7	18,246	78,6	4,741	78,7	1,663
82,8	37,528	83,1	17,126	82,8	18,967	82,9	19,317	82,8	4,499	82,9	1,654

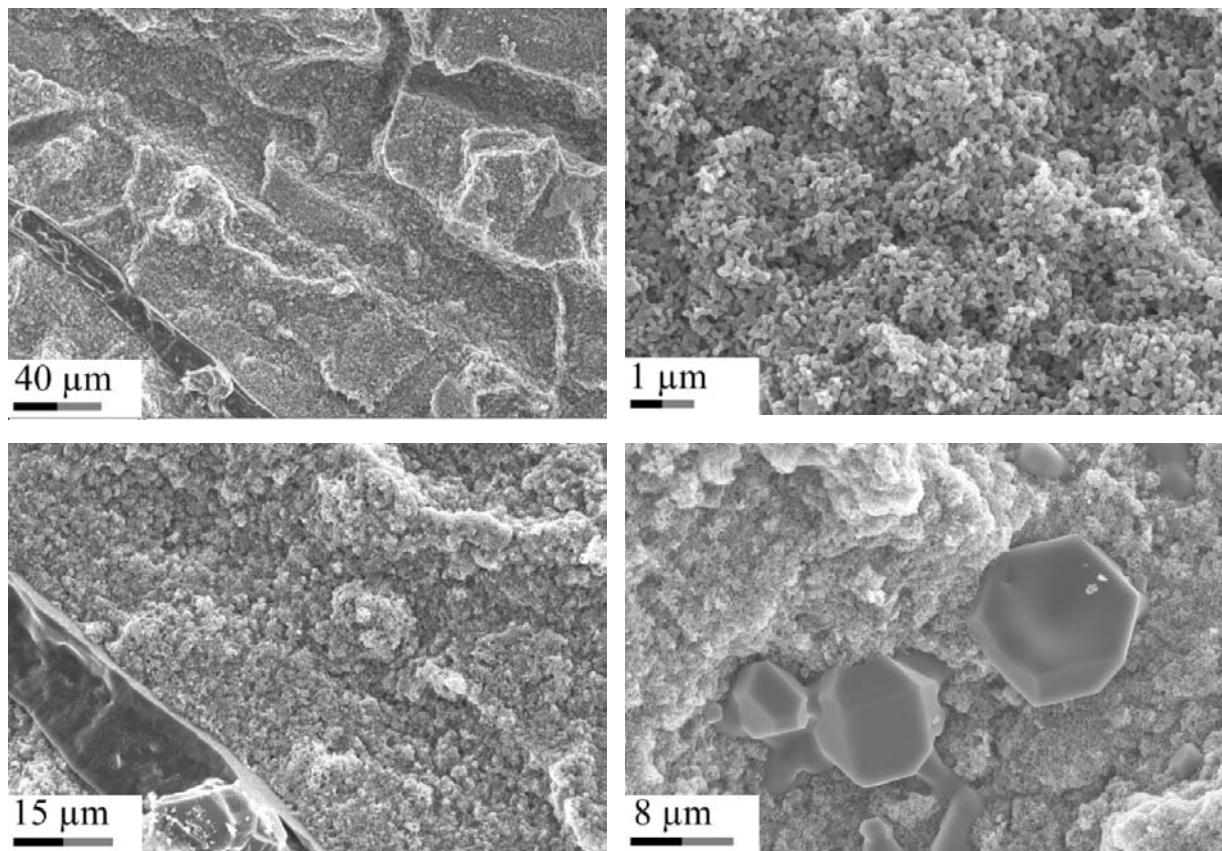
Scherrate 100 1/s													
C-MD-R-5		C-MD-R-1		C-MD-R-2		C-MD-R-1		C-MD-R-1		C-MD-R-3		C-MD-R-4	
t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]
3,1	40,396	3,2	17,088	3,2	13,682	3,2	12,958	3,2	14,216	3,3	4,893	3,0	1,166
7,3	32,075	7,5	15,286	7,4	15,253	7,4	12,399	7,4	14,241	7,5	4,373	7,2	1,635
11,5	29,681	11,6	14,540	11,6	14,315	11,6	11,258	11,6	13,184	11,7	3,794	11,4	1,605
15,7	28,823	15,9	13,876	15,8	13,387	15,8	10,585	15,8	12,307	15,9	2,997	15,6	1,558
19,9	27,010	20,0	13,092	20,0	12,683	20,0	9,527	20,0	11,394	20,1	2,882	19,8	1,554
24,1	25,492	24,2	12,234	24,2	11,829	24,2	9,424	24,2	10,829	24,3	2,573	24,0	1,553
28,3	23,608	28,4	11,670	28,4	11,420	28,4	9,126	28,4	10,353	28,5	2,450	28,2	1,537
32,5	23,528	32,6	11,177	32,6	10,960	32,6	8,781	32,6	9,968	32,9	2,101	32,4	1,228
36,7	22,842	36,8	10,776	36,8	10,514	36,8	8,605	36,8	9,658	37,2	2,213	36,6	1,519
40,9	22,035	41,0	10,330	41,0	10,061	41,0	8,435	41,0	9,192	41,4	2,112	40,8	1,535
45,1	21,390	45,2	9,994	45,2	9,835	45,2	8,253	45,2	8,727	45,6	2,098	45,0	1,525
49,3	20,588	49,4	9,576	49,4	9,275	49,4	8,123	49,4	8,956	49,8	2,033	49,2	1,511
53,5	20,407	53,6	9,547	53,6	9,333	53,6	7,860	53,6	8,665	54,0	1,991	53,4	1,508
57,7	20,297	57,8	9,166	57,8	8,986	57,8	7,827	57,8	8,539	58,2	1,964	57,6	1,513
61,9	19,715	62,0	9,000	62,0	8,924	62,0	7,746	62,0	8,210	62,4	2,001	62,1	1,212
66,1	19,515	66,2	8,875	66,2	8,741	66,2	7,482	66,2	8,196	66,6	1,946	66,3	1,499
70,3	19,079	70,4	8,824	70,4	8,478	70,4	7,397	70,4	8,145	70,8	1,917	70,5	1,492
74,5	19,074	74,6	8,551	74,6	8,362	74,6	7,523	74,6	7,978	75,0	1,951	74,7	1,480
78,7	19,118	78,8	8,502	78,8	8,448	78,8	7,440	78,8	7,763	79,2	1,912	78,9	1,471
82,9	19,047	83,0	8,358	83,0	8,134	83,0	7,294	83,0	7,837	83,4	1,979	83,1	1,494

Scherrate 100 1/s											
C-MD-R-5		C-MD-R-1		C-MD-R-2		C-MD-R-2		C-MD-R-3		C-MD-R-2	
t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]	t [s]	η_r [Pas]
3,2	21,310	3,3	9,507	3,3	7,401	3,3	6,985	3,2	2,704	3,3	0,790
7,4	15,670	7,5	6,959	7,5	6,120	7,5	5,944	7,5	2,198	7,5	1,475
11,6	15,210	11,7	6,369	11,7	5,693	11,7	5,495	11,7	2,077	11,7	1,402
15,8	15,420	15,9	5,945	15,9	5,369	15,9	5,238	15,9	2,029	15,9	1,369
20,0	14,500	20,1	5,636	20,1	5,252	20,1	5,048	20,1	2,173	20,1	1,365
24,2	15,013	24,3	5,466	24,3	5,018	24,3	4,896	24,2	2,165	24,3	1,353
28,4	14,785	28,5	5,290	28,5	4,927	28,5	4,723	28,4	2,177	28,5	1,345
32,6	14,142	32,7	5,187	33,0	4,458	32,7	4,759	32,7	2,169	32,7	1,350
36,8	13,559	36,9	5,087	37,2	4,780	36,9	4,810	36,8	2,155	36,9	1,343
41,0	13,468	41,1	4,984	41,4	4,664	41,1	5,149	41,0	2,136	41,1	1,327
45,2	13,093	45,3	4,929	45,6	4,938	45,3	4,915	45,2	2,149	45,3	1,319
49,4	12,714	49,5	4,804	49,8	5,134	49,5	4,816	49,5	2,146	49,5	1,342
53,6	12,230	53,7	4,883	54,0	4,916	53,7	4,717	53,6	2,140	53,7	1,338
57,8	11,959	57,9	4,905	58,2	4,844	57,9	4,646	57,8	2,127	57,9	1,322
62,0	11,230	62,1	4,926	62,4	4,773	62,1	4,684	62,0	2,120	62,1	1,331
66,2	11,145	66,3	4,896	66,6	4,685	66,3	4,581	66,3	1,908	66,3	1,326
70,4	10,955	70,5	4,971	70,8	4,659	70,5	4,382	70,5	2,105	70,8	1,077
74,6	10,515	74,7	5,346	75,0	4,524	74,7	4,401	74,7	2,102	75,0	1,366
78,8	10,202	78,9	5,103	79,2	4,470	78,9	4,462	78,9	2,083	79,2	1,033
83,0	10,349	83,1	5,010	83,4	4,553	83,1	4,273	83,1	2,097	83,4	1,365

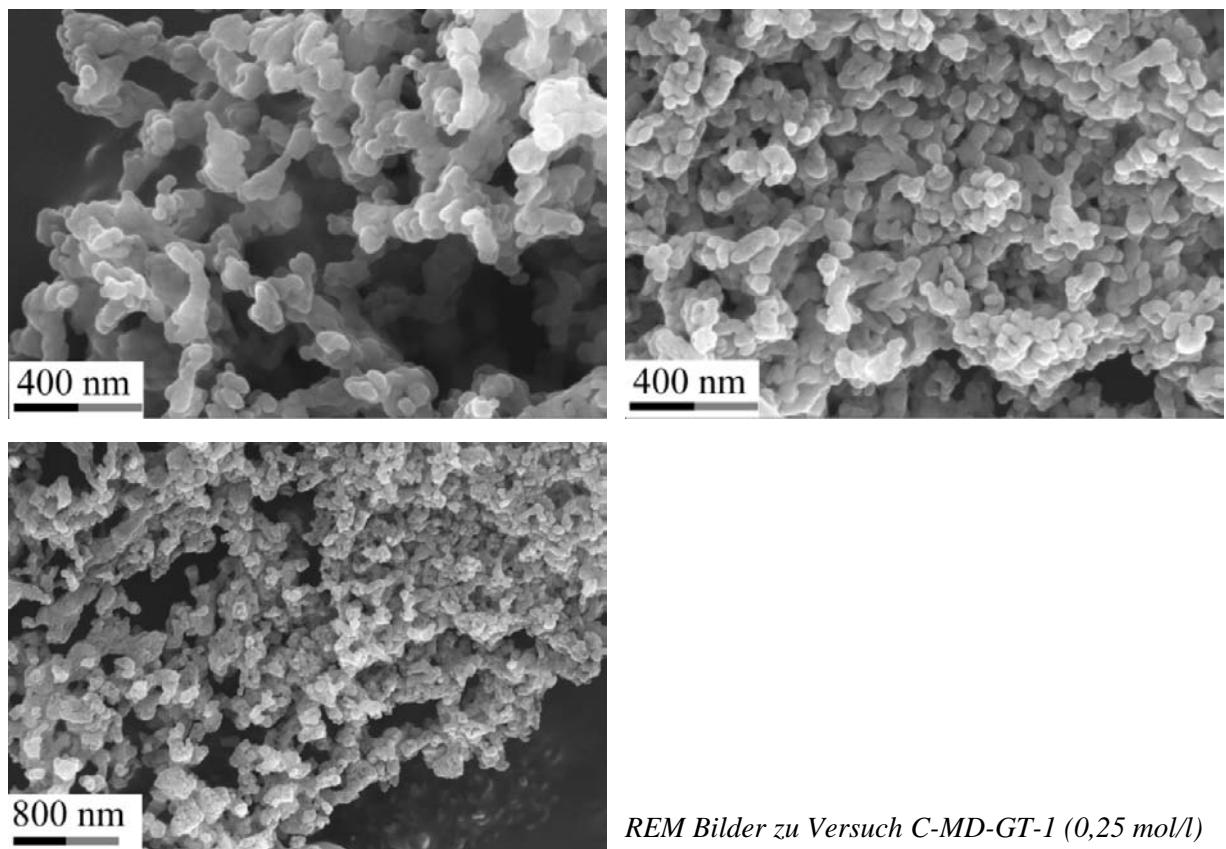
C-MD-R-1		C-MD-R-2		C-MD-R-2		C-MD-R-4		C-MD-R-3	
Scherrate [1/s]	η_r [Pas]								
169,20	6,32	165,25	5,91	168,77	5,74	179,99	0,58	171,58	1,23
200,60	4,06	193,65	3,56	201,44	3,80	187,82	0,26	188,70	0,70
190,15	3,88	193,97	3,37	189,89	3,64	186,33	0,24	189,72	0,63
190,75	3,41	196,79	3,02	190,71	3,26	183,75	0,23	186,40	0,57
185,17	3,37	179,71	3,22	184,89	3,21	181,79	0,22	183,04	0,57
180,62	3,31	182,29	2,92	180,64	3,14	179,21	0,23	179,10	0,53
176,51	3,26	176,39	2,96	176,73	3,09	174,65	0,21	175,50	0,53
172,69	3,25	172,95	2,92	171,54	3,08	171,30	0,22	172,41	0,52
168,53	3,22	168,75	2,92	168,83	3,05	168,04	0,21	168,20	0,51
164,69	3,23	164,80	2,91	164,66	3,05	164,66	0,22	164,77	0,51
160,92	3,24	161,10	2,92	160,99	3,05	161,23	0,21	160,79	0,49
156,80	3,25	156,97	2,92	156,83	3,06	157,21	0,20	156,99	0,50
153,07	3,28	153,18	2,97	153,06	3,09	153,38	0,19	153,05	0,49
149,21	3,31	149,31	2,97	149,36	3,09	149,61	0,20	149,53	0,49
145,28	3,34	145,31	3,00	145,29	3,12	145,49	0,19	145,79	0,50
141,45	3,39	141,72	3,04	141,55	3,15	141,91	0,19	141,97	0,48
137,79	3,44	137,77	3,08	137,81	3,20	138,28	0,21	137,87	0,49
133,71	3,50	134,01	3,11	133,80	3,23	134,44	0,20	134,18	0,48
129,99	3,54	130,10	3,16	130,03	3,28	130,63	0,18	130,49	0,48
126,27	3,62	126,40	3,21	126,38	3,33	126,84	0,19	126,76	0,50
122,28	3,70	122,44	3,30	122,26	3,41	122,92	0,19	122,80	0,49
118,54	3,78	118,71	3,35	118,58	3,47	119,21	0,19	119,06	0,48
114,85	3,87	114,85	3,41	114,89	3,53	115,44	0,18	115,32	0,49
110,76	3,98	111,04	3,49	110,87	3,62	111,46	0,19	111,40	0,50
107,15	4,06	107,32	3,59	107,15	3,69	107,85	0,20	107,62	0,51
103,39	4,18	104,72	3,62	103,41	3,79	104,11	0,16	103,94	0,49
99,44	4,35	100,64	3,76	99,43	3,90	100,09	0,19	99,95	0,51
96,51	4,40	97,14	3,87	95,68	4,01	96,44	0,16	96,17	0,51
92,82	4,56	92,43	3,99	92,01	4,14	92,74	0,18	92,47	0,52
91,24	4,60	88,79	4,07	88,02	4,29	88,82	0,18	88,52	0,51
85,72	4,91	86,62	4,21	85,42	4,38	85,10	0,18	84,80	0,54
80,33	5,15	80,83	4,46	82,44	4,50	81,08	0,18	81,05	0,53
77,16	5,34	77,25	4,64	77,33	4,79	77,24	0,17	77,08	0,56
73,70	5,54	73,81	4,83	73,37	4,97	73,63	0,16	73,33	0,56
70,93	5,75	70,45	4,99	69,38	5,20	69,97	0,17	69,68	0,57
65,87	6,22	66,14	5,28	66,07	5,42	66,05	0,17	65,68	0,58
62,19	6,48	62,54	5,55	62,94	5,68	62,36	0,17	61,99	0,61
58,27	6,87	59,37	5,80	59,66	5,96	58,61	0,16	58,24	0,62
54,48	7,29	54,71	6,25	54,72	6,47	54,66	0,16	54,27	0,64
50,37	7,89	52,09	6,51	50,97	6,89	50,89	0,16	50,70	0,66
47,10	8,40	48,48	6,96	47,35	7,38	47,19	0,16	47,14	0,68
43,70	8,98	43,80	7,68	44,12	7,80	43,17	0,16	43,45	0,72
39,84	9,84	39,59	8,51	39,26	8,83	39,46	0,16	39,69	0,75
36,03	10,95	35,31	9,34	35,88	9,48	35,71	0,16	35,88	0,79
32,46	11,86	31,96	10,25	32,26	10,55	31,82	0,17	31,95	0,85
28,19	13,84	28,92	11,36	28,36	11,88	28,13	0,14	28,34	0,91
24,59	15,31	24,73	12,79	25,30	13,07	24,41	0,15	24,77	1,00
20,73	18,20	20,81	15,46	20,89	15,76	20,39	0,14	20,69	1,14
16,51	21,86	16,62	18,27	17,48	17,38	16,77	0,15	16,90	1,31
12,92	25,26	12,78	22,19	13,90	20,91	13,01	0,12	13,25	1,58
12,07	24,64	11,96	21,61	10,23	23,94	15,04	0,48	12,99	2,07
15,78	19,49	15,65	17,01	14,46	19,91	14,88	0,64	15,59	1,80
18,79	17,75	18,70	15,32	19,44	14,99	19,04	0,54	18,87	1,55
22,40	16,68	22,48	13,67	25,11	11,79	22,99	0,43	22,64	1,33
26,67	15,18	26,42	12,41	27,11	13,16	26,66	0,41	26,41	1,18
30,04	13,87	29,90	11,19	29,95	11,01	30,09	0,38	30,23	1,07
33,68	12,23	33,91	9,84	35,08	9,16	33,88	0,35	33,73	0,95
37,71	11,04	37,68	8,97	38,78	9,43	37,90	0,34	38,01	0,87
41,87	9,89	41,88	8,09	41,32	7,62	41,56	0,32	41,51	0,82
45,47	9,17	45,29	7,47	45,19	8,71	45,08	0,31	45,18	0,78
49,03	8,49	49,26	6,84	48,96	6,14	49,19	0,30	49,29	0,73
52,33	7,99	52,61	6,40	53,77	6,27	52,85	0,28	52,69	0,66
56,26	7,42	57,28	5,91	56,29	6,91	56,65	0,28	56,77	0,64
60,75	6,89	60,85	5,56	58,06	5,94	60,52	0,25	60,46	0,63
64,33	6,51	64,15	5,27	61,79	5,47	64,14	0,26	64,38	0,59
68,31	6,15	68,43	4,95	65,17	5,22	68,15	0,24	68,11	0,56
71,83	5,89	72,66	4,69	69,27	4,95	71,81	0,25	71,94	0,54
75,79	5,58	75,82	4,46	72,72	4,67	75,65	0,23	75,60	0,52
79,03	5,35	80,44	4,25	76,79	4,31	79,45	0,23	79,49	0,49
82,58	5,15	83,66	4,07	81,59	3,88	83,34	0,22	83,26	0,47
86,61	4,89	87,09	3,90	88,19	3,57	87,00	0,22	87,18	0,47
90,65	4,67	90,58	3,78	92,70	3,79	90,56	0,22	90,59	0,45
94,26	4,49	94,03	3,61	94,70	3,89	94,63	0,22	94,78	0,45
99,53	4,26	97,96	3,46	96,20	3,47	98,42	0,20	98,62	0,43
102,88	4,15	103,09	3,30	102,40	2,97	102,03	0,21	101,67	0,41
106,16	3,97	106,32	3,19	106,29	3,47	106,06	0,20	106,14	0,41
109,73	3,84	109,09	3,12	109,55	2,76	109,81	0,21	109,76	0,38
113,09	3,73	113,63	3,00	113,57	3,14	113,54	0,20	113,71	0,39
116,36	3,62	118,40	2,88	114,24	2,97	117,51	0,20	117,33	0,39
121,97	3,44	121,12	2,80	122,29	2,63	121,29	0,21	121,26	0,35
125,22	3,37	124,61	2,77	124,91	2,75	124,86	0,20	125,10	0,35
128,22	3,28	128,46	2,64	130,03	2,55	128,87	0,19	128,45	0,36
133,29	3,16	132,90	2,56	133,44	2,50	132,36	0,20	132,53	0,36
135,77	3,10	137,10	2,50	137,33	2,44	136,22	0,18	136,65	0,34
139,85	3,00	139,74	2,45	141,17	2,38	140,34	0,20	140,42	0,33
145,23	2,94	143,85	2,35	145,02	2,30	144,10	0,18	143,99	0,33
147,58	2,86	148,30	2,32	148,57	2,23	147,80	0,18	147,76	0,32
151,13	2,80	150,90	2,25	151,60	2,19	151,56	0,18	151,43	0,31
156,04	2,69	155,70	2,18	155,76	2,13	155,30	0,19	155,51	0,31
159,47	2,67	160,04	2,15	159,31	2,09	159,07	0,19	159,34	0,31
162,06	2,60	162,22	2,09	163,21	2,03	162,87	0,18	162,97	0,29
167,64	2,52	167,62	2,04	166,78	1,97	166,50	0,20	166,37	0,31
170,70	2,50	171,17	1,97	170,69	1,95	170,49	0,19	170,50	0,29
174,71	2,42	174,83	1,94	174,51	1,90	174,52	0,18	174,41	0,29
178,27	2,36	177,37	1,92	177,98	1,84	178,12	0,18	177,89	0,29
182,08	2,33	181,79	1,87	182,53	1,80	181,99	0,18	181,90	0,28
185,18	2,30	186,49	1,83	186,28	1,78	186,01	0,17	186,12	0,29
189,99	2,23	189,79	1,80	188,86	1,74	189,65	0,19	189,13	0,28
193,90	2,17	193,66	1,77	193,77	1,70	193,37	0,18	192,61	0,29
197,15	2,15	196,78	1,72	196,99	1,66	197,25	0,17	197,04	0,27

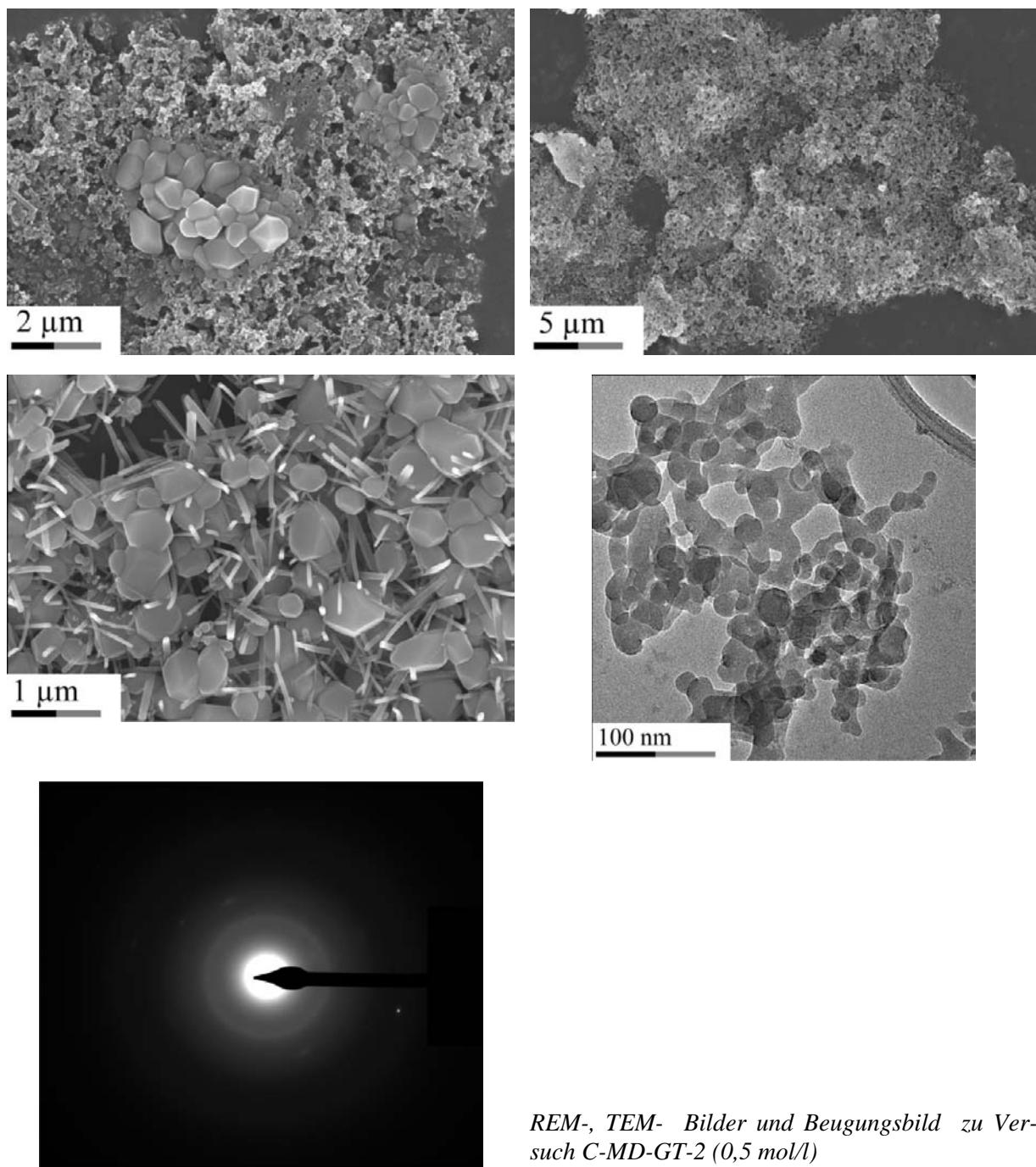
C-MD-R-3		C-MD-R-5		C-MD-R-5	
Scherrate [1/s]	η_r [Pas]	Scherrate [1/s]	η_r [Pas]	Scherrate [1/s]	η_r [Pas]
173,93	1,88	167,83	13,87	162,13	6,77
191,12	1,14	195,59	8,80	196,30	4,64
189,06	1,02	192,68	8,56	196,14	4,30
186,67	0,95	198,09	7,16	188,22	4,31
183,85	0,93	199,80	5,95	179,06	4,30
179,45	0,89	178,08	8,59	173,71	4,11
176,27	0,88	171,93	6,17	173,76	3,58
172,29	0,85	173,78	6,17	175,90	3,50
168,34	0,86	166,70	7,93	173,57	3,77
164,76	0,85	161,13	6,17	167,82	4,04
160,83	0,82	162,33	5,98	159,55	4,19
157,14	0,83	156,47	8,26	153,53	4,24
153,43	0,83	150,87	6,47	149,01	3,92
149,19	0,82	150,29	6,00	148,70	3,63
145,32	0,83	146,19	8,42	148,04	3,66
141,85	0,84	139,89	6,76	146,91	4,00
138,03	0,85	139,25	6,14	142,52	4,18
134,08	0,84	134,27	8,80	137,65	4,26
130,31	0,85	130,31	6,29	129,81	4,50
126,54	0,85	127,40	7,91	123,86	4,61
122,58	0,87	123,15	6,69	120,09	4,68
118,85	0,89	118,54	8,12	114,85	4,76
115,04	0,90	116,80	7,53	111,24	4,82
111,15	0,90	112,05	9,38	107,56	4,98
107,44	0,92	106,17	7,29	104,22	5,08
103,72	0,94	106,69	8,97	100,54	5,18
99,71	0,95	102,66	9,21	96,87	5,24
96,02	0,97	96,36	9,45	93,88	5,34
92,22	1,00	93,62	9,20	90,98	5,34
88,27	1,01	97,56	8,63	90,66	5,27
84,61	1,04	100,94	8,30	87,56	5,38
80,91	1,05	103,02	8,16	83,98	5,98
76,91	1,10	94,24	10,69	76,14	7,03
73,21	1,12	87,92	9,49	72,66	6,21
69,43	1,17	83,54	8,36	71,34	6,00
66,05	1,21	81,39	10,61	66,74	8,75
62,50	1,23	75,24	11,36	62,16	6,41
59,07	1,27	70,69	10,13	58,51	9,37
54,63	1,34	63,77	12,11	52,94	9,34
50,94	1,42	57,63	12,38	52,02	7,98
47,37	1,49	52,87	12,89	53,94	8,53
43,86	1,58	47,17	15,23	51,13	8,97
39,39	1,70	41,53	18,17	43,01	9,32
35,89	1,86	35,90	19,45	36,10	12,93
32,04	2,03	31,77	25,04	31,18	13,68
28,27	2,25	27,57	23,82	27,71	14,29
24,68	2,47	24,19	27,57	24,04	15,59
20,56	2,93	19,56	34,37	19,77	19,24
16,90	3,47	15,65	42,24	15,84	23,77
13,45	4,20	11,91	49,75	12,12	30,96
12,19	5,14	11,96	49,61	11,87	31,41
15,71	4,08	16,02	43,35	15,80	25,09
18,96	3,49	20,39	33,97	20,55	19,87
22,62	3,00	24,57	28,15	23,53	18,26
26,40	2,61	29,03	25,22	27,55	14,78
30,30	2,31	31,16	23,85	32,42	13,36
34,10	2,08	35,14	22,72	37,10	10,00
37,90	1,92	41,69	17,95	44,02	11,31
41,71	1,77	45,08	17,27	48,57	8,67
45,38	1,66	52,86	13,52	45,73	9,34
49,03	1,55	58,36	14,83	46,46	10,11
52,79	1,46	64,68	12,47	53,02	6,74
56,84	1,36	73,44	10,49	56,28	9,33
60,59	1,29	74,23	10,91	60,26	6,33
64,44	1,24	81,43	8,85	64,00	7,97
67,81	1,18	82,70	11,45	65,67	7,21
72,16	1,13	91,05	8,07	71,25	5,70
75,69	1,08	87,86	8,52	76,83	5,42
79,09	1,03	85,77	8,83	81,37	5,23
83,81	1,00	86,31	9,15	85,32	5,22
86,75	0,95	86,46	9,58	89,22	4,94
90,90	0,94	88,42	9,89	93,43	4,65
94,47	0,90	92,89	7,56	96,59	4,42
98,66	0,87	99,31	8,99	101,34	4,27
102,16	0,84	100,94	7,42	104,37	4,26
105,68	0,83	105,06	6,77	108,01	4,15
110,12	0,80	109,82	6,44	108,13	4,18
113,73	0,77	112,38	8,65	110,07	3,81
117,83	0,77	115,70	6,16	115,63	3,30
120,68	0,73	122,35	5,99	123,16	3,29
124,54	0,74	125,98	7,32	124,77	3,68
129,50	0,72	124,43	6,45	126,33	3,33
132,68	0,69	129,38	5,78	133,13	2,83
136,43	0,68	135,19	5,49	135,47	3,31
140,05	0,66	143,74	5,29	139,95	2,61
144,32	0,64	148,10	5,24	144,86	2,91
147,56	0,62	151,83	5,29	149,48	2,66
151,70	0,64	150,97	5,46	159,10	2,63
155,38	0,62	155,63	5,24	155,02	2,55
158,85	0,60	158,91	5,02	160,72	2,48
163,45	0,59	161,16	4,86	164,11	2,42
166,66	0,60	167,12	4,62	167,88	2,34
170,60	0,58	171,52	4,45	170,67	2,30
174,44	0,57	174,41	4,33	174,25	2,23
178,32	0,55	182,82	4,21	179,01	2,17
181,50	0,55	187,54	4,20	181,19	2,12
185,65	0,54	191,28	4,16	186,02	2,04
190,02	0,52	191,74	4,26	190,10	2,01
192,89	0,52	190,89	4,29	193,05	1,97
197,27	0,53	192,26	4,23	196,61	1,93



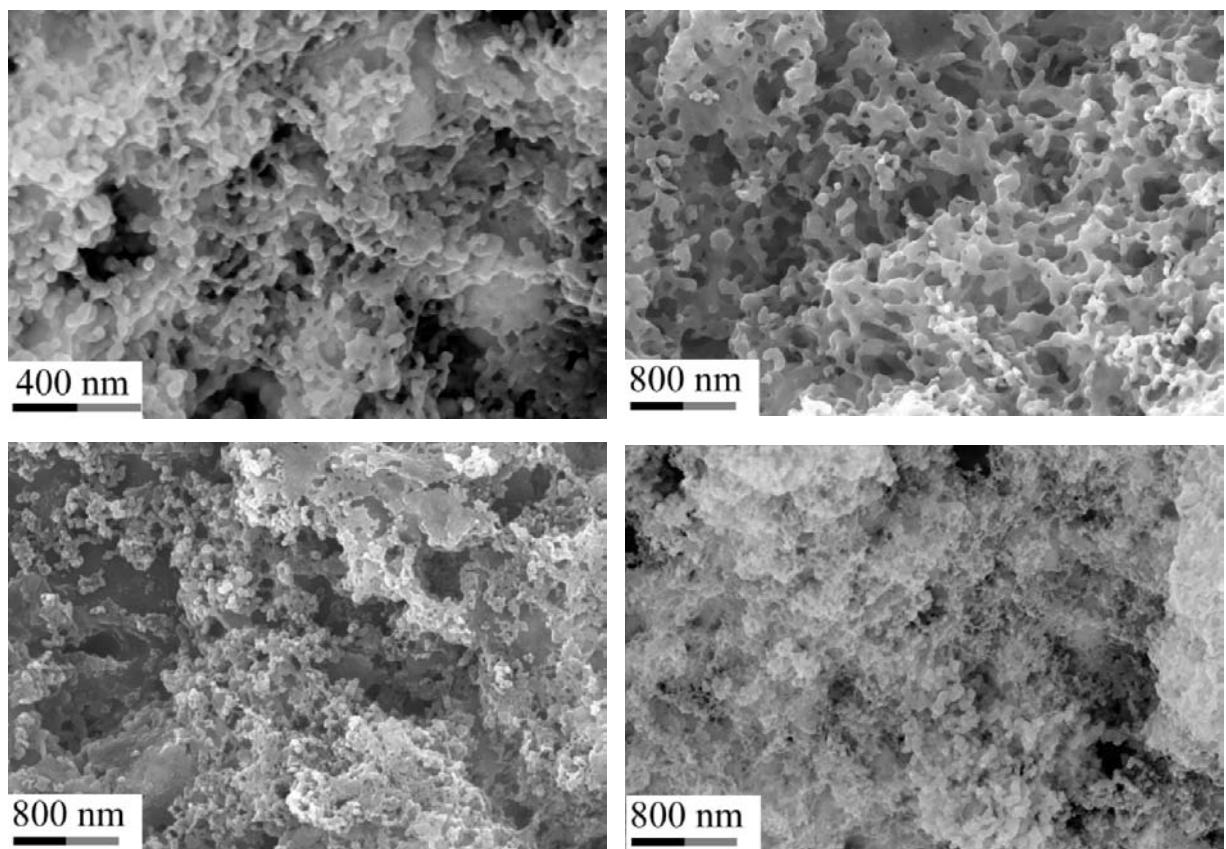


REM-Bilder zu C-MD-4

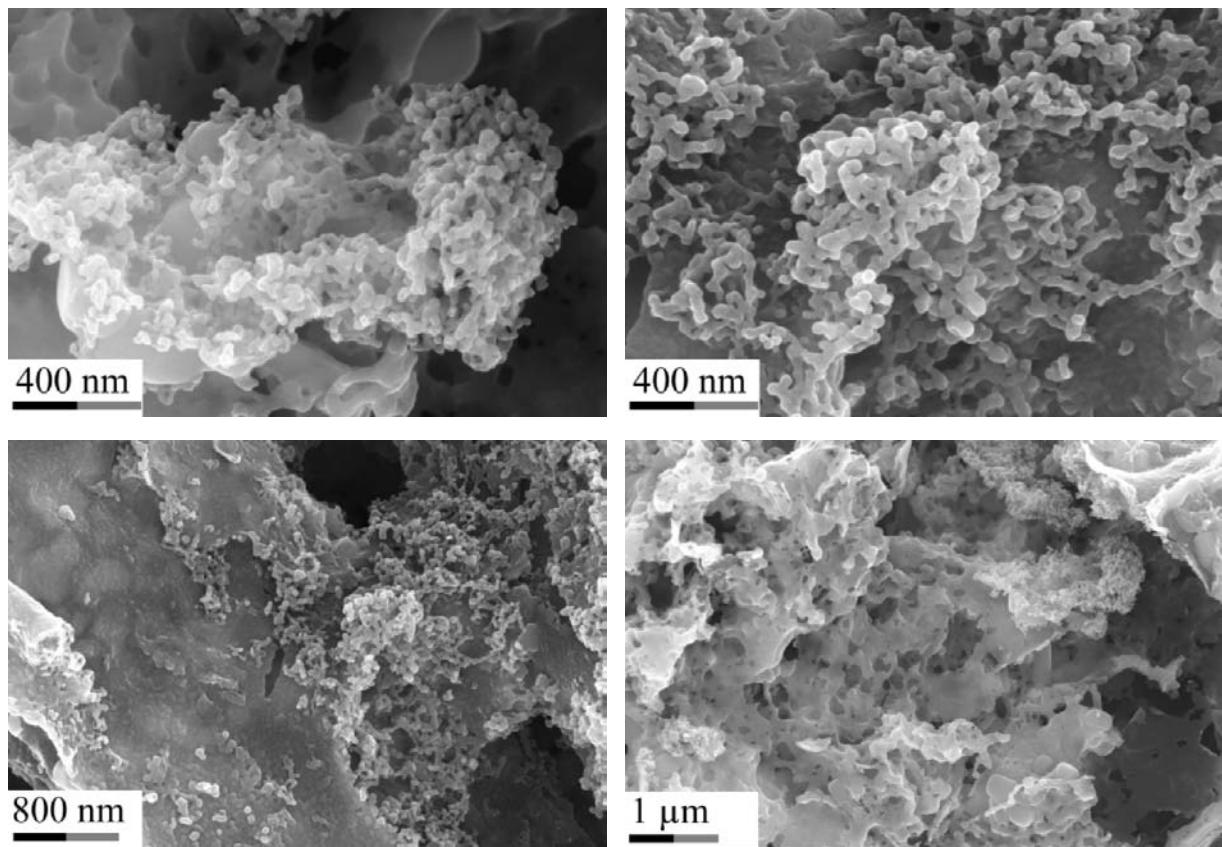




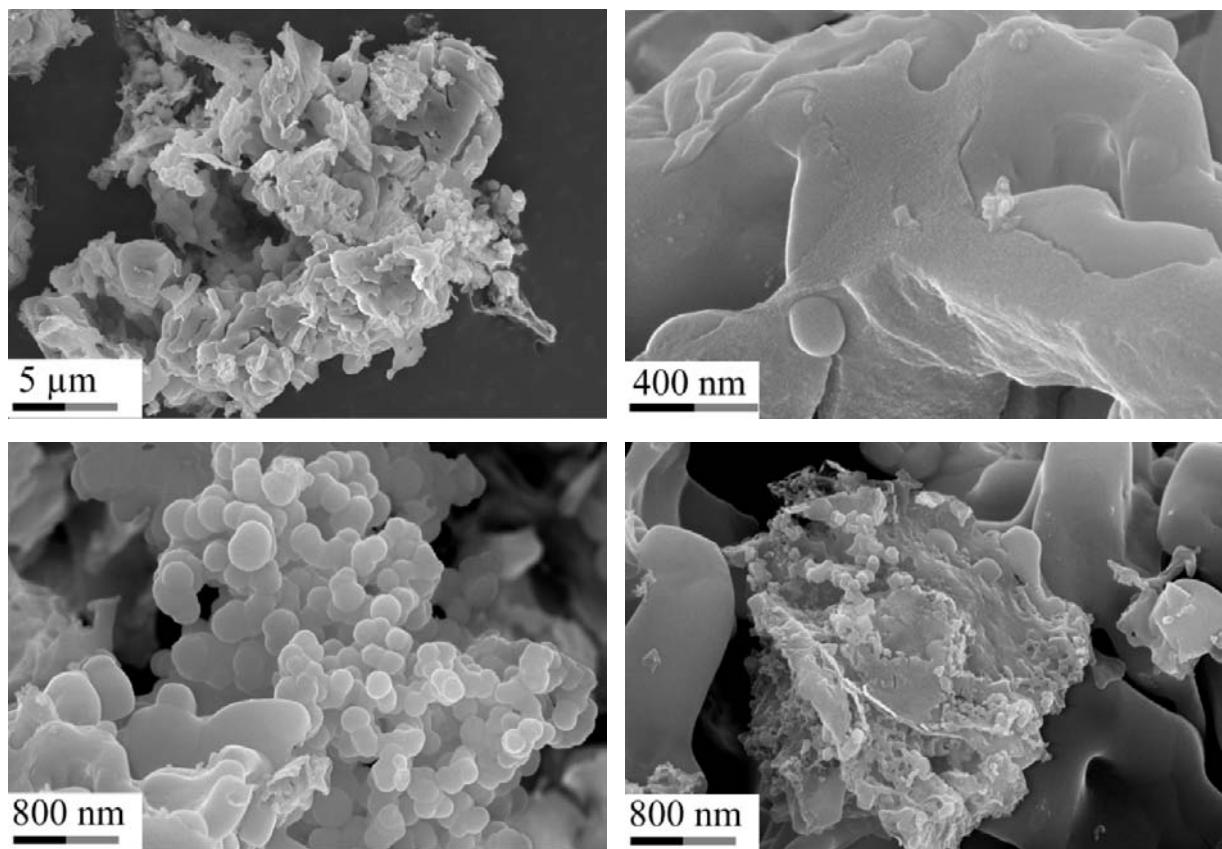
REM-, TEM- Bilder und Beugungsbild zu Versuch C-MD-GT-2 (0,5 mol/l)



REM Bilder zu Versuch C-MD-GT-3 (0,75 mol/l)



REM Bilder zu Versuch C-MD-GT-4 (1 mol/l)



REM Bilder zu Versuch C-MD-GT-5 (1,5 mol/l)

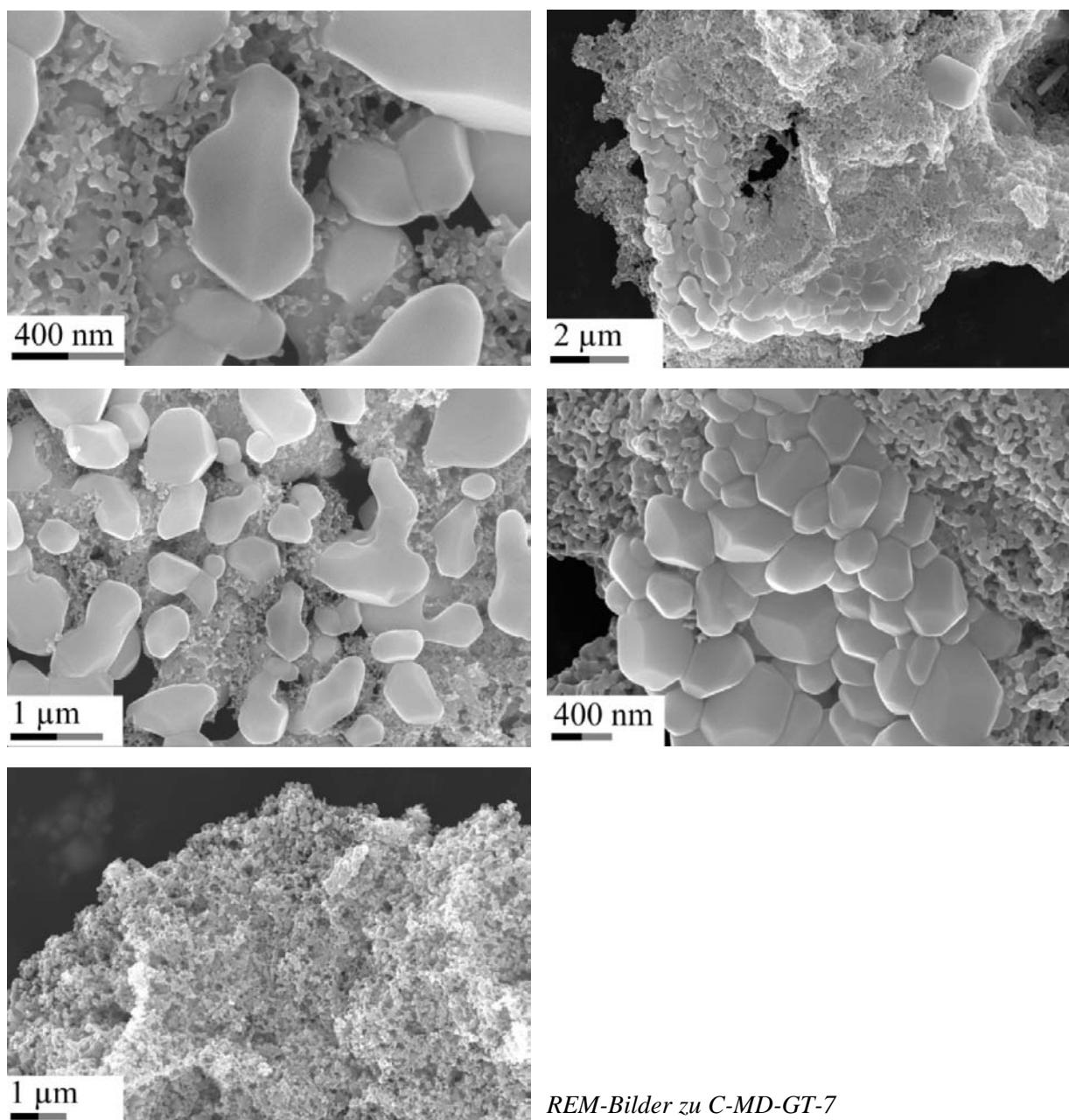


Tabelle mit den Ergebnissen der XRD-Analyse für ausgewählte Versuche (Anteile der kristallinen Phase in der Probe):

Vers. Nr.	Calcit	Aragonit	Vaterit	sonst.
C-SB-5	72%	28%		
C-SB-7	35%	64%		
C-MD-1	21%		79%	
C-MD-3	77%	22%		
C-MD-GT-2	10%			90 % NaCl

D.2.4 Spezifische Oberfläche und Sorptionsisothermen

Die vollständigen Adsorptions- und Desorptionsisothermen wurden für einige ausgewählte Proben gemessen. Aus diesen Daten lässt sich dann die spezifische Oberfläche (BET) durch Stickstoffadsorption bestimmen. Wenn nicht anders angegeben, wurden alle Proben vor der eigentlichen Messung bei 250 °C im Vakuum behandelt. In Bild D.2.1 sind exemplarisch zwei Isothermen für ein Pulver, welches thermisch getrocknet und ein Pulver, welches direkt nach der Mischdüse tief gefroren und dann gefriergetrocknet wurde, dargestellt. Für beide Fälle wurden die Versuche unter den bereits erläuterten Standardbedingungen durchgeführt. Aufgetragen ist das adsorbierte Volumen unter Standarddruck und Temperatur als Funktion des relativen Druckes bezogen auf den Umgebungsdruck.

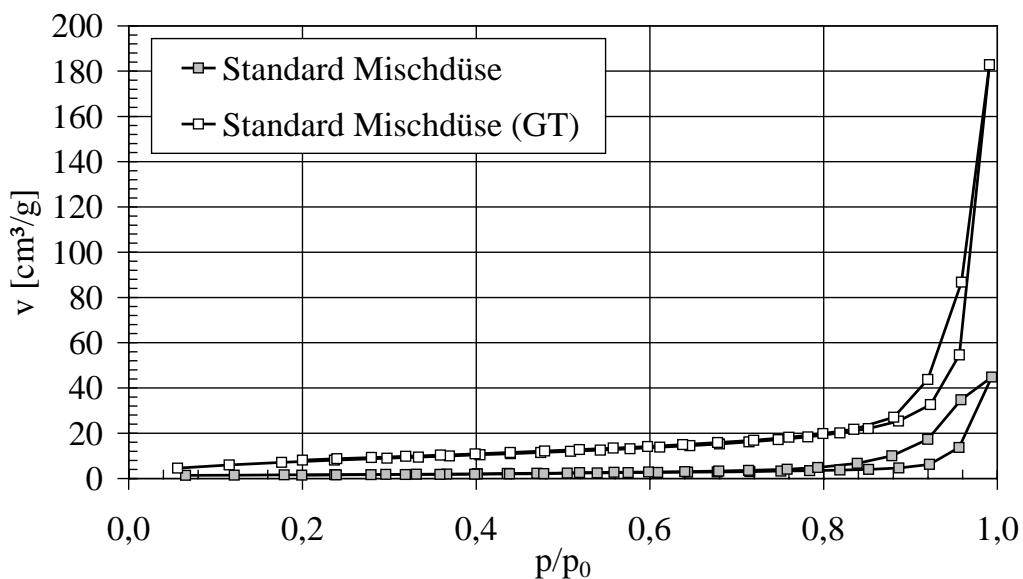


Bild D.2.1 Sorptionsisothermen für einen Standardversuch bei der kontinuierlichen Fällung für eine thermisch getrocknete Probe nach Versuchsende (C-MD-1) und eine gefriergetrocknete Probe (Suspension wurde in flüssigen Stickstoff eingedüst, C-MD-GT-2)

Beide Isothermen zeigen generell ähnliche Kurverläufe, die mit den Sorptionsisothermen von Siliziumdioxid durchaus vergleichbar sind. Nach einem langsamen Anstieg des Volumens bis auf ca. 20 cm³/g für die gefriergetrocknete Probe und etwa 5 cm³/g für die thermisch getrocknete Probe bei p/p_0 von 0,8, erfolgt ein deutlich stärkerer Anstieg bis auf den Endwert bei Umgebungsdruck. Dabei kann die gefriergetrocknete Probe mit ca. 180 cm³/g deutlich mehr Volumen an Adsorbat aufnehmen als die thermisch getrocknete Probe mit nur ca. 45 cm³/g. Der anfängliche Anstieg ist auf die Bildung einer Monoschicht bzw. im weiteren Verlauf einer Mehrfachschicht an Stickstoffmolekülen zurückzuführen. Beide Isothermen weisen eine ähnliche Hysterese auf, bei der sich die Kapillaren bzw. die Mesoporen zunächst mit flüssigen Stickstoff füllen und bei Absenkung des Drucks entsprechend bei einem höheren Wert wieder leeren. Insgesamt können beide Isothermen in Klasse IV bzw. die Hysterese in Klasse H3 oder für die thermisch getrocknete Probe in Klasse H4 in der Klassifikation nach

SING (1985) eingeordnet werden. Die Hysterese der Klassen H3 und H4 sind typisch für schlitzartige Poren. Der starke Anstieg der Hysterese bei der gefriergetrockneten Probe ist auf eine enge Porenradienverteilung zurückzuführen, die fast schon typisch für eine Klasse H1 Hysterese ist. Diese Form kennzeichnet hochporöse Aggregate oder kompakte Feststoffe mit regelmäßig angeordneten sphärischen Primärstrukturen und einer engen Porenradienverteilung.

Die aus diesen Daten berechnete spezifische Oberfläche ist in Tabelle D.2.1 für einige Versuche dargestellt. Die Berechnungsgrundlagen und die Theorie dazu finden sich zum Beispiel bei SING (1985) oder ATKINS (2000).

Versuch	Spez. OF [m^2/g]
SB Standard o. A. (C-SB-1)	1,19
SB Standard (C-SB-1)	2,21
SB Standard "umgekehrt" (C-SB-3)	2,05
SB + 0,31 mol/l KOH (30 min.) (C-SB-5)	3,18
MD Standard (C-MD-1)	5,66
MD + 1,14 mol/l Kaliumhydroxid (C-MD-4)	18,01
MD Gefrieretrocknung Standard (C-MD-1)	30,02
MD GT + 0,25 mol/l KOH (C-MD-5)	27,59
MD GT 0,5mol/l MgCl_2 (C-MD-3)	17,57

Tabelle D.2.1 Spezifische Oberflächen ausgewählter Proben (SB = Semibatch, MD = Mischdüse, GT = Gefrieretrocknung, o.A. = ohne Ausheizen)

Der Feststoff, der im kontinuierlichen Prozess erzeugt wurde, zeigt allgemein deutlich höhere spezifische Oberflächen als der Feststoff aus dem Semibatchprozess. Die nicht behandelte Probe zeigt eine geringere Oberfläche, da möglicherweise hier noch Flüssigkeitsreste in kleinen Kapillaren enthalten sind. Wird 60 g Kaliumhydroxid der Natriumcarbonatedektlösung zugesetzt (Versuch C-MD-4), so weist das aus diesem Versuch erhaltene Pulver eine etwas höhere spezifische Oberfläche auf. Insgesamt sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchen bei dem Semibatchprozess jedoch nicht besonders gravierend im Gegensatz zu den Ergebnissen, die bei der kontinuierlichen Fällung erhalten werden konnten. Während Pulver, was bei einem Standardversuch erzeugt wurde mit etwa $6 \text{ m}^2/\text{g}$ eine recht geringe Oberfläche besitzt, so steigt diese durch den Zusatz von Kaliumhydroxid auf $18 \text{ m}^2/\text{g}$ an, was möglicherweise vor allem mit der auf den REM-Bildern ersichtlichen hochporösen Feststoffstruktur zu tun hat. Insbesondere das gefriergetrocknete Pulver weist für alle Versuche hohe spezifische Oberflächen auf, wobei diese für den Standardversuch mit $30 \text{ m}^2/\text{g}$ am höchsten ist. Wahrscheinlich resultieren Unterschiede in der Oberfläche der gefriergetrockneten Pulver vor allem in der Fähigkeit, Stickstoff in die Außenbereiche des amorphen Feststoffes einzulagern, d.h. die Rauhigkeit der Oberfläche der einzelnen größeren amorphen Partikel ist recht unterschiedlich.

E Modellierung

E.1 Ergänzungen zur Modellierung der Aggregation

Die Modellierung des zeitlichen Verlaufs der Aggregatgröße erfolgte mit dem Programm Maple® Version 6. Der Programmcode dazu ist nachfolgend aufgeführt.

Zurücksetzen aller Variablen

```
> restart;
```

Ausgabeverzeichnis festlegen

```
> currentdir("e:\\\\projekt\\\\Simulation");
```

Datei in die Zwischenausgaben geschrieben werden

```
> writeto(muell);
>
```

Berechnung der Konstanten π , Boltzmann und λ in der reaktionslimitierten Aggregationskonstanten

```
> pi:=3.141592;
> kb:=1.38e-23;
> lambda:=0.5;
```

Berechnung der Prozessparameter

```
> eta:=1e-3;
> temperatur:=80;
> T:=temperatur+273.15;
```

Primärpartikelbildungsrate für einen Standardversuch

```
> g:=2.984e18;
```

Primärpartikeldurchmesser

```
> x0:=22e-9;
```

Fraktale Dimensionen

```
> df_h:=2.1;
> df_c:=1.66;
```

Obere Grenze der Aggregatklasse (Anzahl Primärpartikeldurchmesser pro Aggregat)

```
> kmax := 200;
```

Festlegung des Stabilitätsverhältnisses

```
> w:=(i,j)->6.7e6;
```

Erzeugung der hydrodynamischen Durchmesser und der Kollisionsdurchmesser für die einzelnen Aggregatklassen

```
> for k from 1 to kmax do x_h[k]:=eval(k^(1/df_h)*x0): end do;
> for k from 1 to kmax do x_c[k]:=eval(k^(1/df_c)*x0): end do;
```

Berechnung der Aggregationskonstanten für die Kollisionen

```
> beta:=(i,j)-
2/3*kb*T/eta*(1/i^(1/df_h)+1/j^(1/df_h))*(i^(1/df_c)+j^(1/df_c))*(i*j)^lambda;
>
```

Generierung des Differentialgleichungssystems

```
> pb[1]:=sum(diff(n[u](t),t)*u, u=1..kmax)=g;
> for k from 2 to (kmax-1) do pb[k] := diff(n[k](t),t)=0.5*sum( (beta(i,k-i)/W(i,k-i)*n[i](t)*n[k-i](t)), i=1..(k-1))-n[k](t)*sum( (beta(j,k)/W(j,k)*n[j](t)), j=1..(kmax-k)) end do;
```

```

> pb[kmax]:=diff(n[kmax](t),t)=0.5*sum((beta(i,kmax-i)/W(i,kmax-
i)*n[i](t)*n[kmax-i](t)) , i=1..(kmax-1));
> n_sys := seq(n[k](t),k=1..kmax);
> sys_dgl := seq(pb[k],k=1..kmax);

```

Anfangsbedingungen für die Anzahlkonzentrationen

```

> for k from 2 to kmax do n[k](0)=0 end do;
> ab_sys := n[1](0)=2.44e21, seq(n[k](0)=0,k=2..kmax);

```

Lösung des Differentialgleichungssystems (Runge-Kutta-Verfahren)

```

> loesung := dsolve( {sys_dgl , ab_sys} , {n_sys} , type=numeric , me-
thod=rkf45 , maxfun=-1 , output=listprocedure);

```

Zuweisung der Lösungsprozeduren an Variablen

```

>
> t:=0;
> for k from 1 to kmax do n[k]:=subs(loesung,n[k](t)) end do;
>

```

Zeitvariablen festlegen

```

> tmax:=600;
> tschritt:=tmax/600;
>

```

Verarbeitung der Anzahlkonzentrationen für jede Klasse für die Ausgabe; Konzentrationen mit weniger als 10^{-15} 1/m³ werden =Null gesetzt

```

> k2:=0;
> for k from 1 to kmax do t:=0: k2:=0: appendto(laufz): lprint(k):
writeto(muell): while (t<tmax) do nk_temp:=evalf(n[k](t)): if (nk_temp<le-
15) then n2[k][k2]:=0 else n2[k][k2]:=evalf[3](n[k](t)) end if:
t:=t+tschritt: k2:=k2+1: end do: end do;

```

Ausgabe der Anzahlkonzentrationen in eine Dateistruktur

```

> lmax:=kmax/8;
> o:=1;
> sz:=1;
> k2max:=tmax/tschritt;
> for o from 1 to lmax do datei:=cat("Anzahl",o): k2:=0: while (k2<k2max)
do appendto(datei): lprint(seq(n2[k][k2],k=sz..(sz+7))): writeto(muell):
k2:=k2+1: end do: sz:=sz+8: end do;

```

Berechnung der durchschnittlichen Durchmesser und des Aggregatvolumenanteils zu verschiedenen Zeitpunkten

```

> t:=0;
> k2:=0;
> rt:=0;
> while (t<tmax) do
ausg[rt][2]:=((sum(n2[lauf][k2]*lauf^2*x_h[lauf]^2,lauf=1..kmax)/(sum(n2[lauf][k2]*lauf^2,lauf=1..kmax)))^0.5: ausg[rt][1]:=evalf(t):
ausg[rt][3]:=sum(pi/6*x_c[zaehl]^3*n2[zaehl][k2],zaehl=1..kmax): write-
to(muell): k2:=k2+1: rt:=rt+1: t:=t+tschritt: end do;

```

Ausgabe der durchschnittlichen Durchmesser und des Aggregatvolumenanteils zu verschiedenen Zeitpunkten

```

> t:=0;
> rt:=0;
> while (t<tmax) do appendto(output):
lprint(ausg[rt][1],ausg[rt][2],ausg[rt][3]): writeto(muell): rt:=rt+1:
t:=t+tschritt: end do;

```

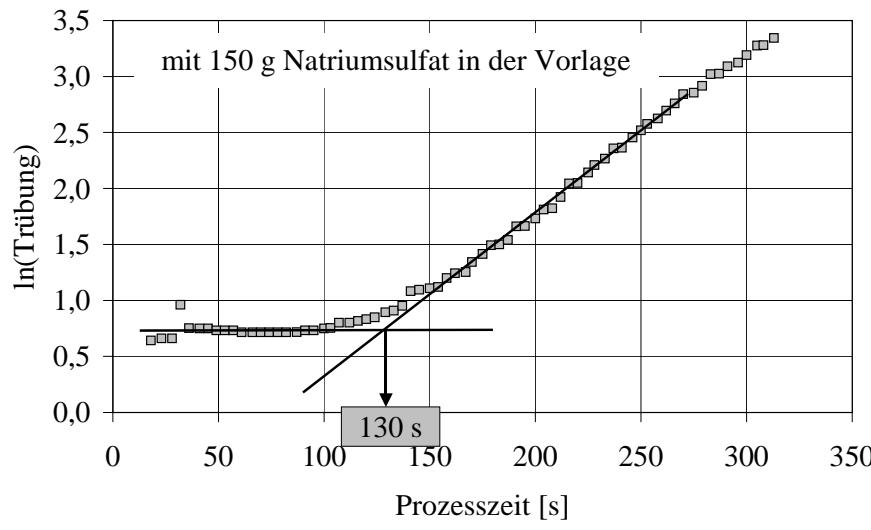


Bild E.1.1 Exemplarische Bestimmung des Aggregationsbeginns aus dem zeitlichen Verlauf der Trübung (Versuch mit 150 g Salz in der Vorlage)

Tabelle E.1.1 Daten zur Berechnung des Stabilitätsverhältnisses

Zugegebene Natriumsulfatmenge [g]	Beginn der Aggregation [min.]	Konz. der Primärpartikel zu Aggregationsbeginn [1/m ³] * 10 ²¹	Natriumkonzentration zu Aggregationsbeginn [mol/l]
0	22,00	2,47	0,39
30	16,67	1,93	0,44
60	9,37	1,19	0,48
80	7,57	1,01	0,53
120	3,47	0,59	0,63
150	2,42	0,48	0,73

E.2 Ergänzungen zur Modellierung der Aggregatstruktur

E.2.1 Fraktale Aggregate

E.2.1.1 Programmschema des Simulationsprogramms zur Erzeugung von fraktalen Aggregaten (Monte-Carlo Simulation)

Nach dem Start des Programms müssen zunächst vom Nutzer die Simulationsparameter festgelegt werden. Entsprechend den Fällen 1 bis 6 wird zunächst der Aggregationsmechanismus ausgewählt und anschließend die Abbruchsbedingung. Wird die Aggregatgröße gewählt, so muss in einem nachfolgenden Menü eingegeben werden, bis zu welcher maximalen Größe (Anzahl der Primärpartikel pro Cluster) Simulationsrechnungen durchgeführt werden. Bei der Auswahl von „Aggregatzahl“ finden Berechnungen statt, bis eine bestimmte Partikelanzahl erreicht wurde.

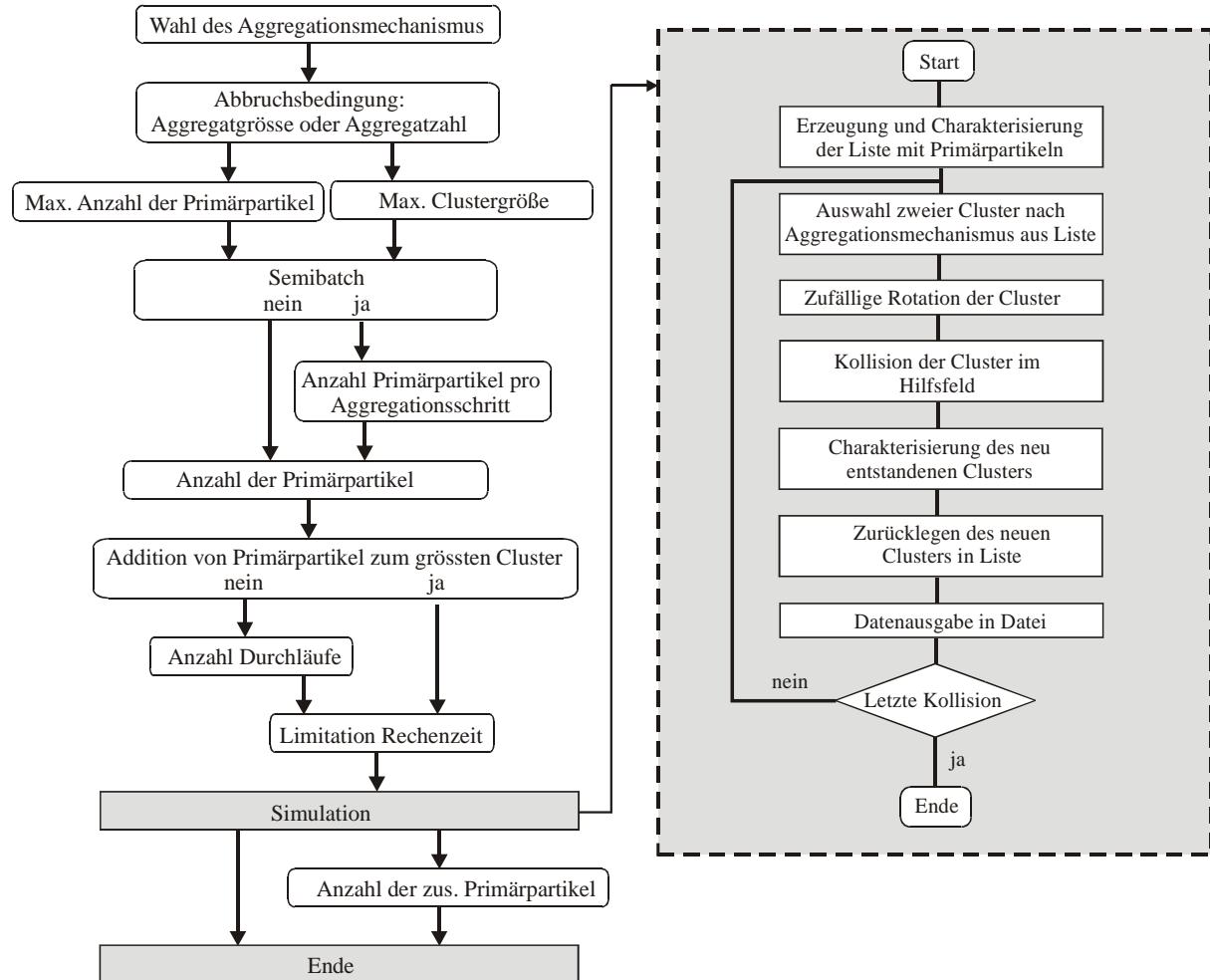


Bild E.2.1 Flußdiagramm des verwendeten Simulationsprogramms zur Erzeugung fraktaler Aggregate; die Programmerstellung erfolgte in der Programmiersprache Microsoft Visual C++[©]

Nach der Festlegung der Abbruchkriterien besteht die Möglichkeit, einen Semibatch Prozess zu simulieren, bei dem pro Aggregationsvorgang eine bestimmte Anzahl an Primärpartikeln neu hinzugegeben wird. In einem nachfolgenden Schritt kann bestimmt werden, ob der größte Cluster nach Simulationsende mit zusätzlichen Primärpartikeln kollidieren soll. Ist dies nicht der Fall, kann die Anzahl der Simulationsläufe festgelegt werden, d.h. es wird eine bestimmte Anzahl an Wiederholungen mit denselben Parametereinstellungen durchgeführt. Weiterhin besteht die Möglichkeit die Rechenzeit zu limitieren. Nach der Durchführung der Simulation kann entsprechend je nach Auswahl eingegeben werden, wie viele Primärpartikel noch mit dem größten Aggregat kollidieren sollen.

Ausgehend von den eingestellten Simulationsparametern wird nach dem Start der Simulationsrechnung zunächst eine Liste mit den Primärpartikeln angelegt. Die Zahl der Listenplätze entspricht dabei der eingegebenen Anzahl an Partikeln. Auf der Basis des gewählten Aggregationsmechanismus werden zwei Partikel aus der Liste ausgewählt und in einem Hilfsgitter positioniert. Das Hilfsgitter ist gerade so groß, dass die beiden Aggregate in ihrer ungünstigsten Orientierung noch hineinpassen. Vor der eigentlichen Kollision werden beide Aggregate

um zufällig ermittelte Werte für die beiden Raumwinkel gedreht. Nachdem ein Partikel zufällig als Zentralpartikel festgelegt wurde, wird nun das andere Partikel geradlinig unter einer zufällig ermittelten Richtung auf das andere Partikel zugeführt (Bild E.2.2).

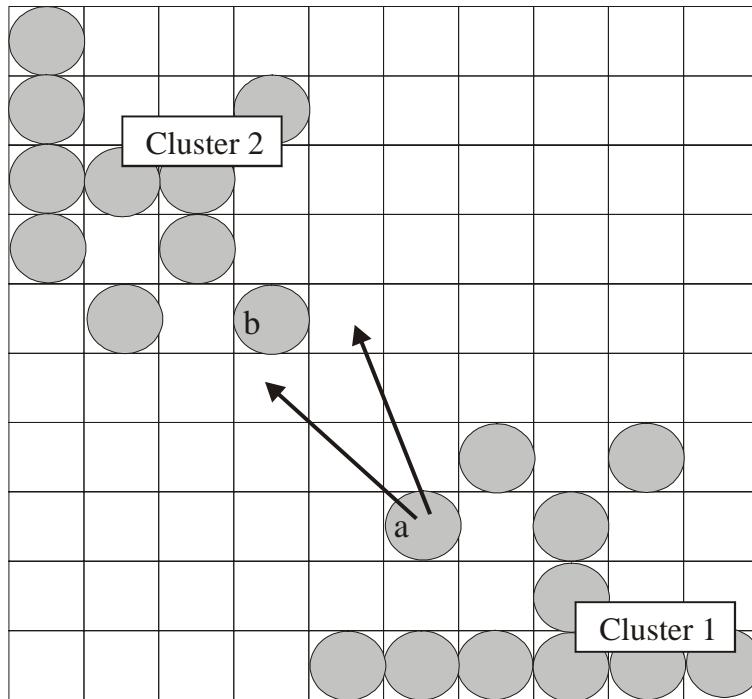


Bild E.2.2 Schematische Darstellung der Kollision zweier Aggregate in einem Hilfsfeld mit zwei möglichen Trajektorien des Clusters 1; bei der Berührung der Primärpartikel a und b zum Beispiel ist die Kollision erfolgreich gewesen

Berühren sich zwei benachbarte belegte Gitterplätze (zum Beispiel die Primärpartikel a und b in obiger Abbildung), so ist die Kollision erfolgreich und der neue Cluster wird aus dem Gitter herausgeschnitten, so dass er förmlich gerade in das neue Gitter hineinpasst. Anschließend wird der so gebildete Cluster in die Liste zurückgelegt, wobei die Anzahl der Listenplätze um eins reduziert wird. Nach der Ausgabe der Daten in eine Datei beginnt der beschriebene Vorgang erneut, bis das eingegebene Abbruchkriterium erreicht wurde.

E.2.1.2 Berechnung des Trägheitsdurchmessers

Der Trägheitsdurchmesser ist definiert als (IUPAC, 1997):

$$(x_i^{(g)})^2 = \frac{1}{(i+1)} \sum_{m=0}^i \langle (\vec{r}_m - \vec{r}_g)^2 \rangle \quad E.2.1$$

$$\vec{r}_g = \frac{1}{i+1} \sum_{m=0}^i \vec{r}_m \quad E.2.2$$

Hier ist \vec{r}_m der Positionsvektor des Massenpunktes m und \vec{r}_g der Positionsvektor des Schwerpunktes. Die nachfolgenden Umformungen sind aus (BRIELS, 1998) entnommen.

$$(x_i^{(g)})^2 = \frac{1}{(i+1)} \sum_{m=0}^i \langle r_m^2 - 2 \cdot \vec{r}_m \cdot \vec{r}_g - r_g^2 \rangle \quad E.2.3$$

$$(x_i^{(g)})^2 = \frac{1}{(i+1)} \sum_{m=0}^i \langle r_m^2 \rangle - \frac{1}{(i+1)^2} \sum_{m=0}^i \sum_{n=0}^i \langle \vec{r}_m \cdot \vec{r}_n \rangle \quad E.2.4$$

$$(x_i^{(g)})^2 = \frac{1}{(i+1)^2} \sum_{m=0}^i \sum_{n=0}^i \langle r_m^2 - \vec{r}_m \cdot \vec{r}_n \rangle \quad E.2.5$$

$$(x_i^{(g)})^2 = \frac{1}{(i+1)^2} \sum_{m=0}^{i-1} \sum_{n=m+1}^i \langle (\vec{r}_n - \vec{r}_m)^2 \rangle \quad E.2.6$$

E.2.1.3 Berechnung des hydrodynamischen Durchmessers fraktaler Aggregate

Der hydrodynamische Durchmesser wurde nach einem Modell von VEERAPANENI (1996) berechnet, welches etwas modifiziert wurde. Ziel dieser Berechnungen ist die Bestimmung des Faktors Ω , der das Verhältnis aus hydrodynamischen Durchmesser eines fraktalen Aggregates zu dem Durchmesser einer Kugel mit dem Kollisionsdurchmesser des Aggregates ist. Das verwendete Modell basiert auf der Beschreibung der Flüssigkeitsströmung durch die Kontinuitätsgleichungen außerhalb des Aggregates und durch die Brinkman-Gleichung innerhalb eines porösen Clusters. Aus der Lösung dieser Gleichungen kann die Reibungskraft eines Aggregates in einer Strömung berechnet werden, aus der sich dann der Faktor Ω ergibt.

Da die Permeabilität des Aggregates nicht konstant ist, sondern sich radial verändert, wird das Aggregat wie auch bei der Bestimmung der Partikelkorrelationsfunktion in einzelne Schalen konstanter Permeabilität eingeteilt. VEERAPANENI (1996) verwendet für die Permeabilität ein Modell nach Happel. Bei diesem Modell wird davon ausgegangen, dass die einzelnen Primärpartikel von einer Fluidschicht umgeben sind, dessen Dicke so groß ist, dass sich die Porosität des Mediums ergibt. Die Beschreibung der Strömung um die Partikel erfolgt dann unter Lösung der Gleichungen für schleichende Strömung mit der Haftbedingung an der Partikeloberfläche, der Bedingung, dass die Tangentialspannung an der äußeren Fläche Null ist und dass die Oberflächenströmung gleich der erzwungenen Strömung auf das Medium ist. Somit ergibt sich dann folgende Gleichung für die Permeabilität in der Schale mit der Nummer i :

$$K_{is} = \frac{2 \cdot x_p^2}{9 \cdot \gamma_{is}^3} \cdot \left(3 - \frac{9 \cdot \gamma_{is}}{2} + \frac{9 \cdot \gamma_{is}^5}{2} - 3 \cdot \gamma_{is}^6 \right) \cdot \frac{1}{3 + 2 \cdot \gamma_{is}^5} \quad E.2.7$$

mit der Abkürzung $\gamma_{is} = \rho^{1/3}$. Die Dichte ρ wird aus der Partikelkorrelationsfunktion berechnet, wobei die Dichte des Feststoffes willkürlich zu eins gesetzt wird. Damit lässt sich dann die volumengemittelte Permeabilität des Aggregates aus

$$K_{homog.} = \frac{\sum_{is}^{i_{smax}} K_{is} \cdot V_{is}}{\frac{\pi}{6} (x_i^{(c)})^3} \quad E.2.8$$

berechnen. V_{is} ist das Volumen der Schale i_s und $x_i^{(c)}$ der Kollisionsdurchmesser des Aggregates. Mithilfe dieser Gleichungen gibt VEERAPANENI (1996) folgende analytische Ausdrücke zur Abschätzung des Faktors Ω an:

$$\Omega = \frac{2 \cdot B'}{3 \cdot f} \quad \text{E.2.9}$$

$$e = \frac{x_p}{\sqrt{K_{\text{homog.}}}} \quad \text{E.2.9a}$$

$$f = \frac{x^{(c)}}{\sqrt{K_{\text{homog.}}}} \quad \text{E.2.9b}$$

$$B' = \frac{B_0}{2 \cdot (e \cdot \sinh f - \cosh e) \cdot J} \quad \text{E.2.9c}$$

$$B_0 = 3 \cdot (e^4 + 2 \cdot e \cdot f^3 + 3 \cdot e^2) \cosh e + 9 \cdot e^2 (\cosh f - f \cdot \sinh f - e \cdot \sinh e) \quad \text{E.2.9d}$$

$$\begin{aligned} &+ 3 \cdot \cosh \Delta \cdot [(e^3 + 2 \cdot f^3 + 3 \cdot e) \cdot (e \cdot f \cdot \sinh f - e \cdot \cosh f - f \cdot \cosh e) \\ &+ 3 \cdot e^2 \cdot f \cdot \sinh e] + 3 \cdot \sinh \Delta \cdot [(e^3 + 2 \cdot f^3 + 3 \cdot e) \cdot \cosh e + 3 \cdot e^2 \cdot (e \cdot f \cdot \sinh f \\ &- e \cdot \cosh f - \sinh e)] \end{aligned} \quad \text{E.2.9e}$$

$$J = -6 \cdot e + (3 \cdot e + 3 \cdot f + e^3 + 2 \cdot f^3) \cdot \cosh \Delta + 3 \cdot (e^2 - 1) \cdot \sinh \Delta \quad \text{E.2.9f}$$

$$\Delta = f - e \quad \text{E.2.9g}$$

Die Abweichung von der exakten numerischen Lösung bei der Verwendung dieser Gleichungen sind gering. VEERAPANENI (1996) geht bei der Beschreibung davon aus, dass die Aggregate über den gesamten Bereich fraktal sind, was nicht ganz richtig ist. Prinzipiell besteht ein poröser Cluster aus einem Kernbereich, der hier mit einem Primärpartikel identifiziert wird, einem selbstähnlichen Bereich und einem Übergangsbereich (cut-off). Während für den Kernbereich Ω eins ist, so wurden für den Übergangsbereich und den selbstähnlichen Bereich separat die Faktoren Ω_{aussen} und Ω_{innen} berechnet. Durch Anpassung der Partikelkorrelationsfunktion an eine Potenzfunktion mit dem Exponenten $d_f^{(h)}$ wurde dazu zunächst der Radius gesucht bei dem der selbstähnliche Bereich in den Übergangsbereich übergeht. Für diesen $x_{\text{max},i}$ wurde dann der Faktor Ω_{innen} berechnet. Für den Bereich $x_i^{(c)} - x_{\text{max},i}$ wurde entsprechend der Faktor Ω_{aussen} ermittelt. Der hydrodynamische Durchmesser ergibt sich dann aus:

$$x_i^{(h)} = \Omega_{\text{innen}} \cdot x_{\text{max},i} + \Omega_{\text{aussen}} \cdot (x_i^{(c)} - x_{\text{max},i}) \quad \text{E.2.10}$$

Ein Vergleich mit Daten von WILTZIUS (1987) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung.

E.2.1.4 Reorganisation

E.2.1.4.1 Simulation mit der Programmiersprache C++

Die über die Monte Carlo Simulation erzeugten Aggregate können mit einem zusätzlich erstellten Programm nach bestimmten Vorgaben verdichtet werden. Exemplarisch ist in Bild E.2.3 das Flussschema des Simulationsprogramms für die Verdichtung nach einem Arrhenius-Ansatz dargestellt. Nach der Auswahl der einzulesenden Dateien, die jeweils die Koordinaten

der zu verdichtenden Aggregate enthalten, müssen die Zeitpunkte festgelegt werden, an denen die Informationen über den Verdichtungsschritt in eine Datei geschrieben werden sollen.

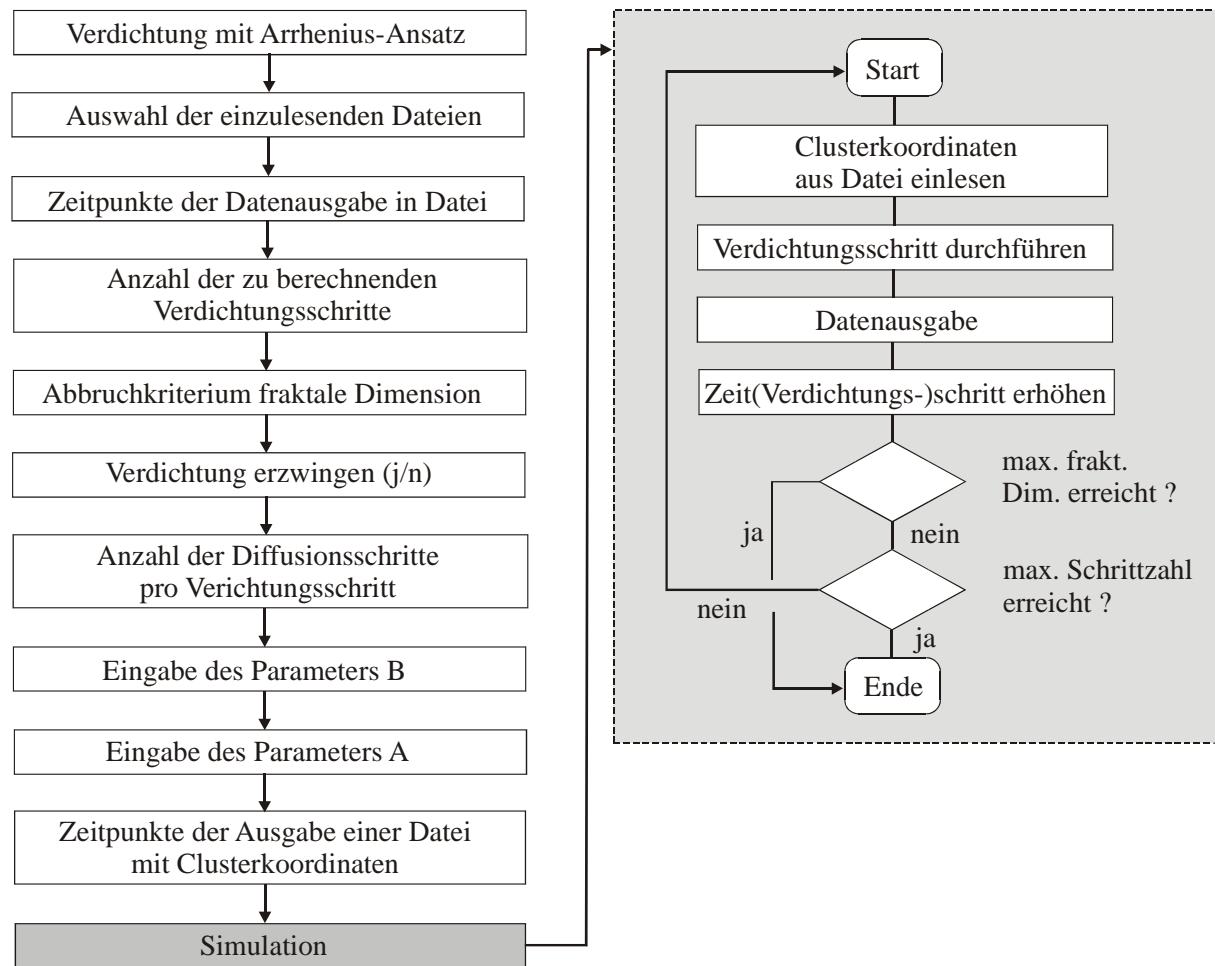


Bild E.2.3 Flussdiagramm des Simulationsprogramms für die Verdichtung am Beispiel der Verdichtung mit dem Arrhenius-Ansatz

Anschließend muss die Anzahl der durchzuführenden Verdichtungsschritte eingegeben werden. Die Verdichtung kann aber auch solange durchgeführt werden, bis der Wert für eine vorgegebene fraktale Dimension erreicht worden ist. Nachfolgend muss festgelegt werden, ob die Verdichtung erzwungen werden soll, d.h. ob die ausgewählten Primärpartikel bevorzugt in Richtung Schwerpunkt wandern sollen. Nach der Eingabe der Diffusionsschritte pro Verdichtungsschritt können die Arrheniusparameter A und B bestimmt werden. Vor dem eigentlichen Beginn der Simulation kann der Nutzer die Zeitpunkte auswählen, an denen die Koordinaten des zu verdichtenden Clusters in eine Datei ausgelesen werden sollen.

E.2.1.4.2 Ergänzungen zu den Simulationsergebnissen

a) Einfluss der Simulationsparameter auf die Morphologie der Aggregate

Dargestellt sind jeweils Strukturen zu ausgewählten Zeitpunkten der Verdichtung sowie die zugehörigen Kontaktstellenverteilungen mit den entsprechenden Verläufen der Medianwerte und der Standardabweichungen.

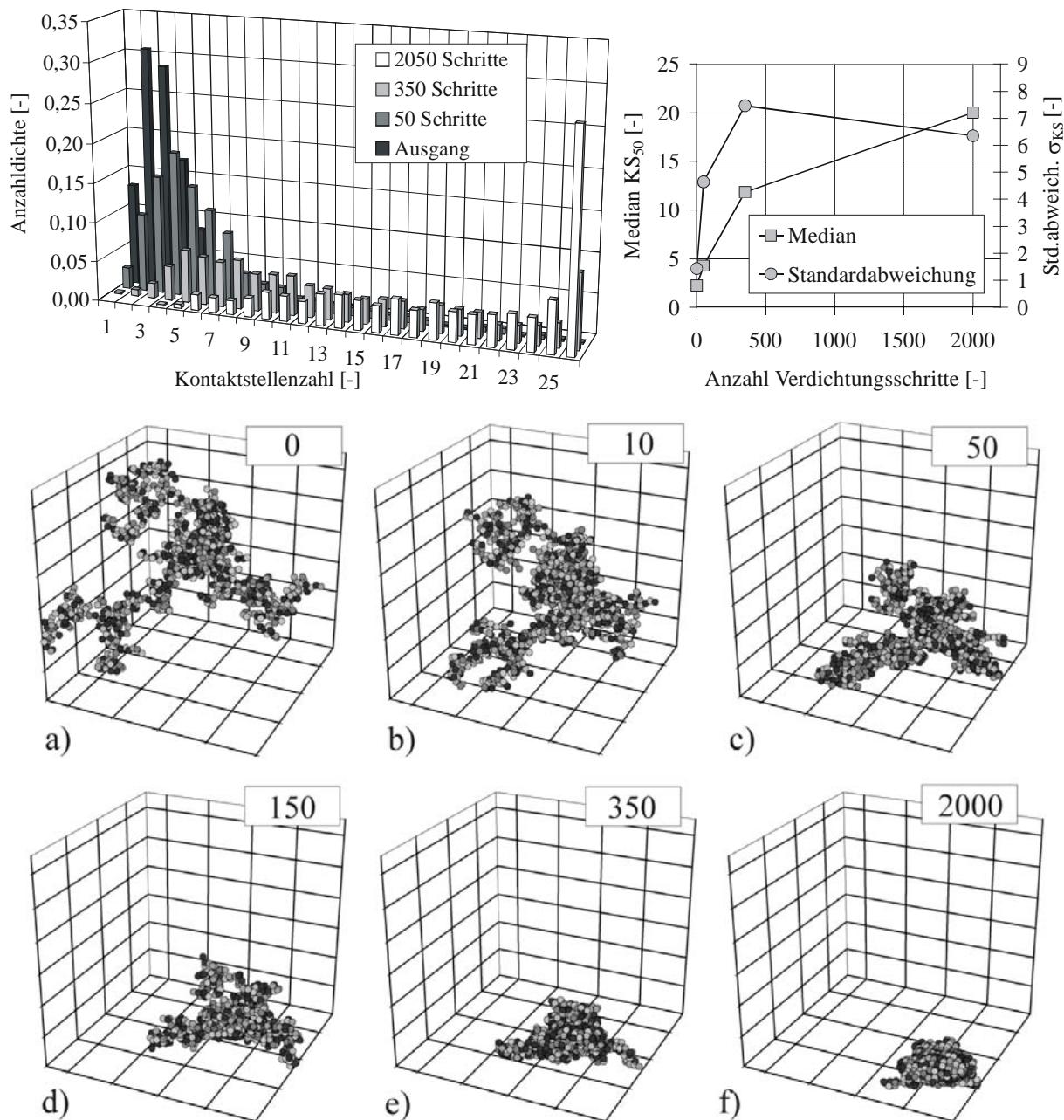
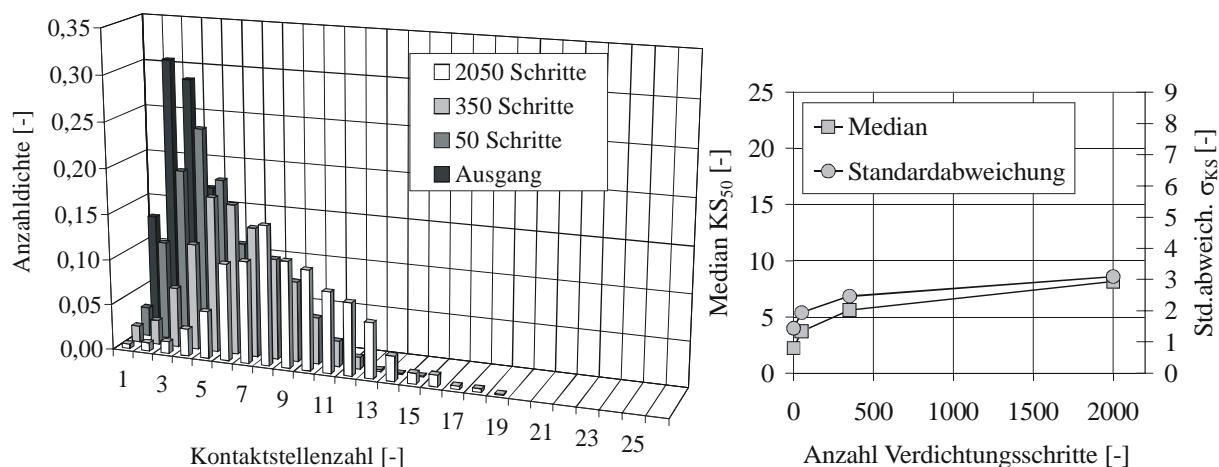


Bild E.2.4 Simulationsergebnisse für erzwungene Verdichtung mit 10 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt ($A = 0,1$ und $B = 1$)



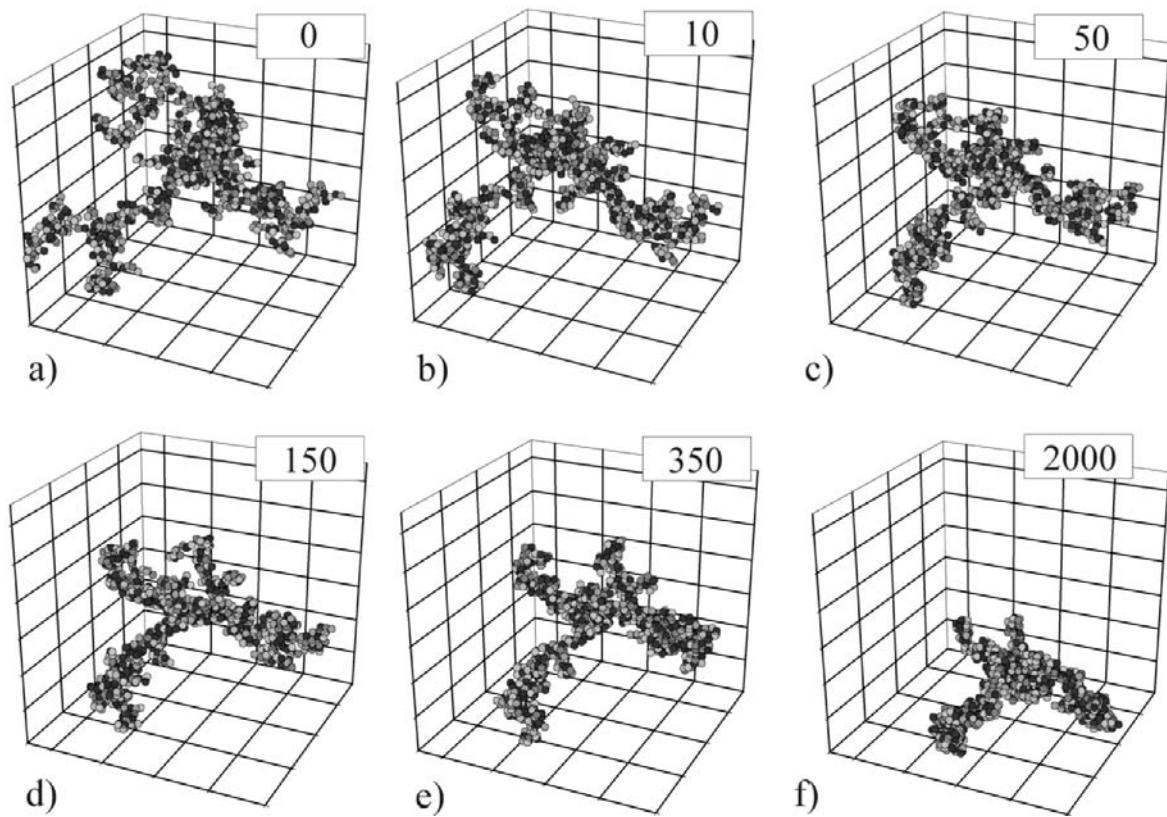
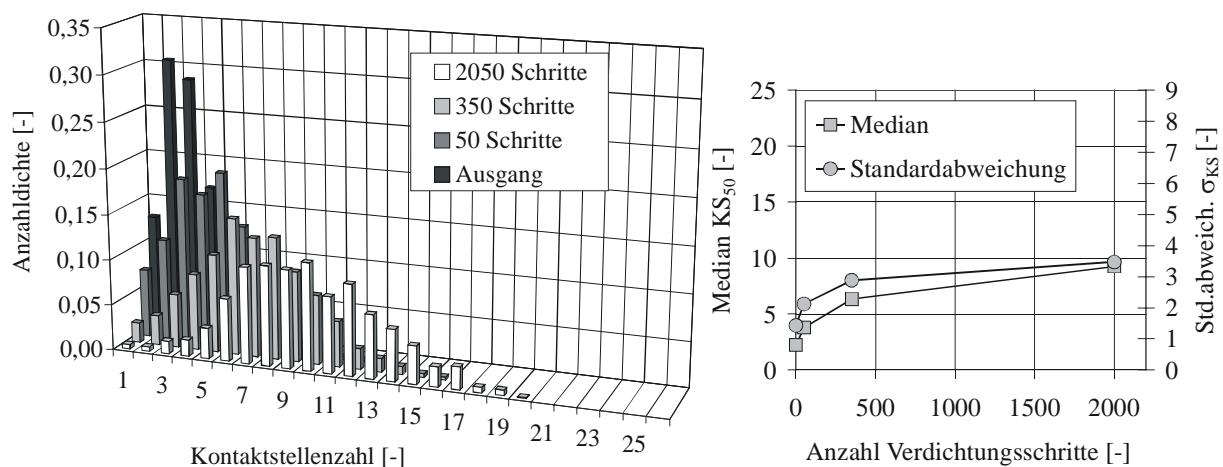


Bild E.2.5 Simulationsergebnisse für erzwungene Verdichtung mit 1 Diffusionsschritt pro Verdichtungsschritt ($A = 0,1$ und $B = 1$)



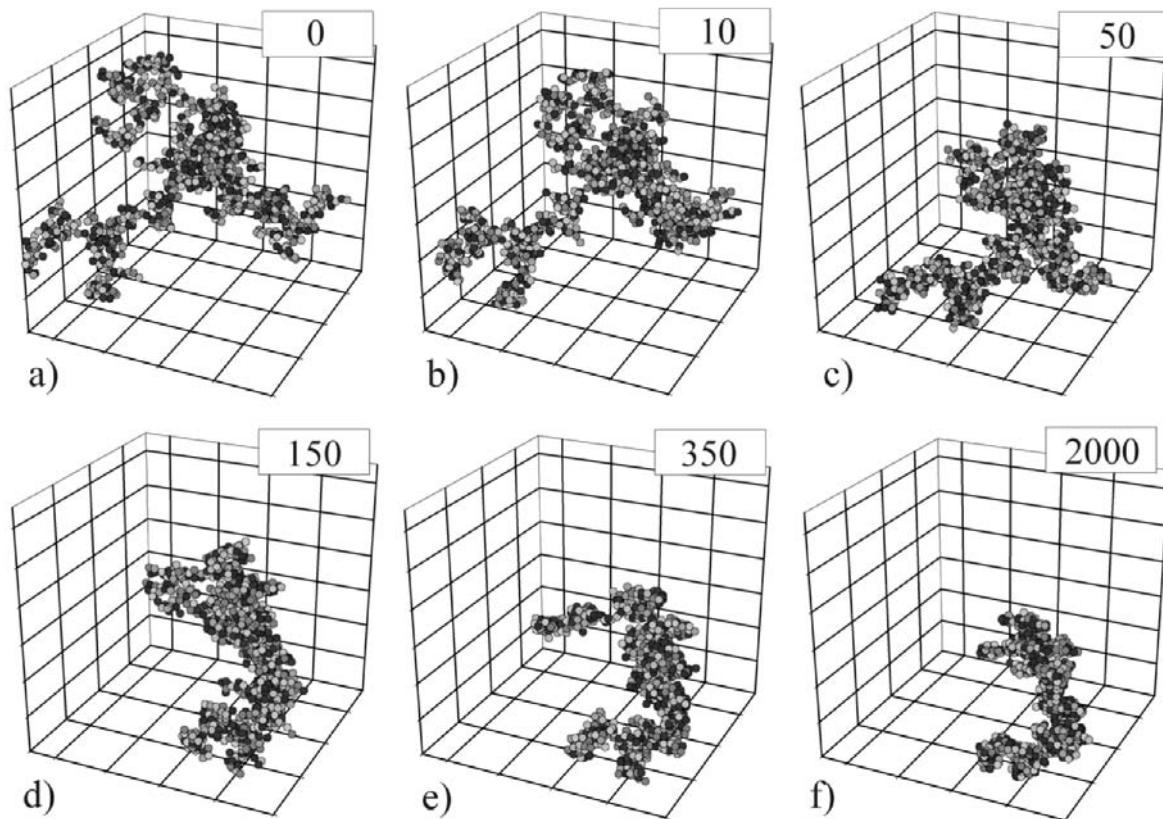
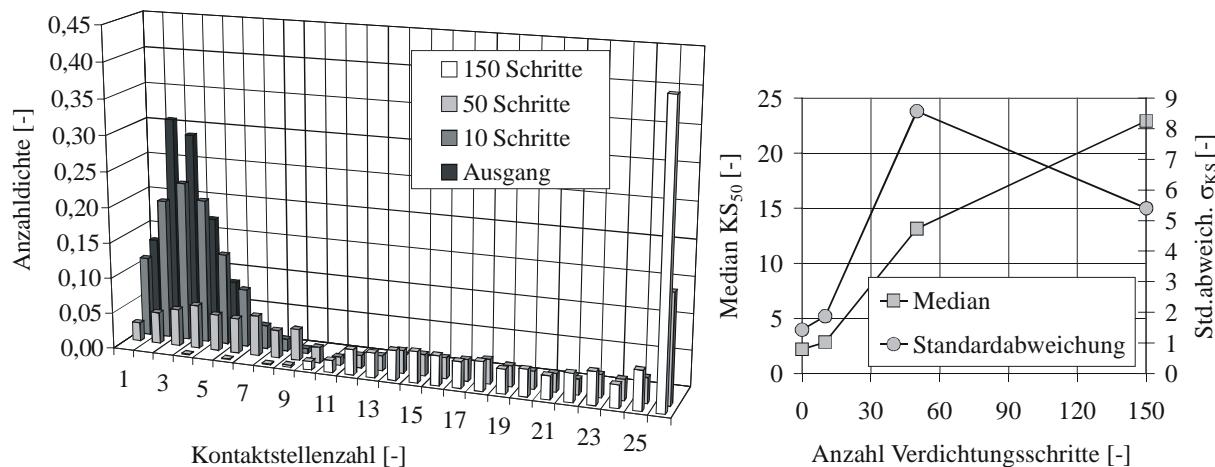


Bild E.2.6 Simulationsergebnisse für nicht erzwungene Verdichtung mit 5Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt ($A = 0,1$ und $B = 1$)



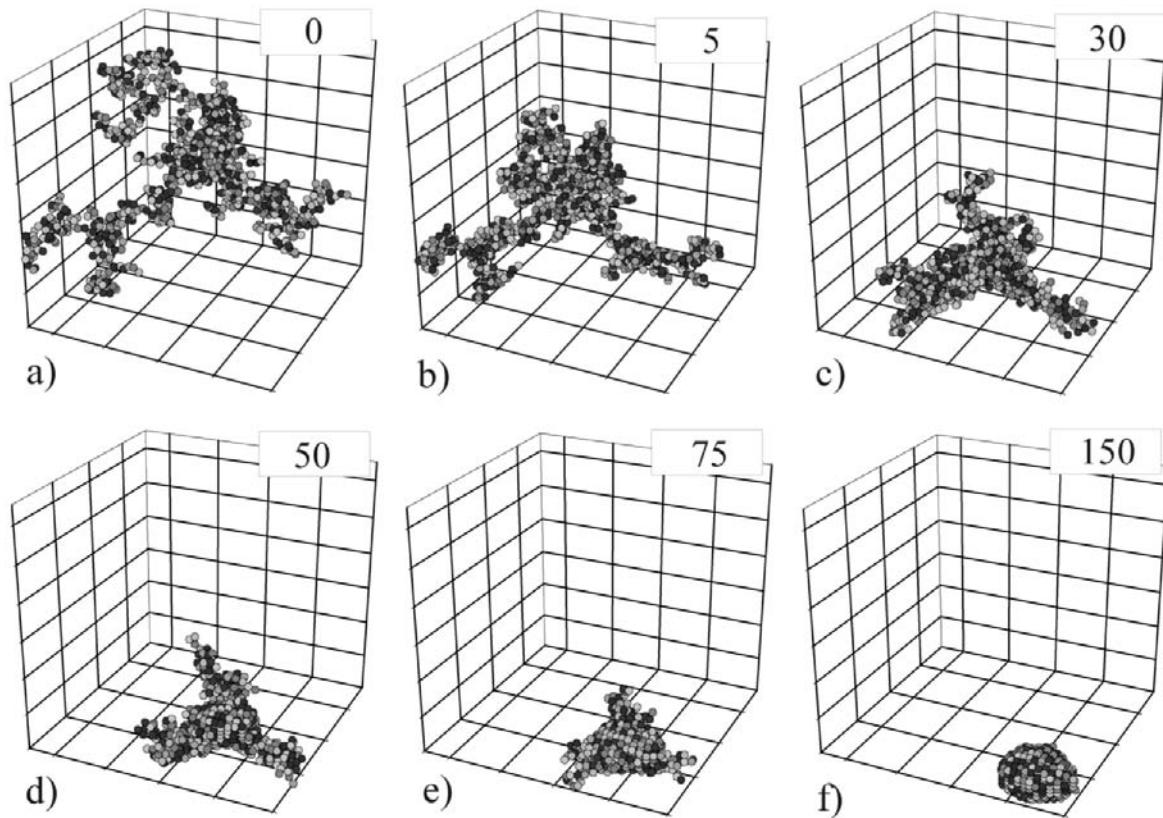


Bild E.2.7 Simulationsergebnisse für erzwungene Verdichtung mit 5 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt ($A = 0,1$ und $B = 0,1$)

b) Einfluss einer Diffusionsschrittverteilung

In der Realität ist die Anzahl der Diffusionsschritte nicht fixiert sondern statistisch um einen Mittelwert $N_{\max,50}^{(D)}$ verteilt. Diese Verteilung kann zum Beispiel durch eine logarithmische Gauss-Funktion beschrieben werden:

$$P^{(D)} = \frac{1}{N_{\max}^{(D)}} \cdot \frac{1}{\ln \sigma^{(D)}} \cdot \exp\left(-0,5 \cdot \frac{\ln^2 N_{\max,50}^{(D)}}{\ln^2 \sigma^{(D)}}\right) \quad \text{E.2.11}$$

$P(D)$ ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine bestimmte Anzahl an maximal möglichen Diffusionsschritten auftritt. Grafisch ist die obige Gleichung in Bild E.2.8 dargestellt für $N_{\max,50}^{(D)} = 5$ und $\sigma^{(D)} = 1,7$.

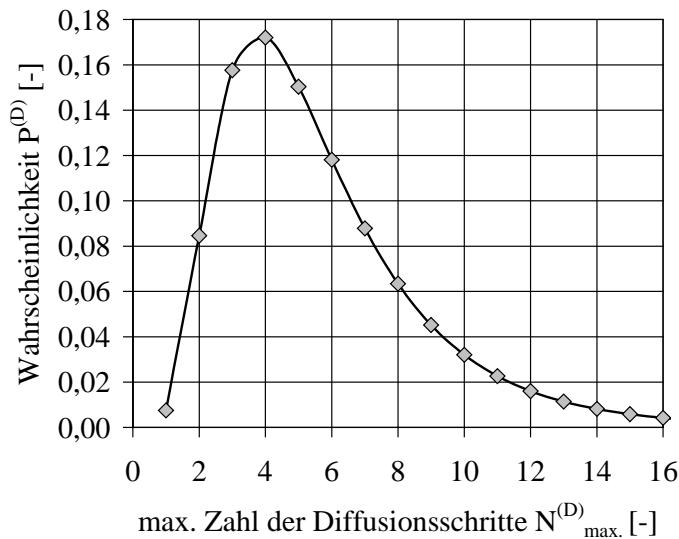


Bild E.2.8 Wahrscheinlichkeit als Funktion der maximalen Anzahl der Diffusionsschritte

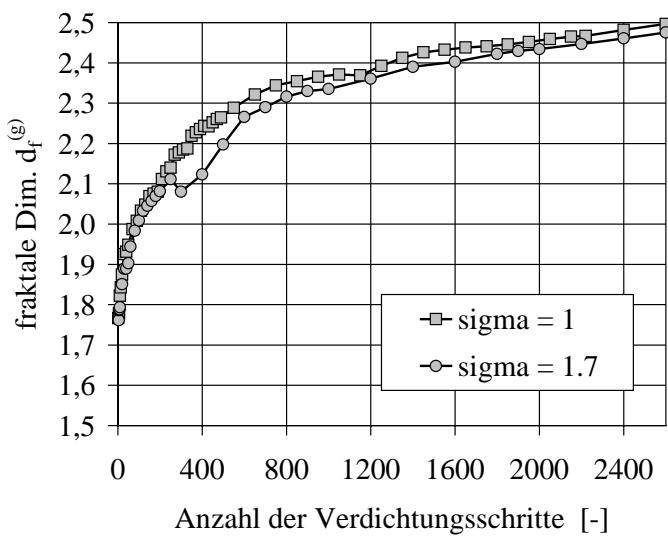


Bild E.2.9 Einfluss der Standardabweichung auf das Simulationsergebnis ($N_{\max,50}^{(D)} = 5$, $A = 0,1$, erzwungene Verdichtung, $B = 1$).

In der unteren Abbildung ist der Verlauf der fraktalen Dimension für eine konstante Anzahl ($\sigma = 1$) an maximal möglichen Diffusionsschritten dargestellt und für eine Standardabweichung von 1,7. Wie den Kurvenverläufen zu entnehmen ist, zeigt sich im allgemeinen kein Einfluss auf das Simulationsergebnis.

c) Reproduzierbarkeit der Simulationsdurchläufe

Da es sich um Simulationsrechnungen handelt, die auf statistischen Verfahren basieren, soll anhand einiger Beispiele gezeigt werden, inwieweit einzelne Simulationsdurchläufe mit den gleichen Parametereinstellungen voneinander abweichen.

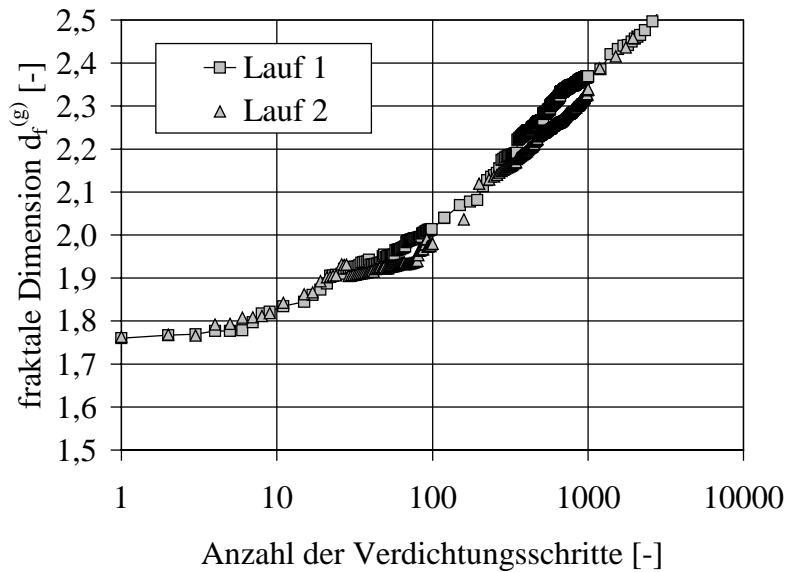


Bild E.2.10 Simulationsdurchläufe für die erzwungene Verdichtung mit 5 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt ($A = 0,1$ und $B = 1$)

Die folgende Abbildung beweist, dass A ein Skalierungsfaktor für die Zeitachse darstellt. Gezeigt sind die Simulationsläufe für $A = 0,1$ und $A = 0,01$ mit einer um den Faktor 10 gestauchten x-Achse.

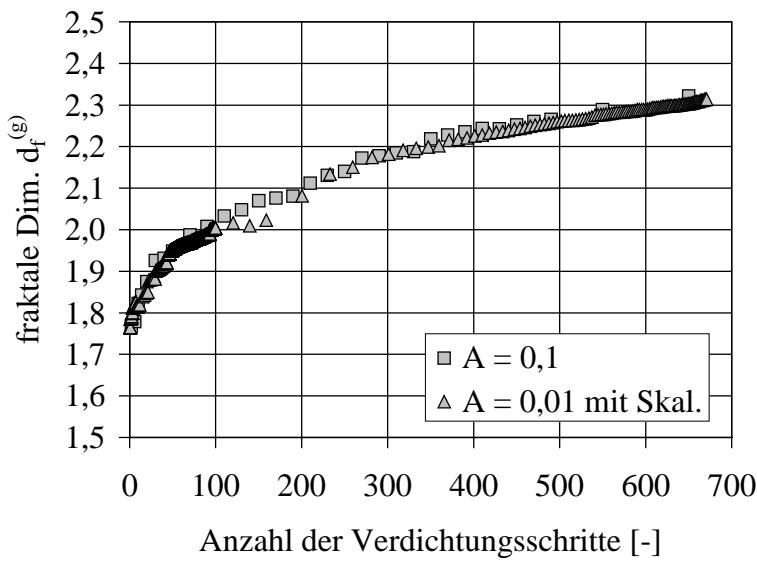


Bild E.2.11 Simulationsdurchläufe für die erzwungene Verdichtung mit 5 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt ($B = 1$); für $A = 0,01$ wurde die x-Achse um den Faktor 10 gestaucht

Gleichzeitig illustriert das Diagramm auch die Reproduzierbarkeit der Simulationsdurchläufe bei gleichem Ausgangscluster.

Für die nicht erzwungene Verdichtung können sich einige Abweichungen bei der Wiederholung eines Simulationsdurchlaufs ergeben (Bild E.2.12).

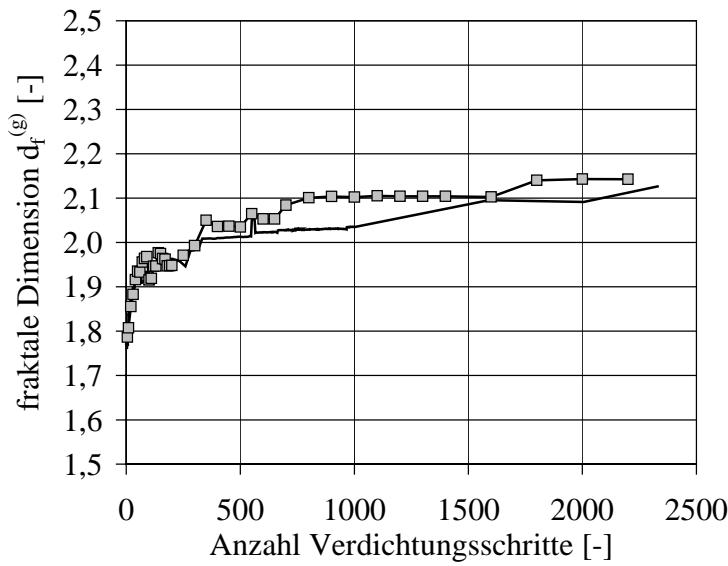


Bild E.2.12 Simulationsdurchläufe für die nicht erzwungene Verdichtung mit 5 Diffusionsschritten pro Verdichtungsschritt ($B = 1, A = 0,1$)

Die Streuung der Werte ist deutlich höher als bei der erzwungenen Verdichtung. Im Mittelwert liegen die Kurven jedoch sehr nahe zusammen.

Institut für Thermische Verfahrenstechnik
Universität Karlsruhe (TH)

ISBN 3-86644-024-3

www.uvka.de