

ÜBER DIE SYNÄRESE
KOLLOIDALER
STRUKTUREN
AM BEISPIEL VON
SILICIUMDIOXID

SEBASTIAN
WILHELM



Scientific
Publishing

Sebastian Maximilian Wilhelm

Über die Synärese kolloidaler Strukturen
am Beispiel von Siliciumdioxid

Über die Synärese kolloidaler Strukturen am Beispiel von Siliciumdioxid

von
Sebastian Maximilian Wilhelm

Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie
KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik

Tag der mündlichen Prüfung: 06. Juli 2017

Referenten: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind

Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Impressum



Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

KIT Scientific Publishing

Straße am Forum 2

D-76131 Karlsruhe

KIT Scientific Publishing is a registered trademark
of Karlsruhe Institute of Technology.

Reprint using the book cover is not allowed.

www.ksp.kit.edu



*This document – excluding the cover, pictures and graphs – is licensed
under a Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International License
(CC BY-SA 4.0): <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.en>*



*The cover page is licensed under a Creative Commons
Attribution-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-ND 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/deed.en>*

Print on Demand 2017 – Gedruckt auf FSC-zertifiziertem Papier

ISBN 978-3-7315-0709-3

DOI 10.5445/KSP/1000073100

Über die Synärese kolloidaler Strukturen am Beispiel von Siliciumdioxid

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN
(Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
Dipl.-Ing. Sebastian Maximilian Wilhelm
aus Aachen

Referent: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind
Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl
Tag der mündlichen Prüfung: 06. Juli 2017

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Thermische Verfahrenstechnik des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) zwischen November 2011 und Oktober 2016. Hiermit möchte ich denen danken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind für seine stete Unterstützung, für die gewährte große wissenschaftliche Freiheit und sein Vertrauen, das er mir bei der Durchführung meiner Arbeit entgegengebracht hat. Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl danke ich für sein Interesse an meiner Arbeit und die freundliche Übernahme des Korreferats. Bei Frau Prof. Dr. Gisela Guthausen möchte ich mich ganz herzlich für die Möglichkeit zur selbstständigen Durchführung der NMR-Messungen und für die anschließenden Diskussionen bedanken.

Meinen Arbeitskollegen am Institut danke ich sehr herzlich für die interessanten Diskussionen, die sehr gute Zusammenarbeit und die fröhlichen Stunden inner- und außerhalb des Instituts. Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern in Sekretariat, Werkstatt und Labor für ihre Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten, bei der Fertigung von teils filigranen Bauteilen und bei Fragen rund um die Chemikalien. Die unkomplizierte Art, die zu einer sehr angenehmen Arbeitsatmosphäre führte, lernte ich schnell zu schätzen.

Insbesondere möchte ich mich bei meinen studentischen Mitarbeitern Selina Hafner, Yu Li, Stefanie Milles, Christian Schüßler, Lars Herdan und Stephanie Nerger bedanken, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten und Hilfstätigkeiten wesentliche Beiträge zu dieser Arbeit geleistet haben.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des „SPP 1273 - Kolloidverfahrenstechnik“.

Mein herzlichster Dank gilt meinen Eltern für das Ermöglichen meiner Ausbildung und für ihre Unterstützung. Meinen Brüdern danke ich für ihre humorvolle und erheiternde Sicht meiner Arbeit. Abschließend bedanke ich mich bei meinen Freunden für ihre Geduld und die aufmunternden Worte in schwierigen Zeiten.

Karlsruhe, im Juli 2017
Sebastian Wilhelm

Zusammenfassung

Als natürlich vorkommender Feststoff kann Siliciumdioxid (SiO_2) in seiner festen Form sowohl kristallin als auch amorph vorliegen. Die wohl bekannteste Form des kristallinen Siliciumdioxids stellt Quarz dar, das ein wichtiger Rohstoff für die Bau-, Keramik-, Glas- und Zementindustrie sowie für die Gewinnung von Silicium ist. Neben der kristallinen Form existiert auch ein natürlich vorkommender amorpher Zustand von Siliciumdioxid, z.B. in Meereslebewesen (Glasschwämme oder Kieselalgen), in vulkanischen Gesteinen (Bestandteil von Obsidian) oder in Schmucksteinen (Opal).

Industriell hergestelltes amorphes Siliciumdioxid findet Anwendung z.B. als ungiftiger und kostengünstiger Füllstoff in der Kosmetik-, Pharmazie- und Kunststoffbranche, als Farbpigmente in der Farb- und Lackindustrie oder in Reifen (zur Reduzierung des Rollwiderstands). Dabei sind die Produkteigenschaften an den jeweiligen Verwendungszweck anzupassen und können über die Prozessparameter bereits während des Herstellungsprozesses gesteuert werden. Eine Möglichkeit zur Herstellung von amorphem Siliciumdioxid stellt die anorganische Flüssigphasenfällung dar. Während dieses Prozesses entsteht monomere Kieselsäure, die über mehrere Schritte schließlich zu porösen, kolloidalen Gel- bzw. Feststoffstrukturen polykondensiert. Die Besonderheit von gefällttem Siliciumdioxid ist die anschließende Kompaktierung dieser Strukturen bei gleichzeitigem Ausstoßen von eingeschlossener Porenflüssigkeit. Diese beiden Prozesse laufen simultan ab und werden als Synärese bezeichnet. Somit beeinflusst die Synärese zusammen mit den Prozessparametern die gewünschten Produkteigenschaften.

Durch die Wahl der Prozessparameter, z.B. Temperatur, chemische Zusammensetzung der Reaktanden oder pH-Wert, lässt sich die Synärese beeinflussen. In Abhängigkeit der anfänglichen Größe der Gelstrukturen unterscheiden sich sowohl die maximal mögliche Kompaktierung als auch die Geschwindigkeit, mit der die Kompaktierung stattfindet. Zur

schnelleren experimentellen Identifizierung und Charakterisierung der für die Synärese verantwortlichen Prozessparameter wird das Konzept der „erzwungenen Synärese“ vorgeschlagen und vorgestellt. Durch einen anzu-stellenden Vergleich mit der „natürlichen Synärese“ soll dieses Konzept auf seine Eignung überprüft werden. Zur mathematischen Beschreibung des Prozesses der Synärese und somit deren Auswirkung auf die Produkteigenschaften ist ein physikalisch begründetes Modell notwendig, das die experimentell ermittelten Einflüsse der Prozessparameter korrekt abbildet. Die Synärese, die einer Kompaktierung eines porösen Feststoffgerüsts bei gleichzeitigem Ausströmen der Porenflüssigkeit entspricht, kann im weitesten Sinne als eine diskontinuierliche Filtration mit kompressiblem Filterkuchen interpretiert werden. Durch Berücksichtigung von internen Triebkräften, die die Kompaktierung der Feststoffstrukturen berücksichtigen sollen, wird das vorgestellte Modell zur Beschreibung der diskontinuierlichen Filtration erweitert.

Zur Charakterisierung der erzwungenen Synärese (Überlagerung der natürlich vorhandenen, internen Triebkräfte mit zusätzlichen, extern aufgeprägten Kräften) sind zwei verschiedene konstruktive experimentelle Aufbauten entwickelt worden. Mit ihnen lassen sich die Einflüsse der berücksichtigten Prozessparameter pH-Wert, Temperatur und anfängliche Probengröße sowie der zusätzlichen, extern aufgeprägten Kraft schneller quantifizieren. Im Hinblick auf den anzustellenden Vergleich zwischen natürlicher und erzwungener Synärese wird eine analoge Abhängigkeit von den Prozessparametern festgestellt. So weist eine sauer-katalysierte Gelprobe eine geringere maximale Kompaktierung auf als eine basisch-katalysierte Gelprobe bei gleicher zusätzlicher, externer Kraft. Bei natürlicher Synärese kann die gleiche Abhängigkeit vom pH-Wert festgestellt werden. Weiterhin führt eine Erhöhung der Temperatur zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit, mit der die Kompaktierung abläuft. Dies gilt sowohl für die natürliche als auch erzwungene Synärese. Mittels einer nichtlinearen, empirischen Extrapolationsmethode kann aus dem Verhalten bei erzwungener Synärese auf das zu erwartende Verhalten der natürlichen Synärese geschlossen werden. Ein Vergleich zwischen den Verläufen der natürlichen Synärese, die auf diese Weise ermittelt und tatsächlich gemes-

sen worden sind, zeigt teilweise gute bis sehr gute Übereinstimmungen, teilweise aber auch größere Abweichungen. Ursache für diese Unterschiede ist die Extrapolationsmethode selbst, deren Güte entscheidend von der genauen Erfassung der erzwungenen Synärese insbesondere bei kleinen externen Kräften abhängt.

Die Modellerweiterung, mit der die Kompaktierung der gebildeten Feststoffstrukturen beschrieben werden soll, umfasst die Berücksichtigung der internen Triebkräfte, die direkt in der Impulsbilanz bzw. in die Randbedingung zur Lösung der Impulsbilanz integriert werden. Zunächst gilt es zu klären, ob durch die vorgeschlagenen Modellerweiterungen die Abhängigkeiten der erzwungenen Synärese von der Prozessparametern korrekt abgebildet werden. Da die internen Triebkräfte unbekannt sind, werden sie individuell in Abhängigkeit der Prozessparameter durch Anpassung an die Verläufe der erzwungenen Synärese bestimmt. So lassen sich die ermittelten, zeitlichen Verläufe der erzwungenen Synärese mittels des erweiterten Modells quantitativ und qualitativ beschreiben. Aus der Verläufen der erzwungenen Synärese wird auf das zu erwartende Verhalten bei natürlicher Synärese geschlossen, indem die Modellgrößen mittels Extrapolation für die natürliche Synärese ermittelt werden. Die auf diese Weise berechneten Verläufe der natürlichen Synärese stimmen teilweise gut bis sehr gut mit den gemessenen Verläufen überein, teilweise weichen sie aber auch deutlich voneinander ab. Ursache für die Abweichungen ist — wie ebenfalls bei der zuvor vorgestellten Extrapolation — die starke Sensitivität der Extrapolationsmethode bezüglich der Modellparameter.

Abstract

Silica (SiO_2) is a naturally occurring solid substance with either a crystalline or amorphous structure. The probably best-known form of crystalline silica is quartz that is an important raw material for the construction, ceramic, glass or concrete industry, but also for the production of silicon. Besides its crystalline form, silica has a naturally present amorphous form, for instance in marine life (glass sponges or diatoms), in volcanic rock (component of obsidian) or in gemstones (opal).

Industrially produced amorphous silica has a wide field of application. It may be used as a non-toxic and inexpensive filling material in the cosmetics, pharmaceutical and plastics industry, as pigments in color and paint industry or in tires (for reduction of roll resistance). Thereby, the product properties have to be adapted to the particular requirements of the product. This can be achieved by controlling the process parameters during the production. One possibility for the production of amorphous silica is the inorganic precipitation from a liquid phase. In the course of this process, monomeric silicic acid is formed that eventually polymerizes to porous, colloidal gels and solid-like structures. Subsequent, these structures compact and solidify with expulsion of pore liquid enclosed. These two processes proceed simultaneously and are known as syneresis. Thus, both syneresis and the process parameters influence the desired product properties.

Syneresis can be affected by appropriate choice of the process parameters, i.e. temperature, chemical composition of the reactants or pH. The maximum degree of compaction and the kinetics of that compaction vary in appreciable amounts depending on the different initial sizes of the gel respectively solid-like structures. A new concept called „enforced syneresis“ is developed and proposed that allows for a faster identification and characterization of the process parameters that are relevant for syneresis. This concept has to be proven for its suitability by a comparison with natural syneresis. Furthermore, a physically based model has to be

developed that describes the experimentally identified influences of the process parameters on the syneresis. Since the syneresis can be understood in the broadest sense as a filtration process with a compressive filter cake, the model bases upon classical filter theory. It is developed further by incorporating internal driving forces that are responsible for the compaction of the gel and solid-like structures.

Two different experimental set-ups are planned and put into practice for the characterization of enforced syneresis (superposition of naturally present driving forces with an additional, externally embossed force). With these set-ups, the influences of the investigated process parameters, that are temperature, pH and initial size of the sample, and the degree of the additional, externally embossed force can be quantified in a much shorter time than in the case of natural syneresis. With regard to the intended comparison between natural and enforced syneresis, an analogous dependency on the process parameters can be stated. For instance, the maximum degree of compaction is lower for an acid-catalyzed than a base-catalyzed gel sample, given the same externally embossed force. The same holds true for the pH-dependency of natural syneresis. Furthermore, an increased temperature results in a faster compaction. This applies on both natural and enforced syneresis. A simple, correlative extrapolation model is proposed that is used for prediction of natural syneresis based on the results of enforced syneresis. On the one hand, there is a good accordance between predicted and measured temporal courses of natural syneresis, but on the other hand there are larger deviations. These discrepancies originate from the extrapolation model itself. The quality of the extrapolation model is very sensitive to the correct acquisition of data of enforced syneresis, especially at very low externally embossed forces.

The model extension that is intended to describe the compaction of the gel and solid-like structures formed during the precipitation process considers the internal driving forces that are incorporated directly in the momentum balance respectively in the boundary condition necessary for the solution of the momentum balance. In a first step, it must be

checked, whether the dependencies that are experimentally determined for enforced syneresis are reproduced correctly. Therefore, the unknown internal driving forces are fitted individually to the courses of enforced syneresis for each combination of process parameters. So, the experimentally determined courses of enforced syneresis can be described in a quantitative and qualitative manner with this model. In a second step and in analogy to the previous mentioned extrapolation method, the model parameters for predicting the natural syneresis behaviour based on enforced syneresis behaviour are determined. As stated before, there is a good accordance between predicted and measured data for natural syneresis, but not for all combinations of process parameters. The reason for these deviations are — analogous to the correlative model — the strong sensitiveness of the data with regard to small externally embossed forces and the model parameters that are considered constant for the compaction process.

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	XIII
1 Bedeutung der Synärese für die Produktentwicklung . .	1
2 Stand des Wissens	5
2.1 Modellierung der diskontinuierlichen Filtration	5
2.1.1 Sedimentation in geschlossenem Behälter	6
2.1.2 Druckfiltration in semipermeablem Behälter	14
2.2 Feststoffbildungsprozess von Siliciumdioxid	17
2.3 Prozess der Synärese	18
2.4 Einflüsse auf die Synärese	20
2.4.1 pH-Wert	20
2.4.2 Temperatur	23
2.4.3 Anfängliche Probengröße	25
2.4.4 Ionenstärke	25
2.5 Fazit	27
3 Zielsetzung	29
3.1 Erweiterung der Modelle	29
3.1.1 Zentrifugalkraftgetriebene Synärese	30
3.1.2 Druckkraftgetriebene Synärese	30
3.2 Prüfung auf Analogie	31
4 Experimentelles Vorgehen	33
4.1 Herstellung der Gelproben	33
4.2 Bestimmung der Volumenabnahme	35
4.2.1 Natürliche Synärese	36
4.2.2 Erzwungene Synärese	39
4.3 Monomergehalt der Porenflüssigkeit	42
4.4 Fragmentierung	42

5	Experimentelle Untersuchungen zur Synärese	45
5.1	Natürliche Synärese	46
5.1.1	Einfluss des pH-Wertes	46
5.1.2	Einfluss der Temperatur	50
5.1.3	Einfluss der Probengröße	55
5.2	Erzwungene Synärese	60
5.2.1	Auswahl der Membran	60
5.2.2	Einfluss des pH-Wertes	64
5.2.3	Einfluss der Temperatur	72
5.2.4	Einfluss der Probengröße	80
6	Validierung der Modellerweiterungen	87
6.1	Festigkeit des Feststoffgerüsts	87
6.2	Druckkraftgetriebene Synärese	89
6.2.1	Schematische Modellergebnisse	90
6.2.2	Einfluss des pH-Wertes	96
6.2.3	Einfluss der Temperatur	101
6.2.4	Einfluss der Probengröße	105
6.3	Zentrifugalkraftgetriebene Synärese	112
6.3.1	Schematische Modellergebnisse	112
6.3.2	Einfluss des pH-Wertes	116
6.3.3	Einfluss der Temperatur	120
6.3.4	Einfluss der Probengröße	122
7	Zusammenfassung und Ausblick	127
7.1	Inhalt der Arbeit	127
7.2	Ausblick	134
	Literaturverzeichnis	135
A	Stoffdaten	141
B	Konstruktionszeichnungen	143
C	Bestimmung der Monomerkonzentration	153

D	Weitere Messergebnisse	155
E	Definition der äquivalenten Druckdifferenz	167
F	Ergänzungen zum entwickelten Modell	169

Symbolverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A	Querschnitt	mm^2
a_P	Radius, Einzelpartikel	mm
\tilde{c}	Konzentration	mmol/l
c	Konzentration	mg/l
d	Durchmesser	mm
d_f	fraktale Dimension	-
e	Elementarladung	$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
F	Kraft	N
g	Erdschwere	m/s^2
Δh	Höhenänderung	mm
H	entdimensionierte Höhe	-
h	Höhe	mm
I	Ionenstärke	mol/l
k	Parameter für Festigkeit	bar
k_B	Boltzmann-Konstante	$1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
k_f	Filterpermeabilität	m^2
L	Gelfragmentgröße	μm
l_f	Filterdicke	m
M	Masse	g
\tilde{M}	Molare Masse	g/mol
\dot{M}	Massenstrom	kg/s
N	Anzahl Einzelpartikel	-
n	Exponent für Festigkeit	-

N_A	Avogadro-Konstante	$6,022 \cdot 10^{23} \text{mol}^{-1}$
Δp	Druckdifferenz	Pa, bar
pH	pH-Wert	-
p^L	Flüssigkeitsdruck	Pa
p^S	Partikeldruck	Pa
p^U	Umgebungsdruck	Pa
$p_y(\phi)$	elastische Grenze, Festigkeit	Pa
Q_3	Summenverteilung	-
q_3	Volumendichte	$1/\mu\text{m}$
r	Radius	mm
$R(\Phi)$	normierter Schwarmfaktor	-
$r(\phi)$	hydrodynamischer Wechselwirkungsparameter	-
R_f	entdimensionierter Filterwiderstand	-
r_f	Filterwiderstand	m
S	Übersättigung	-
T	absolute Temperatur	K
T	entdimensionierte Zeit	-
t	Zeit	s, h, d
U	entdimensionierte Geschwindigkeit Feststoff	-
u	Geschwindigkeit Feststoff	m/s
ΔV	Volumenänderung	ml
V	Volumen	ml
V_P	Volumen, Einzelpartikel	mm^3
w	Geschwindigkeit Flüssigkeit	m/s
X	Entdimensionierte x-Koordinate	-
x	Massenanteil	-

x	x-Koordinate	m
Z	entdimensionierte z-Koordinate	-
z	Ladungszahl	-
z	z-Koordinate	m

Griechische Buchstaben

σ	Gesamtdruck	Pa
$\Delta\rho$	Dichtedifferenz	kg/m ³
ϵ_0	elektrische Feldkonstante	$8,854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm
ϵ_r	relative Permittivität	-
η	Viskosität	mPas
Γ	normierter Faktor	-
$\kappa(\phi)$	dynamische Kompressibilität	1/(Pas)
K	entdimensionierte Kompressibilität	-
λ	Wellenlänge	nm
λ_{St}	Strömungsbeiwert	-
Ω	Interne Triebkräfte, natürliche Synärese	Pa/m
ω	Zentrifugendrehzahl	1/s
Φ	entdimensionierter Feststoffvolumenanteil	-
ϕ	Feststoffvolumenanteil	-
Π	entdimensionierte Festigkeit	-
Ψ	entdimensionierte Relativgeschwindigkeit	-
ρ	Dichte	kg/m ³
Σ	entdimensionierter Druck	-
τ	charakteristische Zeitkonstante	s, h
ϑ	Temperatur	°C

Abkürzungen & Indizes

*	Gleichgewicht
0	Anfang, $t = 0$
Ammon	Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat
char	charakteristisch
erz	erzwungen
Füll	Füllung
Gel	Gelierung
H ₂ O	Wasser
H ₂ SO ₄	Schwefelsäure
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
iso	isoelektrisch
L	Flüssigkeit
max	maximal
Mod	Modell
MRG	Mikroreaktionsgefäß
P	Permeat
PMMA	Polymethylmethacrylat
POM	Polyoxymethylen
quer	quer
R	Retentat
S	Feststoff
Si(OH) ₄	monomere Kieselsäure
Slk.	Silikat
Tr	Tropfen
WG	Wasserglas
Zyl	Zylinder, zylindrisch
äqui	äquivalent

1 Bedeutung der Synärese für die Produktentwicklung

Siliciumdioxid (SiO_2) ist ein natürlich vorkommender Stoff, der in seiner festen Form sowohl kristallin als auch amorph vorliegen kann. Die bekannteste Form des kristallinen Siliciumdioxids stellt Quarz dar, das einer der Hauptbestandteile der Erdkruste ist. Es ist ein wichtiger Rohstoff für die Bau-, Keramik-, Glas- und Zementindustrie sowie für die Gewinnung von Silicium. Amorphes Siliciumdioxid kommt in der Natur in Meereslebewesen (Glasschwämme oder Kieselalgen), in vulkanischen Gesteinen (Bestandteil von Obsidian) oder in Schmucksteinen (Opal) vor.

Industriell wird Siliciumdioxid als amorpher Feststoff, dessen weltweite Produktionskapazität ca. 1,5 Mio. t/a beträgt [nanomagazin, 2016], in vielfältigen Bereichen verwendet. So dient es z.B. als ungiftiger und kostengünstiger Füllstoff in der Kosmetik-, Pharmazie- und Kunststoffbranche, als Farbpigmente in der Farb- und Lackindustrie, als Adsorbens in Chromatographiesäulen, aber auch als Additiv in Lebensmitteln (als Rieselhilfe mit Kennzeichnung E551) oder in Reifen (zur Reduzierung des Rollwiderstands). Die Produkteigenschaften, wie z.B. die spezifische Oberfläche, die Porosität oder die Partikelgrößenverteilung, sind an den jeweiligen Verwendungszweck anzupassen und können über die Prozessparameter bereits während des Herstellungsprozesses gesteuert werden.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von amorphem Siliciumdioxid stellt die anorganische Flüssigphasenfällung dar, siehe Abbildung 1.1. Durch Vermischung einer natriumsilikathaltigen Lösung mit einer Säure entsteht monomere Kieselsäure. Diese polykondensiert zu Oligomeren, die weiter wachsen und größere, kolloidale Primärpartikel und Aggregate bilden. Im Falle des großtechnisch realisierten, gerührten Herstellungsprozesses entstehen aus den Primärpartikel nach einer Gelierung schließlich partikuläre Gelfragmente, die aus einem Feststoffgerüst aus Siliciumdioxid und eingeschlossener, immobilisierter Porenflüssigkeit bestehen. Ohne das Eintragen von mechanischer Rührleistung bildet sich ein kontinuierli-

ches, poröses und raumfüllendes Gelnetzwerk anstelle der Gelfragmente aus. Die Besonderheit von gefällttem Siliciumdioxid ist die anschließende Kompaktierung der erzeugten Gel- bzw. Feststoffstrukturen. Sowohl die Gelfragmente als auch das raumfüllende Gelnetzwerk verdichten sich im weiteren Prozessverlauf und stoßen die in den porösen Strukturen eingeschlossene Porenflüssigkeit aus, wengleich in deutlich unterschiedlichem Ausmaß. Diese beiden Prozesse laufen simultan ab und werden als Synärese (hergeleitet vom griechischen Wort „synairesis“ für „Annäherung“, „Zusammenziehen“) bezeichnet. Somit beeinflusst die Synärese zusammen mit den Prozessparametern die gewünschten Produkteigenschaften.

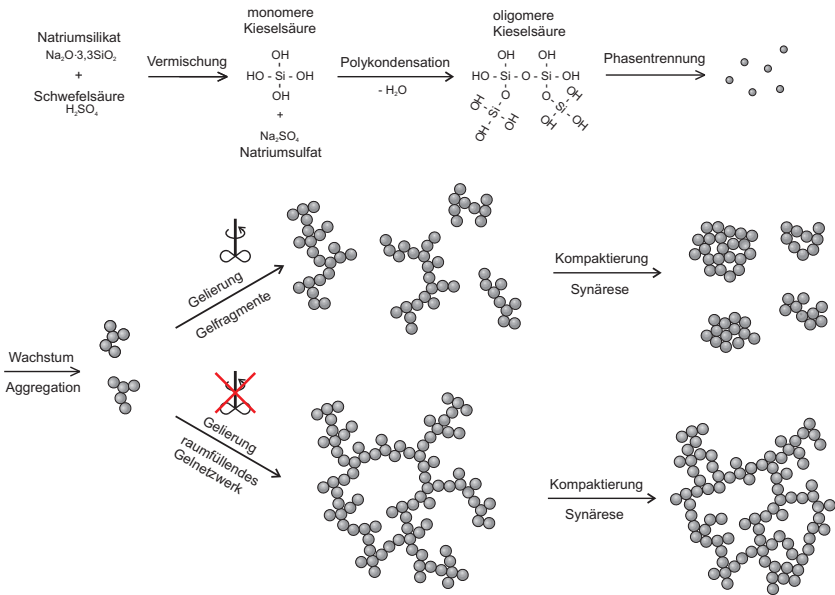


Abbildung 1.1: Mechanismen der anorganischen Flüssigphasenfällung von amorphem Siliciumdioxid, nach Schlomach [2006]

Im Fokus der vorliegenden Arbeit steht die Bestimmung des Einflusses der Synärese auf die Feststoffstrukturen. Die Synärese lässt sich durch die Wahl der Prozessparameter, z.B. Temperatur, chemische Zusammensetzung der Reaktanden, pH-Wert oder Ionenstärke, gezielt beeinflussen. In Abhängigkeit der anfänglichen Größe der Gelstrukturen (mehrere, voneinander getrennte Gelfragmente gegenüber einem kontinuierlichen, raumfüllenden Gelnetzwerk) unterscheiden sich sowohl die maximal mögliche Kompaktierung als auch die Geschwindigkeit, mit der die Kompaktierung stattfindet. Zur schnelleren experimentellen Identifizierung und Charakterisierung der für die Synärese verantwortlichen Prozessparameter wird das Konzept der „erzwungenen Synärese“ vorgeschlagen und vorgestellt. Durch einen anzustellenden Vergleich mit der „natürlichen Synärese“ soll dieses Konzept auf seine Eignung überprüft werden.

Zur mathematischen Beschreibung des Prozesses der Synärese und somit deren Auswirkung auf die Produkteigenschaften ist ein physikalisch begründetes Modell notwendig, das die experimentell ermittelten Einflüsse der Prozessparameter korrekt abbildet. Mit diesem Modell sollen die Auswirkungen der Prozessparameter sowohl auf die natürliche als auch auf die erzwungene Synärese berechnet werden können.

2 Stand des Wissens

Im Folgenden wird der aktuelle Stand des Wissens dargelegt. Die Synärese, die einer Kompaktierung eines porösen Feststoffgerüsts bei gleichzeitigem Ausströmen der Porenflüssigkeit entspricht, kann im weitesten Sinne als eine diskontinuierliche Filtration mit kompressiblem Filterkuchen interpretiert werden. Ein physikalisch fundiertes Modell zur Beschreibung dieser Filtration in Abhängigkeit der Prozessparameter wird erläutert. Das Modell berücksichtigt dabei zwei unterschiedliche Arten der Filtration. Es umfasst die Filtration einerseits ohne Abtrennung der Porenflüssigkeit während des eigentlichen Filtrationsvorgangs (Sedimentation in geschlossenem Behälter), andererseits die Filtration mit einer solchen Abtrennung (Druckfiltration in semipermeablem Behälter).

Nach der Herleitung dieses Modells wird der Feststoffbildungsprozess von Siliciumdioxid mittels anorganischer Flüssigphasenfällung beleuchtet. Daran schließt sich die Erklärung der Synärese und deren Ursache an. Die Abhängigkeiten zwischen der Synärese und den beeinflussenden Prozessparametern pH-Wert, Temperatur, Ionenstärke und anfängliche Probengröße werden verdeutlicht. Ein abschließendes Fazit fasst den Stand des Wissens kurz zusammen und führt zu den im nachfolgenden Kapitel formulierten Zielsetzungen dieser Arbeit hin.

2.1 Modellierung der diskontinuierlichen Filtration

Die Synärese von Siliciumdioxid besteht aus den beiden Teilprozessen der Kontraktion und Kompaktierung des Feststoffgerüsts sowie dem simultanen Ausströmen der Porenflüssigkeit. Die Basis zur mathematischen Beschreibung der Synärese bildet ein einfaches und physikalisch begründetes Modell, mit dem der sehr ähnliche Prozess einer Filtration mit kompressiblem Filterkuchen modelliert werden kann. Es ist von Buscall u. White [1987] erarbeitet und in der Folge durch mehrere Autoren erweitert worden [Howells u. a., 1990; Landman u. a., 1991; Green u. a., 1996;

Stickland u. a., 2006]. Das Modell beruht auf instationären, differentiellen Massenbilanzen sowohl für die Feststoff- als auch die Flüssigphase und einer quasi-stationären Impulsbilanz für den Feststoff, in die alle relevanten Kräfte eingehen. Zunächst wird das Modell zur Beschreibung der Filtration einer konzentrierten Partikelsuspension im Erdschwerefeld mittels Sedimentation in einem geschlossenem Behälter vorgestellt. Anschließend wird das Modell auf eine Druckfiltration in einem semipermeablen Behälter angewendet, bei der die Porenflüssigkeit über den Behälterboden ausströmen kann.

2.1.1 Sedimentation in geschlossenem Behälter

In Abbildung 2.1(a) ist schematisch ein ausgebildetes Feststoffgerüst im Erdschwerefeld mit geschlossenem Behälterboden abgebildet. Zusätzlich ist das für die mathematische Beschreibung und Herleitung des Modells verwendete Koordinatensystem eingezeichnet.

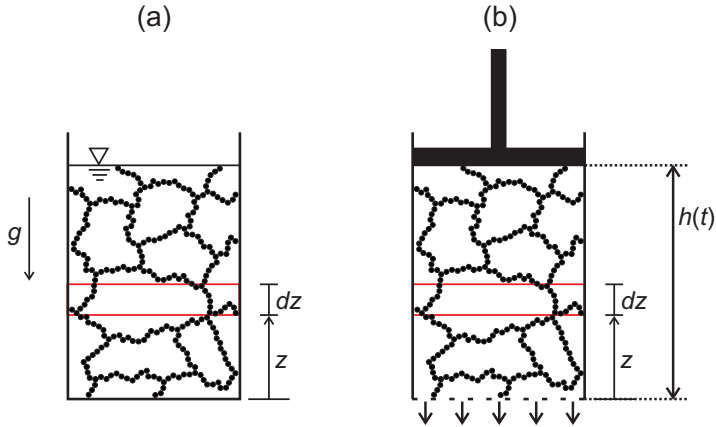


Abbildung 2.1: Schema einer Sedimentation mit geschlossenem Behälterboden (a) nach Buscall u. White [1987] und einer Druckfiltration mit semipermeablem Behälterboden (b) nach Landman u. a. [1991]

Im Folgenden werden die differentiellen Bilanzgleichungen sowie weiter benötigte konstitutive Gleichungen und Randbedingungen erläutert, mit denen der zeitliche und örtliche Verlauf des Feststoffvolumenanteils ϕ berechnet werden kann. In Abbildung 2.2 sind der betrachtete Bilanzraum $dV = A \cdot dz$ sowie die zu- und ausfließenden Massenströme $\dot{M}_{\text{zu}}^{\text{S}}(z + dz)$ bzw. $\dot{M}_{\text{aus}}^{\text{S}}(z)$ für den Feststoff und die Flüssigkeit dargestellt.

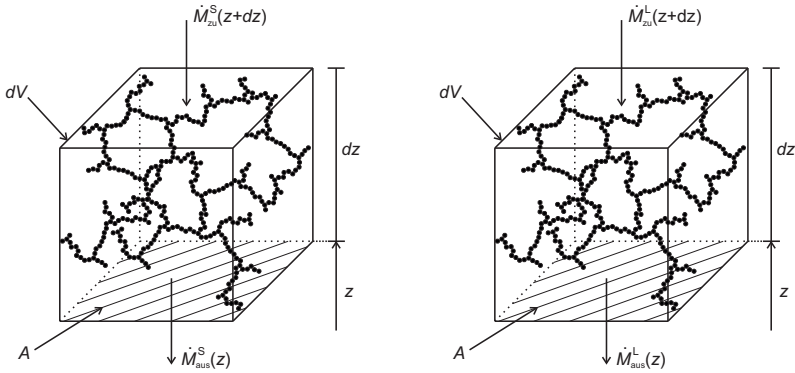


Abbildung 2.2: Bilanzraum dV mit zu- und ausströmenden Massenströmen für den Feststoff und die Flüssigkeit

Die allgemeine Form der instationären Massenbilanz für den Feststoff lautet

$$\frac{\partial M^{\text{S}}(z)}{\partial t} = \dot{M}_{\text{zu}}^{\text{S}}(z + dz) - \dot{M}_{\text{aus}}^{\text{S}}(z). \quad (2.1)$$

Die drei Modellgrößen können mit den weiteren konstitutiven Gleichungen (2.2), (2.3) und (2.4) näher beschrieben werden, wobei Gleichung (2.4) über eine Taylorreihe aus Gleichung (2.3) linear entwickelt wird.

$$M^S(z) = A \cdot dz \cdot \rho^S \cdot \phi(z) \quad (2.2)$$

$$\dot{M}_{\text{aus}}^S(z) = A \cdot u(z) \cdot \rho^S \cdot \phi(z) \quad (2.3)$$

$$\dot{M}_{\text{zu}}^S(z + dz) = A \left[u(z) \cdot \rho^S \cdot \phi(z) + \frac{\partial}{\partial z} [u(z) \cdot \rho^S \cdot \phi(z)] \cdot dz \right] \quad (2.4)$$

Darin stehen $\phi(z)$ für den Feststoffvolumenanteil und $u(z)$ für die Geschwindigkeit des Feststoffs. Unter der Annahme einer konstanten Dichte des Feststoffs ρ^S kann Gleichung (2.1) demzufolge vereinfacht werden zu

$$\frac{\partial \phi(z)}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} [\phi(z) \cdot u(z)] = 0. \quad (2.5)$$

Über eine analoge Betrachtung folgt für die instationäre Massenbilanz der Flüssigkeit

$$\frac{\partial [1 - \phi(z)]}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} [(1 - \phi(z)) \cdot w(z)] = 0, \quad (2.6)$$

wobei $w(z)$ für die Geschwindigkeit der Flüssigkeit steht. Neben den Massenbilanzen wird die Impulsbilanz für den Feststoff benötigt, um die unbekanntten Modellgrößen $\phi(z)$, $u(z)$ und $w(z)$ zu bestimmen. Analog zur vorigen Abbildung 2.2 werden nun die Kräfte, die auf den Feststoff im Bilanzraum wirken, bilanziert. Abbildung 2.3 zeigt die zu berücksichtigenden Kräfte bzw. deren Beiträge (Auftriebskraft F_A , Strömungswiderstand F_W , Gewichtskraft F_G und Partikeldruck p^S). Die quasi-stationäre Impulsbilanz für den Feststoff ergibt sich zu

$$0 = F_A - F_G + F_W + A \cdot [p^S(z) - p^S(z + dz)]. \quad (2.7)$$

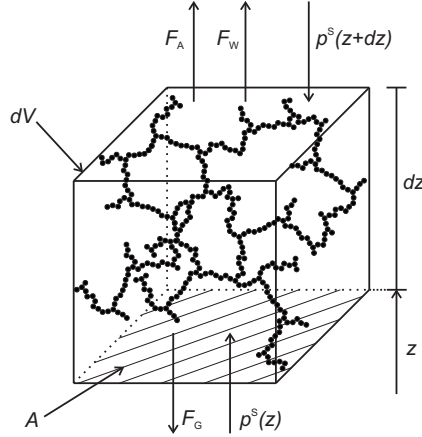


Abbildung 2.3: Bilanzraum dV mit zu berücksichtigenden Kräften bzw. deren Beiträge

Für die Kräfte F_A , F_G und F_W werden weitere konstitutive Gleichungen eingeführt. Die Nomenklatur entspricht dabei der in der Literatur üblicherweise verwendeten Bezeichnung ([Buscall u. White, 1987; Howells u. a., 1990; Landman u. a., 1991; Green u. a., 1996; Stickland u. a., 2006]).

$$F_A = \underbrace{V_P \cdot \rho^L \cdot g}_{\substack{\text{Auftrieb} \\ \text{Einzelpartikel}}} \cdot N \quad (2.8)$$

$$F_G = \underbrace{V_P \cdot \rho^S \cdot g}_{\substack{\text{Gewichtskraft} \\ \text{Einzelpartikel}}} \cdot N \quad (2.9)$$

$$F_W = \underbrace{\lambda_{St} \cdot a_P \cdot \eta \cdot [u(z) - w(z)]}_{\substack{\text{Strömungswiderstand} \\ \text{Einzelpartikel}}} \cdot r(\phi(z)) \cdot N \quad (2.10)$$

Dabei beschreiben V_P das Volumen des Einzelpartikels und a_P dessen hydrodynamisch wirksamen Radius. Weiterhin stehen λ_{St} für einen Strö-

mungsbeiwert, η für die dynamische Viskosität der Flüssigkeit und $r(\phi(z))$ für einen hydrodynamischen Wechselwirkungsparameter („Schwärmfaktor“). Die neu eingeführte Modellgröße N repräsentiert die Anzahl an Einzelpartikel innerhalb des Bilanzraumes, d.h.

$$N \equiv \frac{V^S}{V_P} = \frac{A \cdot dz \cdot \phi(z)}{V_P}. \quad (2.11)$$

Somit wird das ausgebildete Gelnetzwerk durch eine Suspension abstrahiert, deren Feststoffpartikel untereinander wechselwirken. Der hydrodynamische Wechselwirkungsparameter $r(\phi(z))$ kann aufgrund von experimentellen und theoretischen Arbeiten mit

$$r(\phi(z)) = [1 - \phi(z)]^{-4,5} \quad (2.12)$$

angegeben werden [Batchelor, 1972; Buscall u. a., 1982; Landman u. a., 1991]. Die Modellgröße p^S in Gleichung (2.7) stellt den Partikeldruck, ein Maß für die Gerüstkraft, dar. Nach Einsetzen der Gleichungen (2.8) - (2.11) in die allgemeine Impulsbilanz (2.7) wird eine konkretisierte Impulsgleichung erhalten

$$0 = \underbrace{-\Delta\rho g\phi(z)}_{\text{Triebkraft}} + \underbrace{\frac{\lambda_{St} a_P \eta \phi(z) r(\phi(z))}{V_P}}_{\text{Strömungswiderstand}} \cdot [u(z) - w(z)] - \underbrace{\frac{\partial p^S(z)}{\partial z}}_{\text{Gerüstkraft}}. \quad (2.13)$$

Zusammen mit der Erdschwere g und dem Feststoffvolumenanteil $\phi(z)$ bildet die Dichtedifferenz $\Delta\rho \equiv \rho^S - \rho^L$ zwischen Feststoff und Flüssigkeit die treibende Kraft für die Filtration in diesem Modell [Buscall u. White, 1987]. Zu berücksichtigen ist, dass für $\frac{\partial p^S}{\partial z} \leq 0$ gilt. Die Massenbilanzen (2.5) und (2.6) können umgeformt werden, um die Differenzgeschwindigkeit $[u(z) - w(z)]$ zu substituieren. Nach Auflösen des Differential in Gleichung (2.6)

$$\frac{\partial \phi(z)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z}[(1 - \phi(z)) \cdot w(z)] \quad (2.14)$$

kann Gleichung (2.14) in die Massenbilanz des Feststoffs aus Gleichung (2.5) eingesetzt werden. Es wird die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial z}[(1 - \phi(z)) \cdot w(z)] + \frac{\partial}{\partial z}[\phi(z) \cdot u(z)] = 0 \quad (2.15)$$

erhalten, die nachfolgend integriert werden kann. Unter Berücksichtigung der Randbedingung

$$u(z = 0, t) = w(z = 0, t) = 0 \quad (2.16)$$

am geschlossenen Behälterboden bei $z = 0$ („no-net-flux condition“ [Buscall u. White, 1987]) ergibt sich die Lösung zu

$$[1 - \phi(z)] \cdot w(z) + \phi(z) \cdot u(z) = 0. \quad (2.17)$$

Nach Erweiterung um den Term $[u(z) - u(z)]$ kann die zu substituierende Differenzgeschwindigkeit $[u(z) - w(z)]$ ausgedrückt werden durch

$$u(z) - w(z) = \frac{u(z)}{1 - \phi(z)}. \quad (2.18)$$

Eingesetzt in die Impulsbilanz aus Gleichung (2.13) resultiert daraus schließlich

$$0 = \underbrace{-\Delta\rho g\phi(z)}_{\text{Triebkraft}} + \underbrace{\frac{\lambda_{\text{St}} a_{\text{P}} \eta \phi r(\phi(z))}{V_{\text{P}}}}_{\text{Strömungswiderstand}} \cdot \underbrace{\frac{u(z)}{1-\phi(z)}}_{\text{Gerüstkraft}} - \underbrace{\frac{\partial p^{\text{S}}(z)}{\partial z}}_{\text{Gerüstkraft}}. \quad (2.19)$$

Die beiden Modellgleichungen (2.5) und (2.19) enthalten neben den stoffspezifischen Modellparametern (η , a_{P} bzw. V_{P} und $\Delta\rho$) die drei zu berechnenden Modellvariablen $\phi(z)$, $u(z)$ und $p^{\text{S}}(z)$. Um diese Unterbestimmtheit zu beseitigen, wird eine konstitutive Gleichung vorgeschlagen, die diese drei Größen verknüpft. Ausgangspunkt dieser konstitutiven Gleichung ist, dass sich ein ausgebildetes Feststoffgerüst der Triebkraft (in diesem Fall der Erdschwere) bis zu einem gewissen Grad widersetzen kann. Dies bedeutet, dass das Feststoffgerüst eine elastische Grenze oder Festigkeit $p_y(\phi(z))$ aufweist, bei deren Überschreitung eine irreversible Kontraktion stattfindet [Buscall u. White, 1987]. Dieses Verhalten kann mittels einer Fallunterscheidung mathematisch beschrieben werden und ist in Gleichungen (2.20) und (2.21) dargestellt.

$$\frac{D\phi(z)}{Dt} = 0 \quad \text{für } p^{\text{S}}(z) < p_y(\phi(z)) \quad (2.20)$$

$$\frac{D\phi(z)}{Dt} = \kappa(\phi(z)) \cdot [p^{\text{S}}(z) - p_y(\phi(z))] \quad \text{für } p^{\text{S}}(z) \geq p_y(\phi(z)) \quad (2.21)$$

Darin bezeichnet $\kappa(\phi(z))$ die dynamische Kompressibilität des Feststoffgerüsts. Nach Auflösen des totalen Differentials $\frac{D\bullet}{Dt} = \frac{\partial\bullet}{\partial t} - u(z) \cdot \frac{\partial\bullet}{\partial z}$ und Kombination mit der Massenbilanz des Feststoffs, siehe Gleichung (2.5), können die Gleichungen (2.20) und (2.21) umgeformt werden zu

$$\frac{\partial u(z)}{\partial z} = 0 \quad \text{für } p^{\text{S}}(z) < p_y(\phi(z)) \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial u(z)}{\partial z} = \frac{\kappa(\phi(z))}{\phi(z)} \cdot [p^{\text{S}}(z) - p_y(\phi(z))] \quad \text{für } p^{\text{S}}(z) \geq p_y(\phi(z)). \quad (2.23)$$

Das komplette Modell zur Beschreibung der Filtration besteht somit aus den Modellgleichungen (2.5), (2.19) und (2.22) bzw. (2.23). Zur Lösung werden eine Anfangsbedingung und eine weitere Randbedingung benötigt. Für $t = 0$ wird von einem konstanten, von z unabhängigem Feststoffvolumenanteil ϕ_0 ausgegangen, siehe Modellgleichung (2.24). Der Partikeldruck $p^S(z)$ an der Grenzfläche zwischen Feststoffgerüst und überstehender, partikelfreier Lösung nimmt für beliebige Zeitpunkte t den Wert Null an, siehe Modellgleichung (2.25) [Buscall u. White, 1987].

$$\phi(z, t = 0) = \phi_0 \quad (2.24)$$

$$p^S(z = h(t), t) = 0 \quad (2.25)$$

Für den Fall, dass der Partikeldruck $p^S(z)$, der durch die Triebkraft hervorgerufen wird, nicht die Festigkeit des Feststoffgerüsts $p_y(\phi(z))$ überschreitet, berechnet sich die Geschwindigkeit des Feststoffs nach Modellgleichung (2.22) zusammen mit der Randbedingung $u(z = 0, t) = 0$ zu $u(z, t) = 0$, d.h. es findet keine Sedimentation statt. Das Feststoffgerüst kann sich der gesamten Triebkraft widersetzen. Übersteigt der Partikeldruck $p^S(z)$ jedoch die Festigkeit $p_y(\phi(z))$, wird das Feststoffgerüst zusammengedrückt. Die lokale Geschwindigkeit des Feststoffs wird mit den Modellgleichungen (2.23) und (2.19) berechnet. Für diesen Fall ergibt sich als Lösung des vollständigen Gleichungssystems, dass der Partikeldruck $p^S(z)$ gleich der Festigkeit $p_y(\phi(z))$ ist.

$$p^S(z) = p_y(\phi(z)) \quad (2.26)$$

Die Kontraktion des Feststoffgerüsts erfolgt so schnell, dass der Feststoffvolumenanteil $\phi(z)$ lokal soweit ansteigt, bis die Festigkeit $p_y(\phi(z))$ dem lokalen Partikeldruck $p^S(z)$ entspricht [Howells u. a., 1990]. Dieser Zusammenhang ist bereits zuvor von mehreren Autoren berichtet worden [Dixon, 1978, 1980; Buscall u. a., 1987]. Die Modellgleichung (2.26) kann somit direkt in die Impulsbilanz (2.19) eingesetzt werden, so dass die

Modellgleichungen (2.5) und (2.19) die zwei zu berechnenden Größen $\phi(z)$ und $u(z)$ enthalten.

Die Triebkraft für die Filtration mit kompressiblem Filterkuchen ist nicht beschränkt auf die Erdschwere. Wird die konzentrierte Partikelsuspension z.B. in ein Zentrifugalfeld eingebracht, können sehr viel stärkere Triebkräfte realisiert werden. Mathematisch kann dies auf einfache Weise durch Austauschen der Erdschwere g mit der Zentrifugalbeschleunigung $r\omega^2$ in der Impulsbilanz (2.19) des Feststoffs geschehen.

2.1.2 Druckfiltration in semipermeablem Behälter

Durch Anwendung einer Druckfiltration in einem semipermeablen Behälter kann die Porenflüssigkeit während der Filtration über den Behälterboden ablaufen, siehe Abbildung 2.1(b). Bei diesem Aufbau wird eine Druckkraft als Triebkraft für die Filtration über einen beweglichen Kolben aufgeprägt. Analog zur schwer- bzw. zentrifugalkraftgetriebenen Filtration mit geschlossenem Behälterboden beinhaltet das Modell der druckkraftgetriebenen Filtration ebenfalls Massen- und Impulsbilanzen. Allerdings unterscheiden sich die benötigten Randbedingungen für die Geschwindigkeiten. Anstelle der bekannten Geschwindigkeiten am Behälterboden sind in diesem Fall die Geschwindigkeiten des Feststoffs und der Flüssigkeit am Kolben gegeben, siehe Modellgleichung (2.27) [Landman u. a., 1991].

$$u(z = h(t), t) = w(z = h(t), t) = -\frac{dh}{dt} \quad (2.27)$$

Dabei ist $\frac{dh}{dt}$ die Geschwindigkeit des beweglichen Kolbens. Im Folgenden wird die explizite Bezeichnung der allgemeinen Ortsabhängigkeit aller Modellgrößen der Übersichtlichkeit halber fortgelassen, d.h. $\phi(z) \equiv \phi$, $p^S(z) \equiv p^S$ usw. Nach Kombination und Integration der Massenbilanzen (2.5) und (2.6) sowie Einsetzen der Randbedingung (2.27) kann die Differenzgeschwindigkeit $(u - w)$ in der Impulsbilanz für den Feststoff, siehe Gleichung (2.13), durch

$$u - w = \frac{u + \frac{dh}{dt}}{1 - \phi} \quad (2.28)$$

ersetzt werden. Unter Vernachlässigung der Schwerkraft ergibt sich die Impulsbilanz für den Feststoff damit zu

$$\frac{\lambda_{\text{St}} \cdot \eta \cdot \phi \cdot r(\phi) \cdot a_{\text{P}}}{V_{\text{P}}} \cdot \frac{u + \frac{dh}{dt}}{1 - \phi} - \frac{\partial p^{\text{S}}}{\partial z} = 0. \quad (2.29)$$

Der wesentliche Unterschied zur Impulsbilanz (2.19) der schwer- bzw. zentrifugalkraftgetriebenen Filtration ist die Addition der Kolbengeschwindigkeit $\frac{dh}{dt}$ zur Geschwindigkeit des Feststoffs u . Die zuvor vorgestellten konstitutiven Gleichungen (2.22) und (2.23) bleiben weiterhin gültig. Neben der Anfangsbedingung (2.24) wird auch hier eine weitere Randbedingung benötigt. Am semipermeablen Behälterboden kann die Geschwindigkeit $w(z = 0, t)$ der austretenden Flüssigkeit mit der Darcy-Gleichung

$$w(z = 0, t) = \frac{k_f}{\eta l_f} \cdot (p^{\text{L}}(z = 0, t) - p^{\text{U}}) \quad (2.30)$$

berechnet werden. Dabei stehen k_f für die Filterpermeabilität, l_f für die Filterdicke, p^{L} für den Flüssigkeitsdruck und p^{U} für den Umgebungsdruck. Durch geeignete Skalierung des Flüssigkeitsdrucks p^{L} kann p^{U} zu Null gesetzt werden. Wird die Impulsbilanz für die Flüssigkeitsphase, siehe Gleichung (2.31),

$$\frac{\lambda_{\text{St}} \cdot \eta \cdot \phi \cdot r(\phi) \cdot a_{\text{P}}}{V_{\text{P}}} \cdot (w - u) - \frac{\partial p^{\text{L}}}{\partial z} = 0 \quad (2.31)$$

an der Stelle $z = 0$ unter Berücksichtigung von $u(z = 0, t) = 0$ ausgewertet und in Gleichung (2.30) eingesetzt, kann die Geschwindigkeit der Flüssigkeit $w(z = 0, t)$ eliminiert werden, siehe Gleichung (2.32).

$$\frac{k_f}{\eta l_f} \cdot p^L(z = 0, t) = \frac{V_P}{\lambda_{St} \eta a_P} \frac{1}{\phi(z = 0, t) r(\phi(z = 0, t))} \cdot \frac{\partial p^L}{\partial z}(z = 0, t) \quad (2.32)$$

Durch Umformung und Definition eines Filterwiderstands r_f kann die benötigte Randbedingung folgendermaßen mit

$$r_f \cdot \frac{\partial p^L}{\partial z}(z = 0, t) - p^L(z = 0, t) = 0 \quad (2.33)$$

$$\text{mit } r_f \equiv \frac{V_P l_f}{\lambda_{St} a_P k_f} \cdot \frac{1}{\phi(z = 0, t) r(\phi(z = 0, t))} \quad (2.34)$$

beschrieben werden. Der Kolbendruck σ kann als Summe des Feststoffdrucks p^S und des Flüssigkeitsdrucks p^L dargestellt werden [Landman u. a., 1991].

$$p^S + p^L = \sigma \quad (2.35)$$

Er stellt die Triebkraft für die druckkraftgetriebene Filtration mit semi-permeablen Behälterboden dar. Mit diesem Zusammenhang kann der Flüssigkeitsdruck p^L zu Gunsten des Feststoffdrucks p^S durch

$$-r_f \cdot \frac{\partial p^S}{\partial z}(z = 0, t) + p^S(z = 0, t) = \sigma \quad (2.36)$$

ersetzt werden. Zusammenfassend besteht dieses Modell aus der Massenbilanz (2.5) und der Impulsbilanz (2.29) für den Feststoff und den konstitutiven Gleichungen (2.22) bzw. (2.23) und (2.35). Die Anfangsbedingung (2.24) entspricht der des zuvor vorgestellten Modells. Am

Behälterboden bei $z = 0$ gilt die Randbedingung (2.36). Dieses Modell ist jedoch unterbestimmt, da es eine zu berechnende Modellgröße mehr als Modellgleichungen enthält. Mittels einer numerischen Methode (engl.: „shooting method“) zur Lösung von Randwertproblemen von Differentialgleichungen und der Einführung einer geeigneten Prüffunktion kann dieses Modell dennoch gelöst werden [Landman u. a., 1991]. Nähere Angaben dazu befinden sich in Anhang F.

2.2 Feststoffbildungsprozess von Siliciumdioxid

Im Rahmen dieser Arbeit erfolgt die Feststoffbildung von Siliciumdioxid über eine anorganische Flüssigphasenfällung. Als Reaktanden werden wässrige Lösungen von Natriumsilikat und Schwefelsäure eingesetzt, siehe Abbildung 1.1. Durch deren Vermischung entsteht monomere Kieselsäure (Si(OH)_4) und als Nebenprodukt gelöstes Natriumsulfat (Na_2SO_4). Monomere Kieselsäure besitzt eine sehr geringe Löslichkeit von typischerweise $c_{\text{Si(OH)}_4}^* = 192 \text{ mg/l}$ bzw. $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* = 2 \text{ mmol/l}$ für $\text{pH} < 7$ und $\vartheta = 25^\circ\text{C}$ [Iler, 1979]. Bei üblichen Prozessbedingungen mit $c_{\text{Si(OH)}_4} \approx 10^5 \text{ mg/l}$ baut sich somit eine nominelle, konzentrationsbezogene Übersättigung von $S_c \equiv \frac{c_{\text{Si(OH)}_4}}{c_{\text{Si(OH)}_4}^*} \approx 500$ auf. Die Übersättigung wird durch eine ladungskatalytische Polykondensation der Silanolgruppen (Si-OH) zu Siloxanbindungen (Si-O-Si) unter Bildung von Wasser abgebaut, wodurch oligomere Kieselsäuren entstehen [Iler, 1979]. Hierbei dienen — abhängig vom pH-Wert — entweder H^+ - oder OH^- -Ionen als Katalysatoren [Zerda u. a., 1986]. Aus den Monomeren entstehen Di-, Tri- und schließlich Oligomere, die durch Solvatisierung stabilisiert sind [Schlomach, 2006; Quarch, 2010]. Die Oligomere wachsen durch weitere Polykondensation zu Primärpartikeln, die zu größeren Strukturen agglomerieren.

Im Fall von mechanischem Energieeintrag entstehen durch die fortschreitende Polykondensation und Agglomeration schließlich poröse Gelfragmente ($\approx 100\mu\text{m}$). Diese Gelfragmente zeichnen sich durch ein poröses Feststoffgerüst aus Siliciumdioxid und immobilisierter Porenflüssigkeit aus [Brinker u. Scherer, 1990]. Im weiteren Prozessfortschritt erfolgt die

Synärese der Gelfragmente, durch die sich die innere Struktur verändert. Makroskopisch äußert sich diese Veränderung durch eine Größenreduzierung der Gelfragmente.

Ohne Energieeintrag in Form des Rührers entsteht ein durch Agglomeration der Primärpartikel verursachtes, raumfüllendes Gelnetzwerk anstelle einer Vielzahl an Gelfragmenten. Auch das kontinuierliche Gelnetzwerk weist Synäreseverhalten auf, das sich z.B. durch Volumenabnahme von makroskopischen Proben (von $V \approx 1$ ml bis zu einigen Litern) beobachten lässt. Zu beachten sind aber die unterschiedlichen Ausmaße der Synärese im Vergleich zu den Gelfragmenten. Aufgrund der der Feststoffbildung nachfolgenden, strukturändernden Wirkung hat die Synärese somit einen mitentscheidenden Einfluss auf die endgültigen Produkteigenschaften.

2.3 Prozess der Synärese

Die Polykondensationsreaktion zwischen zwei Silanolgruppen der monomeren Kieselsäure, die zu Partikelbildung und -wachstum führt, findet nach der Gelierung weiterhin statt und ist die Ursache für die Synärese [Brinker u. Scherer, 1990; Bergna, 1994]. Generell strebt die monomere Kieselsäure eine maximale Anzahl an Siloxanbindungen und ein Minimum an unkondensierten Silanolgruppen an [Iler, 1979; Zerda u. a., 1986]. Die Mobilität der Partikel ist jedoch eingeschränkt, da sie Teil des Feststoffgerüsts sind. Daher findet die Polykondensation zwischen benachbarten Silanolgruppen statt [Brinker u. Scherer, 1990]. In Abbildung 2.4 sind zwei anfänglich nicht verbundene Primärpartikel des Feststoffgerüsts dargestellt, an denen sich der Prozess der Synärese verdeutlichen lässt. Intern sind die Primärpartikel aus reinen SiO_2 -Bindungen ohne weitere Silanolgruppen dargestellt. Dies ist eine vereinfachende Darstellung, da die Temperatur, bei der die Polykondensation stattfindet, einen wesentlichen Einfluss auf die Anzahl an internen Silanolgruppen hat [Alexander, 1957]. Dennoch kann diese Abbildung zur Verdeutlichung der Synärese herangezogen werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist die Porenflüssigkeit als H_2O dargestellt, obwohl sie eine Mischung aus Wasser, Natrium- und Sulfationen sowie monomerer Kieselsäure darstellt.

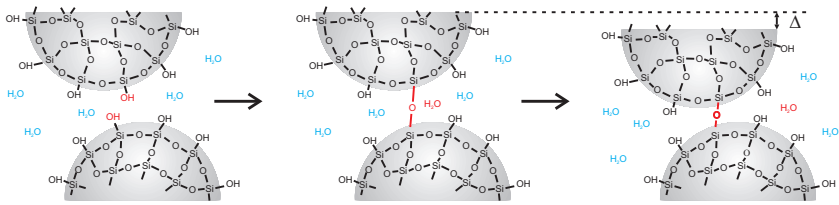


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Synärese, Porenflüssigkeit in blau und Bildung der Siloxanbindung in rot

Befinden sich zwei Silanolgruppen in ausreichend kleinem Abstand zu einander, so dass sie miteinander reagieren können, entsteht eine neue Siloxanbindung (dargestellt in rot) zwischen den zwei Primärpartikeln. Diese Siloxanbindung hat einen geringeren Platzbedarf als die zwei Silanolgruppen, aus denen sie entstanden ist. Somit wirkt die Siloxanbindung wie eine Zugfeder und führt zur Kontraktion des Feststoffgerüsts (angedeutet durch Δ im rechten Teil von Abbildung 2.4), solange es flexibel genug ist [Brinker u. Scherer, 1990]. Als direkte Folge dieser Kontraktion wird eine so bezeichnete „natürliche Druckdifferenz Δp_{nat} “ zur Umgebung aufgebaut, die zum Ausströmen der Porenflüssigkeit führt. Durch die sich bildenden Siloxanbindungen verfestigt und versteift sich das Feststoffgerüst weiter, bis schließlich keine neuen Siloxanbindungen mehr gebildet werden können. Der Prozess der Synärese ist zum Erliegen gekommen. So werden relative Volumenabnahmen zylindrischer Proben von ca. 7 – 10 % nach 10 Tagen gemessen [Brinker u. Scherer, 1990]. Das Zusammenwirken der beiden Mechanismen, nämlich die Bildung neuer Siloxanbindungen und der daraus resultierenden Kontraktion des Feststoffgerüsts sowie das dadurch verursachte Ausströmen der Porenflüssigkeit, wird unter Synärese zusammengefasst. Aufgrund der Bildung chemischer Bindungen stellt diese Art der Synärese einen irreversiblen Prozess dar.

Der zuvor beschriebene Prozess wird als „natürliche Synärese“ mit der natürlich erzeugten Druckdifferenz Δp_{nat} definiert. Unter „erzwungener Synärese“ wird hingegen die Superposition dieser natürlich erzeugten Druckdifferenz mit einer zusätzlichen, externen Triebkraft verstanden. Im

Rahmen dieser Arbeit stellen Druck- und Zentrifugalkräfte diese externe Triebkraft dar. Die Grundvorstellung ist dabei die Beschleunigung des zeitaufwändigen Prozesses der Synärese, um die Einflüsse der relevanten Parameter schneller identifizieren zu können. Durch Überlagerung mit einer zusätzlichen, extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} konnte diese Vorstellung grundsätzlich bestätigt werden [Sahabi u. Kind, 2011]. Dennoch muss die angenommene Analogie zwischen natürlicher und erzwungener Synärese bezüglich der Abhängigkeit von den Prozessparametern überprüft werden. Nur falls diese Annahme zutrifft, lassen sich Ergebnisse und Aussagen über die erzwungene auf die natürliche Synärese übertragen.

Im Folgenden werden daher die Zusammenhänge zwischen den Prozessparametern pH-Wert, Temperatur, Ionenstärke sowie anfänglicher Probengröße und den resultierenden Auswirkungen auf die Synärese näher vorgestellt.

2.4 Einflüsse auf die Synärese

2.4.1 pH-Wert

Der pH-Wert hat einen dreifachen Einfluss auf die Polykondensationsreaktion von monomerer Kieselsäure. Zum einen weist die Löslichkeit $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^*$ eine sehr starke Abhängigkeit vom pH-Wert auf. Sie kann mit folgender Beziehung

$$\log \left(\frac{\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* - \tilde{c}_{\text{Si(OH)}_{4,1}}^*}{\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_{4,2}}^* - \tilde{c}_{\text{Si(OH)}_{4,1}}^*} \right) = \text{pH} - \text{pH}_2 \quad (2.37)$$

berechnet werden. Dabei gelten für $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_{4,1}}^* = 2 \text{ mmol/l}$, $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_{4,2}}^* = 2,3 \text{ mmol/l}$ und $\text{pH}_2 = 9$ bei einer Temperatur von $\vartheta = 25^\circ \text{C}$ [Iler, 1979; Vinot u. a., 1989]. Der so berechnete Verlauf der Löslichkeit ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Für $\text{pH} < 8$ ist die Löslichkeit konstant und sehr gering, während sie für $\text{pH} > 8$ sprunghaft ansteigt. Dies ist auf ein Gleichgewicht zwischen monomerer Kieselsäure und ihres deprotonierten Anions, das durch Was-

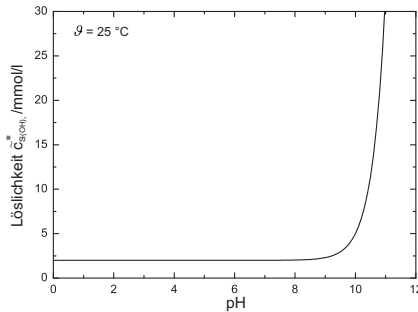


Abbildung 2.5: Löslichkeit von monomerer Kieselsäure als Funktion des pH-Wertes, nach Iler [1979] und Vinot u. a. [1989]

ser stabilisiert werden kann, zurückzuführen [Brinker u. Scherer, 1990; Schlomach u. Kind, 2004]. Das Gleichgewicht wird mit steigendem pH-Wert in Richtung des Anions verschoben. Die Übersättigung S und damit die Triebkraft der Partikelbildung ist somit direkt abhängig vom pH-Wert. Neben dem Einfluss auf die Löslichkeit der monomeren Kieselsäure wirkt sich der pH-Wert direkt auf die Polykondensationsreaktion und die sich bildende Struktur der Gelfragmente und des Gelnetzwerks aus. Wie bereits in Kapitel 2.2 erwähnt, findet die Polykondensationsreaktion ladungskatalysiert statt. Für $\text{pH} < \text{pH}_{\text{iso}}$ katalysieren H^+ -Ionen die Polykondensation (im Folgenden auch als sauer-katalysiert bezeichnet), während OH^- -Ionen als Katalysatoren für $\text{pH} > \text{pH}_{\text{iso}}$ benötigt werden (im Folgenden auch basisch-katalysiert genannt) [Zerda u. a., 1986]. Im Falle des Stoffsystems Natriumsilikat und Schwefelsäure beträgt der pH-Wert des isoelektrischen Punkts $\text{pH}_{\text{iso}} = 1,7 - 2$ [Brinker u. Scherer, 1990; Quarch u. Kind, 2010]. Die unterschiedlichen Arten der Katalyse sind in Abbildung 2.6 einander gegenübergestellt.

Bei der sauer-katalysierten Polykondensation wird die Silanolgruppe durch das H^+ -Ion protoniert, wodurch sich eine kationische Verbindung bildet. Die Silanolgruppe kann dabei entweder die eines Monomers, aber auch die eines noch nicht vollständig polykondensierten Polymers (angedeutet durch die drei Bindungen des Siliciumatoms in Abbildung 2.6) sein.

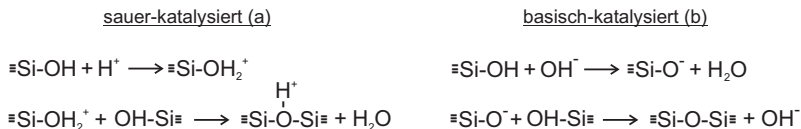


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Polykondensationsreaktion, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b), nach Zerda u. a. [1986]

Das so gebildete Kation reagiert mit der säureschwächsten Silanolgruppe zu einer intermediären Verbindung und Wasser. Das H^+ -Ion wird anschließend entweder durch Wasser oder direkt durch eine weitere Silanolgruppe aus der intermediären Verbindung entfernt [Zerda u. a., 1986], so dass als Bruttoreaktion aus zwei Silanolgruppen eine Siloxanbindung entsteht. Generell nimmt die Säurestärke einer Silanolgruppe mit der Anzahl an Siloxanbindungen zu und mit der Anzahl an nicht polykondensierten OH-Gruppen ab [Iler, 1979; Zerda u. a., 1986]. Somit greift das Kation die wenig polykondensierten Endgruppen an und es bilden sich zunächst bevorzugt Ketten und wenig verzweigte Strukturen, die jedoch auch noch nicht polykondensierte Silanolgruppen aufweisen. Diese Silanolgruppen polykondensieren im weiteren Prozessverlauf und bilden aus den linearen Strukturen untereinander lose verbundene Aggregate. Je geringer der pH-Wert ist, bei dem die Polykondensationsreaktion stattfindet, desto weniger verzweigte Strukturen werden erhalten [Zerda u. a., 1986]. Im Falle der basisch-katalysierten Polykondensation deprotoniert das OH^- -Ion die Silanolgruppe. Das resultierende Anion reagiert mit der säurestärksten Silanolgruppe, die eher eine Mittel- als Endgruppe der zuvor beschriebenen sauer-katalysierten Polykondensation darstellt. Dadurch entstehen stark vernetzte Strukturen [Zerda u. a., 1986].

Zuletzt beeinflusst der pH-Wert die Geschwindigkeit der Polykondensation. In Abbildung 2.7(a) ist die gemessene Gelierungszeit t_{Gel} zylindrischer Gelproben als Funktion des pH-Wertes für unterschiedliche Konzentrationen an monomerer Kieselsäure aufgetragen. Die Gelierungszeit weist ein Maximum von mehreren Stunden bei $\text{pH} = \text{pH}_{\text{iso}} \approx 1,7 - 2$ unabhängig von der jeweiligen Monomerkonzentration auf. Dies ist auf die minimale Konzentration an Katalysatoren (H^+ - oder OH^- -Ionen) zurück-

zuführen. Für $\text{pH} \neq \text{pH}_{\text{iso}}$ und mit steigender Monomerkonzentration fällt die Gelierungszeit stark ab in den Bereich von bis zu wenigen Minuten.

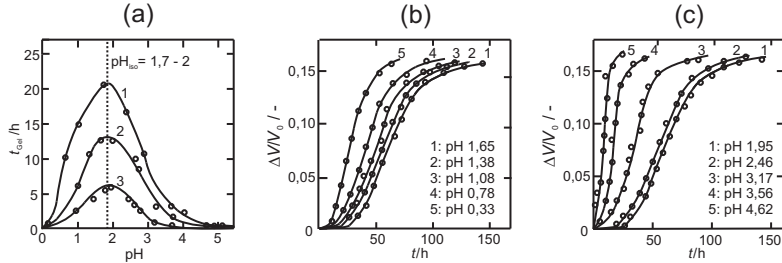


Abbildung 2.7: Gelerungszeit t_{Gel} (a) für $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} = 1,09 \text{ mol/l}$ (1), $1,33 \text{ mol/l}$ (2) und $1,78 \text{ mol/l}$ (3); Volumenabnahme für sauer- (b) und basisch-katalysiertes Gel (c), nach Vysotskii u. Strazhesko [1973]

Da die Polykondensation ebenfalls für die Synärese verantwortlich ist, beeinflusst der pH-Wert auch deren Geschwindigkeit. Diese Abhängigkeiten sind in Abbildung 2.7(b) und (c) für beide Katalysearten gezeigt. Aufgetragen ist der zeitliche Verlauf der relativen Volumenabnahme für unterschiedliche pH-Werte. Für $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{iso}}$ wird die langsamste Volumenabnahme identifiziert. Je weiter der pH-Wert von pH_{iso} abweicht, desto schneller läuft die Volumenabnahme ab.

2.4.2 Temperatur

Die Polykondensation von monomerer Kieselsäure wird in zweifacher Weise durch die Temperatur beeinflusst. Zum einen ist die Löslichkeit $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^*$ der monomeren Kieselsäure temperaturabhängig. Sie ist in Abbildung 2.8 für unterschiedliche Temperaturen und pH-Werte dargestellt.

Für $\text{pH} < 8$ existiert keine Abhängigkeit zwischen der Löslichkeit und dem pH-Wert (siehe Kapitel 2.4.1), so dass für diesen Bereich die massenbezogene Löslichkeit mittels der Gleichung

$$\log \left(\frac{c_{\text{Si(OH)}_4}^*}{\text{mg/l}} \right) = 4,52 - \frac{731}{\vartheta + 273,15^\circ\text{C}} \quad (2.38)$$

berechnet [Iler, 1979; Schlomach, 2006] und in die molare Löslichkeit $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^*$ umgerechnet werden kann. Für $\text{pH} > 8$ hingegen muss diese Abhängigkeit zusätzlich berücksichtigt werden [Iler, 1979]. Unabhängig vom pH-Wert steigt die Löslichkeit mit der Temperatur an und beeinflusst somit die Übersättigung S .

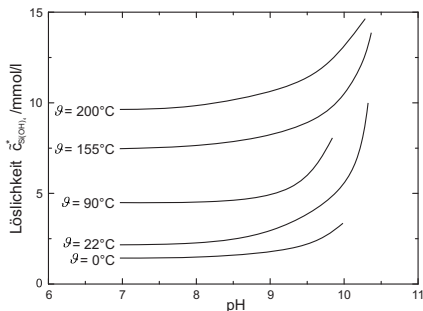


Abbildung 2.8: Löslichkeit von monomerer Kieselsäure als Funktion der Temperatur und des pH-Wertes, nach Okamoto u. a. [1957] und Iler [1979]

Die Temperatur wirkt sich neben der Erhöhung der Löslichkeit von monomerer Kieselsäure ebenfalls direkt auf die Polykondensationsreaktion und deren Geschwindigkeit aus [Brinker u. Scherer, 1990]. Im Falle einer sauer-katalysierten Polykondensation führt eine Temperaturerhöhung zu einer starken Beschleunigung der Feststoff- und Gelbildung sowie der Synärese. Die Viskosität der Porenflüssigkeit innerhalb der gebildeten Gelstrukturen wird verringert, wodurch das Ausströmen der Porenflüssigkeit aus den Gelstrukturen erleichtert wird. Die maximale Volumenabnahme hingegen nimmt leicht geringere Werte an [Ponomerova u. a., 1984; Brinker u. Scherer, 1990]. Es wird angenommen, dass die Zugspannung, die durch die neu gebildeten Siloxanbindungen innerhalb des Feststoffgerüsts wirkt, mit steigender Temperatur zunehmend durch Scherdeformation als durch Volumenabnahme abgebaut wird [Brinker u. Scherer, 1990]. Im Gegensatz dazu kann für die basisch-katalysierte Polykondensation eine uneingeschränkte Beschleunigung der Feststoff- und Gelbildung mit Erhöhung der Temperatur nicht beobachtet werden.

Für einen Temperaturbereich von $\vartheta = 15 - 35^\circ\text{C}$ wird die Gelbildung verlangsamt, während sie für höhere Temperaturen wieder beschleunigt wird [Quarch u. Kind, 2010]. Dieses sonderbare Verhalten wird mit einem möglichen Gleichgewicht vor der eigentlichen Gelbildung erklärt, das eine Induktionszeit beinhaltet, während der kleinere Polymere bevorzugt mit monomerer Kieselsäure anstelle von anderen Polymeren reagieren [Brinker u. Scherer, 1990].

2.4.3 Anfängliche Probengröße

Die dritte berücksichtigte Einflussgröße auf die Volumenabnahme und deren Geschwindigkeit stellt die anfängliche Probengröße dar. Während der Kontraktion und Kompaktierung des Feststoffgerüsts strömt die eingeschlossene Porenflüssigkeit aufgrund der natürlich erzeugten Druckdifferenz Δp_{nat} , die zwischen der Gelprobe und der Umgebung induziert wird, aus. In Gelproben mit kleinen Abmessungen kann die Porenflüssigkeit leichter ausströmen, während mit zunehmender Probengröße eine größere Druckdifferenz für eine gleiche Ausströmgeschwindigkeit benötigt würde [Brinker u. Scherer, 1990]. Da das Ausströmen der Porenflüssigkeit einen der beiden Mechanismen der Synärese darstellt, nimmt die Geschwindigkeit der Synärese bzw. der makroskopisch feststellbaren Volumenabnahme mit der anfänglichen Probengröße ab.

Der gemessene Verlauf der radialen Abnahme zweier zylindrischer Gelproben mit unterschiedlichen Anfangsradien $r_0 = r(t = 0)$ ist in Abbildung 2.9 dargestellt. Sie zeigt den erwarteten Verlauf, dass die Gelprobe mit dem kleineren Anfangsradius von $r_0 = 1,5\text{ mm}$ eine größere Geschwindigkeit der radialen Abnahme bzw. der daraus zu berechnenden Volumenabnahme aufweist als die größere Gelprobe mit $r_0 = 6,7\text{ mm}$. Unabhängig von den Anfangsradien nimmt die Geschwindigkeit der radialen Abnahme mit der Zeit ab, da sich die Gelstrukturen durch die sich neubildenden Siloxanbindungen stetig weiter verfestigt.

2.4.4 Ionenstärke

Die Ionenstärke I ist eine Eigenschaft einer Flüssigkeit, die dissoziierte Salze enthält [Atkins, 1990]. Die Konzentrationen \tilde{c}_i aller Ionen, die

durch die Dissoziation der Salze entstehen, werden zusammen mit ihren jeweiligen Ladungszahlen z_i über alle Spezies N_c aufsummiert, siehe Gleichung (2.39) [Mullin, 2004].

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_c} \tilde{c}_i \cdot z_i^2. \quad (2.39)$$

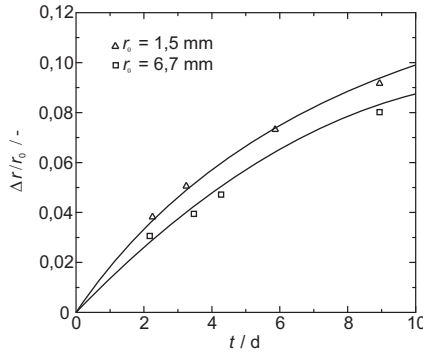


Abbildung 2.9: Radiale Schrumpfung zylindrischer Gelproben mit unterschiedlichen Anfangsradien r_0 , nach Brinker u. Scherer [1990]

Über die Ionenstärke I einer Flüssigkeit können die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Partikeln, die in der Flüssigkeit suspendiert sind, beeinflusst werden. Die für die elektrostatischen Wechselwirkungen charakteristische Debye-Länge $1/\kappa$ ist umgekehrt proportional zur Ionenstärke I , siehe Gleichung (2.40) [Laskowski u. Ralston, 1992].

$$\frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot k_B \cdot T}{2 \cdot e^2 \cdot N_A \cdot I}} \quad (2.40)$$

Dabei ist ϵ_r die relative Permittivität, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, k_B die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur, während e für die Elementarladung und N_A für die Avogadro-Konstante stehen. Eine Erhöhung der Ionenstärke (z. B. durch Hinzufügen eines Salzes)

führt zu einer Verringerung der Debye-Länge $1/\kappa$ und somit zu einer Kompression der elektrostatischen Doppelschicht, die die suspendierten Partikel umgibt. Als Folge wird die Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen verringert, wodurch sich die Partikel nicht mehr abstoßen und agglomerieren können [Quarch u. Kind, 2010].

2.5 Fazit

Die beiden vorgestellten, physikalisch begründeten Modelle einer Filtration mit kompressiblen Filterkuchen berücksichtigen lediglich externe Triebkräfte in Form einer Druck- oder Gewicht- bzw. Zentrifugalkraft, um die Kompaktierung der Feststoffphase zu beschreiben. Im Falle des Stoffsystems Siliciumdioxid existieren jedoch zusätzlich interne Triebkräfte, die durch die Ausbildung von Siloxanbindungen induziert werden und zur Synärese führen. Diese internen Triebkräfte gilt es in geeigneter Form in diese Modelle zu integrieren. Dadurch sollen sämtliche Einflüsse der vorgestellten Prozessparameter auf die Synärese mittels dieser vorgenommenen Modellerweiterungen erfasst werden können.

Weiterhin sind die aufgezeigten Abhängigkeiten zwischen den Prozessparametern und der Polykondensationsreaktion, die sowohl für die Bildung der Gelstrukturen als auch für die anschließende Synärese verantwortlich ist, bisher nur ohne Berücksichtigung einer zusätzlichen, externen Triebkraft herausgearbeitet worden. Es ist unklar, wie sich diese Abhängigkeiten bei der erzwungenen Synärese durch Überlagerung mit der externen Triebkraft verhalten. Daher gilt es einen charakterisierenden Vergleich der Einflüsse der Prozessparameter auf die natürliche und erzwungene Synärese anzustellen.

3 Zielsetzung

Eine Zielsetzung dieser Arbeit ist die geeignete Erweiterung der vorgestellten Modelle um die internen Triebkräfte zur Beschreibung sowohl der natürlichen als auch erzwungenen Synärese von Siliciumdioxid. Entsprechend der jeweiligen Filtrationsart (Sedimentation oder Druckfiltration) unterscheiden sich die jeweiligen Erweiterungen. Im Folgenden wird unter „zentrifugalkraftgetriebene Synärese“ diejenige Synärese verstanden, die eine Aufprägung einer zusätzlichen, externen Zentrifugalkraft in Anlehnung an die Sedimentation im geschlossenen Behälter erfährt und dessen Modellerweiterung auf Kapitel 2.1.1 beruht. Mit „druckkraftgetriebene Synärese“ hingegen ist die Aufprägung einer zusätzlichen Druckkraft sowie die Erweiterung des in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Modells gemeint. Weiterhin steht die Überprüfung auf analoge Abhängigkeiten zwischen natürlicher bzw. erzwungener Synärese und den Prozessparametern im Fokus. Es folgen genauere Erläuterungen, mit denen diese Zielsetzungen erreicht werden sollen.

3.1 Erweiterung der Modelle

Die in Kapitel 2.1 vorgestellten Modelle berücksichtigen bisher nur externe Triebkräfte für die Filtration kompressibler Filterkuchen in Form einer Druck- oder Gewichts- bzw. Zentrifugalkraft. Werden diese externen Triebkräfte im Modell zu Null gesetzt, findet keine Filtration statt. Die internen Triebkräfte, die durch die Bildung neuer Siloxanbindungen induziert werden, sind unberücksichtigt. Die vorliegende Arbeit geht von der Hypothese aus, dass die vorgestellten Modelle nach Erweiterung um diese internen Triebkräfte die Kompaktierung der Gelstrukturen beschreiben. In Analogie zu der zuvor beschriebenen Superposition der natürlichen mit der erzwungenen Synärese werden die internen zu den externen Triebkräften addiert.

3.1.1 Zentrifugalkraftgetriebene Synärese

Die Modellerweiterung zur Beschreibung der Synärese unter Einwirkung einer zusätzlichen Zentrifugalkraft erfolgt durch Hinzufügen der internen Triebkräfte in Form von Ω_{nat} direkt zu der Impulsbilanz des Feststoffs. Gleichung (3.1) zeigt diese Erweiterung.

$$\frac{\lambda_{\text{St}} \cdot \eta \cdot \phi \cdot r(\phi) \cdot a_{\text{P}}}{V_{\text{P}}} \cdot \frac{u}{1 - \phi} - \frac{\partial p^{\text{S}}}{\partial z} - \underbrace{\Delta \rho r \omega^2 \phi}_{\text{erzwungen}} - \underbrace{\Omega_{\text{nat}}}_{\text{natürlich}} = 0 \quad (3.1)$$

Die Massenbilanz (2.5) für den Feststoff und die konstitutiven Gleichungen (2.22), (2.23) und (2.26) sowie die Anfangs- und Randbedingung (2.24) bzw. (2.25) bleiben unverändert. Der Vollständigkeit halber sei gesagt, dass der Fall, in dem Gleichung (2.22) anzuwenden ist, nicht mehr eintreten kann. Die internen Triebkräfte sind so groß, dass jeder Bereich innerhalb der Feststoffstruktur kompaktiert, unabhängig von der Größe der externen Triebkräfte.

3.1.2 Druckkraftgetriebene Synärese

Im Falle der druckkraftgetriebenen Synärese werden die internen Triebkräfte in Form der zusätzlichen, natürlichen Druckdifferenz Δp_{nat} über eine Änderung der Randbedingung (2.35) berücksichtigt. Die externen, über den Druckkolben aufgeprägten Triebkräfte werden mit σ bezeichnet. Durch Addition der internen Triebkräfte, repräsentiert durch Δp_{nat} , zu den externen Kräften σ ergibt sich die geänderte Randbedingung zu

$$p^{\text{S}} + p^{\text{L}} = \underbrace{\sigma}_{\text{erzwungen}} + \underbrace{\Delta p_{\text{nat}}}_{\text{natürlich}} \quad (3.2)$$

Die übrigen Modellgleichungen entsprechen denen aus Kapitel 2.1.2 und bleiben unverändert.

3.2 Prüfung auf Analogie

Das Konzept der erzwungenen Synärese beruht auf einer Überlagerung der natürlichen Synärese mit einer zusätzlichen, extern aufgeprägten Kraft F_{erz} , um die relevanten Prozessparameter schneller identifizieren und charakterisieren zu können. Abbildung 3.1 zeigt schematisch das zu erwartende Verhalten von charakterisierenden Größen (z.B. die maximale relative Volumenabnahme oder eine Zeitkonstante) als Funktion der externen Kraft F_{erz} . Zunächst werden diese charakterisierenden Größen für einen konstanten Satz an Parametern (z.B. Temperatur, pH oder anfängliches Probenvolumen) experimentell ermittelt. Nach Wiederholung dieses Vorgehens bei variierten Parametern können deren Einflüsse auf die charakterisierenden Größen bei erzwungener Synärese bestimmt werden. Anschließend soll der so ermittelte Zusammenhang zwischen den Parametern und der erzwungenen Synärese mit dem Verhalten der natürlichen Synärese bei gleicher Parametervariation verglichen werden. Die vorgestellte Arbeit geht von der Hypothese aus, dass analoge Zusammenhänge in Bezug auf eine Parametervariation und den daraus resultierenden Auswirkungen auf die natürliche und erzwungene Synärese existieren.

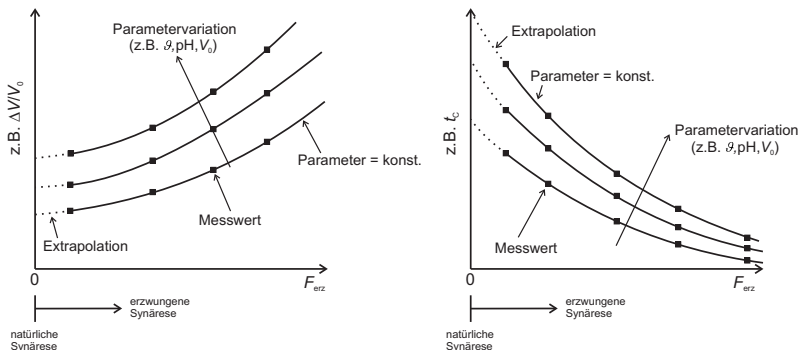


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Konzepts der erzwungenen Synärese und der Extrapolationsmethode

Weiterhin soll überprüft werden, in wie weit die experimentell gewonnenen Erkenntnisse der erzwungenen Synärese dazu genutzt werden können, die natürliche Synärese quantitativ vorherzusagen. Dazu wird eine Methode vorgeschlagen, die die Ergebnisse der erzwungenen Synärese zu $F_{\text{erz}} = 0$ extrapoliert (gepunktete Linie in Abbildung 3.1). Die so ermittelten, extrapolierten Werte für die natürliche Synärese sollen anschließend mit korrespondierenden Messwerten verglichen werden.

Vor diesem Hintergrund sind experimentelle Routinen zu entwickeln, die eine verlässliche Quantifizierung geeigneter, charakterisierender Größen sowohl für die natürliche als auch erzwungene Synärese ermöglichen. Diese Routinen sollen die Einflüsse der in Kapitel 2.4 vorgestellten Parameter und — in Analogie zu den vorgestellten Modellen — der unterschiedlichen Arten der externen Kräfte (Zentrifugal- und Druckkräfte) auf die Synärese erfassen können. Die so gewonnenen Daten sollen zur Validierung der erweiterten Modelle herangezogen werden. Im anschließenden Kapitel werden die entwickelten Aufbauten sowie das experimentelle Vorgehen näher erläutert.

4 Experimentelles Vorgehen

Zunächst wird die Methode zur Herstellung einer sauer- und einer basisch-katalysierten Gelprobe vorgestellt. Bei unterschiedlichem pH-Wert werden sehr verschiedene Feststoffstrukturen erhalten, deren Eigenschaften, wie Festigkeit oder optische Erscheinung, sich deutlich unterscheiden. Die vorgestellten, selbst entwickelten und konstruierten Versuchsaufbauten erlauben eine verlässliche, zeitlich aufgelöste Bestimmung der durch die Synärese induzierten Volumenabnahmen makroskopischer Gelproben in Abhängigkeit von den Prozessparametern. Letztere sind der pH-Wert, die Temperatur und die anfängliche Probengröße sowie die im Falle der erzwungenen Synärese zusätzliche, extern aufgeprägte Triebkraft. Durch Bestimmung der Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit kann der Abbau der Übersättigung sowie dessen mögliche Abhängigkeit von den dargestellten Prozessparametern nachverfolgt werden. In temperierbaren Rührreaktoren können die hergestellten Gelproben fragmentiert und die anfängliche Probengröße so weiter in Richtung des technisch eher relevanten, oberen μm -Bereich verschoben werden. Die zeitliche Erfassung der Volumenabnahme dieser Gelfragmente in Abhängigkeit der Prozessparameter pH-Wert und Temperatur erfolgt anschließend mittels statischer Lichtstreuung.

4.1 Herstellung der Gelproben

Die Gelproben werden durch Vermischung einer Natriumsilikat- und einer Schwefelsäurelösung in einer Y-Mischdüse [Haselhuhn u. Kind, 2003] mit einem konstanten Volumenverhältnis von 1:1 hergestellt. Beide Eduktlösungen werden in Spritzen gefüllt und mittels einer elektrischen Spritzenpumpe (Nexus 6000, Chemyx Inc.) durch die Y-Mischdüse gefördert. Auf diese Weise werden konstante Mischungsbedingungen sichergestellt. Die Natriumsilikatlösung wird durch Verdünnung von Natronwasserglas (Carl Roth GmbH) mit hochreinem Wasser (Milli-Q, Millipore) präpariert und hat einen Massenanteil an Natronwasserglas von $x_{\text{WG}} = 0,40$. Das

Natronwasserglas selbst ist eine viskose Flüssigkeit ($\eta \approx 50 - 200$ mPas bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$) mit einem Massenanteil an Natriumsilikat (Strukturformel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3\text{SiO}_2$) von $x_{\text{Slk.}} = 0,355$ und Wasser von $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,645$. Um eine sauer-katalysierte ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{iso}}$) bzw. eine basisch-katalysierte Gelprobe ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{iso}}$) zu erzeugen, werden unterschiedliche Schwefelsäurelösungen mit $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50$ bzw. $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,032$ eingesetzt. Die pH-Werte der so entstandenen Gelproben betragen $\text{pH} \approx -0,25$ bis $-0,75$ bzw. $\text{pH} \approx 10$ bis $10,5$. Die Schwefelsäurelösungen werden durch Verdünnung von konzentrierter Schwefelsäure (Reinheit von $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,96$, Carl Roth GmbH) mit hochreinem Wasser hergestellt. Werden die Edukte mit gleichem Volumen V vermischt, kann die nominelle Konzentration an monomerer Kieselsäure für $t = 0$ mit folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$c_{\text{Si(OH)}_4}(t = 0) = \frac{M_{\text{Si(OH)}_4}}{2V} = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{2V} \cdot \frac{\tilde{M}_{\text{Si(OH)}_4}}{\tilde{M}_{\text{SiO}_2}} \quad (4.1)$$

$$M_{\text{SiO}_2} = M_{\text{Slk.}} \cdot \frac{3,3\tilde{M}_{\text{SiO}_2}}{\tilde{M}_{\text{Slk.}}} \quad (4.2)$$

$$M_{\text{Slk.}} = x_{\text{Slk.}} \cdot x_{\text{WG}} \cdot M_{\text{WGlsg.}} \quad (4.3)$$

$$M_{\text{WGlsg.}} = V \cdot \rho(x_{\text{WG}}) \quad (4.4)$$

Werden alle Gleichungen zusammengefasst, ergibt sich folgender, von den eingesetzten Volumina V unabhängiger Zusammenhang für die anfängliche, nominelle Monomerkonzentration

$$c_{\text{Si(OH)}_4}(t = 0) = \frac{\rho(x_{\text{WG}}) \cdot x_{\text{WG}} \cdot x_{\text{Slk.}}}{2} \cdot \frac{3,3 \cdot \tilde{M}_{\text{Si(OH)}_4}}{\tilde{M}_{\text{SiO}_2}}. \quad (4.5)$$

Dabei bezeichnet $\rho(x_{\text{WG}})$ die Dichte der eingesetzten Natriumsilikatlösung, die mit $\rho(x_{\text{WG}}) = 0,9939 \text{ g/ml} \cdot \exp(0,3141 \cdot x_{\text{WG}})$ berechnet werden kann [Quarch, 2010]. Weiterhin stehen \tilde{M}_{SiO_2} und $\tilde{M}_{\text{Si(OH)}_4}$ für die jeweiligen molaren Massen. So ergibt sich mit den obigen Werten

eine Konzentration von $c_{\text{Si}(\text{OH})_4}(t=0) = 0,098 \text{ g/ml} = 98 \text{ g/l}$ bzw. eine molare Konzentration von $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}(t=0) = 1,02 \text{ mol/l}$. Die Gelierungszeiten t_{Gel} dieser so hergestellten Gelproben betragen $t_{\text{Gel}} = 10 \text{ min}$ und $t_{\text{Gel}} = 12 \text{ min}$. Sowohl beide Eduktlösungen als auch deren Mischung werden auf $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ temperiert, um einen Temperaturanstieg aufgrund der freigewordenen Mischungsenthalpie zu vermeiden.



Abbildung 4.1: Hergestellte, zylindrische Gelproben, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen katalysierten Gelproben können bereits optisch festgestellt werden, siehe Abbildung 4.1. Während die sauer-katalysierte Gelprobe eher transluzent ist, erscheint die basisch-katalysierte Gelprobe trüb bis opak. Außerdem weist die sauer-katalysierte Gelprobe eine höhere Festigkeit und eine Neigung zum Spröbruch mit klaren Ecken und Kanten auf. Beim basisch-katalysierten Gel hingegen ist die Festigkeit viel geringer. Selbst ihr Eigengewicht verformt die Gelprobe und führt zu Fließen.

4.2 Bestimmung der Volumenabnahme

Im Folgenden werden die Methoden zur Bestimmung des zeitlichen Verlaufs der Volumenabnahme für die natürliche und erzwungene Synärese vorgestellt. Sowohl die maximale Volumenabnahme als auch die Geschwindigkeit, mit der diese erreicht wird, sollen in Abhängigkeit der Prozessparameter ermittelt werden. Die Methoden beruhen dabei auf unterschiedlichen Messprinzipien und werden entsprechend der Probenvolumina ausgewählt.

4.2.1 Natürliche Synärese

Der zeitliche Verlauf der Volumenabnahme ΔV für die natürliche Synärese, der für die größten untersuchten Probenvolumina (zylindrische Gelproben mit Anfangsdurchmesser $d_{Z,y1}(t=0) = 12\text{ mm}$ und Anfangsvolumen $V_{Z,y1}(t=0) = 3\text{ ml}$) zu ermitteln ist, kann mit einem angepassten Pyknometer gemessen werden, siehe Abbildung 4.2 [Wilhelm u. Kind, 2014]. Es besteht aus einem selbst konzipierten und konstruierten Pyknometerdeckel und einem kommerziell erhältlichen Schnappdeckelglas. Das Messprinzip beruht auf der Verdrängung einer Messflüssigkeit durch die eingefüllte, zylindrische Gelprobe und der Pyknometrie.

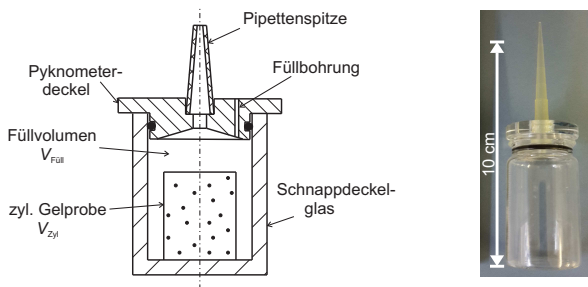


Abbildung 4.2: Angepasstes Pyknometer zur Messung der natürlichen Synärese, für zylindrische Gelproben [Wilhelm u. Kind, 2014]

Zur Bestimmung des Volumens der zylindrischen Gelprobe muss das maximale Füllvolumen des Pyknometers $V_{Füll,max}$ bekannt sein. Dieses kann durch vollständiges und luftfreies Auffüllen des Pyknometers mit einer Messflüssigkeit bekannter Dichte $\rho_{Füll}$ (z.B. vollentsalzenes Wasser) aus der eingefüllten Masse $M_{Füll,max}$ berechnet werden. Nach Einfüllen der zylindrischen Gelprobe in das getrocknete Pyknometer wird das Vorgehen wiederholt und das Füllvolumen $V_{Füll} < V_{Füll,max}$ berechnet. Aus der Differenz zwischen $V_{Füll,max}$ und $V_{Füll}$ ergibt sich das zu bestimmende Volumen der zylindrischen Gelprobe $V_{Z,y1}$. Dabei muss beachtet werden, dass keine Luft im Inneren des Pyknometers eingeschlossen ist und dass das Pyknometer immer bis zum maximalen Füllstand aufgefüllt wird.

Dies kann über die Pipettenspitze, die die Aufgabe der Kapillare eines kommerziell erwerblichen Pyknometers übernimmt, mit ihrer kleinen Öffnung überprüft und sichergestellt werden. Zur Messung des Verlaufs des Volumenabnahme wird die zylindrische Gelprobe direkt nach ihrer Gelierung in das Pyknometer eingefüllt und in ein temperiertes Wasserbad eingetaucht, um den Temperatureinfluss auf die Volumenabnahme zu bestimmen. Da eine zylindrische Gelprobe nach Bestimmung derer momentaner Volumenabnahme aufgrund ihres unvermeidbaren Kontaktes mit der Messflüssigkeit nicht weiter benutzt werden kann, werden Serien von 3x12 Pyknometern angewendet. Diese Serien erlauben insgesamt 12 Messpunkte mit jeweils dreifacher Bestimmung.

Diese Messmethode ist jedoch ungeeignet, wenn die Verläufe der Volumenabnahme kleinerer Probenvolumina (Geltropfen mit Anfangsdurchmesser $d_{Tr}(t = 0) = 3 \text{ mm}$) zu bestimmen sind. Aus diesem Grund ist eine transparente Zelle aus PMMA entwickelt worden, mit der die kleineren Geltropfen direkt optisch vermessen und anschließend die Volumenabnahmen berechnet werden können. Die PMMA-Zelle, siehe Abbildung 4.3, besteht aus zwei verschraubbaren Teilen und besitzt mehrere Probenräume unterschiedlicher Größe.

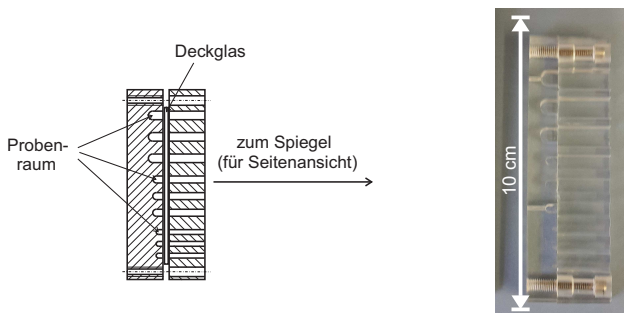


Abbildung 4.3: PMMA-Zelle zur Messung der natürlichen Synärese, für Geltropfen [Wilhelm u. Kind, 2015]

Die Geltropfen werden mit einer Spritze und einer Kanüle in Anlehnung an die Methode des hängenden Tropfens (engl.: „pendant-drop“) hergestellt. Während der ersten Minuten werden Bilder der frisch hergestellten, an den Kanülen hängenden Tropfen mit einem Makroobjektiv aufgenommen. Nach der Gelierung der Tropfen können die Geltropfen von den Kanülen abgenommen und in den Probenräumen der PMMA-Zelle platziert werden. Die Probenräume werden durch zwei Deckgläser (das erste befindet sich hochkant zwischen den beiden Teilen der PMMA-Zelle und das zweite waagrecht auf der Oberseite des linken Teils) und Schliff fett als Dichtungsmittel gegen die Umgebung geschlossen. Somit soll ein Austrocknen der Geltropfen verhindert werden, gleichzeitig kann die PMMA-Zelle mitsamt den Geltropfen durch Eintauchen in ein Wasserbad temperiert werden. Die Größenänderungen der Geltropfen werden optisch mit einem Mikroskop (Stemi 2000-C, Zeiss) durch Aufnahmen der Auf- und Seitenansicht erfasst. Zur Erstellung der Seitenansicht wird eine Spiegelkonstruktion verwendet. Aus diesen Aufnahmen können die Halbachsen der ellipsoiden Geltropfen ermittelt werden, mit denen sich die Volumenänderungen berechnen lassen. Die ausgetretene Porenflüssigkeit sammelt sich innerhalb der Probenräume und kondensiert auch an den Deckgläsern. Dadurch lassen sich keine quantitativ auswertbaren Mikroskopbilder mehr erstellen. Um dies zu umgehen, ist das Kondensat des oberen Deckglases vor der eigentlichen Aufnahme abgestrichen worden und in den Probenraum zurückgeflossen. Allerdings muss das obere Deckglas, das nach dem Abstreichen mit Schliff fett bedeckt ist, durch ein neues ersetzt werden. Dabei ist der Probenraum kurzzeitig geöffnet und ein Teil des Kondensats kann verdunsten. Nach Wiederverschließen mit dem neuen Deckglas muss der Dampfraum zusätzlich wieder aus dem Kondensat gesättigt werden. Diese beiden Effekte führen dazu, dass eine der natürlichen Synärese überlagerte Trocknung, die aufgrund der wirkenden Kapillarkräfte zu einer möglichen zusätzlichen Volumenabnahme führt, nicht vollständig ausgeschlossen werden kann.

4.2.2 Erzwungene Synärese

Das Konzept der erzwungenen Synärese beruht auf der Überlagerung der natürlich erzeugten mit einer zusätzlichen, externen Triebkraft. Im Rahmen dieser Arbeit wird diese externe Triebkraft entweder durch Aufprägen einer Druck- oder Zentrifugalkraft induziert. Zunächst wird der Aufbau der entwickelten Druckzelle und die damit ermittelten Verläufe der Volumenabnahme bei erzwungener Synärese und unterschiedlichen extern aufgeprägten Druckdifferenzen Δp_{erz} vorgestellt. Anschließend wird ein analoges Vorgehen im Falle einer Zentrifugalkraft in Form der relativen Zentrifugalbeschleunigung RZB als zusätzliche, externe Triebkraft erläutert.

Eine Darstellung der Druckzelle ist in Abbildung 4.4 gezeigt. Sie besteht im unteren Teil aus einer Boden-, einer Stütz- und Filterplatte. Die Nanofiltrationsmembran soll ein Austragen der Feststoffpartikel verhindern, allerdings gleichzeitig das Austreten der Porenflüssigkeit aus dem Inneren der Gelprobe ermöglichen. Es werden zwei Nanofiltrationsmembranen (DOW Filmtec NF270 und Microdyn-Nadir NP010) eingesetzt, die sich in ihren Ausschlussgrenzen (engl.: „molecular weight cut off“) unterscheiden. Die zu verwendende Membran soll als geeignet gelten, wenn sie die Feststoffpartikel zurückhält, nicht aber die chemische Zusammensetzung der austretenden Porenflüssigkeit verändert. Auf diese Weise soll sichergestellt werden, dass die Membran den eigentlichen Prozess der Synärese nicht bzw. möglichst wenig beeinflusst. Die Druckzelle ist im oberen Teil mit Ausnahme der fehlenden Stützplatte analog zum unteren Teil aufgebaut. Alle Bauteile, die in direkten Kontakt mit der Gelprobe sowie der austretenden Porenflüssigkeit kommen, sind aus dem Kunststoff POM gefertigt.

Sowohl in der Kopf- als auch Stützplatte können HPLC-Schläuche über Schraubverbindungen angeschlossen werden, um die austretende Porenflüssigkeit für weitere Untersuchungen (siehe Kapitel 4.3) aufzufangen. Über den Stempel einer uniaxialen Prüfmaschine (ProLine Z010, Zwick/Roell) wird eine mechanische Kraft F_{erz} auf die in die Druckzelle eingefüllte Gelprobe aufgeprägt. Mittels eines Manometers, das über die seitliche Bohrung im Zylindermantel angeschlossen werden kann, kann

die sich zur Umgebung einstellende Druckdifferenz Δp_{erz} abgelesen werden. Im Idealfall einer reibungsfreien Kopfplatte entspricht die gemessene Druckdifferenz Δp_{erz} dem Kolbendruck σ aus Kapitel 2.1.2. Unterschiedliche Probenvolumina $V(t=0) = 20 \text{ ml}$ und $V(t=0) = 15 \text{ ml}$ (gleichbedeutend mit einer Anfangsgelhöhe von $h_0 = h(t=0) = 16 \text{ mm}$ und $h_0 = h(t=0) = 12 \text{ mm}$ bei einem Querschnitt von $A_{\text{quer}} = 1256 \text{ mm}^2$) werden in die Druckzelle eingefüllt, um die Abhängigkeit der erzwungenen Synärese von der anfänglichen Probengröße zu untersuchen. Mit der Definition einer charakteristischen, zu durchströmenden Weglänge von $h_{\text{char}} = \frac{h_0}{2} = 6 \text{ mm}$ soll ein Vergleich mit der natürlichen Synärese der zylindrischen Gelproben ($h_{\text{char,Zyl}} = \frac{dz_{\text{Zyl}}(t=0)}{2} = 6 \text{ mm}$) gezogen werden können. Während eines Versuchs wird die Änderung der Höhe Δh der eingefüllten Gelprobe vom Messprogramm aufgezeichnet. Unter Berücksichtigung des Querschnitts der Druckzelle A_{quer} kann somit direkt auf die Volumenänderung geschlossen werden. Die Druckzelle wird in einem temperierten Wasserbad platziert, um den Temperatureinfluss auf die erzwungene Synärese zu bestimmen.

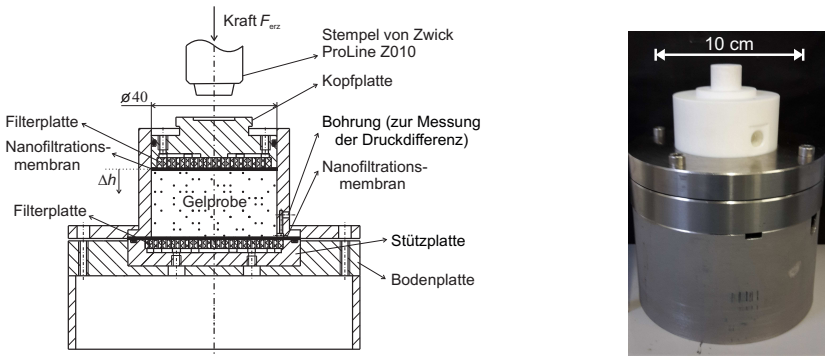


Abbildung 4.4: Entwickelte Druckzelle zur Durchführung und Messung der erzwungenen Synärese [Wilhelm u. Kind, 2015]

Das Aufprägen einer Zentrifugalkraft auf die Gelprobe stellt die zweite untersuchte Möglichkeit dar, die zusätzliche, externe Triebkraft zu erzeugen. Dazu werden die Gelproben in Mikroreaktionsgefäße (1,5 ml Mikroreaktionsgefäße, Eppendorf) eingefüllt und in einer temperierbaren Laborzentrifuge (2-16 KCH, Sigma Laborzentrifugen GmbH) bei unterschiedlichen relativen Zentrifugalbeschleunigungen RZB zentrifugiert. Abbildung 4.5 zeigt schematisch die sich ergebende Volumenabnahme der Gelprobe innerhalb des Mikroreaktionsgefäßes.

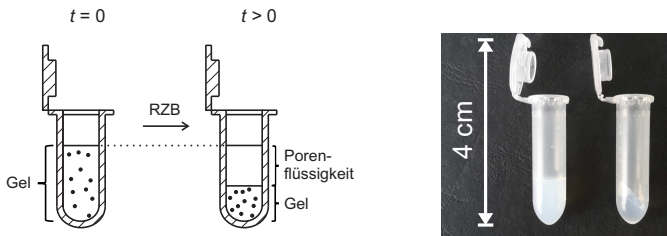


Abbildung 4.5: Mikroreaktionsgefäße zur Durchführung und Messung der erzwungenen Synärese, Zentrifugalfeld

Die anfänglichen Probenvolumina entsprechen $V(t = 0) = 1$ ml und $V(t = 0) = 0,33$ ml. Im Falle des kleineren Volumens entspricht die charakteristische, zu durchströmende Weglänge $h_{\text{char}} = h(t = 0) = 6$ mm. Somit kann ein Vergleich zu den Verläufen der erzwungenen Synärese, die durch die zusätzliche, externe Druckdifferenz Δp_{erz} hervorgerufen werden, angestellt werden. Die quantitative Bestimmung der zeitlichen Volumenabnahme der Gelproben erfolgt mit der bereits beschriebenen Pyknometermethode, siehe Kapitel 4.2.1. Dazu wird zunächst die ausgetretene, überstehende Porenflüssigkeit aus den Mikroreaktionsgefäßen entfernt und das Volumen der Mikroreaktionsgefäße samt zentrifugierter und kompakterter Gelprobe bestimmt. Anschließend wird in einer zweiten Messung das Volumen des verwendeten Mikroreaktionsgefäßes bestimmt und durch Subtraktion das Volumen der eigentlichen Gelprobe berechnet. Dieses Vorgehen ist notwendig, da insbesondere bei hohen Zentrifugalkräften eine zerstörungsfreie und komplette Entnahme der Gelprobe, die

für eine korrekte Bestimmung des momentanen Volumens notwendig ist, aus dem Mikroreaktionsgefäß nicht möglich ist.

4.3 Monomergehalt der Porenflüssigkeit

Eine wesentliche Bedingung für den Vergleich zwischen erzwungener und natürlicher Synärese und somit der Prüfung auf Analogie entsprechend Kapitel 3.2 ist, dass der Partikelbildungsmechanismus nicht durch die zusätzliche, externe Triebkraft beeinflusst wird. Insbesondere muss sichergestellt sein, dass der Abbau der Monomerkonzentration $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ und somit die Verringerung der aufgebauten Übersättigung S gleich ist für beide Arten der Synärese. Um dies zu überprüfen, wird die Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit bestimmt [Alexander, 1953; Coradin u. a., 2004]. Monomere Kieselsäure reagiert mit Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) zu einem gelben Farbkomplex, dessen Konzentration photometrisch in einem UV-Vis Spektrophotometer (Genesys 10S, ThermoScientific) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$ bestimmt wird. Dazu wird eine Reagenzlösung mit $\tilde{c}_{\text{Ammon}} = 3,2 \text{ mmol/l}$ und $\tilde{c}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ mmol/l}$ hergestellt [Alexander, 1953]. Die gemessene Absorption kann über eine Kalibriergerade, die mit einer Standardlösung (1000 mg/l Si Certipur®, Merck Millipore) erstellt worden ist, in die Konzentration an monomerer Kieselsäure umgerechnet werden. Die Kalibriergerade befindet sich in Anhang C.

4.4 Fragmentierung

Um die anfängliche Probengröße weiter in Richtung der technisch relevanten Probengröße zu verkleinern, werden Gelfragmente anstelle der zylindrischen Gelproben oder Geltropfen hergestellt. Dazu werden Rührreaktoren (temperierbare Doppelmantelgefäße aus Glas, Innendurchmesser $d_i = 75 \text{ mm}$, Höhe $h = 135 \text{ mm}$, dreiflügliger Propellerrührer $d_{\text{Propeller}} = 60 \text{ mm}$ mit Rührwerken (Heidolph, RZR2021)) verwendet, in die die vermischte Natriumsilikatlösung und Schwefelsäure gegeben

werden. Bei der eingestellten Rührerdrehzahl $n = 250 \text{ min}^{-1}$ verringert sich die untersuchte, anfängliche Probengröße so um den Faktor 30 bis 100 (von 3 – 12 mm hin zu $\approx 100 \mu\text{m}$). Nach der Gelierungszeit wird die erzeugte, breiartige Suspension durch Hinzufügen von Porenflüssigkeit, die zuvor aus Gelproben mit der gleichen Zusammensetzung und Temperaturbehandlung gewonnen wird, verdünnt, um eine erneute Vernetzung der Gelfragmente soweit wie möglich zu verhindern. So kann die natürliche Synärese der Gelfragmente ohne Rührereinfluss (mit Ausnahme der Herstellung der Gelfragmente) untersucht werden. Zu verschiedenen Zeitpunkten werden Proben aus den Rührreaktoren entnommen und deren Fragmentgrößenverteilung mittels statischer Lichtstreuung (Mastersizer 3000E, Malvern) bestimmt. Das Dispersionsmedium ist dabei VE-Wasser, dessen pH-Wert auf $\text{pH}_{\text{iso}} = 1,7 - 2$ mittels Schwefelsäure eingestellt wird und die Partikel innerhalb der Fragmente stabilisieren soll, so dass die Polykondensationsreaktion soweit wie möglich verlangsamt wird. Wie schon bei den zylindrischen Gelproben und Geltropfen wird auch hier das Synäreseverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur untersucht.

5 Experimentelle Untersuchungen zur Synärese

Im Mittelpunkt der experimentellen Untersuchungen steht die vergleichende Charakterisierung der natürlichen und erzwungenen Synärese in Abhängigkeit der vorgestellten Prozessparameter. Zunächst sollen die Auswirkungen dieser Prozessparameter auf die Verläufe der Volumenabnahme für die natürliche Synärese aufgezeigt werden. Die direkt mit dem pH-Wert zusammenhängende Katalyseart und die daraus resultierende Feststoffstruktur der Gelproben ist maßgeblich für die unterschiedliche Ausprägung der Volumenabnahme. Eine Erhöhung der Temperatur führt aufgrund einer verringerten Viskosität der ausströmenden Porenflüssigkeit und einer zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit der Polykondensation zu einer beschleunigten natürlichen Synärese. Dies wird ebenfalls bei Verringerung der anfänglichen Probengröße festgestellt.

Die zusätzlichen, extern aufgeprägten Triebkräfte, die im Rahmen dieser Arbeit ausgewählt werden und deren Auswirkungen auf die erzwungene Synärese zu charakterisieren sind, sind die Druck- und die Zentrifugalkraft. Für die Untersuchung der erzwungenen Synärese bei aufgeprägter, externer Druckkraft ist eine Membran vorzusehen. Zwei verschiedene Membranen stehen zur Verfügung und werden hinsichtlich ihrer Eignung überprüft. Anschließend werden die experimentell ermittelten Einflüsse der Prozessparameter — in Analogie zu den Untersuchungen der natürlichen Synärese — auf die Volumenabnahme bei erzwungener Synärese unter Aufprägung sowohl der Druck- als auch der Zentrifugalkraft erläutert.

Mit diesen Untersuchungen soll die Überprüfung der in Kapitel 3.2 aufgestellten Hypothese einer analogen Abhängigkeit der natürlichen und erzwungenen Synärese von den Prozessparametern erfolgen. Ebenso sollen die zu erwartenden Volumenabnahmen bei natürlicher Synärese, die mittels der vorgestellten Extrapolationsmethode auf Basis der Ergebnisse der erzwungenen Synärese vorhergesagt werden, auf Übereinstimmung mit den experimentell gemessenen Volumenabnahmen überprüft werden.

5.1 Natürliche Synärese

In den folgenden Unterkapiteln werden die Einflüsse der vorgestellten Prozessparameter auf die Verläufe der Volumenabnahme bei der natürlichen Synärese von Siliciumdioxid erläutert. Die Gliederung orientiert sich dabei an derjenigen von Kapitel 2.4. Da eine Veränderung der Ionenstärke nicht betrachtet worden ist, entfällt dieses Unterkapitel.

5.1.1 Einfluss des pH-Wertes

In Abbildung 5.1 sind die zeitlichen Verläufe der relativen Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ von jeweils sauer- und basisch-katalysierten, zylindrischen Gelproben ($d_{Zyl}(t=0) = 12\text{ mm}$ und $V_0 = V_{Zyl}(t=0) = 3\text{ ml}$) bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ gezeigt. Die Messwerte werden über die Methode der Pyknometrie, siehe Kapitel 4.2.1, ermittelt und sind als Symbole dargestellt. Die Ordinatenachse ist invertiert, so dass eine experimentell ermittelte Volumenabnahme auch optisch durch eine Verschiebung des Verlaufs nach unten zu erkennen ist.

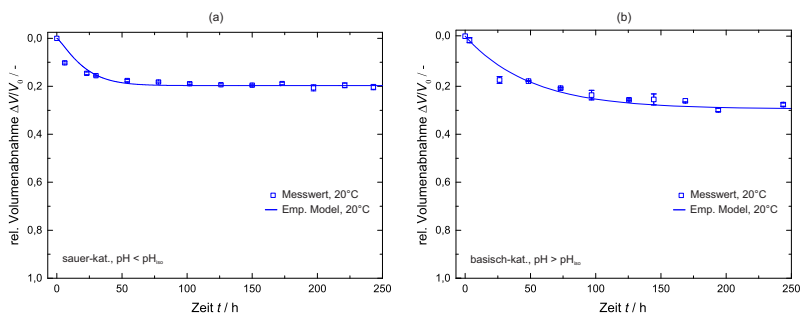


Abbildung 5.1: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ zylindrischer Gelproben bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, natürliche Synärese, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

Die Diagramme können in zwei unterschiedliche Zeitbereiche aufgeteilt werden. Im Falle der sauer-katalysierten Gelprobe nimmt das Probenvolumen für $t < 50\text{ h}$ kontinuierlich ab, um anschließend asymptot-

tisch gegen eine maximale Volumenabnahme von $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,20$ zu streben. Zu Beginn der Synärese ist das Gelnetzwerk flexibel. Mit fortschreitender Polykondensation der Silanolgruppen verfestigt und versteift sich das Gelnetzwerk zunehmend, so dass keine weitere, messbare Volumenabnahme mehr stattfindet. Für die basisch-katalysierte Gelprobe ist der erste zeitliche Bereich wesentlich länger. Erst ab $t \approx 200$ h wird die maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,30$ erreicht. Dieser verlängerte erste Zeitbereich und die größere maximale Volumenabnahme im Vergleich zur sauer-katalysierten Gelprobe lassen sich durch die unterschiedliche Feststoffstruktur erklären. Das sauer-katalysierte Gel besteht aus sehr kompakten und dichten Primärpartikeln, die untereinander aber nur zu losen Agglomeraten verbunden sind. Dies resultiert in lichtdurchlässigen, fast klaren Gelen hoher Festigkeit, die zu Sprödbrech neigen [Quarch u. a., 2010]. Das basisch-katalysierte Gel hingegen ist aus weniger dichten Primärpartikeln aufgebaut, die jedoch untereinander mehr vernetzt sind als die sauer-katalysierten Gele. Dadurch wird das Ausströmen der Porenflüssigkeit erschwert und die Synärese findet über einen längeren Zeitraum statt. Die optische Erscheinung des basisch-katalysierten Gels ist eher trüb bis opak, während es gleichzeitig eine geringere Festigkeit besitzt, die zu der größeren maximalen Volumenabnahme führt. Diese Unterschiede in der Feststoffstruktur sind durch Streulichtexperimente und den daraus abgeleiteten unterschiedlichen fraktalen Dimensionen d_f bestätigt worden [Quarch, 2010]. Ein weiterer Grund für die größere Volumenabnahme liegt in den unterschiedlichen Löslichkeiten. Die Masse des entstehenden Feststoffgerüsts ist proportional zur Differenz der eingesetzten Monomerkonzentration und ihrer Löslichkeit. Mit zunehmendem pH-Wert steigt die Löslichkeit an und somit verringert sich die Masse, die zur Bildung des Feststoffgerüsts zur Verfügung steht.

Um die gemessenen Verläufe der Volumenabnahme quantitativ zu beschreiben, wird ein einfaches empirisches Modell angewendet, siehe Gleichung (5.1). Es besitzt als Anpassungsparameter die maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\max}$ und eine charakteristische Zeitkonstante τ , mit der die Geschwindigkeit der Volumenabnahme berücksichtigt wird.

$$\frac{\Delta V}{V_0}(t) = \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \Big|_{\max} \cdot \left[1 - \exp \left(-\frac{t}{\tau} \right) \right] \quad (5.1)$$

Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben. Da sich die maximale Volumenabnahme für die sauer- und basisch-katalysierte Polykondensation unterscheiden, ist die alleinige Betrachtung der charakteristischen Zeitkonstante zur Einschätzung der anfänglichen Geschwindigkeit der Volumenabnahme nicht zwingend ausreichend. Vielmehr muss die Anfangssteigung $\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \Big|_{\max}$, die durch zeitliche Differentiation von Gleichung (5.1) ermittelt werden kann, herangezogen werden. Die Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.1 aufgelistet. Anhand dieser Werte ist zu erkennen, dass die Volumenabnahme der sauer-katalysierten Gele schneller ist als diejenige der basisch-katalysierten.

sauer-katalysiert			
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \Big _{\max} / -$	τ / h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \Big _{\max} / \text{h}^{-1}$
20	0,20	21,3	$9,4 \cdot 10^{-3}$

basisch-katalysiert			
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \Big _{\max} / -$	τ / h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0} \right) \Big _{\max} / \text{h}^{-1}$
20	0,30	50,1	$6,0 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5.1: Modellparameter und berechnete Anfangssteigungen für zylindrische Gelproben bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, natürliche Synärese [Wilhelm u. Kind, 2015]

Um eine mögliche Restübersättigung S in der ausgetretenen Porenflüssigkeit ausschließen zu können, wird deren Konzentration $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}$ an monomerer Kieselsäure spektroskopisch nach dem beschriebenen Verfahren von Alexander [1953], siehe Kapitel 4.3, bestimmt. In Abbildung 5.2 sind die ermittelten, zeitlichen Verläufe der Konzentrationen dargestellt. Die anfänglichen Konzentrationen sind mittels Gleichung (4.5) berechnet worden und betragen für beide Katalysearten $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}(t=0) = 1020 \text{ mmol/l}$. Im Falle des sauer-katalysierten Gels nimmt die Monomer-

konzentration schnell und sehr stark auf $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} = 0,2 - 0,4 \text{ mmol/l}$ bereits nach der ersten Messung ab. Es ist keine weitere zeitliche Abhängigkeit festzustellen. Die zu verschiedenen Zeiten gemessenen Konzentrationen liegen innerhalb der Löslichkeitsgrenze von $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}^* < 2 \text{ mmol/l}$ [Iler, 1979]. Eine solch starke Reduzierung der Monomerkonzentration in der Porenflüssigkeit findet beim basisch-katalysierten Gel aufgrund der bei diesem pH-Wert höheren Löslichkeit nicht statt. Es werden Konzentrationen zwischen 50 mmol/l und 130 mmol/l gemessen, die ebenfalls bereits nach der ersten Messung erreicht werden. Die Löslichkeit, die nach Gleichung (2.37) zu $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}^* = 11 - 32 \text{ mmol/l}$ berechnet werden kann, ist jedoch geringer als die gemessenen Werte, so dass von einer Restübersättigung S ausgegangen werden muss. Dies wird dadurch bestätigt, dass die anfangs klare Porenflüssigkeit nach mehreren Tagen Lagerung bei konstanter Temperatur trüb wird und sich neue Feststoffpartikel bilden, die sich teilweise zu einem neuen, jedoch viel schwächeren Feststoffgerüst zusammenlagern. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann eine mögliche partikelgrößenabhängige Löslichkeit in diesem Bereich des pH-Wertes sein.

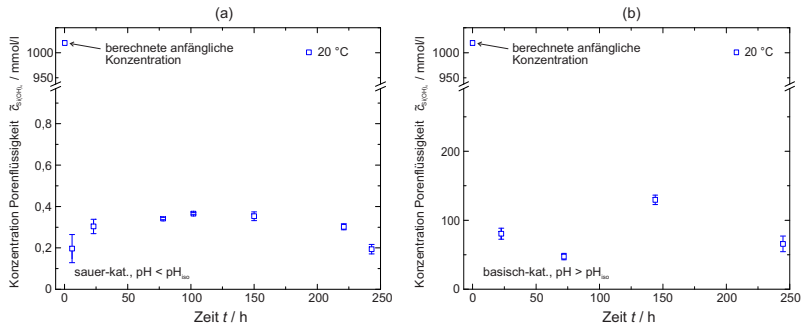


Abbildung 5.2: Monomerkonzentration $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}$ in ausgetretener Porenflüssigkeit bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, natürliche Synärese, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

Analog zum sauer-katalysierten Gel weist die Monomerkonzentration des basisch-katalysierten Gels keine eindeutige zeitliche Abhängigkeit auf.

Somit kann unabhängig von der jeweiligen Katalyseart von einer zeitlich konstanten Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit ausgegangen werden.

Aus den aufgeführten experimentellen Untersuchungen lässt sich der Einfluss des pH-Wertes auf das Verhalten der natürlichen Synärese folgendermaßen zusammenfassen:

- Der pH-Wert bestimmt die Katalyseart (sauer-katalysiert gegenüber basisch-katalysiert) und somit die entstehende Feststoffstruktur (festes, fast klares Gel gegenüber weichem, opaken Gel). Daraus resultiert eine geringere maximale Volumenabnahme der zylindrischen Gelproben von $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,20$ des sauer-katalysierten Gels gegenüber $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,30$ für das basisch-katalysierte Gel.
- Die anfängliche Geschwindigkeit der Volumenabnahme des sauer-katalysierten Gels ist größer als diejenige des basisch-katalysierten Gels.
- Die Monomerkonzentrationen der ausgetretenen Porenflüssigkeit sind zeitlich als konstant anzusehen.
- Die ausgetretene Porenflüssigkeit des sauer-katalysierten Gels enthält nur noch geringe Mengen an Monomer ($\bar{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* < 2 \text{ mmol/l}$), während die des basisch-katalysierten Gels eine größere Menge zwischen 50 mmol/l und 130 mmol/l aufgrund einer höheren Monomertlöslichkeit mit steigendem pH-Wert enthält.

5.1.2 Einfluss der Temperatur

Die Polykondensation zwischen Silanolgruppen ist verantwortlich für die Synärese von Siliciumdioxid. Da es sich dabei um eine chemische Reaktion handelt, stellt die Temperatur einen weiteren relevanten Prozessparameter dar. In Abbildung 5.3 sind die zuvor gezeigten Ergebnisse um die Verläufe der Volumenabnahmen bei erhöhter Temperatur erweitert worden.

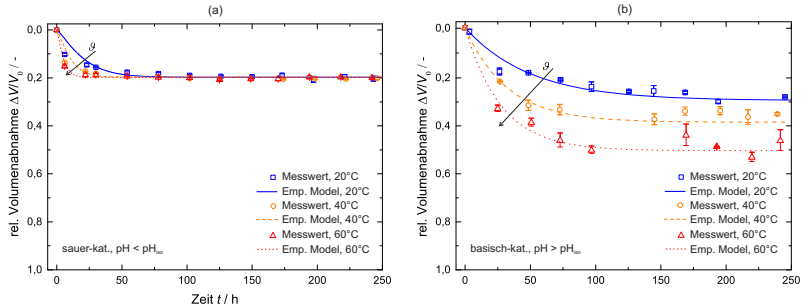


Abbildung 5.3: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ zyklischer Gelproben bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C , natürliche Synärese, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

Im Falle des sauer-katalysierten Gels wird eine maximale Volumenabnahme von $(\Delta V/V_0)_{\text{max}} = 0,20$ unabhängig von der Versuchstemperatur erreicht. Eine Verringerung der maximalen Volumenabnahme mit Erhöhung der Temperatur — wie von Ponomerova u. a. [1984] festgestellt, siehe Kapitel 2.4.2 — kann hier nicht bestätigt werden. Die gleichbleibende maximale Volumenabnahme kann über die sich bildende Feststoffstruktur aus lose verbundenen, intern jedoch kompakten Primärpartikeln zusammen mit der Versuchsdurchführung erklärt werden. Während der ersten 20 Minuten (dies entspricht $\approx 2 \cdot t_{\text{Gel}}$) sind alle Gelproben bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ temperiert worden. Erst anschließend wird die Temperatur auf die angegebenen Werte erhöht. Mit diesem Vorgehen soll der Temperatureinfluss nur auf die Synärese, nicht aber auf die Feststoff- und Gelbildung erfasst werden. Da die Löslichkeit der monomeren Kieselsäure für diesen Bereich des pH-Wertes um den Faktor 2 von $c_{\text{Si}(\text{OH})_4}^* = 106 \text{ mg/l}$ auf $c_{\text{Si}(\text{OH})_4}^* = 211 \text{ mg/l}$, siehe Gleichung (2.38), zunimmt, kann sich die gebildete Feststoffstruktur bei Erhöhung der Temperatur wieder auflösen. Im Verhältnis zur anfänglichen, eingesetzten Konzentration von $c_{\text{Si}(\text{OH})_4}(t = 0) = 98 \text{ g/l}$, siehe Gleichung (4.5), ist diese Zunahme der Löslichkeit jedoch von untergeordneter Bedeutung. Damit kann die Masse der Feststoffstruktur bei einer Temperaturerhöhung als

konstant angesehen werden. Unter der Annahme einer anfänglich gleichen Feststoffstruktur, die sich maßgeblich während der ersten 20 Minuten bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ ausbildet, kann die Temperatur somit keinen Einfluss auf die maximale Volumenabnahme, sondern lediglich auf die Geschwindigkeit haben. Durch eine verringerte Viskosität der Porenflüssigkeit und erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Polykondensation steigt die Geschwindigkeit der Volumenabnahme an. Dies wird mit den zeitlichen Verläufen, insbesondere für $t < 50\text{ h}$, in Abbildung 5.3(a) bestätigt.

Im Fall des basisch-katalysierten Gels wird ein anderes Temperaturverhalten festgestellt. Sowohl die Geschwindigkeit als auch die maximale Volumenabnahme steigen mit Erhöhung der Temperatur an. Für die maximale Volumenabnahme werden hierbei Werte von $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,30 - 0,51$ erreicht. Dies kann durch die weichere Feststoffstruktur und die in diesem Bereich des pH-Wertes deutliche größere Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der monomeren Kieselsäure, siehe Abbildung 2.8, im Vergleich zum sauer-katalysierten Gel erklärt werden. Die Geschwindigkeit der Volumenabnahme steigt aufgrund der verringerten Viskosität der Porenflüssigkeit und der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit der Polykondensation wie auch schon bei dem sauer-katalysierten Gel an. Die beiden Modellparameter des empirischen Modells sowie die daraus berechnete Anfangssteigung $\frac{1}{\tau} \cdot (\Delta V/V_0)|_{\max}$ sind in der Tabelle 5.2 übersichtlich aufgelistet.

sauer-katalysiert			
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}} / -$	τ / h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}} / \text{h}^{-1}$
20	0,20	21,3	$9,4 \cdot 10^{-3}$
40	0,20	11,7	$1,7 \cdot 10^{-2}$
60	0,20	5,0	$4,0 \cdot 10^{-2}$

basisch-katalysiert			
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}} / -$	τ / h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}} / \text{h}^{-1}$
20	0,30	50,1	$6,0 \cdot 10^{-3}$
40	0,39	32,0	$1,2 \cdot 10^{-2}$
60	0,51	27,5	$1,9 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 5.2: Modellparameter und berechnete Anfangssteigungen für zylindrische Gelproben bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C , natürliche Synärese [Wilhelm u. Kind, 2015]

Um die Temperaturabhängigkeit der Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit quantifizieren zu können, wird das zuvor beschriebene und angewendete spektroskopische Verfahren wiederholt. Die gemessenen zeitlichen Verläufe sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Die Monomerkonzentration der ausgetretenen Porenflüssigkeit des sauer-katalysierten Gels ist nahezu temperaturunabhängig und weiterhin innerhalb der Löslichkeitsgrenze von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* < 2 \text{ mmol/l}$. Auffallend sind jedoch die im Vergleich zu $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ größeren Fehlerbalken. Dies liegt daran, dass die spektroskopische Untersuchung nicht bei der angegebenen Versuchstemperatur, sondern bei teilweise unterschiedlicher Raumtemperatur durchgeführt worden sind. Somit sind die spektroskopischen Messbedingungen für die einzelnen Messpunkte nicht identisch.

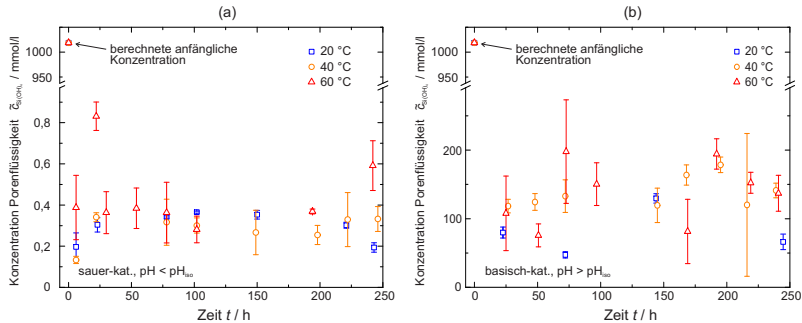


Abbildung 5.4: Monomerkonzentration $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ in ausgetretener Porenflüssigkeit bei $\vartheta = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $40\text{ }^\circ\text{C}$ und $60\text{ }^\circ\text{C}$, natürliche Synärese, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

Für das basisch-katalysierte Gel werden Monomerkonzentrationen von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* = 50 - 250\text{ mmol/l}$ gemessen. Mit zunehmender Temperatur steigt die Löslichkeit der monomeren Kieselsäure entsprechend Kapitel 2.4.2 an. Solch ein klarer und eindeutiger Zusammenhang kann auch hier jedoch nicht festgestellt werden, wenngleich eine solche Tendenz aus den Messergebnissen lediglich zu vermuten ist.

Der Einfluss der Temperatur, der aus den experimentellen Untersuchungen zur natürlichen Synärese gewonnen werden kann, wirkt nachfolgend zusammengefasst.

- Eine Erhöhung der Temperatur führt unabhängig von der jeweiligen Katalyseart zu einer größeren Geschwindigkeit der Volumenabnahme. Dies wird durch geänderte charakteristische Zeitkonstanten des empirischen Modells erfasst.
- Die Geschwindigkeit der Volumenabnahme des sauer-katalysierten Gels ist bei gleicher Temperatur größer als diejenige des basisch-katalysierten Gels. Ursache sind die vom jeweiligen pH-Wert abhängigen Feststoffstrukturen.

- Die maximale Volumenabnahme des sauer-katalysierten Gels ist dabei temperaturunabhängig zu $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,20$ ermittelt worden, während diejenige des basisch-katalysierten Gels mit steigender Temperatur monoton zunimmt (von $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,30$ auf bis zu $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,51$).
- Im Falle des sauer-katalysierten Gels ist die Monomerkonzentration der ausgetretenen Porenflüssigkeit temperaturunabhängig. Sie nimmt Werte von $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} = 0,2 - 1,0$ mmol/l an, die geringer sind als die Löslichkeit $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}^*$.
- Für das basisch-katalysierte Gel ist eine Tendenz zu einer gestiegenen Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit mit der Temperatur zu erkennen. So werden Konzentrationen von $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} \approx 50 - 130$ mmol/l bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und bis zu $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} \approx 100 - 200$ mmol/l bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ gemessen. Diese Konzentration sind teilweise höher als die mit Literaturangaben berechnete Löslichkeit in diesem Bereich des pH-Wertes.

5.1.3 Einfluss der Probengröße

Neben pH-Wert und Temperatur stellt die anfängliche Probengröße eine dritte wesentliche Einflussgröße auf die Synärese dar. Daher ist die anfängliche Probengröße in Richtung technisch relevanter Partikelgrößen verkleinert worden. Anstelle der zylindrischen Gelproben sind Tropfen mit $d_{\text{Tr}}(t = 0) = 3$ mm hergestellt worden. Die Untersuchung des Synäreseverhaltens in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur ist mit der PMMA-Zelle, siehe Kapitel 4.2.1, durchgeführt worden. In Abbildung 5.5 sind die ermittelten Verläufe der Volumenabnahme gezeigt. Im direkten Vergleich zu Abbildung 5.3 unterscheidet sich die Skalierung der Zeitachse deutlich. Die Synärese von kleineren Gelproben läuft in nur wenigen Stunden anstelle von einigen Hundert Stunden im Falle der größeren zylindrischen Gelproben ab.

Die maximalen Volumenabnahmen der sauer-katalysierten Geltropfen nehmen auf Werte von $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,36 - 0,48$ zu und fächern sich sogar mit zunehmender Temperatur auf. Dieses Auffächern der ma-

ximalen Volumenabnahmen ist bei den zuvor betrachteten zylindrischen Gelproben jedoch nicht festgestellt worden. Eine mögliche Erklärung liegt in der Durchführung der Versuche mit nicht auszuschließender überlagerter Trocknung der Geltropfen, die einen zusätzlichen Beitrag zur maximalen Volumenabnahme liefert. Während der ersten 30 Minuten ist kein signifikanter Unterschied in den Verläufen zu erkennen. Dies liegt daran, dass während dieser Zeitspanne alle Geltropfen konstant auf $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ temperiert werden. Erst nach dieser Zeitspanne werden die Geltropfen in der PMMA-Zelle platziert und auf Versuchstemperatur gebracht. Danach steigt die Geschwindigkeit der Volumenabnahme mit Erhöhung der Temperatur an. Das Synäreseverhalten der basisch-katalysierten Geltropfen ist analog zu dem der zylindrischen Gelproben. Mit Erhöhung der Temperatur steigen sowohl die maximalen Volumenabnahmen als auch die Geschwindigkeiten der Volumenabnahme an. Um die Einflüsse des pH-Wertes und der Temperatur quantitativ beschreiben und vergleichen zu können, werden die Werte des empirischen Modells, die in Tabelle 5.3 eingetragen sind, herangezogen. Im direkten Vergleich mit den Ergebnissen der zylindrischen Gelproben, siehe Tabelle 5.2, fallen die um den Faktor $\approx 10^2$ höheren Anfangssteigungen auf. Allerdings ist eine eindeutige und monotone Zunahme der Anfangssteigungen bei Erhöhung der Temperatur nicht mehr gegeben. Die Ursache für dieses Verhalten

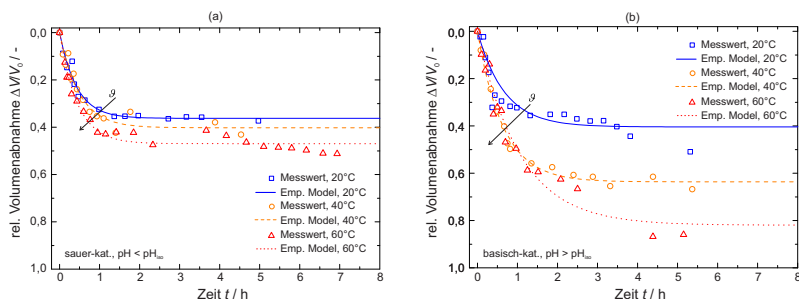


Abbildung 5.5: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ der Geltropfen bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C , natürliche Synärese, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

könnte erneut in der Versuchsdurchführung zu finden sein. Durch zwischenzeitliches Öffnen der Probekammer, um gebildetes Kondensat für eine auswertbare Aufnahme zu entfernen, kann ein zusätzlicher Trocknungseffekt hervorgerufen werden, der zu größeren, jedoch verfälschten Volumenabnahmen führt.

sauer-katalysiert			
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\max} / -$	τ / h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\max} / \text{h}^{-1}$
20	0,36	0,425	0,847
40	0,40	0,485	0,825
60	0,47	0,442	1,063

basisch-katalysiert			
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\max} / -$	τ / h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\max} / \text{h}^{-1}$
20	0,40	0,671	0,596
40	0,63	0,640	0,984
60	0,82	1,055	0,777

Tabelle 5.3: Modellparameter und berechnete Anfangssteigungen für Geltropfen bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C , natürliche Synärese [Wilhelm u. Kind, 2015]

Um zu überprüfen, ob die aufgezeigten Zusammenhänge zwischen der anfänglichen Probengröße und dem Synäreseverhalten auf typische, technisch relevante Partikelgrößen im μm -Bereich übertragbar sind, werden Gelfragmente durch Rühren der Gelproben mit dem in Kapitel 4.4 vorgestellten Versuchsaufbau hergestellt. Ähnliche Versuche und experimentelle Untersuchungen berücksichtigen den Einfluss von weiterer Monomerzugabe, dem Leistungseintrag und der Art der mechanischen Beanspruchung [Schlomach u. Kind, 2004; Quarch u. Kind, 2010].

Abbildung 5.6 zeigt die gemessenen, zeitlichen Verläufe der charakteristischen Gelfragmentgrößen $L_{10,3}$, $L_{50,3}$ und $L_{90,3}$ für das sauer- und basisch-katalysierte Gel bei den Temperaturen von $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ (blau),

$\vartheta = 40^\circ\text{C}$ (orange) und $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ (rot) ohne Rührereinfluss. Diese Größen können aus den gemessenen Volumendichteverteilungen q_3 , siehe Abbildung 5.7, bzw. aus den daraus berechneten Summenverteilungen Q_3 ermittelt werden. Im Falle des sauer-katalysierten Gels verkleinern sich die Gelfragmente, die eine anfängliche Größe von $L(t = 20 \text{ min}) \approx 10\text{--}200 \mu\text{m}$ aufweisen, mit der Zeit. Kleinere Gelfragmente erreichen ihren Endwert ($\approx 7\text{--}8 \mu\text{m}$) in kürzerer Zeit als größere Gelfragmente, die für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ selbst nach $t = 440 \text{ min}$ keinen stationären Wert erreicht haben. Durch Erhöhung der Temperatur wird die Synärese beschleunigt, so dass nach $t = 180 \text{ min}$ bzw. $t = 120 \text{ min}$ zeitlich konstante Fragmentgrößenverteilungen erhalten werden. Der Anstieg der Fragmentgröße bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ nach $t = 300 \text{ min}$ in Abbildung 5.7 ist auf Aggregation der Fragmente zurückzuführen, die durch Verdunstung der Porenflüssigkeit und daraus resultierender Aufkonzentrierung verursacht wird. Weiterhin hat die Temperaturerhöhung keinen signifikanten Einfluss auf die maximale und minimale Fragmentgröße.

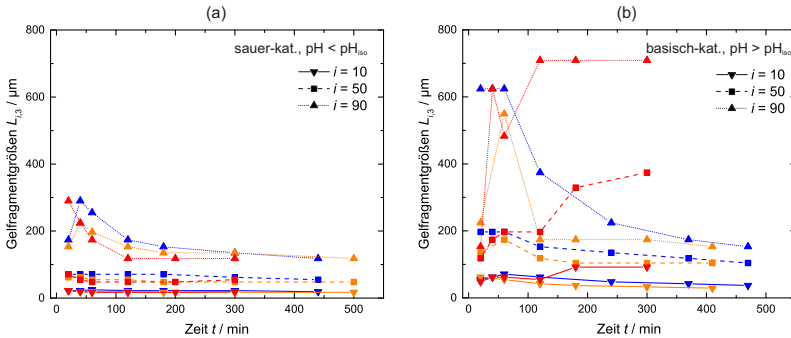


Abbildung 5.6: Gelfragmentgrößen $L_{10,3}$, $L_{50,3}$ und $L_{90,3}$ ohne Rührereinfluss, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b), blau: $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, orange: $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und rot: $\vartheta = 60^\circ\text{C}$

Im direkten Vergleich ist die anfängliche Fragmentgrößenverteilung des basisch-katalysierten Gels, siehe Abbildung 5.6(b) und 5.7(b), zu größeren Werten verschoben. Dieses Verhalten ist bereits in vorigen Arbeiten

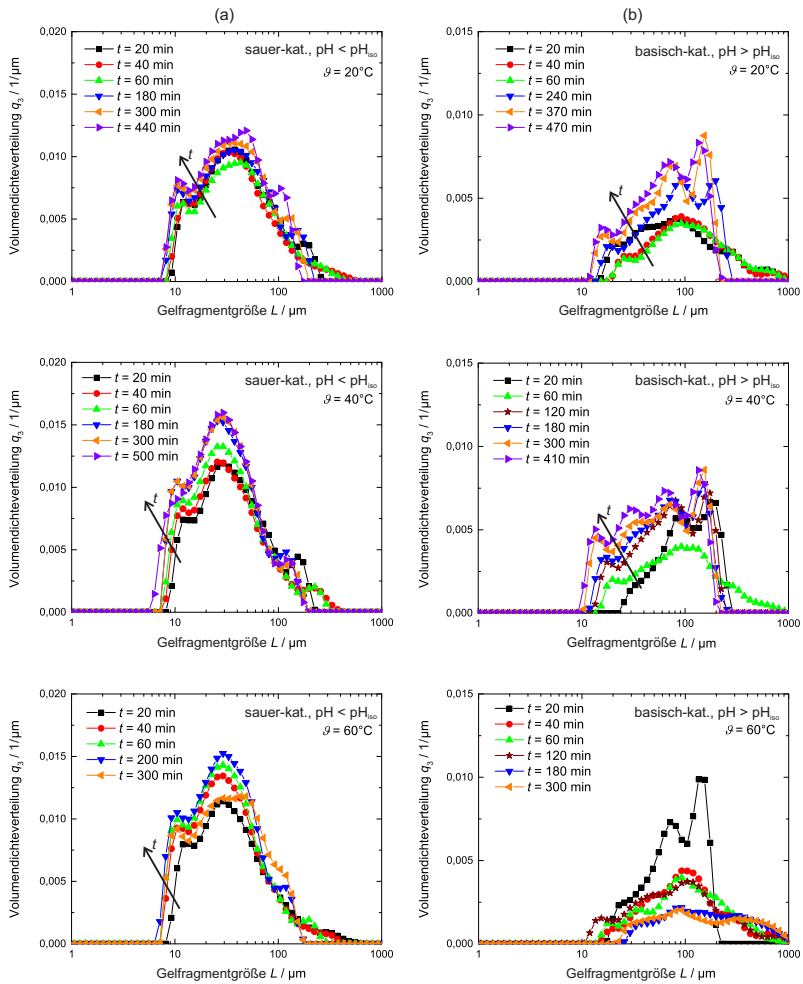


Abbildung 5.7: Gelfragmentgrößenverteilungen bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C ohne Rührereinfluss, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

festgestellt worden und auf die unterschiedlichen Feststoffstrukturen, die bei mechanischer Beanspruchung ein unterschiedliches Bruchverhalten aufweisen, zurückzuführen [Quarch, 2010]. Ähnlich wie bei den sauer-katalysierten Gelfragmenten verkleinern sich die basisch-katalysierten Gelfragmente mit der Zeit. Sowohl kleinere Gelfragmente mit einer anfänglichen Größe von $L(t = 20 \text{ min}) \approx 20 \mu\text{m}$ als auch größere Gelfragmente ($\approx 200 \mu\text{m}$) haben selbst nach $t = 470 \text{ min}$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ nicht ihren jeweiligen Endwert erreicht. Die Synärese dieser Gelfragmente läuft demnach langsamer als die der sauer-katalysierten Gelfragmente ab. Durch die Temperaturerhöhung auf $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ werden sowohl die Geschwindigkeit der Synärese beschleunigt als auch kleinere Endwerte erreicht. Dieser Zusammenhang ist bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ nicht mehr eindeutig gegeben, da die Gelfragmente nach $t = 60 \text{ min}$ aufgrund der Verdunstung der Porenflüssigkeit wieder ein Gelnetzwerk gebildet haben.

Es folgt eine kurze Zusammenfassung über den Einfluss der anfänglichen Probengröße auf das Verhalten bei natürlicher Synärese von Siliciumdioxid.

- Eine Verringerung der anfänglichen Probengröße führt unabhängig von der jeweiligen Katalyseart zu erheblicher Beschleunigung der natürlichen Synärese.
- Die an größeren Proben zuvor festgestellten Abhängigkeiten von pH-Wert und Temperatur bleiben gültig und können auf kleinere anfängliche Probengrößen übertragen werden.

5.2 Erzwungene Synärese

5.2.1 Auswahl der Membran

Zur Beschreibung der erzwungenen Synärese in der Druckzelle ist die Einführung des weiteren Parameters Δp_{erz} , der durch die zusätzliche, externe Kraft F_{erz} induziert wird, nötig. Diese Druckdifferenz wird der Gelprobe, die in die Druckzelle eingefüllt wird, aufgeprägt und führt zu der erzwungenen Synärese. Einen wesentlichen Einfluss auf den Prozess der erzwungenen Synärese haben die beiden zur Verfügung stehen-

den Membranen, siehe Kapitel 4.2.2. Das Rückhaltevermögen beider Membranen von monomerer Kieselsäure wird durch spektroskopische Analyse des Permeats charakterisiert. Dazu werden die Membranen in einer einfachen Druckpresse eingespannt und mit der Standardlösung ($1000 \text{ mg/l} \hat{=} 35,7 \text{ mmol/l Si Certipur}^{\text{®}}$, Merck Millipore) bei einer mit Druckluft erzeugten Druckdifferenz von $\Delta p = 4 \text{ bar}$ durchströmt. In Abbildung 5.8 sind die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}$ im Permeat gezeigt.

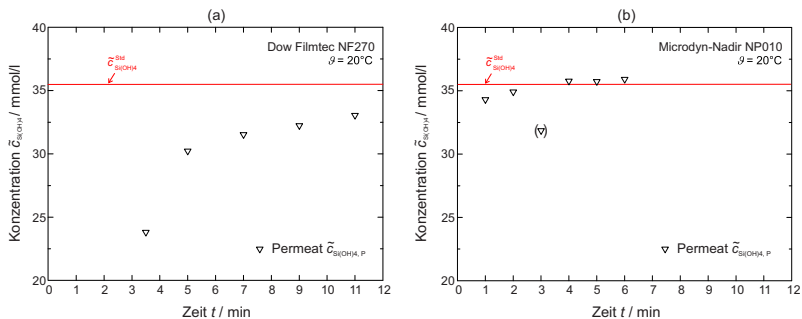


Abbildung 5.8: Konzentrationen im Permeat für die untersuchten Membranen Dow Filmtec NF270 (a) und Microdyn-Nadir NP010 (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

Bei Verwendung der Membran Dow Filmtec NF270 ist die Konzentration $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4, \text{P}}$ im Permeat stets kleiner als diejenige der eingefüllten Standardlösung $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}^{\text{Std}}$, die zur Orientierung als horizontale Linie eingezeichnet ist. Diese Membran hält einen Teil des Monomers selektiv zurück, so dass eine Beeinflussung der erzwungenen Synärese, insbesondere durch das Zurückhalten der monomeren Kieselsäure, bei Verwendung dieser Membran nicht ausgeschlossen werden kann. Im Falle der Membran Microdyn-Nadir NP010 hingegen erreicht die Konzentration $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4, \text{P}}$ im Permeat bereits nach wenigen Minuten den zu erwartenden Wert der Standardlösung. Sehr viel weniger monomere Kieselsäure der Standardlösung wird zurückgehalten oder in der Membran gespeichert.

Um die Membran unter realen Betriebsbedingungen mit höheren Konzentrationen an monomerer Kieselsäure auf ihre Eignung zu überprüfen, wird die Standardlösung durch die aus einer basisch-katalysierten Gelprobe ausgetretene Porenflüssigkeit ersetzt. Dabei wird zusätzlich die Monomerkonzentration $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4, \text{R}}$ im Retentat bestimmt, um eine mögliche Verarmung an Monomer im Retentat detektieren zu können. Die Verläufe sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Sobald das fraktionierte, permeierte Volumen $V_{\text{P},j} \approx 1$ ml beträgt, werden die Konzentrationen sowohl des Permeats als auch des Retentats, das vor der eigentlichen Probenentnahme durch manuelles Vermischen homogenisiert wird, bestimmt.

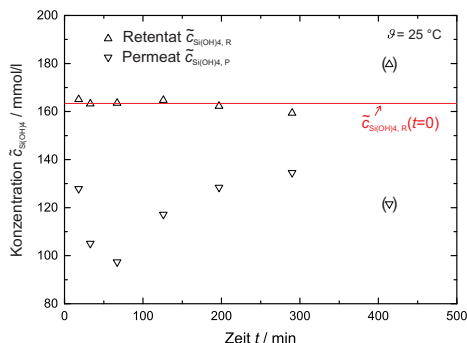


Abbildung 5.9: Konzentrationen im Retentat und Permeat für die Membran Microdyn-Nadir NP010, partikelfreie Porenflüssigkeit eines basisch-katalysierten Gels eingefüllt

Zu erkennen ist eine Reduzierung der Monomerkonzentration im Permeat auf $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4, \text{P}} = 95$ mmol/l bei $t \approx 70$ min, gefolgt von einem Anstieg bis auf $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4, \text{P}} = 135$ mmol/l. Gleichzeitig ist die Konzentration im Retentat nahezu konstant geblieben bei der anfänglichen Monomerkonzentration von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4, \text{R}}(t=0) = 163$ mmol/l. Sie ist — verglichen mit den Werten aus Abbildung 5.2 — leicht erhöht, da diese Untersuchung bei Raumtemperatur von $\vartheta \approx 25$ °C anstatt bei $\vartheta = 20$ °C durchgeführt worden ist. Die Stoffmenge $N_{\text{Si(OH)}_4}$, die sich aus der Differenz zwischen Retentat- und Permeatkonzentration sowie dem permeierten Gesamtvolumen

lumen V_P errechnet, muss demnach von der Membran zurückgehalten werden. Tatsächlich befindet sich nach Versuchsende eine sehr dünne, nahezu transparente Schicht aus Siliciumdioxid (NMR-Messungen bestätigen dies) auf der Membran, die sich während des Versuchs gebildet hat. Sie verfälscht die gemessene Volumenabnahme bei der erzwungenen Synärese. Dieser Effekt kann aber aufgrund der sehr geringen Schichtdicke (ca. 50 – 100 μm) im Vergleich zu den üblichen Abmessungen der Gelprobe (ca. 15 mm) vernachlässigt werden. Vielmehr zu beachten ist der durch diese erzeugte Schicht zusätzliche Strömungswiderstand, der sich bei konstanter, treibender Druckdifferenz in der Vergrößerung der zeitlichen Abstände zwischen den Probennahmen (von wenigen Minuten zu Beginn hin zu einigen Stunden gegen Versuchsende) widerspiegelt. Dieser zusätzliche Strömungswiderstand kann jedoch die Geschwindigkeit der erzwungenen Synärese beeinflussen. Der Aufbau der Schicht wird nur bei Verwendung der Porenflüssigkeit eines basisch-katalysierten, nicht jedoch eines sauer-katalysierten Gels festgestellt. Ursache dafür ist die bedeutend geringere Löslichkeit der monomeren Kieselsäure im Falle des sauer-katalysierten Gels, siehe Abbildungen 2.5 und 5.2. Im Folgenden wird daher die Membran Microdyn-Nadir NP010 für die Versuche in der Druckzelle verwendet. Zu bedenken sind allerdings die aufgezeigten, einschränkenden Eigenschaften, die im Vergleich zur alternativen Membran Dow Filmtec NF270 jedoch geringer ausfallen.

5.2.2 Einfluss des pH-Wertes

Zunächst wird der Einfluss des pH-Wertes auf die erzwungene Synärese, die in der Druckzelle durchgeführt wird, diskutiert. Abbildung 5.10 zeigt die Verläufe der Volumenabnahme bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und einer anfänglichen Gelhöhe von $h(t=0) = h_0 = 16\text{ mm}$ (dies entspricht einem Volumen von $V(t=0) = V_0 = 20\text{ ml}$). Dabei ist die extern aufgeprägte Druckdifferenz Δp_{erz} von niedrigen (Kurve 1) bis zu großen Werten (Kurve 7) kontinuierlich erhöht worden. Die gemessenen Druckdifferenzen Δp_{erz} sind in Tabelle 5.4 eingetragen. Neben den Messwerten (durchgezogene Linien) sind die mittels des empirischen Modells, siehe Gleichung (5.1), angepassten Verläufe (gepunktete Linien) dargestellt. Wie zu erwarten, sind alle Kurven durch das Aufprägen der externen Druckdifferenz Δp_{erz} zu größeren Volumenabnahmen und kürzeren Zeiten verschoben. Unabhängig von der jeweiligen Katalyseart steigen sowohl die maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$ als auch die Geschwindigkeit der Volumenabnahme monoton mit der Druckdifferenz Δp_{erz} an.

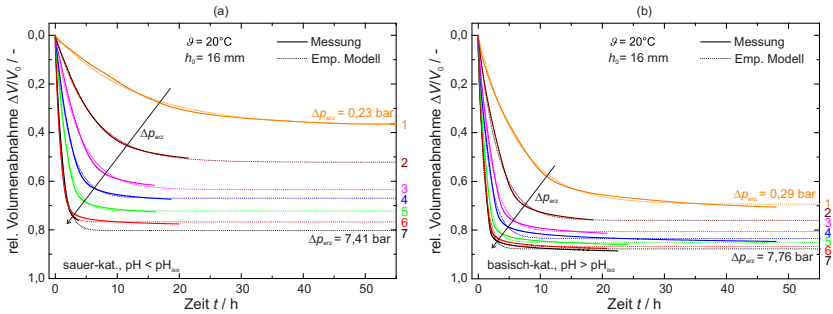


Abbildung 5.10: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

Im Vergleich zum sauer-katalysierten weist das basisch-katalysierte Gel eine geringere Spreizung der Messwerte bei konstant gehaltenem Bereich der extern aufgeprägten Druckdifferenz auf. Dies liegt an der unterschiedlichen, weicheren Feststoffstruktur, die — analog zu den Volu-

menabnahmen der natürlichen Synärese aus Kapitel 5.1.1 — zu einem geringeren Widerstand gegenüber der kompaktierenden Synärese führt.

sauer-katalysiert				
Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,23	0,38	13,1	0,03
2	0,63	0,52	5,9	0,09
3	1,50	0,63	3,8	0,17
4	2,24	0,67	2,3	0,29
5	3,80	0,72	1,7	0,42
6	6,46	0,77	1,1	0,70
7	7,41	0,80	1,0	0,80

basisch-katalysiert				
Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,29	0,69	6,5	0,11
2	0,77	0,76	3,2	0,24
3	1,54	0,81	2,1	0,39
4	2,24	0,83	1,7	0,49
5	3,92	0,85	1,1	0,77
6	6,15	0,87	1,0	0,87
7	7,76	0,88	0,9	0,98

Tabelle 5.4: Modellparameter und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle [Wilhelm u. Kind, 2015]

Für einen quantitativen Vergleich sind die ermittelten Werte der Modellparameter der maximalen Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$, der charakteristischen Zeitkonstante τ und der berechneten Anfangssteigung in Abhängigkeit von den unterschiedlichen, gemessenen Druckdifferenzen Δp_{erz} in Tabelle 5.4 zusammengefasst. Im Falle des sauer-katalysierten Gels halbiert sich die maximale Volumenabnahme, während das basisch-katalysierte Gel eine Verringerung um lediglich $\approx 1/5$ im untersuchten Bereich der extern aufgeprägten Druckdifferenz aufweist. Die charak-

teristischen Zeitkonstanten τ hingegen verhalten sich entgegengesetzt und nehmen bis zu 13-fach bzw. 6–7-fach größere Werte an. Unabhängig von der jeweiligen Katalyseart nehmen die Werte der Anfangssteigungen monoton mit der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} zu.

Bisher ist die Monomerkonzentration in der Porenflüssigkeit $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ nur für den Fall einer partikelfreien Lösung, die auf die Membran aufgegeben wird, ermittelt worden. Um das Verhalten der Membran auch in Anwesenheit der Feststoffpartikel während der erzwungenen Synärese zu charakterisieren, wird die zuvor beschriebene Methode adaptiert und auf die Porenflüssigkeit, die durch die erzwungene Synärese aus der Druckzelle austritt, angewendet. In Abbildung 5.11 sind die zeitlichen Verläufe der Monomerkonzentrationen $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ in der Porenflüssigkeit für die extern aufgeprägten Druckdifferenzen $\Delta p_{\text{erz}} = 3,80$ bar (sauer-katalysiert) bzw. $\Delta p_{\text{erz}} = 3,92$ bar (basisch-katalysiert) dargestellt.

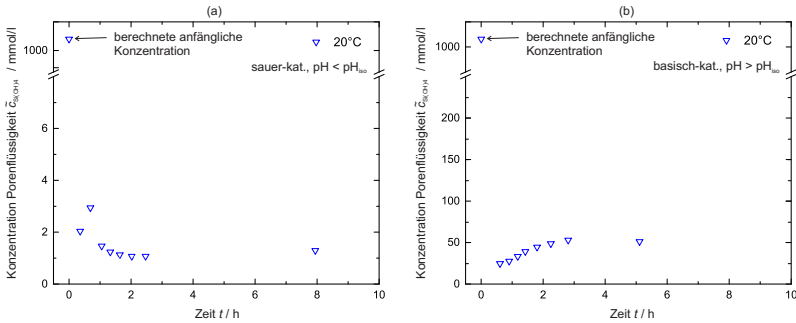


Abbildung 5.11: Konzentration in Porenflüssigkeit $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$, erzwungene Synärese mit $\Delta p_{\text{erz}} = 3,80$ bar (sauer-katalysiert (a)) bzw. $\Delta p_{\text{erz}} = 3,92$ bar (basisch-katalysiert (b)), $\vartheta = 20$ °C und $h_0 = 16$ mm [Wilhelm u. Kind, 2015]

Für das sauer-katalysierte Gel wird eine starke Reduzierung der Monomerkonzentration auf einen konstanten Wert von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 1 - 1,5$ mmol/l nach $t = 1,5$ h erreicht. Der Wert liegt unterhalb des für diesen Bereich des pH-Wertes gültigen Gleichgewichtswerts von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* = 2$ mmol/l. Die Membran hält das Monomer nicht zurück und hat somit keinen Einfluss auf den Abbau der Übersättigung S und die anschließende

Synärese. Im Falle des basisch-katalysierten Gels wird die Monomerkonzentration in der Porenflüssigkeit zunächst auf $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} = 25 \text{ mmol/l}$ reduziert, bevor sie anschließend wieder bis auf $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} = 55 \text{ mmol/l}$ ansteigt. Dieser Verlauf der Monomerkonzentration ist bereits zuvor festgestellt worden, siehe Abbildung 5.9. Das prinzipielle Verhalten der Membran ist somit unabhängig von der An- oder Abwesenheit der Feststoffpartikel, d.h. eine mögliche Beeinflussung der während der Synärese ablaufenden Prozesse durch die Membran kann nicht ausgeschlossen werden. Wie bereits in Kapitel 5.2.1 angeführt, ist der Einfluss auf die maximale Volumenabnahme durch Ausbildung der zusätzlichen Schicht direkt auf der Membran im Vergleich zu den anfänglichen Abmaßen der Gelprobe zu vernachlässigen. Aufgrund des zusätzlichen Strömungswiderstandes durch die sich bildende Schicht gilt dies aber nicht uneingeschränkt für die Geschwindigkeit der Volumenabnahme bzw. der erzwungenen Synärese.

Um diese einschränkenden Eigenschaften der Membran zu umgehen, wird anstelle der Druck- eine Zentrifugalkraft aufgeprägt, wodurch kein zusätzliches Trennmedium zwischen Feststoff und Porenflüssigkeit benötigt wird. Als Maß zur Charakterisierung der Triebkraft für die erzwungene Synärese dient anstelle der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} das Vielfache der Erdbeschleunigung g am äußeren Rand des Zentrifugenrotors bei r_{max} , ausgedrückt als relative Zentrifugalbeschleunigung RZB. Durch Variation der Zentrifugendrehzahl können unterschiedliche RZB und somit unterschiedliche externe Triebkräfte realisiert werden. Abbildung 5.12 zeigt die gemessenen (dargestellt durch die Symbole) und die mit dem empirischen Modell angepassten Volumenabnahmen (gepunktete Linien) im Zentrifugalfeld als Funktion der RZB für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20 \text{ mm}$. Sowohl die maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$ als auch die Geschwindigkeit der Volumenabnahme nehmen mit Erhöhung von RZB zu. Um die Volumenabnahmen im Zentrifugalfeld mit denen in der Druckzelle vergleichen zu können, werden die Werte von RZB in äquivalente, über die anfängliche Probenhöhe h_0 gemittelte, treibende Druckdifferenzen umgerechnet, siehe Anhang E. Die so abgeschätzten Druckdifferenzen $\Delta p_{\text{äqui}}$ sowie die mittels Gleichung (5.1) ermittelten Werte der Modellparameter sind in Tabelle 5.5 eingetragen.

Entsprechend überlappen sich die äquivalenten Druckdifferenzen $\Delta p_{\text{äqui}}$ mit dem Bereich geringer externer Druckdifferenzen Δp_{erz} . Die ermittelten maximalen Volumenabnahmen $(\Delta V/V_0)_{\text{max}}$ befinden sich im gleichen Bereich, während sich die charakteristischen Zeiten τ teilweise deutlich voneinander unterscheiden. Eine mögliche Ursache ist die Membran, die einen zusätzlichen Strömungswiderstand neben dem eigentlichen Durchströmen der Feststoffstruktur darstellt. Dieser Widerstand entfällt bei der erzwungenen Synärese im Zentrifugalfeld, wodurch das Ausströmen der Porenflüssigkeit und somit die erzwungene Synärese beschleunigt wird. Dies spiegelt sich in den niedrigeren Werten für τ wider. Unabhängig von der Katalyseart nehmen die Anfangssteigungen monoton mit der äquivalenten Druckdifferenz $\Delta p_{\text{äqui}}$ zu. Aufgrund seiner weicheren Feststoffstruktur weist das basisch-katalysierte Gel größere Werte für die Anfangssteigung und die maximale Volumenabnahme bei gleicher externer Kraft auf als das sauer-katalysierte Gel. Dieses unterschiedliche Verhalten ist bereits bei den Volumenabnahmen der erzwungenen Synärese in der Druckzelle festgestellt worden. Somit beeinflusst die Art der externen Kraft nicht die prinzipiellen Einflüsse des pH-Wertes auf die erzwungene Synärese.

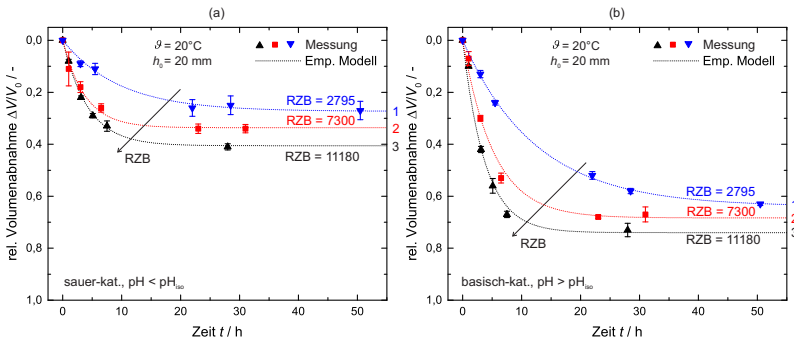


Abbildung 5.12: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert				
Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,10	0,27	9,7	0,03
2	0,26	0,34	3,8	0,09
3	0,39	0,41	4,2	0,10

basisch-katalysiert				
Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,10	0,64	12,4	0,05
2	0,26	0,68	5,3	0,13
3	0,39	0,74	3,8	0,19

Tabelle 5.5: Äquivalente Druckdifferenzen $\Delta p_{\text{äqui}}$ und Modellparameter bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

Um zu überprüfen, inwieweit sich die Zentrifugalkraft auf den Abbau der Übersättigung S auswirkt, wird der zeitliche Verlauf der Monomerkonzentration $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ in der ausgeströmten Porenflüssigkeit exemplarisch für die größte untersuchte RZB bestimmt. Die Verläufe für das sauer- und basisch-katalysierte Gel sind in Abbildung 5.13 gezeigt. Im Falle des sauer-katalysierten Gels wird eine Reduzierung der Monomerkonzentration von anfänglich $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}(t=0) = 1020\text{ mmol/l}$ auf $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 1 - 1,5\text{ mmol/l}$ in kurzer Zeit erreicht. Verglichen mit der Monomerkonzentration bei der erzwungenen Synärese in der Druckzelle, siehe Abbildung 5.11, ist kein wesentlicher Unterschied in den Verläufen festzustellen. Auch ein Vergleich mit dem zeitlichen Verlauf der Monomerkonzentration der natürlichen Synärese, siehe Abbildung 5.2, ergibt keine signifikanten Unterschiede, da die Differenz der Monomerkonzentrationen relativ zu der anfänglichen Monomerkonzentration vernachlässigbar klein ist. Im Falle des basisch-katalysierten Gels nimmt die Monomerkonzentration $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ in der Porenflüssigkeit zunächst erneut ab und anschließend wieder zu. Dieses Verhalten entspricht dem der erzwungenen Synärese in der Druckzelle, mit Ausnahme der Zahlenwerte. Während die Monomerkonzentration

in der Druckzelle auf $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} = 55 \text{ mmol/l}$ ansteigt, ist sie bei Aufprägen der Zentrifugalkraft nahezu doppelt so groß ($\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} \approx 90 \text{ mmol/l}$). Dieser Wert stimmt besser mit dem Bereich der Monomerkonzentration bei natürlicher Synärese überein. Daher kann darauf geschlossen werden, dass das Aufprägen der Zentrifugalkraft die während der erzwungenen Synärese ablaufenden Prozesse, insbesondere den Abbau der Übersättigung, weniger beeinflusst als die Verwendung der Druckzelle mit der Membran.

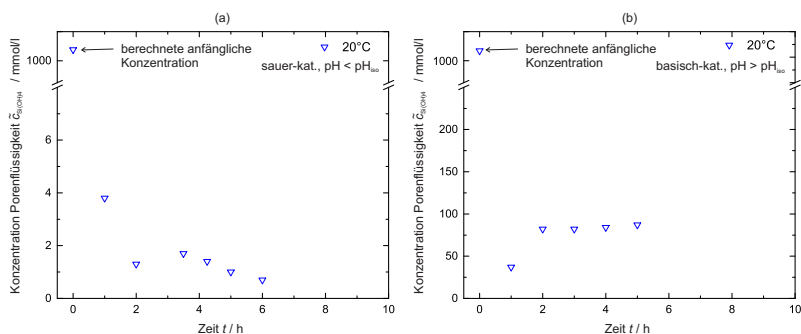


Abbildung 5.13: Konzentration der Porenflüssigkeit $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld bei $\text{RZB} = 11180$, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b), $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20 \text{ mm}$

Im Folgenden werden die Einflüsse des pH-Wertes auf die erzwungene Synärese von Siliciumdioxid zusammengefasst. Weiterhin werden Vergleiche mit den Ergebnissen der natürlichen Synärese angestellt. Damit soll die Hypothese aus Kapitel 3.2, dass die Einflüsse des pH-Wertes auf natürliche und erzwungene Synärese analog sind, überprüft werden.

- Durch Aufprägen einer zusätzlichen, externen Triebkraft (Druck- oder Zentrifugalkraft) wird die Synärese beschleunigt. Dabei nehmen sowohl die maximale Volumenabnahme als auch die Geschwindigkeit der Volumenabnahme monoton mit der externen Triebkraft zu.

- Das sauer-katalysierte Gel weist bei gleicher, externer Triebkraft eine geringere maximale Volumenabnahme auf als das basisch-katalysierte Gel. Diese Unterschiede sind auf die verschiedenen Feststoffstrukturen zurückzuführen und in analoger Weise ebenfalls bei der natürlichen Synärese festgestellt worden.
- Bei erzwungener Synärese ist die Geschwindigkeit der Volumenabnahme des sauer-katalysierten Gels kleiner als die des basisch-katalysierten Gels. Sie verhalten sich damit entgegengesetzt zur Geschwindigkeit der Volumenabnahme bei natürlicher Synärese. Eine mögliche Ursache könnte erneut die Feststoffstruktur sein. Die Festigkeit der Feststoffstruktur des basisch-katalysierten Gels nimmt mit zunehmender Kompaktierung weniger stark zu als die des sauer-katalysierten Gels. Dadurch erhöht sich die Geschwindigkeit der Volumenabnahme des basisch-katalysierten Gels.
- Für das sauer-katalysierte Gel können die Monomerkonzentrationen der ausgetretenen Porenflüssigkeit als zeitlich konstant und unabhängig von der Art der externen Kraft angesehen werden. Verglichen mit den Monomerkonzentrationen bei natürlicher Synärese existieren vernachlässigbar kleine Differenzen. Natürliche und erzwungene Synärese des sauer-katalysierten Gels verhalten sich bezüglich der Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit analog.
- Bei dem basisch-katalysierten Gel hingegen nimmt die Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit zunächst ab, um anschließend wieder anzusteigen. Dieses Verhalten wird bei erzwungener Synärese sowohl in der Druckzelle als auch im Zentrifugalfeld, aber in unterschiedlichem Ausmaß festgestellt. Im Falle der erzwungenen Synärese im Zentrifugalfeld wird nach dem Anstieg der Bereich der Monomerkonzentration, der bei natürlicher Synärese ermittelt wurde, erreicht ($\bar{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 90 - 100 \text{ mmol/l}$). Für die erzwungene Synärese in der Druckzelle wird nur etwa die Hälfte erreicht, so dass davon ausgegangen werden muss, dass die Membran einen Teil des Monomers zurückhält. Somit lässt sich eine

durch die Membran verursachte Beeinflussung der Monomerkonzentration der Porenflüssigkeit und damit des Synäreseprozesses nicht ausschließen.

5.2.3 Einfluss der Temperatur

Im Falle der natürlichen Synärese stellt die Temperatur ϑ einen weiteren wichtigen Parameter dar. Daher ist zu vermuten, dass die Temperatur auch bei der erzwungenen Synärese entscheidend ist. In Abbildung 5.14 sind die Werte der Modellparameter der maximalen Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\max}$ und der charakteristischen Zeitkonstante τ (ausgefüllte Symbole) bei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Diese Modellparameter sind analog zum vorherigen Kapitel aus den jeweiligen, zugrundeliegenden Verläufen der Volumenabnahme, (siehe Anhang D, ermittelt worden. Die maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\max}$ des sauer-katalysierten Gels ist nahezu temperaturunabhängig. Sie steigt mit der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} an. Die charakteristische Zeitkonstante τ hingegen nimmt bei Erhöhung der Temperatur und konstanter, extern aufgeprägter Druckdifferenz Δp_{erz} kleinere Werte an, d.h. die Geschwindigkeit der erzwungenen Synärese nimmt zu. Somit verhält sich die erzwungene Synärese des sauer-katalysierten Gels qualitativ analog zur natürlichen Synärese in Bezug auf eine Temperaturveränderung.

Um die zu erwartenden Werte für die natürliche Synärese auf Basis der erzwungenen Synärese quantitativ vorherzusagen, werden die Verläufe der maximalen Volumenabnahmen bzw. charakteristischen Zeitkonstanten gefittet (durchgezogene Linie) und gegen $\Delta p_{\text{erz}} = 0$ bar extrapoliert (gepunktete Linie). Die auf diese Weise extrapolierten maximalen Volumenabnahmen $(\Delta V/V_0)|_{\max}(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar})$, die als leere Symbole dargestellt sind, nehmen Werte zwischen 0,02 und 0,20 an. Für die extrapolierten charakteristischen Zeitkonstanten $\tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar})$ werden Werte von 31,3 h bis sogar 80 h und 110 h bei Erhöhung der Temperatur vorhergesagt. Dass die charakteristischen Zeiten mit der Temperatur zunehmen, ist physikalisch nicht begründbar, vielmehr sollten sie sich verringern. Ursache dieses Gegensatzes ist die Extrapolationsmethode, deren

Güte entscheidend von den Messwerten bei kleineren extern aufgeprägten Druckdifferenzen Δp_{erz} abhängt.

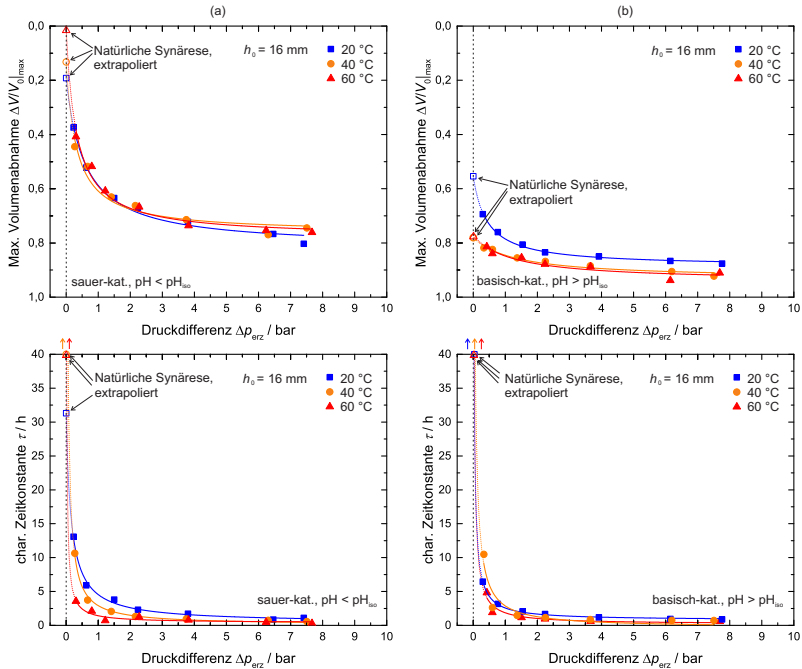


Abbildung 5.14: Modellparameter $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$ (oben) und τ (unten) für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Für das basisch-katalysierte Gel nimmt die maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$ bei erzwungener Synärese mit der Temperaturerhöhung auf $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ zu. Wird die Temperatur noch weiter erhöht, stagniert die maximale Volumenabnahme. Die charakteristische Zeitkonstante τ nimmt über einen weiten Bereich der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} kleinere Werte mit zunehmender Temperatur an. Das Temperaturverhalten der natürlichen Synärese zeigt sowohl eine monotone Zunahme

der maximalen Volumenabnahme als auch eine monotone Abnahme der charakteristischen Zeitkonstante. Die erzwungene Synärese verhält sich bis auf die konstante maximale Volumenabnahme bei der Temperaturerhöhung von $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ auf $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ analog zur natürlichen Synärese. Eine mögliche Ursache für diese Konstanz könnte die stetig steigende Festigkeit des Feststoffgerüsts bei den hohen maximalen Volumenabnahmen sein. Wird die Extrapolationsmethode zur Vorhersage des Verhaltens bei natürlicher Synärese angewendet, werden maximale Volumenabnahmen $(\Delta V/V_0)|_{\max}(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar})$ zwischen 0,55 und 0,79 erwartet. Ähnlich wie beim sauer-katalysierten Gel stimmt die Temperaturabhängigkeit der extrapolierten charakteristischen Zeitkonstanten $\tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar})$, für die teilweise sehr große Werte von $\tau \geq 200 \text{ h}$ vorausberechnet werden, nicht mit den theoretischen Überlegungen und den experimentellen Untersuchungen der natürlichen Synärese überein. Ursache ist auch hier die Extrapolationsmethode mit ihrer Abhängigkeit der Güte von den Messwerten bei kleinen Druckdifferenzen Δp_{erz} .

Bisher ist das temperaturabhängige Verhalten der verwendeten Membran bezüglich der Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit nicht charakterisiert worden. Es ist zu überprüfen, ob eine analoge Temperaturabhängigkeit zur natürlichen Synärese besteht, siehe Kapitel 3.2. In Abbildung 5.15 sind die gemessenen temperaturabhängigen Verläufe der Monomerkonzentration $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ in der ausgetretenen Porenflüssigkeit dargestellt. Für das sauer-katalysierte Gel ist eine zu vernachlässigende Abhängigkeit der Monomerkonzentration $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ von der Temperatur gegeben. Die Konzentration nimmt innerhalb der ersten Stunde von anfänglichen $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} = 1020 \text{ mmol/l}$ auf einen konstanten Wert von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 1 - 1,5 \text{ mmol/l}$ ab. Die Löslichkeit beträgt $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* < 2 \text{ mmol/l}$ unabhängig von der Temperatur für diesen Bereich des pH-Wertes.

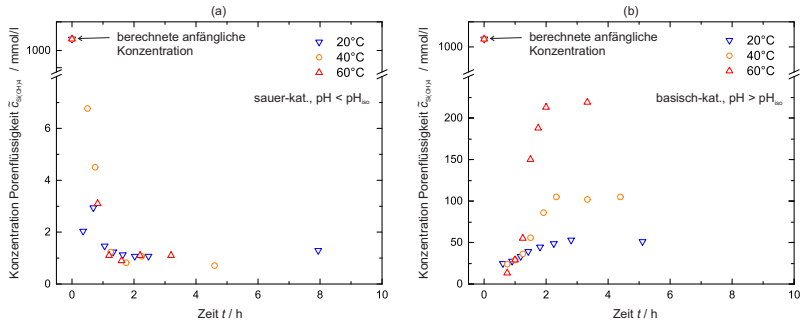


Abbildung 5.15: Konzentration in Porenflüssigkeit $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}$, erzwungene Synärese in Druckzelle mit $\Delta p_{\text{erz}} = 3,75 - 3,82$ bar (sauer-katalysiert (a)) bzw. $\Delta p_{\text{erz}} = 3,65 - 3,92$ bar (basisch-katalysiert (b))

Im Falle des basisch-katalysierten Gels wird das bereits bekannte Verhalten einer Ab- mit anschließender Zunahme der Monomerkonzentration in der Porenflüssigkeit erneut festgestellt. Der Endwert dieser Zunahme ist temperaturabhängig und erhöht sich mit steigender Temperatur (von $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} \approx 55$ mmol/l bis auf $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4} \approx 220$ mmol/l). Die Unterschiede im Endwert sind auf die temperaturabhängige Löslichkeit $\tilde{c}_{\text{Si}(\text{OH})_4}^*$ der monomeren Kieselsäure zurückzuführen. Analoge Abhängigkeiten der Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit von Temperatur und pH-Wert sind ebenfalls für die natürliche Synärese aufgezeigt worden, so dass von keiner wesentlichen Beeinflussung durch die verwendete Membran hinsichtlich des Temperaturverhaltens auszugehen ist.

Um zu überprüfen, ob das ermittelte temperaturabhängige Verhalten der erzwungenen Synärese in der Druckzelle auf die Synärese im Zentrifugalfeld übertragbar ist, wird analog zu den vorherigen Untersuchungen vorgegangen. Die Werte der Modellparameter der maximalen Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$ und der charakteristischen Zeitkonstante τ sind als Funktion der äquivalenten Druckdifferenz $\Delta p_{\text{äqui}}$ in Abbildung 5.16 dargestellt. Aufgrund der wenigen Messwerte entfällt die Möglichkeit der Extrapolation zu $\Delta p_{\text{äqui}} = 0$ zur Bestimmung der zu erwartenden Modellwerte der natürlichen Synärese. Im Falle des sauer-katalysierten Gels führt

die Erhöhung der Temperatur ϑ nicht zu einer wesentlichen Veränderung der maximalen Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\max}$, jedoch zu einer Beschleunigung der erzwungenen Synärese mit resultierender Verringerung der charakteristischen Zeitkonstante τ . Sowohl die maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\max}$ als auch die charakteristische Zeitkonstante τ des basisch-katalysierten Gels sind hingegen temperaturabhängig.

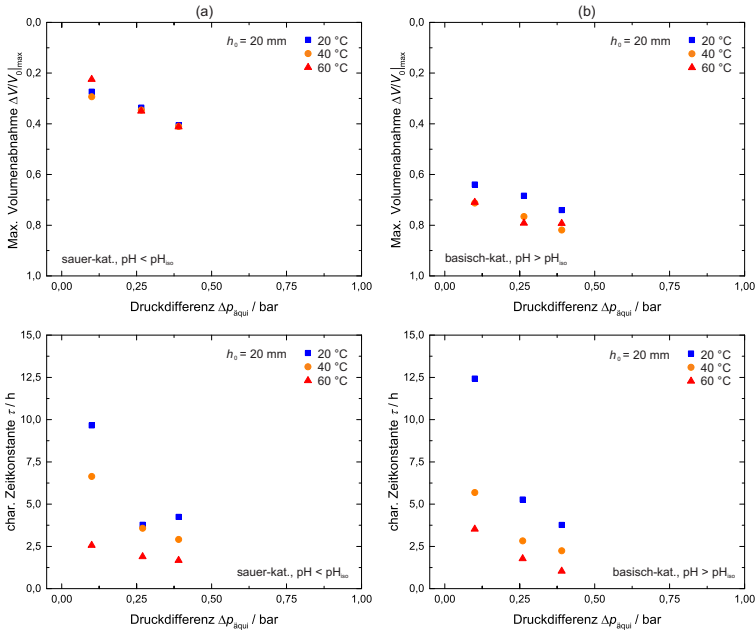


Abbildung 5.16: Modellparameter $(\Delta V/V_0)|_{\max}$ (oben) und τ (unten) für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 20 \text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Die maximale Volumenabnahme steigt bis auf $(\Delta V/V_0)|_{\max} \approx 0,80$ bei einer Temperatur von $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ an. Eine weitere Temperaturerhöhung auf $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ führt jedoch zu keiner weiteren Veränderung der maximalen Volumenabnahme. Die charakteristische Zeitkonstante τ nimmt mono-

ton mit der Temperatur ab. Die aufgezeigten Zusammenhänge zwischen der Temperatur und den Auswirkungen auf die erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld entsprechen somit denen in der Druckzelle und sogar denjenigen der natürlichen Synärese.

Zuletzt wird die Temperaturabhängigkeit der Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit bestimmt, um eine mögliche Beeinflussung durch Aufprägen des Zentrifugalfeldes zu charakterisieren. Abbildung 5.17 zeigt die gemessenen Verläufe der Monomerkonzentration bei $RZB = 11180$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

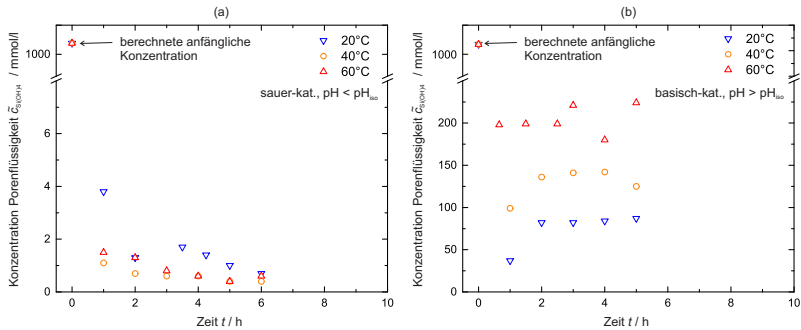


Abbildung 5.17: Konzentration in Porenflüssigkeit $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$, erzwungene Synärese in Zentrifugalfeld mit $RZB = 11180$, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Die Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit des sauer-katalysierten Gels ist nahezu temperaturunabhängig. Bereits nach kurzer Zeit nimmt sie Werte von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 1 - 5$ mmol/l an, die selbst im weiteren Verlauf noch abnehmen. Im Falle des basisch-katalysierten Gels nimmt die Monomerkonzentration in der Porenflüssigkeit aufgrund der temperaturabhängigen Löslichkeit monoton mit der Temperatur zu. Im direkten Vergleich mit der erzwungenen Synärese in der Druckzelle sind die Werte, die von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 90$ mmol/l bis zu $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 220$ mmol/l reichen, größer und stimmen daher besser mit denen der natürlichen Synärese überein. Allerdings ist in Abbildung 5.17(b) ebenfalls eine an-

fängliche Ab- und anschließende Zunahme der Monomerkonzentration insbesondere für die niedrigeren Temperaturen zu erkennen. Im Vergleich zu den vorherigen Untersuchungen in der Druckzelle ist dieses Verhalten jedoch schwächer ausgeprägt.

Im Folgenden werden die Einflüsse der Temperatur auf die erzwungene Synärese von Siliciumdioxid zusammengefasst. Anschließend wird die Hypothese aus Kapitel 3.2, nach der sich natürliche und erzwungene Synärese in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit analog verhalten, überprüft.

- Durch Erhöhung der Temperatur wird die erzwungene Synärese für beide Katalysearten (sauer- und basisch-katalysiert) beschleunigt. Die Art der externen Kraft (Druck- oder Zentrifugalkraft) ist dabei irrelevant.
- Bei gleicher, konstanter Kraft ist die maximale Volumenabnahme des sauer-katalysierten Gels nahezu temperaturunabhängig, während im Falle des basisch-katalysierten Gels hingegen eine Temperaturerhöhung zu größeren Werten für die maximale Volumenabnahme führt. Auch hier sind die festgestellten Einflüsse einer Temperaturänderung auf das Verhalten der erzwungenen Synärese unabhängig von der Art der externen Kraft. Das unterschiedliche, temperaturabhängige Verhalten der erzwungenen Synärese entspricht dem der natürlichen Synärese.
- Mit der vorgestellten Methode der Extrapolation sollen die zu erwartenden Werte der maximalen Volumenabnahme und charakteristischen Zeitkonstante für die natürliche Synärese auf Basis der erzwungenen Synärese in der Druckzelle vorausberechnet werden. Ihre Anwendung auf die maximale Volumenabnahme liefert teilweise gute Übereinstimmungen mit den Werten, die aus der Messung der natürlichen Synärese stammen. Die auf diese Weise vorausberechneten Werte für die charakteristische Zeitkonstante hingegen sind allesamt größer als die an die Messwerte angepassten Werte. Ursache für diese Überschätzung ist die Extrapolationsmethode

selbst, deren Güte entscheidend von der Erfassung der erzwungenen Synärese insbesondere bei kleinen externen Druckdifferenzen abhängt.

- Die Monomerkonzentrationen der ausgetretenen Porenflüssigkeit des sauer-katalysierten Gels können mit $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} = 1 - 1,5 \text{ mmol/l}$ als temperaturunabhängig angesehen werden. Bei beiden Arten der externen Kraft existieren minimale Differenzen zu den Monomerkonzentrationen bei natürlicher Synärese. Somit verhalten sich natürliche und erzwungene Synärese des sauer-katalysierten Gels hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit analog.
- Die festgestellte Ab- und anschließende Zunahme der Monomerkonzentration in der ausgetretenen Porenflüssigkeit des basisch-katalysierten Gels ist temperaturabhängig. Zusätzlich beeinflusst die Art der externen Kraft die Ausprägung dieses Verhaltens. Bei erzwungener Synärese in der Druckzelle steigt der Endwert von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 55 \text{ mmol/l}$ auf $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 220 \text{ mmol/l}$ bei einer Temperaturerhöhung von $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ auf $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ an. Ursache ist die mit steigender Temperatur höhere Löslichkeit von monomere Kieselsäure. Wird die erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld durchgeführt, werden Endwert der Monomerkonzentration von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 90 \text{ mmol/l}$ auf $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 220 \text{ mmol/l}$ festgestellt, die besser mit den Werten der natürlichen Synärese übereinstimmen.

5.2.4 Einfluss der Probengröße

Die bisher gezeigten Ergebnisse sind anhand von Gelproben mit unterschiedlichen, anfänglichen Abmessungen gewonnen worden. Dies erlaubt jedoch nur einen qualitativen Vergleich zwischen natürlicher und erzwungener Synärese. Um beide Arten der Synärese und deren Beeinflussung durch pH-Wert und Temperatur quantitativ zu vergleichen, müssen die charakteristischen, von der Porenflüssigkeit zu durchströmenden Abmessungen l_{char} gleich sein. Unter der Annahme einer radialen Strömung für die zylindrischen Gelproben, mit denen die natürliche Synärese untersucht wird, entspricht diese charakteristische Abmessung l_{char} dem Radius r der Gelprobe. Im Rahmen dieser Arbeit werden alle charakteristischen Abmessungen als die jeweiligen anfänglichen Abmessungen definiert, d.h. $l_{\text{char,nat}} = r_{\text{Zyl}}(t = 0) = 6 \text{ mm}$. Mit der analogen Annahme einer eindimensionalen, jedoch axialen Strömung korrespondiert die charakteristische Abmessung der Gelproben, mit denen die erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld analysiert werden, der anfänglichen Höhe h_0 , d.h. $l_{\text{char,erz,Zen}} = 20 \text{ mm}$. Im Falle der erzwungenen Synärese in der Druckzelle kann die Porenflüssigkeit an der Ober- und Unterseite der Gelprobe austreten, so dass die charakteristische Abmessung $l_{\text{char,erz,DZ}}$ der Hälfte der anfänglichen Höhe h_0 der Gelprobe entspricht, d.h. $l_{\text{char,erz,DZ}} = 8 \text{ mm}$. Im Folgenden werden die jeweiligen Volumina der Gelproben zur Charakterisierung der erzwungenen Synärese so angepasst, dass alle charakteristischen Abmessungen $l_{\text{char}} = 6 \text{ mm}$ betragen. Abbildung 5.18 zeigt die aus den zugehörigen Messwerten, siehe Anhang D, ermittelten Werte der Modellparameter der maximalen Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$ und der charakteristischen Zeitkonstante τ für die erzwungene Synärese in der Druckzelle bei einer anfänglichen Gelhöhe von $h_0 = 12 \text{ mm}$.

Mit Ausnahme des sauer-katalysierten Gels bei $\vartheta = 60^\circ \text{C}$ unterscheiden sich die Verläufe der maximalen Volumenabnahmen nur unwesentlich von denen mit einer anfänglichen Gelhöhe von $h_0 = 16 \text{ mm}$, siehe Abbildung 5.14. Für die natürliche Synärese sind wesentliche Auswirkungen auf die maximale Volumenabnahme infolge einer Reduktion der charakteristischen Abmessung l_{char} festgestellt worden, die in der Literatur bestätigt

werden [Brinker u. Scherer, 1990]. Zu bedenken sind hierbei allerdings die unterschiedlichen Größenordnungen der durchgeführten Reduktion (etwa 3/4), die von zylindrischen Gelproben hin zu sehr viel kleineren Geltropfen erfolgt.

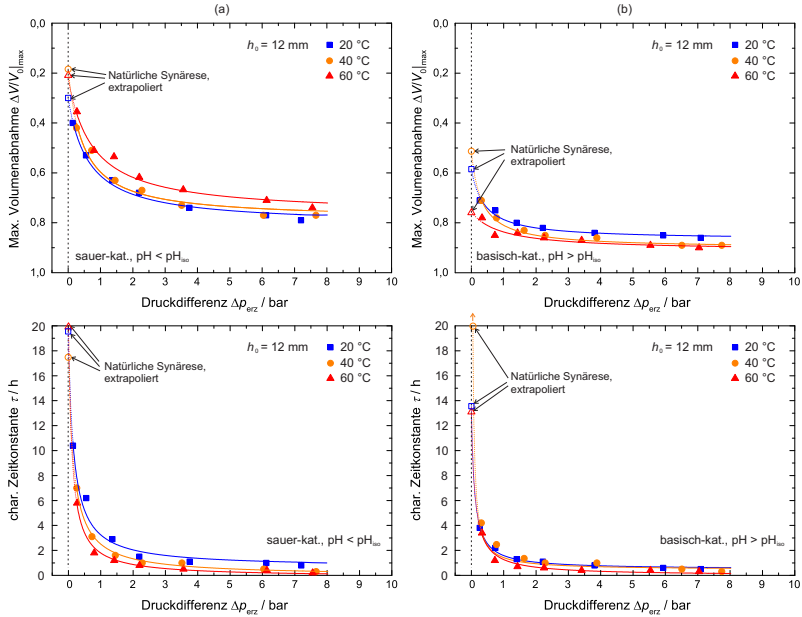


Abbildung 5.18: Modellparameter $(\Delta V/V_0)_{\max}$ (oben) und τ (unten) für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 12$ mm, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

Im Falle der erzwungenen Synärese in der Druckzelle wird die anfängliche Gelhöhe jedoch nur um 1/5 verringert, so dass die Auswirkung dieser Reduktion auf die maximale Volumenabnahme schwächer ausgeprägt ist. Für die maximalen Volumenabnahmen $(\Delta V/V_0)_{\max}(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar})$, die durch die bereits vorgestellte Extrapolationsmethode zu erwarten sind, werden Werte von 0,19 bis 0,30 in Abhängigkeit der Temperatur

ϑ für das sauer-katalysierte Gel ermittelt. Sie sind im Bereich der gemessenen maximalen Volumenabnahmen von $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,20$, die jedoch keine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Im Falle des basisch-katalysierten Gels werden durch die Extrapolation maximale Volumenabnahmen $(\frac{\Delta V}{V_0})|_{\max}(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar})$ von 0,52 bis 0,75 vorausberechnet. Diese sind teilweise doppelt so groß wie die zuvor gemessenen maximalen Volumenabnahmen. Wie zuvor kommt als mögliche Ursache für diese Abweichungen die Extrapolationsmethode selbst in Frage.

Die Verläufe der charakteristischen Zeitkonstanten τ für $h_0 = 12 \text{ mm}$ entsprechen qualitativ denen von $h_0 = 16 \text{ mm}$ in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der extern aufgeprägten Druckdifferenz, von der Temperatur sowie Art der Katalyse. Wie aus Kapitel 2.4.3 und 5.1.3 zu erwarten ist, sind ihre Absolutwerte jedoch kleiner. Die Extrapolation liefert Werte von $17,4 \text{ h} \leq \tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar}) \leq 21,2 \text{ h}$ für das sauer-katalysierte Gel. Die korrespondierenden Werte, die durch Anpassung des empirischen Modells an die Messwerte erhalten werden, betragen $5,0 \text{ h} \leq \tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0) \leq 21,3 \text{ h}$ und stimmen teilweise oder zumindest von der Größenordnung her mit denjenigen, die durch die Extrapolation zu erwarten sind, überein. Wird die Extrapolationsmethode auf das basisch-katalysierte Gel angewendet, werden Werte von $13,0 \text{ h} \leq \tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0) \leq 50,6 \text{ h}$ vorhergesagt. Wie zuvor beim sauer-katalysierten Gel stimmen diese Werte teilweise mit den charakteristischen Zeitkonstanten, die aus den Messwerten der natürlichen Synärese ermittelt werden, überein, auch wenn die korrekte Temperaturzuordnung nicht gegeben ist.

Um die aufgezeigten Einflüsse der anfänglichen, charakteristischen Abmessung l_{char} hinsichtlich einer Übertragbarkeit auf die erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld zu überprüfen, wird die charakteristische Abmessung auf $l_{\text{char,erz,Zen}} = 6 \text{ mm}$ reduziert. Abbildung 5.19 zeigt die ermittelten Werte der Modellparameter, die aus den jeweiligen zeitlichen Verläufen der gemessenen Volumenabnahmen, siehe Anhang D, zu bestimmen sind.

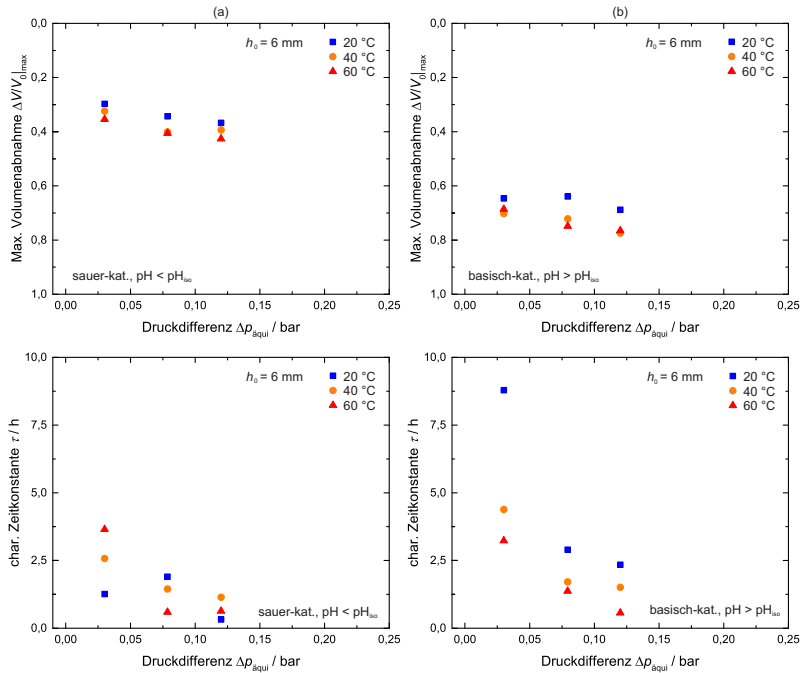


Abbildung 5.19: Modellparameter $(\Delta V/V_0)_{\max}$ (oben) und τ (unten) für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 6 \text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Die maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)_{\max}$ des sauer-katalysierten Gels fächert sich mit steigender Temperatur im Vergleich zu denjenigen mit der größeren charakteristischen Abmessung von $h_0 = 20 \text{ mm}$, siehe Abbildung 5.16, stärker auf. Dies ist jedoch vielmehr mit den generell größeren Schwankungen in den gemessenen Verläufen der Volumenabnahme als mit der Reduktion der charakteristischen Abmessung zu erklären. Ursache für die Schwankungen ist die Messgenauigkeit der Pycnometermethode, die bei verringerten Probenabmessungen zu größeren relativen Fehlern führt und somit direkt in die gemessene Volumenabnahme ein-

fließt. Im direkten Vergleich weist das basisch-katalysierte Gel hingegen größere maximale Volumenabnahmen auf. Analog zu Abbildung 5.16 nimmt die maximale Volumenabnahme bei Erhöhung der Temperatur auf $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ größere Werte an, bevor sie bei weiterer Temperaturerhöhung unverändert bleibt. Eine Reduktion der charakteristischen Abmessungen bewirkt somit keine signifikante Änderungen in der Abhängigkeit der maximalen Volumenabnahmen von der Temperatur und dem pH-Wert.

Im Falle des sauer-katalysierten Gels weist die charakteristische Zeitkonstante τ keine eindeutige Abhängigkeit sowohl von der Temperatur als auch der äquivalenten Druckdifferenz auf. Die Ursache für dieses unerwartete Verhalten liegt in den starken Schwankungen der gemessenen Verläufe der Volumenabnahmen. Messwerte insbesondere bei kurzen Zeiten beeinflussen die Bestimmung der charakteristischen Zeitkonstante τ maßgeblich. Mit der vorgestellten Pyknometermethode können diese Messwerte für das sauer-katalysierte Gel experimentell nicht zufriedenstellend ermittelt werden. Dennoch ist die Tendenz einer Zunahme von τ bei verringerter äquivalenten Druckdifferenz zu erahnen. Für das basisch-katalysierte Gel hingegen ist der bereits zuvor gezeigte Zusammenhang zwischen der charakteristischen Zeitkonstante τ und der Temperatur sowie der äquivalenten Druckdifferenz klar zu erkennen. Wie aus einem Vergleich mit den Werten für die größere charakteristische Abmessung von $h_0 = 20\text{ mm}$ in Abbildung 5.16 hervorgeht, führt eine Reduktion der charakteristischen Abmessung generell zu kleineren Werten für τ .

Es folgt eine Zusammenfassung des Einflusses der anfänglichen Probengröße auf die erzwungene Synärese von Siliciumdioxid. Abschließend wird ein Vergleich zu den Untersuchungen der natürlichen Synärese gezogen, um die Hypothese aus Kapitel 3.2 hinsichtlich der anfänglichen Probengröße zu überprüfen.

- Durch Verringerung der charakteristischen Abmessung l_{char} , die von der Porenflüssigkeit durchströmt werden muss, wird die erzwungene Synärese unabhängig von der jeweiligen Katalyseart (sauer- oder basisch-katalysiert) und Art der externen Kraft (Druck- oder Zentrifugalkraft) beschleunigt. Dies äußert sich in kleineren Werten für die charakteristische Zeitkonstante τ . Bei der natürlichen Synärese

ist eine analoge Abhängigkeit von der anfänglichen Probengröße identifiziert worden.

- Die Abhängigkeiten des Synäreseverhaltens von der extern aufgeprägten Kraft, der Temperatur und dem pH-Wert bleiben erhalten. Lediglich im Falle des sauer-katalysierten Gels bei erzwungener Synärese im Zentrifugalfeld weicht das temperaturabhängige, gemessene Verhalten vom erwarteten Verhalten ab. Ursache für diese Unterschiede ist die Messmethode, die für verringerte Probengrößen insbesondere bei höheren Temperaturen zu größeren relativen Fehlern führt.

6 Validierung der Modellerweiterungen

Ziel der nachfolgend vorgestellten Simulationen ist die Validierung der vorgeschlagenen Modellerweiterungen nach Kapitel 3.1 zur Beschreibung der Synärese von Siliciumdioxid. Von wesentlicher Bedeutung ist dabei die Festigkeit $p_y(\phi)$ der Feststoffstrukturen, die aus den experimentellen Daten der erzwungenen Synärese gewonnen werden kann. Durch eine Beschreibung mit einem einfachen Potenzgesetz kann sie somit als Funktion des Kompaktierungsgrads, des pH-Wertes und der Temperatur in den Modellen berücksichtigt werden.

Nachfolgend werden die Verläufe der Volumenabnahmen bei erzwungener Synärese sowohl in der Druckzelle als auch im Zentrifugalfeld simuliert. Dabei erfolgt die Bestimmung der zunächst unbekanntenen Modellparameter Δp_{nat} bzw. Ω_{nat} und a_P durch einen Vergleich der Simulationsergebnisse mit den experimentell ermittelten Verläufen. Diese Modellparameter sind in Abhängigkeit des pH-Wertes, der Temperatur, der anfänglichen Probengröße und der extern aufgeprägten Triebkraft zu identifizieren. Durch Ermittlung der Modellparameter Δp_{nat} bzw. Ω_{nat} und a_P mittels Extrapolation in Richtung natürlicher Synärese soll — in analoger Vorgehensweise zu der entwickelten Extrapolationsmethode aus dem vorherigen Kapitel — das zu erwartende Verhalten bei natürlicher Synärese auf Basis der erzwungenen Synärese vorhergesagt werden.

6.1 Festigkeit des Feststoffgerüsts

Wie bereits angeführt, stellt die elastische Grenze oder Festigkeit $p_y(\phi)$ des Feststoffgerüsts einen wesentlichen Modellparameter zur Beschreibung der Synärese dar. Sie kann als Maß für den Widerstand des Feststoffgerüsts gegen Verformung interpretiert werden und ist eine implizite Funktion von interpartikulären Wechselwirkungen [Landman u. a., 1991]. Durch Aufprägen einer externen, konstanten Kraft verformt sich das

Feststoffgerüst und nimmt ein geringeres Volumen an, bis der Gleichgewichtszustand erreicht wird. Im Gleichgewicht wird die externe Kraft komplett durch die Festigkeit des Feststoffgerüsts gestützt. Bei Erhöhung der externen Kraft verformt sich das Feststoffgerüst weiter und strebt einen neuen Gleichgewichtszustand an. Das Volumen im Gleichgewicht wird gemessen und dieses Vorgehen mehrmals wiederholt. Durch Umrechnung der Gleichgewichtszustände in Feststoffvolumenanteile ϕ , siehe Anhang F, kann somit die Festigkeit $p_y(\phi)$ bestimmt werden [Buscall u. White, 1987]. Deren Verlauf kann mittels eines Potenzgesetzes der Form

$$p_y(\phi) = k \left[\left(\frac{\phi}{\phi_g} \right)^n - 1 \right] \quad (6.1)$$

beschrieben werden. Dabei bezeichnen ϕ_g den Feststoffvolumenanteil zum Gelierungszeitpunkt und k bzw. n zwei Parameter, die an die Messwerte anzupassen sind [Buscall u. a., 1987]. In dieser Arbeit wird für die beiden unterschiedlich katalysierten Gele jeweils $\phi_g = 0,028$, der sich aus der eingesetzten Feststoffmasse und -dichte berechnen lässt, angenommen. Abbildung 6.1 zeigt sowohl die gemessenen als auch die mittels Gleichung (6.1) angepassten Festigkeiten $p_y(\phi)$ für das sauer- und basisch-katalysierte Gel bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Werte der Parameter k und n sind in Tabelle 6.1 eingetragen.

sauer-katalysiert			basisch-katalysiert		
$\vartheta/^\circ\text{C}$	k / bar	$n / -$	$\vartheta/^\circ\text{C}$	k / bar	$n / -$
20	0,23	2,24	20	$6,3 \cdot 10^{-3}$	3,38
40	0,11	2,81	40	$1,4 \cdot 10^{-2}$	2,51
60	0,02	4,03	60	$7,6 \cdot 10^{-4}$	3,86

Tabelle 6.1: Ermittelte Werte für k und n zur Modellierung der Festigkeit $p_y(\phi)$

Die Aussage der Diagramme entspricht denen aus Abbildungen 5.14 und 5.18. Durch die Kompaktierung des Feststoffgerüsts ($\phi/\phi_g > 1$)

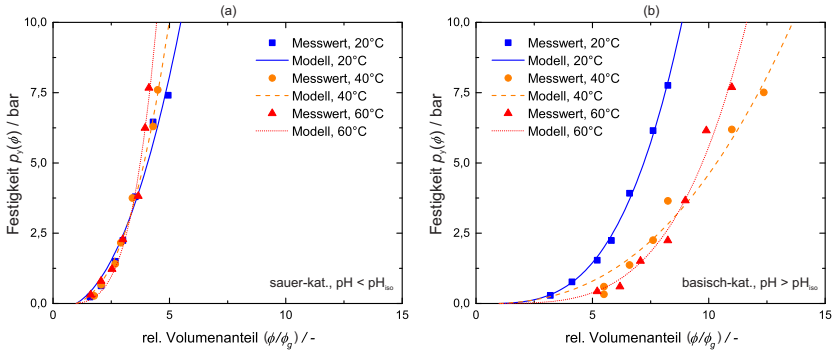


Abbildung 6.1: Gemessene und mittels Gleichung (6.1) angepasste Festigkeiten $p_y(\phi)$ für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C , sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

steigt die Festigkeit $p_y(\phi)$ an. Im Falle des sauer-katalysierten Gels ist keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit festzustellen. Für das basisch-katalysierte Gel hingegen verringert sich die Festigkeit $p_y(\phi)$ bei konstanter Kompaktierung mit zunehmender Temperatur. Lediglich bei hohen Kompaktierungen ($\phi/\phi_g > 8$) führt eine Temperaturerhöhung von $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ auf $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ zu einer höheren Festigkeit $p_y(\phi)$. Für geringere Kompaktierungen ist kein signifikanter Unterschied in der Festigkeit zwischen diesen beiden Temperaturen gegeben. Im direkten Vergleich zum sauer-katalysierten Gel weist das basisch-katalysierte Gel eine geringere Festigkeit über den untersuchten Bereich der Kompaktierung auf.

6.2 Druckkraftgetriebene Synärese

Im folgenden Kapitel wird das erweiterte Modell aus Kapitel 3.1.2, das die druckkraftgetriebene Synärese in der semipermeablen Druckzelle beschreiben soll, angewendet und überprüft, ob es die vorgestellten Einflüsse der Prozessgrößen auf das Synäreseverhalten von Siliciumdioxid erfassen und abbilden kann. Der Kolben des Modells wird als vollkommen undurchlässig sowohl für den Feststoff als auch die Porenflüssigkeit behandelt. Lediglich am Behälterboden kann die Porenflüssigkeit austreten. Die in

Kapitel 4.2.2 entwickelte und verwendete Druckzelle erlaubt jedoch auch einen Austritt der Porenflüssigkeit über den beweglichen Kolben. Unter der Annahme eines symmetrischen Ausströmens der Porenflüssigkeit nur in z -Richtung wird die Gelprobe (mit anfänglicher Höhe h_0) entlang ihrer horizontalen Symmetrieachse (bei $h_{0,\text{Mod}} = h_0/2$) abstrahiert. Auf der Symmetrieachse sind die Geschwindigkeiten des Feststoffs und der Porenflüssigkeit gleich groß. Dies entspricht der mathematischen Formulierung der gegebenen Randbedingung am Kolben.

6.2.1 Schematische Modellergebnisse

Das vollständige Modell besteht aus den Modellgleichungen (2.5), (2.29), (2.22) bzw. (2.23) und der erweiterten Randbedingung (3.2). Um dieses Gleichungssystem zu lösen, wird es zunächst mit entsprechenden Bezugsgrößen entdimensioniert und weiter vereinfacht, siehe Anhang F [Landman u. a., 1991]. Die wichtigsten entdimensionierten Größen sind

$$\text{Feststoffvolumenanteil} \quad \Phi = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (6.2)$$

$$\text{Z-Koordinate} \quad Z = \frac{z}{h_{0,\text{Mod}}} \quad (6.3)$$

$$\text{Höhe} \quad H(T) = \frac{h_{\text{Mod}}(t)}{h_{0,\text{Mod}}} \quad (6.4)$$

$$\text{X-Koordinate} \quad X = Z - H(T) \quad (6.5)$$

$$\text{Geschwindigkeit} \quad \Psi = U + \frac{dH}{dT}, \quad (6.6)$$

wobei ϕ_0 den anfänglichen Feststoffvolumenanteil und $h_{0,\text{Mod}}$ die anfängliche Höhe der abstrahierten Gelprobe bei $t = 0$ repräsentiert. Generell werden die entdimensionierten Größen der zugehörigen dimensionsbehafteten Größen durch Großbuchstaben gekennzeichnet. Mit z bzw. Z wird die örtliche, ortsfeste Koordinate bezeichnet, so dass der Behälterboden mit $z = 0$ bzw. $Z = 0$ gegeben ist. Aus mathematisch vereinfachender Sicht werden eine weitere örtliche, jedoch mit dem Kolben

mitbewegte Koordinate X sowie die Summe Ψ der Geschwindigkeiten des Feststoffs U und des Kolbens $\frac{dH}{dT}$ eingefügt. Abbildung 6.2 zeigt ein Schema der erzwungenen Synärese in der Druckzelle mit den neu eingeführten, entdimensionierten Größen sowie mit deren zu erwartenden zeitlichen Verläufen. Die Indizierung entspricht hierbei derjenigen, die in der Literatur eingeführt wird [Landman u. a., 1991]. Zu beachten ist die Vertauschung der sonst üblichen Diagrammachsen. Während auf der Ordinate die örtlichen Koordinaten dargestellt sind, ist auf der Abszisse der Feststoffvolumenanteil Φ bzw. die Summe der Geschwindigkeiten Ψ aufgetragen. So lässt sich die Synärese und die daraus resultierende Höhen- bzw. Volumenänderung optisch leichter erkennen. Zu Beginn ($T^0 = 0$) liegt eine gleichmäßige Verteilung der Feststoffpartikel in der Gelprobe mit Höhe $h_{0,Mod}$ vor. Dementsprechend ist der entdimensionierte Feststoffvolumenanteil Φ konstant über der entdimensionierten Höhe X und nimmt den Wert 1 an.

Sowohl die entdimensionierte Geschwindigkeit des Feststoffs U als auch die des Kolbens $\frac{dH}{dT}$ sind Null, so dass Ψ ebenfalls konstant Null über der Höhe H ist. Durch Aufprägen einer Kraft über den Kolben verformt sich das Feststoffgerüst. Nach einer Zeit $T^1 > T^0$ hat sich der Kolben abwärts bewegt, wodurch sich der Feststoff am Behälterboden aufkonzentriert. Als Folge steigt der Feststoffvolumenanteil Φ zum Behälterboden hin an. Der Wertebereich der mit dem Kolben mitbewegten X -Koordinate verringert sich und die obere Grenze dieses Bereichs beträgt $H(T^1) < H(T^0) = 1$. Über die Differenz $H(T^0) - H(T^1)$ kann direkt auf die Höhenänderung und schließlich auf eine korrespondierende, relative Volumenabnahme geschlossen werden. Als weitere Folge der Kraft nimmt die Geschwindigkeit Ψ zum Behälterboden hin ab. Dies liegt darin begründet, dass die Kolbengeschwindigkeit $\frac{dH}{dT} < 0$ und die Geschwindigkeit des Feststoffs $U < \left| \frac{dH}{dT} \right|$ ist. Direkt am Behälterboden ist die Geschwindigkeit des Feststoffs $U = 0$, so dass dort der kleinste Wert für Ψ erreicht wird. Mit fortschreitender Synärese ($T^2 > T^1$) nimmt der Feststoffvolumenanteil selbst direkt am Kolben bei $X = 0$ Werte von $\Phi > 1$ an. Der Verlauf der Geschwindigkeit Ψ hingegen flacht ab, bis er im Gleichgewicht wieder konstant Null über der Höhe $H(T^{GG})$ erreicht

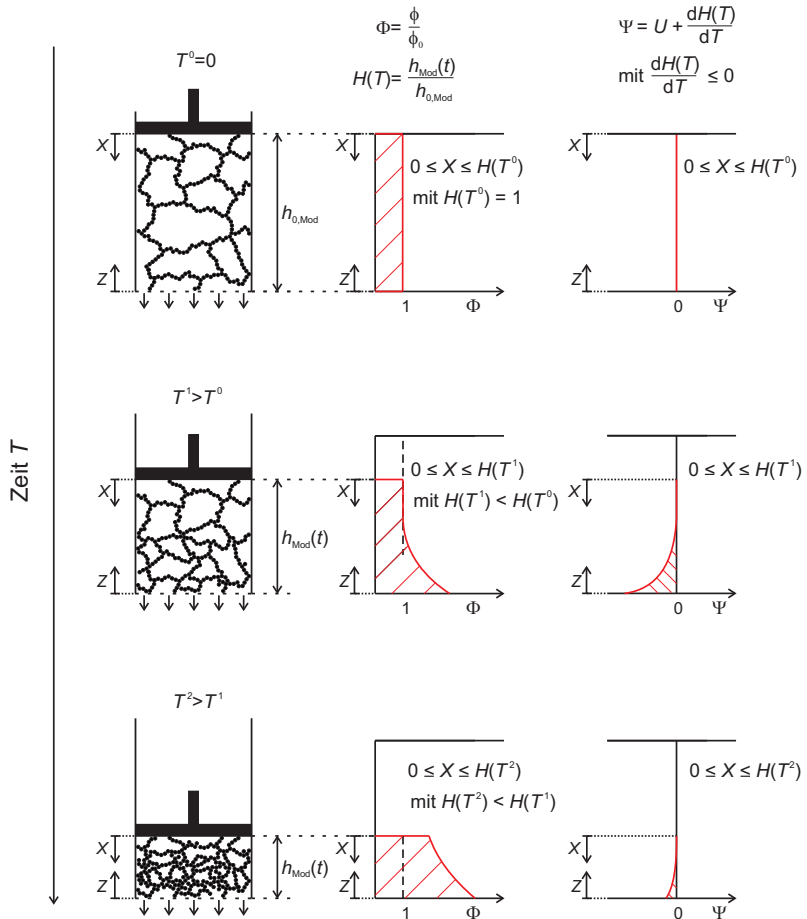


Abbildung 6.2: Schematische Modellvorstellung der erzwungenen Synaeresis in Druckzelle mit den neu eingeführten, entdimensionierten Größen X , H , Φ und Ψ sowie deren zeitliche Verläufe

hat. Die Feststoffmasse kann über den gesamten Verlauf der Synärese hinweg nicht aus der Druckzelle austreten und bleibt somit konstant. Dies ist gleichbedeutend mit der Erhaltung des Feststoffvolumens bei konstant angenommener Feststoffdichte ρ^S , so dass die schraffierten Flächen unterhalb der Kurven im $X(\Phi)$ – Diagramm gleich groß sein müssen.

Um zu überprüfen, ob die erwarteten Verläufe des entdimensionierten Feststoffvolumenanteils Φ und der entdimensionierten Geschwindigkeit Ψ durch das Modell korrekt wiedergegeben werden, wird die erzwungene Synärese eines sauer- und basisch-katalysierten Gels exemplarisch simuliert. Dabei wird für die zu spezifizierende Randbedingung, siehe Gleichung (3.2), ein willkürlicher Wert für den Gesamtdruck von $\sigma + \Delta p_{\text{nat}} = 10$ bar, der sich jedoch in der Größenordnung der experimentellen Werte befindet, ausgewählt. In Abbildung 6.3 sind diese Verläufe einander gegenübergestellt. In den Diagrammen ist die mit dem Kolben mitbewegte X –Koordinate als Ordinate aufgetragen. Da der Kolben folglich immer die Koordinate $X = 0$ aufweist, ist die X –Koordinate des Behälterbodens durch eine horizontale Projektion der Kurvenendpunkte auf die Ordinatenachse zu bestimmen. Dieser Wert stimmt mit der aktuellen Höhe $H(T)$ der Gelprobe (jeweils auf der rechten Ordinatenachse aufgetragen) überein und kann folglich in eine relative Höhenänderung bzw. korrespondierende Volumenabnahme umgerechnet werden. Eine Gelprobe, die einen anfänglich konstanten Feststoffvolumenanteil $\Phi(X, T = 0) = 1$ und eine Höhe $H(T = 0) = 1$ aufweist, entwickelt sich mit der Zeit T zu einem zum Behälterboden $H(T)$ hin verdichteten Gelnetzwerk mit $\Phi(X, T) > 1$. Der lokale Feststoffvolumenanteil $\Phi(X, T)$ des sauer-katalysierten Gels nimmt bereits nach kurzer Zeit (z.B. $T = 0, 2$) kontinuierlich mit X zu, während er im Falle des basisch-katalysierten Gels über einen großen Bereich von X noch konstant bei $\Phi(X, T) = 1$ liegt, um anschließend jedoch umso stärker anzusteigen. Zu begründen ist dieses Verhalten mit den unterschiedlichen Festigkeiten $p_y(\phi)$ der Feststoffstrukturen. Die Zunahme der Festigkeit mit dem Feststoffvolumenanteil — insbesondere bei geringeren Feststoffvolumenanteilen — ist sehr viel ausgeprägter für das sauer- als für das basisch-katalysierte Gel, siehe Abbildung 6.1. Durch die Verdichtung zum Behälterboden hin entsteht somit eine größere repulsive Kraft entsprechend der Impulsbilanz (2.29). Diese Kraft wirkt sich auf

den örtlichen Verlauf des Feststoffvolumenanteils aus. Unabhängig von der Katalyseart steigen sowohl der Feststoffvolumenanteil am Kolben $\Phi(X = 0, T)$ als auch am Behälterboden $\Phi(X = H(T), T)$ mit der Zeit T an, wenngleich in sehr unterschiedlichem Ausmaß. Der im Vergleich zum Behälterboden geringere Feststoffvolumenanteil am Kolben $\Phi(X = 0, T)$ resultiert in einer ebenfalls geringeren Festigkeit, so dass sich im weiteren Verlauf der erzwungenen Synärese die Feststoffvolumenanteile angleichen.

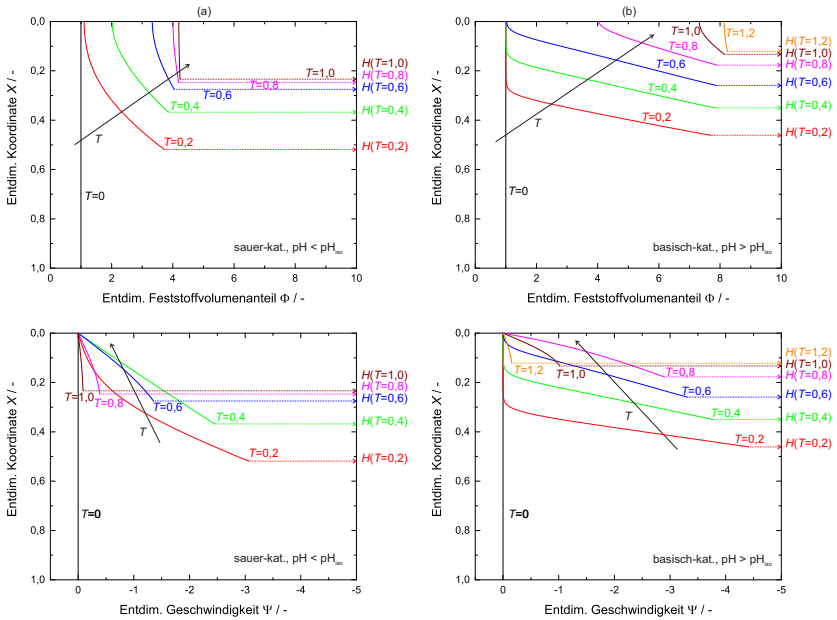


Abbildung 6.3: Simulierte, exemplarische Verläufe der entdimensionierten Größen Φ und Ψ mit $\sigma + \Delta p_{\text{nat}} = 10$ bar bei $\vartheta = 20$ °C, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Im direkten Vergleich zwischen sauer- und basisch-katalysiertem Gel fallen die unterschiedlichen Endzustände auf. Das sauer-katalysierte Gel weist einen geringeren, über die Gelprobenhöhe gemittelten Fest-

stoffvolumenanteil $\Phi(X, T = 1, 0)$ auf als das basisch-katalysierte Gel ($\Phi(X, T = 1, 0) \approx 4$ gegenüber $\Phi(X, T = 1, 0) \approx 8$). Weiterhin nehmen die Endhöhen Werte von $H(T = 1, 0) = 0,23$ bzw. $H(T = 1, 2) = 0,13$ an, aus denen maximale Volumenänderungen von $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,77$ bzw. $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,87$ berechnet werden. Diese Unterschiede sind ebenfalls auf die verschiedenen Festigkeiten der Feststoffstrukturen zurückzuführen. Für die entdimensionierte Geschwindigkeit muss $\Psi = U + \frac{dH}{dT} \leq 0$ gelten, da die Geschwindigkeit der Feststoffpartikel U maximal den Betrag der Kolbengeschwindigkeit annehmen kann, d.h. $U \leq \left| \frac{dH}{dT} \right|$. Aufgrund der gültigen Randbedingung am Kolben bewegen sich die Feststoffpartikel und der Kolben mit gleicher Geschwindigkeit. Daraus folgt für die entdimensionierte Geschwindigkeit $\Psi(X = 0, T) = 0$. Zum Behälterboden hin allerdings erreicht die Geschwindigkeit $\Psi(X = H(T), T)$ ihr Minimum, da dort für die Geschwindigkeit der Partikel $U(X = H(T), T) = 0$ gilt. Mit zunehmender Zeit T verringert sich die Kolbengeschwindigkeit $\left| \frac{dH}{dT} \right|$, so dass $\Psi(X = H(T), T)$ zunimmt und im Gleichgewichtszustand schließlich den Wert Null annimmt. Die Geschwindigkeitsprofile des sauerwie auch basisch-katalysierten Gels, siehe Abbildung 6.3, erfüllen diese Bedingungen.

Im Folgenden werden die generellen Verläufe des entdimensionierten Feststoffvolumenanteils Φ und der entdimensionierten Geschwindigkeit $\Psi = U + \frac{dH}{dT}$ (mit $\frac{dH}{dT} \leq 0$) sowie die entwickelte Auswerteroutine, mit der auf die relative Volumenabnahme bei erzwungener Synärese geschlossen werden kann, zusammengefasst. Dies wird exemplarisch für einen Gesamtdruck von $\Delta p_{\text{erz}} + \Delta p_{\text{nat}} = 10$ bar erläutert.

- Für $T > 0$ steigt der örtlich aufgelöste Verlauf des entdimensionierten Feststoffvolumenanteils $\Phi(X, T)$ vom Kolben bei $X = 0$ zum Behälterboden $X = H(T)$ hin stetig an. Die entdimensionierte Geschwindigkeit Ψ hingegen nimmt monoton vom Kolben (mit $\Psi(X = 0, T) = 0$, d.h. gleiche Geschwindigkeit der Feststoffpartikel U und des Kolbens $\frac{dH}{dT}$) aus bis zum Behälterboden (mit ihrem Minimum $\Psi(X = H(T), T) = \frac{dH}{dT}$, d.h. Geschwindigkeit der Feststoffpartikel $U = 0$) ab.

- Mit fortschreitender Zeit T verdichtet sich das Feststoffgerüst am Kolben viel stärker als am Behälterboden, so dass sich die Feststoffvolumenanteile $\Phi(X = 0, T)$ und $\Phi(X = H(T), T)$ angleichen und der Verlauf folglich abflacht. Ursache für diesen Angleich ist die vom örtlichen Feststoffvolumenanteil $\Phi(X, T)$ anhängige Festigkeit des Feststoffgerüsts. Die Geschwindigkeit am Behälterboden $\Psi(X = H(T), T)$ steigt wieder an, da der Betrag der Kolbengeschwindigkeit $\frac{dH}{dT}$ abnimmt.
- Als Folge der Verdichtung verringert sich die Höhe $H(T)$ der Gelprobe. Aus dieser Verringerung kann auf die relative Höhenänderung und daraus auf die relative Volumenabnahme geschlossen werden.
- Für $T \rightarrow \infty$ hat sich der örtliche Verlauf von $\Phi(X, T)$ angeglichen und die Geschwindigkeit $\Psi(X, T)$ ist konstant Null.

6.2.2 Einfluss des pH-Wertes

Bisher sind die zeitlichen und örtlichen Verläufe des Feststoffvolumenanteils Φ und der Geschwindigkeit Ψ , die mittels des erweiterten Modells berechnet werden können, lediglich exemplarisch für einen Gesamtdruck von $\sigma + \Delta p_{\text{nat}} = 10$ bar vorgestellt worden. Die relative Höhenänderung und die daraus resultierende Volumenabnahme der simulierten Gelprobe kann aus dem zeitlichen Verlauf des Feststoffvolumenanteils Φ berechnet werden. Im Folgenden wird die erzwungene Synärese nun bei unterschiedlichen Gesamtdrücken simuliert, um zu überprüfen, ob das erweiterte Modell diese Abhängigkeit korrekt abbildet. Um einen Vergleich mit den experimentell ermittelten Verläufen ziehen zu können, wird in der verwendeten Randbedingung, siehe Gleichung (3.2), der Kolbendruck σ durch die gemessene Druckdifferenz Δp_{erz} , die durch die extern aufgeprägte Kraft induziert wird, substituiert. In Abbildung 6.4 sind sowohl die bereits bekannten gemessenen als auch die durch das erweiterte, physikalische Modell simulierten Verläufe der erzwungenen Synärese dargestellt.

Es gilt zu beachten, dass die simulierten Verläufe durch die Symbole repräsentiert sind. Dies liegt in der zeitlichen Diskretisierung des Modells begründet, die eine Berechnung aller Modellgrößen nur zu diskreten Zeit-

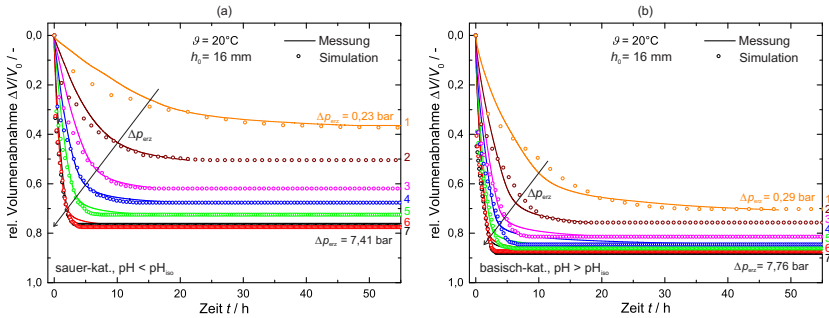


Abbildung 6.4: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

punkten T^K erlaubt, siehe Anhang F und Landman u. a. [1991]. Da in die Umrechnung der entdimensionierten Zeit T in die zugehörige dimensionsbehaftete Zeit t sowohl der Gesamtdruck $\Delta p_{\text{erz}} + \Delta p_{\text{nat}}$ als auch der hydrodynamisch wirksame Partikelradius a_P eingehen, können sich die diskreten Zeitpunkte zwischen den einzelnen Kurven unterscheiden. Die unbekannt Modellgrößen (die natürlich erzeugte Druckdifferenz Δp_{nat} und der hydrodynamisch wirksame Partikelradius a_P) sind zunächst an jede Messung individuell angepasst worden. Die Werte dieser Modellgrößen sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Im Falle des sauer-katalysierten Gels stimmen die gemessenen und simulierten Verläufe der erzwungenen Synärese gut überein. Die simulierten Verläufe der relativen Volumenabnahmen entsprechen ebenfalls abklingenden Exponentialfunktionen, so dass das zuvor eingeführte empirische Modell, siehe Kapitel 5.1.1, nun physikalisch begründet werden kann. Die Werte, die für die natürlich erzeugte Druckdifferenz Δp_{nat} und den hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_P durch Anpassung an die Messungen ermittelt werden, sind nahezu konstant mit einer leichten Tendenz zu kleineren Werten bei ebenfalls kleinerer, extern aufgeprägter Druckdifferenz Δp_{erz} . Eine Ausnahme bilden hierbei die Werte für $\Delta p_{\text{erz}} = 7,41\text{ bar}$, wobei die Messung

selbst nicht wie erwartet ausfällt, wenn die maximale Volumenabnahme betrachtet wird.

sauer-katalysiert			
Kurve	Δp_{erz} / bar	Δp_{nat} / bar	a_{P} / nm
1	0,23	0,27	375
2	0,63	0,37	425
3	1,50	0,50	375
4	2,24	0,66	375
5	3,80	0,60	375
6	6,46	0,54	400
7	7,41	-0,91	425

basisch-katalysiert			
Kurve	Δp_{erz} / bar	Δp_{nat} / bar	a_{P} / nm
1	0,29	0,16	400
2	0,77	0,13	425
3	1,54	0,71	375
4	2,24	2,01	325
5	3,92	1,58	350
6	6,15	2,35	350
7	7,76	2,24	325

Tabelle 6.2: Modellparameter Δp_{nat} und a_{P} des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle

Besonders auffallend ist der Unterschied zwischen den gemessenen bzw. den mit dem empirischen Modell beschriebenen Verläufen und denen, die mit dem physikalisch begründeten Modell simuliert werden, für kurze Zeiten. Abbildung 6.5 zeigt das Paritätsdiagramm (engl.: „parity plot“), mit dem diese Unterschiede zwischen dem empirischen und physikalischen Modell als Abweichung von der Winkelhalbierenden anschaulich dargestellt werden können. Dazu werden die Volumenabnahmen des physikalisch begründeten Modells über dem Wert des empirischen Modells

bei gleicher Zeit (dargestellt durch die Symbole) aufgetragen. Wie aus Abbildung 6.5 ersichtlich ist, überschätzt das physikalisch begründete Modell die mittels des empirischen Modells bestimmte Volumenabnahme. Dies ist gleichbedeutend mit einer Überschätzung der Geschwindigkeit der erzwungenen Synärese insbesondere bei kurzen Zeiten. Die Ursache liegt in der Annahme zeitlich konstanter Werte für die natürlich erzeugte Druckdifferenz Δp_{nat} und den hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_{P} . Diese Werte werden so bestimmt, dass die Verläufe der Volumenabnahmen bei größeren Zeiten übereinstimmen. Werden für a_{P} z.B. kleinere als die in Tabelle 6.2 aufgeführten Werte eingesetzt, verschieben sich die berechneten Werte des physikalisch begründeten Modells zu größeren Zeiten hin. Dadurch stimmen beide Modelle für kurze Zeiten gut überein, bei längeren Zeiten jedoch wird die tatsächliche Geschwindigkeit der erzwungenen Synärese unterschätzt. Somit wäre zur korrekten Beschreibung des gesamten zeitlichen Verlaufs der erzwungenen Synärese demnach eine dynamische Anpassung beider Modellparameter hin vorzunehmen. Diese Anpassung kann physikalisch durch die Kompaktierung des Feststoffgerüsts und einer daraus resultierenden Zunahme der natürlich erzeugten Druckdifferenz und der hydrodynamisch wirksamen Partikelgröße gerechtfertigt werden.

Die Verläufe der erzwungenen Synärese des basisch-katalysierten Gels lassen sich ebenfalls durch geeignete Wahl von Δp_{nat} und a_{P} mittels des physikalischen Modells korrekt beschreiben, siehe Abbildung 6.4. Im Vergleich zum sauer-katalysierten Gel schwanken die ermittelten Werte für Δp_{nat} jedoch deutlich stärker. Ebenfalls ist die zuvor beschriebene Tendenz, dass die Werte für Δp_{nat} mit zunehmender, extern aufgeprägter Druckdifferenz Δp_{erz} ansteigen, stärker ausgeprägt. Die Ursache für diese Tendenz könnte in der Kompaktierung des Feststoffgerüsts liegen, infolge derer die räumlichen Abstände zwischen den Silanolgruppen, deren Polykondensation für die Synärese verantwortlich sind, verringert werden. Dies führt zu einem Anstieg des Beitrags der natürlichen Synärese. Die Werte für die hydrodynamisch wirksame Partikelgröße a_{P} liegen in einem ähnlichen, wenn auch minimal kleinerem Bereich als die des sauer-katalysierten Gels. Auch hier weichen die Werte des physikalisch begründeten und des empirischen Modells bei kurzen Zeiten ab, siehe

Abbildung 6.5(b), wengleich stärker als im Falle des sauer-katalysierten Gels. Analog zur vorherigen Erklärung wird auch hier eine Anpassung von Δp_{nat} und a_P mit fortschreitender erzwungener Synärese zur vollständigen und korrekten Beschreibung nötig sein.

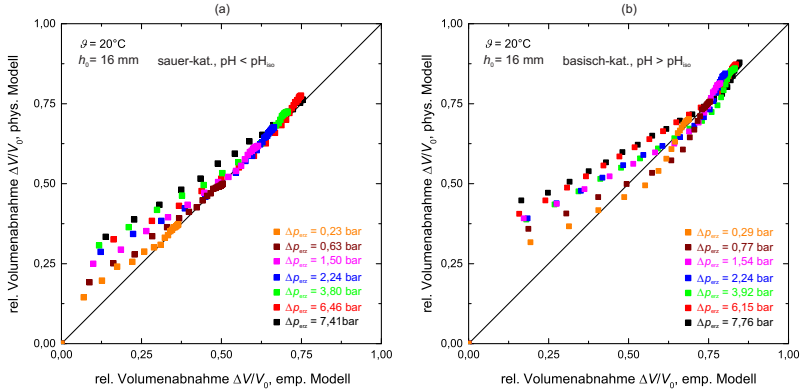


Abbildung 6.5: Paritätsdiagramme für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16$ mm, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Nachfolgend wird die in Kapitel 3.1.2 vorgeschlagene Erweiterung des Modells um den Beitrag der natürlichen Synärese Δp_{nat} hinsichtlich ihrer Abhängigkeit vom pH-Wert und der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} zusammengefasst.

- Im Falle des sauer-katalysierten Gels nimmt der Beitrag der natürlichen Synärese Δp_{nat} leicht ansteigende Werte von 0,27 bar auf 0,66 bar an, während für den hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_P ein Bereich zwischen 375 nm und 425 nm identifiziert wird. Durch Addition der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} lassen sich so die jeweiligen Kurven der gemessenen erzwungenen Synärese qualitativ und quantitativ abbilden. Somit lässt sich die vermutete Superposition von natürlicher und erzwungener Synärese mittels der vorgeschlagenen Modellerweiterung bestätigen.

- Für das basisch-katalysierte Gel steigen die Werte für den Beitrag der natürlichen Synärese Δp_{nat} von 0,13 bar auf 2,24 bar mit zunehmender extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} an. Durch die größere Volumenabnahme und der daraus resultierenden höheren Kompaktierung muss der Beitrag der natürlichen Synärese Δp_{nat} ansteigen, da die räumlichen Abstände zwischen den Silanolgruppen verringert werden. Die einzusetzenden Zahlenwerte des hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_{P} sind kleiner als im Falle des sauer-katalysierten Gels und betragen zwischen 325 nm und 425 nm. Mit diesen Wertebereichen können die experimentell ermittelten Verläufe der erzwungenen Synärese korrekt simulieren. Somit ist die modellhafte Beschreibung der Superposition von natürlicher und erzwungener Synärese auf das basisch-katalysierte Gel übertragbar.

6.2.3 Einfluss der Temperatur

Wie experimentell bereits gezeigt worden ist, stellt die Temperatur ϑ einen bedeutenden Einflussparameter für die Synärese dar. Im Folgenden wird die vorgeschlagene Erweiterung des Modells hinsichtlich der korrekten Beschreibung des temperaturabhängigen Verhaltens der erzwungenen Synärese überprüft. In Abbildung 6.6 sind die bereits vorgestellten Paritätsdigramme gezeigt, die um die erhöhten Temperaturen von $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ erweitert worden sind. Nach Messung der temperaturabhängigen Viskosität η der Porenflüssigkeit und Anpassung der Modellparameter Δp_{nat} und a_{P} können die Verläufe der erzwungenen Synärese in Abhängigkeit der Temperatur simuliert werden. Die zugrundeliegenden Verläufe der Volumenabnahme, die experimentell bzw. mit dem empirischen Modell ermittelt und mit dem physikalisch begründeten Modell simuliert werden, die Modellwerte für Δp_{nat} und a_{P} sowie die Viskosität der Porenflüssigkeit sind in Anhang F dargestellt. Im Falle des sauer-katalysierten Gels sind die Abweichungen zwischen dem physikalisch begründeten und dem empirischen Modell für $\Delta V/V_0 \leq 0,50$, deren Entstehung bereits im vorherigen Kapitel 6.2.2 erläutert worden sind, nahezu temperaturunabhängig. Für $\Delta V/V_0 > 0,50$ verringern sich diese Abweichungen kontinuierlich, bis schließlich die simulierten Verläufe der

Volumenabnahme mit denen des empirischen Modells gut übereinstimmen. Das temperaturabhängige Verhalten der erzwungenen Synärese des sauer-katalysierten Gels kann somit korrekt abgebildet werden.

Für das basisch-katalysierte Gel hingegen weichen die simulierten deutlich stärker von den empirisch bestimmten Verläufen insbesondere bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ ab. Ursache für diese Unterschiede ist die fehlende Bestimmung der Festigkeit $p_y(\phi)$ bei kleinen relativen Volumenänderungen. Aus Abbildung 6.1(b) geht hervor, dass der niedrigste Wert der Festigkeit für $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und 60°C erst bei einem relativen Volumenanteil von $\phi/\phi_g \approx 5$ (dies entspricht einer relativen Volumenänderung von $\Delta V/V_0 \approx 0,80$) gemessen werden kann. Die Festigkeit des basisch-katalysierten Gels kann für geringere relative Volumenanteile ϕ/ϕ_g nicht mit dem vorgestellten experimentellen Aufbau bestimmt werden. Zur Beschreibung der relativen Volumenabnahme für den Bereich $\Delta V/V_0 \leq 0,80$ ist daher der Verlauf der nach Gleichung (6.1) modellierten Festigkeit entscheidend. Durch die geringere, modellierte Festigkeit $p_y(\phi)$ bei Erhöhung der Temperatur führt die Aufprägung der externen Druckdifferenz zu einer sehr schnellen Synärese mit korrespondierender großer Volumenabnahme. Sobald sich die simulierten Volumenabnahmen dem Bereich ϕ/ϕ_g , der experimentell abgesichert ist, annähern, stimmen sie mit den Verläufen des empirischen Modells überein. Generell werden die Geschwindigkeiten der erzwungenen Synärese des basisch-katalysierten Gels jedoch stärker überschätzt als diejenigen des sauer-katalysierten Gels.

Nachfolgend wird die vorgeschlagene Erweiterung des Modells hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zusammengefasst.

- Durch Anpassung der Modellparameter Δp_{nat} und a_P an die Messungen können die temperaturabhängigen Verläufe der erzwungenen Synärese qualitativ und quantitativ simuliert werden. Die Erweiterung des Modells erfasst somit auch die Temperaturabhängigkeit der erzwungenen Synärese.
- Im Falle des sauer-katalysierten Gels weichen alle simulierten Verläufe für relative Volumenabnahmen von $\Delta V/V_0 \leq 0,50$ von den

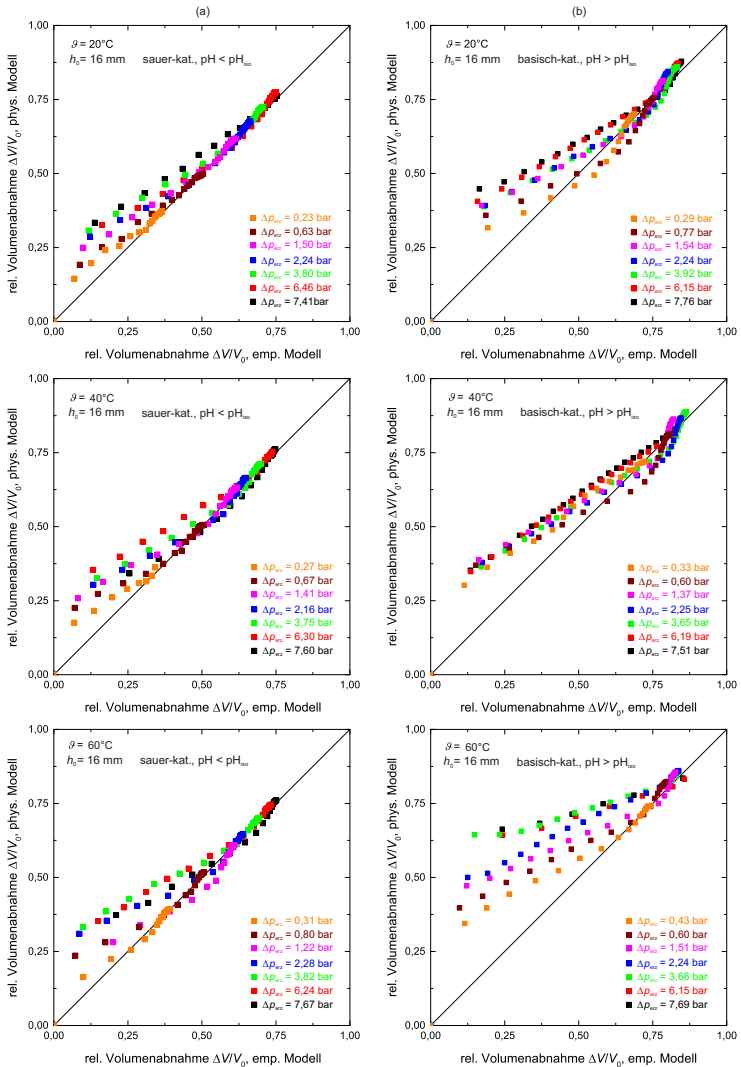


Abbildung 6.6: Paritätsdiagramme für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 16$ mm, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

experimentell ermittelten bzw. durch das empirische Modell repräsentierten Verläufen ab, während sie für $\Delta V/V_0 > 0,50$ gut übereinstimmen. Die Geschwindigkeit der erzwungenen Synärese wird somit vom physikalisch begründeten Modell überschätzt. Ursächlich sind die als konstant angenommenen Werte der Modellparameter Δp_{nat} und a_{P} sowie die fehlende, experimentell gestützte Kenntnis der Festigkeit $p_y(\phi)$ bei geringen relativen Volumenanteilen ϕ/ϕ_g bzw. relativen Volumenabnahmen.

- Die Modellwerte für Δp_{nat} des sauer-katalysierten Gels betragen dabei maximal $\Delta p_{\text{nat}} = 0,59$ bar für $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ bzw. $\Delta p_{\text{nat}} = 2,13$ bar für $\vartheta = 60^\circ\text{C}$. Sie befinden sich somit in der bereits für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ festgestellten Größenordnung. Für den hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_{P} werden mit zunehmender Temperatur größere Werte von $275\text{ nm} \leq a_{\text{P}} \leq 375\text{ nm}$ bzw. $375\text{ nm} \leq a_{\text{P}} \leq 625\text{ nm}$ ermittelt. Der hydrodynamisch wirksame Partikelradius und die Viskosität der Porenflüssigkeit beeinflussen den Strömungswiderstand. Die Verringerung der Viskosität der Porenflüssigkeit mit zunehmender Temperatur reicht demnach nicht alleinig aus, um die experimentell bestimmte Geschwindigkeit der erzwungenen Synärese korrekt abzubilden.
- Im Falle des basisch-katalysierten Gels weichen die simulierten und experimentell bzw. empirisch ermittelten Verläufe sogar bis teilweise $\Delta V/V_0 \leq 0,75$ voneinander ab. Ursache sind — wie zuvor beim sauer-katalysierten Gel — die als konstant angenommenen Modellparameter Δp_{nat} und a_{P} sowie die experimentell nicht gestützte Festigkeit bei geringen relativen Volumenabnahmen.
- Sowohl die maximalen Werte für den Modellparameter Δp_{nat} , die zu $\Delta p_{\text{nat}} = 1,13$ bar bzw. $\Delta p_{\text{nat}} = 3,85$ bar bestimmt werden, als auch für a_{P} , für den die Bereiche von $425\text{ nm} \leq a_{\text{P}} \leq 475\text{ nm}$ bzw. $300\text{ nm} \leq a_{\text{P}} \leq 750\text{ nm}$ identifiziert werden können, steigen mit der Temperatur an.

6.2.4 Einfluss der Probengröße

Um zu überprüfen, ob die vorgeschlagene Erweiterung des physikalisch begründeten Modells den Einfluss der anfänglichen Probengröße erfasst, wird die erzwungene Synärese in der Druckzelle der verkleinerten Gelproben (mit $h_0 = 12$ mm) simuliert und mit den experimentell ermittelten Verläufen verglichen. Die simulierten Verläufe sind in Anhang F abgebildet. Die Paritätsdiagramme, die aus den Verläufen der simulierten und experimentell bestimmten bzw. mit der empirisch beschriebenen Volumenabnahme erstellt werden können, sind in Abbildung 6.7 gezeigt. Sie unterscheiden sich qualitativ und quantitativ nur marginal von denen der zuvor gezeigten größeren Gelproben, siehe Abbildung 6.6. Für das sauer-katalysierte Gel stimmen beide Modelle für $\Delta V/V_0 > 0,50$ unabhängig von der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} und der jeweiligen Temperatur ϑ gut überein, während für $\Delta V/V_0 \leq 0,50$ das physikalisch begründete Modell die tatsächliche Volumenabnahme teilweise überschätzt. Im Falle des basisch-katalysierten Gels beträgt diese Schwelle $\Delta V/V_0 \approx 0,75$. Unterhalb weichen beide Modelle voneinander ab, im direkten Vergleich mit dem sauer-katalysierten Gel sogar stärker. Oberhalb dieser Schwelle gleichen sie sich kontinuierlich an. Dieses Verhalten ist bereits zuvor in Kapitel 6.2.3 festgestellt und umfassend erläutert worden.

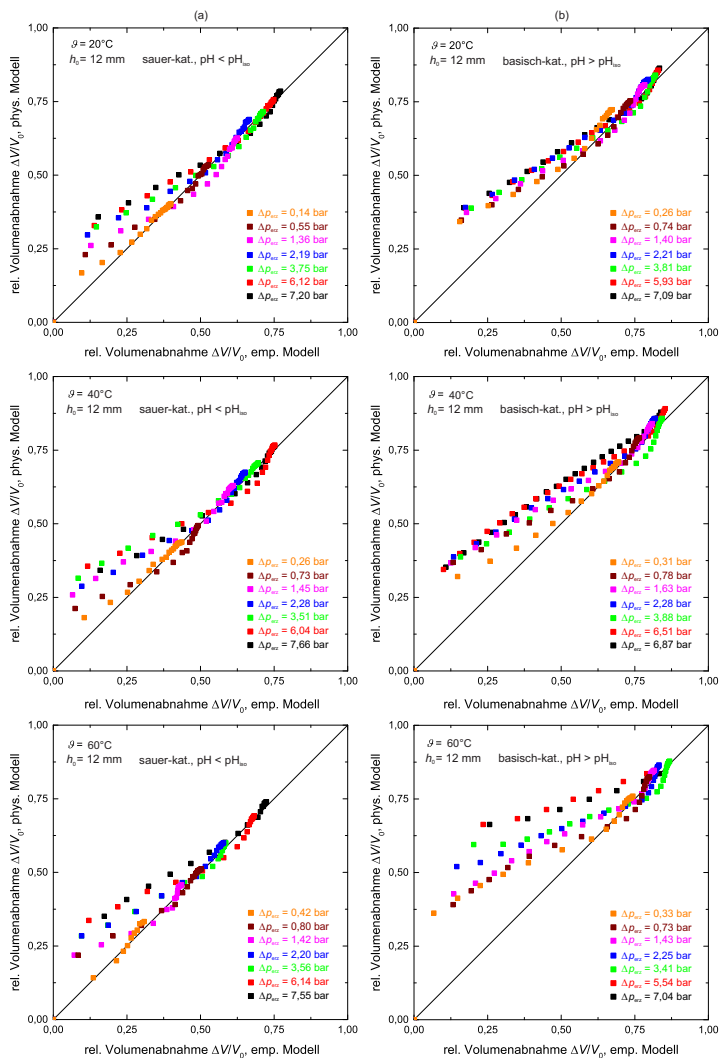


Abbildung 6.7: Paritätsdiagramme für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synthese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Entsprechend der aufgestellten Hypothese aus Kapitel 3.2 soll basierend auf den Verläufen der erzwungenen Synärese auf die zu erwartenden Verläufe der natürlichen Synärese geschlossen werden. Dies ist bisher durch Extrapolation der Modellwerte des empirischen Modells (maximale Volumenabnahme $(\Delta V/V_0)|_{\max}$ und charakteristische Zeitkonstante τ) zu $\Delta p_{\text{erz}} = 0$ bar erfolgt, siehe Kapitel 5.2.4. Analog kann für die Modellwerte des physikalisch begründeten Modells (Beitrag der natürlichen Synärese Δp_{nat} und hydrodynamisch wirksamer Partikelradius a_P) vorgegangen werden. In Abbildung 6.8 sind die Werte dieser beiden Modellparameter (dargestellt durch die ausgefüllten Symbole), die durch Anpassung an die gemessenen Verläufe der erzwungenen Synärese ermittelt werden, in Abhängigkeit der Temperatur ϑ und der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} gezeigt. Die Werte für Δp_{nat} schwanken stark in Abhängigkeit der extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} und Temperatur ϑ . Teilweise sind sie sogar negativ, insbesondere beim sauer-katalysierten Gel. Diese physikalisch widersinnigen Werte sind der Methode geschuldet, mit der sie ermittelt werden. Die maximale Volumenabnahme der simulierten Verläufe der erzwungenen Synärese hängt nur vom Gesamtdruck $\Delta p_{\text{erz}} + \Delta p_{\text{nat}}$ ab. Bei gemessener und für das physikalisch begründete Modell vorgegebener, extern aufgeprägter Druckdifferenz Δp_{erz} wird Δp_{nat} nun so angepasst, dass die maximalen Volumenabnahmen der simulierten und gemessenen Verläufe der erzwungenen Synärese übereinstimmen. Dadurch müssen für einige Verläufe Gesamtdrucke von $\Delta p_{\text{erz}} + \Delta p_{\text{nat}}$ eingesetzt werden, die kleiner als Δp_{erz} sind. Durch dieses Vorgehen beeinflussen die Versuchsergebnisse (und auch deren Messungenauigkeiten) die Bestimmung der Modellparameter. Die ermittelten Verläufe des hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_P hingegen schwanken sehr viel weniger um einen für die jeweilige Temperatur nahezu konstanten Mittelwert.

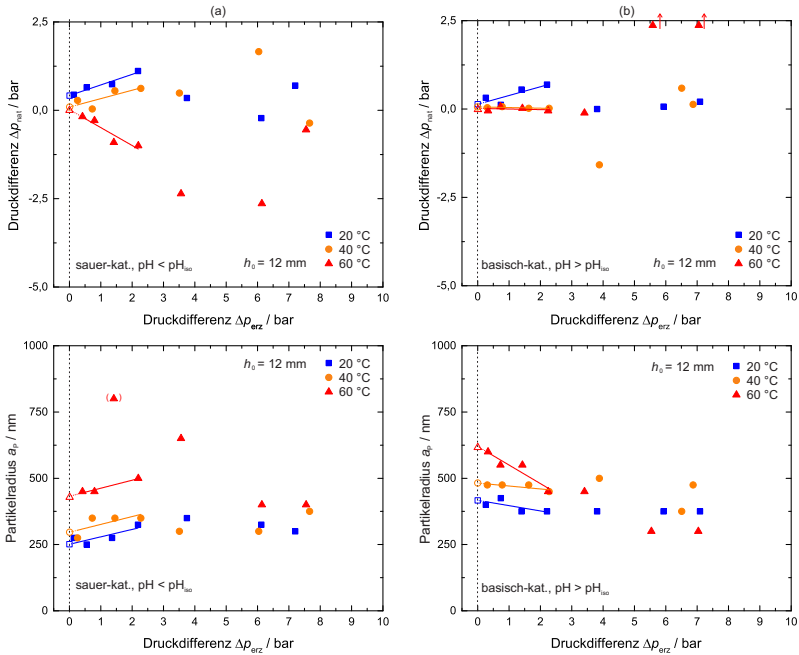


Abbildung 6.8: Modellparameter Δp_{nat} (oben) und a_P (unten) für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Trotz der beschriebenen Limitierungen, die eine exakte Bestimmung für $\Delta p_{\text{erz}} = 0$ erschweren, werden die Werte für Δp_{nat} und a_P durch eine lineare Extrapolation bei geringen, extern aufgeprägten Druckdifferenzen Δp_{erz} abgeschätzt (dargestellt durch die leeren Symbole). Für die Extrapolation sind nur die ersten vier Messpunkte berücksichtigt worden, um die Störeinflüsse bei größeren Druckdifferenzen Δp_{erz} auszuschließen. Die simulierten Verläufe mit den so abgeschätzten Werten für Δp_{nat} und a_P sind den experimentell bestimmten Verläufen der natürlichen Synärese aus Kapitel 5.1.2 in Abbildung 6.9 gegenübergestellt. Im Falle des sauer-katalysierten Gels werden die maximalen Volumenabnahmen,

die durch das physikalisch begründete Modell berechnet werden, über- und unterschätzt. Auch die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit der Synärese wird nicht korrekt abgebildet. Auffallend ist jedoch die gute Übereinstimmung in der Abgrenzung der beiden zeitlichen Bereiche für $t < 50$ h und $t \geq 50$ h. Für $t \geq 50$ h wird unabhängig von der Temperatur ϑ keine weitere Volumenabnahme berechnet. Beim basisch-katalysierten Gel stimmen die berechneten maximalen Volumenabnahmen für $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und 60°C besser mit den experimentell ermittelten Werten überein, während die Geschwindigkeiten der Synärese teilweise deutlich überschätzt werden.

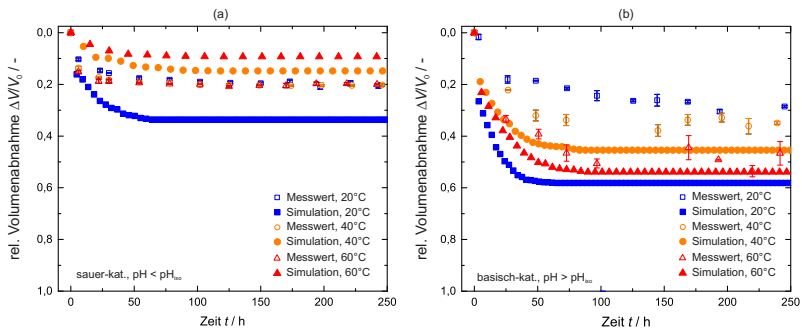


Abbildung 6.9: Vergleich zwischen simulierten und experimentellen Verläufen der relativen Volumenabnahme, natürliche Synärese, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

In Tabelle 6.3 sind die Modellparameter Δp_{nat} und a_P , die mittels der linearen Extrapolation erhalten worden sind, zusammen mit denen, die durch Anpassung an die gemessenen Verläufe der natürlichen Synärese ermittelt worden sind, eingetragen. Die durch die Anpassung an die Messwerte gewonnenen Werte für Δp_{nat} liegen in derselben, kleinen Größenordnung wie diejenigen, die mittels der linearen Extrapolation ermittelt werden. Manche Differenzen sind vernachlässigbar klein, teilweise unterscheiden sie sich aber bis zu einem Faktor von 7. Gerade diese großen Unterschiede zwischen den extrapolierten und angepassten Werten für Δp_{nat} sind die Ursache für die in einigen Fällen deutlich verschiedenen

maximalen Volumenabnahmen zwischen Simulation und Messwert. Die Werte des hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_P , die durch lineare Extrapolation und Anpassung angegeben werden können, unterscheiden sich nur minimal. Im direkten Vergleich mit der in Kapitel 5.2.3 vorgestellten Extrapolationsmethode stimmen die Verläufe der simulierten und gemessenen Verläufe der natürlichen Synärese wesentlich besser überein, obwohl die gleichen Messergebnisse der erzwungenen Synärese zugrunde liegen. Um die Güte der Vorausberechnung der natürlichen Synärese auf Basis der erzwungenen Synärese weiter zu verbessern, sollte die experimentelle Datengrundlage insbesondere bei geringeren extern aufgeprägten Druckdifferenzen Δp_{erz} erweitert werden.

sauer-katalysiert				
Temperatur	linear extrapoliert		an Messwerte angepasst	
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm
20	0,42	250	0,21	300
40	0,09	300	0,13	300
60	0,02	430	0,05	450

basisch-katalysiert				
Temperatur	linear extrapoliert		an Messwerte angepasst	
$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm
20	0,14	420	0,02	400
40	0,06	480	0,05	450
60	0,02	620	0,02	700

Tabelle 6.3: Vergleich der Modellwerte Δp_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells, erzwungene Synärese in Druckzelle

Im Folgenden wird die Modellerweiterung in Bezug auf ihre Abhängigkeit von der anfänglichen Probengröße zusammengefasst. Abschließend wird ein Fazit zur Vorhersage der natürlichen Synärese auf Basis der

erzwungenen Synärese mit Hilfe des physikalisch begründeten Modells gezogen.

- Die anfängliche Probengröße wird in den entdimensionierten Größen Z , $H(T)$, T und U berücksichtigt. Somit beeinflusst sie direkt die simulierten Verläufe der erzwungenen Synärese. Analog zum Einfluss der Temperatur erlaubt eine Anpassung der Modellparameter Δp_{nat} und a_P an die Messwerte eine qualitative und quantitative Beschreibung der Verläufe der erzwungenen Synärese.
- Im Falle des sauer-katalysierten Gels existieren Abweichungen zwischen den simulierten und experimentell ermittelten bzw. durch das empirische Modell beschriebenen Verläufen für Volumenabnahmen von $\Delta V/V_0 \leq 0,50$, während sie sich für $\Delta V/V_0 > 0,50$ kontinuierlich verringern. Für das basisch-katalysierte Gel beträgt diese Schwelle $\Delta V/V_0 \approx 0,75$. Dieses Verhalten ist schon bei den Gelen mit größerer anfänglicher Probenabmessung festgestellt und erklärt worden. Eine Verringerung der anfänglichen Probengröße ändert somit nicht die prinzipielle Güte der Simulationen.
- Um die natürliche Synärese auf Basis der erzwungenen Synärese mittels des physikalisch begründeten Modells vorherzusagen, können die Modellwerte Δp_{nat} und a_P linear zu $\Delta p_{\text{erz}} = 0$ bar extrapoliert werden. Die mit diesen extrapolierten Werten durchgeführten Simulationen korrespondieren teilweise gut, in der Mehrheit aber nicht zu den experimentell ermittelten Verläufen der natürlichen Synärese. Im Vergleich zu der vorgestellten Extrapolationsmethode aus Kapitel 5.2.3 stimmen die Verläufe jedoch besser überein, obwohl die gleichen Messergebnisse der erzwungenen Synärese zu Grunde liegen. Ursache für die Unterschiede ist starke Sensitivität der linearen Extrapolationsmethode und des physikalisch begründeten Modells bezüglich der Modellparameter Δp_{nat} und a_P .

6.3 Zentrifugalkraftgetriebene Synärese

In diesem Kapitel wird die vorgeschlagene Hypothese aus Kapitel 3.1.1 überprüft, nach der die zentrifugalkraftgetriebene Synärese durch Überlagerung der extern aufgeprägten Triebkraft $\Delta\rho g\phi$ bzw. $\Delta\rho r\omega^2\phi$ mit der internen Triebkraft Ω_{nat} abgebildet werden kann. Die weitere Unterteilung dieses Kapitels orientiert sich dabei an den bereits vorgestellten Untersuchungen.

6.3.1 Schematische Modellergebnisse

Die Modellgleichungen (2.5), (2.22) bzw. (2.26) und (3.1) beschreiben die erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld. Anders als im vorherigen Fall zur Beschreibung der erzwungenen Synärese in der semipermeablen Druckzelle ist zur Lösung dieses Gleichungssystems keine Entdimensionierung der Modellgrößen nötig. Abbildung 6.10 zeigt alle wesentlichen Modellgrößen sowie deren zeitliche, zu erwartende Verläufe. Zu Beginn liegt eine über die gesamte Höhe h_0 der Gelprobe konstante Verteilung des Feststoffs vor, d.h. $\phi(z, 0) = \phi_0$. Die Geschwindigkeit u des Feststoffs ist konstant Null. Wirken nun sowohl die extern aufgeprägten als auch die intern induzierten Triebkräfte auf die Gelprobe, verdichtet sich das Feststoffgerüst zum Behälterboden hin. Dementsprechend sinkt der Feststoffvolumenanteil an der Oberfläche ab ($\phi(z = h_0, t_1) < \phi_0$), während er zum Behälterboden hin ansteigt ($\phi(z = 0, t_1) > \phi_0$). Zwischen diesen beiden Extremen verdichtet sich das Feststoffgerüst mit konstanter Geschwindigkeit $u(z, t_1)$, so dass dort weiterhin $\phi(z, t_1) = \phi_0$ gilt. Aufgrund der gewählten Randbedingung am Behälterboden ist die Geschwindigkeit des Feststoffs zeitunabhängig $u(z = 0, t) = 0$. Mit zunehmendem Abstand vom Behälterboden nimmt die Geschwindigkeit des Feststoffs u zu, bis sie einen konstanten Wert erreicht (es gilt zu beachten, dass entsprechend der gewählten Vorzeichenkonvention aus Kapitel 2.1.1 u positiv sein muss). Zur Oberfläche hin nimmt sie anschließend weiter zu, da sich durch den geringeren Feststoffvolumenanteil der Strömungswiderstand und die Festigkeit $p_y(\phi)$ stärker verringern als die Triebkräfte. Dies führt effektiv zu einer Erhöhung der Geschwindigkeit des Feststoffs u .

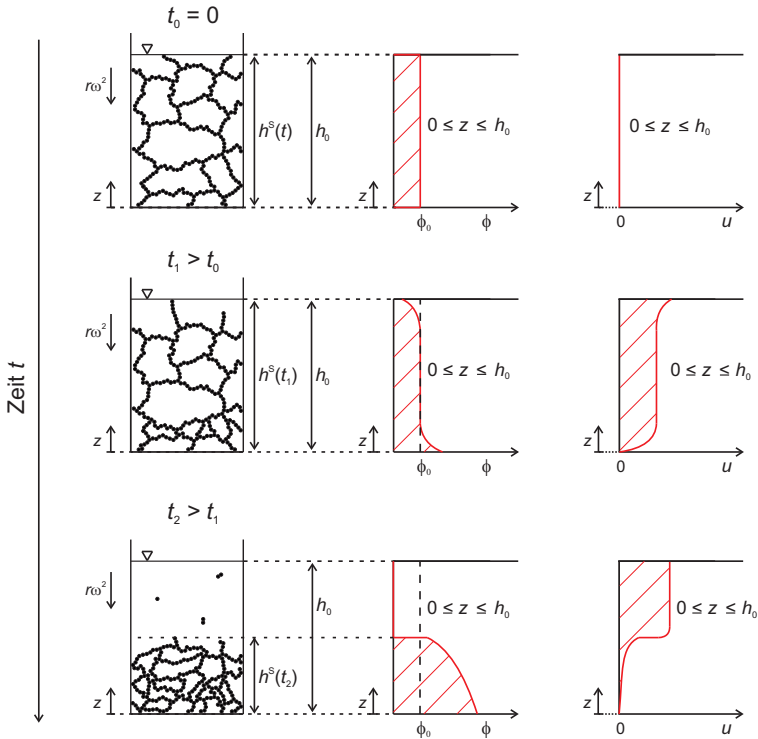


Abbildung 6.10: Schematische Modellvorstellung der erzwungenen Synärese im Zentrifugalfeld mit den wesentlichen Modellgrößen z , $h^S(t)$, ϕ und u sowie deren zeitliche Verläufe

Zu einem späteren Zeitpunkt t_2 existiert ein nahezu feststofffreier Bereich mit $\phi(z > h^S(t_2), t_2) \rightarrow 0$, innerhalb dessen sich im wesentlichen nur die ausgetretene Porenflüssigkeit befindet. Dieser Bereich wird durch einen plötzlichen Anstieg des Feststoffvolumenanteils ϕ von der verdichteten Zone mit $\phi(z < h^S(t_2), t_2) > \phi_0$ abgetrennt, in dem sich nahezu der komplette Feststoff befindet. Innerhalb dieser verdichteten Zone existiert weiterhin ein Gradient des Feststoffvolumenanteils ϕ in

Richtung des Behälterbodens. Oberhalb des Übergangs beider Bereiche ist die Geschwindigkeit des Feststoffs $u(z > h^S(t_2), t_2)$ maximal. Da in diesem Bereich $\phi \rightarrow 0$ gilt, entspricht die Geschwindigkeit des Feststoffs u in diesem Bereich der maximalen Geschwindigkeit eines Einzelpartikels, das keinen Schwarmeinfluss oder keine Festigkeit des Gelnetzwerks erfährt. Die zeitlichen Formveränderungen der Verläufe vom Feststoffvolumenanteil und von der Geschwindigkeit des Feststoffs sind auf den stetig steigenden Feststoffvolumenanteil ϕ zum Behälterboden hin zurückzuführen. Die damit einhergehende Erhöhung der Festigkeit $p_y(\phi)$ führt zu einer entlang der z -Koordinate unterschiedlichen Verlangsamung der Geschwindigkeit des Feststoffs. Für $t \rightarrow \infty$ ist der Verlauf des Feststoffvolumenanteils konstant und die Geschwindigkeit des Feststoffs wieder Null, d.h. $\phi(z, t \rightarrow \infty) = \text{const.}$ und $u(z, t \rightarrow \infty) = 0$.

Abbildung 6.11 zeigt exemplarisch die simulierten Verläufe des Feststoffvolumenanteils ϕ und der Geschwindigkeit des Feststoffs u . Die Verläufe und deren zeitliche Entwicklungen entsprechen denen des zuvor vorgestellten Schemas. Im Falle des sauer-katalysierten Gels ist der Anstieg des Feststoffvolumenanteils ϕ zum Behälterboden hin weniger ausgeprägt als für das basisch-katalysierte Gel. Weiterhin ist die Geschwindigkeit des Feststoffs u geringer und nahezu halbiert. Diese Verhalten können mit der unterschiedlichen Festigkeit $p_y(\phi)$, die für das sauer-katalysierte Gel wesentlich größer ist, begründet werden und sind in analoger Weise bereits im vorherigen Kapitel 6.2.1 herausgearbeitet worden. Zur Bestimmung der Höhen- bzw. Volumenabnahme müssen Grenzwerte für den Feststoffvolumenanteil ϕ angegeben werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Knickpunkt ϕ_{Knick} im Verlauf des Feststoffvolumenanteils ermittelt und dessen z -Koordinate als minimale Höhe des Feststoffgerüsts h_{min}^S definiert, siehe Abbildung 6.11. Mit diesem Grenzwert ist die Erhaltung der Feststoffmasse nicht gewährleistet, da für $z > h_{\text{min}}^S$ und insbesondere für kurze Zeiten t der Feststoffvolumenanteil ungleich Null ist (wengleich der Anteil gering ist im Vergleich zu der Feststoffmasse für $z \leq h_{\text{min}}^S$). Um dies dennoch zu berücksichtigen, wird zusätzlich eine maximale Höhe h_{max}^S festgelegt, indem die z -Koordinate eines Bruchteils des Feststoffvolumenanteils ϕ_{Knick} ermittelt wird. Dieser Bruchteil wird willkürlich zu 1% gesetzt, d.h. $h_{\text{max}}^S = z(0,01 \cdot \phi_{\text{Knick}})$. Mit fortschreitender Zeit

nähern sich diese beiden Grenzwerte an, bevor sie schließlich für $t \rightarrow \infty$ verschmelzen. Aus dem Verlauf der minimalen Höhe h_{\min}^S kann folglich der Verlauf der maximal stattgefundenen Höhen- bzw. Volumenabnahme berechnet werden, während aus der maximalen Höhe h_{\max}^S auf die minimal stattgefundenene Volumenabnahme geschlossen werden kann.

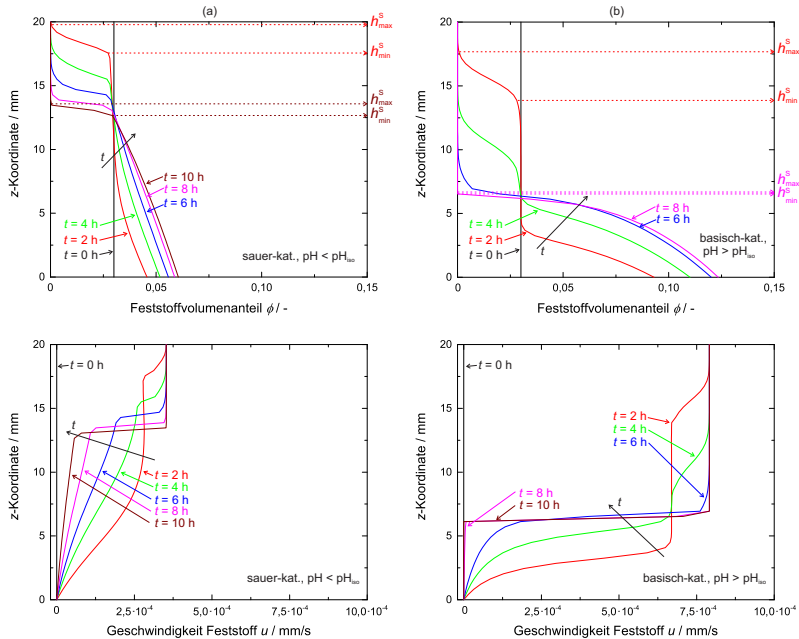


Abbildung 6.11: Simulierte, exemplarische Verläufe der Modellgrößen ϕ und u , erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Die generellen Zusammenhänge zwischen den Modellgrößen ϕ und u und deren zeitliche Verläufe, die mittels der Erweiterung des physikalisch begründeten Modells nach Kapitel 3.1.1 im Zentrifugalfeld simuliert werden, sowie die erarbeitete Auswerterroutine zur Bestimmung der Höhen- bzw. Volumenabnahme werden kurz zusammengefasst.

- Mit zunehmender Zeit t steigt der Feststoffvolumenanteil ϕ zum Behälterboden hin stetig an, während oberhalb dieses verdichteten Bereichs eine nahezu feststofffreie Zone entsteht. Beide Bereiche sind durch einen Anstieg des Feststoffvolumenanteils, der im Verlauf der Simulation immer steiler wird, voneinander getrennt.
- Die Geschwindigkeit des Feststoffs u verringert sich im verdichteten Bereich kontinuierlich und nähert sich für $t \rightarrow \infty$ der Null an. In der nahezu feststofffreien Zone vergrößert sich die Geschwindigkeit des Feststoffs hingegen, da die repulsiven Kräfte (Strömungswiderstand und Festigkeit) stärker als die Triebkräfte verringert werden.
- Durch Definition zweier Grenzwerte h_{\min}^S und h_{\max}^S können aus den Verläufen des Feststoffvolumenanteils ϕ auf die Höhen- bzw. Volumenabnahme geschlossen werden.

6.3.2 Einfluss des pH-Wertes

Zunächst wird überprüft, ob die gemessenen Verläufe der erzwungenen Synärese im Zentrifugalfeld bei unterschiedlichen relativen Zentrifugalbeschleunigungen (RZB) quantitativ durch die Erweiterung des physikalisch begründeten Modells wiedergegeben werden können. Dazu werden sowohl der Beitrag der natürlichen Synärese Ω_{nat} (als Vielfaches von $\Delta\rho g$) zur Volumenabnahme als auch der bereits bekannte hydrodynamisch wirksame Partikelradius a_P an die Messwerte angepasst. In Abbildung 6.12 werden die so simulierten Verläufe mit den experimentell ermittelten Verläufen der Volumenabnahme bei einer Temperatur von $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und einer anfänglichen Probengröße von $h_0 = 20\text{ mm}$ verglichen. Die Messwerte sind dabei durch die Symbole dargestellt.

Während die maximal stattgefundene Volumenabnahme, die mittels des Grenzwertes h_{\min}^S aus den Verläufen des Feststoffvolumenanteils ϕ berechnet wird, mit der durchgehenden Linie gekennzeichnet ist, wird die minimal stattgefundene Volumenabnahme mit dem Grenzwert h_{\max}^S berechnet und als gestrichelte Linie aufgeführt. Die stufenartige Form aller Verläufe ist auf die zur Lösung des Gleichungssystems notwendige Diskretisierung der z -Koordinate zurückzuführen.

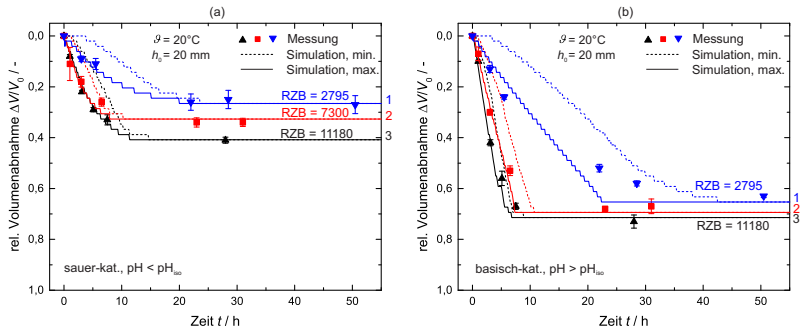


Abbildung 6.12: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Die in Tabelle 6.4 eingetragenen und während der Simulation konstant gehaltenen Werte für Ω_{nat} und a_P sind so bestimmt worden, dass die maximal stattgefundene Volumenabnahme (durchgehende Linie) an die Messwerte angepasst worden ist. Dieses Kriterium ist mit Hinblick auf die Art und Weise der experimentellen Durchführung ausgewählt worden, bei der die überstehende, nahezu partikelfreie Porenflüssigkeit vor der eigentlichen Volumenbestimmung entfernt worden ist. Die simulierten Verläufe stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Lediglich für das basisch-katalysierte Gel existieren insbesondere für die geringste, extern aufgeprägte Triebkraft Abweichungen zwischen Simulationen und Messwerten. Ähnlich wie schon bei der zuvor simulierten Volumenabnahme in der Druckzelle steigt der Beitrag der natürlichen Synärese Ω_{nat} mit zunehmender, extern aufgeprägter Triebkraft ebenfalls an, wenn auch in deutlich unterschiedlichem Ausmaß. Um die Messwerte des sauer-katalysierten Gels abzubilden, müssen die Werte für Ω_{nat} mehr als verdoppelt werden, während diejenigen zur Beschreibung der Volumenabnahme des basisch-katalysierten Gels weniger stark ansteigen. Die für den hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_P ermittelten Werte befinden sich im gleichen Bereich wie diejenigen zur Simulation der erzwungenen Synärese in der Druckzelle. Durch eine adaptive Anpassung

dieser Werte während der Simulation können die Abweichungen zwischen Simulation und Messwerten weiter verringert werden.

sauer-katalysiert			
Kurve	$RZB = \frac{\Delta\rho r\omega^2}{\Delta\rho g} / -$	$\frac{\Omega_{nat}}{\Delta\rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	300	300
2	7300	430	500
3	11180	710	450

basisch-katalysiert			
Kurve	$RZB = \frac{\Delta\rho r\omega^2}{\Delta\rho g} / -$	$\frac{\Omega_{nat}}{\Delta\rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	765	250
2	7300	1020	450
3	11180	1020	550

Tabelle 6.4: Modellparameter Ω_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

Im Folgenden werden die Abhängigkeiten der Modellgrößen Ω_{nat} und a_P , die durch die vorgeschlagene Erweiterung des physikalisch begründeten Modells nach Kapitel 3.1.1 eingeführt werden, vom pH-Wert und der extern aufgeprägten Triebkraft in Form der relativen Zentrifugalbeschleunigung RZB zusammenfassend dargestellt.

- Durch Anpassung von Ω_{nat} und a_P an die Messwerte kann das erweiterte physikalisch begründete Modell die erzwungene Synärese bei unterschiedlichen Werten für die RZB quantitativ abbilden.
- Im Falle des sauer-katalysierten Gels werden Werte von $\Omega_{nat} = 300\Delta\rho g$ bei $RZB = 2795$ ermittelt. Der Beitrag der natürlichen Synärese Ω_{nat} ist wesentlich geringer als derjenige der erzwungenen Synärese. Mit zunehmender, extern aufgeprägter Triebkraft sind Werte von bis zu $\Omega_{nat} = 710\Delta\rho g$ bei $RZB = 11180$ nötig. Dieser generelle Anstieg des Beitrags der natürlichen Synärese ist bereits

bei der Simulation der erzwungenen Synärese in der Druckzelle festgestellt worden. Für den hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_P werden Werte zwischen 300 nm und 500 nm ermittelt, die sich gut mit den Werten zur Simulation der erzwungenen Synärese in der Druckzelle decken. Mit diesen Werten stimmen die simulierten Verläufe der erzwungenen Synärese sehr gut mit den Messungen überein.

- Die korrespondierenden Werte für das basisch-katalysierte Gel betragen $\Omega_{\text{nat}} = 765\Delta\rho g$ bzw. $a_P = 250$ nm bei $\text{RZB} = 2795$ und steigen an auf $\Omega_{\text{nat}} = 1020\Delta\rho g$ bzw. $a_P = 550$ nm bei $\text{RZB} = 11180$. Mit diesen Werten können die Verläufe der erzwungenen Synärese gut berechnet werden. Im direkten Vergleich zum sauer-katalysierten Gel weichen die simulierten Verläufe allerdings stärker von den Messwerten ab. Ursache könnten — in Analogie zur Simulation der erzwungenen Synärese in der Druckzelle — die konstant angenommenen Modellgrößen Ω_{nat} und a_P sowie die fehlende experimentelle Absicherung der Festigkeit des Gelnetzwerks $p_y(\phi)$ bei geringen Volumenabnahmen sein. Trotz dieser Abweichungen kann mit der vorgeschlagenen Modellerweiterung der Verlauf der erzwungenen Synärese unabhängig von der jeweiligen Katalyseart korrekt abgebildet werden.

6.3.3 Einfluss der Temperatur

Um zu überprüfen, ob die vorgeschlagene Modellerweiterung ebenfalls das temperaturabhängige Verhalten der erzwungenen Synärese erfassen kann, werden die zuvor diskutierten Simulationsergebnisse um diejenigen bei erhöhter Temperatur ϑ ergänzt. Die simulierten Verläufe der erzwungenen Synärese sind in Anhang F zu finden.

In Abbildung 6.13 werden die Volumenabnahmen, die mittels des physikalisch begründeten Modells berechnet werden, mit den experimentell ermittelten bzw. mit dem empirischen Modell beschreibbaren Volumenabnahmen in Form von Paritätsdiagrammen verglichen. Dazu werden die Volumenabnahmen des physikalisch begründeten Modells über dem Wert des empirischen Modells bei gleicher Zeit (dargestellt durch die Symbole) aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist die sehr gute Übereinstimmung beider Modelle für alle untersuchten Temperaturen und RZB im Falle des sauer-katalysierten Gels. Beim basisch-katalysierten Gel weichen die Volumenabnahmen des physikalisch begründeten und empirischen Modells ab $\Delta V/V_0 \approx 0,50$ deutlich ab. Diese Abweichungen ziehen sich unabhängig von der Temperatur und der RZB durch alle Diagramme hindurch. Charakteristisch sind die Plateaus bei hohen relativen Volumenabnahmen, die durch das physikalisch begründete Modell verursacht werden. Sie entstehen durch die sehr markanten und plötzlichen Übergänge vom nahezu linearen Bereich in die horizontal verlaufende, maximale Volumenabnahme, siehe Abbildung 6.12(b). Die Verläufe, die durch das empirische Modell beschrieben werden, sind hingegen kontinuierlicher und fließender. Dadurch entstehen die Abweichungen im Bereich von $0,50 \leq \Delta V/V_0 \leq 0,75$. Weiter fallen die mit zunehmender Temperatur und RZB größer werdenden Unterschiede zwischen den beiden Modellen auf. Die simulierten Volumenabnahmen sind kleiner als diejenigen, die mittels des empirischen Modells zu erwarten sind. Ursache dafür sind die sehr steilen Verläufe der Messwerte bzw. des empirischen Modells für kurze Zeiten ($t < 2$ h), die nur bedingt durch das physikalisch begründete Modell unter den gegebenen Bedingungen abgebildet werden können.

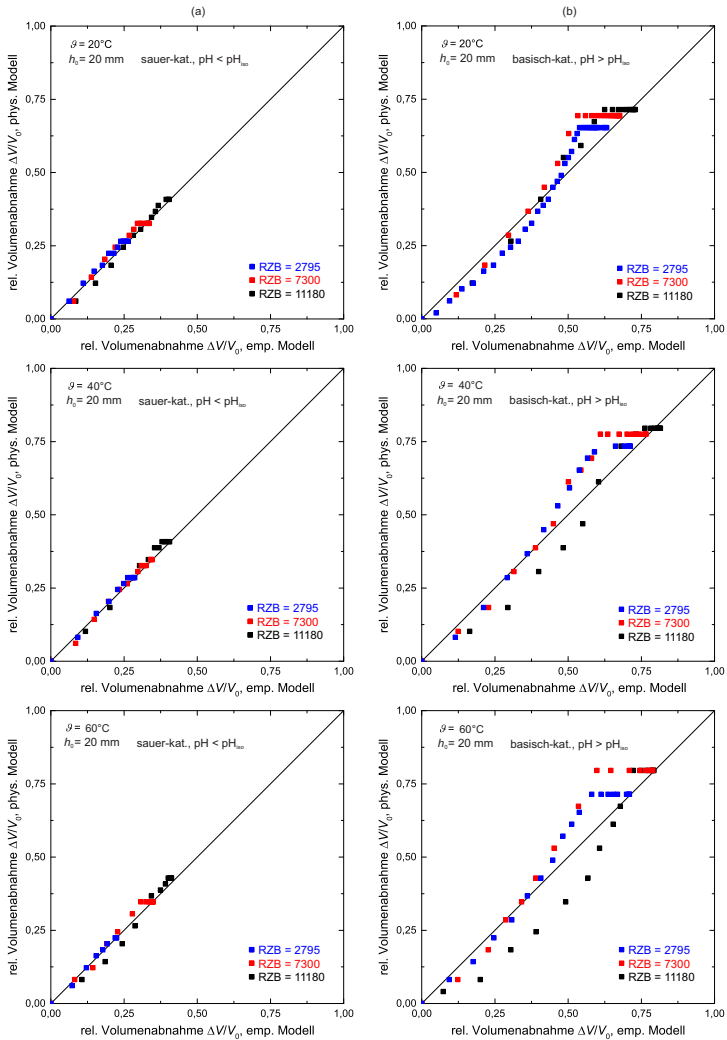


Abbildung 6.13: Paritätsdiagramme für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Die Temperaturabhängigkeit der vorgestellten Modellerweiterung zur Beschreibung der erzwungenen Synärese im Zentrifugalfeld wird kurz zusammengefasst.

- Die Verläufe der erzwungenen Synärese des sauer-katalysierten Gels können nach Anpassung der Modellgrößen Ω_{nat} und a_P in Abhängigkeit der Temperatur und der extern aufgeprägten Triebkraft in Form der RZB simuliert werden. Sie stimmen sehr gut mit den experimentell ermittelten Verläufen überein. Während Ω_{nat} mit zunehmender Temperatur und gleichbleibender RZB immer geringere Werte annimmt (z.B. von $\Omega_{\text{nat}} = 710\Delta\rho g$ hin zu $\Omega_{\text{nat}} = 200\Delta\rho g$), bleiben die Werte für a_P nahezu konstant im Bereich $275 \text{ nm} \leq a_P \leq 500 \text{ nm}$. Diese Abhängigkeiten der Modellgrößen von der Temperatur und extern aufgeprägten Triebkraft sind bereits zuvor bei der Modellierung der erzwungenen Synärese in der Druckzelle festgestellt worden.
- Im Falle des basisch-katalysierten Gels können die Verläufe der erzwungenen Synärese ebenfalls durch das erweiterte Modell abgebildet werden, wenn auch mit teilweise größeren Abweichungen zu den Messwerten. Die simulierten Verläufe weisen einen markanteren und plötzlichen Übergang in die maximale Volumenabnahme auf als die experimentell ermittelten Verläufe, deren Übergänge wesentlich fließender sind. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Ω_{nat} und der Temperatur kann nicht erstellt werden. Für den hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_P hingegen werden mit zunehmender Temperatur größere Werte identifiziert. Dieser Zusammenhang ist ebenfalls bereits im vorherigen Kapitel 6.2.3 aufgezeigt worden.

6.3.4 Einfluss der Probengröße

Analog zu Kapitel 6.2.4 wird das erweiterte Modell zur Simulation der erzwungenen Synärese im Zentrifugalfeld bei verkleinerter anfänglicher Probengröße angewendet. Die Paritätsdiagramme, die aus den zugehörigen Verläufen, siehe Anhang F, erstellt werden können, sind in Abbildung 6.14 für die verringerte anfängliche Probengröße von $h_0 = 6 \text{ mm}$ dargestellt.

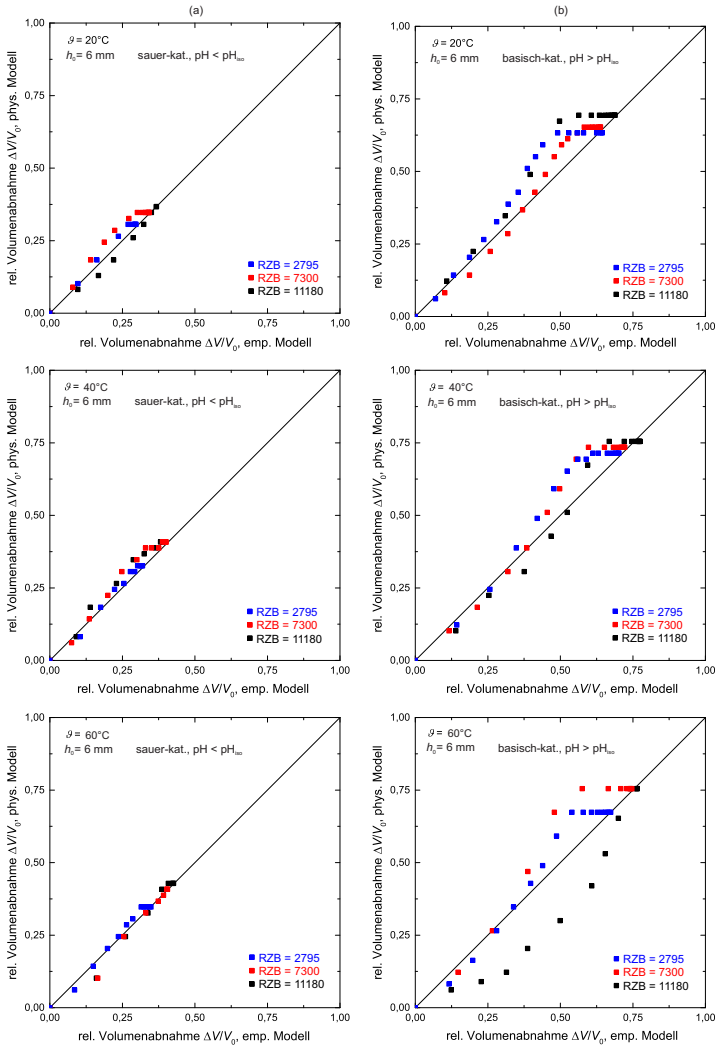


Abbildung 6.14: Paritätsdiagramme für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$, 40°C und 60°C und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzeugte Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

Sie unterscheiden sich nur unwesentlich von denjenigen mit größerer anfänglicher Probengröße aus Abbildung 6.13. Während die Verläufe der Volumenabnahme des sauer-katalysierten Gels im Zentrifugalfeld gut durch das physikalische Modell abgebildet werden können, unterscheiden sich diejenigen des basisch-katalysierten Gels wesentlich stärker. Generell sind die Abweichungen zwischen Simulation und empirischen Modell minimal größer als im Falle der größeren anfänglichen Probengröße. Die charakteristischen Verläufe mit den Plateaus bei den Volumenabnahmen von $\Delta V/V_0 \approx 0,70$ sind ebenfalls zuvor festgestellt und erläutert worden. Die großen Abweichungen, insbesondere diejenigen bei einer Temperatur von $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und maximaler RZB=11180, sind auf das experimentell festgestellte, fast instantane Erreichen der maximalen Volumenabnahme innerhalb kürzester Zeit ($t < 1\text{ h}$) zurückzuführen. Dieser Vorgang kann mittels des physikalisch begründeten Modells unter den angenommenen Randbedingungen nicht korrekt abgebildet werden.

Mit der vorgeschlagenen Modellerweiterung kann der Einfluss der anfänglichen Probengröße auf das Verhalten bei der erzwungenen Synärese weitestgehend richtig erfasst werden. Eine kurze Zusammenfassung der ermittelten Werte für die Modellparameter schließt dieses Kapitel.

- Im Falle des sauer-katalysierten Gels werden für den Beitrag zur natürlichen Synärese Ω_{nat} Werte von $710\Delta\rho g$ bis zu $2040\Delta\rho g$ ermittelt. Während sich die Beiträge zur natürlichen Synärese, die zur Simulation der erzwungenen Synärese in der Druckzelle ermittelt worden sind, bei verkleinerter anfänglicher Probengröße verringern, ist diese strikte Tendenz bei Aufprägen der Zentrifugalkraft nicht mehr gegeben. Die teilweise sehr hohen Werte für Ω_{nat} werden benötigt, um die experimentell bestimmten Volumenabnahmen simulativ zu erreichen. Die Werte für a_P befinden sich hingegen — bis auf wenige Ausnahmen — in dem gleichen Bereich wie zuvor von 250 nm bis 450 nm.

- Für das basisch-katalysierte Gel werden die Beiträge zur natürlichen Synärese Ω_{nat} durch die Verringerung der anfänglichen Probengröße ebenfalls stark erhöht, aber ohne klaren Zusammenhang (Werte von bis zu $\Omega_{\text{nat}} = 5100\Delta\rho g$). Die Werte des hydrodynamisch wirksamen Partikelradius sind weiterhin in dem Bereich von $200 \text{ nm} \leq a_{\text{P}} \leq 450 \text{ nm}$.

7 Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Inhalt der Arbeit

Ein Ausgangspunkt der vorgestellten Arbeit war die Hypothese, dass der Prozess der Synärese von amorphem Siliciumdioxid durch geeignete Erweiterungen eines physikalisch begründeten Modells, das auf einer klassischen Filtration mit kompressiblem Filterkuchen basiert, mathematisch beschrieben werden kann. Mit dieser Modellerweiterung sollten die experimentell ermittelten Abhängigkeiten zwischen sowohl natürlicher als auch erzwungener Synärese, bei der die internen Triebkräfte mit zusätzlichen, extern aufgeprägten Triebkräften überlagert werden, und den relevanten Prozessparametern abgebildet werden. Für die konkrete Umsetzung der vorgeschlagenen Modellerweiterung zur Beschreibung der erzwungenen Synärese musste dabei zwischen der Überlagerung mit einer Druck- und einer Zentrifugalkraft unterschieden werden.

Grundlage für die Modellerweiterung war eine zuverlässige experimentelle Bestimmung sowohl des natürlichen als auch erzwungenen Synäreseverhaltens. Das Konzept der erzwungenen Synärese beruht auf einer zeitlich beschleunigten Quantifizierung der für die Synärese relevanten Prozessparameter durch Aufprägen dieser zusätzlichen, externen Triebkraft. Unbeantwortet war jedoch gewesen, ob der Prozess der Synärese durch diese externe Triebkraft grundsätzlich verändert wird oder lediglich — wie angedacht — beschleunigt wird. Dies führte zu der zweiten Hypothese dieser Arbeit, dass analoge Abhängigkeiten zwischen den Prozessparametern und deren Auswirkungen auf die natürliche und erzwungene Synärese bestehen und dass das Verhalten der natürlichen Synärese auf Basis der Untersuchungen der erzwungenen Synärese vorhergesagt werden kann.

Als Messgröße der natürlichen und erzwungenen Synärese wurde das zeitlich veränderliche Volumen der jeweiligen, hergestellten Gelstrukturen (kleine Gelfragmente oder makroskopisches, raumfüllendes Gelnetzwerk) und die daraus resultierende, auf das anfängliche Volumen V_0 bezogene relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ ausgewählt. Um den Einfluss der untersuchten Prozessparameter Temperatur, pH-Wert und anfängliche Probengröße auf die relative Volumenabnahme bei natürlicher Synärese zu quantifizieren, mussten geeignete Versuchsaufbauten entwickelt werden. Die relative Volumenabnahme der makroskopischen Gelnetzwerke (zylindrische Gelproben bzw. Geltropfen) wurde mittels eines auf Verdrängung einer Messflüssigkeit beruhenden Pyknometers gemessen bzw. durch direktes Vermessen der Geltropfen ermittelt. Zur Größenbestimmung der kleineren Gelfragmente ($\approx 10 - 200 \mu\text{m}$) wurde auf die statische Lichtstreuung zurückgegriffen.

Es konnte gezeigt werden, dass der pH-Wert einen entscheidenden Einfluss auf die Verläufe der relativen Volumenabnahme bei natürlicher Synärese hat, da er maßgeblich für das sich bildende Feststoffgerüst innerhalb der Gelstrukturen verantwortlich ist. Ein sauer-katalysiertes Gel erscheint nahezu klar und weist eine hohe Festigkeit bei gleichzeitiger Neigung zu Spröddbruch auf. Das basisch-katalysierte Gel hingegen ist eher trüb bis opak und verformt sich aufgrund seiner weicheren Feststoffstruktur leichter. Während das sauer-katalysierte Gel eine maximale Volumenabnahme von $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}} = 0,20$ bei einer charakteristischen Zeitkonstante $\tau = 21,3 \text{ h}$ erreichte, wurde für das basisch-katalysierte Gel eine maximale Volumenabnahme von $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}} = 0,30$ bei $\tau = 50,1 \text{ h}$ bei gleicher Temperatur von $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ festgestellt. Die beiden Modellgrößen $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$ und τ wurden durch Anpassung eines einfachen empirischen Modells an die Messwerte erhalten. Eine Erhöhung der Temperatur über $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ auf $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ führte unabhängig von der jeweiligen Katalyseart zu einer Beschleunigung der natürlichen Synärese. Dies ist auf eine verringerte Viskosität der ausströmenden Porenflüssigkeit und eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit der Polykondensationsreaktion zurückzuführen. Im Falle des sauer-katalysierten Gels lag die maximale Volumenabnahme nahezu unverändert bei $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}} = 0,20$. Für das

basisch-katalysierte Gel hingegen stieg sie über $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,39$ auf bis zu $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,51$ an. Eine mögliche Erklärung für dieses sehr unterschiedliche Temperaturverhalten kann die Löslichkeit der monomeren Kieselsäure sein, die sowohl von der Temperatur als auch dem pH-Wert abhängig ist. Während sie im sauren Bereich sehr niedrig ist ($\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* < 2 \text{ mmol/l}$) und durch eine Temperaturerhöhung nur marginal ansteigt, nimmt sie im basischen Bereich generell höhere Werte an, die sich mit steigender Temperatur zwischen $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}^* \approx 50 - 250 \text{ mmol/l}$ befinden. Somit verringert sich die Masse, die zur Ausbildung der Feststoffstruktur zur Verfügung steht, und somit die Festigkeit dieser Feststoffstrukturen, die in einer größeren maximalen Volumenabnahme resultiert. Eine Verringerung der anfänglichen Probengröße hin zu Geltropfen und den viel kleineren Gelfragmenten führte — ähnlich wie die Erhöhung der Temperatur — aufgrund der geringeren, von der Porenflüssigkeit zu durchströmenden Abmessungen der Probe zu einer beschleunigten natürlichen Synärese. Die maximalen Volumenabnahmen wurden bereits nach wenigen Stunden erreicht. Die weiteren, zuvor zusammengefassten Abhängigkeiten von pH-Wert und Temperatur blieben erhalten.

Zur Charakterisierung der erzwungenen Synärese wurde ein weiterer Prozessparameter eingeführt, der die zusätzliche, extern aufgeprägte Triebkraft repräsentiert. Im Falle der druckkraftgetriebenen Synärese wurde dafür die gemessene Druckdifferenz Δp_{erz} , die aus dem Aufprägen einer Druckkraft resultiert, identifiziert, während für die zentrifugalkraftgetriebene Synärese die relative Zentrifugalbeschleunigung RZB bzw. eine damit berechnete äquivalente Druckdifferenz $\Delta p_{\text{äqui}}$ ausgewählt wurde. Es wurde festgestellt, dass mit zunehmender, extern aufgeprägter Triebkraft die Synärese beschleunigt wird. Sowohl die maximale Volumenabnahme als auch die Geschwindigkeit, mit der diese erreicht wird, nahmen monoton zu. Die zuvor aufgezeigten Abhängigkeiten zwischen pH-Wert und maximaler Volumenabnahme bei natürlicher Synärese blieben erhalten, d.h. das sauer-katalysierte Gel wies eine geringere maximale Volumenabnahme auf als das basisch-katalysierte Gel bei gleicher externer Triebkraft Δp_{erz} bzw. $\Delta p_{\text{äqui}}$ (z.B. $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,67$ gegenüber $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,83$ bei $\Delta p_{\text{erz}} = 2,24 \text{ bar}$). Die Abhängigkeit zwischen

der Geschwindigkeit der erzwungenen Synärese und dem pH-Wert war entgegengesetzt zu derjenigen bei natürlicher Synärese. Die Aufprägung einer gleichen externen Triebkraft führte dazu, dass die Geschwindigkeit der erzwungenen Synärese des basisch-katalysierten Gels größer war als diejenige des sauer-katalysierten Gels (z.B. $\tau = 2, 3$ h gegenüber $\tau = 1, 7$ h bei $\Delta p_{\text{erz}} = 2, 24$ bar). Als mögliche Ursache wurde die unterschiedliche Festigkeitszunahme der verschiedenen Gelstrukturen im Verlauf der Kompaktierung diskutiert.

Eine Erhöhung der Temperatur führte — analog zu den Untersuchungen der natürlichen Synärese — zu einer Beschleunigung der erzwungenen Synärese. Dabei waren die maximalen Volumenabnahmen des sauer-katalysierten Gels nahezu temperaturunabhängig, während diejenigen des basisch-katalysierten Gels mit der Temperatur zunahmen. Im Falle des sauer-katalysierten Gels konnten die Monomerkonzentrationen in der ausgetretenen Porenflüssigkeit mit $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 1 - 1, 5$ mmol/l als unabhängig von der Temperatur und von der Art der extern aufgeprägten Triebkraft erachtet werden. Sowohl die gemessenen Werte als auch ihre Konstanz bei veränderter Temperatur entsprachen denjenigen der natürlichen Synärese. Bei dem basisch-katalysierten Gel hingegen hing die gemessene Monomerkonzentration in der Porenflüssigkeit von der Temperatur sowie der Art der externen Triebkraft ab. So stieg sie von $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} = 55$ mmol/l bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ auf $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} = 220$ mmol/l bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ bei der druckkraftgetriebenen erzwungenen Synärese an. Die gemessenen Monomerkonzentrationen bei natürlicher Synärese erstreckten sich maximal über denselben Bereich, wenngleich die mittlere Monomerkonzentration höher bei $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} \approx 100$ mmol/l lag. Dieser Wert wurde bei der druckkraftgetriebenen erzwungenen Synärese nicht gemessen, so dass von einer möglichen Beeinflussung der erzwungenen Synärese durch die zwingend notwendige Membran ausgegangen werden muss. Im Falle der zentrifugalkraftgetriebenen erzwungenen Synärese betrug die gemessene Monomerkonzentration zwischen $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} = 90$ mmol/l und $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4} = 220$ mmol/l. Sie stimmen besser mit den Konzentrationen bei natürlicher Synärese überein.

Zuletzt führte eine Verringerung der anfänglichen Probengröße ebenfalls zu einer Beschleunigung der erzwungenen Synärese. Ein analoges

Verhalten war bei der natürlichen Synärese nachgewiesen worden. Die weiteren, diskutierten Abhängigkeiten zwischen der erzwungenen Synärese und der Temperatur sowie pH-Wert blieben erhalten.

Um das Verhalten der natürlichen Synärese basierend auf den Untersuchungen der erzwungenen Synärese vorherzusagen, wurde eine Extrapolationsmethode vorgeschlagen. Mit dieser Extrapolationsmethode wurden die beiden Modellparameter $(\Delta V/V_0)|_{\max}$ und τ des empirischen Modells, die für jeden einzelnen Verlauf der Volumenabnahme bei der druckkraftgetriebenen erzwungenen Synärese bestimmt wurden, für $\Delta p_{\text{erz}} \rightarrow 0$ bar ermittelt und so die zu erwartenden Verläufe der Volumenabnahme bei natürlicher Synärese vorausberechnet. Verglichen mit den gemessenen Verläufen ergaben sich teilweise gute Übereinstimmungen (z.B. gemessene maximale Volumenabnahme von $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,20$ gegenüber extrapoliertem Wert von $(\Delta V/V_0)|_{\max}(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar}) = 0,19$ oder $\tau = 19,6$ h gegenüber $\tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar}) = 21,3$ h). Allerdings ergaben sich auch eindeutige Abweichungen bis teilweise zu einem Faktor von zwei (gemessene $(\Delta V/V_0)|_{\max} = 0,30$ gegenüber $(\Delta V/V_0)|_{\max}(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar}) = 0,60$ oder $\tau = 32,0$ h gegenüber $\tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar}) = 50,6$ h). Mit der vorgestellten Extrapolationsmethode konnten die gemessenen Volumenabnahmen bei natürlicher Synärese nur mäßig gut vorausberechnet werden.

Aus den gemessenen Verläufen der Volumenabnahme bei erzwungener Synärese wurde die Festigkeit $p_y(\phi)$ der Gelstrukturen in Abhängigkeit der Prozessgrößen ermittelt. Sie stellt einen wesentlichen Parameter des physikalisch begründeten Modells dar. Im Rahmen der vorgeschlagenen Modellerweiterung wurden zwei neue Modellparameter Δp_{nat} für die druckkraftgetriebene bzw. Ω_{nat} für die zentrifugalkraftgetriebene Synärese eingeführt, die jeweils die Beiträge der natürlichen Synärese zur gesamten Volumenabnahme berücksichtigen sollen. Diese Modellparameter wurden zusammen mit dem hydrodynamisch wirksamen Partikelradius a_P , der bereits im ursprünglichen Modell enthalten ist, zunächst so bestimmt, dass die simulierten Verläufe der Volumenabnahme bei erzwungener Synärese den korrespondierenden, gemessenen Verläufen entsprachen.

Mit den so ermittelten, während einer Simulation konstant gehaltenen Werten für diese Modellparameter konnten die Verläufe der Volumenabnahme bei erzwungener Synärese in Abhängigkeit des pH-Wertes gut abgebildet werden. Lediglich für kurze Zeiten wichen die simulierten von den gemessenen Verläufen der Volumenabnahme ab. Für die druckkraftgetriebene erzwungene Synärese wurden für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ dabei Wertebereiche von $0,27\text{ bar} \leq \Delta p_{\text{nat}} \leq 0,66\text{ bar}$ und $375\text{ nm} \leq a_{\text{P}} \leq 425\text{ nm}$ im Falle des sauer-katalysierten Gels identifiziert. Bei analogem Vorgehen für das basisch-katalysierte Gel lagen diese Werte in einem Bereich von $0,13\text{ bar} \leq \Delta p_{\text{nat}} \leq 2,24\text{ bar}$ und $325\text{ nm} \leq a_{\text{P}} \leq 425\text{ nm}$. Bei einer Erhöhung der Temperatur variierten diese Bereiche teilweise unterschiedlich stark, dennoch konnten die gemessenen Verläufe der Volumenabnahme quantitativ in Abhängigkeit der Temperatur abgebildet werden. Auch eine Reduzierung der anfänglichen Probengröße konnte nach Anpassung der Modellparameter mittels des erweiterten, physikalisch begründeten Modells korrekt simuliert werden.

Analog zu der zuvor vorgestellten Extrapolationsmethode, mit der die Modellparameter $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}$ und τ des empirischen Modells für $\Delta p_{\text{erz}} \rightarrow 0\text{ bar}$ bestimmt wurden, wurden diesmal die Modellparameter Δp_{nat} und a_{P} des erweiterten, physikalisch begründeten Modells ermittelt. Damit wurde anschließend ein Vergleich zwischen den gemessenen Verläufen und den mit der Extrapolation vorausberechneten Verläufen der Volumenabnahme bei natürlicher Synärese angestellt. Es konnte festgestellt werden, dass die so vorausberechneten Verläufe wesentlich besser mit den gemessenen Verläufen übereinstimmten als diejenigen, die durch Extrapolation der Modellparameter des empirischen Modells vorhergesagt wurden. Da die charakteristische Zeitkonstante τ für die Verläufe der Volumenabnahme, die mit dem physikalisch begründeten Modell berechnet wurden, keinen expliziten Modellparameter darstellte, sie sich aber als geeignetes Maß für einen Vergleich der Verläufe insbesondere bei kurzen Zeiten herausstellte, wurde sie nachträglich bestimmt. Im Falle des sauer-katalysierten Gels wurden so maximale Volumenabnahmen von $(\Delta V/V_0)|_{\text{max}}(\Delta p_{\text{erz}} = 0\text{ bar}) = 0,10 - 0,30$ und $\tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0\text{ bar}) = 13,3 - 24,4\text{ h}$ in Abhängigkeit der Temperatur be-

stimmt. Für das basisch-katalysierte Gel lagen die korrespondierenden Werte in Bereichen von $(\Delta V/V_0)|_{\max}(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar}) = 0,45 - 0,58$ und $\tau(\Delta p_{\text{erz}} = 0 \text{ bar}) = 10,7 - 17,4 \text{ h}$. Verglichen mit den Werten, die aus den gemessenen Verläufen der Volumenabnahmen bei natürlicher Synärese gewonnen wurden, existierten mehrheitlich Unterschiede. Diese führten zu teilweise deutlichen Abweichungen zwischen Simulation und Messwerten. Verglichen mit der vorgestellten Extrapolationsmethode der Modellparameter des empirischen Modells stimmen die Verläufe der simulierten und gemessenen Verläufe der natürlichen Synärese jedoch besser überein, obwohl die gleichen Messergebnisse der erzwungenen Synärese zugrunde liegen. Ursache für die Abweichungen ist — wie ebenfalls bei der Extrapolation der Modellwerte des empirischen Modells — die starke Sensitivität der Extrapolationsmethode bezüglich der Modellparameter Δp_{nat} und a_P .

Zuletzt erfolgte die Simulation der zentrifugalkraftgetriebenen erzwungenen Synärese. Durch analoges Vorgehen zur Bestimmung von Ω_{nat} und a_P ließen sich die Verläufe der Volumenabnahme gut abbilden. Im Falle des sauer-katalysierten Gels entsprachen sich simulierte und gemessene Verläufe nahezu vollständig, während für das basisch-katalysierte Gel kleinere Abweichungen zwischen Simulation und Messwerten vorhanden waren. Der Beitrag der natürlichen Synärese zur gesamten Volumenabnahme und der hydrodynamisch wirksame Partikelradius nahmen dabei z.B. für $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ Werte von $300\Delta\rho g \leq \Omega_{\text{nat}} \leq 710\Delta\rho g$ und $300 \text{ nm} \leq a_P \leq 500 \text{ nm}$ für das sauer-katalysierte Gel an. Verglichen mit den Bereichen des basisch-katalysierten Gels, für den Grenzen von $765\Delta\rho g \leq \Omega_{\text{nat}} \leq 1020\Delta\rho g$ und $250 \text{ nm} \leq a_P \leq 550 \text{ nm}$ ermittelt wurden, verhalten sie sich ähnlich zu den Bereichen bei der druckkraftgetriebenen erzwungenen Synärese. Nach Anpassung dieser Werte an die Verläufe der Volumenabnahme konnte sowohl die Erhöhung der Temperatur als auch die Verringerung der anfänglichen Probengröße quantitativ berücksichtigt werden.

7.2 Ausblick

Um die Güte der vorgestellten Extrapolationsmethoden (sowie die der Parameter des empirischen als auch des physikalisch begründeten Modells) zu verbessern, sind Messungen insbesondere bei sehr geringen extern aufgeprägten Triebkräften von entscheidender Bedeutung. Mit dem in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Aufbau sind solche Messungen nicht möglich gewesen. Demzufolge wäre eine Druckzelle zu entwickeln, die ohne ein berührendes Dichtelement (z.B. mittels einer Sperrflüssigkeit) auskommt und so die Reibung zwischen der beweglichen Kopfplatte und der feststehenden Zylinderwand minimiert.

Weiterhin ist zu überprüfen, ob die Modellparameter Δp_{nat} bzw. Ω_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells prädiktiv in Abhängigkeit der Prozessparameter bestimmt werden können. Somit wäre die bisherige Bestimmung dieser Modellparameter durch Anpassung an die Verläufe der Volumenabnahme bei erzwungener Synärese nicht mehr nötig. Sämtliche Verläufe der Volumenabnahmen könnten basierend auf rein theoretischen Überlegungen vorausberechnet und mit experimentell ermittelten Ergebnissen verglichen werden.

Abschließend stellt sich die Frage, in wie weit das vorgeschlagene Konzept der natürlichen und erzwungenen Synärese sowie deren Modellierung auf andere Stoffsysteme übertragen werden kann, deren Feststoffstrukturen ebenfalls kompaktieren. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Methoden und Modelle sind so aufgebaut, dass sie prinzipiell auch für andere Stoffsysteme anwendbar sind, wenn die stoffspezifischen Größen (Viskosität der Porenflüssigkeit, Festigkeit der Feststoffstrukturen oder Dichtedifferenz) bekannt sind.

Literaturverzeichnis

- [Alexander 1953] ALEXANDER, G.B.: The Reaction of Low Molecular Weight Silicic Acids with Molybdc Acid. In: *Journal of the American Chemical Society* 75 (1953), Nr. 22, S. 5655–5657
- [Alexander 1957] ALEXANDER, G.B.: The Effect of Particle Size on the Solubility of Amorphous Silica in Water. In: *Journal of Physical Chemistry* 61 (1957), Nr. 11, S. 1563–1564
- [Alexander u. a. 1954] ALEXANDER, G.B. ; HESTON, W.M. ; ILER, R.K.: The Solubility of Amorphous Silica in Water. In: *Journal of Physical Chemistry* 58 (1954), Nr. 6, S. 453–455
- [Alles 2000] ALLES, C.M.: *Prozessstrategien für die Filtration mit kompressiblen Kuchen*, Universität Fridericiana Karlsruhe (TH), Diss., 2000
- [Atkins 1990] ATKINS, P.W.: *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1990
- [Batchelor 1972] BATCHELOR, G.K.: Sedimentation in a Dilute Dispersion of Spheres. In: *Journal of Fluid Mechanics* 52 (1972), S. 245–268
- [Bergna 1994] BERGNA, H. E.: *The Colloid Chemistry of Silica*. American Chemical Society, 1994
- [Bonnell 1931] BONNELL, D.G.R.: Studies in Gels I. Syneresis of Silica Gel. In: *Transaction of the Faraday Society* 28 (1931), S. 1–11
- [Brinker u. Scherer 1990] BRINKER, C.J. ; SCHERER, G.W.: *Sol-Gel Science — The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, CA, USA : Academic Press Inc, 1990
- [Buscall u. a. 1982] BUSCALL, R. ; GOODWIN, J.W. ; OTTEWILL, R.H.: The Settling of Particles through Newtonian and Non-Newtonian Media. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 85 (1982), S. 78–86

- [Buscall u. a. 1987] BUSCALL, R. ; MILLS, P.D.A. ; STEWART, R.F. ; SUTTON, D. ; WHITE, L.R. ; YATES, G.E.: The Rheology of Strongly-Flocculated Suspensions. In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 24 (1987), S. 183–202
- [Buscall u. White 1987] BUSCALL, R. ; WHITE, L.R.: The Consolidation of Concentrated Suspensions. Part 1.— The Theory of Sedimentation. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* 83 (1987), S. 873–891
- [Coradin u. a. 2004] CORADIN, T. ; EGLIN, D. ; LIVAGE, Jacques: The Silicomolybdic Acid Spectrophotometric Method and its Application to Silicate/Biopolymer Interaction Studies. In: *Spectroscopy* 18 (2004), S. 567–576
- [Dixon 1978] DIXON, D.C.: Momentum-Balance Aspects of Free-Settling Theory. III. Transient Compression Resistance. In: *Separation Science and Technology* 13 (1978), S. 753–766
- [Dixon 1980] DIXON, D.C.: Effect of Sludge Funneling in Gravity Thickeners. In: *AIChE Journal* 26 (1980), S. 471–477
- [Evans u. Wennerström 1999] EVANS, D.F. ; WENNERSTRÖM, H.: *The Colloidal Domain - Where Physics, Chemistry, Biology and Technology Meet*. Wiley-VCH, 1999
- [Green u. a. 1996] GREEN, M.D. ; EBERL, M. ; WHITE, L.R.: Compressive Yield Stress of Flocculated Suspensions: Determination via Experiment. In: *AIChE Journal* 42 (1996), S. 2308–2318
- [Gressler u. a. 2008] GRESSLER, S. ; GAZSÓ, A. ; SIMKÓ, M. ; NENTWICH, M. ; FIEDELER, U.: Nanopartikel und nanostrukturierte Materialien in der Lebensmittelindustrie. In: *Nano Trust Dossiers* 4 (2008)
- [Günther 2008] GÜNTHER, T.: *Zum Fällungsprozess und Wachstum kugelförmiger SiO₂-Partikel*, Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, Diss., 2008

- [Haselhuhn u. Kind 2003] HASELHUHN, F. ; KIND, M.: Pseudo-Polymorphic Behavior of Precipitated Calcium Oxalate. In: *Chem. Eng. Technol.* 26 (2003), Nr. 3, S. 347–353
- [Hollemann u. Wiberg 1995] HOLLEMANN, A. F. ; WIBERG, E.: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Gruyter, 1995
- [Howells u. a. 1990] HOWELLS, I. ; LANDMAN, K.A. ; PANJKOV, A. ; SIRAKOFF, C. ; WHITE, L.R.: Time-dependent Batch Settling of Flocculated Suspensions. In: *Applied Mathematical Modelling* 14 (1990), S. 77–86
- [Iler 1979] ILER, R.K.: *The Chemistry of Silica — Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. New York, NY, USA : John Wiley & Sons, 1979
- [Kind 2002] KIND, M.: Colloidal Aspects of Precipitation Processes. In: *Chemical Engineering Science* 57 (2002), S. 4287–4293
- [Kind 2006] KIND, M.: Partikelgestaltung in industriellen Fällungsprozessen. In: *Chemie Ingenieur Technik* 78 (2006), S. 1340
- [Landman u. a. 1991] LANDMAN, K.A. ; SIRAKOFF, C. ; WHITE, L.R.: Dewatering of Flocculated Suspensions by Pressure Filtration. In: *Physics of Fluids A* 3 (1991), S. 1495–1509
- [Laskowski u. Ralston 1992] LASKOWSKI, J.S. ; RALSTON, J.: *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. Elsevier, 1992 (Developments in Mineral Processing, 12)
- [Lyklema 1995] LYKLEMA, J.: *Fundamentals of Interface and Colloid Science - I: Fundamentals and II: Solid-Liquid Interfaces*. Academic Press Harcourt Brace & Company, 1995
- [Mullin 2004] MULLIN, J.W.: *Crystallization*. Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004

- [nanomagazin 2016] NANOMAGAZIN: *Synthetisches amorphes Siliziumdioxid (Nanopartikel)*. Website, 2016. – Online erhältlich unter <http://www.nanomagazin.net/Wörterverzeichnis/synthetisches-amorphes-siliziumdioxid-nanopartikel/>; abgerufen am 3. Oktober 2016.
- [Okamoto u. a. 1957] OKAMOTO, G. ; OKURA, T. ; GOTO, K.: Properties of Silica in Water. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 12 (1957), S. 123–132
- [Özmetin u. a. 2004] ÖZMETIN, C. ; SCHLOMACH, J. ; KIND, M.: Polymerisierungskinetik von Kieselsäure. In: *Chemie Ingenieur Technik* 76 (2004), S. 1832–1836
- [Ponomerova u. a. 1984] PONOMEROVA, T.P. ; KONTOROVICH, S.I ; CHEKANOV, M.I. ; SHCHUKIN, E.D.: Kinetics of Shrinkage during Formation of Polysilicic Acid Hydrogel Structures. In: *Colloid J. USSR* 46 (1984), S. 118–120
- [Quarch 2010] QUARCH, K.: *Produktgestaltung an kolloidalen Agglomeraten und Gelen — Gelierung und Fragmentierung anorganisch gefällten Siliciumdioxids*. KIT Scientific Publishing, 2010
- [Quarch u. a. 2010] QUARCH, K. ; DURAND, E. ; KIND, M.: Inorganic Precipitated Silica Gel Part II: Fragmentation by Mechanical Energy. In: *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010), S. 1208–1212
- [Quarch u. Kind 2010] QUARCH, K. ; KIND, M.: Inorganic Precipitated Silica Gel Part I: Gelation Kinetics and Gel Properties. In: *Chem. Eng. Technol.* 33 (2010), S. 1034–1039
- [Sahabi u. Kind 2011] SAHABI, H. ; KIND, M.: Consolidation of Inorganic Precipitated Silica Gel. In: *Polymers* 3 (2011), S. 1423–1432
- [Scherer 1989a] SCHERER, G. W.: Mechanics of Syneresis I. Theory. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 108 (1989), S. 18–27

- [Scherer 1989b] SCHERER, G. W.: Mechanics of Syneresis II. Experimental Study. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 108 (1989), S. 28–36
- [Schlomach 2006] SCHLOMACH, J.: *Feststoffbildung bei technischen Fällprozessen — Untersuchungen zur industriellen Fällung von Siliziumdioxid und Calciumcarbonat*. Universitätsverlag Karlsruhe, 2006
- [Schlomach u. Kind 2004] SCHLOMACH, J. ; KIND, M.: Investigations on the Semi-Batch Precipitation of Silica. In: *Journal of Colloid Interface Science* 277 (2004), S. 316–326
- [Spelter 2012] SPELTER, L.: *Abtrennung und Klassierung kolloidaler Partikel in Zentrifugen*. Cuvillier Verlag, 2012
- [Stickland u. a. 2006] STICKLAND, A.D. ; WHITE, L.R. ; SCALES, P.J.: Modeling of Solid-Bowl Batch Centrifugation of Flocculated Suspensions. In: *AIChE Journal* 52 (2006), S. 1351–1362
- [Tijskens u. Baerdemaeker 2004] TIJSKENS, E. ; BAERDEMAEKER, J. D.: Mathematical Modelling of Syneresis of Cheese Curd. In: *Mathematics and Computers in Simulation* 65 (2004), S. 165–175
- [VDI e.V. 2013] VDI E.V.: *VDI-Wärmeatlas*. Bd. 11. Springer Vieweg, 2013
- [Vinot u. a. 1989] VINOT, B. ; SCHECHTER, R.S. ; LAKE, L.W.: Formation of Water-Soluble Silicate Gels by the Hydrolysis of a Diester of Dicarboxylic Acid Solubilized as Microemulsions. In: *SPE Reservoir Engineering* 8 (1989), S. 391–397
- [Vysotskii u. Strazhesko 1973] VYSOTSKII, Z.Z. ; STRAZHESKO, D.N.: Isoelectric State of Disperse Silica and Ion Exchange in Acid Solutions. In: *Adsorpt. Adsorbents* 1 (1973), S. 55–71
- [Wilhelm u. Kind 2014] WILHELM, S. ; KIND, M.: On the Relation between Natural and Enforced Syneresis of Acidic Precipitated Silica. In: *Polymers* 6 (2014), Nr. 12, S. 2896–2911

- [Wilhelm u. Kind 2015] WILHELM, S. ; KIND, M.: Influence of pH, Temperature and Sample Size on Natural and Enforced Syneresis of Precipitated Silica. In: *Polymers* 7 (2015), Nr. 12, S. 2504–2521
- [Zerda u. a. 1986] ZERDA, T.W. ; ARTAKI, I. ; JONAS, J.: Study of Polymerization Processes in Acid and Base Catalyzed Silica Sol-Gels. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 81 (1986), S. 365–379

A Stoffdaten

Natronwasserglas

Natronwasserglas ist ein wasserlösliches Natriumsilikat, das durch Brennen von Quarzsand bei ca. 1100 – 1300 °C gewonnen wird. Durch anschließende Auflösung in Wasser wird eine flüssige Lösung mit der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3,3 \text{SiO}_2$ erhalten.

Das für diese Arbeit verwendete Natronwasserglas wurde bei Carl Roth GmbH erworben. Es hat eine Dichte von $\rho = 1,36 \text{ g/ml}$, eine dynamische Viskosität von $\eta = 50 - 200 \text{ mPas}$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und einem Silikatmassenanteil von $x_{\text{Silk.}} = 0,355$. Die verwendete Ausgangslösung an Natriumsilikatlösungen werden durch Verdünnung mit hochreinem Wasser (Milli-Q, Millipore) hergestellt. Zur Bestimmung der Konzentrationen werden die eingesetzten Volumina benötigt. Diese können aus der eingesetzten Masse und der Dichte der verdünnten Natriumsilikatlösung $\rho_{\text{WG}} = 0,9939 \text{ g/ml} \cdot \exp(0,3141 \cdot x_{\text{WG}})$ berechnet werden, wobei x_{WG} den Massenanteil an Natronwasserglas in der Verdünnung entspricht [Quarch, 2010].

Schwefelsäure

Die Schwefelsäure wurde ebenfalls bei Carl Roth GmbH bezogen. Sie weist eine Reinheit von $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,96$, eine dynamische Viskosität von $\eta = 27 \text{ mPas}$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und eine Dichte von $\rho = 1,84 \text{ g/ml}$ aus. Aus dieser konzentrierten Schwefelsäure werden durch Verdünnung die benötigten Schwefelsäurelösungen mit $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,50$ bzw. $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,032$ hergestellt. Die Dichte dieser verdünnten Lösungen kann über $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,9986 \text{ g/ml} \cdot \exp(0,696 \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4})$ angegeben werden [Quarch, 2010]. Die für die Nachweisreaktion der monomeren Kieselsäure benötigte Schwefelsäurelösung wird ebenfalls durch Verdünnung der konzentrierten Schwefelsäure präpariert.

Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat

Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat ist ein weißer, pulverförmiger Feststoff und wird ebenfalls bei Carl Roth GmbH erworben. Da es für eine Nachweisreaktion benötigt wird, wird Laborqualität mit einer Reinheit $\geq 99\%$ verwendet. Die für die Nachweisreaktion zu erzeugende Lösung wird durch Auflösen des Feststoffs in hochreinem Wasser (Milli-Q, Millipore) hergestellt.

B Konstruktionszeichnungen

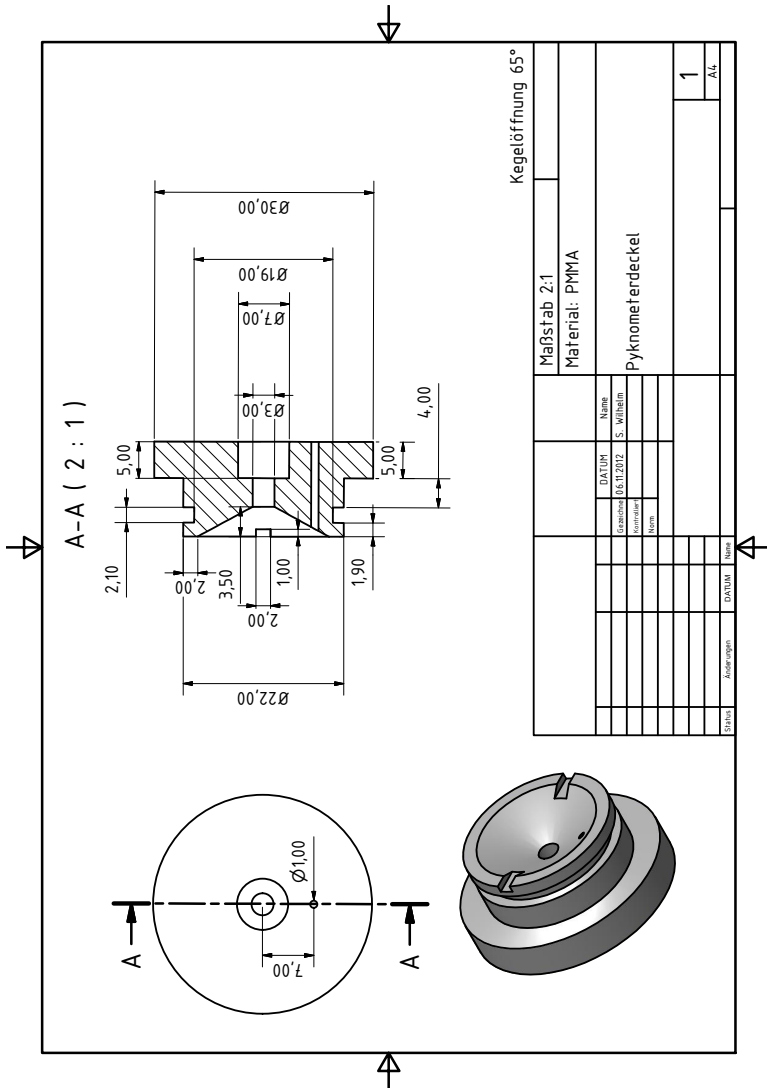


Abbildung B.2: Pycnometerdeckel

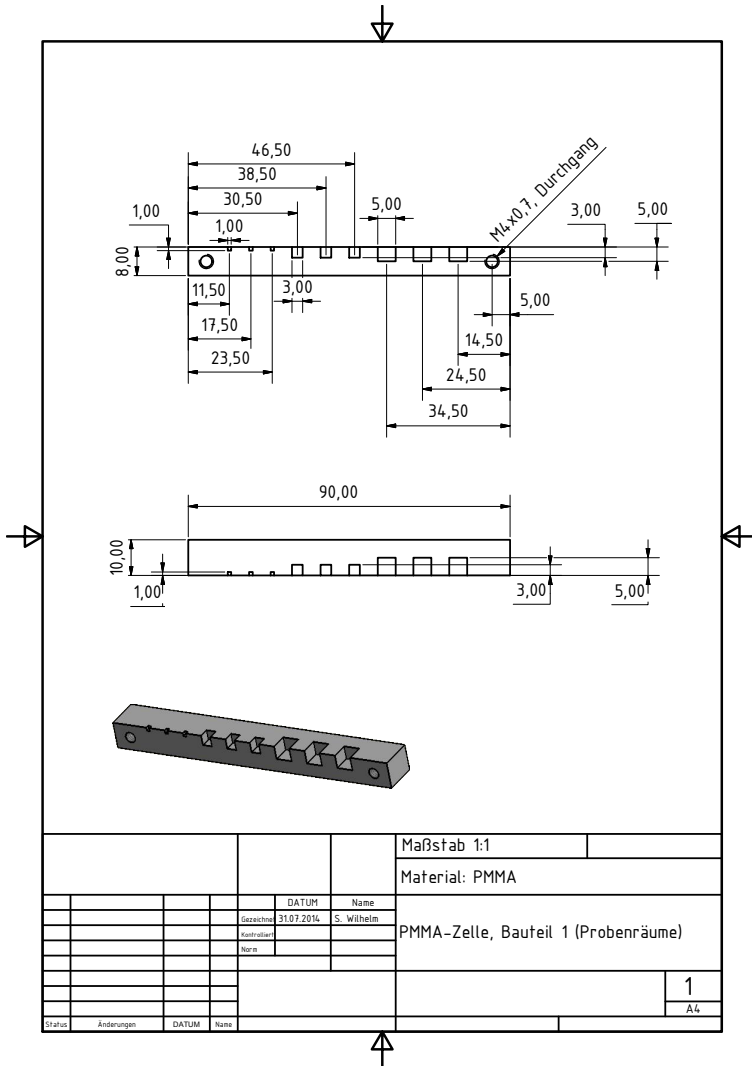


Abbildung B.3: PMMA-Zelle, Bauteil 1

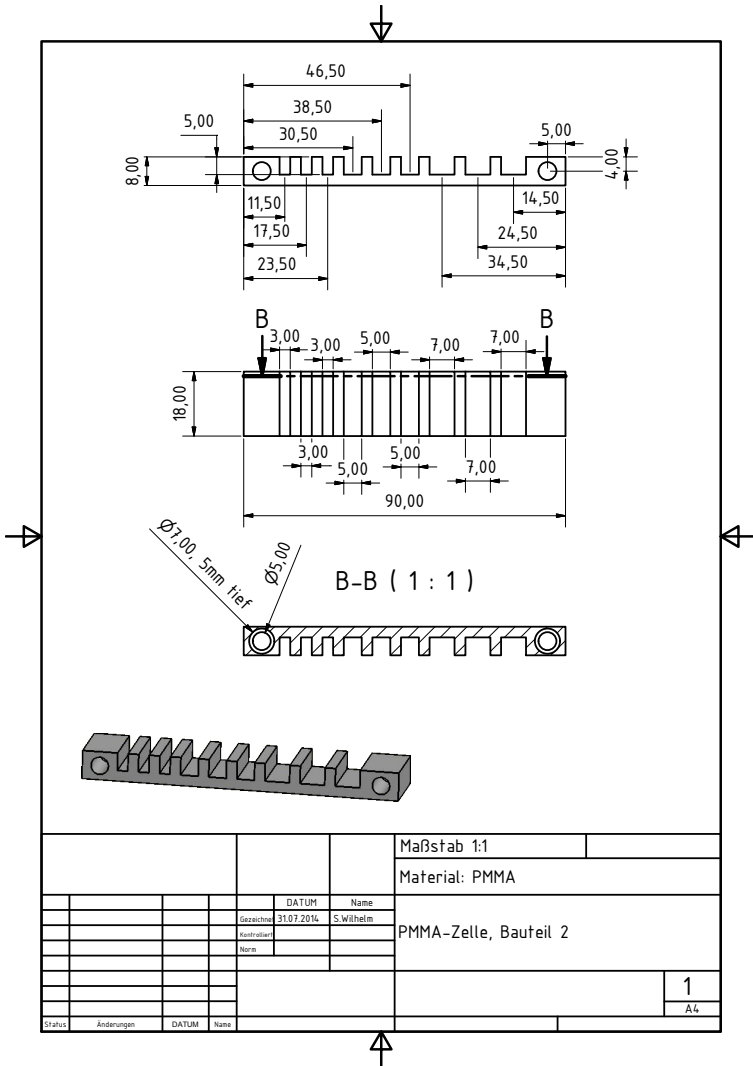


Abbildung B.4: PMMA-Zelle, Bauteil 2

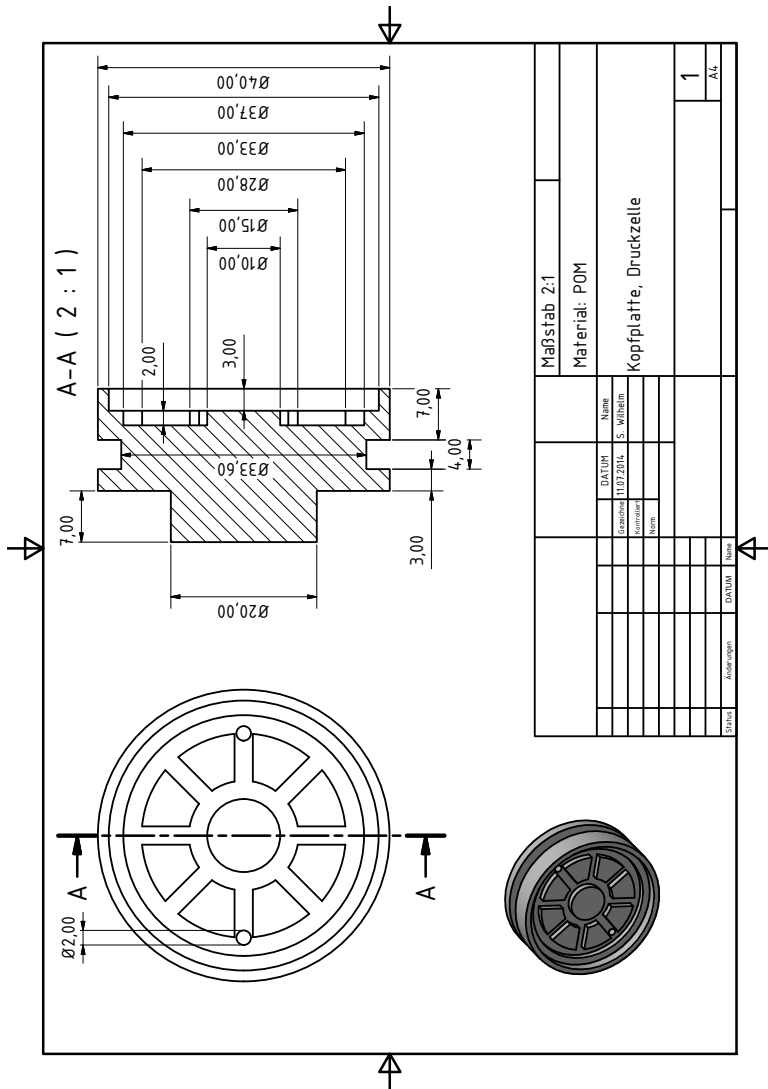
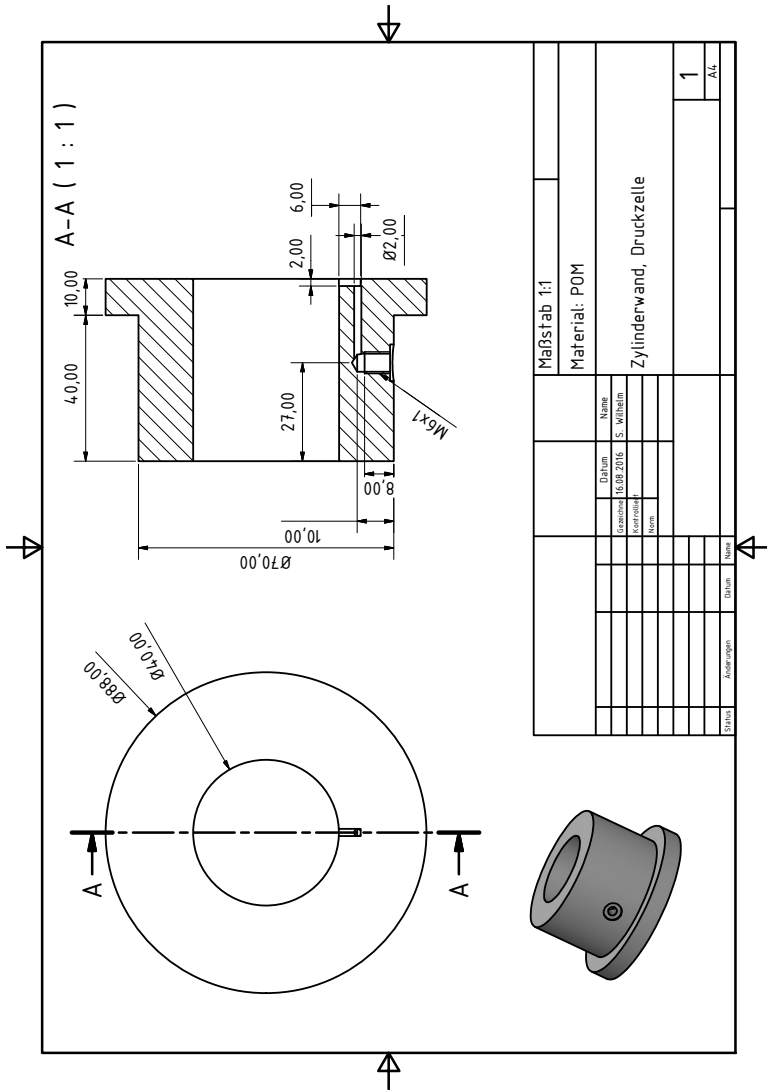


Abbildung B.5: Kopfplatte, Druckzelle



Maßstab 1:1		Name		Datum		Name	
Material: POM		Gezeichnet: 16.02.2016 S. Wilhelm		16.02.2016		S. Wilhelm	
Zylinderwand, Druckzelle		Kontrolliert:		16.02.2016		S. Wilhelm	
		Name:		16.02.2016		S. Wilhelm	
		Datum:		16.02.2016		S. Wilhelm	
		Angefragt:		16.02.2016		S. Wilhelm	
		Datum:		16.02.2016		S. Wilhelm	
		Name:		16.02.2016		S. Wilhelm	
		1		16.02.2016		S. Wilhelm	
		AL		16.02.2016		S. Wilhelm	

Abbildung B.6: Zylinderwand, Druckzelle

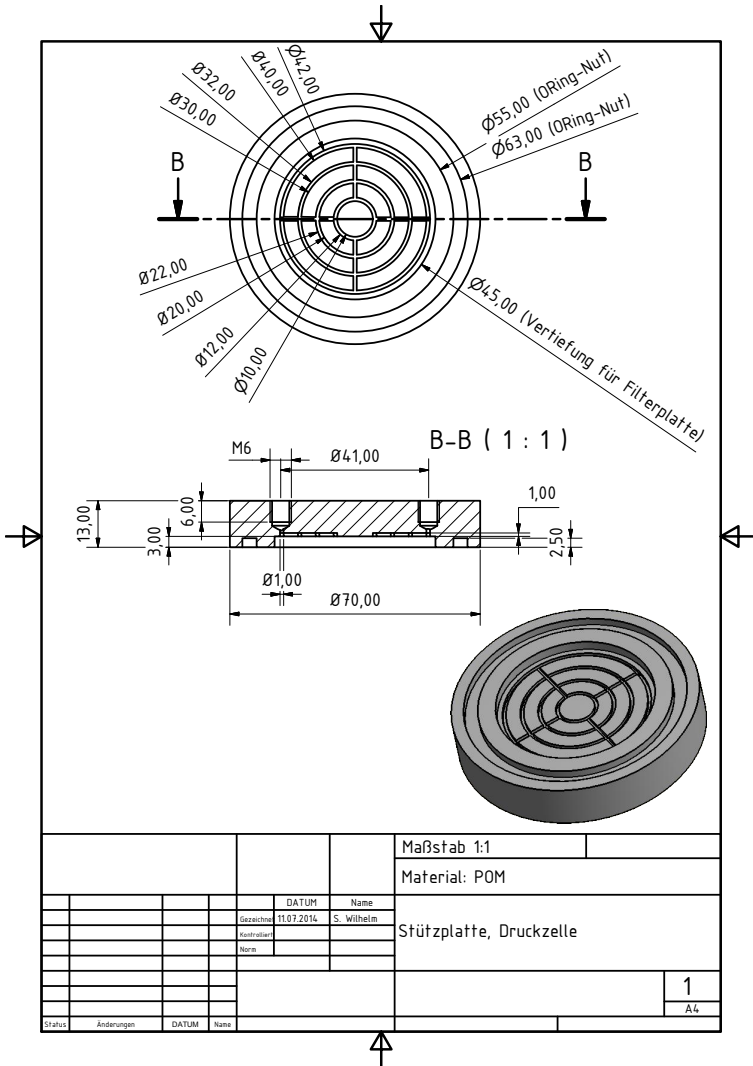
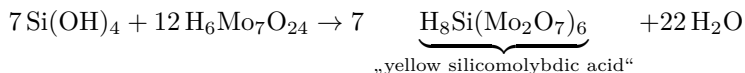


Abbildung B.8: Stützplatte, Druckzelle

C Bestimmung der Monomerkonzentration

Die Konzentration an monomerer Kieselsäure $\tilde{c}_{\text{Si(OH)}_4}$ in der ausgetretenen Porenflüssigkeit kann mittels einer colorimetrischen Nachweismethode quantifiziert werden [Alexander, 1953]. Dazu wird eine Reagenzlösung angesetzt, die Ammoniumheptamolybdat-Tetrahydrat mit einer Konzentration von $\tilde{c}_{\text{Ammon}} = 3,2 \text{ mmol/l}$ und Schwefelsäure mit $\tilde{c}_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 50 \text{ mmol/l}$ enthält. Wird diese Reagenzlösung mit einer monomerhaltigen Lösung vermischt, entsteht nach



ein gelber Farbkomplex. Zur photometrischen Bestimmung wird die Lösung, die den gelben Farbkomplex enthält, in eine Polystyrol-Küvette gefüllt und die Absorption bei einer Wellenlänge von $\lambda = 400 \text{ nm}$ mit Hilfe eines Photometers (Genesys 10S, ThermoScientific) ermittelt. Um aus der gemessenen Absorption auf die Konzentration an Monomer zu schließen, wird eine Kalibrierung mit Hilfe einer Silicium-Standardlösung ($1000 \text{ mg/l} \hat{=} 35,6 \text{ mmol/l Si Certipur}^\circledR$, Merck Millipore) durchgeführt. Die Silicium-Standardlösung besteht aus SiO_2 , gelöst in 0,5-molarer NaOH -Lösung, so dass das SiO_2 als Monomer und dessen Anion vorliegt. Zur Erstellung der Kalibriergeraden wird diese Silicium-Standardlösung mit hochreinem Wasser (Milli-Q, Millipore) verdünnt und anschließend die Absorption der sich gelb färbenden Lösung gemessen. Abbildung C.1 zeigt diese Kalibriergeraden für unterschiedliche Reaktionsvolumina von $V = 10 \text{ ml}$ und $V = 50 \text{ ml}$. Diese Volumina wurden ausgewählt, da die Reagenzlösung und die monomerhaltige Lösung im festen Volumenverhältnis von 49:1 zu vermischen sind. Bei einem Reaktionsvolumen von $V = 10 \text{ ml}$ werden demnach nur $0,2 \text{ ml}$ monomerhaltige Lösung benötigt. Dies ist insbesondere dann hilfreich, wenn das Volumen der ausgetretenen Poren-

flüssigkeit insgesamt kleiner als 1 ml ist. Falls die gemessene Absorption einer monomerhaltigen Lösung außerhalb des mit der Kalibriergeraden ermittelten Gültigkeitsbereichs liegt, wird die monomerhaltige Lösung, bevor sie mit der Reagenzlösung vermischt wird, mit hochreinem Wasser verdünnt und anschließend gemessen. Die ursprüngliche Monomerkonzentration kann bei bekanntem Verdünnungsgrad zurückgerechnet werden.

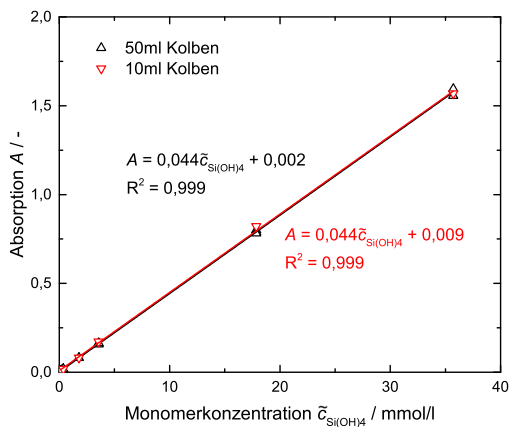


Abbildung C.1: Kalibriergerade zur Bestimmung der Monomerkonzentration

D Weitere Messergebnisse

Erzwungene Synärese in Druckzelle, $h_0=16$ mm

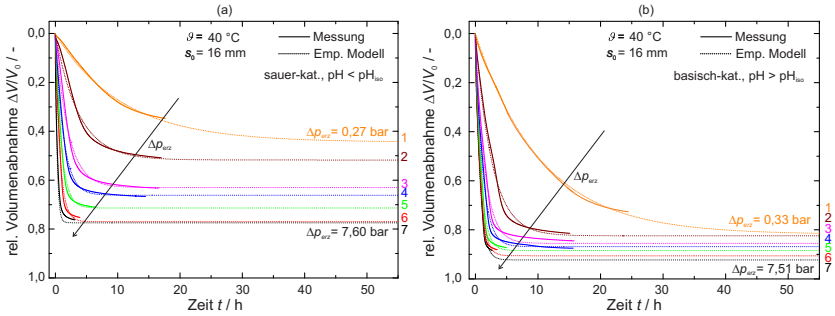


Abbildung D.1: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16$ mm, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,27	0,44	10,6	0,04
2	0,67	0,52	3,7	0,14
3	1,41	0,63	2,1	0,30
4	2,16	0,66	1,3	0,51
5	3,75	0,71	0,9	0,79
6	6,30	0,77	0,7	1,1
7	7,60	0,74	0,6	1,2

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,33	0,82	10,5	0,08
2	0,60	0,82	2,6	0,32
3	1,37	0,86	1,5	0,57
4	2,25	0,87	1,1	0,79
5	3,65	0,88	0,9	0,98
6	6,19	0,91	0,8	1,1
7	7,51	0,92	0,7	1,3

Tabelle D.1: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle [Wilhelm u. Kind, 2015]

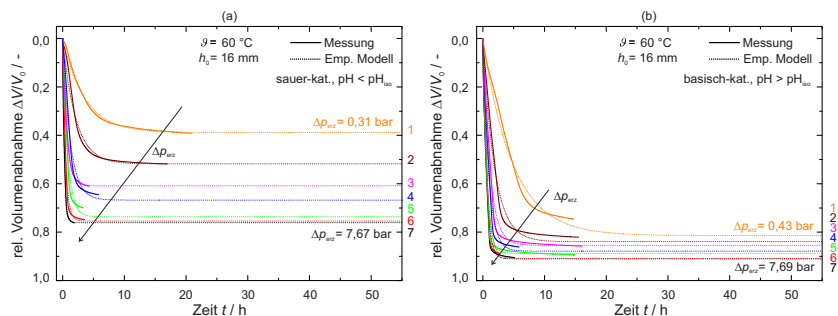


Abbildung D.2: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,31	0,41	3,5	0,12
2	0,80	0,52	2,1	0,25
3	1,22	0,61	0,7	0,87
4	2,28	0,67	1,2	0,56
5	3,82	0,74	0,8	0,93
6	6,24	0,75	0,5	1,5
7	7,67	0,76	0,3	2,5

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,43	0,81	4,8	0,17
2	0,60	0,84	1,9	0,44
3	1,51	0,85	1,1	0,77
4	2,24	0,88	0,9	0,98
5	3,66	0,89	0,6	1,5
6	6,15	0,94	0,7	1,3
7	7,69	0,91	0,6	1,5

Tabelle D.2: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle [Wilhelm u. Kind, 2015]

Erzwungene Synärese in Druckzelle, $h_0=12\text{ mm}$

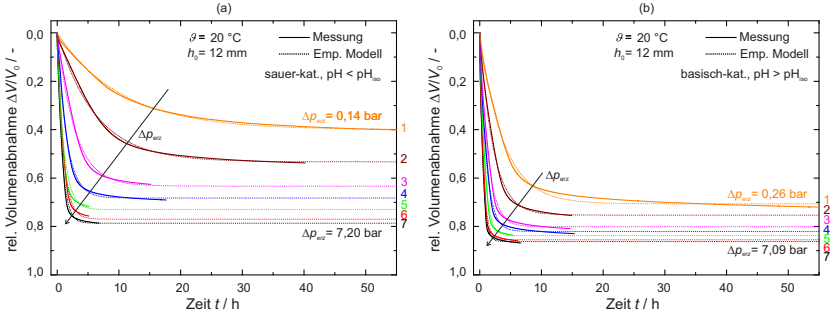


Abbildung D.3: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{ersatz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,14	0,40	10,4	0,04
2	0,55	0,53	6,2	0,09
3	1,36	0,63	2,9	0,22
4	2,19	0,68	1,5	0,45
5	3,75	0,74	1,1	0,67
6	6,12	0,77	1,0	0,77
7	7,20	0,79	0,8	0,99

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{ersatz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,26	0,71	3,8	0,19
2	0,74	0,75	2,2	0,34
3	1,40	0,80	1,3	0,62

4	2,21	0,82	1,1	0,75
5	3,81	0,84	0,8	1,1
6	5,93	0,85	0,6	1,4
7	7,09	0,86	0,5	1,7

Tabelle D.3: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle [Wilhelm u. Kind, 2015]

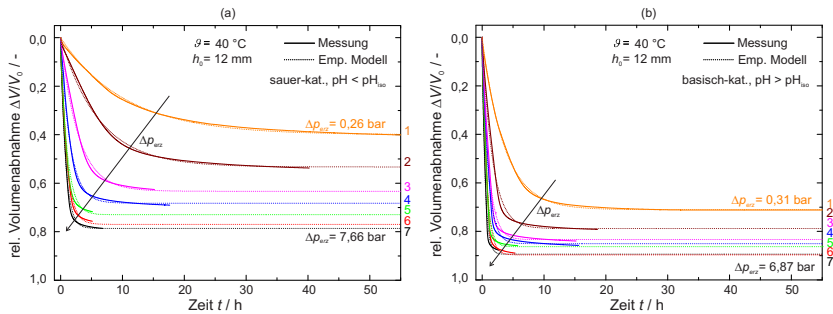


Abbildung D.4: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,26	0,42	7,0	0,06
2	0,73	0,51	3,1	0,16
3	1,45	0,63	1,6	0,39
4	2,28	0,67	0,9	0,74
5	3,51	0,73	1,0	0,73
6	6,04	0,77	0,7	1,1
7	7,66	0,77	0,5	1,54

basisch-katalysiert

Kurve	Δp_{erz} /bar	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\max}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\max}/h^{-1}$
1	0,31	0,71	3,6	0,20
2	0,78	0,78	1,7	0,46
3	1,63	0,83	1,1	0,75
4	2,28	0,85	0,9	0,94
5	3,88	0,86	0,7	1,2
6	6,51	0,89	0,7	1,3
7	6,87	0,89	0,5	1,8

Tabelle D.4: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle [Wilhelm u. Kind, 2015]

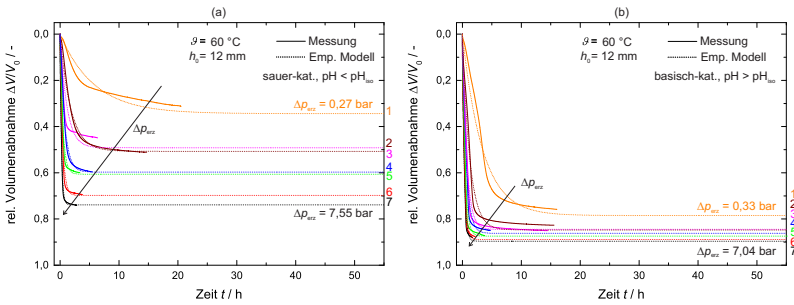


Abbildung D.5: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b) [Wilhelm u. Kind, 2015]

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,27	0,34	5,8	0,06
2	0,80	0,51	1,8	0,28
3	1,42	0,50	1,2	0,42
4	2,20	0,60	0,8	0,75
5	3,56	0,61	0,5	1,2
6	6,14	0,71	0,4	1,8
7	7,55	0,74	0,2	3,7

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,33	0,78	3,4	0,23
2	0,73	0,85	1,2	0,71
3	1,43	0,84	0,7	1,2
4	2,25	0,86	0,6	1,4
5	3,41	0,87	0,4	2,2
6	5,54	0,89	0,4	2,2
7	7,04	0,90	0,3	3,0

Tabelle D.5: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle [Wilhelm u. Kind, 2015]

Erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, $h_0=20$ mm

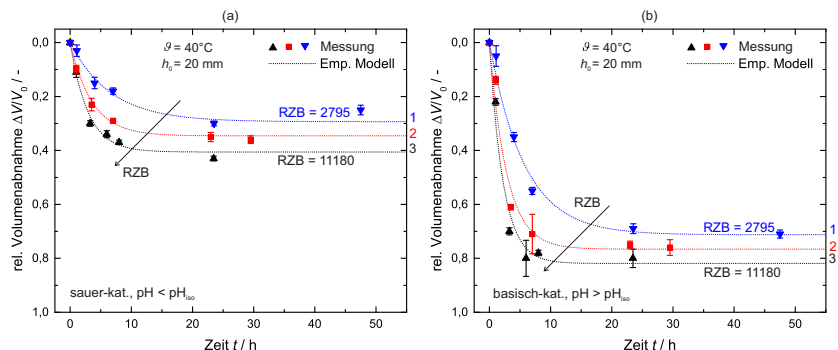


Abbildung D.6: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20$ mm, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,10	0,29	6,6	0,04
2	0,26	0,35	3,6	0,10
3	0,39	0,41	2,9	0,14

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,10	0,71	5,7	0,12
2	0,26	0,77	2,8	0,28
3	0,39	0,82	2,2	0,37

Tabelle D.6: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20$ mm, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

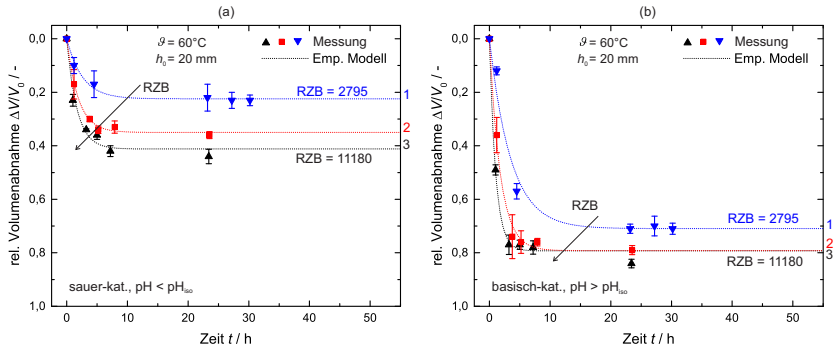


Abbildung D.7: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,10	0,22	2,6	0,08
2	0,26	0,35	1,9	0,18
3	0,39	0,41	1,7	0,24

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,10	0,71	3,5	0,20
2	0,26	0,79	1,8	0,44
3	0,39	0,79	1,0	0,79

Tabelle D.7: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

Erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, $h_0=6\text{ mm}$

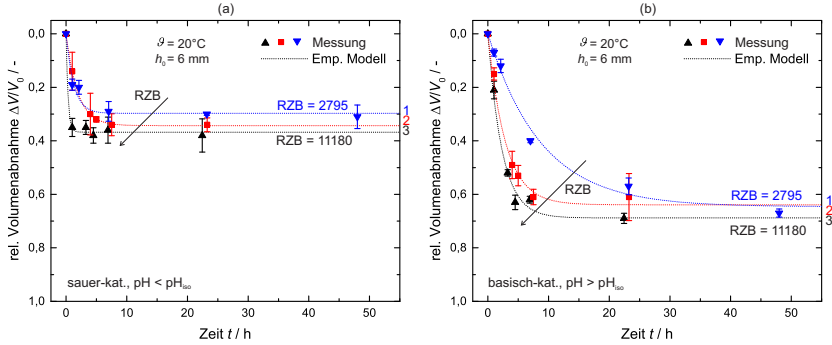


Abbildung D.8: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 20\text{ }^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,03	0,30	1,3	0,23
2	0,08	0,34	1,9	0,18
3	0,12	0,37	0,3	1,2

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,03	0,65	8,8	0,07
2	0,08	0,64	2,9	0,22
3	0,12	0,69	2,3	0,30

Tabelle D.8: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 20\text{ }^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

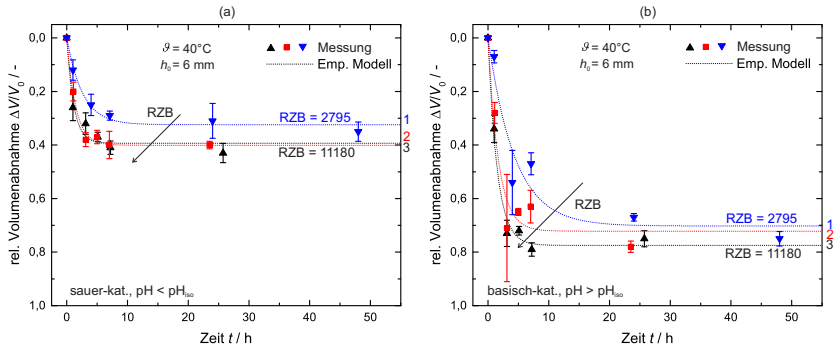


Abbildung D.9: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,03	0,32	2,6	0,12
2	0,08	0,40	1,4	0,29
3	0,12	0,39	1,1	0,35

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,03	0,70	4,4	0,16
2	0,08	0,72	1,7	0,42
3	0,12	0,77	1,5	0,51

Tabelle D.9: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

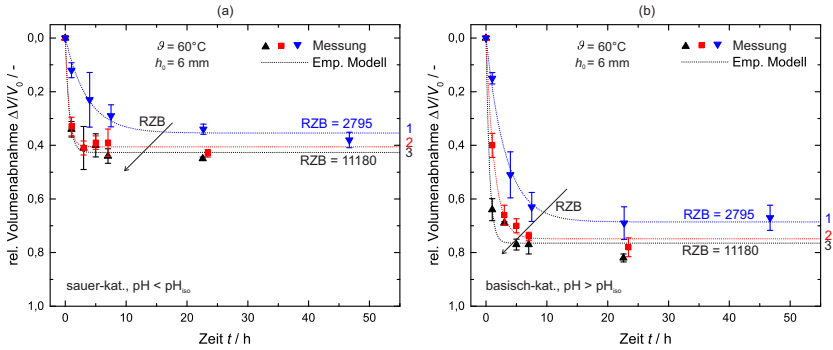


Abbildung D.10: Relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6$ mm, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,03	0,35	3,6	0,10
2	0,08	0,41	0,6	0,68
3	0,12	0,42	0,6	0,70

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{äqui}}/\text{bar}$	$\left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/-$	τ/h	$\frac{1}{\tau} \cdot \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right) \Big _{\text{max}}/\text{h}^{-1}$
1	0,03	0,69	3,2	0,22
2	0,08	0,75	1,4	0,54
3	0,12	0,77	0,6	1,28

Tabelle D.10: Modellwerte und berechnete Anfangssteigungen bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6$ mm, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

E Definition der äquivalenten Druckdifferenz

Im Folgenden wird die äquivalente Druckdifferenz hergeleitet, mit der die Versuche der erzwungenen Synärese in der Druckzelle mit derjenigen im Zentrifugalfeld quantitativ verglichen werden sollen. Ausgangspunkt sind die vorgeschlagenen Erweiterungen der Modellgleichungen. Im Falle der erzwungenen Synärese in der Druckzelle stellt die extern aufgeprägte Druckdifferenz σ bzw. Δp_{erz} die externe Triebkraft dar, siehe Modellgleichung (3.2). Für die zentrifugalkraftgetriebene Synärese entspricht dieser Beitrag dem Term $\Delta\rho r\omega^2\phi$ aus Modellgleichung (3.1). Der maximale Radius des verwendeten Zentrifugenrotors entspricht $r_{\text{max}} = 0,1$ m. Da sich die externe Triebkraft $\Delta\rho r\omega^2\phi$ linear mit dem Radius r ändert, wird als gemittelte Triebkraft, die über die gesamte Probenhöhe als konstant angenommen wird, folgender Term zu

$$\overline{\Delta\rho r\omega^2\phi} \equiv \frac{1}{2} \cdot \Delta\rho r_{\text{max}}\omega^2\phi_0 \quad (\text{E.1})$$

definiert. Dabei gilt für $\Delta\rho = 1200$ kg/m³ und für $\phi_0 = 0,03$. Die Einheit dieser gemittelten Triebkraft ist Pa/m bzw. bar/m. Durch Multiplikation mit der anfänglichen Probenhöhe ($h_0 = 0,02$ m bzw. $h_0 = 0,006$ m) wird daraus die äquivalente Druckdifferenz $\Delta p_{\text{äqui}}$ mit

$$\Delta p_{\text{äqui}} \equiv \overline{\Delta\rho r\omega^2\phi} \cdot h_0 \quad (\text{E.2})$$

erhalten. Die folgende Tabelle E.1 fasst die eingestellten Drehzahlen der Zentrifuge n , die relative Zentrifugalbeschleunigung RZB, die gemittelten externen Triebkräfte $\overline{\Delta\rho r\omega^2\phi}$ sowie die berechneten äquivalenten Druckdifferenzen $\Delta p_{\text{äqui}}$ zusammen.

$$h_0 = 0,02 \text{ m}$$

n / min^{-1}	$\text{RZB} = \frac{\Delta\rho r_{\text{max}}\omega^2}{\Delta\rho g}$	$\overline{\Delta\rho r\omega^2\phi} / \text{bar/m}$	$\Delta p_{\text{äqui}} / \text{bar}$
5000	2795	4,935	0,10
8080	7300	12,887	0,26
10000	11180	19,739	0,39

$$h_0 = 0,006 \text{ m}$$

n / min^{-1}	$\text{RZB} = \frac{\Delta\rho r_{\text{max}}\omega^2}{\Delta\rho g}$	$\overline{\Delta\rho r\omega^2\phi} / \text{bar/m}$	$\Delta p_{\text{äqui}} / \text{bar}$
5000	2795	4,935	0,03
8080	7300	12,887	0,08
10000	11180	19,739	0,12

Tabelle E.1: Umrechnung der Drehzahl der Zentrifuge n in äquivalente Druckdifferenzen $\Delta p_{\text{äqui}}$

F Ergänzungen zum entwickelten Modell

Strategie zur Lösung des Modells

Im Folgenden wird die Strategie zur Lösung des Modells mit semipermeablem Behälterboden nach Landman u. a. [1991] vorgestellt. Die hergeleiteten Modellgleichungen (2.5), (2.29) und (2.22) bzw. (2.23) sind im Einzelnen erneut aufgelistet.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} - \frac{\partial(\phi u)}{\partial z} = 0 \quad (\text{F.1})$$

$$\frac{\lambda_{\text{St}} \cdot \eta \cdot \phi \cdot r(\phi) \cdot a_{\text{P}}}{V_{\text{P}}} \cdot \frac{u + \frac{dh}{dt}}{1 - \phi} - \frac{\partial p^{\text{S}}}{\partial z} = 0 \quad (\text{F.2})$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = 0 \quad \text{für } p^{\text{S}} < p_y(\phi) \quad (\text{F.3})$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\kappa(\phi)}{\phi} \cdot [p^{\text{S}} - p_y(\phi)] \quad \text{für } p^{\text{S}} \geq p_y(\phi) \quad (\text{F.4})$$

Dieses Modell aus nicht-linearen, partiellen Differentialgleichungen und konstitutiven Gleichungen wird zunächst skaliert und dimensionslos gemacht. Dazu werden folgende dimensionslose Größen eingeführt:

$$Z = \frac{z}{h_{0,\text{Mod}}} \quad (\text{F.5})$$

$$H(T) = \frac{h_{\text{Mod}}(t)}{h_{0,\text{Mod}}} \quad (\text{F.6})$$

$$T = 10^5 \cdot \frac{t(\sigma_0 + \Delta p_{\text{nat}})(1 - \phi_0)}{\phi_0 r(\phi_0) h_{0,\text{Mod}}^2} \cdot \frac{V_{\text{P}}}{\lambda_{\text{St}} \eta a_{\text{P}}} \quad (\text{F.7})$$

$$U = \frac{u \phi_0 r(\phi_0) h_{0,\text{Mod}}}{(\sigma_0 + \Delta p_{\text{nat}})(1 - \phi_0)} \cdot \frac{\lambda_{\text{St}} \eta a_{\text{P}}}{V_{\text{P}}} \quad (\text{F.8})$$

$$\Pi(Z) = \frac{p^S(z)}{(\sigma_0 + \Delta p_{\text{nat}})} \quad (\text{F.9})$$

$$\Sigma(T) = \frac{(\sigma + \Delta p_{\text{nat}})(t)}{(\sigma_0 + \Delta p_{\text{nat}})} \quad (\text{F.10})$$

$$\Phi = \frac{\phi}{\phi_0} \quad (\text{F.11})$$

$$f(\Phi) = \frac{p_y(\phi)}{(\sigma_0 + \Delta p_{\text{nat}})} \quad (\text{F.12})$$

$$R(\Phi) = \frac{r(\phi)}{r(\phi_0)} \cdot \frac{1 - \phi_0}{1 - \phi} \quad (\text{F.13})$$

$$K(\Phi) = \frac{\kappa(\phi)}{\kappa(\phi_0)} \quad (\text{F.14})$$

$$\Gamma = \frac{\kappa(\phi_0)r(\phi_0)h_{0,\text{Mod}}^2}{1 - \phi_0} \cdot \frac{\lambda_{\text{St}}\eta a_{\text{P}}}{V_{\text{P}}} \quad (\text{F.15})$$

$$R_f = \frac{r_f}{h_{0,\text{Mod}}} \quad (\text{F.16})$$

Mit diesen dimensionslosen Kennzahlen kann das oben beschriebene Modell folgendermaßen umformuliert werden:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\partial(\Phi U)}{\partial Z} \quad (\text{F.17})$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial Z} = \Phi R(\Phi) \left(U + \frac{dH}{dT} \right) \quad (\text{F.18})$$

$$\frac{\partial U}{\partial Z} = 0 \quad \text{für } \Pi < f(\Phi) \quad (\text{F.19})$$

$$\frac{\partial U}{\partial Z} = \Gamma K(\Phi)[\Pi - f(\Phi)] \quad \text{für } \Pi \geq f(\Phi) \quad (\text{F.20})$$

Wird anstelle von Gleichung (F.4) die durch Experimente gestützte und häufig verwendete Annahme $p^S = p_y(\phi)$ verwendet, kann Gleichung (F.20) durch

$$\Pi = f(\Phi) \quad (\text{F.21})$$

ersetzt werden. Das komplette Modell, das aus der Massen- (MB) und Impulsbilanz (IB) für den Feststoff sowie den dimensionslosen Anfangs- (AB) und Randbedingungen (RB) besteht, kann somit in den folgenden Gleichungen zusammengefasst werden:

$$\text{MB: } \frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\partial(\Phi U)}{\partial Z} \quad (\text{F.22})$$

$$\text{IB: } \frac{\partial \Phi}{\partial Z} = \frac{\Phi}{D(\Phi)} \left(U + \frac{dH}{dT} \right) \quad (\text{F.23})$$

$$\text{AB: } \Phi(Z, T = 0) = 1 \quad (\text{F.24})$$

$$\text{AB: } H(T = 0) = 1 \quad (\text{F.25})$$

$$\text{RB, Behälterboden: } U(Z = 0, T) = 0 \quad (\text{F.26})$$

$$\text{RB, Kolben: } U(Z = H(T), T) = -\frac{dH}{dT} \quad (\text{F.27})$$

$$\text{RB, Behälterboden: } f(\Phi) - R_f \Phi R(\Phi) \frac{dH}{dT} = \Sigma(T) \quad \text{für } Z = 0 \quad (\text{F.28})$$

Darin kann

$$D(\Phi) = f'(\Phi)/R(\Phi) \quad (\text{F.29})$$

als ein Diffusionskoeffizient aufgefasst werden [Landman u. a., 1991]. Dieses Modell beschreibt die allgemeingültigen Fälle einer anfänglich vernetzten, aber auch nicht vernetzten Suspension. Die beiden möglichen Filtrierarten (konstante aufgeprägte Druckdifferenz oder konstanter Permeatvolumenstrom) können ebenfalls berücksichtigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden jedoch nur anfänglich vernetzte Suspensionen ($\hat{=}$ Gelnetzwerk) bei konstanter aufgeprägter Druckdifferenz betrachtet.

Daher wird im Folgenden die Lösung des Modells für diesen Fall näher beleuchtet. Durch Wechsel des Koordinatensystems (von einem ortsfesten ($Z=0$ ist der Behälterboden) wird zu einem mitbewegten ($X=0$ ist der Kolben) übergegangen) mit $X = H(T) - Z$ und $\Psi = \Phi \left(U + \frac{dH}{dT} \right)$ können die Gleichungen (F.22) - (F.28) umformuliert werden. Zusätzlich wird Gleichung (F.27) durch eine äquivalente, numerisch jedoch stabilere Beziehung ersetzt [Landman u. a., 1991]. Durch Einführung einer Variablen M , die die gesamte Feststoffmasse bzw. das gesamte Feststoffvolumen bei konstanter Feststoffdichte ρ^S darstellt, können die Gleichungen (F.22) - (F.28) vereinfacht werden zu:

$$\text{MB: } \frac{\partial \Phi}{\partial T} = - \frac{\partial \Psi}{\partial X} \quad (\text{F.30})$$

$$\text{MB: } \frac{\partial M}{\partial X} = \Phi \quad (\text{F.31})$$

$$\text{IB: } \frac{\partial \Phi}{\partial X} = - \frac{1}{D(\Phi)} \Psi \quad (\text{F.32})$$

$$\text{AB: } \Phi(X, T = 0) = 1 \quad (\text{F.33})$$

$$\text{AB: } H(T = 0) = 1 \quad (\text{F.34})$$

$$\text{RB, Kolben: } \Psi(X = 0, T) = 0 \quad (\text{F.35})$$

$$\text{RB, Kolben: } M(X = 0, T) = 0 \quad (\text{F.36})$$

$$\text{RB, Behälterboden: } M(X = H(T), T) = 1 \quad (\text{F.37})$$

$$\text{RB, Behälterboden: } f(\Phi) - R_f R(\Phi) \Psi = \Sigma(T) \quad \text{für } X = H(T) \quad (\text{F.38})$$

Dieses Gleichungssystem besteht aus drei differentiellen Bilanzen mit drei differentiellen Variablen Φ, Ψ und M , die den Anfangs- und Randbedingungen genügen müssen. Durch eine zeitliche Diskretisierung mittels Rückwärtsdifferenz (engl.: „first-order backward differences“)

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\Phi(X, T) - \Phi(X, T - \Delta T)}{\Delta T} \quad (\text{F.39})$$

kann das zeitliche Differential approximiert werden. Wird der Funktionswert einer Variablen zur Zeit T^K mit dem hochgestellten Index K bezeichnet, z.B. $\Phi^K(X) = \Phi(X, T^K)$, $\Psi^K(X) = \Psi(X, T^K)$ und $M^K(X) = M(X, T^K)$, aber auch $H^K = H(T^K)$ und $\Sigma^K = \Sigma(T^K)$, ergibt sich die Lösung des Modells als Lösung der Sequenz $\{\Phi^K(X), \Psi^K(X), M^K(X), H^K$, und $\Sigma^K\}$ für einen diskreten Zeitpunkt T^K (auch als K -ter Zustand bezeichnet). Die diskretisierten Modellgleichungen, mit denen diese Sequenz bestimmt wird, lauten:

$$\text{MB: } \frac{\Phi^K - \Phi^{K-1}}{\Delta T} = -\frac{d\Psi^K}{dX} \quad (\text{F.40})$$

$$\text{MB: } \frac{dM^K}{dX} = \Phi^K \quad (\text{F.41})$$

$$\text{IB: } \frac{d\Phi^K}{dX} = -\frac{1}{D(\Phi^K)}\Psi^K \quad (\text{F.42})$$

$$\text{AB: } \Phi^0(X) = 1 \quad (\text{F.43})$$

$$\text{AB: } H^K = 1 \quad (\text{F.44})$$

$$\text{RB, Kolben: } \Psi^K(X=0) = 0 \quad (\text{F.45})$$

$$\text{RB, Kolben: } M^K(X=0) = 0 \quad (\text{F.46})$$

$$\text{RB, Behälterboden: } M^K(X=H^K) = 1 \quad (\text{F.47})$$

$$\text{RB, Behälterboden: } f(\Phi^K) - R_f R(\Phi^K)\Psi^K = \Sigma^K \quad \text{für } X = H^K \quad (\text{F.48})$$

Zur Lösung dieses Gleichungssystems wird ein iteratives Verfahren (engl.: "shooting method") eingesetzt. Es besteht konkret aus folgenden Schritten:

1. Vorgabe der örtlichen Diskretisierung für X auf dem Intervall $[0,1]$ mit dX als Schrittweite
2. Schätzen des Wertes $\Phi^K(X = 0)$ für $K > 0$
3. Berechnung von $\Phi^K(X + dX)$ für $K > 0$ mit Gleichung (F.42)
4. Berechnung von $\Psi^K(X + dX)$ für $K > 0$ mit Gleichung (F.40)
5. Berechnung von $M^K(X + dX)$ für $K > 0$ mit Gleichung (F.41)
6. Integration in X soweit fortsetzen, bis Gleichung (F.48) erfüllt ist
→ Schätzwert für H^K
7. Überprüfen, ob mit diesem Wert für H^K Gleichung (F.47) erfüllt ist
→ K -ter Zustand des Systems bestimmt
8. Falls Gleichung (F.47) nicht erfüllt, den Wert $\Phi^K(X = 0)$ neu schätzen und ab Punkt 3 wieder beginnen (das genaue Vorgehen zur Neuschätzung von $\Phi^K(X = 0)$ kann Landman u. a. [1991], Anhang G entnommen werden)

Bestimmung der Festigkeit $p_y(\phi)$

Die Bestimmung der Festigkeit $p_y(\phi)$ folgt im Wesentlichen dem Vorgehen, das von Buscall u. White [1987] beschrieben und für die in dieser Arbeit entwickelte Druckzelle adaptiert worden ist. Die Gelprobe wird in die temperierte Druckzelle eingefüllt und mit einer konstanten, extern aufgeprägten Druckdifferenz Δp_{erz} beaufschlagt, bis die Gleichgewichtshöhe h_{eq} erreicht wird. Dieses Vorgehen wird anschließend bei geänderter Druckdifferenz Δp_{erz} wiederholt. Dadurch kann die Gleichgewichtshöhe h_{eq} als Funktion der Druckdifferenz Δp_{erz} bestimmt werden. Bei bekannter anfänglicher Gelhöhe h_0 kann die Gleichgewichtshöhe h_{eq} dementsprechend direkt aus den Verläufen der Volumenabnahme bei erzwungener Synärese, siehe Anhang D, extrahiert werden. Unter der Annahme, dass die gesamte Feststoffmasse in der Druckzelle erhalten bleibt, kann die Massenerhaltung des Feststoffs folglich mit

$$\rho_0^S \cdot V_0 \cdot \phi_0 = \rho_{\text{eq}}^S \cdot V_{\text{eq}} \cdot \phi_{\text{eq}} \quad (\text{F.49})$$

geschrieben werden. Unter der Annahme einer konstanten Feststoffdichte (d.h. $\rho_0^S = \rho_{\text{eq}}^S$) folgt daraus

$$V_0 \cdot \phi_0 = V_{\text{eq}} \cdot \phi_{\text{eq}}. \quad (\text{F.50})$$

Unter Berücksichtigung von $V_{\text{eq}} = V_0 - \Delta V_{\text{eq}}$ folgt daraus schließlich

$$\frac{\phi_0}{\phi_{\text{eq}}} = \frac{V_0 - \Delta V_{\text{eq}}}{V_0} \quad (\text{F.51})$$

$$\frac{\phi_0}{\phi_{\text{eq}}} = 1 - \frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_0} \quad (\text{F.52})$$

$$\frac{\phi_{\text{eq}}}{\phi_0} = \frac{1}{1 - \frac{\Delta V_{\text{eq}}}{V_0}}. \quad (\text{F.53})$$

Im Gleichgewichtszustand (Index „eq“) entspricht $\Delta V_{\text{eq}}/V_0$ der maximalen Volumenabnahme, die direkt aus den gemessenen Verläufen der Volumenabnahme bei erzwungener Synärese ermittelt werden können. Da im Rahmen dieser Arbeit weiterhin $\phi_0 \equiv \phi_g$ gilt, folgt daraus die Bestimmung des Feststoffvolumens im Gleichgewicht zu

$$\frac{\phi_{\text{eq}}}{\phi_g} = \frac{1}{1 - \left(\frac{\Delta V}{V_0}\right)_{\text{max}}}. \quad (\text{F.54})$$

Anschließend kann die gemessene extern aufgeprägte Druckdifferenz Δp_{erz} , die im Gleichgewicht der Festigkeit $p_y(\phi_{\text{eq}})$ entspricht, über ϕ_{eq}/ϕ_g aufgetragen werden und durch Verwendung des Potenzgesetzes aus Gleichung (6.1) der kontinuierliche Verlauf von $p_y(\phi)$ ermittelt werden.

Erzwungene Synärese in Druckzelle, $h_0=16$ mm

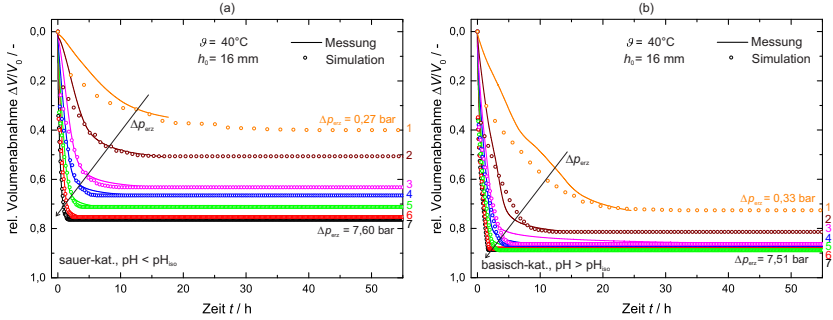


Abbildung F.1: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16$ mm, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}} / \text{bar}$	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm
1	0,27	0,16	400
2	0,67	0,16	450
3	1,41	0,59	400
4	2,16	0,54	400
5	3,75	0,45	400
6	6,30	0,30	400
7	7,60	-0,30	475

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}} / \text{bar}$	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm
1	0,33	0,07	450
2	0,60	0,50	425
3	1,37	1,13	425

4	2,25	0,55	450
5	3,65	0,45	475
6	6,19	0,41	475
7	7,51	0,39	475

Tabelle F.1: Modellwerte Δp_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle

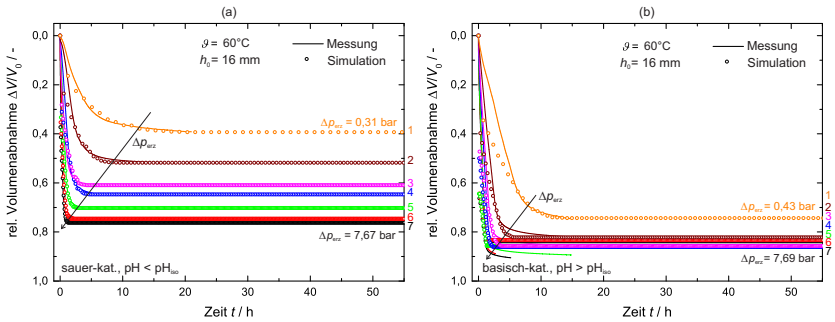


Abbildung F.2: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}} / \text{bar}$	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm
1	0,31	-0,11	625
2	0,80	-0,25	550
3	1,22	0,08	550
4	2,28	-0,28	425
5	3,82	0,08	425
6	6,24	1,46	375
7	7,67	2,13	375

basisch-katalysiert

Kurve	Δp_{erz} / bar	Δp_{nat} / bar	a_{P} / nm
1	0,43	-0,25	750
2	0,60	0,15	625
3	1,51	0,24	525
4	2,24	-0,24	600
5	3,66	0,84	450
6	6,15	3,85	300
7	7,69	3,81	300

Tabelle F.2: Modellwerte Δp_{nat} und a_{P} des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 16\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle

Erzwungene Synärese in Druckzelle, $h_0=12$ mm

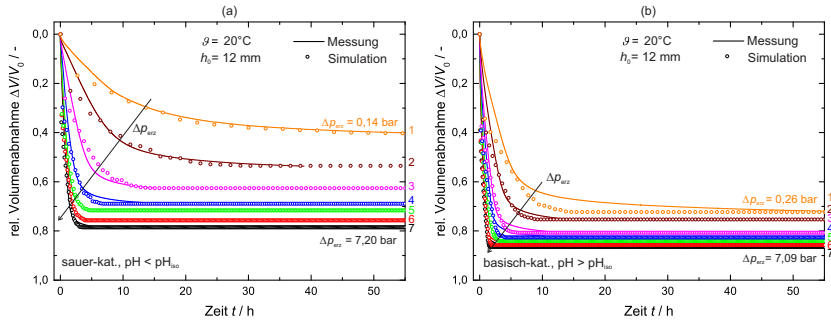


Abbildung F.3: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12$ mm, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}} / \text{bar}$	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm
1	0,14	0,44	275
2	0,55	0,65	250
3	1,36	0,74	275
4	2,19	1,11	325
5	3,75	0,35	350
6	6,12	-0,22	325
7	7,20	0,70	300

basisch-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}} / \text{bar}$	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm
1	0,26	0,32	400
2	0,74	0,12	425
3	1,40	0,55	375

4	2,21	0,69	375
5	3,81	0,00	375
6	5,93	0,07	375
7	7,09	0,21	375

Tabelle F.3: Modellwerte Δp_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle

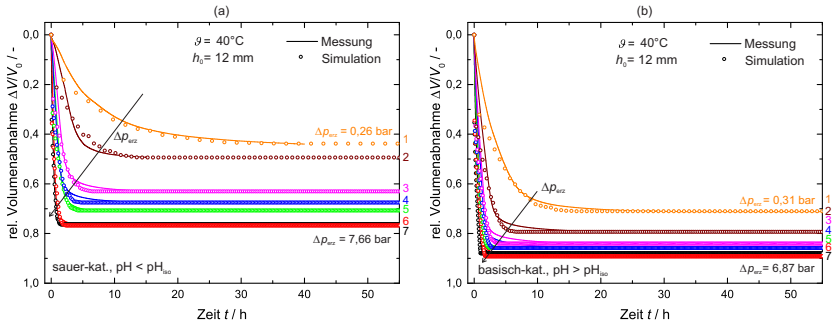


Abbildung F.4: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\Delta p_{\text{erz}} / \text{bar}$	$\Delta p_{\text{nat}} / \text{bar}$	a_P / nm
1	0,26	0,28	275
2	0,73	0,04	350
3	1,45	0,55	350
4	2,28	0,62	350
5	3,51	0,49	300
6	6,04	1,66	300
7	7,66	-0,36	375

basisch-katalysiert

Kurve	Δp_{erz} / bar	Δp_{nat} / bar	a_P / nm
1	0,31	0,04	475
2	0,78	0,07	475
3	1,63	0,02	475
4	2,28	0,02	450
5	3,88	-1,58	500
6	6,51	0,59	375
7	6,87	0,13	475

Tabelle F.4: Modellwerte Δp_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle

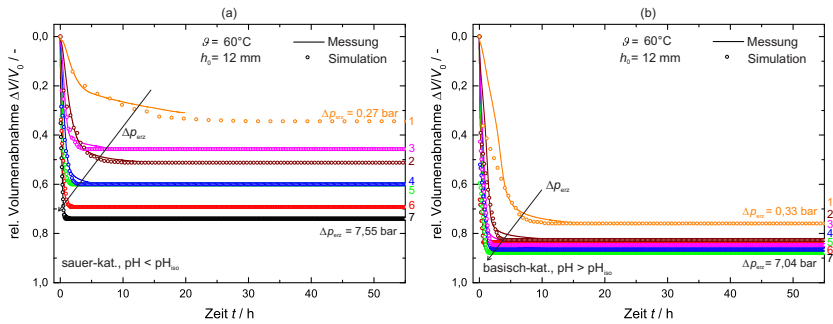


Abbildung F.5: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	Δp_{erz} / bar	Δp_{nat} / bar	a_P / nm
1	0,42	-0,28	450
2	0,80	-0,29	450
3	1,42	-1,09	800

4	2,20	-1,00	500
5	3,56	-2,36	650
6	6,14	-2,64	400
7	7,55	-0,55	400

basisch-katalysiert

Kurve	Δp_{erz} / bar	Δp_{nat} / bar	a_{P} / nm
1	0,33	-0,10	600
2	0,73	0,07	550
3	1,43	0,02	550
4	2,25	-0,05	450
5	3,41	-0,11	450
6	5,54	5,96	300
7	7,04	4,46	300

Tabelle F.5: Modellwerte Δp_{nat} und a_{P} des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 12\text{ mm}$, erzwungene Synärese in Druckzelle

Erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, $h_0=20$ mm

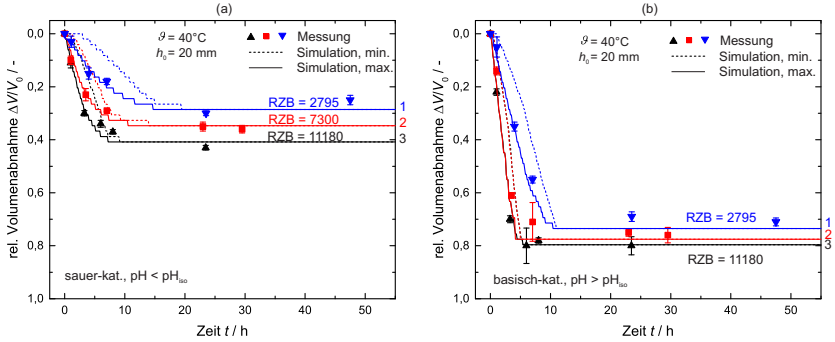


Abbildung F.6: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20$ mm, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta \rho r \omega^2}{\Delta \rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta \rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	200	275
2	7300	300	400
3	11180	510	450

basisch-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta \rho r \omega^2}{\Delta \rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta \rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	1530	400
2	7300	3060	600
3	11180	3060	600

Tabelle F.6: Modellwerte Ω_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20$ mm, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

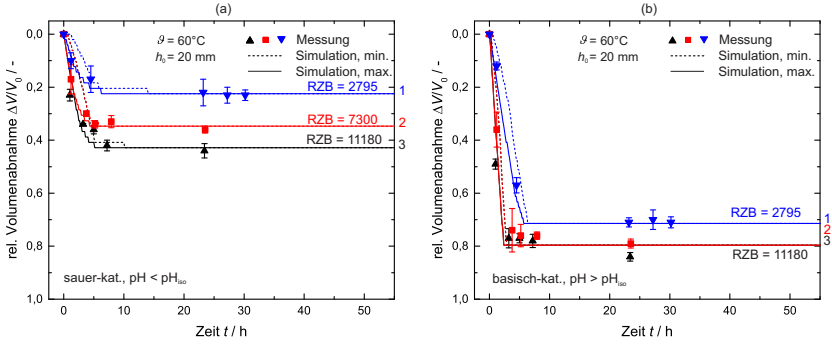


Abbildung F.7: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta \rho r \omega^2}{\Delta \rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta \rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	25	350
2	7300	100	450
3	11180	200	450

basisch-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta \rho r \omega^2}{\Delta \rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta \rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	300	450
2	7300	2040	700
3	11180	2040	700

Tabelle F.7: Modellwerte Ω_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 20\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

Erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, $h_0=6$ mm

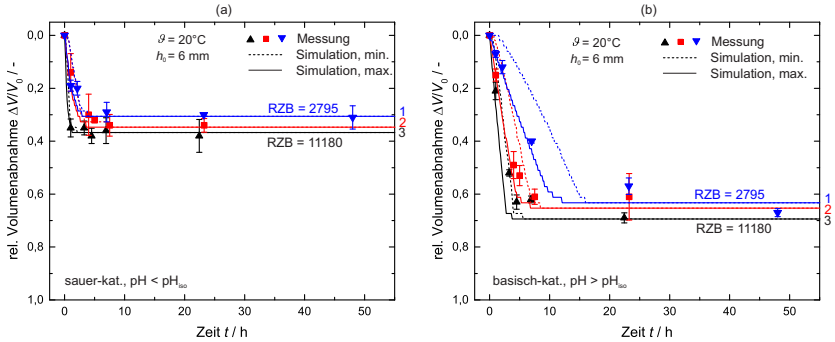


Abbildung F.8: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6$ mm, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta \rho r \omega^2}{\Delta \rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta \rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	1530	450
2	7300	1830	450
3	11180	2040	800

basisch-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta \rho r \omega^2}{\Delta \rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta \rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	1830	200
2	7300	1830	300
3	11180	3060	400

Tabelle F.8: Modellwerte Ω_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 20^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6$ mm, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

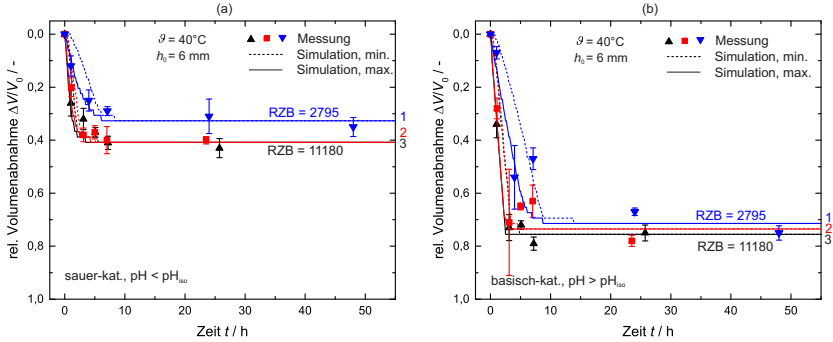


Abbildung F.9: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta\rho r\omega^2}{\Delta\rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta\rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	1250	250
2	7300	2040	400
3	11180	1940	450

basisch-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta\rho r\omega^2}{\Delta\rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta\rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	3060	250
2	7300	4080	400
3	11180	5100	400

Tabelle F.9: Modellwerte Ω_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 40^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

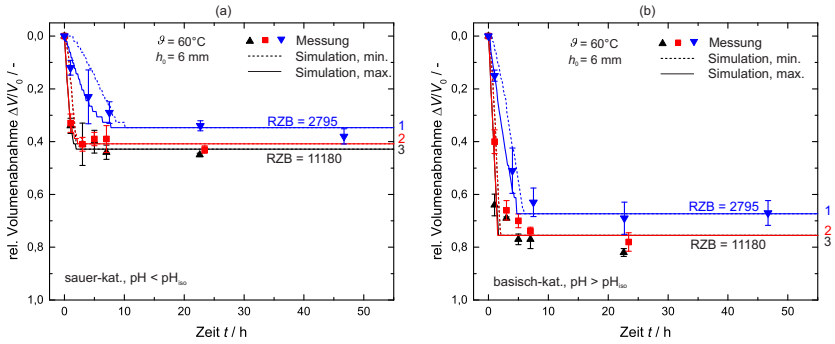


Abbildung F.10: Gemessene und simulierte relative Volumenabnahme $\Delta V/V_0$ bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld, sauer- (a) und basisch-katalysiert (b)

sauer-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta \rho r \omega^2}{\Delta \rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta \rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	710	175
2	7300	1020	400
3	11180	1275	400

basisch-katalysiert

Kurve	$\text{RZB} = \frac{\Delta \rho r \omega^2}{\Delta \rho g} / -$	$\frac{\Omega_{\text{nat}}}{\Delta \rho g} / -$	a_P / nm
1	2795	815	250
2	7300	2550	450
3	11180	3060	450

Tabelle F.10: Modellwerte Ω_{nat} und a_P des physikalisch begründeten Modells bei $\vartheta = 60^\circ\text{C}$ und $h_0 = 6\text{ mm}$, erzwungene Synärese im Zentrifugalfeld

Viskosität der Porenflüssigkeit

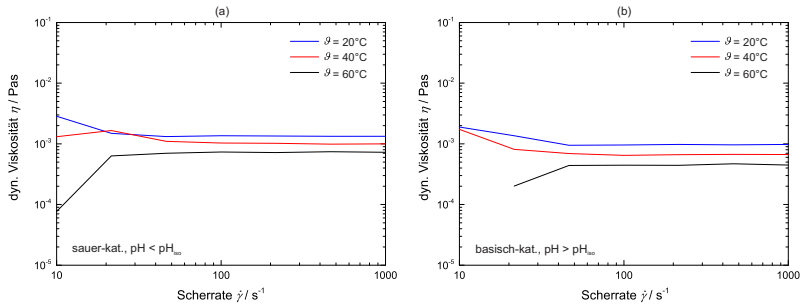


Abbildung F.11: Gemessene Viskositäten der Porenflüssigkeit, sauer- (a) und basisch-katalysiert(b)

ALS NATÜRLICH VORKOMMENDER FESTSTOFF KANN SILICIUMDIOXID SOWOHL KRISTALLIN ALS AUCH AMORPH VORLIEGEN. NEBEN QUARZ, DER WOHL BEKANNTEN FORM DES KRISTALLINEN SILICIUMDIOXIDS, EXISTIERT ES AUCH IN AMORPHEM ZUSTAND, Z.B. IN SCHMUCKSTEINEN. INDUSTRIELL HERGESTELLTES AMORPHES SILICIUMDIOXID FINDET ANWENDUNG IN VERSCHIEDENSTEN BEREICHEN. SO DIENT ES Z.B. ALS UNGIFTIGER UND KOSTENGÜNSTIGER FÜLLSTOFF IN DER KOSMETIK-, PHARMAZIE- UND KUNSTSTOFFBRANCHE, ALS FARBPIGMENTE IN DER FARB- UND LACKINDUSTRIE ODER ALS ADSORBENS IN CHROMATOGRAPHIESÄULEN. EINE MÖGLICHKEIT ZUR HERSTELLUNG VON AMORPHEM SILICIUMDIOXID STELLT DIE ANORGANISCHE FLÜSSIGPHASENFÄLLUNG DAR. DIE BESONDERHEIT VON GEFÄLTEM SILICIUMDIOXID IST EINE KOMPAKTIERUNG DER ERZEUGTEN FESTSTOFFSTRUKTUREN. DIESE KOMPAKTIERUNG WIRD AUCH SYNÄRESE GENANNT UND BEEINFLUSST DIE PRODUKTEIGENSCHAFTEN WESENTLICH. IN DER VORLIEGENDEN ARBEIT WURDEN DIESE EINFLÜSSE EXPERIMENTELL BESTIMMT UND EIN MODELL VORGESCHLAGEN, MIT DEM SICH DIE SYNÄRESE MATHEMATISCH BESCHREIBEN LÄSST.

