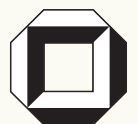


Martin Kucher

# **Vom Keim zum Kristall – Über die Partikelbildung bei der Fällung schwer- löslicher Feststoffe**



---

universitätsverlag karlsruhe



Martin Kucher

**Vom Keim zum Kristall – Über die Partikelbildung  
bei der Fällung schwerlöslicher Feststoffe**





# **Vom Keim zum Kristall – Über die Partikelbildung bei der Fällung schwerlöslicher Feststoffe**

von  
Martin Kucher



---

universitätsverlag karlsruhe

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)

Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, 2008

## 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 2009  
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-331-0





**Vom Keim zum Kristall –  
Über die Partikelbildung bei der Fällung schwerlöslicher  
Feststoffe**

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. Martin Kucher

geboren in Augsburg

Tag des Kolloquiums:

14. November 2008

Referent:

Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind

Korreferent:

Prof. Dr.-Ing. Karlheinz Schaber



Für meine Eltern





## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrenstechnik der Universität Karlsruhe (TH), zwischen Dezember 2002 und November 2007. Zahlreiche Personen haben mich dabei unterstützt.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Professor Dr.-Ing. Matthias Kind für seine stete Unterstützung, für die gewährte große wissenschaftliche Freiheit und das Vertrauen, das er mir bei der Durchführung meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Karlheinz Schaber danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinen Mitassistenten am Institut danke ich ganz herzlich für die interessanten Diskussionen, die gute Zusammenarbeit und die vielen fröhlichen Stunden inner- und außerhalb des Instituts. Außerdem danke ich allen festangestellten Wissenschaftlern und Mitarbeitern in Sekretariat, Werkstatt und Labor für ihre Unterstützung und ihre unkomplizierte Art, die zu einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben.

Für ihr Engagement danke ich im besonderen Ilian Dinkov, Danijel Babic, Melek Karaca, Francisco Poblete, Ertan Agkün, Tobias Beierlein und Gregor Worringer, die im Rahmen von Studien- und Diplomarbeitern oder als wissenschaftliche Hilfskräfte ganz wesentliche Beiträge zum Zustandekommen dieser Arbeit geleistet haben.

Für die Gewährung von Messzeit an der Synchrotron Strahlenquelle ANKA danke ich dem Forschungszentrum Karlsruhe. Ganz besonderer Dank gebührt hierbei Herrn Dr. Stephen Doyle vom Institut für Synchrotronstrahlung für die gewährten Freiheiten an seiner Beamline und seine geduldige Unterstützung bei den unterschiedlichsten Problemen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) sei für die finanzielle Förderung dieser Arbeit gedankt. Der BASF AG danke ich für die Bereitstellung der Probenahmeapparatur für die Kryo-TEM-Messtechnik.

Mein herzlichster Dank gilt meinen liebevollen Eltern für das Ermöglichen meiner Ausbildung und dafür, dass ich in anstrengenden Zeiten immer auf ihre Hilfe bauen konnte. Meiner Lebensgefährtin Anette danke ich für ihre Unterstützung und Geduld sowie ihre aufbauenden Worte, wenn es mit meiner Arbeit mal wieder nicht so geklappt hat, wie ich es mir vorgestellt hatte.



## Inhaltsverzeichnis

|  |    |
|--|----|
| Symbolverzeichnis .....                                    | V  |
| 1 Einleitung.....  | 1  |
| 2 Grundlagen und Stand des Wissens .....                   | 5  |
| 2.1 Einführung .....                                       | 5  |
| 2.2 Thermodynamische Grundlagen .....                      | 5  |
| 2.3 Kinetik der Feststoffbildung.....                      | 8  |
| 2.3.1 Homogene und heterogene Keimbildung.....             | 8  |
| 2.3.2 Kristallwachstum .....                               | 14 |
| 2.3.3 Aggregation/Agglomeration.....                       | 18 |
| 2.4 Fällung und Vermischung .....                          | 23 |
| 2.5 Untersuchte Stoffsysteme .....                         | 26 |
| 2.5.1 Bariumsulfat .....                                   | 27 |
| 2.5.2 Bariumcarbonat .....                                 | 29 |
| 2.5.3 Strontiumsulfat .....                                | 30 |
| 2.6 Fazit .....  | 31 |
| 3 Experimentelle Vorgehensweise.....                       | 33 |
| 3.1 Vorgehen bei den Fällungsexperimenten .....            | 34 |
| 3.1.1 Beschreibung der Versuchsanlagen.....                | 34 |
| 3.1.2 Versuchsdurchführung .....                           | 36 |
| 3.1.3 Charakterisierung von Suspensionen und Pulvern.....  | 38 |
| 3.2 In-situ Untersuchungsmethoden .....                    | 41 |
| 3.2.1 Kryo-TEM-Probenahmetechnik.....                      | 41 |
| 3.2.2 Synchrotron XRD-Untersuchungen .....                 | 42 |
| 3.3 Untersuchter Bereich an Versuchsparametern .....       | 49 |
| 3.4 Fazit .....  | 50 |
| 4 Modellierung der Fällung schwerlöslicher Feststoffe..... | 51 |
| 4.1 Populationsbilanz.....                                 | 51 |
| 4.2 Übersättigung.....                                     | 53 |
| 4.2.1 Bariumsulfat .....                                   | 54 |
| 4.2.2 Vergleich mit weiteren Stoffsystemen .....           | 57 |
| 4.3 Keimbildung .....                                      | 58 |
| 4.4 Kristallwachstum .....                                 | 62 |
| 4.5 Aggregationsprozesse.....                              | 65 |
| 4.6 Fazit .....  | 68 |

---

|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 5     | Ergebnisse und Diskussion .....                                | 69  |
| 5.1   | Fällung von Bariumsulfat .....                                 | 69  |
| 5.1.1 | Variation der Vermischungsintensität .....                     | 69  |
| 5.1.2 | Variation der Übersättigung .....                              | 75  |
| 5.1.3 | Variation des freien Gitterionenverhältnisses .....            | 79  |
| 5.1.4 | Variation der Edukte.....                                      | 88  |
| 5.1.5 | Untersuchungen zur inneren Struktur gefällter Kristalle .....  | 93  |
| 5.1.6 | Simulation der primären Kristallisationsprozesse.....          | 96  |
| 5.1.7 | Ergebnisse der Kryo-TEM Untersuchungen .....                   | 105 |
| 5.1.8 | In-situ Synchrotron XRD-Untersuchungen.....                    | 109 |
| 5.1.9 | Aggregation, Stabilität und Oberflächenladungsdichte .....     | 113 |
| 5.2   | Fällung von Bariumcarbonat und Strontiumsulfat .....           | 124 |
| 5.2.1 | Ergebnisse bei der Fällung von Bariumcarbonat .....            | 124 |
| 5.2.2 | Ergebnisse bei der Fällung von Strontiumsulfat .....           | 134 |
| 5.3   | Vergleich der schwerlöslichen Stoffsysteme .....               | 144 |
| 5.4   | Fazit .....  | 147 |
| 6     | Zusammenfassung und Ausblick .....                             | 149 |
|       | Literaturverzeichnis.....                                      | 153 |
|       | Anhang .....   | 169 |
| A.1   | Stoffdaten.....  | 169 |
| A.1.1 | Stoffwerte und kristallografische Daten.....                   | 169 |
| A.1.2 | Elementarzelle und Pulverdiffraktogramm von Bariumsulfat ..... | 170 |
| A.2   | Aktivitätskoeffizientenmodell .....                            | 171 |
| A.3   | Elektrolytgleichgewichte .....                                 | 172 |
| A.3.1 | Kohlensäuregleichgewicht .....                                 | 172 |
| A.3.2 | Schwefelsäuregleichgewicht .....                               | 173 |
| A.4   | Experimentelles .....  | 175 |
| A.4.1 | Konstruktionszeichnung Mischdüsentemperierung .....            | 175 |
| A.4.2 | Detailzeichnungen zur Mischdüse.....                           | 176 |
| A.5   | Synchrotron-Röntgenbeugungsmessungen .....                     | 177 |
| A.5.1 | Reproduktionsmessungen.....                                    | 177 |
| A.5.2 | Zeitaufgelöste Darstellung.....                                | 177 |
| A.6   | Strömungspotenzialmessungen .....                              | 178 |
| A.7   | Elektronenmikroskop-Aufnahmen .....                            | 179 |
| A.7.1 | REM-Bilder .....   | 179 |
| A.7.2 | TEM-Bilder .....   | 188 |
| A.8   | Messwerte .....  | 191 |

## Symbolverzeichnis

### Lateinische Buchstaben

|                   |   |                   |
|-------------------|---|-------------------|
| A                 | Fläche  | $m^2$             |
| A                 | Faktor zur Beschreibung der Keimbildungsrate                          | -                 |
| A                 | kinetischer Faktor in Keimbildungsrate                                | -                 |
| A                 | Hamakerkonstante  | J                 |
| $A_{DH}$          | Debye-Hückel-Konstante  | $(m^3/mol)^{1/2}$ |
| a                 | Abstand zweier Partikeloberflächen                                    | m                 |
| a                 | Aktivität   | $kmol/m^3$        |
| $a_v$             | Fremdstoffoberfläche bezogen auf Suspensionsvolumen                   | 1/m               |
| B                 | Quellterm für Keime   | $1/(m^4 \cdot s)$ |
| $B_{Agg}$         | Quellterm für Aggregation   | $1/(m^4 \cdot s)$ |
| c                 | Konzentration   | $kmol/m^3$        |
| D                 | Diffusionskoeffizient   | $m^2/s$           |
| $D_{Agg}$         | Senkenterm für Aggregation  | $1/(m^4 \cdot s)$ |
| $d_{Eintritt}$    | Düseneintrittsdurchmesser   | m                 |
| $d_f$             | fraktale Dimension  | -                 |
| $d_{hkl}$         | Netzebenenabstand   | m                 |
| $d_m$             | Moleküldurchmesser  | m                 |
| e                 | Elementarladung, $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$                     | C                 |
| F                 | Faradaykonstante, 96485 C/mol   | C/mol             |
| $F_{A+}, F_{B-}$  | Anpassungsfunktionen in Aktivitätskoeffizientenmodell                 | -                 |
| f                 | Heterogenitätsfaktor  | -                 |
| $f_1, f_2$        | Ausdruck in Aktivitätskoeffizientenmodell, unterschiedliche Einheiten |                   |
| $f(L)$            | Dichtefunktion zur Beschreibung der Keimgrößenverteilung              | 1/m               |
| G                 | Freie Enthalpie   | J                 |
| G                 | Kristallwachstumsgeschwindigkeit                                      | m/s               |
| g                 | Erdbeschleunigung, $9,81 \text{ m}^2/s$                               | $m^2/s$           |
| g                 | Exponent in Kristallwachstumskinetik                                  | -                 |
| $H_{Ba^{2+}}$     | Henryscher Adsorptionskoeffizient der Bariumionen                     | $m^3/m^2$         |
| I                 | Intensität bei XRD-Analysen, unterschiedliche Einheiten               |                   |
| I                 | Ionenstärke   | $kmol/m^3$        |
| J                 | Keimbildungsrate  | $1/(m^3 \cdot s)$ |
| $J_{max,het/hom}$ | Faktor zur Beschreibung der Keimbildungsrate                          | $1/(m^3 \cdot s)$ |
| K                 | dimensionslose Leitfähigkeit  | -                 |

|                   |   |  |
|-------------------|---|--|
| K                 | Gleichgewichtskonstante   | $(\text{kmol}/\text{m}^3)^i$               |
| K                 | Kalibrierkonstante, unterschiedliche Einheiten                          |  |
| $K_{\text{ad}}$   | Faktor zur Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts                   | -  |
| $K_{\text{H}}$    | Gleichgewichtskonstante für die Gasabsorption                           | $\text{kmol}/(\text{m}^3 \cdot \text{Pa})$ |
| $K_{\text{W}}$    | Ionenprodukt des Wassers  | $\text{kmol}^2/\text{l}^2$                 |
| $k_{\text{B}}$    | Boltzmannkonstante, $1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$                  | J/K  |
| $k_{\text{g}}$    | kinetischer Faktor in Kristallwachstumskinetik                          | m/s  |
| L                 | charakteristische Partikelgröße   | m  |
| $L_{\text{K}}$    | Kollisionsdurchmesser von Aggregaten                                    | m  |
| $L_{\text{krit}}$ | kritische Keimgröße   | m  |
| $\tilde{M}$       | Molmasse  | kg/kmol                                    |
| m                 | Masse   | kg   |
| $\dot{m}$         | Massenstrom   | kg/s                                       |
| N                 | Anzahlkonzentration   | $1/\text{m}^3$                             |
| $N_{\text{A}}$    | Avogadrokonstante, $6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$                  | 1/mol                                      |
| n                 | Anzahl  | -  |
| n                 | Anzahldichte  | $1/\text{m}^4$                             |
| n                 | Stoffmenge  | mol  |
| n                 | Teilchenanzahl pro Volumen  | $1/\text{m}^3$                             |
| p                 | Druck   | Pa   |
| $Q_0$             | Anzahlsummenverteilung  | -  |
| $Q_3$             | Volumensummenverteilung   | -  |
| $q_0$             | Anzahldichtevertelung   | 1/m  |
| $q_3$             | Volumendichtevertelung  | 1/m  |
| R                 | freies Gitterionenverhältnis  | -  |
| R                 | universelle Gaskonstante, $8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ | $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$     |
| r                 | Abstand zweier Partikelmittelpunkte                                     | m  |
| S                 | Entropie  | J/K  |
| S                 | Übersättigung   | -  |
| s                 | Stoßfaktor  | $1/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$            |
| T                 | Temperatur  | K oder °C                                  |
| t                 | Zeit  | s  |
| $t_{\text{G}}$    | Zeit die vergeht, bis Keime detektierbar werden                         | s  |
| $t_{\text{Ind}}$  | Induktionszeit für die Fällung  | s  |
| $t_{\text{N}}$    | charakteristische Keimbildungszeit                                      | s  |
| U                 | innere Energie  | J  |

|                 |  |                     |
|-----------------|--|---------------------|
| U               | Strömungspotenzial                     | V                   |
| u               | Geschwindigkeit                        | m/s                 |
| V               | Volumen                                | m <sup>3</sup>      |
| V               | Wechselwirkungspotenzial               | J                   |
| $\dot{V}$       | Volumenstrom                           | m <sup>3</sup> /s   |
| V <sub>LM</sub> | Volumen eines Lösungsmittelmoleküls    | m <sup>3</sup>      |
| V <sub>m</sub>  | molekulares Volumen                    | m <sup>3</sup>      |
| $\tilde{V}_m$   | Molvolumen                             | m <sup>3</sup> /mol |
| v               | Geschwindigkeit                        | m/s                 |
| W               | Stabilitätsverhältnis                  | -                   |
| w               | Stabilität                             | m                   |
| x               | Massenanteil                           | -                   |
| x <sub>A</sub>  | anzahlgewichtete Partikelgröße         | m                   |
| x <sub>V</sub>  | volumengewichtete Partikelgröße        | m                   |
| Z               | Zeldovich- oder Ungleichgewichtsfaktor | -                   |
| z               | Valenz eines Ions                      | -                   |

### Griechische Buchstaben

|                       |   |                    |
|-----------------------|---|--------------------|
| $\beta$               | Stoffübergangskoeffizient   | m/s                |
| $\beta_{\text{Agg}}$  | Aggregationskernel  | m <sup>3</sup> /s  |
| $\beta_{\text{Koll}}$ | Kollisionskernel  | m <sup>3</sup> /s  |
| $\Gamma$              | spezifische Oberflächenkonzentration  | mol/m <sup>2</sup> |
| $\gamma$              | Aktivitätskoeffizient   | -                  |
| $\gamma$              | Grenzflächenenergie zwischen zwei Phasen  | J/m <sup>2</sup>   |
| $\Delta$              | Differenz   | -                  |
| $\varepsilon$         | Energiedissipationsrate   | W/kg               |
| $\varepsilon$         | relative Permittivität  | -                  |
| $\varepsilon_0$       | elektrische Feldkonstante, $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ C}/(\text{V} \cdot \text{m})$ | C/(V·m)            |
| $\bar{\varepsilon}$   | mittlerer, spezifischer Leistungseintrag  | W/kg               |
| $\zeta$               | Zetapotenzial   | V                  |
| $\eta$                | dynamische Viskosität   | kg/(m·s)           |
| $\Theta$              | Randwinkel  | °                  |
| $\theta$              | Beugungswinkel  | °                  |
| $\kappa$              | spezifische Leitfähigkeit   | S/m                |
| $\kappa$              | reziproke Debye-Länge   | m                  |
| $\lambda$             | charakteristische Partikelgröße   | m                  |

|                       |  |                    |
|-----------------------|--|--------------------|
| $\lambda$             | Wellenlänge von Röntgenstrahlung                         | m                  |
| $\lambda_K$           | Kollisionsdurchmesser von Aggregaten                     | m                  |
| $\mu$                 | chemisches Potenzial                                     | J/mol              |
| $\mu_m$               | Massenabsorptionskoeffizient einer Phasenmischung        | m <sup>2</sup> /kg |
| $\nu$                 | kinematische Viskosität                                  | m <sup>2</sup> /s  |
| $\nu$                 | stöchiometrischer Koeffizient                            | -                  |
| $\rho$                | Dichte   | kg/m <sup>3</sup>  |
| $\sigma$              | Oberflächenladungsdichte                                 | C/m <sup>2</sup>   |
| $\sigma$              | Standardabweichung der Keimgrößenverteilung              | m                  |
| $\sigma_0$            | strukturelle Oberflächenladungsdichte                    | C/m <sup>2</sup>   |
| $\tau_{\text{Mikro}}$ | charakteristische Zeitkonstante für die Mikrovermischung | s                  |
| $\psi_0$              | Oberflächenpotenzial                                     | V                  |

### tiefgestellte Indizes

|      |                               |                 |                        |
|------|-------------------------------|-----------------|------------------------|
| -    | anionisch                     | i               | Variable               |
| +    | kationisch                    | int             | integrationslimitiert  |
| ±    | mittlere(r)                   | j               | Variable               |
| 0    | Standardzustand               | IP              | Ionenprodukt           |
| 0    | zum Zeitpunkt null, zu Beginn | K               | Korrektur              |
| ∞    | unendliche                    | K               | Kristall               |
| A    | anziehend, attraktiv          | KL              | Kristall/Lösungsmittel |
| AB   | Substanz AB                   | KZ              | Keimbildungszentren    |
| Agg  | Aggregation                   | krit            | kritisch               |
| A    | aktivitätsbezogen             | LM              | Lösungsmittel          |
| aq   | gelöst                        | LP              | Löslichkeitsprodukt    |
| C    | konzentrationsbezogen         | M               | Messung                |
| diff | diffusionslimitiert           | M               | Mischkammer            |
| Ende | im Gleichgewichtszustand      | M <sup>2+</sup> | zweiwertiges Kation    |
| F    | Fluid                         | max             | maximal                |
| frei | freie Ionen                   | min             | minimal                |
| ges  | gesamt                        | OF              | Oberfläche             |
| hom  | homogen                       | Prim            | Primärpartikel         |
| het  | heterogen                     | R               | repulsiv, abstoßend    |
| I    | Adsorptionsgrenzschicht       | T               | total, resultierend    |



**hochgestellte Indizes**

|          |                |
|----------|----------------|
| *        | Gleichgewicht  |
| $\alpha$ | Phase $\alpha$ |
| $\beta$  | Phase $\beta$  |
| $\delta$ | Phase $\delta$ |

**Dimensionslose Kennzahlen**

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot L}{D} \quad \text{Sherwood-Zahl} \qquad \text{Re} = \frac{u \cdot L}{\nu} \quad \text{Reynolds-Zahl}$$

**Abkürzungen**

|                |  |
|----------------|--|
| BCF            | Burton, Cabera, Frank  |
| B+S            | „Birth and spread“   |
| Diss           | Dissoziation   |
| DLS            | Dynamische Lichtstreuung   |
| DLVO           | Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek                              |
| EDTA           | „Ethylenediaminetetraacetic acid“ (Ethyldiamintetraessigsäure)   |
| EDX            | Energiedispersive Röntgenspektroskopie                           |
| N <sub>2</sub> | Stickstoff   |
| PBE            | „Population balance equation“ (Populationsbilanz)                |
| PBI            | Potenzialbestimmende Ionen                                       |
| PCD            | „Particle charge detector“ (Partikelladungsdetektor)             |
| PGV            | Partikelgrößenverteilung   |
| PKS            | Photonenkorrelationsspektroskopie                                |
| PN             | Polynuklear  |
| PZC            | „Point of zero charge“ (Punkt an dem ein Partikel ungeladen ist) |
| REM            | Rasterelektronenmikroskop(ie)                                    |
| SLS            | Statische Lichtstreuung  |
| TEM            | Transmissionselektronenmikroskop(ie)                             |
| US             | Ultraschall  |
| XRD            | „X-ray diffraction“ (Röntgendiffraktometrie)                     |



# 1 Einleitung

In der Verfahrenstechnik wird die Fällungskristallisation oder einfach Fällung als „Verfahren zur Bildung schwerlöslicher, im allgemeinen feinkörniger, fester Phasen durch chemische Reaktion in flüssigen Lösungen“ definiert (VDI 2760 (1975)). Ganz allgemein kann eine Fällung als ein schneller Kristallisationsprozess betrachtet werden. Die Feststoffherzeugung mit Hilfe von Fällungsprozessen kommt schon seit Jahrhunderten zum Einsatz und ist in der chemischen und pharmazeutischen Industrie weit verbreitet. Fällungsprozesse werden dazu eingesetzt, Produkte von der flüssigen in die feste Phase zu überführen, um gezielt Eigenschaften von Produkten einzustellen oder auch um einen Stoff aus einer Lösung abzutrennen. Wichtige Anwendungsbeispiele finden sich bei der Herstellung von Katalysatoren oder Katalysatorträgern und Vorläufersubstanzen für Keramiken und Halbleiter, bei Farbpigmenten und pharmazeutischen Wirkstoffen, bei der Aufbereitung von Erzen oder der Reinigung von Abwässern durch die Ausfällung von Schwermetallsalzen. In der Natur werden Calciumsalze bei der Bildung von Muscheln ausgefällt, auch Harn- und Gallensteine im menschlichen Körper entstehen durch eine Fällungsreaktion.

Die entscheidenden Merkmale eines aus einem Kristallisationsprozess resultierenden Feststoffs sind vor allem die Partikelgrößenverteilung, die mittlere Partikelgröße, die Partikelmorphologie und -oberfläche, der Aggregationszustand und die Kristallinität der gefällten Partikeln, sowie die Phasenreinheit der entstehenden Kristalle. Durch eine gezielte Beeinflussung der genannten Partikeleigenschaften können z.B. das Filtrations- oder Trocknungsverhalten, die Staubigkeit, die Fließeigenschaften, die Schüttdichte, die katalytische Aktivität, die pharmazeutische Wirksamkeit, das Auflösungsverhalten, die optischen Eigenschaften oder die Bioverfügbarkeit eines Produktes verändert werden.

Die durch Fällung erzeugten Feststoffe besitzen eine geringe bis sehr geringe Löslichkeit. Aus ökonomischen Gründen muss daher mit hohen Übersättigungen, d.h. mit hohen thermodynamischen Triebkräften, gearbeitet werden. Diese hohen Übersättigungen führen wiederum zu sehr schnell ablaufenden Primärprozessen, was gleichbedeutend mit hohen Keimbildungs- und Kristallwachstumsraten ist. Es entsteht damit eine große Anzahl an Partikeln, wodurch die Größe, bis zu der die Kristalle aufwachsen können, begrenzt ist. Typischerweise bewegen sich die mittels Fällung erzielbaren Partikelgrößen im Bereich zwischen 10 nm und 10  $\mu\text{m}$ . Eine Fällung stellt damit ein viel versprechendes Verfahren zur ökonomischen Erzeugung von Nanopartikeln dar, da bei moderaten Drücken und Temperaturen gearbeitet werden kann.

Zentrale Bedeutung in allen Fällungsprozessen kommt der Übersättigung zu. Die Übersättigung wird meist durch eine sehr schnell ablaufende chemische Reaktion erzeugt, d.h. durch die Mischung der Lösungen zweier gut löslicher Substanzen, die dann zu dem schwerlöslichen Produkt reagieren. Aufgrund der Schnelligkeit der Primärprozesse ist bereits die Vermischung der Eduktlösungen von großer Bedeutung.

Erst wenn die Feedlösungen auf molekularer Ebene zusammentreffen, können sie miteinander reagieren. Die Vermischung der Edukte kann also durchaus den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen und kann dazu führen, dass die Übersättigung je nach Ort im Kristallisor variiert. Nach der Erzeugung der Übersättigung bestimmt diese maßgeblich die Geschwindigkeiten der nebeneinander ablaufenden Einzelprozesse, Keimbildung und Kristallwachstum. Die durch die Primärprozesse gebildeten Primärstrukturen können weiterhin sekundären Veränderungen unterliegen, d.h. sie aggregieren und bilden in einigen Fällen mehr oder weniger stabile Gelstrukturen aus. Die Existenz der Gelstruktur muss dabei nicht permanent sein, sondern kann je nach vorherrschenden Betriebsbedingungen als intermediärer Zustand auftreten. Die gebildeten Strukturen können sich anschließend reorganisieren, es kann zur Rekristallisation, zur Reifung (englisch: „ripening“) oder zur Alterung (englisch: „ageing“) der Kristalle kommen. Die zuletzt genannten Mechanismen werden zusammen mit der Aggregation der Partikeln als Sekundärprozesse bezeichnet. Der zeitliche Ablauf eines typischen Fällungsprozesses ist in Bild 1.1 dargestellt. Die Zeitskalen auf denen Fällungsprozesse ablaufen können sind dabei je nach Stoffsystem sehr unterschiedlich und können von einigen Sekunden bis hin zu Tagen reichen.

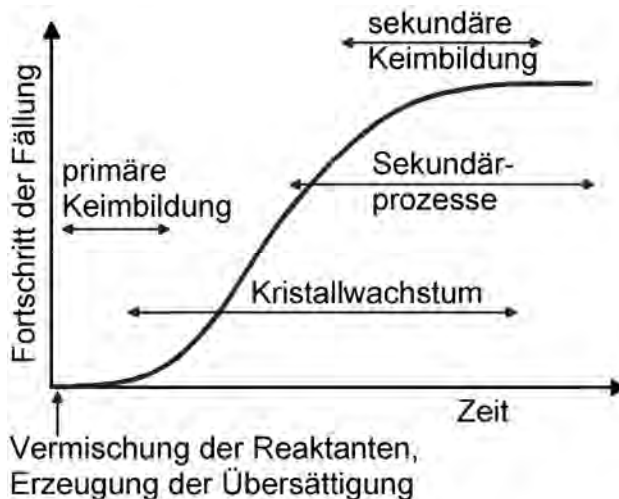


Bild 1.1: Schematischer zeitlicher Ablauf eines typischen Fällungsprozesses mit den darin involvierten kinetischen Prozessen (nach Söhnel und Garside (1992))

Die Schnelligkeit und die gegenseitige Beeinflussung der vorgestellten Einzelprozesse macht es sehr schwierig, die Produkteigenschaften wie Partikelgröße, Partikelgrößenverteilung, Partikelmorphologie oder Phasenreinheit in Abhängigkeit der Produktionsbedingungen vorherzusagen. Die Entwicklung von Fällungsprozessen basiert daher bis heute auf dem Prinzip von „Versuch und Irrtum“. Zur gezielten Einstellung diverser Produktparameter ist daher für den Anwender eine gute Kenntnis der ablaufenden physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Feststoffbildung unabdingbar. Oftmals hängen die eingestellten verfahrenstechnischen Parameter während der eigentlichen Fällung in komplexer Weise mit den Eigenschaften des Endproduktes zusammen. Ein Untersuchungsbedarf im Bezug auf die Fällung schwerlöslicher Feststoffe besteht vor

---

allem im Hinblick auf die Primärpartikelbildung, die Ausbildung von intermediären Gel- oder Zwischenphasen, die Aggregation der Primärpartikeln und die zeitliche Veränderung der gebildeten Aggregate.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, Hinweise zu geben wie die bereits genannten Primär- und Sekundärprozesse bei vorgegebener Raum-Zeit-Ausbeute den Feststoffbildungsprozess bei der Fällung beeinflussen. Ein besonderes Augenmerk wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Mechanismen der Partikelentstehung, auf die resultierende Partikelgrößenverteilung und auf die Morphologie der sich bildenden Kristalle gerichtet.

Dazu werden die Grundlagen zur Fällung von schwerlöslichen Feststoffen in Kapitel 2 zunächst zusammengefasst. In Kapitel 3 wird eine Versuchsanordnung vorgestellt mit der es möglich ist, Experimente unter sehr definierten Bedingungen durchzuführen, insbesondere in Bezug auf die Vermischung der Reaktanten. Die theoretische Beschreibung von Fällungsprozessen wird in Kapitel 4 behandelt, bevor in Kapitel 5 zunächst der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die Fällung von Bariumsulfat untersucht wird. Durch den Vergleich der Experimente mit Simulationsrechnungen soll ein tieferes und quantitatives Verständnis des Fällprozesses erlangt werden. Im Anschluss daran werden die experimentellen Ergebnisse zur Fällung der ebenfalls schwerlöslichen Stoffsysteme Bariumcarbonat und Strontiumsulfat dargestellt. Den Abschluss bildet ein Vergleich der drei untersuchten Stoffsysteme.



## 2 Grundlagen und Stand des Wissens

### 2.1 Einführung

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zur Fällungskristallisation und der allgemeine Stand des Wissens hierzu kurz dargelegt. Ausführlichere Darstellungen zur Kristallisation aus Lösungen, mit theoretischen Grundlagen und einer Vielzahl an experimentellen Daten in Kombination mit einer umfassenden Literaturübersicht finden, sich beispielsweise in Nielsen (1964), Sönel und Garside (1992), Mullin (1993) und Mersmann (1995).

Zunächst sollen in diesem Kapitel die thermodynamischen Grundlagen zur Beschreibung der Triebkraft eines Fällungsprozesses, d.h. der Übersättigung, dargelegt werden (Abschnitt 2.2). Anschließend werden die Primärprozesse Keimbildung und Kristallwachstum erläutert, bevor schließlich die Aggregation/Agglomeration als wichtiger Sekundärprozess behandelt wird (Abschnitt 2.3). Die Übersättigung bezüglich des schwerlöslichen Fällungsproduktes wird bei einer Fällung durch das Vermischen zweier gut löslicher Substanzen erzeugt. Der Zusammenhang zwischen Vermischung und resultierendem Fällungsprodukt wird deshalb in Abschnitt 2.4 erläutert. Abschließend werden die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stoffsysteme mit Hilfe eines Literaturüberblicks kurz vorgestellt (Abschnitt 2.5).

### 2.2 Thermodynamische Grundlagen

Für ein abgeschlossenes System, d.h. konstantes Volumen  $V$  und konstante innere Energie  $U$ , gilt als thermodynamische Gleichgewichtsbedingung ein Maximum der Entropie  $S$ . Diese Gleichgewichtsbedingung lässt sich auch auf andere Variablen, z.B. auf die freie Enthalpie  $G$ , transformieren. Die so transformierte Gleichgewichtsbedingung lautet für Systeme mit der Phasengrenzfläche  $A$ :

$$(dG)_{T,p,n_j,A} = 0 \quad (2.1)$$

Die freie Enthalpie  $G$  eines Systems hat bei der Temperatur  $T$ , dem Druck  $p$ , den Stoffmengen  $n$  der Komponenten 1 bis  $j$  im stabilen Gleichgewicht ein Minimum (z.B. Lyklema (1993)). Das totale Differenzial der freien Enthalpie lautet:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} dn_i + \sigma dA \quad (2.2)$$

In Gleichung (2.2) ist  $V$  das Volumen,  $S$  die Entropie und  $\sigma$  die Oberflächenspannung. Für konstante Temperatur  $T$  und konstanten Druck  $p$  lässt sich schreiben:

$$dG = \sum_{i=1}^j \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} dn_i + \sigma dA \quad (2.3)$$

Die partielle Ableitung der freien Enthalpie  $G$  nach der Stoffmenge  $n_i$  wird als chemisches Potenzial  $\mu_i$  definiert:

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p} \quad (2.4)$$

Es folgt mit Gleichung (2.3):

$$dG = \sum_{i=1}^j \mu_i dn_i + \sigma dA \quad (2.5)$$

Daraus lässt sich mit Gleichung (2.1) ableiten, dass genau dann stoffliches Gleichgewicht zwischen zwei Phasen herrscht, wenn die chemischen Potenziale für jeweils jede Komponente  $i$  in beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$  gleich sind:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.6)$$

Das chemische Potenzial  $\mu_i^\delta$  einer Komponente  $i$  in der Phase  $\delta$  lässt sich dabei als Summe des chemischen Potenzials der Komponente  $i$  im Standardzustand  $\mu_i^0$  und eines konzentrationsbezogenen Terms schreiben:

$$\mu_i^\delta = \mu_i^0 + RT \ln a_i^\delta \quad (2.7)$$

Hierbei ist  $a_i^\delta$  die Aktivität des Stoffes  $i$  in der Phase  $\delta$ ,  $R$  die allgemeine Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Durch Einführung des Aktivitätskoeffizienten  $\gamma$  ergibt sich die Aktivität  $a_i$  als eine korrigierte Konzentration  $c_i$ :

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (2.8)$$

Setzt sich die Komponente  $i$ , wie im Fall der Fällungskristallisation, aus  $v_+$  Kationen und  $v_-$  Anionen zusammen, wird das chemische Potenzial wie folgt formuliert:

$$\mu_{\pm,i} = \mu_i^0 + RT \ln a_{\pm,i}^{v_+ + v_-} \quad (2.9)$$

Diese Formulierung wird angewandt, da es aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung keine Lösungen mit nur einer Ionensorte gibt. Somit ist lediglich das Produkt

$$a_{\pm,i}^{v_+ + v_-} = a_{A^+}^{v_+} \cdot a_{B^-}^{v_-} \quad (2.10)$$

durch Messungen zugänglich. Die Aktivität  $a_{\pm,i}^{v_+ + v_-}$  wird deshalb mittlere Aktivität genannt. Die mittlere Aktivität kann analog zu Gleichung (2.8) beschrieben werden:

$$a_{\pm,i} = \gamma_{\pm,i} \cdot (c_{A^+}^{v_+} \cdot c_{B^-}^{v_-})^{1/(v_+ + v_-)} \quad (2.11)$$

Kristallisationsprozesse werden durch eine Ungleichheit der chemischen Potenziale zwischen der Lösung und dem Feststoff einer oder mehrerer Komponenten ausgelöst. Durch Ausscheiden eines Feststoffs aus der Lösung wird die Konzentration der übersättigten Komponente in der Lösung so lange erniedrigt, bis sich Gleichheit der chemischen Potenziale der entsprechenden Komponente zwischen den Phasen einstellt. Der Gleichgewichtszustand ist dabei, unabhängig von der vorliegenden Feststoffmenge, lediglich eine Funktion der Gleichgewichtskonzentration der auskristallisierten Komponente. Somit ist die Triebkraft für den Kristallisationsvorgang die Differenz der



chemischen Potenziale der übersättigten Komponente  $i$  in Lösung  $\mu_i$  und des Feststoffs  $\mu_i^*$ :

$$\mu_i - \mu_i^* = \nu RT \cdot \ln \frac{a_{\pm,i}}{a_{\pm,i}^*} = \nu RT \cdot \ln S_a \quad (2.12)$$

Hierin ist  $S_a$  die aktivitätsbezogene Übersättigung. Das Aktivitätsprodukt  $a_{\pm,i}^*$  der Ionen im Gleichgewichtszustand wird auch als Löslichkeitsprodukt  $K_{LP}$  bezeichnet.

$$K_{LP} = a_{A^+}^{*v_+} \cdot a_{B^-}^{*v_-} = a_{\pm,i}^* \quad (2.13)$$

Aus den Gleichungen (2.11), (2.12) und (2.13) ergibt sich für die aktivitätsbezogene Übersättigung  $S_a$ :

$$S_a = \gamma_{\pm} \cdot \left( \frac{c_{A^+}^{v_+} \cdot c_{B^-}^{v_-}}{K_{LP}} \right)^{1/(v_+ + v_-)} \quad (2.14)$$

Der Aktivitätskoeffizient beschreibt die Abweichung des Realverhaltens der Komponente in der Lösung vom Idealverhalten. Die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten stellt bei der Berechnung von Elektrolytgleichgewichten die größte Schwierigkeit dar. Durch die Vielzahl an Wechselwirkungen der Komponenten eines Elektrolytsystems ist eine Beschreibung jenseits des Bereichs der hohen Verdünnung bislang nur über Korrelationen möglich, deren Koeffizienten keinen physikalischen Bezug haben bzw. messtechnisch nicht direkt zugänglich sind. Eine rein theoretisch basierte Berechnung der Aktivitätskoeffizienten ist bisher nicht möglich, daher werden zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten semiempirische Ansätze, basierend auf der Debye-Hückel-Theorie (Debye und Hückel (1923)), verwendet. Viele dieser Ansätze entsprechen folgender allgemeiner Form:

$$\log \gamma_{\pm} = A_{DH} \cdot f_1(I) + f_2(I, c_i) \quad (2.15)$$

Dabei ist  $A_{DH} = 0,511 \text{ (m}^3/\text{mol)}^{1/2}$  die Debye-Hückel-Konstante in Wasser bei  $25^\circ \text{C}$  und  $I$  die Ionenstärke, die nach folgender Formel mit der Ionenkonzentration  $c_i$  und der Ladungszahl  $z_i$  berechnet wird:

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^j c_i \cdot z_i^2 \quad (2.16)$$

In Gleichung (2.15) beschreibt der erste Term weit reichende, von den Ionensorten unabhängige Wechselwirkungen durch Coulombsche Kräfte, während der zweite Term kurz reichende Wechselwirkungen zwischen bestimmten Ionensorten berücksichtigt. Für Ionenstärken unter  $0,005 \text{ mol/l}$  kann der zweite Term vernachlässigt und der Aktivitätskoeffizient nach Debye-Hückel berechnet werden. Für höhere Ionenstärken sind verschiedene Ansätze vorgeschlagen worden. Im Rahmen dieser Arbeit werden alle Aktivitätskoeffizienten mit dem auch für Multikomponentensysteme und bis zu einer Ionenstärke von  $I = 6 \text{ mol/l}$  gültigen Aktivitätskoeffizientenmodell nach Bromley (1973) berechnet. Für ein allgemeines Salz der Form  $AB$  ergibt sich damit für den Aktivitätskoeffizienten:

$$\log \gamma_{\pm} = -A_{\text{DH}} \cdot |z_{\text{A}^+} z_{\text{B}^-}| \cdot \sqrt{I} \frac{1}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|z_{\text{A}^+} z_{\text{B}^-}|}{z_{\text{A}^+} + z_{\text{B}^-}} \cdot \left( \frac{F_{\text{A}^+}}{z_{\text{A}^+}} + \frac{F_{\text{B}^-}}{z_{\text{B}^-}} \right) \quad (2.17)$$

$F_{\text{A}^+}$  und  $F_{\text{B}^-}$  sind konzentrationsabhängige Anpassungsfunktionen, in die einzelne Ionenwechselwirkungsparameter eingehen. Diese Wechselwirkungsparameter sind tabellarisch für viele Stoffsysteme erfasst. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Ansatzes zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten findet sich in Anhang A.2.

## 2.3 Kinetik der Feststoffbildung

### 2.3.1 Homogene und heterogene Keimbildung

Neue Kristalle entstehen aufgrund eines thermodynamischen Ungleichgewichts (primäre Keimbildung) und durch hydrodynamische oder mechanische Beanspruchung vorhandener Kristalle (sekundäre Keimbildung). Der sekundäre Keimbildungsmechanismus liefert allerdings bei der Fällungskristallisation und den dabei vorliegenden Übersättigungen nur einen vernachlässigbaren Anteil an Keimen und spielt normalerweise keine Rolle. Bei Fällungsprozessen hat die primäre Keimbildung eine weitaus größere Bedeutung. Die primäre Keimbildung lässt sich weiter in die homogene Keimbildung – Keimbildung aus partikelfreier Lösung – und die heterogene Keimbildung – Keimbildung an Staub und/oder Fremdpartikeln bzw. -oberflächen in der Lösung – unterteilen.

Die Theorie zur Keimbildung aus übersättigter, partikelfreier Lösung wird im Allgemeinen mit den Gesetzmäßigkeiten der klassischen Keimbildungstheorie von Nebeltropfen aus einer Dampfphase beschrieben (Volmer und Weber (1926)). Durch stochastische Molekülzusammenstöße werden Cluster der neu entstehenden Phase gebildet, die bis zu einer gewissen kritischen Größe instabil sind und wieder zerfallen. Cluster sind damit kurzzeitig lebensfähige Molekülaggregate. Erst wenn ein Cluster durch eine genügend hohe Anzahl an Molekül-Zusammenstößen bis zur kritischen Größe  $L_{\text{krit}}$  heranwächst, spricht man von einem stabilen Keim, der anschließend wachsen kann.

Diese Überlegungen gehen dabei von einem metastabilen Gleichgewicht einer übersättigten Lösung aus, bei dem angenommen wird, dass Monomere in unendlicher Anzahl zur Verfügung stehen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass dieser zugrunde liegenden Gleichgewichtsverteilung permanent überkritisch gewordene Cluster entnommen werden, gelangt man zu einer stationären Verteilung der Cluster.

Die Änderung der freien Enthalpie bei der Bildung eines Clusters berechnet sich aus der Oberfläche und dem Volumen des kritischen Clusters,  $A_{\text{krit}}$  bzw.  $V_{\text{krit}}$ , der Grenzflächenenergie (englisch: „interfacial energy“)  $\gamma_{\text{KL}}$  zwischen Feststoff und umgebendem Lösungsmittel, dem molekularen Volumen  $V_{\text{m}} = \tilde{M}/(\rho \cdot N_{\text{A}})$  und der Boltzmannkonstanten  $k_{\text{B}}$  zu (Ostwald (1900)):

$$\Delta G = A_{\text{krit}} \cdot \gamma_{\text{KL}} - \frac{V_{\text{krit}}}{V_{\text{m}}} \cdot k_{\text{B}} T \cdot \nu \ln S_{\text{a}} \quad (2.18)$$

$\tilde{M}$  und  $\rho$  sind die Molmasse bzw. Dichte des kristallinen Feststoffes und  $N_{\text{A}} = 6,022 \cdot 10^{23}$  1/mol die Avogadrokonstante.

Die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  nach Gleichung (2.18) besitzt ein Maximum bei einer bestimmten Größe  $L_{\text{krit}}$ . Ein kritischer Cluster dieser Größe steht dann im Gleichgewicht mit der ihn umgebenden Lösung. Die kritische Keimgröße kann durch Ableiten von Gleichung (2.18) berechnet werden ( $\partial \Delta G / \partial L = 0$ ).

$$L_{\text{krit}} = \frac{4\gamma_{\text{KL}} V_{\text{m}}}{\nu k_{\text{B}} T \ln S_{\text{a}}} \quad (2.19)$$

Die kritische freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G_{\text{krit}}$  ergibt sich dann zu:

$$\Delta G_{\text{krit}} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{\text{KL}}^3}{(k_{\text{B}} T)^2} \cdot \frac{V_{\text{m}}^2}{(\nu \ln S_{\text{a}})^2} \quad (2.20)$$

Es wird dabei davon ausgegangen, dass die Eigenschaften der Cluster denen der makroskopischen Phase entsprechen. Vor allem soll die Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{KL}}$  zwischen Cluster und Lösung, mit derjenigen einer makroskopischen Grenzfläche identisch sein (Kapillaritäts-Approximation, Söhnel und Garside (1992)).

Die homogene Keimbildungsrate  $J_{\text{hom}}$  lässt sich also als Bildungsrate von Clustern kritischer Größe pro Volumen  $n_{\text{krit}}$  und Zeit  $t$  deuten.

$$J_{\text{hom}} = \frac{dn_{\text{krit}}}{dt} = s \cdot A_{\text{krit}} \cdot n_{\text{krit}} \cdot Z \quad (2.21)$$

In Gleichung (2.21) sind damit drei Terme von entscheidender Bedeutung: 1. die Anzahl an kritischen Keimen  $n_{\text{krit}}$ , 2. der Stoßfaktor  $s$  und 3. der Zeldovichfaktor  $Z$  als Ungleichgewichtsfaktor.

Die Anzahlkonzentration kritischer Cluster  $n_{\text{krit}}$  kann durch eine Boltzmann-Verteilung der Form

$$n_{\text{krit}} = n_0 \cdot \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{krit}}}{k_{\text{B}} T}\right) \quad (2.22)$$

beschrieben werden (Lacmann (1972)), wobei  $n_0$  die Konzentration an Monomeren darstellt. Der Zeldovichfaktor berücksichtigt, dass die Cluster die gerade die kritische Größe erreicht haben aus der Verteilung der unterkritischen Cluster verschwinden, so dass sich die individuellen Größenklassen der Cluster in einem dynamischen Gleichgewicht befinden (Becker und Döring (1935), Zeldovich (1942) in Osterik et al. (1992)):

$$Z = 2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{\text{KL}}}{k_{\text{B}} T}} \cdot V_{\text{m}} \cdot \frac{1}{A_{\text{krit}}} \quad (2.23)$$

Der Stoßfaktor  $s$  kann entweder über die Häufigkeit mit der Monomerbausteine auf ein Oberflächenelement eines Keims auftreffen (Nielsen (1964), Kind und Mersmann (1983), Kind (1989)) oder auf Basis der Kollisionsrate von Cluster und Elementareinheiten (Heyer (2000)) modelliert werden.

Nielsen (1964) gibt für den Stoßfaktor, auf Basis der eindimensionalen Diffusion von Ionen und unter der Annahme, dass sich alle Keimen aller Größen im Gleichgewicht befinden, nachfolgenden Ausdruck an:

$$s = 2 \cdot \frac{D_{AB}}{d_m^5} \quad (2.24)$$

Der Moleküldurchmesser  $d_m$  der Elementareinheiten ergibt sich aus dem molekularen Volumen  $V_m$  zu:

$$d_m = (V_m)^{1/3} \quad (2.25)$$

Damit ist die Auftreffrate unabhängig von der Übersättigung, d.h. die Menge an Bausteinen in Lösung spielt keine Rolle.

Auf Basis der Überlegungen zur Keimbildung aus verdünnten Gasen, was die Annahme involviert, dass jede Monomereinheit in die Keimoberfläche eingebaut wird und dass deren Anzahlkonzentration durch diesen Prozess kaum reduziert wird, leiteten Kind und Mersmann (1983) für den Stoßfaktor zur Keimbildung aus flüssiger Phase ab:

$$s = \frac{3}{4} \cdot n_0^{4/3} \cdot D_{AB} \quad (2.26)$$

Die stoffliche Eigenart des jeweiligen Systems wird dabei, analog zu Nielsen, vollständig durch den Diffusionskoeffizienten  $D_{AB}$  abgedeckt, der nach der Stokes-Einstein-Beziehung mit der Viskosität  $\eta$  berechnet werden kann.

$$D_{AB} = \frac{k_B T}{3\pi\eta d_m} \quad (2.27)$$

Der Ansatz für den Stoßfaktor nach Heyer (2000) basiert auf der Beschreibung von binären Partikel-Partikel-Kollisionsraten durch Von Smoluchowski (1917). Diese Kollisionsraten werden durch die Brownsche Molekularbewegung der Monomereinheiten verursacht. Für den Stoßfaktor ergibt sich:

$$s = 4 \cdot \pi n_0 D_{AB} \cdot \frac{(L_{krit} + d_m)^2}{L_{krit} \cdot d_m} \quad (2.28)$$

Dieser Ansatz wurde von Heyer so erweitert, dass die Wechselwirkungen zwischen kritischem Cluster und Monomereinheit mit berücksichtigt werden. Die von Heyer eingeführte Erweiterung ist mit dem Stabilitätsverhältnis nach Fuchs (1934) zu vergleichen (vgl. Abschnitt 2.3.3) und führt zu einem zusätzlichen unbekanntem Parameter in Gleichung (2.28).

Wird für die Monomerkonzentration  $n_0$  der Ausdruck

$$n_0 = \sqrt{K_{LP}} \cdot S_a \cdot N_A \quad (2.29)$$

gewählt und der Stoßfaktor nach Kind und Mersmann (1983) verwendet, ergibt sich für die homogene Keimbildungsrate aus partikelfreier Lösung  $J_{\text{hom}}$  die bekannte Gleichung:

$$J_{\text{hom}} = \frac{3}{2} D_{AB} \cdot \left( \sqrt{K_{LP}} \cdot S_a \cdot N_A \right)^{\frac{7}{3}} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{KL}}{k_B T}} \cdot V_m \cdot \exp \left[ -\frac{16\pi}{3} \cdot \left( \frac{\gamma_{KL}}{k_B T} \right)^3 \cdot \frac{V_m^2}{(v \ln S_a)^2} \right] \quad (2.30)$$

Die richtige Wahl des Stoßfaktors  $s$  und des Ausdrucks für die Anzahlkonzentration an Clustern  $n_0$  wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Kashiev und Van Rosmalen (2003) kritisieren zum einen den Ausdruck zur Beschreibung der Anzahlkonzentration kritischer Cluster  $n_{\text{krit}}$  in Gleichung (2.22). Nach den Autoren sollte die Beschreibung von  $n_{\text{krit}}$  nicht über  $n_0$  erfolgen, d.h. über die Anzahl an gelösten Molekülen wie in Gleichung (2.29) dargestellt, sondern über die Konzentration an möglichen Keimbildungszentren  $c_{KZ}$ , wie in Gleichung (2.31).

$$n_{\text{krit}} = c_{KZ} \cdot \exp \left( \frac{-\Delta G_{\text{krit}}}{k_B T} \right) \quad (2.31)$$

Die Konzentration an möglichen Keimbildungszentren lässt sich berechnen aus dem Zusammenhang

$$c_{KZ} = 1/V_m \quad (2.32)$$

Eine weitere Möglichkeit für  $c_{KZ}$  wurde von Nielsen (1964) vorgeschlagen:

$$c_{KZ} = 1/V_{LM} \quad (2.33)$$

Hierbei ist  $V_{LM}$  das Volumen eines Lösungsmittelmoleküls. In den meisten Fällen ist der Unterschied zwischen  $V_m$  und  $V_{LM}$  vernachlässigbar. Ein weiterer Kritikpunkt von Kashiev und Van Rosmalen (2003) ist die nicht lineare Abhängigkeit des Stoßfaktors nach Kind und Mersmann von der Clusterkonzentration  $n_0$ , da dadurch das Massenwirkungsgesetz nicht mehr erfüllt ist. Alle theoretischen Gleichungen zur Beschreibung der Keimbildungsrate haben allerdings unabhängig von der Wahl für  $s$  oder  $n_0$  eine gemeinsame Problematik. Es treten zu viele unbekannte Faktoren auf, die noch nicht aus Reinstoffdaten vorausberechnet werden können. Als von entscheidender Bedeutung sei hier nur die Grenzflächenenergie  $\gamma_{KL}$  zwischen Kristall und Lösung genannt, die unabhängig von der Wahl des Vorfaktors in der dritten Potenz in den Exponentialterm zur Berechnung der Keimbildungsrate eingeht. Die Messung der Grenzflächenenergie in einem unabhängigen Experiment ist laut Söhnel (1982, 1983) und Wu und Nancollas (1999) normalerweise nicht möglich. Die Autoren empfehlen, die Grenzflächenenergie aus in Kristallisationsexperimenten gemessenen Keimbildungsrate zu bestimmen. In den physikalischen Modellen für den Keimbildungsprozess ist die Grenzflächenenergie enthalten und kann berechnet werden (vgl. hierzu Gleichungen (2.35) und (2.36)).

Eine theoretische Möglichkeit zur Abschätzung der Grenzflächenenergie gibt Mersmann (1990) unter der Annahme einer würfelförmigen Keimgeometrie an:

$$\gamma_{KL} = 0,414 \cdot k_B T \cdot V_m^{-2/3} \cdot \ln \frac{\rho_K}{\tilde{M} \cdot \sqrt{K_{LP}}} \quad (2.34)$$

Mersmann hat für 58 Stoffsysteme die mit Gleichung (2.34) berechnete Grenzflächenenergie mit aus Keimbildungsexperimenten bestimmten Werten von Nielsen und Söhnel (1971) und Söhnel (1982, 1983) verglichen. Mersmann selbst zieht daraus als Schlussfolgerung, dass die Genauigkeit der dargestellten Gleichung „bis zu einem gewissen Grad“ ausreichend ist (Mersmann (1990)). Für gewisse Stoffsysteme können aber Abweichungen zwischen berechneten und gemessenen Werten von bis zu 400 % gefunden werden. Das entscheidende Problem ist dabei, dass eine Änderung der Grenzflächenenergie  $\gamma_{KL}$  um einige wenige Prozent zu einer Änderung der Keimbildungsrate um mehrere Größenordnungen führt.

Neben den Schwierigkeiten mit der Bestimmung der Grenzflächenenergie und aufgrund der bis jetzt nur ungenügenden Anzahl an quantitativ verlässlichen, experimentellen Untersuchungen zur Abhängigkeit der Keimbildungsrate von den in Lösung vorherrschenden Bedingungen (u. a. Übersättigung, aber auch Überschuss an einer Gitterionensorte), kann bis heute noch keine Aussage darüber gemacht werden, welcher theoretisch abgeleitete Ansatz zur homogenen Keimbildung die Realität am besten vorhersagt. Je nach Wahl des Vorfaktors und der Anzahlkonzentration an kritischen Clustern ergeben sich allerdings deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Ansätzen, die mehrere Größenordnungen betragen können.

Gerade weil eine verlässliche Vorhersage der homogenen Keimbildungsrate aus Feststoffdaten bisher nicht möglich ist, kommen häufig auch semi-empirische Ansätze zum Einsatz, welche auf Keimbildungsexperimenten basieren. Die Keimbildungsrate wird dabei mit folgender Gleichung beschrieben:

$$J_{\text{het/hom}} = J_{\text{max,het/hom}} \cdot e^{\left( \frac{A_{\text{het/hom}}}{\ln^2 S_a} \right)} \quad (2.35)$$

$$\text{mit } A_{\text{het/hom}} = \frac{16\pi \cdot V_m^2 \cdot \gamma_{KL,\text{het/hom}}^3}{3 \cdot (k_B T)^3} \quad (2.36)$$

Die kinetischen Parameter  $J_{\text{hom}}$  und  $J_{\text{het}}$  bzw.  $A_{\text{hom}}$  und  $A_{\text{het}}$  werden dabei durch Anpassung an Messwerte aus Keimbildungsexperimenten sowohl für den homogenen als auch für den heterogenen Bereich bestimmt.

Existieren zur homogenen Keimbildung aus Lösungen noch eine gewisse Anzahl an experimentellen und theoretischen Arbeiten, so ist im Bereich der primären Keimbildung der heterogene Keimbildungsmechanismus noch wesentlich weniger verstanden. Die Aktivierungsbarriere für die Keimbildung wird dramatisch reduziert wenn die Cluster nicht mehr direkt aus der Lösung, sondern auf artfremden Oberflächen gebildet werden. Eine Möglichkeit zur theoretischen Beschreibung der heterogenen Keimbildungsrate, in Kombination mit experimenteller Validierung, wurde von Schubert und

Mersmann (1996) vorgestellt. Die Autoren konnten zeigen, dass die heterogene Keimbildungsrate  $J_{\text{het}}$  proportional zur volumenbezogenen Fremdstoffoberfläche  $a_v$  ist. Die reduzierte, kritische freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G_{\text{krit}}$  wird dabei durch einen Heterogenitätsfaktor  $f$  berücksichtigt, welcher von den Verhältnissen der Grenzflächenenergien von Fremdoberfläche, Keim und Lösung abhängt (Walton (1969)). Zusammengefasst lässt sich das von Schubert (1998) abgeleitete Modell folgendermaßen darstellen:

$$J_{\text{het}} = \frac{1}{2\pi} a_v K_{\text{ad}} d_m \left( \sqrt{K_{\text{LP}}} \cdot S_a \cdot N_A \right)^3 \cdot \sqrt{\frac{1}{f} \cdot \frac{\gamma_{\text{KL}}}{k_B T}} \cdot V_m \cdot \left[ \frac{2 \sin \Theta}{L_{\text{krit}}} D_{\text{OF}} (K_{\text{ad}} d_m)^{3/2} \cdot \left( \sqrt{K_{\text{LP}}} \cdot S_a \cdot N_A \right)^{1/6} + \frac{3}{2} \pi D_{\text{AB}} (1 - \cos \Theta) \right] \quad (2.37)$$

$$\exp \left[ -f \frac{16\pi}{3} \cdot \left( \frac{\gamma_{\text{KL}}}{k_B T} \right)^3 \cdot \frac{V_m^2}{(v \cdot \ln S_a)^2} \right]$$

Ein kritischer Keim, der sich auf einer Fremdoberfläche befindet, kann zum einen von Molekülen bzw. Ionen aus dem Volumen (rechter Term der Summe in eckigen Klammern), zum anderen von bereits an der Oberfläche adsorbierten Molekülen/Ionen mit dem Oberflächendiffusionskoeffizienten  $D_{\text{OF}}$  und der Adsorptionskonstanten  $K_{\text{ad}}$  (linker Term der Summe in eckigen Klammern) getroffen und so überkritisch werden. Ein kritischer Keim wird dabei als Kugelabschnitt mit dem Durchmesser  $L_{\text{krit}}$  und einem Randwinkel  $\Theta$  zwischen Keim und Fremdoberfläche angenommen. In der Originalliteratur nach Schubert (1998) fehlt der Faktor  $f$  vor dem exponentiellen Term. Wird der Zeldovichfaktor jedoch strikt abgeleitet, muss er mit  $f^{-1/2}$  vor der Exponentialfunktion in Erscheinung treten (Eble (2000), Heyer (2000)). Die Rate der heterogenen Keimbildung ist damit in hohem Maße von den experimentellen Bedingungen, wie Art und Konzentration der Fremdstoffe, abhängig. Da diese Bedingungen schwer zu reproduzieren sind, ist die Bestimmung von heterogenen Keimbildungsraten bis heute äußerst problematisch.

Die Mechanismen der homogenen und heterogenen Keimbildung laufen parallel zueinander ab, so dass die primäre Gesamtkeimbildungsrate  $J_{\text{ges}}$  sich als Summe aus den Beiträgen der heterogenen und homogenen Keimbildung ergibt:

$$J_{\text{ges}} = J_{\text{het}} + J_{\text{hom}} \quad (2.38)$$

Die Übersättigung bei der beide Summanden gleich groß sind wird kritische Übersättigung  $S_{\text{krit}}$  genannt. Bei niedrigen Übersättigungen dominiert die heterogene, bei höheren Übersättigungen die homogene Keimbildung. Nach dem Überschreiten der kritischen Übersättigung bilden sich durch den homogenen Keimbildungsmechanismus spontan so viele Keime, dass die resultierende Partikelgröße stark abnimmt. Dies ist das Ende des metastabilen Bereichs der heterogenen Keimbildung und ist in der Praxis eine wichtige Grenze, ab der sich die Eigenschaften des resultierenden Fällungsproduktes stark ändern können. Für eine hohe Ausbeute an Feststoff ist es oft notwendig,

den Bereich der homogenen Keimbildung gezielt einzustellen. In anderen Anwendungsfällen wird dieser Bereich jedoch bewusst umgangen, um beispielsweise ein grobes und gut filtrierbares Produkt zu erhalten.

Bis jetzt wurde nicht berücksichtigt, dass nach dem Aufbau der Übersättigung erst eine gewisse Zeit vergehen muss, bis die Keimbildungsrate ihren stationären Wert erreicht hat. Söhnel und Mullin (1988) konnten jedoch zeigen, dass die Zeit bis die stationäre Keimbildungsrate erreicht wird (englisch: „nucleation time lag“), für schwerlösliche, anorganische Ionenkristalle in der Größenordnung von  $10^{-7}$  s liegt und damit vernachlässigt werden kann. Nur wenn das Keimbildungsereignis in hochviskosen Medien stattfindet, wie beispielsweise in einer Glasschmelze, kann die Keimbildung nicht als stationär betrachtet werden (Gutzow und Toshev (1968)).

### 2.3.2 Kristallwachstum

Neben dem Prozess der Keimbildung ist der zweite direkt von der Übersättigung abhängende Mechanismus das Wachstum der entstandenen Kristalle. Beide Primärprozesse, Keimbildung und Kristallwachstum, bestimmen maßgeblich die resultierende Primärpartikelgröße. Dominiert die Keimbildung gegenüber dem Kristallwachstum, so werden viele Kristalle gebildet und die resultierende Endpartikelgröße bleibt klein. Ist jedoch die Wachstumsgeschwindigkeit hinreichend groß, dann wird die bereitgestellte Übersättigung schnell abgebaut, so dass der Keimbildungsmechanismus weniger Kristalle hervorbringen kann. Die Primärpartikelgrößen werden in diesem Fall größer.

Molekulares Wachstum von Kristalloberflächen erfolgt durch den Einbau von Ionen oder Molekülen in das Kristallgitter. Dabei ist das Kristallwachstum ein sehr komplexer Prozess, der in mehreren aufeinander folgenden Schritten abläuft. Bei der Kristallisation aus Elektrolytlösungen unterscheidet Mullin (1993) gleich sieben verschiedene Schritte, bis die Wachstumseinheit aus der bulk-Lösung in den Kristall eingebaut wird. Das Kristallwachstum umfasst dabei die Diffusion des hydratisierten Ions durch die Diffusions- und Adsorptionsgrenzschicht, die Oberflächendiffusion von hydratisierten und dehydratisierten Ionen, die Dehydratisierung und Integration dieser Ionen und die Rückdiffusion von freigesetztem Wasser durch die Adsorptions- und Grenzschicht.

Im Allgemeinen werden dabei zwei hintereinander ablaufende Teilschritte unterschieden: der Transport der Bausteine durch Diffusion und Konvektion aus dem übersättigten Kern der Lösung an die Phasengrenze sowie deren Einbau in das Kristallgitter. Die Geschwindigkeit des gesamten Prozesses wird von dem langsameren der beiden Teilschritte kontrolliert. Nach dem Grenzschichtmodell ergeben sich an der Kristalloberfläche die schematisch in Bild 2.1 dargestellten Konzentrationsprofile.



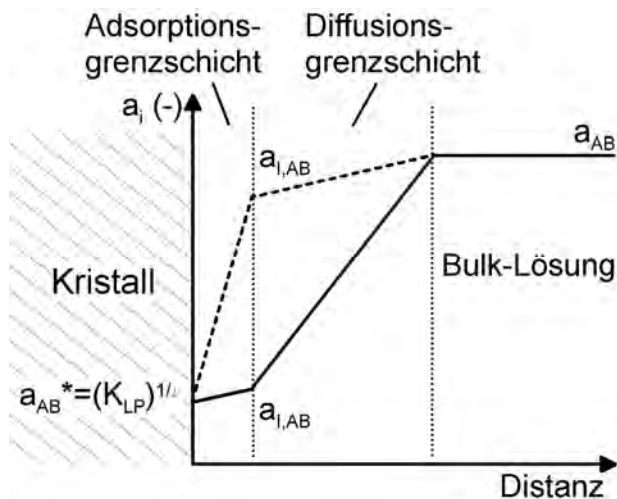


Bild 2.1: Konzentrationsprofile beim einbau- und diffusionslimitiertem Kristallwachstum bei stöchiometrischer Zusammensetzung  $a_A = a_B$  der Lösung

Man spricht entweder von diffusions- (durchgezogene Linie) oder einbaukontrolliertem (gestrichelte Linie) Kristallwachstum. Die lineare, über alle Kristallflächen gemittelte Wachstumsgeschwindigkeit wird definiert über die Änderung einer charakteristischen Länge  $L$  des Kristalls.

$$G = \frac{dL}{dt} \quad (2.39)$$

### Einbaulimitiertes Kristallwachstum

Für niedrige Übersättigungen bieten lediglich die Gitterfehler, die auf jeder Kristalloberfläche zu finden sind, eine energetisch besonders günstige Stelle zum Einbau der Wachstumseinheit in das Kristallgitter an (englisch: „kink“). Solche Kinks sind z.B. Stufen- oder Schraubenversetzungen. Diese Kristallfehler verschwinden während des Wachstumsprozesses und nahezu molekularglatte Oberflächen sind das Ergebnis. Burton, Cabera und Frank (Burton et al. (1951)) entwickelten die so genannte BCF-Theorie zur mathematischen Beschreibung des Kristallwachstums an Schraubenversetzungen (BCF). Mit steigender Übersättigung kommt der Oberflächenkeimbildung als Quelle von Einbaustellen immer mehr Bedeutung zu. Wird nur ein Keim gebildet, der sich über die gesamte Kristalloberfläche ausbreitet bis diese mit einer neuen Mono-Schicht bedeckt ist, so spricht man von mononuklearem Wachstum (MN). Die Wachstumsgeschwindigkeit wird dabei vollständig von der Oberflächenkeimbildung kontrolliert (Burton und Cabera (1949), Nielsen (1964)). Beim polynuklearen Wachstum (PN) dagegen breiten sich die Keime überhaupt nicht aus da sie nicht wachstumsfähig sind, dementsprechend müssen sehr viele Keime gebildet werden, um eine neue Schicht auf der Kristalloberfläche zu erzeugen. Die Kristalloberfläche wird dadurch deutlich rauer (Dirksen und Ring (1991)). Eine Zwischenstufe bildet das „Birth and Spread“-Modell (B+S), bei dem die makroskopische Wachstumsgeschwindigkeit sowohl von Oberflächenkeimbildungsprozessen, als auch von der Ausbreitungsge-

schwindigkeit dieser Keimstellen auf den einzelnen Kristallflächen bestimmt wird. Die Oberflächenkeime können dabei auch auf noch nicht fertigen Kristallschichten gebildet werden und sich unabhängig voneinander ausbreiten (Hillig (1966), Nielsen (1984)). Eine Übersicht über die funktionalen Abhängigkeiten der gemittelten Wachstumsgeschwindigkeit von der Übersättigung ist für die vorgestellten Wachstumsmechanismen in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Tabelle 2.1: Funktionale Abhängigkeit der möglichen Mechanismen beim integrationslimitierten Kristallwachstum von der Übersättigung (Nielsen (1984), Söhnel und Garside (1992))

|   | Wachstumsmechanismus  | Abhängigkeit von $S_a$   |
|---|---|--|
| ↓<br>dominierend mit steigender Übersättigung $S_a$ | <i>BCF-Modell (BCF)</i><br>(Wachstum an Schraubenversetzungen)      | $\sim (S_a - 1)^2$   |
|   | „ <i>Birth and Spread</i> “-Modell (BS)<br>(Oberflächenkeimbildung) | $\sim \exp\left(-\frac{\text{const.}}{\ln S_a}\right)$   |
|   | <i>Polynuklearer Mechanismus (PN)</i><br>(Oberflächenkeimbildung)   | $\sim S_a^{7/6} (S_a - 1)^{2/3} (\ln S_a)^{1/6} \exp\left(-\frac{\text{const.}}{\ln S_a}\right)$ |

### Diffusions- oder stofftransportlimitiertes Kristallwachstum

Für höhere Übersättigungen bestimmt die Stofftransportlimitierung den Kristallwachstumsprozess. Der Massenstrom einer Komponente  $i$  in Lösung kann aus dem Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$ , der Oberfläche des Partikels  $A$  und dem Aktivitätsgradienten, d.h. der Differenz der Aktivitäten zwischen Partikeloberfläche und außerhalb der Grenzschicht, berechnet werden. Für einen kugelförmigen Partikel gilt:

$$\dot{m}_i = \beta \cdot A \cdot \tilde{M}_i \cdot (a_i - a_i^*) \quad (2.40)$$

Der Stoffübergangskoeffizient kann mit Hilfe der Sherwood-Zahl und dem Diffusionskoeffizienten  $D_{AB}$  der kristallisierenden Komponente berechnet werden.

$$\text{Sh} = \frac{\beta \cdot L}{D_{AB}} \quad (2.41)$$

Der absolute Massenstrom ergibt sich aus der Summe der Einzelbeiträge aller Komponenten zu:

$$\dot{m} = \sum_i \dot{m}_i = \beta \cdot A \cdot \sum_i (\tilde{M}_i \cdot (a_i - a_i^*)) \quad (2.42)$$

Aufgrund der konstanten Feststoffdichte eines Kristalls kann der Massenstrom hin zu einem kugelförmigen Kristall in Bezug zu dessen Größenänderung gesetzt werden.

$$\dot{m} = \frac{dm_K}{dt} = \rho_K \cdot \frac{dV_K}{dt} = \rho_K \cdot \frac{dV_K}{dL} \cdot \frac{dL}{dt} = \rho_K \cdot \frac{d\left(\frac{\pi}{6}L^3\right)}{dL} \cdot \frac{dL}{dt} = \rho_K \cdot \frac{\pi}{2}L^2 \cdot G_{\text{diff}} \quad (2.43)$$

Durch Kombination der Gleichungen (2.42) und (2.43) ergibt sich die lineare Wachstumsgeschwindigkeit im Falle einer Stofftransportlimitierung zu:

$$G_{\text{diff}} = 2 \cdot \frac{\text{Sh} \cdot D_{AB}}{\rho_K \cdot L} \cdot \sum_i \left( \tilde{M}_i \cdot (a_i - a_i^*) \right) \quad (2.44)$$

Wenn die Aktivitätsdifferenzen für alle beteiligten Komponenten gleich sind (stöchiometrische Fällung) und kein asymmetrisches Elektrolytverhalten vorliegt, kann die Summe in Gleichung (2.44) ersetzt werden durch

$$\sum_i \left( \tilde{M}_i \cdot (a_i - a_i^*) \right) = \tilde{M}_{AB} \sqrt{K_{LP}} \cdot (S_a - 1), \quad (2.45)$$

mit der molaren Masse  $\tilde{M}_{AB}$  des ausgefällten Salzes.

Als kinetischer Ansatz für die diffusionslimitierte Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle ergibt sich dann:

$$G_{\text{diff}} = \text{Sh} \cdot \frac{2 \cdot D_{AB} \cdot V_m}{L} \cdot \sqrt{K_{LP}} \cdot (S_a - 1) \quad (2.46)$$

Die Sherwood-Zahl kann für ein suspendiertes Partikelkollektiv in einem Rührkessel mit einer Korrelation nach Herndl (1982) bzw. in der modifizierten Form nach Mersmann (1995) in Abhängigkeit des mittleren spezifischen Energieeintrags  $\bar{\epsilon}$  berechnet werden:

$$\text{Sh} = 2 + 0,8 \cdot \left( \frac{\bar{\epsilon} L^4}{\nu^3} \right)^{1/5} \cdot \left( \frac{\nu}{D_{AB}} \right)^{1/3} \quad (2.47)$$

Neben dem Diffusionskoeffizienten  $D_{AB}$  und der kinematischen Viskosität  $\nu$  der Lösung ist die Partikelgröße  $L$  ein entscheidender Einflussparameter auf den Stoffübergangskoeffizienten. Für Partikeln mit Durchmessern kleiner als 10  $\mu\text{m}$  geht die Sherwood-Zahl in  $\text{Sh}_{\text{min}} = 2$  über, da zwischen Partikeln und Fluid keine Relativgeschwindigkeit mehr vorherrscht und Konvektion vernachlässigt werden kann (Nielsen (1980)). Der Grenzfall des diffusionslimitierten Kristallwachstums liefert immer die maximal mögliche Kristallwachstumsgeschwindigkeit für eine bestimmte Übersättigung.

Im allgemeinen Fall kann die Gesamtwachstumsgeschwindigkeit  $G$  nach Mersmann et al. (2002) auch vereinfacht aus den beiden Grenzfällen der Wachstumsgeschwindigkeiten  $G_{\text{int}}$  und  $G_{\text{diff}}$  berechnet werden:

$$\frac{1}{G} = \frac{1}{G_{\text{int}}} + \frac{1}{G_{\text{diff}}} \quad (2.48)$$

Der prinzipielle Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen in Abhängigkeit von der Übersättigung ist in Bild 2.2 dargestellt (durchgezogene Linie).

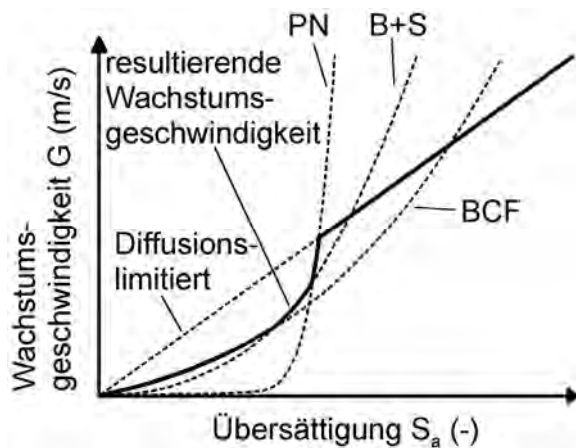


Bild 2.2: Schema der konkurrierenden Wachstumsmechanismen als Funktion der Übersättigung in einem geschlossenen System (gestrichelte Linien) und dem daraus resultierenden Verlauf des Kristallwachstums (durchgezogene Linie)

Häufig werden bei der Beschreibung des Kristallwachstums der Einfachheit halber empirische Ansätze der Form

$$G(t) = k_g \cdot S_a^g \quad (2.49)$$

verwendet. Der Exponent  $g$  kann dabei ganz unterschiedliche Werte annehmen: Ein Wert von  $g = 1$  entspricht diffusionslimitiertem Kristallwachstum, Werte zwischen 2 bis hin zu 50 zeigen ein integrationslimitiertes Kristallwachstum an.

### 2.3.3 Aggregation/Agglomeration

Bei der Aggregation/Agglomeration treffen zwei Partikeln aufeinander und verbinden sich zu einem neuen größeren Teilchen. Da dieser Prozess nicht mehr direkt von der vorherrschenden Übersättigung abhängt wird er auch als Sekundärprozess bezeichnet. In der deutschsprachigen Literatur wird prinzipiell unterschieden zwischen Aggregation und Agglomeration. Der Unterschied liegt in der An- bzw. Abwesenheit von Übersättigung. In übersättigter Umgebung wird das Aufeinandertreffen durch Partikel-Partikel Kollisionen als Aggregation bezeichnet, da sich durch den weiteren Abbau der Übersättigung Feststoffbrücken zwischen den Partikeln bilden können. Agglomeration hingegen bedeutet den Zusammenhalt von Partikeln in unter- bzw. gesättigter Umgebung, nur auf der Basis von Van-der-Waals Kräften. Aggregate lassen sich nur sehr schwer oder gar nicht wieder in die Primärteilchen zerlegen, Agglomerate können leichter wieder zerteilt werden. In Anlehnung an die angelsächsische Literatur, in der die beiden Mechanismen in genau umgekehrter Weise definiert sind, wird im Rahmen dieser Arbeit auf die Unterscheidung der beiden Einzelmechanismen verzichtet und nur von Aggregation gesprochen. Die vorgestellten, zugrunde liegenden Mechanismen gelten aber sowohl für den Mechanismus der Aggregation als auch den der Agglomeration.

Für monodisperse Partikeln konnte Von Smoluchowski (1917) ein einfaches Modell ableiten, nach dem die Änderung der Anzahlkonzentration an Primäreinheiten mit der Zeit  $dN/dt$  proportional zum Quadrat der Anzahlkonzentration  $N$  ist:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{\beta_{\text{koll}}(L_i, L_j)}{W} \cdot N^2 \quad (2.50)$$

Die Partikelanzahlkonzentration  $N$  ist direkt mit der Partikelanzahldichte  $n(L)$  verknüpft:

$$N = \int_0^{\infty} n(L) \cdot dL \quad (2.51)$$

Der Kollisionskernel  $\beta_{\text{koll}}(L_i, L_j)$  stellt dabei eine mechanismus- und größenabhängige Funktion dar, die die binäre Kollisionsrate von zwei Partikeln der Größe  $L_i$  und  $L_j$  ohne Berücksichtigung der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beschreibt. Eine Kollision von Partikeln kann aufgrund von zwei möglichen Ursachen stattfinden:

Die perikinetische Kollision findet aufgrund der Brownschen Molekularbewegung der Partikeln statt. Es ergibt sich nach Von Smoluchowski (1917) für den Kollisionskernel:

$$\beta_{\text{koll}} = \frac{2k_B T}{3\eta} \cdot \frac{(L_i + L_j)^2}{L_i \cdot L_j} \quad (2.52)$$

Die orthokinetische Kollision wird durch das Aufeinandertreffen von Partikeln aufgrund von fluidmechanischen Kräften in einer bewegten Flüssigkeit hervorgerufen. Unter der Annahme, dass die Partikeln vollständig der Fluidströmung folgen und sehr viel kleiner sind als die kleinsten Wirbel von der Größe der Kolmogorov-Länge  $\lambda_K = (v^3/\varepsilon)^{1/4}$ , kann der orthokinetische Kollisionskernel nach Camp und Stein (1943) und Saffman und Tuner (1956) als Funktion der Energiedissipationsrate  $\varepsilon$  berechnet werden:

$$\beta_{\text{koll}} = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} \cdot (L_i + L_j)^3 \cdot \left(\frac{\varepsilon}{v}\right)^{1/2} \quad (2.53)$$

Bei Energiedissipationsraten von 1,  $10^3$  und  $10^5$  W/kg liegt die obere Grenze der Anwendbarkeit dieses Kollisionskernels dann bei Partikelgrößen von 29, 5 und 2  $\mu\text{m}$ . Neben den bereits genannten Kollisionskernen können Unterschiede in der Sedimentationsgeschwindigkeit aufgrund der unterschiedlichen Größe und Dichte von verschiedenen Kristallen auch im ruhenden Medium zur Partikelkollision führen. Für den Fall einer laminaren Partikelumströmung und der stationären Sedimentation ergibt sich der Kollisionskernel für den Fall der Sedimentation zu:

$$\beta_{\text{koll}} = \frac{\pi \cdot g}{4} (L_i + L_j)^2 \cdot \frac{\rho_K}{18\eta_F} \cdot \left(1 - \frac{\rho_K}{\rho_F}\right) \cdot |L_i^2 - L_j^2| \quad (2.54)$$

In diesem Fall hängt  $\beta_{\text{koll}}$  von der Erdbeschleunigung  $g$  sowie dem Dichteverhältnis zwischen Feststoff und Fluid  $\rho_K/\rho_F$  ab (Schumann (1940)). Im Sonderfall gleich großer

Teilchen wird  $\beta_{\text{koll}} = 0$  und es finden keine Kollisionen mehr statt, da alle Partikeln gleich schnell sedimentieren. Bild 2.3 zeigt die Kollisionskernel für kugelförmige Partikeln mit dem Durchmesser  $L = 0,2 \mu\text{m}$  in Wasser bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , als Funktion der Stoßpartnergröße. Die Berechnung der verschiedenen Kollisionskernel erfolgte dabei unter Anwendung der Gleichungen (2.52) – (2.54) am Beispiel von Bariumsulfatpartikeln mit einer Feststoffdichte von  $\rho_K = 4480 \text{ kg/m}^3$ . Der orthokinetische Kollisionskernel wurde für drei verschiedene spezifische Energieeinträge berechnet.

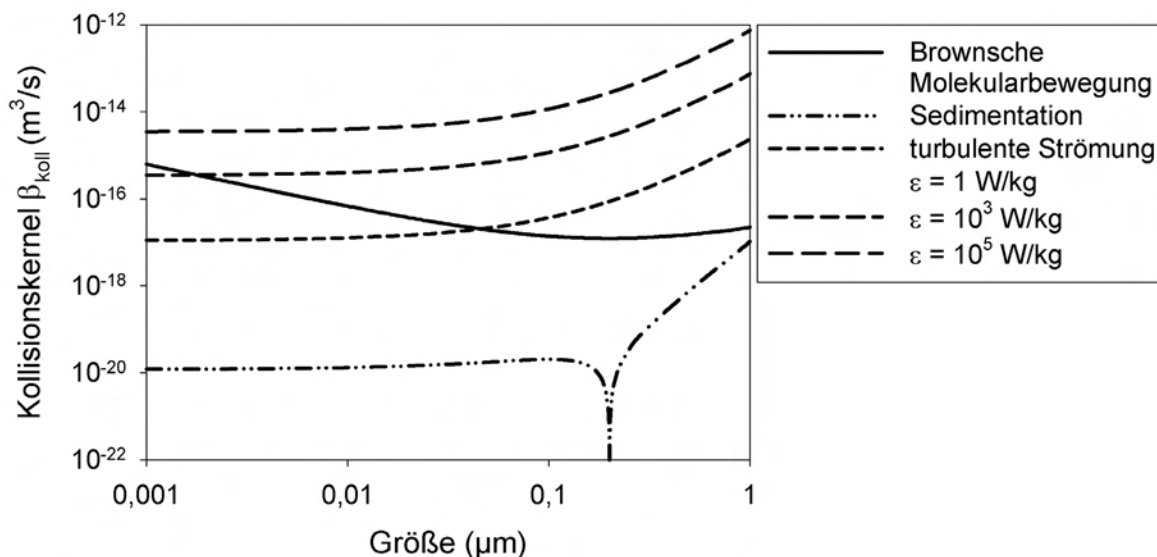


Bild 2.3: Vergleich der Kollisionskernel für Brownsche Molekularbewegung, Sedimentation und turbulente Strömung, berechnet für  $L = 0,2 \mu\text{m}$  große Partikeln als Funktion der Stoßpartnergröße

Die Brownsche Molekularbewegung ist der Hauptmechanismus für Kollisionen von kleinen Partikeln in unbewegten oder nur leicht turbulenten Medien. In hochturbulenten Strömungen hingegen dominiert klar die orthokinetische Aggregation. Mit steigender Größe des Stoßpartners dominiert die orthokinetische Aggregation schon bei geringeren Energiedissipationsraten. Die Sedimentation gewinnt erst bei Partikelgrößen deutlich oberhalb von  $2 \mu\text{m}$  an Bedeutung und ist damit für kolloidale und nanopartikuläre Systeme vernachlässigbar.

Der Einfluss der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen auf die Aggregationsrate wird in Gleichung (2.50) über einen Stabilitätsfaktor  $W$  berücksichtigt (Fuchs (1934)):

$$W = \frac{\text{Anzahl an Kollisionen zwischen Partikeln}}{\text{Anzahl an Kollisionen, die zur Aggregation führen}} \geq 1 \quad (2.55)$$

Wenn der Faktor  $W$  Werte größer als eins annimmt, sind repulsive Wechselwirkungen zwischen den suspendierten Partikeln vorhanden. Dies führt immer zu einer Verringerung der Aggregationsrate. Bei entsprechend hohen Werten von  $W$  sind die Partikel in der Suspension stabilisiert. Der Stabilitätsfaktor  $W$  ist eine Funktion des Abstands zwischen zwei Partikeln und der jeweiligen Größe dieser Partikeln, sowie der interpartikulären Kräfte zwischen den Partikeln. Diese Kräfte können durch Wechselwirkungspotenziale beschrieben werden, die vor allem durch die Suspensionseigenschaften (Parti-

kelgröße, pH-Wert, Ionenstärke, Lösungsmittelzusammensetzung) bestimmt werden (siehe z.B. Israelachvili (1991)). Für die perikinetische Aggregation gibt Fuchs (1934) den Faktor zu

$$W = r_{\min} \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{1}{r^2} \cdot \exp\left(\frac{V_T(r)}{k_B T}\right) \cdot dr \quad (2.56)$$

an, wobei  $r_{\min}$  bzw.  $r$  der (minimale) Abstand zwischen den zwei Mittelpunkten der Partikeln mit der Größe  $L_i$  sowie  $L_j$  und  $V_T(r)$  das resultierende Wechselwirkungspotenzial zwischen den Partikeln ist. Das Wechselwirkungspotenzial  $V_T$  kann mit der DLVO-Theorie beschrieben werden, wenn von den vielen möglichen Wechselwirkungen die London–Van-der-Waals  $V_A$  und die elektrostatischen Wechselwirkungen  $V_R$  dominieren (Derjaguin und Landau (1941), Verwey und Overbeek, (1948)).

$$V_T(r) = V_A(r) + V_R(r) \quad (2.57)$$

Der minimale Abstand zwischen zwei Partikelmittelpunkten ist:

$$r_{\min} = 0,5 \cdot (L_i + L_j) \quad (2.58)$$

Der Abstand zwischen den Partikelmittelpunkten  $r$  steht dabei mit dem Abstand  $a$  zwischen den Partikeloberflächen in direktem Zusammenhang.

$$r = 0,5 \cdot (L_i + L_j) + a \quad (2.59)$$

Das Van-der-Waals Wechselwirkungspotenzial  $V_A$  kann für kugelförmige Partikeln mit den Durchmessern  $L_i$  und  $L_j$  als Funktion des Abstands zwischen den Partikeloberflächen berechnet werden (nach Hamaker (1937) aus Lagaly et al. (1997)).

$$V_A(a) = -\frac{A}{6} \cdot \left[ \frac{0,5 \cdot L_i L_j}{a^2 + (L_i + L_j) \cdot a} + \frac{0,5 \cdot L_i L_j}{a^2 + (L_i + L_j) \cdot a + L_i L_j} \right] + \ln\left( \frac{a^2 + (L_i + L_j) \cdot a}{a^2 + (L_i + L_j) \cdot a + L_i L_j} \right) \quad (2.60)$$

Die Hamakerkonstante  $A$  in Gleichung (2.60) ist z. B. für Bariumsulfat  $A = 1,7 \cdot 10^{-20}$  J (nach Fowkes und Burke (1967) aus Visser (1972)).

Die elektrostatischen Wechselwirkungen von in Wasser suspendierten Partikeln beruhen auf Ladungen auf den Partikeloberflächen und der Ausbildung der elektrostatischen Doppelschicht. Die Ursachen solcher Partikeloberflächenladungen sind, neben der allgemeinen Materialstruktur des Feststoffes oder Fehlstellen im Kristallgitter, die direkte Adsorption von Ionen oder Molekülen. Ionen die bevorzugt auf suspendierten Partikeln adsorbieren und damit das Potenzial dieser Partikel beeinflussen werden potenzialbestimmende Ionen (PBI) genannt. Die Beschreibung der elektrostatischen Doppelschicht kann mit Hilfe des Gouy-Chapman-Modells erfolgen, welches für Oberflächenpotenziale von bis zu 100 mV gültig ist. Für das elektrostatische Wechselwirkungspotenzial  $V_R$  für zwei Partikeln mit den Durchmessern  $L_i$  und  $L_j$  ergibt sich (nach Verwey und Overbeek (1948) aus Lagaly et al. (1997)):

$$V_R(a) = \frac{32\pi\epsilon\epsilon_0(k_B T)^2}{e^2 z^2} \cdot \left[ \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T}\right) \right]^2 \cdot \frac{L_i}{2} \cdot \exp(-\kappa \cdot a) \quad (2.61)$$

Das Wechselwirkungspotenzial  $V_R$  ist damit eine Funktion des Oberflächenpotenzials  $\psi_0$ , der Valenz  $z$  der gelösten Ionen, der reziproken Debye-Länge  $\kappa$  und des Abstands von der Partikeloberfläche  $a$ . Als konstante Größen werden zur Berechnung von Gleichung (2.61) die Elementarladung  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  C, die elektrische Feldkonstante  $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$  C/(V·m) und die dimensionslose, relative Permittivität von Wasser  $\epsilon = 78,4$  benötigt. Die reziproke Debye-Länge  $\kappa$ , die ein Maß für die Ausdehnung der elektrostatischen Doppelschicht ist, kann als Funktion der Ionenstärke  $I$ ,

$$I = 0,5 \cdot \sum_i c_i z_i^2, \quad (2.62)$$

mit der Konzentration  $c_i$  und der Valenz  $z_i$  der Ionen in Lösung zu

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 N_A}{\epsilon\epsilon_0 k_B T} \cdot I} \quad (2.63)$$

berechnet werden.

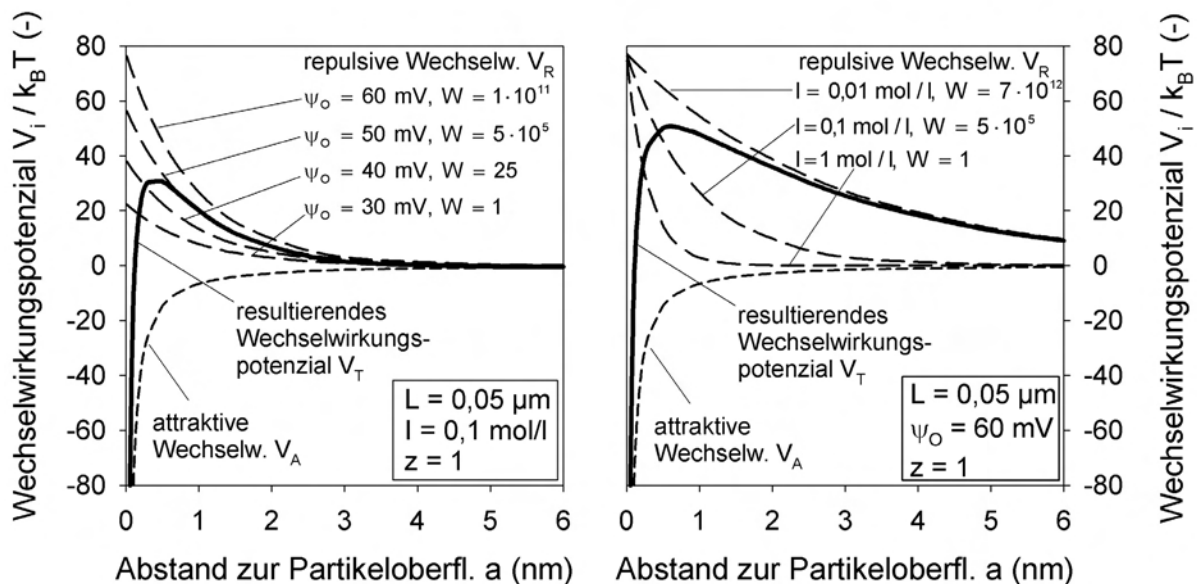


Bild 2.4: Exemplarische Berechnungen der Partikelwechselwirkungen bei verschiedenen Oberflächenpotenzialen und Ionenstärken mit korrespondierendem Stabilitätsverhältnis  $W$ , für ein Bariumsulfatpartikel der Größe  $L = 0,05 \mu\text{m}$ ; das Gesamtpotenzial wurde mit den repulsiven Wechselwirkungen für  $\psi_0 = 60 \text{ mV}$  (links) und  $I = 0,01 \text{ mol/l}$  (rechts) berechnet

Bild 2.4 zeigt die exemplarische Berechnung der Potenzialverläufe  $V_A$  und  $V_R$  sowie des resultierenden Gesamt-Wechselwirkungspotenzials  $V_T$  als Funktion des Abstands zur Partikeloberfläche  $a$ . Die dargestellten Berechnungen erfolgten für ein Bariumsulfatpartikel der Größe  $0,05 \mu\text{m}$ . Links ist als Parameter das Oberflächenpotenzial  $\psi_0$ , rechts die Ionenstärke  $I$  dargestellt. Das resultierende Wechselwirkungspotenzial  $V_T$  wurde mit den repulsiven Wechselwirkungspotenzialen für  $\psi_0 = 60 \text{ mV}$  (links) und  $I = 0,01 \text{ mol/l}$  (rechts) berechnet. Zusätzlich sind die korrespondierenden Stabilitäts-



verhältnisse  $W$  mit in die Diagramme eingetragen. Gerade für hohe Elektrolytkonzentrationen in der Flüssigkeit ergibt sich, dass die abstoßenden elektrostatischen Kräfte durch die Abschirmung des Oberflächenpotenzials immer geringer werden. Dies führt zu einem rapiden Abfall des Stabilitätsverhältnisses  $W$  und damit zu einem starken Anstieg der Haftwahrscheinlichkeit. Neben der Konzentration der Elektrolyten im Lösungsmittel ist auch die Valenz der gelösten Ionen von entscheidender Bedeutung. Höherwertige Ionen, also zwei- oder dreifach geladene Ionen, reduzieren das Stabilitätsverhältnis noch wesentlich stärker mit steigender Elektrolytkonzentration.

Wenn das Oberflächenpotenzial  $\psi_0$  eines Partikels bekannt ist kann mit Hilfe der Grahame-Gleichung die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  eines in einer Elektrolytlösung suspendierten Partikels berechnet werden (aus Israelachvili (1991)).

$$\sigma = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0 k_B T N_A \cdot \sum_i \left[ c_i \cdot \left( \exp\left(\frac{-z_i e \psi_0}{k_B T}\right) - 1 \right) \right]} \quad (2.64)$$

In dieser Gleichung sind  $c_i$  die Konzentrationen aller Ionen in Suspension, d.h. sämtliche Anionen und Kationen.

Eine andere Möglichkeit ist die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  über die Oberflächenbedeckung  $\Gamma_i$  an potenzialbestimmenden Ionen zu berechnen, da die Oberflächenladungsdichte zum größten Teil durch die Adsorption dieser Ionen bestimmt wird.

$$\sigma = \sigma_0 + F \cdot \sum_i z_i \cdot \Gamma_i \quad (2.65)$$

In Gleichung (2.65) sind  $\sigma_0$  die strukturelle Oberflächenladungsdichte des Kristalls, welche durch dessen Materialstruktur und durch strukturelle Defekte auf der Kristalloberfläche bestimmt wird,  $F = 96485 \text{ C/mol}$  die Faradaykonstante und  $z_i$  die Valenz der adsorbierenden Ionenspezies. Für geringe Bedeckungsgrade wechselwirken die einzelnen Ionenspezies nicht miteinander und die Adsorption kann mit einer Henryschen Adsorptionsisotherme beschrieben werden (Gleichung (2.66)).

$$\Gamma_i = H_i \cdot \gamma_i \cdot c_i \quad (2.66)$$

Die Oberflächenladungsdichte eines Partikels ist damit an die Konzentration  $c_i$ , den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  und den Henryschen Adsorptionskoeffizienten  $H_i$  aller potenzialbestimmenden Ionen in Lösung gekoppelt, d.h. die Stabilität einer Suspension gegenüber Aggregation ist sehr eng mit der Zusammensetzung des den Partikel umgebenden Lösungsmittels verknüpft.

## 2.4 Fällung und Vermischung

Bevor es überhaupt zur Feststoffbildung kommen kann, steht vor jedem Fällungsprozess die Vermischung der Reaktanten. Die Vermischungsverhältnisse haben in nahezu jedem Fällungsapparat einen Einfluss auf die Produkteigenschaften. Die sehr hohe Bedeutung der Vermischungsbedingungen für Fällungsreaktionen im Allgemeinen zeigt

die Vielzahl an theoretischen und experimentellen Untersuchungen dazu. Verschiedene Reaktortypen und Stoffsysteme kamen dabei zum Einsatz:

- Schwarzer und Peukert (2002, 2004), Schwarzer et al. (2006) und Kucher et al. (2006) untersuchten den Einfluss der Vermischung auf die Fällung von Bariumsulfatpartikeln in Mischdüsen, O'Hern und Rush (1963) in einem Acht-Strahl-Mischer und Marchisio et al. (2006) in einem Prallstrahlreaktor.
- Die Fällung in einem Rohrreaktor war Gegenstand der Untersuchungen von Baldyga und Orciuch (2001) und Marchisio et al. (2002).
- Haselhuhn (2004), Haselhuhn und Kind (2003) und Donnet et al. (2000) beeinflussten die Phasenzusammensetzung und Morphologie von gefälltem Calciumoxalat durch unterschiedliche Vermischungsbedingungen.
- Das Zusammenspiel von Fällung und Vermischung im batch oder semi-batch betriebenen Rührkessel untersuchten beispielsweise Phillips et al. (1999), Vicum et al. (2003) sowie Zauner und Jones (2002).
- Judat (2003), Judat et al. (2004), Jung et al. (2004, 2005), und Marchisio et al. (2001) variierten die Vermischungsbedingungen bei der Fällung in einem Taylor-Couette-Reaktor.

Die Vermischung kann anhand der Größenskalen auf der sie abläuft in Makro-, Meso-, und Mikrovermischung eingeteilt werden. Reaktanten werden zunächst makroskopisch vermischt, d.h. die eine Substanz wird großräumig in der anderen verteilt. Auf mikroskopischer Ebene existieren jedoch noch völlig unvermischte Gebiete. Die weitere Verteilung des Zulaufstroms in der Flüssigkeit wird als Mesovermischung bezeichnet. Die dabei auftretenden Inhomogenitäten sind groß im Vergleich zur Mikroebene, aber klein im Vergleich zur Größenordnung des Gesamtsystems. Makro- und Mesovermischung erfolgen durch Konvektion, wobei die molekulare Diffusion eine geringe Bedeutung hat. Die Viskosität beeinflusst die Mischvorgänge nicht, d.h. bei gleicher Reynolds-Zahl wird die Vermischung in unterschiedlichen Flüssigkeiten ähnlich ablaufen. Bei der Mikrovermischung wird dann umgebendes Fluid in kleinste Mikrowirbel eingemischt (so genanntes „Engulfment“) und letzte Konzentrationsunterschiede werden innerhalb dieser Wirbel durch Diffusion ausgeglichen (Baldyga et al. (1995), Baldyga und Bourne (1999)).

Für die Makrovermischung können zwei Grenzfälle unterschieden werden:

- Perfekte Makrovermischung: Das Fluid ist vollständig rückvermischt, wie es z.B. bei einem idealen Rührkessel der Fall ist.
- Minimale Makrovermischung: Es gibt keine Rückvermischung. Jedes Fluidelement besitzt die gleiche Verweilzeit im Apparat und ist damit minimal rückvermischt, dies ist z.B. im idealen Rohrreaktor der Fall.

Ein realer Apparat bewegt sich bezüglich der Makrovermischung zwischen den beiden vorgestellten Grenzfällen.

Das Einsetzen einer chemischen Reaktion, wie es bei einer Fällung der Fall ist, setzt die Vermischung der Eduktflüssigkeiten auf molekularer Ebene voraus, d. h. die Mikrovermischung ist von besonderem Interesse. Nach einer Modellvorstellung von Baldyga und Bourne (1999) lässt sich die Mikrovermischung über das Ausbilden rotierender Wirbel, die Fluid aus ihrer Umgebung einmischen und durch viskose Kräfte abgebremst werden, beschreiben. Durch diesen wiederholten Prozess erfolgt eine fortlaufende Mischung der beiden Flüssigkeiten, so dass immer dünnere Schichten der beiden Flüssigkeiten innerhalb der Wirbel entstehen. Zum Schluss erfolgt die Mischung durch Diffusion, die aufgrund der hohen Konzentrationsgradienten und den dünnen lamellenartigen Schichten der beiden Flüssigkeiten sehr schnell abläuft. Daraus wird dann der so genannte Engulfment-Faktor  $E$  abgeleitet, der als eine Zerfallsfrequenz der mikroskopischen Wirbel gedeutet werden kann und bei der mathematischen Beschreibung der Mikrovermischung eine bedeutende Rolle spielt (Baldyga und Bourne (1984)):

$$E = \frac{\ln 2}{12} \cdot \left( \frac{\varepsilon}{\nu} \right)^{1/2} \quad (2.67)$$

Dabei ist  $\varepsilon$  die Energiedissipationsrate am Mischungspunkt und  $\nu$  die kinematische Viskosität der Flüssigkeit. Der Kehrwert des Engulfment-Faktors wird als charakteristische Zeitkonstante  $\tau_{\text{Mikro}}$  für die Mikrovermischung herangezogen.

$$\tau_{\text{Mikro}} = \frac{12}{\ln 2} \cdot \left( \frac{\nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (2.68)$$

Die weiter oben beschriebenen Diffusionsvorgänge in den Mikrowirbeln laufen in wässrigen Lösungen sehr viel schneller ab als die Mikrovermischung (Baldyga et al. (1995)).

Erfolgt die Vermischung der Reaktanten in einer speziellen Mischkammer, so ist die Vermischung hauptsächlich auf das Volumen  $V_M$  der Mischkammer begrenzt. Daher kann für diesen Fall die Energiedissipationsrate  $\varepsilon$  aus dem Druckverlust  $\Delta p_M$  beim Durchströmen der Mischkammer mit dem Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{ges}}$  und dessen Dichte  $\rho$  bestimmt werden.

$$\varepsilon = \frac{\Delta p_M \dot{V}_{\text{ges}}}{\rho V_M} \quad (2.69)$$

Aus den dargestellten Betrachtungen wird klar, dass die Wahl des Apparates wie auch die Position der Edukt-Zuleitungen die Qualität eines Fällungsproduktes dramatisch beeinflussen kann. Da die Übersättigung eine Funktion der lokalen Lösungszusammensetzung und damit der lokalen Vermischungsbedingungen ist, wird ein Partikel in einem Rührkessel immer Bereichen unterschiedlicher Übersättigung ausgesetzt sein. Daher ist es schwierig, die Produktqualität in einem Rührkessel präzise zu kontrollieren. Andere Geometrien sind hier wesentlich vorteilhafter, wie z.B. die Mischdüsentchnik zur Herstellung von sehr feinen Fällungsprodukten. Die Mischdüsentchnik

bietet dabei den Vorteil eine Rückvermischung praktisch auszuschließen und hohe Energiedissipationsraten realisieren zu können, was zu sehr kurzen Mikromischzeiten und damit homogeneren Übersättigungen führt. Eine qualitative Zusammenfassung der bisher diskutierten Zusammenhänge zum Einfluss der Vermischung auf den Auf- und Abbau der Übersättigung zeigt Bild 2.5.

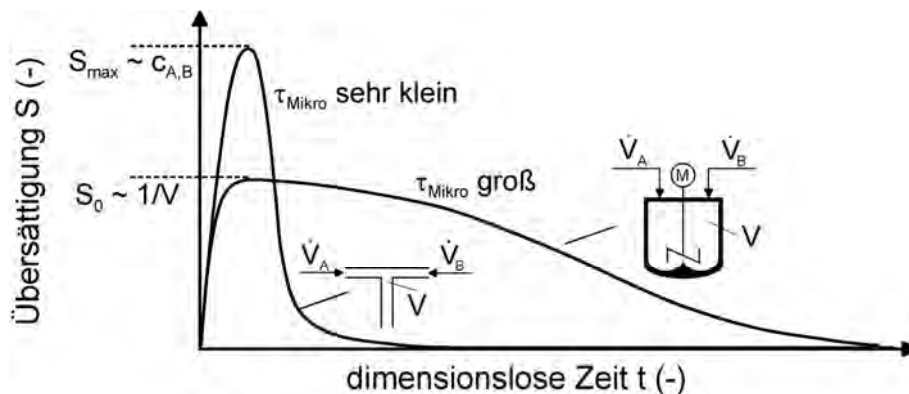


Bild 2.5: Übersättigung  $S$  als Funktion der dimensionslosen Zeit  $t$  mit  $\tau_{\text{Mikro}}$  als Parameter (nach Mersmann (1999))

Im Falle kurzer Mikromischzeiten erfolgt nicht nur der Übersättigungsaufbau bis zur maximal möglichen Übersättigung  $S_{\text{max}}$ , sondern auch der Übersättigungsabbau sehr schnell, da hohe Übersättigungen immer hohe Keimbildungs- und Kristallwachstumsraten zur Folge haben. Je länger die Mikrovermischung im Verhältnis zur Makrovermischung dauert, umso geringer ist die erreichbare Übersättigung zu einem gegebenen Zeitpunkt  $t$  und umso geringer fallen die Primärprozessraten aus.

## 2.5 Untersuchte Stoffsysteme

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten die grundlegenden Prozesse bei der Fällung im Allgemeinen dargestellt wurden, sollen nun die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Stoffsysteme vorgestellt werden.

Tabelle 2.2: Stoffspezifische und kristallografische Daten der untersuchten schwerlöslichen Stoffsysteme

|   | <b>SrSO<sub>4</sub></b> | <b>BaCO<sub>3</sub></b> | <b>BaSO<sub>4</sub></b> |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| <i>Mineralogischer Name</i>               | Coelestin               | Witherit                | Baryt                   |
| <i>Kristallsystem</i>                     | Orthorhombisch          | Orthorhombisch          | Orthorhombisch          |
| <i>Feststoffdichte (kg/m<sup>3</sup>)</i> | 3910                    | 4430                    | 4480                    |

Tabelle 2.2 zeigt eine Gegenüberstellung von stoffspezifischen und kristallographischen Daten für Strontiumsulfat, Bariumcarbonat und Bariumsulfat (D'Ans und Lax (1967), JCPDS (1994)). Alle drei schwerlöslichen Salze haben als Gemeinsamkeit,

dass sie unter moderaten Temperaturen, d.h. bei 25 °C, nur eine kristalline Phase bilden und kein polymorphes oder pseudopolymorphes Verhalten zeigen. Bemerkenswert ist weiterhin, dass alle Salze aus dem gleichen Kristallsystem aufgebaut sind und eine sehr hohe Feststoffdichte aufweisen, welche beginnend mit Strontiumsulfat über Bariumcarbonat bis hin zu Bariumsulfat zunimmt. Im Folgenden wird ein kurzer Abriss über die Anwendung und über wichtige Literaturstellen für alle verwendeten Stoffsysteme gegeben.

### 2.5.1 Bariumsulfat

Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) tritt in der Natur in mineralischer Form als Baryt (Schwerspat) auf, welcher als Hauptrohstoff zur Herstellung anderer Bariumverbindungen dient. Industriell wird  $\text{BaSO}_4$  vor allem in Beschichtungen, Farben und Lacken, in kosmetischen Produkten oder in Kunststoffmaterialien, als Füllstoff in der Kautschuk- und Papierindustrie oder als Röntgenkontrastmittel eingesetzt. Aufgrund seines hohen Absorptionskoeffizienten für  $\gamma$ - und Röntgenstrahlung eignet sich  $\text{BaSO}_4$  in Verbindung mit Beton auch als Abschirmmaterial für kerntechnische Anlagen. Im Bereich der Erdölgewinnung führt die niedrige Löslichkeit von  $\text{BaSO}_4$  zu erheblichen Problemen. Die wasserführenden Schichten von unter dem Meeresboden lagernden Ölvorkommen sind reich an Erdalkalimetallen (neben Barium auch Strontium und Calcium). Während der sekundären Ölförderung wird sulfathaltiges Meerwasser in die Lagerstätten gedrückt. Kommt dieses nun in Kontakt mit den wasserführenden Schichten, können die entstehenden unlöslichen Mineralien zur Verkrustung der Rohrleitungen führen.

Für das Löslichkeitsprodukt von  $\text{BaSO}_4$  finden sich bei 25 °C Werte zwischen  $K_{\text{LP}}(25\text{ °C}) = 8,91 \cdot 10^{-11} - 1,37 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  (Gmelin (1960), Monnin und Galinier (1988), Monnin (1999)). Infolge seiner äußerst geringen Löslichkeit in Wasser, Säuren und Laugen ist  $\text{BaSO}_4$  daher im Gegensatz zu vielen anderen Schwermetallverbindungen ungiftig.

Eine besondere Relevanz kommt  $\text{BaSO}_4$  im Bereich der wissenschaftlichen Forschung als Modellsubstanz für Fällungsreaktionen zu. Dies liegt vor allem an seiner geringen Aggregationsneigung für gewisse Eduktkonzentrationsbereiche und an der großen Zahl an bereits bestehenden Untersuchungen zur Kinetik der Feststoffbildung. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass in der allgemeinen Literatur ganz unterschiedliche kinetische Ansätze und Parameter für die Prozesse Keimbildung und Kristallwachstum existieren.

Eine Vielzahl an Autoren betrieb Untersuchungen zur Quantifizierung der Keimbildungs- und Wachstumsraten von  $\text{BaSO}_4$ :

- Messung von Induktionszeiten: Carosso und Pelizzetti (1984), Gunn und Murthy (1972), He et al. (1995a), Symeopoulos und Koutsoukos (1992)
- Bestimmung von Partikelanzahlen: Garten und Head (1973), Mealor und Townshen (1966)

- Messung von Induktionszeiten in Kombination mit anschließender Partikelzählung: Angerhöfer (1994), Mohanty (1988), Nielsen, (1961, 1969), Schubert und Mersmann (1996), Van der Leeden et al. (1992)
- Untersuchungen zum Kristallwachstum: Angerhöfer (1994), Aoun (1996, 1999), Gunn und Murthy (1972), Liu et al. (1976), Nancollas und Purdie (1963), Nielsen (1958, 1964, 1969, 1984), Nielsen et al. (1977), Rizkalla (1983), Van Rosmalen et al. (1980))

Auf der Basis von Keimbildungsexperimenten liegen die experimentell ermittelten Werte für die Grenzflächenenergie von BaSO<sub>4</sub> zwischen  $\gamma = 0,086$  und  $0,140$  J/m<sup>2</sup>. Hierbei sind nur die aus dem Bereich der homogenen Keimbildung berechneten Werte aufgeführt. Eine detailliertere quantitative Beschreibung und Diskussion der Primärprozesskinetiken ist in den Abschnitten 4.3 und 4.4 ausführlich dargestellt.

Die Fällung von BaSO<sub>4</sub> wurde schon in den unterschiedlichsten Reaktorgeometrien untersucht, welche von Strömungsrohren (z.B. Baldyga und Orciuch (2001) und Marchisio et al. (2002)) über batch und semi-batch Reaktoren (z.B. Aoun et al. (1996, 1999), Baldyga et al. (1995), Bernard-Michel et al. (2002), Fischer und Rhinehammer (1953), Phillips et al. (1999), Uehara-Nagamine und Armenante (2001), Vicum et al. (2003)), MSM-PR-Reaktoren (z.B. Fitchett und Tarbell (1990)) bis hin zu Taylor-Couette-Reaktoren (z.B. Judat und Kind (2004), Marchisio et al. (2001), Pagliolico et al. (1999)) und Minimembranreaktoren (Li et al. (2007)) reichen.

Der Einfluss der unterschiedlichsten Prozessparameter wie Übersättigung, Eduktverhältnis oder die Auswirkungen von Additiven auf die resultierende Partikelgröße und -morphologie wurden beispielsweise von Benton et al. (1993), Bernard-Michel et al. (2002), Jones et al. (2004), Kipp et al. (1996), Kucher et al. (2006, 2008), Li et al. (2007), Liu et al. (1976) Petres et al. (1968) und Wong et al. (2001) untersucht.

Als sehr aktuelle und wegweisende Arbeiten im Bereich der experimentellen und numerischen Untersuchung zur Fällung von BaSO<sub>4</sub>-Nanopartikeln sind die Arbeiten von Schwarzer und Peukert (2002, 2004, 2005) und Schwarzer et al. (2006) zu nennen. Die Autoren untersuchten dabei vor allem den Bereich sehr hoher Übersättigungen. Durch die Anwendung eines Vermischungsmodells gekoppelt mit Simulationsrechnungen auf Basis einer eindimensionalen Populationsbilanz, welche Terme für die Primärprozesse als auch für Aggregationsvorgänge enthält, konnten die genannten Autoren Endpartikelgrößenverteilungen mit guter Übereinstimmung zum Experiment vorausberechnen.

Judat und Kind (2004) postulieren auf Basis von transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Untersuchungen eine von allen anderen Autoren abweichende Hypothese zur Partikelbildung. Mit Hilfe dieser Untersuchungen stellten sie fest, dass alle BaSO<sub>4</sub>-Partikeln, welche ausgehend von den unterschiedlichsten Übersättigungen gefällt wurden, eine innere Porenstruktur ausbilden. Diese Poren sollen eingeschlossenes Lösungsmittel enthalten. Durch Kryo-TEM-Untersuchungsreihen wurde zusätzlich die Anfangsphase der Partikelbildung zeitaufgelöst visualisiert. Die experimentellen Ergebnisse wurden von Judat und Kind so gedeutet, dass der Partikelwachstumsprozess

nach einem kombinierten Mechanismus, bestehend aus molekularem Wachstum und einer anschließenden, gerichteten Aggregation von Nanokristalliten abläuft. Die gerichtete Aggregation führt dabei zu einer schwammartigen inneren Porenstruktur, während das molekulare Wachstum für die glatte, regelmäßige Kristalloberfläche verantwortlich ist. Die Monokristallinität der Kristalle im Gleichgewichtszustand wird über einen schnellen Rekristallisationsschritt erklärt.

Die Vielzahl an vorgestellten experimentellen und numerischen Untersuchungen zeigen sehr anschaulich, dass der Partikelbildungsprozess, selbst für ein so gut untersuchtes Stoffsystem wie Bariumsulfat, noch immer nicht vollständig aufgeklärt und verstanden worden ist.

### 2.5.2 Bariumcarbonat

Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ) ist ein weiteres sehr schwerlösliches Bariumsalz. Es kommt in mineralischer Form als Witherit in der Natur vor. Industriell wird  $\text{BaCO}_3$  als Flußmittel in der Glas- und Emailleindustrie und als Zusatzstoff bei der Herstellung von Gläsern und Braunschens Röhren verwendet. Weiterhin dient es als Ausgangsstoff zur Erzeugung von Bariumferrit. Als Additiv in Ziegeln und keramischen Materialien verhindert  $\text{BaCO}_3$  deren Ausblühen. Aufgrund seiner Toxizität wird es mittlerweile nicht mehr als Pigment oder Füllstoff verwendet. In neuester Zeit kommt  $\text{BaCO}_3$  auch als Precursor bei der Produktion von Supraleitern und keramischen Materialien zum Einsatz (Allen et al. (1994)).

Bei Raumtemperatur besitzt  $\text{BaCO}_3$  nur eine kristalline Modifikation mit einem orthorhombischen Kristallgitter ( $\gamma\text{-BaCO}_3$ ). Wird die Temperatur erhöht so wandelt es sich zunächst bei etwa 800 °C enantiotrop in  $\beta\text{-BaCO}_3$  mit hexagonalem Kristallgitter um. Bei etwa 980 °C findet eine weitere enantiotrope Umwandlung in  $\alpha\text{-BaCO}_3$  statt, bevor es sich bei 1300 °C in BaO und  $\text{CO}_2$  zersetzt (Lander (1949)). Über die Existenz einer metastabilen, kristallinen Modifikation, die zu Beginn der Fällung von  $\text{BaCO}_3$  auftreten soll, berichten Cohen und Van Hengel (1932).

Das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{LP}}$  von  $\text{BaCO}_3$  liegt zwischen dem von Barium- und Strontiumsulfat. In der allgemeinen Literatur finden sich für das Löslichkeitsprodukt Werte, die bei 25 °C zwischen  $1,62 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  und  $5,01 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  liegen (Hogge und Johnston (1939), Lide (1999-2000), Kotrly und Sucha (1985), Slovenc und Gordic (1986)).

Eine gute Zusammenfassung wichtiger physikalischer und chemischer Grundlagen, sowie umfangreiche experimentelle Untersuchungen bezüglich  $\text{BaCO}_3$  finden sich bei Kabasci (1996). Die Fällung von  $\text{BaCO}_3$  durch Gas-/Flüssig Reaktionen, d.h. durch Eindüsen von gasförmigem  $\text{CO}_2$  in wässrige, bariumhaltige Lösungen untersuchten Kubota et al. (1990), Slovenc und Gordic (1986), Tai et al. (2006) und Yagi et al. (1988).

Chen et al. (2001), Nielsen (1969), Nore und Mersmann (1993), Söhnel und Mullin (1978) und Salvatori et al. (2002) bestimmten Induktionszeiten, Keimbildungs- und Wachstumskinetiken. Als problematisch für derartige Untersuchungen wird von Chen und Nore die starke Aggregationsneigung von  $\text{BaCO}_3$  erwähnt, wie sie auch von Yagi et al. (1988) beobachtet wurde. Für die Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{KL}}$  finden sich in der Literatur Werte zwischen 0,105 und 0,115 J/m<sup>2</sup> (Nielsen (1969), Nore und Mersmann (1993), Söhnel und Mullin (1978)). Diese ist damit im Mittel etwas geringer als für Bariumsulfat. Kabasci (1996) und Söhnel und Matejckova (1981) berichten weiterhin über eine Gelbildung zu Beginn des Fällungsprozesses, erkennbar an einer starken Erhöhung der Suspensionsviskosität, welche vor allem bei der Verwendung von höher konzentrierten Eduktlösungen auftritt. Die Partikelmorphologie von  $\text{BaCO}_3$ -Partikeln ist stark von den zu Beginn des Fällungsprozesses vorliegenden Bedingungen abhängig und wird von prismen- über oliven- bis hin zu nadelförmig beschrieben (Chen et al. (2001), Kabasci (1996), Kubota et al. (1990), Packter und Uppaladini (1974), Tai et al. (2006), Yagi et al. (1988)). Durch das Eindüsen einer  $\text{BaCO}_3$ -Suspension in eine Vorlage aus EDTA-Lösung konnten Melikhov et al. (1986) so genannte „Ultramicrystals“ mit einer Größe von 3 – 10 nm herstellen.

Die Filtrierbarkeit von gefälltem  $\text{BaCO}_3$  war Gegenstand der Untersuchungen von Söhnel (1981a) und Söhnel und Matejckova (1981). Sarig und Kahana (1976) untersuchten den Einfluss von Additiven auf die Fällung von  $\text{BaCO}_3$ .

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Fällung von Bariumcarbonat bei weitem nicht so eingehend untersucht ist wie die von Bariumsulfat. Neben der noch nicht geklärten Existenz und Struktur eines zu Beginn der Fällung gebildeten Zwischenzustandes ist auch über die Beeinflussung der Korngröße- und form durch die vorherrschenden Fällungsbedingungen wenig bekannt.

### 2.5.3 Strontiumsulfat

Strontiumsulfat ( $\text{SrSO}_4$ ), mit dem kristallografischen Namen Celestin, ist wie Bariumsulfat ein schwerlösliches, zweiwertiges Sulfat mit einem orthorhombischen Kristallsystem. Für das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{LP}}$  von  $\text{SrSO}_4$  bei 25 °C finden sich in der Literatur Werte zwischen  $2,15 \cdot 10^{-7}$  und  $3,16 \cdot 10^{-7}$  mol<sup>2</sup>/l<sup>2</sup> (Felmy et al. (1990), Monnin und Galinier (1988), Monnin (1999), Savenko (2001), Smith und Martell (1980)).

Eine ganze Reihe wissenschaftlicher Untersuchungen befasste sich bereits mit  $\text{SrSO}_4$ , vorwiegend aufgrund der Tatsache, dass dieses Stoffsystem ähnlich wie Bariumsulfat kompakte Kristalle bildet. Im Unterschied zu den bereits vorgestellten Bariumsalzen ist aber der zeitliche Ablauf des Fällungsvorgangs relativ langsam, was experimentelle Untersuchungen erleichtert (Söhnel und Handlirova (1984)).

Verschiedene Aspekte in Bezug auf die Fällung von  $\text{SrSO}_4$  aus wässrigen Lösungen wurden dabei untersucht: Untersuchungen zur Keimbildung führten He et al. (1995b), Klein und Dryi (1966), Mealor und Townshen (1966), Nielsen (1969), Packter (1968)



und Walton (1969) durch. Die Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{KL}}$  liegt je nach Autor bei vergleichsweise geringen Werten zwischen 0,067 und 0,088 J/m<sup>2</sup> (Enüstün und Turkevich (1960), Füredi-Milhofer (1977), Garten und Head (1973), He et al. (1995b), Malollari et al. (1995), Meador und Townshen (1966), Nielsen (1969), Walton (1969)). Der Prozess des Kristallwachstums wurde von Campell und Nancollas (1969), Doremus (1958) und Yeboah et al. (1994) untersucht. Allgemeine Aspekte bezüglich des Partikelbildungsprozesses und der Partikelmorphologie von SrSO<sub>4</sub> untersuchten Füredi-Milhofer (1977), Malollari et al. (1995), Slovenc et al. (1977), Söhnel und Handlirova (1984) und Söhnel (1981b). Über eine erhöhte Aggregationsneigung von SrSO<sub>4</sub> berichten Enüstün und Turkevich (1960) und Söhnel (1981b). Weiterhin untersuchten Slovenc und Tezak (1969), wie der Partikelbildungsprozess durch Zugabe eines anderen Lösungsmittels, in diesem Falle Ethanol, beeinflusst werden kann. Söhnel und Handlirova (1984) bemerken allerdings auch, dass die in der Literatur dargestellten Ergebnisse zur Fällung von SrSO<sub>4</sub> noch sehr unvollständig und vor allem inkonsistent sind.

## 2.6 Fazit

Die Ausführungen in diesem Kapitel haben deutlich gemacht, dass die bei einer Fällung ablaufenden Vorgänge sehr komplex und noch zu einem großen Teil unverstanden sind. Nur durch ein grundlegendes Verständnis der elementaren Einzelprozesse und deren gegenseitiger Beeinflussung, können der Partikelbildungsprozess bei Fällungsreaktionen und damit die Eigenschaften eines gebildeten Fällungsproduktes gezielter als bisher beeinflusst werden. Gerade im Bereich der Primärprozesse sind noch große Wissenslücken vorhanden.

Während in Kapitel 3 die Versuchsanlage, das experimentelle Vorgehen und die Charakterisierungsmöglichkeiten von Suspensionen und Pulvern detailliert vorgestellt werden, erfolgt in Kapitel 4 die modellhafte Beschreibung von Fällungsprozessen. Anschließend werden in Kapitel 5 die Ergebnisse und Schlussfolgerungen aus den Fällungsexperimenten dargestellt. Unter definierten Versuchsbedingungen werden dazu im Folgenden einzelne Versuchsparameter wie die Vermischungsbedingungen, die Übersättigung und das Eduktverhältnis variiert und deren Einfluss auf das resultierende Fällungsprodukt experimentell und theoretisch untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Fällung von Bariumsulfat. Im Rahmen dieser Arbeit wird u.a. geklärt, wie gezielt Informationen über Primärpartikelgrößen erhalten werden können, ob es für das Stoffsystem Bariumsulfat tatsächlich eine Nanoaggregation von Primärkristalliten mit einem konsekutiven Rekristallisationsschritt gibt und ob das Eduktverhältnis der Ausgangssalze den Keimbildungs- und Wachstumsprozess beeinflusst. Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der gefundenen Ergebnisse werden die ebenfalls schwerlöslichen Stoffsysteme Bariumcarbonat und Strontiumsulfat unter vergleichbaren Versuchsbedingungen untersucht.



### 3 Experimentelle Vorgehensweise

In Abhängigkeit von wirtschaftlichen Gesichtspunkten, aber auch im Hinblick auf die jeweils geforderte Produktqualität, ist der gewählten Reaktionstechnik bei industriellen Fällungsprozessen eine große Bedeutung beizumessen. Der Standardapparat in der chemischen und pharmazeutischen Industrie ist der Rührkessel. Wegen seiner universellen Einsetzbarkeit wird auch heute noch der Großteil aller industriellen Fällungsprozesse in Rührkesseln durchgeführt. Wie im Stand des Wissens ausführlich dargestellt wurde, sind die bei Fällungen ablaufenden Vorgänge komplex und stark von den lokalen Verhältnissen abhängig (Kapitel 2). Gerade die Vermischungsbedingungen in Rührkesseln können aber aufgrund der darin vorherrschenden komplizierten Strömungsverhältnisse räumlich sehr unterschiedlich sein, was eine Interpretation von experimentellen Ergebnissen erschwert. Für grundlagenorientierte Untersuchungen zu Partikelbildungsprozessen bei schnellen Fällungsreaktionen, d.h. für die gezielte Untersuchung einzelner Betriebsparameter und deren Einfluss auf das resultierende Fällungsprodukt, ist es daher von äußerst großer Wichtigkeit eine Versuchsanlage zu verwenden in der die Feststoffherstellung unter klar definierten Randbedingungen erfolgen kann.

Bei der Fällung der schwerlöslichen Bariumsalze wird aufgrund der durch das geringe Löslichkeitsprodukt bedingten hohen Übersättigungen eine schnelle Feststoffbildung erwartet. Demnach kann die Vermischung der Reaktanten von Bedeutung sein. Derartige Fällungsprozesse werden als schnell bezeichnet. Bei der Fällung von Strontiumsulfat ist die thermodynamische Triebkraft geringer, die Vermischung hat keinen oder nur einen geringfügigen Einfluss. In diesem Fall wird von einer langsamen Fällung gesprochen.

Um eine sehr schnelle Vermischung der Reaktanten zu ermöglichen und einfache hydrodynamische Verhältnisse zu realisieren, erfolgt die Fällung im Falle der schnellen Fällungsprozesse in einer Y-Mischdüse mit angeschlossenem Reaktionsrohr. Ein derartiger Versuchsaufbau wird auch für die Messung von Keimbildungsraten in ideal vermischten Lösungen für schnelle Fällungskristallisationen empfohlen (Garside et al. (2002)). Die langsame Fällung von Strontiumsulfat erfolgt dahingegen in einem temperierten Rührkessel (Abschnitt 3.1).

Die Analyse gefällter Kristalle wird normalerweise offline durchgeführt, d.h. nach Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts. Die offline Messmethoden zeichnen sich dadurch aus, dass es erprobte Messverfahren sind deren Durchführung Standard ist. Mit Hilfe dieser Methoden können allerdings nur Rückschlüsse auf den Zustand der Kristalle nach nahezu vollständigem Übersättigungsabbau gezogen werden. (Abschnitt 3.1.3). Deshalb kommen im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich zu den offline-Methoden zwei in-situ Messmethoden zum Einsatz, die es ermöglichen Partikelbildungsprozesse auch nach sehr kurzen Reaktionszeiten in übersättigter Lösung zu verfolgen (Abschnitt 3.2).

### 3.1 Vorgehen bei den Fällungsexperimenten

#### 3.1.1 Beschreibung der Versuchsanlagen

Ein Fließbild der Mischdüsen-Versuchsapparatur ist in Bild 3.1 dargestellt. Die Versuchsanlage lässt sich dabei in die drei Hauptbereiche Eduktzufuhr, Y-Mischer mit angeschlossenen Rohrreaktor und Fest-Flüssig-Trenneinheit gliedern.

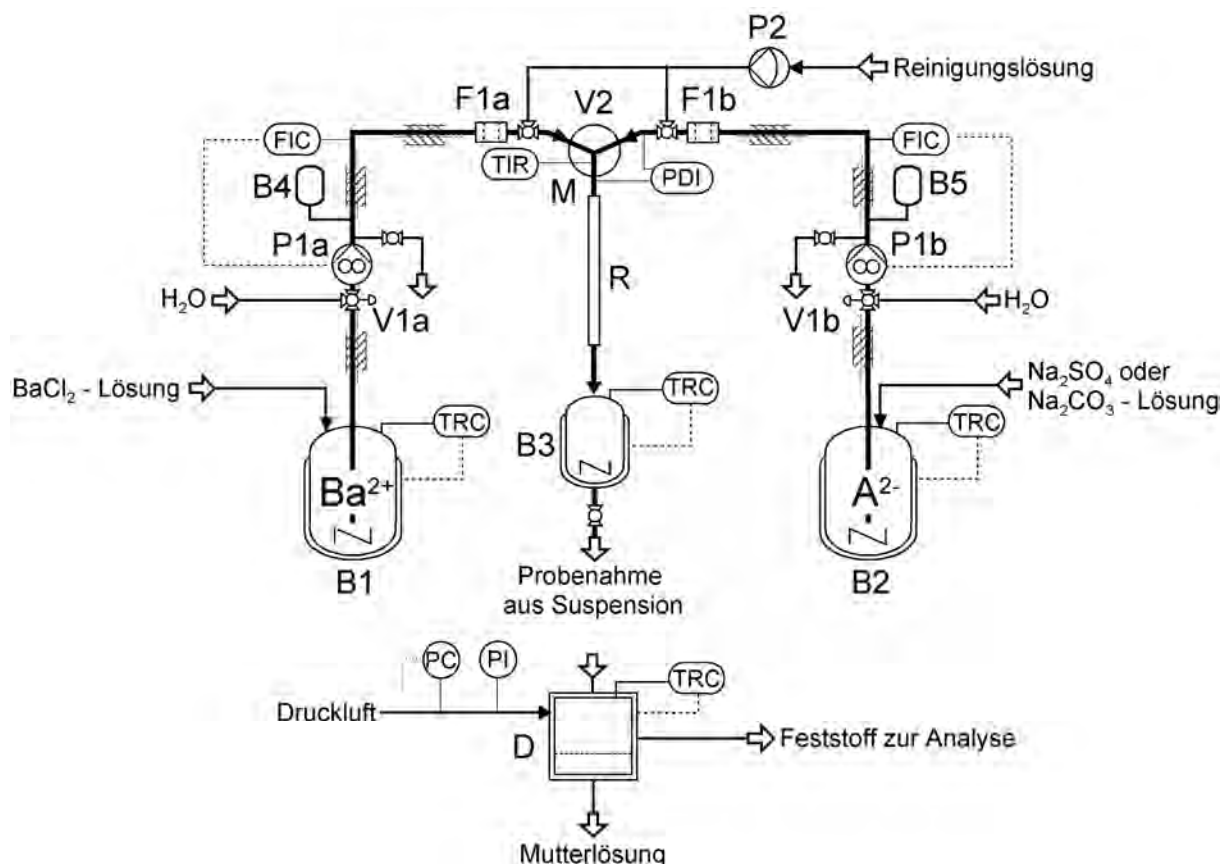


Bild 3.1: Verfahrensfliessbild der Mischdüsen-Versuchsanlage

Die Edukte werden aus gerührten 2 l Vorratsbehältern (B1 und B2) mit Hilfe zweier Zahnradpumpen (P1a,b, Ismatec MCP-Z Standard mit Pumpenkopf Z-120) zur Mischdüse gefördert. Druckausgleichsbehälter mit einem Volumen von 250 cm<sup>3</sup> in den Förderleitungen (B4, B5) verhindern eine eventuell durch die Pumpen verursachte Pulsation des geförderten Mediums. Mittels zweier PID-Regler (Jumo, dTron 316) wird der Volumenstrom mit einem maximalen Fehler von  $\pm 0,5$  ml/min auf den jeweiligen Sollwert geregelt. Die Messung der Volumenströme erfolgt dabei mit Hilfe von magnetisch-induktiven Durchflussmessern mit einer Fehlertoleranz von maximal 0,3 % vom Messwert (Krohne, MID IFS5000F mit IFC090F/D). Vor dem Eintritt in die Y-Mischdüse passieren die Eduktlösungen Sintermetallfilter mit einer Porenweite von 2  $\mu\text{m}$  (F1, Swagelok SS-8TF-MM-2), um grobe Fremdpartikeln zu entfernen. Das Kernstück der Versuchsapparatur ist eine Y-Mischdüse (M) mit Eintrittskanälen, die variabel gestaltet werden können (0,5 bzw. 1 mm in Bild 3.2). Der Durchmesser des Austrittsrohres beträgt 2 mm. Die gegeneinander gerichteten Zuläufe zur Mischdüse

sind um einen Winkel von  $15^\circ$  gegenüber der Waagerechten geneigt, der Auslauf steht senkrecht. Die größtenteils zum Einsatz kommende Mischdüse hat 0,5 mm Eintrittsbohrungen (Bild 3.2, links). Der Einfluss des Düsen Eintrittsdurchmessers auf die Vermischungsbedingungen wird in Abschnitt 5.1.1 untersucht.

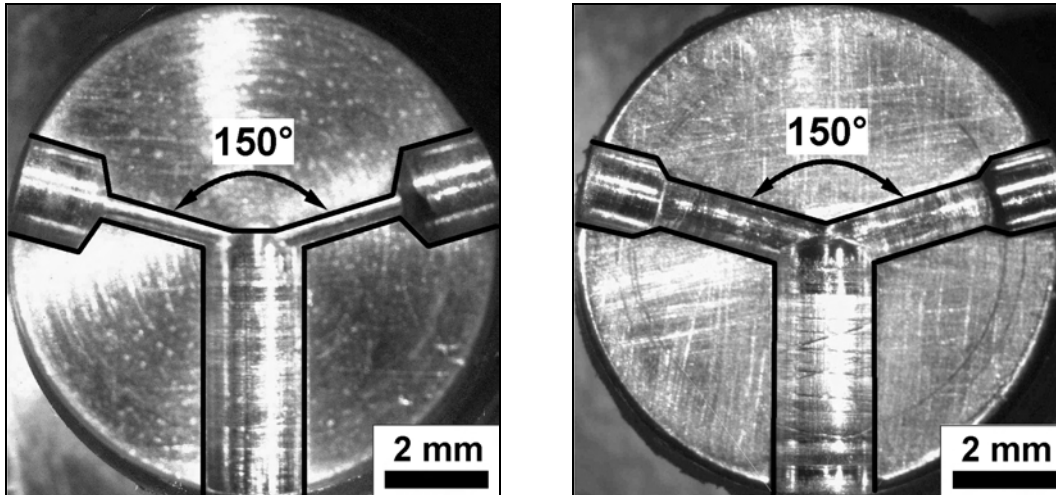


Bild 3.2: Detailaufnahme der geöffneten Y-Mischdüse; links: Düsen eintrittsdurchmesser 0,5 mm, rechts: Düsen eintrittsdurchmesser 1 mm

Bei den für die Fällungsexperimente typischen Volumenströmen ( $\dot{V} = 300 \text{ ml/min}$  auf beiden Eduktseiten) entspricht dies Geschwindigkeiten im Zulauf von 25,5 m/s und im Auslaufrohr von 3,2 m/s für die 0,5 mm-Düse. Der Mischdüse können Rohrreaktoren (R) unterschiedlicher Länge nachgeschaltet werden, um die Verweilzeit der entstehenden Partikeln zu variieren. Nachdem die entstandene Suspension den Rohrreaktor verlassen hat, wird diese in einem temperierten 500 ml Glasbehälter (B3) aufgefangen. Aus diesem Rührkessel können nun Proben der entstandenen Suspension für verschiedene Analysen entnommen werden. Soll der Feststoff untersucht werden, kann dieser in einer Drucknutsche (D) von der Mutterlauge abgetrennt und gewaschen werden. Die Drucknutsche kann mit einem maximalen Filtrationsdruck von 6 bar betrieben werden. Als Filtermedium wird ein Membranfilter (Osmonics Inc., Magna Nylon) mit einer Porenweite von 0,1 bzw. 0,22  $\mu\text{m}$ , je nach Größenordnung der gefällten Partikel, eingesetzt. Der Filterkuchen kann unter Druck mit einer Waschflüssigkeit gewaschen werden.

Die Versuchsanlage kann anstelle der Eduktlösungen auch mit Wasser zum Spülen betrieben werden. Mit pneumatisch betätigten 3-Wege-Ventilen (V1a,b, Swagelok SS-43XS8MM) kann zwischen Eduktlösungen und Spülwasser hin und her geschaltet werden. Alle Gefäße, die Mischdüse und der größte Teil der Rohrleitungen sind doppelwandig ausgeführt und werden mit Hilfe von mehreren Thermostaten auf  $25^\circ\text{C}$  temperiert. Die Temperatur wird an verschiedenen Stellen in der Versuchsanlage mit kalibrierten NiCr-Ni Thermoelementen auf  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  gemessen.

In den Zuleitungen zur Mischdüse sind zwei weitere 3-Wege-Ventile (V2) angebracht. Durch Umschalten dieser Ventile kann der Y-Mischer samt angeschlossenen Reakti-

onsrohr mit Reinigungslösung durchströmt werden, um unvermeidliche Ablagerungen in der Mischdüse und den Rohrreaktoren zu entfernen. Kurz vor und hinter der Y-Mischdüse können T-Stücke installiert werden, an denen es möglich ist mit einem Differenzdruckaufnehmer den Druckverlust in der Mischdüse zu messen.

Die Fällung von Strontiumsulfat konnte nicht in der Mischdüsenapparatur durchgeführt werden, da es schon nach sehr kurzen Versuchszeiten (unterhalb 30 Sekunden) zu einem Zuwachsen und damit zu einer Verstopfung der Mischdüse kam. Strontiumsulfat wird daher in einem auf 25 °C temperierten 500 ml-Rührkessel durch gleichzeitige, schnelle manuelle Zugabe der vortemperierten Eduktsubstanzen gefällt. Ein Magnetrührer sorgt für die entsprechende Durchmischung im Rührbehälter. Die Leitfähigkeit der Lösung kann mit einer Leitfähigkeitssonde (WTW LF 325 mit Standardleitfähigkeitsmesszelle TetraCon 325) kontinuierlich gemessen werden.

### 3.1.2 Versuchsdurchführung

Die Herstellung der Ausgangslösungen für die Fällungsexperimente erfolgt durch Einwaage der jeweils benötigten Masse der in Tabelle 3.1 dargestellten Ausgangssalze in 2 l Maßkolben. Die Kolben werden anschließend mit deionisiertem Wasser, mit einer Leitfähigkeit von weniger als 3  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , aufgefüllt. Der pH-Wert beider zur Fällung verwendeten Eduktlösungen wird mit einer kalibrierten Glaselektrode gemessen. Zusätzlich sind in Tabelle 3.1 alle weiteren, in einzelnen Versuchen verwendeten Salze mit aufgeführt.

Tabelle 3.1: Verwendete Ausgangsstoffe zur Herstellung der Eduktlösungen, mit Hersteller-, Reinheits- bzw. Konzentrationsangaben

| <b>Gefällter Feststoff:</b>      | <b>Ausgangssubstanz für kationische Eduktlösung:</b> | <b>Ausgangssubstanz für anionische Eduktlösung:</b>                              |
|----------------------------------|--|--|
| <i>Bariumsulfat</i>              | BaCl <sub>2</sub> x 2H <sub>2</sub> O, Merck, p. A.  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Merck, p. A.                                   |
|                                  | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Merck, p. A.     | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Merck, p. A.                                    |
|                                  | Ba(OH) <sub>2</sub> , Sigma, 0,3 N Standardlösung    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Riedel de Haen, 0,5 mol/l, volumetrische Lösung |
| <i>Bariumcarbonat</i>            | BaCl <sub>2</sub> x 2H <sub>2</sub> O, Merck, p. A.  | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Roth, p. A.                                    |
| <i>Strontiumsulfat</i>           | SrCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O, Merck, p. A.  | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Merck, p. A.                                   |
| <b>Weitere verwendete Salze:</b> |  |  |
| <i>NaCl</i>                      |  | Roth, p. A.  |
| <i>KCl</i>                       |  | Merck, p. A.   |
| <i>NaNO<sub>3</sub></i>          |  | Merck, p. A.   |

Für die Fällung der schwerlöslichen Bariumsalze werden die Versuchslösungen in die Eduktbehälter der Mischdüsenapparatur eingefüllt. Die Gefäße für das Spülwasser

werden mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Damit die Volumenstrommessung auch mit Spülwasser korrekt arbeitet, wird dem Wasser zusätzlich Kaliumnitrat zugegeben, um seine Leitfähigkeit zu erhöhen. Alle Anlagenteile werden vor dem Versuch auf eine Temperatur von 25 °C temperiert. Die Messwerterfassung für Temperatur und Volumenströme wird gestartet.

Zu Beginn des Versuchs wird die Versuchsanlage mit Wasser betrieben, um mögliche Reste aus Vorgängerversuchen in den Leitungen und der Mischdüse vollständig zu entfernen. Ist der Sollwert des Volumenstroms durch die PID-Regler erreicht, werden die pneumatischen 3-Wege-Ventile so gestellt, dass die Eduktlösungen gefördert werden. Es kommt zur Partikelbildung in der Mischdüse und den angeschlossenen Rohrreaktoren. Vor der Einleitung der entstandenen Suspension in den Auffangbehälter wird ca. 10 Verweilzeiten abgewartet bis die Probenahme erfolgt, damit sich kein Wasser mehr in den Leitungen befindet und der Fällungsprozess stationär ist. Je nach Ausgangskonzentration der Eduktlösungen wird zwischen 100 und 200 ml Suspension als Probe genommen. Nach der Probenahme wird die Versuchsanlage sofort mit Wasser gespült, um die Eduktlösungen aus den Leitungen zu entfernen.

Die Suspensionsprobe wird für den Großteil der Untersuchungen zunächst für fünf Minuten im temperierten Auffangbehälter gerührt, erst dann erfolgt die erste Analyse.

Im Falle der zeitaufgelösten Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der Partikeln wird bereits drei Minuten nach Auffangen der Probe im Gefäß die Partikelgrößenanalyse durchgeführt. Dazu werden 3 ml der Produktsuspension in eine Messküvette überführt. Für einige Versuchsreihen wird die Suspension verdünnt bzw. die Ionenstärke des Lösungsmittels durch Zugabe definierter Mengen an Natriumchlorid gezielt verändert. Anschließend verbleibt die Suspension in der Messküvette ungerührt, um unerwünschte Scherströmungen zu vermeiden. Die zeitaufgelöste Messung der Partikelgrößenverteilung erfolgt alle drei Minuten.

Im Falle der Fällung von Strontiumsulfat werden die Eduktlösungen direkt in einem magnetisch gerührten Doppelwand-Glasgefäß vermischt. Vor jedem Experiment werden eventuell vorhandene Kristallrückstände an den Wänden des Rührbehälters sorgfältig durch mehrfaches Ausspülen entfernt. Anschließend wird die Leitfähigkeit im Gefäß gemessen. Erst wenn diese über einen gewissen Zeitraum konstant bleibt, wird das Experiment durchgeführt. Die Eduktlösungen werden auf 25 °C in einem Wasserbad vortemperiert. Durch gleichzeitige, schnelle Zugabe der Eduktlösungen in den Rührkessel wird der Fällungsprozess gestartet. Die Temperatur und die Rührerdrehzahl werden über die gesamte Versuchsdauer konstant gehalten.

Zur Herstellung von Pulverproben wird der Feststoff in der Drucknutsche mit einem Differenzdruck von 6 bar von der Mutterlauge abgetrennt. Sobald kein Filtrat mehr anfällt, wird der Feststoff mit Aceton gewaschen, um noch anhaftende Restlösung zu entfernen und ein schnell trocknendes Produkt zu erhalten. Der Filterkuchen wird dazu noch einige Minuten mit Luft durchströmt, damit das restliche, an dem Feststoff haftende Aceton verdampft.

### 3.1.3 Charakterisierung von Suspensionen und Pulvern

Die Charakterisierung der hergestellten Partikeln im suspendierten und pulverförmigen Zustand erfolgt mit verschiedenen Analyseverfahren, die nachfolgend kurz vorgestellt werden sollen.

#### Statische Lichtstreuung (SLS)

Je nach der Größenordnung der suspendierten Partikeln, wird die Partikelgrößenverteilung der Suspensionen mittels statischer Lichtstreuung (mittlerer Partikeldurchmesser  $> 0,3 \mu\text{m}$ ) oder mittels dynamischer Lichtstreuung (mittlerer Partikeldurchmesser  $< 0,3 \mu\text{m}$ ) bestimmt. Die Partikelgrößenmessung mit Hilfe der statischen Lichtstreuung wurde mit dem Mastersizer S der Firma Malvern Instruments durchgeführt. Bei der statischen Lichtstreuung werden aus der winkelabhängig gemessenen, zeitlich gemittelten Streulichtintensität der in Suspension befindlichen Partikeln Informationen über Durchmesser und Struktur hinreichend großer Teilchen gewonnen. In Abhängigkeit der Partikelgröße wird einfallendes, paralleles Licht unterschiedlich stark gebeugt, so dass für jede Größe ein Beugungsmuster entsteht. Je kleiner die Partikelgröße ist, desto größer ist der Beugungswinkel. Für kugelförmige Teilchen kann bei bekannten optischen Eigenschaften, anhand des Beugungsmusters und mit Hilfe der Mie-Theorie, letztendlich auf die Partikelgröße geschlossen werden. Hierbei ist vor allem zu beachten, dass die als Ergebnis erhaltene Partikelgrößenverteilung immer einer Verteilung von volumengleichen Kugeln der in Suspension befindlichen Kristalle entspricht. Die vorgestellte Messmethode ist auch für Partikeln in trockenem, pulverförmigen Zustand geeignet.

#### Dynamische Lichtstreuung (DLS) oder Photonenkorrelationsspektroskopie (PKS)

Zur Charakterisierung kleinerer Strukturgrößen in der Größenordnung von 5 - 800 nm kommt die Methode der dynamischen Lichtstreuung zum Einsatz (Malvern Zetasizer 3000). Im Gegensatz zur statischen Messung werden bei der dynamischen Lichtstreuung keine zeitlichen Mittelwerte der Streulichtintensität bestimmt, sondern ihre zeitlichen Fluktuationen detektiert. Diese hängen mit den zeitlichen Fluktuationen der Anzahldichte der Streuteilchen im Streuvolumen zusammen. Da diese Fluktuationen auf die Diffusion der Teilchen durch das Streuvolumen zurückzuführen sind, werden sie umso stärker sein, je größer der Diffusionskoeffizient des jeweiligen Teilchens ist. Aus dem Zeitverhalten der Fluktuationen lässt sich also eine Aussage über den Diffusionskoeffizienten der Teilchen treffen. Dieses Zeitverhalten lässt sich mittels Autokorrelation der zeitlich aufgelösten Streulichtintensitäten bestimmen. Prinzipiell bestimmt man mit der dynamischen Lichtstreuung Diffusionskoeffizienten bzw. Verteilungen von Diffusionskoeffizienten. Mit der Stokes-Einstein-Beziehung lassen sich dann, unter der Annahme dass sphärische Teilchen vorliegen, aus den Diffusionskoeffizienten die hydrodynamischen Durchmesser der diffundierenden Teilchen berechnen.



### Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen werden mit einem hoch auflösenden Mikroskop vom Typ LEO 1530 Gemini durchgeführt. Für REM-Aufnahmen muss eine Suspensionsprobe wegen der hohen Partikelanzahldichte, wie sie bei einer Fällung erzeugt wird, verdünnt werden. Ein Tropfen der verdünnten Suspensionsprobe wird auf einen Filter, der auf einer kleinen Absaugnutsche befestigt ist, überführt und von der Mutterlauge getrennt. Als Filter werden Polycarbonat-Filter mit Porengrößen von 0,1 bzw. 0,22  $\mu\text{m}$  verwendet (Osmonics Inc., Poretics Polycarbonate). Anschließend wird der Filter mit doppelseitigem Klebeband auf einen Probenhalter aufgeklebt und zugeschnitten. Im REM können nur elektrisch leitende Oberflächen untersucht werden. Aus diesem Grund wird auf jede Probe eine dünne, nur wenige Nanometer dicke Platinschicht aufgedampft. Durch REM-Untersuchungen können strukturelle Details der Probe mit Abmessungen im Größenbereich um einen Nanometer abgebildet werden. Zusätzlich können durch den Einsatz der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) orts aufgelöste chemische Analysen durchgeführt werden.

### Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie wird ein hochenergetischer Elektronenstrahl auf die zu untersuchende Probe gerichtet und diese damit durchstrahlt. Die Probe befindet sich dabei auf einem Kupfernetz, welches als Träger fungiert und mit einem Kunststofffilm überzogen ist, auf dem eine dünne Kohlenstoffschicht aufgedampft ist. Dadurch wird der Probenträger leitfähig und elektrische Aufladungen können vermieden werden. Eine Suspensionsprobe muss für derartige Untersuchungen ebenfalls verdünnt werden, da, ähnlich wie im Falle der REM-Aufnahmen, die Partikelanzahldichte auf dem Probenträger sonst viel zu hoch wäre. Die verdünnte Probe wird anschließend mittels Ultraschallzerstäubung auf den Probenträger überführt. Die TEM-Untersuchungen dienen dazu, Informationen über die innere Struktur von Partikeln (z.B. Poren) zu erhalten. Mittels Elektronenbeugung können weiterhin Rückschlüsse auf deren Kristallinität (Homogenität des kristallinen Aufbaus) gezogen werden. Die Untersuchung von Suspensionsproben erfolgte an einem Philips CM 200 FEG/ST. Die Kryo-TEM Untersuchungen wurden an einem Zeiss EM 912 Omega durchgeführt.

### Strömungspotenzialmessungen, Particle Charge Detector (PCD)

Das Strömungspotenzial ist, ähnlich wie das Zetapotenzial, ein Maß für die Oberflächenladung von Partikeln. Das Strömungspotenzial ist dabei stark von der Ionenstärke der flüssigen Phase abhängig und nicht identisch mit dem Oberflächenpotenzial der Partikeln. Aus der Messung des Strömungspotenzials bei unterschiedlichen Bedingungen können aber Rückschlüsse auf das Oberflächenpotenzial und die Ladung der suspendierten Partikeln gezogen werden. Gegenüber dem Zetapotenzial ergibt sich der Vorteil, dass Suspensionen mit höheren Feststoffkonzentrationen und wesentlich grö-

ßere Partikeln vermessen werden können. Als Messgerät wird der Particle Charge Detector (PCD 03) der Firma Mütek verwendet. Bei der Messung bewegt sich ein zylindrischer Kolben periodisch mit einer Frequenz von 4 Hz in dem Messgefäß, in dem sich die zu untersuchende Suspension befindet, auf und ab. In dem 150 µm breiten Spalt zwischen Kolben und Messgefäß wird dadurch eine Strömung induziert. Unterschiede im spezifischen Gewicht zwischen fester und flüssiger Phase verursachen bei der Beschleunigung der Flüssigkeit im Spalt, aufgrund der unterschiedlichen Trägheit der beiden Phasen, eine Verschiebung der diffusen Schicht relativ zum Ladungsschwerpunkt. Dies kann nun als elektrischer Wechselstrom an den Elektroden gemessen werden. Der gemessene Strom wird im Partikelladungsdetektor gleichgerichtet und zu einem Spannungssignal weiterverarbeitet. Dieses Signal wird dann als Strömungspotenzial der Suspension angezeigt (Müller (1996)).

### Röntgendiffraktometrie (englisch: „X-ray diffraction“, XRD)

Die Röntgendiffraktometrie wird angewendet, um für Pulverproben die Kristallinität, die Kristallphase und die Größe der Primärkristallite zu bestimmen. Grundlage dafür ist die Beugung von monochromatischen Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  an den Kristallgitterebenen mit dem Abstand  $d_{hkl}$ . Werden Pulverproben untersucht, deren Kristalle anisotrop angeordnet sind, dann werden unter allen Winkeln  $2\theta$  zur eintretenden Röntgenstrahlung, welche die Braggsche Bedingung erfüllen (Gleichung (3.1)), Interferenzmaxima beobachtet.

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (3.1)$$

Die Intensität der Beugungsmaxima hängt von der Art und der Anordnung der Atome im Kristall ab. Die Streuung der Röntgenstrahlung an Luft führt zu einer Untergrundintensität, die sich durch Subtraktion von den Gesamtintensitäten korrigieren lässt. Wenn mehrere kristalline Substanzen in einer Probe vorliegen, erscheinen die Beugungspeaks superpositioniert. Das Integral  $I_\alpha$  der Intensitäten über dem Beugungswinkel für einen bestimmten Beugungspeak  $i$  ist proportional zum Massenanteil  $x_\alpha$  der Phase  $\alpha$ .

$$I_\alpha = \frac{K_{i\alpha} \cdot x_\alpha}{\rho_\alpha \cdot \mu_m} \quad (3.2)$$

Dabei ist  $K_{i\alpha}$  eine Konstante, welche hauptsächlich von der Intensität und der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung abhängt, und  $\rho_\alpha$  die Dichte der Kristallphase  $\alpha$ . Der Massenabsorptionskoeffizient  $\mu_m$  der Mischung der Phasen  $i$  kann nach Gleichung (3.3) berechnet werden (Krischner und Koppelhuber-Bitschnau (1994)):

$$\mu_m = \sum_i x_i \cdot \mu_i \quad (3.3)$$

Zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen wird ein Guinier-Diffraktometer in Transmissionsgeometrie verwendet (Huber, Typ 610). Dieses Gerät verwendet Kupfer  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,54 Å. Bei dieser Wellenlänge liegen die

intensitätsstärksten Peaks für das Stoffsystem Bariumsulfat im Winkelbereich von  $2\theta = 25^\circ - 30^\circ$ . Ein Pulverdiffraktogramm einer vollständig kristallinen Bariumsulfat-Referenzprobe ist in Anhang A.1.2 abgebildet.

## 3.2 In-situ Untersuchungsmethoden

### 3.2.1 Kryo-TEM-Probenahmetechnik

Zur Visualisierung der Partikelbildung wenige Millisekunden nach dem Keimbildungsereignis wird eine spezielle Probenahmetechnik verwendet. Bei dieser Apparatur handelt es sich um dieselbe Apparatur, die bereits von Rieger et al. (2002) und von Haberkorn et al. (2003) bei der Fällung von Chinacridon und Böhmit benutzt wurde. Bild 3.3 zeigt das Prinzip der Probenahmetechnik für die Untersuchungen, die im Anschluss an die Probenahme im stickstoffgekühlten Kryo-TEM durchgeführt werden.

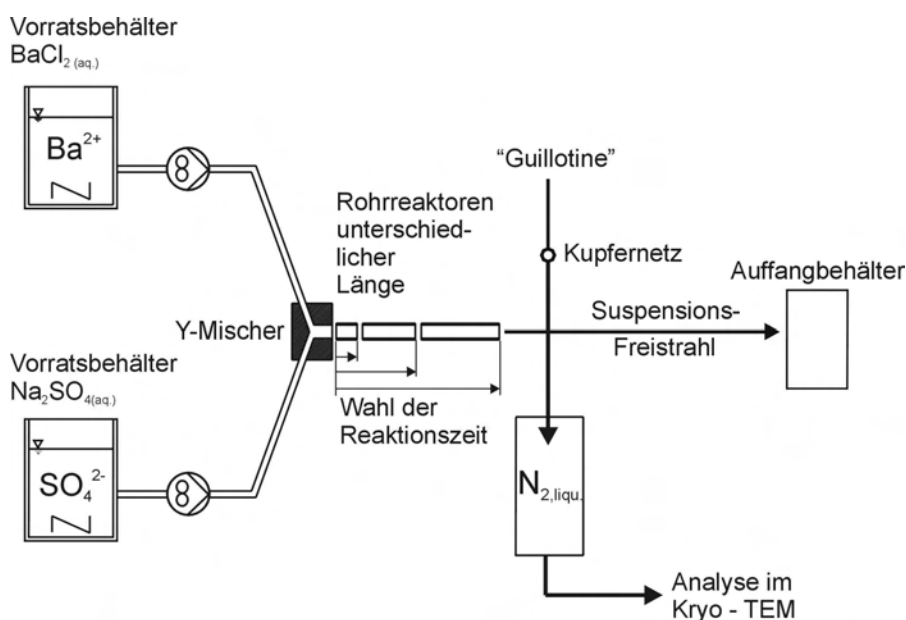


Bild 3.3: Prinzipieller Versuchsaufbau und Funktionsweise der Kryo-TEM-Probenahmetechnik

Im Unterschied zu den bereits vorgestellten Fällungsexperimenten, wird die Düse für diese Art der Probenahme horizontal angeordnet. Der aus der Düse austretende Freistrahling zielt dabei auf eine pneumatisch betriebene Apparatur, die so genannte Guillotine. Die Guillotine dient als Halterung für das TEM-Kupfernetz (Plano GmbH, Pioloform Film auf 3,05 mm, 75 mesh), welches den eigentlichen Probenträger darstellt.

Im Experiment werden die Eduktvolumenströme mit Hilfe der geregelten Pumpen auf den Sollwert von 300 ml/min gebracht und die Stationarität des Freistrahls wird abgewartet. Anschließend wird die Guillotine ausgelöst und durch Druckluftantrieb auf eine vertikale Geschwindigkeit von ca. 13 m/s beschleunigt. Dabei kreuzt das Kupfernetz den Freistrahling und nimmt dadurch etwas Suspension auf. Anschließend fährt der Probenhalter in ein darunter angebrachtes Dewar-Gefäß, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Die Beschleunigung und das Abbremsen der Halterung erfolgt über eine

Steuerung mittels mehrerer Lichtschranken. Mit Hilfe dieser Lichtschranken wird auch die Geschwindigkeit des Probenetzchens bestimmt. Durch diese Form der Probenahme wird die Suspension wenige Millisekunden nach Vermischung der Eduktlösungen eingefroren und auf die Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff ( $T_{N_2}$  (1bar) = -196 °C) abgekühlt. Das Kupfernetz wird anschließend in eine Transfereinheit eingesetzt und zum Elektronenmikroskop transportiert. Danach erfolgt der Übertrag der Probe in die Kryo-Halterung des TEM. Diese spezielle Halterung erlaubt TEM-Aufnahmen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs. Durch das Verwenden der Transfereinheit wird sichergestellt, dass die Probe sich vom Zeitpunkt des Einfrierens an ständig in flüssigem Stickstoff befindet. Aufgrund der benötigten, speziell gekühlten Probenhalterung für die Elektronenmikroskopie werden die Kryo-TEM-Aufnahmen am Transmissionselektronenmikroskop Zeiss EM 912 Omega durchgeführt.

Durch die Variation des Abstands zwischen Düse und Probenahmestelle, d. h. durch die Variation des Ortes an dem das Kupfernetz den Freistrahle kreuzt, kann der Zustand der Partikelbildung zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Vermischung eingefroren und anschließend im Kryo-TEM visualisiert werden. Mit der vorgestellten Probenahmetechnik ist es prinzipiell möglich, Bilder von entstehenden Kristallen wenige Sekundenbruchteile nach dem Keimbildungsereignis zu erhalten.

### 3.2.2 Synchrotron XRD-Untersuchungen

Zur zeitaufgelösten und direkten, quantitativen Beobachtung des Partikelbildungsprozesses bei der Fällung von schwerlöslichen Stoffsystemen ist eine schnelle, zerstörungsfreie Messmethode notwendig, die es erlaubt, Messungen auf einer Zeitskala von einigen Millisekunden durchzuführen. Eine Möglichkeit zur in-situ Analyse vorhandener Kristallmodifikationen ist die Anwendung der Röntgenbeugungsmethode an einer intensitätsstarken Synchrotronstrahlenquelle. Durch die verbesserte Zugänglichkeit dieser Strahlenquellen in letzter Zeit gibt es bereits eine ganze Reihe derartiger Untersuchungen im Bereich der Suspensionskristallisation.

Beobachtungen zur Fällung von Bariumsulfat aus Meerwasser führten Hennessy et al. (2002) durch, indem sie Röntgenbeugungsdaten über einen Zeitraum von 20 Minuten aufnahmen. Yoon et al. (2006) untersuchten die Kristallisation von Bariumtitanat-Nanopartikeln in einer Glaskapillare mit einer Bestrahlungszeit von 60 s. Mit Hilfe einer Reaktionszelle konnten Norby et al. (1998) zeitaufgelöste Röntgendiffraktogramme in 30 s Intervallen bei der Fällung von Bariumsulfat aufnehmen. Ueno et al. (1999) studierten die Kristallisation von Polymorphen in 10 s Intervallen. Heeley et al. (2003) und McCalman et al. (1995) führten in-situ Röntgenbeugungsmessungen durch, indem sie eine Produktsuspension in einem Rührkessel kontinuierlich durch eine separate Messzelle pumpten. Die zeitliche Auflösung lag dabei im Bereich von 10 s.

Aus den vorgestellten Untersuchungen wird schnell deutlich, dass die experimentelle Herangehensweise der verschiedenen Autoren für schnelle Fällungsreaktionen, wie im

vorliegenden Fall, nicht in Frage kommen kann, da der gesamte Fällungsprozess bereits innerhalb weniger Sekunden abgeschlossen ist. Durch die so genannte „stopped-flow“-Technik, d.h. das schnelle Eindüsen und Vermischen der Reaktanten in einen Reaktionsraum, und durch die Verwendung von äußerst intensitätsstarken Synchrotronstrahlenquellen der dritten Generation, kann die zeitliche Auflösung bei den Fällungsexperimenten drastisch verkürzt werden. Die zeitliche Limitierung wird jetzt nur noch durch die Bestrahlungszeit der Suspension festgelegt, die notwendig ist, um Diffraktogramme von hinreichend hoher Qualität zu bekommen. Bolze et al. (2002) konnte mit der „stopped-flow“-Technik bereits eine zeitliche Auflösung von 100 ms bei Untersuchungen zur Fällung von Calciumcarbonat realisieren. An verschiedenen kristallinen Materialien und ebenfalls unter der Verwendung der „stopped-flow“-Technik wurde von Quayle et al. (2002) eine nochmals kürzere zeitliche Auflösung von 20 ms realisiert. Ein großer Nachteil der „stopped-flow“-Technik ist allerdings, dass das zu untersuchende Kristallkollektiv ab einer gewissen Größe zu sedimentieren beginnt und damit nicht mehr vom Röntgenstrahl erfasst wird (Quayle et al. (2002)). Um die zeitliche Limitierung der Bestrahlungszeit und die Sedimentationsproblematik zu umgehen, entwickelten Haselhuhn (2005) und Haselhuhn et al. (2006) die „continuous-flow“-Technik, bei der die Reaktanten zunächst in einer Mischdüse äußerst schnell vermischt werden und die Suspension anschließend als turbulente Strömung durch eine Durchflussmesszelle fließt. Mit Hilfe dieses Versuchsaufbaus gelangen Haselhuhn et al. (2006) zeitaufgelöste Untersuchungen zum pseudopolymorphen Verhalten gefällter Calciumoxalat-Kristalle. Die betrachtete Zeitskala reichte bei diesen Untersuchungen von 15 ms bis hin zu 30 s.

Zur Durchführung der im Folgenden vorgestellten Vorgehensweise bei den in-situ Experimenten wurde die Durchflussmesszelle benutzt, die bereits bei den Synchrotronuntersuchungen von Haselhuhn et al. (2006) erfolgreich zum Einsatz gekommenen war. Röntgenstrahlung durchdringt dabei die Fenster der Messzelle, die aus 25  $\mu\text{m}$  dicker Polyimidfolie bestehen. Der Abstand zwischen den gegenüberliegenden Fensteröffnungen beträgt 1 mm. Beim Durchtritt der Röntgenstrahlung durch die Messzelle und die darin befindliche Suspension wird die Strahlung am Kristallgitter der suspendierten Partikeln gebeugt, wie bei der im vorherigen Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Pulverdiffraktometrie. Ein erheblicher Anteil der Röntgenstrahlung wird beim Durchdringen der in der Zelle befindlichen Lösung bzw. Suspension, in Abhängigkeit der eingestellten Wellenlänge, absorbiert. Um derartige Untersuchungen überhaupt durchführen zu können, muss daher mit sehr intensitätsstarker Röntgenstrahlung gearbeitet werden. Deshalb wurden die in-situ Messungen an der „Diffraction-Beamline“ der Synchrotron Strahlenquelle ANKA (Angströmquelle Karlsruhe) des Forschungszentrums (FZK) Karlsruhe durchgeführt. Mit Hilfe eines Monochromators kann aus dem kontinuierlichen Spektrum der Synchrotron-Strahlung die gewünschte Wellenlänge herausgefiltert werden. Nähere Informationen zur Strahlenquelle und zur Beamline finden sich in Göttlicher und Hagenstein (2003). Bild 3.4 verdeutlicht den optischen Aufbau des zum Einsatz gekommenen Messprinzips.

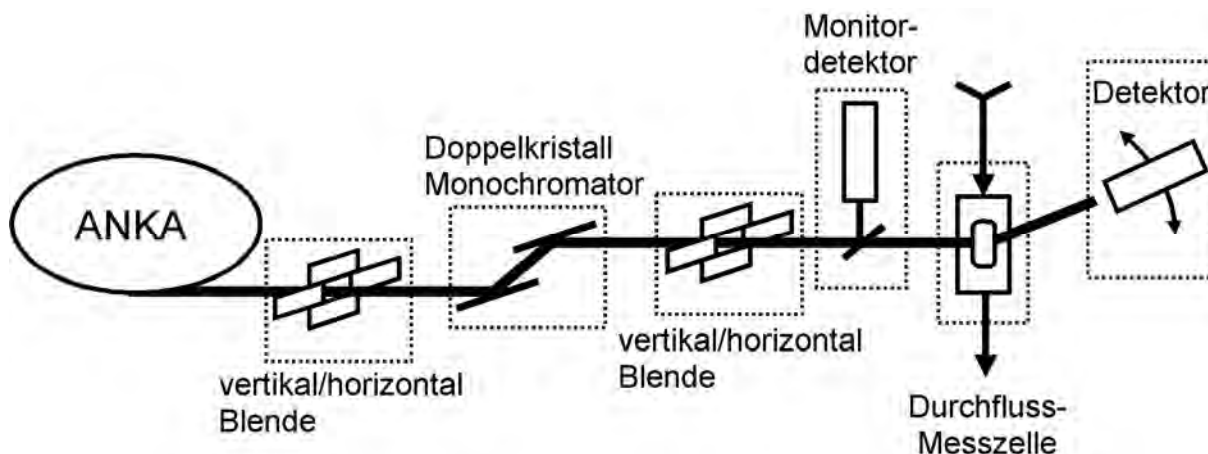


Bild 3.4: Vereinfachte Darstellung des optischen Aufbaus für die in-situ XRD-Messungen

Die Synchrotronstrahlung wird an einem Ablenkmagneten im Elektronenspeicherring ANKA erzeugt. Mit einem Doppelkristall-Monochromator, dessen zweiter Kristall zur Erhöhung der Strahlungsintensität sagittal fokussierend wirkt, wird die Wellenlänge auf  $1,38 \text{ \AA}$  eingestellt. Mit Hilfe eines Fluoreszenzbildschirms misst ein Detektor die Intensität der Röntgenstrahlung nach dem Monochromator. Dies ist unbedingt notwendig, da der Strom im Elektronenspeicherring mit der Zeit abnimmt und dadurch auch die Intensität der abgestrahlten Synchrotronstrahlung. Über ein vertikal und horizontal arbeitendes Blendensystem kann der Strahlquerschnitt an der Probe eingestellt werden. Hinter der unbewegten Durchflusszelle wird die an den suspendierten Kristallen gebeugte Röntgenstrahlung mit Hilfe eines Punktdetektors winkelaufgelöst detektiert. Ein vertikales Blendensystem hinter der Durchflusszelle begrenzt störende Streustrahlung.

Die in-situ Untersuchungen wurden nur für das Stoffsystem Bariumsulfat durchgeführt. Für die Experimente wird prinzipiell die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Versuchsanlage verwendet, mit der Erweiterung, dass zwischen Y-Mischdüse und Durchflussmesszelle unterschiedlich lange Rohrreaktoren montiert werden. So kann über die Länge dieser Rohrreaktoren, nach dem gleichen Prinzip wie im Falle der Kryo-TEM-Probenahme, die Verweilzeit der Partikeln in Lösung und damit deren Reaktionszeit variiert werden. Reaktionszeiten zwischen  $54,5 \text{ ms}$  und  $28,7 \text{ s}$  sind mit diesem Versuchsaufbau möglich. Dies entspricht Rohrreaktorlängen zwischen  $21 \text{ mm}$  und  $10 \text{ m}$ . Die Messzelle wird direkt auf dem Probenhalter des an der Beamline vorhandenen Vier-Kreis-Goniometers befestigt.

Links in Bild 3.5 ist der Versuchsaufbau für die kürzeste realisierbare Verweilzeit von  $54,5 \text{ ms}$  abgebildet. Dabei ist die Durchflussmesszelle knapp hinter der Mischdüse montiert. Im Hintergrund ist das Ende des Strahlrohres zu erkennen, aus dem der zur Analyse verwendete Röntgenstrahl austritt. Rechts in Bild 3.5 ist das Strahlprofil des hochintensiven Röntgenstrahls nach dem Durchgang durch die Durchflussmesszelle dargestellt.

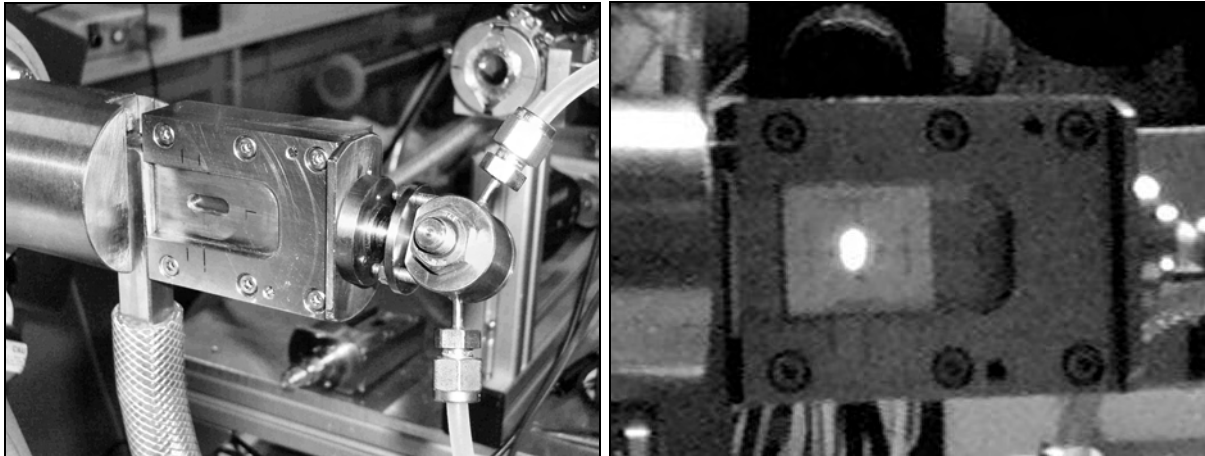


Bild 3.5: links: Foto des Messprinzips an der Synchrotronstrahlenquelle ANKA für die Realisierung der kürzest möglichen Reaktionszeit von 54,5 ms; rechts: Profil des hochintensiven Röntgenstrahls nach dem Durchgang durch die Messzelle, sichtbar gemacht mit einem fluoreszierenden Kunststoff

Aus Strahlenschutzgründen befindet sich die gesamte Versuchsanlage in einer bleiummantelten Messhütte, die während der eigentlichen Messung nicht betreten werden kann. Das An- und Abschalten der geregelten Zahnradpumpen erfolgt von außerhalb der Messhütte. Die komplette Messhütte wird mit Hilfe einer Klimaanlage auf eine Temperatur von 25 °C temperiert.

Alle XRD-Untersuchungen wurden bei einer Röntgenstrahl-Wellenlänge von 1,38 Å durchgeführt. Dies führt im Vergleich zur Pulverdiffraktometrie, bei der üblicherweise bei einer Wellenlänge von 1,54 Å gearbeitet wird, zu einer Verschiebung der charakteristischen Beugungspeaks, hin zu kleineren Winkeln.

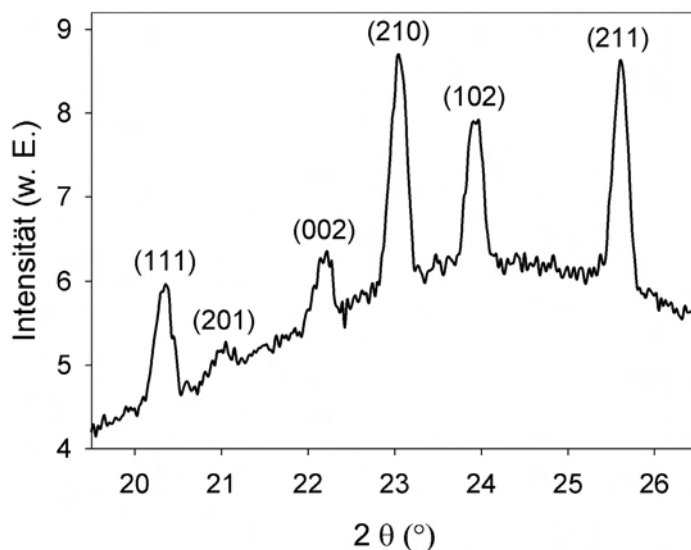


Bild 3.6: Röntgendiffraktogramm und charakteristische Bragg-Peaks einer Bariumsulfatsuspension mit einem Feststoffgehalt von 1,5 Massenprozent

Bild 3.6 zeigt exemplarisch ein vollständiges Röntgendiffraktogramm einer Bariumsulfatsuspension im Winkelbereich von  $2\theta = 19,5^\circ - 27^\circ$ , mit einem Feststoffgehalt

von 1,5 Massenprozent. Für diese Messung wurde die Suspension in einem Rührkessel vorgelegt und über Schlauchverbindungen mit Hilfe einer Schlauchpumpe durch die Messzelle und wieder zurück in den Rührkessel gefördert. Das aufgenommene Diffraktogramm zeigt klar das Vorhandensein einer kristallinen Phase. Für alle weiteren experimentellen Untersuchungen wurde der intensitätsstarke (211)-Peak gewählt. Die gestreute Strahlung wird dafür nur noch im Winkelbereich von  $2\theta = 25,1^\circ - 26,1^\circ$  in  $0,025^\circ$  Schritten gemessen. Die vollständige Aufnahmezeit für den zu untersuchenden Winkelbereich beträgt insgesamt 200 s (40 Messpunkte zu jeweils 5 s).

Im vorliegenden Fall ist das zugrunde liegende Messprinzip die quantitative Bestimmung des Massenanteils an kristallisiertem Bariumsulfat zu klar definierten Zeitpunkten. Wenn das System Wasser-Bariumsulfat als zweiphasiges System betrachtet wird, dann kann der Massenanteil an Bariumsulfat  $x_{\text{BaSO}_4, \text{XRD}}$  aus der integralen Intensität  $I_{\text{BaSO}_4}$  des (211)-Peaks berechnet werden (Gleichung (3.4)):

$$I_{\text{BaSO}_4} = \frac{K_{(211)\text{BaSO}_4} \cdot x_{\text{BaSO}_4, \text{XRD}}}{\rho_{\text{BaSO}_4} \cdot \mu_m} \quad (3.4)$$

In dieser Gleichung ist  $K_{(211)\text{BaSO}_4}$  eine Konstante, welche von Faktoren wie der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, der Strahlquerschnittsfläche, der Temperatur und geometrischen Gegebenheiten abhängt.  $\mu_m$  ist der bereits in Gleichung (3.3) vorgestellte Massenabsorptionskoeffizient der Phasenmischung und  $\rho_{\text{BaSO}_4}$  die Feststoffdichte von Bariumsulfat. Zur Auswertung des jeweiligen Diffraktogramms wird die gemessene Intensität mit der Intensität des Monitordetektors an der Beamline normiert, um Versuche bei unterschiedlichem Elektronenstrom im Speicherring vergleichen zu können. Für die so normierten Diffraktogramme wird mit der Software „WinPLOTR“ (Roisnel und Rodriguez-Carvajal (2000)) eine Peakprofil-Anpassung durchgeführt. Die Basislinie wird dabei so gewählt, dass die Untergrundintensitäten abgezogen werden. Bild 3.7 (links) zeigt mehrere Messungen zusammen mit der Peakprofil-Anpassung und bereits abzogener Untergrundintensität für verschiedene Feststoffgehalte. Die eigentlichen Messwerte wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nur für zwei Messungen mit in das Diagramm eingezeichnet. Die Konstante  $K_{(211)\text{BaSO}_4}$  in Gleichung (3.4) muss aus Kalibrierversuchen für die hier verwendete Messanordnung bestimmt werden. Die Kalibrierversuche wurden ebenfalls durch Umpumpen von verschiedenen Suspensionen mit bekannter Zusammensetzung durch die Durchflusszelle durchgeführt. Aus den bei den Kalibrierexperimenten aufgenommenen Diffraktogrammen wurden die integralen Intensitäten von Bariumsulfat bestimmt. Aus diesen Daten wurde dann die Kalibrierkonstante berechnet. Bild 3.7 (rechts) vergleicht die bei den Kalibrierversuchen vorgegebene Zusammensetzung  $x_{\text{BaSO}_4, \text{gravimetrisch}}$  mit der aus den integralen Intensitäten des (211)-Peaks berechneten Zusammensetzung  $x_{\text{BaSO}_4, \text{XRD}}$ . Die Güte der Kalibrierung ist sehr gut, wie unschwer an Bild 3.7 (rechts) erkennbar ist. Der Grund hierfür ist, dass alle Experimente mit Suspensionen im Gleichgewichtszustand durchgeführt wurden, d.h. die Umgebung der suspendierten Kristalle war gesättigt.



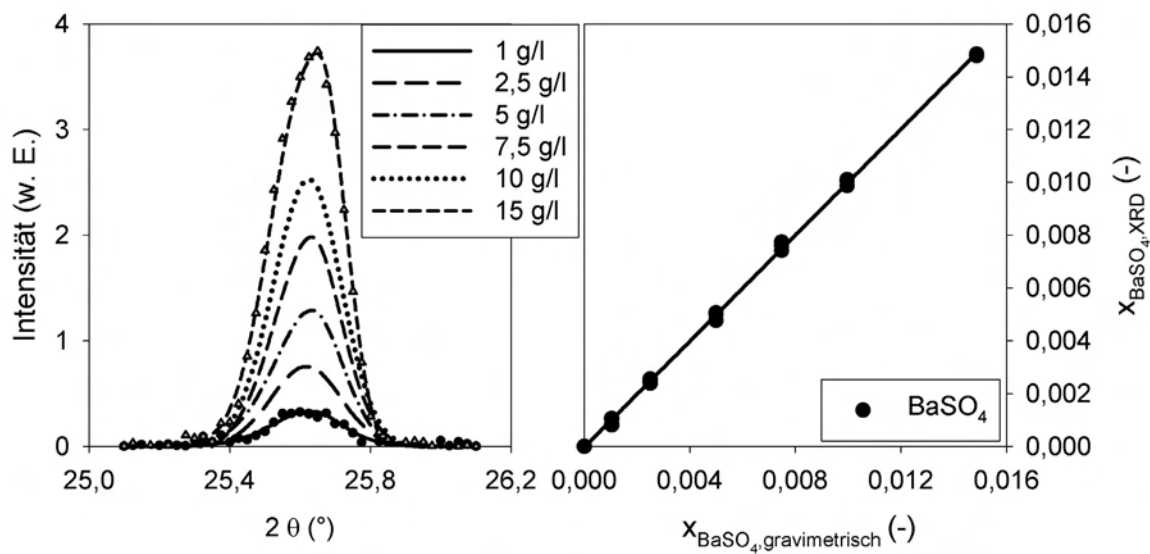


Bild 3.7: links: Darstellung der normierten Diffraktogramme von Bariumsulfatsuspensionen als Funktion des Feststoffgehalts; rechts: Güte der Kalibriermessungen

Die Versuchsdurchführung der in übersättigtem Zustand aufgenommenen Diffraktogramme läuft prinzipiell wie in Abschnitt 3.1.2 beschrieben ab. Nach Abwarten der Stationarität der Fällung wird das Messprogramm des Diffraktometers gestartet. Während der in-situ Versuche stellte sich heraus, dass Kristalle auf den Fenstern der Messzelle wachsen und die Messung damit stören, wie dies bereits von Haselhuhn et al. (2006) bei der Fällung von Calciumoxalat-Hydraten beobachtet wurde. Die gemessene integrale Intensität  $I_M$  setzt sich damit aus zwei Beiträgen zusammen: dem Streubeitrag der suspendierten Kristalle  $I_{BaSO_4}$  und dem Beitrag  $I_K$ , den die auf den Fenstern aufgewachsenen Kristalle liefern. Ein durchgeführtes Experiment bestand deshalb immer aus zwei Versuchsteilen, nämlich der eigentlichen Messung im übersättigten Zustand und einer nachfolgenden Korrekturmessung. Als Korrekturmessung wurde direkt nach jedem Experiment ein identischer Versuch im Wasserbetrieb durchgeführt. Damit konnte der Streubeitrag durch Kristallaufwachsungen auf den Fenstern quantifiziert werden. Die während dieses Wasserdurchlaufs gemessene integrale Intensität wurde anschließend von der gemessenen Gesamtintensität subtrahiert (Gleichung (3.5)).

$$I_{BaSO_4} = I_M - I_K \quad (3.5)$$

Bild 3.8 verdeutlicht diese Vorgehensweise am Beispiel eines im übersättigten Zustand aufgenommenen Diffraktogramms des (211)-Peaks von Bariumsulfat:

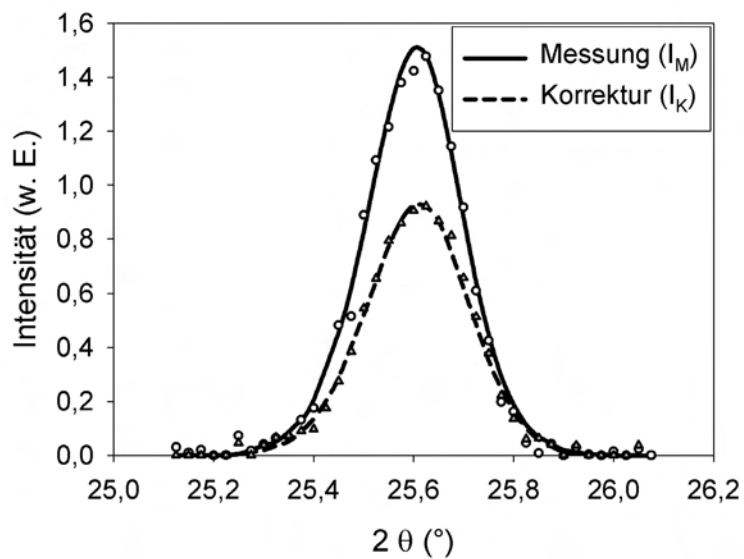


Bild 3.8: Beispiel eines im übersättigten Zustand aufgenommenen Diffraktogramms des (211)-Peaks von Bariumsulfat mit anschließender Korrekturmessung

Bei dieser Vorgehensweise musste sichergestellt sein, dass die integrale Intensität im Mess- als auch im Korrekturdurchgang nicht zeitabhängig ist. Der Beitrag der Kristallaufwachungen auf den Fenstern muss während der eigentlichen Messung und ebenfalls während der anschließenden Korrekturmessung konstant bleiben. Bild 3.9 zeigt acht aufeinander folgende Messungen für einen bestimmten übersättigten Zustand, d.h. für eine bestimmte Reaktionszeit von  $t = 67$  ms (obere Messreihe).

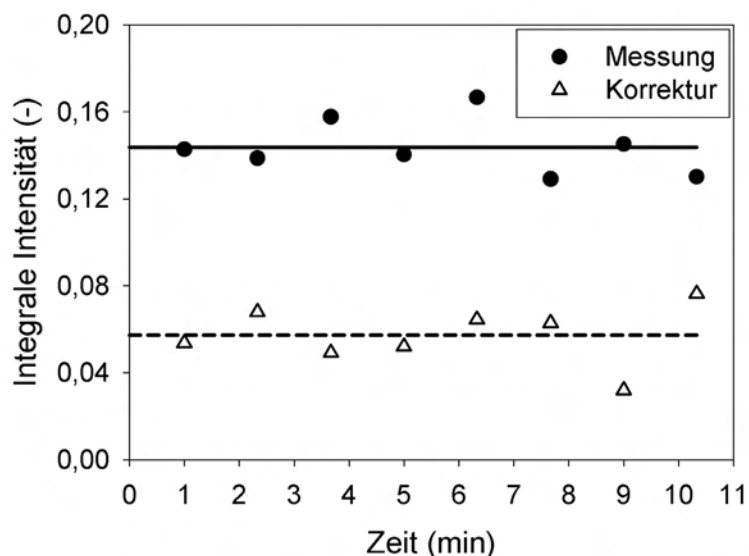


Bild 3.9: Gemessene integrale Intensität aufgenommen im Mess- und Korrekturdurchgang als Funktion der Versuchszeit; durchgezogene Linien zeigen den Trend der Messwerte an

Weiterhin sind in Bild 3.9 acht hintereinander durchgeführte Korrekturmessungen mit der wasserdurchströmten Messzelle dargestellt (untere Messreihe), die im direkten Anschluss an die eigentlichen Messungen durchgeführt wurden. Die erhöhte Streuung

der Messwerte beruht auf der Tatsache, dass für diese Versuche die Messzeit für jeden Messdurchgang auf 80 s reduziert wurde. Dies war notwendig, da das Volumen der Eduktvorlagebehälter die Messzeit begrenzte. Bild 3.9 zeigt klar, dass die messbare integrale Intensität sofort nach Eintritt der übersättigten Lösung in die Messkammer konstant ist und auch konstant bleibt. Es erfolgt damit kein kontinuierliches Aufwachsen von Kristallen auf den Messfenstern. Das gleiche gilt für die Korrekturmessungen. Der Streubeitrag der an den Fensterwänden anhaftenden Kristalle bleibt über alle acht Messungen hinweg konstant. Damit ist ausgeschlossen, dass es zu einer Veränderung der messbaren Intensität während des Korrekturdurchgangs kommt, wie dies z.B. der Fall sein könnte wenn die Kristalle im Wasserbetrieb wieder abgewaschen würden.

Mit Hilfe der Röntgenbeugung können auch polymorphe oder pseudopolymorphe Kristallmodifikationen fast aller kristallinen Substanzen identifiziert werden. Die vorgestellte experimentelle Herangehensweise kann daher leicht auf andere und komplexere Stoffsysteme übertragen werden. Weiterhin eignet sich diese Messmethode auch für online Messungen der Phasenzusammensetzung, z.B. bei der Fällung in einem Rührkessel im batch oder semi-batch Betrieb (vgl. Kalibrierversuche).

### 3.3 Untersuchter Bereich an Versuchsparametern

Bei den durchzuführenden Versuchen sollen verschiedene Betriebsparameter variiert werden, von denen aufgrund der in Kapitel 2 zusammengetragenen Erkenntnisse angenommen werden kann, dass sie einen Einfluss auf die Eigenschaften des gefällten Endproduktes haben. Die einzelnen Versuchsparameter sollen dabei ganz gezielt und nacheinander variiert werden. Den Hauptteil der experimentellen Untersuchungen machen die Experimente zur Fällung von Bariumsulfat aus. Für dieses Stoffsystem ist der größte Parameterbereich untersucht worden. Für die Stoffsysteme Bariumcarbonat und Strontiumsulfat wurden unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Bariumsulfat-Experimente weniger, aber ausgewählte Versuchsparameter untersucht, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den Stoffsystemen erkennen zu können. Die Versuchsreihen mit den beiden zuletzt genannten Stoffsystemen dienen letztendlich zur Überprüfung der Übertragbarkeit der mit dem Hauptstoffsystem erzielten Ergebnisse.

Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über die untersuchten Betriebsparameter und ihren Variationsbereich. Eine tabellarische Übersicht über durchgeführte Versuchsreihen und ihre Ergebnisse findet sich im Anhang A.8 dieser Arbeit.

Tabelle 3.2: Versuchsbedingungen der durchgeführten Fällungsexperimente

| <b>Stoffsystem</b>     | <b>Parameter</b>                                       | <b>Bereich</b>   |
|------------------------|--|--|
| <i>Bariumsulfat</i>    | Ausgangsstoffe   | BaCl <sub>2</sub> mit Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub><br>mit K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Ba(OH) <sub>2</sub> mit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|                        | Aktivitätsbezogene Anfangs-<br>übersättigung $S_a$ (-) | 250 – 1000   |
|                        | Anfängliches freies Gitterio-<br>nenverhältnis $R$ (-) | 0,1 – 10   |
|                        | Reynoldszahl Düsenaustritt<br>$Re$ (-)                 | 475 - 7129   |
|                        | Reaktionszeiten für in-situ<br>Messungen $t$ (ms)      | 54,8 – 751,3   |
|                        | Aggregationszeiten $t_{Agg}$ (min)                     | 3 - 180  |
| <i>Bariumcarbonat</i>  | Aktivitätsbezogene Anfangs-<br>übersättigung $S_a$ (-) | 50 – 600   |
|                        | Anfängliches freies Gitterio-<br>nenverhältnis $R$ (-) | 1, 5   |
| <i>Strontiumsulfat</i> | Aktivitätsbezogene Anfangs-<br>übersättigung $S_a$ (-) | 5 - 30   |
|                        | Anfängliches freies Gitterio-<br>nenverhältnis $R$ (-) | 0,1 - 10   |

### 3.4 Fazit

In diesem Abschnitt ist die apparative und messtechnische Ausstattung beschrieben worden, mit der in den folgenden Kapiteln der Einfluss verschiedener Prozessparameter auf den Partikelbildungsprozess bei der Fällung schwerlöslicher Feststoffe untersucht werden soll. Weiterhin wurde dargelegt, wie visuelle und quantitative Informationen über die gerade im Entstehungsprozess befindlichen Partikeln, noch während der Anwesenheit von Übersättigung im System, erhalten werden können. Durch das Transponieren der Zeitachse auf eine Längsachse, mit Hilfe von Rohrreaktoren von variabler Länge und unter Anwendung des stationären Freistahlprinzips, können erstmalig Informationen über Partikelzustände gewonnen werden, die sonst aufgrund der Schnelligkeit des Feststoffbildungsprozesses so nicht zugänglich sind. Der Großteil der Untersuchungen wird für das Stoffsystem Bariumsulfat durchgeführt.

## 4 Modellierung der Fällung schwerlöslicher Feststoffe

Ziel der Modellierung ist es, eine Berechnungsmethode zur Verfügung zu stellen, mit der der Einfluss verschiedener Betriebsparameter auf den Partikelbildungsprozess bei der Fällung schwerlöslicher Feststoffe tendenziell richtig wiedergegeben werden kann. Dadurch ist eine gezielte Suche nach Betriebspunkten möglich, bei denen eine gewünschte Produktqualität erreicht wird.

Auf Basis einer eindimensionalen Populationsbilanz soll der Fällungsprozess theoretisch beschrieben werden (Abschnitt 4.1). Hierzu wird zunächst die thermodynamische Triebkraft, also die Übersättigung, modelliert (Abschnitt 4.2). Von entscheidender Bedeutung sind weiterhin die Art der kinetischen Ansätze für die Primärprozesse Keimbildung (Abschnitt 4.3) und Kristallwachstum (Abschnitt 4.4). Während des Fällungsprozesses, aber vor allem nach dem Erreichen des Gleichgewichtszustands, d.h. nach vollständigem Abbau der Übersättigung, müssen zusätzlich noch Aggregationsprozesse der Primärpartikeln berücksichtigt werden (Abschnitt 4.5).

Die modellhafte Beschreibung des Fällungsprozesses wird im Detail vor allem für das Stoffsystem Bariumsulfat vorgestellt. Die Simulationsrechnungen erfolgen nur für dieses Stoffsystem, da für Bariumsulfat die meisten experimentellen Daten erzielt wurden und auch in der allgemeinen Literatur sehr viele Untersuchungen bezüglich der Primärprozesskinetiken von Bariumsulfat vorhanden sind. Im Prinzip lässt sich die modellhafte Beschreibung einer Fällung leicht auf andere Stoffsysteme übertragen, wie dies am Beispiel der Übersättigungsberechnung für alle drei verwendeten Stoffsysteme gezeigt wird. Die Problematik bei der theoretischen Beschreibung von Fällungsreaktionen liegt eher darin, dass kaum verlässliche kinetische Primärprozessdaten in der allgemeinen Literatur zu finden sind bzw. bei vielen Fällungsprodukten oftmals nicht zwischen Primärpartikeln und Aggregaten im Experiment unterschieden werden kann. Die im Folgenden abgeleiteten Gleichungen sind nur für ideal schnell vermischte Systeme gültig, bei denen der Feststoffbildungsprozess langsamer abläuft als die Vermischung der Reaktanten. Die generellen Betrachtungen darüber, welche kinetischen Vorgänge bei der Feststoffbildung eine Rolle spielen, sind allerdings auch auf Systeme übertragbar, bei denen die Vermischung der Reaktanten langsamer abläuft und damit der Partikelbildungsprozess auf lokaler Ebene beurteilt werden muss.

### 4.1 Populationsbilanz

Der Unterschied zwischen der Modellierung von Fällungsreaktionen und anderen schnellen chemischen Reaktionen besteht in der Entstehung und Präsenz einer festen Phase. Die Modellierung von polydispersen, partikulären Prozessen basiert immer auf einer Populationsbilanz, deren Wurzeln auf die Idee der gröbenselektiven Bilanz von Hulburt und Katz (1964) zurückgehen. Die Populationsbilanz (englisch: „population balance equation“, PBE) beschreibt die zeitliche Änderung der Partikelanzahl pro Vo-

lumen und Größenklasse. Diese Änderung wird bei Kristallisationsprozessen im allgemeinen Fall durch Keimbildung, Kristallwachstum, Abrieb, Aggregation und Bruch beeinflusst. Details zur Ableitung der PBE finden sich beispielsweise bei Randolph und Larson (1988) und Ramkrishna (2000). Die PBE ist damit eine partielle Integro-Differentialgleichung, deren Lösung nicht unproblematisch ist. Eine Diskussion verschiedener Lösungsmöglichkeiten der PBE findet sich z.B. in Ramkrishna (2000).

Aufgrund der Tatsache, dass auch heute noch Computerleistung nur bedingt zur Verfügung steht, werden Partikelkollektive immer noch durch nur eine Partikeleigenschaft beschrieben. Am häufigsten wird hierfür der Durchmesser oder das Volumen einer zu den Partikeln volumengleichen Kugel gewählt. Verschiedene Autoren arbeiten aber bereits an der Anwendung von multivarianten PBEs zur Beschreibung von Kristallisationsprozessen. Als Beispiel sei hier Gerstlauer et al. (2001) genannt, der die Auswirkung von Kristallabrieb auf einen Kristallisationsprozess auf Basis einer vollständigen, zweidimensionalen PBE simulierte.

Die modellhafte Beschreibung und Simulation des Fällungsprozesses im vorliegenden Fall erfolgt unter der Annahme einer ideal quervermischten Strömung, ohne axiale Dispersion, durch den Mischer und die sich anschließenden Rohrreaktoren. Die modellierten Partikeln werden durch den Durchmesser  $L$  einer volumengleichen Kugel charakterisiert. Die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung (PGV) wird mit Hilfe einer eindimensionalen Populationsbilanz (PBE) berechnet. Diese PBE enthält Terme für Keimbildung  $B$ , Kristallwachstum  $G$  und die Raten für die Entstehung (auch Quellterm, englisch: „birth rate“,  $B_{\text{Agg}}$ ) und den Verlust (auch Senkenterm, englisch: „death rate“,  $D_{\text{Agg}}$ ) von Partikeln durch Aggregationsprozesse (Gleichung (4.1)). Der Bruch von Kristallen wird in diesem Ansatz vernachlässigt, wie dies für Fällungsprozesse aufgrund der kleinen Primärpartikelgrößen allgemein üblich ist.

$$\frac{\partial n(L)}{\partial t} = \underbrace{B(S_a, L)}_{\text{Keimbildung}} - \underbrace{\frac{\partial [G(S_a, L) \cdot n(L)]}{\partial L}}_{\text{Kristallwachstum}} + \underbrace{B_{\text{Agg}}(n, L) - D_{\text{Agg}}(n, L)}_{\text{Aggregation}} \quad (4.1)$$

In Gleichung (4.1) ist  $n(L)$  die Anzahldichte von Partikeln der Größe  $L$ . Die numerische Lösung der Populationsbilanz erfolgt mit Hilfe der kommerziellen Software PARSIVAL (Cit GmbH). Eine detaillierte Beschreibung des in PARSIVAL implementierten numerischen Algorithmus findet sich in Wulkow et al. (2001). Der Kern des implementierten Algorithmus arbeitet nach der Galerkin h-p-Methode mit dynamischer und adaptiver Kontrolle der Partikelgrößenverteilungen, welcher für die Simulation von Molmassenverteilungen bei Polymerisationsreaktionen entwickelt wurde (Wulkow (1996)). Sowohl die Diskretisierung der Zeit- als auch der Eigenschaftskordinate erfolgt dabei mit einer automatischen Fehlerkontrolle. Diese Art der Zeitdiskretisierung führt zu einer stationären, partiellen Differentialgleichung, welche nach einer finiten Elemente Methode gelöst wird. Die Lösung erfolgt dabei unter der Verwendung von variablen Gitterabständen, d.h. variablen Intervallbreiten bezüglich der Partikelgröße. In jedem Intervall wird die Partikelgröße durch Legendre-Polynome

von unterschiedlicher Ordnung repräsentiert. Auf Basis der lokalen Fehlerschätzung werden die Gitterabstände  $h$  und die Polynomordnung  $p$  individuell und automatisch für jedes Größenintervall angepasst, so dass der Diskretisierungsfehler immer kleiner als ein vorgegebenes Limit bleibt. Die Integration der PBE führt unweigerlich zu numerischen Fehlern, die in einem Massendefekt bezüglich des Systems resultieren. Geringe Massendefekte sind dabei gleichbedeutend mit einem hohen Grad an Exaktheit im Bezug auf die berechneten PGVs. Auf der anderen Seite kann der Massendefekt auch als ein Maß für den numerischen Fehler herangezogen werden. Bei allen in den nachfolgenden Kapiteln dargestellten Berechnungen war der Massendefekt immer kleiner als 0,8 %, was einer sehr hohen numerischen Genauigkeit entspricht.

## 4.2 Übersättigung

Die thermodynamische Triebkraft der Primärprozesse bei Fällungs- und Kristallisationsprozessen ist die Übersättigung. Eine möglichst exakte Beschreibung der messtechnisch nicht zugänglichen Übersättigungsverhältnisse in Elektrolytsystemen ist daher von äußerst großer Wichtigkeit. Aufgrund der relativ hohen Ionenstärken bei Fällungen aus und in übersättigten Lösungen (hier bis zu 0,8 mol/l im Falle von Strontiumsulfat) werden Aktivitäten anstelle von Konzentrationen für die Berechnung der Übersättigung benutzt. Die Berechnung der Übersättigung wird in Anlehnung an die Vorgehensweise von Vicum et al. (2003) durchgeführt.

Die Fällungsreaktion erfolgt, je nach Stoffsystem, nach den Gleichungen (4.2 – 4.4):



Die aktivitätsbezogene Übersättigung  $S_a$  kann, wie es bereits in Abschnitt 2.2 vorgestellt wurde, nach Gleichung (4.5) berechnet werden.

$$S_a = \sqrt{\frac{a_{M_{\text{frei}}^{2+}} \cdot a_{A_{\text{frei}}^{2-}}}{a_{M_{\text{frei}}^{2+}}^* \cdot a_{A_{\text{frei}}^{2-}}^*}} \quad (4.5)$$

Der Index „frei“ an den Aktivitäten betont, dass für die Berechnung der Übersättigung die Aktivität der freien Ionen in Lösung benutzt werden muss. Komplexe und Elektrolytgleichgewichte reduzieren die Aktivität bzw. Konzentration an freien Ionen.

Aus der Definition der Übersättigung nach Gleichung (4.5) ist weiterhin ersichtlich, dass eine Übersättigung nicht zwingend stöchiometrisch erzeugt werden muss. Das Verhältnis der freien Gitterionen  $R$  ist daher definiert zu:

$$R = \frac{a_{M_{\text{frei}}^{2+}}}{a_{A_{\text{frei}}^{2-}}} \quad (4.6)$$

Das anfängliche freie Gitterionenverhältnis ist damit durch das Konzentrationsverhältnis der eingesetzten Edukte klar festgelegt. Im Rahmen dieser Arbeit beziehen sich alle Angaben bezüglich der untersuchten Übersättigungen und Gitterionenverhältnisse, insofern nicht ausdrücklich auf etwas anderes hingewiesen wird, immer auf die Anfangsbedingungen des Fällprozesses, d.h. auf den Zustand nach vollständiger Vermischung der Eduktlösungen, aber vor dem Einsetzen der Feststoffbildung.

#### 4.2.1 Bariumsulfat

Für Bariumsulfat ergibt sich die aktivitätsbezogene Übersättigung auf Basis von Gleichung (4.5) zu:

$$S_a = \gamma_{\pm} \sqrt{\frac{c_{\text{Ba}_{\text{frei}}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_{4,\text{frei}}^{2-}}}{K_{\text{LP}}}} \quad (4.7)$$

Das Löslichkeitsprodukt  $K_{\text{LP}}$  ist eine Stoffeigenschaft und damit abhängig von Druck und Temperatur. Im Rahmen dieser Arbeit wird für das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat der Wert nach Monnin (1999) mit  $K_{\text{LP}}(25 \text{ °C}) = 9,82 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  gewählt. Der mittlere Aktivitätskoeffizient  $\gamma_{\pm}$  ist stark von der in der Lösung vorherrschenden Ionenstärke abhängig und wird mit Hilfe des semiempirischen Aktivitätskoeffizientenmodells nach Bromley (1973) berechnet, welches gültig ist für Ionenstärken bis zu 6 mol/l. Zusätzlich wird noch die Bildung eines Metallsulfat-(Ionenpaar)-Komplexes nach Gleichung (4.8) berücksichtigt (Felmy et al. (1990), Monnin (1999)), welcher die Aktivität bzw. Konzentration an freien Ionen reduziert (Komplexbildungskonstante  $K_{\text{IP}}$ , Gleichung (4.9)).



$$K_{\text{IP}} = \frac{a_{\text{Ba}_{\text{frei}}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_{4,\text{frei}}^{2-}}}{a_{\text{BaSO}_{4(\text{aq})}^0}} = \frac{\gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Ba}_{\text{frei}}^{2+}} \cdot c_{\text{SO}_{4,\text{frei}}^{2-}}}{\gamma_{\text{BaSO}_{4(\text{aq})}^0} \cdot c_{\text{BaSO}_{4(\text{aq})}^0}} \quad (4.9)$$

Da Reaktionen zwischen Ionen im Vergleich zu Feststoffbildungsprozessen sehr schnell ablaufen kann davon ausgegangen werden, dass sich die Komplexbildung während der Fällung immer im Gleichgewicht befindet (Atkins (1990)).

Felmy (1990) gibt bei 25 °C für  $K_{\text{IP}}$  einen Wert von  $1,91 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  an. Aufgrund der Wahl des Löslichkeitsproduktes wird konsequenterweise für  $K_{\text{IP}}$  auch der Wert nach Monnin (1999) mit  $K_{\text{IP}} = 5,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$  gewählt. Beide Autoren nehmen für die Ableitung der Komplexbildungskonstanten an, dass der Aktivitätskoeffizient für neutrale Komponenten, wie es der Ionenpaar-Komplex ist, ungefähr gleich eins gesetzt werden kann. Unter Berücksichtigung aller vorgestellten Gleichungen kann die aktivitätsbezogene Übersättigung nun iterativ berechnet werden, da der Aktivitätskoeffizient von der Zusammensetzung der Lösung und diese wiederum vom Aktivitätskoeffizienten abhängt (Komplexbildungsgleichgewicht). Das vorgestellte Gleichungssystem konvergiert nach ca. fünf Iterationsschleifen. In sämtlichen Simulationsrechnungen werden



jeweils zehn Berechnungsschleifen für die Übersättigungsberechnung hintereinander durchgeführt.

Zur Validierung der vorgestellten Modellbildung wird die Löslichkeit von Bariumsulfat in wässrigen Natriumsulfatlösungen berechnet und mit experimentellen Werten von Jiang (1996) und Felmy (1990) verglichen.

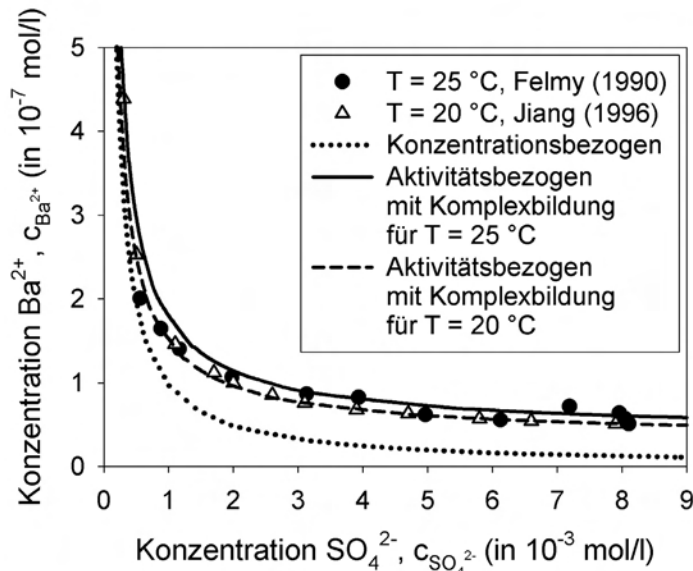


Bild 4.1: Vergleich von experimentellen Werten für die Löslichkeit von Bariumsulfat in wässrigen Natriumsulfatlösungen mit Simulationsergebnissen

In Bild 4.1 sind zwei verschiedene Ansätze zur Berechnung der Löslichkeit von Bariumsulfat dargestellt. Die Löslichkeitsberechnung für eine Temperatur von 25 °C erfolgt dabei entweder konzentrationsbezogen und ohne (gepunktete Linie) bzw. aktivitätsbezogen und mit Komplexbildung (durchgezogene Linie). Die exemplarische Berechnung verdeutlicht, dass selbst im Bereich sehr geringer Ionenstärken immer mit Aktivitäten an Stelle von Konzentrationen gerechnet werden muss, da sonst große Abweichungen zum Realverhalten des Systems zu erwarten sind. Nur die Werte von Felmy (1990) sind bei 25 °C gemessen worden. Diese werden durch die Simulationsrechnung unter Verwendung von Aktivitäten in Kombination mit einer Ionenpaar-Komplexbildung am besten wiedergegeben, vor allem für den Fall hoher Konzentrationen an Sulfationen. Die Messwerte von Jiang (1996) liegen etwas unterhalb dieser Simulationsrechnungen. Berücksichtigt man aber die Tatsache, dass diese Werte bei 20 °C gemessen wurden und dass das Löslichkeitsprodukt und die Komplexbildungskonstante von Bariumsulfat temperaturabhängig sind ( $K_{LP}(20\text{ °C}) = 8,28 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ,  $K_{IP}(20\text{ °C}) = 5,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ , Monnin (1999)), dann kann unter Verwendung der Stoffkonstanten für 20 °C wiederum eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten erzielt werden (gestrichelte Linie). Eine aktivitätsbezogene Berechnung des Elektrolytgleichgewichts ist daher unerlässlich.

Unter Verwendung der dargestellten Ansätze und Berechnungsmethoden lässt sich ein Fällungsdiagramm für Bariumsulfat erstellen (Bild 4.2). Bei einem Fällungsdiagramm

werden die Konzentrationen üblicherweise doppeltlogarithmisch aufgetragen. Im idealen Fall kommt es nicht zur Ionenassoziation und alle Aktivitätskoeffizienten werden gleich 1 gesetzt. Dann ergeben Linien konstanter Übersättigung Geraden (gepunktete Linien). Dabei ist zu beachten, dass kleine Zahlenwerte der logarithmierten und mit einem negativen Vorzeichen versehenen Konzentrationen, hohen Konzentrationen entsprechen. Wenn das komplette Elektrolytgleichgewicht unter Berücksichtigung von Aktivitätskoeffizienten und Ionenassoziation berechnet wird, werden die Geraden zu Kurven (durchgezogene Linien). Die Abweichung von einer Geraden wird immer deutlicher, je mehr eine Gitterionensorte im Überschuss vorliegt ( $R \neq 1$ ), bzw. je höher die Ausgangskonzentrationen gewählt werden. Der Grund hierfür ist zum einen, dass Lösungen nicht stöchiometrischer Zusammensetzung, bei gleicher Übersättigung immer höhere Ionenstärken als die Lösungen stöchiometrischer Zusammensetzung aufweisen, und zum anderen, dass es in diesen Konzentrationsbereichen verstärkt zur Ionenassoziation kommt.

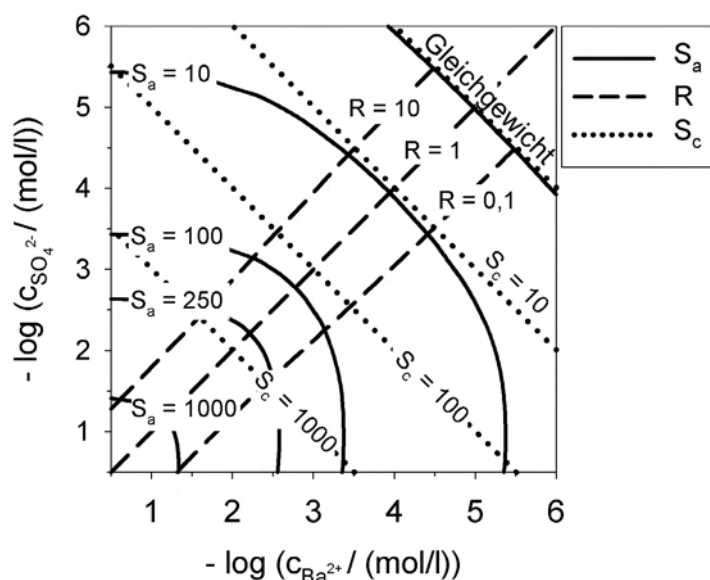


Bild 4.2: Berechnetes Löslichkeits- und Übersättigungsdiagramm (Fällungsdiagramm) für das Stoffsystem Bariumsulfat, unter Verwendung des Aktivitätskoeffizientenmodells nach Bromley (1973) und unter Berücksichtigung eines Metallsulfat-(Ionenpaar)-Komplexes nach Monnin (1999)

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass sowohl das Verwenden von Aktivitätskoeffizienten als auch die Berücksichtigung einer Ionenassoziation zu einer sehr starken Reduktion der realen, aktivitätsbezogenen Übersättigung führen. Die Verwendung von konzentrationsbezogenen Übersättigungen verursacht damit gewaltige Fehler bei der Beschreibung der thermodynamischen Triebkräfte von Fällungsprozessen.

Bei der Fällung von Bariumsulfat wurden außerdem die zum Lösungsansatz verwendeten Eduktosalze variiert. Dies führt zu einer leichten Veränderung der Ionenwechselwirkungsparameter im verwendeten Aktivitätskoeffizientenmodell. Das Löslichkeitsprodukt und die Komplexbildungskonstante bleiben davon jedoch unberührt.

#### 4.2.2 Vergleich mit weiteren Stoffsystemen

Das Vorgehen zur Berechnung der Übersättigung erfolgte für alle verwendeten Stoffsysteme wie es in Abschnitt 4.2.1 beschrieben worden ist. Für die Löslichkeitsprodukte wurden für Bariumcarbonat ein Wert von  $K_{LP} = 2,58 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  und für Strontiumsulfat ein Wert von  $K_{LP} = 2,40 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{l}^2$  gewählt. Für Strontiumsulfat wird wie im Falle von Bariumsulfat eine Komplexbildungskonstante  $K_{IP} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  berücksichtigt (Monnin (1999), Lide (1999-2000)). Für Bariumcarbonat wird zusätzlich noch das gesamte Wasser-Kohlensäure-Gleichgewicht mitberechnet. Die Übersättigungsbeziehung für das Stoffsystem Bariumcarbonat ist damit zusätzlich stark an den pH-Wert des Lösungsmittels gekoppelt (siehe Anhang A.3.1).

Das Löslichkeitsprodukt nimmt beginnend mit Strontiumsulfat über Bariumcarbonat bis hin zu Bariumsulfat um fast vier Größenordnungen ab. Die Unterschiede in der Löslichkeit zeigen sich vor allem in den damit berechneten, aktivitätsbezogenen Übersättigungen. Bild 4.3 stellt die berechneten Übersättigungen für die drei untersuchten Stoffsysteme in Abhängigkeit der eingesetzten Metallkationen-Konzentrationen  $c_{M^{2+}}$  am Mischungspunkt, nach ideal schneller Vermischung, gegenüber (die Berechnung erfolgte für den stöchiometrischen Fall, d.h.  $c_{M^{2+}} = c_{SO_4^{2-}}$ , und für 25 °C). Die Übersättigung ist also bei gleicher Kationenkonzentration für Bariumsulfat am höchsten, dann folgt Bariumcarbonat und die geringste Übersättigung ergibt sich für Strontiumsulfat.

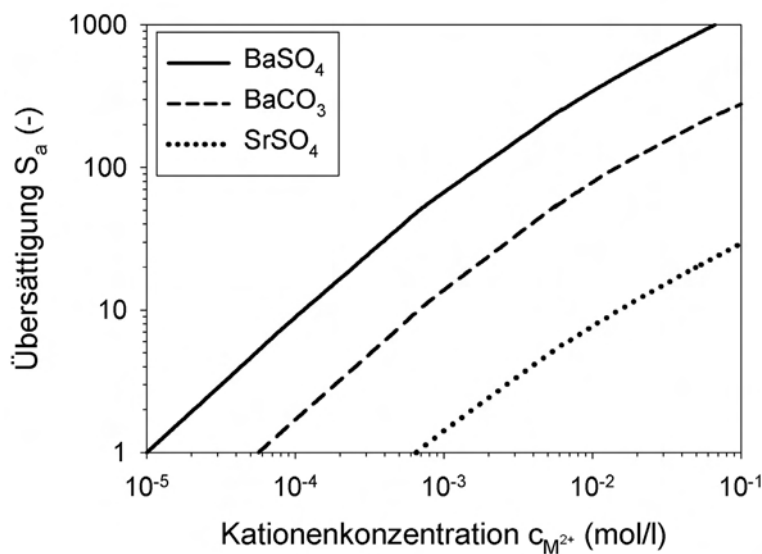


Bild 4.3: Gegenüberstellung der aktivitätsbezogenen Übersättigung für die drei untersuchten schwerlöslichen Stoffsysteme als Funktion der Kationenkonzentration am Mischungspunkt; alle aktivitätsbezogenen Übersättigungen wurden für den Fall  $R = 1$  berechnet

Die in Abschnitt 4.2 vorgestellten Berechnungen zeigen ausführlich, dass Aktivitätskoeffizienten, Elektrolytgleichgewichte und Ionenassoziation einen großen Einfluss auf das Löslichkeitsgleichgewicht und die Übersättigung und damit auf die thermodynamischen Triebkräfte für Fällungsreaktionen haben können. Obwohl für übersättigte Zustände keine Messdaten zur Verfügung stehen, um die gemachten Modellvorstel-

lungen zu validieren, kann anhand von Gleichgewichtsdaten abgeschätzt werden, dass die vorgestellte Herangehensweise die realen Verhältnisse wesentlich besser wiedergibt, als wenn die Berechnungen unter der Annahme von idealen Bedingungen erfolgen würden.

### 4.3 Keimbildung

In Kristallisations- und Fällungsprozessen werden neue Partikeln durch den Keimbildungsmechanismus gebildet. Neben der im Stand des Wissens dargestellten theoretischen Herangehensweise zur Beschreibung der Keimbildung aus homogenen Lösungen gibt es auch eine Vielzahl von experimentellen Untersuchungen, die sich mit der Messung von Keimbildungsraten beschäftigen.

Derartige experimentelle Untersuchungen zur Keimbildung bei der Fällung von Bariumsulfat wurden von verschiedenen Autoren unter stöchiometrischen Bedingungen ( $R = 1$ ) durchgeführt (Nielsen (1961), Mohanty (1988), Angerhöfer (1994)). Dabei ist hervorzuheben, dass nur solche Literaturdaten herangezogen wurden, die sich neben der Messung von charakteristischen Keimbildungszeiten auch mit der Zählung der entstandenen Partikeln beschäftigten. Obwohl alle genannten Autoren dieselbe kristalline Substanz, nämlich Bariumsulfat, untersuchten, zeigen deren publizierte Ergebnisse gravierende Unterschiede (Bild 4.4).

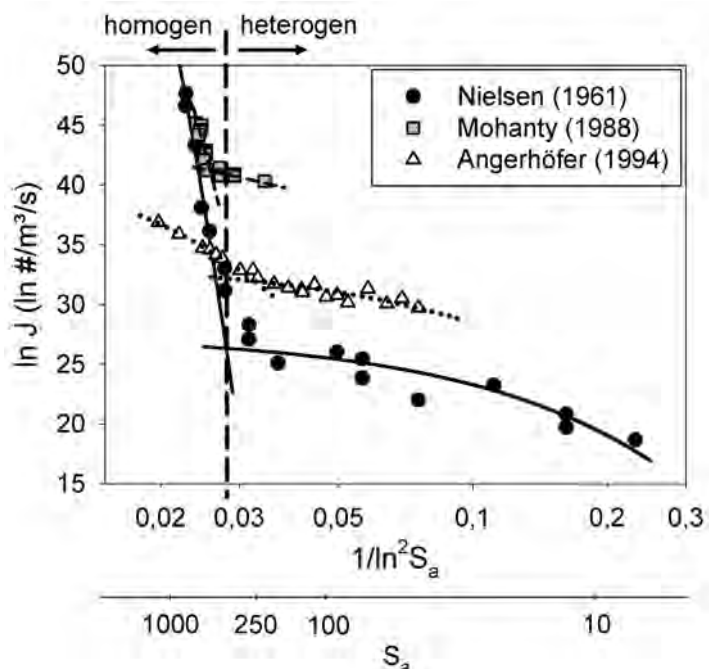


Bild 4.4: Gegenüberstellung gemessener Keimbildungsraten von Bariumsulfat, publiziert von verschiedenen Autoren

Die in Bild 4.4 abgebildeten, gemessenen Keimbildungsraten der verschiedenen Autoren (Symbole) können mit Gleichung (4.10) unter Anpassung der kinetischen Koeffizienten  $J_{\max}$  und  $A_{\text{het/hom}}$  sehr gut beschrieben werden (Linien):

$$J_{\text{het/hom}} = J_{\text{max,het/hom}} \cdot e^{\left(-\frac{A_{\text{het/hom}}}{\ln^2 S_a}\right)} \quad (4.10)$$

$$\text{mit } A_{\text{hom}} = \frac{16\pi V_m^2 \gamma_{\text{KL}}^3}{3(k_B T)^3} \quad (4.11)$$

Hierbei sind  $\gamma_{\text{KL}}$  die Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Lösung, die aus dem angepassten Wert für  $A_{\text{hom}}$  berechnet wird, und  $V_m = 8,95 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3$  das molekulare Volumen von Bariumsulfat.

Die Anpassung von Gleichung (4.10) an die gemessenen Keimbildungsraten wurde mit den Originaldaten der einzelnen Autoren durchgeführt. Hierzu wurde das von den Autoren verwendete Konzentrationsmaß, Konzentrationsangaben bei Nielsen (1961), konzentrationsbezogene Übersättigung bei Mohanty (1988) und Angerhöfer (1994), in eine aktivitätsbezogene Übersättigung  $S_a$  umgerechnet (definiert nach Abschnitt 4.2). Obwohl die experimentell ermittelten Keimbildungsdaten aller drei Autoren sehr gut mit Gleichung (4.10), unter Anpassung des Vorfaktors  $J_{\text{max}}$  und des exponentiellen Faktors  $A_{\text{het/hom}}$ , wiedergegeben werden können (siehe Bild 4.4 und Tabelle 4.1), weisen die erhaltenen Werte deutliche Unterschiede und damit Unsicherheiten auf.

*Tabelle 4.1: Angepasste kinetische Parameter, kritische Übersättigung und aus dem exponentiellen Faktor für die homogene Keimbildungsrate berechnete Grenzflächenenergie, auf Basis gemessener Keimbildungsdaten verschiedener Autoren*

| Autor                | heterogen               |  | homogen                    |                         |  |   |
|----------------------|-------------------------|--|----------------------------|-------------------------|--|---|
|                      | $A_{\text{het}}$<br>(-) | $J_{\text{max,het}}$<br>( $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) | $S_{a,\text{krit}}$<br>(-) | $A_{\text{hom}}$<br>(-) | $J_{\text{max,hom}}$<br>( $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) | $\gamma_{\text{KL}}$<br>( $\text{J}/\text{m}^2$ ) |
| Nielsen<br>(1961)    | 42,35                   | $9,13 \cdot 10^{11}$                                     | 391                        | 3943,36                 | $3,25 \cdot 10^{59}$                                     | 0,1299  |
| Mohanty<br>(1988)    | 109,22                  | $1,33 \cdot 10^{19}$                                     | 498                        | 2473,58                 | $3,72 \cdot 10^{45}$                                     | 0,1112  |
| Angerhöfer<br>(1994) | 39,69                   | $1,94 \cdot 10^{14}$                                     | 237                        | 381,15                  | $1,77 \cdot 10^{19}$                                     | 0,0596  |

Folgende Unterschiede zwischen den Messwerten der einzelnen Autoren fallen auf:

- Die gemessenen Keimbildungsraten unterscheiden sich im Bereich gleicher Übersättigungen um mehrere Größenordnungen. Nielsen und Mohanty messen wesentlich höhere Keimbildungsraten im homogenen Bereich als Angerhöfer, dahingegen unterscheiden sich die eben genannten Autoren im heterogenen Keimbildungsbereich signifikant.
- Die Steigungen der logarithmierten Keimbildungsraten, besonders im homogenen Bereich, sind deutlich verschieden, was letztendlich Unterschiede in der Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{KL}}$  bedeutet (Steigung der angepassten Kurve). Auch hier unterscheidet sich die Steigung der von Angerhöfer präsentierten Messwerte deutlich von denen von

Nielsen und Mohanty. Angerhöfer selbst erklärt die relativ geringen Werte für die gemessenen Keimbildungsraten mit der Messung von Aggregaten an Stelle von Primärpartikeln.

c) Der Übergang vom heterogenen zum homogenen Keimbildungsmechanismus findet bei allen drei Autoren bei unterschiedlichen Übersättigungen statt. So liegt der Mechanismuswechsel in den Keimbildungsdaten von Nielsen genau dort, wo ein Wechsel im experimentellen Aufbau stattfand. Für hohe Übersättigungen wurde eine Art Mischdüse verwendet, für die geringen Übersättigungen ein einfacher Rührkessel. Ein sich in den experimentellen Ergebnissen widerspiegelnder Einfluss des experimentellen Versuchsaufbaus kann daher nicht mehr ausgeschlossen werden.

Tabelle 4.1 zeigt deutlich, dass trotz der relativ vielen und detaillierten Untersuchungen zum Keimbildungsmechanismus für das Stoffsystem Bariumsulfat immer noch sehr große Unsicherheiten bezüglich Größenordnung und Verlauf des Keimbildungsereignisses bei der Fällung schwerlöslicher Feststoffe existieren.

Ähnliche Vergleiche der gemessenen Keimbildungsraten verschiedener Autoren finden sich auch in Roelands et al. (2006). Roelands diskutiert weiterhin den Sachverhalt, dass die Verwendung von aktivitätsbezogenen ( $S_a$ ) anstelle von konzentrationsbezogenen ( $S_c$ ) Übersättigungen bei der Anpassung der kinetischen Keimbildungsparameter zu Unterschieden in der daraus berechneten Grenzflächenenergie führen kann. Dies konnte durch eigene Untersuchungen klar widerlegt werden. Die Parameteranpassung an die Keimbildungsdaten nach Nielsen führte nur zu einem äußerst geringen Unterschied bei den berechneten Grenzflächenenergien in Abhängigkeit von der verwendeten Übersättigungsberechnung. Der Unterschied beträgt dabei weniger als zwei Prozent (0,1299 J/m<sup>2</sup> für  $S_a$ ; 0,1320 J/m<sup>2</sup> für  $S_c$ ). Diese gute Übereinstimmung liegt sicherlich an der Tatsache, dass die dargestellten Keimbildungsexperimente alle bei einem Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  durchgeführt wurden. Der Unterschied zwischen aktivitäts- und konzentrationsbezogener Übersättigung ist, wie bereits im vorangegangenen Abschnitt diskutiert wurde, vor allem für sehr nicht-stöchiometrische Lösungszusammensetzungen ( $R \neq 1$ ) stark ausgeprägt.

Zusätzlich zu den an Literaturdaten angepassten, semi-empirischen Keimbildungsraten können auch mit theoretischen Ansätzen auf Basis der klassischen Keimbildungstheorie (KKBT) Keimbildungsraten berechnet werden (vgl. Abschnitt 2.3.1). Gleichung (4.12) gibt nochmals die Form der Gleichung zur Beschreibung der Keimbildungskinetik wieder:

$$J_{\text{hom}} = \frac{3}{2} D_{\text{BaSO}_4} \cdot \left( \sqrt{K_{\text{LP}}} \cdot S_a \cdot N_A \right)^2 \cdot \sqrt{\frac{\gamma_{\text{KL}}}{k_B T}} \cdot V_m \cdot \exp \left[ -\frac{16\pi}{3} \cdot \left( \frac{\gamma_{\text{KL}}}{k_B T} \right)^3 \cdot \frac{V_m^2}{(v \ln S_a)^2} \right] \quad (4.12)$$

Ein Vergleich der theoretisch vorausberechneten Keimbildungsraten mit den semi-empirischen Keimbildungsraten auf Basis von experimentellen Untersuchungen nach Nielsen (1961) als Funktion der Übersättigung zeigt Bild 4.5.

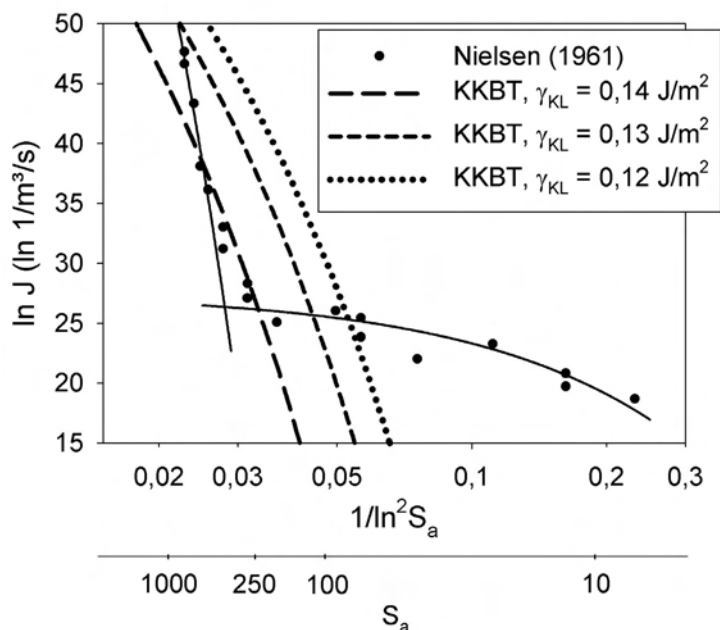


Bild 4.5: Vergleich von theoretisch vorausgerechneten Keimbildungsraten nach Gleichung (4.12) mit den experimentellen Keimbildungsdaten nach Nielsen (1961) als Funktion der Übersättigung; als Parameter ist zusätzlich die Grenzflächenenergie  $\gamma_{KL}$  variiert worden

Der theoretische Ansatz zur Beschreibung der Keimbildungsrate sagt im niedrigen bis mittleren Übersättigungsbereich ( $S_a = 250 - 750$ ) viel höhere Keimbildungsraten voraus als dies Messungen belegen. Nur im Bereich sehr hoher Übersättigungen zwischen  $S_a = 600$  bis  $S_a = 1000$  werden, bei geeigneter Wahl von  $\gamma_{KL}$ , ähnliche Keimbildungsraten berechnet. Der Bereich der heterogenen Keimbildung kann definitiv nicht mit Gleichung (4.12) beschrieben werden. Ein sehr kritischer Parameter ist dabei sicherlich die Grenzflächenenergie  $\gamma_{KL}$  zwischen Kristall und Lösung, da sie in der dritten Potenz in den Exponentialterm von Gleichung (4.12) eingeht und damit die Keimbildungsrate drastisch beeinflusst. Eine Änderung von  $\gamma_{KL}$  von weniger als 20 % führt zu einer Änderung der Keimbildungsrate um mehrere Größenordnungen.

Im Bereich sehr hoher Übersättigungen zwischen  $S_a = 700$  bis  $S_a = 1000$  wurden von Schwarzer und Peukert (2004) numerische und experimentelle Untersuchungen zur Fällung von Bariumsulfat mit sehr guter Übereinstimmung von Simulation und Experiment durchgeführt. Die Autoren benutzten für die Beschreibung der Keimbildungsrate ausschließlich Gleichung (4.12). Für sehr hohe Übersättigungen scheint die theoretische Vorhersage von Keimbildungsraten, bei geeigneter Beschreibung der Grenzflächenenergie, daher prinzipiell möglich zu sein.

Verschiedene Ansätze für die Keimbildungskinetik von Bariumsulfat, semi-empirisch und theoretisch, wurden in Simulationsrechnungen ausführlich getestet. Der Modellansatz zur Beschreibung des Keimbildungsterms in der Populationsbilanz  $B(S_a, L)$  in Gleichung (4.1) setzt sich dazu aus dem kinetischen Ansatz  $J_{het/hom}$  für die Keimbildungsrate und aus einer Dichtefunktion  $f(L)$  zusammen, welche die Größenverteilung der gebildeten Keime beschreibt.

$$B(S_a, L) = J_{\text{het/hom}} \cdot f(L) \quad (4.13)$$

Die Größe der kritischen Keime wird nach der Gleichung von Mersmann (1995) berechnet:

$$L_{\text{krit}} = \frac{4\gamma_{\text{KL}} V_m}{\nu kT \ln S_a} \quad (4.14)$$

Oft wird für  $f(L)$  eine Dirac-Delta Funktion verwendet. Die Anwendung einer Delta Funktion führte allerdings bei der Lösung der Populationsbilanz mit Hilfe der Software PARSIVAL zu schwerwiegenden numerischen Problemen. Stattdessen wird für die Keimverteilung, analog zu Schwarzer und Peukert (2004), eine enge Gaußverteilung gewählt (Gleichung (4.15)). Die Verwendung einer Keimverteilung erscheint durchaus begründet, da es bei der Bildung von Keimen unter realen Bedingungen immer zu zufälligen Größenschwankungen kommen kann.

$$f(L) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(L - L_{\text{krit}})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (4.15)$$

Der Mittelwert der Keimverteilung entspricht dabei der kritischen Keimgröße  $L_{\text{krit}}$ , welche eine Funktion der Übersättigung  $S_a$  und der Grenzflächenenergie  $\gamma_{\text{KL}}$  ist. Zur Beschreibung der Breite der Gaußverteilung wird eine Standardabweichung  $\sigma$  von fünf Prozent, relativ zur jeweiligen kritischen Keimgröße, gewählt. Der benutzte Wert für die Standardabweichung, d.h. die Breite der Keimverteilung, hat dabei keinen Einfluss auf die resultierenden Partikelgrößenverteilungen während des Simulationsvorgangs. Dies wurde durch die Variation der Standardabweichung überprüft. Bei gleichen Ausgangsbedingungen führte selbst eine Standardabweichung von 100 % zu einer identischen berechneten Partikelgrößenverteilung am Ende des Fällungsprozesses.

#### 4.4 Kristallwachstum

Während der Mechanismus der Keimbildung die Anzahl der letztendlich gebildeten Kristalle bestimmt, ist das Kristallwachstum derjenige Prozess, der die Übersättigung bis zum Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts abbaut. Das Kristallwachstum in übersättigten Lösungen kann ganz allgemein als ein Zwei-Stufen-Prozess betrachtet werden. Wachstumseinheiten müssen aus der Lösung an die Kristalloberfläche diffundieren und anschließend in das Kristallgitter eingebaut werden. Wie bei allen konsekutiven Prozessen bestimmt der langsamere der beiden Einzelschritte den Gesamtprozess. Das Kristallwachstum ist normalerweise einbaulimitiert für niedrige Übersättigungen und wechselt dann mit steigender Übersättigung in den Bereich des diffusions- oder stofftransportlimitierten Wachstums. Für Bariumsulfatkristalle kann das Kristallwachstum ab einer Übersättigung von  $S_a \approx 40$  als diffusionslimitiert betrachtet werden, was experimentell bestätigt wurde (Nielsen (1969), Angerhöfer (1994)). Im vorliegenden Fall kann daher das integrationslimitierte Wachstum in guter Näherung vernach-



lässigt werden, da die untersuchten Anfangsübersättigungen immer deutlich über diesem Wert liegen.

Für die modellhafte Beschreibung des diffusionslimitierten Kristallwachstums wird der bereits in Abschnitt 2.3.2 vorgestellte kinetische Ansatz gewählt.

$$G = Sh_{\min} \cdot \frac{2D_{\text{BaSO}_4} V_m}{L} \cdot \sqrt{K_{\text{LP}}} \cdot (S_a - 1) \quad (4.16)$$

Der Stoffübergangskoeffizient kann mit Hilfe der minimalen Sherwood-Zahl ( $Sh_{\min} = 2$ ) berechnet werden. Der mittlere Diffusionskoeffizient mit  $D_{\text{BaSO}_4} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  ist über die Stokes-Einstein Gleichung zugänglich. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Bariumsulfat ist damit größen- und konzentrationsabhängig.

Gleichung (4.16) ist streng genommen nur für das Kristallwachstum unter stöchiometrischen Bedingungen ( $R = 1$ ) gültig. Bei der Fällung in einem Ionenüberschuss, d.h. wenn  $R \neq 1$ , ist der Aktivitätsgradient zwischen bulk-Lösung und Partikeloberfläche für die beiden zum Wachstum benötigten Gitterionen unterschiedlich. Für den Fall eines Bariumionen-Überschusses ( $R > 1$ ) werden, bedingt durch den höheren Aktivitätsgradienten, vermehrt Bariumionen diffusiv zur Partikeloberfläche transportiert. Der diffusive Stofftransport von Sulfationen fällt demzufolge geringer aus. Dies führt dazu, dass es auf der Partikeloberfläche zum Aufbau einer positiven Ladung kommt. Die positiv geladene Partikeloberfläche bewirkt nun eine elektrostatisch bedingte Verzögerung des Antransports an weiteren Bariumionen und beschleunigt im Gegenzug den Transport der negativ geladenen Sulfationen hin zur Partikeloberfläche. Aufgrund dieses Sachverhaltes handelt es sich bei dem Kristallwachstum von Bariumsulfat nicht nur um einen alleinigen Diffusionsprozess, sondern vielmehr um eine Kombination aus Diffusion und elektrostatischer Anziehung bzw. Abstoßung. Das bedeutet, dass der Transport beider Ionen hin zur Partikeloberfläche aneinander gekoppelt ist. Durch das Vorhandensein einer Oberflächenladung verringert sich also der Unterschied zwischen den beiden einzelnen Ionen-Transportraten. Im Verhältnis zu der großen Menge an Ionen, die notwendig sind um einen Partikel zu bilden, reicht bereits ein geringer Ionenüberschuss einer Sorte aus, um eine Oberflächenladung zu erzeugen. Damit ist die Zeit zum Aufbau einer Oberflächenladung wesentlich kürzer als der komplette Wachstumsprozess der Kristalle. Daraus folgt, dass eine Art Gleichgewichts-Oberflächenbeladung und damit pseudo-stationäre Bedingungen existieren müssen und diese auch sehr schnell erreicht werden. In diesem Zustand sind die Transportraten beider Ionensorten dann gleich groß. Wären die Transportraten beider Ionen im pseudostationären Zustand nicht gleich, dann könnte die Bedingung der Elektroneutralität in der Lösung in größerer Entfernung von der Partikeloberfläche nicht erfüllt werden. Es existiert also eine mittlere Transportrate, die betragsmäßig größer ist als die Transportrate der Sulfationen, auf der anderen Seite aber kleiner ist als die der Bariumionen, wenn man den elektrostatischen Einfluss nicht berücksichtigen würde. Der gleiche Zusammenhang gilt natürlich auch für den umgekehrten Fall eines Sulfationen-Überschusses. Wenn sich der Aktivitätsgradient beider Ionen im Verlauf des Fällungsprozesses än-

dert, dann ändert sich dementsprechend auch die Gleichgewichts-Oberflächenladung auf den Partikeln.

Unter der Annahme einer gemittelten, für beide Ionen betragsmäßig gleichen Transportrate und des sofortigen Aufbaus einer Gleichgewichts-Oberflächenladung auf den Partikeln, behält Gleichung (4.16) auch im Falle einer Abweichung des freien Gitterionenverhältnisses von  $R = 1$  weiterhin ihre Gültigkeit (Schwarzer und Peukert (2004)).

Bild 4.6 zeigt die Größenordnung und den Verlauf der Wachstumsgeschwindigkeit  $G$  für Bariumsulfat in Abhängigkeit der Übersättigung und der Partikelgröße. In einer dreifachlogarithmischen Darstellung ergibt sich für  $G(L, S_a)$  nach Gleichung (4.16) eine Fläche im Raum. Kleine Kristalle und hohe Übersättigungen führen zu hohen Wachstumsgeschwindigkeiten mit Werten bis über  $10^{-3}$  m/s. Für geringere Übersättigungen und größere Partikeln nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit dann ab bis auf Werte zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-7}$  m/s.

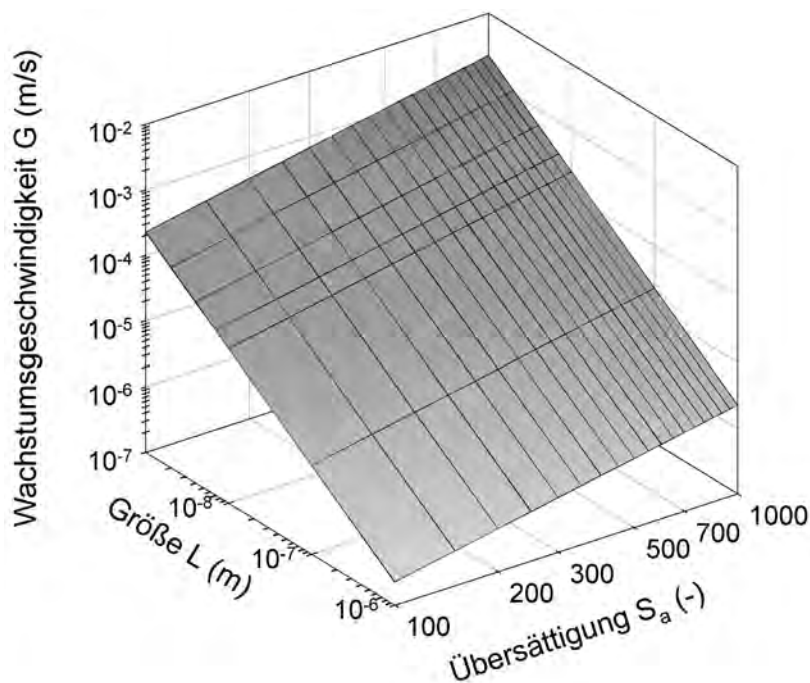


Bild 4.6: 3D-Darstellung der Wachstumsgeschwindigkeit für Bariumsulfat als Funktion der Übersättigung und der Partikelgröße

Nielsen et al. (1977) führte Messungen der Wachstumsgeschwindigkeit an Bariumsulfatkristallen mit einer Größe von  $1 - 8 \mu\text{m}$  im Rührkessel durch. Er untersuchte einen Übersättigungsbereich von  $S_a \approx 11 - 384$ . Im Bereich des diffusionslimitierten Wachstums konnte er Wachstumsgeschwindigkeiten zwischen  $G = 2 \cdot 10^{-7}$  m/s für  $S_a = 100$  und  $G = 2 \cdot 10^{-6}$  m/s für  $S_a = 384$  messen. Höhere Übersättigungen sind aufgrund der Schnelligkeit des Kristallisationsvorgangs und der zu kleinen Partikelgrößen messtechnisch nicht mehr zugänglich. Ein Vergleich der in Bild 4.6 abgebildeten Werte für die Wachstumsgeschwindigkeit mit den Literaturdaten zeigt, dass mit dem gewählten kinetischen Ansatz zur Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit die realen Ver-

hältnisse für Partikeln in dieser Größenordnung durchaus sehr gut wiedergegeben werden.

## 4.5 Aggregationsprozesse

Die Aggregation von Partikeln stellt einen weiteren Wachstumsmechanismus dar. Durch das Zusammenlagern einzelner Teilchen verringert sich deren Anzahl, gleichzeitig steigt die mittlere Partikelgröße des Partikelkollektives an.

Die Modellierung von Aggregationsprozessen erfolgt über Quell- ( $B_{\text{Agg}}$ ) und Senkenterme ( $D_{\text{Agg}}$ ). Ein Partikel der Größe  $L$  wird erzeugt (geboren) wenn Partikel der Größe  $L_i$  und  $L_j$  aggregieren. Die Partikeln der Größe  $L_i$  und  $L_j$  müssen dann konsequenterweise verschwinden (sterben). Auf Basis einer Massen- oder Volumenbilanz ist die resultierende Größe  $L$  eine Funktion von  $L_i$  und  $L_j$ . Unter der Annahme, dass alle Partikeln die gleiche Form besitzen, ergibt sich für  $L$ :

$$L = \sqrt[3]{L_i^3 + L_j^3} \quad (4.17)$$

Durch die Tatsache, dass es eine Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten von  $L_i$  und  $L_j$  zur Bildung eines Partikels gibt, muss über alle diese Möglichkeiten integriert werden. Dadurch wird die in Gleichung (4.1) dargestellte Populationsbilanz zu einer Integro-Differentialgleichung. Die Aggregationsterme  $B_{\text{Agg}}$  und  $D_{\text{Agg}}$  in der Populationsbilanz besitzen nachfolgende, allgemeine Form mit dem Aggregationskernel  $\beta_{\text{Agg}}$ , den Anzahldichtekonzentrationen  $n(L)$ ,  $n(\sqrt[3]{L^3 - \lambda^3})$  und  $n(\lambda)$  für Partikeln der Größe  $L$ ,  $\sqrt[3]{L^3 - \lambda^3}$  und  $\lambda$ :

$$B_{\text{Agg}}(n, L) = \frac{L^2}{2} \int_0^L \frac{\beta_{\text{Agg}}(\sqrt[3]{L^3 - \lambda^3}, \lambda) \cdot n(\sqrt[3]{L^3 - \lambda^3}) \cdot n(\lambda)}{(L^3 - \lambda^3)^{2/3}} \cdot d\lambda \quad (4.18)$$

$$D_{\text{Agg}}(n, L) = n(L) \cdot \int_0^\infty \beta_{\text{Agg}}(L, \lambda) \cdot n(\lambda) \cdot d\lambda \quad (4.19)$$

Zur korrekten Beschreibung des Kollisionsverhaltens von Aggregaten sollte in den Gleichungen (4.18) und (4.19) der Kollisionsdurchmesser  $L_K$  der Aggregate verwendet werden, der zusätzlich die Struktur der Aggregate berücksichtigt. Für Partikeln der Größe  $L$  und  $\lambda$  bedeutet dies, dass deshalb deren Kollisionsdurchmesser  $L_K$  und  $\lambda_K$  nach Gleichung (4.20) in den Gleichungen für die Quell- und Senkenterme berücksichtigt werden müssen. Aufgrund der Struktur eines Aggregates ist dessen Kollisionsdurchmesser  $L_K$  größer als der Durchmesser  $L$  einer volumengleichen Kugel. Das Aggregat besitzt dadurch auch eine wesentlich geringere Dichte (Bild 4.7).

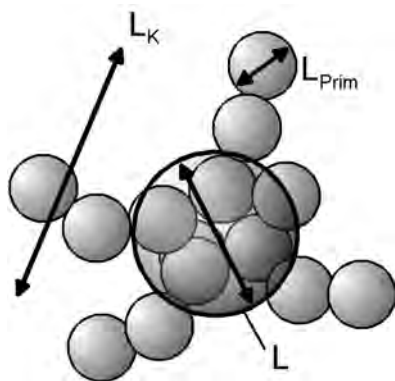


Bild 4.7: Charakteristische Größen eines Modellaggregates (nach Schwarzer und Peukert (2005))

Der Kollisiondurchmesser eines jeden Aggregates kann mit Hilfe der Primärpartikelgröße  $L_{\text{Prim}}$  und der fraktalen Dimension  $d_f$  berechnet werden.

$$L_K = L_{\text{Prim}} \cdot \left( \frac{L^3}{L_{\text{Prim}}^3} \right)^{1/d_f} \quad (4.20)$$

Unter der Annahme, dass alle modellierten Aggregate die gleiche fraktale Dimension besitzen, geben Hiemenz und Rajagopalan (1997) einen Wert von  $d_f = 1,8$  für die perikinetische Cluster-Cluster Aggregation an. Dieser Wert für  $d_f$  wurde ebenfalls von Schwarzer und Peukert (2005) bei der erfolgreichen Beschreibung der Aggregation von Bariumsulfat-Nanopartikeln verwendet und soll daher auch im Rahmen dieser Arbeit angewendet werden. Höhere Werte für  $d_f$  sind ebenfalls realistisch. Je höher die Werte für die fraktale Dimension gewählt werden, desto geringer wird der Einfluss der Aggregatstruktur auf das Ergebnis der Simulationsrechnungen.

Der in Abschnitt 2.3.3 vorgestellte Kollisionskernel  $\beta_{\text{Koll}}$  steht mit dem Aggregationskernel  $\beta_{\text{Agg}}$  in den Gleichungen (4.18) und (4.19) über das Stabilitätsverhältnis  $W$  in Zusammenhang.

$$\beta_{\text{Agg}} = \frac{1}{W} \cdot \beta_{\text{Koll}} \quad (4.21)$$

Wenn der dominante Aggregationsmechanismus die Brownsche Molekularbewegung ist, dann kann das Verhältnis  $W$  nach Fuchs (1934) als Funktion des Gesamtwechselwirkungspotenzials  $V_T$  zwischen zwei Partikeln berechnet werden. Durch das Ersetzen des Abstandes der Partikelmittelpunkte  $r$  durch die Distanz zwischen den Partikeloberflächen  $a$ , die Verwendung des Kollisiondurchmessers  $L_K$  aus Gleichung (4.20) und mit dem minimalen Abstand der Partikelmittelpunkte  $r_{\text{min}} = 0,5 \cdot (L_{K_i} + L_{K_j})$ , ergibt sich schließlich für das Stabilitätsverhältnis  $W$  (Schwarzer und Peukert (2005)):

$$\begin{aligned} W &= r_{\text{min}} \int_{r_{\text{min}}}^{\infty} \frac{1}{r^2} \cdot \exp\left(\frac{V_T(r)}{k_B T}\right) \cdot dr \\ &= 0,5 \cdot (L_{K_i} + L_{K_j}) \cdot \int_0^{\infty} \frac{1}{[0,5 \cdot (L_{K_i} + L_{K_j}) + a]^2} \cdot \exp\left(\frac{V_T(a)}{k_B T}\right) \cdot da \end{aligned} \quad (4.22)$$

Die Berechnung des Wechselwirkungspotenzials erfolgt aus der Summe des attraktiven Van-der-Waals- ( $V_A$ ) und des repulsiven, elektrostatischen Wechselwirkungspotenzials ( $V_R$ ) auf Basis der DLVO-Theorie (Derjaguin und Landau (1941), Verwey und Overbeek (1948)), wie es in Abschnitt 2.3.3 beschrieben wurde. Auf Basis der vorgestellten Gleichungen, inklusive der mathematischen Beschreibung der Wechselwirkungspotenziale, können nun das resultierende Wechselwirkungspotenzial  $V_T$  und das Stabilitätsverhältnis  $W$  berechnet werden. Daraus ergibt sich der Aggregationskernel  $\beta_{\text{Agg}}$  und die Quell- und Senkenterme in der Populationsbilanz können gelöst werden. Damit kann der Aggregationsprozess prinzipiell auf Basis eines Kollisionsmechanismus` und als Funktion der Partikelwechselwirkungen simuliert werden.

Aufgrund der noch limitierenden Computer-Rechenleistung muss zur Simulation der Partikelwechselwirkungen mit Hilfe der Populationsbilanz eine Näherung durchgeführt werden. Ohne diese Näherung müsste ein gemittelttes Wechselwirkungspotenzial von Aggregaten z.B. auf Basis der Zusammensetzung der Primärpartikeln an der Aggregatoberfläche berechnet werden. Dazu wären zusätzliche Informationen bezüglich der Orientierung der Aggregate vor jedem Kollisionsvorgang von Nöten, um zu bestimmen, welche Primärpartikeln in die Kollision involviert sind und welche nicht. Die von Schwarzer und Peukert (2005) abgeleitete Näherung geht davon aus, dass alle in Suspension befindlichen Partikeln das gleiche Wechselwirkungspotenzial besitzen, d.h. es wird von einer monodispersen Partikelgrößenverteilung in Bezug auf die Wechselwirkungen der Partikeln untereinander ausgegangen. Als entscheidendes Wechselwirkungspotenzial wird dabei das Potenzial der mittleren anzahlgewichteten Primärpartikelgröße  $L_{\text{Prim}}$  gewählt. Schwarzer und Peukert geben den durch die vorgestellte Näherung auftretenden maximalen Fehler zwischen einem und acht Prozent an. Gleichung (4.22) kann umgeformt werden zu:

$$W = \frac{1}{0,5 \cdot (L_{K_i} + L_{K_j})} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_T(a)}{k_B T}\right)}{\left[1 + \frac{a}{0,5 \cdot (L_{K_i} + L_{K_j})}\right]^2} \cdot da \quad (4.23)$$

Als Näherung wird angenommen, dass ungefähr gilt:

$$1 + \frac{a}{0,5 \cdot (L_{K_i} + L_{K_j})} \approx 1 + \frac{a}{L_{\text{Prim}}} \quad (4.24)$$

Durch Einsetzen von Gleichung (4.24) in Gleichung (4.23) ergibt sich für das Stabilitätsverhältnis  $W$ :

$$W \approx \frac{1}{0,5 \cdot (L_{K_i} + L_{K_j})} \cdot \int_0^{\infty} \frac{\exp\left(\frac{V_T(a)}{k_B T}\right)}{\left[1 + \frac{a}{L_{\text{Prim}}}\right]^2} \cdot da = \frac{1}{0,5 \cdot (L_{K_i} + L_{K_j})} \cdot w \quad (4.25)$$

Diese Näherung ist zulässig, da aufgrund der bei Fällungsreaktionen auftretenden, relativ hohen Ionenstärken der Bereich der (elektrostatischen) Wechselwirkungen viel kleiner ist als die Partikelgröße. Daher ist der Zähler des Integrals in Gleichung (4.25) mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche bereits Null, bevor die Abweichung des Nenners aufgrund der durchgeführten Näherung nach Gleichung (4.24) bedeutsam wird. Als Konsequenz der gemachten Umformungen ergibt sich, dass das Integral in Gleichung (4.25) während des Aggregationsprozesses konstant bleibt. Dieses Integral wird von nun an Stabilität  $w$  genannt und besitzt die Einheit Meter. Die Stabilität  $w$  ist damit eine Funktion der Primärpartikelgröße, des Oberflächenpotenzials und der Ionenstärke, hängt aber nicht vom Verlauf der Aggregation ab und kann bei bekannter Primärpartikelgröße direkt berechnet werden. Das Stabilitätsverhältnis  $W$  und die Stabilität  $w$  unterscheiden sich vor allem darin, dass die Stabilität  $w$  nur von der Primärpartikelgröße abhängt. Das Stabilitätsverhältnis  $W$  ist zusätzlich noch eine Funktion der Partikelgrößen der am Kollisionsprozess beteiligten Teilchen und ist strenggenommen nur dann aussagekräftig, wenn die Partikelgrößen der Stoßpartner mit angegeben werden.

## 4.6 Fazit

Zu Beginn des Kapitels wurde gezeigt, dass bei der Berechnung der Übersättigung möglichst alle Elektrolyt- und Assoziatgleichgewichte und Nichtidealitäten, soweit bekannt, berücksichtigt werden müssen, um möglichst reale thermodynamische Triebkräfte zu erhalten. Die modellhafte Beschreibung des Partikelbildungsprozesses erfolgte auf Basis einer eindimensionalen Populationsbilanz, welche gültig ist für ideal schnell vermischte Fällungsapparate, wie z.B. einen Y-Mischer mit angeschlossenem Reaktionsrohr. Für die in der Populationsbilanz auftretenden Quell-, Konvektions- und Senkenterme wurden die verwendeten kinetischen Ansätze vorgestellt. Bisher ist es noch nicht möglich, Keimbildungsraten nur aus Feststoffgrößen vorzuberechnen. Daher ist man zur Beschreibung des Keimbildungsprozesses von Fällungsprodukten auf semi-empirische Ansätze, welche auf Keimbildungsexperimenten basieren, angewiesen. Die kinetischen Ansätze zur Beschreibung des diffusiven Kristallwachstums und der Partikelaggregation basieren dahingegen auf theoretischen Herleitungen. Um die Aggregation von Partikeln real beschreiben zu können, müssen zusätzlich Kenntnisse bezüglich der Oberflächeneigenschaften der Partikeln und deren Wechselwirkungen untereinander vorhanden sein.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Fällungsexperimente für die drei untersuchten schwerlöslichen Stoffsysteme vorgestellt. In verschiedenen Abschnitten wird der Einfluss einzelner Versuchsparameter auf das resultierende Fällungsprodukt dargestellt und diskutiert. Für das am intensivsten untersuchte Stoffsystem Bariumsulfat werden die experimentellen Ergebnisse zusätzlich mit numerischen Simulationsrechnungen verglichen. Alle Ergebnisse werden unter Berücksichtigung von Erkenntnissen aus der allgemeinen Literatur interpretiert. In Anhang A.8 werden die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse noch einmal in tabellarischer Form zusammengefasst.

### 5.1 Fällung von Bariumsulfat

#### 5.1.1 Variation der Vermischungsintensität

Der erste Schritt bei einer Fällung ist immer die Vermischung der Reaktanten. Erst wenn diese auf molekularer Ebene aufeinander treffen, ist die Lösung übersättigt und es kann zur Feststoffbildung kommen. Bei der Fällungskristallisation ist es daher wichtig, die hydrodynamischen Verhältnisse im Fällungsapparat genau zu kennen, da sie die Vermischungsgeschwindigkeit der Reaktanten bestimmen. Wenn die charakteristische Zeitkonstante der Vermischung im Bereich der charakteristischen Zeit für die Feststoffbildung liegt, bestimmen neben den sonstigen Betriebsbedingungen auch die hydrodynamischen Verhältnisse im Fällungsapparat die Produkteigenschaften.

Die verwendete Mischdüsen-Fällungsapparatur zeichnet sich dadurch aus, dass kaum Rückvermischung im System stattfindet und alle Fluidelemente annähernd die gleiche Verweilzeit besitzen. Dadurch haben alle entstandenen Kristalle weitestgehend die gleiche Geschichte hinsichtlich der Übersättigung, der sie ausgesetzt waren, hinter sich. Die für die Schnelligkeit der Vermischung entscheidende Größe ist die Energiedissipationsrate  $\varepsilon$  am Mischungspunkt. Die Energiedissipationsrate und die daraus resultierende charakteristische Mikromischzeit  $\tau_{\text{Mikro}}$  kann, wie in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, aus den Druckverlustmessungen in der Mischzone  $\Delta p_M$  berechnet werden. Da der Druckverlust direkt am Mischungspunkt messtechnisch nicht zugänglich ist, wird dieser an den in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Stellen, kurz vor bzw. hinter der Mischdüse, gemessen. Von diesem gemessenen Druckverlust wird der Druckverlust abgezogen, der durch das Durchströmen der Zuleitungs- und Ableitungsrohre und durch Querschnittsänderungen in den Rohren verursacht wird. Ebenso wird die Änderung des Drucks durch Beschleunigen und Abbremsen des Fluids berücksichtigt. Bei der Berechnung der Energiedissipationsrate muss das Volumen bekannt sein, in dem die Druckenergie dissipiert wird. Dieses wurde in Anlehnung an das Vorgehen anderer Autoren (Demyanowitsch und Bourne (1989), Mahajan und Kirwan (1996)) willkürlich als das Volumen eines Würfels mit gleicher Kantenlänge wie der Durchmesser des Auslaufrohres gewählt. In Bild 5.1 sind die aus den Druckverlustmessungen berechne-

ten Energiedissipationsraten und Mikromischzeiten als Funktion der Reynolds-Zahl für zwei verschiedene Mischdüsen dargestellt. Die Düsen unterscheiden sich nur hinsichtlich der Größe des Düseneintrittsdurchmessers ( $d_{\text{Eintritt}} = 1 \text{ mm}$  bzw.  $0,5 \text{ mm}$ ). Die nachfolgend berechneten und dargestellten Re-Zahlen sind immer auf den Gesamtvolumenstrom, d.h. auf die Summe der beiden volumenäquivalenten Eduktströme, und auf den Rohraustrittsdurchmesser der Mischdüse bezogen. Unterschiedliche Re-Zahlen werden durch die Variation der Höhe der Eduktvolumenströme realisiert. Der Gesamtvolumenstrom wurde variiert zwischen Werten von  $45 - 600 \text{ ml/min}$ , was Re-Zahlen im Auslaufrohr zwischen  $\text{Re} = 535 - 7129$  entspricht. Bild 5.1 zeigt die Ergebnisse der Druckverlustmessungen.

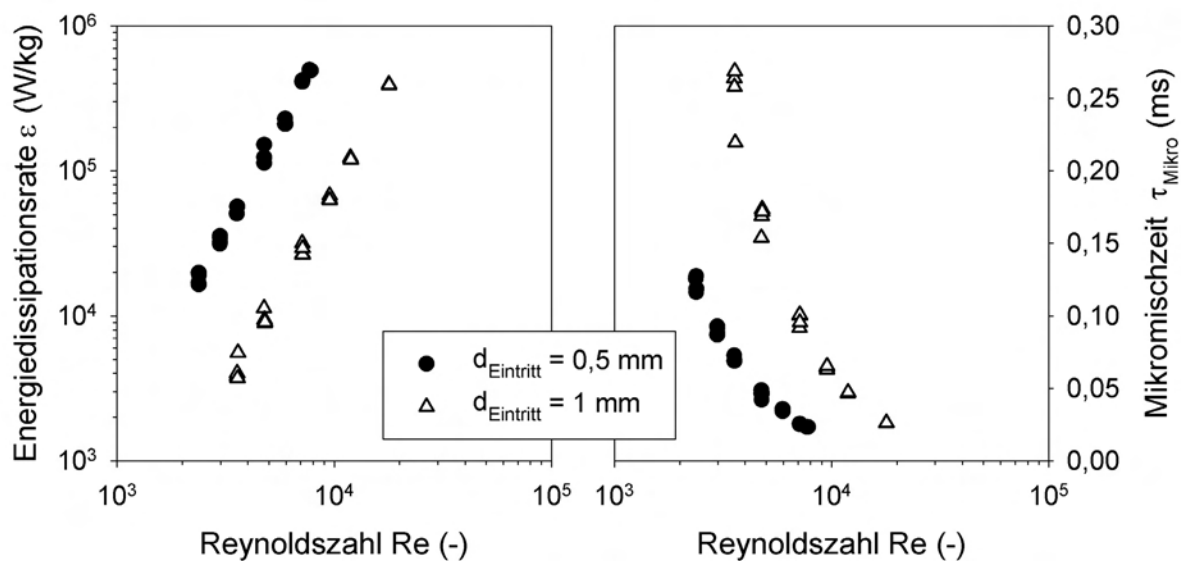


Bild 5.1: Charakterisierung der Vermischung für zwei Y-Mischdüsen mit unterschiedlichen Düseneintrittsdurchmessern; links: aus Druckverlustmessungen berechnete Energiedissipationsrate  $\epsilon$  als Funktion der Reynolds-Zahl; rechts: berechnete Mikromischzeit  $\tau_{\text{Mikro}}$  als Funktion der Reynoldszahl

Eine Erhöhung des Eintrittsvolumenstroms, d.h. eine Erhöhung der Reynoldszahl der ausströmenden Suspension, bedeutet immer eine Erhöhung der Energiedissipationsrate am Mischungspunkt und damit eine Verkürzung der Mikromischzeit. In Bild 5.1 ist deutlich zu erkennen, dass durch kleinere Eintrittsbohrungen höhere Energiedissipationsraten bei deutlich geringeren Re-Zahlen und damit Eduktvolumenströmen erreicht werden. Dieser Zusammenhang ist mit der Erhöhung der kinetischen Energie der eintretenden Lösung durch die verkleinerte Eintrittsbohrung und der damit verbundenen intensiveren Mischung zu erklären. Diesen Sachverhalt bestätigen auch Mahajan und Kirwan (1996), die für einen Prallstrahlmischer zeigen konnten, dass bei größeren Eintritts-Strahldurchmessern auch die Re-Zahl des durchgesetzten Volumenstroms immer größer sein muss, um die gleiche Qualität der Mikrovermischung zu erreichen.

Mit den verwendeten Mischdüsen ist es möglich, Mikromischzeiten weit unterhalb 1 ms zu realisieren. Der große Vorteil bei der Verwendung eines kleineren Eintrittsdurchmessers liegt vor allem darin, dass zum Erreichen der gleichen Mikromischzeit



der durch die Düse durchgesetzte Volumenstrom verringert werden kann. Dadurch kann der Verbrauch an Eduktlösungen drastisch reduziert werden. Dies ist gerade für die im Rahmen dieser Arbeit angewandten in-situ Untersuchungsmethoden von sehr großer Bedeutung, da so längere Messzeiten realisiert werden können. Die höchste, durch den maximalen Förderdruck der verwendeten Zahnradpumpen limitierte Energiedissipationsrate liegt für die 0,5 mm – Mischdüse bei  $\varepsilon = 4,9 \cdot 10^5$  W/kg. Dies entspricht einer daraus berechneten, minimalen Mikromischzeit von  $\tau_{\text{Mikro}} = 0,023$  ms.

Um den Einfluss der Vermischung auf die resultierende Partikelgrößenverteilung (PGV) des Fällungsproduktes zu prüfen, wurden Fällungsversuche durchgeführt, bei denen die Re-Zahl am Austritt aus der Mischdüse als Maß für die Vermischungsintensität variiert wurde. Alle anderen Versuchsparameter blieben unverändert. Wie gravierend der Einfluss der Eduktvermischung auf die resultierende Partikelgrößenverteilung sein kann, zeigt Bild 5.2 für die PGV gefällter, nanoskaliger Bariumsulfatpartikeln. Die Fällung erfolgte für alle Re-Zahlen ausgehend von der höchsten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Anfangsübersättigung von  $S_a = 1000$  und mit einem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 5$  (Bariumionen-Überschuss). Mit zunehmender Re-Zahl, was gleichbedeutend ist mit einer steigenden Vermischungsintensität, wird die PGV der Bariumsulfatpartikeln enger und das Maximum der PGV wird in Richtung kleinerer Partikelgrößen verschoben.

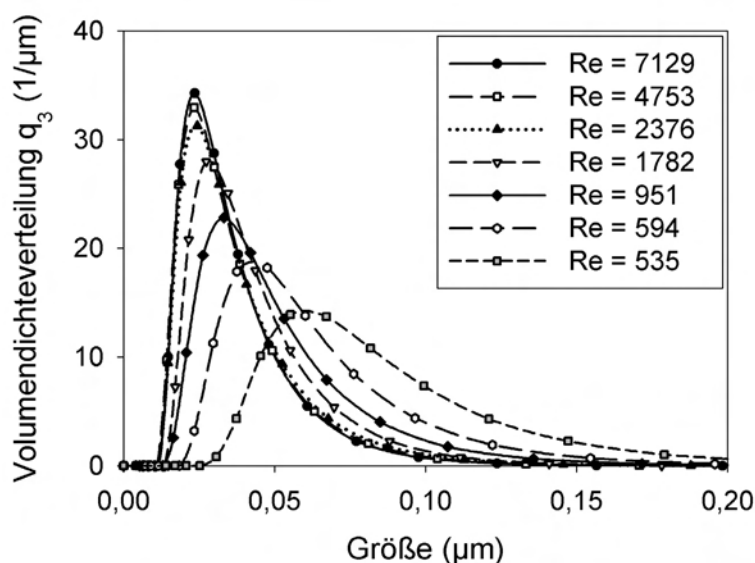


Bild 5.2: Einfluss der Vermischungsbedingungen (Reynolds-Zahl) auf die resultierende Partikelgrößenverteilung von Bariumsulfatpartikeln, gefällt ausgehend von  $S_a = 1000$ ,  $R = 5$

Eine höhere Energiedissipationsrate am Mischungspunkt, verursacht durch die höheren Eduktvolumenströme, führt zu einer schnelleren Vermischung, was die gemessene Abnahme der Mikromischzeit in Bild 5.1 bereits illustrierte. Diese schnellere Vermischung ist nun die Ursache für die Ausbildung eines höheren Übersättigungsgrades, die Keimbildungs- und Kristallwachstumsraten sind dementsprechend höher und damit werden mehr und letztendlich kleinere Partikeln gebildet. Erst wenn die Vermischung

vor dem Einsetzen der Feststoffbildung abgeschlossen ist (ideal schnelle Vermischung) kann kein Einfluss auf die resultierende PGV mehr ausgemacht werden. Der Grund hierfür ist, dass nun die maximal mögliche Übersättigung erreicht ist, welche durch die Konzentration der Eduktlösungen festgelegt ist. Die PGV wird dann unabhängig von der eingestellten Re-Zahl. Dies ist für den dargestellten Fall in Bild 5.2 für die zwei höchsten Re-Zahlen erreicht. Die messtechnisch erfassbaren PGVs sind für diese Re-Zahlen sehr ähnlich und unabhängig von den vorliegenden Vermischungsbedingungen. Die leichten Unterschiede der gemessenen PGVs für die zwei höchsten Re-Zahlen in Bild 5.2 sind durch den internen Fehler des verwendeten Messgerätes verursacht (vgl. auch Bild 5.3).

Ein ähnlicher Einfluss der Vermischung auf das resultierende Fällungsprodukt wurde von Marchisio et al. (2006) bei der Fällung von Bariumsulfat in einem Prallstrahlmischer, von Donnet et al. (1999) für einen Vortexmischer, sowie von Haselhuhn (2004) für eine Y-Mischdüse gefunden. Beide zuletzt genannten Autoren untersuchten die Fällung von Calciumoxalat-Pseudopolymorphen. Alle Autoren berichten übereinstimmend, dass ab einer gewissen Re-Zahl des durch den Mischer durchgesetzten Volumenstroms, kein Einfluss der Vermischung auf die Produkteigenschaften mehr nachweisbar war, d.h. die Fällung wurde unabhängig von den Vermischungsbedingungen.

Noch deutlicher lässt sich der Zusammenhang zwischen Vermischung und der PGV des Fällungsproduktes in Bild 5.3 erkennen, hier dargestellt für zwei verschiedene Anfangsübersättigungen (links:  $S_a = 1000$ , rechts:  $S_a = 750$ , beide mit  $R = 5$ ).

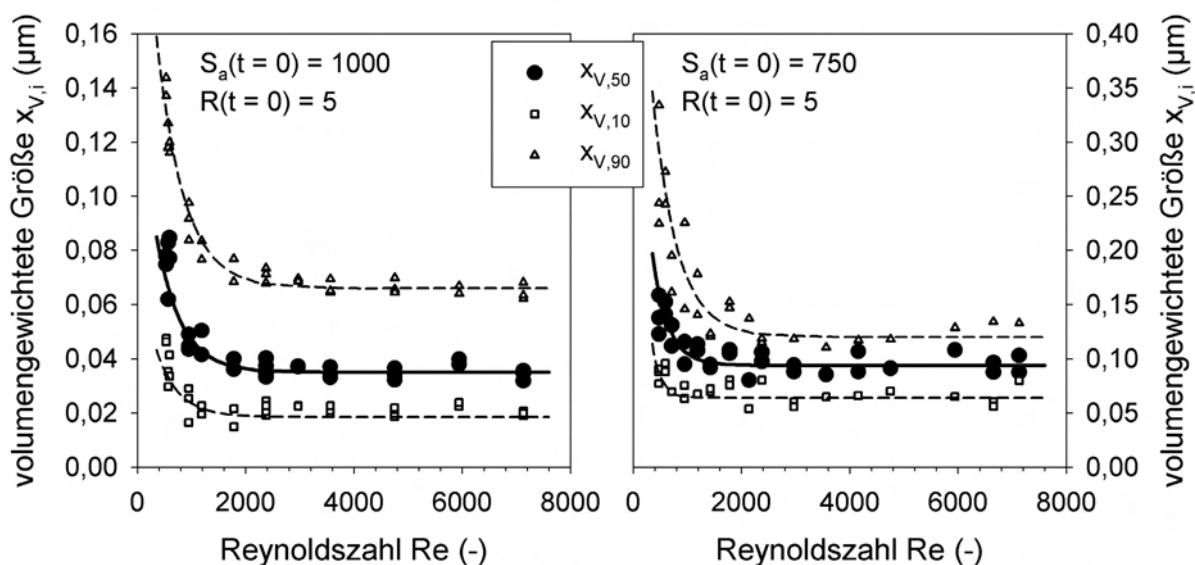


Bild 5.3: Einfluss der Vermischungsbedingungen (Re-Zahl) auf die resultierende Partikelgrößenverteilung, ausgehend von den anfänglichen Übersättigungen  $S_a = 1000$  (links) und  $S_a = 750$  (rechts); Linien geben den Trend der Messwerte wieder

In Übereinstimmung mit Bild 5.2 nimmt die mittlere volumengewichtete Partikelgröße  $x_{V,50}$  mit zunehmender Re-Zahl ab, bis ein konstanter Wert erreicht ist. Zusätzlich sind die Werte für  $x_{V,10}$  und  $x_{V,90}$  mit in das Diagramm eingetragen, um den Einfluss der

Vermischungsintensität auf die Breite der PGV darzustellen. Auch die Verteilungsbreite zeigt das gleiche Verhalten für beide Übersättigungen. Der Einfluss der Vermischung ist für beide Übersättigungen ab einer Re-Zahl von ca.  $Re = 3000$  nicht mehr an der PGV nachweisbar. Die Vermischung kann also ab einem Gesamtvolumenstrom von 250 ml/min bzw. ab einer Energiedissipationsrate von  $\varepsilon = 3,3 \cdot 10^4$  W/kg, für die Fällung von Bariumsulfat im vorgestellten Y-Mischer als ideal schnell angesehen werden. In sehr guter Übereinstimmung mit den dargestellten Ergebnissen geben auch Schwarzer und Peukert (2004) für die Fällung von Bariumsulfatpartikeln ausgehend von einer Übersättigung von  $S_a = 1082$  an, dass ab einer Energiedissipationsrate von  $\varepsilon \geq 10^4$  W/kg kein Einfluss der Vermischung auf die mittlere Endpartikelgröße des Fällungsproduktes mehr zu erwarten ist.

Zur Visualisierung der bereits dargestellten Ergebnisse wurden TEM-Untersuchungen an den bei unterschiedlichen Re-Zahlen gefällten Nanopartikeln durchgeführt. Die Partikeln wurden, ausgehend von einer Übersättigung von  $S_a = 1000$ , einmal bei der niedrigsten und einmal bei der höchsten realisierbaren Re-Zahl gefällt (Bild 5.4: links:  $Re = 535$ , rechts:  $Re = 7129$ ). Die bei hohen Re-Zahlen gefällten Partikeln sind eindeutig kleiner. Eine Bildanalyse an 1000 Einzelpartikeln der in Bild 5.4 dargestellten Kristalle ergab weiterhin, dass es sich bei allen in diesem Abschnitt dargestellten gemessenen Partikelgrößenverteilungen um Größenverteilungen von Primärpartikeln handelt.

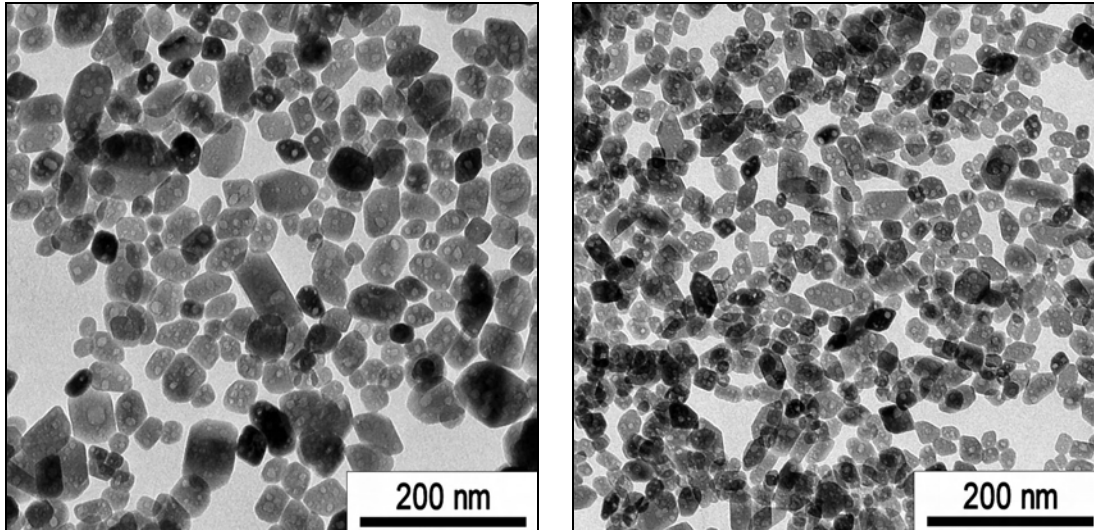


Bild 5.4: TEM-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Reynoldszahlen gefällten Bariumsulfat-Nanopartikeln (ausgehend von  $S_a = 1000$ ,  $R = 5$ ), links:  $Re = 535$ , rechts:  $Re = 7129$

Zusätzlich zu den bereits dargestellten Ergebnissen für hohe Anfangsübersättigungen wurde der Vermischungseinfluss auch bei wesentlich geringeren Übersättigungen untersucht. Bild 5.5 zeigt REM-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Vermischungsbedingungen gefällten Bariumsulfatkristallen, ausgehend von der deutlich niedrigeren anfänglichen Übersättigung von  $S_a = 350$ . Selbst bei dieser niedrigeren Übersättigung ist immer noch ein Einfluss der Vermischung auf die Partikelbildung für geringe Re-

Zahlen erkennbar. Die in Bild 5.5 in der oberen Reihe dargestellten Kristalle, welche bei einer Re-Zahl von  $Re = 535$  gefällt wurden, sind wesentlich größer und auch deren Größenverteilung ist deutlich polydispenser als die der Kristalle in der unteren Bildreihe (gefällt mit  $Re = 7129$ ).

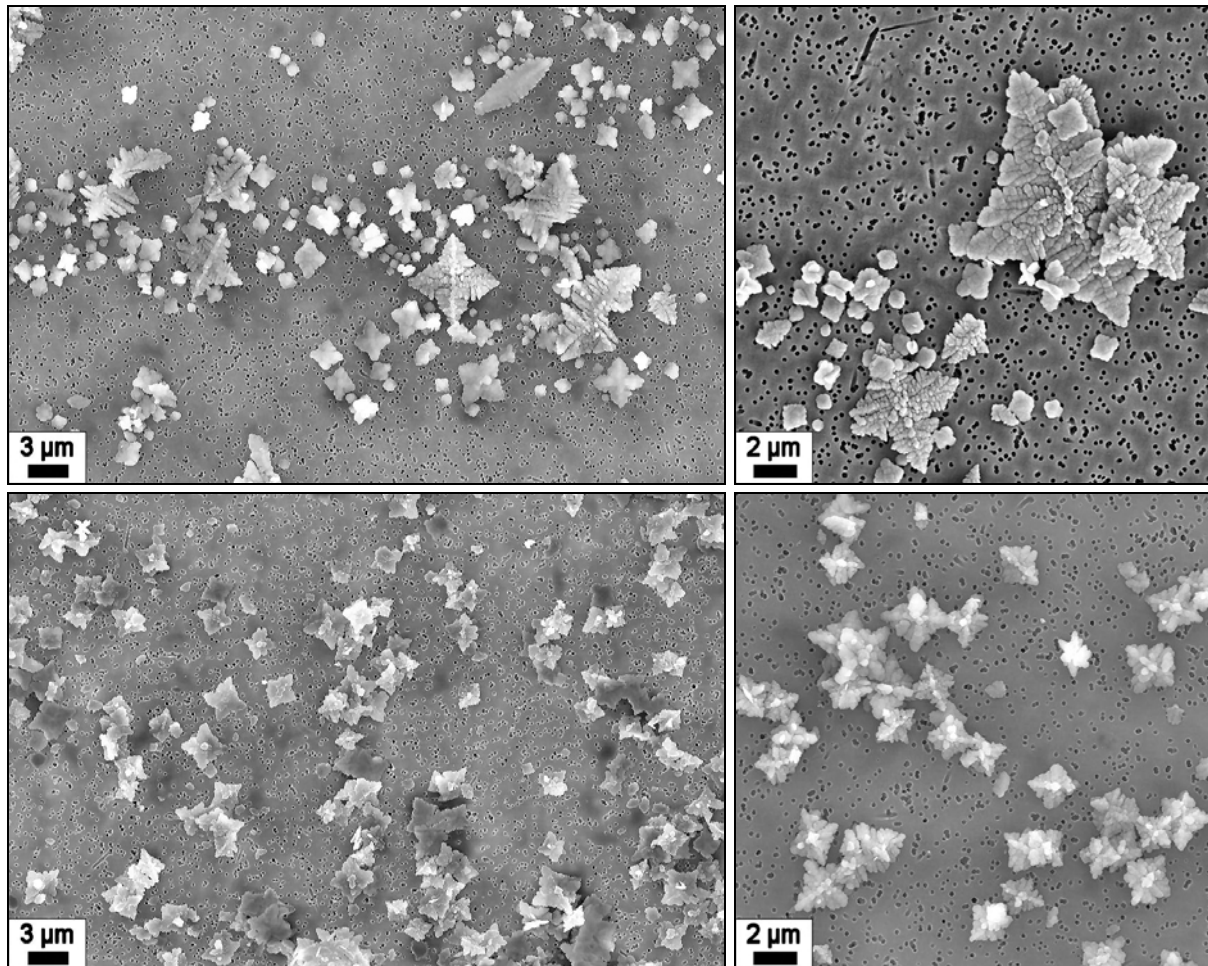


Bild 5.5: REM-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Reynoldszahlen hergestellten Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von  $S_a = 350$ ,  $R = 5$ ; oben:  $Re = 535$ , unten:  $Re = 7129$

Eine kleinere Re-Zahl des Gesamtvolumenstroms führt immer zu schlechteren Vermischungsbedingungen in der Mischdüse. Dadurch sind die lokalen Übersättigungsverhältnisse im aus der Düse austretenden Freistrahle geringer als bei ideal schneller Vermischung, und die Keimbildungsrate wie auch das Kristallwachstum sind ebenfalls betragsmäßig niedriger. Die Folge davon ist, dass weniger Partikeln entstehen, auf die die im Fällungssystem zur Verfügung stehende Feststoffmasse aufwachsen kann. Weiterhin wird durch die verschiedenen Übersättigungsbereiche im schlecht vermischten Austrittsstrahl auch das Kristallwachstum, je nach Höhe der vorliegenden Übersättigung, unterschiedlich schnell sein. Die Folge sind Partikeln, die im Vergleich zu den aus ideal schnell vermischten Lösungen gebildeten Partikeln eine deutlich größere und auch polydispensere Partikelgrößenverteilung zeigen.

Als Konsequenz aus den in diesem Abschnitt dargestellten Untersuchungen, und um einen Einfluss der Vermischungsintensität auf den Partikelbildungsprozess vollständig

auszuschließen, wurden daher alle im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Fällungsexperimente bei einem Gesamtvolumenstrom von  $\dot{V}_{\text{ges}} = 600 \text{ ml/min}$  durchgeführt. Dies entspricht einer auf den Gesamtvolumenstrom bezogenen Reynoldszahl von  $Re = 7129$  und einer Energiedissipationsrate am Mischungspunkt von  $\varepsilon = 4,9 \cdot 10^5 \text{ W/kg}$ . Dadurch wird erreicht, dass der Vermischungsprozess bereits abgeschlossen ist (ideal schnelle Vermischung) bevor die Feststoffbildung einsetzt.

### 5.1.2 Variation der Übersättigung

Die Übersättigung stellt bei Fällungsprozessen die zentrale Größe zur Steuerung der Produktqualität dar, da durch sie die Raten der primären Keimbildung und des Kristallwachstums bestimmt werden. Es wurden Experimente bei unterschiedlichen Anfangsübersättigungen, aber gleichem freien anfänglichen Gitterionenverhältnis von  $R = 5$  durchgeführt. Die erzielten mittleren volumengewichteten Durchmesser  $x_{V,50}$  am Ende des Fällprozesses zeigt Bild 5.6.

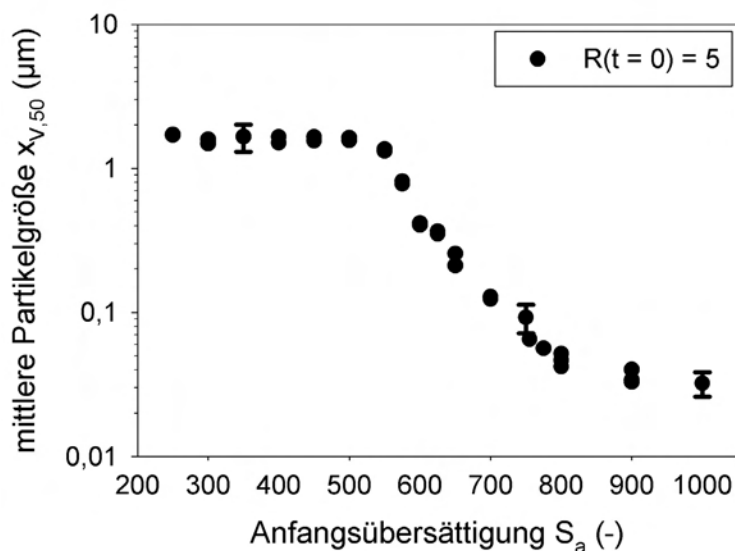


Bild 5.6: Mittlere volumengewichtete Partikelgröße  $x_{V,50}$  als Funktion der aktivitätsbezogenen Anfangsübersättigung  $S_a$ ; die Fehlerbalken stellen die doppelte Standardabweichung aus jeweils zehn Einzelmessungen dar

Die Anfangsübersättigung wurde zwischen  $S_a$ -Werten von 250 bis 1000 variiert. Im Bereich von  $S_a = 250$  bis 550 bleibt die mittlere Partikelgröße mit zunehmender Anfangsübersättigung in etwa konstant bei ca.  $1,6 \mu\text{m}$ . Eine weitere Erhöhung der Übersättigung führt dann zu einer kontinuierlichen Abnahme des Partikeldurchmessers mit steigender Übersättigung. Der Bereich  $S_a \leq 550$  ist durch eine nahezu konstante Endpartikelgröße gekennzeichnet. Ausgehend von  $S_a = 250$  erhöht sich mit zunehmender Anfangsübersättigung die Keimbildungsrate, da mehr heterogene Keime aktiviert und damit in der gleichen Zeiteinheit mehr Keime und letztendlich mehr Partikeln gebildet werden. Auf der anderen Seite wird mit zunehmender Anfangsübersättigung auch

mehr Masse in das System gebracht, welche auf die erhöhte Anzahl an entstandenen Keimen aufwächst. Als Ergebnis ergibt sich eine nahezu konstante mittlere Partikelgröße, unabhängig von der Höhe der gewählten Anfangsübersättigung. Dies ist der Bereich in dem die heterogene Keimbildung den dominanten Keimbildungsmechanismus darstellt. Wird die Anfangsübersättigung weiter erhöht, dann wird die so genannte kritische Übersättigung überschritten, ab der der homogene Keimbildungsmechanismus dominiert. Dies resultiert in einem wesentlich ausgeprägteren Anstieg der Keimbildungsrate mit zunehmender Anfangsübersättigung. Die Anzahl der gebildeten Partikeln steigt nun deutlich stärker mit zunehmender Übersättigung an, als dies im Bereich der heterogenen Keimbildung der Fall war. Dadurch kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Endpartikelgröße mit steigender anfänglicher Übersättigung, zunächst in den submikronen und schließlich weit in den Sub-100 nm Bereich hinein. O'Hern und Rush (1963) konnten ebenfalls eine Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße von der Höhe der Eduktkonzentration und damit von der Anfangsübersättigung, bei der Fällung von Bariumsulfat mit Hilfe eines schnellen Strahlmischers (Hartridge und Roughton (1932)), nachweisen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen von O'Hern und Rush zeigen in sehr guter Übereinstimmung mit den in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnissen, dass im Bereich geringer Eduktkonzentrationen die Partikelgröße am Endes des Fällprozesses in etwa konstant bleibt und unabhängig ist von der eingesetzten Eduktkonzentration. Durch eine weitere Erhöhung der Anfangsübersättigung nahm die mittlere Partikelgröße bei den genannten Autoren dann ebenfalls kontinuierlich ab.

Die in Bild 5.6 dargestellten Fehlerbalken entsprechen der doppelten Standardabweichung aus jeweils zehn Reproduktionsmessungen. Die hohe Reproduzierbarkeit der mittleren Partikeldurchmesser unterstreicht die Eignung des Mischdüsenverfahrens für die grundlagenorientierte Untersuchung von Partikelbildungsprozessen.

Alle gefällten Kristalle bestehen vollständig aus der Kristallphase Baryt (Schwerspat), mit nahezu vollständiger Kristallinität. Dies ist exemplarisch an Pulverdiffraktogrammen von Bariumsulfatpartikeln dargestellt, welche ausgehend von zwei unterschiedlich hohen Anfangsübersättigungen erzeugt wurden (Bild 5.7). Im Falle der hohen Anfangsübersättigung von  $S_a = 1000$  zeigt sich zusätzlich eine Verbreiterung der einzelnen Braggpeaks, was durch die äußerst kleinen Primärpartikeln dieser Pulverprobe verursacht wird (mittlere anzahlgewichtete Partikelgröße  $x_{A,50} = 20,1$  nm aus DLS-Messung). Die Peakverbreiterung lässt auch eine Abschätzung der Primärkristallitgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung zu (Krischner und Koppelhuber-Bitschnau (1994)) und ergab für den vorliegenden Fall eine anzahlgewichtete Primärpartikelgröße von ca. 26 nm. Die Partikelgrößenmessung auf Basis der dynamischen Lichtstreuung wird damit sehr gut bestätigt.

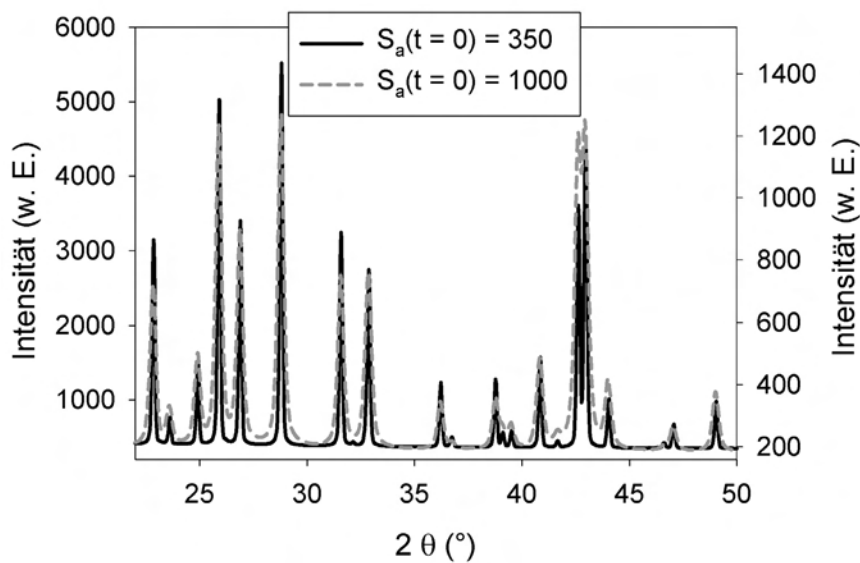


Bild 5.7: Pulverdiffraktogramme für Bariumsulfatpulver, hergestellt durch Fällungen ausgehend von den anfänglichen Übersättigungen  $S_a = 350$  und  $S_a = 1000$

Die Partikelmorphologie der gefällten Partikeln als Funktion der Anfangsübersättigung, bei gleichem anfänglichem Gitterionenverhältnis von  $R = 5$ , zeigt Bild 5.8. Alle dargestellten Partikeln sind Einkristalle, was Elektronenbeugungsmessungen belegen (siehe exemplarisch Bild 5.22). Bei der geringsten Übersättigung von  $S_a = 250$  finden sich noch sehr reguläre Kristalle mit definierten scharfen Ecken und Kanten. Die klar auszumachende kreuzförmige Grundplatte besitzt zusätzliche plättchenartige Aufwachsungen. Die Ausbildung dieser charakteristischen Grundplatte ist darin begründet, dass die Kristalle bevorzugt in zwei Richtungen wachsen, nämlich entlang der b- und c-Achse (siehe auch Anhang A.1). Das Dickenwachstum (entlang der a-Achse) ist verzögert (Takiyama (1959)). Für den Fall  $S_a = 350$  ist fast keine Größenänderung der Kristalle im Vergleich zu  $S_a = 250$  auszumachen. Die Oberfläche der Kristallgrundplatte zeigt aber bereits erste Ansätze von dendritischem Kristallwachstum, allerdings ist die Ähnlichkeit zu  $S_a = 250$  noch klar erkennbar. Wenn die Anfangsübersättigung auf  $S_a = 500$  erhöht wird, ändert sich die Kristallgröße nur geringfügig, aber die Kristallmorphologie ist nun im Vergleich zu  $S_a = 250$  und  $S_a = 350$  deutlich verschieden. Die Partikeln erscheinen nun kompakter und abgerundeter, auf jeden Fall rauer und weniger perfekt. Die sternförmige Grundplatte der Kristalle ist immer noch auszumachen, aber dendritische Oberflächenstrukturen beherrschen nun die Kristallmorphologie. Das dendritische Kristallwachstum folgt dabei immer noch einer gewissen Vorzugswachstumsrichtung. Die nur gering ausgeprägte Größenänderung der Kristalle ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die heterogene Keimbildungsrate, welche für diese Anfangsübersättigung noch der bestimmende Keimbildungsmechanismus ist, nur schwach von der Übersättigung abhängt (vgl. auch Bild 5.6 und Bild 4.4 in Abschnitt 4.3).

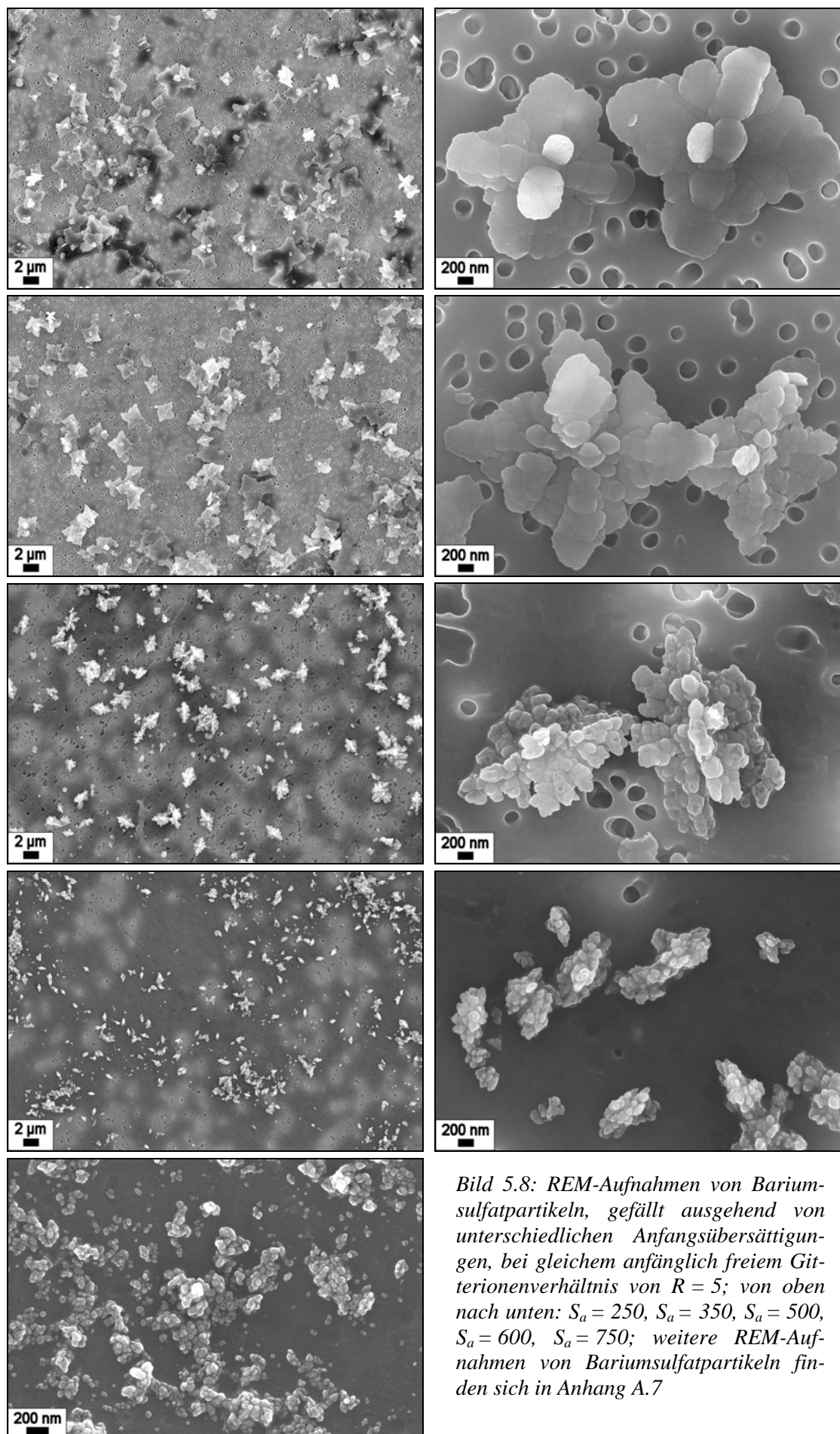


Bild 5.8: REM-Aufnahmen von Bariumsulfatpartikeln, gefällt ausgehend von unterschiedlichen Anfangsübersättigungen, bei gleichem anfänglich freiem Gitterionenverhältnis von  $R = 5$ ; von oben nach unten:  $S_a = 250$ ,  $S_a = 350$ ,  $S_a = 500$ ,  $S_a = 600$ ,  $S_a = 750$ ; weitere REM-Aufnahmen von Bariumsulfatpartikeln finden sich in Anhang A.7



Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle hingegen scheint in diesem Übersättigungsbereich wesentlich stärker von der Übersättigung beeinflusst zu werden. Durch das schnellere Kristallwachstum können keine definierten Kristallecken und -kanten mehr ausgebildet werden. Eine weitere Erhöhung der anfänglichen Übersättigung auf  $S_a = 600$  führt nun zu einer dramatischen Änderung der Partikelgröße, wobei die dendritische Kristallmorphologie immer noch erhalten bleibt, eine Grundplatte nun aber nicht mehr eindeutig auszumachen ist. Der Grund hierfür ist, dass der nun vorherrschende homogene Keimbildungsmechanismus die Partikelanzahl stark erhöht. Dies führt im Fall der hohen Übersättigung von  $S_a = 750$  zu sehr vielen und äußerst kleinen Partikeln, d.h. zur Bildung von Nanopartikeln. Die Partikelmorphologie ist für  $S_a = 750$  nun nahezu kugelförmig. In den Übersichtsaufnahmen in Bild 5.8 sind weiterhin deutliche Größenunterschiede zwischen den einzelnen Kristallen einer bestimmten Anfangsübersättigung auszumachen. Die größten Kristalle sind dabei die „ältesten“ Kristalle, d.h. diese sind aus den auf der Zeitachse gesehenen „ersten“ gebildeten Keimen entstanden. Die kleineren Kristalle sind erst im weiteren Verlauf der Fällung entstanden, d.h. zu späteren Zeitpunkten. Je nach Zeitpunkt der Keimbildung haben die Kristalle damit unterschiedlich lange Zeit zu wachsen, bevor das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht ist. Die Keimbildung an sich ist also kein einmaliges Ereignis, sondern vielmehr ein kontinuierlicher Prozess, eben eine Keimbildungsrate. Selbst im Idealfall einer ideal schnellen, perfekten Vermischung der Eduktlösungen vor Einsetzen der Primärprozesse können damit durch eine Fällung niemals einheitlich große, d.h. monodisperse Kristalle, erzeugt werden. Es entstehen vielmehr immer Partikelgrößenverteilungen.

### 5.1.3 Variation des freien Gitterionenverhältnisses

Das anfängliche freie Gitterionenverhältnis  $R$  ist durch die Konzentration der verwendeten Eduktlösungen und damit über das Eduktverhältnis eindeutig festgelegt. Bei unstöchiometrischer Zusammensetzung der übersättigten Lösung im Bezug auf die Gitterionen zu Beginn des Fällungsprozesses ändert sich  $R$  kontinuierlich während der Fällung. Die Gitterbausteine werden gemäß der Stöchiometrie in der Reaktionsgleichung in den Feststoff eingebaut. Wenn ein Kristallbaustein im Unterschuss vorhanden ist, so verarmt die Lösung stark an dieser Komponente, während der Überschuss des anderen Kristallbausteins immer in Lösung bleibt (siehe hierzu auch Abschnitt 5.1.6).

Kristallbausteine oder Gitterionen sind per Definition potenzialbestimmende Ionen (PBI), d.h. diese Ionen adsorbieren direkt und bevorzugt auf der Partikeloberfläche und verändern die Partikelladung und das Oberflächenpotenzial der Kristalle. Wie drastisch PBI die Eigenschaften von gefällten Suspensionen beeinflussen können zeigen nachfolgend dargestellte Ergebnisse.

Bild 5.9 zeigt die resultierenden Partikelgrößenverteilungen (PGV) der Suspensionen, die ausgehend von der Anfangsübersättigung  $S_a = 350$ , aber bei unterschiedlichen, anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen erzeugt wurden. Bei dieser Anfangsübersättigung ist unter stöchiometrischen Bedingungen ( $R = 1$ ) und im Bereich eines Sulfationen-Überschusses ( $R < 1$ ) die resultierende PGV am Ende des Fällprozesses sehr breit und zeigt sogar einen bimodalen Charakter. Der Primärpeak der Volumendichteverteilung für Gitterionenverhältnisse von  $R \leq 1$  ist dabei nicht auf die Präsenz von kleinen Partikeln in dieser Größenordnung zurückzuführen, sondern ist durch das Messprinzip bei der statischen Lichtstreuung begründet. Der einfallende Laserstrahl wird an den suspendierten Partikeln gebeugt, zusätzlich aber auch an den scharfen Ecken und Kanten der Kristalle. Diese definierten Kristallkanten treten vermehrt bei Gitterionenverhältnissen mit  $R \leq 1$  auf und verursachen den Primärpeak (vgl. z.B. Bild 5.15, oberste Reihe).

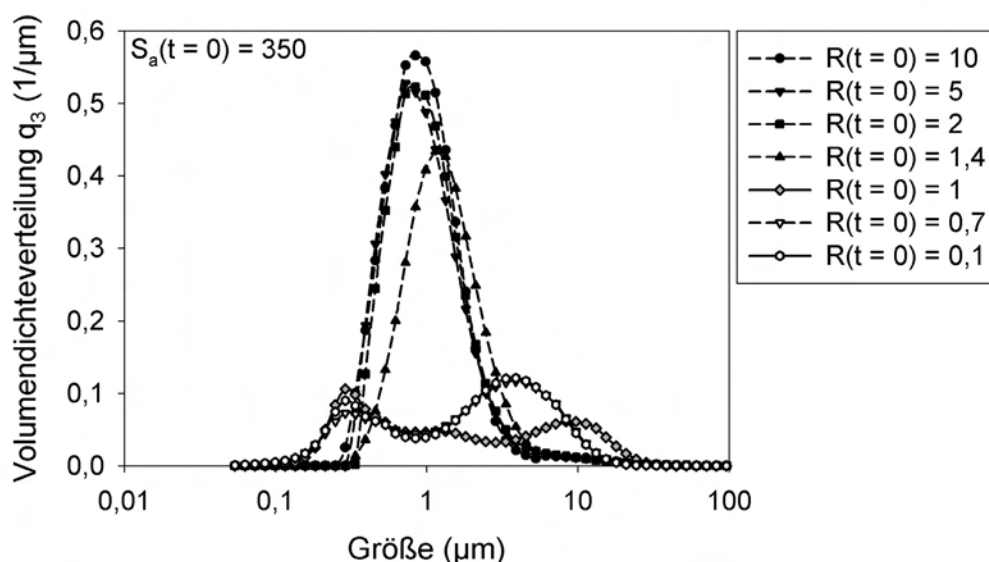


Bild 5.9: Volumendichteverteilung  $q_3$  von Partikeln, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 350$  und variablen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen  $R$

Erst bei einer Erhöhung von  $R$  auf Werte größer eins werden nahezu monomodale PGVs erzielt. Ab einem Wert von  $R = 2$  zeigt eine weitere Erhöhung von  $R$  kaum mehr einen Einfluss auf die resultierende PGV, d.h. die gemessenen PGVs sind nahezu identisch. Aufgrund der ebenfalls veränderten, kompakteren Morphologie der Kristalle verschwindet der Primärpeak in der PGV für diese  $R$ -Werte (vgl. Bild 5.15).

Noch ausgeprägter ist der Einfluss von  $R$  auf die PGV für die höchste Übersättigung von  $S_a = 1000$ . Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit ist in Bild 5.10 für diese Anfangsübersättigung die Volumensummenverteilung  $Q_3$  abgebildet. Für diese Übersättigung gilt ebenfalls, dass mit sinkenden Werten für  $R$  größere Partikeln und breitere PGVs gemessen werden. Der Einfluss von  $R$  auf die resultierende PGV verringert sich für diese Anfangsübersättigung aber erst ab Gitterionenverhältnissen von  $R > 5$ .

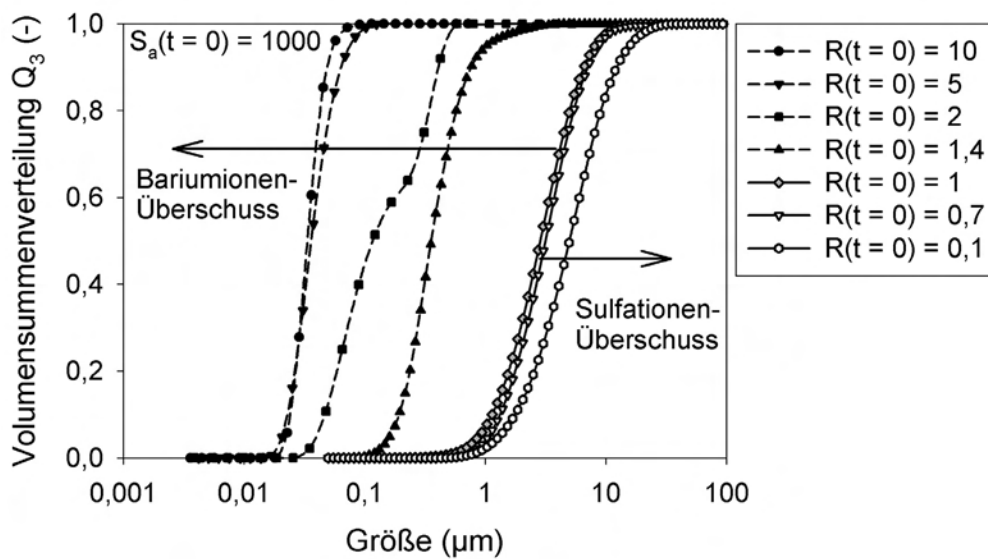


Bild 5.10: Volumensummenverteilung  $Q_3$  von Partikeln, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 1000$  und variablen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen  $R$

Bild 5.11 zeigt zusammenfassend den Einfluss des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses  $R$  auf die resultierende mittlere volumengewichtete Partikelgröße  $x_{V,50}$ , für verschiedene Anfangsübersättigungen.

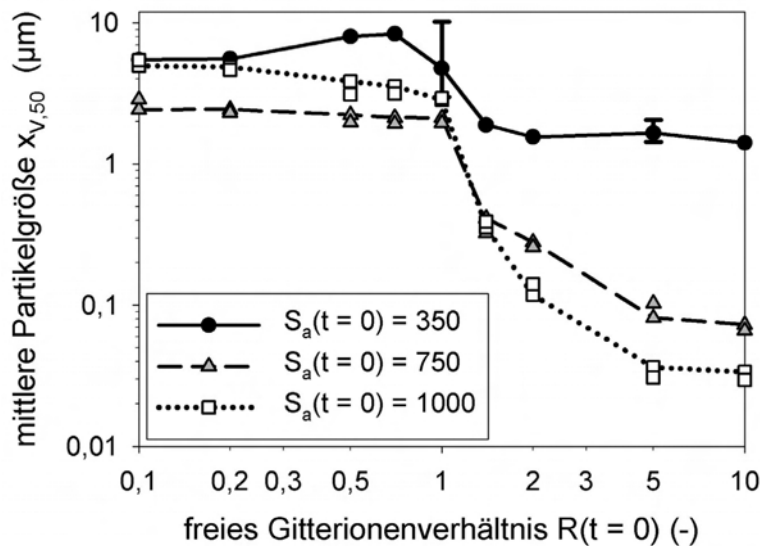


Bild 5.11: Abhängigkeit der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  vom anfänglichen Verhältnis der freien Gitterionen  $R$ , für drei verschiedene Anfangsübersättigungen ( $S_a = 350$ ,  $S_a = 750$ ,  $S_a = 1000$ ); die Fehlerbalken stellen die maximalen positiven bzw. negativen Abweichungen aus jeweils zehn Einzelmessungen dar

Bei geringeren anfänglichen Übersättigungen (hier  $S_a = 350$ ) werden die größten mittleren Partikelgrößen, wie bereits in Bild 5.9 angedeutet, für  $R$ -Verhältnisse zwischen 0,1 (Sulfationen-Überschuss) und 1 (stöchiometrisch) gemessen. Ab einem Wert von  $R = 2$  (Bariumionen-Überschuss) bleibt die mittlere Partikelgröße hingegen konstant.

Eine weitere Erhöhung von  $R$  bei gleicher Anfangsübersättigung hat auf die mittlere Partikelgröße keinen Einfluss mehr. Vor allem für ein Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  fällt eine große Streuung der Messergebnisse auf (Fehlerbalken geben die maximalen positiven bzw. negativen Abweichungen aus 10 Einzelmessungen wieder).

Im Falle der deutlich höheren Übersättigungen von  $S_a = 750$  und  $S_a = 1000$  kann über die Variation von  $R$  ein sehr breites Spektrum an mittleren Partikelgrößen erzeugt werden. Für  $R = 5$  und  $R = 10$  liegen die kleinsten messbaren mittleren Partikelgrößen im Bereich 100 nm und darunter. Wenn das Gitterionenverhältnis verringert wird und man sich  $R = 1$  nähert, ändert sich die mittlere Partikelgröße um fast zwei Größenordnungen. Diese liegt dann im Bereich von einigen Mikrometern. Für  $R \leq 1$  ist kaum mehr ein Einfluss des Gitterionenverhältnisses auf die mittlere Partikelgröße zu erkennen. Auffallend ist, dass für diesen Bereich für  $S_a = 1000$  sogar größere Partikelgrößen als für  $S_a = 750$  gemessen werden.

Zur Erklärung der in Bild 5.9, Bild 5.10 und Bild 5.11 dargestellten Versuchsergebnisse muss die Partikelbildung als Zusammenspiel der Einzelprozesse Keimbildung, Kristallwachstum und Aggregation von Primärpartikeln betrachtet werden. Durch die Variation des anfänglichen Gitterionenverhältnisses  $R$  kann die Aggregationsneigung der gefällten Partikeln drastisch beeinflusst werden. Durch spezifische Adsorption von Bariumionen auf den gefällten Partikeln werden Ladungen auf den Partikeloberflächen erzeugt, welche zu repulsiven Partikel-Partikel-Wechselwirkungen führen. Durch diese Stabilisierungs-Maßnahme kann eine Aggregation, im Falle der relativ geringen Übersättigung von  $S_a = 350$ , für  $R \geq 2$  nahezu vollständig unterdrückt werden. Wenn keine bzw. nur eine geringe Oberflächenladungsdichte auf den Partikeln vorhanden ist ( $R \leq 1$ ), überwiegt eine unkontrollierte Aggregation der Primärpartikeln. Die messtechnisch erfassbaren Partikelgrößen fallen dann deutlich größer aus und die Streuung der Messergebnisse ist ebenfalls stärker.

Bild 5.12 verdeutlicht diesen Zusammenhang anhand von REM-Aufnahmen für eine Fällung, ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 750$  und variablen anfänglichen Gitterionenverhältnissen  $R$ .

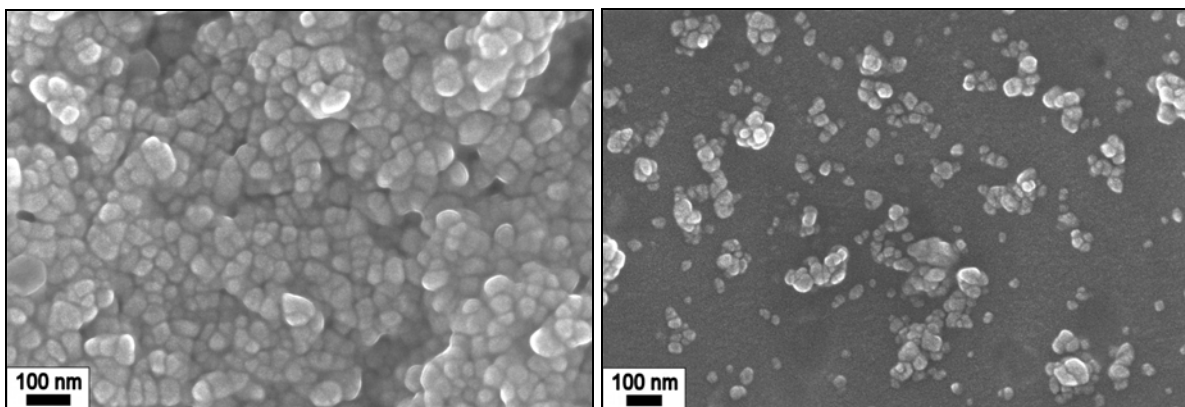


Bild 5.12: REM-Aufnahme von Bariumsulfatpartikeln, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 750$ ; links:  $R = 0,1$ , rechts:  $R = 10$ ; weitere REM-Bilder von gefällten Bariumsulfatpartikeln finden sich in Anhang A.7

Bei hohen Anfangsübersättigungen entstehen unabhängig von  $R$  kugelförmige Primärpartikeln in der Größenordnung von 25 – 100 nm. Die Stabilität der Nanopartikeln gegenüber Aggregation kann nun dramatisch durch die Adsorption von potenzialbestimmenden Ionen während des gesamten Fällungsprozesses beeinflusst werden. Bei einem hohen Wert für  $R$  (Bild 5.12, rechts) sind klar die Primärpartikeln neben vereinzelten Aggregaten auf dem REM-Bild erkennbar. Für  $R \leq 1$  (Bild 5.12, links) ist keine ausreichende Stabilisierung der Primärpartikeln in der Suspension vorhanden und diese bilden deshalb große und kompakte Aggregate.

Bild 5.11 zeigt weiterhin, dass für die beiden hohen Anfangsübersättigungen für  $R = 5$  und  $R = 10$  fast gleiche mittlere Partikelgrößen gemessen werden. Eine ausreichende Stabilisierung der Primärpartikeln ist also schon mit  $R = 5$  erreicht (vgl. hierzu auch Bild 5.25). Das Gitterionenverhältnis ist also der entscheidende Parameter zur effektiven Kontrolle des Aggregationsverhaltens von Primärpartikeln und damit zur Kontrolle der resultierenden Partikelgrößenverteilung am Ende eines Fällungsprozesses.

Zur Quantifizierung des Oberflächenpotenzials und des Stabilisierungsgrades der Partikeln wurden Strömungspotenzialmessungen direkt an den gefällten Suspensionen durchgeführt. In Bild 5.13 sind Messungen ohne und mit Anpassung der Ionenstärke des Lösungsmittels abgebildet.

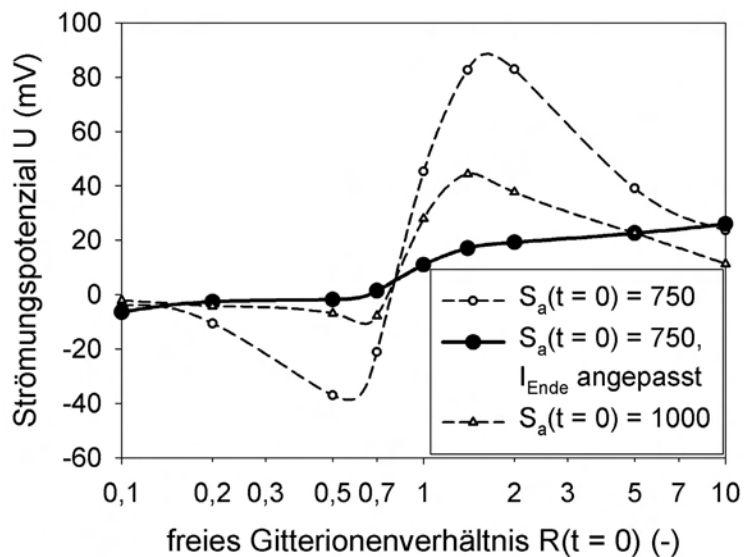


Bild 5.13: Strömungspotenzial von Bariumsulfatsuspensionen als Funktion des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses  $R$ ; Partikeln wurden gefällt ausgehend von  $S_a = 750$  und  $S_a = 1000$ ; für  $S_a = 750$  sind zusätzlich Messungen bei angepasster Ionenstärke dargestellt

Die Messwerte des Strömungspotenzials  $U$  als Funktion von  $R$  schneiden sich alle in einem Punkt bei  $R = 0,82$ , unabhängig von der gewählten Anfangsübersättigung oder der Ionenstärke des Lösungsmittels. Unter den hier angegebenen Bedingungen kennzeichnet der Schnittpunkt damit den „point of zero charge“ (PZC) (Hunter (2001)). Werden die Eduktkonzentrationen so gewählt, dass sich ein anfängliches Gitterionenverhältnis von  $R(\text{PZC}) = 0,82$  ergibt, so tragen die suspendierten Partikeln am Ende

des Fällungsprozesses keine Ladung. Die Tatsache, dass der PZC nicht direkt bei  $R = 1$  liegt ist dabei auf zwei Aspekte zurückzuführen. Zum einen besitzen Bariumionen eine höhere Adsorptionstendenz als Sulfationen, wie es auch von Buchanan und Heyman (1949) auf der Basis von Zetapotenzialmessungen diskutiert wird. Zum anderen ändert sich aber auch der pH-Wert des Lösungsmittels in Abhängigkeit der Ausgangsbedingungen, da die zur Fällung verwendeten Bariumchloridlösungen immer einen leicht sauren Charakter aufweisen. Für die Fällungsbedingungen  $R < 1$  liegt der gemessene pH-Wert der Suspensionen bei  $\text{pH} \approx 7$  und hat damit keinen Einfluss auf das Strömungspotenzial. Für Gitterionenverhältnisse mit  $R \geq 1$  ändert sich der pH-Wert der erzeugten Suspensionen dann aber sprunghaft auf Werte von  $\text{pH} \approx 4$ . Speziell für die Ausgangsbedingungen  $R = 1$  bestimmt also die Adsorption von Oxoniumionen die Oberflächeneigenschaften der Partikeln und das Strömungspotenzial wechselt ins Positive (vgl. hierzu Abschnitt 5.1.4). Der Wert des experimentell bestimmten  $\text{pH}(\text{PZC})$  ist weiterhin in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Eble (2000). Dieser gibt den Vorzeichenwechsel des Strömungspotenzials bereits bei einem Gitterionenverhältnis von  $R = 0,63$  an.

Alle in Bild 5.13 dargestellten Strömungspotenziale zeigen unabhängig von der Anfangsübersättigung  $S_a$  und der vorherrschenden Ionenstärke  $I$  gleiche Tendenzen (gestrichelte Linien). Zwischen  $R = 0,1$  und  $R(\text{PZC}) = 0,82$  sind die messbaren Potenziale negativ, was u.a. durch die Adsorption von Sulfationen verursacht wird. Ab  $R(\text{PZC})$  wechselt das Vorzeichen der Potenziale ins Positive. Die Ladung der Partikeln wird nun für  $R > R(\text{PZC})$  zunächst durch die Adsorption von Oxoniumionen und ab  $R > 1$  durch die Adsorption von Bariumionen bestimmt. Betragsmäßig sind alle Strömungspotenziale für  $R > R(\text{PZC})$  deutlich größer als für  $R < R(\text{PZC})$ . Bedingt durch die Definition des freien Gitterionenverhältnisses und der Übersättigung, in Kombination mit dem verwendeten Aktivitätskoeffizientenmodell, sind die Ionenstärken trotz gleicher Anfangsübersättigung am Ende der jeweiligen Fällungen unterschiedlich. Daher zeigen die dargestellten Messwerte auch ein Maximum im Strömungspotenzialverlauf bei  $R = 2$ . Um die einzelnen Strömungspotenziale untereinander direkt vergleichen zu können, müssen die Messungen bei gleicher Ionenstärke des Lösungsmittels durchgeführt werden. Die höchste Endionenstärke ergab sich für Fällungen ausgehend von einem anfänglichen Gitterionenverhältnis von  $R = 0,1$ . Daher wurde die Ionenstärke aller anderen erzeugten Suspensionen, durch Zugabe unterschiedlicher Mengen des Salzes Natriumchlorid direkt zur Suspension, auf diesen Wert angeglichen. Im Falle der Anfangsübersättigung  $S_a = 750$  wurde die Ionenstärke aller Suspensionen auf  $I = 0,46 \text{ mol/l}$  eingestellt. Der Verlauf der Potenzialmessungen mit angepasster Ionenstärke zeigt (durchgezogene Linie), dass die Ladung der Partikeln eine deutliche Funktion des anfänglichen Gitterionenverhältnisses ist. Ein hoher Bariumionen-Überschuss ist gleichbedeutend mit einer hohen Konzentration an Bariumionen in Lösung. Die vermehrte Adsorption dieser Ionen auf der Partikeloberfläche führt zu einer höheren Partikelladung und damit zu einer stabileren Suspension. Die für  $R < 1$  auf den Partikeln vorhandene Ladung ist demzufolge zu gering und kann eine Aggregation

der Partikeln nicht verhindern. Das Gitterionenverhältnis bzw. das Eduktverhältnis ist damit der entscheidende Parameter, mit der gezielt die repulsiven Partikel-Partikel-Wechselwirkungen beeinflusst werden können.

Bild 5.14 fasst den Einfluss des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses auf die messtechnisch zugängliche, mittlere volumengewichtete Partikelgröße  $x_{V,50}$  als Funktion der Anfangsübersättigung nochmals zusammen. Nur durch geeignete Stabilisierungsmaßnahmen, d.h. durch eine Erhöhung des Gitterionenverhältnisses auf Werte größer eins, können eindeutige Rückschlüsse auf die Größe der Primärpartikeln gezogen werden. Bei einem Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  zeigen die Messwerte eine starke Streuung, unabhängig von der Höhe der anfänglichen Übersättigung. Submikrone Partikeln können auch für hohe Anfangsübersättigungen nicht nachgewiesen werden. Die Aggregationsrate der Partikeln ist für dieses Gitterionenverhältnis so stark ausgeprägt, dass die Aggregation den gesamten Partikelbildungsprozess bestimmt. Für geringere Übersättigungen reicht schon ein Wert von  $R = 1,4$  zur Stabilisierung der Primärpartikeln aus. Erst ab  $S_a = 600$  ist die Aggregation der Partikeln dann wiederum so stark ausgeprägt, dass die weitere Abnahme der mittleren Partikelgröße mit steigender Übersättigung durch die Aggregation der Primärpartikeln messtechnisch nicht mehr zugänglich ist. Die Primärpartikelgrößen werden bei hohen Anfangsübersättigungen nur zugänglich, wenn das anfängliche freie Gitterionenverhältnis so gewählt wird, dass gilt  $R \geq 5$ .

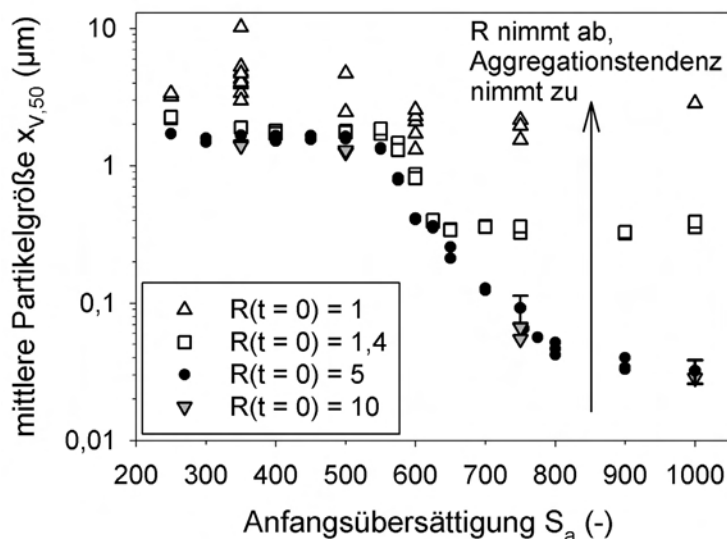


Bild 5.14: Mittlere volumengewichtete Partikelgröße  $x_{V,50}$  als Funktion der Anfangsübersättigung  $S_a$ ; Einfluss des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses  $R$  auf die resultierende Partikelgröße

Neben der Aggregationsneigung wird auch die Partikelmorphologie gravierend durch das Gitterionenverhältnis  $R$  beeinflusst. Bild 5.15 zeigt die Veränderung der Partikelmorphologie als Funktion von  $R$  für Fällungen ausgehend von der gleichen Anfangsübersättigung von  $S_a = 350$ .

Unabhängig vom Gitterionenverhältnis finden sich bei einer anfänglichen Übersättigung von  $S_a = 350$  als Produkt Kristalle, mit der bereits in Abschnitt 5.1.2 diskutierten Grundplatte. Die Grundplatte bleibt bis zu einem Gitterionenverhältnis von  $R = 10$  erhalten. Erst für  $R = 100$  kann eine derartige Grundplatte nicht mehr identifiziert werden. Scharfe Kanten und Ecken werden mit der Erhöhung von  $R$  immer abgerundeter, der ganze Kristall wird letztendlich kompakter. Neben der kompakteren Form fällt auch auf, dass die Kristalloberfläche schuppiger und rauer wird.

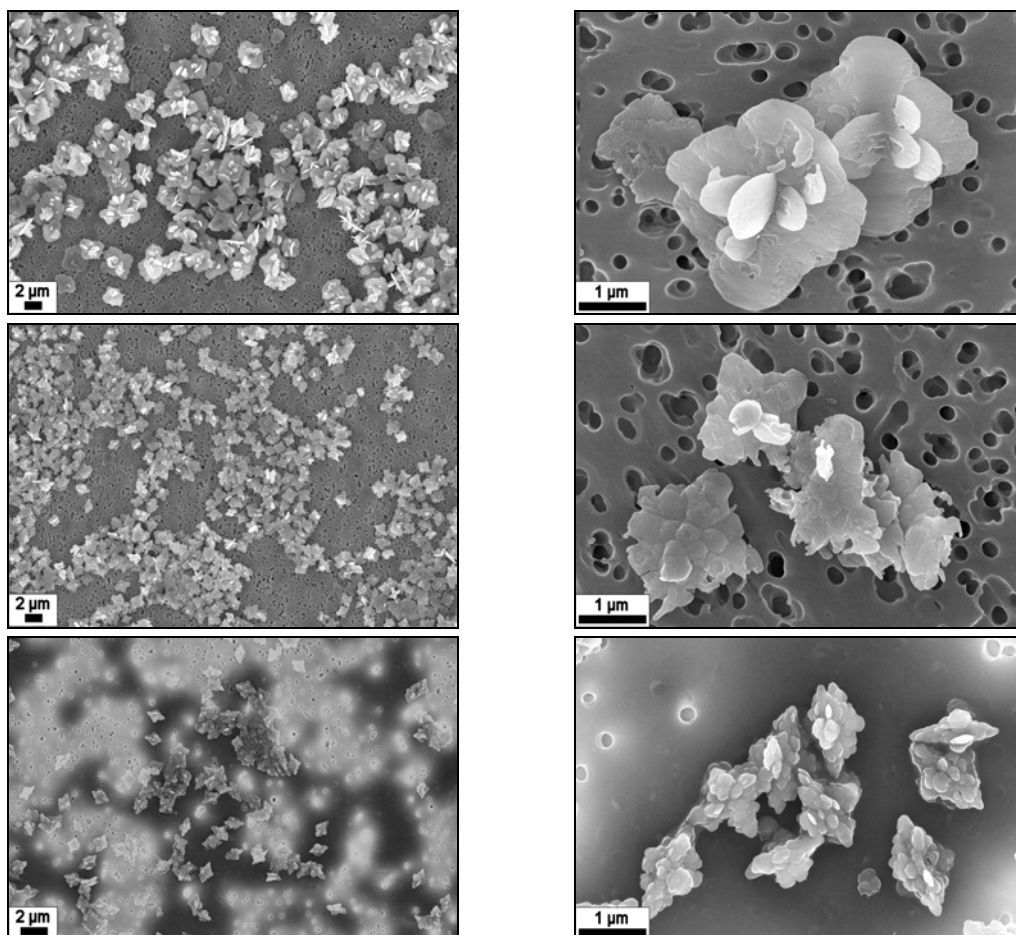
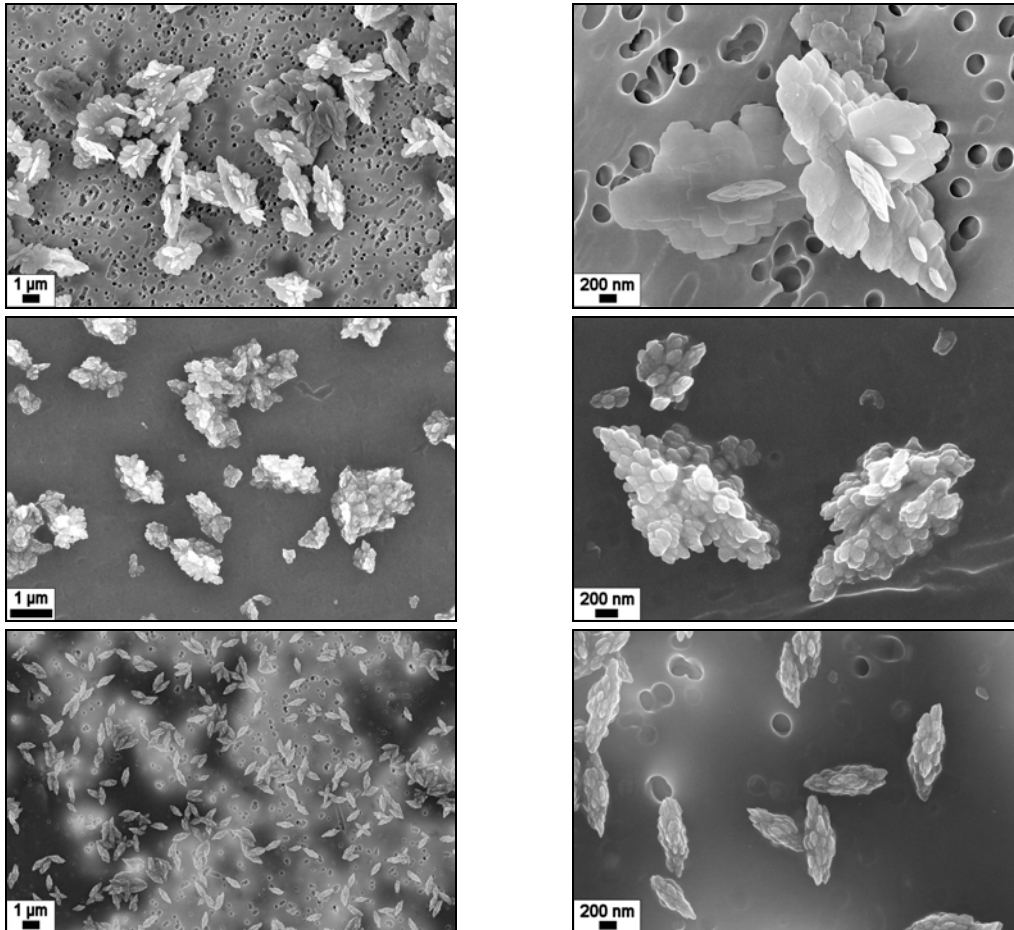


Bild 5.15: Partikelmorphologie von Bariumsulfatpartikeln, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 350$  und verschiedenen anfänglichen Gitterionenverhältnissen; von oben nach unten:  $R = 1$ ,  $R = 10$ ,  $R = 100$ ; weitere REM-Bilder von Bariumsulfatpartikeln finden sich in Anhang A.7

Für  $S_a = 500$  und  $R = 1$  zeigen sich nur geringfügige Veränderungen der Partikelmorphologie im Vergleich zu  $S_a = 350$  (Bild 5.16). Die Grundplatte der Partikeln ist etwas länglicher, aber immer noch auszumachen, ebenso wie die plättchenförmigen Aufwachsungen. Mit erhöhten Werten für  $R$  werden auch für diese Übersättigung die Kristalle immer kompakter, Ecken und Kanten verschwinden, die Kristalloberfläche wird rauer. Dies geht so weit, dass im Falle von  $R = 100$  fast monodisperse Ellipsoide mit einer ungefähren Länge von ca.  $1 \mu\text{m}$  gebildet werden. Die Grundplatte samt Aufwachsungen ist nicht mehr auszumachen, die Partikelmorphologie kann nun als „Tannenzapfen-Morphologie“ beschrieben werden (Kucher et al. (2006)). Die Verschiebung des Gitterionenverhältnisses in Richtung Bariumionen-Überschuss führt damit



auch für die Übersättigung von  $S_a = 500$ , im Vergleich zu stöchiometrischen Bedingungen ( $R = 1$ ), zu einer kompakteren Gestalt der Kristalle ( $R = 10$ ), bis letztendlich bedingt durch die Definition der Übersättigung auch die Kristallgröße merklich abnimmt ( $R = 100$ ). Je weiter das Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  abweicht, umso weniger Masse an Feststoff kann letztendlich ausfallen, da der im Unterschuss vorhandene Gitterbaustein limitierend wirkt.



*Bild 5.16: Partikelmorphologie gefällter Bariumsulfatkristalle ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 500$  und verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen, von oben nach unten:  $R = 1$ ,  $R = 10$ ,  $R = 100$ ; weitere REM-Bilder von Bariumsulfatpartikeln finden sich in Anhang A.7*

Bereits Fischer und Rhinehammer (1953), Benton et. al. (1993) und Angerhöfer (1994) konnten in Übereinstimmung mit den dargestellten Ergebnissen zeigen, dass der Überschuss eines Gitterions in Lösung während des Fällprozesses eine Abnahme der geometrischen Perfektion bezüglich der Partikelmorphologie zur Folge hat. Eine Abnahme der Perfektion bedeutet hierbei das Verschwinden definierter Kanten und Ecken. Weiterhin berichteten Söhnle und Garside (1992) und Wong et al. (2001) über eine deutlich rauere Kristalloberfläche in Folge eines Überschusses an einer Ionensorte, wie es gut in den dargestellten REM-Aufnahmen erkennbar ist.

### 5.1.4 Variation der Edukte

Die Fällung von Bariumsulfat erfolgte standardmäßig durch das Vermischen von wässrigen Lösungen der Edukte Bariumchlorid und Natriumsulfat, da experimentell bestätigt werden konnte, dass weder Natrium- noch Chloridionen potenzialbestimmende Ionen sind (Bild 5.17). Diese Ionensorten verhalten sich indifferent bezüglich der gefällten Kristalle und adsorbieren nicht auf der Kristalloberfläche. Potenzialbestimmende Ionen (PBI) hingegen sind Ionen, die direkt auf der Partikeloberfläche adsorbieren und so die Oberflächenladung und damit das Oberflächenpotenzial (Coulomb-Potenzial) des Partikels beeinflussen. Neben den Gitterbausteinen gelten auch Oxonium- und Hydroxidionen als potenzialbestimmend, da Kristalloberflächen in wässriger Umgebung immer komplett hydratisiert sind (Huang (1981)). Wenn die Konzentration an potenzialbestimmenden Ionen in Lösung erhöht wird, so erhöht sich auch die Anzahl der auf der Partikeloberfläche adsorbierten PBI. Die Oberflächenladung, die durch derartige Ionensorten verursacht wird, ist daher abhängig von der Konzentration an diesen Ionen in der umgebenden Lösung. Eine quantitative Beschreibung der Bariumionen-Adsorption findet sich in Abschnitt 5.1.9.

Der Nachweis des potenzialbestimmenden bzw. nicht-potenzialbestimmenden Charakters von Ionen erfolgte in Anlehnung an die Methode von Ruiz-Reina (2003) mit Hilfe von Strömungspotenzialmessungen.

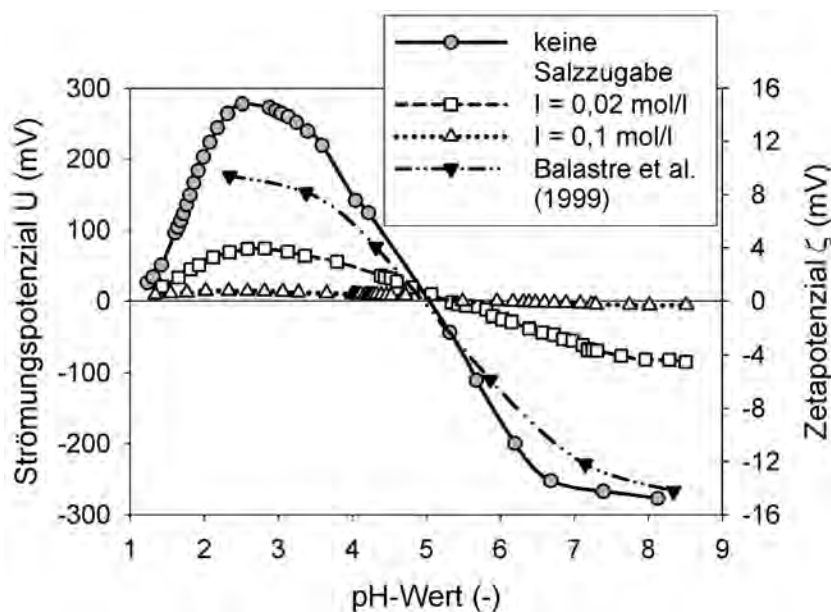


Bild 5.17: Messung des Strömungspotenzials von Bariumsulfatsuspensionen als Funktion des pH-Wertes, bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Natriumchlorid zu den Suspensionen

Schneiden sich die Strömungspotenzialverläufe einer Suspension als Funktion des pH-Wertes bei verschiedenen Ionenstärken in einem Punkt, so sind die Ionen des Salzes nicht potenzialbestimmend bezüglich der suspendierten Partikeln. An diesem pH-Wert ist die Partikeloberfläche, unabhängig von der vorliegenden Salzkonzentration, ungeladen. Die Partikeln befinden sich am pH-Wert des „point of zero charge“ (PZC).

Daraus folgt, dass die Anwesenheit dieser Ionensorte in Lösung die Partikeloberflächenladung nicht verändert. Bild 5.17, Bild 5.18 und Bild 5.19 zeigen die gemessenen Strömungspotenzialverläufe als Funktion des pH-Wertes für Bariumsulfatsuspensionen bei jeweils drei verschiedenen Ionenstärken. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe der Salze Natriumchlorid, Bariumchlorid und Natriumsulfat auf die entsprechenden Werte angepasst.

Hydroxid- und Oxoniumionen zeigen den erwarteten potenzialbestimmenden Charakter (Bild 5.17). Die suspendierten Bariumsulfatpartikeln haben in Abhängigkeit des pH-Wertes unterschiedliche Ladungen. Im sauren pH-Wert Bereich sind die Bariumsulfatpartikeln positiv geladen, im basischen Bereich negativ. Sowohl Natrium- als auch Chloridionen sind dahingegen eindeutig nicht potenzialbestimmende Ionen. Der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte pH-Wert des PZC liegt bei  $\text{pH}(\text{PZC}) = 5,1$ . Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Balastre et al. (1999) mit  $\text{pH}(\text{PZC}) \approx 5$  (mit in Bild 5.17 eingezeichnet) und mit dem Wert von Gallardo et al. (2000) mit  $\text{pH}(\text{PZC}) \approx 4,5 - 5$ . Die Tatsache, dass der  $\text{pH}(\text{PZC})$  im leicht sauren pH-Bereich liegt kann nur durch eine negative strukturelle Oberflächenladung auf den Kristallen begründet werden (vgl. hierzu auch Abschnitt 5.1.9).

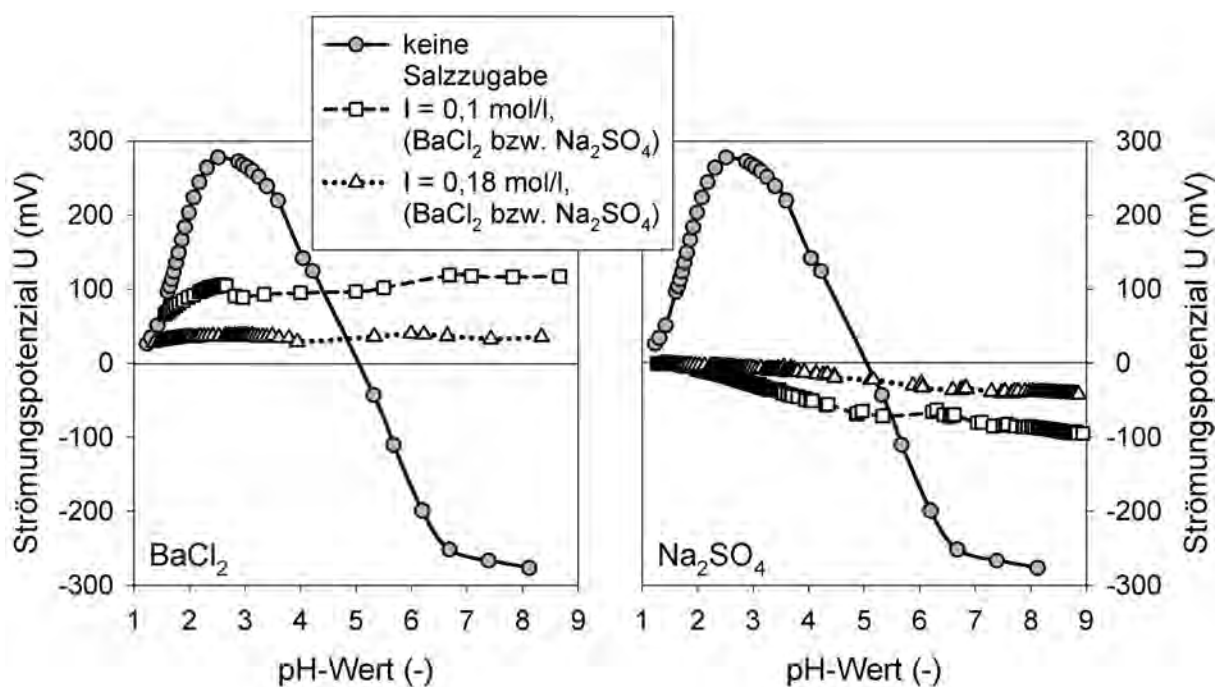


Bild 5.18: Messung des Strömungspotenzials von Bariumsulfatsuspensionen als Funktion des pH-Wertes bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Bariumchlorid (links) und Natriumsulfat (rechts)

Bild 5.18 zeigt die ermittelten Strömungspotenzialverläufe von Bariumsulfatsuspensionen unter Anpassung der Ionenstärke mit Elektrolyten, die aus einem Gitterbaustein (Barium- bzw. Sulfation) und einem nachweislich nicht potenzialbestimmenden Ion (Natrium- bzw. Chloridion) bestehen. Die Potenzialverläufe für diese elektrolythaltigen Suspensionen, d.h.  $I_0 \neq 0$ , zeigen jetzt ein völlig anderes Verhalten. In Bild 5.18, links sind für die Suspensionen mit der Anwesenheit von Bariumionen im Lösungs-

mittel für alle pH-Werte positive Strömungspotenziale zu erkennen, d. h. ein Vorzeichenwechsel, verursacht durch Adsorption von Hydroxidionen, erfolgt nicht. Ebenfalls ist kein gemeinsamer Schnittpunkt der drei Kurven auszumachen. Das gleiche gilt im Falle der Anwesenheit von Sulfationen. Das Strömungspotenzial ist für alle pH-Werte negativ. Einen gemeinsamen Schnittpunkt der drei Kurven gibt es ebenfalls nicht. Die Oberflächenladung der Partikeln wird durch die Konzentration der in Lösung befindlichen Ionen bestimmt. Damit sind die Ionen des zugegebenen Salzes potenzialbestimmende Ionen. Obwohl Oxonium- und Hydroxidionen auch PBI sind, überwiegt bei der Präsenz von Gitterionen deren Adsorption, d.h. eine reine pH-Wert Änderung hat keinen Einfluss mehr auf Betrag und Vorzeichen des Strömungspotenzials.

Weiterhin wurden Kalium- und Nitrationen auf ihren potenzialbestimmenden Charakter durch Zugabe definierter Mengen an Kaliumchlorid bzw. Natriumnitrat zur Suspension untersucht.

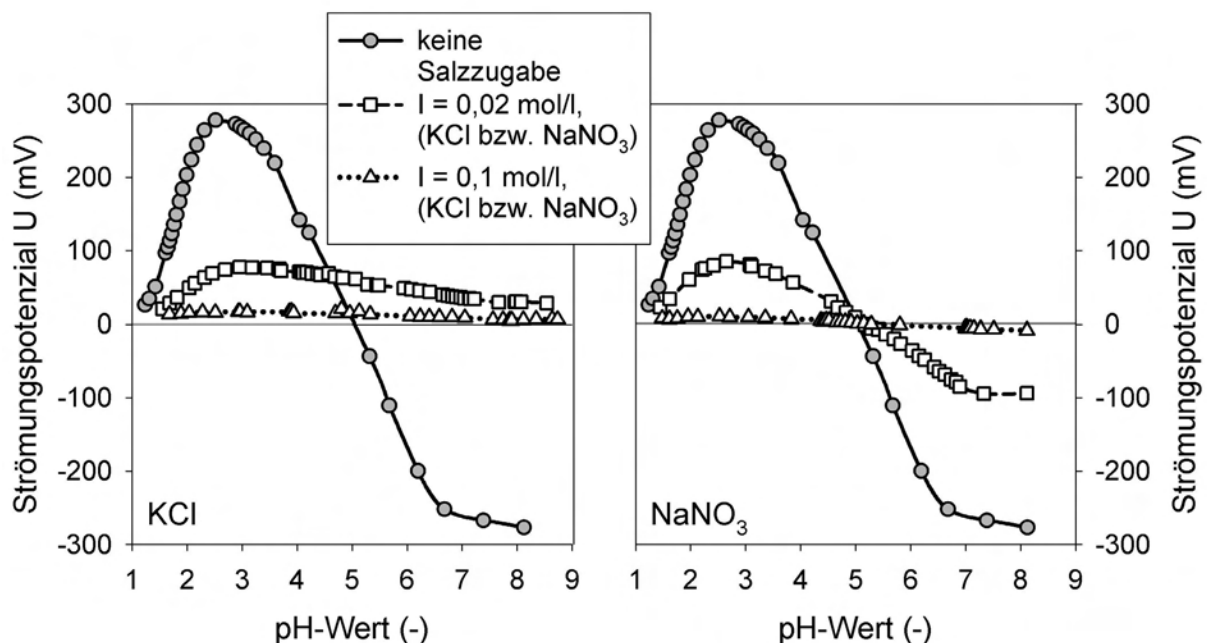


Bild 5.19: Messung des Strömungspotenzials von Bariumsulfatsuspensionen als Funktion des pH-Wertes bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Kaliumchlorid (links) und Natriumnitrat (rechts)

Nitrationen sind eindeutig indifferent, wohingegen Kaliumionen einen potenzialbestimmenden Charakter zeigen. Dies ist auch der Grund warum Eble (2000) bei der Bestimmung des pH(PZC) von Bariumsulfat einen viel zu hohen Wert von  $\text{pH} = 9,8$  erhält. Eble titrierte Bariumsulfatsuspensionen mit Kaliumhydroxid. Durch die konkurrierende Adsorption von Kalium- und Hydroxidionen wird der pH(PZC) wesentlich weiter in den basischen pH-Bereich verschoben.

Neben den bisher vorgestellten Ionensorten, konnte auch für Strontium- und Calciumionen ein schwach potenzialbestimmender Charakter nachgewiesen werden, was in Anhang A.6 dargestellt ist.

Bild 5.20 zeigt die gemessene mittlere Partikelgröße  $x_{V,50}$  gefällter Partikeln unter Verwendung verschiedener Eduktkombinationen. Für jede Eduktkombination musste die aktivitätsbezogene Übersättigung neu berechnet werden, da jede einzelne Ionensorte unterschiedliche Beiträge für das verwendete Aktivitätskoeffizientenmodell liefert (Bromley (1973)), d.h. die Eduktkonzentrationen änderten sich leicht von Fall zu Fall. Die Fällung von Bariumsulfat aus Bariumnitrat und Kaliumsulfat zeigt für  $R = 5$  nahezu identische mittlere Partikelgrößen im Vergleich zu den Ergebnissen, bei der die Fällung aus der Standardkombination Bariumchlorid und Natriumsulfat erfolgte, obwohl Kaliumionen neben den Bariumionen einen potenzialbestimmenden Charakter aufweisen. Allerdings ist im Fall  $R = 5$  die Konzentration der Kaliumionen auch wesentlich niedriger als die der Bariumionen, was den fehlenden Einfluss erklärt. Die kritische Übersättigung, die einen Wert für den Übergang des heterogenen in den homogenen Keimbildungsmechanismus angibt, fällt mit der des Standardfalles zusammen.

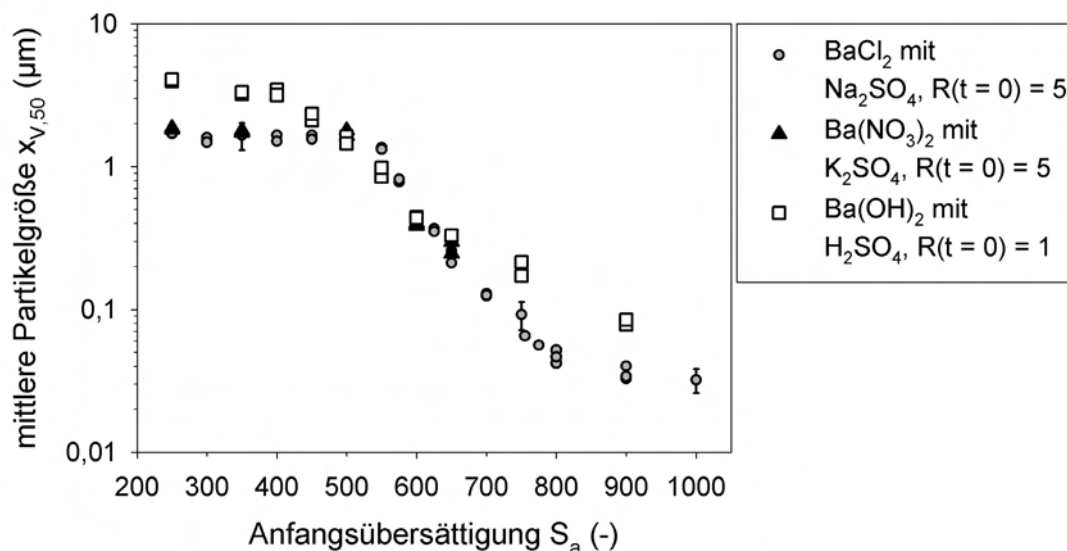


Bild 5.20: Mittlere volumengewichtete Partikelgröße  $x_{V,50}$  als Funktion der Anfangsübersättigung  $S_a$ ; Variation der Edukte

Interessant ist vor allem die Fällung von Bariumsulfat aus den Edukten Bariumhydroxid und Schwefelsäure, da sich das Hydroxid- und das Oxoniumion zu Wasser vereinigen. Dadurch ist die Ionenstärke im Fällungssystem während des gesamten Partikelbildungsprozesses deutlich reduziert. Für diese Eduktkombination erfolgte die Fällung nur für das Gitterionenverhältnis  $R = 1$ , da im Falle eines Bariumionen-Überschusses die übersättigte Lösung so alkalisch war, dass neben Bariumsulfat immer auch Bariumcarbonat als Feststoff erhalten wurde. Für  $R = 1$  erreicht die Ionenstärke der Suspension am Ende der Fällung einen Minimalwert von  $I_{\text{Ende}} = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ . Die Ionenstärke wird dabei nur noch durch das Löslichkeitsprodukt von Bariumsulfat und durch den Aktivitätskoeffizienten der Gitterionen im Gleichgewicht bestimmt. Bedingt durch die sehr geringe Ionenstärke ist die Aggregationsneigung der Partikeln für diese Eduktkombination wesentlich geringer ausgeprägt. Daher konnten unter stöchiometri-

schen Bedingungen deutlich kleinere Partikelgrößen für hohe Übersättigungen gemessen werden, als dies der Fall war bei der Anwesenheit von Natrium- und Chloridionen (vgl. hierzu auch Bild 5.14). Eine merkliche Aggregationsrate ist erst für den Bereich sehr hoher Anfangsübersättigungen erkennbar. Wenn die Primärpartikelgrößen für die Bedingungen  $R = 1$  zugänglich sind, dann sind auch für die Eduktkombination Bariumhydroxid und Schwefelsäure zwei Bereiche für die Abhängigkeit der mittleren Partikelgröße von der Anfangsübersättigung auszumachen. Der Übergang von der heterogenen zur homogenen Keimbildung zeigt sich für diese Eduktkombination in einem stärkeren Abfall der mittleren Partikelgröße  $x_{V,50}$  mit steigender anfänglicher Übersättigung. Die kritische Übersättigung fällt ebenfalls mit der des Standardfalls (Bariumchlorid und Natriumsulfat) zusammen.

Bild 5.21 zeigt die resultierende Kristallmorphologie bei Einsatz verschiedener Edukte für die Ausgangsübersättigungen  $S_a = 250$  (links) und  $S_a = 600$  (rechts) für ein Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ .

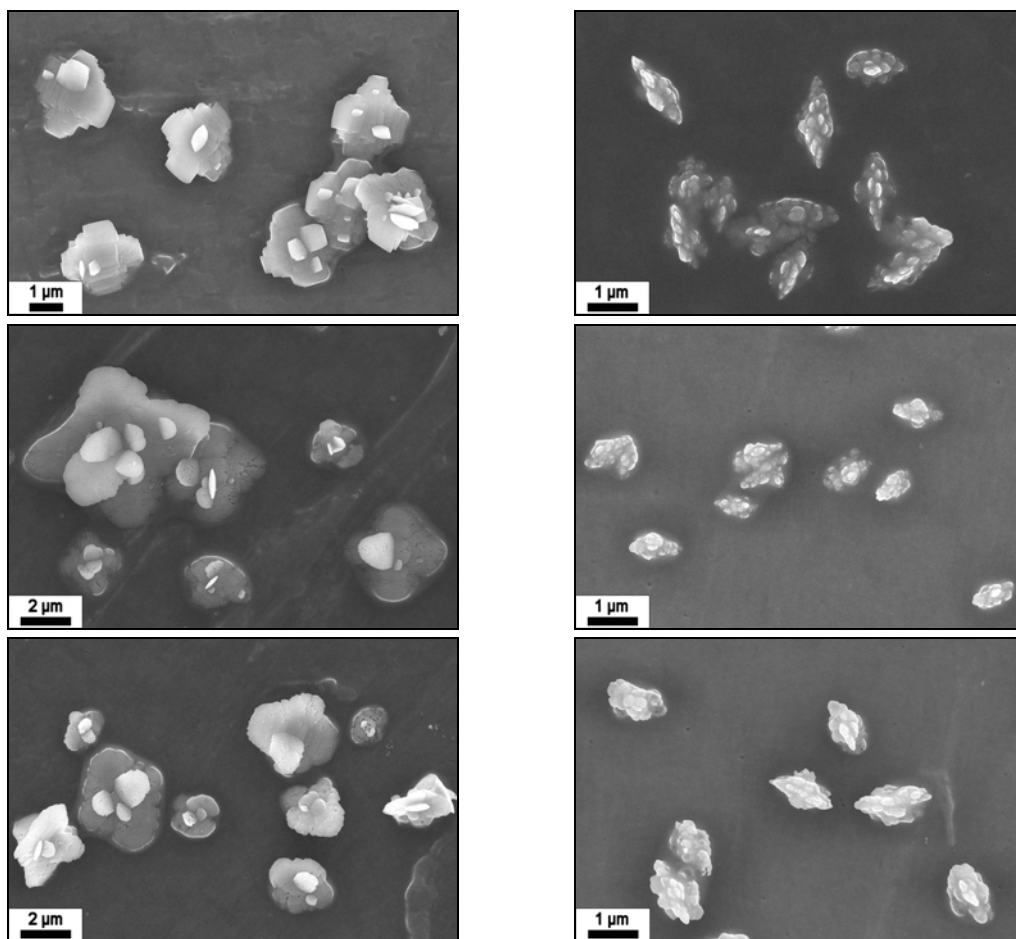


Bild 5.21: REM-Aufnahmen von aus unterschiedlichen Eduktkombinationen gefällten Kristallen, ausgehend von einer Übersättigung von  $S_a = 250$  (links) und  $S_a = 600$  (rechts), für ein freies Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ ; von oben nach unten:  $BaCl_2$  mit  $Na_2SO_4$  (Standardfall),  $Ba(OH)_2$  mit  $H_2SO_4$ ,  $Ba(NO_3)_2$  mit  $K_2SO_4$

Für die geringe Anfangsübersättigung von  $S_a = 250$  ist bei allen resultierenden Kristallen die bereits bekannte sternchenförmige Grundplatte vorhanden. Die Kristallmorpho-

logie der gefällten Endprodukte wird dabei nicht durch die Wahl der Eduktsubstanzen beeinflusst. Das gleiche gilt für die höhere Übersättigung von  $S_a = 600$ . Die dendritische Grundstruktur und -form ist bei allen dargestellten Kristallen gleich. Zusammenfassend lässt sich also sagen: Die entscheidenden Parameter zur Beeinflussung der Partikelmorphologie bei der Fällung von Bariumsulfat sind die Anfangsübersättigung und das anfängliche Verhältnis der freien Gitterionen. Die Wahl der Ausgangssalze bzw. die Höhe der Ionenstärke im Lösungsmittel spielt bei der Beeinflussung der Kristallmorphologie nur eine untergeordnete Rolle.

### 5.1.5 Untersuchungen zur inneren Struktur gefällter Kristalle

Die Untersuchungen zur inneren Struktur der gefällten Kristalle dienen vor allem dem Zweck, die von Judat und Kind (2004) aufgestellte Hypothese einer Nanoaggregation während des Fällungsprozesses zu verifizieren bzw. zu falsifizieren (Abschnitt 2.5.1). Grundlage der von Judat und Kind postulierten Nanoaggregation war, neben der zeit-aufgelösten Betrachtung und Interpretation des Partikelbildungsprozesses mit Hilfe von Kryo-TEM Bildern, eine von den Autoren beobachtete Struktur innerhalb aller Bariumsulfatpartikeln. Diese innere Struktur, d.h. die Präsenz von Poren und Löchern, wurde von Judat und Kind für alle Partikelproben, die im TEM untersucht wurden, nachgewiesen. Diese Poren wurden als verbleibende Kristallgitterstörung eines Rekristallisationsschrittes nach einer gerichteten Aggregation von Sub-100 nm großen Nanoprimärkristalliten interpretiert. Bereits Petres et al. (1969), welcher Bariumsulfatkristalle nach der EDTA-Methode fällte (Takiyama (1958)), vermutete die Existenz einer schwammartigen inneren Struktur, da ca. 3 nm große Poren mit Hilfe von TEM-Untersuchungen in den Partikeln von ihm beobachtet wurden. Petres deutete weiterhin an, dass möglicherweise ein Aggregationsmechanismus über das direkte, diffusionslimitierte Kristallwachstum der Primärpartikeln dominiert.

Die vor allem im Bereich um  $S_a = 500$  gefällten Kristalle (z.B. Bild 5.8 und Bild 5.16) könnten in der Tat vermuten lassen, dass diese Partikel durch die Aggregation kleinerer Primäreinheiten und nicht alleine durch rein diffusives Kristallwachstum entstanden sind. Eine TEM-Aufnahme zusammen mit dem zugehörigen Elektronendiffraktogramm eines Partikels, welcher ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 500$ ,  $R = 5$  gefällt wurde, zeigt Bild 5.22. Weitere TEM-Aufnahmen von Bariumsulfatpartikeln, auch für andere Anfangsübersättigungen, finden sich in Anhang A.7. Es ist klar ersichtlich, dass es sich bei dem dargestellten Partikel um einen Einkristall handelt. Die Reflexe sind sehr scharf und weisen keinerlei Verzerrungen auf, wie sie z.B. von Jongen et al. (2000) bei der Fällung von selbstorganisiertem Kupferoxalat gefunden wurden. Es handelt sich also um ein vollkommen einheitliches Kristallgitter. Weiterhin sind in Bild 5.22, links sehr schön die dendritischen Wachstumsstrukturen, die von einem zentralen Startpunkt (Keim) ausgehen, erkennbar. Bei den in Bild 5.16 (Mitte) erkennbaren rauen Oberflächenstrukturen handelt es sich demzufolge eindeutig um die Ausläufer einzelner dendritischer Äste und nicht um ein Aggregat aus einzel-

nen Primärpartikeln. Eine porenartige Struktur ist bei dem in Bild 5.22 abgebildeten Kristall nicht erkennbar.

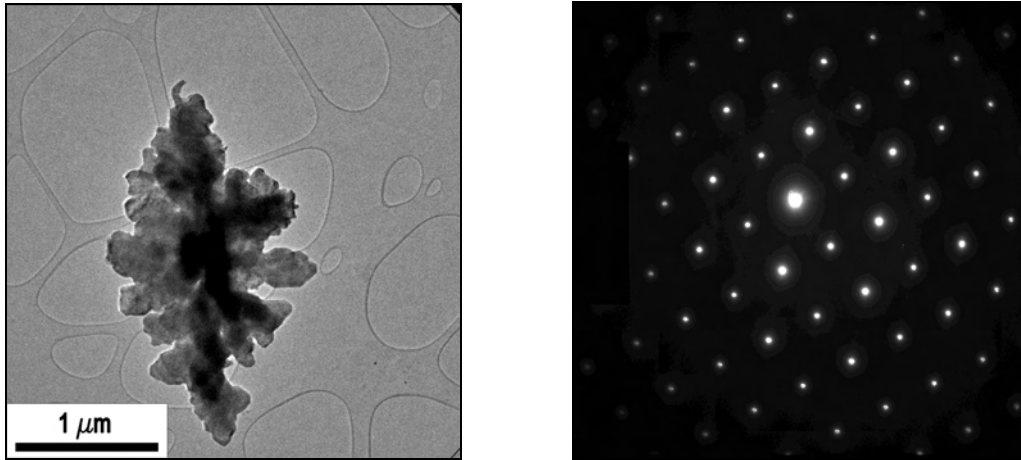


Bild 5.22: links: TEM-Bild eines Bariumsulfatpartikels, gefällt ausgehend von  $S_a = 500$ ,  $R = 5$ , rechts: Elektronendiffraktogramm des links abgebildeten Partikels

Weitere elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigten, dass die Bariumsulfatkristalle sehr empfindlich auf längere Bestrahlungszeiten mit dem Elektronenstrahl des Mikroskops reagieren. Bild 5.23 verdeutlicht diesen Zusammenhang.

In Bild 5.23 sind Kristalle dargestellt, die ausgehend von  $S_a = 500$  und  $R = 1$  gefällt wurden. Das jeweils linke Bild wurde nach einer kurzen Bestrahlungszeit im TEM aufgenommen. Wie zuvor beschrieben, handelt es sich bei allen abgebildeten Kristallen um Einkristalle. Eine regelmäßige Porenstruktur ist für kurze Bestrahlungszeiten nicht zu erkennen. An den dünnsten Stellen der plättchenförmigen Grundplatte des Kristalls zeigen sich allerdings bei starker Vergrößerung erste lochartige Strukturen (links unten). Der Kristall wird tatsächlich vollständig durchstrahlt. Dies erkennt man sehr schön daran, dass ein Auflageholm des Kupferträgernetzes unterhalb des Kristalls erkennbar ist. Wenn dieser Bariumsulfatkristall nun für eine gewisse Zeit mit dem Elektronenstrahl bestrahlt wird, so nimmt die Anzahl und Größe der einzelnen Poren zu (Bild rechts unten). Je nach Länge der Bestrahlungsdauer kann dies letztendlich zu einer porenartigen Struktur im Kristall führen, wie diese auch von Petres et al. (1969) und Judat und Kind (2004) beschrieben wird (Bild rechts oben). Es handelt sich hierbei allerdings nicht um Fehlstellen im Kristallgitter, die sich aufgrund des Partikelentstehungsprozesses gebildet haben, sondern vielmehr um eine Artefaktbildung während der elektronenmikroskopischen Charakterisierung. Vor allem die sehr dünnen Randflächen der Bariumsulfatkristalle können außerordentlich leicht mit einem hochenergetischen Elektronenstrahl verändert werden. Dafür reichen bei hohen Vergrößerungen schon Bestrahlungszeiten von einigen Sekunden aus. Daher müssen TEM-Untersuchungen mit sehr intensitätsarmen Elektronenstrahlen durchgeführt werden, da eine Artefaktbildung sonst unvermeidlich ist.



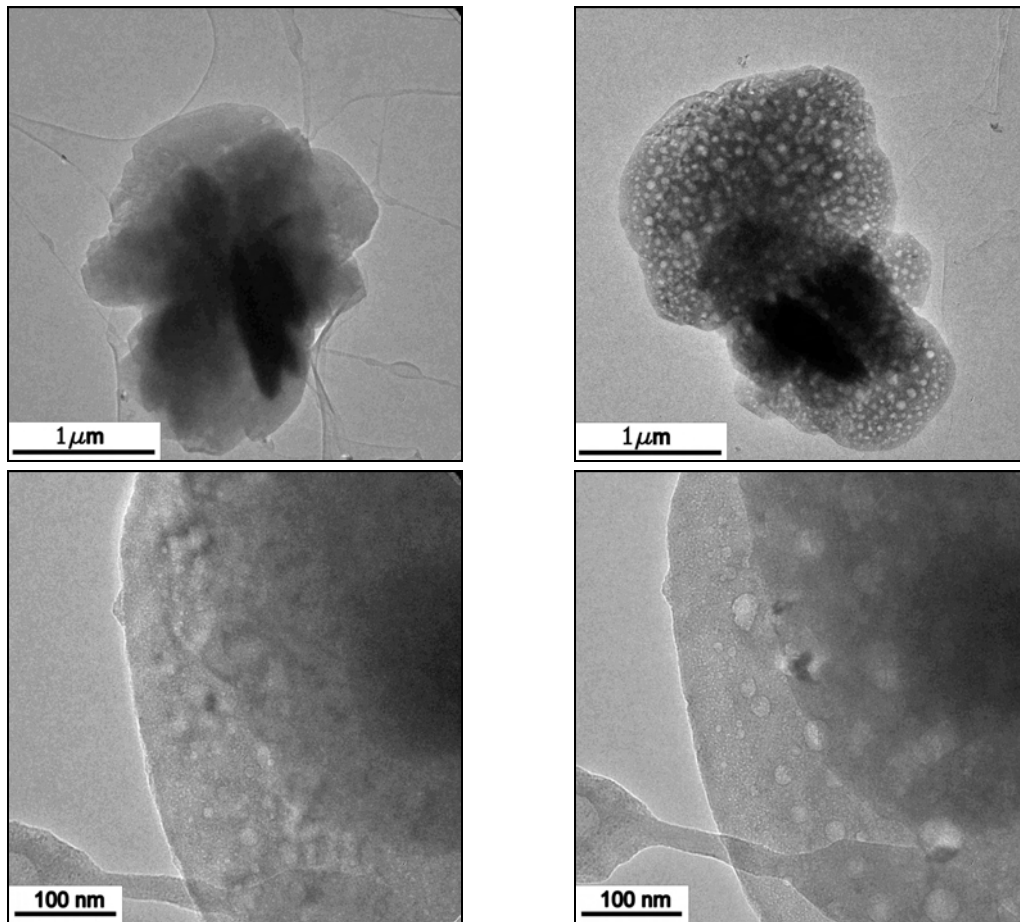


Bild 5.23: TEM-Aufnahme von Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von  $S_a = 500$ ,  $R = 1$ ; links oben: kurze Bestrahlung; rechts oben: lange Bestrahlung; links unten: vergrößerter Ausschnitt, kurze Bestrahlung; rechts unten: vergrößerter Ausschnitt, lange Bestrahlung

Für die aus der höchsten Übersättigung von  $S_a = 1000$ ,  $R = 5$  resultierenden Partikeln wurden ebenfalls TEM-Untersuchungen durchgeführt (Bild 5.24). Links in Bild 5.24 fällt auf, dass die vermeintliche Porenstruktur sowohl auf den einzelnen Nanokristallen, als auch auf dem Probenträgermaterial daneben zu finden ist. Eine zusätzlich durchgeführte energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), die Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung des untersuchten Materials zulässt, zeigte, dass es sich dabei um Bariumchlorid-Ablagerungen handelt (Bild 5.24, rechts). Das während der Fällung im Überschuss vorhandene Bariumchlorid ( $R = 5$ ), welches für eine Stabilisierung der nanoskaligen Partikeln unbedingt notwendig ist, kristallisiert aufgrund des vollständigen Lösungsmittelentzugs im Hochvakuum des TEMs auf der untersuchten Probe aus. Damit sind Bariumchlorid-Ablagerungen auf den Kristallen, neben den durch den Elektronenstrahl verursachten Poren und Löchern, eine weitere Erklärung für eine beobachtbare Struktur auf den Partikeln. Eine Porenstruktur konnte im Rahmen dieser Arbeit, wenn überhaupt, erst nach längerer Bestrahlung der einzelnen Kristalle mit dem Elektronenstrahl gefunden werden. Eine innere Struktur ist deshalb nicht vorhanden.

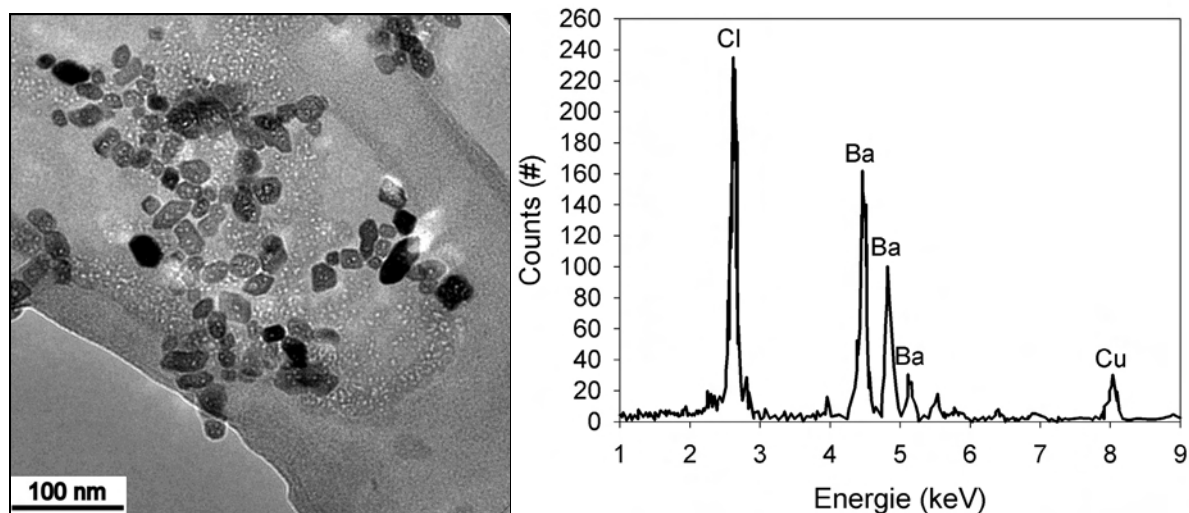


Bild 5.24: links: TEM-Aufnahme von Bariumsulfatpartikeln, gefällt ausgehend von  $S_a = 1000$ ,  $R = 5$ ; rechts: EDX-Analyse der hellen Strukturen neben den Partikeln

Bei der von verschiedenen Autoren beobachteten Porenstruktur in Bariumsulfatkristallen (Petres (1969), Judat (2003), Judat und Kind (2004)) handelt es sich damit um ein reines Artefakt, das durch die elektronenmikroskopische Charakterisierung im TEM erzeugt worden ist. Das Nichtvorhandensein einer Porenstruktur in den Kristallen bestätigt weiterhin die in Kapitel 4 gemachte Modellvorstellung bezüglich des Partikelbildungsprozesses: Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Primärpartikeln sind durch die Primärprozesse Keimbildung und konsekutives Kristallwachstum entstanden.

### 5.1.6 Simulation der primären Kristallisationsprozesse

Für die numerischen Untersuchungen zu den Primärprozesskinetiken wurde die Populationsbilanz (PBE), unter Vernachlässigung der Aggregationsterme  $B_{\text{Agg}}(n,L)$  und  $D_{\text{Agg}}(n,L)$ , gelöst. Dies ist gerechtfertigt, da alle für die Simulationsrechnungen relevanten Partikelgrößenmessungen in Anwesenheit eines Bariumionen-Überschusses durchgeführt wurden. Durch diese Maßnahme kann eine Aggregation von Primärpartikeln gezielt und vollständig unterdrückt werden, was detailliert in Abschnitt 5.1.3 diskutiert wurde. Bild 5.25 zeigt, dass die Aggregationsneigung von Primärpartikeln durch geeignete Wahl des freien Gitterionenverhältnisses und damit des Bariumionen-Überschusses, selbst im Sub-100 nm Bereich, keinen Einfluss auf die Partikelgrößenmessung hat. Die im TEM-Bild dargestellten Partikeln wurden ausgehend von der höchsten im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Übersättigung ( $S_a = 1000$ ) in Anwesenheit eines Bariumionen-Überschusses ( $R = 5$ ) erzeugt. Durch die vorhandenen repulsiven Kräfte zwischen den Primärpartikeln kann eine Aggregation vollständig unterdrückt werden, da nur Primärpartikeln im Elektronenmikroskop erkennbar sind. Die gestrichelte Linie in Bild 5.25 zeigt die Partikelgrößenverteilung (PGV) der suspen-

dierten Partikeln, wie sie mittels Bildauswertung durch Auszählung von über 1000 Einzelpartikeln bestimmt wurde. Diese Verteilung entspricht damit einer eindeutig monomodalen Größenverteilung an Primärpartikeln.

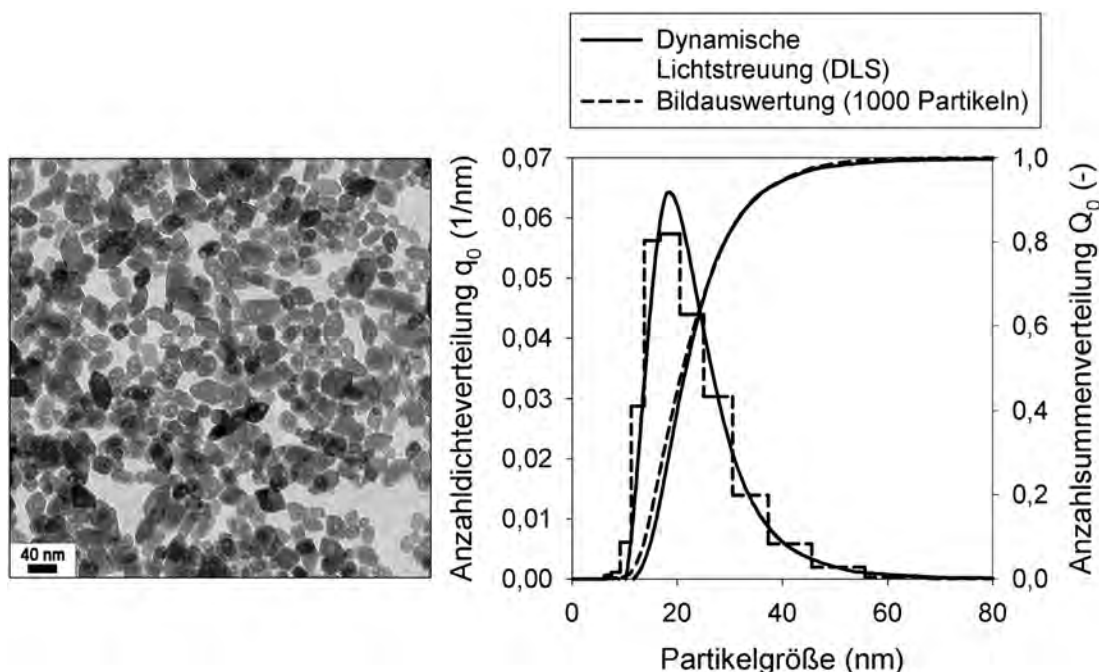


Bild 5.25: links: TEM-Bild von Bariumsulfatpartikeln, gefällt ausgehend von  $S_a = 1000$ ,  $R = 5$ ; rechts: Vergleich von mittels TEM-Bildauswertung und mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmter Partikelgrößenverteilungen der links dargestellten Partikeln

Die Vermessung derselben Probe mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung ergibt eine nahezu identische PGV. Damit lässt sich eindeutig zeigen, dass durch geeignete Stabilisierungs-Maßnahmen, in diesem Fall ein Bariumionen-Überschuss, die Primärpartikelverteilung messtechnisch zugänglich wird. Unter derartigen Bedingungen müssen damit Terme zum Aggregationsverhalten der Partikeln in der Populationsbilanz nicht berücksichtigt werden. Zur Berechnung des zeitlichen Verlaufs der Partikelbildung und der Partikelgröße am Ende des Fällungsprozesses wurden verschiedene kinetische Ansätze für die Keimbildungs- und Wachstumsterme in der Populationsbilanz untersucht (Bild 5.26).

Die Verwendung von theoretisch abgeleiteten Modellen zur Berechnung von Keimbildungsraten (z.B. nach Kind und Mersmann (1983)) in Kombination mit diffusionslimitiertem Kristallwachstum, wie dies auch von Schwarzer und Peukert (2004) bei der Fällung von Nanopartikeln angewandt wird, liefert, wenn überhaupt, nur im Bereich sehr hoher Übersättigungen zufrieden stellende Ergebnisse. Dieser Ansatz für die Keimbildungskinetik kann per Definition nur den Bereich der homogenen Keimbildung beschreiben. Allerdings zeigen sich beim Vergleich mit den experimentellen Werten erhebliche Abweichungen. Wenn Gleichung (2.34) nach Mersmann (1990) verwendet wird um die Grenzflächenenergie von Bariumsulfat zu berechnen, erhält man einen Wert von  $\gamma_{KL} = 0,1264 \text{ J/m}^2$ . Simulationsrechnungen, die mit dieser Grenz-

flächenenergie durchgeführt wurden, liefern selbst für den homogenen Keimbildungsbereich nur eine qualitative Abschätzung. Wird zusätzlich ein Modell zur Reduktion der Grenzflächenenergie durch die Adsorption von PBI auf der Clusteroberfläche berücksichtigt (Schwarzer und Peukert (2004)), erhält man für die Grenzflächenenergie einen Wert von  $\gamma_{KL} = 0,1181 \text{ J/m}^2$ . Mit dieser Grenzflächenenergie gelingt es, die mittleren volumengewichteten Partikelgrößen für den Übersättigungsbereich  $S_a \geq 800$  richtig vorzuberechnen. Die mittleren Partikelgrößen bei geringeren Übersättigungen werden mit dieser Grenzflächenenergie aber gravierend unterschätzt.

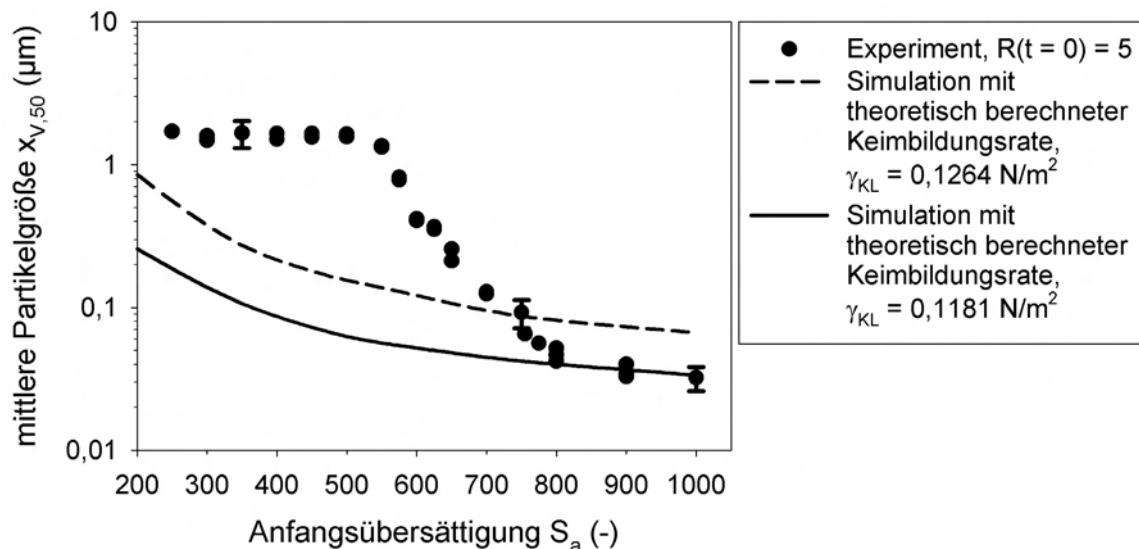


Bild 5.26: Vergleich von Simulationsrechnungen mit experimentellen Werten, unter Verwendung von theoretischen Ansätzen zur Beschreibung der Keimbildung aus homogener Lösung; die jeweiligen Keimbildungsraten wurden dabei mit unterschiedlichen Werten für die Grenzflächenenergie  $\gamma_{KL} = 0,1181 \text{ J/m}$  (durchgezogene Linie) und  $\gamma_{KL} = 0,1264 \text{ J/m}^2$  (gestrichelte Linie) berechnet

Für ein besseres Prozessverständnis bietet sich daher die Verwendung von semi-empirischen Keimbildungskinetiken, welche auf Keimbildungsexperimenten basieren, in Kombination mit diffusionslimitiertem Kristallwachstum an. Unter Verwendung derartiger kinetischer Ansätze, wie sie in Kapitel 4 beschrieben wurden, kann die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten der Fällungsversuche sowohl im homogenen als auch im heterogenen Keimbildungsbereich erzielt werden. Bild 5.27 zeigt den Vergleich der durchgeführten Simulationsrechnungen mit den experimentellen Daten. Unter Verwendung der semi-empirischen Keimbildungskinetik, angepasst an experimentelle Werte nach Nielsen (1961) für den heterogenen als auch homogenen Keimbildungsbereich, lassen sich die experimentell bestimmten Partikelgrößen am Ende des Fällungsprozesses bereits sehr gut wiedergegeben. Auffallend ist vor allem, dass im Bereich der heterogenen Keimbildung relativ große Abweichungen zum Experiment auftreten, d.h. die mittlere Endpartikelgröße wird durch die Simulationsrechnungen deutlich überschätzt. Dies ist vor allem deshalb bemerkenswert, da gerade im Bereich der heterogenen Keimbildung die Anzahl der durch den heterogenen Keimbildungsmechanismus gebildeten Partikeln eigentlich geringer sein müsste und die Fäl-

lung insgesamt langsamer abläuft als im Bereich der homogenen Keimbildung. Als Resultat würde man daher erwarten, dass der gemachte Fehler bei den Keimbildungsexperimenten, also bei der Zählung der Partikeln und bei der Messung der Induktionszeiten, für diesen Übersättigungsbereich geringer sein sollte als für höhere Übersättigungen. Wenn hingegen für den heterogenen Bereich ein kinetischer Ausdruck für die Keimbildungsrates verwendet wird, welcher an die Messwerte von Angerhöfer (1994) angepasst wurde, so kann eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erzielt werden. Leider sind die Messwerte von Angerhöfer für den homogenen Keimbildungsbereich unbrauchbar, da bei den Keimbildungsexperimenten bei hohen Anfangsübersättigungen wohl hauptsächlich Aggregate und keine Primärpartikeln gezählt wurden, wie dies auch von Angerhöfer selbst vermutet wird (Angerhöfer (1994)). Die aus den Keimbildungsexperimenten für den homogenen Bereich erhaltenen Keimbildungsrates fallen damit viel zu gering aus. Alle von Angerhöfer durchgeführten Experimente erfolgten ausgehend von einem Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ . Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.3 ist eine erhöhte Aggregatneigung der Partikeln und damit eine deutliche Reduktion der Partikelanzahl im Bereich des homogenen Keimbildungsmechanismus daher nicht verwunderlich.

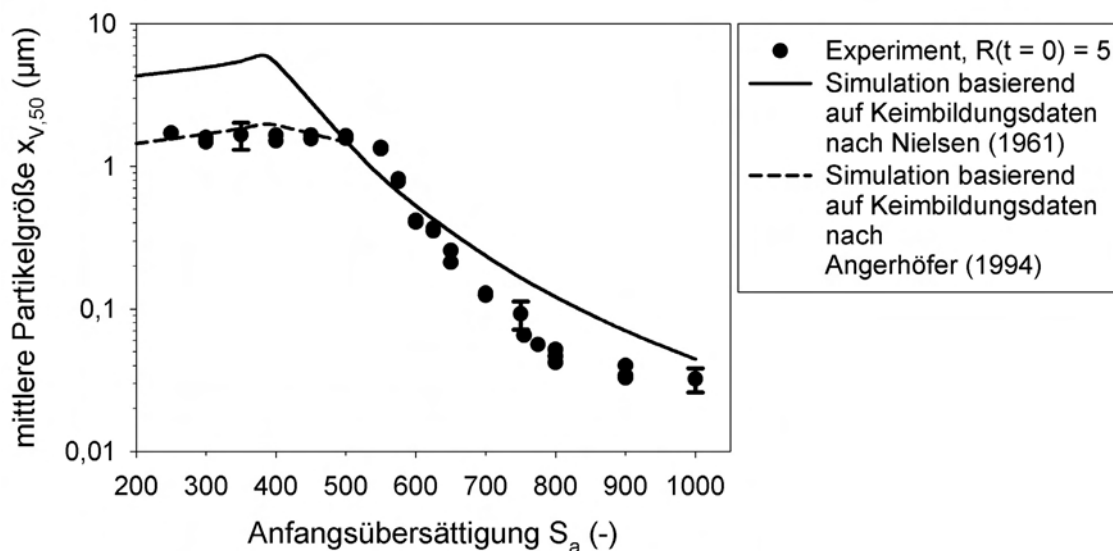


Bild 5.27: Vergleich von Simulationsrechnungen mit experimentellen Werten unter Verwendung verschiedener semi-empirischer Ansätze für die Keimbildungskinetik, jeweils in Kombination mit diffusionslimitiertem Kristallwachstum

Der Unterschied in den Ergebnissen zur Keimbildung bei den beiden zitierten Autoren ist auf deren unterschiedliche Betrachtungsweise der charakteristischen Keimbildungszeit zurückzuführen. Sowohl Angerhöfer als auch Nielsen verwendeten schnelle Mischapparaturen um den Einfluss der Vermischung möglichst gering zu halten. Weiterhin benutzten beide Autoren Zählverfahren, um die Anzahl der gebildeten Partikeln zu bestimmen (Nielsen: optische Mikroskopie, Angerhöfer: automatischer Partikelzähler). Der entscheidende Unterschied findet sich bei der Bestimmung der charakteristischen Keimbildungszeit. Die Keimbildungsrates  $J$  ist definiert über die Anzahl an

pro Volumeneinheit gebildeten Keimen  $N$  dividiert durch die charakteristische Zeit  $t_N$ , die vergeht bis ein kritischer Keim wachstumsfähig wird:

$$J = \frac{N}{t_N} \quad (5.1)$$

Nielsen bestimmte optisch Induktionszeiten  $t_{\text{Ind}}$  bei definierten Übersättigungen, d. h. er detektierte die Zeit die vergeht, bis eine merkliche Trübung der Lösung nach Vermischung der Edukte auszumachen ist. Damit überschätzte er allerdings die Keimbildungszeit, denn die Induktionszeit setzt sich aus zwei Einzelzeiten zusammen: 1. aus der eigentlichen Zeit bis ein kritischer Keim gebildet wird  $t_N$  und 2. aus der Zeit  $t_G$  die vergeht, bis diese Keime zu einer detektierbaren Größe herangewachsen sind:

$$t_{\text{Ind}} = t_N + t_G \quad (5.2)$$

Die Überschätzung der Keimbildungszeit führt letztendlich zu einer Unterschätzung der Keimbildungsrate, was sich deutlich in den Simulationsrechnungen widerspiegelt. Diesen Nachteil hat Angerhöfer umgangen, indem er ein Rohrreaktorsystem benutzte, welches die Keimbildungszeiten durch definierte Rohrlängen und damit Verweilzeiten klar festlegte. Der Rohrreaktor war an einen Quench-Rührkessel angeschlossen, der die überschüssige Übersättigung im System schlagartig auf nahezu Gleichgewichtsbedingungen reduzierte und weitere Keimbildung verhinderte. Die während dieser festgelegten Zeit entstandenen Kristalle wachsen im Rührkessel bis zu einer detektierbaren Größe auf und wurden anschließend gezählt. Mit diesem Versuchsaufbau ist die zur Verfügung stehende Zeit für die Bildung von Keimen klar definiert. Die von Angerhöfer gemessenen Keimbildungsraten scheinen in der Tat die realen Keimbildungsverhältnisse bei der Fällung von Bariumsulfat hervorragend wiederzugeben, was die sehr gute Übereinstimmung von Simulationsrechnungen und experimentellen Daten im heterogenen Keimbildungsbereich bestätigt.

Ein Vergleich der simulierten mit der gemessenen Anzahl an erzeugten Partikeln im Gleichgewichtszustand zeigt Bild 5.28. Die experimentell bestimmten Partikelanzahlen wurden hierfür nicht mittels Zählverfahren ermittelt, sondern aus der volumengewichteten Partikelgrößenverteilung, unter Berücksichtigung der ausgefallenen Masse an Bariumsulfat, berechnet.

Die gemessenen Partikelanzahlen liegen je nach Höhe der Anfangsübersättigung bei Werten zwischen  $10^{14}$  und  $10^{21}$   $1/\text{m}^3$ . Die aus den jeweiligen Fällungsprozessen resultierenden Partikelanzahlen werden, unter Verwendung der bereits vorgestellten Keimbildungskinetiken (heterogen: angepasst an Angerhöfer (1994), homogen: angepasst an Nielsen (1961)), hervorragend durch die Simulationsrechnungen wiedergegeben, sowohl in der Größenordnung, als auch in der Abhängigkeit von der Übersättigung. Die in Bild 5.27 und Bild 5.28 dargestellten Ergebnisse zeigen damit recht eindeutig, dass eine semiempirische Keimbildungskinetik in Kombination mit diffusionslimitiertem Kristallwachstum die Bedingungen am Ende des Fällungsprozesses im untersuchten Übersättigungsbereich sehr gut beschreibt.

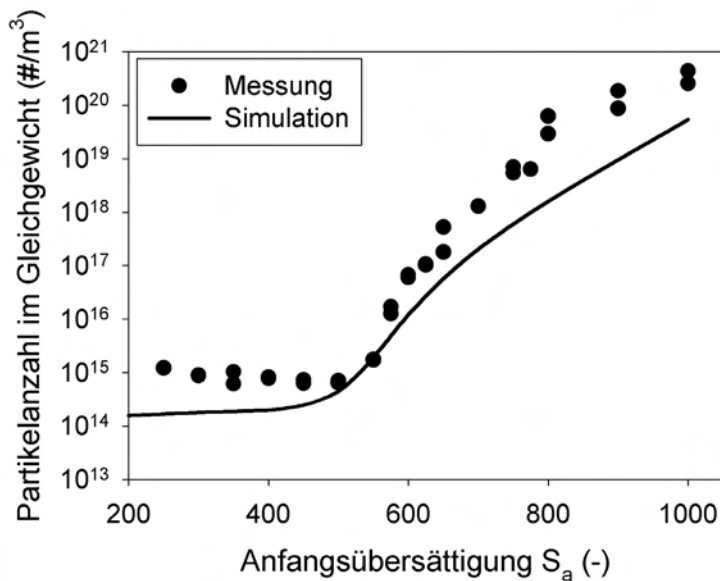


Bild 5.28: Gegenüberstellung von simulierter und gemessener Partikelanzahl am Ende eines Fällungsprozesses für verschiedene Anfangsübersättigungen, bei gleichem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 5$

Den zeitlichen Verlauf der Übersättigung und der volumengewichteten Partikelgröße, unter Verwendung der vorgestellten Primärprozesskinetiken, verdeutlicht Bild 5.29. Qualitativ sind der zeitliche Verlauf des Übersättigungsabbaus und das Anwachsen der mittleren Partikelgröße für alle fünf dargestellten Übersättigungen gleich. Die Dauer des gesamten Fällungsprozesses ist allerdings sehr stark abhängig von der jeweiligen Anfangsübersättigung.

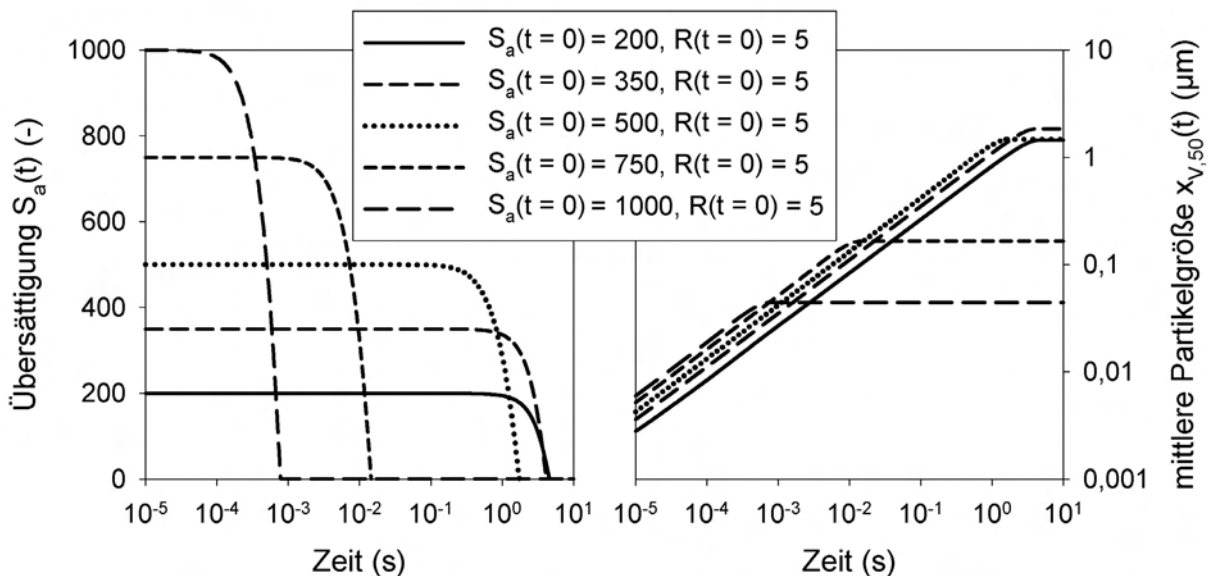


Bild 5.29: Berechneter zeitlicher Verlauf der Übersättigung (links) und der mittleren volumengewichteten Partikelgröße (rechts) für verschiedene Anfangsübersättigungen, bei gleichem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 5$

Der ganze Prozess dauert im Falle der höchsten Anfangsübersättigung von  $S_a = 1000$  unter einer Millisekunde, wohingegen im Falle der Anfangsübersättigung von  $S_a = 200$

erst nach knapp fünf Sekunden das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht wird. Zu Beginn aller dargestellten Fällungsprozesse ist die Keimbildung der dominierende Primärprozess. Die gebildeten Keime sind aber so klein, d.h. sie besitzen eine so geringe und damit vernachlässigbare Masse, dass durch sie keine Übersättigung abgebaut wird. Die Übersättigung bleibt daher in der Anfangsphase des Fällungsprozesses zunächst konstant. Erst wenn eine genügend hohe Anzahl an Partikeln erreicht ist und damit genug Oberfläche für das Kristallwachstum im System bereit steht, nimmt die Übersättigung spürbar ab. Der Übersättigungsabbau erfolgt dabei, bezogen auf den gesamten Prozess, zu mehr als 99,99 % durch Kristallwachstum. In Bild 5.30 sind für die bereits diskutierten Übersättigungen der berechnete zeitliche Verlauf der Keimbildungsrate (links) und der Kristallwachstumsgeschwindigkeit (rechts) dargestellt.

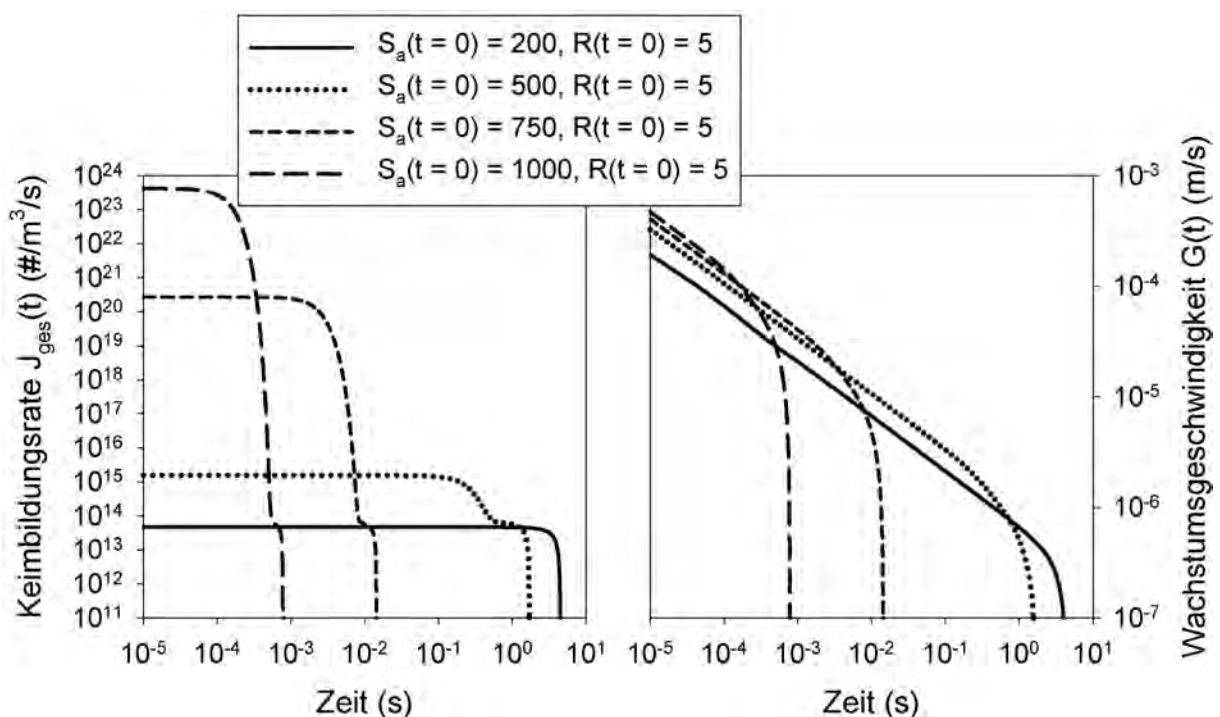


Bild 5.30: Berechneter zeitlicher Verlauf der Keimbildungsrate (links) und der Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle (rechts) für verschiedene Anfangsübersättigungen bei gleichem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 5$

Zu Beginn jedes Fällungsprozesses, unabhängig von der Höhe der Anfangsübersättigung, ist die maximale Keimbildungsrate aktiv. Die Keimbildungsrate ist dabei sehr stark an den Verlauf des Übersättigungsabbaus gekoppelt. Mit Abfall der Übersättigung (vgl. Bild 5.29) nimmt auch die Keimbildungsrate sehr stark ab. Ab dem Erreichen der kritischen Übersättigung übernimmt dann der Mechanismus der heterogenen Keimbildung die Keimproduktion. Die heterogene Keimbildungsrate ist aber deutlich geringer ausgeprägt, so dass die ab diesem Zeitpunkt hinzukommende Anzahl an Partikeln im Vergleich zu der Gesamtanzahl der bereits vorliegenden Partikeln gering ist. Für die höchste Übersättigung von  $S_a = 1000$  beträgt der Beitrag der homogenen Keimbildungsrate zu der Gesamtzahl aller Partikeln 99,8 % (bei der Verwendung der vorgestellten Primärprozesskinetiken zur Berechnung des Partikelbildungsprozesses).



Selbst bei der wesentlich geringeren Anfangsübersättigung von  $S_a = 500$  werden noch 84,5 % aller Partikeln durch den homogenen Keimbildungsmechanismus gebildet. Diese Daten unterstreichen sehr eindrucksvoll die unterschiedlichen Größenordnungen der beiden Keimbildungsmechanismen. Wenn die anfängliche Übersättigung geringer als die kritische Übersättigung ist, dann bestimmt nur noch die heterogene Keimbildungsrate den Gesamtprozess. Die kritische Übersättigung wird dabei durch die verwendeten Primärprozesskinetiken bestimmt und liegt im vorliegenden Fall bei  $S_{a,krit} = 457$ . Die Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle sinkt im Unterschied zur Keimbildungsrate bereits ab dem Entstehungszeitpunkt der ersten Keime, da diese zu wachsen beginnen und damit ihre Größe ändern. Dies ist auf die Größenabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit zurückzuführen. Ab dem Zeitpunkt, ab dem die Übersättigung vom konstanten Anfangswert abweicht, verringert sich die Wachstumsgeschwindigkeit im weiteren Fällungsverlauf noch ausgeprägter. Gegen Ende jedes einzelnen Fällungsprozesses hat sich die Wachstumsgeschwindigkeit dann um Größenordnungen im Bezug auf ihren Startwert reduziert.

Bild 5.31 gibt einen Überblick über die berechnete zeitliche Entwicklung der anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilung (Summenverteilung  $Q_0$ ) für die anfänglichen Übersättigungen von  $S_a = 200$  (links) und  $S_a = 1000$  (rechts).

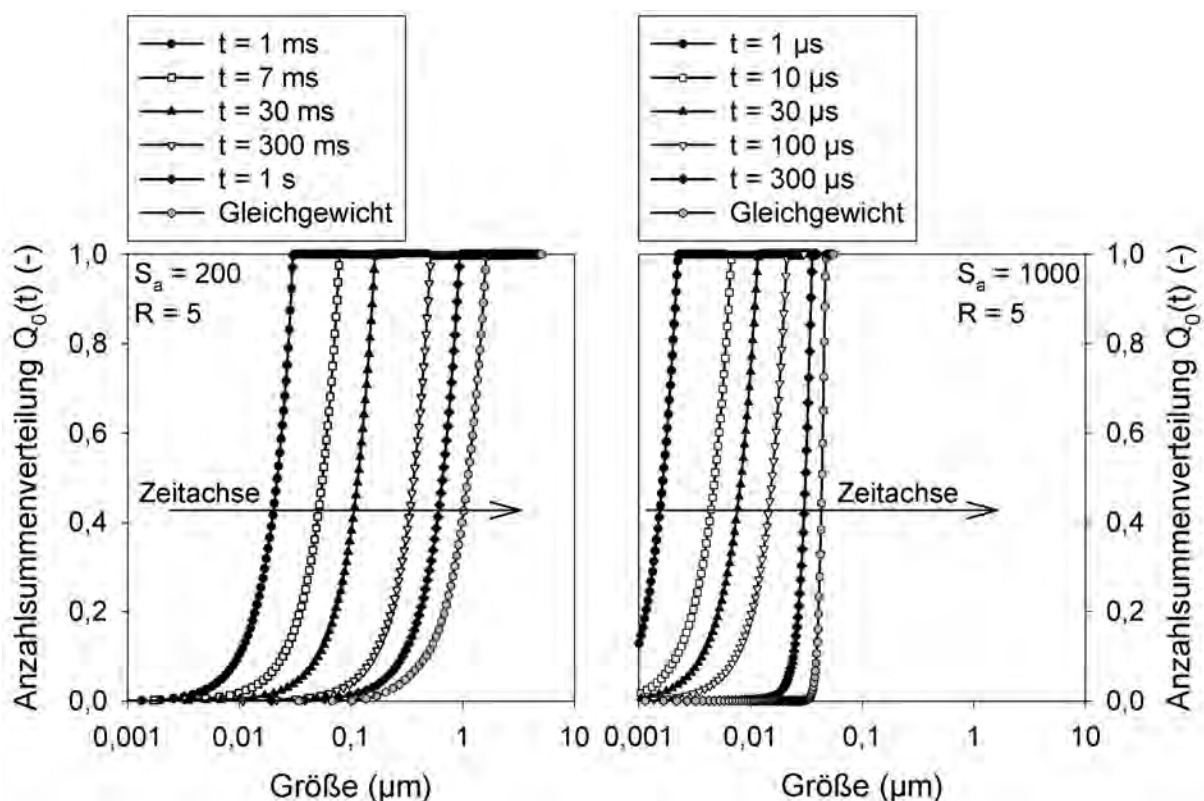


Bild 5.31: Berechnete zeitliche Entwicklung der anzahlgewichteten Partikelgrößenverteilungen bei der Fällung von Bariumsulfat, ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 200$  (links) und  $S_a = 1000$  (rechts), bei gleichem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 5$

Die dargestellten Entwicklungen der jeweiligen Partikelgrößenverteilungen dienen nochmals der Illustration der unterschiedlichen Zeit- und Größenskalen, auf denen ein-

zelne Fällungsprozesse ablaufen können. Für die Übersättigung von  $S_a = 200$  ist die Entwicklung der PGV beginnend ab 1 ms dargestellt. Die Partikeln wachsen im weiteren Zeitverlauf bis zu einer mittleren Partikelgröße von über  $1 \mu\text{m}$  an. Für  $S_a = 1000$  ist nach 1 ms der gesamte Prozess bereits abgeschlossen und das Lösungsgleichgewicht ist erreicht. Die mittlere Partikelgröße bleibt dabei deutlich unter  $100 \text{ nm}$ . Die Breite und Form der Verteilungen sind dabei das Ergebnis des Zusammenspiels der Primärprozesse Keimbildung und Kristallwachstum. Wie bereits in Abschnitt 5.1.2 diskutiert wurde, haben die Partikeln deren Keimbildungsereignis auf der Zeitachse gesehen früher liegt länger Zeit zu wachsen. Dieser Effekt wird wiederum teilweise durch die Größenabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit kompensiert, da der verwendete kinetische Ansatz für das Kristallwachstum für kleine Partikeln eine betragsmäßig größere Wachstumsrate vorhersagt. Dies führt während der Fällung zu einer immer diskreteren Partikelgrößenverteilung, wie dies gut am Verlauf der PGV für die Fällung ausgehend von  $S_a = 1000$  (Bild 5.31, rechts) erkennbar ist.

Mit Hilfe der dargestellten Primärprozesskinetiken lassen sich auch Aussagen über die Größenordnung und den zeitlichen Verlauf des freien Gitterionenverhältnisses  $R$  während des Fällungsprozesses machen. Hierzu wird das bereits in Abschnitt 4.2.1 vorgestellte Fällungsdiagramm verwendet. Mit Hilfe derartiger Fällungsdiagramme lässt sich der Prozessweg, d.h. der Verlauf der Gitterionenkonzentration im Lösungsmittel, in Abhängigkeit der Ausgangsbedingungen grafisch nachvollziehen. Bild 5.32 zeigt den Prozessweg für eine Fällung ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 1000$  und für variable anfängliche Gitterionenverhältnisse ( $R = 0,9 - 5$ ).

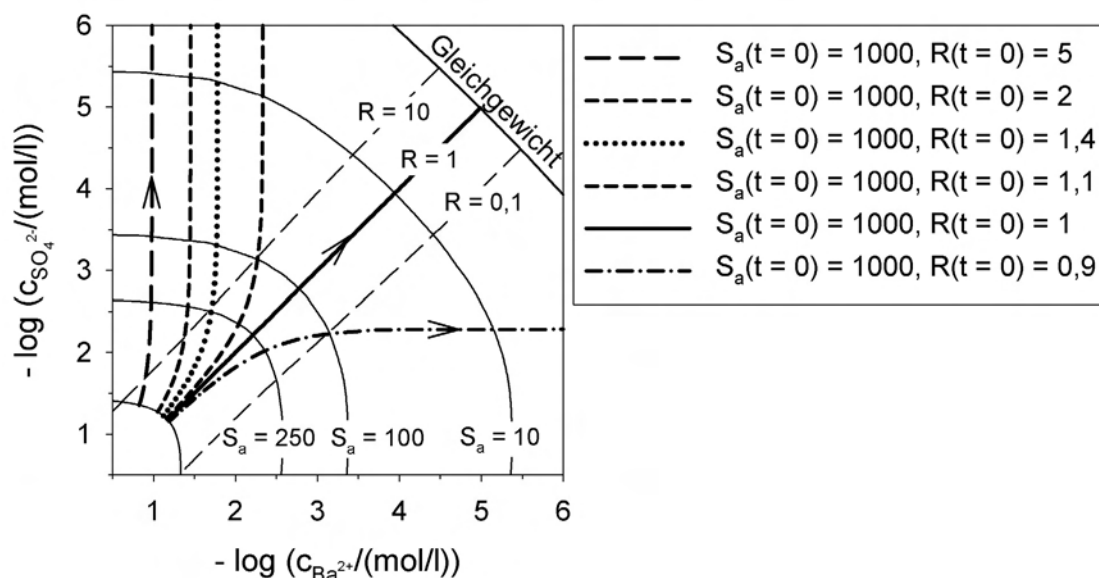


Bild 5.32: Berechneter Verlauf der Konzentration an freien Gitterionen im Lösungsmittel bei der Fällung von Bariumsulfat, ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 1000$  und für verschiedene anfängliche freie Gitterionenverhältnisse  $R = 0,9 - 5$

In Bild 5.32 ist gut zu erkennen, wie sich die Zusammensetzung des die Partikeln umgebenden Lösungsmittels während des Kristallisationsprozesses ändert. Je nach Grad

des Fällungsfortschritts sehen die sich bildenden Partikeln also ganz unterschiedliche Umgebungsbedingungen. Zu Beginn des Fällungsprozesses liegen noch die maximale Übersättigung und das anfängliche Gitterionenverhältnis vor. Zu diesem Zeitpunkt dominiert die Keimbildung. Erst wenn durch das Kristallwachstum bereits ein gewisser Anteil an im System bereitstehender Masse abgebaut worden ist, ändert sich das freie Gitterionenverhältnis  $R$ . Vor allem das Kristallwachstum findet damit in sich ständig verändernden Umgebungsbedingungen statt. Bei unstöchiometrischer Zusammensetzung der Ausgangslösungen ( $R \neq 1$ ) ändert sich  $R$  während der Fällung stark. Durch die kontinuierliche Verarmung des Lösungsmittels an Sulfationen nimmt das freie Gitterionenverhältnis im Falle eines Bariumionen-Überschusses stark zu, bzw. ab im Falle eines Sulfationen-Überschusses. Nur bei den Fällungen, bei denen das anfängliche freie Gitterionenverhältnis  $R = 1$  beträgt, d.h. unter stöchiometrischen Bedingungen, ändert sich  $R$  während des Fällprozesses nicht (Bild 5.33).

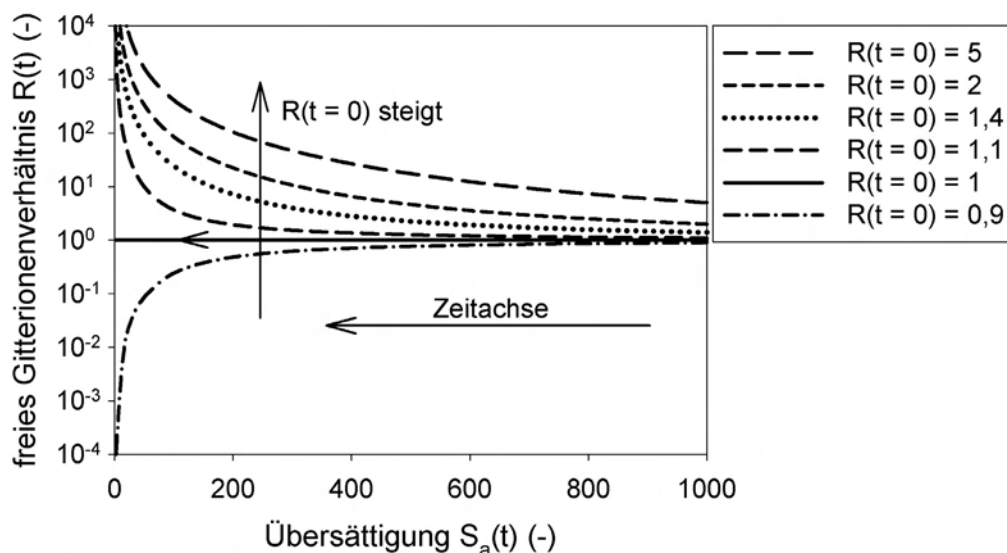


Bild 5.33: Berechneter Verlauf des freien Gitterionenverhältnisses  $R$  als Funktion des zeitlichen Verlaufs der Übersättigung für eine Fällung, ausgehend von  $S_a = 1000$  und verschiedenen anfänglichen Werten für  $R$

### 5.1.7 Ergebnisse der Kryo-TEM Untersuchungen

Die Kryo-TEM Untersuchungsreihen dienen vor allem zur Visualisierung intermediärer Partikelzustände zu Zeitpunkten, an denen noch die maximale Übersättigung im Fällungssystem vorhanden ist und der Kristallisations- und Partikelbildungsprozess gerade begonnen hat. Die Problematik bei den sehr aufwendigen Untersuchungen besteht darin, dass durch die hohe Geschwindigkeit des Freistrahls und die tiefen Temperaturen beim Schockgefrieren, das TEM-Probenetzchen stark beansprucht und vielfach zerstört wird. Die zu einer Eisschicht gefrorene Lösung ist teilweise zu dick, so dass sie vom Elektronenstrahl nicht durchstrahlt werden kann, manchmal aber auch so hauchdünn, dass sie im Hochvakuum des Elektronenmikroskops trotz der vorherr-

schenden tiefen Temperaturen sublimiert. Dadurch bewegt sich die gesamte Probe und wird instabil, so dass keine Aufnahmen möglich sind. Da die Energie des Elektronenstrahls die Sublimation des Eises noch beschleunigt, muss wie bei den bereits vorgestellten TEM-Aufnahmen mit einer möglichst geringen Strahlintensität gearbeitet werden. Das Ziel der Kryo-TEM-Aufnahmen ist es, intermediäre Partikelzustände von im Eis gefangenen Partikeln bildlich festzuhalten. Für viele Proben ist dies nicht möglich, so dass auch die Beobachtung der vom Eis befreiten Partikeln interessant ist. In diesem Fall kann allerdings nicht mit letzter Sicherheit gesagt werden, ob sich die Partikeln noch in ihrem ursprünglichen Zustand befinden, oder ob sie sich durch die Sublimation des Eises und der Ausfällung der darin noch enthaltenen Restübersättigung verändert haben. Die im Folgenden benutzten Zeitangaben beinhalten die Zeit nach dem ersten Kontakt der beiden Eduktlösungen, über die Probenahme und das Eintauchen des Probenetzes in flüssigen Stickstoff, bis zum Erreichen einer Temperatur von  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bei der die Fällungsreaktion mit Sicherheit gestoppt ist. Der erste Kontakt der Eduktlösungen ist dabei fast identisch mit dem Zeitpunkt der Vermischung der Edukte, denn die Mikromischzeit beträgt für die gewählten Eduktvolumenströme deutlich unter  $0,1\text{ ms}$  (vgl. Abschnitt 5.1.1). Für die Berechnung des Abkühlvorgangs wird eine Korrelation für das Filmsieden aus dem VDI-Wärmeatlas (1997) verwendet. Durch geeignete Wahl unterschiedlich langer Rohrreaktoren, welche direkt an die Mischdüse angeschlossen werden, können unterschiedlich lange Suspensionsverweilzeiten realisiert werden. Neben den Zeitpunkten für die Probenahme wurde auch die Anfangsübersättigung variiert.

Bild 5.34 zeigt die berechnete zeitliche Entwicklung der Übersättigung und der mittleren anzahlgewichteten Partikelgröße  $x_{A,50}$  für zwei verschiedene Anfangsübersättigungen ( $S_a = 350$  und  $S_a = 500$ ) und für ein anfängliches freies Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ . Zusätzlich sind in Bild 5.34 die mittels der Kryo-TEM-Probenahmetechnik realisierten Zeitpunkte der Probenahme abgebildet. Die erzielten Kryo-TEM-Aufnahmen sind auf der übernächsten Seite abgebildet.

Obwohl der zeitliche Verlauf der Partikelbildung für die höhere Übersättigung von  $S_a = 500$  schneller abläuft, ist die resultierende mittlere Partikelgröße am Ende des Fällungsprozesses größer. Dies ist das Resultat des bereits in 5.1.2 diskutierten Zusammenhangs zwischen den Primärprozessen Keimbildung und Kristallwachstum und der zur Kristallisation im System verfügbaren Masse an Bariumsulfat. Die Keimbildungsrate im Falle der Anfangsübersättigung von  $S_a = 500$  ist höher als für die Übersättigung  $S_a = 350$ , d.h. es werden letztendlich mehr Partikeln gebildet. Allerdings reicht die höhere Anzahl an gebildeten Partikeln nicht aus, um die ebenfalls vermehrt im System befindliche Masse an Bariumsulfat aufzunehmen. Die Partikeln müssen daher größer werden. Trotzdem ist sowohl die Endpartikelgröße als auch das Löslichkeitsgleichgewicht für  $S_a = 500$  zeitlich früher erreicht, da auch das Wachstum der Kristalle durch die höhere Anfangsübersättigung schneller abläuft.

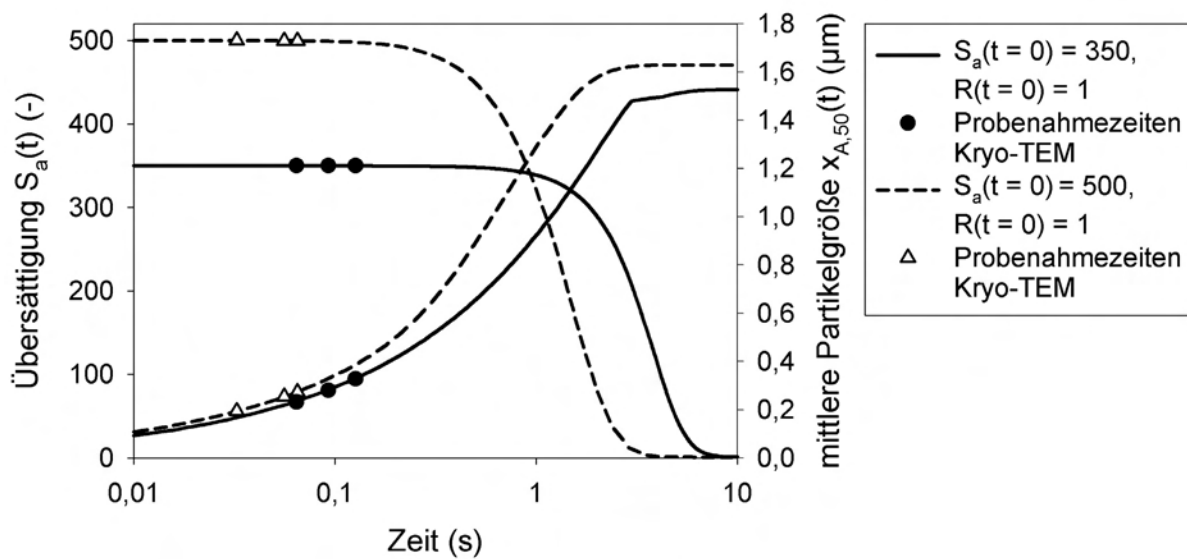


Bild 5.34: Berechneter zeitlicher Verlauf der Übersättigung und der mittleren anzahlgewichteten Partikelgröße zusammen mit den Probenahmezeitpunkten für die Kryo-TEM Analysen, ausgehend von den Anfangsübersättigungen  $S_a = 350$  und  $S_a = 500$  und einem Gitterionenverhältnis von  $R = 1$

Bild 5.35 zeigt die mittels Kryo-TEM visualisierten Partikelzustände zu jeweils drei verschiedenen Zeitpunkten nach der Vermischung der Eduktlösungen für die bereits in Bild 5.34 dargestellten Anfangsübersättigungen (links:  $S_a = 350$ , rechts:  $S_a = 500$ ). Zusätzlich ist in Bild 5.35 eine REM-Aufnahme der Partikeln am Ende des Fällungsprozesses abgebildet (Endzustand,  $t \rightarrow \infty$ ).

Für die Übersättigung  $S_a = 350$  wurden die Verweilzeiten 64 ms, 93 ms sowie 127 ms und für die Übersättigung  $S_a = 500$  die Zeiten 33 ms, 56 ms und 65 ms untersucht. Die Kryo-TEM-Aufnahmen ermöglichen es Partikelzustände zu visualisieren, die dem Betrachter sonst so nicht zugänglich sind. Für beide untersuchten Übersättigungen nimmt die Größe der abgebildeten Partikeln mit zunehmender Verweilzeit zu. Weiterhin erfolgt das Wachstum der Partikeln im Falle von  $S_a = 500$  wesentlich schneller als für  $S_a = 350$ . Nach 64 ms liegen für die Anfangsübersättigung von  $S_a = 350$  Partikeln in der Größe von 50 – 100 nm vor. Berücksichtigt man zusätzlich, dass erst eine gewisse Zeit vergehen muss bis es überhaupt zur Bildung von überkritischen, wachstumsfähigen Keimen kommt, folgt aus dieser Aufnahme, dass die Keimbildungszeit sehr kurz sein muss. Für diese Anfangsübersättigung lässt sich bereits nach 93 ms das Ausbilden einer elliptischen Partikelform erkennen, was belegt, dass die Kristalle schon zu diesem frühen Zeitpunkt der Partikelbildung eine Vorzugwachstumsrichtung aufweisen. Nach 127 ms sind die Kristalle deutlich größer, sie haben aber noch lange nicht ihre endgültige Größe und Gestalt im Mikrometerbereich erreicht, was ein Vergleich mit dem REM-Bild, welches die Partikelmorphologie nach dem Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts zeigt, verdeutlicht. Für die Übersättigung  $S_a = 500$  sind die Partikeln nach 33 ms zunächst noch kleiner als dies bei  $S_a = 350$  nach 64 ms der Fall ist. Dies wird auch von der Simulationsrechnung in Bild 5.34 so vorhergesagt. Dieser Zustand liegt also noch näher am Keimbildungsereignis.

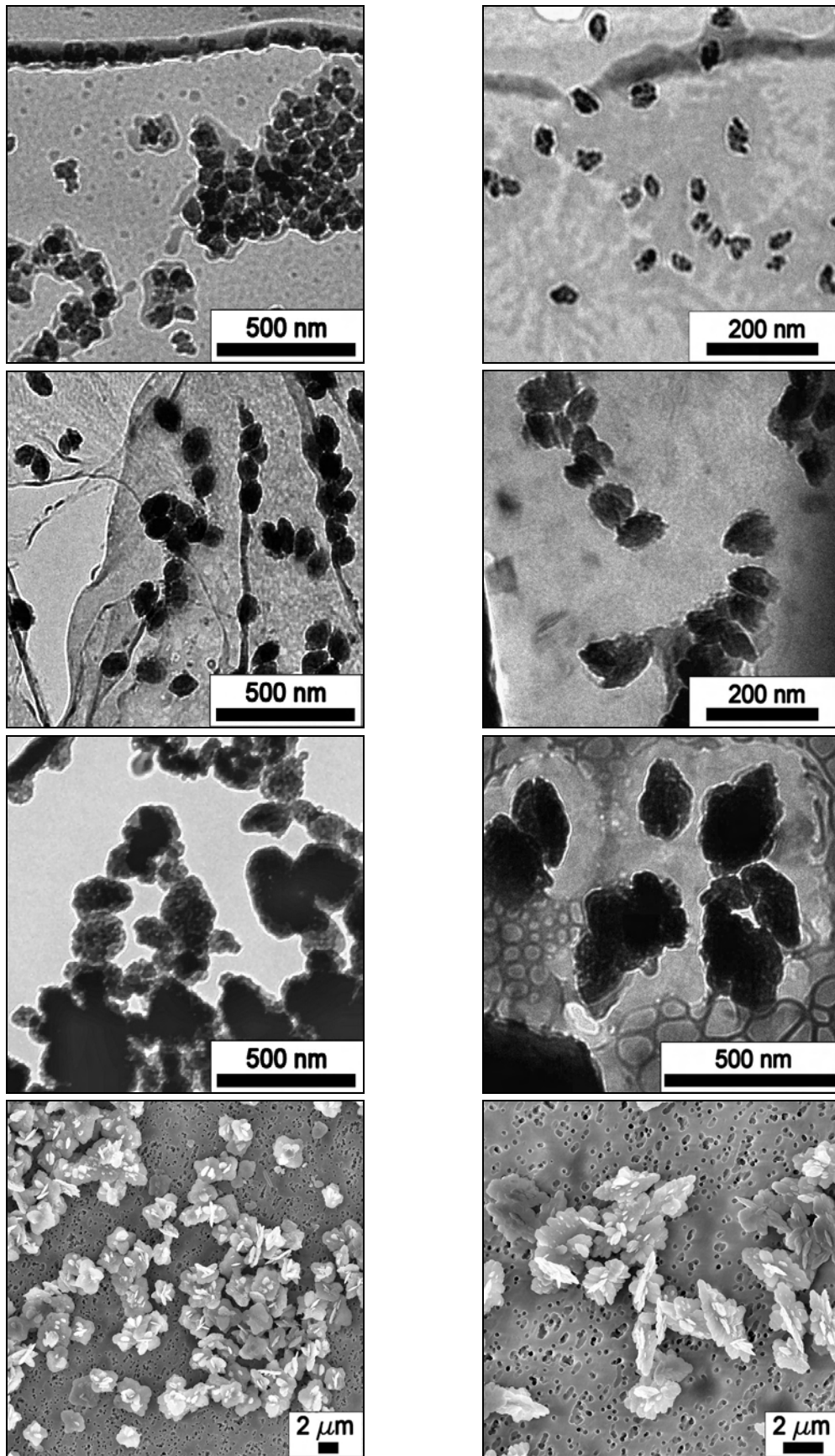


Bild 5.35: Kryo-TEM- und REM-Aufnahmen gefällter Bariumsulfatpartikeln; links:  $S_a = 350$ ,  $R = 1$ , Verweilzeiten von oben nach unten: 64 ms, 93 ms, 127 ms, Endzustand ( $t \rightarrow \infty$ ); rechts:  $S_a = 500$ ,  $R = 1$ , Verweilzeiten von oben nach unten: 33 ms, 56 ms, 65 ms, Endzustand ( $t \rightarrow \infty$ )

Nach 56 ms sind diese Primärpartikeln dann aber schon größer als die Partikeln ausgehend von  $S_a = 350$  nach 93 ms. Das Kristallwachstum erfolgt also für diese Übersättigung deutlich schneller. Weiterhin ist auch bei  $S_a = 500$  jetzt eine elliptische Form der Partikeln erkennbar. Die schuppige Oberflächenstruktur der Partikeln lässt auf einen erhöhten Einfluss des dendritischen Kristallwachstums schließen. Die Vorzugswachstumsrichtung und die bereits zu diesem Zeitpunkt ausgebildete schuppige Partikelgestalt bleiben im weiteren Verlauf des Partikelbildungsprozesses erhalten und sind auch noch nach Abschluss des Fällungsprozesses an der Partikelmorphologie erkennbar (vgl. Kryo-TEM-Bild für  $t = 65$  ms und REM-Bild).

Die von den Simulationsrechnungen zu bestimmten Zeitpunkten vorhergesagten Partikelgrößen sind für beide Anfangsübersättigungen etwas größer als die der Kristalle in den Kryo-TEM Bildern. Eine mögliche Erklärung für die rechnerische Überschätzung der zeitlichen Entwicklung der Partikelgröße ist die Tatsache, dass in der modellhaften Beschreibung des Partikelbildungsprozesses die Zeitspanne zur Bildung von überkritischen, wachstumsfähigen Keimen nicht berücksichtigt wird. Die in Bild 5.35 mittels Kryo-TEM-Probenahmetechnik realisierten Aufnahmen vermitteln dem Betrachter trotzdem einen guten Eindruck über die Geschwindigkeit und Größenordnung der Primärprozesse und über das Aussehen, die Größe und die Morphologie der intermediären Partikelzustände bei der Fällung von Bariumsulfat.

### 5.1.8 In-situ Synchrotron XRD-Untersuchungen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der in-situ Röntgenbeugungsexperimente bei der Fällung von Bariumsulfat aus der Standardkombination, Bariumchlorid-dihydrat und Natriumsulfat, vorgestellt. Die unterschiedlichen Verweilzeiten der im Entstehungsprozess befindlichen Suspensionen wurden analog zu den Kryo-TEM-Untersuchungsreihen über unterschiedlich lange Rohrreaktoren realisiert.

Alle Untersuchungen wurden bei gleicher Anfangsübersättigung von  $S_a = 600$ , aber bei variablem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis durchgeführt ( $R = 1, 2, 5$ ). Bild 5.36 zeigt die zeitaufgelöste Entwicklung des intensitätsstarken (211)-Peaks von Bariumsulfat im Zeitraum von 54,8 ms bis hin zu 751 ms für eine Fällung, ausgehend von  $S_a = 600$  und einem freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ . Für jeden untersuchten Zeitpunkt ist neben der eigentlichen Messung (Experiment) auch die korrespondierende Korrekturmessung (Korrektur) aus dem nachfolgenden Wasserdurchlauf dargestellt, wie dies bereits in Abschnitt 3.2.2 ausführlich diskutiert wurde. Alle dargestellten Peaks sind auf das Signal des Monitordetektors normiert und bezüglich der Basislinie korrigiert worden. Die zeitaufgelöste Entwicklung des (211)-Peaks von Bariumsulfat für die Fällung, ausgehend von den Anfangsbedingungen  $S_a = 600$ ,  $R = 5$ , ist in Anhang A.5.2 dargestellt.

Gerade die kurzen Verweilzeiten ( $t = 54,8$  ms bis  $104,7$  ms) zeigen hohe Intensitäten für die Korrekturmessungen. Das ist ein klarer Hinweis darauf, dass zu diesen Zeiten

noch ein hoher Grad an Übersättigung im Fällungssystem vorliegt. Später im Feststoffbildungsprozess verringert sich die Übersättigung, was auch am abnehmenden Beitrag der Korrekturmessung klar ersichtlich wird. Nach 751 ms zeigt die Korrekturmessung keine Intensität mehr, da nun das Löslichkeitsgleichgewicht ( $S_a = 1$ ) erreicht, die Übersättigung komplett abgebaut und es zu keinen Fensteraufwachungen mehr gekommen ist (vgl. hierzu auch die Kalibriermessungen in Abschnitt 3.2.2).

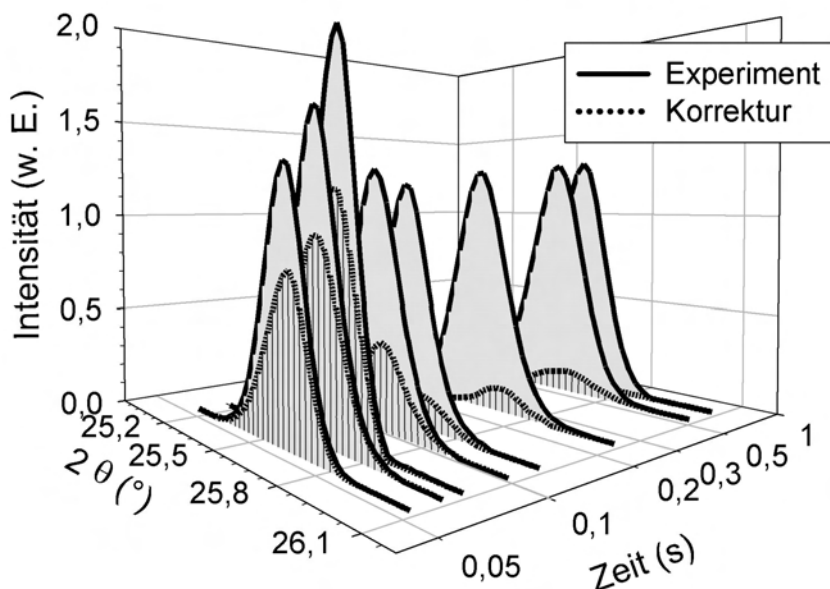


Bild 5.36: In-situ gemessene, zeitaufgelöste Entwicklung des normierten (211)-Peaks während der Partikelbildung von Bariumsulfat für die Anfangsbedingungen  $S_a = 600$ ,  $R = 1$ , zusammen mit korrespondierendem Korrekturpeak

Die Masse an ausgefallenem Bariumsulfat ist direkt proportional zur eingeschlossenen Fläche zwischen den erhaltenen Peaks aus dem Experiment und der anschließenden Korrekturmessung. In Bild 5.36 ist damit die in-situ beobachtete Entwicklung einer kristallinen Phase dargestellt. Mit Hilfe einer Massenbilanz kann mit der Ausgangskonzentration der vorgelegten Eduktlösungen die aktuell zu jedem Zeitpunkt vorliegende Konzentration an Gitterionen berechnet werden. Damit kann direkt auf den zeitlichen Verlauf der Übersättigung während des Fällprozesses geschlossen werden.

Bild 5.37 zeigt den gemessenen Abbau der Übersättigung als Funktion der Verweilzeit im Rohrreaktor für drei anfängliche freie Gitterionenverhältnisse  $R$ . Zusätzlich sind die simulierten Verläufe des Partikelbildungsprozesses unter Verwendung der Keimbildungskinetik nach Nielsen (1961) in Kombination mit diffusionslimitiertem Kristallwachstum mit im Diagramm dargestellt. Die experimentell ermittelten Punkte der in-situ Experimente streuen relativ stark im Vergleich zu den gemessenen Daten der Kalibrierungsmessungen. Dies liegt an der Messung im übersättigten Zustand (vgl. hierzu auch Reproduktionsmessungen in Anhang A.5.1). Die erste Messung wurde nach 54,8 ms durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt ist die Übersättigung bereits deutlich geringer als der Startwert. Nach ungefähr 586 ms, d.h. weit unterhalb einer Sekunde, ist bereits das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht. Diese äußerst kurzen Zeitskalen, auf



denen der komplette Partikelbildungsprozess stattfindet, sind der Grund dafür, dass es gerade im Bereich hoher Übersättigungen kaum verlässliche kinetische Daten für derartige Fällungsreaktionen in der Literatur gibt. Die gemessenen Werte des zeitlichen Verlaufs der Übersättigung zeigen weiterhin, dass der Abbau der Übersättigung nicht vom anfänglichen Gitterionenverhältnis abhängt. Alle Messwerte liegen sehr eng beieinander, egal ob das anfängliche freie Gitterionenverhältnis  $R = 1$  beträgt oder in Anwesenheit eines Bariumionen-Überschusses ( $R = 5$ ) gefällt wurde.

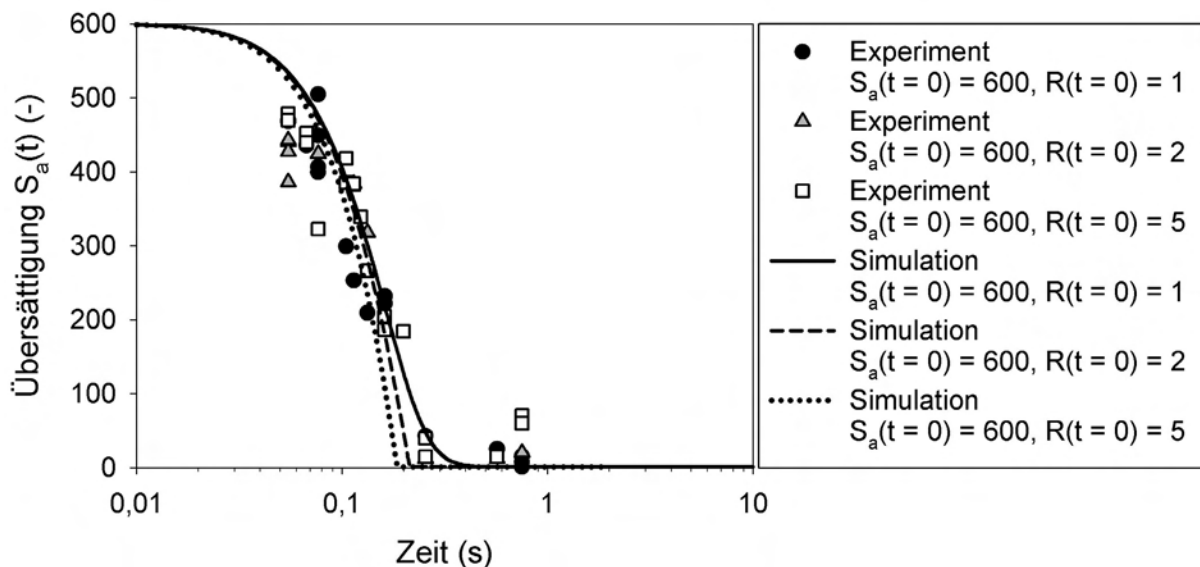


Bild 5.37: In-situ gemessener Abbau der Übersättigung als Funktion der Zeit im Vergleich mit Simulationsrechnungen

Die simulierten zeitlichen Verläufe der Partikelbildung sind in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Damit kann der Partikelbildungsprozess mit den verwendeten Kinetiken für die Primärprozesse Keimbildung und Kristallwachstum sehr gut beschrieben werden. Als eine entscheidende Schlussfolgerung ergibt sich, dass sowohl die Keimbildungs- als auch die Wachstumskinetik nur von der Übersättigung als thermodynamischer Triebkraft abhängen.

Dieser Befund zeigt sich noch deutlicher in der zeitaufgelösten Zunahme der ausgefallenen, kristallinen Masse an Bariumsulfat in Suspension  $c_{\text{BaSO}_4, \text{XRD}}$  für eine Fällung, ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 600$  und verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen (Bild 5.38). Wie bereits in Bild 5.37 dargestellt ist, ist das Löslichkeitsgleichgewicht nach ca. 568 ms für alle drei Gitterionenverhältnisse erreicht. Die ausgefallene Masse an Bariumsulfat ist dabei eine Funktion des anfänglichen Gitterionenverhältnisses, bedingt durch die Definition der aktivitätsbezogenen Übersättigung. Je weiter das Gitterionenverhältnis  $R$  von  $R = 1$  abweicht, umso weniger Masse an Feststoff kann letztendlich ausfallen.  $R$ -Werte größer eins bedeuten einen Überschuss an Bariumionen. Zur Bildung der Bariumsulfatkristalle sind aber neben den Bariumionen auch Sulfationen notwendig. Die im Unterschuss vorliegende Konzentration an Sulfationen bestimmt daher, wie viel Kristallmasse ausfallen kann.

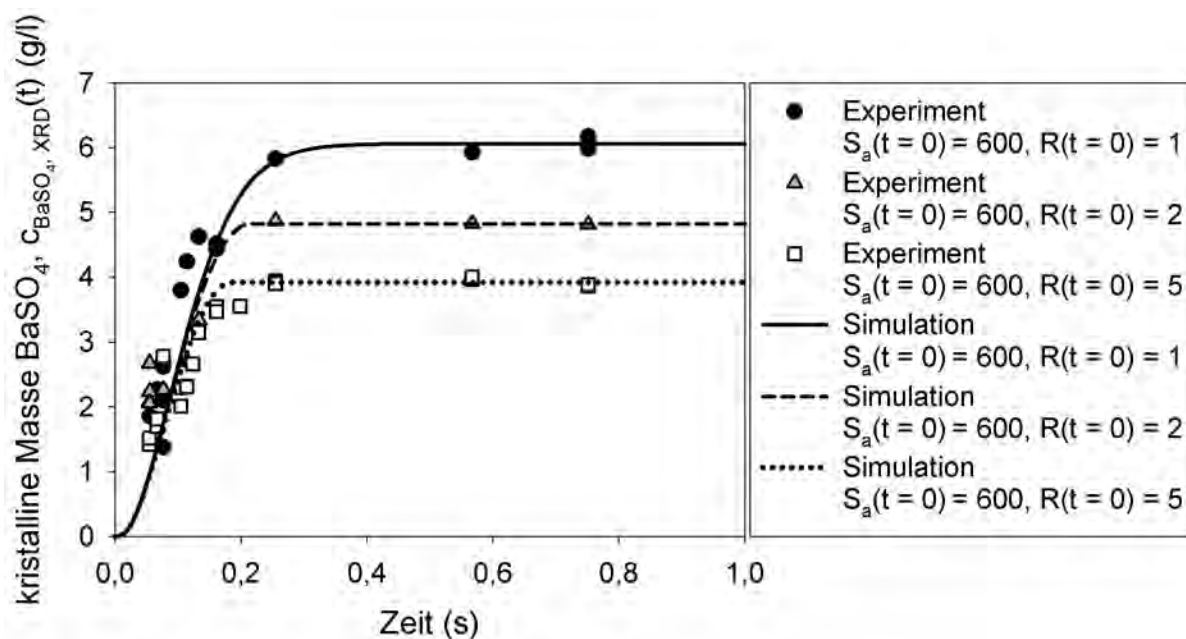


Bild 5.38: Vergleich der in-situ gemessenen, ausgefallenen kristallinen Masse an Bariumsulfat in Suspension mit Simulationsrechnungen für Fällungen, ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 600$  und verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen  $R$

Die Simulationsrechnungen geben den zeitlichen Verlauf der Partikelbildung sehr gut wieder. Der Partikelbildungsprozess kann also für die vorliegende Übersättigung, unabhängig vom Gitterionenverhältnis  $R$ , mit den Primärprozessen Keimbildung und Kristallwachstum eindeutig beschrieben werden. Der entscheidende Parameter ist allein die Übersättigung. Das bedeutet im Detail: Die Keimbildungskinetik, welche auf Basis von Experimenten unter stöchiometrischen Bedingungen erhalten wurde, ist auch in der Lage, die Keimbildungsrate unter nicht-stöchiometrischen Bedingungen ( $R \neq 1$ ) richtig wiederzugeben. Eine zwingende Voraussetzung hierfür ist, dass eine adäquate, aktivitätsbezogene Übersättigung für die Simulationsrechnungen benutzt wird. Judat und Kind (2004) führten zeitaufgelöste Kryo-TEM-Untersuchungen ausgehend von einer anfänglichen Übersättigung von  $S_a = 585$  durch und postulierten die bereits im Abschnitt 2.5.1 dargestellte Hypothese einer Nanoaggregation während des Fällprozesses. Diese Hypothese kann nun endgültig widerlegt werden. Der gemessene zeitliche Verlauf des Übersättigungsabbaus  $S_a(t)$  und die Übereinstimmung der Simulationsrechnungen mit den durchgeführten Experimenten belegen klar, dass die Feststoffbildung bei der Bariumsulfat-Fällung durch die Primärprozesse Keimbildung und Kristallwachstum beschreibbar ist und während der oben dargestellten Zeitskalen keine Nanoaggregation stattfindet.

Als Umkehrschluss ergibt sich aus den dargestellten Ergebnissen in Bild 5.37 und Bild 5.38, dass eine Adsorption potenzialbestimmender Gitterionen auf Pre-Nuclei, was sicherlich unter den untersuchten Bedingungen der Fall ist (siehe Abschnitt 5.1.3 und Abschnitt 5.1.4), keinen Einfluss auf den für den Keimbildungsprozess so wichtigen Parameter der Grenzflächenenergie  $\gamma_{KL}$  („interfacial energy“) und damit auf den Keimbildungsmechanismus haben kann. Modelle zur Vorausberechnung der Reduktion der

Grenzflächenenergie für den Keimbildungsprozess auf Basis von Adsorptionsisothermen würden damit ihre physikalische Bedeutung verlieren (Kucher et al. (2008)).

Die Schlussfolgerung, dass das Eduktverhältnis keinen Einfluss auf die Keimbildungsrate hat, wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Gunn und Murthy (1972), aber auch Symeopoulos und Koutsoukos (1992) berichten, dass gemessene Induktionszeiten bei der Fällung von Bariumsulfat nur eine Abhängigkeit von der Höhe der Eduktkonzentrationen zeigen, unabhängig vom molaren Barium-zu-Sulfat-Verhältnis. Im Gegensatz dazu stehen die Ergebnisse von Aoun et al. (1996). Die Autoren berichten, dass Keimbildung und Kristallwachstum bei der Fällung von Bariumsulfat am langsamsten unter stöchiometrischen Bedingungen ( $R = 1$ ) ablaufen. Die Ergebnisse von Aoun können aber dadurch erklärt werden, dass bei ihren Experimenten nur die Konzentration des Ions im Überschuss verändert wurde. Die Konzentration des im Überschuss vorliegenden Ions wurde konstant gehalten. Das bedeutet letztendlich nichts anderes als dass die Experimente bei unterschiedlichen Übersättigungen und damit thermodynamischen Triebkräften durchgeführt wurden. Eine Veränderung der anfänglichen Übersättigung hat unmittelbar zur Folge, dass die Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen aufgrund der höheren thermodynamischen Triebkraft schneller ablaufen. Die Beschleunigung der Primärprozesskinetiken aufgrund von unterschiedlichen Gitterionenverhältnissen ist für die von Aoun et al. (1996) durchgeführten Experimente damit auszuschließen.

### 5.1.9 Aggregation, Stabilität und Oberflächenladungsdichte

Das experimentelle und numerische Vorgehen zu diesem Abschnitt orientiert sich stark an der Arbeit von Schwarzer und Peukert (2005). Durch gezielte Aggregationsexperimente, wie sie in diesem Abschnitt am Beispiel von nanoskaligen Bariumsulfatsuspensionen vorgestellt werden, lassen sich Informationen über die Aggregationskinetik der suspendierten Partikeln, die Stabilität  $w$ , das auf die Primärpartikelgröße bezogene Stabilitätsverhältnis  $W$ , das Oberflächenpotenzial  $\psi_0$  und schließlich die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  der Partikeln, für die jeweils vorherrschenden Versuchsbedingungen, erhalten. Durch eine geeignete Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der maßgeblich für die Partikelladung verantwortlichen Bariumionen kann auf Basis der nachfolgend dargestellten Ergebnisse das Aggregationsverhalten von nanopartikulären Bariumsulfatsuspensionen modellhaft beschrieben werden.

#### Experimentelle und numerische Vorgehensweise

Die Fällung und die zeitaufgelöste Analyse der Produktsuspensionen wurden durchgeführt, wie es in Abschnitt 3.1.2 beschrieben wurde. Die numerischen Untersuchungen zum Aggregationsverhalten der gefällten Partikeln erfolgten auf Basis der bereits in Kapitel 4 vorgestellten Populationsbilanz (PBE), jedoch jetzt unter Vernachlässigung der Terme für Keimbildung und Kristallwachstum in Gleichung (4.1). Dies ist gerecht-

fertigt, da für die untersuchten hohen Übersättigungen die Primärprozesse im betrachteten Zeitraum (bis zu drei Stunden) nicht mehr relevant sind, da das Löslichkeitsgleichgewicht bereits nach weniger als einer Sekunde erreicht wird. Dies haben die im vorangegangenen Abschnitt 5.1.8 dargestellten experimentellen und numerischen Ergebnisse eindrucksvoll bestätigt.

Nach der Durchführung eines Fällungsversuchs, wird die zeitliche Entwicklung der Partikelgrößenverteilung (PGV) der jeweiligen Suspension mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung gemessen. Die Ergebnisse der jeweils ersten Partikelgrößenanalyse, welche 3 min nach Auffangen der Produktsuspension im Rührkessel erfolgte, wurden mit Hilfe einer logarithmischen Normalverteilung beschrieben und als Start-PGV in die Software PARSIVAL übertragen. Die direkte Verwendung der gemessenen PGV führte zu numerischen Instabilitäten während der Simulationsrechnungen und hat sich daher als nicht zweckmäßig erwiesen. Die zeitliche Entwicklung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  der Suspension wurde unter Anpassung der Stabilität  $w$  so lange berechnet, bis eine möglichst exakte Übereinstimmung zwischen den experimentellen Werten und den Simulationsrechnungen erreicht worden ist. Die Stabilität  $w$  wurde deshalb an den Verlauf der mittleren Partikelgröße angepasst, da ein Vergleich der vollständigen gemessenen bzw. berechneten PGVs zu Konvergenzproblemen während der numerischen Berechnungen führte.

Nach der Anpassung der Stabilität  $w$  kann auf Basis der bekannten Suspensions- bzw. Lösungsmittelzusammensetzung das Oberflächenpotenzial  $\psi_0$  berechnet werden. Mit Hilfe der Graham-Gleichung (Gleichung (2.64) aus Israelachvili (1991)) lässt sich dann mit dem zuvor bestimmten Oberflächenpotenzial, die Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  eines in einer Elektrolytlösung suspendierten Partikels berechnen. Aus jeder experimentell bestimmten, zeitaufgelösten Entwicklung der PGV wird also jeweils eine Stabilität  $w$  und daraus eine Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  als Funktion der Lösungsmittelzusammensetzung erhalten.

Bild 5.39 zeigt einen Vergleich der gemessenen und der berechneten zeitlichen Entwicklung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  einer nanopartikulären Suspension. Die Berechnung des Aggregationsverlaufs erfolgte dabei mit verschiedenen Werten für die Stabilität  $w$ . Aus Bild 5.39 ist klar ersichtlich, dass die beste Übereinstimmung der Simulationsrechnungen mit den experimentellen Werten dann erzielt wird, wenn für die Stabilität  $w$  ein Wert von  $w = 0,2$  m angenommen wird.

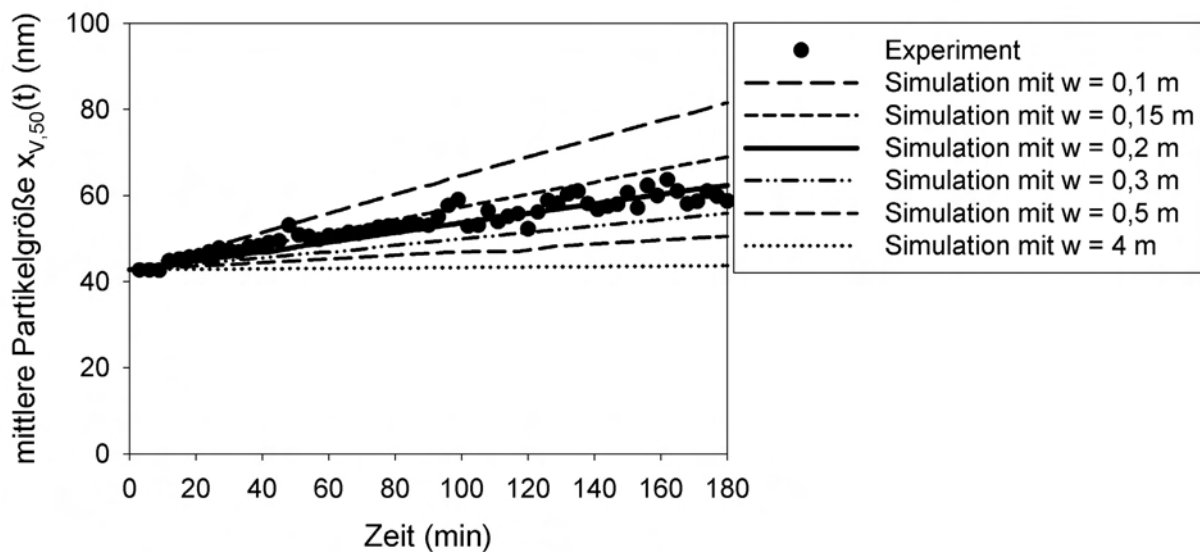


Bild 5.39: Vergleich von gemessenem (Symbole) und berechnetem (Linien) zeitlichen Aggregationsverlauf für gefällte Nanopartikeln; Simulationsrechnungen basieren auf verschiedenen Werten für die Stabilität  $w$

Die unterschiedlichen Werte für die Stabilität  $w$  führen aber nur zu betragsmäßig geringen Unterschieden im Oberflächenpotenzial  $\psi_0$  und der daraus berechneten Oberflächenladungsdichte  $\sigma$ , wie Tabelle 5.1 zeigt.

Tabelle 5.1: Einfluss der Stabilität  $w$  auf die daraus berechneten Oberflächenpotenziale und Oberflächenladungsdichten

| $w$ (m) | $\psi_0$ (mV) | $\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) |
|---------|---------------|------------------------------|
| 0,10    | 86,26         | 0,196                        |
| 0,15    | 87,02         | 0,199                        |
| 0,20    | 87,57         | 0,201                        |
| 0,30    | 88,34         | 0,204                        |
| 0,50    | 89,32         | 0,208                        |
| 4,00    | 93,41         | 0,226                        |

Die nächstgelegenen Werte zur Stabilität  $w = 0,2$  m sind 0,15 m und 0,30 m. Werden diese zwei Werte als Ober- bzw. Untergrenze eines Bereichs gewählt, dann liegt das dazugehörige Oberflächenpotenzial zwischen Werten von 87,02 mV und 88,34 mV und die Oberflächenladungsdichte ändert sich von 0,199 C/m<sup>2</sup> auf 0,204 C/m<sup>2</sup>. Aus Bild 5.39 ist klar ersichtlich, dass die Simulationskurven, welche mit den Stabilitäten 0,15 m und 0,30 m erhalten werden, das reale Suspensionsverhalten nur ungenügend wiedergeben können und damit nicht der realen Stabilität entsprechen. Die Unterschiede in den daraus erhaltenen Oberflächenladungsdichten bzw. -potenzialen sind aber nahezu vernachlässigbar. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass durch die an-

gewendete Herangehensweise das Oberflächenpotenzial und die Oberflächenladungsdichte mit sehr hoher Genauigkeit bestimmt werden können. Weiterhin zeigt Bild 5.39, dass die Steigung der berechneten Aggregationsverläufe direkt mit der Stabilität des partikulären Systems zusammenhängt.

Bild 5.40 zeigt nochmals einen Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Werten der mittleren volumen- und anzahlgewichteten Partikelgrößen unter der Verwendung der gleichen Stabilität  $w$ . Mit der Stabilität, die aus der Entwicklung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  bestimmt wurde, lässt sich auch der Verlauf der mittleren anzahlgewichteten Partikelgröße  $x_{A,50}$  quantitativ sehr gut wiedergeben. Dies ist eine eindeutige Bestätigung für die Anwendbarkeit des vorgestellten Aggregationsmodells.

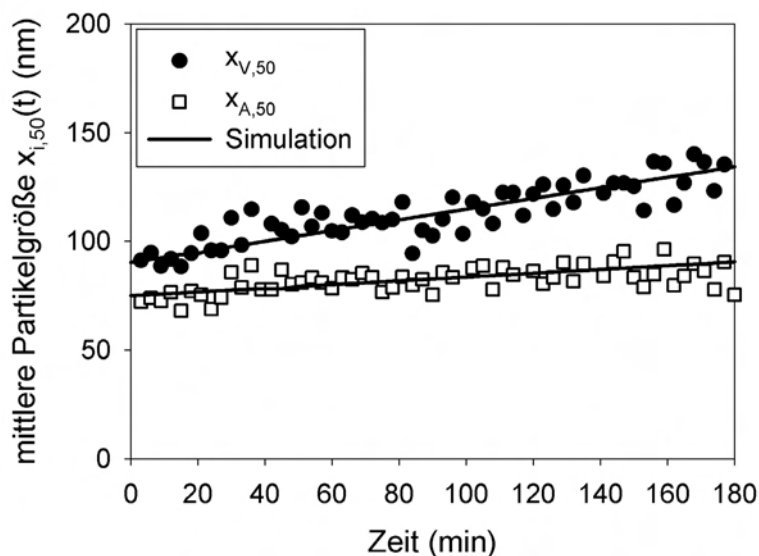


Bild 5.40: Gemessene zeitliche Entwicklung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  und der mittleren anzahlgewichteten Partikelgröße  $x_{A,50}$  im Vergleich mit Simulationsrechnungen

Obwohl die Start-PGVs mit Hilfe einer logarithmischen Normalverteilung angenähert werden und die Stabilitäten aus der zeitlichen Veränderung mittlerer Partikelgrößen bestimmt werden, kann die zeitliche Entwicklung der vollständigen Volumensummenverteilung  $Q_3$  im betrachteten Zeitbereich sehr gut berechnet werden. Bild 5.41 zeigt einen Vergleich der zeitlichen Entwicklung von experimentellen und berechneten PGVs für Suspensionen, die aus Fällungsexperimenten ausgehend von den Anfangsbedingungen  $S_a = 1000$ ,  $R = 10$  (links) und  $S_a = 900$ ,  $R = 4$  (rechts) erhalten werden. Für die Stabilität wird für die Fällungsbedingungen  $S_a = 1000$ ,  $R = 10$  ein Wert von  $w = 0,08$  m gefunden, was einem auf die Primärpartikelgröße bezogenem Stabilitätsverhältnis von  $W = 2,7 \cdot 10^6$  bzw. für die Übersättigung von  $S_a = 900$ ,  $R = 4$  von  $w = 0,09$  m und  $W = 1,9 \cdot 10^6$  entspricht. Die Übereinstimmung von experimentellen und berechneten PGVs im betrachteten Zeitraum ist dabei sehr gut.

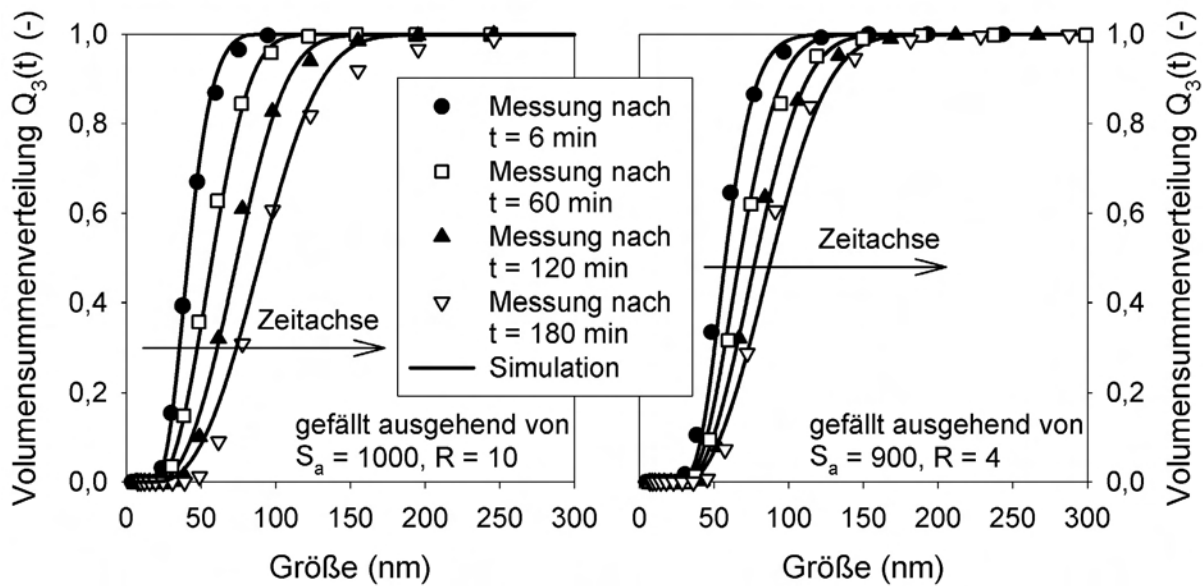


Bild 5.41: Zeitaufgelöste Entwicklung der gemessenen und berechneten Volumensummenverteilung  $Q_3$  für zwei verschiedene Suspensionen; Ausgangsbedingungen: links:  $S_a = 1000$ ,  $R = 10$ , rechts:  $S_a = 900$ ,  $R = 4$

### Einfluss der Anfangsübersättigung

Tabelle 5.2 fasst den Einfluss der Ausgangsbedingungen der Fällung auf das Aggregationsverhalten für Suspensionen zusammen, die ausgehend von unterschiedlichen Anfangsübersättigungen aber bei gleichem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 5$  hergestellt wurden. Die Stabilität  $w$  nimmt mit steigender Anfangsübersättigung ab, ebenfalls das auf die entsprechende Primärpartikelgröße bezogene Stabilitätsverhältnis  $W$ . Die Werte für  $W$ , die betragsmäßig alle zwischen  $10^6$  und  $10^8$  liegen, zeigen aber auch, dass es sich bei allen untersuchten Suspensionen um sehr stabile Suspensionen handelt (vgl. hierzu auch Abschnitt 2.3.3). Die Aggregation der Partikeln schreitet deshalb relativ langsam fort und ist gut zu beobachten.

Tabelle 5.2: Stabilität  $w$ , auf die Primärpartikelgröße bezogenes Stabilitätsverhältnis  $W$ , Oberflächenpotenzial  $\psi_0$  und Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  als Funktion der Anfangsübersättigung  $S_a$ , bei gleichem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 5$ ; zusätzlich sind die Ionenstärke des Lösungsmittels  $I$  am Ende des Fällungsprozesses und die Debye-Länge  $1/\kappa$  mit aufgeführt

|                              | $S_a = 1000$<br>$R = 5$ | $S_a = 800$<br>$R = 5$ | $S_a = 750$<br>$R = 5$ | $S_a = 700$<br>$R = 5$ |
|------------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $w$ (m)                      | 0,13                    | 0,25                   | 2,00                   | 4,00                   |
| $W$ (-)                      | $3,1 \cdot 10^6$        | $4,5 \cdot 10^6$       | $2,9 \cdot 10^7$       | $5,4 \cdot 10^7$       |
| $\psi_0$ (mV)                | 73,8                    | 62,4                   | 58,7                   | 56,9                   |
| $\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) | 0,128                   | 0,081                  | 0,070                  | 0,063                  |
| $I$ (mol/l)                  | 0,40                    | 0,27                   | 0,24                   | 0,21                   |
| $1/\kappa$ (nm)              | 0,48                    | 0,59                   | 0,63                   | 0,67                   |

Die geringere Stabilität der Suspensionen, die ausgehend von höheren Anfangsübersättigungen erzeugt wurden, ist auf die kleineren Primärpartikelgrößen der entstandenen Partikeln und der damit verbundenen höheren Beweglichkeit dieser Teilchen zurückzuführen. Dadurch kommt es vermehrt zu Kollisionen der Partikeln untereinander, was zu einer höheren Aggregationsrate führt. Hinzu kommt, dass bei Fällungen aus höheren Anfangsübersättigungen auch die Ionenstärke des die Partikeln umgebenden Lösungsmittels am Ende des Fällungsprozesses höher ist. Dadurch reduziert sich die Debye-Länge  $1/\kappa$ , die als Maß für die Reichweite der repulsiven Partikel-Partikel-Wechselwirkungen herangezogen werden kann, von 0,67 nm bei den Ausgangsbedingungen  $S_a = 700$ ,  $R = 5$  auf 0,48 nm bei  $S_a = 1000$ ,  $R = 5$ . Auf der anderen Seite nehmen Oberflächenpotenzial und -ladungsdichte mit steigender Anfangsübersättigung zu. Dies hängt damit zusammen, dass bei Fällungen aus höheren Anfangsübersättigungen während des gesamten Fällungsverlaufs im Lösungsmittel mehr potenzialbestimmende Gitterionen zur Adsorption auf der Kristalloberfläche zur Verfügung stehen. Bei gleichem anfänglichen Gitterionenverhältnis besitzen also Suspensionen, die aus hohen Anfangsübersättigungen entstanden sind, immer eine höhere Oberflächenladungsdichte als diejenigen Suspensionen, die aus niedrigeren Übersättigungen gefällt wurden. Da gleichzeitig aber auch die resultierende Primärpartikelgröße mit steigender Anfangsübersättigung abnimmt, ist die Tendenz der Stabilität genau gegenläufig. Alle in Tabelle 5.2 aufgeführten Suspensionen sind aber immer noch sehr stabil, was ein Vergleich des auf die jeweilige Primärpartikelgröße bezogenen Stabilitätsverhältnisses zeigt, welches für alle Anfangsübersättigungen größer als  $10^6$  ist.

#### Einfluss des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses

Wie bereits in vorangegangenen Abschnitten diskutiert wurde, ist das anfängliche freie Gitterionenverhältnis maßgeblich für die Stabilität der resultierenden Primärpartikeln gegenüber einer Aggregation verantwortlich. Zur Quantifizierung des Stabilisierungseffektes wurde das Aggregationsverhalten von Suspensionen untersucht, die ausgehend von der gleichen Anfangsübersättigung  $S_a = 800$ , aber bei verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen hergestellt wurden. Die zeitliche Entwicklung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße bei Variation des Gitterionenverhältnisses zeigt Bild 5.42. Die unterschiedlichen mittleren Partikelgrößen zu Beginn der jeweiligen Versuchsreihen (bei  $t = 3$  min) sind wiederum darauf zurückzuführen, dass immer weniger Feststoff ausfällt je weiter von  $R = 1$  abgewichen wird.



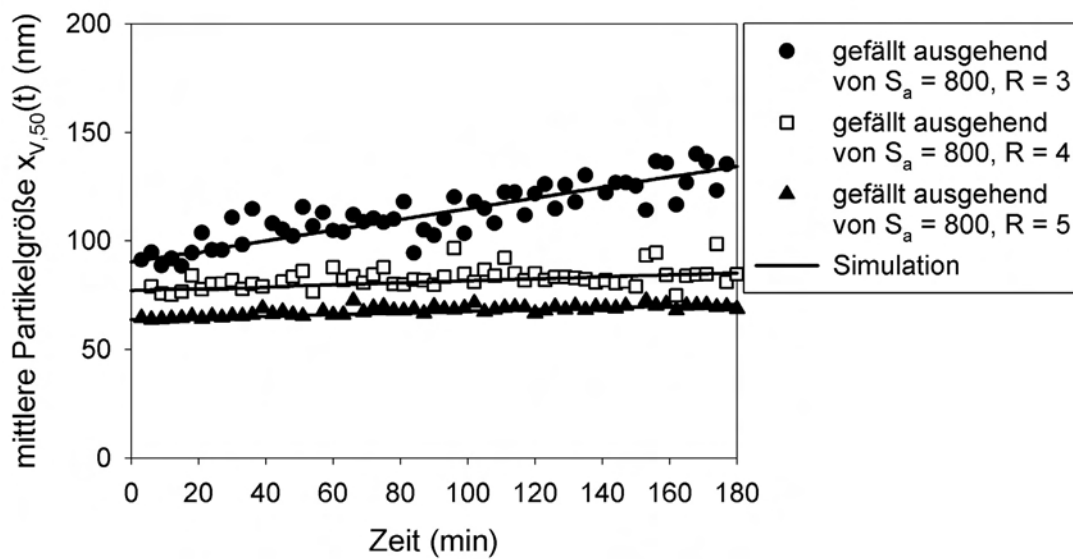


Bild 5.42: Gemessene zeitliche Entwicklung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße von Suspensionen, die gefällt wurden, ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 800$  aber bei variablen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen  $R$  ( $R = 3, 4, 5$ )

Je kleiner der Wert für  $R$  gewählt wird, umso schneller wächst die mittlere Partikelgröße der hergestellten Suspension an, d.h. umso höher ist die Aggregationsrate der Partikeln. Tabelle 5.3 gibt quantitativ die Stabilitäts- und Oberflächeneigenschaften der in Bild 5.42 dargestellten Suspensionen wieder.

Tabelle 5.3: Stabilität  $w$ , auf die Primärpartikelgröße bezogenes Stabilitätsverhältnis  $W$ , Oberflächenpotenzial  $\psi_0$  und Oberflächenladungsdichte  $\sigma$  als Funktion des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses  $R$  für Fällungen ausgehend von der gleichen Anfangsübersättigung von  $S_a = 800$ ; zusätzlich sind die Ionenstärken des Lösungsmittels  $I$  am Ende des Fällungsprozesses und die Debye-Länge  $1/\kappa$  mit aufgeführt

|                              | $S_a = 800$<br>$R = 5$ | $S_a = 800$<br>$R = 4$ | $S_a = 800$<br>$R = 3$ |
|------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| $w$ (m)                      | 0,25                   | 0,20                   | 0,035                  |
| $W_0$ (-)                    | $4,5 \cdot 10^6$       | $3,1 \cdot 10^6$       | $4,7 \cdot 10^5$       |
| $\psi_0$ (mV)                | 62,4                   | 57,4                   | 51,3                   |
| $\sigma$ (C/m <sup>2</sup> ) | 0,081                  | 0,067                  | 0,053                  |
| $I$ (mol/l)                  | 0,27                   | 0,23                   | 0,18                   |
| $1/\kappa$ (nm)              | 0,59                   | 0,64                   | 0,71                   |

Durch die Erniedrigung des Gitterionenverhältnisses von  $R = 5$  auf  $R = 3$  ändern sich die Stabilität  $w$  und das Stabilitätsverhältnis  $W$  um fast eine Größenordnung. Der Grund hierfür ist, dass im Falle von  $R = 3$  deutlich weniger Bariumionen in der Lösung zur Adsorption auf den Kristalloberflächen zur Verfügung stehen als für  $R = 5$ . Dadurch nimmt die Ladung auf den Partikeln ab. Noch deutlicher zeigt sich die Ab-

hängigkeit der Suspensionsstabilität und damit der Partikelladung vom Gitterionenverhältnis bei der höchsten untersuchten Übersättigung von  $S_a = 1000$ . Die in Bild 5.43 abgebildeten Stabilitäten  $w$  (ausgefüllte Symbole) entsprechen dabei Werten an Stabilitätsverhältnissen  $W$  zwischen  $1,7 \cdot 10^6$  für  $R = 4$  und  $6,9 \cdot 10^6$  für  $R = 7$ . Wiederum sind alle Suspensionen prinzipiell sehr stabil. Trotz der hohen Stabilität aller untersuchten Suspensionen zeigt sich aber, dass es eine maximale Stabilität im Bereich von  $R = 7$  gibt. Da mit steigendem freiem Gitterionenverhältnis  $R$  auch die Ionenstärke im umgebenden Lösungsmittel steigt, nehmen mit zunehmendem  $R$  die Debye-Länge und damit die Reichweite der repulsiven Kräfte ab (offene Symbole). Dies hat zur Folge, dass es trotz einer erhöhten Adsorption von Gitterionen auf der Kristalloberfläche, und damit der Ausbildung einer höheren Oberflächenladungsdichte, ab einem bestimmten Wert für  $R$  wieder zur Abnahme der Stabilität kommt. Es wird also ein Maximum durchlaufen. Der Unterschied in den dargestellten Stabilitäten ist allerdings so gering, dass er beispielsweise mit Hilfe von Strömungspotenzialmessungen messtechnisch nicht zugänglich ist (vgl. Bild 5.13).

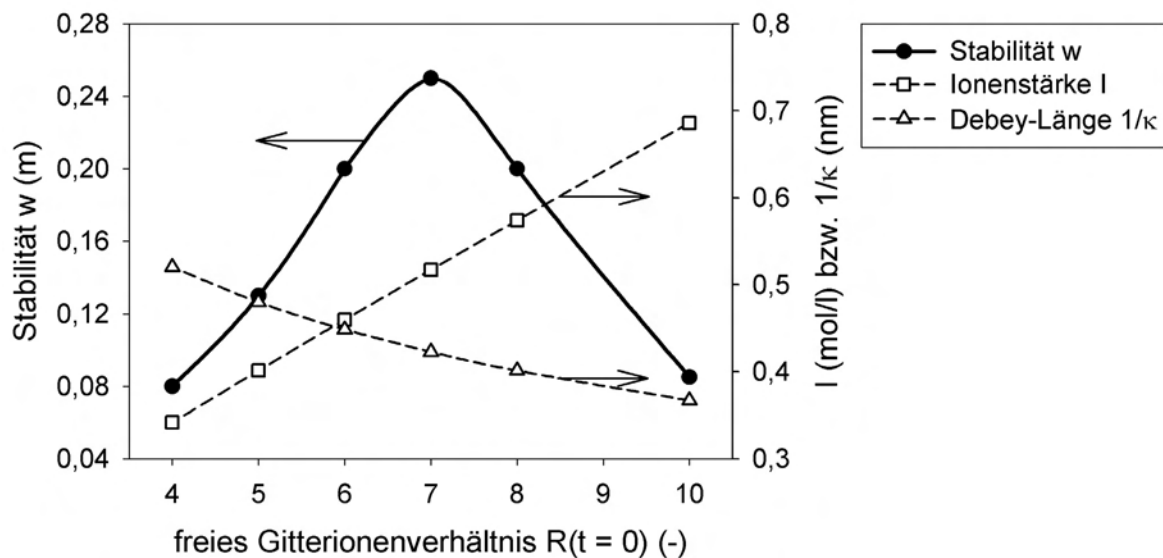


Bild 5.43: Stabilität  $w$  (linke Achse), Ionenstärke  $I$  und Debye-Länge  $1/\kappa$  (rechte Achse) als Funktion des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses  $R$ ; alle Suspensionen wurden ausgehend von der gleichen Anfangsübersättigung  $S_a = 1000$  gefällt

Die bereits in Abschnitt 5.1.3 diskutierte Stabilisierungsmaßnahme, die Fällungsexperimente in einem Bariumionen-Überschuss durchzuführen, konnte mit Hilfe der durchgeführten Experimente nun quantifiziert werden.

#### Aggregationsverhalten bei Salzzugabe

Die Ionenstärke des Lösungsmittels hat einen sehr starken Einfluss auf die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Primärpartikeln. Je höher die Ionenstärke des Lösungsmittels gewählt wird, umso höher ist die Aggregationstendenz

der suspendierten Partikeln. Zur Quantifizierung der Auswirkung einer erhöhten Ionenstärke auf die Aggregationskinetik gefällter Partikeln wurden Aggregationsexperimente an Suspensionen durchgeführt, die alle ausgehend von gleichen Anfangsbedingungen hergestellt wurden ( $S_a = 1000$ ,  $R = 5$ ). Die Erhöhung der Ionenstärke erfolgte durch Zugabe von definierten Mengen des indifferenten Elektrolyten Natriumchlorid zu den Suspensionen, direkt im Anschluss an den Herstellungsprozess. Die in Bild 5.44 dargestellten Aggregationsverläufe vermitteln dem Betrachter einen guten Eindruck wie drastisch das Aggregationsverhalten von suspendierten Nanopartikeln durch Salzzugabe beschleunigt werden kann. Ohne Salzzugabe beträgt die Ionenstärke des Lösungsmittels nach Erreichen des Lösungsgleichgewichts  $I = 0,401$  mol/l. Die Ionenstärke wurde durch Salzzugabe bis auf einen Wert von  $I = 0,602$  mol/l =  $1,5 \cdot I$  erhöht.

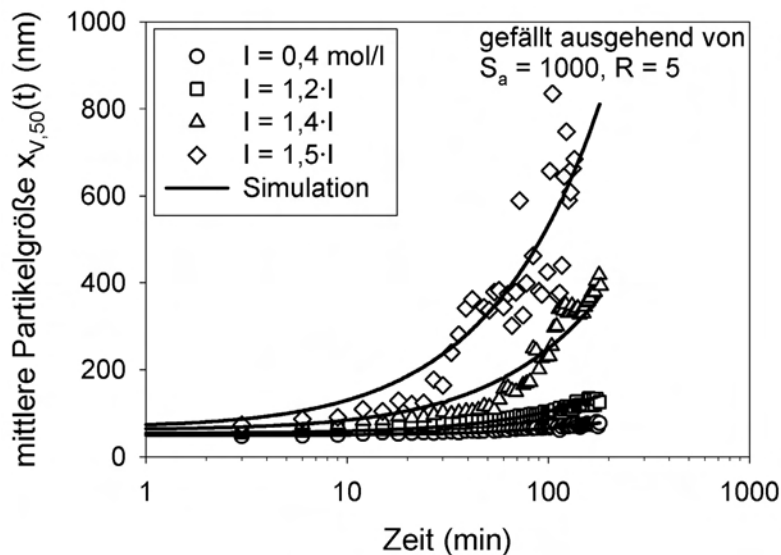


Bild 5.44: Gemessene zeitliche Entwicklung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  von Suspensionen, gefällt ausgehend von den anfänglichen Fällungsbedingungen  $S_a = 1000$  und  $R = 5$ ; die Variation der Ionenstärke des Lösungsmittels erfolgte durch Zugabe unterschiedlicher Mengen des indifferenten Elektrolyten Natriumchlorid

Eine erhöhte Ionenstärke des Lösungsmittels führt zu einer drastischen Abnahme der Stabilität der Primärpartikeln. Die Stabilität fällt dabei um fast zwei Größenordnungen, von  $w = 0,1300$  m bei der unveränderten Suspension ( $I = 0,4$  mol/l) bis hin zu  $w = 0,0025$  m bei der Suspension mit einer um 50 % erhöhten Ionenstärke. Ohne Erhöhung der Ionenstärke wächst der mittlere Partikeldurchmesser der Suspension im betrachteten Zeitraum nur geringfügig an (Kreise). Im Falle der höchsten Ionenstärke hat sich der Partikeldurchmesser bereits nach den ersten 30 min auf das Fünffache erhöht. Im weiteren Verlauf des Aggregationsprozesses wächst dieser dann bis auf mehr als das 20fache der Primärpartikelgröße an (Rauten).

### Adsorptionskoeffizient der Bariumionen und strukturelle Oberflächenladungsdichte

Die Ausbildung der Oberflächenladungsdichte auf gefällten Bariumsulfatpartikeln, welche hauptsächlich durch die Adsorption von potenzialbestimmenden Bariumionen auf der Partikeloberfläche verursacht wird, kann unter Kenntnis der Lösungsmittelzusammensetzung mit Hilfe einer Henryschen-Adsorptionsisothermen beschrieben werden (Schwarzer und Peukert (2005)).

$$\sigma = \sigma_0 + z_{\text{Ba}^{2+}} \cdot F \cdot H_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot c_{\text{Ba}^{2+}} \quad (5.3)$$

In Gleichung (5.3) ist  $\sigma_0$  die strukturelle Oberflächenladungsdichte von Bariumsulfatpartikeln,  $z_{\text{Ba}^{2+}}$  die Valenz der Bariumionen und  $F$  die Faradaykonstante. Weiterhin sind  $H_{\text{Ba}^{2+}}$  der Henrysche-Adsorptionskoeffizient der Bariumionen,  $\gamma_{\text{Ba}^{2+}}$  der Aktivitätskoeffizient und  $c_{\text{Ba}^{2+}}$  die Konzentration an freien Bariumionen. Sulfationen liefern im untersuchten Parameterbereich keinen Beitrag zur Oberflächenladungsdichte, da alle Fällungen in einem Bariumionen-Überschuss erfolgten und aufgrund der Schwerlöslichkeit von Bariumsulfat die Konzentration an Sulfationen damit vernachlässigbar wird. Der Beitrag der ebenfalls potenzialbestimmenden Oxonium- und Hydroxidionen zur Oberflächenladungsdichte kann für die vorgestellten hohen Gitterionenverhältnisse vernachlässigt werden, da der pH-Wert aller untersuchten Suspensionen in einem Bereich von  $\text{pH} = 3,8 - 7,2$  liegt. In diesem pH-Bereich ist der Beitrag dieser Ionen um mehrere Größenordnungen geringer als der der Bariumionen, was auch die experimentellen Ergebnisse der Strömungspotenzialmessungen in Abschnitt 5.1.4 bereits zeigten (Bild 5.18). Sobald eine gewisse Menge an freien Bariumionen in Lösung zur Verfügung steht, bestimmt deren Adsorption die Partikelladung. Die Oberflächenladung der Partikeln wird für diesen Fall unabhängig vom pH-Wert.

Durch einen Vergleich der unter den jeweils vorherrschenden Versuchsbedingungen gemessenen Werte für die Oberflächenladungsdichte  $\sigma_{\text{experimentell}}$  mit der mit Hilfe von Gleichung (5.3) berechneten Oberflächenladungsdichte  $\sigma_{\text{berechnet}}$ , können der Adsorptionskoeffizient der Bariumionen  $H_{\text{Ba}^{2+}}$  und die strukturelle Oberflächenladungsdichte  $\sigma_0$  durch Fehlerminimierung bestimmt werden (Bild 5.45). Der Henrysche Adsorptionskoeffizient wurde zu  $H_{\text{Ba}^{2+}} = 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2$  bestimmt und für die strukturelle Oberflächenladungsdichte wurde ein Wert von  $\sigma_0 = -0,079 \text{ C}/\text{m}^2$  ermittelt. Damit ist der im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Adsorptionskoeffizient der Bariumionen etwas höher als der Wert von Schwarzer und Peukert (2005), die den Adsorptionskoeffizienten zu  $1,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^2$  angeben. Der gefundene Wert für die strukturelle Oberflächenladungsdichte hingegen unterscheidet sich sowohl im Vorzeichen als auch im Betrag deutlich von dem positiven Wert von  $\sigma_0 = 0,0037 \text{ C}/\text{m}^2$  der genannten Autoren. Es erscheint allerdings durchaus realistisch, dass Bariumsulfatkristalle eine negative strukturelle Oberflächenladungsdichte tragen. Die bereits in Abschnitt 5.1.4 vorgestellten Messungen des Strömungspotenzials als Funktion des pH-Wertes (Bild 5.17) zeigten deutlich, dass im neutralen pH-Bereich von  $\text{pH} = 6 - 7$  und in Abwesenheit jeglicher Gitterionen in der Lösung negative Strömungspotenziale bei suspendierten Bariumsulfatpartikeln gemessen werden. Diese negativen Strömungspotenziale lassen sich

nur durch das Vorhandensein einer negativen strukturellen Oberflächenladungsdichte erklären. Betragsmäßig erscheint der ermittelte Wert für  $\sigma_0$  allerdings etwas hoch.

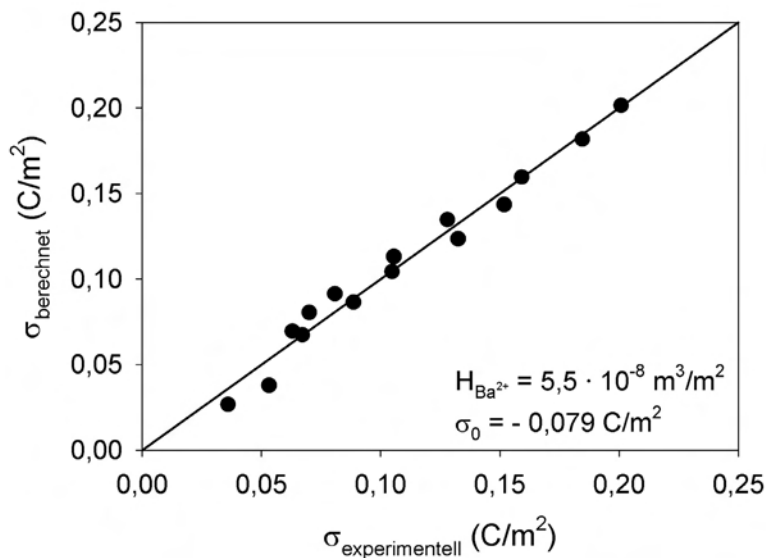


Bild 5.45: Vergleich von berechneten mit experimentell bestimmten Oberflächenladungsdichten zur Bestimmung des Henryschen-Adsorptionskoeffizienten der Bariumionen und der strukturellen Oberflächenladungsdichte von Bariumsulfatpartikeln

Im Vergleich zur maximalen Oberflächenladungsdichte, die von Eble (2000) zu  $1,28 \text{ C/m}^2$  abgeschätzt wurde, liegen alle in den Versuchsreihen ermittelten Oberflächenladungsdichten bei deutlich geringeren Werten. Damit ist die Beschreibung des Adsorptionsverhaltens der Bariumionen auf Bariumsulfatpartikeln mit Hilfe einer Henryschen-Adsorptionsisotherme gerechtfertigt.

Die Höhe der strukturellen Oberflächenladungsdichte hat nur für solche Suspensionen einen bedeutsamen Einfluss, die ausgehend von geringen Anfangsübersättigungen oder kleinen Werten für das anfängliche freie Gitterionenverhältnis hergestellt werden. Für alle anderen Ausgangsbedingungen lassen sich durch die quantitative Bestimmung der Stoffparameter  $\sigma_0$  und  $H_{\text{Ba}^{2+}}$  die Oberflächeneigenschaften und das Aggregationsverhalten von gefällten, nanoskaligen Bariumsulfatpartikeln nun a priori abschätzen.

## 5.2 Fällung von Bariumcarbonat und Strontiumsulfat

Zur Prüfung der Übertragbarkeit der in Abschnitt 5.1 dargestellten Ergebnisse zur Fällung von Bariumsulfat wurde weiterhin die Fällung der ebenfalls schwerlöslichen Feststoffe Bariumcarbonat und Strontiumsulfat untersucht. Das Löslichkeitsprodukt von Bariumcarbonat ( $K_{LP} = 2,58 \cdot 10^{-9} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) liegt ungefähr eine, das von Strontiumsulfat ( $K_{LP} = 2,40 \cdot 10^{-7} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ) drei Größenordnungen über dem von Bariumsulfat ( $K_{LP} = 9,82 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ ). Dadurch fallen die bei gleicher Eduktkonzentration erreichbaren Anfangsübersättigungen deutlich geringer aus als im Falle von Bariumsulfat (siehe Abschnitt 4.2.2). Kernpunkt der im Folgenden dargestellten Untersuchungen ist auch für diese Stoffsysteme der Einfluss der Ausgangsbedingungen, d.h. der Anfangsübersättigung und des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses, auf den Partikelbildungsprozess und das resultierende Fällungsprodukt.

### 5.2.1 Ergebnisse bei der Fällung von Bariumcarbonat

#### Einfluss der Übersättigung

Bild 5.46 zeigt für die Fällung von Bariumcarbonat den Verlauf der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  als Funktion der Zeit. Die Fällung erfolgte dabei ausgehend von variablen Anfangsübersättigungen  $S_a$  und einem freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ .

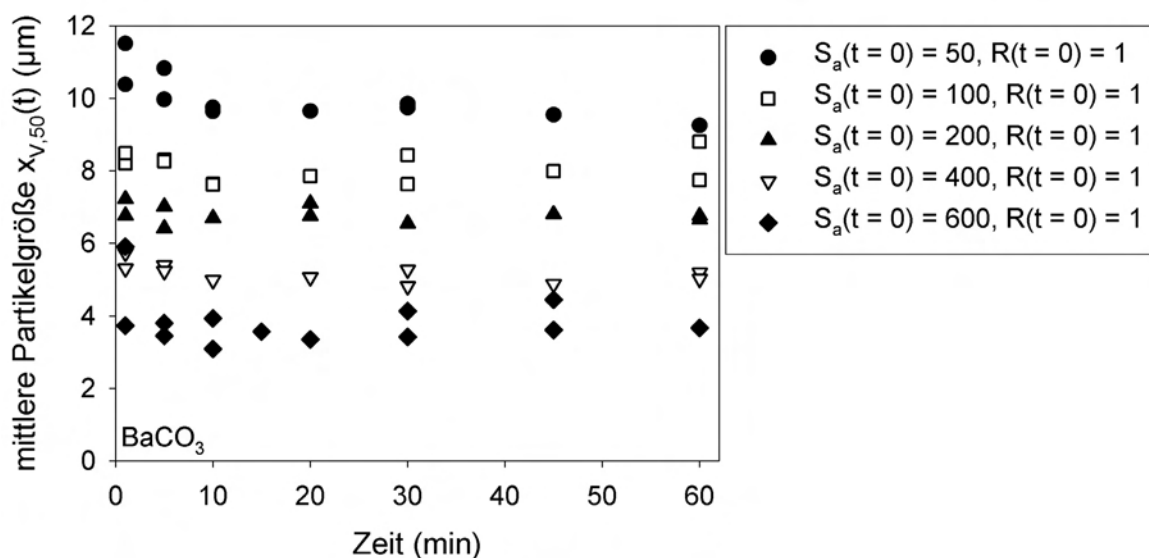


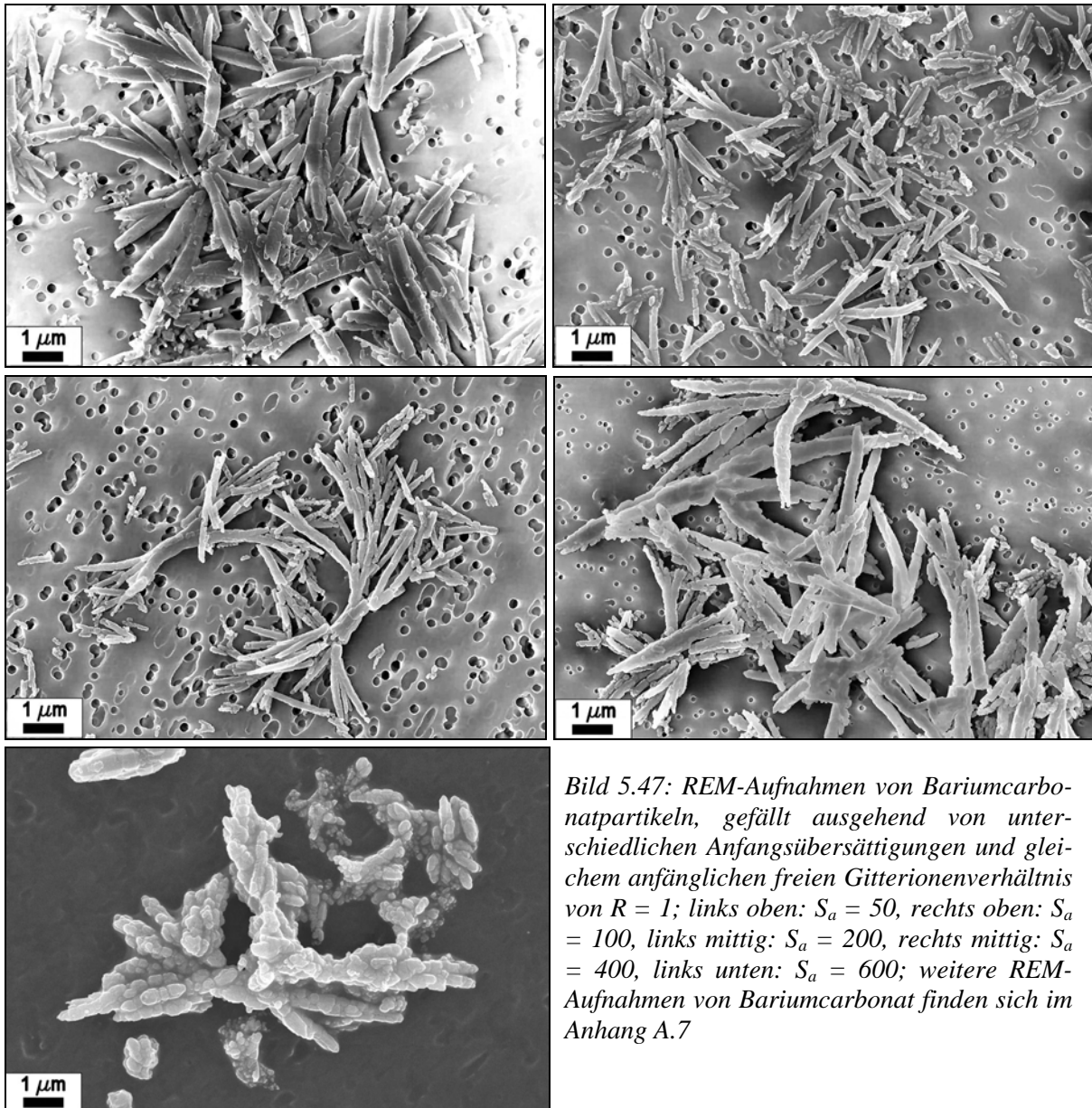
Bild 5.46: mittlere volumengewichtete Partikelgröße  $x_{V,50}$  von Bariumcarbonatpartikeln als Funktion der Zeit, gefällig ausgehend von unterschiedlichen Anfangsübersättigungen  $S_a$  bei  $R = 1$

Die mit Hilfe der statischen Lichtstreuung messtechnisch zugängliche mittlere Partikelgröße nimmt für das Stoffsystem Bariumcarbonat mit steigender Anfangsübersättigung ab. Im Unterschied zu den schwerlöslichen Sulfaten ist die laseroptische Messung der Partikelgröße im Falle von Bariumcarbonat allerdings mit einigen Problemen

behaftet, da die Morphologie der Kristalle bei allen in diesem Abschnitt vorgestellten Übersättigungen eine sehr dendritische Partikelmorphologie aufweist (siehe REM-Aufnahmen). Die Analyse der gefällten Suspensionen mittels Laserbeugung ergibt daher immer bimodale Partikelgrößenverteilungen (PGV). Der Peak der PGV bei größeren Partikeldurchmessern wird durch die Längsausdehnung der Dendriten hervorgerufen, derjenige bei kleinen Durchmessern durch deren Dicke. Die in Bild 5.46 dargestellten Partikelgrößen geben den Durchmesser einer volumengleichen Kugel und damit keine realen Kristallabmessungen wieder. Ab  $S_a = 500$  konnte weiterhin eine deutliche Gelbildung im Freistrahle beobachtet werden, d.h. die Viskosität der aufgefängenen Suspension war stark erhöht. Allerdings ist die Existenzzeit des Gels nur sehr kurz, im Bereich weniger Sekunden, da ein Kontakt mit dem Rührorgan im Rührkessel zu dessen schneller Zerstörung führt. Über diesen kurzlebigen, gelartigen Zwischenzustand bei höheren Übersättigungen wird auch von verschiedenen anderen Autoren berichtet (Söhnel und Matejckova (1981), Kabasci (1996)). Cohen und van Hengel (1932) gehen sogar so weit, dass sie die Existenz einer metastabilen, kristallinen Modifikation postulieren, die allerdings von keinen weiteren Autoren beobachtet wurde.

Zur Überprüfung der mittels Laserbeugung bestimmten Partikelgrößen und zur Untersuchung der Partikelmorphologie und des Aggregationsgrades der gefällten Bariumcarbonatpartikeln wurden REM-Aufnahmen angefertigt (Bild 5.47). Im Gegensatz zu Bariumsulfat, mit seiner kompakten Kristallmorphologie über den gesamten Übersättigungsbereich, lässt sich für Bariumcarbonat eine dendritische, nadel- bzw. stängelförmige Kristallmorphologie bei allen untersuchten Übersättigungen nachweisen. Dieses Stoffsystem besitzt demnach eine äußerst stark ausgeprägte Vorzugswachstumsrichtung. Für Bariumcarbonat fällt dadurch die Unterscheidung zwischen Primärpartikeln und Aggregaten sehr schwer. Für die Anfangsübersättigung von  $S_a = 50$  sind die Primärpartikeln Nadeln mit einer Längsausdehnung von bis zu  $4 \mu\text{m}$ . Für  $S_a = 100$  liegen diese Nadeln nun nicht mehr als einzelne Primärkristalle vor, sondern sie sind zu kompakteren, astförmigen Strukturen mit einer Längsausdehnung zwischen  $1$  und  $4 \mu\text{m}$  verwachsen. Weiterhin fällt auf, dass die Dicke der Nadeln sich im Vergleich zu  $S_a = 50$  verringert hat. Für die Anfangsübersättigung von  $S_a = 200$  lässt sich wiederum eine leichte Zunahme der Länge der Partikeln im Vergleich zu  $S_a = 100$  ausmachen. Die Kristalle wirken allgemein sehr zerbrechlich, aber die Partikelmorphologie bleibt größtenteils unverändert. Die bis hierher mittels REM-Aufnahmen diskutierten Partikelmorphologien lassen die Schlussfolgerung zu, dass die mit Hilfe der Laserbeugung zugänglichen Partikelgrößen, wie sie in Bild 5.46 dargestellt sind, eher als Aggregat- und nicht als Primärpartikelgrößen zu interpretieren sind. Im Falle von  $S_a = 400$  bleibt eine dendritische Kristallmorphologie weiterhin erhalten, allerdings fällt nun auf, dass die Primärpartikelgröße auf eine Längsausdehnung von bis zu  $9 \mu\text{m}$  zugenommen hat. Die Dendriten wirken nun nicht mehr so zerbrechlich, da sich deren Dicke unter den vorherrschenden Fällungsbedingungen mehr als verdoppelt hat. Für die höchste untersuchte Anfangsübersättigung von  $S_a = 600$  ist keine einheitliche Partikelmorphologie mehr vorhanden. Die dendritische Struktur ist nur noch ansatzweise erkennbar, die

Oberfläche der Partikeln ist nicht mehr glatt, sondern rau und schuppig. Für diese Übersättigung ist es selbst mit Hilfe der elektronenmikroskopischen Aufnahmen schwierig, zwischen Aggregaten und Primärpartikeln zu unterscheiden.



*Bild 5.47: REM-Aufnahmen von Bariumcarbonatpartikeln, gefällt ausgehend von unterschiedlichen Anfangsübersättigungen und gleichem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ ; links oben:  $S_a = 50$ , rechts oben:  $S_a = 100$ , links mittig:  $S_a = 200$ , rechts mittig:  $S_a = 400$ , links unten:  $S_a = 600$ ; weitere REM-Aufnahmen von Bariumcarbonat finden sich im Anhang A.7*

Im Gegensatz zu der mittels Laserbeugung erfassten Tendenz einer abnehmenden Partikelgröße der gefällten Kristalle mit steigender Anfangsübersättigung, nimmt nach den REM-Bildern die Partikelgröße also eher zu. Auch Kabasci (1996) beschreibt eine nadelige bis ellipsoide Partikelmorphologie und eine Zunahme der mittleren Partikelgröße mit steigender Übersättigung. Slovenc und Gordic (1986), Yagi et al. (1988) und Nore und Mersmann (1996) berichten in Übereinstimmung mit den vorgestellten Ergebnissen ebenfalls von einer dünnen, nadeligen Struktur der Bariumcarbonatpartikeln und von deren sehr hoher Aggregationsneigung. Die von Melikhov et al. (1986) postulierten „Ultramicrocrystals“ konnten in keiner im Rahmen dieser Arbeit gemachten REM-Untersuchung beobachtet werden.



Die Zunahme der Primärpartikelgröße verwundert zunächst, da für die vorgestellten hohen Übersättigungen ein Übergang in den Bereich der homogenen Keimbildung erwartet wird. Wie im Falle des Stoffsystems Bariumsulfat sollte demnach die Partikelgröße mit steigender Anfangsübersättigung immer kleiner werden. Für den Übersättigungsbereich zwischen  $S_a = 50 - 400$  kann die zunehmende Partikelgröße demzufolge nur durch den heterogenen Keimbildungsmechanismus erklärt werden. Auch Salvatori et al. (2002) geben an, dass im Bereich von  $S_a = 35 - 280$  die heterogene Keimbildung dominiert. Wenn die Anfangsübersättigung nun weiter erhöht wird, sollte der Bereich der homogenen Keimbildung erreicht werden, d.h. bedingt durch die wesentlich höheren Keimbildungsraten sollten dann deutlich mehr Kristalle pro Zeiteinheit gebildet werden. Durch den ebenfalls erhöhten Feststoffgehalt in Suspension kann sich jedoch ab der ungefähren Übersättigung von  $S_a = 500$  eine volumenfüllende, partikuläre Netzstruktur ausbilden, die das gesamte Lösungsmittel kurzfristig einschließt. Die Viskosität der Suspension nimmt zu. Diese Systemveränderung, die auch makroskopisch erkennbar ist, wird Gelbildung genannt. Dieses Gel zerfällt allerdings unter der Einwirkung von mechanischer Beanspruchung sehr leicht wieder in einzelne Bruchstücke, wie es z.B. die in Bild 5.47 abgebildeten Partikeln, die ausgehend von  $S_a = 600$  gefällt wurden, zeigen. Bei dem Prozess der Gelbildung handelt es sich demnach nicht um die Bildung einer amorphen, metastabilen Zwischenform. Vielmehr bildet sich sofort ein zweiphasiges System aus einer kontinuierlichen und einer dispersen, kristallinen Phase. Der Mechanismus der homogenen Keimbildung kann daher für das Stoffsystem Bariumcarbonat nicht unmittelbar an einer abnehmenden Primärpartikelgröße mit steigender Übersättigung erkannt werden, da es für dieses Stoffsystem bei der Fällung ausgehend von hohen Anfangsübersättigungen immer zu einer Gelbildung kommt. Die messtechnisch zugänglichen Partikelgrößen sind dann entweder Gelfragmente oder durch Feststoffbrücken verwachsene Aggregate. Quantitative Rückschlüsse auf die eigentlichen Primärpartikelgrößen sind aufgrund der vorherrschenden Partikelmorphologie, trotz elektronenmikroskopischer Visualisierung, sehr schwierig.

### Elektrokinetische Charakterisierung

Die Fällung von Bariumcarbonat erfolgte ausgehend von wässrigen Bariumchlorid und Natriumcarbonat-Lösungen. Analog zu den in Abschnitt 5.1.4 dargestellten Strömungspotenzialmessungen am Stoffsystem Bariumsulfat wurde auch für Bariumcarbonat der potenzialbestimmende Charakter der an der Fällung beteiligten Ionen überprüft. Bild 5.48 zeigt den gemessenen Verlauf des Strömungspotenzials als Funktion des pH-Wertes für Bariumcarbonatsuspensionen, deren Ionenstärke durch Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Natriumchlorid verändert wurde. Wie beim Stoffsystem Bariumsulfat schneiden sich auch für Bariumcarbonat die Strömungspotenzialverläufe bei unterschiedlichen Ionenstärken in einem gemeinsamen Punkt. Natrium- so wie Chloridionen zeigen damit im Bezug auf kristalline Bariumcarbonatpartikeln ein klar

indifferentes Verhalten. Diese Ionen sind damit, wie im Falle von Bariumsulfat, auch für Bariumcarbonat keine potenzialbestimmenden Ionen.

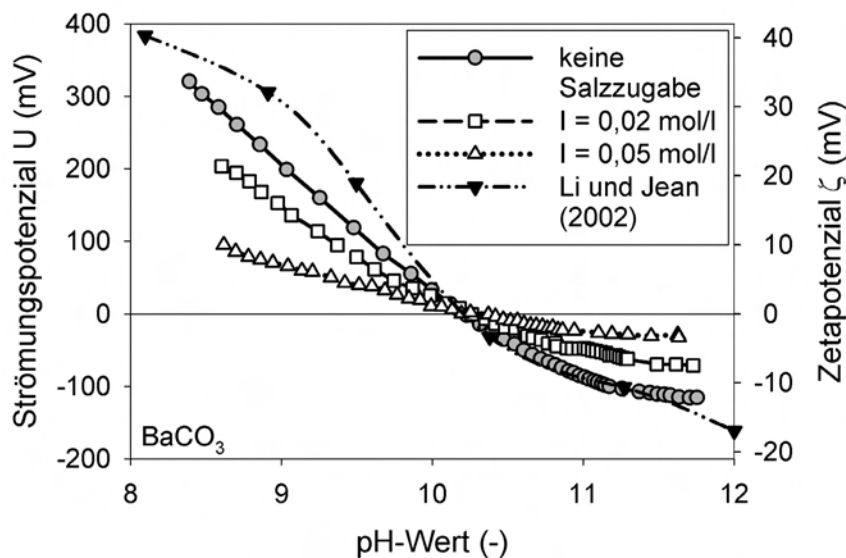


Bild 5.48: Messung des Strömungspotenzials von Bariumcarbonatsuspensionen als Funktion des pH-Wertes bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Natriumchlorid zu den Suspensionen

Der Point of Zero Charge (PZC) ist für Bariumcarbonat deutlich in den basischen pH-Bereich verschoben und liegt bei  $\text{pH}(\text{PZC}) = 10,2$ . Dies ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Zetapotenzialmessungen von Li und Jean (2002), die ebenfalls mit in Bild 5.48 eingetragen sind.

Die Gitterbausteine, d.h. Barium- und Carbonationen, zeigen hingegen ein eindeutig potenzialbestimmendes Verhalten (Bild 5.49).

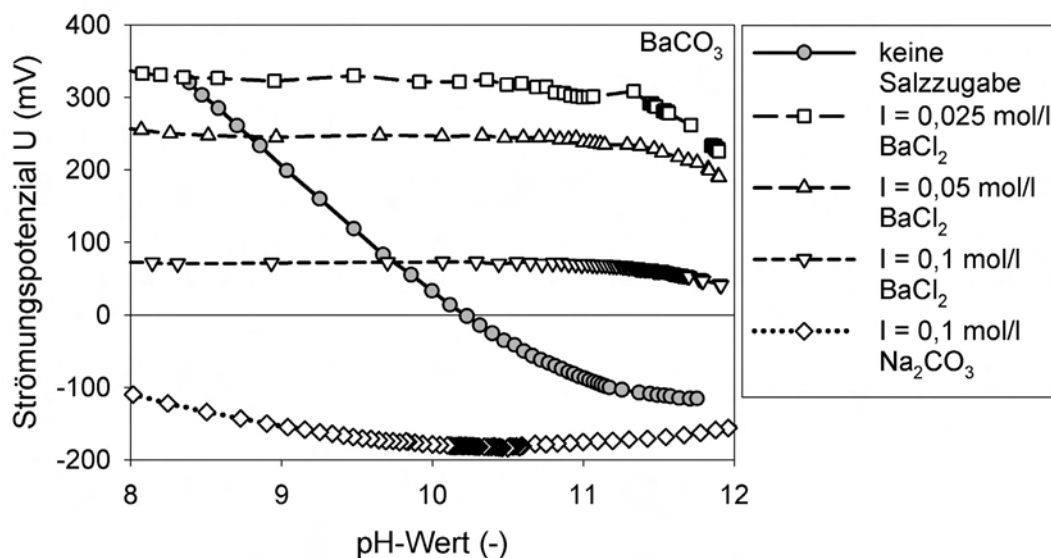


Bild 5.49: Messung des Strömungspotenzials von Bariumcarbonatsuspensionen als Funktion des pH-Wertes bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Bariumchlorid bzw. Natriumcarbonat

Weiterhin ist auch für dieses Stoffsystem aus Bild 5.49 klar ersichtlich, dass der potenzialbestimmende Charakter der Oxonium- und Hydroxidionen vernachlässigbar wird, sobald eine gewisse Menge an gelösten Gitterbausteinen im Lösungsmittel vorhanden ist. Das Strömungspotenzial bleibt dann über den gesamten untersuchten pH-Wertbereich entweder rein positiv, bei der Anwesenheit von Bariumionen, oder rein negativ, bei der Anwesenheit von Carbonationen. Der potenzialbestimmende Charakter dieser Ionen ist also sehr stark ausgeprägt. Bariumcarbonat verhält sich damit im Bezug auf seine elektrokinetischen Eigenschaften nahezu identisch wie Bariumsulfat.

Für das Stoffsystem Bariumcarbonat wurden ebenfalls Strömungspotenzialmessungen an Suspensionen durchgeführt, bei denen, ausgehend von der Anfangsübersättigung  $S_a = 200$ , das anfängliche freie Gitterionenverhältnis zwischen Werten von  $R = 0,1$  und 10 variiert wurde (Bild 5.50).

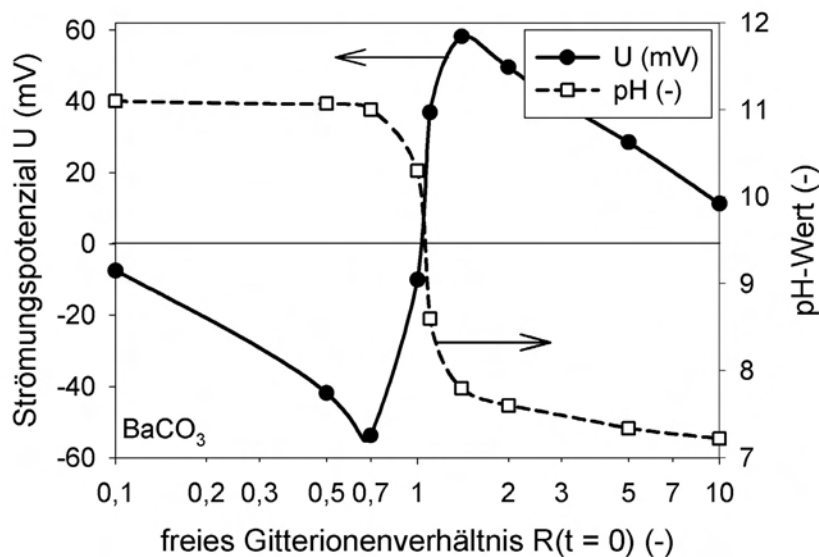


Bild 5.50: Strömungspotenzial und pH-Wert von Bariumcarbonatsuspensionen am Ende des jeweiligen Fällungsprozesses als Funktion des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses  $R$ ; gefällt wurde ausgehend von einer anfänglichen Übersättigung von  $S_a = 200$

Der pH-Wert der für die Fällungen verwendeten Carbonat-Eduktlösungen ist immer stark basisch, der pH-Wert der Barium-Eduktlösungen hingegen leicht sauer. Dadurch kommt es neben der Abhängigkeit des Strömungspotenzials vom Gitterionenverhältnis  $R$  auch zu einer Kopplung des pH-Wertes am Ende des Fällungsprozesses mit dem anfänglichen Wert für  $R$ . Dies ist bedingt durch das stark pH-Wert abhängige Kohlensäure-Carbonationen-Gleichgewicht. Der pH-Wert der jeweiligen Suspension am Ende des Fällungsprozesses variiert deshalb, je nach Höhe des anfänglichen Gitterionenverhältnisses, zwischen pH-Werten im Bereich von  $\text{pH} = 7,2 - 11,1$ . Für  $R > 1$  sind die messbaren pH-Werte demzufolge immer kleiner als die deutlich ins basische verschobenen pH-Werte für  $R < 1$ . Der Verlauf des Strömungspotenzials für Bariumcarbonatsuspensionen, in Abhängigkeit des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses, ist vergleichbar mit dem Verlauf des Strömungspotenzials, wie er für das Stoffsystem

Bariumsulfat gefunden wurde. Für  $R \leq 1$  sind die messbaren Potenziale negativ, für  $R > 1$  positiv. Das Gitterionenverhältnis  $R(\text{PZC})$  an dem das Strömungspotenzial Null wird liegt für Bariumcarbonat knapp oberhalb  $R = 1$ . Bild 5.50 gibt auch eine Erklärung für die hohe Aggregationsneigung der Bariumcarbonatpartikeln unter stöchiometrischen Bedingungen, da für den Fall  $R = 1$  kaum ein Strömungspotenzial messbar ist. Für dieses Gitterionenverhältnis ist also nahezu keine Oberflächenladung auf den Partikeln vorhanden. Dadurch sind die repulsiven Partikel-Partikel-Wechselwirkungen viel zu gering ausgeprägt und es kommt zu einer ungehinderten Aggregation der Primärpartikeln aufgrund der starken attraktiven Van-der-Waals Kräfte.

#### Einfluss des freien Gitterionenverhältnisses

Für das Stoffsystem Bariumsulfat hat das anfängliche freie Gitterionenverhältnis  $R$  einen sehr starken Einfluss auf die Aggregationsneigung der Primärpartikeln. Die bereits dargestellten, elektrokinetischen Messungen belegen auch für Bariumcarbonat, dass die Oberflächenladung der gebildeten Partikeln über die Variation von  $R$  prinzipiell beeinflusst werden kann. Bild 5.51 zeigt den zeitlichen Verlauf der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  für Suspensionen, die ausgehend von drei verschiedenen Anfangsübersättigungen aber bei gleichem anfänglichen Gitterionenverhältnis von  $R = 5$  gefällt wurden. Für dieses Gitterionenverhältnis ist die zeitliche Veränderung der mittleren Partikelgröße nach der Fällung wesentlich ausgeprägter als für  $R = 1$ .

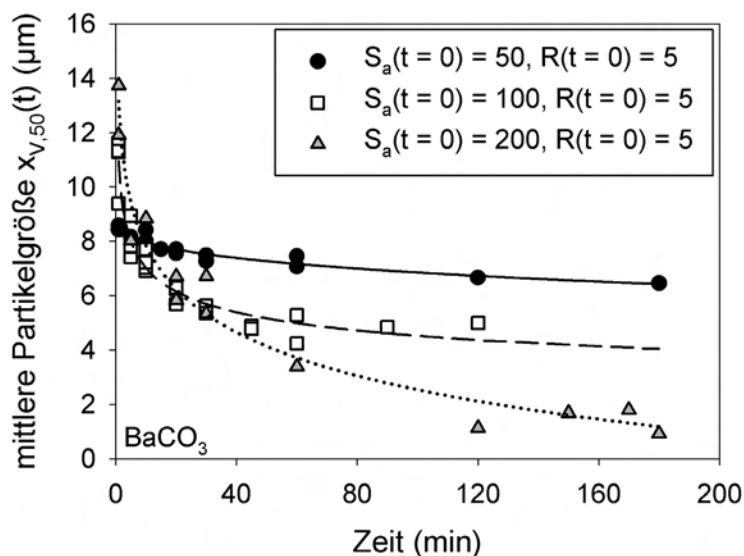


Bild 5.51: Einfluss der Anfangsübersättigung auf den zeitlichen Verlauf der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{V,50}$  bei einem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 5$ ; durchgezogene Linien geben den allgemeinen Trend wieder

Wenige Minuten nach dem Auffangen der Suspensionen im Rührkessel werden sehr große mittlere Partikelgrößen gemessen. Die Partikelgröße nimmt dann kontinuierlich mit der Zeit ab und ist nach einiger Zeit deutlich kleiner als im Falle von  $R = 1$ . Dieser

Effekt ist mit steigender Anfangsübersättigung immer stärker ausgeprägt, d.h. je höher die anfängliche Übersättigung gewählt wird, umso kleiner wird die nach einem gewissen Zeitraum erhaltene Partikelgröße. Noch deutlicher wird dieses Verhalten, wenn die Fällung ausgehend von der gleichen anfängliche Übersättigung von  $S_a = 200$  erfolgt, der Wert für das anfängliche Gitterionenverhältnis aber zwischen Werten von 1 – 10 variiert wird (Bild 5.52).

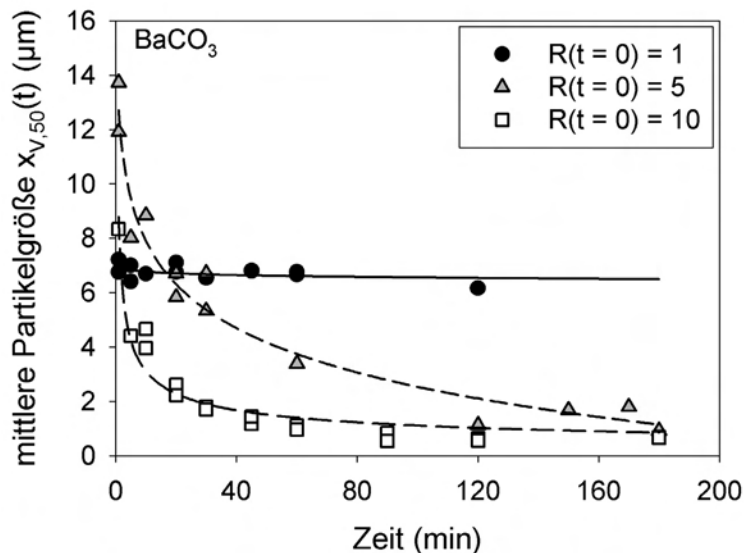
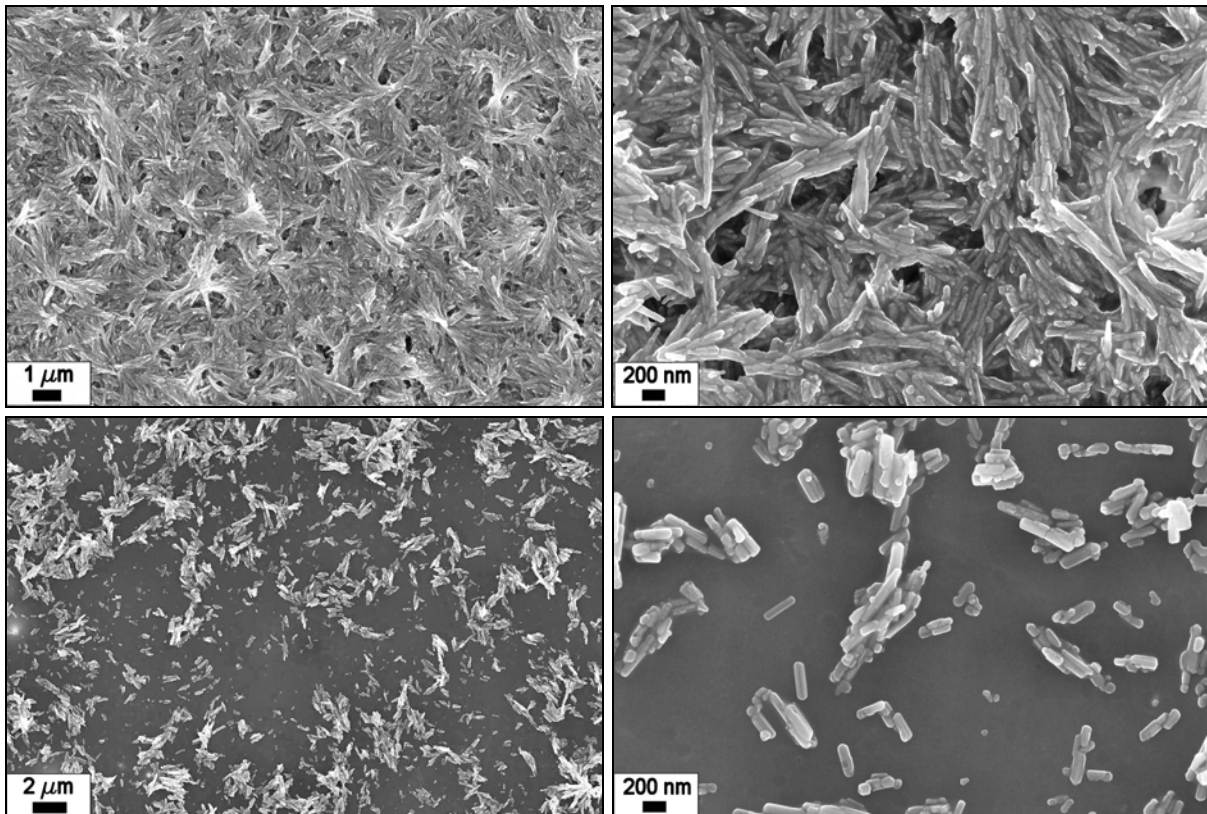


Bild 5.52: Einfluss des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses auf die zeitliche Entwicklung der mittleren volumengewichteten Partikelgröße  $x_{v,50}$ , ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 200$ ; durchgezogene Linien geben den allgemeinen Trend wieder

Für eine Fällung, die bei  $R = 1$  erfolgt, ist die mittlere Partikelgröße nach Auffangen des Suspensionsfreistrahls im Rührkessel von Beginn an konstant. Wenn das anfängliche Gitterionenverhältnis auf Werte von  $R > 1$  erhöht wird, ist die Partikelgröße eine Minute nach Auffangen der Suspension im Rührkessel zunächst höher als für  $R = 1$ . Im weiteren Zeitverlauf nimmt diese dann aber sukzessive ab, und zwar umso deutlicher, je höher das anfängliche Gitterionenverhältnis gewählt wurde. REM-Aufnahmen der Suspensionszustände nach unterschiedlichen Versuchszeiten (1 und 120 Minuten) verdeutlichen den Verlauf des Partikelbildungsprozesses visuell für die Fällungsbedingungen  $S_a = 200$  und  $R = 10$  (Bild 5.53). Kurz nach der Vermischung der Eduktlösungen bildet sich, wie bereits für  $R = 1$  für hohe Übersättigungen diskutiert wurde, eine großflächige, dendritische Netzstruktur aus. Diese Netzstruktur zerfällt nun im weiteren Verlauf des Partikelbildungsprozesses, bedingt durch den Energieeintrag des Rührers, in einzelne Primärpartikeln bzw. kleinere Aggregate. Aufgrund der Anwesenheit eines Bariumionen-Überschusses werden diese Partikeln nun in Suspension stabilisiert, da eine erhöhte positive Oberflächenladung auf den Partikeln vorhanden ist und daraus repulsive Partikel-Partikel-Wechselwirkungen resultieren (vgl. auch Bild 5.50). Eine weitere Aggregation wird dadurch verhindert. Je höher der Bariumionen-Überschuss gewählt wurde, umso mehr Primärpartikeln werden in Suspension stabilisiert. Über einen derartigen Stabilisierungseffekt berichten auch Li und Jean (2002):

Die Autoren konnten zeigen, dass die kolloidale Stabilität von Bariumcarbonatsuspensionen durch die Anwesenheit von freien Bariumionen im Lösungsmittel erhöht werden kann. Die Erhöhung der Stabilität von Partikeln gegenüber einer Aggregation bei  $R > 1$ , d.h. bei der Fällung in Anwesenheit eines Bariumionen-Überschusses, konnte bereits sehr eindrucksvoll für das Stoffsystem Bariumsulfat vorgestellt werden. Ein großer Unterschied zwischen den beiden Stoffsystemen ist allerdings, dass sich im Falle von Bariumcarbonat eine Netzstruktur ausbildet und die mittlere Partikelgröße in Suspension dadurch stark zeitabhängig wird.



*Bild 5.53: REM-Aufnahmen von Bariumcarbonatpartikeln, gefällt ausgehend von  $S_a = 200$ ,  $R = 1$ , zu verschiedenen Zeitpunkten nach Auffangen der Produktsuspension im Rührbehälter; oben: Gelstruktur nach 1 min, unten: zerfallenes Gel nach 120 min*

### Partikelbildungsmechanismus

Als Zusammenfassung der auf Basis der untersuchten Betriebsparameter erzielten Ergebnisse zur Fällung von Bariumcarbonat wird der in Bild 5.54 dargestellte Partikelbildungsmechanismus vorgeschlagen.

Nach dem Aufbau der Übersättigung durch die Vermischung der Eduktlösungen setzen die Primärprozesse Keimbildung und Kristallwachstum ein. Alle gefällten Kristalle besitzen dabei eine dendritische Partikelmorphologie. Je nach Höhe der Anfangsübersättigung und des anfänglichen Gitterionenverhältnisses wachsen diese Dendriten nun einfach (Dendritkristalle) oder es bildet sich eine Zwischenstruktur aus. Die direkt entstandenen Dendritkristalle neigen nun, je nach Höhe der Anfangsübersättigung,

mehr oder weniger zur Aggregation. Verläuft der Partikelbildungsprozess über eine Zwischenstruktur, dann bildet sich im Falle geringer Übersättigungen eine Netzwerkstruktur, für hohe Übersättigungen eine Gelphase. Beide Zwischenstrukturen werden dabei als kristallin angesehen. Der Unterschied zwischen den Zwischenstrukturen besteht darin, dass die Gelphase kurzfristig das gesamte umgebende Lösungsmittel einschließt und es dabei zu einer deutlichen, makroskopisch wahrnehmbaren Viskositäts-erhöhung der Suspension kommt. Diese Gelphase zerfällt unter mechanischer Beanspruchung recht schnell in einzelne Gelfragmente. Wenn der Feststoffgehalt der Suspension geringer, das anfängliche freie Gitterionenverhältnis aber erhöht ist ( $R > 1$ ), dann bildet sich eine Netzwerkstruktur aus. Die Bildung der Netzwerkstruktur führt nicht zu einer makroskopischen Viskositäts-erhöhung der Suspension. Diese Zwischenstruktur zerfällt im weiteren Verlauf der Partikelbildung in elektrostatisch stabilisierte Primärkristallite. Unklar bleibt, ob auch bei geringen Anfangsübersättigungen und für ein Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  eine kurzfristige Zwischenstruktur existiert. Experimentell konnte die Existenz einer Zwischenstruktur auf Basis der Entwicklung der mittleren Partikelgröße in Suspension mit der Zeit und mit Hilfe von REM-Aufnahmen nur in Anwesenheit eines Bariumionen-Überschusses ( $R > 1$ ) nachgewiesen werden. Es ist aber nicht auszuschließen, dass auch für  $R = 1$  eine Netzwerkstruktur gebildet wird, diese aber so schnell wieder zerfällt, dass sie mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden nicht erfasst werden konnte.

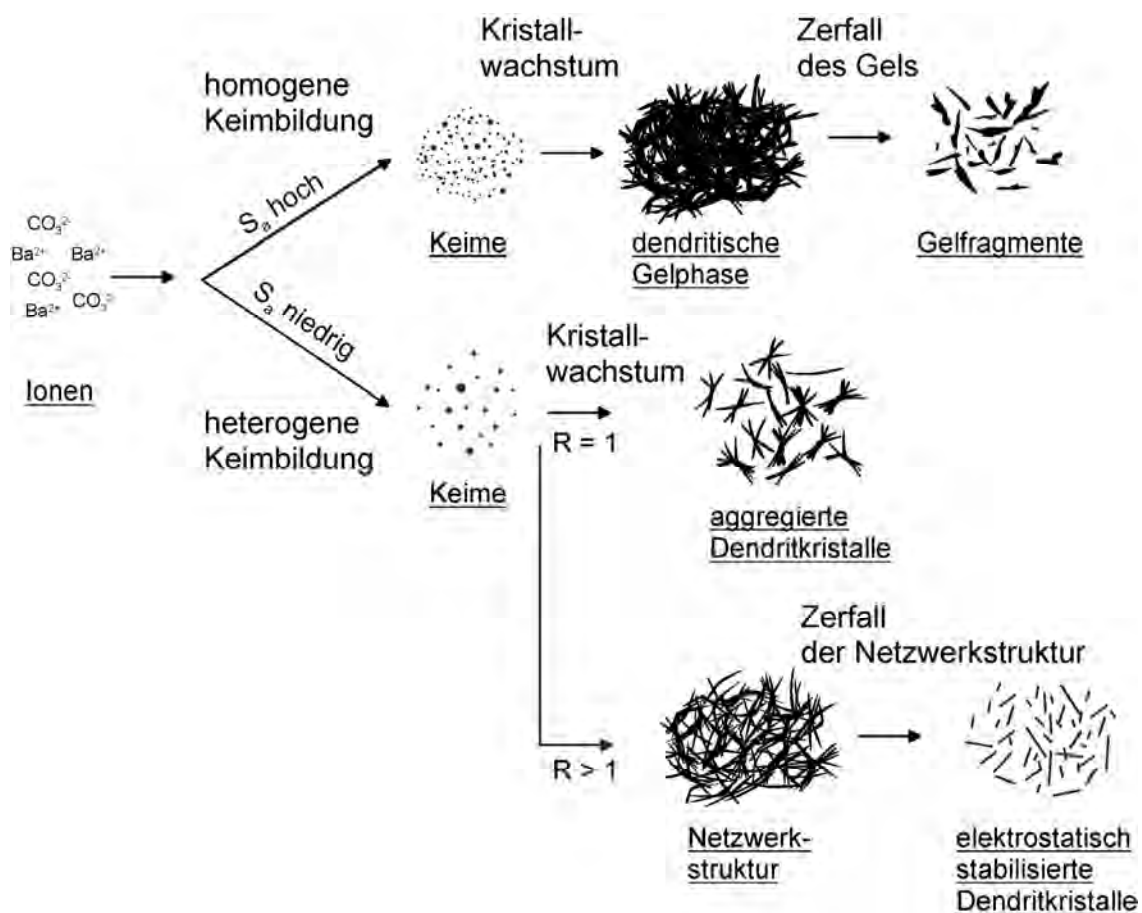


Bild 5.54: Postulierter Partikelbildungsprozess für die Fällung von Bariumcarbonat

## 5.2.2 Ergebnisse bei der Fällung von Strontiumsulfat

### Einfluss der Übersättigung und des freien Gitterionenverhältnisses

Strontiumsulfat besitzt unter den drei untersuchten Stoffsystemen das größte Löslichkeitsprodukt. Deshalb ist für Strontiumsulfat bei gleichen Eduktkonzentrationen die erreichbare Anfangsübersättigung deutlich geringer als für die schwerlöslichen Bariumsulfate. Der gesamte Partikelbildungsprozess von Strontiumsulfat läuft aufgrund der geringeren thermodynamischen Triebkraft deshalb langsamer ab. Dies macht sich vor allem an den Induktionszeiten des Stoffsystems bemerkbar, d.h. an der Zeit, die vergeht, bis eine wahrnehmbare Veränderung des Systemzustands vorliegt. Die Induktionszeiten liegen im Rahmen der durchgeführten Versuchsreihen und je nach vorliegender Anfangsübersättigung zwischen 1 und 500 s. Daher hat die Vermischung der Eduktlösungen für dieses Stoffsystem im Vergleich zu beispielsweise Bariumsulfat (Induktionszeiten im Bereich einer Sekunde und darunter) eine wesentlich geringere Bedeutung.

Für Strontiumsulfat ist es aufgrund der langsamer ablaufenden Primärprozesse möglich, den Abbau der Übersättigung, nach der Vermischung der Reaktanten, durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der Lösung  $\kappa(t)$  zu verfolgen. Um verschiedene Übersättigungsverläufe direkt miteinander vergleichen zu können, wurde die gemessene elektrische Leitfähigkeit in eine dimensionslose Leitfähigkeit  $K$  umgerechnet (Söhnel und Handliröva (1984)).

$$K = \frac{\kappa(t) - \kappa^*}{\kappa_0 - \kappa^*} \quad (5.4)$$

Hierbei ist  $\kappa_0$  die Leitfähigkeit am Beginn des jeweiligen Fällungsprozesses, also während der Induktionszeit, und  $\kappa^*$  die Leitfähigkeit der Suspension nachdem das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht wurde. Die dimensionslose Leitfähigkeit bewegt sich daher immer zwischen Werten von 1, dem Beginn des Fällungsprozesses, und 0, dem Erreichen des Gleichgewichtszustandes.

Bild 5.55 zeigt die Messungen des zeitlichen Verlaufs der dimensionslosen Leitfähigkeit für die Fällung von Strontiumsulfat, ausgehend von verschiedenen Anfangsübersättigungen von  $S_a = 6 - 15$  bei einem Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ . Nach der Vermischung der Edukte im Rührkessel bleibt die dimensionslose Leitfähigkeit  $K$  zunächst konstant. Dies ist die Induktionszeit, in der durch den Keimbildungsprozess zunächst kritische Keime gebildet werden müssen. Die Induktionszeit ist also ein qualitatives Maß für die Keimbildungsrate. Durch die geringere Keimbildungsrate wird die Induktionszeit, im Unterschied zu den untersuchten Übersättigungen im Falle der Bariumsulfate, messtechnisch zugänglich. Kurze Induktionszeiten bedeuten hohe, lange Induktionszeiten geringe Keimbildungsraten. Die Induktionszeit beträgt für die geringste Übersättigung von  $S_a = 5$  ca. 339 s. Verdoppelt man die Übersättigung auf  $S_a = 10$ , ist die Induktionszeit bereits auf weniger als 18 s abgesunken. Durch den Keimbildungsprozess muss zunächst eine genügend hohe Anzahl an Keimen, also aus-



reichend Kristalloberfläche, gebildet werden, bis das Kristallwachstum an Einfluss gewinnt und die Leitfähigkeit und damit die Übersättigung kontinuierlich abnehmen. Die Abnahme der dimensionslosen Leitfähigkeit erfolgt zunächst langsam und dann immer schneller. Gegen Ende des Fällprozesses verlangsamt sich der Abbau der Übersättigung dann wieder stark, bis schließlich Gleichgewichtsbedingungen ( $K = 0$  entspricht  $S_a = 1$ ) erreicht werden.

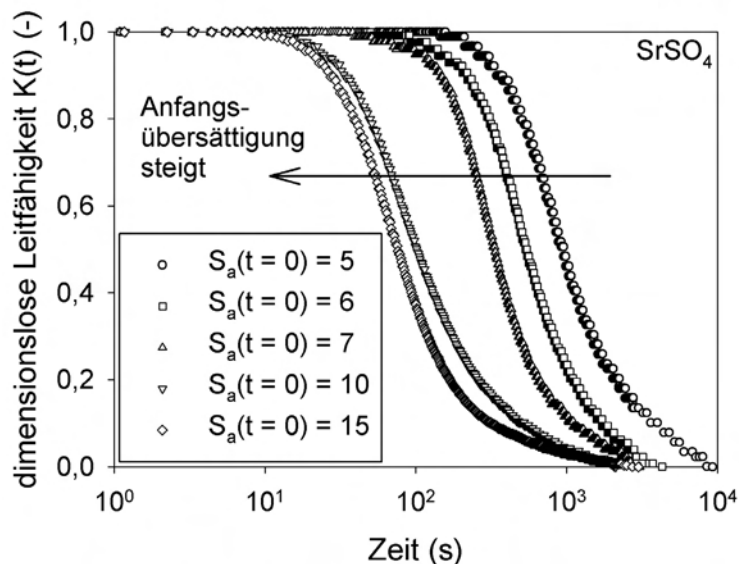


Bild 5.55: Gemessener Verlauf der dimensionslosen Leitfähigkeit als Funktion der Zeit für Fällungsexperimente bei verschiedenen Anfangsübersättigungen  $S_a$  und einem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$

Der Verlauf der gemessenen Übersättigung zeigt dabei sehr starke Ähnlichkeiten mit den berechneten Übersättigungsverläufen bei der Fällung von Bariumsulfat. Mit steigender Anfangsübersättigung wird der gesamte Prozess der Feststoffbildung schneller, bis die Induktionszeit bei der Übersättigung von  $S_a = 20$  nur noch knapp über 2 s beträgt. Damit ist auch klar, dass für die höchste untersuchte Übersättigung von  $S_a = 30$ , der Bereich erreicht ist, in dem die Vermischung im Rührkessel nicht mehr schneller verläuft als die Feststoffbildung. Ein Vermischungseinfluss auf die Partikelbildung ist für diese Übersättigung dann nicht mehr auszuschließen.

Aufgrund dieser langsamen Primärprozesskinetiken wurden alle in Bild 5.56 dargestellten mittleren Partikelgrößen erst 120 min nach der Vermischung der Eduktlösungen gemessen. Die Zeit bis zur Probenahme wurde derart lange gewählt, da für die geringste anfängliche Übersättigung von  $S_a = 5$  dann erst das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht wird. Bild 5.56 zeigt die mittleren volumengewichteten Partikeldurchmesser  $x_{V,50}$  in Abhängigkeit der Anfangsübersättigung bei zwei verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen. Aufgrund der im Vergleich zu den Bariumsalzen deutlich geringeren Anfangsübersättigungen und den damit verbundenen, geringeren Keimbildungsraten sind alle messbaren Partikelgrößen für Strontiumsulfat deutlich größer als für die bisher diskutierten Stoffsysteme. In Übereinstimmung mit

den Ergebnissen zur Fällung der schwerlöslichen Bariumsalze ist auch für Strontiumsulfat eine kontinuierliche Abnahme der mittleren Partikelgröße mit zunehmender Anfangsübersättigung für die unbehandelten Suspensionsproben zu erkennen, unabhängig vom gewählten anfänglichen Gitterionenverhältnis.

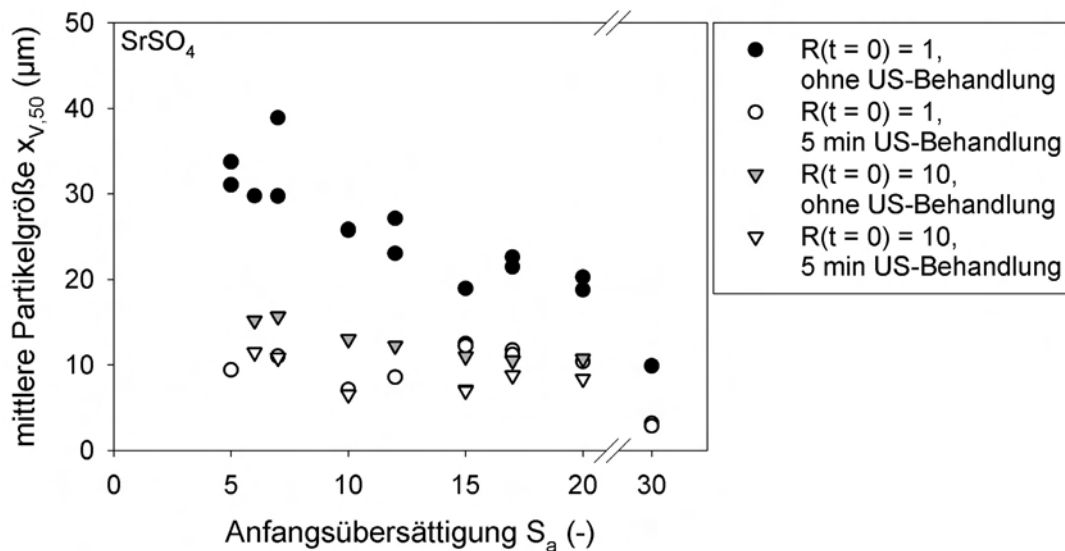


Bild 5.56: mittlere volumengewichtete Partikelgröße  $x_{V,50}$  als Funktion der Anfangsübersättigung  $S_a$ , ohne und mit Ultraschallbehandlung der Suspension, für zwei verschiedene anfängliche freie Gitterionenverhältnisse ( $R = 1, 10$ ); die Messung der Partikelgröße erfolgte 120 min nach der Vermischung der Eduktlösungen

Ein Überschuss an Strontiumionen während der Fällung reduziert die gemessene mittlere Partikelgröße deutlich. Um Rückschlüsse auf das Aggregationsverhalten der Partikeln zu erhalten, wurden alle erzeugten Suspensionen unverdünnt einer fünfminütigen Ultraschallbehandlung unterzogen. Die US-Behandlung (offene Symbole) führt zu einer merklichen Erniedrigung der mittleren Partikelgröße für die Fällungen bei  $R = 1$ . Für  $R = 10$  ist die US-Abhängigkeit wesentlich geringer ausgeprägt. Unabhängig von der Wahl des anfänglichen Gitterionenverhältnisses werden nun mit oder ohne US-Behandlung sehr ähnliche Werte für die mittlere Partikelgröße gemessen. Die Partikelgrößen zeigen im Falle der US-Nachbehandlung nun fast keine Abhängigkeit von der Anfangsübersättigung mehr, sondern bleiben in etwa konstant. Erst nach einer weiteren Erhöhung der anfänglichen Übersättigung auf einen Wert von  $S_a = 30$  sinkt die daraus resultierende Partikelgröße merklich. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse zur Fällung von Bariumsulfat müsste der Bereich zwischen  $S_a = 5 - 20$  daher den Bereich der heterogenen Keimbildung darstellen. Die kritische Übersättigung würde dann zwischen den Anfangsübersättigungen  $S_a = 20$  und  $S_a = 30$  überschritten, d.h. erst die Messpunkte für  $S_a = 30$  liegen im Bereich der homogenen Keimbildung. Das Stoffsystem Strontiumsulfat zeigt zusätzlich ab einer anfänglichen Übersättigung von  $S_a = 17$  eine optisch wahrnehmbare Flockenbildung, deren Auftreten auch schon von Walton (1963), Mealor und Townshen (1966) und Füredi-Milhofer et al. (1977) beschrieben wird und zwar für den Bereich der kritischen Übersättigung. Die Flockenbildung tritt

also gerade im Bereich des Übergangs von der heterogenen zur homogenen Keimbildung auf. Die kritische Übersättigung könnte also durchaus bereits bei Werten zwischen  $S_a = 15$  und  $17$  liegen. Die Flockenstruktur wird dabei durch hohe Keimbildungsraten in Kombination mit schnellem dendritischem Kristallwachstum hervorgerufen. Diese Flockenstruktur ist eine intermediäre Gelphase, die nur für einen kurzen Zeitraum beständig ist. Die Löslichkeit dieser Gelphase muss über der des thermodynamisch stabilen Coelestins liegen. Die eigentlichen Endpartikeln bilden sich erst durch ein zweites Keimbildungsereignis, welchem sich ein erneutes Kristallwachstum anschließt. Die intermediäre Gelphase löst sich dabei zugunsten des Coelestins wieder auf. Damit könnte der Übergang von der heterogenen zur homogenen Keimbildung, aufgrund der vorangegangenen Flockenbildung in diesem Übersättigungsbereich, nicht an einer abnehmenden Partikelgröße der Kristalle erkennbar sein, ähnlich wie es auch für das Stoffsystem Bariumcarbonat bereits diskutiert wurde. Der große Unterschied zwischen Strontiumsulfat und Bariumcarbonat besteht aber vor allem darin, dass sich im Falle von Strontiumsulfat die gebildete Flockenstruktur wieder auflöst. Auch Söhnel und Handlirova (1984) untersuchten die Fällung von Strontiumsulfat im Bereich  $S_a < 16$  und folgerten, dass in diesem Übersättigungsbereich immer noch die heterogene Keimbildung den dominanten Keimbildungsmechanismus darstellt. Andere Autoren hingegen geben den Wechsel im Keimbildungsmechanismus schon etwas früher bei  $S_a \approx 12 - 13$  (Garten und Head (1973), He et al. (1995)) und  $S_a \approx 13 - 14$  (Mealor und Townshen (1966)) an. Zum besseren Vergleich der von den verschiedenen Autoren angegebenen Werte für die kritische Übersättigung, wurden die sehr unterschiedlich definierten Originalwerte für die Fällungstriebkraft aus der Literatur in die im Rahmen dieser Arbeit verwendete, aktivitätsbezogene Übersättigung umgerechnet. Ein Vergleich mit den genannten Literaturdaten lässt die Vermutung zu, dass die kritische Übersättigung wohl knapp oberhalb von  $S_a = 15$  liegen muss.

Das freie Gitterionenverhältnis  $R$  zeigt auch für Strontiumsulfat einen Einfluss auf die Partikelbildung. Durch einen Bariumionen-Überschuss konnte bei der Fällung von Bariumsulfat eine Aggregation der Primärpartikeln nahezu vollständig unterdrückt werden. Für Strontiumsulfat weisen selbst die Suspensionen, die ausgehend von  $R = 10$  gefällt wurden, noch eine geringe US-Abhängigkeit auf. Es zeigt sich aber auch für dieses Stoffsystem, dass ein Kationenüberschuss die Aggregationsneigung der Primärpartikeln deutlich reduziert. Elektronenmikroskopische Aufnahmen der ausgehend von  $S_a = 17$  und bei unterschiedlichen, anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen gefällten Partikeln sind in Bild 5.57 dargestellt. Auffallend ist, dass die Strontiumsulfatpartikeln einen hohen Grad an Polydispersität im Bezug auf die Primärpartikelgröße aufweisen, da neben sehr großen, immer auch sehr kleine Partikeln auf den REM-Bildern erkennbar sind. Unabhängig vom gewählten Gitterionenverhältnis bildet das Stoffsystem Strontiumsulfat eine elliptische Partikelmorphologie aus. Links in Bild 5.57 sind die Primärpartikeln zwar klar erkennbar, aber es wird auch deutlich, dass diese Partikeln eine starke Aggregationsneigung aufweisen. Die gemessenen Partikelgrößen in Bild 5.56 ohne US-Behandlung geben damit für den Fall  $R = 1$  eine

Aggregatgrößenverteilung wieder. Ein Kationenüberschuss reduziert hingegen die mittlere Partikelgröße stark (vgl. hierzu auch Messwerte für  $R = 10$  in Bild 5.56). In diesem Fall werden größtenteils die Primärpartikeln messtechnisch zugänglich, wie sie auf dem REM-Bild (Bild 5.57, rechts) gut erkennbar sind. Die Primärpartikeln, die alle eine Größe von knapp  $10\ \mu\text{m}$  aufweisen, besitzen damit für  $R = 10$  eine geringer ausgeprägte Aggregationsneigung.

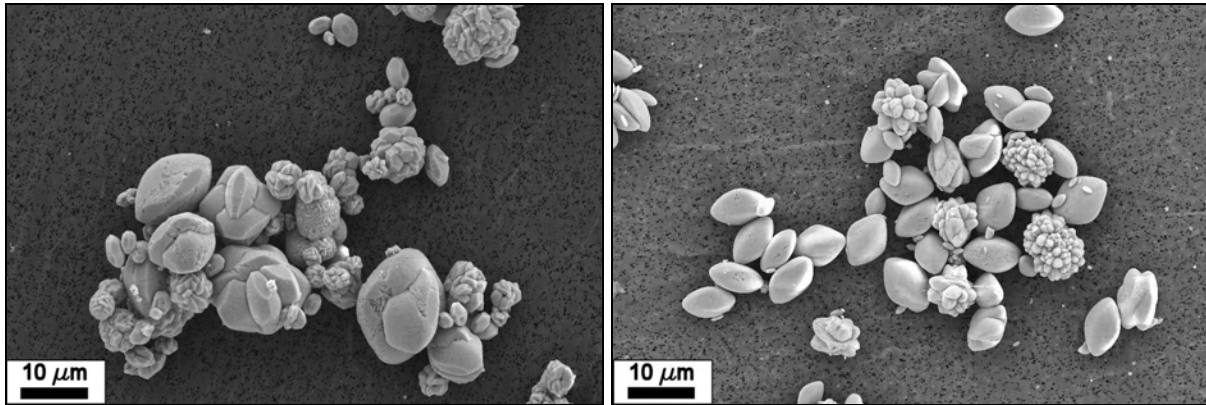


Bild 5.57: REM-Aufnahmen von Strontiumsulfatpartikeln, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 17$  und verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen  $R$ ; links:  $R = 1$ , rechts:  $R = 10$

Da die Strontiumsulfatpartikeln aufgrund ihrer Größe und ihrer hohen Feststoffdichte zusätzlich eine stark ausgeprägte Sedimentationsneigung aufweisen, konnten für dieses Stoffsystem leider keine eigenen Strömungspotenzialmessungen zur qualitativen Abschätzung der Oberflächenladung durchgeführt werden. Allerdings konnten Slovenc und Tezak (1969) die Ladung von Strontiumsulfatpartikeln mit Hilfe einer Ultramikroskop-Elektrophorese-Zelle untersuchen. Die Autoren berichten, dass Strontiumsulfatpartikeln in Anwesenheit von Strontiumionen eine positive bzw. in Anwesenheit von Sulfat-Ionen eine negative Ladung tragen. Eine Adsorption der im Überschuss vorhandenen kationischen Gitterionen auf der Kristalloberfläche führt damit auch für Strontiumsulfat zu repulsiven Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und zu einer erhöhten Stabilität der Partikeln gegenüber Aggregation. Strontiumsulfat zeigt damit, in Bezug auf das freie Gitterionenverhältnis, gleiches Verhalten wie die schwerlöslichen Bariumsalze.

### Kristallmorphologie

Den Einfluss der Anfangsübersättigung auf die Partikelmorphologie von Strontiumsulfat, ausgehend von einem anfänglichen Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ , zeigt Bild 5.58. Unter derartigen Fällungsbedingungen neigen die Strontiumsulfatpartikeln stark zur Aggregation. Dies wird vor allem für die geringe Anfangsübersättigung von  $S_a = 5$  deutlich. Für diese Versuchsbedingungen werden auf den REM-Bildern stark verwachsene Primärpartikeln erkennbar. Der Partikelbildungsprozess verläuft für diese

Anfangsübersättigung sehr langsam. Dadurch haben die Partikeln lange Zeit, in übersättigter Umgebung Feststoffbrücken auszubilden.

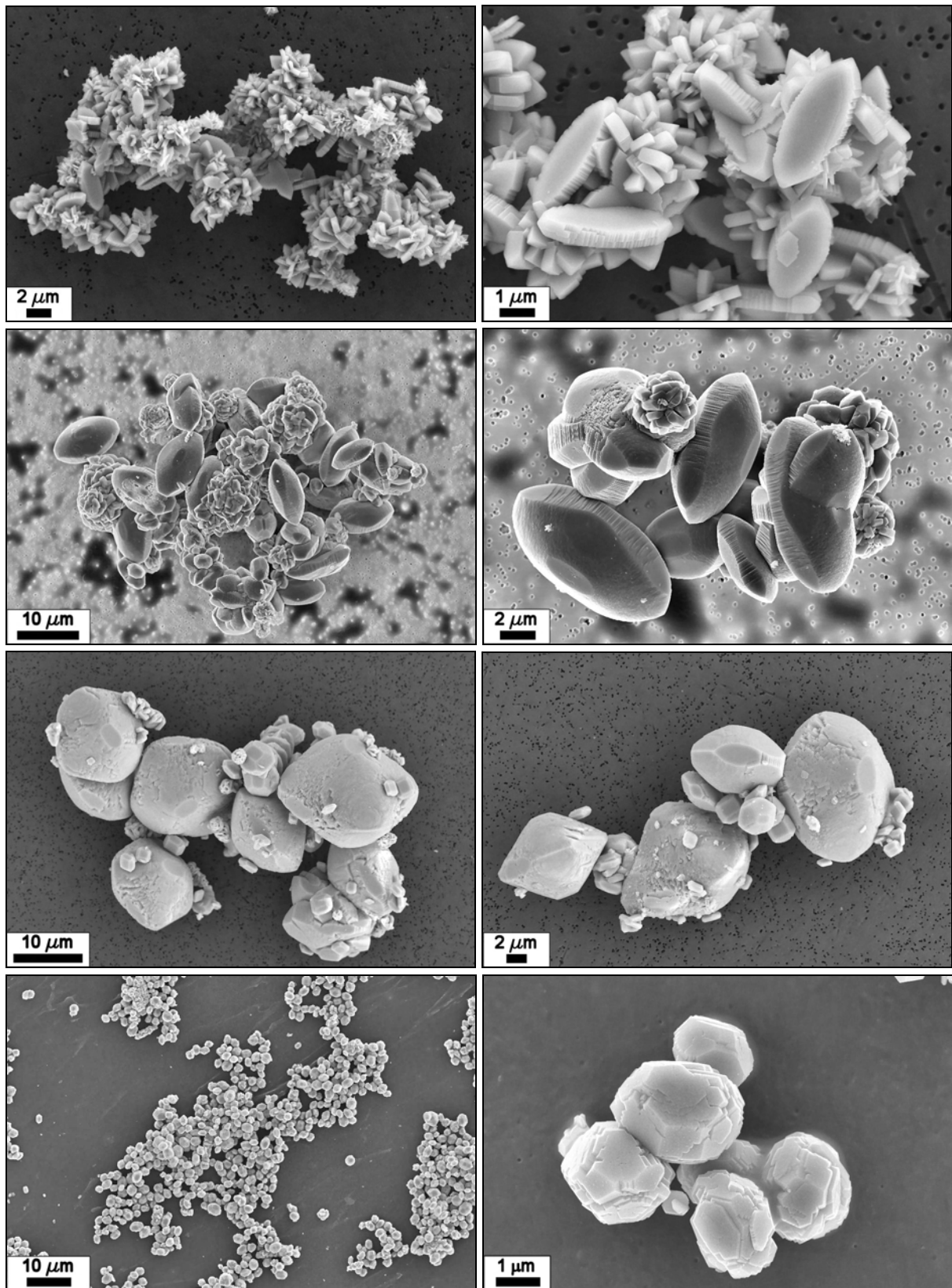


Bild 5.58: REM-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Anfangsübersättigungen und einem anfänglichen Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  gefällten Strontiumsulfatpartikeln, von oben nach unten:  $S_a=5, 12, 20, 30$

Solche Aggregat-Haufwerke sind durch eine einfache US-Behandlung der Suspension nicht mehr in Einzelpartikeln zerlegbar. Insgesamt ändert sich die Form der Partikeln von elliptischen Plättchen mit definierten und ausgeprägten Kanten, über rotations-symmetrische Ellipsoide und Oktaeder hin zu einer nahezu kugelförmigen Kristallmorphologie. Mit zunehmender Anfangsübersättigung verschwinden vor allem die ausgeprägten Kristallkanten, wie sie bei  $S_a = 5$  noch gut zu erkennen sind, fast vollständig. Die gefälltten Partikeln bei  $S_a = 30$  erinnern bereits sehr stark an Kugeln, allerdings lassen sich immer noch einzelne Kanten auf den Partikeln erkennen. Im Falle der höchsten Anfangsübersättigung fällt auf, dass die Primärpartikeln, im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Übersättigungen, deutlich kleiner und wesentlich monodisperser bezüglich ihrer Größe sind. Die Ausbildung von kompakteren Partikelformen mit steigender Anfangsübersättigung zeigte sich schon bei der Fällung von Bariumsulfat. Für Bariumsulfat änderte sich ebenfalls die Partikelmorphologie von plättchenförmig bei niedrigen bis mittleren Anfangsübersättigungen hin zu kugelförmig bei hohen Übersättigungen.

Für  $S_a = 5$  liegen die durch Bildauswertung ermittelten Primärpartikelgrößen in etwa zwischen 0,8 und 4  $\mu\text{m}$ . Die Primärpartikeln sind damit kleiner als für  $S_a = 20$  (2,5 – 20  $\mu\text{m}$ ). Dieser Befund steht im Gegensatz zu den mittels Laserbeugung ermittelten Partikelgrößen, die zeigten, dass mit steigender Anfangsübersättigung die Größe der messbaren Partikeln bzw. Aggregate abnimmt. Die Messungen die nach einer fünfminütigen US-Behandlung erfolgten wiesen dann keine Abhängigkeit der Partikelgröße von der Anfangsübersättigung mehr auf. Die bereits diskutierte Abhängigkeit der Keimbildungsrate von der Anfangsübersättigung wird durch die REM-Aufnahmen in Bild 5.58 bestätigt. Für die anfänglichen Übersättigungen zwischen  $S_a = 5 - 12$  ist sicherlich die heterogene Keimbildung der relevante Keimbildungsmechanismus, da die Primärpartikelgröße tatsächlich mit steigender Anfangsübersättigung zunimmt, und die bereits angesprochene Flockenbildung für diesen Übersättigungsbereich nicht zu beobachten war. Für die anfänglichen Übersättigungen  $S_a = 17$  (in Bild 5.57, links) und  $S_a = 20$  konnte zu Beginn der Fällungen eine Flockenbildung beobachtet werden. Diese Anfangsübersättigungen liegen damit in einem Übergangsbereich, in dem bereits durchaus die homogene Keimbildung dominieren kann, die Partikelgröße aber mit steigender Übersättigung noch zunimmt, da die Umwandlung der intermediären Gelphase in die thermodynamische stabile Coelestin-Phase sehr langsam erfolgt. Für  $S_a = 30$  wurde, ähnlich wie für Bariumcarbonat, eine richtige Gelbildung zu Beginn des Fällungsprozesses beobachtet, d.h. die Viskosität der Suspension war für den Zeitraum von einigen Sekunden stark erhöht. Für diese Anfangsübersättigung wurde die kritische Übersättigung nun deutlich überschritten. Bedingt durch den homogenen Keimbildungsmechanismus nimmt die Primärpartikelgröße, nach vollständiger Umwandlung der Gelstruktur, sichtbar ab. Der Bereich der homogenen Keimbildung wird jetzt, wie im Falle von Bariumsulfat, durch eine abnehmende Partikelgröße mit steigender Anfangsübersättigung erkennbar.

### Gelbildung

Ähnlich wie bei der Fällung des Stoffsystems Bariumcarbonat wurde auch bei der Fällung von Strontiumsulfat das bereits angesprochene, kurzfristige Auftreten einer Flocken- bzw. Gelphase beobachtet. Diese Zwischenstruktur tritt bei Fällungen auf, welche ausgehend von hohen Anfangsübersättigungen durchgeführt wurden. Bedingt durch eine hohe anfängliche Übersättigung bilden sich in kurzer Zeit viele Keime, die alle sehr schnell wachsen. Strontiumsulfat scheint unter hohen Übersättigungen, ähnlich wie Bariumcarbonat, eine ausgeprägte Vorzugwachstumsrichtung zu besitzen, so dass unter diesen Versuchsbedingungen zunächst ein schnelles, rein dendritisches Kristallwachstum erfolgt. Für die Anfangsübersättigung von  $S_a = 17$  ist der Feststoffgehalt in Suspension noch so gering, dass es nur zu einer Flockenbildung kommt. Für höhere anfängliche Übersättigungen bildet sich analog zu Bariumcarbonat eine Netzwerkstruktur aus, welche aufgrund ihres Aussehens als dendritische Sporenstruktur bezeichnet wird (Bild 5.59, links).

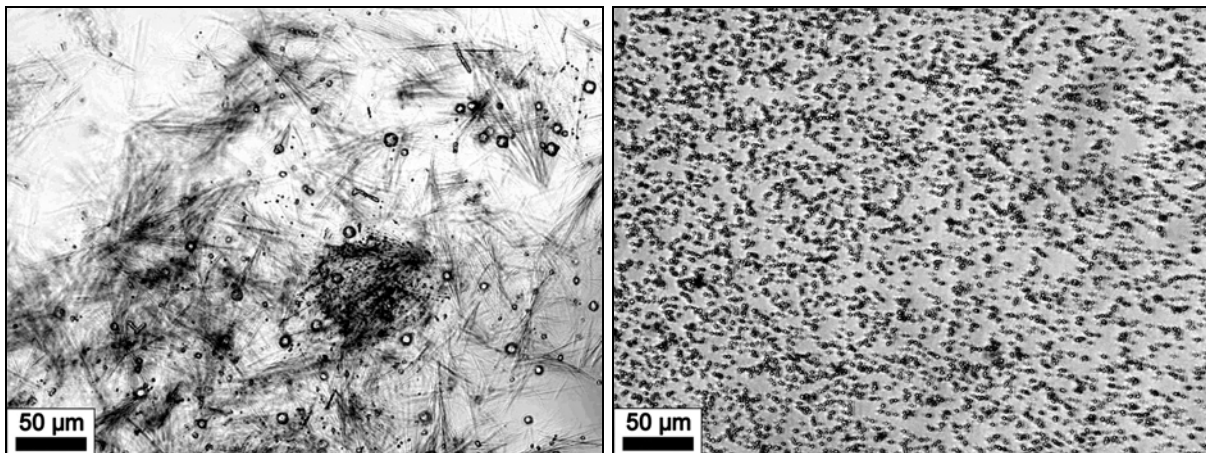


Bild 5.59: links: lichtmikroskopische Aufnahme der dendritischen Sporenstruktur kurz nach Vermischung der Eduktlösungen für eine Fällung ausgehend von  $S_a = 30$ ,  $R = 1$ ; rechts: Aufnahme der Partikeln nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes

Durch das netzartige Ausbreiten dieser dendritischen Strukturen während der eigentlichen Fällung wird kurzfristig das gesamte im Rührkessel befindliche Lösungsmittel eingeschlossen, so dass die Viskosität der Suspension sprunghaft ansteigt. Es bildet sich der intermediäre Zustand eines Gels. Durch erneute Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesse entsteht dann erst die thermodynamisch stabile Coelestin-Phase. Die metastabile Gelphase löst sich auf. Am Ende des Fällprozesses ist schließlich nur noch eine kugelförmige Partikelmorphologie präsent (Bild 5.59, rechts und Bild 5.58, ganz unten). Dabei zeigt sich ein sehr großer Unterschied zur Fällung von Bariumcarbonat. Für Bariumcarbonat wurde zwar auch das Ausbilden einer netzartigen Dendritstruktur und ein damit verbundener Anstieg der Suspensionsviskosität (Gelbildung) beobachtet, allerdings war der Partikelbildungsprozess nach der mechanischen Zerstörung der Netzstruktur beendet. Strontiumsulfat zeigt hingegen die Existenz einer metastabilen Vorphase, die sich wieder vollständig auflöst und damit erst die Kristalli-

sation des eigentlichen Fällungsendproduktes zulässt. Als offene Frage bleibt, ob diese sporenartige Netzstruktur kristallin oder amorph ist.

### Aggregationsverhalten

Aufgrund des bei niedrigen Übersättigungen sehr langsam ablaufenden Partikelbildungsprozesses kann das Aggregationsverhalten für die Fällung von Strontiumsulfat zeitaufgelöst visualisiert werden. Dazu wurden während des Fällvorgangs zu verschiedenen Versuchszeiten Suspensionsproben entnommen und unter dem Lichtmikroskop untersucht. Die Fällung erfolgte dabei ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 15$  und einem anfänglichen Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  (Bild 5.60).

Zu Beginn des Fällprozesses sind noch einzelne Primärpartikeln in Suspension erkennbar, die in ihrer Größe deutlich verschieden sind. Diese Partikeln sind durch die Primärprozesse Keimbildung und Kristallwachstum entstanden. Mit fortschreitender Versuchszeit wachsen die Kristalle weiter an und bilden gleichzeitig immer größere Aggregate, bis letztendlich keine isolierten Primärpartikeln mehr vorliegenden. Alle Primärpartikeln sind jetzt in Aggregaten gebunden. Zu allen aufgenommenen Zeitpunkten ist die umgebende Lösung aber noch übersättigt, was der Verlauf der dimensionslosen Leitfähigkeit in Bild 5.55 verdeutlicht. Durch den weiteren Abbau der Übersättigung werden nun Feststoffbrücken zwischen den in Aggregaten gebundenen Primärpartikeln gebildet, was zu sehr stabilen Partikelaggregaten führt.

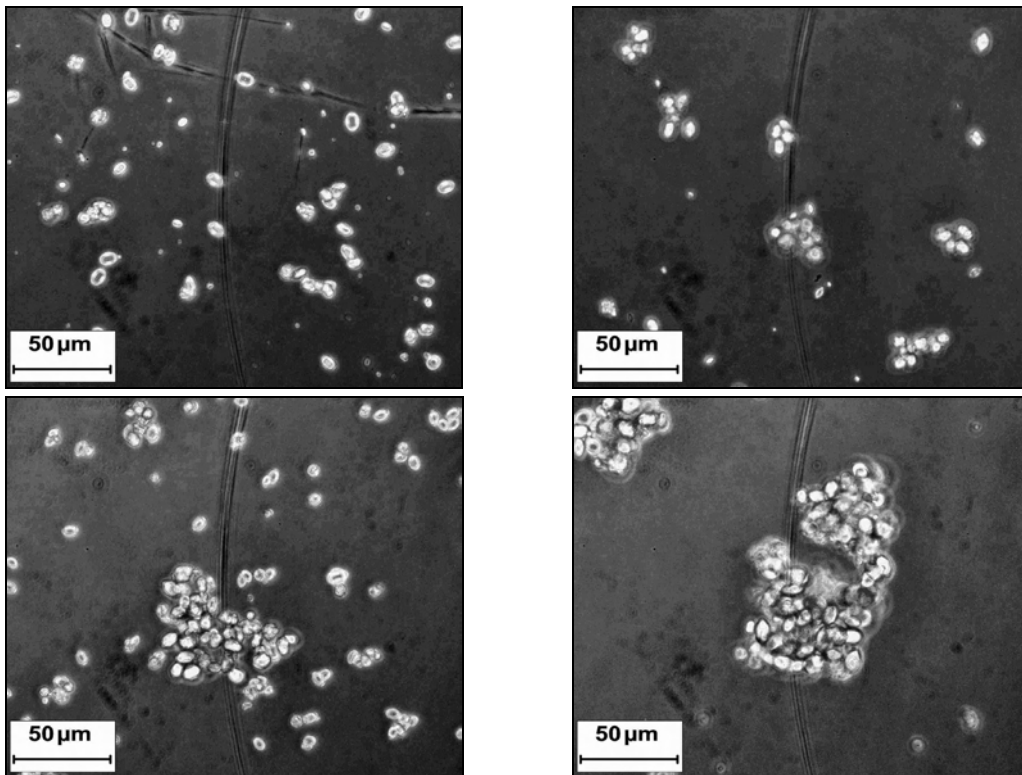


Bild 5.60: Zeitaufgelöste Lichtmikroskop-Aufnahmen zur Visualisierung der Partikelbildung und des Aggregationsverhaltens bei der Fällung von Strontiumsulfat, für die Versuchsbedingungen  $S_a = 15$ ,  $R = 1$ ; links oben:  $t = 15$  s, rechts oben:  $t = 25$  s, links unten:  $t = 55$  s, rechts unten:  $t = 90$  s



### Partikelbildungsmechanismus

Als Zusammenfassung der auf Basis der untersuchten Betriebsparameter erzielten Ergebnisse zur Fällung von Strontiumsulfat wird der in Bild 5.61 dargestellte Partikelbildungsmechanismus postuliert.

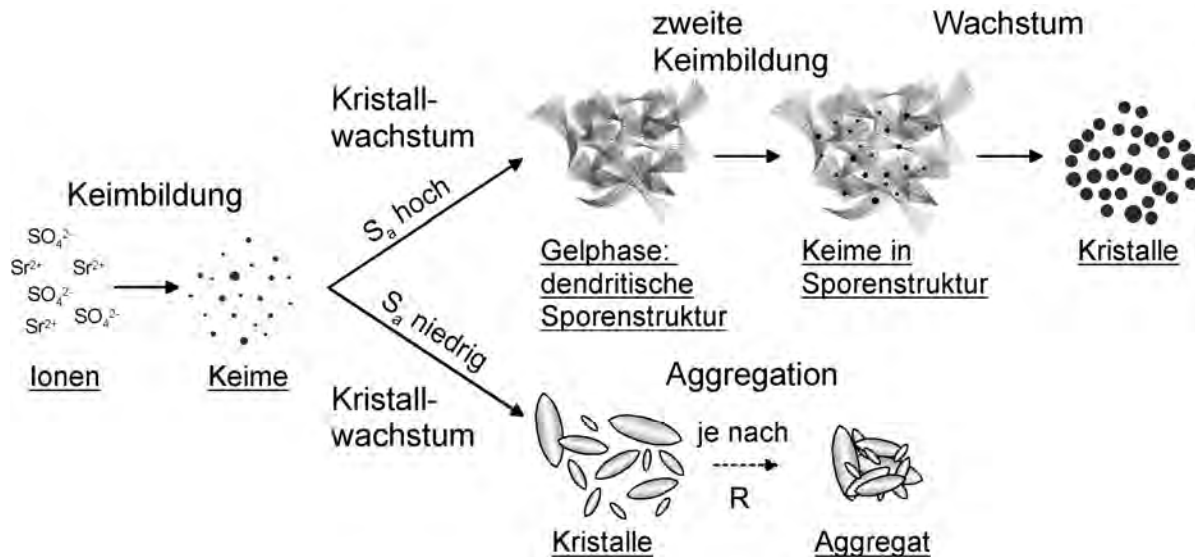


Bild 5.61: Zusammenfassung des Partikelbildungsprozesses bei der Fällung von Strontiumsulfat für hohe und niedrige Übersättigungen

Analog zu den schwerlöslichen Bariumsalzen muss zunächst die Übersättigung durch das Vermischen der Eduktlösungen aufgebaut werden. Erst dann setzen die Primärprozesse Keimbildung und Kristallwachstum ein. Für niedrige Anfangsübersättigungen wachsen diese Kristalle nun so lange weiter, bis die Übersättigung komplett abgebaut worden und das Löslichkeitsgleichgewicht erreicht ist. Je nach Höhe des freien Gitterionenverhältnisses kann Strontiumsulfat schon während des Wachstumsprozesses zu einer sehr ausgeprägten Partikelaggregation neigen. Für hohe anfängliche Übersättigungen kommt es, aufgrund der höheren Keimbildungsraten in Kombination mit schnellem Kristallwachstum, zur Ausbildung einer Gelphase (dendritische Sporenstruktur). Zunächst ist diese Gelphase nur als Flockenbildung erkennbar. Mit steigendem Feststoffgehalt in Suspension wird schließlich das gesamte die Partikeln umgebende Lösungsmittel vollständig eingeschlossen und es kommt zu einem sprunghaften Anstieg der Suspensionsviskosität. Im Unterschied zu Bariumcarbonat zerfällt diese Gelstruktur jetzt nicht einfach durch mechanische Beanspruchung, sondern es kommt zu einer weiteren Keimbildung direkt aus der Gelphase. Erst durch das Auflösen der Gelphase wachsen die entstandenen Keime dann zu ihrer endgültigen Größe und Form an. Der Partikelbildungsprozess ist beendet, wenn sich die komplette Gelphase aufgelöst hat.

### 5.3 Vergleich der schwerlöslichen Stoffsysteme

Die bereits in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten und diskutierten experimentellen Ergebnisse sollen in diesem Abschnitt nun nochmals direkt miteinander in Bezug gesetzt und verglichen werden. Durch eine Vielzahl an Experimenten konnte gezeigt werden, dass die Hauptparameter zur direkten Beeinflussung der Produkteigenschaften eines Fällungsproduktes die Anfangsübersättigung als thermodynamische Triebkraft sowie das anfängliche freie Gitterionenverhältnis und damit das Eduktverhältnis sind.

Alle drei untersuchten Stoffsysteme zeigten eine Abhängigkeit der Produkteigenschaften vom anfänglichen freien Gitterionenverhältnis  $R$ . Im Speziellen führen hohe Werte für das freie Gitterionenverhältnis ( $R > 1$ ) immer zu einer deutlichen Erniedrigung der messtechnisch zugänglichen Partikelgröße, da die Stabilität der suspendierten Kristalle gegenüber Aggregation erhöht wird. Für die Bariumsalze konnte mit eigenen elektrokinetischen Messungen gezeigt werden, dass ab einer gewissen Überschusshöhe an positiven Gitterionen in Lösung, positive Oberflächenladungen auf den Partikeln vorhanden sind. Für Strontiumsulfat belegen dies die Messungen von Slovenc und Tezak (1969). Durch die spezifische Adsorption der Kationen auf der Kristalloberfläche kann gezielt die Oberflächenladungsdichte der Partikeln beeinflusst werden. Je höher das anfängliche freie Gitterionenverhältnis  $R$  und damit der Überschuss an positiv geladenen Gitterionen zu Beginn der Fällung gewählt wird, umso höher ist die resultierende Partikelladung auf den Kristallen nach Erreichen des Löslichkeitsgleichgewichts.

Die in Bild 5.62 abgebildeten REM-Aufnahmen zeigen nochmals zusammenfassend einen Vergleich der resultierenden Fällungsprodukte für Fällungen ausgehend von einem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  (stöchiometrische Bedingungen, links) und für Fällungen aus einem Überschuss an positiv geladenen Gitterionen in Lösung ( $R = 10$ , rechts).

Bei der Fällung von Bariumsulfat ist der nachgewiesene Stabilisierungseffekt durch eine Adsorption der kationischen Gitterionen sicherlich am stärksten ausgeprägt. Durch geeignete Wahl des anfänglichen Gitterionenverhältnisses ( $R > 5$ ) gelingt es, starke repulsive Partikel-Partikel-Wechselwirkungen zu realisieren, so dass selbst nanopartikuläre Suspensionen über lange Zeiträume stabil bleiben und nur unwesentliche Aggregationstendenzen zeigen (vgl. hierzu auch Abschnitt 5.1.9). Wenn stattdessen ausgehend von  $R = 1$  gefällt wird, überwiegen die Van-der-Waals Kräfte und es bilden sich große und kompakte Aggregate (Bild 5.62, obere Bildreihe).

Bariumcarbonat zeigt ebenfalls eine deutliche Aggregationsneigung für stöchiometrischen Bedingungen ( $R = 1$ ). Im Unterschied zu Bariumsulfat bildet sich aber bei diesem Stoffsystem, im Falle eines Kationen-Überschusses, zunächst eine Netzstruktur bzw. Gelphase aus. Diese Zwischenstruktur zerbricht im weiteren Verlauf des Partikelbildungsprozesses und die Einzelpartikeln werden dann ebenfalls durch die Adsorp-

tion von positiven Gitterionen auf der Kristalloberfläche stabilisiert (Bild 5.62, mittlere Bildreihe).

Das Stoffsystem Strontiumsulfat zeigt, trotz seiner im Verhältnis zu den Bariumsalzen deutlich größeren Primärpartikelgrößen, ebenfalls eine ausgeprägte Aggregationsneigung für Fällungen ausgehend von einem freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$ . Auch für Strontiumsulfat ist es möglich, die Aggregationstendenz durch Erhöhung des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses zu reduzieren (Bild 5.62, untere Bildreihe).

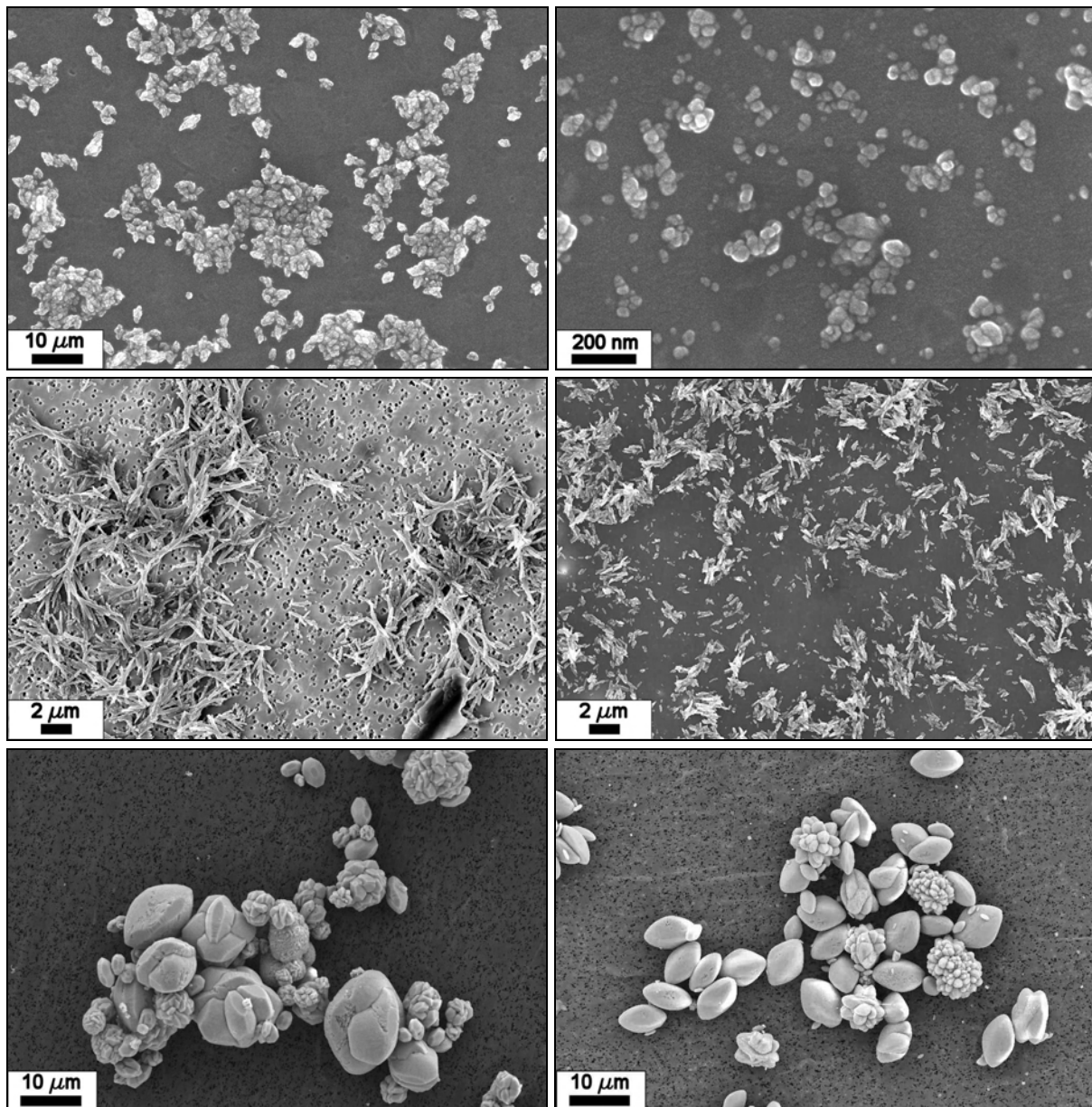


Bild 5.62: REM-Aufnahmen aller untersuchten Stoffsysteme zur Darstellung des Einflusses des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses  $R$  auf das Aggregationsverhalten der gefällten Partikel; von oben nach unten: Bariumsulfat, Bariumcarbonat, Strontiumsulfat; links:  $R = 1$ , rechts:  $R = 10$

Eine Erhöhung des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses ist allerdings immer mit einer Erhöhung der Ionenstärke am Ende des jeweiligen Fällungsprozesses gekoppelt. Höhere Werte für  $R$  bedeuten zwar mehr Oberflächenladung auf den Partikeln,

allerdings wirkt sich die gleichzeitig erhöhte Ionenstärke der Lösung direkt auf die Debye-Länge und damit auf die Reichweite der repulsiven Wechselwirkungen aus (vgl. auch hierzu Abschnitt 5.1.9). Weiterhin sinkt die Ausbeute an produziertem Feststoff je weiter das Gitterionenverhältnisses von  $R = 1$  abweicht, da weniger anionische Gitterbausteine für den Kristallisationsprozess zur Verfügung stehen.

Eine Zusammenfassung aller im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Partikelgrößen für die drei untersuchten Stoffsysteme ist in Bild 5.63 dargestellt. Die erzielbaren Partikelgrößen am Ende eines Fällungsprozesses sind direkt an die Übersättigung und damit an die Löslichkeit bzw. das Löslichkeitsprodukt des jeweiligen Stoffsystems gekoppelt. Je geringer die Löslichkeit des jeweiligen Stoffsystems ist, umso kleinere Primärpartikeln werden bei vergleichbaren Eduktkonzentrationen gebildet. Für alle Stoffsysteme nimmt die Keimbildungsrate mit steigender Anfangsübersättigung zu. Im Bereich der heterogenen Keimbildung ist der Anstieg der Keimbildungsrate mit steigender Übersättigung eher schwach, im Bereich der homogenen Keimbildung stark ausgeprägt. Sind die Keimbildungsrate und der Feststoffgehalt in Suspension hoch genug, dann kann es passieren, dass für einen gewissen Zeitraum das gesamte die Partikeln umgebende Lösungsmittel durch das Ausbilden eines Partikelnetzwerks eingeschlossen wird. Es kommt zur Gelbildung. Für Bariumcarbonat und Strontiumsulfat wurde ab einer bestimmten Höhe an anfänglicher Übersättigung eine Gelbildung beobachtet. Auch bei der Fällung von Bariumsulfat kann eine Gelbildung, in Übereinstimmung mit Gösele et al. (1990), beobachtet werden. Diese Gelphase tritt aber erst bei äußerst hohen Übersättigungen im Bereich von  $S_a = 2650$  auf und existiert nur sehr kurz.

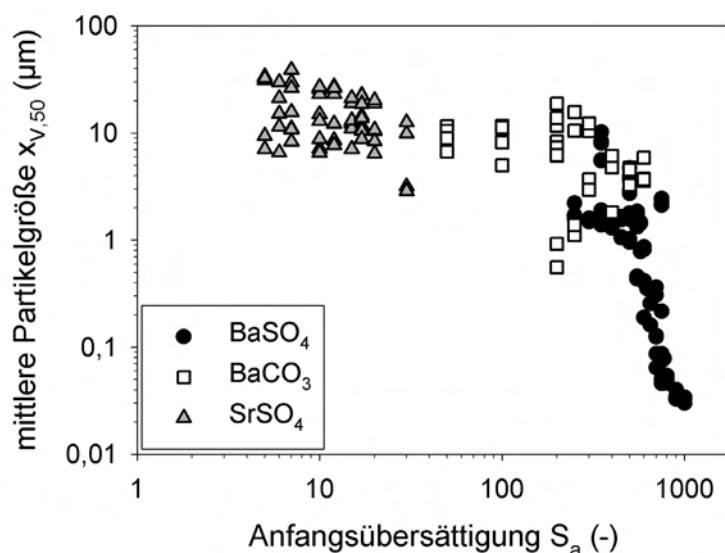


Bild 5.63: Vergleich aller drei untersuchten Stoffsysteme; erzielbare mittlere volumengewichtete Partikelgröße als Funktion der Anfangsübersättigung, unabhängig vom gewählten anfänglichen freien Gitterionenverhältnis

Zusammenfassend lässt sich damit formulieren: Das freie Gitterionenverhältnis und damit das Eduktverhältnis bestimmt maßgeblich die Aggregationsneigung der Partikeln, die Anfangsübersättigung beeinflusst die Primärpartikelgröße. Die gezielte Variation dieser beiden entscheidenden Kristallisationsparameter lässt die Formulierung von Fällungsprodukten mit ganz unterschiedlichen Produkteigenschaften zu.

## 5.4 Fazit

Der Großteil der in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse sowie alle Simulationsrechnungen wurden für das Stoffsystem Bariumsulfat durchgeführt. Zunächst konnte gezeigt werden, dass mit der verwendeten Mischdüsen-Versuchsapparatur Experimente durchgeführt werden können, bei denen die Vermischung der Reaktanten bereits abgeschlossen ist, bevor der Feststoffbildungsprozess einsetzt. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Versuche in Bezug auf die gemessenen Partikelgrößen sehr gut ist.

Zu Beginn dieses Kapitels wurde die Fällung von Bariumsulfat untersucht. Durch die Variation der anfänglichen Übersättigung als thermodynamische Triebkraft für Kristallisationsprozesse kann gezielt Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung des gefällten Endproduktes genommen werden. Im Bereich niedriger bis mittlerer anfänglicher Übersättigungen dominiert die heterogene Keimbildung und die resultierende mittlere Partikelgröße bleibt, im vorliegenden Fall, mit steigender Anfangsübersättigung nahezu konstant. Wenn die kritische Übersättigung überschritten und die Triebkraft für den Kristallisationsprozess hinreichend hoch gewählt wird, führt der homogene Keimbildungsmechanismus zu einer kontinuierlichen Abnahme der Partikelgröße mit zunehmender Anfangsübersättigung. Alle erzielten mittleren Partikelgrößen lagen zwischen 20 nm und 2  $\mu\text{m}$ .

Durch die Variation des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses, was letztendlich dem Konzentrationsverhältnis der zur Fällung eingesetzten Edukte entspricht, kann gezielt Einfluss auf die Aggregationsneigung der Primärpartikeln genommen werden. Zusätzlich wird, je nach Höhe der anfänglichen Übersättigung, die Partikelmorphologie stark beeinflusst, da das dendritische Kristallwachstum vor allem dann deutlich dominiert, wenn das Gitterionenverhältnis stark von  $R = 1$  abweicht. Mit Hilfe von TEM-Aufnahmen konnte gezeigt werden, dass gefällte Bariumsulfatkristalle keine poröse, innere Struktur aufweisen. Die Löcher in den Kristallen werden nach längerer Bestrahlungsdauer durch den Elektronenstrahl selbst verursacht und sind daher als Artefakte anzusehen.

Die durchgeführten Simulationsrechnungen auf Basis einer eindimensionalen Populationsbilanz konnten den Partikelbildungsprozess modellhaft beschreiben und die Beiträge der Primärprozesse Keimbildung und Kristallwachstum quantifizieren. Zusätzlich validiert wurden diese Rechnungen mit Hilfe von zeitaufgelösten, in-situ Röntgenbeugungsmessungen an einer Synchrotronstrahlenquelle für Reaktionszeiten zwi-

schen 55 ms und 751 ms. Die Versuchsergebnisse in Kombination mit den Simulationsrechnungen zeigen deutlich, dass der Partikelbildungsprozess nur aus den Primärprozessen Keimbildung und Kristallwachstum besteht und die Hypothese einer Aggregation von nanoskaligen Primäreinheiten mit einem nachfolgenden Rekristallisationsschritt, wie von Judat (2003) vorgeschlagen, endgültig verworfen werden kann. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Keimbildungsraten unabhängig vom Eduktverhältnis ist. Dies bedeutet, dass Keimbildungsraten, die in Keimbildungsexperimenten für ein Gitterionenverhältnis von  $R = 1$  bestimmt wurden, auch für den Fall einer nicht stöchiometrischen Fällung verwendet werden können. Zwingende Voraussetzung hierfür ist allerdings eine auf Aktivitäten basierende Berechnung der Übersättigung und die Berücksichtigung von Elektrolyt- und Komplexbildungsgleichgewichten.

Zuletzt wurde für das Stoffsystem Bariumsulfat das zeitliche Aggregationsverhalten gefällter Nanopartikeln untersucht. Auf Basis derartiger Untersuchungen konnten quantitative Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur der Partikeln und auf den Adsorptionskoeffizienten der Bariumionen gezogen werden.

Zur Übertragbarkeit der für das Stoffsystem Bariumsulfat gefundenen Ergebnisse wurden weiterhin die ebenfalls schwerlöslichen Stoffsysteme Bariumcarbonat und Strontiumsulfat untersucht. Prinzipiell konnten ähnliche Tendenzen bezüglich des Einflusses der anfänglichen Übersättigung und des freien Gitterionenverhältnisses aufgezeigt werden. Zusätzlich wurde für Bariumcarbonat und Strontiumsulfat, ab einer bestimmten Höhe an anfänglicher Übersättigung, eine Gelbildung beobachtet.

Abschließend lässt sich formulieren, dass die erzielbare Partikelgröße am Ende eines Fällungsprozesses direkt an die anfängliche Übersättigung und damit an die Löslichkeit bzw. das Löslichkeitsprodukt des jeweiligen Stoffsystems gekoppelt ist. Je geringer die Löslichkeit des jeweiligen Stoffsystems ist, umso kleinere Primärpartikelgrößen können letztendlich erzielt werden.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Partikelbildung bei der Fällung schwerlöslicher Feststoffe am Beispiel der drei Stoffsysteme Bariumsulfat, Bariumcarbonat und Strontiumsulfat untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag dabei auf der Fällung von Bariumsulfat. Für dieses Stoffsystem wurden neben den experimentellen Untersuchungen zusätzlich Simulationsrechnungen durchgeführt.

Die Fällung der schwerlöslichen Bariumsalze erfolgte in einer Mischdüse (Y-Mischer) mit angeschlossenem Rohrreaktor. Dieser Versuchsaufbau erlaubt eine sehr schnelle Vermischung der Reaktanten. Aufgrund der Rückvermischungsfreiheit der Mischdüsenapparatur, besitzen alle Fluidelemente nach der Vermischung annähernd die gleiche Verweilzeit. Dadurch haben alle entstandenen Kristalle weitestgehend die gleiche Geschichte hinsichtlich der Übersättigung, der sie ausgesetzt waren, hinter sich. Strontiumsulfat konnte nicht mit Hilfe der Mischdüsenapparatur gefällt werden, da es schon nach sehr kurzen Versuchszeiten zu einem Zuwachsen und damit zu einer Verstopfung der Mischdüse kam. Strontiumsulfat wurde deshalb in einem temperierten Rührkessel gefällt.

Zur theoretischen Beschreibung des Partikelbildungsprozesses von Fällungsreaktionen wurde eine Berechnungsmethode auf Basis einer eindimensionalen Populationsbilanz vorgestellt, welche für ideal schnell vermischte Fällungsapparate gültig ist. Die entstehenden Kristalle wurden durch den Durchmesser einer volumengleichen Kugel beschrieben. Prinzipiell sollte es möglich sein, diese Berechnungsmethode auch auf andere Stoffsysteme zu übertragen, sofern die im Modell getroffenen Annahmen erfüllt sind und ausreichend kinetische Daten, vor allem für den Quellterm der Keimbildung, vorhanden sind.

Bei der Modellbildung wurde davon ausgegangen, dass die charakteristische Zeit für die Vermischung der Reaktanten sehr viel kürzer ist als die charakteristische Feststoffbildungszeit. Die theoretische Beschreibung der Übersättigung als thermodynamische Triebkraft erfolgte unter der Berücksichtigung von Nichtidealitäten und von Elektrolyt- und Assoziatgleichgewichten. Die Primär- und Sekundärprozesse wurden exemplarisch für das Stoffsystem Bariumsulfat theoretisch beschrieben. Da es bisher noch nicht möglich ist Keimbildungsraten aus Feststoffgrößen vorauszuberechnen, wurde die Keimbildungskinetik für den primären heterogenen und homogenen Keimbildungsbereich mit Hilfe eines semi-empirischen Ansatzes beschrieben, welcher auf Keimbildungsexperimenten basiert. Zur Keimbildung von Bariumsulfat lassen sich die erforderlichen experimentellen Daten der allgemeinen Literatur entnehmen. Die kinetischen Ansätze zur Beschreibung des diffusiven Kristallwachstums und der Partikelaggregation basieren dahingegen auf theoretischen Herleitungen. Die Beschreibung der Aggregation von Bariumsulfat-Nanopartikeln erfolgte über den Mechanismus der perikinetischen Aggregation, welcher durch die Brownsche Molekularbewegung der Partikeln verursacht wird. Unter Einbeziehung eines Stabilitätsverhältnisses und unter

Anwendung der DLVO-Theorie wurden die Wechselwirkungen der nanoskaligen Partikeln untereinander beschrieben. Die theoretische Beschreibung der Partikel-Partikel-Wechselwirkungen erfolgte dabei unter der Annahme, dass es sich um ein monodisperses Partikelkollektiv handelt. Die vollständige Einbeziehung von Partikel-Partikel-Wechselwirkungen und Aggregatstrukturen in die Beschreibung von Aggregationsvorgängen verbleibt immer noch eine Herausforderung, da wesentlich detailliertere Informationen über die zeitliche Entwicklung der Oberflächeneigenschaften der sich bildenden Partikeln und über die sich ausbildende elektrische Doppelschicht benötigt werden.

Verschiedene Versuchsparameter wurden bei der Fällung von Bariumsulfat variiert. Dies umfasste die Vermischungsintensität der zugeführten Edukte, die Anfangsübersättigung als thermodynamische Triebkraft, das anfängliche freie Gitterionenverhältnis, festgelegt durch Konzentration und Menge der zur Fällung verwendeten Edukte und die Gitterionenquelle, bestimmt durch die eingesetzten Ausgangssalze.

Es konnte gezeigt werden, dass mit der verwendeten Fällungsapparatur Versuche durchgeführt werden können, bei denen die Vermischungszeit kürzer ist als die charakteristische Zeit für die Feststoffbildung. Aus Druckverlustmessungen konnte abgeschätzt werden, dass die Größenordnung der Mikromischzeit deutlich unter 1 ms liegen muss. Durch die Verwendung der Mischdüsenapparatur können also in einem gewissen Bereich von Betriebsparametern Fällungsreaktionen ohne Einfluss eines Mischungseffektes untersucht werden.

Die Anfangsübersättigung ist der entscheidende Parameter zur Beeinflussung der Primärpartikelgröße. Wird die anfängliche Übersättigung hinreichend hoch gewählt, kann für das Stoffsystem Bariumsulfat die mittlere Partikelgröße am Ende des Fällungsprozesses deutlich unter 100 nm fallen. Im Bereich niedriger bis mittlerer Übersättigungen dominiert die heterogene Keimbildung und die resultierende mittlere Partikelgröße bleibt mit steigender Übersättigung nahezu konstant bei Werten von knapp unterhalb 2  $\mu\text{m}$ . Wenn die kritische Übersättigung, d.h. der Übergang vom heterogenen in den homogenen Keimbildungsmechanismus, überschritten wird, führt die homogene Keimbildung zu einer kontinuierlichen Abnahme der Primärpartikelgröße mit zunehmender Anfangsübersättigung. Durch die Variation des anfänglichen freien Gitterionenverhältnisses kann gezielt Einfluss auf die Aggregationsneigung der Primärpartikeln genommen werden, d.h. die Stabilität der erhaltenen Suspensionen gegenüber Aggregation kann gravierend beeinflusst werden. Eine Fällung im Bariumionen-Überschuss ermöglicht die elektrostatische Stabilisierung selbst nanopartikulärer Suspensionen noch während des Fällungsprozesses, da die potenzialbestimmenden Bariumionen direkt auf der Kristalloberfläche adsorbieren und somit zu repulsiven Partikel-Partikel-Wechselwirkungen führen. Die Versuchsparameter Anfangsübersättigung und Gitterionenverhältnis haben weiterhin Einfluss auf die Morphologie der Kristalle, da das dendritische Kristallwachstum mit steigender Übersättigung und zunehmender Abweichung von stöchiometrischen Versuchsbedingungen dominiert. Für Bariumsulfat-



fat hat sich herausgestellt, dass die Wahl der Ausgangssalze für den Fällungsprozess nur eine untergeordnete Rolle spielt. Mit Hilfe von TEM-Untersuchungen konnte weiterhin gezeigt werden, dass Bariumsulfatkristalle keine poröse, innere Struktur aufweisen.

Um Rückschlüsse auf den zeitlichen Ablauf der Partikelbildung zu bekommen wurden zeitaufgelöste in-situ Untersuchungen durchgeführt. Die Visualisierung von intermediären Partikelzuständen erfolgte mit der Analyse von tief gefrorenen Suspensionsproben im stickstoffgekühlten Kryo-TEM. Quantitativ konnte der Fällungsprozess mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten an einer Synchrotronstrahlenquelle zeitlich verfolgt werden. Durch derartige Untersuchungen war es möglich, nach einer Reaktionszeit von nur 55 ms, die Masse der entstandenen Feststoffphase sowie aus einer Stoffmengenbilanz die zu verschiedenen Zeitpunkten vorliegende Übersättigung quantitativ zu bestimmen. Die Versuchsergebnisse der in-situ Röntgenbeugungsmessungen bestätigen zusammen mit den TEM-Untersuchungen, dass der Partikelbildungsprozess aus den Primärprozessen Keimbildung und Kristallwachstum besteht und die Hypothese einer Aggregation von nanoskaligen Primäreinheiten mit nachfolgendem Rekristallisationsschritt endgültig ausgeschlossen werden kann.

Ein Vergleich der experimentell ermittelten Ergebnisse mit Simulationsrechnungen zeigte, dass der Partikelbildungsprozess von Bariumsulfat sehr gut unter Verwendung einer semi-empirischen Keimbildungskinetik in Kombination mit diffusionslimitiertem Kristallwachstum beschrieben werden kann. Als überraschendes Ergebnis ergab sich weiterhin, dass die Keimbildungsrate, bei entsprechender Beschreibung der Übersättigung, unabhängig vom anfänglich gewählten Gitterionenverhältnis ist. Eine Adsorption von potenzialbestimmenden Ionen auf Keimen bzw. unterkritischen Keimen hat für die untersuchten Bedingungen demzufolge keine Auswirkung auf die Keimbildungsrate.

Da die Aggregationsrate von Partikeln auf deren Wechselwirkungen untereinander beruht, wurde für das Stoffsystem Bariumsulfat das zeitliche Aggregationsverhalten gefällter Nanopartikeln in stehender Suspension untersucht. Dadurch konnten Stabilitätsverhältnisse in Abhängigkeit der Suspensionszusammensetzung bestimmt werden. Die gemessenen Aggregationsverläufe ließen quantitative Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur der Partikeln und auf den Adsorptionskoeffizienten der Bariumionen zu. Es ergab sich, dass Bariumsulfatkristalle eine negative strukturelle Oberflächenladungsdichte besitzen.

Zur Übertragbarkeit der bei der Fällung von Bariumsulfat gefundenen Ergebnisse wurden weiterhin die ebenfalls schwerlöslichen Stoffsysteme Bariumcarbonat und Strontiumsulfat untersucht. Die Anfangsübersättigung beeinflusst auch für diese Stoffsysteme maßgeblich die Primärpartikelgröße. Als Unterschied zur Fällung von Bariumsulfat zeigte sich, dass für Bariumcarbonat und Strontiumsulfat ab einer bestimmten Höhe an anfänglicher Übersättigung eine Gelbildung beobachtet werden kann.

Bariumcarbonat zeigte für alle untersuchten Übersättigungen eine nadel- bzw. stängelförmige Partikelmorphologie. Eine Fällung in einem Bariumionen-Überschuss führte ebenfalls zu elektrostatisch stabilisierten Primärpartikeln. Strontiumsulfat bildet ähnlich wie Bariumsulfat wiederum sehr kompakte Primärpartikeln, die aber speziell im Bereich niedriger Übersättigungen eine hohe Aggregationstendenz aufweisen. Für Strontiumsulfat war ebenfalls eine Stabilisierung der Primärpartikeln gegenüber Aggregation durch einen Überschuss an positiven Gitterionen in Lösung nachweisbar, allerdings war der Stabilisierungseffekt weniger stark ausgeprägt als im Falle von Bariumsulfat.

Auf Basis der drei untersuchten Stoffsysteme lässt sich damit formulieren, dass die Anfangsübersättigung maßgeblich die Primärpartikelgröße, und das anfängliche freie Gitterionenverhältnis die Aggregationsneigung der gebildeten Primärpartikeln beeinflusst.

Durch die Ergebnisse dieser Arbeit konnte ein tieferer Einblick in die ablaufenden Prozesse der Partikelbildung bei der Fällung von schwerlöslichen Feststoffen gewonnen werden und die Größenordnung der Primärprozesse konnte quantifiziert werden. Zur Übertragung der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse auf industrielle Fällprozesse, die meist in batch oder semi-batch betriebenen Rührkesseln durchgeführt werden, müssen allerdings die dort vorherrschenden hydrodynamischen Bedingungen mit berücksichtigt werden. Je nach Ort der Eduktzugabe oder der Rührerdrehzahl (bei Rührkesseln) können sich örtlich sehr unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse der einzelnen Feedkomponenten im Reaktionsraum ausbilden. Diese können unmittelbar den Partikelbildungsprozess beeinflussen und zu ganz unterschiedlichen Fällungsergebnissen führen.

Zukünftige Arbeiten sollten als übergeordnetes Ziel die vollständige Vorausberechnung von Partikelbildungsprozessen auf Basis der reinen Feststoffdaten haben. Hilfreich auf dem Weg zu einem tieferen und umfassenderen Verständnis der Primärprozessmechanismen sind sicherlich zeitaufgelöste Untersuchungen zur Partikelbildung. Ein sehr leistungsstarkes Werkzeug zur quantitativen, experimentellen Verfolgung von Kristallisationsprozessen könnten dabei Klein- und Weitwinkel-Röntgenbeugungsexperimente mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung sein. Gerade der Prozess der Keimbildung aus Lösungen ist bis heute noch nicht vollständig verstanden. Eine Entwicklung von verlässlichen theoretischen Modellen zur Vorhersage von Keimbildungsraten und deren experimentelle Validierung sind daher von sehr großer Wichtigkeit. Dies gilt im speziellen für den Bereich der heterogenen Keimbildung. Weiterhin stellt die Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Lösung eine zentrale Größe bei der theoretischen Beschreibung von Keimbildungsprozessen dar. Bis heute fehlt eine zuverlässige Methode zu ihrer Bestimmung, experimentell wie theoretisch.

## Literaturverzeichnis

- Allen, B. F., N. M. Faulk, S. C. Lin, R. Semiat, D. Luss, J. T. Richardson, „A continous coprecipitation process for the production of 1-2-3 precursors“, *AIChE Symp. Ser.*, 88, 76-87, (1994).
- Angerhöfer, M., „*Untersuchungen zur Kinetik der Fällungskristallisation von Bariumsulfat*“, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, (1994).
- Aoun, M., E. Plasari, R. David, J. Villiermaux, „Are barium sulphate kinetics sufficiently known for testing precipitation reactor models?“, *Chem. Eng. Sci.*, 51, 2449-2458, (1996).
- Aoun, M., E. Plasari, R. David, J. Villiermaux, „A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation“, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 1161-1180, (1999).
- Atkins, P. W., „*Physikalische Chemie*“, 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Deutschland, (1990).
- Balastre, M., J. Persello, A. Foissy, J. F. Argillier, „Binding and ion-exchange analysis in the process of adsorption of anionic polyelectrolytes on barium sulfate“, *J. Colloid Interface Sci.*, 219, 155-162, (1999).
- Baldyga, J., J. R. Bourne, „A fluid mechanical approach to turbulent mixing and chemical reaction“, *Chem. Eng. Commun.*, 28, 231-281, (1984).
- Baldyga, J., J. R. Bourne, „*Turbulent mixing and chemical reactions*“, John Wiley, Chichester, Großbritannien, (1999).
- Baldyga, J., W. Orciuch, „Barium sulfate precipitation in a pipe – an experimental study and CFD modeling“, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 2435-2444, (2001).
- Baldyga, J., W. Podgorska, R. Pohorecki, „Mixing-precipitation model with application to double feed semi-batch precipitation“, *Chem. Eng. Sci.*, 50, 1281-1300, (1995).
- Becker, R., W. Döring, „Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen“, *Ann. Phys.*, 24, 719-752, (1935).

- Benton, W., I. Collins, J. Grimsey, G. Parkinson, S. Rodger, „Nucleation, growth and inhibition of barium sulfate – controlled modification with organic and inorganic additives“, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 95, 281-297, (1993).
- Bernard-Michel, B., M. N. Pons, H. Vivier, „Quantification, by image analysis, of effect of operational conditions on size and shape of precipitated barium sulphate“, *Chem. Eng. J.*, 87, 135-147, (2002).
- Bolze, J., B. Peng, N. Dingenouts, P. Panine, T. Narayanan, M. Ballauf, „Formation and growth of amorphous colloidal CaCO<sub>3</sub> precursor particles as detected by time-resolved SAXS“, *Langmuir*, 18, 8364-8369, (2002).
- Bromley, L. A., „Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solution“, *AIChE J.*, 19, 313-320, (1973).
- Burton, W. K., N. Cabera, „Crystal growth and surface structure 1.“, *Discuss. Faraday Soc.*, 5, 33-39, (1949).
- Burton, W. K., N. Cabera, F. C. Frank, „The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces“, *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 243, 299-358, (1951).
- Camp, T. R., P. C. Stein, „Velocity gradients and internal work in fluid motion“, *J. Boston Soc. Civil Eng.*, 30, 219-237, (1943).
- Campell, J. R., G. H. Nancollas, „The crystallization and dissolution of strontium sulfate in aqueous solutions“, *J. Phys. Chem.*, 73, 1735-1740, (1969).
- Carosso, P. A., E. Pelizzetti, „A stopped-flow technique in fast precipitation kinetics – the case of barium sulphate“, *J. Cryst. Growth*, 68, 532-536, (1984).
- Chen, P., G. Y. Cheng, M. H. Kou, P. Y. Shia, P. O. Chung, „Nucleation and morphology of barium carbonate crystals in a semi-batch crystallizer“, *J. Cryst. Growth*, 226, 458-472, (2001).
- Cohen, E., J. W. A. Van Hengel, „Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge der Enantiotropie oder Monotropie XVII. Fällungsreaktionen II“, *Z. Phys. Chemie A*, 161, 179-191, (1932).
- D’Ans, J., E. Lax, „*Taschenbuch für Chemiker und Physiker*“, Band 1, Springer Verlag, Berlin, Deutschland, (1967).

- Debey, V. P., E. Hückel, „Zur Theorie der Elektrolyte“, *Physik. Zeitschr.*, 24, 185-206, (1923).
- Demyanovich, R. J., Bourne, J. R., „Rapid micromixing by the impingement of thin liquid sheets. 2. Mixing study“, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 830-839, (1989).
- Derjaguin, B. V., L. Landau, „Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes“, *Acta. Phys. Chim. USSR*, 14, 633-662, (1941).
- Dirksen, J. A., T. A. Ring, „Fundamentals of crystallization: kinetic effects on particle size distributions and morphology“, *Chem. Eng. Sci.*, 46, 2389-2427, (1991).
- Donnet M., N. Jongen, J. Lemaître, P. Bowen, „New morphology of calcium oxalate trihydrate precipitated in a segmented flow tubular reactor“, *J. Mat. Sci. Letters*, 19, 749-750, (2000).
- Doremus, R. H., „Precipitation kinetics of ionic salts from solution“, *J. Phys. Chem.*, 62, 1068-1075, (1958).
- Eble, A., „Precipitation of nanoscale crystals with particular reference to interfacial energy“, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, (2000).
- Enüstün, B. V., Turkevich, J., „Solubility of fine particles of strontium sulfate“, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 4502-4509, (1960).
- Felmy, A., D. Rai, J. E. Amonette, „The solubility of barite and celestite in sodium sulfate: evaluation of thermodynamic data“, *J. Sol. Chem.*, 19, 175-185, (1990).
- Fischer, R. B., T. B. Rhinehammer, „Rapid precipitation of barium sulfate“, *Anal. Chem.*, 25, 1544-1548, (1953).
- Fitchett, D. E., J. M. Tarbell, „Effect of mixing on the precipitation of barium sulfate in an MSMR reactor“, *AIChE J.*, 36, 511-522, (1990)
- Fowkes, F. M., J. J. Burke, Hrsg., „*Surfaces and interfaces, Vol. 1*“, Syracuse University Press, New York, USA (1967).
- Fuchs, N., „Über die Stabilität und Aufladung der Aerosole“, *Zeitschrift für Physik*, 89, 736-743, (1934).

- Füredi-Milhofer, H., M. Markovic, Lj. Komunjer, B. Purgaric, V. Babic-Ivancic, „The use of precipitation diagrams in the determination of critical supersaturation for homogeneous nucleation“, *Croat. Chem. Acta*, 50, 139-154, (1977).
- Gallardo, V., L. Zurita, A. Ontiveros, J. D. G. Duran, „Interfacial properties of barium sulfate suspensions. Implication in their stability“, *J. Pharm. Sci.*, 89, 1134-1142, (2000).
- Garside, J., A. Mersmann, J. Nyvlt, Hrsg., „*Measurement of crystal growth and nucleation rates*“, 2. Auflage, IChemE, Rugby, Großbritannien, (2002).
- Garten, V. A., R. B. Head, „Nucleation in salt solutions“, *J. Chem. Soc. – Faraday Trans. I*, 69, 514-520, (1973).
- Gerstlauer, A., A. Mitrovic, S. Motz, E. D. Gilles, „A population balance model for crystallization processes using two independent particle properties“, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 2553-2565, (2001).
- Gmelin, L., Hrsg., „*Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungsband Barium*“, 8. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, Deutschland, (1960).
- Gösele, W., W. Egel-Hees, K. Wintermantel, F. R. Faulhaber, A. Mersmann, „Feststoffbildung durch Kristallisation und Fällung“, *Chem. Ing. Tech.*, 62, 7, 544-552, (1990).
- Göttlicher, J., M. Hagelstein, „*ANKA beamline book*“, Forschungszentrum Karlsruhe, Deutschland, (2003), [http://hikwww1.fzk.de/anka/ANKA\\_BB.pdf](http://hikwww1.fzk.de/anka/ANKA_BB.pdf).
- Gunn, D. J., M. S. Murthy, „Kinetics and mechanisms of precipitations“, *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1293-1313, (1972).
- Gutzow, I., S. Toshev, „Non steady state nucleation in the formation of isotropic and anisotropic phases“, *Kristall und Technik*, 3, 485-497, (1968).
- Haberkorn, H., D. Franke, Th. Frechen, W. Goesele, J. Rieger, „Early stages of particle formation in precipitation reactions – quinacridone and boehmite as generic examples“, *J. Colloid Interface Sci.*, 259, 112-126, (2003).
- Hamaker, H. C., „The London-Van der Waals attraction between spherical particles“, *Physica*, 4, 1058-1072, (1937).

- Haselhuhn, F., M. Kind, „Pseudo-polymorphic behavior of precipitated calcium oxalate“, *Chem. Eng. Technol.*, 26, 347-353, (2003).
- Haselhuhn, F., „Zur Polymorphie bei der Fällungskristallisation am Beispiel von Calciumoxalat Pseudo-Polymorphen“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Deutschland, (2004).
- Haselhuhn, F., S. Doyle, M. Kind, „Synchrotron radiation X-ray diffraction study of the particle formation of pseudo-polymorphic calcium oxalate“, *J. Crystal Growth*, 289, 727-733, (2006).
- He, S. L., J. E. Oddo, M. B. Tomson, „The nucleation kinetics of barium sulfate in NaCl solutions up to 6 M and 90-degree-C“, *J. Colloid Interface Sci.*, 174, 319-326, (1995a).
- He, S. L., J. E. Oddo, M. B. Tomson, „The nucleation kinetics of strontium sulfate in NaCl solutions up to 6 M and 90-degree-C with or without inhibitors“, *J. Colloid Interface Sci.*, 174, 327-335, (1995b).
- Heeley, E. L. et al., „Are metastable, precristallisation, density-fluctuations a universal phenomena?“, *Faraday Discuss.*, 122, 343-361, (2003).
- Hennessy, A., G. Graham, J. Hastings, D. P. Siddons, Z. Zhong, „New pressure flow cell to monitor BaSO<sub>4</sub> precipitation using synchrotron in situ angle-dispersive X-ray diffraction“, *J. Synchrotron Rad.*, 9, 323-324, (2002).
- Herndl, G., „*Stoffübergang in gerührten Suspensionen*“, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, (1982).
- Heyer, Ch., „*Production of nano-sized particles by drowning-out precipitation*“, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, (2000).
- Hiemenz, P. C., R. Rajagopalan, „*Principles of colloid and surface chemistry*“, 3. Auflage, Dekker, New York, USA, (1997).
- Hillig, W. B., „A derivation of classical two-dimensional kinetics and the associated crystal growth laws“, *Acta Metall. Mater.*, 14, 1868-1869, (1966).
- Hogge, E., H. L. Johnston, „Activity coefficients of barium and strontium carbonates in aqueous solutions of alkali chlorides“, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 2154-2156, (1939).

- Huang, C. P., „The surface acidity of hydrous solids,“ in Anderson, M. A., A. J. Rubin, Hrsg., „*Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces*“, Ann Arbor, Michigan, USA, (1981).
- Hulburt, H. M., S. Katz, „Some problems in particle technology – a statistical mechanical formulation“, *Chem. Eng. Sci.*, 19, 555-574, (1964).
- Hunter, R. J., „*Foundations of colloid scienc.*“, 2. Auflage, Oxford University Press, Oxford, Großbritannien, (2001).
- Israelachvili, J., „*Intermolecular and surface forces*“, 2. Auflage, Academic Press, London, Großbritannien, (1991).
- JCPDS: „*Powder diffraction file*“, International Center for Diffraction Data, Newtown Square, USA, (1994).
- Jiang, C. „Solubility and solubility constants of barium sulfate in aqueous sodium sulfate solutions between 0° and 80° C“, *J. Solution Chem.*, 25, 105-111, (1996).
- Jones, F., A. Oliviera, G. M. Parkinson, A. L. Rohl, A. Stanley, T. Upson, „The effect of calcium ions on the precipitation of barium sulphate 1: Calcium ions in the absence of organic additives“, *J. Crystal Growth*, 262, 572-580, (2004).
- Jongen, N., P. Bowen, J. Lemaitre, J. C. Valmalette, H. Hofmann, „Precipitation of self-organized copper oxalate polycrystalline particles in the presence of hydroxypropylmethylcellulose (HPMC): control of morphology“, *J. Colloid Interface Sci.*, 226, 189-198, (2000).
- Judat, B., „*Über die Fällung von Bariumsulfat – Vermischungseinfluss und Partikelbildung*“, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), Deutschland, (2003).
- Judat, B., M. Kind, „Morphology and internal structure of barium sulfate – derivation of a new growth mechanism“, *J. Colloid Interface Sci.*, 269, 341-353, (2004).
- Judat, B., A. Racina, M. Kind, „Macro- and micromixing in a taylor-couette reactor with axial flow and their influence on the precipitation of barium sulfate“, *Chem. Eng. Technol.*, 27, 287-292, (2004).
- Jung, T. S., W. S. Kim, C. K. Choi, „Effect on nonstoichiometry on reaction crystallization of calcium carbonate in a Couette-Taylor reactor“, *Cryst. Growth Des.*, 4, 491-495, (2004).



- Jung, T. S., W. S. Kim, C. K. Choi, „Effect of monovalent salts on morphology of calcium carbonate crystallized in a Couette-Taylor reactor“, *Cryst. Res. Technology*, 40, 586-592, (2005).
- Kabasci, S., „Zur Fällungskristallisation von Calcium- und Bariumcarbonat bei hohen Übersättigungen“, Dissertation, Universität Dortmund, Deutschland, (1996).
- Kashchiev, D., G. M. Van Rosmalen, „Nucleation in solutions revisited“, *Cryst. Res. Technol.*, 38, 555-574, (2003).
- Kind, M., „Über die Übersättigung während der Kornkristallisation aus Lösungen“, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, (1989).
- Kind, M., A. Mersmann, „Methode zur Berechnung der homogenen Keimbildungsrate aus wässrigen Lösungen“, *Chem. Ing. Tech.*, 55, 720-721, (1983).
- Kipp, S., R. Lacmann, M. Reichelt, W. Schröder, „Tailor-made additives to influence the habit of barite ( $\text{BaSO}_4$ ) obtained by precipitation“, *Chem. Eng. Technol.*; 19, 543-549, (1996).
- Klein, D. H., J. A. Dryi, „Heterogeneous and homogeneous nucleation of strontium sulphate“, *Talanta*, 13, 289-298, (1966).
- Kotrly, S., L. Sucha, „*Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*“, Hrsg. Chalmers, R. A., M. Masson, E. Horwood, Chichester, Großbritannien, (1985).
- Krischner, H., B. Koppelhuber-Bitschnau, „*Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*“, 5. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig, Deutschland (1994).
- Kubota, N., K. Akazawa, K. Shimizu, „Precipitation of  $\text{BaCO}_3$  in a semibatch reactor with double-tube gas injection nozzle“, *J. Cryst. Growth*, 102, 434-440, (1990).
- Kucher, M., D. Babic, M. Kind, „Precipitation of barium sulfate: Experimental investigations about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation“, *Chem. Eng. Process*, 45, 900-907, (2006).
- Kucher, M., T. Beierlein, M. Kind, „In situ WAXS synchrotron radiation study on particle formation of precipitated barium sulfate“, *AIChE J.*, 54, 1178-1188, (2008).
- Lacmann, R. „Volmersche Keimbildungstheorie,“ in Dahl, W., Hrsg., „*Kinetik metallurgischer Vorgänge bei der Stahlherstellung*“, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, Deutschland, (1972).

- Lagaly, G., O. Schulz, R. Zimehl, „*Dispersionen und Emulsionen*“, Steinkopff Verlag, Darmstadt, Deutschland, (1997).
- Lander, J. J. „Polymorphism and anion rotational disorder in the alkaline earth carbonates“, *J. Chem. Phys.*, 17, 892-901, (1949).
- Li, C. C., J. H. Jean, „Dissolution and dispersion behavior of barium carbonate in aqueous suspension“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 2977 – 2983, (2002).
- Li, S., J. Xu, G. Luo, „Control of crystal morphology through supersaturation ratio and mixing conditions“, *J. Cryst. Growth*, 304, 219-224, (2007).
- Lide, D. R. „*Handbook of Chemistry and Physics*“, 80. Auflage, Chemical Rubber Company, Cleveland, USA, (1999-2000)
- Liu, S. T., G. H. Nancollas, E. A. Gasiecki, „Scanning electron microscopic and kinetic studies of the crystallization and dissolution of barium sulfate crystals“, *J. Cryst. Growth*, 33, 11-20, (1976).
- Lylema, J.: „Fundamentals of interface and colloid science, Vol. 1: Fundamentals“, Academic Press, London, Großbritannien (1993).
- MacCalman, M. L. and K. J. Roberts, „Online processing of pharmaceutical materials using in-situ X-ray-diffraction“, *J. Appl. Cryst.*, 28, 620-622, (1995).
- Mahajan, A. J., D. J. Kirwan, „Micromixing effects in a two-impinging-jets precipitator“, *AIChE J.*, 42, 1801-1814, (1996).
- Malollari, I. Xh., P. G. Klepetsanis, P. G. Koutsoukos, „Precipitation of strontium sulfate in aqueous solutions at 25 °C“, *J. Cryst. Growth*, 155, 240-246, (1995).
- Marchisio, D. L., A. A. Barresi, R. Fox, „Simulation of turbulent precipitation in a semibatch Taylor-Couette reactor using CFD“, *AIChE J.*, 47, 664-676, (2001).
- Marchisio, D. L., A. A. Barresi, M. Garbero, „Nucleation, growth and agglomeration in barium sulfate turbulent precipitation“, *AIChE J.*, 48, 2039-2050, (2002).
- Marchisio, D. L., L. Rivautella, A. A. Barresi, „Design and scale-up of chemical reactors for nanoparticle precipitation“, *AIChE J.*, 52, 1877-1887, (2006).
- Mealor, D., A. Townshen, „Homogeneous nucleation of some sparingly soluble salts“, *Talanta*, 13, 1069-1074, (1966).

- Melikhov, I. V., A. S. Kelebeev, S. Bacic, „Electron microscopic study of nucleation and growth of highly dispersed solid phase“, *J. Colloid Interface Sci.*, 112, 54-65, (1986).
- Mersmann, A., „Calculation of interfacial tension“, *J. Cryst. Growth*, 102, 841-847, (1990).
- Mersmann, A., „*Crystallization technology handbook*“, Marcel Dekker, New York, USA, (1995).
- Mersmann, A., „Crystallization and precipitation“, *Chem. Eng. Proc.*, 38, 345-353, (1999).
- Mersmann, A., B. Braun, M. Löffelmann, „Prediction of crystallization coefficients of the population balance“, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 4267-4275, (2002).
- Mohanty, R., S. Bhandakar, B. Zuromski, R. Brown, J. Estrin., „Characterizing the product crystals from a mixing tee process“, *AIChE J.*, 34, 2063-2068, (1988).
- Monnin, C., „A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200 °C and to 1 kbar“, *Chem. Geol.*, 153, 187-209, (1999).
- Monnin, C., C. Galinier, „The solubility of celestite and barite in electrolyte solutions and natural waters at 25 °C: a thermodynamic study“, *Chem. Geol.*, 71, 283-296, (1988).
- Müller, R. H., „*Zetapotenzial und Partikelladung in der Laborpraxis*“, Wiss. Verl. Ges., Stuttgart, Deutschland, (1996).
- Mullin, J. W., „*Crystallization*“, 3. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, Großbritannien, (1993).
- Nancollas, G. H., N. Purdie, „Crystallization of barium sulphate in aqueous solutions“, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 735-740, (1963).
- Nielsen, A. E., „The kinetics of crystal growth in barium sulfate precipitation“, *Acta Chem. Scan.*, 12, 951-958, (1958).
- Nielsen, A. E., „Homogeneous nucleation in barium sulfate precipitation“, *Acta Chem. Scan.*, 15, 441-442, (1961).

- Nielsen, A. E., „*Kinetics of precipitation*“, Pergamon Press, Oxford, Großbritannien, (1964).
- Nielsen, A. E., „Nucleation and growth of crystals at high supersaturations“, *Kristall und Technik*, 4, 17-38, (1969).
- Nielsen, A. E., „Transport control in crystal growth from solution“, *Croat. Chem. Acta*, 53, 255-279, (1980).
- Nielsen, A. E., „Electrolyte crystal growth mechanisms“, *J. Cryst. Growth*, 67, 289-310, (1984).
- Nielsen, A. E., A. Hunding, B. Pokric, „Kinetics of precipitation in gel“, *Croat. Chem. Acta*, 50, 39-64, (1977).
- Nielsen, A. E., O. Söhnel., „Interfacial tensions electrolyte crystal-aqueous solution, from nucleation data“, *J. Cryst. Growth*, 11, 233-242, (1971).
- Norby, P., C. Cahill, S. Koleda, J. B. Parise, „A reaction cell for in situ studies of hydrothermal titration“, *J. Appl. Crystallogr.*, 31, 481-483, (1998).
- Nore, Ph., A. Mersmann, „Batch precipitation of barium carbonate“, *Chem. Eng. Sci.*, 48, 3083-3088, (1993).
- O'Hern, H. A., F. E. Rush, „Effect of mixing conditions in barium sulfate precipitation“, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 2, 267-272, (1963).
- Ostwald, W., „Über die vermeintliche Isomerie des roten und des gelben Quecksilberoxids und die Oberflächenspannung fester Körper“, *Z. Phys. Chem.*, 34, 495-503, (1900)
- Packter, A., „The precipitation of sparingly soluble alkaline earth-metal and lead salts: Nucleation and growth orders during the induction period“, *J. Chem. Soc. (A)*, 4, 859-862, (1968).
- Packter, A., S. C. Uppaladini, „The precipitation of alkaline-earth metal carbonate powders from aqueous solutions. Crystal numbers and final sizes“, *Kristall und Technik*, 9, 983-994, (1974).
- Pagliolico, S., D. Marchisio, A. A. Barresi, „Influence of operating conditions on BaSO<sub>4</sub> crystal size and morphology in a continuous couette precipitator“, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 56, 1423-1433, (1999).

- Petres, J. J., Gj. Dezelic, B. Tezak, „Monodisperse sols of barium sulfate: II. Morphological characteristics, aging and dissolution of particles“, *Croat. Chem. Acta*, 40, 213-225, (1968).
- Philipps, R., S. Rohani, J. Baldyga, „Micromixing in a single-feed semi-batch precipitation process“, *AIChE J.*, 45, 82-92, (1999).
- Plummer, L. N., E. Busenberg, „The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>O“, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1011-1040, (1982).
- Quayle, M. J., R. J. Davey, A. J. McDermott, G. J. T. Tiddy, D. T. Clarke, G. R. Jones, „In situ monitoring of rapid crystallisation processes using synchrotron X-ray diffraction and a stopped-flow cell“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4, 416-418, (2002).
- Ramkrishna, D., „Population balances – theory and applications to particulate systems in engineering“, Academic Press, San Diego, USA, (2000).
- Randolph, A. D., M. A. Larson, „*Theory of particulate processes*“, Academic Press, New York, USA, (1988).
- Rieger, J, D. Franke, T. Frechen, H. Haberkorn, W. Goesele, „New insights into the early stages of particle formation in precipitation reactions“, *Proc. BIWIC 2002, 9th Int. Workshop on Ind. Cryst., Halle-Wittenberg*, 13-20, (2002).
- Rizkalla, E. N., „Kinetics of crystallisation of barium sulphate – Effect of additives, stirring rate and barium:sulphate ratio on the rate of precipitation“, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. 1*, 79, 1857-1867, (1983).
- Roelands, C. P., M. J. H. ter Horst, H. J. M. Kramer, P. J. Jansens, „Analysis of nucleation rate measurements in precipitation processes“, *Cryst. Growth Des.*, 6, 1380-1392, (2006).
- Roisnel, T., J. Rodriguez-Carvajal, „WinPLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis“, *EPDIC 7: European powder diffraction, Material Science Forum, Pts. 1 and 2*, 378-3, 118-123, (2001).
- Ruiz-Reina, E., A. I. Gomez-Merino, F. J. Rubio-Hernandez, P. Garcia-Sanchez, „Stern-layer parameters of alumina suspensions“, *J. Colloid Interface Sci.*, 268, 400-407, (2003).

- Saffman, P. G., J. S., Turner, „On the collision of drops in turbulent clouds“, *J. Fluid Mech.*, 1, 16-30, (1956).
- Salvatori, F., H. Muhr, E. Plasari, J. M. Bossoutrot, „Determination of nucleation and crystal growth kinetics of barium carbonate“, *Powder Technol.*, 128, 114-123, (2002).
- Sarig, S., F. Kahana, „On the association between sparingly soluble carbonates and polyelectrolytes“, *J. Cryst. Growth*, 35, 145-152, (1976).
- Savenko, A. V., „Solubility products of strontium carbonate and strontium sulfate in aqueous solution“, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 46, 1227-1232.
- Schubert, H., A. Mersmann, „Determination of heterogeneous nucleation rates“, *Trans I. Chem. E., Part A*, 74, 821-827, (1996).
- Schubert, H., „*Keimbildung bei der Kristallisation schwerlöslicher Feststoffe*“, Dissertation, Technische Universität München, Deutschland, (1998)
- Schumann, T. E. W., „Theoretical aspects of the size distribution of fog particles“, *Q. J. Roy. Meteor. Soc.*, 66, 195-207, (1940).
- Schwarzer, H. C., W. Peukert, „Experimental investigations into the influence of mixing on nanoparticle precipitation“, *Chem. Eng. Technol.*, 25, 657-661, (2002),
- Schwarzer, H. C., W. Peukert, „Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles“, *AIChE J.*, 50, 3234-3247, (2004).
- Schwarzer, H.C., W. Peukert, „Prediction of aggregation kinetics based on surface properties of nanoparticles“, *Chem. Eng. Sci.*, 60, 11-25, (2005).
- Schwarzer, H.C. et al., „Predictive simulation of nanoparticle precipitation based on the population balance equation“, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 167-181, (2006).
- Slovenec, M., B. Gordic, „Precipitation of barium carbonate in aqueous solution“, *J. Serb. Chem. Soc.*, 51, 219-224, (1986).
- Slovenec, M., B. Tezak, „Precipitation of strontium sulphate in aqueous and mixed media of different dielectric constants“, *Croat. Chem. Acta*, 41, 15-20, (1969).

- Slovenec, M., D. Kunstejil, V. Hranetovic, „Formation and aging precipitates: Study on nucleation of strontium sulfate from solution“, *Croat. Chem. Acta*, 49, 389-393, (1977).
- Smith, R. M., A. E. Martell, „*Critical stability constants, Vol 4*“, Plenum, New York, USA, (1980).
- Söhnel, O., „Analysis of the system precipitation reactor-separation unit. Porosity of the filtration cake as a function of properties of the solid phase“, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 46, 2640-2649, (1981a).
- Söhnel, O., „Some factors influencing the rate of heterogeneous nucleation of strontium sulphate“, *Cryst. Res. Technol.*, 16, 651-654, (1981b).
- Söhnel, O., „Electrolyte crystal-aqueous solution interfacial tensions from crystallization data“, *J. Cryst. Growth*, 57, 101-108, (1982).
- Söhnel, O., „Estimation of electrolyte-crystal aqueous solution interfacial tension“, *J. Cryst. Growth*, 63, 174-176, (1983).
- Söhnel, O., J. Garside, „*Precipitation: Basic principles and industrial application*“, Butterworth-Heinemann, Oxford, Großbritannien, (1992).
- Söhnel, O., M. Handlirova, „Precipitation of strontium sulphate“, *Cryst. Res. Technol.*, 19, 477-490, (1984).
- Söhnel, O., E. Matejckova, „Batch precipitation of alkaline-earth carbonates – effect of reaction conditions on the filterability of resulting suspensions“, *Ind. Eng. Chem. Proc.*, 20, 525-528, (1981).
- Söhnel, O., J. W. Mullin, „A method for the determination of precipitation induction periods“, *J. Cryst. Growth*, 44, 377-382, (1977).
- Söhnel, O., J. W. Mullin, „Interpretation of crystallization induction periods“, *J. Colloid Interface Sci.*, 123, 43-50, (1988).
- Stumm, W., J. J. Morgan, „*Aquatic chemistry: An introduction emphasizing chemical equilibria in neutral waters*“, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, (1981).
- Symeopoulos, B., P. Koutsoukos, „Spontaneous precipitation of barium sulfate in aqueous solution“, *J. Chem. Faraday Trans.*, 88, 3063-3066, (1992).

- Tai, C. Y., Ch. Tai, H. Liu, „Synthesis of submicron barium carbonate using a high-gravity technique“, *Chem. Eng. Sci.*, 61, 7479-7486, (2006).
- Takiyama, K., „Formation and aging of precipitates. IX. Formation of monodisperse particles (2) Barium sulfate precipitate by EDTA method“, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31, 950-953, (1958).
- Uehara-Nagamine, E., P. M. Armenante, „Effect of process variables on the single-feed semibatch precipitation of barium sulphate“, *Trans. I. Chem. E., Part A*, 79, 979-987, (2001).
- Ueno S., A. Minato, J. Yano, K. Sato, „Synchrotron radiation X-ray diffraction study of polymorphic crystallization of SOS from liquid phase“, *J. Crystal Growth*, 198, 1326-1329, (1999).
- Van der Leeden, D. Kashiev, G. M. van Rosmalen, „Precipitation of barium sulfate: Induction time and the effect of an additive on nucleation and growth“, *J. Colloid Interface Sci.*, 152, 338-350, (1992).
- Van Rosmalen, G. M., M. C. Van der Leeden, J. Gouman, „The growth kinetics of barium sulphate crystals in suspension: Scale prevention (I)“, *Kristall und Technik*, 15, 1213-1222, (1980).
- VDI 2760, „*Kristallisation, Stichworte und Definitionen, Verfahrensgrundlagen*“, Blatt 2, VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, Deutschland (1975).
- VDI-Wärmeatlas, „*Berechnungsblätter für den Wärmeübergang*“, 8. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Deutschland, (1997).
- Verwey, E. J., J. T. Overbeek, „*Theory of the stability of lyophobic colloids*“, Elsevier, Amsterdam, Niederlande, (1948).
- Vicum, L., M. Mazzotti, J. Baldyga, „Applying a thermodynamic model to the non-stoichiometric precipitation of barium sulfate“, *Chem. Eng. Technol.*, 26, 325-333, (2003).
- Visser, J., „On Hamaker constants: a comparison between Hamaker constants and Lifshitz-Van der Waals constants“, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 3, 331-363, (1972).
- Volmer, M., A. Weber, „Keimbildung in übersättigten Gebilden“, *Z. Phys. Chem.*, 119, 277-301, (1926).



- Von Smoluchowski, M., „Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloidaler Lösungen“, *Z. Phys. Chem.*, 926, 129-168, (1917).
- Walton, A. G., „Nucleation in liquids and solutions“, in: Zettlemoyer, A. C., Hrsg., „*Nucleation*,“ Marcel Dekker, New York, USA, (1969).
- Wong, D. C. Y., Z. Jaworski, W. Nienow, „Effect of ion excess on particle size and morphology during barium sulphate precipitation: an experimental study“, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 727-734, (2001).
- Wu, W., G. H. Nancollas, „Determination of interfacial tension from crystallization and dissolution data: a comparison with other methods“, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 79, 229-279, (1999).
- Wulkow, M., „The simulation of molecular weight distributions in polyreaction kinetics by discrete Galerkin methods“, *Macromol. Theory Simul.*, 5, 393-416, (1996).
- Wulkow, M, A. Gerstlauer, U. Nieken, „Modeling and simulation of crystallization processes using Parsival“, *Chem. Eng. Sci.*, 56, 2575-2588, (2001).
- Yagi, H., S. Nagashima, H. Hikita, „Semibatch precipitation accompanying gas-liquid reaction“, *Chem. Eng. Commun.*, 65, 109-119, (1988).
- Yeboah, Y. D., M. Rahad Saeed, A. K. K. Lee, „Strontium sulfate precipitation from electrolyte solutions“, *AIChE J.*, 40, 1422-1425, (1994).
- Yoon, S., S. Baik, M. G. Kim, N. Shin, „Formation mechanisms of tetragonal barium titanate nanoparticles in alkoxide-hydroxide sol-precipitation synthesis“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1816-1821, (2006).
- Zauner, R., A. G. Jones, „On the influence of mixing on crystal precipitation processes – application of the segregated feed model“, *Chem. Eng. Sci.*, 57, 821-831, (2002).
- Zeldovich, Y. B., „On the theory of new phase formation: cavitation“, *Zhur. Eksper. Teor. Fiz.*, 12, 525ff., (1942); Übersetzt in: Osterik, J. P., G. I. Barenblatt, R. A. Sunayev, Hrsg., „*Selected works of Yakov Borisovich Zeldovich*“, Princeton Univ. Press, Princeton, USA, (1992).

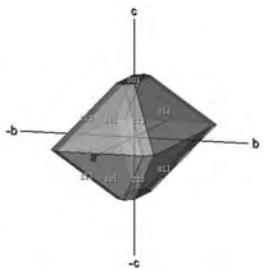
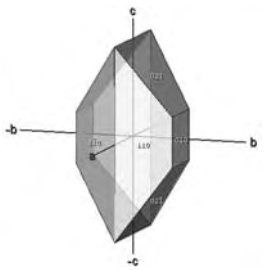
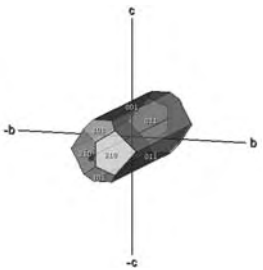


## Anhang

### A.1 Stoffdaten

#### A.1.1 Stoffwerte und kristallografische Daten

Tabelle A.1.1: Tabellarische Gegenüberstellung einiger Stoffwerte von Bariumsulfat, Bariumcarbonat und Strontiumsulfat bei 25 °C sowie abgeleitete Größen (D'Ans und Lax (1967), JCPDS (1994), Lide (1999-2000), Monnin (1999), Kristallformen entnommen von <http://www.mineralienatlas.de>)

| Größe   | BaSO <sub>4</sub>   | BaCO <sub>3</sub>  | SrSO <sub>4</sub>   |
|---|---|--|---|
| Feststoffdichte $\rho$<br>(kg/m <sup>3</sup> )                                | 4480  | 4430   | 3910  |
| Löslichkeitsprodukt<br>$K_{LP}$ (mol <sup>2</sup> /l <sup>2</sup> )           | $9,82 \cdot 10^{-11}$   | $2,58 \cdot 10^{-9}$   | $2,40 \cdot 10^{-7}$  |
| Molmasse $\tilde{M}$<br>(g/mol)   | 233,4   | 197,4  | 183,7   |
| Molvolumen $\tilde{V}_m$<br>(m <sup>3</sup> /mol)                             | $5,21 \cdot 10^{-5}$  | $4,46 \cdot 10^{-5}$   | $4,70 \cdot 10^{-5}$  |
| Molekulares<br>Volumen $V_m$ (m <sup>3</sup> )                                | $8,65 \cdot 10^{-29}$   | $7,40 \cdot 10^{-29}$  | $7,80 \cdot 10^{-29}$   |
| Moleküldurchmesser<br>$d_m$ (m)   | $4,42 \cdot 10^{-10}$   | $4,20 \cdot 10^{-10}$  | $4,27 \cdot 10^{-10}$   |
| Diffusionskoeffizient<br>nach Stokes-Einstein<br>$D_{AB}$ (m <sup>2</sup> /s) | $1,10 \cdot 10^{-9}$  | $1,17 \cdot 10^{-9}$   | $1,15 \cdot 10^{-9}$  |
| Kristallsystem  | orthorhombisch  | orthorhombisch   | orthorhombisch  |
| Kristallklasse  | dipyramidal   | dipyramidal  | dipyramidal   |
| Raumgruppe  | Pnma  | Pmcn   | Pnma  |
| Kantenlängen in<br>Elementarzelle a, b,<br>c (Å)                              | 8,85<br>5,44<br>7,13  | 5,25<br>8,83<br>6,54   | 8,36<br>5,36<br>8,64  |
| Exemplarische<br>Kristallform im<br>Gleichgewicht                             |  |  |  |

### A.1.2 Elementarzelle und Pulverdiffraktogramm von Bariumsulfat

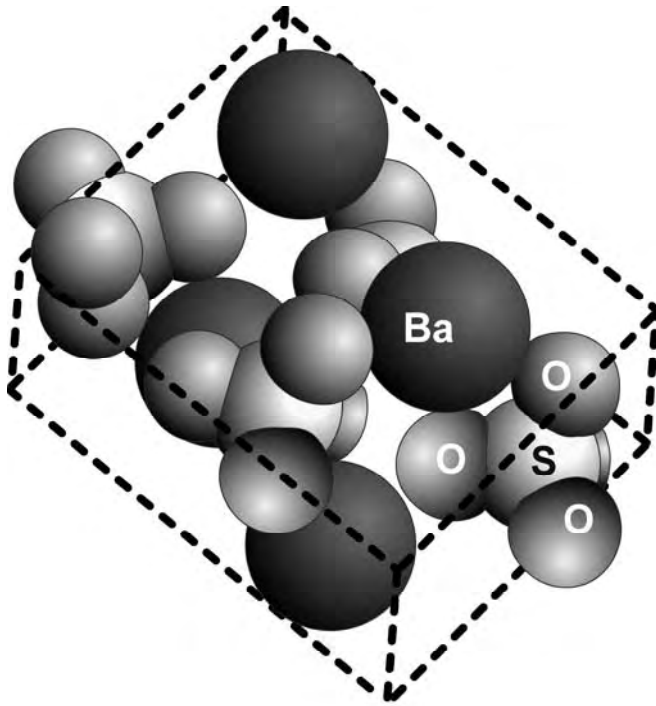


Bild A.1.1: Elementarzelle von Bariumsulfat

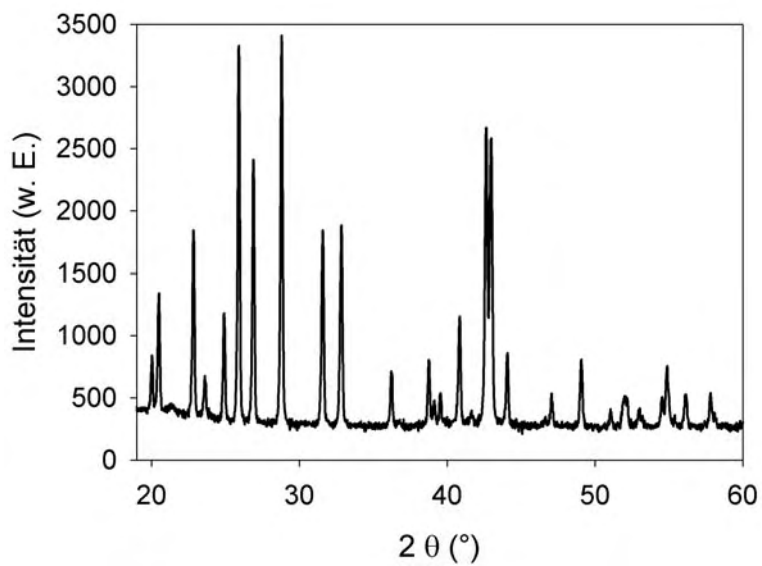


Bild A.1.2: Exemplarisches Pulverdiffraktogramm einer Bariumsulfat-Referenzprobe

## A.2 Aktivitätskoeffizientenmodell

Die Bestimmung des Aktivitätskoeffizienten basiert auf der Berechnungsgrundlage nach Bromley (1973). Die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten erfolgte nach den nachfolgenden Gleichungen:

$$\log \gamma_{\pm} = -A_{\text{DH}} \cdot |z_{\text{A}^+} z_{\text{B}^-}| \cdot \sqrt{I} \frac{1}{1 + \sqrt{I}} + \frac{|z_{\text{A}^+} z_{\text{B}^-}|}{z_{\text{A}^+} + z_{\text{B}^-}} \cdot \left( \frac{F_{\text{A}^+}}{z_{\text{A}^+}} + \frac{F_{\text{B}^-}}{z_{\text{B}^-}} \right) \quad (\text{A.2.1})$$

mit

$$I = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^j c_i \cdot z_i^2 \quad (\text{A.2.2})$$

$$F_{\text{A}^+} = \dot{B}_{12} \cdot \bar{z}_{12}^2 \cdot c_2 + \dot{B}_{14} \cdot \bar{z}_{14}^2 \cdot c_4 + \dot{B}_{16} \cdot \bar{z}_{16}^2 \cdot c_6 + \dots \quad (\text{A.2.3})$$

$$F_{\text{B}^-} = \dot{B}_{12} \cdot \bar{z}_{12}^2 \cdot c_1 + \dot{B}_{32} \cdot \bar{z}_{32}^2 \cdot c_3 + \dot{B}_{52} \cdot \bar{z}_{52}^2 \cdot c_5 + \dots \quad (\text{A.2.4})$$

$$\bar{z}_{12} = \frac{z_1 + z_2}{2} \quad (\text{A.2.5})$$

$$\dot{B}_{ij} = \frac{(0,06 + 0,6 \cdot B_{+-}) \cdot |z_i z_j|}{\left( 1 + \frac{1,5}{|z_i z_j|} \cdot I \right)^2} + B_{+-} \quad (\text{A.2.6})$$

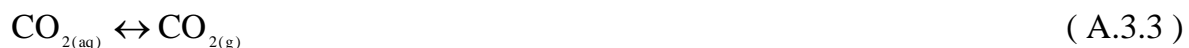
Hierbei stehen die Indizes 1, 3, 5, ... für alle im System befindlichen Kationen bzw. 2, 4, 6, ... dementsprechend für die Anionen. Für die Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten von Bariumsulfat entspricht  $\text{A}^+ = 1 = \text{Ba}^{2+}$  und  $\text{B}^- = 2 = \text{SO}_4^{2-}$  sowie  $3 = \text{Na}^+$ ,  $4 = \text{Cl}^-$ .

Die entsprechenden Interaktionsparameter  $B_{+-}$  sind in Bromley (1973) tabelliert.

## A.3 Elektrolytgleichgewichte

### A.3.1 Kohlensäuregleichgewicht

Bariumcarbonat wurde durch das Vermischen von wässrigen Bariumchlorid und Natriumcarbonatlösungen gefällt. Zur Berechnung der Konzentrationen der einzelnen Spezies in der Carbonatlösung sind die folgenden Elektrolytgleichgewichte berücksichtigt worden:



Dabei ist  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  als Summe zu verstehen, die aus gelöstem Kohlendioxid und freier Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  besteht. Die Beschreibung der Gleichgewichte erfolgt mit den folgenden Gleichgewichtskonstanten für 25 °C (Plummer und Busenberg (1982), Stumm und Morgan (1981)):

$$K_1 = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{HCO}_3^-)}{a(\text{CO}_{2(\text{aq})})} = 10^{-6,352} \text{ mol/l} \quad (\text{A.3.4})$$

$$K_2 = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{CO}_3^{2-})}{a(\text{HCO}_3^-)} = 10^{-10,329} \text{ mol/l} \quad (\text{A.3.5})$$

$$K_H = \frac{a(\text{CO}_2)}{p(\text{CO}_2)} = 10^{-1,468} \text{ mol/(l} \cdot \text{Pa)} \quad (\text{A.3.6})$$

Darin sind  $a_i$  die Aktivitäten der jeweiligen Komponenten in Lösung und  $p(\text{CO}_2)$  ist der Partialdruck von  $\text{CO}_2$  in der Gasphase.

Weiterhin wird das Ionenprodukt des Wassers bei 25 °C benötigt:

$$K_w = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ mol}^2 / \text{l}^2 \quad (\text{A.3.7})$$

Die Elektroneutralitätsbedingung für die Konzentration aller Ionen in Lösung lautet:

$$\sum_i c_i \cdot z_i = 0 \quad (\text{A.3.8})$$

Steht die Lösung nicht im Kontakt mit einer Gasphase, wie es innerhalb der Mischdüse erfüllt ist, ergibt sich für die Kohlenstoffbilanz in Lösung:

$$c(\text{CO}_3^{2-})_{\text{Einwaage}} = c(\text{CO}_3^{2-}) + c(\text{HCO}_3^-) + c(\text{CO}_2)_{(\text{aq})} \quad (\text{A.3.9})$$

Mit der Vorgabe des pH-Wertes und unter Anwendung der Kohlenstoffbilanz können die Konzentrationen und Aktivitäten der einzelnen Spezies für verschiedene eingewogene Mengen an Natriumcarbonat berechnet werden. Die Berechnung der Aktivitätskoeffizienten erfolgte nach der in Abschnitt A.2 vorgestellten Vorgehensweise.

Bild A.3.1 zeigt den Verlauf der Konzentration bzw. Aktivität der einzelnen Ionenspezies bzw. den pH-Wert als Funktion der eingewogenen Konzentration an Carbonationen. Der Anteil des Kohlendioxids am Carbonatgleichgewicht kann im interessierenden pH-Bereich vernachlässigt werden ( $a(\text{CO}_2) \approx 2 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ ). Die geschlossenen Symbole bedeuten Konzentrationen, die offenen Symbole Aktivitäten der einzelnen Spezies.

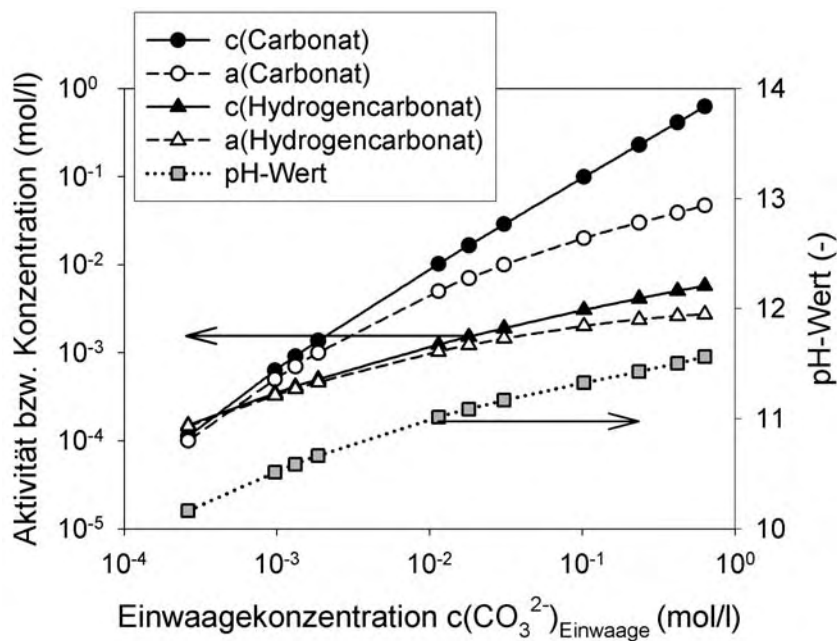


Bild A.3.1: Aktivitäts- und Konzentrationsverlauf der verschiedenen auftretenden Ionenspezies sowie pH-Wert-Verlauf als Funktion der Einwaagekonzentration an Carbonationen

### A.3.2 Schwefelsäuregleichgewicht

Die Berechnung des Schwefelsäuregleichgewichts als Funktion des pH-Wertes erfolgte unter der Annahme einer unvollständigen Dissoziation der Schwefelsäure in der zweiten Dissoziationsstufe ( $\text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ ). Für die Gleichgewichtskonstante bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  wurde ein Wert von  $K_{\text{Diss}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$  verwendet (Gmelin (1960)). Die geschlossenen Symbole sind rein konzentrationsbezogen, die offenen Symbole auf Basis von Aktivitäten berechnet worden. Bild A.3.2 zeigt eindeutig, dass oberhalb eines pH-Wertes von  $\text{pH} = 4$  Schwefelsäure immer vollständig dissoziiert ist.

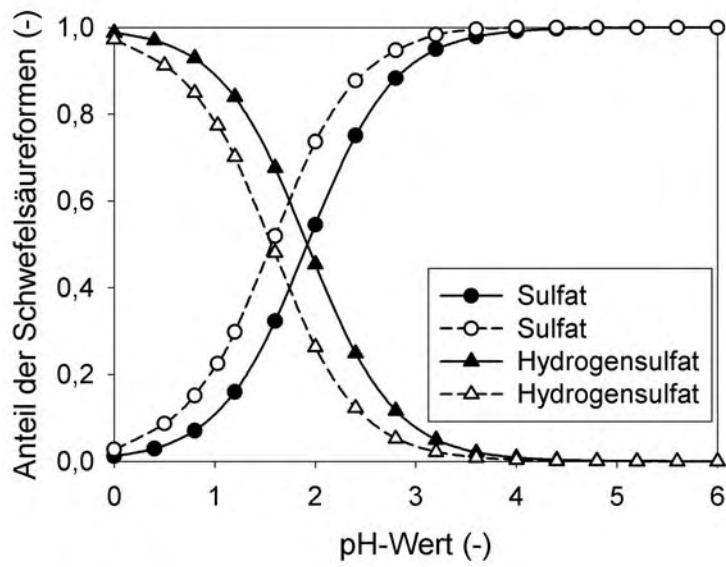


Bild A.3.2: Konzentrationsverlauf der einzelnen Spezies in einer Schwefelsäurelösung als Funktion des pH-Wertes



## A.4 Experimentelles

### A.4.1 Konstruktionszeichnung Mischdüsentemperierung

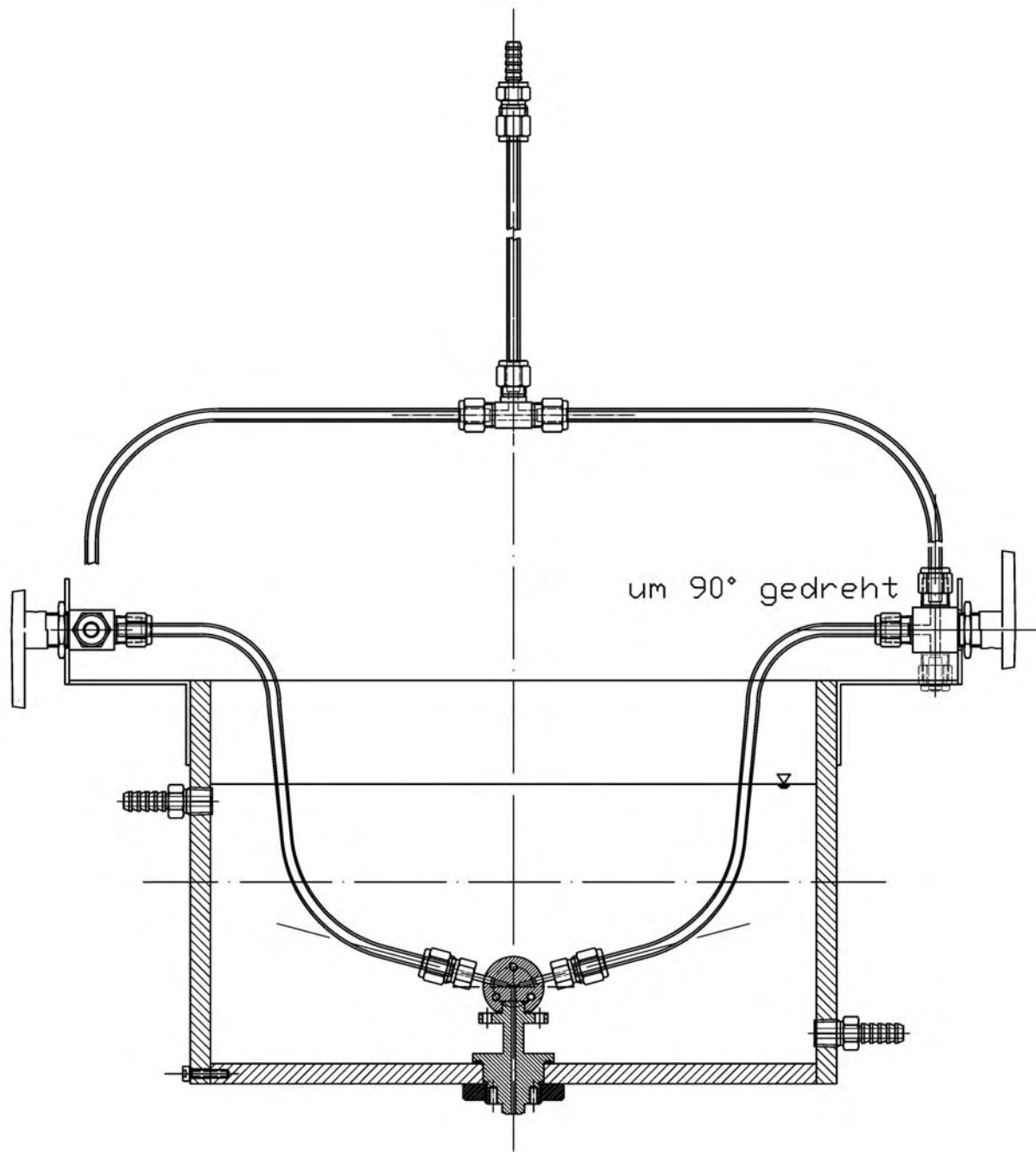


Bild A.4.1: Konstruktionszeichnung der Mischdüse mit umgebendem Temperierkasten

### A.4.2 Detailzeichnungen zur Mischdüse

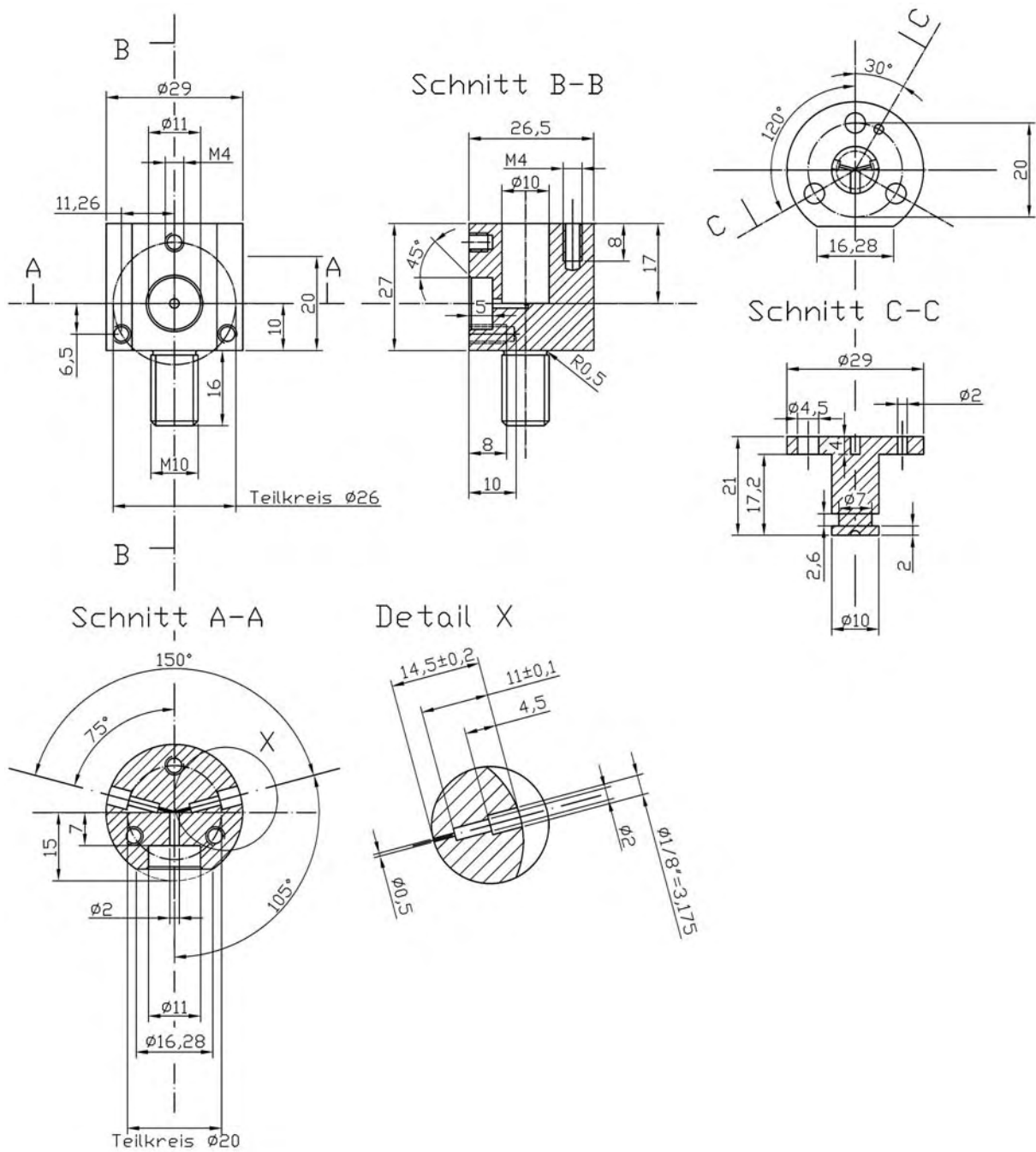


Bild A.4.2: detaillierte Mischdüsenzeichnung für die Düse mit 0,5 mm Eintrittsbohrungen

## A.5 Synchrotron-Röntgenbeugungsmessungen

### A.5.1 Reproduktionsmessungen

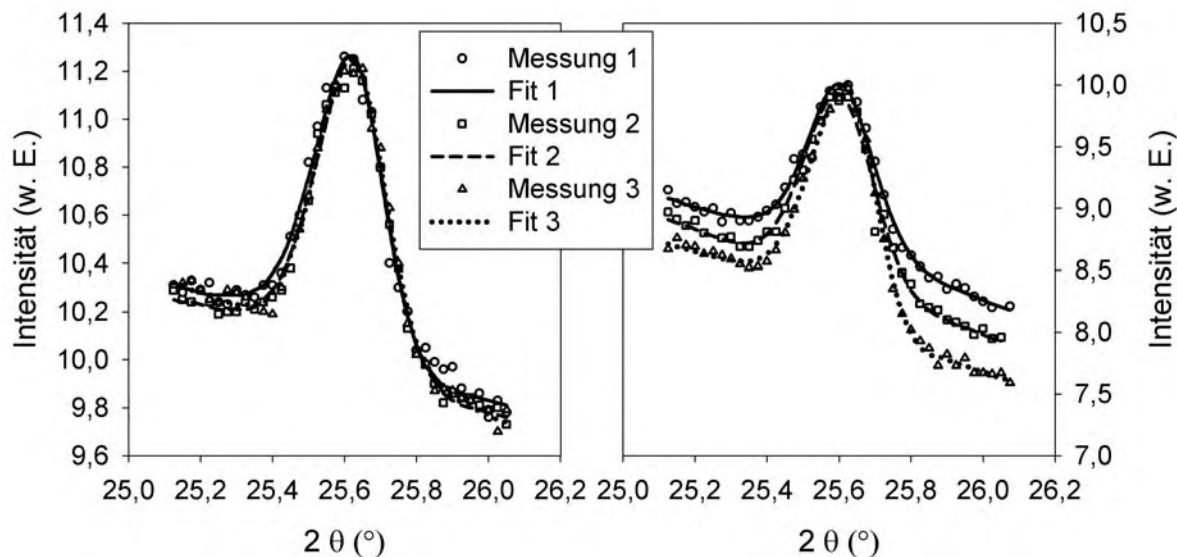


Bild A.5.1: Reproduktionsmessungen an Suspensionen, die gefällt wurden ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 600$  und  $R = 1$ , im gesättigten Zustand bei einer Reaktionszeit von  $t = 751$  ms (links) und im übersättigten Zustand bei  $t = 76$  ms (rechts)

### A.5.2 Zeitaufgelöste Darstellung

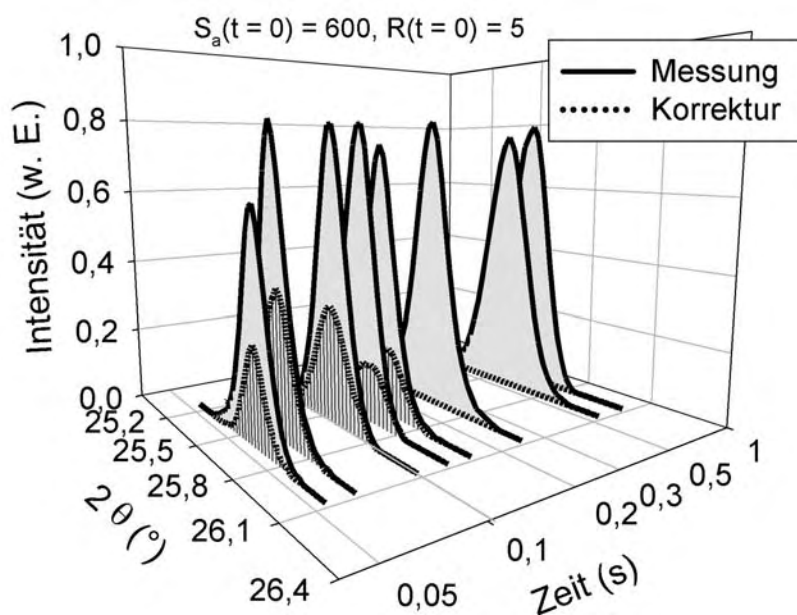


Bild A.5.2: Zeitaufgelöste Entwicklung des normierten (211)-Peaks während der Partikelbildung für die Anfangsbedingungen  $S_a = 600$ ,  $R = 5$ , zusammen mit korrespondierendem Korrekturterm

## A.6 Strömungspotenzialmessungen

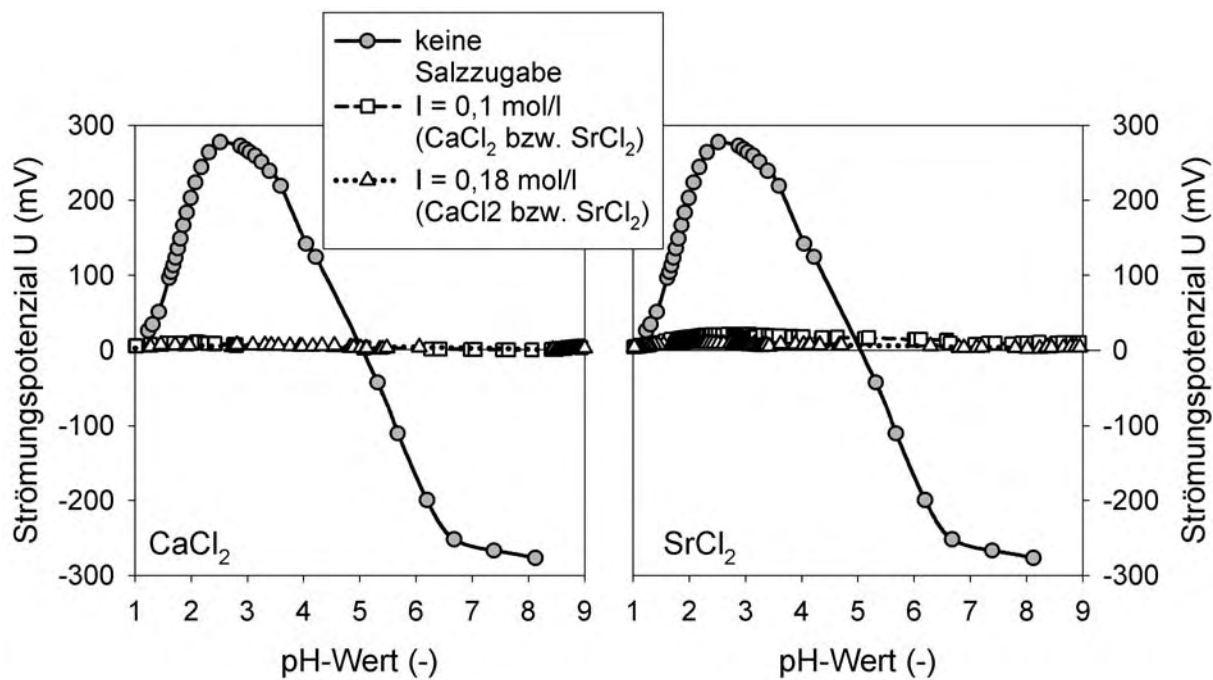


Bild A.6.1: Messung des Strömungspotenzials von Bariumsulfatsuspensionen als Funktion des pH-Wertes bei Zugabe von unterschiedlichen Mengen an Calciumchlorid (links) und Strontiumchlorid (rechts)

## A.7 Elektronenmikroskop-Aufnahmen

### A.7.1 REM-Bilder

Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ):  $S_a = 350$ ,  $R$  variabel

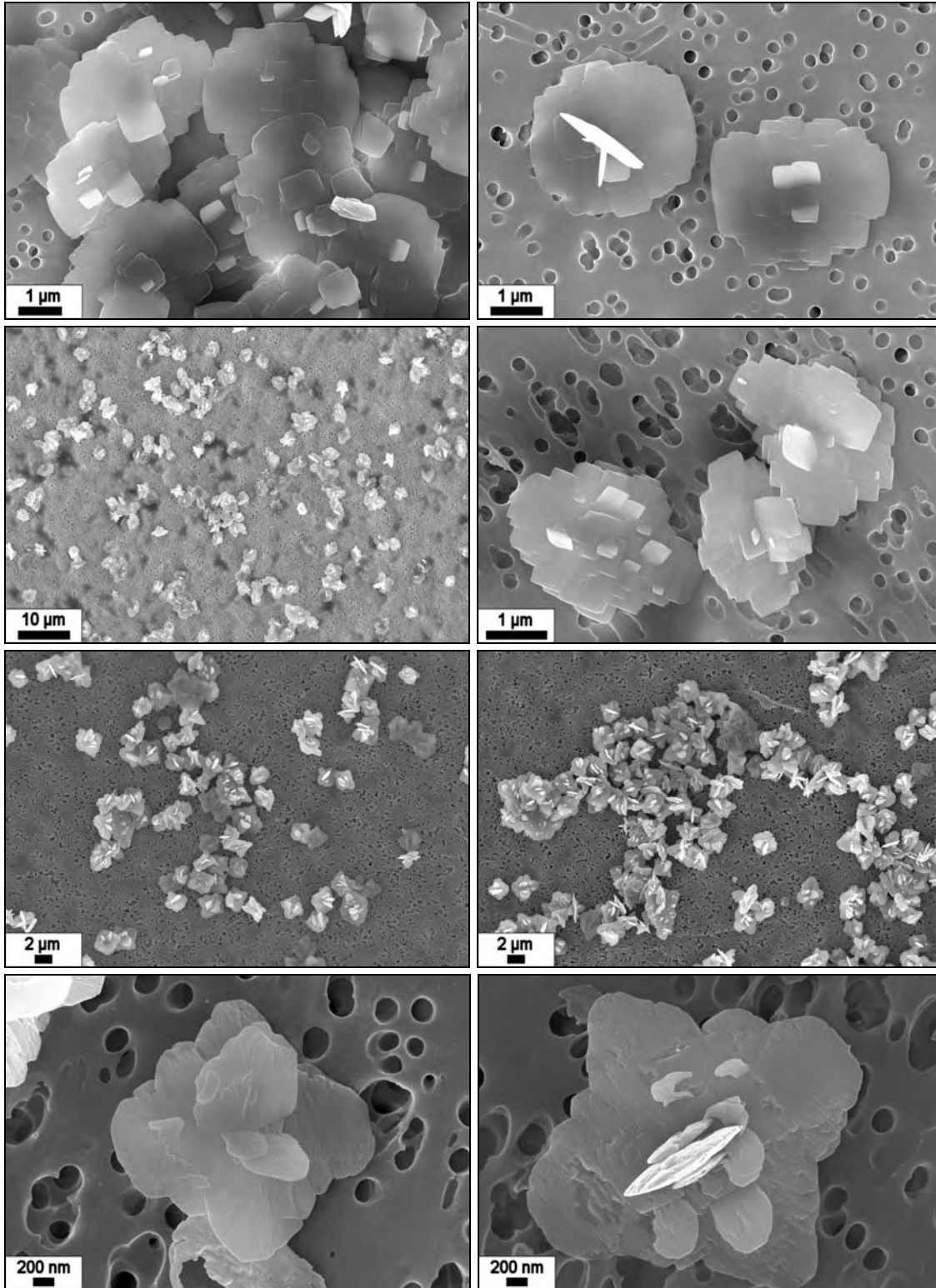


Bild A.7.1: Partikelmorphologie von Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 350$  und verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen; von oben nach unten:  $R = 0,1$  (Reihe 1),  $R = 0,2$  (Reihe 2),  $R = 1$  (Reihe 3 und 4)

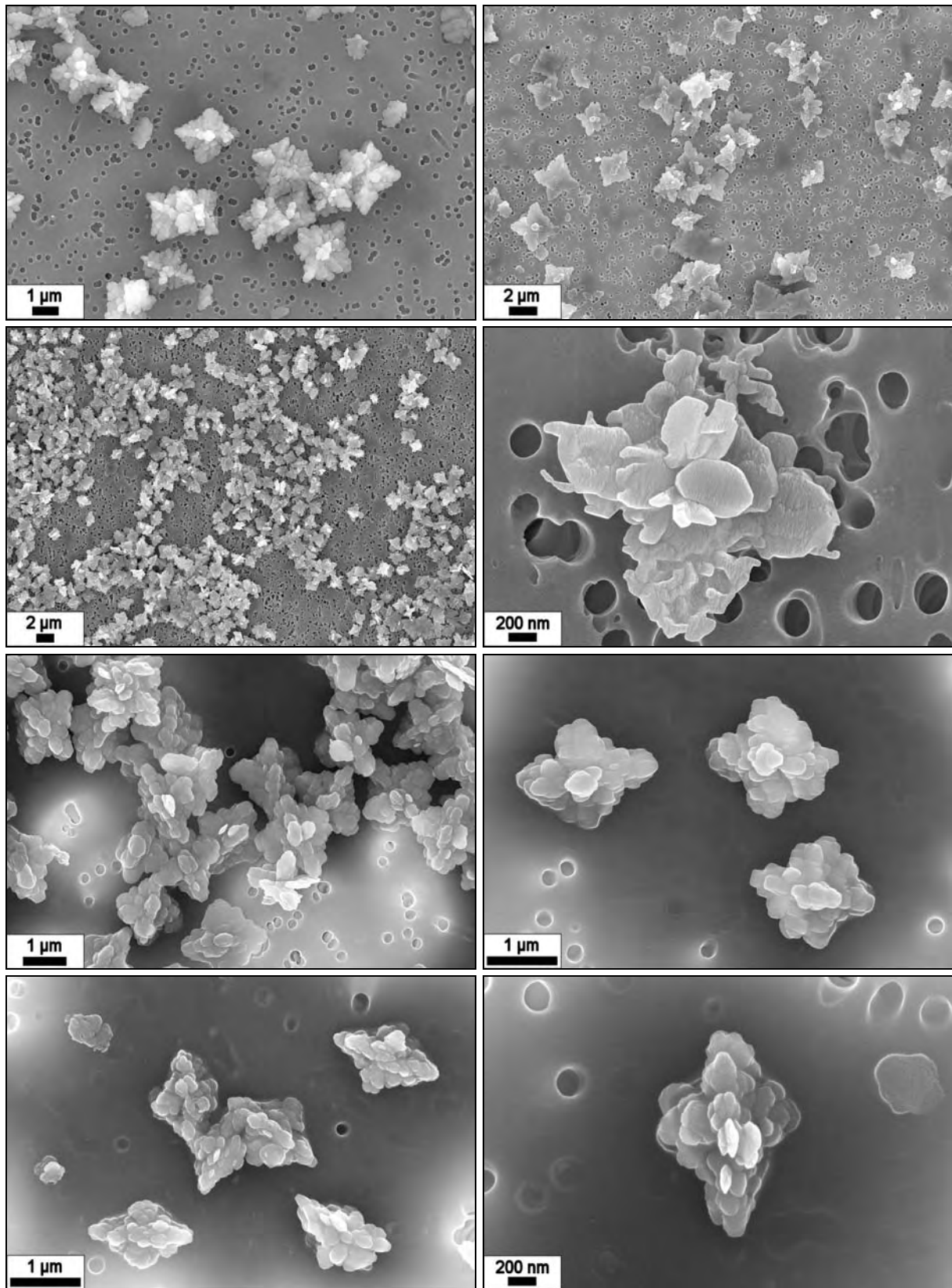
Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ):  $S_a = 350$ , R variabel

Bild A.7.2 Partikelmorphologie von Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 350$  und verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen, von oben nach unten:  $R = 5$ ,  $R = 10$ ,  $R = 20$ ,  $R = 100$

Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ):  $S_a = 500$ ,  $R$  variabel

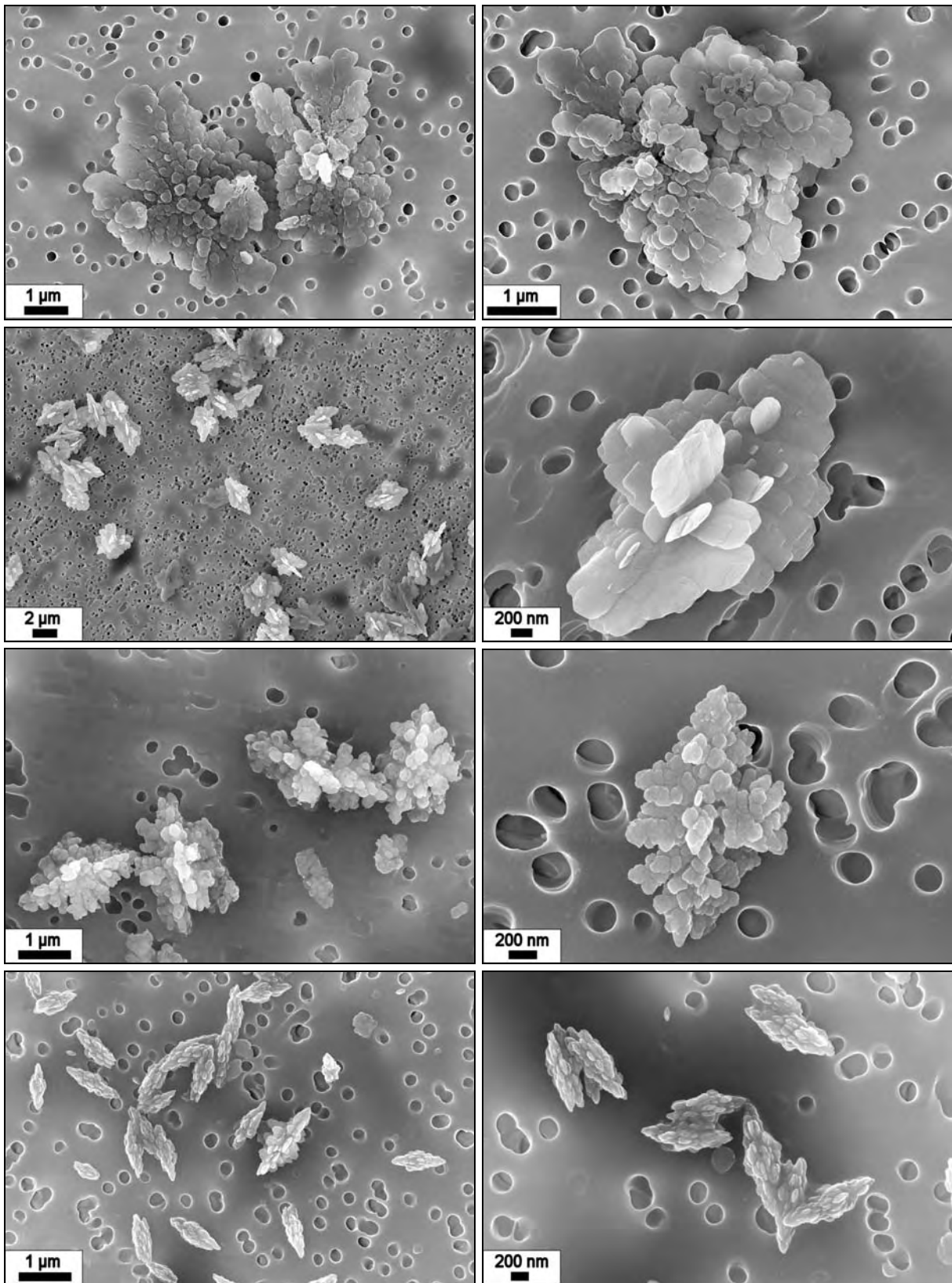


Bild A.7.3: Partikelmorphologie von Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 350$  und verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen, von oben nach unten:  $R = 0, 1, R = 1, R = 5, R = 10$



Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ):  $S_a = 750$ ,  $R$  variabel

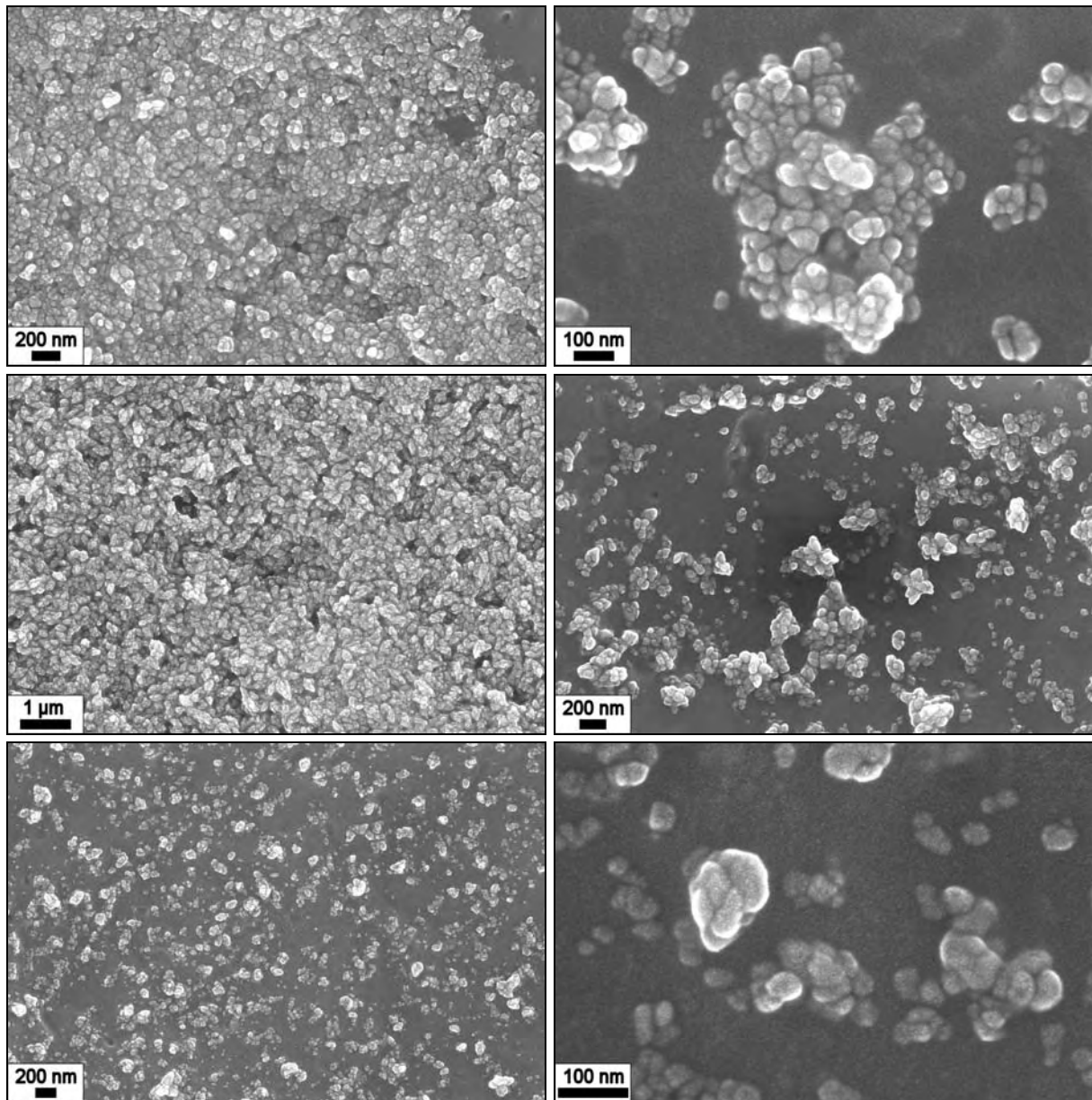


Bild A.7.4: Partikelmorphologie von Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 750$  und verschiedenen anfänglichen freien Gitterionenverhältnissen, von oben nach unten:  $R = 0,1$  (obere Reihe),  $R = 1$  und  $R = 5$  (mittlere Reihe),  $R = 10$  (untere Reihe)



Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ):  $S_a = 250$  bzw.  $600$ ,  $R = 1$

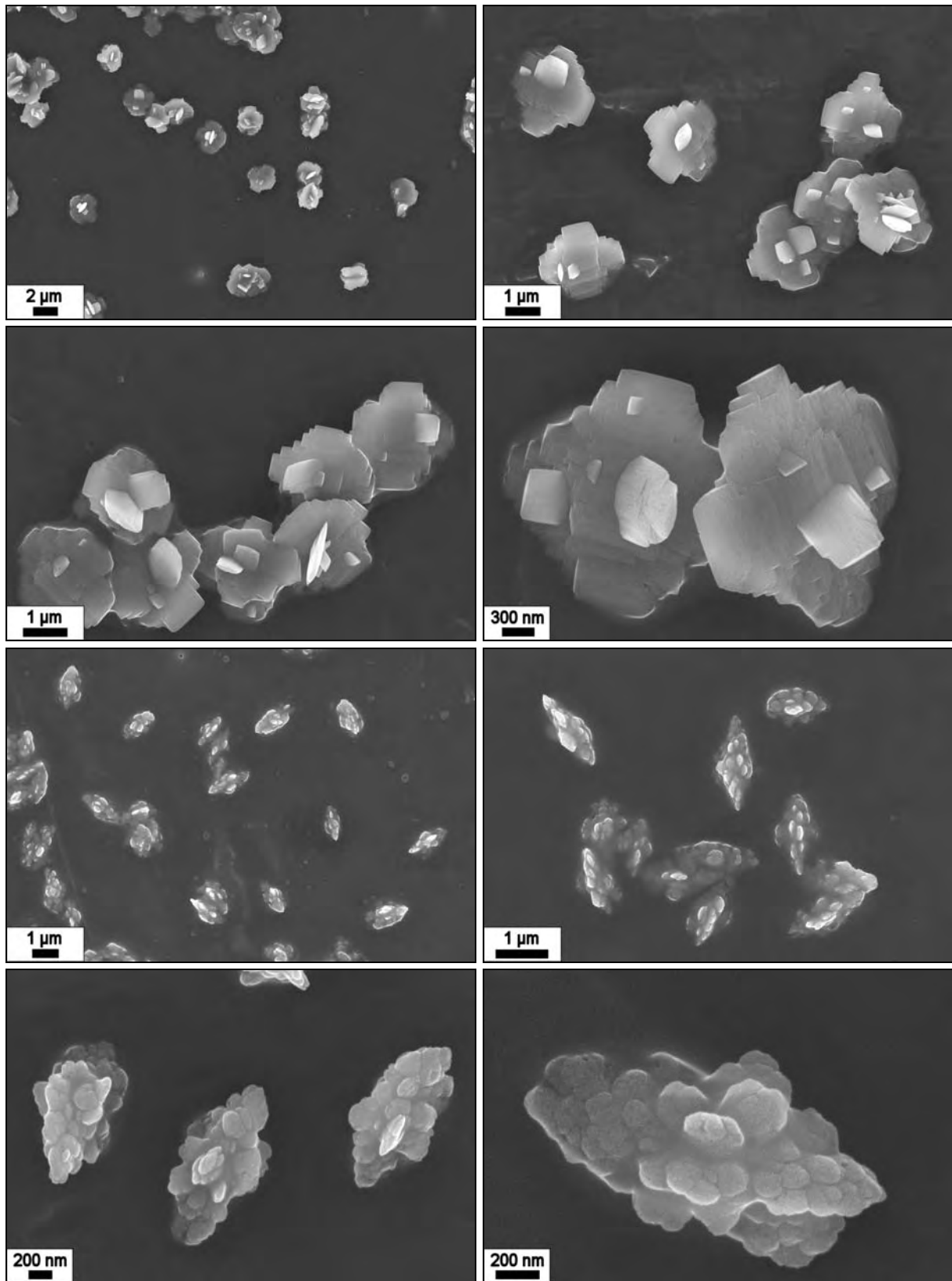


Bild A.7.5: Partikelmorphologie von Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 250$  (Reihe 1 und 2) und  $S_a = 600$  (Reihe 3 und 4) und einem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$

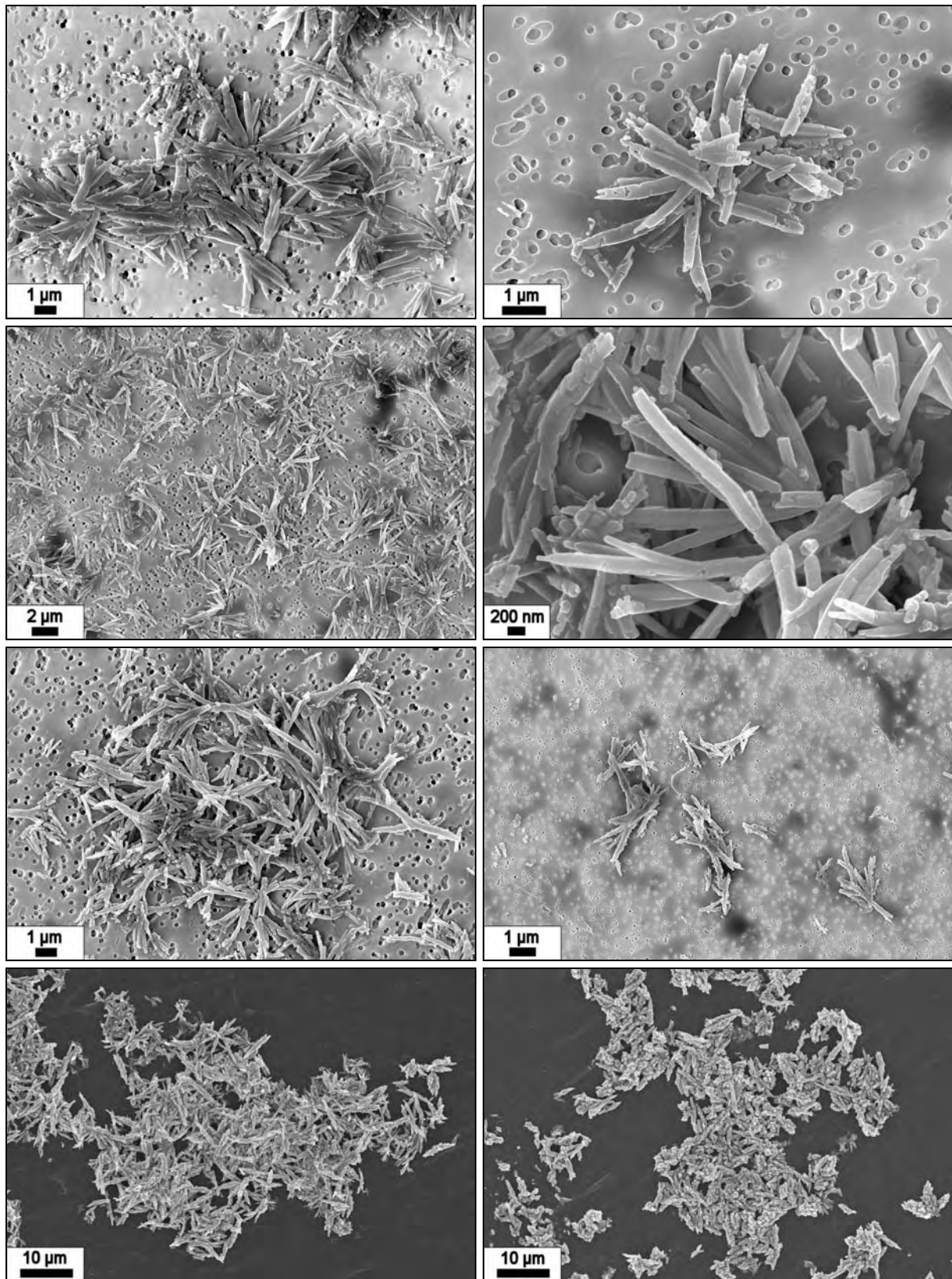
Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ):  $S_a$  variabel,  $R = 1$ 

Bild A.7.6: Partikelmorphologie von Bariumcarbonatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 50$  (Reihe 1),  $S_a = 100$  (Reihe 2),  $S_a = 200$  und  $400$  (Reihe 3, links bzw. rechts) und  $S_a = 500$  und  $600$  (Reihe 4, links bzw. rechts) und einem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$

Bariumcarbonat ( $\text{BaCO}_3$ ):  $S_a = 100$ ,  $R = 5$  und  $S_a = 200$ ,  $R = 10$  bei  $t = 120$  min

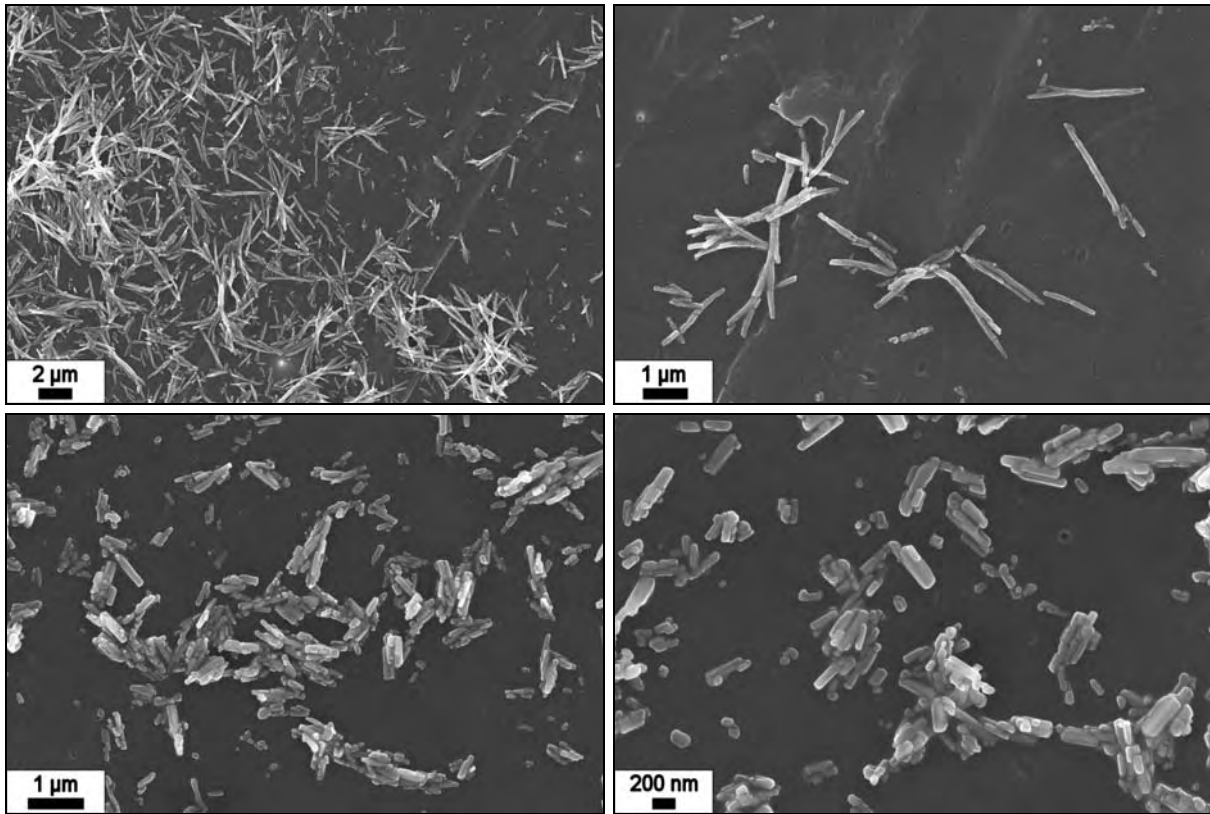


Bild A.7.7: Partikelmorphologie von Bariumcarbonatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 100$ ,  $R = 5$  (Reihe 1) und  $S_a = 200$ ,  $R = 10$  (Reihe 2) zum Zeitpunkt  $t = 120$  min nach Auffangen der Suspension im Rührbehälter

Strontiumsulfat ( $\text{SrSO}_4$ ):  $S_a$  variabel,  $R = 1$

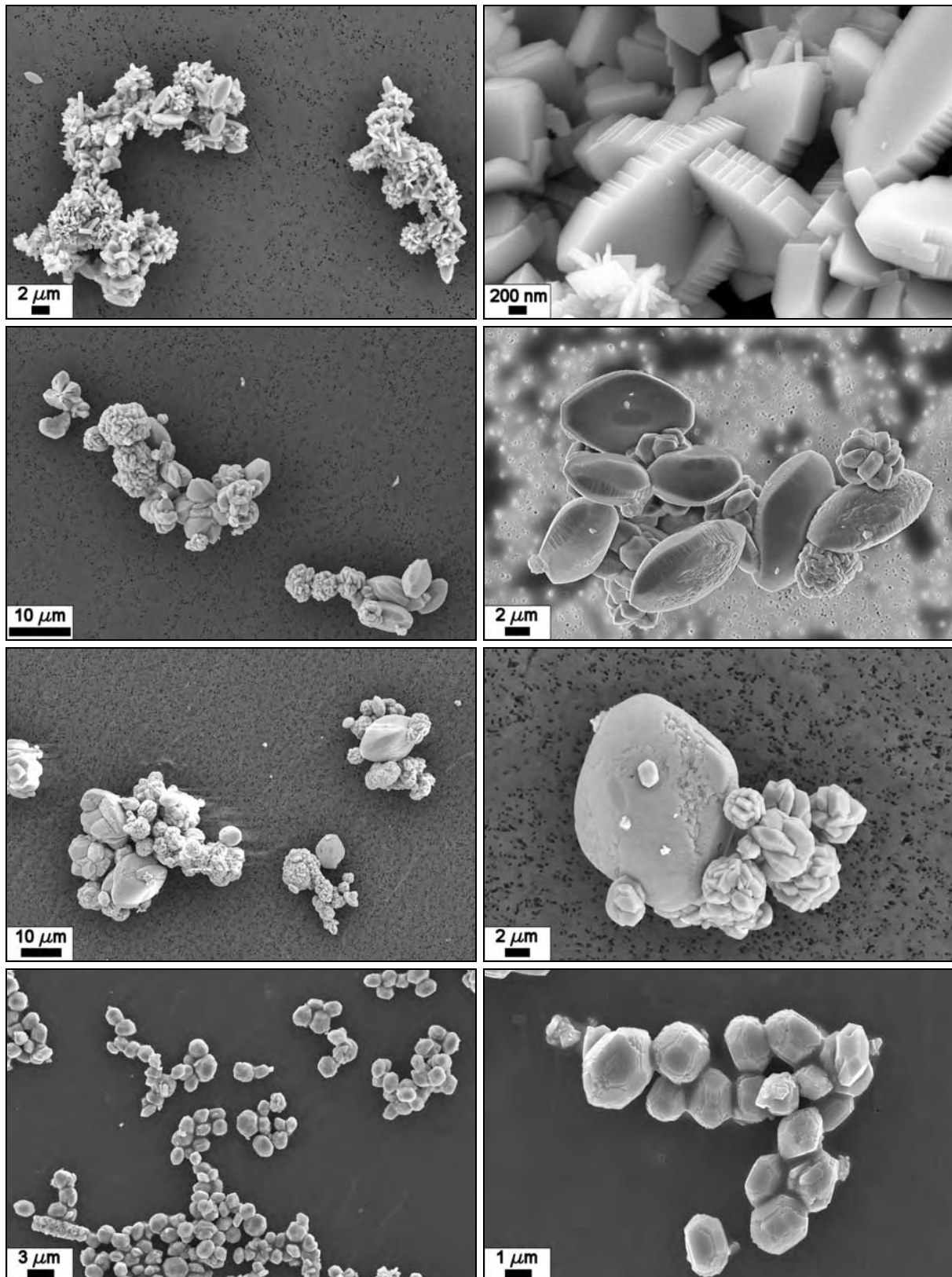
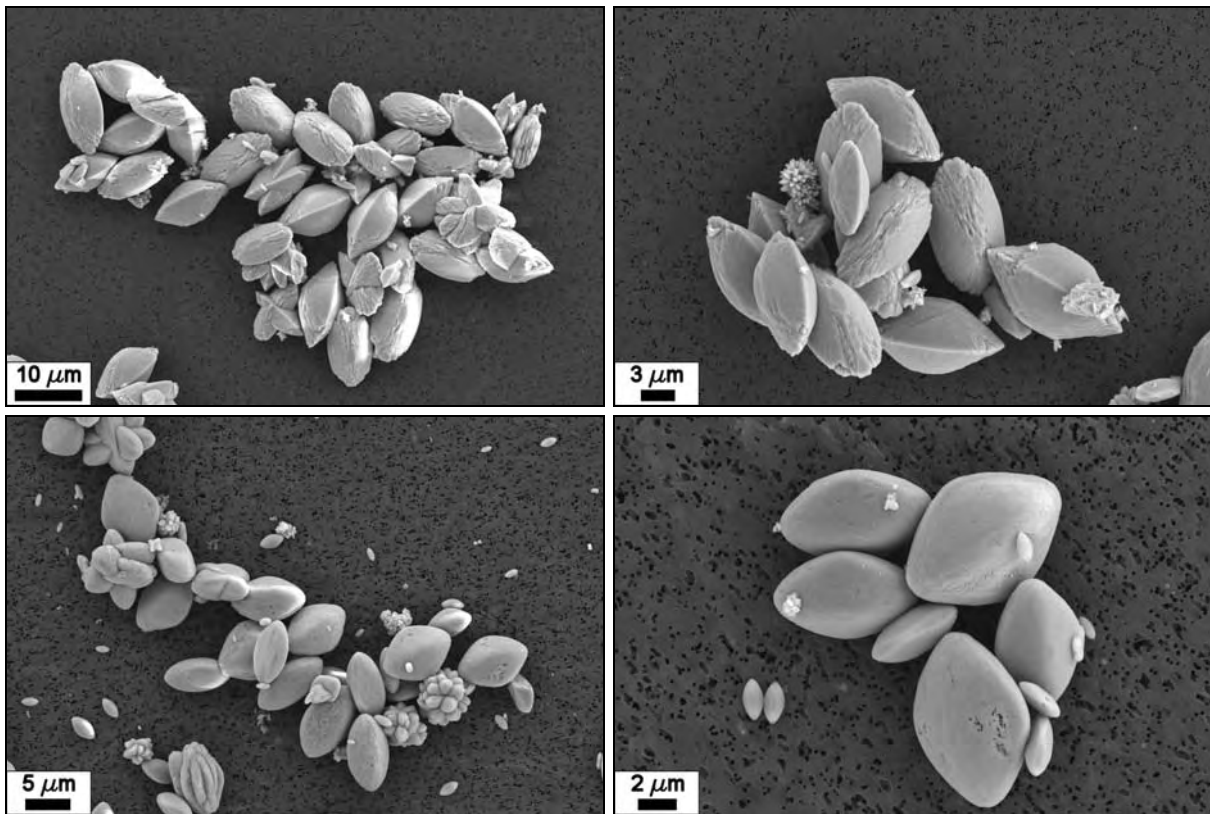


Bild A.7.8: Partikelmorphologie von Strontiumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 5$  (Reihe 1),  $S_a = 12$  (Reihe 2),  $S_a = 17$  (Reihe 3) und  $S_a = 30$  (Reihe 4) bei einem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis von  $R = 1$

Strontiumsulfat ( $\text{SrSO}_4$ ):  $S_a = 17$ , R variabel

*Bild A.7.9: Partikelmorphologie von Strontiumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Anfangsübersättigung von  $S_a = 17$  und variablem anfänglichen freien Gitterionenverhältnis,  $R = 0,1$  (obere Reihe),  $R = 10$  (untere Reihe)*



### A.7.2 TEM-Bilder

Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ):  $S_a = 1000$ ,  $R = 5$ , Re-Zahl variabel

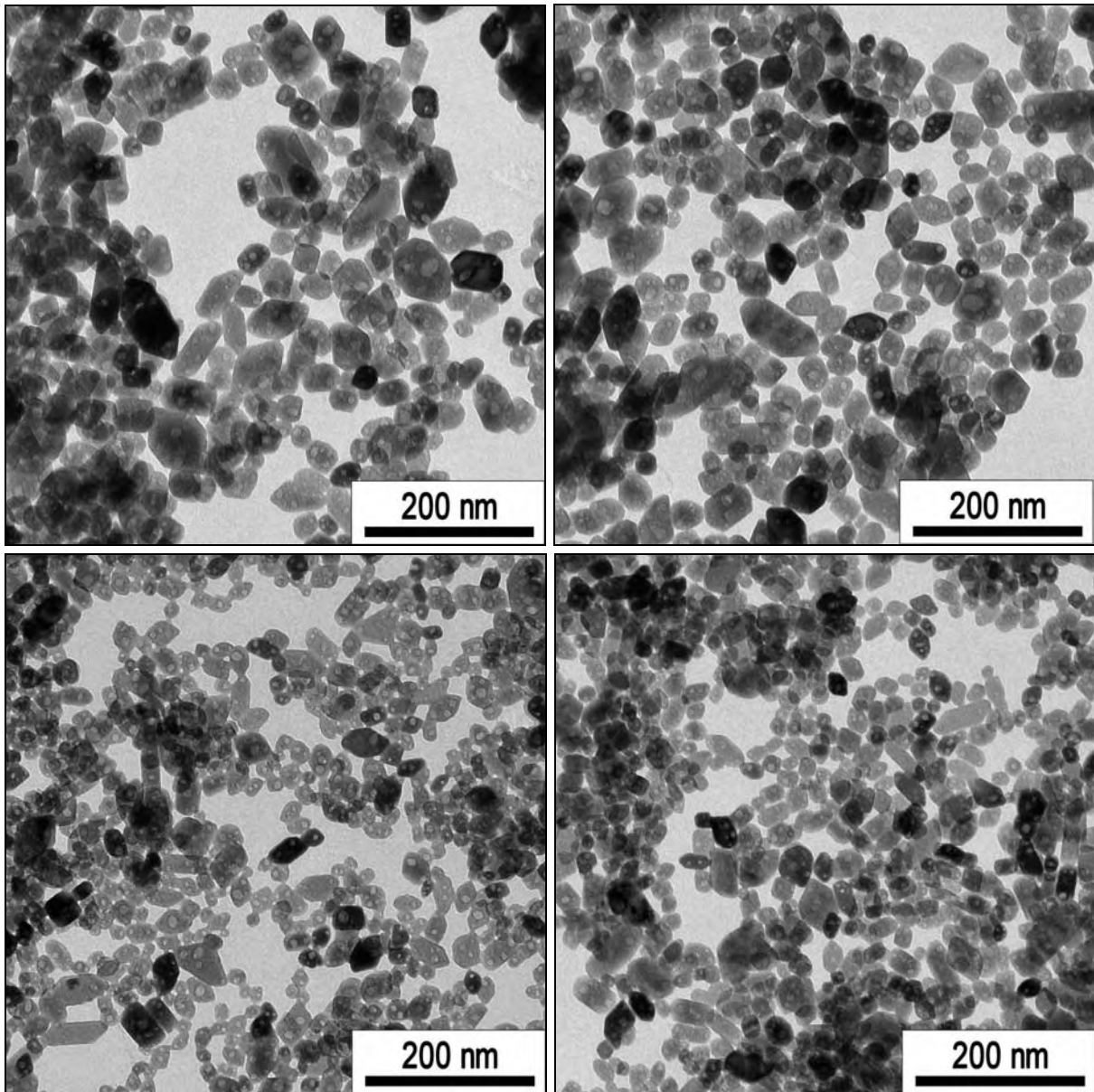


Bild A.7.10: TEM-Aufnahmen von bei unterschiedlichen Reynoldszahlen gefüllten Bariumsulfat-Nanopartikeln (ausgehend von  $S_a = 1000$ ,  $R = 5$ ), obere Reihe:  $Re = 535$ , untere Reihe:  $Re = 7129$

Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ):  $S_a = 500$ ,  $R = 5$

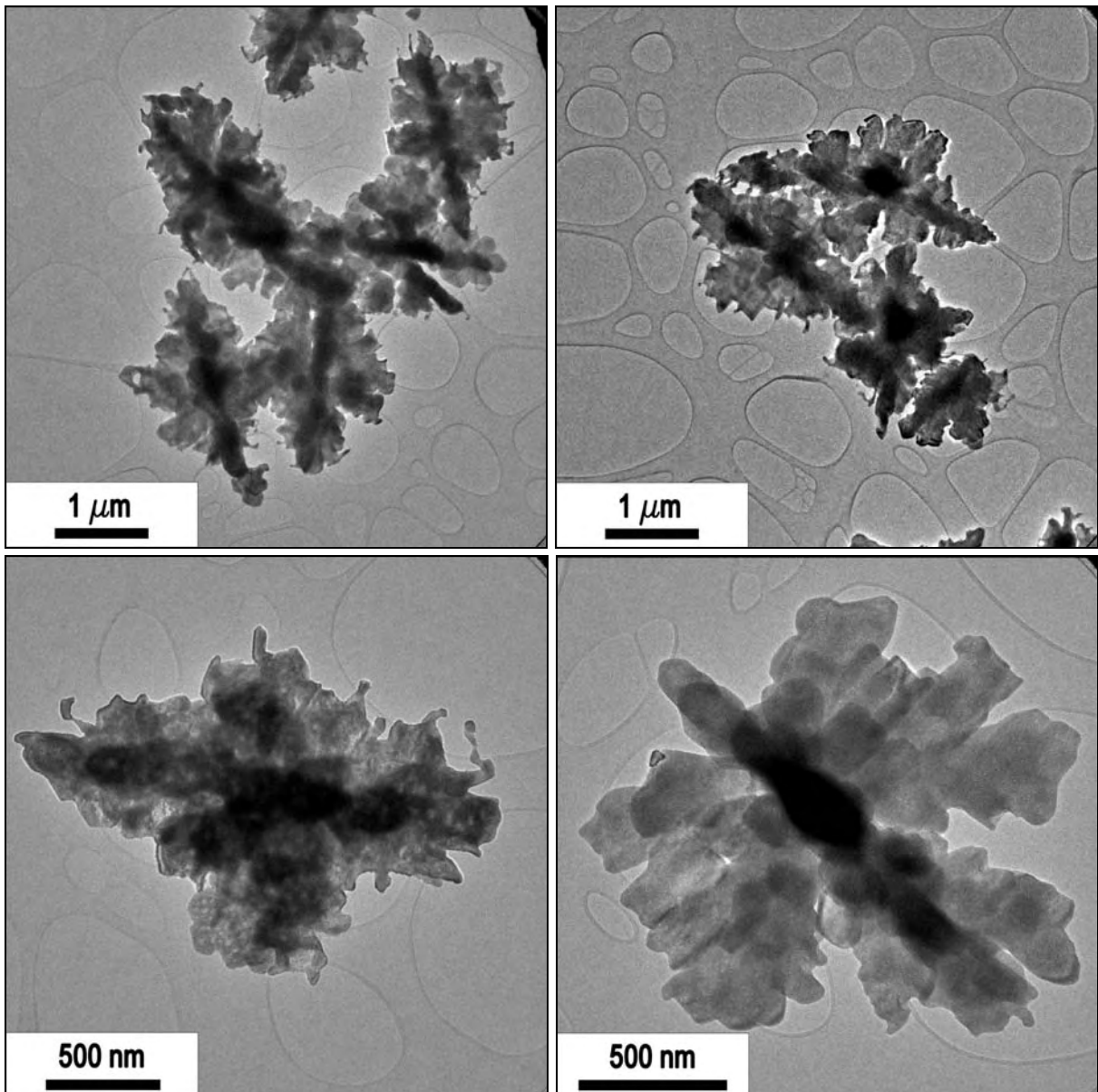


Bild A.7.11: TEM-Aufnahmen von Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Übersättigung von  $S_a = 500$  und einem Gitterionenverhältnis von  $R = 5$

Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ):  $S_a = 500, R = 1$  und  $S_a = 600, R = 5$

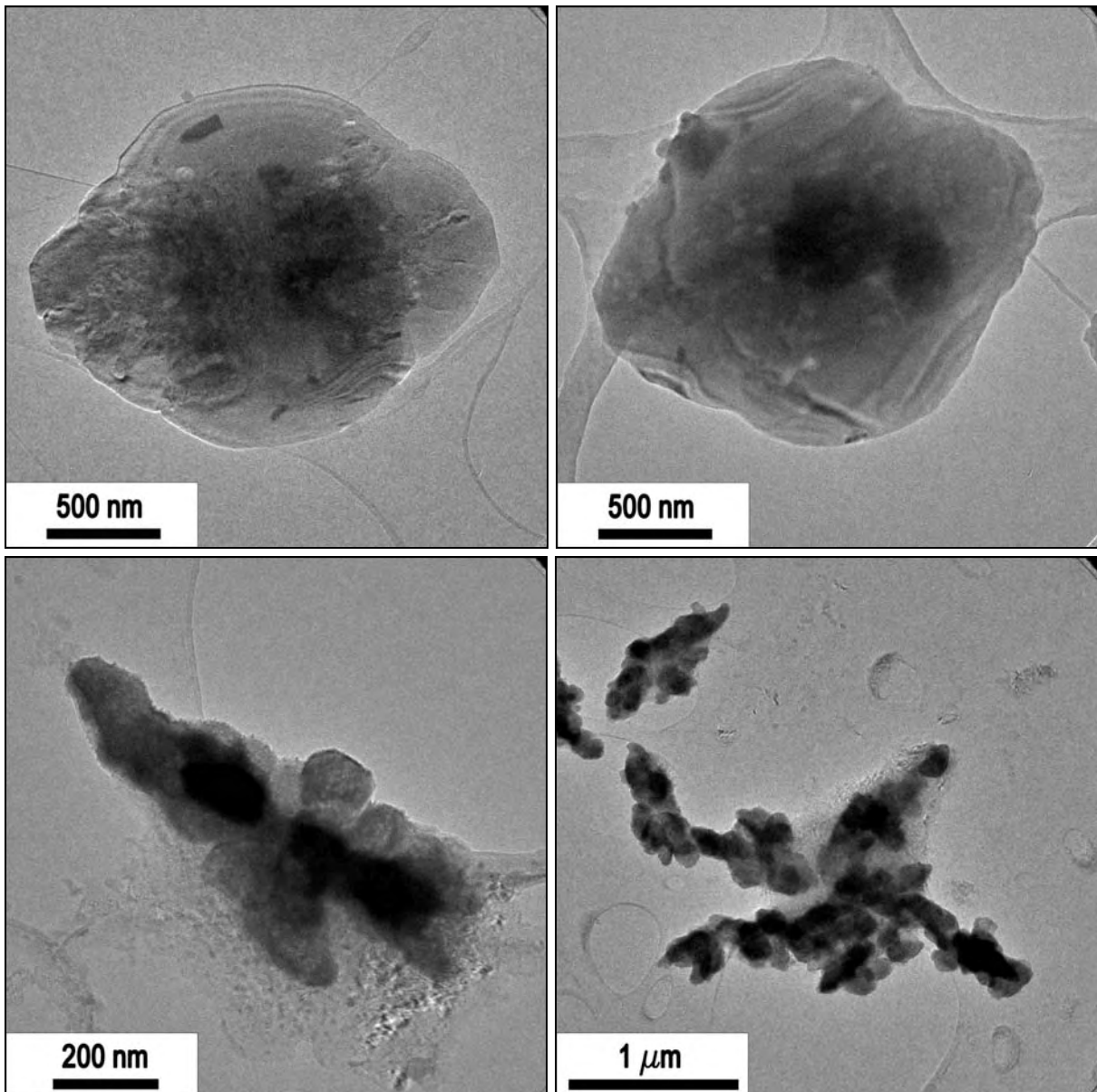


Bild A.7.12: TEM-Aufnahmen von Bariumsulfatkristallen, gefällt ausgehend von einer Übersättigung von  $S_a = 500, R = 1$  (oben) und  $S_a = 600, R = 5$  (unten)



## A.8 Messwerte

### Fällung von Bariumsulfat

Tabelle A.8.1: Fällung von Bariumsulfat mittels Mischdüsenverfahren bei 25 °C; Variation der Vermischungsintensität durch Variation der Eduktvolumenströme

| $S_a$ (-) | $R$ (-) | Gesamtvolumenstrom (ml/min) | $Re_{aus}$ (-) | $x_{V,10}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $x_{V,50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $x_{V,90}$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|-----------|---------|-----------------------------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 1000      | 5       | 45                          | 535            | 0,047                        | 0,0780                       | 0,1437                       |
| 1000      | 5       | 45                          | 535            | 0,046                        | 0,0749                       | 0,1370                       |
| 1000      | 5       | 48                          | 570            | 0,035                        | 0,0830                       | 0,1269                       |
| 1000      | 5       | 48                          | 570            | 0,030                        | 0,0620                       | 0,1180                       |
| 1000      | 5       | 50                          | 594            | 0,042                        | 0,0771                       | 0,1161                       |
| 1000      | 5       | 50                          | 594            | 0,034                        | 0,0847                       | 0,1199                       |
| 1000      | 5       | 80                          | 951            | 0,025                        | 0,0446                       | 0,0976                       |
| 1000      | 5       | 80                          | 951            | 0,029                        | 0,0490                       | 0,0917                       |
| 1000      | 5       | 80                          | 951            | 0,016                        | 0,0434                       | 0,0838                       |
| 1000      | 5       | 100                         | 1188           | 0,023                        | 0,0415                       | 0,0767                       |
| 1000      | 5       | 100                         | 1188           | 0,020                        | 0,0503                       | 0,0835                       |
| 1000      | 5       | 150                         | 1782           | 0,015                        | 0,0400                       | 0,0769                       |
| 1000      | 5       | 150                         | 1782           | 0,022                        | 0,0361                       | 0,0684                       |
| 1000      | 5       | 200                         | 2376           | 0,019                        | 0,0333                       | 0,0678                       |
| 1000      | 5       | 200                         | 2376           | 0,021                        | 0,0347                       | 0,0680                       |
| 1000      | 5       | 200                         | 2376           | 0,024                        | 0,0402                       | 0,0734                       |
| 1000      | 5       | 200                         | 2376           | 0,023                        | 0,0373                       | 0,0713                       |
| 1000      | 5       | 250                         | 2971           | 0,023                        | 0,0370                       | 0,0696                       |
| 1000      | 5       | 250                         | 2971           | 0,022                        | 0,0372                       | 0,0685                       |
| 1000      | 5       | 300                         | 3565           | 0,020                        | 0,0331                       | 0,0644                       |
| 1000      | 5       | 300                         | 3565           | 0,021                        | 0,0344                       | 0,0650                       |
| 1000      | 5       | 300                         | 3565           | 0,023                        | 0,0370                       | 0,0694                       |
| 1000      | 5       | 400                         | 4753           | 0,020                        | 0,0339                       | 0,0656                       |
| 1000      | 5       | 400                         | 4753           | 0,019                        | 0,0322                       | 0,0644                       |
| 1000      | 5       | 400                         | 4753           | 0,022                        | 0,0365                       | 0,0698                       |
| 1000      | 5       | 500                         | 5941           | 0,023                        | 0,0379                       | 0,0641                       |
| 1000      | 5       | 500                         | 5941           | 0,024                        | 0,0398                       | 0,0669                       |
| 1000      | 5       | 600                         | 7129           | 0,019                        | 0,0319                       | 0,0623                       |
| 1000      | 5       | 600                         | 7129           | 0,021                        | 0,0347                       | 0,0682                       |
| 750       | 5       | 40                          | 475            | 0,088                        | 0,1378                       | 0,2435                       |
| 750       | 5       | 40                          | 475            | 0,091                        | 0,1586                       | 0,3340                       |
| 750       | 5       | 40                          | 475            | 0,077                        | 0,1227                       | 0,2247                       |
| 750       | 5       | 50                          | 594            | 0,096                        | 0,1524                       | 0,2725                       |
| 750       | 5       | 50                          | 594            | 0,088                        | 0,1409                       | 0,2427                       |

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>Gesamtvolumenstrom (ml/min)</b> | <b>Re<sub>aus</sub> (-)</b> | <b>x<sub>v,10</sub> (µm)</b> | <b>x<sub>v,50</sub> (µm)</b> | <b>x<sub>v,90</sub> (µm)</b> |
|--------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 750                      | 5            | 60                                 | 713                         | 0,070                        | 0,1117                       | 0,1950                       |
| 750                      | 5            | 60                                 | 713                         | (0,107)                      | 0,1309                       | 0,1614                       |
| 750                      | 5            | 80                                 | 951                         | 0,063                        | 0,0948                       | 0,1458                       |
| 750                      | 5            | 80                                 | 951                         | 0,075                        | 0,1155                       | 0,2255                       |
| 750                      | 5            | 100                                | 1188                        | 0,067                        | 0,1076                       | 0,1783                       |
| 750                      | 5            | 100                                | 1188                        | (0,091)                      | 0,1134                       | 0,1404                       |
| 750                      | 5            | 120                                | 1426                        | 0,070                        | 0,0916                       | 0,1205                       |
| 750                      | 5            | 120                                | 1426                        | 0,072                        | 0,0945                       | 0,1232                       |
| 750                      | 5            | 150                                | 1782                        | 0,080                        | 0,1080                       | 0,1524                       |
| 750                      | 5            | 150                                | 1782                        | 0,076                        | 0,1049                       | 0,1469                       |
| 750                      | 5            | 180                                | 2139                        | 0,054                        | 0,0801                       | 0,1371                       |
| 750                      | 5            | 200                                | 2376                        | (0,098)                      | 0,1060                       | 0,1150                       |
| 750                      | 5            | 200                                | 2376                        | 0,080                        | 0,0975                       | 0,1187                       |
| 750                      | 5            | 250                                | 2971                        | 0,060                        | 0,0941                       | (0,1594)                     |
| 750                      | 5            | 250                                | 2971                        | 0,056                        | 0,0878                       | 0,1183                       |
| 750                      | 5            | 300                                | 3565                        | 0,065                        | 0,0854                       | 0,1104                       |
| 750                      | 5            | 350                                | 4159                        | (0,097)                      | 0,1066                       | 0,1169                       |
| 750                      | 5            | 350                                | 4159                        | 0,066                        | 0,0880                       | 0,1170                       |
| 750                      | 5            | 400                                | 4753                        | 0,070                        | 0,0910                       | 0,1179                       |
| 750                      | 5            | 500                                | 5941                        | 0,065                        | 0,1080                       | 0,1287                       |
| 750                      | 5            | 560                                | 6654                        | 0,060                        | 0,0963                       | (0,1644)                     |
| 750                      | 5            | 560                                | 6654                        | 0,056                        | 0,0875                       | 0,1340                       |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,080                        | 0,1029                       | 0,1329                       |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | (0,065)                      | 0,0874                       | (0,1200)                     |

Tabelle A.8.2: Fällung von Bariumsulfat aus der Standardkombination Bariumchlorid und Natriumsulfat mittels Mischdüsenverfahren bei 25 °C; Variation der Übersättigung und des freien Gitterionenverhältnisses

| $S_a$ (-) | R (-) | Gesamtvolumenstrom (ml/min) | $Re_{aus}$ (-) | $x_{V,50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | Endionenstärke $I_{Ende}$ (mol/l) | Strömungspotenzial U (mV) |
|-----------|-------|-----------------------------|----------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 250       | 1     | 600                         | 7129           | 3,202                        | 0,012                             | -                         |
| 250       | 1     | 600                         | 7129           | 3,365                        | 0,012                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 3,410                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 3,917                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 4,086                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 4,288                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 4,850                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 3,410                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 10,214                       | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 2,999                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 5,262                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 3,990                        | 0,021                             | -                         |
| 350       | 1     | 600                         | 7129           | 4,712                        | 0,021                             | -                         |
| 500       | 1     | 600                         | 7129           | 4,710                        | 0,038                             | -                         |
| 500       | 1     | 600                         | 7129           | 2,460                        | 0,038                             | -                         |
| 600       | 1     | 600                         | 7129           | 1,315                        | 0,052                             | -                         |
| 600       | 1     | 600                         | 7129           | 2,106                        | 0,052                             | -                         |
| 600       | 1     | 600                         | 7129           | 2,298                        | 0,052                             | -                         |
| 600       | 1     | 600                         | 7129           | 2,561                        | 0,052                             | -                         |
| 600       | 1     | 600                         | 7129           | 1,717                        | 0,052                             | -                         |
| 750       | 1     | 600                         | 7129           | 1,545                        | 0,078                             | 45,3                      |
| 750       | 1     | 600                         | 7129           | 2,160                        | 0,078                             | -                         |
| 750       | 1     | 600                         | 7129           | 1,960                        | 0,078                             | -                         |
| 1000      | 1     | 600                         | 7129           | 2,857                        | 0,134                             | 27,9                      |
| 1000      | 1     | 600                         | 7129           | 2,658                        | 0,134                             | -                         |
| 250       | 1,4   | 600                         | 7129           | 2,223                        | 0,016                             | -                         |
| 250       | 1,4   | 600                         | 7129           | 2,260                        | 0,016                             | -                         |
| 350       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,893                        | 0,027                             | -                         |
| 400       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,800                        | 0,033                             | -                         |
| 400       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,715                        | 0,033                             | -                         |
| 500       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,794                        | 0,048                             | -                         |
| 500       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,753                        | 0,048                             | -                         |
| 550       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,709                        | 0,057                             | -                         |
| 550       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,856                        | 0,057                             | -                         |
| 575       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,468                        | 0,061                             | -                         |
| 575       | 1,4   | 600                         | 7129           | 1,303                        | 0,061                             | -                         |

| $S_a$ (-) | R (-) | Gesamtvolumenstrom (ml/min) | $Re_{aus}$ (-) | $x_{V,50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | Endionenstärke $I_{Ende}$ (mol/l) | Strömungspotenzial U (mV) |
|-----------|-------|-----------------------------|----------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 600       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,868                        | 0,066                             | -                         |
| 600       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,816                        | 0,066                             | -                         |
| 625       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,392                        | 0,071                             | -                         |
| 625       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,403                        | 0,071                             | -                         |
| 650       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,345                        | 0,076                             | -                         |
| 650       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,341                        | 0,076                             | -                         |
| 700       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,364                        | 0,087                             | -                         |
| 700       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,360                        | 0,087                             | -                         |
| 750       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,325                        | 0,098                             | 82,7                      |
| 750       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,361                        | 0,098                             | -                         |
| 900       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,323                        | 0,138                             | -                         |
| 900       | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,330                        | 0,138                             | -                         |
| 1000      | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,357                        | 0,168                             | 44,4                      |
| 1000      | 1,4   | 600                         | 7129           | 0,392                        | 0,168                             | -                         |
| 250       | 5     | 600                         | 7129           | 1,705                        | 0,037                             | -                         |
| 250       | 5     | 600                         | 7129           | 1,717                        | 0,037                             | -                         |
| 300       | 5     | 600                         | 7129           | 1,591                        | 0,049                             | -                         |
| 300       | 5     | 600                         | 7129           | 1,483                        | 0,049                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,645                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,599                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,692                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,481                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,599                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 2,065                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,664                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,898                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,441                        | 0,063                             | -                         |
| 350       | 5     | 600                         | 7129           | 1,558                        | 0,063                             | -                         |
| 400       | 5     | 600                         | 7129           | 1,657                        | 0,079                             | -                         |
| 400       | 5     | 600                         | 7129           | 1,507                        | 0,079                             | -                         |
| 450       | 5     | 600                         | 7129           | 1,659                        | 0,096                             | -                         |
| 450       | 5     | 600                         | 7129           | 1,558                        | 0,096                             | -                         |
| 500       | 5     | 600                         | 7129           | 1,637                        | 0,115                             | -                         |
| 500       | 5     | 600                         | 7129           | 1,568                        | 0,115                             | -                         |
| 550       | 5     | 600                         | 7129           | 1,358                        | 0,135                             | -                         |
| 550       | 5     | 600                         | 7129           | 1,324                        | 0,135                             | -                         |
| 575       | 5     | 600                         | 7129           | 0,784                        | 0,146                             | -                         |
| 575       | 5     | 600                         | 7129           | 0,816                        | 0,146                             | -                         |
| 600       | 5     | 600                         | 7129           | 0,417                        | 0,158                             | -                         |

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>Gesamtvolumenstrom (ml/min)</b> | <b>Re<sub>aus</sub> (-)</b> | <b>x<sub>v,50</sub> (µm)</b> | <b>Endionenstärke I<sub>Ende</sub> (mol/l)</b> | <b>Strömungspotenzial U (mV)</b> |
|--------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--|----------------------------------|
| 600                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,406                        | 0,158  | -                                |
| 625                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,366                        | 0,169  | -                                |
| 625                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,352                        | 0,169  | -                                |
| 650                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,257                        | 0,182  | -                                |
| 650                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,212                        | 0,182  | -                                |
| 700                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,129                        | 0,208  | -                                |
| 700                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,124                        | 0,208  | -                                |
| 700                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,126                        | 0,208  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,082                        | 0,235  | 39,1                             |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,107                        | 0,235  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,088                        | 0,235  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,091                        | 0,235  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,108                        | 0,235  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,096                        | 0,235  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,087                        | 0,235  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,103                        | 0,235  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,087                        | 0,235  | -                                |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,075                        | 0,235  | -                                |
| 755                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,065                        | 0,238  | -                                |
| 775                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,056                        | 0,250  | -                                |
| 800                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,042                        | 0,265  | -                                |
| 800                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,052                        | 0,265  | -                                |
| 800                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,047                        | 0,265  | -                                |
| 900                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,033                        | 0,330  | -                                |
| 900                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,040                        | 0,330  | -                                |
| 900                      | 5            | 600                                | 7129                        | 0,034                        | 0,330  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,029                        | 0,401  | 22,7                             |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,033                        | 0,401  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,030                        | 0,401  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,039                        | 0,401  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,036                        | 0,401  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,031                        | 0,401  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,030                        | 0,401  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,030                        | 0,401  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,030                        | 0,401  | -                                |
| 1000                     | 5            | 600                                | 7129                        | 0,034                        | 0,401  | -                                |
| 350                      | 10           | 600                                | 7129                        | 1,433                        | 0,104  | -                                |
| 350                      | 10           | 600                                | 7129                        | 1,393                        | 0,104  | -                                |
| 500                      | 10           | 600                                | 7129                        | 1,251                        | 0,192  | -                                |

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>Gesamtvolumenstrom (ml/min)</b> | <b>Re<sub>aus</sub> (-)</b> | <b>x<sub>V,50</sub> (µm)</b> | <b>Endionenstärke I<sub>Ende</sub> (mol/l)</b> | <b>Strömungspotenzial U (mV)</b> |
|--------------------------|--------------|------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--|----------------------------------|
| 500                      | 10           | 600                                | 7129                        | 1,296                        | 0,192  | -                                |
| 750                      | 10           | 600                                | 7129                        | 0,066                        | 0,400  | 23,7                             |
| 750                      | 10           | 600                                | 7129                        | 0,055                        | 0,400  | -                                |
| 1000                     | 10           | 600                                | 7129                        | 0,029                        | 0,686  | 11,3                             |
| 350                      | 0,1          | 600                                | 7129                        | 5,489                        | 0,108  | -                                |
| 350                      | 0,2          | 600                                | 7129                        | 5,585                        | 0,064  | -                                |
| 350                      | 0,5          | 600                                | 7129                        | 8,020                        | 0,034  | -                                |
| 350                      | 0,7          | 600                                | 7129                        | 8,384                        | 0,027  | -                                |
| 500                      | 0,1          | 600                                | 7129                        | 2,929                        | 0,205  | -                                |
| 500                      | 0,2          | 600                                | 7129                        | 2,729                        | 0,118  | -                                |
| 500                      | 0,5          | 600                                | 7129                        | 3,626                        | 0,062  | -                                |
| 500                      | 0,7          | 600                                | 7129                        | 3,929                        | 0,049  | -                                |
| 750                      | 0,1          | 600                                | 7129                        | 2,433                        | 0,459  | -4,0                             |
| 750                      | 0,2          | 600                                | 7129                        | 2,443                        | 0,252  | -10,6                            |
| 750                      | 0,5          | 600                                | 7129                        | 2,236                        | 0,128  | -37,1                            |
| 750                      | 0,7          | 600                                | 7129                        | 2,138                        | 0,101  | -21,1                            |
| 750                      | 0,1          | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | -6,4                             |
| 750                      | 0,2          | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | -2,6                             |
| 750                      | 0,5          | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | -1,8                             |
| 750                      | 0,7          | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | 1,4                              |
| 750                      | 1            | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | 11,0                             |
| 750                      | 1,4          | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | 17,1                             |
| 750                      | 2            | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | 19,3                             |
| 750                      | 5            | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | 22,6                             |
| 750                      | 10           | 600                                | 7129                        | -                            | 0,459  | 26,0                             |
| 1000                     | 0,1          | 600                                | 7129                        | 4,984                        | 0,867  | -2,1                             |
| 1000                     | 0,2          | 600                                | 7129                        | 4,8830                       | 0,449  | -4,3                             |
| 1000                     | 0,5          | 600                                | 7129                        | 3,858                        | 0,220  | -6,9                             |
| 1000                     | 0,7          | 600                                | 7129                        | 3,560                        | 0,173  | -7,8                             |
| 350                      | 2            | 600                                | 7129                        | 1,560                        | 0,034  | -                                |
| 750                      | 2            | 600                                | 7129                        | 0,280                        | 0,125  | 82,9                             |
| 1000                     | 2            | 600                                | 7129                        | 0,118                        | 0,213  | 37,7                             |

Tabelle A.8.3: Fällung von Bariumsulfat mittels Mischdüsenverfahren bei 25 °C unter Variation der Eduktsalze

| <b>S<sub>a</sub></b><br>(-) | <b>R</b><br>(-) | <b>Gesamtvolumenstrom (ml/min)</b> | <b>Re<sub>aus</sub></b><br>(-) | <b>Eduktkombination</b>  | <b>x<sub>v,50</sub> (µm)</b> | <b>Endionenstärke (mol/l)</b> |
|-----------------------------|-----------------|------------------------------------|--------------------------------|--|------------------------------|-------------------------------|
| 250                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,868                        | 0,038                         |
| 250                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,829                        | 0,038                         |
| 350                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,791                        | 0,066                         |
| 350                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,730                        | 0,066                         |
| 500                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,649                        | 0,125                         |
| 500                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,796                        | 0,125                         |
| 600                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,386                        | 0,178                         |
| 600                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,402                        | 0,178                         |
| 650                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,298                        | 0,209                         |
| 650                         | 5               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,246                        | 0,209                         |
| 250                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,582                        | 0,012                         |
| 250                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,927                        | 0,012                         |
| 600                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 2,531                        | 0,055                         |
| 600                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> und K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,714                        | 0,055                         |
| 250                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 3,972                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 250                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 4,078                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 350                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 3,218                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 350                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 3,326                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 400                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 3,467                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 400                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 3,173                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 450                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 2,115                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 450                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 2,344                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 500                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 1,628                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 500                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 1,456                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 550                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,853                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 550                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,985                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 600                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,445                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 600                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,437                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 650                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,330                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 750                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,172                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 750                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,214                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 900                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,078                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |
| 900                         | 1               | 600                                | 7129                           | Ba(OH) <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>               | 0,085                        | 4,089·10 <sup>-5</sup>        |

Tabelle A.8.4: Zeitaufgelöste Synchrotron-Röntgenbeugungsmessungen für die Fällung von Bariumsulfat aus der Standardkombination,  $Re_{aus} = 7129$

| <b>R(t = 0) (-)</b> | <b>t (s)</b> | <b>S<sub>a</sub>(t) (-)</b> | <b>m<sub>BaSO<sub>4</sub></sub> (g/l)</b> | <b>c(Ba<sup>2+</sup>)(t) (mol/l)</b> | <b>c(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)(t) (mol/l)</b> |
|---------------------|--------------|-----------------------------|---|--------------------------------------|--|
| 1                   | 0,0548       | 468                         | 1,86                                      | 0,01802                              | 0,01802  |
| 1                   | 0,0670       | 436                         | 2,27                                      | 0,01626                              | 0,01626  |
| 1                   | 0,0765       | 504                         | 1,38                                      | 0,02007                              | 0,02007  |
| 1                   | 0,0765       | 449                         | 2,10                                      | 0,01697                              | 0,01697  |
| 1                   | 0,0765       | 406                         | 2,62                                      | 0,01475                              | 0,01475  |
| 1                   | 0,0765       | 399                         | 2,71                                      | 0,01438                              | 0,01438  |
| 1                   | 0,1047       | 299                         | 3,79                                      | 0,00973                              | 0,00973  |
| 1                   | 0,1142       | 253                         | 4,24                                      | 0,00783                              | 0,00783  |
| 1                   | 0,1330       | 209                         | 4,62                                      | 0,00617                              | 0,00617  |
| 1                   | 0,1612       | 232                         | 4,43                                      | 0,00701                              | 0,00701  |
| 1                   | 0,1612       | 222                         | 4,51                                      | 0,00664                              | 0,00664  |
| 1                   | 0,2549       | 43                          | 5,82                                      | 0,00103                              | 0,00103  |
| 1                   | 0,5675       | 25                          | 5,92                                      | 0,00060                              | 0,00060  |
| 1                   | 0,7513       | 15                          | 5,98                                      | 0,00036                              | 0,00036  |
| 1                   | 0,7513       | 8                           | 6,02                                      | 0,00017                              | 0,00017  |
| 1                   | 0,7513       | 1                           | 6,06                                      | 0,00003                              | 0,00003  |
| 2                   | 0,0548       | 386                         | 2,68                                      | 0,02337                              | 0,00917  |
| 2                   | 0,0548       | 440                         | 2,09                                      | 0,02588                              | 0,01168  |
| 2                   | 0,0548       | 427                         | 2,24                                      | 0,02526                              | 0,01105  |
| 2                   | 0,0548       | 443                         | 2,06                                      | 0,02601                              | 0,01181  |
| 2                   | 0,0765       | 424                         | 2,27                                      | 0,02513                              | 0,01093  |
| 2                   | 0,1142       | 384                         | 2,70                                      | 0,02328                              | 0,00907  |
| 2                   | 0,1330       | 318                         | 3,33                                      | 0,02058                              | 0,00637  |
| 2                   | 0,2549       | 12                          | 4,87                                      | 0,01400                              | 0,00001  |
| 2                   | 0,5675       | 12                          | 4,82                                      | 0,01417                              | 0,00001  |
| 2                   | 0,7513       | 20                          | 4,81                                      | 0,01423                              | 0,00003  |
| 5                   | 0,0548       | 478                         | 1,43                                      | 0,05201                              | 0,01066  |
| 5                   | 0,0548       | 469                         | 1,52                                      | 0,05162                              | 0,01027  |
| 5                   | 0,067        | 452                         | 1,70                                      | 0,05085                              | 0,00950  |
| 5                   | 0,067        | 439                         | 1,81                                      | 0,05035                              | 0,00900  |
| 5                   | 0,0765       | 323                         | 2,78                                      | 0,04620                              | 0,00485  |
| 5                   | 0,1047       | 385                         | 2,30                                      | 0,04827                              | 0,00693  |
| 5                   | 0,1047       | 418                         | 2,01                                      | 0,04950                              | 0,00815  |
| 5                   | 0,1142       | 383                         | 2,32                                      | 0,04818                              | 0,00684  |
| 5                   | 0,1142       | 384                         | 2,31                                      | 0,04821                              | 0,00686  |
| 5                   | 0,1236       | 339                         | 2,67                                      | 0,04670                              | 0,00535  |
| 5                   | 0,133        | 266                         | 3,14                                      | 0,04465                              | 0,00330  |



| <b>R(t = 0) (-)</b> | <b>t (s)</b> | <b>S<sub>a</sub>(t) (-)</b> | <b>m<sub>BaSO<sub>4</sub></sub> (g/l)</b> | <b>c(Ba<sup>2+</sup>)(t) (mol/l)</b> | <b>c(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)(t) (mol/l)</b> |
|---------------------|--------------|-----------------------------|---|--------------------------------------|--|
| 5                   | 0,1612       | 186                         | 3,54                                      | 0,04297                              | 0,00162  |
| 5                   | 0,1612       | 204                         | 3,46                                      | 0,04329                              | 0,00195  |
| 5                   | 0,1989       | 184                         | 3,54                                      | 0,04293                              | 0,00158  |
| 5                   | 0,2549       | 15                          | 3,93                                      | 0,04127                              | 0,00001  |
| 5                   | 0,2549       | 40                          | 3,90                                      | 0,04142                              | 0,00007  |
| 5                   | 0,5675       | 15                          | 3,96                                      | 0,04115                              | 0,00001  |
| 5                   | 0,5675       | 15                          | 4,00                                      | 0,04100                              | 0,00001  |
| 5                   | 0,7513       | 70                          | 3,86                                      | 0,04158                              | 0,00023  |
| 5                   | 0,7513       | 60                          | 3,87                                      | 0,04152                              | 0,00017  |

*Tabelle A.8.5: Zusammenfassung der gemessenen und abgeleiteten Größen aus den Aggregationsexperimenten*

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>I<sub>Ende</sub> (mol/l)</b> | <b>1/κ (m)</b> | <b>w (m)</b> | <b>W (-)</b>         | <b>ψ<sub>0</sub> (mV)</b> | <b>σ (C/m<sup>2</sup>)</b> |
|--------------------------|--------------|---------------------------------|----------------|--------------|----------------------|---------------------------|----------------------------|
| 1000                     | 10           | 0,686                           | 0,37           | 0,080        | 2,70·10 <sup>6</sup> | 98,740                    | 0,274                      |
| 1000                     | 8            | 0,574                           | 0,40           | 0,200        | 5,41·10 <sup>6</sup> | 87,570                    | 0,201                      |
| 1000                     | 7            | 0,517                           | 0,42           | 0,250        | 6,94·10 <sup>6</sup> | 85,810                    | 0,185                      |
| 1000                     | 6            | 0,460                           | 0,45           | 0,200        | 5,41·10 <sup>6</sup> | 81,240                    | 0,159                      |
| 1000                     | 5            | 0,401                           | 0,48           | 0,130        | 3,10·10 <sup>6</sup> | 73,820                    | 0,128                      |
| 1000                     | 4            | 0,341                           | 0,52           | 0,080        | 1,74·10 <sup>6</sup> | 67,870                    | 0,105                      |
| 900                      | 5            | 0,330                           | 0,53           | 0,130        | 2,95·10 <sup>6</sup> | 69,470                    | 0,106                      |
| 900                      | 4            | 0,281                           | 0,57           | 0,090        | 1,91·10 <sup>6</sup> | 64,760                    | 0,089                      |
| 800                      | 5            | 0,265                           | 0,59           | 0,250        | 4,50·10 <sup>6</sup> | 62,360                    | 0,081                      |
| 800                      | 4            | 0,226                           | 0,64           | 0,200        | 3,12·10 <sup>6</sup> | 57,410                    | 0,067                      |
| 800                      | 3            | 0,185                           | 0,71           | 0,035        | 4,67·10 <sup>5</sup> | 51,320                    | 0,053                      |
| 750                      | 10           | 0,400                           | 0,48           | 2,000        | 3,85·10 <sup>7</sup> | 73,770                    | 0,125                      |
| 750                      | 5            | 0,235                           | 0,63           | 2,000        | 2,86·10 <sup>7</sup> | 58,710                    | 0,070                      |
| 700                      | 5            | 0,208                           | 0,67           | 4,000        | 5,41·10 <sup>7</sup> | 56,870                    | 0,063                      |

### Fällung von Bariumcarbonat

Tabelle A.8.6: Fällung von Bariumcarbonat mittels Mischdüsenverfahren bei 25 °C, Variation der Übersättigung und des freien Gitterionenverhältnisses; alle Fällungen erfolgten bei  $Re_{aus} = 7129$

| $S_a$ (-) | $R$ (-) | $t$ (min) | $x_{v,50}$ ( $\mu\text{m}$ ) | $\text{pH}_{\text{Ende}}$ (-) | Strömungspotenzial<br>$U$ (mV) |
|-----------|---------|-----------|------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 50        | 1       | 1         | 11,515                       | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 1         | 10,383                       | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 5         | 10,830                       | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 5         | 9,970                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 10        | 9,642                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 10        | 9,742                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 20        | 9,647                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 30        | 9,843                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 30        | 9,745                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 45        | 9,550                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 60        | 9,254                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 90        | 9,713                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 90        | 8,965                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 120       | 9,254                        | -                             | -                              |
| 50        | 1       | 120       | 8,907                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 1         | 8,206                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 1         | 8,486                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 5         | 8,307                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 5         | 8,262                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 10        | 7,637                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 10        | 7,615                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 20        | 7,857                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 30        | 7,632                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 30        | 8,436                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 45        | 7,985                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 60        | 8,808                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 60        | 7,738                        | -                             | -                              |
| 100       | 1       | 120       | 8,160                        | -                             | -                              |
| 200       | 1       | 1         | 6,762                        | -                             | -                              |
| 200       | 1       | 1         | 7,218                        | -                             | -                              |
| 200       | 1       | 5         | 6,416                        | -                             | -                              |
| 200       | 1       | 5         | 7,011                        | -                             | -                              |
| 200       | 1       | 10        | 6,693                        | -                             | -                              |
| 200       | 1       | 20        | 6,753                        | -                             | -                              |
| 200       | 1       | 20        | 7,104                        | -                             | -                              |

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>t (min)</b> | <b>x<sub>V,50</sub> (µm)</b> | <b>pH<sub>Ende</sub> (-)</b> | <b>Strömungspotenzial<br/>U (mV)</b> |
|--------------------------|--------------|----------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 200                      | 1            | 30             | 6,549                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 1            | 45             | 6,801                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 1            | 60             | 6,758                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 1            | 60             | 6,659                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 1            | 120            | 6,161                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 1              | 5,733                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 1              | 5,304                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 5              | 5,393                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 5              | 5,227                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 10             | 4,983                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 20             | 5,059                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 30             | 5,268                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 30             | 4,813                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 45             | 4,876                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 60             | 5,182                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 60             | 5,018                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 90             | 5,162                        | -                            | -                                    |
| 400                      | 1            | 120            | 4,775                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 1              | 3,726                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 1              | 5,907                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 5              | 3,446                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 5              | 3,798                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 10             | 3,087                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 10             | 3,930                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 15             | 3,564                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 20             | 3,350                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 30             | 3,424                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 30             | 4,131                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 45             | 4,446                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 45             | 3,607                        | -                            | -                                    |
| 600                      | 1            | 60             | 3,666                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 1              | 8,424                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 1              | 8,578                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 5              | 8,165                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 10             | 8,013                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 10             | 8,417                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 15             | 7,706                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 20             | 7,555                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 20             | 7,705                        | -                            | -                                    |

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>t (min)</b> | <b>x<sub>v,50</sub> (µm)</b> | <b>pH<sub>Ende</sub> (-)</b> | <b>Strömungspotenzial<br/>U (mV)</b> |
|--------------------------|--------------|----------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 50                       | 5            | 30             | 7,273                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 30             | 7,491                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 60             | 7,450                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 60             | 7,069                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 120            | 6,662                        | -                            | -                                    |
| 50                       | 5            | 180            | 6,462                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 1              | 9,397                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 1              | 11,283                       | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 1              | 11,631                       | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 1              | 11,319                       | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 5              | 7,413                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 5              | 8,932                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 5              | 7,799                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 5              | 7,829                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 10             | 6,900                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 10             | 7,703                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 10             | 7,702                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 10             | 7,030                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 10             | 7,228                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 20             | 6,247                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 20             | 5,682                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 20             | 6,291                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 30             | 5,625                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 30             | 5,357                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 45             | 4,889                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 45             | 4,778                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 60             | 5,284                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 60             | 4,234                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 90             | 4,840                        | -                            | -                                    |
| 100                      | 5            | 120            | 4,997                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 1              | 13,735                       | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 1              | 11,914                       | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 5              | 8,025                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 10             | 8,843                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 20             | 6,710                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 20             | 5,833                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 30             | 6,712                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 30             | 5,340                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 60             | 3,391                        | -                            | -                                    |

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>t (min)</b> | <b>x<sub>v,50</sub> (µm)</b> | <b>pH<sub>Ende</sub> (-)</b> | <b>Strömungspotenzial<br/>U (mV)</b> |
|--------------------------|--------------|----------------|------------------------------|------------------------------|--------------------------------------|
| 200                      | 5            | 120            | 1,126                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 150            | 1,682                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 170            | 1,802                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 5            | 180            | 0,917                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 1              | 8,339                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 5              | 4,407                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 10             | 3,953                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 10             | 4,665                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 20             | 2,622                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 20             | 2,221                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 30             | 1,795                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 30             | 1,697                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 45             | 1,165                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 45             | 1,443                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 60             | 1,112                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 60             | 0,957                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 90             | 0,835                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 90             | 0,543                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 120            | 0,641                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 120            | 0,556                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 180            | 0,693                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 10           | 180            | 0,663                        | -                            | -                                    |
| 200                      | 0,1          | 5              | -                            | 11,1                         | -7,5                                 |
| 200                      | 0,5          | 5              | -                            | 11,1                         | -41,8                                |
| 200                      | 0,7          | 5              | -                            | 11,0                         | -53,7                                |
| 200                      | 1            | 5              | -                            | 10,3                         | -10,0                                |
| 200                      | 1,1          | 5              | -                            | 8,6                          | 36,9                                 |
| 200                      | 1,4          | 5              | -                            | 7,8                          | 58,2                                 |
| 200                      | 2            | 5              | -                            | 7,6                          | 49,6                                 |
| 200                      | 5            | 5              | -                            | 7,3                          | 28,5                                 |
| 200                      | 10           | 5              | -                            | 7,2                          | 11,3                                 |

### Fällung von Strontiumsulfat

Tabelle A.8.7: Fällung von Strontiumsulfat im Rührkessel bei 25 °C unter Variation der Übersättigung und des freien Gitterionenverhältnisses, mit und ohne Ultraschall-Nachbehandlung (US bzw. -)

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>t<sub>Messung</sub> (min)</b> | <b>x<sub>V,50</sub> (µm)</b> | <b>Nachbehandlung</b> |
|--------------------------|--------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 5                        | 1            | 120                              | 33,731                       | -                     |
| 5                        | 1            | 120                              | 31,054                       | -                     |
| 6                        | 1            | 120                              | 29,777                       | -                     |
| 7                        | 1            | 120                              | 29,738                       | -                     |
| 7                        | 1            | 120                              | 38,889                       | -                     |
| 10                       | 1            | 120                              | 25,733                       | -                     |
| 10                       | 1            | 120                              | 25,848                       | -                     |
| 12                       | 1            | 120                              | 23,034                       | -                     |
| 12                       | 1            | 120                              | 27,125                       | -                     |
| 15                       | 1            | 120                              | 18,948                       | -                     |
| 17                       | 1            | 120                              | 22,611                       | -                     |
| 17                       | 1            | 120                              | 21,460                       | -                     |
| 20                       | 1            | 120                              | 18,775                       | -                     |
| 20                       | 1            | 120                              | 20,257                       | -                     |
| 30                       | 1            | 120                              | 9,880                        | -                     |
| 30                       | 1            | 120                              | 12,590                       | -                     |
| 5                        | 1            | 120                              | 9,423                        | US                    |
| 7                        | 1            | 120                              | 11,018                       | US                    |
| 10                       | 1            | 120                              | 7,131                        | US                    |
| 12                       | 1            | 120                              | 8,572                        | US                    |
| 15                       | 1            | 120                              | 12,481                       | US                    |
| 15                       | 1            | 120                              | 12,219                       | US                    |
| 17                       | 1            | 120                              | 11,755                       | US                    |
| 17                       | 1            | 120                              | 11,218                       | US                    |
| 20                       | 1            | 120                              | 10,417                       | US                    |
| 30                       | 1            | 120                              | 3,170                        | US                    |
| 30                       | 1            | 120                              | 2,870                        | US                    |
| 6                        | 10           | 120                              | 15,187                       | -                     |
| 7                        | 10           | 120                              | 15,674                       | -                     |
| 10                       | 10           | 120                              | 13,023                       | -                     |
| 12                       | 10           | 120                              | 12,228                       | -                     |
| 15                       | 10           | 120                              | 10,992                       | -                     |
| 17                       | 10           | 120                              | 10,528                       | -                     |
| 20                       | 10           | 120                              | 10,711                       | -                     |
| 6                        | 10           | 120                              | 11,464                       | US                    |
| 7                        | 10           | 120                              | 10,849                       | US                    |

| <b>S<sub>a</sub> (-)</b> | <b>R (-)</b> | <b>t<sub>Messung</sub> (min)</b> | <b>x<sub>V,50</sub> (µm)</b> | <b>Nachbehandlung</b> |
|--------------------------|--------------|----------------------------------|------------------------------|-----------------------|
| 10                       | 10           | 120                              | 6,537                        | US                    |
| 15                       | 10           | 120                              | 7,071                        | US                    |
| 15                       | 10           | 120                              | 6,966                        | US                    |
| 17                       | 10           | 120                              | 8,788                        | US                    |
| 20                       | 10           | 120                              | 8,382                        | US                    |
| 5                        | 0,1          | 120                              | 32,456                       | -                     |
| 6                        | 0,1          | 120                              | 21,135                       | -                     |
| 7                        | 0,1          | 120                              | 26,220                       | -                     |
| 10                       | 0,1          | 120                              | 26,787                       | -                     |
| 12                       | 0,1          | 120                              | 26,423                       | -                     |
| 15                       | 0,1          | 120                              | 21,165                       | -                     |
| 17                       | 0,1          | 120                              | 14,474                       | -                     |
| 20                       | 0,1          | 120                              | 6,451                        | -                     |
| 5                        | 0,1          | 120                              | 7,054                        | US                    |
| 6                        | 0,1          | 120                              | 6,588                        | US                    |
| 7                        | 0,1          | 120                              | 8,327                        | US                    |
| 10                       | 0,1          | 120                              | 8,792                        | US                    |
| 12                       | 0,1          | 120                              | 7,735                        | US                    |
| 15                       | 0,1          | 120                              | 13,093                       | US                    |
| 17                       | 0,1          | 120                              | 13,741                       | US                    |
| 17                       | 0,1          | 120                              | 15,090                       | US                    |
| 20                       | 0,1          | 120                              | 6,426                        | US                    |

ISBN: 978-3-86644-331-0

---

[www.uvka.de](http://www.uvka.de)