

Einfluss der Salzkonzentration auf das rheologische Verhalten wässriger anorganischer Suspensionen bei der Filtration

Mark Hieke* und Hermann Nirschl

Eine Flockung der Suspension durch unterschiedliche Salzkonzentrationen wirkt sich auch auf die sich bildenden Haufwerke aus. Zur Charakterisierung der Haufwerke dienen Feststoffgehalt, Durchströmungswiderstand und die Fließsorte. Die Fließsorte sind für die Filtration insofern wichtig, als dass sie eine Aussage über die Transporteigenschaften ermöglichen. Der zunächst erstaunliche Verlauf der Fließsorte konnte durch eine Abschätzung der Partikelwechselwirkungen qualitativ eingeordnet werden.

Schlagwörter: Filtration, Fließsorte, Physiko-Chemie

Eingegangen: 20. Juli 2007; *akzeptiert:* 10. August 2007

1 Problemstellung

Ein Fest/Flüssig-Trennschritt ist ein wesentlicher Schritt in der Herstellung und Aufarbeitung von Partikelsystemen in einer fluiden Phase. Das Verständnis der bei der Filtration ablaufenden Vorgänge ermöglicht eine gezielte Beeinflussung der Parameter, um bessere Produkteigenschaften zu erhalten. Die Filtrationseigenschaften werden in besonderem Maße durch Wechselwirkungen zwischen den Partikeln bestimmt. Der während der Filtration steigende Feststoffgehalt bewirkt eine Annäherung der Partikel und damit eine Zunahme der Bedeutung der Partikel-Partikel Wechselwirkung. Die Gesamtwechselwirkung zwischen Partikeln setzt sich nach der DLVO-Theorie aus mechanischen und elektrostatischen Wechselwirkungen zusammen. Eine Veränderung der Wechselwirkungen bedingt sowohl eine Veränderung der Filtrationseigenschaften als auch geänderte rheologische Eigenschaften. Dies spielt in der Praxis insbesondere bei kontinuierlichen Prozessen eine Rolle, bei denen es neben dem Transport zu und innerhalb der Filtrationseinheit auch auf die Austragsmöglichkeit ankommt.

Eine Veränderung der Gesamtwechselwirkung kann über eine Veränderung der elektrostatischen Wechselwirkung erfolgen. Das Zetapotenzial ist eine messtechnisch gut zugängliche Größe zur Beschreibung der elektrostatischen Wechselwirkung [1]. Eine Möglichkeit das Zetapotenzial in einem weiten Bereich zu verändern besteht darin, den pH-Wert gezielt einzustellen. Nicht jedes Produkt kann

jedoch beliebigen pH-Werten ausgesetzt werden. Neben einem eventuell möglichen Lösungsvorgang des Stoffes kann es zu unerwünschten chemischen Reaktionen an der Oberfläche der Partikel kommen. Eine weitere Möglichkeit die Wechselwirkungen zu beeinflussen, besteht in der Einstellung der Salzkonzentration. Die Verwendung von Salzen als Flockungsmittel ist hinreichend bekannt, wobei in dieser Arbeit besonders auf das Kompressionsverhalten und die Bestimmung von Fließsorten eingegangen werden soll [2, 3]. Das Kompressionsverhalten lässt Rückschlüsse auf das Filtrationsverhalten zu, wohingegen die Fließsorte eine Aussage über das Austrags- und Transportverhalten ermöglichen.

Die Untersuchungen wurden an Titandioxid durchgeführt. Neben der Verwendung als Weißpigment ist es auch bei der Herstellung von Kosmetika (Aufheller, physikalischer Sonnenschutz) weit verbreitet. Die für diese Anwendungen erwünschten kleinen Partikelgrößen führen bei der Filtration zu vergleichsweise starker Kompressibilität und hohen Haufwerkswiderständen. Daraus resultieren lange Filtrationszeiten, auch bei großen anliegenden Druckdifferenzen.

Der Einfluss eines ein- und eines zweiwertigen Salzes auf die Haufwerkeigenschaften war Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Eine Salzzugabe zu der Suspension bewirkt einen ähnlichen Effekt wie eine Änderung des pH-Wertes. Die rheologische Charakterisierung des Systems beschränkt sich auf die Bestimmung von Fließsorten (Fließgrenzen mit überlagerter Normalspannung), die in einer modi-

Nicht jedes Produkt kann beliebigen pH-Werten ausgesetzt werden. Neben einem eventuell möglichen Lösungsvorgang des Stoffes kann es zu unerwünschten chemischen Reaktionen an der Oberfläche der Partikel kommen.

fizierten Jenike-Scherzelle erfolgte. Durch die filtrierende Ausführung der Scherzelle ist eine Untersuchung an gesättigten Haufwerken möglich.

2 Messprinzip und Versuchsaufbau

Materialien

Bei dem untersuchten Feststoff handelt es sich um Titandioxid der Firma Sachtleben Chemie, das in der Modifikation Rutil vorliegt. Die Ermittlung des Verlaufes des Zetapotenzials in Abhängigkeit des pH-Wertes einer salzfreien Suspension sowie der Partikelgrößenverteilung erfolgte mit einem AcoustoSizer IIs. Die mittlere Partikelgröße beträgt $x_{50,3} = 0,4 \mu\text{m}$. Der isoelektrische Punkt (IEP) liegt bei pH 7,4 und bei pH 4 beträgt das Zetapotenzial 54 mV.

Das einwertige Natriumchlorid und das zweiwertige Calciumchlorid Dihydrat wurden von der Firma Merck bezogen.

Probenpräparation

Die Herstellung der Suspensionen für die Filtrationsexperimente erfolgte mit Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration. Die Ausgangsvolumenkonzentration ist auf etwa 20 % festgelegt. Der pH-Wert der Suspension wurde mit 1 M Salzsäure auf einen Wert von 4 eingestellt. Bei diesem pH-Wert geht das Zetapotenzial in einen Plateaubereich über und eine Destabilisierung bzw. Flockung durch Salzzugabe hat die größtmögliche Wirkung. An ein 10-minütiges Rühren der Suspension mit einem Dissolver schlossen sich weitere 10 min Dispergieren in einem UltraTurax an. Während der Dispergierung eingebrachte Luft wird durch Entgasen bei 125 mbar entfernt. In einer 24-h-Ruhephase können sich Lösungs- und Sorptionsgleichgewichte weitgehend einstellen und die Suspension erfährt während der Versuchszeit keine wesentlichen Änderungen in ihrer Physikochemie. Auch die Agglomeratstrukturen können sich während dieser Zeit ausbilden. Direkt vor Versuchsbeginn wurde der pH-Wert überprüft und gegebenenfalls nachgestellt.

Für die Untersuchungen mit der filtrierend ausgeführten Jenike-Scherzelle musste eine höher konzentrierte Ausgangssuspension hergestellt werden. Bei diesen Experimenten betrug die Volumenkonzentration zu Versuchsbeginn etwa 40 %. Ein Dispergieren mit dem UltraTurax ist bei den hohen Volumenkonzentrationen durch die Ausbildung einer Fließgrenze nicht mehr möglich. Bei diesen Versuchen beschränkte sich die Dispergierung auf 10 min rühren mit dem Dissolver. Die rest-

lichen Arbeitsschritte erfolgten wie bei den Filtrationsexperimenten.

Versuchsaufbau

Für die Filtrationsexperimente stand eine Kompressions- und Durchströmungsapparatur (CPF-Zelle) zur Verfügung. Eine genaue Anlagenbeschreibung kann [4] und [5] entnommen werden. In der Kompressionsphase des Versuchs wird die Suspension bzw. das gebildete Haufwerk durch einen Stempel mit Druck beaufschlagt. Durch das Anlegen unterschiedlich großer Druckdifferenzen besteht die Möglichkeit, mehrere Gleichgewichtszustände mit einem Suspensionsansatz sukzessiv zu ermitteln. An jede Kompressionsphase schließt sich eine Durchströmung des Haufwerkes an. Aus diesen Daten lässt sich die Permeabilität bei dem jeweils anliegenden Druck ermitteln.

Zur Bestimmung der Fließorte stand eine modifizierte Jenike-Scherzelle zur Verfügung. Durch den filtrierenden Aufbau der Scherzelle ist ein Filtratabfluss aus der eingebauten Zelle und somit die Bestimmung des Fließortes an gesättigten Haufwerken möglich. Auch in dieser Apparatur prägt ein Kolben die Normalspannungen auf. Bei einer vorgegebenen Normalspannung wird die Probe in einen gleichgewichtsnahen Zustand gebracht und dann angesichert. An das Ansichern schließt sich das Abscheren bei schrittweise reduzierten Normalspannungen an. Die Bestimmung der Fließorte in den Haufwerken erfolgte analog zur Bestimmung von Fließorten in Schüttgütern, wie sie beispielsweise in [6] beschrieben ist.

3 Ergebnisse

Durch die Salzzugabe wird die über den pH-Wert zunächst stabilisierte Suspension destabilisiert und eine Agglomeration der Partikel begünstigt. Neben dem bloßen Konzentrationseinfluss wurde auch der Einfluss der Ionenladung durch den Vergleich zweier Salze betrachtet. Der erwartete Zusammenhang zwischen Destabilisierung und höherer Porosität im Haufwerk konnte bestätigt werden. Bei der Darstellung der Ergebnisse ist zu beachten, dass die Suspensionen einen konstanten pH-Wert von 4 aufweisen, falls nichts anderes erwähnt ist.

In Abb. 1 ist der Einfluss der Salzkonzentration auf den Feststoffvolumenanteil des Haufwerkes zu erkennen. Dabei ist der Feststoffvolumenanteil über den Kompressionsdruck aufgetragen. Die untere gestrichelte Linie wurde für einen pH-Wert nahe dem isoelektri-

Durch die Salzzugabe wird die über den pH-Wert zunächst stabilisierte Suspension destabilisiert und eine Agglomeration der Partikel begünstigt.

schen Punkt (pH 7,4) ohne Salzzugabe ermittelt. Sie stellt durch die dort herrschende starke Agglomerationsneigung die lockerste Haufwerksstruktur dar. Die kompaktesten Haufwerke und damit verbunden die höchsten Feststoffkonzentrationen lieferte die über den pH-Wert stabilisierte Suspension ohne Salzzugabe. Suspensionen unterschiedlicher Salzkonzentrationen befinden sich erwartungsgemäß zwischen diesen beiden Extremwerten. Die Salzzugabe bewirkt also eine Destabilisierung der Suspension. Durch die steigende Agglomerationsneigung der Suspension werden Haufwerke mit geringerem Feststoffanteil gebildet.

Die halb gefüllten Symbole bezeichnen Kurven mit NaCl-Zugabe, die nicht gefüllten Symbole Kurven mit unterschiedlicher CaCl₂-Konzentration. Bereits die Einstellung einer 0,01 molalen Salzkonzentration bewirkt in beiden Fällen eine vergleichsweise starke Flockung. Um den Feststoffvolumenanteil des Haufwerkes um den gleichen Betrag weiter zu reduzieren, ist eine 25-fach höhere Salzkonzentration nötig. Eine weitere Erhöhung der Salzkonzentration um den Faktor 4 auf eine 1 molale Salzlösung verstärkt die Agglomerationsbildung zwar noch, der Anstieg ist jedoch unterproportional. Auch die schon vergleichsweise hohe Ionenkonzentration der 1 molalen Salzlösungen reicht nicht aus, um Wechselwirkungen zu erhalten, die mit denen am IEP vergleichbar sind.

Vergleicht man die beiden Salze direkt miteinander, so zeigt das zweiwertige Calciumion durchweg eine stärkere Flockungswirkung als das einwertige Natriumion bei konstanter Salzkonzentration. Dieser Effekt ist jedoch nicht so stark ausgeprägt, dass die Salzkonzentration für eine vergleichbare Flockungswirkung halbiert werden könnte.

Der Feststoffvolumenanteil eines Haufwerkes lässt sich also einerseits über den pH-Wert, andererseits über die Salzkonzentration beeinflussen. Dazu ist in Abb. 1 die grau hinterlegte Kurve dargestellt. Diese Kurve ist der Arbeit [7] entnommen und wurde für eine 0,01 molale NaCl-Konzentration bei einem pH-Wert von 5,4 ermittelt. Ein ähnlicher Flockungseffekt lässt sich durch eine 0,25 molale Salzkonzentration erreichen. Erhöhung der Salzkonzentration bewirkt demnach einen gleichen Effekt, wie eine pH-Wert Erhöhung von 4 auf 5,4. Dies entspricht einer Verringerung des Zeta-potenzials von 54 mV auf 28 mV.

In der CPF-Zelle schließt sich nach jedem Kompressionsschritt ein Durchströmungsversuch an. Durch das Durchströmen des Haufwerkes mit einer Salzlösung, wie sie auch zum Ansetzen der Suspension verwendet wurde,

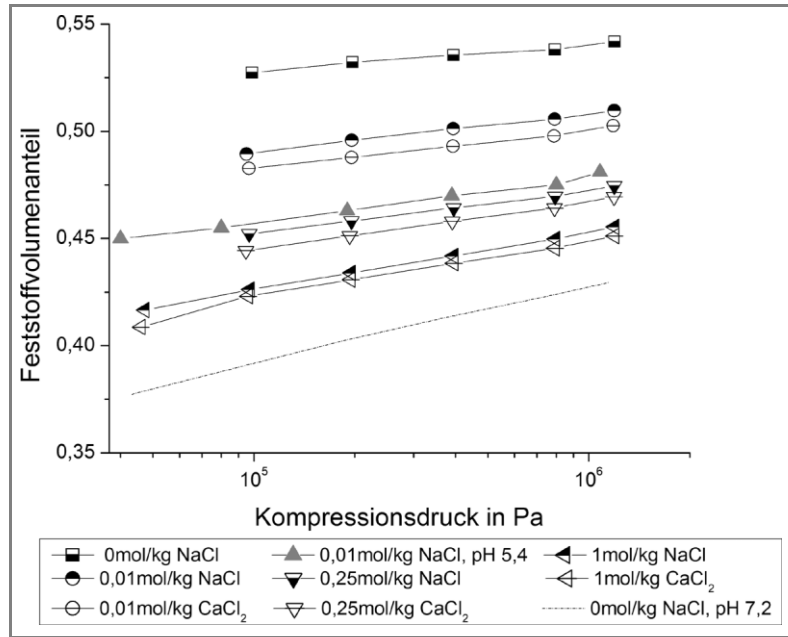


Abbildung 1. Einfluss der Salzkonzentration auf den Feststoffvolumenanteil des Haufwerkes in Abhängigkeit des Kompressionsdruckes.

lässt sich der Haufwerkswiderstand ermitteln. Die Auswertung der Versuche lässt grundsätzlich die gleichen Schlussfolgerungen zu, wie die Kompressionsversuche. Der spezifische Kuchenwiderstand ist in Abb. 2 über dem Kompressionsdruck aufgetragen. Eine Erhöhung der Salzkonzentration führt zu niedrigeren Haufwerkswiderständen. Dieser Effekt lässt sich durch die Agglomeratbildung und das damit verbundene weniger dicht gepackte Haufwerk gut erklären.

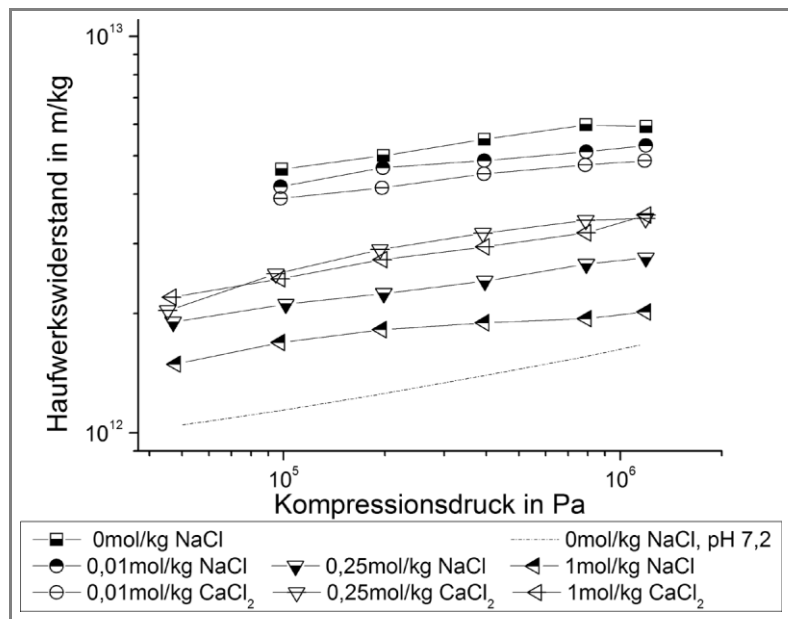


Abbildung 2. Einfluss der Salzkonzentration auf den Haufwerkswiderstand in Abhängigkeit des Kompressionsdruckes.

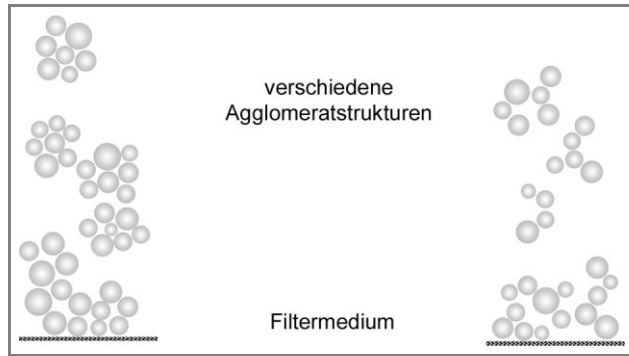


Abbildung 3. Prinzipskizzen verschiedener durch Salzzugabe gebildeter Agglomeratstrukturen.

Ein aus diesen größeren und gleichmäßiger strukturierten Agglomeraten aufgebautes Haufwerk kann Strukturen bilden, bei denen die Agglomerate mehr durch- und weniger umströmt werden.

Betrachtet man die Haufwerkswiderstände bei unterschiedlichen NaCl-Konzentrationen, so ist ein kontinuierlicher Rückgang des Widerstands mit steigender Salzkonzentration zu beobachten. Die Erhöhung der CaCl_2 -Konzentration führt zunächst ebenfalls zu einem deutlichen Abfall des Haufwerkswiderstandes. Ab einer 0,125 molalen Konzentration jedoch zu keinem weiteren Abfall des Haufwerkswiderstandes.

Die durch NaCl-Zugabe gebildeten Agglomerate scheinen mit steigender Konzentration immer größer zu werden. Durch die größeren Agglomerate bildet sich ein Haufwerk mit kleiner werdendem Haufwerkswiderstand aus. Die betrachteten Drücke haben dabei nicht ausgereicht, um die Agglomeratstruktur zu zerstören, was zu einem sprunghaften Anstieg des Feststoffanteils und einer deutlichen Erhöhung des Haufwerkswiderstandes geführt hätte.

Die für höhere Konzentrationen konstanten Haufwerkswiderstände der mit CaCl_2 destabilisierten Suspensionen legen den Schluss nahe, dass sich die Agglomerate in ihrer Struktur unterscheiden. Die Ergebnisse für den Feststoffanteil zeigen, dass die Ca^{2+} -Ionen bereits

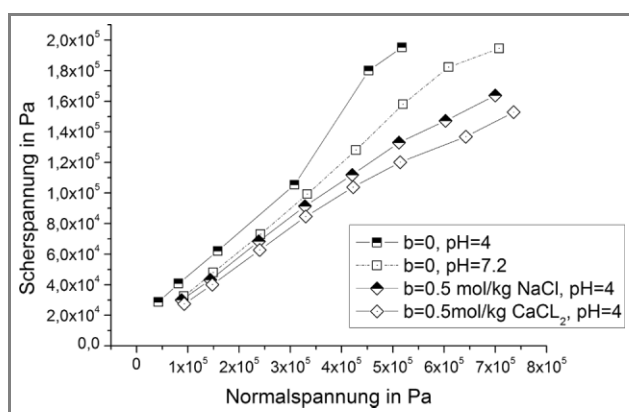


Abbildung 4. Fließorte der Haufwerke bei unterschiedlichen pH-Werten und Salzkonzentrationen.

bei geringeren Konzentrationen Agglomerate bilden können. Der für höhere Konzentrationen stagnierende Haufwerkswiderstand lässt sich mit einer, durch eine unterschiedliche Agglomeratstruktur bedingten, Durchströmungsart erklären. Die mehrwertigen Ionen können gleichzeitig mit mehreren Partikeln wechselwirken. Außerdem können sich die Partikel durch die stärkere Abschirmung der mehrwertigen Ionen weiter annähern und somit dichtere Agglomerate bilden. Ein aus diesen größeren und gleichmäßiger strukturierten Agglomeraten aufgebautes Haufwerk kann Strukturen bilden, bei denen die Agglomerate mehr durch- und weniger umströmt werden. In dem betrachteten Druckbereich blieb ein sprunghafter Anstieg des Feststoffanteils ebenfalls aus. Da die Drücke nicht ausreichen um die Agglomerate zu zerstören, führt eine Druckerhöhung lediglich zu einem Verringern des Abstandes zwischen den Agglomeraten und erhöht somit den Feststoffanteil ohne einen wesentlichen Einfluss auf den Haufwerkswiderstand zu haben. In Abb. 3 sind die oben beschriebenen Agglomeratstrukturen dargestellt. Auf der linken Seite sind die dichteren und gleichmäßigeren Agglomerate, wie sie mit CaCl_2 entstehen, den weniger dichten, mit NaCl gebildeten, gegenübergestellt.

Abb. 4 zeigt die Ergebnisse der Fließortbestimmung. Dabei ist die Scherspannung über der Normalspannung aufgetragen. Der am rechten Ende der jeweiligen Kurve gelegene Punkt ist der sog. Anscherpunkt. Er zeichnet sich dadurch aus, dass er die zu der angelegten Normalspannung gehörende Scherspannung angibt, bei der stationäres Fließen herrscht. Das System befindet sich dort im Gleichgewicht. Die restlichen Kurvenpunkte geben Fließorte an. Die an diesen Punkten aufgetragenen Scherspannungen entsprechen den höchsten gemessenen Spannungen beim Abscheren auf dem jeweiligen Normalspannungsniveau. Auf den ersten Blick erscheint die Reihenfolge der Kurven in der Abbildung erstaunlich. Die höchsten Fließorte wurden für eine Suspension bei pH 4 und ohne Salzzugabe ermittelt, die niedrigsten für ein Haufwerk mit 0,5 mol/kg CaCl_2 und pH 4. Die Unterschiede in den Kurven werden mit steigender Normalspannung ausgeprägter.

Bei den Filtrationsexperimenten lieferte eine Suspension ohne Salz bei pH 7,2 die niedrigsten Werte für Feststoffanteil und Haufwerkswiderstand. Betrachtet man die Fließorte, so liegen sie für diese Suspension nicht an niedrigster Stelle. Um dieses Verhalten zu erklären, wurden die Debyelängen und das Gesamtwechselwirkungspotenzial in einem Abstand von 2,5 nm der Partikeloberfläche für die

Salz	b [mol/kg]	l_{DH} [nm]	WWP [J]	pH	Salz	b [mol/kg]	l_{DH} [nm]	WWP [J]	pH
NaCl	0,001	9,77	$1,46 \cdot 10^{-18}$	4					
NaCl	0,001	9,77	$3,68 \cdot 10^{-19}$	7,2					
NaCl	0,01	3,09		4	CaCl ₂	0,01	1,78		4
NaCl	0,125	0,87		4	CaCl ₂	0,125	0,50		4
NaCl	0,25	0,62		4	CaCl ₂	0,25	0,36		4
NaCl	0,5	0,44	$-2,76 \cdot 10^{-20}$	4	CaCl ₂	0,5	0,25	$-3,44 \cdot 10^{-20}$	4
NaCl	1	0,31		4	CaCl ₂	1	0,18		4

Tabelle 1. Abschätzung der Debyelängen und des Gesamtwechselwirkungspotenzials im Abstand von 2,5 nm für NaCl- und CaCl₂-Zugabe in unterschiedlichen Konzentrationen.

unterschiedlichen Suspensionseigenschaften abgeschätzt (s. Tab. 1). Die aufgeprägte Normalkraft bewirkt eine Annäherung der Partikel über den Gleichgewichtszustand hinaus.

Durch die Scherbeanspruchung während des Anscherens wird das Haufwerk stärker kompaktiert, als dies im Kompressionsversuch der Fall ist. Die der Normalspannung überlagerte Scherung zerstört die Agglomerate teilweise und führt zu einer wesentlich dichteren Packung der Einzelpartikel. Bei einem Fließen der Probe werden einzelne Partikel von einer „Rastposition“ in die nächste bewegt. Dieser Bewegung stehen die Partikelwechselwirkungskräfte entgegen. Herrschen Abstoßungskräfte vor, dies entspricht einem positiven Gesamtwechselwirkungspotenzial, so muss das Partikel immer gegen einen Widerstand bewegt werden. Bei dominierenden Anziehungskräften führt eine Auslenkung nach Überwindung der Anziehungskräfte zu einer Annäherung an andere Partikel, die dann ihrerseits eine Anziehungskraft ausüben und die Bewegung unterstützen. Nach diesem einfachen Modell ergeben sich die größten Fließorte für die Haufwerke mit der größten Abstoßung und die kleinsten Fließorte für Haufwerke mit vorherrschender Anziehung.

4 Schlussfolgerung

Der Einfluss der Salzkonzentration auf das bei der Filtration gebildete Haufwerk ist Gegenstand dieser Arbeit. Die Charakterisierung der Haufwerke erfolgte über den Feststoffvolumenanteil, den Haufwerkswiderstand und die Fließorte bei unterschiedlichen Drücken.

Die Salzzugabe zeigte die erwartete Wirkung auf das Filtrationsverhalten der Suspensionen. Eine Erhöhung der Salzkonzentration resultierte in einer Destabilisierung der Suspension und der damit verbundenen Agglomeration.

Dies bewirkte eine Reduzierung des Feststoffvolumenanteils und des Haufwerkswiderstandes. Die Unterschiede im Haufwerkswiderstand zwischen beiden Salzen lassen sich durch unterschiedliche Agglomeratstrukturen erklären. Eine Zugabe von Ca²⁺-Ionen bewirkt schon bei geringeren Konzentrationen eine Agglomeration. Die so gebildeten Agglomerate scheinen eine dichtere und regelmäßige Struktur aufzuweisen, sodass die Haufwerke einen größeren Haufwerkswiderstand aufweisen.

Die NaCl-Zugabe bewirkt bei höheren Konzentrationen einen deutlich niedrigeren Haufwerkswiderstand bei vergleichbarem Feststoffvolumenanteil. Bei gleicher Salzkonzentration liefern mit CaCl₂ geflockte Suspensionen durchweg höhere Feststoffkonzentrationen im Haufwerk.

Durch die Umordnung der Partikel und die Zerkleinerung der Agglomerate während des Anscherens ist eine Vorhersage der Fließorte mit Porositätsdaten aus Filtrationsexperimenten nicht möglich. Die qualitative Reihenfolge der Fließorte lässt sich durch eine Abschätzung der Partikel-Partikel Wechselwirkung vorhersagen. Bei einer vergleichsweise dichten Packung führen Abstoßungskräfte zu einem hohen Fließort, da die Bewegung des Partikels in alle Richtungen behindert wird. Bei dominierender Anziehung wird das Partikel nach der ersten Auslenkung durch den nächsten Nachbarn angezogen und die Bewegung dadurch unterstützt. Dies führt zu niedrigeren Fließorten.

Dipl.-Ing. M. Hieke

(mark.hieke@mvm.uni-karlsruhe.de),

Prof. Dr.-Ing. habil. H. Nirschl,

Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik, Universität Karlsruhe (TH), D-76128 Karlsruhe, Straße am Forum 8, Germany.

Nach diesem einfachen Modell ergeben sich die größten Fließorte für die Haufwerke mit der größten Abstoßung und die kleinsten für Haufwerke mit vorherrschender Anziehung.

Formelzeichen

CPF		Compression Permeability Filtration
IEP		Isoelektrischer Punkt
b	[mol/kg]	Molalität
l_{DH}	[nm]	Debyelänge
M	[mol/l]	Molarität
WWP	[J]	Gesamtwechselwirkungspo- tenzial nach DLVO-Theorie
ζ	[mV]	Zetapotenzial

Literatur

- [1] R. H. Müller, *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart **1996**.
- [2] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl, *Dispersionen und Emulsionen*, Steinkopff, Darmstadt **1997**.
- [3] R. J. Wakeman, S. T. Thuraisingham, E. S. Tarleton, *Filtr Sep.* **1989**, 26, 277.
- [4] C. Alles, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) **2000**.
- [5] J. Heuser, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) **2003**.
- [6] S. Schulze, *Chem. Ing. Tech.* **1995**, 67 (1), 60.
- [7] A. Erk, *Dissertation*, Universität Karlsruhe (TH) **2006**.